

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017년 3월 30일 (30.03.2017)



(10) 국제공개번호
WO 2017/052137 A1

- (51) 국제특허분류:
C02F 1/461 (2006.01) B63J 4/00 (2006.01)
C25B 11/04 (2006.01) B63B 13/00 (2006.01)
C25B 11/02 (2006.01) C02F 103/00 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/010345
- (22) 국제출원일: 2016년 9월 13일 (13.09.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2015-0136003 2015년 9월 25일 (25.09.2015) KR
- (71) 출원인: 부산대학교 산학협력단 (PUSAN NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION) [KR/KR]; 46241 부산시 금정구 부산대학로 63 번길 2 (장전동, 부산대학교), Busan (KR). (주) 엘켄텍 (ELCHEM TECH CO., LTD.) [KR/KR]; 08505 서울시 금천구 가산디지털2로 123, 611 호, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 김용태 (KIM, Yong Tae); 48050 부산시 해운대구 센텀중앙로 142, 206 동 5001 호, Busan (KR). 박신애 (PARK, Shin Ae); 46243 부산시 금정구 금강로 430-9 (구서동), Busan (KR). 이은경 (LEE, Eun Kyung); 46233 부산시 금정구 금강로 502, 211 동 1604 호, Busan (KR). 신종혁 (SHIN, Jong Hyuk); 51426 경상남도 창원시 성산구 원이대로 495, 218 동 704 호, Gyeongsangnam-do (KR).

- (74) 대리인: 특허법인 가산 (KASAN IP & LAW FIRM); 06719 서울시 서초구 남부순환로 2423 한원빌딩 7층, 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, 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).

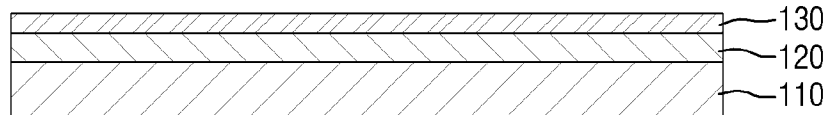
공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: ELECTRODE FOR BALLAST WATER ELECTROLYSIS

(54) 발명의 명칭: 선박 평형수 전기분해용 전극

100



(57) Abstract: The present invention relates to an electrode for ballast water electrolysis, the electrode comprising: a base electrode; and a catalyst layer positioned on the upper part of the base electrode, wherein the catalyst layer is a first metal-second metal oxide alloy. Since the first metal-second metal oxide alloy is used as the catalyst layer, a chlorine generating reaction can be accelerated through activity improvement by using a bifunctional effect, which is an interaction between a metal and a metal oxide.

(57) 요약서: 본 발명은 베이스 전극; 및 상기 베이스 전극의 상부에 위치하는 촉매층을 포함하며, 상기 촉매층은 제 1 금속-제 2 금속산화물 합금인 선박 평형수 전기분해용 전극에 관한 것으로, 촉매층으로 제 1 금속-제 2 금속산화물 합금을 사용함으로써, 금속과 금속산화물 간의 상호작용인 Bifunctional 효과를 이용하여, 활성 개선을 통한 염소 발생 반응을 촉진시킬 수 있다.



WO 2017/052137 A1

명세서

발명의 명칭: 선박 평형수 전기분해용 전극

기술분야

- [1] 본 발명은 선박 평형수 전기분해용 전극에 관한 것으로, 보다 구체적으로, 염소 발생 반응을 촉진시킬 수 있는 촉매층을 포함하는 선박 평형수 전기분해용 전극에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 일반적으로 선박 평형수(Ballast Water)란, 선박의 안전하고 효율적인 운항을 위해 배 안에 채우는 바닷물을 말한다. 배가 싣고 있던 화물을 내리면 줄어드는 무게만큼 물 위로 떠오르게 되고, 이에 따라 무게중심이 높아지면 좌우 흔들림이 증가하게 된다. 이 상태에서 운항할 경우 자칫 전복사고로 이어질 수도 있다.
- [3] 도 1은 일반적인 선박 평형수를 설명하기 위한 개략도이다.
- [4] 도 1을 참조하면, 선박(10)은 선체 내부에 화물탱크(11)외에 물탱크(12)를 설치하고, 선박 평형수를 담아 배의 무게 중심이 아래쪽으로 있도록 함으로써 물 속에 어느 정도 잠기게 한다.
- [5] 또한, 선박의 한쪽 측면에만 화물이 많이 실려 있다면 반대쪽 밸러스트 탱크에 물을 채워 좌우 균형을 맞추기도 한다. 더 나아가 선박 평형수는 선박의 운항 효율을 높이기 위해서도 필요한데, 배가 어느 정도 잠겨 있어야 프로펠러가 수면 아래에서 동작할 수 있게 되므로 효율적으로 운항가능하기 때문이다.
- [6] 이러한, 선박 평형수는 선박 운항을 위해 필수적이기는 하나, 오늘날 해양 생태계 파괴의 주범이라는 오명을 안고 있으며, 선박 평형수에 포함된 다양한 해양 생물이 다른 국가 해안으로 이동해 생태계를 교란시킬 수 있기 때문이다.
- [7] 예를 들어 A라는 나라에서 화물을 하역한 뒤 그 나라 바닷물을 싣고 왔다가, B라는 나라 해안에 선박 평형수로 싣고 온 바닷물을 배출하면서 A국 연안에 서식하는 각종 생물이 B국 연안으로 이동하게 되어, 타국에서 온 외래종 해양생물들이 토착 생태계를 교란하고 파괴하는 것이다.
- [8] 이러한 문제점으로 인하여, 2012년 이후 건조되는 신조선, 2017년 이후에는 현재 운항하는 모든 선박에 선박 평형수 처리시스템을 설치하는 것이 의무화되었으며, 이에 따라 선박 평형수 처리를 위한 효율적인 기술이 요구되고 있다.
- [9] 일반적인 선박 평형수 처리기술로는 전기분해(직관식, 사이드스트림식), 자외선(UV), 오존, 필터방식, 원심분리, 열처리 등 다양한 처리 방식이 제안되고 있다.
- [10] 최근 가장 많이 채택되는 방식은 전기분해 방식으로, 이중 직접 전기분해 방식은 해수를 전기분해하여 생성된 차아염소산류(HClO , NaClO), OH 라디칼 또는 전위차에 의해, 직접소독 의한 소독을 통해 평형수를 살균 처리하는

방식이다.

- [11] 종래 직접 전기 분해 방식은 해수분해 공정과 같이 산소나 염소가 발생하는 전해공정을 이용하며 금속 티타늄을 기판으로 하여 기판 표면에 이리듐(Ir), 루테튬(Ru) 등 백금족 금속의 산화물인 전극활성물질(촉매층)을 증착시켜 제조한 전극을 사용하는 것이 일반적이다.
- [12] 산화이리듐과 같은 백금족 금속 복합 산화물을 촉매층으로서 코팅한 전극은 산소 발생에 대한 과전압이 비교적 낮으며, 전극 표면에 전극 독성 유기물 자체도 산화되며, 산소나 염소 용액 분위기에서 매우 오랜 시간 건전성을 유지할 수 있는 불용성 전극으로 알려져 있다.
- [13] 이와 같은 불용성 전극은 산소나 염소가 발생하는 분위기에서 사용되는 비소모성 양극(Insoluble Anode)을 의미하는 것으로 용액에 녹지 않기 때문에, DSA(Dimensionally Stable Anode) 전극이라 부르기도 하며, 산화물이 혼합된 코팅층을 이용하기 때문에 MMO(Mixed Metal Oxide) 전극이라 부르기도 한다.
- [14] 이때, 상술한 이리듐(Ir), 루테튬(Ru) 등 백금족 금속의 산화물과 같은 촉매층은 높은 염소 생성 및 환원 반응을 유도하기 위해 사용되고 있으며, 따라서, 이들 촉매층의 활성을 개선하기 위한 연구가 진행되고 있으나, 만족할 만한 성과는 없는 상황이다.
- [15] 따라서, 활성 개선을 통한 염소 발생 반응을 촉진시킬 수 있는 촉매제의 개발이 필요한 실정이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [16] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 활성 개선을 통한 염소 발생 반응을 촉진시킬 수 있는 촉매층을 포함하는 선박 평형수 전기분해용 전극을 제공하는데 그 목적이 있다.
- [17] 본 발명의 목적들은 이상에서 언급한 목적으로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 목적들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제 해결 수단

- [18] 상기 지적된 문제점을 해결하기 위해서 본 발명은 베이스 전극; 및 상기 베이스 전극의 상부에 위치하는 촉매층을 포함하며, 상기 촉매층은 제1금속산화물-제2금속산화물 합금인 선박 평형수 전기분해용 전극을 제공한다.
- [19] 또한, 본 발명은 상기 제1금속산화물은 Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Nb, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Ir, Pt, Au, In, Sb, Pb으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 어느 하나의 금속의 산화물이고, 상기 제2금속산화물은 Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Nb, Cd, Hf, Ta, W, In, Sb, Pb, Bi, Sc, Y, Sr, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 어느

- 하나의 금속의 산화물인 선박 평형수 전기분해용 전극을 제공한다.
- [20] 또한, 본 발명은 상기 제1금속산화물은 IrO_2 또는 RuO_2 이고, 상기 제2금속산화물은 TiO_2 인 선박 평형수 전기분해용 전극을 제공한다.
- [21] 또한, 본 발명은 상기 제1금속산화물-제2금속산화물 합금은 제1금속산화물층 및 상기 제1금속산화물층의 상부에 위치하는 제2금속산화물층을 포함하는 선박 평형수 전기분해용 전극을 제공한다.
- [22] 또한, 본 발명은 상기 제1금속산화물-제2금속산화물 합금은 제1금속산화물층 및 상기 제1금속산화물층의 상부에 위치하는 제2금속산화물 아일랜드 패턴을 포함하는 선박 평형수 전기분해용 전극을 제공한다.
- [23] 또한, 본 발명은 상기 제1금속산화물-제2금속산화물 합금은 제1금속산화물 아일랜드(Island) 패턴 및 상기 제1금속산화물 아일랜드(Island) 패턴의 상부에 위치하는 제2금속산화물 아일랜드(Island) 패턴을 포함하는 선박 평형수 전기분해용 전극을 제공한다.

발명의 효과

- [24] 이상과 같은 본 발명에 따르면, 촉매층으로 제1금속산화물-제2금속산화물 합금, 예를 들면, $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2$ 합금 또는 $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ 합금을 사용함으로써, 금속산화물과 금속산화물 간의 상호작용인 Bifunctional 효과를 이용하여, 활성 개선을 통한 염소 발생 반응을 촉진시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [25] 도 1은 일반적인 선박 평형수를 설명하기 위한 개략도이다.
- [26] 도 2는 본 발명의 제1실시예에 따른 선박 평형수 전기분해용 전극을 도시하는 단면도이다.
- [27] 도 3은 본 발명의 제2실시예에 따른 선박 평형수 전기분해용 전극을 도시하는 단면도이다.
- [28] 도 4는 본 발명의 제3실시예에 따른 선박 평형수 전기분해용 전극을 도시하는 단면도이다.
- [29] 도 5는 본 발명의 실시예에 따른 촉매층을 도시한 실사진이다.
- [30] 도 6은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 촉매층의 염소 발생 반응(CIER, Chlorine Evolution Reaction)을 도시하는 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [31] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

- [32] 아래 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시를 위한 구체적인 내용을 상세히 설명한다. 도면에 관계없이 동일한 부재번호는 동일한 구성요소를 지칭하며, "및/또는"은 언급된 아이템들의 각각 및 하나 이상의 모든 조합을 포함한다.
- [33] 비록 제1, 제2 등이 다양한 구성요소들을 서술하기 위해서 사용되나, 이들 구성요소들은 이들 용어에 의해 제한되지 않음은 물론이다. 이들 용어들은 단지 하나의 구성요소를 다른 구성요소와 구별하기 위하여 사용하는 것이다. 따라서, 이하에서 언급되는 제1 구성요소는 본 발명의 기술적 사상 내에서 제2 구성요소일 수도 있음은 물론이다.
- [34] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 "포함한다(comprises)" 및/또는 "포함하는(comprising)"은 언급된 구성요소 외에 하나 이상의 다른 구성요소의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.
- [35] 다른 정의가 없다면, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않는 한 이상적으로 또는 과도하게 해석되지 않는다.
- [36] 공간적으로 상대적인 용어인 "아래(below)", "아래(beneath)", "하부(lower)", "위(above)", "상부(upper)" 등은 도면에 도시되어 있는 바와 같이 하나의 구성요소와 다른 구성요소들과의 상관관계를 용이하게 기술하기 위해 사용될 수 있다. 공간적으로 상대적인 용어는 도면에 도시되어 있는 방향에 더하여 사용시 또는 동작시 구성요소들의 서로 다른 방향을 포함하는 용어로 이해되어야 한다. 예를 들면, 도면에 도시되어 있는 구성요소를 뒤집을 경우, 다른 구성요소의 "아래(below)" 또는 "아래(beneath)"로 기술된 구성요소는 다른 구성요소의 "위(above)"에 놓여질 수 있다. 따라서, 예시적인 용어인 "아래"는 아래와 위의 방향을 모두 포함할 수 있다. 구성요소는 다른 방향으로도 배향될 수 있고, 이에 따라 공간적으로 상대적인 용어들은 배향에 따라 해석될 수 있다.
- [37] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다.
- [38] 도 2는 본 발명의 제1실시예에 따른 선박 평형수 전기분해용 전극을 도시하는 단면도이다.
- [39] 도 2를 참조하면, 본 발명의 제1실시예에 따른 선박 평형수 전기분해용 전극(100)은 베이스 전극(110) 및 상기 베이스 전극(110)의 상부에 위치하는 촉매층(120, 130)을 포함하며, 상기 촉매층(120, 130)은 제1금속산화물-제2금속산화물 합금인 것을 특징으로 한다.
- [40] 이때, 상기 베이스 전극(110)은 일반적인 Ti 전극이 바람직하나, 다만, 본 발명에서 상기 베이스 전극의 재질을 제한하는 것은 아니다.

- [41] 또한, 상기 제1금속산화물-제2금속산화물 합금(120, 130)은 제1금속산화물(120)과 제2금속산화물(130)을 포함하는 합금으로 이루어지며, 상기 제1금속산화물(120)은 Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Nb, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Ir, Pt, Au, In, Sb, Pb으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 어느 하나의 금속의 산화물일 수 있으며, 상기 제2금속산화물(130)은 Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Nb, Cd, Hf, Ta, W, In, Sb, Pb, Bi, Sc, Y, Sr, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 어느 하나의 금속의 산화물일 수 있다.
- [42] 이때, 상기 제1금속산화물(120)은 IrO_2 또는 RuO_2 인 것이 바람직하며, 상기 제2금속산화물(130)은 TiO_2 인 것이 바람직하다.
- [43] 또한, 본 발명에서 상기 제1금속산화물-제2금속산화물 합금(120, 130)을 제조하는 것은, 불활성 가스를 통한 열처리법, 아크 용융법, 전기도금법, 유기 계면활성제를 이용한 합성법 또는 전기증착법 등에 의하여 형성할 수 있으며, 다만, 본 발명에서 상기 제1금속산화물-제2금속산화물 합금의 제조방법을 제한하는 것은 아니다.
- [44] 한편, 도 2에 도시된 바와 같이, 본 발명의 제1실시예에 따른 선박 평형수 전기분해용 전극(100)의 제1금속산화물-제2금속산화물 합금은 제1금속산화물층(120) 및 상기 제1금속산화물층(120)의 상부에 위치하는 제2금속산화물층(130)으로 이루어질 수 있다.
- [45] 즉, 본 발명의 제1실시예에서 상기 제1금속산화물 및 상기 제2금속산화물은 플레이트 타입으로 구성될 수 있다.
- [46] 상술한 바와 같이, 종래의 경우, 금속 티타늄을 기판으로 하여 기판 표면에 이리듐(Ir), 루테튬(Ru) 등 백금족 금속의 산화물인 전극활성물질(촉매층)을 증착시켜 제조한 전극을 사용하는 것이 일반적이다.
- [47] 즉, 상기 이리듐(Ir), 루테튬(Ru) 등 백금족 금속의 산화물과 같은 촉매층은 높은 염소 생성 및 환원 반응을 유도하기 위해 사용되고 있으나, 촉매층의 활성을 개선함에 있어서, 만족할 만한 성과는 없는 상황이다.
- [48] 하지만, 본 발명에서는 촉매층으로 제1금속산화물-제2금속산화물 합금, 예를 들면, $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2$ 합금 또는 $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ 합금을 사용함으로써, 금속산화물과 금속산화물 간의 상호작용인 Bifunctional 효과를 이용하여, 활성 개선을 통한 염소 발생 반응을 촉진시킬 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [49] 도 3은 본 발명의 제2실시예에 따른 선박 평형수 전기분해용 전극을 도시하는 단면도이다. 본 발명의 제2실시예에 따른 선박 평형수 전기분해용 전극은 후술하는 바를 제외하고는 상술한 제1실시예와 동일할 수 있다.
- [50] 도 3을 참조하면, 본 발명의 제2실시예에 따른 선박 평형수 전기분해용 전극(200)은 베이스 전극(210) 및 상기 베이스 전극(210)의 상부에 위치하는

촉매층(220, 230)을 포함하며, 상기 촉매층(220, 230)은

제1금속산화물-제2금속산화물 합금인 것을 특징으로 한다.

[51] 이는 상술한 바와 동일하므로, 이하 구체적인 설명은 생략하기로 한다.

[52] 한편, 도 3에 도시된 바와 같이, 본 발명의 제2실시예에 따른 선박 평형수 전기분해용 전극(200)의 제1금속산화물-제2금속산화물 합금은 제1금속산화물층(220) 및 상기 제1금속산화물층(220)의 상부에 위치하는 제2금속산화물 아일랜드 패턴(130)으로 이루어질 수 있다.

[53] 즉, 본 발명의 제2실시예에서 상기 제1금속산화물은 플레이트 타입으로 구성되고, 상기 제2금속산화물은 상기 제1금속산화물층의 상부에 위치하는 아일랜드(Island) 타입으로 구성될 수 있다.

[54] 도 4는 본 발명의 제3실시예에 따른 선박 평형수 전기분해용 전극을 도시하는 단면도이다. 본 발명의 제3실시예에 따른 선박 평형수 전기분해용 전극은 후술하는 바를 제외하고는 상술한 제1실시예와 동일할 수 있다.

[55] 도 4를 참조하면, 본 발명의 제3실시예에 따른 선박 평형수 전기분해용 전극(300)은 베이스 전극(310) 및 상기 베이스 전극(310)의 상부에 위치하는 촉매층(320, 330)을 포함하며, 상기 촉매층(320, 330)은 제1금속산화물-제2금속산화물 합금인 것을 특징으로 한다.

[56] 이는 상술한 바와 동일하므로, 이하 구체적인 설명은 생략하기로 한다.

[57] 한편, 도 4에 도시된 바와 같이, 본 발명의 제3실시예에 따른 선박 평형수 전기분해용 전극(300)의 제1금속산화물-제2금속산화물 합금은 제1금속산화물 아일랜드(Island) 패턴(220) 및 상기 제1금속산화물 아일랜드(Island) 패턴(220)의 상부에 위치하는 제2금속산화물 아일랜드(Island) 패턴(130)으로 이루어질 수 있다.

[58] 즉, 본 발명의 제3실시예에서 상기 제1금속산화물은 아일랜드(Island) 패턴 타입으로 구성되고, 상기 제2금속산화물은 상기 제1금속산화물의 아일랜드(Island) 패턴의 상부에 위치하는 아일랜드(Island) 타입으로 구성될 수 있다.

[59] 이하에서는 본 발명에 따른 바람직한 실험예를 설명하기로 한다.

[60] [실시예]

[61] 제1금속산화물의 제1금속으로 이리듐 폴리크리스탈(polycrystal)을 사용하고, 제2금속산화물로 티타늄 이소프로폭사이드(titanium isopropoxide)를 준비하였다. 상기 제2금속산화물 전구체 0.05M 용액에서 20 μ l를 제1금속의 표면에 로딩하여 건조시켰다.

[62] 그 후 H₂Ar 혼합 가스로 열처리하여, 제1금속산화물의 상부에 제2금속산화물이 위치하는 형태의 촉매층을 획득하였다.

[63] [비교예]

[64] 촉매층으로, IrO₂ 플레이트(plate)를 사용하였다.

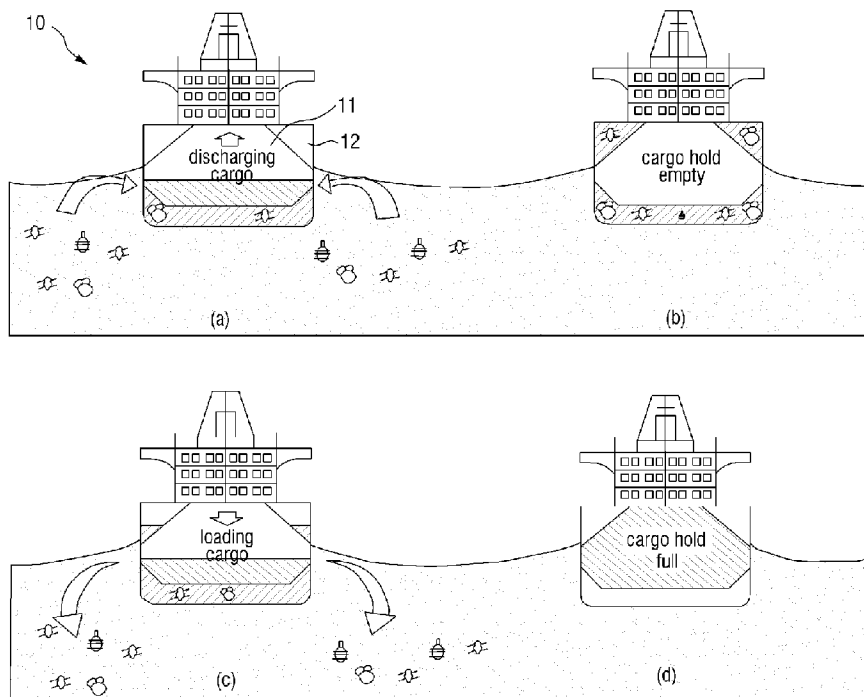
[65] 도 5는 본 발명의 실시예에 따른 촉매층을 도시한 실사진이다.

- [66] 도 5에 도시된 바와 같이, IrO_2 플레이트(plate)의 상부에 TiO_2 가 아일랜드(Island) 타입으로 로딩(loading)되어 있는 것을 확인할 수 있다.
- [67] 도 6은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 촉매층의 염소 발생 반응(CIER, Chlorine Evolution Reaction)을 도시하는 그래프이다.
- [68] 먼저, 본 발명의 실시예, 즉, IrO_2 플레이트(plate)의 상부에 TiO_2 가 아일랜드(Island) 타입으로 로딩(loading)된 촉매층의 경우, 제1금속산화물과 제2금속산화물 사이의 상호작용으로 인한 Bifunctional 효과가 나타나는 것을 확인할 수 있다.
- [69] 즉, 도 6에서 알 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예의 경우, 본 발명에 따른 비교예, 즉, IrO_2 플레이트(plate)를 촉매층으로 사용한 것과 비교하여, 염소 발생 반응(chlorine evolution reaction) 활성이 현저하게 향상된 것을 확인할 수 있다.
- [70] 이상과 같이, 본 발명에서는 촉매층으로 제1금속산화물-제2금속산화물 합금, 예를 들면, $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2$ 합금 또는 $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ 합금을 사용함으로써, 금속산화물과 금속산화물 간의 상호작용인 Bifunctional 효과를 이용하여, 활성 개선을 통한 염소 발생 반응을 촉진시킬 수 있다.
- [71] 이상과 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 설명하였지만, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

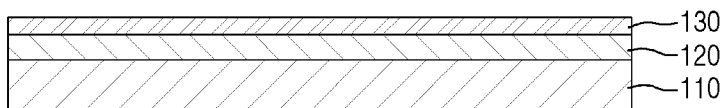
청구범위

- [청구항 1] 베이스 전극; 및
상기 베이스 전극의 상부에 위치하는 촉매층을 포함하며,
상기 촉매층은 제1금속산화물-제2금속산화물 합금인 선박 평형수
전기분해용 전극.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서,
상기 제1금속산화물은 Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Nb, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Ir,
Pt, Au, In, Sb, Pb으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 어느 하나의
금속의 산화물이고,
상기 제2금속산화물은 Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Nb, Cd, Hf, Ta,
W, In, Sb, Pb, Bi, Sc, Y, Sr, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho,
Er, Tm, Yb, Lu으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 어느 하나의
금속의 산화물인 선박 평형수 전기분해용 전극.
- [청구항 3] 제 2 항에 있어서,
상기 제1금속은 IrO_2 또는 RuO_2 이고, 상기 제2금속산화물은 TiO_2 인 선박
평형수 전기분해용 전극.
- [청구항 4] 제 1 항에 있어서,
상기 제1금속산화물-제2금속산화물 합금은 제1금속산화물층 및 상기
제1금속산화물층의 상부에 위치하는 제2금속산화물층을 포함하는 선박
평형수 전기분해용 전극.
- [청구항 5] 제 1 항에 있어서,
상기 제1금속산화물-제2금속산화물 합금은 제1금속산화물층 및 상기
제1금속산화물층의 상부에 위치하는 제2금속산화물 아일랜드 패턴을
포함하는 선박 평형수 전기분해용 전극.
- [청구항 6] 제 1 항에 있어서,
상기 제1금속산화물-제2금속산화물 합금은 제1금속산화물
아일랜드(Island) 패턴 및 상기 제1금속산화물 아일랜드(Island) 패턴의
상부에 위치하는 제2금속산화물 아일랜드(Island) 패턴을 포함하는 선박
평형수 전기분해용 전극.

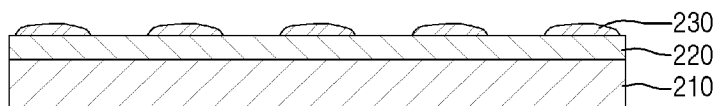
[도1]



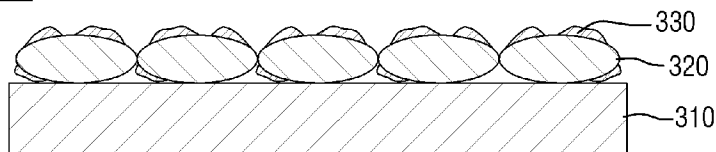
[도2]

100

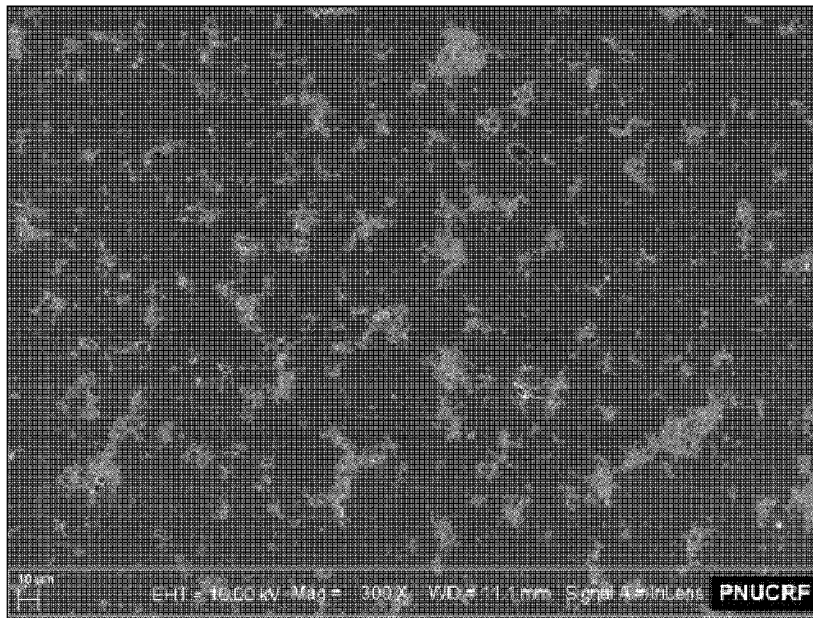
[도3]

200

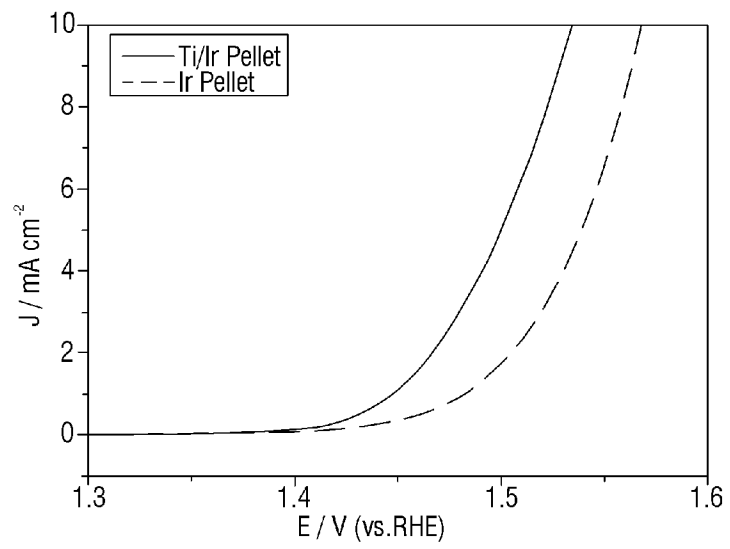
[도4]

300

[도5]



[도6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/010345**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****C02F 1/461(2006.01)i, C25B 11/04(2006.01)i, C25B 11/02(2006.01)i, B63J 4/00(2006.01)i, B63B 13/00(2006.01)i, C02F 103/00(2006.01)n**

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)

C02F 1/461; C25B 11/10; B05D 5/12; C25B 1/04; C02F 1/50; H01M 4/90; C25B 11/06; C02F 1/72; C25B 11/04; C25B 11/02; B63J 4/00; B63B 13/00; C02F 103/00

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: ship, ballast water, electrolysis, electrode, catalyst, island pattern

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2015-0009755 A (STX HEAVY INDUSTRIES CO., LTD. et al.) 27 January 2015 See abstract; paragraphs [0007], [0038]; and claims 1-3.	1-6
Y	NASLUD, Lars-Ake, et al., The Role of TiO ₂ Doping on RuO ₂ -Coated Electrodes for the Water Oxidation Reaction, J. Phys. Chem. C., vol. 117, no. 12, pages 6126-6135, 11 February 2013 See abstract.	1-6
Y	KR 10-2011-0033212 A (MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY et al.) 30 March 2011 See abstract; and paragraph [0096].	5-6
A	KR 10-2012-0019302 A (SAMSUNG HEAVY IND. CO., LTD.) 06 March 2012 See abstract; and claims 1-3.	1-6
A	US 7498097 B2 (UEDA, H. et al.) 03 March 2009 See abstract; and claims 1-4.	1-6



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

03 JANUARY 2017 (03.01.2017)

Date of mailing of the international search report

04 JANUARY 2017 (04.01.2017)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2016/010345

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2015-0009755 A	27/01/2015	NONE	
KR 10-2011-0033212 A	30/03/2011	EP 2315862 A2 JP 2011-525217 A US 2010-0101955 A1 WO 2009-154753 A2 WO 2009-154753 A3	04/05/2011 15/09/2011 29/04/2010 23/12/2009 15/07/2010
KR 10-2012-0019302 A	06/03/2012	KR 10-1168279 B1	30/07/2012
US 7498097 B2	03/03/2009	JP 2005-190780 A US 2005-0142433 A1	14/07/2005 30/06/2005

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C02F 1/461(2006.01)i, C25B 11/04(2006.01)i, C25B 11/02(2006.01)i, B63J 4/00(2006.01)i, B63B 13/00(2006.01)i, C02F 103/00(2006.01)n

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C02F 1/461; C25B 11/10; B05D 5/12; C25B 1/04; C02F 1/50; H01M 4/90; C25B 11/06; C02F 1/72; C25B 11/04; C25B 11/02; B63J 4/00; B63B 13/00; C02F 103/00

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: 선박, 평형수, 전기분해, 전극, 촉매, 아일랜드 패턴

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2015-0009755 A (에스티엑스중공업 주식회사 등) 2015.01.27 요약; 단락 [0007], [0038]; 및 청구항 1-3 참조.	1-6
Y	LARS-AKE NASLUD, 등, The Role of TiO ₂ Doping on RuO ₂ -Coated Electrodes for the Water Oxidation Reaction, J. PHYS. CHEM. C., 117권, 12호, 페이지 6126-6135, 2013.02.11 요약 참조.	1-6
Y	KR 10-2011-0033212 A (메사추세츠 인스티튜트 오브 테크놀로지 등) 2011.03.30 요약; 및 단락 [0096] 참조.	5-6
A	KR 10-2012-0019302 A (삼성중공업 주식회사) 2012.03.06 요약; 및 청구항 1-3 참조.	1-6
A	US 7498097 B2 (UEDA, H. et al.) 2009.03.03 요약; 및 청구항 1-4 참조.	1-6

☐ 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

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2017년 01월 03일 (03.01.2017)

국제조사보고서 발송일

2017년 01월 04일 (04.01.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



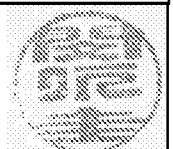
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

민인규

전화번호 +82-42-481-3326



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2015-0009755 A	2015/01/27	없음	
KR 10-2011-0033212 A	2011/03/30	EP 2315862 A2 JP 2011-525217 A US 2010-0101955 A1 WO 2009-154753 A2 WO 2009-154753 A3	2011/05/04 2011/09/15 2010/04/29 2009/12/23 2010/07/15
KR 10-2012-0019302 A	2012/03/06	KR 10-1168279 B1	2012/07/30
US 7498097 B2	2009/03/03	JP 2005-190780 A US 2005-0142433 A1	2005/07/14 2005/06/30