

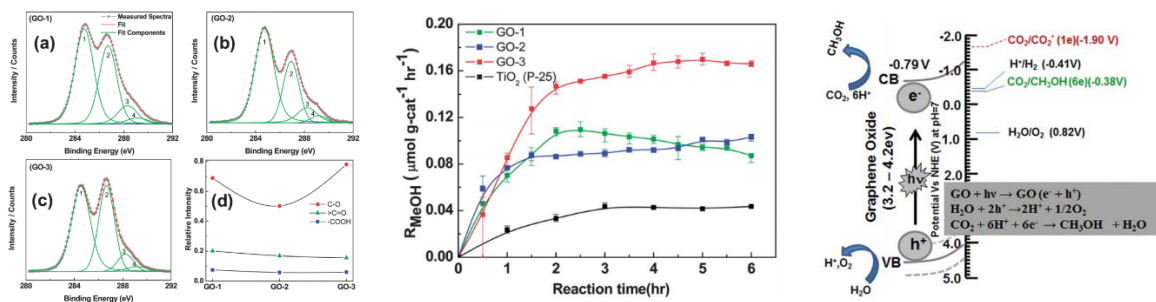
이산화탄소 환원 최신 연구 동향(2): 그래핀 및 2차원 물질을 활용한 환원

중앙대학교 화학신소재공학부

오정현, 김수영

이산화탄소 환원 분야에서 새롭게 주목 받고 있는 물질은 바로 그래핀이다. 그래핀은 뛰어난 전자 이동도, 높은 기계적 강도 등 독특한 특성을 지니고 있어[1], '꿈의 신소재'로 불리며 다양한 연구 분야에서 활용되고 있다[2]. 많은 경우 그래핀은 물 분해에 적합한 특성을 보이기 때문에 전기 분해 혹은 광촉매 환원을 통한 수소 및 산소 발생에 이용되고 있으나[3-5], 이에 못지 않게 그래핀을 이산화탄소 환원에 적용하려는 연구도 진행되고 있다.

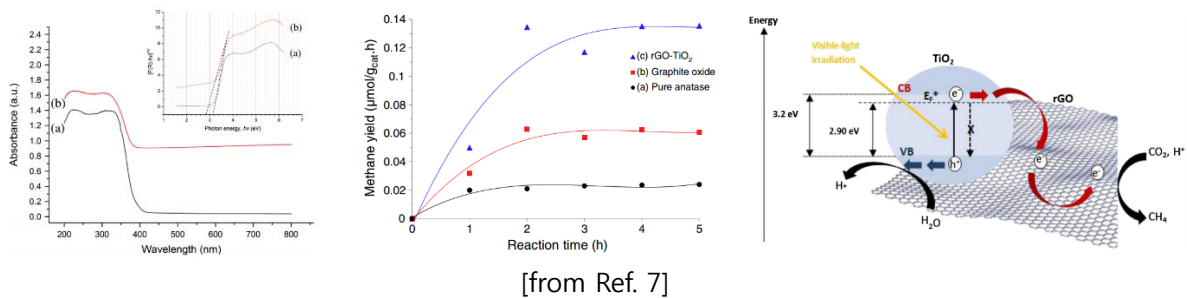
GO는 광촉매로 사용할 경우 이산화탄소를 메탄올로 환원하며 이 때의 촉매 성능은 합성 조건에 따라 달라진다[6]. Hummer's method를 통해 합성된 GO는 TiO_2 (P-25)보다 많은 양의 메탄올을 생산하며, 촉매 활성은 GO의 합성 과정에서 H_3PO_4 의 함량을 증가시키는 것으로 향상된다. H_3PO_4 를 첨가하면, KMnO_4 의 과도한 산화력에 의한 GO의 파괴를 완화시킬 수 있다. 또한 표면의 거칠기가 증가하고 구겨진 종이와 같은 형태로 변화하기 때문에 더 넓은 표면적을 갖게 된다. 이와 더불어 C-O 결합이 증가하는데, GO에서 C-O-C 결합으로 되어 있는 sp^2 클러스터가 전자와 정공의 효과적인 분리에 기여함이 알려져 있다. 이는 C-O-C 결합이 많을수록 메탄올 생산량이 높은 실험 결과를 지지한다. 또한 이렇게 만들어진 GO는 메탄올만을 생성하는데, 이는 GO의 에너지 레벨이 6개 전자가 참여하는 메탄올 생성 반응에 적절하기 때문이다.



[from Ref. 6]

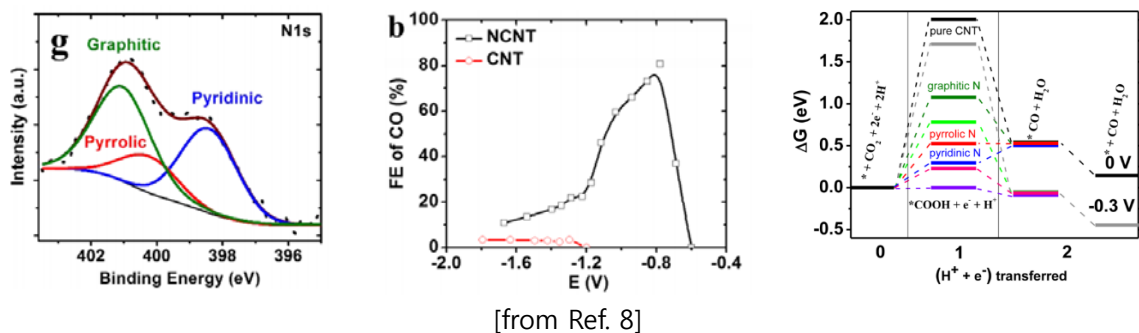
그래핀과 TiO_2 의 결합으로 GO나 TiO_2 보다 더 높은 촉매 활성을 갖는 촉매를 만들 수 있다. TiO_2 가 표면에 분산된 GO를 환원시켜 만든 rGO/ TiO_2 박막은 보다 효과적인 메탄 생산에 활용될 수 있다[7]. 여기서 TiO_2 는 광흡수, rGO는 촉매 역할을 담당한다. rGO- TiO_2 구조는 2.9 eV의 밴드갭을

가시광선의 추가적인 흡수가 가능하며, TiO₂의 전도대 에너지 레벨보다 rGO의 일함수가 낮기 때문에 생성된 전자는 재결합을 거치지 않고 rGO로 전달된다. 또한 rGO 자체의 에폭시 결합에 의해 rGO에서의 재결합 가능성이 감소하며, rGO의 높은 전도성으로 인해 여러 개의 전자가 필요한 메탄 생성 반응이 더 원활하게 일어나게 된다.

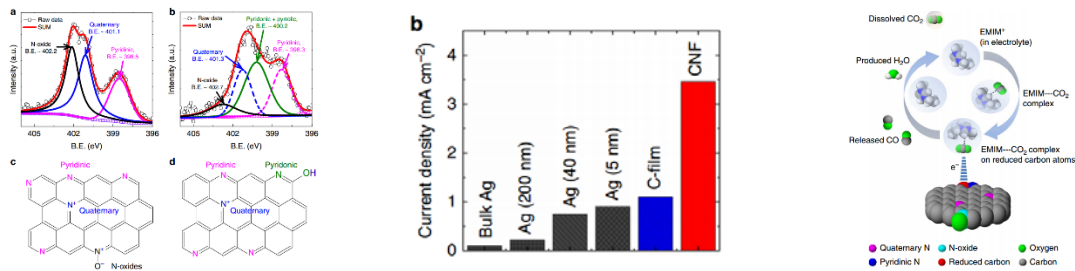


그래핀과 유사한 구조를 가지는 탄소 나노 튜브(CNT), 탄소 양자점(C-dot), 그래핀 구조의 탄소 질소 화합물(g-C₃N₄) 그리고 탄소 나노 섬유(CNF)와 같은 물질 또한 이산화탄소 환원에 활용된다. 일반적으로는 탄소 동소체 자체보다 질소 원자가 포함되어 있는 구조에서 보다 높은 활성을 보이고 있다.

CNT를 이용한 전기화학적 이산화탄소 환원의 경우, 질소 원자가 도핑되었을 때(NCNT) 보다 높은 CO 패러데이 효율을 보인다는 사실이 밝혀졌다[8]. 질소 원자의 도핑은 CNT에 graphitic, pyridinic, pyrrolic nitrogen을 형성하는데, 이러한 nitrogen에서는 CO₂가 *COOH로 환원되기 위해 필요한 활성화 에너지가 순수한 CNT보다 낮아 CO₂의 환원이 더 잘 일어날 수 있으며 *COOH와는 강하게 결합하나 *CO와의 결합력은 낮기 때문에 CO를 선택적으로 생성하게 된다. 특히 -0.3 eV를 걸어주었을 때 pyridinic nitrogen에서는 자발적인 환원 반응이 일어날 수 있어, 해당 부분이 가장 효과적인 반응 지점이 된다. 또한 NCNT는 수소 발생 반응의 과전압이 -0.82 eV이기 때문에 CO₂ 환원에 대한 경쟁 반응을 차단하게 된다.



이온성 액체 조건에서는 보다 원활한 반응이 가능하다. 질소 원자로 도핑된 CNF의 경우 EMIM-BF₄ 수용액 상에서는 0.17 V의 과전압으로도 CO 생성이 가능함이 밝혀졌는데[9], 이는 용액 상에서 EMIM-CO₂ 복합체가 안정적으로 pyridinic nitrogen 표면에서 반응할 수 있기 때문이다. 이를 통해 촉매 활성 외에도 수용액 상에서의 CO₂ 안정화도 중요한 문제임을 알 수 있다.



[from Ref. 9]

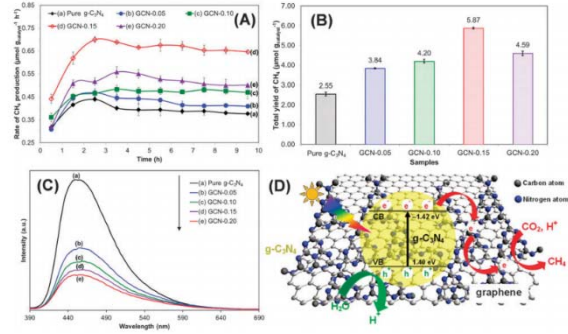
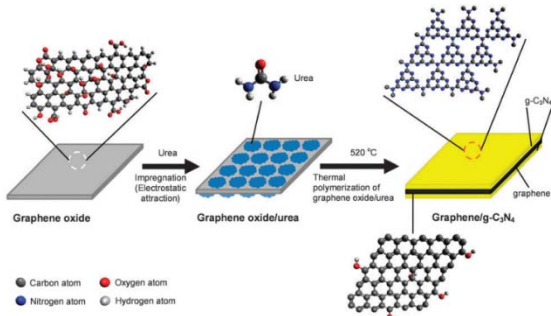
탄소 양자점을 광촉매로 활용하여 이산화탄소를 환원하는데 성공한 사례도 존재한다[10]. 탄소 양자점은 400-450 nm의 가시광선에 의해 형광을 발하며 이는 표면에서의 전자-정공 재결합에 의한 결과다. 따라서 표면에 Au를 도핑하면, Au로 전자가 이동하여 촉매 활성을 띄게 된다. 이렇게 만들어진 C-dot/Au core-shell 양자점은 CO₂를 포름산과 아세트산으로 환원하게 된다.



[from Ref. 10]

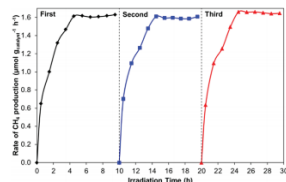
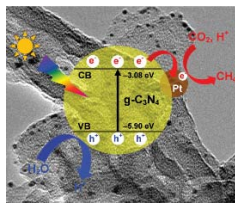
g-C₃N₄는 탄소와 질소가 마치 그래핀처럼 배열되어 있는 또 다른 2차원 물질인데, 그래핀과 다르게 밴드갭이 존재하기 때문에 많은 분야에서 연구되었으며, 물 분해와 이산화탄소 환원에도 조촉매로 이용되고 있다.

그래핀과 g-C₃N₄가 샌드위치처럼 적층되어 있는 복합 구조는 가시광선을 통해 CO₂를 메탄으로 환원한다[11]. g-C₃N₄/graphene 복합체는 g-C₃N₄가 단독으로 사용될 때보다 더 높은 촉매 활성을 보이며, 이는 g-C₃N₄에서 전자와 정공의 재결합이 일어나기 이전 그래핀으로 전자가 이탈하는 효과에 기인한다.

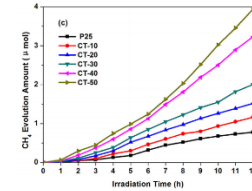
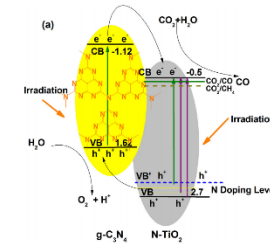


[from Ref. 11]

g-C₃N₄와 전이금속 혹은 TiO₂의 복합체 또한 또한 비슷한 결과를 보이고 있는데[12-15], 이 경우 도핑된전이 금속(Pt, Pd 등)이 반응 지점으로 이산화탄소를 환원하게 된다. 환원 반응의 생성물은 메탄, 메탄올, 포름알데히드 등이며 생성물의 양과 선택도는 전이 금속의 함량에 따라 달라지게 된다.



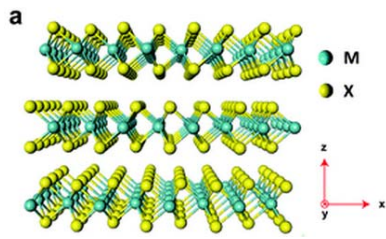
[from Ref. 12]



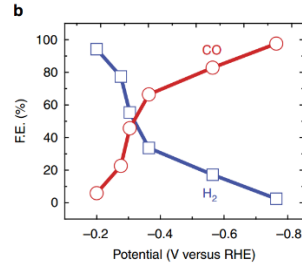
[from Ref. 15]

그래핀과 유사한 2차원 물질은 g-C₃N₄ 이외에도 MoS₂나 WS₂와 같은 전이금속 디칼코게나이드 (TMD) 등이 있다[16]. TMD는 전이 금속과 황의 결합으로 이루어진 단층이 반 데르 발스 인력에 의해 적층되어 있는 물질로 그래핀처럼 기계적으로 박리하거나 전구체를 solvothermal 등의 방식으로 합성할 수 있다.

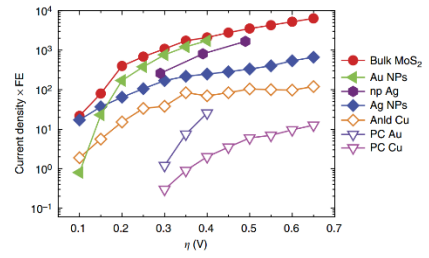
TMD 중 단층 MoS₂는 물 분해에 뛰어난 특성을 보이는 것으로 알려져 있는데[17], 그래핀의 경우처럼 MoS₂ 또한 이산화탄소 환원에 적용할 수 있음이 이론적으로 예측되었다[18]. 실제로 벌크 MoS₂를 이용해 전기화학적으로 CO₂를 CO로 환원하는데 성공한 사례가 존재한다[19]. 이 때의 주 활성 장소는 MoS₂의 가장자리 부분으로 d-band 이론에서 제시하는 것처럼 가장자리에 존재하는 Mo 원자의 높은 d-전자 밀도에 의한 것으로 설명할 수 있다. 이와 더불어 동일 조건에서 Au나 Ag, Cu와 같은 물질보다도 뛰어난 활성을 보이고 있다.



[from Ref. 16]



[from Ref. 19]



그래핀이나 TMD와 같은 2차원 물질을 활용한 이산화탄소의 환원은 물 분해보다 많이 연구되고 있지는 않은 실정이다. 그럼에도 불구하고 현재까지의 연구는 이러한 2차원 물질이 전기화학적으로 혹은 광촉매로서 이산화탄소를 여러 유용한 물질로 환원할 수 있는 잠재력을 가지고 있음을 보여주고 있다.

[References]

- [1] A. K. Geim and K. S. Novoselov, "The rise of graphene", *Nature Materials* **6**, 183-191 (2007)
- [2] Andrea C. Ferrari *et al.*, "Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems", *Nanoscale* **7**, 4598-4810 (2015)
- [3] Xiaoxin Zou and Yu Zhang, "Noble metal-free hydrogen evolution catalysts for water splitting", *Chem. Soc. Rev., Advance Article* (2015)
- [4] Jingrun Ran *et al.*, "Earth-abundant cocatalysts for semiconductor-based photocatalytic water splitting", *Chem. Soc. Rev.* **43**, 7787-7812 (2014)
- [5] Da Chen *et al.*, "Graphene and its derivatives for the development of solar cells, photoelectrochemical, and photocatalytic applications", *Energy Environ. Sci.* **6**, 1362-1387 (2103)
- [6] Hsin-Cheng Hsu *et al.*, "Graphene oxide as a promising photocatalyst for CO₂ to methanol conversion", *Nanoscale* **5**, 262-268 (2013)
- [7] Lling-Lling Tan *et al.*, "Reduced graphene oxide-TiO₂ nanocomposite as a promising visible-light-active photocatalyst for the conversion of carbon dioxide", *Nanoscale Research Letters* **8**, 465 (2013)
- [8] Jingjie Wu *et al.*, "Achieving Highly Efficient, Selective, and Stable CO₂ Reduction on Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes", *ACS Nano* **9**, 5364-5371 (2015)
- [9] Bijandra Kumar *et al.*, "Renewable and metal-free carbon nanofibre catalysts for carbon dioxide reduction", *Nature communications* **4**, 2819 (2013)
- [10] Sushant Sahu *et al.*, "Visible-Light Photoconversion of Carbon Dioxide into Organic Acids in an Aqueous Solution of Carbon Dots", *Langmuir* **30**, 8631-8636 (2014)
- [11] Wee-Jun Ong *et al.*, "Graphene oxide as a structure-directing agent for the two-dimensional interface engineering of sandwich-like graphene-g-C₃N₄ hybrid nanostructures with enhanced visible-light photoreduction of CO₂ to methane", *Chem. Commun.* **51**, 858-861 (2015)
- [12] Wee-Jun Ong *et al.*, "Heterojunction engineering of graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) via Pt loading with improved daylight-induced photocatalytic reduction of carbon dioxide to methane", *Dalton Trans.* **44**, 1249-1257 (2015)
- [13] Jiaguo Yu *et al.*, "Photocatalytic reduction of CO₂ into hydrocarbon solar fuels over g-C₃N₄-Pt nanocomposite photocatalysts", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 11492-11501 (2014)

- [14] Song Bai *et al.*, "Two-dimensional g-C₃N₄: an ideal platform for examining facet selectivity of metal co-catalysts in photocatalysis", *Chem. Commun.* **50**, 6094-6097 (2014)
- [15] Sheng Zhou *et al.*, "Facile in situ synthesis of graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)-N-TiO₂ heterojunction as an efficient photocatalyst for the selective photoreduction of CO₂ to CO", *Applied Catalysis B: Environmental* **158-159**, 20-29 (2014)
- [16] Haotian Wang *et al.*, "Physical and chemical tuning of two-dimensional transition metal dichalcogenides", *Chem. Soc. Rev.* **44**, 2664-2680 (2015)
- [17] Jieun Yang and Hyeon Suk Shin, "Recent advances in layered transition metal dichalcogenides for hydrogen evolution reaction", *J. Mater. Chem. A* **2**, 5979-5985 (2014)
- [18] Karen Chan *et al.*, "Molybdenum Sulfides and Selenides as Possible Electrocatalysts for CO₂ Reduction", *ChemCatChem* **6**, 1899-1905 (2014)
- [19] Mohammad Asadi *et al.*, "Robust carbon dioxide reduction on molybdenum disulphide edges", *Nature communications* **5**, 4470 (2014)