(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2024 년 12 월 19 일 (19.12.2024)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2024/258243 A1

(51) 국제특허분류:
C25B 9/19 (2021.01) *C25B 9/60* (2021.01)
C25B 3/26 (2021.01) *C25B 3/03* (2021.01)
C25B 15/08 (2006.01) *C25B 3/07* (2021.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2024/008262

(22) 국제출원일: 2024 년 6 월 14 일 (14.06.2024)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2023-0077537 2023 년 6 월 16 일 (16.06.2023) KR

(71) 출원인: 주식회사 엘지화학 **(LG CHEM, LTD.)** [KR/KR]; 07336 서울특별시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).

(72) 발명자: **임형섭 (LIM, Hyung Seob)**; 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). **노태근 (NOH, Tae Geun)**; 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 특허법인 태평양 **(BAE, KIM & LEE IP)**; 04521 서울특별시 중구 청계천로 30, 5층, Seoul (KR).

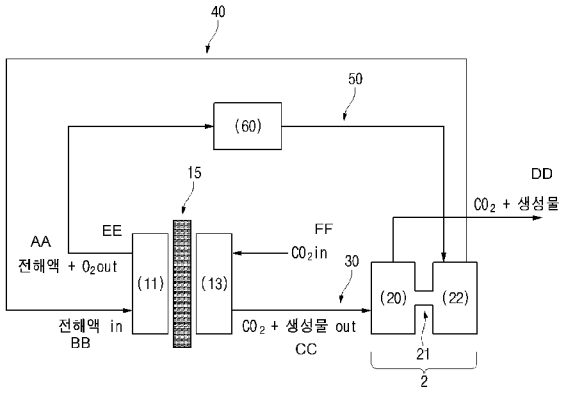
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) **Title:** ELECTROLYSIS DEVICE

(54) **발명의 명칭:** 전기분해 장치



AA ... Electrolyte
BB ... Electrolyte in
CC ... Product out
DD ... Product
EE ... out
FF ... in

(57) Abstract: The present invention relates to an electrolysis device comprising: an electrolysis cell including a gas diffusion layer, a cathode, a cation separator, an anode, and an electrolyte; and a storage tank connected to the outside of the electrolysis cell through a discharge channel for discharging a product from the cathode, wherein an acidic solution included in the storage tank and the electrolyte included in the electrolysis cell are the same kind of solution.

(57) 요약서: 본 발명은 기체 확산층, 캐소드, 양이온 분리막, 애노드 및 전해액을 포함하는 전기분해 셀 및 상기 전기분해 셀 외부에, 상기 캐소드로부터 생성물을 배출하는 배출 유로로 연결된 저장조를 포함하고, 상기 저장조에 포함된 산성용액 및 상기 전기분해 셀에 포함된 전해액은 동종 용액인 것인 전기분해 장치에 관한 것이다.

WO 2024/258243 A1

명세서

발명의 명칭: 전기분해 장치

기술분야

[1] 관련 출원과의 상호 인용

[2] 본 출원은 2023년 06월 16일자 한국특허출원 제10-2023-0077537호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국특허출원 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[3]

[4] 기술분야

[5] 본 발명은 이산화탄소를 전기화학적으로 환원 반응시키는 전기분해 장치에 관한 것이다.

[6]

배경기술

[7] 이산화탄소는 지구 온난화를 일으키는 온실 가스로서 감축시켜야 하는 대상이다. 이산화탄소를 감축시키는 방법으로 포집이나 화학적 전환 또는 전기화학적 전환 등의 방법이 알려져 있다. 이 중 전기화학적 전환방법은 다른 합성 기체를 제조할 수 있도록 성분을 정밀하게 조절할 수 있어 단순히 이산화탄소를 제거하는 것보다 경제적인 이득을 얻을 수 있다. 또한, 이산화탄소를 물과 함께 전기 분해하여 일산화탄소, 에틸렌, 메탄, 개미산, 개미산염, 다양한 탄화수소 및 알데하이드 또는 알코올 등의 유기물을 얻을 수 있다.

[8] 이산화탄소가 전기화학적으로 분해되는 과정은 물의 전기분해 기술과 유사하지만, 강염기 분위기에서 전기화학 반응의 활성도가 좋아지기 때문에 일반적으로는 일정 농도의 KOH 수용액을 전해액으로 사용한다. 애노드에 물을 공급하면서 전류를 인가하면, 상기 물은 산소 기체 발생과 함께 수소 이온과 전자로 분해된다. 상기 전자는 외부 도선을 통해서 캐소드로 이동하고, 상기 수소 이온은 이온 선택성 분리막을 통해서 캐소드로 이동하게 된다. 이때, 이동된 상기 전자는 상기 캐소드로 공급된 이산화탄소 및 물과 함께 반응하여 일산화탄소와 수산화 이온(OH^-)으로 분해가 되고, 생성된 수산화 이온은 애노드의 수소 이온(H^+)과 반응하여 물을 생성함으로써 전기적 중성 상태가 된다. 상기 과정을 통해 이산화탄소의 전기화학적 분해 반응이 완성된다. 이때, 이산화탄소와 함께 공급된 상기 물은 상기 일산화탄소의 생성 반응과 별도로 이동된 상기 전자와 반응하여 전기분해되어 수소 기체를 발생시키고 동시에 수산화 이온을 생성하게 된다. 이러한 물과 전자의 반응은 상기 일산화탄소의 생성 반응과 경쟁 반응의 관계라고 할 수 있다. 상기 반응들은 전기화학 반응이기 때문에 전압을 조절하여 일산화탄소 생성량 및 수소/이산화탄소 비율을 용이하게 조절할 수 있다.

[9] 한편, 종래의 전기분해 장치는, 이산화탄소 전기분해 과정 중 캐소드에서 부반응에 의해 OH^-가 발생되고, 상기 OH^-는 공급된 이산화탄소와 다시 반응하여 탄산염(HCO_3^-)을 생성하는 현상이 발생하게 된다. 따라서, 종래의 전기분해 장치는 공급된 이산화탄소가 원하는 생성물로 전환되지 못하고 탄산염을 생성하게 되어, 결과적으로 이산화탄소의 손실을 유발하는 문제점을 가지고 있었다. 또한, 종래의 전기분해 장치는 상기 탄산염이 상기 음이온 교환막을 통과하여 애노드로 확산되고 상기 애노드에서 산화 반응을 통해 이산화탄소를 생성하기 때문에, 상기 전기분해의 효율이 저하되는 문제점을 가지고 있었다.

[10] (특허문헌 001) KR 10-2018-0133688 A

[11]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[12] 본 발명의 해결하고자 하는 과제는, 이산화탄소 전기분해 시 부반응에 의해 발생하는 탄산염으로부터 다시 이산화탄소를 분리함으로써, 탄산염으로 전환되는 이산화탄소의 손실을 막고 생성물의 수율을 향상시킬 수 있으며, 전기분해 장치의 전체 이온 밸런스를 조절하여 장시간 동안 구동 가능한 전기분해 장치를 제공하는 것이다.

[13]

과제 해결 수단

[14] 본 발명은 전기분해 장치를 제공한다.

[15] (1) 본 발명은 기체 확산층, 캐소드, 양이온 분리막, 애노드 및 전해액을 포함하는 전기분해 셀 및 상기 전기분해 셀 외부에, 상기 캐소드로부터 생성물을 배출하는 배출 유로로 연결된 저장조를 포함하고, 상기 저장조에 포함된 산성용액 및 상기 전기분해 셀에 포함된 전해액은 동종 용액인 것인 전기분해 장치를 제공한다.

[16] (2) 본 발명은 상기 (1)에 있어서, 상기 산성용액은 황산, 인산, 염산, 질산, 아세트산, 구연산 및 옥살산으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 수용액; 및 세슘, 칼륨 및 나트륨으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 염을 포함하는 것인 전기분해 장치를 제공한다.

[17] (3) 본 발명은 상기 (2)에 있어서, 상기 염은 Cs_2CO_3, $CsHCO_3$, Cs_2SO_4, CsCl, $CsNO_3$, K_2CO_3, $KHCO_3$, K_2SO_4, K_3PO_4, KCl, KNO_3, Na_2CO_3, $NaHCO_3$, Na_2SO_4, Na_3PO_4, NaCl 및 $NaNO_3$로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 것인 전기분해 장치를 제공한다.

[18] (4) 본 발명은 상기 (1) 내지 (3) 중 어느 하나에 있어서, 상기 저장조는 산성용액 저장부 및 이와 연결된 전해액 저장부를 포함하고, 상기 전해액 저장부는 상기 애노드와 용액 교환 유로로 연결된 것인 전기분해 장치를 제공한다.

[19] (5) 본 발명은 상기 (4)에 있어서, 상기 용액 교환 유로는 상기 전해액 저장부로부터 상기 애노드로 산성용액을 이송하는 용액 교환 제1 유로 및 상기 애노드로부터 상기 전해액 저장부로 전해액을 이송하는 용액 교환 제2 유로를 포함하는 것인 전기분해 장치를 제공한다.

[20] (6) 본 발명은 상기 (1) 내지 (5) 중 어느 하나에 있어서, 상기 전기분해 셀은 상기 기체 확산층, 상기 캐소드, 상기 분리막 및 애노드액 유로가 형성된 애노드가 순차적으로 적층된 제로갭 막전극 접합체 셀인 것인 전기분해 장치를 제공한다.

[21] (7) 본 발명은 상기 (1) 내지 (6) 중 어느 하나에 있어서, 상기 캐소드에서 전기분해 반응에 의해 생성된 생성물은 상기 배출 유로를 통해 상기 저장조로 이송되고, 상기 생성물은 일산화탄소, 수증기 및 염을 포함하는 것인 전기분해 장치를 제공한다.

[22] (8) 본 발명은 상기 (7)에 있어서, 상기 저장조에서 상기 염으로부터 생성된 이산화탄소는 상기 전기분해 셀로 공급되는 것인 전기분해 장치를 제공한다.

[23] (9) 본 발명은 상기 (7) 또는 (8)에 있어서, 상기 염은 탄산염인 것인 전기분해 장치를 제공한다.

[24] (10) 본 발명은 상기 (1) 내지 (9) 중 어느 하나에 있어서, 상기 전기분해 장치는 이산화탄소를 전기분해하는 것인 전기분해 장치를 제공한다.

[25] (11) 본 발명은 상기 (10)에 있어서, 상기 이산화탄소는 수증기를 포함한 상태로 상기 전기분해 셀에 공급되는 것인 전기분해 장치를 제공한다.

[26] (12) 본 발명은 상기 (1) 내지 (11) 중 어느 하나에 있어서, 상기 전기분해 장치는 이산화탄소를 전기분해하여 일산화탄소, 에틸렌, 메탄, 개미산, 탄화수소, 알데하이드 및 알코올로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 생성하는 것인 전기분해 장치를 제공한다.

[27]

발명의 효과

[28] 본 발명의 전기분해 장치는 산성용액이 포함된 저장조를 전기분해 셀과 연결시켜 부반응에 의해 생성된 염으로부터 이산화탄소를 분리시킴으로써, 이산화탄소의 손실을 막을 수 있다.

[29] 또한, 본 발명의 전기분해 장치는 이산화탄소의 손실을 감소시킴으로써, 이산화탄소의 전기분해 효율을 향상시켜 생성물의 수율을 높일 수 있다.

[30] 또한, 본 발명의 전기분해 장치는 전기분해 셀 내의 전해액과 저장조 내 산성용액을 동일한 용액으로 사용하고, 전기분해 셀과 저장조를 연결하는 유로를 통해 각 용액을 서로 이송 또는 순환시킴으로써, 상기 저장조 및 전해액의 pH 변화가 억제되고 동시에 전해액에 양이온이 꾸준히 보충되어 이온 밸런스를 유지할 수 있으므로, 전기분해 장치의 장기간 구동이 가능할 수 있다.

[31]

도면의 간단한 설명

[32] 도 1은 본 발명에 따른 이산화탄소 전기분해 장치의 모식도를 나타낸 것이다.

[33] 도 2는 종래의 이산화탄소 전기분해 장치의 모식도를 나타낸 것이다.

[34] 도 3의 (a)는 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 3의 시간에 따른 전해액의 pH 변화를 나타낸 그래프이고, (b)는 실시예 2, 비교예 2 및 비교예 4의 시간에 따른 전해액의 pH 변화를 나타낸 그래프이다.

[35] 도 4의 (a)는 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 3의 시간에 따른 전해액의 이온 전도도 변화를 나타낸 그래프이고, (b)는 실시예 2, 비교예 2 및 비교예 4의 시간에 따른 전해액의 이온 전도도 변화를 나타낸 그래프이다.

[36]

발명의 실시를 위한 형태

[37] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위해 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 이때, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[38] 본 명세서에서 사용되는 용어는 단지 예시적인 실시예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도는 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.

[39] 본 명세서에서, "포함하다", "구비하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 구성 요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 구성 요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[40]

[41] 본 발명은 기체 확산층, 캐소드(13), 양이온 분리막(15), 애노드(11) 및 전해액을 포함하는 전기분해 셀 및 상기 전기분해 셀 외부에, 상기 캐소드로부터 생성물을 배출하는 배출 유로(30)와 연결된 저장조(2)를 포함하고, 상기 저장조(2)에 포함된 산성용액 및 상기 전해액은 동종 용액인 것인 전기분해 장치를 제공한다.

[42] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 전기분해 장치는 전기화학 전환 분야에 모두 활용 가능하며, 상기 전기분해 장치는 이산화탄소 전기분해 또는 수전해 등의 전기화학 전환을 통해 유용한 화학물질을 생산할 수 있는 장치 및 이산화탄소 및 NOx 저감 및 전환에 활용될 수 있는 장치일 수 있다. 구체적으로 상기 전기분해 장치는 이산화탄소를 일산화탄소 및 에틸렌으로 전환하는 전기화학 전환 장치일 수 있다.

[43]

[44] 종래의 캐소드 전면부에 전해액이 흐르는 구조를 가지는 종래의 전기분해 셀은 상기 배경이 되는 기술에서 설명한 바와 같이, 이산화탄소의 환원 과정 중 부반응에 의해 발생된 OH^-가 이산화탄소와 다시 반응하여 탄산염(HCO_3^-)을 생성

하고, 이에 따라 이산화탄소가 손실되는 문제점을 가지고 있었고, 상기 문제점은 캐소드 전면부에 산성 전해액을 흐르게 함으로써 해결할 수 있었으나, 이 경우, 상기 산성 전해액에 의해 저항이 증가하여 종래의 전기분해 셀의 구동 시 전압이 상승하는 추가적인 문제점이 발생하게 되었다. 또한, 종래의 전기분해 셀에 포함되는 분리막으로서 음이온 교환막을 주로 사용하였는데, 상기 음이온 교환막은 이온 전달이 빨라 이산화탄소 전환 효율은 우수한 반면, 기계적 강도가 매우 떨어질 뿐만 아니라, 상기 탄산염이 상기 음이온 교환막을 통과하여 애노드로 확산되고 상기 애노드에서 산화 반응을 통해 이산화탄소를 생성하기 때문에, 상기 전기분해의 효율이 저하되는 문제점을 가지고 있었다. 이에, 본 발명의 발명자는 생성된 탄산염을 애노드로 확산시키기 않고, 상기 탄산염으로부터 다시 이산화탄소를 분리함으로써, 공급된 이산화탄소의 손실을 줄일 수 있는 본 발명의 전기분해 장치를 개발하였다.

[45]

[46] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 본 발명에 따른 상기 전기분해 장치는 전기분해 셀 및 상기 전기분해 셀 외부에 배출 유로(30)와 연결된 저장조(2)를 포함한다. 상기 전기분해 셀은 캐소드(13) 및 애노드(11)를 포함하고, 상기 캐소드(13)와 밀접하여 기체 확산층이 배치될 수 있으며, 상기 캐소드(13)와 상기 애노드(11) 사이에 배치된 분리막(15) 및 전해액을 함께 포함할 수 있다. 또한, 상기 분리막(15)은 양이온 교환막이고, 상기 분리막(15)이 양이온 교환막일 경우, 생성된 상기 탄산염이 애노드(11) 측으로 이송되는 것을 방지할 수 있다.

[47]

[48] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 캐소드(13)는 반응물이 공급되는 공급 유로, 전기분해 후 생성된 생성물이 배출되는 배출 유로(30)와 연결된다. 상기 반응물은 이산화탄소일 수 있으며, 상기 이산화탄소는 기상의 상태이며, 약 40 내지 60 ℃의 수증기를 포함할 수 있다. 또한, 상기 생성물은 상기 이산화탄소가 전기분해되어 생성된 것이며, 일산화탄소, 에틸렌, 메탄, 개미산, 탄화수소, 알데하이드 및 알코올로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있다. 상기 배출 유로(30)로부터 배출되는 상기 생성물과 함께 미반응된 이산화탄소, 상기 수증기 및 부반응에 의해 생성된 탄산염을 더 배출할 수 있다.

[49]

[50] 상기 저장조(2)는 상기 전기분해 셀의 외부에 배치되고, 상기 배출 유로(30)와 연결될 수 있다. 또한, 상기 저장조(2)는 산성용액을 포함할 수 있다. 상기 산성용액은 황산, 인산, 염산, 질산, 아세트산, 구연산 및 옥살산으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 수용액; 및 세슘, 칼륨 및 나트륨으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 염을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 산성용액은 황산(H_2SO_4) 및 세슘 설페이트(Cs_2SO_4)을 포함하는 혼합 용액일 수 있다. 또한, 상기 염은 Cs_2CO_3, $CsHCO_3$, Cs_2SO_4, CsCl, $CsNO_3$, K_2CO_3, $KHCO_3$, K_2SO_4, K_3PO_4, KCl, KNO_3, Na_2CO_3, $NaHCO_3$, Na_2SO_4, Na_3PO_4, NaCl 및 $NaNO_3$로 이

루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다. 상기 저장조(2)에 채워진 상기 산성용액에 의해 상기 탄산염으로부터 다시 이산화탄소가 분리될 수 있다. 즉, 상기 산성용액은 생성된 탄산염과 반응하여 이산화탄소를 생성시키는 역할을 할 수 있고, 구체적으로, 상기 산성용액의 수소이온(H^+)과 탄산염(HCO_3^-)이 반응하여 물과 이산화탄소를 생성할 수 있다.

[51] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 본 발명의 산성용액은 상기 전해액과 동종의 용액일 수 있다. 이 경우, 상기 산성용액 및 전해액은 예를 들어, 황산(H_2SO_4) 및 세슘 설페이트(Cs_2SO_4)을 포함하는 혼합 용액일 수 있다.

[52]

[53] 도 2는 종래의 이산화탄소 전기분해 장치의 모식도를 나타낸 것이다. 도 2를 참조하면, 종래의 이산화탄소 전기분해 장치는 캐소드(13-1)의 배출 유로(30-1)와 산성용액 저장조(20-1)가 연결되어 있다. 상기 산성용액 저장조(20-1)의 산성용액에 의해 상기 탄산염으로부터 물과 이산화탄소는 분리될 수 있으나, 이 경우, 상기 산성용액이 지속적으로 소모되므로, 상기 탄산염과 산성용액의 수소이온의 반응이 장기간 동안 진행되기 어렵고, 결과적으로 높은 전기분해 효율을 유지하면서 지속적인 구동이 어려울 수 있다. 이에, 본 발명은 상기 산성용액이 상기 전해액과 동종의 용액이고 상기 용액이 서로 순환되는 구조를 형성함으로써, 상기 전해액으로부터 산성용액을 공급받아 산성용액 저장조에서의 지속적인 탄산염 반응이 이루어질 수 있도록 하였다.

[54]

[55] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 본 발명의 상기 저장조(2)는 상기 산성용액 저장부(20) 및 이와 연결된 전해액 저장부(22)를 포함할 수 있고, 상기 전해액 저장부(22)는 상기 애노드(11)와 용액 교환 유로로 연결될 수 있다. 상기 전해액 저장부(22)는 상기 산성용액 저장부(20)와 이격 배치될 수 있고, 연결부(21)를 통해 서로 연결될 수 있다. 상기 캐소드로부터 이송된 기체 상태의 생성물, 예를 들어 일산화탄소, 에틸렌 등은 상기 저장조(2) 내 산성용액과 섞여 온전히 외부로 배출되지 못할 위험이 있고, 생성물의 수득률이 저하될 우려가 있다. 이를 방지하기 위해, 본 발명의 전기분해 장치는 상기 저장조(2)를 산성용액 저장부(20)과 전해액 저장부(22)로 분획하여 포함하고, 산성용액이 연결부(21)를 통해 산성용액 저장부(20)과 전해액 저장부(22) 사이를 이동할 수 있게 하여 원하는 수준의 생성물 수득률을 얻을 수 있고 산성용액을 상기 용액 교환 유로를 통해 애노드로 원활하게 이송될 수 있도록 하였다. 상기 전해액 저장부(22)에 포함된 용액은 상기 산성용액 저장부(20)에 포함된 산성용액 및 상기 전해액과 동일한 용액일 수 있다.

[56]

[57] 도 1은 본 발명에 따른 이산화탄소 전기분해 장치의 모식도를 나타낸 것이다. 도 1을 참조하면, 상기 산성용액 저장부(20)는 캐소드(13)와 배출 유로(30)로 연

결되어 있고, 상기 산성용액 저장부(20)는 연결부(21)를 통해 전해액 저장부(22)와 연결되어 이격 배치될 수 있다. 또한, 상기 전해액 저장부(22)는 애노드(11)와 용액 교환 유로를 통해 연결될 수 있다. 상기 산성용액 저장부(20)에서는 상기 캐소드(13)로부터 배출 유로(30)를 통해 이송된 탄산염과 산성용액의 수소 이온이 반응하고, 이를 통해 분리된 이산화탄소와 미 반응된 이산화탄소는 다시 캐소드(13)의 공급 유로를 통해 전기분해 셀 내로 유입될 수 있다. 또한, 캐소드(13)로부터 상기 배출 유로(30)을 통해 상기 산성용액 저장부(20)로 이송된 생성물은 상기 산성용액 저장부(20)에서 생성물 배출부를 통해 상기 전기분해 장치 외부로 배출되어 수득될 수 있다. 이 때, 상기 분리된 이산화탄소, 미 반응된 이산화탄소 및 생성물은 기체 상태의 물질로서 상기 산성용액과 혼합되어 저장조(2) 외부로 배출되지 못하고 상기 전해액 저장부(22)로 유입될 우려가 있다. 이를 방지하기 위해, 생성물이 외부로 배출되는 상기 생성물 배출부를 연결부(21)의 위치보다 높게 설정하고, 상기 연결부(21)의 윗측까지 상기 산성용액을 채워지게 하여 상기 기체 상태의 물질을 효율적으로 외부로 배출시킬 수 있다. 상기 생성물 배출부는 상기 산성용액 저장부(20) 내 상기 기체 상태의 물질을 외부로 배출할 수 있는 역할을 할 수 있고, 상기 연결부(21)는 상기 산성용액 저장부(20)와 상기 전해조 저장부(22) 사이를 연결하여 상기 산성용액을 이송시킬 수 있는 역할을 할 수 있다. 예를 들어, 도 1과 같이 상기 산성용액 저장부(20), 연결부(21) 및 전해액 저장부(22)는 “H” 형태로 배치될 수 있다.

[58] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 용액 교환 유로는 상기 전해액 저장부(22)로부터 상기 애노드(11)로 상기 산성용액을 이송하는 용액 교환 제1 유로(40); 및 상기 애노드(11)로부터 상기 전해액 저장부(22)로 전해액을 이송하는 용액 교환 제2 유로(50)를 포함할 수 있다.

[59]

[60] 상기 전해조 저장부(22)에 포함된 산성용액은 상기 용액 교환 제1 유로(40)를 통해 상기 애노드(11)로 이송될 수 있다. 종래의 전기분해 장치의 경우, 전기분해 반응이 진행될수록 전기분해 셀에 가하여진 전압에 의해 전해액에 포함된 세슘, 칼륨 및 나트륨으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 양이온이 캐소드 측으로 이동하게 되고, 결과적으로, 상기 전해액의 양이온이 지속적으로 소모될 수 있다. 또한, 전해액의 상기 양이온 대비 수소 이온의 농도가 높아져 전해액의 pH가 낮아지게 되고, 이 경우 이산화탄소 생성 반응과 경쟁 반응인 수소 생성 반응이 더욱 활발하게 이루어져 이산화탄소 생성 효율이 저하되고 전기분해 장치의 장기적인 구동이 불가능할 수 있다. 본 발명의 전기분해 장치의 경우, 상기 산성용액과 상기 전해액이 동종의 용액에 해당하므로, 상기 용액 교환 제1 유로(40)를 통해 상기 양이온이 상기 애노드(11)로 공급되고, 전해액의 pH와 이온전도도를 작동 초기와 유사한 수준으로 유지함으로써 전기분해 장치의 지속적인 구동을 가능하게 할 수 있다.

[61] 또한, 상기 애노드(11)로부터 전해액은 용액 교환 제2 유로(50)를 통해 상기 전해액 저장부(22)로 이송될 수 있다. 상기 설명한 바와 같이, 상기 산성용액 저장조의 산성용액은 탄산염과 반응하여 이산화탄소를 분리하고, 이에 상기 산성용액은 지속적으로 소모되므로, 상기 산성용액 저장조 내 pH는 점점 올라가게 되어 일정 구동 시간이 경과하게 되면 상기 산성용액 저장조는 그 기능을 다하지 못하게 된다. 본 발명의 전기분해 장치의 경우, 상기 산성용액과 상기 전해액이 동종의 용액에 해당하므로, 상기 용액 교환 제2 유로(50)를 통해 상기 애노드로부터 전해액을 상기 전해액 저장부(22)로 공급하고, 상기 전해액 저장부로부터 상기 전해액을 상기 산성용액 저장부로 이송시켜 저장조(2) 내 산성용액의 pH를 유지시킴으로써, 지속적인 구동을 가능하게 할 수 있다. 이 경우, 상기 애노드(11)에서 상기 용액 교환 제2 유로를 통해 이송되는 물질은 상기 전해액뿐만 아니라 산화반응에 의한 산소기체가 함께 포함될 수 있으므로, 상기 용액 교환 제2 유로(50)에 기액 분리기(60)를 더 포함할 수 있고, 상기 기액 분리기를 통해 기체 상태의 물질을 분리하고, 전해액만을 이송시킬 수 있다.

[62] 즉, 본 발명의 전기분해 장치는 전기분해 셀 내 전해액과 산성용액 저장조 내 산성용액을 동종 용액으로 사용하며 이와 동시에 상기 용액 교환 유로를 통해 상기 용액이 서로 이송 또는 순환될 수 있도록 구성함으로써, 전기분해 장치의 전체적인 이온 밸런스를 작동 초기와 동일한 수준으로 유지할 수 있고, 전기분해 효율의 저하 없이 전기분해 장치를 장기간 동안 구동할 수 있다.

[63] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 전해액은 세슘, 칼륨 및 나트륨으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 양이온(Na^+, K^+, Cs^+)을 포함한 수용액일 수 있다. 예시적으로, 상기 전해액은 황산, 인산, 염산, 질산, 아세트산, 구연산 및 옥살산으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 수용액; 및 Cs_2CO_3, $CsHCO_3$, Cs_2SO_4, CsCl, $CsNO_3$, K_2CO_3, $KHCO_3$, K_2SO_4, K_3PO_4, KCl, KNO_3, Na_2CO_3, $NaHCO_3$, Na_2SO_4, Na_3PO_4, NaCl 및 $NaNO_3$로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다. 또한, 상기 설명한 바와 같이, 상기 전해액과 상기 산성용액 저장조(20) 내 산성용액은 동종의 용액일 수 있다.

[64]

[65] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 분리막(15)은 양이온 교환막이고, 구체적으로, 나피온 분리막(15)일 수 있다. 상기 양이온 분리막(15)은 캐소드(13)에서 생성된 탄산염이 애노드(11) 측으로 확산하는 것을 방지하는 역할을 할 수 있다. 한편, 상기 분리막(15)이 음이온 교환막일 경우, 애노드 측으로의 탄산염의 확산이 이루어지므로 상기 산성용액 저장조로의 상기 탄산염의 이송이 원활하지 않게 되어 전체적으로 전기분해 효율이 저하될 수 있고 공급된 이산화탄소 손실이 증가할 수 있다.

[66]

[67] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 전기분해 셀은 상기 기체 확산층, 상기 캐소드(13), 상기 분리막(15) 및 애노드(11)액 유로가 형성된 애노드(11)가 순차적으로 적층된 제로갭 막전극 접합체 셀일 수 있다. 구체적으로, 상기 제로갭 막전극 접합체는 구동 전압 및 전류 효율을 높이기 위해, 기체 확산층, 캐소드(13), 분리막(15) 및 애노드(11)액 유로가 형성된 애노드(11)가 순차적으로 적층되어 매우 얇은 두께의 판막 형태로 형성될 수 있다.

[68] 종래의 전기분해 셀은 전극과 분리막이 수 mm 간격으로 이격되어 있어 갭 구조의 형태를 가졌으나, 상기 제로갭은 분리막을 사이에 두고 캐소드 전극과 애노드 음극이 접촉하고 있어 전극과 분리막 사이의 간격을 없앤 샌드위치 형태의 전기분해 셀로서, 상기 제로갭 형태의 전기분해 셀은 전해질의 존재로 인한 용액 이온 저항을 줄이고, 대면적 전극 구현 시 생성기체에 따른 물질전달 저항 증가를 감소시킬 수 있다.

[69] 구체적으로, 캐소드(13)측으로 흐르는 전해액을 캐소드(13)액, 애노드(11)측으로 흐르는 전해액을 애노드(11)액이라 하고, 상기 제로갭 막전극 접합체는 상기 캐소드(13)액을 포함하지 않고, 애노드(11)액만을 포함할 수 있다. 상기 제로갭 막전극 접합체 구조를 가지는 전기분해 셀은 캐소드(13) 전면부에 전해액이 흐르지 않고, 애노드(11) 전면부에만 전해액이 흐르는 구조를 가짐으로써, 캐소드(13), 애노드(11), 분리막(15) 간의 갭을 최소화시켜, 이온의 이송을 빠르게 할 수 있고, 전류의 효율을 높일 수 있으며, 전기 분해 반응 중 전압이 상승하는 추가적인 문제점을 해결하여 과전압을 낮추는 이점을 가질 수 있다. 또한, 이 경우, 상기 제로갭 막전극 접합체의 양 측면에 분리판이 배치되어 하나의 셀을 형성할 수 있다.

[70]

[71] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 캐소드(13)에서 전기분해 반응에 의해 생성된 생성물은 상기 배출 유로(30)를 통해 상기 저장조(2)로 이송될 수 있고, 상기 생성물은 일산화탄소, 수증기 및 염을 포함할 수 있다. 상기 염은 탄산염일 수 있다. 상기 산성용액 저장조(20)에서 상기 탄산염으로부터 이산화탄소를 분리시키고 재생성된 상기 이산화탄소는 다시 공급 유로를 통해 캐소드(13)로 재공급될 수 있다. 본 발명의 전기분해 장치는 상기 저장조(2)에 의해 탄산염으로부터 이산화탄소를 분리시키고, 상기 이산화탄소를 전기분해 셀로 순환시킴으로써, 이산화탄소의 손실을 감소시키고, 전기분해 효율을 높일 수 있다. 또한, 산성용액과 전해액을 동종의 용액으로 사용하고, 상기 전해액을 상기 저장조(2)에 공급하고, 상기 저장조(2)의 양이온을 전해액에 공급함으로써, 장기간 동안 구동할 수 있고, 높은 전기분해 효율을 유지하는 것이 가능하다.

[72]

[73] 이하, 상기 전기분해 장치의 분해 원리 및 전기분해 장치의 각 구성에 대해서 설명한다.

[74] 상기 전기분해는 자발적으로 발생하지 않는 분해 반응을 직류 전압을 가하여 산화환원 반응을 통해 물질을 분해하는 것을 의미한다. 상기 애노드는 산화 전극으로서 물을 산화시켜 산소를 발생시키며, 이때 수소이온이 생성된다. 상기 애노드에서 생성된 수소 이온은 상기 전해액을 통해 상기 캐소드로 전달되고, 상기 캐소드는 환원 전극으로서 상기 캐소드로 투입된 반응물이 상기 애노드로부터 이동된 전자 및 수소이온과 반응하여 생성물을 생성할 수 있다. 또한, 상기 분리막은 상기 애노드 및 캐소드 사이에 배치될 수 있다. 상기 분리막은 그 자체로는 전기화학 반응에 참여하지 않는 비활성 소재로 구성될 수 있으나, 애노드 및 캐소드 사이에서 이온이 이동할 수 있는 경로를 제공하며, 상기 애노드와 상기 캐소드의 물리적 접촉을 분리하는 역할을 할 수 있다.

[75] 또한, 본 발명의 전기분해 장치의 상기 애노드와 상기 캐소드는 각각 촉매층을 포함할 수 있다. 또한, 상기 캐소드 영역 내에서 이산화탄소와 함께 공급된 수증기는 캐소드 표면에서 전기환원반응에 의해 환원 생성물을 발생시킨다. 따라서, 상기 캐소드는 상기 캐소드 영역 측에 가습된 이산화탄소 기체를 골고루 공급하기 위해, 기체 확산층을 포함할 수 있다. 상기 캐소드가 소수성의 기체 확산층을 포함하는 경우, 공급된 이산화탄소를 상기 캐소드의 촉매층까지 원활하게 확산, 분배, 공급할 수 있다. 또한, 소수성의 기체 확산층은 수분 응축을 효과적으로 방지함으로써 이산화탄소의 공급이 지속적으로 균일하게 되도록 함과 동시에 전기분해 반응이 원활하게 진행될 수 있도록 한다. 또한, 상기 촉매층은 표면에 기체 투과 특성이 잘 발휘되도록 다공성 구조 등의 표면을 가질 수 있다.

[76] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 애노드는 물의 전기분해에 활성을 가지는 촉매를 포함할 수 있고, 상기 애노드의 촉매층은 산소 발생 반응을 위해 Pt, Au, Pd, Ir, Ag, Rh, Ru, Ni, Al, Mo, Cr, Cu, Ti, W, 이들의 합금, 또는 혼합 금속 산화물, 예를 들어 Ta_20_5, $Ir0_2$ 등으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다. 구체적으로 본 발명의 전기분해 장치에서의 상기 애노드는 이리듐 산화물(IrO_2)으로 코팅된 티탄늄(Ti)을 포함할 수 있다.

[77] 또한, 상기 캐소드에서 발생하는 이산화탄소 환원 반응은 수소 발생 반응과 경쟁하기 때문에, 수소 발생 반응에 요구되는 전압이 크면서 이산화탄소 환원 반응에 활성을 보이는 촉매를 포함할 수 있다. 상기 캐소드의 촉매층은 수소 발생 반응을 위해 Sn, Sn 합금, Al, Au, Ag, C, Cd, Co, Cr, Cu, Cu 합금, Ga, Hg, In, Mo, Nb, Ni, $NiCo_2O_4$, Ni 합금, Ni-Fe 합금, Pb, Rh, Ti, V, W, Zn 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다. 구체적으로 본 발명의 전기분해 장치에서의 상기 캐소드는 은(Ag)을 포함할 수 있다.

[78] 또한, 상기 분리막으로는 상기 설명한 바와 같이, 양이온 교환막(CEM, cation exchange membrane)을 포함할 수 있고, 구체적으로, 나피온 교환막일 수 있다. 상기 양이온 교환막의 경우 촉매 작용에 의하여 캐소드에서 생성된 환원 물질이 애노드로 이동하여 산화하지 않도록 하는 결기막 역할을 할 수 있으며, 음이온의

투과를 억제하며 수소이온(H+)과 같은 양이온이 투과 가능한 분리상(分離像)일 수 있다.

[79] 또한, 상기 전해액은 상기 설명한 바와 같이 본 발명에 따른 전해액일 수 있고, 구체적으로 산성 전해액이 수 있으며, 보다 구체적으로, 세슘 설페이트를 포함하는 수용액일 수 있다. 상기 전해액 조성물은 상기 전해액을 0.1 내지 15.0 M, 바람직하게는 0.25 내지 10.0 M로 포함할 수 있다. 전해액의 농도는 생성물의 발생 효율(인가된 전류밀도 대비 타겟 생성물의 발생 효율)과 전압에 관련이 있다. 전해액의 농도가 높을수록 발생 전압, 필요 전압 또는 과전압이 낮아지나, 제조비용 상승 및 부반응에 의한 부가물 발생을 최소화하기 위하여 상술한 조건이 바람직하다.

[80] 또한, 상기 기체 확산층은 탄소섬유 천, 탄소섬유 펠트, 탄소섬유 종이 등 탄소 소재를 사용한 다공체나, 익스팬디드 메탈(Expanded Metal), 금속 메시(Metal Mesh) 등과 같은 그물 구조의 얇은 금속판으로 이루어진 금속 다공체를 사용할 수 있고, 본 발명의 전기분해 장치에서 상기 기체 확산층은 탄소섬유 천을 사용할 수 있다.

[81] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 전기분해 장치는 전기화학 전환이 요구되는 모든 분야에 활용 가능하며 특히 이산화탄소를 전기화학적 분해하여 원하는 생성물을 얻을 수 있으며, 구체적으로, 상기 전기분해 장치는 이산화탄소를 전기분해하여 일산화탄소, 에틸렌, 메탄, 개미산, 탄화수소, 알데하이드 및 알코올로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 생성할 수 있다.

[82]

[83] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대해서 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[84]

[85] **실시예 1**

[86] 도 1의 모식도에 나타낸 이산화탄소 전기분해 장치를 아래에 기재된 운전 조건으로 작동하였다. 애노드, 양이온 분리막(종류: Nafion®212), 캐소드 및 기체 확산층이 순서대로 적층된 제로갭 구조의 막전극 접합체이며, 상기 캐소드와 상기 막전극 접합체의 외부로 연결되고 산성용액(0.5M Cs_2SO_4 pH adjusted to 2~3 by H_2SO_4)이 채워진 산성용액 저장조를 포함하는 이산화탄소 전기분해 장치를 작동하였다. 용액 교환 제1 유로 및 제2 유로를 설치하여 산성용액과 전해액이 순환되도록 하였다.

[87] 반응 전류 밀도: 100 mA/cm^2 (정전류 운전)

[88] 반응 전압: 1~4 V

[89] 반응 온도: 40 ℃

[90] 반응 압력: 1 atm (상압)

[91] 애노드 촉매: IrO_2 on Ti mesh

[92] 캐소드 촉매: Ag powder

[93] 전극 면적: 25 cm^2

[94] 기체 확산층: Sigracet 39BB

[95] 애노드 전해액: 0.5 M Cs_2SO_4 pH adjusted to 2~3 by H_2SO_4 (25 ml/min)

[96] 캐소드 반응물: 40 ℃ Humidified CO_2 가스 (200 ccm)

[97] 40 ℃ Humidified CO_2 가스 공급 유량: 200 ml/min

[98]

[99] **실시예 2**

[100] 반응 전류 밀도를 200 mA/cm^2로 실시한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 조건으로 이산화탄소 전기분해 장치를 작동하였다.

[101]

[102] **비교예 1**

[103] 산성용액 저장조를 포함하지 않는 것(표 1 참조)을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 조건으로 이산화탄소 전기분해 장치를 작동하였다.

[104]

[105] **비교예 2**

[106] 산성용액 저장조를 포함하지 않는 것(표 1 참조)을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일한 조건으로 이산화탄소 전기분해 장치를 작동하였다.

[107]

[108] **비교예 3**

[109] 도 1의 모식도에 나타낸 이산화탄소 전기분해 장치 대신 도 2의 모식도에 나타낸 이산화탄소 전기분해 장치를 사용한 것과 표 1에 따른 조건으로 변경한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 조건으로 이산화탄소 전기분해 장치를 작동하였다.

[110]

[111] **비교예 4**

[112] 도 1의 모식도에 나타낸 이산화탄소 전기분해 장치 대신 도 2의 모식도에 나타낸 이산화탄소 전기분해 장치를 사용한 것과 표 1에 따른 조건으로 변경한 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일한 조건으로 이산화탄소 전기분해 장치를 작동하였다.

[113]

[114] 상기 실시예 및 비교예의 조건을 하기 표 1에 나타내었다.

[115] [표1]

구분	전류 밀도 (mA/cm^2)	산성용액 저장조 포함 여부(O/X)	산성용액과 전해액의 순환 여부(O/X)	산성용액	전해액
실시예 1	100	O	O	Cs_2SO_4 + H_2SO_4	Cs_2SO_4 + H_2SO_4
실시예 2	200	O	O	Cs_2SO_4 + H_2SO_4	Cs_2SO_4 + H_2SO_4
비교예 1	100	X	X	X	Cs_2SO_4 + H_2SO_4
비교예 2	200	X	X	X	Cs_2SO_4 + H_2SO_4
비교예 3	100	O	X	H_2SO_4	Cs_2SO_4
비교예 4	200	O	X	H_2SO_4	Cs_2SO_4

[116] **실험예 1 - 전해액의 pH 변화 측정**

[117] 상기 실시예 및 비교예에 따른 이산화탄소 전기분해 장치를 8 시간 동안 구동하였고, 상기 전기분해 장치를 구동하기 전부터 구동 후 8 시간까지의 시간에 따른 pH를 측정하여 값을 표 2에 나타내었다. 또한, 초기 pH 값과 8 시간 후의 pH 값의 변화량을 표 2에 나타내었다.

[118]

[119] **실험예 2 - 전해액 이온 전도도 측정**

[120] 상기 실시예 및 비교예에 따른 이산화탄소 전기분해 장치를 8 시간 동안 구동하였고, 상기 전기분해 장치를 구동하기 전부터 구동 후 8 시간까지의 시간에 따른 전해액의 이온 전도도를 측정하였다. 상기 측정 값은 표 3에 나타내었다. 또한, 초기 이온 전도도 값과 8 시간 후의 이온 전도도 값의 변화량을 표 3에 나타내었다.

[121]

[122] [표2]

실시예 1		실시예 2		비교예 1		비교예 2		비교예 3		비교예 4	
시간(min)	pH	시간(min)	pH	시간(min)	pH	시간(min)	pH	시간(min)	pH	시간(min)	pH
0	2.58	0	3	0	2.58	0	3	0	2.58	0	3

(초기)		(초기)		(초기)		(초기)		(초기)		(초기)	
45	2.47	25	3.09	80	2.1	60	2.37	15	2.5	60	2.43
160	2.51	135	3.06	140	1.98	120	2.18	65	2.14	180	2.16
250	2.52	240	3.02	200	1.93	210	2.1	125	2.14	240	2.08
320	2.51	300	3.07	480 (최종)	1.87	480 (최종)	2.08	180	2.14	310	2.11
390	2.56	390	3.13	-	-	-	-	240	2.12	360	2.11
440	2.58	480 (최종)	3.09	-	-	-	-	480 (최종)	2.05	420	2.11
480 (최종)	2.6	-	-	-	-	-	-	-	-	480 (최종)	2.09
변화량	0.02	변화량	0.09	변화량	0.71	변화량	0.92	변화량	0.53	변화량	0.91

[123] [표3]

실시예 1		실시예 2		비교예 1		비교예 2		비교예 3		비교예 4	
시간 (min)	이온 전도도 (μS/cm)	시간 (min)	이온 전도도 (μS/cm)	시간 (min)	이온 전도도 (μS/cm)	시간 (min)	이온 전도도 (μS/cm)	시간 (min)	이온 전도도 (μS/cm)	시간 (min)	이온 전도도 (μS/cm)
0 (초기)	113282	0 (초기)	90521.5	0 (초기)	113282	0 (초기)	90521.5	0 (초기)	113282	0 (초기)	90521.5
45	122190	25	102727	80	159783	60	129660	15	118931	60	118205
160	114294	135	93052.5	140	204074	120	205340	125	168608	180	257599
250	113527	240	102685	200	275420	210	293306	180	242995	240	305934
320	117769	300	101824	480 (최종)	347643	480 (최종)	356944	240	300728	310	314021

390	1177522	390	97303.4	-	-	-	-	480 (최종)	372262	360	342573
440	117033	480 (최종)	91940.6	-	-	-	-	-	-	420	365359
480 (최종)	116565	-	-	-	-	-	-	-	-	480 (최종)	382393
변화량	3283	변화량	1419.1	변화량	234361	변화량	266422.5	변화량	258980	변화량	291871.5

[124] 상기 표 2, 표 3, 도 3, 및 도 4를 참조하면, 본 발명에 따른 전기분해 장치에 따라 구동된 실시예 1 및 2는 비교예 대비 전해액의 pH 변화량과 이온 전도도의 변화량이 매우 적다는 것을 확인할 수 있다. 즉, 실시예 1 및 2는 산성용액 저장조에 포함된 용액과 전해액을 동종의 용액으로 사용하고 상기 용액을 순환시킴으로써, 전기분해 장치 내 전체적인 이온 밸런스가 일정 수준으로 유지된 것을 확인할 수 있다.

[125] 전해액에 포함되어 있었던 세슘 이온은 캐소드 측으로 이동하고 상대적으로 수소이온이 많이 남아 있게 되므로, 시간이 지날수록 상기 전해액의 pH는 내려가는 것이고, 전해액의 이온 전도도 또한 세슘 이온보다 이온 전도도가 높은 수소이온에 의해 증가하는 것이다. 다만, 전해액의 pH가 낮아지고 세슘 이온과 수소이온의 밸런스가 무너지는 경우, 이산화탄소 생성 반응과 경쟁 반응인 수소 생성 반응이 더욱 활발하게 이루어져 이산화탄소 생성 효율이 저하되며 장기적인 구동이 불가능해진다. 동일 전류 밀도인 실시예 1 과 대비하여 비교예 1 및 3은 8 시간 이후 pH가 급격히 내려가고, 전해액의 이온 전도도의 변화량도 상당히 크다는 것을 확인할 수 있다. 또한, 실시예 2와 대비하여 비교예 2 및 4도 8 시간 이후의 pH와 이온 전도도의 변화량이 크다는 것을 확인할 수 있다. 즉, 비교예 1 내지 4는 전해액의 pH 및 이온 전도도 변화량이 매우 크고, 이온 밸런스가 무너져 있어, 수소 생성 반응이 더 활발하게 이루어지며, 장기간 구동이 어려울 것으로 예측된다.

[126] 2: 저장조

[127] 11: 애노드

[128] 13: 캐소드

[129] 15: 분리막

[130] 20: 산성용액 저장부

[131] 21: 연결부

[132] 22: 전해액 저장부

[133] 30: 배출 유로

[134] 40: 용액 교환 제1 유로

[135] 50: 용액 교환 제2 유로

[136] 60: 기액 분리기

[137] 11-1: 종래 장치의 애노드

[138] 13-1: 종래 장치의 캐소드

[139] 15-1: 종래 장치의 분리막

[140] 20-1: 종래 장치의 산성용액 저장조

[141] 30-1: 종래 장치의 배출 유로

[142] 60-1: 종래 장치의 기액 분리기

청구범위

[청구항 1] 기체 확산층, 캐소드, 양이온 분리막, 애노드 및 전해액을 포함하는 전기분해 셀; 및
상기 전기분해 셀 외부에, 상기 캐소드로부터 생성물을 배출하는 배출 유로로 연결된 저장조를 포함하고,
상기 저장조에 포함된 산성용액 및 상기 전기분해 셀에 포함된 전해액은 동종 용액인 것인 전기분해 장치.

[청구항 2] 청구항 1에 있어서,
상기 산성용액은 황산, 인산, 염산, 질산, 아세트산, 구연산 및 옥살산으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 수용액; 및 세슘, 칼륨 및 나트륨으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 염을 포함하는 것인 전기분해 장치.

[청구항 3] 청구항 2에 있어서,
상기 염은 Cs_2CO_3, $CsHCO_3$, Cs_2SO_4, CsCl, $CsNO_3$, K_2CO_3, $KHCO_3$, K_2SO_4, K_3PO_4, KCl, KNO_3, Na_2CO_3, $NaHCO_3$, Na_2SO_4, Na_3PO_4, NaCl 및 $NaNO_3$로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 것인 전기분해 장치.

[청구항 4] 청구항 1에 있어서,
상기 저장조는 산성용액 저장부 및 이와 연결된 전해액 저장부를 포함하고,
상기 전해액 저장부는 상기 애노드와 용액 교환 유로로 연결된 것인 전기분해 장치.

[청구항 5] 청구항 4에 있어서,
상기 용액 교환 유로는 상기 전해액 저장부로부터 상기 애노드로 산성용액을 이송하는 용액 교환 제1 유로; 및
상기 애노드로부터 상기 전해액 저장부로 전해액을 이송하는 용액 교환 제2 유로를 포함하는 것인 전기분해 장치.

[청구항 6] 청구항 1에 있어서,
상기 전기분해 셀은 상기 기체 확산층, 상기 캐소드, 상기 분리막 및 애노드액 유로가 형성된 애노드가 순차적으로 적층된 제로갭 막전극 접합체 셀인 것인 전기분해 장치.

[청구항 7] 청구항 1에 있어서,
상기 캐소드에서 전기분해 반응에 의해 생성된 생성물은 상기 배출 유로를 통해 상기 저장조로 이송되고,
상기 생성물은 일산화탄소, 수증기 및 염을 포함하는 것인 전기분해 장치.

[청구항 8] 청구항 7에 있어서,
상기 저장조에서 상기 염으로부터 생성된 이산화탄소는 상기 전기분해 셀로 공급되는 것인 전기분해 장치.

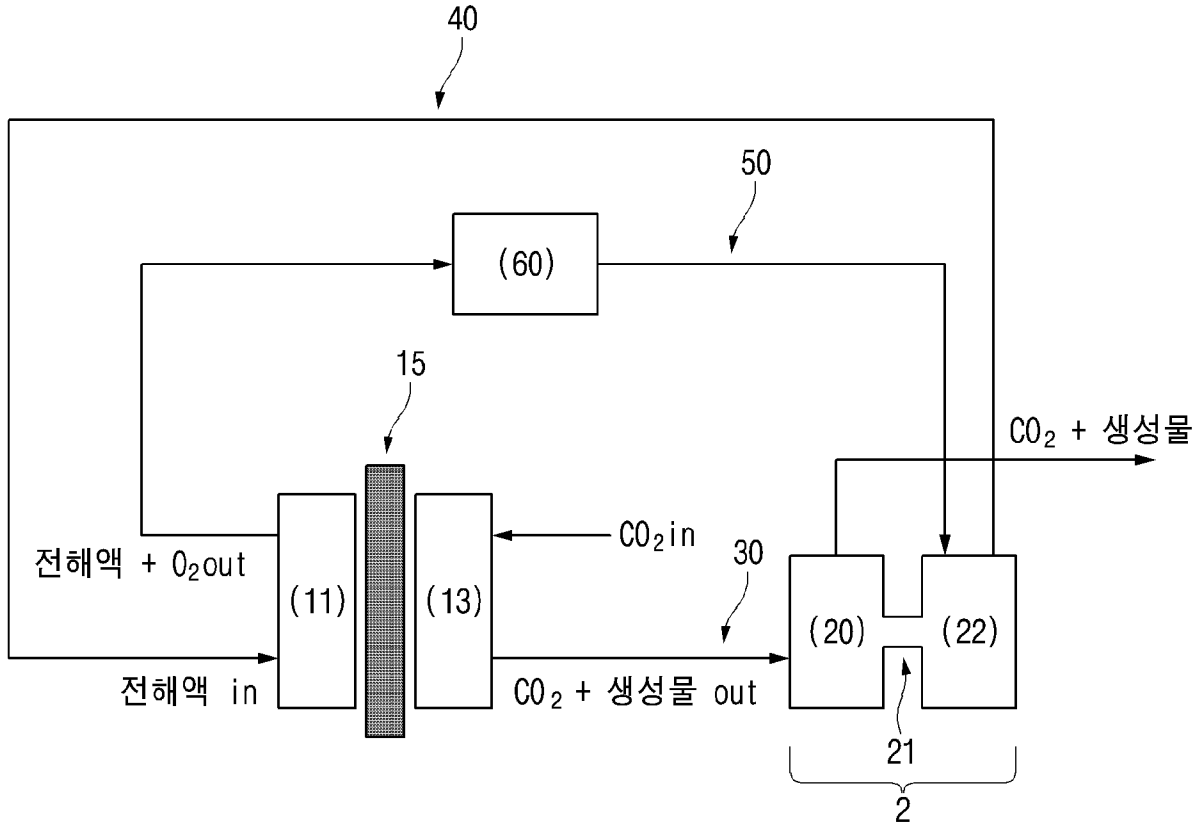
[청구항 9] 청구항 7에 있어서,
상기 염은 탄산염인 것인 전기분해 장치.

[청구항 10] 청구항 1에 있어서,
상기 전기분해 장치는 이산화탄소를 전기분해하는 것인 전기분해 장치.

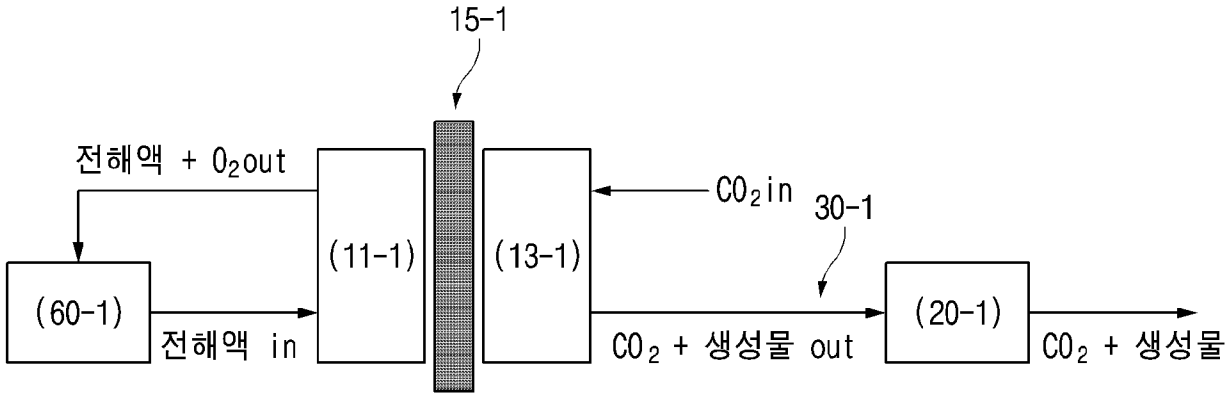
[청구항 11] 청구항 10에 있어서,
상기 이산화탄소는 수증기를 포함한 상태로 상기 전기분해 셀에 공급되는 것인 전기분해 장치.

[청구항 12] 청구항 1에 있어서,
상기 전기분해 장치는 이산화탄소를 전기분해하여 일산화탄소, 에틸렌, 메탄, 개미산, 탄화수소, 알데하이드 및 알코올로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 생성하는 것인 전기분해 장치.

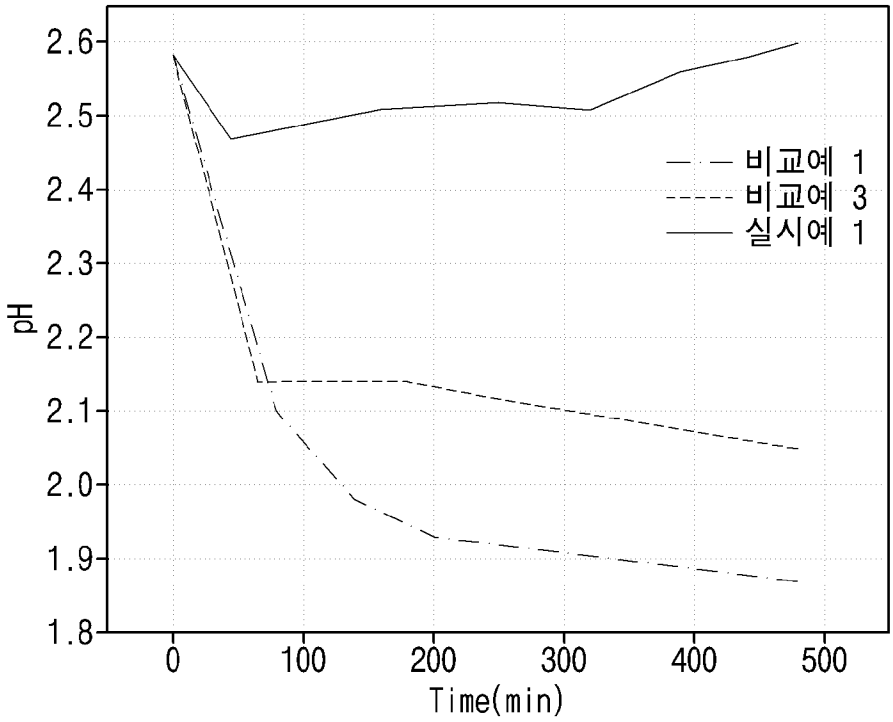
[도1]


40
50
(60)
15
CO_2 + 생성물
전해액 + O_2out
(11)
(13)
CO_2in
30
(20)
(22)
전해액 in
CO_2 + 생성물 out
21
2

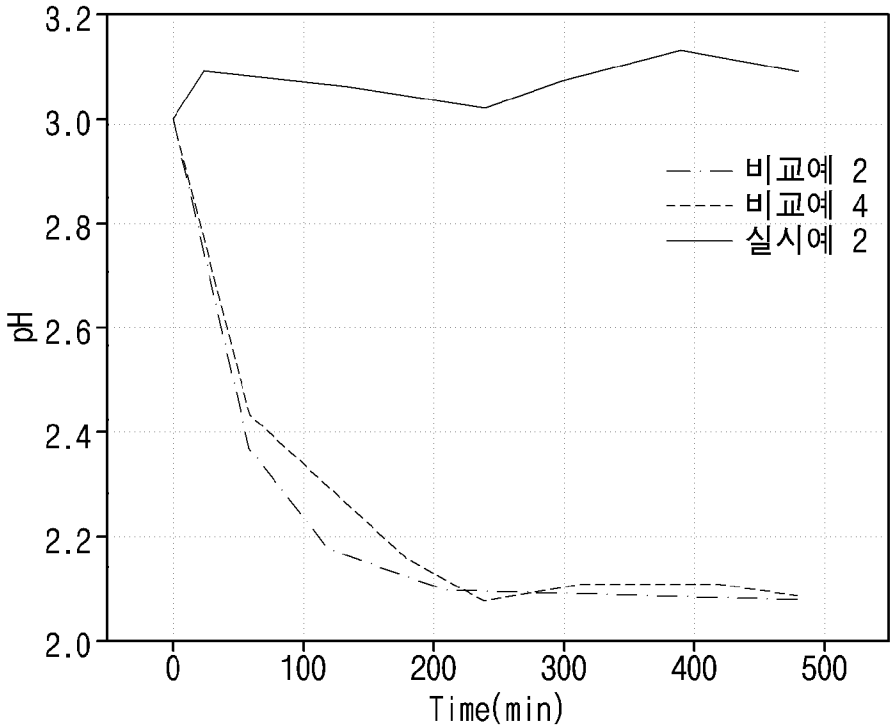
[도2]


15-1
전해액 + O_2out
(11-1)
(13-1)
CO_2in
30-1
(60-1)
전해액 in
CO_2 + 생성물 out
(20-1)
CO_2 + 생성물

[도3]

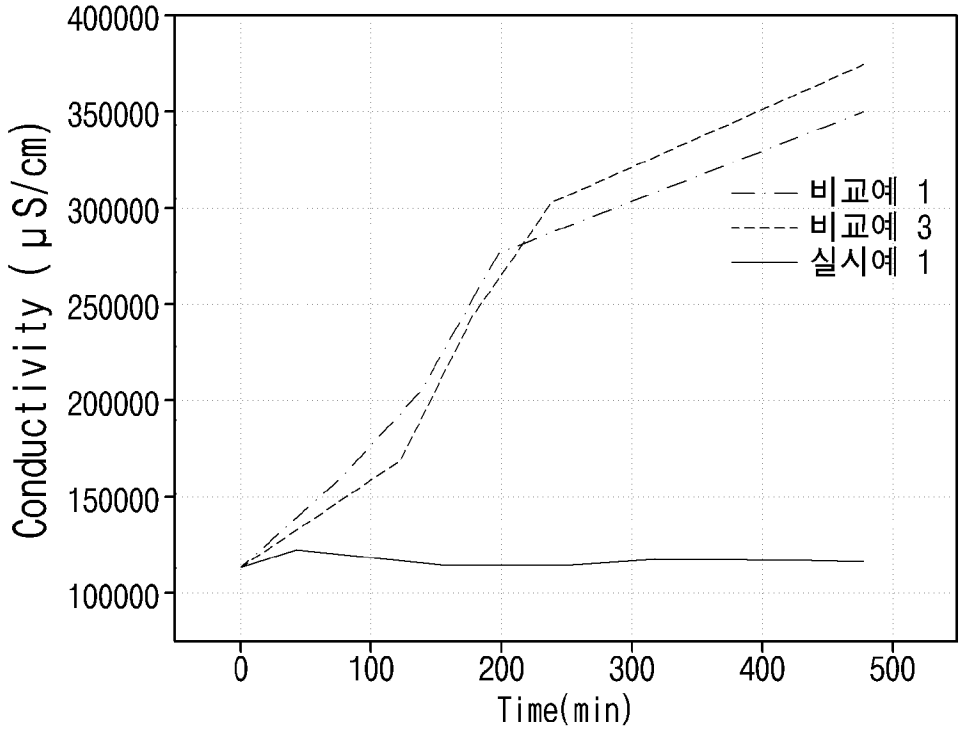

2.6
2.5
2.4
2.3
2.2
2.1
2.0
1.9
1.8
pH
0
100
200
300
400
500
Time(min)
비교예 1
비교예 3
실시예 1

(a)

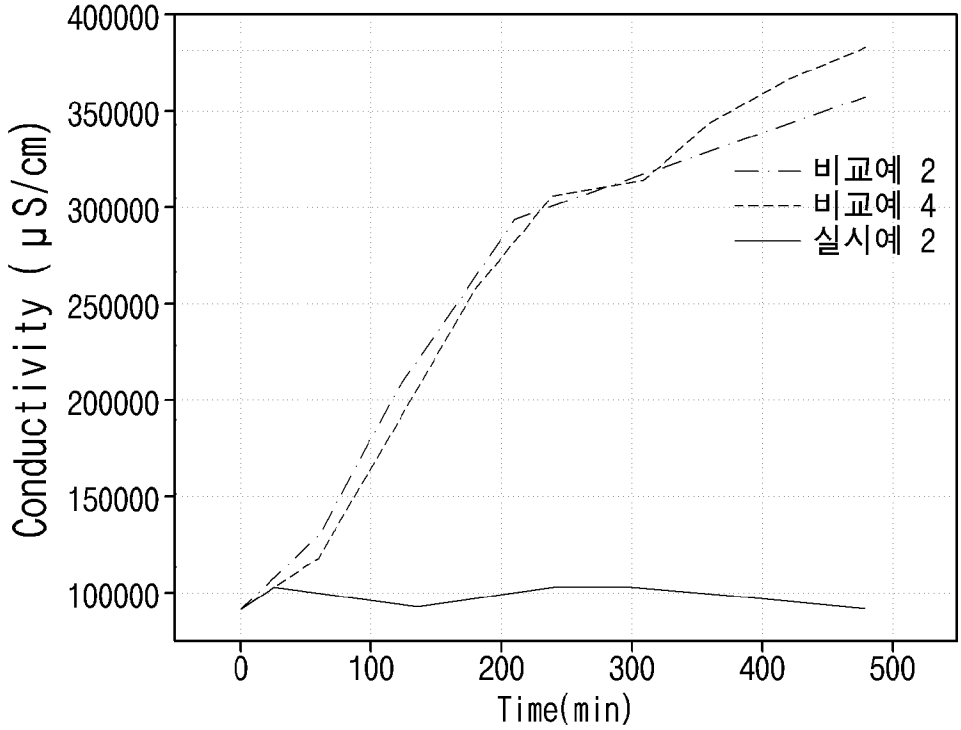

3.2
3.0
2.8
2.6
2.4
2.2
2.0
pH
0
100
200
300
400
500
Time(min)
비교예 2
비교예 4
실시예 2

(b)

[도4]


400000
350000
300000
250000
200000
150000
100000
Conductivity (μS/cm)
0
100
200
300
400
500
Time(min)
비교예 1
비교예 3
실시예 1

(a)


400000
350000
300000
250000
200000
150000
100000
Conductivity (μS/cm)
0
100
200
300
400
500
Time(min)
비교예 2
비교예 4
실시예 2

(b)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2024/008262

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C25B 9/19(2021.01)i; **C25B 3/26**(2021.01)i; **C25B 15/08**(2006.01)i; **C25B 9/60**(2021.01)i; **C25B 3/03**(2021.01)i; **C25B 3/07**(2021.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C25B 9/19(2021.01); B01D 61/44(2006.01); C25B 1/00(2006.01); C25B 1/01(2021.01); C25B 1/26(2006.01); C25B 11/00(2006.01); C25B 3/04(2006.01); C25B 3/25(2021.01); C25B 9/00(2006.01); C25B 9/08(2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above
Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 전기 분해(electrolysis), 이산화탄소(carbon dioxide, CO2), 산성용액(acid solution), 전해액(electrolyte), 탄산염(carbonate), 순환(circulation), 일산화탄소(carbon monoxide, CO), 제로갭(zero gap), 수증기(water vapor)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2022-0079553 A (COVESTRO INTELLECTUAL PROPERTY GMBH & CO. KG) 13 June 2022 (2022-06-13) See claims 1 and 22; paragraphs [0001], [0012], [0074], [0080], [0087], [0092], [0093], [0101]-[0106], [0109] and [0116]; and figures 1 and 2.	1-6,10-12
Y		7-9
Y	KR 10-2021-0086528 A (KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH) 08 July 2021 (2021-07-08) See claims 1 and 5; and paragraph [0003].	7-9
A	KR 10-2017-0117933 A (TECHWIN CO., LTD.) 24 October 2017 (2017-10-24) See claims 1-10; and figures 3a-5b.	1-12
A	KR 10-2015-0055033 A (LIQUID LIGHT, INC.) 20 May 2015 (2015-05-20) See claims 1-30; and figure 1.	1-12

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
13 September 2024	**13 September 2024**

Name and mailing address of the ISA/KR	Authorized officer
Korean Intellectual Property Office **Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon 35208**	
Facsimile No. **+82-42-481-8578**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2024/008262

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2019-167556 A (TOSHIBA CORP.) 03 October 2019 (2019-10-03) See claims 1-15; and figure 1.	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2024/008262

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
KR 10-2022-0079553 A	13 June 2022	CN 114450436 A	06 May 2022
		EP 3805429 A1	14 April 2021
		EP 4041939 A1	17 August 2022
		JP 2022-551135 A	07 December 2022
		US 2024-0084462 A1	14 March 2024
		WO 2021-069470 A1	15 April 2021
KR 10-2021-0086528 A	08 July 2021	KR 10-2508484 B1	08 March 2023
KR 10-2017-0117933 A	24 October 2017	EP 3473750 A1	24 April 2019
		KR 10-1794843 B1	07 November 2017
		KR 10-1825087 B1	02 February 2018
		KR 10-2018-0002080 A	05 January 2018
		WO 2017-171114 A1	05 October 2017
KR 10-2015-0055033 A	20 May 2015	AU 2013-316029 A1	19 March 2015
		AU 316029 B2	29 March 2018
		BR 112015005640 A2	08 August 2017
		BR 15005640 A2	08 August 2017
		CA 2883127 A1	20 March 2014
		CA 2883127 C	27 April 2021
		CN 104619886 A	13 May 2015
		CN 104619886 B	12 February 2019
		EP 2895642 A2	22 July 2015
		EP 2895642 A4	21 October 2015
		EP 2895642 B1	25 April 2018
		JP 2015-533944 A	26 November 2015
		WO 2014-042781 A2	20 March 2014
		WO 2014-042781 A3	08 May 2014
		WO 2014-042782 A1	20 March 2014
JP 2019-167556 A	03 October 2019	JP 6818711 B2	20 January 2021
		US 11286573 B2	29 March 2022
		US 2020-0002821 A1	02 January 2020
		WO 2019-181002 A1	26 September 2019

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2024/008262

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C25B 9/19(2021.01)i; **C25B 3/26**(2021.01)i; **C25B 15/08**(2006.01)i; **C25B 9/60**(2021.01)i; **C25B 3/03**(2021.01)i; **C25B 3/07**(2021.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C25B 9/19(2021.01); B01D 61/44(2006.01); C25B 1/00(2006.01); C25B 1/01(2021.01); C25B 1/26(2006.01); C25B 11/00(2006.01); C25B 3/04(2006.01); C25B 3/25(2021.01); C25B 9/00(2006.01); C25B 9/08(2006.01)

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 전기 분해(electrolysis), 이산화탄소(carbon dioxide, CO2), 산성용액(acid solution), 전해액(electrolyte), 탄산염(carbonate), 순환(circulation), 일산화탄소(carbon monoxide, CO), 제로갭(zero gap), 수증기(water vapor)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2022-0079553 A (코베스트로 인텔렉쳐 프로퍼티 게엠베하 운트 콤파니 카게) 2022.06.13 청구항 1, 22; 단락 [0001], [0012], [0074], [0080], [0087], [0092], [0093], [0101]-[0106], [0109], [0116]; 도면 1, 2	1-6,10-12
Y		7-9
Y	KR 10-2021-0086528 A (한국에너지기술연구원) 2021.07.08 청구항 1, 5; 단락 [0003]	7-9
A	KR 10-2017-0117933 A ((주) 테크윈) 2017.10.24 청구항 1-10; 도면 3a-5b	1-12
A	KR 10-2015-0055033 A (리퀴드 라이트 인코포레이티드) 2015.05.20 청구항 1-30; 도면 1	1-12

☑ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☑ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌
"D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌
"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌
"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌
"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌
"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌
"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌
"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.
"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.
"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2024년09월13일(13.09.2024)	**2024년09월13일(13.09.2024)**

ISA/KR의 명칭 및 우편주소	심사관
대한민국 특허청 **(35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)**	**허주형**
팩스 번호 **+82-42-481-8578**	전화번호 **+82-42-481-5373**

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2024/008262

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	JP 2019-167556 A (TOSHIBA CORP.) 2019.10.03 청구항 1-15; 도면 1	1-12

국 제 조 사 보 고 서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2024/008262

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2022-0079553 A	2022/06/13	CN 114450436 A	2022/05/06
		EP 3805429 A1	2021/04/14
		EP 4041939 A1	2022/08/17
		JP 2022-551135 A	2022/12/07
		US 2024-0084462 A1	2024/03/14
		WO 2021-069470 A1	2021/04/15
KR 10-2021-0086528 A	2021/07/08	KR 10-2508484 B1	2023/03/08
KR 10-2017-0117933 A	2017/10/24	EP 3473750 A1	2019/04/24
		KR 10-1794843 B1	2017/11/07
		KR 10-1825087 B1	2018/02/02
		KR 10-2018-0002080 A	2018/01/05
		WO 2017-171114 A1	2017/10/05
KR 10-2015-0055033 A	2015/05/20	AU 2013-316029 A1	2015/03/19
		AU 316029 B2	2018/03/29
		BR 112015005640 A2	2017/08/08
		BR 15005640 A2	2017/08/08
		CA 2883127 A1	2014/03/20
		CA 2883127 C	2021/04/27
		CN 104619886 A	2015/05/13
		CN 104619886 B	2019/02/12
		EP 2895642 A2	2015/07/22
		EP 2895642 A4	2015/10/21
		EP 2895642 B1	2018/04/25
		JP 2015-533944 A	2015/11/26
		WO 2014-042781 A2	2014/03/20
		WO 2014-042781 A3	2014/05/08
		WO 2014-042782 A1	2014/03/20
JP 2019-167556 A	2019/10/03	JP 6818711 B2	2021/01/20
		US 11286573 B2	2022/03/29
		US 2020-0002821 A1	2020/01/02
		WO 2019-181002 A1	2019/09/26