

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2022년 6월 2일 (02.06.2022)



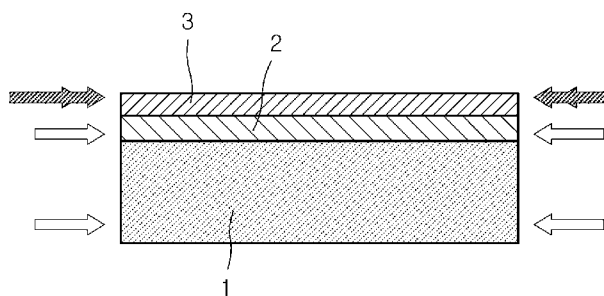
(10) 국제공개번호
WO 2022/114843 A1

- (51) 국제특허분류:
H01M 8/1213 (2016.01) *H01M 4/88* (2006.01)
H01M 4/86 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2021/017613
- (22) 국제출원일: 2021년 11월 26일 (26.11.2021)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2020-0162584 2020년 11월 27일 (27.11.2020) KR
- (71) 출원인: 고려대학교 산학협력단 (KOREA UNIVERSITY RESEARCH AND BUSINESS FOUNDATION) [KR/KR]; 02841 서울시 성북구 안암로 145, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 심준형 (SHIM, Joon Hyung); 06004 서울시 강남구 압구정로 201, 79동 103호, Seoul (KR). 김동환 (KIM, Dong Hwan); 02842 서울시 성북구 개운사1길 36, 405호, Seoul (KR). 김근희 (KIM, Keun Hee); 02585 서울시 동대문구 왕산로 86, 102동 1704호, Seoul (KR). 정헌준 (JEONG, Heon Jun); 21060 인천시 계양구 계양문화로 119, 104동 1802호, Incheon (KR).

- (74) 대리인: 강일신 등 (KANG, Il Shin et al.); 06753 서울시 서초구 바우피로 150, 2층, 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, 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).

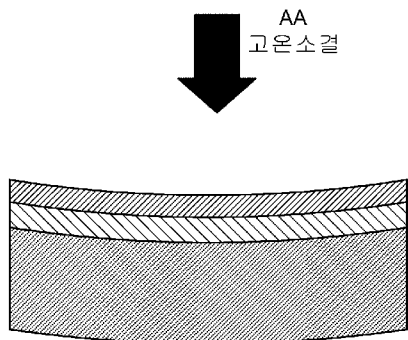
(54) Title: ANODE STRUCTURE FOR CONTROLLING SHRINKAGE RATE OF CERAMIC FUEL CELL AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 발명의 명칭: 세라믹 연료전지의 수축률 제어를 위한 음극 구조체 및 이의 제조 방법



(57) Abstract: An anode structure for controlling the shrinkage rate of a ceramic fuel cell according to an embodiment of the present invention comprises: an anode support having a porous structure; a shrinkage offset layer disposed to a predetermined thickness on the lower surface of the anode support so as to prevent bending of the anode support; and a laminate which is disposed on the upper surface of the anode support, and consists of an anode functional layer and an electrolyte layer.

(57) 요약서: 본 발명의 일 실시예에 따른 세라믹 연료전지의 수축률 제어를 위한 음극 구조체는 다공성 구조를 갖는 음극 지지체; 상기 음극 지지체의 휨 현상을 방지하도록, 상기 음극 지지체의 하면에 기 설정된 두께로 배치되는 수축 상쇄층; 상기 음극 지지체의 상면에 배치되며, 음극 기능층과 전해질층으로 구성된 적층체를 포함한다.



AA ... High-temperature sintering

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 세라믹 연료전지의 수축률 제어를 위한 음극 구조체 및 이의 제조 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 세라믹 연료전지의 수축률 제어를 위한 음극 구조체 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.
- [2] 본 발명은 대한민국 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구이다.(과제번호 : NRF-2019R1A2C2003054)
- [3] 한편, 본 발명의 모든 측면에서 한국 정부의 재산 이익은 없다.

배경기술

- [4] 프로톤 세라믹 연료전지(Proton ceramic fuel cell, PCFC)는 산소 이온을 운반하는 전해질 물질을 가진 고체 산화물 연료전지(Solid oxide fuel cell, SOFC)와 달리 프로톤을 운반하는 프로톤 전도성 물질을 전해질로 사용하는 세라믹 기반의 에너지 소자로 잘 알려져 있다.
- [5] 이러한, 프로톤 세라믹 연료전지는 종래의 고체 산화물 연료전지와 유사한 구조로 구성되며, 구체적으로, 연료가 주입되는 음극, 가스가 통과하지 못하는 치밀한 구조를 가지면서 이온의 이동이 가능한 전해질, 공기가 주입되고 반응물이 생성되는 양극을 포함한다.
- [6] 또한, 프로톤 세라믹 연료전지는 순수한 수소를 연료로 사용할 경우, 음극에서 수소가 분해되어 프로톤 형태로 전해질을 통과한 후 양극의 삼상계면(Triple Phase Boundary) 또는 양극의 표면에서 프로톤, 전자, 양극으로 주입된 산소가 반응하여 물이 생성되는 친환경 에너지 변환 장로, 화학에너지를 전기에너지로 직접 변환시킬 수 있다.
- [7] 더하여, 프로톤 세라믹 연료전지를 제조하는 공정에 있어서, 먼저, 음극 지지체가 제조되며, 이 후, 용액공정을 이용해 음극 기능층, 전해질, 양극이 순차적으로 증착되는 공정을 가진다.
- [8] 그러나, 상기와 같은 프로톤 세라믹 연료전지를 제조하는 공정은 다음과 같은 문제가 있다.
- [9] 종래의 프로톤 세라믹 연료전지는 세라믹 소재의 소결을 위해 1000°C 이상의 고온 소결 공정을 수행하는데, 이러한 과정에서 각 층을 구성하는 물질의 수축률의 차이가 발생하여 소결 전 평평한 음극 지지체의 휘어지는 문제점이 발생하게 된다.
- [10] 또한, 전해질과 음극 지지체의 고온 소결에 의한 열 수축성의 차이로 인해 전해질의 치밀화(densification)에 영향을 줄 수 있으며, 전해질의 치밀화가 되지 못하면 갈라진 전해질 사이로 연료가스가 통과하여 공기와 반응하게 되고, 물의 생성과 함께 발열 및 연소 반응을 일으킬 수 있다. 더하여, 이러한 반응은

전해질과 양극의 계면, 미세구조의 변형 및 계면의 떨어짐 현상을 야기하여 연료전지의 성능 저하 및 소자의 파괴를 야기하며, 양 전극의 분압 차이가 감소하여 네른스트 방정식(nernst equation)에 의해 개방 회로 전압(open circuit voltage, OCV)가 감소하여 셀의 성능감소로 이어질 수 있다.

[11] 또한, 음극 구조체가 휘어져 제작될 경우, 전해질 위에 양극을 증착할 시 기존 평평한 상태보다 제작하기 어렵고, 반응면적에 대한 모호성이 발생되므로, 양극의 면적 정의를 통해 셀의 성능을 분석이 어려운 한계점이 있다.

[12] 또한, 음극 구조체가 굴곡진 경우, 층간 단차가 발생하여 스택 내 배치 및 밀봉과정이 어려우며, 상기 음극 구조체를 연료전지 스택 장치에 적용하여 사용할 시, 스택의 상단 부품이 하단 부품을 누르게 됨으로 응력 집중현상이 발생할 수 있다. 즉, 기계적인 압력으로 인해 연료전지에 금이 발생하고 파단이 발생하는 문제점이 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[13] 본 발명의 실시예들은 상기와 같은 문제를 해결하기 위해 제안된 것으로서, 고온 소결 공정에서 발생하는 수축률 차이에 의한 구조체의 휨 현상을 방지할 수 있는 세라믹 연료전지의 수축률 제어를 위한 음극 구조체 및 이의 제조 방법을 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

[14] 본 발명의 일 실시예에 따른 세라믹 연료전지의 수축률 제어를 위한 음극 구조체는 다공성 구조를 갖는 음극 지지체; 상기 음극 지지체의 휨 현상을 방지하도록, 상기 음극 지지체의 하면에 기 설정된 두께로 배치되는 수축 상쇄층; 및 상기 음극 지지체의 상면에 배치되되, 음극 기능층과 전해질층으로 구성된 적층체를 포함할 수 있다.

[15] 또한, 상기 수축 상쇄층은, 금속촉매 물질과 프로톤 전도성 물질이 1:0.6~0.9의 부피 비율로 혼합된 금속-프로톤 혼합물로 형성된다.

[16] 또한, 상기 금속촉매 물질은, 니켈 산화물, 구리 산화물 및 아연 산화물로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 전이금속 산화물이고, 상기 프로톤 전도성 물질은, 바륨 지르코늄 세슘 이트륨 산화물, 바륨 지르코늄 세슘 이트륨 이터븀 산화물, 이트륨 지르코늄 산화물, 금속 세슘 산화물, 란타넘 스트론튬 갈륨 마그네슘 산화물, 바륨 이트륨 지르코늄 산화물, 바륨 이트륨 세슘 산화물 및 바륨 사마륨 세슘 산화물로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 프로톤 전도성 산화물일 수 있다.

[17] 또한, 상기 수축 상쇄층의 두께는 상기 적층체의 두께보다 크거나 같도록 형성된다.

[18] 또한, 상기 수축 상쇄층의 두께는 9~30 μm 의 범위 내로 형성될 수 있다.

[19] 본 발명의 일 실시예에 따른 세라믹 연료전지의 수축률 제어를 위한 음극

구조체 제조 방법은 다공성 구조를 갖는 음극 지지체를 준비하는 제 1 단계; 상기 음극 지지체의 하면에 수축 상채층을 형성하기 위한 제 1 코팅 용액을 코팅하여 제 1 코팅층을 형성하는 제 2 단계; 상기 음극 지지체의 상면에 음극 기능층을 형성하기 위한 상기 제 1 코팅 용액과 전해질층을 형성하기 위한 제 2 코팅 용액을 순차적으로 코팅하여 제 2 코팅층을 형성하는 제 3 단계; 및 상기 제 1 코팅층 및 상기 제 2 코팅층이 형성된 음극 지지체를 열처리하는 제 4 단계를 포함한다.

- [20] 또한, 상기 제 1 단계는, 금속촉매 물질, 프로톤 전도성 물질 및 기공 형성제를 1:0.6~0.9:0.1~0.2의 부피 비율로 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; 제조된 혼합물을 몰드에 담아 100~150 Mpa의 압력을 가하여 성형체를 제조하는 단계; 및 제조된 성형체를 800~1000°C의 온도에서 열처리하는 단계를 포함할 수 있다.
- [21] 또한, 상기 제 2 단계는, 금속촉매 물질과 프로톤 전도성 물질을 1:0.6~0.9의 부피 비율로 혼합하여 금속-프로톤 혼합물을 제조하는 단계; 제조된 금속-프로톤 혼합물과 분산제를 용매에 첨가한 후 10 ~ 14시간 동안 교반 처리하여 혼합용액을 제조하는 단계; 제조된 혼합용액에 바인더를 첨가한 후 22 ~ 26시간 동안 교반 처리하여 제 1 코팅용액을 제조하는 단계; 및 제조된 제 1 코팅용액을 상기 음극 지지체의 하면에 도포하는 단계를 포함한다.
- [22] 또한, 상기 제 3 단계는, 상기 제 2 단계에서 제조된 제 1 코팅용액을 상기 음극 지지체의 상면에 도포하는 단계; 프로톤 전도성 물질, 분산제 및 바인더를 용매에 첨가한 후 교반 처리하여 제 2 코팅용액을 제조하는 단계; 및 제조된 제 2 코팅용액을 도포된 제 1 코팅용액 상에 도포하는 단계를 포함할 수 있다.
- [23] 또한, 상기 제 4 단계에서, 상기 열처리는 1000~1400°C의 온도 범위 내에서 수행되며, 열처리를 통해 상기 제 1 코팅층은 기 설정된 두께를 가지는 수축 상채층을 이루고, 상기 제 2 코팅층은 음극 기능층과 전해질층으로 구성된 적층체를 이룬다.

발명의 효과

- [24] 본 발명의 실시예들에 따른 세라믹 연료전지의 수축률 제어를 위한 음극 구조체 및 이의 제조 방법은 고온 소결 공정에서 발생하는 수축률 차이에 의한 구조체의 휨 현상을 방지할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [25] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 세라믹 연료전지의 수축률 제어를 위한 음극 구조체의 구조를 간략하게 나타낸 도면이다.
- [26] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 세라믹 연료전지의 수축률 제어를 위한 음극 구조체 제조 방법을 설명하기 위한 흐름도이다.
- [27] 도 3은 본 발명의 실시예 2와 비교예 2의 개방회로 상태일 때 측정된 전압을 비교한 그래프이다.
- [28] 도 4는 본 발명의 실시예 2와 비교예 2의 연료전지 성능을 비교한 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [29] 본 발명의 다른 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술 되는 실시 예를 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시 예에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 단지 본 실시 예는 본 발명의 개시가 완전하도록 하고, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [30] 만일 정의되지 않더라도, 여기서 사용되는 모든 용어들(기술 혹은 과학 용어들을 포함)은 이 발명이 속한 종래 기술에서 보편적 기술에 의해 일반적으로 수용되는 것과 동일한 의미를 가진다. 일반적인 사전들에 의해 정의된 용어들은 관련된 기술 그리고/혹은 본 출원의 본문에 의미하는 것과 동일한 의미를 갖는 것으로 해석될 수 있고, 그리고 여기서 명확하게 정의된 표현이 아니더라도 개념화되거나 혹은 과도하게 형식적으로 해석되지 않을 것이다.
- [31] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시 예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 '포함한다' 및/또는 이 동사의 다양한 활용형들 예를 들어, '포함', '포함하는', '포함하고', '포함하며' 등은 언급된 조성, 성분, 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자는 하나 이상의 다른 조성, 성분, 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다. 본 명세서에서 '및/또는' 이라는 용어는 나열된 구성들 각각 또는 이들의 다양한 조합을 가리킨다.
- [32] 이하에서는 본 발명의 구체적인 실시예들에 대하여 도면을 참조하여 상세히 설명한다.
- [33] 아울러 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 구성 또는 기능에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략한다.
- [34] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 세라믹 연료전지의 수축률 제어를 위한 음극 구조체의 구조를 간략하게 나타낸 도면이고, 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 세라믹 연료전지의 수축률 제어를 위한 음극 구조체 제조 방법을 설명하기 위한 흐름도이다.
- [35] 도 1을 참조하면, 본 발명의 따른 세라믹 연료전지의 수축률 제어를 위한 음극 구조체(이하, 음극 구조체, 100)는 음극 지지체(10), 수축 상쇄층(200) 및 적층체(500)를 포함하여 구성될 수 있다.
- [36] 도 1(a)에 도시된 바와 같이, 종래의 프로톤 세라믹 연료전지에 포함된 음극 지지체는 1000°C도 이상의 고온에서 열처리됨에 따라, 음극 지지체(1), 음극 기능층(2) 및 전해질층(3)의 수축률 차이로 인해 음극 지지체(1)가 휘어지는 휨

현상이 발생할 수 있다. 이에 따라, 종래의 프로톤 세라믹 연료전지는 전해질층(3)의 비 치밀화 및 층간 계면의 떨어짐으로 성능 저하 및 파단의 위험성이 있어 실제 연료전지로 이용하기 어려운 문제점이 있었다.

- [37] 이에, 도 1(b)에 도시된 바와 같이, 본 발명에서는 음극 지지체(10)의 하면에 음극 기능층(30)과 조성이 동일한 수축 상쇄층(20)을 적층하여 실제 연료전지 작동 상황에서 벌어질 수 있는 가혹한 운전 조건에서도 성능감소를 방지할 수 있고 내구성이 뛰어난 세라믹 연료전지용 음극 구조체(100)를 제공한다.
- [38] 먼저, 본 발명의 음극 지지체(10)는 기계적 지지체 역할을 하기 때문에 기계적인 물성을 갖추어야 하며, 동시에 연료의 산화반응을 위한 전기 화학적인 물성을 만족시키고, 전기전도도 및 기체투과도가 우수해야 한다.
- [39] 또한, 음극 지지체(10)는 단순한 전기를 뽑아내는 전달체로서의 역할뿐만 아닐 음극과 같이 연료의 산화반응을 가능케 하는 역할을 하기 때문에 수소의 산화반응을 활성화시키기 위해서는 음극 지지체(10)에 활성이 높은 성분이 포함되어야 함은 물론 활성 반응점의 농도 또한 음극 내에 높게 유지되어야 한다.
- [40] 또한, 음극 지지체(10)는 연료의 전기화학반응이 일어나는 반응점까지 수소 이온을 원활하게 공급하고, 산화된 수소 이온은 전해질층(30)을 통해 양극으로 이동하고, 양극에서 환원된 산소 이온과 반응하여 물을 생성하기 때문에 반응물이나 생성물의 이동이 용이한 통로로서의 기공을 포함하는 다공성 구조를 가져야 한다.
- [41] 즉, 본 발명의 일 실시예에서 음극 지지체(10)는 다공성 구조를 가지며, 금속촉매 물질, 프로톤 전도성 물질을 포함할 수 있다. 구체적으로, 음극 지지체(10)는 금속촉매 물질, 프로톤 전도성 물질, 다수의 기공 형성을 위한 기공 형성제를 혼합한 혼합물질을 이용하여 제조될 수 있으며, 금속촉매 물질의 혼합 양이 증가될수록 이온 전달 능력이 떨어지게 되고, 금속촉매 물질의 혼합 양이 너무 낮으면 수소 기체를 원활히 산화시키지 못하기 때문에 이를 적절히 조절한 조성으로 형성시켜 전자전도 및 수소 기체의 이동이 원활히 이루어지도록 하여 전기화학 반응을 촉진시키고 계면 안전성을 확보하도록 구성하는 것이 바람직하다.
- [42] 수축 상쇄층(20)은 음극 지지체(10)의 휨 현상을 방지하도록, 상기 음극 지지체(10)의 하면에 기 설정된 두께로 배치될 수 있다.
- [43] 또한, 수축 상쇄층(20)은 금속촉매 물질과 프로톤 전도성 물질이 혼합된 금속-프로톤 혼합물로 형성될 수 있는데, 바람직하게는 금속촉매 물질과 프로톤 전도성 물질이 1:0.6~0.9의 부피 비율로 혼합된다. 이러한 수축 상쇄층(20)은 상기 음극 기능층(30)과 전해질층(40)으로 구성된 적층체(50)와 유사한 수축률을 가질 수 있다.
- [44] 구체적으로, 수축 상쇄층(20)의 두께는 상기 적층체(50)의 두께보다 크거나 같도록 형성될 수 있으며, 본 발명의 일 실시예에서 상기 수축 상쇄층(20)의

두께는 9~30 μm 의 범위 내로 형성된다.

- [45] 일반적으로 소결 공정과 같은 열처리 시, 수축하는 힘은 음극 구조체(100)을 구성하는 각 층의 두께에 따라 달리질 수 있으며, 수축률이 상이한 층을 적층하여 열처리할 때, 하나의 음극 지지체(10)의 상면과 하면에 수축률이 유사한 층을 적층하게 되면 대칭구조를 이루어 상기 음극 지지체(10)의 휨 현상이 감소한다.
- [46] 즉, 본 발명의 일 실시예에 따른 음극 구조체(100)는 음극 지지체(10)의 하면에 수축 상쇄층(20)을 형성함으로써, 열처리시 수축률 차이로 인해 발생하는 전지의 휨 또는 파괴를 억제할 수 있다.
- [47] 적층체(50)는 상기 음극 지지체(10)의 상면에 배치되며, 음극 기능층(30)과 전해질층(40)으로 구성된다.
- [48] 상기 음극 기능층(30)은 표면 굴곡을 포함하고 기공 형성제로 인해 다공성 구조를 갖는 음극 지지체(10)의 상면에 배치되며, 다공성 구조를 갖는 음극 지지체(10) 상에 치밀한 전해질층(40)을 증착하기 어려운 한계점을 보완할 수 있다.
- [49] 즉, 음극 기능층(30)이 다공성 구조를 갖는 음극 지지체(10) 상면에 배치됨에 따라, 기공률과 기공의 크기를 줄여주어 치밀한 전해질층(40)의 증착이 가능하게 된다.
- [50] 또한, 음극 기능층(30)은 상기 수축 상쇄층(20)과 마찬가지로 금속촉매 물질과 프로톤 전도성 물질이 혼합된 금속-프로톤 혼합물질을 이용하여 형성될 수 있으며, 바람직하게는 금속촉매 물질과 프로톤 전도성 물질이 1:0.6~0.9의 부피 비율로 혼합된다.
- [51] 즉, 상기 음극 기능층(30)의 형성에 있어서, 상기 음극 기능층(30)은 상기 수축 상쇄층(20)과 동일한 물질이 동일한 비율로 혼합되어 형성되는 것이다.
- [52] 한편, 상기 음극 기능층(30)의 두께는 상기 수축 상쇄층(20)의 두께보다 작으며, 구체적으로, 상기 음극 기능층(30)의 두께는 6~10 μm 의 범위 내로 형성되는 것이 바람직하다.
- [53] 더하여, 상기 음극 기능층(30)의 두께는 전해질층(20)의 두께보다 2배 이상으로 형성되는 것이 바람직하다.
- [54] 상기 전해질층(40)은 높은 프로톤 전도성을 가져야하기 때문에 기공을 포함하는 음극 지지체(10)와 달리 치밀한 막의 형태로 제조되어야 하므로, 상기 음극 기능층(30)의 상면에 배치될 수 있으며, 프로톤 전도성 물질을 이용하여 형성될 수 있다.
- [55] 또한, 전해질층(40)은 본 발명의 음극 구조체(100)를 이용한 세라믹 연료전지에서 수소 이온, 즉, 프로톤을 통과시키며, 음극 지지체(10) 측에서 올라오는 연료가스 및 양극 측에서 발생하는 수증기를 차단할 수 있는 역할을 하여 역전압, 고전류밀도 또는 높은 공기이용률의 가혹한 운전 조건하에서도 세라믹 연료전지가 장기간 안정적으로 운용될 수 있게 한다.

- [56] 본 발명의 일 실시예의 음극 구조체(100)의 금속촉매 물질은 니켈 산화물(NiO), 구리 산화물(CuO) 및 아연 산화물(ZnO)로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 전이금속 산화물이고, 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있다.
- [57] 또한, 본 발명의 일 실시예의 음극 구조체(100)의 프로톤 전도성 물질은 바륨 지르코늄 세슘 이트륨 산화물(예를 들면, $\text{BaZr}_x\text{Ce}_{1-x-y}\text{Y}_y\text{O}_3$ (여기에서, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq x+y \leq 1$)), 바륨 지르코늄 세슘 이트륨 이터븀 산화물($\text{BaZr}_x\text{Ce}_{1-x-y}\text{Y}_y\text{Yb}_{0.2-y}\text{O}_3$ (여기에서, $0 \leq x \leq 0.8$, $0 \leq y \leq 0.2$)), 이트륨 지르코늄 산화물($\text{Y}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$)), 금속 세슘 산화물($\text{M}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$ (여기에서, $\text{M} = \text{Gd}$, Sm , Y , ($0 \leq x \leq 1$)), 란타넘 스트론튬 갈륨 마그네슘 산화물($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_3$)(여기에서, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$)), 바륨 이트륨 지르코늄 산화물($\text{BaY}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$)(여기에서, $0 \leq x \leq 1$)), 바륨 이트륨 세슘 산화물($\text{BaY}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_3$)(여기에서, $0 \leq x \leq 1$)) 및 바륨 사마륨 세슘 산화물($\text{BaSm}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_3$)(여기에서, $0 \leq x \leq 1$))로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 프로톤 전도성 산화물이고, 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있다.
- [58]
- [59] 이하, 도 2를 참조하면, 상기와 같은 음극 구조체(100)를 제조하기 위해서, 본 발명의 일 실시예에 따른 세라믹 연료전지의 수축률 제어를 위한 음극 구조체 제조 방법은, 다공성 구조를 갖는 음극 지지체를 준비하는 제 1 단계(S100), 상기 음극 지지체의 하면에 수축 상쇄층을 형성하기 위한 제 1 코팅 용액을 코팅하여 제 1 코팅층을 형성하는 제 2 단계(S200), 상기 음극 지지체의 상면에 음극 기능층을 형성하기 위한 상기 제 1 코팅 용액과 전해질층을 형성하기 위한 제 2 코팅 용액을 순차적으로 코팅하여 제 2 코팅층을 형성하는 제 3 단계(S300), 및 상기 제 1 코팅층 및 상기 제 2 코팅층이 형성된 음극 지지체를 열처리하는 제 4 단계(S400)를 포함한다.
- [60] 본 발명의 일 실시예에 따른 세라믹 연료전지의 수축률 제어를 위한 음극 구조체 제조 방법에 있어서, 음극 지지체(10), 수축 상쇄층(20), 음극 기능층(30) 및 전해질층(40)을 형성시키기 위해서 원료 분말을 슬러리 또는 페이스트의 형태로 제조하여 상기 S400단계를 제외한 각 단계에서, 스핀 코팅(spin coating), 스크린 프린팅(screen printing), 딥 코팅(dip coating) 및 스프레이 코팅(spray coating) 등의 공지된 다양한 방법을 이용하여 각 층을 형성시키도록 구성할 수 있으며, 후술한 첨가물의 양을 조절하여 각 층의 고유한 특성을 구현할 수 있다.
- [61] 먼저, 상기 S100 단계에서는, 금속촉매 물질, 프로톤 전도성 물질 및 기공 형성제를 포함하는 혼합물을 이용하여 상기 음극 지지체(10)를 형성시킨다.
- [62] 구체적으로, 음극 지지체(10)는 금속촉매 물질, 프로톤 전도성 물질 및 기공 형성제를 1:0.6~0.9:0.1~0.2의 부피 비율로 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계와, 제조된 혼합물을 몰드에 담아 100~150 Mpa의 압력을 가하여 성형체를 제조하는 단계; 및 제조된 성형체를 800~1000°C의 온도에서 열처리하는 단계를 통하여 형성될 수 있다.

- [63] 바람직한 음극 지지체(10)의 조성은 금속촉매 물질과 프로톤 전도성 물질과 기공 형성제가 1:0.6:0.1 가 되도록 구성하는데, 금속촉매 물질의 혼합 비율이 증가할수록 이온 전달 능력이 떨어지게 되고, 금속촉매 물질의 혼합 비율이 너무 낮으면 수소 기체를 산화시키는 역할을 하기에 부족한 문제점이 있어 이를 적절히 조절하여 혼합하도록 구성하여 전자전도 및 수소 기체의 이동이 원활히 이루어지도록 하여 전기화학반응을 촉진시키며 안전성을 확보하고, 기계적 강도를 충분히 제공할 수 있도록 충분한 기공과 함께 20~30 μm 의 두께로 형성시키는 것이 바람직하다.
- [64] 이 때, 상기 기공 형성제는 PMMA(Poly(methyl methacrylate))인 것이 바람직하다.
- [65] 다음으로, 상기 S200 단계에서는, 금속촉매 물질, 프로톤 전도성 물질, 분산제 및 바인더를 이용하여 음극 지지체(10)의 하면에 제 1 코팅층을 형성시킨다.
- [66] 구체적으로, 상기 제 1 코팅층은 금속촉매 물질과 프로톤 전도성 물질을 1:0.6~0.9의 부피 비율로 혼합하여 금속-프로톤 혼합물을 제조하는 단계, 제조된 금속-프로톤 혼합물과 분산제를 용매에 첨가한 후 10 ~ 14시간 동안 지르코니아 볼과 함께 교반 처리하여 혼합용액을 제조하는 단계, 제조된 혼합용액에 바인더를 첨가한 후 22 ~ 26시간 동안 지르코니아 볼과 함께 교반 처리하여 제 1 코팅용액을 제조하는 단계, 및 제조된 제 1 코팅용액을 상기 음극 지지체의 하면에 도포하는 단계를 통해 형성될 수 있다.
- [67] 바람직한 상기 제 1 코팅용액의 도포에 있어서, 추후 S400 단계의 열처리에 의한 두께감소를 고려하여, 수축 상쇄층(20)이 9~30 μm 의 두께로 형성되도록 도포하는 것이 바람직하다.
- [68] 이로써, 음극 지지체(10)의 하면에 제 1 코팅용액의 도포가 완료된 후, 건조단계를 통해 제 1 코팅층이 형성될 수 있다.
- [69] 다음으로, 상기 S300 단계에서는, 금속촉매 물질, 프로톤 전도성 물질, 분산제 및 바인더를 이용하여 음극 지지체(10)의 상면에 제 2 코팅층을 형성시킨다.
- [70] 구체적으로, 상기 제 2 코팅층은 상기 제 2 단계(S200)에서 제조된 제 1 코팅용액을 상기 음극 지지체의 상면에 도포하는 단계, 프로톤 전도성 물질, 분산제 및 바인더를 용매에 첨가한 후 교반 처리하여 제 2 코팅용액을 제조하는 단계 및 제조된 제 2 코팅용액을 도포된 제 1 코팅용액 상에 도포하는 단계를 통해 형성될 수 있다.
- [71] 바람직한 상기 제 1 코팅용액 및 상기 제 2 코팅용액의 도포에 있어서, 추후 S400 단계의 열처리에 의한 두께감소를 고려하여, 음극 기능층(30)과 전해질(40)으로 구성된 적층체(50)가 9~30 μm 의 두께로 형성되도록 도포하는 것이 바람직하다.
- [72] 더하여, 음극 기능층(30)이 6~20 μm 의 두께로 형성되고, 전해질층(40)이 3~10 μm 의 두께로 형성되도록 코팅용액을 도포하는 것이 바람직하다.
- [73] 이로써, 음극 지지체(10)의 상면에 제 1 코팅용액과 상기 제 2 코팅용액의

도포가 완료된 후, 건조단계를 통해 제 2 코팅층이 형성될 수 있다.

[74] 한편, S200 단계와 S300 단계에 있어서, 상기 용매는 알코올 또는 톨루엔 등과 같은 유기용매이고, 바인더는 에틸 셀룰로스(ethyl cellulose)이다.

[75] 다음으로, 상기 S400 단계에서는, 상면과 하면에 각각 제 2 코팅층과 제 1 코팅층이 형성된 음극 지지체(10)를 열처리한다.

[76] 구체적으로, 상기 열처리는 1000~1400°C의 온도 범위 내에서 수행되며, 열처리를 통해 상기 제 1 코팅층은 기 설정된 두께를 가지는 수축 상쇄층을 이루고, 상기 제 2 코팅층은 음극 기능층과 전해질층으로 구성된 적층체를 이루어 질 수 있다.

[77] 이로써, 상기 S400 단계를 통해 본 발명의 일 실시예에 따른 음극 구조체(100)가 형성된다.

[78]

[79] 이하, 바람직한 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세히 설명하도록 한다.

[80] 제시된 실시예는 본 발명의 구체적인 예시일 뿐이며, 본 발명의 범위를 제한하기 위한 목적으로 제공되는 것이 아니다.

[81]

[82] **실시예 1: 음극 구조체의 제조 1**

[83] S100단계: 금속촉매 물질인 니켈 산화물(NiO)과 프로톤 전도성 물질인 바륨 지르코늄 세슘 이트륨 이터븀 산화물(BZCYYb)과 기공 형성제인 PMMA를 1:0.6:0.1의 부피 비율로 혼합하고, 혼합된 혼합물을 몰드에 담아 130 MPa의 압력을 가하여 성형체를 제조하고, 제조된 성형체를 900°C에서 열처리하여 음극 지지체를 제조하였다.

[84] S200단계: 니켈 산화물과 바륨 지르코늄 세슘 이트륨 이터븀 산화물을 1:0.6의 부피 비율로 혼합하여 니켈-프로톤 혼합물을 제조하고, 제조된 니켈-프로톤 혼합물과 분산제인 diperbyk-2012를 150mL의 에탄올에 첨가한 후 지르코니아 볼과 함께 12시간 동안 교반 처리하여 혼합용액을 제조하였다. 이 후, 제조된 혼합용액에 바인더인 ethyl cellulose를 첨가한 후 24시간 동안 지르코니아 볼과 함께 12시간 동안 교반 처리하여 제 1 코팅용액을 제조하였다. 다음으로, 상기 제 1 코팅용액을 상기 음극 지지체의 하면에 도포하고 건조시켜 제 1 코팅층을 형성하였다.

[85] S300단계: 상기 제 1 코팅용액을 상기 음극 지지체의 상면에 도포하고, 바륨 지르코늄 세슘 이트륨 이터븀 산화물과 diperbyk-2012와 ethyl cellulose를 에탄올에 첨가한 후 지르코니아 볼과 함께 교반 처리하여 제 2 코팅용액을 제조하였다. 다음으로, 상기 제 2 코팅용액을 도포된 제 1 코팅용액 상에 도포하고 건조시켜 제 2 코팅층을 형성하였다.

[86] S400단계: 상면과 하면에 각각 제 1 코팅층과 제 2 코팅층이 형성된 음극 지지체를 1100°C에서 열처리하여 본 발명의 음극 구조체를 제조하였다.

[87]

[88] 실시예 2: 음극 구조체를 포함하는 세라믹 연료전지 셀의 제조

[89] 상기 실시예 1에서 제조된 음극 구조체의 상면에 스핀 코팅을 통해 양극을 적층하여 세라믹 연료전지 셀을 제조하였다.

[90]

[91] 비교예 1: 음극 구조체의 제조 2

[92] 상기 실시예 1에서, S200 단계에서 제 1 코팅용액을 음극 지지체의 하면에 도포하는 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 음극 구조체를 제조하였다.

[93]

[94] 비교예 2: 음극 구조체를 포함하는 세라믹 연료전지 셀의 제조 2

[95] 상기 비교예 1에서 제조된 음극 구조체의 상면에 스핀 코팅을 통해 양극을 적층하여 세라믹 연료전지 셀을 제조하였다.

[96]

[97] 실험예 1: 실시예 2 및 비교예 2를 통해 제조된 세라믹 연료전지 셀의 전압변화 측정

[98] 상기 실시예 2와 비교예 2에서 제조된 세라믹 연료전지 셀의 전기화학적 성능을 평가하기 위하여, 실시예 2와 비교예 2의 전압변화를 비교한 그래프를 도 3에 나타내었다.

[99] 도 3은 본 발명의 실시예 2와 비교예 2의 개방회로 상태일 때 측정된 전압을 비교한 그래프이다.

[100] 실험은 음극과 양극의 연료가스와 공기가 서로 접촉하지 못하도록 세라믹 연료전지 셀을 밀봉한 후 600°C의 온도에서 산소 200 sccm, 질소 150 sccm을 흘려주었고, 환원 시작 후에는 질소를 수소로 전환하였다.

[101] 실험 결과, 본 발명의 실시예 2와 비교예 2는 유사한 전압변화를 보이는 것으로 확인되었으며, 이는 실시예 2의 수축 상쇄층의 유무에 관계없이 유사한 환원속도를 가지는 것으로 확인되었다.

[102] 구체적으로, 수소가 유입되면 음극 지지체와 음극 기능층의 니켈 산화물이 니켈로 환원이 되며 수소의 산화반응을 도와 전자가 발생된다. 이에 따라, 전자에 의한 전압 차이가 발생하게 되는데, 도 3를 통해 이러한 전압 차이가 발생하는 속도를 확인할 수 있다. 실시예 2의 경우, 음극 지지체의 하면에 수축 상쇄층이 증착되므로, 연료가스가 흡수되는 기공의 크기가 달라져 연소가스의 유입 속도가 느려질 수 있으나, 도 3에 도시된 바와 같이, 상기 수축 상쇄층의 유무에 관계없이 실시예 2와 비교예 2의 전압변화 그래프는 유사한 경향을 보이는 것으로 확인되었다.

[103]

[104] 실험예 2: 실시예 2 및 비교예 2를 통해 제조된 세라믹 연료전지 셀의 출력밀도 측정

[105] 상기 실시예 2와 비교예 2에서 제조된 세라믹 연료전지 셀의 연료전지 성능을

평가하기 위하여, 실시예 2와 비교예 2의 출력밀도를 비교한 그래프를 도 4에 나타내었다.

[106] 도 4는 본 발명의 실시예 2와 비교예 2의 연료전지 성능을 비교한 그래프이다.

[107] 실험은 음극과 양극의 연료가스와 공기가 서로 접촉하지 못하도록 세라믹 연료전지 셀을 밀봉한 후 500°C, 550°C, 600°C의 온도에서 산소 200 sccm, 질소 150 sccm을 흘려주었고, 환원 시작 후에는 질소를 수소로 전환하였다.

[108] 도 4를 참조하면, 실시예 2는 비교예 2보다 동일 전류에서 높은 전압값을 가지는 것을 확인하였다. 이는, 실시예 2가 비교예 2보다 좋은 효율을 가지는 것으로 판단할 수 있다.

[109] 구체적으로, 실시예 2의 경우 수축 상쇄층의 증착에 의한 평평한 전해질층을 확보할 수 있으므로, 이에 따라 양극과 집전기의 접촉 면적을 증가시키고 세라믹 연료전지 제작 시 정의했던 반응면적을 동일하게 확보하였기 때문인 것으로 판단된다.

[110] 이상의 상세한 설명은 본 발명을 예시하는 것이다.

[111] 또한, 기술한 내용은 본 발명의 바람직한 실시 형태를 나타내어 설명하는 것이며, 본 발명은 다양한 다른 조합, 변경 및 환경에서 사용할 수 있다. 즉 본 명세서에 개시된 발명의 개념의 범위, 저술한 개시 내용과 균등한 범위 및/또는 당 업계의 기술 또는 지식의 범위 내에서 변경 또는 수정이 가능하다. 저술한 실시 예는 본 발명의 기술적 사상을 구현하기 위한 최선의 상태를 설명하는 것이며, 본 발명의 구체적인 적용 분야 및 용도에서 요구되는 다양한 변경도 가능하다. 따라서 이상의 발명의 상세한 설명은 개시된 실시 상태로 본 발명을 제한하려는 의도가 아니다. 또한 첨부된 청구범위는 다른 실시 상태도 포함하는 것으로 해석되어야 한다.

[112] [부호의 설명]

[113] 100: 음극 구조체

[114] 10: 전해질층

[115] 20: 음극 기능층

[116] 30: 음극 지지체

[117] 40: 수축 상쇄층

청구범위

- [청구항 1] 다공성 구조를 갖는 음극 지지체;
상기 음극 지지체의 휨 현상을 방지하도록, 상기 음극 지지체의 하면에 기 설정된 두께로 배치되는 수축 상쇄층; 및
상기 음극 지지체의 상면에 배치되되, 음극 기능층과 전해질층으로 구성된 적층체를 포함하는 음극 구조체.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서,
상기 수축 상쇄층은,
금속촉매 물질과 프로톤 전도성 물질이 1:0.6~0.9의 부피 비율로 혼합된 금속-프로톤 혼합물로 형성되는 음극 구조체.
- [청구항 3] 제 2 항에 있어서,
상기 금속촉매 물질은,
니켈 산화물, 구리 산화물 및 아연 산화물로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 전이금속 산화물이고,
상기 프로톤 전도성 물질은,
바륨 지르코늄 세슘 이트륨 산화물, 바륨 지르코늄 세슘 이트륨 이터븀 산화물, 이트륨 지르코늄 산화물, 금속 세슘 산화물, 란타넘 스트론튬 갈륨 마그네슘 산화물, 바륨 이트륨 지르코늄 산화물, 바륨 이트륨 세슘 산화물 및 바륨 사마륨 세슘 산화물로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 프로톤 전도성 산화물인 음극 구조체.
- [청구항 4] 제 3 항에 있어서,
상기 수축 상쇄층의 두께는 상기 적층체의 두께보다 크거나 같도록 형성되는 음극 구조체.
- [청구항 5] 제 4 항에 있어서,
상기 수축 상쇄층의 두께는 9~30 μm 의 범위 내로 형성되는 음극 구조체.
- [청구항 6] 다공성 구조를 갖는 음극 지지체를 준비하는 제 1 단계;
상기 음극 지지체의 하면에 수축 상쇄층을 형성하기 위한 제 1 코팅 용액을 코팅하여 제 1 코팅층을 형성하는 제 2 단계;
상기 음극 지지체의 상면에 음극 기능층을 형성하기 위한 상기 제 1 코팅 용액과 전해질층을 형성하기 위한 제 2 코팅 용액을 순차적으로 코팅하여 제 2 코팅층을 형성하는 제 3 단계; 및
상기 제 1 코팅층 및 상기 제 2 코팅층이 형성된 음극 지지체를 열처리하는 제 4 단계를 포함하는 음극 구조체 제조 방법.
- [청구항 7] 제 6 항에 있어서,
상기 제 1 단계는,
금속촉매 물질, 프로톤 전도성 물질 및 기공 형성제를 1:0.6~0.9:0.1~0.2의 부피 비율로 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계;

제조된 혼합물을 몰드에 담아 100~150 Mpa의 압력을 가하여 성형체를 제조하는 단계; 및
 제조된 성형체를 800~1000°C의 온도에서 열처리하는 단계를 포함하는 음극 구조체 제조 방법.

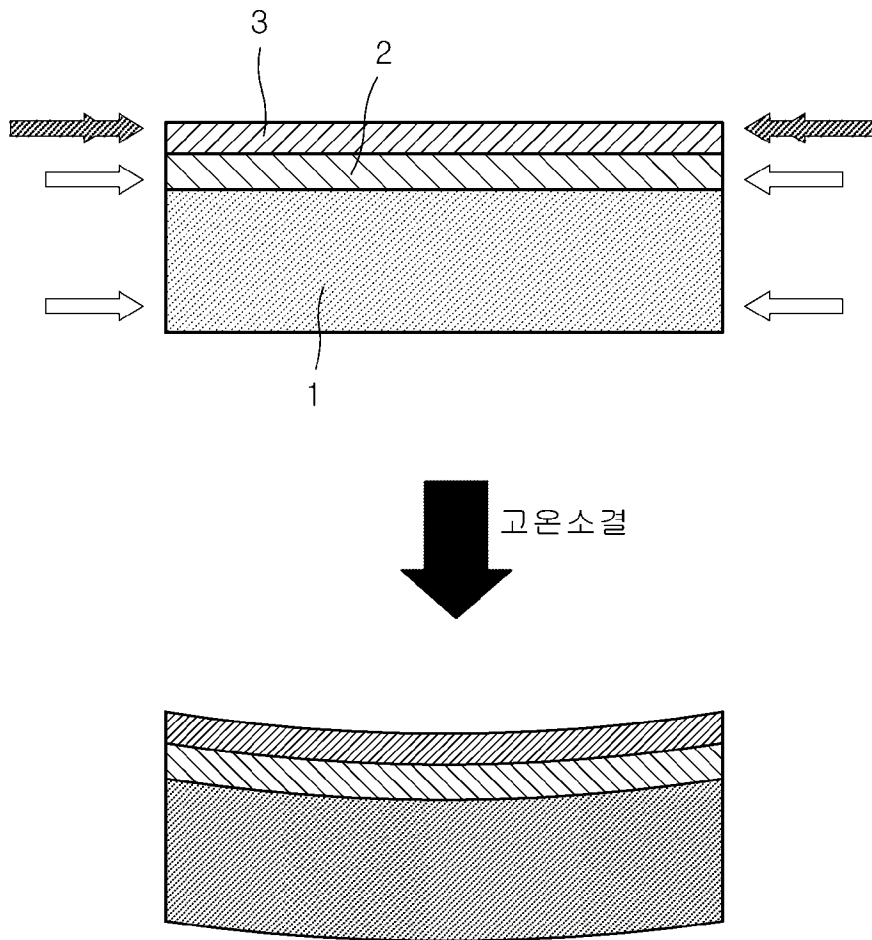
[청구항 8] 제 7 항에 있어서,
 상기 제 2 단계는,
 금속촉매 물질과 프로톤 전도성 물질을 1:0.6~0.9의 부피 비율로 혼합하여 금속-프로톤 혼합물을 제조하는 단계;
 제조된 금속-프로톤 혼합물과 분산제를 용매에 첨가한 후 10 ~ 14시간 동안 교반 처리하여 혼합용액을 제조하는 단계;
 제조된 혼합용액에 바인더를 첨가한 후 22 ~ 26시간 동안 교반 처리하여 제 1 코팅용액을 제조하는 단계; 및
 제조된 제 1 코팅용액을 상기 음극 지지체의 하면에 도포하는 단계를 포함하는 음극 구조체 제조 방법.

[청구항 9] 제 8 항에 있어서,
 상기 제 3 단계는,
 상기 제 2 단계에서 제조된 제 1 코팅용액을 상기 음극 지지체의 상면에 도포하는 단계;
 프로톤 전도성 물질, 분산제 및 바인더를 용매에 첨가한 후 교반 처리하여 제 2 코팅용액을 제조하는 단계; 및
 제조된 제 2 코팅용액을 도포된 제 1 코팅용액 상에 도포하는 단계를 포함하는 음극 구조체 제조 방법.

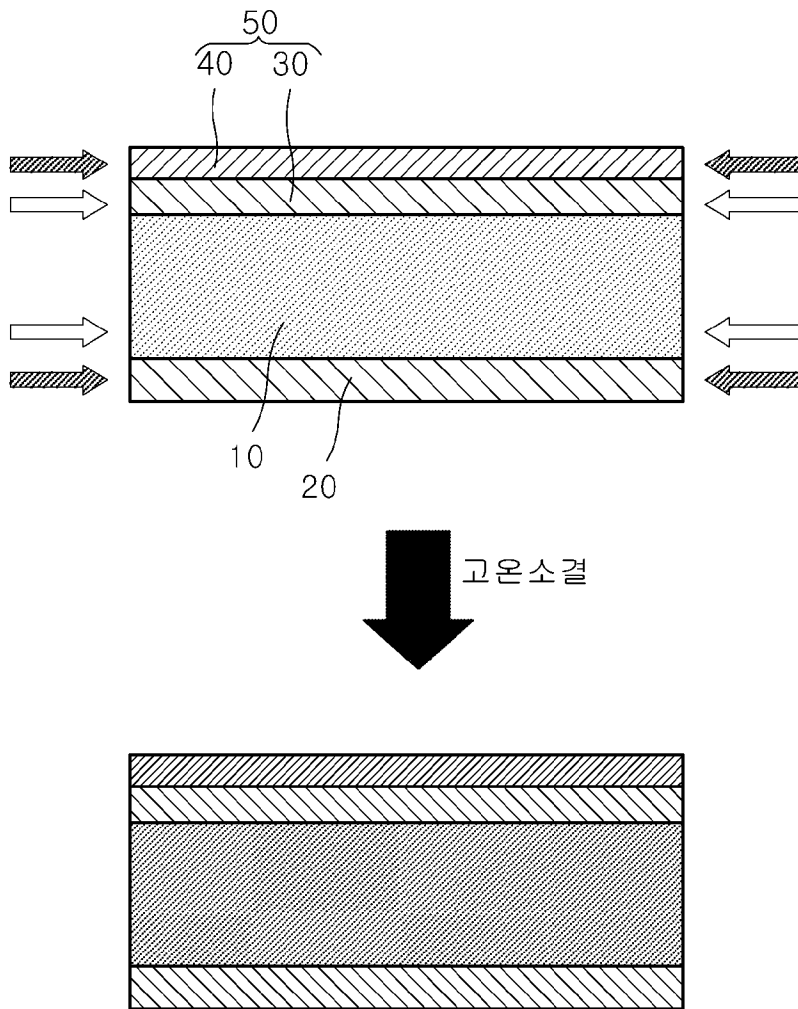
[청구항 10] 제 9 항에 있어서,
 상기 제 4 단계에서,
 상기 열처리는 1000~1400°C의 온도 범위 내에서 수행되되, 열처리를 통해 상기 제 1 코팅층은 기 설정된 두께를 가지는 수축 상쇄층을 이루고,
 상기 제 2 코팅층은 음극 기능층과 전해질층으로 구성된 적층체를 이루는 음극 구조체 제조 방법.

[청구항 11] 제 1 항에 따른 음극 구조체, 수축 상쇄층, 음극 기능층 및 전해질층을 포함하는 음극 구조체; 및
 산소가 주입되고, 반응물이 생성되는 양극을 포함하는 세라믹 연료 전지.

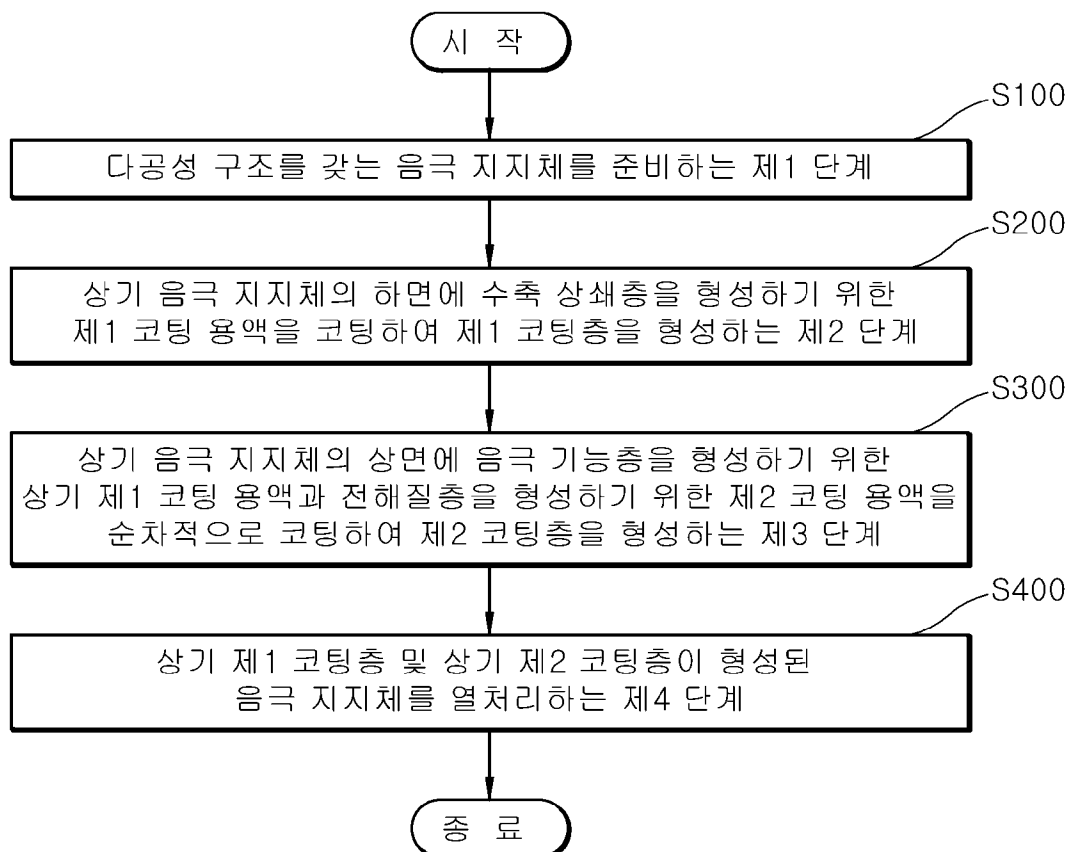
[도 1a]



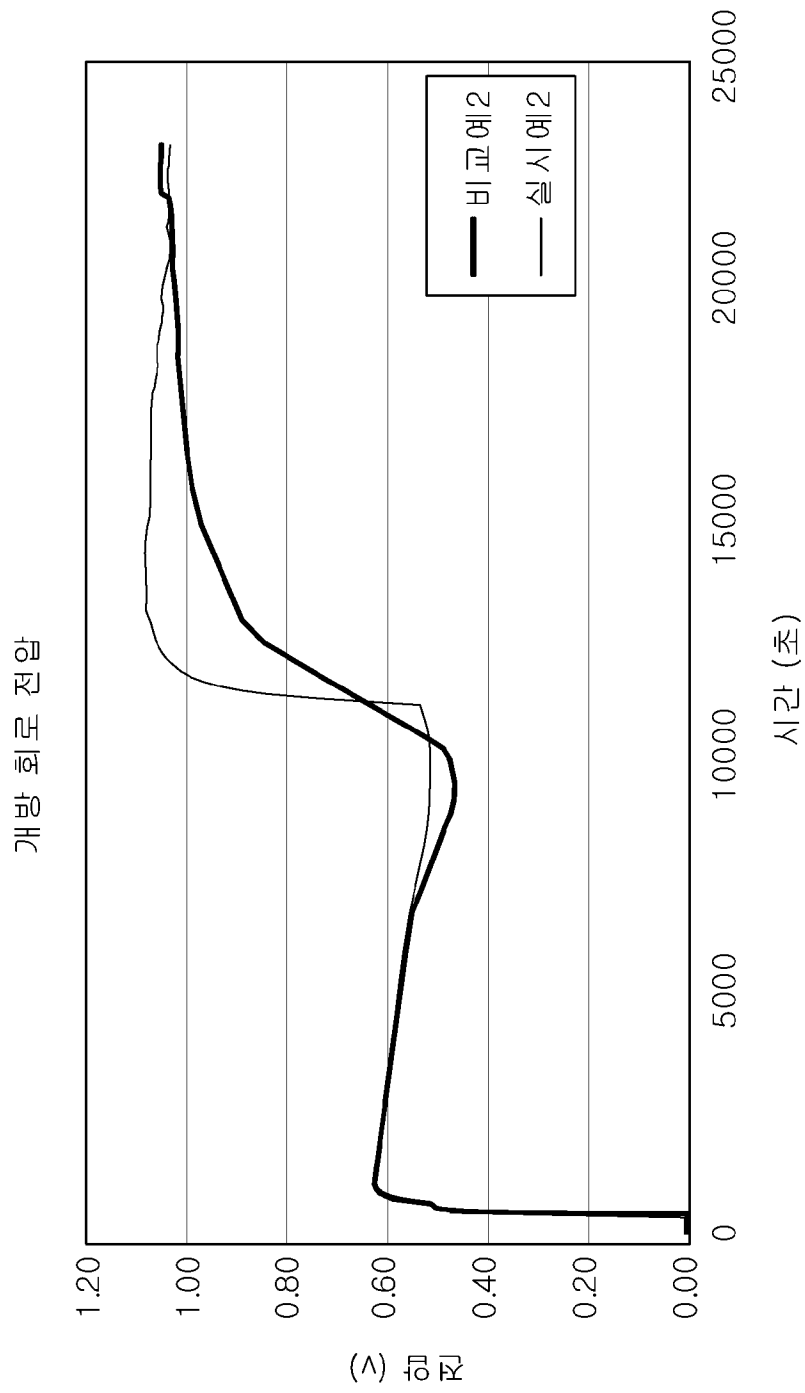
[도1b]



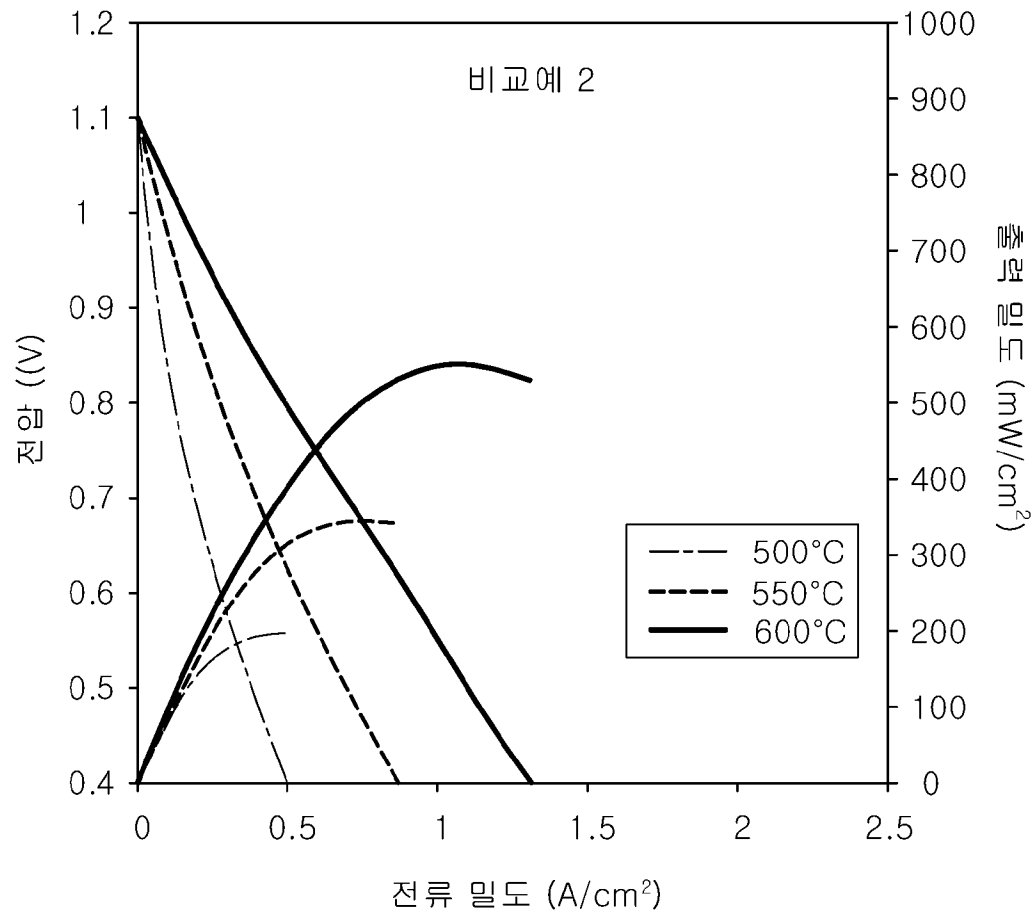
[도2]



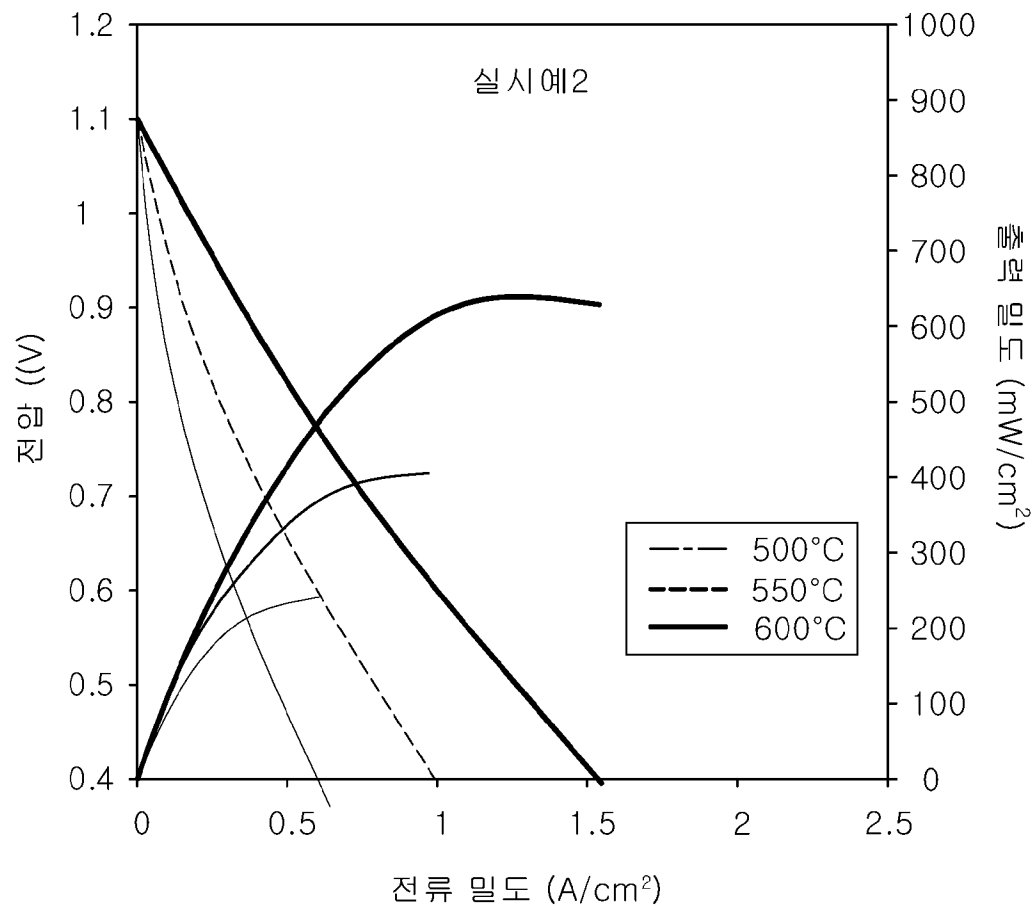
[도3]



[도4a]



[도4b]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2021/017613

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**H01M 8/1213(2016.01)i; H01M 4/86(2006.01)i; H01M 4/88(2006.01)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 8/1213(2016.01); H01M 4/88(2006.01); H01M 4/90(2006.01); H01M 8/02(2006.01); H01M 8/0612(2016.01);
H01M 8/10(2006.01); H01M 8/12(2006.01); H01M 8/1226(2016.01); H01M 8/124(2016.01)

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: 음극(anode), 지지체(supporting structure), 수축 상쇄층(shrinkage offset layer), 기
능층(functional layer), 전해질층(electrolyte layer), 세라믹 연료 전지(ceramic fuel battery)**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2012-0040384 A (POSCO) 27 April 2012 (2012-04-27) See claims 1 and 6; paragraphs [0025]-[0027], [0043]-[0054] and [0057]-[0062]; and figure 1.	1-11
X	KR 10-2020-0008303 A (LG CHEM, LTD.) 28 January 2020 (2020-01-28) See paragraphs [0010], [0033] and [0043]-[0053]; and figures 1-3.	1-7,11
X	KR 10-1150836 B1 (KOREA ELECTRIC POWER CORPORATION) 13 June 2012 (2012-06-13) See paragraphs [0020]-[0037]; claim 1; and figures 2a, 2b and 3.	1,11
A	CN 109904497 A (HUAZHONG UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 18 June 2019 (2019-06-18) See paragraph [0048]; claim 1; and figure 1.	1-11
A	US 10326157 B2 (PHILLIPS 66 COMPANY) 18 June 2019 (2019-06-18) See claims 1-15; and figure 1.	1-11



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

07 March 2022

Date of mailing of the international search report

07 March 2022

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsang-ro, Seo-gu, Daejeon 35208

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2021/017613

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2016-0087516 A (CHANGWON NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY ACADEMY COOPERATION CORPS) 22 July 2016 (2016-07-22) See entire document.	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2021/017613

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
KR	10-2012-0040384	A	27 April 2012	KR 10-1154506 B1	13 June 2012
KR	10-2020-0008303	A	28 January 2020	None	
KR	10-1150836	B1	13 June 2012	KR 10-2011-0047849 A	09 May 2011
CN	109904497	A	18 June 2019	CN 109904497 B	10 July 2020
US	10326157	B2	18 June 2019	US 2016-0329576 A1	10 November 2016
KR	10-2016-0087516	A	22 July 2016	None	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 8/1213(2016.01)i; H01M 4/86(2006.01)i; H01M 4/88(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 8/1213(2016.01); H01M 4/88(2006.01); H01M 4/90(2006.01); H01M 8/02(2006.01); H01M 8/0612(2016.01); H01M 8/10(2006.01); H01M 8/12(2006.01); H01M 8/1226(2016.01); H01M 8/124(2016.01) 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: 음극(anode), 지지체(supporting structure), 수축 상쇄층(shrinkage offset layer), 기능층(functional layer), 전해질층(electrolyte layer), 세라믹 연료 전지(ceramic fuel battery)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2012-0040384 A (주식회사 포스코) 2012.04.27 청구항 1, 6; 단락 [0025]-[0027], [0043]-[0054], [0057]-[0062]; 도 1	1-11
X	KR 10-2020-0008303 A (주식회사 엘지화학) 2020.01.28 단락 [0010], [0033], [0043]-[0053]; 도면 1-3	1-7,11
X	KR 10-1150836 B1 (한국전력공사) 2012.06.13 단락 [0020]-[0037]; 청구항 1; 도면 2a, 2b, 3	1,11
A	CN 109904497 A (HUAZHONG UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 2019.06.18 단락 [0048]; 청구항 1; 도면 1	1-11
A	US 10326157 B2 (PHILLIPS 66 COMPANY) 2019.06.18 청구항 1-15; 도면 1	1-11
A	KR 10-2016-0087516 A (창원대학교 산학협력단) 2016.07.22 문서 전체	1-11
☐ 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 2022년03월07일(07.03.2022)		국제조사보고서 발송일 2022년03월07일(07.03.2022)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 권용경 전화번호 +82-42-481-3371

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2012-0040384 A	2012/04/27	KR 10-1154506 B1	2012/06/13
KR 10-2020-0008303 A	2020/01/28	없음	
KR 10-1150836 B1	2012/06/13	KR 10-2011-0047849 A	2011/05/09
CN 109904497 A	2019/06/18	CN 109904497 B	2020/07/10
US 10326157 B2	2019/06/18	US 2016-0329576 A1	2016/11/10
KR 10-2016-0087516 A	2016/07/22	없음	