

이산화탄소 환원 최신 연구 동향(1): 나노 구조 설계

중앙대학교 화학신소재공학부

오정현, 김수영

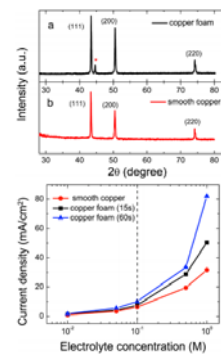
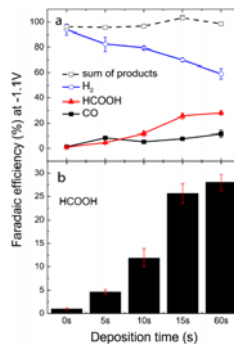
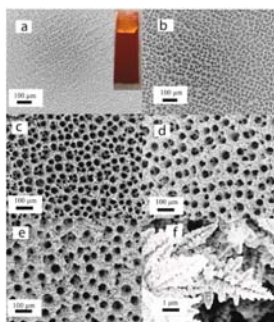
효과적인 이산화탄소 환원을 위한 방법 중 하나는 전극 혹은 촉매를 나노 구조로 새롭게 설계하여 도입하는 것이다. Cu는 이산화탄소를 메탄으로 환원하는데 적절한 금속이지만, 물질 구조에 따라 환원 성능이 달라진다는 특징을 보이고 있다[1]. 이 때문에 표면적을 넓혀 환원 효율을 증대시키거나 방향성을 가진 구조를 개발함으로써 선택도를 높이려는 시도가 이어져왔다.

catalyst	electrolyte	experimental conditions	faradic efficiencies (%)							C ₂ H ₄ /CH ₄
			C ₂ H ₄	C ₂ H ₅ OH	C ₂ H ₆	CO	CH ₄	formic acid	other C ₂	
polycrystalline Cu ¹⁷	0.1 M KHCO ₃	-5 mA/cm ²	30.1	6.9	N.R.	2.0	29.4	9.7	3.0	1.0
polycrystalline Cu ¹⁸	0.1 M KHCO ₃	-1.05 V vs RHE	26.0	9.8	N.R.	1.1	24.4	2.1	4.8	1.1
Cu(100) ²⁷	0.1 M KHCO ₃	-5 mA/cm ²	40.4	9.7	N.R.	0.9	30.4	3.0	7.7	1.3
Cu(S)-[4(100) × (111)] ²⁷	0.1 M KHCO ₃	-5 mA/cm ²	50.0	7.4	N.R.	1.1	5.0	4.6	14.1	10
Cu mesocrystals ²⁶	0.1 M KHCO ₃	-0.99 V vs RHE	27.2	N.R.	N.R.	0.55	1.47	4.3	N.R.	18
Cu-halide confined mesh ²³	3 M KX (X = Br, I, or Cl)	-2.4 V vs Ag/AgCl	60.5-79.5	1.6-1.9	0.8-2.8	1.8-2.8	4.3-6.6	0.1-0.7	0.1-0.6	9-17
electrodeposited Cu ₂ O ²¹	0.1 M KHCO ₃	-1.1 V vs RHE	12-33	N.R.	0-9	1-3	0-4	22	N.R.	8-12
electrodeposited Cu ₂ O ²⁸	0.5 M KHCO ₃	-1.82 V vs Ag/AgCl	26	N.R.	N.R.	6	1	8	N.R.	26
Cu nanoparticles ¹⁹	0.1 M KClO ₄	-1.1 V vs RHE	36	N.R.	~1	34	1	N.R.	N.R.	36

^aC₂, contains all other compounds with ≥2 carbon atoms. N.R.: not reported.

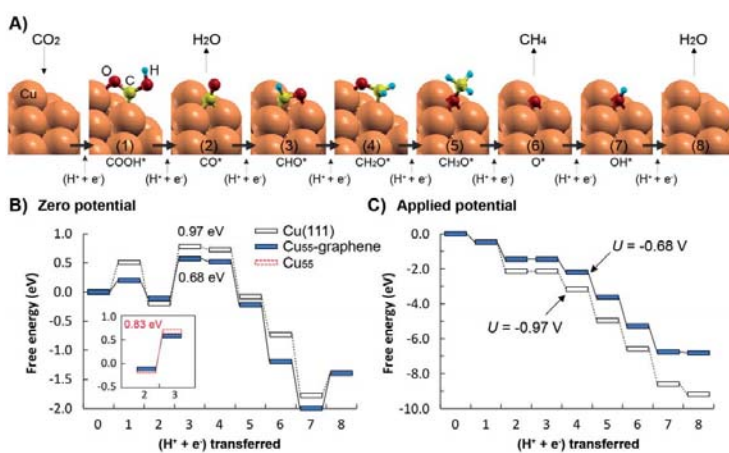
[from Ref. 1]

그 중 하나는 Electrodeposition을 통한 Cu nanofoam의 합성으로, 이 물질은 기존의 Cu 기판과 확연히 다른 환원 특성을 보인다[2]. Nanofoam은 평판 구조와 달리 표면적이 크며 이 때문에 더 많은 반응이 가능하다. XRD 분석 결과 nanofoam의 형태일 때 보다 많은 (200)이 확인되었으며, DFT 계산 결과로 미루어 볼 때 (200)은 formate 중간 생성물을 거쳐 HCOOH로 환원되는 반응의 지점이다. 실험 결과도 두꺼운 nanofoam일수록(즉 표면적 넓어질수록) HCOOH의 패러데이 효율이 증가하는 것으로 나타나 이를 입증하고 있다.

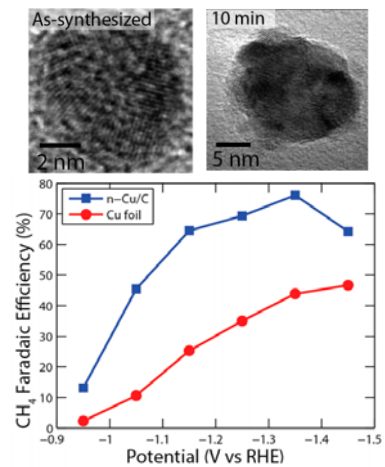


[from Ref. 2]

다른 나노 입자가 벌크 물질과 확연히 다른 특성을 보이는 것처럼 Cu 나노 입자 또한 전기화학적으로 다른 특성을 보인다. 특히 그래핀 지지체 위에 분산되어 있는 Cu 나노 입자는 두가지 반응 결정 단계의 활성화 에너지를 대폭 낮추어 보다 낮은 overpotential에서도 CH₄의 합성이 가능하다는 사실이 이론적으로 제기되었는데[3], 실제로 7 nm 정도의 Cu 나노 입자를 합성하여 glassy carbon 표면에 분산시킨 뒤 전기화학적으로 분석한 결과 단순한 Cu foil보다 더 많은 CH₄를 생성함이 밝혀졌다[4]. 또한 1시간 동안의 환원 이후 전류 밀도가 11% 감소한 Cu foil과 달리 Cu 나노 입자는 단 3%만 감소하는 등 더 높은 안정성을 보였다. 나노 입자가 응집되어 그 크기가 증가할수록 메탄 환원 성능이 감소하는 경향을 보이기 때문에, 뛰어난 환원 성능은 나노 입자 자체의 특징에서 기인한 것으로 판명되었다.

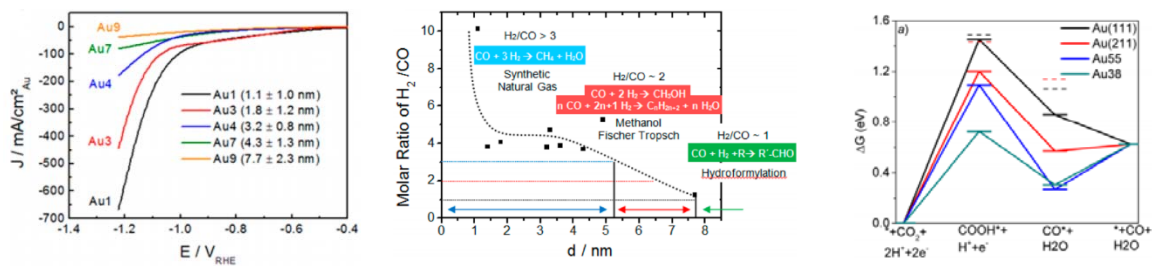


[from Ref. 3]



[from Ref. 4]

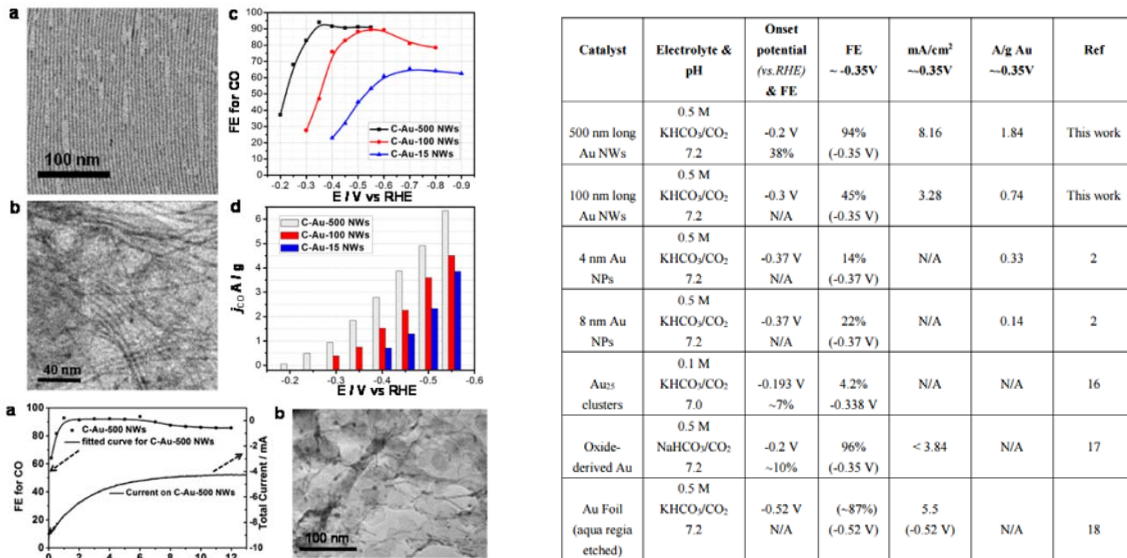
비단 Cu 뿐만 아니라 다른 금속도 비슷한 시도가 있었다. 그 중 Au 나노 입자의 크기에 따른 이산화탄소 환원 성능을 규명한 연구를 통해 나노 입자의 크기가 작아질수록 더욱 효과적인 환원이 가능하다는 사실이 확인되었다[5]. 입자의 크기가 작아질수록 전류 밀도는 증가하며, 주된 반응이 formate 생성에서 메탄올, 메탄으로 치우침이 확인되었다. DFT를 통한 자유 에너지 계산 결과는 bulk Au에 비해 Au 나노 입자에서 CO₂ 환원 과정에서 넘어야 하는 에너지 문턱이 크게 감소하기 때문인 것으로 밝혀졌다.



[from Ref. 5]

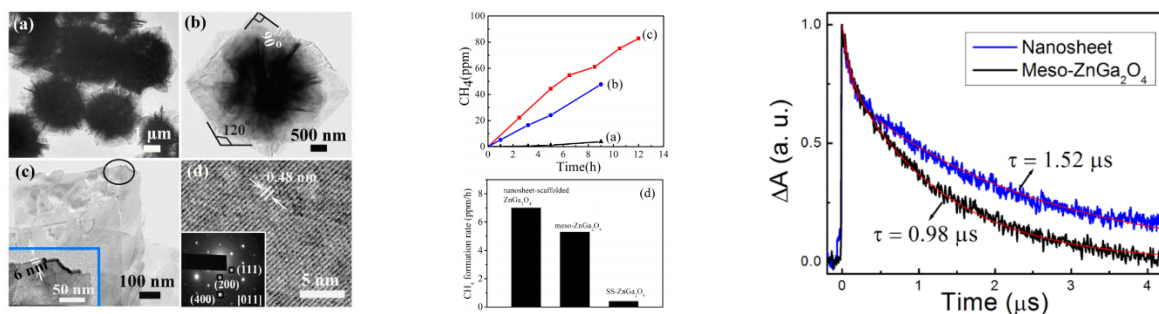
한편, Au 나노 와이어 또한 나노 입자처럼 효과적인 이산화탄소 환원이 가능하다[6]. 나노 와이어는 길이가 길어질수록 corner 대비 edge 부분이 많아 특정 금속 면에 의한 선택적인 반응을

유도할 수 있다. 실험 결과 또한 길이가 길어짐에 따라 CO에 대한 패러데이 효율이 증가하는 것을 보여주고 있으며, 이론적으로 확인된 각 화학종과 Au의 결합 에너지 또한 Au 나노 와이어에 서의 CO 방출이 효과적임을 시사하고 있다. 비단 환원 성능이 높을 뿐만 아니라, 12시간의 오랜 구동에서도 안정적인 성능을 보여주고 있다.



[from Ref. 6]

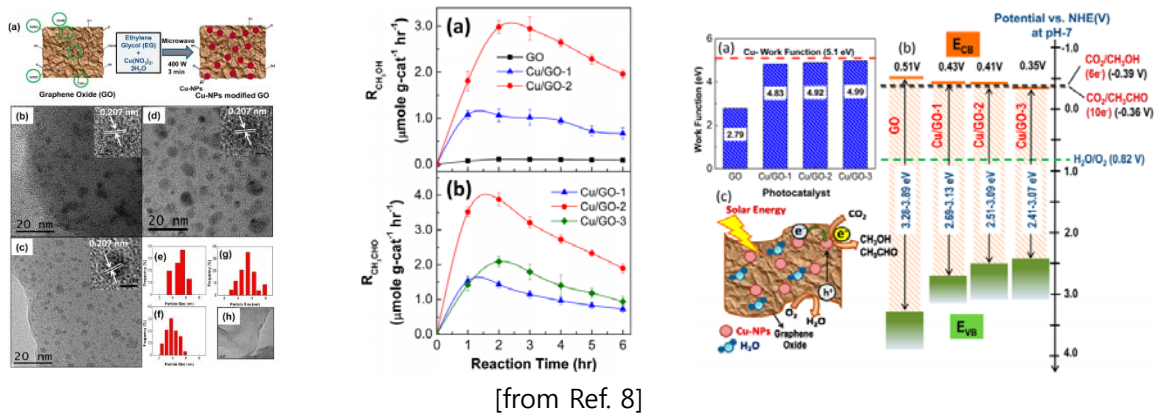
광촉매를 통해 이산화탄소를 환원하려는 접근법에서도 나노 구조 물질의 도입을 통해 괄목할 만한 결과가 여럿 보고되었다. 가령, ZnGa₂O₄로 이루어진 단결정 나노 박막 구조체를 통해 이산화탄소를 메탄으로 환원하는데 성공한 사례가 보고된 바 있다[7]. 이 물질은 {110} facet이 약 99% 이상이며 자체 구조도 표면적이 극대화된 형태이기 때문에 촉매로서 이상적이고, 다공성 구조의 ZnGa₂O₄보다도 더 많은 메탄을 생성한다. 이는 구조체의 표면적이 더 넓고 빛을 잘 흡수할 수 있는 형태이기 때문이다. 이와 더불어 구조적 특성에 의해 효과적인 전하 분리가 가능하며, 전하 전달자가 손실되지 않고 표면까지 이동하는데다 그레인 경계가 극히 드물어 재결합 빈도도 낮아 표면에서 더 많은 환원 반응이 일어날 수 있다.



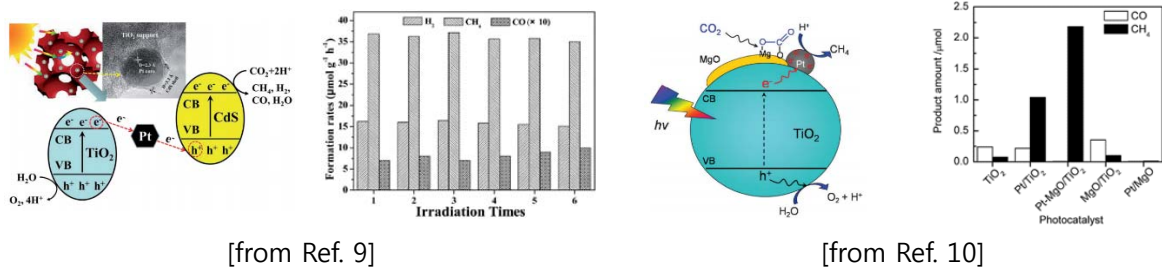
[from Ref. 7]

하나의 물질을 단독으로 이용하지 않고 여러 물질을 복합적으로 이용하는 경우, 특히 나노 입자를 활용하는 경우는 지지체와의 시너지 효과를 노리기도 한다. 일례로, GO를 지지체로 삼는 Cu

나노 입자를 통해 이산화탄소를 메탄올 혹은 아세트 알데히드로 환원하는데 성공하였다[8]. GO 자체는 이산화탄소의 환원보다 물 분해에 적합한 물질인데, 표면에 Cu 나노 입자를 분산시킬 경우 GO의 에너지 레벨이 조정되어 이산화탄소의 광화학적 환원이 가능하도록 변형된다. 다만 단순히 Cu 나노 입자가 환원에 핵심적인 역할을 하는 것이 아니라, GO의 특성이 변함에 따라 선택도에도 차이가 발생하게 된다.



더 발전된 형태로 core-shell 구조의 나노 입자를 도입하기도 한다. Pt@CdS core-shell 나노 입자가 부착된 TiO₂는 보다 높은 환원 성능을 보였으며, 복합 구조가 아닌 물질과 달리 수소보다 메탄을 많이 생성하였다[9]. TiO₂의 3차원적으로 배열된 다공성 구조는 빛의 포집을 늘리며, 지지체-core-shell 구조는 광여기된 전자 전달자의 효과적인 분리를 가능케 한다. 그 결과 TiO₂는 산소 발생 반응의 지점이 되며, Pt는 여기된 전자를 전달하고, CdS는 이산화탄소 환원의 지점이 된다. 이와 유사하게 Pt-TiO₂ 물질에 MgO를 추가로 부착하여 메탄의 생성이 가능하다는 결과도 보고되었다[10]. 마찬가지로 Pt-MgO/TiO₂의 복합 구조에서만 선택적인 메탄 생성의 특성이 나타나며, 이외의 구조에서는 CO와 같은 다른 물질도 생성됨이 확인되었다. 그러나, 복합 구조에서 각 물질의 역할은 고정되어 있는 것이 아니라 다소 유동적이다. Pt@CdS/TiO₂ 구조에서는 Pt가 전자 전달의 통로였으나, Pt-MgO/TiO₂에서는 Pt가 환원 지점이 된다.



[References]

- [1] Dan Ren *et al.*, "Selective Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Ethylene and Ethanol on Copper(I) Oxide Catalysts", *ACS Catal.* **5**, 2814-2821 (2015)
- [2] Sujat Sen *et al.*, "Electrochemical Reduction of CO₂ at Copper Nanofoams", *ACS Catal.* **4**, 3091-3095 (2014)
- [3] Dong-Hee Lim *et al.*, "Carbon dioxide conversion into hydrocarbon fuels on defective graphene-supported Cu nanoparticles from first principles", *Nanoscale* **6**, 5087-5092 (2014)
- [4] Karthish Manthiram *et al.*, "Enhanced Electrochemical Methanation of Carbon Dioxide with a Dispersible Nanoscale Copper Catalyst", *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 13319–13325 (2014)
- [5] Hemma Mistry *et al.*, "Exceptional Size-Dependent Activity Enhancement in the Electroreduction of CO₂ over Au Nanoparticles", *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 16473–16476 (2014)
- [6] Wenlei Zhu *et al.*, "Active and Selective Conversion of CO₂ to CO on Ultrathin Au Nanowires", *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 16132–16135 (2014)
- [7] Qi Liu *et al.*, "Single-Crystalline, Ultrathin ZnGa₂O₄ Nanosheet Scaffolds To Promote Photocatalytic Activity in CO₂ Reduction into Methane", *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 2356–2361 (2014)
- [8] Indrajit Shown *et al.*, "Highly Efficient Visible Light Photocatalytic Reduction of CO₂ to Hydrocarbon Fuels by Cu-Nanoparticle Decorated Graphene Oxide", *Nano Lett.* **14**, 6097–6103 (2014)
- [9] Yuechang Wei *et al.*, "3D ordered macroporous TiO₂-supported Pt@CdS core-shell nanoparticles: design, synthesis and efficient photocatalytic conversion of CO₂ with water to methane", *J. Mater. Chem. A* **3**, 11074–11085 (2015)
- [10] Shunji Xie *et al.*, "Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O: significant enhancement of the activity of Pt-TiO₂ in CH₄ formation by addition of MgO", *Chem. Commun.* **49**, 2451-2453 (2013)