

전기화학적 탄화수소계 연료 생산용 촉매분야 최신 연구동향



한국과학기술연구원 유성종

화석 연료의 과도한 사용으로 야기되는 대기 중의 이산화탄소를 감소할 수 있는 방법 중의 하나는 이산화탄소를 고에너지가 함유된 연료로 재순환시키는 것이다. 특히 석유의 대체 연료로 매우 잠재력이 큰 액체 연료인 알코올을 이산화탄소 동화작용을 거쳐서 직접 생산하게 되면 장기적으로 청정·녹색에너지 경제를 위하여 2가지 측면에서 큰 장점을 가지고 있다고 할 수 있겠다. 첫째, 이산화탄소를 순환하여 화석연료가 연소되면서 발산되는 온실가스(green house gas)를 감소시키게 되고, 둘째, 대체에너지(풍력, 조력, 태양광)를 이용하여 이산화탄소를 액체연료로 변환시키는데, 여기에서 생산되는 액체연료는 대부분의 자동차를 포함하는 기존의 에너지 기반 장치 및 시설에 이용될 수 있다. 한편, 요즈음 흔히 거론되고 있는 석유 대체 에너지로서 식물이나 조류에서 유래되는 바이오연료는 이용 가능한 연료로 가공되기 까지 여러 가지 중간단계를 필요로 한다. 그러나 이산화탄소로 알코올을 변환시키는 이 새로운 접근 방법은 바이오연료를 생산하는데 경제적으로 큰 걸림돌이 되어온 셀룰로스나 조류의 바이오메스의 구조변형단계를 피해갈 수 있다. 따라서 전기화학적 촉매환원 방법은 현재 시도되고 있는 어떤 방법보다 매우 효율적이고 생산비용도 저렴하여 산업적으로 잠재력이 매우 큰 방법이라 할 수 있다. 따라서 이에 대한 연구동향을 살펴보도록 하겠다. 이산화탄소의 전기화학적 촉매환원 방법은 높은 온도와 높은 전하량과 많은 태양광과 같은 고에너지원이 공정상에 사용될 때에 만 가능하다. 즉 이산화탄소를 탄화수소로 변환하기 위해서는 전기로 반응을 일으킬 수 있는 전기화학촉매(catalyst)가 반드시 필요하다. 이산화탄소의 전기화학적 촉매환원반응 통해 포름산(formic acid), 포름알데히드(formaldehyde), 메탄올(methanol), 메탄(methane)과 같은 유기화합물의 합성이 성공되었고, 이와 같은 형태의 변환공정은 가해준 전자와 반응하는 재료인 촉매가 활성 전자를 충분히 확보하여야만 이산화탄소가 탄화수소로 변환될 수 있다. 이와 관련된 연구가 그 동안 많이 진행되어 왔지만, 아직까지 초기 연구 분야이며, 실질적으로 상업화를 이룬 경우는 거의 없다고 할 수 있겠다. 따라서 본 연구 동향을 통해 앞으로 나아가야 할 방법을 모색할 수 있는 장이 되었으면 한다.

모두에 말했듯이 공기에서 이산화탄소의 양은 최근 100년동안 기하급수적으로 증가하였고, 이로 인해 이산화탄소는 지구 온실효과의 가장 큰 영향을 미쳐왔다고 할 수 있겠다. 게다가 이산화탄소는 아주 안정한 상으로 존재하고 있기 때문에,

자연적으로 반응을 일으키지 못한다. 그 이유는 oxygen atoms은 Lewis base이고 carbon은 electrophilic하기 때문에 linear한 분자를 형성하고 있어서, 반응이 아주 어렵다고 할 수 있겠다. 안정한 상으로 존재하는 이산화탄소는 carbon의 nucleophilic attack 반응성에 지배를 받으며, 이것은 O-C-O의 bending을 유도한다. 가장 일반적인 반응은 다음과 같이 설명할 수 있다.

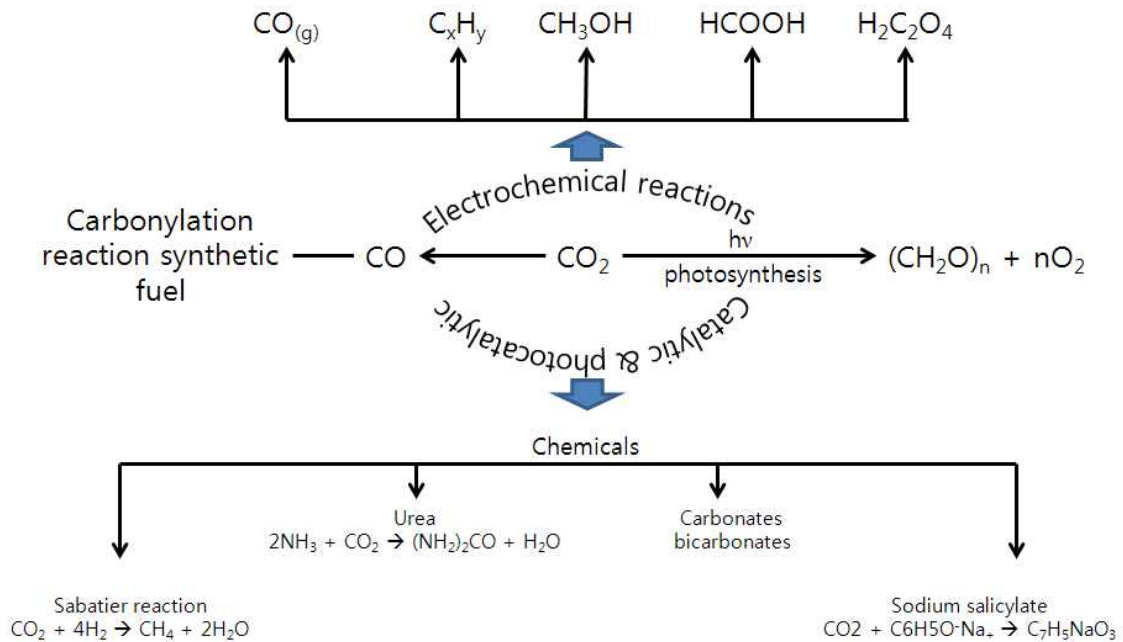
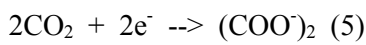
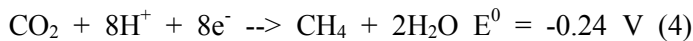
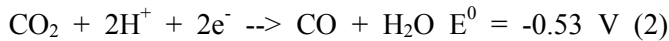


Figure 1. Possible pathways to obtain chemicals from carbon dioxide.

위 반응식에서 볼 수 있듯이, 전기화학적 환원방법으로 생산된 주요한 reduction compound는 formic acid, methanol, hydrocarbon과 oxalic acid이다. 또한 이런 이산화탄소의 electroreduction은 carbon energy cycle의 potential component로서 매우 중요한 역할을 한다고 할 수 있겠다 (이산화탄소 + energy --> methane --> 이산화탄소 + energy). 이산화탄소로부터 hydrocarbon의 합성은 adsorbed intermediate를 포함하는 아주 복잡한 다단계 전기화학적 산화/환원 반응을 통해 일어난다. 이산화탄소로부터 chemical product를 합성하기 위한 possible pathways는 Figure 1과 같다. Figure 1과 같이 다양한 hydrocarbon을 형성하며, 단일 생성물을 만들기 어려운 메커니즘을

가지고 있다고 할 수 있겠다.

이산화탄소의 photosynthesis, photocatalytic과 electrochemical reduction은 가장 effective method들이다. 이산화탄소 안에서 C-O bond의 breaking을 하기 위한 energy는 다양하며, 이 에너지는 유용한 product로 전환하는데 도움을 준다. 이산화탄소를 hydrocarbon으로 변환을 시키는 방법 중 가장 효율이 높은 process는 electrochemical reduction process이다. Electrochemical carbon dioxide reduction의 다양한 최근 전극 촉매를 Figure 2에 소개한다.

이런 다양한 이산화탄소-reduction reaction에서 요구되어진 thermodynamic은 이산화탄소의 chemical inertness와 stability 때문에 reaction (1) ~ (6)에서 볼 수 있듯이 반응 메커니즘이 다양할 수 있다. Electrochemical reduction process의 가장 큰 문제라고 볼 수 있는 것은 이산화탄소의 transformations를 일으키기 위해서는 극한의 높은 온도, reactive reagents와 전기 또는 photo energy가 필요하다는 것이다. 이산화탄소와 CO의 reduction을 일으키기 위한 potential은 NHE 대비 무려 -1.9 V가 필요하고, 일반적으로 -2.0 ~ -2.5 V가 필요하기 때문에 많은 에너지가 필요함을 알 수 있다. 이산화탄소의 multielectron charge transfer reduction은 one-electron reduction보다 좀더 positive potential을 가해줌으로서 반응이 일어날 수 있다.

Year	Electrode	Experiment parameters (electrolyte, conditions)	Main Products (Faradaic efficiency, %)
2007	GC, Cu	Ru(2,2'-bipyridine) ₂ (2,2'-bithiazole) ²⁺	mechanism
	granulated Sn, continuous reactor	0.5 M KHCO ₃ + 2 M KCl and 2 M KOH	formate
2006	Cu	-	review
	-	aqueous	Formate (86)
2005	Cu	Deactivation of Cu	CH ₄ and other hydrocarbons
	Cu+Au	0.1M KHCO ₃ ; 0.1M K ₂ SO ₄	CH ₄ (56.9) C ₂ H ₄ (17.1)
	Cu polycrystalline	sulfuric and perchloric acid electrolytes	CH ₄ , C ₂ H ₄ , CH ₃ OH, HCHO
	Pt and Pt/C	Competitive adsorption CO ₂ -H ₂	mechanism
2004	polypyrrole (PPy) electrode	methanol/LiClO ₄	CH ₂ O(1.9) HCOOH (40.5) acetic acid (62.2)
	Pd-Pt-Rh alloys	-	CO
	GC	MeCN-water presence of tetra aza annulene] ⁺⁺	
	Pb-granules	aqueous medium	formic acid (94)
	Cu-mesh electrode	Neutral solution	C ₂ H ₄ (80); H ₂ (9)
2003	Au - polycrystalline	DMSO, hexa-aza-macrocycles and its Co(II) complexes	CO and HCOOH
2002	-	methanol/LiClO ₄	-
	Cu	aqueous NaHCO ₃	CH ₄ (46)
	rhenium and Cu-Rh	(EQCM) with CV	CO, CH ₄ (31%)
	GC	Methanol- dipthalocyanine complexes and phthalocyanine films	CO, CH ₄ , HCOO ⁻

Figure 2. Trend in carbon dioxide electroreduction study (2002 ~ 2007)

이산화탄소를 메탄올로 전환시키는 hydrogenation 반응은 slightly exergonic ($\Delta G^0 = -4.1$ Kcal/mol) 하고, methane은 greater extent ($\Delta G^0 = -31.3$ Kcal/mol)하다. Outer-sphere electron transfer의 장벽은 radical anion, neutral 이산화탄소, linear의 매우 다양한 geometries 때문에 매우 크다. Thermodynamic barrier는 reduction production의 protonating 때문에 줄어들 수 있다. 그러나 위 반응이 hydrogen potential과 가까이 있기 때문에, H^+/H_2O 의 환원반응은 수소발생이 일어날 수도 있다. 게다가 이산화탄소의 cathodic reduction은 수소발생을 동반할 뿐만 아니라, 다양한 product가 mixture되서 나오기도 한다. 따라서 이 분야에서 가장 중요한 목적은 적은 에너지로 단일 product를 생산할 수 있는 촉매를 찾는 것이다.

Figure 2는 2002년부터 2007년까지 연구되어진 결과를 요약한 것이다. 이 결과에서 보듯이 이산화탄소를 원하는 product로 yield가 100 %인 촉매는 아직까지 개발되고 있지 않으며, 이로 인해 이 분야의 연구는 아직 초기 상태라고 할 수 있다.