

광어노드의 수소 제조와 광전기 특성에 관한 상관관계 연구

배상현*, 강준원*, 심은정**, 윤재경***, 주현규***[†]

*연세대학교 환경공학과, **충남대학교 화학과
***한국에너지기술연구원 화석에너지환경연구본부 온실가스연구센터

Study on Relation between H₂ Evolution and Photoelectrical Properties of Photoanode

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

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

**Dept. of Chemistry, Chungnam Nat'l Univ.,
220 Gung-dong Yuseong-gu Daejeon 305-764, Korea

***Greenhouse Gas Research Center, Fossil Energy & Environment Research Dept.,
Korea Institute of Energy Research,
71-2 Jang-dong Yuseong-gu Daejeon 305-343, Korea

ABSTRACT

The present work considers the concept of enzymatic photoelectrochemical generation of hydrogen through water splitting using a Xe lamp as a source of light. A solar cell was applied to the system in order to shift the level of electrochemical energy of the system, resulting in the rate of hydrogen production at 43 $\mu\text{mol}/(\text{cm}^2 \times \text{hr})$ in cathodic compartment with an anodized tubular TiO₂ electrode(ATTE, 5°C/1hr in 0.5 wt% HF-650°C/5hr). The trend of the rate of hydrogen production, for the ATTEs with different annealing temperature from 350°C to 850°C, fairly well coincided with the photoelectrical properties measured by potentiostat. The actual chemical bias through imposition of two electrolytes of different pHs between anode(13.68) and cathode(7.5) was 0.24eV.

KEY WORDS : photoanode(광전극), H₂ production(수소제조), titania plate(이산화티탄 판), solar cell(솔라셀), 공유대(valence band), 전도대(conduction band)

1. 서 론

본 연구는 전자수집(electron collection) 기능이 있는 티타늄(Ti) 금속지지체 표면에 양극산화

(anodization)를 통하여 생성된 튜브형 티타니아(TiO₂)를 적층시킨 포토어노드 일체 전극¹⁾과 엔자임(Pyrococcus furious, Pfu), 나노여과 멤브레인(nanofiltration membrane, NF), 그리고 솔라셀(solar cell)을 활용한 전기화학적 수소제조 시스템

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

에서²⁾ 포토어노드의 각기 다른 열처리 온도에 따른 수소발생량을 조사하였다. 또한 빛에 의해 발생하는 광전압과 그에 의해 수반되어 발생하는 광전류값을 측정하여 수소발생과 전기적 특성 간의 상관관계를 규명하고, 수소발생의 최적 샘플을 제시하고자 한다.

언급된 일체 전극은^{3,4)} 판상의 티타늄 금속을 양극산화하여 표면에 튜브형 TiO₂ 수직 배열층을 생성시킨 것으로 입자상 광촉매의 전극화에 따른 탈리 및 3차원적인 전하쌍 이동의 단점을 극복하기 위함이며, 엔자임은 광촉매를 이용한 수소발생의 저효율을 극복하기 위하여 사용되었다⁵⁻⁹⁾.

수소발생량과 광전류밀도값은 모두 같은 조건에서 양극산화 후 650°C에서 열처리된 포토어노드를 적용한 광전기화학(photoelectrochemical cell, PEC) 구성에서 가장 높은 수치를 나타냈다. 또한 그 PEC 구성의 어노드와 캐소드의 전위차로 인한 chemical bias를 이룬 전압값과 실제 전압값을 구하여 비교하였다^{10,11)}. 그리고 수소발생시스템에 별도의 에너지 투입이 필요 없는 1.5 V의 솔라셀에 의한 인가전압으로 인해 발생하는 TiO₂의 공유대과 전도대의 전기화학적 전위 변화로 수소발생을 솔라셀 적용 전보다 극대화할 수 있으며 그 원리 및 단계적 실험결과를 설명하고자 한다.

2. 실험내용 및 방법

실험을 위한 반응 시스템을 구성하고 그 개념도를 Fig. 1에 나타내었다. 양극산화된 포토어노드(anodized tubular TiO₂ electrode, ATTE)는 0.25 mm 두께의 Ti foil를 사용하였으며(99.6% purity, Goodfellow, England), 20V의 인가전압으로 0.5 wt%, 5°C HF(50%, DC chemical) 전해질에서 양극산화 후 산소 분위기(400 ml/min)에서 350~850°C 영역에서 열처리 후 제조되었다. 크기가 1 cm²인 포토어노드의 뒷면은 칼로 산화막을 다 벗긴 후 전도성 물질인 실버페이스트에 의해 구리선과 고정되며 그 위는 에폭시 수지에 의해 감싸진다. 수소발생시스템에서 어노드셀과 캐소드셀의 전해질

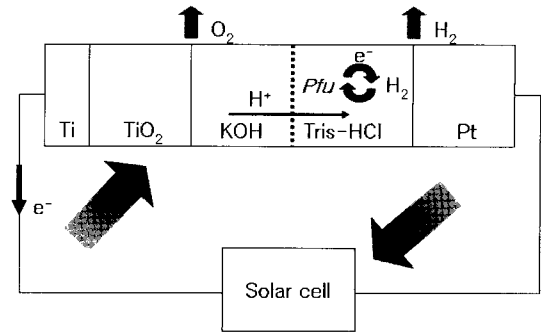


Fig. 1 Schematic view of the enzymatic photoelectrochemical system for H₂ generation

은 각각 0.1M KOH(1.0N Aldrich)와 50 mM Tris-HCl pH 7.5가 사용되어졌다. Pfu 엔자임은 미국 Univ. of Georgia에 Adams 교수에게 구입한 것이고, 전자 캐리어로 2.5 mM MV(Sigma)와 캐소드셀 내의 상대전극으로 Pt mesh를 사용하였다.

ATTE와 Pt를 연결하는 외부회로 사이에 솔라셀(10 cm×10 cm, crystalline silicon, 1.5 V)을 사용하였으며, 나노여과 멤브레인은 재질이 폴리아미드(polyamide)로 만들어진 분획분자량(molecular weight cut off, MWCO) 200 정도의 것을 사용한다. 광원으로는 10 cm IR water 필터가 장착된 1kW 출력의 제논램프(Oriel, USA)가 사용되었으며, 수소와 산소는 TCD가 장착된 GC(45/60 molecular sieve 5A, Supelco, USA)로 측정하였다. 또한 SEM을 이용하여 양극산화하여 제조한 포토어노드의 물리적 성상을 파악하였고, 개로전압(open circuit voltage, OCV)과 chronoamperometry(CA), cyclicvoltametry(CV)가 측정 가능한 potentiostat(G300 w/PHE200 software, GAMRY Instruments Electrochemistry, PA, USA)으로 포토어노드의 전기적 특성 파악을 수행하였다.

3. 실험 결과

제조된 포토어노드 중 650°C와 850°C에서 5시간 열처리된 샘플들을 SEM으로 분석하였다(Fig. 2~3).

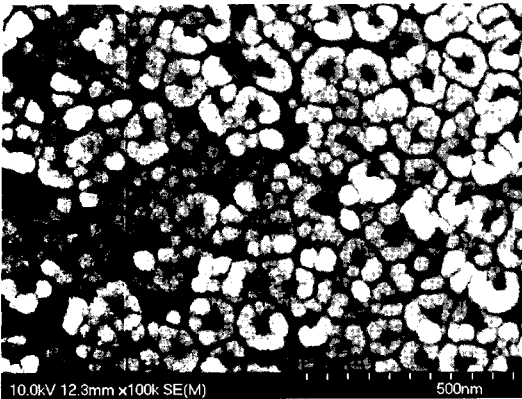


Fig. 2 SEM image of ATTE nanotubes(top view, 20 V/1 hr at 5°C in 0.5 wt% HF-650°C/5 hr)

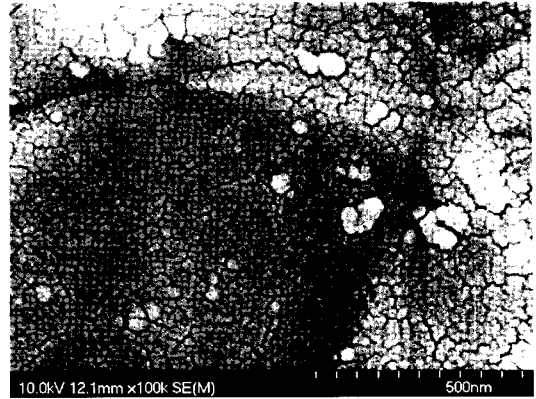


Fig. 3 SEM image of ATTE nanotubes (top view, 20V/1hr at 5°C in 0.5 wt% HF-850°C/5hr)

먼저 650°C에서 제조된 ATTE 표면의 물리적 성상을 보면 wall 두께는 약 36 nm, 튜브의 외경은 약 116 nm, 그리고 튜브의 길이는 약 607 nm 정도이다. 상기의 포토어노드는 양극산화 반응을 통해 광촉매 물질인 튜브형 티타니아가 지지체로서의 금속 티타늄 표면에 barrier층을 사이에 두고 일체형으로 조밀하게 밀집된 형태로 생성, 결합된 구조로써, 각 티타니아 튜브의 중공축은 지지체 표면과 직각을 이루게 되며 외부를 향하여 개방된 형태를 이룬다. 이와 같은 구조는 생성된 전하쌍들이 3차원인 아닌 2차원적인 직선방향으로 이동하게 되어 재결합을 방지해 주는 역할을 하게 된다.

실시된 열처리 온도 중 비교적 고온인 850°C에서 제조된 ATTE 표면의 물리적 성상을 보면 튜브형상은 확인되지 않으며 생성된 산화물층의 표면은 거칠게 균열된 형상이 확인되었다. 그리고 산화물층의 두께는 약 13.3 μm로 650°C에서 생성된 산화물층보다 약 20배 정도 두텁게 형성됐으나 지지체와 결합된 구조가 아닌 산화물층과 지지체 간에 탈리된 형상을 이룬다. 두 샘플을 포함한 ATTE들은 단위 면적당 티타니아의 양은 수 mg으로 매우 적게 계산될 수 있으며, BET를 통한 측정값을 환산해 보면 약 15~30 m²/g TiO₂로 환산되었다.

1000W Xe 램프로 태양광을 조사하며 1M KCl 전해질에 5°C에서 양극산화 후 다른 열처리 온도

에서 제조된 ATTE를 적용한 3극셀 시스템에서 potentiostat을 이용한 CV 측정결과는 Fig. 4와 같다. 작동전극에 인가되는 전압은 Ag/AgCl 전극 대비 -1.0~+1.5 V이고, 제조된 모든 전극은 0V를 기준으로 양 값의 전압을 인가할 때 광 활성을 나타내며 전극에 흐르는 광전류밀도는 전극의 열처리 온도에 따라 확연한 차이를 나타낸다. 650°C에서 열처리된 포토어노드가 양의 인가전압에 따른 가장 가파른 광전류밀도 상승률을 보였으며 +1.5 V가 인가될 때 -13.08 mA/cm²의 전류가 측정되었다. +1.5 V가 인가될 때 흐르는 광전류밀도값은 ATTE의 열처리 온도가 350°C에서 650°C로 상승할수록 광전류밀도값 또한 동반 상승률을 나타내지만 750°C와 850°C에서 열처리된 전극의 광전류밀도값의 상승률은 앞서 언급한 전극보다는 현저히 낮음을 알 수 있다.

Fig. 5는 제조된 ATTE별로 3극셀 시스템에서 potentiostat을 이용한 OCV와 CA의 측정값과 수소발생시스템에서 측정된 수소발생률 간의 상관관계를 나타낸 것이다. 수소발생은 그래프에서 알 수 있듯이 Xe램프의 빛이 전극표면에 입사할 때 측정된 OCV값과 CA, 수소발생률은 아주 유사한 경향을 보이고 있으며, 앞에서 설명한 온도별 광전류밀도 양상과도 매우 닮아 있음을 알 수 있다. 그러므로 위와 같은 수소발생시스템의 조건하에서 새롭게 제조된 포토어노드를 적용하여 potentiostat으

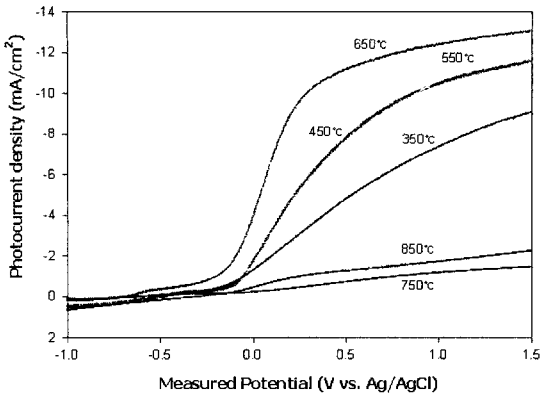


Fig. 4 Photocurrent density of ATTEs in 1M KCl(aq) with Xe lamp. Scanning started at a negative potential with a scanning rate of 20 mV/s(reference electrode-Ag/AgCl, counter electrode-Pt coil)

로 CA값을 측정한다면 장시간이 요구되는 수소측정실험과 달리 수 분 내에 수소발생량을 예측 가능하게 된다.

그리고 전극별로 수소발생량과 광전압값의 차이를 보이는 이유는 열처리 온도가 나노튜브의 결정화도 및 결정상에 크게 영향을 미치므로 ATTE의 광전압 발생에 결정적인 영향을 초래하며, 결과적으로 튜브 벽을 따라 지지체로 이동하여 캐소드로 전달되고 MV에 의해 Pfu로 전달되어 주변의 수소이온과 결합하게 되는 전자의 양에도 영향을 미친다고 판단된다. 또한 850°C에서 열처리된 전극은 산화막과 금속지지체 간에 단락된 부분에 의해 산화막 표면에서 광자(photon)에 의해서 생성된 전하쌍 중 여기(excited)된 전자가 전자지지체로 이동되지 못하여 수소발생에 효과를 발휘하지 못한다. 그리고 램프의 빛이 입사하지 않을 때 350°C~650°C에서 열처리된 포토어노드의 CA값은 13 μA이지만, 750°C와 850°C에서의 CA값은 각각 19 μA, 29 μA로써 더 낮은 값이 측정되는데 이것은 빛에 의한 영향은 배제된 상태이므로, 고온에서 열처리된 전극의 전기적 저항값 또한 상승하였으므로 여기된 전자의 이동이 더욱 어려워졌다고 판단된다.

수소발생시스템에서는 어노드와 캐소드의 pH차에 의한 chemical bias가 인가되었으며 그 이론적

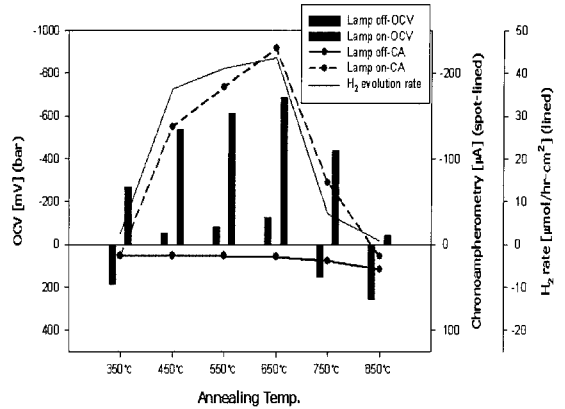


Fig. 5 Comparison of electrical properties with H₂ evolution rate(after 2hr) with respect to ATTEs' annealing temp (photoanode-ATTE in 1M KOH, cathode-Pt in Tris-HCl pH 7.5)

인 전위차를 구하는 방법으로 아래의 식이 이용되었다.

캐소드 반응기의 Pfu는 pH 7.5에서 가장 활성이 좋으므로 어노드 반응기의 pH를 높이는 방법으로 화학적 인가전압이 활용되었다. 아래 식 (1)로 구한 화학적 인가전압의 이론값은 0.365 eV이며 potentiostat의 OCV로 측정된 실제 적용된 전압은 0.24 eV로써 이론값과 약간의 차이가 있다.

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{[H^+]_{cathode}}{[H^+]_{anode}}$$

$$= 2.303 \frac{RT}{F} \Delta pH = 0.059 \Delta pH \quad [V] \quad (1)$$

수소발생시스템에 적용된 솔라셀의 외부전압 인가로 인한 TiO₂의 전도대(conduction band)와 공유대(valence band)의 전기화학적 에너지 전위의 변화와 그에 따른 수소발생 증가의 원리는 Fig. 6에 간략히 도시하였다. 솔라셀을 적용하지 않을 때 공유대의 정공의 전위가 물을 산화시키기에 충분한 양의 값을 가져도 여기된 전자가 캐소드 반응기로 이동한 후 에너지 준위가 H⁺의 환원전위와 유사하면 driving force가 약하여 전체 반응은 효율이 낮다. 이점을 극복하기 위해 빛을 이용하여

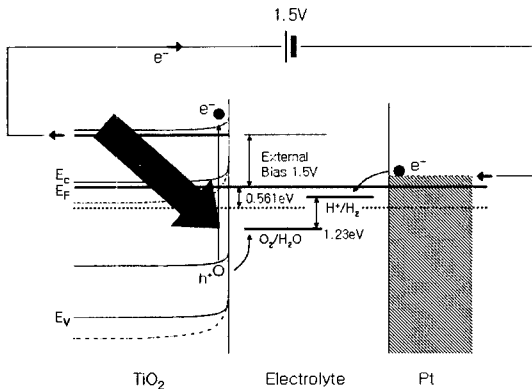


Fig. 6 Energy diagram of PEC showing the light-induced potential barriers on both electrodes, resulting in enhanced charge transport

1.5 V의 외부전압을 인가 가능한 솔라셀을 수소발생시스템에 적용하면 전도대와 공유대의 가장자리(edge)의 위치가 1.5eV만큼 상승하고 공유대의 정공의 전위는 H₂O의 산화전위보다 양의 값을 유지하며 H₂O의 산화를 일으켜 산소발생이 효율적으로 일어난다. 여기된 전자와 공유대의 정공의 효율적인 사용으로 전하쌍의 재결합율을 줄일 수 있다. 또한 상대전극의 페르미 레벨은 솔라셀에 의한 전위차 발생으로 인하여 약간의 상승이 이루어지며, 이로 인하여 전자의 에너지 전위는 H⁺의 환원전위보다 상승된 정도만큼의 음의 전위로 이동하여 위치하며 증가된 driving force로 인해 더 많은 수소발생이 가능하게 된다. Fig. 6의 0.561eV는 650°C에서 열처리된 ATTE의 빛에 의해 증가된 광전압(photovoltage)이며, 외부전압으로 인가된 1.5eV와 합산으로 수소발생시스템에 적용된 총 광전압은 2.061eV가 된다. 이 값은 재결합 손실, 극성효과 등의 에너지 손실에 따른 물분해의 실질적인 최소 인가 전압으로 알려진 2 V와 거의 부합된다.

4. 결 론

본 연구에서는 태양광 활용 수소제조용 ‘바이오 촉매가 활용된 셀분리형 광전기화학셀’ 시스템에서 양극산화 후 열처리 온도를 달리하여 제조한

포토어노드의 광전기적 특성과 활용된 시스템에서 물분해 수소발생량 간의 상관관계를 확인하였다. 최적의 ATTE 제조 조건은 5°C의 전해질 온도, 20 V의 전압을 인가하고 650°C에서 열처리될 때이며, 이 전극을 사용한 최대 수소 발생율은 43 μmol/(cm²×hr)이다. 광의 세기를 증가시켰을 경우 3배 정도 발생율이 증가하는 결과를 확인하였다. 사용한 ATTE의 dark 전류는 13~29 μA이며, 광조사시 발생한 광전류는 최고의 수소 발생율을 보인 열처리 온도 650°C의 ATTE에서 -229 μA이었고, 낮은 효율의 ATTE는 13 μA 정도였다.

이러한 수소발생과 광전기물성 간의 상관관계 정립은 전체 시스템의 효율 향상에 크게 이바지할 수 있으리라 판단되며, 이를 바탕으로 ATTE의 광감응력 증가 개질 및 엔자임 고정화 등의 효율화를 도모할 계획에 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) 심은정, 배상현, 윤재경, 주현규, "광바이오 수소제조 시스템에서의 솔라셀 및 나노여과 멤브레인 활용", 한국수소 및 신에너지학회 논문집, Vol. 18, No. 2, 2007. 6, pp. 151-156.
- 3) M. Ashokkumar, "An overview on semiconductor particulate systems for photoreduction of hydrogen", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 23, No. 6, 1998, pp. 427-438.
- 4) M. Ni, M. K. H. Leung, D. Y. C. Leung, and K. Sumathy, Renewable and Sustainable

- Energy Reviews, Vol. 11, 2007, p. 401.
- 5) 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.
- 6) 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.
- 7) G. K. Mor, O. K. Vargheese, M. Paulose, N. Mukherjee, and C. A. Grimes, J. Mater. Res. Vol. 18, 2003, pp. 2588-2591.
- 8) G. K. Mor, K. Shankar, M. Paulose, O. K. Vargheese, and C. A. Grimes, Nanoletters Vol. 5, 2005, pp. 191-195.
- 9) M. Paulose, G. K. Mor, O. K. Vargheese, K. Shankar, and C. A. Grimes, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., Vol. 178, 2006, pp. 8-15.
- 10) T. Bak, J. Nowotny, M. Rekas, and C. C. Sorrell, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 27, No. 1, 2002, p. 20-21.
- 11) T. Bak, J. Nowotny, M. Rekas, and C. C. Sorrell, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 27, No. 2, 2002, p. 991.