

다공성 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_3$ 전극을 이용한 이산화탄소의 전기화학적 환원 반응

김정렬 · 이홍주 · 박정훈[†]

동국대학교 화공생물공학과
100-715 서울시 중구 필동로 1길 30
(2013년 10월 31일 접수, 2013년 12월 22일 수정본 접수, 2013년 12월 29일 채택)

Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide Using Porous $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_3$ Electrode

Jung Ryoel Kim, Hong Joo Lee and Jung Hoon Park[†]

Department of Chemical and Biochemical Engineering, Dongguk University, 30 Pildong-ro, 1-gil, Jung-gu, Seoul 100-715, Korea
(Received 31 October 2013; Received in revised form 22 December 2013; accepted 29 December 2013)

요 약

전극 촉매 물질인 페로브스카이트 형 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_3$ 분말을 시트릭산 합성법으로 제조하였다. 이렇게 제조한 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_3$ 분말과 지지전도체로 탄소 및 소수성 결합제로 polytetrafluoroethylene(PTFE)를 혼합하여 다공성 전극을 제조하였다. 이산화탄소를 0.1, 0.5, 1.0 M KOH 전해액에 용해하여 5, 10 °C의 반응온도에서 -1.5~-2.5 V(vs. Ag/AgCl)의 인가전위로 전기화학 실험을 수행한 결과, 액상생성물은 온도와 상관없이 메탄올, 에탄올, 2-프로판올, 1,2-부탄올이 얻어진 반면 기상생성물로는 5 °C에서는 메탄, 에탄, 에틸렌이 10 °C에서는 메탄, 에탄, 프로판이 생성되었다. 전체 페러데이 효율의 관점에서 CO_2 환원의 최적 인가전압은 기상의 경우 높은 값을(-2.0, -2.2 V) 보였고, 액상의 경우는 전해액 농도와 반응온도에 상관없이 낮은 전압(-1.5 V)임을 알 수 있었다.

Abstract – $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_3$ powder with the perovskite structure was prepared as electrode catalyst using citrate method. Porous electrode was made with as-prepared catalyst, carbon as supporter and polytetrafluoroethylene (PTFE) as hydrophobic binder. As results of potentiostatic electrolysis with potential of -1.5~-2.5 V vs. Ag/AgCl in 0.1, 0.5 and 1.0 M KOH at 5 and 10 °C on the porous electrode, liquid products were methanol, ethanol, 2-propanol and 1, 2-butanol regardless reaction temperature, while gas products were methane, ethane and ethylene at 5 °C, and methane, ethane and propane at 10 °C respectively. Optimal potentials for CO_2 reduction in the view of over all faradic efficiency were high values (-2.0 and -2.2 V) for gas products whereas low potential (-1.5 V) for liquid products regardless of concentration and temperature.

Key words: $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_3$, CO_2 Reduction, Electrochemical Reaction, Perovskite, Porous Electrode

1. 서 론

화석연료의 연소와 공업발전, 인구증가의 결과로 대기 중에 이산화탄소의 농도는 증가하고 있고 이로 인한 온실효과 때문에 이산화탄소가 최근에 국제적인 관심의 대상이 되고 있다. 지난 수 십 년간 전지구적으로 이산화탄소를 줄이기 위해 기후변화협약이 체결되고 교토의정서를 통한 의무부담 및 배출권 거래가 추진되고 있으나 아직도 획기적인 이산화탄소 처리 기술은 개발되지 않고 있는 실정이다[1]. 이산화탄소 대량 배출원인 발전을 중심으로 이산화탄소를 포집하는 연소후, 연소전, 산소연소 CO_2 포집 연구가 흡수제, 분리막,

흡착제 등을 이용하여 수행되고 있으며, 저장을 통해 대기로부터 격리하는 방향으로 진행되고 있다[2-5]. 그러나 국내 이산화탄소 저장소가 확보되지 않은 시점에서 포집된 이산화탄소의 처리 문제가 대두되고 있으며 따라서 이산화탄소를 전환하여 새로운 고부가가치 물질로 전환하는 연구가 추진되고 있다.

초기의 이산화탄소 전환에 대한 연구는 화학적 전환[6-8], 생물학적 전환[9] 그리고 전기화학적 전환분야[10-15]에서 진행되었다. 이와 같은 전환 기술 중에 특히 이산화탄소의 전기화학적 환원은 이산화탄소가 일차 탄소물질이기 때문에 탄소원료로서의 재활용 관점에서 연구가 추진되고 있다. 여러 금속과 금속 합금 전극을 이용한 CO_2 의 전기화학적 환원은 많은 연구자에 의해 광범위하게 수행되고 있다. Y. Hori 등[16]과 F. Sammells 등[17]은 각각 구리 전극에서 CO_2 의 전기화학적 환원을 연구하였고 H. Noda 등[18]은 KHCO_3 수용액 상에서 다양한 금속 전극에 대한 이산화탄소의 전기화학적 환원을 보고하였다. 이외에도 많은 종류의 금속 산화물[19]과 Cu 계 합금[20] 그리고 가스화산전극[21]에 대해 이산화탄

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: pjhoon@dongguk.edu

‡이 논문은 동국대학교 화공생물공학과 김병식 교수님(초당대학교 총장님)의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

소의 전기화학 환원이 수행되고 있다. 이산화탄소의 환원에 대한 여러 금속 전극의 촉매 특성은 전극의 제조 방법에 영향을 적게 받지만 산화물 전극의 경우 그 출발 물질과 소성온도에 따라 격자 구조와 비표면적 및 촉매 특성이 많이 달라지기 때문에 명확한 제조 방법을 제시하는 것이 중요하다. 따라서 본 연구에서는 CO₂ 환원 실험에 앞서 전극 촉매 물질의 제조에 대해 먼저 제시하였다.

본 연구에서는 페롭스카이트 구조(ABO₃)상 촉매 역할을 담당하는 B 위치에 이산화탄소의 전기화학적 환원에 높은 활성을 보이는 Cu를 위치시키고 산소 결합에 의한 높은 산화/환원력 및 전기전도도를 갖게 하고자 A 위치에 3가의 La과 2가의 Sr을 부분 치환하여 La_{0.8}Sr_{0.2}CuO₃ 형태의 perovskite 미세분말을 제조하였다. 선행연구 결과 냉간 압축하여 La_{0.8}Sr_{0.2}CuO₃만으로 제조한 전극의 패러데이 효율은 낮았기 때문에[22] 보다 높은 패러데이 효율을 얻기 위해 많은 활성점을 갖는 La_{0.8}Sr_{0.2}CuO₃ 다공성 전극을 제조하여 인가전압과 반응온도, 전해액의 농도에 따른 CO₂ 환원반응 효율을 조사하였다.

2. 실험

2-1. La_{0.8}Sr_{0.2}CuO₃ 촉매의 제조

La(NO₃)₃·6H₂O(Aldrich사, 99.99%), Sr(NO₃)₂(Aldrich사, >99%) 및 Cu(NO₃)₂(삼전순약, >99%)를 각 몰 조성비로 La:Sr:Cu=0.8:0.2:1이 되도록 칭량한 후 각 종류수에 녹였다. 금속이온 총 몰수와 같은 몰수의 구연산(Aldrich사 >99.5%) 수용액을 만든 다음, 각각의 수용액을 혼합한 후, 잘 교반하며 혼합 용액의 pH를 1.28~12 범위에서 암모니아수(약리화학공업사, NH₃ 28% 이상)로 조절하였다. pH가 다른 일련의 시료들을 증발용기(evaporator)에 넣고 65 °C에서 반응을 진행시킨 후 80 °C에서 3~4시간 동안 물을 제거시켜 미세분말의 전구체(precursor)를 얻었다. 이렇게 얻어진 각 전구체들을 공기 분위기에서 TGA(Stanton Redcroft 사, TGA 1000)를 이용하여 분당 10 °C의 승온 조건으로 분석하였다. 또한 pH와 소성온도를 변화시키면서 제조한 산화물의 결정구조를 XRD로 확인하여 소성온도와 pH의 영향을 알아보았다. X선 회절 실험(RIGAKU사, Geigerflex DMAX-II)은 CuK_α X선을 이용하여 분당 4도의 주사 속도로 20~80°에서 수행하였다.

2-2. 다공성 촉매 전극의 제조

PTFE와 카본을 이용한 다공성 전극[23] 혹은 가스확산 전극의 제조[24,25]는 여러 논문에서 발표되고 있고 평판전극에 비해 기공도 및 비표면적의 증가에 따라 반응 효율을 높일 수 있는 것으로 알려져 있다. 따라서 단일 촉매로 사용할 때 보다 전도성을 높이고, 단위 무게당 비표면적을 늘리기 위해 페롭스카이트 촉매와 카본을 무게비 1:4로 혼합하여 다공성 전극을 제조하였다. 우선 결합제인 PTFE(polytetra fluoroethylene, Dupont J-30, 2.5 g)와, 가소제인 DBP(di-n-butyl phthalate, 1 ml) 그리고 용매로서 에틸알코올(20 ml)과 이소부틸알코올(20 ml)을 페롭스카이트 촉매(2.5 g) 및 탄소(Lonza KS-44, 10 g)와 혼합하였다. 혼합된 슬러지는 탈포기로 1시간 교반하고 24시간 동안 불밀리한 후 롤러로 밀어내어 평판형 전극을 만들었다. 두께의 편차를 줄이기 위해 롤러로 성형된 green sheet를 평판 프레스로 가압한 후 상온에서 충분히 건조시켰다. 그런 다음 용매와 가소제 제거를 위해 140 °C에서 1시간, 200 °C에서 30분간 가열하고 340 °C에서 결합제인 PTFE를 열처리함으로써 다공성 전극

을 제조하였다. 전극은 가로, 세로 1 cm의 정사각형으로 전극 반응 실험 시 전기 공급을 위해 silver paste를 이용하여 한쪽 면에 은선을 접합시켰고 에폭시 수지로 코팅하여 은선 접합 전극면과 전해액과의 접촉을 차단하였다.

다공성 전극의 비표면적을 질소 흡-탈착을 이용한 BET법으로 측정하였고, SEM 형상으로 표면을 관찰하였으며, porosimeter(Micronics, AutoPore9220)를 이용하여 기공도와 기공분포 및 구조를 분석하였다. 또한 다공성 전극에 대해 Energy Dispersive X-ray Spectrometer(EDS, Rontenc, Edwin M1) 분석을 통해 반응 전후 표면의 성분 변화를 살펴보았다.

2-3. CO₂의 전기화학적 환원

작업전극으로 다공성 La_{0.8}Sr_{0.2}CuO₃ 전극을, 상대전극으로 백금 선을, 기준전극으로는 Ag/AgCl 전극을 사용하는 삼전극 반응장치를 이용하여 전기화학반응을 수행하였다. 반응장치는 Fig. 1에 나타난 것과 같이 내경 5 cm, 깊이 7 cm의 회분식 원형 이중 유리 반응셀로서 내부에 전해액(KOH)과 삼전극 및 이산화탄소 공급 sparger를 위치시키고 실리콘 마개를 사용하여 밀폐시킬 수 있도록 설계되었다. 또한 기상생성물의 분석을 위해 작업전극 위에 기체 포집기를 설치하였고 상대전극에서 발생하는 산소의 유입으로 작업전극 환원 생성물의 재산화 및 산소 반응을 막기 위해 이온교환 수지(Nafion Nx90209)를 이용하여 상대전극을 감싸주었다. 전극 반응이 일정한 도에서 일어날 수 있도록 반응기 이중 유리관 안의 공간에 물을 채우고 냉각 순환기를 이용하여 순환시킴으로써 반응조를 항온으로 유지하였고 작업전극과 기준전극 사이의 전압강하를 방지하기 위해서 Luggin capillary를 사용하였다.

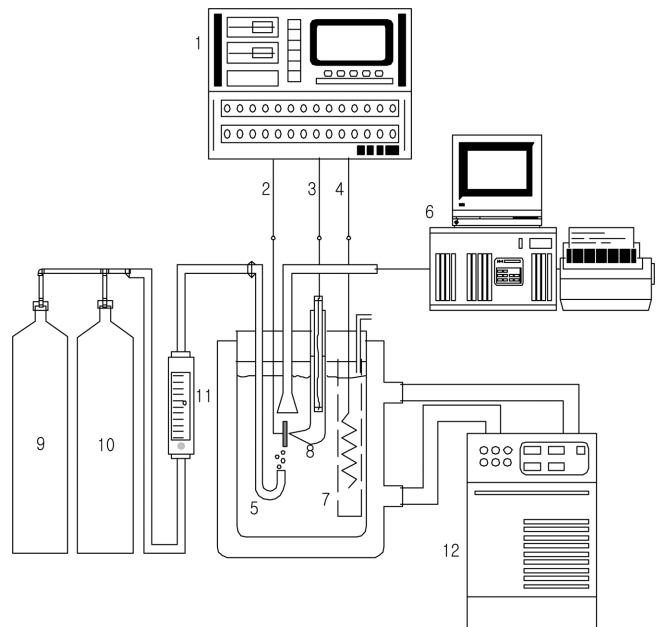


Fig. 1. The apparatus of electrochemical CO₂ reduction.

- | | |
|------------------------|--------------------------|
| 1. Potentiostat | 7. Membrane |
| 2. Working electrode | 8. Luggin capillary |
| 3. Reference electrode | 9. Nitrogen |
| 4. Counter electrode | 10. Carbon dioxide |
| 5. Gas sparger | 11. Mass flow controller |
| 6. Gas chromatography | 12. Circulator |

2-3-1. 순환 전압 전류법(Cyclic Voltammetry)

순환 전압 전류법은 전극 표면 또는 전극 표면 근방에서 어떠한 반응이 일어나고 있는가를 직접적으로 파악할 수 있는 방법의 하나로 전기화학적으로 활성인 산화환원 화학종의 전극반응에 대한 초기 진단법으로 유용하다[26]. 따라서 환원 시작 전위의 확인을 위해 전해액을 이산화탄소로 포화시킨 후 potentiostat(EG&G PARC 362)를 이용하여 0~2.5 V 범위의 환원 전위에서 주사 속도 10 mV/sec로 순환전압 전류 실험을 수행하였다.

2-3-2. 시간대 전류법(Chronoamperometry)

KOH 전해액 농도를 0.1, 0.5, 1.0 M로 변화시키고 반응온도를 5, 10 °C로 조절하면서 -1.5~2.5 V 범위의 인가전위에서 1시간 동안 전기화학반응을 수행하였다. 그리고 각 생성물의 분석을 통해 생성물의 수율과 선택성을 알아보았다. 분석장치로는 FID를 장착한 영린 M600D로 기상과 액상을 검출하였다.

2-3-3. 반응 기구 확인 실험

반응 시간에 따른 생성물 효율을 분석하였다. 10 KOH 전해액에 대해 -2.0 V로 이산화탄소 환원 반응을 수행할 때 시간에 따른 생성물 분포를 확인하여 반응 경로 및 중간체를 살펴보고자 하였다.

3. 결과 및 토론

3-1. $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_3$ 산화물 특성

Fig. 2는 pH를 변화시키면서 제조한 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_3$ 의 선구물질에 대한 TGA 결과이다. pH4를 경계로 질량감소의 형태가 달라짐을 알 수 있다. pH2와 4의 선구물질의 경우 두 단계의 질량감소 이후 완만하게 질량이 감소하는 반면 pH7 이상의 경우는 확실한 세 단계의 질량감소를 보인다. 첫 단계로 140 °C까지 물 증발에 의한 질량감소는 모든 시료에 대해 동일하게 나타나고 두 번째 구연산-질산염 복합체의 분해 및 연소에 의한 질량감소의 시작 온도도 140 °C 이후로 모든 시료에 대해 일치한다. 하지만 질량감소의 형태와 종결 온도는 pH2, 4 및 pH7 이상의 시료들에 대해 큰 차이를 보인다. pH2와 pH4의 시료는 250 °C까지 약 56%와 68%의 질량감소를 각각 보이는데 특히 pH4의 시료의 경우 140~240 °C의 범위에서 40%의 완만한 질량감소 이후 240 °C에서 28%의 급격한 질량감소를 나타낸다. 이와 같은 급격한 질량감소는 구연산-질산염 복합체의 연소가 폭발적으로 일어나는 것을 의미한다. 이런 경우 짧은 시간 내에 많은 발열반응이 유도되므로 그 열을 이용하여 촉매를 제조하려는 자체 고온 소성법(Self-propagating high temperature synthesis, SHS)[27]에 응용되기도 한다. 그러나 이 방법은 고온에서 소결효과에 따른 낮은 비표면적을 갖는 단점이 있다. Table 1의 pH에 따른 비표면적결과를 비교하면 pH2, 4의 시료들에 대한 비표면적이 pH7 이상의 시료들에 비해 낮음을 알 수 있다. 특히 폭발적인 질량감소를 보인 pH4 시료의 비표면적이 가장 낮다는 것을 확인할 수 있다.

pH7 이상의 시료들은 모두 pH7의 시료와 동일한 온도에서 거의 같은 정도의 질량감소를 보이므로 동일한 메커니즘을 가진다는 것을 알 수 있다. 즉 상온에서 약 140 °C의 온도범위에서 6~8% 질량감소는 수화물로 존재하는 물의 분해에 의한 것이고, 150~300 °C에서의 약 53% 질량감소는 구연산과 질산염 복합체의 분해 및 연소에 의한 것으로 판단되며 430~500 °C에서 10%의 질량감소는 탄산염의

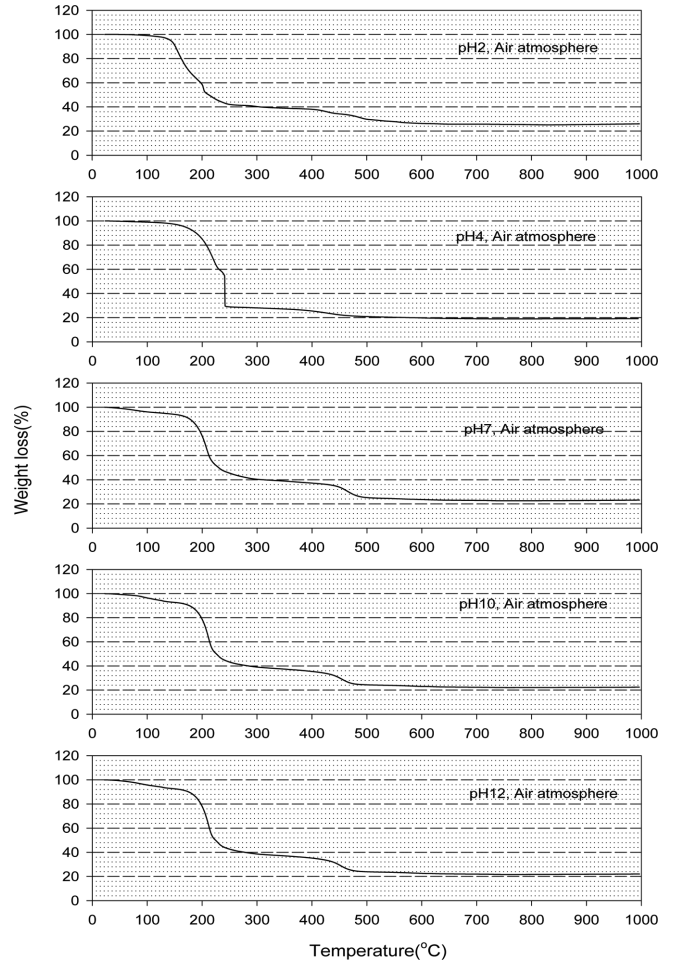


Fig. 2. Thermal analysis of the precursors prepared at different pH.

Table 1. Surface area of powders prepared at different pH

pH	2	4	7	10	12
Surface area	3.9415	3.3464	6.2487	5.2207	8.278

분해에 의한 것이다. 탄산염의 분해는 온도를 변화시키면서 소성한 시료의 XRD 분석을 통해 확인되었다.

선구물질의 TGA 분석 결과에 따라 230 °C에서 먼저 5시간 소성(calcination)시킨 후 800 °C에서 12시간 가열하여 촉매를 제조하였다. 역시 공기 분위기로 승온을 하였으며, 승온은 230 °C까지는 10 °C/min이었고 230 °C 부터 800 °C까지는 5 °C/min이었다. 탄산염분해가 10% 정도로 적고 충분히 낮은 속도로 승온했기 때문에 탄산염분해에 해당하는 온도에서 온도를 유지하지 않았다. Fig. 3은 다른 pH에서 얻은 선구물질들을 위의 소성조건으로 제조한 분말의 XRD 결과이다. pH1.28은 pH를 조절하지 않은 선구물질을 의미하고 pH4부터는 암모니아수를 이용하여 pH를 조절한 선구물질이다. pH를 조절하지 않은 시료는 $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$ 와 CuO의 혼합물이 생성되었고, pH를 조절한 시료들은 pH4의 경우 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_3$ 에 Cu가 소량 생성된 혼합물이었으며, pH7 이상의 경우 pH에 상관 없이 모두 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_3$ 의 단일상임을 알 수 있다.

단일상으로 존재하는 pH7의 선구물질에 대해 소성온도를 변화시키면서 촉매를 제조하여 XRD를 분석한 결과를 Fig. 4에 나타내었

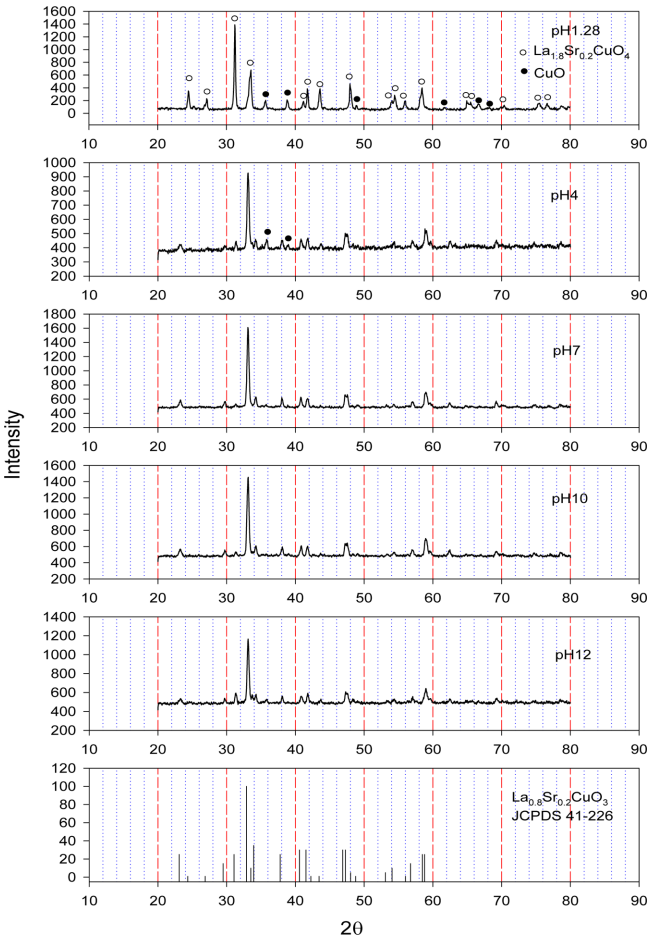


Fig. 3. XRD patterns of the powders obtained through calcination of the precursor prepared with different pH.

다. 350~550 °C 범위의 시료들은 여러 금속 산화물과 탄산염 La_2CO_3 의 혼합물을 이루며 350 °C에서는 La_2SrO_4 가, 450~550 °C에서는 La_2O_3 가 주 생성물임을 알 수 있다. 그리고 550 °C에서 존재하던 탄산염이 650 °C에서는 사라진 것으로부터 TGA의 400~550 °C에서의 무게감소는 탄산염의 분해에 의한 것임을 확인할 수 있다. 또한 650 °C에서 800 °C로 온도가 증가함에 따라 정방정계 구조의 $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$ 에서 점차 사방정계의 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_3$ 로 결정계가 전이되는 것은 보여준다.

3-2. 다공성 전극의 성질

지지체를 사용하여 촉매나 촉매 전극을 제조할 때 지지체와 촉매 사이의 섞이는 정도에 따라 4가지 경우로 나눌 수 있다[28]. 첫째 지지체와 촉매가 섞이지 않아 두 상으로 서로 분리되는 경우, 둘째 완전히 섞여서 혼합된 단일상을 얻을 수 있는 경우, 셋째 단일상은 없지만 중심부는 균일한 하나의 상을 이루고 외부표층은 한 성분이 많이 존재하는 경우, 넷째 내부와 외부 모두 다른 조성으로 섞인 상으로 존재하는 경우이다. 기상이나 액상의 표면 반응이 진행되는 경우 촉매 물질이 지지체에 고르게 분포하면서 외부(표면)에 많이 존재할 수 있는 전극을 제조하는 것이 중요하다. 제조한 다공성 전극에 대해 촉매물질의 전극 표면 분산 및 전극 기공 구조를 확인하기 위해 SEM-EDS 분석을 하여 그 사진을 Fig. 5에 나타내었다. SEM 사진으로부터 전극표면에 기공이 잘 발달해 있다는 것을 알 수 있

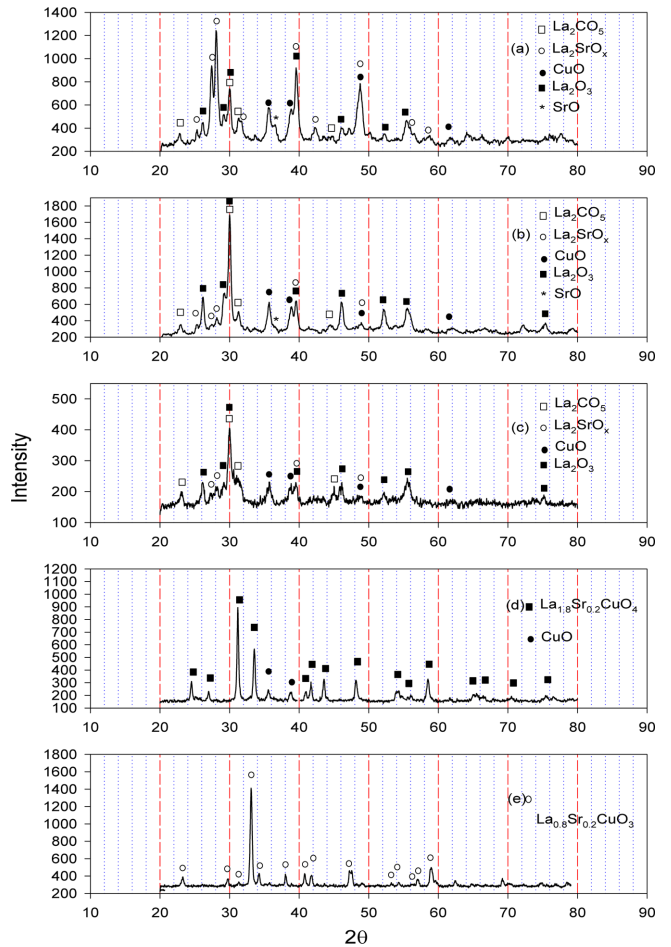


Fig. 4. XRD patterns of the powders prepared at different calcination temperature (°C). (a) 350, (b) 450, (c) 550, (d) 650, (e) 800.

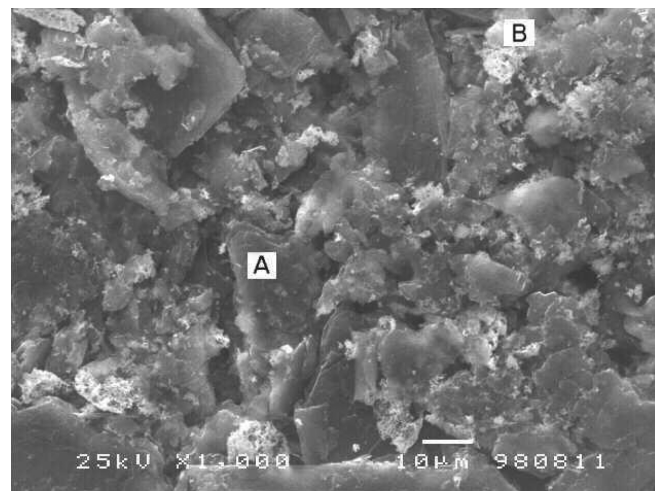


Fig. 5. SEM-EDS result of porous $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_3$ electrode. (a) Part A: carbon rich phase, (b) Part B: $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_3$ rich phase.

다. 또한 EDS 분석 결과 전극 표면에서 검은 부분(A 영역)은 주로 탄소(80%)였으며 흰 부분(B 영역)은 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_3$ 가 상대적으로 많은 부분임을 알 수 있었다. SEM 사진에서 흰 부분과 검은 부분이 고루 섞여있기 때문에 지지체와 전극 촉매 물질이 고르게 잘 분포함을 알 수 있었다. 이상의 EDS의 분석결과는 Table 2에 제시하

Table 2. EDS results of part A and part B in SEM image of Fig. 5

Composition	Part A (Black region)		Part B (White region)	
	Concentration	Confidence	Concentration	Confidence
C	80.16	±27.01	63.41	±10.28
O	18.33	±7.77	30.45	±5.42
La	0.46	±0.12	2.19	±0.32
Cu	0.48	±0.14	3.35	±0.56
Sr	0.57	±0.11	0.59	±0.12

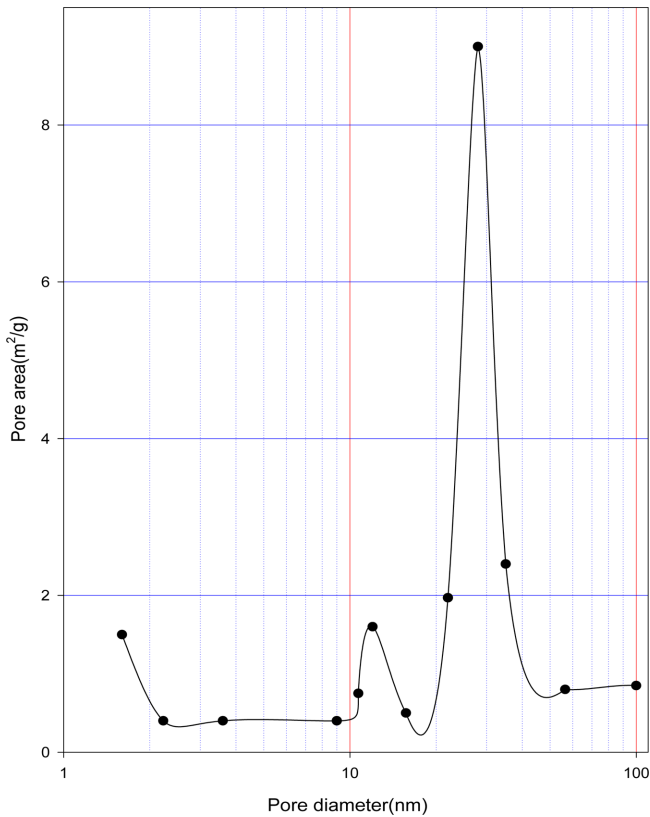


Fig. 6. Pore size distribution of porous La_{0.8}Sr_{0.2}CuO₃ electrode.

였다.

Fig. 6은 porosimeter로 측정된 다공성 전극의 기공분포를 보여준다. 10~13 nm의 중간 기공(mesopore)이 크게 발달해 있음을 알 수 있고 10.3 nm의 기공을 제외하고는 다른 크기의 기공은 드물고 거의 11.8 nm 크기의 균일한 기공이 형성되었음을 보여준다. 가스 확산 전극의 경우 보통 전해질 접촉 부분의 PTFE 양은 10% 일 때, 가스 접촉 부분의 PTFE 양은 30%가 최적이라고 보고되고 있다. 또한 PTFE에 양이 따른 기공분포를 조사한 Masahiro는 PTFE에 영향을 받는 기공은 80 nm 이상의 거대기공이고 20~50 nm에 중간 크기의 기공은 PTFE에 상관없이 일정하다고 발표하였다. 또한 이 중간 크기의 기공은 탄소에 의해 형성된 기공으로 친수성 network를 형성한다고 밝혔다[29]. 본 실험에서 사용한 PTFE는 용매를 제외한 고상 성분에 대해 16.7%의 비율로 첨가되었으며 제조된 다공성 전극의 기공크기는 약 12 nm 정도로 중간 크기의 기공에 가깝기 때문에 친수성 network를 형성할 것으로 판단된다. 따라서 KOH에 용해된 CO₂가 전극 촉매에 용이하게 접근할 수 있고 소수성 PTFE에 의한 반응에 미치는 영향을 없을 것으로 생각된다.

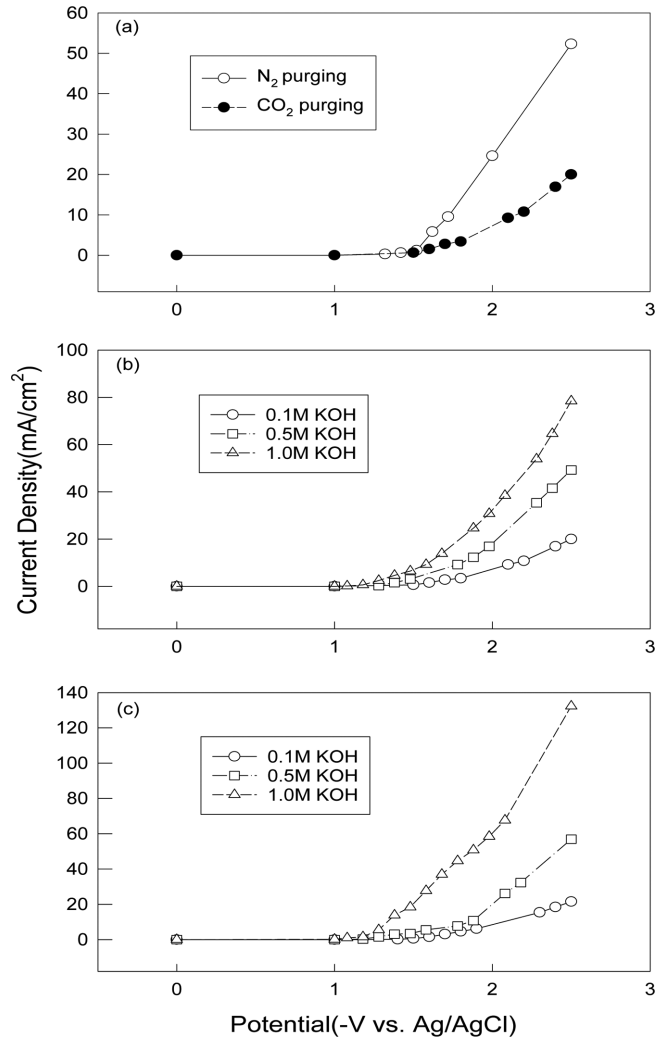


Fig. 7. Current-potential curves on the porous electrode as a function of electrolyte concentration, reaction temperature and purging gas. (a) 5 °C, 0.1 M KOH, (b) 5 °C KOH, (c) 10 °C KOH.

3-3. 이산화탄소의 전기화학적 환원

3-3-1. 전압 전류법

이산화탄소 환원이 일어나는 개시 전압을 확인하기 위해 다공성 전극에 대해 순환 전압 전류법을 수행하였다[30]. 온도를 5, 10 °C로, 전해액 농도를 0.1, 0.5, 1.0 M로 변화시키면서 이산화탄소를 포화시킨 후 0~-2.5 V의 환원영역에서 10 mV/sec의 주사속도로 반응 특성을 살펴보았다. 또한 5 °C, 0.1 M KOH에 질소를 포화시킨 후 같은 조건으로 순환 전압 전류법을 수행하여 이산화탄소의 반응 특성과 비교하였다. 각 조건으로 수행한 순환 전압 전류법에 대한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 이산화탄소의 환원 반응은 같은 온도에서 전해액 농도가 올라감에 따라 증가하고 있음을 알 수 있다. 이는 염기성 전해질에서는 이산화탄소가 용해되기 쉽기 때문에 전해액 농도가 높을수록 이산화탄소의 용해도는 증가하고 따라서 전류밀도도 높아진 것으로 생각된다.

그리고 반응 온도에 대해서는 전해액 농도에 따라 다른 특성을 보임을 알 수 있는데 1.0 M의 경우 온도가 증가함에 따라 증가하는 반면 0.5 M 이하의 농도에서는 온도가 증가함에 따라 환원 전류가 감소하는 특성을 보였다. 이는 온도에 따른 이산화탄소의 용해도 및

물분해 특성과 관계되는 것으로 온도가 높아질수록 용해도는 감소하기 때문에 0.5 M 이하의 농도에서는 온도증가에 따른 용해도 감소의 영향을 더 많이 받는 반면 1.0 M의 전해액은 온도 증가에 따른 물분해에 의한 전류증가가 용해도 감소에 따른 전류감소보다 크다는 것을 보여준다. 물분해 특성만이 고려되는 N₂ 포화 후 전극반응의 C-V곡선 기울기는 10 °C, 1.0 M의 곡선 기울기와 높은 전압에서 거의 같은 형태를 보이기 때문에 10 °C, 1.0 M 전극반응의 전류증가가 물분해 반응에 의한 것임을 알 수 있다.

이산화탄소 환원 반응의 개시 전압은 전해액 온도나 농도에 상관없이 1.0 V라는 것을 알 수 있고 질소를 포화시킨 후 수행한 전해 실험을 통해 페롭스카이트 다공성 전극에 대한 물분해 전압은 1.5 V라는 것을 알 수 있다. 이산화탄소의 전극반응을 통해 탄화수소를 생성하기 위해서는 적당량의 물분해에 통해 수소를 제공하여야 가능하므로 물분해가 일어나는 1.5 V 이상의 인가전압으로 전극 실험을 수행하였다.

3-3-2. 대시간 전류법

상압에서 5 °C의 반응온도로 인가전위를 변화시키면서 수행한 이산화탄소 환원 반응의 기상 생성물 분포를 Fig. 8에, 액상 생성물 분포를 Fig. 9에 각각 나타내었다. 기상 생성물은 메탄, 에탄 그리고 에틸렌이, 액상생성물은 메탄올, 에탄올, 2-프로판올, 2-부탄올, 1-

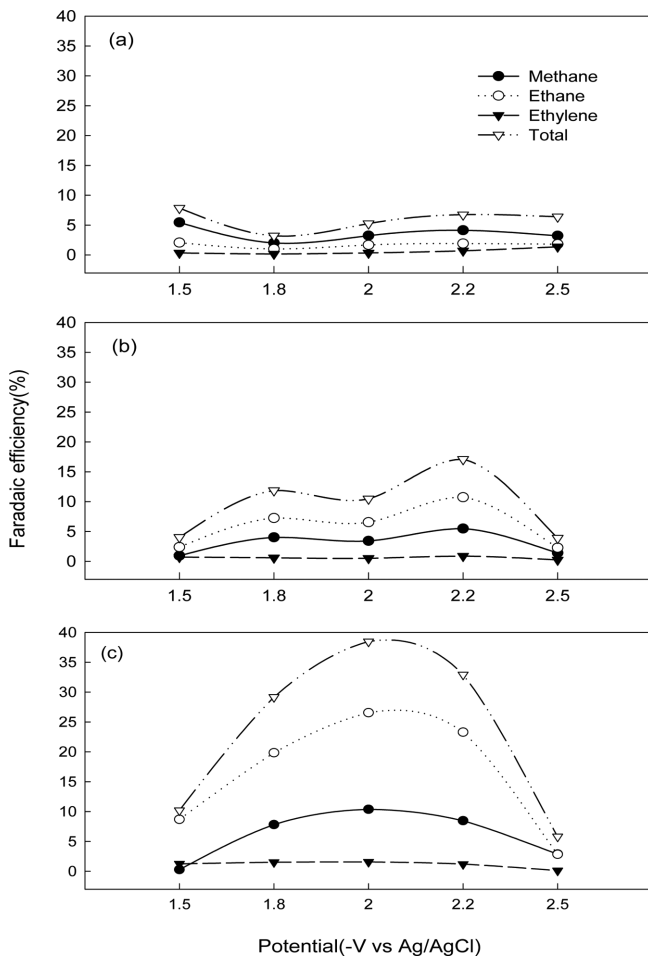


Fig. 8. Faradaic efficiency of gas products for CO₂ reduction at 5 °C on porous electrode as a function of electrolyte concentration. (a) 0.1 M KOH, (b) 0.5 M KOH, (c) 1.0 M KOH.

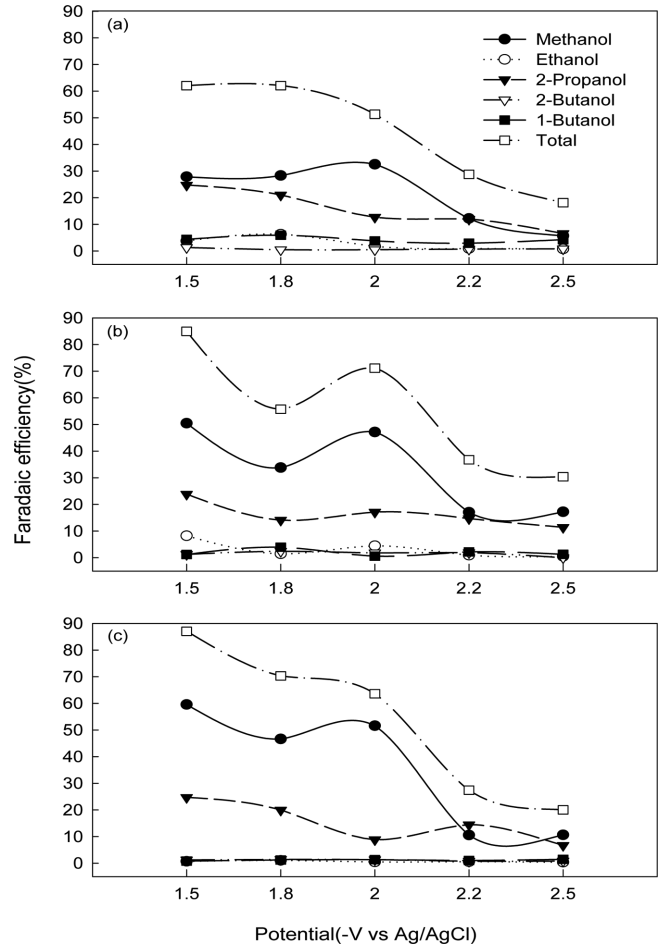


Fig. 9. Faradaic efficiency of liquid products for CO₂ reduction at 5 °C on porous electrode as a function of electrolyte concentration. (a) 0.1 M KOH, (b) 0.5 M KOH, (c) 1.0 M KOH.

부탄올이 생성되었다. 기상생성물의 각 생성물별 효율을 살펴보면 인가전위에 상관없이 0.1 M의 경우는 메탄, 에탄, 에틸렌의 순서로, 0.5 M과 1.0 M의 경우는 에탄, 메탄, 에틸렌 순서로 그 효율이 감소하는 것을 알 수 있다. 그리고 0.1 M의 KOH에서는 모든 전위에서 각 생성물의 효율이 5% 이하이고 농도가 증가함에 따라 효율은 점차 증가하여 0.5 M의 농도의 경우 -2.2 V의 인가전위에서, 1.0 M에서는 -2.0 V에서 효율이 가장 높은 값을 보임을 알 수 있다. 낮은 전해액 농도에서는 용존 이산화탄소의 양이 적기 때문에 낮은 분자량의 생성물이 우선 생성되는 것으로 보이고 전해액 농도가 증가함에 따라 이산화탄소의 양이 증가하여 충분히 생성된 메탄이 다시 전극반응을 통해 에탄으로 전화되어 메탄보다 에탄의 효율이 높아지는 것으로 추측된다. 액상 생성물의 경우 기상생성물과 달리 -1.5 V의 낮은 전압에서 전체 총괄 효율이 가장 높은 것을 알 수 있고 -2.2 V만을 제외하면 모든 전해액 농도에서 인가전압에 상관없이 메탄올, 프로판올 그리고 나머지 생성물 순서로 효율이 감소함을 보여준다. 메탄올과 프로판올을 제외한 모든 생성물은 농도와 인가전압에 상관없이 10% 미만으로 효율이 낮았으며 특히 전해액 농도가 높아질수록 그 효율은 더 감소함을 알 수 있다. 메탄올이 가장 높은 효율을 보이기기는 하지만 기상에서와 같이 더 높은 분자량을 갖는 프로판올의 효율이 에탄올보다 모두 높은 값을 보인다. 이것은 같은 촉매 물

질로 냉간 압축으로 제조한 전극의 경우 에탄올의 효율이 감소함에 따라 프로판올의 효율이 증가하는 경향[23]과 일치하는 것으로 에탄올이 프로판올의 중간체의 역할을 하고 있다는 것을 암시한다. 농도에 따른 생성물 효율은 기상과 마찬가지로 농도가 높아짐에 따라 총괄효율은 증가하였으나 그 증가는 주로 메탄올과 프로판올에 효율증가에 기인하고 나머지 생성물들은 농도 증가에 따라 그 효율이 오히려 감소함을 알 수 있다. 기상의 효율은 -2.0 V, 2.2 V에서 효율이 높은 반면 액상 생성물 효율은 -2.0 V 이하에서 높은 효율을 보였고, -2.5 V 이상이 되면 과다 수소발생에 의해 그 효율이 기상, 액상생성물 모두 감소하는 경향을 보였다.

10 °C의 반응 온도에서 농도와 인가전위에 따른 생성물의 효율을 Fig. 10와 11에 나타내었다. 기상생성물로는 메탄, 에탄, 프로판이 액상 생성물로는 메탄올, 에탄올, 2-프로판올, 2-부탄올, 1-부탄올이 생성되었다. 액상 생성물은 5 °C의 경우와 동일하나 기상생성물은 에틸렌 대신 프로판이 형성되는 것을 알 수 있다. 이는 10 °C에서 수소 발생이 더 증가하기 때문에 더 많은 수소를 갖는 프로판의 생성이 가능한 것으로 생각된다. Fig. 10의 기상생성물 효율을 보면 0.1 M의 전해액 농도에서는 5 °C와 동일하게 메탄, 에탄, 프로판의 낮은 분자량 순서로 생성물 효율이 높고 각 생성물 효율도 5% 이하로 낮음을 알 수 있다. 그러나 0.5 M과 1.0 M의 경우 낮은 전압에

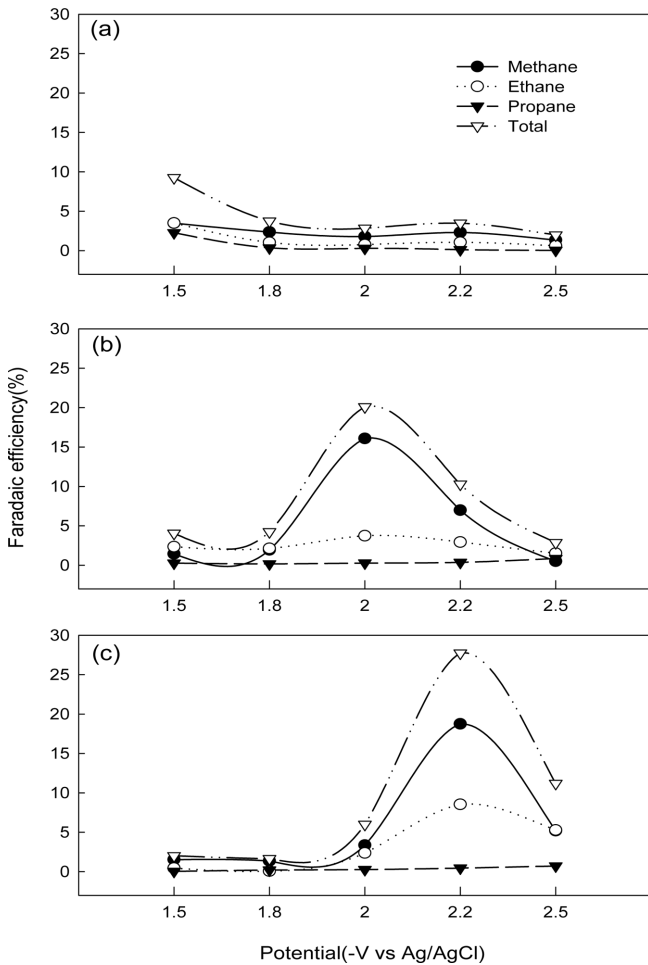


Fig. 10. Faradaic efficiency of gas products for CO_2 reduction at 10 °C on porous electrode as a function of electrolyte concentration. (a) 0.1 M KOH, (b) 0.5 M KOH, (c) 1.0 M KOH.

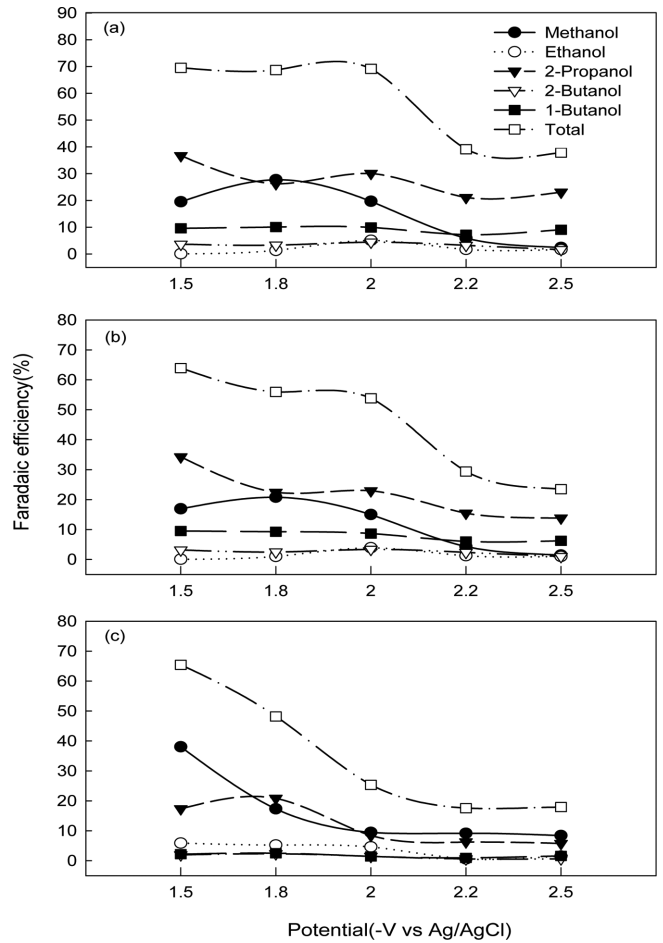


Fig. 11. Faradaic efficiency of liquid products for CO_2 reduction at 10 °C on porous electrode as a function of electrolyte concentration. (a) 0.1 M KOH (b) 0.5 M KOH (c) 1.0 M KOH.

서는 메탄올과 에탄올의 효율이 거의 비슷하지만 -2.0 V와 -2.2 V의 높은 전압에서는 메탄의 생성이 더 높다는 것을 보여준다. 이는 5 °C의 경우와 같이 높은 전압에서 효율이 높다는 것은 동일한 결과이나 생성물 분포가 낮은 분자량이 더 높은 효율을 보인다는 차이가 있다. 이와 같은 결과는 물분해 전압 이상에서 온도가 높아짐에 따른 수소발생 증가가 그 원인인 것으로 보인다. 액상 생성물에 대한 Fig. 11의 결과를 보면 0.1 M과 0.5 M의 경우 프로판올의 효율이 메탄올의 효율보다 더 높은 반면 1.0 M에서는 -1.8 V를 제외하고는 메탄올의 효율이 프로판올의 효율보다 높음을 알 수 있다. 또한 5 °C와 동일하게 모든 농도에서 에탄올의 효율은 낮고 프로판올의 효율이 높기 때문에 10 °C에서도 에탄올에서 프로판올로 반응이 진행된다는 것을 확인할 수 있다. 메탄올과 프로판올을 제외한 모든 생성물의 효율은 인가전압에 상관없이 10% 이하이고 -2.0 V 이하의 낮은 전압에서 액상생성물의 효율이 높음을 알 수 있다.

따라서 온도변화와 농도변화에 상관없이 공통적인 것은 액상 생성물은 -2.0 V 이하에서, 기상 생성물은 -2.0, -2.2 V에서 그 생성 효율이 높고 모두 -2.5 V에서는 과다 수소 발생에 의해 그 효율이 낮아짐을 알 수 있다. 또한 기상 생성물의 경우 -2.0 V에서 에탄(5 °C, 1.0 M)과 메탄(10 °C, 0.5 M)에 대한 선택성을 높일 수 있는 반면 액상 생성물의 경우는 뚜렷한 선택성을 확인할 수 없었다.

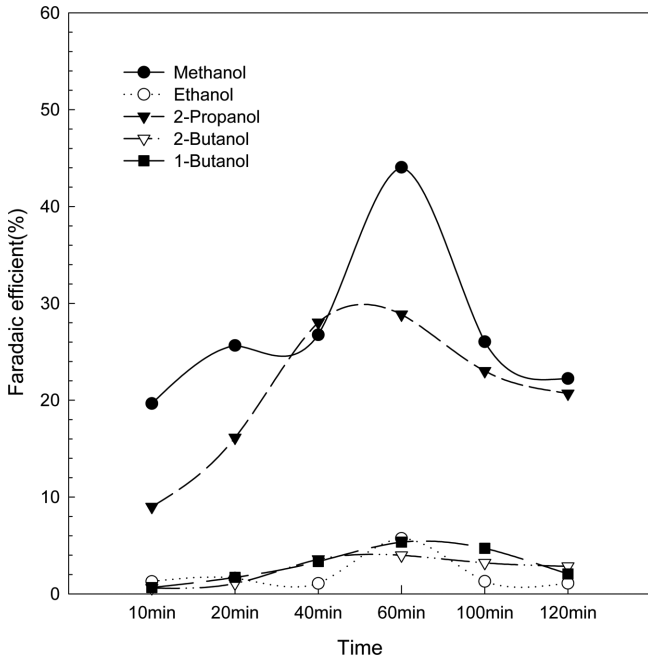


Fig. 12. Faradaic efficiencies of liquid products for CO₂ reduction at 10 °C, 0.5 M KOH on 2.0 V electrode potential as a function of reaction time.

3-3-3. 반응기구 확인 실험

부탄올 생성에 대한 중간체 규명을 위해 시간에 따른 생성물 효율 변화를 살펴보았다. Fig. 12는 10 °C, 0.5 M의 전해액에 대해 -2.0 V의 인가전위로 이산화탄소 환원반응을 수행할 때 시간에 따른 액상생성물의 효율을 나타낸다. 1시간의 전극반응에서 메탄올과 2-프로판올의 효율이 최고를 보이는데 이때 2-부탄올과 1-부탄올도 모두 그 효율이 최대값을 보임을 알 수 있다. 따라서 메탄올과 2-프로판올이 각각 2-부탄올과 1-부탄올의 중간체 역할을 할 것으로 예측할 수 있다. 1시간 이상 반응 후 효율이 감소하는 것은 포화된 이산화탄소가 대부분 생성물로 전환되었기 때문으로 사료된다.

4. 결 론

La_{0.8}Sr_{0.2}CuO₃ 분말을 촉매로 한 탄소계 다공성 전극을 제조하였고 이를 이용하여 이산화탄소의 전기화학적 환원반응을 수행하였고 이를 통해 아래와 같은 결론을 얻었다.

(1) 각 금속의 질산염을 이용하여 시트레이트 법을 통해 pH를 조절하며 촉매 제조 시 pH 7 이상에서 제조한 선구물질을 800 °C 이상에서 하소할 때 높은 비표면적과 단일 상을 갖는 La_{0.8}Sr_{0.2}CuO₃ 분말을 제조할 수 있었다.

(2) 촉매 물질이 균일하게 분포된 다공성 전극을 제조할 수 있었으며 약 12 nm 정도의 중간 기공 크기(meso pore)를 갖는 친수성 network를 형성시킬 수 있었다.

(3) 이산화탄소의 전기화학적 환원 실험 결과 액상생성물은 온도와 상관없이 메탄올, 에탄올, 2-프로판올, 1, 2-부탄올이 얻어진 반면 기상생성물로는 5 °C에서는 메탄, 에탄, 에틸렌이 10 °C에서는 메탄, 에탄, 프로판이 생성되었다.

(4) 온도변화와 농도변화에 상관없이 액상 생성물은 -2.0 V 이하에서, 기상 생성물은 -2.0, -2.2 V에서 그 생성 효율이 높았으나 -2.5 V에

서는 과다 수소 발생에 의해 액상, 기상의 효율이 모두 낮아짐을 알 수 있었다.

(5) 기상 생성물의 경우 -2.0 V에서 에탄(5 °C, 1.0 M)과 메탄(10 °C, 0.5 M)에 대한 선택성을 높일 수 있는 반면 액상 생성물의 경우는 뚜렷한 선택성을 확인할 수 없었다.

감 사

본 연구는 교육부 프론티어우수유망기술 도약 지원사업의 연구비 지원(2012M3C5A1053343)으로 수행되었습니다.

References

- Park, J. H., Park, T. S., Baek, I. H. and Park, S., "The Status of Carbon Dioxide Capture and Storage Technology," *Polyurethane*, **3**(1), 28-33(2010).
- Park, J. H. and Baek, I. H., "Status and Prospect of Pre-combustion CO₂ Capture Technology," *KIC News*, **12**(1), 3-14(2009).
- Park, J. H. and Kim, J. P., "Research Trend of Oxygen Separation using Ion Transport Membrane," *KIC News*, **14**(3), 14-24(2011).
- Yi, C., "Advances of Carbon Capture Technology," *KIC News*, **12**(1), 30-42(2009).
- Seo, B., Kim, J., Ahn, H. and Lee, K.-H., "The State of the Art of Membrane Technology for Separation of Carbon Dioxide from Flue Gas," *KIC News*, **14**(3), 1-13(2011).
- Vaska, L., Schreiner, S., Felty, R. A. and Yu, J. Y., "Catalytic Reduction of Carbon Dioxide to Methane and Other Species Via Formamide Intermediation: Synthesis and Hydrogenation of HC(O)NH₂ in the Presence of [Ir(Cl)(CO)(Ph₃P)₂]," *J. Mol. Catal.* **52**(2), 11-16(1989).
- Kojima, F., Aida, T. and Inoue, S., "Fixation and Activation of Carbon Dioxide on Aluminum Porphyrin. Catalytic Formation of a Carbamic Ester from Carbon Dioxide, Amine, and Epoxide," *J. Am. chem. Soc.*, **108**(3), 391-395(1986).
- Halmann, M., "Chemical Fixation of Carbon Dioxide Methods for Recycling CO₂ into Useful Products," CRC Press, Boca Raton (1993).
- Parkinson, B. A. and Weaver, P. F., "Photoelectrochemical Pumping of Enzymatic CO₂ Reduction," *Nature*, **309**, 148-149(1984).
- Sullivan, B. P., Krist, K. and Guard, H. E., "Electrochemical and Electrocatalytic Reactions of Carbon Dioxide," Elsevier, Amsterdam(1993).
- Wasmus, S., Cattaneo, E. and Vielstich, W., "Reduction of Carbon Dioxide to Methane and Ethene—an on-line MS Study with Rotating Electrodes," *Electrochim. Acta*, **35**(4), 771-775(1990).
- K. W. Jr Frese, J., "Electrochemical Reduction of CO₂ at Intentionally Oxidized Copper Electrodes," *Electrochem. Soc.* **138**(11), 3338-3344(1991).
- Taguchi, S. and Aramata, A., "Surface-structure Sensitive Reduced CO₂ Formation on Pt Single Crystal Electrodes in Sulfuric Acid Solution," *Electrochim. Acta*, **39**(17), 2533-2537(1994).
- Kyriacou, G. and Anagnostopoulos, A., "Electroreduction of CO₂ on Differently Prepared Copper Electrodes: The Influence of Electrode Treatment on the Current Efficiencies," *J. Electroanal. Chem.*, **322**(1-2), 233-246(1992).
- Hara, K., Tsuneto, A., Kudo, A. and Sakata, T., "Electrochemical

- Reduction of CO_2 on a Cu Electrode under High Pressure Factors that Determine the Product Selectivity," *J. Electrochem. Soc.*, **141**(8), 2097-2103(1994).
16. Hori, Y., Murata, A. and Takahashi, R., "Formation of Hydrocarbons in the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide at a Copper Electrode in Aqueous Solution," *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **85**, 2309-2326(1989).
 17. Cook, R. L., MacDuff, R. C. and Sammells, A. F., "On the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide at In Situ Electrodeposited Copper," *J. Electrochem. Soc.*, **135**(6), 1320-1326(1988).
 18. Noda, H., Ikeda, S., Oda, Y., Imai, K., Maeda, M. and Ito, K., "Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide at Various Metal Electrodes in Aqueous Potassium Hydrogen Carbonate Solution," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 2459-2462(1990).
 19. Bandi, A., "Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide on Conductive Metallic Oxides," *J. Electrochem. Soc.*, **137**(7), 2157-2160(1990).
 20. Katoh, A., Uchida, H., Shibata, M. and Watanabe, M., "Design of Electrocatalyst for CO_2 Reduction V. Effect of the Microcrystalline Structures of CuSn and CuZn Alloys on the Electrocatalysis of Reduction," *J. Electrochem. Soc.*, **141**(8), 2054-2058(1994).
 21. Shibata, M., Yoshida, K. and Furuya, N., "Modification of the Lithium Metal Surface by Nonionic Polyether Surfactants: Quartz Crystal Microbalance Studies," *J. Electrochem. Soc.*, **145**(7), 2340-2348(1998).
 22. Park, J. H., Lee, S. I., Wee, J. H., Lim, J. H., Lee, J. K. and Chun, H. S., "A Study on Electrochemical Reduction of CO_2 by using the Perovskite Electrode," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **36**, 751-758(1998).
 23. Kudo, T., Obayashi, H. and Yoshida, M., "Rare Earth Cobaltites as Oxygen Electrode Materials for Alkaline Solution," *J. Electrochem. Soc.*, **124**(3), 321-325(1977).
 24. Shimizu, Y., Uemura, K., Matsuda, H., Miura, N. and Yamazoe, N., "Bi-Functional Oxygen Electrode Using Large Surface Area $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ for Rechargeable Metal-Air Battery," *J. Electrochem. Soc.*, **137**(11), 3430-3433(1990).
 25. Watanabe, M., Tomikawa, M. and Motoo, S., "Experimental Analysis of the Reaction Layer Structure in a Gas Diffusion Electrode," *J. Electroanal. Chem.*, **195**(1), 81-93(1985).
 26. Bard, A. J. and Faulkner, L. R., "Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications," p16-38, Wiley & Sons, New York (1980).
 27. Tejuca, L. G. and Fierro, J. L. G., "Properties and Applications of Perovskite-Type Oxides," Marcel Dekker, New York(1993).
 28. Ponec, V. "Selectivity in Catalysis by Alloys," *Catal. Rev.*, **11**, 41-70(1975).
 29. Watanabe, M., Tomikawa, M. and Motoo, S., "Experimental Analysis of the Reaction Layer Structure in a Gas Diffusion Electrode," *J. Electroanal. Chem.*, **195**, 81-93(1985).
 30. Choi, C., Jung, Y., Kim, N., Pak, D., Chung, K., Kim, L. and Kwon, Y., "Analysis of Trace Copper Metal at The Electrode Consisting of Carbon Nanotube," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **50**(5), 933-937(2012).