

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2019년 3월 7일 (07.03.2019)



(10) 국제공개번호

WO 2019/045302 A1

(51) 국제특허분류:

H01M 8/0232 (2016.01) B22F 3/11 (2006.01)
H01M 8/1213 (2016.01) B22F 9/20 (2006.01)
H01M 4/86 (2006.01) H01M 8/124 (2016.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2018/008913

(22) 국제출원일: 2018년 8월 6일 (06.08.2018)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2017-0110954 2017년 8월 31일 (31.08.2017) KR

(71) 출원인: 주식회사 포스코 (POSCO) [KR/KR]; 37859 경상북도 포항시 남구, 동해안로, 6261, Gyeongsangbuk-do (KR).

(72) 발명자: 김종희 (KIM, Jong-Hee); 34200 대전시 유성구 상대남로 26 912-1203, Daejeon (KR). 이계만 (LEE,

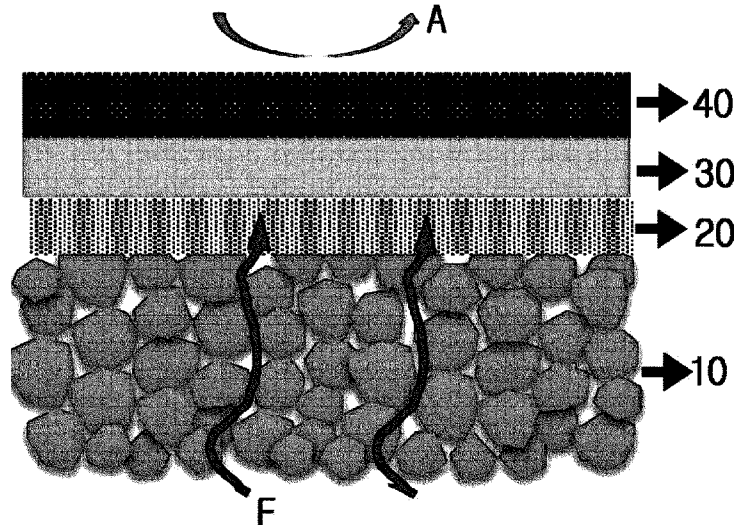
Kye-Man); 03020 서울시 종로구 백석동길 231, Seoul (KR). 이재화 (LEE, Jae-Hwa); 37673 경상북도 포항시 남구 지곡로 155 9-101, Gyeongsangbuk-do (KR). 박수호 (PARK, Soo-Ho); 37680 경상북도 포항시 남구 대이로 100 106-903, Gyeongsangbuk-do (KR). 강형구 (KANG, Hyung-Gu); 37680 경상북도 포항시 남구 대이로 100 114-2009, Gyeongsangbuk-do (KR). 조규진 (JO, Gyu Jin); 37655 경상북도 포항시 남구 연일읍 유강길 10 번길 49 102-604, Gyeongsangbuk-do (KR).

(74) 대리인: 특허법인 세림 (SELIM INTELLECTUAL PROPERTY LAW FIRM); 06729 서울시 서초구 강남대로 285 테우빌딩 10층, 11층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ,

(54) Title: METAL-SUPPORTED SOLID OXIDE FUEL CELL AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 발명의 명칭: 금속지지체형 고체산화물 연료전지 및 그 제조방법



(57) Abstract: In order to provide a solid oxide fuel cell readily ensuring porosity and having excellent deformation resistance at high temperatures so as to have advantageous large-scalability, embodiments of the present invention provide a metal-supported solid oxide fuel cell comprising a sintered body of metal powder formed as polygonal grains having an aspect ratio of 0.5-2.0. The metal-supported solid oxide fuel cell, according to one embodiment of the present invention, comprises: a metal support; a fuel electrode provided on the metal support; an electrolyte provided on the fuel electrode; and an air electrode provided on the electrolyte, wherein the metal support comprises a sintered body of a metal alloy powder comprising polygonal grains having an aspect ratio of 0.5-2.0.

(57) 요약서: 본 발명의 실시예들은 다공성 확보가 용이하고 및 고온에서 변형 저항성이 우수하여 대면적화가 유리한 고체산화물 연료전지를 제공하기 위해, 종횡비가 0.5 내지 2.0 이고, 다각형 형상의 결정립자 형상을 갖는 금속 분말들의 소결체를 포함하는 금속 지지체형 고체산화물 연료전지를 제공한다. 본 발명의 일 실시예에 따른 금속지지체형 고체산화물 연료전지는 금속지지체; 상기 금속지지체 상에 마련된 연료극; 상기 연료극 상에 마련된 전해질; 및 상기 전해질 상에 마련된 공기극;을 포함하고, 상기 금속지지체는 0.5 이상 2.0 이하의 종횡비(aspect ratio)를 갖는 다각형 형상의 결정립자를 포함하는 금속합금 분말의 소결체를 포함한다.

[다음 쪽 계속]

WO 2019/045302 A1

LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK,
MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA,
PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역
내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE,
LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유
럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK,
MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 금속지지체형 고체산화물 연료전지 및 그 제조방법 기술분야

- [1] 본 발명은 고체산화물 연료전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는 다각형 형상의 결정립자 형상을 갖는 금속 분말들의 소결체로 이루어진 다공성 금속 지지체를 포함하는 금속지지체형 고체산화물 연료전지에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 고체산화물 연료 전지(Solid Oxide Fuel Cell: SOFC)는 연료와 산화제를 전기화학적으로 반응시켜 직접 전기에너지를 발생시키는 장치이다. 전해질로는 산소 또는 수소 이온을 투과시킬 수 있는 고체 산화물을 이용하여 650 °C 내지 1000 °C의 고온에서 작동한다.
- [3] 따라서 고체 산화물 연료전지는 전기에너지 발생량뿐만 아니라 폐열 및 온수를 이용한 열 복합 발전이 가능하므로 이론적으로 80% 이상, 상용화 제품은 40 내지 60%의 높은 발전효율을 갖는다.
- [4] 고체 산화물 연료전지의 이러한 장점을 바탕으로 향후 100kW 내지 수십MW 급 규모의 중대형 발전 시스템 분야, 1kW 내지 10kW 급 규모의 가정용 소형 발전 시스템 및 자동차 보조 동력원의 용도 등으로 활용하기 위하여 관련 기술 개발이 여러 방면에서 진행되고 있다.
- [5] 고체산화물 연료전지는 연료극, 전해질 및 공기극을 기본 단위 셀로 하여 구성되며, 산소 이온전도성 전해질과 그 양면에 위치한 공기극(음극) 및 연료극(양극)으로 이루어진다. 연료극에서 수소가 수소 이온이 되어 공기극으로 이동하면 산소와 반응하여 물을 생성하게 되고, 이때, 연료극에서는 전자가 생성되고 공기극에서는 전자가 소모되므로 두 전극을 서로 연결하면 전기가 흐르게 되는 것이다. 한편, 상기 전해질과 양극 사이에서 반응이 일어나는 것을 방지하기 위해 버퍼(buffer)층을 삽입할 수도 있다.
- [6] 그러나, 상기 공기극, 전해질 및 연료극을 기본으로 하는 셀 하나에서 단위 면적당 얻어지는 발전 용량은 약 1V 정도이다. 따라서 실제 발전 설비에 필요한 출력을 내기 위해서는 통상적으로 여러 개의 단위 셀을 직렬 및 병렬로 연결하고 셀과 셀 사이에 분리판 및 집전체를 삽입하여 스택(stack)을 구성하여야 한다. 이러한 적층을 위해서는 하나의 단위 전지의 공기극과 다른 단위 전지의 연료극이 전기적으로 연결되어야 할 필요가 있으며, 이를 위해 분리판(separator)이 사용된다. 또한, 상기 공기극 또는 연료극과 분리판 사이에는 집전체(current collector)가 구비되어 공기극 또는 연료극이 분리판과 전기적으로 균일하게 접촉할 수 있게 할 수 있다. 이러한 집전체로는 세라믹 재료의 재료나 은 또는 백금이 사용될 수 있다.
- [7] 현재까지 연료전지의 상용화에 어려움을 겪는 부분은 단위 셀의 면적을 크게

할수록 효율이 떨어지는 점과, 밀봉(sealing)의 문제, 그리고 연료전지가 열 충격 및 물리적 충격에 대한 파괴 인성이 매우 낮다는 점이다.

[8] 특히 세라믹 지지체형 고체 산화물의 경우 근본적으로 파괴 인성이 더욱 낮기 때문에 충격에 매우 취약하므로, 이를 해결하기 위하여 금속 지지체형 고체 산화물 연료전지가 개발되고 있다.

[9] 금속지지체형 고체산화물 연료전지는 금속지지체의 높은 전기전도도 및 열전도도와 높은 고온 강도로 인해 열 충격 및 기계적 충격에 강한 장점을 갖고 있다.

[10] 금속지지체형 고체산화물 연료전지는 일반적으로 수소 연료의 공급을 위해서 다공성 형태의 금속지지체 위에 전극 및 전해질을 코팅하는 방법으로 제조될 수 있다. 다공성 금속지지체를 제조하기 위해, 금속판재에 미세 홀(hole)을 가공하여 제조하는 방법이 사용되고 있으나, 수십 μm 직경크기의 미세 홀을 금속지지체내에 균일하게 가공하기 위해서는 레이저 천공 등의 정밀가공이 필요하다. 그러나, 이런 정밀 가공은 고가의 제조비용이 소요되는 문제점이 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[11] 본 발명의 실시예들은 다공성 확보가 용이하고 및 고온에서 변형 저항성이 우수하여 대면적화가 유리한 고체산화물 연료전지를 제공하기 위해, 종횡비가 0.5 내지 2.0이고, 다각형 형상의 결정립자 형상을 갖는 금속 분말들의 소결체를 포함하는 금속 지지체형 고체산화물 연료전지를 제공한다.

과제 해결 수단

[12] 본 발명의 일 실시예에 따른 금속지지체형 고체산화물 연료전지는 금속지지체; 상기 금속지지체 상에 마련된 연료극; 상기 연료극 상에 마련된 전해질; 및 상기 전해질 상에 마련된 공기극;을 포함하고, 상기 금속지지체는 0.5 이상 2.0 이하의 종횡비(aspect ratio)를 갖는 다각형 형상의 결정립자를 포함하는 금속합금 분말의 소결체를 포함한다.

[13] 또한, 상기 금속합금 분말은, 중량%로, C: 0.001 내지 1%, Cr: 10 내지 32%, 잔부 Fe 및 기타 불가피한 불순물을 포함할 수 있다.

[14] 상기 금속합금 분말은 1 내지 500 μm 크기의 결정립자를 포함할 수 있다.

[15] 상기 금속 지지체는 5% 내지 70%의 개기공(open pore)율을 가질 수 있다.

[16] 상기 연료극은 산화니켈(NiO)과 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ, Yttria-stabilized zirconia) 또는 산화니켈과 가돌리늄 도핑 산화세륨(GDC, Gadolinium-doped Cerium oxide)을 포함할 수 있다.

[17] 또한, 상기 전해질은, a: 0.01 내지 0.5, b: 0.05 내지 0.4인 LSGM((La_{1-a}Sr_a)(Ga_{1-b}Mg_b)O₃); a: 0.01 내지 0.5, b: 0.05 내지 0.4, c: 0.01 내지 0.2인 LSGMC((La_{1-a}Sr_a)(Ga_{1-b-c}Mg_bCo_c)O₃); a: 0.05 내지 0.3인 가돌리늄 도핑 산화세륨(GDC)((Ce_{1-a}Gd_a)O₂); a:

0.05 내지 0.3인 사마륨 도핑 산화세륨(SDC)((Ce_{1-a}Sm_a)O₂); 및 a: 0.05 내지 0.3인 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ)((Zr_{1-a}Y_a)O₂); 중 적어도 하나 또는 그 혼합물을 포함할 수 있다.

[18] 또한, 상기 공기극은, a: 0.2 내지 0.6, b: 0.6 내지 0.9인 LSCF((La_{1-a}Sr_a)(Co_{1-b}Fe_b)O₃); a: 0.2 내지 0.6, b: 0.6 내지 0.9인 LSCF((La_{1-a}Sr_a)(Co_{1-b}Fe_b)O₃)와 가돌리늄 도핑 산화세륨(GDC)의 혼합물; x: 0.05 내지 0.3인 LSM((La_{1-x}Sr_x)MnO₃); 및 x: 0.05 내지 0.3인 LSM((La_{1-x}Sr_x)MnO₃)와 이트리아 안정화 지르코니아의 혼합물; 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[19] 본 발명의 일 실시예에 따른 고체산화물 연료전지용 금속지지체는 중량%로, C: 0.001 내지 1%, Cr: 10 내지 32%, 잔부 Fe 및 기타 불가피한 불순물을 포함하는 금속합금 분말의 소결체를 포함하고, 상기 금속합금 분말의 소결체는 0.5 내지 2.0의 종횡비(aspect ratio)를 갖는 다각형 형상의 결정립자를 포함한다.

[20] 또한, 상기 금속합금 분말은 1 내지 500 μ m 크기의 결정립자를 포함할 수 있다.

[21] 또한, 상기 금속 지지체는 5% 내지 70%의 개기공(open pore)율을 가질 수 있다.

[22] 본 발명의 일 실시예에 따른 금속지지체형 고체산화물 연료전지의 제조방법은 중량%로, C: 0.001 내지 1%, Cr: 10 내지 32%, 잔부 Fe 및 기타 불가피한 불순물을 포함하는 금속합금을 0.5 이상 2.0 이하의 종횡비(aspect ratio)를 갖는 다각형 형상의 결정립자를 포함하는 금속합금 분말로 가공하는 단계; 상기 분말을 유기용액과 혼합하여 금속지지체를 제조하는 단계; 및 상기 금속지지체 상에 연료극, 전해질 및 공기극을 적층하는 단계;를 포함한다.

[23] 또한, 금속합금 분말로 가공하는 단계는, 금속합금을 1 내지 500mm 크기의 결정립을 포함하는 모재로 가공하는 단계; 상기 모재를 500 내지 900도의 온도로 예민화 열처리하는 단계; 상기 열처리된 모재를 산성용액에 침적하여 입계부식을 일으키는 단계; 및 상기 입계부식 처리된 모재를 분말로 가공하는 단계;를 포함할 수 있다.

발명의 효과

[24] 본 발명의 실시예에 따른 금속지지체형 고체산화물 연료전지는, 특수 설비 없이 소둔 및 부식 공정을 통해 분말 크기 및 합금 성분함량이 용이하게 조절될 수 있는 금속합금 분말을 이용하여 제조될 수 있으므로 저비용으로 대량 생산이 가능하다.

[25] 또한, 본 발명의 실시예에 따라 제조된 금속합금 분말은 파쇄법과 분사법 대비하여 높은 순도를 가질 수 있으며, 다각형의 분말 입자의 종횡비가 1에 가까워 고가의 구형 분말을 대체할 수 있다.

[26] 또한, 본 발명의 실시예에 따르면 가공모재의 결정립 크기를 조절함으로써 원하는 크기의 금속합금 분말을 용이하게 제조할 수 있고, 고체산화물 연료전지용 금속지지체의 기공율을 용이하게 조절할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[27] 도 1은 개시된 실시예에 따른 금속지지체형 고체산화물 연료전지의 구조를 나타낸 모식도이다.

[28] 도 2는 개시된 실시예에 따른 금속합금 분말을 주사전자 현미경으로 측정한 사진이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[29] 본 발명의 일 실시예에 따른 금속지지체형 고체산화물 연료전지는 금속지지체; 상기 금속지지체 상에 마련된 연료극; 상기 연료극 상에 마련된 전해질; 및 상기 전해질 상에 마련된 공기극;을 포함하고, 상기 금속지지체는 0.5 이상 2.0 이하의 종횡비(aspect ratio)를 갖는 다각형 형상의 결정립자를 포함하는 금속합금 분말의 소결체를 포함한다.

발명의 실시를 위한 형태

[30] 이하에서는 본 발명의 실시 예를 첨부 도면을 참조하여 상세히 설명한다.

이하의 실시 예는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명의 사상을 충분히 전달하기 위해 제시하는 것이다. 본 발명은 여기서 제시한 실시 예만으로 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 도면은 본 발명을 명확히 하기 위해 설명과 관계 없는 부분의 도시를 생략하고, 이해를 돕기 위해 구성요소의 크기를 다소 과장하여 표현할 수 있다.

[31] 일반적으로 고체산화물 연료전지는 단위 전지가 적층된 것을 지칭한다. 그러나 이하의 실시예에서는 설명의 편의를 위해 고체산화물 연료전지가 단위전지를 지칭한다.

[32] 도 1은 개시된 실시예에 따른 금속지지체형 고체산화물 연료전지의 구조를 나타낸 모식도이다.

[33] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 고체산화물 연료전지는 금속지지체(10), 연료극(20), 전해질(30) 및 공기극(40)을 포함한다.

[34] 도 1에 도시된 금속지지체형 고체산화물 연료전지는 평판형 연료전지를 도시하고 있으나, 원통형으로 마련될 수 있음은 물론이다. 이하 금속지지체형 고체산화물 연료전지가 평판형 금속지지체형 고체산화물 연료전지를 일 예로 하여 설명된다. 도 1에 도시된 금속지지체형 고체산화물 연료전지는 금속지지체상에 연료극 및 전해질을 순차적으로 형성하여 반전지 성형체를 제조하는 단계, 반전지 성형체를 환원 분위기에서 소결하여, 다공질 금속지지체, 음극 및 전해질로 이루어진 반전지를 제조하는 단계, 전해질 상에 공기극을 형성하여 고체산화물 연료전지를 제조하는 단계를 포함한다.

[35] 금속지지체는 금속합금 분말의 소결체로 구체적인 내용은 후술된다.

[36] 연료극은 금속지지체 상에 마련될 수 있다. 연료극은 산화니켈(NiO)과 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ, Yttria-stabilized zirconia) 또는 산화니켈과 가돌리늄 도핑 산화세륨(GDC, Gadolinium-doped Cerium oxide)을 포함할 수 있다. 예를 들면, 연료극은 산화니켈과 40 vol%의 이트리아 안정화 지르코니아로

이루어질 수 있다.

- [37] 연료극은 금속 지지체 상에 스크린 프린팅 방법으로 약 60 μm 두께로 코팅된 다음, 150도에서 30분간 건조하는 과정을 거쳐 마련될 수 있다.
- [38] 전해질은 LSGM $((\text{La}_{1-a}\text{Sr}_a)(\text{Ga}_{1-b}\text{Mg}_b)\text{O}_3)$ (a: 0.01 내지 0.5, b: 0.05 내지 0.4), LSGMC $((\text{La}_{1-a}\text{Sr}_a)(\text{Ga}_{1-b-c}\text{Mg}_b\text{Co}_c)\text{O}_3)$ (a: 0.01 내지 0.5, b: 0.05 내지 0.4, c: 0.01 내지 0.2), 가돌리늄 도핑 산화세륨(GDC) $((\text{Ce}_{1-a}\text{Gd}_a)\text{O}_2)$ (a: 0.05 내지 0.3), 사마륨 도핑 산화세륨(SDC) $((\text{Ce}_{1-a}\text{Sm}_a)\text{O}_2)$ (a: 0.05 내지 0.3) 및 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ) $((\text{Zr}_{1-a}\text{Y}_a)\text{O}_2)$ (a: 0.05 내지 0.3) 중 적어도 하나 또는 그 혼합물을 포함할 수 있다.
- [39] 예를 들면, 이트리아 안정화 지르코니아 전해질이 연료극 상에 스크린 프린팅 방법으로 코팅된 다음, 150도에서 30분동안 건조되면, 금속지지체 상에 연료극과 전해질이 코팅된 구조체가 제조될 수 있다.
- [40] 공기극은 LSCF $((\text{La}_{1-a}\text{Sr}_a)(\text{Co}_{1-b}\text{Fe}_b)\text{O}_3)$ (a: 0.2 내지 0.6, b: 0.6 내지 0.9), LSCF $((\text{La}_{1-a}\text{Sr}_a)(\text{Co}_{1-b}\text{Fe}_b)\text{O}_3)$ (a: 0.2 내지 0.6, b: 0.6 내지 0.9)와 가돌리늄 도핑 산화세륨(GDC)의 혼합물, LSM $((\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MnO}_3)$ (x: 0.05 내지 0.3), LSM $((\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MnO}_3)$ (x: 0.05 내지 0.3)과 이트리아 안정화 지르코니아의 혼합물 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [41] 예를 들면, 공기극은 금속지지체 상에 연료극 및 전해질이 코팅된 구조체의 전해질 상에 LSCF $((\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_3)$ 가 스크린 프린팅 방법으로 약 30 μm 두께로 코팅된 다음, 100도에서의 30분간의 건조과정을 거친 마련될 수 있다. 그후, 900도에서 2시간 열처리 과정을 거치면 금속지지체형 고체산화물 연료전지가 제조될 수 있다.
- [42] 개시된 실시예에 따라 제조된 금속지지체형 고체산화물 연료전지의 공기극을 공기(A)중에 노출시키고 연료극에 수소가스(H_2 97%- H_2O 3%)를 연료(F)로 공급하여, 전압-전류 특성을 평가한 결과, 800°C에서 510 mW/cm²의 전력을 나타내었다.
- [43] 이하 기술한 금속지지체의 제조방법 및 금속지지체형 고체산화물 연료전지의 제조방법이 구체적으로 설명된다.
- [44] 금속지지체의 제조방법은 금속합금 판재를 냉간가공과 열처리를 통해 결정립 크기가 제어된 모재로 가공하는 단계와, 모재를 예민화 열처리하는 단계와, 열처리된 모재를 산성용액에 침적하여 입계부식을 일으키는 단계와, 입계부식 처리된 모재를 세척하고 균열을 일으켜 분말화하는 단계와, 금속합금 분말과 유기용액을 혼합하여 금속지지체를 성형하고, 건조 및 열처리를 수행하는 단계를 포함한다.
- [45] 금속지지체의 제조를 위한 금속합금은 중량%로, C: 0.001 내지 1%, Cr: 10 내지 32%, 잔부 Fe 및 기타 불가피한 불순물을 포함한다. 이하, 본 발명에 따른 실시예에서의 성분 함량의 수치 한정 이유에 대하여 설명하기로 한다. 이하에서는 특별한 언급이 없는 한 단위는 중량%(wt%)이다.

[46] C: 0.001 내지 1%

[47] C는 합금 중에서 Cr 탄화물을 형성을 위한 함량으로 0.001%이상 포함될 수 있다. C 함량이 0.001% 이하가 되면, Cr 탄화물 형성이 어려우므로, C의 함량을 0.001% 이상으로 제한하였다. C 함량이 1%를 초과할 경우에는 과도한 Cr 탄화물이 형성되어 합금판재의 생산이 어려워지므로, C의 함량을 1%이하로 제한하였다.

[48] Cr: 10 내지 32%

[49] Cr은 700°C 또는 800°C의 고온과 산성 분위기에서 작동하는 고체산화물 연료전지의 작동 환경 내에서 내산화성을 증가시키는 원소로, 전술한 고체산화물의 작동 환경에서 내산화성을 보장하기 위해 Cr의 조성비를 10 내지 32%로 제한하였다.

[50] Cr이 32%를 초과하게 되면, 열간 가공성이 저해되므로 Cr의 조성비를 32% 이하로 한정하였다. 본 발명에서는 C 및 Cr의 조성비를 전술한 것처럼 한정하였으나, Ni, Mn, Cu, Mo등의 원소가 추가될 수 있다.

[51] 금속합금의 두께는 짧은 시간에 입계부식이 가능하도록 1.0 mm 이하인 것이 바람직하나, 이에 특별히 한정되는 것은 아니다.

[52] 전술한 금속 합금을 결정립 크기가 제어된 모재로 가공하기 위해, 개시된 실시예에 따른 금속지지체의 제조방법은 제강공정으로부터 합금성분을 용해하고, 연속주조 혹은 잉곳주조 등에 의해 생산된 강 주편을 열간압연, 소둔, 냉간압연, 소둔을 거치는 일련의 공정을 통해 결정립의 크기와 형상이 제어된 판재 혹은 봉강 등의 모재로 가공하는 단계를 포함할 수 있다.

[53] 고체지지체의 재료가 되는 금속합금 분말은 그 크기와 형상이 금속합금의 결정립의 크기와 형상에 따라 결정되므로, 제작하고자 하는 분말의 크기에 맞게 냉간가공과 소둔을 통해 결정립의 크기와 형상이 조절될 수 있다.

[54] 특히 장변과 단변의 비인 종횡비(aspect ratio)가 0.5 내지 2.0인 구형에 가까운 형상의 다각형 금속합금 분말을 제조하기 위해서는 가공모재인 금속합금의 결정립 형상의 종횡비를 0.5 내지 2.0인 다각형의 등축정이 되도록 냉간가공 및 소둔이 이루어져야 한다.

[55] 모재의 예민화 열처리는, 모재를 섭씨 500 내지 900도 내에서 Batch소둔 혹은 연속소둔을 통해 1분 내지 50시간 동안 열처리하는 것을 포함한다. 이처럼, 모재를 500 ~ 900 °C에서 열처리하면 결정립계에 Cr이 결핍되어, 입계부식에 취약한 예민화 조직이 형성될 수 있다.

[56] 합금 내부의 탄소와 크롬이 반응하여 크롬 탄화물이 입계에 형성되면, 입계 주위의 크롬의 농도는 결정립 내부의 평균 크롬 농도보다 낮아지고 상대적으로 철 농도는 높아지게 되므로 입계부식에 취약한 예민화 조직이 형성될 수 있다. 즉 예민화 조직은 결정립계에 Cr탄화물이 형성되어 결정립계 주위에 Cr 고갈층이 형성됨으로써 부식에 취약해진 결정립계의 조직을 말한다.

[57] 예민화 열처리가 500 °C 미만의 온도 에서 행해지는 경우 예민화 조직 내 크롬

결핍 현상이 나타나지 않거나 결핍 속도가 느릴 수 있고, 900 °C를 초과하는 온도에서 수행되는 경우에도 크롬 결핍 현상이 나타나지 않을 수 있기 때문에, 전술한 예민화 열처리는 500 ~ 900 °C의 온도범위에서 이루어질 수 있다. 단시간에 예민화 조직을 형성시키기 위해서는 500 ~ 700도의 온도범위에서 열처리하는 것이 바람직하다.

- [58] 입계 Cr의 농도는 예민화 단계를 통해 낮출 수 있지만, 결정립 내부의 Cr 확산을 통해 Cr이 지속적으로 공급되므로 예민화 조직의 입계 Cr의 농도는 5 중량% 미만으로 형성하기 어렵고, 13 중량%를 초과하는 경우 산성용액을 통한 입계 부식 균열이 용이하게 형성되기 어렵다. 따라서, 전술한 예민화 조직의 입계의 Cr의 농도는 5 내지 13 중량%인 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는, 예민화 조직의 입계 Cr의 농도가 5 내지 10 중량%일 수 있다.
- [59] 입계부식을 일으키는 단계는, 예민화 조직이 형성된 모재를 산성용액에 침적하여 결정립계에 형성되어 있는 Cr 고갈층을 부식시켜 결정립계를 취약화시키는 것을 포함한다.
- [60] 이때, 산성 용액으로는 황산, 질산, 불산 또는 이러한 산성용액을 혼합한 용액이 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며 입계부식을 일으킬 수 있는 용액은 본 발명에 따른 금속지지체의 제조방법에 사용될 수 있다.
- [61] 산성용액에 침적되어 모재의 결정립계가 취약해지면, 취약해진 결정립계를 균열시켜 분말로 가공할 수 있다. 본 발명에 따른 금속지지체의 제조방법은, 모재의 결정립계를 균열시켜 분말을 제조하기 때문에 산성용액 침적 후 산성용액을 세척하여 제거하면 모재의 성분이 그대로 유지된 고순도의 금속합금 분말을 획득할 수 있는 장점이 있다.
- [62] 결정립의 크기가 냉간가공 및 열처리를 통해 1.0 내지 500 mm로 조절되면, 금속합금 분말 입자도 1.0 내지 500 mm 크기로 획득될 수 있다.
- [63] 또한 모재의 결정립 형상의 장축과 단축의 비인 종횡비(aspect ratio)가 냉간가공 및 열처리를 통해 0.5 내지 2.0으로 조절되면, 금속합금 분말 입자도 0.5 내지 2.0의 종횡비를 가질 수 있다. 금속합금 분말은 다각형 형상을 가질 수 있다.
- [64] 도 2는 개시된 실시예에 따른 금속합금 분말을 주사전자 현미경으로 측정한 사진이다. 도 2에 나타난 것처럼, 본 발명에 따른 금속지지체의 제조방법에 따라 제조된 분말들은 0.5 내지 2.0의 종횡비를 갖는 다각형의 형상을 가지고 있으며, 분말 입자의 크기는 모재의 결정립 크기와 유사하다.
- [65] 이처럼, 본 발명에 따른 금속분말은 다각형 형상을 갖게 되어, 고체산화물 연료전지용 금속지지체를 소결공정에 의해서 제조할 때 기공을 형성이 보다 용이한 것을 알 수 있었다.
- [66] 금속합금 분말이 제조되면, 금속 분말과 유기용액을 혼합하여 금속지지체를 성형하고, 건조 및 열처리 공정을 통해 고체산화물 연료전지용 금속지지체가 제조될 수 있다.
- [67] 예를 들면, 개시된 실시예에 따른 금속지지체의 제조방법은 평균 분말크기가

39 μ m인 다각형의 금속합금 분말을 폴리에틸렌 글리콜(Polyethylene Glycol, PEG) 용액과 같은 고분자 용액과 혼합 및 교반함으로써, 금속합금 분말을 페이스트 형태의 금속지지체로 가공할 수 있다. 또한, 개시된 실시예에 따른 금속지지체의 제조방법은 페이스트 형태의 금속지지체를 면적 5cm²의 1축 가압성형하고 200°C에서 1시간 건조하여 두께 1mm의 금속지지체를 제조할 수 있다. 이렇게 제조된 금속지지체 상에 전술한 것처럼, 연료극, 전해질 및 공기극이 적층되어 본 발명에 따른 금속지지체형 고체산화물 연료전지가 제조될 수 있다.

[68] 금속지지체의 개기공(open pore)율은 5% 미만에서는 연료 확산에 불리하고, 70% 이상에서는 지지체의 강도유지에 한계가 있으므로, 개시된 실시예에 따른 금속지지체의 개기공(open pore)율은 5%에서 70%인 것이 바람직하다.

[69] 전술한 것처럼, 개시된 실시예에 따른 다각형 금속합금 분말을 이용하여 제조한 다공성 금속지지체의 개기공율은 38% 를 나타내어, 기공형성이 보다 용이함을 알 수 있었으며 기계적 강도 또한 우수하였다.

[70] 이처럼 개시된 실시예에 따른 금속지지체는 기공형성이 보다 용이하여 평판형 혹은 원통형 형태로 제조될 수 있으며, 이를 이용한 고체산화물 연료전지 스택 제조 시 제조비용을 낮출 수 있고 대량생산이 가능한 장점이 있다.

[71] 상술한 바에 있어서, 본 발명의 예시적인 실시예들을 설명하였지만, 본 발명은 이에 한정되지 않으며 해당 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 다음에 기재하는 특허청구범위의 개념과 범위를 벗어나지 않는 범위 내에서 다양한 변경 및 변형이 가능함을 이해할 수 있을 것이다.

산업상 이용가능성

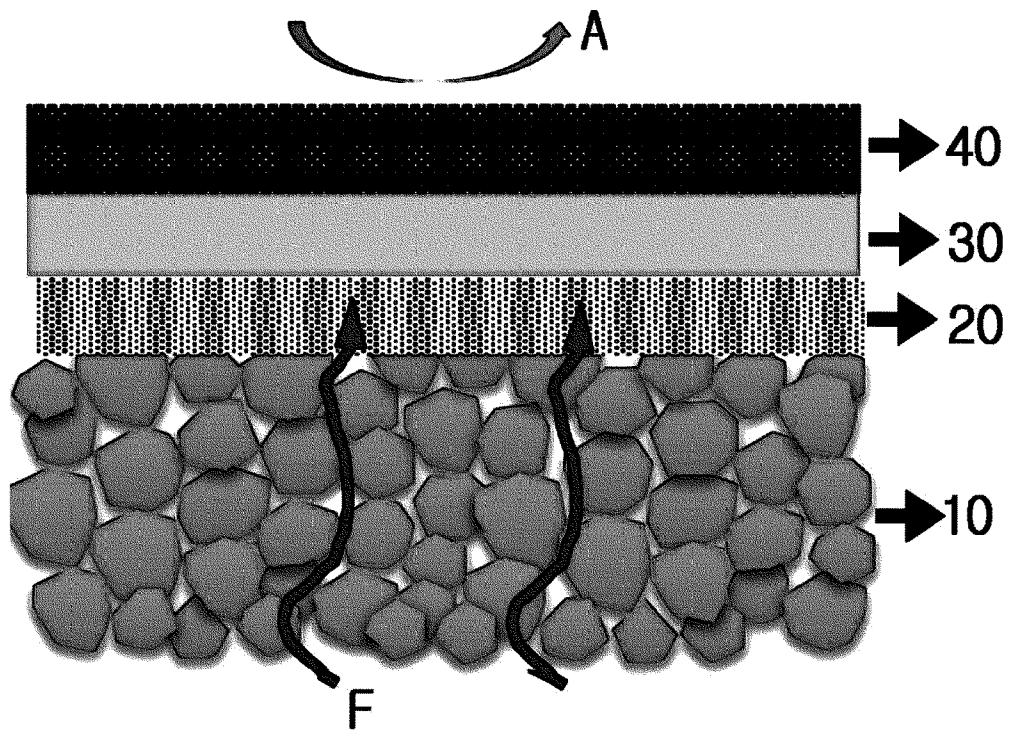
[72] 본 발명에 따른 금속지지체형 고체산화물 연료전지는 특수 설비 없이 소둔 및 부식 공정을 통해 분말 크기 및 합금 성분함량이 용이하게 조절될 수 있는 금속합금 분말을 이용하여 제조될 수 있으므로 저비용으로 대량 생산이 가능하다.

청구범위

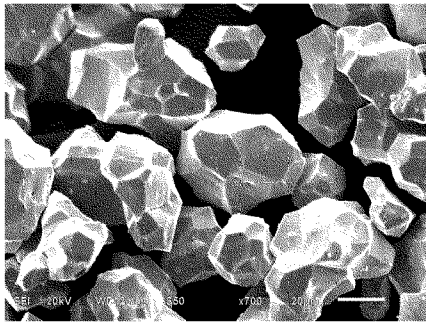
- [청구항 1] 금속지지체;
 상기 금속지지체 상에 마련된 연료극;
 상기 연료극 상에 마련된 전해질; 및
 상기 전해질 상에 마련된 공기극;을 포함하고,
 상기 금속지지체는 0.5 이상 2.0 이하의 종횡비(aspect ratio)를 갖는 다각형
 형상의 결정립자를 포함하는 금속합금 분말의 소결체를 포함하는
 금속지지체형 고체산화물 연료전지.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
 상기 금속합금 분말은,
 중량%로, C: 0.001 내지 1%, Cr: 10 내지 32%, 잔부 Fe 및 기타 불가피한
 불순물을 포함하는 금속지지체형 고체산화물 연료전지.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
 상기 금속합금 분말은 1 내지 500 μ m 크기의 결정립자를 포함하는
 금속지지체형 고체산화물 연료전지.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
 상기 금속 지지체는 5% 내지 70%의 개기공(open pore)율을 갖는 금속
 지지체형 고체산화물 연료전지.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
 상기 연료극은 산화니켈(NiO)과 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ,
 Yttria-stabilized zirconia) 또는 산화니켈과 가돌리늄 도핑 산화세륨(GDC,
 Gadolinium-doped Cerium oxide)을 포함하는 금속지지체형 고체산화물
 연료전지
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
 상기 전해질은,
 a: 0.01 내지 0.5, b: 0.05 내지 0.4인 LSGM $((La_{1-a}Sr_a)(Ga_{1-b}Mg_b)O_3)$;
 a: 0.01 내지 0.5, b: 0.05 내지 0.4, c: 0.01 내지 0.2인 LSGMC $((La_{1-a}Sr_a)(Ga_{1-b-c}$
 $Mg_bCo_c)O_3)$;
 a: 0.05 내지 0.3인 가돌리늄 도핑 산화세륨(GDC) $((Ce_{1-a}Gd_a)O_2)$;
 a: 0.05 내지 0.3인 사마륨 도핑 산화세륨(SDC) $((Ce_{1-a}Sm_a)O_2)$; 및
 a: 0.05 내지 0.3인 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ) $((Zr_{1-a}Y_a)O_2)$; 중 적어
 도 하나 또는 그 혼합물을 포함하는 금속지지체형 고체산화물 연료전지
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
 상기 공기극은,
 a: 0.2 내지 0.6, b: 0.6 내지 0.9인 LSCF $((La_{1-a}Sr_a)(Co_{1-b}Fe_b)O_3)$;
 a: 0.2 내지 0.6, b: 0.6 내지 0.9인 LSCF $((La_{1-a}Sr_a)(Co_{1-b}Fe_b)O_3)$ 와 가돌리늄
 도핑 산화세륨(GDC)의 혼합물;

- x: 0.05 내지 0.3인 LSM($(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MnO}_3$); 및
 x: 0.05 내지 0.3인 LSM($(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MnO}_3$)와 이트리아 안정화 지르코니아의
 혼합물; 중 적어도 하나를 포함하는 금속지지체형 고체산화물 연료전지.
 [청구항 8] 중량%로, C: 0.001 내지 1%, Cr: 10 내지 32%, 잔부 Fe 및 기타 불가피한
 불순물을 포함하는 금속합금 분말의 소결체를 포함하고,
 상기 금속합금 분말의 소결체는 0.5 내지 2.0의 종횡비(aspect ratio)를 갖는
 다각형 형상의 결정립자를 포함하는 고체산화물 연료전지용 금속지지체.
 [청구항 9] 제8항에 있어서,
 상기 금속합금 분말은 1 내지 500 μm 크기의 결정립자를 포함하는
 고체산화물 연료전지용 금속지지체.
 [청구항 10] 제8항에 있어서,
 상기 금속 지지체는 5% 내지 70%의 개기공(open pore)율을 갖는
 고체산화물 연료전지용 금속지지체.
 [청구항 11] 중량%로, C: 0.001 내지 1%, Cr: 10 내지 32%, 잔부 Fe 및 기타 불가피한
 불순물을 포함하는 금속합금을 0.5 이상 2.0 이하의 종횡비(aspect ratio)를
 갖는 다각형 형상의 결정립자를 포함하는 금속합금 분말로 가공하는
 단계;
 상기 분말을 유기용액과 혼합하여 금속지지체를 제조하는 단계; 및
 상기 금속지지체 상에 연료극, 전해질 및 공기극을 적층하는 단계;를
 포함하는 금속지지체형 고체산화물 연료전지의 제조방법.
 [청구항 12] 제11항에 있어서,
 금속합금 분말로 가공하는 단계는,
 금속합금을 1 내지 500mm 크기의 결정립을 포함하는 모재로 가공하는
 단계;
 상기 모재를 500 내지 900도의 온도로 예민화 열처리하는 단계;
 상기 열처리된 모재를 산성용액에 침적하여 입계부식을 일으키는 단계;
 및
 상기 입계부식 처리된 모재를 분말로 가공하는 단계;를 포함하는
 금속지지체형 고체산화물 연료전지의 제조방법.

[도1]



[도2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2018/008913

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 8/0232(2016.01)i, H01M 8/1213(2016.01)i, H01M 4/86(2006.01)i, B22F 3/11(2006.01)i, B22F 9/20(2006.01)i, H01M 8/124(2016.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 8/0232; B22F 1/00; B22F 5/10; B22F 9/20; C21D 9/46; H01M 4/86; H01M 8/02; H01M 8/12; H01M 8/1213; B22F 3/11; H01M 8/124

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: porous, metal powder, SOFC, aspect ratio, metal support, crystal grain, pellet, electrolyte, fuel electrode, air electrode

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-0858572 B1 (JFE STEEL CORPORATION) 17 September 2008 See paragraphs [0003], [0064]-[0119]; claims 1-8; and figures 1-3.	1-12
Y	JP 2004-091889 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 25 March 2004 See abstract; paragraphs [0015]-[0027]; and claims 1-3.	1-12
Y	KR 10-2016-0030677 A (POSTECH ACADEMY-INDUSTRY FOUNDATION) 21 March 2016 See paragraphs [0040]-[0055]; claim 1; and figure 2.	4,10-12
A	JP 2012-508320 A (COMMISSARIAT A L-ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES) 05 April 2012 See the entire document.	1-12
A	JP 2013-065518 A (HONDA MOTOR CO., LTD.) 11 April 2013 See the entire document.	1-12



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 NOVEMBER 2018 (14.11.2018)

Date of mailing of the international search report

15 NOVEMBER 2018 (15.11.2018)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2018/008913

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-0858572 B1	17/09/2008	CA 2478660 A1	19/02/2004
		CA 2478660 C	18/03/2014
		EP 1536031 A1	01/06/2005
		EP 1536031 A4	12/10/2005
		JP 2004-091923 A	25/03/2004
		JP 4259225 B2	30/04/2009
		KR 10-2004-0101483 A	02/12/2004
		US 2005-0076976 A1	14/04/2005
		US 7531053 B2	12/05/2009
		WO 2004-015156 A1	19/02/2004
JP 2004-091889 A	25/03/2004	NONE	
KR 10-2016-0030677 A	21/03/2016	NONE	
JP 2012-508320 A	05/04/2012	CN 102265438 A	30/11/2011
		CN 102265438 B	03/12/2014
		EP 2356713 A1	17/08/2011
		EP 2356713 B1	29/08/2012
		ES 2394423 T3	31/01/2013
		FR 2938270 A1	14/05/2010
		FR 2938270 B1	14/05/2010
		JP 5575140 B2	20/08/2014
		US 2011-0287340 A1	24/11/2011
		US 9005846 B2	14/04/2015
		WO 2010-055111 A1	20/05/2010
JP 2013-065518 A	11/04/2013	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 8/0232(2016.01)i, H01M 8/1213(2016.01)i, H01M 4/86(2006.01)i, B22F 3/11(2006.01)i, B22F 9/20(2006.01)i, H01M 8/124(2016.01)i																				
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 8/0232; B22F 1/00; B22F 5/10; B22F 9/20; C21D 9/46; H01M 4/86; H01M 8/02; H01M 8/12; H01M 8/1213; B22F 3/11; H01M 8/124 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 다공성, 금속분말, SOFC, 종횡비, 금속지지체, 결정립, 소결체, 전해질, 연료극, 공기극																				
C. 관련 문헌 <table border="1"> <thead> <tr> <th>카테고리*</th> <th>인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재</th> <th>관련 청구항</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>KR 10-0858572 B1 (제이에프이 스틸 가부시키가이샤) 2008.09.17 단락 [0003],[0064]-[0119]; 청구항 1-8; 및 도면 1-3 참조.</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2004-091889 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 2004.03.25 요약; 단락 [0015]-[0027]; 및 청구항 1-3 참조.</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>KR 10-2016-0030677 A (포항공과대학교 산학협력단) 2016.03.21 단락 [0040]-[0055]; 청구항 1; 및 도면 2 참조.</td> <td>4, 10-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2012-508320 A (COMMISSARIAT A L-ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES) 2012.04.05 전체 문헌 참조.</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2013-065518 A (HONDA MOTOR CO., LTD.) 2013.04.11 전체 문헌 참조.</td> <td>1-12</td> </tr> </tbody> </table>			카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항	Y	KR 10-0858572 B1 (제이에프이 스틸 가부시키가이샤) 2008.09.17 단락 [0003],[0064]-[0119]; 청구항 1-8; 및 도면 1-3 참조.	1-12	Y	JP 2004-091889 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 2004.03.25 요약; 단락 [0015]-[0027]; 및 청구항 1-3 참조.	1-12	Y	KR 10-2016-0030677 A (포항공과대학교 산학협력단) 2016.03.21 단락 [0040]-[0055]; 청구항 1; 및 도면 2 참조.	4, 10-12	A	JP 2012-508320 A (COMMISSARIAT A L-ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES) 2012.04.05 전체 문헌 참조.	1-12	A	JP 2013-065518 A (HONDA MOTOR CO., LTD.) 2013.04.11 전체 문헌 참조.	1-12
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항																		
Y	KR 10-0858572 B1 (제이에프이 스틸 가부시키가이샤) 2008.09.17 단락 [0003],[0064]-[0119]; 청구항 1-8; 및 도면 1-3 참조.	1-12																		
Y	JP 2004-091889 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 2004.03.25 요약; 단락 [0015]-[0027]; 및 청구항 1-3 참조.	1-12																		
Y	KR 10-2016-0030677 A (포항공과대학교 산학협력단) 2016.03.21 단락 [0040]-[0055]; 청구항 1; 및 도면 2 참조.	4, 10-12																		
A	JP 2012-508320 A (COMMISSARIAT A L-ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES) 2012.04.05 전체 문헌 참조.	1-12																		
A	JP 2013-065518 A (HONDA MOTOR CO., LTD.) 2013.04.11 전체 문헌 참조.	1-12																		
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.																				
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌																				
국제조사의 실제 완료일 2018년 11월 14일 (14.11.2018)		국제조사보고서 발송일 2018년 11월 15일 (15.11.2018)																		
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 남의호 전화번호 +82-42-481-5580 																		

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호

PCT/KR2018/008913

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-0858572 B1	2008/09/17	CA 2478660 A1 CA 2478660 C EP 1536031 A1 EP 1536031 A4 JP 2004-091923 A JP 4259225 B2 KR 10-2004-0101483 A US 2005-0076976 A1 US 7531053 B2 WO 2004-015156 A1	2004/02/19 2014/03/18 2005/06/01 2005/10/12 2004/03/25 2009/04/30 2004/12/02 2005/04/14 2009/05/12 2004/02/19
JP 2004-091889 A	2004/03/25	없음	
KR 10-2016-0030677 A	2016/03/21	없음	
JP 2012-508320 A	2012/04/05	CN 102265438 A CN 102265438 B EP 2356713 A1 EP 2356713 B1 ES 2394423 T3 FR 2938270 A1 FR 2938270 B1 JP 5575140 B2 US 2011-0287340 A1 US 9005846 B2 WO 2010-055111 A1	2011/11/30 2014/12/03 2011/08/17 2012/08/29 2013/01/31 2010/05/14 2010/05/14 2014/08/20 2011/11/24 2015/04/14 2010/05/20
JP 2013-065518 A	2013/04/11	없음	