

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2022년 10월 6일 (06.10.2022)



(10) 국제공개번호

WO 2022/211488 A1

- (51) 국제특허분류:
H01B 1/12 (2006.01) *H01M 8/1016* (2016.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2022/004504
- (22) 국제출원일: 2022년 3월 30일 (30.03.2022)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2021-0042497 2021년 4월 1일 (01.04.2021) KR
10-2021-0165300 2021년 11월 26일 (26.11.2021) KR
- (71) 출원인: 성균관대학교산학협력단 (RESEARCH & BUSINESS FOUNDATION SUNGKYUNKWAN UNIVERSITY) [KR/KR]; 16419 경기도 수원시 장안구 서부로 2066, Gyeonggi-do (KR).
- (72) 발명자: 김성웅 (KIM, Sung Wng); 16354 경기도 수원시 장안구 상물로 32, 108동 904호, Gyeonggi-do (KR). 임동철 (LIM, Dong Cheol); 16358 경기도 수원시 장안구 덕영대로407번길 37, 201호, Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: 한선희 (HAHN, Sun Hec); 06140 서울시 강남구 논현로 518, 4층 401호, 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, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

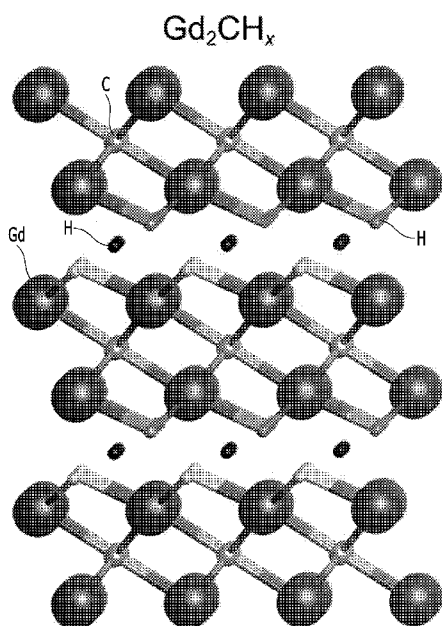
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, 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))
- 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

(54) Title: HYDRIDE AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 발명의 명칭: 수소화물 및 이의 제조 방법



(57) Abstract: The present application relates to a hydride comprising at least one compound selected from the group consisting of chemical formulas 1 to 3, wherein an electron contained in an electride is substituted with hydrogen.

(57) 요약서: 본원은 화학식 1 내지 3으로 구성된 군에서 선택된 하나 이상의 화합물을 포함하는 수소화물에 있어서, 상기 수소화물은 전자화물에 포함된 전자가 수소로 치환된 것인, 수소화물에 대한 것이다.



WO 2022/211488 A1

명세서

발명의 명칭: 수소화물 및 이의 제조 방법

기술분야

- [1] 본원은 수소화물 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.
[2]

배경기술

- [3] 전자화물(electrides)은 전자가 원자핵 주위가 아닌 결정 내부의 빈 곳에 격자 간 전자(interstitial electrons)로 존재하면서 구성 원소 및 구조적 요인에 상관없이 소재의 기능성을 직접 결정하는 역할을 하는 신개념의 물질이다. 전자화물은 낮은 일 함수(work function)를 가져 전자방출 소재로 활용될 수 있고, 높은 자기 엔트로피 변화량으로 인해 강자성 소재, 자기 열 소재 등의 자성 소재로 활용될 수 있으며, 높은 전자전달 효율로 인해 촉매 소재로 널리 활용될 수 있는 물질이다.
- [4] 이온 전도체(ionic conductor)는 전자가 전하를 운반하는 전기 전도체(electrical conductor)와는 다르게 이온 자체가 전하를 운반하는 물질을 말하며, 특히 수소이온 전도체는 수소가 전하를 운반하는 입자의 역할을 하는 물질을 일컫는다. 높은 이온 전도도를 가지는 수소이온 전도체는 가스 센서, 물 분해, 연료전지, 전기화학적 수소 압축기 기술, 수소이온 배터리 등에 널리 활용될 수 있다.
- [5] 그러나 현존하는 수소이온 전도체들은 복잡한 유기물 구조를 형성하고 있거나, 수소가 하이드록시기(hydroxyl group)의 형태로 존재하여 고성능의 이온 전도도를 나타내기 어렵다. 예를 들어 수소 연료전지 등에서 수소이온 전도체로 널리 활용되고 있는 Nafion은 고분자 물질로서 그 분자 구조가 매우 복잡하며 약 0.2 S/cm 전후의 낮은 수소이온 전도도를 나타낸다.
- [6] 본원의 배경이 되는 기술은 미국등록특허공보 제10173202호는 담지 금속 촉매 및 상기 촉매를 이용한 암모니아의 합성법에 대한 것이나, 수소화물에 대해서는 인식하지 못하고 있다.

[7]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [8] 본원은 전술한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 높은 이온 전도도를 가지는 저차원 전자화물 기반의 수소화물 및 이의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [9] 또한, 본원은 상기 수소화물을 포함하는 수소 이온 전도체를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [10] 다만, 본원의 실시예가 이루고자 하는 기술적 과제는 상기된 바와 같은 기술적

과제들로 한정되지 않으며, 또 다른 기술적 과제들이 존재할 수 있다.

[11]

과제 해결 수단

[12] 상기한 기술적 과제를 달성하기 위한 기술적 수단으로서, 본원의 제 1 측면은 하기 화학식 1 내지 3으로 구성된 군에서 선택된 하나 이상의 화합물을 포함하는 수소화물에 있어서, 상기 수소화물은 전자화물에 포함된 전자가 수소로 치환된 것인, 수소화물을 제공한다:

[13] [화학식 1]

[14] X_2CH_x ;

[15] (화학식 1에 있어서, X는 Sc, Y, La, Ce, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho 또는 Er이고, x는 $0 < x < 3.5$ 임);

[16] [화학식 2]

[17] Y_2NH_y ;

[18] (화학식 2에 있어서, Y는 Ca, Sr 또는 Ba이고, y는 $0 < y < 3.5$ 임);

[19] [화학식 3]

[20] Z_2WH_z ;

[21] (화학식 3에 있어서, Z는 Ti, Zr 또는 Hf이고, W는 O, S 또는 Se이며, z는 $0 < z < 3.5$ 임).

[22] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 전자화물은 하기 화학식 4 내지 6으로 구성된 군에서 선택된 하나 이상의 저차원 전자화물을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다:

[23] [화학식 4]

[24] X_2C ;

[25] (화학식 4에 있어서, X는 Sc, Y, La, Ce, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho 또는 Er임);

[26] [화학식 5]

[27] Y_2N

[28] (화학식 5에 있어서, Y는 Ca, Sr 또는 Ba 임);

[29] [화학식 6]

[30] Z_2W

[31] (화학식 6에 있어서, Z는 Ti, Zr 또는 Hf이고, W는 O, S 또는 Se 임).

[32] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 수소화물은, 상기 화학식 4 내지 6으로 구성된 군에서 선택된 전자화물 상의 격자 구조 사이에 포함된 전자가 수소로 치환될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[33] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 수소화물은, 상기 화학식 4 내지 6으로 구성된 군에서 선택된 하나 이상의 화합물들이 이차원 형상으로 배열되고, 상기 이차원 형상 사이에 배치된 전자가 수소로 치환될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [34] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 수소화물은, 상기 화학식 4 내지 6 으로 구성된 군에서 선택된 저차원 화합물 자체에 수소가 결합될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [35] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 전자화물의 결정 구조의 대칭성과 상기 수소화물의 결정 구조의 대칭성은 서로 상이할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [36] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 수소화물은 단결정, 다결정 또는 박막의 형태를 가질 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [37] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 수소화물의 이온 전도도는, 0.1 S/cm 내지 3 S/cm 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [38] 또한, 본원의 제 2 측면은 하기 화학식 4 내지 6 으로 구성된 군에서 선택된 하나 이상의 저차원 전자화물을 제조하는 단계; 및 상기 저차원 전자화물을 수소 기체 분위기하에서 열처리하는 단계를 포함하는 수소화물의 제조 방법 에 대한 것이다:
- [39] [화학식 4]
- [40] X_2C ;
- [41] (화학식 4에 있어서, X는 Sc, Y, La, Ce, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho 또는 Er임);
- [42] [화학식 5]
- [43] Y_2N ;
- [44] (화학식 5에 있어서, Y는 Ca, Sr 또는 Ba 임);
- [45] [화학식 6]
- [46] Z_2W ;
- [47] (화학식 6에 있어서, Z는 Ti, Zr 또는 Hf이고, W는 O, S 또는 Se 임).
- [48] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 저차원 전자화물을 수소 기체 분위기 하에서 열처리하는 단계에서, 상기 저차원 전자화물의 격자 구조 사이에 배치된 전자가 수소로 치환하거나, 또는 상기 저차원 전자화물과 수소가 결합될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [49] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 수소 기체 분위기는, 비활성 기체를 추가 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [50] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 열처리하는 단계는 100°C 내지 1,500°C 에서 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [51] 또한, 본원의 제 3 측면은 상기 제 1 측면에 따른 수소화물을 포함하는, 수소이온 전도체에 대한 것이다.
- [52] 상술한 과제 해결 수단은 단지 예시적인 것으로서, 본원을 제한하려는 의도로 해석되지 않아야 한다. 상술한 예시적인 실시예 외에도, 도면 및 발명의 상세한 설명에 추가적인 실시예가 존재할 수 있다.
- [53]

발명의 효과

- [54] 전술한 본원의 과제 해결 수단에 의하면, 구조가 복잡하고 기계적 특성에 취약한 종래의 수소화물과 달리 본원에 따른 수소화물은, 높은 수소 이온 전도도를 가지면서 고체 형태의 무기 화합물의 구조를 가져 수소의 저장 및 이동이 필요한 다양한 분야에 응용될 수 있다.
- [55] 일반적으로, 수소 이온 전도체는 높은 이온 전도도를 가질 경우 수소 연료 전지 등의 연료 전지에 사용될 수 있다. 상기 수소 이온 전도체를 포함하는 수소 연료 전지는 500°C 내지 700°C 에서 작동될 수 있으나, 고온에서 작동하여 안정성이 낮은 단점이 있다.
- [56] 그러나 본원에 따른 수소화물을 포함하는 수소 이온 전도체는 약 200°C 근처에서 높은 이온 전도도를 가질 수 있다. 즉, 본원에 따른 수소 이온 전도체를 포함하는 수소 연료 전지는, 종래의 수소 연료 전지에 비해 낮은 작동 온도를 가질 수 있고, 낮은 작동 온도를 가짐으로써 장시간 작동이 가능하며, 안정성을 높일 수 있다.
- [57] 또한, 본원에 따른 수소화물은 저차원 전자화물을 수소 분위기에서 열처리하는 것으로 제조될 수 있어 고성능의 수소 이온 전도체를 간단한 공정으로 제조할 수 있다.
- [58] 다만, 본원에서 얻을 수 있는 효과는 상기된 바와 같은 효과들로 한정되지 않으며, 또 다른 효과들이 존재할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [59] 도 1 은 본원의 일 구현예에 따른 수소화물의 모식도이다.
- [60] 도 2 는 본원의 일 구현예에 따른 수소화물의 수소 이온 전도도 측정 설비의 모식도이다.
- [61] 도 3 은 본원의 일 실시예에 따른 수소화물의 사진이다.
- [62] 도 4 는 본원의 일 실시예에 따른 수소화물의 수소 이온 전도도 측정 설비의 사진이다.
- [63] 도 5 는 본원의 일 실시예에 따른 수소화물에 포함된 수소량을 열 탈착 분광(thermal desorption spectroscopy) 측정한 결과의 그래프이다.
- [64] 도 6 은 본원의 일 실시예에 따른 수소화물의 수소 주입 전후의 결정구조 변화를 X선 회절 분석으로 분석한 결과를 나타낸 그래프이다.
- [65] 도 7 은 본원의 일 실시예에 따른 수소화물의 이온 전도도를 나타낸 것이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [66] 아래에서는 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 실시예를 상세히 설명한다.
- [67] 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에

대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

- [68] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우 뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.
- [69] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에", "상부에", "상단에", "하에", "하부에", "하단에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우 뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [70] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [71] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 또한, 본원 명세서 전체에서, "~ 하는 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.
- [72] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.
- [73] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는, A 및 B"를 의미한다.
- [74] 이하에서는 본원의 수소화물 및 이의 제조 방법에 대하여, 구현예 및 실시예와 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나 본원이 이러한 구현예 및 실시예와 도면에 제한되는 것은 아니다.
- [75] 상기한 기술적 과제를 달성하기 위한 기술적 수단으로서, 본원의 제 1 측면은 하기 화학식 1 내지 3으로 구성된 군에서 선택된 하나 이상의 화합물을 포함하는 수소화물에 있어서, 상기 수소화물은 전자화물에 포함된 전자가 수소로 치환된 것인, 수소화물을 제공한다:
- [76] [화학식 1]
- [77] X_2CH_x ;
- [78] (화학식 1에 있어서, X는 Sc, Y, La, Ce, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho 또는 Er이고, x는 $0 < x < 3.5$ 임);
- [79] [화학식 2]
- [80] Y_2NH_y ;
- [81] (화학식 2에 있어서, Y는 Ca, Sr 또는 Ba이고, y는 $0 < y < 3.5$ 임);
- [82] [화학식 3]

- [83] Z_2WH_z ;
- [84] (화학식 3에 있어서, Z는 Ti, Zr 또는 Hf이고, W는 O, S 또는 Se이며, z 는 $0 < z < 3.5$ 임).
- [85] 본원에 따른 전자화물은, 전자가 원자핵의 주위 대신 물질의 결정 내부 빈 곳에 격자간 전자(interstitial electron) 상태로 존재하여 구성 요소 및 구조적 요인과 무관하게 소재의 기능성을 직접 결정하는 물질을 의미한다.
- [86] 본원에 따른 수소화물은 상기 전자화물의 격자 구조에 존재하는 전자가 수소로 치환됨으로써 상기 전자화물의 격자 구조 사이에 배치된 수소를 포함하면서, 동시에 상기 전자화물의 양이온(예를 들어 화학식 1 내지 3 의 X, Y, 및 Z)과 H 가 결합된 것을 의미한다. 후술하겠지만, 상기 전자화물의 양이온과 수소의 결합은 2 차원 또는 1 차원 구조에서 이루어진 결합으로서, 3 차원 구조에서 이루어진 결합에 비해 약한 결합이기 때문에 상기 수소화물은 수소 이온의 이동이 종래의 수소화물에 비해 자유롭고 수소 이온의 이동에 적은 에너지가 필요할 수 있다.
- [87] 도 1 은 본원의 일 구현예에 따른 수소화물의 모식도로서, 도 1 의 수소화물은 상기 화학식 1 로서 표현되는 $Gd_2CH_x(0 < x < 3.5)$ 의 모식도이나 이에 제한되는 것은 아니다. 도 1 을 참조하면, 상기 Gd_2CH_x 는 Gd_2C 에 수소가 결합되고, 이차원 Gd_2CH_x 의 격자 구조 사이에는 전자 대신 수소 이온, 즉 H 가 배치되었음을 확인할 수 있다.
- [88] 이와 관련하여, 상기 화합물의 격자 구조 사이에 배치된 H 는 수소 음이온(H^-)일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어 Gd_2CH_x 의 격자 구조 사이에 배치된 수소 모두 H 일 수 있다.
- [89] 상기 화학식 1 내지 3 에서, x , y , 또는 z 가 3.5 이상이 되면, 수소가 상기 화학식 1 내지 3 으로 구성된 군에서 선택된 하나 이상의 화합물의 2 차원 구조 또는 1 차원 구조의 빈 공간에 도입되지 않고, 상기 화합물의 결정 격자가 뒤틀리거나 훼손될 수 있다. 이와 같이 결정 격자가 훼손된 화합물은 전자화물 및/또는 수소화물의 특성이 발현되지 않는다.
- [90] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 전자화물은 하기 화학식 4 내지 6 으로 구성된 군에서 선택된 하나 이상의 저차원 전자화물을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다:
- [91] [화학식 4]
- [92] X_2C ;
- [93] (화학식 4에 있어서, X는 Sc, Y, La, Ce, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho 또는 Er임);
- [94] [화학식 5]
- [95] Y_2N
- [96] (화학식 5에 있어서, Y는 Ca, Sr 또는 Ba 임);
- [97] [화학식 6]
- [98] Z_2W
- [99] (화학식 6에 있어서, Z는 Ti, Zr 또는 Hf이고, W는 O, S 또는 Se 임).

- [100] 본원에 따른 저차원 전자화물은, 상기 전자화물이 1 차원 또는 2 차원 구조를 가져 격자간 전자가 1차원 또는 2 차원적으로 분포되어 있음을 의미하는 것이다. 후술하겠지만, 상기 저차원 전자화물은 수소 분위기에서 열처리됨으로써 격자간 전자가 수소(구체적으로 H)로 치환되기 때문에, 상기 수소화물은 1 차원 또는 2 차원적으로 분포된 수소 배열이 형성될 수 있고, 상기 수소 배열에 의해 상기 수소화물은 높은 수소 이온 전도도를 가질 수 있다.
- [101] 구체적으로, 일반적인 수소는 3 차원으로 배열되어 격자 내의 다른 원자와 상대적으로 강하게 결합될 수 있다. 그러나, 본원에 따른 수소화물과 같이, 수소가 1 차원 또는 2 차원적으로 분포되어 있을 경우, 상기 수소는 격자 내의 다른 원자와 상대적으로 약하게 결합될 수 있다. 즉, 상기 수소화물은 1 차원 또는 2 차원적으로 분포된 수소 배열을 갖기 때문에, 상기 수소화물의 격자 사이에 배치된 수소 또는 전자화물의 금속 원자와 결합된 수소는 다른 원자와 상대적으로 약한 결합을 가져 쉽게 이동할 수 있고, 이로 인해 이동에 필요한 에너지가 적어 3 차원 구조를 갖는 수소화물에 비해 더 높은 수소 이온 전도도를 가질 수 있다.
- [102] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 수소화물은, 상기 화학식 4 내지 6 으로 구성된 군에서 선택된 전자화물 상의 격자 구조 사이에 포함된 전자가 수소로 치환될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [103] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 수소화물은, 상기 화학식 4 내지 6으로 구성된 군에서 선택된 하나 이상의 화합물들이 이차원 형상으로 배열되고, 상기 이차원 형상 사이에 배치된 전자가 수소로 치환될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 이와 관련하여, 상기 전자화물의 격자 구조의 사이에 배치된 전자와 치환된 수소, 또는 이차원 형상 사이에 배치된 전자와 치환된 수소는 결국 전자와 결합된 수소일 수 밖에 없기 때문에, H⁺의 전하 상태를 가진다.
- [104] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 수소화물은, 상기 화학식 4 내지 6 으로 구성된 군에서 선택된 저차원 화합물 자체에 수소가 결합될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상술하였듯, 상기 저차원 화합물의 금속 원소(화학식 4 내지 6의 X, Y, 및 Z)와 수소 이온(H⁺)이 결합될 수 있다.
- [105] 상술한 내용을 종합하면, 본원에 따른 수소화물은, 격자 구조 사이의 빈 공간에 H⁺의 수소 이온이 존재하면서, 동시에 수소와의 결합을 포함하는 물질을 의미한다.
- [106] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 전자화물의 결정 구조의 대칭성과 상기 수소화물의 결정 구조의 대칭성은 서로 상이할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 구체적으로, 상기 전자화물 및 상기 수소화물은 브라베 격자(Bravais lattice) 상으로는 동일한 격자 구조를 가질 수 있으나 상기 전자화물이 수소와 결합하고 동시에 전자화물의 격자간 전자가 수소로 치환되어 생성된 수소화물은, 상기 수소와의 결합 및 치환에 의해 상기 전자화물과 대칭성이 달라질 수 있다. 이와 관련하여, 상기 결정 구조의 대칭성은, 공간군을 의미한다.

- [107] 예를 들어, 상기 전자화물의 결정 구조의 대칭성이 R3-m 일 경우, 상기 수소화물의 결정 구조의 대칭성은 P3-m1 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [108] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 수소화물은 단결정, 다결정 또는 박막의 형태를 가질 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 이와 관련하여, 상기 수소화물은 1 차원 또는 2 차원 구조를 갖는 전자화물, 및 상기 1 차원 또는 2 차원 구조의 격자 구조에 배치된 전자가 수소로 치환된 구조를 갖기 때문에, 상기 수소화물은 상기 화학식 1 내지 3 으로 구성된 군에서 선택된 하나 이상의 화합물로 이루어진 박막이 적층된 형태를 가질 수 있다.
- [109] 후술하겠지만, 상기 수소화물이 수소를 포함하는지 여부를 확인하기 위해 상기 수소화물 및 전자화물을 열탈착 분광 분석할 수 있다. 상기 열탈착 분광 분석은 시료를 가열하면 시료로부터 탈착된 수소를 분석할 수 있다.
- [110] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 수소화물의 이온 전도도는, 0.1 S/cm 내지 3 S/cm 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 수소화물의 이온 전도도는 약 0.1 S/cm 내지 약 3 S/cm, 약 0.2 S/cm 내지 약 3 S/cm, 약 0.3 S/cm 내지 약 3 S/cm, 약 0.4 S/cm 내지 약 3 S/cm, 약 0.5 S/cm 내지 약 3 S/cm, 약 0.6 S/cm 내지 약 3 S/cm, 약 0.7 S/cm 내지 약 3 S/cm, 약 0.8 S/cm 내지 약 3 S/cm, 약 0.9 S/cm 내지 약 3 S/cm, 약 1 S/cm 내지 약 3 S/cm, 약 1.25 S/cm 내지 약 3 S/cm, 약 1.5 S/cm 내지 약 3 S/cm, 약 1.75 S/cm 내지 약 3 S/cm, 약 2 S/cm 내지 약 3 S/cm, 약 2.25 S/cm 내지 약 3 S/cm, 약 2.5 S/cm 내지 약 3 S/cm, 약 2.75 S/cm 내지 약 3 S/cm, 약 0.1 S/cm 내지 약 0.2 S/cm, 약 0.1 S/cm 내지 약 0.3 S/cm, 약 0.1 S/cm 내지 약 0.4 S/cm, 약 0.1 S/cm 내지 약 0.5 S/cm, 약 0.1 S/cm 내지 약 0.6 S/cm, 약 0.1 S/cm 내지 약 0.7 S/cm, 약 0.1 S/cm 내지 약 0.8 S/cm, 약 0.1 S/cm 내지 약 0.9 S/cm, 약 0.1 S/cm 내지 약 1 S/cm, 약 0.1 S/cm 내지 약 1.25 S/cm, 약 0.1 S/cm 내지 약 1.5 S/cm, 약 0.1 S/cm 내지 약 1.75 S/cm, 약 0.1 S/cm 내지 약 2 S/cm, 약 0.1 S/cm 내지 약 2.25 S/cm, 약 0.1 S/cm 내지 약 2.5 S/cm, 약 0.1 S/cm 내지 약 2.75 S/cm, 약 0.2 S/cm 내지 약 2.75 S/cm, 약 0.3 S/cm 내지 약 2.5 S/cm, 약 0.4 S/cm 내지 약 2.25 S/cm, 약 0.5 S/cm 내지 약 2 S/cm, 약 0.6 S/cm 내지 약 1.75 S/cm, 약 0.7 S/cm 내지 약 1.5 S/cm, 약 0.8 S/cm 내지 약 1.25 S/cm, 또는 약 0.9 S/cm 내지 약 1 S/cm 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [111] 종래의 전자화물 또는 수소화물의 이온 전도도는 0.5 S/cm 미만으로 알려져 있으나, 본원에 따른 수소화물의 이온 전도도는 0.1 S/cm 내지 3 S/cm 로 종래의 전자화물 또는 수소화물보다 높은 이온 전도도를 가질 수 있다. 이와 관련하여, 상기 수소화물의 이온 전도도는 수소화물이 배치된 환경 또는 수소화물의 온도에 따라 증가 또는 감소할 수 있다.
- [112] 또한, 본원의 제 2 측면은 하기 화학식 4 내지 6 으로 구성된 군에서 선택된 하나 이상의 저차원 전자화물을 제조하는 단계; 및 상기 저차원 전자화물을 수소 기체 분위기하에서 열처리하는 단계를 포함하는 수소화물의 제조 방법에 대한

것이다:

- [113] [화학식 4]
- [114] X_2C ;
- [115] (화학식 4에 있어서, X는 Sc, Y, La, Ce, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho 또는 Er임);
- [116] [화학식 5]
- [117] Y_2N ;
- [118] (화학식 5에 있어서, Y는 Ca, Sr 또는 Ba 임);
- [119] [화학식 6]
- [120] Z_2W ;
- [121] (화학식 6에 있어서, Z는 Ti, Zr 또는 Hf이고, W는 O, S 또는 Se 임).
- [122] 본원의 제 2 측면의 수소화물의 제조 방법에 대하여, 본원의 제 1 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 그 설명이 생략되었더라도 본원의 제 1 측면에 기재된 내용은 본원의 제 2 측면에 동일하게 적용될 수 있다.
- [123] 먼저, 화학식 4 내지 6 으로 구성된 군에서 선택된 하나 이상의 저차원 전자화물을 제조한다.
- [124] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 저차원 전자화물은, 금속 원소(X, Y, 또는 Z) 및 비금속 원소(C, N, W)을 2:1로 혼합한 후 용융함으로써 제조할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [125] 이어서, 상기 저차원 전자화물을 수소 기체 분위기하에서 열처리한다.
- [126] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 저차원 전자화물을 수소 기체 분위기 하에서 열처리하는 단계에서, 상기 저차원 전자화물의 격자 구조 사이에 배치된 전자가 수소로 치환하거나, 또는 상기 저차원 전자화물과 수소가 결합될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [127] 상기 저차원 전자화물은 수소 기체 분위기에서 열처리됨으로써, 격자간 전자가 H 로 치환되면서, 동시에 전자화물의 금속 원소(X, Y, 또는 Z)에 수소 이온이 결합될 수 있다. 이 때, 상기 전자의 치환 및 금속 원소와 수소의 결합은 동시에 발생할 수 있다.
- [128] 즉, 상기 수소 기체의 일부, 상기 저차원 전자화물의 금속 원소와 결합되고, 다른 일부는 상기 저차원 전자화물의 격자 구조 사이에 배치된 전자와 치환될 수 있다.
- [129] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 수소 기체 분위기는, 비활성 기체를 추가 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 수소 기체 분위기는 Ar 을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 상기 수소 기체 분위기는 N_2 와 같은 불활성 기체를 추가 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [130] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 열처리하는 단계는 100°C 내지 1,500°C 에서 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 열처리하는

단계는 약 100°C 내지 약 1,500°C, 약 200°C 내지 약 1,500°C, 약 300°C 내지 약 1,500°C, 약 400°C 내지 약 1,500°C, 약 500°C 내지 약 1,500°C, 약 600°C 내지 약 1,500°C, 약 700°C 내지 약 1,500°C, 약 800°C 내지 약 1,500°C, 약 900°C 내지 약 1,500°C, 약 1,000°C 내지 약 1,500°C, 약 1,100°C 내지 약 1,500°C, 약 1,200°C 내지 약 1,500°C, 약 1,300°C 내지 약 1,500°C, 약 1,400°C 내지 약 1,500°C, 약 100°C 내지 약 200°C, 약 100°C 내지 약 300°C, 약 100°C 내지 약 400°C, 약 100°C 내지 약 500°C, 약 100°C 내지 약 600°C, 약 100°C 내지 약 700°C, 약 100°C 내지 약 800°C, 약 100°C 내지 약 900°C, 약 100°C 내지 약 1,000°C, 약 100°C 내지 약 1,100°C, 약 100°C 내지 약 1,200°C, 약 100°C 내지 약 1,300°C, 약 100°C 내지 약 1,400°C, 약 200°C 내지 약 1,400°C, 약 300°C 내지 약 1,300°C, 약 400°C 내지 약 1,200°C, 약 500°C 내지 약 1,100°C, 약 600°C 내지 약 1,000°C, 약 700°C 내지 약 900°C, 또는 약 800°C 에서 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [131] 상기 열처리하는 단계가 1,500°C 를 초과하는 온도에서 수행될 경우 높은 에너지에 의해 상기 저차원 전자화물이 열분해되거나, 상기 저차원 전자화물 내부로 주입되는 수소의 양보다 상기 저차원 전자화물 외부로 빠져나가는 수소의 양이 많아지는 등의 문제가 발생할 수 있다. 또한, 상기 열처리하는 단계의 온도가 100°C 미만인 경우 열 에너지가 낮아 상기 저차원 전자화물 내부에 수소가 주입되지 않아 격자간 전자가 수소로 치환되지 않을 수 있다.
- [132] 또한, 본원의 제 3 측면은 상기 제 1 측면에 따른 수소화물을 포함하는, 수소이온 전도체에 대한 것이다.
- [133] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 수소 이온 전도체는, 수소 센서, 물 분해 시스템, 연료 전지, 수소 이온 배터리, 수소 압축기 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 것에 포함될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [134] 상술하였듯, 상기 수소화물은 통상적인 전자화물 또는 수소화물 대비 수소 이온 전도도가 높기 때문에, 수소 또는 수소 이온을 전달, 생성, 또는 보관할 필요가 있는 기기에
- [135] 이하 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 하나, 하기의 실시예는 단지 설명의 목적을 위한 것이며 본원의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다.
- [136] [실시예 1]: Gd_2CH_x 의 제조
- [137] Gd 및 C를 2 : 1의 몰비(molar ratio)로 정량 배합한 원재료를 1000°C 이상의 고온용 전기로를 이용하여 고온에서 용융, 합성 후 냉각시켜 2 차원 Gd_2C 전자화물을 제조하였다. 이 때, 합성 분위기는 비활성 기체 또는 10^{-1} Torr 이하의 압력을 가지는 진공 분위기에서 진행하였다.
- [138] 이어서, 합성된 전자화물을 아르곤 가스 분위기의 글러브 박스 안에서 펠렛 형태로 가공하여 시료를 준비하였다. 이어서, 준비된 시료를 관상형 전기로에 로딩한 후, 수소/아르곤 혼합가스를 흘려주며 300°C의 온도에서 24시간 동안 가열하여 상기 2 차원 Gd_2C 전자화물의 내부에 수소를 주입하였다.

- [139] 도 3 은 본원의 일 실시예에 따른 수소화물의 사진으로서, Gd_2CH_x 를 촬영한 것이고, 도 4 는 상기 Gd_2CH_x 의 이온 전도도를 측정하기 위한 설비를 촬영한 사진이다.
- [140] [실시예 2] : Ca_2NH_x 의 제조
- [141] Ca와 Ca_3N_2 를 1 : 1의 몰비로 정량 배합한 원재료를 800°C 이상의 고온용 전기로에서 반응시킨 후 냉각시켜 Ca_2N 전자화물을 제조하였다. 이 때, 상기 Ca_2N 은 비활성 기체 또는 10^{-3} Torr 이하의 압력 하에서 진행하였다. 이어서, 합성된 전자화물을 아르곤 가스 분위기의 글러브 박스 안에서 펠렛 형태로 가공하여 시료를 준비한 후, 준비된 시료를 관상형 전기로에 로딩한 후, 수소 및 아르곤 혼합가스를 흘려주며 300°C의 온도에서 24시간 동안 가열하여 상기 2 차원 Ca_2N 전자화물의 내부에 수소를 주입하였다
- [142] [실시예 3] : Hf_2SH_x 의 제조
- [143] Hf 및 S를 2 : 1의 몰비(molar ratio)로 혼합하고, 펠렛화하여 실리카 튜브에 진공 봉입한 후 전기로에 넣어 500°C 에서 50 시간 내지 70 시간 소결하였다. 이어서, 열처리된 혼합물을 아크 용융 설비에 넣고, 아르곤 분위기 하에서 1,000°C 이상의 온도에서 용융 및 냉각시켜 2 차원 Hf_2S 전자화물을 제조하였다.
- [144] 이어서, 합성된 전자화물을 아르곤 가스 분위기의 글러브 박스 안에서 펠렛 형태로 가공하여 시료를 준비하였다. 이어서, 준비된 시료를 관상형 전기로에 로딩한 후, 수소/아르곤 혼합가스를 흘려주며 300°C의 온도에서 24시간 동안 가열하여 상기 2 차원 Hf_2S 전자화물의 내부에 수소를 주입하였다.
- [145] [실험예 1]
- [146] 도 5 는 본원의 일 실시예에 따른 수소화물에 포함된 수소량을 열 탈착 분광(thermal desorption spectroscopy) 측정한 결과의 그래프이다.
- [147] 상기 실시예 1 에 따라 제조된 Gd_2CH_x 수소화물에 포함된 수소의 양을 확인하기 위해 열 탈착 분광법(thermal desorption spectroscopy) 분석을 진행하였다. 이 때, 열처리 온도가 300°C 인 경우, 700°C 에서 열처리했을 때에 비해 수소 주입 정도가 높아졌음을 확인할 수 있다. 수소 분위기에서의 열처리를 통해 저차원 전자화물에 실제로 수소가 주입되는 것을 확인하였으며, 수소 분위기에서의 열처리 온도에 따라 샘플에 함유된 수소의 양이 변화하는 것을 확인하였다.
- [148] [실험예 2]
- [149] 도 6 은 본원의 일 실시예에 따른 수소화물의 수소 주입 전후의 결정구조 변화를 X선 회절 분석으로 분석한 결과를 나타낸 그래프이다. 도 6 을 참조하면, 상기 Gd_2C 는 수소 기체 분위기에서 열처리됨으로써 XRD 피크가 변경되기 때문에, Gd_2CH_x 와 Gd_2C 는 대칭 구조가 상이함을 확인할 수 있다.
- [150] [실험예 3]
- [151] 도 7 은 본원의 일 실시예에 따른 수소화물의 이온 전도도를 나타낸 것이다.
- [152] 도 7 을 참조하면, 상기 수소화물 Gd_2CH_x 의 이온 전도도는 200°C 에서 ~2.5

S/cm 로서, 이는 기존에 보고되었던 수소이온 전도체들의 전도도보다 월등히 큰 값을 가지고 있음을 의미한다.

- [153] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

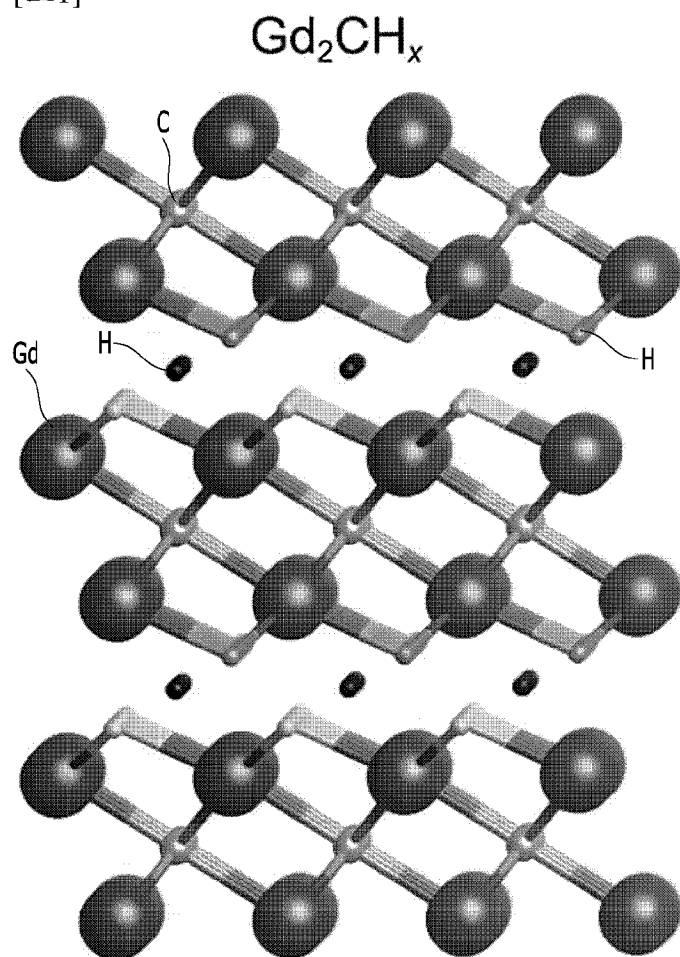
- [154] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

청구범위

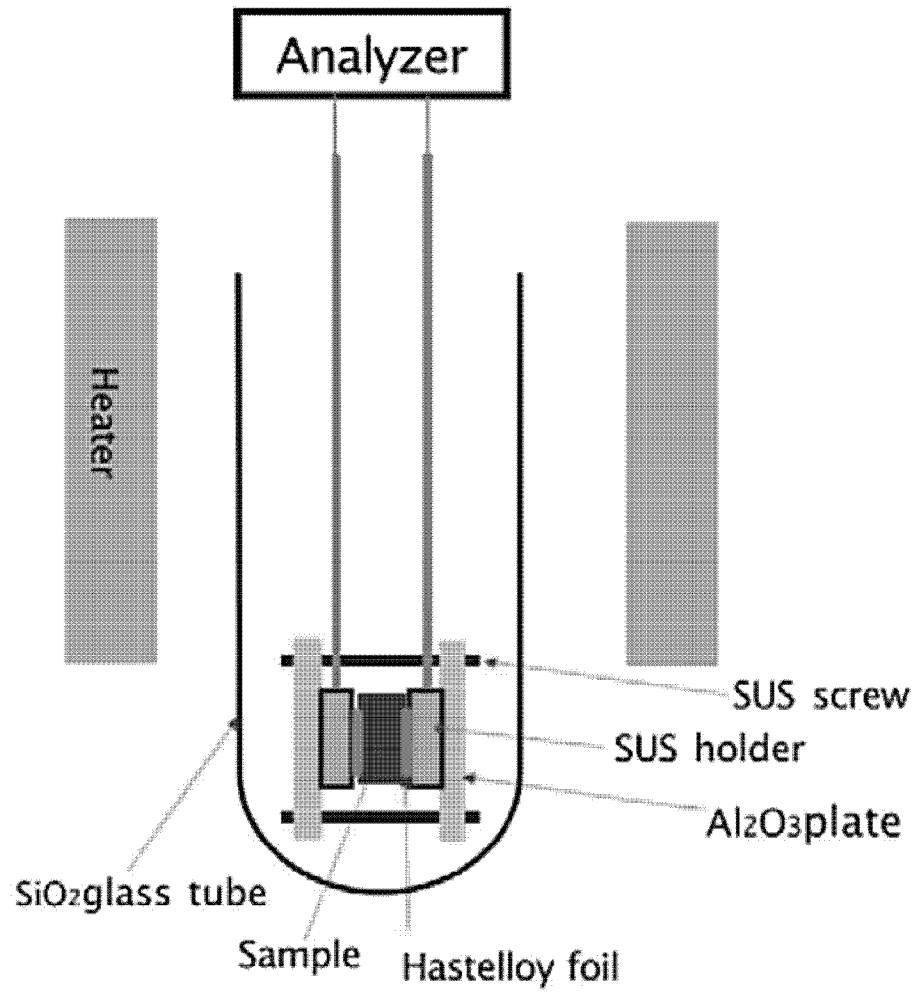
- [청구항 1] 하기 화학식 1 내지 3으로 구성된 군에서 선택된 하나 이상의 화합물을 포함하는 수소화물에 있어서,
 상기 수소화물은 전자화물에 포함된 전자가 수소로 치환된 것인,
 수소화물:
 [화학식 1]
 X_2CH_x ;
 (화학식 1에 있어서, X는 Sc, Y, La, Ce, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho 또는 Er이고, x는 $0 < x < 3.5$ 임);
 [화학식 2]
 Y_2NH_y ;
 (화학식 2에 있어서, Y는 Ca, Sr 또는 Ba이고, y는 $0 < y < 3.5$ 임);
 [화학식 3]
 Z_2WH_z ;
 (화학식 3에 있어서, Z는 Ti, Zr 또는 Hf이고, W는 O, S 또는 Se이며, z는 $0 < z < 3.5$ 임).
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서,
 상기 전자화물은 하기 화학식 4 내지 6으로 구성된 군에서 선택된 하나 이상의 이차원 전자화물을 포함하는 것인, 수소화물:
 [화학식 4]
 X_2C ;
 (화학식 4에 있어서, X는 Sc, Y, La, Ce, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho 또는 Er임);
 [화학식 5]
 Y_2N
 (화학식 5에 있어서, Y는 Ca, Sr 또는 Ba 임);
 [화학식 6]
 Z_2W
 (화학식 6에 있어서, Z는 Ti, Zr 또는 Hf이고, W는 O, S 또는 Se 임).
- [청구항 3] 제 2 항에 있어서,
 상기 수소화물은, 상기 화학식 4 내지 6으로 구성된 군에서 선택된 전자화물 상의 격자 구조 사이에 포함된 전자가 수소로 치환된 것인, 수소화물.
- [청구항 4] 제 3 항에 있어서,
 상기 수소화물은, 상기 화학식 4 내지 6으로 구성된 군에서 선택된 하나 이상의 화합물들이 이차원 형상으로 배열되고, 상기 이차원 형상 사이에 배치된 전자가 수소로 치환된 것인, 수소화물.
- [청구항 5] 제 2 항에 있어서,

- 상기 수소화물은, 상기 화학식 4 내지 6 으로 구성된 군에서 선택된
저차원 화합물 자체에 수소가 결합된 것인 수소화물.
- [청구항 6] 제 1 항에 있어서,
상기 전자화물의 결정 구조의 대칭성과 상기 수소화물의 결정 구조의
대칭성은 서로 상이한 것인, 수소화물.
- [청구항 7] 제 1 항에 있어서,
상기 수소화물은 단결정, 다결정 또는 박막의 형태를 갖는 것인,
수소화물.
- [청구항 8] 제 1 항에 있어서,
상기 수소화물의 이온 전도도는, 0.1 S/cm 내지 3 S/cm 인, 수소화물.
- [청구항 9] 하기 화학식 4 내지 6 으로 구성된 군에서 선택된 어느 하나 이상의
저차원 전자화물을 제조하는 단계; 및
상기 저차원 전자화물을 수소 기체 분위기하에서 열처리하는 단계;
를 포함하는
수소화물의 제조 방법:
[화학식 4]
 X_2C ;
(화학식 4에 있어서, X는 Sc, Y, La, Ce, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho 또는 Er임);
[화학식 5]
 Y_2N
(화학식 5에 있어서, Y는 Ca, Sr 또는 Ba 임);
[화학식 6]
 Z_2W
(화학식 6에 있어서, Z는 Ti, Zr 또는 Hf이고, W는 O, S 또는 Se 임).
- [청구항 10] 제 9 항에 있어서,
상기 저차원 전자화물을 수소 기체 분위기 하에서 열처리하는 단계에서,
상기 저차원 전자화물의 격자 구조 사이에 배치된 전자가 수소로
치환하거나, 또는 상기 저차원 전자화물과 수소가 결합되는 것인,
수소화물의 제조 방법.
- [청구항 11] 제 9 항에 있어서,
상기 수소 기체 분위기는, 비활성 기체를 추가 포함하는 것인, 수소화물의
제조 방법.
- [청구항 12] 제 9 항에 있어서,
상기 열처리하는 단계는 100°C 내지 1,500°C 에서 수행되는 것인,
수소화물의 제조 방법.
- [청구항 13] 제 1 항에 따른 수소화물을 포함하는, 수소이온 전도체.

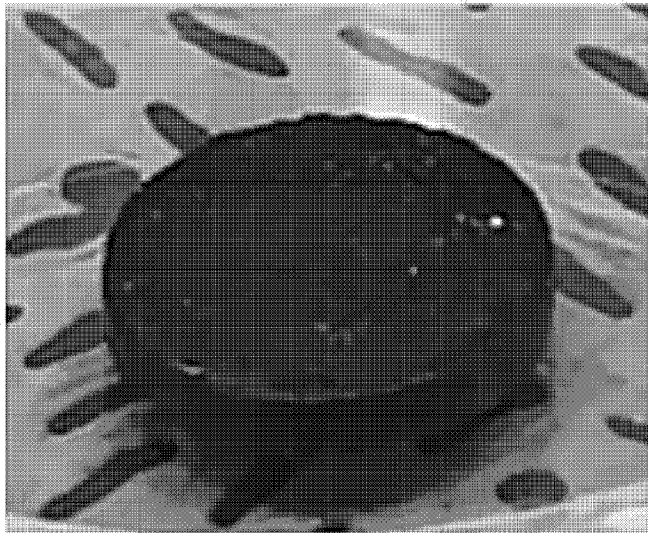
[도1]



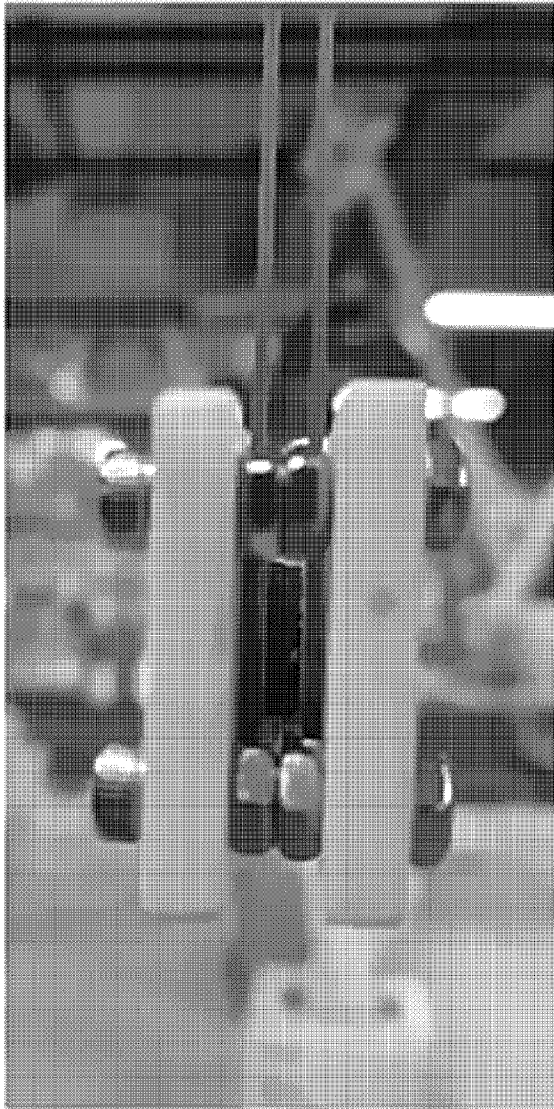
[도2]



[도3]

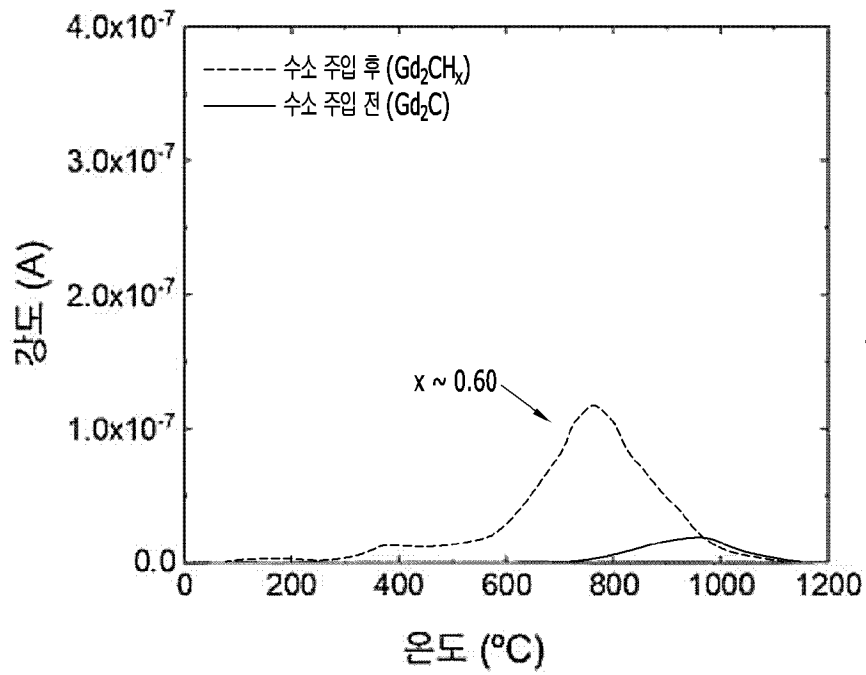


[도4]

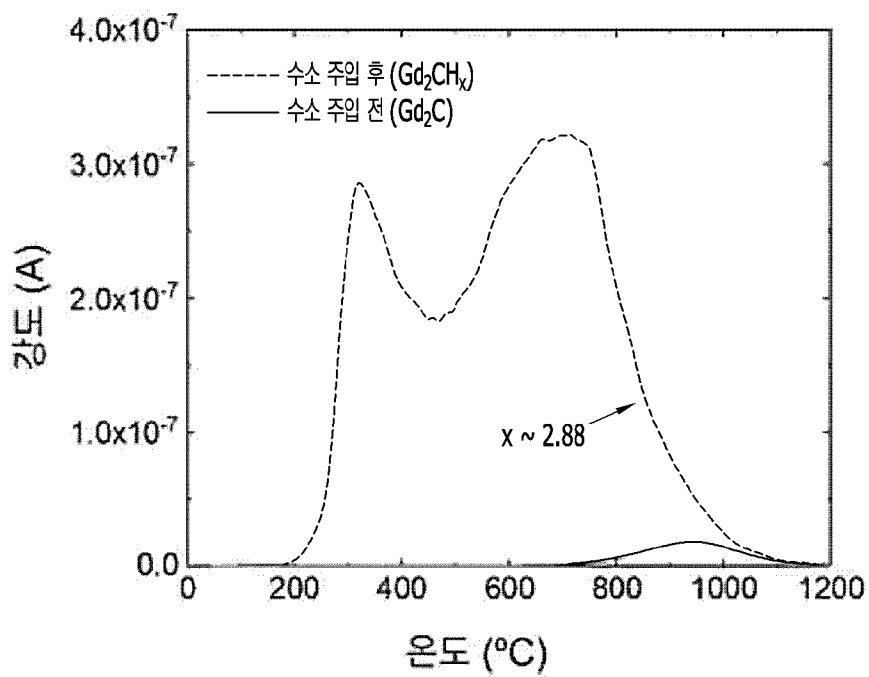


[도5]

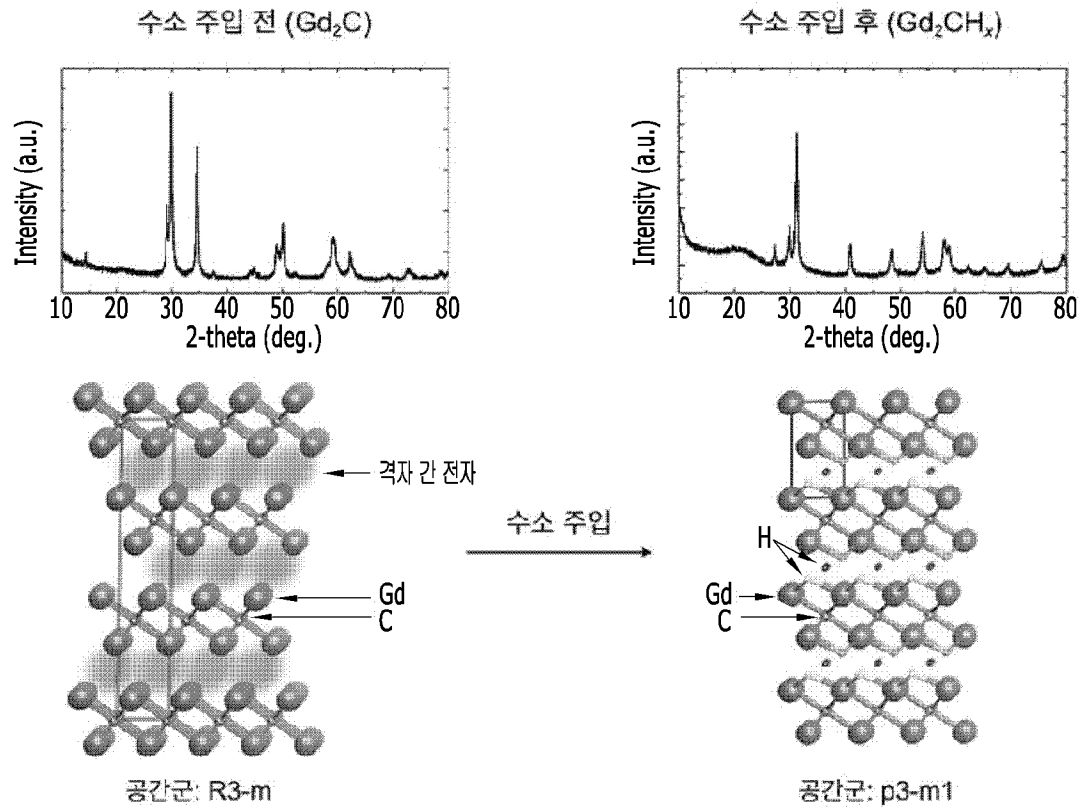
수소 열처리 온도: 700 °C



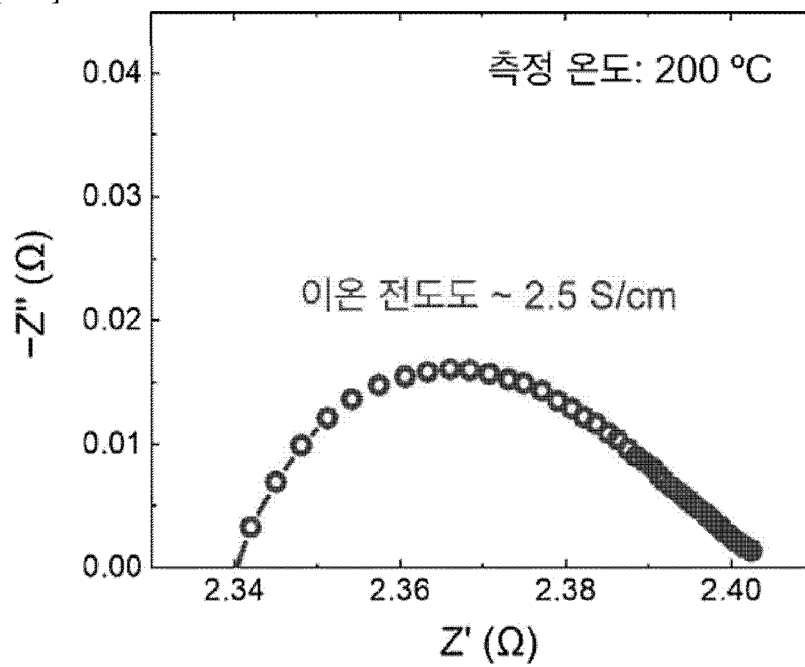
수소 열처리 온도: 300 °C



[도6]



[도7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2022/004504

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01B 1/12(2006.01)i; H01M 8/1016(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) H01B 1/12(2006.01); B01J 23/75(2006.01); B01J 27/24(2006.01); C01B 32/90(2017.01) 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: 수소화물(hydride), 수소이온전도체(hydrogen ion conductor), 전자화물(electride)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
DX	US 2016-0361712 A1 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY AGENCY et al.) 15 December 2016 (2016-12-15) See claims 14 and 16; and paragraphs [0003]-[0054].	1-6,9-12
DY		7-8,13
Y	ALTORFER, F. et al. H ⁻ -jump diffusion in barium-nitride-hydride Ba ₂ NH. Solid state ionics. 1994, vols. 70-71, pp. 272-277. See abstract; page 272; and figure 1.	7-8,13
A	KURA, C. et al. Enhanced hydrogen permeability of hafnium nitride nanocrystalline membranes by interfacial hydride conduction. Journal of Materials Chemistry A. 2018, vol. 6, no. 6, pp. 2730-2741. See entire document.	1-13
A	BAI, Q. et al. First-principles study of oxyhydride H ⁻ -ion conductors: toward facile anion conduction in oxide-based materials. ACS Applied Energy Materials. 2018, vol. 1, no. 4, pp. 1626-1634. See entire document.	1-13
☒ 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 "D" document cited by the applicant in the international application "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 25 July 2022		Date of mailing of the international search report 25 July 2022
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208 Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2022/004504

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2020-0060284 A (RESEARCH & BUSINESS FOUNDATION SUNGKYUNKWAN UNIVERSITY) 29 May 2020 (2020-05-29) See entire document.	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2022/004504

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	2016-0361712	A1	15 December 2016	CN	106163658	A	23 November 2016
				CN	106163658	B	15 March 2019
				EP	3156126	A1	19 April 2017
				EP	3156126	A4	22 November 2017
				JP	2019-076904	A	23 May 2019
				JP	6680919	B2	15 April 2020
				US	10173202	B2	08 January 2019
				WO	2015-129471	A1	03 September 2015
KR	10-2020-0060284	A	29 May 2020	KR	10-2233853	B1	30 March 2021

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01B 1/12(2006.01)i; H01M 8/1016(2016.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01B 1/12(2006.01); B01J 23/75(2006.01); B01J 27/24(2006.01); C01B 32/90(2017.01) 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: 수소화물(hydride), 수소이온전도체(hydrogen ion conductor), 전자화물(electrid)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
DX	US 2016-0361712 A1 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY AGENCY 등) 2016.12.15 청구항 14, 16; 단락 [0003]-[0054]	1-6,9-12
DY		7-8,13
Y	ALTORFER, F. 등, "H ⁻ -jump diffusion in barium-nitride-hydride Ba ₂ NH", Solid state ionics, 1994, 제70-71권, 페이지 272-277 초록; 페이지 272; 도면 1	7-8,13
A	KURA, C. 등, "Enhanced hydrogen permeability of hafnium nitride nanocrystalline membranes by interfacial hydride conduction", Journal of Materials Chemistry A, 2018, 제6권, 제6호, 페이지 2730-2741 전문	1-13
A	BAL, Q. 등, "First-principles study of oxyhydride H ⁻ -ion conductors: toward facile anion conduction in oxide-based materials", ACS Applied Energy Materials, 2018, 제1권, 제4호, 페이지 1626-1634 전문	1-13
A	KR 10-2020-0060284 A (성균관대학교산학협력단) 2020.05.29 전문	1-13
☐ 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 "D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 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 2022년07월25일(25.07.2022)		국제조사보고서 발송일 2022년07월25일(25.07.2022)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 장기정 전화번호 +82-42-481-8364

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2016-0361712 A1	2016/12/15	CN 106163658 A	2016/11/23
		CN 106163658 B	2019/03/15
		EP 3156126 A1	2017/04/19
		EP 3156126 A4	2017/11/22
		JP 2019-076904 A	2019/05/23
		JP 6680919 B2	2020/04/15
		US 10173202 B2	2019/01/08
		WO 2015-129471 A1	2015/09/03
KR 10-2020-0060284 A	2020/05/29	KR 10-2233853 B1	2021/03/30