



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0130993
(43) 공개일자 2022년09월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C25B 5/00 (2021.01) C25B 1/02 (2021.01)
C25B 15/08 (2006.01) C25B 9/19 (2021.01)
H01M 10/36 (2006.01) H01M 16/00 (2006.01)
H01M 8/0612 (2016.01) H01M 8/0656 (2016.01)
H01M 8/0668 (2016.01)

(52) CPC특허분류

C25B 5/00 (2021.01)
C25B 1/02 (2021.01)

(21) 출원번호 10-2021-0035954

(22) 출원일자 2021년03월19일

심사청구일자 2021년03월19일

(71) 출원인

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

주식회사 지티

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50, 106동
805-6호(울산과학기술원)

(72) 발명자

김전태

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

김정원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(74) 대리인

특허법인(유한)아이시스

전체 청구항 수 : 총 11 항

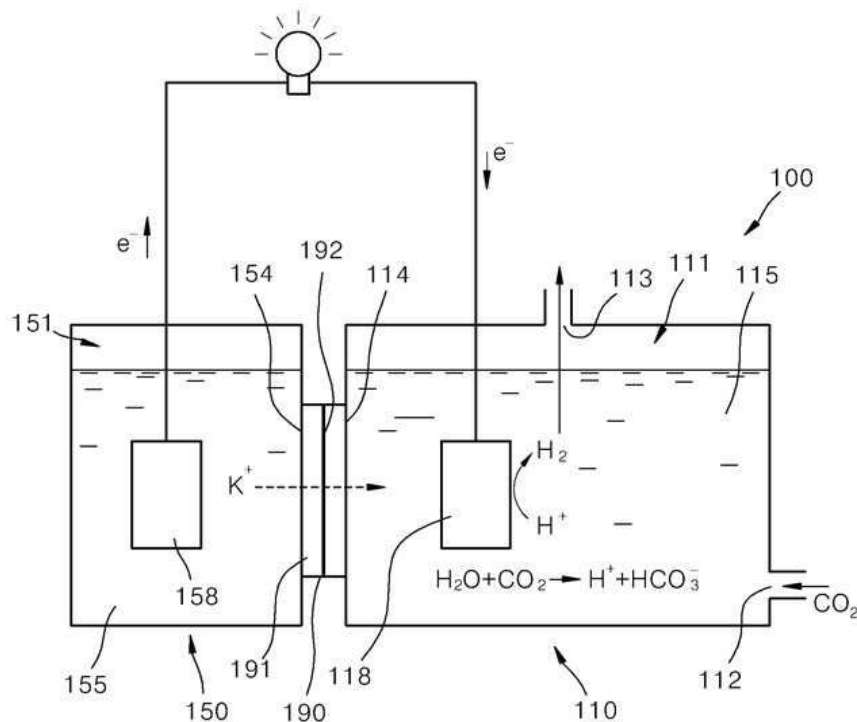
(54) 발명의 명칭 이산화탄소를 이용하여 수소를 생산하는 이차전지 및 이를 구비하는 복합 발전 시스템

(57) 요약

본 발명은 충전과 방전이 가능한 이차 전지에 있어서, 제1 반응 공간에 수용되는 수계 전해질인 제1 전해액과, 상기 제1 전해액에 적어도 일부가 잠기는 캐소드를 구비하는 캐소드부; 및 제2 반응 공간에 수용되는 수계 전해질인 제2 전해액과, 상기 제2 전해액에 적어도 일부가 잠기는 애노드를 구비하는 애노드부를 포함하며, 상기 애

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



노드는 산소 발생 반응(oxygen evolution reaction) 촉매를 포함하고 금속이 아닌 재료로 만들어진 것이고, 방전 과정에서, 상기 제1 전해액으로 이산화탄소 기체가 유입되고, 상기 제1 전해액의 물과 상기 이산화탄소 기체의 반응에 의해 수소 이온과 중탄산 이온이 생성되며, 상기 수소 이온과 상기 캐소드의 전자가 결합되어서 수소 기체가 발생하는 이차 전지, 및 상기 이차 전지를 포함하는 복합 발전 시스템에 관한 것이다. 본 발명에 따른 이차 전지는 애노드로 금속을 사용하지 않으므로 금속 소모에 따른 애노드의 교체를 필요로 하지 않고 반영구적으로 사용될 수 있다.

(52) CPC특허분류

C25B 15/08 (2022.01)

C25B 9/19 (2022.01)

H01M 10/36 (2013.01)

H01M 16/003 (2013.01)

H01M 8/0618 (2013.01)

H01M 8/0656 (2013.01)

H01M 8/0668 (2013.01)

H01M 2300/0014 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711111121

과제번호 2018R1A2A1A05077532

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 개인기초연구(과기정통부)(R&D)

연구과제명 친환경 에너지 변환을 위한 프로톤 전도성 고체산화물 전기화학적 에너지 저장 및
변환 장치용 촉매 소재의 개발 및 공정

기 여 율 1/1

과제수행기관명 울산과학기술원

연구기간 2020.03.01 ~ 2021.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

충전과 방전이 가능한 이차 전지에 있어서,

제1 반응 공간에 수용되는 수계 전해질인 제1 전해액과, 상기 제1 전해액에 적어도 일부가 잠기는 캐소드를 구비하는 캐소드부; 및

제2 반응 공간에 수용되는 수계 전해질인 제2 전해액과, 상기 제2 전해액에 적어도 일부가 잠기는 애노드를 구비하는 애노드부를 포함하며,

상기 애노드는 산소 발생 반응(oxygen evolution reaction) 촉매를 포함하고 금속이 아닌 재료로 만들어진 것이고,

방전 과정에서, 상기 제1 전해액으로 이산화탄소 기체가 유입되고, 상기 제1 전해액의 물과 상기 이산화탄소 기체의 반응에 의해 수소 이온과 중탄산 이온이 생성되며, 상기 수소 이온과 상기 캐소드의 전자가 결합되어서 수소 기체가 발생하는 이차 전지.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 산소 발생 촉매는 금속 산화물 촉매, 페로브스카이트 산화물 촉매, 금속 황화물 촉매, 금속 탄화물 촉매, 및 탄소 촉매로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 이차 전지.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 금속 산화물 촉매, 금속 황화물 촉매, 및 금속 탄화물 촉매의 금속은 Li, Co, Ni, Zn, Fe, Ti, Na, Mn, Cu, Ga, Sn, Cr, W, Ru, Ir, Pt, 및 Au 로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종인 것을 특징으로 하는 이차 전지.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 캐소드는 수소 발생 반응(hydrogen evolution reaction) 촉매를 포함하는 재료로 만들어진 것을 특징으로 하는 이차 전지.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 수소 발생 반응 촉매는 금속 폼, 금속 박막, 탄소 페이퍼, 탄소 섬유, 탄소 펠트, 탄소 천, 및 백금 촉매로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 이차 전지.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 제1 전해액의 수계 전해질과 상기 제2 전해액의 수계 전해질은 알칼리 금속 수산화물이 수 중에 용해된 알칼리성 수용액인 것을 특징으로 하는 이차 전지.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 제1 반응 공간과 상기 제2 반응 공간을 연통시키는 연결 통로와, 상기 연결 통로에 설치되어서 상기 제1 전해액과 상기 제2 전해액 사이에 이온의 이동만을 허용하는 이온 교환 멤브레인을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 제1 전해액의 수계 전해질과 상기 제2 전해액의 수계 전해질은 알칼리 금속 수산화물이 수 중에 용해된 알칼리성 수용액이고, 상기 이온 교환 멤브레인은 상기 전해질 중의 알칼리 금속 이온이 상기 제2 반응 공간으로부터 상기 제1 반응 공간으로 이동하는 것을 허용하는 것을 특징으로 하는 이차 전지.

청구항 9

발전 과정에서 이산화탄소를 연료로 사용하여 수소를 발생시키는 이차전지;
수소 함유 연료로부터 수소가 풍부한 개질 가스를 생산하고 부산물로 이산화탄소를 발생시키는 개질기;
상기 개질기로부터 생산된 개질 가스를 연료로 공급받는 연료전지; 및
상기 개질기에서 발생한 이산화탄소를 상기 이차전지로 공급하는 이산화탄소 공급부를 포함하며,
상기 이차전지는 제1항에 기재된 이차전지인 복합 발전 시스템.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 이차전지에서 발생한 수소를 상기 연료전지의 연료로 추가로 공급하는 수소 공급부를 포함하는 것을 특징으로 하는 복합 발전 시스템.

청구항 11

제9항에 있어서, 상기 개질기는 메탄(CH_4)과 수증기(H_2O)의 개질 반응에 의해 수소를 생산하는 메탄-수증기 개질기인 복합 발전 시스템.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 이차전지에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 이산화탄소를 이용하는 이차전지 및 이를 구비하는 복합 발전 시스템을 제공하는 것이다.

배경 기술

[0002] 지구 온난화를 일으키는 주된 원인인 이산화탄소 발생을 저감하고 처리하는 방법이 전 세계적으로 주된 관심사가 되고 있다. 이산화탄소 전환/활용 분야는 크게 화학적 전환, 생물학적 전환, 직접 활용으로 구분할 수 있으며, 기술적 범주로는 촉매, 전기화학, 바이오공정, 광활용, 무기(탄산)화, 폴리머 등으로 구분지을 수 있다. 이산화탄소는 다양한 산업 및 공정에서 발생되고, 하나의 기술로 이산화탄소 저감을 달성할 수 없기 때문에 이산화탄소 저감을 위한 다양한 접근 방식이 필요하다.

[0003] 최근 세계 각국에서는 이미 발생한 이산화탄소를 유용하게 활용하는 탄소자원화 기술 개발이 활발히 이루어지고 있다. CCUS는 이산화탄소의 포집, 저장, 활용 기술로서, 화력발전소나 제철소, 시멘트 공장 등에서 배출되는 이산화탄소를 포집한 다음 압출, 수송 과정을 거쳐 지하 또는 해저에 저장하거나 부가가치가 높은 탄소화합물로 재활용하는 기술이다. 포집 및 저장 기술인 CCS(Carbon Capture & Storage)와 포집과 재활용 기술인 CCU(Carbon Capture & Utilization)를 포괄하는 개념이다. 그러나, CCUS 기술은 고 투자 비용, 유해 포집제의 대기 방출 가능성, 낮은 기술 성숙도의 문제에 직면하고 있다. 따라서, 보다 효율적으로 이산화탄소 포집, 저장 및 활용하는 새로운 개념의 한계돌파형(breakthrough) 기술 개발이 요구되고 있다.

[0004] 이러한 이산화탄소의 활용 기술로서 이산화탄소와 물의 전기화학적 반응을 유도하여 수소와 전기를 생산하는 시스템이 제안된 바가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 이산화탄소를 활용하여 물과의 전기화학적 반응에 의해 수소와 전기를 생산하는 시스템을 작동하기 위해, 종래 기술에서는 애노드(anode)로서 금속 전극을 사용하였다. 그러나, 이러한 금속 전극은 전기화학적 반응에 따라 금속이 지속적으로 소모되어 일정 사용 기간이 경과하면 금속 전극을 교체해줘야 하는 문제점이 있다는 것이 발견되었다.

[0006] 이에 따라, 본 발명의 일 목적은 금속의 소모없이 반영구적으로 사용될 수 있는 애노드를 사용하는 이차 전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0007] 본 발명의 일 양태에 따르면, 충전과 방전이 가능한 이차 전지에 있어서, 제1 반응 공간에 수용되는 수계 전해질인 제1 전해액과, 상기 제1 전해액에 적어도 일부가 잠기는 캐소드를 구비하는 캐소드부; 및 제2 반응 공간에 수용되는 수계 전해질인 제2 전해액과, 상기 제2 전해액에 적어도 일부가 잠기는 애노드를 구비하는 애노드부를 포함하며, 상기 애노드는 산소 발생 반응(oxygen evolution reaction) 촉매를 포함하고 금속이 아닌 재료로 만들어진 것이고, 방전 과정에서, 상기 제1 전해액으로 이산화탄소 기체가 유입되고, 상기 제1 전해액의 물과 상기 이산화탄소 기체의 반응에 의해 수소 이온과 중탄산 이온이 생성되며, 상기 수소 이온과 상기 캐소드의 전자가 결합되어서 수소 기체가 발생하는 이차 전지가 제공된다.
- [0008] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 산소 발생 촉매는 금속 산화물 촉매, 페로브스카이트 산화물 촉매, 금속 황화물 촉매, 금속 탄화물 촉매, 및 탄소 촉매로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [0009] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 금속 산화물 촉매, 금속 황화물 촉매, 및 금속 탄화물 촉매의 금속은 Li, Co, Ni, Zn, Fe, Ti, Na, Mn, Cu, Ga, Sn, Cr, W, Ru, Ir, Pt, 및 Au로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종일 수 있다.
- [0010] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 캐소드는 수소 발생 반응(hydrogen evolution reaction) 촉매를 포함하는 재료로 만들어진 것일 수 있다.
- [0011] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 수소 발생 반응 촉매는 금속 폼, 금속 박막, 탄소 페이퍼, 탄소 섬유, 탄소 펠트, 탄소 천, 및 백금 촉매로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [0012] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 제1 전해액의 수계 전해질과 상기 제2 전해액의 수계 전해질은 알칼리 금속 수산화물이 수 중에 용해된 알칼리성 수용액일 수 있다.
- [0013] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 이차 전지는 상기 제1 반응 공간과 상기 제2 반응 공간을 연통시키는 연결 통로와, 상기 연결 통로에 설치되어서 상기 제1 전해액과 상기 제2 전해액 사이에 이온의 이동만을 허용하는 이온 교환 멤브레인을 더 포함할 수 있다.
- [0014] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 제1 전해액의 수계 전해질과 상기 제2 전해액의 수계 전해질은 알칼리 금속 수산화물이 수 중에 용해된 알칼리성 수용액이고, 상기 이온 교환 멤브레인은 상기 전해질 중의 알칼리 금속 이온이 상기 제2 반응 공간으로부터 상기 제1 반응 공간으로 이동하는 것을 허용하는 것일 수 있다.
- [0015] 본 발명의 다른 일 양태에 따르면, 방전 과정에서 이산화탄소를 연료로 사용하여 수소를 발생시키는 이차전지; 수소 함유 연료로부터 수소가 풍부한 개질 가스를 생산하고 부산물로 이산화탄소를 발생시키는 개질기; 상기 개질기로부터 생산된 개질 가스를 연료로 공급받는 연료전지; 및 상기 개질기에서 발생한 이산화탄소를 상기 이차전지로 공급하는 이산화탄소 공급부를 포함하며, 상기 이차전지는 앞서 기술한 이차전지인 복합 발전 시스템이 제공된다.
- [0016] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 복합 발전 시스템은 상기 이차전지에서 발생한 수소를 상기 연료전지의 연료로 추가로 공급하는 수소 공급부를 포함할 수 있다.
- [0017] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 개질기는 메탄(CH_4)과 수증기(H_2O)의 개질 반응에 의해 수소를 생산하는 메탄-수증기 개질기일 수 있다.

발명의 효과

- [0018] 본 발명에 따르면 애노드로서 금속을 사용하지 않으므로 전기화학적 반응에 따른 금속의 소모가 없다. 이에 따라 애노드의 주기적인 교체 없이 반영구적으로 사용할 수 있는 이점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0019] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 이산화탄소를 이용하여 수소를 생산하는 이차전지의 방전 과정을 도시한 모식도이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 이산화탄소를 이용하여 수소를 생산하는 이차전지를 구비하는 복합 발전 시스템의 개략적인 구성을 도시한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 이하, 본 발명에 대해 상세히 설명한다.
- [0021] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 구현예를 설명하기 위해 사용된 것으로서 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다.
- [0022] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다, "함유"한다, "가지다"라고 할 때, 이는 특별히 달리 정의되지 않는 한, 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있다는 것을 의미한다.
- [0023] 제1, 제2 등의 용어는 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하기 위해 사용되는 것으로, 구성요소가 전술한 용어들에 의해 제한되는 것은 아니다.
- [0024] 층, 막 등의 어떤 부분이 다른 부분 "위에" 또는 "상에" 있다고 할 때, 이는 다른 부분 "바로 위에" 또는 "바로 상에" 있어서 어떤 부분과 다른 부분이 서로 접해 있는 경우 뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 존재하는 경우도 포함한다. 반대로 어떤 부분이 다른 부분 "바로 위에" 또는 "바로 상에" 있다고 할 때는 중간에 다른 부분이 없는 것을 의미한다.
- [0026] 이하에서는 도 1을 참조하여 본 발명에 따른 이차 전지에 대해 구체적으로 설명한다.
- [0027] 도 1을 참조하면, 먼저, 본 발명의 일 구현예에 따른 이차 전지(100)는 캐소드부(110)와, 애노드부(150)와, 캐소드부(110)와 애노드부(150)를 연결하는 연결부(190)를 포함한다. 이차전지(100)는 방전 과정에서 온실가스인 이산화탄소 기체(CO_2)를 원료로 사용하여 친환경 연료인 수소(H_2)를 생산한다.
- [0028] 캐소드부(110)는 제1 반응 공간(111)에 수용되는 수계 전해질인 제1 전해액(115)과, 제1 전해액(115)에 적어도 일부가 잠기는 캐소드(cathode)(118)를 구비한다. 제1 전해액(115)의 수계 전해질은 알칼리 금속 수산화물(예를 들어, LiOH , NaOH , 또는 KOH)가 수 중에 용해된 알칼리성 수용액일 수 있으며, 구체적으로는 KOH 수용액일 수 있다. 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 제1 전해액(115)은 1M KOH 의 강염기성 용액에서 CO_2 를 용리시킨 것이 사용될 수 있다. 캐소드(118)는 전기 회로를 형성하기 위한 전극으로서, 수소 발생 반응(Hydrogen Evolution Reaction, HER) 촉매를 포함하는 재료로 만들어진 것일 수 있다. 여기서 상기 수소 발생 반응 촉매는 금속 폼, 금속 박막, 탄소 페이퍼, 탄소 섬유, 탄소 펠트, 탄소 천, 및 백금 촉매로 이루어진 군에서 선택될 수 있다. 캐소드부(110)에는 제1 반응 공간(111)과 연통되는 제1 유입구(112), 제1 배출구(113) 및 제1 연결구(114)가 형성된다. 제1 유입구(112)는 제1 전해액(115)의 수면보다 아래에 위치하도록 제1 반응 공간(111)의 하부에 위치한다. 제1 배출구(113)는 제1 전해액(115)의 수면보다 위에 위치하도록 제1 반응 공간(111)의 상부에 위치한다. 제1 유입구(112)를 통해 방전 과정에서 원료로 사용되는 이산화탄소가 제1 반응 공간(111)으로 유입되는데, 필요 시 제1 전해액(115)도 유입될 수 있다. 제1 배출구(113)를 통해서도 중방전 과정에서 생성된 가스가 외부로 배출된다. 도시되지는 않았으나, 유입구(112)와 배출구(113)는 충전 및 방전시 밸브 등에 의해 선택적으로 적절히 시기에 맞춰서 개폐될 수 있다. 제1 연결구(114)는 제1 전해액(115)의 수면보다 아래에 위치하며, 제1 연결구(114)에 연결부(190)가 연결된다. 캐소드부(110)에서는 방전 과정에서 이산화탄소 용리 반응이 일어난다.
- [0029] 애노드부(150)는 제2 반응 공간(151)에 수용되는 수계 전해질인 제2 전해액(155)과, 제2 전해액(155)에 적어도 일부가 잠기는 애노드(anode)(158)를 구비한다. 제2 전해액(155)의 수계 전해질은 알칼리 금속 수산화물(예를 들어, LiOH , NaOH , 또는 KOH)가 수 중에 용해된 알칼리성 수용액일 수 있으며, 구체적으로 고농도의 KOH 수용액일 수 있다. 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 제2 전해액(155)은 예를 들어 1M KOH 또는 6M KOH 를 용해시킨 수용액일 수 있다. 애노드(158)는 전기 회로를 이루는 전극으로서, 산소 발생 반응(Oxygen Evolution Reaction, OER) 촉매를 포함하고 금속이 아닌 재료로 만들어진 것이다. 상기 산소 발생 촉매는 산소 발생 촉매라하면 특별히 제한되지는 않으나, 구체적으로는 금속 산화물 촉매, 페로브스카이트 산화물 촉매, 금속 황화물 촉매 (예를 들어 NiS), 금속 탄화물 촉매 (예를 들어 WC), 및 탄소 촉매로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있고, 더욱 구체적으로는 금속 산화물 촉매 및 페로브스카이트 산화물 촉매로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있다. 상기 금속 산화물 촉매, 금속 황화물 촉매, 및 금속 탄화물 촉매의 금속은 Li , Co , Ni , Zn , Fe , Ti , Na , Mn , Cu , Ga , Sn , Cr , W , Ru , Ir , Pt , 및 Au 로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종일 수 있다. 구체적으로는, 상기 금속 산화물 촉매는 Co , Ni , Mn , Ru , 및 Ir 로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 산화물일 수 있다. 애노드부

(150)에는 제2 반응 공간(151)과 연통되는 제2 연결구(154)가 형성된다. 제2 연결구(154)는 제2 전해액(155)의 수면보다 아래에 위치하며, 제2 연결구(154)에 연결부(190)가 연결된다.

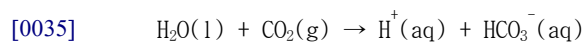
[0030] 연결부(190)는 캐소드부(110)와 애노드부(150)를 연결하는 연결 통로(191)와, 연결 통로(191)의 내부에 설치되는 이온 교환 멤브레인(membrane)(192)을 구비한다.

[0031] 연결 통로(191)는 캐소드부(110)에 형성된 제1 연결구(114)와 애노드부(150)에 형성된 제2 연결구(154)의 사이에 연장되어서 캐소드부(110)의 제1 반응 공간(111)과 애노드부(150)의 제2 반응 공간(151)을 연통시킨다. 연결 통로(191)의 내부에 이온 교환 멤브레인(192)이 설치된다.

[0032] 이온 교환 멤브레인(192)은 연결 통로(191)의 내부를 막는 형태로 설치된다. 이온 교환 멤브레인(192)은 캐소드부(110)와 애노드부(150)의 사이에 이온의 이동만을 허용한다. 이온 교환 멤브레인(192)에 의해 제2 전해액(155)에 포함된 알칼리 금속 이온, 구체적으로 칼륨 이온(K^+)이 제1 전해액(115)으로 이동한다. 본 실시예에서는 이온 교환 멤브레인(192)으로서, 미국의 듀폰사에서 개발된 불소 수지계의 카티온 교환막인 내피온(Nafion)이 사용되는 것으로 설명하는데, 본 발명은 이에 제한되는 것은 아니며, 수계 전해질의 알칼리 금속 이온, 구체적으로 칼륨 이온(K^+)의 이동만을 허용하는 것이면 모두 가능하다. 이온 교환 멤브레인(192)은 이온만 전달시킴으로써 방전 과정에서 생기는 이온 불균형을 해소하게 된다.

[0033] 이제, 위에서 구성 중심으로 설명된 이차전지(100)의 방전 과정이 상세하게 설명된다. 도 1에는 이차전지(100)의 방전 과정이 함께 도시되어 있다. 도 1을 참조하면, 제1 유입구(112)를 통해 제1 전해액(115)으로 수소 생산의 원료로서 이산화탄소가 주입되며, 캐소드부(110)에서는 다음 [반응식 1]과 같은 이산화탄소의 화학적 용리 반응이 이루어진다.

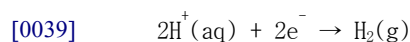
[0034] [반응식 1]



[0036] 즉, 캐소드부(110)에서는 캐소드부(110)에 공급된 이산화탄소(CO_2)가 제1 전해액(115)의 물(H_2O)과 자발적인 화학반응을 통해 수소 양이온(H^+)과 중탄산염(HCO_3^-)이 생성된다.

[0037] 또한, 캐소드부(110)에서는 다음 [반응식 2]와 같은 전기적 반응이 이루어진다.

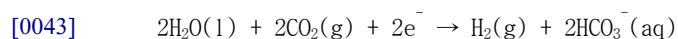
[0038] [반응식 2]



[0040] 즉, 캐소드부(110)에서 수소 양이온(H^+)은 전자(e^-)를 받아서 수소(H_2) 기체가 발생하게 된다. 발생한 수소(H_2) 기체는 제1 배출구(113)를 통해서 외부로 배출된다.

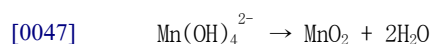
[0041] 아울러, 캐소드부(110)에서는 다음 [반응식 3]과 같은 복합 수소발생 반응이 이루어진다.

[0042] [반응식 3]



[0044] 그리고, 애노드부(150)에서는 애노드(158)가 MnO_2 인 경우에 다음 [반응식 4]와 같은 산화 반응이 이루어진다.

[0045] [반응식 4]



[0048] 결과적으로, 방전 시 제1 전해액(115)에서 용리된 이산화탄소에 의해 생성된 수소 이온이 캐소드(118)로부터 전자를 받아서 수소 기체로 환원되어서, 제1 배출구(113)를 통해 배출된다.

- [0049] 방전시 애노드부(150)의 제2 전해액(155)에 포함된 칼륨 이온(K^+)이 이온 교환 멤브레인(192)을 통과하여 캐소드부(110)의 제1 전해액(115)으로 이동함으로써, 이산화탄소 공급에 따른 KOH 농도 변화를 막을 수 있게 된다.
- [0050] 도 2는 본 발명의 일 구현예에 따른 이산화탄소를 이용하는 이차전지를 구비하는 복합 발전 시스템의 개략적인 구성을 도시한 도면이다. 도 2를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 발전 시스템(1000)은 전기에너지를 생산하고 방전 과정에서 이산화탄소를 원료로 하여 수소를 발생시키는 이차전지(100)와, 탄화수소를 연료로 하여 전기에너지를 생산하고 부가적으로 이산화탄소를 발생시키는 탄화수소 연료전지(200)와, 탄화수소로부터 수소가 풍부한 개질가스를 생산하고 부가적으로 이산화탄소를 발생시키는 개질기(300)와, 수소를 연료로 하여 전기에너지를 생산하는 수소 연료전지(400)와, 탄화수소 연료전지(200)에서 발생한 이산화탄소를 이차전지(100)로 공급하는 이산화탄소 공급부(500)와, 개질기(300)에서 발생한 이산화탄소를 이차전지(100)로 공급하는 추가 이산화탄소 공급부(600)와, 이차전지(100)에서 발생한 수소를 수소 연료전지(400)로 공급하는 수소 공급부(700)와, 개질기(300)에서 생산된 개질가스를 수소 연료전지(400)로 공급하는 개질가스 공급부(600)를 포함한다.
- [0051] 이차전지(100)는 앞서서 도 1을 통해 설명된 이차전지(100)로서, 도 1을 참고하여 상세하게 설명된 바와 같이 방전 과정에서 이산화탄소 가스를 원료로 사용하여 수소 가스를 발생시킨다. 이차전지(100)로 공급되는 이산화탄소 가스는 탄화수소 연료전지(200)에서 발생하여 이산화탄소 공급부(500)를 통해 공급되는 이산화탄소 가스와 개질기(300)에서 발생하여 추가 이산화탄소 공급부(600)를 통해 공급되는 이산화탄소 가스이다. 이차전지(100)의 방전 과정에서 이산화탄소 가스를 원료로 하여 발생한 수소 가스는 수소 공급부(700)에 의해 수소 연료전지(400)로 공급된다.
- [0052] 탄화수소 연료전지(200)는 탄화수소를 연료로 사용하여 전기에너지를 생산하고 부산물로 이산화탄소 가스를 발생시킨다. 탄화수소를 연료로 사용하여 전기에너지를 생산하고 부가적으로 이산화탄소 가스를 발생시키는 탄화수소 연료전지(200)는 공지된 구성으로서 예를 들어, 대한민국 등록특허 제10-1615694호에 기재된 고체 산화물 연료전지(SOFC)일 수 있다. 탄화수소 연료전지(200)에서 발생한 이산화탄소 가스는 이산화탄소 공급부(500)에 의해 이차전지(100)로 공급된다. 탄화수소 연료전지(200)의 연료인 탄화수소로는 메탄(methane)(CH_4), 에탄(ethane)(C_2H_6), 프로판(propane)(C_3H_8), 부탄(butane)(C_4H_{10}), 헥산(hexane)(C_6H_{14}), 헵탄(heptane)(C_7H_{16}), 옥탄(octane)(C_8H_{18}), 노난(nonane)(C_9H_{20}), 데칸(decane)($C_{10}H_{22}$) 중 어느 하나일 수 있다.
- [0053] 개질기(300)는 탄화수소로부터 수소가 풍부한 개질 가스를 생산하고 부가적으로 이산화탄소 가스를 발생시킨다. 개질기(300)에 의해 개질되는 탄화수소로는 메탄(methane)(CH_4), 에탄(ethane)(C_2H_6), 프로판(propane)(C_3H_8), 부탄(butane)(C_4H_{10}), 헥산(hexane)(C_6H_{14}), 헵탄(heptane)(C_7H_{16}), 옥탄(octane)(C_8H_{18}), 노난(nonane)(C_9H_{20}), 데칸(decane)($C_{10}H_{22}$) 중 어느 하나일 수 있으며, 탄화수소 연료전지(200)에 연료로 사용되는 것과 동일한 것이 바람직하다. 본 실시예에서는 개질기(300)가 메탄(CH_4)과 수증기(H_2O)의 개질 반응에 의해 수소(H_2)를 생산하는 메탄-수증기 개질기인 것으로 설명한다.
- [0054] 메탄-수증기 개질기(300)는 공정 가격이 저렴하고 대량 생산이 가능한 장점들 때문에 수소 생산 공정 중 상당히 많은 부분을 차지하고 있다. 다음의 [반응식 5] 및 [반응식 6]는 메탄-수증기 개질기(300)의 개질 반응에 관한 것이다.
- [0055] [반응식 5]
- [0056] $CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$
- [0057] [반응식 6]
- [0058] $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$
- [0059] 즉 메탄과 수증기의 화학반응에 의해 일산화탄소(CO)와 수소가 생성되며, 연속적으로 일산화탄소와 수증기의 화학반응에 의해 최종적으로 수소가 생산될 수 있다. 메탄-수증기 개질기(300)에서 생산된 수소는 개질 가스 공급부(800)에 의해 수소 연료전지(400)의 연료로 공급된다.
- [0060] 그런데 상기 메탄-수증기 개질기(300)는 상술한 많은 장점을 갖고 있지만, 상기 [반응식 5]와 [반응식 6]에서 알 수 있는 바와 같이 그 공정의 운영을 위해 외부에서 수증기를 공급해줘야 하며, 수소 생산의 부산물로서 지

구 온난화 환경문제의 주원인이 되는 이산화탄소가 발생될 수 밖에 없다는 문제점이 있다. 하지만 본 발명의 경우, 메탄-수증기 개질기(300)에서 발생하는 이산화탄소는 대기 중으로 방출되거나 별도의 이산화탄소 포집, 저장 공정으로 전달되는 대신, 이차전지(100)의 방전 반응을 위해 추가 이산화탄소 공급부(600)에 의해 이차전지(100)에 전달됨으로써 메탄-수증기 개질기(300)의 운영에 있어 필요악인 이산화탄소 발생 문제까지 해결될 수 있을 뿐만 아니라 이차전지(100)와 메탄-수증기 개질기(300)를 연계하는 시스템을 구축함에 따라 중복 공정이 생략될 수 있다. 메탄-수증기 개질기(300)는 공지된 기술이므로, 여기서 이에 대한 상세한 설명은 생략한다.

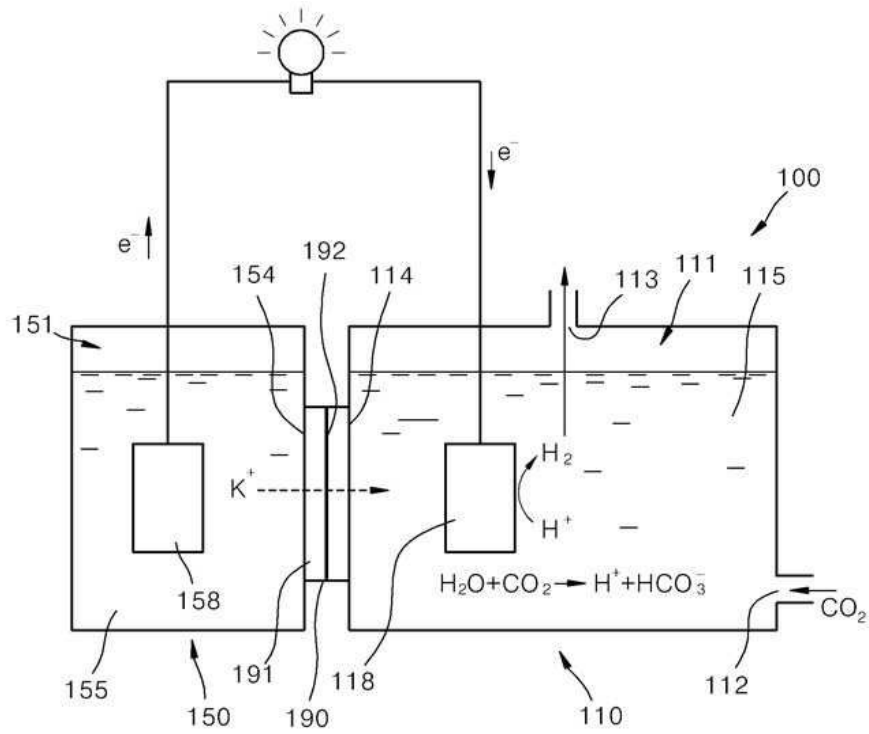
- [0061] 수소 연료전지(400)는 수소와 산소의 화학반응에 의해 물이 생성됨과 아울러 전기에너지를 발생시키는 것이다. 본 실시예에서는 수소 연료전지(400)가 고체 산화물 연료전지(SOFC)인 것으로 설명한다. 수소 연료전지(400)는 친환경적인 측면에서 많은 장점을 가지고 있지만, 상기 메탄-수증기 개질기(300) 등으로부터 추출된 수소를 공급받아야 한다. 하지만 본 발명의 경우, 수소 연료전지(200)는 이차전지(100)와 하나의 시스템으로 구축됨으로써 이차전지(100)의 방전 과정에서 발생하는 수소 가스를 연료로 공급받음으로써, 효율이 현저하게 향상될 수 있다.
- [0062] 이산화탄소 공급부(500)는 탄화수소 연료전지(200)에서 발생한 이산화탄소 가스를 수소 가스 생산을 위한 원료로서 이차전지(100)로 공급한다.
- [0063] 추가 이산화탄소 공급부(600)는 개질기(300)에서 부산물로 발생한 이산화탄소 가스를 수소 가스 생산을 위한 원료로서 이차전지(100)로 공급한다.
- [0064] 수소 공급부(700)는 이차전지(100)의 방전 과정에서 부산물로 발생하는 수소 가스를 수소 연료전지(400)의 연료로 공급한다.
- [0065] 개질 가스 공급부(800)는 개질기(300)에서 생산된 수소가 풍부한 개질가스를 수소 연료전지(400)의 연료로 공급한다.
- [0066] 도 1을 참조하여 설명된 실시예에서는 복합 발전 시스템(1000)이 이차전지(100)에서 발생한 수소가 연료전지(400)에 공급되는 구성인 것으로 설명하지만, 이는 본 발명의 하나의 실시예로서, 연료전지 외에 수소를 사용하는 다른 다양한 장치에 공급될 수 있다.
- [0067] 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

부호의 설명

- [0068] 100 : 이차전지 110 : 캐소드부
111 : 제1 반응 공간 112 : 제1 유입구
113 : 제1 배출구 115 : 제1 전해액
118 : 캐소드
150 : 애노드부 151 : 제2 반응 공간
155 : 제2 전해액 158 : 애노드
190 : 연결부 191 : 연결 통로
192 : 이온 교환 멤브레인 200 : 탄화수소 연료전지
300 : 개질기 400 : 수소 연료전지
500 : 이산화탄소 공급부 600 : 추가 이산화탄소 공급부
700 : 수소 공급부 800 : 개질가스 공급부
1000 : 복합 발전 시스템

도면

도면1



도면2

