



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0055033  
(43) 공개일자 2015년05월20일

- |   |   |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br/>C25B 3/04 (2006.01) C25B 11/00 (2006.01)<br/>C25C 7/02 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류<br/>C25B 3/04 (2013.01)<br/>B01J 31/0237 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2015-7009475</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2013년08월05일<br/>심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2015년04월13일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/US2013/053554</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2014/042781<br/>국제공개일자 2014년03월20일</p> <p>(30) 우선권주장<br/>61/701,237 2012년09월14일 미국(US)<br/>(뒷면에 계속)</p> | <p>(71) 출원인<br/>리퀴드 라이트 인코포레이티드<br/>미국 뉴저지주 08852 몬머쓰 정선 수트 121 디어<br/>파크 드라이브 11</p> <p>(72) 발명자<br/>케이저 제리 제이<br/>미국 플로리다주 33160 노쓰 마이애미 비치 엔이<br/>167번가 3785<br/>크래머 테오도르 제이<br/>미국 뉴욕주 10027 뉴욕 #6에이 423 웨스트 118번<br/>가<br/>(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인<br/>제일특허법인</p> |
|---|---|

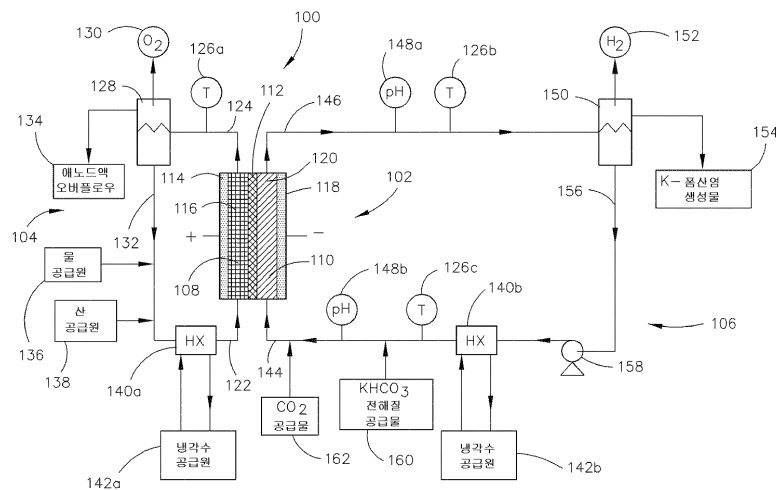
전체 청구항 수 : 총 30 항

(54) 발명의 명칭 이산화탄소의 전기화학적 환원을 위한 방법 및 고 표면적 전극

(57) 요약

이산화탄소를 폼산 염 및 폼산을 포함하는 유기 생성물로 전기화학적 전환시키는 방법 및 시스템이 제공된다. 방법은, 단계 (A) 내지 (C)를 포함할 수 있지만, 이들로 제한되지 않는다. 단계 (A)는 산성 애노드액을 전기화학적 전지의 제 1 구획으로 도입할 수 있다. 상기 제 1 구획은 애노드를 포함할 수 있다. 단계 (B)는 이산화탄소로 포화된 바이카보네이트계 캐소드액을 전기화학적 전지의 제 2 구획으로 도입할 수 있다. 상기 제 2 구획은 인듐을 포함하고, 약 30% 내지 98%의 공극 부피를 갖는 고 표면적 캐소드를 포함할 수 있다. 바이카보네이트계 캐소드액의 적어도 일부는 재활용된다. 단계 (C)는 이산화탄소를 단일-탄소계 생성물 또는 다중-탄소계 생성물의 적어도 하나로 환원시키기에 충분한 전위를 애노드와 캐소드 사이에 적용할 수 있다.

대표도



<p>(52) CPC특허분류  <b>C25B 11/00</b> (2013.01)  <b>C25C 7/02</b> (2013.01)</p> <p>(72) 발명자  <b>키샤 쿤탈</b>                  미국 텍사스주 77030 휴스턴 유닛 #86 셰익스피어 스트리트 2410  <b>마즈스트릭 폴</b>                  미국 뉴저지주 08512 크랜버리 메이플우드 애비뉴 20  <b>트와르도브스키 즈비그니에프</b>                  캐나다 브이5에이 3제트3 브리티쉬 콜롬비아 버나비 필립스 애비뉴 1248</p>	<p>(30) 우선권주장</p> <p>61/703,232 2012년09월19일 미국(US)                  61/703,234 2012년09월19일 미국(US)                  61/703,231 2012년09월19일 미국(US)                  61/703,229 2012년09월19일 미국(US)                  61/703,238 2012년09월19일 미국(US)                  61/703,175 2012년09월19일 미국(US)                  61/703,158 2012년09월19일 미국(US)                  61/703,187 2012년09월19일 미국(US)                  61/720,670 2012년10월31일 미국(US)                  13/724,885 2012년12월21일 미국(US)</p>
---	---

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

이산화탄소를 생성물로 전기화학적 환원시키는 방법으로서,

- (A) 산성 애노드액을 전기화학적 전지의 제 1 구획에 도입하는 단계;
- (B) 이산화탄소를 포화된 바이카보네이트계 캐소드액을 전기화학적 전지의 제 2 구획에 도입하는 단계; 및
- (C) 이산화탄소를 단일-탄소계 생성물 또는 다중-탄소계 생성물의 적어도 하나로 환원시키기에 충분한 전위를 애노드 및 캐소드 사이에 적용하는 단계를 포함하되,

상기 제 1 구획은 애노드를 포함하고,

상기 제 2 구획은 고 표면적 캐소드를 포함하고, 상기 고 표면적 캐소드는 인듐 코팅을 포함하고 약 30% 내지 98%의 공극 부피를 가지며, 상기 바이카보네이트계 캐소드액의 적어도 일부가 재활용되는, 방법.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

이산화탄소를 단일-탄소계 생성물 또는 다중-탄소계 생성물의 적어도 하나로 환원시키기에 충분한 전위를 애노드 및 캐소드 사이에 적용하는 단계가, 이산화탄소를 알칼리 금속 폼산염을 포함하는 단일-탄소계 생성물로 환원시키기에 충분한 전위를 애노드 및 캐소드 사이에 적용하는 것을 포함하는, 방법.

#### 청구항 3

제 2 항에 있어서,

알칼리 금속 폼산염을 제 2 전기화학적 전지에 도입하는 단계; 및

제 2 전기화학적 전지에 전위를 적용하여 알칼리 금속 폼산염을 적어도 폼산으로 전환시키는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

#### 청구항 4

제 1 항에 있어서,

캐소드 구획이 균질의 헤테로고리 아민 촉매를 추가로 포함하는, 방법.

#### 청구항 5

제 4 항에 있어서,

균질의 헤테로고리 아민 촉매가 4-하이드록시 피리딘, 아데닌, 황을 함유하는 헤테로고리 아민, 산소를 함유하는 헤테로고리 아민, 아졸, 벤즈이미다졸, 바이피리딘, 퓨란, 이미다졸, 적어도 하나의 5원 고리를 갖는 이미다졸 관련 중, 인돌, 루티딘, 메틸이미다졸, 옥사졸, 페난트롤린, 프테린, 프테리딘, 피리딘, 적어도 하나의 6원 고리를 갖는 피리딘 관련 중, 피롤, 퀴놀린 또는 티아졸, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는, 방법.

#### 청구항 6

제 1 항에 있어서,

고 표면적 캐소드가 주석 상에 증착된 인듐을 포함하는, 방법.

**청구항 7**

제 6 항에 있어서,  
고 표면적 캐소드가 구리 기관 및 구리 기관 상에 적층된 주석을 추가로 포함하는, 방법.

**청구항 8**

제 1 항에 있어서,  
대기압 초과 압력에서 전기화학적 전지를 작동시키는 것을 추가로 포함하는, 방법.

**청구항 9**

제 1 항에 있어서,  
애노드가, 루테튬 산화물, 이리듐 산화물, 백금, 백금 산화물, 금 및 금 산화물 중 하나 이상을 포함하는 전기 촉매 코팅을 포함하는, 방법.

**청구항 10**

제 1 항에 있어서,  
전기화학적 전지가 제 1 구획 및 제 2 구획 사이의 이온 흐름을 선택적으로 제어할 수 있도록 설계된 막을 포함하는, 방법.

**청구항 11**

산성 애노드액(anolyte)을 갖는 전기화학적 시스템의 캐소드 구획에서 pH를 제어하는 방법으로서,  
(A) 산성 애노드액을 전기화학적 전지의 제 1 구획으로 도입하는 단계;  
(B) 이산화탄소로 포화된 캐소드액(catholyte)을 전기화학적 전지의 제 2 구획으로 도입하는 단계;  
(C) 제 2 구획으로부터 캐소드액의 적어도 일부를 제거하는 단계;  
(D) 캐소드액의 적어도 일부를 제 2 구획으로 다시 재순환시키는 단계; 및  
(E) (i) 새로운 캐소드액 스트림을, 적어도 일부의 캐소드액 또는 제 2 구획 중 적어도 하나로 도입하거나, 또는 (ii) 제 2 구획에 물을 도입하는 것 중 적어도 하나에 의해 제 2 구획의 pH를 제어하는 단계를 포함하고,

상기 제 1 구획은 애노드를 포함하고,

상기 캐소드액은 하나 이상의 알칼리 금속 바이카보네이트, 알칼리 금속 카보네이트, 알칼리 금속 설페이트, 알칼리 금속 클로라이드 및 이들의 혼합물을 포함하고, 상기 제 2 구획은 고 표면적 캐소드를 포함하며, 상기 고 표면적 캐소드는 인듐 코팅을 포함하고 약 30% 내지 98%의 공극 부피를 갖는, 방법.

**청구항 12**

제 11 항에 있어서,  
캐소드액이 알칼리 금속 바이카보네이트를 포함하는, 방법.

**청구항 13**

제 12 항에 있어서,  
알칼리 금속 바이카보네이트가 포타슘 바이카보네이트인, 방법.

**청구항 14**

제 13 항에 있어서,

포타슘 바이카보네이트가 약 5 내지 600 g/l의 농도 범위를 갖는, 방법.

**청구항 15**

제 11 항에 있어서,

캐소드액이 알칼리 금속 카보네이트를 포함하는, 방법.

**청구항 16**

제 15 항에 있어서,

알칼리 금속 카보네이트가 포타슘 카보네이트인, 방법.

**청구항 17**

제 16 항에 있어서,

포타슘 카보네이트가 약 5 내지 1500 g/l의 농도 범위를 갖는, 방법.

**청구항 18**

이산화탄소를 생성물로 전기화학적 환원시키는 방법으로서,

(A) 산성 애노드액을 제 1 전기화학적 전지의 제 1 구획으로 도입하는 단계;

(B) 알칼리 금속 바이카보네이트를 포함하는 캐소드액을 제 1 전기화학적 전지의 제 2 구획으로 도입하는 단계;

(C) 이산화탄소를 알칼리 금속 폼산염으로 환원시키기에 충분한 전위를 애노드와 캐소드 사이에 적용하는 단계;

(D) 알칼리 금속 폼산염을 제 2 전기화학적 전지의 이온 교환 구획에 도입하는 단계;

(E) 적어도 폼산 및 알칼리 금속 수산화물을 생성시키기에 충분한 전위를, 제 2 전기화학적 전지의 애노드 및 제 2 전기화학적 전지의 캐소드 사이에 적용하는 단계; 및

(F) 알칼리 금속 수산화물을 이산화탄소와 함께 도입하여, 제 1 전기화학적 전지의 제 2 구획으로 도입되는 알칼리 금속 바이카보네이트의 적어도 일부를 생성하는 단계

를 포함하고,

상기 제 1 구획은 애노드를 포함하고,

상기 캐소드액은 이산화탄소로 포화되고, 상기 제 2 구획은 고 표면적 캐소드를 포함하며, 상기 고 표면적 캐소드는 인듐 코팅을 포함하고 약 30% 내지 98%의 공극 부피를 가지며, 상기 바이카보네이트계 캐소드액의 적어도 일부가 재활용되는, 방법.

**청구항 19**

제 18 항에 있어서,

나노-여과 시스템을 이용하여, 제 1 전기화학적 전지의 캐소드액의 알칼리 금속 바이카보네이트로부터 알칼리 금속 폼산염을 분리시키는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

**청구항 20**

제 19 항에 있어서,

나노-여과 시스템을 이용하여, 제 1 전기화학적 전지의 캐소드액의 알칼리 금속 바이카보네이트로부터 알칼리 금속 폼산염을 분리시키는 단계가,

캐소드액의 알칼리 금속 바이카보네이트를 알칼리 금속 수산화물에 도입하여 알칼리 금속 바이카보네이트의 적어도 일부를 알칼리 금속 카보네이트로 전환시키는 단계; 및

나노-여과 유닛을 이용하여, 알칼리 금속 폼산염으로부터 알칼리 금속 카보네이트를 분리시키는 단계를 포함하는, 방법.

**청구항 21**

제 20 항에 있어서,

알칼리 금속 카보네이트를 알칼리 금속 수산화물 및 이산화탄소와 함께 도입하여, 제 1 전기화학적 전지의 제 2 구획에 도입되는 알칼리 금속 바이카보네이트의 적어도 일부를 생성시키는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

**청구항 22**

제 18 항에 있어서,

알칼리 금속 수산화물의 적어도 일부가 하나 이상의 제 1 전기화학적 전지 및 제 2 전기화학적 전지로부터 유래 되는, 방법.

**청구항 23**

제 18 항에 있어서,

폼산이 제 2 전기화학적 전지의 이온 교환 구획에서 생성되는, 방법.

**청구항 24**

제 18 항에 있어서,

알칼리 금속 수산화물이 제 2 전기화학적 전지의 캐소드 구획에서 생성되는, 방법.

**청구항 25**

제 18 항에 있어서,

고 표면적 캐소드가  $2 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ 보다 큰 비표면적을 갖는, 방법.

**청구항 26**

제 18 항에 있어서,

산성 애노드액이 황산을 포함하는, 방법.

**청구항 27**

제 18 항에 있어서,

제 1 전기화학적 전지의 제 1 구획 및 제 2 전기화학적 전지의 제 1 구획의 적어도 하나에서,  $\text{F}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$  및  $\text{I}_2$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 할로젠을 생성하는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

**청구항 28**

제 27 항에 있어서,

할로젠을 유기 화합물과 반응시켜 할로겐화된 생성물을 제조하는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

**청구항 29**

제 27 항에 있어서,

할로젠이 브롬인, 방법.

**청구항 30**

제 28 항에 있어서,

할로젠이 브롬인, 방법.

**발명의 설명**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 일반적으로 전기화학적 반응 분야, 더욱 구체적으로는 고 표면적 전극을 이용하여 이산화탄소를 전기화학적 환원시키는 방법 및/또는 시스템에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 발전, 운송 및 제조와 같은 활동에서 화석 연료를 연소시킴으로써 매년 수십억톤의 이산화탄소가 생성된다. 1970년대 이후의 연구는 대기 중 이산화탄소의 농도 증가가 지구의 기후 변화, 대양의 pH 변화 및 기타 잠재된 파괴 효과에 책임이 있을 수 있음을 나타낸다. 미국을 비롯한 전 세계의 국가들은 이산화탄소의 방출을 경감시키는 방법을 모색하고 있다.

[0003] 방출을 경감시키기 위한 기작은 이산화탄소를 연료 및 공업용 화학약품 같은 경제적으로 가치있는 물질로 전환하는 것이다. 재생 자원으로부터의 에너지를 사용하여 이산화탄소를 전환하면, 이산화탄소 방출의 경감 및 추후 사용을 위해 저장될 수 있는 화학적 형태로의 재생 에너지의 전환 둘 다 가능해진다.

**발명의 내용**

[0004] 본 발명은 고 표면적 전극 및 특정 전해질 용액을 이용하여 폼산을 포함하는 단일 탄소(C1) 화학 물질, 및 다중-탄소(C2+)계 화학 물질(즉, 화합물 내에 둘 이상의 탄소 원자를 갖는 화학 물질)을 생성하는 것에 관한 것이다. 본 발명은 공정, 시스템 및 이의 다양한 구성 요소를 포함한다.

[0005] 전술한 일반적인 설명 및 하기 상세한 설명은 모두 단지 예시하고 설명하기 위한 것이며 반드시 청구범위를 제한하는 것이 아님이 이해되어야 한다. 본 명세서에 혼입되고 일부를 구성하는 첨부된 도면은 본원의 실시양태를 예시하고, 일반적인 설명과 함께 본원의 원리를 설명하는 것을 돕는다.

**도면의 간단한 설명**

[0006] 본원의 많은 이점은 첨부된 도면을 참고하여 통상의 기술자에 의해 더 잘 이해될 것이다.

도 1은 본 발명의 양태에 따른 이산화탄소의 환원을 위한 바람직한 전해조 시스템의 흐름도이다.

도 2는 바람직한 전기화학적 산성화 시스템의 흐름도이다.

도 3은 이산화탄소의 전기화학적 환원을 위한 또 다른 바람직한 시스템의 흐름도이다.

도 4는 양극성 막을 포함하는 또 다른 바람직한 전기화학적 산성화 시스템의 흐름도이다.

도 5는 이산화탄소의 환원을 위한 이온 교환 구획을 포함하는 또 다른 바람직한 전기화학적 전해조 시스템의 흐름도이다.

도 6은 본 발명의 양태에 따른 나노-여과 시스템의 흐름도이다.

도 7은 본 발명의 실시예 1로 참고되어 개시된 양태에 따른 시간에 대한 폼산염의 누적된 수율을 나타낸 차트이다.

도 8은 본 발명의 실시예 2로 참고되어 개시된 양태에 따른 시간에 대한 폼산염의 누적된 수율을 나타낸 차트이다.

도 9는 본 발명의 실시예 3으로 참고되어 개시된 양태에 따른 시간에 대한 폼산염의 누적된 수율을 나타낸 차트이다.

도 10은 본 발명의 실시예 4로 참고되어 개시된 양태에 따른 시간에 대한 폼산염의 누적된 수율을 나타낸 차트이다.

도 11은 본 발명의 실시예 9로 참고되어 개시된 양태에 따른 시간에 대한 폼산염의 누적된 수율을 나타낸 차트이다.

이다.

도 12는 본 발명의 실시예 9로 참고되어 개시된 양태에 따른 시간에 대한 폼산염 농도를 나타낸 차트이다.

도 13은 본 발명의 실시예 10으로 참고되어 개시된 양태에 따른 시간에 대한 누적된 폼산염 수율을 나타낸 차트이다.

도 14는 본 발명의 실시예 10으로 참고되어 개시된 양태에 따른 시간에 대한 폼산염 농도를 나타낸 차트이다.

도 15는 본 발명의 실시예 11로 참고되어 개시된 양태에 따른 시간에 대한 작동 전지 전압을 나타낸 차트이다.

도 16은 본 발명의 실시예 11로 참고되어 개시된 양태에 따른 시간에 대한 캐소드액 폼산염 농도를 나타낸 차트이다.

도 17은 본 발명의 실시예 11로 참고되어 개시된 양태에 따른 시간에 대한 폼산염 전류 효율을 나타낸 차트이다.

도 18은 본 발명의 실시예 11로 참고되어 개시된 양태에 따른 시간에 대한 캐소드액 pH를 나타낸 차트이다.

도 19는 본 발명의 실시예 12로 참고되어 개시된 양태에 따른 시간에 대한 폼산염 전류 효율을 나타낸 차트이다.

도 20은 본 발명의 실시예 12로 참고되어 개시된 양태에 따른 시간에 대한 캐소드액 폼산염 농도를 나타낸 차트이다.

도 21은 본 발명의 실시예 12로 참고되어 개시된 양태에 따른 시간에 대한 캐소드액 pH를 나타낸 차트이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0007] 이하에서 본 발명의 바람직한 양태가 상세하게 설명되고, 이의 예는 첨부된 도면에 도시되어 있다.
- [0008] 본 발명의 일부 양태에 따라, 이산화탄소를 폼산염 및 폼산을 포함하는 유기 생성물로 전환하는 전기화학적 시스템이 제공된다. 고 표면적의 3차원 물질, 산성 애노드액 및 바이카보네이트를 포함하는 캐소드액의 사용은 공정을 촉진시킨다.
- [0009] 본 발명의 임의의 양태가 상세하게 설명되기 전에, 하기 기재된 양태는 청구범위의 범주를 제한하지 않음이 이해되어야 한다. 또한, 본 발명에 사용된 어법 및 용어는 설명하기 위해서이고 본원을 제한하는 것으로서 간주되지 않아야 함이 이해되어야 한다. 본 발명에서, 예컨대 "포함하는", "함유하는" 또는 "갖는"과 같은 용어 및 이의 변형의 사용은 일반적으로 이후 나열된 항목 및 이의 등가물 뿐만 아니라 추가 항목을 포괄함을 의미한다. 또한, 달리 언급하지 않으면, 기술 용어는 통상적인 용법에 따라 사용될 수 있다.
- [0010] 도 1을 참조하면, 본 발명의 양태에 따른 전해조 시스템(100)의 흐름도가 제시된다. 전해조 시스템(100)은 이산화탄소를 유기 생성물 또는 유기 생성물 중간체로 전기화학적 환원시키기 위하여 사용될 수 있다. 바람직하게, 전해조 시스템(100)은 이산화탄소를 알칼리 금속 폼산염, 예컨대 포타슘 폼산염으로 전환시킨다. 전해조 시스템(100)은 일반적으로 전해조(102), 애노드액 재활용 루프(104) 및 캐소드액 재활용 루프(106)를 포함한다. 전해조 시스템(100)은 공정 공급물/주입물로서 이산화탄소, 바이카보네이트(바람직하게 포타슘 바이카보네이트이지만, 포타슘 바이카보네이트에 더하여 또는 대신에 다른 바이카보네이트계 화합물도 고려될 수 있다)를 포함하는 캐소드액, 산성 애노드액(바람직하게 황산이지만, 황산에 더하여 또는 대신에 다른 산을 포함할 수 있다)을 포함할 수 있다. 전해조 시스템(100)의 생성물은 일반적으로 포타슘 폼산염과 같은 알칼리 금속 폼산염이고, 과량의 캐소드액, 이산화탄소, 수소, 산소 및/또는 다른 미반응 공정 주입물을 포함할 수 있다.
- [0011] 전해조(102)는 일반적으로 애노드 구획(108) 및 캐소드 구획(110)을 포함하고, 캐소드 구획(110)으로부터 애노드 구획(108)을 분리하는 양이온 교환 막(112)을 추가로 포함할 수 있다. 애노드 구획(108)은 물을 산화시키기 위해 충분한 애노드(114)를 포함한다. 바람직한 구현에서, 애노드(114)는 양이온 교환 막(112)에 대항하는 애노드 전기화학적 촉매 코팅을 갖는 티타늄 애노드이다. 예를 들어, 애노드(114)는, 애노드 전기화학적 촉매 코팅을 갖고, 접히고 확장된 티타늄 스크린을 포함하는 애노드 매쉬 스크린(116)을 포함할 수 있다. 애노드 매쉬 스크린(116)은 애노드(114)와 양이온 교환 막(112) 사이에 간격 및 접지압을 제공할 수 있다. 애노드(114)는 또한 애노드(114)의 이면 상에 하나 이상의 전류 접촉 포스트(post)(도시하지 않음)를 포함할 수 있다.
- [0012] 캐소드 구획(110)은 일반적으로 캐소드 구획(110) 내에 실장된 캐소드(118)를 포함한다. 캐소드(118)는 바람직



하게 양이온 교환 막(112)에 대항하는 캐소드(118)의 앞면 상에 활성 전기화학적 촉매 층을 갖는 금속 전극을 포함하고, 캐소드(118)의 이면 상에 하나 이상의 전류 전도 포스트(도시하지 않음)를 포함할 수 있다. 캐소드(118)는 바람직하게 고 표면적 캐소드 구조(120)를 포함한다. 고 표면적 캐소드 구조(120)가 전류를 고 표면적 캐소드 구조(120) 내에 전도시키기 위하여 양이온 교환 막(112) 및 캐소드(118) 사이에 실장될 수 있다. 고 표면적 캐소드 구조(120) 및 양이온 교환 막(112) 사이의 계면은 절연 스크린(도시하지 않음), 예컨대, 고 표면적 캐소드 구조(120) 및 양이온 교환 막(112) 사이의 직접적인 접촉을 최소화하기 위한 얇고 확장된 플라스틱 매쉬 절연 스크린을 포함할 수 있다.

[0013]

애노드 구획(108)은 일반적으로 희석된 산성 애노드액 용액을 포함하는 애노드 공급 스트림(122)을 포함한다. 애노드 공급 스트림(122)은 애노드 구획(108)의 하부로 도입되어 애노드(114)의 표면을 지나면서 애노드 매쉬 스크린(116)을 통해 흐른다. 애노드 구획(108) 내의 반응은, 적용된 전류 및 전압 전위에서 물의 산화로부터 산소(O<sub>2</sub>, 즉 기체 산소) 및 수소 이온(H<sup>+</sup>) 또는 양성자를 얻는 것을 포함할 수 있다. 수소 이온 또는 양성자는 일반적으로, 양이온 교환 막(112)을 통한 캐소드 구획(110) 내에서의 반응에 이용할 수 있다. 전해조(102)의 애노드 구획(108)을 떠나는 기체 산소 및 다른 액체는 애노드 배출 스트림(124)으로서 떠난다. 애노드 배출 스트림(124)은 온도 센서(126a)에 의해 모니터링될 수 있고, 애노드 배출 스트림(124)으로부터 산소를 분리하는데 적합한 애노드액 유리기(128)로 흐를 수 있다. 애노드액 유리기(128)는 애노드 배출 스트림(124)을 산소 스트림(130), 애노드액 재활용 스트림(132) 및 애노드액 오버플로우 스트림(134) 내로 처리할 수 있다. 산소 스트림(130)은 애노드액 유리기(128)로부터 배기될 수 있다. 애노드액 스트림(132)은 물 공급원(136)으로부터 물(바람직하게 탈이온수)과 결합될 수 있고 산 공급원(138)로부터 산(바람직하게 황산)과 결합될 수 있다. 애노드액 재활용 루프(104) 내의 물 공급원(136) 및 산 공급원(138)은 애노드 공급 스트림(122)을 위하여 애노드액 산 강도 및 부피를 유지할 수 있다. 애노드 공급 스트림(122)의 온도는, 전해조(102)의 애노드 구획(108)으로 도입 전에, 냉각수 공급원(142a)과 결부된 열 교환기(140a)에 의해 제어될 수 있다.

[0014]

캐소드 구획(110)은 일반적으로 이산화탄소 및 캐소드액을 포함하는 캐소드 공급 스트림(144)을 포함한다. 바람직한 구현으로서, 캐소드액은 이산화탄소로 포화된 바이카보네이트, 예컨대 포타슘 바이카보네이트(KHCO<sub>3</sub>)이다. 캐소드 공급 스트림(144)은 캐소드 구획(110)의 하부로 도입되어 캐소드(118)의 표면을 지나면서 고 표면적 캐소드 구조(120)를 통해 흐른다. 캐소드 구획(110) 내의 반응은, 적용된 전류 및 전압 전위에서 이산화탄소를 폼산염으로 환원시킨다. 반응 생성물 및 임의의 미반응 물질(예를 들어, 과량의 캐소드액 용액)은 캐소드 배출 스트림(146)으로서 캐소드 구획(110)으로부터 배출된다. 캐소드 배출 스트림(146)은 pH 센서(148a) 및 온도 센서(126b)에 의해 모니터링될 수 있고, 캐소드 배출 스트림(146)으로부터 기체 구성요소(예를 들어, 수소)를 분리시키는데 적합한 캐소드액 유리기(150)로 흐를 수 있다. 캐소드액 유리기(150)는 캐소드 배출 스트림(146)을 수소 스트림(152), 생성물 스트림(154) 및 캐소드액 재활용 스트림(156)으로 처리할 수 있다. 수소 스트림(152)은 캐소드액 유리기(150)로부터 배기될 수 있다. 생성물 스트림(154)은 바람직하게 알칼리 금속 폼산염(예컨대, 전해질이 포타슘 바이카보네이트를 포함하는 포타슘 폼산염)을 포함할 수 있고 과량의 캐소드액을 포함할 수 있다. 캐소드액 스트림(156)은 캐소드액 재순환 펌프(158) 및 냉각수 공급원(142b)과 결부된 열 교환기(140b)에 의해 처리될 수 있다. 온도 센서(126c)는, 냉각수 공급원(142b)을 갖는 열 교환기(140b)로부터 하류로 향하는 캐소드액 스트림(156)을 모니터링 할 수 있다. 새로운 캐소드액 전해질 공급물(160)은 캐소드액 스트림(156)으로 계량될 수 있고, 새로운 캐소드액 전해질 공급물(160)은 캐소드 공급물 스트림(144)의 pH를 전해조(102)의 캐소드 구획(110)으로 조절할 수 있으며, 이는 최종 생성물 오버플로우 속도를 제어할 수 있고 폼산염 생성물 농도를 설정할 수 있다. pH는 pH 센서(148b)에 의해 모니터링 될 수 있다. 이산화탄소 스트림(162)은, 전해조(102)의 캐소드 구획(110)으로 들어가기 전에, 캐소드액 전해질 공급물(160)로부터 하류로 향하는 캐소드 공급물 스트림(144)으로 계량될 수 있다. 바람직하게, 이산화탄소는 캐소드 구획으로 들어가는 캐소드액을 포화시킨다.

[0015]

산성 애노드액을 사용할 경우, 양성자는 막을 통해 캐소드 구획 내로 통과하고, 전해조(102)의 pH는 물과 결합된 카보네이트 및/또는 알칼리 금속 바이카보네이트의 사용을 통해 유지되거나 제어되어 캐소드액의 pH를 제어할 수 있다. 캐소드액의 pH를 최적의 값으로 제어함에 따라, 비-적합 pH 값이 유지되거나 pH 제어 메커니즘이 적용되지 않은 경우에 비하여 전지는 높은 전환율로 보다 효율적으로 이산화탄소를 C1 및 C2 생성물로 전환시킬 수 있다. 바람직한 공정에서, 캐소드액은 지속적으로 재순환되어 전기화학적 촉매로 코팅된 캐소드 표면에서 적합하고 균일한 이산화탄소 농도를 유지한다. 새로운 캐소드액 공급물 스트림은 캐소드액의 pH를 제어하고 생성물 오버플로우 스트림 내의 생성물 농도를 제어하기 위해 사용될 수 있다. 캐소드 구획으로의 캐소드액 공급물(예를 들어, 포타슘 바이카보네이트의 질량 흐름)의 질량 흐름 속도는, 바람직하게 양성자를 캐소드액 내로의

도입, 및 캐소드에서 물 분해의 비효율적인 부산물 반응으로부터의 수산화물의 형성과 균형이 맞춰질 수 있다. 포타슘 바이카보네이트의 농도는 캐소드액에 부피를 제공하고, 이는 캐소드액 내의 생성물을 희석시킬 수 있기 때문에 중요하다.

[0016] 캐소드액의 pH 제어를 위해서, 5 내지 600 gm/L의 범위, 또는 더욱 바람직하게 10 내지 500 gm/L의 농도 범위의 포타슘 바이카보네이트가 바람직하다. 캐소드액에 대한 바이카보네이트의 공급물 농도가 고정될 경우, 물의 분리된 공급물이 캐소드액으로 사용되어 최종 생성물 농도를 제어한다. 또 다른 구현에서, 포타슘 카보네이트가 pH 제어를 위해 공급물로서 사용될 수 있다. 포타슘 카보네이트는 포타슘 바이카보네이트보다 물에서 보다 높은 용해도를 갖고, 바람직하게 5 내지 1,500 gm/L의 농도 범위로 사용된다.

[0017] 도 2를 참조하면, 본 발명의 양태에 따른 전기화학적 산성화 시스템(200)의 블록 구성도를 나타내었다. 전기화학적 산성화 시스템(200)은 전해조 시스템(100)으로부터의 생성물 스트림(154)을 산성화하기 위하여 사용될 수 있다. 바람직하게, 전기화학적 산성화 시스템(200)은, 예컨대 포타슘 폼산염과 같은 알칼리 금속 폼산염을 산성화시켜 폼산과 같은 유기 산을 생성하고, 포타슘 수산화물과 같은 알칼리 금속 수산화물을 공동생성한다. 전기화학적 산성화 시스템(200)은 일반적으로 전기화학적 산성화 유닛(202), 애노드액 재활용 루프(204) 및 캐소드액 재활용 루프(206)를 포함한다. 전기화학적 산성화 시스템(200)은 공정 공급물/주입물로서 전해조 시스템(100)으로부터의 생성물 스트림(154)(바람직하게 알칼리 금속 폼산염을 포함한다), 애노드액 재활용 루프(204) 및 캐소드액 재활용 루프(206) 각각의 물, 및 산성 애노드액(바람직하게 황산이지만, 황산에 더하여 또는 대신에 다른 산을 포함할 수 있다)을 포함할 수 있다. 전기화학적 산성화 시스템(200)의 생성물은 일반적으로, 예컨대 폼산과 같은 유기 산 및 알칼리 금속 수산화물이고, 잔여의 알칼리 금속 폼산염, 바이카보네이트 캐소드액, 이산화탄소, 수소, 산소 및/또는 다른 미반응 공정 주입물을 포함할 수 있다.

[0018] 전기화학적 산성화 유닛(202)은 바람직하게 3-구획 전기화학적 산성화 유닛 또는 전지이다. 전기화학적 산성화 유닛(202)은 일반적으로 애노드 구획(208), 캐소드 구획(210) 및 각 면 상에서 양이온 교환 막(214a 및 214b)에 접한 중앙 이온 교환 구획(212)을 포함한다. 애노드 구획(208)은 물을 산화하는데 적합한 애노드(216)를 포함한다. 바람직한 구현에서, 애노드(216)는 양이온 교환 막(214a)에 대향하는 애노드 전기화학적 촉매 코팅을 갖는 티타늄 애노드이다. 캐소드 구획(210)은 물을 환원시키고 알칼리 금속 수산화물을 생성하는데 적합한 캐소드(218)를 포함한다. 바람직한 구현에서, 전위 및 전류가 전기화학적 산성화 유닛(202)에 적용될 때, 애노드 구획(208)에서 수소 이온( $H^+$ ) 또는 양성자가 생성된다. 수소 이온( $H^+$ ) 또는 양성자는 양이온 교환막(214a)을 통하여 중앙 이온 교환 구획(212) 내로 지나간다. 전해조 시스템(100)으로부터의 생성물 스트림(154)은 바람직하게 중앙 이온 교환 구획(212)을 통해 전기화학적 산성화 유닛(202)으로 도입되고, 여기서 수소 이온( $H^+$ ) 또는 양성자가 생성물 스트림(154)에서의 알칼리 금속 이온(예를 들어, 포타슘 이온)을 대신하여 스트림을 산성화하고 유기 산 생성물, 바람직하게 폼산을 포함하는 생성물 스트림(260)을 제조한다. 대체된 알칼리 금속 이온은 양이온 교환 막(214b)를 통하여 캐소드 구획(210)으로 지나가고, 캐소드(218)에서 물의 환원으로부터 생성된 수산화 이온( $OH^-$ )과 결합하고 알칼리 금속 수산화물, 바람직하게 포타슘 수산화물을 형성한다.

[0019] 중앙 이온 교환 구획(212)은 플라스틱 매쉬 스페이서(도시하지 않음)를 포함하여 이온 교환 막(214a 및 214b) 사이의 중앙 이온 교환 구획(212) 내의 치수 공간을 유지할 수 있다. 일 양태에서, 양이온 교환 물질(220)이 양이온 교환 막(214a 및 214b) 사이의 중앙 이온 교환 구획(212) 내에 포함될 수 있다. 양이온 교환 물질(220)은 비드, 섬유 및 이와 같은 형상의 이온 교환 수지를 포함할 수 있다. 양이온 교환 물질(220)이 이온 교환 구획 용액 내의 전해질 전도도를 증가시킬 수 있고, 기포가 생성되고 중앙 이온 교환 구획(212)을 통하여 지나감에 따라, 전지 전압 상에서 이산화탄소 가스의 전위 효과를 감소시킬 수 있다고 여겨진다.

[0020] 애노드 구획(208)은 일반적으로 산성 애노드액 용액(바람직하게 황산 용액)을 포함하는 애노드 공급물 스트림(222)을 포함한다. 전기화학적 산성화 유닛(202)의 애노드 구획(208)을 떠나는 기체 산소 및 다른 액체는 애노드 배출 스트림(224)으로서 떠난다. 애노드 배출 스트림(224)은 온도 센서(226a)에 의해 모니터링될 수 있고, 애노드 배출 스트림(224)으로부터 산소를 분리시키는데 적합한 애노드액 유리기(228)로 흐를 수 있다. 애노드액 유리기(228)는 애노드 배출 스트림(224)을 산소 스트림(230), 애노드액 재활용 스트림(232) 및 애노드액 오버플로우 스트림(234)으로 처리할 수 있다. 산소 스트림(230)은 애노드액 유리기(228)로부터 배기될 수 있다. 애노드액 스트림(232)은 물 공급원(236)으로부터의 물(바람직하게 탈이온수) 및 산 공급원(238)으로부터의 산(바람직하게 황산)과 결합될 수 있다. 애노드액 재활용 루프(204) 내의 물 공급원(236) 및 산 공급원(238)은 애노드 공급물 스트림(222)을 위하여 애노드액 산 강도 및 부피를 유지할 수 있다. 애노드 공급물 스트림(222)의 온도는 전기화학적 산성화 유닛(202)의 애노드 구획(208)에 들어가기 전에, 냉각수 공급원(242a)과 결부된

열 교환기(240a)에 의해 제어될 수 있다.

[0021] 캐소드 구획(210)은 일반적으로 물을 포함하는 캐소드액 공급물 스트림(244)을 포함하고, 캐소드액 재활용 루프(206)를 통해 순환되는 알칼리 금속 수산화물을 포함할 수 있다. 알칼리 금속 수산화물 및 수소 가스를 포함하는 반응 생성물은 캐소드 배출 스트림(246)으로서 캐소드 구획(210)을 떠난다. 캐소드 배출 스트림(246)은 온도 센서(226b)에 의해 모니터링 될 수 있고 캐소드 배출 스트림(246)으로부터 기체 요소(예를 들어, 수소)를 분리시키는데 적합한 캐소드 유리기(248)로 흐를 수 있다. 캐소드액 유리기(248)는 캐소드 배출 스트림(246)을 수소 스트림(250), 캐소드액 스트림(252) 및 캐소드액 오버플로우 스트림(254)으로 처리할 수 있고, 이는 KOH를 포함할 수 있다. 수소 스트림(250)은 캐소드액 유리기(248)로부터 배기될 수 있다. 캐소드액 스트림(252)은 바람직하게 알칼리 금속 수산화물(예컨대, 생성물 스트림(154)가 포타슘 폼산염을 포함하는, 포타슘 수산화물)을 포함한다. 캐소드액 스트림(252)은 캐소드액 재순환 펌프(256) 및 냉각수 공급원(242b)와 결부된 열 교환기(240b)에 의해 처리될 수 있다. 온도 센서(226c)가 열 교환기(240b)로부터 하부로 흐르는 캐소드액 스트림(242)을 모니터링 할 수 있다. 캐소드액 스트림(252)은 물 공급원(258)으로부터 물(바람직하게 탈이온수)과 결합할 수 있고, 여기서 캐소드 구획(210)으로 들어가는 캐소드액 공급물 스트림(244) 내의 알칼리 금속 수산화물의 농도를 제어하도록 물이 계량될 수 있다.

[0022] 도 3을 참조하면, 이산화탄소를 유기 산 생성물로 전기화학적 환원시키기 위한 바람직한 시스템(300)의 흐름도가 제시된다. 시스템(300)은 전해조 시스템(100)(도 1에 참조로 개시됨) 및 전기화학적 산성화 시스템(200)(도 2에 참조로 개시됨)을 포함할 수 있고, 바람직하게 포타슘 수산화물 및 이산화탄소로부터 포타슘 바이카보네이트의 생성에 적합한 포타슘 수산화물 재활용 루프(302)를 포함한다. 시스템(300)은 또한 공정 스트림으로부터 이산화탄소를 분리(예를 들어, 가스 분리 유닛(304a, 304b, 304c 및 304d) 및 회수하기 위한 이산화탄소 처리 성분을 포함할 수 있다.

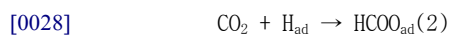
[0023] 시스템(300)은 일반적으로 이산화탄소, 알칼리 금속 수산화물(바람직하게 포타슘 수산화물), 산(바람직하게 황산) 및 물(바람직하게 탈이온수)을 공정 주입물로서 포함하고, 일반적으로 유기 산(바람직하게 폼산), 산소 가스 및 수소 가스를 공정 배출물로서 포함한다. 유기 산은 추가의 공정을 거쳐 원하는 형태 및 농도를 제공할 수 있다. 이러한 공정은 증발, 증류 또는 다른 적합한 물리적 분리/농축 공정을 포함할 수 있다.

[0024] 시스템(300) 내에서 이산화탄소의 환원 반응은 하기와 같다.

[0025] 식 (1)에 나타낸 바와 같이, 물의 환원으로부터 수소 원자가 전극에 흡착된다.



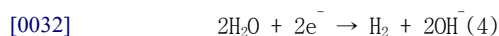
[0027] 이산화탄소는 흡착된 수소 원자와 캐소드 표면에서 환원되어 폼산염을 형성하며, 식 (2)에 따라 표면 상에서 흡착된다.



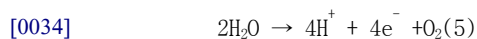
[0029] 표면 상의 흡착된 폼산염은 이후 다른 흡착된 수소 원자와 반응하여 폼산을 형성하고, 이는 이후 식 (3)에 따라 용액으로 방출된다.



[0031] 캐소드에서의 경쟁 반응은, 식 (4)와 같은 수산화물 이온뿐만 아니라 수소 가스가 형성되는 물의 환원이다.



[0033] 애노드 반응은, 식 (5)에 나타낸 바와 같이 물의 산소 및 수소 이온으로의 환원이다.



[0035] 고 표면적 캐소드

[0036] 도 1에 참조하여 나타낸 바와 같이, 캐소드(118)는 바람직하게 고 표면적 캐소드 구조(120)를 포함한다. 고 표면적 캐소드 구조(120)는 바람직하게 30% 내지 98%의 공극 부피를 갖는다. 고 표면적 캐소드 구조(120)의 비표면적은 바람직하게  $2 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$  내지  $500 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$  또는 이보다 높다. 표면적은 또한 전류 분배기/컨덕터 백 플레

이트(back plate)와 비교하여 총 면적으로 정의될 수 있고, 바람직하게 2x 내지 1000x 또는 이 이상의 범위이다.

- [0037] 캐소드(118)는 바람직하게 주석 코팅된 구리 망형(woven) 매쉬, 구리 스크린, 청동뿐만 아니라 구리 함유 상의 무전해 인듐을 포함할 수 있고, 다른 것들로는 구리-주석 합금, 니켈 및 스테인리스 강이다. 금속은 다른 금속으로 예비코팅되어, 예컨대, 인듐 및 다른 바람직한 캐소드 코팅의 적용을 위한 적합한 기재를 적절히 형성할 수 있다. 캐소드는 또한 구리 함유, 망형 매쉬 구리 폼(foam) 또는 구리 스크린의 표면에 형성된 인듐-구리 합금을 포함할 수 있다. 합금은 일반적으로 연한 인듐 금속보다 단단하고, 사용가능한 촉매 성질에 더하여 바람직한 기계적 성질을 제공할 수 있다. 캐소드는 또한, Pb, Sn, Hg, Tl, In, Bi 및 Cd, 이들의 합금 및 이들의 조합을 포함하는 금속 구조 및/또는 코팅을 포함할 수 있지만, 이에 제한되지는 않는다. 다양한 것들 중에 Cr-Ni-Mo 강 합금뿐만 아니라 Ti, Nb, Cr, Mo, Ag, Cd, Hg, Tl, An 및 Pb를 포함하는 금속들이 혼입될 수 있다. 캐소드(118)는 단일 또는 다중-적층된 전극 코팅을 포함하여, 캐소드 기관 상의 전기화학적 촉매 코팅이 하나 이상의 금속 및 합금 층을 포함할 수 있다. 캐소드 상의 바람직한 전기화학적 촉매 코팅은, 인듐의 상부 층/코팅과 함께 고 표면적 구리 기관 상의 주석 코팅을 포함한다. 인듐 코팅 범위는 인듐으로서 바람직하게 5% 내지 100% 범위이다.
- [0038] 전극의 노출된 촉매 표면 상의 인듐 합금의 사용에서, 인듐 조성은 Sn, Pb, Hg, Tl, Bi, Cu 및 Cd, 및 이들의 혼합된 합금 및 이들의 조합을 포함하는 다른 금속과의 합금 내에서 인듐으로서 바람직하게 5% 내지 99%의 범위이다. 또한, Au, Ag, Zn 및 Pd가 1% 내지 95% 범위로 코팅에 포함되는 것 또한 고려된다.
- [0039] 추가적으로, 금속 산화물은 기재 캐소드 구조의 표면 상에서 전기화학적 촉매로서 사용되거나 제조될 수 있다. 예를 들어, 기재 캐소드 구조의 표면 상에서 전기화학적 촉매로서 산화납이 제조될 수 있다. 금속 산화물 코팅은 열적 산화 방법 또는 이후의 화학적 또는 열적 산화가 뒤따르는 전착에 의해 형성될 수 있다.
- [0040] 또한, 캐소드 기재 구조는 구배를 가져서, 캐소드의 밀도가, 밀도, 공극 부피 또는 비표면적 측면에서 수직 또는 수평 방향으로 다양할 수 있다(예를 들어, 다양한 함유 크기). 캐소드 구조는 또한, 캐소드액 구획에서 캐소드 구조의 분리된 지역에 위치하거나 섞이는 둘 이상의 상이한 전기화학적 촉매 조성물로 이루어질 수 있다.
- [0041] 전해조(102)의 일반적 작동 중에, 불순물, 예컨대 캐소드(118) 상에 도금될 수 있는 다른 금속과 함께, 촉매 손실 또는 촉매의 오버-코팅에 의해, 시스템의 수행이 폼산염 수율과 관련하여 감소할 수 있다. 캐소드(118)의 표면은, 전해조(102)의 작동 중, 인듐 염 또는 인듐/주석 염의 혼합의 주기적인 추가에 의해 원 위치에서 갱신될 수 있다. 캐소드(118)의 조성에 따라, 다른 또는 추가의 금속 염이 원 위치에서 추가될 수 있다고 여겨지고, 이는 Ag, Au, Mo, Cd, Sn 및 다른 적합한 금속을 단일로 또는 조합으로 포함한다. 전해조(102)는 작동 중에 완전한 속도로 작동되거나, 금속 염의 주입 동안 임의의 이산화탄소 추가와 함께 또는 없이 낮은 전류 밀도에서 일시적으로 작동될 수 있다. 이러한 염의 추가와 함께 캐소드 표면을 갱신하기 위한 조건은 요구되는 갱신 결과에 따라 다를 수 있다. 전기화학적 전지 작동 중, 가끔 간단한 역 전류의 사용 또한 캐소드 표면의 잠재적인 갱신을 위하여 이용될 수 있다.
- [0042] 특정 양태에서, 전해조(102)는 대기압을 초과하는 압력에서 작동되고, 이는 전해조(102)가 대기압 이하에서 작동할 때보다 전해조(102)가 높은 전류 밀도에서 작동하도록 할 수 있고, 높은 전류 효율을 야기할 수 있다.
- [0043] 유기 화합물의 생성을 위한 바람직한 캐소드 물질의 제조에서, 캐소드 구조의 표면 상에서 환원시킬 수 있는 금속 염의 추가, 예컨대, Ag, Au, Mo, Cd, Sn 및 다른 적합한 금속의 추가 역시 사용될 수 있다. 이러한 금속 염의 추가는 캐소드 제조 동안 또는 촉매 표면의 갱신을 위해 직접적으로 제조하는 것이 어려운 촉매 표면을 제공할 수 있다.
- [0044] 고 표면적 캐소드 구조(120)의 제조를 위한 바람직한 방법은, 인듐 염, 하나 이상의 착화제, 환원제, pH 조절제 및 계면활성제를 포함할 수 있는 무전해 도금 용액을 사용하는 것이다. 고 표면적 캐소드 상의 무전해 인듐 코팅을 형성하기 위한 바람직한 절차는 교반된 탈이온수를 하기 물질과 결합하는 것을 포함할 수 있다: 시트르산 삼나트륨 2수화물(100g/L), EDTA-다이소듐 염(15g/L), 소듐 아세테이트(10g/L), InCl<sub>3</sub> (무수, 10g/L) 및 티오다이글리콜산(0.3g/L, 예를 들어, 100mg/mL 용액의 3 mL). (바람직하게 수 시간 동안, 예를 들어 밤새도록) 교반된 예비-혼합된 스톡(stock) 증착 용액 또한 사용될 수 있다. 절차는 또한 혼합물을 약 40°C로 가열하는 것을 포함한다. 절차는 또한, 수산화 암모늄(28%의 암모니아 용액)이 pH를 대략 9.0 내지 9.2 사이로 조절하도록 사용되는 지점에서 혼합물의 pH가 대략 7(약 15 mL 암모니아 용액/리터)일 때까지, 리터 당 40 mL의 TiCl<sub>3</sub>(2%의 HCl 내 20 증량%)[0.05 mM] 추가 및 메탄올 내의 7M 암모니아를 추가하는 것을 포함한다. 이후, 절차는 혼합물

을 약 60℃로 가열하는 것을 포함한다. pH가 떨어질 경우, 수산화 암모늄 용액으로 pH를 대략 9.0으로 조절한다. 절차는 이후 혼합물을 약 75℃로 가열하는 것을 포함하며, 이 때 증착은 약 65℃에서 시작된다. 절차는 혼합물을 약 한 시간 동안 75℃에서 유지시키는 것을 포함한다.

[0045] 구리 기관의 금속 코팅을 위한 바람직한 절차는, 베어 구리 기관을 아세톤으로 세정하여 구리 표면을 깨끗이 하고(예를 들어, 구리 표면 상에 존재할 수 있는 잔여 오일 또는 그리스(grease)를 제거), 이후 아세톤-처리된 구리 기관을 탈이온수로 세정하는 것을 포함할 수 있다. 절차는 또한 베어 구리 기관을 대략 5분 동안 10% 황산 배스에 침지하고, 이후 탈이온수로 세정하는 것을 포함할 수 있다. 절차는 또한 구리 표면 상에 대략 25 μm의 주석을 증착하는 것을 포함한다. 증착은 60℃에서 15분 동안 수행되는 상업적인 무전해 주석 도금 배스(카스웰사(Caswell, Inc.))를 이용하여 수행될 수 있다. 주석 증착 후, 일부가 탈이온수로 완전히 세정된다. 절차는 또한 주석화된 구리 표면 상에 대략 1 μm의 인듐을 증착하는 것을 포함한다. 증착은 90℃에서 60분 동안 작동되는 무전해 배스를 이용하여 수행될 수 있다. 인듐 증착 후, 일부가 탈이온수로 완전히 세정된다. 절차는 또한 구리/주석/인듐 전극을 5분 동안 5 중량%의 질산 배스에서 처리하는 것을 포함할 수 있다. 이러한 처리는 비처리된 구리/주석/인듐 전극에 비하여 전극 안정성을 향상시킬 수 있다. 다른 구현에서, 무전해 주석 도금된 구리 기관은 코팅을 위하여 용융된 인듐에 담글 수 있다.

[0046] 특정 구현에서, 이산화탄소 환원을 위하여 캐소드 기관이 촉매 물질로 처리될 수 있다. 4개의 예시적인 처리는 하기와 같다.

[0047] 첫 번째 처리는, 전도성 기관(예를 들어, 유리질 탄소 또는 금속)을 충분한 촉매 물질을 함유하는 전도성 졸-겔로 코팅하여 높은 활성 표면적을 생성하는 것을 포함할 수 있다. 졸-겔의 전도성 성분은 촉매적으로 활성일 수 있다. 기관을 촉매적 졸-겔로 코팅한 후에, 졸-겔은 고도의 중합/가교-결합이 수행되도록 한다. 결합된 기관/졸-겔 구조는 이후 고온에서 피롤화(pyrolyzed)되어 유기 물질을 무정형의 (및 잠재적으로 전도성인) 탄소로 전환될 수 있다. 피롤화된 구조는 또한, 유기 물질 또는 실리카 상을 선택적으로 제거하는 화학적 처리에 도입되어, 높은 촉매 함량 코팅을 이끌 수 있다.

[0048] 두 번째 처리는, 결합제, 예컨대 아민, 티올 또는 다른 적합한 결합제를 사용하여, 상대적으로 작은 입자(예를 들어, 마이크론 또는 나노미터 스케일)를 기관에 결합시키는 것을 포함한다. 결합제는 바람직하게 전도성이어서 기관과 촉매 입자 사이에 전류를 통과시킨다. 촉매 입자는 바람직하게 공액된(conjugated) 유기 분자, 예컨대 다이페닐벤젠을 포함한다. 기관이 또한 촉매 물질로 제조될 경우, 결합제는 대칭적인 결합 기를 포함할 수 있고, 그렇지 않으면 다른 두 개의 결합 기를 갖는 결합제가 사용될 수 있다.

[0049] 세 번째 처리는, (염 형태일 수 있는) 촉매 물질 및 결합제를 함유하는 슬러리로 기관을 코팅시키는 것을 포함할 수 있다. 슬러리는 또한 전도성 첨가제, 예컨대 카본 블랙, 카본 나노튜브 또는 다른 적합한 전도성 첨가제를 함유할 수 있다. 슬러리 코팅은 이후 건조되어 기관에 걸쳐 컨포멀(conformal) 코팅을 형성할 수 있다. 기관 및 건조된 슬러리 코팅은, 다양한 구성 물질을 기계적으로 양호하고, 전도성 및 촉매성인 물질로 융합시키기 위하여 가열될 수 있다. 특정 구현에서, 기관 및 건조된 슬러리 코팅의 가열이 환원 환경에서 수행된다.

[0050] 네 번째 처리는, 전구체를 기관에 적용하고, 용매를 제거하고, 기관을 베이킹(baking)하여, 전구체 물질을 일체형(monolithic) 반도체 금속 칼코게나이드 코팅으로 전환시켜, 기관을 반도체 금속 칼코게나이드로 코팅하는 것을 포함한다. 코팅 물질은  $\text{Na}_4\text{SnS}_4$ ,  $\text{Na}_4\text{Sn}_2\text{S}_6$ ,  $\text{K}_4\text{SnTe}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{AsS}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_4\text{Sn}_2\text{S}_6$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_3$  및  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 을 포함하지만, 이에 제한되지는 않는다.

[0051] 다른 코팅 및 전기화학적 촉매 제조 기술은 열 산화물을 기관 상에 적용하는 것, 기관과 합금을 형성하는 것 및 기관 상에 반도체 물질을 적용하는 것을 포함한다. 일 양태에서, 다양한 금속 및 세라믹 기관 상에 페인팅된 다양한 금속 염의 열 산화가 이산화탄소의 전기화학적 환원에 적합한 고 표면적 물질을 형성하는데 바람직하다. 열 산화는, 전기화학적 염소 전지에서 애노드 물질, 예컨대 이리듐 산화물 및 루테튬 산화물로서 사용되는 티타늄 상의 전기화학적 촉매를 제조하기 위한 것과 유사할 수 있다. 다른 양태에서, 인듐이 구리 포일(foil) 상에 전착되고, 이후 인듐이 포일 표면 상에서 녹을 때까지 구리 포일은 인듐의 용점을 넘어서 40℃로 가열되며, 구리와 금 합금을 형성하고 이후 냉각된다. 합금의 제조는 공기 중 또는 비활성 가스 대기(예를 들어, 아르곤 또는 헬륨) 하에서 또는 전체 또는 부분적인 진공 하에서 수행될 수 있다. 전착 물질은 바람직하게 대략 50%의 페러데이(Faradaic) 전환 효율을 제공하고, 평면 금속 백 플레이트 상 또는 구리 섬유 상의 코팅으로서 사용될 수 있다. 합금은 또한 주석-코팅된 구리 기관으로 형성될 수 있다. 추가의 양태에서, 기체 증착, 스퍼터링 또는 다른 적합한 적용 방법에 의해 반도체 물질이 기관에 적용될 수 있다. 기관은 바람직하게 금속 기관이다.

반도체 물질은 필요에 따라 P-타입 또는 N-타입으로 도핑될 수 있다.

- [0052] 상술된 네 번째 처리 및 다른 코팅 기술에서, 특정 측정이 수행되어 기관과 촉매 사이의 결합 질(기계적, 전기적 등)을 향상시킬 수 있다. 이러한 측정은 기관 표면 상에 작용기를 생성하는 것을 수반하여 촉매 또는 결합제와 화학적 결합될 수 있거나, 또는 적용된 촉매 코팅과의 결합을 촉진시키는 기관 표면에서의 형상적 특징을 생성하는 것을 수반할 수 있다.
- [0053] 본원에 기재된 고 표면적 캐소드를 위한 기관은, RVC 물질, 예컨대 탄소 및 그래파이트, 금속 폼, 망형 금속, 섬유로부터 제조된 금속 울, 소결된 분말 금속 필름 및 판, 금속 및 세라믹 비드, 펠렛, 세라믹 및 금속 컬럼 및 트리클(trickle) 베드 충전재, 금속 및 무기 분말 형태, 금속 섬유 및 울 또는 다른 적합한 기관 물질을 포함할 수 있다. 물리적 형태의 비표면적은 바람직하게 대략 2 내지 2,000 cm<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup> 이상의 비표면적을 포함한다.
- [0054] 전극 또는 전극의 고 표면적 구조는, 섬유 또는 울로서 합금을 포함할 수 있고, 다양한 화합물로 코팅될 수 있으며, 이후 공기 중 또는 환원 대기 오븐 중에서 가열되어, 이산화탄소의 환원에서 전기촉매인 표면 상의 안정한 산화물을 형성한다. 다른 캐소드 물질은 금속 유리 및 무정형 금속을 포함할 수 있다.
- [0055] 도 4를 참조하면, 전기화학적 산성화 유닛(402) 내의 양극성 막을 사용한 도 2의 산 산성화 시스템(200)의 특정 구현을 나타내었다. 전기화학적 산성화 유닛(402)에서 양극성 막을 사용함에 따라, 포타슘 수산화물의 회수에 더하여 알칼리 금속 폼산염(예를 들어, 포타슘 폼산염)이 산화될 수 있다. 양극성 막의 사용은 알칼리 금속 폼산염의 산성화를 위해 요구되는 전압을 감소시킬 수 있고, 전기화학적 스택(stack)을 위해 필요한 실제 애노드 및 캐소드의 수를 감소시킬 수 있다. 양극성 막은 바람직하게 서로 결합된 양이온 막 및 음이온 막으로 구성되고, 두 개의 막 계면에서 물을 분리시켜 양이온 막으로부터 수소(H<sup>+</sup>) 이온 및 음이온 막으로부터 수산화물 이온(OH<sup>-</sup>)을 형성하는 역할을 한다.
- [0056] 도 5를 참조하면, 도 1의 전기화학적 시스템(100)의 대안적 양태가 제시된다. 도 5의 전해조(502)는 애노드 구획(506) 및 캐소드 구획(508)에 더하여 이온 교환 구획(504)을 포함한다. 이온 교환 구획(504)은, 도 2에 나타낸 전기화학적 산성화 유닛(202)에서의 산 산성화 구획(212)과 유사하게 기능한다. 캐소드 구획으로부터의 알칼리 금속 폼산염 생성물(예를 들어, 포타슘 폼산염) 및 미반응 KHC<sub>3</sub>가 이온 교환 구획(504)을 통과하여 CO<sub>2</sub>와 함께 폼산 생성물 및 잔여 KHC<sub>3</sub>를 제공한다. 애노드 구획 편 상의 근접한 막(510a)을 통과하는 수소 이온(H<sup>+</sup>)은 중앙 이온 교환 구획(504)을 통과하는 스트림에서의 알칼리 금속 이온(예를 들어, K<sup>+</sup>)을 대신하여, 알칼리 금속 폼산염이 산성화되고 알칼리 금속 이온과 잔여 수소 이온은 캐소드 구획(508) 상의 서로 접한 막(510b)을 통과하여 캐소드 액으로 간다. 이는, 공정을 위해 선택된 캐소드와 함께 높은 페러데이 전류 효율을 얻기 위해 요구되는 경우, 높은 pH 조건에서 캐소드액의 작동을 가능하게 한다.
- [0057] 인덱스 캐소드 시스템에서, 바람직한 캐소드액은 알칼리 금속 바이카보네이트, 카보네이트, 설페이트, 포스페이트 등을 포함한다. 다른 바람직한 캐소드액은 보레이트, 암모늄 및 수산화물을 포함한다. 다른 캐소드액은 클로라이드, 브로마이드 및 다른 유기 및 무기 염을 포함할 수 있다. 비수 전해질, 예컨대 프로필렌 카보네이트, 메탄설폰산, 메탄올, 및 다른 이온성 전도성 액체가 사용될 수 있고, 이들은 캐소드액에서 비수계 혼합물로서 또는 수계 혼합물 내에 존재할 수 있다. 이산화탄소의 마이크로 기포를 캐소드액 스트림에 도입하는 것은 이산화탄소의 캐소드 표면으로의 이동을 향상시킨다.
- [0058] 도 6을 참조하면, 도 1에 나타낸 전해조 시스템(100)과 도 2에 나타낸 전기화학적 산성화 시스템(200) 사이에 나노-여과 시스템이 사용될 수 있다. 나노-여과 시스템은 바람직하게 전해조 시스템(100)을 떠나는 바이카보네이트(예를 들어, 스트림(154))로부터 알칼리 금속 폼산염(예를 들어, 포타슘 폼산염)을 분리하여, 전기화학적 산성화 유닛(202)으로 들어가는 바이카보네이트의 양을 감소시키기 위하여 사용된다. 나노-여과 시스템은 바람직하게, 알칼리 금속 폼산염으로부터의 바이카보네이트의 선택적 분리를 위하여, 압력 하에서 나노-여과 필터/막을 사용한다. 나노-여과 필터/막은, 고압 펌프 및 분리를 위하여 적합하게 선택된 막을 이용하여 2가 음이온(예를 들어, 카보네이트)으로부터 1가 음이온(예를 들어, 폼산염)을 분리시킨다. 전해조 시스템(100)과 전기화학적 산성화 시스템(200) 사이의 분리 도구로서 나노-여과 시스템을 사용할 경우, 나노-여과 필터/막으로 카보네이트로부터 폼산염을 효율적으로 분리시키기 위하여, 폼산염/바이카보네이트 생성물(예를 들어, 스트림(154)) 내의 바이카보네이트는 바람직하게 카보네이트로 전환된다. 나노-여과 시스템은 혼합기, 예컨대 혼합기 탱크를 포함하여 폼산염/바이카보네이트 생성물 스트림을 수산화칼륨(KOH) 스트림과 혼합할 수 있다. 혼합기는 포타슘 바이카보네이트의 포타슘 카보네이트로의 전환을 촉진시켜 카보네이트로부터 폼산염의 분리를 가능하게 한다.

이후, 고압 펌프는 포타슘 폼산염/카보네이트 스트림을 나노-여과 필터/막을 포함하는 나노-여과 유닛으로 보낸다. 나노-여과 유닛은 저-카보네이트-함유 포타슘 폼산염 투과 스트림을 생성하고, 도 2에서 스트림(154)로 나타낸 바와 같이, 이후 이는 전기화학적 산성화 시스템(200)으로 보내지고, 전기화학적 산성화 유닛(202)으로 들어간다. 나노-여과 유닛을 떠나는 리젝트(reject) 스트림을 함유하는 포타슘 카보네이트는 바람직하게 도 3의  $\text{KHCO}_3$  블록으로 보내지고, 여기서 포타슘 카보네이트는 포타슘 바이카보네이트로의 전환을 위하여  $\text{KOH}$  및  $\text{CO}_2$ 와 혼합된다. 포타슘 바이카보네이트는 바람직하게 전해조 시스템(100)의 전해조(102)의 캐소드 구획으로 공급물로서 사용된다. 나노-여과 분리 시스템은 직렬 흐름 배열로 연결된 다수의 유닛으로 구성되어 폼산염 분리로부터 카보네이트의 총 분리 효율을 증가시킬 수 있다. 시스템은 또한 재활용 스트림을 사용하여, 하나의 유닛으로부터의 배출물 스트림을 다른 유닛의 주입물로 재활용하고, 폼산염의 회수를 증가시킬 뿐만 아니라 흐름 및 압력을 유지시킬 수 있다.

[0059] 본원에 개시된 전기화학적 시스템의 반응에 따라, 캐소드액의 pH는 바람직하게 3 내지 12의 범위이다. 캐소드액의 바람직한 pH는 캐소드 구획에서 사용되는 촉매 및 캐소드액 작동 조건의 함수일 수 있고, 이에 따라 전기화학 전지에서 부식이 제한되거나 없다.

[0060] 바람직하게, 0.002 내지 20 ft/sec (0.0006 내지 6.1 m/sec)범위의 유속과 함께, 캐소드액의 단면적 유량은 2 내지 3,000 gpm/ft<sup>2</sup> 이상(0.0076 내지 11.36 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>)의 범위를 포함할 수 있다.

[0061] 균질의 헤테로고리 촉매가 바람직하게 캐소드액에서 사용될 수 있다. 균질의 헤테로고리 촉매는, 예를 들어, 하나 이상의 4-하이드록시 피리딘, 아테닌, 황을 함유하는 헤테로고리 아민, 산소를 함유하는 헤테로고리 아민, 아졸, 벤즈이미다졸, 바이피리딘, 퓨란, 이미다졸, 적어도 하나의 5원 고리를 갖는 이미다졸 관련 종, 인돌, 루티딘, 메틸이미다졸, 옥사졸, 페난트롤린, 프테린, 프테리딘, 피리딘, 적어도 하나의 6원 고리를 갖는 피리딘 관련 종, 피롤, 퀴놀린 또는 티아졸, 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0062] 시스템을 위한 바람직한 애노드액은 알칼리 금속 수산화물, 예컨대  $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$  및  $\text{LiOH}$ ; 수산화 암모늄; 황산, 인산 등과 같은 무기 산; 메탄설폰산과 같은 유기 산; 비수용액 및 수용액; 알칼리 할라이드 염, 예컨대,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaBr}$ ,  $\text{LiBr}$  및  $\text{NaI}$ 와 같은 클로라이드, 브로마이드 및 아이오딘 타입; 및  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$  및  $\text{HI}$ 와 같은 할라이드 산을 포함한다. 할라이드 산 및 알칼리 할라이드 염은, 애노드액 구획으로부터 할라이드 가스로서 또는 용해된 수계 생성물로서, 예를 들어 염소, 브롬 또는 요오드를 생성한다. 메탄올 또는 다른 탄화수소 비수계 액체가 사용될 수 있고, 애노드액으로부터 일부 산화된 유기 생성물을 형성한다. 애노드액의 선택은, 공정 반응 및 총 작동 전지 전압을 낮추기 위한 요건에 의해 결정된다. 예를 들어, 애노드에서의 브롬의 형성은 염소 형성에 비하여 현저히 낮은 애노드 전압 전위가 요구되고, 요오드는 브롬보다도 낮은 전압 전위가 요구된다. 이는, 브롬이 애노드액에서 생성될 때, 전기화학적 유닛 모두의 작동에서 현저한 작동 비용 절약을 가능하게 한다. 애노드액에서의 할로젠, 예컨대 브롬의 형성은, 이후 외부 반응에서 사용되어 다른 화합물을 생성할 수 있는데, 예컨대, 알칸과 반응하여 브로모에탄을 형성하고, 이후 에탄올과 같은 알콜 또는 에틸렌과 같은 알켄으로 전환될 수 있고, 반응으로부터의 할로젠 산 부산물은 전기화학적 전지 애노드액으로 다시 재활용될 수 있다.

[0063] 높은 작동 압력에서 전해조 캐소드액의 작동은, 낮은 압력(예를 들어, 대기압)에서보다 이산화탄소가 수계 전해질에 보다 잘 용해되도록 한다. 전기화학적 전지는 다중-전지 스택 디자인으로 약 20 내지 30 psig까지의 압력에서 작동할 수 있으며, 비록 개질이 동반되지만, 100 psig까지에서도 작동할 수 있다. 전해조 애노드액은, 두 개의 전극 구획을 분리시키는 막 상에서 압력 차이를 최소화하기 위하여 동일한 압력 범위에서 작동될 수 있다. 특수한 전기화학적 디자인은, 액체  $\text{CO}_2$  및 초임계  $\text{CO}_2$  작동 범위인 약 60 내지 100 기압 이상까지의 높은 작동 압력에서 전기화학적 유닛을 작동시키는 것이 요구된다.

[0064] 특정 구현에서, 캐소드액 재활용 스트림의 일부는,  $\text{CO}_2$  주입과 함께, 펌프를 이용하거나 또는 역압으로 흐름 제어기를 이용하여 별도로 가압될 수 있으며, 이에 따라 가압된 스트림은 이후 전해조의 캐소드액 구획으로 주입된다. 이러한 구조는 수용액 내에 용해된  $\text{CO}_2$ 의 양을 증가시켜 수율을 향상시킬 수 있다.

[0065] 캐소드액과 애노드액의 작동 온도는 바람직하게 약 -10 내지 95°C, 더욱 바람직하게 5 내지 60°C의 범위이다. 최저의 작동 온도는 사용되는 전해질 및 이들의 어는점으로 제한된다. 일반적으로, 온도가 낮아질수록, 전해질의 수용액 상에서의  $\text{CO}_2$ 의 용해도가 높아지고, 높은 전환 및 전류 효율을 얻는데 도움이 된다. 낮은 작동 온도를 위해 고려해야 할 사항은, 작동 전해조 전지 전압이 높아 낮은 작동 비용에서 화합물을 제조하기 위한 최적화가 요구될 수 있다는 것이다.

- [0066] 전기화학적 전지는, 다양한 고 표면적 캐소드 물질을 갖는 재순환 캐소드 전해질을 갖는 유체-통과형(flow-through) 디자인인 제로 갭(zero gap)을 포함할 수 있다. 다른 디자인들은, 다양한 고 표면적 캐소드 물질을 갖는 침수된 병류가 가득찬 트리클 베드(flooded co-current packed and trickle bed) 디자인, 양극성 스택 전지 디자인 및 높은 압력 전지 디자인을 포함한다.
- [0067] 전기화학적 시스템에 사용하기 위한 애노드는 다양한 시스템 조건에 의존할 수 있다. 산성 애노드액 및 물을 산화시켜 산소 및 수소 이온을 생성하기 위하여, 애노드는 코팅, 바람직하게 귀금속 산화물을 포함한 전기촉매 코팅을 포함할 수 있으며, 귀금속의 예로는, 백금 금속 기관 상에 증착된 금속 및 산화물로서 백금, 로듐 및 금, 및 이들의 조합뿐만 아니라 루테튬 및 이리듐 산화물이고, 예컨대 티타늄, 탄탈륨, 지르코늄 및 니오븀이다. 알칼리성 또는 수산화물 전해질과 같은 다른 애노드액을 위하여, 애노드는, 알칼리성 조건에 적합한 애노드로서 안정한 탄소, 코발트 산화물, 스테인리스 강, 니켈 및 이들의 합금 및 조합을 포함할 수 있다.
- [0068] 본 발명에서, 전기화학적 시스템은 애노드 구획 및 캐소드 구획 사이에 증착된 막을 사용할 수 있다. 양이온 교환형 막, 특히 음이온에 대해 높은 배제(rejection) 효율을 갖는 양이온 교환형 막, 예를 들어 과불소 황산계 이온 교환 막, 예컨대 상표명 듀폰 나피온®(DuPont Nafion®)의 비강화형 N117 및 N120 시리즈, 더욱 바람직하게 PTEE 섬유 강화형 N324 및 N424형, 및 예컨대 플레미온®(Flemion®)이라는 공급 상표 명으로 일본회사들에 의해 제조된 유사하게 관련된 막이 바람직하다. 염소 알칼리 산업에 이용되는 다른 다중-층 과불화 이온 교환 막은, 약 2 이상의 pH보다 높은 애노드액 및 캐소드액에서 효율적으로 작동하는, 카복실산계 막 층에 결합된 술폰산계 막 층의 이중막 구조를 갖는다. 이러한 막은 훨씬 높은 음이온 배제 효율을 갖는다. 이들은 N900 시리즈, 예컨대 N90209, N966, N982 및 2000 시리즈, 예컨대 N2010, N2020 및 N2030, 및 모든 이들의 유형 및 이들의 하위 유형으로서 나피온®이라는 상표로 듀폰사에 의해 판매된다. 음이온 배제가 중요하지 않을 경우, 다양한 양이온 교환 물질로부터 제조되는 탄화수소계 막, 예컨대, 시장에서 얻을 수 있는 것들 중, 아이오낙®(Ionac®)이라는 상표명으로 시부론(Sybron)에 의해 판매되는 것, 셀레미온®(Selemion®)이라는 상표명으로 AGC 엔지니어링(아사히 글라스)에 의해 판매되는 것 및 토쿠야마 소다에 의해 판매되는 것 또한 사용될 수 있다.
- [0069] 예시 전해조 디자인
- [0070] 실험실 실험에서 사용되는 전해조 디자인은 추가의 스페이서 프레임에 갖는 다양한 두께의 고 표면적 캐소드 구조를 포함할 수 있고, 또한 캐소드 전류 컨덕터 백플레이트에 전기적 접촉을 위한 물리적 전지압을 제공할 수 있다.
- [0071] 약 108 cm<sup>2</sup>의 전극 투영 면적을 갖는 전기화학적 벤치 스케일 전지가 다수의 벤치 스케일 실험을 위하여 사용되었다. 전기화학 전지는 1.0 인치(2.54 cm) 두께의 네추럴 폴리프로필렌으로 가공된 두 개의 전극 구획으로 이루어지도록 설계되었다. 애노드 및 캐소드 구획의 외부 치수는 8 인치(20.32 cm) x 5 인치(12.70 cm)이고, 0.375 인치(0.9525 cm) 깊이 및 3.0 인치(7.62 cm) 넓이 및 6 인치(15.24 cm) 높이의 내부의 가공된 리세스를 갖고, 1.0 인치(2.52 cm) 넓이의 평평한 가스켓 밀봉 면적 표면을 갖는다. 리세스 부분에 동일한 거리로 두 개의 구멍을 뚫어 구획 두께를 통과하는 두 개의 전극 컨덕터 포스트를 수용하고, 두 개의 0.25 인치(0.635cm)로 뚫리고 두들겨진 홈은 0.25 인치(0.635cm) 컨덕터 포스트를 통과하는 플라스틱 이음부를 수용하며, 전극 구획으로부터 액체가 밖으로 새지 않도록 주위를 밀봉한다. 전극 프레임은 0.25 인치 배관 스레드(threaded) 구멍을 갖는 상부 및 하부 흐름 분배 구멍이 뚫리고, 전지의 상부 및 하부에서 전지 프레임의 외부에 설치되는 플라스틱 이음부를 가져 흐름을 전지 프레임의 안과 밖으로 제공하고, 리세스 영역의 모서리에서 45도 사면을 통해 12 개의 0.125 인치(0.3175 cm) 구멍이 상부 및 하부의 흐름 분배 구멍이 뚫려, 평평한 전극 표면에 걸쳐서 및 구획의 고 표면적 전극 두께를 통해 동등한 흐름 분배를 제공한다.
- [0072] 애노드 구획 전지 프레임을 위하여, 이면 상에 용접된 두 개의 0.25인치( 0.635 cm) 티타늄 직경의 컨덕터 포스트를 갖는, 0.060 인치(0.1524 cm)의 두께 및 2.875 인치(7.3025 cm)의 폭 및 5.875 인치(14.9225 cm)의 길이를 갖는 애노드가 전극 구획 리세스 영역의 두 개의 뚫린 구멍을 통해 장착되었다. 리세스 깊이에서의 애노드의 위치 깊이(positioning depth)는 애노드 뒤에 플라스틱 스페이서를 추가하여 조절되었고, 전지 프레임 리세스에의 애노드 모서리는 의료용 에폭시를 이용하여 밀봉하였다. 애노드 상의 전기화학적 촉매 코팅은, 산 내에서 산소 방출을 위해 적합한, 0.060 인치(0.1524cm) 두께의 티타늄 기관 상의 이리듐 산화물계 코팅인, 워터 스타 WS-32(Water Star WS-32)였다. 또한, 애노드 구획은 또한, 애노드 및 막 사이에 위치한 애노드 접힌 스크린



(3번 접힘)인, 이리듐 산화물계 산소 방출 코팅을 갖는, 디노라 노쓰 아메리카(DeNora North America) (EC626)로부터의 0.010 인치(0.0254 cm) 두께의 티타늄 확장된 금속 물질을 사용하였고, 제로 갭 애노드 구조(막과 접한 애노드)를 제공하기 위하여, 및 캐소드 면으로부터 전지압을 갖는 애노드 면으로부터의 막에 대한 압력을 제공하기 위하여 사용하였다.

[0073] 캐소드 구획 전지 프레임을 위하여, 이면 상에 용접된 두 개의 0.25 인치(0.635 cm) 직경의 316L SS 컨덕터 포스트를 갖는 0.080 인치(0.2032 cm)의 두께, 2.875 인치(7.3025 cm)의 폭 및 5.875 인치(14.9225 cm) 길이를 갖는 316L의 스테인리스 강 캐소드가 전극 구획 리세스 영역 내에 뚫린 두 개의 구멍을 통해 장착되었다. 리세스 깊이에서의 캐소드의 위치 깊이는 캐소드 뒤에 플라스틱 스페이서를 추가하여 조절되었고, 전지 프레임 리세스에의 애노드 모서리는 고속 경화형 의료용 에폭시를 이용하여 밀봉하였다.

[0074] 구리 바가 두 개의 애노드 포스트와 캐소드 포스트 사이에 연결되어 전극 백플레이트에 전류를 분배하였다. 전지는, 약 60 in-lbs 힘의 압축력으로 0.25 인치(0.635 cm) 볼트 및 너트를 이용하여 어셈블리되고 압축되었다. 전지 프레임, 프레임 스페이서 및 막 사이의 밀봉 가스켓으로서 네오프렌 엘라스토머 가스켓(0.0625 인치(0.159 cm)의 두께)이 사용되었다.

[0075] 실시예 1

[0076] 상기 전지를, 전도성 은 에폭시를 사용하여, 316L SS 백 컨덕터 플레이트 상에 실장된 0.010 인치(0.0254 cm) 두께의 인듐 포일로 어셈블리하였다. 다중-적층된 고 표면적 캐소드는, 망형 구리 섬유 기관 상에 약 25 마이크론 두께로 미리 적용된 무전해 주석 층 상에 적층된 약 1 마이크론 두께의 무전해 적용된 인듐 층을 포함하였다. 기재 구리 섬유 구조는 온라인 인터넷 판매처인 PestMall.com(애니터 페스트 컨트롤 사(Anteater Pest Control Inc.))로부터 수득한 구리 망형 매쉬였다. 망형 매쉬 내의 구리 섬유 치수는 0.0025 인치(0.00635 cm)의 두께 및 0.010 인치(0.0254 cm)의 폭을 가졌다. 제조된 고 표면적 캐소드 물질을 1.25 인치(3.175 cm)의 두께 및 6 인치(15.24 cm)의 높이 및 3 인치(7.62 cm)의 넓이를 갖는 패드로 접었고, 이는 캐소드 구획 치수를 채웠고, 0.875 인치(2.225 cm) x 약 0.25 인치(0.635 cm)인 조절된 구획 두께(스페이서 추가)를 초과하였다. 제조된 캐소드는, 평평한 캐소드 플레이트 영역의 약 31배인 영역을 위하여, 약 3,171 cm<sup>2</sup>의 계산된 표면적, 91% 공극 부피 및 12.3 cm<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>의 비표면적을 가졌다. 캐소드 패드는 압축성이었고, 스프링력을 제공하여 캐소드 플레이트 및 막과 접촉하였다. 0.125인치(0.3175 cm)의 매우 큰 구멍을 갖는 매우 얇은(0.002 인치 두께) 플라스틱 스크린의 두 개의 층은 캐소드 매쉬와 나피온® 324 막 사이에 설치되었다. 네오프렌 가스켓(0.0625 인치 (0.159 cm) 두께)가 전지 프레임과 막 사이의 밀봉 가스켓으로서 사용되었다. 애노드액 구획 내의 애노드 상의 전기화학적 촉매 코팅은, 산 내에서 산소 방출에 적합한 이리듐 산화물계 코팅인 워터 스타 WS-32였다. 또한, 애노드 구획은 이리듐 산화물계 산소 방출 코팅과 함께, 디노라 노쓰 아메리카(EC626)로부터 입수 가능한 0.010 인치(0.0254 cm) 두께의 티타늄 확장된 금속 물질인, 애노드와 막 사이에 위치한 3번 접힌 스크린을 사용하였고, 제로 갭 애노드 구조(막과 접한 애노드)를 제공하기 위하여, 및 캐소드 면으로부터 접지압을 갖는 애노드 면으로부터의 막에 대한 압력을 제공하기 위하여 사용하였다.

[0077] 전지 어셈블리는 스테인리스 강 볼트로 조여졌으며, 전지 스테이션 내로 실장되었고, 이는 캐소드액 유리기, 원심성의 캐소드액 순환 펌프, 주입 전지 pH 및 배출 전지 pH 센서, 배출 용액 스트림 상의 온도 센서를 갖는 도 1에 나타낸 것과 동일한 구조를 갖는다. 5 마이크론 스테인리스 강 프릿(frit) 필터가 이산화탄소를 캐소드액 유리기 부피 내의 용액 내로 살포하는데 사용되어, 용해된 이산화탄소를 캐소드액 전지 주입으로 되돌아가는 재순환 스트림 내로 제공한다.

[0078] 사용되는 애노드액은, 98% 황산 및 탈이온수 시약으로부터 제조된, 희석된 5 부피% 황산 용액이었다.

[0079] 이번 실험 조작에서, 시스템은 2 gm/L의 포타슘 바이카보네이트가 첨가된 0.4 몰의 포타슘 설페이트 수용액을 함유하는 캐소드액 조성물로 작동되었고, 최종 pH 6.60까지 이산화탄소와 함께 살포되었다.

[0080] 작동 조건:

[0081] 배치 캐소드액 재순환 작동

- [0082]           애노드액 용액:   0.92 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- [0083]           캐소드액 용액:   0.4 M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0.14 mM KHCO<sub>3</sub>
- [0084]           캐소드액 유량:   2.5 LPM
- [0085]           캐소드액 유속:   0.08 ft/sec
- [0086]           적용된 전지 전류: 6 amp (6,000 mA)
- [0087]           캐소드액 pH 범위: 5.5-6.6, 캐소드액 용액 재순환 루프에 포타슘 바이카보네이트를 주기적으로 첨가함으로써 제어됨. 캐소드액 pH는 시간에 따라 감소하고, 포타슘 바이카보네이트의 첨가에 의해 제어됨.
- [0088]           결과:
- [0089]           전지 전압 범위: 3.39-3.55 볼트(캐소드액 pH가 떨어질 때 약간 감소된 전압)
- [0090]           작동 시간: 6 시간
- [0091]           폼산염 페리데이 수율: 32-35%로 안정됨, 주기적으로 샘플을 채취하여 계산됨. 도 7 참조.
- [0092]           최종 폼산염 농도: 9,845 ppm
- [0093]           실시예 2
- [0094]           동일한 캐소드와 함께, 실시예 1에서와 동일한 전지가 사용된 것으로서, 작동이 완료된 후에 전기화학적 전지 내에 있을 동안 물로 세정되었고, 이후 이러한 작동을 위해 사용되었다.
- [0095]           이번 실험 조작에서, 시스템은 40 gm/L의 포타슘 바이카보네이트가 첨가된 0.375 몰의 포타슘 설페이트 수용액을 함유하는 캐소드액 조성물로 작동되었고, 최종 pH 7.05까지 이산화탄소와 함께 살포되었다.
- [0096]           작동 조건:
- [0097]           배치 캐소드액 재순환 작동
- [0098]           애노드액 용액:   0.92 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- [0099]           캐소드액 용액:   0.4 M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0.4 M KHCO<sub>3</sub>
- [0100]           캐소드액 유량:   2.5 LPM
- [0101]           캐소드액 유속:   0.08 ft/sec
- [0102]           적용된 전지 전류: 6 amp (6,000 mA)
- [0103]           캐소드액 pH 범위: 작동 동안 시간에 따라 7.5로부터 6.75로 선형으로 감소함.
- [0104]           결과:
- [0105]           전지 전압 범위: 3.40-3.45 볼트
- [0106]           작동 시간: 5.5 시간
- [0107]           폼산염 페리데이 수율: 52%로 안정되고, 캐소드액 pH가 감소함에 따라서, 시간에 따라 44%로 천천히 감소함. 도 8 참조.
- [0108]           최종 폼산염 농도: 13,078 ppm

- [0109] 실시예 3
- [0110] 동일한 캐소드와 함께, 실시예 1 및 2에서와 동일한 전지가 사용된 것으로서, 작동이 완료된 후에 전기화학적 전지 내에 있을 동안 물로 세정되었고, 이후 이러한 작동을 위해 사용되었다.
- [0111] 이번 실험 조작에서, 시스템은 40 gm/L의 포타슘 바이카보네이트가 첨가된 0.200 몰의 포타슘 설페이트 수용액을 함유하는 캐소드액 조성물로 작동되었고, 최종 pH 7.10까지 이산화탄소와 함께 살포되었다.
- [0112] 작동 조건:
- [0113] 배치 캐소드액 재순환 작동
- [0114] 애노드액 용액: 0.92 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- [0115] 캐소드액 용액: 0.2 M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0.4 M KHCO<sub>3</sub>
- [0116] 캐소드액 유량: 2.5 LPM
- [0117] 캐소드액 유속: 0.08 ft/sec
- [0118] 적용된 전지 전류: 9 amp (9,000 mA)
- [0119] 캐소드액 pH 범위: 작동 동안 시간에 따라 7.5로부터 6.65로 선형으로 감소하고, 추가의 고체 KHCO<sub>3</sub>가 210, 252 및 290분에서 10 gm 증분으로 캐소드액 루프에 추가되어 최종 작동 부분에서 pH 약 7까지 pH를 되돌렸다.
- [0120] 결과:
- [0121] 전지 전압 범위: 3.98-3.80 볼트
- [0122] 작동 시간: 6.2 시간
- [0123] 폼산염 패러데이 수율: pH 6.65에서 75%로부터 60%로 감소하고, 고체 포타슘 바이카보네이트를 210, 252 및 290분에서 10 gm 증분으로 캐소드액 루프에 추가할 때 75%로 증가하고, 캐소드액의 pH가 6.90로 감소함에 따라서 시간에 따라 68%로 서서히 감소함. 도 9 참조.
- [0124] 최종 폼산염 농도: 31,809 ppm.
- [0125] 실시예 4
- [0126] 동일한 캐소드와 함께, 실시예 1, 2 및 3에서와 동일한 전지가 사용된 것으로서, 작동이 완료된 후에 전기화학적 전지 내에 있을 동안 물로 세정되었고, 이후 이러한 작동을 위해 사용되었다.
- [0127] 이번 실험 조작에서, 시스템은 1.40 몰의 포타슘 바이카보네이트(120 gm/L KHCO<sub>3</sub>)를 함유하는 캐소드액 조성물로 작동되었고, 최종 pH 7.8까지 이산화탄소와 함께 살포되었다.
- [0128] 작동 조건:
- [0129] 배치 캐소드액 재순환 작동
- [0130] 애노드액 용액: 0.92 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- [0131] 캐소드액 용액: 1.4 M KHCO<sub>3</sub>
- [0132] 캐소드액 유량: 2.6 LPM
- [0133] 캐소드액 유속: 0.09 ft/sec

- [0134] 적용된 전지 전류: 11 amp (11,000 mA)
- [0135] 캐소드액 pH 범위: 작동 동안, 시간에 따라 7.8로부터 7.48의 최종 pH까지 선형으로 감소함.
- [0136] 결과:
- [0137] 전지 전압 범위: 3.98-3.82 볼트
- [0138] 작동 시간: 6 시간
- [0139] 폼산염 패러데이 수율: 63%이고, 약 54 내지 55%에서 정착됨. 도 10 참조.
- [0140] 최종 폼산염 농도: 29,987 ppm.

[0141] 예언적 실시예 5

- [0142] 이 실험은 막 나노-여과(NF)에 의한 포타슘 카보네이트/바이카보네이트 지지 전해질로부터 생성물 포타슘 폼산염의 분리를 고려하였다(도 10 참조). 실험은 두 개의 상업적 NF 막을 포함하였다. 공급물 용액은 1.2 M  $\text{KHCO}_3$  + 0.6 M K-폼산염을 포함하였고, 이의 pH는 세 개의 분리된 작동을 위해(각 막을 위해) 7, 9 및 11로 조절되었다.
- [0143] 모든 NF 실험은, 40 bar(580 psig)의 적용 압력 및 50 °C에서 GE-오스모닉세페이퍼미아터(GE-OsmonicSepapermeator) (0.0137 m<sup>2</sup>의 활성 막 부분)로 수행되었다. 각각의 작동 중에, 3 리터의 공급물 용액이 통과하였고, 투과물은 (부피를 측정하기 위하여) 측정 실린더 내에서 수집되었고 흐른 시간을 기록하였다. 이후 투과물은 총 카보네이트( $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ ) 및 폼산염을 위해 분석되었다. 이러한 데이터로부터, 투과도(L/m<sup>2</sup> h bar) 및 용질 배제(%)가 하기 식으로 계산되었다:

[0144] 
$$\text{투과도} = \frac{\text{수득된 부피}(L)}{\text{막 영역}(m^2) \times \text{경과 시간}(h)}$$

[0145] 
$$\% \text{배제} = \frac{[S]_{\text{공급물}} - [S]_{\text{투과물}}}{[S]_{\text{공급물}}} \times 100$$

[0146] [S]는 폼산염 또는 총 카보네이트일 수 있는 용질의 몰 농도를 나타낸다.

[0147] 예상되는 결과를 하기에 요약하였다:

[0148] GE-데살(GE-Desal) DK 막

[0149]

공급물 pH	%배제		투과도 (L/m <sup>2</sup> h bar)
	총 카보네이트	폼산염	
7	11.4	2.2	1.72
9	30.3	-9.7	1.07
11	81.8	-46.3	0.36

[0150] 다우-필름텍(DOW-Filmtec) NF270 막

[0151]

공급물 pH	%배제		투과도 (L/m <sup>2</sup> h bar)
	총 카보네이트	폼산염	
7	11.0	2.6	1.91
9	29.5	-5.4	1.20
11	80.1	-43.8	0.44

- [0152] 예언적 실시예 6
- [0153] 단일 투과 실험이, 1.2M  $\text{KHCO}_3$  + 1.2M K-폼산염을 포함하는 폼산염이 풍부한 공급물 용액을 이용하여, DK 막으로 수행되었다. 실험은 pH 11에서 수행될 수 있고 모든 다른 조건은 상기 실시예 1과 동일하다.
- [0154] 이러한 실험은, 총 카보네이트 및 폼산염에 대해 각각 79.9% 및 -33.8%의 배제를 나타내었다. 투과도는  $0.32 \text{ L/m}^2 \text{ h bar}$  였다.
- [0155] 실시예 7
- [0156] 캐소드로서 무전해 도금된 인듐 코팅을 갖는 701 gm의 주석 샷(0.3-0.6 mm 직경) 매질을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1, 2 및 3과 동일한 전지를 사용하였다. 캐소드 구획의 두께는 0.875 인치였다.
- [0157] 이번 실험 조작에서, 시스템은 1.40 몰의 포타슘 바이카보네이트(120 gm/L  $\text{KHCO}_3$ )를 함유하는 캐소드액 조성물로 작동되었고, 최종 pH 8.0까지 이산화탄소와 함께 살포되었다.
- [0158] 전지는 처음 7.3 시간 동안에는 오버플로우 없이 배치 조건에서 작동되었고, 이후 1.40 몰의 포타슘 바이카보네이트 공급물이 캐소드액에 약 1.4 mL/min의 속도로 도입되어 오버플로우가 수득 및 측정되었고, 루프의 샘플이 폼산염 농도 분석을 위하여 수집되었다.
- [0159] 작동 조건:
- [0160] 배치 캐소드액 재순환 작동
- [0161] 애노드액 용액: 0.92 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$
- [0162] 캐소드액 용액: 1.4 M  $\text{KHCO}_3$
- [0163] 캐소드액 유량: 3.2 LPM
- [0164] 적용된 전지 전류: 6 amp (6,000 mA)
- [0165] 캐소드액 pH 범위: 작동 동안, 약 8.0의 pH로부터 최종 pH 7.50으로 시간에 따라 선형으로 감소하였다.
- [0166] 결과:
- [0167] 전지 전압 범위: 3.98-3.82 볼트
- [0168] 작동 시간: 배치 모드: 7.3 시간
- [0169] 공급물 및 생성물 오버플로우: 47시간에서 작동의 마지막까지 7.3 시간.
- [0170] 배치 작동 기간 동안 폼산염 페러데이 효율은 42% 내지 52%였고, 폼산염 농도가 10,490 ppm까지 상승하였다. 공급물 및 오버플로우 기간 동안, 주기적으로 계산된 효율은 32% 내지 49%로 다양하였다. 평균 전환 효율은 약 44%였다. 공급물 및 오버플로우 기간 동안 폼산염 농도는 10,490 내지 48,000 ppm으로 다양하였다. 전지 전압은 약 4.05 볼트에서 시작하였고, 3.80 볼트에서 끝났다.
- [0171] 실시예 8
- [0172] 대략 80 mL 총 부피의 3-구획 글라스 전지를 이용하여 전기 분해가 수행되었다. 전지는 테플론 부싱으로 고정된 가스로 설계되었다. 구획은 2 글라스 프리트에 의해 분리되었다. 3-전극 어셈블리가 사용되었다. 하나의 구획은 기재된 바와 같이, 수계 전해질 및 촉매가 포함된 기준 전극(아큐멧(Accumet) 은/은 클로라이드) 및 작용 전극을 포함하였다. 기재된 바와 같이, 중앙 구획 또한 전해질 및 촉매 용액을 포함하였다. 세 번째 구획은,

약 4.5의 pH로 CO<sub>2</sub>와 살포된 0.5 몰의 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 전해질 수용액으로 채워졌고, 상대 전극(텔프로(TELPRO)(스테퍼드, 텍사스(Stafford, TX))) - 혼합된 금속 산화물 전극)을 포함하였다. 실험 중에 작용 전극 구획은 이산화탄소로 폐지되었다. 폼산을 위하여 용액이 이온 크로마토그래피에 의해 측정하였고, 전기 분해 전(빈칸) 및 후에 용액을 분석하였다. 실험은 전위차 조건 하에서, 6 채널 아르빈 인스트루먼트(Arbin Instruments) MSTAT를 이용하여, 약 1.5 시간 동안 -1.46 또는 -1.90 볼트 대 SCE 기준 전극에서의 작동이 수행되었다.

캐소드 평가	실험 명	생성된 포름산염 (ppm)	폼산염 수율%	적용된 전위 (V)	전류 (mA)	시간 (hr)
주석 포일 상의 전착 인듐	DK80	1,818	75.8	-1.9	50	1.5
주석 포일 상의 전착 인듐	DK82	1,956	64.0	-1.9	58.5	1.5
미처리된 주석 포일	DK80	1,260	54.3	-1.9	44.5	1.5
구리 포일 상의 전착 인듐	DK83	1,887	31.7	-1.9	123	1.5
주석 포일 (비처리)	DK80	604	18.0	-1.9	54.8	1.5
무전해 인듐 코팅을 갖는 구리 스크린	DK79	1,813	30.6	-1.46	97.9	1.5
200°C에서 어닐링된 무전해 인듐을 갖는 구리 스크린	DK78	1,387	43.9	-1.46	63.6	1.5

[0173]

[0174]

실시예 9

[0175]

캐소드로서 주석 포일 코팅을 사용하고, 890.5 gm의 주석 샷(3 mm 직경) 매질을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1, 2 및 3과 동일한 전지를 사용하였다. 캐소드 구획의 두께는 1.25 인치였고, 시스템은 공급물 주입 없이 배치 모드로 수행되었다. 이산화탄소가 살포되어 캐소드액 유리기 내의 용액이 포화되었다.

[0176]

주석 패킹된 베드 캐소드 세부 사항:

[0177]

무게: 890.5 gm의 주석 샷

[0178]

주석 샷: 3 mm의 평균 크기

[0179]

총 구획 부피: 369 cm<sup>3</sup>

[0180]

계산된 주석 비드 표면적: 4,498 cm<sup>2</sup>

[0181]

계산된 패킹된 베드 캐소드 비표면적: 12.2 cm<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>

[0182]

계산된 패킹된 베드 공극 부피: 34.6%

[0183]

이번 실험 조작에서, 시스템은 1.40 몰의 포타슘 바이카보네이트(120 gm/L KHCO<sub>3</sub>)를 함유하는 캐소드액 조성물로 작동되었고, 최종 약 pH 8.0까지 이산화탄소와 함께 살포되었다.

[0184]

전지는 오버플로우 없이 배치 조건에서 작동되었고, 캐소드액 루프 샘플이 폼산염 농도 분석을 위하여 주기적으로 수집되었다.

- [0185] 작동 조건:
- [0186] 배치 캐소드액 재순환 작동
- [0187] 애노드액 용액: 0.92 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- [0188] 캐소드액 용액: 1.4 M KHCO<sub>3</sub>
- [0189] 캐소드액 유량: 3.2 LPM (상향 유동)
- [0190] 캐소드액 유속: 0.068 ft/sec
- [0191] 적용된 전지 전류: 6 amp (6,000 mA)
- [0192] 캐소드액 pH 범위: 작동 동안 약 7.62의 pH로부터 최종 pH 7.73까지 시간에 따라 천천히 선형으로 증가.
- [0193] 결과:
- [0194] 전지 전압 범위: 3.84 볼트에서 시작하여 3.42 볼트로 천천히 감소함.
- [0195] 작동 시간: 배치 모드, 19 시간
- [0196] 폼산염 페러데이 효율은 약 65%에서 시작하였고, 10 시간 후에 36%로, 19시간 후에 18.3%로 감소하였다. 최종 폼산염 농도는, 19시간 작동 끝에 20,500 ppm에서 끝났다. 도 11 및 12 참조.
- [0197] 실시예 10
- [0198] 캐소드로서 전도성 은 에폭시를 사용하여, 316L SS 백 컨택터 플레이트 상에 실장된 0.010 인치(0.0254 cm) 두께의 인듐 포일을 갖고, 805 gm의 인듐 코팅된 주석 샷(3 mm 직경) 매질을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1, 2 및 3과 동일한 전지를 사용하였다. 캐소드 구획의 두께는 1.25 인치였고, 시스템은 공급물 주입 없이 배치 모드로 수행되었다. 이산화탄소가 살포되어 캐소드액 유리기 내의 용액이 포화되었다. 주석 샷은 실시예 1-4에서 기재된 방법과 동일한 방법으로 주석-코팅된 구리 매쉬 상에서 인듐으로 무전해 도금되었다. 인듐 코팅은 두께로 약 0.5 - 1.0 마이크론이었다.
- [0199] 인듐 코팅된 주석 샷 패키징된 베드 캐소드 세부 사항:
- [0200] 무게: 890.5 gm, 주석 샷 상의 인듐 코팅
- [0201] 인듐 코팅된 주석 샷: 3 mm의 평균 크기
- [0202] 총 구획 부피: 369 cm<sup>3</sup>
- [0203] 계산된 주석 비드 표면적: 4,498 cm<sup>2</sup>
- [0204] 패키징된 베드 캐소드 비표면적: 12.2 cm<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>
- [0205] 패키징된 베드 공극 부피: 34.6%
- [0206] 이번 실험 조작에서, 시스템은 1.40 몰의 포타슘 바이카보네이트(120 gm/L KHCO<sub>3</sub>)를 함유하는 캐소드액 조성물로 작동되었고, 최종 약 pH 8.0까지 이산화탄소와 함께 살포되었다.
- [0207] 전지는 오버플로우 없이 배치 조건에서 작동되었고, 캐소드액 루프 샘플이 폼산염 농도 분석을 위하여 주기적으로 수집되었다.

- [0208] 작동 조건:
- [0209] 배치 캐소드액 재순환 작동
- [0210] 애노드액 용액: 0.92 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- [0211] 캐소드액 용액: 1.4 M KHCO<sub>3</sub>
- [0212] 캐소드액 유량: 3.0 LPM (상향 유동)
- [0213] 캐소드액 유속: 0.068 ft/sec
- [0214] 적용된 전지 전류: 6 amp (6,000 mA)
- [0215] 캐소드액 pH 범위: 작동 동안 약 7.86의 pH로부터 최종 pH 5.51까지 시간에 따라 천천히 선형으로 감소.
- [0216] 결과:
- [0217] 전지 전압 범위: 3.68 볼트에서 시작하여 3.18 볼트로 천천히 감소함.
- [0218] 작동 시간: 배치 모드, 24 시간
- [0219] 폼산염 페리데이 효율은 약 100%에서 시작하였고, 60% 내지 85% 사이에서 다양하였으며, 24시간 후에 약 60%에서 끝났다. 최종 폼산염 농도는 24 시간 작동 끝에 약 60,000 ppm에서 끝났다. 높은 폼산염 농도에서 샘플의 회석 오차는 수율 번호에서 나타나는 가변성을 제공한다. 도 13 및 14 참조.
- [0220] 실시예 11
- [0221] 구리 매쉬 캐소드 상에서 주석 전기화학적 촉매 코팅 상 새롭게 제조된 인듐을 갖는 실시예 1, 2 및 3과 동일한 전지가 사용되었다. 제조된 캐소드는 약 3,171 cm<sup>2</sup>의 계산된 표면적, 평평한 캐소드 플레이트 영역에 비해 약 31배의 면적, 91% 공극 부피 및 12.3 cm<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>의 비표면적을 가졌다.
- [0222] 이번 실험 조작에서, 시스템은 1.40 몰의 포타슘 바이카보네이트(120 gm/L KHCO<sub>3</sub>)를 함유하는 캐소드액 조성물로 작동되었고, 최종 pH 7.8까지 이산화탄소와 함께 살포되었다.
- [0223] 전지는 처음 작동 8시간 동안 재순환 배치 모드에서 작동되어 약 20,000 ppm까지의 캐소드액 폼산염 이온 농도를 얻었고, 이후 1.4 M 포타슘 바이카보네이트의 새로운 공급물이 약 1.2 mL/min의 공급물 속도로 캐소드액에 계량되었다. 오버플로우 부피가 수득되었고 부피가 수집되었으며, 오버플로우 및 캐소드액 루프 샘플이 폼산염을 위하여 이온 크로마토그래피에 의해 샘플링되고 분석되었다.
- [0224] 작동 조건:
- [0225] 캐소드: 구리 매쉬 기관 상에서 주석 상 무전해 인듐
- [0226] 캐소드액 재순환 가동과 함께 계속적인 공급 - 11.5 일
- [0227] 애노드액 용액: 0.92 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- [0228] 캐소드액 용액: 1.4 M KHCO<sub>3</sub>
- [0229] 캐소드액 유량: 3.2 LPM
- [0230] 캐소드액 유속: 0.09 ft/sec

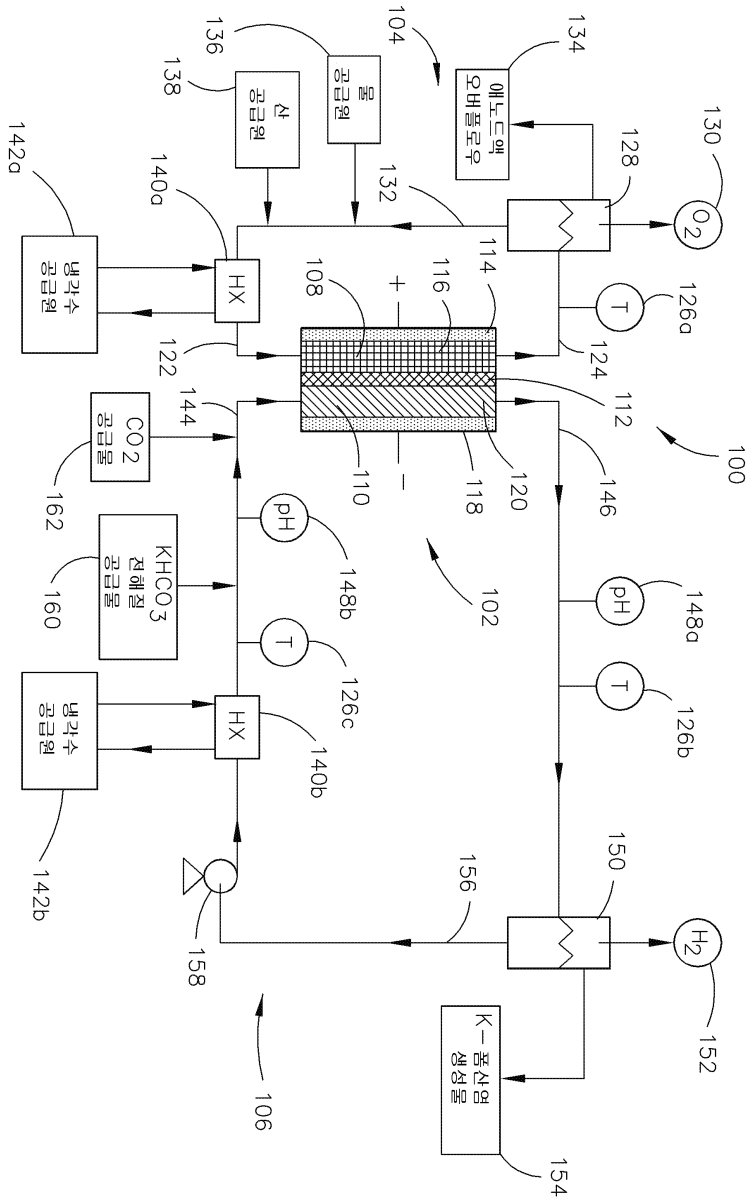


- [0231] 적용된 전지 전류: 6 amp (6,000 mA)
- [0232] 결과:
- [0233] 전지 전압 대 시간: 도 15는 전기 전압 대 시간의 결과를 나타내는 것으로, 초기 시작 이후 11.5일에 걸쳐 약 3.45 볼트의 안정된 작동 전압을 나타낸다.
- [0234] 지속적인 작동 시간: 11.5일
- [0235] 폼산염 농도 대 시간: 도 16은 폼산염 농도 대 시간의 결과를 나타낸다.
- [0236] 폼산염 패러데이 수율: 도 17은 수득된 샘플로부터 폼산염 수율을 측정한, 계산된 폼산염 전류 효율 대 시간을 나타낸다.
- [0237] 최종 폼산염 농도: 약 28,000 ppm
- [0238] 캐소드액 pH: 도 18은 11.5일에 걸쳐 캐소드액 pH 변화를 나타내는 것으로서, pH 7.8로부터 pH 7.5로 서서히 감소한다. 작동 동안 공급물 속도는 변하지 않지만, 임의의 최적의 작동 pH 범위에서 일정한 캐소드액 pH를 유지하기 위하여 서서히 증가하거나 감소할 수 있다.
- [0239] 실시예 12
- [0240] 구리 매쉬 캐소드 상에서 주석 전기화학적 촉매 코팅 상 새롭게 제조된 인듐을 갖는 실시예 1, 2 및 3과 동일한 전지가 사용되었다. 제조된 캐소드는 약 3,171 cm<sup>2</sup>의 계산된 표면적, 평평한 캐소드 플레이트 영역에 비해 약 31배의 면적, 91% 공극 부피 및 12.3 cm<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>의 비표면적을 가졌다.
- [0241] 이번 실험 조작에서, 시스템은 1.40 M의 포타슘 바이카보네이트(120 gm/L KHCO<sub>3</sub>)를 함유하는 캐소드액 조성물로 작동되었고, 사용되기 전 최종 pH 7.8까지 이산화탄소와 함께 살포되었다.
- [0242] 전지는 처음 작동 8시간 동안 재순환 배치 모드에서 작동되어 약 20,000 ppm까지의 캐소드액 폼산염 이온 농도를 얻었고, 이후 1.4 M 포타슘 바이카보네이트의 새로운 공급물이 약 1.2 mL/min의 공급물 속도로 캐소드액에 계량되었다. 오버플로우 부피가 수집되었고 부피가 측정되었으며, 오버플로우 및 캐소드액 루프 샘플이 폼산염을 위하여 이온 크로마토그래피에 의해 샘플링되고 분석되었다.
- [0243] 작동 조건:
- [0244] 캐소드: 구리 매쉬 기관 상의 주석 상 무전해 인듐
- [0245] 캐소드액 재순환 가동과 함께 지속적인 공급 - 21 일
- [0246] 애노드액 용액: 0.92 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- [0247] 캐소드액 용액: 1.4 M KHCO<sub>3</sub>
- [0248] 캐소드액 유량: 3.2 LPM
- [0249] 캐소드액 유속: 0.09 ft/sec
- [0250] 적용된 전지 전류: 6 amp (6,000 mA)
- [0251] 결과:
- [0252] 전지 전압 대 시간: 전지는, 인듐 포일 컨덕터 백 플레이트에 대한 캐소드의 불충분한 전기적 전지압 때문에, 다른 전지보다 높은 작동 전압인 약 4.40 볼트를 나타내었다. 전지는 연장된 작동에 대한 구동을 유지하였다.
- [0253] 지속적인 작동 시간: 21일

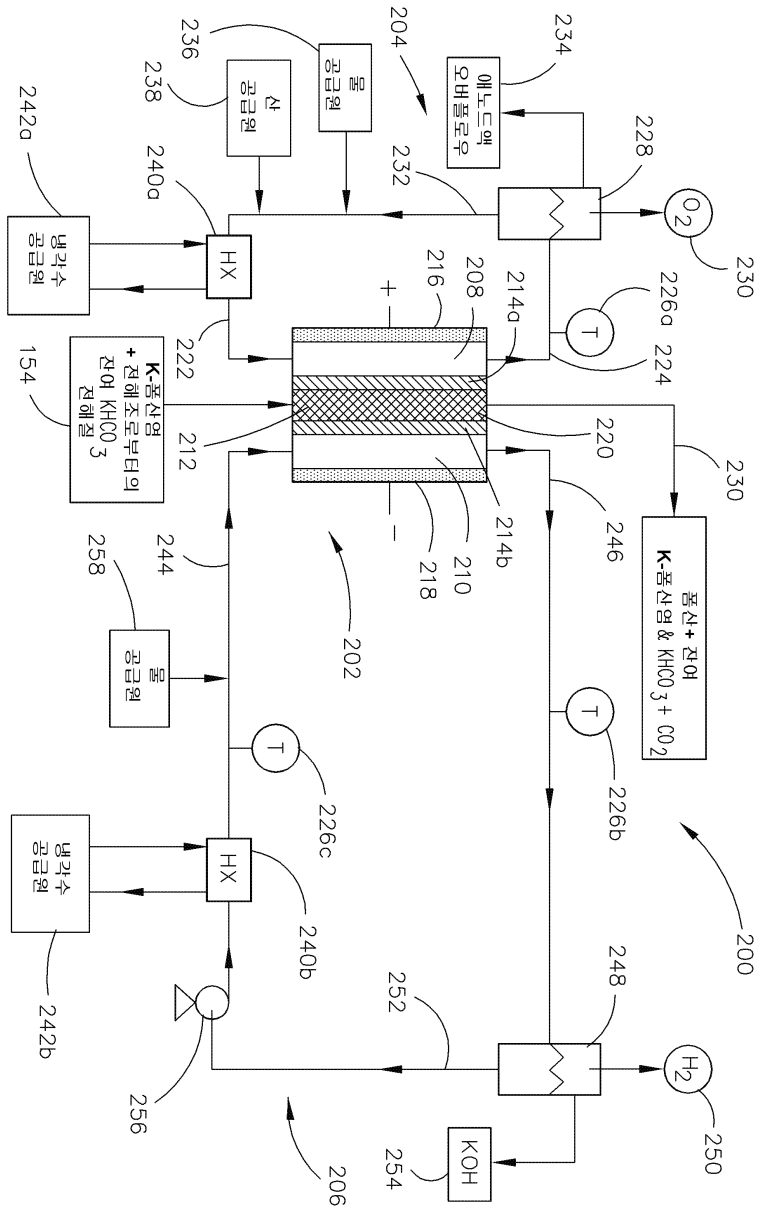
- [0254] 폼산염 패러데이 수율: 도 19는 수득된 샘플로부터 폼산염 수율을 측정함, 계산된 폼산염 전류 효율 대 시간을 나타낸다. 폼산염 패러데이 전류 효율은 16일 후 20% 범위로 감소하였다.
- [0255] 폼산염 농도 대 시간: 도 20은 폼산염 농도 대 시간의 결과를 나타낸다. 21번째 날에, 6 암페어 작동 속도로 전지 작동 중, 0.5 gm의 인듐(III) 카보네이트가 캐소드액에 추가되었다. 인듐 추가 전에 캐소드액 작동 루프 내의 폼산염 농도는 11,330 ppm이었고, 구동 21일 후에 유닛이 멈추었을 때, 8시간 후 13,400 ppm으로 증가하고, 16시간 후 14,100 ppm으로 증가하였다.
- [0256] 캐소드액 pH: 도 21은 계속적인 구동 기간에 걸친 캐소드액 pH 변화를 나타내는 것으로, 공급물 펌프가 펌핑을 멈추었을 때인 16일 근처의 벗어난 데이터 지점을 제외하고는, 7.6 내지 7.7 pH로 구동되었다. 공급물 속도는 작동 중에 변하지 않았지만, 최적 범위로 일정한 pH 구동을 유지하기 위하여 증가하거나 감소할 수 있었다.
- [0257] 본 개시내용 및 이의 수반되는 많은 이점은 상기한 설명에 의해 이해될 것으로 여겨지고, 본원의 범주 및 취지를 벗어나지 않거나 이의 물질의 모든 이점을 버리지 않고 이의 구성요소의 형태, 구성 및 배열에 다양한 변화가 만들어질 수 있음이 분명하다. 본원에 상기 기재된 형태는 단지 이의 예시적인 실시양태일 뿐이고, 하기 특허청구범위는 상기 변화를 포괄하고 포함하는 것으로 의도된다.

도면

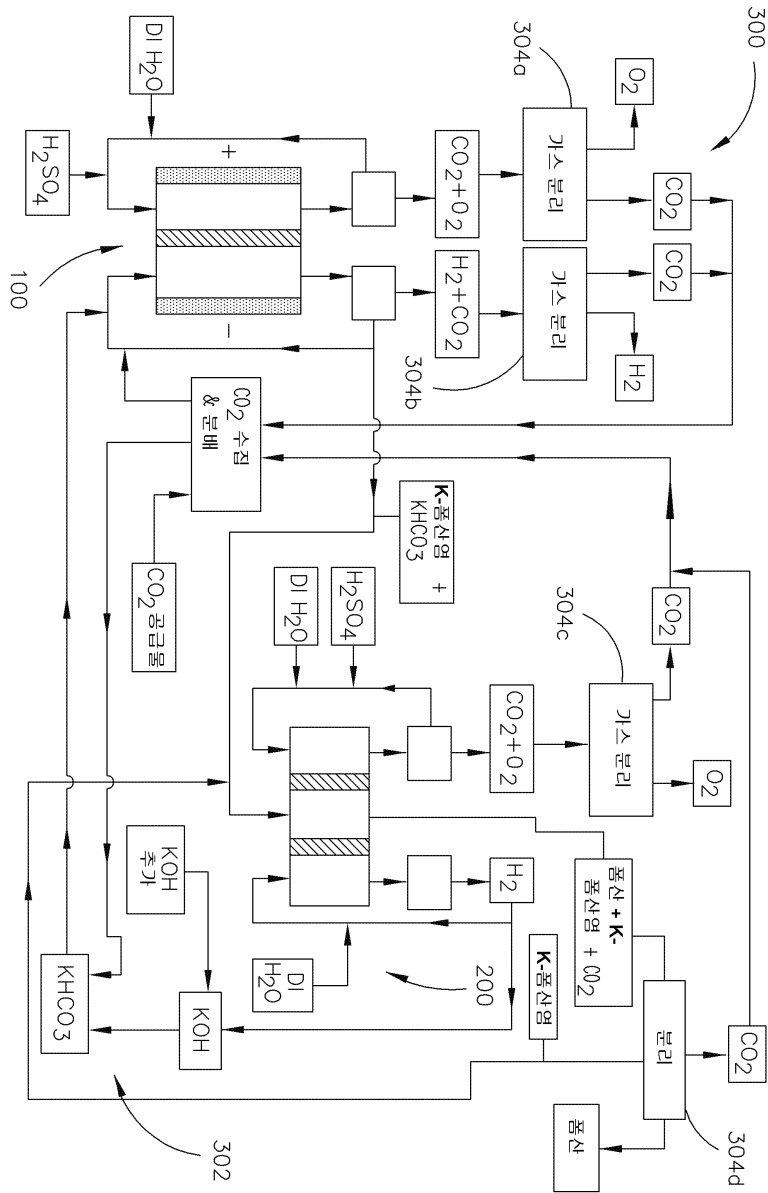
도면1



도면2

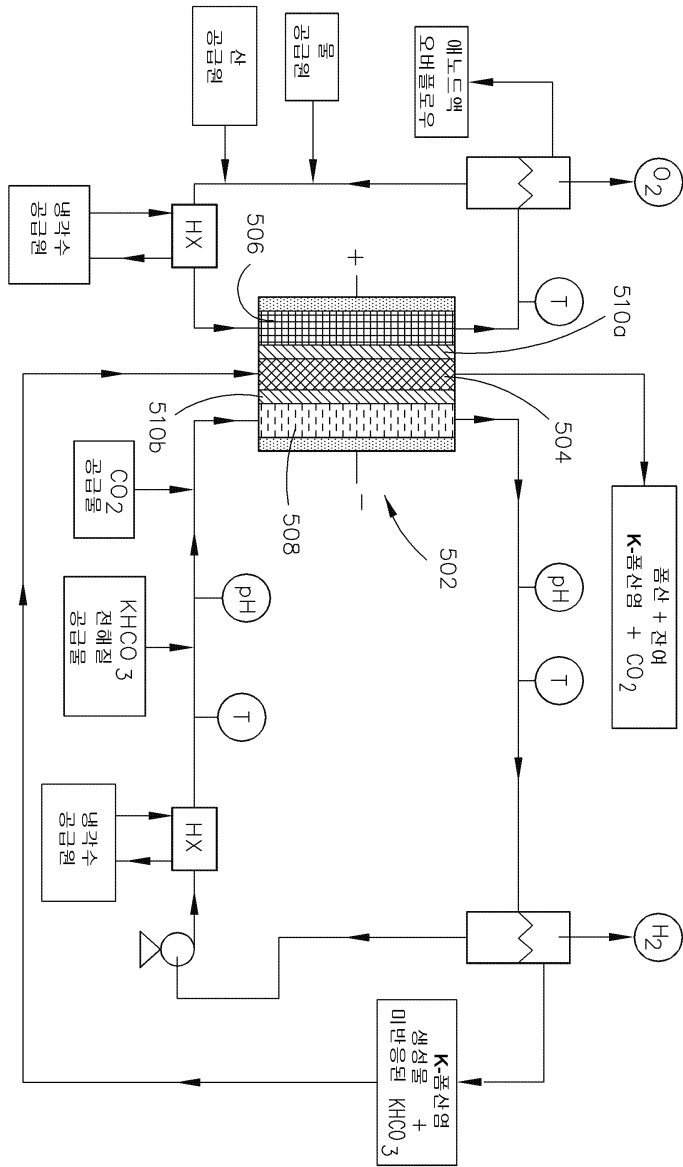


도면3

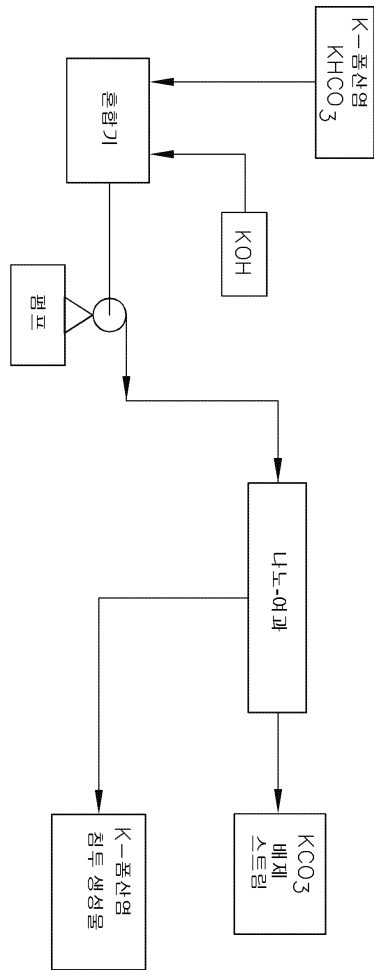




도면5

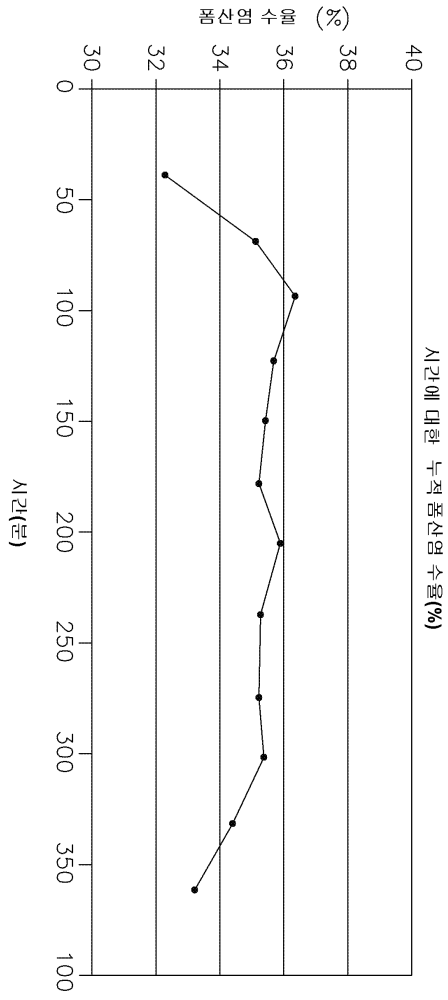


도면6

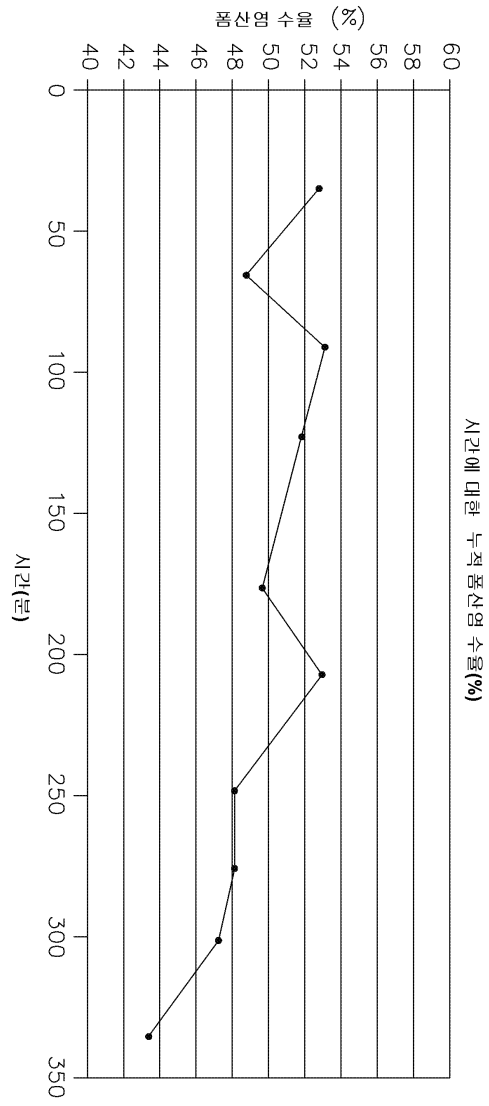




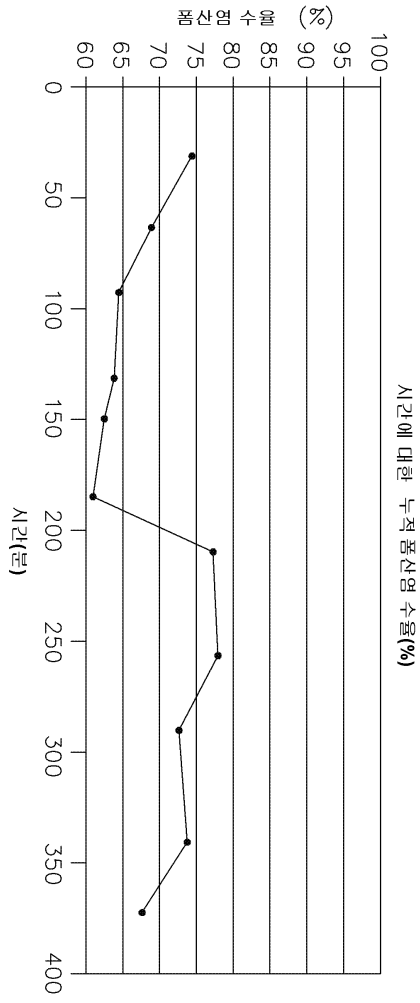
도면7



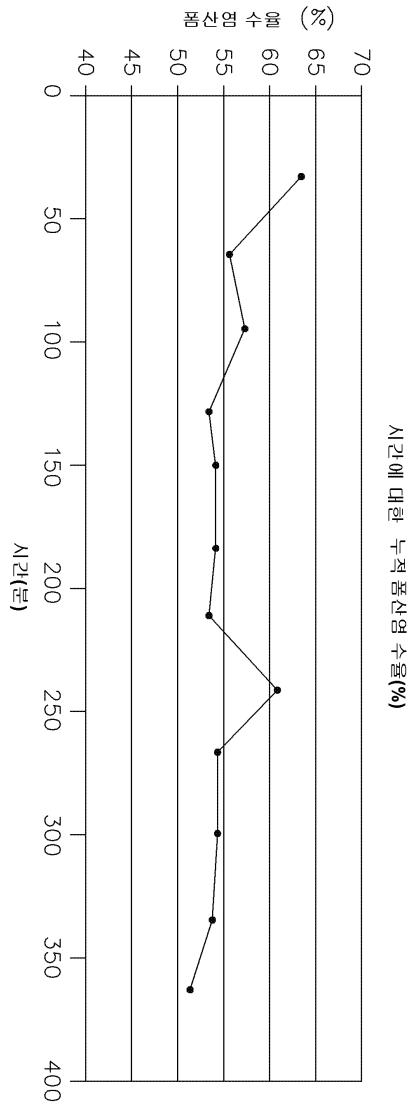
도면8



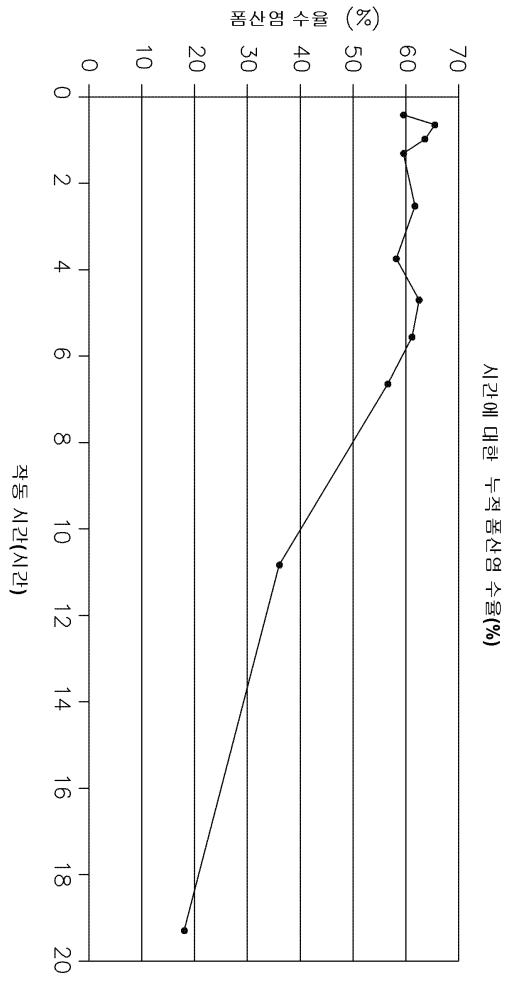
도면9



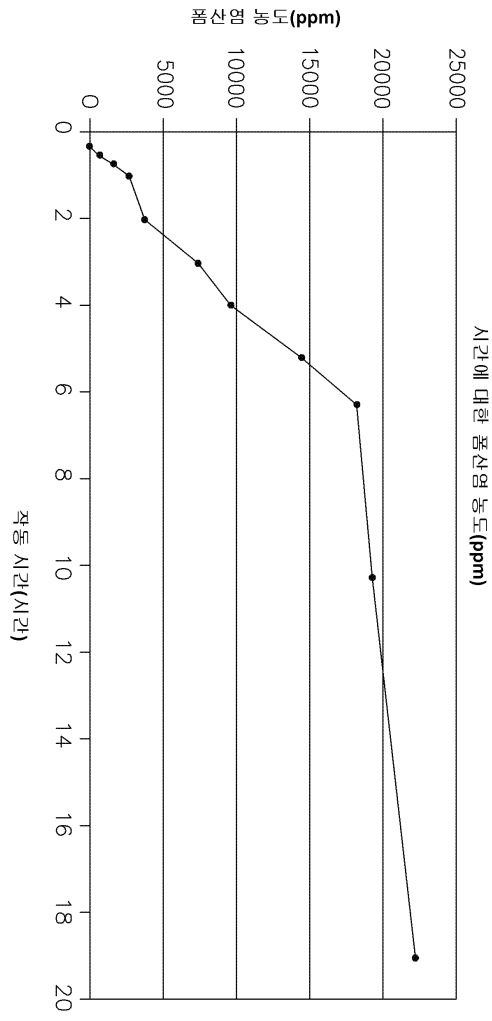
도면10



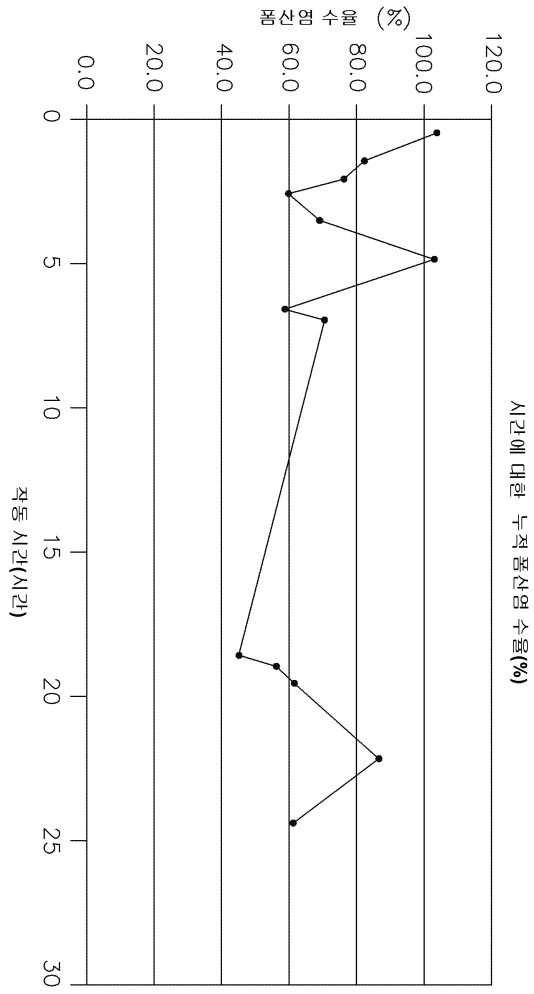
도면11



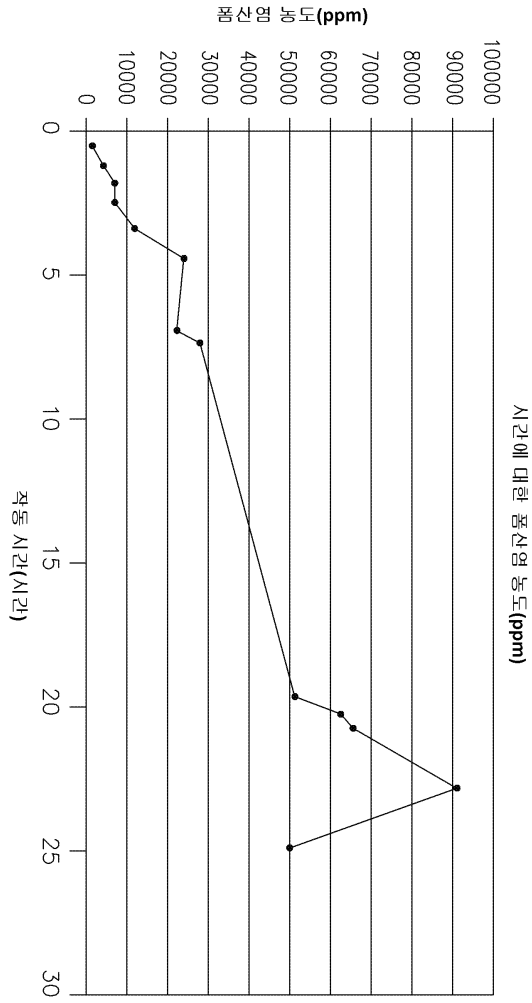
도면12



도면13

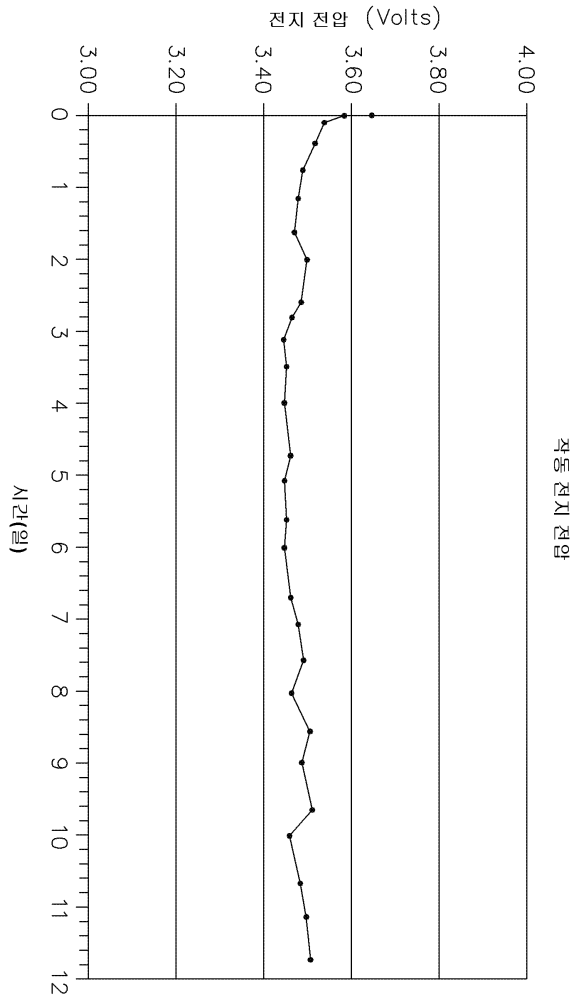


도면14

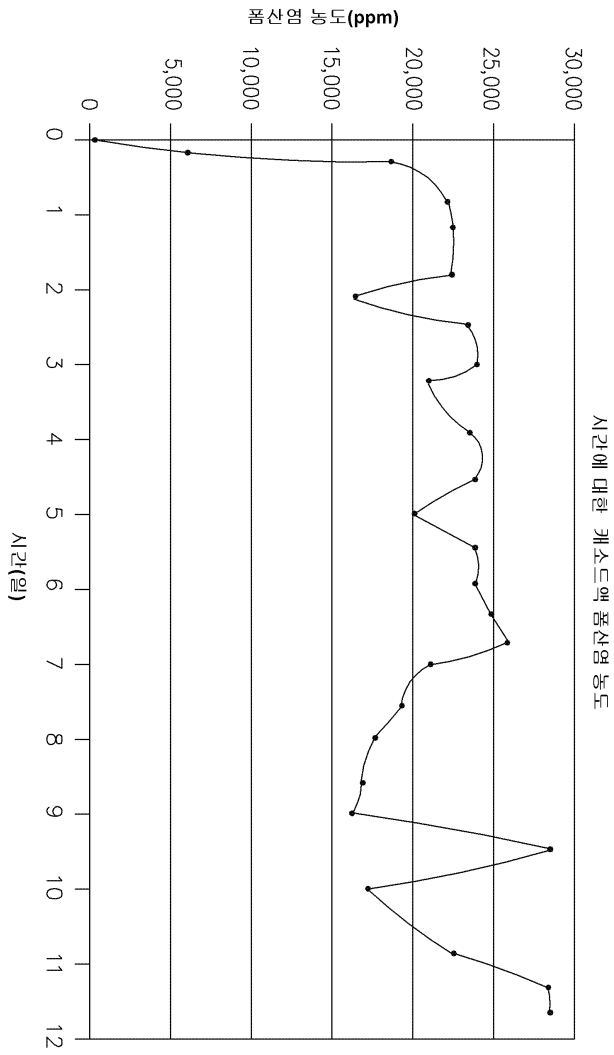




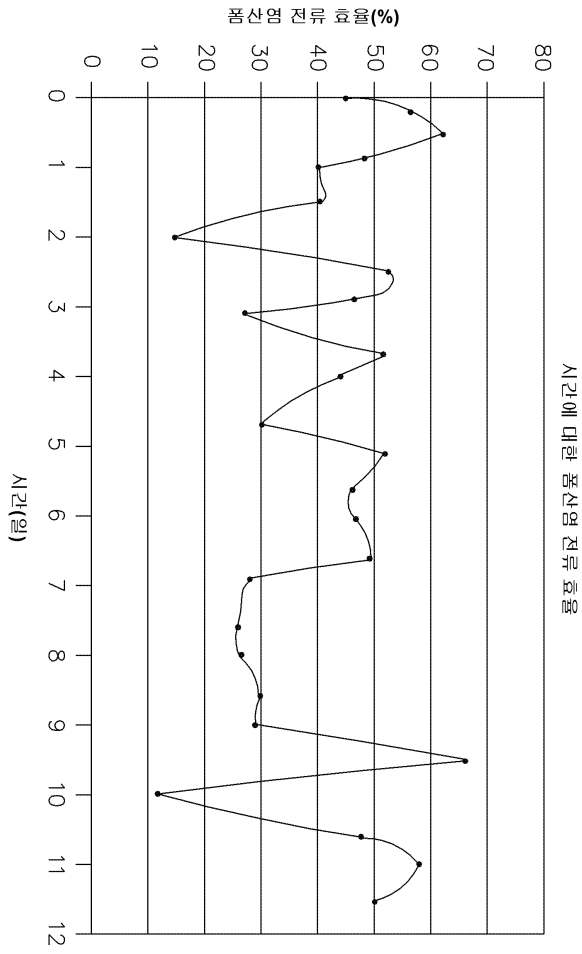
도면15



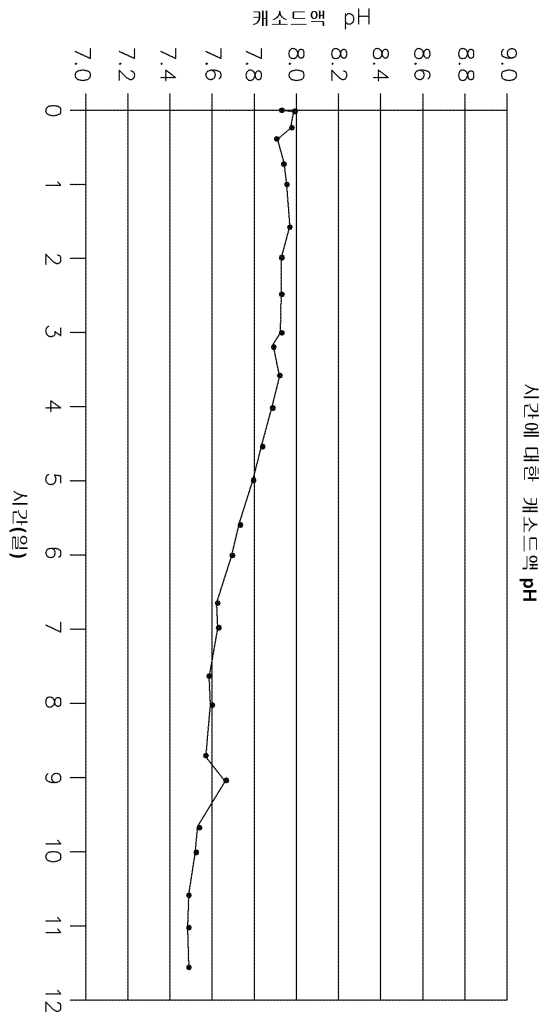
도면16



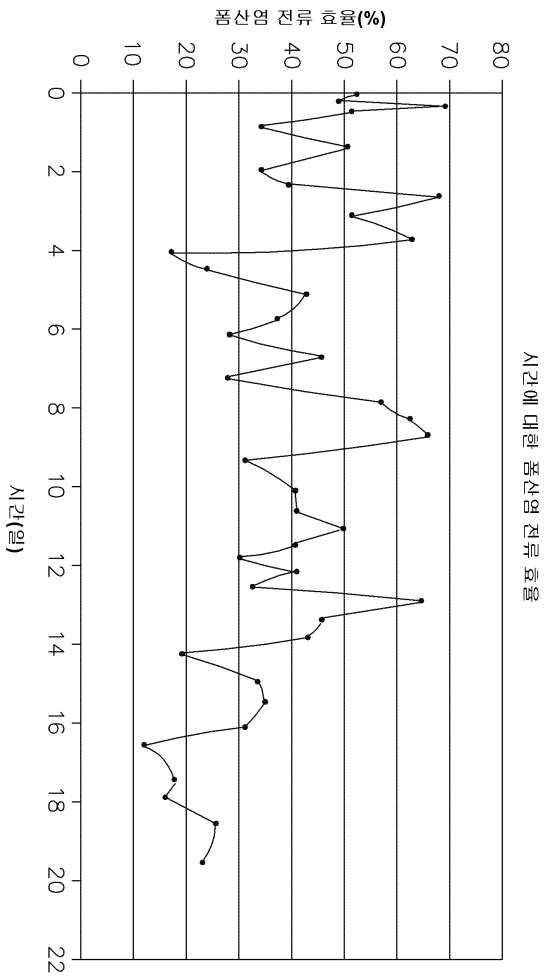
도면17



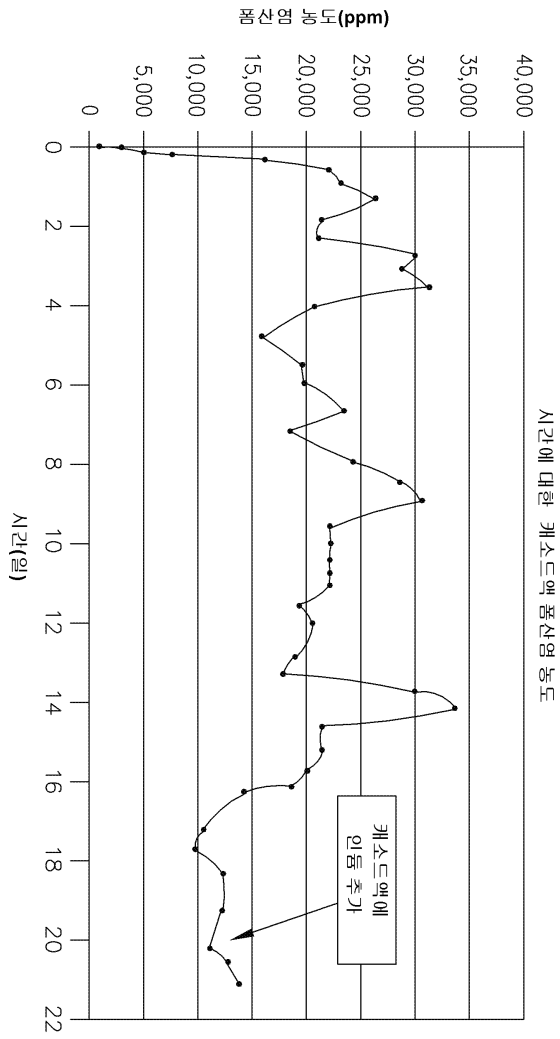
도면18



도면19



도면20



도면21

