



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년09월23일  
(11) 등록번호 10-2446810  
(24) 등록일자 2022년09월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C25B 13/08 (2006.01) C25B 1/00 (2021.01)  
C25B 13/02 (2021.01) C25B 3/25 (2021.01)  
C25B 9/19 (2021.01)  
(52) CPC특허분류  
C25B 13/08 (2013.01)  
C25B 1/00 (2022.01)  
(21) 출원번호 10-2017-7009207  
(22) 출원일자(국제) 2015년08월27일  
심사청구일자 2020년07월29일  
(85) 번역문제출일자 2017년04월05일  
(65) 공개번호 10-2017-0056588  
(43) 공개일자 2017년05월23일  
(86) 국제출원번호 PCT/US2015/047198  
(87) 국제공개번호 WO 2016/039999  
국제공개일자 2016년03월17일  
(30) 우선권주장  
62/047,108 2014년09월08일 미국(US)  
(56) 선행기술조사문헌  
JP2012025601 A  
JP2012055868 A\*  
JP5207407 B2\*  
KR1020140003233 A\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 캄파니  
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박  
스 33427 쓰리엠 센터  
(72) 발명자  
매튜스 타일러 에스  
미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오  
피스 박스 33427 쓰리엠 센터  
햄락 스티븐 제이  
미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오  
피스 박스 33427 쓰리엠 센터  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
제일특허법인(유)

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 김대영

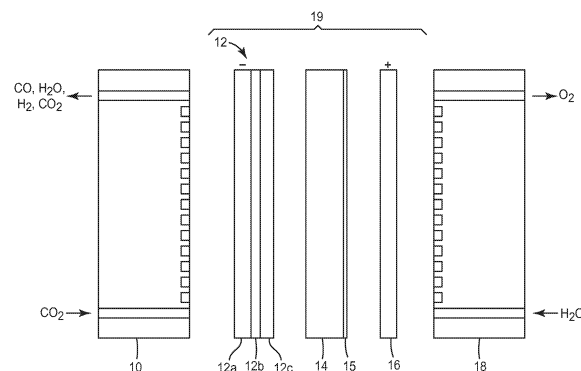
(54) 발명의 명칭 이산화탄소 전해조용 이온성 중합체 막

(57) 요약

애노드, 캐소드, 및 애노드와 캐소드 사이의 중합체 음이온 교환 막을 포함하는 전기화학적 장치를 제공하는 단 계로서, 상기 중합체 음이온 교환 막은 음이온 교환 중합체를 포함하고, 상기 음이온 교환 중합체는 구아니디늄, 구아니디늄 유도체, N-알킬 공액 복소환식 양이온, 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 적어도 하나의 양으로 하

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



전된 기를 포함하는, 단계; 이산화탄소를 포함하는 조성물을 상기 캐소드에 도입하는 단계; 및 상기 전기화학적 장치에 전기 에너지를 가하여 상기 이산화탄소의 전기화학적 환원을 초래하는 단계를 포함하는 이산화탄소의 환원 방법이 본 명세서에 기재된다.

(52) CPC특허분류

**C25B 13/02** (2021.01)

**C25B 3/25** (2022.01)

**C25B 9/19** (2022.01)

(72) 발명자

**카플론 마리아 엠**

미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

**래원스키 크지슈토프 에이**

미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

**루오파 셴 엠**

미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

애노드, 캐소드, 및 애노드와 캐소드 사이의 중합체 음이온 교환 막을 포함하는 전기화학적 장치를 제공하는 단계로서, 상기 중합체 음이온 교환 막은 음이온 교환 중합체를 포함하고, 상기 음이온 교환 중합체는 구아니디늄, 구아니디늄 유도체, N-알킬 공액 복소환식 양이온, 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 하나 이상의 양으로 하전된 기를 포함하는, 단계;

이산화탄소를 포함하는 조성물을 상기 캐소드에 도입하는 단계; 및

상기 전기화학적 장치에 전기 에너지를 가하여 상기 이산화탄소의 전기화학적 환원을 초래하는 단계

를 포함하는, 이산화탄소의 전기화학적 환원 방법으로서,

상기 전기화학적 장치가 상기 중합체 음이온 교환 막의 중량을 기준으로 1 중량% 미만의 액체 전해질을 포함하는, 이산화탄소의 전기화학적 환원 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 구아니디늄 유도체는 티오우로늄, 우로늄, 또는 이들의 조합으로부터 선택되는, 이산화탄소의 전기화학적 환원 방법.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 N-알킬 공액 복소환식 양이온은 N,N'-이치환된 이미다졸륨, 1,2,3-삼치환된 이미다졸륨, N-치환된 피리디늄, N-치환된 아이소퀴놀리늄, N-이치환된 피롤리디늄, 또는 이들의 조합으로부터 선택되는, 이산화탄소의 전기화학적 환원 방법.

#### 청구항 4

삭제

#### 청구항 5

(a) (i) 애노드 전극, (ii) 캐소드 전극, (iii) 애노드 전극과 캐소드 전극 사이의 중합체 음이온 교환 막, 및 (iv) 상기 중합체 음이온 교환 막 반대편에서 상기 캐소드 전극에 인접한 캐소드 유동장(cathode flow field)을 포함하는 전기화학적 장치로서, 상기 중합체 음이온 교환 막은 음이온 교환 중합체를 포함하고, 상기 음이온 교환 중합체는 구아니디늄, 구아니디늄 유도체, N-알킬 공액 복소환식 양이온, 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 하나 이상의 양으로 하전된 기를 포함하는, 전기화학적 장치; 및

(b) 상기 캐소드 전극에서의 이산화탄소의 환원을 위해, 이산화탄소를 포함하는 조성물을 상기 캐소드 유동장으로 제공하도록 구성된 이산화탄소 투입물(input)

을 포함하는, 이산화탄소의 환원 시스템으로서,

상기 전기화학적 장치가 상기 중합체 음이온 교환 막의 중량을 기준으로 1 중량% 미만의 액체 전해질을 포함하는, 이산화탄소의 환원 시스템.

#### 청구항 6

캐소드;

(i) 중합체 음이온 교환 수지 및 중합체 양이온 교환 수지를 포함하는 중합체 음이온 교환 막 층, 및 (ii) 중합체 양이온 교환 막 층을 포함하는 양극성 막; 및

애노드

를 포함하는, 이산화탄소의 전기화학적 환원을 위한 물질로서,

상기 중합체 음이온 교환 수지가 구아니디늄, 구아니디늄 유도체, N-알킬 공액 복소환식 양이온, 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 하나 이상의 양으로 하전된 기를 포함하고,

상기 물질이 상기 양극성 막의 중량을 기준으로 1 중량% 미만의 액체 전해질을 포함하는,

물질.

#### 청구항 7

캐소드;

(i) 중합체 음이온 교환 수지 및 중합체 양이온 교환 수지를 포함하는 중합체 양이온 교환 막 층, 및 (ii) 중합체 음이온 교환 막 층을 포함하는 양극성 막; 및

애노드

를 포함하는, 이산화탄소의 환원을 위한 물질로서,

상기 중합체 음이온 교환 수지가 구아니디늄, 구아니디늄 유도체, N-알킬 공액 복소환식 양이온, 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 하나 이상의 양으로 하전된 기를 포함하고,

상기 물질이 상기 양극성 막의 중량을 기준으로 1 중량% 미만의 액체 전해질을 포함하는,

물질.

#### 청구항 8

삭제

#### 청구항 9

삭제

#### 청구항 10

삭제

### 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 이산화탄소 전기화학적 장치를 위한 중합체 이온 교환 막(membrane)이 개시된다.

### 배경 기술

[0002] 이산화탄소(CO<sub>2</sub>)는 지구 온난화 및 기후 변화에 있어서 주요한 역할을 하는 온실 가스이다. 지난 수 십 년에 걸쳐, 탄소 격리를 비롯하여, 대기 중으로의 CO<sub>2</sub>의 방출을 감소시키는 방법을 찾는 데에 많은 연구 노력이 기울여져 왔다.

[0003] 제안된 해결책 중 하나는 화석 연료 기반 발전소, 제철소, 시멘트 공장 등과 같은 고-방출 지점 공급원에서 CO<sub>2</sub>를 포집하고, 이 CO<sub>2</sub>를 지하에, 고갈된 유전 및 가스전에, 채굴불가능한 탄층, 및 심부 염대수층(deep saline aquifer)에 저장하거나 "격리"하는 것이다. 그러나, 적절한 지질학적 저장 부지의 결여 또는 고도로 압축된 가스의 현지 지하 저장에 대한 공공의 반대로 인해 이러한 격리 대책을 이용할 수 없게 되는 다수의 장소가 존재한다.

[0004] 한 가지 대안은 포집된 CO<sub>2</sub>를 높은 가치의 화학물질의 생산을 위한 저가의 탄소 공급 원료로서 사용하는 것이다. CO<sub>2</sub>를 액체 또는 고체의 탄소계 화합물로 변환시킴으로써, 더 많은 CO<sub>2</sub> 온실 가스가 환경으로 배출되는 것을 방지할 수 있거나 적어도 상당히 지연시킬 수 있다.

## 발명의 내용

- [0005] 덜 비싸고, 더 콤팩트하고, 및/또는 더 사용자 친화적인, 즉 교체, 특히 중합체 이온 교환 막인 전해질 재료를 이용하는 것에 의한, 이산화탄소의 전기화학적 환원을 위한 전기화학적 장치를 찾고자 하는 요구가 있다. 유리하게는, 중합체 이온 교환 막은  $\text{CO}_2$ 를 CO로 전기화학적으로 환원시키는 데 대해 감소된 과전위 및 증가된 선택도를 제공한다.
- [0006] 일 태양에서, 이산화탄소의 전기화학적 환원 방법이 기재되며, 이 방법은 (a) 애노드, 캐소드, 및 애노드와 캐소드 사이의 중합체 음이온 교환 막을 포함하는 전기화학적 장치를 제공하는 단계로서, 중합체 음이온 교환 막은 음이온 교환 중합체를 포함하고, 음이온 교환 중합체는 구아니디늄, 구아니디늄 유도체, N-알킬 공액 복소환식 양이온, 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 적어도 하나의 양으로 하전된 기를 포함하는, 단계; (b) 이산화탄소를 포함하는 조성물을 캐소드에 도입하는 단계; 및 (c) 전기화학적 장치에 전기 에너지를 가하여 이산화탄소의 전기화학적 환원을 초래하는 단계를 포함한다.
- [0007] 다른 태양에서, 이산화탄소를 전기화학적으로 환원시키는 시스템이 기재되며, 이 시스템은 (a) (i) 애노드 전극, (ii) 캐소드 전극, (iii) 애노드 전극과 캐소드 전극 사이의 중합체 음이온 교환 막, 및 (iv) 중합체 음이온 교환 막 반대편에서 캐소드 전극에 인접한 캐소드 유동장(cathode flow field)을 포함하는 전기화학적 장치로서, 중합체 음이온 교환 막은 음이온 교환 중합체를 포함하고, 음이온 교환 중합체는 구아니디늄, 구아니디늄 유도체, N-알킬 공액 복소환식 양이온, 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 적어도 하나의 양으로 하전된 기를 포함하는, 전기화학적 장치; 및 (b) 캐소드 전극에서의 이산화탄소의 환원을 위해, 이산화탄소를 포함하는 조성물을 캐소드 유동장으로 제공하도록 구성된 이산화탄소 투입물(input)을 포함한다.
- [0008] 또 다른 태양에서, 이산화탄소의 전기화학적 환원을 위한 물질이 기재되며, 이 물질은 (a) 캐소드; (b) (i) 중합체 음이온 교환 수지 및 중합체 양이온 교환 수지를 포함하는 중합체 음이온 교환 막 층, 및 (ii) 중합체 양이온 교환 막 층을 포함하는 양극성 막(bipolar membrane); 및 (c) 애노드를 포함한다.
- [0009] 또한 추가의 태양에서, 이산화탄소의 전기화학적 환원을 위한 물질은 (a) 캐소드; (b) (i) 중합체 음이온 교환 수지 및 중합체 양이온 교환 수지를 포함하는 중합체 양이온 교환 막 층 및 (ii) 중합체 음이온 교환 막 층을 포함하는 양극성 막; 및 (c) 애노드를 포함한다.
- [0010] 상기 개요는 각각의 실시형태를 기재하고자 하는 것은 아니다. 본 발명의 하나 이상의 실시형태에 대한 상세 사항이 또한 하기의 상세한 설명에 기술된다. 다른 특징, 목적, 및 이점이 상세한 설명 및 청구범위로부터 명백할 것이다.

## 도면의 간단한 설명

- [0011] 도 1은 실시예 1의 전기화학적 전지의 단면 개략도이고;
- 도 2는 실시예 1의 이산화탄소 전해조(electrolyzer)에 대한 전류 밀도 대 시간의 플롯(plot)이고;
- 도 3은 실시예 1의 이산화탄소 전해조의 산출 가스 스트림의 가스 크로마토그래피 측정치의 플롯이고;
- 도 4는 실시예 2의 전기화학적 전지의 단면 개략도이고;
- 도 5는 실시예 2의 이산화탄소 전해조에 대한 전압 대 시간의 플롯이고;
- 도 6은 실시예 2의 이산화탄소 전해조에 대한 가스 크로마토그래피 데이터의 플롯이다.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0012] 본 명세서에 사용되는 바와 같이,
- [0013] 단수형 용어는 하나 이상을 의미하고;
- [0014] "및/또는"은 하나 또는 둘 모두가 언급된 경우가 발생할 수 있음을 나타내는 데 사용되며, 예를 들어 A 및/또는 B는 (A 및 B) 및 (A 또는 B)를 포함하고;
- [0015] "이온 교환 막"은 이온 함유 중합체(이온 교환 수지로도 알려져 있음)를 포함하는 막인데, 이온 함유 중합체는 전형적으로 거의 배타적으로 다가양이온(polycation) 또는 다가음이온(polyanion)이다. 중합체의 하전된 작용기의 반대 이온은 전형적으로 작은 수용성 이온이며, 이는 특히 전기장 또는 농도 구배의 영향 하에서 막 중합

체 매트릭스를 통해 이동할 수 있고;

- [0016] "중합체"는, 수평균 분자량(Mn)이 10,000 달톤 이상, 25,000 달톤 이상, 50,000 달톤 이상, 100,000 달톤 이상, 300,000 달톤 이상, 500,000 달톤 이상, 750,000 달톤 이상, 1,000,000 달톤 이상, 또는 심지어 1,500,000 달톤 이상이고 중합체의 초기 겔화를 유발할 만큼 높은 분자량은 아닌 거대구조를 지칭하고;
- [0017] "중합체 골격"은 중합체의 주된 연속적인 사슬을 지칭한다.
- [0018] 또한, 본 명세서에서, 종점(endpoint)에 의한 범위의 언급은 그 범위 내에 포함되는 모든 수를 포함한다(예를 들어, 1 내지 10은 1.4, 1.9, 2.33, 5.75, 9.98 등을 포함함).
- [0019] 또한, 본 명세서에서, "적어도 하나" 또는 "하나 이상"이라는 언급은 1 및 그를 초과하는 모든 수(예를 들어, 적어도 2, 적어도 4, 적어도 6, 적어도 8, 적어도 10, 적어도 25, 적어도 50, 적어도 100 등)를 포함한다.
- [0020] 이산화탄소의 전기화학적 환원을 위한 전기화학적 장치는 캐소드, 애노드, 및 캐소드와 애노드 사이의 전해질 재료를 포함하는 막 전극 조립체를 포함한다. 이산화탄소 전해조에서, 캐소드는 더 음의 전위를 갖는 전극이다. 전해질 재료는 캐소드로부터 애노드를 분리하는 전기 절연체로서 작용하며, 이온이 전극들 사이를 통과하여 전기화학적 반응을 지속하게 하는 이온 전도체로서 또한 작용한다. 유동장 층은 전형적으로 막 전극 조립체의 각각의 면 상에 배치된다. 유동장 층은 장치로 반응물을 전달하고/하거나 장치로부터 생성물을 제거하는 데 사용된다. 환원은 일반적으로 이산화탄소를 캐소드 유동장(즉, 전기화학적 장치의 캐소드 측에 위치한 유동장)에 도입하고 반응물(예를 들어, 물 또는 수소 가스)을 애노드 유동장에 도입함으로써 일어난다. 물의 경우에, 전기 에너지를 사용하여, 애노드에서의 물을 산화시켜 이온(예를 들어,  $H^+$  또는  $OH^-$ )을 발생시키고, 이어서 이것은 전해질 재료에 통과하고 이어서 캐소드에서의 이산화탄소의 환원에 참여하여, 예를 들어, 일산화탄소(CO), 수소( $H_2$ ), 및 물을 형성한다.
- [0021] 전통적으로, 이산화탄소의 환원을 위한 전기화학적 장치에 사용되는 전해질 재료는 액체 전해질 재료, 예를 들어 전해질 염(예를 들어, 2 물 염화칼륨), 산, 또는 염기를 함유하는 전해질 수용액을 포함한다. 때때로, 반대편 전극으로의 반응 생성물의 횡단(crossover)을 감소시켜, 전지의 전기적 변환 효율을 개선하기 위해서, 액체 전해질 재료에 더하여 분리막을 사용하여 전기화학적 전지를 캐소드 부분 및 애노드 부분으로 분리한다. 전형적인 분리막은 설폰화 테트라플루오로에틸렌계 플루오로중합체, 예를 들어 미국 델라웨어주 윌밍턴 소재의 이아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니(E.I. du Pont de Nemours and Co.)에 의해 상표명 "나피온"(NAFION)으로 판매되는 것을 포함할 수 있다.
- [0022] 본 발명은 중합체 음이온 교환 막을 사용하는 이산화탄소의 환원을 위한 전기화학적 장치에 관한 것이다. (액체 전해질과는 대조적으로) 중합체 이온 교환 수지의 사용은 액체 취급, 펌프, 및 배관(plumbing)을 최소화하여, 종종 장치의 크기 및 자본 비용을 감소시킨다. 게다가, 본 발명의 이온 교환 막을 사용함으로써 더 콤팩트한 전기화학적 장치를 제조할 수 있는데, 그 이유는 전통적인 액체 전해질-기반 전기화학적 전지에서는, 생성 가스의 기포가 빠져 나가기 위해 그리고 반대편 전극으로의 생성 가스의 횡단을 피하기 위해 애노드와 캐소드 사이에 충분한 공간을 유지할 필요가 있기 때문이며, 이는 생성물이 반응물 재료로 다시 되돌아가게 하여 에너지를 열로서 방출하고 장치의 변환 효율을 감소시킬 것이다.
- [0023] 수소 및 산소를 물로 변환하여 전기 및 열을 생성하는 연료 전지 분야에서는, 이온의 수송을 허용하면서 애노드와 캐소드를 분리하기 위해 중합체 양이온 교환 막이 사용되어 왔다. 그러한 막은 퍼플루오로설폰산(PFSA)의 중합체 또는 공중합체를 포함한다. 예를 들어, PFSA 재료는 미국 델라웨어주 윌밍턴 소재의 이아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니에 의해 상표명 "나피온"으로 판매된다. 그러나, 다른 양이온이 막의 표면 내의 및/또는 상의 PFSA의 설폰산 기( $-SO_3^- H^+$ )의 양성자와 교환될 수 있고, 따라서 막의 이온 전도도를 감소시키고 그의 전기 저항을 증가시킬 수 있는 것으로 알려져 있다.
- [0024] 미국 특허 출원 공개 제2014/0093799호(마셀(Masel) 등)는 적어도 하나의 촉매적 활성 원소(Catalytically Active Element) 및 적어도 하나의 헬퍼 촉매(Helper Catalyst)를 포함하는 촉매 혼합물을 개시한다. 촉매적 활성 원소와 헬퍼 촉매가 함께 사용되는 경우, 이산화탄소의 전기화학적 변환에 대한 화학 반응의 속도 및/또는 선택도가, 헬퍼 촉매의 부재 하에서 나타나는 속도에 비해 향상될 수 있다. 그러나,  $CO_2$  환원을 위한 헬퍼 촉매는 양이온성 기를 포함한다. 중합체 양이온 교환 막을 갖는 전기화학적 장치에 마셀 등의 헬퍼 촉매 중 하나와 같은 양이온을 부가하는 것은 시간 경과에 따라 전지 막 저항을 증가시키고 전지 효율을 감소시킬 것으로 예



상될 수 있다. 예를 들어, 헬퍼 촉매 양이온은 막 내의 양성자와 교환되어, 상기에 기재된 바와 같이, 양성자 전달을 차폐하고, 양성자 전도도를 감소시키고, 전기 저항을 증가시킨다. 따라서, 다량의 비-양성자 양이온의 존재를 견딜 수 있는 전기화학적 장치에서 사용하기 위한 중합체 이온 교환 막을 제공하는 것이 유리할 것이다.

[0025] 본 발명에서는, 전기화학적 전지에서 특정 양이온성 기를 포함하는 중합체 음이온 교환 막을 이용함으로써, 일산화탄소로의 이산화탄소의 충분한 환원을 달성할 수 있음이 밝혀졌다. 본 발명은 환원된 형태(또는 더 낮은 산화 상태 형태)를 형성하기 위한 산화-환원(레독스) 반응을 통한 이산화탄소(또는 그의 수화된 형태)의 전기화학적 변환에 관한 것이다.

[0026] 본 발명의 중합체 이온 교환 막은 고체인데, 이는 부을 때 쉽게 유동하지 않음을 의미하며, 예를 들어, 주위 조건에서 점도가  $10^{10}$ ,  $10^{11}$ ,  $10^{12}$ , 또는 심지어  $10^{13}$  파스칼 초 초과이다. 일 실시형태에서, 본 발명의 전기화학적 전지는 두 전극 사이에 액체 전해질이 실질적으로 없으며(즉, 이온 교환 막의 1 중량%, 0.5 중량% 또는 심지어 0.1 중량% 미만), 이때 액체 전해질은 점도가  $10^{10}$ ,  $10^{11}$ , 또는 심지어  $10^{12}$  파스칼 초 미만이다.

[0027] 일 실시형태에서, 중합체 이온 교환 막은 치밀(dense)하며, 이는 연속적인 비다공성 필름 또는 층을 형성함을 의미한다.

[0028] 다른 실시형태에서, 중합체 이온 교환 수지는 다공성이며, 이는 막이 막의 하나의 주 표면(major surface)으로부터 반대편 주 표면으로 이어지는 개방 통로를 포함하고 이러한 통로는 적어도 일부 용매화된 이온이 통과하기에 충분히 크음을 의미한다. 예에는 한외여과 막, 나노여과 막, 미세여과 막 등으로 분류되는 막이 포함된다. 이들 막은 전형적으로 공칭 기공 직경이 0.02 마이크로미터( $\mu\text{m}$ ) 이상이다.

[0029] 본 발명의 중합체 음이온 교환 막은 이온 교환 중합체를 포함하며, 이는 구아니디늄, 구아니디늄 유도체, N-알킬 공액 복소환식 양이온, 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 양으로 하전된 기를 포함한다.

[0030] 양으로 하전된 기는 중합체 골격으로부터의 펜던트 기로서 존재할 수 있거나, 또는 중합체 골격의 일부일 수 있다. 음이온 교환 중합체는 적어도 하나의 양으로 하전된 기를 포함하지만, 더욱 전형적으로 1500 이하, 1200 이하, 1100 이하, 1050 이하, 1000 이하, 또는 심지어 800 이하의 당량(이온성 기 1 몰당 중합체의 그램)을 포함한다. 중합체는 특별히 제한되지 않는다. 적합한 중합체 골격은 비닐 기, 스티렌 기, 퍼플루오로에틸렌 기, 아크릴레이트 기, 에틸렌 기, 프로필렌 기, 에폭시 기, 우레탄 기, 에스테르 기, 및 당업자에게 공지된 기타 기의 중합체 또는 공중합체를 포함할 수 있다.

[0031] 양으로 하전된 기는 구아니디늄 또는 구아니디늄 유도체, 예를 들어 티오우로늄 또는 우로늄일 수 있다. 예시적인 기에는 티오우로늄 라디칼,  $-\text{S}=\text{C}(\text{NH}_2)_2^+$ , 또는 치환된 티오우로늄 라디칼, 예를 들어  $-\text{S}=\text{C}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2^+$ 가 포함된다.

[0032] 양으로 하전된 기는 N-알킬 공액 복소환식 양이온일 수 있다. 그러한 기에는 N,N'-이치환된 이미다졸륨, 1,2,3-삼치환된 이미다졸륨, N-치환된 피리디늄, N-치환된 아이소퀴놀리늄, 및 N-이치환된 피롤리디늄이 포함된다. 예시적인 기에는 1-R1-3-R2-이미다졸륨이 포함되며, 상기 식에서 R1은  $-(\text{CH}_2)_m-$ (여기서,  $m = 0$  내지 8임)의 형태의 알킬 다이아디칼을 포함할 수 있으며, R2는  $-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ (여기서,  $n = 0$  내지 8임)의 형태의 알킬 라디칼이다. 알킬 기는 선형, 분지형, 또는 환형일 수 있으며, 선택적으로 헤테로원자 및/또는 방향족 구조체를 함유할 수 있다.

[0033] 당해 기술 분야에 공지된 기술을 사용하여, 예를 들어, 음이온 교환 중합체를 포함하는 액체 조성물을 캐스팅하고, 건조시키고, 선택적으로 어닐링하여 막을 형성함으로써, 또는 용융된 중합체의 압출에 의해서, 음이온 교환 막을 제조할 수 있다. 일 실시형태에서, 음이온 교환 막은 다공성 지지체를 포함할 수 있는데, 이 다공성 지지체는 음이온 교환 중합체를 포함하는 액체 조성물을 흡수한 후에 용매를 제거하여 이 중합체가 기계적 지지체의 기공 내에 매립되게 한다. 선택적으로 중합체는 기계적 지지체의 기공 내에서 가교결합될 수 있다. 선택적으로, 다공성 지지체에 단량체를 흡수시킨 후에, 단량체를 중합 및/또는 가교결합시켜 중합체를 기계적 지지체의 기공 내에 매립시킬 수 있다. 전형적으로 다공성 지지체는 전기적으로 비-전도성일 수 있다. 전형적으로, 다공성 지지체는 플루오로중합체를 포함하며, 이는 더욱 전형적으로 퍼플루오르화된, 예를 들어 팽창된 PTFE(폴리테트라플루오로에틸렌)이다. 다른 예시적인 다공성 지지체에는 유리섬유, 중합체 섬유, 섬유 매트, 천공된 필름, 및 다공성 세라믹이 포함된다.

[0034] 일 실시형태에서, 적어도 하나의 양으로 하전된 기를 포함하는 음이온 교환 중합체에 더하여, 이온 교환 막은

적어도 하나의 음으로 하전된 기를 포함하는 양이온 교환 중합체를 추가로 포함한다. 이러한 양이온 교환 중합체는 음이온 교환 중합체와 블렌딩되어 이온 교환 막을 형성할 수 있거나, 또는 양극성 막을 형성하도록 음이온 교환 중합체를 포함하는 층에 인접한 층일 수 있다.

- [0035] 일 실시형태에서, 양극성 막은 2개의 별개의 층, 즉 음이온 교환 중합체를 포함하는 제1 층과 양이온 교환 중합체를 포함하는 제2층을 포함한다. 다른 실시형태에서, 양극성 막은 두께 방향을 가지며, 양극성 막의 조성은 그의 두께 방향을 따라, 주로 양이온 교환 중합체로부터 주로 음이온 교환 중합체로의 구배로 변한다. 양극성 막을 사용하면, 음이온 교환 중합체 또는 우세한 음이온 교환 중합체를 포함하는 층이 전기화학적 전지 내의 캐소드에 면한다.
- [0036] 양이온 교환 중합체는 설포산 함유 중합체, 설포닐 이미드 함유 중합체, 카르복실산 함유 중합체, 포스포산 함유 중합체, 트라이설포닐 메티드 산 함유 중합체, 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 중합체이다. 일 실시형태에서, 양이온 교환 중합체는 부분적으로 플루오로화되거나 완전히 플루오로화된다.
- [0037] 본 발명의 중합체 음이온 교환 막은 두께가 90  $\mu\text{m}$ , 60  $\mu\text{m}$ , 또는 심지어 30  $\mu\text{m}$  미만, 및 100 나노미터(nm) 초과이다. 일 실시형태에서, 애노드와 캐소드 사이의 거리는 90  $\mu\text{m}$ , 60  $\mu\text{m}$ , 또는 심지어 30  $\mu\text{m}$  미만, 및 100 nm 초과이다.
- [0038] 본 발명의 중합체 음이온 교환 막은, 금속을 포함하는 두 전극 사이에, 즉 애노드와 캐소드 사이에 배치된다. 일부 실시형태에서, 전극은 촉매로 코팅된 가스 확산 층을 포함하는 가스 확산 전극이다. 가스 확산 층은 당해 기술 분야에 공지되어 있으며, 예를 들어 카본지 또는 카본 클로쓰(carbon cloth), 또는 금속 메시를 포함한다.
- [0039] 전극 재료는, 예를 들어, 흑연 탄소, 유리상 탄소, 티타늄, 또는 하기 "촉매적 활성 원소" 중 임의의 것을 포함할 수 있다: V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Sn, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Hf, Ta, W, Re, Ir, Pt, Au, Hg, Al, Si, In, Tl, Pb, Bi, Sb, Te, U, Sm, Tb, La, Ce, Nd, 및 이들의 합금 또는 조합.
- [0040] 일 실시형태에서, 전기화학적 장치는 촉매 활성 나노입자를 포함한다. 나노입자는 탄소 입자 또는 나노구조화된 지지체 상에, 예를 들어 탄소 나노튜브, 또는 미국 특허 제8,748,330호(데베(Debe) 등)에 개시된 바와 같은 나노구조화된 박막(NSTF) 상에 지지될 수 있다.
- [0041] 일 실시형태에서, 전기화학적 장치는 확장된 표면적 촉매 기반 전극, 예를 들어 나노구조화된 박막 전극, 나노튜브 전극, 다공성 스펀지 전극, 또는 2차원 다결정질 필름 전극을 포함한다.
- [0042] 일 실시형태에서, 전기화학적 장치의 캐소드는 은, 금, 구리, 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 금속을 포함한다.
- [0043] 일 실시형태에서, 전기화학적 장치의 애노드는 루테튬, 이리듐, 백금, 티타늄, 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 금속을 포함한다. 일 실시형태에서, 전기화학적 장치에는 백금이 실질적으로 없으며, 이는 전극이 0.1 중량%, 0.01 중량% 또는 심지어 0.001 중량% 미만의 백금을 포함함을 의미한다.
- [0044] 캐소드, 애노드, 및/또는 중합체 음이온 교환 막은 각각 개별적인 구성 요소로서 조립될 수 있거나 제작될 수 있으며, 이때 중합체 음이온 교환 막(또는 이의 일부분)은 하나 또는 둘 모두의 전극 또는 이의 일부분과 제작된다. 예를 들어, 비용 절감 및 일부 경우 성능을 최대화하기 위해서, 얇은 층의 제작 동안 구성 요소 중 몇몇이 지지체로서 작용할 수 있도록, 개개의 구성 요소, 또는 이의 층은 충분히 얇을 수 있다. 다양한 구성 요소 또는 이의 일부분이 함께 라미네이팅되고/되거나, 원 위치에서(*in situ*) 구성 요소의 표면 상에 형성되고/되거나, 구성 요소 상에 코팅될 수 있다.
- [0045] 애노드, 캐소드 및 중합체 이온 교환 수지를 포함하는 막 전극 조립체를 2개의 유동장 플레이트들 사이에 샌드위치한 다음, 각각의 층이 인접 층과 접촉하도록, 바람직하게는 친밀하게 접촉하도록 함께 유지한다.
- [0046] 본 명세서에 사용되는 바와 같이 이산화탄소 투입물은, 일 실시형태에서, 순수한 형태의 이산화탄소를 포함하는 조성물이다. 다른 실시형태에서, 이산화탄소를 포함하는 조성물은 이산화탄소, 및  $\text{HCO}_3^-$  및/또는  $\text{CO}_3^{2-}$ 를 포함한다. 일 실시형태에서, 이산화탄소를 포함하는 조성물은 가습되어 100% 상대 습도 이하 및 1% 상대 습도 이상을 포함할 수 있다. 일반적으로, 이산화탄소 투입물에서의 물의 존재는 탄산염 및 중탄산염을 포함하는 수화된 형태의 이산화탄소를 생성할 것이다. 대안적으로, 일 실시형태에서, 이산화탄소를 포함하는 조성물은 가습되지 않을 수 있다.
- [0047] 전기화학적 전지를 가로질러 전위를 가하여 이산화탄소를 포함하는 조성물을 전기화학적으로 환원시킨다. 이산



화탄소의 환원을 위해, 캐소드는 표준 수소 전극에 대해 -0.2 V와 같거나 그보다 더 음의 전위에서, 예를 들어, -0.2, -0.5, -1.0, -1.5, -2.0, -2.5, 또는 심지어 -3.0 V보다 더 음의 전위에서 작동한다.

[0048] 이상적으로는, 전기화학적 전지를 가로질러 가해지는 전위는 탄소-중립 에너지원(carbon-neutral energy source)으로부터 발생하며, 이는 에너지원, 특히 전기 에너지원이고, 에너지-수집(energy-gathering) 장치 또는 공정의 정상적인 작동의 결과로서 그로부터 환경으로의 CO<sub>2</sub> 또는 다른 온실 가스의 순방출이 본질적으로 없다. 예에는 태양, 풍력(wind), 조력, 파력(wave), 지열, 또는 핵 에너지가 포함된다.

[0049] 이산화탄소의 전기화학적 환원에 의해 발생하는 반응 생성물은, CO, 수소(H<sub>2</sub>), 및 물에 더하여, 다른 환원 생성물, 예를 들어 HCO<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>CO, (HCO<sub>2</sub>)<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OH, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>COOH, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, (COOH)<sub>2</sub> 또는 (COO<sup>-</sup>)<sub>2</sub>를 포함할 수 있다. 반응물 및/또는 반응 파라미터, 예를 들어 촉매 재료, 음이온성 막 재료, 용매(존재하는 경우), 및 환원 전위를 변화시킴으로써, 관측되는 반응 생성물 및 그의 비를 조정할 수 있다. 예를 들어, 일 실시형태에서, 탄소-중립 에너지원으로부터의 전기 에너지의 이용도(availability)에 기초하여 반응 생성물의 발생 속도를 조정할 수 있다. 일 실시형태에서, 합성 가스(syngas)가 발생할 수 있다. 합성 가스는 일산화탄소(CO) 및 수소(H<sub>2</sub>) 및 때때로 이산화탄소를 포함하는 혼합물이며, 이는 더 복잡한 탄소계 재료를 합성하기 위한 공급 원료로서 사용될 수 있다. 반응의 일산화탄소 선택도는, 반응 생성물(예를 들어, 수소 가스 및 일산화탄소)의 총 량에 대한 반응 생성물에 존재하는 일산화탄소의 양을 측정함으로써 정량화될 수 있다. 일 실시형태에서, 본 발명의 전기화학적 장치는 일산화탄소 선택도가 1, 2, 3, 4, 5, 10, 25, 30, 40 또는 심지어 50% 초과 및 100% 이하이다.

[0050] 일 실시형태에서, 본 발명의 공정은, 탄소-중립 에너지원으로부터의 전기 에너지의 이용도에 따라 반응 생성물의 발생 속도를 조정하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 이러한 공정은, 저가의 "폐 CO<sub>2</sub>"를 더 높은 에너지, 더 높은 가치의 화학물질 및 연료로 변환함으로써, 탄소-중립 재생 에너지, 특히 풍력 및 태양 에너지와 같은 간헐적 재생 에너지의 장기간 저장을 위해 사용될 수 있다. 전지의 뱅크(bank of cells) 내의 개개의 전해조 전지를 시작 및 중지함으로써, 또는 다른 방법으로 반응 생성물의 전체 생성 속도를 조정함으로써, 이용가능한 탄소-중립 재생 에너지의 양이 변동됨에 따라, 전기 그리드에 연결된 전해조 뱅크가 전기 부하의 균형을 맞추고 그리드를 안정화시키는 데 도움을 줄 수 있으며, 따라서 전기 그리드로의 간헐적 재생 에너지원의 더 큰 집적도를 가능하게 한다. 전해조 전지의 뱅크의 작동의 이러한 "디맨드 컨트롤"(demand control) 방법은 전기 그리드에 다양한 "부가 서비스"(ancillary service), 예를 들어 주파수 제어, 피크 저감(peak shaving) 등을 제공할 수 있다. 이러한 대책은, CO<sub>2</sub> 온실 가스 방출로 인한 지구 온난화 및 해양 산성화를 감소시킬 뿐만 아니라 추출, 수송, 정제, 및 수입해야만 하는 새로운 화석 연료의 양을 감소시키는 추가의 이점을 갖는다. (예를 들어, 바이오매스 가스화 또는 발효 공정으로부터의 CO<sub>2</sub>에 기초하는) 연료의 현지 생산은 섬과 같이 제한된 화석 연료 자원을 갖는 지역에 증가된 에너지 독립성을 제공할 수 있다.

[0051] 일 실시형태에서, 이산화탄소의 환원을 위한 전기화학적 장치는, (a) 캐소드; (b) (i) 중합체 음이온 교환 수지 및 중합체 양이온 교환 수지를 포함하는 중합체 음이온 교환 막 층, 및 (ii) 중합체 양이온 교환 막 층을 포함하는 양극성 막; 및 (c) 애노드를 포함하는 막 전극 조립체를 포함하며, 양극성 막은 본 명세서에 개시된 중합체 이온 막에 제한되지 않는다. 중합체 음이온 교환 막은 전반적인 음이온성 교환 특징을 가지며, 다시 말해, 막은 음이온 교환 부위뿐만 아니라 양이온 교환 부위를 또한 가질 수 있지만, 막은 더 많은 음이온 교환 부위를 갖는다.

[0052] 일 실시형태에서, 이산화탄소의 환원을 위한 전기화학적 장치는, (a) 캐소드; (b) (i) 중합체 음이온 교환 수지 및 중합체 양이온 교환 수지를 포함하는 중합체 양이온 교환 막 층, 및 (ii) 중합체 음이온 교환 막 층을 포함하는 양극성 막; 및 (c) 애노드를 포함하는 막 전극 조립체를 포함하며, 양극성 막은 본 명세서에 개시된 중합체 이온 막에 제한되지 않는다. 중합체 양이온 교환 막은 전반적인 양이온성 교환 특징을 가지며, 다시 말해, 막은 양이온 교환 부위뿐만 아니라 음이온 교환 부위를 또한 가질 수 있지만, 막은 더 많은 양이온 교환 부위를 갖는다.

[0053] 본 발명의 예시적인 실시형태는 다음과 같다:

[0054] 실시형태 1.

[0055] 애노드, 캐소드, 및 애노드와 캐소드 사이의 중합체 음이온 교환 막을 포함하는 전기화학적 장치를 제공하는 단

계로서, 상기 중합체 음이온 교환 막은 음이온 교환 중합체를 포함하고, 상기 음이온 교환 중합체는 구아니디늄, 구아니디늄 유도체, N-알킬 공액 복소환식 양이온, 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 적어도 하나의 양으로 하전된 기를 포함하는, 단계;

- [0056] 이산화탄소를 포함하는 조성물을 상기 캐소드에 도입하는 단계; 및
- [0057] 상기 전기화학적 장치에 전기 에너지를 가하여 상기 이산화탄소의 전기화학적 환원을 조려하는 단계
- [0058] 를 포함하는, 이산화탄소의 전기화학적 환원 방법.
- [0059] 실시형태 2. 실시형태 1에 있어서, 상기 구아니디늄 유도체는 티오우로늄, 우로늄, 또는 이들의 조합으로부터 선택되는, 이산화탄소의 전기화학적 환원 방법.
- [0060] 실시형태 3. 실시형태 1에 있어서, 상기 N-알킬 공액 복소환식 양이온은 N,N'-이치환된 이미다졸륨, 1,2,3-삼치환된 이미다졸륨, N-치환된 피리디늄, N-치환된 아이소퀴놀리늄, N-이치환된 피롤리디늄, 또는 이들의 조합으로부터 선택되는, 이산화탄소의 전기화학적 환원 방법.
- [0061] 실시형태 4. 전술한 실시형태들 중 어느 하나에 있어서, 상기 전기화학적 장치는 액체 전해질이 실질적으로 없는, 이산화탄소의 전기화학적 환원 방법.
- [0062] 실시형태 5. 전술한 실시형태들 중 어느 하나에 있어서, 상기 적어도 하나의 양으로 하전된 기는 상기 음이온 교환 중합체의 펜던트 잔기인, 이산화탄소의 전기화학적 환원 방법.
- [0063] 실시형태 6. 전술한 실시형태들 중 어느 하나에 있어서, 상기 적어도 하나의 양으로 하전된 기는 상기 음이온 교환 중합체의 골격의 일부인, 이산화탄소의 전기화학적 환원 방법.
- [0064] 실시형태 7. 전술한 실시형태들 중 어느 하나에 있어서, 상기 중합체 음이온 교환 막은 상기 음이온 교환 중합체와 양이온 교환 중합체의 블렌드를 포함하는, 이산화탄소의 전기화학적 환원 방법.
- [0065] 실시형태 8. 전술한 실시형태들 중 어느 하나에 있어서, 상기 중합체 음이온 교환 막은 음이온 교환 중합체 층에 인접한 양이온 교환 중합체 층을 포함하는 양극성 막인, 이산화탄소의 전기화학적 환원 방법.
- [0066] 실시형태 9. 실시형태 8에 있어서, 상기 양이온 교환 중합체 층 및 상기 음이온 교환 중합체 층은 2개의 별개의 층인, 이산화탄소의 전기화학적 환원 방법.
- [0067] 실시형태 10. 실시형태 8에 있어서, 상기 양극성 막은 두께 방향을 가지며, 상기 양극성 막의 조성은 그의 두께 방향을 따라, 주로 양이온 교환 중합체로부터 주로 음이온 교환 중합체로의 구배로 변하는, 이산화탄소의 전기화학적 환원 방법.
- [0068] 실시형태 11. 실시형태 7 내지 실시형태 10 중 어느 하나에 있어서, 상기 양이온 교환 중합체는 설포산 함유 중합체, 설포닐 이미드 함유 중합체, 카르복실산 함유 중합체, 포스포산 함유 중합체, 트라이설포닐 메티드 산 함유 중합체, 또는 이들의 조합으로부터 선택되는, 이산화탄소의 전기화학적 환원 방법.
- [0069] 실시형태 12. 실시형태 11에 있어서, 상기 양이온 교환 중합체는 플루오르화되는, 이산화탄소의 전기화학적 환원 방법.
- [0070] 실시형태 13. 전술한 실시형태들 중 어느 하나에 있어서, 상기 캐소드는 은, 금, 구리, 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 금속을 포함하는, 이산화탄소의 전기화학적 환원 방법.
- [0071] 실시형태 14. 전술한 실시형태들 중 어느 하나에 있어서, 상기 캐소드는 표준 수소 전극에 대해 -0.2 V와 같거나 그보다 더 음의 전위에서 작동하는, 이산화탄소의 전기화학적 환원 방법.
- [0072] 실시형태 15. 전술한 실시형태들 중 어느 하나에 있어서, 상기 애노드는 루테튬, 이리듐, 백금, 티타늄, 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 금속을 포함하는, 이산화탄소의 전기화학적 환원 방법.
- [0073] 실시형태 16. 전술한 실시형태들 중 어느 하나에 있어서, 상기 전기화학적 장치는 유동장을 추가로 포함하는, 이산화탄소의 전기화학적 환원 방법.
- [0074] 실시형태 17. 전술한 실시형태들 중 어느 하나에 있어서, 상기 중합체 음이온 교환 막은 상기 음이온 교환 중합체가 흡수된 다공성 지지체를 포함하는, 이산화탄소의 전기화학적 환원 방법.
- [0075] 실시형태 18. 실시형태 17에 있어서, 상기 다공성 지지체는 유리섬유, 중합체 섬유, 섬유 매트, 천공된 필름,

다공성 세라믹, 및 팽창된 PTFE 중 적어도 하나를 포함하는, 이산화탄소의 전기화학적 환원 방법.

- [0076] 실시형태 19. 전술한 실시형태들 중 어느 하나에 있어서, 상기 중합체 음이온 교환 막은 치밀한, 이산화탄소의 전기화학적 환원 방법.
- [0077] 실시형태 20. 실시형태 1 내지 실시형태 18 중 어느 하나에 있어서, 상기 중합체 음이온 교환 막은 다공성인, 이산화탄소의 전기화학적 환원 방법.
- [0078] 실시형태 21. 전술한 실시형태들 중 어느 하나에 있어서, 상기 방법은 이산화탄소 선택도가 2% 초과인, 이산화탄소의 전기화학적 환원 방법.
- [0079] 실시형태 22. 전술한 실시형태들 중 어느 하나에 있어서, 상기 전기화학적 장치는 촉매적 활성 나노입자를 포함하는, 이산화탄소의 전기화학적 환원 방법.
- [0080] 실시형태 23. 전술한 실시형태들 중 어느 하나에 있어서, 상기 전기화학적 장치는 촉매적으로 활성인 확장된 표면적 촉매 기반 전극, 예를 들어 나노구조화된 박막 전극, 코팅된 나노튜브 전극, 다공성 스펀지 전극, 또는 2차원 다결정질 필름 전극을 포함하는, 이산화탄소의 전기화학적 환원 방법.
- [0081] 실시형태 24.
- [0082] (a) (i) 애노드 전극, (ii) 캐소드 전극, (iii) 애노드 전극과 캐소드 전극 사이의 중합체 음이온 교환 막, 및 (iv) 상기 중합체 음이온 교환 막 반대편에서 상기 캐소드 전극에 인접한 캐소드 유동장을 포함하는 전기화학적 장치로서, 상기 중합체 음이온 교환 막은 음이온 교환 중합체를 포함하고, 상기 음이온 교환 중합체는 구아니디늄, 구아니디늄 유도체, N-알킬 공액 복소환식 양이온, 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 적어도 하나의 양으로 하전된 기를 포함하는, 전기화학적 장치; 및
- [0083] (b) 상기 캐소드 전극에서의 상기 이산화탄소의 환원을 위해, 이산화탄소를 포함하는 조성물을 상기 캐소드 유동장으로 제공하도록 구성된 이산화탄소 투입물을 포함하는, 이산화탄소의 환원 시스템.
- [0084] 실시형태 25. 실시형태 24에 있어서, 애노드 가스 확산 층을 추가로 포함하는 이산화탄소의 환원 시스템.
- [0085] 실시형태 26. 실시형태 24 또는 실시형태 25에 있어서, 캐소드 가스 확산 층을 추가로 포함하는 이산화탄소의 환원 시스템.
- [0086] 실시형태 27. 실시형태 24 내지 실시형태 26 중 어느 하나에 있어서, 애노드 유동장을 추가로 포함하는 이산화탄소의 환원 시스템.
- [0087] 실시형태 28. 실시형태 24 내지 실시형태 27 중 어느 하나에 있어서, 캐소드 유동장을 추가로 포함하는 이산화탄소의 환원 시스템.
- [0088] 실시형태 29. 실시형태 24 내지 실시형태 28 중 어느 하나에 있어서, 상기 애노드 전극에 커플링된 감극제 공급원(depolarizer source)을 추가로 포함하고, 상기 감극제 공급원은 상기 애노드 전극에 감극제를 공급하도록 구성된, 이산화탄소의 환원 시스템.
- [0089] 실시형태 30.
- [0090] 캐소드;
- [0091] (i) 중합체 음이온 교환 수지 및 중합체 양이온 교환 수지를 포함하는 중합체 음이온 교환 막 층, 및 (ii) 중합체 양이온 교환 막 층을 포함하는 양극성 막; 및
- [0092] 애노드
- [0093] 를 포함하는, 이산화탄소의 전기화학적 환원을 위한 물품.
- [0094] 실시형태 31.
- [0095] 캐소드;
- [0096] (i) 중합체 음이온 교환 수지 및 중합체 양이온 교환 수지를 포함하는 중합체 양이온 교환 막 층, 및 (ii) 중합체 음이온 교환 막 층을 포함하는 양극성 막; 및
- [0097] 애노드

- [0098] 를 포함하는, 이산화탄소의 환원을 위한 물질.
- [0099] **실시예**
- [0100] 본 발명의 이점 및 실시형태는 하기 실시예에 의해 추가로 예시되지만, 이들 실시예에 열거된 특정 재료 및 그 양과 더불어 다른 조건 및 상세 사항은 본 발명을 부당하게 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다. 이들 실시예에서, 모든 백분율, 비율 및 비는 달리 표시되지 않는 한 중량 기준이다.
- [0101] 달리 언급되거나 명백하지 않는 한, 모든 재료는, 예를 들어, 미국 위스콘신주 밀워키 소재의 시그마-알드리치 케미칼 캄파니(Sigma-Aldrich Chemical Company) 또는 미국 매사추세츠주 워드 힐 소재의 알파 에이사(Alfa Aesar)로부터 구매가능하거나, 또는 당업자에게 공지되어 있다.
- [0102] 이러한 약자를 하기 실시예에 사용한다: cm = 센티미터, min = 분, hr = 시간, mA = 밀리암페어, mol = 몰, mg = 밀리그램, mm = 밀리미터,  $\mu\text{m}$  = 마이크로미터,  $\mu\text{M}$  = 마이크로몰, V = 볼트, 및 wt = 중량.
- [0103] 1,3-에틸비닐이미다졸륨 브로마이드 단량체(EVIM-Br)의 제조
- [0104] 화학량론적 양의 1-비닐이미다졸 및 에틸 브로마이드를 둥근 바닥 플라스크에서 용매:시약의 10:1 부피 비로 아세토니트릴(용매)과 혼합하였다. 오일조를 사용하여 플라스크를 35°C에서 가열하였다. 반응 내내 일정하게 교반하면서 용액을 질소 블랭킷 하에 유지하였다. 24 hr의 반응 시간 후에, 다이에틸 에테르를 사용하여 생성물을 침전시켰다. 고체 침전물을 용매로부터 분리하고 진공 오븐에서 24 hr 동안 건조시켜 얇은 갈색 결정을 얻었다.
- [0105] 1,3-다이비닐 이미다졸륨 브로마이드의 제조
- [0106] 화학량론적 양의 1-비닐이미다졸 및 3-브로모프로펜을 둥근 바닥 플라스크에서 용매:시약의 10:1 부피 비로 아세토니트릴(용매)과 혼합하였다. 플라스크를 환류 응축기에 연결하고 고온 오일조를 사용하여 혼합물을 24 hr 동안 70°C로 가열하였다. 용액을 질소 가스 블랭킷 하에 유지하고 반응 내내 일정하게 교반하였다. 얻어진 생성물을 다이에틸 에테르 중에 침전시켰고, 원심분리 및 용매의 경사 분리 후에 짙은 주홍색(reddish-orange) 점성 액체를 얻었다.
- [0107] 캐소드 막 조립체 A
- [0108] 카본지 가스 확산 층(캐나다 브리티시컬럼비아주 버너비 소재의 밸러드 파워 시스템즈 인코포레이티드(Ballard Power Systems Inc.)로부터의 제품명 MB-30)으로 시작하여 캐소드 막 조립체를 제작하였다. 전자 빔 증발을 사용하여 카본지의 표면 상에 은의 1.75  $\mu\text{m}$  두께 층을 침착하여, Ag-코팅된 카본지를 생성하였다.
- [0109] 80:20의 메탄올:물 용액을 용매로서 사용하여, 0.03 몰%의 EVIM-Br을 5 몰%(1.5  $\mu\text{M}$ )의 퍼플루오로설포산(PFSA) (미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 캄파니(3M Co.)로부터 입수가 가능한 PFSA 이오노머 분산물, 825 당량) 및 10 몰%(3  $\mu\text{M}$ )의 다이비닐벤젠(가교결합제)과 혼합하였다. 광개시제(독일 루트비히스하펜 소재의 바스프(BASF)로부터 상표명 "이르가큐어(IRGACUR) 2959"로 입수가 가능함), 2 질량%의 EVIM-Br을 첨가하고, 생성된 슬러리를 유리 바이알로 옮기고, 질소 스트림을 사용하여 10분 동안 탈기시킨 다음, 밀봉하여 산소 용해를 방지하였다. 2537 Å의 파장을 갖는 UV 램프(미국 코네티컷주 브랜포드 소재의 레이오네트 포토케미칼 리액터스(Rayonet Photochemical Reactors)로부터의 모델 번호 RPR-100)를 사용하여 투명 유리 바이알을 30분 동안 조사하였다. 이어서, 합성된 그대로의 다가전해질 슬러리를 (상기로부터의) Ag-코팅된 카본지의 표면 상에 30 밀(mi)(0.76 mm)의 두께로 캐스팅하였다. 이어서, 캐스팅된 층(용매와 함께 사용하기 위한 등급의) 오븐 내에서 60°C에서 24 hr 동안 건조시켜, 다음의 층을 포함하는 캐소드 막 조립체 A를 형성하였다: 카본지/은/중합된 EVIM-Br 및 PFSA를 포함하는 막.
- [0110] 캐소드 막 조립체 B
- [0111] 카본지 가스 확산 층(독일 바인하임 소재의 프로이덴베르크 에프체체테 에스에 운트 코. 카게(Freudenberg FCCT SE & Co. KG)로부터의 제품명 H2315)으로 시작하여 캐소드 막 조립체를 제작하였다. 전자 빔 증발을 사용하여 14 mg/cm<sup>2</sup>의 비 로딩량(specific loading)으로 카본지의 표면 상에 은을 침착하였다. 캐소드 막 조립체 B는 다음의 층을 포함한다: 카본지/은.
- [0112] 캐소드 막 조립체 C
- [0113] 카본지 가스 확산 층(캐나다 브리티시컬럼비아주 버너비 소재의 밸러드 파워 시스템즈 인코포레이티드로부터의



제품명 MB-30)으로 시작하여 캐소드 막 조립체를 제작하였다. 전자 빔 증발을 사용하여 카본지의 표면 상에 은의  $1.75\ \mu\text{m}$  두께 층을 침착하였다. 캐소드 막 조립체 C는 다음의 층을 포함한다: 카본지/은.

#### [0114] 실시예 1

[0115] 도 1을 참조하여 하기 구성 요소를 전기화학적 전지에 사용하였다.

[0116] 유동장: 외부 튜빙에 연결하기 위해 필요한 배관 하드웨어와 함께, 유체/가스를 전달하기 위한 기계 가공된 구불꾸불한(serpentine) 유동 패턴을 갖는 흑연의 블록(미국 텍사스주 디케이터 소재의 포코 그래파이트 인코포레이티드(Poco Graphite, Inc.)), 여기서 도면 부호 10은 캐소드 유동장이다.

[0117] 캐소드: 카본지(12a), 은 층(12b), 및 중합된 EVIM-Br 및 PFSA를 포함하는 막(12c)을 포함하는 캐소드 막 조립체 A(12).

[0118] 애노드: 애노드 막 조립체를 하기와 같이 제조하였다: 미세구조화된 촉매 전달 기재(substrate)를 배킹 상에 형성하였다. 미세구조화된 촉매 전달 기재를 페틸렌 레드로 코팅한 후에, 진공 오븐에서  $270^{\circ}\text{C}$ 에서 어닐링하여 나노구조화된 박막(NSTF)을 형성하였다. 이리듐 표적의 DC 마그네트론 스퍼터링에 의해, 생성된 NSTF의 표면 상에 이리듐 금속을 침착하였다. 총 이리듐 로딩량은  $0.25\ \text{mg}/\text{cm}^2$ 였다. 이어서,  $350^{\circ}\text{F}$ 의 온도 및 제곱인치당 150 파운드의 압력에서, 1.2 피트/분으로 롤 라미네이터(미국 오하이오주 페어필드 소재의 켐인스트루먼츠 인터내셔널 캄파니(ChemInstruments International Co.))를 사용하여, 이리듐-코팅된 NSTF 층을  $24\ \mu\text{m}$  두께 PFSA 막(825 당량, 쓰리엠 캄파니로부터 입수가가능) 상에 직접 라미네이팅하고, 배킹을 제거하였다. 조립체는 다음의 층을 포함하였다: PFSA 층(14)/이리듐 층(15).

[0119] 전기화학적 전지를 하기와 같이 제조하였다: 캐소드 유동장(10)은 카본지(12a)와 접촉하고, 중합된 EVIM-Br 및 PFSA를 포함하는 막(12c)은 PFSA 층(14)과 접촉한다. 이리듐 층(15)은 다공성 티타늄 가스 확산 층(16)과 접촉하고, 이것은 애노드 유동장(18)과 접촉한다.

[0120] 조립된 그대로의 전기화학적 전지를, 템퍼링된 볼트를 사용해 압축하여 최종 조립된 장치를 형성하였다. 하나의 전지  $25\ \text{cm}^2$  시험 전지(미국 뉴멕시코주 앨버커키 소재의 퓨엘 셀 테크놀로지스 인코포레이티드(Fuel Cell Technologies Inc.)); 애노드 측으로부터의 흑연 유동장을 제거하고 티타늄 유동장으로 대체함)는 조합된 집전기 및 유체/가스 수송 챔버를 제공하였다. 가습되지 않은 이산화탄소를 전기화학적 전지의 캐소드 유동장으로 공급하였다. 적절한 액체 및 가스 채널을 연결한 다음, 포텐시오스탯(potentiostat)(PAR 263a 포텐시오스탯, 미국 테네시주 오크 릿지 소재의 어드밴스드 메저먼트 테크놀로지 인코포레이티드(Advanced Measurement Technology Inc.))를 사용하여 일련의 전기화학적 실험을 수행함으로써 조립체를 시험하였다. 포텐시오스탯을 120분 동안 3.1 V의 (캐소드 전극과 애노드 전극 사이의 전위차로서 측정되는) 전체 전지 전압(full cell voltage)으로 정전위 모드로 작동시켰다. 전류 밀도 대 시간이 도 2에 나타나 있다.

[0121] 산출 가스 스트림을 일산화탄소( $\text{CO}$ ), 수소( $\text{H}_2$ ), 및 이산화탄소( $\text{CO}_2$ )에 대해 분석하였다. 전해조의 캐소드 유동장으로부터의 산출 가스 스트림을, 애질런트(Agilent) 7890B 가스 크로마토그래프(미국 캘리포니아주 산타 클라라 소재의 애질런트 테크놀로지스(Agilent Technologies))로 도입하기 전에 가스 스트림 내의 물의 수집을 위해 트랩에 통과시켰다.  $\text{CO}$ 에 대한 % 선택도를 하기와 같이 계산한다:

[0122]  $\text{CO의 물\%} / (\text{물\% CO} + \text{물\% H}_2)$

[0123] 결과가 도 3에 나타나 있다. 우세한 생성물은 물의 전기분해로부터의  $\text{H}_2$  가스였지만, 생성물의 최대 20%가 일산화탄소였다. 산출물(output)의 나머지는 미반응  $\text{CO}_2$ 였다. 조립체는 대략 18 내지 20%의 선택도로 40분의 마크(mark) 후에  $\text{CO}$ 의 안정한 생성을 나타내었다.

#### [0124] 비교예 1

[0125] 하기 구성 요소를 전기화학적 전지에 사용하였다.

[0126] 캐소드: 캐소드 막 조립체 B.

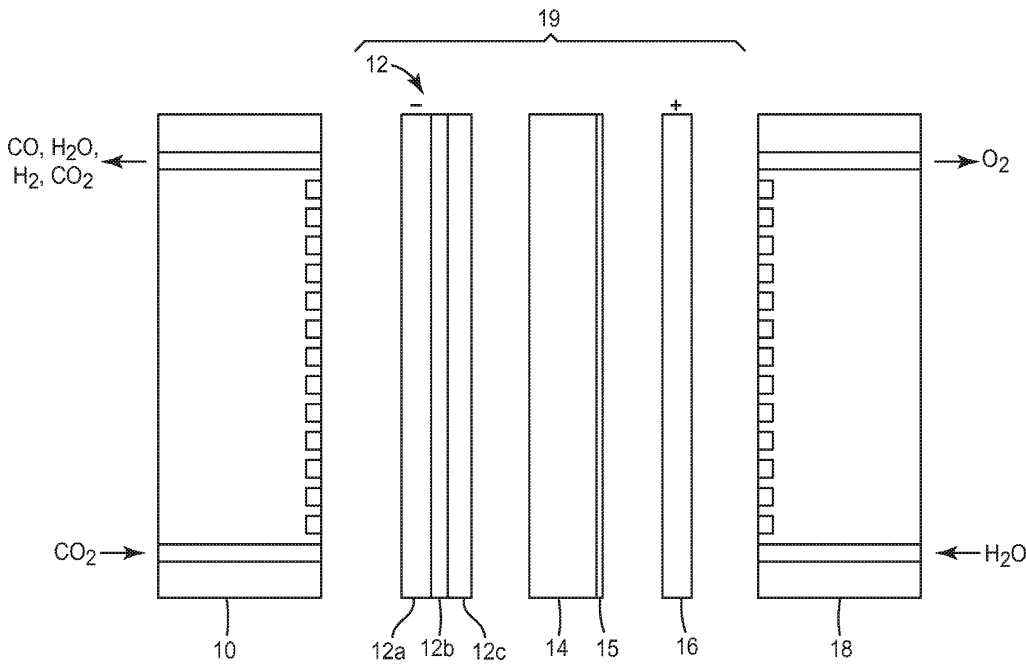
[0127] 애노드: 스퍼터 침착을 통해  $3.5\ \text{mg}/\text{cm}^2$ 의 비 로딩량으로 카본지 가스 확산 층(독일 바인하임 소재의 프로이텐베르크 에프체체테 에스에 운트 코. 카게로부터의 H2315) 상에 루테튬을 침착하여 애노드 막 조립체를 제작하였다.

- [0128] 이온 교환 막: 이온 교환 막을 하기와 같이 제조하였다: 40% 고형물의 PFSA 중합체 분산물(825 당량, 쓰리엠 캄파니로부터 입수가가능함)로 이루어진 용액을 유리 바이알에서 화학량론적 양(1:1 몰 비)의 1,3-에틸메틸이미다졸륨 클로라이드(독일 루트비히스하펜 소재의 바스프)와 혼합하였다. 혼합물을 초음파 처리하여 기포를 제거하고, 이형 라이너 상에 25  $\mu\text{m}$ (7 밀)의 두께로 캐스팅하고, 용매용 등급의 오븐에서 건조시켰다. 일단 건조되면, 생성된 막을 이형 라이너로부터 떼어낸다.
- [0129] 실시예 1에 기재된 바와 같이 막 전극 조립체를 조립하고 시험하였다. 간단히 말해, 캐소드 막 조립체의 은 층은 이온 교환 막과 접촉하였고, 이것은 애노드 막 조립체의 루테튬 층과 접촉하였다. 포텐시오스탯을 24시간 동안 3.1 V의 (캐소드 전극과 애노드 전극 사이의 전위차로서 측정되는) 전체 전지 전압으로 정전위 모드로 작동시켰다. 일산화탄소에 대한 신호가 전혀 검출되지 않았기 때문에, 유일한 검출가능한 생성물은 물의 전기분해로부터의  $\text{H}_2$  가스였다. 산출물의 나머지는 미반응  $\text{CO}_2$ 였다. 막 내에 블렌딩된 이온성 액체가 작동 동안 장치 밖으로 누출되어, 임의의 액체 생성물을 GC로 들어가는 것으로부터 포집하도록 설계된 트랩 내에 수집된 것으로 관측되었다.
- [0130] **실시예 2**
- [0131] 하기 예외 사항을 가지고, 실시예 1에 기재된 바와 같이 막 전극 조립체를 구성하였다:
- [0132] 캐소드 막 조립체 C를 캐소드 막 조립체 A 대신에 사용하였다. PFSA 층 및 이리듐 층을 포함하는 애노드 막 조립체를 하기에 기재된 막 Z로 대체하였다.
- [0133] 막 Z는 0.8  $\mu\text{m}$  기공 크기(공칭 기공 직경)를 갖는 부직 7 밀(0.178 mm) 나일론-6,6 기재이며, 이 기재는 아그마틴(AGM, 1-(4-아미노부틸)구아니딘) 단량체의 설페이트 염의 구아니디늄 4차 아민 양이온성 작용기와 공유 결합된다. 그래프트 부위를 제조하는 데 사용한 프라이머 단량체가 미국 특허 출원 공개 제2012-0252091호(라스무센(Rasmussen) 등)의 실시예 74에 기재된 바와 같은 비닐다이메틸아즈락톤(VDM)인 점을 제외하고는, 동일 특허 출원 공개의 실시예 100에 기재된 바와 같이 UV-개시 중합을 통해 막을 제조하였다. 원래 설페이트 반대 이온을 함유하는 막을 1M KOH에 24 hr 동안 담가 설페이트를 하이드록사이드로 교환한 다음 탈이온수로 행귀 막 Z를 형성하였다.
- [0134] 도 4를 참조하여 하기와 같이 막 전극 조립체를 제조하였다: 캐소드 유동장(20)은 카본지(22a)와 접촉하고 캐소드 막 조립체 C의 은 층(22b)은 막 Z(23)와 접촉하고, 이것은 루테튬 층과 접촉하고, 이것은 다공성 티타늄 가스 확산 층(26)과 접촉하고, 이것은 애노드 유동장(28)과 접촉한다.
- [0135] 전지를 1  $\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류 밀도로 240분 동안 정전류 모드로 작동시키면서, 실시예 1에 기재된 바와 같이 막 전극 조립체를 조립하고 시험하였다. 전체 전지 전압 대 시간 플롯이 도 5에 나타나 있다. 처음 20분에 걸쳐 3.4 V의 초기 전압에 도달한 후에, 240분 마크 근처에서 5 V를 초과할 때까지 전압이 단조 증가하기 시작하였고, 그 지점에서 소프트웨어 내에 설정된 작동 윈도우(operating window)로 인해 실험이 종료되었다.
- [0136] 산출 가스 스트림으로부터의 결과가 도 6에 나타나 있다. 우세한 생성물은  $\text{H}_2$  가스였지만, 생성물의 최대 30%가 일산화탄소였다. 장치는 대략 30%의 선택도로 최대 240분 마크까지 CO의 예외적으로 안정한 생성을 나타내었다.
- [0137] 본 발명의 범주 및 사상으로부터 벗어남이 없이, 본 발명의 예측가능한 변형 및 변경이 당업자에게 명백할 것이다. 본 발명은 본 출원에 예시의 목적으로 기술된 실시형태로 제한되어서는 안 된다.

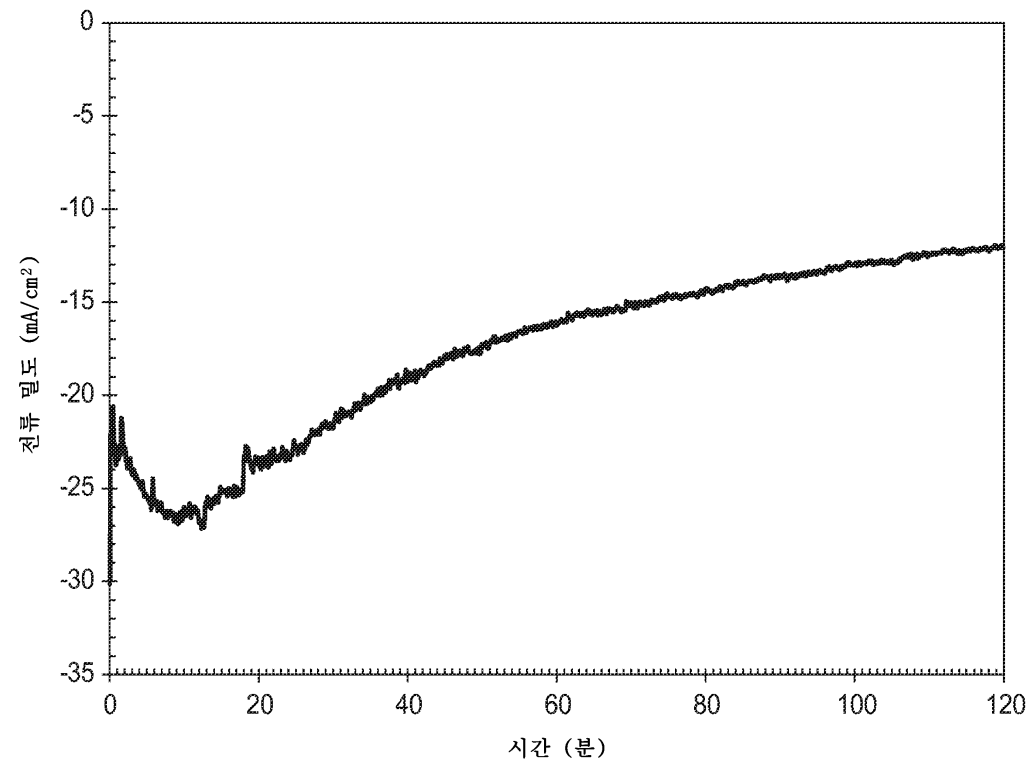


도면

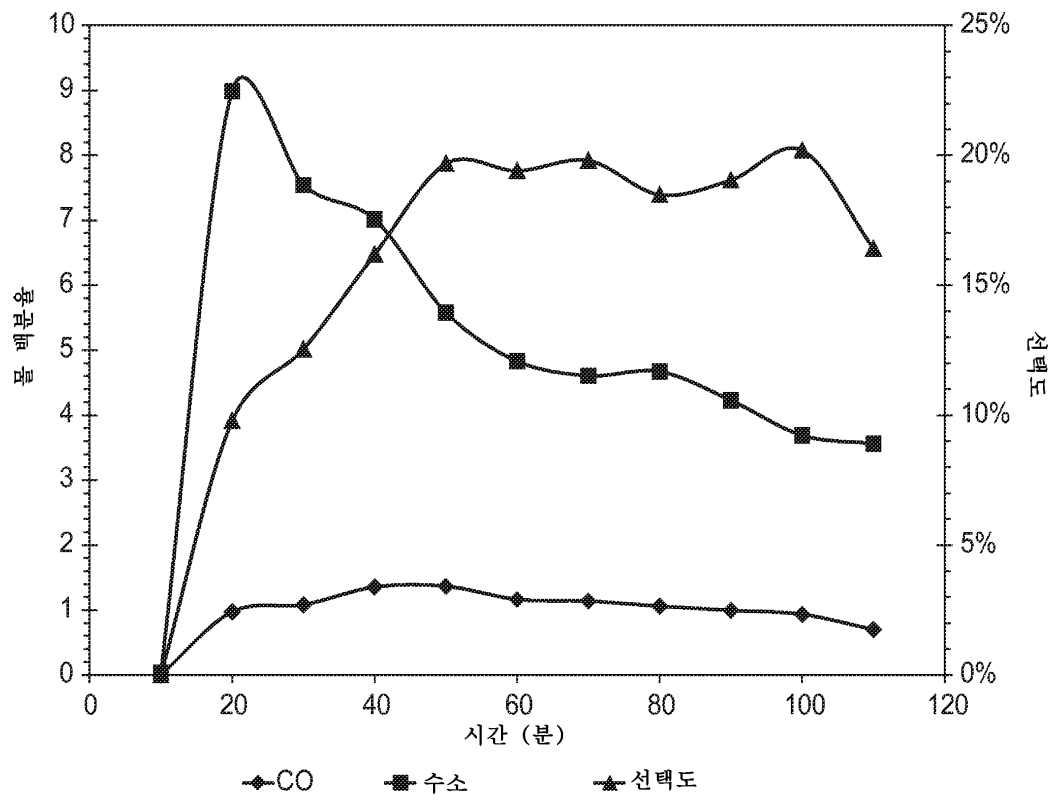
도면1



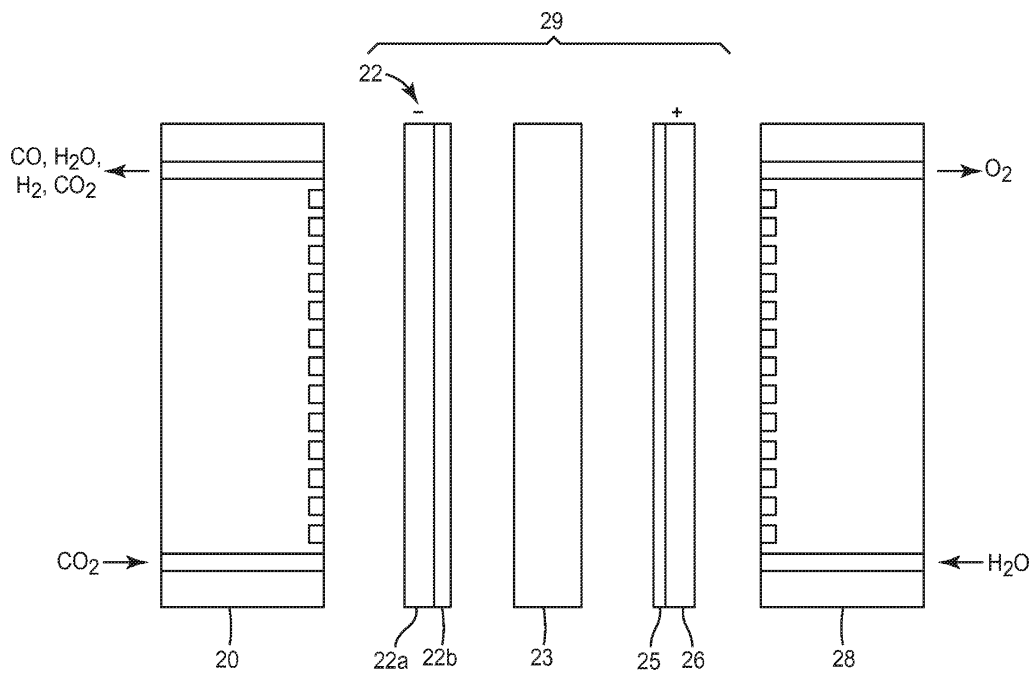
도면2



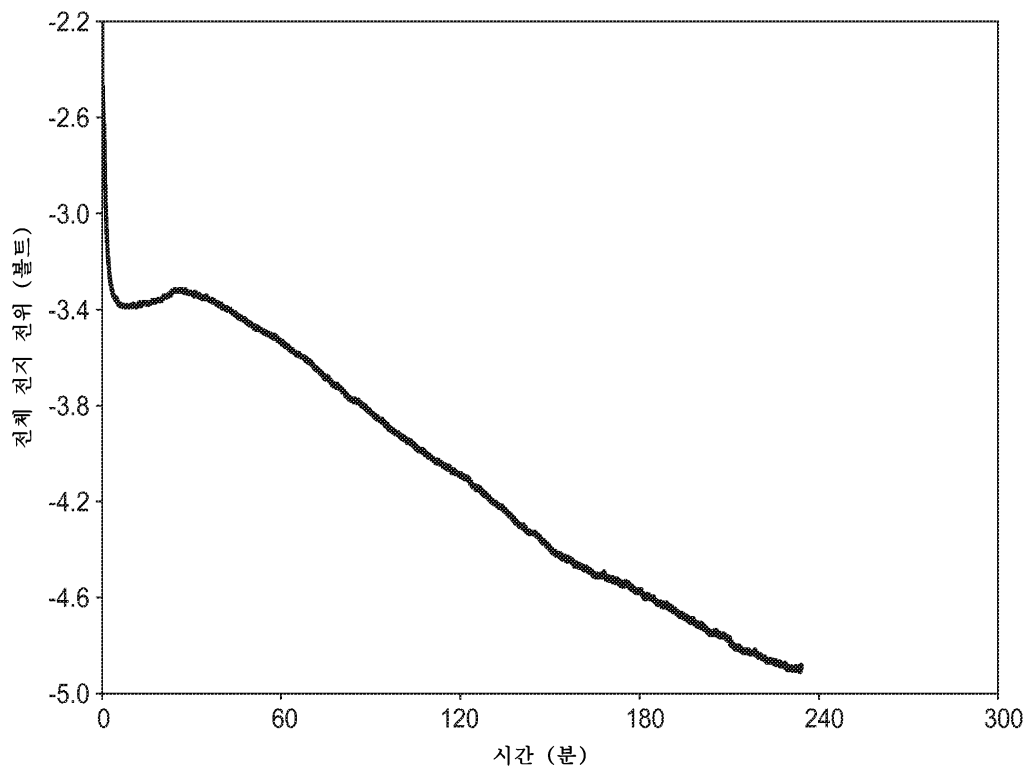
도면3



도면4



도면5



도면6

