

CO₂ 변환 촉매 분야에서 분자 전자 촉매 설계의 최신 연구동향



한국과학기술연구원 유성종

1980년대 후반부터 2000년대 초반까지 CO₂ 변환 시스템에 대한 연구는 주로 반전지 실험을 통한 CO₂ 환원만을 연구하는 방향으로 진행되었다. 전해 장치 시스템에 대한 연구는 최근 일부 보고되고 있으며, 실용성 및 상업성 확보를 위해서는 생산물의 선택도 이외에도 전류밀도 및 작동전압 등에 대한 분석이 필수적이다. 상온 CO₂ 변환 시스템의 개발은 크게 이온 교환막 기반의 수전해 셀을 구성하는 방법과 반응 조건의 최적화, CO₂ 환원 및 수전해 반응 신규 촉매의 개발로 구분될 수 있다.

전기화학적 CO₂ 변환은 기본적으로 전기합성 공정으로, 외부 전력 공급이 필요하며, 이를 해결하기 위한 신재생 에너지 기술이 접목되어야 하고, 현재 국내/외에서 신재생 에너지와 연계되어 구성된 CO₂ 환원 시스템에 대해 보고된 바는 없으며, 실험적으로는 일반적인 직류전원을 공급하여 진행되고 있다. 궁극적으로 태양전지 등 신재생 에너지와 결합된 형태의 전기화학 변환 장치의 개발이 필요하다.

여러 연구 그룹에서는 높은 CO Faradaic efficiency과 선택적인 CO 발생을 위해 다양한 종류의 촉매(금속, 유기금속화합물, 효소화합물 등)와 전극 구조를 이용하여 CO₂의 환원을 시도하였다.

1990년 일본의 M. Watanabe group에서는 이온 교환막을 포함한 H-type cell을 이용한 반전지 실험으로 CO₂ 환원을 진행하였다.[1] (in 0.05 M KHCO₃, 0°C, -2.2 V (vs. SCE), 전류밀도는 밝히지 않음), 그 결과, Au, Ag, Zn, Ni의 경우 CO와 H₂에 대해 각각 16.9%/73.4%(Au), 40.7%/32.6%(Ag), 9.8%/68.1%(Zn), 21%/61.7%(Ni)의 Faradaic efficiency를 갖는 것으로 나타났다. Cu의 경우에는 CO에 대한

efficiency(16.5%)에 비해, CH₄(24.7%), C₂H₄(6.5%)에 대해 높은 Faradaic efficiency를 갖는다고 나타났으며, In의 경우는 HCOOH(70%) 발생에 높은 Faradaic efficiency를 갖는 것으로 나타났다.

1994년의 Chiba대학의 Y. Hori group에서도 전이금속을 이용하여 위와 같은 반전지 실험을 진행하였다.[2] (in 0.1 M KHCO₃, 25°C) H-type의 cell에서 순수한 Au 금속을 이용하였을 때, (전류밀도는 5 mA/cm²로 고정) 87.1%를, Ag 금속 표면 위에서는 81.5%의 CO Faradaic efficiency를 얻었다고 한다. 2003년에 발표한 연구에서는 Ag를 무전해 도금 방법을 이용하여 Nafion에 직접 금속층(SPE, solid polymer electrode)을 이용하여 CO₂ 환원을 시도하였고, 20 mA/cm²의 전류밀도에서 74.4%의 CO와 20.6%의 H₂ Faradaic efficiency를 얻기도 하였다.[3] 한편, Ag층 형성시 ultrasonic을 적용하여 제작한 Ag SPE에서는 동일한 전류밀도에서 92.1%의 더 높은 CO Faradaic efficiency를 얻었다고 한다.(그림 3) 1994년에 발표된 연구에서는 Watanabe group에서 알려진 바와 같이 Cu가 CO나 H₂보다 CH₄(33.3)와 C₂H₄(25.5)에 대한 Faradaic efficiency가 높은 것으로 확인되었다[2]. Zn, Pd의 경우, Au와 Ag에는 미치지 못하지만 각각 79.4%, 28.3%의 efficiency를 갖는다고 확인되었다. In의 경우, 94.9%의 HCOOH efficiency를 얻음으로써 HCOOH 발생에 높은 효율을 갖고 있음이 재차 확인되었다. Ni, Fe, Pt의 경우에는 CO를 생성하지 못하고 H₂만을 생성한 것으로 나타났다. (각각, 88.9%, 94.8%, 95.7%).

2000년에 일본 Tokyo대학의 A. Fujishima group에서는 금속 gas diffusion electrode(GDE)를 이용하여 CO₂ 환원 실험을 진행하였다.[4] carbon black과 PTFE를 이용하여 기체확산층(gas diffusion layer)을 형성하고, 그 위에 active carbon fiber (ACF)에 담지된 금속을 올림으로써 GDE를 형성한 것이다. 0.5 M KHCO₃, 25°C, (-1.80 V vs. SCE)에서 Ni의 경우 78 mA/cm²에서 각각 30.20%, 35.35%의 CO, H₂ efficiency를 얻었다. Cu는 4.27%, 46.88%의 CO, H₂와 함께 1.38%의 CH₄ efficiency를 나타냈으며, Pd은 6.17%, 81.37%의 CO, H₂ efficiency를 나타내었다. Fe의 경우 CO efficiency가 매우 낮으며(0.16%) HCOOH에 대해서는 9.05%의 efficiency를 갖는 것으로 나타났다. 2002년에 발표한 Ni GDE를 full cell에

적용한 CO₂ 환원 연구에서는 캐소드에 -0.6 V vs. RHE, 10 mA/cm²의 조건에서 CO:H₂의 비율이 1:1인 혼합가스를 얻었다고 밝히기도 했다.[5]

2008년 J. Newman은 KHCO₃(aq) 양이온 막 기반의 수전해 full cell에 Ag 금속을 적용하여 CO₂ 환원을 시도하였다. 80 mA/cm²의 전류밀도에서 캐소드에 -2.0 V vs. SCE이 작용했을 때, 67%의 CO와 33%의 H₂ Faradaic efficiency를 얻었다고 밝혔다.[6]

2012년 미국의 T.E. Lister연구 그룹에서는 Ag GDE를 캐소드에 Ir-based dimensionally stable (DSA) 전극을 애노드로 사용하여 full cell을 구성한 뒤, 18.5 atom, 90°C의 반응 조건에서 CO₂ 환원을 시도하였다.[7] Ag GDE에 CO₂를 주입하였을 때 Faradaic efficiency가 88%에 이르고 약 225 mA/cm²의 전류 밀도를 얻었다고 한다.

지금까지 연구된 금속 촉매 중, Au, Ag, Zn이 H₂ 발생에 대한 과전압이 높으면서 CO₂의 CO으로의 환원 Faradaic efficiency가 가장 좋은 것으로 확인되었다.

Reference

- [1] M. Azuma, K. Hashimoto, M. Hiramoto, M. Watanabe, T. Sakata, *J. Electrochem. Soc.* 137(6) (1990) 1772.
- [2] Y. Hori, H. Wakebe, T. Tsukamoto, O. Koga, *Electrochim Acta* 39(11/12) (1994) 1833.
- [3] Y. Hori, H. Ito, K. Okano, K. Nagasu, S. Sato, *Electrochim Acta* 48 (2003) 2651.
- [4] T. Yamamoto, D.A. Tryk, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Okawa *J. Electrochem. Soc.* 147(9) (2000) 3393.
- [5] T. Yamamoto, D.A. Tryk, A. Fujishima, H. Ohata, *Electrochim Acta* 47 (2002) 3327.