



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0105922
(43) 공개일자 2022년07월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25B 3/26 (2021.01) C25B 1/14 (2021.01)
C25B 11/042 (2021.01) C25B 15/08 (2006.01)
C25B 3/07 (2021.01) C25B 9/19 (2021.01)
(52) CPC특허분류
C25B 3/26 (2021.01)
C25B 1/14 (2021.01)
(21) 출원번호 10-2021-0008877
(22) 출원일자 2021년01월21일
심사청구일자 2021년01월21일

(71) 출원인
서강대학교산학협력단
서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)
(72) 발명자
신운섭
서울특별시 마포구 독막로 266, 107동 1204호 (대
흥동, 대흥동태영아파트)
박미정
서울특별시 마포구 회우정로20길 16, 303호 (망원
동, 한독하이츠)
장수지
서울특별시 마포구 월드컵로11길 41-10, 201호 (망
원동, 월드아트빌)
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

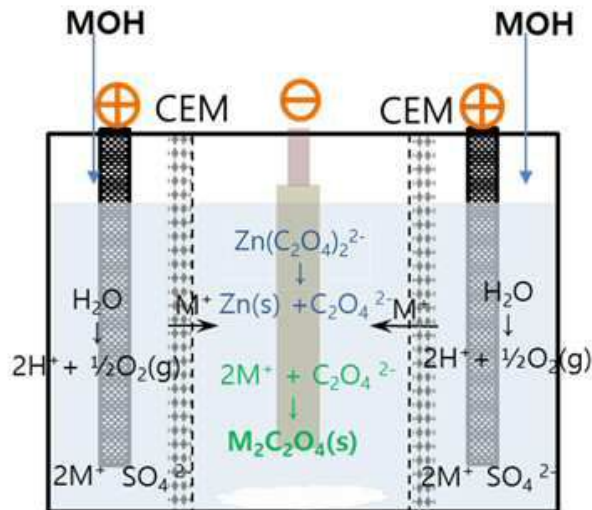
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 알칼리-옥살산염 전환 전기화학적 공정

(57) 요약

본원은, 희생금속-옥살산염으로부터 알칼리-옥살산염의 생성 및 희생금속 회수를 위한 전기분해 시스템, 및 이를 이용한 이산화탄소 활용 시스템에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C25B 11/042 (2021.01)

C25B 15/083 (2021.01)

C25B 3/07 (2021.01)

C25B 9/19 (2022.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711116349
과제번호	2017M1A2A2045468
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기후변화대응기술개발(R&D)
연구과제명	CO2의 옥살산염 및 옥살산으로의 전환 기술 및 공정 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	서강대학교산학협력단
연구기간	2020.02.15 ~ 2020.12.14

명세서

청구범위

청구항 1

희생금속-옥살산염으로부터 알칼리-옥살산염으로의 전기화학적 전환을 위한, 전기분해 시스템으로서,

제 1 금속-함유 전극을 포함하는 제 1 환원 전극부;

제 1 산화 전극부; 및

상기 제 1 환원 전극부에 위치하는 환원부 전해질과 상기 제 1 산화 전극부에 위치하는 산화부 전해질을 포함하는 제 1 전해질부

를 포함하고,

상기 제 1 환원 전극부에서, 상기 희생금속-옥살산염으로부터 해리된 희생금속 이온이 환원되어 금속 상태로 회수되고, 옥살산 이온과 알칼리 이온이 결합하여 상기 알칼리-옥살산염이 생성되는,

전기분해 시스템.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 환원 전극부와 상기 제 1 산화 전극부 사이에 양이온 교환막을 포함하는 것인, 전기분해 시스템.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 희생금속-옥살산염은 하기 화학식 1로서 표시되는 것인, 전기분해 시스템:

[화학식 1]



상기 화학식에 있어서,

M은 Zn, Mg, Li, Na, Al, Ca, K 및 Fe 중에서 선택되는 하나 이상이고,

x는 1 또는 2임.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 환원부 전해질은 옥살산나트륨($Na_2C_2O_4$) 또는 옥살산칼륨($K_2C_2O_4$)을 포함하는 것인, 전기분해 시스템.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 환원부 전해질의 농도는 0.1 M 내지 5 M 인 것인, 전기분해 시스템.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 산화부 전해질은 황산나트륨(Na_2SO_4), 황산칼륨(K_2SO_4), 중탄산칼륨(KHCO_3), 중탄산나트륨(NaHCO_3), 염화칼륨(KCl), 또는 염화나트륨(NaCl)을 포함하는 것인, 전기분해 시스템.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 산화 전극부에 투여되는 제 1 보조 전해질을 추가 포함하며,

상기 제 1 보조 전해질은 수산화나트륨(NaOH) 또는 수산화칼륨(KOH)을 포함하는 것인, 전기분해 시스템.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 환원 전극부와 상기 제 1 산화 전극부에 인가되는 전류밀도의 범위는 5 mA/cm^2 내지 100 mA/cm^2 인 것인, 전기분해 시스템.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 환원 전극부와 상기 제 1 산화 전극부에 인가되는 전압의 범위는 $-1.2 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ 내지 -2 V vs. Ag/AgCl 인 것인, 전기분해 시스템.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 금속-함유 전극은 Cu, Zn, Mg, Li, Na, Al 및 Ca 중에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인, 전기분해 시스템.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 산화 전극부는 DSA 전극(dimension stable anode) 또는 Pt 전극을 포함하는 것인, 전기분해 시스템.

청구항 12

이산화탄소로부터 알칼리-옥살산염으로의 전기화학적 전환을 위한, 연속적 전기분해 시스템으로서,

이산화탄소를 희생금속-옥살산염으로 전기화학적 전환하기 위한 제 1 전기분해조; 및

제 1 항에 따른 전기분해 시스템을 포함하고, 상기 제 1 전기분해조로부터 수득된 상기 희생금속-옥살산염을 알

칼리-옥살산염과 희생금속으로 분리 수득하기 위한 제 2 전기분해조를 포함하는, 연속적 전기분해 시스템.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 제 1 전기분해조는,

제 2 금속-함유 전극을 포함하는 제 2 환원 전극부;

희생금속을 포함하는 제 2 산화 전극부; 및

비양자성 극성 유기용매(aprotic polar organic solvent) 및 제 2 보조 전해질을 포함하며, 상기 제 2 환원 전극부와 상기 제 2 산화 전극부에 접촉되어 있는 제 2 전해질부를 포함하는 것인, 연속적 전기분해 시스템.

청구항 14

제 12 항에 따른 연속적 전기분해 시스템을 이용하는, 이산화탄소로부터 알칼리-옥살산염으로의 전기화학적 전환을 위한 전기분해 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은, 희생금속-옥살산염으로부터 알칼리-옥살산염의 생성 및 희생금속 회수를 위한 전기분해 시스템, 및 이를 이용한 이산화탄소 활용 시스템에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 산업의 발달로 발생하는 이산화탄소(CO_2)가 지구온난화 및 기후 변화라는 큰 문제점을 야기하고 있는 원인 물질로 지목됨에 따라, 이를 포집하여 활용하는 Carbon capture & utilization (CCU) 기술에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 전기화학적 이산화탄소 전환 기술도 그 중 하나로서, 전극 물질의 종류에 따라 이산화탄소를 여러 종류의 유기화합물로 선택적으로 변환하여 생산할 수 있고, 상온 및 상압 조건에서도 구동이 가능하며 스택킹을 통한 대용량화가 용이하다는 장점을 가지고 있어 비용 측면이나 스케일 업 측면에서 산업적으로 다양하게 적용될 가능성이 있는 방법으로 주목을 받고 있다. 전기화학적으로 이산화탄소를 전환시키고자 하는 대상물질로서 포름산, 일산화탄소, 메탄올, 에틸렌, 및 옥살산 등이 고려되며 활발한 연구가 진행되고 있다. 본 발명자는 이산화탄소로부터 90%의 전류효율로 옥살산아연을 대량으로 생성할 수 있는 기술을 개발하고 특허 출원하였다(대한민국 등록특허공보 제10-1750279호). 또한, 생성된 옥살산아연(zinc oxalate)을 옥살산(oxalic acid, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)으로 전환하는 전기화학적 공정을 개발한 바 있는데, 낮은 전류밀도, 낮은 전환율, 그리고 아연 회수의 효율이 낮은 문제점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본원은, 종래 이산화탄소로부터 옥살산아연을 생성하고, 생성된 옥살산아연으로부터 옥살산 전환과 동시에 아연을 회수하는 연속적 전기분해 시스템에서의 옥살산아연의 낮은 용해도로 인하여 옥살산의 생성 및 아연 회수의 효율이 떨어진다는 문제점을 해결하고자, 옥살산아연의 전기화학 전환 시스템에 고농도의 전해질을 첨가함으로써 또 다른 유용한 물질인 알칼리-옥살산염을 효율적으로 생성함과 동시에 아연의 회수 효율을 높인 전기분해 시스템을 제공하고자 한다.

[0005] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제

들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0007] 본원의 제 1 측면은, 희생금속-옥살산염으로부터 알칼리-옥살산염으로의 전기화학적 전환을 위한, 전기분해 시스템으로서, 제 1 금속-함유 전극을 포함하는 제 1 환원 전극부; 제 1 산화 전극부; 및 상기 제 1 환원 전극부에 위치하는 환원부 전해질과 상기 제 1 산화 전극부에 위치하는 산화부 전해질을 포함하는 제 1 전해질부를 포함하고, 상기 제 1 환원 전극부에서, 상기 희생금속-옥살산염으로부터 해리된 희생금속 이온이 환원되어 금속 상태로 회수되고, 옥살산 이온과 알칼리 이온이 결합하여 상기 알칼리-옥살산염이 생성되는, 전기분해 시스템을 제공한다.
- [0008] 본원의 제 2 측면은, 이산화탄소로부터 알칼리-옥살산염으로의 전기화학적 전환을 위한, 연속적 전기분해 시스템으로서, 이산화탄소를 희생금속-옥살산염으로 전기화학적 전환하기 위한 제 1 전기분해조; 및 제 1 측면에 따른 전기분해 시스템을 포함하고, 상기 제 1 전기분해조로부터 수득된 상기 희생금속-옥살산염을 알칼리-옥살산염과 희생금속으로 분리 수득하기 위한 제 2 전기분해조를 포함하는, 연속적 전기분해 시스템을 제공한다.
- [0009] 본원의 제 3 측면은, 제 2 측면에 따른 연속적 전기분해 시스템을 이용하는, 이산화탄소로부터 알칼리-옥살산염으로의 전기화학적 전환을 위한 전기분해 방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0011] 본원의 구현예들에 따른 전기분해 시스템은, 고농도의 알칼리-옥살산염을 전해질로 사용하여 희생금속-옥살산염(예를 들어, 옥살산아연)의 용해도를 개선할 수 있으며, 이에 따라 희생금속 이온의 농도(예를 들어, 아연의 농도)를 높임으로써 고 전류밀도에서 희생금속(예를 들어, 아연)의 회수가 가능하며 동시에 빠른 속도로 알칼리-옥살산염을 생성 및 석출할 수 있는 특징이 있다. 또한, 본원의 전기분해 시스템은, 상기 고농도의 알칼리-옥살산염을 전해질로 사용하므로, 생성되는 알칼리-옥살산염의 석출이 용이하며 동시에 회수 또한 용이한 특징이 있다.
- [0012] 본원의 구현예들에 따른 연속적 전기분해 시스템은, 제 1 전기분해조에서 이산화탄소로부터 전환된 희생금속-옥살산염을 수득하고, 이를 본원의 전기분해 시스템을 포함하는 제 2 전기분해조에서 알칼리-옥살산염 및 희생금속을 분리 수득하는 공정을 제공함으로써, 이산화탄소를 효율성 있는 물질인 알칼리-옥살산염으로 활용할 수 있을 뿐 아니라, 공정 중에 사용되는 희생금속을 재생시킬 수 있다. 따라서, 본원의 연속적 전기분해 시스템은 전환의 효율성과 경제성이 높아 산업적으로 활용 가능한 이산화탄소 재활용 공정의 기반이 될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0014] 도 1은, 본원의 일 구현예에 있어서, 옥살산아연으로부터 알칼리-옥살산염의 전환 및 아연을 회수하기 위한 전기화학적 산화 및 환원 시스템을 나타내는 개략도이다.
- 도 2는, 본원의 일 실시예에 있어서, 단일조 타입(one pot type)의 이산화탄소의 전기화학적 전환을 통한 옥살산염 생성 실험 장치 구성을 나타내는 개략도이다.
- 도 3은, 본원의 일 실시예에 있어서, 반응 용액에서의 아르곤(Ar) 상과 이산화탄소(CO₂) 상에서의 순환 전압-전류 그림(Cyclic Voltammogram, 주사속도: 50 mV/s)을 나타내는 그래프이다.
- 도 4는, 본원의 일 실시예에 있어서, 납 전극을 이용하여 DMSO에 녹인 0.1 M TBA · PF₆ 용액에서 -3.0 V vs Ag/Ag⁺ 인가, 이산화탄소를 옥살산염으로 전기화학적 전환시 흐르는 전류를 나타내는 그래프이다.
- 도 5는, 본원의 일 실시예에 있어서, XRD로 측정된 이산화탄소 전기분해 생성물인 옥살산염을 나타내는 개략도이다.
- 도 6은, 본원의 일 실시예에 있어서, 스택 타입(stack type)의 제 1 전기분해조를 설계한 개략도이다.

도 7은, 본원의 일 실시예에 있어서, 제 1 전기분해조에서 이산화탄소의 옥살산염 전환의 스케일업 테스트를 진행한 결과를 나타내는 그래프이다.

도 8은, 본원의 일 실시예에 있어서, 제 1 전기분해조에서 이산화탄소의 옥살산염 전환의 스케일업 테스트를 진행한 결과를 나타내는 그래프이다.

도 9는, 본원의 일 실시예에 있어서, 옥살산아연으로부터 옥살산나트륨의 생산 및 아연의 회수를 위한 전기화학적 산화 및 환원 시스템을 나타내는 개략도이다.

도 10은, 본원의 일 실시예에 있어서, 옥살산아연으로부터 옥살산나트륨의 생산 및 아연의 회수를 위한 전기화학적 산화 및 환원 시스템의 순환 전압-전류 (Cyclic Voltammogram, 전위 스캔 속도: 50 mV/sec, Ar 퍼징) 측정 그래프이다.

도 11의 a는, 본원의 일 실시예에 있어서, -1.5 V vs. Ag/AgCl 정전압 조건하에서, 옥살산아연으로부터 옥살산나트륨의 생산 및 아연의 회수 시스템의 전류밀도 측정 그래프이고, 도 11의 b는, 본원의 일 실시예에 있어서, -1.5 V vs. Ag/AgCl 정전압 조건하에서, 옥살산아연으로부터 옥살산나트륨의 생산 및 아연의 회수 시스템의 구리 전극 표면에 회수된 아연의 사진이다.

도 12의 a는, 본원의 일 실시예에 있어서, 10 mA/cm², 15 mA/cm², 및 20 mA/cm²의 정전류 조건하에서, 옥살산아연으로부터 옥살산나트륨의 생산 및 아연의 회수 시스템의 전위 측정 그래프이고, 도 12의 b는, 본원의 일 실시예에 있어서, 10 mA/cm², 15 mA/cm², 및 20 mA/cm²의 정전류 조건하에서, 옥살산아연으로부터 옥살산나트륨의 생산 및 아연의 회수 시스템의 회수된 아연의 표면 사진이다.

도 13은, 본원의 일 실시예에 있어서, 옥살산아연으로부터 옥살산칼륨의 생산 및 아연의 회수를 위한 전기화학적 산화 및 환원 시스템을 나타내는 개략도이다.

도 14는, 본원의 일 실시예에 있어서, 옥살산아연으로부터 옥살산칼륨의 생산 및 아연의 회수 시스템의 순환 전압-전류 (Cyclic Voltammogram, 전위 스캔 속도: 50 mV/sec, Ar 퍼징) 측정 그래프이다.

도 15의 a는, 본원의 일 실시예에 있어서, -1.5 V vs. Ag/AgCl 및 -1.8 V vs. Ag/AgCl 정전압 조건하에서, 옥살산아연으로부터 옥살산칼륨의 생산 및 아연의 회수 시스템의 전류밀도 그래프이고, 도 15의 b는, 본원의 일 실시예에 있어서, -1.5 V vs. Ag/AgCl 및 -1.8 V vs. Ag/AgCl 정전압 조건하에서, 옥살산아연으로부터 옥살산칼륨의 생산 및 아연의 회수 시스템의 회수된 아연 표면 사진이다.

도 16은, 본원의 일 실시예에 있어서, EDTA 적정을 이용한 용액 중 Zn²⁺ 이온 농도의 측정 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0015] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0016] 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.
- [0017] 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.
- [0018] 본원 명세서 전체에서, 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.
- [0019] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 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.
- [0020] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "~ 하는 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않

는다.

- [0021] 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.
- [0022] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.
- [0024] 이하, 본원의 구현예를 상세히 설명하였으나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0026] 본원의 제 1 측면은, 희생금속-옥살산염으로부터 알칼리-옥살산염으로의 전기화학적 전환을 위한, 전기분해 시스템으로서, 제 1 금속-함유 전극을 포함하는 제 1 환원 전극부; 제 1 산화 전극부; 및 상기 제 1 환원 전극부에 위치하는 환원부 전해질과 상기 제 1 산화 전극부에 위치하는 산화부 전해질을 포함하는 제 1 전해질부를 포함하고, 상기 제 1 환원 전극부에서, 상기 희생금속-옥살산염으로부터 해리된 희생금속 이온이 환원되어 금속 상태로 회수되고, 옥살산 이온과 알칼리 이온이 결합하여 상기 알칼리-옥살산염이 생성되는, 전기분해 시스템을 제공한다.
- [0027] 본원의 일 구현예에 있어서, 본원 발명자는 선행 등록특허(10-1750279)를 통해 이산화탄소의 옥살산아연(zinc oxalate)으로의 효과적인 침전을 완성한 바 있다. 하지만 이렇게 생성된 옥살산아연은 낮은 용해도를 가지기 때문에, 옥살산아연으로부터 아연의 회수 효율 및 아연을 회수함으로써 만들어지는 최종 생성 물질의 생성 효율이 낮으므로, 실제적인 이산화탄소의 전환에 활용이 어려웠다. 이에, 본원 발명자는 옥살산아연을 상대적으로 용해도가 높은 알칼리-옥살산염으로 전환시켜 생성하고, 옥살산아연의 용해도를 증가시켜 높은 전류 밀도에서 효율적으로 아연의 회수가 가능한 전기화학적 시스템을 완성하였다.
- [0028] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 환원 전극부와 상기 제 1 산화 전극부 사이에 양이온 교환막을 포함하는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 양이온 교환막은 양이온 전도성이 있는 것으로서, 공지된 것이라면 사용의 제한이 있는 것은 아니며 구체적으로 시판품인 Nafion(DuPont 사) 및 Fumapem(FuMA-TechGmbH 사) 등이 쓰일 수 있다. 상기 양이온 교환막은 제 1 산화 전극부에서 황산나트륨 또는 황산칼륨 전해질에 의해 생성된 나트륨 및 칼륨 등의 알칼리 이온을 제 1 환원 전극부로 이동시키므로 상기 알칼리-옥살산염의 생성을 원활하게 할 수 있다. 또한, 종래 기술과 같이, 교환막으로 음이온 교환막(anion exchange membrane, AEM)을 사용할 경우, 여러 사이클의 반복시 음이온 교환막의 안정성과 내구성이 떨어지는 문제가 발생하여 최종적으로 자주 음이온 교환막을 교체하여야 하는 문제점이 있으나, 본원은 이러한 문제를 피하기 위해 양이온 교환막만을 사용하는 전기분해 시스템을 제공하는 특징이 있다.
- [0029] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 희생금속-옥살산염은 하기 화학식 1로서 표시되는 것일 수 있다:
- [0030] [화학식 1]
- [0031] $M_xC_2O_4$;
- [0032] 상기 화학식에 있어서, M은 Zn, Mg, Li, Na, Al, Ca, K 및 Fe 중에서 선택되는 하나 이상이고, x는 1 또는 2임.
- [0033] 도 1을 통해 설명하면, 본원의 전기분해 시스템은 양이온 교환막(cation exchange membrane, CEM)으로 분리된 제 1 산화 전극부와 제 1 환원 전극부를 포함하고 있으며, 제 1 환원 전극부의 양면에 균일하게 도금이 되도록 하기 위해 가운데에 제 1 환원 전극부가 있고 양쪽으로 제 1 산화 전극부가 있는 삼분리셀(3 compartment cell) 구조를 사용할 수 있다. 제 1 환원 전극부에는 구리전극, 제 1 산화 전극부에는 DSA(dimension stable anode) 전극이 사용될 수 있으며, 산화부의 전해질로서 황산나트륨(Na_2SO_4), 황산칼륨(K_2SO_4), 중탄산칼륨($KHCO_3$), 중탄산나트륨($NaHCO_3$), 염화칼륨(KCl), 또는 염화나트륨(NaCl)이 사용될 수 있다. 전기분해 시스템의 제 1 환원 전극부에 전해질로서 고농도의 옥살산나트륨($Na_2C_2O_4$) 또는 옥살산칼륨($K_2C_2O_4$)을 첨가하고 옥살산아연을 첨가한 후 전기분해를 진행하면, 제 1 환원 전극부에서 아연이 도금에 의해 회수되고 이와 함께 옥살레이트(oxalate, $C_2O_4^{2-}$)가 나트륨 및 칼륨 등의 알칼리이온과 결합됨으로써 알칼리-옥살산염이 석출될 수 있다. 또한, 고농도의 옥살산나트륨 및 옥살산칼륨을 전해질로 첨가함으로써, 아연 비스-옥살레이트 음이온 화합물

($\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$)이 생성되어 옥살산아연의 용해도가 대폭 증가되고, 용액 내 총 아연의 농도가 높아짐으로써 높은 전류밀도에서 아연의 회수가 가능할 뿐만 아니라 알칼리-옥살산염의 생성 속도 또한 빨라질 수 있다. 관련 반응식은 하기와 같다:

[0034] [반응식 1]

[0035] $\text{ZnC}_2\text{O}_4(\text{s}) \leftrightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{aq}), (\text{K}_{\text{sp}} = 1.4 \times 10^{-5})$

[0036] [반응식 2]

[0037] $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{aq}) \leftrightarrow \text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}(\text{aq}), (\text{K}_{\text{f}} = 2.9 \times 10^7)$

[0038] 구체적으로, 고농도의 옥살산나트륨 및 옥살산칼륨이 전해질로서 존재하면, 옥살산아연이 용해되었을 때 상기 반응식 2에 의하여 아연 비스-옥살레이트 음이온 화합물($\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$)이 생성되고, 따라서 반응식 1에 따른 평형을 유지하기 위하여 옥살산아연(ZnC_2O_4)의 용해도가 증가하게 된다.

[0040] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 환원 전극부 전해질은 옥살산나트륨($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) 또는 옥살산칼륨($\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$)을 포함하는 것일 수 있다. 환원부의 전해질로서 고농도의 옥살산나트륨 또는 옥살산칼륨을 사용하면, 제 1 환원 전극부에 옥살산아연이 공급되었을 때 용액 중 알칼리 이온과 옥살레이트 이온이 이미 고농도로 존재하므로, 옥살산아연의 알칼리-옥살산염으로의 전환이 쉽게 일어날 수 있다.

[0041] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 환원 전극부 전해질의 농도는 0.1 M 내지 5 M 인 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 구체적으로, 상기 제 1 환원 전극부 전해질의 농도는 0.1 M 내지 5 M, 0.1 M 내지 4.5 M, 0.1 M 내지 4 M, 0.1 M 내지 3.5 M, 0.1 M 내지 3 M, 0.1 M 내지 2.5 M, 0.1 M 내지 2 M, 0.2 M 내지 5 M, 0.2 M 내지 4.5 M, 0.2 M 내지 4 M, 0.2 M 내지 3.5 M, 0.2 M 내지 3 M, 0.2 M 내지 2.5 M, 또는 0.2 M 내지 2 M 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 구체적으로, 상기 제 1 환원 전극부 전해질의 농도가 0.1 M 미만일 경우 전도성이 낮거나, 아연 비스-옥살레이트 음이온 화합물($\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$) 생성이 잘 되지 않아 용액 중 아연 농도가 낮으므로 전류밀도가 낮은 문제가 발생할 수 있다. 아울러, 상기 환원부의 전해질의 농도가 5 M 을 초과할 경우 목적하는 반응이 잘 진행되지 않는 문제점이 발생할 수 있다.

[0042] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 산화 전극부의 전해질은 황산나트륨(Na_2SO_4), 황산칼륨(K_2SO_4), 중탄산칼륨(KHCO_3), 중탄산나트륨(NaHCO_3), 염화칼륨(KCl), 또는 염화나트륨(NaCl)을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0043] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 산화 전극부에 투여되는 제 1 보조 전해질을 추가 포함하며, 상기 제 1 보조 전해질은 수산화나트륨(NaOH) 또는 수산화칼륨(KOH)을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 구체적으로, 수산화나트륨 또는 수산화칼륨을 보조 전해질로서 투여하는 것은, 상기 제 1 산화 전극부에서 물(H_2O)의 산화로 인해 산소 가스가 생성되며 수산화이온(OH^-)이 소진되는데, 이때 보조 전해질을 통해 수산화이온의 농도를 유지시킴으로써 전기분해를 지속시키기 위함이다.

[0044] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 금속-함유 전극은 Cu, Zn, Mg, Li, Na, Al 및 Ca 중에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0045] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 산화 전극부는 DSA 전극(dimension stable anode) 또는 Pt 전극을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0046] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 환원 전극부와 상기 제 1 산화 전극부에 인가되는 전류밀도의 범위는 5 mA/cm^2 내지 100 mA/cm^2 일 수 있다. 구체적으로, 상기 제 1 환원 전극부와 상기 제 1 산화 전극부에 인가되는 전류밀도의 범위는 5 mA/cm^2 내지 100 mA/cm^2 , 5 mA/cm^2 내지 90 mA/cm^2 , 5 mA/cm^2 내지 80 mA/cm^2 , 5 mA/cm^2 내지 70 mA/cm^2 , 5 mA/cm^2 내지 60 mA/cm^2 , 5 mA/cm^2 내지 50 mA/cm^2 , 5 mA/cm^2 내지 40 mA/cm^2 , 5 mA/cm^2 내지 30

mA/cm^2 , 5 mA/cm^2 내지 20 mA/cm^2 , 5 mA/cm^2 내지 10 mA/cm^2 , 6 mA/cm^2 내지 100 mA/cm^2 , 6 mA/cm^2 내지 90 mA/cm^2 , 6 mA/cm^2 내지 80 mA/cm^2 , 6 mA/cm^2 내지 70 mA/cm^2 , 6 mA/cm^2 내지 60 mA/cm^2 , 6 mA/cm^2 내지 50 mA/cm^2 , 6 mA/cm^2 내지 40 mA/cm^2 , 6 mA/cm^2 내지 30 mA/cm^2 , 6 mA/cm^2 내지 20 mA/cm^2 , 6 mA/cm^2 내지 10 mA/cm^2 , 7 mA/cm^2 내지 100 mA/cm^2 , 7 mA/cm^2 내지 90 mA/cm^2 , 7 mA/cm^2 내지 80 mA/cm^2 , 7 mA/cm^2 내지 70 mA/cm^2 , 7 mA/cm^2 내지 60 mA/cm^2 , 7 mA/cm^2 내지 50 mA/cm^2 , 7 mA/cm^2 내지 40 mA/cm^2 , 7 mA/cm^2 내지 30 mA/cm^2 , 7 mA/cm^2 내지 20 mA/cm^2 , 7 mA/cm^2 내지 10 mA/cm^2 , 8 mA/cm^2 내지 100 mA/cm^2 , 8 mA/cm^2 내지 90 mA/cm^2 , 8 mA/cm^2 내지 80 mA/cm^2 , 8 mA/cm^2 내지 70 mA/cm^2 , 8 mA/cm^2 내지 60 mA/cm^2 , 8 mA/cm^2 내지 50 mA/cm^2 , 8 mA/cm^2 내지 40 mA/cm^2 , 8 mA/cm^2 내지 30 mA/cm^2 , 8 mA/cm^2 내지 20 mA/cm^2 , 또는 8 mA/cm^2 내지 10 mA/cm^2 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 구체적으로, 종래의 옥살산아연으로부터 옥살산의 생성 및 아연 회수 시스템에서는, 옥살산아연의 낮은 용해도로 인하여 전기분해 시스템이 5 mA/cm^2 이상의 전류밀도에서 구현되지 못하는 한계가 있었다. 이에 반해, 본원의 옥살산아연으로부터 알칼리-옥살산염의 생성 및 아연 회수 시스템에서는, 고농도의 알칼리-옥살산염을 전해질로 사용함으로써 옥살산아연을 아연 비스-옥살레이트 음이온 화합물로 전환시킴으로써 용해도를 증가시킨 특징이 있다. 구체적으로, 상기 반응식 1의 평형을 유지하기 위하여 옥살산아연의 용해도가 대폭 증가되며, 따라서 용액 내 아연 농도의 증가로 인해 5 mA/cm^2 이상의 높은 전류밀도에서 아연의 회수가 가능하다.

[0047] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 환원 전극부와 상기 제 1 산화 전극부에 인가되는 전압의 범위는 $-1.2 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ 내지 -2 V vs. Ag/AgCl 일 수 있다. 구체적으로, 상기 제 1 환원 전극부와 상기 제 1 산화 전극부에 인가되는 전압의 범위는 $-1.2 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ 내지 -2 V vs. Ag/AgCl , $-1.2 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ 내지 $-1.9 \text{ V vs. Ag/AgCl}$, $-1.2 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ 내지 $-1.8 \text{ V vs. Ag/AgCl}$, $-1.3 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ 내지 -2 V vs. Ag/AgCl , $-1.3 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ 내지 $-1.9 \text{ V vs. Ag/AgCl}$, $-1.3 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ 내지 $-1.8 \text{ V vs. Ag/AgCl}$, $-1.4 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ 내지 -2 V vs. Ag/AgCl , $-1.4 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ 내지 $-1.9 \text{ V vs. Ag/AgCl}$, $-1.4 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ 내지 $-1.8 \text{ V vs. Ag/AgCl}$, $-1.5 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ 내지 -2 V vs. Ag/AgCl , $-1.5 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ 내지 $-1.9 \text{ V vs. Ag/AgCl}$, 또는 $-1.5 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ 내지 $-1.8 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0048] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 알칼리-옥살산염으로의 전환율은 70% 이상인 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 알칼리-옥살산염으로의 전환율은 70% 이상, 75% 이상, 80% 이상, 70% 내지 99% 또는 70% 내지 95%인 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0050] 본원의 제 2 측면은, 이산화탄소로부터 알칼리-옥살산염으로의 전기화학적 전환을 위한 연속적 전기분해 시스템으로서, 이산화탄소를 회생금속-옥살산염으로 전기화학적 전환하기 위한 제 1 전기분해조; 및 제 1 측면에 따른 전기분해 시스템을 포함하고, 상기 제 1 전기분해조로부터 수득된 상기 회생금속-옥살산염을 알칼리-옥살산염과 회생금속으로 분리 수득하기 위한 제 2 전기분해조를 포함하는, 연속적 전기분해 시스템을 제공한다. 구체적으로, 제 1 전기분해조에서 이산화탄소로부터 전환된 회생금속-옥살산염을 수득하고, 이를 본원의 전기분해 시스템을 포함하는 제 2 전기분해조에서 알칼리-옥살산염 및 회생금속을 분리 수득하는 공정을 제공함으로써, 이산화탄소를 효율성 있는 물질인 알칼리-옥살산염으로 활용할 수 있을 뿐 아니라, 공정 중에 사용되는 회생금속을 재생시킬 수 있다.

[0051] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 전기분해조는, 제 2 금속-함유 전극을 포함하는 제 2 환원 전극부; 회생금속을 포함하는 제 2 산화 전극부; 및 비양자성 극성 유기용매(aprotic polar organic solvent) 및 제 2 보조 전해질을 포함하며, 상기 제 2 환원 전극부와 상기 제 2 산화 전극부에 접촉되어 있는 제 2 전해질부를 포함하는 것일 수 있다.

[0052] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 2 금속-함유 전극 Hg, Ag, Sn, Cu, Zn, Sb, Pb, Bi, 이들의 합금, 아말감, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다.

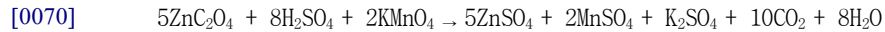
[0053] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 회생금속은 Zn, Mg, Li, Na, Al, Ca, K 및 Fe중에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다.

- [0054] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 비양자성 극성 유기용매는 디메틸 설펍사이드, 디메틸 포름아마이드, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다.
- [0055] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 2 보조 전해질은 테트라부틸암모늄 헥사플루오로포스페이트($\text{TBA} \cdot \text{PF}_6$), 테트라부틸암모늄 퍼클로레이트(TBAP), 테트라부틸암모늄 테트라플루오로보레이트($\text{TBA} \cdot \text{BF}_4$), 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다.
- [0056] 구체적으로 도 2를 통해 설명하면, 제 1 전기분해조에서는 단일조 타입에서 납 환원전극, 아연 산화전극을 사용하여 유기용매에서 이산화탄소를 옥살산아연 침전으로 전환시킬 수 있다. 이렇게 생성된 옥살산아연 침전을 분리하여 제 2 전기분해조의 제 1 환원전극부에 넣은 후 전기분해를 진행하면 환원부에서 아연이 도금되어 회수되고, 이와 함께 옥살레이트(oxalate, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$)가 알칼리 이온과 반응하여 알칼리-옥살산염이 생성된다. 상기 메커니즘을 수행함으로써 전기분해에 의해 아연이 회수되면서 동시에 알칼리-옥살산염의 생성이 가능해지며 분리도 용이하다. 회수된 아연은 다시 제 1 전기분해조의 희생 전극에서 활용 가능하므로 전체적으로 연계된 효율적인 공정을 구성할 수 있다. 구체적으로, 제 1 전기분해조에서, 작업 전극으로 납 전극, 상대 전극으로 희생 아연 전극, 기준 전극으로 Ag/Ag^+ (1 mM AgClO_4 + 0.1 M tetrabutylammonium hexafluoroborate in DMSO), 용매로 DMSO, 보조 전해질로 tetrabutylammonium hexafluoroborate($\text{TBA} \cdot \text{PF}_6$)를 사용할 수 있으며, 이산화탄소의 옥살산아연(Zinc oxalate) 전환 효율은 평균 95%, 생성된 옥살산아연(zinc oxalate)의 평균 순도는 약 90%로 효과적으로 이산화탄소가 옥살산아연(zinc oxalate) 형태로 전환된다.
- [0058] 본원의 제 3 측면은, 제 2 측면에 따른 연속적 전기분해 시스템을 이용하는, 이산화탄소로부터 알칼리-옥살산염으로의 전기화학전 전환을 위한 전기분해 방법을 제공한다.
- [0059] 제 1 측면, 제 2 측면 및 제 3 측면에 있어서, 서로 공통될 수 있는 내용은 그 기재가 생략되었더라도 제 1 측면, 제 2 측면 및 제 3 측면 모두에 적용될 수 있다.
- [0060] 이하, 본원에 대하여 실시예를 이용하여 좀더 구체적으로 설명하지만, 하기 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것일 뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0062] [실시예]
- [0063] 실시예 1: 이산화탄소 환원 반응을 통한 옥살산아연의 제조(제 1 전기분해조)
- [0064] 작업 전극으로 납 전극, 상대 전극으로 희생 아연 전극 및 기준 전극으로 Ag/Ag^+ (1 mM AgClO_4 + 0.1 M tetrabutylammonium hexafluoroborate in DMSO)를 사용하였으며, 용매인 디메틸 설펍사이드(Dimethyl sulfoxide, DMSO)에 보조 전해질로서 테트라부틸암모늄 헥사플루오로포스페이트(tetrabutylammonium hexaphosphate, $\text{TBA} \cdot \text{PF}_6$)을 0.1 M 농도로 첨가한 용액을 반응 용액으로 사용하였고, 제 1 전기분해조의 형태로써 단일조(one pot type)를 사용하여 이산화탄소 전기화학적 환원 반응을 진행하였다. 반응물의 원활한 순환을 위해 희생 전극인 아연에 반응 전극인 납이 둘러싸도록 구성하였으며, 전극 간 거리를 최소화하였고 자석교반기(magnetic stirrer)를 이용하여 용액을 일정하게 순환시켰다. 전기분해를 진행하는 동안 기체는 실험 장치의 반응 용액 내부에 주입하였다 (도 2).
- [0065] 반응 용액에 아르곤(Ar)과 이산화탄소(CO_2)를 흘려 주며 순환전류법(Cyclic Voltammetry, CV)으로 DMSO에 녹인 0.1 M $\text{TBA} \cdot \text{PF}_6$ 상에서 관찰하였을 때, 아르곤 상에서 보다 이산화탄소 상에서 환원 반응이 훨씬 크게 나타나 이산화탄소의 환원 반응이 효과적으로 진행됨을 확인할 수 있었다 (도 3).
- [0066] 순환전류법으로 확인 시 전해질의 환원 반응과 이산화탄소의 환원 반응의 차이가 가장 컸던 전압은 -3.0 V vs Ag/Ag^+ 내지 -3.2 V vs Ag/Ag^+ 였으므로, 정전압법(Chronoamperometry)으로 -2.8 V vs Ag/Ag^+ 내지 -3.2 V vs Ag/Ag^+ 를 인가, 24 시간 내지 28 시간을 전기분해하여 이산화탄소의 옥살산염인 옥살산아연(zinc oxalate) 전환 실험을 진행하였다 (도 4). 전기분해를 진행하며 침전물이 지속적으로 생성됨을 관찰할 수 있었고, 이는 반응

후 필터 및 건조를 통해 쉽게 분리 가능함을 확인하였다.

[0068] 생성된 옥살산염의 확인은 과망간산을 이용한 적정 및 정량하는 방법과 고성능액체크로마토그래피(High-Performance Liquid Chromatography, HPLC)를 이용한 분석 방법의 2가지를 병행하였으며, 생성물의 순도와 패러데이 효율은 표준화된 과망간산칼륨 용액을 이용하여 생성물의 내 옥살산염과 과망간산 이온의 반응을 하기 반응식 3으로써 계산하였다:

[0069] [반응식 3]



[0072] 생성물 내 옥살산염의 양 (순도 계산 가능):

[0073] [계산식 1]

[0074]
$$n_{\text{oxalate}} = c \times V \times 5/2$$

[0075] 상기 계산식 1에서, n_{oxalate} : 옥살산염의 몰수, c : KMnO_4 용액의 농도, V : 적가된 KMnO_4 용액의 부피임.

[0077] 옥살산염 생성 반응의 패러데이 효율:

[0078] [계산식 2]

[0079]
$$\eta_{\text{oxalate}} = n_{\text{oxalate}} \times n \times F/Q$$

[0080] 상기 계산식 2에서, n : 반응에 요구되는 전자수, F : 패러데이 상수, Q : 총 전하량임.

[0082] 상기 계산식을 이용하여 구한 이산화탄소의 옥살산아연(Zinc oxalate) 전환 효율은 평균 95%, 생성된 Zinc oxalate의 평균 순도는 약 90%로 효과적으로 이산화탄소가 옥살산아연의 형태로 전환되어 침전됨을 확인하였다. 또한, XRD분석을 통해서도 생성된 물질이 옥살산아연(Zinc oxalate, ZnC_2O_4)임을 확인할 수 있었다 (도 5).

[0084] 실시예 2: 이산화탄소 환원 반응을 통한 옥살산아연 제조의 스케일업(제 1 전기분해조)

[0085] 실시예 1과 동일한 방식으로 이산화탄소 환원 반응을 통한 옥살산아연의 제조를 수행하되, 제 1 전기분해조의 스케일을 증가시키면서 생성되는 옥살산아연의 양을 확인하였다.

[0086] 먼저, 단일조 타입(one pot type)의 제 1 전기분해조에서의 스케일업 테스트를 진행하기 위해, 각각의 전극의 반응 면적을 증가시켰다.

[0087] 그리고, 단일조에 비해 증가된 반응 면적을 가진 반응기를 구현하기 위해, 스택 타입(stack type)의 제 1 전기분해조를 설계 및 제작하여 스케일업 테스트를 진행하였다 (도 6).

[0088] 반응 면적에 따른 옥살산염의 생성 정도를 확인하면 하기 표 1과 같다.

표 1

[0089]

	WE 반응면적 (cm^2)	시간 (h)	A/V (cm^2/mL)	생성물 양 (g)	생성물 순도 (%)	FE (%)
1	20	168	0.33	50	90	81
2	46	72	0.29	36	90	92
3	58	90	0.19	88	91	85
4	77	16	0.19	20	98	93
5 (stack)	330	27	0.43	53	78	74

- [0090] 상기 실험을 통해 이산화탄소의 옥살산염 전환의 스케일업 테스트를 진행한 결과, 각각의 전극(WE; 작업 전극)의 반응 면적이 증가할수록 생성되는 옥살산염의 생성량도 직선성을 가지며 증가하는 것을 확인하였다. 또한, 스케일업을 통해서도 전기분해조의 전기분해 속도(A/V, Area/Volume) 및 생성된 옥살산염의 순도와 패러데이 효율(FE, %)는 감소하지 않고 기존의 % 수치를 유지하는 것을 확인하였다 (도 7 및 도 8).
- [0092] **실시예 3: 옥살산나트륨 용액을 전해질로서 사용하였을 때, 옥살산아연으로부터 옥살산나트륨의 생산 및 아연의 회수(제 2 전기분해조)**
- [0093] **실시예 3-1: 순환전류법(Cyclic Voltammetry, CV) 측정을 통한 도금 가능 여부 확인**
- [0094] 실시예 1 및 2에서 생성한 옥살산아연(Zinc oxalate)에서 아연(Zinc)과 옥살산나트륨으로 분리하여 회수하기 위해 전기도금 방법을 적용하였으며, 전해질로서 옥살산나트륨 (sodium oxalate, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) 용액을 사용하였을 때 전기도금 가능 여부를 확인하고자, 옥살산나트륨 용액에 옥살산아연을 첨가한 용액과 대조군으로서 옥살산아연을 첨가하지 않은 용액의 CV 측정 결과를 비교 분석하였다. 구체적으로, 0.27 M 옥살산나트륨 용액 27 ml에 5 g의 옥살산아연을 첨가하였으며, 대조군은 동일한 농도의 옥살산나트륨 용액을 사용하였다. 전기분해조는 산화부와 환원부를 양이온교환막(CEM)으로 분리한 구조로 구성하였다. 도금시 전극의 양면에 균일하게 도금하기 위하여 전해조를 삼분리셀(3 compartment cell)로 구성하여 가운데에 환원부를 위치시키고, 상기 환원부의 양쪽에 산화부를 위치시켰다. 환원부는 구리전극을 사용하였고, 산화부는 DSA 전극 (dimension stable anode, 불용성전극)을 사용하였으며, 환원부의 전해질로서 옥살산나트륨을, 산화부의 전해질로서 황산나트륨(sodium sulfate, Na_2SO_4)을 사용하였다. 또한, 알칼리-옥살산염이 생성되는데 필요한 알칼리 이온을 공급하기 위해 산화부에 수산화나트륨(sodium hydroxide, NaOH)을 첨가하였다 (도 9).
- [0095] 아르곤(Ar)을 퍼징하여 50 mV/sec로 주사하며 CV를 측정한 결과, 옥살산아연이 첨가된 용액에서 -1.2 V vs. Ag/AgCl 내지 -1.5 V vs. Ag/AgCl 정도 범위에서 피크가 나타났으므로, 아연 플레이팅(zinc plating)이 가능함을 확인하였다 (도 10).
- [0097] **실시예 3-2: -1.5 V vs. Ag/AgCl 정전압 조건하에서, 옥살산나트륨 용액을 전해질로서 사용하였을 때, 옥살산아연으로부터 옥살산나트륨의 생산 및 아연의 회수**
- [0098] 실시예 3-1과 동일한 조건 하에서, -1.5 V vs. Ag/AgCl의 정전압을 가하여 도금을 진행하였다. 도금 진행중 전류가 감소되었을 때, 추가로 옥살산아연 5 g을 첨가하여 도금을 진행하였다.
- [0099] 반응 중 전류의 변화폭이 크나, 평균 약 8 mA/cm^2 의 전류가 나타났다 (도 11의 a). 용액 중 증가된 옥살산이온의 농도와 침전물 중 용해된 옥살산염의 농도를 측정한 결과, 아연이 도금되면서 해리된 옥살산이온의 옥살산나트륨으로의 전환율이 93%로 나타났다. 또한 구리판 위에 회수된 아연이 은색으로 잘 입혀졌음을 육안으로 확인할 수 있었으며 (도 11의 b), 이렇게 회수된 아연의 전류효율은 108%로 나타났다.
- [0101] **실시예 3-3: 10 mA/cm^2 , 15 mA/cm^2 , 및 20 mA/cm^2 의 정전류 조건하에서, 옥살산나트륨 용액을 전해질로서 사용하였을 때, 옥살산아연으로부터 옥살산나트륨의 생산 및 아연의 회수**
- [0102] 실시예 3-1과 동일한 조건 하에서, 10 mA/cm^2 , 15 mA/cm^2 , 및 20 mA/cm^2 의 정전류를 가하여 전기분해를 진행하였다. 그 결과, 평균전위는 각각 -1.5 V vs. Ag/AgCl, -1.8 V vs. Ag/AgCl 및 -2 V vs. Ag/AgCl을 나타냈으며 (도 12의 a), 옥살산염 전환율은 각각 87%, 97%, 및 91%를 보였다. 또한 아연 회수에 대한 전류효율은 각각 103%, 107%, 및 122%로 나타났다. 상기 결과를 정리하면 하기의 표 2와 같다.

표 2

인가 전류 밀도 (mA/cm ²)	평균 전위 (V vs Ag/AgCl)	전하량 (C)	시간 (h)	아연도금 전류효율 (%)	옥살산염 전환율 (%)
10	-1.5	3700	4.0	103	87
15	-1.8	3700	2.6	107	97
20	-2.0	3700	2.0	122	91

회수된 아연의 표면을 확인하였을 때, 10 mA/cm² 조건에서 얻은 아연의 표면은 비교적 균일하였으나, 전위가 -1.8 V 이상이었던 15 mA/cm² 및 20 mA/cm²의 경우에는 수소 발생이 함께 일어났기 때문에 회수된 아연의 표면에 요철이 형성되었을 뿐만 아니라 침전물이 포함되어 있었다 (도 12의 b). 따라서 옥살산나트륨에서는 전류밀도는 10 mA/cm²로 반응을 진행하는 것이 적합할 것으로 판단하였다.

실시예 4: 옥살산칼륨 용액을 전해질로서 사용하였을 때, 옥살산아연으로부터 옥살산칼륨의 생산 및 아연의 회수 (제 2 전기분해조)

실시예 4-1: CV 측정을 통한 도금 가능 여부 확인

전해질로서 옥살산칼륨 용액을 사용하였을 때 옥살산아연(Zinc oxalate)의 옥살산칼륨 및 아연(Zinc)으로의 전기도금 가능 여부를 확인하기 위하여, 옥살산칼륨 용액에 옥살산아연을 첨가한 용액과 대조군으로서 옥살산아연을 첨가하지 않은 용액의 CV 측정 결과를 비교 분석하였다. 2 M의 옥살산칼륨 용액 27 ml에 5 g의 옥살산아연을 첨가하였으며, 대조군은 동일한 농도의 옥살산칼륨 용액을 사용하였다. 전기분해조는 실시예 3과 동일한 구성의 삼분리셀 구조를 사용하였으나, 단, 환원부의 전해질로서 옥살산칼륨(potassium oxalate, K₂C₂O₄)을, 산화부의 전해질로서 황산칼륨(potassium sulfate, K₂SO₄)을 사용하였으며, 알칼리 이온의 공급원으로서 산화부에 수산화칼륨(potassium hydroxide, KOH)을 첨가하였다 (도 13).

50 mV/sec로 주사하며 CV를 측정한 결과, 옥살산아연이 첨가된 용액에서 -1.2 V vs. Ag/AgCl에서 전류가 증가되기 시작하여 -1.2 V vs. Ag/AgCl 내지 -1.8 V vs. Ag/AgCl 사이에서 피크가 나타났으며, 이를 통하여 옥살산아연이 첨가된 용액에서 활성이 있음을 확인할 수 있었다 (도 14).

실시예 4-2: -1.5 V vs. Ag/AgCl 및 -1.8 V vs. Ag/AgCl 정전압 조건하에서, 옥살산칼륨 용액을 전해질로서 사용하였을 때, 옥살산아연으로부터 옥살산칼륨의 생산 및 아연의 회수

실시예 4-1과 동일한 조건 하에서, -1.5 V vs. Ag/AgCl 및 -1.8 V vs. Ag/AgCl의 정전압을 가하여 도금을 진행하였다. 그 결과, 전류밀도는 각각 평균 39 mA/cm² 및 77 mA/cm²로 나타났으며 (도 15의 a), 옥살산염 전환율은 각각 88% 및 76%로, 아연 회수에 대한 전류효율은 각각 105% 및 76%로 나타났다. 상기 결과를 정리하면 하기의 표 3과 같다.

표 3

인가 전압 (V vs. Ag/AgCl)	평균 전류밀도(mA/cm ²)	전하량 (C)	전기분해 시간 (min)	아연도금 전류 효율 (%)	옥살산염 전 환율 (%)
-1.5	39	3100	50	105	88
-1.8	77	4200	28	76	76

또한, 도금 후 전극의 표면을 비교하였을 때, -1.8 V vs. Ag/AgCl 보다 -1.5 V vs. Ag/AgCl 전압 조건에서 얻어진 표면이 더 균일한 것을 확인할 수 있었다 (도 15의 b).

[0116] 실시예 4-3: -1.6 V vs. Ag/AgCl 정전압 조건하에서, 옥살산칼륨 용액에 반복적으로 옥살산아연을 첨가하여 도금 진행

[0117] 실시예 4-1과 동일한 조건 하에서, -1.6 V vs. Ag/AgCl의 전위를 인가하며, 전류가 감소될 때 마다 옥살산아연을 5 g씩 추가함으로써 연속적인 전기분해를 진행하였다. 전기분해 중 전극은 2 회 교체되어 총 3개의 전극이 사용되었다. ZnC_2O_4 의 투입량에 따른 전하량, 도금량, 아연 도금 전류효율, 및 옥살산염 전환율을 하기의 표 4로 정리하였다.

표 4

전극	ZnC_2O_4 추가 투입량 (g)	전하량(C)	도금량 (g)	아연 도금 전류효율 (%)	옥살산염 전환율 (%)
1	10	8000	2.8	104	-
2	10	7300	2.6	106	-
3	20	13700	8.4	178	71

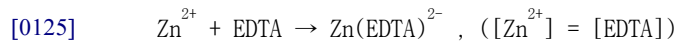
[0119] 연속적으로 옥살산칼륨 생성을 진행한 결과, 안정적으로 반응이 진행되어 약 71%의 전환율로 옥살산아연을 옥살산칼륨으로 전환할 수 있었다. 하지만 20 g 이상 첨가 후에는 회수된 아연 표면에 생성물이 끼어들어 갔으므로, 생성물을 주기적으로 수거하고 용액을 재사용하여 도금을 진행해야 할 필요가 있음을 확인하였다 (도 18).

[0121] 실시예 5: EDTA 적정을 이용한 용액 중 Zn^{2+} 의 농도 측정

[0122] 300배 희석한 샘플 용액 30 ml에 EBT 지시약 6방울과 3 ml의 pH 10 buffer 용액을 첨가하고 2 mM의 EDTA로 적가하여, 보라색이 파란색으로 완전히 바뀔 때를 종말점으로 하여 용액 중 Zn^{2+} 의 농도를 측정하였다.

[0123] 하기의 반응식 4에 의하면, 아연은 적가된 EDTA의 몰수와 동일하게 존재하므로 이를 이용하여 아연의 농도를 알 수 있다:

[0124] [반응식 4]



[0126] 상기의 방법으로 반응 전 용액에 옥살산아연 2 g을 첨가하고 용액 내 아연의 농도를 측정하였다. 아연의 농도는 0.27 M의 $Na_2C_2O_4$ 용액에서는 0.03 M로, 2 M의 $K_2C_2O_4$ 에서는 0.19 M로 증가되었다. 옥살산아연의 물에서의 용해도는 0.17 mM이지만 고농도 옥살산염, 특히, 2 M의 $K_2C_2O_4$ 에서는 비스-옥살레이트의 형성으로 인해 아연의 용해도가 증가되는 것을 확인할 수 있었다 (도 16).

[0128] 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.

[0129] 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.

부호의 설명

[0131] 10: 전기분해 반응기

11: 스택 타입(stack type)의 제 1 전기분해조

12: 기체 퍼징

100: 제 1 전기분해조

110: 희생 전극

120: 제 1 금속-함유 전극

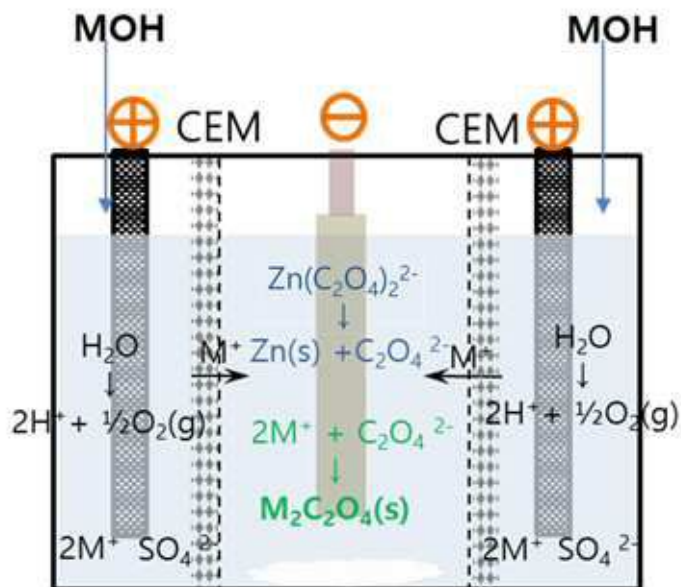
130: 기준 전극

140: 기체 퍼징

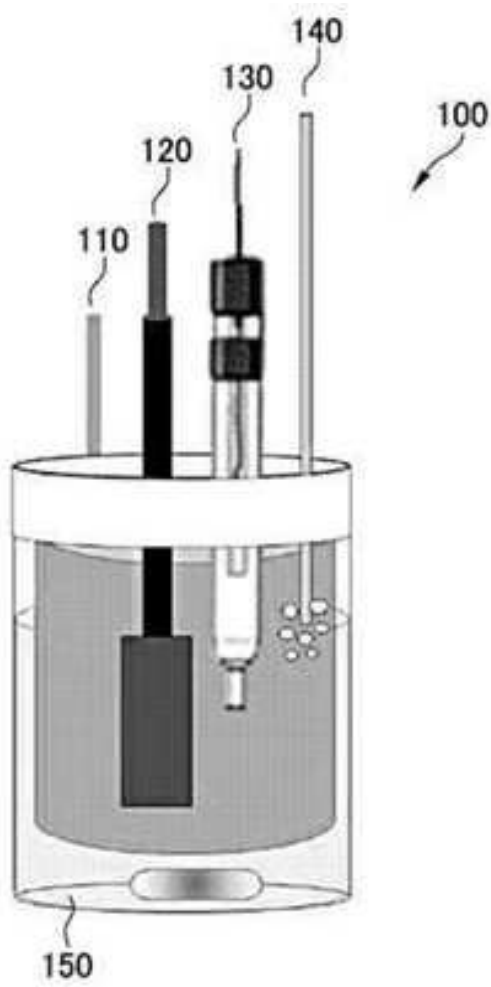
150: 제 1 전해질

도면

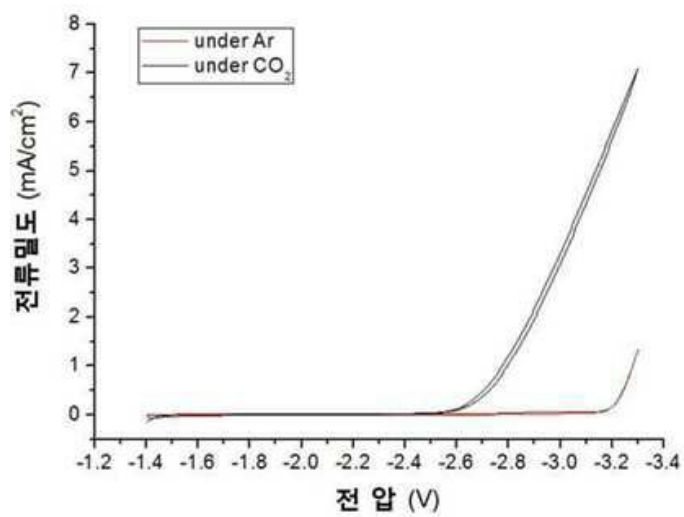
도면1



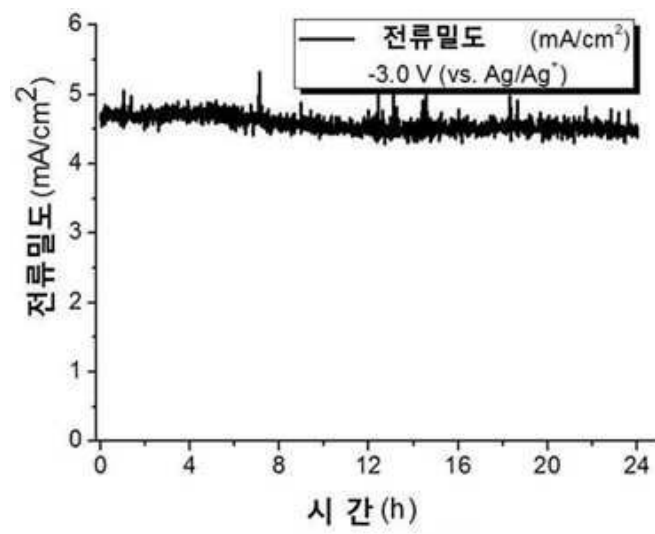
도면2



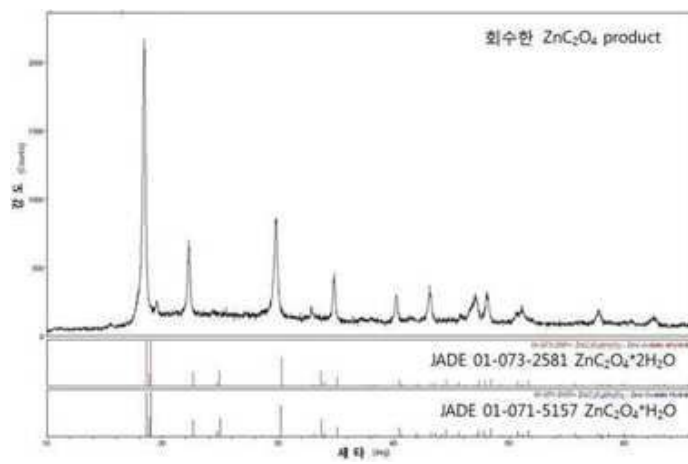
도면3



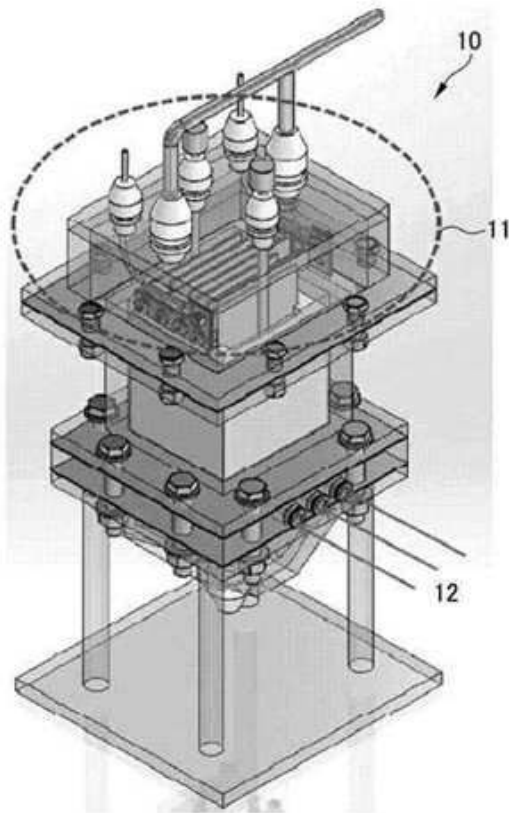
도면4



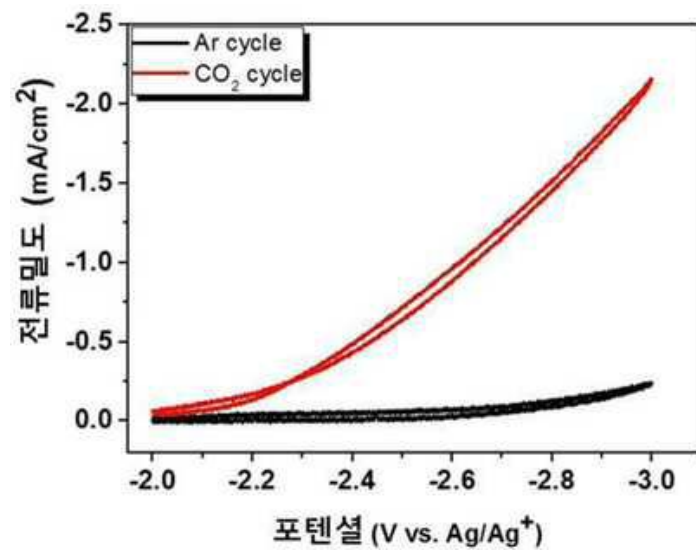
도면5



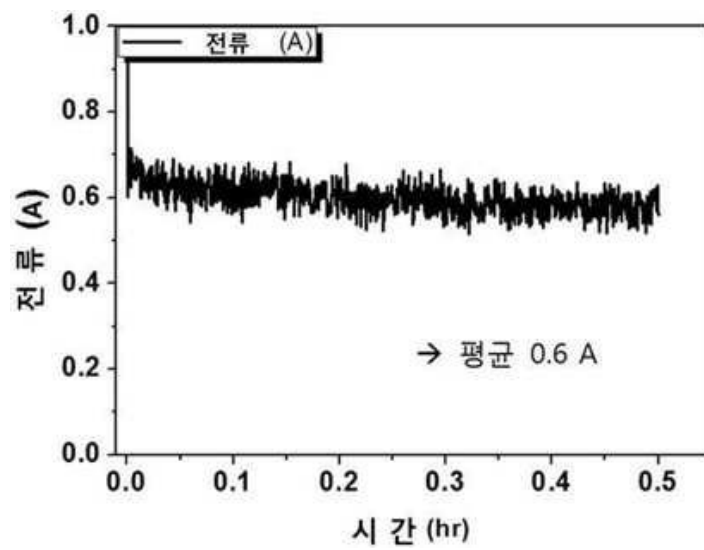
도면6



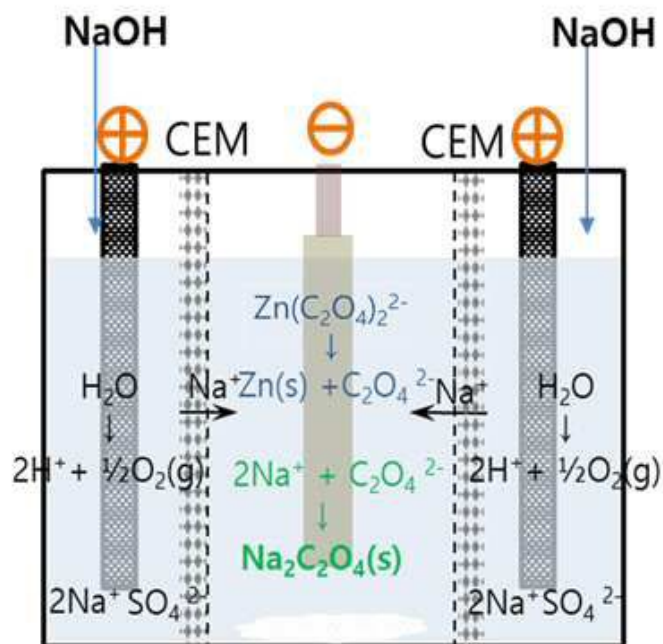
도면7



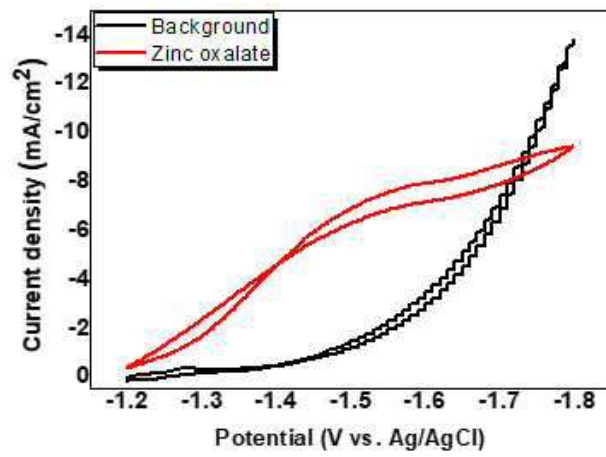
도면8



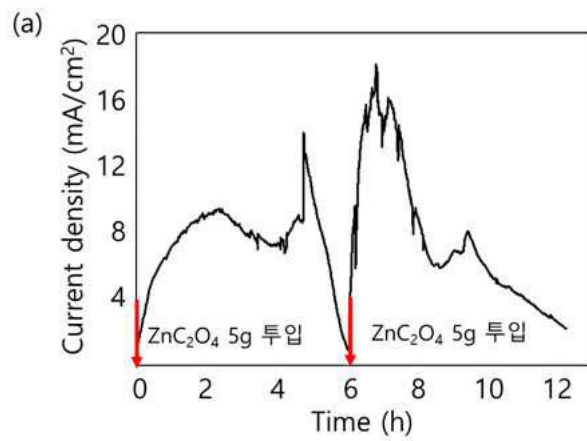
도면9



도면10



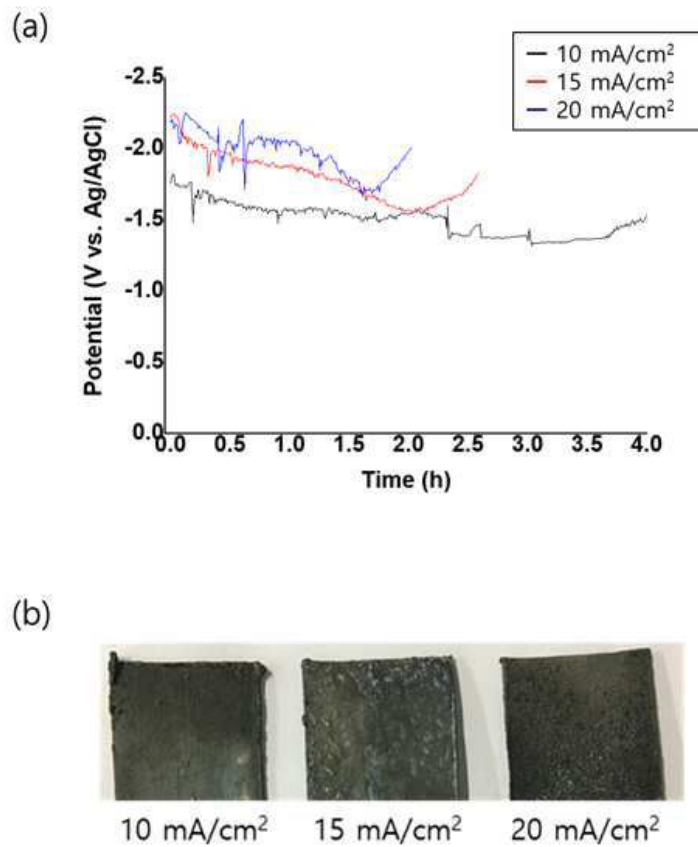
도면11



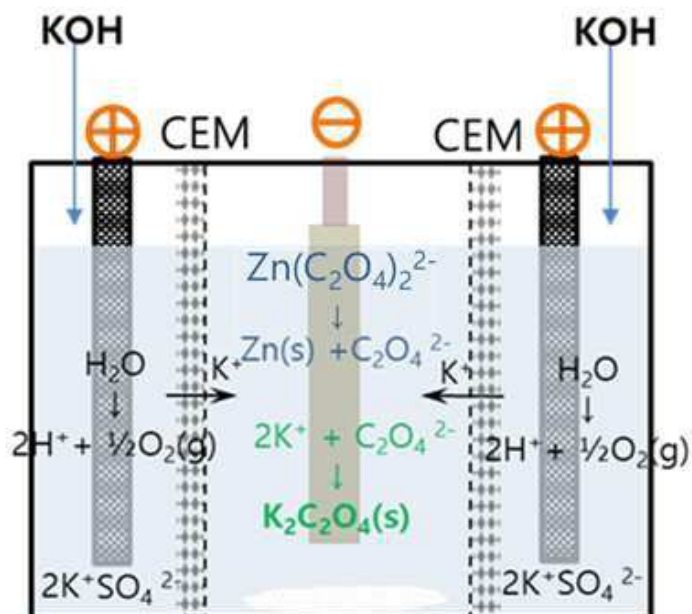
(b)



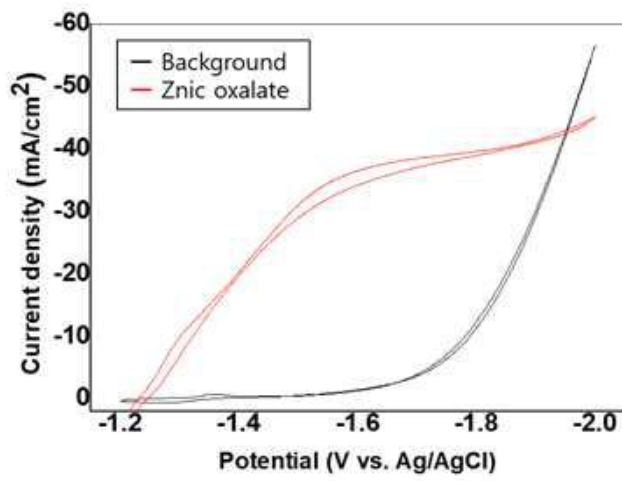
도면12



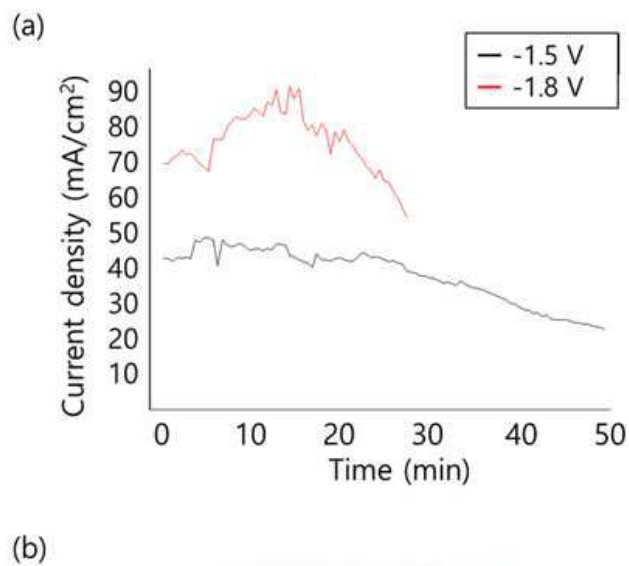
도면13



도면14



도면15



도면16

