



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0004417
(43) 공개일자 2025년01월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25B 1/04 (2022.01) C25B 11/00 (2006.01)
C25B 13/08 (2006.01) C25B 15/02 (2021.01)
C25B 9/23 (2021.01) C25B 9/65 (2021.01)
C25B 9/77 (2021.01) H01M 4/86 (2006.01)
H01M 8/10 (2016.01) H01M 8/12 (2016.01)
H01M 8/18 (2015.01)

(52) CPC특허분류
C25B 1/04 (2022.01)
C25B 11/00 (2021.01)
(21) 출원번호 10-2023-0084093
(22) 출원일자 2023년06월29일
심사청구일자 2023년06월29일

(71) 출원인
인천대학교 산학협력단
인천광역시 연수구 갯벌로 27, 인천대학교 이노베이션센터(송도동)
(72) 발명자
권오중
인천광역시 연수구 컨벤시아대로274번길 55, 210 4동 2301호
후인 티 빅 느옥
인천광역시 연수구 아카데미로 119 인천대학교 생활원
(74) 대리인
차준용

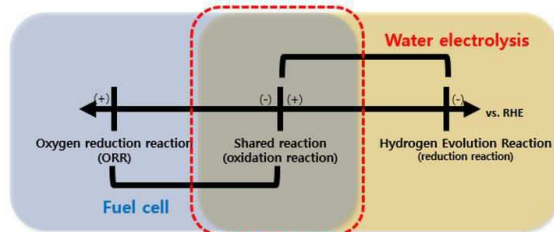
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 산화 반응 공유를 기반으로 하는 연료전지-수전해전지 하이브리드 시스템

(57) 요약

본 발명은 수전해 반응에 필요한 과전압을 낮추고자 연료전지를 수전해의 보조 장치로 사용하되 전류가 흐르지 않아 개방회로 전압(open circuit potential)을 유지하는 회로를 설계하며, 동시에 연료전지 산화 반응이 수전해 수소 발생 반응의 대응 반응으로 적용할 수 있도록 셀의 구조와 회로를 제시한다. 본 특허에서 제시하는 하이브리드 연료전지-수전해 시스템에서는 연료전지와 수전해가 같은 산화 반응을 공유함으로써 수소 발생 반응과의 전압차를 줄여 수소 발생을 위한 과전압을 줄이는 방법을 제시하고 있다. 본 특허에서 제시한 시스템을 이용할 경우, 산소 산화 반응을 대응 반응으로 사용하여 수전해전지가 갖는 1.23 V 라는 이론 전압보다도 더 낮은 전압에서 수소 생산이 가능하다.

대표도 - 도1



Hybrid water electrolyzer	Water electrolysis		
	Fuel Cell	Shared reaction (oxidation reaction)	Hydrogen evolution reaction (HER; reduction reaction)
Acid (Methanol)	$6H^+ + 3/2O_2 + 6e^- \rightarrow 3H_2O$	$CH_3OH + H_2O \rightarrow 6H^+ + CO_2 + 6e^-$	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$
Alkaline (Urea)	$1/2O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$	$CO(NH_2)_2 + 6OH^- \rightarrow N_2 + 5H_2O + CO_2 + 6e^-$	$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$
Alkaline (Methanol)	$3/2O_2 + 3H_2O + 6e^- \rightarrow 6OH^-$	$CH_3OH + 6OH^- \rightarrow CO_2 + 5H_2O + 6e^-$	$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$

(52) CPC특허분류

- C25B 13/08* (2013.01)
- C25B 15/02* (2022.01)
- C25B 9/23* (2022.01)
- C25B 9/65* (2021.01)
- C25B 9/77* (2022.01)
- H01M 4/86* (2013.01)
- H01M 8/186* (2013.01)
- H01M 2008/1095* (2013.01)
- H01M 2008/1293* (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711182506
과제번호	2021R1A2C2003397
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	중견연구자지원사업
연구과제명	전기화학 반응을 위한 금속 나노 입자의 탄소 캡슐화
기 여 율	1/1
과제수행기관명	인천대학교 산학협력단
연구기간	2021.03.01 ~ 2025.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

산소환원반응(oxygen reduction reaction, ORR) 전극;
수소발생반응(Hydrogen Evolution Reaction, HER) 전극; 및
상기 전극 사이에 공유 산화 반응 전극을 포함하는 연료전지-수전해전지 하이브리드 시스템.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 산화 반응은 표준 환원 전압이 가역 수소 기준 전극(reversible hydrogen electrode; RHE)을 기준으로, 0 V (vs. RHE) ~ 1.23 V (vs. RHE) 사이의 값을 갖는 것을 특징으로 하는 연료전지-수전해전지 하이브리드 시스템.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 산화 반응은 요소수 산화 반응, 메탄올 산화 반응 또는 개미산 산화 반응 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 연료전지-수전해전지 하이브리드 시스템.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 연료전지 또는 수전해전지 구조는 상기 공유 산화 반응 전극을 공유할 수 있는 H-cell, zero-gap cell 및 flow cell 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 연료전지-수전해전지 하이브리드 시스템.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 전극은 각각 분리된 3개의 격실(compartment)에 위치하고, 각각의 격실은 이온 교환막 전해질로 분리되는 것을 특징으로 하는 연료전지-수전해전지 하이브리드 시스템.

청구항 6

제1항에 있어서,
상기 연료전지 및 수전해전지는 고분자 연료전지 및 고분자 수전해전지 또는 고체 산화물 연료전지(solid oxide fuel cell) 및 고체 산화물 수전해전지(solid oxide water electrolyzer)인 것을 특징으로 하는 연료전지-수전해전지 하이브리드 시스템.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 고분자 연료전지 및 고분자 수전해전지는 고분자막을 포함하고, 상기 고분자막은 양성자 교환막(proton exchange membrane) 또는 음이온 교환막(anion exchange membrane)인 것을 특징으로 하는 연료전지-수전해전지 하이브리드 시스템.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 공유 산화 반응 전극에 절연체를 포함하는 경우, 수전해 수소 발생 전극 - 연료전지 공유 산화 전극 - 연료전지 산소 환원 전극 - 수전해 공유 산화 전극을 직렬로 연결하는 회로를 구성할 수 있는 것을 특징으로 하는 연료전지-수전해전지 하이브리드 시스템.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 절연체는 공유 산화 반응 전극의 반응물의 공유가 가능하면서 연료전지 공유 산화 반응 전극과 수전해 공유 산화 반응 전극을 절연하는 것을 특징으로 하는 연료전지-수전해전지 하이브리드 시스템.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 수전해 수소 발생 전극 - 연료전지 공유 산화 전극이 연결되는 전선에 전력 공급 장치를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 연료전지-수전해전지 하이브리드 시스템.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 공유 산화 반응 전극에 절연체를 포함하지 않는 경우, 연료전지 산소 환원 전극과 수전해의 수소 발생 전극/전력 공급 장치(power supply) 음극을 직접 연결하는 회로를 구성할 수 있는 것을 특징으로 하는 연료전지-수전해전지 하이브리드 시스템.

청구항 12

제11항에 있어서,

연료전지 산소 환원 전극과 전력 공급 장치 음극을 연결하는 전선에 고저항 및 다이오드를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 연료전지-수전해전지 하이브리드 시스템.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 연료전지(Fuel Cell/Galvanic cell(갈바닉 전지))와 수전해전지(Water electrolyzer/Electrolytic cell(전해 전지))에서 산화 반응 공유를 통하여 수전해 장치에서 수소 발생을 위하여 필요한 과전압을 수전해 전지 단독 사용시 필요한 이론적 과전압 보다 낮추는 것을 특징으로 한다.

[0002] 산화 반응 공유를 위하여 3 compartment cell(H-cell or zero gap cell)의 도입 및 산화 반응 공유를 위한 회로 구성을 통하여 수소 발생을 위한 과전압을 큰 값으로 낮출 수 있다.

[0003] 3 compartment cell을 통하여 공유될 수 있는 산화 반응은 reversible hydrogen electrode(RHE) 전극 기준으로 표준 환원 전압(standard reduction potential)이 수소 산화/환원 반응(0 V vs. RHE)과 산소 산화/환원 반응(1.23 V vs. RHE) 사이에 존재하여야 한다.

[0004] 본 발명은 특정 산화 반응의 표준 환원 전압이 수소 산화/환원 반응과 산소 산화/환원 반응 사이에 존재하여 3 compartment cell에서 특정 산화 반응 공유가 가능하여 수소 발생을 위한 수전해 반응의 과전압을 낮추어 효율적으로 수소를 생산할 수 있다.

배경 기술

[0005] 수소는 높은 에너지 밀도를 가진 친환경적인 에너지 저장 매체로 화석 연료를 대체할 수 있는 새로운 에너지 원으로 여겨지고 있다. 또한 수소는 연료전지를 통하여 화학에너지를 직접 전기에너지로 한번의 단계를 거쳐 전환될 수 있기 때문에 높은 효율을 갖는다. 이러한 수소는 재생 에너지를 통하여 생성된 전기 에너지를 이용하여 수전해 시스템으로 생산하는 것이 가장 이상적이나, 현재까지 석유화학공정의 부산물로 생산되고 있다. 수전해 반응을 통한 수소 생산이 아직 활성화되지 못하는 이유는 높은 과전압으로 인하여 효율이 떨어지고 수전해 촉매의 내구성이 아직 확보되지 않았기 때문이다.

[0006] 수전해 반응은 외부에서 전압을 가해주어야 일어나는 비자발적인 반응(non-spontaneous reaction)으로 electrolytic cell이라고 부른다. 외부에서 셀에 전압을 걸어주면 anode(양극)에서 산화 반응을 통하여 산소가 발생되는 산소발생반응(산소 산화 반응)이 일어나고 cathode(음극)에서는 환원 반응을 통하여 수소발생반응(수소 환원 반응)이 발생하며, 결과적으로 친환경적인 수소를 생산할 수 있게 된다. 수전해 시스템에서 수소를 발생하기 위한 수소발생반응은 산화 반응인 산소발생반응이 병행해서 일어나야 하는데, 산소발생반응은 전체 반응에서 율속 단계(RDS: rate determine step)에 해당할 뿐만 아니라 높은 산화 전압으로 인하여 전극의 내구성이 떨어진다. 또한 산소발생반응에 이리듐과 루테튬, 수소발생반응에는 백금과 같은 고가의 귀금속이 사용되는데, 수전해로 화석연료를 대체할 정도의 수소를 생산하기 위해서는 귀금속 촉매 사용으로 인한 높은 비용 문제 또한 해결해야만 한다. 수소발생반응에 활성이 좋은 백금의 경우, 많은 연구 덕분에 최소 사용량이 많이 낮아졌으나, 산소발생반응을 위한 이리듐 및 루테튬의 경우, 여전히 높은 과전압에 의한 가혹한 산화 조건으로 인한 내구성 문제로 상대적으로 많은 양을 유지하고 있어 실용화에 이르기까지 아직은 해결해야 할 과제가 많이 남아있다.

[0007] 산소발생반응의 이론전압은 1.23 V vs RHE이나, 실제로는 과전압으로 인하여 산소발생반응을 일으키기 위해 이론전압보다 더 높은 전압을 가해주어야 한다. 이로 인해 전극의 내구성이 떨어지는 문제가 발생하는데, 이를 해결하는 위한 일반적인 방법은 활성과 내구성이 더 높은 촉매를 개발하는 것이다. 그러나 이러한 방법은 아직까지 실용적인 수준의 활성과 내구성을 확보하지 못하고 있다. 수소 발생을 위한 과전압을 낮추기 위한 다른 방법으로는 수소 발생 반응의 상대 반응으로 산소 산화 반응 대신 다른 산화 반응을 이용하는 것이다. 산소 산화 반응을 대신할 수 있는 대표적인 반응으로는 urea oxidation과 methanol oxidation을 들 수 있다. Urea electrolysis의 경우, anion exchange membrane을 활용하면 환원 전극(cathode)에서는 수소 발생 반응($H_2O \rightarrow H_2 + OH^-$) 반응이 일어나고 산화 전극(anode)에서는 alkaline electrolyte(또는 alkaline electrolyte membrane)을 통하여 건너온 OH^- 이온이 요소와 반응하는 요소 산화 반응(urea oxidation reaction: $CO(NH_2)_2 + 6OH^- \rightarrow N_2(g) + CO_2(g) + 5H_2O$ (1))이 일어나 수소를 발생시킬 수 있다. 이론적으로 요소수 산화 반응은 0.338 V의 표준 환원 전위를 갖기 때문에 수소 발생 반응에 대한 과전압은 개시 전압(on-set potential)이 약 0.4 V 이하 하나 요소수 산화 반응에서 가장 활성이 좋은 Ni 촉매 반응 특성상 (Ni의 oxidation이 선행되어야 하므로) 실제 반응의 개시 전압(on-set potential)은 산소 발생 반응을 상대 반응으로 진행하는 수소 발생 반응과 비슷한 전압을 갖는다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 대한민국 한국등록특허 제10-2433995호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명의 목적은 표준 환원 전압이 0 V vs. RHE와 1.2 V vs. RHE 사이에 있으며, 연료전지와 수전해 반응에서 공통으로 사용될 수 있는 산화 반응을 연료전지와 수전해전지에서 공유하여, 수전해 반응에서 수소 생산을 위한 과전압을 낮춘 실용적인 수전해 시스템을 제안하는 것이다.
- [0010] 본 개념은 공유 반응에 따라 산성 및 염기성에서 모두 활용이 가능하며 낮은 과전압으로 적은 에너지만으로 수소를 생산할 수 있고 동시에 높은 산화 전압이 걸리는 산소 발생 반응을 전해셀에서 제외함으로써 내구성 또한 향상시킬 수 있다. 전극 공유 시 연료전지는 수전해전지를 보조하는 역할을 한다.

과제의 해결 수단

- [0011] 본 발명은 요소수 산화 반응(urea oxidation)을 산화 반응으로 사용하고 산소 환원 반응을 환원 반응으로 사용하는 직접 요소수 연료전지(Direct Urea Fuel Cell; DUFC)를 활용하여, 직접 요소수 연료전지의 요소수 산화 반응을 urea electrolysis의 산화 반응으로도 사용(반응 공유)함으로써 자발적인 반응인 직접 요소수 연료전지의 도움으로 수소 발생 반응의 과전압을 낮추어 적은 외부 에너지로 수소를 발생시킬 수 있는 시스템을 제안하고자 한다.
- [0012] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 산소환원반응(oxygen reduction reaction, ORR) 전극과 수소발생반응(Hydrogen Evolution Reaction, HER) 전극 및 상기 전극 사이에 공유 산화 반응 전극을 포함하는 연료전지-수전해전지 하이브리드 시스템을 제공한다.
- [0013] 본 발명에서 제안하는 연료전지-수전해전지 하이브리드 시스템은 어떤 임의의 산화 반응이 산성(acid)에서는 H^+ 를 생성하고 염기성(alkaline)에서는 OH^- 를 사용하며, RHE 기준으로 수소 산화/환원 반응 표준 환원 전압(standard reduction potential)인 0 V와 산소 산화/환원 반응 표준 환원 전압인 1.23 V 사이에 존재하면 산화 반응 공유가 가능하다. 따라서 상기 연료전지-수전해전지 하이브리드 시스템의 공유 산화 반응은 표준 환원 전압이 가역 수소 기준 전극(reversible hydrogen electrode; RHE)을 기준으로, 0 V (vs. RHE) ~ 1.23 V (vs. RHE) 사이의 값을 갖는 것을 특징으로 한다.
- [0014] 상기 연료전지와 수전해전지의 공유 반응으로 사용될 수 있는 산화 반응은 그 반응의 표준 환원 전압이 RHE 기준으로 0 V와 1.23 V 사이에 있어야 하며, 산성 조건에서 공유되기 위해서는 산화 반응 결과 proton(H^+)가 생성되어야 하고 염기성 조건에서 공유되기 위해서는 산화 반응 시 hydroxide ion(OH^-)를 활용하여야 한다.
- [0015] 상기 공유 산화 반응은 요소수 산화 반응, 메탄올 산화 반응 또는 개미산 산화 반응 중 어느 하나일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 구체적으로, 상기 연료전지와 수전해전지의 공유 반응으로 사용될 수 있는 예는 산성에서는 메탄올 산화 반응(methanol oxidation: $CH_3OH + H_2O \rightarrow 6H^+ + 6e^- + CO_2$) 염기성에서는 메탄올 산화 반응(methanol oxidation: $CH_3OH + 6OH^- \rightarrow CO_2 + 5H_2O + 6e^-$), 요소수 산화 반응(urea oxidation: $CO(NH_2)_2 + 6OH^- \rightarrow N_2 + CO_2 + 5H_2O + 6e^-$)을 생각할 수 있다. 그 외에 개미산 산화 반응(formic acid oxidation) 등도 적용할 수 있으며, 위 조건을 만족시키는 모든 반응이 가능하다.
- [0016] 상기 연료전지 또는 수전해전지 구조는 상기 공유 산화 반응 전극을 공유할 수 있는 H-cell, zero-gap cell 및 flow cell 중 어느 하나일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0017] 상기 연료전지-수전해전지 하이브리드 시스템은 각각 분리된 3개의 격실(compartment)을 포함할 수 있다. 상기 전극은 각각 분리된 3개의 격실(compartment)에 위치하고, 각각의 격실은 이온 교환막 전해질로 분리될 수 있다.
- [0018] 상기 연료전지와 수전해전지에서 전해질은 액체 전해질, 멤브레인 전해질 또는 고체 전해질일 수 있으며, 연료전지와 수전해전지에서 공유되는 산화 반응이 수소 이온을 생성하는 반응은 양이온(수소 이온) 교환막(proton exchange membrane) 수산화 이온을 사용(소비)하는 반응은 음이온(수산화 이온) 교환막을 사용할 수 있다.
- [0019] 상기 공유 반응을 위한 전극 및 연료전지의 산소 환원 반응(ORR)과 수전해전지의 수소 발생 반응(HER)의 촉매로는 Pt, Ru, Ir, Au, Pd, Ni, Fe, Co, Mo 및 이들의 2종 이상의 합금을 사용할 수 있다.

- [0020] 상기 연료전지 및 수전해전지는 고분자 연료전지 및 고분자 수전해전지 또는 고체 산화물 연료전지(solid oxide fuel cell) 및 고체 산화물 수전해전지(solid oxide water electrolyzer)일 수 있다. 상기 공유 반응을 통한 수소 생산 시스템은 상온에서 일어나는 고분자 전해질 연료전지와 고분자 전해질 수전해 외에 고온에서 구동되는 고체 산화물 연료전지(solid oxide fuel cell) - 고체 산화물 수전해(solid oxide water electrolysis)에도 같은 개념으로 적용될 수 있다.
- [0021] 상기 고분자 연료전지 및 고분자 수전해전지는 고분자막을 포함하고, 상기 고분자막은 양성자 교환막(proton exchange membrane) 또는 음이온 교환막(anion exchange membrane)일 수 있다. 구체적으로 3 compartments cell은 3개의 격실과 2개의 멤브레인으로 구성되어 있으며, 2개의 멤브레인은 공유 산화 반응 전극 격실과 산소 환원 반응 격실(연료전지) 및 공유 산화 반응 전극 격실과 수소 발생 반응(수전해전지) 격실을 분리하며, 산성 조건에서는 양이온 교환막(proton exchange membrane)을 염기성 조건에서는 음이온 교환막(alkaline exchange membrane)을 사용한다.
- [0022] 상기 산화 반응을 공유하기 위한 3 compartment cell의 구조와 회로도는, 3 compartment cell의 구조가 반응물은 공유하면서 절연체를 가져서 전자의 흐름은 공유하지 않는 경우와 3 compartment cell 구조가 반응물과 전자의 흐름을 모두 공유하는 형태로 나뉠 수 있다.
- [0023] 3 compartment cell 구조가 반응물과 전자의 흐름을 모두 공유할 경우 공유 산화 반응 전극이 전력 공급 장치(power supply)와 연결되어 있어야 하며 닫힌 회로를 형성하기 위하여 연료전지의 산소 환원 전극은 수전해전지의 수소 발생 전극/전력 공급 장치 음극과 연결되어야 하며, 그 사이에는 가변 저항 또는 전류가 거의 흐르지 않을 정도로 높은 저항을 설치한다.
- [0024] 연료전지-수전해전지 하이브리드 시스템의 공유 산화 반응 전극에 절연체를 포함하는 경우, 수전해 수소 발생 전극 - 연료전지 공유 산화 전극 - 연료전지 산소 환원 전극 - 수전해 공유 산화 전극을 직렬로 연결하는 회로를 구성할 수 있다.
- [0025] 상기 절연체는 공유 산화 반응 전극의 반응물의 공유가 가능하면서 연료전지 공유 산화 반응 전극과 수전해 공유 산화 반응 전극을 절연하는 것을 특징으로 한다. 절연체로 가능한 물질은 강한 산성 조건과 염기성 조건에 내성이 있는 물질들로 대표적으로는 Viton 또는 Teflon을 고려할 수 있으며 그 외에 산 및 염기에 내성을 가진 고분자나 무기 물질들이 가능하다.
- [0026] 상기 수전해 수소 발생 전극 - 연료전지 공유 산화 전극이 연결되는 전선에 전력 공급 장치를 더 포함할 수 있다.
- [0027] 상기 실시예와 달리, 연료전지-수전해전지 하이브리드 시스템의 공유 산화 반응 전극에 절연체를 포함하지 않는 경우, 연료전지 산소 환원 전극과 수전해의 수소 발생 전극/전력 공급 장치(power supply) 음극을 직접 연결하는 회로를 구성할 수 있다. 상기 연료전지 산소 환원 전극과 전력 공급 장치 음극을 연결하는 전선에 고저항 및 다이오드를 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [0028] 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 연료전지와 수전해전지에서 산화 반응을 공유함으로써 수전해전지에서 수소 발생을 위한 높은 과전압 문제를 해결하여 효율적으로 수소를 생산하는 시스템을 구현할 수 있다.
- [0029] 결과적으로 본 발명은 기존 연구에서 수소 발생 반응 수전해전지의 활성화 및 내구성 향상을 위하여 진행하는 촉매 개발 문제를 간단한 시스템의 제시만으로 해결한 것으로, 산화 반응 공유를 통하여 자발적 반응인 연료전지 반응이 전체 반응을 지지하며 전력 공급 장치(power supply)와 함께 열역학적으로 전압을 제어함으로써 낮은 과전압으로 수소 발생을 구현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0030] 도 1은 본 발명의 핵심 개념으로, 공유되는 산화 반응이 연료전지와 수전해전지에서 공유되기 위하여 반응의 표준 환원 전압이 산소 발생 반응(산소 산화 반응)과 수소 발생 반응(수소 이온 환원 반응) 사이에 있어야 함을 보여주고 있다. Alkaline 전해질에서의 요소수 산화 반응(urea oxidation reaction: UOR) 및 메탄올 산화 반응(methanol oxidation reaction: MOR)과 acid 전해질에서의 메탄올 산화 반응(MOR)을 예로 들어 보여주고 있다.

도 2(a)에서는 염기성 전해질(alkaline electrolyte, anion exchange membrane)을 사용할 경우 산소 환원 전

극과 수소 발생 전극에서 생성된 수산화 이온이 anion exchange membrane을 통하여 공유 산화 반응 전극에 제공되어 연료전지와 수전해 반응이 동시에 일어날 수 있는 3 compartment cell의 회로의 구성을 보여주고 있다. 공유 산화 반응은 표준 환원 전압이 수소 산화/환원 전압(0 V vs. RHE)와 산소 산화/환원 전압(1.23 V vs. RHE) 사이에 존재하면 된다. 3 compartment cell에서 산성 전해질(acid electrolyte, proton exchange membrane)을 사용할 경우 공유 산화 반응에서 생성된 수소 이온은 산소 환원 반응과 수소 발생 반응에 제공 될 수 있어 연료 전지와 수전해 반응이 동시에 일어날 수 있다.

도 2(b)는 3 compartment cell에서 공유 산화 반응 격실에 절연체가 설치되어 연료전지와 수전해전지가 직렬로 연결된 회로도들을 보여주고 있다. 3 compartment cell을 이용하지만, 산화 반응 공유 전극 내 격막과 회로를 이용하여 직렬로 연결된 효과를 낼 수 있다.

도 3은 3 compartment H-cell과 alkaline exchange membrane을 이용하여 도 2(a)에서 제시한 산화 반응 공유 전극을 구현한 모습이다.

도 4는 도 3에서 구현한 3 compartment H-cell에서 공유 산화 반응으로 (a) 요소수 산화 반응(urea oxidation)을 이용한 경우와 (b) 메탄올 산화 반응(methanol oxidation)을 이용한 경우 HER 반응을 위하여 power supply에서 가한 전압과 수소 생산을 나타내는 전류의 결과를 보여주고 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 이상의 본 발명의 목적들, 다른 목적들, 특징들 및 이점들은 첨부된 자료들과 관련된 이하의 바람직한 실시예들을 통해서 쉽게 이해될 것이다. 그러나 본 발명은 여기서 설명되는 실시예들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 오히려, 여기서 소개되는 실시예들은 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 통상의 기술자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다.

[0032] 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0033] 달리 명시되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 성분 및 반응 조건을 표현하는 모든 숫자, 값 및/또는 표현은, 이러한 숫자들이 본질적으로 다른 것들 중에서 이러한 값을 얻는 데 발생하는 측정의 다양한 불확실성이 반영된 근사치들이므로, 모든 경우 "약"이라는 용어에 의해 수식되는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 본 기재에서 수치 범위가 개시되는 경우, 이러한 범위는 연속적이며, 달리 지적되지 않는 한 이러한 범 위의 최소값으로부터 최대 값이 포함된 상기 최대값까지의 모든 값을 포함한다. 더 나아가, 이러한 범위가 정수를 지칭하는 경우, 달리 지적되지 않는 한 최소값으로부터 최대값이 포함된 상기 최대값까지를 포함하는 모든 정수가 포함된다.

[0035] 실험예

[0036] 본 발명의 개념을 확인하기 위하여 공유 산화 반응으로 요소수 산화 반응(Urea oxidation reaction)과 메탄올 산화 반응(methanol oxidation)을 사용하여 3 compartment H-cell을 구동하여 수소 발생 반응을 구현하였다.

[0038] 1. 실험 방법

[0039] 1) 3 compartments cell의 준비

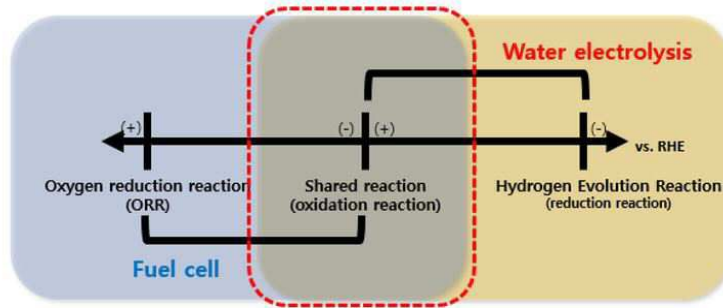
[0040] 3 compartments cell은 H-cell을 이용하여 구현되었으며, 도 2(a) 및 도 3과 같이 1) 산소 환원(ORR) 전극, 2) 요소수 산화 반응(UOR) 또는 메탄올 산화 반응(MOR) 전극, 3) 수소 발생(HER) 전극을 각 격실(compartment)에 구현하고 1)번 전극과 2)번 전극, 2)번 전극과 3)번 전극 사이에 FAA50 anion exchange membrane를 위치시켰다.

[0041] 산소 환원 전극(1번 전극) 및 수소 발생 전극(3번 전극)은 Pt mesh를 사용하였다. 2) 요소수 산화 반응 전극으로는 Ni 촉매를 메탄올 산화 반응을 위한 전극으로는 PtRu/C 촉매를 사용하였다. 각 cell에 전해질로는 1 M KOH solution을 사용하였으며, 요소수 산화 반응 전극에는 0.3 M Urea/1 M KOH 전해질을, 메탄올 산화 반응 전극에는 3 M Methanol/1 M KOH를 반응물 및 전해질로 사용하였다.

- [0043] 2) 회로 구성
- [0044] 도 2(a)와 같은 회로를 구성하기 위하여 2) 요소수 산화 반응 전극은 power supply (+) 전극에 3) 수소 발생 전극은 전원 공급 장치(power supply)의 (-) 전극에 연결되었다. 연료전지의 1) 산소 환원 전극은 전선을 이용하여 3) 수소 발생 전극/전원 공급 장치의 (-) 전극에 연결되었으며 10 M ohm의 저항 및 다이오드를 전선에 연결하였다.
- [0046] 3) 수소 발생 반응 실험
- [0047] 3 compartments cell에 연결된 potentiostat을 전원 공급 장치(power supply)로 이용하여 전류 및 전압을 측정하였다. Working 전극은 UOR 또는 MOR 반응에 연결되었으며, counter와 reference 전극은 HER 전극에 연결되었다. 전체 제어는 전류 통하여 진행하였으며, 전류를 0 mA 부터 0.2 mA/s의 속도로 scan 하면서 전압의 변화를 관찰하였다. 동시에 HER에서 나오는 수소도 확인하였다.
- [0049] **2. 실험 결과**
- [0050] 1) 요소수 산화 반응 공유를 통한 수소 생산
- [0051] 도 4(a)는 도 2(a)의 회로 구성으로 도 3과 같이 3 compartment H-cell을 설치한 후, 요소수 산화 반응(UOR)을 공유 반응으로 하여 HER 반응을 선형 홀름 전압전류법으로 측정한 결과를 보여주고 있다. HER에 대한 개시 전압(on-set potential)이 1.4 V이하에서 시작하고 있으며 전류가 증가할수록 전압이 1.27 V의 최저값을 가진 후 다시 증가하고 있다. HER을 위한 개시 전압 및 최저 전압이 지금까지 요소수-전해전지에서 HER을 위해 보고된 값들 중 최저값을 가지고 있다.
- [0052] 본 특허의 개념에서 제시한 공유 산화 반응 적용 시 HER 반응에 대한 산소 발생 반응을 대응 반응으로 사용할 때의 이론값인 1.23 V 보다 떨어지지 않은 이유는 UOR의 표준 환원 전압은 0.338 V 이지만 UOR의 촉매로 사용되는 Ni 촉매가 UOR에 대하여 활성 갖는 산화 Ni(Ni oxide)이 되기 위해서는 1.4 V 이상의 높은 전압이 필요하기 때문인 것으로 생각된다.
- [0054] 2) 메탄올 산화 반응 공유를 통한 수소 생산
- [0055] 도 4(b)는 도 2(a)의 회로 구성으로 도 3과 같이 3 compartment H-cell을 설치한 후 메탄올 산화 반응(MOR)을 공유 반응으로 하여 HER 반응을 선형 홀름 전압전류법으로 측정한 결과를 보여주고 있다.
- [0056] HER에 대한 개시 전압(on-set potential)이 0.35 V이하에서 시작하고 있으며 전류가 증가할수록 초기 전압이 0.077 V의 최저값을 가진 후 다시 증가하고 있다. 0.077 V는 메탄올 산화 반응의 열역학적 전압(thermodynamic potential)인 0.04 V에 근접한 값으로, 연료전지-수전해 하이브리드 시스템에서 연료전지가 수전해를 열역학적으로 지지해 MOR을 수소 발생 반응의 대응 반응으로 사용하였을 때의 이론값 근처에서 수전해가 시작되도록 하는 것을 알 수 있다. 메탄올 산화 반응을 공유 산화 반응으로 하여 얻은 개시 전압과 최저 전압은 지금까지 HER을 위하여 보고된 메탄올-수전해(methanol-water electrolysis) 전압 중 가장 낮은 값을 나타낸다.
- [0058] 이상에서 설명한 본 발명은, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위내에서 여러 가지 치환, 변경이 가능하므로 전술한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

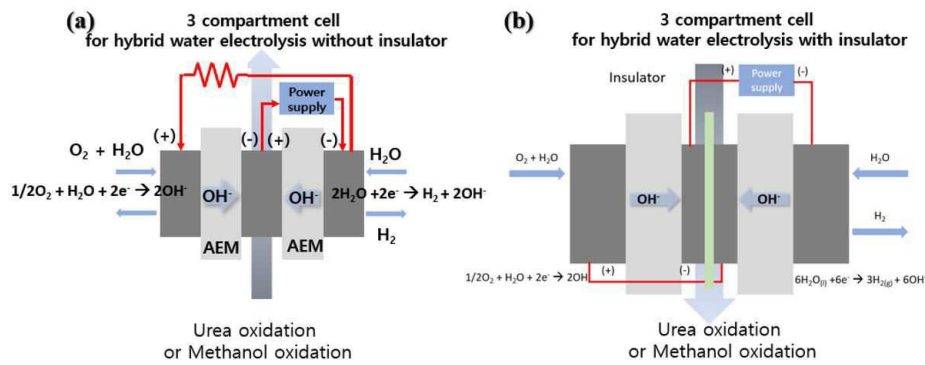
도면

도면1

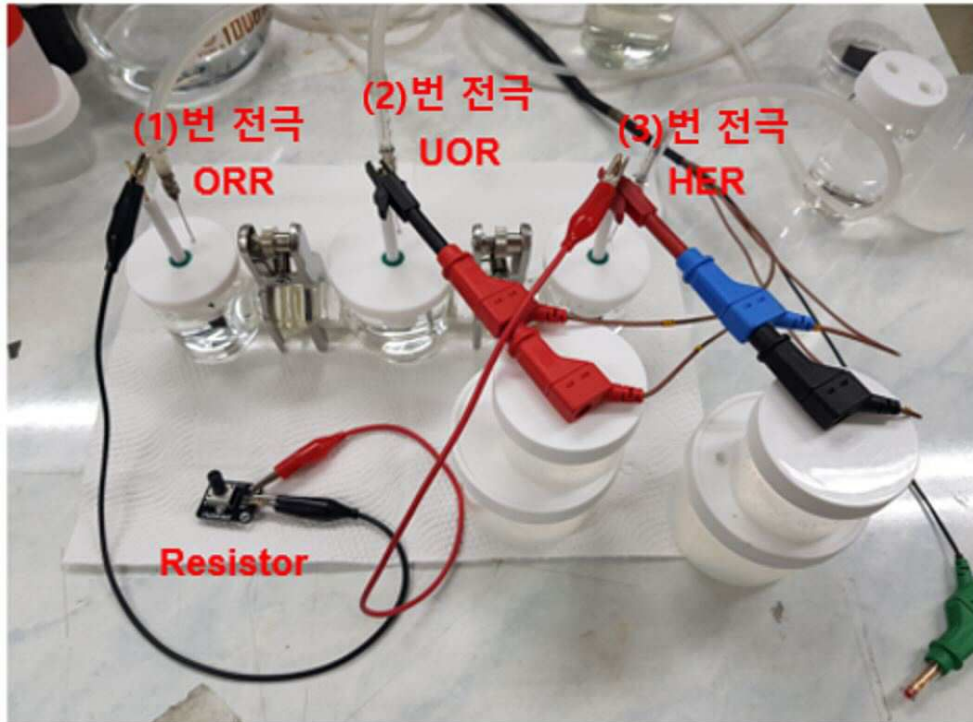


Hybrid water electrolyzer	Water electrolysis		
	Fuel Cell		
	Oxygen reduction reaction (ORR)	Shared reaction (oxidation reaction)	Hydrogen evolution reaction (HER; reduction reaction)
Acid (Methanol)	$6\text{H}^+ + 3/2\text{O}_2 + 6\text{e}^- \rightarrow 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{H}^+ + \text{CO}_2 + 6\text{e}^-$	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$
Alkaline (Urea)	$1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 6\text{OH}^- \rightarrow \text{N}_2 + 5\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 6\text{e}^-$	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$
Alkaline (Methanol)	$3/2\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- \rightarrow 6\text{OH}^-$	$\text{CH}_3\text{OH} + 6\text{OH}^- \rightarrow \text{CO}_2 + 5\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^-$	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$

도면2



도면3



도면4

