



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년02월24일  
(11) 등록번호 10-1366183  
(24) 등록일자 2014년02월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01M 8/02 (2006.01) H01M 8/04 (2006.01)  
B01D 53/02 (2006.01) B01D 53/62 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2012-0103879  
(22) 출원일자 2012년09월19일  
심사청구일자 2012년09월19일  
(56) 선행기술조사문헌  
KR1020110101452 A  
KR101103847 B1  
KR1019980702066 A

(73) 특허권자  
한국과학기술원  
대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)  
(72) 발명자  
한종인  
대전광역시 유성구 대학로 291 한국과학기술원  
김동연  
대전광역시 유성구 대학로 291 한국과학기술원  
(74) 대리인  
이처영

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 임석연

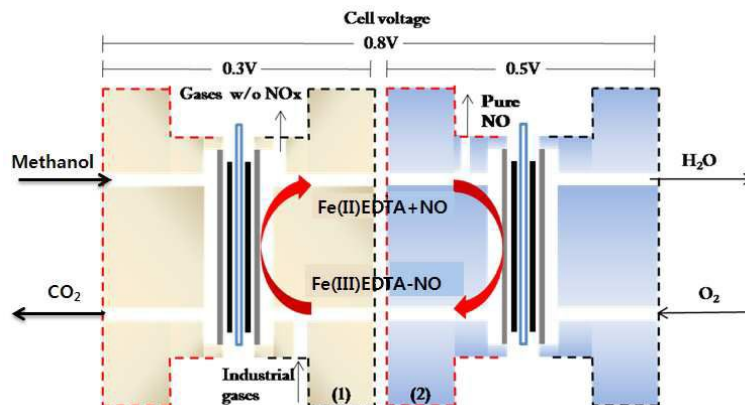
(54) 발명의 명칭 3가 철-에틸렌디아민사아세트산을 이용하는 산화환원 연료전지 및 이를 이용한 일산화질소 분리방법

(57) 요약

본 발명은 3가 철-에틸렌디아민사아세트산을 이용하는 산화환원 연료전지 및 이를 이용한 일산화질소 분리방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 3가 철-에틸렌디아민사아세트산의 추가 공급 없이 전기에너지를 생산할 뿐만 아니라, 배기가스로부터 일산화질소만을 분리하여 흡착 및 포집이 가능한 3가 철-에틸렌디아민사아세트산을 이용하는 산화환원 연료전지에 관한 것이다.

본 발명에 따른 산화환원 연료전지로 3가 철-에틸렌디아민사아세트산을 환원시켜 배기가스로부터 일산화질소가 흡착된 2가 철-에틸렌디아민사아세트산을 생성한 다음, 일산화질소가 흡착된 2가 철-에틸렌디아민사아세트산을 산화시킬 경우, 3가 철-에틸렌디아민사아세트산과 일산화질소로 분리할 수 있고, 3가 철-에틸렌디아민사아세트산의 추가 공급 없이 연료전지를 작동시킬 수 있는 효과가 있다.

대표도 - 도1



## 특허청구의 범위

### 청구항 1

연료공급부, 산화제 공급부, 제1 막전극 집합체 및 제2 막전극 집합체가 직렬로 순차적으로 연결되어 있는 연료 전지 스택부를 포함하는 산화환원 연료전지에 있어서,

상기 제1 막전극 집합체는 배기가스 주입구, 3가 철-에틸렌디아민사아세트산( $\text{Fe(III)EDTA}$ ) 주입구, 배기가스 배출구, 일산화질소가 흡착된 2가 철-에틸렌디아민사아세트산( $\text{Fe(II)EDTA+NO}$ ) 배출구, 캐소드 티타늄 집전체 및 캐소드 전극을 포함하는 캐소드셀을 포함하고,

상기 제2 막전극 집합체는 일산화질소 배출구, 일산화질소가 흡착된 2가 철-에틸렌디아민사아세트산( $\text{Fe(II)EDTA+NO}$ ) 주입구, 3가 철-에틸렌디아민사아세트산( $\text{Fe(III)EDTA}$ ) 배출구, 애노드 티타늄 집전체 및 애노드 전극을 포함하는 애노드셀을 포함하는 것을 특징으로 하는 3가 철-에틸렌디아민사아세트산( $\text{Fe(III)EDTA}$ )을 이용하는 산화환원 연료전지.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 제1 막전극 집합체는 추가로

연료 주입구,  $\text{CO}_2$  배출구, 애노드 티타늄 집전체 및 애노드 전극을 포함하는 애노드셀; 및

상기 애노드셀과 캐소드셀 사이에 위치하는 고분자 전해질막(Solid electrolyte)을 포함하는 것을 특징으로 하는 3가 철-에틸렌디아민사아세트산( $\text{Fe(III)EDTA}$ )을 이용하는 산화환원 연료전지.

### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 제2 막전극 집합체는

공기 주입구, 물 배출구, 캐소드 티타늄 집전체 및 캐소드 전극을 포함하는 캐소드셀; 및

상기 애노드셀과 캐소드셀 사이에 위치하는 고분자 전해질막(Solid electrolyte)을 포함하는 것을 특징으로 하는 3가 철-에틸렌디아민사아세트산( $\text{Fe(III)EDTA}$ )을 이용하는 산화환원 연료전지.

### 청구항 4

제1항에 있어서, 상기 제1 막전극 집합체 또는 제2 막전극 집합체의 애노드 전극 및 캐소드 전극은 전극 기재와 촉매를 포함하는 것을 특징으로 하는 3가 철-에틸렌디아민사아세트산( $\text{Fe(III)EDTA}$ )을 이용하는 산화환원 연료전지.

### 청구항 5

제4항에 있어서, 상기 촉매는 백금, 루테튬, 오스뮴, 팔라듐, 이리듐, 탄소, 전이금속 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 3가 철-에틸렌디아민사아세트산( $\text{Fe(III)EDTA}$ )을 이용하는 산화환원 연료전지.

### 청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항의 산화환원 연료전지와 3가 철-에틸렌디아민사아세트산( $\text{Fe(III)EDTA}$ )을 이용하는 것을 특징으로 하는 배기가스로부터 일산화질소를 분리하는 방법.

## 청구항 7

제6항에 있어서, 상기 3가 철-에틸렌디아민사아세트산(Fe(III)EDTA)의 농도는 10mM ~ 0.5M인 것을 특징으로 하는 배기가스로부터 일산화질소를 분리하는 방법.

## 명세서

### 기술분야

[0001] 본 발명은 3가 철-에틸렌디아민사아세트산을 이용하는 산화환원 연료전지 및 이를 이용한 일산화질소 분리방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 3가 철-에틸렌디아민사아세트산의 추가 공급 없이 전기에너지를 생산할 뿐만 아니라, 배기가스로부터 일산화질소만을 분리하여 흡착 및 포집이 가능한 3가 철-에틸렌디아민사아세트산을 이용하는 산화환원 연료전지에 관한 것이다.

### 배경기술

[0002] 발전시설, 산업용 보일러, 소각시설 등의 화석연료 사용시설과 자동차 엔진의 연소과정에서는 인체에 유해한 다량의 질소산화물( $\text{NO}_x$ )이 발생되고 있으며, 이러한 질소산화물( $\text{NO}_x$ )의 배출은 산성비, 오존층의 감소 및 광화학적 스모그를 생성하는 등 대기오염에도 큰 영향을 미친다.

[0003] 현재 이를 제거하기 위한 공정으로는 촉매에 환원제( $\text{NH}_3$ 등)를 분사하는 선택적 촉매환원법(SCR, Selective catalytic reduction)과 선택적 비촉매환원법(SNCR, Selective non-catalytic reduction), 전자빔을 이용한 공정, 그리고 펄스 코로나 방전공정 등이 연구 개발되어 왔다. 질소산화물 저감기술의 개발에 따라 최근 10년 동안 질소산화물의 배출량은 조금 감소하여 왔으나 여전히 미국에서만 매년 약 3000만톤의 질소산화물이 배출되고 있으며 이를 제거하기 위해 가장 널리 쓰이는 선택적 촉매 환원법 (Selective catalytic reductin, SCR)을 이용할 경우 약 240억달러라는 천문학적인 금액이 요구된다.

[0004] 또한 최근에는 미생물을 이용하여 질소산화물( $\text{NO}_x$ )를 처리하는 바이오디녹스(BioDeNox) 공정이 새롭게 개발되어 각광받고 있는데, 바이오디녹스(BioDeNox)법은 가장 최근의 기술로써 다른 공정들과는 달리 미생물을 이용하여 상온에서도 질소산화물( $\text{NO}_x$ )의 처리가 가능하여 에너지 소비가 현저히 적다는 장점이 있다. 이 기술의 핵심은 2가 철-에틸렌디아민사아세트산의 일산화질소( $\text{NO}$ )에 대한 탁월한 선택적 결합능 및 결합속도에 있는데, 반응 과정에서 배기가스에 포함되어 있는 산소에 의해 2가 철-에틸렌디아민사아세트산이 산화, 비활성 형태인 3가 철-에틸렌디아민사아세트산으로 되기 때문에 재생 과정이 반드시 포함되어야 한다. 바이오디녹스(BioDeNox)법은 이 재생과정에 3가 철이온을 환원할 수 있는 미생물을 이용하지만, 그 환원속도가 현저히 느리다는 치명적인 단점이 있고, 질소산화물( $\text{NO}_x$ )를 처리하는데 많은 에너지와 비용이 소모되므로, 현재 연구개발 중인 바이오디녹스(BioDeNox) 공정은 처리속도에 문제점이 있다.

[0005] 이에, 본 발명자들은 상기 문제점을 해결하기 위하여 예의 노력한 결과, 전기에너지의 생산과 동시에 일산화질소를 선택적으로 포집할 수 있는 특성이 있는 3가 철-에틸렌디아민사아세트산을 제1 막전극 접합체에서 환원시켜 배기가스로부터 일산화질소가 흡착된 2가 철-에틸렌디아민사아세트산을 생성한 다음, 일산화질소가 흡착된 2가 철-에틸렌디아민사아세트산을 제2 막전극 접합체에서 산화시킬 경우, 3가 철-에틸렌디아민사아세트산과 일산화질소로 분리될 수 있고, 3가 철-에틸렌디아민사아세트산의 추가 공급 없이 연료전지를 작동시킬 수 있다는 것을 확인하고, 본 발명을 완성하게 되었다.

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 목적은 전기에너지의 생산과 동시에 일산화질소를 선택적으로 포집할 수 있는 3가 철-에틸렌디아민사아세트산(Fe(III)EDTA)을 이용하는 산화환원 연료전지를 제공하는데 있다.

[0007] 본 발명의 다른 목적은 3가 철-에틸렌디아민사아세트산( $\text{Fe(III)EDTA}$ )을 이용하는 산화환원 연료전지 시스템을 이용하여 배기가스로부터 일산화질소를 분리하는 방법을 제공하는데 있다.

### 과제의 해결 수단

[0008] 상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 연료공급부, 산화제 공급부, 제1 막전극 집합체 및 제2 막전극 집합체가 직렬로 순차적으로 연결되어 있는 연료전지 스택부를 포함하는 산화환원 연료전지에 있어서, 상기 제1 막전극 집합체는 배기가스 주입구, 3가 철-에틸렌디아민사아세트산( $\text{Fe(III)EDTA}$ ) 주입구, 배기가스 배출구, 일산화질소가 흡착된 2가 철-에틸렌디아민사아세트산( $\text{Fe(II)EDTA+NO}$ ) 배출구, 캐소드 티타늄 집전체 및 캐소드 전극을 포함하는 캐소드셀을 포함하고, 상기 제2 막전극 집합체는 일산화질소 배출구, 일산화질소가 흡착된 2가 철-에틸렌디아민사아세트산( $\text{Fe(II)EDTA+NO}$ ) 주입구, 3가 철-에틸렌디아민사아세트산( $\text{Fe(III)EDTA}$ ) 배출구, 애노드 티타늄 집전체 및 애노드 전극을 포함하는 애노드셀을 포함하는 것을 특징으로 하는 3가 철-에틸렌디아민사아세트산( $\text{Fe(III)EDTA}$ )을 이용하는 산화환원 연료전지를 제공한다.

[0009] 본 발명은 또한, 산화환원 연료전지와 3가 철-에틸렌디아민사아세트산( $\text{Fe(III)EDTA}$ )을 이용하는 것을 특징으로 하는 배기가스로부터 일산화질소를 분리하는 방법을 제공한다.

### 발명의 효과

[0010] 본 발명에 따른 산화환원 연료전지로 3가 철-에틸렌디아민사아세트산을 환원시켜 배기가스로부터 일산화질소가 흡착된 2가 철-에틸렌디아민사아세트산을 생성한 다음, 일산화질소가 흡착된 2가 철-에틸렌디아민사아세트산을 산화시킬 경우, 3가 철-에틸렌디아민사아세트산과 일산화질소로 분리할 수 있고, 3가 철-에틸렌디아민사아세트산의 추가 공급 없이 연료전지를 작동시킬 수 있는 효과가 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0011] 도 1은 본 발명에 따른 3가 철-에틸렌디아민사아세트산을 이용하는 산화환원 연료전지의 연료전지 스택부 도면이다.

도 2는 본 발명에 따른 연료전지의 제1 막전극 집합체 도면이다.

도 3은 본 발명에 따른 연료전지의 제2 막전극 집합체 도면이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 다른 식으로 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가진다. 일반적으로, 본 명세서에서 사용된 명명법은 본 기술분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.

[0013] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0014] 본 발명은 일 관점에서, 연료공급부, 산화제 공급부, 제1 막전극 집합체 및 제2 막전극 집합체가 직렬로 순차적으로 연결되어 있는 연료전지 스택부를 포함하는 산화환원 연료전지에 있어서, 상기 제1 막전극 집합체는 배기가스 주입구, 3가 철-에틸렌디아민사아세트산( $\text{Fe(III)EDTA}$ ) 주입구, 배기가스 배출구, 일산화질소가 흡착된 2가 철-에틸렌디아민사아세트산( $\text{Fe(II)EDTA+NO}$ ) 배출구, 캐소드 티타늄 집전체 및 캐소드 전극을 포함하는 캐소드셀을 포함하고, 상기 제2 막전극 집합체는 일산화질소 배출구, 일산화질소가 흡착된 2가 철-에틸렌디아민사아세트산( $\text{Fe(II)EDTA+NO}$ ) 주입구, 3가 철-에틸렌디아민사아세트산( $\text{Fe(III)EDTA}$ ) 배출구, 애노드 티타늄 집전체 및 애노드 전극을 포함하는 애노드셀을 포함하는 것을 특징으로 하는 3가 철-에틸렌디아민사아세트산( $\text{Fe(III)EDTA}$ )을 이용하는 산화환원 연료전지에 관한 것이다.

- [0015] 본 발명에 있어서, 상기 연료공급부는 통상적으로 연료전지에서 사용되는 형태로, 상기 연료전지 스택부로 연료를 공급하는 역할을 하며, 연료조성물을 저장하는 연료 탱크, 연료탱크에 연결 설치되는 연료 펌프를 구비할 수 있다.
- [0016] 상기 산화제 공급부는 통상적으로 연료전지에서 사용되는 형태로, 상기 연료전지 스택부로 산화제를 공급하며, 소정의 펌핑력으로 산화제를 흡입하는 적어도 하나의 산화제 펌프를 구비할 수 있다.
- [0017] 이하, 본 발명을 도면을 참조하여 상세히 설명한다.
- [0018] 도 1은 본 발명에 따른 3가 철-에틸렌디아민사아세트산을 이용하는 산화환원 연료전지 시스템의 연료전지 스택부 도면이고, 도 2는 본 발명에 따른 연료전지 스택부의 제1 막전극 집합체 도면이며, 도 3은 본 발명에 따른 연료전지 스택부의 제2 막전극 집합체 도면이다.
- [0019] 구체적으로, 도 1에 나타난 바와 같이, 3가 철-에틸렌디아민사아세트산 (Fe(III)EDTA)을 이용하는 산화환원 연료전지 시스템의 연료전지 스택부는 직렬로 순차적으로 연결되어 있는 제1 막전극 집합체 및 제2 막전극 집합체를 포함하며, 상기 제1 막전극 집합체와 제2 막전극 집합체는 배관(미도시) 및 소정의 펌핑력에 의해 상기 제1 막전극 집합체의 일산화질소가 흡착된 2가 철-에틸렌디아민사아세트산(Fe(II)EDTA+NO)을 제2 막전극 집합체에 공급하는 펌프(미도시)와 상기 제2 막전극 집합체의 3가 철-에틸렌디아민사아세트산(Fe(III)EDTA)을 제1 막전극 집합체에 공급하는 펌프(미도시)를 구비할 수 있다.
- [0020] 또한, 도 2 및 3에 나타난 바와 같이, 상기 제1 막전극 집합체는 연료 주입구(90), CO<sub>2</sub> 배출구(100), 애노드 티타늄 집전체(30) 및 애노드 전극(40)을 포함하는 애노드셀(10); 배기가스 배출구(70), 일산화질소가 흡착된 2가 철-에틸렌디아민사아세트산(Fe(II)EDTA+NO) 배출구(110), 3가 철-에틸렌디아민사아세트산(Fe(III)EDTA) 주입구(120), 배기가스 주입구(80), 캐소드 티타늄 집전체(50) 및 캐소드 전극(60)을 포함하는 캐소드셀(20); 및 상기 애노드셀(10)과 캐소드셀(20) 사이에 위치하는 고분자 전해질막(solid electrolyte)(180)을 포함하고, 상기 제2 막전극 집합체는 일산화질소 배출구(130), 일산화질소가 흡착된 2가 철-에틸렌디아민사아세트산(Fe(II)EDTA+NO) 주입구(140), 3가 철-에틸렌디아민사아세트산(Fe(III)EDTA) 배출구(150), 애노드 티타늄 집전체(30') 및 애노드 전극(40')을 포함하는 애노드셀(10'); 물 배출구(160), 공기 주입구(170), 캐소드 티타늄 집전체(50') 및 캐소드 전극(60')을 포함하는 캐소드셀(20'); 및 상기 애노드셀(10')과 캐소드셀(20') 사이에 위치하는 고분자 전해질막(solid electrolyte)(180')을 포함한다.
- [0021] 본 발명에 있어서, 제 1 막전극 집합체와 2 막전극 집합체에서 일어나는 산화/환원 반응은 다음과 같다.
- [0022]  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 (\text{g}) + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$  [Equ. 1]
- [0023]  $6\text{Fe(III)EDTA} (\text{aq}) + 6\text{e}^- \rightarrow 6\text{Fe(II)EDTA} (\text{aq})$  [Equ. 2]
- [0024]  $6\text{Fe(II)EDTA} (\text{aq}) + 6\text{NO} (\text{g}) \rightarrow 6\text{Fe(II)EDTA-NO} (\text{aq})$  [Equ. 3]
- [0025]  $6\text{Fe(II)EDTA-NO} (\text{aq}) \rightarrow 6\text{Fe(III)EDTA} (\text{aq}) + 6\text{e}^- + 6\text{NO} (\text{g})$  [Equ. 4]
- [0026]  $6\text{H}_3\text{O}^+ + 6\text{e}^- + 3\text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow 6\text{H}_2\text{O}$  [Equ. 5]
- [0027] 본 발명에 있어서, 상기 제1 막전극 집합체의 연료 주입구(90)를 통해 공급되는 메탄올연료는 애노드 전극(40)에서 산화하여 이산화탄소, 수소이온 및 전자를 생성하고 (Equ. 1), 생성된 전자는 고분자 전해질막(solid electrolyte)(180)을 통하여 캐소드 전극(60)으로 이동한다. 3가 철-에틸렌디아민사아세트산(Fe(III)EDTA) 주입구(120)를 통해 공급된 3가 철-에틸렌디아민사아세트산(Fe(III)EDTA)는 애노드 전극(40)에서 이동한 전자를 얻어 캐소드 전극(60)에서 2가 철-에틸렌디아민사아세트산(Fe(II)EDTA)로 환원되며(Equ. 2), 이때 상기 배기가스 주입구(80)로 배기가스를 공급하여 주면 순수한 일산화질소를 흡착하여 일산화질소가 흡착된 2가 철-에틸렌디아민사아세트산 (Fe(II)EDTA-NO)를 생성한다(Equ.3). 상기 일산화질소가 흡착된 2가 철-에틸렌디아민사아세트산 (Fe(II)EDTA-NO)는 배출구(110)를 통하여 상기 제2 막전극 집합체로 이동하고, 반응 후의 일산화질소가 제거된 배기가스는 배출구(70)로 배출된다.



- [0028] 상기 제1 막전극 집합체반응의 최종생산물로 생성되는 일산화질소가 흡착된 2가 철-에틸렌디아민사아세트산(Fe(II)EDTA-NO)은 배출구(110)를 통해 제 2막전극 집합체의 에노드셀의 연료주입부 (140)로 이동하며 이곳에서 캐소드셀에 연료주입부(170)에 공급된 산소기체와 전기화학적 반응을 통하여 에노드 전극(40')에서 3가 철-에틸렌디아민사아세트산(Fe(III)EDTA)으로 산화되고 흡착된 일산화질소의 분리가 일어나며, 일산화질소를 배출구(130)을 통하여 순수하게 포집할 수 있다. 이와 동시에 캐소드전극(40')에서는 산소기체가 전자를 얻어서 물에 해리된 수소이온( $H_3O^+$ )과 반응하여 물로 환원되게 되며[Equ. 5], 배출구(160)을 통하여 배출된다. 한편, 제 2 막전극 집합체의 에노드셀에 남아있는 3가 철-에틸렌디아민사아세트산(Fe(III)EDTA)은 배출구(150)을 통하여 1 막전극 집합체의 캐소드부로 다시 이동하여 재이용된다.
- [0029] 또한, 상기 제2 막전극 집합체의 에노드 전극(40')에서 생성된 전자 및 수소이온은 고분자 전해질막(solid electrolyte)(180')을 통과하여 캐소드 전극(60')으로 이동한 다음, 산소와 반응하여 물을 생성하고 전기에너지를 발생시킨다.
- [0030] 상기 연료는 연료전지에서 사용할 수 있는 한 특별한 제한없이 이용될 수 있으나, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 글리세롤 및 수소로 이루어진 군에서 선택되고 바람직하게는 에탄올을 사용할 수 있다. 이때, 제 1막전극 집합체의 에노드 연료주입부(90)에 공급되는 연료의 농도는 1M ~ 5M이고, 바람직하게는 1M을 사용할 수 있다. 연료의 농도가 1M미만일 경우, 낮은 농도로 인한 물질 이동(Mass transfer) 효과가 저하되어 전기화학적 활성이 떨어질 수 있다는 문제점이 있고, 연료의 농도가 5M을 초과할 경우 메탄올이 고분자막을 통과하여 캐소드로 넘어 갈 수 있는 문제점이 있다.
- [0031] 또한, 3가 철-에틸렌디아민사아세트산(Fe(III)EDTA)는 산화제공급부를 통해 제1 막전극 집합체의 캐소드 전극(60)에 10mM ~ 0.5M을 주입할 수 있고, 바람직하게는 0.5M을 사용할 수 있다. 연료의 농도가 10mM미만일 경우, 일산화질소의 흡착량이 10mM로 한정되기 때문에 단위 전극면적당 일산화질소의 분리 및 포집량이 저하될 것이며, 0.5M이상일 경우, 철 이온의 용해도를 초과하여 물속에 녹아 있지 못하고 침전이 일어나는 문제가 있다. 따라서, 철이온이 결합된 에틸렌디아민사아세트산(FeEDTA)이 최대치로 물속에 용해되어 있는 0.5M이 가장 적합한 농도일 것으로 사료되며, 초기 공급 후 추가적인 공급이 필요 없이 연료전지 시스템의 작동이 가능하다.
- [0032] 상기 제1 막전극 집합체 또는 제2 막전극 집합체의 에노드 전극(40, 40') 및 캐소드 전극(60, 60')은 전극 기재와 촉매를 포함하며, 상기 촉매는 백금, 루테튬, 오스뮴, 팔라듐, 이리듐, 탄소, 전이금속 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되고, 바람직하게는 상기 애노드 전극(40, 40')의 촉매는 Pt/Ru/C, 캐소드 전극(60, 60')의 촉매는 Pt/C를 사용할 수 있다.
- [0033] 본 발명은 다른 관점에서, 산화환원 연료전지와 3가 철-에틸렌디아민사아세트산(Fe(III)EDTA)을 이용하는 것을 특징으로 하는 배기가스로부터 일산화질소를 분리하는 방법에 관한 것이다.
- [0034] 본 발명에 따른 3가 철-에틸렌디아민사아세트산(Fe(III)EDTA)을 이용하는 산화환원 연료전지 시스템 및 이를 이용한 일산화질소 분리 방법은  $NO_x$ 를 단순히 제거하는데 그치지 않고 이를 재활용하여 암모니아비료나 질산 등의 고부가가치의 물질을 만들어 경제성을 확보할 수 있을 것이며, 암모니아성 비료는 질산과 암모니아를 혼합하여 제조할 수 있고 질산의 경우는 NO를 물속에 녹여 산화시켜 생산할 수 있다. 현재 상용화된 질산제조공정인 Ostwald 공정의 경우, 암모니아( $NH_3$ )를 개질 하여 얻어낸 순수한 NO를 사용하는데, 배기가스로부터 NO만을 선택적으로 분리해 낼 수 있다면 NO의 제조공정에 드는 비용을 없앨 수 있기 때문에 질산의 제조단가를 현저하게 낮출 수 있을 것이다.
- [0035] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.
- [0036] 실시예 1 : 3가 철-에틸렌디아민사아세트산(Fe(III)EDTA)을 이용하는 산화환원 연료전지 시스템의 막전극 집합

## 체의 제조

[0037] 막전극 접합체는 카본천(carbon cloth, ) 위에 촉매가 도포된 애노드와 캐소드, 그리고 고분자 전해질로 구성되어 있으며 두 전극 사이에 고분자 전해질을 끼우고 고온 ( $130^{\circ}\text{C}$ ), 고압 ( $100\text{kg}/\text{cm}^2$ )의 조건에서 2분동안 hot-pressing을 시켜 제조된다. 촉매는 스프레이법을 이용하여 전극위에 도포되었으며, 스프레이 장치에 들어가는 용액은 나노사이즈의 촉매( $20\text{wt}\% \text{Pt}/\text{C}$ ,  $\text{Pt}/\text{Ru}(1:1)$  powder), Nafion ionomer, Iso-propenol을 포함하며, 장치에 유입되기전에 한시간동안 초음파를 걸어주어 용액을 고르게 분산시킬수 있도록 하며, 이때 촉매, Nafion solution, Iso-propenol의 비율은 질량비로 1:3:10임을 명시한다. 촉매의 도포량은  $5\text{mg}/\text{cm}^2$ 이다.

[0038] 실험예 1 : 제1 막전극 접합체를 전극으로 이용하는 연료전지 실험

[0039] 도 4는 실시예 1에 의하여 제조된 제 1막전극 접합체를 전극으로 이용하는 연료전지를 운전한 결과이며, 도 2에서 메탄올연료 주입부(90)에 1M의 메탄올을 200mL를, 3가 철-에틸렌디아민사아세트산 ( $\text{Fe}(\text{III})\text{EDTA}$ ) 주입부(120)에 10mM의 3가 철-에틸렌디아민사아세트산 ( $\text{Fe}(\text{III})\text{EDTA}$ ) 200mL를 각각 넣어주고 6시간 동안 운전한 결과이다. 제 1막전극 접합체에서 생산된 전압은 초기 0.33V에서 점차 감소하였으며, 최대전력생산량(Maximum power density)는 초기에 최대치인  $785\text{mW}/\text{m}^2$ 을 보였다. 또한 캐소드의 최종 전자수여체로 주입된 3가 철-에틸렌디아민사아세트산 ( $\text{Fe}(\text{III})\text{EDTA}$ )은 운전시간이 경과함에 따라 2가 철-에틸렌디아민사아세트산 ( $\text{Fe}(\text{II})\text{EDTA-NO}$ )로 환원되었음을 알 수 있다.

[0040] 실험예 2 : 제2 막전극 접합체를 전극으로 이용하는 연료전지 실험

[0041] 도 5는 실시예 1에 의하여 제조된 제 2막전극 접합체를 전극으로 사용한 연료전지를 운전한 결과이며, 도 3에서 2가 철-에틸렌디아민사아세트산( $\text{Fe}(\text{II})\text{EDTA-NO}$ ) 주입부(140)에 제 1막전극 접합체를 전극으로 사용한 연료전지의 최종생산물인 10mM 2가 철-에틸렌디아민사아세트산( $\text{Fe}(\text{II})\text{EDTA}$ ) 200mL에 일산화질소를 포함하는 배기가스를 공급하여 선택적으로 일산화질소가 흡착된 2가 철-에틸렌디아민사아세트산( $\text{Fe}(\text{II})\text{EDTA}$ )를 펌프를 이용하여 직접 공급하였고, 산소연료 주입부(170)에 산소를 공급하였다. 2가 철-에틸렌디아민사아세트산( $\text{Fe}(\text{II})\text{EDTA-NO}$ )이 거의 산화하여 3가 철-에틸렌디아민사아세트산 ( $\text{Fe}(\text{III})\text{EDTA}$ )로 산화되기까지 약 2시간의 운전시간이 소요되었으며, 제 1막전극접합체를 이용한 연료전지와 비교하여 상대적으로 높은 0.56V의 초기전압,  $1820\text{mW}/\text{m}^2$ 의 최대전력 밀도를 보였다.

[0042] 실험예 3 : 제 1막전극 접합체와 제 2막전극 접합체를 사용한 연료전지에서 연료의 색변화 실험

[0043] 도 6은 제 1막전극 접합체와 제 2막전극 접합체를 사용한 연료전지에서 연료전지 운전 후 연료의 색변화를 나타낸 것이다. 제 1막전극 접합체의 캐소드 전극(60)에서 황색의 3가 철-에틸렌디아민사아세트산( $\text{Fe}(\text{III})\text{EDTA}$ )은 환원됨에 따라 연한 연두색을 띠는 2가 철-에틸렌디아민사아세트산( $\text{Fe}(\text{II})\text{EDTA}$ )로 전환되었으며, 일산화질소의 선택적인 흡착에 따라 짙은 검정색으로 바뀌었다. 또한 일산화질소가 흡착된 2가 철-에틸렌디아민사아세트산( $\text{Fe}(\text{II})\text{EDTA-NO}$ )가 다시 제 2막전극 접합체의 애노드 전극(40')에서 산화되어 3가 철-에틸렌디아민사아세트산( $\text{Fe}(\text{III})\text{EDTA}$ )로 전환되고 흡착된 일산화질소가 분리 됨에 따라 연료용액의 색이 초기의 황색으로 다시 돌아온 것을 볼 수 있다.

[0044] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시 양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

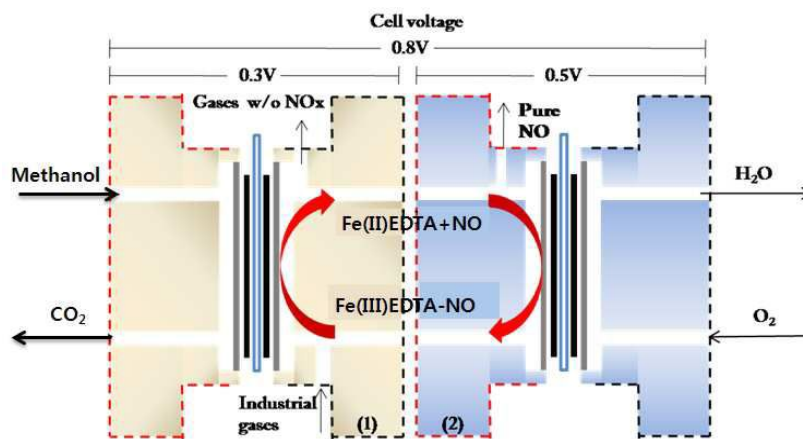
## 부호의 설명

[0045]

- |  |                           |
|--|---------------------------|
| 10, 10' : 애노드 셀                                      | 20, 20' : 캐소드 셀           |
| 30, 30' : 애노드 티타늄 집전체                                | 40, 40' : 애노드 전극          |
| 50, 50' : 캐소드 티타늄 집전체                                | 60, 60' : 캐소드 전극          |
| 70 : 배기가스 배출구  | 80 : 배기가스 주입구             |
| 90 : 메탄올 주입구   | 100 : CO <sub>2</sub> 배출구 |
| 110 : 일산화질소가 흡착된 2가 철-에틸렌디아민사아세트산(Fe(II)EDTA+NO) 배출구 |                           |
| 120 : 3가 철-에틸렌디아민사아세트산(Fe(III)EDTA) 주입구              |                           |
| 130 : 일산화질소 배출구                                      |                           |
| 140 : 일산화질소가 흡착된 2가 철-에틸렌디아민사아세트산(Fe(II)EDTA+NO) 주입구 |                           |
| 150 : 3가 철-에틸렌디아민사아세트산(Fe(III)EDTA) 배출구              |                           |
| 160 : 물 배출구  |                           |
| 170 : 공기 주입구   |                           |
| 180, 180' : 고분자 전해질막                                 |                           |

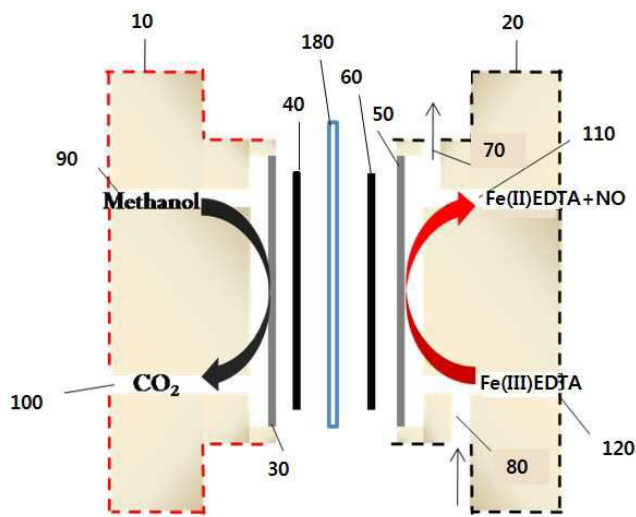
도면

도면1

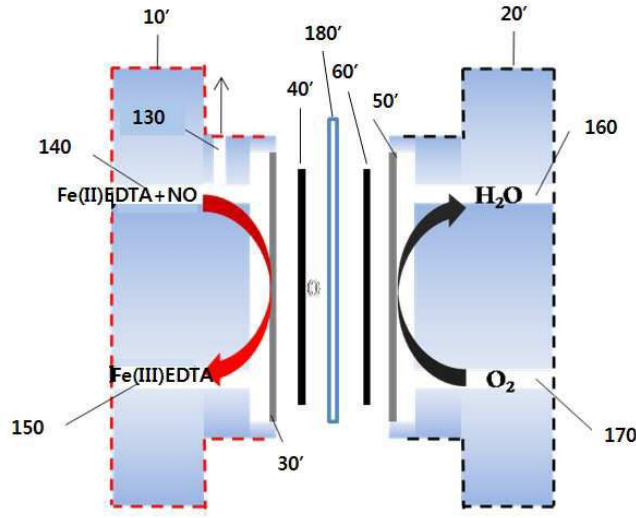




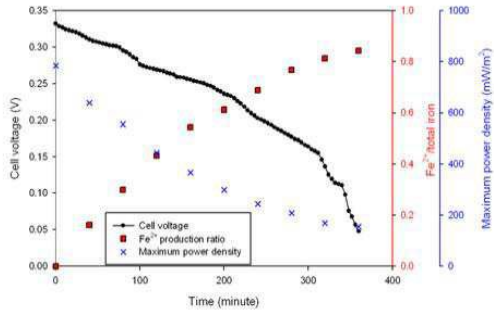
도면2



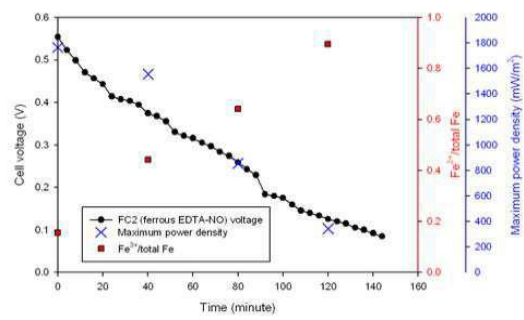
도면3



도면4



도면5



도면6

