

## 전기화학환원에 의한 이산화탄소의 수소화 반응연구

심규성, 김종원, 김연순, 명광식

한국에너지기술연구소  
대전광역시 유성구 장동 71-2, 305-343

### A study on the electrochemical reduction of carbon dioxide

Kyu-Sung Sim, Jong-Won Kim, Yeon-Soon Kim, Kwang-Sik Myeong

Korea Institute of Energy Research  
71-2, Jang-Dong, Yusong-Ku, Taejon 305-343, Korea

### 초 록

지구온난화방지를 위한 이산화탄소 고정화 기술로는 주로 접촉수소화에 의한 탄화수소의 제조가 주로 연구, 검토되고 있으나 값비싼 수소의 확보가 큰 걸림돌로 작용하고 있으며, 기타 해조류 합성 등에 의한 생물학적 고정화 방법도 연구되고 있다. 전기화학적 환원에 의한 이산화탄소 고정화 방법은 전해질 용액중 촉매전극으로 전기화학반응을 일으켜 이산화탄소를 메탄, 에탄, 알코올 등으로 전환시키는 것으로 접촉수소화 방법과 같은 원리로 생각할 수 있으나 전기분해와 동시에 수소화 반응을 일으키므로 장치가 간단하고 심야의 잉여전력을 이용할 수 있는 등의 장점으로 최근 연구개발이 이루어지고 있다.

본 연구에서는 환원전극으로 구리 및 페롭스카이트( $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_3$ ) 분말을 시료로 하여

제조한 전극을 사용하였고, 기준전극으로는 Ag/AgCl, 상대전극으로는 백금전극을 사용하였다. 전해액은 KHCO<sub>3</sub> 수용액에 이산화탄소를 포화시키고 이를 반응조에 순환시키는 연속흐름식 전해환원시스템을 사용하였다. 환원전극의 크기는 2×2cm, 상대전극의 크기는 2×6cm의 것을 사용하였고, 전해환원 결과 얻어지는 기상의 생성물과 액상의 생성물을 분석하였다. 또한 전해질의 농도, 페롭스카이트 전극의 제조방법에 따라 환원전류의 크기 및 반응생성물의 종류와 발생량을 측정하였다.

## Abstract

The catalytic hydrogenation of carbon dioxide has been studied for the fixation of carbon dioxide to mitigate global warming problems, but it needed hydrogen, which the price is still high. Recently, the electrochemical reduction of carbon dioxide has been drawn attractions because carbon dioxide could be converted to the valuable chemicals such as methane, ethane and alcohols electrochemically in the electrolyte solution using a catalytic electrode. This system is simple because the water electrolysis and hydrogenation take place at the same time using the surplus electricity at midnight.

In this work, a continuous electrochemical reduction system was fabricated, which was composed of the reduction electrode(copper or perovskite type, 2×2 cm<sup>2</sup>), reference electrode(platinum, 2×6 cm<sup>2</sup>), standard electrode(Ag/AgCl), and potassium bicarbonate electrolyte solution saturated with carbon dioxide. The quality and quantity of the products and reduction current were analyzed, according to the electrolyte concentration and electrode type.

## 1. 서론

대기중 이산화탄소의 농도증가에 따른 지구온난화를 방지하기 위한 대책기술로 화석연료의 연소시 발생하는 이산화탄소를 분리하여 회수하고, 이를 고정화시키는 방법들이 널리 연구되고 있다. 이산화탄소의 고정화를 위하여는 접촉수소화법, 광화학법, 미생물이용법, 전해환원법 등과 같이 이산화탄소를 다른 화합물의 형태로 고정화시키거나, 이산화탄소를 액체 또는 고체의 형태로 심해중이나 폐광도 등에 저장하는 기술들이 추진되고 있다.

전기화학환원에 의한 이산화탄소의 고정화 기술은 현재 대량으로 이산화탄소를 고정화시킬 수 있는 가장 유망한 방법중의 하나로 생각되는 접촉수소화법에서처럼 별도의 값비싼 수소원과 촉매반응 공정이 필요하지 않으며, 비교적 간단한 이산화탄소의 전해환원반응 장치만으로 이산화탄소를 메탄, 개미산, 메탄올, 에탄올 등의 화합물로 전환시킬 수 있으므로 최근에 이를 위한 기초연구들이 많이 수행되고 있으며, 아직까지는 극히 소규모의 실험실적 연구가 이루어지고 있다.<sup>1-5)</sup>

이산화탄소의 전해환원방법은 이산화

탄소를 KOH나  $\text{KHCO}_3$  등의 수용액에 흡수, 포화시키고 금속전극을 사용하여 이를 전기화학적으로 환원시켜 일산화탄소, 메탄, 에틸렌, 메탄올, 포름산 등의 생성물을 얻는 것이다. 환원전극으로는 여러 가지의 금속들이 사용되고 있으며, 지금까지 발표된 자료에 의하면  $\text{KHCO}_3$  수용액중에서 Zn, Cd, Sn, Pb 전극은 주로 개미산을 생성하고, Ag와 Au는 일산화탄소를 Cu는 메탄을 주로 생성하는 것으로 알려졌다.<sup>6)</sup> 또한 Cu 전극의 경우에는 일산화탄소의 전해환원으로 메탄, 에틸렌 및 알코올들이 생성되는 것으로 알려짐에 따라 이산화탄소의 전해환원에서 CO나 CO 관련 물질들이 탄화수소나 알코올류를 형성하는데 중요한 역할을 하는 것으로 보인다.<sup>7)</sup>

이산화탄소의 물에 대한 용해도는 25°C, 1기압에서  $0.033\text{mol/dm}^3$ 으로 작으므로 이산화탄소 수용액을 전해환원시킬 경우 높은 전해밀도가 요구되는 전해반응에서는 반응속도에 제약을 받게된다. 그러나 연료전지에 사용하기 위하여 개발된 금속과 금속혼합물과 같은 전자촉매를 포함하는 기체확산 촉매전극을 사용할 경우 기체상태의 이산화탄소를 직접 환원시킬 수 있으므로, 이같은 전극을 이용하면 높은 전류밀도에서도 이산화탄소의 환원이 가능하다.

Harty 등은 금속 Phthalocyanine과 Pb가 혼합된 기체확산 전극을 사용하여 1기압 상태의 이산화탄소를 전해환원시킨 결과 전류밀도  $115\text{mA/cm}^2$ 에서 Faraday 효율이 100%로 개미산을 얻는데 성공하였다.<sup>8,9)</sup> 한편 Cook 등은<sup>10)</sup> 구리가 혼합된 기체확산 전극을 사용하여 전류밀도  $400\text{mA/cm}^2$ 에서 각각 Faraday 효율이 9%와 69%로 메탄과 에틸렌을 얻을 수 있었으며, 더욱이 이들은  $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$ 가

포함된 기체확산 전극으로 전류밀도  $180\text{mA/cm}^2$ 에서 각각 Faraday 효율이 31%와 10%로 에탄올과 프로판올을 얻었다고 보고하였다.<sup>11)</sup>

수용액 전해환원 방법에서도 고압하에서 여러 가지 금속을 사용한 이산화탄소의 전해환원 실험들이 수행되었는데, VIII족의 금속인 Fe, Ni, Co, Rh, Pd 및 Pt 전극을 사용하여 고압에서는 높은 Faraday 효율과 높은 전류밀도로 CO와 개미산을 얻을 수 있었으나 1기압에서는 이들 물질이 거의 생성되지 않았다. 따라서 VIII족 금속전극에 대한 이산화탄소의 환원반응은 압력에 크게 작용하는 것으로 보인다.<sup>12,13)</sup>

Hara 등은 Pt촉매를 포함하는 기체확산 전극으로 고압(50기압 이하)하에서 기체상의 이산화탄소를 전해환원한 결과 전류밀도  $900\text{mA/cm}^2$ 에서 이산화탄소 환원에 대한 Faraday 효율이 46%까지 달하였다고 보고하였는데, 메탄과 에탄올에 대한 Faraday 효율은 각각 35%와 2.2%이었으며, 이산화탄소의 압력이 증가함에 따라 메탄 생성에 대한 Faraday 효율은 증가하고, 이에 따라 수소의 생성은 감소하는 것으로 나타났다.<sup>14)</sup>

이산화탄소의 전해환원에서 전해액중에  $\text{CO}_2^-$  라디칼의 생성은 Hori에<sup>15)</sup> 의하여 분광학적으로 확인되었는데, 이후 환원전극인 니켈에서 흡착 일산화탄소가 적외선 분광기에 의해 확인되었다고 보고하였고,<sup>16)</sup> 또한 구리전극에서도 흡착 일산화탄소가 확인되었음을 보고하였다.<sup>17)</sup>

이산화탄소 분자는 직선구조를 가지고 있으나  $\text{CO}_2^-$  Radical은 굽은 구조를 가지고 있다. 따라서 환원전극에서 직선구조의  $\text{CO}_2$ 는  $\text{CO}_2^-$ 로 환원되어 굽은 구조를 가지게 되는데, 전극표면에서 각각 Lying form과 Standing form으로 공존하게 된

다. 전자는 경우 탄소원자와 산소원자는 나란히 있으면서 이 산소원자는  $O^-$  전하를 띄어 주로 수소원자와 반응하여  $HOCO^-$ 를 생성하고, 이것이 일산화탄소와 수산이온으로 분해된다. 후자는 경우는  $CO_2$ 가 흡착되어 있는 반응전극표면에서 나오는 수소원자는 탄소만을 선택하여 결합하고 이 결과  $HCOO^-$ 가 생성하게 된다. 환원전극 표면에 생성된 원자상태의 수소들은 각기 이들과 결합하면서 탄화수소 및 포름산 등을 생성하는 것으로 알려졌다.

본 연구에서는 먼저 전해조건에 따른 전류-전압특성을 파악하기 위하여 KOH와  $KHCO_3$  전해액에 대하여 온도  $25^\circ C$ 에서 분극특성을 조사하였으며, 환원전극으로 구리와 페롭스카이트에 전극을 사용하여 이산화탄소의 포화수용액에서 전해환원 실험을 수행하여 전해시간에 따른 생성물의 농도변화를 측정하여 전해환원에 의한 이산화탄소의 고정화 가능성을 조사하였다.

## 2. 실험방법

이산화탄소를 전해환원시키기 위한 연속흐름식 전해환원시스템은 Fig. 1에서 보는 바와 같이 전해환원반응이 일어나는 전해 Cell, 전류공급장치인 Potentiostat, 이산화탄소를 포화시키기 위한 가스공급장치와 전해액 저장조, 전해액을 전해 Cell에 공급하기 위한 순환펌프, 생성가스를 분석하기 위한 가스크로마토그래프 등으로 구성되었다.

Potentiostat는 Sycopel Scientific사의 Scanning Ministat를 사용하였는데, Scan range는  $\pm 4.5V$ , Speed range는  $10nV/sec.$ 에서  $10V/sec.$ , Output voltage

는  $25V \pm 10\%$ , Output current는  $1Amp \pm 5\%$ 이다. 순환펌프는 Eyela의 Roller pump로 로터의 회전수와 사용되는 Tubing의 크기에 따라 순환량을 0에서  $2,600ml/min.$ 까지 조정할 수 있다.

전해환원 Cell은 외부의 높이가 200mm, 폭 100mm, 깊이 60mm인 직사각형의 형태로 아크릴판을 이용하여 제작되었으며, 전해액이 통과하여 환원반응과 산화반응이 일어나는 두부분의 가운데에 멤브레인이 설치되었고 각부분의 내부는 높이가 160mm, 폭 70mm, 깊이 20mm로 구성되었다. 가운데의 멤브레인을 사이로 두부분은 고어택스 가스켓으로 적층되어 볼트와 너트로 조립되었다.

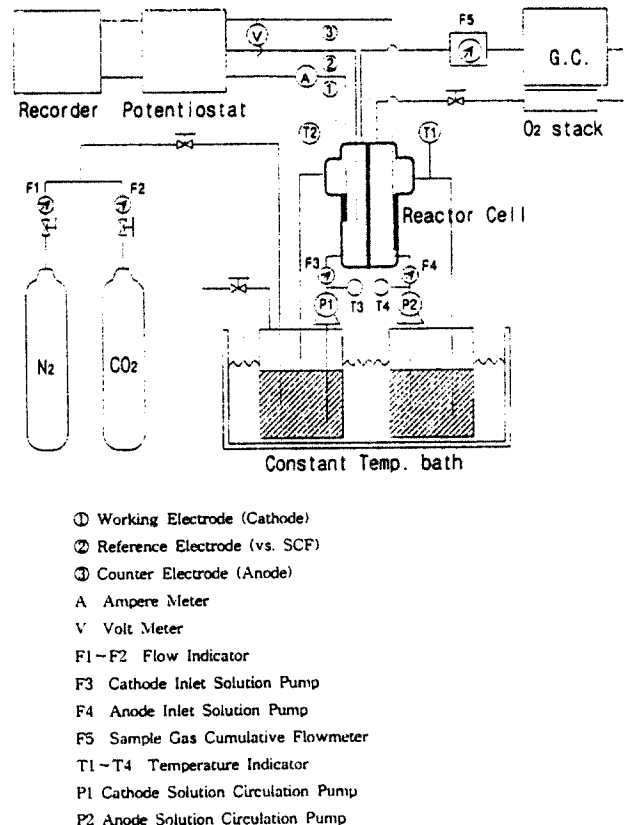


Fig. 1 Electrochemical reduction system of  $CO_2$  dissolved in water

환원전극으로는 특히 메탄과 알코올의 생성에 유리한 것으로 알려진 구리 및 페롭스카이트( $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_3$ ) 분말을 시료로 하여 제조한 전극을 사용하였고, 기준전극으로는  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ 를 사용하였고, 산화전극으로는 백금을 사용하였다.

전해액으로는  $\text{KOH}$  와  $\text{KHCO}_3$  수용액에 이산화탄소를 포화시킨 것을 사용하였는데, 이를 위하여 일정온도로 유지되는 항온조속의 전해액 저장조에 일정 유속으로 이산화탄소를 도입하였다. 전해액중의 용존산소는 분극 및 전류효율에 영향을 미치므로 이산화탄소의 포화과정을 충분한 시간동안 유지하면 용존산소를 없앨 수 있게된다. 이제근 등의<sup>18)</sup> 연구결과에서 0.05M  $\text{KOH}$  및  $\text{KHCO}_3$  용액 0.8 l 에 대하여 공급 이산화탄소의 양을 100~120 l /min.으로 할 경우 30분이 경과하면 용존산소량이 각각 0.2와 0.1ppm이 되고 계속 포화시켜도 이 이하로는 내려가지 않았음을 보고하고 있다. 이에 따라 본 실험에서도 최소한 30분간 이산화탄소를 포화시킨 후 전해실험을 수행하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3-1 전류-전압특성

전해조건에 따른 전류-전압특성을 파악하기 위하여  $\text{KOH}$  및  $\text{KHCO}_3$  전해액에 대하여 온도 25°C에서 분극특성을 조사하였다. 이때의 전압 주사속도는 10mV/sec 이었으며, 환원전극으로 2cm×2cm구리판을, 표준전극으로는  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  전극을, 그리고 Counter 전극으로 2cm×5cm백금판을 사용하였다. Fig. 2는 0.05, 0.1, 0.5몰의  $\text{KOH}$  수용액에 대하여 0~ -2.5V까지의 전압변동에 따른 전류값의 변화를 측정 한 결과이다. 전압이 증가함에 따라 일반적으로 전류밀도는 증가하고 있으며,

0.05몰 전해액의 경우 -2.0V~7.5 mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도를 보이고 있으며, 0.1몰에서는 40mA/cm<sup>2</sup>, 0.5몰에서는 43mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도를 나타내고 있어 전해질의 농도가 증가함에 따라 전류밀도도 증가하고 있다.

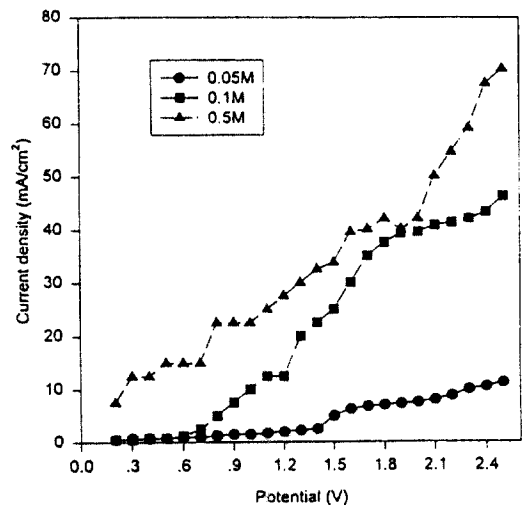


Fig. 2 Variation of current density of Cu electrode in  $\text{KOH}$  solution

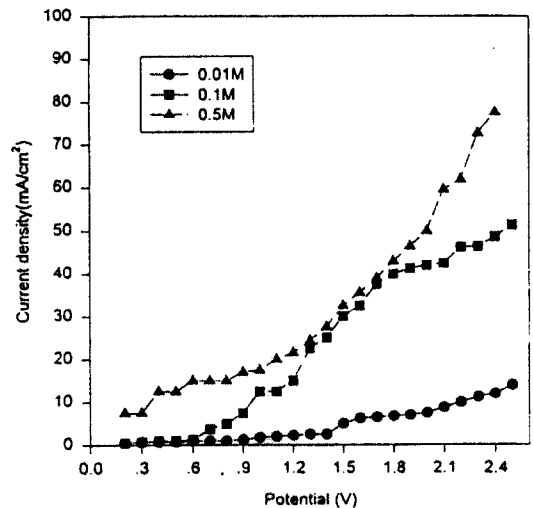


Fig. 3 Variation of current density of Cu electrode in  $\text{KHCO}_3$  solution

Fig. 3은 같은 구리전극에 대하여  $\text{KHCO}_3$  수용액에서 전압변동에 따른 전류밀도값의 변화이다. 0.05, 0.1, 0.5몰에서 각각 8.0, 43,  $52\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도를 보이고 있어 역시 전해질의 농도증가에 따라 전류밀도도 증가하고 있다. 같은 전압에서 전류밀도가  $\text{KOH}$  수용액의 경우보다 약간 높은 값을 보이고 있다. Fig. 4는 환원전극으로 페롭스카이트를 사용하여 농도 0.5몰인  $\text{KHCO}_3$  수용액에서 전압변동에 따른 전류밀도값의 변화를 보인 것이다. 그림에서 보는 것처럼 페롭스카이트 전극제조사 Aldrich사의 활성탄보다 Timrex KS44 활성탄으로 제조한 것이  $27\text{mA}/\text{cm}^2$ 으로 더 높은 값을 보여주고 있다.

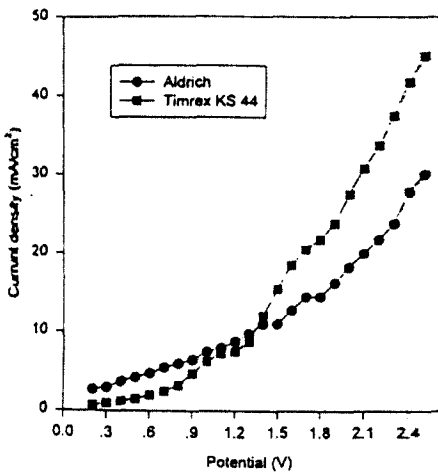


Fig. 4 Variation of current density of perovskite electrode in  $\text{KHCO}_3$  solution

### 3-2 전해환원 생성물

앞서 살펴본 전류-전압특성에서  $\text{KOH}$  수용액 보다는  $\text{KHCO}_3$  수용액에서 전류밀도가 높게 나타났으므로  $\text{KHCO}_3$  수용액중에서 구리 및 페롭스카이트 전극을 이용하여 전해환원실험을 수행하였다. 또

한  $\text{KHCO}_3$  수용액의 농도가 높을수록 전류밀도도 증가하였으므로 수용액의 농도는 0.5몰인 것을 사용하였으며, 전해환원 전압은  $-2.5\text{V}$ , 온도는  $25^\circ\text{C}$ 의 조건에서 전해시간 경과에 따른 생성물들의 전류효율을 측정하였다.

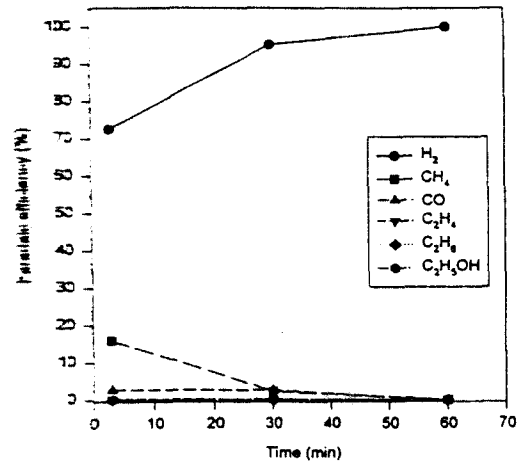


Fig. 5 Variation of current efficiencies of reduction products using Cu electrode

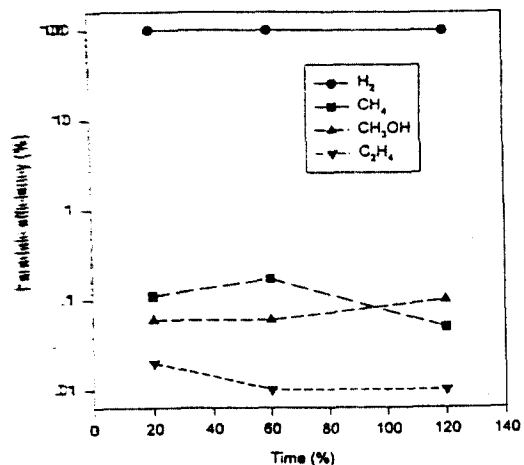


Fig. 5 Variation of current efficiencies of reduction products using perovskite electrode

Fig. 5는 구리전극을 사용하였을 때의 전해환원 생성물과 이들의 전류효율을 시간에 따라 나타낸 것이다. 기상의 생성물

로 수소, 메탄, 일산화탄소, 에틸렌, 에탄 등이 얻어졌고, 액상의 생성물로는 에틸알콜이 관찰되었다. 반응초기인 3분후에 비교적 많은 양의 메탄(15.8vol.%)이 생성되었으며, 시간이 경과함에 따라 감소하여 30분후에는 2.2%로, 1시간후에는 0.005% 정도의 미량으로 감소하였다. 일산화탄소의 경우는 초기에 2.7% 정도가 생성되고 30분까지 비교적 일정하게 생성되어 30분후에는 메탄보다 많은 양이 2.6%가 얻어졌으나, 반응 1시간 후에는 메탄과 마찬가지로 0.005%로 감소하였다. 에탄, 에틸렌 및 에틸알콜의 경우는 반응 초기부터 미량이 생성되었으며, 시간에 따른 변화는 거의 나타나지 않았는데, 이는 GC분석의 검출한계인 것으로 생각되고 있다.

한편 페롭스카이트를 환원전극으로 하여 전해환원시킨 경우에는 주로 수소만이 얻어졌으며, 메탄, 에틸렌 및 에탄 등이 검출되었다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 수소를 제외한 각각의 생성물들의 전류효율은 극히 적어서 Faradaic 효율이 0.1에도 미치지 못하는 것으로 나타났다.

#### 4. 결론

구리 및 페롭스카이트 전극을 이용하여 이산화탄소의 수용액을 전해환원시킨 결과 메탄, 에틸렌, 메탄올, 일산화탄소 등의 화합물들이 얻어졌다. KOH 수용액보다 KHCO<sub>3</sub> 수용액에서, 또한 수용액의 농도가 높을수록 전류밀도가 증가하였다.

페롭스카이트 전극은 구리전극보다 전류밀도가 낮았으며, 활성탄 지지체로 Timrex KS44를 사용한 것이 알드리치사의 것보다 우수하였다.

전해환원 생성물은 주로 메탄이 얻어졌으며, 구리전극이 페롭스카이트 전극보다 이산

화탄소의 전해환원에 우수한 특성을 보였다.

#### 참고문헌

1. N. Furuya and K. Matsui, J. Electroanal. Chem., **271**, 181 (1989)
2. H. Noda, S. Ikeda, Y. Oda, K. Imai, M. Maeda, and K. Ito, Bull. Chem. Soc. Jpn., **63**, 2459 (1990)
3. D.P. Summers, S. Leach, and J.K.W. Frese, J. Electroanal. Chem., **205**, 219 (1986)
4. G.Z. Kyriacou and A. Anagnostopoulos, J. Electroanal. Chem., **322**, 233 (1992)
5. P.G. Russel, N. Kovac, S. Srinivasan, and M. Steinberg, J. Electrochem. Soc., **124**, 1329 (1977)
6. Y. Hori, K. Kikuchi, and S. Suzuki, Chem. Lett., 1695 (1985)
7. Y. Hori, A. Murata, R. Takahashi, and S. Suzuki, J. Am. Chem. Soc., **109**, 5022(1987)
8. M.N. Mahmood, D. Masheder, and C.J. Harty, J. Appl. Electrochem., **17**, 1159(1987)
9. M.N. Mahmood, D. Masheder, and C.J. Harty, *ibid.*, **17**, 1223 (1987)
10. R.L. Cook, R.C. MacDuff, and A.F. Sammells, J. Electrochem. Soc., **137**, 607(1990)
11. M. Schwarz, R.L. Cook, V.M. Kehoe, R.C. MacDuff, J. Patel, and A.F. Sammells, *ibid.*, **140**, 614 (1993)
12. S. Nakagawa, A. Kudo, M. Azuma, and T. Sakata, J. Electroanal. Chem., **308**, 339 (1991)
13. A. Kudo, S. Nakagawa, A. Tsuneto, and T. Sakata, J. Electrochem. Soc.,

140, 1541 (1993)

14. K. Hara, A. Kudo, and T. Sakata, J. Electrochem. Soc., **142**, L57 (1995)
15. Y. Hori, A. Murata, and R. Takahashi, J. Chem. Soc., Faraday Trans., **85**, 2309(1989)
16. Y. Hori, O. Koga, A. Aramata, and M. Enyo, J. Chem. Soc., **65**, 3008 (1992)
17. Y. Hori, O. Koga, H. Yamazaki, and T. Matsuo, Electrochimica Acta., **40**, 2617(1995)