(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0097176
(43) 공개일자 2016년08월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25B 11/18 (2006.01) *C25B 11/03* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C25B 11/18 (2013.01)
C25B 11/03 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0098752(분할)
(22) 출원일자 2016년08월03일
심사청구일자 없음
(62) 원출원 특허 10-2013-0141604
원출원일자 2013년11월20일
심사청구일자 2014년09월01일

(71) 출원인
서강대학교산학협력단
서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)
(72) 발명자
신운섭
서울특별시 마포구 독막로 266, 107동 1204호 (대흥동, 대흥동태영아파트)
박미정
서울특별시 마포구 희우정로20길 16, 303호 (망원동, 한독하이츠)
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

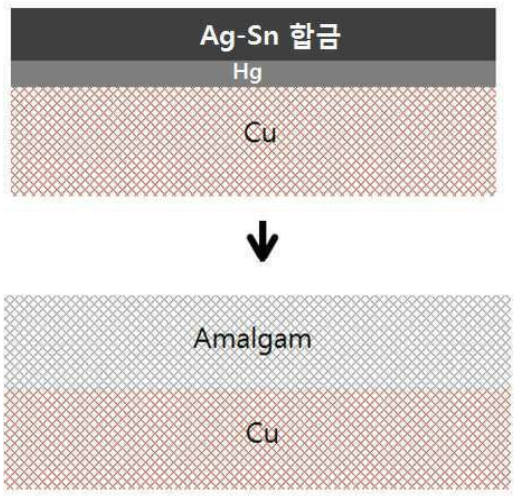
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **아말감 전극, 이의 제조 방법, 및 이를 이용한 이산화탄소의 전기화학적 환원 방법**

(57) 요 약

본원은, 아말감 전극의 제조 방법, 이에 의해 제조되는 아말감 전극, 및 상기 아말감 전극을 이용하는 이산화탄소의 전기화학적 환원 방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1a



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	20142010201800
부처명	산업통상자원부
연구관리전문기관	한국에너지기술평가원
연구사업명	에너지자원융합원천기술개발사업
연구과제명	포집된 CO_2 를 활용한 고부가 화학제품 기존 생산공정 혁신기술 개발
기 여 율	1/1
주관기관	㈜테크윈
연구기간	2014.12.01 ~ 2018.09.30

명 세 서

청구범위

청구항 1

수은(Hg)을 전착시켜 형성된 수은층과, Ag, Sn, Cu, Zn, Pb, Sb, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 금속을 전착시켜 형성된 금속층을 다공성 기재 전극의 표면에 형성하여 아말감화하는 것을 포함하고,

상기 전착은 상기 수은의 이온 또는 상기 금속의 이온을 함유하는 용액에 상기 다공성 기재 전극을 담근 후 상기 수은 또는 상기 금속을 전기화학적으로 환원시키는 것인,

다공성 아말감 전극의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 다공성 기재 전극은 구리, 주석, 니켈, 탄소, 유리탄소, 은, 금, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 물질을 포함하는 것인, 다공성 아말감 전극의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 다공성 기재 전극의 표면에 상기 전착에 의해 수은층을 형성시키고;

상기 수은층 상에 상기 전착에 의해 Ag, Sn, Cu, Zn, Pb, Sb, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 금속을 포함하는 금속층을 형성시키고; 및,

상기 수은층 및 금속층이 아말감화되는 것

을 포함하며,

상기 과정을 1 회 이상 수행하는 것인, 다공성 아말감 전극의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 다공성 기재 전극의 표면에 상기 전착에 의해 Ag, Sn, Cu, Zn, Pb, Sb, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 금속을 포함하는 금속층을 형성시키고;

상기 금속층 상에 상기 전착에 의해 수은층을 형성시키고; 및,

상기 금속층 및 수은층이 아말감화되는 것

을 포함하며,

상기 과정을 1 회 이상 수행하는 것인, 다공성 아말감 전극의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 제조되며,

다공성 기재 전극의 표면에 전착에 의해 형성된 수은층 및 전착에 의해 형성된 금속층을 아말감화하여

형성되는, 다공성 아말감 전극.

청구항 6

제 5 항에 따른 다공성 기재 전극의 표면에 전착에 의해 형성된 수은층 및 전착에 의해 형성된 금속층을 아말감화하여 형성되는 다공성 아말감 전극을 이용하는, 이산화탄소의 전기화학적 환원 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

전기화학적 반응기의 환원 전극부에 이산화탄소를 포함하는 용액을 공급하는 단계; 및,

상기 다공성 아말감 전극을 포함하는 작업전극, 및 상대전극에 전류를 인가하여 이산화탄소를 환원시키는 단계를 포함하는, 이산화탄소의 전기화학적 환원 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 용액은 $KHCO_3$, $NaHCO_3$, K_2SO_4, NaCl, KCl, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 전해질을 포함하는 것인, 이산화탄소의 전기화학적 환원 방법.

청구항 9

제 7 항에 있어서,

상기 전류는 1 mA/cm^2 내지 200 mA/cm^2인 것인, 이산화탄소의 전기화학적 환원 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본원은, 아말감 전극의 제조 방법, 이에 의해 제조되는 아말감 전극, 및 상기 아말감 전극을 이용하는 이산화탄소의 전기화학적 환원 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 아말감은 수은과 다른 금속과의 합금을 통칭하는데 이러한 아말감은 수은의 전극활성을 가지면서 고체상으로 구현 가능하기 때문에 이를 전극물질로 활용하기 위한 연구가 진행되어 왔다. 일반적으로 은 아말감(silver amalgam)을 활용한 것들이 많고, 최근에는 치과용 아말감을 이산화탄소의 전기화학적 환원 반응에 적용한 경우도 보고된 바 있다. 이 모든 경우에 아말감 전극을 제조 시 아말가메이터(Amalgamator)를 이용하여 금속 파우더와 수은을 빠른 속도로 혼합하여 반죽형태를 만든 후 이를 일정 모양의 주형에 넣어 굳히는 방법(아말감화 반응, Amalgam setting reaction)을 사용하고 있다. 특히, 치과용 아말감은 수은과 아말감 파우더를 혼합하여 제조하는데, 아말감 파우더는 구리(Cu)의 함량에 따라 저동(low-copper)과 고동(high-copper) 아말감으로 분류한다. 예를 들어, Nordiska사의 ANA 2000 아말감 파우더는 Ag, Sn, 및 Cu 가 각각 43.1 중량%, 30.8 중량%, 및 26.1 중량%씩 포함되어 있다. 상기 아말감파우더 55 중량%에 액체 수은 45 중량%를 잘 혼합하면 치과용 아말감이 제조된다. 이 경우 최종적으로 Hg(45 중량%), Ag(24 중량%), Sn (17 중량%), 및 Cu(14 중량%)의 조성이 만들어진다. 상기와 같이 혼합 후에 굳히는 방식으로 아말감 전극을 제조하는 것[대한민국 등록특허 제1324742호 참조]은, 다양한 형태의 전극 표면, 예를 들어, 다공성 구조를 가진 전극의 표면에 아말감을 형성시켜 전극을 구현하는 데에는 적용이 불가능한 문제점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] 본원은, 아말감 전극의 제조 방법, 이에 의해 제조되는 아말감 전극, 및 상기 아말감 전극을 이용하는 이산화탄소의 전기화학적 환원 방법에 관한 것이다.

[0004] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0005] 본원의 제 1 측면은, 수은(Hg)과, Ag, Sn, Cu, Zn, Pb, Sb, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 금속을 기재 전극의 표면에 전착(electroplating)시키는 것을 포함하는, 아말감 전극의 제조 방법을 제공한다.

[0006] 본원의 제 2 측면은, 상기 본원의 제 1 측면에 따라 제조되는, 아말감 전극을 제공한다.

[0007] 본원의 제 3 측면은, 상기 본원의 제 2 측면에 따른 아말감 전극을 이용하는, 이산화탄소의 전기화학적 환원 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0008] 본원에 의하면, 수은에 의한 독성을 무시할 수 있는 수준의 안전한 치과용 아말감을 다양한 기재 전극 표면에 구현함으로써 표면만 개질된 전극을 구성할 수 있고, 특히 다공성 구조에 적용하면 더 큰 표면적을 가지는 아말감 전극을 제조할 수 있으며, 이러한 특성을 가지는 아말감 전극을 이산화탄소의 전기화학적 전환, 수소의 전기화학적 발생 등에 적용시켜 높은 효율을 나타낼 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0009] 도 1a 및 도 1b는, 본원의 일 실시예에 따른 아말감 전극의 제조 방법을 나타내는 모식도이다.

도 2 및 도 3은, 본원의 일 실시예에 따른 아말감 전극을 이용하는 이산화탄소의 전기화학적 환원 반응에서 정전류에 따른 환원전극의 전압 및 효율(%)을 나타내는 그래프이다.

도 4a 및 도 4b는, 본원의 일 실시예에 따른 아말감 전극의 표면을 나타내는 광학현미경 사진이다.

도 5는, 본원의 일 실시예에 따른 아말감 전극의 X-선 회절(XRD) 분석 결과를 나타내는 그래프이다.

도 6은, 본원의 일 실시예에 따른 아말감 형성 전의 기재 전극 표면의 금속층의 X-선 회절(XRD) 분석 결과를 나타내는 그래프이다.

도 7은, 본원의 일 실시예에 따른 아말감 전극의 X-선 회절(XRD) 분석 결과를 나타내는 그래프이다.

도 8은, 본원의 일 실시예에 따른 아말감 전극을 이용하는 수소 발생 반응에서 정전압에 따른 전류밀도를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0010] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0011] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.

[0012] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

[0013] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 상대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0014] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용 오차가 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.

[0015] 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(들)"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] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.

[0019] 이하, 본원의 구현예를 상세히 설명하였으나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0021] 본원의 제 1 측면은, 수은(Hg)과, Ag, Sn, Cu, Zn, Pb, Sb, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 금속을 기재 전극의 표면에 전착(electroplating)시키는 것을 포함하는, 아말감 전극의 제조 방법을 제공한다. 본원에 따른 상기 아말감은 치과용 아말감을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 치과용 아말감은 수은에 의한 독성을 무시할 수 있는 안전한 아말감을 제공할 수 있으며, 주성분으로서 Ag_2Hg_3를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0022] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 기재 전극은 다공성 기재, 판형 기재, 또는 로드형 기재를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 다공성 기재는 그래뉼(granule) 집합체, 표면처리에 의한 다공성화 전극, 메쉬(mesh)형 금속 전극을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0023] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 기재 전극은 구리, 주석, 니켈, 탄소, 유리탄소, 은, 금, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 물질을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0024] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전착(electroplating)은, 상기 수은 또는 상기 금속을 함유하는 용액에 상기 전극을 담근 후 상기 수은 또는 상기 금속을 전기화학적으로 환원시켜 상기 기재 전극의 표면에 수은층 또는 금속층을 형성시키는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0025] 본원에 따른 상기 수은 또는 상기 금속을 함유하는 용액은 상기 수은 또는 상기 금속의 이온을 함유하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 수은 또는 상기 금속의 이온은 상기 수은 또는 상기 금속의 염들로부터 제공될 수 있으며, 상기 염들은 상기 수은 또는 상기 금속의 할로겐화물(halides), 질화물(nitrates), 설페이트(sulfates), 설퍼메이트(sulfamates), 알칸 설포네이트(alkane sulfonates), 알칸올 설포네이트(alkanol sulfonate), 시아나이드(cyanides), 아세테이트(acetates), 또는 시트레이트(citrates) 등을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 수은 또는 상기 금속을 함유하는 용액은 $Hg(NO_3)_2$, $SnSO_4$, 또는 Ag_2SO_4 등의 상기 수은 또는 상기 금속의 염을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0026] 본원에 따른 상기 수은 또는 상기 금속을 함유하는 용액 중 상기 수은 또는 상기 금속의 농도는 약 30 mM 이하인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 수은 또는 상기 금속을 함유하는 용액 중 상기 수은 또는 상기 금속의 농도는 약 2 mM 이하, 약 5 mM 이하, 약 10 mM 이하, 약 15 mM 이하, 약 20 mM 이하, 약 25 mM 이하, 또는 약 30 mM 이하인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0027] 본원에 따른 상기 용액은 전해질을 포함하며, 이러한 전해질은 특별히 제한 되지 않는다. 예를 들어, 상기 전해질은 KCN, $SC(NH_2)_2$, H_2SO_4 등의 전해질을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원에 따른 상기 용액 중 상기 전해질의 농도는 약 10 M 이하인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 용액 중 상기 전해질의 농도는 약 0.1 M 이하, 약 0.2 M 이하, 약 1 M 이하, 약 2 M 이하, 약 5 M 이하, 또는 약 10 M 이하인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0028] 본원에 따른 상기 전착의 전기화학적 환원은 정전압 또는 정전류의 인가, 또는 전위변화 등 다양한 방법으로 수행될 수 있다. 예를 들어, 본원에 따른 전착의 전기화학적 환원 시 정전류를 인가하는 경우, 상기 정전류의 인

가값은 약 50 mA/cm^{2}이하인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있으며, 예를 들어, 상기 정전류는 약 5 mA/cm^2 이하, 약 8 mA/cm^2 이하, 약 10 mA/cm^2 이하, 약 15 mA/cm^2 이하, 약 20 mA/cm^2 이하, 약 25 mA/cm^2 이하, 약 30 mA/cm^2 이하, 약 35 mA/cm^2 이하, 약 40 mA/cm^2 이하, 약 45 mA/cm^2 이하, 또는 약 50 mA/cm^2 이하로서 가해주는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 본원에 따른 전착의 전기화학적 환원 시 정전압을 인가하는 경우, 또는 전위 변화를 이용할 수 있으며, 상기 정전압의 인가값 또는 전위 변화의 범위는 약 - 0.2 V 내지 약 - 1.2 V(기준 전극 : Ag/AgCl)일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 정전압의 인가값 또는 전위 변화의 범위는 약 - 0.2 V 내지 약 - 1.2 V, 약 - 0.2 V 내지 약 - 1 V, 약 - 0.2 V 내지 약 - 0.8 V, 약 - 0.2 V 내지 약 - 0.6 V, 약 - 0.2 V 내지 약 - 0.4 V, 약 - 0.4 V 내지 약 - 1.2 V, 약 - 0.4 V 내지 약 - 1 V, 약 - 0.4 V 내지 약 - 0.8 V, 약 - 0.4 V 내지 약 - 0.6 V, 약 - 0.6 V 내지 약 - 1.2 V, 약 - 0.6 V 내지 약 - 1 V, 약 - 0.6 V 내지 약 - 0.8 V, 약 - 0.8 V 내지 약 - 1.2 V, 약 - 0.8 V 내지 약 - 1 V, 또는 약 - 1 V 내지 약 - 1.2 V 일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0029] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 아말감 전극의 제조 방법은 상기 기재 전극의 표면에 상기 전착에 의해 수은층을 형성시키고; 상기 수은층 상에 상기 전착에 의해 Ag, Sn, Cu, Zn, Pb, Sb, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 금속을 포함하는 금속층을 형성시키고; 및, 상기 수은층 및 금속층이 아말감화되는 것을 포함하며, 상기 과정을 1 회 이상 수행하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0030] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 아말감 전극의 제조 방법은 상기 기재 전극의 표면에 상기 전착에 의해 Ag, Sn, Cu, Zn, Pb, Sb, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 금속을 포함하는 금속층을 형성시키고; 상기 금속층 상에 상기 전착에 의해 수은층을 형성시키고; 및, 상기 금속층 및 수은층이 아말감화되는 것을 포함하며, 상기 과정을 1 회 이상 수행하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0031] 본원에 따른 상기 수은층 및 금속층의 각각의 두께는 약 0.1 ㎛ 내지 약 2 ㎛인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 수은층 및 금속층 각각의 두께는 약 0.1 ㎛ 내지 약 2 ㎛, 약 0.1 ㎛ 내지 약 1.5 ㎛, 약 0.1 ㎛ 내지 약 1 ㎛, 약 0.1 ㎛ 내지 약 0.5 ㎛, 약 0.5 ㎛ 내지 약 2 ㎛, 약 0.5 ㎛ 내지 약 1.5 ㎛, 약 0.5 ㎛ 내지 약 1 ㎛, 약 1 ㎛ 내지 약 2 ㎛, 약 1 ㎛ 내지 약 1.5 ㎛, 또는 약 1.5 ㎛ 내지 약 2 ㎛인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0032] 본원에 따른, 상기 아말감 전극은 약 35 내지 약 55 중량부의 Hg, 약 14 내지 약 34 중량부의 Ag, 약 7 내지 약 17 중량부의 Sn 및 약 4 내지 약 24 중량부의 Cu를 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0034] 본원의 제 2 측면은, 상기 제 1 측면에 따른 방법에 의해 제조되는, 아말감 전극 제공한다. 본 측면에 따른 상기 아말감 전극에 대하여 본원의 제 1 측면에 대하여 기재된 내용이 모두 적용될 수 있다.

[0036] 본원의 제 3 측면은, 상기 제 2 측면에 따른 아말감 전극을 이용하는, 이산화탄소의 전기화학적 환원 방법을 제공한다. 본 측면에 따른, 상기 아말감 전극에 대하여 본원의 제 1 측면 및 제 2 측면에 대하여 기재된 내용이 모두 적용될 수 있다.

[0037] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이산화탄소의 전기화학적 환원 방법은 전기화학적 반응기의 환원 전극부에 이산화탄소를 포함하는 용액을 공급하는 단계; 및, 상기 아말감 전극을 포함하는 작업전극, 및 상대전극에 전류를 인가하여 이산화탄소를 환원시키는 단계를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0038] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 용액은 $KHCO_3$, $NaHCO_3$, K_2SO_4, NaCl, KCl, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 전해질을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원에 따른 상기 용액 중 상기 전해질의 농도는 약 5 M 이하인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 전해질의 농도는 약 0.5 M 이하, 약 1 M 이하, 약 2 M 이하, 약 3 M 이하, 약 4 M 이하, 또는 약 5 M 이하인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0039] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전류(전류밀도)는 약 1 mA/cm^2 내지 약 200 mA/cm^{2}인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 전류는 약 1 mA/cm^2 내지 약 200 mA/cm^2, 약 1 mA/cm^2 내지 약 150 mA/cm^2, 약 1 mA/cm^2 내지 약 100 mA/cm^2, 약 1 mA/cm^2 내지 약 50 mA/cm^2, 약 50 mA/cm^2 내지 약 200 mA/cm^2,

약 50 mA/cm^2 내지 약 150 mA/cm^2, 약 50 mA/cm^2 내지 약 100 mA/cm^2, 약 100 mA/cm^2 내지 약 200 mA/cm^2, 약 100 mA/cm^2 내지 약 150 mA/cm^2, 또는 약 150 mA/cm^2 내지 약 200 mA/cm^2인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0040] 본원에 따른 이산화탄소의 전기화학적 환원 방법에서, 판형 기재의 아말감 전극을 활용하는 경우 약 5 mA/cm^2 내지 약 10 mA/cm^2 이상의 전류밀도가 가해지면 안정적이고 효율적인 전기분해가 불가능하나, 다공성 기재의 아말감 전극을 활용할 경우 약 10 배 이상 높은 전류밀도에서도 안정적으로 전기분해가 가능한 장점이 있다.

[0041] 본원에 따른 상기 환원 방법의 효율은 포름산염으로의 전환 효율을 통해 측정할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0042] 본원에 따른 상기 환원 방법의 전류 효율은 약 80% 이상 또는 약 90% 이상일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0043] 본원에 따른 상기 환원 방법에서 포름산염으로의 전환은 약 8 시간 이상 지속될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들면, 상기 환원 반응에서 포름산염으로의 전환은 약 8 시간 이상, 약 9 시간 이상, 약 12 시간 이상, 약 15 시간 이상, 약 18 시간 이상, 또는 약 21 시간 이상 지속될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0045] 이하, 본원에 대하여 실시예를 첨부된 도면을 참조하여 좀더 구체적으로 설명하지만, 하기 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것일 뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0047] **[실시예]**

[0048] **실시예 1: Hg층 형성 후 Ag-Sn층을 형성시키는 다공성 아말감 전극**

[0049] 메쉬(mesh) 형태의 다공성 구리 전극을 0.1 M의 KCN 을 전해질로서 포함하는 10 mM의 $Hg(NO_3)_2$ 용액에 함침시킨 후, 8 mA/cm^2의 정전류로써 환원시켜 Hg를 다공성 구리 전극 표면에 전착시켜 Hg층을 형성하였다. 매우 얇은 두께의 Hg층이 형성된 전극을 0.2 M 의 $SC(NH_2)_2$ 와 2 M 의 H_2SO_4를 전해질로서 포함하는 20 mM $SnSO_4$과 2 mM Ag_2SO_4 의 혼합 용액에 넣은 후, 10 mA/cm^2의 정전류를 걸어주어 Ag-Sn층을 2차 전착시켰다. 이 경우 상대전극(counter electrode)은 판형(plate) Sn 전극을 적용하였다. 하루 정도 시간이 지나면서 Hg 및 Ag-Sn의 아말감화(amalgam setting) 반응이 진행되면서 단단한 고체형 전극이 형성됨을 확인할 수 있었다. 본 실시예에 따른 다공성 아말감 전극의 제조 방법을 나타내는 모식도를 도 1a에 나타내었다.

[0051] **실시예 2: Ag-Sn층 형성 후 Hg층을 형성시키는 다공성 아말감 전극**

[0052] 메쉬(mesh) 형태의 다공성 구리 전극을 0.2 M의 $SC(NH_2)_2$ 과 2 M의 H_2SO_4을 전해질로서 포함하는 20 mM $SnSO_4$과 2 mM Ag_2SO_4 혼합 용액에 함침시킨 후, 10 mA/cm^2의 정전류를 걸어 주어 Ag_3Sn 상을 포함하는 Ag-Sn층을 1차로 형성시켰다. 이 경우 상대전극(counter electrode)은 판형(plate) Sn 전극을 이용하였다. 상기 Ag-Sn층이 형성된 전극을 0.1 M의 KCN 전해질이 포함된 10 mM의 $Hg(NO_3)_2$ 용액에 넣고 8 mA/cm^2의 정전류를 걸어 환원시켜 Hg를 2차 전착시켰고, 시간이 지남에 따라 Ag-Sn 및 Hg가 아말감화(amalgam setting)되면서 다공성 아말감 전극이 형성됨을 확인할 수 있었다. 본 실시예에 따른 다공성 아말감 전극의 제조 방법을 나타내는 모식도를 도 1b에 나타내었다.

[0054] **실시예 3 : 다공성 아말감 전극을 이용하는 이산화탄소의 전기화학적 환원** 방법

[0055] 상기 실시예 1로부터 제조된 다공성 아말감 전극을 이산화탄소의 전기화학적 환원 반응에 활용하였다. 구체적

으로, 0.5 M의 K_2SO_4 용액, 다공성 아말감 전극, 및 IrOx 코팅된 Ti 전극(상대전극)을 이용하였으며, KS RnD 10A 정전류기를 사용하여 겉보기 면적 9 cm^2의 다공성 아말감 전극에 정전류를 인가하였다. 그 후, 포름산염이 생성되는 효율(전류 효율) 및 지속 시간을 관찰하였다.

[0057] **(1) 40 mA/cm^2의 전류를 인가하였을 경우**

[0058] 상기 실시예 1에 따른 다공성 아말감 전극에 40 mA/cm^2의 정전류를 걸어주었을 때, 약 3.6 V 정도의 전압이 양단에 걸림이 관찰되었고, 포름산염으로의 전환 전류효율이 약 21 시간 동안, 약 90 % 로써 매우 우수함을 확인하였으며, 그 결과를 도 2에 나타내었다. 또한, 이 때 생성된 포름산염의 농도는 0.5 M 정도임을 확인할 수 있었다.

[0060] **(2) 100 mA/cm^2의 전류를 인가하였을 경우**

[0061] 상기 실시예 1에 따른 다공성 아말감 전극에 100 mA/cm^2의 정전류를 걸어주었을 때, 약 3.8 V 정도의 전압이 양단에 걸림이 관찰되었고, 약 9 시간 동안 약 80% 내지 90%의 효율로 포름산염이 생성됨을 확인할 수 있었으며, 그 결과를 도 3에 나타내었다. 또한, 이 때 생성된 포름산염의 농도는 0.5 M 정도임을 확인할 수 있었다.

[0063] **실험예 1 : 광학현미경 분석**

[0064] 상기 실시예 1에서 제조된 다공성 아말감 전극의 표면의 광학현미경 분석을 Xi-CAM[(주)베스텍비젼]을 이용하여 수행하였으며, 그 결과를 도 4a 및 도 4b에 나타내었다. 상기 실시예 1에서 제조된 다공성 아말감 전극의 표면을 관찰한 결과, 구리가 전혀 보이지 않고, 아말감이 잘 전착되었음을 알 수 있고 (도 4a), 이를 조금 더 상세히 보면 아말감 생성 후 다공성 표면이 형성되었음을 확인할 수 있었다 (도 4b).

[0066] **실험예 2 : X-선 회절(XRD) 분석**

[0067] 상기 실시예 1 및 실시예 2에서 제조된 다공성 아말감 전극의 XRD 분석을 Mini Flex Ⅱ(Rigaku)를 이용하여 수행하였으며, 그 결과를 도 5 내지 도 7에 나타내었다. 구체적으로, 도 5는 상기 실시예 1에 따른 다공성 아말감 전극에 대한 결과이고, 도 6은 상기 실시예 2 에서 다공성 구리 전극에 Ag-Sn층을 먼저 형성시킨 후 XRD 분석을 수행한 결과이고, 및 도 7은 상기 실시예 2에 따른 다공성 아말감 전극에 대한 결과이다. 결과적으로, 두 실험예 모두에서 치과용 아말감의 주성분인 Ag_2Hg_3 상이 형성된 것을 확인할 수 있었다.

[0069] **실험예 3: 다공성 아말감 전극을 이용한 전기화학적 수소 발생 측정**

[0070] 판형 아말감 전극 및 상기 실시예 1의 다공성 아말감 전극을 전기화학적 수소 발생 실험[EG & G 273A Potentiostat(Princeton Applied Research) 이용]에 각각 활용하였다. 0.5 M $KHCO_3$과 2 M KCl가 혼합된 용액에서 Ag/AgCl 기준 전극에 - 2.0 V의 정전압을 걸어주어 전기분해를 하였을 때, 판형 아말감 전극의 경우 약 10 mA/cm^2의 전류밀도를 나타내며, 수소 발생 반응이 진행되었고, 상기 실시예 1에 따른 다공성 아말감 전극을 이용한 경우 약 25 mA/cm^2의 전류밀도를 나타내며, 수소 발생 반응이 진행되었으며, 이러한 결과를 도 8에 나타내었다. 이와 같이 다공성 아말감 전극은 판형 전극과 비교하여 동일한 면적에서 더 높은 전류밀도로, 효율적인 전기분해 시스템을 제조할 수 있음을 확인할 수 있었다.

[0072] 상기 실시예 및 실험예의 결과를 종합하면, 본 실시예에 따른 아말감 전극은 수은층 및 금속층의 전착에 의해 다공성 전극 표면에 아말감을 형성시킴으로써 다공성 전극에 적용이 가능하였고, 상기 다공성에 의해 더 넓은 표면적을 제공함으로써 상기 다공성 아말감 전극을 이용하여 전기화학적으로 이산화탄소 환원 및 수소 발생 반

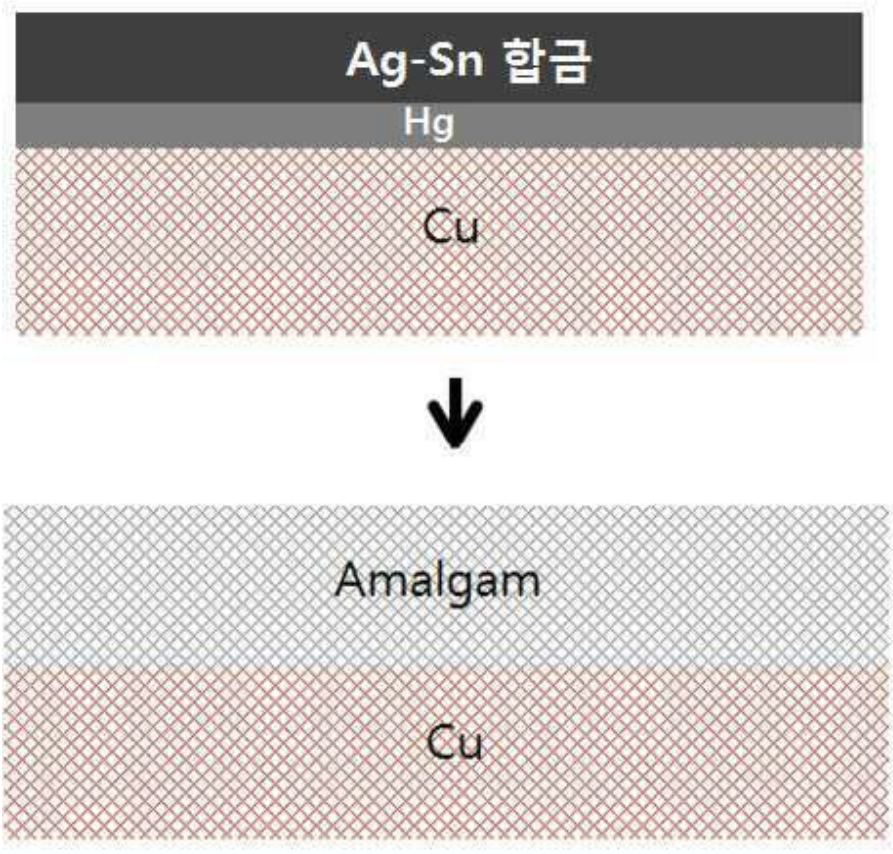
응에서 높은 효율을 나타냄을 확인할 수 있었다.

[0074] 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 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수도 있다.

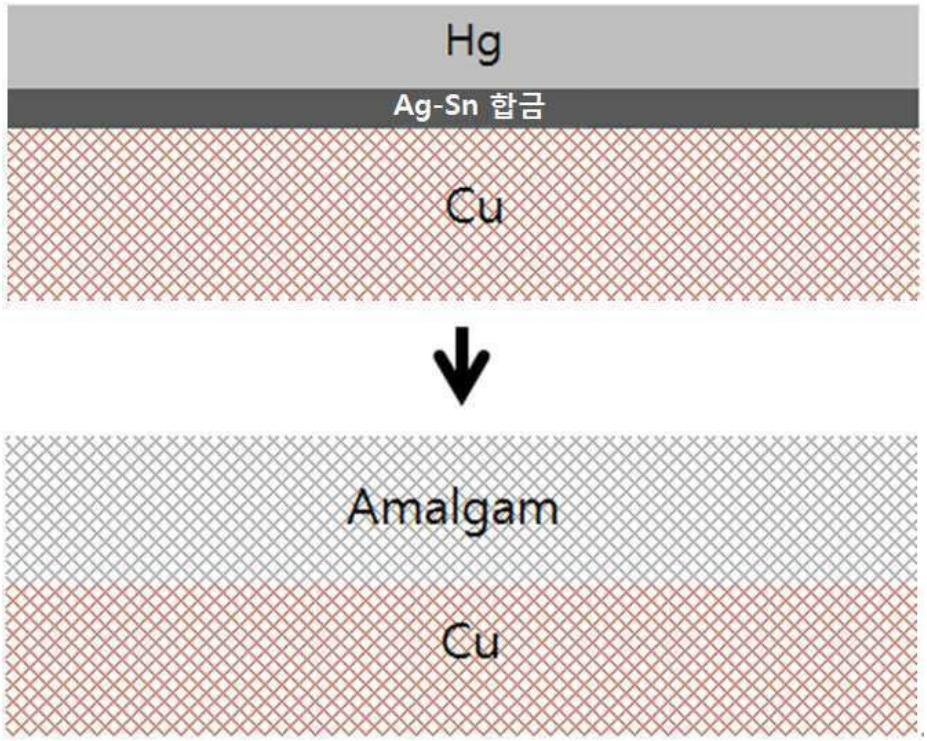
[0075] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

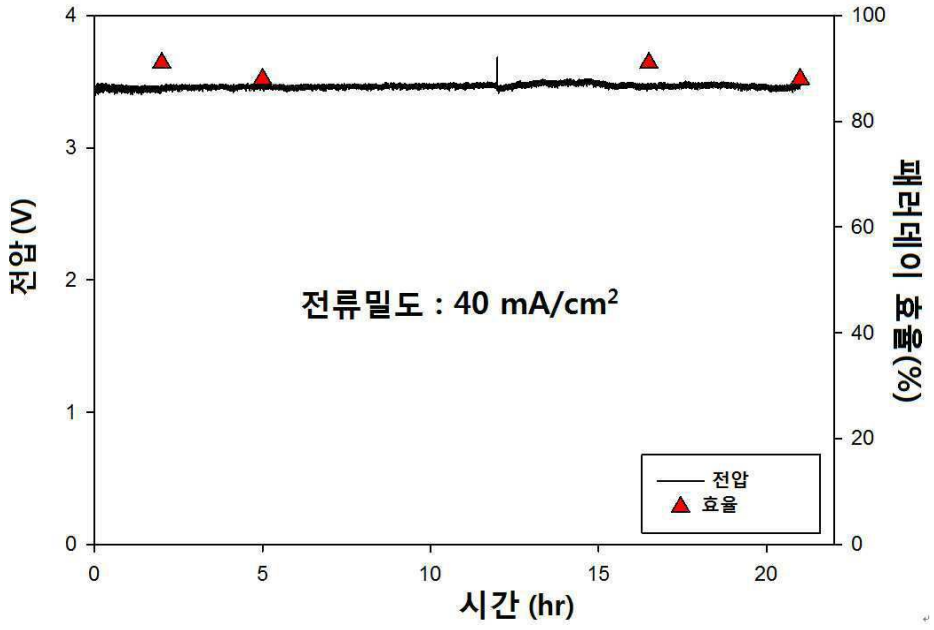
도면1a



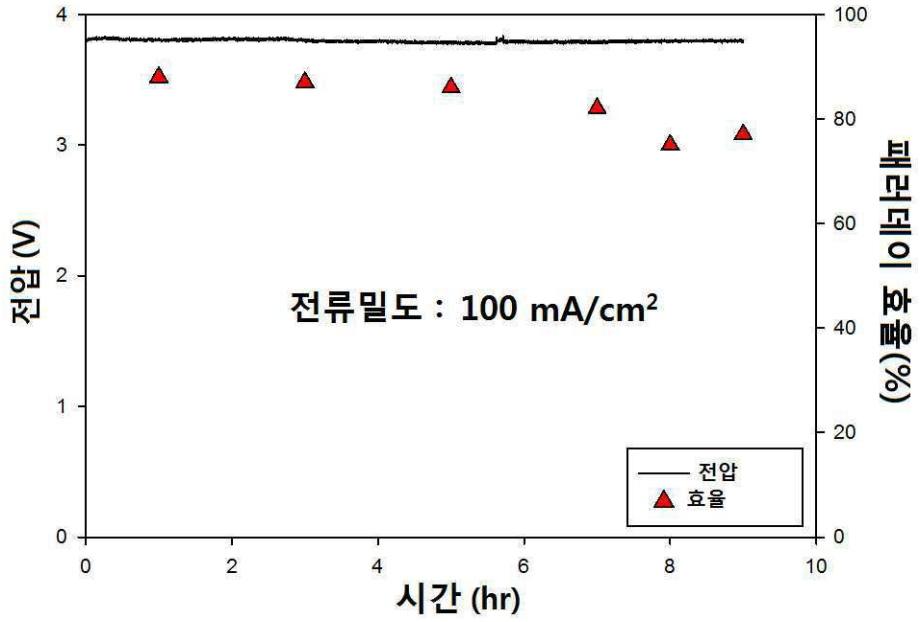
도면1b


Hg
Ag-Sn 합금
Cu
Amalgam
Cu

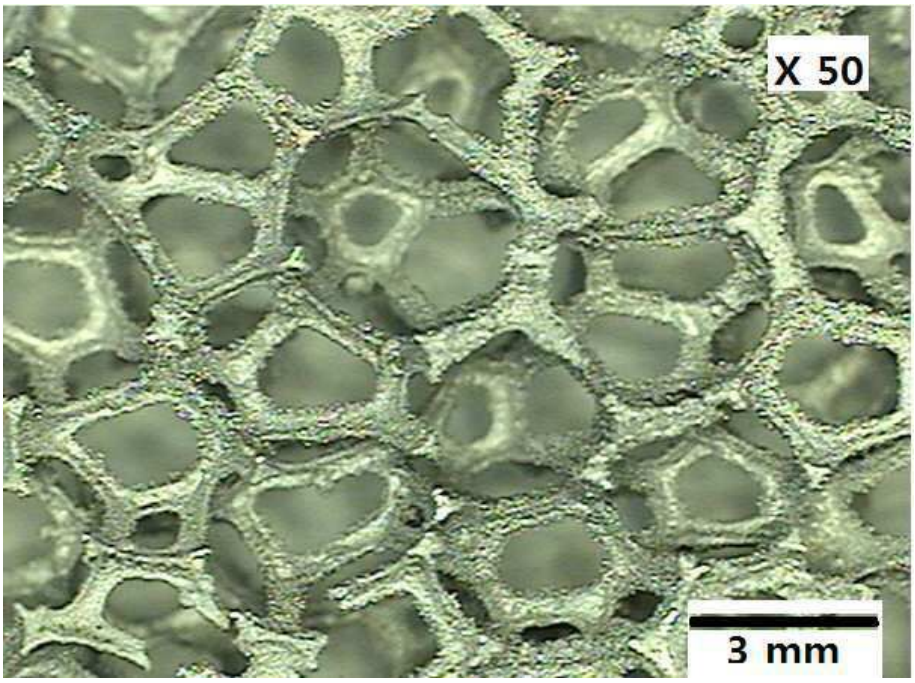
도면2


전압 (V)
패러데이 효율(%)
시간 (hr)
전류밀도 : 40 mA/cm2
전압
효율
0
1
2
3
4
0
20
40
60
80
100
0
5
10
15
20

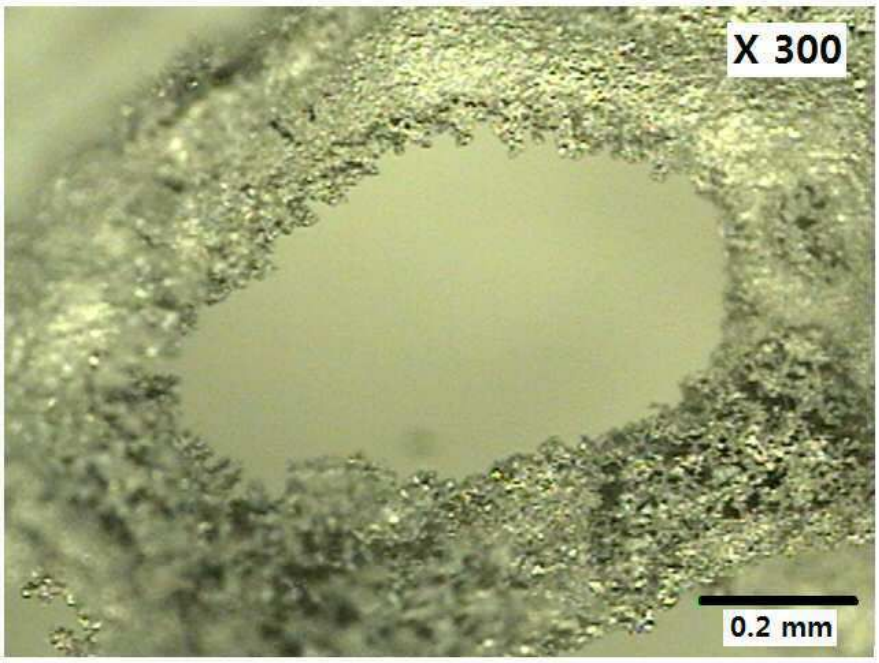
도면3


전압 (V)
파르미니아 효율(%)
시간 (hr)
전류밀도 : 100 mA/cm²
전압
효율
0
1
2
3
4
0
20
40
60
80
100
0
2
4
6
8
10

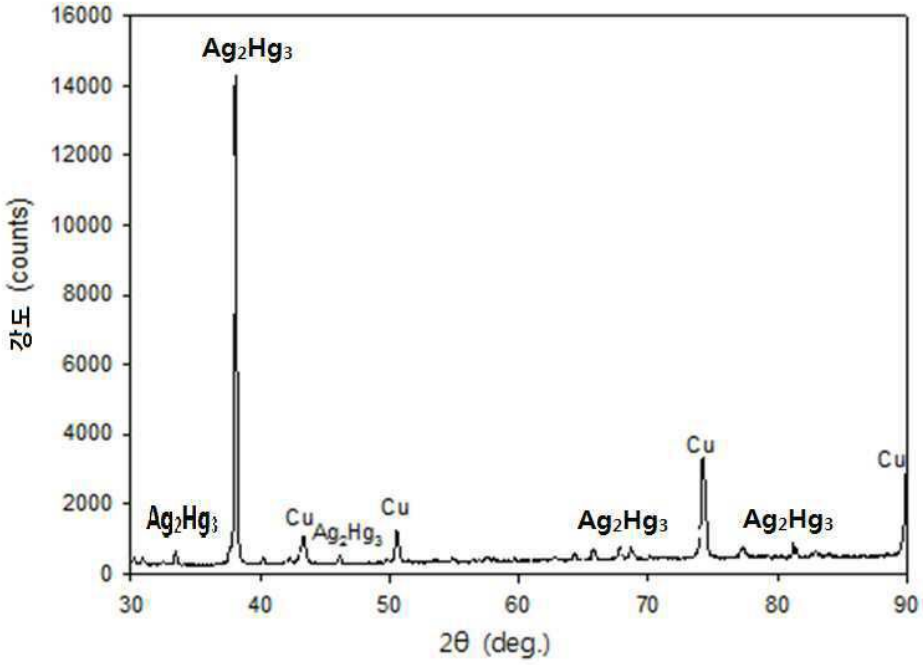
도면4a


X 50
3 mm

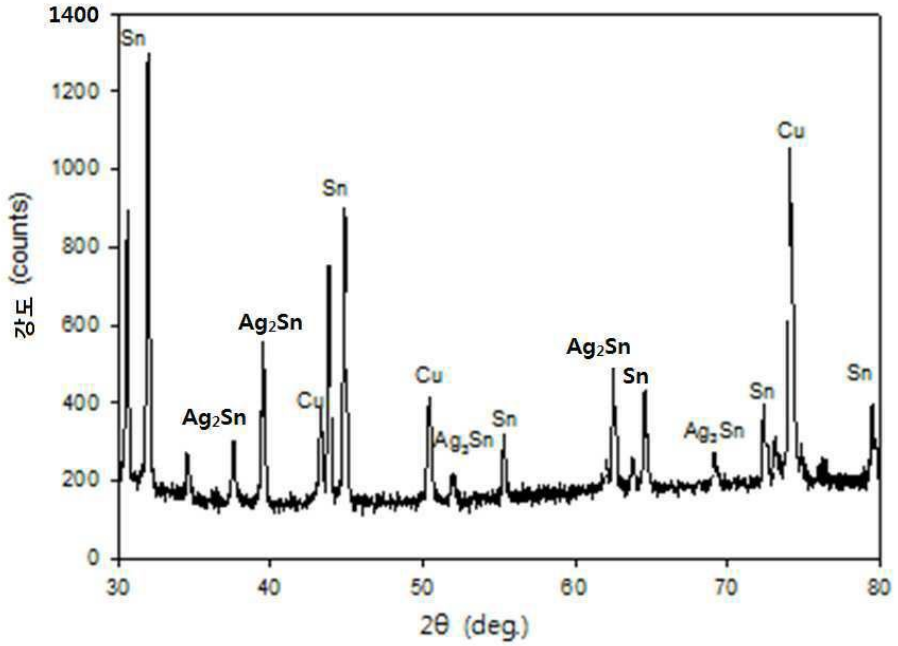
도면4b


X 300
0.2 mm

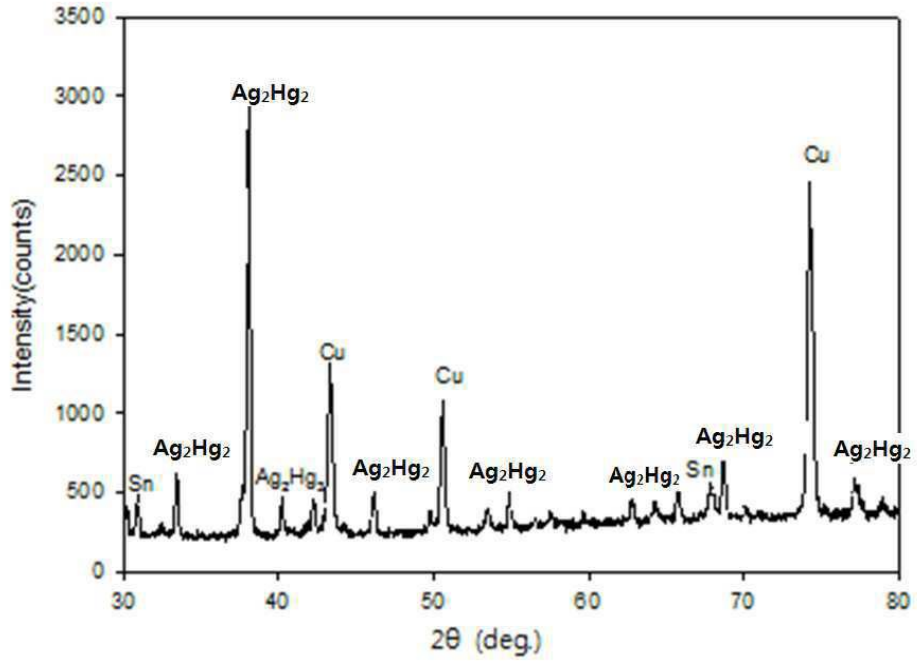
도면5


16000
14000
12000
10000
8000
6000
4000
2000
0
강도 (counts)
Ag2Hg3
Ag2Hg3
Cu
Ag2Hg3
Cu
Ag2Hg3
Cu
Ag2Hg3
Cu
30
40
50
60
70
80
90
2θ (deg.)

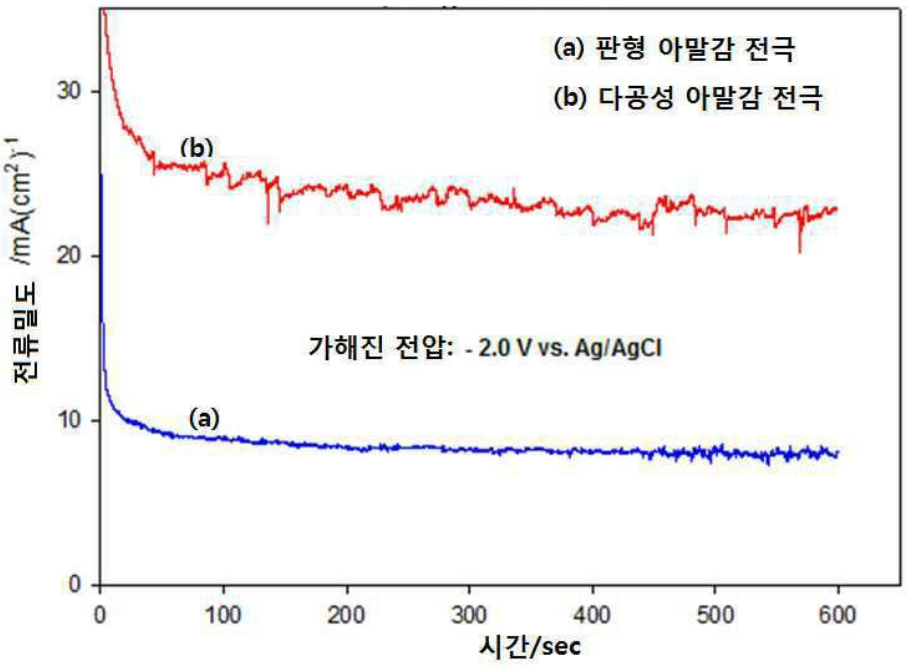
도면6


1400
1200
1000
800
600
400
200
0
강도 (counts)
30
40
50
60
70
80
2θ (deg.)
Sn
Ag2Sn
Cu

도면7


3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
Intensity(counts)
30
40
50
60
70
80
2θ (deg.)
Ag2Hg2
Cu
Sn

도면8


(a) 판형 아말감 전극
(b) 다공성 아말감 전극
(b)
(a)
가해진 전압: - 2.0 V vs. Ag/AgCl
전류밀도 /mA(cm²)⁻¹
시간/sec
0
10
20
30
0
100
200
300
400
500
600