

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구

국제사무국

(43) 국제공개일

2025년 1월 9일 (09.01.2025)



(10) 국제공개번호

WO 2025/009784 A1

(51) 국제특허분류:

C25B 1/23 (2021.01)

C25B 13/07 (2021.01)

C25B 9/65 (2021.01)

C25B 9/19 (2021.01)

C25B 11/051 (2021.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2024/008415

(22) 국제출원일:

2024년 6월 18일 (18.06.2024)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2023-0087051 2023년 7월 5일 (05.07.2023) KR

(71) 출원인: 한국화학연구원 (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) [KR/KR]; 34114 대전광역시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR).

(72) 발명자: 이진희 (LEE, Jin Hee); 34114 대전광역시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR). 김민철 (KIM, Min Chul); 34114 대전광역시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR). 고은용 (KO, Eun Yong); 34114 대전광역시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR). 유영우 (YOU, Young Woo); 34114 대전광역시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR). 박지훈 (PARK, Ji Hoon); 34114 대전광역시

유성구 가정로 141, Daejeon (KR). 김영진 (KIM, Young Jin); 34114 대전광역시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR). 김현탁 (KIM, Hyun Tak); 34114 대전광역시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR). 박민주 (PARK, Min Ju); 34114 대전광역시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR).

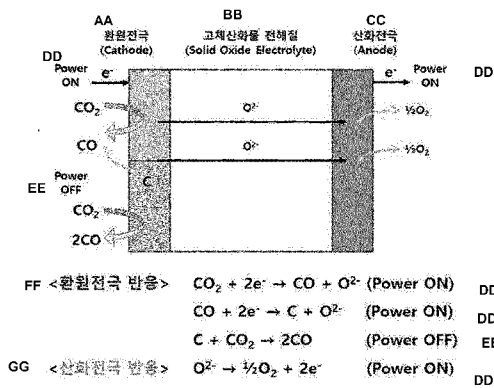
(74) 대리인: 특허법인 공간 (GHONG-GAN INTERNATIONAL PATENT LAW FIRM); 06237 서울특별시 강남구 논현로85길 5-11, 501호, Seoul (KR).

(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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM,

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING CO FROM SOLID OXIDE ELECTROLYTIC CELL (SOEC) WHILE REMOVING DEPOSITED CARBON THROUGH POWER CONTROL

(54) 발명의 명칭: 고체산화물 전해전지(SOEC)에서 전력 단속을 통해 침적된 탄소를 제거하면서 CO를 제조하는 방법



(57) Abstract: According to the present invention, a step for cutting off power supply to a cathode is added in order to solve a carbon deposition phenomenon that occurs in conventional SOECs for producing CO from CO₂. As a result, a novel method using CO₂ is provided, wherein the method not only can simultaneously convert deposited carbon into CO while removing the deposited carbon by inducing the reverse Boudouard reaction, but does not require previously attempted means of suppressing carbon deposition, such as metal coating of the cathode or a change in electrolyte thickness, thus having the remarkable effect of making it possible to reduce CO₂ in an eco-friendly manner through simple and easy manipulation of SOEC operating conditions.

(57) 요약서: 본 발명에 따르면, 종래 CO₂로부터 CO를 제조하는 SOEC에서 발생하는 탄소 침적 현상을 해결하기 위하여 환원 전극에의 공급 전원을 차단하는 단계를 부가하였으며, 이를 통해 역부다드 반응을 유도함으로써 침적된 탄소를 제거함과 동시에 CO로 전환할 수 있을 뿐만 아니라, 종래 탄소 침적 현상을 억제하고자 시도되었던 환원 전극에의 금속 코팅 또는 전해질 두께 변화 등의 수단이 불요한 신규한 개념의 CO₂ 이용 방법으로서 간단하고, 손쉬운 SOEC 작동 조건의 조작만으로도 친환경적으로 CO₂를 저감할 수 있는 현저한 효과가 있다.

KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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,
ME, 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 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 고체산화물 전해전지(SOEC)에서 전력 단속을 통해 침적된 탄소를 제거하면서 CO를 제조하는 방법 기술분야

- [1] 본 발명은 고체산화물 전해전지(SOEC)에서 CO₂를 분해하여 CO를 제조하는 방법에 관한 것으로서, 상세하게는, CO₂ 포함 기체가 공급되는 SOEC내 환원전극에서 전해 반응(Boudouard reaction)으로부터 생성된 CO에 의해 탄소가 침적되는 환경에서 간단하고, 손쉬운 SOEC의 작동 조건을 조작함으로써 상기 침적된 탄소를 제거하면서 CO를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 해수 온도 상승 및 지구 온난화로 인해 해빙 가속화 및 이상 기후 문제가 전세계적으로 발생하고 있는데, 화석연료 유래 온실기체 CO₂의 양이 과도한 것이 상기 문제의 원인으로 지목되고 있다. 과도한 CO₂ 방출량을 저감하고자 전세계적으로 탄소 중립 사회를 구축하기 위한 구체적인 방안을 수립 및 실행 중에 있으며, 상기 방안의 일 예로 CO₂ 이용방안이 제시되고 있다.
- [3] CO₂ 이용(CO₂ utilization)은 CO₂ 저장 및 포집(CO₂ storage and capture)과 더불어 온실가스를 저감하기 위한 수단으로서, 일 예로는 하나의 탄소 원자를 포함한 CO₂를 연료, 화학원료물질 등으로 전환하는 기술이 연구 개발되고 있다. CO₂로부터 수득 가능한 유용물질에는 일산화탄소(이하 CO)가 포함되며, 상기 CO는 금속 제련과정의 환원제로 사용되거나 화학반응을 통해 메탄 가스, 메탄올 및 탄화수소 등으로 전환되는 원료로 활용될 수 있어 산업적으로 가치가 높다.
- [4] 상기 CO₂를 CO로 전환하는 수단으로서 고체산화물 전해전지(Solid Oxide Electrolysis Cell, 이하 SOEC)가 활용될 수 있다. 상기 SOEC는 환원전극에 CO₂가 공급되고, 아래 식 1의 CO₂ 전해 반응을 통해 CO₂로부터 CO가 생성되고 이온화된 산소(O²⁻)는 전해질을 통하여 공기극으로 이동한 후에 산소(O₂)가 생성 및 배출된다.
- [5] (식 1)
- [6] 환원극: $\text{CO}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO} + \text{O}^{2-}$
- [7] 공기극: $\text{O}^{2-} \rightarrow 1/2\text{O}_2 + 2\text{e}^-$
- [8] 그러나, 전원이 공급되는 환원전극 환경에서는 아래 식 2의 CO 전해 반응이 더 진행되어 CO로부터 탄소가 생성되어 환원전극을 포함한 SOEC내 침적될 수 있다. 침적된 탄소는 전극의 비표면적을 감소시켜 전지의 성능 및 수명을 열화시키는 문제가 있다.
- [9] 환원극: $\text{CO} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{C} + \text{O}^{2-}$ (식 2)

- [10] 유럽공개특허공보 제2940773호(2015.04.11.공개)는 SOEC내 CO₂ 분해반응에서 상기 탄소 침적 문제를 해결하기 위하여 H₂S를 투입하는 방법이 개시되어 있고, 일본등록특허공보 제6192669호(2017.08.18.등록) 및 한국공개특허공보 제10-2019-0018484호(2019.02.22.공개)에서는 환원 전극을 특정 금속으로 코팅하거나 전해질의 두께를 변화시켜 탄소 침적을 억제시키는 방법을 개시하고 있으며, 이외의 공지기술로는 이산화탄소와 함께 스팀을 투입하는 공전해(co-electrolysis) 반응을 통해 CO와 H₂를 생산할 수 있으며, 아래 식 3의 반응을 통해 과도한 전원 공급으로 인해 침적된 탄소와 스팀을 반응시켜 CO 및 H₂를 제조하는 방법을 개시하고 있다.
- [11] (식 3)
- [12] 환원극: $\text{CO}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO} + \text{O}^{2-}$
- [13] $\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}^{2-}$
- [14] 공기극: $2\text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{e}^-$
- [15] 그러나, 상기 선행문헌에 개시된 환원 전극 코팅 재료인 금속들은 대개 고가일 뿐만 아니라 전극 표면에 균일하게 금속을 코팅시키기 위해서는 별도의 금속 코팅 기술 및 이를 위해 최적화된 조건이 요구되고, 이 과정에서 환경이 오염되는 문제가 있다. 또한, SOEC내 공전해 반응을 이용하는 경우에는 물로부터 스팀을 제조하기 위한 별도의 열에너지 공급원이 요구되는 점에서 CO₂ 이용을 통한 CO₂ 저감 목적 달성에는 다소 부적합한 문제가 있다.
- [16] 따라서, SOEC를 통한 CO₂로부터 CO 제조 방법은 단분자 CO₂를 전기분해하는 반응을 적용하는 것이 CO₂ 저감 및 탄소 중립 구현이라는 목적 달성에 적합하나, 간단하고, 손쉬운 침적 탄소 제거 수단 및 방법의 연구개발이 필요한 실정이다.
- [17] (선행기술문헌)
- [18] (특허문헌 1) 유럽공개특허공보 제2940773호(2015.04.11.공개)
- [19] (특허문헌 2) 일본등록특허공보 제6192669호(2017.08.18.등록)
- [20] (특허문헌 3) 한국공개특허공보 제10-2019-0018484호(2019.02.22.공개)

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [21] 본 발명은 SOEC내 반응물로서 CO₂ 포함 기체를 공급하되, 상기 기체의 전기분해 반응을 통해 발생하는 탄소 침적 현상을 억제하지 않고, 역부다드 반응을 통해 반응물인 CO₂ 및 침적된 탄소를 CO로 전환시킴으로서 탄소 침적 문제를 해결할 수 있는 SOEC에서 CO₂로부터 CO를 제조하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [22] 상기 문제를 해결하기 위하여 본 발명은 환원전극에 CO₂ 포함 기체가 공급되는 고체산화물 전해전지(SOEC)에서 침적된 탄소를 제거하면서 CO를 제조하는 방

법에 있어서, (a) 작동 중인 환원전극(cathode)에 전원을 공급하여 CO₂ 포함 기체 내 CO₂를 전해 반응을 통해 분해하는 단계; (b) 환원전극에 공급된 전원을 차단함으로써 침적된 탄소를 역부다드 반응(reverse boudouard reaction)을 통해 제거하는 단계; 및 (c) 상기 (a) 및 (b) 단계를 반복하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다.

- [23] 상기 공급된 CO₂ 포함 기체는 CO, H₂O, H₂, 불활성 가스 중에서 선택된 하나 이상을 더 포함할 수 있고, 상기 CO₂는 공급된 기체 내 10 내지 100 v/v% 인 것일 수 있다.
- [24] 본 발명의 일 실시예로서, 상기 (a) 단계에서 고온 작동 중인 환원전극의 온도는 700 내지 1,000 °C 인 것을 특징으로 할 수 있다.
- [25] 상기 (a) 단계에서 환원전극에 공급된 전류는 전류 10 mA 이상일 수 있다.
- [26] 또한 본 발명은 환원전극 및 CO₂ 포함 기체 투입구 및 반응생성물 기체 배출구를 포함하는 환원전극부; 산화전극 및 반응생성물 기체 배출구를 포함하는 산화전극부; 전해질부; 및 상기 전극으로 전류를 공급하는 전원장치를 가지며, 상기 전극으로의 전류를 단속할 수 있는 전기단속장치를 더 포함하는 CO₂로부터 CO를 생성하는 SOEC 시스템을 제공한다.
- [27] 상기 시스템에서 환원전극은 역부다드 반응을 촉진하는 촉매를 전극의 적어도 일부에 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [28] 본 발명에 따르면, 종래 CO₂로부터 CO를 제조하는 SOEC에서 발생하는 탄소 침적 현상을 해결하기 위하여 환원 전극에의 공급 전원을 차단하는 단계를 추가하는 것은 역부다드 반응을 유도함으로써 침적된 탄소를 제거함과 동시에 CO로 전환할 수 있을 뿐만 아니라, 종래 탄소 침적 현상을 억제하고자 시도되었던 환원 전극에의 금속 코팅 또는 전해질 두께 변화 등의 수단이 불요한 신규한 개념의 CO₂ 이용 방법으로서 간단하고, 손쉬운 SOEC 작동 조건의 조작만으로도 친환경적으로 CO₂를 저감할 수 있는 현저한 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [29] 도 1은 본 발명의 CO₂를 전해하여 CO를 생성하는 고체산화물 전해전지(SOEC)의 작동도면을 나타낸 것이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [30] 다른 식으로 정의하지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가진다. 일반적으로, 본 명세서에서 사용된 명명법은 본 기술분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.
- [31] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

- [32] 이하 본 발명의 SOEC에서 전력 단속을 통해 침적된 탄소를 제거하면서 CO를 제조하는 방법을 상세하게 설명하기로 한다.
- [33] 선행문헌들의 SOEC내 탄소 침적을 방지하는 원리를 살펴보면, 상기 특허문헌 2 및 3에 개시된 탄소 침적을 방지하는 수단은 환원 전극을 특정 금속으로 코팅하거나 전해질의 두께를 변화시키는 것으로서 CO 유래 탄소 침적량을 저감시키는 방법에 해당한다. 이는 탄소 침적 현상 자체를 저감시키는 점에서 이점이 있으나, 전술하였듯이 전극 표면 상의 금속 코팅 기술이 요구되고, 금속이 포함된 코팅 용액은 환경을 오염시킬 수 있다는 문제가 있다.
- [34] 또한, 상기 배경기술내 특허문헌 1 및 공지기술에 개시된 탄소 침적을 방지하는 수단은 H_2S 또는 H_2O (스팀)를 투입하는 방법으로서, 투입되어야 할 별도의 기체 성분 및 이를 위한 공급장치를 구비해야만 하는 문제가 있다.
- [35] 그러나, 본 발명에 따르면 상기 선행기술문헌에 개시된 탄소 침적을 방지하는 별도의 공급기체 및 장비가 요구되지 않고, 원천적으로 탄소의 침적을 저감 또는 방지하지 않고도, 전기분해 반응을 통해 생성된 탄소를 지속적으로 제거할 수 있는 신규한 수단으로 SOEC의 작동조건 중 전원 공급을 차단시킴으로서 유도되는 역부다드 반응을 통해 탄소를 제거하는 방법을 제시하고자 한다.
- [36] 아래 식 4에 기재된 바와 같이 상기 역부다드 반응은 공급되는 CO_2 를 침적된 탄소와 반응시켜 CO로 전환시키는 반응이며, CO_2 전해반응을 위한 전원 공급을 차단시킨 상태에서 수행하는 것이 본 발명의 기술적 특징이다.
- [37] $CO_2 + C \leftrightarrow 2CO$ (식 4)
- [38] 흡열 반응인 상기 역부다드 반응은 고온 작동 중인 환원 전극(cathode)에서 수행되고, 침적된 탄소는 CO_2 존재 하에 CO로 전환됨으로서 전원 공급이 차단된 상태에서도 침적된 탄소를 제거함과 동시에 CO를 제조할 수 있다.
- [39] 이에 본 출원인은 SOEC에서 공급 전원을 주기적으로 단속하는 단순하고, 손쉬운 작동조건의 조작을 통해 종래 탄소 침적 현상의 문제를 원천적으로 해결할 수 있는 기술적 사상을 착안하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [40] 본 발명은 CO_2 로부터 CO를 제조하는 방법에 있어서, (a) 고온 작동 중인 환원전극(cathode)에 전원을 공급하여 CO_2 포함 기체내 CO_2 를 전해 반응을 통해 분해하는 단계; (b) 환원전극에 공급된 전원을 차단함으로써 침적된 탄소를 역부다드 반응(reverse boudouard reaction)을 통해 제거하는 단계; 및 (c) 상기 (a) 및 (b) 단계를 반복하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [41] 도 1은 본 발명의 CO_2 를 전해하여 CO를 생성하는 고체산화물 전해전지(SOEC)의 작동도면을 나타낸 것이다.
- [42] 상기 도 1을 참조하면, 상기 SOEC는 일 예로서, 환원전극부, 산화전극부 및 전해질부를 포함하고, 상기 환원전극부는 환원전극 및 CO_2 포함 기체 투입구 및 반응생성물 기체 배출구를 포함하며, 상기 산화전극부는 산화전극 및 반응생성물 기체 배출구를 포함할 수 있다.

- [43] 상기 환원전극은 화학반응을 촉진하는 반응촉매를 전극의 적어도 일부에 포함할 수 있으며, 상기 환원전극에 포함되는 반응촉매는 CO_2 를 환원하여 CO 를 제조하는 공지된 촉매 및/또는 C 와 CO_2 로부터 CO 를 생성하는 역부다드반응 촉매라면 제한없이 사용될 수 있다. 상기 CO_2 를 환원하여 CO 를 제조하는 촉매로는 이에 한정되지는 않으나 금속 또는 합금이 금속산화물 담지체에 담지된 촉매로써, 상기 담지체는 이트리아 안정화 지르코니아, 가돌리늄 도핑 세리아, 스칸디아 안정화 지르코니아 등이 사용될 수 있으며, 역부다드 반응용 촉매로는 이에 한정되지는 않으나 금속 카보네이트염 촉매, 금속 산화물 촉매, FeNi_3 등이 있을 수 있다.
- [44] 이하 본 발명의 환원전극에 CO_2 포함 기체가 공급되는 고체산화물 전해전지(SOEC)에서 CO_2 로부터 CO 를 제조하는 방법을 단계별로 상세하게 설명하도록 한다.
- [45] 상기 (a)단계는 기체 투입구를 통해 환원전극 측으로 CO_2 포함 기체를 투입하여 반응물인 CO_2 를 환원전극에 접촉시켜, 아래 식 1의 CO_2 전해 반응을 통해 CO 로 전환되게 하는 단계이다.
- [46] 환원극: $\text{CO}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO} + \text{O}^{2-}$ (식 1)
- [47] 이에 상기 식 1의 전해 반응을 위한 조건으로서, 상기 공급된 CO_2 포함 기체는 CO_2 , CO , H_2O 및 H_2 를 포함하고, 상기 CO_2 는 공급된 기체내 10 내지 100 v/v% 일 수 있다.
- [48] 또한, 상기 (a) 단계에서 고온 작동 중인 환원전극의 온도는 700 내지 1,000 $^\circ\text{C}$ 일 수 있다. 상기 환원전극의 온도가 700 $^\circ\text{C}$ 미만인 경우에는 CO_2 의 CO 로의 분해 반응이 미진하고, 상기 환원전극의 온도가 1,000 $^\circ\text{C}$ 를 초과하는 경우에는 전극 손상의 우려가 있다.
- [49] 환원전극에 공급되는 전원은 전류 10 mA 이상인 것일 수 있다. 상기 전원이 전류밀도 10 mA/cm^2 미만인 경우에는 CO_2 전해반응이 느리게 진행되어 전원 단속 주기가 길어지는 문제가 있고, 상기 전원이 전류밀도 3 A/cm^2 초과하는 경우에는 과전압과 열충격에 의한 SOEC 파손 위험이 발생할 수 있는 문제가 있다.
- [50] 상기 (a) 단계의 CO_2 의 환원 과정에서 CO 가 과환원되어 전극표면에 탄소(C)로 침적될 수 있는데, 상기 (b)단계는 전극표면에 침적된 탄소를 제거하기 위한 단계로서, 환원전극에 공급된 전원을 차단하여 전극 표면에 침적된 탄소를 역부드 반응을 통해 제거하는 단계이다.
- [51] 상기 (b) 단계의 역 부다드 반응을 통한 탄소를 제거하기 위해서는 전류 공급을 중단하여야 하는데, 전원이 공급되는 환원전극 환경에서는 전해반응의 생성물인 CO 가 아래 식 2의 전해 반응에 의해 탄소가 생성되어 환원전극을 포함한 SOEC내 침적될 수 있기 때문이다.
- [52] $\text{CO} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{C} + \text{O}^{2-}$ (식 2)

- [53] 이와 같이 환원전극내 침적된 탄소를 제거하기 위하여, 공급된 전원을 차단하여 CO_2 및 CO 의 전해반응을 중단하고, 침적된 탄소 및 공급되는 CO_2 를 반응물로 하는 아래 식 4의 역부다드 반응을 유도하는 단계를 SOEC 전해반응 과정에 부가한 것을 본 발명의 기술적 특징으로 한다.
- [54] $\text{CO}_2 + \text{C} \leftrightarrow 2 \text{CO}$ (식 4)
- [55] 환원전극에 공급되는 전원을 차단한 SOEC는 전술한 작동 온도 조건하에서 흡열반응인 상기 식 4의 역부다드 반응을 유도할 수 있으며, 이를 통해 환원 전극내 침적된 탄소를 제거함과 동시에 연속적으로 CO 를 제조하는 현저한 효과가 있다.
- [56] 종래 SOEC를 구성하는 전극에 금속 코팅을 하거나 전해질의 두께, 공극을 변화시키는 방법과 같이, 탄소 침적 방지를 위한 SOEC 제조기술 관점에서의 접근법은 다수의 선행기술문헌을 통해 개시된 바 있었다. 그러나, 본 발명과 같이 SOEC의 작동 조건 중 환원전극 환경내 탄소를 의도적으로 침적 시키고, 환원전극에 공급되는 전원을 인위적으로 변화시켜 침적된 탄소를 저감시키는 화학반응을 유도하는 관점의 접근법은 현재까지 개시된 바 없었으나, 본 발명에서는 이와 같이 단순히 전류를 단속하는 간단한 조작으로도 충분히 침적된 탄소를 다시 CO 를 생성시킬 수 있으며, 이로 인해 CO_2 환원반응에서 굳이 탄소 침적을 억제하기 위한 이러저러한 조작을 실시할 필요가 없게 된다.
- [57] 상기 (b) 단계의 역부다드 반응이 수행되는 환원전극은 표면에 역부다드 반응 촉매를 포함할 수 있고, 상기 역부다드 반응촉매는 비금속, 금속, 합금 중 하나 이상의 활성금속을 포함할 수 있으며, 촉매능 향상을 위해 상기 활성금속이 금속 또는 비금속 중 하나 이상의 산화물에 담지된 담지 촉매 또는 상기 활성 금속 및 리간드 간의 배위결합을 통해 형성된 촉매 복합체의 형태로도 사용될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니고 CO_2 로부터 CO 를 제조하는 기술분야내에서 공지된 역부다드 반응촉매라면 비제한적으로 사용될 수 있다. 예로서, 상기 역부다드 반응 촉매로는 금속 카보네이트염 촉매, 금속 산화물 촉매, FeNi_3 등이 있을 수 있다.
- [58] 상기 (c) 단계는 전원 공급의 (b) 단계에 의해 침적된 탄소를 일부분 이상 제거한 뒤에 다시 (a) 단계와 (b) 단계를 연속적으로 수행하는 단계이다. 생성된 CO 는 반응생성물 기체 배출구를 통해 배출될 수 있다.
- [59] 또한 본 발명은 환원전극 및 CO_2 포함 기체 투입구 및 반응생성물 기체 배출구를 포함하는 환원전극부; 산화전극 및 반응생성물 기체 배출구를 포함하는 산화전극부; 전해질부; 및 상기 전극으로 전류를 공급하는 전원장치를 가지며, 상기 전극으로의 전류를 단속할 수 있는 전기단속장치를 더 포함하는, CO_2 로부터 CO 를 생성하는 SOEC 시스템을 제공한다.
- [60] 상기 시스템에서 환원전극은 역부다드 반응을 촉진하는 촉매를 전극의 적어도 일부에 포함할 수 있다.

- [61] 이상으로 본 발명은 일 실시예를 통해 설명되었으나, 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 기술에 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 타 실시예가 가능하다는 것을 이해할 것이다. 따라서 본 발명의 기술적 보호범위는 아래의 특허청구범위에 의해서 정하여져야 할 것이다.

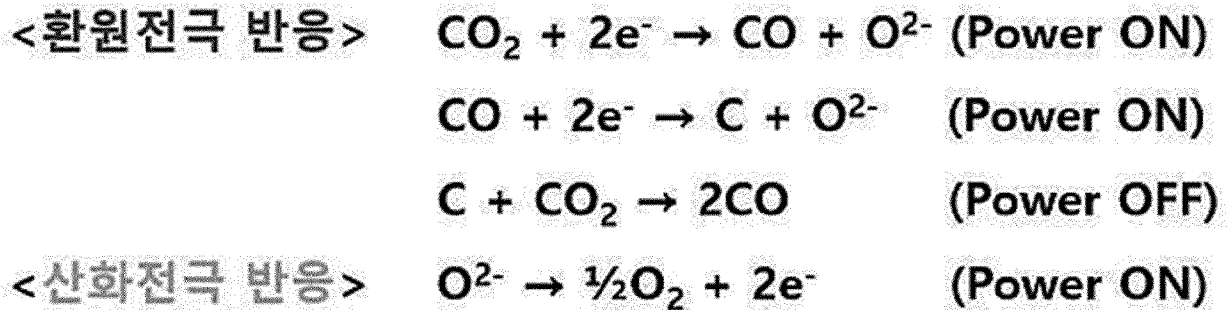
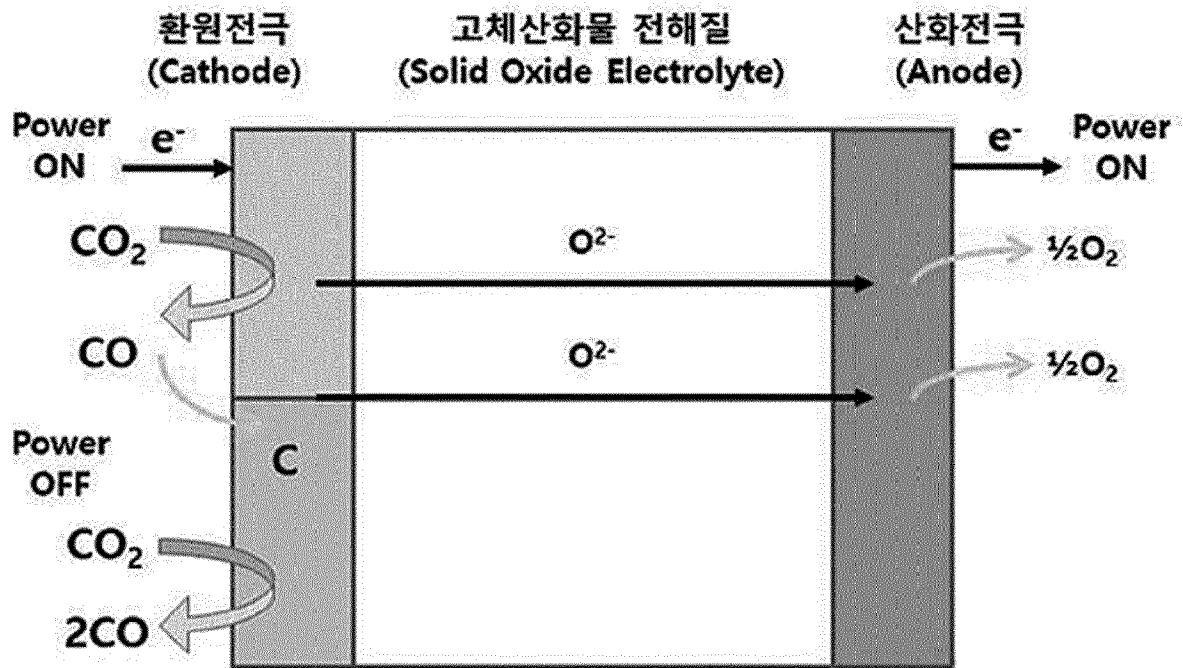
산업상 이용가능성

- [62] 본 발명은 친환경적으로 CO₂를 저감할 수 있는 SOEC에 관한 것으로서 종래 탄소 침적 현상을 억제하고자 시도되었던 환원 전극에의 금속 코팅 또는 전해질 두께 변화 등의 수단이 불요하며 간단하고, 손쉬운 SOEC 작동 조건의 조작만으로 역부다르 반응(reverse boudouard reaction)을 유도하여 침적된 탄소를 제거할 수 있으므로 산업상 이용가능성이 인정된다.

청구범위

- [청구항 1] 환원전극에 CO₂ 포함 기체가 공급되는 고체산화물 전해전지(SOEC)에서 CO를 제조하는 방법에 있어서,
(a) 고온 작동 중인 환원전극(cathode)에 전원을 공급하여 CO₂ 포함 기체내 CO₂를 전해 반응을 통해 분해하는 단계;
(b) 환원전극에 공급된 전원을 차단함으로써 침적된 탄소를 역부다드 반응(reverse boudouard reaction)을 통해 제거하는 단계; 및
(c) 상기 (a) 및 (b) 단계를 반복하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 SOEC에서 CO₂로부터 CO를 제조하는 방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 공급된 CO₂ 포함 기체는 CO, H₂O, H₂, 불활성 가스 중 선택된 하나 이상을 더 포함하고, 상기 CO₂는 공급된 기체내 10 내지 100 v/v% 인 것을 특징으로 하는 SOEC에서 CO₂로부터 CO를 제조하는 방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 (a) 단계에서 고온 작동 중인 환원전극의 온도는 700 내지 1,000 °C 인 것을 특징으로 하는 SOEC에서 CO₂로부터 CO를 제조하는 방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 (a) 단계에서 환원전극에 공급된 전원은 전류 10 mA 이상인 것을 특징으로 하는 SOEC에서 CO₂로부터 CO를 제조하는 방법.
- [청구항 5] CO₂로부터 CO를 생성하는 SOEC 시스템에 있어서,
환원전극 및 CO₂ 포함 기체 투입구 및 반응생성물 기체 배출구를 포함하는 환원전극부; 산화전극 및 반응생성물 기체 배출구를 포함하는 산화전극부; 전해질부; 및 상기 전극으로 전류를 공급하는 전원장치를 가지며, 상기 전극으로의 전류를 단속할 수 있는 전기단속장치를 더 포함하는 것을 특징으로 하는, CO₂로부터 CO를 생성하는 SOEC 시스템.
- [청구항 6] 제5항에 있어서,
상기 환원전극은 역부다드 반응을 촉진하는 촉매를 전극의 적어도 일부에 포함하는 것을 특징으로 하는 CO₂로부터 CO를 생성하는 SOEC 시스템.

[도1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2024/008415

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C25B 1/23(2021.01)i; C25B 13/07(2021.01)i; C25B 9/65(2021.01)i; C25B 9/19(2021.01)i; C25B 11/051(2021.01)i

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)

C25B 1/23(2021.01); C01B 32/40(2017.01); C25B 1/00(2006.01); C25B 9/00(2006.01); H01M 8/12(2006.01);
H01M 8/24(2006.01)

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: 고체산화물 전해전지(solid oxide electrolysis cell, SOEC), 이산화탄소(carbon dioxide), 일산화탄소(carbon monoxide), 역부다드 반응(reverse boudouard reaction), 제거(remove)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	YANG, C. et al. Degradation mechanism and modeling study on reversible solid oxide cell in dual-mode — a review. International journal of hydrogen energy. 2022, vol. 47, pp. 37895-37928 (published online: 22 September 2022). See abstract; pages 37896 and 37899; and figures 1 and 4.	1-6
A	KR 10-2014-0138193 A (HALDOR TOPSOE A/S) 03 December 2014 (2014-12-03) See paragraphs [0011]-[0012] and [0105]; and claims 1 and 2.	1-6
A	KR 10-2018-0097883 A (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 03 September 2018 (2018-09-03) See paragraphs [0020] and [0031]-[0039].	1-6
A	KR 10-2015-0060824 A (DANMARKS TEKNISKE UNIVERSITET) 03 June 2015 (2015-06-03) See paragraphs [0042]-[0045].	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

“D” document cited by the applicant in the international application

“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

11 October 2024

Date of mailing of the international search report

14 October 2024

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2024/008415

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2013-0135331 A (PUSAN NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION) 10 December 2013 (2013-12-10) See paragraph [0026].	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2024/008415

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2014-0138193	A	03 December 2014	CN	104220645	A	17 December 2014
				CN	104220645	B	23 February 2018
				EP	2823087	A2	14 January 2015
				EP	2823087	B1	23 June 2021
				JP	2015-513615	A	14 May 2015
				JP	6192669	B2	06 September 2017
				KR	10-2080571	B1	24 February 2020
				US	2015-0038741	A1	05 February 2015
				US	9284651	B2	15 March 2016
				WO	2013-131778	A2	12 September 2013
				WO	2013-131778	A3	24 October 2013

KR	10-2018-0097883	A	03 September 2018	None			

KR	10-2015-0060824	A	03 June 2015	CN	104798247	A	22 July 2015
				EP	2898564	A1	29 July 2015
				EP	2898564	B1	18 April 2018
				JP	2015-534220	A	26 November 2015
				KR	10-2162095	B1	07 October 2020
				US	2015-0222002	A1	06 August 2015
				US	9780424	B2	03 October 2017
WO	2014-044285	A1	27 March 2014				

KR	10-2013-0135331	A	10 December 2013	KR	10-1477195	B1	29 December 2014
				US	2014-0030616	A1	30 January 2014
				US	9257713	B2	09 February 2016
				WO	2012-144675	A1	26 October 2012

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C25B 1/23(2021.01)i; C25B 13/07(2021.01)i; C25B 9/65(2021.01)i; C25B 9/19(2021.01)i; C25B 11/051(2021.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C25B 1/23(2021.01); C01B 32/40(2017.01); C25B 1/00(2006.01); C25B 9/00(2006.01); H01M 8/12(2006.01); H01M 8/24(2006.01)

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: 고체산화물 전해전지(solid oxide electrolysis cell, SOEC), 이산화탄소(carbon dioxide), 일산화탄소(carbon monoxide), 역부다드 반응(reverse boudouard reaction), 제거(remove)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	YANG, C. 등, Degradation mechanism and modeling study on reversible solid oxide cell in dual-mode — a review, International journal of hydrogen energy, 2022년, 47권, 페이지 37895-37928 (온라인공개: 2022.09.22) 요약, 페이지 37896, 37899; figure 1, 4	1-6
A	KR 10-2014-0138193 A (할도르 토포쉐 에이/에스) 2014.12.03 단락 [0011]-[0012], [0105]; 청구항 1, 2	1-6
A	KR 10-2018-0097883 A (한국과학기술원) 2018.09.03 단락 [0020], [0031]-[0039]	1-6
A	KR 10-2015-0060824 A (덴마크스 테크니스케 유니버시티) 2015.06.03 단락 [0042]-[0045]	1-6
A	KR 10-2013-0135331 A (부산대학교 산학협력단) 2013.12.10 단락 [0026]	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

“D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌

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

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

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

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

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

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

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

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일

2024년10월11일(11.10.2024)

국제조사보고서 발송일

2024년10월14일(14.10.2024)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

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

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

허주형

전화번호 +82-42-481-5373

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2014-0138193 A	2014/12/03	CN 104220645 A	2014/12/17
		CN 104220645 B	2018/02/23
		EP 2823087 A2	2015/01/14
		EP 2823087 B1	2021/06/23
		JP 2015-513615 A	2015/05/14
		JP 6192669 B2	2017/09/06
		KR 10-2080571 B1	2020/02/24
		US 2015-0038741 A1	2015/02/05
		US 9284651 B2	2016/03/15
		WO 2013-131778 A2	2013/09/12
		WO 2013-131778 A3	2013/10/24

KR 10-2018-0097883 A	2018/09/03	없음	

KR 10-2015-0060824 A	2015/06/03	CN 104798247 A	2015/07/22
		EP 2898564 A1	2015/07/29
		EP 2898564 B1	2018/04/18
		JP 2015-534220 A	2015/11/26
		KR 10-2162095 B1	2020/10/07
		US 2015-0222002 A1	2015/08/06
		US 9780424 B2	2017/10/03
WO 2014-044285 A1	2014/03/27		

KR 10-2013-0135331 A	2013/12/10	KR 10-1477195 B1	2014/12/29
		US 2014-0030616 A1	2014/01/30
		US 9257713 B2	2016/02/09
		WO 2012-144675 A1	2012/10/26
