(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2020 년 1 월 9 일 (09.01.2020)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2020/009473 A1

(51) 국제특허분류:
C25B 11/04 (2006.01) *B01J 27/25* (2006.01)
B01J 27/13 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2019/008144

(22) 국제출원일: 2019 년 7 월 3 일 (03.07.2019)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2018-0078915 2018 년 7 월 6 일 (06.07.2018) KR

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

(72) 발명자: **김연이 (KIM, Yeon Yi)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). **엄희준 (EOM, Hee Jun)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). **김명훈 (KIM, Myung Hun)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). **이동철 (LEE, Dong Chul)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). **정상윤 (JUNG, Sang Yun)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). **황교현 (HWANG, Gyo Hyun)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). **정종욱 (JUNG, Jong Wook)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). **방용주 (BANG, Yong Ju)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 특허법인 태평양 (**BAE, KIM & LEE IP GROUP**); 06626 서울시 서초구 강남대로 343, 11층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 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))

WO 2020/009473 A1

(54) **Title:** ACTIVE LAYER COMPOSITION OF CATHODE FOR ELECTROLYSIS, AND CATHODE DERIVED THEREFROM

(54) **발명의 명칭:** 전기분해용 환원 전극의 활성층 조성물 및 이로 유래된 환원 전극

(57) **Abstract:** The present invention relates to an active layer composition of a cathode for brine electrolysis and a cathode for electrolysis formed of same, the active layer composition comprising: a metal precursor mixture comprising a ruthenium precursor, a platinum precursor, and a lanthanide metal precursor; and an organic solvent comprising an amine-based compound. The durability of the cathode for electrolysis is excellent, and the initial performance and activation performance are improved so as to inhibit an overvoltage and reduce a deviation thereof, and thus stability in electrode performance can be expected.

(57) **요약서:** 본 발명은 염수 전기분해용 환원 전극의 활성층 조성물로, 루테늄 전구체, 플래티넘 전구체 및 란탄족 금속 전구체를 포함하는 금속 전구체 혼합물; 및 아민계 화합물을 포함하는 유기용매;를 포함하는 환원 전극의 활성층 조성물 및 이로 제조된 전기분해용 환원 전극에 관한 것으로서, 전기분해용 환원 전극의 내구성이 우수하며, 초기 성능 및 활성화 성능을 개선시켜 과전압 현상을 억제하고, 그 편차를 저감하여 전극의 성능 안정성을 기대할 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 전기분해용 환원 전극의 활성층 조성물 및 이로 유래된 환원 전극

기술분야

[1] 관련출원과의 상호인용

[2] 본 출원은 2018년 07월 06일자 한국 특허출원 제10-2018-0078915호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[3]

[4] 기술분야

[5] 본 발명은 전기분해용 환원 전극의 활성층 조성물과 이로부터 유래된 전기분해용 환원 전극에 관한 것이다.

[6]

배경기술

[7] 해수 등의 저가의 염수(Brine)를 전기분해하여 수산화물, 수소 및 염소를 생산하는 기술이 널리 알려져 있다. 이러한 전기분해 공정은 통상 클로르-알칼리(chlor-alkali) 공정이라고도 불리며, 이미 수십년 간의 상업운전으로 성능 및 기술의 신뢰성이 입증된 공정이다.

[8] 이러한 염수의 전기분해는 전해조 내부에 이온교환막을 설치하여 전해조를 양이온실과 음이온실로 구분하고, 전해질로 염수를 사용하여 양극에서 염소가스를, 환원 전극에서 수소 및 가성소다를 얻는 이온교환막법이 현재 가장 널리 사용되고 있다.

[9] 한편, 염수의 전기분해 공정은 하기 전기화학 반응식에 나타낸 바와 같은 반응을 통해 이루어진다.

[10] 산화 전극 반응: $2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$ ($E^0 = +1.36$ V)

[11] 환원 전극 반응: $2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2$ ($E^0 = -0.83$ V)

[12] 전체 반응: $2Cl^- + 2H_2O \rightarrow 2OH^- + Cl_2 + H_2$ ($E^0 = -2.19$ V)

[13]

[14] 염수의 전기분해를 수행함에 있어 전해전압은 이론적인 염수의 전기분해에 필요한 전압에 산화 전극(양극, anode) 및 환원 전극(음극, cathode) 각각의 과전압, 이온교환막의 저항에 의한 전압 및 전극 간 거리에 의한 전압을 모두 고려해야 하며, 이들 전압 중 전극에 의한 과전압이 중요한 변수로 작용하고 있다.

[15] 이에, 전극의 과전압을 감소시킬 수 있는 방법이 연구되고 있으며, 예컨대 산화 전극으로는 DSA(Dimensionally Stable Anode)라 불리는 귀금속계 전극이 개발되어 사용되고 있으며, 환원 전극에 대해서도 과전압이 낮고 내구성이 있는

우수한 소재의 개발이 요구되고 있다.

[16] 이러한 환원 전극으로는 스테인레스 스틸 또는 니켈이 주로 사용되었으며, 최근에는 과전압을 감소시키기 위하여 스테인레스 스틸 또는 니켈의 표면을 산화니켈, 니켈과 주석의 합금, 활성탄과 산화물의 조합, 산화 루테늄, 백금 등으로 피복하여 사용하는 방법이 연구되고 있다.

[17] 또한, 활성물질의 조성을 조절하여 환원 전극의 활성을 높이고자 루테늄과 같은 백금족 금속과 세륨과 같은 란탄족 금속을 사용하여 조성을 조절하는 방법도 연구되고 있다. 하지만, 과전압 현상이 발생하고, 역전류에 의한 열화가 일어나는 문제가 발생하였다.

[18]

[19] [선행기술문헌]

[20] [특허문헌]

[21] (특허문헌 1) JP2003-2977967A

[22]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[23] 본 발명의 목적은 전기분해용 환원 전극의 과전압 현상을 개선하고, 전극의 초기 성능 및 활성화 후 성능의 편차가 적어 성능 안정성이 우수하고, 내구성이 우수한 전기분해용 환원 전극을 제공하고자 한 발명이다.

[24]

과제 해결 수단

[25] 본 발명은 염수 전기분해용 환원 전극의 활성층 조성물로, 루테늄 전구체, 플래티넘 전구체 및 란탄족 금속 전구체를 포함하는 금속 전구체 혼합물; 및 아민계 화합물을 포함하는 유기용매;를 포함하는 환원 전극의 활성층 조성물을 제공한다.

[26] 또한, 본 발명은 금속 기재; 및 상기 금속 기재 상에 위치하고, 상기 환원 전극의 활성층 조성물로부터 유래된 활성층을 포함하는 전기분해용 환원 전극을 제공한다.

[27]

발명의 효과

[28] 본 발명의 환원 전극의 활성층 조성물로부터 유래되는 전기분해용 환원 전극은 전극 표면에서 란탄족 금속의 침상 구조를 증대시켜 내구성을 개선할 수 있고, 과전압 현상을 개선할 수 있으며, 전극의 활성화 전후 성능 차이가 거의 없다는 점에서 활성화 공정 없이도 전극 성능 평가에 대한 신뢰도를 높일 수 있다.

[29]

발명의 실시를 위한 형태

[30] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위해 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[31]

[32] 본 명세서 및 청구범위에 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.

[33]

[34] 본 명세서에서 사용되는 "산화 전극"이라는 용어는, 염수의 전기분해에 있어서, 염소의 산화 반응이 일어나 염소 기체가 발생되는 전극을 의미하며, 전자를 내어 주면서 산화 반응이 일어나며 양의 전위를 갖는 전극이라는 점에서 양극(anode)으로 칭해질 수 있다.

[35] 염소 산화 반응: $2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$ ($E^0 = +1.36$ V)

[36] 본 명세서에서 사용되는 "환원 전극"이라는 용어는, 염수의 전기분해에 있어서, 수소의 환원 반응이 일어나 수소 기체가 발생되는 전극을 의미하며, 전자를 받아 환원 반응이 일어나며 음의 전위를 갖는 전극이라는 점에서 음극(cathode)로 칭해질 수 있다.

[37] 수소 환원 반응: $2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2$ ($E^0 = -0.83$ V)

[38]

[39] **1. 전기분해용 환원 전극의 활성층 조성물**

[40] 본 발명의 일 실시예에 따른 전기분해용 환원 전극의 활성층 조성물은 염수 전기분해의 환원 전극의 활성층 조성물로, 금속 전구체 혼합물; 및 유기용매;를 포함하고, 상기 금속 전구체 혼합물은 루테늄 전구체, 플래티넘 전구체 및 란탄족 금속 전구체를 포함하는 것이다.

[41]

[42] *금속 전구체 혼합물*

[43] 본 발명의 일 실시예에 따른 활성층 조성물은 활성 성분으로서 금속 전구체 혼합물을 포함하며, 상기 루테늄 전구체는 전기분해용 환원 전극의 활성층에 활성 물질로서 루테늄 성분을 제공하는 물질일 수 있다.

[44] 상기 루테늄 전구체는 루테늄헥사플루오라이드(RuF_6), 루테늄(III) 클로라이드($RuCl_3$), 루테늄(III) 클로라이드 하이드레이트($RuCl_3 \cdot xH_2O$), 루테늄(III) 브로마이드($RuBr_3$), 루테늄(III) 브로마이드 하이드레이트($RuBr_3 \cdot xH_2O$), 루테늄(III) 아이오디드(RuI_3), 루테늄(III) 아이오디드 하이드레이트($RuI_3 \cdot xH_2O$) 및 초산 루테늄염으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있고, 이 중 루테늄(III) 클로라이드 하이드레이트가 바람직하다.

[45] 상기 루테늄은 전기 전도도가 우수하고 촉매 활성이 뛰어날뿐만 아니라 경제성 측면에서도 상당한 이점이 있는 금속이며, 극한 조건에서도 부식이 잘 일어나지 않는 특성을 가져, 전기분해용 환원 전극에 유용하게 적용될 수 있는 금속일 수 있다.

[46] 상기 플래티넘 전구체는 전기분해용 환원 전극의 활성층에 활성 성분으로서 플래티넘 성분을 제공하는 물질일 수 있다.

[47] 상기 플래티넘은 전기분해용 환원 전극의 과전압 현상을 개선시킬 수 있고, 전기분해용 환원 전극의 초기 성능과 일정 시간 경과한 후의 성능 편차를 최소화시킬 수 있으며, 결과적으로 전기분해용 환원 전극에 대하여 별도의 활성화 공정을 최소화 할 수 있고, 나아가서는 수행하지 않더라도 환원 전극의 성능을 담보할 수 있다.

[48] 이와 같은, 플래티넘 전구체를 더 포함함에 따른 효과는, 단지 플래티넘을 활성 성분으로 추가하였다는 것 이상으로, 활성 성분으로 루테늄과 플래티넘, 즉 백금족 금속을 2 종 이상 포함함에 따른 효과일 수 있으며, 이 경우 환원 전극의 성능이 향상되고 초기 성능과 활성화 후 성능의 편차가 적다는 점으로부터, 실제 현장에서 구동되는 전극의 성능이 안정적이고 전극 성능 평가 결과에 대한 신뢰성이 높다는 것을 알 수 있다.

[49] 상기 플래티넘 전구체는 클로로플래티닉산 헥사하이드레이트($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$), 디아민 디니트로 플래티넘($Pt(NH_3)_2(NO)_2$) 및 플래티넘(IV) 클로라이드($PtCl_4$), 플래티넘(II) 클로라이드($PtCl_2$), 칼륨 테트라클로로플래티네이트(K_2PtCl_4), 칼륨 헥사클로로플래티네이트(K_2PtCl_6)으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있고, 이 중 클로로플래티닉산 헥사하이드레이트가 바람직하다.

[50]

[51] 본 발명의 일 실시예에 따른 전기분해용 환원 전극의 활성층 조성물은 상기 플래티넘 전구체를 상기 루테늄 전구체 1 몰에 대하여, 0.01 내지 0.7 또는 0.02 내지 0.5 몰로 포함할 수 있으며, 이 중 0.02 내지 0.5 몰로 포함하는 것이 바람직하다.

[52] 상술한 범위를 만족하면, 전기분해용 환원 전극의 과전압 현상을 현저히 개선할 수 있다. 또한, 전기분해용 환원 전극의 초기 성능과 활성화 후의 성능을 일정하게 유지할 수 있으므로, 전기분해용 환원 전극의 성능 평가에 있어서 활성화 공정이 불필요하며, 이에 따라, 전기분해용 환원 전극의 성능 평가를 위한 활성화 공정에 소요되는 시간과 시험 전극의 소모 등에 따른 비용을 크게 절감시킬 수 있다. 아울러, 상기 플래티넘 전구체의 함량은 루테늄 전구체 1 몰 대비, 0.1 내지 0.5 몰로 포함하는 것이 내구성 측면에서는 보다 바람직할 수 있다.

[53]

[54] 상기 란탄족 금속 전구체는 전기분해용 환원 전극의 활성층에 란탄족 금속 성분을 제공하는 물질이다.

[55] 상기 란탄족 원소는 전기분해용 환원 전극의 내구성을 개선시켜 활성화 또는 전기분해 시, 전극의 활성층 내 백금족 금속, 예컨대 루테늄의 손실을 최소화시킬 수 있다. 구체적으로, 전기분해용 환원 전극의 활성화 또는 전기분해 시, 활성층 내 루테늄을 포함하는 입자는 구조가 변화하지 않으면서 금속성

루테늄(metallic Ru)이 되거나 부분적으로 수화되어 활성종(active species)로 환원된다. 그리고, 활성층 내 란탄족 원소를 포함하는 입자는 구조가 변화되어 활성층 내에서 루테늄을 포함하는 입자와 네트워크를 형성하며, 결과적으로 전기분해용 환원 전극의 내구성을 개선시켜 활성층 내 루테늄의 손실을 방지할 수 있다.

[56] 상기 란탄족 금속은 세륨, 네오디뮴, 프로메튬, 사마륨, 유로품, 가돌리늄, 터븀, 디스프로슘, 홀뮴, 어븀, 툴륨, 이터븀 및 루테튬으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있고, 이 중 세륨계 화합물이 바람직하다. 세륨계 화합물을 적용함으로써 최종 환원 전극의 활성층에 산화 세륨의 형태로 존재하게 되는 경우에는 그 입자의 미세 구조가 침상 구조로서 상당히 안정적인 구조를 형성할 수 있고 전극의 내구성을 향상시킬 수 있어 가장 적합하게 적용될 수 있다.

[57] 상기 세륨 전구체는 세륨(III) 나이트레이트 헥사하이드레이트($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$), 세륨(IV) 설페이트 테트라하이드레이트($Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$) 및 세륨(III) 클로라이드 헵타하이드레이트($CeCl_3 \cdot 7H_2O$)으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이고, 이 중 세륨(III) 나이트레이트 헥사하이드레이트가 바람직하다.

[58] 상기 전기분해용 환원 전극의 활성층 조성물은 상기 루테늄 전구체 1 몰에 대하여, 상기 란탄족 금속 전구체를 0.01 내지 0.5 몰 또는 0.05 내지 0.35 몰로 포함할 수 있고, 이 중 0.05 내지 0.35 몰로 포함하는 것이 바람직하다.

[59] 상술한 범위를 만족하면, 전기분해용 환원 전극의 내구성을 개선시켜 활성화 또는 전기분해 시, 전기분해용 전극의 활성층 내 루테늄의 손실을 최소화시킬 수 있다.

[60]

[61] *유기용매에 포함된 아민계 화합물*

[62] 본 발명의 일 실시예에 따른 활성층 조성물에 포함되는 상기 아민계 화합물은, 전극 코팅시 산화 루테늄 결정상을 작게 하는 효과를 가질 수 있다. 또한 아민계 화합물이 포함됨으로써, 란탄족 금속, 구체적으로는 산화 세륨의 침상 구조의 크기를 증대시킬 수 있고, 이로부터 형성된 산화 세륨 네트워크 구조가 산화 루테늄 입자를 보다 단단하게 고정시켜주는 역할을 할 수 있으며, 이에 따라 최종적으로 전극의 내구성을 개선할 수 있다. 결과적으로는 전극이 오랜 시간 구동되더라도 노화 등 기타 내외부 요인에 따른 박리 현상을 현저히 저감할 수 있다.

[63] 상기 전기분해용 환원 전극의 활성층 조성물은 유기용매 100 부피부에 대하여, 상기 아민계 화합물을 0.5 내지 10 부피부로 포함할 수 있고, 바람직하게 1 내지 8 부피부로 포함할 수 있으며, 이 중 2 내지 6 부피부로 포함하는 것이 바람직하다. 이 범위로 아민계 화합물이 포함되는 경우에는 환원 전극의 활성층 내에서 란탄족 금속 산화물의 네트워크 구조 형성과 구조 형성에 따른 백금족 금속 산화물 입자의 고정 메커니즘이 최적화될 수 있고, 결과적으로 내구성 향상과 박리 현상 저감을 보다 더 효과적으로 취할 수 있다.

[64] 상기 아민계 화합물은 n-옥틸아민, t-옥틸아민, 이소옥틸아민, 트리옥틸아민, 올레일아민, 트리부틸아민 및 세틸트리메틸암모늄 브로마이드로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하고, 이 중 n-옥틸아민, t-옥틸아민 및 이소옥틸아민으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하다.

[65]

[66] *유기용매에 포함된 알코올계 화합물*

[67] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 전기분해용 환원 전극의 활성층 조성물은 유기용매로 알코올계 화합물을 더 포함할 수 있다.

[68] 상기 알코올계 화합물은 1 종 이상이 포함될 수 있으며, 1차 알킬 알코올과 알콕시알킬 알코올로부터 선택될 수 있다. 상기 1차 알킬 알코올은, 탄소수가 1 내지 4인 알킬기를 가지는 알코올일 수 있고, 예컨대, 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 이소부탄올, sec-부탄올 또는 tert-부탄올일 수 있다.

[69] 또한, 상기 알콕시알킬 알코올은, 탄소수가 1 내지 4인 알콕시기가 치환기로 결합된 알킬기를 가지는 것으로서 이 알킬기의 탄소수 역시 1 내지 4일 수 있고, 예컨대, 상기 알콕시기는 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 이소프로폭시, n-부톡시, sec-부톡시, 이소부톡시 또는 tert-부톡시일 수 있으며, 알코올 모체는 상기 1차 알킬 알코올로 예시된 물질이 적용될 수 있다.

[70] 상기 알코올계 화합물은 상기 1차 알킬 알코올과 알콕시알킬 알코올 중에서 2종 이상이 선택될 수 있으나, 바람직하게는 각각에서 1종 이상씩 선택될 수 있고, 예를 들면, 1차 알킬 알코올로 이소프로판올이 선택되고 알콕시알킬 알코올로 2-부톡시에탄올이 선택되는 것과 같은 조합일 수 있다. 이와 같이 알코올계 용매가 2종 이상, 특히 각 계열별 1종 이상씩 포함되는 경우에는 활성층 형성시 코팅의 균일성을 확보할 수 있고 이에 따라 전극 전 면적에 균일한 조성을 갖게 할 수 있다.

[71]

[72] 본 발명의 일 실시예에 따른 전기분해용 환원 전극의 활성층 조성물은 활성 성분이 되는 금속 전구체들 외에 포함되는 유기용매로서 아민계 화합물과 알코올계 화합물이 포함되는 경우, 함께 사용되지 않는 경우 대비하여 란탄족 금속 산화물의 네트워크 구조 형성이 보다 견고하게 이루어질 수 있어 내구성 향상 효과가 극대화 될 수 있다.

[73]

[74] **2. 전기분해용 환원 전극**

[75] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 전기분해용 환원 전극은 금속 기재; 및 상기 금속 기재 상에 위치하고, 전술한 환원 전극의 활성층 조성물로부터 유래된 활성층을 포함한다.

[76]

[77] 상기 금속 기재는 니켈, 티타늄, 탄탈, 알루미늄, 하프늄, 지르코늄, 몰리브덴,

텅스텐, 스테인레스 스틸 또는 이들의 합금일 수 있고, 이 중 니켈인 것이 바람직하다.

[78] 상기 금속 기재의 형상은 막대, 시트 또는 판재 형상일 수 있고, 상기 금속 기재의 두께는 50 내지 500 ㎛일 수 있으며, 일반적으로 염소 알칼리 전기분해 공정에 적용되는 전극에 적용될 수 있다면 특별히 제한되지는 않고, 상기 금속 기재의 형상 및 두께는 일례로써 제안될 수 있다.

[79]

[80] 상기 활성층은 본 발명의 일 실시예에 따른 전기분해용 환원 전극의 활성층 조성물로부터 유래된 것으로서, 금속 기재의 적어도 일면 상에 상기 환원 전극의 활성층 조성물을 도포, 건조 및 열처리하는 코팅 단계를 이용하여 제조할 수 있다.

[81] 상기 도포와 건조 및 열처리 과정에서는 활성층 조성물 혼합시 적용된 금속 전구체의 혼합 비율, 즉, 금속 간의 몰비율은 실질적으로 변동 없이 유기용매 등의 유기 화합물만이 제거되어 없어질 수 있으나, 아민계 화합물의 경우에는 환원 전극의 활성층 내에 N 원자로 존재할 수 있으며, 상기 금속 전구체들은 산화물의 형태가 되어 활성층 내 존재하는 것일 수 있다.

[82]

[83] 상기 코팅단계를 수행하기 전에 상기 금속 기재를 전처리하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 전처리는 금속 기재를 화학적 식각, 블라스팅 또는 열 용사하여 상기 금속 기재 표면에 요철을 형성시키는 것일 수 있다.

[84] 상기 전처리는 금속 기재의 표면을 샌드 블라스팅하여 미세 요철을 형성시키고, 염 처리 또는 산처리하여 수행할 수 있다. 예를 들어 금속 기재의 표면을 알루미나로 샌드 블라스팅하여 요철을 형성하고, 황산 수용액에 침지시키고, 세척 및 건조하여 금속 기재의 표면에 세세한 요철이 형성되도록 전처리할 수 있다.

[85]

[86] 상기 코팅단계는 상기 금속 기재의 적어도 일면상에 상기 활성층 조성물을 도포, 건조 및 열처리하는 코팅단계일 수 있다. 상기 도포는 상기 활성층 조성물이 금속 기재 상에 고르게 도포될 수 있다면 특별히 제한하지 않고 당업계에서 공지된 방법으로 수행할 수 있다.

[87] 상기 도포는 닥터 블레이드, 다이캐스팅, 콤마 코팅, 스크린 프린팅, 스프레이 분사, 전기방사, 롤코팅 및 브러쉥으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 방법으로 수행될 수 있다.

[88]

[89] 상기 건조는 50 내지 300℃에서 5 내지 60 분 동안 수행할 수 있으며, 50 내지 200℃에서 5 내지 20 분 동안 수행하는 것이 바람직하다. 상술한 조건을 만족하면, 용매는 충분히 제거될 수 있으면서, 에너지 소비는 최소화할 수 있다.

[90]

[91] 상기 열처리는 400 내지 600 ℃에서 1시간 이하 동안 수행할 수 있으며, 450 내지 550 ℃에서 5 내지 30 분 동안 수행하는 것이 바람직하다. 상술한 조건을 만족하면, 활성층 내 불순물은 용이하게 제거되면서, 금속 기재의 강도에는 영향을 미치지 않을 수 있다.

[92] 한편, 상기 코팅은 금속 기재의 단위 면적(㎡) 당 루테늄 기준으로 10 g 이상이 되도록 도포, 건조 및 열처리를 순차적으로 반복하여 수행할 수 있다. 즉, 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 제조방법은 금속 기재의 적어도 일면 상에 상기 활성층 조성물을 도포, 건조 및 열처리한 후, 첫번째 활성층 조성물을 도포한 금속 기재의 일면 상에 다시 도포, 건조 및 열처리하는 코팅을 반복해서 수행할 수 있다.

[93]

[94] 본 발명에 다른 일 실시예에 따른 전기분해용 환원 전극은 수소 흡착층을 더 포함할 수 있고, 상기 수소 흡착층은 활성층 상에 위치하며 산화 탄탈럼, 산화니켈 및 탄소로부터 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[95] 상기 수소 흡착층은 전기분해용 환원 전극에서 수소 가스를 보다 원활하게 발생시킬 수 있도록 환원 전극의 활성을 향상시키는 층으로서, 상기 수소층의 수소이온 또는 물의 산화환원반응을 방해하지 않을 정도의 양으로 존재할 수 있다.

[96] 상기 수소 흡착층은 공극을 포함할 수 있다. 상기 수소 흡착층은 산화 탄탈럼, 산화니켈 및 탄소로부터 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이 0.1 내지 10 mmol/㎡ 가 되도록 위치할 수 있다. 상술한 조건을 만족하면, 전기분해를 방해하지 않으면서, 수소 흡착을 촉진할 수 있다.

[97]

[98] 상기 수소 흡착층은 열분해법으로 제조하거나, 산화 탄탈럼, 산화니켈 및 탄소로부터 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 활성층 표면에 적절한 수지를 이용하여 고정하고 코팅하여 제조하거나, 압착함으로써 제조할 수 있다. 또한, 상기 수소 흡착층은 용융도금, 화학증착법, 물리증착법, 진공증착법, 스퍼터링법 또는 이온도금법으로도 제조될 수 있다.

[99]

[100] 본 발명의 일 실시예에 따른 전기분해용 환원 전극은 염수를 전기분해 하는 데에 사용될 수 있으며, 구체적으로 염화물을 포함하는 수용액의 전기분해 용도로 사용할 수 있다. 상기 염화물을 포함하는 수용액은 염화나트륨 또는 염화칼륨을 포함하는 수용액일 수 있다.

[101]

[102] 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 안 된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[103]

[104] **실시예 1**

[105] 1) 전기분해용 환원 전극의 활성층 조성물의 제조

[106] 루테늄 클로라이드 하이드레이트($RuCl_3 \cdot xH_2O$)(제조사: Heraeus) 2.169 mmol, 클로로플래티닉산 헥사하이드레이트($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$)(제조사: 희성금속) 0.241 mmol 및 세륨(III) 나이트레이트 헥사하이드레이트($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$)(제조사: Sigma-Aldrich) 0.482 mmol을 이소프로필알코올(제조사: 대정화금) 2.375 ㎖, 및 2-부톡시에탄올(제조사: 대정화금) 2.375 ㎖에 충분히 용해시키고, n-옥틸아민(제조사: 대정화금) 0.25 mL를 투입하고 혼합하여, 전기분해용 환원 전극의 활성층 조성물을 제조하였다.

[107]

[108] 2) 코팅 용액의 제조

[109] 상기 전기분해용 환원 전극의 활성층 조성물을 50℃에서 24 시간 동안 교반하여 용액 1ℓ 당 루테늄이 100 g이 포함된 코팅 용액을 제조하였다.

[110]

[111] 3) 전기분해용 환원 전극의 제조

[112] 니켈 기재(두께: 200㎛, 순도: 99% 이상)의 표면을 알루미늄 옥사이드(120 mesh)로 0.4 ㎫ 조건 하에서 샌드 블라스팅 처리하여 요철을 형성시켰다. 요철이 형성된 니켈 기재를 80℃의 황산 수용액(5M)에 3 분 동안 침지시켜 세세한 요철을 형성하였다. 이어서, 증류수로 세정하고 충분히 건조시켜 전처리된 니켈 기재를 제조하였다.

[113] 상기 전처리된 니켈 기재에 상기 코팅 용액을 브러쉬를 이용하여 코팅하고, 180 ℃의 대류식 건조 오븐에 넣어 10 분 동안 건조시켰으며, 500 ℃의 전기 가열로에 넣어 10 분 동안 열처리하였다. 이러한 코팅, 건조 및 열처리를 9회 더 수행한 후, 500 ℃에서 1시간 동안 열처리하여 전기분해용 환원 전극을 제조하였다.

[114]

[115] **실시예 2**

[116] 루테늄 클로라이드 하이드레이트 1.928 mmol, 클로로플래티닉산 헥사하이드레이트 0.482 mmol 및 세륨(III) 나이트레이트 헥사하이드레이트 0.482 mmol을 용해시켜 전기분해용 환원 전극의 활성층 조성물을 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 전기분해용 환원 전극을 제조하였다.

[117]

[118] **실시예 3**

[119] 루테늄 클로라이드 하이드레이트 1.687 mmol, 클로로플래티닉산 헥사하이드레이트 0.723 mmol 및 세륨(III) 나이트레이트 헥사하이드레이트

0.482 mmol을 용해시켜 전기분해용 환원 전극의 활성층 조성물을 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 전기분해용 환원 전극을 제조하였다.

[120]

[121] **실시예 4**

[122] 루테늄 클로라이드 하이드레이트 2.41 mmol, 클로로플래티닉산 헥사하이드레이트 0.0482 mmol 및 세륨(III) 나이트레이트 헥사하이드레이트 0.482 mmol을 용해시켜 전기분해용 환원 전극의 활성층 조성물을 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 전기분해용 환원 전극을 제조하였다.

[123]

[124] **실시예 5**

[125] 루테늄 클로라이드 하이드레이트 2.41 mmol, 클로로플래티닉산 헥사하이드레이트 0.241 mmol 및 세륨(III) 나이트레이트 헥사하이드레이트 0.482 mmol을 용해시켜 전기분해용 환원 전극의 활성층 조성물을 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 전기분해용 환원 전극을 제조하였다.

[126]

[127] **실시예 6**

[128] 루테늄 클로라이드 하이드레이트 2.41 mmol, 클로로플래티닉산 헥사하이드레이트 0.482 mmol 및 세륨(III) 나이트레이트 헥사하이드레이트 0.482 mmol을 용해시켜 전기분해용 환원 전극의 활성층 조성물을 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 전기분해용 환원 전극을 제조하였다.

[129]

[130] **실시예 7**

[131] 루테늄 클로라이드 하이드레이트 2.41 mmol, 클로로플래티닉산 헥사하이드레이트 0.723 mmol 및 세륨(III) 나이트레이트 헥사하이드레이트 0.482 mmol을 용해시켜 전기분해용 환원 전극의 활성층 조성물을 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 전기분해용 환원 전극을 제조하였다.

[132]

[133] **실시예 8**

[134] 이소프로필알코올(제조사: 대정화금) 2.45 ㎖, 및 2-부톡시에탄올(제조사: 대정화금) 2.45 ㎖에 충분히 용해시키고, n-옥틸아민(제조사: 대정화금) 0.1 mL를 투입하고 혼합하여 제조한 것을 제외하고는 실시예 6과 동일한 방법으로 전기분해용 환원 전극을 제조하였다.

[135]

[136] **실시예 9**

[137] 이소프로필알코올(제조사: 대정화금) 2.25 ㎖, 및 2-부톡시에탄올(제조사: 대정화금) 2.25 ㎖에 충분히 용해시키고, n-옥틸아민(제조사: 대정화금) 0.5 mL를 투입하고 혼합하여 제조한 것을 제외하고는 실시예 6과 동일한 방법으로 전기분해용 환원 전극을 제조하였다.

[138]

[139] **비교예 1**

[140] n-옥틸아민을 투입하지 않고 전기분해용 환원 전극의 활성층 조성물을 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 전기분해용 환원 전극을 제조하였다.

[141]

[142] **비교예 2**

[143] n-옥틸아민을 투입하지 않고 전기분해용 환원 전극의 활성층 조성물을 제조한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 전기분해용 환원 전극을 제조하였다.

[144]

[145] **비교예 3**

[146] n-옥틸아민을 투입하지 않고 전기분해용 환원 전극의 활성층 조성물을 제조한 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법으로 전기분해용 환원 전극을 제조하였다.

[147]

[148] **비교예 4**

[149] 루테늄 클로라이드 하이드레이트 2.41 mmol 및 세륨(III) 나이트레이트 헥사하이드레이트 0.482 mmol을 이소프로필알코올 2.375 ㎖ 및 2-부톡시에탄올 2.375 ㎖에 충분히 용해시키고, n-옥틸아민 0.25 mL를 투입하고 혼합하여 전기분해용 환원 전극의 활성층 조성물을 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 전기분해용 환원 전극을 제조하였다.

[150]

[151] **비교예 5**

[152] n-옥틸아민을 투입하지 않고 전기분해용 환원 전극의 활성층 조성물을 제조한 것을 제외하고는 실시예 6과 동일한 방법으로 전기분해용 환원 전극을 제조하였다.

[153]

[154] 실시예 및 비교예의 주요 구성 성분들의 함량을 정리하여 하기 표 1에 기재하였다.

[155] [표1]

구분	Ru전구체(mmol)	Pt전구체(mmol)	Ce전구체(mmol)	Ru:Pt	Ru:Ce	아민계화합물[1)]	알코올계화합물[1)]
실시예 1	2.169	0.241	0.482	1:0.11	1:0.22	5	95
실시예 2	1.928	0.482	0.482	1:0.25	1:0.25	5	95
실시예 3	1.687	0.723	0.482	1:0.43	1:0.28	5	95
실시예 4	2.41	0.0482	0.482	1:0.02	1:0.20	5	95
실시예 5	2.41	0.241	0.482	1:0.10	1:0.20	5	95
실시예 6	2.41	0.482	0.482	1:0.20	1:0.20	5	95
실시예 7	2.41	0.723	0.482	1:0.30	1:0.20	5	95
실시예 8	2.41	0.482	0.482	1:0.20	1:0.20	2	98
실시예 9	2.41	0.482	0.482	1:0.20	1:0.20	10	90
비교예 1	2.169	0.241	0.482	1:0.11	1:0.22	0	100
비교예 2	1.928	0.482	0.482	1:0.25	1:0.25	0	100
비교예 3	1.687	0.723	0.482	1:0.43	1:0.28	0	100
비교예 4	2.41	-	0.482	Pt 미투입	1:0.20	5	95
비교예 5	2.41	0.482	0.482	1:0.20	1:0.20	0	100

[156] 1) 유기용매로서 아민계 화합물과 알코올계 화합물은 유기용매 100 부피부 대비 첨가된 부피 기준 함량의 수치

[157]

[158] **실험예 1: 옥틸아민의 투입 여부에 따른 효과**

[159] 실시예 및 비교예의 환원 전극, 상대 전극으로 Pt 와이어, 기준 전극으로 Hg/HgO 전극을 NaOH 수용액(32 중량%)에 침지시켜 반쪽셀을 제조하였다. 선형 주사 전위법을 통해 전류밀도 -0.62 A/㎠ 조건에서 환원 전극의 초기 전압을 측정하였고, 그 결과를 하기 표 2 내지 5에 기재하였다.

[160] 이어서, 상기 반쪽셀을 -6 A/㎠의 전류밀도 조건으로 1 시간 동안 처리한 후, 선형 주사 전위법을 통해 전류밀도 -0.62 A/㎠ 조건에서 환원 전극의 전압을 측정하였으며, 그 결과를 하기 표 2 내지 5에 기재하였다.

[161] [표2]

구분	Ru:Pt:Ce(몰비)	n-옥틸아민	초기 성능(V)	활성화 후 성능(V)
실시예 1	약 4.5:0.5:1.0	투입	-1.094	-1.102
비교예 1	약 4.5:0.5:1.0	미투입	-1.103	-1.103

[162] [표3]

구분	Ru:Pt:Ce(몰비)	n-옥틸아민	초기 성능(V)	활성화 후 성능(V)
실시예 2	약 4.0:1.0:1.0	투입	-1.087	-1.084
비교예 2	약 4.0:1.0:1.0	미투입	-1.095	-1.087

[163] [표4]

구분	Ru:Pt:Ce(몰비)	n-옥틸아민	초기 성능(V)	활성화 후 성능(V)
실시예 3	약 3.5:1.5:1.0	투입	-1.075	-1.077
비교예 3	약 3.5:1.5:1.0	미투입	-1.091	-1.085

[164] [표5]

구분	Ru:Pt:Ce(몰비)	n-옥틸아민	초기 성능(V)	활성화 후 성능(V)
실시예 6	약 5.0:1.0:1.0	투입	-1.077	-1.079
실시예 8	약 5.0:1.0:1.0	투입	-1.086	-1.087
실시예 9	약 5.0:1.0:1.0	투입	-1.089	-1.087
비교예 5	약 5.0:1.0:1.0	미투입	-1.095	-1.093

[165] 상기 표 2 내지 5를 참조하면, 표 2의 실시예 1 및 비교예 1의 경우, n-옥틸아민이 투입되지 않았을 때에는 초기 성능 및 활성화 후 성능이 모두 열악한 수준임을 확인할 수 있으나, n-옥틸아민이 투입된 실시예 1의 경우, 초기 성능에 있어서 상당한 개선이 있음을 확인할 수 있다.또한, 표 3의 실시예 2 및 비교예 2의 경우, 초기 성능 및 활성화 후 성능에 있어서 큰 개선이 있음을 확인할 수 있고, 표 4의 실시예 3과 비교예 3을 보아도 이러한 개선의 정도는 더욱 현저하게 나타나고 있음을 확인할 수 있다.

[166] 아울러, 표 2 내지 4의 데이터를 보면, n-옥틸아민과 같은 아민계 화합물을 투입하는 경우에는 투입하지 않은 경우 대비, Pt의 함량 증가에 따른 과전압 개선폭이 상당하다는 점이 확인되며, 이에 아민계 화합물과 Pt의 중량이 상호간

시너지 효과를 주고 있음이 확인된다.

[167] 이러한 결과로부터 환원 전극의 제조 시 n-옥틸아민이 투입되면, 환원 전극의 성능이 현저하게 개선된다는 것을 예측할 수 있었다.

[168]

[169] **실험예 2: 백금족 금속이 2 이상 포함됨에 따른 효과**

[170] 실험예 1에서 제조된 반쪽셀을 선형 주사 전위법을 통해 전류밀도 -0.62 A/㎠ 조건에서 환원 전극의 초기 전압을 측정하였고, 그 결과를 하기 표 3에 기재하였다. 그리고, 상기 반쪽셀을 - 6 A/㎠의 전류밀도 조건으로 1 시간 동안 처리한 후, 선형 주사 전위법을 통해 전류밀도 - 0.62 A/㎠ 조건에서 환원 전극의 전압을 측정하였으며, 그 결과를 하기 표 6에 기재하였다.

[171] [표6]

구분	Ru:Pt:Ce(몰비)	초기 성능(V)	활성화 후 성능(V)
실시예 7	약 5.0:1.5:1.0	-1.071	-1.069
비교예 4	약 5.0:0:1.0	-1.120	-1.094

[172] 실시예 7은 비교예 4 대비 초기 성능 및 활성화 후 성능이 동등 수준이거나 우수한 것을 확인할 수 있었다.이러한 결과로부터 환원 전극의 제조 시 플래티넘이 투입되면, 환원 전극의 성능이 현저하게 개선된다는 것을 예측할 수 있었다.

[173]

[174] **실험예 3: 2종의 백금족 금속의 비율에 따른 효과**

[175] 실험예 1에서 제조된 반쪽셀을 선형 주사 전위법을 통해 전류밀도 -0.62 A/㎠ 조건에서 환원 전극의 초기 전압을 측정하였고, 그 결과를 하기 표 3에 기재하였다. 그리고, 상기 반쪽셀을 - 6 A/㎠의 전류밀도 조건으로 1 시간 동안 처리한 후, 선형 주사 전위법을 통해 전류밀도 - 0.62 A/㎠ 조건에서 환원 전극의 전압을 측정하였으며, 그 결과를 하기 표 7에 기재하였다.

[176] [표7]

구분	Ru:Pt:Ce (몰비)	초기 성능(V)	활성화 후 성능(V)
실시예 4	약 5.0:0.1:1.0	-1.098	-1.096
실시예 5	약 5.0:0.5:1.0	-1.087	-1.082
실시예 6	약 5.0:1.0:1.0	-1.077	-1.079
실시예 7	약 5.0:1.5:1.0	-1.071	-1.069

[177] 실시예 4 내지 실시예 7의 환원 전극 전압 측정값을 살펴보면, 플래티넘의 투입량이 증가할 수록 환원 전극의 초기 성능 및 활성화 후 성능이 개선되는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과로부터 환원 전극의 제조 시 플래티넘이

최적 비율로 투입되면, 환원 전극의 성능이 현저하게 개선된다는 것을 예측할 수 있었다.

[178]

[179] **실험예 6: 내구성 평가**

[180] 실험예 1에서 제조된 반쪽셀에 대하여 Portable XRF (Olympus사, Delta-professional XRF(X-ray Fluorescence spectrometry))를 이용하여 전해 전과 전해 후의 Ru 및 Ce의 함량 변화를 측정하였으며, 그 결과를 하기 표 8에 기재하였다.

[181] [표8]

구분	전해 전 Ru	전해 후 Ru	Ru 잔존율	전해 전 Ce	전해 후 Ce	Ce 잔존율
실시예 1	3.07	2.94	95.7	3.61	3.62	100.3
실시예 2	3.53	3.48	98.6	3.11	3.29	105.8
실시예 3	2.10	2.08	99.0	2.77	2.70	97.5
실시예 4	3.09	2.76	89.3	3.32	2.32	69.9
실시예 5	3.82	3.75	98.2	3.08	3.07	99.7
실시예 6	3.59	3.79	105.5	3.50	3.32	94.8
실시예 7	3.75	3.55	94.7	3.31	2.85	86.1
실시예 8	3.48	3.41	98.0	3.05	3.00	98.4
실시예 9	3.65	3.80	104.1	3.24	3.19	98.5
비교예 1	2.79	2.67	95.7	3.01	2.29	76.1
비교예 2	2.57	2.96	115.2	3.02	2.88	95.4
비교예 3	2.67	1.86	69.6	3.05	2.55	83.6
비교예 4	3.07	2.94	95.7	3.10	2.61	84.2
비교예 5	3.35	3.21	95.8	3.21	2.58	80.4

[182] 상기 표 8을 참조하면, 실시예 1 내지 9의 경우가 비교예 1 내지 5 대비하여, Ru 및 Ce의 전해 전후 잔존율이 현저히 높게 나타났음을 확인할 수 있다. 즉, 본 발명에서와 같이 루테늄과 함께 플래티넘을 촉매 금속으로 포함함과 동시에 활성층 조성물 제조시 아민 화합물을 적용함으로써 내구성이 우수한 전극을 제조할 수 있음을 확인하였다.

청구범위

[청구항 1] 염수 전기분해 환원 전극의 활성층 조성물로,
루테늄 전구체, 플래티넘 전구체 및 란탄족 금속 전구체를 포함하는 금속 전구체 혼합물; 및
알코올계 화합물 및 아민계 화합물을 포함하는 유기용매;를 포함하는 환원 전극의 활성층 조성물.

[청구항 2] 청구항 1에 있어서,
상기 아민계 화합물은, 유기용매 100 부피부에 대하여, 0.5 내지 10 부피부로 포함되는 것인 활성층 조성물.

[청구항 3] 청구항 1에 있어서,
상기 금속 전구체 혼합물은
상기 루테늄 전구체 1 몰에 대하여,
상기 플래티넘 전구체를 0.01 내지 0.7 몰로 포함하는 것인 활성층 조성물.

[청구항 4] 청구항 1에 있어서,
상기 금속 전구체 혼합물은
상기 루테늄 전구체 1 몰에 대하여,
상기 란탄족 금속 전구체를 0.01 내지 0.5 몰로 포함하는 것인 활성층 조성물.

[청구항 5] 청구항 1에 있어서,
상기 아민계 화합물은 n-옥틸아민, t-옥틸아민, 이소옥틸아민, 트리옥틸아민, 올레일아민, 트리부틸아민 및 세틸트리메틸암모늄 브로마이드로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것인 활성층 조성물.

[청구항 6] 청구항 1에 있어서,
상기 란탄족 금속은 세륨, 네오디뮴, 프로메듐, 사마륨, 유로품, 가돌리늄, 터븀, 디스프로슘, 홀뮴, 어븀, 툴륨, 이터븀 및 루테튬으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 것인 활성층 조성물.

[청구항 7] 청구항 1에 있어서,
상기 란탄족 금속은 세륨을 포함하는 것인 활성층 조성물.

[청구항 8] 청구항 1에 있어서,
상기 알코올계 화합물은 탄소수가 1 내지 4의 알킬기를 갖는 1차 알킬 알코올 및 탄소수가 1 내지 4인 알콕시기가 치환기로 결합된 탄소수 1 내지 4의 알킬기를 갖는 알콕시알킬 알코올로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것인 활성층 조성물.

[청구항 9] 청구항 1에 있어서,
상기 알코올계 화합물은 탄소수가 1 내지 4의 알킬기를 갖는 1차 알킬 알코올; 및
탄소수가 1 내지 4인 알콕시기가 치환기로 결합된 탄소수 1 내지 4의

알킬기를 갖는 알콕시알킬 알코올;을 포함하는 것인 활성층 조성물.

[청구항 10] 금속 기재; 및

상기 금속 기재 상에 위치하고, 청구항 1의 활성층 조성물로부터 유래된 활성층;을 포함하는 환원 전극.

[청구항 11] 청구항 10에 있어서,

상기 활성층 상에 수소 흡착층을 더 포함하고,

상기 수소 흡착층은 산화 탄탈럼, 산화니켈 및 탄소로부터 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 것인 환원 전극.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2019/008144

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C25B 11/04(2006.01)i, B01J 27/13(2006.01)i, B01J 27/25(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)

C25B 11/04; C23C 18/12; C25B 1/10; C25B 11/08; C25B 11/10; B01J 27/13; B01J 27/25

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: brine, electrolysis, reduction electrode, ruthenium, platinum, lanthanum group, alcohol, amine, organic solvent

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2009-215580 A (PERMELEC ELECTRODE LTD.) 24 September 2009 See paragraphs [0013], [0019]-[0022]; and example 7.	1-11
Y	JP 08-269763 A (TOYO SEIKAN KAISHA LTD.) 15 October 1996 See paragraphs [0001], [0002], [0005]-[0007], [0019].	1-11
Y	US 2008-0230380 A1 (OHSAKA, Takeo et al.) 25 September 2008 See claims 2-4; and paragraphs [0066], [0067], [0069], [0082].	11
A	JP 2016-148074 A (ASAHI KASEI CORP.) 18 August 2016 See the entire document.	1-11
A	KR 10-1995-0011405 B1 (PERMELEC ELECTRODE LTD.) 02 October 1995 See the entire document.	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

"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	Date of mailing of the international search report
11 OCTOBER 2019 (11.10.2019)	**11 OCTOBER 2019 (11.10.2019)**
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon, 35208, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-481-8578	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2019/008144

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2009-215580 A	24/09/2009	CN 101525755 A	09/09/2009
		CN 101525755 B	28/03/2012
		EP 2098616 A1	09/09/2009
		EP 2098616 B1	06/06/2012
		JP 4927006 B2	09/05/2012
		TW 200938661 A	16/09/2009
		TW I409364 B	21/09/2013
		US 2009-0223815 A1	10/09/2009
		US 7959774 B2	14/06/2011
JP 08-269763 A	15/10/1996	None	
US 2008-0230380 A1	25/09/2008	EP 1975280 A1	01/10/2008
		EP 1975280 B1	30/06/2010
		EP 2224040 A1	01/09/2010
		JP 2008-240001 A	09/10/2008
		JP 5189781 B2	24/04/2013
		US 8070924 B2	06/12/2011
JP 2016-148074 A	18/08/2016	JP 6506983 B2	24/04/2019
KR 10-1995-0011405 B1	02/10/1995	CN 1012970 B	26/06/1991
		CN 1030617 A	25/01/1989
		CN 1030617 C	16/10/1991
		EP 0298055 A1	04/01/1989
		EP 0298055 B1	20/03/1991
		JP 06-033481 B2	02/05/1994
		JP 06-033492 B2	02/05/1994
		JP 64-008288 A	12/01/1989
		JP 64-021091 A	24/01/1989
		US 4900419 A	13/02/1990
		US 5035779 A	30/07/1991

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2019/008144

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C25B 11/04(2006.01)i, B01J 27/13(2006.01)i, B01J 27/25(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C25B 11/04; C23C 18/12; C25B 1/10; C25B 11/08; C25B 11/10; B01J 27/13; B01J 27/25

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: 염수(brine), 전기분해(electrolysis), 환원 전극(reduction electrode), 루테늄(ruthenium), 플래티넘(platinum), 란탄족(lanthanum group), 알코올(alcohol), 아민(amine), 유기용매(organic solvent)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	JP 2009-215580 A (PERMELEC ELECTRODE LTD.) 2009.09.24 단락 [0013], [0019]-[0022]; 및 실시예 7 참조.	1-11
Y	JP 08-269763 A (TOYO SEIKAN KAISHA LTD.) 1996.10.15 단락 [0001], [0002], [0005]-[0007], [0019] 참조.	1-11
Y	US 2008-0230380 A1 (OHSAKA, TAKEO 등) 2008.09.25 청구항 2-4; 및 단락 [0066], [0067], [0069], [0082] 참조.	11
A	JP 2016-148074 A (ASAHI KASEI CORP.) 2016.08.18 전문 참조.	1-11
A	KR 10-1995-0011405 B1 (퍼멜렉 덴교 꾸 가부시끼가이샤) 1995.10.02 전문 참조.	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	국제조사보고서 발송일
2019년 10월 11일 (11.10.2019)	2019년 10월 11일 (11.10.2019)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관
민인규
전화번호 +82-42-481-3326

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2019/008144

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2009-215580 A	2009/09/24	CN 101525755 A	2009/09/09
		CN 101525755 B	2012/03/28
		EP 2098616 A1	2009/09/09
		EP 2098616 B1	2012/06/06
		JP 4927006 B2	2012/05/09
		TW 200938661 A	2009/09/16
		TW I409364 B	2013/09/21
		US 2009-0223815 A1	2009/09/10
		US 7959774 B2	2011/06/14
JP 08-269763 A	1996/10/15	없음	
US 2008-0230380 A1	2008/09/25	EP 1975280 A1	2008/10/01
		EP 1975280 B1	2010/06/30
		EP 2224040 A1	2010/09/01
		JP 2008-240001 A	2008/10/09
		JP 5189781 B2	2013/04/24
		US 8070924 B2	2011/12/06
JP 2016-148074 A	2016/08/18	JP 6506983 B2	2019/04/24
KR 10-1995-0011405 B1	1995/10/02	CN 1012970 B	1991/06/26
		CN 1030617 A	1989/01/25
		CN 1030617 C	1991/10/16
		EP 0298055 A1	1989/01/04
		EP 0298055 B1	1991/03/20
		JP 06-033481 B2	1994/05/02
		JP 06-033492 B2	1994/05/02
		JP 64-008288 A	1989/01/12
		JP 64-021091 A	1989/01/24
		US 4900419 A	1990/02/13
		US 5035779 A	1991/07/30