



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0071800
(43) 공개일자 2022년05월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C25B 1/02 (2021.01) C25B 11/075 (2021.01)

C25B 11/085 (2021.01) C25B 9/19 (2021.01)

(52) CPC특허분류

C25B 1/02 (2021.01)

C25B 11/075 (2021.01)

(21) 출원번호 10-2020-0159346

(22) 출원일자 2020년11월24일

심사청구일자 2020년11월24일

(71) 출원인

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

송현곤

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과학기술원

이동규

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과학기술원

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인지원

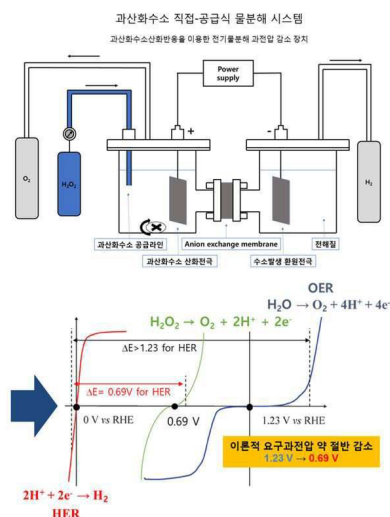
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 과산화수소를 이용한 저전압 수소 발생 시스템

(57) 요약

본 발명은 과산화수소를 이용한 저전압 수소 발생 시스템에 관한 것으로, 구체적으로 산소발생전극, 분리막 및 수소발생전극을 포함하고, 상기 산소발생전극의 과산화수소의 산화 반응에 의하여 수소가 발생하는 저전압 수소 발생 시스템에 관한 것이다. 본 발명의 과산화수소를 이용한 저전압 수소 발생 시스템은 기존 전기 분해에 비하여 낮은 전압으로 과산화수소의 산화 반응을 통하여 수소를 발생시킬 수 있어, 기존의 방법에 비하여 낮은 전력으로 수소를 생산할 수 있어, 비용을 절감시킬 수 있는 효과가 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C25B 11/085 (2021.01)

C25B 9/19 (2022.01)

(72) 발명자

이지수

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과학기술원

신석민

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과학기술원

이영대

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과학기술원

명세서

청구범위

청구항 1

과산화수소의 산화 반응을 이용하는 저전압 수소 발생 시스템.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 시스템은 산소발생전극, 분리막 및 수소발생전극을 포함하고, 상기 과산화수소의 산화 반응은 산소발생전극에서 일어나는 저전압 수소 발생 시스템.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 수소발생전극에서는 수소발생반응(Hydrogen evolution reaction, HER)에 의하여 수소가 발생하는 저전압 수소 발생 시스템.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 시스템은 과산화수소를 포함하는 전해액을 포함하는 저전압 수소 발생 시스템.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 전해액은 HClO_4 수용액, KOH 수용액, NaOH 수용액, LiOH 수용액, K_2CO_3 수용액 및 KHCO_2 수용액으로 구성된 군으로부터 선택된 어느 하나 이상인 저전압 수소 발생 시스템.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 과산화수소의 농도는 50mM 내지 1M인 저전압 수소 발생 시스템.

청구항 7

제2항에 있어서,

상기 분리막은 양이온 교환수지 분리막, 음이온 교환수지 분리막 또는 다공성 분리막을 포함하는 분리막으로 구성된 군으로부터 선택된 분리막인 저전압 수소 발생 시스템.

청구항 8

제2항에 있어서,

상기 산소발생전극은 촉매를 포함하고, 상기 촉매는 Pt, Ir, Ru, Ni, Mn, Co, Fe, Ti, Re, Nb, V, S 및 Mo 금속 및 상기 금속의 산화물, 질화물, 탄화물, 인화물, 황화물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 어느 하나인 저전압 수소 발생 시스템.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 촉매는 cobalt(II) 1,2,3,4,8,9,10,11,15,16,17,18,22,23,24,25-hexadecafluoro-29H,31H-phthalocyanine(Co^{II} HFPC) 또는 산화루테튬(RuO_2)인 저전압 수소 발생 시스템.

청구항 10

제2항에 있어서,

상기 수소발생전극은 촉매를 포함하고, 상기 촉매는 Pt, Pd, Ir, Au, Ag 또는 이들의 합금으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 어느 하나인 저전압 수소 발생 시스템.

발명의 설명**기술 분야**

[0001] 본 발명은 과산화수소를 이용한 저전압 수소 발생 시스템에 관한 것으로, 구체적으로 산소발생전극, 분리막 및 수소발생전극을 포함하고, 상기 산소발생전극의 과산화수소의 산화 반응에 의하여 수소가 발생하는 저전압 수소 발생 시스템에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 한정된 화석에너지로 인해 최근 유가의 고공행진이 계속되고 있어 대체할 새로운 에너지 개발이 시급해지고 있다. 또한 지구 온난화 문제가 대두됨에 따라 온실가스가 발생하지 않는 친환경 에너지 개발에 적극 나서고 있다.

[0003] 수소를 연료로 사용할 경우에 연소 시 극소량의 NOx를 제외하고는 공해물질이 생성되지 않기 때문에 현재 화석 에너지가 갖고 있는 환경 오염문제를 해결할 수 있다. 뿐만 아니라, 무한정인 물을 원료로 하여 제조할 수 있으므로, 향후 화학에너지 고갈에 대한 궁극적인 대안으로 각광받고 있다. 이와 같이, 수소에너지 기술은 이미 그 중요성이 국제사회에 너무나 널리 알려져 왔다. 따라서 미국, 일본, 독일을 비롯한 기술선진국들은 21세기 에너지문제와 환경문제를 한꺼번에 해결할 수 있는 거의 유일한 대안으로 수소에너지 기술의 연구에 심혈을 기울여 왔으며, 이미 상당한 성과를 거두고 있다.

[0004] 수전해는 물의 전기 분해 반응으로, 친환경적으로 대용량의 수소를 생산할 수 있는 기술이다. 수전해는 현재의 수소 수요에 대한 대응 및 태양광이나 풍력과 같은 신재생 에너지로부터 생산된 전기에너지의 저장을 목적으로 하는 기술이다. 수전해는 양극에서는 산화 반응이 일어나 산소가 발생하고, 음극에서는 환원 반응이 일어나 수소가 발생한다. 실제 물의 전기 분해 반응은 산소 발생 반응 및 수소 발생 반응에 필요한 높은 과전압으로 인해 1.23V보다 높은 전압을 필요로 한다.

[0005] 따라서 수소 생산 효율을 높이기 위해서는 산소 및 수소 발생 반응에 대하여 활성이 높으며 값이 싼 전극 촉매의 개발이 필요하다. 산소 및 수소 발생 반응의 고효율 저비용 촉매로는 3d 전이금속 기반 물질이 주로 연구되고 있으며, 전이 금속 산화물, 탄화물, 질화물, 인화물 등의 다양한 화합물 형태로 연구가 이루어지고 있다. 이중 전이 금속 인화물의 경우 전이 금속 산화물에 비하여 상대적으로 내구성이 우수하며, 전이 금속 탄화물 및 질화물에 비해 비교적 유독하지 않은 전구체를 사용하여 합성할 수 있다는 장점이 있다.

[0006] 한편, 전기분해 공정은 에너지를 다량으로 소비하는 공정으로서 전력비용을 감소시키기 위해서는 전해전압을 낮추는 것이 요구된다. 이러한 전해전압은 이론 분해전압과 함께 양극 또는 음극의 과전압, 전해액에 의한 전압, 막전압, 금속도체의 접촉전압 등의 합이다. 그중에서 이론 분해전압을 제외한 다른 전압들은 모두 개선의 여지가 있으며, 그중에서도 양극 또는 음극의 과전압을 낮추는 것이 큰 의미가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제10-2020-0011643호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 종래의 전기분해 장치에 비하여 낮은 과전압으로도 전기분해를 수행하여 수소를 발생시킬 수 있는 저전압 수소 발생 시스템을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 일 구현 예에서는 과산화수소의 산화 반응을 이용하는 저전압 수소 발생 시스템을 제공한다.

[0010] 본 발명의 저전압 수소 발생 시스템은 산소발생전극, 분리막 및 수소발생전극을 포함하고, 상기 과산화수소의 산화 반응은 산소발생전극에서 일어난다.

[0011] 본 발명의 저전압 수소 발생 시스템은 산소발생전극 및 수소발생전극에 일정 전원을 인가할 수 있는 전원장치를 더 포함할 수 있다.

[0012] 본 발명의 저전압 수소 발생 시스템의 수소발생전극에서는 수소발생반응(Hydrogen evolution reaction, HER)에 의하여 수소가 발생할 수 있다.

[0013] 본 발명의 저전압 수소 발생 시스템은 과산화수소를 포함하는 전해액을 포함할 수 있으며, 상기 전해액은 HClO_4 수용액, KOH 수용액, NaOH 수용액, LiOH 수용액, K_2CO_3 수용액 및 KHCO_2 수용액으로 구성된 군으로부터 선택된 어느 하나 이상일 수 있으며, 바람직하게는 HClO_4 수용액 및 KOH 수용액 중 어느 하나이며, 농도는 0.1M 내지 1M이다.

[0014] 상기 전해액에서 과산화수소의 농도는 10mM 내지 1M이며, 바람직하게는 50mM 내지 0.5M이다.

[0015] 상기 분리막은 양이온 교환수지 분리막(PEM; proton exchange membrane), 음이온 교환수지 분리막(AEM; anion exchange membrane) 또는 다공성 분리막을 포함하는 분리막으로 구성된 군으로부터 선택된 분리막일 수 있으며, 본 발명의 기술 분야인 수전해 시스템에서 사용되는 분리막이 사용될 수 있다.

[0016] 상기 산소발생전극은 촉매를 포함하고, 상기 촉매는 Pt, Ir, Ru, Ni, Mn, Co, Fe, Ti, Re, Nb, V, S 및 Mo 금속 및 상기 금속의 산화물, 질화물, 탄화물, 인화물, 황화물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 어느 하나일 수 있으며, 바람직하게는 Pt, 유리상 탄소(glassy carbon), cobalt(II) 1,2,3,4,8,9,10,11,15,16,17,18,22,23,24,25-hexadecafluoro-29H,31H-phthalocyanine(Co^{II} HFPC), 산화루테튬(RuO_2) 및 CNT-COOH 중 어느 하나일 수 있다.

[0017] 상기 수소발생전극은 촉매를 포함하고, 상기 촉매는 Pt, Pd, Ir, Au, Ag 또는 이들의 합금으로 이루어지는 군에서 선택될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0018] 상기 산소발생전극 및 수소발생전극은 지지체를 포함할 수 있고, 지지체 상에 상기 촉매층을 더 포함할 수 있다.

[0019] 상기 지지체는 카본블랙, 케첸 블랙, 아세틸렌 블랙, 활성 탄소 분말, 탄소 분자체, 탄소나노튜브, 미세 기공을 갖고 있는 활성탄, 메조포러스 카본, 전도성고분자 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다.

발명의 효과

[0020] 본 발명의 과산화수소를 이용한 저전압 수소 발생 시스템은 기존 전기 분해에 비하여 낮은 전압으로 과산화수소의 산화 반응을 통하여 수소를 발생시킬 수 있어, 기존의 방법에 비하여 낮은 전력으로 수소를 생산할 수 있어, 비용을 절감시킬 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0021] 도 1은 본 발명의 저전압 수소 발생 시스템의 개략도이다.
- 도 2는 본 발명의 저전압 수소 발생 시스템의 CV(cyclic voltammogram)을 나타내는 그래프이다(50mM H₂O₂ in 0.1M HClO₄ WE: Pt(0.071cm²), CE: Pt, RE: Ag/AgCl).
- 도 3는 과산화수소 유무에 따른 본 발명의 저전압 수소 발생 시스템의 CV(cyclic voltammogram) 및 CP(chronopotentiometry)를 나타내는 그래프이다(50mM H₂O₂ in 0.1M HClO₄ WE: Pt(0.071cm²), CE: Pt, RE: Ag/AgCl, Membrane : Fumatech F-920-rf (CEM)).
- 도 4 및 도 5는 글래시 카본 전극을 사용한 경우 본 발명의 저전압 수소 발생 시스템의 CV(cyclic voltammogram) 및 CP(chronopotentiometry)를 나타내는 그래프이다(50mM H₂O₂ in 0.1M HClO₄ WE: GC (0.196cm²), CE: Pt disk, RE: Ag/AgCl, Membrane : Fumatech F-920-rf (CEM)).
- 도 6은 물리적으로 과산화수를 생성시켜 반응전극으로 공급하는 실험을 개략적으로 도시한 그림(A) 및 그에 따른 본 발명의 저전압 수소 발생 시스템의 CP(chronopotentiometry)를 나타내는 그래프이다(0.1M KOH).
- 도 7은 염기성 조건 하에서, 다양한 촉매에 대한 본 발명의 저전압 수소 발생 시스템의 CV(cyclic voltammogram)을 나타내는 그래프이다(0.5M H₂O₂ in 1M KOH).
- 도 8은 0.1M H₂O₂ 및 0.1M HClO₄ 조건에서 전류 밀도 측정 결과를 나타내는 그래프이다(빨강: Co^{II}HFPC, 파랑: 산화루테늄(RuO₂) 및 녹색: CNT-COOH).
- 도 9는 0.01 ~ 0.1M H₂O₂ 및 0.1M KOH 조건에서 전류 밀도 측정 결과를 나타내는 그래프이다(빨강: Co^{II}HFPC, 파랑: 산화루테늄(RuO₂) 및 녹색: CNT-COOH).
- 도 10는 0.01 ~ 1M H₂O₂ 및 1M KOH 조건에서 전류 밀도 측정 결과를 나타내는 그래프이다(빨강: Co^{II}HFPC, 파랑: 산화루테늄(RuO₂) 및 녹색: CNT-COOH).

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로서, 본 발명의 요지에 따라 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는다는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.
- [0023] 본 명세서에서 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.
- [0024] 본 명세서에서 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.

[0026] <실시예 1> 과산화수소를 이용한 저전압 수소 발생 시스템

[0027] 도 1은 본 발명의 저전압 수소 발생 시스템의 개략도를 나타낸다.

[0028] 일반적으로 물분해 장치는 하기와 같은 화학반응식과 같이 물을 전기분해하여 산소기체(O₂)와 수소기체(H₂)를 발

생시킬 수 있다. 구체적으로, 상기 물분해 장치에 전압을 인가하여 하기 화학반응식과 같이 물의 전기분해 반응을 유도할 수 있다.

[0029] [반응식 1]

[0030] $2\text{H}_2\text{O}(l) + \text{전기} \rightarrow \text{H}_2(g) + \text{O}_2(g)$

[0031] 여기서, 음극(anode)인 산소발생전극은 하기와 같은 화학반응식과 같이 물을 전기분해하여 산소기체를 발생시킬 수 있다.

[0032] [반응식 2]

[0033] $2\text{H}_2\text{O}(l) \rightarrow \text{O}_2(g) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \quad E^0 = 1.23\text{V}$

[0034] 또한, 양극(cathode)인 수소발생전극은 하기와 같은 화학반응식과 같이 물을 전기분해하여 수소기체를 발생시킬 수 있다.

[0035] [반응식 3]

[0036] $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(g) \quad E^0 = 0\text{V}$

[0037] 그러나 본 발명의 저전압 수소 발생 시스템은 산소발생전극인 음극(anode)의 산화 반응을 과산화수소의 산화반응으로 대체하였으며, 이는 하기와 같은 화학반응식에 의하여 산소기체를 발생시킬 수 있다.

[0038] $\text{H}_2\text{O}_2(l) \rightarrow \text{O}_2(g) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \quad E^0 = 0.69\text{V}$

[0039] 기존 전기 분해 시스템의 경우에는 수소 기체를 발생시키기 위하여 1.23V의 과전압이 필요하였으나, 본 발명의 수소 발생 시스템은 이론적으로 0.69V의 과전압으로 수소 기체를 발생시킬 수 있다.

[0041] <실험예 1> 순환 전압전류곡선 (cyclic voltammogram)

[0042] 본 발명 수소 발생 시스템의 산화환원전류를 측정하기 위하여 셀을 제조하였으며, 작동전극 및 상대전극은 Pt, 기준 전극은 Ag/AgCl, 전해액은 0.1M HClO₄ 수용액에 50mM H₂O₂를 첨가하였다.

[0043] 도 2를 참고하면, 백금 디스크에서 5mA/cm² 전류밀도를 내기위해 1.7V의 전압이 필요하던 수전해가 1.1V로 감소하는 것을 확인할 수 있었으며, 이는 본 발명의 수소 발생 시스템이 기존의 전기 분해 시스템에 비하여 적은 과전압을 필요로 한다는 것을 의미한다.

[0045] <실험예 2> 시간대전위차법 (chronopotentiometry)

[0046] 본 발명 수소 발생 시스템에서 과산화수소(H₂O₂)의 유무에 따른 비교분석을 위하여 실험예 1과 동일한 셀을 제조하여 CV 및 CP 곡선을 확인하였다.

[0047] 도 3을 참고하면, 단계적으로 일정한 전류를 걸어주었을 때 4.2mA/cm²의 전류에서, Pt촉매를 사용하였을 때, 2V에서 1V로 과전압이 줄어든 것을 확인할 수 있었다.

[0049] <실험예 3> 유리상 탄소(glassy carbon) 전극에서의 순환 전압전류곡선 (cyclic voltammogram)

[0050] 본 발명 수소 발생 시스템에서 과산화수소(H₂O₂)의 농도에 따른 전류 밀도의 차이를 확인하기 위하여 작동 전극을 유리상 탄소를 사용한 것을 제외하고는 실험예 1과 동일한 셀을 제조하여 CV 곡선은 확인하였다.

[0051] 도 4 및 5를 참고하면, H₂O₂의 농도가 100mM이상일때, 메스트렌스퍼에 의한 제한이 걸리지않고 과전압에 따라 전류증가하는 것을 확인할 수 있었으며, 과전압이 기존 전기 분해 시스템에 비하여 약 50%가 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

[0053] <실험예 4> Mass transfer-controlled system

[0054] 메스트렌스퍼 제한을 완전히 배제하기 위해, 물리적으로 과산화수를 생성시켜 반응전극으로 공급하는 식의 실험을 디자인하였다.

[0055] H_2O_2 생성을 위하여($2e^-$ Oxygen reduction) 작동전극 ZnTP, 상대전극 Pt wire를 사용하였으며, H_2O_2 산화를 위하여 작동전극 Pt ring, 상대전극 Pt wire를 사용하였다.

[0056] 도 6을 참조하면, Disk에서 H_2O_2 를 생성시켜 ring 전극에 공급하여 ring 전극에서 H_2O_2 산화반응을 일으켰다.

[0057] 도 6B를 참조하면, 0.1M KOH에서 과산화수소를 생성시키는 경우 수소 발생을 위한 과전압이 대략 0.8V 가 나와 이론전압인 0.69V 에 거의 가깝게 일어나는 것을 확인할 수 있었다.

[0059] <실험예 5> 과산화수소 산화반응 전극 촉매

[0060] 과산화수소의 산화반응에서의 실험적인 과전압을 극복하기 위한 적절한 촉매를 탐색하였다. 후보 물질은 cobalt(II) 1,2,3,4,8,9,10,11,15,16,17,18,22,23,24,25-hexadecafluoro-29H,31H-phthalocyanine(Co^{II} HFPC), 산화루테튬(RuO_2) 및 탄소촉매인 CNT-COOH를 선정하였다. 상기 후보 물질을 작동 전극으로 하여 실시예 1과 동일하게 셀을 제조하였으며, 전해액은 0.1M KOH 수용액에 0.1M H_2O_2 를 첨가하였다.

[0061] 도 7을 참고하면, 동일한 촉매를 사용하였음에도 과산화수소를 첨가하는 경우 과전압이 약 50% 감소하는 것을 확인할 수 있었으며, 염기성 조건하에서 Co^{II} HFPC가 가장 우수한 촉매 능력을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

[0063] <실험예 6> 과산화수소 농도 및 pH에 따른 전류 밀도 측정

[0064] 과산화 수소의 농도 및 pH에 따른 전류 밀도를 측정하였으며, 그 결과를 도 8 내지 도 10에 도시하였다(빨강: Co^{II} HFPC, 파랑: 산화루테튬(RuO_2) 및 녹색: CNT-COOH).

[0065] 도 8은 0.1M H_2O_2 및 0.1M $HClO_4$ 조건에서 전류 밀도 측정 결과를 나타내는 그래프로, 산성 조건에서는 Co^{II} HFPC 보다 산화루테튬에서 더 높은 전류 밀도가 발생하는 것을 확인할 수 있었다.

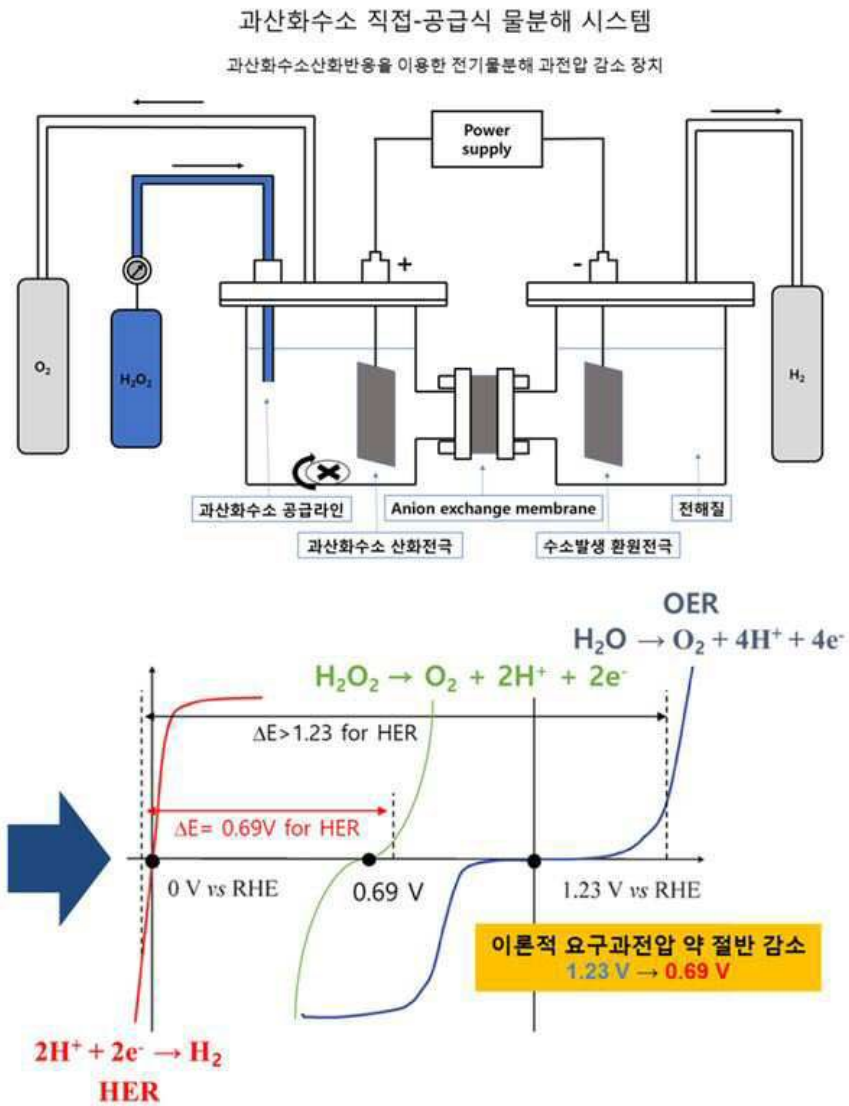
[0066] 도 9는 0.01 ~ 0.5M H_2O_2 및 0.1M KOH 조건에서 전류 밀도 측정 결과를 나타내는 그래프로, 염기성 조건에서는 산화루테튬 보다 Co^{II} HFPC 에서 더 높은 전류 밀도가 발생하는 것을 확인할 수 있었으며, 과산화수소의 농도가 높아질수록 전류 밀도가 높아지는 것을 확인할 수 있었다.

[0067] 도 10는 0.01 ~ 1M H_2O_2 및 1M KOH 조건에서 전류 밀도 측정 결과를 나타내는 그래프로, KOH의 농도가 증가하는 경우 0.1M KOH 조건에 비하여 높은 전류 밀도가 발생하였으며, 특히 Co^{II} HFPC 촉매를 사용한 경우에는 1.35V에서 대략 800 mA/cm^2 의 전류 밀도가 발생하는 것을 확인할 수 있었다.

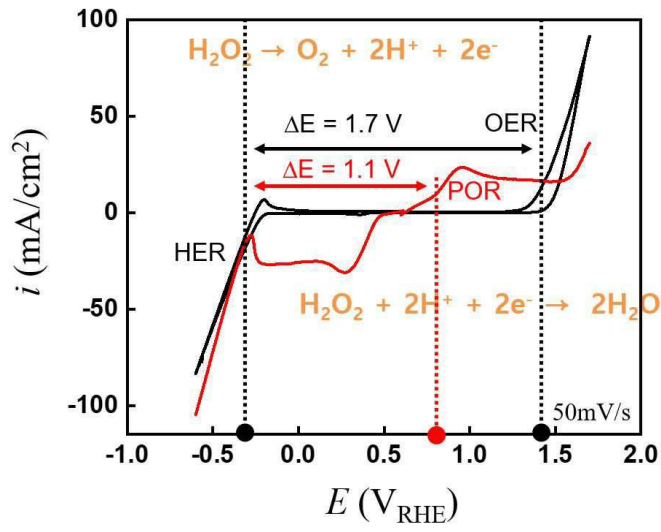
[0069] 이상으로 본 발명의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시예일 뿐이며, 이에 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백하다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항과 그의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

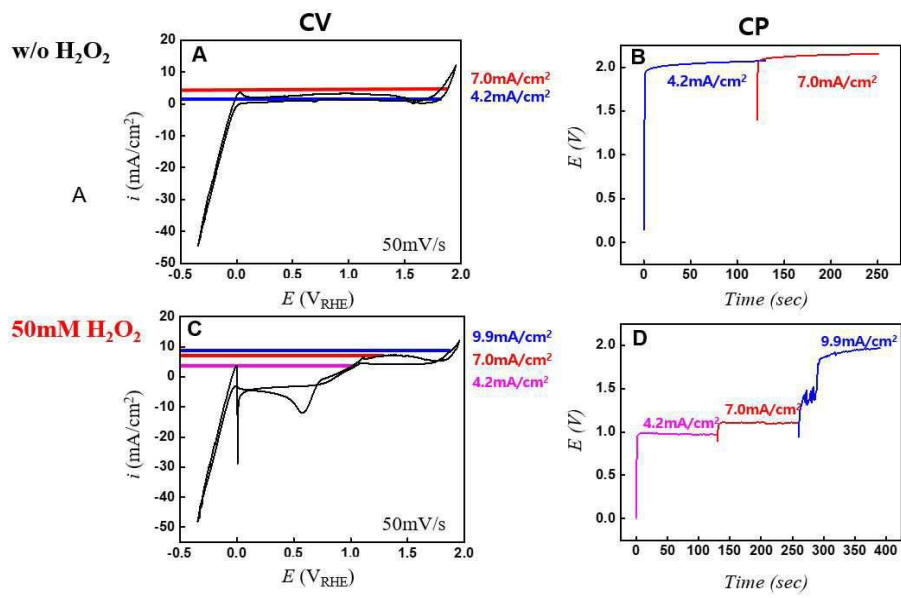
도면1



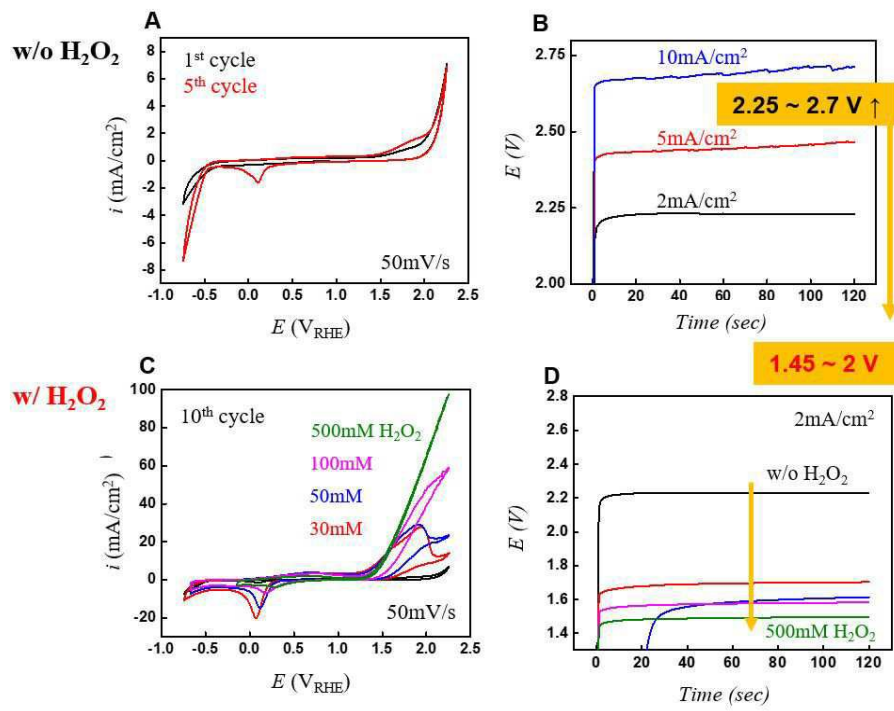
도면2



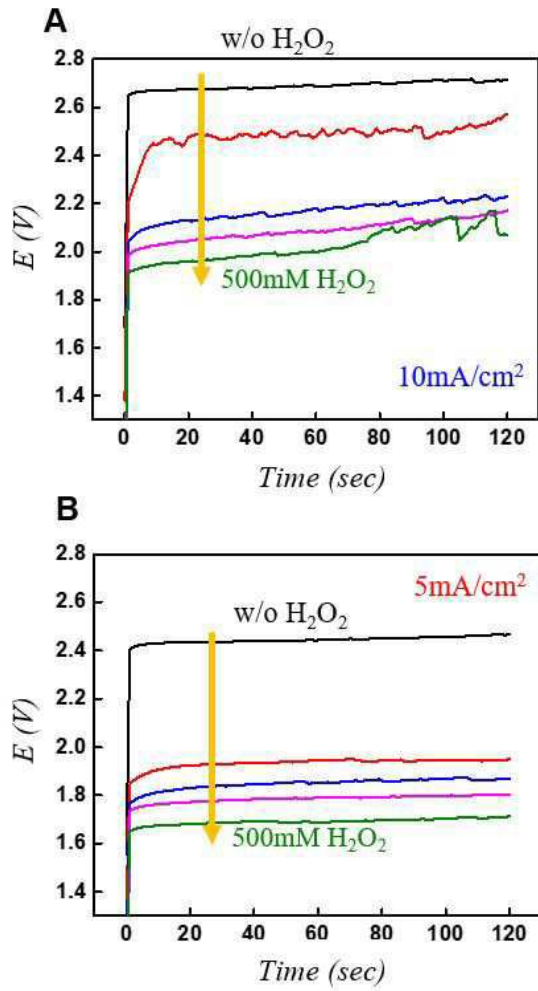
도면3



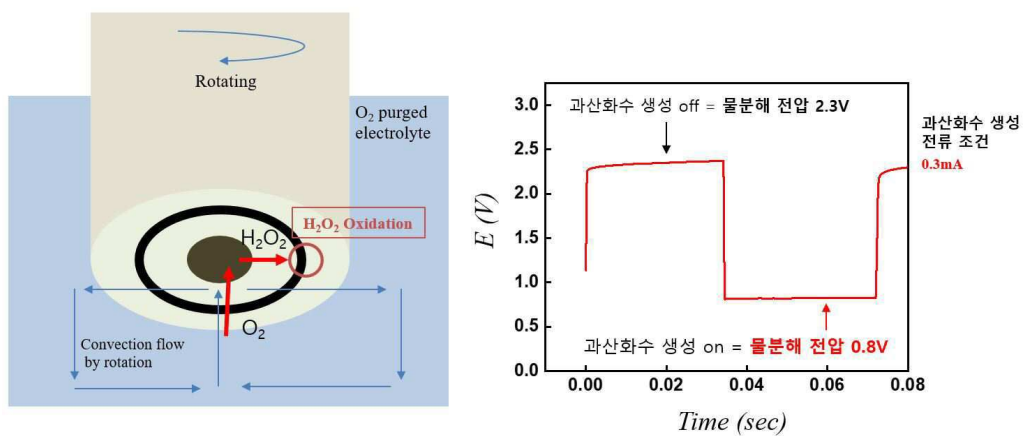
도면4



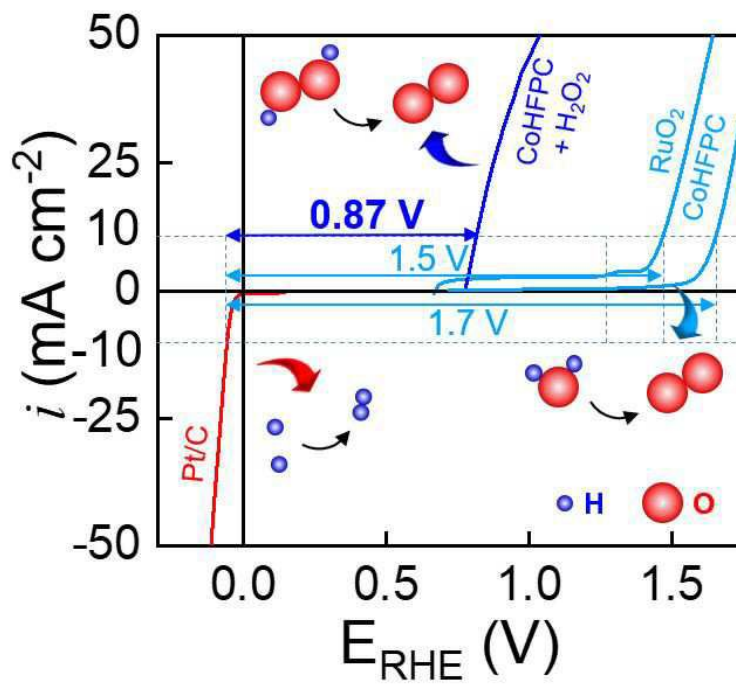
도면5



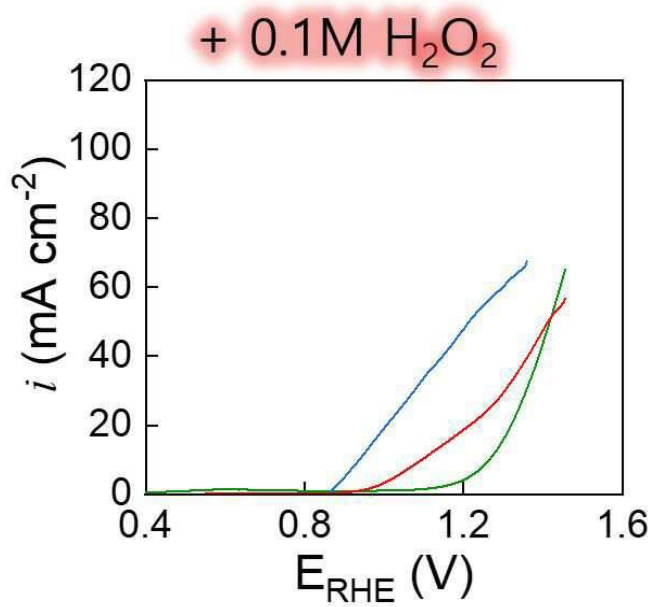
도면6



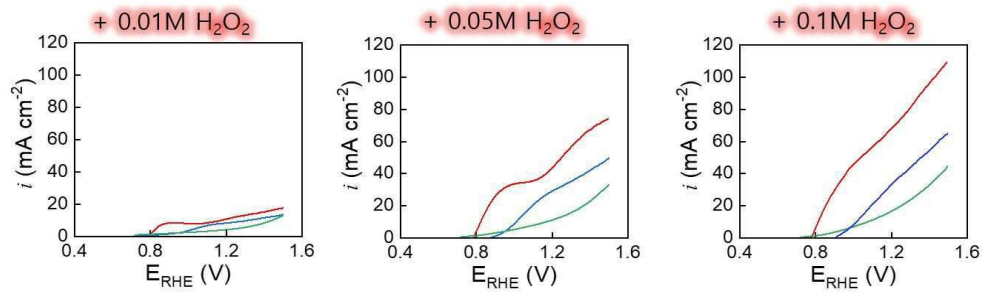
도면7



도면8



도면9



도면10

