

일산화탄소탈수소화효소를 이용한 이산화탄소의 전기화학적 환원에 미치는 전극재료와 전위의 영향

신준원 · 김유성 · 송지은 · 이상희 · 이상필 · 이호준 · 임미란 · 신운섭*

서강대학교 화학과, 바이오융합기술 협동과정, BK 무기 및 생체재료사업팀

(2008년 7월 21일 접수 : 2008년 8월 6일 채택)

Effect of Electrode Materials and Applied Potential in Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide by Carbon Monoxide Dehydrogenase

Jun Won Shin, Yousung Kim, Jieun Song, Sang Hee Lee, Sang Phil Lee, Hojun Lee, Miran Lim, and Woonsup Shin*

Department of Chemistry and Interdisciplinary Program of Integrated Biotechnology, Inorganic and Bio-Materials Center of BK21, Sogang University, Seoul, 121-742 Korea

(Received July 21, 2008 : Accepted August 6, 2008)

초 록

CODH(Carbon Monoxide Dehydrogenase)에 의한 이산화탄소 환원에 있어서 작업전극을 유리탄소전극을 사용한 경우와 금전극을 사용한 경우를 비교하여 그 영향을 관찰하였다. 금전극을 사용한 경우에는 수소발생과 섞이기 때문에 전기분해의 전위를 잘 선택해야 효율적인 이산화탄소의 환원 반응을 관찰할 수 있는데 반하여, 유리탄소전극은 금전극보다 수소 환원에 대한 과전압이 크기 때문에 -650 mV vs. NHE 까지도 중성수용액에서 수소발생 없이, 효율적인 이산화탄소의 환원을 관찰할 수 있었다. CODH를 이용한 이산화탄소의 환원에는 가해주는 전기분해 전위가 큰 영향을 미침을 알 수 있었는데, $-570\sim-600$ mV vs. NHE 근처가 가장 효율적임을 알 수 있었고 이보다 더 음의 전위를 걸어주었을 때는 효소활성의 감소 및 수소발생이 복합적으로 영향을 미쳐 일산화탄소 생성의 전류효율이 급격히 감소함을 알 수 있었다.

Abstract : The effect of reduction of carbon dioxide by CODH(Carbon Monoxide Dehydrogenase) was compared on glassy carbon and gold working electrodes. In case of gold electrode, the choice of the optimum applied potential is very important since H_2 evolution can be mixed with CO_2 reduction. On the other hand, efficient CO_2 reduction was observed up to -650 mV vs. NHE on glassy carbon in neutral solution due to the larger overpotential for H_2 evolution on glassy carbon surface than that on gold surface. The optimum potential for CO_2 reduction was found to be $-570\sim-600$ mV vs. NHE. The current efficiency of CO_2 to CO decreased dramatically at more negative potential according to the activity of enzyme decrease and the hydrogen evolution.

Keywords : CODH, CO_2 , Electrocatalytic reduction, Clostridium thermoaceticum.

*E-mail: shinws@sogang.ac.kr

1. 서 론

이산화탄소는 일탄소화합물 중 가장 산화수가 큰 안정한 물질이지만 지구온난화의 가장 중요한 원인 물질일 뿐 아니라 지구상에서 가장 풍부하게 존재하는 탄소화합물이므로 이산화탄소를 효과적으로 활성화시켜서 유용한 유기물로 변화시켜 에너지원 혹은 유기합성에 필요한 탄소의 공급원으로 이용하기 위한 방법들은 많은 관심을 가지고 연구가 진행되고 있다.¹⁻³⁾ 이 중 이산화탄소를 전기화학적으로 환원하는 연구는 전기화학자들 뿐 아니라 효율적인 이산화탄소의 변환을 원하는 많은 연구자들의 관심을 끌고 있는데, 가장 중요한 것이 전기화학 촉매의 개발이다. 이들 중 금속화합물을 촉매로 이용한 연구도 많이 진행되고 있는데, 가장 좋은 것으로 알려진 Ni-cyclam²⁺을 촉매로 사용한 경우 이산화탄소의 일산화탄소로의 변환 전류효율은 90% 정도이지만, 400~500 mV의 과전압이 필요하여 전체적인 에너지 효율이 떨어질 뿐더러 수용액에서 사용할 수 없기 때문에 환경문제를 유발할 수 있는 단점이 있다.⁴⁻⁷⁾ 수용액 상에서 사용할 수 있는 생촉매를 이용한 이산화탄소의 전기화학적 환원도 관심을 가지고 진행된 바 있다.^{8,9)} 효소나 미생물은 이미 자연적으로 최적화된 반응활성자리(active site)의 전위값(E^0)과 변환의 선택성(selectivity)을 가지고 있기 때문에 이를 촉매로 이용하면 활성화 에너지가 가장 낮은 상태에서 부반응 없이 원하는 물질로 이산화탄소를 변환시킬 수 있는 방법을 찾을 수 있다. 또한, 효소는 자연에서 얻어지고 수용액상에서 사용 가능하기 때문에 환경오염의 염려가 거의 없을 뿐만 아니라, 효소의 종류에 따라 선택적으로 생성물의 종류를 바꿀 수 있는 많은 가능성을 가지고 있다. 본 연구실에서는 *Morella thermoacetica* (*Clostridium thermoaceticum*)으로부터 추출된 Carbon Monoxide Dehydrogenase(CODH) 효소를 이용하면 95~100% 전류효율로 선택적으로 이산화탄소를 일산화탄소로 전기화학적으로 변환시킬 수 있음을 보인 바 있다.¹⁰⁾ 효과적인 변환에 대한 연구를 위해 pH와 온도 등에 대한 최적 조건을 연구한 결과 pH가 낮아질수록 이산화탄소 환원의 전극전위가 양으로 이동하여 환원도 수월하여지고 methyl viologen환원의 전극전위와 비슷해져서 전자전달체를 매개로 한 촉매반응 속도는 빨라지지만, CODH의 안정도는 pH가 낮은 용액에서 급격하게 감소하므로 이 두 가지 상반된 요인이 최적화되는 pH 6.3에서 가장 효율적인 이산화탄소의 일산화탄소로의 변환이 일어남을 확인할 수 있었고, 이 경우 최적의 온도는 CODH의 활성이 가장 활발한 온도인 55~60°C임을 보고한 바 있다.¹¹⁾ 본 논문에서는 앞선 연구들의 연장선상에 CODH를 이용한

이산화탄소의 전기화학적 변환에 있어서 금전극과 유리탄소전극을 사용한 경우를 비교하여 순환전압전류법(cyclic voltammetry, CV), 전기분해전위에 따른 생성물 및 전류효율의 변화 및 이에 따른 효소의 활성도의 영향 등을 연구하였다.

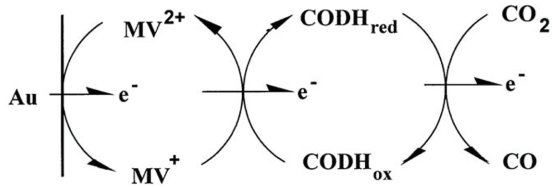
2. 실험 방법

본 연구에서 사용한 CODH는 대표적인 혐기성 세균으로 아세트산만을 생산하는 호모아세트젠(homoacetogen)인 *Moorella thermoacetica* (*Clostridium thermoaceticum*) (ATCC 35608)을 혐기적 조건에서 배양한 후 분리하여 정제하였는데, 이는 기존 발표한 내용과 동일한 방법으로서,^{10,11)} glove box (Vacuum Atmosphere Co, HE-243-2, MO-20-SSG purifier) 내에서 수용성 물질의 crude extract를 만든 후 DEAE sephacel 및 Phenyl sepharose를 연속적으로 사용한 관 크로마토그래피(column chromatography)법으로 분리하였다. 효소의 활성측정 및 효소의 보관도 최근 발표한 논문과 동일하게 진행하였다.¹¹⁾ 전기화학실험을 위한 cell은 H-type 형태로 작업전극과 대전극을 분리하였다. 작업전극으로 금 전극의 경우에는 깃발모양(16 mm × 6 mm)과 disc 전극(지름 2 mm)을 사용하였고, 유리탄소전극의 경우에는 원통형 모양(지름 4 mm, 길이 16 mm)과 지름 disc 전극(지름 2 mm)을 사용하였으며 기준전극은 Ag/AgCl (3 M NaCl, BAS)을 사용하였다. 사용된 Ag/AgCl전극은 NHE에 대하여 +0.200 V의 전위값을 가지고 있는데, 본 논문에서 모든 전위는 NHE를 기준으로 변환하여 기술하였다. 모든 실험은 이산화탄소가 포화된 닫힌계에서 실행하였으며 전기분해 중의 CO₂, CO 등 기체상의 생성물 및 반응물은 기체 크로마토그래피(Varian 3700)를 이용하여 분석하였는데, Pora Q column과 thermal conductivity detector를 사용하였다. 또한 혹시 생성될지 모르는 포름산 및 유기산 등 수용액상 물질의 분석은 액체 크로마토그래피 (YoungIn Model 910)를 이용하였는데, Aminex, HPX-87H (7.8 × 300 mm, Bio Rad) column과 UV detector (215 nm, YoungIn M-720)를 사용하였고, 0.05 M H₂SO₄ 용액으로 0.6 mL/min의 속도로 용출하였다.

3. 실험결과 및 토의

3.1. Glassy Carbon 전극과 금전극을 사용한 경우의 비교

본 연구에서 CODH를 이용한 이산화탄소의 일산화탄소로의 전기화학적 환원은 그 동안 발표한 것과^{10,11)} 동일한 아래의 Scheme 1로 나타낼 수 있는데, 용액상에서



Scheme 1. Electrocatalytic reduction of CO₂ by CODH.

methyl viologen($E^{\circ} = -440$ mV)을 전자전달체(mediator)로 이용한 방식이다.

중성수용액(pH = 7.0)에서의 수소발생에 대한 형식전극전위(formal electrode potential)는 $E^{\circ} = -414$ mV vs. NHE 이고, 이산화탄소의 일산화탄소로의 환원에 대한 형식전극전위는 $E^{\circ} = -520$ mV vs. NHE 이다.¹²⁾ 그러므로 열역학적으로는 수소의 발생이 이산화탄소의 환원 및 전자전달체인 methyl viologen의 환원($E^{\circ} = -440$ mV) 보다 먼저 일어나야 하지만 수소생성 과전압이 있는 유리탄소전극이나 금전극의 경우에는 상황이 달라진다.

금표면과 비교하여 수소생성 과전압이 더 큰 유리탄소전극의 경우에는 Fig. 1A에 보여지는 바와 같이 -650 mV 까지는 수소생성 관련 전류가 관찰되지 않는다. 그러나 금전극의 경우에는(Fig. 1B) 이 전위에서 수소생성이 관찰되므로 이산화탄소의 환원과 섞여 일어날 가능성이 높다. 조금 더 상세하게 설명하면 유리탄소전극의 경우에 질소분위기에서는 methyl viologen의 산화환원반응만 관찰되고(Fig. 1A(a)), 이산화탄소 분위기 하에서도 CODH 없이는 이산화탄소의 환원반응이 전혀 일어나지 않음을 알 수 있다(Fig. 1A(b)). 이는 촉매의 존재 없이는 이산화탄소 환원의 과전압이 유리탄소전극상에서는 커서 -650 mV

까지의 영역에서는 이산화탄소의 전기화학적 환원반응이 일어날 수 없음을 말해 준다. 그러나, CODH가 존재하면 환원전류가 증가함이 관찰되는데(Fig. 1A(c)), 이는 CODH가 이산화탄소의 환원반응에 아주 유용한 촉매임을 다시 한 번 증명해 준다. 이 반응이 CODH에 의한 촉매반응인지는 CODH가 호열성 효사이므로 온도를 증가시켜 보면 확인할 수 있는데, 금전극에서 이미 보고된 바와¹¹⁾ 동일하게 $55\sim 60^{\circ}\text{C}$ 영역에서 이산화탄소 환원전류가 크게 증가함으로 다시 한 번 확인할 수 있었다(Fig. 2). 금전극의 경우에는 수소생성의 과전압이 유리탄소전극에 비해 상대적으로 작기 때문에 이산화탄소의 환원과 수소의 환원에 의한 혼합전류가 나타날 수 있을텐데, Fig. 1B에 보이는 바와 같이 Fig. 1A보다 복잡한 형태의 환원전류 형태가 이를 설명해 준다. Fig. 1B(a)를 보면 이산화탄소가 존재하지 않는 경우에도 -600 mV보다 더 음전위에서는 MV^{2+} 의 환원 외에 다른 환원 반응이 관찰되는데, 이는 이미 보고한 바와 같이 수소생성 전류이다.¹¹⁾ Fig. 1B(b)에서 이산화탄소를 포화시키면 전류가 증가하는 현상이 나타나는데, 이는 이산화탄소의 환원반응이 아니라 이산화탄소의 포화용액이 만들어짐으로 용액의 pH가 감소하여 수소의 환원이 쉬워짐으로 나타나는 현상이다. 이 용액에 CODH를 넣은 경우(Fig. 1B(c))에는 촉매전류가 크게 증가함이 보이는데, 이는 CODH의 촉매반응에 의한 이산화탄소의 일산화탄소로의 환원반응이 빠르게 일어나게 되기 때문이다. 이 경우에 이산화탄소의 환원과 수소생성이 혼합될 가능성이 많아지는데, 전기분해시 걸어주는 전위값에 따라 많은 영향을 미칠 것으로 추정되며, 이에 대한 내용은 다음 3.2 단원에서 상세하게 다룰 것이다.

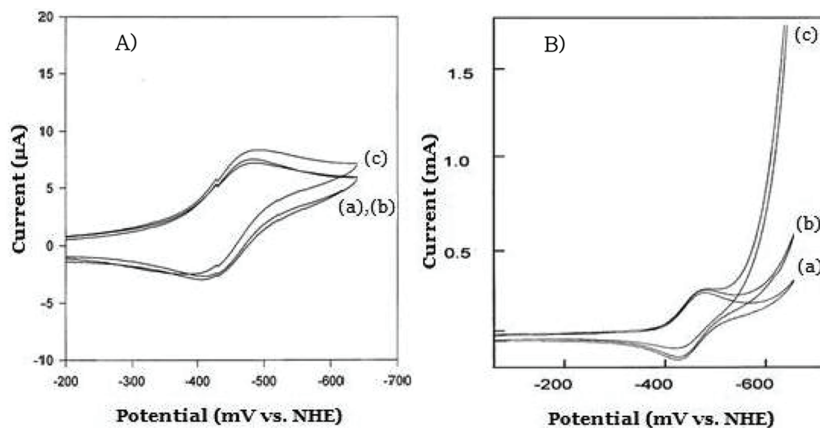


Fig. 1. Cyclic voltammograms of CO₂ reduction by CODH (1.0 mM MV^{2+} in 0.1 M phosphate buffer, pH 7.0) at room temperature A)at glassy carbon electrode (3 mm dia. disc) B)at gold electrode (16 mm × 6 mm flag). (a) without CODH, under N₂, (b) without CODH, under CO₂, (pH 6.3) (c) with CODH(0.50 mg/mL), scan rate = 10 mV/sec.

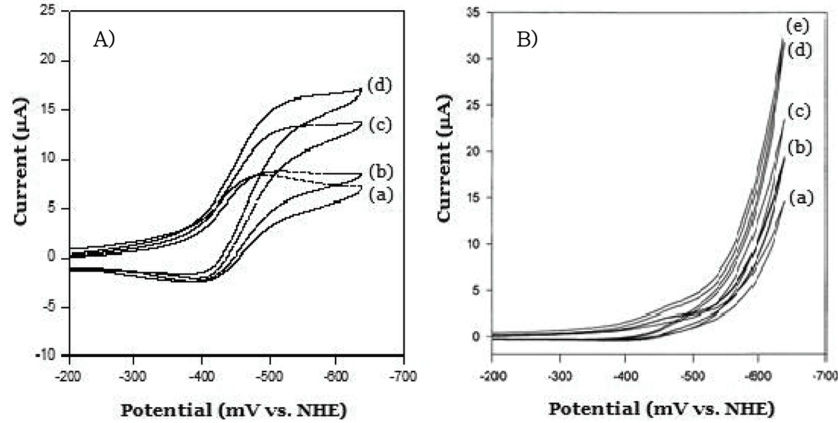


Fig. 2. Cyclic voltammogram of CO_2 reduction by CODH at different temperature (1.0 mM MV^{2+} in 0.1 M phosphate buffer saturated with CO_2 , pH 6.3) A) at glassy carbon electrode (a) 22°C (b) 40°C (c) 50°C (d) 60°C , B) at gold electrode (a) 22°C (b) 40°C (c) 50°C (d) 55°C (e) 60°C , scan rate 10 mV/sec .

앞서 설명한 바와 같이 상온에서도 CODH에 의한 이산화탄소의 환원반응이 관찰되지만 CODH는 효열성 효소로서 고온에서 촉매효과가 크기 때문에 온도 변화에 따른 촉매반응속도의 변화를 유리탄소전극과 금전극에서 각각 비교하여 보았다 (Fig. 2). 두 경우 모두 다 온도를 올림에 따라 -600 mV 근처에서의 촉매전류의 증가가 관찰되는데, 유리탄소전극을 사용한 경우는 전형적인 전기화학촉매반응의 형태를 보이고, 금전극을 사용한 경우는 이산화탄소의 환원과 수소생성반응이 섞임에 따라 훨씬 복잡한 형태의 전압전류 그림을 보이게 된다. 이산화탄소의 용해도는 헨리의 법칙에 의해 온도가 올라감에 따라 감소하는 데에도 불구하고, 촉매환원전류가 크게 증가한 것은 효소의 활성도가 증가한 것이 용해도의 감소를 상쇄하고도 남을 정도로 이산화탄소 환원 속도를 크게 해 주었음을 의미한다. 유리탄소전극과 금전극을 사용한 경우 모두 -600 mV 에서 전기분해에 따른 전하량 측정 및 생성물 분석을 통하여 전기분해 생성물은 유일하게 일산화탄소이고, 전류효율은 거의 100%임을 확인할 수 있었다. 촉매반응속도의 지표인 turn over number는 유리탄소전극을 사용한 경우 고온에서 660 h^{-1} 로서 실온에서 금전극을 사용했을 때 turn over number 700 h^{-1} 인 것에 비해 작았다. 이는 기대하지 못했던 결과로 금전극이 촉매반응을 증가시키는 요인이었다는 의미인데, 더 많은 연구가 되어져야 할 부분이다.

3.2. 전기분해 전위에 따른 촉매반응의 영향

금전극상의 경우에 일정 조건에서 (pH = 6.3, 인산완충용액 0.1 M , CO_2 saturated, 1.0 mM MV^{2+} , CODH(0.50 mg/mL)) 전기분해 전위를 -570 , -595 ,

-620 , -645 mV 로 달리 하면서 생성물의 전류효율을 알아 보았다. Fig. 1B의 순환전압전류곡선을 다시 한 번 살펴보면, CODH를 넣지 않은 경우와 넣은 경우의 전류의 차이, 즉 촉매전류로 예상되는 전류값은 음의 전위 방향으로 갈수록 커짐을 알 수 있다. 따라서 더 음전위에서 전기분해를 하면 더 많은 전하량이 흐르고 더 많은 생성물이 나올 것이라 예상을 할 수 있는데, Fig. 3에서 보는 바와 같이 실험 결과는 반대로 나왔다. 이보다 더 양의 전위에서 전기분해 했을 때, 시간에 따른 전하량의 증가가 크게 나타났고, Table 1에서와 같이 생성된 일산화탄소도 양의 전위에서 많

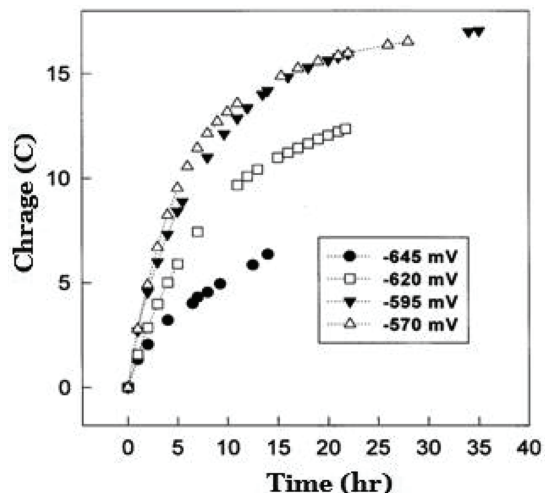


Fig. 3. Electrolysis at different potentials (-570 , -595 , -620 , -645 mV vs. NHE) at gold electrode (1.0 mM MV^{2+} with 0.50 mg/mL CODH in 0.1 M phosphate buffer, pH 6.3).

Table 1. Effects of applied potentials on CO₂ reduction by CODH at pH 6.3

Applied potential ¹	-570 mV	-595 mV	-620 mV	-640 mV
Specific activity ²	0.24 unit/mg	0.22 unit/mg	0.14 unit/mg	0.10 unit/mg
Total amount of CO	85 μ mole	84 μ mole	58 μ mole	5 μ mole
Current efficiency ³	100~96%	100~95%	100~90%	40 \pm 5%

1. Electrolysis potentials vs. NHE.

2. Specific activity = Charge (C)/{ 96485(C/mole) \times t (min) \times mg of CODH } \times 10⁶ mmole/mole

3. Current efficiency = amount of CO/{ Charge(C)/96485/mole/2e⁻ } \times 100(%)

았다. 즉, 이 조건에서는 -570 mV 및 -595 mV에서 이산화탄소의 환원이 효율적으로 일어나는 것을 알 수 있다. 이러한 현상을 설명하기 위해 전기분해 중간과 후의 효소의 활성도를 측정하였는데, 더 음의 전위에서 전기분해 할수록 효소의 활성도가 급격히 감소함을 관찰할 수 있었고, Fig. 3에서 급격한 전하량의 감소도 이와 일치하였다. 그러므로 효소의 활성도 감소에 따라 촉매반응에 의한 전하량 및 생성물인 일산화탄소의 양도 줄어들음을 확인할 수 있었다. 이에 따라 상대적으로 수소의 발생은 증가함을 관찰할 수 있었다. 초기에 MV²⁺를 환원시키는데 드는 전하량을 전체 전하량에서 빼 주고 생성된 일산화탄소의 양으로 부터 전류효율을 각 전위에서 구하게 되면, -570, -595, -620 mV의 전위에서는 100 %에 가까운 것을 알 수 있다. 이것은 전기분해 중 흐른 전류 모두가 일산화탄소의 생성에 쓰였다는 것을 의미한다. 반면, -645 mV에서는 40 % 정도의 전류효율로 일산화탄소가 생성되고, 나머지의 전류는 주로 수소환원에 소모된다. 그러므로, 이산화탄소의 환원은 -570~-600 mV 근처에서 효과적으로 일어남을 알 수 있었다.

4. 결 론

유리탄소전극과 금전극을 이용한 CODH에 의한 이산화탄소의 전기화학적 촉매 환원 반응에 대하여 비교 연구한 결과 모두 다 100% 효율로 이산화탄소를 일산화탄소로 변환할 수 있음을 발견하였고, 걸어주는 전위에 따라 수소생성 반응이 포함되는 금전극의 경우에는 -570~-600 mV 영역의 적당한 전위값이 필수적임을 확인하였다. 두 경우 모두 온도가 올라감에 따라 촉매전류가 증가하는 것으로 CODH에 의한 촉매 반응이 이산화탄소의 일산화탄소로의 선택적 변환에 가장 중요한 역할을 함을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 에너지 관리공단의 에너지자원기술 학술진흥사업(2006-C-CD03-P-01-0-000)의 지원을 받아 수행되었습니다.

참고문헌

1. W. M. Ayers, "Catalytic Activation of Carbon Dioxide", Vol. 363, American Chemical Society, Washington, DC (1988).
2. J. P. Collins and J. P. Sauvage, *Coord. Chem. Rev.*, **93**, 245 (1989).
3. Y. Hori, A. Murata, K. Kikuchi, and S. Suzuki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **23**, 728 (1987).
4. M. Beley, J.-P. Collin, R. Ruppert, and J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 7461 (1986).
5. E. Fujita, D. J. Szalda, C. Creutz, and N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 4870 (1988).
6. M. Hammouch, D. Lexa, M. Momenteau, and J.-M. Saveant, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 8455 (1991).
7. H. C. Hurrell, A.-L. Mogstad, D. A. Usifer, K. T. Potts, and H. D. Abruna, *Inorg. Chem.*, **28**, 1080 (1989).
8. K. Sugimura, S. Kuwabata, and H. Yoneyama, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 2361 (1989).
9. S. Kuwabata, R. Tsuda, and H. Yoneyama, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 5437 (1994).
10. W. Shin, S. H. Lee, J. W. Shin, S. P. Lee, and Y. Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 14688 (2003).
11. J. W. Shin, Y. S. Kim, S. H. Lee, S. P. Lee, H. Lee, M. Lim, J. Song, and W. Shin, *J. Korean Electrochem. Soc.*, **10**, 265 (2007)