

광촉매화학반응의 물분해 수소제조

이태규

한국에너지기술연구소, 태양에너지변환연구센터

Photocatalytic water splitting for hydrogen production

Tai Kyu Lee

Photocatalysis and Photoelectrochemistry Research Center,
Korea Institute of Energy Research

1. 배경

지금까지 경제논리에 의하여 침체되어 왔던 신재생에너지 기술연구들은 환경문제 해결과 청정에너지 확보의 당위성 및 시급성이 대두되면서 전세계적으로 관심이 집중되고 있다. 기존 화석연료(석탄, 석유, 천연가스 등)의 사용은 매장량의 고갈이라는 문제 외에 이상기후와 지구온난화의 주범인 CO₂ 배출이라는 환경과 에너지에 관한 문제점을 갖고 있다. 이러한 문제점을 해결하려는 노력의 일환으로 대체에너지원의 개발이 시급한 상황에서 수소가 화석연료를 대체할 수 있는 새로운 에너지원으로 부각되었는데, 이는 연료전지 등에서의 활용을 통하여 직접 전기를 생산할 수 있으며, 운송수단의 연료로

사용이 가능하고, 부산물이 물이며, 이 물을 다시 재활용하는 등 태양광 에너지를 화학 에너지로 변환시키는 '그린 대체에너지'로서의 역할이 매우 광범위하기 때문이다.

이러한 대체에너지원의 하나인 수소의 생산 방법에는 reforming, 물의 전기분해, 생물학적 방법, 열화학 사이클 이용, 천연가스 열분해 등을 열거할 수 있다. 그러나 이 방법들은 화석연료를 변환하거나 화석연료를 연소시키며 생산된 전기를 사용, 또는 고온의 열원을 필요로 하는 등의 문제점들을 갖고 있다. 그러므로 본 발표에서는 아직 효율적 측면에서 문제점을 갖고 있으나 궁극적인 원천기술인 광촉매와 빛을 활용한 물분해 수소제조에 관하여 기술함으로써, 전반적인 기술에 대한 이해를 도모하고, 장기적인 안목에서 이 기술의 연구개발의 필요성을 널리 인지시키고자 한다.

2. 이론

표면온도가 약 6,000°C인 태양으로부터 조사(radiation)되는 일사량은 지구의 지표면에 도달하는 과정에서 O, N, O₂, 그리고 O₃ 등의 흡수에 의한 손실을 거치면서 약 1000W/m² 정도가 평균밀도(power density)로 알려져 있다[1]. 일반적으로 a/m=2 (경도 30°)일 경우, 이 일사량 중 700 ~ 920nm 영역의 근적외선(near IR)이 23.5%를 차지하고, 400 ~ 700nm까지의 가시광선이 44.4%를 차지하며, 315 ~ 400nm까지는 2.7%를 차지한다고 알려져 있다(실외 UV세기는 일반적으로 수 mW/cm²이다). 그러나, 물이 흡수하는 빛의 스펙트럼 분포는 100 ~ 210nm 영역으로, 이는 태양광에 의한 직접적인 물의 분해는 불가능함을 설명하고 있다. 따라서 지표에 도달하는 태양빛($\lambda \geq 315\text{nm}$, $E \leq 3.96\text{eV}/h\nu$)을 흡수하여 물을 분해하기 위하여는 이에 필요한 에너지(redox potential, E°)를 공급하는 응용 시스템 구성이 필요함을 의미한다[2]. 물을 분해하는 데는 열역학적으로 pH=7에서 물을 산화시켜 산소가 생성되는데 E° $\geq +0.82\text{V}$, 물을 환원시켜 수소를 생성시키는데 E° $\leq -0.41\text{V}$ 가 요구된다. 이는 광촉매 활용 시스템에서는 전도띠(conduction band, CB)와 공유띠(valence band, VB)의 위치가 적절하며(Nernst식에 의한 용액pH에 의 의존성), 띠틈격에너지(bandgap energy, Eg)가 1.23eV(per electron transfer)이상인 광촉매는 기본적으로 활용가능함을 나타낸다.

이러한 시스템의 구성전극에 사용되는 매개체인 광촉매는 반도체 성질의 물질로서 자신이 보유하고 있는 고유의 띠틈격 에너지 이상의 빛을 흡수하면 들뜬 상태로 여기되어 전자-정공의 전하쌍을 생성되는 활성화 상태를 거치는 물질을 말한다. n형 반도체는 수용액 중에 담그면 전도띠에서 용액

에 전자의동이 일어나는데, 이 때 반도체내의 전자밀도가 작기 때문에 표면에서 수백 nm 이상에 걸쳐서 공간전하층(space charge layer)이 형성된다. 이것에 따라서 표면에서 내부로 전위구배가 발생하여 전도띠와 공유띠도 구배를 가지게 된다. 이러한 전위구배 중에서는 전자는 반도체내부로 향하는 힘을 한편, 정공은 표면으로 향하는 힘을 받아서 전하의 분리가 일어난다. n-형 반도체는 photoanode로 쓰여 물이 산소로 산화되며, 금속 cathode에서는 이동한 전자와의 반응으로 수소가 발생되게 된다. 흔히 사용되는 기본 광촉매인 TiO₂는 Eg가 3.0 ~ 3.2eV로 태양광의 3% 내외인 388nm이하 파장을 사용할 수 있는 것이다 (유기물 분해의 경우 anatase형이 rutile형보다 일반적으로 효율이 좋은 이유는 anatase형 CB의 위치가 -0.2V로 분해반응에 주요한 superoxide(O₂⁻)를 산소로부터 환원하여 만들 수 있기 때문이다)[3]. 그러나, 알려진 태양광의 스펙트럼을 이용하여 분포함수로 계산한 결과에 따르면, 가능한 one-photon 과정의 경우 최대효율이 40% 정도로 계산되는데, 이는 $\geq 700\text{nm}$ 이상의 파장에서 가능한 것이고, 300 ~ 400nm 영역에서는 최고의 일사조건에서 10% 정도라고 조사되었다[4]. 이러한 결과들로 종합해보면 이 기술의 가능성은 매우 높으며, 단지 빛흡수 영역의 증대와 이에 따른 효율증대 그리고 장기사용을 위한 부식문제 해결이 관건이라는 결론에 이르게 된다.

앞서 언급한대로 물을 분해하여 수소를 제조하는 과정에는 필수적으로 열역학적인 자료들이 요구되는데, 특히 광촉매와 빛을 활용하는 시스템에서는 수용액 상에서의 일어나는 여러 반응의 E° 값이 매우 중요하다. 대부분의 경우에는 H⁺와 OH⁻ 이온들이 관계되는데, 이 경우에는 E° 값이 pH에 의존하여 변하게 된다. 이것은 Nernst식에 의한

결과로 전해질 내의 용매와 이온성분들의 의해 결정된다[7]. <표. 1>에 나타나 있는 값들은 pH=0(H⁺)와 pH=14(OH⁻)의 경우이다. 그러나 H₂O → H₂ + 1/2O₂의 경우에는 H⁺이온이 포함되어 있지 않으므로 pH에 관계없이 1.23V로 변함이 없다[4].

3. 논의

광촉매를 활용한 수소생산 연구 진행은 다른 기술에 비해 기초적 단계로 인식되고 있으며, 연구 규모도 실험실 수준을 벗어나지 못하고 있다. 그러나 태양광의 약 43%를 차지하는 가시광선 영역으로 활성화되는 광촉매를 개발하여 사용할 경우 태양광선을 이용하여 물로부터 수소를 제조함으로써, '그린대체에너지원' 확보를 가시화 할 수 있게 되는 원천기술이기도 하다. 이러한 빛흡수 영역의 확대를 위하여 여러 가지 광촉매 전극물질 뿐만 아니라 염료성분들을 이용하는 연구가 진행되어 오고 있는데, 이러한 염료성분들은 구성된 광전기화학전지 내에서 안정적이지 못한 문제점들이 있다[5]. 이 경우는 CdS는 Cd이온과 S로 분해되고, 또 Se, P, As등을 포함하는 화합물 반도체에서도 같은 현상이 일어나며, 금속 산화물 반도체에서도 ZnO등은 Zn이 이온으로서 분해되는 것으로 대변된다. 이런 이유로 이 분야에서는 고효율 가시광선 활용 광촉매 개발이 가장 중요한 연구 주제로 인식이 되고 있으며, 여기에는 위에 언급한대로 가시광선으로 활성화되는 낮은 띠에너지(bandgap energy, E_g)를 갖는 반도체 광촉매의 경우 광부식 등의 안정성에 문제가 있으므로, 안정하고 효율이 좋은 반면에 띠에너지가 3.2eV 정도로 UV영역의 빛이 필요한 TiO₂ 광촉매의 개발 노력이나, 페로프스카이트(perovskite)나 델라포사이트(delafossite) 등의 새로운

성분/구조의 광촉매, 또는 TiO₂와 Ru계 화합물 활용 개발이 진행 중에 있다. 일부에서는 이 외에도 높은 효율과 안정성을 갖는 새로운 반도체 및 외부전압이 필요 없는 반도체합금들 개발, 광부식 감소 연구(ultra-thin layer 코팅), 그리고 다층 코팅 반도체 활용 등의 연구도 진행 중에 있다. 일례로 각종 금속성분(Pt, Co, Ni, Au 등)의 층을 이용하여 전하이동을 금속-용액 사이에서 일어나게 하는 방법들이 시도되었을 경우는 photoanode들의 부식이 매우 감소하는 경향을 얻기도 하였다[6]. 이러한 노력은 많은 연구진들에 의하여 진행되고 있으며, 일부 가시적인 결과가 확보되고 있다. 이러한 반도체 광촉매 연구와는 별도로 광부식 문제를 해결할 방법으로 metal complex를 촉매로 활용한 광전기화학적 시스템 연구가 병행되고 있기도 하다.

일반적으로 광촉매반응 수소제조에는 앞서 언급한 반도체에 요구되는 필요조건 외에 조촉매의 역할이 중요하다. 많은 반도체의 경우 수소발생을 위해서는 촉매를 반도체에 부가 할 필요가 있어 수소전극반응에 활성인 Pt등을 이용하고 있다 [8]. 더욱이, 금속산화물 반도체의 밴드 구조는 공유띠 상한이 물의 산화전위보다 충분히 아래에 (more positive potential) 있기 때문에 산소발생을 위한 과전압은 크지 않고, 촉매를 필요로 하지 않는다. 또한, 수소발생에 활성인 촉매, 특히 금속촉매는 수소와 산소의 반응에도 활성이 있기 때문에, 금속담지반도체 광촉매에 의해 물의 광분해를 행하면 역반응이 일어난다. 예를 들어, Pt를 담지한 광촉매를 수중에 현탁하여 광조사하여도 수소와 산소가 별개의 기포로서 촉매에서 발생하기 이전에 혼합되어, Pt에 접촉하여 반응하여 다시 물로 되어버리기 때문에 아무런 반응도 일어나지 않은 것처럼 보인다. 그러나, 밀이 평평한 용기에 Pt담지 반도체광촉

매를 갈아 채워 놓고 용액의 양을 표면이 젖어 있을 정도로 하여, 용기의 위에서 광조사 하면, 수소와 산소가 2:1 화학량론비로 생성된다 [8]. 이 방법은 조건이 미묘하여 물의 양이 너무 많아도 또는 너무 적어도 수소와 산소의 발생은 일어나지 않는다. 여기서 촉매를 NaOH 등의 조해성 전해질로 피복하여 수증기를 광분해하는 방법[9, 10]을 적용하여 활성이 있는 금속을 담지한 반도체 광촉매상에서의 물의 광분해가 비교적 용이하게 관측할 수 있게 되었다. Pt를 사용한 경우에도, 층간 화합물 반도체의 층간에 넣어 외부에는 부착하지 않는 노력을 하면 물의 광분해가 역반응을 일으키지 않고 진행하기도 한다[12].

광촉매를 수용액 중에 혼합하여도 물의 광분해가 일어날 수 있는 광촉매도 있다. NiOx 또는 RuOx는 수소-산소반응에는 거의 활성이 없지만 수소발생반응을 촉매하는 기능이 있다. NiOx에 의한 수소발생의 메카니즘에 대하여는 구체적인 연구결과가 보고되어 있다[11]. 최근에는 금속담지 반도체에서도 수용액에 고농도의 탄산염을 첨가하면 현탁상태에서도 역반응이 억제되어, 물의 광분해가 효율 높게 일어난다고 보고되어 있다 [13]. 이 반응의 구체적인 메카니즘은 아직 불확실하지만 반도체의 광흡수파장 보다 짧은 파장의 빛을 필요로 하는 것에서 탄산염의 광산화에 의한 과산화물의 생성과 그 광분해의 사이클이 포함되어 있다고 추정되어 지고 있다.

물의 광분해가 가능한 광촉매를 찾기 위하여 행하여진 많은 연구는 활성이 있는 금속을 담지한 반도체를 수중에 현탁하여 광조사하고 기상의 생성물을 분석하는 것이었다. 그러나 앞서 기술한 것과 같이 역반응이 일어나기 때문에, 많은 경우, 아주 적은량의 수소발생을 관측한 것에 불과하다. 그 중에는 산소발생의 확인도 하지 않고 수소발생

량을 가지고 물의 광분해에 대한 광촉매활성을 언급한 예도 있다 [14, 15]. 이러한 수소 발생의 확인은 광촉매중에 포함되어 있는 유기물 등이 물에 의해 광산화되어 나온 경우가 있으므로 주의해야 할 점으로 지적되고 있다. 특히, TiO₂의 광산화력은 강력하기 때문에 탄소와 같이 산화되기 어려운 물질도 물에 의해 산화될 수 있으므로 산화되어지는 것이 유기물이라고 제한할 수 없다. 역반응을 저지하여 물의 광분해를 관측할 수 있는 방법을 찾아야만 되지만, 의외로 이것이 많이 인식되어 있지 않은 경향이다.

최근에 많은 연구가 진행되고 있는 층상(layered) 및 층간(intercalated) 구조 화합물은 low dimensionality에 의한 고유의 전자 전달 성질을 갖고 있다. 대개 광촉매 반응 및 광전자 이동 연구에 주로 사용되는 이러한 물질은 두가지로 분류가 된다: 1) host 층이 반응을 위한 active site 인 경우 (e.g. 층상 titanates와 niobates), 2) 비활성인 경우 (e.g. clays). 후자의 경우는 활성물질은 층상구조 내에 intercalation되어 있다. 이러한 구조의 화합물은 최근에 많은 배일이 벗겨지고 있어 다양한 화합물이 알려져 있고, 또한 인위적인 조합이 가능한 상태이다[16]. 지금까지 알려진 물질들은 전이금속산화물형(K₄Nb₆O₁₇과 Ni-loaded K₄Nb₆O₁₇ (그림 1), CdS 혼합물, Pt-loaded/Ru(bpy)₃²⁺, KTiNbO₅, 그리고 AM_{n-1}Nb_nO_{3n+1}, A₂M_{n-1}B_nO_{3n+1} 등의 perovskite 계열), Clays (montmorillonite 내의 TiO₂, Fe₂O₃, 그리고 CdS와 ZnS 혼합물), 그리고 layered double hydroxides(LDHs) 등이 있다. 위와 같은 층상 산화물들은 주요 구조형태 변함없이 시스템 조성이 변화될 수 있기 때문에, 조성에 의존하는 acidity나 hydration을 변화시킬 수 있는 길을 제공할 수 있게 된다. 이러한 측면에서 페로프스카이트 계열이 octahedral 과 cubo-octahedral 내나 층간공간에 적당

한 양이온 선정이 가능하기 때문에 매우 유용한 것으로 알려져 있다. 또한 이러한 산화물들의 photon 흡수효율은 산화물 표면의 organic dye에 의해서 향상될 수 있으며, 여기에 따른 연구도 진행되고 있다.

이러한 반도체 산화물을 이용한 물분해 수소제조는 1970년대 초 전극을 활용하여 일본에서 처음으로 시도되어 주목을 받은 후(그림 2), 낮은 효율을 향상시키기 위하여 새로운 재료개발 연구가 꾸준히 진행되고 있다. 앞서 언급했듯이 현재까지의 효율은 다른 기술과 비교하여 매우 낮은 편이나, 환경친화적이고 대체에너지 사용이 가능하다는 궁극적인 수소생산 방법이라는 측면에서 볼 때, 장기적인 안목에서 그 중요성이 인식되어야 할 것으로 생각된다.

4. 참고문헌

1. Materials Science for Solar Energy Conversion Systems (C. G. Granqvist ed.), Pergamon Press, 2-6 (1991).
2. N. Getoff, "Photoelectrochemical and photocatalytic methods of hydrogen production : A short review", *Int. J. Hydrogen Energy*, 15(6), 407-471 (1990).
3. A. Fujishima, K. Hashimoto, and T. Watanabe, "TiO₂ Photocatalysis Fundamentals and Applications", BKC Inc., Tokyo, (1999).
4. K. I. Zamaraev and V. N. Parmon, "Potential Methods and Prospectives of Solar Energy Conversion via Photocatalytic Processes", *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 22(2), 261-324 (1980).
5. C. D. Jaeger, F. R. F. Fan, and A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 2592 (1980).
6. R. C. Kainthla and B. Zelenay, *J. Electrochem.*, 134, 841 (1987).
7. L. A. Harris and R. H. Wilson, "Semiconductors for Photoelectrolysis", *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 8, 99-134 (1978).
8. S. Sato and J. M. White, *Chem. Phys. Lett.*, 72, 83 (1980).
9. F. T. Wagener and G. A. Somorjai, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 5459 (1980).
10. S. Sato and J. M. White, *J. Catal.*, 69, 128 (1981).
11. K. Domen, A. Kudo, T. Ohnishi, N. Kosugi and H. Kuroda, *J. Phys. Chem.*, 90, 292 (1986).
12. K. Sayama, A. Tanaka, K. Domen, K. Maruya and T. Ohnishi, *J. Phys. Chem.*, 95, 1345 (1991).
13. K. Sayama and H. Arakawa, *J. Phys. Chem. Chem. Commun.*, 150 (1992).
14. J. C. Escudero, S. Cervera-March, J. Gimenez and R. Shimarro, *J. Catal.*, 126, 319 (1990).
15. K. E. Karakitsou and X. E. Verykios, *J. Phys. Chem.*, 97, 1184 (1993).
16. V. Bhat and K. Domen, *personal communication and articles in preparation* (Tokyo Institute of Technology), (2000).
17. N. Kinomura, N. Kumada and F. Muto, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2349 (1985).
18. A. Fujishima and K. Honda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 44, 1148 (1971) ; *Nature*, 238, 37 (1972).

<표. 1> Standard Electrode Potentials(E°) of Some Reactions Involving Water and Its Fragments in Aqueous Solutions [4]

	Reactions	E° (V)	ΔG°_{298} (kcal/mole)
1	$e_{aq} \rightarrow e^{-}$	-2.7	62
2	$H^{-} \rightarrow 1/2H_2 + e^{-}$	-2.251	51.93
3	$H^{\cdot} \rightarrow H^{+} + e^{-}$	-2.106	48.61
4	$O_2^{2-} \rightarrow O_2^{\cdot -} + e^{-}$	-1.8	42
5	$H^{-} \rightarrow H^{+} + 2e^{-}$	-1.125	51.93
6	$HO_2^{-} + 1/2H_2 \rightarrow H_2O_2 + e^{-}$	-1.0	23
7	$2OH^{-} + H_2 \rightarrow 2H_2O + 2e^{-}$	-0.828	19.1
8	$O_2^{\cdot -} \rightarrow O_2 + e^{-}$	-0.32	7.4
9	$HO_2^{\cdot} \rightarrow O_2 + H^{+} + e^{-}$	-0.13	3.0
10	$H_2 \rightarrow 2H^{+} + 2e^{-}$	0.000	0
11	$O^{\cdot}(g) + H_2O \rightarrow O_2 + 2H^{+} + 2e^{-}$	0.037	1.7
12	$HO_2^{-} \rightarrow O_2 + H^{+} + 2e^{-}$	0.338	15.6
13	$2OH^{-} \rightarrow H_2O + 1/2O_2 + 2e^{-}$	0.401	18.5
14	$H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2H^{+} + 2e^{-}$	0.682	31.5
15	$OH^{\cdot} + H_2O \rightarrow H_2O_2 + H^{+} + e^{-}$	0.72	17
16	$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^{+} + 4e^{-}$	1.228	113.4
17	$O_2 + 2OH^{-} \rightarrow O_3 + H_2O + 2e^{-}$	1.24	57.2
18	$H_2O_2 \rightarrow HO_2^{\cdot} + H^{+} + e^{-}$	1.5	35
19	$3H_2O \rightarrow O_3 + 6H^{+} + 6e^{-}$	1.511	209.3
20	$OH^{-} + H_2O \rightarrow HO_2^{-} + 2H^{+} + 2e^{-}$	1.706	78.76
21	$2H_2O \rightarrow H_2O_2 + 2H^{+} + 2e^{-}$	1.776	81.72
22	$OH^{-} \rightarrow OH^{\cdot} + e^{-}$	2.02	46.6
23	$O_2 + H_2O \rightarrow O_3 + 2H^{+} + 2e^{-}$	2.076	95.56
24	$H_2 \rightarrow H^{\cdot} + H^{+} + e^{-}$	2.106	48.61
25	$H_2O \rightarrow O^{\cdot}(g) + 2H^{+} + 2e^{-}$	2.421	111.7
26	$H_2O \rightarrow OH^{\cdot} + H^{+} + e^{-}$	2.8	65

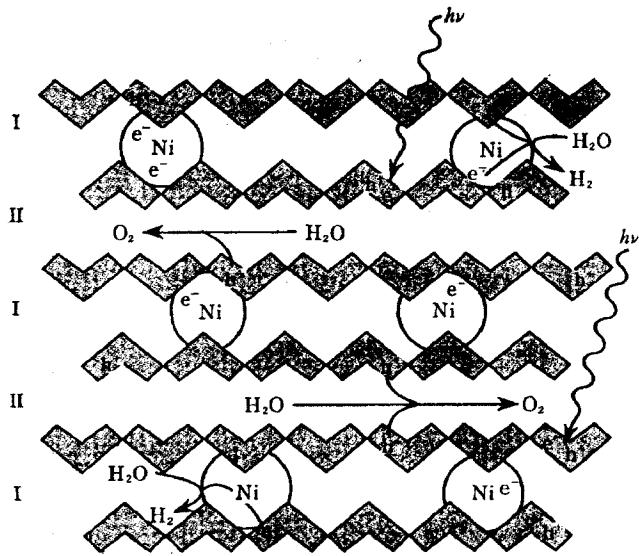


그림 1. Ni-K₄Nb₆O₁₇ 광촉매에 의한 물의 광분해[17]

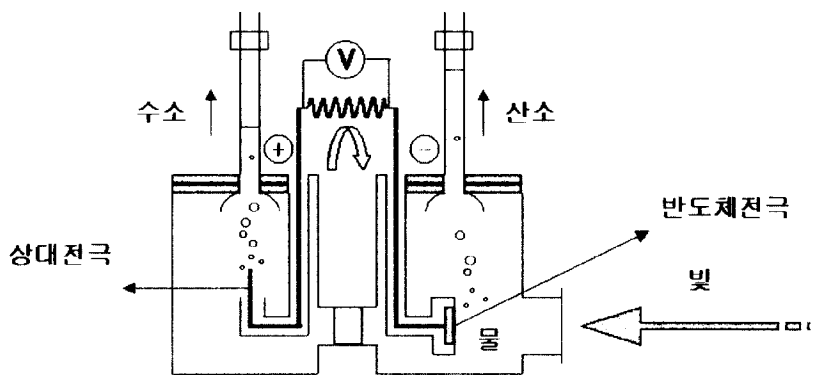


그림 2. 반도체 전극활용 물분해 수소제조 시스템 개념도[18]