

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

WO 2025/014337 A1

2025 년 1 월 16 일 (16.01.2025) WIPO | PCT

(51) 국제특허분류:

B01J 21/18 (2006.01) C25B 11/081 (2021.01)
B01J 23/50 (2006.01) H01M 4/96 (2006.01)
B01J 35/40 (2024.01) H01M 4/90 (2006.01)
B01J 37/04 (2006.01) H01M 8/1004 (2016.01)
C25B 1/01 (2021.01) H01M 8/10 (2006.01)

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))

(21) 국제출원번호: PCT/KR2024/010124

(22) 국제출원일: 2024 년 7 월 15 일 (15.07.2024)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:

10-2023-0091260 2023 년 7 월 13 일 (13.07.2023) KR

(71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 07336 서울특별시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).

(72) 발명자: 김태근 (KIM, Tae Keun); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 안인경 (AHN, In Kyoung); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 노태근 (NOH, Tae Geun); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 특허법인 태평양 (BAE, KIM & LEE IP); 04521 서울특별시 중구 청계천로 30, 5층, 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,

(54) Title: ELECTRODE CATALYST, CATHODE, AND ELECTROCHEMICAL CELL

(54) 발명의 명칭: 전극 촉매, 캐소드 및 전기화학 셀

(57) Abstract: The present invention relates to an electrode catalyst comprising carbon black and a cathode and an electrochemical cell comprising same, wherein the electrode catalyst includes sufficient pores therein by adjustment of the specific surface area and content of the carbon black, while having improved hydrophobicity.

(57) 요약서: 본 발명은 카본 블랙을 포함하는 전극 촉매에 관한 것으로, 상기 카본 블랙의 비표면적 및 함량이 조절되어 전극 촉매 내 충분한 기공을 포함하고 소수성이 향상된 전극 촉매 및 이를 포함하는 캐소드 및 전기화학 셀에 관한 것이다.



WO 2025/014337 A1

명세서

발명의 명칭: 전극 촉매, 캐소드 및 전기화학 셀

기술분야

- [1] 관련 출원과의 상호 인용
- [2] 본 출원은 2023년 07월 13일자 한국특허출원 제10-2023-0091260호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국특허출원 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.
- [3]
- [4] 기술분야
- [5] 본 발명은 전극 촉매, 이를 포함하는 캐소드 및 전기화학 셀에 관한 것이다.
- [6]

배경기술

- [7] 이산화탄소는 지구 온난화를 일으키는 온실 가스로서 감축해야 하는 대상이다. 이산화탄소를 감축시키는 방법으로 포집이나 화학적 전환 또는 전기화학적 전환 등의 방법이 알려져 있다. 이 중 전기화학적 전환방법은 다른 합성 기체를 제조할 수 있도록 성분을 정밀하게 조절할 수 있어 단순히 이산화탄소를 제거하는 것보다 경제적인 이득을 얻을 수 있다. 또한, 이산화탄소를 물과 함께 전기분해하여 일산화탄소, 에틸렌, 메탄, 개미산, 개미산염, 다양한 탄화수소 및 알데하이드 또는 알코올 등의 유기물을 얻을 수 있다.
- [8] 전기화학 셀을 이용하여 이산화탄소를 전기화학적으로 분해 및 전환하는 과정은 다음과 같다. 애노드에 물을 공급하면서 전류를 인가하면, 상기 물은 산소 기체 발생과 함께 수소 이온과 전자로 분해된다. 상기 전자는 외부 도선을 통해서 캐소드로 이동하고, 상기 수소 이온은 이온선택성 분리막을 통해서 캐소드로 이동하게 된다. 캐소드로 공급된 이산화탄소 및 수증기는 상기 이동된 전자와 함께 반응하여 일산화탄소와 수산화 이온(OH⁻)으로 분해가 되고, 생성된 수산화 이온은 애노드의 수소 이온(H⁺)과 반응하여 물을 생성함으로써 전기적 중성 상태가 된다. 상기 과정을 통해 이산화탄소의 전기화학적 분해 반응이 완성된다.
- [9] 한편, 상기 이산화탄소의 전기화학적 전환 기술의 상용화를 위해서는 목표 생성물에 높은 전류를 흘려야 하고, 이에 따라 상기 전극에 가해지는 전압 또한 증가하게 된다. 그러나 높은 전압이 캐소드에 가해질 경우, 과전압에 의해 캐소드에 강한 환원 분위기가 형성되어 전기 습윤 효과(Electro wetting effect)를 심화시킬 수 있고, 캐소드의 소수성이 감소되어 물에 의해 캐소드가 침수될 수 있다. 상기 캐소드의 침수로 인해 전극으로의 기체확산이 방해되어 전극의 성능이 감소되는 것을 플러딩(Flooding) 현상이라고 하며, 구체적으로 이러한 플러딩 현상은 수소생성반응(Hydrogen Evolution Reaction, HER)을 촉진시켜 일산화탄소 생산에 대한 패러데이 효율을 크게 감소시킬 뿐만 아니라 전극 촉매의 장기 안정성 또한

저하시킨다. 따라서, 장주기 동안 전기화학적 이산화탄소 전환 반응의 성능을 유지할 수 있는 전극 촉매의 개발이 필요하다.

[10]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[11] 본 발명은 상기 종래기술의 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 전기화학 셀을 이용하여 고전류로 이산화탄소를 전기분해함에 있어서 장기 안정성을 확보하는 것을 목적으로 한다.

[12] 즉, 본 발명은 카본 블랙을 포함하는 전극 촉매에 있어서, 상기 카본 블랙의 비표면적 및 함량을 조절함에 따라 전극 촉매 내에 기공이 충분히 형성되어 상기 전극 촉매를 포함하는 전극 촉매층으로 이산화탄소가 원활히 유입될 수 있고, 그 결과 고전류에서 전극의 과전압을 감소시킬 수 있다. 또한 상기 카본 블랙에 의하여 전극 촉매의 소수성이 증가되어 고전류에서 플러딩 현상에 의해 발생하는 전극의 효율 저하 또한 방지할 수 있다.

[13] 또한, 본 발명은 상기 전극 촉매를 포함하는 캐소드 및 전기화학 셀을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[14]

과제 해결 수단

[15] 상기와 같은 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 전극 촉매, 이를 포함하는 캐소드 및 전기화학 셀을 제공한다.

[16] (1) 본 발명은 금속 나노 입자 및 카본 블랙을 포함하고, 상기 카본 블랙은 비표면적이 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상 $750 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하인 것이며, 상기 카본 블랙의 함량은 상기 금속 나노 입자 100 중량부에 대하여 35 중량부 이상 350 중량부 이하인 것인 전극 촉매를 제공한다.

[17] (2) 본 발명은 상기 (1)에 있어서, 상기 카본 블랙은 비저항이 $1.5 \Omega \cdot \text{cm}$ 이하인 것인 전극 촉매를 제공한다.

[18] (3) 본 발명은 상기 (1) 또는 (2)에 있어서, 상기 금속 나노 입자는 평균 직경이 100 nm 이하인 것인 전극 촉매를 제공한다.

[19] (4) 본 발명은 상기 (1) 내지 (3) 중 어느 하나에 있어서, 상기 금속 나노 입자는 Ag, Au, Zn, In, Cu, Ni, Pt, Pd, Ti, Fe, Ga 및 Sn으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 원소를 포함하는 금속 나노 입자인 것인 전극 촉매를 제공한다.

[20] (5) 본 발명은 상기 (1) 내지 (4) 중 어느 하나에 있어서, 상기 전극 촉매는 양이온 이오노머 또는 음이온 이오노머를 포함하는 것인 전극 촉매를 제공한다.

[21] (6) 본 발명은 상기 (1) 내지 (5) 중 어느 하나에 있어서, 상기 양이온 이오노머 또는 음이온 이오노머의 함량은, 상기 금속 나노 입자 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 이상 20 중량부 이하인 것인 전극 촉매를 제공한다.

- [22] (7) 본 발명은 전극 촉매층 및 기체확산층을 포함하고, 상기 전극 촉매층은 상기 (1) 내지 (6) 중 어느 하나의 전극 촉매를 포함하며, 상기 전극 촉매층은 상기 기체확산층의 적어도 어느 일면에 적층된 것인 캐소드를 제공한다.
- [23] (8) 본 발명은 상기 (7)에 있어서, 상기 전극 촉매층 내 금속 나노 입자의 단위 면적 당 함량은 0.5 mg/cm^2 이상 1.5 mg/cm^2 이하인 것인 캐소드를 제공한다.
- [24] (9) 본 발명은 금속 나노 입자, 카본 블랙 및 용매를 혼합하여 전극 촉매 조성물을 제조하는 단계(S1) 및 상기 (S1) 단계에서 제조된 전극 촉매 조성물을 기체확산층에 코팅하는 단계(S2)를 포함하고, 상기 (S1) 단계에서 카본 블랙은 비표면적이 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상 $750 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하인 것이며, 상기 (S1) 단계에서 카본 블랙의 함량은 상기 금속 나노 입자 100 중량부에 대하여 35 중량부 이상 350 중량부 이하인 것인 캐소드 제조방법을 제공한다.
- [25] (10) 본 발명은 상기 (7) 또는 (8)의 캐소드, 애노드, 상기 캐소드 및 애노드 사이에 배치된 분리막을 포함하는 전기화학 셀을 제공한다.

[26]

발명의 효과

- [27] 본 발명의 전극 촉매를 캐소드 및 전기화학 셀에 적용할 경우, 상기 전극 촉매 내 형성된 충분한 기공 및 높은 소수성에 따라, 고전류에서 캐소드의 과전압이 감소하고 플러딩 현상이 완화되며, 이에 따라 장기간 동안 낮은 과전압 및 높은 일산화탄소 패러데이 효율을 유지할 수 있는 전기화학 셀을 제공할 수 있다.

[28]

발명의 실시를 위한 형태

- [29] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위해 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- [30] 본 명세서에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여, 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.
- [31] 본 명세서에서 사용되는 용어는 단지 예시적인 실시예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도는 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.
- [32] 본 명세서에서, "포함하다", "구비하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 구성 요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 구성 요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [33] 본 명세서에서, "단위면적당 함량"은 전극 촉매가 일면에 코팅된 기재와 전극 촉매 코팅 전 기재의 무게 차이를 상기 일면의 면적으로 나누어 측정한 것이다.
- [34] 본 명세서에서 "평균 직경"은 입도분석기를 이용하여 광산란법의 방식으로 측정된 것이다.

- [35] 본 명세서에서, "전극 촉매"는 이산화탄소 전기분해, 수전해, 또는 연료전지 등의 전기화학 장치에 적용되어, 산화 반응 또는 환원 반응의 촉매로서 기능하는 전기화학 반응의 촉매를 의미한다. 상기 전극 촉매는 금속 나노 입자 외에도 바인더 등의 첨가제를 포함하는 것일 수 있으며, 상기 금속 나노 입자가 용매에 분산된 용액 형태 및 용매가 증발된 후의 분말 형태를 모두 포함하는 것일 수 있다.
- [36] 본 명세서에서, "캐소드"는 이산화탄소 전기분해, 수전해, 또는 연료전지 등의 전기화학 장치에서 반응물의 환원 반응이 일어나는 전극을 의미하고, 전극 촉매층을 포함하는 것일 수 있다.
- [37] 본 명세서에서, "전기화학 셀"은 캐소드, 애노드 및 캐소드 및 애노드 사이에 배치된 분리막을 포함하는 장치를 의미한다. 상기 전기화학 셀은 이산화탄소 전기분해, 수전해, 또는 연료전지 등의 전기화학 장치와 같이 전기화학 전환을 통해 유용한 화학물질을 생산할 수 있는 전기화학 전환 장치에 적용되는 것일 수 있다.
- [38]
- [39] 전극 촉매
- [40] 본 발명은 전극 촉매를 제공한다.
- [41] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 전극 촉매는 금속 나노 입자 및 카본 블랙을 포함하고, 상기 카본 블랙은 비표면적이 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상 $750 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하인 것이며, 상기 카본 블랙의 함량은 상기 금속 나노 입자 100 중량부에 대하여 35 중량부 이상 350 중량부 이하인 것일 수 있다.
- [42] 본 발명의 전극 촉매는, 고전류로 전기화학 셀을 구동 시 플러딩 현상 및 과전압에 의한 수소생성반응으로 인해 발생하는 전극의 성능 저하 문제를 극복하기 위하여, 카본 블랙을 포함하는 것을 특징으로 한다. 상기 전극 촉매는 상기 금속 나노 입자가 용매에 분산된 용액 형태 및 용매가 증발된 후의 분말 형태를 모두 포함하는 것일 수 있으며, 상기 용액 형태의 전극 촉매는 기체확산층 또는 분리막과 같은 기체에 도포된 후 건조되어 전극 촉매층을 형성하는 것일 수 있다. 그러나 금속 나노 입자 및 바인더로 이루어진 종래의 전극 촉매는 금속 입자간 인력에 의해 금속 입자가 응집된 상태로 존재하였고, 따라서 상기 응집된 금속 입자 사이에는 이산화탄소가 이동할 수 있는 기공이 부족하였다. 그 결과 종래의 전극 촉매를 포함하는 전극 촉매층은 금속 입자의 표면으로 이산화탄소 기체가 원활하게 유입되지 못하여 고전류에서 과전압이 높아지는 문제가 존재하였다. 또한 상기 종래 전극 촉매는 전극 촉매 내 금속 나노 입자 간의 인력에 의한 응집 현상에 의해 전극 촉매의 분산성이 낮다는 문제점 또한 존재하였다. 따라서 기체확산층의 일면에 상기 전극 촉매를 코팅하는 방식으로 캐소드를 제조할 경우, 전극 촉매층이 상기 기체확산층의 일면에 균일하게 적층되지 않았고, 전극 촉매층이 충분히 도포되지 않은 기체확산층은 고전류에서 쉽게 침수되어 전극의 성능이 악화되는 문제 또한 발생하였다. 따라서 상기 문제를 해결하기 위해, 본 발명의

전극 촉매는 금속 나노 입자와 함께 비표면적이 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상 $750 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하인 카본 블랙을, 상기 금속 나노 입자 100 중량부 대비 35 중량부 이상 350 중량부 이하로 포함하는 것을 특징으로 한다. 구체적으로 상기 전극 촉매 내에서 상기 금속 나노 입자는 상기 카본 블랙 사이에 혼재되어 있는 형태로 존재하며, 종래 카본 블랙 지지체의 표면에 금속 나노 입자가 부착된 담지 촉매의 형태와 달리, 본 발명의 전극 촉매 내에서는 금속 나노 입자와 카본 블랙이 서로 부착되어 있지 않다. 상기 카본 블랙은 전극 촉매 내에 충분한 기공을 형성하여, 상기 전극 촉매를 포함하는 전극 촉매층에서의 이산화탄소의 유입을 원활하게 할 수 있고, 그 결과 고전류에서 과전압을 낮출 수 있다. 또한 전극 촉매 내에서 상기 카본 블랙의 탄소 입자는 금속 나노 입자와 상호 작용하여 금속 나노 입자 간의 인력에 의해 발생하는 응집 현상을 완화시킬 수 있고, 그 결과 상기 전극 촉매의 분산성 또한 향상시킬 수 있다. 따라서 분산성이 향상된 상기 전극 촉매는 기체확산층의 일면에 균일하게 도포된 후 건조되어 기체확산층의 일면에 전극 촉매층의 형태로 균일하게 적층될 수 있고, 이에 따라 기체확산층이 침수되는 것을 방지할 수 있다. 또한 카본 블랙의 탄소 입자는 소수성으로서, 상기 전극 촉매를 포함하는 캐소드는 침수에 의한 플러딩 현상이 완화될 수 있다.

- [43] 한편 상기 카본 블랙은 비표면적이 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상 $750 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하인 것일 수 있고, 구체적으로 상기 카본 블랙은 비표면적이 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상, $125 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상, $150 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상, $175 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상, $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상, $225 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상, 또는 $250 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상인 것일 수 있으며, 또한 $750 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하, $725 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하, $700 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하, $675 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하, $650 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하, $625 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하, $600 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하, $575 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하, $550 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하, $525 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하, $500 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하, $475 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하, $450 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하, $425 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하, $400 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하, $375 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하, $350 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하, $325 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하, $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하, $275 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하, 또는 $250 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하인 것일 수 있다. 카본 블랙의 비표면적이 상기 범위를 만족하는 경우, 전극 촉매 내에서 카본 블랙의 탄소 입자가 금속 나노 입자와 상호 작용을 충분히 할 수 있어, 상기 전극 촉매의 분산성이 향상될 수 있다. 반면 카본 블랙의 비표면적이 상기 범위보다 높은 경우에는, 카본 블랙의 높은 비표면적에 의해 상기 전극 촉매를 포함하는 전극 촉매층의 밀도가 낮아져 전극의 저항이 높아질 수 있고, 그 결과 전기화학 셀을 구동할 때 과전압이 크게 상승하는 문제가 발생할 수 있다. 또한 비표면적이 커짐에 따라 오히려 카본 블랙의 탄소 입자 간의 응집이 증가하여 전극 촉매의 분산성 또한 저하될 수 있다. 비표면적이 상기 범위보다 작은 경우에는, 상기 전극 촉매를 포함하는 전극 촉매층의 밀도가 상승하여 상기 전극 촉매층 내 기공이 감소하게 되고, 그 결과 이산화탄소의 유입이 원활하지 않아 전기화학 셀을 구동할 때 과전압이 크게 상승하고, 이산화탄소 전환율이 낮아지는 문제가 발생할 수 있다.

[44]

[45] 한편 상기 카본 블랙의 함량은 상기 금속 나노 입자 100 중량부에 대하여 35 중량부 이상 350 중량부 이하인 것일 수 있으며, 구체적으로 상기 카본 블랙의 함량은 상기 금속 나노 입자 100 중량부에 대하여 35 중량부 이상, 45 중량부 이상, 50 중량부 이상, 55 중량부 이상, 65 중량부 이상, 75 중량부 이상, 85 중량부 이상, 또는 95 중량부 이상인 것일 수 있고, 또한 350 중량부 이하, 340 중량부 이하, 330 중량부 이하, 320 중량부 이하, 310 중량부 이하, 300 중량부 이하, 290 중량부 이하, 280 중량부 이하, 270 중량부 이하, 260 중량부 이하, 250 중량부 이하, 240 중량부 이하, 230 중량부 이하, 220 중량부 이하, 210 중량부 이하, 200 중량부 이하, 190 중량부 이하, 180 중량부 이하, 170 중량부 이하, 160 중량부 이하, 150 중량부 이하, 140 중량부 이하, 130 중량부 이하, 120 중량부 이하, 110 중량부 이하, 또는 100 중량부 이하인 것일 수 있다. 전극 촉매 내 카본 블랙의 함량이 상기 범위를 만족하는 경우, 상기 전극 촉매를 포함하는 전극 촉매층에 충분한 기공이 형성되어 이산화탄소의 유입이 원활하게 이루어질 수 있고, 그 결과 이산화탄소 전환 성능이 향상될 수 있다. 또한 전극 촉매 내에서 카본 블랙의 탄소 입자가 금속 나노 입자와 상호 작용을 충분히 할 수 있어 상기 전극 촉매의 분산성이 향상될 수 있고, 전극 촉매의 소수성 또한 증가하여 플러딩 현상에 의한 전극의 성능 저하를 완화시킬 수 있다. 반면 카본 블랙의 함량이 상기 범위 보다 높을 경우, 이산화탄소 환원 반응의 촉매로서 기능하는 금속 나노 입자의 단위 면적 당 함량이 상대적으로 낮아짐에 따라 상기 전극 촉매를 포함하는 캐소드에서 이산화탄소의 환원 반응이 감소하게 되고, 그 결과 이산화탄소의 전환율이 낮아지는 문제가 발생할 수 있다. 카본 블랙의 함량이 상기 범위보다 낮을 경우, 전극 촉매 내에서 앞서 설명한 카본 블랙과 금속 나노 입자 간의 상호 작용이 충분히 일어나지 않아서 상기 전극 촉매의 분산성이 낮아질 수 있고, 전극 촉매의 소수성 또한 낮아져 플러딩 현상에 의한 전극의 성능 저하 문제가 발생할 수 있다.

[46]

[47] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 카본 블랙은 비저항이 $1.5 \Omega \cdot \text{cm}$ 이하인 것일 수 있고, 구체적으로 상기 카본 블랙은 비저항이 $1.5 \Omega \cdot \text{cm}$ 이하, $1.4 \Omega \cdot \text{cm}$ 이하, $1.3 \Omega \cdot \text{cm}$ 이하, $1.2 \Omega \cdot \text{cm}$ 이하, $1.1 \Omega \cdot \text{cm}$ 이하, $1.0 \Omega \cdot \text{cm}$ 이하, 또는 $0.9 \Omega \cdot \text{cm}$ 이하인 것일 수 있고, 또한 $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ 이상, $0.2 \Omega \cdot \text{cm}$ 이상, $0.3 \Omega \cdot \text{cm}$ 이상, $0.4 \Omega \cdot \text{cm}$ 이상, 또는 $0.5 \Omega \cdot \text{cm}$ 이상인 것일 수 있다. 카본 블랙의 비저항이 상기 범위를 만족할 경우, 카본 블랙의 낮은 비저항에 의해 상기 전극 촉매를 포함하는 캐소드의 저항이 감소하여 전기 전도성이 우수하고 고전류에서도 낮은 과전압 유지할 수 있는 캐소드를 얻을 수 있다.

[48]

[49] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 금속 나노 입자는 평균 직경이 100 nm 이하인 것일 수 있고, 구체적으로 상기 금속 나노 입자는 평균 직경이 100 nm 이하, 90 nm 이하, 또는 80 nm 이하인 것일 수 있으며, 또한 5 nm 이상, 10 nm 이상, 20 nm 이상, 또는 30 nm 이상인 것일 수 있다. 금속 나노 입자의 평균 직경이 상기 범

위를 만족할 경우, 상기 금속 나노 입자의 높은 비표면적에 의해 상기 전극 촉매를 포함하는 캐소드에서 이산화탄소의 환원 반응이 더욱 촉진될 수 있고, 그 결과 이산화탄소의 전환율이 증가할 수 있다.

[50]

[51] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 금속 나노 입자는 Ag, Au, Zn, In, Cu, Ni, Pt, Pd, Ti, Fe, Ga 및 Sn으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 원소를 포함하는 금속 나노 입자인 것일 수 있다. 구체적으로 상기 금속 나노 입자는 Ag 원소를 포함하는 은 나노 입자일 수 있으며, 상기 은 나노 입자는 캐소드의 촉매층에 포함되어 환원 반응의 촉매로서 작용하여 이산화탄소의 환원 반응의 활성화 에너지를 낮출 수 있다. 상기 열거된 금속 원소는 금속 나노 입자에 포함되어, 상기 은 나노 입자와 같이 캐소드에서 이산화탄소 환원 반응의 촉매로 작용할 수 있다.

[52]

[53] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 전극 촉매는 양이온 이오노머 또는 음이온 이오노머를 포함하는 것일 수 있다. 상기 양이온 이오노머는 양이온을 포함하는 이온전도성 고분자로서, 상기 양이온을 통해 수산화 이온(OH⁻)과 같은 음이온의 이동이 가능하며, 상기 음이온 이오노머는 음이온을 포함하는 이온전도성 고분자로서, 상기 음이온을 통해 수소 이온(H⁺)과 같은 양이온의 이동이 가능하다. 구체적으로 듀퐁社의 나피온 등이 상기 음이온 이오노머로 적용될 수 있다. 상기 양이온 이오노머 또는 음이온 이오노머는 용매, 금속 나노 입자 및 카본 블랙을 포함하는 용액 형태의 전극 촉매에 첨가되어 혼합될 수 있으며, 상기 양이온 이오노머 또는 음이온 이오노머에 의해 금속 나노 입자 및 카본 블랙의 탄소 입자가 기체확산층에 보다 강하게 결합되어 탈리 현상이 방지될 수 있고, 전해액을 통해 전극 촉매층으로 이동된 이온이 전극 촉매층에서 보다 원활히 이동할 수 있으므로, 전극 촉매의 계면저항이 감소되어 이산화탄소의 환원 반응이 더욱 촉진될 수 있다.

[54]

본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 양이온 이오노머 또는 음이온 이오노머의 함량은 상기 금속 나노 입자 입자 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 이상 20 중량부 이하인 것일 수 있고, 구체적으로 상기 이오노머의 함량은 상기 금속 나노 입자 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 이상, 1 중량부 이상, 2 중량부 이상, 3 중량부 이상, 4 중량부 이상, 5 중량부 이상, 6 중량부 이상, 7 중량부 이상, 8 중량부 이상, 9 중량부 이상, 또는 10 중량부 이상인 것일 수 있고, 또한 20 중량부 이하, 19 중량부 이하, 18 중량부 이하, 17 중량부 이하, 16 중량부 이하, 15 중량부 이하, 14 중량부 이하, 13 중량부 이하, 12 중량부 이하, 11 중량부 이하, 또는 10 중량부 이하인 것일 수 있다. 상기 이오노머의 함량이 상기 범위를 만족하는 경우, 전극 촉매와 기체확산층 간의 접착력이 증가하여, 전극 촉매층이 탈리되어 발생하는 캐소드의 계면저항을 감소시킬 수 있다. 반면, 이오노머의 함량이 지나치게 높을

경우, 전극 촉매층에서 이오노머가 금속 나노 입자를 가리게 되어 이산화탄소 전환 성능이 저하될 수 있다.

[55]

[56] 캐소드

[57] 본 발명은 상기 전극 촉매층을 포함하는 캐소드를 제공한다.

[58] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 캐소드는 전극 촉매층 및 기체확산층을 포함하고, 상기 전극 촉매층은 상기 전극 촉매층을 포함하며, 상기 전극 촉매층은 상기 기체확산층의 적어도 어느 일면에 적층된 것일 수 있다. 본 발명의 상기 캐소드는 기체확산층의 일면에 전극 촉매층이 적층된 형태로서, 특히 상기 전극 촉매층은 상기 설명한 본 발명의 전극 촉매층을 포함하는 것일 수 있다.

[59] 한편 상기 기체확산층은 이산화탄소를 상기 전극 촉매층으로 확산시키는 역할을 한다. 상기 기체확산층은 탄소섬유 천, 탄소섬유 펠트, 탄소섬유 종이 등 탄소 소재를 사용한 다공체나, 익스팬디드 메탈(Expanded Metal), 금속 메시(Metal Mesh) 등과 같은 그물 구조의 얇은 금속판으로 이루어진 금속 다공체를 사용할 수 있으며, 구체적으로 SGL Caron社の Sigracet 39BB 또는 JNTG社の JNT30-A6P 등이 상기 기체확산층으로 사용되어 캐소드로 공급되는 이산화탄소를 상기 전극 촉매층으로 확산시킬 수 있다.

[60] 상기 캐소드는 용액 형태의 상기 전극 촉매가 상기 기체확산층의 어느 일면에 도포된 후 건조되어 전극 촉매층 형태로 기체확산층의 일면에 적층된 형태일 수 있으며, 상기 전극 촉매층에서 이산화탄소의 환원 반응이 수행되는 것일 수 있다.

[61] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 전극 촉매층의 두께는 $0.1\ \mu\text{m}$ 이상 $100\ \mu\text{m}$ 이하인 것일 수 있다. 상기 전극 촉매층의 두께는 금속 나노 입자와 카본 블랙의 함량, 상기 카본 블랙의 비표면적 및 전극 촉매의 도포량에 따라 달라질 수 있으며, 전극 촉매층의 두께가 상기 범위와 같을 경우, 전극 촉매층의 기계적 강도가 높은 동시에 촉매층에 의한 저항 증가는 낮을 수 있다.

[62] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 전극 촉매층 내 상기 금속 나노 입자의 단위 면적 당 함량은 $0.5\ \text{mg}/\text{cm}^2$ 이상 $1.5\ \text{mg}/\text{cm}^2$ 이하인 것일 수 있고, 구체적으로 상기 금속 나노 입자의 단위 면적 당 함량은 $0.5\ \text{mg}/\text{cm}^2$ 이상, $0.6\ \text{mg}/\text{cm}^2$ 이상, $0.7\ \text{mg}/\text{cm}^2$ 이상, $0.8\ \text{mg}/\text{cm}^2$ 이상, $0.9\ \text{mg}/\text{cm}^2$, 또는 $1.0\ \text{mg}/\text{cm}^2$ 이상인 것일 수 있고, 또한 $1.5\ \text{mg}/\text{cm}^2$ 이하, $1.4\ \text{mg}/\text{cm}^2$ 이하, $1.3\ \text{mg}/\text{cm}^2$ 이하, $1.2\ \text{mg}/\text{cm}^2$ 이하, $1.1\ \text{mg}/\text{cm}^2$ 이하, 또는 $1.0\ \text{mg}/\text{cm}^2$ 이하인 것일 수 있다.

[63] 전극 촉매층 내 금속 나노 입자의 단위 면적 당 함량이 상기 범위를 만족하는 경우, 상기 전극 촉매층을 포함하는 캐소드의 이산화탄소의 전환율이 향상되고, 고전류에서도 낮은 과전압을 유지할 수 있다. 또한 상기 범위에서 투입되는 금속 나노 입자의 비용 대비 이산화탄소의 전환율이 향상되는 정도가 높아 경제적인 것일 수 있다.

[64]

[65] 캐소드 제조방법

[66] 본 발명은 캐소드 제조방법을 제공한다.

[67] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 캐소드 제조방법은 금속 나노 입자, 카본 블랙 및 용매를 혼합하여 전극 촉매 조성물을 제조하는 단계(S1) 및 상기 (S1) 단계에서 제조된 전극 촉매 조성물을 기체확산층에 코팅하는 단계(S2)를 포함하고, 상기 (S1) 단계에서 혼합하는 카본 블랙은 비표면적이 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상 $750 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하인 것이며, 상기 (S1) 단계에서 혼합하는 카본 블랙의 함량은 상기 금속 나노 입자 100 중량부에 대하여 35 중량부 이상 350 중량부 이하인 것일 수 있다.

[68] 구체적으로, 상기 (S1) 단계는 금속 나노 입자, 용매 및 카본 블랙을 혼합한 뒤 교반 및 분산을 통해 전극 촉매 조성물을 제조하는 단계로서, 상기 전극 촉매 조성물은 앞서 설명한 용액 형태의 전극 촉매를 의미한다. 또한 상기 S1 단계는 상기 전극 촉매 조성물 제조 시, 앞서 설명한 양이온 이오노머 또는 음이온 이오노머를 더 첨가하여 실시될 수 있다.

[69] 종래 카본 블랙 및 금속 나노 입자를 이용하여 전극 촉매 조성물을 제조하는 방법의 경우, 카본 블랙 지지체에 금속 나노 입자를 담지시켜 담지 촉매 입자를 제조한 뒤, 상기 촉매 입자와 용매를 혼합하여 전극 촉매 조성물을 제조하였고, 그 결과 상기 카본 블랙 지지체의 표면에 금속 나노 입자가 부착된 형태의 전극 촉매 조성물이 제조되었다. 그러나 상기 담지 촉매를 적용한 캐소드는 고전류에서 과전압이 높고 수소생성반응이 높다는 문제가 존재하였다. 이와 달리 본 발명은 카본 블랙을 금속 나노 입자 및 용매와 함께 혼합하여 전극 촉매 조성물을 제조하는 것을 특징으로 한다. 따라서 전극 촉매 조성물 내에서 상기 금속 나노 입자는 상기 카본 블랙 사이에 혼재되어 있는 형태로 존재하며, 종래 담지 촉매와 달리 금속 나노 입자와 카본 블랙이 서로 부착되어 있지 않은 전극 촉매 조성물을 제조할 수 있다.

[70] 또한 상기 (S1) 단계는 용매, 금속 나노 입자를 혼합한 후, 비표면적이 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상 $750 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하인 카본 블랙을 금속 나노 입자 100 중량부에 대하여 35 중량부 이상 350 중량부 이하로 첨가하고 혼합하여 전극 촉매 조성물을 제조하는 단계일 수 있다. 앞서 설명한 것과 같이 상기 카본 블랙에 의하여 상기 전극 촉매 조성물이 코팅된 캐소드의 전극 촉매층에서는 이산화탄소의 유입이 원활하게 이루어질 수 있고, 그 결과 상기 캐소드는 고전류에서 과전압이 낮고, 이산화탄소 전환율이 높을 수 있다. 또한 전극 촉매 조성물의 분산성이 향상되어 기체확산층의 일면에 전극 촉매 조성물이 균일하게 코팅될 수 있으며, 상기 카본 블랙에 의하여 전극 촉매 조성물의 소수성 또한 증가하여, 상기 전극 촉매 조성물이 코팅된 캐소드는 침수에 의한 플러딩 현상이 완화될 수 있다.

[71]

- [72] 상기 (S2) 단계는 상기 전극 촉매 조성물을 기체확산층의 어느 일면에 코팅하는 단계로서, 구체적으로 상기 전극 촉매 조성물을 기체확산층의 어느 일면에 도포한 후, 이를 건조하여 상기 전극 촉매 조성물 내 용매를 제거하고, 기체확산층의 일면에 전극 촉매층이 균일하게 적층되도록 하는 단계일 수 있다. 한편 상기 코팅은 닥터 블레이드, 다이캐스팅, 콤팩트 코팅, 스크린 프린팅, 스프레이 코팅, 전기방사, 롤코팅 및 브러싱으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 방법으로 수행될 수 있으며, 구체적으로 상기 촉매 조성물을 기체확산층의 일면에 스프레이 코팅한 뒤 건조하여 촉매 조성물 내 용매를 제거하고, 전극 촉매층이 기체확산층의 일면에 $0.1\ \mu\text{m}$ 이상 $100\ \mu\text{m}$ 이하의 두께로 적층되도록 코팅하는 단계일 수 있다.
- [73] 또한 상기 (S2) 단계는 상기 기체확산층의 어느 일면 내 상기 금속 나노 입자의 단위 면적 당 함량이 $0.5\ \text{mg}/\text{cm}^2$ 이상 $1.5\ \text{mg}/\text{cm}^2$ 이하를 만족하도록 상기 전극 촉매 조성물을 코팅하는 것일 수 있다. 기체확산층의 어느 일면 내 금속 나노 입자의 단위 면적 당 함량이 상기 범위를 만족하도록 전극 촉매 조성물을 코팅하는 경우, 이산화탄소의 전환율이 우수하면서도 고전류를 인가하여도 낮은 과전압을 유지할 수 있는 캐소드를 제조할 수 있다. 또한 상기 범위에서 투입되는 금속 나노 입자의 비용 대비 이산화탄소의 전환율이 향상되는 정도가 높아 경제적이 수 있다.
- [74]
- [75] **전기화학 셀**
- [76] 본 발명은 상기 캐소드를 포함하는 전기화학 셀을 제공한다.
- [77] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 전기화학 셀은 상기 캐소드, 애노드 및 상기 캐소드 및 애노드 사이에 배치된 분리막을 포함하는 것일 수 있다.
- [78] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 전기화학 셀은 이산화탄소 및 수증기를 전기분해하여 일산화탄소 및 수산화이온으로 전환시키는 셀일 수 있고, 상기 전기화학 셀은 이산화탄소의 전기분해 장치 외에도 연료전지, 수전해 장치와 같이 전기화학 전환을 통해 유용한 화학물질을 생산할 수 있는 전기화학 전환 장치에 모두 활용이 가능하다. 한편 상기 전기분해는 자발적으로 발생하지 않는 분해반응을 직류 전압을 가하여 산화환원 반응을 통해 물질을 분해하는 것을 의미하고, 본 발명의 전기화학 셀을 통한 이산화탄소의 전기분해는 하기와 같은 과정을 통해 이루어진다.
- [79] 본 발명 전기화학 셀의 상기 애노드는 산화전극으로서 물을 산화시켜 산소를 발생시키며, 이때 수소이온이 생성된다. 상기 애노드에서 생성된 수소이온은 상기 분리막을 통해 상기 캐소드로 전달되고, 상기 캐소드는 환원 전극으로서 상기 캐소드로 투입된 이산화탄소 및 수증기가 상기 애노드로부터 이동된 전자와 반응하여 일산화탄소 및 수소를 생성하는 것일 수 있다.
- [80] 본 발명 전기화학 셀의 상기 애노드 및 상기 캐소드는 각각 전극 촉매층을 포함할 수 있다. 캐소드의 전극 촉매층은 이산화탄소 환원 반응에 활성을 갖는 전극

촉매를 포함할 수 있고, 특히 캐소드에서 발생하는 이산화탄소 환원 반응은 수소 발생 반응과 경쟁하기 때문에, 이산화탄소 환원 반응에 활성을 갖는 동시에 수소 발생 반응에 요구되는 전압이 높은 전극 촉매를 포함하는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 전극 촉매는 본 발명의 전극 촉매일 수 있다.

- [81] 한편, 상기 애노드의 전극 촉매층은 물의 산화반응에 활성을 갖는 전극 촉매를 포함할 수 있고, 상기 애노드의 전극 촉매는 산소 발생 반응을 위해 Pt, Au, Pd, Ir, Ag, Rh, Ru, Ni, Al, Mo, Cr, Cu, Ti, W, Ta, 이들의 합금, 또는 혼합 금속 산화물, 예를 들어 Ta_2O_5 , IrO_2 등으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있으며, 구체적으로 상기 애노드는 이리듐 산화물(IrO_2)으로 코팅된 티타늄 메쉬 기재인 것일 수 있다.
- [82] 한편, 상기 캐소드는 상기 전극 촉매층에 가습된 이산화탄소를 균일하게 공급하기 위하여 기체확산층을 포함할 수 있으며, 구체적으로 상기 기체확산층은 앞서 설명한 기체확산층일 수 있고, 상기 기체확산층의 일면에는 전극 촉매층이 적층된 것일 수 있다. 상기 캐소드가 상기 기체 확산층을 포함하는 경우, 공급된 이산화탄소를 상기 캐소드의 전극 촉매층까지 원활하게 확산, 분배, 공급할 수 있으며, 상기 기체확산층은 수분 응축을 효과적으로 방지함으로써 전극 촉매층으로의 이산화탄소의 공급이 지속적으로 균일하게 되도록 함과 동시에 전기분해 반응이 원활하게 진행될 수 있도록 한다.
- [83] 한편, 상기 분리막은 상기 애노드 및 캐소드 사이에 배치될 수 있다. 상기 분리막은 그 자체로는 전기화학 반응에 참여하지 않는 비활성 소재로 구성될 수 있으나, 애노드 및 캐소드 사이에서 이온이 이동할 수 있는 경로를 제공하며, 상기 애노드와 상기 캐소드의 물리적 접촉을 분리하는 역할을 할 수 있다. 구체적으로 상기 분리막으로는 다공성 분리막이 사용될 수 있다.
- [84] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 전기화학 셀은 전기화학 전환 장치에 모두 활용 가능하며, 상기 전기화학 셀은 이산화탄소를 전기분해하여 일산화탄소, 에틸렌, 메탄, 개미산, 탄화수소, 알데하이드 및 알코올로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 생성하는 장치에 활용되는 것일 수 있다. 구체적으로 상기 전기화학 셀은 이산화탄소를 전기분해하여 일산화탄소를 생성하는 것일 수 있다.
- [85] 본 발명의 전기화학 셀은 상술한 본 발명의 캐소드를 포함하므로, 상기 캐소드의 전극 촉매층은 금속 나노 입자 및 비표면적이 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 이상 $750\text{ m}^2/\text{g}$ 이하인 카본 블랙을 포함하고, 상기 카본 블랙의 함량은 금속 나노 입자 100 중량부에 대하여 35 중량부 이상 350 중량부 이하인 것일 수 있다. 따라서 상술한 바와 같이 본 발명의 전기화학 셀은 상기 캐소드의 전극 촉매층에 기공이 충분히 형성되어 있으므로, 이산화탄소의 유입이 원활하게 이루어질 수 있고, 그 결과 이산화탄소의 전환율이 높으면서도 고전류에서 과전압이 낮을 수 있다.

[86]

[87] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예 및 실험예를 들어 더욱 상세하게 설명하나, 본 발명이 이들 실시예 및 실험예에 의해 제한되는 것은 아니다. 본 발명에 따른 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 안된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[88]

[89] 실시예 및 비교예

[90] 실시예 1

[91] 은 나노 입자(Ag NP) 1,000 mg을 이소프로판올과 물을 9:1의 부피비로 혼합한 용매 100 mL와 혼합하여 은 나노 입자의 농도가 10 mg/mL인 용액을 제조하였다. 이어서 비표면적이 $250 \text{ m}^2/\text{g}$ 이고, 비저항이 0.2 내지 $1.0 \Omega \cdot \text{cm}$ 인 Vulcan XC-72를 1,000 mg 첨가하고, 나피온(듀폰社)을 100 mg 첨가하였다. 그 후 Homogenizer를 이용하여 교반하고, Ultrasonicator를 이용하여 분산하여 전극 촉매를 제조하였다. 상기 전극 촉매의 Vulcan XC-72 함량은 은 나노 입자 100 중량부에 대하여 100 중량부이다.

[92] 실시예 2

[93] 상기 실시예 1에서, 상기 Vulcan XC-72를 500 mg 첨가한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 전극 촉매를 제조하였다. 상기 전극 촉매의 Vulcan XC-72 함량은 은 나노 입자 100 중량부에 대하여 50 중량부이다.

[94] 실시예 3

[95] 상기 실시예 1에서, 상기 Vulcan XC-72를 3,000 mg 첨가한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 전극 촉매를 제조하였다. 상기 전극 촉매의 Vulcan XC-72 함량은 은 나노 입자 100 중량부에 대하여 300 중량부이다.

[96] 실시예 4

[97] 상기 실시예 1에서, 상기 Vulcan XC-72를 350 mg 첨가한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 전극 촉매를 제조하였다. 상기 전극 촉매의 Vulcan XC-72 함량은 은 나노 입자 100 중량부에 대하여 35 중량부이다.

[98] 비교예 1

[99] 상기 실시예 1에서, Vulcan XC-72를 첨가하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 전극 촉매를 제조하였다.

[100] 비교예 2

[101] 상기 실시예 1에서, Vulcan XC-72 대신 비표면적이 $1,270 \text{ m}^2/\text{g}$ 이고, 비저항이 0.005 내지 $0.01 \Omega \cdot \text{cm}$ 인 Ketjenblack EC600JD를 5 mg 첨가한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 전극 촉매를 제조하였다. 상기 전극 촉매의 Ketjenblack EC600JD 함량은 은 나노 입자 100 중량부에 대하여 0.5 중량부이다.

[102] **비교예 3**

[103] 상기 실시예 1에서, Vulcan XC-72 대신 Ketjenblack EC600JD를 1,000 mg 첨가한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 전극 촉매를 제조하였다. 상기 전극 촉매의 Ketjenblack EC600JD 함량은 은 나노 입자 100 중량부에 대하여 100 중량부이다.

[104] **비교예 4**

[105] 상기 실시예 1에서, Vulcan XC-72 대신 비표면적이 $800 \text{ m}^2/\text{g}$ 이고, 비저항이 0.01 내지 $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ 인 Ketjenblack EC300J를 1,000 mg 첨가한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 전극 촉매를 제조하였다. 상기 전극 촉매의 Ketjenblack EC300J 함량은 은 나노 입자 100 중량부에 대하여 100 중량부이다.

[106] **비교예 5**

[107] 상기 실시예 1에서, 상기 Vulcan XC-72를 200 mg 첨가한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 전극 촉매를 제조하였다. 상기 전극 촉매의 Vulcan XC-72 함량은 은 나노 입자 100 중량부에 대하여 20 중량부이다.

[108] **비교예 6**

[109] 상기 실시예 1에서, 상기 Vulcan XC-72를 4,000 mg 첨가한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 전극 촉매를 제조하였다. 상기 전극 촉매의 Vulcan XC-72 함량은 은 나노 입자 100 중량부에 대하여 400 중량부이다.

[110]

[111] **실험예**[112] **(1) 전기화학 셀의 제조**

[113] 상기 실시예 및 비교예의 전극 촉매를 25 cm^2 의 면적을 갖는 기체확산층(JNT30-A6P(JNTG 社))의 일면에 Ultrasonic spray coater로 120°C 에서 코팅하여 캐소드를 제조하였다. 이때 상기 기체확산층의 일면에 적층된 전극 촉매층 내 은 나노 입자의 단위면적당 함량은 모두 $1.0 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 로 동일하였고, 상기 전극 촉매층의 두께는 실시예 1의 경우 $30 \mu\text{m}$, 실시예 2의 경우 $15 \mu\text{m}$, 실시예 3의 경우 $90 \mu\text{m}$ 이었다.

[114] 또한, 애노드로는 IrO_2 가 분사된 Ti 메쉬를 사용하였고, 이때 Ti 메쉬 면적은 25 cm^2 이었다. 애노드 전해액으로는 0.25 M의 Cs_2CO_3 을 사용하였다. 분리막으로는 다공성 분리막을 사용하였으며, 분리막의 양면에 상기 캐소드 및 애노드를 각각 적층하여 전기화학 셀을 완성하였다.

[115]

[116] **(2) 전류밀도에 따른 전기화학적 성능 평가**

[117] 상기 전기화학 셀을 활용하여 30분 동안 반응을 진행하였으며, VSP Potentiostat(BioLogic 社)을 이용하여 100, 200, 300, 400 및 $500 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 의 전류 밀도를 30분씩 인가하고, 1 내지 4 V의 반응 전압을 가하여 이산화탄소 전환율, 생

성물에 대한 패러데이 효율 및 과전압을 측정하였다. 애노드에는 전해액을 25 mL/min의 속도로 공급하였으며, 캐소드에는 40 °C의 가습된 이산화탄소를 200 ccm의 속도로 공급하였다. 상기 이산화탄소의 전환율은 시간당 투입된 이산화탄소 가스량 대비 생성된 일산화탄소의 비율로 계산하였으며, 상기 패러데이 효율은 배출라인에서의 기체 조성을 GC(Gas Chromatography) 분석을 통해서 측정하였다. 또한, 패러데이 효율은 아래의 식을 통해서 계산하였다.

[118] [수학식 1]

[119]

$$FE_{\text{product}}(\%) = \frac{i_{\text{product}}}{i_{\text{total}}} \times 100 = \frac{V_{\text{product}} \times Q \times \frac{2Fp}{RT}}{i_{\text{total}}} \times 100$$

[120] 상기 수학식 1에서, Q는 배출 라인에서의 유량, F는 패러데이 상수, p는 압력, T는 측정 온도, R은 이상기체 상수이다. 전체 전류(total current, i_{total})는 시간에 따라 인가된 전체 전류의 값이고, 생성물에 대한 전류(i_{product})는 GC 분석을 통해 측정된 가스의 부피(V_{product})로부터 계산한 값이다. 각 전류밀도에 따른 이산화탄소의 전환율 및 각 생성물의 패러데이 효율은 하기 표 1 내지 표 3에 나타내었다.

[121] 상기 과전압의 측정은 VSP Potentiostat(BioLogic社의)을 통해서 진행하였다. 80 A의 부스터를 장착하여, 대면적에 해당하는 전류의 인가를 실시하였다. 상기 전류의 인가는 각각 100, 200, 300, 400 및 500 mA/cm²를 일정시간 동안 유지한 뒤, 15분의 시간이 경과했을 때 시점의 전압을 기록하였다. 이때 GC(Gas-Chromatography) 분석도 동시에 진행하였으며, 상기 과전압 값을 표 1 내지 표 3에 나타내었다.

[122]

[123] [표1]

구분	성능	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4
100 mA/cm ²	CO ₂ 전환율(%)	9.83	10.06	9.82	9.82
	CO 패러데이 효율(%)	101.67	100.50	102.09	102.13
	H ₂ 패러데이 효율(%)	0.33	0.28	0.07	0.67
	과전압(V)	-2.691	-2.673	-2.828	-2.857
200 mA/cm ²	CO ₂ 전환율(%)	18.95	18.93	18.24	18.71
	CO 패러데이 효율(%)	97.94	94.57	94.80	97.25

300 mA/ cm ²	H ₂ 패러데이 효율(%)	0.24	0.39	0.18	0.45
	과전압(V)	-2.965	-2.935	-3.033	-3.070
	CO ₂ 전환율(%)	27.84	26.85	26.66	27.42
	CO 패러데이 효율(%)	95.92	89.44	92.39	95.03
400 mA/ cm ²	H ₂ 패러데이 효율(%)	0.20	1.56	0.16	0.43
	과전압(V)	-3.132	-3.110	-3.184	-3.225
	CO ₂ 전환율(%)	35.99	32.55	33.99	35.67
	CO 패러데이 효율(%)	93.03	81.32	88.33	92.69
500 mA/ cm ²	H ₂ 패러데이 효율(%)	0.20	7.34	1.19	0.57
	과전압(V)	-3.249	-3.279	-3.310	-3.365
	CO ₂ 전환율(%)	43.56	36.09	37.06	39.84
	CO 패러데이 효율(%)	90.07	72.13	77.04	92.83
	H ₂ 패러데이 효율(%)	1.47	12.85	5.50	3.28
	과전압(V)	-3.400	-3.412	-3.434	-3.553

[124] [표2]

구분	성능	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4
100 mA/c m ²	CO ₂ 전환율(%)	9.57	9.28	8.98	8.50
	CO 패러데이 효율(%)	103.87	96.97	95.90	91.76
	H ₂ 패러데이 효율(%)	0.22	10.31	2.83	10.59
	과전압(V)	-2.806	-2.918	-3.062	-3.015
200 mA/c m ²	CO ₂ 전환율(%)	18.36	18.07	11.01	14.46
	CO 패러데이 효율(%)	99.64	94.42	58.79	78.05
	H ₂ 패러데이 효율(%)	0.21	5.23	29.12	12.64
	과전압(V)	-3.016	-3.205	-3.406	-3.420

300 mA/c m ²	CO ₂ 전환율(%)	26.55	26.53	6.96	15.47
	CO 패러데이 효율(%)	96.06	92.44	24.77	55.69
	H ₂ 패러데이 효율(%)	0.24	2.89	59.27	33.11
	과전압(V)	-3.152	-3.410	-3.587	-3.588
400 mA/c m ²	CO ₂ 전환율(%)	34.15	34.43	3.44	13.52
	CO 패러데이 효율(%)	92.67	89.97	9.18	36.49
	H ₂ 패러데이 효율(%)	0.49	1.97	77.92	57.50
	과전압(V)	-3.286	-3.583	-3.720	-3.651
500 mA/c m ²	CO ₂ 전환율(%)	39.57	34.41	-	-
	CO 패러데이 효율(%)	85.90	71.94	-	-
	H ₂ 패러데이 효율(%)	5.04	13.75	-	-
	과전압(V)	-3.439	-3.839	-	-

[125] [표3]

구분	성능	비교예 5	비교예 6
100 mA/cm ²	CO ₂ 전환율(%)	9.49	9.43
	CO 패러데이 효율(%)	99.78	96.39
	H ₂ 패러데이 효율(%)	0.58	2.60
	과전압(V)	-2.964	-2.960
200 mA/cm ²	CO ₂ 전환율(%)	18.10	18.28
	CO 패러데이 효율(%)	95.12	93.45
	H ₂ 패러데이 효율(%)	1.05	4.20
	과전압(V)	-3.165	-3.291
300 mA/cm ²	CO ₂ 전환율(%)	26.24	26.30
	CO 패러데이 효율(%)	91.93	89.62
	H ₂ 패러데이 효율(%)	1.39	4.99
	과전압(V)	-3.338	-3.459
400 mA/cm ²	CO ₂ 전환율(%)	32.96	34.62
	CO 패러데이 효율(%)	86.61	88.47
	H ₂ 패러데이 효율(%)	2.92	4.98
	과전압(V)	-3.507	-3.594

500 mA/cm ²	CO ₂ 전환율(%)	19.10	34.58
	CO 패러데이 효율(%)	40.16	70.70
	H ₂ 패러데이 효율(%)	39.43	14.79
	과전압(V)	-3.780	-3.768

[126]

[127] 상기 표 1 내지 표 3를 참조하면, 카본 블랙을 첨가하지 않은 비교예 1과 비교하여 실시예 1 내지 4의 전극 촉매를 사용한 전기화학 셀의 경우, 특히 500 mA/cm²의 고전류밀도에서 과전압이 낮은 것으로 나타났으며, 이로부터 본 발명의 전극 촉매는 카본 블랙을 포함함에 따라 전극 촉매층에 기공이 충분히 형성되었으며, 그 결과 전극 촉매층에서 이산화탄소의 이동이 원활히 이루어져 고전류에서 과전압이 낮아졌음을 확인할 수 있다. 또한 실시예 1의 경우, 카본 블랙의 소수성으로 인해 고전류에서 발생하는 플러딩 현상 또한 완화되어 수소생성반응이 억제되었고, 그 결과 수소 패러데이 효율도 낮출 수 있음을 확인할 수 있었다.

[128] 한편 카본 블랙을 첨가하였으나, 상기 카본 블랙의 비표면적이 750 m²/g을 초과하는 비교예 2 내지 4의 경우에는, 실시예 1 내지 3과 비교하여 대부분의 전류밀도에서 이산화탄소 전환율 및 일산화탄소 패러데이 효율이 낮고, 수소 패러데이 효율 및 과전압이 높은 것으로 나타났다. 또한 비교예 2 내지 4의 경우, 카본 블랙을 첨가하지 않은 비교예 1 대비 이산화탄소 전환율 및 일산화탄소 패러데이 효율이 낮고, 수소 패러데이 효율 및 과전압은 높게 나타났으며, 특히 비교예 3 및 4의 전극 촉매를 사용한 전기화학 셀은, 전류밀도가 가장 높은 500 mA/cm²에서 전기화학 셀을 구동할 수 없을 정도로 성능 열화가 발생하였고, 과전압이 지나치게 높아 전원장치의 한계 상 이산화탄소 전환율 및 패러데이 효율이 측정되지 못했다. 이로부터 비표면적이 큰 카본 블랙을 첨가할 경우, 전극 촉매층의 밀도가 하락하여 저항이 증가하고, 그 결과 과전압이 현저히 증가하여 수소생성반응이 과도하게 촉진되는 등 전극 성능이 현저히 하락할 수 있음을 확인하였다.

[129] 또한 비표면적이 100 m²/g 이상 750 m²/g 이하인 카본 블랙을 사용하였으나 카본 블랙의 함량이 본 발명의 범위 미만인 비교예 1 및 비교예 5의 경우, 전극 촉매의 낮은 소수성으로 인해 플러딩 현상이 증가하였고, 그 결과 실시예 1 대비 고전류에서 이산화탄소의 전환율이 낮고, 과전압이 높으며, 또한 수소의 패러데이 효율 역시 높은 등으로 전극 성능이 낮은 것을 확인할 수 있었다. 또한 카본 블랙의 함량이 본 발명의 범위를 초과하는 비교예 6의 경우, 이산화탄소 환원 반응의 촉매인 은 나노 입자의 단위 면적 당 함량이 상대적으로 낮아짐에 따라 실시예 1 대비 이산화탄소의 전환율이 낮은 것을 확인할 수 있었다.

[130] 이와 같은 결과로부터, 본 발명의 전극 촉매는, 카본 블랙이 전극 촉매층에서 형성하는 기공에 의해 이산화탄소 기체가 원활하게 이동할 수 있고, 카본 블랙의 소수성에 의해 플러딩 현상 또한 완화시킴에 따라, 상기 전극 촉매를 포함하는

전기화학 셀에서의 이산화탄소 전환율 및 일산화탄소 패러데이 효율은 향상시킬 수 있고, 수소 패러데이 효율 및 과전압은 낮출 수 있음을 확인할 수 있다.

청구범위

- [청구항 1] 금속 나노 입자 및 카본 블랙을 포함하고,
상기 카본 블랙은 비표면적이 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상 $750 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하인 것이며,
상기 카본 블랙의 함량은 상기 금속 나노 입자 100 중량부에 대하여 35 중량부 이상 350 중량부 이하인 것인 전극 촉매.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 카본 블랙은 비저항이 $1.5 \Omega \cdot \text{cm}$ 이하인 것인 전극 촉매.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 금속 나노 입자는 평균 직경이 100 nm 이하인 것인 전극 촉매.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 금속 나노 입자는 Ag, Au, Zn, In, Cu, Ni, Pt, Pd, Ti, Fe, Ga 및 Sn으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 원소를 포함하는 금속 나노 입자인 것인 전극 촉매.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 전극 촉매는 양이온 이오노머 또는 음이온 이오노머를 포함하는 것인 전극 촉매.
- [청구항 6] 제5항에 있어서,
상기 양이온 이오노머 또는 음이온 이오노머의 함량은 상기 금속 나노 입자 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 이상 20 중량부 이하인 것인 전극 촉매.
- [청구항 7] 전극 촉매층 및 기체확산층을 포함하고,
상기 전극 촉매층은 제1항의 전극 촉매를 포함하며,
상기 전극 촉매층은 상기 기체확산층의 적어도 어느 일면에 적층된 것인 캐소드.
- [청구항 8] 제7항에 있어서,
상기 전극 촉매층 내 금속 나노 입자의 단위 면적 당 함량은 $0.5 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 이상 $1.5 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 이하인 것인 캐소드.
- [청구항 9] 금속 나노 입자, 카본 블랙 및 용매를 혼합하여 전극 촉매 조성물을 제조하는 단계(S1) 및
상기 (S1) 단계에서 제조된 전극 촉매 조성물을 기체확산층에 코팅하는 단계(S2)를 포함하고,
상기 (S1) 단계에서 카본 블랙은 비표면적이 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상 $750 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하인 것이며,
상기 (S1) 단계에서 카본 블랙의 함량은 상기 금속 나노 입자 100 중량부에 대하여 35 중량부 이상 350 중량부 이하인 것인 캐소드 제조방법.
- [청구항 10] 제7항의 캐소드; 애노드; 상기 캐소드 및 애노드 사이에 배치된 분리막을 포함하는 전기화학 셀.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2024/010124

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**B01J 21/18**(2006.01)i; **B01J 23/50**(2006.01)i; **B01J 35/40**(2024.01)i; **B01J 37/04**(2006.01)i; **C25B 1/01**(2021.01)i; **C25B 11/081**(2021.01)i; **H01M 4/96**(2006.01)i; **H01M 4/90**(2006.01)i; **H01M 8/1004**(2016.01)i; **H01M 8/10**(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)

B01J 21/18(2006.01); B01J 23/44(2006.01); B01J 37/02(2006.01); B01J 37/04(2006.01); H01M 4/88(2006.01); H01M 4/92(2006.01); H01M 8/10(2006.01); H01M 8/1004(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: 전극(electrode), 촉매(catalyst), 이온노머(ionomer), 금속 나노 입자(metal nanoparticle), 카본 블랙(carbon black)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2002-0092996 A (CABOT CORPORATION) 12 December 2002 (2002-12-12) See paragraphs [0015]-[0464]; claims 2, 4 and 41; tables 2 and 20; sample PPC056126A; and figures 12 and 17.	1-4, 7-10
Y		5-6
Y	KR 10-2010-0003780 A (HANWHA CHEMICAL CORPORATION) 12 January 2010 (2010-01-12) See claim 14.	5-6
A	KR 10-1373092 B1 (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 13 March 2014 (2014-03-13) See claims 1, 3 and 4.	1-10
A	KR 10-1992783 B1 (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 26 June 2019 (2019-06-26) See claims 1, 4 and 12.	1-10



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 October 2024

Date of mailing of the international search report

27 October 2024

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/KR2024/010124

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2018-0001305 A1 (N.E. CHEMCAT CORPORATION) 04 January 2018 (2018-01-04) See claims 1-6.	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2024/010124

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2002-0092996	A	12 December 2002	EP	1268054	A1	02 January 2003
				EP	1268054	A4	09 July 2003
				EP	1268054	B1	05 December 2012
				JP	2003-527735	A	16 September 2003
				JP	4097944	B2	11 June 2008
				KR	10-0797125	B1	22 January 2008
				US	2003-0049517	A1	13 March 2003
				US	2003-0054218	A1	20 March 2003
				US	2006-0247122	A1	02 November 2006
				US	6753108	B1	22 June 2004
				US	6991754	B2	31 January 2006
				US	7087341	B2	08 August 2006
				US	7722687	B2	25 May 2010
				WO	01-70392	A1	27 September 2001
				WO	01-70392	A1	27 September 2001
KR	10-2010-0003780	A	12 January 2010	KR	10-0981283	B1	10 September 2010
KR	10-1373092	B1	13 March 2014	KR	10-2011-0111745	A	12 October 2011
				US	2011-0244363	A1	06 October 2011
				US	8597853	B2	03 December 2013
KR	10-1992783	B1	26 June 2019	KR	10-2018-0109231	A	08 October 2018
US	2018-0001305	A1	04 January 2018	CN	107210448	A	26 September 2017
				CN	107210448	B	19 April 2019
				EP	3240070	A1	01 November 2017
				EP	3240070	A4	03 January 2018
				EP	3240070	B1	06 February 2019
				JP	2017-059530	A	23 March 2017
				JP	6133483	B2	24 May 2017
				KR	10-1849154	B1	16 April 2018
				KR	10-2017-0085135	A	21 July 2017
				US	10115992	B2	30 October 2018
				US	2017-0331135	A1	16 November 2017
				WO	2017-047465	A1	23 March 2017
				WO	2017-047465	A1	23 March 2017

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) B01J 21/18(2006.01)i; B01J 23/50(2006.01)i; B01J 35/40(2024.01)i; B01J 37/04(2006.01)i; C25B 1/01(2021.01)i; C25B 11/081(2021.01)i; H01M 4/96(2006.01)i; H01M 4/90(2006.01)i; H01M 8/1004(2016.01)i; H01M 8/10(2006.01)i		
B. 조사된 분야		
조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) B01J 21/18(2006.01); B01J 23/44(2006.01); B01J 37/02(2006.01); B01J 37/04(2006.01); H01M 4/88(2006.01); H01M 4/92(2006.01); H01M 8/10(2006.01); H01M 8/1004(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: 전극(electrode), 촉매(catalyst), 이오노머(ionomer), 금속 나노 입자(metal nanoparticle), 카본 블랙(carbon black)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2002-0092996 A (슈페리어 마이크로파우더스 엘엘씨) 2002.12.12 단락 [0015]-[0464]; 청구항 2, 4, 41; 표 2, 20; 샘플 PPC056126A; 도면 12, 17	1-4,7-10
Y		5-6
Y	KR 10-2010-0003780 A (한화석유화학 주식회사) 2010.01.12 청구항 14	5-6
A	KR 10-1373092 B1 (삼성에스디아이 주식회사) 2014.03.13 청구항 1, 3, 4	1-10
A	KR 10-1992783 B1 (한국과학기술원) 2019.06.26 청구항 1, 4, 12	1-10
A	US 2018-0001305 A1 (N.E. CHEMCAT CORPORATION) 2018.01.04 청구항 1-6	1-10
☐ 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 문헌과조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2024년10월25일(25.10.2024)		국제조사보고서 발송일 2024년10월27일(27.10.2024)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 허주형 전화번호 +82-42-481-5373

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2002-0092996 A	2002/12/12	EP 1268054 A1	2003/01/02
		EP 1268054 A4	2003/07/09
		EP 1268054 B1	2012/12/05
		JP 2003-527735 A	2003/09/16
		JP 4097944 B2	2008/06/11
		KR 10-0797125 B1	2008/01/22
		US 2003-0049517 A1	2003/03/13
		US 2003-0054218 A1	2003/03/20
		US 2006-0247122 A1	2006/11/02
		US 6753108 B1	2004/06/22
		US 6991754 B2	2006/01/31
		US 7087341 B2	2006/08/08
		US 7722687 B2	2010/05/25
		WO 01-70392 A1	2001/09/27
KR 10-2010-0003780 A	2010/01/12	KR 10-0981283 B1	2010/09/10
KR 10-1373092 B1	2014/03/13	KR 10-2011-0111745 A	2011/10/12
		US 2011-0244363 A1	2011/10/06
		US 8597853 B2	2013/12/03
KR 10-1992783 B1	2019/06/26	KR 10-2018-0109231 A	2018/10/08
US 2018-0001305 A1	2018/01/04	CN 107210448 A	2017/09/26
		CN 107210448 B	2019/04/19
		EP 3240070 A1	2017/11/01
		EP 3240070 A4	2018/01/03
		EP 3240070 B1	2019/02/06
		JP 2017-059530 A	2017/03/23
		JP 6133483 B2	2017/05/24
		KR 10-1849154 B1	2018/04/16
		KR 10-2017-0085135 A	2017/07/21
		US 10115992 B2	2018/10/30
		US 2017-0331135 A1	2017/11/16
		WO 2017-047465 A1	2017/03/23