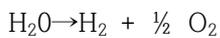


5회 광화학적 물분해 수소제조를 위한 연구개발 동향
(한국에너지기술연구원 수소연구실)

수소는 우주가 시작할 무렵부터 자연에 존재했지만 인간이 수소를 분리하고 이름을 붙이기 시작한지는 이제 겨우 2백년 정도 밖에 되지 않는다. 그런데 이 기간 동안 인간이 써 내려간 자연에 관한 지식의 중요한 고비에는 수소가 있었다. 수소의 역사가 곧 화학과 물리학의 역사였다고 말할 수 있을 정도다. 지구상에서 가장 흔한 에너지인 태양에너지와 풍부한 물로 연료인 수소를 만들 수 있다는 가능성이 1970년대 발표된 이후, 인류가 필요로 하는 에너지를 충족하는 꿈을 꾸어 왔다. 과연 수소가 환경과 에너지문제를 해결해줄 에너지 매체로 자리 잡을 수 있을까? 이번에는 태양에너지를 이용하여 광촉매로 물을 분해 수소를 얻고자하는 연구 노력을 언급하고자 한다.

1) 물분해용 광촉매란?

물의 분해로 수소를 얻는다면, 방법이야 어떻든 궁극적으로 다음 반응이 일어나야 한다.



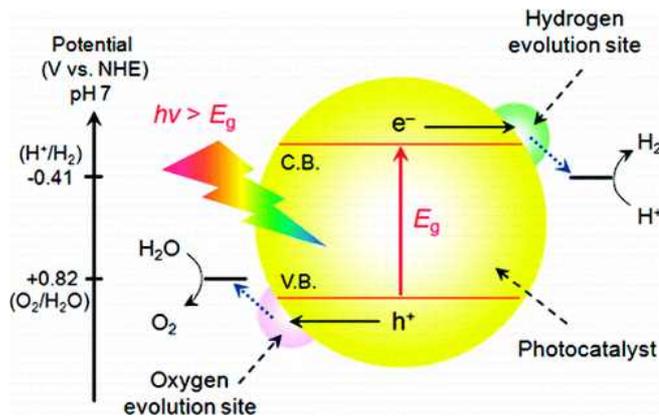
$$\Delta G_0 = 237\text{kJ/mol} \quad (E_0 = -\Delta G_0 / nF = -1.23\text{V})$$

열역학적으로 비자발적인 이 반응이 일어나기 위해서는 약 1.23 eV의 에너지가 필요하다. 이 에너지를 빛으로부터 얻으려면, 물의 광분해에 사용할 수 있는 촉매는 띠 간격이 1.23eV 보다 커야 한다. 실제로 광촉매가 물 분해반응을 수행하기 위해서는 광촉매 시스템에 포함되어 있는 각각의 반응들의 효율손실에 의한 과전압을 고려해야 하기 때문에 적어도 2.43eV 이상의 띠 간격을 가져야 한다.

상업적으로 광촉매 물분해 수소생산이 가능하기 위해선 가시광선 하에서 높은 효율을 보이는 촉매 물질의 개발뿐만 아니라 장기안정성과 비용저감도 실현되어야 한다. 가시광에서도 광분해가 일어나려면 가시광을 흡수할 수 있도록 적당한 띠간격(밴드갭)을 가져야 하고, 물을 분해할 수 있도록 충분한 산화환원 포텐셜(redox potential)을 가져야 한다.

고체 물질의 전자구조는 흔히 띠-이론(band-theory)으로 설명한다. 반도체에는 전자에 의해 가득 채워진 가장 높은 에너지 띠인 공유 띠 (valence band)와 전자가 점유하지 않아 비어있는 전도 띠(Conduction Band) 사이에는 전자가 점유할 수 없는 금지된 에너지 띠 간격 (band gap E_g)이 존재한다. 반도체와 절연체는 전자 점유양식은 기본적으로 같으나 E_g 의 크기가 0.3~3.5eV에 걸쳐 있으면 반도체, 그 이상이면 절연체로 분류된다. 반도체는 띠 간격 이상의 에너지를 갖는 광자($h\nu \geq E_g$)를 흡수하여 공유 띠에서 전도 띠로 전자 여기를 일으키고 이때 공유 띠에는 정공(hole)이, 전도띠에는 전자가 생성된다. 이러한 반도체의 광 여기(Photoexcitation)는 빛에너지가 전기(PV cell)나 화학에너지(광촉매)로 전환되는 첫 번째 단계이다. 생성된 전자와 정공을 외부회로에 연결하여 전력을 얻는 것이 태양전지라면, 이 전자와 정공의 화학전위 에너지를 이용하여 계면에서 환원과 산화반응을 일으켜 화학에너지로 전환하는 것이 광촉매이다.

일반적으로 띠 간격이 클수록 정공과 전자의 산화 환원 반응에 대한 구동력이 커지나 높은 에너지의 광자가 요구되므로 태양광을 효율적으로 이용할 수 없다. 반대로, 띠 간격이 작으면 태양광을 좀 더 많이 흡수할 수 있으나 산화 환원 반응에 대한 구동력은 떨어진다.



[그림 1] 광촉매 물 분해 수소생산 원리. 밴드갭보다 큰 에너지를 받아 여기되면 공유띠에서 전도띠로 전자가 여기되며, 공유띠(VB)의 정공은 물을 산화시켜 산소를 발생시키고, 전도띠(CB)의 전자는 수소이온을 환원하여 수소를 발생시킨다.

광화학 수소생산기술은 가능성이 알려진 1970년대부터 지속적인 연구를 통하여 가시광 영역 까지 빛에너지를 이용하기 위한 반도체 광촉매 신물질의 개발, 입자상 광촉매의 낮은 효율과 고정화 후 탈리되는 문제를 극복하기 위한 고정화 기술 또는 광전기화학셀에 의한 전극화로 생성된 전하쌍(전자/정공)의 효율적 분리, 이동, 반응참여의 향상을 추구하고 있다. 그러나 신물질 개발의 불확실성과 기존에 알려진 물질(TiO₂ 등) 또는 III-V족 (WO₃, Fe₂O₃, GaAs, GaInP₂) 등의 효율과 안정성간의 차이(trade-off)가 존재하고 있고, 수소 제조용 향상을 위한 귀금속의 사용은 비용 때문에 대면적화를 저해하는 요소로 작용할 수 있어 저가 소재를 찾기 위한 노력이 진행되고 있다.

2) 광촉매 탐색 및 설계를 위한 제일원리계산 적용

제일원리계산(first principles calculation)은 ab initio calculation이라고도 하는데, ab initio의 어원인 'from the beginning'이 의미하는 바와 같이, 실험적 혹은 경험적 사실에 의존하지 않고 양자역학의 가장 기본원리를 사용하여 이루어진다.

물질이란 원자핵들이 공간적으로 배열되어 있고 원자핵들 주위에 전자들이 분포되어 이루어진 집합체이다. 물질에 따라 다른 특성을 보이는 이유는 재료 내부에 배열된 원자들의 결합상태가 틀리기 때문이며 이는 원자들의 결합을 매개하는 주위의 전자들이 서로 다른 특성을 갖고 있기 때문이다. 따라서 물질에 대한 이해는 물질내의 특히 전자들의 움직임을 이해해야 하는 것이 필수이며, 물질 내의 전자 움직임을 기술하기 위한 학문체계가 양자역학이다. 광촉매의 설계를 위하여 사용한 전산모사 방법은 밀도 범함수론을 이용한 양자 역학적 전자구조 계산 방법으로 Ultrasoft Pseudopotential 을 사용하는 VASP (Vienna Ab initio Simulation Package)를 이용한다. 대부분의 전산모사 방법론에서 국소밀도근사(LDA:Local Density Approximation)나 GGA(Generalized Gradient Approximation) 방법을 채용하며, GW-Approximation을 사용하면 거의 정확한 밴드갭을 얻을 수 있지만 큰 계에 대해서는 계산이 불가능하여 부담이 비교적 적은 GGA를 이용하여 계산을 수행하는 것이 일반적이다.

자외광 흡수 금속산화물 광촉매 중 가장 널리 알려진 TiO₂의 bulk crystalline phase에 적용하여 계산하면 TiO₂의 공유티는 주로 산소의 2p 전자로 이루어져 있으며 전도띠는 주로 티타늄의 3d 전자로 이루어져 있음을 보여준다. 산화 티타늄에 양이온(cation)과 음이온(anion)을 도핑하여 밴드갭을 변화시키면 가시광선이 흡수될 가능성이 생길까? TiO₂에서 산소 대신 C, N, S 등으로 치환시킨 구조들의 최적화된 구조에서 전자구조 즉, 상태밀도(density of states)를 계산하면, 음이온 도핑에 의해 산화 티타늄의 밴드갭이 줄어 가시광 촉매로의 전환 가능성이 예측되는데, 음이온 도핑에 의해 밴드갭이 줄어든다는 실험결과와도 잘 들어맞는다. 이렇듯, 밀도범함수이론(Density Functional Theory)을 이용한 전산모사 방법론이 광촉매 탐색 및 설계¹⁻⁴⁾ 과정에서 적용되고 있다.

3) 광촉매 물분해 연구동향

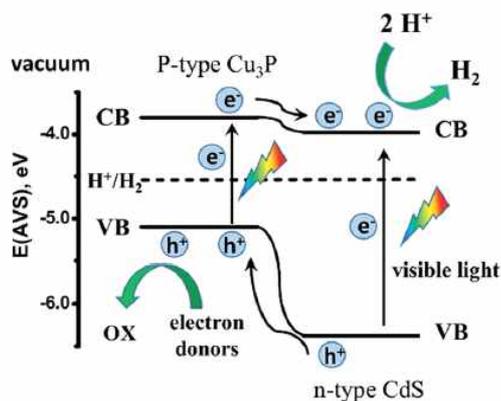
태양광-수소생산 소자의 상업화를 위한 목표는 태양광-수소 생산효율 10% 이상으로 잡고 있다.

(1) 기존 소재의 개량

산화광전극(Photoanode)용으로, 산화분위기에서도 화학적으로 안정하여 오랫동안 연구되어온 것이 산화물 소재인데, 티타늄 산화물 (TiO₂, 밴드갭 에너지 3.0-3.2 eV), 텅스텐 산화물 (WO₃) 그리고 비스무스 바나듐 산화물 (BiVO₄) 등이 대표적이다. 전자/정공의 높은 재결합율과 낮은 전하수송도(전기전도도) 때문에 효율이 낮다는 문제를 해결하기 위해 다각적으로 노력해 왔다. 한 예로 박종혁 교수팀은 티타늄산화물소재로 나노튜브 구조를 만들고 화학적 환원과 화염 환원기술을 결합한 환원 공정처리를 통해 태양광 흡수 능력을 높이고, 전자/정공 재결합을 최소화함으로써 수소생산 소자 효율을 크게 개선하였다고 보고한 바 있다.⁵⁾

(2) 소재의 저가화

Cu₃P와 CdS는 가시광을 흡수하여 전자-정공쌍을 만드는데, Cu₃P는 p형 반도체, CdS는 n형 반도체로 두 소재가 만나는 지점에는 나노크기의 무수한 p-n 접점(junction)이 생긴다.



[그림 2] 값싼 소재인 Cu₃P/CdS를 광촉매로 이용하는 시도가 중국과학자에 의해 시도되었다.⁶⁾

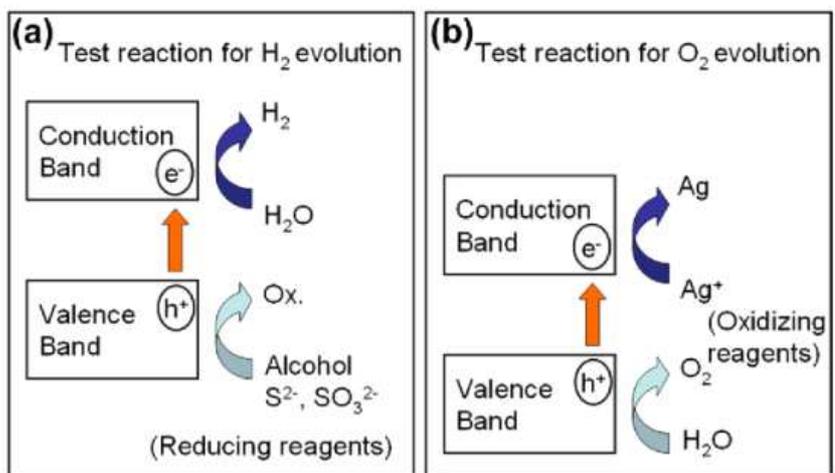
광여기된 Cu₃P의 전자는 CdS의 전도띠로 이동하여, CdS에서 여기된 전자와 함께 수소이온

을 환원시킨다. CdS의 정공도 Cu3P 공유띠로 이동하여, Cu3P의 정공과 함께 물을 산화시켜 산소를 발생시킨다. 가시광인 450nm에서 양자수율이 약 25%에 이르는 것으로 발표하였다.

남기태 교수팀⁷⁾도 실리콘 광음극에 질소가 도핑된 그래핀을 적용해 기존 수소생산용 백금 촉매제를 대체할 만한 수준의 광전기화학 효율을 구현한 것으로 발표한 바 있다.

(3) 희생제(sacrificial agent) 의 이용

광촉매 물분해 수소제조기술 적용시 제약 조건중 하나는 순수한 물은 효율이 낮거나 거의 작동조차 하지 않는다는데 있다.



[그림 3] 물 분해 반쪽반응에서 희생제(환원제/산화제)이 있는 경우의 수소 또는 산소의 발생.

이것은 물에서 동시에 일어나는 산화 환원이 4개의 전자가 관여하는 복잡한 다단계 반응이었는데 기인한다. 전자주개(electron donor)로 희생제를 사용한다면 수소생산이 현저히 개선되는데, 희생제가 정공을 없애주어 정공/전자쌍이 재 결합하지 못하기 때문이다. 게다가 산소가 발생하지 않는다면, 물로 되돌아가는 역반응도 억제된다. 수소수율도 높고 분리정제도 간편해진다. 하지만, 수소생산수율은 희생제의 산화로 생기는 생성물과의 경쟁적인 환원반응으로 낮아질 수도 있다. 희생제는 유기물이나 무기물계가 사용될 수 있는데, 반응에 의해 소모되기에 지속적으로 보충해주어야 한다.

유기물로는 통상 메탄올이 자주 쓰이는데, 이 경우 바이오매스에서 얻은 것이라거나 처리해야 할 물질중에 있는 경우라야 환경적으로 의미가 있다 할 것이다.

(4) 광바이오 융합 응용기술

광화학 및 바이오 기술의 장점을 이용하여 기술적 장벽을 극복하고자한 시도로, 광어노드 전극이 포함된 어노드셀과 엔자임이 고정화된 전극이 포함된 캐소드셀로 구성하여, 광어노드는 광감응력을 높이기 위해 다양한 물질을 담지하며 캐소드전극에는 양성자의 환원력을 높이기 위한 수소화효소인 파이로코커스 퓨리어스(Pyrococcus furiosus, pfu)가 고정화한다.

광바이오촉매의 기술은 스위스를 시작으로 러시아와 이탈리아에서 광촉매와 바이오촉매를 이

용하여 수소제조를 수행하고 미국과 프랑스에서 바이오촉매의 추출, 정제, 분석 등을 수행하는 연구에서 시작된 것으로 볼 수 있으나 생물학 전문가에 의한 기술로 수소제조측면과 관점의 차이가 존재한다. 유럽의 경우 FP7의 지원하에 2010~12년까지 광바이오 융합 수소제조 연구⁸⁾를 진행한 바 있으며, 국내에서도 예기연에서 연구⁹⁾한 바 있다.

4) 마치면서

수소생산을 지속가능한 방법의 하나로 광촉매 또는 광전기화학을 이용한 물분해 수소생산 기술 분야의 연구가 지금도 활발하게 진행되고 있다. 물을 분해하여 수소와 수소를 만드는 촉매, 광감응제, 메커니즘뿐만 아니라 인공광합성을 모사하여 화합물을 만드는 노력도 진행되고 있다. 소재개발부터 이를 시스템화하고 또 스케일 업하여 상업화에 이르기까지는 쉽지 않은 도전이 곳곳에 숨어 있지만, 현실화하려는 노력이 지속되기를 바란다.

참고문헌

1) Hyunju Chang *, Kijeong Kong, Yong Soo Choi, Youngmin Choi, Jin-Ook Baeg, Sang-Jin Moon; "First-principles studies of doped InTaO₄ for photocatalytic applications", C. R. Chimie 9 (2006).

2) Pranab Sarker, Dixit Prasher, Nicolas Gaillard and Muhammad N. Huda, "Predicting a new photocatalyst and its electronic properties by density functional theory", J. Appl. Phys. 114, 133508 (2013).

3) Olga S. Bokareva, Gilbert Grell, Sergey I. Bokarev, and Oliver Kühn, "Tuning Range-Separated Density Functional Theory for Photocatalytic Water Splitting Systems", J. Chem. Theory Comput., 11 (4), pp 1700-1709 (2015).

4) Dandan Yu, Wei Zhou, Yanyu Liu, Baozeng Zhou, Ping Wu, "Density functional theory study of the structural, electronic and optical properties of C-doped anatase TiO₂ (101) surface", Physics Letters A, Vol 379 pp 1666-1670 (2015)

5) In Sun Cho, Jongmin Choi, Kan Zhang, Sung June Kim, Myung Jin Jeong, Lili Cai, Taiho Park, Xiaolin Zheng, and Jong Hyeok Park, "Highly Efficient Solar Water Splitting from Transferred TiO₂ Nanotube Arrays", Nano Lett., 15 (9), pp 5709-5715 (2015)

6) Zijun Sun, Qiudi Yue, Jingshi Li, Jun Xu, Huafei Zheng and Pingwu Du, "Copper phosphide modified cadmium sulfide nanorods as a novel p-n heterojunction for highly efficient visible-light-driven hydrogen production in water", J. Mater. Chem. A, 3, pp 10243-10247 (2015)

7) Uk Sim, Tae-Youl Yang, Joonhee Moon, Junghyun An, Jinyeon Hwang, Jung-Hye

Seo, Jouhahn Lee, Kye Yeop Kim, Joohee Lee, Seungwu Han, Byung Hee Hong and Ki Tae Nam, "N-doped monolayer graphene catalyst on silicon photocathode for hydrogen production", *Energy Environ. Sci.* 2013, 6, 3658-3664 (2013).

8) Thomas W. Woolerton, Sally Sheard, Yatendra S. Chaudhary and Fraser A. Armstrong, "Enzymes and bio-inspired electrocatalysts in solar fuel devices", *Energy Environ. Sci.*, 2012, 5, pp 7470-7490.

9) Jaekyung Yoon, Sanghyun Bae, Eunjung Shim and Hyunku Joo, "Pyrococcus furiosus-immobilized anodized tubular titania cathode in a hydrogen production system", *J. Power Sources*, Vol. 189 pp 1296~1301 (2009).