(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0054031
(43) 공개일자 2014년05월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25C 5/02 (2006.01) *C25C 1/12* (2006.01)
C25C 7/06 (2006.01) *H01M 8/02* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7003290
(22) 출원일자(국제) 2012년07월09일
심사청구일자 2014년02월07일
(85) 번역문제출일자 2014년02월07일
(86) 국제출원번호 PCT/IN2012/000485
(87) 국제공개번호 WO 2013/054341
국제공개일자 2013년04월18일
(30) 우선권주장
1974/MUM/2011 2011년07월08일 인도(IN)

(71) 출원인
인스티튜트 오브 케미컬 테크놀로지 (딤드 유니버시티)
인도 뭄바이 400 019, 마퉁가, 엔.피. 마그
오엔지씨 에너지 센터 트러스트
인도 뉴델리 110 001 인디라 초크 124 타워-II 지반 브하르티
(72) 발명자
야다브, 가나파티 다다사헵
인도 뭄바이 400 019 마툰가 (이스트) 나달랄 파렉 마그 인스티튜트 오브 케미컬 테크놀로지 (딤드 유니버시티) 케미컬 엔지니어링 디파트먼트
파르하드, 프라카쉬 산토스흐라오
인도 뭄바이 400 019 마툰가 (이스트) 나달랄 파렉 마그 인스티튜트 오브 케미컬 테크놀로지 (딤드 유니버시티) 케미컬 엔지니어링 디파트먼트
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
서종완

전체 청구항 수 : 총 45 항

(54) 발명의 명칭 **구리 염소 사이클에서 전기화학 전지의 성능에 대한 작동 매개변수들의 영향**

(57) 요 약

염화 제1구리의 전기분해를 전기화학 전지에서 수행하였다. 입자 크기, 전류 밀도, 캐쏘드 전류 효율, 염화 제1구리의 전환 및 형성되는 구리의 수율은 전류 흐름, 열 이동 및 물질 이동 공정에 강하게 의존한다. 상기 전류 흐름, 열 이동 및 물질 이동은 애노드 대 캐쏘드의 표면적 비, 전극들 간의 거리, HCl의 농도, 인가된 전압, 전해질의 유량, CuCl 농도 및 반응 온도에 따라 변한다. 수소 생산을 위한 Cu-Cl 열화학 사이클의 일부로서 염화 제1구리의 전기분해가 개념 증명 연구에서 실험적으로 입증된다.

(72) 발명자

니루케, 아쉬위니 브하가반

인도 뭄바이 400 019 마툰가 (이스트) 나달랄 파렉 마그 인스티튜트 오브 케미컬 테크놀로지 (딤드 유니버시티) 케미컬 엔지니어링 디파트먼트

파르바타루, 다마라주

인도 뉴델리 110 092 락스미나가르 스코프 미나르 코어-2 2층 오엔지씨 에너지 센터

브하르드와즈, 아닐

인도 뉴델리 110 092 락스미나가르 스코프 미나르 코어-2 2층 오엔지씨 에너지 센터

프라브후, 반트왈 나라야나

인도 뉴델리 110 092 락스미나가르 스코프 미나르 코어-2 2층 오엔지씨 에너지 센터

토마스, 누자드 조에만

인도 뉴델리 110 092 락스미나가르 스코프 미나르 코어-2 2층 오엔지씨 에너지 센터

케일, 딜립 마드후수단

인도 뉴델리 110 092 락스미나가르 스코프 미나르 코어-2 2층 오엔지씨 에너지 센터

특허청구의 범위

청구항 1

a) 전기화학 전지의 하나 이상의 애노드 및 하나 이상의 캐쏘드를 구획/들 중의 전해질과 접촉시키고, 여기에서 애노드와 캐쏘드가 이온 교환 멤브레인에 의해 분리되며;

b) 애노드와 캐쏘드 사이에 전압을 인가시켜 구리를 생성시키는

단계들을 포함하는, 구리를 생성시키기 위한 염화 제1구리의 전기 분해 방법으로,

상기 전해질이 0.1 N 내지 6 N 농도의 염산 중의 염화 제1구리이고 애노드 대 캐쏘드 표면적 비가 0.5:1 내지 30:1의 범위임을 특징으로 하는 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

멤브레인을 전극으로부터 0.05 ㎝ 내지 90 ㎝의 거리로 놓는 염화 제1구리의 전기분해 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

멤브레인 대 캐쏘드의 표면적 비가 1.06:1 내지 10:1, 가장 바람직하게는 1.5:1 내지 1.8:1의 범위인 염화 제1구리의 전기분해 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

염산이 보다 바람직하게는 2.36 N의 농도를 갖는 염화 제1구리의 전기분해 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

전해질이, 염산에 완전히 용해성인 염화 제1구리인 염화 제1구리의 전기분해 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

전해질이 0.1 N 내지 1.5 N 범위의 CuCl 농도, 및 CuCl이 염산에 완전히 용해성인 경우 CuCl의 모든 다른 농도를 갖는 염산 중의 염화 제1구리인 염화 제1구리의 전기분해 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

전해질이 바람직하게는 0.1 N 내지 0.8 N 범위의 CuCl 농도를 갖는 염산 중의 염화 제1구리인 염화 제1구리의 전기분해 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

전해질이 보다 바람직하게는 0.3 N의 CuCl 농도를 갖는 염산 중의 염화 제1구리인 염화 제1구리의 전기분해 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

인가된 전압이 0.4 V 내지 1.5 V의 범위인 염화 제1구리의 전기분해 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

인가된 전압이 바람직하게는 0.5 V 내지 1.1 V의 범위인 염화 제1구리의 전기분해 방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

인가된 전압이 보다 바람직하게는 0.7 V인 염화 제1구리의 전기분해 방법.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

전기분해를 1 mA/㎠ 내지 1000 mA/㎠ 범위의 전류 밀도에서 수행하는 염화 제1구리의 전기분해 방법.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

전기분해를 바람직하게는 100 mA/㎠ 내지 125 mA/㎠ 범위의 전류 밀도에서 수행하는 염화 제1구리의 전기분해 방법.

청구항 14

제 1 항에 있어서,

전해질이 10 내지 500 범위의 입자 레이놀즈 수를 갖는 염화 제1구리의 전기분해 방법.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

전해질이 바람직하게는 50 내지 300 범위의 입자 레이놀즈 수를 갖는 염화 제1구리의 전기분해 방법.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

전해질이 보다 바람직하게는 100 내지 150 범위의 입자 레이놀즈 수를 갖는 염화 제1구리의 전기분해 방법.

청구항 17

제 1 항에 있어서,

전기분해를 0 ℃ 내지 90 ℃ 범위의 온도에서 수행하는 염화 제1구리의 전기분해 방법.

청구항 18

제 17 항에 있어서,

전기분해를 보다 바람직하게는 30 ℃의 온도에서 수행하는 염화 제1구리의 전기분해 방법.

청구항 19

제 1 항에 있어서,

애노드 및 캐쏘드가 바람직하게는 8:1의 표면적 비를 갖는 염화 제1구리의 전기분해 방법.

청구항 20

제 1 항에 있어서,

전극들 간의 거리가 바람직하게는 1 ㎝ 내지 5 ㎝의 범위인 염화 제1구리의 전기분해 방법.

청구항 21

전해질 중에 배치된 하나 이상의 애노드;

전해질 중에 배치된 하나 이상의 캐쏘드;

전극을 위한 하나 이상의 구획;

애노드 구획과 캐쏘드 구획 사이에 배치된 이온 교환 멤브레인

을 포함하는, 염화 제1구리로부터 구리를 생성시키기 위한 전기화학 전지로, 상기 전해질이 0.1 N 내지 6 N 농도의 염산 중의 염화 제1구리이고 애노드 대 캐쏘드 표면적 비가 0.5:1 내지 30:1의 범위이며 전극들 간의 거리가 0.01 ㎝ 내지 100 ㎝의 범위임을 특징으로 하는 전기화학 전지.

청구항 22

제 21 항에 있어서,

내식성 및 비-전도성 물질로 구성된 전기화학 전지.

청구항 23

제 21 항에 있어서,

세라믹, 열가소성 또는 열경화성 중합체성 물질, 및 비-전도성 물질로 코팅된 임의의 전도성 물질로 구성된 전기화학 전지.

청구항 24

제 21 항에 있어서,

애노드 및 캐쏘드가 내식성 전도성 금속 및 전도성 탄소 물질로 구성된 전기화학 전지.

청구항 25

제 21 항에 있어서,

애노드가 백금, 팔라듐, 루테늄, 이리듐, 오스뮴, 로듐 및 그라파이트로 이루어진 그룹 중에서 선택된 전도성 물질로 구성되는 전기화학 전지.

청구항 26

제 21 항에 있어서,

애노드가 백금인 전기화학 전지.

청구항 27

제 21 항에 있어서,

캐쏘드가 구리, 백금, 팔라듐, 루테늄, 이리듐, 오스뮴, 로듐 및 그라파이트로 이루어진 그룹 중에서 선택된 전도성 물질인 전기화학 전지.

청구항 28

제 21 항에 있어서,

캐쏘드가 구리인 전기화학 전지.

청구항 29

제 21 항에 있어서,

애노드 대 캐쏘드의 표면적 비가 바람직하게는 8:1인 전기화학 전지.

청구항 30

제 21 항에 있어서,

염산이 보다 바람직하게는 2.36 N의 농도를 갖는 전기화학 전지.

청구항 31

제 21 항에 있어서,

전해질이, 염산에 완전히 용해성인 염화 제1구리인 전기화학 전지.

청구항 32

제 21 항에 있어서,

전해질이, 0.1 N 내지 1.5 N 범위의 CuCl 농도, 및 CuCl이 염산에 완전히 용해성인 경우 CuCl의 모든 다른 농도를 갖는 염산 중의 염화 제1구리인 전기화학 전지.

청구항 33

제 32 항에 있어서,

전해질이 바람직하게는 0.1 N 내지 0.8 N 범위의 CuCl 농도를 갖는 염산 중의 염화 제1구리인 전기화학 전지.

청구항 34

제 33 항에 있어서,

전해질이 보다 바람직하게는 0.3 N의 CuCl 농도를 갖는 염산 중의 염화 제1구리인 전기화학 전지.

청구항 35

제 21 항에 있어서,

인가된 전압이 0.4 V 내지 1.5 V의 범위인 전기화학 전지.

청구항 36

제 35 항에 있어서,

인가된 전압이 바람직하게는 0.5 V 내지 1.1 V의 범위인 전기화학 전지.

청구항 37

제 36 항에 있어서,

인가된 전압이 보다 바람직하게는 0.7 V인 전기화학 전지.

청구항 38

제 21 항에 있어서,

전기분해가 1 mA/㎠ 내지 1000 mA/㎠ 범위의 전류 밀도에서 수행되는 전기화학 전지.

청구항 39

제 38 항에 있어서,

전기분해가 바람직하게는 100 mA/㎠ 내지 125 mA/㎠ 범위의 전류 밀도에서 수행되는 전기화학 전지.

청구항 40

제 39 항에 있어서,

전해질이 10 내지 500 범위의 입자 레이놀즈 수를 갖는 전기화학 전지.

청구항 41

제 40 항에 있어서,

전해질이 바람직하게는 50 내지 300 범위의 입자 레이놀즈 수를 갖는 전기화학 전지.

청구항 42

제 41 항에 있어서,

전해질이 보다 바람직하게는 100 내지 150 범위의 입자 레이놀즈 수를 갖는 전기화학 전지.

청구항 43

제 21 항에 있어서,

전기분해가 0 ℃ 내지 90 ℃ 범위의 온도에서 수행되는 전기화학 전지.

청구항 44

제 43 항에 있어서,

전기분해가 보다 바람직하게는 10 ℃ 내지 45 ℃ 범위의 온도에서 수행되는 전기화학 전지.

청구항 45

제 44 항에 있어서,

전기분해가 보다 바람직하게는 30 ℃의 온도에서 수행되는 전기화학 전지.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 전기화학 전지의 성능에 대한, 애노드 대 캐쏘드의 표면적 비, 전극들 간의 거리, HCl의 농도, 인가된 전압, 전해질의 유량 (flow rate), CuCl 농도 및 반응 온도와 같은 다양한 작동 매개변수들의 영향에 관한 것이다. 수소 생산을 위한 현행 구리-염소 사이클에서, 캐쏘드쪽에서의 염화 제1구리의 구리 분말로의 전기분해 및 애노드쪽에서의 염화 제2구리의 형성이 주 반응들 중 하나이다.

배 경 기 술

[0002] 전기분해를 사용하여 전해질로부터 금속을 회수하는 것은 실제로 도금, 채광 및 금속 표면처리와 같은 많은 산업들에 의해 실행되고 있다. 이온의 형태로 구리 금속을 함유하는 용액으로부터 구리를 회수하는 것은 널리 공지된 공정이다(JP2004244663(A), WO2009090774(A1)). 본 발명은, 캐쏘드에서 구리가 형성되고 애노드에서 생성된 염화 제2구리를 얻는 구리-염소 사이클의 주 반응으로서의 전기분해의 연구에 관한 것이다.

[0003] 인쇄 회로 기판 제작에 사용되는 산 염화 제2구리 식각조의 온라인 재생을 위한 전기분해 장치 및 방법이 개시되어 있다. 상기 시스템 내로 식각된 구리 금속은 완전히 제거된다. 그라파이트 및/또는 탄소 물질이 캐쏘드 및 애노드로서 사용된다. 미세다공성 분리기가 애노드액 및 캐쏘드액의 분리에 사용된다(US005421966A).

[0004] US2008/0283390A1은 Cu-Cl 열화학 사이클용 구리 분말과 염화 제2구리의 생산을 위한 염화 제1구리의 전기분해 방법을 개시한다. 치밀한 그라파이트 전극들이 애노드 및 캐쏘드와 같은 작동 전극으로서 사용된다. 가교결합된 폴리 및 폴리에틸렌이민으로부터 제조된 음이온 교환 멤브레인이 분리 매질로서 사용된다. 상기 전극들은 채널 립 방식의 형태로 설계된다. 전해질이 각각의 채널을 통해 흐른다. 주요 문제는 상기 전기분해 도중 형성된 구리 분말의 제거이다. CuCl의 용해도를 증대시키기 위해 다양한 첨가제들이 사용되었다. 상기 용액의 전도도를 증가시키기 위해 카본 블랙 물질을 시딩하였다.

[0005] US2010/051469A1은 염화 제1구리 및 HCl의 전기분해로부터 캐쏘드에서 수소 기체 및 애노드 전극에서 염화 제2구리를 생산하기 위해 전기화학 전지를 사용하였다. 상기 사용된 애노드액 및 캐쏘드액은 각각 염산 및 수중의

염화 제1구리이다. 양이온 교환 멤브레인을 상기 애노드와 캐쏘드 구획 사이의 분리 매질로서 사용한다.

[0006] 상기 방법의 주요 도전들 중 하나는 CuCl의 전기분해 동안 높은 효율을 성취하는 것이다. 염화 제1구리의 구리 분말 형성 및 염화 제2구리 형성으로의 전기분해에서 주된 어려움은 캐쏘드 전극상에 형성된 구리 분말의 제거 및 반응

[0007] $2\ HCl + 2\ CuCl + 0.5\ O_2 \rightarrow 2\ CuCl_2 + H_2O$

[0008] 로서 HCl의 존재 하에서 용존 산소와 염화 제1구리간의 경쟁 반응에 의한 염화 제2구리의 형성이다. HCl 농도의 증가와 함께, $CuCl_2^-$, $CuCl_3^{2-}$와 같은 바람직하지 못한 음이온 종들의 형성 속도가 증가한다. HCl 농도의 감소와 함께, 상기 전지에서 염화 제1구리의 침전이 발생한다.

발명의 내용

과제의 해결 수단

[0009] **발명의 요약**

[0010] 본 발명은 전기화학 전지에서 수행되는, 캐쏘드쪽에서 구리 분말 및 애노드쪽에서 염화 제2구리를 생성시키는 염화 제1구리의 전기분해에 관한 것이다. 염화 제1구리의 전기분해는 전기화학 전지에서 수행되었다. 입자 크기, 전류 밀도, 캐쏘드 전류 효율, 염화 제1구리의 전환 및 형성되는 구리의 수율은 전류 흐름, 열 이동 및 물질 이동 공정에 강하게 의존한다. 상기 전류 흐름, 열 이동 및 물질 이동은 애노드 대 캐쏘드의 표면적 비, 전극들 간의 거리, HCl의 농도, 인가된 전압, 전해질의 유량 (flow rate), CuCl 농도 및 반응 온도에 따라 변한다. 수소 생산을 위한 Cu-Cl 열화학 사이클의 일부로서 염화 제1구리의 전기분해가 본 발명에서 수행되었다.

[0011] 따라서 본 발명은 구리를 생성시키기 위한 염화 제1구리의 전기분해 방법에 관한 것이며, 여기에서 전기화학 전지의 하나 이상의 애노드 및 하나 이상의 캐쏘드를 구획/들 중의 전해질과 접촉시키고 애노드와 캐쏘드 사이에 전압을 추가로 인가시켜 구리를 생성시킨다.

[0012] 본 발명은 또한 구리를 생성시키기 위한 전기화학 전지의 설계 및 구성에 관한 것이며, 여기에서 전기화학 전지의 하나 이상의 애노드 및 하나 이상의 캐쏘드를 구획/들 중의 전해질과 접촉시킨다.

[0013] 염화 제1구리로부터 구리를 생성시키기 위한, 본 발명에 개시된 전기화학 전지는 전해질 중에 배치된 하나 이상의 애노드; 전해질 중에 배치된 하나 이상의 캐쏘드; 전극을 위한 하나 이상의 구획; 및 애노드 구획과 캐쏘드 구획 사이에 배치된 이온 교환 멤브레인을 포함한다.

[0014] 상승작용에 의해 0.01 ㎝ 내지 100 ㎝ 범위의 전극들 간의 거리가 효과적으로 작동하는 것으로 밝혀졌다.

도면의 간단한 설명

[0015] 본 발명의 실시태양들을 첨부된 도면과 함께 개시하며, 도면에서;

도 1은 본 발명의 방법에 사용되는 전기화학 전지 형태의 개략도를 도시한다.

도 2는 전기분해에 사용되는 구리 캐쏘드 및 백금 애노드의 개략도를 나타낸다.

도 3은 (a) H_2 발생 반응에 사용된 구리 분말 및 (b) CuCl의 전기분해에서 수득된 구리 분말의 X-선 회절(XRD) 패턴을 도시한다.

도 4는 구리 전극상의 구리 분말의 전기분해 침착 (deposition)을 도시한다.

도 5는 전기분해 침착된 구리 분말의 주사 전자 현미경(SEM) 상을 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 본 발명은 캐쏘드쪽에서 구리 분말 및 애노드쪽에서 염화 제2구리를 생성시키기 위한 염화 제1구리의 전기분해 방법을 나타낸다. 염화 제1구리의 전기분해를 전기화학 전지에서 수행하였다. 입자 크기, 전류 밀도, 캐쏘드

전류 효율, 염화 제1구리의 전환 및 형성되는 구리의 수율은 전류 흐름, 열 이동 및 물질 이동 공정에 강하게 의존한다. 상기 전류 흐름, 열 이동 및 물질 이동은 애노드 대 캐쏘드의 표면적 비, 전극들 간의 거리, HCl의 농도, 인가된 전압, 전해질의 유량 (flow rate), CuCl 농도 및 반응 온도에 따라 변한다.

[0017] 따라서 본 발명은 구리를 생성시키기 위한 염화 제1구리의 전기분해 방법에 관한 것이며, 여기에서 전기화학 전지의 하나 이상의 애노드 및 하나 이상의 캐쏘드를 구획/들 중의 전해질과 접촉시키고 애노드와 캐쏘드 사이에 전압을 추가로 인가시켜 구리를 생성시킨다.

[0018] 본 발명은 또한 구리를 생성시키기 위한 전기화학 전지의 설계 및 구성에 관한 것이며, 여기에서 전기화학 전지의 하나 이상의 애노드 및 하나 이상의 캐쏘드를 구획/들 중의 전해질과 접촉시킨다.

[0019] 도 1은 전기화학 전지(1)가 부식을 방지하기 위해 아크릴로 제조된, 600 ㎤ 용량을 갖는 2 개의 반쪽 전지를 포함함을 개시한다. 이들 2 개의 반쪽 전지는 이온 교환 멤브레인(4)에 의해 분리된다. 2 개의 트래퍼(7&8)가 애노드 및 캐쏘드 반쪽 전지의 유출구에 제공된다. 전기분해 동안 형성된 구리 분말은 상기 캐쏘드쪽 트래퍼의 기부 (bottom)에 침전된다. 전해질의 개별적인 폐쇄된 고리 순환이 연동 펌프(5 및 6)에 의해 제공된다.

[0020] 도 2는 반쪽 전지, 트래퍼 및 펌프가 규소 튜브를 통해 서로 연결됨을 개시한다. 구리 막대(9)가 캐쏘드로서 사용되고 백금판(10)이 애노드로서 사용되며, 여기에서 전력은 DC 전력에 의해 공급된다.

[0021] 구리를 생성시키기 위한 전기화학 전지의 구성에서 전기화학 전지의 하나 이상의 애노드 및 하나 이상의 캐쏘드가 구획/들 중의 전해질과 접촉한다.

[0022] 염화 제1구리로부터 구리를 생성시키기 위한, 본 발명에 개시된 전기화학 전지는 전해질 중에 배치된 하나 이상의 애노드; 전해질 중에 배치된 하나 이상의 캐쏘드; 전극을 위한 하나 이상의 구획; 및 애노드 구획과 캐쏘드 구획 사이에 배치된 이온 교환 멤브레인을 포함하며, 이때 상기 전극들 간의 거리는 0.01 ㎝ 내지 100 ㎝의 범위이다.

[0023] 본 발명의 전기화학 전지는 내식성 및 비전도성 물질로 구성된다. 상기와 같은 물질은 세라믹, 열가소성 또는 열경화성 중합체성 물질, 및 비전도성 물질로 코팅된 임의의 전도성 물질 중에서 선택될 수 있다.

[0024] 본 발명의 전기화학 전지에서 애노드 및 캐쏘드는 내식성 전도성 금속 및 전도성 탄소 물질로 구성된다. 전기화학 전지는 백금, 팔라듐, 루테늄, 이리듐, 오스뮴, 로듐 및 그라파이트로 이루어진 그룹 중에서 선택된 전도성 물질로 구성된다. 보다 양호한 결과를 위해서 애노드로서 백금을 갖는 전기화학 전지를 사용할 수 있다. 구성상 특징에서, 구리, 백금, 팔라듐, 루테늄, 이리듐, 오스뮴, 로듐 및 그라파이트로 이루어진 그룹 중에서 선택된 전도성 물질을 갖는 전기화학 전지의 캐쏘드를 사용할 수 있다. 보다 양호한 결과를 위해서 캐쏘드로서 구리를 갖는 전기화학 전지를 사용할 수 있다.

[0025] 전극의 표면적은 전기화학 전지의 구성에 중요한 역할을 한다. 사용될 수 있는 애노드 표면 대 캐쏘드 표면의 선택적인 비는 보다 양호한 공정을 위한 상승작용적 효과로 작용하기 위해서 0.5:1 내지 30:1의 범위이다. 이러한 표면적 비는 바람직하게는 약 8:1일 수 있다. 전기화학 전지에서, 전해질은 염산 중 염화 제1구리이며 애노드 및 캐쏘드는 이온 교환 멤브레인에 의해 분리된다. 전해질 중에서 염산은 약 0.1 N 내지 12 N 범위의 농도로 사용된다. 상기 HCl의 농도는 바람직하게는 약 1.5 N 내지 6 N의 범위일 수 있다. 전기화학 전지의 보다 양호한 결과를 위해서, 약 2.36 N의 농도를 갖는 염산이 또한 사용될 수 있다. 애노드와 캐쏘드 사이에, 0.4 V 내지 1.5 V, 바람직하게는 0.5 V 내지 1.1 V 범위의 전압을 인가할 수 있다. 그러나 전기화학 전지의 보다 양호한 결과를 위해서는 약 0.7 V의 전압을 인가할 수 있다.

[0026] 따라서 전기분해를 위한 전류 밀도와 같은 작동 매개변수는 10 mA/㎠ 내지 200 mA/㎠의 범위일 수 있다. 상기 작동 매개변수는 바람직하게는 100 mA/㎠ 내지 125 mA/㎠의 범위일 수 있다. 전지에서, 입자 크기를 기준으로 레이놀즈 수는 10 내지 500의 범위이나, 애노드 구획에서 입자 크기를 기준으로 레이놀즈 수는 약 300일 수 있는 반면 캐쏘드 구획에서 입자 크기를 기준으로 레이놀즈 수는 약 100일 수 있다.

[0027] 전기화학 전지의 더욱 또 다른 구성상 매개변수는 전기분해를 0 ℃ 내지 90 ℃ 범위의 온도에서 수행하나, 전기분해를 또한 바람직하게는 10 ℃ 내지 45 ℃ 범위의 온도에서 수행할 수 있다는 것이다. 전기화학 전지의 보다 양호한 성능을 위해서 전기분해 온도를 약 30 ℃에서 수행할 수 있다.

[0028] 따라서 염화 제1구리로부터 구리를 생성시키기 위한 전기화학 전지는 전해질 중에 배치된 하나 이상의 애노드; 전해질 중에 배치된 하나 이상의 캐쏘드; 전극을 위한 하나 이상의 구획; 애노드 구획과 캐쏘드 구획 사이에 배

치된 이온 교환 멤브레인을 포함하며, 여기에서 상기 전극들 간의 거리는 0.01 ㎝ 내지 100 ㎝의 범위이다.

[0029] 본 발명의 전기화학 전지는 세라믹, 열가소성 또는 열경화성 중합체성 물질, 및 비전도성 물질로 코팅된 임의의 전도성 물질 중에서 선택된 비전도성 및 내식성 물질로 구성된다.

[0030] 애노드 및 캐쏘드는 내식성 전도성 금속 및 전도성 탄소 물질로 구성되며, 여기에서 애노드는 백금, 팔라듐, 루테늄, 이리듐, 오스뮴, 로듐 및 그라파이트로 이루어진 그룹 중에서 선택된 전도성 물질로 구성되나, 애노드는 백금일 수 있다.

[0031] 다른 한편으로 캐쏘드는 전도성 물질이고 구리, 백금, 팔라듐, 루테늄, 이리듐, 오스뮴, 로듐 및 그라파이트로 이루어진 그룹 중에서 선택될 수 있다. 본 발명의 경우에 구리 금속이 캐쏘드일 수 있다.

[0032] 본 발명의 실시태양들 중 하나는 사용되는 애노드 표면 대 캐쏘드 표면의 비가 0.5:1 내지 30:1의 범위 및 바람직하게는 약 8:1일 수 있다는 것이다.

[0033] 본 발명의 실시태양들 중 하나는 전해질이 염산 중 염화 제1구리이고 애노드및 캐쏘드가 이온 교환 멤브레인에 의해 분리된다는 것이다.

[0034] 본 발명의 실시태양들 중 하나는 염산이 약 0.1 N 내지 12 N의 범위, 바람직하게는 약 1.5 N 내지 6 N의 범위, 보다 바람직하게는 약 2.36 N의 농도를 갖는다는 것이다.

[0035] 본 발명의 실시태양들 중 하나는 염화 제1구리가 약 0.1 N 내지 1 N의 범위, 바람직하게는 약 0.1 N 내지 약 0.8 N의 범위, 보다 바람직하게는 약 0.3 N의 농도를 갖는다는 것이다.

[0036] 본 발명의 실시태양들 중 하나는 인가된 전압이 0.4 V 내지 1.5 V의 범위, 바람직하게는 0.5 V 내지 1.1 V의 범위, 및 보다 바람직하게는 약 0.7 V인 것이다.

[0037] 본 발명의 실시태양들 중 하나는 전기분해를 10 mA/㎠ 내지 200 mA/㎠의 범위, 바람직하게는 100 mA/㎠ 내지 125 mA/㎠의 범위의 전류 밀도에서 수행한다는 것이다.

[0038] 본 발명의 더욱 또 다른 실시태양은 전기화학 전지가 입자 크기를 기준으로 10 내지 500 범위의 레이놀즈 수를 갖지만, 애노드 구획은 입자 크기를 기준으로 약 300의 레이놀즈 수를 갖고 캐쏘드 구획은 입자 크기를 기준으로 약 100의 레이놀즈 수를 갖는다는 것이다.

[0039] 본 발명의 더욱 또 다른 실시태양은 전기분해를 0 ℃ 내지 90 ℃의 범위, 바람직하게는 10 ℃ 내지 45 ℃의 범위 및 보다 바람직하게는 30 ℃의 온도에서 수행한다는 것이다.

[0040] 본 발명의 실시태양들 중 하나는 전기화학 전지에서 전극들 간의 거리가 1 ㎝ 내지 5 ㎝의 범위라는 것이다.

[0041] 본 발명은 전기화학 전지에서 수행되는, 캐쏘드쪽에서 구리 분말을 생성시키고 애노드쪽에서 염화 제2구리를 생성시키는 염화 제1구리의 전기분해 방법을 나타낸다. 본 발명의 방법에서, 염화 제1구리의 전기분해를 수행하여 구리를 생성시키며, 상기 방법은 전기화학 전지의 하나 이상의 애노드 및 하나 이상의 캐쏘드를 구획/들 중의 전해질과 접촉시키고 애노드와 캐쏘드 사이에 전압을 인가시켜 구리를 생성시키는 단계들을 포함한다.

[0042] 염화 제1구리의 전기분해를 위한 방법에서, 전압을, 0.01 ㎝ 내지 100 ㎝의 범위의 거리를 유지시킴으로써 애노드와 캐쏘드 사이에 인가시킨다. 전기분해에 사용된 전해질은 염산 중 염화 제1구리이고 애노드 및 캐쏘드가 이온 교환 멤브레인에 의해 분리된다.

[0043] 염화 제1구리의 전기분해를 위한 방법에서, 염산은 약 0.1 N 내지 12 N의 범위, 바람직하게는 약 1.5 N 내지 6 N의 범위, 및 보다 바람직하게는 약 2.36 N의 농도를 갖는다.

[0044] 더욱이 염화 제1구리의 전기분해를 위한 방법에서, 인가된 전압은 0.4 V 내지 1.5 V의 범위, 바람직하게는 0.5 V 내지 1.1 V의 범위, 보다 바람직하게는 약 0.7 V이다.

[0045] 염화 제1구리의 전기분해를 위한 방법은 10 mA/㎠ 내지 200 mA/㎠의 범위, 바람직하게는 100 mA/㎠ 내지 125 mA/㎠의 범위의 전류 밀도에서 유효하게 수행되는 것으로 밝혀졌다.

[0046] 입자 크기를 기준으로 하는 레이놀즈 수는 염화 제1구리의 전기 분해를 위한 방법에서 유효한 기여를 하며, 여기에서 전기화학 전지는 입자 크기를 기준으로 10 내지 500 범위의 레이놀즈 수를 갖지만, 애노드 구획은 입자 크기를 기준으로 약 300의 레이놀즈 수를 갖고 캐쏘드 구획은 입자 크기를 기준으로 약 100의 레이놀즈 수를 갖는다.

[0047] 전기분해를 0 ℃ 내지 90 ℃의 범위, 바람직하게는 10 ℃ 내지 45 ℃의 범위 및 보다 바람직하게는 약 30 ℃의 온도에서 유효하게 수행할 수 있다.

[0048] 전기분해 방법에서, 애노드 및 캐쏘드는 0.01 ㎝ 내지 100 ㎝의 범위, 바람직하게는 1 ㎝ 내지 5 ㎝의 범위의 전극들 간 거리를 유지시킴으로써 0.5:1 내지 30:1의 범위, 바람직하게는 약 8:1의 표면적 비를 갖는다.

[0049] 본 발명의 또 다른 실시태양은, 공정 중 사용된 전해질이 염산 중 염화 제1구리이고 여기에서 애노드 및 캐쏘드가 이온 교환 멤브레인에 의해 분리된다는 것이다.

[0050] 본 발명의 또 다른 실시태양은 염산이 약 0.1 N 내지 12 N 범위의 농도를 갖는다는 것이다. 그러나 상기 염산 범위는 바람직하게는 약 1.5 N 내지 6 N의 범위로 사용될 수 있다. 염산의 농도는 보다 바람직하게는 약 2.36 N으로 사용될 수 있다.

[0051] 본 발명 방법의 또 다른 실시태양은 인가된 전압이 0.4 V 내지 1.5 V의 범위이나, 인가된 전압은 바람직하게는 0.5 V 내지 1.1 V의 범위일 수 있다는 것이다. 염화 제1구리의 전기분해 방법에 대한 보다 양호한 결과는 0.7 V에서 전압을 인가시킴으로써 발견될 수 있다.

[0052] 본 발명 방법의 또 다른 실시태양은, 염화 제1구리의 전기분해를 위한 방법을 1 ㎃/㎠ 내지 1000 ㎃/㎠의 범위, 보다 바람직하게는 100 ㎃/㎠ 내지 125 ㎃/㎠의 범위의 전류 밀도에서 수행한다는 것이다.

[0053] 입자 크기를 기준으로 하는 레이놀즈 수는 염화 제1구리의 전기분해를 위한 본 발명의 방법에서 상승작용적인 역할 중 하나를 수행한다. 따라서, 전기화학 전지는 상승작용을 위해 입자 크기를 기준으로 10 내지 500 범위의 레이놀즈 수를 갖는 것으로 밝혀졌다. 본 발명의 방법에서, 각각의 전기화학 전지에서, 애노드 구획은 약 300의 수를 갖고 캐쏘드 구획은 입자 크기를 기준으로 약 100의 레이놀즈 수를 갖는다.

[0054] 본 발명 방법의 또 다른 실시태양은, 온도가 상기 방법에서 중요한 역할을 하므로 전기분해를 0 ℃ 내지 90 ℃ 범위의 온도에서 수행한다는 것이다. 상기 전기분해 온도는 바람직하게는 10 ℃ 내지 45 ℃의 범위 및 보다 바람직하게는 약 30 ℃일 수 있다.

[0055] 본 발명의 방법에서 전극들의 표면적은 서로에 대해 각각 현명한 비로 중요한 역할을 한다. 따라서 본 발명의 실시태양들 중 하나는 애노드 및 캐쏘드가 0.5:1 내지 30:1 범위의 표면적 비를 갖는다는 것이다. 상기 표면적은 약 8:1일 수 있으며 전극들 간의 거리는 바람직하게는 1 ㎝ 내지 5 ㎝의 범위일 수 있다.

[0056] (a) H2 발생 반응에 사용된 구리 분말 및 (b) CuCl의 전기분해에서 수득된 구리 분말의 X-선 회절(XRD) 패턴을 도 3에 도시한다.

[0057] 구리 전극 상의 구리 분말의 전기분해 침착이 도 4에 도시된 반면, 도 5는 전기분해 침착된 구리 분말의 주사 전자 현미경(SEM) 상을 도시한다.

[0058] **실시예**

[0059] **실시예 1 - 4**

[0060] 본 발명에 따라, 모든 실험을 전기화학 전지에서 수행하였다. 전해질의 순환은 연동 펌프를 사용하여 공급되었다. 애노드 대 캐쏘드의 표면적 비의 변동에 대한 결과를 표 1에 나타낸다. 반응들을 하기의 작동 조건으로 수행한다:

[0061] 작동 전극들간의 거리: 4.5 ㎝

[0062] HCl의 농도: 8 N

[0063] CuCl의 농도: 0.2 N

[0064] 인가된 전압: 0.9 V

[0065] 반응 온도: 30 ℃

표 1

[0066]

실시예 번호	애노드 대 캐쏘드의 표면적 비	평균 캐쏘드 전류 밀도 (mA/cm^2)
1	2:1	33.96
2	4:1	39.51
3	6:1	58.17
4	8:1	67.23

[0067] 상기 전기분해에서 생성된 구리 분말을 도 3에 도시된 바와 같이 XRD를 사용하여 수소 발생 반응에 사용된 구리 분말과 비교한다. 전기분해 분말의 XRD 패턴은 유사한 양상을 나타낸다. 생성된 분말은 99.99% 순수하다.

[0068] 구리 전극 상의 구리 분말의 침착을 도 4에 도시한다. 도 5는 염화 제1구리의 전기분해에서 생성된 구리 분말의 SEM 상을 도시한다. 수득된 구리 분말의 크기는 6 내지 30 ㎛의 범위이다. 수득된 구리 분말은 나뭇가지 모양이다.

[0069] **실시예 5 - 11**

[0070] 본 발명에 따라, 모든 실험을 전기화학 전지에서 수행하였다. 전해질의 순환은 연동 펌프를 사용하여 공급되었다. 전극들 간의 거리의 변동에 대한 결과를 표 2에 나타낸다. 반응들을 하기의 작동 조건으로 수행한다:

[0071] 애노드 대 캐쏘드의 표면적 비: 12:1

[0072] HCl의 농도: 5 N

[0073] CuCl의 농도: 0.2 N

[0074] 인가된 전압: 0.65 V

[0075] 반응 온도: 30 ℃

표 2

[0076]

실시예 번호	전극간 거리 (cm)	평균 캐쏘드 전류 밀도 (mA/cm^2)
5	1	33.52
6	1.7	34.07
7	2.7	41.46
8	3.5	67.23
9	4	65.92
10	5	58.49

[0077] **실시예 12 - 16**

[0078] 본 발명에 따라, 모든 실험을 전기화학 전지에서 수행하였다. 전해질의 순환은 연동 펌프를 사용하여 공급되었다. HCl의 농도(N)의 변동에 대한 결과를 표 3에 나타낸다. 반응들을 하기의 작동 조건으로 수행한다:

[0079] 애노드 대 캐쏘드의 표면적 비: 15:1

[0080] 전극들 간의 거리: 3.5 cm

[0081] CuCl의 농도: 0.2 N

[0082] 인가된 전압: 0.85 V

[0083] 반응 온도: 30 ℃

표 3

[0084]

실시예 번호	HCl의 농도 (N)	평균 캐쏘드 전류 밀도 (mA/cm^2)
12	2	87.31
13	3	79.3
14	5	75.97
15	7	69.04
16	8	67.23

[0085] **실시예 17 - 19**

[0086] 본 발명에 따라, 모든 실험을 전기화학 전지에서 수행하였다. 전해질의 순환은 연동 펌프를 사용하여 공급되었다. 전압의 변동에 대한 결과를 표 4에 나타낸다. 반응들을 하기의 작동 조건으로 수행한다:

[0087] 애노드 대 캐쏘드의 표면적 비: 5:1

[0088] 전극들 간의 거리: 3.5 cm

[0089] HCl의 농도: 4 N

[0090] CuCl의 농도: 0.2 N

[0091] 반응 온도: 30 ℃

표 4

[0092]

실시예 번호	전압 (V)	평균 캐쏘드 전류 밀도 (mA/cm^2)
17	0.6	50.29
18	0.8	70.37
19	1.0	87.31

[0093] **실시예 20 - 24**

[0094] 본 발명에 따라, 모든 실험을 전기화학 전지에서 수행하였다. 전해질의 순환은 연동 펌프를 사용하여 공급되었다. 전해질의 유량 (flow rate)의 변동에 대한 결과를 표 5에 나타낸다. 반응들을 하기의 작동 조건으로 수행한다:

[0095] 애노드 대 캐쏘드의 표면적 비: 8:1

[0096] 전극들 간의 거리: 4.5 cm

[0097] HCl의 농도: 6.5 N

[0098] CuCl의 농도: 0.2 N

[0099] 전압: 0.6 V

[0100] 반응 온도: 30 ℃

표 5

[0101]

실시예 번호	전해질의 유량 (ml/분)	평균 캐쏘드 전류 밀도 (mA/cm^2)
20	125	50.29
21	175	51.88
22	200	58.33
23	250	70.37
24	125c,250a	59.99

[0102] 표 5에 사용된 기호들은 하기의 의미를 갖는다:

[0103] c = 캐쏘드액쪽 유량, a = 애노드액 유량

[0104] **실시예 25 - 27**

[0105] 본 발명에 따라, 모든 실험을 전기화학 전지에서 수행하였다. 전해질의 순환은 연동 펌프를 사용하여 공급되었다. CuCl의 농도의 변동에 대한 결과를 표 6에 나타낸다. 반응들을 하기의 작동 조건으로 수행한다:

[0106] 애노드 대 캐쏘드의 표면적 비: 10:1

[0107] 전극들 간의 거리: 3.5 cm

[0108] HCl의 농도: 4 N

[0109] 전압: 0.7 V

[0110] 반응 온도: 30 ℃

표 6

[0111]

실시예 번호	CuCl의 농도 (N)	평균 캐쏘드 전류 밀도 (mA/cm^2)
25	0.1	70.37
26	0.4	92.35
27	0.8	106.21

[0112] **실시예 28 - 31**

[0113] 본 발명에 따라, 모든 실험을 전기화학 전지에서 수행하였다. 전해질의 순환은 연동 펌프를 사용하여 공급되었다. 반응 온도의 변동에 대한 결과를 표 7에 나타낸다. 반응들을 하기의 작동 조건으로 수행한다:

[0114] 애노드 대 캐쏘드의 표면적 비: 8:1

[0115] 전극들 간의 거리: 3.5 cm

[0116] HCl의 농도: 2.36 N

[0117] CuCl의 농도: 0.4 N

[0118] 전압: 0.9 V

[0119] 반응 온도: 30 ℃

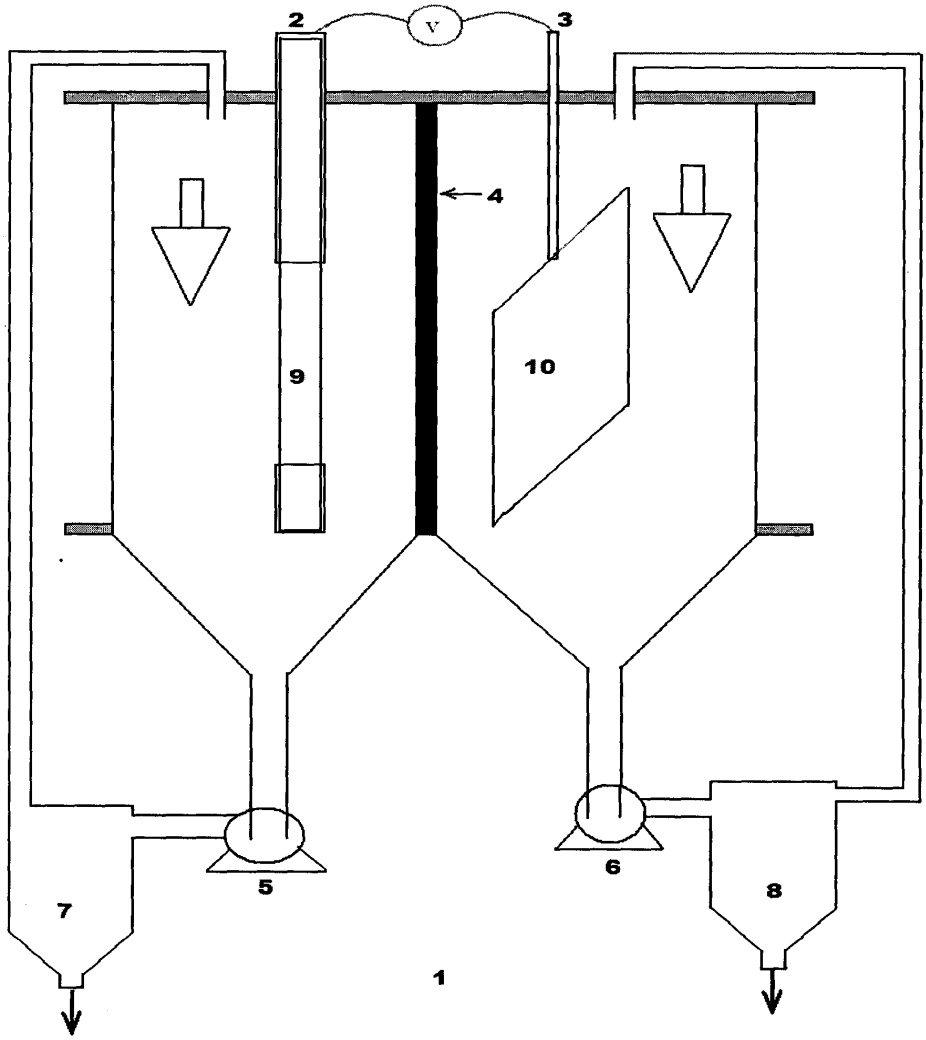
표 7

[0120]

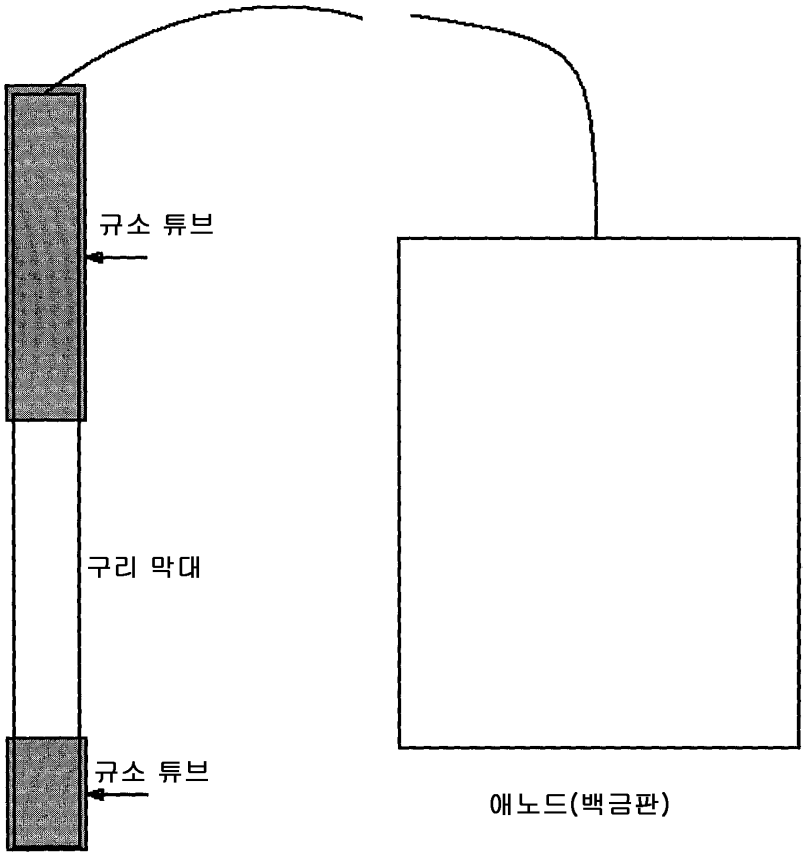
실시예 번호	반응 온도 (°C)	평균 캐쏘드 전류 밀도 (mA/cm^2)
28	20	67.38
29	30	70.37
30	45	84.63
31	60	98.23

도면

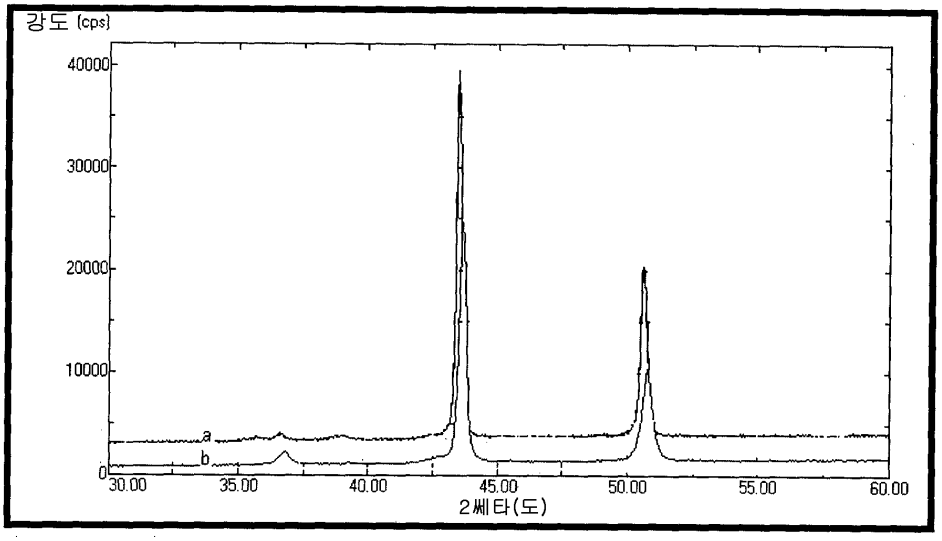
도면1



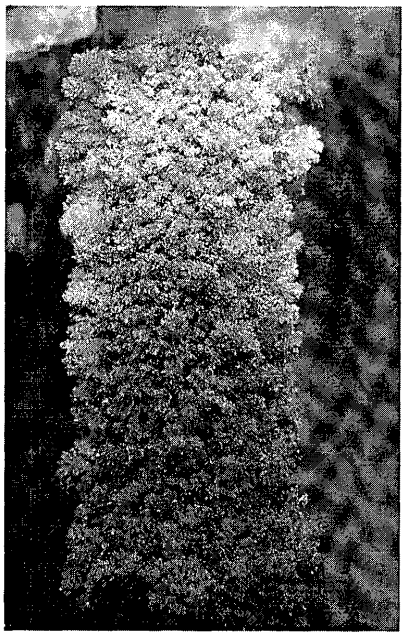
도면2


규소 튜브
구리 막대
규소 튜브
애노드(백금판)
캐쏘드(구리 막대)

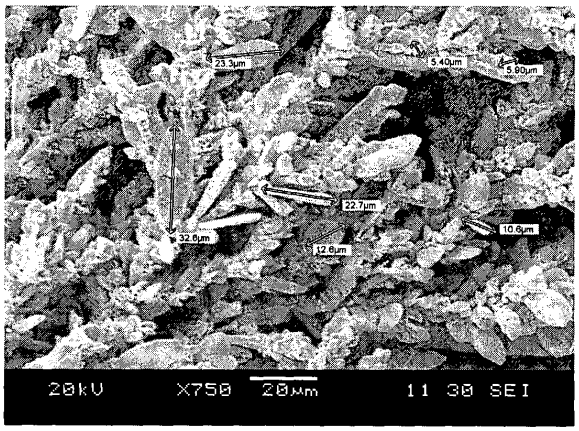
도면3


강도 (cps)
40000
30000
20000
10000
0
a
b
30.00
35.00
40.00
45.00
50.00
55.00
60.00
2세타(도)

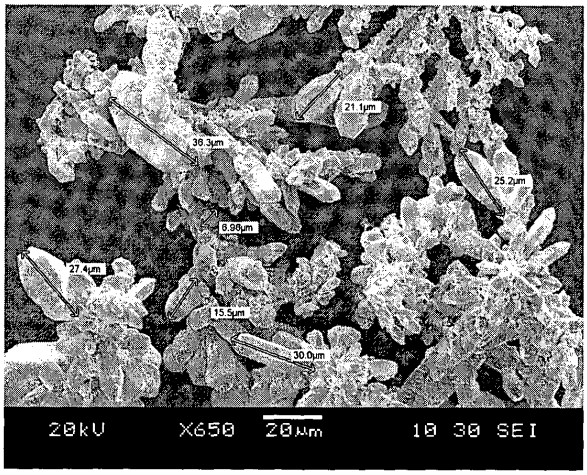
도면4



도면5


23.3μm
5.40μm
5.90μm
22.7μm
32.6μm
10.6μm
12.6μm
20kV X750 20μm 11 30 SEI

(a)


21.1μm
36.3μm
25.2μm
8.98μm
27.4μm
15.5μm
30.0μm
20kV X650 20μm 10 30 SEI

(b)