

ZnC₂O₄의 Oxalate로의 효과적 분리 및 이의 전기화학적 환원을 통한 글리콜산으로의 전환

임선미, 박이슬*

부경대학교 화학공학과
(48513) 부산광역시 남구 용소로 45

(2022년 12월 20일 접수; 2023년 1월 19일 수정본 접수; 2023년 1월 25일 채택)

Facile Separation of Zinc Oxalate to Oxalate and its Conversion to Glycolic Acid via Electrochemical Reduction

Sunmi Im and Yiseul Park*

Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, 45, Yongso-ro, Nam-gu, Busan, 48513

(Received for review December 20, 2022; Revision received January 19, 2023; Accepted January 25, 2023)

요 약

옥살산(oxalic acid)은 기존에 질산을 사용한 carbohydrates의 산화 공정에 의해 얻어질 수 있으며 여러 분야에서 사용되고 있다. 하지만 이 반응은 다양한 질소 산화물을 형성하고 많은 중간 생산물의 분리를 필요로 하기에 복잡하고 환경에 유해하다. 한편, 이 산화탄소로부터 전기화학적 방법에 의해 옥살산을 높은 효율로 얻을 수 있는 방법이 제안되었다. 아연 전극 산화에 의해 생성된 Zn²⁺이온과 CO₂ 환원에 의한 oxalate이온의 반응으로 zinc oxalate(ZnC₂O₄)가 얻어진다. 이후 산처리기에 의해 옥살산이 생성될 수 있으나 강산과 열을 필요로 한다. 본 연구에서는 CO₂의 전기화학적 전환으로 형성된 ZnC₂O₄를 강산을 사용하지 않고, 간단하고 분리가 쉬운 방법을 적용하여 옥살산으로 전환하고자 한다. 또한, 고부가 물질인 글리콜산으로 더 전환시킴으로써 이산화탄소에서 고부가 물질로의 전환 가치를 높이고자 하였다. ZnC₂O₄를 상온, 상압에서 화학적 방법 및 여과 과정을 통해 효과적으로 Zn(OH)₂ 입자와 oxalate 용액으로 분리하였으며 얻어진 Zn(OH)₂와 oxalate는 전기화학적 방법을 사용하여 각각 Zn, 글리콜산으로 전환되었다.

주제어 : 아연옥살레이트, 글리콜산, 전기화학적 전환

Abstract : Oxalic acid has been traditionally obtained via the oxidation of carbohydrates using nitric acid and catalysts. However, this process produces a variety of nitrogen oxides during oxidation and requires a separation process due to its various intermediates. These products and additional steps increase the harmfulness and complexity of the process. Recently, the electrochemical reduction of carbon dioxide into oxalic acid has been suggested as an environmentally friendly and efficient technology for the production of oxalic acid. In this electrochemical conversion system, zinc oxalate (ZnC₂O₄) is obtained by the reaction of Zn²⁺ ions produced by Zn oxidation and oxalate ions produced by CO₂ reduction. ZnC₂O₄ can then be converted to form oxalic acid, but this requires the use of a strong acid and heat. In this study, a system was proposed that can easily convert ZnC₂O₄ to oxalic acid without the use of a strong acid while also allowing for easy separation. In addition, this proposed system can also further convert the products into glycolic acid which is a high-value-added chemical. ZnC₂O₄ was effectively separated into Zn(OH)₂ powder and oxalate solution through a chemical treatment and a vacuum filtration process. Then the Zn(OH)₂ and oxalate were electrochemically converted to zinc and glycolic acid, respectively.

Keywords : Zinc oxalate, Glycolic acid, Electrochemical conversion

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: dewpark@pknu.ac.kr; Tel: +82-051-629-6432

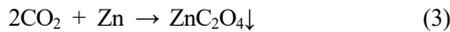
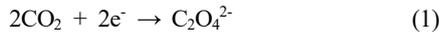
doi: 10.7464/ksct.2023.29.1.46 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서론

옥살산 (oxalic acid)은 제약, 섬유 산업 또는 석유 정제, 그리고 금속 가공 산업과 같은 다양한 분야에서 사용되며 산업적으로 유용한 화학 물질이다[1-3]. 옥살산은 주로 황산 및 vanadium 기반의 촉매를 사용하여 glucose, sucrose, cellulose와 같은 carbohydrates의 산화에 의해 생산될 수 있다. 하지만, 질산이 산화제로 사용되기 때문에 산화 과정에서 유해한 질소 산화물을 발생시킬 뿐만 아니라, 원하지 않는 중간 생성물이 형성되어 분리 과정이 추가로 요구되는 복잡한 공정이다[1,4-6]. 한편, 전기화학적 환원에 의해 이산화탄소(CO₂)를 옥살산으로 전환하는 방법도 제안되었다. 이는 CO₂의 배출 및 대기 중 CO₂ 농도를 저감하기 위한 전략으로 CO₂를 원료로 하여 보다 유용한 화합물로 전환하는 방법이다[7]. CO₂의 전기화학적 환원 반응에 의해 acids, alcohols, hydrocarbons 등 다양한 물질이 생성될 수 있으며, 특히 옥살산은 2전자 전달반응에 의해 형성되어 높은 전류효율로 얻어질 수 있다[1,8-10]. CO₂로부터 옥살산을 전기화학적으로 생산하는 방법은 zinc oxalate process라고 불리는 공정으로, 아연 희생 양극을 사용하는 산업 공정이다. 이 공정은 다음의 순서로 진행된다; (i) CO₂로부터 생성되는 oxalate (C₂O₄²⁻)와 Zn²⁺ 이온이 반응하여 ZnC₂O₄의 침전물이 형성되는 oxalate electrolysis (식 (1)-(3)); (ii) 여과 후, ZnC₂O₄에 황산을 첨가하여 ZnSO₄와 옥살산이 포함된 용액을 생성하는 과정(식 (4)); (iii) 용액 내의 ZnSO₄와 옥살산을 분리하는 액-액 추출 (liquid/liquid extraction) 과정; (iv) 전기 분해에 의해 Zn와 황산을 회수하는 과정(식 (5))과 건조된 옥살산을 얻기 위한 evaporation 과정; 종합적으로 식 (6)과 같이 CO₂와 H₂O로부터 옥살산이 얻어진다[4,11].

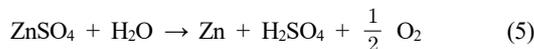
Oxalate electrolysis:



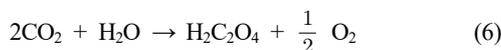
Oxalic acid from zinc oxalate:



Zinc electrolysis:



Sum of all reactions:



이 전체 공정을 통해 높은 효율로 옥살산이 얻어지며 원하지 않는 부생산물을 만들어 내지 않는다는 장점이 있지만, 분리 비용이 많이 요구되며 강산과 열을 필요로 한다. 따라서, 본 연구에서는 CO₂로부터 만들어진 ZnC₂O₄에서 Zn의 pourbaix diagram을



Figure 1. Reaction mechanism of electrochemical reduction of oxalic acid.

참고하여 pH를 조절해 간단하게 Zn²⁺이온을 Zn(OH)₂인 고체 형태로 침전시키고, oxalate 용액은 간단한 여과를 통해 분리하였다. 이렇게 분리된 oxalate 용액은 옥살산으로 전환하지 않고 바로 환원반응에 의해 더 고부가가치가 높은 글리콜산으로 전환되는데 적용될 수 있다. 옥살산의 시장 크기와 시장 가격이 각각 0.230 Mton, 600 \$ ton⁻¹으로 크지 않기 때문에, 이산화탄소에서 고부가 물질로의 전환반응의 가치를 높이기 위해 옥살산을 더 고부가 물질로 전환시키는 것이 요구된다[3]. Figure 1과 같이 옥살산은 더 환원되어 글리옥실산, 글리콜산, 에틸렌 글라이콜과 같은 고부가 물질로 전환될 수 있다[12,13]. 글리콜산의 경우에는 옥살산으로부터 연속적인 2전자 전달 반응을 통해 얻어질 수 있으며, 섬유 및 음식 산업, 고분자 산업 등 넓은 분야에서 사용된다. 또한, 현재 시장 가치가 옥살산보다 3배 이상 큰 값(2000 \$ ton⁻¹)을 가진다[14-17]. 옥살산의 글리콜산으로의 전기화학적 환원반응은 산성조건에서 반응이 진행되기 때문에 옥살산의 형태가 아닌 oxalate 이온의 형태로도 적용가능하다. 본 연구에서는 간단한 화학전환 및 여과를 통해 ZnC₂O₄로부터 Zn(OH)₂, C₂O₄²⁻을 효과적으로 분리하고, 이를 각각 다시 Zn로 회수하고, 글리콜산으로 전환하는 반응을 제시하였다.

2. 실험 방법

2.1. TiO₂ nanotubes 전극 제조

글리콜산 제조를 위해 기존 옥살산의 글리콜산으로의 전기화학적 전환에 적용되었던 TiO₂ nanotube를 사용하였다. TiO₂ nanotube (TNT) 전극은 넓은 표면적과 튜브 구조로 인해 옥살산의 글리콜산으로의 전환에 있어 높은 전환율 및 선택성을 나타내는 것으로 본 연구진에 의해 보고되었다[18]. 따라서, 본 연구에서는 기존 연구에서 도출된 최적 TNT 제조 조건을 적용하여 전극을 제조하였다. TNT는 양극 산화 방법(anodization)으로 제조하였다. 양극 산화를 진행하기 전에 Titanium foil (Alfa, 99.2%, thickness 1mm)을 1 cm × 3 cm 크기로 자르고 전처리 하였다. 준비된 Ti foil을 ultrasonic cleaner (HANKUK ultrasonic co., ltd.)를 사용하여 아세톤, 에탄올, 증류수 순으로 각 10분씩 세척하였다. 처리된 기판은 400-mesh sandpaper를 이용해 mechanical polishing을 진행한 후, 에탄올과 증류수 순으로 다시 초음파 세척을 10분씩 실시하였다. 양극 산화는 전처리한 Ti foil (활성면적: 1 cm × 2 cm, 양면)을 작업 전극으로, platinum wire를 상대 전극으로 구성하는 2전극 시스템으로 실시되었다. 이때 전극 간의

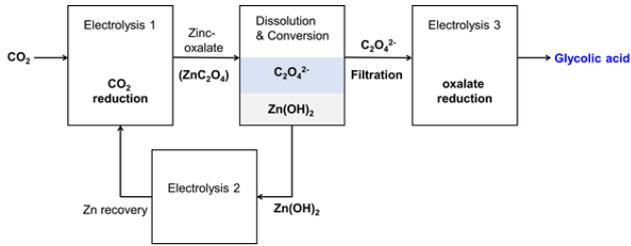


Figure 2. System of the conversion of zinc-oxalate to glycolic acid.

거리를 2 cm로 일정하게 맞춰주었다[19]. 반응 전해질은 0.2 wt.% ammonium fluoride (NH_4F , Sigma-Aldrich)와 1 vol.%의 증류수를 함유하는 ethylene glycol (EG, Junsei, 99.5%)용액을 사용하였다. 이 조건에서 직류 전원 공급 장치(Keysight, E3641A)를 사용하여 60 V의 일정한 전압을 45분 동안 인가하여 TiO_2 nanotube 구조를 제조하였다[20-22]. 양극 산화 후 전극을 꺼내 에탄올 및 증류수로 세척하고 건조하였다. 제조된 TNT 전극은 anatase 결정상의 형성을 위해 공기분위기에서 450 °C, 1시간 동안 열처리하였다 [21,23].

2.2. 아연옥살레이트에서 글리콜산으로의 전환 방법

아연옥살레이트에서 글리콜산으로의 전기화학적 전환 및 아연 회수는 크게 3가지 실험으로 진행되었으며, 본 연구에서 제안하는 공정의 개략도를 Figure 2에 나타내었다. 첫번째, 용해 및 전환 단계로 ZnC_2O_4 분말을 oxalate ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$)와 Zn(OH)_2 로 화학적인 방법을 통해 간단히 분리하였다. 먼저, 이후에 진행할 반응인 oxalate reduction의 전해질로 사용할 수 있도록 지지 전해질로 0.2 M의 Na_2SO_4 를 사용한 0.01 M의 ZnC_2O_4 용액을 제조하였다. 이후 zinc pourbaix diagram을 참고하여 Zn(OH)_2 의 침전물이 형성될 수 있도록 pH 9-10을 3시간동안 유지해주었다[24,25]. 이때 pH를 유지하기 위해 pH 미터(Thermo Orion, ORION STAR A211)로 pH를 실시간으로 측정하면서 3 M의 NaOH 용액을 첨가하였다. 이 과정을 통해 Zn^{2+} ion은 OH와 반응하여 Zn(OH)_2 의 침전물을 형성하고, oxalate는 용액 내에 남아있게 된다. 이후 감압 여과를 통해 여과액과 침전물을 분리하고, 생성된 Zn(OH)_2 는 oven에서 60 °C, 5시간 동안 건조하였다.

두번째, Figure 2의 electrolysis 2 단계로, Zn(OH)_2 에서 Zn를 회수하기 위해 전기화학적 방법을 사용하였다. 작업 전극, 상대 전극, 기준 전극이 각각 Ti foil, Pt wire, Ag/AgCl (3 M NaCl)로 구성된 3전극 시스템을 사용하여 Chronoamperometry (CA)를 진행하였다. 얻어진 Zn(OH)_2 를 0.01 M의 nitric acid (HNO_3 , 64.0-66.0 %, DUKSAN) 용액에 분산시키고, 해당 용액을 반응 용액으로 사용하여 -2.0 V vs. Ag/AgCl의 정전압을 인가하였다. 1시간 40분 동안 반응하여 Zn^{2+} 에서 Zn로 Ti foil에 전착(electrodeposition)될 수 있도록 하였다.

세번째, electrolysis 3의 oxalate 환원 단계로 첫번째 과정에서 감압 여과를 통해 얻어진 oxalate 여과액을 반응의 catholyte로 사용하였다. 반응에 사용하기 전에 H_2SO_4 를 사용하여 pH

1.60으로 맞춰주었다. 전기화학적 옥살산 환원은 potentiostat (IVIUMnSTAT, N55317)을 사용하여 3전극 시스템에서 실시되었다. 작업 전극은 제조한 TNT 전극(1 cm × 1 cm)을, 상대 전극은 DSA-mesh (Techwin), 기준 전극은 Ag/AgCl (3 M NaCl)을 각각 사용하였다. 전기화학 반응기는 Nafion N-117 membrane (Alfa, 0.180 mm thick)로 분리된 H-cell을 사용하였다. 양극액 (anolyte)으로는 0.2 M의 Na_2SO_4 를, 음극액 (catholyte)으로는 첫번째 단계의 여과액을 사용하였고, 양측 모두 용액의 pH는 1.60이다. 전기 분해 (electrolysis)는 3시간 동안 60 °C에서 -1.0 V (vs. Ag/AgCl)의 전압을 인가하면서 수행되었다.

2.3. 특성 분석

전극 및 분말의 결정 구조를 확인하기 위해 X선 회절 분석기 (XRD, PANalytical, X'Pert3-Powder, Cu-K α_1 radiation) 분석을 사용하였다. 아연이 전착된 전극의 표면은 주사전자현미경 (FE-SEM, TESCAN, MIRA 3 LMH In-Beam Detector)을 사용하여 관찰되었다. FE-SEM에 부착된 EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometer)로 전극 표면의 성분을 확인하였다. Oxalate 환원 단계에서 시간에 따른 용액 내 생성물의 농도는 고성능 액체 크로마토 그래피(HPLC, SHIMADZU, RID-10A)를 사용하여 분석하였다. 컬럼은 Bio-rad사의 Aminex HPX-87H를 사용하였으며, 0.01 N H_2SO_4 의 이동상, 0.08 mL min $^{-1}$ 의 flow rate, 65 °C의 column oven 온도, 10 μL 의 injection volume, 15 분의 running time 조건에서 분석하였다[26].

3. 결과 및 고찰

먼저, ZnC_2O_4 용해 및 전환 과정을 진행하였다. 추가적인 전기 에너지를 사용하지 않고 화학적인 방법을 통해 효과적으로 oxalate를 분리하였다. Figure 3는 ZnC_2O_4 의 dissolution 및 화학적 전환 과정의 사진으로 0.2 M의 Na_2SO_4 에 ZnC_2O_4 를 처음 분산시켰을 때 Figure 2(a)와 같이 용해도가 높지 않아 부연 용액으로 보이며, pH는 8.0 정도이다. Zn의 pourbaix diagram에 따르면, pH 8에서는 Zn가 Zn^{2+} 이온으로 존재하며, pH 9-10에서 Zn(OH)_2 (zinc hydroxide)의 형태로 존재한다[24,25]. 용해도가 높지 않아 투입된 ZnC_2O_4 가 완전히 해리된 상태는 아니지만, pH를 다소 높여 Zn(OH)_2 로 존재할 수 있는 조건을 만들어

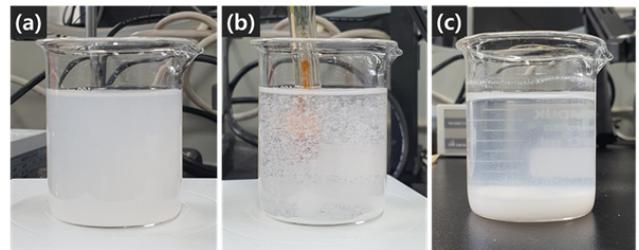


Figure 3. Photography of the zinc-oxalate dissolution process :(a) Initial state without stirring, (b) right after adding 3 M NaOH solution while stirring, and (c) after 3 h. ($[\text{ZnC}_2\text{O}_4] = 0.03 \text{ M}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.2 \text{ M}$, temperature: 20 °C)

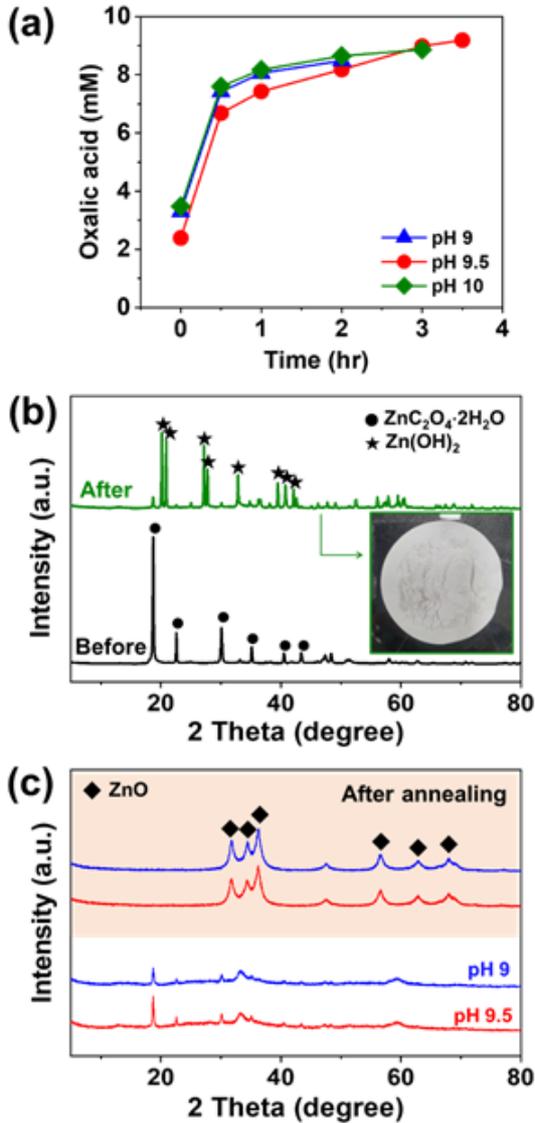


Figure 4. (a) Concentration profile of oxalic acid while maintaining each pH, (b) XRD patterns of samples before and after ZnC₂O₄ dissolution at pH 10, and (c) samples with and without annealing after dissolution at pH 9, 9.5. ([ZnC₂O₄] = 0.01M, [Na₂SO₄] = 0.2M, temperature: 20 °C)

주었다. 따라서, ZnC₂O₄에서 Zn(OH)₂로 전환하고 oxalate를 분리하기 위해 3 M의 NaOH 용액을 첨가하여 pH를 9 또는 10 이상으로 조절하였다. NaOH를 첨가하여 증가된 pH는 짧은 시간 내에 다시 감소하는 모습이 관찰되었으며, 이는 NaOH의 첨가로 증가된 OH⁻ 이온이 Zn²⁺와의 반응으로 소모된 것으로 생각된다($Zn^{2+} + nOH^- \leftrightarrow Zn(OH)_n^{2-n}$). 또한, 작은 알갱이가 생성되는 모습을 육안으로 볼 수 있었다(Figure 3(b)). pH 변화가 크게 나타나지 않을 때까지 NaOH를 주기적으로 넣어준 후에 교반을 멈추면, Figure 3(c)와 같이 침전물과 상등액으로 분리되어 층이 형성되는 모습을 볼 수 있다.

Figure 4에 HPLC 및 XRD 결과를 함께 나타내었다. HPLC를 사용하여 NaOH 투입시 ZnC₂O₄용액 내 옥살산의 농도가 증가되는 것을 확인하였고, XRD 분석을 통해 Zn(OH)₂가 형성되었음을 확인하였다. HPLC 분석시 이동용액으로 0.01N H₂SO₄이 이용되기 때문에 분리된 oxalate 이온은 옥살산의 형태로 검출된다. Figure 4(a)에서 초기 옥살산 농도 2-3 mM에서 유지된 pH와는 상관없이 30분 이내에 ZnC₂O₄에서 oxalate가 빠르게 분리되어 옥살산 농도가 7 mM로 증가하였다. 30분 이후에는 완만하게 증가하여 3 시간 후에는 9.2 mM의 옥살산이 확인되어 투입된 대부분의 ZnC₂O₄가 해리되었음을 의미한다. Figure 4(b)는 3 M의 NaOH를 첨가하여 pH 10을 유지한 후 감압 여과 및 건조를 통해 얻어진 샘플의 분석 결과 및 사진이다. ZnC₂O₄ dissolution 전과 달리 반응 후에는 Zn(OH)₂의 피크가 나타났다. 이는 pH 10으로 조절하였을 때 ZnC₂O₄가 해리되어 Zn가 Zn(OH)₂로 전환되었음을 의미한다. 따라서, 상기 과정을 통해 ZnC₂O₄가 상온, 상압의 조건에서 화학 반응 및 여과를 통해 고체 상태의 Zn(OH)₂와 액체 상태의 oxalate로 효과적으로 분리되었음을 확인할 수 있었다. 이때, pH 9 또는 pH 9.5로 조절한 경우에는 옥살산 농도는 증가되었지만, XRD 분석 결과 Zn(OH)₂의 피크가 관찰되지 않았다(Figure 4(c)). Zn(OH)₂의 형성을 확인하기 위해 추가적인 열처리를 진행하였다. 높은 온도에서 열처리 시 Zn(OH)₂로부터 ZnO가 형성되기 때문에 400 °C, 1시간 동안 열처리하였다[24]. 열처리 이후 얻어진 샘플이 XRD 분석을 통해 ZnO의 피크를 포함하는 것을 확인하였고, 이를 통해 pH 9 또는 pH 9.5에서의 처리에서는 비결정상

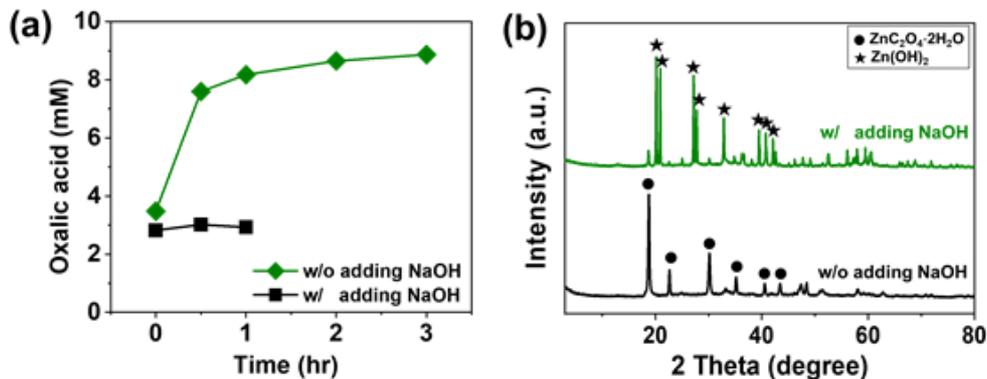


Figure 5. (a) Concentration profile of oxalic acid stirred for 3 h while maintaining pH 10, and (b) XRD patterns of samples with and without adding NaOH solution.

(amorphous)의 Zn(OH)₂가 형성되는 것을 알 수 있었다. 추가적으로, 3 M의 NaOH 첨가 여부에 따른 HPLC 및 XRD 결과를 Figure 5에 나타내었다. NaOH를 넣지 않았을 때는 옥살산의 농도에 변화가 보이지 않으며 초기와 같은 ZnC₂O₄의 결정상이 관찰되었다. 따라서, 첨가한 NaOH의 OH⁻ 이온이 Zn²⁺ 이온과 반응하여 Zn(OH)₂가 형성되고 oxalate가 용액 내에 남아 있는 것을 다시 한번 확인할 수 있었다.

Figure 2의 전기분해조 2 부분으로 앞선 과정을 통해 얻어진 Zn(OH)₂로부터 아연을 다시 회수하고자 하였다. Potentiostat을 사용하여 티타늄 기판에 zinc plating 방법을 실시하였다. 이때, 도금 용액 (plating solution)으로 0.01 M의 HNO₃ 수용액 (pH 2.0)을 사용하였다. 강산의 용액에서는 전착된 금속이 다시 금속 이온으로 용출될 수 있기 때문에 반응이 끝난 후에 바로 용액에서 기판을 분리해야 한다[27]. Figure 6(a)는 아연 전착 (electrodeposition) 이후의 FE-SEM 이미지로, 내부 이미지는 실제 전극 사진이다. 매우 작은 입자들이 형성되었음을 알 수 있었고, 이 입자들이 zinc임을 EDS 분석을 통해 확인하였다 (Figure 6(b)). 또한, XRD 분석을 통해 2θ = 25.3°, 37.7°, 48.0°, 53.8°, 55.0°에서 zinc의 피크를 확인할 수 있었다.

다음은 Figure 2의 전기분해조 3 부분으로 ZnC₂O₄로부터 얻어진 oxalate 용액에서 고부가물질인 글리콜산으로 전환하고자 하였다. Figure 1과 같이 옥살산으로부터 글리콜산의 형성은 연속적인 2전자 전달 환원 반응으로 통해 일어나고 중간체로 글리옥살산이 생성된다. Figure 7은 3 시간 동안 진행한 CA 결과를 나타내며, 이때 패러데이 효율(Faradaic efficiency)은 다음의 식으로 계산하였다.

$$\text{Faradaic efficiency (\%)} = \frac{n \times M_{\text{product}} \times V \times F}{Q} \times 100(\%)$$

*n*은 전자의 수로 글리옥살산은 2개, 글리콜산은 4개의 전자가 사용된다. *M_{product}*는 생성물의 몰 농도(mol L⁻¹), *V*는 사용된 전해질의 부피(0.03 L), *F*는 패러데이 상수(96,485C mol⁻¹)를 나타낸다. *Q*는 전극을 지나간 총 전하량을 의미한다.

옥살산의 환원 반응은 감압 여과를 통해 얻은 여과액의 pH를 1.6으로 조절한 후 반응의 catholyte로 사용하여 진행되었다. Figure 7(a)는 ZnC₂O₄ 용해 및 전환 과정에서의 시간에 따른 옥살산 농도 변화량을 보여준다. 0.01 M과 0.03 M의 ZnC₂O₄ 용액 모두 초기 옥살산 농도 3 mM에서 3 시간 후에는 8.9 mM,

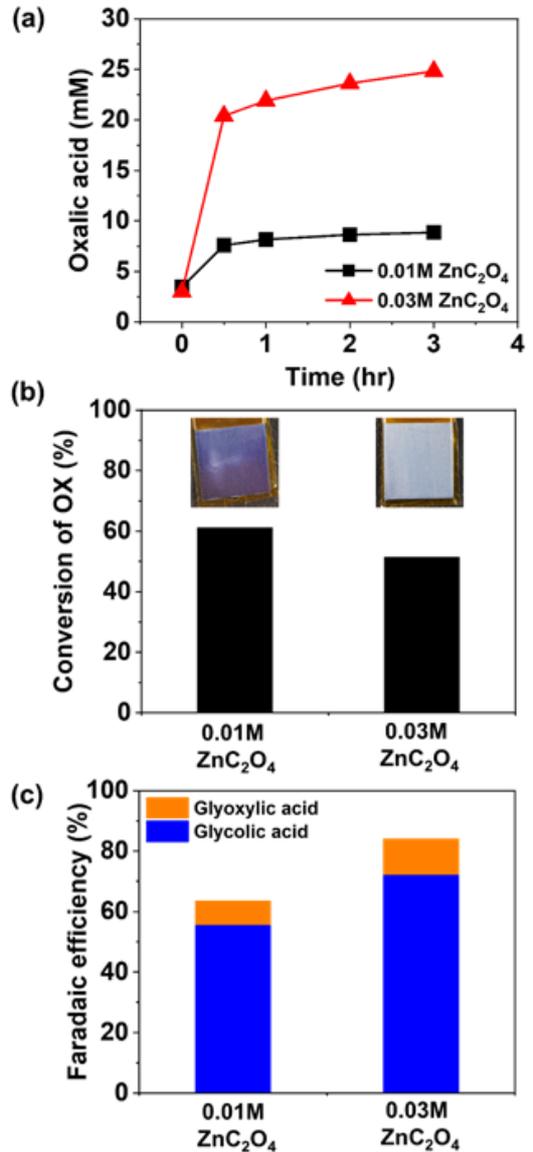


Figure 7. (a) Concentration profile of oxalic acid while maintaining pH 10, (b) conversion of OX, and (c) faradaic efficiency using filtered ZnC₂O₄ solution.

24.8 mM이 되었음을 알 수 있다. 각각의 용액을 감압 여과, pH 조절 과정을 거쳐 catholyte로 준비하고, TNT 전극을 cathode로 사용하여 CA를 실시하였다. 두 농도에서 모두 옥살

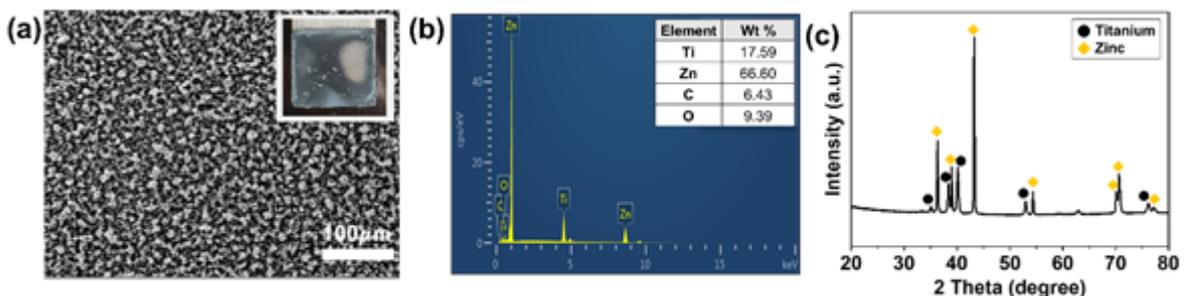


Figure 6. (a) FE-SEM image, (b) EDS spectrum, and (c) XRD pattern of Ti (●) substrate after the electrodeposition of Zn (◆).

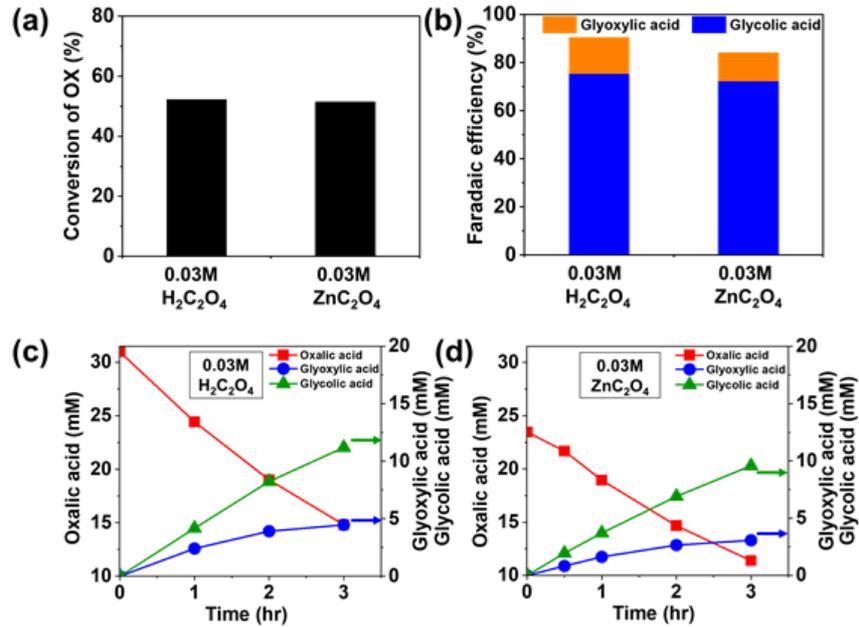


Figure 8. (a) Conversion of OX, (b) faradaic efficiency, and concentration profile of OX reduction using (c) OX solution and (d) ZnC₂O₄ solution obtained after filtration.

산이 잘 전환되었으나, 0.01 M의 농도에서는 전극의 손상이 관찰되었다(Figure 7(b)). 또한, Figure 7(c)의 패러데이 효율도 총 60 % 정도로 낮은 값을 보인다. 반응물인 oxalate의 농도가 너무 적어 나타나는 현상으로 생각되며, 보다 높은 농도인 0.03 M에서는 높은 효율을 가지는 것을 확인하였다.

Figure 8에는 기존 옥살산 용액을 사용한 결과와 ZnC₂O₄에서 분리된 oxalate를 사용한 결과를 비교하였다. 옥살산의 전환이 모두 51 % 정도의 값을 나타내고 반응 중 농도 변화도 유사한 거동을 보인다. 따라서, ZnC₂O₄로부터 분리된 oxalate에서 글리콜산으로 안정적으로 전환됨을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구는 간단한 방법으로 ZnC₂O₄에서 Zn²⁺과 oxalate를 분리하고자, pH를 조절하고 감압 여과를 사용해 효과적으로 고체 상태의 Zn(OH)₂와 액체 상태의 oxalate로 분리하였다. Zn pourbaix diagram에 따라 pH를 조절함으로 화학적인 방법으로 Zn²⁺을 Zn(OH)₂로 전환할 수 있었고, XRD 결과에 의하면 pH 10으로 유지하며 반응시켰을 때 결정상의 Zn(OH)₂가 형성되었다. 얻어진 Zn(OH)₂는 0.01 M의 질산 용액을 도금 용액으로 사용하여 전기화학적으로 Zn를 다시 얻었으며, Zn가 다시 회수될 수 있음을 확인할 수 있었다. 또한, 여과액으로 얻어지는 oxalate 용액을 바로 옥살산의 전기화학적 환원 반응의 전해액으로 사용하여 글리콜산으로 전환하였다. 작업 전극으로 양극 산화 방법을 통해 45분 동안 제조된 TiO₂ nanotube 전극을 사용하였고, HPLC 분석을 통해 옥살산에서 글리콜산으로 선택적으로 환원되었음을 확인할 수 있었다. 따라서, 분리막 및 추가적인 전기 에너지를 사용하지 않고 ZnC₂O₄에서 Zn(OH)₂과

oxalate를 분리하였고, oxalate 용액을 전기화학적 방법을 이용해서 글리콜산까지 전환시켰다. 또한, Zn(OH)₂로부터 Zn를 회수하는 과정에서 많은 양의 강산이 사용되지 않았다. 이러한 전환 시스템은 감압 여과를 사용하여 Zn(OH)₂와 oxalate를 쉽게 분리할 수 있으며, 많은 열과 다량의 강산을 필요로 하지 않아 시스템의 경제성 측면에서 이점을 가질 수 있을 것으로 기대된다.

감 사

이 논문은 부경대학교 자율창의학술연구비(2021년)의 지원을 받아 수행 되었습니다.

References

1. Yang, Y., Gao, H., Feng, J., Zeng, S., Liu, L., Liu, L., Ren, B., Li, T., Zhang, S. and Zhang, X., "Aromatic ester-functionalized ionic liquid for highly efficient CO₂ electrochemical reduction to oxalic acid," *ChemSusChem*, **13**, 4900-4905 (2020).
2. Dawass, N., Langeveld, J., Ramdin, M., Pérez-Gallent, E., Villanueva, A.A., Giling, E.J.M., Langerak, J., Broeke, L.J.P.v.d., Vlucht, T.J.H. and Moulton, O.A., "Solubilities and transport properties of CO₂, oxalic acid, and formic acid in mixed solvents composed of deep eutectic solvents, methanol, and propylene carbonate," *J. Phys. Chem. B*, **126**(19), 3572-3584 (2022).
3. Ruiz-Lopez, E., Gandara-Loe, J., Baena-Moreno, F., Reina, T.R. and Odriozola, J.A., "Electrocatalytic CO₂ conversion to C₂ products: Catalysts design, market perspectives and techno-economic aspects," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **161**,

- 112329 (2022).
4. Schuler, E., Demetriou, M., Shiju, N.R. and Gruter, G.-J.M., "Towards sustainable oxalic acid from CO₂ and biomass," *ChemSusChem*, **14**, 3636-3664 (2021).
 5. Valderrama, M.A.M., Putten, R.-J.v. and Gruter, G.-J.M., "The potential of oxalic - and glycolic acid based polyesters (review). Towards CO₂ as a feedstock (Carbon Capture and Utilization - CCU)," *Eur. Polym. J.*, **119**, 445-468 (2019).
 6. Zhang, Z. and Huber, G.W., "Catalytic oxidation of carbohydrates into organic acids and furan chemicals," *Chem. Soc. Rev.*, **47**, 1351-1390 (2018).
 7. Xie, H., Wang, T., Liang, J., Li, Q. and Sun, S., "Cu-based nanocatalysts for electrochemical reduction of CO₂," *Nano today*, **21**, 41-54 (2018).
 8. Luca, F.D., Passalacqua, R., Abramo, F.P., Perathoner, S., Centi, G. and Abate, S., "g-C₃N₄ decorated TiO₂ nanotube ordered thin films as cathodic electrodes for the selective reduction of oxalic acid," *Chem. Eng. Trans.*, **84**, 25-30 (2021).
 9. Costa, R.S., Aranha, B.S.R., Ghosh, A., Lobo, A.O., Silva, E.T.S.G.d., Alves, D.C.B. and Viana, B.C., "Production of oxalic acid by electrochemical reduction of CO₂ using silver-carbon material from babassu coconut mesocarp," *J. Phys. Chem. Solids*, **147**, 109678 (2020).
 10. Boor, V., Frijns, J.E.B.M., Perez-Gallent, E., Giling, E., Laitinen, A.T., Goetheer, E.L.V., Broeke, L.J.P.v.d., Kortlever, R., Jong, W.d., Moulτος, O.A., Vlugt, T.J.H. and Ramdin, M., "Electrochemical reduction of CO₂ to oxalic acid: experiments, process modeling, and economics," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **61**, 14837-14846 (2022).
 11. Fischer, J., Lehmann, T. and Heitz, E., "The production of oxalic acid from CO₂ and H₂O," *J. Appl. Electrochem.*, **11**, 743-750 (1981).
 12. Perathoner, S. and Centi, G., "Catalysis for solar-driven chemistry: The role of electrocatalysis," *Catal. Today*, **330**, 157-170 (2019).
 13. Centi, G., Iaquaniello, G. and Perathoner, S., "Chemical engineering role in the use of renewable energy and alternative carbon sources in chemical production," *BMC Chem. Eng.*, **1**, 5 (2019).
 14. Abramo, F.P., Luca, F.D., Passalacqua, R., Centi, G., Giorgianni, G., Perathoner, S. and Abate, S., "Electrocatalytic production of glycolic acid via oxalic acid reduction on titania debris supported on a TiO₂ nanotube array," *J. Energy Chem.*, **68**, 669-678 (2022).
 15. Yan, H., Yao, S., Wang, J., Zhao, S., Sun, Y., Liu, M., Zhou, X., Zhang, G., Jin, X., Feng, X., Liu, Y., Chen, X., Chen, D. and Yang, C., "Engineering Pt-Mn₂O₃ interface to boost selective oxidation of ethylene glycol to glycolic acid," *Appl. Catal. B Environ.*, **284**, 119803 (2021).
 16. Sadakiyo, M., Hata, S., Fukushima, T., Juha'sz, G. and Yamauchi, M., "Electrochemical hydrogenation of non-aromatic carboxylic acid derivatives as a sustainable synthesis process: from catalyst design to device construction," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **21**, 5882-5889 (2019).
 17. Eggins, B.R., Ennis, C., McConnell, R. and Spence, M., "Improved yields of oxalate, glyoxylate and glycolate from the electrochemical reduction of carbon dioxide in methanol," *J. Appl. Electrochem.*, **27**, 706-712 (1997).
 18. Im, S., Saad, S. and Park, Y., "Facilitated series electrochemical hydrogenation of oxalic acid to glycolic acid using TiO₂ nanotubes," *Electrochem. commun.*, **135**, 107204 (2022).
 19. Lee, W.H., Teh, S.J., Chou, P.M. and Lai, C.W., "Photocatalytic reduction of aqueous mercury(II) using hybrid WO₃-TiO₂ nanotubes film," *Curr. Nanosci.*, **13**, 1-9 (2017).
 20. Lee, Y. and Park, Y., "Ultrathin multilayer Sb-SnO₂/IrTaO_x/TiO₂ nanotube arrays as anodes for the selective oxidation of chloride ions," *J. Alloys Compd.*, **840**, 155622 (2020).
 21. Indira, K., Mudali, U.K., Nishimura, T. and Rajendran, N., "A review on TiO₂ nanotubes: Influence of anodization parameters, formation mechanism, properties, corrosion behavior, and biomedical applications," *J. Bio. Tribo. Corros.*, **1**, 28 (2015).
 22. Niu, D., Han, A., Cheng, H., Ma, S., Tian, M. and Liu, L., "Effects of organic solvents in anodization electrolytes on the morphology and tube-to-tube spacing of TiO₂ nanotubes," *Chem. Phys. Lett.*, **735**, 136776 (2019).
 23. Fang, D., Luo, Z., Huang, K. and Lagoudas, D.C., "Effect of heat treatment on morphology, crystalline structure and photocatalysis properties of TiO₂ nanotubes on Ti substrate and freestanding membrane," *Appl. Surf. Sci.*, **257**, 6451- 6461 (2011).
 24. Krężel, A. and Maret, W., "The biological inorganic chemistry of zinc ions," *Arch. Biochem. Biophys.*, **611**, 3-19 (2016).
 25. Beverskog, B. and Puigdomenech, I., "Revised Pourbaix diagram for zinc at 25-300°C," *Corros. Sci.*, **39**, 107-114 (1997).
 26. Zhang, Z., Zhao, D. and Xu, B., "Analysis of glyoxal and related substances by means of high-performance liquid chromatography with refractive index detection," *J. Chromatogr. Sci.*, **51**, 893-898 (2012).
 27. Khalil, S.A. and EI-Manguch, M.A., "The kinetics of zinc dissolution in nitric acid," *Monatsh. Chem.*, **118**, 453-462 (1987).