

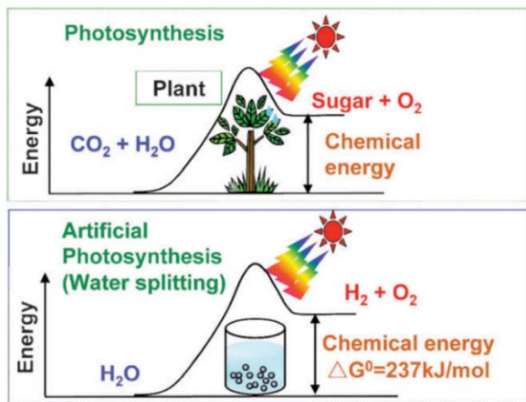
이산화탄소 환원과 물 분해란?

중앙대학교 화학신소재공학부

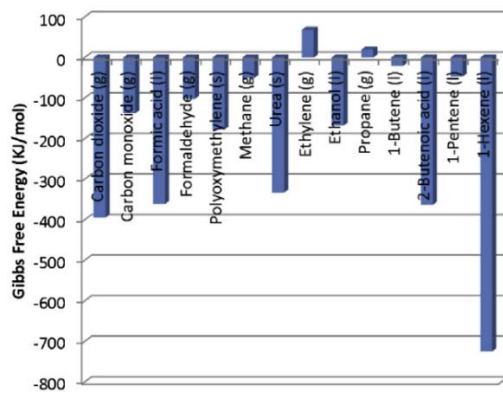
오정현, 김수영

물 분해와 이산화탄소 환원이란 각각 물과 이산화탄소를 원료로 하여 유용한 물질을 만들어 내는 기술이다. 물 분해는 수소와 산소의 결합을 끊어 각각 수소와 산소로 분리하는 기술인데, 수소는 연소 시 발생하는 에너지가 높고 연소 과정에서 이산화탄소를 만들지 않는 청정 연료이며 부산물 또한 활용도가 높은 산소다. 이 때문에 최초로 물의 전기 분해가 알려진 이후 수소 연료를 만들어 내는데 가장 적합한 기술로 평가 받고 있다. 이산화탄소의 경우 지구 온난화를 비롯한 현재의 기후 변화의 주 원인이 되는 기체로, 세계 각국은 교토 의정서를 비롯하여 국제 탄소 기금 등을 통해 이산화탄소를 감축하려는 시도를 계속하고 있다. 비단 협약이나 기구 이외에도, 대기 중 이산화탄소의 농도가 증가하는 것을 방지하는 CCS(Carbon capture and storage) 기술이 다방면에 걸쳐 연구되고 있다. 이산화탄소 환원 또한 넓은 의미에서 CCS 기술 중 하나로 분류할 수 있으나, 단순히 이산화탄소의 유출량을 억제하는 것에 그치지 않고 이산화탄소를 공업 분야에서 유용하게 이용되는 메탄이나 각종 알코올 등으로 재창조할 수 있다. 이러한 점 때문에 이산화탄소의 환원은 현재의 석유 화학 기반 산업의 패러다임을 바꿀 신기술로 각광받고 있다.

두 기술 모두 저 에너지 상태의 분자를 고 에너지 상태의 분자로 만드는 과정이므로, 열역학적으로 비자발적인 반응을 통해 이루어진다. 물 분해의 경우, 열역학적으로 물에 비해 수소와 산소의 깁스 자유 에너지는 237 kJ/mol의 차이가 존재한다.[1] 반면 이산화탄소의 경우 여러 반응이 복합적으로 발생할 수 있기 때문에, 최종적으로 다수의 물질이 발생하며 그에 따라 깁스 자유 에너지 차이도 각기 다르다.[2]



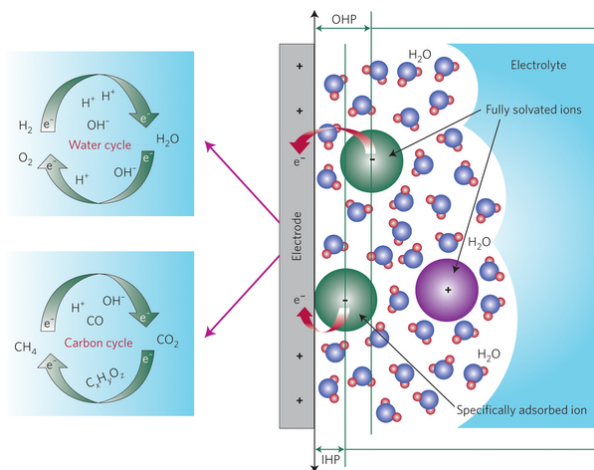
[From ref. 1.]



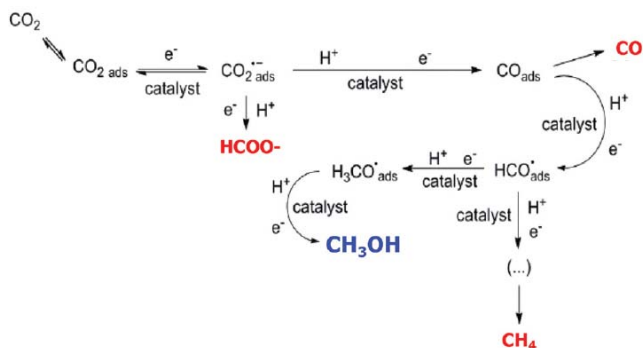
[From ref. 2.]

따라서 반응이 일어나게 하기 위해서는 외부로부터 에너지가 공급되어야 한다. 이 에너지원이 어떠한 형태인지에 따라 세부적으로 기술이 분류된다. 외부 회로의 전류로부터 에너지를 얻는 경우를 전기화학적 환원, 태양광 혹은 인조광을 조사하여 에너지를 공급하는 경우를 광화학적 환원이라고 부른다. 여기서 광화학적 환원은 마치 식물의 광합성과 유사한 메커니즘을 보이기 때문에 인공광합성이라고도 부른다. 마지막으로 태양 전지 원리를 통해 광에너지를 전기에너지로 변환하여 그 에너지를 충당하는 경우를 광전기화학적 환원이라고 부르는데, 주로 전기화학적 환원 혹은 광화학적 환원이 연구되고 있다.

전기화학적 환원의 경우 용액 속에 전극이 잠겨 있는 상태로, 반응을 원활하게 하기 위해 조촉매 혹은 이온이 추가되며, 이산화탄소 환원의 경우 추가로 물 속에 이산화탄소가 용해되어 있다. 외부로부터 전력이 공급되면, 전극 혹은 전극 표면의 촉매와 전해질 속의 물질 사이에 전자 교환이 일어나 환원 반응이 일어나게 된다.[3] 물 분해의 경우 물 분자가 전자를 받아 수소와 산소가 되고, 이산화탄소의 경우 용해된 이산화탄소 이온이 전자를 받아 일산화탄소 등을 거쳐 다양한 물질로 변한다. 단 이산화탄소의 환원에 대한 반응 경로가 제기됨에도 불구하고[4], 그 총괄적인 반응 메커니즘은 현재까지 명확하게 규명되지 않고 있다.

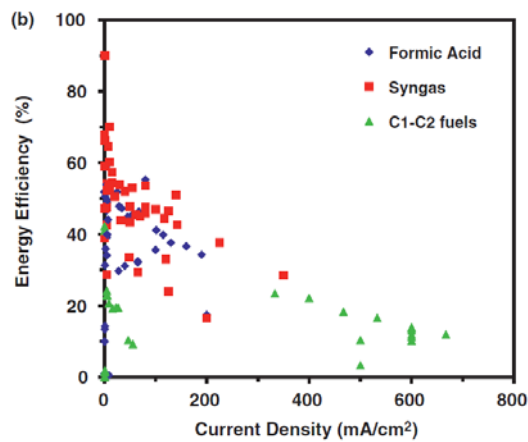


[from ref. 3]



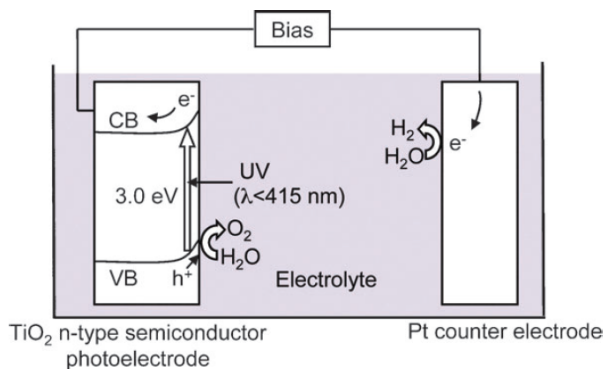
[from ref. 4]

전기화학적 환원은 광화학적 환원보다 효율이 높다는 점에서 우월한데, 물 분해의 경우 최고 80% 까지 가능하다. 이산화탄소 환원의 경우, 반응 조건의 차이에 의해 생성물의 조성 and 효율이 달라 지는데, 이를 외부 구동 기전력의 제어를 통해 미세하게 조정할 수 있기 때문에 더욱 전기화학적 환원이 빛을 발한다. 그럼에도 불구하고 전기화학적 환원은 에너지 소모 측면에서는 감점 요인이 존재한다. 광화학적 환원의 경우 막대한 에너지를 지닌 태양을 에너지원으로 사용하기 때문에 적합한 기상 조건에서는 인위적으로 에너지를 공급할 필요가 없으나, 전기화학적 환원은 그렇지 않다. 특히 이산화탄소를 메탄이나 에탄과 같은 연료로 환원하려는 경우, syngas인 일산화탄소로 환원할 때에 비해 더 많은 전류가 흘러야 하고, 이는 곧 낮은 에너지 효율이라는 결과로 나타난다 [5]. 따라서 전기화학적 환원 기술은 얼마나 적은 전류, 즉 적은 외부 전력으로 높은 선택도와 효율을 보이는 환원 시스템을 구축하느냐가 관건이다.

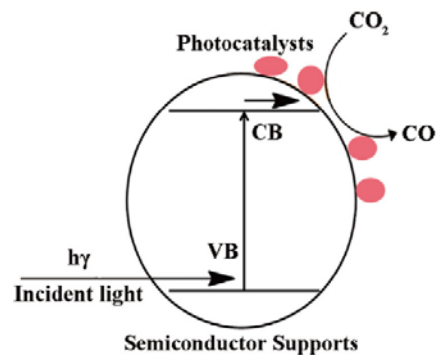


[from ref. 5]

광화학적 환원의 경우 반응기가 전기화학적 환원과 유사한 구조를 띄고 있으나[1], 한 쪽은 광전극으로 불리는 반도체 계열의 물질이라는 점이 다르다. 이 광전극 혹은 광촉매는 외부에서 조사된 빛을 흡수하여 전자와 정공을 생성하며, 이 때 생성된 전하에 의해 환원 반응이 발생한다. 물 분해의 경우 광촉매 표면에서 산소가 발생하며, 이산화탄소 환원의 경우 일산화탄소가 생성된다.

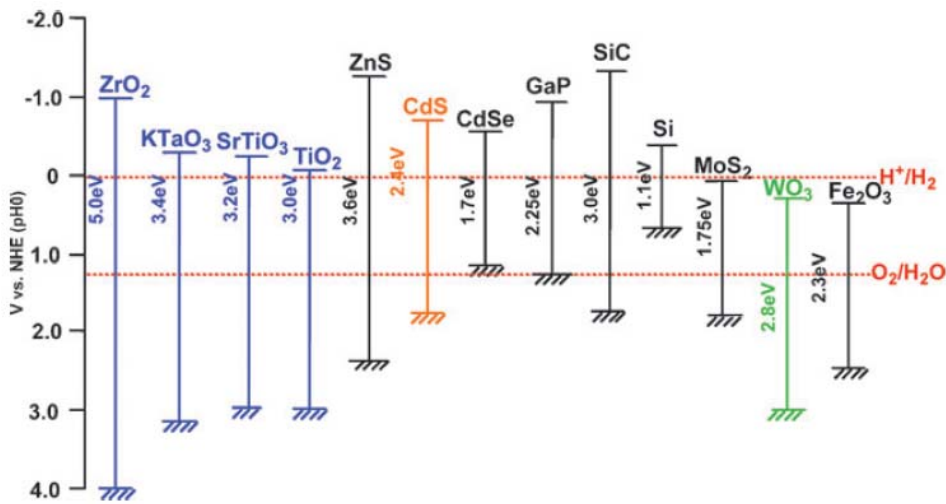


[from ref. 1]

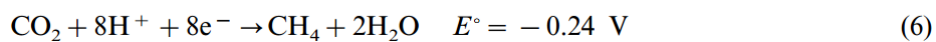
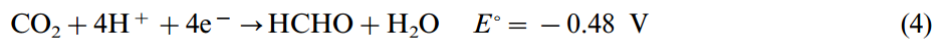
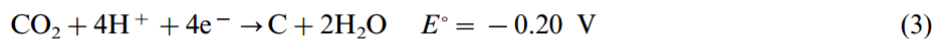
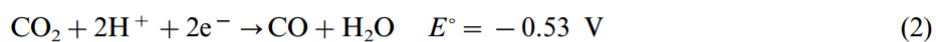
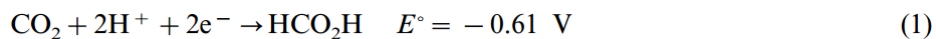


[from ref. 2]

광화학적 환원의 경우 태양을 에너지원으로 활용하기 때문에 태양 전지와 동일한 장단점, 즉 에너지원이 무한에 가깝고 기상 조건에 영향을 받는다는 특징이 있다. 그러나 현재까지의 광화학적 환원은 산업이 요구하는 것(10%)보다 매우 낮은 효율을 보이고 있다는 단점이 추가로 존재한다. 광촉매로는 보통 전이금속이 포함된 반도체가 이용되는데, 반응물의 산화환원 퍼텐셜을 만족하면서도 태양광 스펙트럼과 유사한 흡수 스펙트럼을 보이는 반도체가 드물기 때문이다. 가령 산소와 수소의 산화 환원 퍼텐셜은 각각 0 eV과 1.23 eV인데, 널리 알려진 반도체 중 이 조건에 가장 잘 부합하는 물질은 존재하지 않는다[1]. 이산화탄소 환원의 경우 생성물끼리의 환원 퍼텐셜의 차이가 크지 않아[6], 광화학적 환원으로는 높은 선택도를 이루기 어렵다. 이와 더불어 흔히 알려진 반도체를 광전극으로 사용하는 경우 가시광선을 제대로 활용하지 못하여, 그만큼의 효율 저하가 발생한다. 이 때문에 현재의 광화학적 환원은 산화환원 퍼텐셜에 적합하면서도 가시광선까지 환원 반응에 이용할 수 있도록 반도체를 도핑하거나 부가적인 촉매를 개발하는 방향으로 진행되고 있다.



[from ref. 1]



[from ref. 6]

References

- [1] Akihiko Kudo and Yugo Miseki, "Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting", *Chem. Soc. Rev.* **38**, 253-278 (2009)
- [2] Boxun Hu *et al.*, "Thermal, electrochemical, and photochemical conversion of CO₂ to fuels and value-added products", *Journal of CO₂ Utilization* **1**, 18-27 (2013)
- [3] Nenad M. Markovic, "Electrocatalysis: Interfacing electrochemistry" *Nature Materials* **12**, 101-102 (2013)
- [4] J. Albo *et al.*, "Towards the electrochemical conversion of carbon dioxide into methanol", *Green Chemistry*, Advanced article (2015)
- [5] Huei-Ru "Molly" Jhong *et al.*, "Electrochemical conversion of CO₂ to useful chemicals: current status, remaining challenges, and future opportunities", *Current Opinion in Chemical Engineering* **2**, 191-199 (2013)
- [6] E. Fujita, "Photochemical carbon dioxide reduction with metal complexes" *Coordination Chemistry Reviews* **185–186**, 373–384 (1999)