

# 전기화학적 환원

중앙대학교 화학신소재공학부

오정현, 김수영

전기화학적 환원의 성능은 다음과 같은 전기화학적인 변수로 평가한다[1-3].

- (1) 과전압(Overpotential,  $\eta$ ): 평형 조건에서의 반응 퍼텐셜과 반응이 일어나는 퍼텐셜의 차이 ( $\eta = E - E_{eq}$ )로 필요 이상의 에너지가 소요되는 원인이다. 과전압에는 전하 전달 과전압, 물질 전달 과전압(확산, 대류 등), 반응 과전압 등이 있으며 전극 주변에서의 이온 확산에 관련된 과전압이 가장 큰 비중을 차지한다.
- (2) 패러데이 효율(Faradaic efficiency, 약어로 FE): 특정 생성물에 대한 환원 효율을 전자 전달의 관점에서 규정한 값으로 식은 다음과 같다.

$$\epsilon_{\text{Faradaic}} = \frac{z \cdot n \cdot F}{Q}$$

여기서  $z$ 는 교환된 전자 수로 반응식을 통해 계산한다. 가령  $\text{CO}_2$ 를  $\text{CH}_4$ 으로 환원하는 경우( $\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ )는 8이고, 산소 발생 반응( $2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{H}^+ + \text{O}_2$ )은 4다.  $n$ 은 원하는 생성물의 몰 수이며,  $F$ 는 패러데이 상수( $1\text{F} = 96485\text{C/mol}$ ),  $Q$ 는 흘려준 전하(C)다. 각각의 생성물에 대해 패러데이 효율을 비교하여 선택도도 계산할 수 있다.

- (3) 에너지 효율(Energetic efficiency, 약어로 EE): 특정 생성물에 대한 환원 효율을 에너지 소요 측면에서 정의한 값으로 다음과 같다.

$$\epsilon_{\text{energetic}} = \frac{E_{\text{eq}}}{E} \times \epsilon_{\text{Faradaic}} = \frac{(E_{\text{cathode}}^0 - E_{\text{anode}}^0)}{(E_{\text{cathode}}^0 - E_{\text{anode}}^0) + \eta} \times \epsilon_{\text{Faradaic}}$$

이 때  $E_{\text{eq}}$ 는 원하는 생성물을 얻기 위해 필요한 셀의 이론적 퍼텐셜,  $E$ 는 셀의 실제 구동 퍼텐셜,  $\eta$ 는 과전압,  $\epsilon_{\text{Faradaic}}$ 은 대응되는 패러데이 효율이다. 이론적 퍼텐셜은 평형 조건에서 각 전극의 퍼텐셜 차이로 나타나는데, 가령  $\text{CO}_2$ 를  $\text{CO}$ 로 환원하는 경우  $E_{\text{eq}} = -0.10\text{V} - (1.23\text{V}) = -1.33\text{V}$ , 물 분해 반응은  $E_{\text{eq}} = 0 - (1.23\text{V}) = -1.23\text{V}$ 이다.

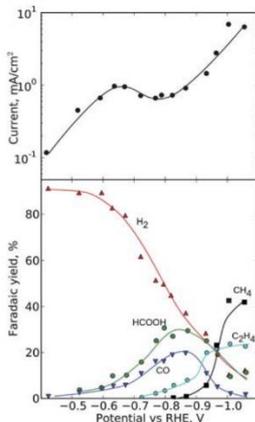
- (4) 전류 밀도(Current density, 약어로 CD): 주어진 셀 퍼텐셜에서의 전류 값을 캐소드 전극의 기하학적 면적으로 나눈 값( $\text{CD} = I/A_{\text{cathode}}$  [ $\text{mA/cm}^2$ ])으로, 전기화학적 반응 속도 즉 전환율을 나타낸다. 전류 밀도를 생성물의 FE와 곱하면 그 생성물에 대한 부분 전류 밀도를 얻는다.
- (5) 전환 수(Turnover number, 약어로 TON): 촉매론적 관점에서의 효율로, 촉매의 반응 장소 당 반응한 분자의 수 비율로 정의한다. 그러나 실제로 반응 장소를 계산하는 것은 어렵기

때문에, 유기 분자 혹은 킬레이트를 촉매로 사용하는 경우에 대해서 다음을 TON으로 새롭게 정의한다.

$$\text{TON} = \frac{\text{the number of molecules transformed by the catalytic reaction}}{\text{the number of catalyst molecules employed in reaction}}$$

(6) 전환 빈도(Turnover frequency, 약어로 TOF): TON을 시간으로 나눈 값으로, 단위 시간 당 전환비를 의미하며, 단위는  $[s^{-1}]$ 나  $[h^{-1}]$ 로 나타낸다.

초기의 전기화학적 환원은 별도의 촉매가 없이 금속 전극을 촉매로 삼아 이루어졌다. 이산화탄소 환원의 전체 반응 경로 상에서 존재하는 에너지 장벽은  $CO_2$ 가  $CO_2^-$ 로 환원되는 단계와  $CO$ 가 환원되는 단계에서 가장 높으므로[4],  $CO_2$ 와 금속의 결합력 및  $CO$ 의 환원 가능성이 가장 중요하다. 전이 금속은 원자의 d 오비탈이  $CO_2$ 의  $\pi^*$  오비탈과 상호작용하여 전자를 전달할 수 있는 환경을 갖추는데[5], Sabatier 원리에 의하면 너무 약한 결합으로는 반응물의 흡착이 불가능하고 너무 강한 결합 조건에서는 생성물이 해리되기 어렵다. 이로 인해 같은 계열의 전이금속이라고 하더라도 물질과의 결합력 차이로 인해 주된 생성물이 다르다[6-8]. 또한 같은 금속이라고 해도 외부 기전력에 따라 각 상태의 자유 에너지가 변하기 때문에 생성되는 물질의 비율에 차이가 발생한다[4].



[from Ref. 4]

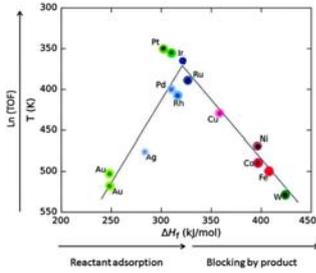
electrode	V vs RHE	Faradaic yield, %				
		hydrocarbons/ organics <sup>a</sup>	CO	HCOOH	H <sub>2</sub>	total
Ni	-1.09	2.1	0.0	1.4	88.9	92.4
Cu	-1.05	72.3	1.3	9.4	20.5	103.5
Pd	-0.81	2.9	28.3	2.8	26.2	60.2
Ag	-0.98	0.0	81.5	0.8	12.4	94.6
Pt	-0.68	0.0	0.0	0.1	95.7	95.8
Au	-0.75	0.0	87.1	0.7	10.2	98.0

<sup>a</sup>Predominantly CH<sub>4</sub>, but also including C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>OH, CH<sub>3</sub>CHO, and C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>CHO.

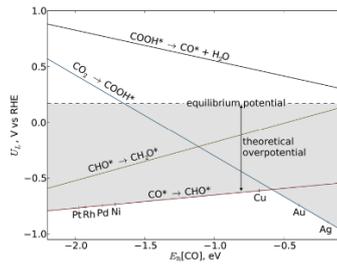
[from Ref. 6]

촉매의 성능을 흡착 에너지(즉 생성 엔탈피)와 온도의 관계 양상을 통해 비교한 것이 volcano plot인데, 그 양상이 화산과 같다고 하여 붙여진 이름이다. 다른 형태로 '결합 에너지 vs. 전류 밀도(또는 TOF)'와 '결합 에너지 vs. 한계 퍼텐셜'이 존재하며, 전자는 촉매의 성능을 직접적으로 비교할 수 있고 후자는 이론적인 과전압을 계산할 수 있다[6,9-11].

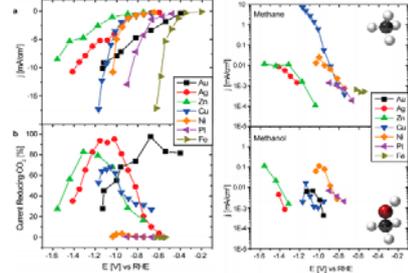
실제 과전압은 전기화학분석 장비로 퍼텐셜 대비 전류 밀도를 플롯함으로써 추정할 수 있으며, 적은 과전압에서 높은 전류가 흐르는 사실로부터 환원이 잘 일어남을 알 수 있다. 그러나 이산화탄소에서는 수소 발생이 경쟁적으로 일어나기 때문에 실제로 이산화탄소가 환원되는 정도와 전류 밀도가 일치하지는 않는다. 더불어 여러 생성물이 함께 발생하기 때문에 각 물질에 대한 전류 밀도를 따로 계산해야 한다[11]. 한편, Savéant 등은 TOF와 과전압이 밀접한 관련이 있음을 규명하고 이에 대한 관계식을 고안하였다[12].



[from Ref. 9]

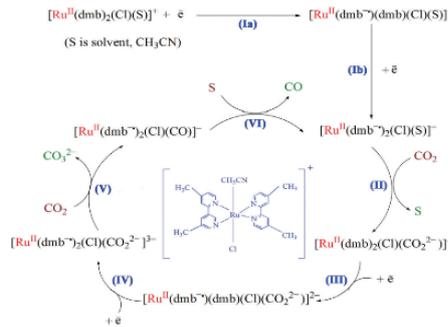


[from Ref. 6]

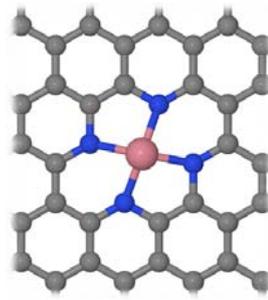


[from Ref. 11]

킬레이트 화합물의 경우 전이 금속을 중심에 품고 있는데, 전이 금속과 배위 결합을 이루고 있는 리간드는 전이 금속과 CO<sub>2</sub>가 결합한 전이 상태를 안정화시키거나, 전이 금속과 연결된 탄소 원자가 전이 금속과 함께 CO<sub>2</sub>와 결합하는 등의 방법으로 이산화탄소의 환원을 가능케 한다[5,13]. 이와 더불어 그래핀 층 사이의 구조가 포르피린의 형태로 변하여 전이 금속을 함유하고 있는 물질의 경우, 전이 금속의 d orbital DOS가 단순히 fcc (111) 구조를 이룰 때 보다 향상되어 이산화탄소의 환원에 적용될 수 있음이 이론적으로 예견되었다[14].



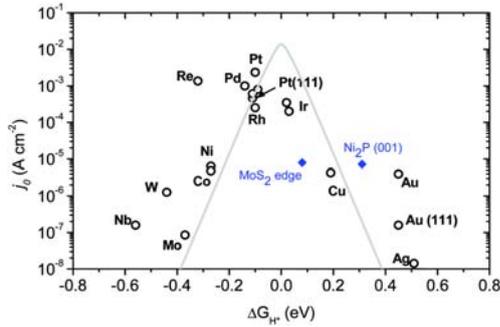
[from Ref. 13]



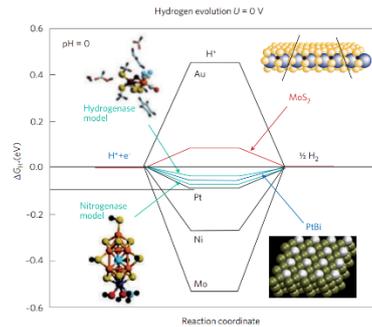
metal	path	potential (V)	PDS
Cu	CH <sub>3</sub> OH	-1.72	CH <sub>3</sub> O(aq) → CH <sub>2</sub> O
Ag	CH <sub>3</sub> OH	-1.01	CHO* → CH <sub>2</sub> O(aq)
Au	CH <sub>3</sub> OH	-1.94	CO* → CHO*
Ni	CH <sub>3</sub> OH	-1.73	CH <sub>3</sub> O(aq) → CH <sub>2</sub> O
Pd	CH <sub>3</sub> OH	-1.99	CH <sub>3</sub> O(aq) → CH <sub>2</sub> O*
Pt	CH <sub>4</sub>	-6.32	CHOH* → CH*
Co	CH <sub>3</sub> OH	-0.20	CH <sub>3</sub> O(aq) → CH <sub>2</sub> OH*
Rh	CH <sub>3</sub> OH	-0.19	CHO* → CH <sub>2</sub> O(aq)
Ir	CH <sub>3</sub> OH	-0.52	CHO* → CH <sub>2</sub> O(aq)
Fe	CH <sub>4</sub>	-0.93	CO* → CHO*
Ru	CH <sub>4</sub>	-1.22	CO* → CHO*
Os	CH <sub>4</sub>	-1.35	CO* → CHO*
Mg	CH <sub>3</sub> OH	-1.29	CO* → CHO*
Al	CH <sub>4</sub>	-1.17	CH <sub>3</sub> O* → O*
Ga	CH <sub>4</sub>	-0.94	CH <sub>3</sub> O* → O*

[from Ref. 14]

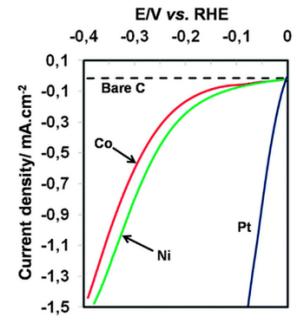
물 분해에서의 촉매 성능은 수소 발생과 산소 발생의 두 관점에서 평가해야 하는데, 수소 발생 반응(HER) 측면에서는 Pt가 가장 효과적이다. 수소 발생 반응은 촉매 표면에 수소가 흡착되는 단계를 거쳐서 일어나는데[15], d-band 모델에 따르면 금속의 d-state와 수소의 valence state의 상호작용에 의해 수소의 화학적 흡착이 이루어진다. 따라서 d-state DOS가 높을수록 수소와 금속 표면이 강하게 결합하는데, 가령 Pt와 Ni는 Au 및 Cu보다도 d-state DOS가 높기 때문에 수소가 잘 흡착될 수 있다. 다만 과한 흡착력은 표면에서의 H<sub>2</sub> 이탈을 방해하므로 수소 발생의 또 다른 장벽으로 작용한다. Pt는 수소와 적절하게 흡착하므로 반응 과정 사이에 존재하는 에너지 장벽이 충분히 낮으며[17], 그 결과 다른 금속 촉매보다 효과적으로 수소 흡착 및 H<sub>2</sub> 이탈이 가능하다[18].



[from Ref. 15]

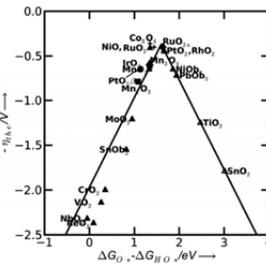


[from Ref. 17]

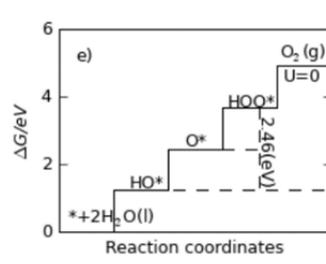


[from Ref. 18]

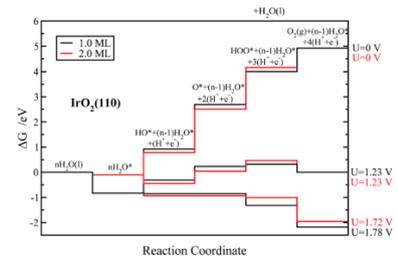
산소 발생 반응(OER)의 측면에서 Pt 자체의 성능은 크게 우월하지 않으며 금속 산화물인 IrO<sub>2</sub>나 RuO<sub>2</sub>가 높은 성능을 보인다[19]. OER은 비자발적인 반응으로 1.23 V 구동 조건에서 깃스 자유 에너지 차이가 없어지는데[20], IrO<sub>2</sub>나 RuO<sub>2</sub>는 1.23 V 조건에서 이상적인 촉매에 근접하며 1.7 V 조건에서 깃스 자유 에너지가 감소하는 경향을 띄게 되어 가장 활성이 높다[21].



[from Ref. 19]

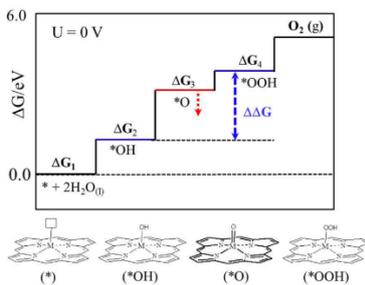


[from Ref. 20]

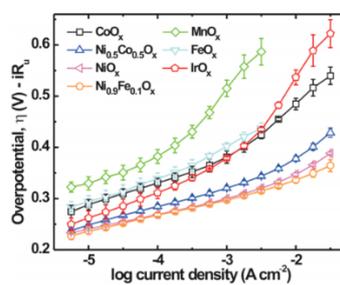


[from Ref. 21]

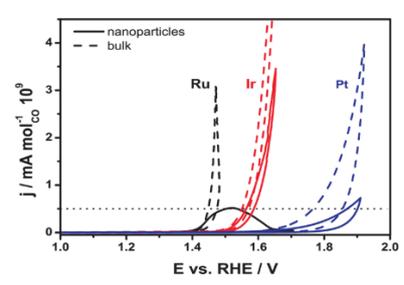
그러나 이러한 물질은 가격, 안정성 등의 측면에서 단점이 존재하므로 이를 극복하기 위한 시도가 이어졌다. 그 중 하나는 금속 포르피린 구조를 이용하는 것으로, 주변 포르피린 작용기의 효과로 인해 OER의 활성화 에너지가 감소, 보다 원활한 반응이 가능해진다[22]. 또다른 예로는 FeO<sub>x</sub>나 NiO<sub>x</sub>와 같은 금속 산화물과 둘의 조성을 제한한 Fe<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>O와 같은 물질로, 조성을 조절하는 것을 통해 촉매 활성을 향상시킬 수 있는데[23], 마찬가지로 LaCoO<sub>3</sub>와 같은 페로브스카이트 결정성 물질에서도 조성 제어를 통해 활성화 에너지를 낮추어 낮은 과전압에서의 OER이 가능하다[24]. 뿐만 아니라 같은 금속이라도 나노 입자 사이즈에서는 다른 촉매 활성을 보인다[25].



[from Ref. 22]



[from Ref. 23]



[from Ref. 25]

## [References]

- [1] J. Albo *et al.*, "Towards the electrochemical conversion of carbon dioxide into methanol", *Green Chem.* **17**, 2304–2324 (2015)
- [2] Huei-Ru 'Molly' Jhong *et al.*, "Electrochemical conversion of CO<sub>2</sub> to useful chemicals: current status, remaining challenges, and future opportunities", *Current Opinion in Chemical Engineering* **2**, 191–199 (2013)
- [3] Devin T. Whipple and Paul J. A. Kenis, "Prospects of CO<sub>2</sub> Utilization via Direct Heterogeneous Electrochemical Reduction", *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 3451–3458 (2010)
- [4] Andrew A. Peterson *et al.*, "How copper catalyzes the electroreduction of carbon dioxide into hydrocarbon fuels", *Energy Environ. Sci.* **3**, 1311–1315 (2010)
- [5] Ting Fan *et al.*, "Theoretical studies of reactions of carbon dioxide mediated and catalysed by transition metal complexes", *Chem. Commun.* **48**, 10808–10828 (2012)
- [6] Andrew A. Peterson and Jens K. Nørskov, "Activity Descriptors for CO<sub>2</sub> Electroreduction to Methane on Transition-Metal Catalysts", *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 251–258 (2012)
- [7] Alain Goeppert *et al.*, "Recycling of carbon dioxide to methanol and derived products – closing the loop", *Chem. Soc. Rev.* **43**, 7995–8048 (2014)
- [8] Cong Liu *et al.*, "CO<sub>2</sub> Reduction on Transition Metal (Fe, Co, Ni, and Cu) Surfaces: In Comparison with Homogeneous Catalysis", *J. Phys. Chem. C* **116**, 5681–5688 (2012)
- [9] Emil Roduner, "Understanding catalysis", *Chem. Soc. Rev.* **43**, 8226–8239 (2014)
- [10] Heine A. Hansen *et al.*, "Understanding Trends in the Electrocatalytic Activity of Metals and Enzymes for CO<sub>2</sub> Reduction to CO", *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 388–392 (2013)
- [11] Kendra P. Kuhl *et al.*, "Electrocatalytic Conversion of Carbon Dioxide to Methane and Methanol on Transition Metal Surfaces", *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 14107–14113 (2014)
- [12] Cyrille Costentin *et al.*, "A Local Proton Source Enhances CO<sub>2</sub> Electroreduction to CO by a Molecular Fe Catalyst", *Science* **338**, 90–94 (2012)
- [13] Chihiro Maeda *et al.*, "Recent progress in catalytic conversions of carbon dioxide", *Catal. Sci. Technol.* **4**, 1482–1497 (2014)
- [14] Vladimir Tripkovic *et al.*, "Electrochemical CO<sub>2</sub> and CO Reduction on Metal-Functionalized Porphyrin-like Graphene", *J. Phys. Chem. C* **117**, 9187–9195 (2013)
- [15] Carlos G. Morales-Guio *et al.*, "Nanostructured hydrotreating catalysts for electrochemical

hydrogen evolution", *Chem. Soc. Rev.* **43**, 6555-6569 (2014)

[16] Federico Calle-Vallejo *et al.*, "Tailoring the catalytic activity of electrodes with monolayer amounts of foreign metals", *Chem. Soc. Rev.* **42**, 5210-5230 (2013)

[17] J. K. nørskov *et al.*, "Towards the computational design of solid catalysts", *Nature chemistry* **1**, 37-46 (2009)

[18] Phong D. Tran *et al.*, "Enhancing the photocatalytic efficiency of TiO<sub>2</sub> nanopowders for H<sub>2</sub> production by using non-noble transition metal co-catalysts", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 11596-11599 (2012)

[19] E. Fabbri *et al.*, "Developments and perspectives of oxide-based catalysts for the oxygen evolution reaction" *Catal. Sci. Technol.* **4**, 3800-3821 (2014)

[20] Isabela C. Man *et al.*, "Universality in Oxygen Evolution Electrocatalysis on Oxide Surfaces", *ChemCatChem* **3**, 1159 – 1165 (2011)

[21] S. Siahrostami and A. Vojvodic, "Influence of Adsorbed Water on the Oxygen Evolution Reaction on Oxides", *J. Phys. Chem. C* **119**, 1032–1037 (2015)

[22] Mu-Jeng Cheng *et al.*, "How to Chemically Tailor Metal-Porphyrin-Like Active Sites on Carbon Nanotubes and Graphene for Minimal Overpotential in the Electrochemical Oxygen Evolution and Oxygen Reduction Reactions", *J. Phys. Chem. C* **118**, 29482–29491 (2014)

[23] Min-Ho Seo *et al.*, "Design of highly active perovskite oxides for oxygen evolution reaction combining experimental and ab-initio studies", *ACS Catalysis*, *Just Accepted*, DOI: 10.1021/acscatal.5b00114

[24] Lena Trotochaud *et al.*, "Solution-Cast Metal Oxide Thin Film Electrocatalysts for Oxygen Evolution", *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 17253–17261 (2012)

[25] Tobias Reier *et al.*, "Electrocatalytic Oxygen Evolution Reaction (OER) on Ru, Ir, and Pt Catalysts: A Comparative Study of Nanoparticles and Bulk Materials", *ACS Catal.* **2**, 1765–1772 (2012)