

고분자 바인더를 이용한 국부 반응 환경 제어를 통한 다중탄소 화합물로의 전기화학적 이산화탄소 환원 반응 개선

전기화학적 이산화탄소 환원 반응(electrochemical CO₂ reduction reaction, CO₂RR)은 친환경 에너지를 활용하여 대기 중 이산화탄소를 포집, 고부가가치의 화합물로 전환할 수 있는 탄소 중립과 장기 에너지 저장을 실현할 수 있는 유망한 기술이다. 수계 전해질을 이용하는 전기화학적 이산화탄소 환원 반응의 특성 상 경쟁반응인 수소 발생 반응을 동반하는데 이는 이산화탄소 환원 반응의 선택성을 떨어뜨리는 원인이 된다. 이와 같은 한계점은 금속 촉매에 고분자 바인더를 첨가하여 국부 미세환경 조절을 통해 이산화탄소 환원반응의 효율을 향상시킬 수 있다.

서로 다른 소수성 정도를 가지는 고분자인 폴리아크릴산(polyacrylic acid, PAA), 나피온(Nafion), 불화 에틸렌 프로필렌(fluorinated ethylene propylene, FEP)을 구리 기반 촉매에 적용한 촉매인 Cu-PAA, Cu-Nafion, Cu-FEP는 촉매 반응

효율에 영향을 줄 수 있다.

이소프로판올에 파우더 형태의 CuO 촉매와 각각의 고분자 바인더와 섞어 만든 용액을 기판에 드롭 캐스팅 방식을 통해 전극을 제작하였다. 이를 통해 약 1.2 nm 두께로 CuO 촉매를 균일하게 덮는 고분자 바인더 층을 형성하였다(그림 1a). 또한 접촉각 측정을 통해 전극의 소수성은 Cu-FEP에서 가장 크고, Cu-PAA에서 가장 작음을 확인하였다. 이를 이산화탄소 환원 반응 촉매로 적용한 결과, 중성전해질을 사용한 H-cell과 염기성 전해질을 사용한 flow cell에서 모두 전극의 소수성과 함께 다중탄소 화합물에 대한 반응 선택성이 향상됨을 확인하였다(그림 1b,c). 특히 flow cell에서 600 mA/cm² 전류 밀도에 대해 다중탄소 화합물의 패러데이 효율은 약 77%를 기록했다.

실시간 표면 증강 라만 분광법(operando surface enhanced Raman spectroscopy, SERS)를 통해 Cu-FEP에서 CO 흡착을 나타내는 피크가 가장 넓은 전위 영역에 걸쳐 발생함을 보았다(그림 1d,e). 이는 FEP로 인한 소수성 향상에 따른 국부 CO₂ 농도 증가가 CO 생성속도를 향상시켰기 때문이다.

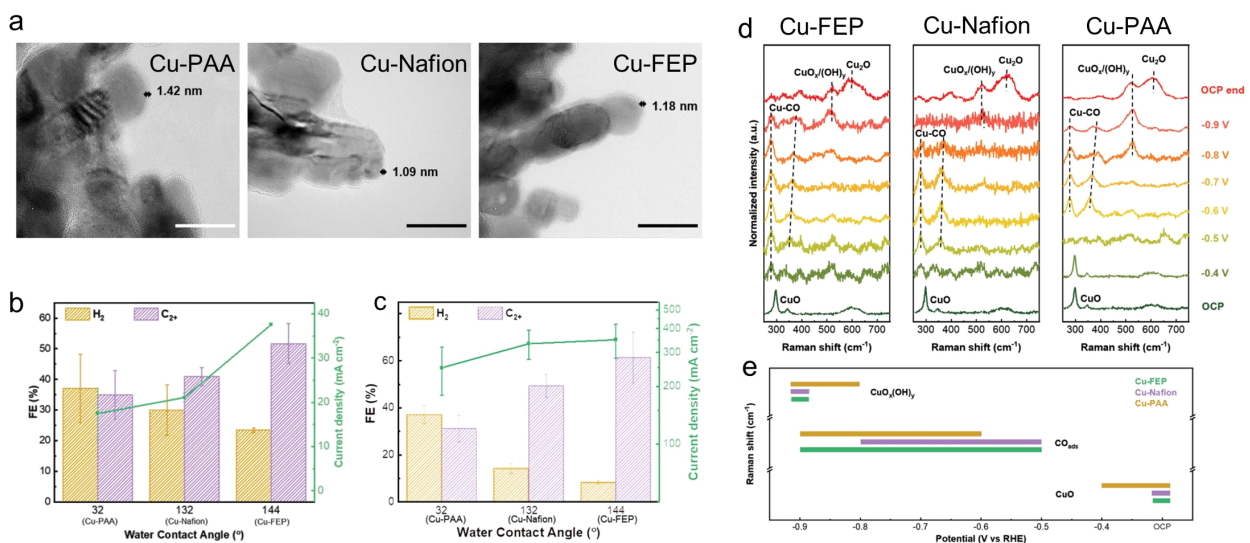


그림 1. (a) Cu-PAA, Cu-Nafion 그리고 Cu-FEP에 대한 전자투과현미경 이미지(스케일 바: 20 nm), (b) H-cell에서 -1.1 V(vs. RHE)에서의 패러데이 효율 및 전극의 소수성 비교, (c) flow cell에서 -0.71 VRHE에 대한 패러데이 효율 및 전극의 소수성 비교, (d) 각 샘플에 대한 실시간 Raman 분석 데이터, (e) 각 샘플의 전위구간에 대한 Raman 산란 피크 분포 비교.

또한 CO는 다중탄소 화합물 생성을 위한 주요 중간생성물로, Cu-FEP에서 다중탄소 화합물에 대한 반응 선택성이 가장 크게 향상된 것도 이와 관련이 있다. 본 연구 결과는 고분자 바인더를 통한 촉매 소수성 제어가 반응의 국부환경에 어떠한 영향을 미치는지 이해하고 효율적인 반응 환경 설계를 위한 전략을 제시할 수 있을 것으로 기대된다.

본 연구결과는 “Enhanced Electrocatalytic CO₂ Reduction to C₂₊ Products by Adjusting the Local Reaction Environment with Polymer Binders”의 제목으로 2022년 *Advanced Energy Materials*에 게재되었다.

〈T. H. M. Pham *et al.*, *Adv. Energy Mater.*, **12**, 2103663 (2022), DOI: 10.1002/aenm.202103663〉

이산화탄소 활성화 및 다중탄소화합물 전환 촉진을 위한 구리 전극의 폴리퀴논 적용

전기화학적 이산화탄소 환원 반응은 열역학적으로 안정한 이산화탄소 분자를 활성화시키는 것에서 시작한다. 그러나 이산화탄소는 강한 결합 에너지를 가지고 있어, 고부가가치 화합물로의 효율적인 이산화탄소 전환을 위해서는 이산화탄소의 활성화와 다중탄소 화합물에 대한 반응 선택성 제어가 함께 이루어져야 한다.

본 연구에서는 전기화학적으로 환원된 퀴논기(quinone group)와 이산화탄소 사이의 준가역적 결합을 활용하여 이산화탄소의 활성화를 촉진하고자 하였다.

본 연구는 이산화탄소 친화도가 높은 1,4-벤조퀴논(1,4-benzoquinone, BQ)과 2,5-디메톡시-1,4-벤조퀴논(2,5-dimethoxy-1,4-benzoquinone, DMBQ)을 사용하였다. π - π

스태킹을 방지하고 구리 촉매에 대한 접착성을 높이기 위해 해당 물질들을 고분자화하여 사용하였다(그림 2a). FeCl₃를 산화제로 사용하여 화학적 산화 중합을 통해 폴리(1,4-벤조퀴논)(poly(1,4-benzoquinone), pBQ)을 합성하였으며, 포름알데하이드와 프린스 반응을 통해 폴리(2,5-디메톡시-1,4-벤조퀴논)(poly(2,5-dimethoxy-1,4-benzoquinone), pDMBQ)을 합성하였다. pBQ 50 μ g과 pDMBQ 450 μ g를 각각 구리 포일에 드롭 캐스팅하여 전극을 제작하였으며, 이산화탄소가 포화된 0.1 M KHCO₃ 전해질과 H-cell을 사용해 이산화탄소 환원 실험을 진행하였다(그림 2b). -1.0 ~ -1.6 V vs. RHE의 전위구간에서, 일반 구리 포일의 패러데이 효율은 단일탄소 화합물에 대해 약 60% 이상, 다중탄소 화합물에 대해 약 30%의 최댓값을 보였다. 이에 비해 폴리퀴논을 적용하였을 때 단일탄소 화합물의 패러데이 효율은 50% 미만으로 줄어들고 다중탄소 화합물의 패러데이 효율이 최대 약 50%까지 증가하는 것을 보였다. 이를 통해 폴리퀴논의 적용이 다중탄소 화합물 생성을 촉진함을 확인하였다. 실시간 감쇠 전반사-표면 증강 적외선 흡수분광(in-situ ATR-SEIRAS) 분석으로 pDMBQ가 이산화탄소와 특정 결합을 통해 일산화탄소로의 변환 속도를 가속함을 확인하였다(그림 2c). 이는 일산화탄소의 커버리지를 향상시켜 다중탄소 화합물 생성을 촉진하는 원인이 된다. 본 연구결과는 촉매 표면의 기능화를 통하여 이산화탄소 환원 효율을 높이는 새로운 전략을 제시할 것으로 기대된다.

본 연구결과는 “Polyquinone Modification Promotes CO₂ Activation and Conversion to C₂₊ Products over Copper Electrode”의 제목으로 2022년 *ACS Energy Letters*에 게재되었다.

〈J. Li *et al.*, *ACS Energy Lett.*, **7**, 4045 (2022), DOI: 10.1021/acsenrgylett.2c01955〉

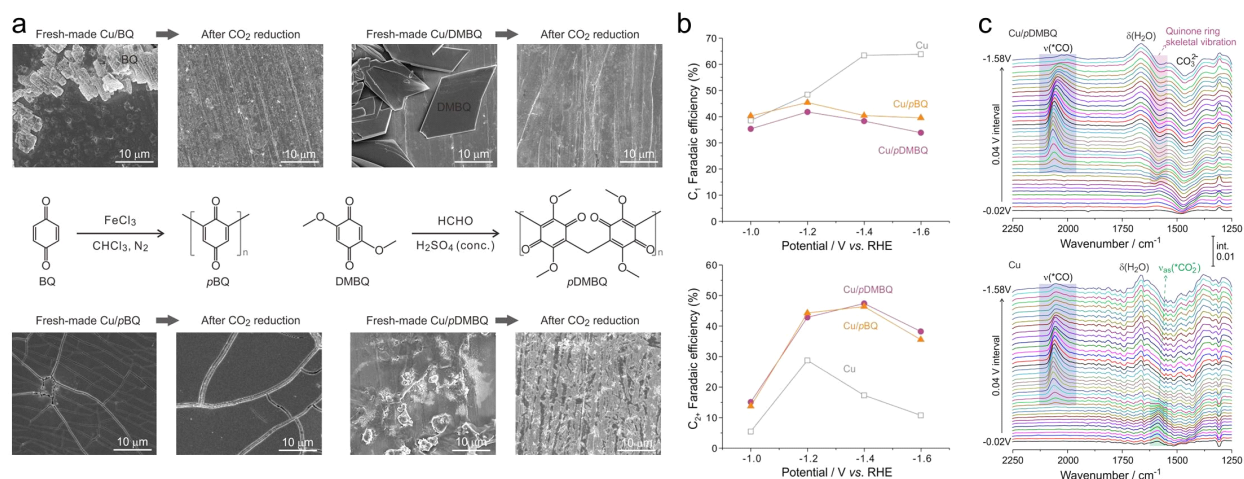


그림 2. (a) BQ, DMBQ와 pBQ, pDMBQ를 적용한 전극의 주사전자현미경 이미지, (b) 폴리퀴논을 적용하여 변화한 이산화탄소 환원 반응 선택성 비교, (c) 구리/pDMBQ와 구리 전극의 실시간 ATR-SEIRAS 스펙트럼.

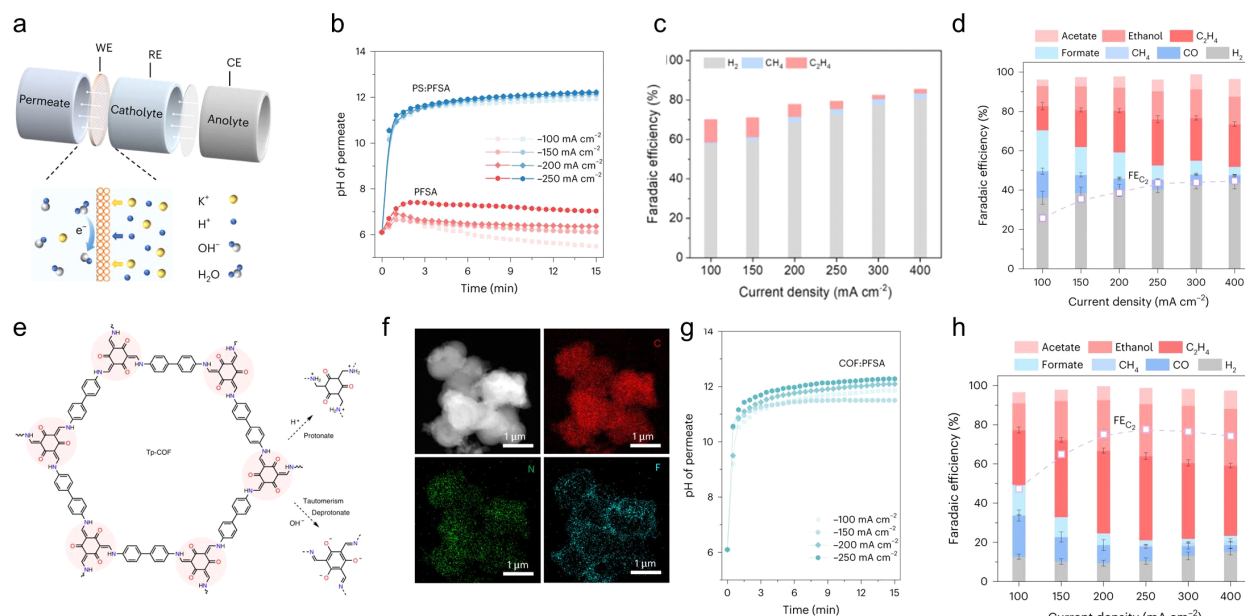


그림 3. (a) 투과액의 산도 측정을 위한 투과 flow cell의 모식도, (b) 폴리스티렌 유무에 대한 투과액의 산도 비교, (c) PFSA 샘플의 전류밀도별 패러데이 효율, (d) PS:PFSA 사용으로 향상된 전류밀도별 패러데이 효율, (e) 연구에서 사용된 COF의 구조 모식도, (f) COF:PFSA 샘플의 에너지 분산 X선 분광 분석 이미지, (g) COF:PFSA의 투과액 산도 비교, (h) COF:PFSA의 전류밀도별 패러데이 효율.

촉매 미세환경 제어를 통한 강산성 전해질 내 이산화탄소의 다중탄소 화합물 전환

강산성 전해질을 사용한 전기화학적 이산화탄소 변환 시스템은 (중)탄산염 생성으로 인한 이산화탄소 손실을 방지하여 반응 효율을 크게 올릴 수 있다. 그러나 양성자가 풍부한 환경으로 인해 경쟁반응인 수소 발생 반응이 활발히 일어난다는 단점을 가진다.

본 연구에서는 절연성 고분자 나노 입자와 과불화 술폰산 이오노머를 사용해 양성자의 확산을 방해하는 고분자층을 형성하여 강산성 전해질에서 수소 발생 반응을 억제하고자 하였다.

본 연구는 다공성 폴리테트라플루오로에틸렌(poly(tetrafluoroethylene), PTFE) 기판 위에 200 nm 두께의 구리 박막을 덮어 전극을 제작하고, 그 위에 상업용 폴리스티렌 나노구체와 이오노머를 섞어 스프레이 코팅 방식으로 고분자 층을 증착하였다. 투과 flow cell(그림 3a)에서 해당 샘플의 양성자 투과도를 측정된 결과, 이오노머와 폴리스티렌(PS) 나노구체를 함께 사용한 샘플(PS:PFSA)은 양성자의 투과를 효율적으로 방해하여 투과액의 산도가 pH 12까지 증가하였으나, 이오노머만을 사용한 샘플(PFSA)은 투과액의 산도가 pH 7까지만 증가함을 확인하였으며(그림 3b), 이를 이산화탄소 환원 촉매로 적용하였다. pH 1의 인산 용액에 3 M의 칼륨

이온을 첨가하여 전해질을 제작하였다. PFSA 샘플에서는 수소 발생 반응이 주로 관찰된 반면(그림 3c), PS:PFSA 샘플은 수소 패러데이 효율을 40%까지 감소시키고 다중탄소 화합물의 생성을 유도하였다(그림 3d). 또한 폴리스티렌 나노구체 대신 이민 및 카르보닐기가 풍부한 내산성 트리포르밀플로로글루시놀 및 벤지딘 유래 양쪽성 유기 골격체(covalent organic framework, COF)를 사용하면 해당 반응 효율이 더욱 향상됨을 확인하였다. 이는 COF의 이민기가 이오노머의 이온 그룹과 상호작용을 통해 이오노머가 COF 나노입자 위에 고르게 분산되도록 하여 보다 효율적으로 양성자 투과를 방해하도록 하기 때문이다(그림 3e-g). 해당 샘플(COF:PFSA)은 수소 발생 반응의 패러데이 효율을 15% 이하로 낮추고 다중탄소 화합물의 패러데이 효율은 최대 약 78%를 기록하며, PS:PFSA보다 우수한 촉매 특성을 보였다(그림 3h). 본 연구는 반응물 손실 방지를 위한 산성 이산화탄소 환원 반응에서 수소 발생 반응 억제 및 다중탄소 화합물 생성 촉진을 위한 해답을 제시할 것으로 기대된다.

본 연구결과는 “Conversion of CO₂ to multicarbon products in strong acid by controlling the catalyst microenvironment”의 제목으로 2023년 *Nature Synthesis*에 게재되었다.

<Y. Zhao et al., *Nat. Synth.*, **2**, 403 (2023),
DOI: 10.1038/s44160-022-00234-x>

<남대현, email: dhnam@dgist.ac.kr>