

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0143502

(43) 공개일자 2021년11월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C25B 1/00 (2021.01) C01C 1/04 (2006.01)

C25B 1/02 (2021.01) C25B 13/02 (2021.01)

C25B 9/19 (2021.01)

(52) CPC특허분류

C25B 1/00 (2021.01)

C01C 1/04 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0060351

(22) 출원일자 2020년05월20일

심사청구일자 2020년05월20일

(71) 출원인

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

김건태

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

김정원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(74) 대리인

특허법인(유한)아이시스

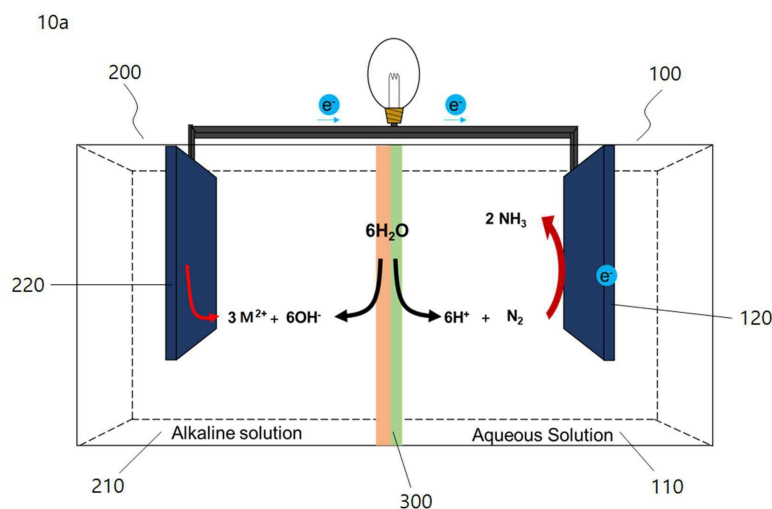
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 질소 환원 시스템

(57) 요약

본 발명은 외부 전원 없이 자발적 전기화학 반응을 통해 질소를 환원시켜 암모니아를 생산할 수 있는 질소 환원 시스템에 관한 것으로, 본 발명에 따른 질소 환원 시스템은 다양한 금속을 산화전극으로 사용함으로써 자발적 전기화학 반응을 통해 질소를 활용하여 전기와 암모니아를 생성할 수 있다. 아울러, 암모니아 생성 후 산화전극으로부터 해리되어 수용액 내에 이온 형태로 남은 금속을 산화전극으로 다시 회수할 수 있는 구성을 통하여 산화전극을 교체하지 않고도 다시 재생하여 사용할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C25B 1/02 (2021.01)

C25B 13/02 (2021.01)

C25B 9/19 (2021.01)

명세서

청구범위

청구항 1

제1 수용액 및 상기 제1 수용액에 적어도 일부가 잠기는 제1 전극을 포함하는 제1 수용부;
염기성인 제2 수용액 및 상기 제2 수용액에 적어도 일부가 잠기는 제2 전극을 포함하는 제2 수용부; 및
상기 제1 수용부와 제2 수용부를 연결하는 바이폴라막(Bipolar membrane);을 포함하며,
상기 제1 수용액으로 유입되는 질소는 제1 수용액 내의 수소이온 및 제1 전극의 전자와 반응하여 암모니아를 생산하는, 질소 환원 시스템.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
상기 제2 전극의 재질은 바나듐(V), 크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 알루미늄(Al) 및 아연(Zn)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상 또는 둘 이상의 합금을 포함하는 것을 특징으로 하는, 질소 환원 시스템.

청구항 3

제 1 항에 있어서,
상기 바이폴라막은 제1 수용액 및 제2 수용액의 물을 수소이온과 수산화이온으로 해리하여, 제1 수용액으로 상기 수소이온을 공급하고, 제2 수용액으로 상기 수산화이온을 공급하는 것을 특징으로 하는, 질소 환원 시스템.

청구항 4

제 1 항에 있어서,
상기 제2 수용액에 적어도 일부가 잠기는 제3 전극; 및
상기 제3 전극과 상기 제2 전극에 연결되는 전원공급장치;를 더 포함하고,
상기 전원공급장치의 작동 시 제2 수용액 내의 금속 이온이 제2 전극으로 회수되는, 질소 환원 시스템.

청구항 5

제 4 항에 있어서,
상기 전원공급장치의 작동 시 제2 수용액 내의 수산화이온이 제3 전극에서 산화되어 산소를 생성하는 것을 특징으로 하는, 질소 환원 시스템.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 자발적 전기화학 반응을 통해 질소를 환원시켜 암모니아를 생산할 수 있는 질소 환원시스템에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 암모니아 생산은 이전부터 비료, 식량과 관련되어 많은 연구가 이루어져 왔다. 최근 신재생 에너지에 대한 관심이 커짐에 따라 암모니아 또한 에너지로서 내연기관이나 연료전지로 활용이 기대되어 더 많은 연구가 활발히 이루어지고 있다. 하지만 암모니아를 생산하기 위하여 주로 하버-보쉬법을 사용하는데, 150-300 기압과 350-

550℃ 이상의 높은 압력과 온도가 필요하여 암모니아 생산에 많은 에너지가 소모되며, 주로 화석연료를 사용하는 문제가 있다. 위와 같은 반응에 사용되는 에너지를 줄임으로 질소 배출량을 줄여 환경문제에도 대응할 수 있기 때문에 반응온도 및 압력을 줄이는 노력이 필요하다.

[0003] 본 발명의 기술분야와 관련된 선행 특허문헌으로서, 공개특허공보 제10-2020-0049825호는 전이 금속 산화물 촉매를 사용한 전해 암모니아 생성방법을 개시하고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제10-2020-0049825호 "전이 금속 산화물 촉매를 이용한 전해 암모니아 생성" (2020.05.08.)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 이에 본 발명은 자발적 전기화학 반응을 통해 질소를 환원하여 암모니아를 생산할 수 있는 질소 환원 시스템을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0006] 또한, 본 발명은 암모니아 생산 시 소모되는 금속의 산화전극을 교체하지 않고도 다시 재생하여 사용할 수 있는 질소 환원 시스템을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기한 본 발명의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 측면에 따르면, 제1 수용액 및 상기 제1 수용액에 적어도 일부가 잠기는 제1 전극을 포함하는 제1 수용부; 염기성인 제2 수용액 및 상기 제2 수용액에 적어도 일부가 잠기는 제2 전극을 포함하는 제2 수용부; 및 상기 제1 수용부와 제2 수용부를 연결하는 바이폴라막(Bipolar membrane);을 포함하며, 상기 제1 수용액으로 유입된 질소는 제1 수용액 내의 수소이온 및 제1 전극의 전자와 반응하여 암모니아를 생산하는, 질소 환원 시스템이 제공된다.

[0008] 상기한 본 발명의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 다른 측면에 따르면, 상기 제2 수용액에 적어도 일부가 잠기는 제3 전극; 및 상기 제3 전극과 상기 제2 전극에 연결되는 전원공급장치;를 더 포함하고, 상기 전원공급장치의 작동 시 제2 수용액 내의 금속 이온이 제2 전극으로 회수되는, 질소 환원 시스템이 제공된다.

발명의 효과

[0009] 본 발명에 의하면 앞서서 기재한 본 발명의 목적을 모두 달성할 수 있다. 구체적으로는, 본 발명에 따른 질소 환원 시스템은 다양한 금속을 제2 전극으로 사용함으로써 자발적 전기화학 반응을 통해 질소를 활용하여 전기와 암모니아를 생성할 수 있다. 아울러, 상기 질소 환원 시스템은 제3 전극과 전원공급장치를 더 포함함으로써, 암모니아 생성 후 산화전극으로부터 해리되어 수용액 내에 이온 형태로 남은 금속을 산화전극으로 다시 회수할 수 있어 산화전극을 교체하지 않고도 다시 재생하여 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0010] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 질소 환원 시스템의 작동 과정을 도시한 모식도이다.

도 2는 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 질소 환원 시스템의 작동 과정을 도시한 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0012] 본 발명에 따른 질소 환원 시스템은 제1 수용액 및 상기 제1 수용액에 적어도 일부가 잠기는 제1 전극을 포함하는 제1 수용부; 염기성인 제2 수용액 및 상기 제2 수용액에 적어도 일부가 잠기는 제2 전극을 포함하는 제2 수용부; 및 상기 제1 수용부와 제2 수용부를 연결하는 바이폴라막(Bipolar membrane);을 포함할 수 있다.

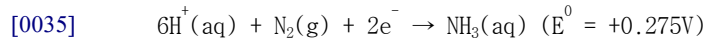
- [0013] 상기 제1 수용액으로 유입된 질소는 제1 수용액 내의 수소이온 및 제1 전극의 전자와 반응하여 암모니아를 생산할 수 있다.
- [0014] 상기 제2 전극의 재질은 바나듐(V), 크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 알루미늄(Al) 및 아연(Zn)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상 또는 둘 이상의 합금을 포함할 수 있다.
- [0015] 상기 바이폴라막은 제1 수용액 및 제2 수용액의 물을 수소이온과 수산화이온으로 해리하여, 제1 수용액으로 상기 수소이온을 공급하고, 제2 수용액으로 상기 수산화이온을 공급할 수 있다.
- [0016] 한편, 본 발명에 따른 질소 환원 시스템은 상기 제2 수용액에 적어도 일부가 잠기는 제3 전극; 및 상기 제3 전극과 상기 제2 전극에 연결되는 전원공급장치;를 더 포함할 수 있다.
- [0017] 상기 전원공급장치의 작동 시 제2 수용액 내의 금속 이온이 제2 전극으로 회수될 수 있다.
- [0018] 상기 전원공급장치의 작동 시 제2 수용액 내의 수산화이온이 제3 전극에서 산화되어 산소를 생성할 수 있다.
- [0019] 상기 전원공급장치는 제2 전극 및 제3 전극과 전기적으로 연결되어 전기를 제공한다. 전원공급장치의 음극은 제2 전극과 전기적으로 연결되고 전원공급장치의 양극은 제3 전극과 전기적으로 연결되어, 제3 전극으로부터 제2 전극으로 전자를 공급한다. 상기 전원공급장치는 이에 제한되는 것은 아니나, 일반적인 전지나 발전기 뿐만 아니라 태양전지, 풍력발전 등의 신재생 에너지가 사용될 수 있다.
- [0021] 이하, 도면을 참조하여 본 발명의 실시예의 구성 및 작용을 상세하게 설명한다.
- [0022] 도 1에는 본 발명의 일 실시예에 따른 질소 환원 시스템의 구성이 도시되어 있다. 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 질소 환원 시스템(10a)은 제1 수용액 및 상기 제1 수용액에 적어도 일부가 잠기는 제1 전극을 포함하는 제1 수용부(100), 염기성인 제2 수용액 및 상기 제2 수용액에 적어도 일부가 잠기는 제2 전극을 포함하는 제2 수용부(200) 및 상기 제1 수용부(100)와 제2 수용부(200)를 연결하는 바이폴라막(Bipolar membrane)(300)을 포함한다. 본 발명에 따른 질소 환원 시스템(10)은 자발적 산화환원 반응 과정에서 제1 수용액(110)에 용해된 질소 기체(N_2)를 원료로 사용하며, 전기와 암모니아(NH_3)를 생산한다.
- [0023] 상기 제1 수용부(100)는 내부 공간에 제1 수용액(110)과, 제1 수용액(115)에 적어도 일부가 잠기는 제1 전극(cathode)(120)을 포함한다.
- [0024] 제1 수용액(110)으로는 수돗물 및 증류수 등과 같은 중성 수용액 또는 약산성 수용액이 사용될 수 있다.
- [0025] 제1 전극(120)은 전기 회로를 형성하기 위한 전극으로서, 탄소 페이퍼, 탄소 섬유, 탄소 펠트, 탄소 천, 금속 폼, 금속박막, 또는 이들의 조합일 수 있으며, 백금 촉매도 사용될 수 있다. 촉매의 경우, 백금 촉매 외에 탄소 계열 촉매, 탄소-금속 계열 복합 촉매, 페로브스카이트 산화물 촉매 등 일반적으로 질소 환원 반응(nitrogen reduction reactions, NRR) 촉매로 사용될 수 있는 다른 모든 촉매도 포함된다.
- [0026] 도시되지는 않았으나, 제1 수용부(100)에는 내부 공간과 연통되는 유입구와 배출구가 형성될 수 있다. 상기 유입구를 통해 반응 과정에서 원료로 사용되는 질소가 제1 수용액(110)으로 유입될 수 있으며, 필요 시 제1 수용액(110)도 유입될 수 있다. 배출구를 통해서는 작동 과정에서 생성된 암모니아가 외부로 배출될 수 있다. 또한, 유입구와 배출구는 밸브 등에 의해 선택적으로 적절히 시기에 맞춰서 개폐될 수 있다. 제1 수용부(100)에서는 반응 과정에서 질소 용리 반응이 일어난다.
- [0027] 제2 수용부(200)는 내부공간에 제2 수용액(210)과, 제2 수용액(210)에 적어도 일부가 잠기는 산화전극(anode)(220)을 포함한다.
- [0028] 제2 수용액(210)으로는 고농도의 알칼리 용액이 사용되는데, 예를 들어, 고농도의 NaOH, KOH 등이 사용될 수 있다.
- [0029] 산화전극(220)은 전기 회로를 이루는 금속 재질의 전극으로서, 본 실시예에서는 산화전극(220)으로 아연(Zn)이 사용되는 것으로 설명하고 있으나, 산화전극(220)로는 바나듐(V), 크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 알루미늄(Al) 및 아연(Zn)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상 또는 둘 이상의 합금이 사용될 수도 있다.
- [0030] 상기 바이폴라막(300)은 양이온 교환막과 음이온 교환막이 접합된 복합막이며, 제1 수용액 및 제2 수용액 내의

물을 수소이온(H^+)과 수산화이온(OH^-)으로 해리하는 기능을 갖는다.

[0031] 상기 바이폴라막(300)은 다공성 구조로 이루어져서 제1 수용부(100)와 제2 수용부(200)의 사이에 이온의 이동은 허용하면서, 수용액(110, 210)의 이동은 차단한다.

[0033] 이제, 위에서 구성 중심으로 설명된 질소 환원 시스템(10a)의 반응 과정이 상세하게 설명된다. 도 1에는 질소 환원 시스템(10a)의 반응 과정이 함께 도시되어 있다. 도 1을 참조하면, 제1 수용부(100)에는 제1 수용액(110)으로 질소가 주입된다. 다음 [반응식 1]과 같이 상기 질소는 바이폴라막(300)에 의해 해리된 수소 이온과 반응하여 암모니아를 생산하는 질소 환원 반응을 진행한다.

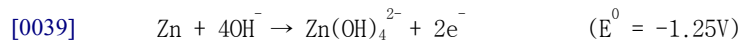
[0034] [반응식 1]



[0036] 또한, 제1 전극부(110)에서는 다음 [반응식 2]와 같은 전기적 반응이 이루어진다.

[0037] 그리고, 제2 수용부(200)에서는 산화전극(220)이 아연(Zn)인 경우에 다음 [반응식 2]와 같은 산화 반응이 이루어진다.

[0038] [반응식 2]



[0040] 결국, 산화전극(220)이 아연(Zn)인 경우에 반응 과정에서 이루어지는 전체 반응식은 다음 [반응식 3]과 같다.

[0041] [반응식 3]



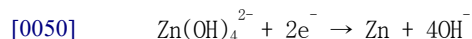
[0044] 결과적으로, [반응식 3]을 통해 알 수 있는 바와 같이, 반응 시 질소 기체는 바이폴라막(300)에 의해서 해리된 수소 이온과 제1 전극(120)로부터 전자를 받아서 암모니아로 환원되며, 제2 전극(220)은 산화물의 형태로 변하게 된다.

[0046] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 제3 전극(230) 및 전원공급장치(400)를 더 포함하는 질소 환원 시스템(10b)의 반응 과정을 도시한 모식도이다. 도 2를 참조하면, 상기 제3 전극(230)은 제2 전극(220)이 잠기는 상기 제2 수용액(210)에 동일하게 잠긴다. 상기 제3 전극(230)은 전원공급장치(400)를 통하여 제2 전극(120)과 전기 회로를 형성한다.

[0047] 상기 제3 전극(230)은 탄소 페이퍼, 탄소 섬유, 탄소 펠트, 탄소 천, 금속 폼, 금속박막, 또는 이들의 조합일 수 있으며, 백금 촉매도 사용될 수 있다. 촉매의 경우, 백금 촉매 외에 탄소 계열 촉매, 탄소-금속 계열 복합 촉매, 페로브스카이트 산화물 촉매 등 일반적으로 산소발생반응(Oxygen Evolution Reaction, OER) 촉매로 사용될 수 있는 다른 모든 촉매도 포함된다.

[0048] 질소 환원 시스템(10b)의 제2 전극(220)이 아연(Zn)인 경우에는 질소 환원 반응 후 제2 수용액(210)에는 $Zn(OH)_4^{2-}$ 이 존재하게 된다. 그리고, 전원공급장치(400)의 작동에 의하여 제2 전극(220)에서는 다음 [반응식 4]와 같은 반응이 이루어질 수 있다.

[0049] [반응식 4]



[0051] 상기 [반응식 4]를 통해 알 수 있는 바와 같이, 질소 환원 반응 진행 후 제2 수용액(210)에 용해되어 있는 금속 이온은 제2 전극(210)으로부터 전자를 받아서 금속으로 환원될 수 있다.

[0052] 제3 전극(230)에서는 다음 [반응식 5]와 같은 산소 발생 반응이 이루어질 수 있다.

[0053] [반응식 5]

[0054] $4\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{e}^-$

[0055] 한편, 제2 수용부 상부에는 상기 [반응식 5]를 통해 발생하는 산소의 원활한 배출을 위한 배출구가 구비될 수 있다.

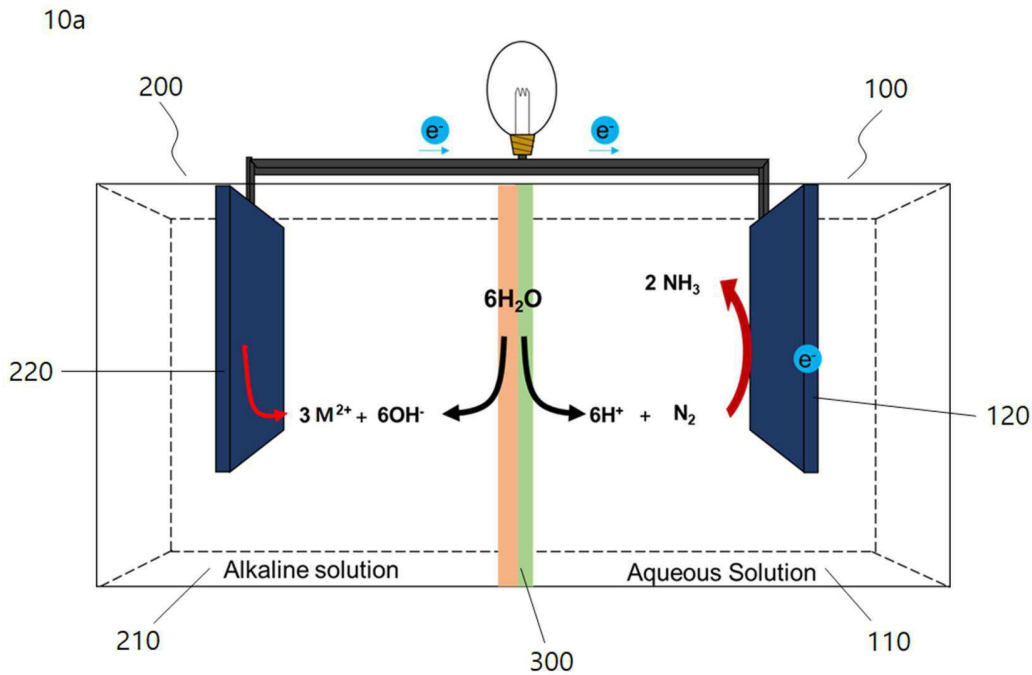
[0058] 이상 실시예를 통해 본 발명을 설명하였으나, 본 발명은 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 실시예는 본 발명의 취지 및 범위를 벗어나지 않고 수정되거나 변경될 수 있으며, 본 기술분야의 통상의 기술자는 이러한 수정과 변경도 본 발명에 속하는 것임을 알 수 있을 것이다.

부호의 설명

[0059] 10, 10a, 10b : 질소 환원 시스템
 100 : 제1 수용부 110 : 제1 수용액
 120 : 제1 전극 200 : 제2 수용부
 210 : 제2 수용액 220 : 제2 전극
 230 : 제3 전극 300 : 바이폴라막
 400 : 전원공급장치

도면

도면1



도면2

