(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0026149
(43) 공개일자 2020년03월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25B 11/03 (2006.01) *C25B 1/00* (2006.01)
C25B 11/04 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C25B 11/035 (2013.01)
C25B 1/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0106925
(22) 출원일자 2019년08월29일
심사청구일자 2019년08월29일
(30) 우선권주장
1020180102798 2018년08월30일 대한민국(KR)

(71) 출원인
한국화학연구원
대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
(72) 발명자
임정애
대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
권영국
대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이원희

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **이산화탄소의 전기화학적 전환으로 생산되는 일산화탄소와 수소의 비율을 조절하는 방법**

(57) 요 약

본 발명의 목적은 이산화탄소로부터 일산화탄소를 제조하는 전기화학 공정에 사용되는 전극 및 이의 제조방법, 및 이를 이용하여 전기화학적으로 이산화탄소로부터 일산화탄소를 제조하는 방법을 제공하는데 있다. 이를 위하여 본 발명은 전극의 표면으로부터 내측으로 형성되고, 금속 산화물을 포함하는 나노구조층; 및 상기 나노구조층과 일 면에서 접하는 전도성 지지층;을 포함하는 것을 특징으로 하는 이산화탄소로부터 일산화탄소를 제조하는 전기화학 공정에 사용되는 전극을 제공하고, 이의 제조방법 및 이를 이용한 일산화탄소의 제조방법을 제공한다. 본 발명에 따른 전극을 사용하여 전기화학적으로 이산화탄소로부터 일산화탄소를 제조하는 경우, 경쟁반응으로 제조되는 수소와의 관계에서, 일산화탄소의 선택도가 크게 증가하고, 높은 전류효율 및 낮은 과전압을 얻을 수 있어, 고순도의 일산화탄소를 제조할 수 있는 장점이 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C25B 11/04 (2013.01)
(72) 발명자
임민택
대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
권순일
대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
최명호
대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
김범식
대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
김수민
대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711080331
부처명 과학기술정보통신부
연구관리전문기관 한국화학연구원
연구사업명 한국화학연구원연구운영비지원(주요사업비)
연구과제명 전기화학기반 CCU 융합기술 개발
기 여 율 40/100
주관기관 한국화학연구원
연구기간 2018.01.01 ~ 2018.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711060026
부처명 과학기술정보통신부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 기후변화대응기술개발
연구과제명 고부가 C2+ 화합물 생산을 위한 전기화학적 CO2 전환 촉매 개발
기 여 율 30/100
주관기관 한국화학연구원
연구기간 2017.09.15 ~ 2018.06.14
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711062018
부처명 과학기술정보통신부
연구관리전문기관 국가과학기술연구회
연구사업명 국가과학기술연구회연구운영비지원
연구과제명 전기화학적 CO2 전환 CO 생산 대면적 촉매 기술 개발
기 여 율 30/100
주관기관 한국화학연구원
연구기간 2017.03.01 ~ 2017.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

할로겐화 공정을 수행하되, 공정의 시간을 조절하여 금속에 할로겐을 도입하는 정도를 조절하는 단계; 및

상기 단계에서 할로겐화된 금속을 탈할로겐화하여 금속에 나노구조층을 형성하는 단계;

를 포함하여 전극을 제조하는 단계; 및

상기 전극을 이용하여 전기화학적으로 이산화탄소를 전환하여 일산화탄소와 수소를 생산하는 단계;

를 포함하는 이산화탄소의 전기화학적 전환으로 생산되는 일산화탄소와 수소의 비율을 조절하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 할로겐화 공정의 시간은 2.5 내지 3.5 시간이고, 생산되는 일산화탄소와 수소의 비율은 수소에 대한 일산화탄소의 몰비로 0.1 내지 0.5인 것을 특징으로 하는 이산화탄소의 전기화학적 전환으로 생산되는 일산화탄소와 수소의 비율을 조절하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 할로겐화 공정의 시간은 5.5 시간 내지 6.5 시간이고, 생산되는 일산화탄소와 수소의 비율은 수소에 대한 일산화탄소의 몰비로 0.8 내지 1.67인 것을 특징으로 하는 이산화탄소의 전기화학적 전환으로 생산되는 일산화탄소와 수소의 비율을 조절하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 할로겐화 공정의 시간은 8.5 시간 내지 9.5 시간이고, 생산되는 일산화탄소와 수소의 비율은 수소에 대한 일산화탄소의 몰비로 1.7 내지 3.4인 것을 특징으로 하는 이산화탄소의 전기화학적 전환으로 생산되는 일산화탄소와 수소의 비율을 조절하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 할로겐화 공정의 시간은 11.5 시간 내지 12.5 시간이고, 생산되는 일산화탄소와 수소의 비율은 수소에 대한 일산화탄소의 몰비로 5.0 내지 25.0인 것을 특징으로 하는 이산화탄소의 전기화학적 전환으로 생산되는 일산화탄소와 수소의 비율을 조절하는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 할로겐화 공정의 시간은 23.5 시간 내지 내지 24.5 시간이고, 생산되는 일산화탄소와 수소의 비율은 수소에 대한 일산화탄소의 몰비로 25.0 내지 45.0인 것을 특징으로 하는 이산화탄소의 전기화학적 전환으로 생산되는 일산화탄소와 수소의 비율을 조절하는 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 할로겐화 공정은 프리 라디칼 할로겐화(free radical halogenation) 또는 전기화학적 산

화(electrochemical oxidation)에 의하여 수행되는 것을 특징으로 하는 이산화탄소의 전기화학적 전환으로 생산되는 일산화탄소와 수소의 비율을 조절하는 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 이산화탄소의 전기화학적 전환으로 생산되는 일산화탄소와 수소의 비율을 조절하는 방법 에 관한 발명이다.

배 경 기 술

[0003] 전기화학적 방법을 이용하여 이산화탄소를 환원하는 기술은 상온/상압 또는 고온/고압 조건에서 수행할 수 있고, 이산화탄소 환원을 위한 수소는 물에서 얻을 수 있어 청정에너지 전환방법이라 할 수 있다. 특히 환원에 필요한 전기에너지를 이산화탄소 발생이 적은 신재생 에너지원으로부터 공급받을 경우 화석에너지 활용 생산 전기에너지 대비 이산화탄소의 순수 저감 비율을 높을 수 있다. 또한 이산화탄소 환원물질인 일산화탄소, 개미산, 메탄올 등은 고부가 화학물질로 활용범위가 다양하다.

[0005] 그러나 열역학적으로 안정한 이산화탄소를 유용 탄소화합물로 전환하는 반응에서는 이산화탄소가 특정 생성물로 전환되는 이론전위보다 많은 과전압이 발생하게 되어 전력 소모량을 증가하며, 또한 환원 조건에서 이산화탄소 전환반응과 물 분해반응을 통한 수소 생성반응이 경쟁하여 목적 생성물의 선택성이 낮아지는 문제점이 있다. 따라서 높은 과전압을 낮추며 반응 생성물의 선택성을 높이기 위해서는 고효율 전극촉매의 개발이 필요하다.

[0007] 전기화학적 이산화탄소 전환반응을 위한 효율적인 전극구조개발을 통해 물분해 반응을 통한 수소 생성반응을 억제하여 반응 생성물의 선택성을 높이며 반응의 과전압을 낮추어 전류 효율을 높이는 것이 중요하다.

[0009] 대한민국 공개특허 제10-2017-0114870호는 이산화탄소의 전기화학적 전환 및 합성가스의 제조방법을 개시하고 있으며, 구체적으로는 $Au_{25}(C_6S)_{18}$ 및 $PtAu_{24}(C_6S)_{18}$를 포함하는 촉매를 사용하여 전기화학적 반응에서 일산화탄소 생성과 수소 생성 반응을 촉진하는 기술이 개시되어 있다. 그러나 상기 방법으로 제조되는 혼합 가스내 일산화탄소와 수소의 비는 1:1.2 내지 1:4의 범위로, 생성물 내의 일산화탄소의 선택도가 충분히 높지 않다는 문제점이 있다.

[0011] 또한, 대한민국 공개특허 제10-2010-0036317호는 메탄올 제조를 위하여 이산화탄소를 일산화탄소와 수소로 전기분해하는 방법을 개시하고 있으며, 구체적으로는 임의의 이용 가능한 이산화탄소 공급원을 환원 변환시켜 메탄올을 제조하는 방법으로서, 하나의 전지 구획(cell compartment)에서 애노드(anode)를 포함하고, 다른 전지 구획에서 금속 캐소드 전극을 포함하는 분할된 전기화학 전지에서 이산화탄소를 전기화학적으로 환원시키는 단계를 포함하고, 상기 다른 전지 구획은 하나 이상의 알킬 암모늄 할로겐화물, 알칼리 탄산염 또는 이들의 조합물의 전해질의 수용액 또는 수성 메탄올 용액을 또한 함유하여, 일산화탄소와 수소를 함유하는 반응 혼합물을 내부에 제조하고, 상기 반응 혼합물은 이후 상기 애노드의 전지에서 산소를 또한 생성하는 동안 메탄올을 제조하는데 사용될 수 있는, 메탄올 제조 방법을 개시하고 있다. 그러나, 상기의 방법에서도 역시 생성물 내의 일산화탄소와 수소의 비가 1:2 내지 과량의 수소로, 생성물 내의 일산화탄소의 선택도가 충분히 높지 않다는 문제점이 있다.

[0013] 이상의 내용에 따르면, 이산화탄소를 전기화학적 방법으로 환원시켜 일산화탄소와 수소를 생산하는 공정에 있어서, 이들의 비율을 용이하게 조절할 수 있는 방법이 필요하다는 것을 인지하고, 본 발명의 발명자는 이를 해결

하기 위하여 연구를 수행하여 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0015] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제10-2017-0114870호

(특허문헌 0002) 대한민국 공개특허 제10-2010-0036317호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0016] 본 발명의 목적은 이산화탄소의 전기화학적 전환으로 생산되는 일산화탄소와 수소의 비율을 조절하는 방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0018] 이를 위하여 본 발명은

[0019] 할로겐화 공정을 수행하되, 공정의 시간을 조절하여 금속에 할로겐을 도입하는 정도를 조절하는 단계; 및

[0020] 상기 단계에서 할로겐화된 금속을 탈할로겐화하여 금속에 나노구조층을 형성하는 단계;

[0021] 를 포함하여 전극을 제조하는 단계; 및

[0022] 상기 전극을 이용하여 전기화학적으로 이산화탄소를 전환하여 일산화탄소와 수소를 생산하는 단계;

[0023] 를 포함하는 이산화탄소의 전기화학적 전환으로 생산되는 일산화탄소와 수소의 비율을 조절하는 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0025] 본 발명에 따르면 전극을 제조하는 과정에서 할로겐화 공정의 시간을 조절함에 의하여, 이를 이용하는 이산화탄소의 전기화학적 전환에서 일산화탄소와 수소의 비율을 조절할 수 있게 되고, 이에 따라 제조되는 혼합물을 다양한 이후의 반응에 사용할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은 본 발명에 따라 처리되는 금속의 표면을 보여주는 사진이고,

도 2는 본 발명에 따라 처리되는 금속의 표면 및 단면의 주사전자 현미경 사진이고,

도 3은 본 발명의 비교예 및 실시예에 따른 전극(캐소드)의 표면, 단면 사진 및 전기화학적 특성을 보여주는 그래프이고,

도 4는 할로겐화가 수행된 전극 메쉬를 이루는 하나의 선의 직경 및 그 표면의 나노구조층 두께를 나타내는 SEM 이미지 및 그래프이고,

도 5는 일반 실버 울의 사진이고,

도 6은 일반 실버 울을 전극(캐소드)로 사용한 경우의 전기화학적 특성을 보여주는 그래프이고,

도 7은 본 발명의 실시예에 따른 전극의 투과전자 현미경 사진이고,

도 8은 본 발명의 실시예에 따른 전극을 사용한 이산화탄소의 환원 결과를 보여주는 그래프이고,

도 9는 본 발명의 실시예에 따른 전극의 물리적 특성 (capacitance)을 보여주는 그래프이고, 및

도 10은 본 발명의 실시예에 따른 전극의 안정성 실험 결과를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 본 발명은 전기화학적 방법을 이용하여 이산화탄소를 환원하여 일산화탄소와 수소를 생산함에 있어서, 그 비율을 조절하는 방법을 제공하는 것이다.

[0030] 본 발명은

[0031] 할로겐화 공정을 수행하되, 공정의 시간을 조절하여 금속에 할로겐을 도입하는 정도를 조절하는 단계; 및

[0032] 상기 단계에서 할로겐화된 금속을 탈할로겐화하여 금속에 나노구조층을 형성하는 단계;

[0033] 를 포함하여 전극을 제조하는 단계; 및

[0034] 상기 전극을 이용하여 전기화학적으로 이산화탄소를 전환하여 일산화탄소와 수소를 생산하는 단계;

[0035] 를 포함하는 이산화탄소의 전기화학적 전환으로 생산되는 일산화탄소와 수소의 비율을 조절하는 방법을 제공한다.

[0037] 이하 본 발명의 조절방법을 각 단계별로 상세히 설명한다.

[0039] 본 발명에서 할로겐화란 금속에 할로겐 원소를 화학적으로 결합시키는 공정을 의미하고, 탈할로겐화란 금속과 결합되어 있는 할로겐 원소의 화학적 결합을 끊어, 금속으로부터 할로겐 원소를 이탈시키는 공정을 의미한다.

[0041] 본 발명의 조절방법은 금속에 대하여 할로겐화 공정을 수행하여 금속에 할로겐을 도입하하되, 공정의 시간을 조절하여 금속에 할로겐을 도입하는 정도를 조절하는 단계를 포함한다. 구체적으로, 상기 단계는 프리 라디칼 할로겐화(free radical halogenation) 또는 전기화학적 산화(electrochemical oxidation)에 의하여 할로겐 원소를 금속에 도입하는 단계이다. 할로겐화 공정을 수행하는 시간은 할로겐 원소들이 금속 표면을 통하여 금속 내부로 침투하는 깊이에 영향을 주게 되고, 결과적으로 최종 제조되는 전극의 금속 표면으로부터 내부로 형성되는 나노입자 및 나노구조층의 두께에 영향을 주게 된다. 또한, 할로겐화 공정 수행시, 시간뿐만 아니라, 전해액 농도, 인가 전압 등을 조절하여 최종 제조되는 전극의 금속 표면으로부터 내부로 형성되는 나노입자 및 나노구조층의 두께를 조절할 수 있다.

[0043] 이때, 할로겐화 공정에 사용되는 할라이드 이온은 플루오라이드, 클로라이드, 브로마이드, 및 아이오다이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다. 사용되는 할라이드 이온의 종류에 따라 최종 제조되는 전극의 금속 표면으로부터 내부로 형성되는 나노입자 및 나노구조층의 두께가 조절될 수 있다.

[0045] 다음으로, 본 발명의 조절방법은 상기 할로겐화된 금속을 탈할로겐화하여 금속에 나노구조층을 형성하는 단계를 포함한다. 구체적으로, 상기 단계에서, 금속에 도입된 할로겐 원소를 제거하여, 기존에 할로겐 원소가 도입되었던 금속에 표면으로부터 내부 방향으로 나노구조를 형성하게 되고, 상기 나노구조는 다공성의 나노구조일 수 있다. 이때, 상기 탈할로겐화는 전기화학적 방법 또는 이와 다른 방법으로 수행될 수 있다.

[0047] 본 발명의 조절방법에서는 상기의 단계를 포함하여 전극을 제조하게 된다.

[0049] 본 발명에 따른 조절 방법에서 제조되는 전극의 형태는 호일, 메쉬 및 폼(foam)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종의 형태일 수 있고, 이 이외의 다른 형태일 수도 있다. 다만, 메쉬 형태로 전극을 제조하는 경우, 이를 사용하여 전기화학적으로 이산화탄소로부터 일산화탄소 및 수소를 제조할 때, 장기 안정성 등이 보다 우수해지고, 특정 전위에서 흐르는 전류의 양이 증가하여 전기화학적 반응의 효율을 더 증가시킨다는 점에서 메쉬 형태의 전극일 수 있다.

[0051] 본 발명의 조절방법 중 전극을 제조하는 단계는 상기 나노구조층이 형성된 금속을 산화시키는 단계를 더 포함할 수 있다. 이때 산화는 다양한 방법 및 조건에 의하여 수행될 수 있고, 산화 단계를 통하여 나노구조층에 활성 사이트가 더 많이 형성되어, 추후 이를 이산화탄소의 환원반응에 사용하는 경우 생성물 중 특정 성분의 선택도를 조절할 수 있다. 본 발명은 나노구조층이 형성된 금속을 산화시키는 단계를 포함함으로써, 금속에 나노구조층을 형성하는 단계에서 할로겐화 공정을 수행하는 시간을 단축시킬 수 있는 장점이 있다.

[0053] 본 발명의 방법으로 제조되는 전극을 이산화탄소로부터 전기화학적으로 일산화탄소 및 수소를 제조하는 공정의 전극, 특히 캐소드로 사용하는 경우, 전극 제조시에 할로겐화 공정의 시간을 조절함에 따라 달라지는 전극의 특성에 의하여 이산화탄소의 전기화학적 전환으로 생산되는 일산화탄소와 수소의 비율을 용이하게 조절할 수 있는 장점이 있다. 또한, 반응을 위한 과전압을 억제하여 전류 효율을 향상시킬 수 있는 장점이 있다.

[0055] 이때, 상기의 전기화학적 환원반응에 적용되는 전위는 낮은 과전압에서 일산화탄소의 선택도를 보다 향상시킨다는 관점에서 수소표준전극기준 -0.1 내지 -1.0 V일 수 있으나, 반드시 전위의 범위가 상기 범위로 한정되어야 하는 것은 아니다.

[0057] 본 발명 방법에서 제조되는 전극은 이산화탄소를 전기화학적으로 환원하는 공정에 사용되는 전극으로, 불활성 영역인 전도성 지지층과, 이의 일면에 접하고, 전극의 표면으로부터 내측으로 형성되며, 금속 산화물을 포함하는 나노구조층을 포함하는 것을 특징으로 한다. 이때 나노구조층은 활성 영역으로, 여기서 이산화탄소가 전기화학적으로 일산화탄소로 환원되고, 전극의 나노입자 및 나노구조층의 두께에 따라 일산화탄소와 수소의 생성 비율이 조절될 수 있다. 또한, 반응을 위한 과전압을 억제하여 전류 효율을 향상시킬 수 있는 장점이 있다. 상기 나노구조층은 다공성 나노구조층일 수 있다. 상기 전도성 지지층은 금속일 수 있다.

[0059] 상기 나노구조층은 금속 산화물을 포함하고, 또한 금속 산화물이 다시 환원되어 표면적인 넓어진 상태인 금속을 포함할 수 있다.

[0061] 이때, 상기 나노구조층은 10 내지 100 ㎛ 두께를 가질 수 있고, 나노구조층의 두께가 10 ㎛ 이상인 경우 이산화탄소의 환원반응에서 물분해 공정이 충분히 억제되어 일산화탄소의 선택도를 충분히 보장할 수 있고, 나노구조층의 두께가 100 ㎛를 초과한다고 하여도, 이에 따라 일산화탄소의 선택도가 유의미하게 증가하지 않는다.

[0063] 한편, 상기 나노구조층의 두께는 나노구조층을 형성하는 과정에서 할로겐화 공정의 시간을 조절하여 조절될 수 있다.

[0065] 본 발명에 따른 전극은 호일, 메쉬, 및 폼(foam)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종의 형태일 수 있고, 특히 이를 이용한 전기화학적 일산화탄소 제조 공정에서 장기 안정성 및 특정 전위에서 흐르는 전류의 양 등을 고려하면 상기 전극은 메쉬의 형태일 수 있다.

[0067] 한편, 본 발명의 방법으로 이산화탄소의 전기화학적 전환으로 생산되는 일산화탄소와 수소의 비율을 조절함에

있어서, 전극 제조시 할로겐화 공정의 시간은 2.5 시간 내지 3.5 시간이고, 이와 같이 제조된 전극을 이용하여 이산화탄소를 전기화학적으로 전환하여 일산화탄소와 수소를 생산하였을 때, 수소에 대한 일산화탄소의 비율은 몰비로 0.1 내지 0.5일 수 있으며, 이에 따라 생성된 혼합물은 이후 공정인 메탄올 합성 반응에 사용될 수 있다.

[0069] 한편, 본 발명의 방법으로 이산화탄소의 전기화학적 전환으로 생산되는 일산화탄소와 수소의 비율을 조절함에 있어서, 전극 제조시 할로겐화 공정의 시간은 5.5 시간 내지 6.5 시간이고, 이와 같이 제조된 전극을 이용하여 이산화탄소를 전기화학적으로 전환하여 일산화탄소와 수소를 생산하였을 때, 수소에 대한 일산화탄소의 몰비로 0.8 내지 1.67일 수 있으며, 상기 생성물의 경우 이후 공정인 퓌셔-트롭시 반응(Fisher-Tropsch process) 또는 에탄올 합성 반응에 사용될 수 있다.

[0071] 한편, 본 발명의 방법으로 이산화탄소의 전기화학적 전환으로 생산되는 일산화탄소와 수소의 비율을 조절함에 있어서, 전극 제조시에 나노구조층이 형성된 금속을 산화시키는 단계를 더 포함하고, 이때 할로겐화 공정의 시간은 8.5 시간 내지 9.5 시간이고, 이와 같이 제조된 전극을 이용하여 이산화탄소를 전기화학적으로 전환하여 일산화탄소와 수소를 생산하였을 때, 수소에 대한 일산화탄소의 몰비로 1.7 내지 3.4일 수 있으며, 상기 생성물의 경우 이후 공정인 신가스 퍼멘테이션(Syngas Fermentation) 반응에 사용될 수 있다.

[0073] 한편, 본 발명의 방법으로 이산화탄소의 전기화학적 전환으로 생산되는 일산화탄소와 수소의 비율을 조절함에 있어서, 전극 제조시에 나노구조층이 형성된 금속을 산화시키는 단계를 더 포함하고, 이때 할로겐화 공정의 시간은 11.5 시간 내지 12.5 시간이고, 이와 같이 제조된 전극을 이용하여 이산화탄소를 전기화학적으로 전환하여 일산화탄소와 수소를 생산하였을 때, 수소에 대한 일산화탄소의 몰비로 5.0 내지 25.0일 수 있으며, 이를 통하여 95 % 이상의 고순도 일산화탄소를 얻을 수 있다.

[0075] 한편, 본 발명의 방법으로 이산화탄소의 전기화학적 전환으로 생산되는 일산화탄소와 수소의 비율을 조절함에 있어서, 전극 제조시에 나노구조층이 형성된 금속을 산화시키는 단계를 더 포함하고, 이때 할로겐화 공정의 시간은 23.5 시간 내지 24.5 시간이고, 이와 같이 제조된 전극을 이용하여 이산화탄소를 전기화학적으로 전환하여 일산화탄소와 수소를 생산하였을 때, 수소에 대한 일산화탄소의 몰비로 25.0 내지 45.0일 수 있으며, 이를 통하여 95 % 이상의 고순도 일산화탄소를 얻을 수 있다.

[0077] 이상과 같이, 본 발명의 방법에 따르면, 이산화탄소의 전기화학적 전환으로 일산화탄소와 수소를 생산하는 공정에 이용되는 전극을 제조하는 단계에서 할로겐화 공정의 시간을 조절함에 따라 전기화학적 전환 반응에서 생산되는 일산화탄소와 수소의 비율을 조절할 수 있게 되고, 이에 따라 생산되는 혼합물을 다양한 이후의 반응에 사용할 수 있는 장점이 있다.

[0079] 이하, 본 발명을 실시예, 비교예, 및 실험예를 통하여 보다 상세히 설명한다. 이하의 실시예 등은 본 발명의 내용을 보다 구체적으로 설명하고자 하는 것일 뿐, 본 발명에서 청구하는 권리의 범위가 이하의 기재 내용에 의하여 제한되어 해석되는 것은 아니다.

[0081] <실시예 1>

[0082] 금속으로는 은 메쉬 (Alfa Aesar, 99.98%) 30*50 ㎜를 사용하였다. 은 메쉬를 AgCl로 할로겐화를 위한 전해액은 200 mL 0.1 M KCl (Alfa Aesar, >99.95%)을 사용하였으며, 대전극으로는 백금 호일 (Sigma-Aldrich, 99.99%)를 사용하였다. 0.3 V (vs. Ag/AgCl), 3 시간 동안 Ar 가스 (신천가스, 99.99%) 분위기에서 클로린화를 수행하여 AgCl 전극을 제조하였다.

[0083] 위와 같이 제조된 AgCl을 탈할로겐화하여 은 나노구조체 캐소드 전극을 제조하고자 하였다. AgCl 전극을 작업전

극으로 사용하고 전해액은 200 mL 0.1 M K_2CO_3 (Sigma-Aldrich, 99.99%)를 CO_2 가스 (신천가스, 99.999%)로 15 분 동안 포화시켜 사용하였다. 대전극으로는 백금 호일 (Sigma-Aldrich, 99.99%)을 사용하였다. -2.0 V (vs. Ag/AgCl), 30 분 동안 CO_2 가스 (신천가스, 99.999%) 분위기에서 탈클로린화를 수행하여 나노 구조를 갖는 은 나노구조체 캐소드 전극을 제조하였다. 상기 제조된 전극을 1개월동안 상온 및 상압의 공기중에 방치하는 방법으로 산화(mild oxidation)를 수행하여 최종적으로 나노 구조가 개질된 은 나노구조체 캐소드 전극을 제조하였다.

[0085] <실시예 2>

[0086] 금속으로 은 호일을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 은 나노구조체 캐소드 전극을 제조하였다.

[0088] <실시예 3>

[0089] 금속으로는 은 메쉬 (Alfa Aesar, 99.98%) 30*50 mm를 사용하였다. 은 메쉬를 AgCl로 할로겐화를 위한 전해액은 200 mL 0.1 M KCl (Alfa Aesar, >99.95%)을 사용하였으며, 대전극으로는 백금 호일 (Sigma-Aldrich, 99.99%)를 사용하였다. 0.3 V (vs. Ag/AgCl), 3 시간 동안 Ar 가스 (신천가스, 99.99%) 분위기에서 클로린화를 수행하여 AgCl 전극을 제조하였다.

[0090] 위와 같이 제조된 AgCl을 탈할로겐화하여 은 나노구조체 캐소드 전극을 제조하고자 하였다. AgCl 전극을 작업전극으로 사용하고 전해액은 200 mL 0.1 M K_2CO_3 (Sigma-Aldrich, 99.99%)를 CO_2 가스 (신천가스, 99.999%)로 15 분 동안 포화시켜 사용하였다. 대전극으로는 백금 호일 (Sigma-Aldrich, 99.99%)을 사용하였다. -2.0 V (vs. Ag/AgCl), 30 분 동안 CO_2 가스 (신천가스, 99.999%) 분위기에서 탈클로린화를 수행하여 나노 구조를 갖는 은 나노구조체 캐소드 전극을 제조하였다.

[0092] <실시예 4>

[0093] 클로린화를 6시간동안 수행한 것을 제외하고는 상기 실시예 3과 동일한 방법으로 은 나노구조체 캐소드 전극을 제조하였다.

[0095] <실시예 5>

[0096] 클로린화를 9시간동안 수행한 것을 제외하고는 상기 실시예 3과 동일한 방법으로 은 나노구조체 캐소드 전극을 제조하였다.

[0098] <실시예 6>

[0099] 클로린화를 12시간동안 수행한 것을 제외하고는 상기 실시예 3과 동일한 방법으로 은 나노구조체 캐소드 전극을 제조하였다.

[0101] <실시예 7>

[0102] 클로린화를 24시간동안 수행한 것을 제외하고는 상기 실시예 3과 동일한 방법으로 은 나노구조체 캐소드 전극을 제조하였다.

[0104] <비교예 1>

[0105] 아무런 처리도 적용되지 않은 은 메쉬 (Alfa Aesar, 99.98%) 30*50 mm를 비교용 캐소드 전극으로 사용하였다.

[0107] <비교예 2>

[0108] 일반 다공성 캐소드 전극의 예로 실버 울(Alfa Aesar, 99.9+%, 0.05 mm dia fibers)을 캐소드 전극으로 사용하였다.

[0110] <실험예 1>

[0111] 금속 표면의 확인

[0112] 본 발명의 실시예 1 및 실시예 2에서 제조된 캐소드 전극 표면을 확인하였고, 그 결과를 도 1에 나타내었다.

[0114] <실험예 2>

[0115] 금속 표면 및 단면의 확인

[0116] 본 발명의 실시예 1 및 2의 할로겐화 이전, 할로겐화 이후, 및 탈할로겐화 이후의 금속 표면 및 단면을 주사 전자현미경으로 관찰하였고, 그 결과를 도 2에 나타내었다.

[0118] 도 2에 따르면, 탈할로겐화 이후에 금속의 표면으로부터 내부로 다공성 나노구조층이 형성되었음을 알 수 있고, 금속의 중심부에는 나노구조층이 형성되지 않은 원래의 금속층이 유지되고 있음을 확인할 수 있다.

[0120] <실험예 3>

[0121] 할로겐화 시간에 따른 선택도의 변화 확인

[0122] 표면 처리를 하지 않는 경우와, 또한 표면 처리를 하는 경우에도 할로겐화를 수행하는 시간에 따른 금속 표면의 상태 및 일산화탄소의 선택도 변화를 확인하기 위하여 다음과 같은 실험을 수행하였다.

[0124] 본 발명의 비교예 1과, 실시예 3 내지 실시예 6에서 제조된 캐소드 전극의 단면을 주사 전자현미경으로 확인하였다. 도 3에 따르면, 할로겐화 공정 시간이 증가할수록 금속에 형성되는 나노구조층의 두께가 증가하는 것을 알 수 있다.

[0126] 또한, 본 발명의 비교예 1과, 실시예 3 내지 실시예 6에서 제조된 캐소드 전극에 대하여 3전극 시스템을 이용하여 이산화탄소의 전환 실험을 수행하였다. 양극과 음극을 격막을 사이에 두고 전해질을 따로 분리하도록 PEEK 셀을 제작하였다. 양극부에는 15 mL의 0.1 M $KHCO_3$, 음극부에는 30 mL의 0.1 M $KHCO_3$를 투입하였고, CO_2 가스(신천가스, 99.999 %)로 15 분동안 포화시켜 전해질로 사용하였다. 격막은 AMV(Selemion®)를 사용하였다. 작업전극으로는 본 발명의 비교예 1과, 실시예 3 내지 실시예 6에서 제조된 은 캐소드(1 cm^2)를 사용하였고, 대전극으로는 백금 호일(Sigma-Aldrich, 99.9 %, 1cm^2)을 사용하였다. 기준전극으로는 Ag/AgCl 전극을 사용하였다. 음극부 전해질은 CO_2 가스가 20 sccm으로 일정하게 흐르고, 10 분 간격으로 GC에 주입되어 생성물을 분석하도록 설계하였다. 시간-전류법(Chronoamperometry) 측정을 통하여 일정 전압에서 이산화탄소의 환원 특성을 분석하였고, 그 결과를 도 3에 나타내었다. 도 3의 페러데이 효율 그래프를 보면, 할로겐화 및 탈할로겐화 공정을 수행하지 않은 비교예 1의 경우 일산화탄소의 선택도가 매우 낮다는 것을 알 수 있고, 전극 제조과정에서 할로겐화 시간에 따라 전극의 나노구조가 달라지며, 이와 같은 전극을 사용하여 이산화탄소의 전기화학적 환원을 수행하는 경우 생성물 내의 일산화탄소와 수소의 비율이 조절될 수 있다는 것을 알 수 있다.

[0128] <실험예 4>

[0129] 할로겐화 시간에 따른 나노구조층의 두께 변화를 확인하기 위하여 다음과 같은 실험을 수행하였다.

[0131] 은 메쉬 (Alfa Aesar, 99.98%) 30*50 mm에 대하여 실시예 3의 방법으로 할로겐화 공정만을 수행하되, 할로겐화 공정의 시간을 0 시간, 1.5 시간, 3 시간, 6 시간, 9 시간, 및 12 시간 동안 수행하여 캐소드 전극을 제조하였고, 제조된 메쉬를 이루는 하나의 선의 단면을 주사전자현미경으로 관찰하고, 각각의 나노구조체의 두께를 측정하여 그 결과를 도 4에 나타내었다.

[0133] 도 4에 따르면 9 시간 할로겐화 공정을 수행하는 경우 나노 구조층의 두께가 약 45 μm로 형성되는 것을 확인할 수 있고, 할로겐화 공정 시간이 증가할수록 나노 구조층의 두께가 증가하는 것을 알 수 있다.

[0135] <실험예 5>

[0136] 일반 다공성 캐소드의 일산화탄소 선택도 확인

[0137] 본 발명과 같이 표면 처리된 캐소드가 아닌, 일반 다공성 캐소드의 특성을 확인하기 위하여 다음과 같은 실험을 수행하였다.

[0139] 비교예 2의 캐소드 전극에 대하여 3전극 시스템을 이용하여 이산화탄소의 전환 실험을 수행하였다. 양극과 음극을 격막을 사이에 두고 전해질을 따로 분리하도록 PEEK 셀을 제작하였다. 양극부에는 15 mL의 0.1 M $KHCO_3$, 음극부에는 30 mL의 0.1 M $KHCO_3$를 투입하였고, CO_2 가스(신천가스, 99.999 %)로 15 분동안 포화시켜 전해질로 사용하였다. 격막은 AMV(Selemion®)를 사용하였다. 작업전극으로는 상기 비교예 6의 전극(1 cm^2)을 사용하였고, 대전극으로는 백금 호일(Sigma-Aldrich, 99.9 %, 1cm^2)을 사용하였다. 기준전극으로는 Ag/AgCl 전극을 사용하였다. 음극부 전해질은 CO_2 가스가 20 sccm으로 일정하게 흐르고, 10 분 간격으로 GC에 주입되어 생성물을 분석하도록 설계하였다. 선형 주사전위법(Linear sweep voltammetry) 측정은 - 0.3 V 내지 - 2.0 V(vs. Ag/AgCl)의 범위에서 전위주사속도를 20 mV/s로 측정하였다. 더불어, 시간-전류법(Chronoamperometry) 측정을 통하여 일정 전압에서 이산화탄소의 환원 특성을 분석하였고, 그 결과를 도 6에 나타내었다.

[0141] 도 6에 따르면, 비교예 2의 캐소드 전극을 사용하는 경우 특정 전위에서 흐르는 전류의 양이 매우 낮다는 것을 알 수 있고, 또한, -1.0 V 범위까지도 명확하게 온 셋 포텐셜을 확인할 수 없어 반응을 위한 전류 효율이 매우 낮다는 것을 알 수 있다. 특히, 예를 들어, 도 6에 따르면 - 0.75 V의 전위를 인가해야 비로소 약 - 5 $j/mA\ cm^{-2}$의 전류가 흐른다는 것을 알 수 있어, 전류 효율이 매우 낮다는 것을 확인할 수 있다.

[0143] 또한 도 6에 따르면, 일반 다공성 울 형태의 은 캐소드를 사용하여 이산화탄소를 전기화학적으로 환원시키는 경우, 일산화탄소와 관련된 페러데이 효율이 매우 낮으며, 특정 전압에서는 상기 효율이 상대적으로 높게 나오기는 하나, 여전히 그 효율이 60 % 미만으로 충분히 높지 않다는 것을 알 수 있다.

[0146] <실험예 6>

[0147] 본 발명의 산화처리에 따른 나노구조층의 구조 변화를 확인하기 위하여 다음과 같은 실험을 수행하였다.

[0148] 본 발명의 실시예 1과 실시예 3에서 제조된 전극 나노구조체의 내부구조를 관찰하기 위하여, 나노구조층을 에폭

시로 고정한 후 약 80 μm 두께로 시편을 절단하여 단면을 투과전자현미경으로 관찰하였고, 그 결과 사진을 도 7에 나타내었다. 도 7에 따르면, 나노구조층이 형성된 금속을 산화(mild oxidation)처리 함에 따라 나노구조층에 이산화탄소 전환반응의 활성점이 될 수 있는 나노사이즈의 금속산화물 돌기들이 다량 형성되었다는 것을 확인할 수 있다.

[0150] <실험예 7>

[0151] 본 발명의 방법으로 제조된 전극의 우수성을 확인하기 위하여 다음과 같은 실험을 수행하였다.

[0152] 본 발명의 실시예 1과 실시예 3에서 제조된 캐소드 전극에 대하여 3전극 시스템을 이용하여 이산화탄소의 전환 실험을 수행하였다. 양극과 음극을 격막을 사이에 두고 전해질을 따로 분리하도록 PEEK 셀을 제작하였다. 양극부에는 15 mL의 0.1 M $KHCO_3$, 음극부에는 30 mL의 0.1 M $KHCO_3$를 투입하였고, CO_2 가스(신천가스, 99.999 %)로 15 분동안 포화시켜 전해질로 사용하였다. 격막은 AMV(Selemion®)를 사용하였다. 작업전극으로는 본 발명의 실시예 1과 실시예 3에서 제조된 은 캐소드(1 cm^2)를 사용하였고, 대전극으로는 백금 호일(Sigma-Aldrich, 99.9 %, 1cm^2)을 사용하였다. 기준전극으로는 Ag/AgCl 전극을 사용하였다. 음극부 전해질은 CO_2 가스가 20 sccm으로 일정하게 흐르고, 10 분 간격으로 GC에 주입되어 생성물을 분석하도록 설계하였다. 시간-전류법(Chronoamperometry) 측정을 통하여 일정 전압에서 이산화탄소의 환원 특성을 분석하였고, 그 결과를 도 8에 나타내었다. 도 8의 페러데이 효율 그래프를 보면, 금속에 나노구조층을 형성한 후 산화처리를 수행하지 않은 실시예 3의 경우 일산화탄소의 선택도가 매우 낮은 반면, 동일한 시간동안 할로겐화 공정을 수행하여도, 나노구조층이 형성된 후 산화처리를 수행한 경우 일산화탄소의 선택도가 현저하게 증가하는 것을 확인할 수 있다. 즉, 할로겐화 공정을 짧게 수행하여도, 나노구조층이 형성된 금속에 대하여 산화처리를 수행하는 경우, 일산화탄소의 선택도가 현저하게 증가하는 예상할 수 없었던 효과를 확인하였다.

[0154] <실험예 8>

[0155] 본 발명의 방법으로 제조된 전극의 비표면적을 측정하기 위하여 다음과 같은 실험을 수행하였다.

[0156] 본 발명의 비교예 1과, 실시예 3 내지 실시예 7에서 제조된 캐소드 전극에 대하여 3전극 시스템을 이용하여 실험을 수행하였다.

[0158] One-pot 셀에 양극으로는 제조된 전극을 사용하였으며, 대전극으로는 백금 코일을 사용하였으며, 기준전극으로는 Ag/AgCl 전극을 사용하였다. 전해질로는 0.5 M KCl 용액을 사용하였다. 포텐시오스텟을 사용하여 순환전압전류법(cyclic voltammetry)에 의해 평가하였으며, 이때 측정은 전위주사속도 (scan rat)를 10, 25, 50, 100 mV/s 로 조절하여 수행하였다. 실험은 상온에서 수행되었으며, Ar (신천가스, 99.99%) purge를 15 분 이상 동안 수행 후 진행되었다. 그 결과를 도 9에 나타내었다. 도 9의 전위주사속도에 따른 전류밀도를 보면 선형적으로 비례하게 증가되는 것을 확인할 수 있다. 이를 통해 전극의 캐패시턴스 (C=i/v)를 계산할 수 있다.

[0159] 전극의 캐패시턴스는 할로겐화 시간의 증가에 따라 선형적으로 증가하였다. 이는 일반적으로 활성사이트의 증가를 나타낸다. 즉 할로겐화 시간의 증가에 따른 전극의 두께증가는 전극의 전기화학적 성능에 직접적으로 영향을 줄 수 있는 요소라는 것을 확인할 수 있다.

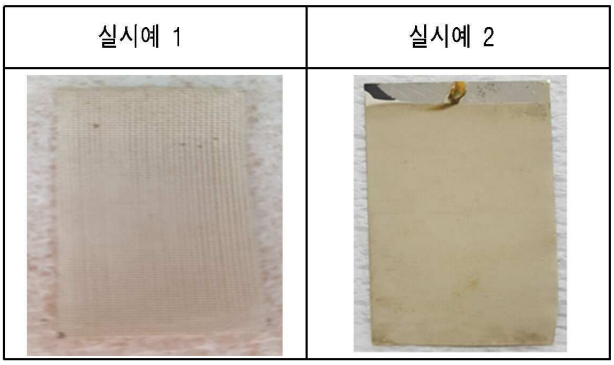
[0161] <실험예 9>

[0162] 본 발명을 통해 제조된 전극의 안정성을 실험하기 위하여 다음과 같은 실험을 수행하였다.

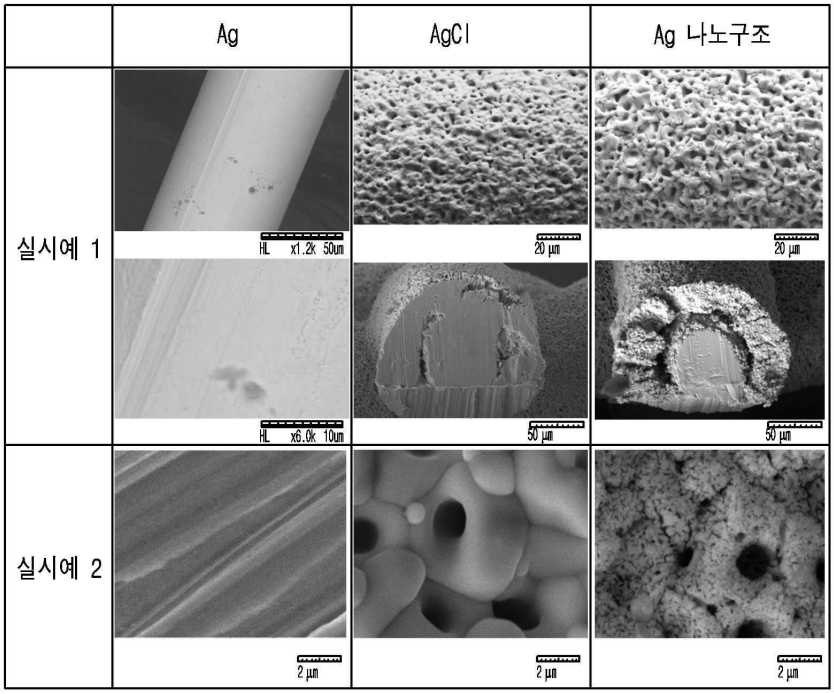
[0163] 본 발명의 실시예 6에서 클로린화를 12시간동안 수행하여 제조된 전극을 캐소드 전극에 사용하여 이산화탄소의 전환 실험을 5 시간동안 수행하였다. 실험방법은 실험예 7과 동일하다. 그 결과를 도 10에 나타내었다. 도 10의 결과를 보면 5시간 동안 이산화탄소 전환을 통해 일산화탄소가 98% 이상 안정적으로 생성되는 것을 확인 할 수 있다. 이를 통해 전극의 안정성을 확보할 수 있었다.

도면

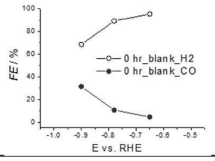
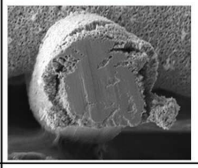
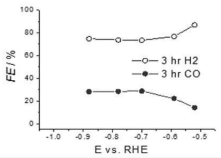
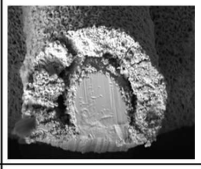
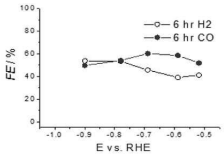
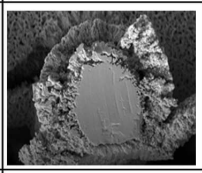
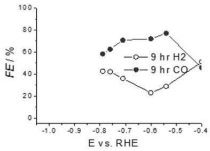
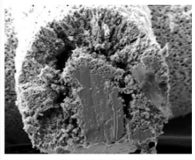
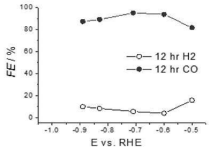
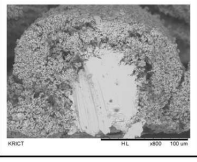
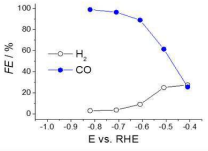
도면1


실시예 1
실시예 2

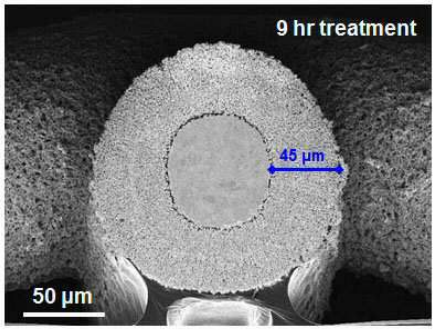
도면2

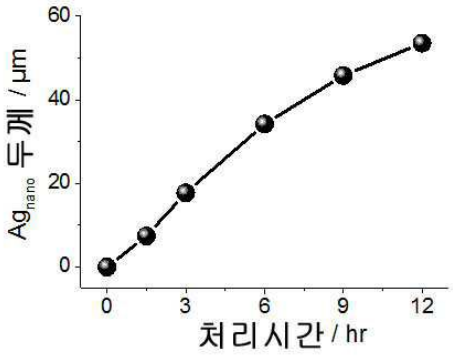

Ag
AgCl
Ag 나노구조
실시예 1
실시예 2
HL x1.2k 50um
HL x6.0k 10um
20 μm
50 μm
2 μm

도면3

	사진	이산화탄소 전환 결과
비교예 1		
실시예 3		
실시예 4		
실시예 5		
실시예 6		
실시예 7		

도면4

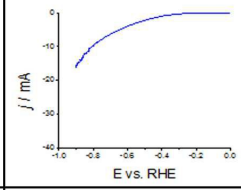
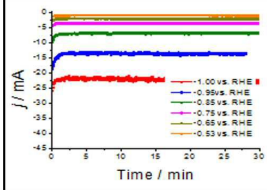
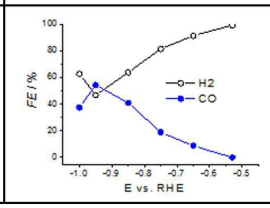




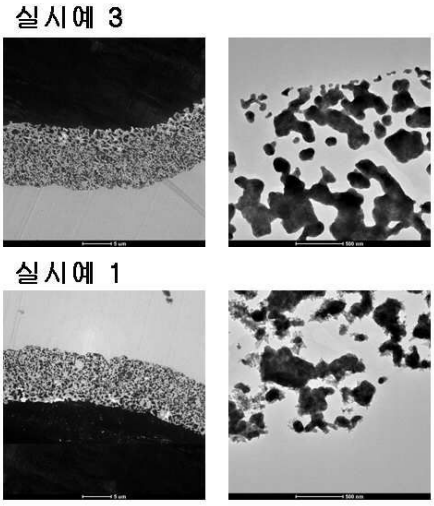
도면5



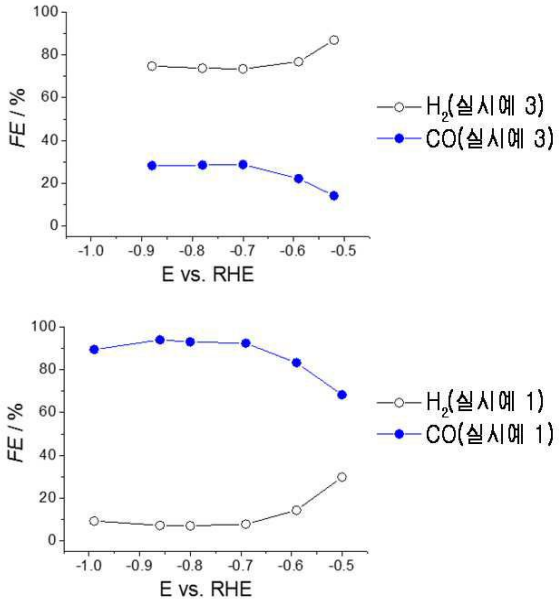
도면6

전극	비교예 2
LSV	
CA	
F.E%	

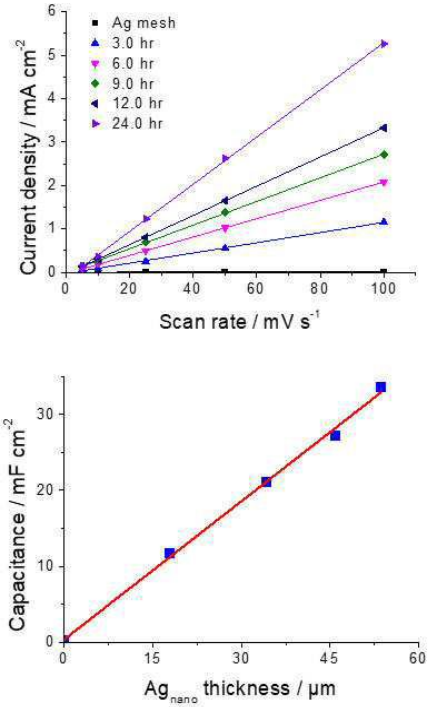
도면7



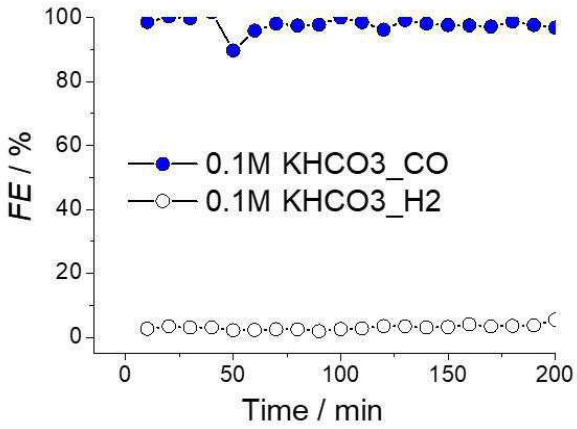
도면8


FE / %
E vs. RHE
H2(실시예 3)
CO(실시예 3)
H2(실시예 1)
CO(실시예 1)

도면9


Ag mesh
3.0 hr
6.0 hr
9.0 hr
12.0 hr
24.0 hr
Current density / mA cm-2
Scan rate / mV s-1
Capacitance / mF cm-2
Agnano thickness / μm

도면10


100
80
60
40
20
0
FE / %
0.1M KHCO3_CO
0.1M KHCO3_H2
0
50
100
150
200
Time / min