



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0003233
(43) 공개일자 2014년01월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C25B 3/04 (2006.01) C25B 11/18 (2006.01)

C07C 53/02 (2006.01) C25B 9/08 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2012-0071265

(22) 출원일자 2012년06월29일

심사청구일자 2012년06월29일

(71) 출원인

서강대학교산학협력단

서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)

(72) 발명자

신운섭

서울특별시 마포구 독막로 266 (대흥동, 대흥동 태양아파트) 107동 1204호

송지은

서울특별시 서대문구 신촌로3길 48, 201호 (창천동)

이중명

경기도 부천시 원미구 중동로 187 (중동, 무지개 마을아파트) 1203동 101호

(74) 대리인

특허법인엠에이피에스

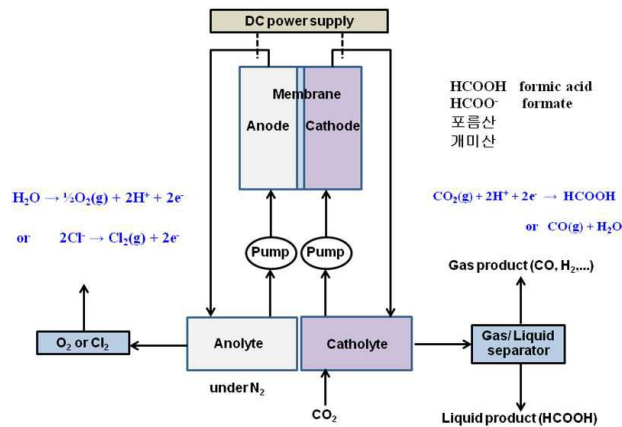
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 이산화탄소의 전기화학적 환원에 의한 포름산의 제조 방법 및 이를 위한 환원 장치

(57) 요약

본원은 이산화탄소의 전기화학적 환원에 의한 포름산의 제조 방법 및 이산화탄소의 전기화학적 환원 장치에 관한 것이다.

대표도 - 도9



특허청구의 범위

청구항 1

금속-수은 아말감 전극물질을 이용하여 이산화탄소를 전기화학적으로 환원시키는 것을 포함하는, 포름산의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

전기화학적 반응기의 음극 챔버에 이산화탄소를 포함하는 음극액을 공급하는 단계; 및

상기 금속-수은 아말감 전극물질을 포함하는 음극, 및 양극에 전류를 인가하여 이산화탄소를 환원시키는 단계를 포함하는, 포름산의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 금속-수은 아말감 전극물질에 의해 이산화탄소가 환원되는 것인, 포름산의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 금속은 주석, 납 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 금속을 포함하는 것인, 포름산의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 수은이 이산화탄소의 환원시 수소 발생을 억제하는 것인, 포름산의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 금속-수은 아말감 전극물질은 상기 금속을 함유하는 전극을 수은 용액에 함침하여 제조하는 것인, 포름산의 제조 방법.

청구항 7

제 2 항에 있어서,

상기 음극액은 KHCO_3 용액을 포함하는 것인, 포름산의 제조 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,
상기 KHCO_3 용액이 KCl 을 추가 포함하는 것인, 포름산의 제조 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,
50% 이상의 전류효율을 나타내는, 포름산의 제조 방법.

청구항 10

제 2 항에 있어서,
상기 전류는 2 mA/cm^2 내지 15 mA/cm^2 인 것인, 포름산의 제조 방법.

청구항 11

양극 및 양극액을 포함하는 양극 챔버;
음극 및 음극액을 포함하는 음극 챔버; 및
상기 양극과 음극 사이에 형성된 분리 멤브레인
을 포함하며,
상기 음극은 금속-수은 아말감 전극물질을 포함하는,
이산화탄소의 전기화학적 환원 장치.

청구항 12

제 11 항에 있어서,
상기 음극액 및 양극액은 KHCO_3 용액을 포함하는 것인, 이산화탄소의 전기화학적 환원 장치.

청구항 13

제 12 항에 있어서,
상기 KHCO_3 용액이 KCl 을 추가 포함하는 것인, 이산화탄소의 전기화학적 환원 장치.

청구항 14

제 11 항에 있어서,
상기 금속은 주석, 납 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 금속을 포함하는 것인, 이산화탄소의 전기화학적 환원 장치.

명세서

기술 분야

본원은 이산화탄소의 전기화학적 환원에 의한 포름산의 제조 방법 및 상기 이산화탄소의 전기화학적 환원 장치

에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 지구온난화의 가속화에 따른 기후변화 대응이 현재의 국제 사회에 있어서 가장 중요한 현안이 되었다. 지구온난화의 주범으로 지목되는 이산화탄소는 석탄, 석유 등의 화석연료의 사용으로 대부분 배출되는데, 이산화탄소는 가장 낮은 에너지를 갖는 탄소화합물이므로 이를 유용한 자원으로 활용하는 전환 기술에 있어서는 에너지의 투입이 필수적이다.
- [0003] 이산화탄소의 활용 방법은 크게 두 가지로 이산화탄소를 그 자체로 유용하게 사용하는 비-전환(non-conversion) 방법과 이산화탄소를 유용한 화합물로 전환하여 재사용할 수 있게 하는 전환(conversion) 방법으로 나누어 볼 수 있다. 이 중 변환 방법을 이용한 이산화탄소의 전환기술은 탄소화합물 중 가장 안정된 이산화탄소를 다른 유용한 화합물로 변환시키는 기술로서, 에너지 사용이 최소화되며 반응의 선택성을 향상시키는 촉매의 개발이 필수적이고 전극 반응의 경우에는 이산화탄소 환원에 선택적인 전극물질의 개발이 요구된다. 이산화탄소를 유용한 화합물로 전환시키기 위해서는 다양한 형태의 에너지원이 활용 가능한데, 수소에너지, 태양에너지, 전기에너지 등의 활용이 활발히 연구되고 있다.
- [0004] 그 중에서도 전기에너지, 특히 전기화학적 방법을 통해 이산화탄소를 전환하는 방법이 수소에너지 또는 태양에너지를 이용한 전환방법에 비해 많은 장점을 가지고 있는 것으로 보고되고 있다. 이산화탄소의 전기화학적 변환은 상온, 상압 조건 하 수용액에서 일산화탄소, 포름산, 옥살산, 메탄올, 에탄올, 아세트알데히드 등의 다양한 유기물로의 전환이 높은 효율로 가능하고, 어떠한 촉매를 사용하는가에 따른 선택성이 비교적 좋다. 또한, 태양광, 풍력, 수력, 지열 등으로부터 생산된 전기를 사용할 수 있으며, 전기화학적 시스템을 구성하는데 있어서 비용이 적게 들고, 소형화된 디자인이 가능하므로 적은 면적에서도 구현이 가능하며, 대용량 생산을 위해 규모 확대(scale-up)도 비교적 간단하다. 또한, 전기에너지를 이용한 이산화탄소의 변환은 발전소의 유휴전력을 활용하여 현장(on-site)에서 적용할 경우, 이산화탄소의 처리와 동시에 저렴한 비용으로 유용한 물질로 재전환하여 부가가치가 생산되므로 상당히 유용한 기술로서 평가되고 있다. 따라서, 유용한 생성물의 효율적인 생성을 위하여 전극 물질의 개발과 선택적이고 효율적인 촉매의 개발을 통해 적은 전기에너지로 높은 수율의 부가가치가 있는 생성물을 얻을 수 있는 효과적인 시스템의 구성이 필수적이다. 이와 관련하여, 국제 공개특허 WO 2007/041872에서 Sn 전극을 기반으로 하여 이산화탄소를 전환하는 기술에 대하여 기재하고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0005] 본 발명자들은 금속-수은 아말감 전극물질을 이용하여 이산화탄소를 고효율로 전기화학적 환원시킬 수 있음을 발견하여 본원을 완성하였다.
- [0006] 이에, 본원은 금속-수은 아말감 전극물질을 이용하여 이산화탄소를 전기화학적으로 환원시키는 것을 포함하는 포름산의 제조방법 및 이산화탄소의 전기화학적 환원 장치를 제공하고자 한다.
- [0007] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 기술한 과제에 제한되지 않으며, 기술되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0008] 본원의 제 1 측면은, 금속-수은 아말감 전극물질을 이용하여 이산화탄소를 전기화학적으로 환원시키는 것을 포함하는, 포름산의 제조방법을 제공한다.
- [0009] 본원의 제 2 측면은, 양극 및 양극액을 포함하는 양극 챔버; 음극 및 음극액을 포함하는 음극 챔버; 및 상기 양극과 음극 사이에 형성된 분리 멤브레인을 포함하며, 상기 음극은 금속-수은 아말감 전극물질을 포함하는 이산화탄소의 전기화학적 환원 장치를 제공한다.

발명의 효과

- [0010] 본원에 따른 포름산 제조 방법은, 금속-수은 아말감 전극물질을 사용하여, 고효율 및 높은 안정성으로 이산화탄소를 전기화학적으로 환원시켜 포름산으로 전환시킬 수 있어, 이산화탄소의 처리와 동시에 저렴한 비용으로 유용한 물질로 재전환하여 높은 부가가치를 생산할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0011] 도 1은 본원의 일 비교예에 따른 H-타입 셀을 나타낸 것이다.
- 도 2는 본원의 일 비교예에 따른 주석 전극물질 사용 시 순환전압전류그림(Cyclic voltammogram)(a), -1.5 V vs. Ag/AgCl 의 전위에서 전기분해시 전하량 측정(b) 및 포름산의 전류효율(c)을 나타낸 그래프이다.
- 도 3은 본원의 일 비교예에 따른 납 전극물질의 사용시 순환전압전류그림 및 5 mA/cm^2 의 일정전류로 전기분해시 환원전극의 전압을 나타낸 그래프이다.
- 도 4는 본원의 일 실시예에 따른 주석-수은 아말감 전극물질의 사용시 순환전압전류그림(a), 5 mA/cm^2 의 일정전류로 전기분해시 환원전극의 전압(b) 및 포름산생성 전류효율(c)를 나타낸 그래프이다.
- 도 5는 본원의 일 실시예에 따른 주석-수은 아말감 전극물질의 사용시 22 시간 동안 5 mA/cm^2 일정전류로 전기분해시 환원전극의 전압을 나타낸 그래프이다.
- 도 6은 본원의 일 실시예에 따른 플로우 셀의 내부 구조를 나타낸 것이다.
- 도 7은 본원의 일 실시예에 따른 실험실 규모의 플로우 셀 시스템을 나타낸 것이다.
- 도 8는 본원의 일 실시예에 따른 금속-수은 아말감 전극물질의 사용하여 5 mA/cm^2 로 정전류전기분해시 전체 셀 전압을 나타낸 그래프이다.
- 도 9는 본원의 일 구현예에 따른 이산화탄소의 전기화학적 환원 장치를 도식적으로 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0012] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다.
- [0013] 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0014] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부제가 다른 부제 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부제가 다른 부제에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부제 사이에 또 다른 부제가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0015] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "~(하는) 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.
- [0016] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.
- [0017] 본원의 제 1 측면은, 금속-수은 아말감 전극물질을 이용하여 이산화탄소를 전기화학적으로 환원시키는 것을 포함하는, 포름산의 제조방법을 제공한다.
- [0018] 본원의 일 구현예에 따르면, 본원의 포름산의 제조 방법은 전기화학적 반응기의 음극 챔버에 이산화탄소를 포함하는 음극액을 공급하는 단계 및 상기 금속-수은 아말감 전극물질을 포함하는 음극, 및 양극에 전류를 인가하여 이산화탄소를 환원시키는 단계를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0019] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 금속-수은 아말감 전극물질에 의해 이산화탄소가 환원되어 포름산으로 전환되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0020] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 금속은 주석, 납 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 금속을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 수은은, 수소발생에 대한 에너지 장벽이 가장 큰 특성을 가지고 있어 이산화탄소의 환원시 수소 발생을 억제하기 때문에 이산화탄소의 환원 전극 물질로서 유용하게 사용될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 주석과 수은의 아말감을 전극물질로 사용함으로써, 주석만을 전극물질로 사용하였을 때보다 약 2 배 이상 효율이 증가하였으며, 전극의 안정도 역시 약 3 배 내지 약 5 배 증가하여, 고효율로 이산화탄소를 포름산으로 전환시킬 수 있다.
- [0021] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 금속-수은 아말감 전극물질은 금속 전극을 수은 용액에 함침하여 제조할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0022] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 음극액 및 양극액은 KHCO_3 용액을 포함할 수 있으며, 예를 들어, 상기 음극액은 이산화탄소가 포화된 KHCO_3 용액을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 음극액은, 상기 금속-수은 아말감 전극물질로부터 음극액으로 수은 이온이 용출되는 것을 방지하기 위하여 KCl 을 추가로 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 금속-수은 아말감 전극물질로부터 수은 이온이 용출되면 KCl 과 반응하여 전극 표면에서 바로 Hg_2Cl_2 고체로 침전되게 된다.
- [0023] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 이산화탄소는 약 50% 이상, 예를 들어, 약 60% 이상, 약 70% 이상, 약 80% 이상 및 약 90% 이상의 전류효율로 포름산으로 전환되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0024] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 전류는 약 2 mA/cm^2 내지 약 15 mA/cm^2 , 예를 들어, 약 5 mA/cm^2 내지 약 15 mA/cm^2 , 약 10 mA/cm^2 내지 약 15 mA/cm^2 , 약 2 mA/cm^2 내지 약 10 mA/cm^2 , 또는 약 2 mA/cm^2 내지 약 5 mA/cm^2 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0025] 본원의 제 2 측면은, 양극 및 양극액을 포함하는 양극 챔버; 음극 및 음극액을 포함하는 음극 챔버; 및 상기 양극과 음극 사이에 형성된 분리 멤브레인을 포함하며, 상기 음극은 금속-수은 아말감 전극물질을 포함하는, 이산화탄소의 전기화학적 환원 장치를 제공한다.
- [0026] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 금속은 주석, 납 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 금속을 포함할 수 있으며, 예를 들어, 주석을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 수은은, 수소발생에 대한 에너지 장벽이 가장 큰 특성을 가지고 있어 이산화탄소의 환원시 수소 발생을 억제하기 때문에 이산화탄소의 환원 전극 물질로서 유용하게 사용될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 주석과 수은의 아말감을 전극물질로 사용함으로써, 금속만을 전극물질로서 사용하였을 때보다 약 2 배 이상 효율이 증가하였으며, 전극의 안정도 역시 약 3 배 내지 약 5 배 증가하여, 고효율로 이산화탄소를 포름산으로 전환시킬 수 있다.
- [0027] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 금속-수은 아말감 전극물질은 상기 금속을 함유하는 전극을 수은 용액에 함침하여 제조할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0028] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 음극액 및 양극액은 KHCO_3 용액을 포함할 수 있으며, 예를 들어, 상기 음극액은 이산화탄소가 포화된 KHCO_3 용액을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 음극액은, 상기 금속-수은 아말감 전극물질로부터 음극액으로 수은 이온이 용출되는 것을 방지하기 위하여 KCl 을 추가로 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 금속-수은 아말감 전극물질로부터 수은 이온이 용출되면 KCl 과 반응하여 전극 표면에서 바로 Hg_2Cl_2 고체로 침전되게 된다.
- [0029] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 이산화탄소는 약 50% 이상, 예를 들어, 약 60% 이상, 약 70% 이상, 약 80% 이상 및 약 90% 이상의 전류효율로 포름산으로 전환되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0030] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 전류는 약 2 mA/cm^2 내지 약 15 mA/cm^2 , 예를 들어, 약 5 mA/cm^2 내지 약 15 mA/cm^2 , 약 10 mA/cm^2 내지 약 15 mA/cm^2 , 약 2 mA/cm^2 내지 약 10 mA/cm^2 , 또는 약 2 mA/cm^2 내지 약 5 mA/cm^2 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0031] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 분리 멤브레인은 나피온 멤브레인, CMI-7000 등 양이온교환 멤브레인을 포함

할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0032] 본원의 일 구현예에 따르면, 산화반응에 의해 물로부터 발생하는 산소의 영향을 최소화하기 위해 Ar 가스를 상기 양극 챔버 내로 불어줄 수 있으며, 상기 음극 챔버를 이산화탄소로 포화시키기 위해 이산화탄소를 상기 음극 챔버 내로 지속적으로 불어넣을 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0033] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 양극은 Pt, Au, Pd, Ir, Ag, Rh, Ru, Ni, Al, Mo, Cr, Cu, Ti, W 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0034] 이하, 실시예를 이용하여 본원에 대해 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본원이 이에 제한되는 것은 아니다.

[실시예]

[비교예 1]

[0037] 전극물질로서 주석 및 납을 각각 사용하여 이산화탄소의 전기화학적 환원에 의한 포름산의 생성을 평가하였다.

[0038] 먼저, 도 1과 같이 배치(Batch) 형 H-타입 셀을 구성하고(도 1), 나피온 멤브레인(Nafion membrane)을 이용하여 양극부(Anodic compartment)와 음극부(Cathodic compartment)를 구분하였고, 작업전극으로 가로 0.5 cm, 세로 2 cm의 직사각형 전극을 이용하여 단면적 2 cm^2 에서 이산화탄소의 환원을 실시하였다. 상온, 상압에서 0.5 M KHCO_3 를 전해질로 사용하였으며, 양극부는 물의 산화반응에 의해 발생하는 산소의 영향을 없애기 위해 Ar 가스를 불어넣었고, 음극부에는 이산화탄소를 지속적으로 불어주어 포화시켰다.

[0039] 도 2에서 볼 수 있는 바와 같이, 주석(Sn)을 전극 물질로 사용한 경우, $-1.5\text{ V vs. Ag/AgCl}$ 의 전위를 걸어주었을 때 약 5 mA/cm^2 의 환원전류가 흐르며 일정하게 전하량이 축적되었다(도 2b). 시간에 따라 생성된 생성물을 확인해 본 결과, 초기 30 분 이후부터 안정적으로 30% 내지 40%의 전류효율을 보이며, 이산화탄소가 포름산으로 전환되었다.

[0040] 도 3에서 볼 수 있는 바와 같이, 납(Pb)을 전극물질로 사용한 경우에는, 정전류 5 mA/cm^2 를 걸어 주었더니 환원전극의 전압이 $-1.6\text{ V} \sim -1.7\text{ V vs. Ag/AgCl}$ 로 유지되었다. 초기 10분 동안은 30% 내지 40%의 전류 효율을 보여주었는데 1 시간 이후엔 효율이 10% 이하로 급격히 떨어지는 것을 관찰할 수 있었다. 또한 납 표면은 수용액상에서 쉽게 산화되어 실험 직전에 표면을 아무리 깨끗이 처리해도 1 시간 이후엔 효율이 10% 이하로 좋지 않은 것을 확인하였다.

[실시예 1]

[0042] 수은/주석 아말감(Hg/Sn amalgam) 전극물질은 주석 전극을 수은 용액에 담구어 제작하였고, 도 1의 셀과 동일한 H-타입셀(H-type cell)에서 그 특성을 확인해 보았다. 혹시 수용액으로 빠져 나올 수은 이온의 생성을 막기 위해 KHCO_3 용액상에 KCl을 첨가하여, 수은이 유출되었을 때 전극표면에서 바로 Hg_2Cl_2 고체로 침전되도록 하였고, 효과를 확인하기 위해 실험을 끝낸 후 용액을 취하여 금속 원소 분석(ICP-Mass)을 한 결과 용액상에서는 수은의 존재가 측정되지 않음을 확인하였다. 수은/주석 아말감 전극을 사용한 경우는 동일 조건에서 주석전극을 사용했을 때보다 0.4~0.5 V정도 전압을 더 인가하여야 하며, 생성물을 확인한 결과, 포름산 변환 효율이 80% 내지 100%로 12 시간에서 20 시간까지 일정하게 유지되며 효율적으로 이산화탄소를 포름산으로의 전환시킴을 4 회의 실험을 거쳐 확인할 수 있었다(도 4). 또한, 포름산의 농도도 12 시간 내지 18 시간 동안 0.4 M 내지 0.5 M까지 생성이 되었다(표 1). 주석만 사용하였을 때(비교예 1)보다 주석/수은 아말감을 전극으로 이용한 경우, 효율도 2 배 이상 증가하고, 전극의 안정도도 3 배 내지 5 배 이상 증가되는 것을 확인하였으며, 안정적으로 포름산을 고농도로 생성할 수 있음을 확인할 수 있었다.

표 1

주석/수은 아말감 H-타입 셀에서 CO₂로부터의 전기화학적 포름산염 생산

시간 (hr)	누적 전하 (C)	포름산염 농도 (M)/전류효율 (%)			
		1 회	2 회	3 회	4 회
0	0				
1	36	0.03/90	—	0.03/97	0.03/91
2	72	0.06/89	0.06/98	—	—
4	144	0.11/82	—	—	—
6	216	—	—	—	0.16/85
8	288	0.20/77	—	—	—
10	360	0.23/70	0.28/89	0.27/88	—
12	432		0.41/85		—
18	618				0.47/82

[0043]

[0044]

실시예 2

[0045]

납-수은 아말감 전극을 사용하여 실시예 1과 동일하게 효과를 관찰하였다. 주석에서와 마찬가지로 전류효율이 55% 내지 75%로 납 전극에 비해 2배 정도 향상되고, 납 전극의 경우 1 시간 지나면 효율이 10% 이하로 떨어지면서 전극의 안정성이 좋지 않았는데 수은/납 아말감 전극은 24 시간 정도 사용하여도 60% 이상의 전류효율이 유지되면서 0.5 M 정도의 포름산이 생성되는 좋은 결과를 보여주었다.

[0046]

실험예 1

[0047]

실시예 1 에서 볼 수 있는 바와 같이, 수은과 아말감을 형성한 주석 전극으로 12 시간 내지 20 시간 전기분해를 하면 0.4 M 내지 0.5 M 정도의 포름산이 축적됨을 확인할 수 있었다. 현재 조건에서 최대 포름산 축적 농도를 확인하기 위해 주석/수은 아말감 전극을 이용하여 H 타입 셀에서 실험을 더 진행하였다. 초기에 0.45 M의 포름산이 들어있는 용액에 수은/주석 아말감 전극을 넣고, 10 시간 전기분해를 더 진행하였더니 0.9 M까지 포름산이 지속적으로 생성되며 축적됨을 확인할 수 있었다.

[0048]

실시예 3

[0049]

실시예 1 에서 2 cm²의 전극을 이용하여 배치-타입 셀에서 고효율 전극을 찾는 기본적인 실험 결과를 토대로 전극면적을 5배 규모 확대(scale-up)하여 플로우 셀(flow cell)에서 구현하기 위한 시스템을 구성하였다. 도 6과 같이 플로우 셀의 각 부분을 제작하였는데, 이산화탄소 환원전극으로는 앞서 좋은 성능을 보인 주석/수은 전극을 1 cm x 10 cm 크기로, 산화전극으로는 동일한 크기의 백금판을 사용하였다. 두 전극 사이를 나피온 멤브레인으로 분리하고 양쪽을 O-링으로 고정하여 양극부와 음극부가 분리되도록 하였다. 또한 음극부와 양극부에 각각 용액이 순환될 수 있도록 PVC 재질로 된 튜빙(tubing)을 연결하여 펌프로 연결되도록 하였다.

[0050]

[0051]

실험예 2

[0052]

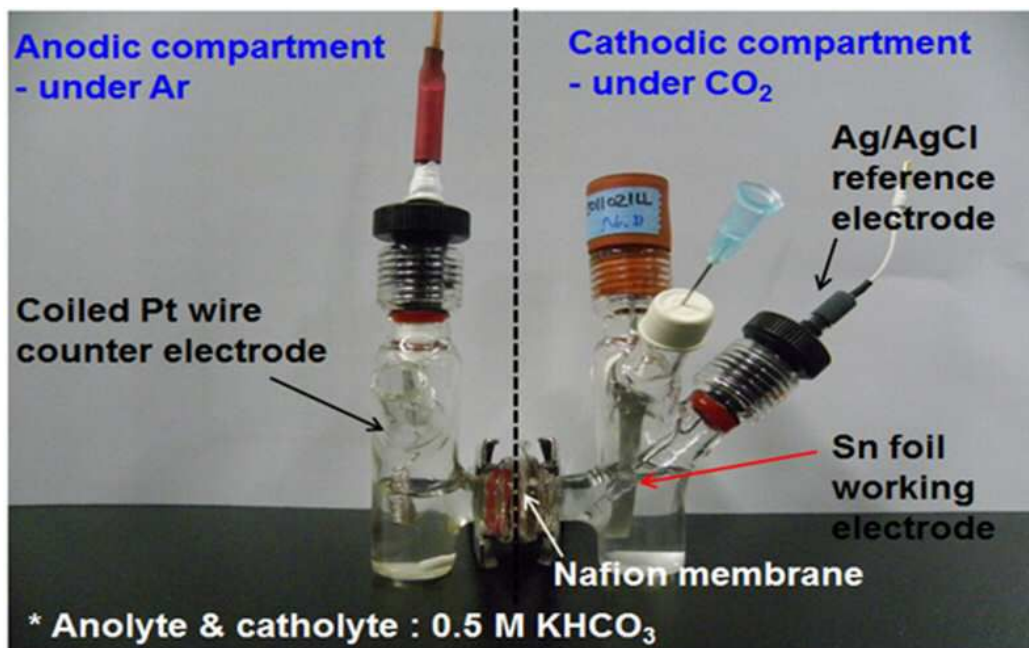
실시예 3에서와 같이 플로우 셀을 구성한 후 연동 펌프(peristaltic pump)를 이용하여 음극부와 양극부의 용액 각 20 mL를 40 mL/min의 속도로 순환시키면서 이산화탄소를 전기분해하여 포름산으로의 생성을 확인하였다. 전체적인 시스템은 도 7 과 같이 구성하였다. 이 때 용액은 수은 생생물이 녹아나오는 것을 최소화하기 위해 0.5 M KHCO₃ 에 2 M KCl을 추가하였다. 전류밀도를 5 mA/cm² 로 걸어주면 양전극과 음전극 양단의 전압이 3.5 V 내지 4.0 V 정도 인가되었고(도 8), 1시간 정도 전기분해했을 때 40 mM의 포름산이 생성되었고 전류효율은 84 %였다.

[0053] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

[0054] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

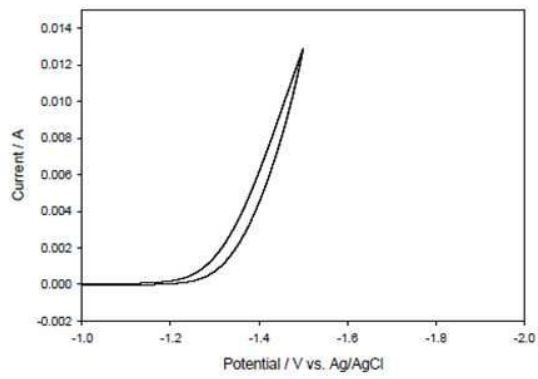
도면

도면1

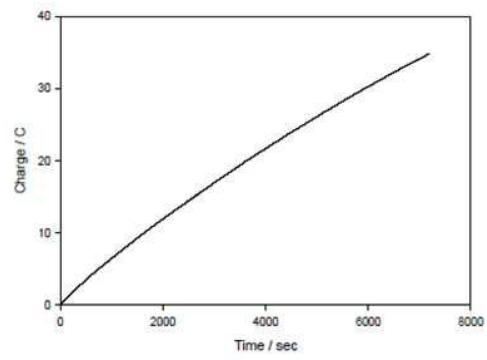


도면2

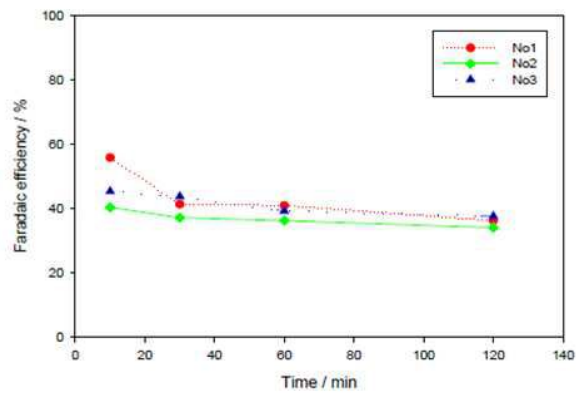
(a)



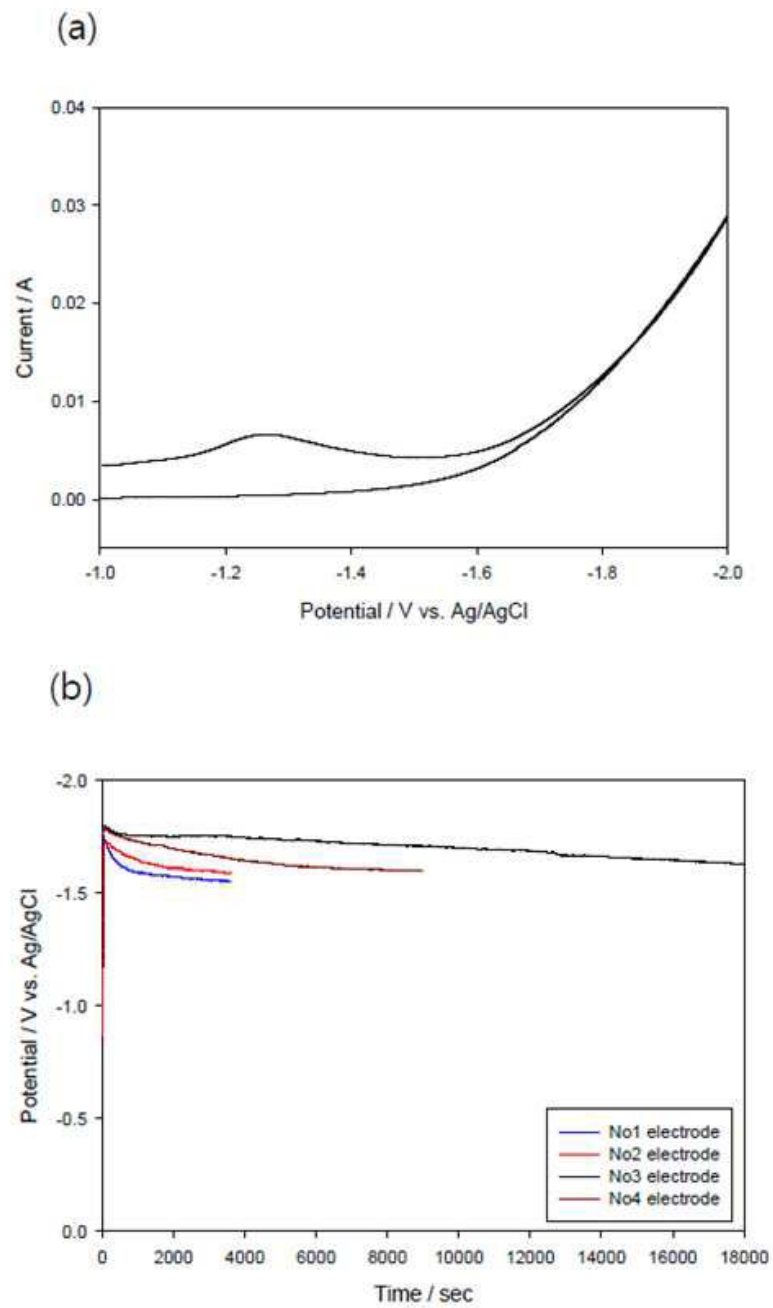
(b)



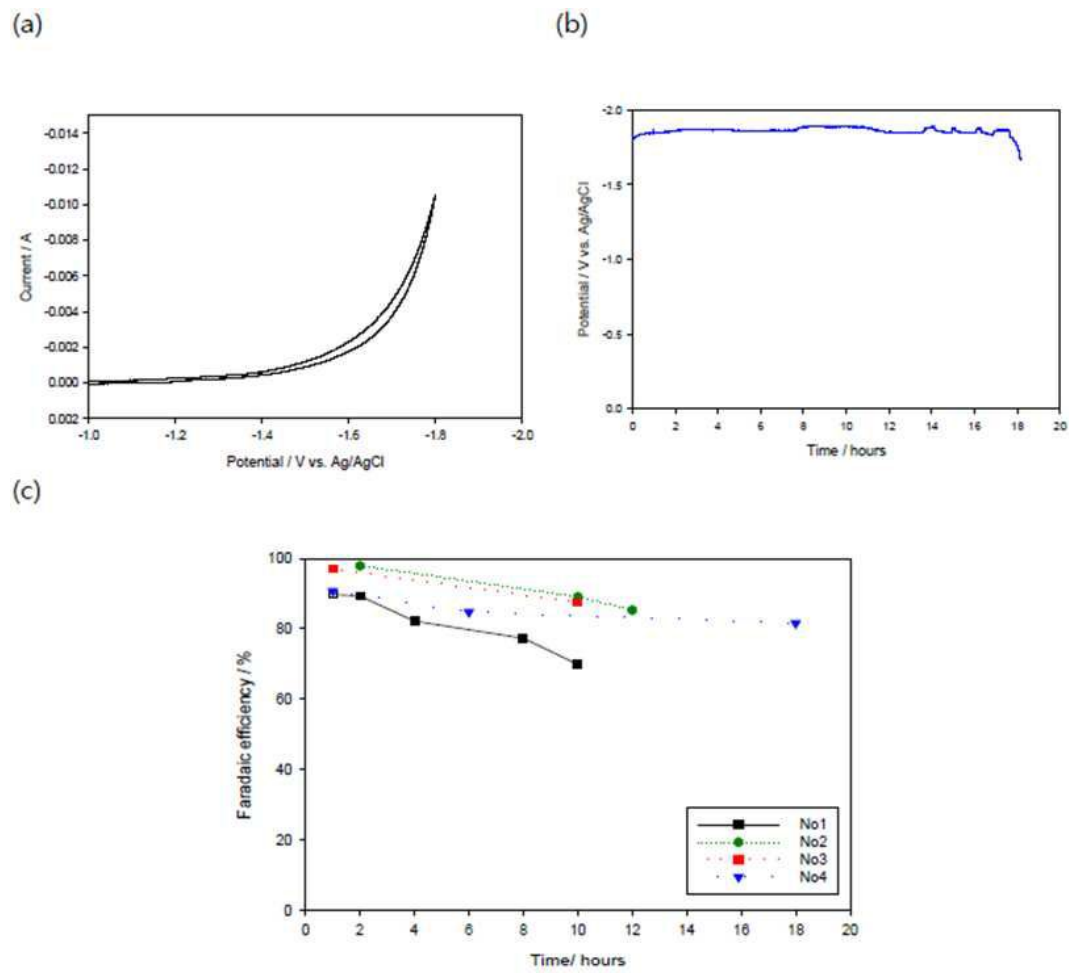
(c)



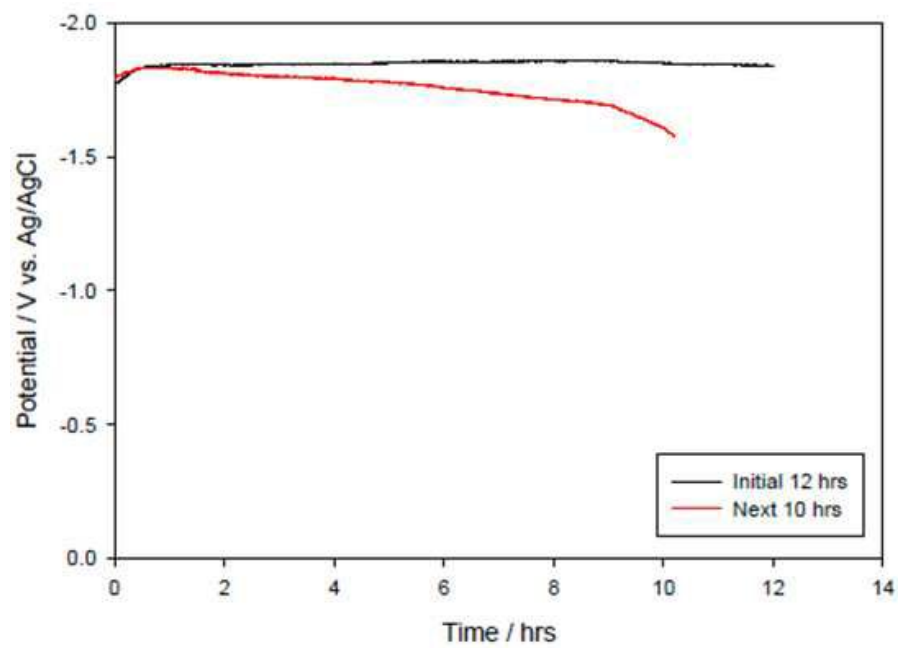
도면3



도면4



도면5



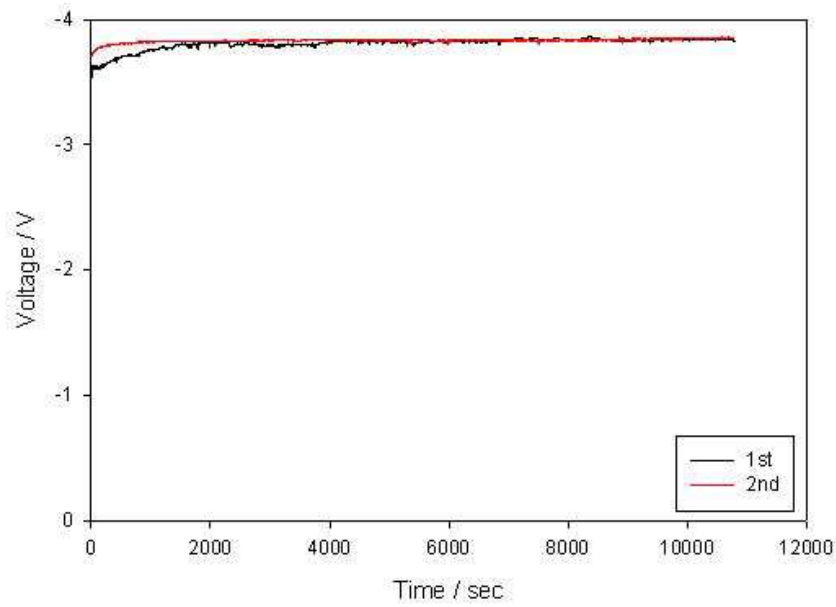
도면6



도면7



도면8



도면9

