Journal of Hydrogen and New Energy, Vol. 36, No. 6, 2025, pp. 759~764
DOI: https://doi.org/10.7316/JHNE.2025.36.6.759
JHNE
pISSN 1738-7264 • eISSN 2288-7407

이산화탄소 전기분해 특성에 미치는 전위차 영향

박동혁[1] · 김학덕[2] · 송주헌[1†]

[1]부산대학교 기계공학부, [2]부산대학교 풍력미래발전연구센터

Effect of Cell Potential on CO_2 Electrolysis

DONGHYEOK PARK[1], HAKDUCK KIM[2], JUHUN SONG[1†]

[1]School of Mechanical Engineering, Pusan National University, Busandaehak-ro, 63Beon-gil, Geumjeong--gu, Busan 46241, Korea
[2]Research Center of Future Wind Power Generation, Pusan National University, Korea

†Corresponding author :
jxs704@pusan.ac.kr

Received 11 November, 2025
Revised 26 November, 2025
Accepted 26 November, 2025

Abstract >> In this study, the Faradaic efficiency (FE) of CO_2 reduction products was measured at various cell potentials under a pressure of 45 bar. A simplified CO_2 electrolysis model was developed to predict the FE behavior. The highest FE was observed at the cell potential of –1.2 V, and further increases in negative potential did significantly decrease the FE. This behavior was attributed to rapid depletion of dissolved CO_2 near the working Cu electrode.

Key words : Faradaic efficiency(패러데이 효율), CO_2 reduction products(CO_2 환원 생성물), cell potential(전위차), electrolysis model(수전해 모델), dissolved CO_2(용해된 CO_2)

Nomenclature

FE	: Faradaic efficiency (%)
$\dot{n}$	: molar flow rate of each gas species (mol/s)
F	: Faraday constant (96,485 C/mol)
z	: electron number required for elementary electrochemical reaction
I	: applied current (A)
j	: current density (A/m^2)
D_{CO_2}	: diffusion coefficient of dissolved CO_2 (m^2/s)
δ	: cell thickness (m)
$[CO_{2,s}]$	: molar concentration of dissolved CO_2 at electrode surface
$[CO_{2,bulk}]$	: molar concentration of dissolved CO_2 in bulk electrolyte solution
V	: applied potential (V)
EC	: energy consumption (kJ/mol)

1. 서 론

전 세계적으로 이산화탄소(CO_2) 저감을 위한 기술 개발이 활발히 이루어지고 있으며, 이 중 CO_2 재활용 기술은 고부가가치 화합물 생산이 가능하다는 점에서 주목받고 있다. 특히 CO_2 환원 반응(CO_2 Reduction Reaction, CO_2 RR)은 상온 조건에서 CO_2를 전기화학적으로 환원시켜 일산화탄소(CO), 메탄(CH_4), 포름산(HCOOH) 등의 유용한 화합물로 전환할 수 있는 기술이다. 그리고 재생에너지와 직접 연계가 가능하여 전력-연료 전환(Power-to-Fuel) 시스템 구현에 적합하다. 그러나 대부분의 CO_2 수전해의 선행연구는 대기압 조건에서 구리 등 다양한 음극소재를 이용하여 탄화수소 가스 및 액체를 생성하는 연구가 진행되어 왔다[1,2]. 그러나 전해질에 대한 CO_2의 용해도 한계로 인해 CO_2 환원물의 패러데이 효율은 낮은 수준에 머물고 있다.

따라서 실제 산업적 적용을 고려해 볼 때, 압력 증가에 따른 패러데이 효율 향상이 필요하며, 이를 위한 고압 및 초임계 조건에서의 반응 특성에 대한 연구가 진행되어 왔다. Hara 등[3]은 고압 수전해 반응기를 제작하여 Cu 전극을 사용하여 50 bar 미만의 압력 조건에서 발생하는 탄화수소, 포름산, CO 등의 CO_2 환원 생성물의 패러데이 효율을 측정하였다. 또한 추가적으로 Ir, Pb 등의 다양한 전극을 사용하여 가스 발생량과 패러데이 효율의 변화를 살펴보았다[4]. Morrison 등[5]은 Ir 전극을 이용하여 측정한 상기 Hara의 연구결과에 대해 수치모델을 수행하여 예측한 결과를 발표하였다. 최근에 본 연구자도 1, 20, 45, 75 bar의 고압 조건에서 CO_2 용해도가 증가함에 따라 환원 생성물이 증가하고 용해도와 직접 관련이 있다는 사실을 확인하였다[6]. 이는 전극 표면으로의 CO_2 공급이 향상되고, 이에 따라 전류밀도의 증가 및 관련 생성물 선택성의 변화가 일어났기 때문이다. CO_2 수전해 시스템에서 용해도에 미치는 압력 영향뿐만 아니라 전위차(Cell potential)의 영향도 중요하다. 예를 들면 전위차 증가는 전극 표면에 존재하는 용해된 CO_2 양을 감소시켜, CO_2 환원 생성물의 발생량이 급격히 줄어들 수 있다. 또한 전체 수전해 시스템의 전력 소모량도 전위차에 의해 변할 수 있고, 최소의 전력 소모를 나타내는 전위차 조건을 찾을 필요가 있다.

따라서 본 연구에서는 45 bar 고압 조건에서 다공성 구리(Cu) 전극을 사용하여 다양한 전위차 조건에서 CO_2 전기화학적 환원 반응을 수행하였다. 전압을 고정한 Chronoamperometry (CA) 기법을 사용하여 전압을 -0.8, -1.0, -1.2, -1.4 V까지 변화시켜 가면서 환원 생성물의 발생량과 패러데이 효율을 정량적으로 측정하였다.

2. 실 험

2.1 전극 및 전해질 수용액

본 연구에서 사용된 작동 전극은 두께 1.6 mm, 기공도 90%, 130 ppi의 다공성 구리(Cu) 폼으로, 유효 표면적 24.6 cm^2를 가지는 전극을 사용하였다. 전극 표면은 전기화학적 환원 반응 전 아세톤과 아세트산을 이용해 전처리하였다. 먼저, 3 M 아세톤 수용액에서 5분간 세척한 후, 2 M 아세트산 수용액 내에서 3 V의 전압을 인가하여 10분간 전기화학적 연마를 진행하였다. 이후, 증류수를 이용한 초음파 세척(5분)을 통해 잔류 오염물을 제거하였다. Counter 전극과 reference 전극은 0.1 mm 두께를 가지는 백금 포일을 사용하였다. 특히 reference 전극은 보통 Ag/AgCl전극을 사용하는데, 본 연구에서 사용된 고압조건에서 사용하기 어려워, 백금전극을 사용하였습니다. 그리고 전위 측정값을 환산표를 이용하여 NHE기준으로 한 전위로 변환하였습니다.

이 전극들은 사용 전에 잔류물을 제거하기 위해, 아세트산 수용액과 아세톤 수용액으로 세척한 후 사용하였다. 전해질로 순도 99.5%의 $KHCO_3$ 시약을 사용하였다. 0.1 M $KHCO_3$ 수용액을 만들기 위해, 적당량의 전해질을 60 cc 증류수에 넣은 후 40°C 조건에서 1시간 동안 300 rpm으로 교반하였다, 이 동안 10 cc/min의 CO_2를 흘려 수용액에 충분히 CO_2 포화가 일어나도록 하였다.

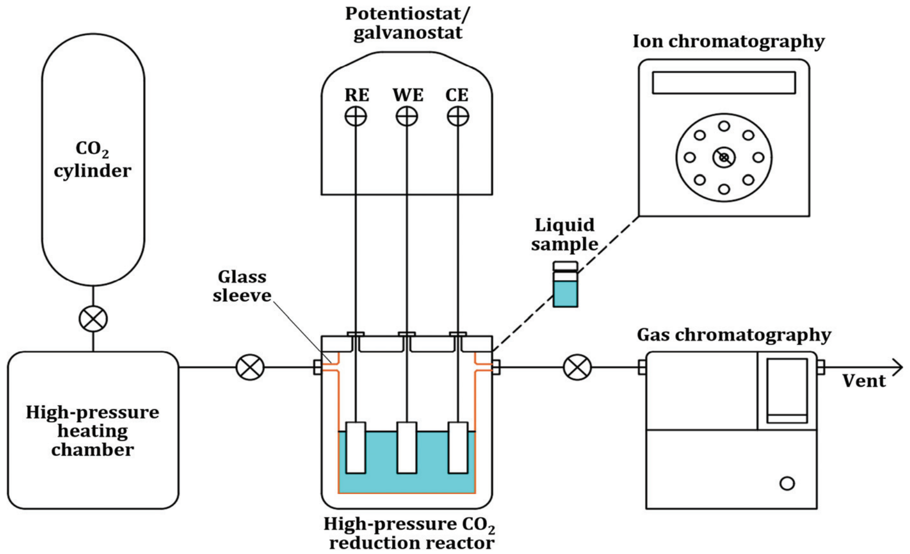

Fig. 1. Experimental setup for electrochemical CO_2 reactions under high pressure of 45 bar

2.2 CO_2 수전해 실험

Fig. 1은 고압 조건에서 이산화탄소 전기분해 특성에 미치는 전위차 영향을 분석하기 위한 장치의 개략도이다. 45 bar의 고정된 압력 조건에서 potentiostat (SP- 150e, Biologic)를 이용하여 전위차를 변화시켜 가면서 CA 실험이 진행되었다. 0.1 M $KHCO_3$ 전해질을 사용하였고, 수전해 후 고압 쳄버에 만들어진 가스 생성물을 Gas chromatography (GC)를 이용하여 분석을 진행하였다. H_2와 CO를 측정하기 위해 TCD 센서가 사용되었고, CH_4은 FID 센서를 이용하여 측정하였다. 고압 수전해 반응기에 연결된 압력조절기를 이용하여 5 bar 조건으로 vent를 시킨 후 GC column 내로 5 cc/min의 유량으로 공급하였다. 생성 가스의 몰분율을 측정한 후, 유량과 몰농도를 이용하여 생성 가스량을 계산하고, 이를 다음의 식 (1)을 이용하여 패러데이 효율로 전환하였다, 수전해 후 쳄버 내에 남은 액체 생성물은 Ion chromatography (IC)를 이용하여 추가 분석을 진행하였다.

$$FE(\%) = \frac{\dot{n}zF}{I} \times 100 \tag{1}$$

3. 결과 및 고찰

3.1 CO_2 수전해 실험 및 모델링

Fig. 2는 45 bar 압력 조건에서 전위차를 변화시켜 가면서 CA 조건에서 측정한 패러데이 효율을 보여주고 있다. 대부분의 전위차에서 CH_4이 가장 많이 발생하고, 이어 포름산(HCOOH)가 발생하는 것을 알 수 있다. 그리고 H_2는 CH_4, 포름산 등 CO_2 환원 생성물과 경쟁하여 발생되는 것을 알 수 있다. 또한 -1.2 V에서 가장 많은 CO_2 환원 생성물이 발생하고, 전위차를 더 증가시켜도 효과가 없음을 확인할 수 있었다. 측정된 전류와 함께 가스와 포름산의 생성량은 Table 1에 잘 정리되어 있다. 그리고 CO_2 수전해 모델을 사용하여 예측한 결과는 점선으로 표시하였으며, 실험 결과와 비교적 잘 일치하는 것을 볼 수 있다. 이 같은 변화는 Zhan 등[6]이 측정한 전위차에 따른 가스생성량 결과와 일치하는 것을 알 수 있다.

CO_2 수전해 모델링은 두 개 단계로 나누어서 계산되었다. 먼저 주어진 온도, CO_2압력조건에서 평형상태로 가정하여 0.1 M $KHCO_3$수용액에 존재하는

Table 1. Molar flow rates measured at various cell potentials under 45 bar

Cell Potential (V)	$\dot{n}_{CH_4}$ (mol/s)	$\dot{n}_{HCOOH}$ (mol/s)	$\dot{n}_{CO}$ (mol/s)	$\dot{n}_{H_2}$ (mol/s)	Current (A)
-0.8	1.5.E-11	2.5.E-12	2.4.E-12	9.0.E-11	4.0E-05
-1.0	1.7.E-11	1.3.E-11	1.1.E-12	3.5.E-11	3.5E-05
-1.2	6.0.E-11	6.0.E-11	2.4.E-12	1.7.E-11	1.0E-04
-1.4	4.0.E-11	5.6.E-11	2.3.E-12	2.4.E-10	2.0E-04

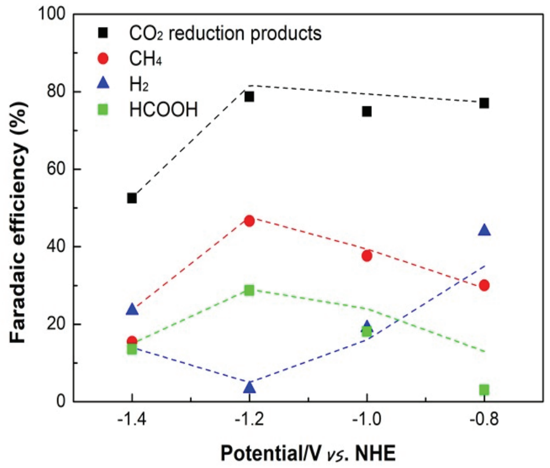

Fig. 2. Effect of cell potential on Faradaic efficiency measured at 45 bar

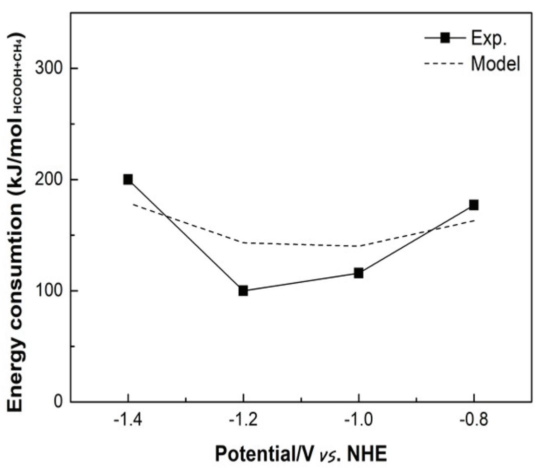

Fig. 3. Effect of cell potential on energy consumption measured at 45 bar

bulk상태의 dissolved CO_2를 계산하였다. 이후 전극 표면에서의 dissolved CO_2를 계산하기 위해 음극(cathode)표면에서 CO_2의 확산속도와 전기화학 반응에 의한 CO_2소모율이 같다는 것을 이용하였다.

$$D_{CO_2}\frac{([CO_{2,s}]-[CO_{2,bulk}])}{\delta}=\frac{-j_{CO_2}}{zF} \tag{2}$$

이 경우, 전류밀도(jco_2)와 cell potential과의 관계를 주기 위해 Bulter-Volmer식을 이용하였다. 이제 계산된 dissolved CO_2를 사용하여 CO_2 환원생성물과 H_2의 전류밀도를 계산한 후, 최종적으로 패러데이 효율을 예측할 수 있었다. 이때 필요한 2개 전기화학 반응들과 관련된 전기화학 반응속도 및 확산속도 데이터는 본 저자의 논문에 자세히 기술되어 있다[7].

Fig. 3은 45 bar 압력 조건에서 전위차를 변화시켜 가면서 측정한 에너지 소모량을 보여주고 있다. 에너지소모량 계산은 다음 식 (3)을 사용하였다.

$$EC=\frac{VI}{\dot{n}_{CO_2 reduction}} \tag{3}$$

정의에 의하면 1 mol의 환원 생성물을 발생시키기 위해 필요한 전력(kJ)을 나타내는 것으로, -1.2 V에서 최소 전력이 필요한 것을 알 수 있다. 또한 점선으로 표시된 수전해 모델도 이와 유사한 경향을 보여 주고 있다.

Fig. 4는 45 bar 압력 조건에서 전위차 변화에 따른 3개 생성물의 전류밀도를 예측한 결과를 보여주고 있다. H_2의 경우는 환원 전위차가 증가함에 따라

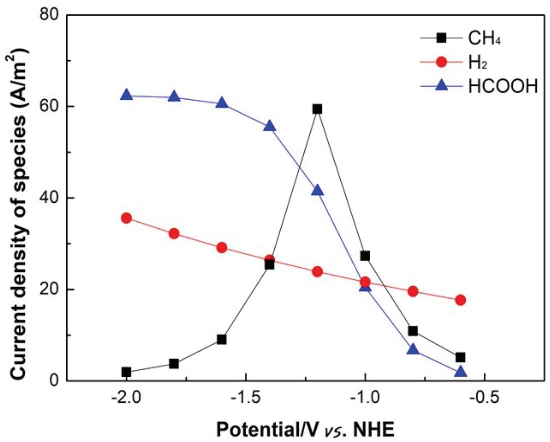

Fig. 4. Partial current densities of three CO_2 reduction products predicted at different cell potentials under 45 bar

선형적으로 증가하는 반면, 포름산의 경우는 -1.5 V 이상에서는 일정해진다. 이는 전극 표면에 용해된 CO_2가 더 이상 존재하지 않기 때문으로 판단된다. 반면 CH_4의 경우는 -1.2 V를 기준으로 증가하다가 감소하는 경향을 보인다.

본 연구는 고압 CO_2 전기 환원 반응시 발생하는 생성물의 selectivity를 전위를 바꿔가면서 살펴봄으로써, 전기화학적 CO_2 전환 공정의 설계 시 필요한 생성물 발생량과 최소 전력 산출에 필요한 기초자료를 제공할 수 있을 것으로 기대한다[8,9].

4. 결 론

1) 본 연구에서는 고압 CO_2 조건에서 전위차 변화에 따른 패러데이 효율을 실험적으로 측정하고, 이를 간단한 CO_2 수전해 모델로 예측된 결과와 비교해 보고자 하였다.

2) 대부분의 전위차에서 CH_4, 포름산이 많이 발생하였고, -1.2 V에서 가장 많은 환원 생성물이 발생하고, 전위차를 더 증가시켜도 효과가 없음을 확인할 수 있었다.

3) 이는 -1.2 V 근처에서 전극 표면에 용해된 CO_2가 급격히 감소하기 때문으로 판단된다.

후 기

이 논문은 부산대학교 기본연구지원사업(2년)에 의하여 연구되었음.

References

1. Y. Hori, A. Murata, and R. Takahashi, “Formation of hydrocarbons in the electrochemical reduction of carbon dioxide at a copper electrode in aqueous solution”, Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases, Vol. 85, No. 8, 1989, pp. 2309-2326, doi: https://doi.org/10.1039/F19898502309.
2. Y. Hori, “Electrochemical CO_2 reduction on metal electrodes”, Modern Aspects of Electrochemistry, Vol. 42, 2008, pp.89-189, doi: https://doi.org /10.1007/978-0-387-49489-0_3.
3. K. Hara, A. Tsuneto, A. Kudo, and T. Sakata, “Electrochemical reduction of CO_2 on a Cu electrode under high pressure: factors that determine the product selectivity”, Journal of The Electrochemical Society, Vol 141, 1994, pp. 2097-2103, doi: https://doi.org/10.1149/1.2055067.
4. M. Todoroki, K. Hara, A. Kudo, and T. Sakata, “Electrochmeical reduction of high pressure CO_2 at Pb, Hg, and In electrodes in an aqueous $KHCO_3$ solution”, Journal of Electroanalytical Chemistry, Vol. 394, No. 1-2, 1995, pp. 199-203, doi: https: //doi.org/10.1016/0022-0728(95)04010-L.
5. A. R. T. Morrison, V. Beusekom, M. Ramdin, L. J. P. Broeke, T. J. H. Vlugt, and W. Jong, “Modeling the electrochemical conversion of carbon dioxide to formic acid or formate at elevated pressures”, Journal of The Electrochemical Society, Vol. 166, No. 4, 2019, pp. E77-E86, doi: https://doi.org/10.1149/2.0121904jes.
6. C. Zhan, F. Dattila, C. Rettenmaier, A. Bergmann, S. Kühl, R. García-Muelas, N. López, and B. R. Cuenya, “Revealing the CO coverage-driven C－C coupling mechanism for electrochemical CO_2 reduction on Cu_2O nanocubes via operando raman spectroscopy”, American Chemical Society Catalysis, Vol. 11, No. 13, 2021, pp. 7694-7701, doi: https://doi.org/10.1021/acscatal.1c01478.
7. H. D. Kim, D. H. Park, S. T. Lee, H. C. Lim, and J. H. Song, “Electrochemical Conversion of Supercritical CO_2 on Porous Copper Electrodes”, submitted to Journal of The Electrochemical Society.
8. S. Jeong, N. H. Choi, C. Moon, S. Moon, and H. Lim, “Economic feasibility analysis for P2G using PEM water electrolysis”, Transactions of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 28, No. 3, 2017, pp. 231-237, doi: https://doi.org/10.73

16/KHNES.2017.28.3.231.
9. S. Kim, N. Jeon, S. Lee, C. Ahn, and J. S. Ahn, “A Study on Reverse-water Gas Shift Reaction in Solid Oxide Water Electrolysis Cell-stack for CO_2 Reduction”, Journal of Hydrogen and New Energy, Vol. 35, No. 2, 2024, pp. 162-167, doi: https://doi.org/10.7316/JHNE.2024.35.2.162.