

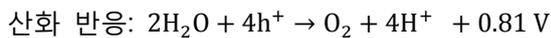
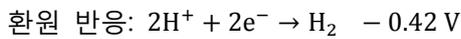
이산화탄소 환원과 물 분해 메커니즘

중앙대학교 화학신소재공학부

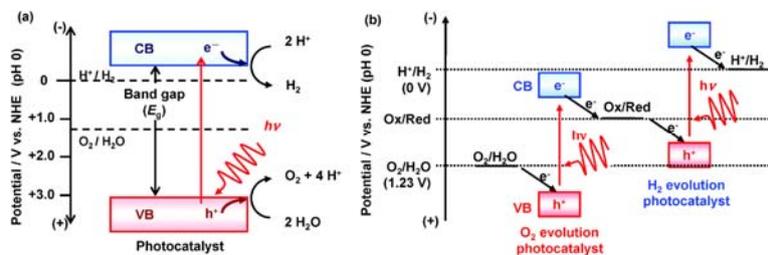
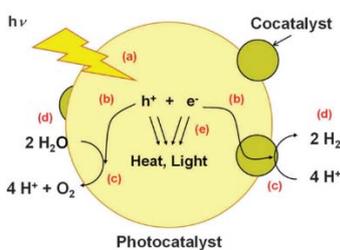
오정현, 김수영

이산화탄소 환원과 물 분해는 근본적으로 반응물에 전자나 정공이 전달됨으로써 일어난다. 여기에 필요한 전자와 정공을 만드는 방법은 광화학적 환원, 전기화학적 환원, 광전기화학적 환원에 따라 상이하다.

먼저 광촉매를 활용한 물 분해의 경우 메커니즘은 다음과 같다[1]. (a)반도체인 광촉매가 빛을 흡수하게 되면, 전자 천이에 의해 전자와 정공이 생성된다. (b)생성된 전자와 정공은 전하 전달 과정을 거쳐, (c)촉매 표면의 물 분자와 산화/환원 반응을 일으킨다. 조촉매가 부착되어 있는 경우, 조촉매가 반응 장소가 되기도 한다. (d)반응에 의해 생성된 수소 및 산소 분자와 수소 이온은 흡탈착 및 물질 전달에 의해 확산된다. 그러나 생성된 모든 전하 전달자가 반응에 참여하는 것은 아니다. (e)일부 전자와 정공은 표면에 도달하기 전 재결합을 통해 빛과 열로 방출된다. 이러한 일련의 과정은 다음 화학 반응식으로 나타내며[2], 환원 반응은 수소 발생 반응(HER), 산화 반응은 산소 발생 반응(OER)으로 명명한다.

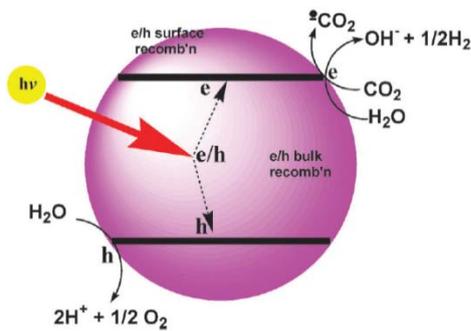


보다 효과적인 환원을 위해서, 서로 다른 두 반도체를 활용하는 경우 또한 존재한다. 이를 "Z-scheme"이라고 부르는데, 이 때 각 반도체는 각자 수소 발생 혹은 산소 발생 지점이 되며 반도체 간의 전자 전달은 전자를 주고받는 산화환원 화학종(redox couple)에 의해 이루어진다[3].

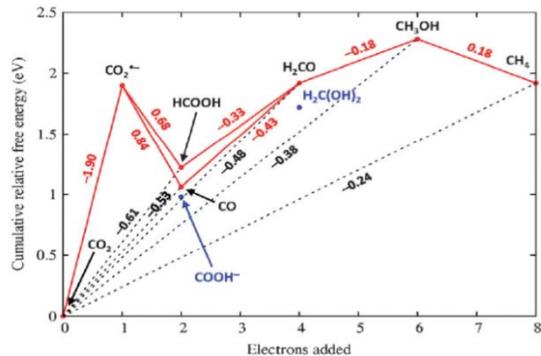


[From ref. 1]

광촉매를 활용한 이산화탄소의 환원 또한 반도체에서 생성된 전자 전달자가 반응에 참여함으로써 이루어진다. 최초에는 전자 1개가 전달되어 이산화탄소가 라디칼 음이온 $\cdot\text{CO}_2^-$ 으로 환원되며, 이 과정이 이산화탄소 환원의 전체 반응 속도를 결정하는 단계이기도 하다[2]. 여기에 추가적으로 전자가 전달되어 일산화탄소나 메탄이 생성되는데, 물 분해와는 달리 반응 단계가 복잡하게 얽혀 있기 때문에 전달되어야 하는 전자 개수와 반응의 포텐셜이 생성물의 종류마다 다르다[4].

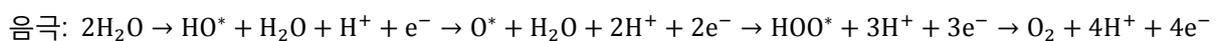
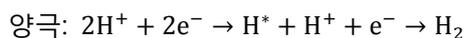


[From ref. 2]

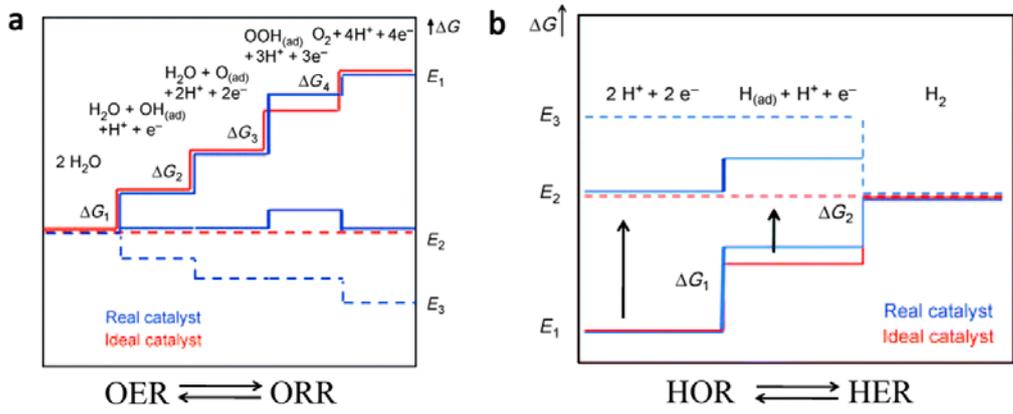


[From ref. 4]

전기화학적 환원의 경우 외부 포텐셜 차이에 의해 전자 혹은 정공이 공급된다. 그 이후의 과정은 광촉매를 이용한 환원과 동일하다. 즉 이 때 촉매는 반응물 및 중간 생성물에 전자를 잘 공급하면서도 적절한 흡착 에너지를 가져야 하며, 이러한 조건을 만족하는 물질은 전이 금속 및 그 산화물, 전이 금속 복합체 등이 있다. 전이 금속의 경우 d 오비탈이 이러한 특성에 결정적인 역할을 하여, 반응물의 효과적인 환원에 기여한다[5]. 물 분해의 경우, 산성 용매에 담긴 각 전극에서는 다음과 같은 반응이 일어난다[6].

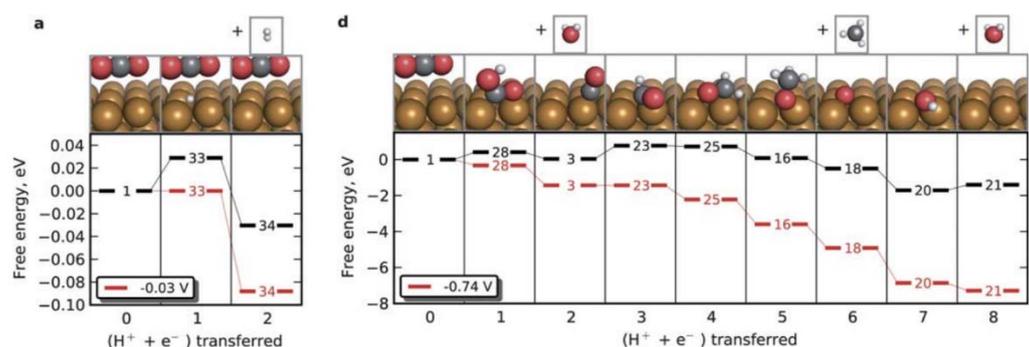


수소 발생에 대해서는 Volmer-Tafel 메커니즘과 Volmer-Heyrovsky 메커니즘이 제기되었으며[7], 촉매에 따라 다르지만 위와 같이 중간 생성물(HO^* , O^* , HOO^*)을 거쳐 산소가 발생한다. 수소 발생 반응의 깃스 자유 에너지 차이가 매우 낮기 때문에[8], 반응 속도를 결정하는 반응은 산소 발생 반응이다. 각 단계별 깃스 에너지 차이는 아래 그림처럼 촉매의 특성 혹은 걸어준 전압에 따라 변화한다[6].

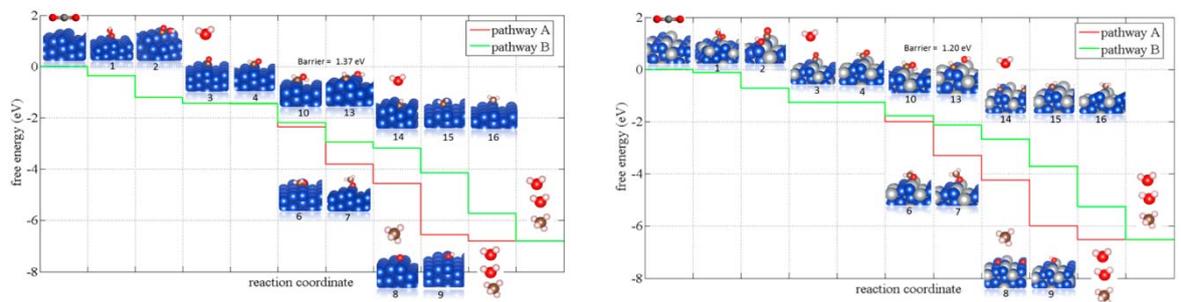


[From ref. 6]

이산화탄소 환원의 경우 보다 복잡한 반응 경로를 따르며 마찬가지로 각 단계의 깃스 에너지 차이는 걸어준 전압에 의해 결정된다[9]. 이 때문에 이산화탄소 환원에서는 일반적으로 탄화수소 생성 반응(예: CO, CH₄)은 수소 발생 반응과 경쟁 관계를 이루게 된다. 비단 구동 전압의 차이뿐만 아니라 촉매, 즉 반응 장소의 특성에 따라 반응 경로가 달라진다[10,11].



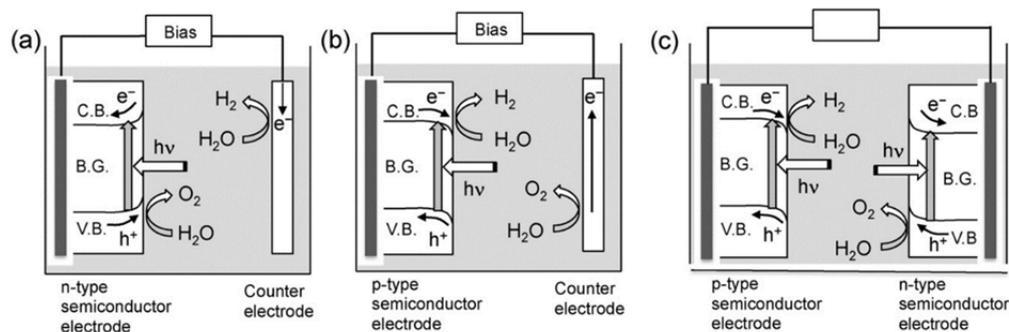
[From ref. 9]



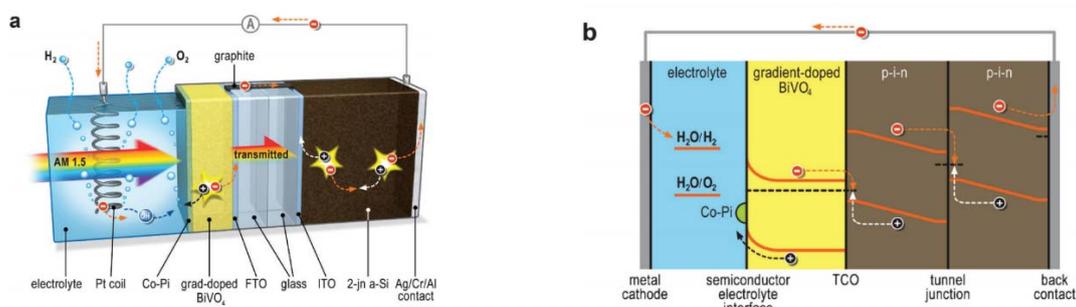
[From ref. 10]

광전기화학적 환원의 경우 광화학적 환원과 전기화학적 환원의 요소가 결합된 기술로, 전자와

정공의 형성은 광촉매를 통해 이루어지며 이들 전하 전달자의 효과적인 분리는 외부 전압 혹은 pH 차이를 통해 제어한다[12]. 광전기화학적 환원에서는 광촉매가 전극의 역할을 겸하는데, 양극 혹은 음극 하나가 광촉매로 구성되어 있거나 두 극 모두 광촉매로 구성된 경우도 존재한다. 발전된 구조에서는 전자와 정공의 효과적인 분리를 위해 태양 전지 구조가 도입되기도 한다[13].



[From ref. 12]



[From ref. 13]

References

- [1] Takashi Hisatomi *et al.*, "Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting", *Chem. Soc. Rev.* **43**, 7520-7535 (2014)
- [2] Stefano Protti *et al.*, "Photocatalytic generation of solar fuels from the reduction of H₂O and CO₂: a look at the patent literature" *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 19790-19827 (2014)
- [3] Kazuhiko Maeda, "Z-Scheme Water Splitting Using Two Different Semiconductor Photocatalysts", *ACS Catal.* **3**, 1486-1503 (2013)
- [4] Jacob Schneider *et al.*, "Thermodynamics and kinetics of CO₂, CO, and H⁺ binding to the metal centre of CO₂ reduction catalysts", *Chem. Soc. Rev.* **41**, 2036-2051 (2012)
- [5] Cong Liu *et al.*, "CO₂ Reduction on Transition Metal (Fe, Co, Ni, and Cu) Surfaces: In Comparison with Homogeneous Catalysis", *J. Phys. Chem. C* **116**, 5681-5688 (2012)
- [6] Yan Jiao *et al.*, "Design of electrocatalysts for oxygen- and hydrogen-involving energy

conversion reactions", *Chem. Soc. Rev.* **44**, 2060-2086 (2015)

[7] Carlos G. Morales-Guio *et al.*, "Nanostructured hydrotreating catalysts for electrochemical hydrogen evolution" *Chem. Soc. Rev.* **43**, 6555-6569 (2014)

[8] Egill Skúlason *et al.*, "Density functional theory calculations for the hydrogen evolution reaction in an electrochemical double layer on the Pt(111) electrode" *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 3241-3250 (2007)

[9] Andrew A. Peterson *et al.*, "How copper catalyzes the electroreduction of carbon dioxide into hydrocarbon fuels" *Energy Environ. Sci.* **3**, 1311-1315 (2010)

[10] Pussana Hirunsit, "Electroreduction of Carbon Dioxide to Methane on Copper, Copper– Silver, and Copper–Gold Catalysts: A DFT Study", *J. Phys. Chem. C* **117**, 8262–8268 (2013)

[11] Chuan Shi *et al.*, "Modeling CO₂ reduction on Pt(111)" *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 7114–7122 (2013)

[12] Ryu Abe, "Recent progress on photocatalytic and photoelectrochemical water splitting under visible light irradiation", *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **11**, 179–209 (2010)

[13] Khurram Saleem Joya and Huub J. M. de Groot, "Artificial Leaf Goes Simpler and More Efficient for Solar Fuel Generation", *ChemSusChem* **7**, 73-76 (2014)