

광전기화학적 수소 발생 전지의 연구 개발 현황

안광순*

영남대학교 디스플레이화학공학부, 경산 712-749

(2009년 7월 13일 받음, 2009년 8월 4일 수정, 2009년 8월 13일 확정)

본 고에서는 광전기화학적 수소 (H_2) 발생 전지의 연구 개발 현황을 소개한다. 이를 통해 water-splitting 전지의 기본 원리를 이해하고 기술적 문제점 및 국내외 연구 현황, 향후 개발 동향 등을 살펴본다.

주제어 : 광전기화학 수소 발생 전지, 광전극, 반도체 전극, 나노구조체

I. 서 론

에너지원은 일차와 이차 에너지 원으로 나누어진다. 일차 에너지원은 자연세계에서 얻을 수 있는 것으로 화석, 천연가스, 석유, 바람, 물, 원자력, 지열 등을 들 수 있다. 이차 에너지원은 일차 에너지원을 이용하여 만들어진다. 따라서 엄밀한 의미에서 에너지수송체 (energy carrier)라고 볼 수 있다. 화석연료나 태양전지를 이용한 전기, 옥수수 같은 곡물로 만들어진 에타놀 등이 좋은 예이며, 수소 또한 여러 가지 feed stock (물, 바이오메스, 천연가스 등)으로부터 얻을 수 있는 에너지 수송체이다.

앞으로의 경제는 수소를 에너지원으로 이용하는 수소경제의 세계가 될 것이라 예측되고 있다. global warming 문제는 현 세계의 가장 큰 문제 중 하나이며, 자동차 수요의 급증에 따른 CO_2 배출이 주요 원인 중 하나로 지적되고 있다. 그 결과 전 세계적으로 기후변화협약 (Kyoto protocol)을 통해 온실가스 배출을 규제하려는 움직임이 본격화되고 있으며, 이에 능동적으로 대처하는 것이 무엇보다 중요하다. 또한, 유가 급증으로 인해 자동차 사용자들의 부담 또한 가중되고 있으며, 이를 위해 제조회사들은 최근 연료전지 자동차를 개발 중에 있다.

연료전지는 수소를 연료로 사용하고 전기 생산 후 반응물질로 물이 나온다는 점에서 무공해 에너지원으로 여겨진다. 그러나 현재 사용되는 95% 이상의 수소 연료는 천연가스와 같은 화석연료를 이용하여 제조되고 있으며, 이 경우 CO_2 by-product 문제를 피할 수 없을 뿐만 아니라, 화석

연료 고갈에 따른 가격 상승 문제로 DOE (미국에너지부)의 target cost인 2-3불 (2015년)의 목표 달성이 사실상 어려워진다. 이는 향후 수소 연료의 원활한 제조와 공급이 연료전지 시장경쟁력을 좌우할 수 있는 매우 중요한 기술적 과제임을 의미한다.

Table 1은 수소 생산 방식에 따른 특징을 보여준다. feed stock 중 화석연료를 이용하는 경우 고온 고압의 공정 조건이 요구될 뿐만 아니라 CO_2 발생에 따른 CO_2 포획 공정 또한 추가로 요구된다. 화석연료 자체의 고갈 문제와 더불어 이러한 공정상의 문제점은 수소 생산 단가를 낮추는데 큰 장애물로 작용한다. 최근 이러한 문제를 극복할 방안으로 여러 가지 방법의 수소 생산 기술이 연구 개발되고 있다. 특히 물을 feed stock으로 이용하는 광전기화학 물 분해 전지 (photoelectrochemical water-splitting cell)는 활발히 연구 진행되고 있으며 이는 수소 생산 시 CO_2 emission이 전혀 일어나지 않는다는 특징이 있기 때문이다.

II. 작동 원리, 기술적 문제점 및 연구 동향

광전기화학 (PEC) water-splitting 전지는 재생 가능한 태양광을 이용해서 수소를 생성시키는 것을 특징으로 한다. Fig. 1은 n-type 반도체 물질을 광음극 (photoanode)으로 하였을 때 제작될 수 있는 광전기화학 수소 발생 전지를 나타낸다.

* [전자우편] kstheory@ynu.ac.kr

Table 1. Different methods to produce the hydrogen fuel [1].

Primary Method	Process	Feedstock	Energy	Emissions
Thermal	Steam Reformation	Natural Gas	High temperature steam	Some emissions Carbon sequestration can mitigate their effect
	Thermochemical Water Splitting	Water	High temperature heat from advaced gas-cooled nuclear reactors	No emissions
	Gaslfication	Coal, Blomass	Steam and oxygen at high temperature and pressure	Some emissions Carbon sequestration can mitigate their effect
	Pyrolysis	Biomass	Moderately high temperature steam	Some emissions Carbon sequestration can mitigate their effect
Electrochemical	Electrolysis	Water	Electricity from wind, solar, hydro and nuclear	No emissions
	Electrolysis	Water	Electricity from coal or natural gas	Some emissions from electricity production
	Photoelectrochemical	Water	Direct sunlight	No emissions
Biological	Photobiological	Water and algae strains	Direct sunlight	No emissions
	Anaerobic Digestion	Biomass	High temperature heat	Some emissions
	Fementative Microoranisms	Biomass	High temperature heat	Some emissions

태양빛은 반도체와 물 계면에서 형성된 space charge region에 흡수되어 electron-hole pair를 형성한다. 이렇게 형성된 전자 (electron) 정공 (hole)은 space charge region에 있는 존재하는 electric field에 의해 재결합 없이 분리된다. 이 경우 정공은 반도체/물 계면으로 이동하여 반도체 표면에서 산소를 발생 시키고, 전자는 외부회로를 따라 이동하여 반대쪽 상대전극 (주로 Pt 전극 사용)에서 물

과 반응하여 수소를 발생시킨다.

수소발생 광전극의 효율을 향상시키기 위해선 크게 다음의 재료 특성이 고려되어야 한다.

(1) 광생성된 전자 (electron)와 정공(hole)의 재결합 반응을 억제하기 위해 결정성이 좋아야 한다.

(2) 전자-정공 쌍 (electron-hole pair)는 에너지 갭보다 큰 에너지를 가진 photon에 의해 생성되고, 이들은 반도체 표면에 형성된 depletion layer (또는 space charge region)의 전기장에 의해 분리된다. 즉, depletion layer의 넓이 (W) 또한 재결합을 억제하는 중요한 제어인자 중 하나이며, 다음 식과 같이 도핑 농도 (N)에 의해 제어 될 수 있다. W 값이 작으면 전기장의 세기가 강하기 때문에 전자-정공 쌍의 분리가 효과적으로 이뤄진다. 그러나 태양빛의 흡수를 통한 전자-정공 쌍의 광생성 (photogeneration) 효율은 오히려 떨어지는 문제점 또한 공존한다. 따라서 W 값을 제어할 때에는 이러한 문제점을 고려하여 최적화 되어야 한다.

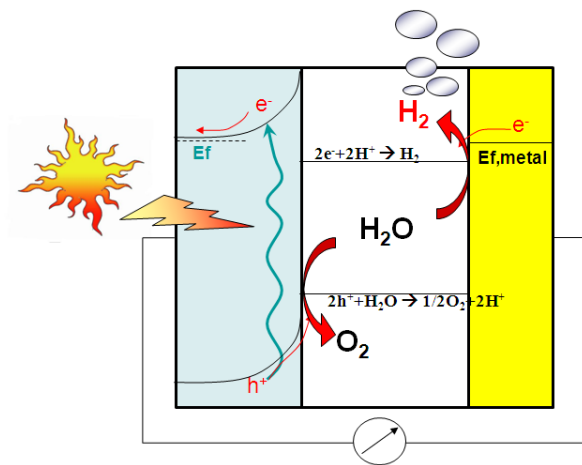


Figure 1. PEC water-splitting cell using n-type semiconductor as a photoanode.

$$W = \left[\frac{2\epsilon\epsilon_0(E - E_{fo})}{qN} \right]^{1/2}$$

(3) 가시광선 영역의 장파장 태양빛을 이용하기 위해 에너지 갭이 작아야 한다. 물의 이론 분해전압 (1.23 V)과 overpotential을 감안할 때 1.7 eV 정도의 에너지 갭이 이상적인 것으로 알려져 있다. 기존에 여러 가지 금속산화물 (TiO₂, Fe₂O₃, ZnO, WO₃ 등)이 연구되어 왔지만, 대부분의 연구는 TiO₂에 집중되고 있다. 그러나 TiO₂는 에너지갭이 3.3 eV로 매우 커서 자외선영역의 빛만 흡수하는 문제가 있다.

(4) 광전극과 물의 계면 반응을 증가시키기 위해 표면적이 넓은 나노구조 전극을 이용하는 것이 바람직하다. 그러나 대부분의 나노구조 전극은 결정성이 나쁘고 많은 defect를 지닌다. 이러한 defect는 전자와 정공의 재결합 센터로 작용하여 수소 발생 효율을 떨어뜨리는 문제가 있다.

anion dopant (예: 질소)를 이용한 불순물 도핑은 HOMO level을 위로 올려 에너지 갭을 줄임으로써 빛의 흡수영역을 장파장으로 움직일 수 있다고 알려져 있다. 그러나 불순물의 종류에 따라 이것이 오히려 재결합 센터로 작용하거나 결정성을 떨어뜨릴 수 있다. 따라서 밴드갭이 작으면서 결정성이 우수하고 표면적이 넓은 나노구조 광전극의 개발이 요구된다.

(5) Fig. 1에서 보여주듯이 수소의 자가 발생 (self-generation)을 위해서는 광전극의 LUMO 위치가 H₂/H₂O level보다 위에 있어야 한다. 이와 더불어 태양빛을 효과적으로 흡수하기 위해서는 광전극의 band gap 또한 작아야 한다. 그러나 저가(low-cost)의 금속 산화물은 LUMO 위치가 H₂/H₂O 근처나 아래에 있고 band gap 또한 매우 넓은 문제가 있다 (Fig. 2). 따라서 band gap이 작으면서 LUMO 위치를 H₂/H₂O level 위로 올릴 수 있는 기술개발이 요구된다.

(6) 자가 발전 PEC 수소발생 전지를 구현하기 위한 다른 방법으로는 n-type 반도체 광음극 뿐만 아니라 상대전극으로 p-type 반도체 전극을 이용하는 것이 가

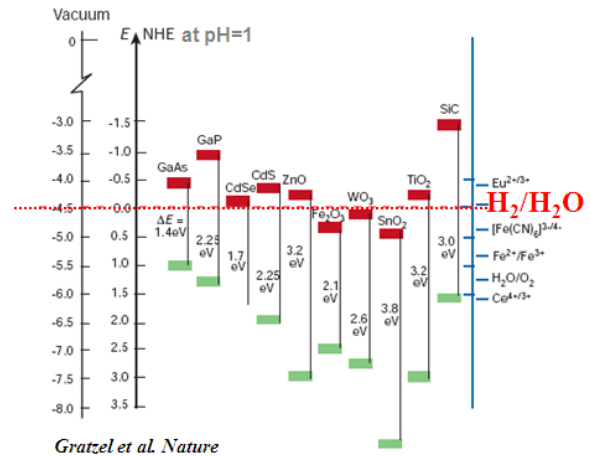


Figure 2. LUMO position and bandgaps of different metal oxides [2].

능한 방법으로 알려져 있다 (Fig. 3 참조). 그러나 현재의 전극개발은 n-type에 치중되어 있으며, 이는 대부분의 금속산화물이 oxygen vacancy에 의해 inherent n-type 특성을 가지기 때문이다. Cu₂O의 경우 cation vacancy에 의해 inherent p-type으로 알려져 있으나 photocorrosion에 의해 내구성에 큰 문제가 있다. 따라서 향후 내구성이 우수한 p-type 반도체 전극 개발은 매우 중요한 기술적 과제라 하겠다. 최근 몇몇 dopant는 p타입 불순물로 이용될 수 있을 뿐만 아니라 에너지 갭 또한 줄일 수 있다고 알려져 있으며, spinnel구조의 3원계 산화물은 cation vacancy에 의해 native p-type인 것으로 알려져 있

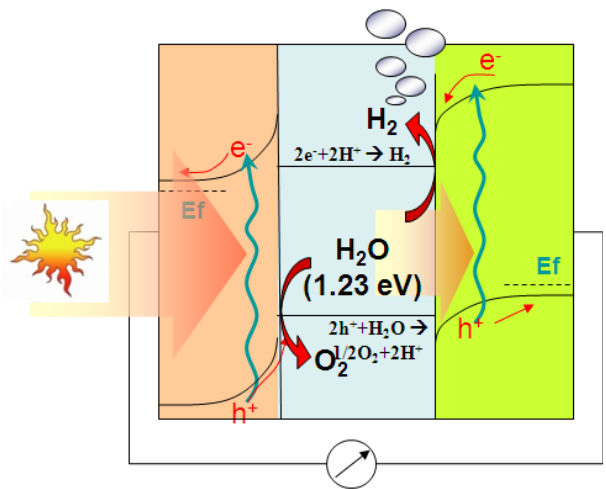


Figure 3. Self-driven PEC water-splitting cell using both of n-type and p-type semiconductors.

Table 2. Domestic, overseas research groups studying of PEC water-splitting cells.

국외기관	책임자	내용
NREL	J. Tumer, A. Frank	PEC 광전극 (n & p-type)
USCB	E. W. McFarland	Fe ₂ O ₃ doped
Hawaii Natural Energy Institute	E. L. Miller	WO ₃ doped
Univ. of Tokyo	K. Domen	ZnO:GaN solid solution
Duquesne University	S. U. M. Khan	p-Fe ₂ O ₃ , Doped TiO ₂
국내기관	책임자	내용
KIST	주오심	PEC 물분해 전지 및 Pv-powered 물 전기분해 전지
한국화학연구소	문상진	광촉매 설계 및 합성
POSTECH	이재성, 최원용	광촉매 설계 및 합성
인하대학교	탁용석	PEC 물분해 전지
한국전기연구원	이원재	Pv-powered 물 전기분해 전지

어 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

물을 feed stock으로 수소를 생산하는 다른 방법으로 태양전지 전력을 이용한 물 전기분해 전지 (PV-powered electrolysis cell)이 연구되고 있다. Fig. 4는 이에 대한 모식도를 보여준다.

그러나 PV-powered electrolysis cell을 이용할 경우 수소 발생 단가가 높다는 문제가 있다. 이는 다음과 같은 이유에 기인한다.

- 물을 전기 분해 하기 위해서는 과전압을 고려 시 약 1.4 V 이상의 외부 전압이 요구된다. 현재 사용되는

태양전지들의 개방 전압 (OCV)은 대부분 0.7 V 내외이며, 요구 전압을 만족하기 위해 Fig. 4에서 보여주듯이 직렬 구조로 설계된 다층접합 태양전지 (multi-junction PV)의 제작이 요구된다.

- Electrolysis에 사용되는 전극으로 고가의 귀금속인 백금(Pt)이 사용된다.

최근에는 이러한 문제를 극복하기 위해 PEC water-splitting cell과 PV-powered electrolysis cell의 장점을 합치고 단점을 최소화 시킨 하이브리드 물분해 전지 개발이 시도되고 있다.

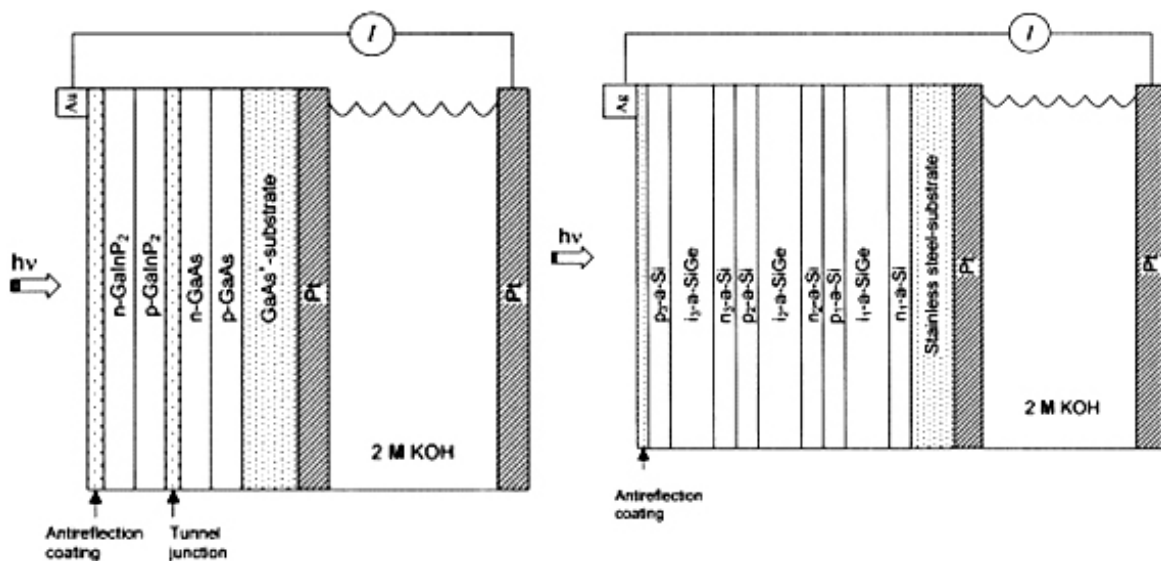


Figure 4. Schematic diagrams for PV-powered electrolysis cells [3].

III. 국내의 연구개발 동향

Table 2는 물을 feed stock으로 수소를 생산하는 국내의 연구 그룹을 나타낸다. 미국 신재생 에너지 연구소의 John Turner 박사는 Science 논문 [4]에 광전기화학 물분해 전지 (PEC water-splitting cell)을 이용하여 수소발생 효율이 12.4 %인 세계 최고 기록을 보고한 바 있다. PEC 전극 (photoelectrode)으로 p/n-GaAs/TCO/p-GaInP₂ 구조의 비산화물 다층 접합 구조를 이용하였다. 그러나 이 경우 수소 생산 제조단가가 kg당 \$15 이상으로 저가 공급이 어렵다는 문제가 있다. 표에서 보여주듯이 최근 이 분야의 대부분의 연구 그룹은 금속 산화물을 PEC 광전극 물질로 이용하여 저가로 수소를 생산 할 수 있는 기술을 연구 개발하고 있다.

IV. 이슈 및 향후 전망

앞서 기술한 바와 같이 수소 연료전지를 상용화하기 위해서는 수소 연료 또한 저가로 공급되어야 한다. 광전기화학적 수소 발생 전지는 태양빛을 이용하여 저가로 수소를

생성할 수 있을 뿐만 아니라 CO₂ emission이 없는 특징이 있다. 그러나 이러한 중요성에도 불구하고 전 세계적으로 이에 대한 연구는 거의 이뤄지지 않았다. 따라서 이 분야에 대한 기술 개발은 원천특허를 확보하고 세계 기술을 선도해 나갈 수 있다는 점에서 경쟁력이 있다. 이러한 원천특허 확보는 anion과 cation doping을 통해 band gap을 줄이면서 LUMO 위치를 상승 시킬 수 있는 기술 개발, 나노구조체의 형상학적, 광학적, 전기적 특성 제어 등을 통해서 가능 할 것이다. 이와 함께 자가 발전 PEC water-splitting cell 구현을 위해 내구성이 뛰어난 p-type 반도체 전극 또한 병행하여 연구개발 되어야 할 것이다

참고문헌

- [1] www.HydrogenAssociation.org, *Hydrogen Production Overview* (2004).
- [2] M. Grätzel, *Nature* **414**, 338 (2001).
- [3] 민병권, *Polymer Sci. & Tech.* **19(3)**, 228 (2008).
- [4] O. Khaselev, J. A. Turner, *Science* **17**, 425 (1998).

Photoelectrochemical Water-Splitting Cells for H₂ Production

Kwang-Soon Ahn*

Depart. of Display & Chemical Engineering, YeungNam University, GyeongSan 712-749

(Received July 13, 2009, Revised August 4, 2009, Accepted August 13, 2009)

This article introduces the research status for the photoelectrochemical H₂ production. Fundamentals to the photoelectrochemical water-splitting cells are given and technical issues, research status, and development trend are also reviewed.

Keywords : Photoelectrochemical H₂ production cell, Photoelectrode, Semiconductor electrode, Nanostructure

* [E-mail] kstheory@ynu.ac.kr