



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0020368
(43) 공개일자 2021년02월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C25B 9/70 (2021.01) C25B 1/00 (2021.01)
C25B 11/04 (2021.01) C25B 3/25 (2021.01)

(52) CPC특허분류

C25B 9/70 (2021.01)
C25B 1/55 (2021.01)

(21) 출원번호 10-2019-0099555

(22) 출원일자 2019년08월14일

심사청구일자 2019년08월21일

(71) 출원인

한국과학기술원

대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

오지훈

대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)

김범일

대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

제일특허법인(유)

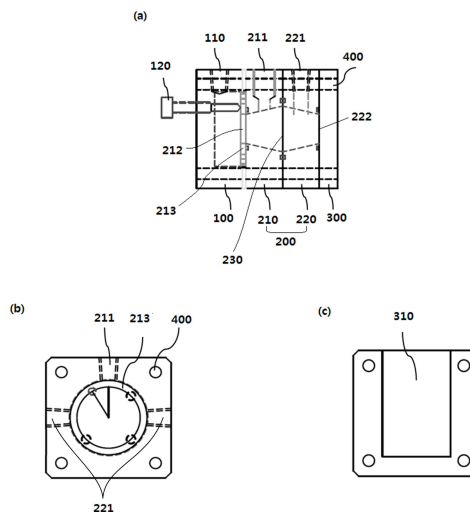
전체 청구항 수 : 총 23 항

(54) 발명의 명칭 이산화탄소 환원 장치 및 이를 이용한 이산화탄소 환원 방법

(57) 요약

본 발명은 태양광 모듈과 직접 연결되어 전압을 인가하는 직접 광전환 장치로서, 본 발명은 이산화탄소가 기체 상태로 환원 반응에 참여함으로써 낮은 분압에서도 이산화탄소 환원 반응을 진행할 수 있다. 또한, 종래 이산화탄소가 전해질에 용해된 상태로 환원 반응에 참여하던 것과 달리, 기체 상태로 환원 반응에 참여함으로써 이산화탄소 용해도 제한없이 이산화탄소 환원이 가능하다. 나아가, 태양광 패널이 포켓식으로 손쉽게 장착됨과 동시에 환원 전극 및 산화 전극과 직접 연결되어 있으므로, 별도의 설비 없이 직접 전기 에너지 공급이 가능하므로 제작 비용 절감 및 대형화에 적합하다. 또한, 장치 내 구비된 미세 다공성 구조의 환원 전극은 고효율 및 높은 수명특성을 갖는 촉매를 포함하고 있으므로, 종래 Power to Gas(P2G) 이산화탄소 전환 장치에 비해 높은 CO 전환 효율을 가질 수 있고, 이로부터 이산화탄소 저감 효과까지 기대할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C25B 11/093 (2021.01)

C25B 3/25 (2021.01)

Y02P 20/133 (2020.08)

(72) 발명자

김재훈

대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)

이동일

서울특별시 강서구 우현로 67(화곡동, 강서힐스테이트)

성호은

서울특별시 서대문구 연희로12길 10-10(연희동)

박규주

서울특별시 마포구 마포대로11길 84(공덕동, 마포현대아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2018M3D1A1089380
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	원천기술개발사업
연구과제명	Power-to-Gas 전환 반응용 맞춤형 거대원자 촉매 개발
기 여 율	17/100
과제수행기관명	연세대학교
연구기간	2018.12.01 ~ 2019.04.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2014M1A8A1074219
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기후변화대응기술개발
연구과제명	다 전자 전달 나노입자를 이용한 선택적 CO2 전환 전기화학 촉매의 개발
기 여 율	17/100
과제수행기관명	연세대학교
연구기간	2019.02.01 ~ 2020.01.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2017M3D1A1040692
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	원천기술개발사업
연구과제명	CO2 저감 촉매 및 에너지 소자 기술 개발
기 여 율	50/100
과제수행기관명	한국과학기술원
연구기간	2019.03.01 ~ 2019.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2017R1A2B006651
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	중견연구자지원사업
연구과제명	거대원자입자 기반 맞춤형 전기화학 촉매 개발연구
기 여 율	16/100
과제수행기관명	연세대학교
연구기간	2019.03.01 ~ 2020.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

기체 유입구 및 집전체를 포함하는 제1 챔버;
환원 전극 및 산화 전극을 포함하는 제2 챔버; 및
태양광 패널을 포함하는 제3 챔버;를 포함하는, 이산화탄소 환원 장치.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 제1 챔버가 2개 이상의 기체 유입구를 포함하는, 이산화탄소 환원 장치.

청구항 3

제2항에 있어서,
상기 제1 챔버가 이산화탄소를 유입하는 제1 유입구 및 비활성 기체를 유입하는 제2 유입구를 포함하는, 이산화탄소 환원 장치.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 환원 전극이 개스킷을 이용하여 제2 챔버의 일단에 고정되는, 이산화탄소 환원 장치.

청구항 5

제4항에 있어서,
상기 집전체가 상기 개스킷과 연결되고, 상기 제1 챔버 및 제2 챔버를 밀폐시키는, 이산화탄소 환원 장치.

청구항 6

제1항에 있어서,
상기 집전체가 스테인리스 스틸 및 카본 스틸로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인, 이산화탄소 환원 장치.

청구항 7

제1항에 있어서,
상기 환원 전극이 미세 다공성 구조의 탄소 섬유층 및 상기 탄소 섬유층 상에 형성된 촉매를 포함하는, 이산화탄소 환원 장치.

청구항 8

제1항에 있어서,
상기 제2 챔버가 상기 환원 전극 및 상기 산화 전극 사이에 음이온 교환 멤브레인을 포함하는, 이산화탄소 환원 장치.

청구항 9

제1항에 있어서,
상기 제2 챔버가 전해질 유입구 포함하는, 이산화탄소 환원 장치.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 탄소 섬유층이 카본 페이퍼 및 티타늄 파이버로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인, 이산화탄소 환원 장치.

청구항 11

제7항에 있어서,

상기 촉매가 은(Ag), 금(Au), 아연(Zn), 주석(Sn), 구리(Cu), 팔라듐(Pd) 및 니켈(Ni)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 금속 또는 이들의 합금을 포함하는, 이산화탄소 환원 장치.

청구항 12

제7항에 있어서,

상기 촉매가 화학기상증착법, 열 증착법, 전자빔 증착법, 스퍼터링 증착법, 전기 도금법, 스프레이법 또는 스핀 코팅법에 의해 상기 탄소 섬유층 상에 형성된, 이산화탄소 환원 장치.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 촉매가 용매 내에서 바인더와 혼합 및 분산된 후, 상기 탄소 섬유층 상에 코팅된, 이산화탄소 환원 장치.

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 제2 챔버가 기준 전극을 더 포함하는, 이산화탄소 환원 장치.

청구항 15

제1항에 있어서,

상기 산화 전극이 니켈(Ni), 철(Fe) 및 이리듐 산화물(IrO_2)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 합금인, 이산화탄소 환원 장치.

청구항 16

제1항에 있어서,

상기 태양광 패널이 상기 환원 전극 및 상기 산화 전극과 상기 집전체를 통해 전기적으로 연결되는, 이산화탄소 환원 장치.

청구항 17

제1항에 있어서,

상기 환원 장치가 아크릴, 폴리에테르에테르 케톤(PEEK) 및 스테인리스 스틸로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 고분자 물질로 이루어진, 이산화탄소 환원 장치.

청구항 18

제1항에 있어서,

상기 환원 장치가 1 내지 25%의 STC(solar to CO) 전환 효율을 갖는, 이산화탄소 환원 장치.

청구항 19

기체 유입구 및 집전체를 포함하는 제1 챔버; 환원 전극 및 산화 전극을 포함하는 제2 챔버; 및 태양광 패널을

포함하는 제3 챔버;를 포함하는 이산화탄소 환원 장치를 이용한, 이산화탄소 환원 방법.

청구항 20

제19항에 있어서,

(a) 이산화탄소를 상기 제1 챔버로 공급하는 단계; 및

(b) 상기 공급된 이산화탄소를 태양광 패널로부터 발생한 전류를 이용하여 환원시키는 단계;를 포함하는, 이산화탄소 환원 방법.

청구항 21

제20항에 있어서,

상기 단계 (a)에서 비활성 기체를 주입하여 이산화탄소의 분압을 0.01 내지 1 atm으로 조절하는, 이산화탄소 환원 방법.

청구항 22

제20항에 있어서,

상기 이산화탄소의 환원 반응이 물 산화 반응과 동시에 수행되는, 이산화탄소 환원 방법.

청구항 23

제20항에 있어서,

상기 단계 (a)에서 상기 제1 챔버에 황화수소, 질소 및 아르곤으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 기체를 더 주입하여 이산화탄소 기체와 혼합하는, 이산화탄소 환원 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 태양광을 에너지원으로 이산화탄소를 일산화탄소, 포름산 등의 화학 연료로 전환시키는 장치에 관한 것으로, 태양광 패널과 일체화되어 직접 전압 인가가 가능하고, 다양한 분압의 이산화탄소를 환원시킬 수 있는 환원 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 전기화학적 이산화탄소 전환기술은 이산화탄소가 용해된 수용액에 전기에너지를 가하여 수용액 내 녹아있는 이산화탄소를 화학연료로 전환시키는 기술이다. 이는 이산화탄소 감축 및 고부가가치 화학연료 생산을 통해 경제적 이익을 얻을 수 있다는 점에서 매우 유망하다. 그러나, 전기화학적 이산화탄소 전환기술은 하기 문제점을 갖는다. 먼저, 이산화탄소는 화학적으로 매우 안정하여 이를 환원시키는데 전기에너지가 많이 필요하다. 또한, 이산화탄소의 용해도가 상온, 상압의 조건에서 매우 낮아 실제로 전환 가능한 이산화탄소의 양이 많지 않다. 마지막으로, 수용액 중 이산화탄소 환원 반응은 수용액 중 양성자(proton, H^+)의 환원 반응과 경쟁 반응이므로, 수용액 중 이산화탄소 환원 효율이 매우 낮다. 즉, 투입되는 전기에너지에 비해 생산되는 화학연료가 적어, 이산화탄소 전환기술은 상용화에 어려움이 있다. 이에, 전기에너지량 대비 이산화탄소의 전환효율을 높여 화학연료의 생산량을 늘리기 위한 연구가 계속되고 있다.

[0003] 한편, 최근에는 이산화탄소 감축을 위해 친환경 에너지원 확보 기술, 재생에너지(renewable energy) 활용 기술이 대두되고 있다. 특히, 광전 효과를 이용하여 태양광 에너지를 전기에너지로 바꾸어 활용하는 기술에 관심이 커지고 있다. 태양광 에너지는 반영구적이면서 전 세계 에너지 사용량을 충족시키는데 충분한 잠재 발전량을 가졌다. 그러나, 전기에너지 최대 생산량이 일조 시간에 비례하고, 날씨 변동에 따라 에너지 수급도 변동되며(일정한 에너지 수급 X), 잉여전력 저장에 불가능하다는 단점이 있어 태양광 에너지를 이용한 실용화 기술에도 한계가 있는 실정이다.

[0004] 이러한 문제를 해결하기 위해 최근 P2G(Power to Gas) 에너지 저장 기술에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다(특허문헌 1 및 2 참조). P2G는 태양광 에너지를 통해 생산한 전기를 수소 또는 화학연료를 생성, 저장하는 데

사용하는 기술이다. P2G 에너지 저장 기술은 잉여전력을 화학에너지 형태로 저장한다는 점에서 재생에너지의 상시 활용 가능성을 높이고, 특히 이산화탄소를 전환하여 화학연료를 생산할 수 있기 때문에 이산화탄소 저감 측면에서도 매우 유망한 기술이다.

[0005] P2G 에너지 저장 기술은 일반적으로 이산화탄소를 환원할 수 있는 전해조와 전기에너지를 공급하는 전원공급장치로 이루어지는데, 이때 이산화탄소 전해조는 크게 환원 전극, 산화 전극 그리고 전해질로 구성된다. 종래 알려진 이산화탄소 환원 전해조에서는 반응물로서 전해질 내 이산화탄소 용해도가 이산화탄소 전환 효율에 큰 영향을 주게 된다. 하지만, 일반적으로 이산화탄소의 전해질 내 용해도는 매우 낮기 때문에 반응할 수 있는 이산화탄소 농도는 반응이 진행됨에 따라 줄어들 수 밖에 없으며, 이는 장시간, 일정 효율로 이산화탄소 전환을 어렵게 하는 요인이다.

[0006] 또한, 현재 이산화탄소 환원 전해조에 사용되는 이산화탄소는 대부분 이산화탄소 포집 과정을 통해 만들어진 고순도의 이산화탄소 가스이다. 이산화탄소 포집과정은 화석 연료 발전소와 같이 이산화탄소가 많이 배출되는 장소에서 포집하여 저장하는 과정으로 구성된다. 이러한 포집 과정은 전체 이산화탄소 환원 장치의 설비 비용을 증가시킨다는 단점이 있다. 또한 고순도의 이산화탄소를 사용할 경우 투입된 이산화탄소가 모두 사용되지 못할 경우 낮은 이산화탄소 전환율을 보이게 된다.

[0007] 나아가, 종래의 P2G 에너지 저장 기술은 외부에 설치된 태양광 패널을 통해 생산된 교류 전기를 직류 변압기(DC converter)를 통해 직류 전기로 변환시키고, 이를 외부 배선을 통해 전해조로 공급하는 방식이다. 종래 P2G 에너지 저장 기술은 이산화탄소 전환 장치 구성이 비교적 용이하다는 장점이 있지만, 태양광 패널과 이산화탄소 전해조가 독립적으로 분리되어 있다는 점에서 설비 비용 상승, 대형화 가능 여부 불확실 등의 단점이 존재한다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 미국 등록특허 US09528192
(특허문헌 0002) 한국 등록특허 제10-1590535호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 따라서, 종래 P2G 에너지 저장 시스템이 내재한 전해질 내 낮은 이산화탄소 용해도 문제를 근본적으로 해결함과 동시에 이산화탄소 분압을 조절하여 낮은 이산화탄소 분압에서도 이산화탄소 환원 반응을 진행할 수 있는 이산화탄소 환원 장치를 제공하되, 태양광 패널과 일체화되어 전기 변환 설비 비용 절감 및 대형화가 가능하고, 우수한 광전환 효율을 달성할 수 있는 이산화탄소 환원 장치 및 이를 이용한 이산화탄소 환원 방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 목적을 달성하기 위해 본 발명은, 기체 유입구 및 집전체를 포함하는 제1 챔버; 환원 전극 및 산화 전극을 포함하는 제2 챔버; 및 태양광 패널을 포함하는 제3 챔버;를 포함하는, 이산화탄소 환원 장치를 제공한다.

[0011] 상기 다른 목적을 달성하기 위해 본 발명은, 상기 이산화탄소 환원 장치를 이용한 이산화탄소 환원 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0012] 본 발명은 이산화탄소가 기체 상태로 환원 반응에 참여함으로써 낮은 분압에서도 이산화탄소 환원 반응을 진행할 수 있다. 또한, 종래 이산화탄소가 전해질에 용해된 상태로 환원 반응에 참여하던 것과 달리, 기체 상태로 환원 반응에 참여함으로써 전해질 내 이산화탄소의 용해도와 상관없이 효율적으로 이산화탄소 환원이 가능하다. 나아가, 태양광 패널이 포켓식으로 손쉽게 장착됨과 동시에 환원 전극 및 산화 전극과 직접 연결되어 있으므로, 별도의 설비 없이 직접 전기 에너지 공급이 가능하므로 제작 비용 절감 및 대형화에 적합하다. 또한, 장치 내 구비된 미세 다공성 구조의 환원 전극은 고효율 및 높은 수명특성을 갖는 촉매를 포함하고 있으므로, 종래 P2G 이

산화탄소 전환 장치에 비해 높은 CO 전환 효율을 가질 수 있고, 이로부터 이산화탄소 저장 효과까지 기대할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0013] 도 1의 (a)는 일 실시예에 따른 이산화탄소 환원 장치의 측면도이고, (b)는 제2 챔버의 단면도이며, (c)는 제3 챔버의 단면도이다.
- 도 2의 (a)는 일 실시예에 따른 이산화탄소 환원 전극의 제조방법을 나타낸 모식도이고, (b)는 실시예에서 제작한 환원 전극을 주사전자현미경으로 찍은 사진이다.
- 도 3은 일 실시예에 따른 이산화탄소 환원 장치(은 나노입자를 촉매로 포함)를 이용하여 측정된 일산화탄소 생산 전류 밀도 그래프(a) 및 상기 환원 장치를 3시간 작동시킨 후 CO 전환 효율을 측정된 그래프(b)이다.
- 도 4는 일 실시예에 따른 이산화탄소 환원 장치(금 클러스터를 촉매로 포함)를 이용하여 측정된 일산화탄소 생산 전류 밀도 그래프(a) 및 상기 환원 장치를 5시간 작동시킨 후 CO 전환 효율을 측정된 그래프(b)이다.
- 도 5는 $-1.15 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, $-1.4 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ 및 $-1.63 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ 전압에서 이산화탄소 분압에 따른 일산화탄소 생산 전류 밀도를 측정된 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0014] 본 명세서에서 "상(on)" 또는 "하(under)"에 형성되는 것으로 기재되는 경우에 있어, "상(on)"과 "하(under)"는 "직접(directly)" 또는 "다른 구성요소를 개재하여(indirectly)" 형성되는 것을 모두 포함한다. 또한 각 구성요소의 상/하에 대한 기준은 도면을 기준으로 설명한다. 도면에서의 각 구성요소들의 크기는 설명을 위하여 과장될 수 있으며, 실제로 적용되는 크기를 의미하는 것은 아니다. 또한, 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성요소를 지칭한다.
- [0015] 본 명세서에서 "포함"한다는 것은 특별한 기재가 없는 한 다른 구성요소를 더 포함할 수 있음을 의미한다.
- [0016] 또한, 본 명세서에 기재된 구성성분의 양, 반응 조건 등을 나타내는 모든 숫자 및 표현은 특별한 기재가 없는 한 모든 경우에 "약"이라는 용어로서 수식되는 것으로 이해하여야 한다.
- [0017] 본 명세서에서 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성 요소를 설명하기 위해 사용되는 것이고, 상기 구성 요소들은 상기 용어에 의해 한정되어서는 안 된다. 상기 용어들은 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소로 구별하는 목적으로만 사용된다.
- [0018] 이하, 도 1의 (a) 내지 (c)를 참조하여 본 발명을 상세하게 설명한다. 본 발명은 하기 개시된 내용에 한정되는 것이 아니라 발명의 요지가 변경되지 않는 한, 다양한 형태로 변형될 수 있다.
- [0019] 본 발명은, 기체 유입구(110) 및 집전체(120)를 포함하는 제1 챔버(100); 환원 전극(212) 및 산화 전극(222)을 포함하는 제2 챔버(200); 및 태양광 패널(310)을 포함하는 제3 챔버(300);를 포함하는, 이산화탄소 환원 장치를 제공한다.
- [0020] 상기 환원 장치는 제1 챔버, 제2 챔버 및 제3 챔버를 관통하는 긴 볼트(400)에 의해 연결되어 고정되고, 제1 챔버와 제2 챔버 사이 및 제2 챔버 및 제3 챔버 사이는 집전체 및/또는 고무링(O-ring)으로 연결 및 밀폐되어 기체가 외부로 새어나가지 않도록 한다.
- [0021] 제1 챔버는 이산화탄소 환원 장치 내에서 이산화탄소 기체 유입 및 이산화탄소 환원 반응 후 전환된 기체 산물을 포집하는 곳으로, 2개 이상의 기체 유입구를 포함할 수 있다.
- [0022] 일 구현예에 따르면, 제1 챔버는 이산화탄소가 유입되는 제1 유입구 및 비활성 기체가 유입되는 제2 유입구를 포함할 수 있다.
- [0023] 일 구현예에 따르면, 제1 챔버는 이산화탄소 전환 산물(환원 반응 후 생성물)이 빠져나갈 수 있는 제3 유입구를 더 포함할 수 있다.
- [0024] 제1 챔버는 2개 이상의 기체 유입구를 통해 이산화탄소 외 다른 종류의 기체 주입이 가능하므로, 이산화탄소 분압 또는 기체 혼합물의 조성을 다양하게 조절할 수 있고, 목적하는 이산화탄소 저장 환경, 연도 가스(flus gas) 등과 유사한 환경을 만들 수 있다.

- [0025] 제1 챔버는 상기 제1 챔버를 관통하는 원통 나사형의 집전체(120)를 포함할 수 있다.
- [0026] 상기 제2 챔버는 환원 전극(212) 및 산화 전극(222)을 포함하고, 상기 환원 전극 및 상기 산화 전극 사이에 구비될 수 있는 음이온 교환 멤브레인(230)에 의해 분리될 수 있다.
- [0027] 구체적으로, 상기 제2 챔버는 일단에 환원 전극을 포함한다. 상기 환원 전극은 직사각형, 원형 등의 판형으로 제작될 수 있고, 대응되는 형태의 개스킷(gasket)(213)을 이용하여 제2 챔버의 일단에 고정될 수 있다. 상기 개스킷은 제1 챔버에 공급된 이산화탄소가 환원 전극과 접촉할 수 있도록 개방형일 수 있다. 상기 개스킷은 전도성을 띠는 물질이면 제한하지 않으며, 예를 들어 스테인리스 스틸, 카본 스틸 등의 금속 물질일 수 있다.
- [0028] 상기 환원 전극은 미세 다공성 구조의 탄소 섬유층 및 상기 탄소 섬유층 상에 형성된 촉매를 포함할 수 있다. 상기 환원 전극은 미세 다공성 구조의 나노구조체일 수 있다.
- [0029] 상기 환원 전극은 기체가 통과할 수 있고 전도성을 가지면서, 촉매를 고정 및 지지할 수 있는 미세다공성 구조를 포함하는 것이면 제한하지 않는다.
- [0030] 상기 탄소 섬유층은 미세 다공성 구조를 갖는 전도성 물질일 수 있고, 구체적으로 카본 페이퍼 및 티타늄 파이버(fiber)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [0031] 상기 촉매는 용매 내에서 바인더와 혼합 및 분산된 후, 상기 탄소 섬유층 상에 코팅될 수 있다.
- [0032] 구체적으로, 상기 촉매는 이소프로필알콜, 에탄올 등의 유기 용매 중, 나피온(nafion), 서스테이니온 아이오노머(sustainion ionomer) 등의 바인더와 혼합되고 초음파 분산법 등에 의해 균일하게 분산된 다음 상기 탄소 섬유층 상에 코팅될 수 있고, 예를 들면, 상기 촉매는 화학기상증착법, 열 증착법, 전자빔 증착법, 스퍼터링 증착법, 전기 도금법, 스프레이법 또는 스핀코터법에 의해 코팅되어 상기 탄소 섬유층 상에 형성될 수 있다.
- [0033] 상기 촉매는 상기 탄소 섬유층 상에 나노입자(nano-particle) 혹은 비연속성(non-continuous) 박막(thin film) 형태의 미세 구조체 형태로 형성될 수 있다. 예를 들면, 상기 구조체는 나노구조체일 수 있다.
- [0034] 상기 촉매는 이산화탄소 환원 선택성이 있는 금속군 내에서 선택되는 금속 물질, 또는 이들의 합금일 수 있다. 예를 들면, 상기 촉매는 은(Ag), 금(Au), 아연(Zn), 주석(Sn), 구리(Cu), 팔라듐(Pd) 및 니켈(Ni)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 금속 또는 이들의 합금, 예를 들어, 황(S), 산소(O) 등의 비금속 원자와의 합금일 수 있다.
- [0035] 상기 촉매는 종류, 형태 등에 따라 다양한 입경을 가질 수 있고, 예를 들어 1 내지 200 nm 또는 1 내지 50 μm 의 입경을 가질 수 있다. 상기 범위 내일 때, 촉매 코팅시 용매 중 분산성 및 코팅성이 우수하여 미세 다공성 구조의 탄소 섬유층의 구조를 그대로 유지하면서 미세한 나노구조체 형태로 코팅될 수 있다.
- [0036] 상기 제2 챔버는 타단에 산화 전극을 포함할 수 있다.
- [0037] 상기 산화 전극은 니켈(Ni), 철(Fe) 및 이리듐 산화물(IrO_2)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 합금일 수 있고, 구체적으로 Ni-Fe 합금일 수 있다.
- [0038] 상기 제2 챔버는 상기 환원 전극 및 상기 산화 전극 사이에 음이온 교환 멤브레인(230)을 더 포함할 수 있고, 상기 음이온 교환 멤브레인에 의해 이산화탄소 환원 반응이 일어나는 부분(환원 반응부, 210), 이의 상대 반응인 물 산화 반응이 일어나는 부분(산화 반응부, 220)으로 분리될 수 있다. 상기 음이온 교환 멤브레인은 상기 환원 반응 및 산화 반응시 생성되는 생성물들을 선택적으로 교환시키는 역할을 한다. 또한, 환원 전극에서는 이산화탄소 환원 반응이 일어나면 수산화 이온(OH^-)이 생성되는데, 이러한 수산화 이온을 선택적으로 교환해줌으로써 전해질의 pH를 동일하게 유지시켜주는 역할을 한다.
- [0039] 제2 챔버는 전해질 유입구(221)를 포함할 수 있다. 상기 전해질 유입구는 상기 산화 전극과 가까운 곳, 예컨대, 상기 음이온 교환 멤브레인 및 산화 전극 사이에 형성될 수 있다. 이때, 상기 제2 챔버는 전해질이 원활히 순환할 수 있도록 액체 순환 밸브를 필요한만큼 포함할 수 있다.
- [0040] 유입되는 전해질은 KOH, KHCO_3 , KCl 등으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있고, 예를 들면, KOH 전해질일 수 있다. 상기 전해질은 1 M 내지 10 M의 농도일 수 있다. KOH 전해질을 사용할 경우 경쟁 반응인 수소생산반응을 억제시킬 수 있다. 또한, KOH 전해질은 높은 전도성을 가지기 때문에 전기화학시스템의 저항(ohmic loss)을 줄일 수 있다. KOH 전해질은 제2 챔버에 0.1 내지 3 ml/분 또는 0.1 내지 2 ml/분의 속도로 순환되면서

지속적으로 공급될 수 있다.

- [0041] 나아가, 제2 챔버는 환원 장치내 전극 전위 측정을 위해 기준 전극을 더 포함할 수 있다. 상기 기준 전극은 저항 발생을 최소화하기 위해 상기 환원 전극과 최대한 가까이 위치할 수 있다. 상기 기준 전극은 Ag/AgCl, 칼로멜 전극(calomel electrode) 등일 수 있다.
- [0042] 상기 제1 챔버 및 제2 챔버는 상기 집전체에 의해 연결되어 밀폐될 수 있다. 상기 집전체는 제1 챔버로 유입된 기체가 외부로 새어나가지 않도록 밀폐시키는 역할과 동시에 개스킷과 연결되어 전기를 공급할 수 있다. 구체적으로, 상기 집전체는 제1 챔버와 제2 챔버를 관통하면서 연결시킬 수 있는 원통 나사 형태일 수 있고, 장치 내 삽입된 집전체의 일단은 상기 개스킷과 연결될 수 있다.
- [0043] 상기 집전체의 재질은 금속 물질일 수 있고, 예를 들어, 스테인리스 스틸 및 카본 스틸로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [0044] 제3 챔버는 태양광 패널(310)을 포함할 수 있다.
- [0045] 상기 태양광 패널은 상기 환원 전극 및 상기 산화 전극과 상기 집전체를 통해 전기적으로 연결될 수 있다.
- [0046] 상기 태양광 패널은 직사각형, 원형 등의 판 형태로 제작되어 제3 챔버의 일면에 접착, 또는 포켓 삽입 형태로 장착될 수 있다. 예를 들어, 상기 태양광 패널은 태양광을 받을 수 있도록 일면이 뚫린 포켓 구조에 장착될 수 있다. 상기 태양광 패널은 포켓 삽입식으로 장착되는 것이므로, 간편하게 장착 및 교체가 가능하다.
- [0047] 상기 이산화탄소 환원 장치는 화학적으로 안정하고(반응성이 없고), 지속적인 태양광 조사 환경에서 열 변형을 일으키지 않는 재질일 수 있다. 구체적으로, 상기 제1 챔버, 제2 챔버 및 제3 챔버는 내화학성이 우수한 고분자 플라스틱류일 수 있고, 예를 들면, 아크릴, 폴리에테르에틸 케톤(polyetherether ketone; PEEK) 및 스테인리스 스틸로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 고분자 물질일 수 있다.
- [0048] 상기 이산화탄소 환원 장치는 1 내지 25% 또는 1 내지 20%의 CO 전환 효율을 가질 수 있다.
- [0049] 본 발명은 상술한 바와 같은, 기체 유입구 및 집전체를 포함하는 제1 챔버; 환원 전극 및 산화 전극을 포함하는 제2 챔버; 및 태양광 패널을 포함하는 제3 챔버;를 포함하는 이산화탄소 환원 장치를 이용한 환원 방법을 제공한다. 구체적으로, 상기 환원 방법은 (a) 이산화탄소를 제1 챔버로 공급하는 단계; 및 (b) 상기 공급된 이산화탄소를 태양광 패널로부터 발생한 전류를 이용하여 환원시키는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0050] 보다 구체적으로, 상기 단계 (a)에서는 상기 제1 챔버에 비활성 기체를 주입하여 이산화탄소의 분압을 조절할 수 있다. 예를 들면 0.01 내지 1 atm 또는 0.05 내지 1 atm으로 조절할 수 있다.
- [0051] 보다 더 구체적으로, 상기 제1 챔버에 황화수소, 질소 및 아르곤으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 기체를 더 주입하여 이산화탄소 기체와 혼합함으로써 이산화탄소 기체의 분압을 조절할 수 있다. 상기 단계 (a)에서는 비활성기체를 이용하여 이산화탄소의 분압을 조절할 수 있을 뿐만 아니라 이산화탄소 외의 질소, 이산화황, 일산화질소 등의 다른 종류의 기체 유입이 가능하므로 연도 가스 분위기를 조성하거나 혹은 그 외에도 다양한 조성이 가능하다.
- [0052] 상기 단계 (b)에서는 태양광 패널로부터 발생한 전류를 이용하여 상기 이산화탄소를 환원시킬 수 있다.
- [0053] 구체적으로, 상기 단계 (b)에서는 환원 전극에 의해 이산화탄소 환원 반응이 수행되고, 동시에 상기 환원 반응의 상대 반응으로 산화 전극에 의해 물 산화 반응이 동시에 수행될 수 있다.
- [0054] 보다 구체적으로, 환원 전극에서는 이산화탄소가 촉매에 흡착된 후 전자를 전달받아 환원 반응이 진행된다. 이산화탄소와 촉매의 결합 세기가 비교적 셀 경우 다전자 반응이 일어나며 이산화탄소와 촉매의 결합 세기가 비교적 작을 경우 전자 하나와 반응이 일어난다. 이는 모두 이산화탄소와 촉매의 결합 세기가 일정 범위에 있을 경우이다. 이산화탄소와 촉매의 결합 세기가 너무 크면 촉매의 표면이 포이즈닝이 되고, 결합세기가 너무 약하면 흡착이 되지 않는다. 다전자 반응이 일어날 경우 생성물로는 메탄, 메탄올, 에탄올 등이 만들어지고, 하나의 전자와 반응할 경우 포름산, 일산화탄소가 만들어진다. 산화 전극에서는 수산화 이온(OH⁻)이 전자를 내놓으면서 산소 기체가 발생하는 반응이 일어난다. 상기 환원 반응은 상기 환원 전극에서, 상기 산화 반응은 상기 산화 전극에 치우쳐서 일어날 수 있다. 이때, 제2 챔버에 소량의 전해질이 유입될 수 있고, 예를 들면, 10 ml 이하, 1 내지 10 ml 또는 1 내지 8 ml의 전해질이 유입될 수 있다.
- [0055] 상술한 바와 같이, 본 발명은 이산화탄소가 기체 상태로 환원 반응에 참여함으로써 낮은 분압에서도 이산화탄소

환원 반응을 진행할 수 있다. 또한, 종래 이산화탄소가 전해질에 용해된 상태로 환원 반응에 참여하던 것과 달리, 기체 상태로 환원 반응에 참여함으로써 이산화탄소 용해도 제한없이 이산화탄소 환원이 가능하다. 나아가, 태양광 패널이 포켓식으로 손쉽게 장착됨과 동시에 환원 전극 및 산화 전극과 직접 연결되어 있으므로, 별도의 설비 없이 직접 전기 에너지 공급이 가능하므로 제작 비용 절감 및 대형화에 적합하다. 또한, 장치 내 구비된 미세 다공성 구조의 환원 전극은 고효율 및 높은 수명특성을 갖는 촉매를 포함하고 있으므로, 종래 P2G 이산화탄소 전환 장치에 비해 높은 CO 전환 효율을 가질 수 있고, 이로부터 이산화탄소 저감 효과까지 기대할 수 있다.

[0056] 이하, 도면을 참조하여 본 발명을 실시예를 통해 간단히 설명하고자 한다. 이하 실시예는 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위한 예로서 제공되는 것이다. 따라서 본 발명은 이하 설명된 실시예들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 그리고 도면들에 있어서, 구성요소의 폭, 길이, 두께 등은 편의를 위해 과장되게 표현될 수도 있다.

[0057] [실시예]

[0058] 실시예 1 : 이산화탄소 환원 장치 제작

[0059] 이산화탄소 환원 전극 준비

[0060] 카본페이퍼를 준비하고, 스프레이를 이용하여 나노입자 분산법으로 촉매층을 형성하였다.

[0061] 구체적으로, 이소프로필알코올(IPA) 9 ml에 나뉜 0.2 ml을 혼합한 다음, 은 파우더(Ag powder)를 40 mg 넣어 주고 초음파 세척기를 이용하여 약 1시간 정도 초음파 세척(sonication)하여 촉매 용액을 제조하였다.

[0062] 그 다음, 스프레이 건에 상기 촉매 용액을 넣고, 5 cm x 7.5 cm (가로 x 세로)크기의 카본 페이퍼에 분사하고 일정시간 건조시켜 촉매층이 형성된 환원 전극을 제조하였다.

[0063] 상기 환원 전극에 대하여 주사전자현미경(scanning electron microscopy:SEM)으로 표면을 관찰하고, 그 결과로도 2의 (b)에 사진으로 나타내었다. 그 결과, 상기 환원 전극의 일면이 다공성 구조를 갖는 것을 확인할 수 있었다.

[0064] 이산화탄소 환원 장치 제작

[0065] 폴리에테르에틸 케톤(PEEK) 재질의 제1 챔버, 제2 챔버 및 제3 챔버를 준비하였다. 이때, 제2 챔버는 음이온 교환 멤브레인 에 의해 2개의 공간으로 분리시켰다.

[0066] 제2 챔버의 일단에 상기 제조된 이산화탄소 환원 전극을 중앙 부분이 개방된 원반형의 개스킷을 이용하여 고정시키고, 타단에는 산화 전극으로서 Ni-Fe 합금을 고정시켰다. 그 다음, 제2 챔버의 일단 및 타단이 각각 제1 챔버 및 제3 챔버와 연결되도록 위치시킨 후, 4개의 긴 볼트를 이용하여 각 챔버들을 연결한 후 파스너(fastener)로 고정시켰다. 이후, 제1 챔버를 관통하는 원통 나사형의 집전체를 제2 챔버 일단의 환원 전극과 연결하고, 제3 챔버에 실리콘 태양 전지(4- HIT(Heterojunction with Intrinsic Thin-layer) 태양전지)를 포켓식으로 장착한 다음 상기 환원 전극 및 산화 전극과 직접 연결시켰다.

[0067] [실험예]

[0068] 실험예 1 : 이산화탄소 환원 장치의 CO 전환 효율 평가

[0069] 실시예 1의 환원장치를 사용하여 다음과 같은 방법으로 이산화탄소의 CO 전환 효율을 평가하였다. 이때, 전해질로는 1M 농도의 KOH를 사용하였고, 전해질의 흐름 속도는 1.2 ml/분으로 유지시켰다. 또한, 상기 환원 장치의 이산화탄소 흐름 속도는 20 ml/분으로 유지시켰다. 그 결과를 도 3의 (a) 및 (b)에 나타내었다.

[0070] 도 4는 일 실시예에 따른 이산화탄소 환원 장치를 이용하여 측정된 일산화탄소 생산 전류 밀도 그래프(a) 및 상기 환원 장치를 3시간 작동시킨 후 CO 전환 효율을 측정된 그래프(b)이다.

[0071] 구체적으로, 도 3의 (a)는 AM 1.5G 1 Sun 조건 하에서 측정된 4-HIT 태양전지의 전류-전압(Current-Voltage) 곡선 및 은 나노입자 촉매가 환원 전극으로 사용되며 Ni-Fe 역오파구조가 산화 전극으로 사용된 가스 확산 전극 반응기의 LSV (Linear Sweep Voltammetry) 곡선을 나타내었다.

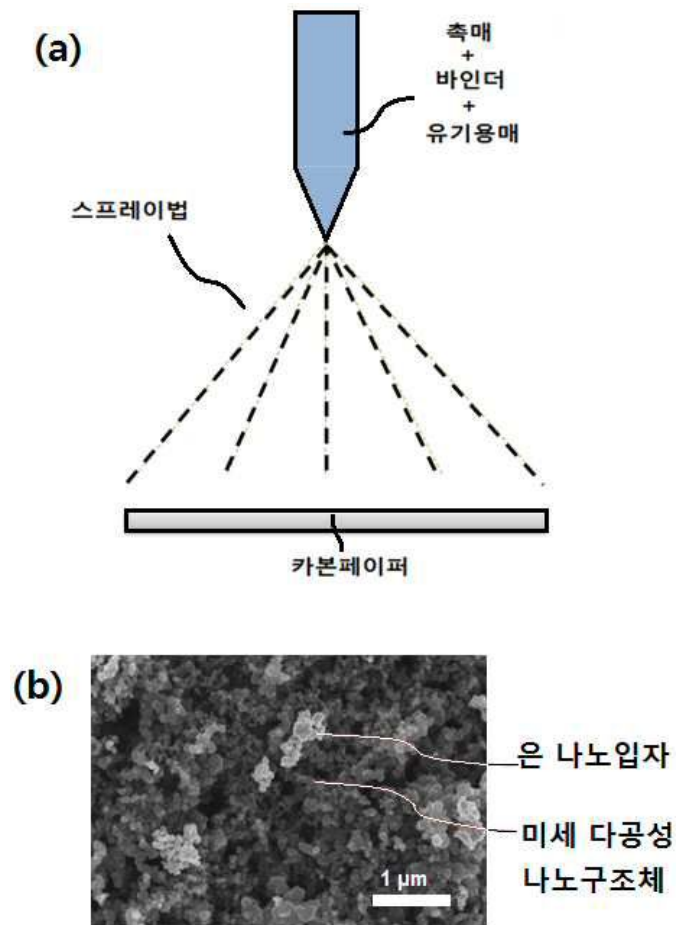
[0072] 도 3의 (b)는 상기 환원 장치를 3시간 동안 작동시킨 후, 일산화탄소(CO) 생산 전류밀도와 CO 전환 효율을 시간에 따라 나타낸 그래프이다.

- [0073] 도 3의 (a)를 살펴보면, 실리콘 태양전지의 전류-전압 곡선과 가스 확산 전극 반응기의 LSV 곡선의 교차점을 통해 해당 시스템의 작동 전압은 2.3 V 부근임을 알 수 있다. 나아가, 도 3의 (b)를 살펴보면, 3시간 작동 후 이산화탄소를 일산화탄소로 전환한 효율은 평균 5.3%임을 알 수 있다.
- [0074] **실험예 2 : 이산화탄소 환원 장치의 CO 전환 효율 평가**
- [0075] 촉매로서 골드 클러스터($\text{Au}_{25}\text{-NiFe}$)를 함유한 환원 전극을 사용하고, 상기 환원 장치를 5시간 작동시키는 것을 제외하고는, 실험예 1과 동일한 방법으로 이산화탄소 환원 장치의 CO 전환 효율을 평가하였다. 그 결과를 도 4의 (a) 및 (b)에 나타내었다.
- [0076] 구체적으로, 도 4의 (a)는 AM 1.5G 1 Sun 조건 하에서 측정된 4-HIT 태양전지의 전류-전압(Current-Voltage) 곡선 및 골드 클러스터 촉매가 환원 전극으로 사용되며 Ni-Fe 역오파구조가 산화 전극으로 사용된 가스 확산 전극 반응기의 LSV(Linear Sweep Voltammetry) 곡선이다.
- [0077] 도 4의 (b)는 상기 환원 장치를 5시간 동안 작동시킨 후, 일산화탄소(CO) 생산 전류밀도와 CO 전환 효율(광효율)을 시간에 따라 나타낸 그래프이다.
- [0078] 도 4의 (a)를 살펴보면, 실리콘 태양전지의 전류-전압 곡선과 가스 확산 전극 반응기의 LSV 곡선의 교차점을 통해 해당 시스템의 작동 전압은 2 V 부근임을 알 수 있다. 나아가, 도 4의 (b)를 살펴보면, 5시간 작동 후 이산화탄소를 일산화탄소로 전환한 효율은 평균 7.61%로, 저가 태양전지를 통해 얻은 최고 효율중에 하나인 2015년도에 네이처 커뮤니케이션즈(Nature Communication)에 발표된 페로브스카이트 태양전지를 이용해 얻은 6.5%보다 높게 나타났다.
- [0079] **실험예 3 : 이산화탄소 분압에 따른 골드 클러스터 촉매의 CO 전환 효율 평가**
- [0080] 실험예 3에서는 골드 클러스터를 촉매로 하는 이산화탄소 환원 전극의 특성(CO 전환 효율)평가하기 위해 다음과 같이 실험하였다.
- [0081] 구체적으로, $-1.15 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, $-1.4 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ 및 $-1.63 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ 전압을 인가하고, 이산화탄소 분압별로 골드 클러스터 촉매의 일산화탄소의 생성 전류 밀도를 측정하였다.
- [0082] 이산화탄소 분압을 조절하기 위해서 비활성 기체로서 질소 기체를 사용하였으며 이산화탄소와 질소의 흐름 속도의 합은 20 ml/분으로 유지시키면서 이산화탄소의 흐름 속도를 낮추어 이산화탄소의 분압을 0.05 atm, 0.1 atm, 0.2 atm, 0.4 atm 및 0.8 atm으로 조절하였다. 전해질은 1 M 농도의 KOH를 사용하였으며 반응이 진행되는 동안 전해질을 1.2 ml/분의 속도로 순환시켰다. 기준 전극으로는 Ag/AgCl 기준전극을 사용하였으며 데이터는 30분 동안 시간-전류법(Chronoamperometry)을 통해 얻은 데이터의 평균 값을 계산하여 얻었다. 그 결과를 도 5의 (a) 내지 (c)에 나타내었다.
- [0083] 도 5의 (a) 내지 (c)를 살펴보면, 1 atm 이하의 낮은 이산화탄소 분압에서도 일산화탄소 생성 전류 밀도가 측정되는 것으로 보아, 이산화탄소가 환원되어 일산화탄소로 전환되고 있는 것을 알 수 있다.

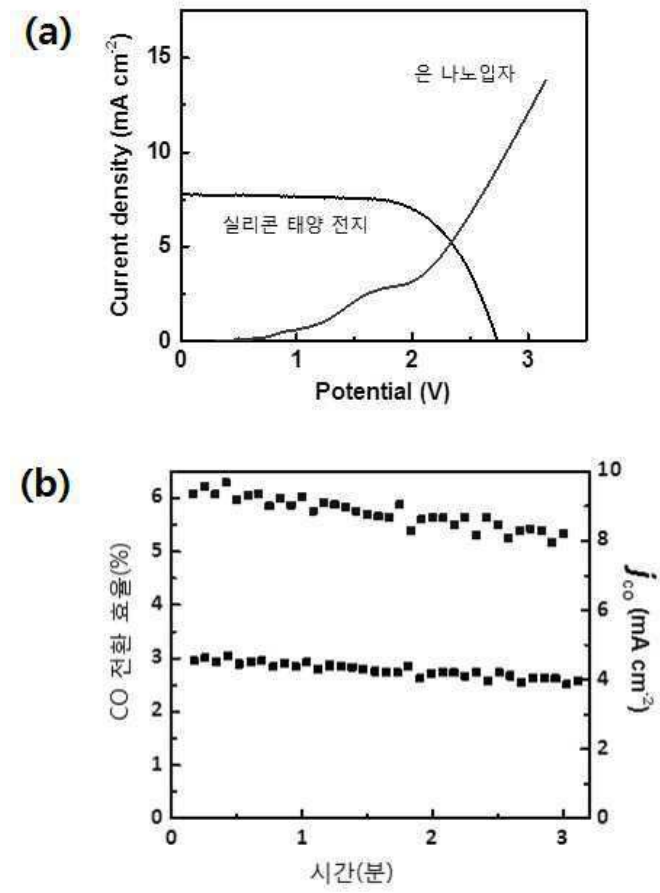
부호의 설명

- [0084] 100: 제1 챔버
- 110: 기체 유입구 120: 집전체
- 200: 제2 챔버
- 210: 환원 반응부 220: 산화 반응부
- 211: 기준 전극 212: 환원 전극
- 213: 개스킷 221: 전해질 유입구
- 222: 산화 전극 230: 음이온 교환 멤브레인
- 300: 제3 챔버
- 310: 태양광 패널
- 400: 볼트

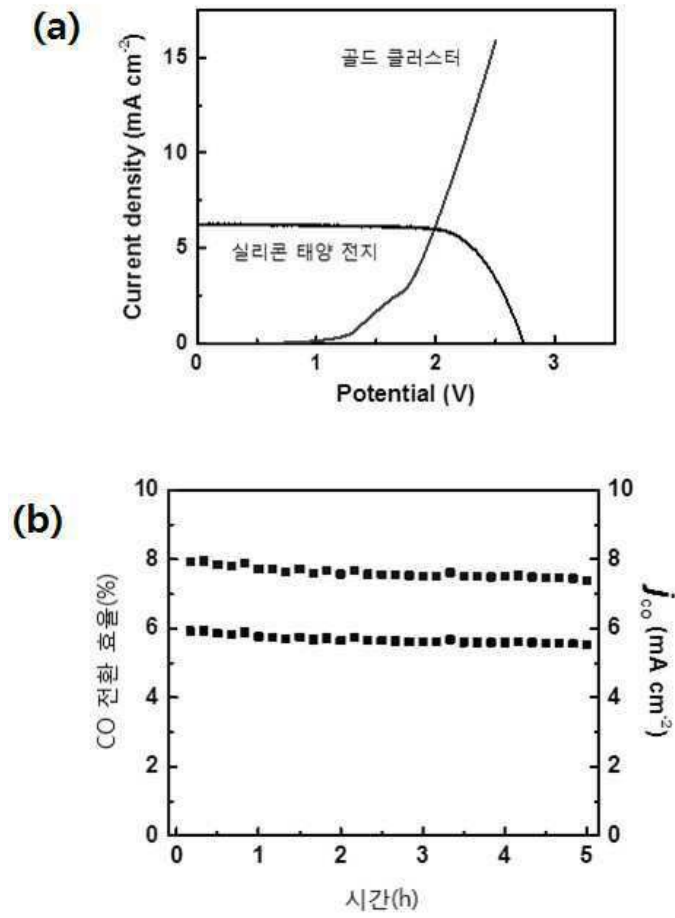
도면2



도면3



도면4



도면5

