



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0147259
(43) 공개일자 2024년10월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 6/04 (2006.01) C01B 32/50 (2017.01)
H01M 4/06 (2006.01) H01M 4/42 (2006.01)
H01M 4/46 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 6/045 (2013.01)
C01B 32/50 (2017.08)
(21) 출원번호 10-2023-0042950
(22) 출원일자 2023년03월31일
심사청구일자 2023년03월31일

(71) 출원인
연세대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)
(72) 발명자
이동일
경기도 고양시 일산동구 월드고양로 21 (장항동, 킨텍스원시티 3블럭)
조용성
서울특별시 은평구 백련산로2길 19 (응암동, 백련산 힐스테이트1차)
(74) 대리인
특허법인 플러스

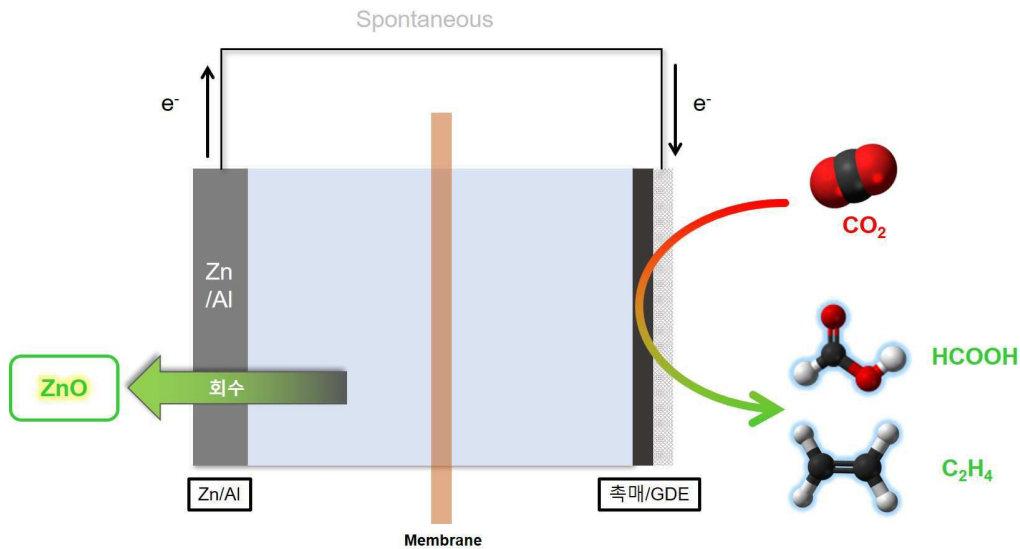
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 이산화탄소로부터 포름산 또는 에틸렌을 제조하기 위한 수계 일차전지 및 이를 이용하는 이산화탄소 전환방법

(57) 요약

본 발명은 제1전해액과 접촉하는 캐소드; 상기 캐소드와 대향하여 이격 배치되고, 제2전해액과 접촉하는 금속 재질의 애노드; 및 상기 애노드와 캐소드 사이에 개재된 분리막;을 포함하고, 상기 캐소드는 구리(Cu) 또는 비스무트(Bi)를 함유하는 촉매를 포함하는 기체확산전극이며, 상기 애노드에서 금속이 산화되어 생성된 금속산화물을 회수하는, 이산화탄소 전환용 수계 일차전지 및 이를 이용하는 이산화탄소 전환방법에 관한 것으로, 별도의 외부 전력을 인가하지 않아도 자발적으로 이산화탄소를 포름산 또는 에틸렌으로 용이하게 전환할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/06 (2013.01)

H01M 4/42 (2013.01)

H01M 4/463 (2013.01)

H01M 2300/0002 (2013.01)

Y02E 60/10 (2020.08)

명세서

청구범위

청구항 1

제1전해액과 접촉하는 캐소드;

상기 캐소드와 대향하여 이격 배치되고, 제2전해액과 접촉하는 금속 재질의 애노드; 및

상기 애노드와 캐소드 사이에 개재된 분리막;을 포함하고,

상기 캐소드는 구리(Cu) 또는 비스무트(Bi)를 함유하는 촉매를 포함하는 기체확산전극이며,

상기 애노드가 산화되어 생성된 금속산화물을 회수하는, 이산화탄소 전환용 수계 일차전지.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 캐소드와 상기 분리막 사이에 위치하며, 상기 제1전해액이 수용되는 제1반응공간; 및

상기 애노드와 상기 분리막 사이에 위치하며, 상기 제2전해액이 수용되는 제2반응공간;을 더 포함하고,

상기 캐소드는 상기 제1전해액에 적어도 일부가 잠기고,

상기 애노드는 상기 제2전해액에 적어도 일부가 잠기는, 이산화탄소 전환용 수계 일차전지.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 캐소드 및 애노드는 각각 분리막의 일면과 접촉하여 위치하는, 이산화탄소 전환용 수계 일차전지.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 애노드와 분리막 사이에 위치하는 전해질 공급 스페이서를 더 포함하는, 이산화탄소 전환용 수계 일차전지.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 이산화탄소 전환용 수계 일차전지는 외부 전력 없이 구동되는, 이산화탄소 전환용 수계 일차전지.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 금속 재질의 애노드는 아연(Zn), 알루미늄(Al) 또는 이들의 조합을 포함하는 이산화탄소 전환용 수계 일차전지.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 기체확산전극은 다공성 지지체 및 상기 다공성 지지체의 기공에 고정된 촉매를 포함하는, 이산화탄소 전환용 수계 일차전지.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 분리막은 이온교환막인, 이산화탄소 전환용 수계 일차전지.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 제1전해액은 산성, 중성 또는 염기성 전해질이며, 상기 제2 전해액은 염기성 전해질인, 이산화탄소 전환용 수계 일차전지.

청구항 10

제3항에 있어서,

상기 캐소드의 일면에 위치하는 캐소드 지지체 및

상기 애노드의 일면에 위치하는 애노드 지지체를 더 포함하는 이산화탄소 전환용 수계 일차전지.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 캐소드 지지체는 제1전해액 유입구 및 제1전해액 배출구를 포함하고,

상기 애노드 지지체는 제2전해액 유입구 및 제2전해액 배출구를 포함하는 이산화탄소 전환용 수계 일차전지.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 캐소드 지지체는 일면에 이산화탄소 유입구, 이산화탄소 전환 생성물 배출구 및 상기 이산화탄소 유입구 및 이산화탄소 전환 생성물 배출구를 연결하는 유로를 더 포함하는 이산화탄소 전환용 수계 일차전지.

청구항 13

이산화탄소 전환용 수계 일차전지의 캐소드에 이산화탄소를 공급하는 단계;

상기 캐소드에서 이산화탄소로부터 전환된 포름산 또는 에틸렌을 수득하는 단계; 및

상기 애노드가 산화되어 생성된 금속산화물을 제2전해액으로부터 분리하는 단계;를 포함하고,

상기 이산화탄소 전환용 수계 일차전지는 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 이산화탄소 전환용 수계 일차전지를 포함하는, 이산화탄소 전환방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 분리된 제2전해액은 상기 이산화탄소 전환용 수계 일차전지로 재순환하는 이산화탄소 전환방법.

청구항 15

제13항에 있어서,

상기 금속 산화물의 분리는,

상기 제2전해액에 함유되어 있는 금속 수산화물의 pH를 감소시켜 금속 산화물로 석출시키는 것인, 이산화탄소의 전환방법.

청구항 16

제13항에 있어서,

상기 애노드로부터 유실되는 금속을 연속적 또는 불연속적으로 애노드에 보충하여 이산화탄소 전환용 수계 일차

전지를 연속적으로 운전하는, 이산화탄소의 전환방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 이산화탄소로부터 포름산 또는 에틸렌을 제조하기 위한 수계 일차전지 및 이를 이용하는 이산화탄소 전환방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 산업혁명 이후 인구 증가 및 산업화에 따라 화석 연료의 사용이 늘어나 온실가스 배출량이 증가하고 대기중의 온실가스 농도가 높아지면서 지구의 평균기온이 상승하는 지구온난화 현상이 나타나고 있다.

[0003] 그 중에서도 지구온난화의 주요 원인인 이산화탄소를 포집하여, 전기화학적 환원을 통해 산업적으로 유용한 탄소화합물로 전환하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이산화탄소 전환 공정은 전기 에너지를 인가하여 전극 사이에 전위차에 의한 전자의 이동을 통해 이산화탄소를 유용한 탄소화합물로 환원시키는 기술로서, 상온 및 상압 조건에서도 이산화탄소 환원 반응을 수행할 수 있고, 공정이 간단한 장점을 가지고 있다.

[0004] 그러나, 종래 이산화탄소를 전기화학적으로 전환하기 위해 높은 전압이 요구되어 에너지 소비량이 증가하는 문제가 있었다. 또한, 애노드가 금속을 함유하는 이산화탄소 전환용 수계 일차전지의 경우, 애노드에서 산화가 발생하여 생성된 금속산화물을 환원시키기 위한 에너지 소비가 매우 높다는 문제가 있다. 따라서 온실가스인 이산화탄소로부터 고부가가치를 갖는 포름산 또는 에틸렌으로 전환시키는 보다 효율적이고 경제적인 방법에 대한 연구가 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 목적은 상기 종래기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 외부전력을 인가하지 않아도 자발적으로 이산화탄소를 포름산 또는 에틸렌으로 전환할 수 있는 수계 일차전지 및 이를 이용하는 이산화탄소 전환방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명에 따른 이산화탄소 전환용 수계 일차전지는 제1전해액과 접촉하는 캐소드; 상기 캐소드와 대향하여 이격 배치되고, 제2전해액과 접촉하는 금속 재질의 애노드; 및 상기 애노드와 캐소드 사이에 개재된 분리막;을 포함하고, 상기 캐소드는 구리(Cu) 또는 비스무트(Bi)를 함유하는 촉매를 포함하는 기체확산전극이며, 상기 애노드에서 산화되어 생성된 금속산화물을 회수한다.

[0007] 본 발명에 따른 이산화탄소 전환용 수계 일차전지에 있어서, 상기 캐소드와 상기 분리막 사이에 위치하며, 제1전해액이 수용되는 제1반응공간; 및 상기 애노드와 상기 분리막 사이에 위치하며, 제2전해액이 수용되는 제2반응공간;을 더 포함하고, 상기 캐소드는 상기 제1전해액에 적어도 일부가 잠기고, 상기 애노드는 상기 제2전해액에 적어도 일부가 잠길 수 있다.

[0008] 본 발명에 따른 이산화탄소 전환용 수계 일차전지에 있어서, 상기 캐소드 및 애노드는 각각 분리막의 일면과 접촉하여 위치할 수 있다.

[0009] 본 발명에 따른 이산화탄소 전환용 수계 일차전지에 있어서, 상기 애노드와 분리막 사이에 위치하는 전해질 공급 스페이서를 더 포함할 수 있다.

[0010] 본 발명에 따른 이산화탄소 전환용 수계 일차전지에 있어서, 상기 이산화탄소 전환용 수계 일차전지는 외부 전력 없이 구동될 수 있다.

[0011] 본 발명에 따른 이산화탄소 전환용 수계 일차전지에 있어서, 상기 금속 재질의 애노드는 아연(Zn), 알루미늄(Al) 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0012] 본 발명에 따른 이산화탄소 전환용 수계 일차전지에 있어서, 상기 기체확산전극은 다공성 지지체 및 상기 다공성 지지체의 기공에 고정된 촉매를 포함할 수 있다.

- [0013] 본 발명에 따른 이산화탄소 전환용 수계 일차전지에 있어서, 상기 분리막은 이온교환막일 수 있다.
- [0014] 본 발명에 따른 이산화탄소 전환용 수계 일차전지에 있어서, 상기 제1전해액은 산성, 중성 또는 염기성 전해질이며, 상기 제2 전해액은 염기성 전해질일 수 있다.
- [0015] 본 발명에 따른 이산화탄소 전환용 수계 일차전지에 있어서, 상기 캐소드의 일면에 위치하는 캐소드 지지체 및 상기 애노드의 일면에 위치하는 애노드 지지체를 더 포함할 수 있다.
- [0016] 본 발명에 따른 이산화탄소 전환용 수계 일차전지에 있어서, 상기 캐소드 지지체는 제1전해액 유입구 및 제1전해액 배출구를 포함하고, 상기 애노드 지지체는 제2전해액 유입구 및 제2전해액 배출구를 포함할 수 있다.
- [0017] 본 발명에 따른 이산화탄소 전환용 수계 일차전지에 있어서, 상기 캐소드 지지체는 일면에 이산화탄소 유입구, 이산화탄소 전환 생성물 배출구 및 상기 이산화탄소 유입구 및 이산화탄소 전환 생성물 배출구를 연결하는 유로를 더 포함할 수 있다.
- [0018] 본 발명은 상술한 이산화탄소 전환용 수계 일차전지를 이용한 이산화탄소 전환방법을 제공한다.
- [0019] 본 발명에 따른 이산화탄소 전환방법은 이산화탄소 전환용 수계 일차전지의 캐소드에 이산화탄소를 공급하는 단계; 상기 캐소드에서 이산화탄소로부터 전환된 포름산 또는 에틸렌을 수득하는 단계; 및 상기 애노드가 산화되어 생성된 금속산화물을 제2전해액으로부터 분리하는 단계;를 포함한다.
- [0020] 본 발명에 따른 이산화탄소 전환방법에 있어서, 상기 분리된 제2전해액은 상기 이산화탄소 전환용 수계 일차전지로 재순환할 수 있다.
- [0021] 본 발명에 따른 이산화탄소 전환방법에 있어서, 상기 금속 산화물의 분리는, 상기 제2전해액에 함유되어 있는 금속 수산화물의 pH를 감소시켜 금속 산화물로 석출시키는 것일 수 있다.
- [0022] 본 발명에 따른 이산화탄소 전환방법에 있어서, 상기 애노드로부터 유실되는 금속을 연속적 또는 불연속적으로 애노드에 보충하여 이산화탄소 전환용 수계 일차전지를 연속적으로 운전할 수 있다.

발명의 효과

- [0023] 본 발명에 따른 수계 일차전지 및 이를 이용하는 이산화탄소 전환방법은 별도의 외부 전력을 인가하지 않아도 자발적으로 이산화탄소를 포름산 또는 에틸렌으로 용이하게 전환할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0024] 도 1 및 도 2는 일 실시예에 따른 이산화탄소 전환용 수계 일차전지를 도시한 모식도이다.
- 도 3 및 도 5는 일 실시예에 따른 수계 일차전지의 정전류 방전 그래프를 측정한 그래프이다.
- 도 4 및 도 6은 일 실시예에 따른 수계 일차전지의 포름산 또는 에틸렌에 대한 선택도를 측정한 그래프이다.
- 도 7은 일 실시예에 따라 회수된 산화아연(ZnO)의 XRD 측정결과를 도시한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 본 발명의 이산화탄소로부터 포름산 또는 에틸렌을 제조하기 위한 수계 일차전지 및 이를 이용하는 이산화탄소 전환방법을 상세히 설명한다. 본 명세서에서 사용되는 용어는 본 발명의 기능을 고려하면서 가능한 현재 널리 사용되는 일반적인 용어들을 선택하였으나, 이는 관련 분야에 종사하는 기술자의 의도 또는 관례, 새로운 기술의 출현 등에 따라 달라질 수 있다. 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가질 수 있다.
- [0026] 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 “포함하다” 또는 “가지다” 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 또는 구성요소가 존재함을 의미하는 것이고, 특별히 한정하지 않는 한, 하나 이상의 다른 특징들 또는 구성요소가 추가될 가능성을 미리 배제하는 것은 아니다.
- [0027] 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 제1, 제2 등의 용어는 한정적인 의미가 아니라 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소와 구별하는 목적으로 사용된다.
- [0028] 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용하는 단수의 표현은 문맥상 명백하게 단수인 것으로 특정하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 또한, 복수의 표현은 문맥상 명백하게 복수인 것으로 특정하지 않는 한, 단수의

표현을 포함한다.

- [0029] 또한, 본 명세서에서 사용되는 수치 범위는 하한치와 상한치와 그 범위 내에서의 모든 값, 정의되는 범위의 형태와 폭에서 논리적으로 유도되는 증분, 이중 한정된 모든 값 및 서로 다른 형태로 한정된 수치 범위의 상한 및 하한의 모든 가능한 조합을 포함한다. 본 발명의 명세서에서 특별한 정의가 없는 한 실험 오차 또는 값의 반올림으로 인해 발생할 가능성이 있는 수치범위 외의 값 역시 정의된 수치범위에 포함된다.
- [0030] 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용되는 정도의 용어 "약" 등은 허용오차가 존재할 때 허용오차를 포괄하는 의미로 사용된 것이다.
- [0031] 본 발명에 따른 이산화탄소 전환용 수계 일차전지는 제1전해액과 접촉하는 캐소드; 상기 캐소드와 대향하여 이격 배치되고, 제2전해액과 접촉하는 금속 재질의 애노드; 및 상기 애노드와 캐소드 사이에 개재된 분리막;을 포함하고, 상기 캐소드는 구리(Cu) 또는 비스무트(Bi)를 함유하는 촉매를 포함하는 기체확산전극이며, 상기 애노드에서 금속이 산화되어 생성된 금속산화물을 회수한다.
- [0032] 캐소드가 구리 또는 비스무트를 함유하는 촉매를 포함하여, 온실가스인 이산화탄소로부터 산업적 이용가치가 우수한 포름산(formic acid, HCOOH) 또는 에틸렌(ethylene, C₂H₄)을 제조할 수 있다. 캐소드가 구리(Cu)를 함유하는 촉매를 포함하는 경우, 에틸렌에 대한 선택도가 상승하여 이산화탄소로부터 에틸렌을 수득할 수 있으며, 캐소드가 비스무트(Bi) 기반의 촉매를 포함하는 경우, 포름산에 대한 선택도가 향상될 수 있다. 구체적이고 비한정적인 일 예에 있어서, 촉매는 나노입자 형태일 수 있으며, 보다 구체적으로 산화 비스무트(Bi₂O₃), 비스무트 나노입자 또는 구리 나노입자일 수 있다. 나노입자는 10 내지 1000 nm 또는 10 내지 500 nm일 수 있으며, 유리하게는 10 내지 100 nm의 평균 입경을 가짐으로써, 촉매의 비표면적을 향상시킬 수 있다.
- [0033] 일 구체예에 있어서, 기체확산전극은 다공성 지지체 및 상기 다공성 지지체의 기공에 고정된 촉매를 포함할 수 있다. 구체적으로 촉매는 다공성 지지체의 내부 및/또는 표면에 존재하는 기공 중 적어도 일부, 바람직하게는, 내부에 존재하는 기공에 침투하여 고정될 수 있다. 이 경우, 상기 촉매 입자는 다공성 지지체의 표면에 코팅 또는 적층 되지 않고, 다공성 지지체의 내부에 균일하게 분산될 수 있어 촉매 활성을 현저히 향상시킬 수 있다.
- [0034] 상기 다공성 지지체는 미세기공층(microporous layer, MPL)으로, 다공성의 도전성 재료라면 제한되지 않고 사용할 수 있으며, 구체적으로 탄소체일 수 있다. 탄소체의 구체적인 예로는 카본블랙, 탄소나노튜브, 그래핀, 탄소나노섬유 및 흑연화된 카본블랙에서 선택되는 하나 또는 둘 이상일 수 있으며, 보다 구체적으로 카본블랙일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0035] 또한 상기 다공성 지지체의 평균 기공 크기는 10 내지 1000 nm일 수 있으며, 구체적으로 10 내지 500 nm, 보다 구체적으로 10 내지 100 nm일 수 있다. 기공 크기가 상기 범위를 가짐으로써, 촉매를 담지한 다공성 지지체의 기공 내에서 이산화탄소가 용이하게 환원될 수 있으나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0036] 일 실시예에 있어서, 금속재질의 애노드는 아연(Zn), 알루미늄(Al) 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 애노드가 캐소드와 큰 전위차를 갖는 금속을 포함하여, 수계 일차전지에 별도의 외부 전력을 인가하지 않아도 높은 전류밀도에서 자발적으로 이산화탄소 전환반응을 수행할 수 있다. 또한, 아연과 알루미늄은 매장량이 풍부하고, 가격도 저렴하여 산업적 유용성이 높고 경제적인 장점이 있다.
- [0037] 일 실시예에 있어서, 상기 제1전해액은 산성, 중성 또는 염기성 전해질일 수 있으며, 구체적으로 수산화나트륨, 수산화칼륨, 염화칼륨 또는 탄산수소칼륨 수용액일 수 있다.
- [0038] 일 실시예에 있어서, 제2전해액은 중성 또는 염기성 전해질일 수 있고, 구체적으로 염화칼륨, 수산화나트륨 또는 수산화칼륨 수용액일 수 있고, 바람직하게 강염기성인 수산화나트륨 또는 수산화칼륨 수용액일 수 있으나, 본 발명이 전해액의 구체 종류에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0039] 일 실시예에 있어서, 제2전해액이 염기성 전해액일 경우 하기 반응식 1과 같은 반응이 일어날 수 있다.
- [0040] [반응식 1]
- [0041]
$$\text{Zn} + 4\text{OH}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} + 2\text{e}^-$$
- [0042] 일 실시예에 있어서, 제2전해액이 중성 전해액일 경우 하기 반응식 2와 같은 반응이 일어날 수 있다.
- [0043] [반응식 2]

- [0044] $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^{-}$
- [0045] 반응이 진행될수록 애노드의 금속이 소모되기 때문에 새로운 금속을 공급하기 위해 mechanical recharge 방식으로 foil이나 pellet 형태의 금속을 공급할 수 있으나, 이에 한정하는 것은 아니다.
- [0046] 애노드가 산화되어 생성된 금속 산화물은 회수하여 재활용할 수 있다. 구체적으로, 제2전해액에 용해된 금속을 분리하여 금속산화물을 회수할 수 있다. 금속산화물은 타 공정의 원료로 사용될 수 있다. 또한, 금속산화물로부터 분리된 제2전해액은 재순환시켜 이산화탄소 전환반응에 재사용함으로써 경제성이 우수하고, 친환경적으로 공정을 운영할 수 있는 장점이 있다.
- [0047] 구체적인 일 양태에 있어서, 도 1에 도시된 바와 같이, 이산화탄소 전환용 수계 일차전지는 상기 캐소드와 상기 분리막 사이에 위치하며, 제1전해액이 수용되는 제1반응공간; 및 상기 애노드와 상기 분리막 사이에 위치하며, 제2전해액이 수용되는 제2반응공간;을 더 포함하고, 상기 캐소드는 상기 제1전해액에 적어도 일부가 잠기고, 상기 애노드는 상기 제2전해액에 적어도 일부가 잠길 수 있다.
- [0048] 전술한 바와 같이, 각각의 전해액에 애노드 및 캐소드의 일부가 잠겨있음에 따라, 애노드에서 금속이 제2전해액과 접촉하여 산화될 수 있다. 상기 반응식 1 또는 2에 따라 애노드에서 금속이 산화되어 생성된 전자는 캐소드로 이동할 수 있다. 전자가 캐소드로 이동하여 이산화탄소가 에틸렌 또는 포름산으로 전환될 수 있다. 이에 따라, 수계 일차전지에 별도의 전기 에너지를 가하지 않아도 구동될 수 있으며, 애노드의 금속이 소모되지 않는 한 반영구적으로 작동할 수 있다. 매우 높은 전류밀도까지 자발적으로 이산화탄소를 포름산 또는 에틸렌으로 전환할 수 있고 이산화탄소 환원반응이 수소발생반응보다 우세하여, 에틸렌 또는 포름산에 대한 선택도를 현저하게 상승시킬 수 있다.
- [0049] 구체적인 다른 양태에 있어서, 이산화탄소 전환용 수계 일차전지는 도 2와 같이, 상기 캐소드 및 애노드가 각각 분리막의 일면과 접촉하여 위치하는 제로갭(zero-gap) 구조일 수 있다. 전극과 분리막 사이의 간격을 없앤 이산화탄소 전환용 수계 일차전지는 전극과 분리막 사이의 반응공간에 위치하는 전해질로 인한 용액 이온 저항 및 생성물 기체에 따른 물질전달 저항을 줄일 수 있어 보다 효율적으로 이산화탄소를 전환할 수 있다.
- [0050] 구체적으로, 제로갭 구조의 수계 일차전지는 캐소드의 일면에 위치하는 캐소드 지지체 및 애노드의 일면에 위치하는 애노드 지지체를 더 포함할 수 있으며, 상기 캐소드 지지체는 제1전해액 유입구 및 제1전해액 배출구를 포함하고, 상기 애노드 지지체는 제2전해액 유입구 및 제2전해액 배출구를 포함하여, 각각의 전해액을 애노드 및 캐소드에 연속적으로 공급할 수 있다. 캐소드 지지체는 일면에 이산화탄소 유입구, 이산화탄소 전환 생성물 배출구 및 상기 이산화탄소 유입구와 이산화탄소 전환 생성물 배출구를 연결하는 유로를 더 포함하여, 캐소드에서 이산화탄소를 전환할 수 있다.
- [0051] 반드시 이러한 해석에 한정되는 것은 아니나, 제로갭 구조의 수계 일차전지에 사용되는 제1전해액은 산성 또는 중성인 것이 유리하다. 산성 또는 중성의 제1전해액은 이산화탄소에 대한 용해도가 낮기 때문에 전해액에 용해된 이산화탄소가 분리막을 통과해 애노드로 이동하는 크로스오버(crossover) 현상을 방지할 수 있다.
- [0052] 일 실시예에 있어서, 제로갭 구조의 수계 일차전지는 애노드와 분리막 사이에 위치한 전해질 공급 스페이서를 더 포함할 수 있다. 제2전해액 유입구 및 제2전해액 배출구와 연결된 전해질 공급 스페이서를 통해 애노드에 충분한 양의 전해액을 연속적으로 공급하여 애노드를 산화시킬 수 있다. 또한, 전해질 공급 스페이서를 통해 애노드의 산화로 생성된 금속 이온이 분리막을 통과하여 캐소드로 이동하는 크로스오버(crossover) 현상을 방지할 수 있다. 따라서, 캐소드의 표면이 오염되지 않아 전지의 성능 및 수명 향상에 기여할 수 있다.
- [0053] 일 구체예에 있어서, 전해질 공급 스페이서의 두께는 0.5 내지 3 mm, 바람직하게는 0.8 내지 2.3 mm일 수 있으며, 보다 더 바람직하게는 1.2 내지 1.8 mm일 수 있다. 얇은 두께의 전해질 공급 스페이서를 사용하여, 전지의 저항은 최소화하면서 동시에 이온의 크로스오버를 방지할 수 있다.
- [0054] 일 실시예에 있어서, 분리막은 이온교환막일 수 있으며, 상기 이온 교환막은 당업계에 알려진 이온 교환 수지 및 이오노머로 제조될 수 있거나 필름으로 구매하여 사용될 수 있다. 구체적으로, 이온교환막은 강염기 환경에서 내구성을 지녀야 하며 기체 투과도는 낮고 동시에 높은 이온전도성을 갖는 소재를 사용할 수 있다. 예를 들어 미국 듀폰사의 과불화 술폰산기 함유 고분자인 나피온(Nafion)TM계열막이 사용될 수 있으며, 이와 유사한 형태의 상용막인 Solvey사의 아퀴비온 PFSA막, 푸마텍(Fumatek)사의 푸마셀 이온 교환막, Dioxide materials사의 이온 교환막, Orion polymer사의 이온 교환막, Asahi Chemicals사의 아시플렉스-에스(Aciplex-S)막, Dow Chemicals사의 다우(Dow)막, Asahi Glass사의 플레미온(Flemion)막, 고어 & 어쏘시에이트(Gore & Associate)사

의 고어셀렉트(GoreSelcet)막 등이 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0055] 본 발명은 상술한 이산화탄소 전환용 수계 일차전지를 이용한 이산화탄소 전환방법을 포함한다.

[0056] 본 발명에 따른 이산화탄소 전환방법은 이산화탄소 전환용 수계 일차전지의 캐소드에 이산화탄소를 공급하는 단계; 상기 캐소드에서 이산화탄소로부터 전환된 개미산 또는 에틸렌을 수득하는 단계; 및 상기 애노드가 산화되어 생성된 금속산화물을 제2전해액으로부터 분리하는 단계;를 포함한다.

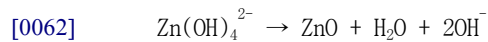
[0057] 상기 금속 산화물의 분리는, 상기 제2전해액에 함유되어 있는 금속수산화물의 pH를 감소시켜 금속 산화물로 석출시키는 것일 수 있다.

[0058] 본 발명의 일 실시예에 따른 전환방법에서, 상기 애노드의 제2전해액에서 하기 반응식 1과 같은 반응이 일어날 수 있으며, 이를 pH를 낮추면 하기 반응식 3과 같은 반응이 일어나 ZnO를 수득할 수 있다. pH를 낮추는 방법으로는 산성 용액을 직접 첨가해 주거나, 이산화탄소를 버블링하는 방법을 이용할 수 있다. 상기 수득된 ZnO는 화학적인 다른 공정의 원료로 재이용될 수 있어, 본 발명의 전환방법은 매우 경제적이며, 환경 친화적일 수 있다.

[0059] [반응식 1]



[0061] [반응식 3]



[0063] 상기 방법으로 분리된 제2전해액은 수계 일차전지로 재순환하여 이산화탄소 전환 공정에 재사용할 수 있다.

[0064] 상기 애노드로부터 유실되는 금속을 연속적 또는 불연속적으로 애노드에 보충하여 이산화탄소 전환용 수계 일차전지를 연속적으로 운전할 수 있다. 상기 금속의 보충방법은 mechanical recharge방식일 수 있으며, foil이나 pellet형태의 금속을 공급해 주는 방식일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0065] 이하, 본 발명을 실시예를 통해 상세히 설명한다.

[0066] (실시예 1)

[0067] 비스무트 촉매(Bi_2O_3 , US Research Nanomaterials, Inc.) 4 mg, 카본 파우더(XC-72R, Fuel Cell Earth) 4 mg과 이오노머(XA-9, Dioxide materials Inc.) 6.4 μL 을 에탄올 770 μL 와 물 30 μL 의 혼합용액에 분산시킨 용액을 기체확산전극에 떨어뜨려 캐소드를 제조하였고, 아연을 애노드로 이용하였다. 상기 캐소드와 애노드 사이에 이온교환막 Nafion(Dupont)을 위치시켜 각 전극을 분리시켰다.

[0068] 캐소드가 담지된 제1전해액을 수산화칼륨 수용액(1.0M)으로, 애노드가 담지된 제2전해액을 수산화나트륨 수용액(6M)으로 사용하여 도 1과 같은 형태의 수계 일차전지를 제조하였다.

[0069] (실시예 2)

[0070] 촉매로 구리 나노입자를 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 수계 일차전지를 제조하였다.

[0071] (실시예 3)

[0072] 실시예 1과 동일한 애노드, 캐소드, 이온교환막, 제1전해액 및 제2전해액을 사용하되, 애노드와 캐소드 사이에 이온교환막을 배치하고, 애노드와 이온교환막 사이에 전해질 공급 스페이서를 배치한 후, 스테인리스 스틸을 사용해 압축하여, 도 2와 같은 형태의 이산화탄소 전환용 수계 일차전지를 제조하였다.

[0073] (실시예 4)

[0074] 촉매로 구리 나노입자를 사용한 것을 제외하고, 실시예 3과 동일한 방법으로 수계 일차전지를 제조하였다.

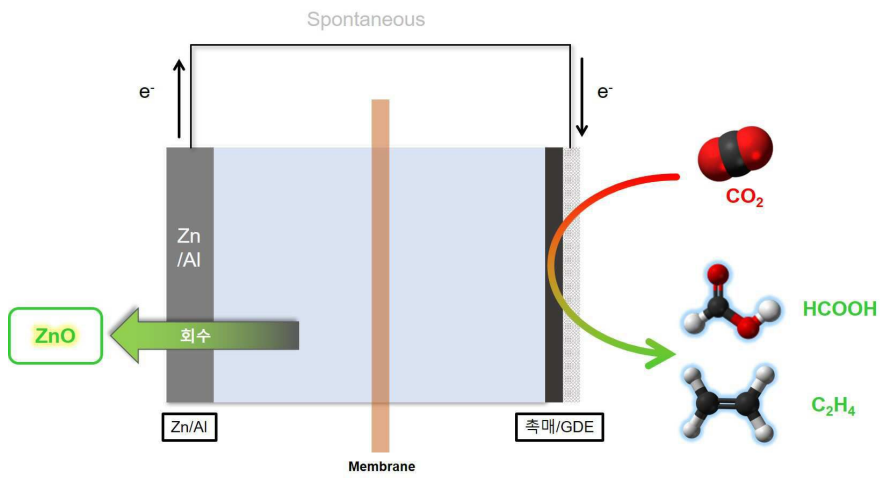
[0075] (실험예 1)

[0076] 실시예 1 및 실시예 2의 수계 일차전지에 이산화탄소를 직접 공급하면서 이산화탄소 전환 효율 및 선택성을 측정하였다. 이산화탄소는 MFC (mass flow controller) 장비를 이용하여 30 sccm의 유량으로 공급되었다. Inlet으로 이산화탄소가 공급되고 outlet으로 전환된 포름산 또는 에틸렌과 미전환된 이산화탄소가 나오는 방식으로 진행되었다.

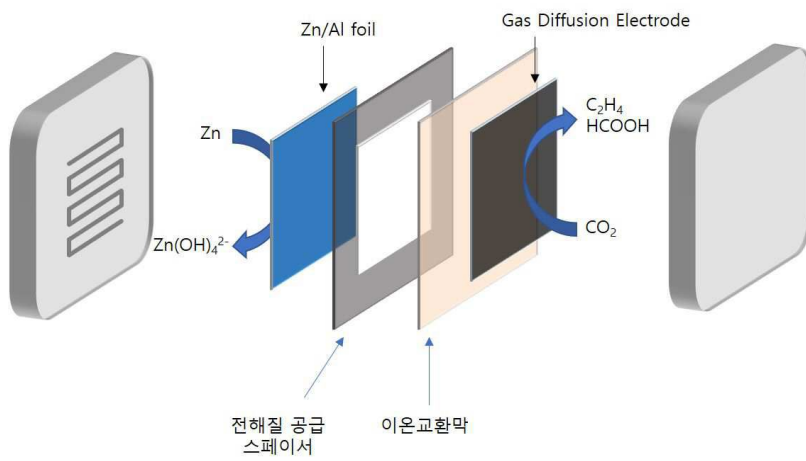
- [0077] 도 3은 실시예 1의 수계 일차전지를 실험예 1의 방법으로 구동 시, 측정한 정전류 방전 그래프이다. 20 mA/cm^2 에서도 E_{cell} 이 0보다 큰 값을 나타내어, 외부 전기 에너지를 인가하지 않아도 자발적으로 이산화탄소를 전환하였음을 확인할 수 있다.
- [0078] 도 4는 실시예 1의 수계 일차전지의 패러데이 효율(faradaic efficiency)을 측정한 그래프이다. 전지가 자발적으로 구동되는 20 mA/cm^2 의 전류밀도에서도 포름산에 대한 패러데이 효율이 최대 42 %에 달하여, 매우 효율적으로 이산화탄소를 포름산으로 전환하였다.
- [0079] 도 5 및 도 6은 실시예 2의 수계 일차전지를 실험예 1의 방법으로 구동 시, 정전류 방전 그래프 및 패러데이 효율(faradaic efficiency)을 측정한 그래프이다. 에틸렌에 대한 선택도가 높은 구리 나노입자를 촉매로 사용하는 경우, 100 mA/cm^2 의 높은 전류밀도에서도 자발적으로 이산화탄소를 에틸렌으로 전환하였다. 100 mA/cm^2 의 전류밀도에서 에틸렌에 대한 패러데이 효율 또한 현저하게 상승하여 약 40 %의 에틸렌 선택도를 보였다.
- [0080] 아연과 같이 캐소드와 산화환원 전위차가 큰 금속을 애노드로 포함함으로써, 높은 전류밀도에서도 자발적으로 구동될 수 있을 뿐 아니라, 해당 전류밀도에서 이산화탄소의 전환 효율 또한 우수한 이산화탄소 전환용 수계 일차전지를 구현할 수 있다.
- [0081] (실험예 2)
- [0082] 실시예 1의 수계 일차전지를 작동시킨 후, Zn(OH)_4^{2-} 가 용해되어 있는 제2 전해액을 분리하여 pH 10으로 낮춰주었고, 선출된 흰색 고체를 여과하였다. 여과된 고체를 물로 세척한 후 80°C 오븐에서 건조시켜 ZnO를 수득하였다.
- [0083] 수득한 ZnO의 XRD 측정결과를 도 7에 도시하였다. 도 7과 같이, 실험예 2의 방법으로 수득된 물질의 XRD 피크가 ZnO과 공통됨에 따라, 애노드로부터 수득된 분말은 ZnO 결정임을 알 수 있으며, 이를 통해 수계 일차전지가 외부의 전력 공급 없이 이산화탄소를 일산화탄소로 전환시키면서, ZnO 또한 용이하게 회수하였음을 알 수 있다.
- [0084] (실험예 3)
- [0085] 실시예 3 및 4의 수계 일차전지의 캐소드에 이산화탄소 가스를 30 sccm으로 공급하면서 제1전해액 및 제2전해액을 3 mL/min의 유속으로 순환시켜 이산화탄소를 전환하였다.
- [0086] 실시예 3 및 4의 수계 일차전지는 각 전극의 일면과 분리막이 접촉하고 있는 제로갭 구조를 채택하여, 높은 전류밀도에서 자발적으로 이산화탄소가 구동될 뿐 아니라, 구동 시 전지의 저항이 현저히 감소함에 따라, 높은 효율을 갖는 이산화탄소 전환용 수계 일차전지를 구현할 수 있다.
- [0087] 이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.
- [0088] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위 뿐만 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

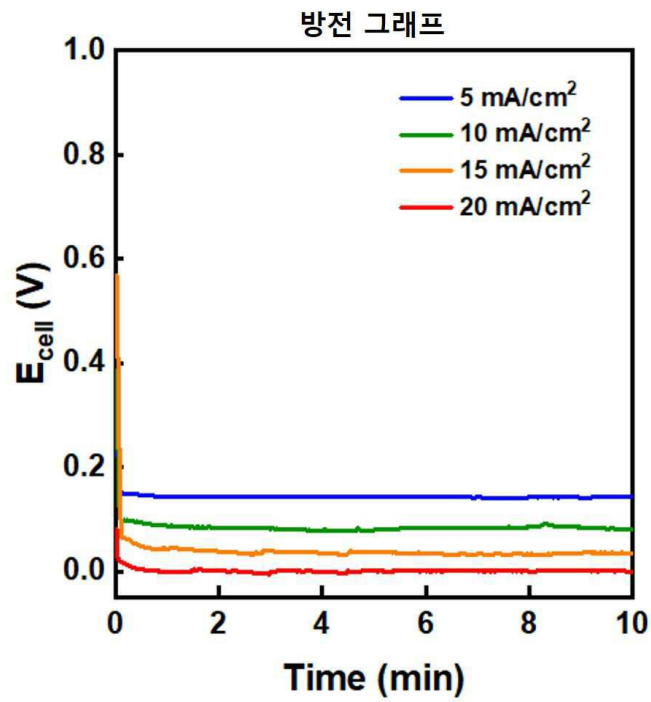
도면1



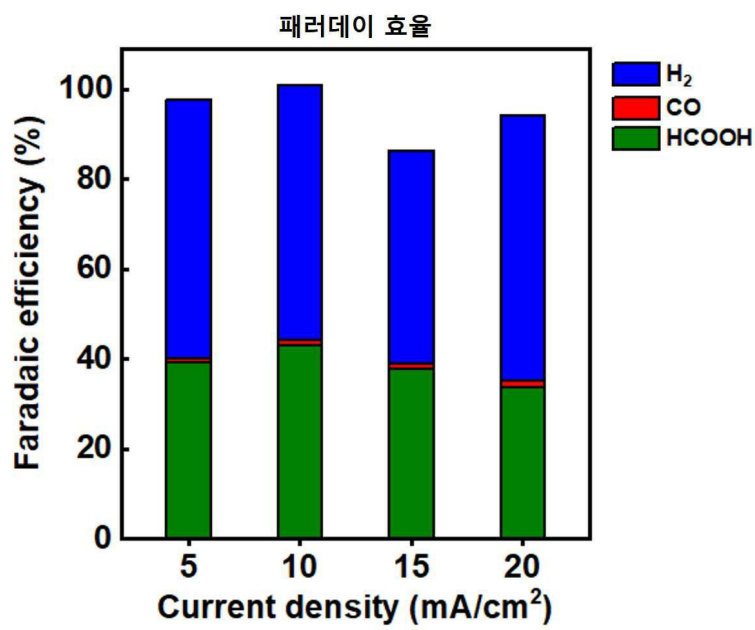
도면2



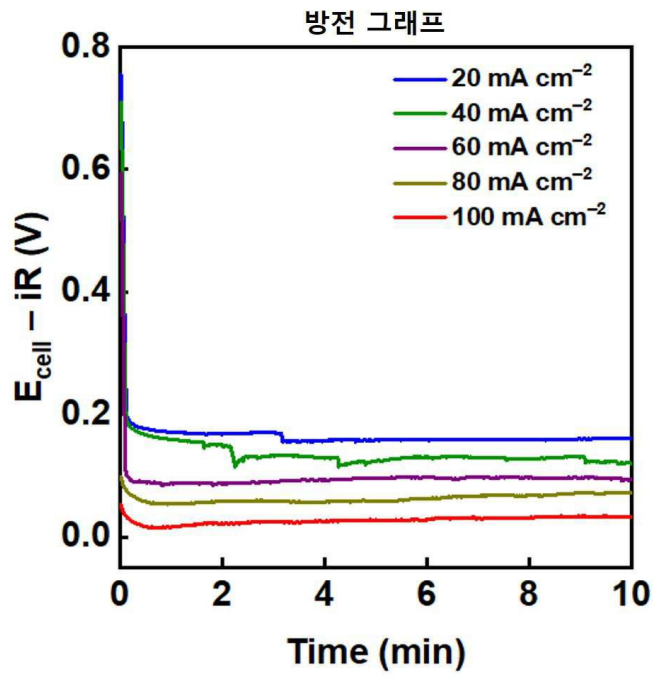
도면3



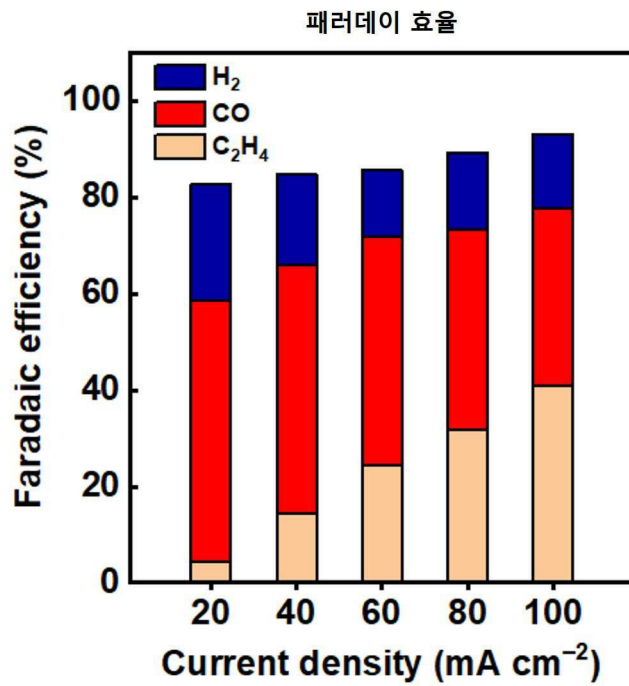
도면4



도면5



도면6



도면7

