

전기화학 이산화탄소 환원 촉매 성능 평가 및 실시간 분석 기술

Technologies for Performance Evaluation and In-situ Analysis of Electrochemical CO₂ Reduction Catalysts

남대현 | Dae-Hyun Nam

Department of Energy Science and Engineering, Daegu Gyeongbuk Institute of Science & Technology (DGIST),
333, Techno jungang-daero, Hyeonpung-eup, Dalseong-gun, Daegu 42988, Korea
E-mail: dhnam@dgist.ac.kr

1. 서론

인류의 지속가능한 발전과 탄소중립을 위해, 대기 중의 이산화탄소(CO₂)에 전기 에너지를 가하여 산업적 활용도가 높은 고부가가치 화합물을 생산하는 전기화학 이산화탄소 환원(CO₂ reduction reaction, CO₂RR) 기술이 2015년 파리 기후 협약을 필두로 큰 각광을 받고 있다.¹ 신재생 에너지원에서 공급된 전기 에너지를 활용해 이산화탄소를 환원시키면 화합물 내 탄소 함유량에 따라 일산화탄소(CO), 메탄(CH₄), 포름산(HCOOH) 등의 C₁ 화합물과 에틸렌(C₂H₄), 에탄올(C₂H₅OH) 등의 C₂ 화합물이 생산된다. 전기화학 이산화탄소 환원은 수계 전해질을 매개로 반응이 진행되므로 수전해로 인한 수소 발생 반응(hydrogen evolution reaction, HER)을 억제하면서 높은 에너지 밀도와 시장 가치를 지니는 특정 화합물을 우수한 선택성으로 생산하는 기술 개발이 필수적이다. 특정 화합물 생산 선택성과 반응 효율을 향상시키기 위해서는 CO₂ 활성화와 H⁺/e⁻ 이송 과정을 매개로 진행되는 중간 생성물과 금속 촉매 표면의 결합 에너지가 scaling relationship을 극복하여 독립적으로 제어되어야 한다.

다중 탄소 화합물 생산을 위해서는 Cu 표면에서 유도 가능한 *CO 이합체화(dimerization)를 기반으로 하는 C-C 결합(coupling)이 핵심이며 이로 인해 에틸렌, 에탄올 등의 다중탄소(C₂+) 화합물 생산을 위해 Cu를 촉매로 하는 소재의 크기, 형상, 결정면, 도핑, 산화수, 계면 등의 인자를 제어하는 방향으로 연구가 진행되고 있다.² CO₂RR을 위해서는 효율적인 CO₂ 물질 전달, 이온 및 전자 전도가 필수적이며 이를 위해 전기화학 반응이 유도되는 전해조(electrolyzer)와 전해조를 구성하는 전극(electrode), 멤브레인(membrane), 전해질(electrolyte)에 대한 이해 및 이들의 효율적인 설계가 필수적이다.³ 본 총설에서는 CO₂RR 반응 활성과 화합물 생산 선택성을 제어하는 불균일계 촉매의 성능 평가와 반응 메커니즘 이해를 위한 실시간 분석 기술을 소개하고자 한다. 불균일계 촉매의 CO₂RR 성능을 평가하기 위한 전해조의 구성 요소, 종류, 작동 원리 및 CO₂RR 생성물 분석 방법을 다루고 전기화학 촉매 반응 중 실시간으로 촉매 소재를 분석하는 기술 및 촉매 표면에 결합하는 중간생성물을 탐지하는 분광법 기반 분석 기술을 포함한다.

Author



남대현

2007-2011 서울대학교 재료공학부 (학사)
2011-2017 서울대학교 재료공학부 (박사)
2017-2017 서울대학교 재료공학부 (Post-Doc.)
2017-2020 University of Toronto (Post-Doc.)
2020-현재 대구경북과학기술원 조교수

2. 본론

2.1 전기화학 이산화탄소 환원 전해조

CO₂RR은 전기화학 셀의 환원 전극(cathode)에서 유도되는 반응으로 수계 전해질(aqueous electrolyte)을 활용하였을 때, 수소 발생 반응이 경쟁 반응이므로 환원 전극에서는 수소와 함께 CO₂RR 생성물이 발생한다. 그리고 산화 전극(anode)에서는 수전해를 기반으로 하는 산소 발생 반응(oxygen evolution reaction, OER)으로 인해 산소가 동시에 생성된다.

CO₂RR을 위한 전해조는 종류에 따라 H 셀, 플로우 셀(flow cell), MEA(membrane electrode assembly) 셀로 분류되며, CO₂RR 생성물의 선택성(product selectivity) 및 부분 전류 밀도(partial current density)를 향상시키기 위해 효율적인 물질 전달 현상을 목표로 발전되어 왔다(그림 1). 초기 CO₂RR 반응은 전해질 3 전극(working electrode, reference electrode, counter electrode), 멤브레인으로 구성된 H 셀을 기반으로 연구되어 왔다. H 셀은 주로 drop-casting으로 촉매층이 도포된 glassy carbon electrode에서의 표면 전기화학 반응으로 CO₂RR 성능을 평가한다. H 셀에서는 CO₂ 공급을 위해 기체 공급 라인을 전해질에 담근 뒤 퍼징(purging)하는 방법을 활용한다. 이는 CO₂가 전해질에 용해된 상태로 촉매에 공급되므로, 전해질의 CO₂ 용해도에 한정된다. 이로 인해 H 셀에서는 고전류밀도 반응에서 필요한 CO₂의 물질 전달에 한계가 있으므로 원활한 CO₂RR을 구동하기 위한 전위(potential) 범위가 한정적이다. H 셀에서는 주로 탄산수소칼륨(KHCO₃) 수용액 기반의 중성 전해질을 기반으로 하는

CO₂RR을 유도한다.

이러한 H 셀의 한계를 극복하기 위해 개발된 전해조가 플로우 셀과 MEA 셀이다. 이들은 공통적으로 기체 확산 전극(gas diffusion electrode, GDE)을 CO₂RR이 발생하는 환원 전극으로 활용한다. 플로우 셀에서는 환원 전극과 산화 전극의 전해질(catholyte, anolyte)이 유체 이송 정량 펌프(peristaltic pump)로 인해 셀 내부에서 일정 속도로 순환하는 2개의 파트와 질량 유량계(mass flow controller) 제어 하에 CO₂가 기체 확산 전극에 공급되는 1개의 파트가 합쳐진 총 3개의 파트로 구성된다(그림 1). 그리고 각 파트에서 전해질과 기체가 흐르는 형태로 공급된다. 플로우 셀에서 활용되는 다공성의 기체 확산 전극 내 촉매 층은 스프레이 코팅(spray coating) 혹은 물리 증착(physical vapor deposition)법으로 제작된다. 기체 확산 전극에서는 CO₂가 기체 확산 전극 후면(back side)에서 독립적으로 공급되므로 H 셀에 비해 CO₂와 반응할 수 있는 촉매 반응 면적이 훨씬 넓다. 그러므로 1 A/cm² 이상의 고전류밀도에서도 CO₂RR 반응이 원활하게 유도될 수 있으며, 우수한 다중탄소 화합물 생산 선택성과 촉매 활성을 구현에 유리하다. 그리고 플로우 셀에서는 탄산수소칼륨(KHCO₃) 외에 강염기성의 수산화칼륨(KOH) 수용액이 전해질로 주로 활용된다.⁴

플로우 셀에서는 기체 확산 전극 표면에서 전기화학 반응 중에 지속적으로 발생하는 기포로 인해 촉매 반응 안정성이 떨어지는 한계가 있으며, 이를 해결하여 안정적인 CO₂RR을 유도하기 위해 개발된 전해조가 MEA 셀이다(그림 1). MEA 셀은 산화전극-멤브레인-환원전극 사이의 갭(gap)이 없으므로

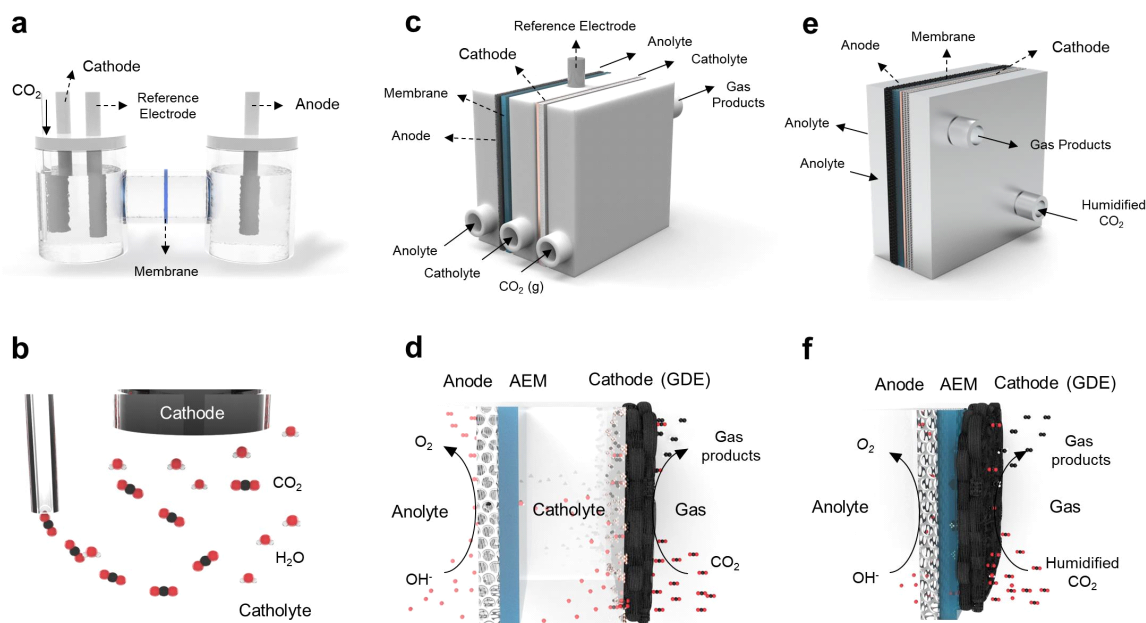


그림 1. 전기화학 이산화탄소 환원 전해조의 종류 및 전해조 내부 전기화학 촉매 반응 단면 모식도: (a,b) H 셀, (c,d) 플로우 셀, (e,f) MEA 셀.

제로갭(zerogap) 반응기로도 통용된다. MEA 셀에서는 플로우 셀과 유사한 기체 확산 전극을 사용하지만, 플로우 셀과 가장 큰 차이점은 환원 전극 표면에 액상의 전해질(catholyte)이 없이 바로 음이온 교환 멤브레인(anion exchange membrane)이 존재한다는 것이다. 그리고 CO_2 를 H_2O 에 퍼징(purging)하였을 때 출구(outlet)에서 발생하는 증기형태로 CO_2 와 H_2O 가 기체 형태로 촉매에 공급된다.

2.2 기체 확산 전극

CO_2RR 촉매 성능 평가를 위한 전해조에서 가장 중요한 부분은 기체 확산 전극이다. 기체 확산 전극은 기체 확산 층(gas diffusion layer, GDL) 표면에 촉매 층(catalyst layer)이 형성된 형태로 되어 있으며, 다공성 구조로 인해 전기화학 반응 중 기체 확산 전극 후면에서 CO_2 기체가 공급된다(그림 2). 기체 확산 전극의 기체 확산 층으로 주로 활용되는 기판은 카본 페이퍼(carbon paper)와 PTFE(polytetrafluoroethylene)이다. 카본 페이퍼는 우수한 전기 전도성으로 직접적인 촉매 도포가 가능하지만, 기체 확산 전극에서 요구되는 가장 중요한 소수성(hydrophobicity)이 전기화학 셀이 구동되는 10시간 이내에 감소하는 한계가 있다. 기판이 CO_2RR 중 전해질에 젖는 현상을 플루딩(flooding)이라고 하며, 플루딩이 발생하기 되면 CO_2RR 반응 대신 수소 발생 반응이 주반응이 되어 수소가 주로 생성된다. 이와 달리, PTFE

기판은 소수성이 아주 긴 시간동안 안정적으로 유지될 수 있다. 그러므로 PTFE를 활용한 기체 확산 전극이 MEA 셀에서 활용되었을 때 100 시간 이상의 CO_2RR 구현을 기대할 수 있다. PTFE 기판의 가장 큰 단점은 낮은 전기 전도성이다. 전기화학 CO_2RR 을 위해서는 원활한 전자 공급이 필요하며, 이를 위해 섬유로 구성된 PTFE 표면에 균일한 금속 층을 형성하는 기술이 수반되어야 한다. 현재는 스퍼터(sputtering) 등의 물리 증착법으로 금속 층을 형성하여 이를 촉매 층으로 활용하거나, 이러한 금속 박막 표면에 촉매를 도포하여 촉매 층을 제작하는 방식으로 성능 평가가 이루어진다.

기체 확산 전극에서의 CO_2RR 은 액체 상의 전해질-고체 상의 촉매-기체 상의 CO_2 가 만나는 삼중 계면(triple phase boundary, TPB)과 CO_2 가 전해질에 용해된 액체 상의 전해질-고체 상의 촉매가 만나는 이중 계면(double phase boundary, DPB)에서 촉매 반응이 발생한다.^{5,6} GDL을 넘어 공급되는 CO_2 의 농도는 전극 표면에 집중적으로 분포되어 있고 TPB에서 CO_2 활성도가 높다. 하지만 기체 확산 전극에서는 TPB에 비해 DPB의 비율이 높기 때문에 CO_2 의 전해질 용해도가 영향을 미친다. DPB와 TPB에서의 CO_2 물질 전달 한계를 극복하기 위해서는 이오노머(ionomer) 층이 필요하다. 최근, 촉매 층 표면의 나피온(nafion, sulfonated tetrafluoroethylene-based fluoropolymer-copolymer) 코팅층이, C_2 화합물인 에틸렌을 고전류밀도에서 생산하는데 중요한 역할을 하는

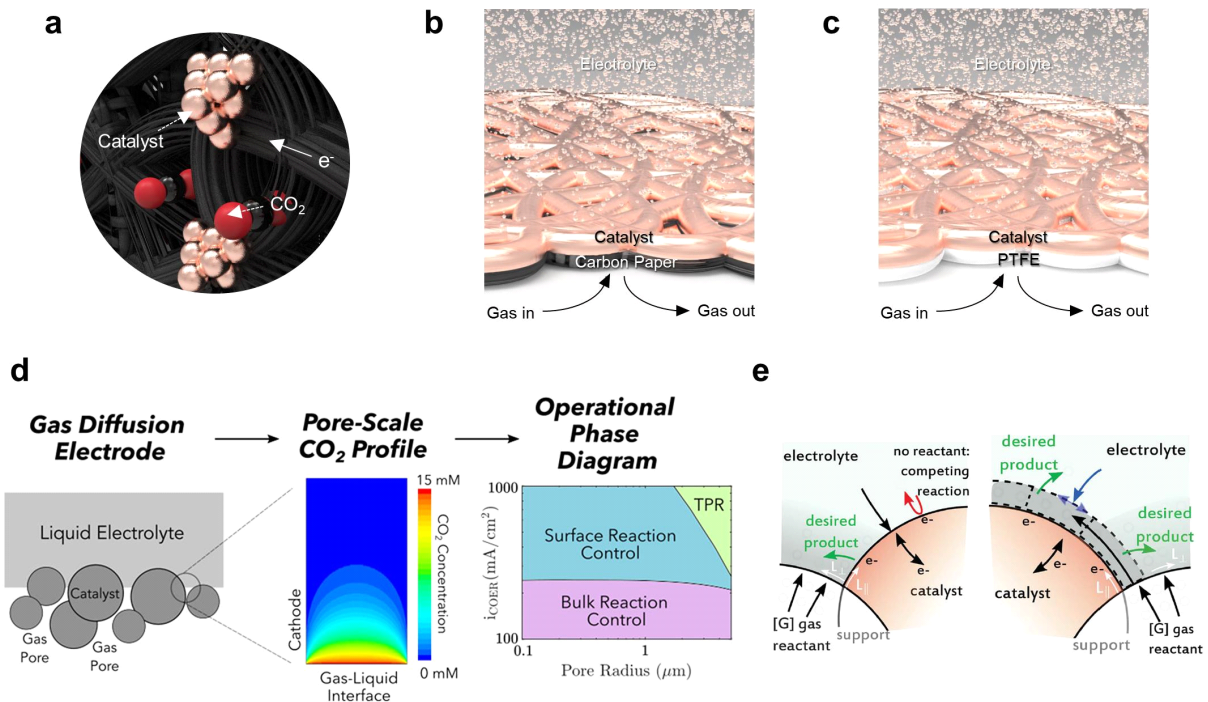


그림 2. 전기화학 이산화탄소 환원을 위한 기체 확산 전극: (a) 기체 확산 전극에서의 CO_2 전달 과정 모식도, (b) Carbon paper, (c) PTFE 기반 기체 확산 전극에서의 전해질-촉매-기체 모식도, (d) 기체 확산 전극에서의 DPB, TPB 반응 및 물질 전달,⁶ (e) 이오노머 기반 기체 수송층 효과.⁴

것이 보고되었다.⁴ 이는 기체 확산 전극에서 이오노머 층을 따라 CO₂가 촉매 표면으로 확산할 수 있는 기체 수송층 역할을 하기 때문에 고전류밀도에서 *CO 이합체화를 통해 C₂ 화합물을 형성하는데 있어서 이오노머가 필수적이다. 이오노머의 효과는 CO₂에 비해 전해질 용해도가 훨씬 낮은 CO를 환원시키는 CORR에서 두드러진다.

2.3 이산화탄소 환원 촉매 성능 평가

CO₂RR 촉매의 성능을 평가하기 위해서는 촉매 반응에서 생산되는 화합물을 정량화할 수 있는 분석기술이 필요하다. H₂, CO, CH₄, C₂H₄ 등의 기체 생성물은 기체 크로마토그래피(gas chromatography)의 열전도도 검출기(thermal conductivity detector, TCD)와 불꽃 이온화 검출기(flame ionization detector, FID)로 정량분석을 진행한다. 그리고 HCOOH, CH₃OH, C₂H₅OH 등의 액체 생성물은 핵자기 공명(nuclear magnetic resonance, NMR) 분광법 혹은 고성능 액체 크로마토그래피(high performance liquid chromatography)를 활용하여 정량분석이 가능하다. 패러데이 효율(Faradaic efficiency, FE)은 CO₂RR 촉매의 성능을 평가하는 대표적인 지표로 시간대전류법(chronoamperometry) 혹은 시간대전위차법(chronopotentiometry)에서 측정된 전하 대비 생성된 화합물의 양과 연관된다. 패러데이 효율은 화합물 몰 수(n), 화합물 생성에 필요한 전자 수(z), 패러데이 상수(F , 94,685 C/mol), 전체 전하량(Q)이 포함된 다음의 수식으로 정의된다.

$$FE(\%) = \frac{n \times z \times F}{Q} \times 100$$

2.4 이산화탄소 환원 촉매 실시간 분석

CO₂RR 촉매의 반응 메커니즘 이해를 위해서는 전기화학 반응 중 촉매 소재 혹은 촉매 표면의 중간 생성물을 분석할 수 있는 실시간 분석 연구가 매우 활발히 진행되고 있다(그림 3). 실시간 X선 흡수 분광법(X-ray absorption spectroscopy,

XAS)은 전기화학 반응 중 촉매 활물질 소재를 분석하는데 주로 활용된다. 실시간 X선 흡수 분광법에서 XANES(X-ray absorption near edge structure)는 촉매 소재 내 원소의 산화수를 분석하는데 활용되고, EXAFS(Extended X-ray absorption fine structure)는 촉매 소재 내 원자의 배위수(coordination number)와 원자 간 거리를 분석하는데 활용된다.⁷

실시간 X선 흡수 분광법 측정을 위한 리액터(reactor) 개발이 필수적이다(그림 4). 플로우 셀 타입 리액터의 경우, 기체 확산 전극 후면부에서 X선이 촉매에 입사되고 형광 X선(fluorescence X-ray)을 탐지하는 방식으로 분석이 진행된다. 실시간 X선 흡수 분광법이 CO₂RR에서 중요한 이유는 전기화학 환원 전위 하에서 촉매 내 활물질의 구조와 상이 재건 현상(reconstruction)으로 인해 변화하기 때문에 실제 반응에 참여하는 촉매 소재에 대한 정보가 매우 중요하다. 이러한 현상은 CO₂RR뿐만 아니라 CORR에서도 나타나며, 그림 4의 예시에서 이를 확인할 수 있다. 환원 전위 하에서 반응이 진행됨에 따라 Cu의 산화수가 +1에서 0으로 감소하는 것을 XANES로 알 수 있으며, EXAFS에서는 Cu-O 배위수가 감소하면서 Cu-Cu 배위수가 증가하는 것도 이러한 Cu 활물질의 환원 현상을 뒷받침한다. 이러한 실시간 X선 흡수 분광법은 재건 현상으로 인해 변화되는 촉매 소재의 상태를 분석할 수 있게 하므로 전기화학 반응 중 CO₂RR 혹은 CORR 중간생성물과 결합하는 촉매 소재에 대한 정보를 제공한다.

CO₂RR을 기반으로 CO₂에서 C₁, C₂ 화합물이 형성되는 반응 경로에는 다양한 중간생성물이 존재하며, 이들의 촉매 표면 결합 거동을 실험적으로 규명하는 것이 촉매 반응 메커니즘 이해에 중요하다(그림 5). 이를 위해 실시간 라만 분석(in-situ Raman analysis)과 ATR-SEIRAS(Attenuated total reflectance surface-enhanced IR absorption spectroscopy)를 활용한 중간 생성물 실시간 분석법이 최근 많이 연구되고 있다.⁸⁻¹¹ 실시간 라만 분석을 활용하여 *CO_{atop} 혹은 *CO_{bridge}와 같은 *CO의 결합 거동을 실시간으로 분석하여 중간 생성물의

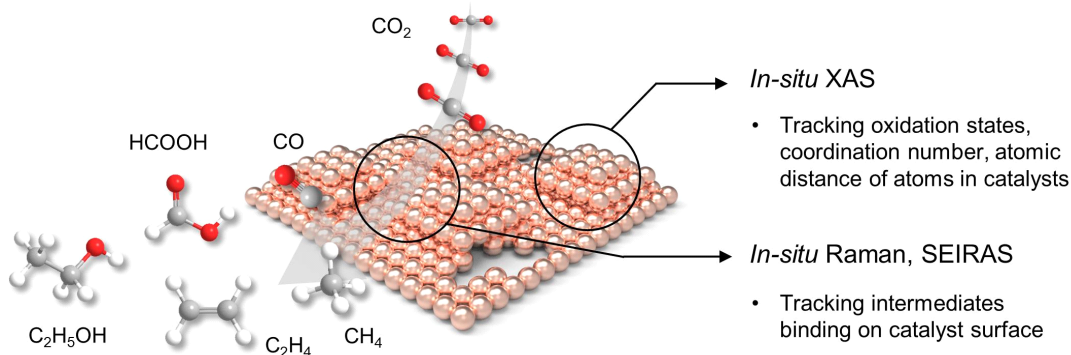


그림 3. 전기화학 이산화탄소 환원 촉매 실시간 분석 기술.

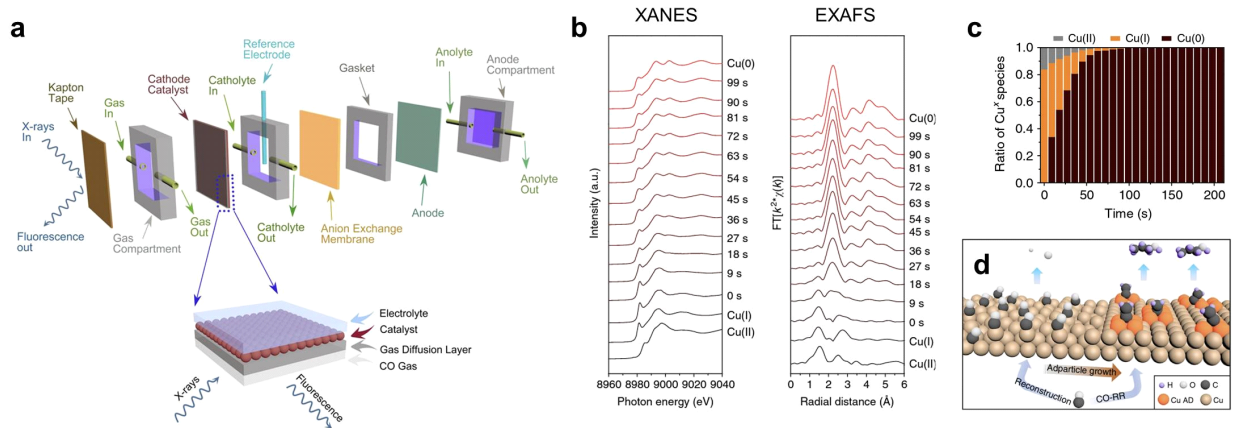


그림 4. 실시간 X선 흡수 분광법.⁷ (a) 전기화학 실시간 촉매 반응 분석을 위한 리액터 디자인, (b) XANES, EXAFS 기반 산화수 및 배위수 분석, (c) XANES의 linear combination fitting 기반 촉매 반응 시간에 따른 활성질 산화수 분석, (d) 구리 활성질의 전기화학 촉매 반응 중 재건현상 (reconstruction).

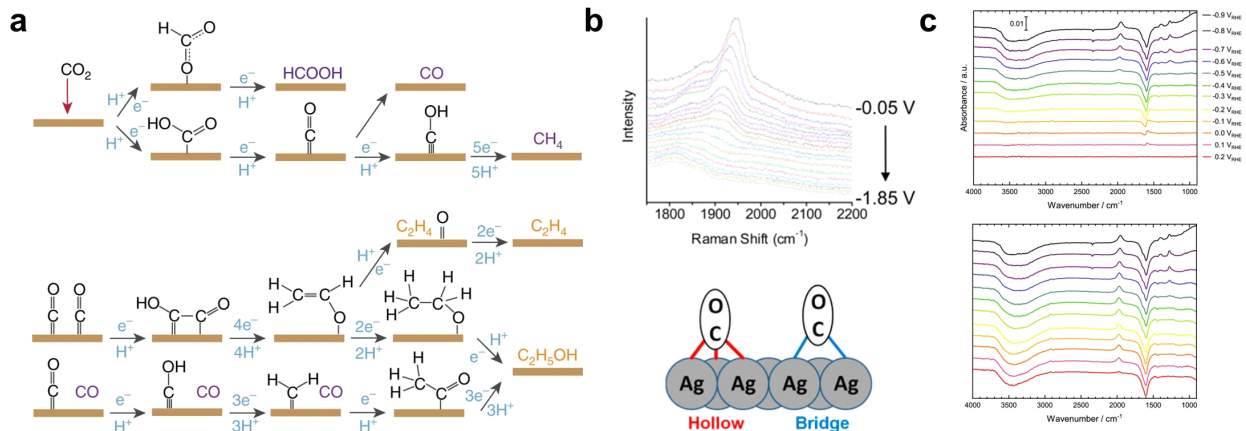


그림 5. 전기화학 이산화탄소 환원 중간생성물 거동 실시간 분석 기술: (a) 이론적 반응 경로,⁸ (b) 실시간 라만 분석,¹⁰ (c) 실시간 ATR-SEIRAS 분석.¹¹

반응 경로와 생성물 선택성 변화 경향성에 대한 이해가 가능하다. 또한 In-situ ATR-SEIRAS를 활용하여 C₁, C₂ 화합물 생성에 핵심이 되는 *CHO, *OCCO 중간 생성물 형성을 실시간으로 확인할 수 있다.¹²

3. 결론

본 총설에서는 전기화학 CO₂RR 촉매 연구에 핵심이 되는 전해조, 생성물 분석 및 촉매 성능 평가법과 반응 메커니즘 이해를 위한 실시간 분석법을 소개하였다. 다중탄소 화합물을 생산하기 위해서는 기체 확산 전극에서의 계면 반응에 대한 이해가 필수적이며 효율적인 물질 전달 현상을 촉진하기 위한 촉매 주변 미세 환경 제어가 중요하다. 그리고 전기화학 반응 중 촉매 소재 및 중간 생성물 거동을 실시간으로 분석하는 기술 개발을 통해 CO₂에서 다중탄소 화합물이 형성되는 반응

메커니즘을 이해할 수 있다.

참고문헌

1. P. De Luna, C. Hahn, D. Higgins, S. A. Jaffer, T. F. Jaramillo, and E. H. Sargent, *Science*, **364**, aav3506 (2019).
2. Y. Y. Birdja, E. Pérez-Gallent, M. C. Figueiredo, A. J. Göttle, F. Calle-Vallejo, and M. T. M. Koper, *Nat. Energy*, **4**, 732 (2019).
3. D. Higgins, C. Hahn, C. Xiang, T. F. Jaramillo, and A. Z. Weber, *ACS Energy Lett.*, **4**, 317 (2019).
4. F. P. García de Arquer, C.-T. Dinh, A. Ozden, J. Wicks, C. McCallum, A. R. Kirmani, D.-H. Nam, C. Gabardo, A. Seifitokaldani, X. Wang, Y. C. Li, F. Li, J. Edwards, L. J. Richter, S. J. Thorpe, D. Sinton, and E. H. Sargent, *Science*, **367**, 661 (2020).

5. N. T. Nesbitt, T. Burdyny, H. Simonson, D. Salvatore, D. Bohra, R. Kas, and W. A. Smith, *ACS Catal.*, **10**, 14093 (2020).
6. T. Moore, X. Xia, S. E. Baker, E. B. Duoss, and V. A. Beck, *ACS Energy Lett.*, **6**, 3600 (2021).
7. J. Li, F. Che, Y. Pang, C. Zou, J. Y. Howe, T. Burdyny, J. P. Edwards, Y. Wang, F. Li, Z. Wang, P. De Luna, C.-T. Dinh, T.-T. Zhuang, M. I. Saidaminov, S. Cheng, T. Wu, Y. Z. Finprock, L. Ma, S.-H. Hsieh, Y.-S. Liu, G. A. Botton, W.-F. Pong, X. Du, J. Guo, T.-K. Sham, E. H. Sargent, and D. Sinton, *Nat. Commun.*, **9**, 4614 (2018).
8. D. Ren, J. Fong, and B. S. Yeo, *Nat. Commun.*, **9**, 925 (2018).
9. C. M. Gunathunge, V. J. Ovalle, Y. Li, M. J. Janik, and M. M. Waegle, *ACS Catal.*, **8**, 7507 (2018).
10. K. G. Schmitt, and A. A. Gewirth, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 17567 (2014).
11. E. R. Corson, R. Kas, R. Kostecki, J. J. Urban, W. A. Smith, B. D. McCloskey, and R. Kortlever, *J. Am. Chem. Soc.*, **142**, 11750 (2020).
12. Y. Kim, S. Park, S.-J. Shin, W. Choi, B. K. Min, H. Kim, W. Kim, Y. J. Hwang, *Energy Environ. Sci.*, **13**, 4301 (2020).