



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0135364
(43) 공개일자 2020년12월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25B 11/04 (2006.01) C25B 1/00 (2006.01)
C25B 1/02 (2006.01) C25B 13/04 (2006.01)
C25B 9/10 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C25B 11/0426 (2013.01)
C25B 1/00 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-7027363
(22) 출원일자(국제) 2019년03월28일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2020년09월22일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2019/013888
(87) 국제공개번호 WO 2019/189701
국제공개일자 2019년10월03일

(30) 우선권주장
JP-P-2018-066164 2018년03월29일 일본(JP)

(71) 출원인
고쿠리츠켄큐카이하츠호진 카가쿠기쥬츠신쿄키코
일본 사이타마켄 가와구치시 혼초 4초메 1반 8고

(72) 발명자
호소노 히데오
일본국 도쿄 메구로쿠 오오카야마 2-12-1 고쿠리
츠다가쿠호진 도쿄고교 다이가꾸 나이

요코야마 도시하루
일본국 도쿄 메구로쿠 오오카야마 2-12-1 고쿠리
츠다가쿠호진 도쿄고교 다이가꾸 나이
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 전해 셀 및 전해 장치

(57) 요약

낮은 활성화 에너지로 간편하게 이산화탄소를 일산화탄소와 산소로 전기 분해할 수 있는 전해 셀 및 전해 장치를 제공한다. 본 발명의 이산화탄소 전해 셀은, 캐소드와 애노드와 산화물 이온 전도성을 갖는 고체 전해질을 구비한다. 상기 캐소드가 이하의 (A) 또는 (B) 인 것을 특징으로 하는 전해 셀.

(A) 금속과 제 1 마이에나이트형 화합물을 포함한다 ;

(B) 금속과 제 2 마이에나이트형 화합물을 포함하고, 상기 제 2 마이에나이트형 화합물이 전자 도전성을 구비하는 마이에나이트형 화합물을 포함한다.

(52) CPC특허분류

C25B 1/02 (2013.01)
C25B 13/04 (2013.01)
C25B 9/10 (2013.01)

(72) 발명자

도다 요시타케

일본국 도쿄 메구로쿠 오오카야마 2-12-1 고쿠리츠
다이가쿠호진 도쿄고교 다이가쿠 나이

이시야마 신타로

일본국 아오모리켄 히로사키시 분쿄쵸 1 고쿠리츠
다이가쿠호징 히로사키다이가쿠 나이

다구치 마사미

일본국 아키타켄 아키타시 테가타 가쿠엔마치 1방
1고 고쿠리츠다이가쿠 호오진 아키타 다이가쿠 나
이

다카하시 히로키

일본국 아키타켄 아키타시 테가타 가쿠엔마치 1방
1고 고쿠리츠다이가쿠 호오진 아키타 다이가쿠 나
이

명세서

청구범위

청구항 1

캐소드와,

애노드와,

산화물 이온 전도성을 갖는 고체 전해질을 구비하는, 전해 셀로서,

상기 캐소드가 이하의 (A) 또는 (B) 인 것을 특징으로 하는 전해 셀.

(A) 금속과 제 1 마이에나이트형 화합물을 포함한다 ;

(B) 금속과 제 2 마이에나이트형 화합물을 포함하고, 상기 제 2 마이에나이트형 화합물이 전자 도전성을 구비하는 마이에나이트형 화합물을 포함한다,

여기서, 상기 제 1 마이에나이트형 화합물 및 상기 제 2 마이에나이트형 화합물이, $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 으로 나타내는 대표 조성을 갖는 마이에나이트형 화합물이고,

상기 제 1 마이에나이트형 화합물 및 상기 제 2 마이에나이트형 화합물이, 동일해도 되고, 상이해도 되며,

상기 마이에나이트형 화합물은,

Ca 및 Sr 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 원소와 Al 을 함유하고, 산화물 환산한 CaO 와 SrO 의 합계와 Al_2O_3 의 몰비가 12.6 : 6.4 ~ 11.7 : 7.3 이다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 마이에나이트형 화합물이,

(i) B, Si 및 Ge 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종 이상을, 상기 마이에나이트형 화합물에 대하여 산화물 환산한 합계로 0 ~ 17 몰% ;

(ii) Li, Na 및 K 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종 이상을, 상기 마이에나이트형 화합물에 대하여 산화물 환산한 합계로 0 ~ 5 몰% ;

(iii) Mg 및 Ba 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종 이상을, 상기 마이에나이트형 화합물에 대하여 산화물 환산한 합계로 0 ~ 10 몰% ;

(iv) Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm 및 Yb 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종 이상의 희토류 원소,

Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Pd, Ir 및 Pt 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종 이상의 천이 금속 원소, 및

Zn, Cd, In 및 Sn 으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종 이상의 전형 금속 원소로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종 이상을, 상기 마이에나이트형 화합물에 대하여 산화물 환산한 합계로 0 ~ 8 몰% 를 함유하는, 전해 셀.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 고체 전해질이, 제 3 마이에나이트형 화합물인, 전해 셀.

여기서, 상기 제 3 마이에나이트형 화합물이, $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 으로 나타내는 대표 조성을 갖는 상기 마이에나이트형 화합물이고,

상기 제 3 마이에나이트형 화합물이, 상기 제 1 마이에나이트형 화합물 또는 상기 제 2 마이에나이트형 화합물과 동일해도 되고, 상이해도 된다.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 애노드가, 상기 제 1 마이에나이트형 화합물 또는 상기 제 2 마이에나이트형 화합물인, 전해 셀.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 전해 셀이, 이산화탄소를 분해용인, 전해 셀.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 기재된 전해 셀을 구비하는 전해 장치.

청구항 7

제 6 항에 기재된 전해 장치를 사용한 이산화탄소의 분해 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전해 셀 및 전해 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 지구 규모에서의 온실 효과 가스의 삭감 의무화 (파리 협정) 에 따라, 이산화탄소 고정화, 이산화탄소 분해의 연구가 활발히 행해지고 있는데, 그 가운데서도 전기 분해는 새로운 선택지의 하나로서 주목받고 있다.

[0003] 예를 들어, 용융 염을 전해질로 하여 CO₂ 가스를 고체 탄소와 O₂ 가스로 분해하는 방법이 제안되어 있다 (예를 들어 특허문헌 1).

[0004] 또한, ZrO₂ 에 Y₂O₃ 을 첨가하고서 이루어지는 이트리아 안정화 지르코니아 (이후, 「YSZ」 라고도 한다.) 등 결합 이동형 산화물 이온 전도체를 전해질로 하여 이산화탄소를 일산화탄소와 산소로 전기 분해하는 방법이 제안되어 있다 (예를 들어 특허문헌 2).

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2013-237901호
(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2013-173980호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 그러나, 용융 염을 전해질로서 사용하는 경우, 고온의 용융 염을 유지하는 용기의 문제 등 산업에 대한 응용에는 부적합하다는 문제가 있다.

[0007] 또한, 이트리아 안정화 지르코니아 등 결합 이동형 산화물 이온 전도체나 용융 염을 전해질로서 사용하는 경우, 과잉된 산화물 이온 전류를 흐르게 하면 불가역적인 흑화가 일어나고, 흑화가 일어난 부위는 결정 골격이 파괴되기 때문에 기계적 강도가 저하된다는 문제가 있다.

과제의 해결 수단

- [0008] 본 발명자는, 마이에나이트형 화합물을 전극으로서 사용함으로써 종래의 방법보다 낮은 활성화 에너지로 간편하게 이산화탄소를 일산화탄소와 산소로 전기 분해할 수 있음을 알아내어, 본 발명에 이르렀다.
- [0009] 즉 본 발명의 요지는,
- [0010] [1] 캐소드와, 애노드와, 산화물 이온 전도성을 갖는 고체 전해질을 구비하는, 전해 셀로서, 상기 캐소드가 이하의 (A) 또는 (B) 인 것을 특징으로 하는 전해 셀.
- [0011] (A) 금속과 제 1 마이에나이트형 화합물을 포함한다 ;
- [0012] (B) 금속과 제 2 마이에나이트형 화합물을 포함하고, 상기 제 2 마이에나이트형 화합물이 전자 도전성을 구비하는 마이에나이트형 화합물을 포함한다,
- [0013] 여기서, 상기 제 1 마이에나이트형 화합물 및 상기 제 2 마이에나이트형 화합물이, $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ 으로 나타내는 대표 조성을 갖는 마이에나이트형 화합물이고,
- [0014] 상기 제 1 마이에나이트형 화합물 및 상기 제 2 마이에나이트형 화합물이, 동일해도 되고, 상이해도 되며,
- [0015] 상기 마이에나이트형 화합물은,
- [0016] Ca 및 Sr 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 원소와 Al 을 함유하고, 산화물 환산한 CaO 와 SrO 의 합계와 Al_2O_3 의 몰비가 12.6 : 6.4 ~ 11.7 : 7.3 이다.
- [0017] [2] 상기 마이에나이트형 화합물이,
- [0018] (i) B, Si 및 Ge 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종 이상을, 상기 마이에나이트형 화합물에 대하여 산화물 환산한 합계로 0 ~ 17 몰% ;
- [0019] (ii) Li, Na 및 K 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종 이상을, 상기 마이에나이트형 화합물에 대하여 산화물 환산한 합계로 0 ~ 5 몰% ;
- [0020] (iii) Mg 및 Ba 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종 이상을, 상기 마이에나이트형 화합물에 대하여 산화물 환산한 합계로 0 ~ 10 몰% ;
- [0021] (iv) Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm 및 Yb 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종 이상의 희토류 원소,
- [0022] Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Pd, Ir 및 Pt 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종 이상의 전이 금속 원소, 및
- [0023] Zn, Cd, In 및 Sn 으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종 이상의 전형 금속 원소로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종 이상을, 상기 마이에나이트형 화합물에 대하여 산화물 환산한 합계로 0 ~ 8 몰% 를 함유하는, [1] 에 기재된 전해 셀.
- [0024] [3] 상기 고체 전해질이, 제 3 마이에나이트형 화합물인, [1] 또는 [2] 에 기재된 전해 셀.
- [0025] 여기서, 상기 제 3 마이에나이트형 화합물이, $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ 으로 나타내는 대표 조성을 갖는 상기 마이에나이트형 화합물이고,
- [0026] 상기 제 3 마이에나이트형 화합물이, 상기 제 1 마이에나이트형 화합물 또는 상기 제 2 마이에나이트형 화합물과 동일해도 되고, 상이해도 된다.
- [0027] [4] 상기 애노드가, 상기 제 1 마이에나이트형 화합물 또는 상기 제 2 마이에나이트형 화합물인, [1] ~ [3] 에 기재된 전해 셀.
- [0028] [5] 상기 전해 셀이, 이산화탄소를 분해용인, [1] ~ [4] 중 어느 하나에 기재된 전해 셀.
- [0029] [6] [1] ~ [5] 중 어느 하나에 기재된 전해 셀을 구비하는 전해 장치.
- [0030] [7] [6] 에 기재된 전해 장치를 사용한 이산화탄소의 분해 방법.

발명의 효과

[0031] 본 발명에 의하면, 종래의 방법보다 낮은 활성화 에너지로 간편하게 이산화탄소를 일산화탄소와 산소로 전기 분해할 수 있는 전해 셀 등을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0032] 도 1 은, 본 발명의 일 실시형태의 이산화탄소 전해 셀의 구성을 나타내는 모식도이다.
 도 2 는, 본 발명의 일 실시형태의 이산화탄소 전해 셀을 구비하는 전해 장치의 구성을 나타내는 모식도이다.
 도 3 은, 본 발명의 이산화탄소 전해 셀의 전압과 교환 전류의 의존성을 나타내는 도면이다.
 도 4 는, 본 발명의 이산화탄소 전해 셀의 전류의 온도 의존성을 나타내는 도면이다.
 도 5 는, 이산화탄소 전해 셀의 이산화탄소 분해 반응의 활성화 에너지를 나타내는 도면이다.
 도 6 은, 실시예 1 에 있어서의 전기 화학 특성 평가 전후의 전극 부분의 C12A7 의 XPS 스펙트럼이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033] 본 발명에 대해서 이하에 상세하게 설명한다.

[0034] (전해 셀)

[0035] 본 발명의 제 1 실시형태의 전해 셀은, 캐소드와, 애노드와, 산화물 이온 전도성을 갖는 고체 전해질을 구비하는, 전해 셀이다. 상기 캐소드가 금속과 제 1 마이에나이트형 화합물을 포함한다.

[0036] 본 발명의 제 2 실시형태의 전해 셀은, 캐소드와, 애노드와, 산화물 이온 전도성을 갖는 고체 전해질을 구비하는, 전해 셀이다. 상기 캐소드가 금속과 제 2 마이에나이트형 화합물을 포함하고, 상기 제 2 마이에나이트형 화합물이 전자 도전성을 구비하는 마이에나이트형 화합물을 포함한다.

[0037] 여기서, 제 1 실시형태 및 제 2 실시형태의 전해 셀에 있어서, 상기 제 1 마이에나이트형 화합물 및 상기 제 2 마이에나이트형 화합물이, $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 으로 나타내는 대표 조성을 갖는 마이에나이트형 화합물이다.

[0038] 상기 제 1 마이에나이트형 화합물 및 상기 제 2 마이에나이트형 화합물이, 동일해도 되고, 상이해도 된다.

[0039] 제 1 실시형태 및 제 2 실시형태에 관련된 상기 마이에나이트형 화합물은, Ca 및 Sr 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 원소와 Al 을 함유하고, 산화물 환산한 CaO 와 SrO 의 합계와 Al_2O_3 의 몰비가 12.6 : 6.4 ~ 11.7 : 7.3 이다.

[0040] 제 1 실시형태 및 제 2 실시형태에 관련된 상기 마이에나이트형 화합물은,

[0041] (i) B, Si 및 Ge 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종 이상을, 상기 마이에나이트형 화합물에 대하여 산화물 환산한 합계로 0 ~ 17 몰% ;

[0042] (ii) Li, Na 및 K 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종 이상을, 상기 마이에나이트형 화합물에 대하여 산화물 환산한 합계로 0 ~ 5 몰% ;

[0043] (iii) Mg 및 Ba 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종 이상을, 상기 마이에나이트형 화합물에 대하여 산화물 환산한 합계로 0 ~ 10 몰% ;

[0044] (iv) Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm 및 Yb 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종 이상의 희토류 원소,

[0045] Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Pd, Ir 및 Pt 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종 이상의 천이 금속 원소, 및

[0046] Zn, Cd, In 및 Sn 으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종 이상의 전형 금속 원소로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종 이상을, 상기 마이에나이트형 화합물에 대하여 산화물 환산한 합계로 0 ~ 8 몰% 를 함유하는 것이 바람직하다.

[0047] 상기 제 1 실시형태 및 제 2 실시형태의 전해 셀에 사용하는 고체 전해질이, 제 3 마이에나이트형 화합물인 것

이 바람직하다. 여기서, 상기 제 3 마이에나이트형 화합물이, $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 으로 나타내는 대표 조성을 갖는 상기 마이에나이트형 화합물이다. 상기 제 3 마이에나이트형 화합물이, 상기 제 1 실시형태의 전해 셀에 사용하는 상기 제 1 마이에나이트형 화합물, 또는 제 2 실시형태의 전해 셀에 사용하는 상기 제 2 마이에나이트형 화합물과 동일해도 되고, 상이해도 된다.

- [0048] 상기 제 1 실시형태 및 제 2 실시형태의 전해 셀에 사용하는 애노드가, 상기 제 1 실시형태의 전해 셀에 사용하는 상기 제 1 마이에나이트형 화합물, 또는 상기 제 2 실시형태의 전해 셀에 사용하는 상기 제 2 마이에나이트형 화합물이어도 된다.
- [0049] 상기 제 1 실시형태 및 제 2 실시형태의 전해 셀이, 이산화탄소를 분해용인 것이 바람직하다.
- [0050] 상기 제 1 실시형태 및 제 2 실시형태의 전해 셀이, 이산화탄소를 분해용인 경우, 본 발명의 이산화탄소 (CO_2) 전해 셀을 말하는 경우가 있다. 또한, 상기 제 1 실시형태 및 제 2 실시형태의 전해 셀이, 이산화탄소를 분해용인 경우, 제 1 실시형태 및 제 2 실시형태의 전해 셀의 상기 캐소드는, 각각 제 1 실시형태의 이산화탄소 (CO_2) 전해 셀용 전극 및 제 2 실시형태의 이산화탄소 (CO_2) 전해 셀용 전극을 말하는 경우가 있다.
- [0051] 제 1 실시형태의 이산화탄소 전해 셀용 전극은, 금속 재료와 제 1 마이에나이트형 화합물을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0052] 상기 제 1 마이에나이트형 화합물이, $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 으로 나타내는 대표 조성을 갖는 마이에나이트형 화합물이다. 상기 마이에나이트형 화합물은, Ca 및 Sr 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 원소와 Al 을 함유하고, 산화물 환산한 CaO 와 SrO 의 합계와 Al_2O_3 의 몰비가 12.6 : 6.4 ~ 11.7 : 7.3 이다. 또한, 상기 마이에나이트형 화합물은, 추가로
- [0053] (i) B, Si 및 Ge 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종 이상을, 상기 마이에나이트형 화합물에 대하여 산화물 환산한 합계로 0 ~ 17 몰% ;
- [0054] (ii) Li, Na 및 K 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종 이상을, 상기 마이에나이트형 화합물에 대하여 산화물 환산한 합계로 0 ~ 5 몰% ;
- [0055] (iii) Mg 및 Ba 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종 이상을, 상기 마이에나이트형 화합물에 대하여 산화물 환산한 합계로 0 ~ 10 몰% ;
- [0056] (iv) Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm 및 Yb 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종 이상의 희토류 원소,
- [0057] Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Pd, Ir 및 Pt 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종 이상의 천이 금속 원소, 및
- [0058] Zn, Cd, In 및 Sn 으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종 이상의 전형 금속 원소로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종 이상을, 상기 마이에나이트형 화합물에 대하여 산화물 환산한 합계로 0 ~ 8 몰% 를 함유하고 있어도 된다. 구체적으로는, 상기 마이에나이트형 화합물에 포함되는 Ca, Sr, Al 원자의 일부가, 상기 (i) ~ (iv) 에 기재된 원자로 일부 치환되어 있어도 된다.
- [0059] 또, 이후, 「이산화탄소를 분해하는 전해 셀용 전극」을 간단히 「 CO_2 전해 셀용 전극」 혹은 「전해 셀용 전극」이라고도 말하는 경우가 있다.
- [0060] 본 발명의 제 1 실시형태의 CO_2 전해 셀용 전극은, 그 셀의 동작으로부터 상기 제 1 마이에나이트형 화합물이 전자 도전성을 획득할 수 있다.
- [0061] 본 발명의 제 2 실시형태의 CO_2 전해 셀용 전극은, 금속 재료와 제 2 마이에나이트형 화합물을 포함하고,
- [0062] 상기 제 2 마이에나이트형 화합물이, 전자 도전성을 구비하는 마이에나이트형 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 전해 셀용 전극.
- [0063] 상기 제 2 마이에나이트형 화합물이, 상기 제 1 마이에나이트형 화합물과 동일하게 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 으로 나타내는 대표 조성을 갖는 마이에나이트형 화합물이다. 상기 제 2 마이에나이트형 화합물이, 상기 제 1 마이에나이트

트형 화합물과 동일한 마이에나이트형 화합물이어도 되고, 상이한 마이에나이트형 화합물이어도 된다.

- [0064] 제 2 실시형태의 CO₂ 전해 셀용 전극은, 그 셀의 동작으로부터 상기 제 2 마이에나이트형 화합물이 전자 도전성을 획득할 수 있다.
- [0065] 본 발명의 이산화탄소 전해 셀은, 이산화탄소를 분해하는 캐소드와, 애노드와 고체 전해질을 구비한다. 상기 이산화탄소를 분해하는 캐소드가 상기 제 1 실시형태 또는 제 2 실시형태의 CO₂ 전해 셀용 전극을 사용하는 것을 특징으로 한다.
- [0066] 본 발명의 이산화탄소 전해 셀의 일 실시형태는, 바람직하게 상기 고체 전해질이, 제 3 마이에나이트형 화합물을 포함한다.
- [0067] 상기 제 3 마이에나이트형 화합물이, 상기 제 1 마이에나이트형 화합물과 동일하게 12CaO · 7Al₂O₃ 으로 나타내는 대표 조성을 갖는 마이에나이트 화합물이다. 상기 제 3 마이에나이트형 화합물이, 상기 제 1 마이에나이트형 화합물과 동일한 마이에나이트형 화합물이어도 되고, 상이한 마이에나이트형 화합물이어도 된다. 상기 제 3 마이에나이트형 화합물이, 상기 제 2 마이에나이트형 화합물과 동일한 마이에나이트형 화합물이어도 되고, 상이한 마이에나이트형 화합물이어도 된다. 이 중에서 제 3 마이에나이트형 화합물로는, 주로 산화물 이온을 수송하는 능력이 높기 때문에, 제 1 마이에나이트형 화합물이 바람직하고, 즉 12CaO · 7Al₂O₃ 으로 나타내는 대표 조성을 갖는 마이에나이트형 화합물이 바람직하다.
- [0068] 본 발명의 제 1 실시형태의 CO₂ 전해 셀용 전극은, 상기 제 1 마이에나이트형 화합물을 포함함으로써, 제 1 마이에나이트형 화합물은 이산화탄소를 화학 흡착·해리할 수 있어, 이산화탄소 전기 분해시의 활성화 에너지가 저하된다. 또한, 본 실시형태의 CO₂ 전해 셀용 전극은, 그 셀의 동작으로부터 상기 제 1 마이에나이트형 화합물이 전자 도전성을 획득할 수 있다. 그래서, 전자 전도성을 획득하는 제 1 마이에나이트형 화합물을 사용함으로써, 이산화탄소 분자에 대한 전자 공급이 원활해지고, 그 결과, 이산화탄소 전기 분해시의 활성화 에너지가 더욱 저하된다.
- [0069] 본 발명의 제 2 실시형태의 CO₂ 전해 셀용 전극은, 상기 제 2 마이에나이트형 화합물을 포함함으로써, 제 2 마이에나이트형 화합물은 이산화탄소를 화학 흡착·해리할 수 있어, 이산화탄소 전기 분해시의 활성화 에너지가 저하된다. 또한, 본 실시형태의 CO₂ 전해 셀용 전극은, 전자 도전성을 갖는 마이에나이트형 화합물을 포함하는 제 2 마이에나이트형 화합물을 사용함으로써, 이산화탄소 분자에 대한 전자 공급이 원활해지고, 그 결과, 이산화탄소 전기 분해시의 활성화 에너지가 더욱 저하된다.
- [0070] 종래의 기술은 전해질로서 통상적으로 안정화 지르코니아 (YSZ) 등 결합 이동형 산화물 이온 전도체를 사용했을 때에, 과잉된 산화물 이온 전류를 흐르게 하면 불가역적인 흑화 현상이 일어나, 재료의 역학적 강도가 저하되는 경우가 있다. 이는 전해질에 의해 분위기를 격리해야 하기 때문에, 중대한 결점이 되는 경우가 있다. 본 발명의 이산화탄소 전해 셀의 일 실시형태에 있어서, 고체 전해질로서 상기 제 3 마이에나이트형 화합물을 사용함으로써, 제 3 마이에나이트형 화합물에 과잉된 산화물 이온 전류를 흐르게 해도 결정 골격이 동등한 C12A7 일렉트라이드가 되기 때문에 기계적 강도의 저하가 없다. 또한 가역적으로 C12A7 로 되돌릴 수 있다. 한 번 시스템을 구축하면 고체 전해질의 교환은 용이하지 않기 때문에, 상기 이산화탄소 전해 셀에 있어서, 상기 제 3 마이에나이트형 화합물을 전해 셀의 고체 전해질로서 사용해도 유효하다.
- [0071] (제 1 실시형태의 CO₂ 전해 셀용 전극)
- [0072] 이하, 제 1 실시형태의 CO₂ 전해 셀용 전극에 대해서 설명한다.
- [0073] 본 실시형태의 CO₂ 전해 셀용 전극은, 상기 제 1 마이에나이트형 화합물이 12CaO · 7Al₂O₃ 또는 12SrO · 7Al₂O₃ 을 포함한다. 12CaO · 7Al₂O₃ 을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0074] 또, 「마이에나이트형 화합물」이란, CaO, Al₂O₃, SiO 를 구성 성분으로 하는 알루미늄노규산칼슘 (광물명을 마이에나이트라고 한다) 의 결정과 동형인 결정 구조를 갖는 화합물이다.
- [0075] 본 실시형태의 제 1 마이에나이트형 화합물의 바람직한 예는, 12CaO · 7Al₂O₃ (이하, 「C12A7」이라고 기재한다) 의 대표 조성을 갖고, C12A7 결정은, 2 분자를 포함하는 단위포 (胞) 에 있는 66 개의 산화물 이온 중의 2

개가, 결정 골격으로 형성되는 케이지 내의 공간에 「프리 산소」로서 포접되어 있는 결정 구조를 갖는다. 예를 들어, 화학식으로 $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}(\text{O}^{2-})_2$ (이하, 「C12A7:O²⁻」라고 기재한다) 로 기술되는 화합물이다.

[0076] 또한, 본 실시형태의 제 1 마이에나이트형 화합물은, 예를 들어 C12A7:O²⁻의 프리 산화물 이온이 각종 음이온으로 치환되는 화합물 (예를 들어, C12A7:X (X=O²⁻, H⁻, e⁻ 등)) 도 포함한다. 예를 들어, O²⁻의 프리 산화물 이온이 H⁻로 치환됨으로써, 얻어진 화학식으로 $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}(\text{H}^-)_4$ (이하, 「C12A7:H⁻」라고 기재한다) 로 기술되는 화합물을 들 수 있다.

[0077] 특히, 강한 환원 분위기에 마이에나이트형 화합물을 유지하면, 프리 산소를 전자로 치환함으로써, 얻어진 화학식으로 $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}(\text{e}^-)_4$ (이하, 「C12A7:e⁻」라고 기재한다) 로 기술되고, 양호한 전자 전도 특성을 나타내는 도전성 마이에나이트형 화합물을 들 수 있다.

[0078] 또한, 본 실시형태의 제 1 마이에나이트형 화합물로는, C12A7 과 동형 화합물인 12SrO·7Al₂O₃ 이나 C12A7 과 12SrO·7Al₂O₃ 의 혼정 (混晶) 화합물도 사용할 수 있다. 또한, 본 실시형태의 CO₂ 전해 셀의 동작으로부터 CO₂ 전해 셀용 전극을 구성하는 제 1 마이에나이트형 화합물은, 전자 도전성을 획득할 수 있다. CO₂ 전해 셀의 동작으로부터 전자 도전성을 획득하는 제 1 마이에나이트형 화합물의 도전성은, 후술하는 경 X 선 XPS 의 방법으로 평가할 수 있다.

[0079] 본 실시형태의 CO₂ 전해 셀용 전극은 추가로 금속을 포함한다. 본 발명의 「금속」이란, 당해 금속 원소의 단체 (單體), 또는 다른 금속 원소 및/또는 반금속 원소로 이루어지는 합금, 고용체, 금속간 화합물 등의 금속적 성질을 나타내는 물질을 포함하는 의미이다.

[0080] 본 발명의 금속으로는, 예를 들어 티탄 (Ti), 바나듐 (V), 크롬 (Cr), 망간 (Mn), 철 (Fe), 코발트 (Co), 니켈 (Ni), 구리 (Cu), 루테튬 (Ru), 로듐 (Rh), 팔라듐 (Pd), 오스뮴 (Os), 이리듐 (Ir), 백금 (Pt), 금 (Au), 은 (Ag) 등의 금속을 들 수 있다. 그 중에서도 Co, Ni, Cu, Ag, W 및 Pt 의 단체나 이것들의 합금 등은, 고온 환경에서 보다 높은 전기 전도성을 나타낼 수 있다는 점에서 바람직하다. 또한, 니켈이나 백금 등의 900 ℃ 이상의 고용점 금속이 보다 바람직하다.

[0081] 예를 들어, 니켈이나 백금 등의 900 ℃ 이상의 고용점 금속을 들 수 있다. 니켈 또는 백금이 바람직하다.

[0082] 본 실시형태의 CO₂ 전해 셀용 전극에 포함되는 금속의 함유량은, 전체 전극의 체적에 대하여 20 체적% ~ 80 체적% 인 것이 바람직하고, 25 체적% ~ 75 체적% 인 것이 보다 바람직하다. 예를 들어, 금속 (M) 과 제 1 마이에나이트형 화합물 (C) 의 체적비 (M/C) 가 3 : 1 ~ 1 : 3 인 것이 바람직하고, 2 : 1 ~ 2 : 3 인 것이 보다 바람직하다.

[0083] 본 실시형태의 CO₂ 전해 셀용 전극의 두께는, 특별히 제한이 없지만, 10 μm ~ 1 mm 인 것이 바람직하고, 100 μm ~ 0.5 mm 인 것이 보다 바람직하다.

[0084] 또한 본 실시형태의 전극 형상은, 본 발명의 효과를 발휘하는 한에서 특별히 제한은 없고, 예를 들어 기둥 형상, 평판 형상 등의 이미 알려진 각종 형상을 채용할 수 있고, 또한 다공체 형상을 채용할 수도 있다. 그 때의 다공질체의 세공 직경은 0.01 ~ 0.5 μm 정도가 바람직하다.

[0085] <<CO₂ 전해 셀용 전극의 제조 방법>>

[0086] 본 실시형태의 CO₂ 전해 셀용 전극의 제조 방법은, 본 발명의 전해 셀의 구성을 만족시키는 것이 얻어지면 특별히 한정되지는 않지만, 상기 제 1 마이에나이트형 화합물과 금속을 혼합하는 혼합 공정과, 이 혼합물을 소성하는 소성 공정을 포함한다. 또는, 본 실시형태의 CO₂ 전해 셀용 전극의 제조 방법은, 상기 제 1 마이에나이트형 화합물과 금속 산화물을 혼합하는 공정과, 이 혼합물을 환원·소성하는 환원 소성 공정을 포함한다.

[0087] 상기 혼합 공정에 있어서, 상기 제 1 마이에나이트형 화합물과, 금속 혹은 금속 산화물을 종래에 알려진 혼합 방법을 사용할 수 있다. 예를 들어, 폴리에틸렌글리콜 등의 그 분산액을 사용하여, 상기 제 1 마이에나이트형 화합물의 분말과, 금속 혹은 금속 산화물의 분말을 교반하면서 혼합하여, 예를 들어 페이스트상으로 할 수

있다.

- [0088] 또한, 상기 소성 공정 또는 환원 소성 공정 이전에, 상기 얻어진 페이스트상의 혼합물을 소정 형상으로 도포하고, 건조시키고, 또는 예비 소성하는 공정을 포함해도 된다.
- [0089] 상기 소성 공정에 있어서, 상기 혼합 방법으로 얻어진 혼합물을, 예를 들어 이하의 조건을 사용하여 소성을 실시할 수 있다.
- [0090] 소성 온도 : 통상 900 °C 이상, 바람직하게는 1000 °C 이상, 통상 1500 °C 이하, 바람직하게는 1300 °C 이하
- [0091] 분위기 : N₂ 또는 대기
- [0092] 소성 시간 : 통상 1 시간 이상, 20 시간 이하, 바람직하게는 1 시간 이상 10 시간 이하
- [0093] 상기 환원·소성 공정에 있어서, 상기 혼합 방법으로 얻어진 혼합물을, 예를 들어 이하의 조건을 사용하여 환원·소성을 실시할 수 있다. 또한, 환원 처리는, 이 전극을 전해 셀에 장착하기 전에 실시하거나, 장착한 후에 실시하거나 할 수 있다. 전해 장치의 가스 제어부를 이용할 수 있다는 관점에서, 장착한 후에 실시하는 것이 바람직하다.
- [0094] 소성 온도 : 통상 900 °C 이상, 바람직하게는 1000 °C 이상, 통상 1500 °C 이하, 바람직하게는 1300 °C 이하
- [0095] 분위기 : N₂ 또는 대기
- [0096] 소성 시간 : 1 시간 이상 20 시간 이하, 바람직하게는 1 시간 이상 10 시간 이하
- [0097] 환원 온도 : 통상 700 °C 이상, 바람직하게는 800 °C 이상, 통상 1200 °C 이하, 바람직하게는 1100 °C 이하
- [0098] 환원 분위기 : H₂ 와 N₂
- [0099] 환원 시간 : 1 시간 이상 20 시간 이하, 바람직하게는 1 시간 이상 10 시간 이하
- [0100] 본 실시형태의 CO₂ 전해 셀용 전극은, 예를 들어 소정 두께로 제조하고, 그 위에 후술하는 고체 전해질을 그 위에 도포하여 소성할 수 있다. 또는, 후술하는 고체 전해질 상에, 제 1 마이에나이트형 화합물과, 금속 혹은 금속 산화물의 혼합물을 도포하고 나서 소성할 수도 있다. 또는, 전극, 고체 전해질을 각각 단독으로 소정 형상으로 예비 소성하고, 결합하고 나서 본 소성을 할 수도 있다.
- [0101] (제 2 실시형태의 CO₂ 전해 셀용 전극)
- [0102] 이하, 제 2 실시형태의 CO₂ 전해 셀용 전극에 대해서 설명한다.
- [0103] <CO₂ 전해 셀용 전극>
- [0104] 본 실시형태의 CO₂ 전해 셀용 전극은, 상기 제 2 마이에나이트형 화합물이 12CaO·7Al₂O₃ 또는 12SrO·7Al₂O₃ 을 포함한다. 12CaO·7Al₂O₃ 을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0105] 본 실시형태에 관련된 제 2 마이에나이트형 화합물의 바람직한 예는, 구조상 본 실시형태의 제 1 마이에나이트형 화합물과 동일하다.
- [0106] 단, 본 실시형태의 CO₂ 전해 셀용 전극에 있어서, 상기 제 2 마이에나이트형 화합물이 전자 도전성을 구비하는 마이에나이트형 화합물을 포함하는 것은, 제 1 실시형태의 CO₂ 전해 셀용 전극과는 상이하다.
- [0107] 본 실시형태의 제 2 마이에나이트형 화합물은, C12A7:e⁻ 등과 같은 도전성 마이에나이트형 화합물을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0108] 본 실시형태의 제 1 마이에나이트형 화합물의 도전성은, 후술하는 경 X 선 XPS 의 방법으로 평가할 수 있다.
- [0109] <<CO₂ 전해 셀용 전극의 제조 방법>>
- [0110] 본 실시형태의 CO₂ 전해 셀용 전극의 제조 방법은, 제 1 실시형태의 CO₂ 전해 셀용 전극의 제조 방법의 혼합 공정과 소성 공정 또는 환원·소성 공정을 포함한다. 또한, CO₂ 전해 셀용 전극에 포함되어 있는 제 2 마이에

나이트형 화합물에 있어서, 전자 도전성을 구비하는 마이에나이트형 화합물을 형성하는 공정을 포함한다. 이하, 그 공정만을 설명한다.

- [0111] 제 2 마이에나이트형 화합물에 있어서, 전자 도전성을 구비하는 마이에나이트형 화합물을 형성할 수 있으면 방법은 특별히 제한이 없다. 예를 들어, 제 1 실시형태의 CO₂ 전해 셀용 전극의 제조 방법과 동일한 방법으로 소정 형상의 본 실시형태의 CO₂ 전해 셀용 전극을 형성한 후, 후술하는 전해 셀 (10) (예를 들어, 도 1) 과 전해 장치 (100) (도 2) 의 제조 방법에 의해 전원부를 포함하는 전해 장치에 장착한다. 이산화탄소 가스가 CO₂ 전해 셀용 전극에 도입하면서 전압을 인가하여, 전해 셀을 동작시킨다. 그 결과, 제 2 마이에나이트형 화합물이 전자 도전성을 구비하는 마이에나이트형 화합물을 포함할 수 있다. 전해 셀을 동작시키는 전압, 처리 시간, 처리 온도는, 특별히 제한이 없고, 예를 들어 전해 셀의 전압-전류 특성을 평가하는 조건과 동일한 조건을 사용할 수 있다.
- [0112] 제 2 마이에나이트형 화합물이 전자 도전성을 획득하는 그 밖의 방법은, 예를 들어 전해 셀에 장착하기 전에 CO₂ 전해 셀용 전극에만 전압을 인가하고, 제 2 마이에나이트형 화합물이 전자 도전성을 구비하는 마이에나이트형 화합물을 포함할 수 있다.
- [0113] 그 밖에 제 2 마이에나이트형 화합물에 있어서 전자 도전성을 갖는 마이에나이트형 화합물을 형성하는 방법으로는, 예를 들어 마이에나이트형 화합물을 강한 환원 분위기에 유지하고, 적어도 일부가, 프리 산소를 전자로 치환함으로써, 식 $[Ca_{24}Al_{28}O_{64}]^{4+}(e^-)_4$ (이하, 「C12A7:e⁻」라고 기재한다) 로 나타내는 도전성 마이에나이트형 화합물로 변화되는 방법을 들 수 있다.
- [0114] (CO₂ 전해 셀)
- [0115] 도 1 에 나타내는 바와 같이, 본 발명의 일 실시형태의 CO₂ 전해 셀 (10) 은, CO₂ 분해측 전극 (1) (캐소드, CO₂ 전해 셀용 전극), O₂ 방출측 전극 (애노드) (3) 과, 고체 전해질 (5) 을 구비한다. 본 발명의 일 실시형태의 CO₂ 전해 셀 (10) 은, 추가로 CO₂ 도입구 (2) 와, O₂ 방출구 (4) 와, CO₂ 분해측 전극의 전원 접속부 (6) 와, 세라믹스관 (7) 과, O₂ 방출측 전극의 전원 접속부 (8) 와, 글래스 시일 (9) 을 구비하는 것이 바람직하다. 또한 도시되어 있지는 않지만, 본 발명의 일 실시형태의 CO₂ 전해 셀 (10) 은, 전해 셀 (10) 전체를 가열하기 위한 기구를 갖고 있어도 된다.
- [0116] <캐소드>
- [0117] 이산화탄소 분해하는 캐소드로는, 상기 제 1 실시형태의 CO₂ 전해 셀용 전극 또는 상기 제 2 실시형태의 CO₂ 전해 셀용 전극을 사용할 수 있다.
- [0118] <애노드>
- [0119] 본 실시형태의 CO₂ 전해 셀에 사용하는 애노드는, 특별히 제한이 없고, 상기 CO₂ 전해 셀용 전극과 상이한 것도 동일한 것도 사용할 수 있다. CO₂ 전해 셀용 전극과 상이한 것으로는, 예를 들어 La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ (이후, LaSrMnO 로 표기한다) 을 들 수 있다.
- [0120] <고체 전해질>
- [0121] 본 실시형태의 CO₂ 전해 셀에 사용하는 고체 전해질은, 특별히 한정되지는 않지만, 산화물 이온을 흐르게 할 수 있는 것이면 되고, 통상적으로 희토류 도프 산화세륨, YSZ, 및 상기 제 3 마이에나이트형 화합물 등을 들 수 있다. 그 중에서 기계적 강도, 소결 및 성형 가공의 용이함 관점에서 YSZ, 상기 마이에나이트형 화합물이 바람직하고, 조성 및 결정 구조가 동등 또는 유사하고 전극재와 동일한 산화물 이온 전도 기구를 갖는다는 점에서 상기 제 3 마이에나이트형 화합물인 것이 보다 바람직하다.
- [0122] 제 3 마이에나이트형 화합물은, 상기 본 실시형태의 CO₂ 전해 셀용 전극을 구성하는 상기 제 1 마이에나이트형 화합물 또는 상기 제 2 마이에나이트형 화합물과 동일해도 되고, 상이해도 된다.
- [0123] <<고체 전해질의 제조 방법>>

- [0124] 본 실시형태의 CO₂ 전해 셀에 사용하는 고체 전해질의 제조 방법은, 원료의 제 3 마이에나이트형 화합물을 소성하는 공정을 포함한다.
- [0125] 상기 소성 공정에 있어서, 예를 들어 제 3 마이에나이트형 화합물의 분말을 핫 프레스 소결할 수 있다. 예를 들어, 이하의 조건을 사용하여 소성을 실시할 수 있다.
- [0126] 소성 온도 : 통상 1000 °C 이상, 바람직하게는 1100 °C 이상 통상 1600 °C 이하, 바람직하게는 1500 °C 이하
- [0127] 분위기 : N₂
- [0128] 소성 시간 : 0.5 시간 이상 10 시간 이하, 바람직하게는 0.5 시간 이상 8 시간 이하
- [0129] (전해 셀의 제조 방법)
- [0130] 본 실시형태의 CO₂ 전해 셀용 전극을 캐소드로 하고, 고체 전해질과 애노드를 조합하여, 도 1 에 나타내는 CO₂ 전해 셀을 제조할 수 있다. 시일재는 파이렉스 (등록 상표) 유리를 사용하였다.
- [0131] 본 실시형태의 CO₂ 전해 셀은, 예를 들어 이하의 조합을 들 수 있다.
- [0132] (I) CO₂ 전해 셀
- [0133] 캐소드 : Pt/C12A7 (제 1 실시형태의 CO₂ 전해 셀용 전극 또는 제 2 실시형태의 CO₂ 전해 셀)
- [0134] 고체 전해질 : C12A7
- [0135] 애노드 : Pt/C12A7, Pt/YSZ 또는 LaSrMnO
- [0136] (II) CO₂ 전해 셀
- [0137] 캐소드 : Pt/C12A7 (제 1 실시형태의 CO₂ 전해 셀용 전극 또는 제 2 실시형태의 CO₂ 전해 셀)
- [0138] 고체 전해질 : YSZ
- [0139] 애노드 : Pt/C12A7, Pt/YSZ 또는 LaSrMnO
- [0140] (III) CO₂ 전해 셀
- [0141] 캐소드 : Pt/YSZ (제 1 실시형태의 CO₂ 전해 셀용 전극 또는 제 2 실시형태의 CO₂ 전해 셀)
- [0142] 고체 전해질 : C12A7
- [0143] 애노드 : Pt/C12A7, Pt/YSZ 또는 LaSrMnO
- [0144] (IV) CO₂ 전해 셀
- [0145] 캐소드 : Ni/C12A7 (제 1 실시형태의 CO₂ 전해 셀용 전극 또는 제 2 실시형태의 CO₂ 전해 셀)
- [0146] 고체 전해질 : C12A7
- [0147] 애노드 : Ni/C12A7, Ni/YSZ 또는 LaSrMnO
- [0148] (V) CO₂ 전해 셀
- [0149] 캐소드 : Ni/C12A7 (제 1 실시형태의 CO₂ 전해 셀용 전극 또는 제 2 실시형태의 CO₂ 전해 셀)
- [0150] 고체 전해질 : YSZ
- [0151] 애노드 : Ni/C12A7, Ni/YSZ 또는 LaSrMnO
- [0152] (VI) CO₂ 전해 셀
- [0153] 캐소드 : Ni/YSZ (제 1 실시형태의 CO₂ 전해 셀용 전극 또는 제 2 실시형태의 CO₂ 전해 셀)

- [0154] 고체 전해질 : C12A7
- [0155] 애노드 : Ni/C12A7, Pt/YSZ 또는 LaSrMnO
- [0156] (전해 장치)
- [0157] 도 2 에 나타내는 바와 같이, 본 발명의 전해 장치 (100) 의 일 실시형태는, CO₂ 전해 셀 (10) 과, CO₂ 가스 공급부 (20) 와, 가스 분석부 (25) 와, O₂ 가스 방출부 (40) 와, CO₂ 환원 가스 방출부 (45) 와, 전원부 (50) 와, 전기 측정부 (55) 를 구비한다. CO₂ 전해 셀 (10) 은, 상기 제 1 실시형태의 CO₂ 전해 셀용 전극을 구비하는 CO₂ 전해 셀 또는 제 2 실시형태의 CO₂ 전해 셀용 전극을 포함하는 CO₂ 전해 셀을 갖는다.
- [0158] (이산화탄소의 분해)
- [0159] 본 발명의 전해 셀 및 전해 장치를 사용한 이산화탄소의 분해 (CO₂ 전해) 방법은, 본 발명의 전해 셀에, CO₂ 를 도입하고, 상기 캐소드 및 애노드 사이에 전압을 인가함으로써 실시할 수 있다.
- [0160] 도 1 에 나타내는 양태를 토대로 구체적으로 설명하면, 본 발명의 일 실시형태의 CO₂ 전해 셀 (10) 에, CO₂ 도입구 (2) 로부터 CO₂ 를 도입한다. 이 때 도입되는 CO₂ 는 전해를 저해하지 않는 범위에서 CO₂ 이외의 성분을 포함하고 있어도 된다. 구체적으로는 공기, 질소, 산소, 수증기를 포함하고 있어도 되고, 각종 캐리어 가스로 희석되어 있어도 된다. CO₂ 를 도입한 전해 셀은, 도시되어 있지는 않지만, 전해 셀 (10) 전체를 가열하기 위한 기구에 의해 통상적으로 전해 셀을 가열한다. 전해시의 온도는 특별히 한정되지는 않고, 적절히 조정하는 것이 가능하지만, 통상적으로 400 °C 이상, 1000 °C 이하이고, 바람직하게는 900 °C 이하이다. 상기 범위 내임으로써, 충분한 CO₂ 의 전해가 일어나고, 또한 필요로 하는 전압도 작게 할 수 있어 에너지면에서 유리하다.
- [0161] 전해 셀을 가열 하, 전해 셀에 전압을 인가함으로써 CO₂ 를 분해할 수 있다. 이 때 인가되는 전압은, 특별히 한정되지는 않고, 적절히 조정하는 것이 가능하지만, 통상적으로 0.5 V 이상, 바람직하게는 0.9 V 이상이고, 전압이 클수록 CO₂ 분해에는 유리하지만, 통상적으로 2.0 V 이하, 바람직하게는 1.5 V 이하, 보다 바람직하게는 1.3 V 이하이다.
- [0162] 캐소드에 포함되는 제 2 마이에나이트형 화합물 중의 전자 도전성 마이에나이트형 화합물에 CO₂ 로 흡착되어, CO 와 산화물 이온으로 해리된다. 그리고, 전해 셀에 전압을 인가함으로써, 산화물 이온은, 전해 셀의 고체 전해질 (5) 을 통해서 애노드측으로 신속하게 이동하여, 애노드에서 산소로 변환되고, O₂ 방출구 (4) 로부터 전해 셀 밖으로 방출된다. 캐소드측에 흡착된 CO 는 캐소드로부터 탈리 후, 도시되어 있지는 않지만 CO 방출구로부터 방출된다. 이 때에, 캐소드에 포함되어 있던 전자 도전성을 갖는 제 2 마이에나이트형 화합물은, CO₂ 를 해리 흡착했을 때에 산화되어, 전자 도전성을 갖지 않는 마이에나이트형 화합물로 변환되지만, 전압을 계속 인가함으로써 전자 도전성을 갖는 마이에나이트형 화합물이 재생되고, 계속해서 CO₂ 의 전해에 제공할 수 있다.
- [0163] **실시예**
- [0164] 이하 본 발명을 더욱 상세한 실시예에 의거하여 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0165] <CO₂ 전해 셀용 전극의 제조>
- [0166] <<Pt/C12A7 전극>>
- [0167] 12CaO · 7Al₂O₃ (C12A7) 분말 (고순도 화학사 제조) 과, 금속으로서 백금 분말 (타나카 귀금속사 제조) 과 폴리 에틸렌글리콜 600 (와코 준야쿠 공업사 제조) 을 혼합하여, 페이스트상의 혼합물을 얻었다.
- [0168] 상기 혼합물은, C12A7 분말과 백금 분말의 혼합비가 체적비로 1 : 1 이고, 이것들의 혼합 분말 50 mg 에 대하여 폴리 에틸렌글리콜 10 μl 의 비율로 혼합하였다. 다음으로 상기 혼합물을, 반경이 3.0 mm, 두께는 약 30 ~ 50 μm 인 원기둥 형상이 되도록 사용되는 전해질 재료에 도포하고, 이하의 조건에서 전해질 재료에 베이킹하였다. 상기 수순에 따라 전해질 재료 표면에 「Pt/C12A7 전극」 (이하, 전극 A 라고 한다) 을 형성하였다.

- [0169] 전극 베이킹 온도 : 1150 °C
- [0170] 전극 베이킹 시간 : 5 시간
- [0171] <<Ni/C12A7 전극>>
- [0172] 상기 전극 A 의 제조에 있어서, 백금 분말을 산화니켈 (II) (칸토 화학사 제조) 로 변경한 것 이외에는, 동일한 방법에 의해 사용되는 전해질 재료에 혼합 분말을 베이킹하였다. 전해 장치에 장착한 후, 질소 대 수소의 유량을 차례로 90 sccm 대 10 sccm, 50 sccm : 50 sccm, 0 sccm : 100 sccm 으로 한 혼합 가스에 900 °C 에서 각각 1 시간 노출시켜 산화니켈을 금속 니켈로 환원하였다. 이로써 전해질 재료 표면에 「Ni/C12A7 전극」 (이하, 전극 B 라고 한다) 을 형성하였다.
- [0173] <고체 전해질의 제조>
- [0174] <<C12A7 전해질의 제조>>
- [0175] C12A7 전해질은, C12A7 분말을, 하기 조건에서 핫 프레스 소결함으로써 얻었다. C12A7 전해질의 형상은, 반경이 10 mm 이고, 두께가 0.5 mm 인 원기둥이다.
- [0176] C12A7 전해질의 소결 온도 : 1300 °C
- [0177] C12A7 전해질의 소결 온도 : 1 시간
- [0178] <<YSZ 전해질의 제조>>
- [0179] YSZ 전해질은, 시판되는 YSZ 소결체 (토소사 제조) 를 사용하였다. YSZ 전해질의 형상은, 반경이 10 mm 이고, 두께가 0.5 mm 인 원기둥이다.
- [0180] <<LaSrMnO 전극>>
- [0181] LaSrMnO 분말 (시그마 알드리치사 제조) 과 폴리에틸렌글리콜 600 을 혼합하여, 페이스트상의 혼합물로 하였다. 상기 혼합물은, LaSrMnO 분말 50 mg 에 대하여 폴리에틸렌글리콜 10 μ l 의 비율로 혼합하였다.
- [0182] 이하, 상기 캐소드 A 와 마찬가지로 사용되는 전해질 재료에 도포한 후, 동일하게 전해질 재료에 베이킹하고, 전해질 재료 표면에 「LaSrMnO 전극」 (이하, 전극 C 라고 한다) 을 형성하였다.
- [0183] <CO₂ 전해 셀>
- [0184] 얻어진 CO₂ 전해 셀용 전극을 캐소드로 하고, 상기 얻어진 C12A7 전해질과 애노드를 조합하여, 도 1 에 나타내는 CO₂ 전해 셀을 제조하였다.
- [0185] (실시예 1)
- [0186] 상기 C12A7 전해질 표면에, 상기 전극 A 를 캐소드 및 애노드로 하여 형성하고, 도 1 에 나타내는 전해 셀을 제조하였다.
- [0187] (실시예 2)
- [0188] 실시예 1 에 기재된 전해 셀에 있어서, 전해질을 상기 YSZ 전해질로 변경한 것 이외에는 동일한 조합으로, 도 1 에 나타내는 전해 셀을 제조하였다.
- [0189] 각 부의 상세함은 표 1 에 나타낸다. 시일재는 파이렉스 (등록 상표) 유리를 사용하였다.
- [0190] <CO₂ 전해 셀의 평가>
- [0191] CO₂ 가스 도입 및 O₂ 가스 방출의 제어와 측정은, BEL-SOFC (MicrotracBEL사) 를 베이스로 가스 분석부 (25) 를 증설하고, 가스 분석을 가능하게 한 전해 장치 (100) 를 사용하였다. 그 전해 장치 (100) 의 구성을 나타내는 모식도를 도 2 에 나타낸다.
- [0192] 가스 분석부 (25) 로서 가스 분석 장치 : M-401QA-M (캐논 아벨바사) 을 사용하였다. CO₂ 의 분해에 의해 생성된 CO 의 절대량은, CO 를 10 % 함유한 아르곤을 표준 가스로서 장치에 흐르게 하고, 검량선을 작성함으로써 구하였다.

- [0193] 전원부 (50) 및 전기 측정부 (55) 로서 HZ-5000 (호쿠토 덴코사) 을 사용하였다.
- [0194] (전해 셀의 평가 방법)
- [0195] <전해 셀의 전압-전류 특성의 평가>
- [0196] 본 실시예의 전해 셀 (10) (도 1) 을, 도 2 에 나타내는 전해 장치 (100) 로 그 전압-전류 특성을 평가한다.
- [0197] 전원 : HZ-5000 (호쿠토 덴코사)
- [0198] 캐소드 및 애노드로서 Pt/C12A7 을 사용하고, 전해질로서 C12A7 (실시예 1) 및 YSZ (실시예 2) 를 사용한 전해 셀을 900 °C 로 유지하고, 아르곤 8 sccm, 이산화탄소 가스 2 sccm 의 혼합 가스를 공급하면서, HZ-5000 을 정 전류 모드에서 1 μ A-100 mA 의 범위로 변화시켜 각각의 전류값으로 3 분간 유지한 후, 각각의 전류값에 대하여 전압값을 측정하였다. 전압-전류 특성은 도 3 과 동일한 결과가 얻어졌다. 한편으로 생성된 CO 의 양은 흐른 전류와 1 대 1 로 대응되어, 변환 효율은 거의 100 % 였다.
- [0199] <온도 의존성의 평가>
- [0200] 상기 전해 셀의 전압-전류 특성의 평가를 400 °C ~ 900 °C 의 범위에서 100 °C 간격으로 실시하였다. 각각의 온도에서의 CO₂ 의 이론 전해 전압과 측정에 의해 얻어진 전압의 차를 과전압 η 로 하고, 전류값의 대수 (對數) 와의 플롯 (Tafel 플롯) 의 절편으로부터 교환 전류 (I_0) 를 측정하였다. 각 온도에서의 I_0 의 결과를 도 4 에 나타낸다. 이 플롯의 기울기로부터 반응에 필요한 활성화 에너지를 어렵잡아, 도 5 와 같이 각각의 전해질에 대해서 활성화 에너지가 얻어졌다. C12A7:128kJmol⁻¹, YSZ : 224kJmol⁻¹.
- [0201] <전자 도전성의 평가>
- [0202] 상기 전압-전류 특성을 평가한 후, 그 실험 후의 CO₂ 전해 셀용 CO₂ 분해 전극을 경 X 선 XPS (애널라이저 : 씨엔타 오미크론사 R4000, 광원 : 방사광 (6 keV, SPring-8·BL15XU)) 로 측정하고, 그 결과를 도 5 에 나타낸다. 비교를 위해서, C12A7 단결정 및 C12A7:e⁻ 단결정의 결과도 나타낸다. 도 5 중의 「C12A7」 는, 고순도 화학사 제조의 C12A7 원료 분말로부터, 예를 들어 비특허문헌 1 (Crystal Growth & Design vol.8 No.4, 1271-1275 (2008)) 등에 기재된 공지된 방법으로 작성한 C12A7 단결정 시료의 측정 결과이다. 도 5 중의 「C12A7:e⁻」 은, 고순도 화학사 제조의 C12A7 원료 분말로부터, 예를 들어 비특허문헌 2 (Nano Letters vol.7 No.5, 1138-1143 (2007)) 등에 기재된 공지된 방법으로 작성한 C12A7:e⁻ 단결정 시료의 측정 결과이다. 도전체화되어 있는 C12A7 은 페르미 준위가 상이하므로 C12A7 의 구성 원소의 결합 에너지를 측정함으로써 도전체화 유무를 확인할 수 있다. 그 결과, 전극에 포함되는 C12A7 중 일부가 C12A7:e⁻ 로 변화되어 있는 것이 시사되었다. 그 결과를 ○ 로 하고, 표 1 에 나타낸다.
- [0203] <전압 1.2 V 일 때의 전류>
- [0204] 상기 전해 셀의 전압-전류 특성의 평가와 동일한 방법으로 시료 온도 900 °C, 전압이 1.2 V 일 때의 전류값을 표 1 에 나타낸다.
- [0205] <상대 CO₂ 분해량>
- [0206] 얻어진 전류값을 CO₂ 의 상대 분해량으로서 1.0 으로 하고, 후술하는 실시예 2-6, 비교예 1 의 전류값을 실시예 1 의 전류값으로 나눈 값을 각각의 상대 분해량으로 하였다. 이 결과를 표 1 에 나타낸다.
- [0207] (실시예 3)
- [0208] 실시예 1 에 기재된 전해 셀에 대하여 캐소드를 상기 전극 B, 애노드를 상기 전극 C 로 변경한 것 이외에는 동일한 방법에 의해 전해 셀을 제조하였다. 실시예 1 과 동일한 방법으로 전해 셀의 성능을 평가하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.
- [0209] (실시예 4)
- [0210] 실시예 3 의 전해 셀의 전해질을, YSZ 전해질로 변경한 것 이외에는, 실시예 3 과 동일하게 전해 셀을 제조하고, 그 성능을 평가하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

- [0211] <<Pt/YSZ 전극>>
- [0212] 상기 전극 A 에 있어서, C12A7 분말을, YSZ 분말 (시그마 알드리치사 제조) 로 변경한 것 이외에는, 상기 전극 A 의 형성 방법과 동일한 방법에 의해 Pt/YSZ 전극 (이하, 전극 D 라고 한다) 을, 사용되는 전해질 재료 상에 형성하였다.
- [0213] <<Ni/YSZ 전극>>
- [0214] 상기 전극 B 에 있어서, C12A7 분말을, YSZ 분말로 변경한 것 이외에는, 상기 전극 B 의 형성 방법과 동일한 방법에 의해 Ni/YSZ 전극 (이하, 전극 E 라고 한다) 을, 사용되는 전해질 재료 상에 형성하였다.
- [0215] (비교예 1)
- [0216] 실시예 1 에 있어서, 상기 전극 D 를 캐소드 및 애노드에 사용한 것 이외에는 동일한 방법으로 전해 셀을 얻었다. 이 전해 셀을 실시예 1 과 동일한 조건으로 평가하였다.
- [0217] (비교예 2)
- [0218] 실시예 1 에 있어서, 상기 전극 E 를 캐소드, 상기 전극 C 를 애노드에 사용한 것 이외에는 동일한 방법으로 전해 셀을 얻었다. 이 전해 셀을 실시예 2 와 동일한 조건으로 평가하였다.
- [0219] 캐소드의 금속 재료를 Pt 로 제작한 셀은 10 mA, Ni 로 제작한 셀은 3 mA 일 때의 전압값을 평가하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.
- [0220] (실시예 5)
- [0221] YSZ 전해질에 대하여 애노드와 상기 전극 C 와, 상기 전극 A 에서 사용한 혼합물 중의 C12A7 분말과 백금 분말의 혼합비를, 질량비로 2 : 1 로 변경한 혼합물을 사용하여, 상기 전극 A 동일한 방법으로 캐소드를 형성하고, 전해 셀을 제조하였다.
- [0222] 실시예 1 과 동일한 방법으로 1.2 V 일 때의 전류값 및 상대 CO₂ 분해량을 측정, 평가하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.
- [0223] (실시예 6)
- [0224] 실시예 5 의 전해 셀에 대하여 캐소드 형성시에 상기 전극 A 에서 사용한 혼합물 중의 C12A7 분말과 백금 분말의 혼합비를, 질량비로 2 : 3 으로 변경한 혼합물을 사용한 것 이외에는 동일한 방법으로 전해 셀을 제조하였다. 실시예 1 과 동일한 방법으로 전해 셀을 평가하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.
- [0225] (실시예와 비교예의 비교 및 평가)
- [0226] 실시예 1 과 실시예 2 를 비교하면, 캐소드에 C12A7 을 혼합하면 동일한 전압에서의 전류값 (CO₂ 분해량) 이 증가하는 것을 확인할 수 있다. 또한, 실시예 1-4 와 비교예 1 로부터 Pt 이외의 금속으로도 셀이 동작하는 것, 및 캐소드에 혼합되는 세라믹스와 전해질의 화학 종이 동일하면, 동량의 전류를 얻기 위해서 필요한 전압이 떨어지는 것을 확인할 수 있다. Ni 를 사용했을 때, 전해질에 YSZ 를 사용한 셀보다 C12A7 을 사용한 셀의 성능 저하가 현저한 원인은 산화니켈 (II) 의 환원에 필요한 고온 수소 처리가 원인으로 생각된다. C12A7 은 고온에서 수소에 노출되면 내부의 산화물 이온과 수소가 치환됨으로써 산화물 이온 전도도가 현저히 저하되어 버린다.
- [0227] 실시예 5 와 6 의 비교로부터 전극에 혼합되는 세라믹스 재료와 금속 재료의 비율이 동량인 전류를 얻는 데에 필요한 전압을 저하시키는 데에 중요한 요소임을 확인할 수 있다. 전극에 혼합되는 금속 재료는 집전체의 역할을 담당하고 있고, 이 양이 세라믹스 재료와 비교해서 적어져 버리면 셀과의 전기적 접촉성이 저하되어 버리는 것으로 생각된다.

표 1

표 1	캐소드 (CO ₂ 분해측)				애노드 (산소 방출측)	고체 전해질	분해 반응 조건		전해 셀의 평가	
	세라믹 재료 C	금속 재료 M	M/C	전자도전성			온도 (°C)	전압 (V)	전류 (mA)	CO ₂ 분해량의 상대값
실시예 1	C12A7	Pt	1:1	○	Pt+C12A7	C12A7	900	1.2	10	1.0
실시예 2	C12A7	Pt	1:1	○	Pt+C12A7	YSZ	900	1.2	1.5	0.15
실시예 3	C12A7	Ni	1:1	—	LaSrMnO	C12A7	900	1.2	3.0	0.3
실시예 4	C12A7	Ni	1:1	—	LaSrMnO	YSZ	900	1.2	0.6	0.06
비교예 1	YSZ	Pt	1:1	—	Pt+YSZ	YSZ	900	3.7	10	1.0
비교예 2	YSZ	Ni	1:1	—	LaSrMnO	YSZ	900	2.0	3	0.3
실시예 5	C12A7	Pt	2:1	○	LaSrMnO	YSZ	900	1.2	13	1.3
실시예 6	C12A7	Pt	2:3	○	LaSrMnO	YSZ	900	1.2	2.6	0.26

[0228]

부호의 설명

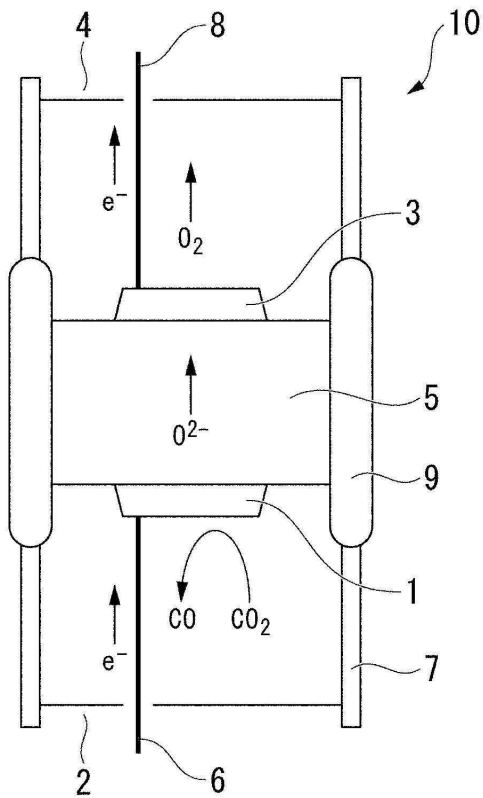
[0229]

- 1...CO₂ 분해측 전극 (캐소드, CO₂ 전해 셀용 전극)
- 2...CO₂ 도입구
- 3...O₂ 방출측 전극 (애노드)
- 4...O₂ 방출구
- 5...고체 전해질
- 6...CO₂ 분해측 전극의 전원 접속부
- 7...세라믹스관
- 8...O₂ 방출측 전극의 전원 접속부

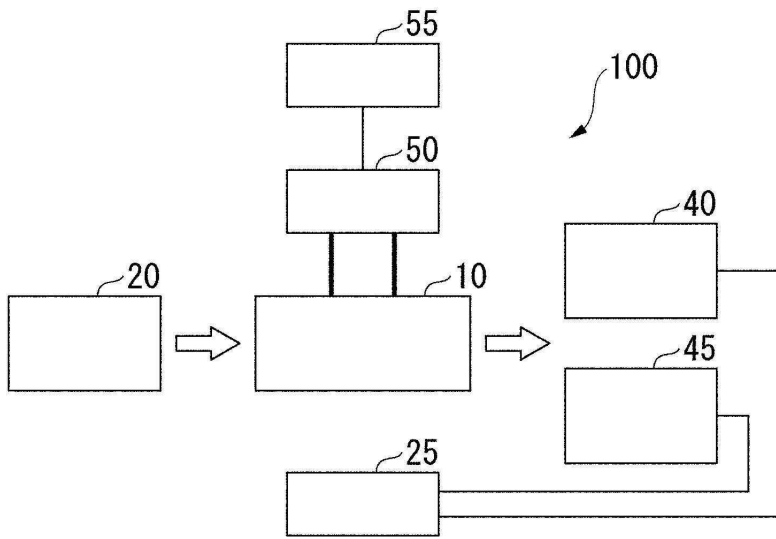
- 9...글래스 시일
- 10...CO₂ 전해 셀
- 20...CO₂ 가스 공급부
- 25...가스 분석부
- 40...O₂ 가스 방출부
- 45...CO₂ 환원 가스 방출부
- 50...전원부
- 55...전기 화학 측정부
- 100...전해 장치

도면

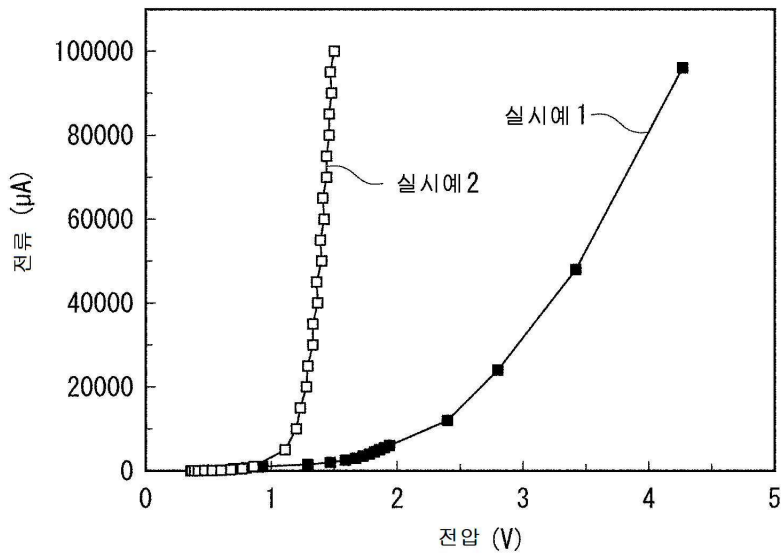
도면1



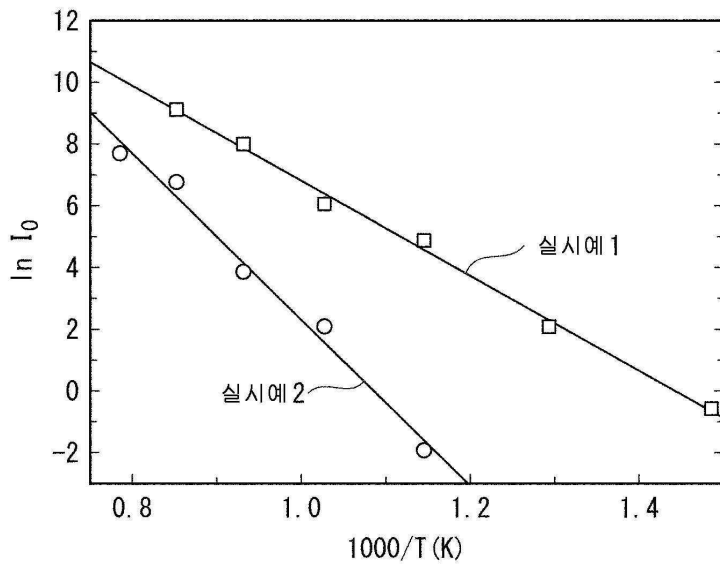
도면2



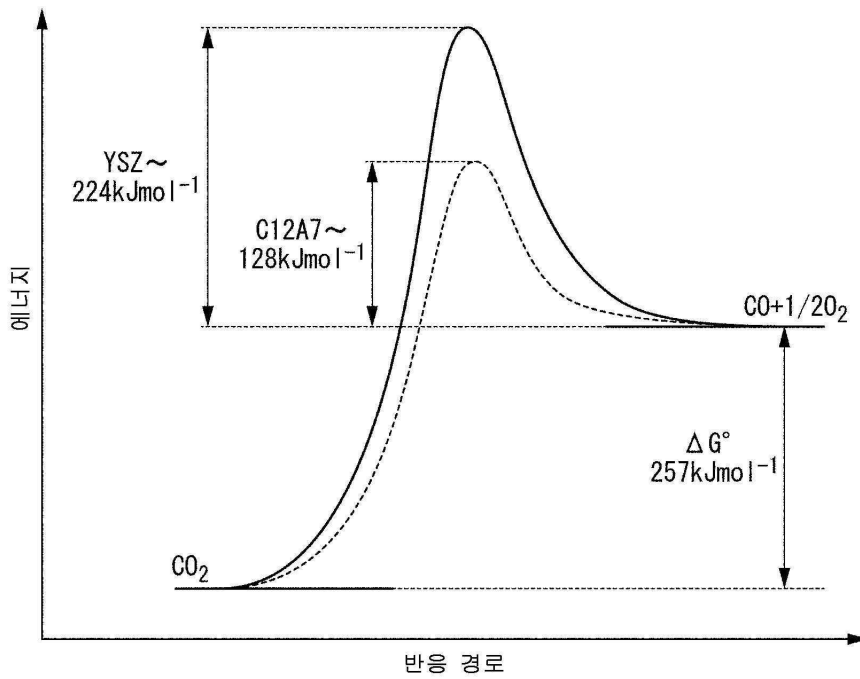
도면3



도면4



도면5



도면6

