

## 이산화탄소의 전기화학적 변환

송지은 · 신운섭\*

서강대학교 화학과, 바이오융합기술 협동과정, BK 무기 및 생체재료사업팀

(2009년 5월 20일 접수: 2009년 5월 25일 채택)

## Electrochemical Conversion of Carbon Dioxide

Jieun Song and Woonsup Shin\*

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

(Received May 20, 2009 : Accepted May 25, 2009)

### 초 록

이산화탄소의 유용한 화합물로 전환은 온실가스 증가로 인한 기후변화에 따른 환경문제의 해결 뿐 아니라 탄소원의 재활용이란 관점에서 무척 중요하다. 그러나 탄소화합물 중 가장 안정된 이산화탄소를 다른 유용한 화합물로 변환시키기 위해서는 에너지가 투입되어야 하고 효과적인 전환을 위하여 촉매의 개발 및 관련된 반응 조건의 확립이 필요하다. 본 총설에서는 그 동안 전기화학적으로 이산화탄소를 변환시킨 연구 내용들을 전극재료, 무기화합물, 효소를 이산화탄소의 환원 촉매로서 이용한 경우로 나누어 전체적으로 살펴보았다. 선택성이 좋고 효율적이며 안정성을 가진 촉매는 아직 개발되지 않은 상황이므로 앞으로 많은 연구가 진행되어야 할 분야이다.

**Abstract:** The conversion of carbon dioxide to value-added compounds has been attracted to solve the environmental problems due to the climate change caused by greenhouse effect in addition to recycle the abundant and renewable carbon source. For utilizing carbon dioxide to useful compounds, the development of catalysts and optimization of experimental conditions are indispensable since carbon dioxide is the most stable one among carbon compounds and the a certain amount of energy is required for the carbon dioxide conversion. The technologies developed for the electrochemical carbon dioxide conversion were reviewed in terms of electrocatalyst which can be electrode material, inorganic complex, and enzyme. This field should be developed further since no good catalyst having selectivity, efficiency, and stability all together.

**Keyword:** Electrochemical, Conversion, Carbon dioxide, Electrocatalytic, Reduction

### 1. 서 론

인간의 산업 및 경제 활동에 의해 대기 중으로 대량으로 배출되는 이산화탄소는 기존의 탄소순환사이클에 추가하여 이산화탄소를 대기 중에 공급함으로 인해 온실효과를 증대시키게 되는데, 이는 지표나 하층

대기의 기온을 상승시켜 지구온난화 및 기후변화를 초래하고 있다. 지구온난화는 기후변동 및 해수면 상승으로 인한 해안저지대의 침수뿐만 아니라 생물종의 멸종 등 생태계 혼란, 사막화 심화, 가뭄·홍수·태풍 등 기상이변의 빈발을 초래한다. 현재 대기 중에 이산화탄소는 380 ppm 정도 존재하고 있는데, 이는 50년 전 270 ppm에 비해 약 40%가 증가한 것이다. 이로 인해 지구 평균온도는 0.4~0.8°C 상승되었고, 이와 같

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

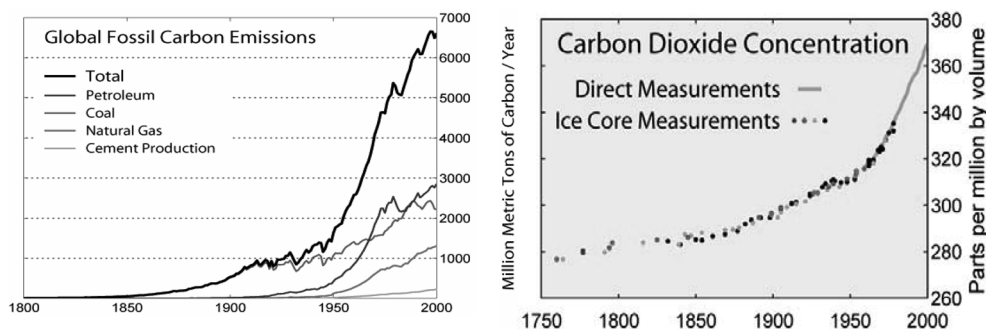


Fig. 1. The concentration of carbon dioxide in the air and global fossil carbon emission. [adapted from Global Warming Art, Ref. 2,3]

은 추세로 진전되면 30~40년 후에는 550 ppm에 이르러 대재앙이 생길 수도 있을 것으로 우려되고 있다.<sup>1)</sup>

그 동안 온실가스 관련 연구는 포집 및 저장에 주로 초점을 맞추어 연구되어 왔는데,<sup>4-8)</sup> 이산화탄소를 구성하는 탄소원자와 산소원자를 자원으로 활용하는 기술은 최근 많은 관심을 받으며 연구가 진행되고 있다.<sup>9,10)</sup> 현재 대기 중에 380 ppm 정도 존재하는 이산화탄소를 무게로 환산하면 개략적으로  $8 \times 10^{11}$  톤에 해당하는데 이는 현재 전세계에 확인된 석유매장량인 1조2천억 배럴과 비교해도 훨씬 많은 양일뿐만 아니라 사용 후 다시 대기 중으로 배출되므로 지속적으로 사용 가능한 가장 많은 규모의 탄소원이다. 따라서 이산화탄소를 화합물로 변환시키기 위한 연구는 1) 온실가스 감축(Reduction of greenhouse gas), 2) 지속적 활용 가능한 탄소원(Sustainable carbon source)의 활용, 3) 전환 후 부가가치가 향상된 화합물(Value-added chemicals)의 생성에 따른 이익 등의 기대효과를 가지는 분야로서 환경문제의 해결 뿐 아니라 탄소원의 재활용이란 관점에서 무척 중요하다.

이러한 이산화탄소의 유용한 화합물로의 전환기술은 탄소화합물 중 가장 안정된 이산화탄소를 다른 유용한 화합물로 변환시키는 기술이기 때문에 에너지의 투입이 필수적이고 효과적인 전환을 위하여 촉매의 개발 및 관련된 반응 조건의 확립이 필수적이다.<sup>11-19)</sup> 에너지원으로 사용 가능한 것은 수소, 메탄 등의 화학에너지,<sup>11,12)</sup> 태양에너지,<sup>13,14)</sup> 전기에너지<sup>15,16)</sup> 등으로 각 분야 별로 많은 연구가 수행되어 왔다. 최근 다양한 나노화합물 합성 및 나노구조 구현 기술의 발전은 그 동안 기대하지 못했던 효율적이며 유용한 촉매의 개발을 가능케 할 것으로 기대되고 있다.<sup>17-19)</sup> 본 총설에서는 그 동안 전기적인 에너지를 투입하여 이산화탄소를 변환시킨 내용들에 대하여 정리하며 앞으로 전기화학자들이 이산화탄소의 전환 기술에 기여할 수 있는 분야가 어떤 것들이 있을지 검토해 보는 것을 목적으로 삼았다.

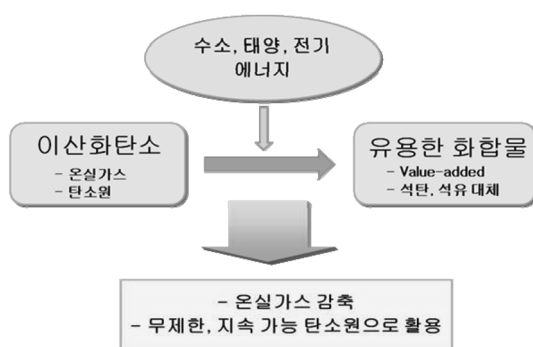
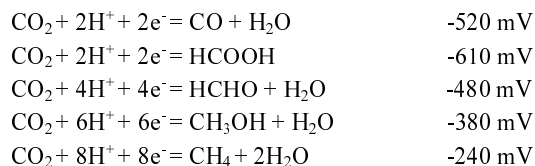


Fig. 2. Schematic illustration of conversion of carbon dioxide and importance of technology.

전기에너지를 투입하여 이산화탄소를 전환시키는 것은 전기화학적으로 이산화탄소를 환원시키는 것이다. 이러한 환원 반응에 의하여 CO, formate, formaldehyde, methanol, methane 등이 생성될 수 있는데, 각 생성물에 따른 이산화탄소 환원의 형식전위(formal potential, mV vs. NHE, pH = 7)는 다음과 같다.<sup>20)</sup>



실제로 이산화탄소의 환원반응은 쉽게 일어나지 않고 큰 과전압이 필요하기 때문에 위에 표시된 전위보다 더 음의 전위에서 진행되며 비슷한 전위에서 일어나는 수소 발생과 항상 경쟁을 하게 된다. 그러므로 활성화에너지를 낮출 뿐 아니라 선택성이 향상된 효율적인 촉매의 개발이 이산화탄소의 환원에 있어서 가장 중요한 부분을 차지하게 된다. 그러므로 본 총설에서는 이산화탄소의 환원의 전극촉매

로서 다양한 1) 전극재료, 2) 무기화합물, 3) 효소를 이용한 경우로 나누어 전체적으로 살펴보기로 하였다.

## 2. 이산화탄소의 전극상에서의 직접적 변환

앞서 설명한 바와 같이 수용액상에서는 이산화탄소의 환원과 수소 발생의 전극 전위가 유사하여 경쟁 관계에 있기 때문에 전극 자체를 이용한 이산화탄소의 환원은 수소발생의 과전압이 큰 것으로 알려진 Sn, In, Bi, Sb, Cd, Zn, Pb, Ga, C, Au, Ag, Cu등이 적용된 바 있다.<sup>21,23)</sup> 전극 물질의 종류에 따라 다양한 형태의 이산화탄소의 환원물이 얻어지게 되는데, 이는 이산화탄소가 금속 전극 표면에 어떤 형태로 흡착되는지, 전극표면과 탄소, 산소, 수소에 대한 상대적 친화력 정도, C-O 결합을 끊는 활성화 정도 등에 따라 특정 유기물이 생성된다 알려져 있다.<sup>24,25)</sup> In, Sn, Hg, Pb 을 전극으로 이용하여 포름산(HCOOH)을 주생성물로 얻을 수 있고, Zn, Au, Ag 를 이용한 경우엔 일산화탄소(CO)를, Cu를 이용할 경우에는 탄화수소, 알데히드, 알코올 등이 생성됨이 보고된 바 있다.<sup>25)</sup> 은전극도 이산화탄소의 일산화탄소와 포름산으로 변환에 특이적인 전극 물질로 알려졌는데, 온도를 248 K까지 낮추면 수소발생 효율이 3%미만으로 줄고, 일산화탄소 생성 효율이 88%까지 증가된 경우가 보고된 바 있다.<sup>26)</sup> 또한, boron-doped diamond(BDD)를 이용하여 42%의 효율로 이산화탄소를 일산화탄소로 변환시킬 수 있음이 보고되었다.<sup>24)</sup> 그러나 두 결과 모두 각각 -6 V (vs. SCE)와 -4 V(vs. W)의 상당히 큰 과전압을 걸어주어야 하기 때문에 에너지적인 관점에서 만족할 만한 결과라 보기는 힘들다. 전극물질에 따른 이산화탄소의 환원 조건과 생성물 종류 및 전류효율은 Table 1에 정돈하였다.

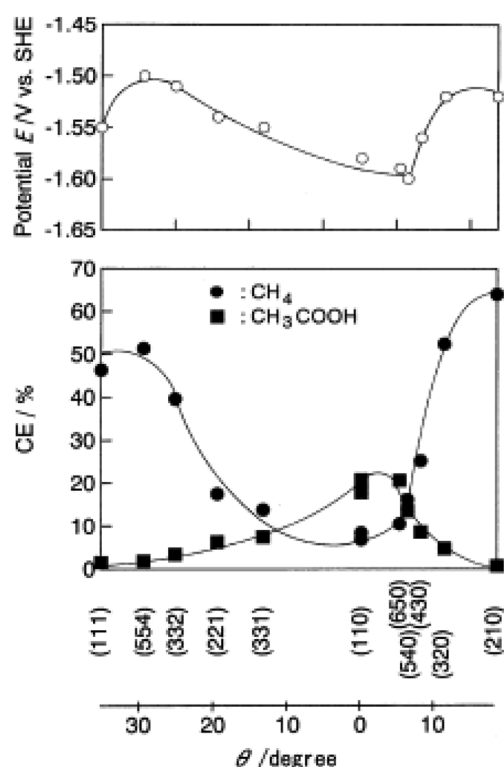


Fig. 3. The current yields of  $\text{CH}_4$  (●) and  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (■) obtained from two series of copper single-crystal electrodes  $\text{Cu}(\text{S})\text{-}[n(111)\text{X}(111)]$  and  $\text{Cu}(\text{S})\text{-}[n(110)\text{X}(100)]$ . The current yields are plotted against  $\theta$ , the angle between the crystal surfaces with reference to (110). The electrode potentials are also given. (111), (554), (332), (221), (331) and (110) belong to  $\text{Cu}(\text{S})\text{-}[n(111)\text{X}(111)]$ . (110), (650), (540), (430), (320) and (210) belong to  $\text{Cu}(\text{S})\text{-}[n(110)\text{X}(100)]$ . (adapted from Ref. 29)

Table 1. Representative results for electrochemical  $\text{CO}_2$  reduction at solid and gas-diffusion electrodes.<sup>24,25)</sup>

Electrode	Electrolyte	Potential	RE	Product	$\eta$ (%)	Ref.
Cu	TBAPF <sub>4</sub> /CH <sub>3</sub> OH	-2.3	Ag	CO	87	32
Cu	CsOH/CH <sub>3</sub> OH	-3~-4	Ag/AgCl	$\text{CH}_4, \text{C}_2\text{H}_4, \text{H}_2$	8.3, 32.3, 23	33
Cu-mesh	Neutral solution	-1.8	Ag/AgCl	$\text{C}_2\text{H}_4, \text{H}_2$	80, 9	34
Cu(GDE)	KOH	-3.0	Ag/AgCl	$\text{C}_2\text{H}_4$	69	37
Cu+Au	0.1 M $\text{KHCO}_3$ ; 0.1 M $\text{K}_2\text{SO}_4$	-2.0	Ag/AgCl	$\text{CH}_4, \text{C}_2\text{H}_4$	56.9, 17.1	36
Ag	KOH/CH <sub>3</sub> OH	-6.0	S.C.E.	CO	90	26
In	$\text{KHCO}_3/\text{H}_2\text{O}$	-1.1	Ag/AgCl	HCOOH	108	35
BDD	TBAPF <sub>4</sub> /CH <sub>3</sub> OH	-4.0	W	CO	42	24
Pt(GDE)	$\text{KHCO}_3$	-1.93	Ag/AgCl	$\text{CH}_4$	39	38
Ni/ACF(GDE)	$\text{KHCO}_3$	-1.6	SCE	CO	67	39

Abbreviations: BDD(boron-doped diamond),  $\eta$ (Current efficiency), RE(reference electrode), GDE(gas-diffusion electrodes), TBAPF<sub>4</sub>(tetraethylammonium tetrafluoroborate).

여러 가지 전극재료 중 Cu를 사용한 것이 상세히 연구되었고, 관심 가질 내용들이 많아서 따로 상세히 아래에 정리하였다. 이 분야의 대표적인 연구진은 일본의 Chiba 대학의 Hori교수 연구팀으로 1980년대 중반부터 구리 금속을 전극으로 이용하여 전기화학적으로 직접 이산화탄소를 CO, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, HCOOH 등 다양한 유기물로 변환한 연구 결과를 보고하고 있다.<sup>27-30)</sup> 또한, Au, Ag, Cu, Ni, Fe 등 다양한 금속 전극 foil을 이용하여 전기분해 후 생성된 기체상과 수용액상에서의 이산화탄소의 환원 생성물을 분석하여 각 조건에서의 패러데이 효율을 보고하였다.<sup>27)</sup> 특히 구리전극을 이용한 경우, 다른 금속전극에서는 1% 미만의 전류효율로 생성되는 CH<sub>4</sub>가 40%에 육박하는 전류효율로 생성됨을 발견하였으며,<sup>27)</sup> 이후에 온도를 변화시켜 0°C 에서 이산화탄소의 CH<sub>4</sub>로의 환원 전류 효율을 65%까지 높인 결과와, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>를 40°C에서 20% 전류효율로 생성시키는 결과 등 구리금속에서 이산화탄소의 탄화수소로의 반응 조건에 따른 다양한 변환 결과를 보고하였다.<sup>28)</sup> 또한, 단결정의 구리전극을 이용하여 결정의 방향성에 따른 생성물의 종류 분포와 각 생성물의 전류효율을 보고함으로써 구리금속의 결정방향에 따른 생성물의 선택성이 있음을 보여주었다 (Fig. 3). Cu(111), Cu(210)은 CH<sub>4</sub> 생성에 효율적인 표면인 반면, CH<sub>3</sub>COOH 생성에는 비효율적이며, 반대로 Cu(110)은 CH<sub>4</sub> 생성에 비효율적인 표면인 반면, CH<sub>3</sub>COOH 생성에는 효율적임을 보여주었다.<sup>29)</sup> 이와 같이 결정방향에 따른 생성물을 스크리닝함으로써 금속 전극표면의 결정방향이 이산화탄소의 환원 생성물에 작용하는 메커니즘을 제시하였다.<sup>29,30)</sup>

최근에 구리전극을 이용하여 탄소수 2개 이상의 탄화수소화합물을 생성한 결과가 보고 되었는데,<sup>31)</sup> 전극 표면이 Cu(111),(200),(220),(311)등으로 구성된 polycrystalline 인 Eurofysica Cu foil (99.9+%)을 전극으로 이용하여 -1.65 V~2.0 V(vs. Ag/AgCl)의 전압을 걸어주었을 때 CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 뿐만 아니라 paraffin, olefin 등 탄소수 6개까지의 탄화수소가 생성됨을 보여주었다 (Fig. 4). 탄소사슬의 성장은 걸어진 전위에 의해 영향을 받는데, -1.90 V (vs. Ag/AgCl)의 전압을 걸어주었을 때 가장 많은 다탄소화합물이 생성되었고, 총 생성된 탄화수소의 패러데이 효율도 7.1%로 가장 높았다.<sup>31)</sup> 이 연구는 기존의 탄화수소에 비해 높은 탄소수를 가진 결과를 보여 주었지만, 전류효율이 아직도 많이 낮으므로 이를 개선하기 위한 연구가 더 진행되어야 할 것이다.

### 3. 무기화합물을 이용한 이산화탄소의 전기화학적 변환

금속전극을 이용한 이산화탄소의 전기화학적 직접 변환은 최소 1~2 V의 높은 과전압이 요구되므로 에너지 소모를 줄이면서 생성물의 선택성을 높이기 위해서는 효율적인 촉매의 사용이 필수적이다. 이 경우 전이금속화합물이 대표적인 촉매로 사용되는데, 리간드로는 cyclam, bipyridine, porphyrin 등, 리간드에 배위된 금속으로는 Fe, Cu, Co, Ni, Pd, Ag, Ru, Re 등 다양한 전이금속이 사용되고 있다. 촉매의 종류에 따라 효율적으로 특정 생성물을 얻을 수 있고 전극촉매에 비해 상대적으로 낮은 과전압을 필요로 한다는 장점이 있다. 그러나

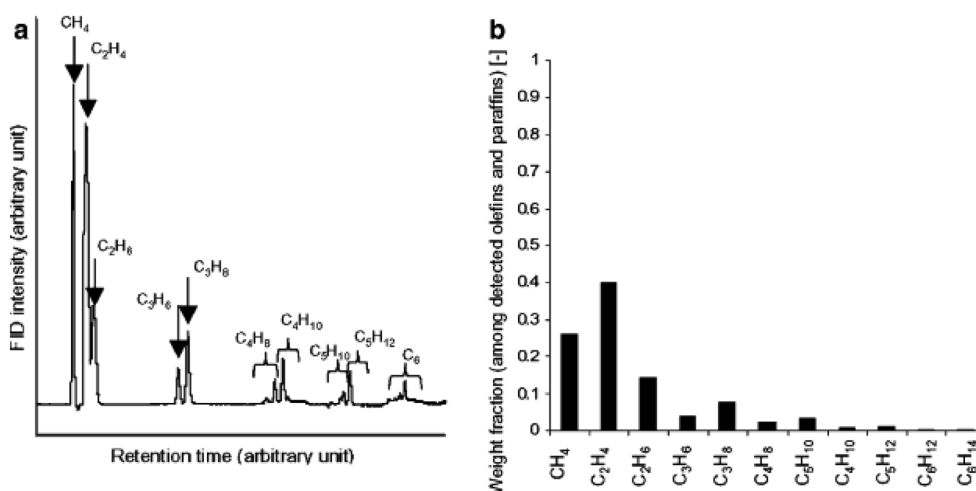
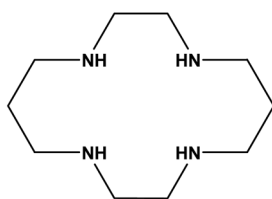
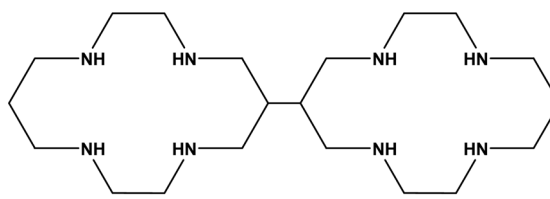


Fig. 4. (a) A gas chromatogram of CO<sub>2</sub> reduction on 99.9+% Cu(Eurofysica) without electropolishing. Galvanostatic operation at 2 mA/cm<sup>2</sup> (1.65 V vs. Ag/AgCl); after passing 720 C through the cell. (b) Corresponding relative weight fractions of each of the products formed.(adapted from Ref. 31).

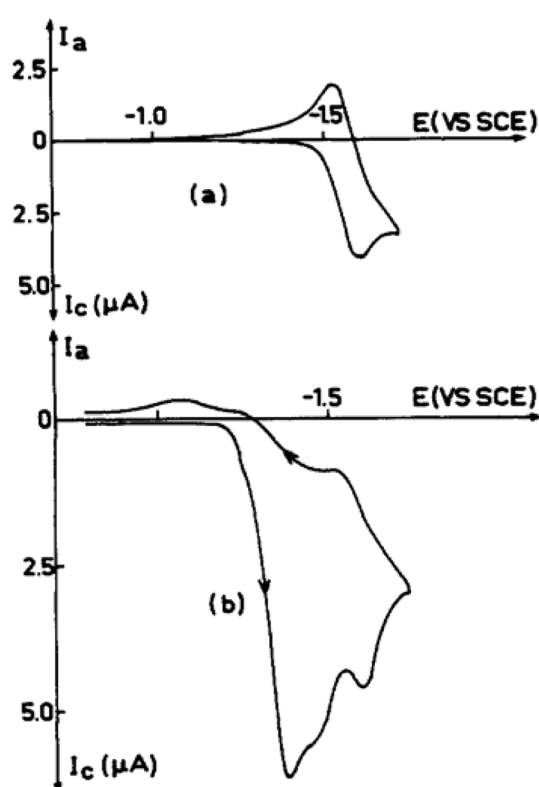


Cyclam



Biscyclam

Fig. 5. The structure of cyclams.

Fig. 6. Cyclic voltammograms of Ni cyclam<sup>2+</sup> (10<sup>-3</sup> M) in 0.1 M KClO<sub>4</sub> (pH 5) (a) under N<sub>2</sub> and (b) in the presence of a small amount of CO<sub>2</sub>. (adapted from Ref.40)Table 2. Electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> with Ni-cyclams

Complex	E (V vs. SCE)	Product	$\eta$ (%)	Solvent	Ref.
Ni (cyclam) <sup>2+</sup>	-1.25	CO	>93	H <sub>2</sub> O	41
	-1.4	CO, HCOO <sup>-</sup>	24, 75	DMF	
	-1.5	CO, HCOO <sup>-</sup>	49, 52	DMF	
	-1.6	CO, HCOO <sup>-</sup>	65, 38	DMF	
Ni <sub>2</sub> (biscyclam) <sup>4+</sup>	-1.4	CO, HCOO <sup>-</sup>	16, 68	DMF	
	-1.5	CO, HCOO <sup>-</sup>	24, 48	DMF	
	-1.6	CO, HCOO <sup>-</sup>	65, 38	DMF	
	-1.6	CO, HCOO <sup>-</sup>	65, 38	DMF	

전이금속화합물들은 대체로 수용액에서의 용해도가 좋지 않아서 유기용매에서 반응을 진행하여야 하고 proton을 공급해 주어야 하는 어려움이 있고, 과전압도 더 낮추어야 하는 문제도 직면해 있다. 본 총설에서는 cyclam, bipyridine, porphyrin을 리간드로 사용한 경우에 초점을 맞추어 유기금속촉매를 이용한 이산화탄소의 전기화학적 변환 연구에 대하여 알아보려고 한다.

### 3.1. Metal-cyclam 을 이용한 이산화탄소의 전기화학적 변환

Cyclam리간드의 기본 구조는 Fig. 5와 같고, 배위되는 금속의 종류에 따라 Co-cyclam, Ni-cyclam, Fe-cyclam 등 다양한 화합물을 구성할 수 있지만, 이산화탄소의 전기화학적 환원에 있어서는 Ni-cyclam이 가장 대표적으로 활용되고 있다.

Sauvage 연구진은 수용액상에서 Ni<sup>II</sup>(cyclam)<sup>2+</sup>의 이산화탄소에 대한 촉매 반응을 전기화학적으로 연구하였는데, Fig. 6(a)의 순환전압전류곡선에서 볼 수 있듯이 질소상에서는 Ni<sup>II</sup>(cyclam)<sup>2+</sup>/Ni<sup>I</sup>(cyclam)<sup>+</sup>의 가역적인 순환전압전류곡선을 관찰할 수 있다. 반면, 이산화탄소 하에서는 -1.35 V와 -1.44 V에서 비가역적인 peak이 두 개 나타나는데 이는 Ni<sup>II</sup>(cyclam)<sup>2+</sup>의 이산화탄소에 대한 촉매 반응에 의한 것이다. 이를 바탕으로 Ni<sup>II</sup>(cyclam)<sup>2+</sup>를 촉매로 사용하여 0.1 M KNO<sub>3</sub>(pH 4.1) 용액에서 -1.0 V(vs. NHE) 정전위전기분해를 하여 이산화탄소의 환원을 확인한 결과, 일산화탄소가 99% 효율로 생성되었음을 보고하였다.<sup>40)</sup>

또한, 동 연구진에서는 Ni(cyclam)<sup>2+</sup>과 Ni<sub>2</sub>(biscyclam)<sup>4+</sup>의 촉매 작용 비교에 대한 연구 결과를 보고하였는데,<sup>41)</sup> 수용액상에서의 Ni(cyclam)<sup>2+</sup>과 Ni<sub>2</sub>(biscyclam)<sup>4+</sup>의 촉매작용에 의한 이산화탄소의 전기화학적 환원은 Ni이 하나 배워진 Ni(cyclam)<sup>2+</sup>이 2개 배워진 Ni<sub>2</sub>(biscyclam)<sup>4+</sup>보다 더 높은 촉매효과를 보였다. 수용액상에서는 Ni(cyclam)<sup>2+</sup>을 이용한 이산화탄소의 일산화탄소로의 전환 전류 효율은 93% 이상이고, DMF용매에서는 일산화탄소와 포름산 두 생성물의 합이 패러데이 전류 효율 100%에 육박하는 높은 전류 효율을 보여주었다.

### 3.2. Metal-bipyridine 을 이용한 이산화탄소의 전기화학적 변환

Ru-화합물과 Re-화합물은 protons이 존재하는 용액상에서 이산화탄소와 강한 친화력을 갖는 대표적인 전이금속 화합물 촉매로 알려져 있다. Ru-bipyridine 화합물의 경우 일산화탄소와 포름산의 생성에 높은 효율을 가짐이 보고된 바 있다.<sup>42-44)</sup> Tanaka 연구진은  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})\text{Cl}]^+$ 와  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})_2]^{2+}$  촉매를 이용하여 이산화탄소를 일산화탄소와 포름산으로 전환한 결과를 보고하였는데,<sup>44)</sup> Fig. 7에서 나타난 것 처럼 두 촉매 다  $-1.5 \text{ V (vs. SCE)}$  근처에서 이산화탄소에 대한 촉매 전류가 관찰되었다.  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})_2]^{2+}$ 를 촉매로 이산화탄소의 전기화학적 환원 결과  $-1.5 \text{ V (vs. SCE)}$  전압에서 100 C의 전하량이 흘렀을 때 일산화탄소가 262  $\mu\text{mol}$ , 포름산이 182  $\mu\text{mol}$  생성됨이 관찰되었는데, 이는 각각 51%, 35%에 해당하는 전류 효율이다(Fig. 8).

Meyer 연구진에 의해 Rh과 Ir금속 화합물에 의한 연구 결과도 보고되었는데  $\text{cis-}[\text{Rh}(\text{bpy})_2\text{X}_2]^+(\text{X}; \text{Cl, TFMS})$  촉매를 이용하여  $\text{CH}_3\text{CN}$  용액에서  $-1.55 \text{ V (vs. SCE)}$  정전압으로 이산화탄소를 환원시킨 결과 포름산이 80% 이상의 전류효율로 생성됨을 확인하였다.<sup>45)</sup>

### 3.3. Metal-porphyrin 을 이용한 이산화탄소의 전기화학적 변환

metal-porphyrin 화합물의 경우 Sakata 연구진에 의해 Co-, Fe-, Zn-, Cu-, Ni-, Mg-,  $\text{H}_2$ -TPP(meso-tetraphenyl-

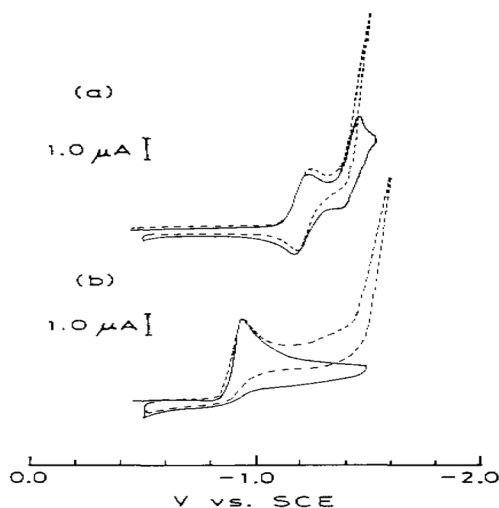


Fig. 7. Cyclic voltammograms of (a)  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})\text{Cl}]^+$  (b)  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})_2]^{2+}$  ( $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) in DMF containing  $\text{n-Bu}_4\text{NClO}_4$  ( $0.10 \text{ mol dm}^{-3}$ ) as a supporting electrolyte under  $\text{N}_2$  (-) and  $\text{CO}_2$  (- -) atmosphere, using an Hg electrode (sweep rate =  $0.10 \text{ V s}^{-1}$ ). (adapted from Ref. 44)

porphyrin)등의 다양한 metal-porphyrin 화합물들의 촉매 작용 결과가 보고된 바 있다.<sup>46)</sup> 그 결과 배위된 금속의 종류에 따라  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{HCOOH}$ , 탄화수소 등의 생성물 비율이 다르게 나타남을 알 수 있었다. Co-TPP와 Fe-TPP의 경우 이산화탄소의 환원에 높은 촉매효과를 보였으며, 탄화수소는 생성되지 않고 일산화탄소와 포름산으로의 전환에 대한 전체 전류효율이 각각 97.4%와 84.6%로 높게 나타났다. 반면, Cu-TPP와 Zn-TPP는 전체 전류효율이 각각 50.5%와 65.8%로 이산화탄소의 일산화탄소와 포름산 및 탄화수소 등으로의 환원 효율이 낮게 나타남을 보여주었다. Saveant 연구진에서는 Fe(0) porphyrin은 94% 이상의 패러데이 효율로 이산화탄소를 일산화탄소로 환원시키는 선택성이 좋은 촉매로 작용함을 보여주었다.<sup>47)</sup> Fig. 9의 a와 b를 비교해 보면, b의 이산화탄소가 있을 때 Fe(0) porphyrin에 의한 이산화탄소가 촉매 반응에 의해 환원됨을 나타내 주고 있다.

이렇듯 금속화합물을 촉매로 이용한 경우는 전극 자체를 이용한 경우보다는 과전압이 작고, 효율이 높으며, 특정 생성물에 대한 선택성이 높으나 수용액에서 사용하기에 어려운 촉매들이 많고, 전기분해시 촉매가 분해되는 문제점들이 있어서 이를 극복하기 위한 노력이 경주되어야 할 것이다.

### 4. 효소를 이용한 이산화탄소의 전기화학적 변환

효소를 이용한 이산화탄소의 전기화학적 환원에 관한

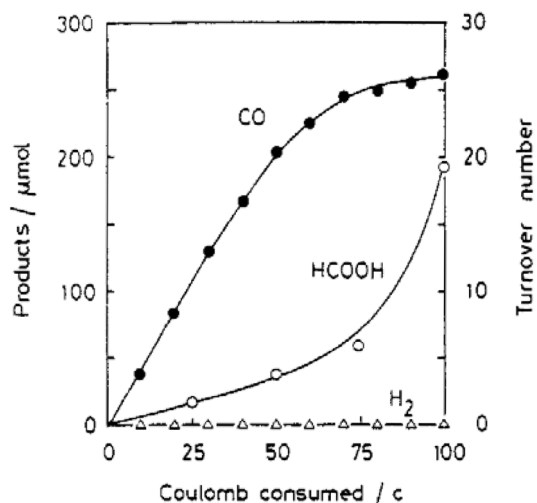


Fig. 8. Plots of the amounts of products vs. the coulomb number consumed in the electrolysis ( $-1.50 \text{ V vs. SCE}$ ) of  $\text{CO}_2$ -saturated  $\text{H}_2\text{O/DMF}$  (1:1, v/v) solution containing  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})_2](\text{PF}_6)_2$  ( $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) and  $\text{LiCl}$  ( $0.10 \text{ mol dm}^{-3}$ ) as a supporting electrolyte at 303 K. (adapted from Ref. 44)

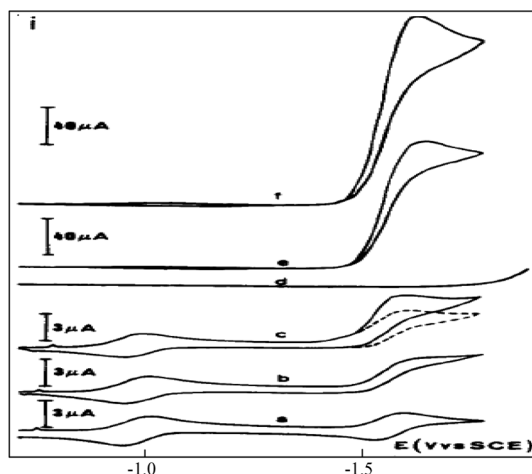


Fig. 9. DMF and 0.1 M  $\text{Et}_4\text{ClO}_4$  at a hanging mercury drop electrode: (a) in the absence of  $\text{CO}_2$  and  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ; (b) in the presence of 1 atm of  $\text{CO}_2$  (0.235 M) and the absence of  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ; (c) in the absence of  $\text{CO}_2$  and the presence of 5.7% (0.78 M)  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$  (dashed line) and of 10.7% (1.47 M)  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$  (full line); (d) same solution as in e and f but in the absence of porphyrin; (e) in the presence of 1 atm of  $\text{CO}_2$  and 0.78 M  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ; (f) in the presence of 1 atm of  $\text{CO}_2$  and 1.47 M  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ . Scan rate: 0.1 V/s. Temperature:  $20^\circ\text{C}$ . Similar results were found at a glassy carbon disk electrode. (adapted from Ref. 47)

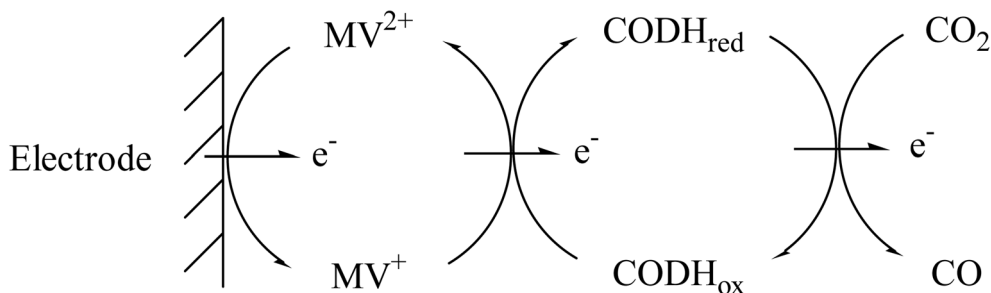
연구도 진행되어 왔는데, 효소는 금속화합물에 비해 선택성과 촉매효과가 뛰어나고 수용액상에서 사용할 수 있으며, 자연에서 얻어진 유기체이므로 환경오염의 염려가 적다.

효소의 종류에 따라 선택적으로 생성물의 종류를 바꿀 수 있기 때문에 isocitrate dehydrogenase(ICDH)를 사용하여 isocitric acid로 pyruvate Dehydrogenase(PDH)를 이용하여서 pyruvic acid로 또한, formate dehydrogenase (FDH)와 methanol dehydrogenase(MDH)를 사용하여 formate나 methanol로 전기화학적으로 환원시킨 경우들이 보고되어 있다.<sup>47-50)</sup> 이 연구들은 일본의 Yoneyama 연구진에서 1980년대 후반부터 활발히 연구한 결과인데, 수용액상에서 methylviologen( $\text{MV}^{2+}$ )을 전극과 효소를 이어주는 전자전달체로 이용하였다. isocitrate dehydrogenase(ICDH) 효소를 생촉매로 이용하여 이산화탄소를 oxoglutaric acid에 고정하여 isocitric acid를 생성하였는데,  $-0.95\text{ V (vs. SCE)}$ 의 전압을 걸어주었을 때 100%의 전류 효율을 보여주었다.<sup>47)</sup> 또한, formate dehydrogenase (FDH)를 촉매로  $-0.8\text{ V (vs. SCE)}$ 의 전압을 걸어주었을 때 90% 이상의 전류 효율로 formate가 생성되었고, formate dehydrogenase(FDH)와 methanol dehydrogenase (MDH)를 촉매로 함께 이용한 경우는 PQQ를 전자전달체로 사용하여  $-0.8\text{ V (vs. SCE)}$  전압을 걸어주었을 때 methanol이 89%의 전류 효율로 생성됨을 보였다.<sup>50)</sup>

최근에 본 연구실에서는 *Moorella thermoacetica* (*Clostridium thermoaceticum*)로부터 추출된 Carbon Monoxide Dehydrogenase(CODH)를 이용하여 효율적 이면서 선택적으로 이산화탄소를 일산화탄소로 변환할 수 있음을 보인 바 있다.<sup>51)</sup> 이 경우도  $\text{MV}^{2+}$ 을 전자전달체로 사용하고 CODH를 촉매로 하여 전류 효율 100%로 이산화탄소를 일산화탄소로 변환시킨 결과를 보고하였다. 효소는 분자량이 크고, 반응활성자리가 표면에

Table 3. Electrochemical reduction of  $\text{CO}_2$  using various enzymes as a biocatalyst

Enzyme	Product	E (V vs. SCE)	Mediator	$\eta$ (%)	Ref.
Isocitrate dehydrogenase	Isocitric acid	-0.95	$\text{MV}^{2+}$	100	48
Formate dehydrogenase	formate	-0.8	$\text{MV}^{2+}$	89-91	50
Methanol dehydrogenase & Formate dehydrogenase	methanol	-0.8	PQQ	89	50
Carbon monoxide dehydrogenase	CO	-0.8	$\text{MV}^{2+}$	95-100	51



Scheme 1. Electrocatalytic Reduction of  $\text{CO}_2$  by CODH

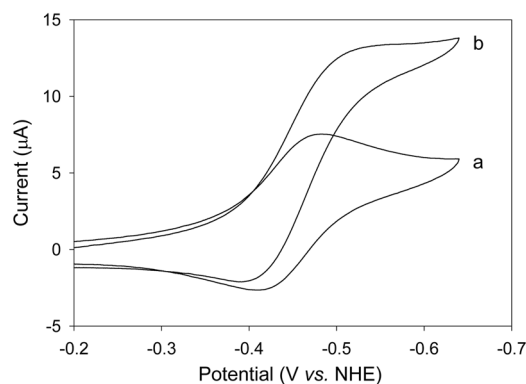


Fig. 10. Cyclic voltammograms of (A) 1.0 mM  $MV^{2+}$  in 0.1 M phosphate buffer (pH = 7.0) and (B) 1.0 mM  $MV^{2+}$  containing 1 atm  $CO_2$  saturated 0.1 M phosphate buffer (pH = 6.3) with 0.5 mg/mL CODH at 50°C. Glassy carbon disc (3 mm diameter) is used for working electrode and scan rate is 10 mV/sec. (adapted from Ref. 51)

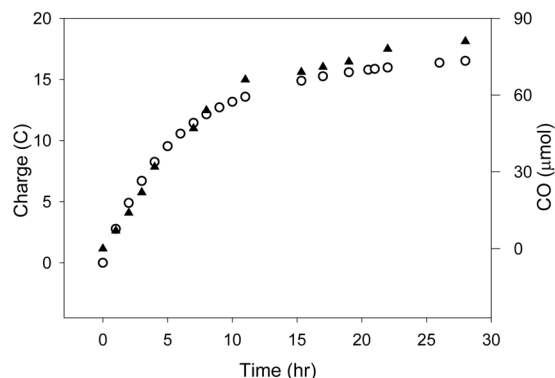


Fig. 11. Electrolysis of  $CO_2$  at  $-0.57$  V vs. NHE in the presence of 0.50 mg/mL CODH and 1.0 mM  $MV^{2+}$  in 1 atm  $CO_2$  saturated 0.1 M phosphate buffer (pH = 6.3) at gold flag electrode ( $16 \times 6$  mm) at room temperature. (○) Accumulated charge (▲) CO production. (adapted from Ref. 51)

존재하지 않는 경우가 많기 때문에 일반적으로 전극과의 직접 전자전달이 어렵다. 따라서 효소 내에 금속화합물을 촉매로 전기화학실험을 수행하려면 금속화합물과 전극 표면 사이의 전자전달을 도와주는 매개체가 필요한데 산화/환원을 가역적으로 일으키는 물질인 methyl viologne (MV)이  $CO_2$  환원에는 적합한 전위를 가지므로 다음과 같은 scheme을 통해 이산화탄소를 환원할 수 있다. (Scheme 1).

실제 본 연구실에서 실험한 결과를 보면, CODH 효소에 의한 이산화탄소의 환원이  $-500$  mV vs. NHE 근처에서 관찰되는데 이론적으로 이산화탄소가 일산화탄소로 되는 열역학적인 환원전위가  $E^{\circ}_{CO_2/CO} = -480$  mV vs. NHE 이므로 CODH는 거의 과전압 없이 이산화탄소를

일산화탄소로 환원시키는 아주 유용한 촉매로 작용하였음을 알 수 있었다(Fig. 10). Fig. 11은 CODH에 의한 이산화탄소의 촉매 환원 전류가 다른 부가적인 반응 없이 선택적으로 일산화탄소만을 생성하는데 사용된 것인지를 확인하기 위해서 일정 전위 전기분해를 한 후 생성물을 정량 분석하여 일산화탄소의 양으로부터 전하량을 계산하여 나타낸 것이다. 실제 시간에 따라 축적된 전하량 (○)과 생성된 일산화탄소의 양(▲)을 비교해 본 결과 전 영역에서 95-100%의 전류효율을 보임을 확인할 수 있었다. 또한, 온도와 pH, 전극재료와 전위 등이 CODH를 이용한 이산화탄소의 전기화학적 환원에 미치는 영향들에 대한 결과들을 보고하였다.<sup>52-53)</sup>

대표적인 전기화학적 촉매 반응에 의한 이산화탄소의

Table 4. Electrochemical reduction of  $CO_2$  catalyzed with electrocatalysts

Catalyst	Electrode	$E^{\circ}_{CO_2/?}$	Products	TOF( $h^{-1}$ )	References
Fe(0)Porph	Hg	-1.5 V vs SCE in DMF	60~70% CO Formate	10	Saveant et. al. Ref. 47,55
Fe(0)Porph (add, weak acid)			96% CO	30~40	Saveant et. al. Ref. 55
Ni(II)chclam	Hg	-1.0 V vs SCE in pH = 5 ( $E^{\circ}_{CO_2/CO} = -0.41$ V)	99% CO	32	Saveant et. al. Ref. 40, 41, 54
FDH	GC	-0.80 V vs SCE in pH = 7.0	90% formate	40~300	
MDH	GC	-0.80 V vs SCE in pH = 7.0	90% Methanol	1.4	Yoneyama et. al. Ref. 50
ICDH	GC	-0.95 V vs SCE in pH = 7.0	99% isocitrate	-	Yoneyama et. al. Ref. 48
CODH	Au	-0.57 V vs SCE in pH = 6.3	90~100% CO	700	Yoneyama et. al. Ref. 51, 52, 53
Bare Au		-0.80 V vs NHE	77% CO 10% $H_2$ 10% formate	3.7 mA/cm <sup>2</sup>	Yoneyama et. al. Ref. 56
		-0.98 V vs NHE	92% CO		



환원 결과를 Table 4에 정리 비교하였다. 여기서 볼 수 있듯이 Fe-porphyrin 과 Ni-cyclam을 촉매로 이용한 시스템은 대체로 일산화탄소의 생성에 효과적이며, FDH, MDH, ICDH, CODH 등 효소를 이용한 시스템은 효소의 특이적인 성질에 의해 선택적으로 각 효소의 기능에 따른 생성물을 얻을 수 있다.

그러므로 효소를 이용한 이산화탄소의 전기화학적 변환 연구는 높은 선택성과 효율성 때문에 많은 관심을 받고 앞으로 활발히 연구가 진행되어야 할 분야이다. 하지만 효소를 촉매로 이용한 시스템은 시간이 지날수록 효소의 안정도가 문제가 되므로 오랜 시간 효소의 활성을 일정하게 유지해야 하는 어려움이 있으므로 이를 어떻게 극복하느냐도 가장 중요한 과제 중의 하나이다. 그러나 효소를 이용한 전기화학적 접근은 공정의 안정성이나 환경친화적인 측면에서 많은 이점을 가지고 있으므로 좀 더 안정한 형태의 효소의 개발과 동시에 효소를 전자 전달체와 함께 전극표면에 안정적으로 고정하는 연구들이 진행되면 가장 이상적인 이산화탄소의 환원 촉매로 각광받을 것으로 기대된다.

## 5. 결 론

이산화탄소의 전기화학적 환원은 에너지가 소모되는 반응이므로 촉매의 개발 및 선택이 필수적이다. 전극 자체가 촉매로 작용할 수 있고 무기화합물, 효소 등이 좋은 촉매로 사용될 수 있음을 많은 연구진들이 보여준 바 있다. 이산화탄소를 변환시키는 것은 감축과 함께 부가가치가 있는 유기물을 생성시키는 것으로서 많은 관심을 가지고 연구되어야 할 분야이므로 효과적으로 이산화탄소를 변환시킬 수 있는 촉매의 개발이 필수적인데, 선택성, 효율성, 안정성을 함께 가질 뿐 아니라 전극표면에 안정되게 고정된 형태로 개발되어야 할 것이다. 또한, 대량으로 발생하는 이산화탄소를 변환시켜야 하므로 기본적인 촉매연구와 함께 이와 관련된 공정 연구가 함께 진행되어야 한다.

## References

1. IPCC (Inter-governmental Panel on Climate Change) 제4차 보고서 (2007).
2. Marland, G., T.A. Boden, and R. J. Andres (2003). "Global, Regional, and National CO<sub>2</sub> Emissions" in Trends: A Compendium of Data on Global Change. Oak Ridge, Tenn., U.S.A.: Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy.
3. Keeling, C.D. and T.P. Whorf (2004). "Atmospheric CO<sub>2</sub> records from sites in the SIO air sampling network" in Trends: A Compendium of Data on Global Change. Oak Ridge, Tenn., U.S.A.: Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy.
4. J. D. Figueroa, T. Fout, S. Plasynski, H. McIlvried, and R.D. Srivastava, "Advances in CO<sub>2</sub> capture technology-The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program", Int. J. GHG control **2**, 9 (2008).
5. C. Pevida, M.G. Plaza, B. Arias, J. Fermoso, F. Rubiera, and J.J. Pis, "Surface modification of activated carbons for CO<sub>2</sub> capture", App. Surf. Sci., **254**, 7165 (2008).
6. R. Wang, H.Y. Zhang, P.H.M. Feron, and D.T. Liang, "Influence of membrane wetting on CO<sub>2</sub> capture in microporous hollow fiber membrane contactors", Separ. and Purif. Tech., **46**, 33 (2005).
7. D. Daya, R. J. Evansb, J. W. Leec, and D. Reicosky, "Economical CO<sub>2</sub>, SO<sub>x</sub>, and NO<sub>x</sub> capture from fossil-fuel utilization with combined renewable hydrogen production and large-scale carbon sequestration", Energy, **30**, 2558 (2005).
8. O. Bolland and H. Undrum, "A novel methodology for comparing CO<sub>2</sub> capture options for natural gas-fired combined cycle plants", Adv. Env. Res., **7**, 901 (2003).
9. M. J. Choi and D.H. Cho, "Research Activities on the Utilization of Carbon Dioxide in Korea", Clean, **36**, 426 (2008).
10. K. M. K. Yu, I. Curcic, J. Gabriel, and S. C. E. Tsang, "Recent Advances in CO<sub>2</sub> Capture and Utilization", ChemSusChem, **1**, 893 (2008).
11. K. Fang, D. Li, M. Lin, M. Xiang, W. Wei, and Y. Sun, "A short review of heterogeneous catalytic process for mixed alcohols synthesis via syngas", Catalysis Today, (2009), in press.
12. Istadi and N. A. S. Amin, "Co-generation of synthesis gas and C<sub>2+</sub> hydrocarbons from methane and carbon dioxide in a hybrid catalytic-plasma reactor: A review", Fuel, **85**, 577 (2006).
13. Jeffrey C. S. Wu, "Photocatalytic Reduction of Greenhouse Gas CO<sub>2</sub> to Fuel", Catal Surv Asia, **13**, 30 (2009).
14. G. R. Dey, "Chemical Reduction of CO<sub>2</sub> to Different Products during Photo Catalytic Reaction on TiO<sub>2</sub> under Diverse Conditions: an Overview", J. Nat. Gas Chem., **16**, 217 (2007).
15. M. Gattrell, N. Gupta, and A. Co, "Electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> to hydrocarbons to store renewable electrical energy and upgrade biogas", Energy Conv. Man. **48**, 1255 (2007).
16. E. E. Benson, C. P. Kubiak, A. J. Sathrum, and J. M. Smieja, "Electrocatalytic and homogeneous approaches to conversion of CO<sub>2</sub> to liquid fuels", Chem. Soc. Rev., **38**, 89 (2009).
17. B. Gao, C. Peng, G. Z. Chen, and G. Li Puma, "Photo-electro-catalysis enhancement on carbon nanotubes/titanium dioxide (CNTs/TiO<sub>2</sub>) composite prepared by a novel surfactant wrapping sol-gel method", App. Cat. B: Env. **85**, 17 (2008).

18. O. K. Varghese, M. Paulose, T. J. LaTempa, and C. A. Grimes, "High-Rate Solar Photocatalytic Conversion of CO<sub>2</sub> and Water Vapor to Hydrocarbon Fuels", *Nano Lett.*, **9**, 731 (2009).
19. K.Y. Koo, H.S. Roh, U. H. Jung, D. J. Seo, Y.S. Seo, and W. L. Yoon, "Combined H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> over nano-sized Ni/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for synthesis gas production for gas to liquid (GTL): Effect of Mg/Al mixed ratio on coke formation", *Catalysis Today*, (2009), in press.
20. Martin, M. H. "Chemical Fixation of Carbon Dioxide", 67, CRC Press (1993).
21. M. Azuma, K. Hoshimoto, M. Hiramoto, M. Watanabe, and T. Sakuta, "Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide on Various Metal Electrodes in Low-Temperature Aqueous KHCO<sub>3</sub> Media", *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 1772 (1990).
22. D. W. DeWulf, T. Jin, and A. J. Bard, "Electrochemical and Surface Studies of Carbon Dioxide Reduction to Methane and Ethylene at Copper Electrodes in Aqueous Solutions", *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 1686 (1989).
23. K. W. Frese Jr. and S. Leach, "Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Methane, Methanol, and CO on Ru Electrodes", *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 259 (1985).
24. D.A. Tryk and A. Fujishima, "Electrochemists enlisted in war", *Interface*, 32 (2001).
25. Maria Jitaru, "ELECTROCHEMICAL CARBON DIOXIDE REDUCTION - FUNDAMENTAL AND APPLIED TOPICS", *J. Univ. Chem. Tech. and Metal*, **42**, 333 (2007).
26. S. Kaneco, K. Iiba, K. Ohta, T. Mizuno, and A. Saji, "Electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> at an Ag electrode in KOH-methanol at low temperature", *Electrochim. Acta*, **44**, 573 (1998).
27. Y. Hori, K. Kikuchi, and S. Suzuki, "Production of CO and CH<sub>4</sub> in electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> at metal electrode in aqueous hydrogencarbonate solution", *Chem. Lett.*, 1695 (1985).
28. Y. Hori, K. Kikuchi, A. Murata, and S. Suzuki, "Production of methane and ethylene in electrochemical reduction of carbon dioxide at copper electrode in aqueous hydrogencarbonate solution", *Chem. Lett.*, 897 (1986).
29. I. Takahashi, O. Koga, N. Hoshi, and Y. Hori, "Electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> at copper single crystal Cu(S)-[n(111) × (111)] and Cu(S)-[n(110) × (100)] electrodes", *J. Electroanal. Chem.*, **533**, 135 (2002).
30. Y. Hori, I. Takahashi, O. Koga, and N. Hoshi, "Electrochemical reduction of carbon dioxide at various series of copper single crystal electrodes", *J. Mol. Catal. A*, **199**, 39 (2003).
31. H. Shibata and J. A. Moulijn, "Enabling Electrocatalytic Fischer-Tropsch Synthesis from Carbon Dioxide Over Copper-based Electrodes", *Catal Lett*, **123**, 186 (2008).
32. T. Saeki, K. Hashimoto, and A. Fujishima, "Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> with High Current Density in a CO<sub>2</sub>-Methanol Medium", *J. Phys. Chem.*, **99**, 8440 (1995).
33. S. Kaneco, K. Ibiza, K. Hiei, K. Ohta, T. Mizuno, and T. Suzuki, "Electrochemical reduction of carbon dioxide to ethylene with high Faradaic efficiency at a Cu electrode in CsOH:methanol", *Electrochim. Acta*, **44**, 4701 (1999).
34. H. Yano, T. Tanaka, M. Nakayama, and K. Ogura, "Selective electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> to ethylene at a three-phase interface on copper(I) halide-confined Cu-mesh electrodes in acidic solutions of potassium halides", *J. Electroanal. Chem.*, **565**, 287 (2004).
35. M. Todoroki, K. Hara, A. Kudo, and T. Sakata, "Electrochemical reduction of high pressure CO<sub>2</sub> at Pb, Hg and In electrodes in an aqueous KHCO<sub>3</sub> solution", *J. Electroanal. Chem.*, **394**, 199 (1995).
36. T. Kuniko, T. Fudeko, K. Masahiro, A. Yoshio, and A. Makoto, *Bull. of the Faculty of Human Env. Sci.*, **36**, 13 (2005).
37. R. L. Cook, R. C. MacDuff, A. F. Sammells, and U. S. Patent, 4, **897**, 167 (1990).
38. K. Hara, N. Sonoyama, and T. Sakata, "Electrocatalytic Fischer-Tropsch Reactions. Formation of Hydrocarbon and Oxygen-Containing Compounds from CO on a Pt Gas Diffusion Electrode Bull." *Chem. Soc. Jpn.*, **70**, 745 (1997).
39. T. Yamamoto, D. A. Tryk, K. Hashimoto, A. Fujishima, and M. Okawa, "Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> in the Micropores of Activated Carbon Fibers", *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 3393 (2000).
40. M. Beley, J. P. Collin, R. Ruppert, and J. P. Sauvage, "Electrocatalytic Reduction of CO<sub>2</sub> by Ni Cyclam<sup>2+</sup> in Water: Study of the Factors Affecting the Efficiency and the Selectivity of the Process", *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 7461 (1986).
41. J. P. Collin, A. Jouaiti, and J. P. Sauvage, "Electrocatalytic Properties of Ni(cyclam)<sup>2+</sup> and Ni<sub>2</sub>(biscyclam)<sup>4+</sup> with Respect to CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O Reduction", *Inorg. Chem.*, **27**, 1986 (1988).
42. B. P. Sullivan, C. M. Bolinger, D. Conrad, W. J. Vining, and T. J. Meyer, "One- and two-electron pathways in the electrocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> by fac-Re(bpy)(CO)<sub>3</sub>Cl (bpy = 2,2'-bipyridine)", *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1414 (1985).
43. C. M. Bolinger, B. P. Sullivan, D. Conrad, J. A. Gilbert, N. Story, and T. J. Meyer, "Electrocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> based on polypyridyl complexes of rhodium and ruthenium", *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 796 (1985).
44. H. Ishida, K. Tanaka, and T. Tanaka, "Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction Catalyzed by [Ru(bpy)<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> and [Ru(bpy)<sub>2</sub>(CO)Cl]<sup>+</sup>. The Effect of pH on the Formation of CO and HCOO<sup>-</sup>", *Organometallics*, **6**, 181 (1987).
45. C. M. Bolinger, N. Story, B. P. Sullivan, and T. J. Meyer, "Electrocatalytic reduction of carbon dioxide by 2,2'-bipyridine complexes of rhodium and iridium", *Inorg. Chem.*, **27**, 4582 (1988).
46. N. Sonoyama, M. Kirii, and T. Sakata, "Electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> at metal-porphyrin supported gas diffusion electrodes under high pressure CO<sub>2</sub>", *Electrochem. Comm.*, 213 (1999).

47. I. Bhugun, D. Lexa, and J. M. Saveant, "Ultraefficient selective homogeneous catalysis of the electrochemical reduction of carbon dioxide by an iron(0)porphyrin associated with a weak Broensted acid cocatalyst", J. Am. Chem. Soc., **116**, 5015 (1994).
48. K. Sugimura, S. Kuwabata, and H. Yoneyama, "Electrochemical fixation of carbon dioxide in oxoglutaric acid using an enzyme as an electrocatalyst", J. Am. Chem. Soc., **111**, 2361 (1989).
49. S. Kuwabata, N. Morishita, and H. Yoneyama, "Electrochemical Fixation of CO<sub>2</sub> in Acetyl-coenzyme A to Yield Pyruvic Acid Using Pyruvate Dehydrogenase Complexes as an Electrocatalyst", Chem. Lett., 1151 (1990).
50. S. Kuwabata, R. Tsuda, and H. Yoneyama, "Electrochemical conversion of carbon dioxide to methanol with the assistance of formate dehydrogenase and methanol dehydrogenase as biocatalysts", J. Am. Chem. Soc., **116**, 5437 (1994).
51. W. Shin, S. H. Lee, J. W. Shin, S. P. Lee, and Y. Kim, "Highly Selective Electrocatalytic Conversion of CO<sub>2</sub> to CO at -0.57 V (NHE) by Carbon Monoxide Dehydrogenase from *Moorella thermoacetica*", J. Am. Chem. Soc., **125**, 14689 (2003).
52. J. W. Shin, Y. Kim, S. H. Lee, S. P. Lee, M. Lim, J. Song, and W. Shin, "Effect of pH and Temperature on the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide by Carbon Monoxide Dehydrogenase", J. Kor. Electrochem. Soc., 265 (2007).
53. J. W. Shin, Y. Kim, J. Song, S. H. Lee, S. P. Lee, H. Lee, M. Lim, and W. Shin, "Effect of Electrode Materials and Applied Potential in Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide by Carbon Monoxide Dehydrogenase", J. Kor. Electrochem. Soc., 165 (2008).
54. M. Beley, J. P. Collin, R. Ruppert, and J. P. Sauvage, "Nickel(II)-cyclam: an extremely selective electrocatalyst for reduction of CO<sub>2</sub> in water", J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1984, 1315.
55. I. Bhugun, D. Lexa, and J. M. Savèant, "Catalysis of the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide by Iron(0)Porphyrins: Synergistic Effect of Weak Brönsted Acids", J. Am. Chem. Soc., **118**, 1769 (1996).
56. Y. Hori, A. Murata, K. Kikuchi, and S. Suzuki, "Electrochemical reduction of carbon dioxides to carbon monoxide at a gold electrode in aqueous potassium hydrogen carbonate", J. Chem. Soc., Chem. Commun., 728 (1987).