

광바이오 수소제조 시스템에서의 쏘라셀 및 나노여과 멤브레인 활용

심은정*, 배상현**, 윤재경***, 주현규***[†]

*충남대학교 화학과, **연세대학교 환경공학과,
***한국에너지기술연구원 에너지전환연구부

Use of Solar Cell and Nanofiltration Membrane for System of Enzymatic H₂ Production Through Light-Sensitized Photoanode

Eunjung Shim*, Sanghyun Bae**, Jaekyung Yoon*** and Hyunku Joo***[†]

*Dept. of Chemistry, Chungnam National University,
220 Gung-dong Yuseong-gu Daejeon 305-764, Korea

**Dept. of Environ. Engr., Yonsei Univ.,
162 Ilsan-dong Wonju-si Gangwon-do 220-701, Korea

***Energy Conv. Research Dept., Korea Institute of Energy Research
71-2 Jang-dong Yuseong-gu Daejeon 305-343, Korea

ABSTRACT

Solar cell and nanofiltration membrane were utilized in a system of enzymatic hydrogen production through light-sensitized photoanode, which resembles photoelectrochemical(PEC) configuration. Solar cell uses no additional light energy to increase energy for electrons to reduce protons and for holes to oxidize water to oxygen, and nanofiltration membrane replaces a salt bridge successfully with increased ion transport capability. With this system configuration, optimized amount of enzyme(10.98 unit), and an anodized tubular TiO₂ electrode(5 °C/1 hr in 0.5 wt% HF-650 °C/5 hr) hydrogen evolved at a rate of ca. 43 μmol/(cm²×hr) in a cathodic compartment and oxygen generated at a rate of ca. 20 μmol/(cm²×hr) in an anodic compartment. The stoichiometric evolution of gases indicated that water was splitted in the system.

KEY WORDS : photoanode(광전극), H₂ production(수소제조), titania plate(이산화티탄 판), solar cell(쏘라셀), nanofiltration membrane(나노여과 멤브레인)

1. 서 론

본 연구는 아나타제 구조의 티타니아가 전자수집(electron collection) 기능이 있는 금속지지체의

표면에 생성된 일체형 포토어노드(photoanode, ATTE)와 효소(*Pyrococcus furiosus*, Pfu)을 활용한 전기화학적 수소제조 시스템에서¹⁾ 염다리를 나노여과 멤브레인으로 대체 활용하고, 외부 바이어를 별도의 에너지 투입이 필요 없는 쏘라셀을

[†] Corresponding author : hkjoo@kier.re.kr

활용하여 부가한 효과에 관한 것이다. 언급된 일체형 포토어노드는, 판상의 티타늄 금속판을 양극산화하여 표면에 튜브형 TiO_2 array를 생성시킨 것으로 입자상 광촉매의 전극화에 따른 탈리 및 3차원적인 전하쌍 이동의 단점을 극복하기 위함이며, 엔자임은 광촉매의 낮은 수소발생 효율을 극복하기 위하여 양성자 환원능이 우수하여 사용되었다. 시스템 구조로는 광전기화학셀과 유사하나 각 셀의 구성 물질들에 현저한 차이가 있으며, 저가의 간편한 시스템 구성이 가능한 장점이 있다. 현재 세계적으로 입자상 광촉매 물질의 개발²⁻⁵⁾보다는 활용에 효율적인 고정화된 광촉매 재료의 개발이 활발하며⁶⁻¹¹⁾, 이의 일환으로 본 연구그룹도 고정화된 양극산화 전극을 포토어노드를 활용하고 있다. 효소는 'hydrogenase'로서 양성자 환원능력이 우수한 물질로 포토어노드에 의하여 생성된 후 이동된 전자를 이용하여 수소를 제조하게 된다. 광촉매 상에서 물분해 및 수소제조가 이루어질 경우, 1차적으로 전하쌍 재결합에 의해서, 2차적으로는 제조된 수소와 산소간의 반응에 의해서 효율이 많이 낮아진다고 알려져 있다. 그래서 전자와 정공을 인위적으로 분리하는 광전기화학 셀이 슬러리 형태보다 효율이 높으며, 이를 위하여 외부 바이어스를 부가할 때 쏘라셀을 적용하면 별도의 에너지 투입없이 전하쌍 이동이 훨씬 용이해진다. 또한 이온교환을 위한 염다리는 제조, 보관, 운전 등 여러 단점들이 존재하며, 이를 상용의 나노여과 멤브레인으로 대체할 경우 단점들이 사라지며 적정 이온교환이 이루어질 수 있다. 이 때 캐소드셀의 엔자임과 전자 전달체인 methl viologen(MV)은 이동되지 않는 특성을 가져야 한다.

위와 같은 현상을 확인하고자 제안된 시스템에서 각 부분들의 기능을 조사하였다.

2. 실험 내용 및 방법

실험을 위한 반응 시스템을 구성하고 그 개념도를 Fig. 1에 나타내었다. 양극산화된 포토어노드(anodized tubular TiO_2 electrode, ATTE)는 0.25

mm 두께의 Ti foil을 사용하였으며(99.6% purity, Goodfellow, England), 20~25 V의 인가전압으로 0.5 wt% Hydrofluoric acid(HF 50%, DC chemical) 전해질에서 양극산화 후 산소 분위기(20 ml/min)에서 350~850°C 영역에서 처리 후 제조되었다. Pfu 효소는 미국 Univ. of Georgia에 Adams 교수에게 구입한 것이고, 전자 전달체로 MV(Sigma)와 캐소드로 Pt 메쉬를 사용하였다, ATTE와 Pt를 연결할 회로로 쏘라셀(10 cm×10 cm, crystalline silicon, 1.0 V)을 사용하였으며, 나노여과 멤브레인은 폴리아미드(polyamide)로 만들어진 분획분자량(molecular weight cut off, MWCO) 200 정도의 것을 사용하며, 내성(4<pH<10)이 있는 재질이어야 함과 동시에 분획분자량이 200 이하의 것은 이온교환이 용이하지 않아 회로가 구성되지 않아 수소발생이 어려우며, 200 이상의 것은 캐소드 용액 내 전자전달체 및 엔자임이 어노드 전해질로 이동할 수 있으므로 적합하지 않다. 본 연구와 같이 고압반응이 아닌 경우, 폴리설폰(polysulfone), 셀룰로오스아세테이트(cellulose acetate), 그리고 폴리비닐이덴다이플루오라이드(polyvinylidene difluoride) 재질의 나노여과멤브레인도 활용될 수 있다.

캐소드 셀에는 0.05M Tris-HCl 버퍼가 어노드

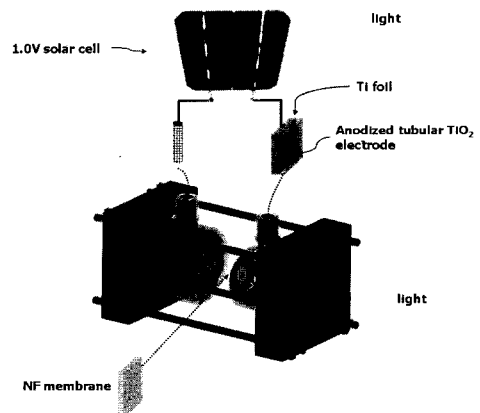


Fig. 1 Schematic view of the reactor with anodized tubular TiO_2 photoanode, solar cell and NF membrane for hydrogen production

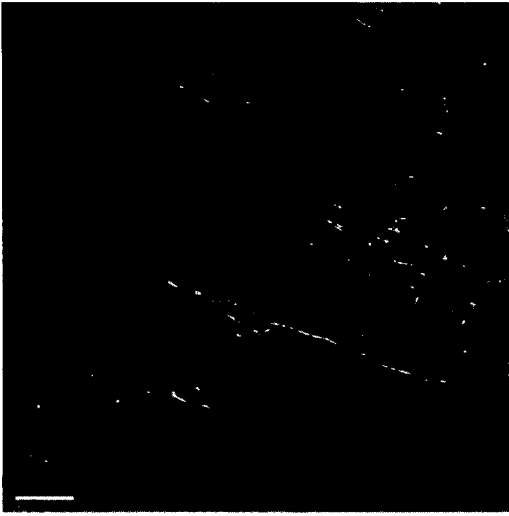


Fig. 2 TEM image of nanotubes from an ATTE(20 V/1 hr at 5°C in 0.5 wt% HF-550°C/5 hr)

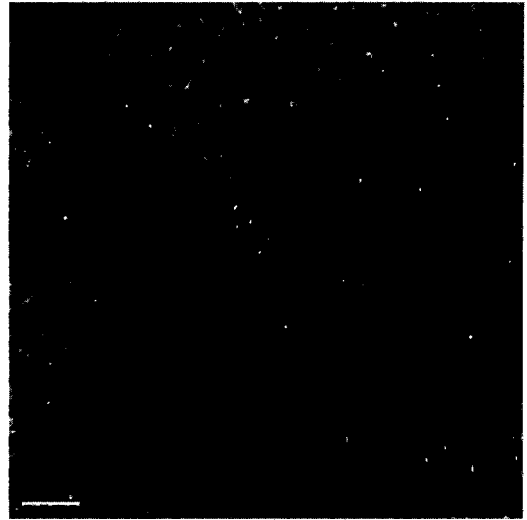


Fig. 3 HR-TEM image of wall part of nanotubes from an ATTE(20 V/1 hr at 5°C in 0.5 wt% HF-550°C/5 hr)

셀에는 1.0M KOH가 전해질로 사용되었으며, 10 cm IR water 필터가 장착된 1kW 출력의 제논램프(Oriel, USA)가 광원으로 사용되었다. 수소와 산소는 TCD가 장착된 GC(molecular sieve 5A, Supelco, USA)로 측정하였으며, TEM과 XRD(Miniflex, Rigaku)를 이용하여 물성을 파악하였다.

3. 실험 결과

제조된 전극 중 550°C에서 5시간 열처리한 ATTE를 TEM으로 분석하였다(Fig. 2). 튜브의 wall 두께는 약 14 nm 정도, 직경은 약 40 nm로 확인되고, ring 구조가 연속적으로 이어진 형태의 튜브인 것으로 보이고 있다.

튜브의 wall부분을 HR-TEM으로 관찰해 보면(Fig. 3), crystal fringe를 확인할 수 있는데, 이는 wall 두께에 의해서 크기 성장이 제한되는 부분이기 때문에 높은 고온이 아니면 아나타제(anatase)로 추정된다. 왜냐하면 작은 아나타제들이 온도가 상승되며 결합되어질 때 안정한 루타일(rutile) 구조로 변화하기 때문에 사이즈가 작은 벽 안의 결정은 온도가 높게(750°C 이상) 상승하기 전에는 아

나타제로 계속 유지될 것이기 때문이다.

동일 조건에서 나노여과 멤브레인을 염다리를 대체하여 활용한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 염다리를 이용한 결과보다 동일 조건에서 나노여과 멤브레인을 활용하였을 경우 월등히 증가된 수소 발생율을 보였으며, 눈에 뜨는 시스템 운전상의 단점도 발견되지 않았다. 이로 인해 이온교환 부분에 있어서 효율의 상승은 물론 작업의 용이성, 시스템

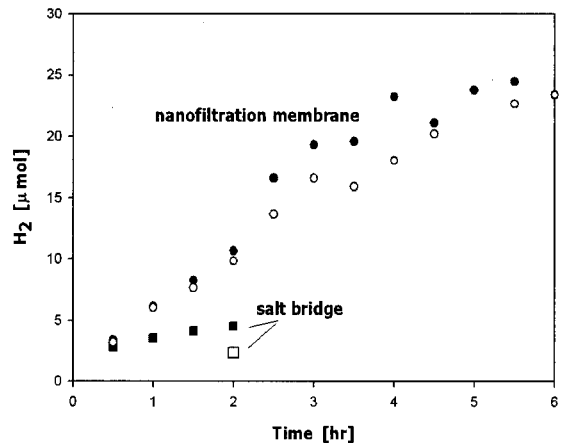


Fig. 4 Comparison of nanofiltration membrane and salt bridge in a system of enzymatic H₂ production

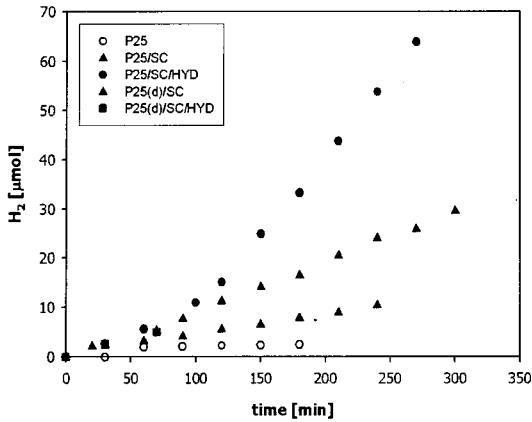


Fig. 5 Effect of applying external bias by solar cell in hydrogen production

구성의 편이성을 확보하였다고 판단된다.

또한 쏘라셀 적용에 있어서, 시스템적으로 광에 의하여 발생하는 광전압에 의해서 형성된 두 셀간 평형전위인 페르미 레벨이 수소 및 산소 발생 준위와 연관되지 않을 경우 외부 전압의 인가는 매우 필요하다. 아래 Fig. 5에 상용 광촉매인 P25를 활용하여 쏘라셀('SC')에 의해서 전압을 인가했을 때 수소발생 추이 변화를 나타내었다. P25 단독의 경우와 빛을 조사하지 않았을 경우(dark, 'd') 낮은 수소발생율이 쏘라셀을 적용하거나 엔자임(hydrogenase, 'HYD')를 같이 적용했을 경우 월등히 향상되는 수소발생 추이를 보임을 확인하였다.

앞서 제시된 시스템을 이용하여 blank 테스트로서 어노드 셀에 물을 전해질로, 포노어노드로 Ti 판을, 캐소드 셀에 엔자임 투입없이 어노드 셀에 $\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_3$ 혼합 전해질을, 그리고 캐소드 셀에 엔자임 투입 없이 어노드 셀에 Ti판을 사용했을 경우를 수행하였다(Fig. 6). 수소발생율이 최대 $15 \mu\text{mol}/(\text{cm}^2 \times \text{hr})$ 를 넘지 않았으며, 어노드 셀에서의 산소 발생도 관찰되지 않았다.

사용된 시스템 크기(각 셀의 부피 80ml, headspace 55 ml))에서 캐소드 셀 내의 최적의 엔자임 양을 결정짓기 위하여 Fig. 6에서 사용한 ATTE(550°C/5 hr)를 사용하여 수행한 실험에서 10.98 unit의 엔자임 양이 결정되었으며(30 μ

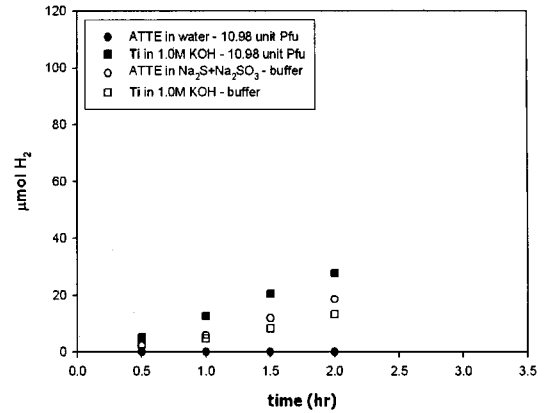


Fig. 6 Blank tests for the proposed system of enzymatic H₂ production through light-sensitized photoanode

$\text{mol}/(\text{cm}^2 \times \text{hr})$ 의 H₂), 이는 사용한 3.66 unit에서는 최적의 반 정도의 발생율을 보이다가 10.98과 18.3 unit에서는 동일한 수소발생율을 보이기 때문이다. 엔자임 투입량은 이동해 오는 전자와 MV의 양과 상관관계가 있으며, 다른 성분의 동일 투입 조건에서는 10.98 unit이 최적으로 판단되었다. 산소의 경우 어노드 셀에서 엔자임 투입량에 관계없이 일정하게 $15 \mu\text{mol}/(\text{cm}^2 \times \text{hr})$ 로 생성되었다. 수소:산소의 발생 비율이 2:1로서 물분해 수소제조임을 간접적으로 증명한 결과이다. 또한 산소의 양이 캐소드 셀 내의 엔자임양에 상관없이 발생하는 것은, 물의 산화에 따른 산소발생은

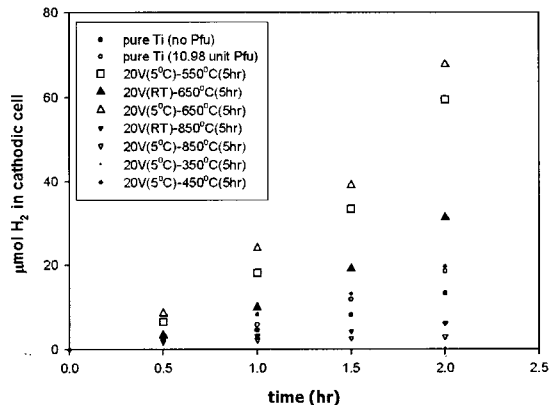


Fig. 7 Time-coursed H₂ evolution profiles with different ATTEs

어노드에서 일괄적으로 진행되나, 이동된 전자들의 MV와 엔자임에 의한 이동 및 양성자 환원 반응이 율속단계로 작용하는 결과로 판단된다.

ATTE의 개질을 통한 성능향상을 도모하고자 열처리 조건을 달리하며, 결정화도 및 결정상 변화 추이와 수소발생 추이를 비교하고자 하였다. 350°C에서 열처리한 경우부터 아나타제가 생성되기 시작하였으며, 650°C의 경우까지 관찰이 되었다. metastable한 아나타제의 성장 및 융합에 따라 고온에서 생성되는 stable한 루타일의 경우 475°C부터 관찰되어 750~850°C의 경우 루타일만이 존재하는 결정 패턴을 확인하였다. 흥미롭게도 아나타제의 경우 피크 크기가 동일하게 유지되다가 750°C에서 사라지며, 650°C부터 급격하게 루타일 피크가 커지는 현상을 관찰하였다. 아나타제 피크의 크기가 일정하게 유지되는 이유는 튜브벽에 존재하는 아나타제 결정이 튜브벽의 두께 제한으로 성장이 억제되기 때문으로 판단된다. 그러나 고온으로 충분한 전이에너지가 공급되면 루타일로 급격히 변화하는 것으로 추측된다.

Fig. 7은 5°C, 25°C에서 양극산화 후 다른 열처리 온도에서 제조된 ATTE별로 시간별 수소발생 추이를 나타낸 것으로 제조 조건에 따라 현저한 차이를 보여주고 있다. 이는 각 샘플의 XRD 분석에서 알 수 있듯이, 아나타제와 루타일이 적절히 혼합된 TiO₂ 튜브가 생성되었을 때 높은 수소발생 추이를 보이는 일관성을 가지고 있다. 광자(photon)에 의해서 생성된 전자쌍 중 정공은 튜브 내 또는 외부 근처에 존재하는 전해질의 물을 산화시켜 산소를 제조하지만, 전자는 튜브 벽을 따라 지지체로 이어서 솔라셀을 통하여 캐소드 전극으로 이동해 MV에 의하여 Pfu로 전달되어 주변의 양성자를 환원시키는 반응에 활용되어야 하므로 튜브의 결정화도 및 결정상에 크게 좌우되기 때문으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 태양광 활용 수소제조용 '바이오 촉매가 활용된 셀분리형 광전기화학셀' 시스템에서 양극산화 제조한 티타니아 포토어노드와 엔자임을 활용한 물분해 수소제조 반응에서 솔라셀과 나노여과 멤브레인의 긍정적인 영향을 확인하였다. 하이브리드 시스템에서 각 구성 인자들의 엔지니어링은 전체 시스템의 효율 향상에 크게 이바지할 수 있으리라 판단된다. ATTE의 개질 방향은 광감응성을 증가하기 위한 단위면적당 광촉매 물질 함량 증가와 가시광 감응을 위한 불순물 첨가 등이 계획되어 진행 중에 있다.

후 기

이 연구(논문)은 과학기술부의 지원으로 수행하는 21세기 프론티어연구개발사업(수소에너지사업단)의 일환으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- 1) 심은정, 배상현, 윤재경, 주현규, "일체형 포토어노드를 활용한 메틸렌블루의 분해", 한국수소 및 신에너지학회 논문집, Vol. 18, No. 1, 2007. 3, pp. 40-45.
- 2) M. Ashokkumar, "An overview on semiconductor particulate systems for photoreduction of hydrogen", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 23, No. 6, 1998, pp. 427-438.
- 3) M. Ni, M. K. H. Leung, D. Y. C. Leung, and K. Sumathy, "A review and recent development in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 11, 2007, p. 401.
- 4) T. Bak, J. Nowotny, M. Rekas, and C. C. Sorrell, "Photo-electrochemical properties of the TiO₂-Pt system in aqueous solutions", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 27, No. 1, 2002, p. 19.

- 5) T. Bak, J. Nowotny, M. Rekas, and C. C. Sorrell, "Photo-electrochemical hydrogen generation from water using solar energy. Materials-related aspects", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 27, No. 2, 2002, p.991.
- 6) D. Gong, C. A. Grimes, O. K. Varghese, W. Hu, R. S. Singh, Z. Chen, and E. C. Dickey, "Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation", *J. Mater. Res.*, Vol. 16, No. 12, 2001, pp. 3331-3334.
- 7) O. K. Varghese, D. Gong, M. Paulose, C. A. Grimes, and E. C. Dickey, "Crystallization and high-temperature structural thermal stability of titanium oxide nanotube arrays", *J. Mater. Res.*, Vol. 18, No. 1, 2003, pp. 156-165.
- 8) G. K. Mor, O. K. Varghese, M. Paulose, N. Mukherjee, and C. A. Grimes, "Fabrication of tapered, conical-shaped titania nanotubes", *J. Mater. Res.* Vol. 18, 2003, pp. 2588-2591.
- 9) G. K. Mor, K. Shankar, M. Paulose, O. K. Varghese, and C. A. Grimes, "Enhanced photocleavage of water using titania nanotube arrays", *Nanoletters* Vol. 5, 2005, pp. 191-195.
- 10) M. Paulose, G. K. Mor, O. K. Varghese, K. Shankar, and C. A. Grimes, "Visible light photoelectrochemical and water-photoelectrolysis properties of titania nanotube arrays", *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* Vol. 178, 2006, pp. 8-15.
- 11) K. S. Raja, V. K. Mahajan, and M. Misra, "Determination of photo conversion efficiency of nanotubular titanium dioxide photo-electrochemical cell for solar hydrogen generation", *J. of Power Sources*, Vol. 159, 2006, pp. 1258-1265.