

태양에너지를 이용한 수소제조

이태규[†]

(주)나노팩

Hydrogen Production by Water Splitting with Solar Energy

Tai Kyu Lee[†]

NANOPAC CO. LTD.

요 약

다양한 수소에너지의 생산방법 중에서 진정으로 청정하고 지속가능한 유일한 기술이 물로부터 수소를 획득하는 태양-수소제조 시스템이다. 태양에너지를 활용한 물로부터 수소생산 연구는 1979년 일본 동경대학의 Honda와 Fujishima 교수의 광전기화학적 방법이 성공적으로 제시된 이래로 매우 많은 연구가 진행되어 오고 있다. 이러한 관심은 가시광 광촉매 제조, 광전기화학전지 등의 개발을 유발하였으며, 융합기술의 하나인 바이오-광촉매 복합시스템 구성 등의 연구를 도출시켰다. 본 고에서는 이들 태양의 광에너지를 직접 활용한 물분해 수소생산 기술을 소개하였으나 태양열을 이용한 수소 제조기술은 포함시키지 않았다.
주요어 : 광화학적 물분해, 광촉매, 광전기화학, 바이오-광촉매, 태양-수소에너지

Abstract — Among several different hydrogen production technologies, solar hydrogen system for water splitting is the only clean and sustainable energy supplier. Hydrogen production by water-splitting utilizing solar energy has attracted considerable interest since the pioneering work of Honda and Fujishima in 1979, who discovered that water can be photo-electrochemically decomposed into hydrogen and oxygen using a semiconductor (TiO₂) electrode under UV irradiation. Most efforts to utilize solar ray lead to explore visible responding photocatalysts, PEC cells and other fusion technology like bio-photocatalytic conversion. In this paper, photon utilization technologies for water splitting have been briefly reviewed except solar thermal utilization technology.

Key words : Photocatalytic water-splitting, Photocatalyst, Photoelectrochemical (PEC), Bio-photocatalyst, Solar-hydrogen

1. 서 론

미래의 신재생에너지로 각광받는 수소의 생산방법으로는 화석연료의 개질, 물의 전기분해, 생물학적 방법, 열화학 사이클 이용, 천연가스 열분해 등을 열거할 수 있다. 그러나 이 방법들은 대체로 화석연료를 변환하거나 화석연료를 연소시키며 생산된 전기를 사용, 또는 고온의 열원을 필요로 하는 등의 2차적인 문제점들을 갖고 있다. 청정 수소에너지 생산을 위하여 연소 후 CO₂

나 공기오염물질의 배출을 유발하거나 이미 고급 청정 에너지인 전기를 사용한다는 것은 진정한 청정 지속가능 에너지로서의 수소생산과 일치하지 않고 있다. 특히 기존 화석연료들은 지구상의 매장량 개념에서는 채집수명이 제시되어 있다는 것이다. 따라서 화석연료의 개질이 아닌 지구상에 가장 많은 자원의 하나인 물로부터 수소의 제조가 가능할 경우에 진정한 지속가능한 신재생 에너지 획득이라는 의미를 지니게 됨은 명백한 사실이다. 이와 더불어 물로부터 수소생산을 위한 에너지를 태양에너지로 활용한다면 이것이야말로 진정한 의미의 청정 지속가능 무한한 에너지를 확보하는 것이라고 하겠다. 사실 태양에너지는 빛을 사용하느냐, 열을 활용하느냐의 적용기술에 따라서 앞에서 열거한 화석연료 개

[†]To whom correspondence should be addressed.
NANOPAC CO. LTD.
Tel: 031-203-6697
E-mail: tklee@nano-pac.com

질을 포함한 모든 수소생산 기술의 에너지원으로 사용될 수 있다. 표면온도가 약 6,000°C인 태양으로부터 조사(radiation)되는 일사량은 지구의 지표면에 도달하는 과정에서 대기중의 O, N, O₂, 그리고 O₃ 등의 흡수에 의한 손실을 거치면서 약 1000 W/m²(=1 sun이라 정의함) 정도가 평균밀도(power density)로 알려져 있다. 일반적으로 air mass, a/m=2(경도 30°일 경우, 이 일사량 중 700~920 nm 영역의 근적외선(near IR)이 23.5%를 차지하고, 400~700 nm까지의 가시광선이 44.4%를 차지하며, 315~400 nm까지는 2.7%를 차지한다고 알려져 있다. 태양열을 이용한 수소제조인 경우 반응온도와 열량에 적합하게 집광시스템을 구성하여 필요한 에너지를 활용하는 열화학적 변환시스템을 구성할 수 있으며, 경우에 따라서는 화석연료 전환시스템과 연계한 에너지 공급원으로도 적용할 수 있다. 한편, 태양빛을 직접 활용한 물분해 수소제조 기술로는 광화학적 변환(photocatalytic conversion) 또는 광전기화학적 변환(Photoelectrochemical conversion; PEC)공정을 설계할 수 있고, 태양빛을 간접적으로 활용하는 태양전지 연계 전기분해 기술(Electrolysis)을 고려할 수 있다. 그러나 태양전지를 활용하는 기술은 일반적으로 널리 알려진 전기분해기술과 주요기술은 동일하다고 할 수 있다. 이와 같이 태양에너지를 수소변환의 에너지원으로 활용하는 기술들은 앞에서 열거한 수소제조기술과 주요기술이 중복되는 경우가 대단히 많기 때문에 본 고에서는 태양광을 직접 사용하는 물분해 수소제조기술에 국한하여 소개하고자 한다.

지구상에 도달하는 밀도는 낮지만 막대한 태양에너지를 이용해 물을 직접 광분해 하여 차세대 청정 에너지원인 수소로 전환하고자 하는 기술은 자연계의 광합성 현상을 모방하는 가장 이상적인 지속가능하고 환경친화적인 수소생산 기술이다. 그러나 물이 스스로 빛을 흡수하여 분해가 가능한 스펙트럼 분포는 100~210 nm 영역으로, 이는 태양광 만에 의한 직접적인 물의 분해는 불가능함을 알 수 있다. 따라서 지표에 도달하는 태양 빛($\lambda \geq 315$ nm, $E \leq 3.96$ eV/hv)을 이용하여 물을 분해하기 위해서는 이에 필요한 에너지(redox potential, E°)를 공급하는 다른 물질(광촉매 또는 광감응물질)의 도움을 받아, 이의 응용시스템 구성이 필요함을 의미한다. 본 고에서의 소개기술의 핵심은 물로부터 수소를 생산하는 광화학 반응의 효율을 극대화할 수 있는 새로운 광촉매 물질의 개발과 시스템 기술의 확보에 있다고 할 수 있다.

2. 이론 및 방법

앞에서 기술한 바와같이 태양광을 이용하여 광화학적으로 물을 광분해하여 수소를 제조하는 기술을 보다 세

분하면 광전기화학적(PEC) 방법과 광촉매를 이용하는 방법으로 나눌 수 있다. 광전기화학적 방법에 사용되는 광전극물질도 연구 초창기부터 TiO₂라는 광촉매로서의 기능을 갖는 반도체 물질을 주로 사용하였다. 따라서 두 기술들은 시스템의 구성에 차이가 있을 뿐 물로부터 수소 발생 기본원리는 동일하다고 할 수 있다. 그러므로 두 기술을 동시에 이해할 수 있도록 우선 반도체 성질의 광촉매에 대한 개요를 소개하고자 한다. 이와함께 광촉매와 미생물을 연계한 연구분야의 기술을 간략하게 첨가하였다.

2-1. 광촉매 또는 광감응체

광촉매란 용어는 매우 광범위하게 사용되고 있어, 만족스럽고 일치된 정의를 찾아보기가 힘들다. 광촉매 용어 자체는 빛이 촉매로 작용하는 것 같은 어감을 주기도 하지만 사실은 광반응을 가속시키는 촉매(catalyst of photoreactions)를 지칭할 때 사용된다. 이는 매우 넓은 의미의 정의로서 광촉매가 되기 위해서는 일반적인 촉매로서의 조건을 만족시켜야 함을 암시한다. 즉, 광촉매는 반응에 직접 참여하되 자신은 소모되지 않아야 하며, 기존의 광반응에 다른 메커니즘 경로를 제공하여 반응속도를 가속시키는 역할을 한다. 광감응체(photosensitizer)란 용어가 광촉매(photocatalyst)란 용어와 뚜렷한 구별 없이 동일한 의미로 쓰이는 경우가 많으나 주로 광촉매가 좀 더 넓은 의미를 내포한다. 빛을 직접 흡수하여 다른 분자의 반응에 영향을 미치는 경우만을 광감응체라고 하지만 광촉매는 촉매가 직접 빛을 흡수하지 않는 경우도 포함한다.

촉자는 전체 광반응의 Gibb's free energy $\Delta G > 0$ 인 경우를 광감응 반응, $\Delta G < 0$ 인 경우를 광촉매 반응으로 구분하기도 한다. 이러한 정의에 따른다면 유기물질을 광분해 시키는데 사용되는 산화물계 반도체 물질은 광촉매로 분류되거나 동일한 반도체 물질이 물의 광분해 반응을 비롯한 여러 화학연료 광합성 반응에 사용될 경우 광촉매가 아닌 광감응체라고 불려야만 사실은 옳다. 본 글에서는 두 경우를 구분하지 않고 모두 광촉매라고 칭하기로 한다. 광촉매는 분자 상태로 용액 중에 존재하는 균일계 광촉매(예 : 각종 전이금속 착물)와 주로 반도체 물질로서 매질에 입자상으로 분산되어 있는 불균일계 광촉매로 분류할 수 있는 데, 여기서는 불균일계 광촉매만을 대상으로 다루기로 한다.

2-2. 반도체 광촉매의 원리

불균일계 광촉매는 대부분 반도체 물질이다. 반도체는 무기 고체화합물로서 이의 광화학적 활성을 설명하기 위해서는 우선 고체물질의 전자구조를 설명할 때 흔히 사용되는 띠이론(band theory)을 도입할 필요가 있다. 분

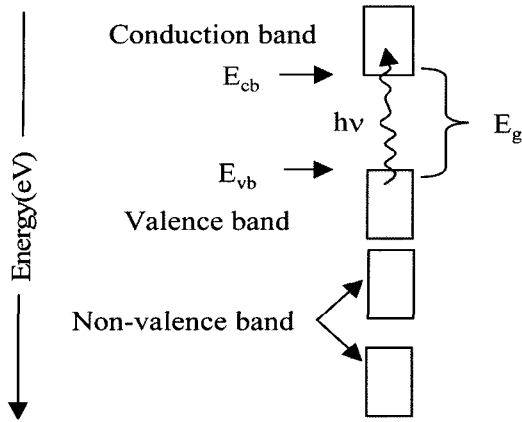


그림 1. 반도체의 에너지 띠구조.

자계도이론(molecular orbital theory)에 의하면 분자궤도(molecular orbitals)는 원자궤도(atomic orbitals)들의 선형 결합에 의해 표현될 수 있으며 구성 원자의 수가 증가할수록 분자궤도 간의 에너지 차이가 줄어든다. 고체를 구성하는 원자는 무수히 많으므로 분자궤도 간의 에너지 차이는 무시할 만큼 작아져서 결국 연속적인 에너지의 띠(band)를 형성한다. 이렇게 하여 형성된 띠와 띠 사이에는 전자가 점유할 수 없는 금지된 에너지 띠간격(band gap, E_g)이 존재한다. 그림 1에 반도체의 에너지 띠구조를 간략히 나타내었다. 반도체의 에너지 띠 중 전자에 의해 가득차게 점유된 가장 높은 에너지의 띠를 공유띠(valence band, VB), 전자에 의해 점유되지 않은 가장 낮은 에너지의 띠를 전도띠(conduction band, CB)라고 한다.

공유띠와 전도띠의 가장 높은 에너지 경계와 가장 낮은 에너지 경계를 각각 공유띠 가장자리(valence band edge, E_{vb})와 전도띠 가장자리(conduction band edge, E_{cb})라고 부르며 이들의 차이($E_{cb}-E_{vb}$)가 띠간격 에너지, E_g 에 해당한다. 반도체에 빛이 조사될 경우, 그 반도체의 띠간격 이상의 에너지를 갖는 광자($h\nu \geq E_g$)가 흡수되어 공유띠에서 전도띠로 전자여기(electron excitation)를 일으키고 이때 공유띠에는 정공(hole)이, 전도띠에는 전자(electron)가 생성되는데 이를 전자-정공쌍 생성(electron-hole pair generation)이라고 한다.

TiO₂와 같이 띠간격이 큰 반도체는 짧은 파장(400 nm 이하)의 빛만을 흡수하고 태양에너지의 대부분을 차지하는 가시광선을 흡수하지 못하는 반면, Si와 같이 띠간격이 작은 반도체는 가시광선을 흡수하여 여기될 수 있다. 이러한 반도체의 광여기(photoexcitation)가 빛에너지가 전기나 화학에너지로 전환되는 첫번째 단계이다. 그림 2에서 보는 바와 같이 금속 또한 빛을 흡수하여 여기되거나 전도띠 내의 에너지 준위가 연속적이어서 전자와 정

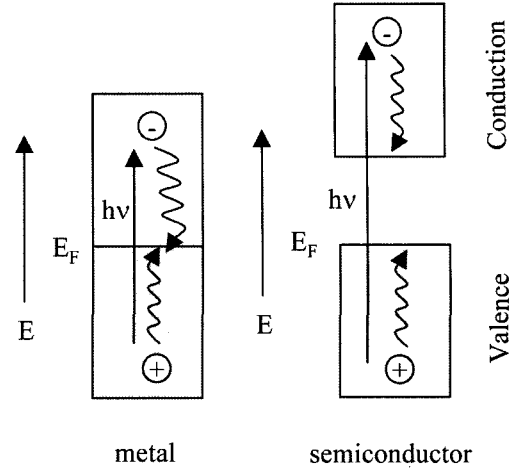
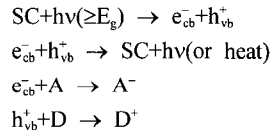


그림 2. 금속과 반도체의 광여기 기작.

공의 재결합이 엄청나게 빠르다. 이런 상황에서는 흡수된 빛에너지가 다른 형태의 에너지로 전환될 시간적 여유가 전혀 없다. 전자와 정공이 재결합할 때는 여분의 에너지가 다시 빛으로 방출되거나(fluorescence), 격자 진동(lattice vibration)의 열에너지로 변환된다. 그러나 반도체의 경우 에너지 띠간격이 존재하여 양쪽 띠 가장자리에 위치한 전자와 정공의 빠른 재결합을 막아준다.

결과적으로 반도체내의 전자와 정공의 일부는 재결합을 피해 표면으로 이동할 수 있을 만큼 충분히 긴 lifetime을 가지며 반도체의 표면에 흡착된 적절한 전자주개(electron donor) 분자(D)나 전자받개(electron acceptor) 분자(A)가 존재할 경우 전자 전이를 일으킨다. 이와 같은 반도체 광촉매(SC)를 이용한 광산화·환원 반응의 일반적 경로를 아래 반응식으로 나타내었다.



반도체를 광산화·환원반응에 이용하는 방법은 크게 두 가지가 있는데 광전기화학전지(photoelectrochemical cell)를 이용하는 것과 분산된 반도체 입자나 콜로이드 형태를 이용하는 것이다.

광전기화학 셀에서는 반도체를 광전극(photoanode)으로, 백금과 같은 금속전극을 상대전극(counter electrode/cathode)으로 주로 사용한다. 반도체 전극을 사용할 경우 반도체/액체 계면에서 전하이동 평형을 이루기 위하여 전자전이가 일어나고 이 결과 반도체 내의 에너지 띠가 휘는 띠굽음(band bending)이 일어난다. 에너지 띠의

공급은 표면부분(공간 전하층 : space charge layer)에만 국한되고 반도체의 광흡수 또한 주로 표면부분(광투과 깊이 이내)에서 일어난다. 따라서 반도체 전극의 광여기에 의해 생성된 전자/정공쌍은 표면부분에 형성된 전위사면을 따라 서로 반대 방향으로 분리되며(n-형 반도체의 경우 전자는 반도체 내부로, 정공은 고체액체 계면으로), 이 결과 전자/정공의 재결합을 최소화시킬 수 있다. 반도체 전극에서의 띠공급은 빛에너지의 전환을 실제적으로 가능하게 하는 아주 중요한 의미를 갖는다. 반도체 계면으로 이동한 정공은 용액속의 전자주개 분자(D)와 반응하여 산화 반응을 일으키고 반도체 내부로 이동한 전자는 외부회로를 지나 상대전극에서 전자받개 분자(A)와 환원 반응을 일으킨다. 광전기화학 셀에서는 광산화 반응과 광환원 반응이 각각 셀의 다른 전극에서 분리되어 일어나므로 생성물의 분리가 용이하다.

반도체 입자의 suspension 또는 콜로이드 상에서의 광산화·환원 반응은 입자 표면에서 동시에 일어나며 입자 하나를 미세한 광전기화학 셀로 볼 수 있다. 반도체 광촉매의 결정 입자 크기를 반경 약 10 nm 이하로 줄이면 전하이동체(charge carrier)는 양자역학적으로 마치 상자안에 갇힌 입자(particle-in-a-box)처럼 행동하게 되는 특이한 현상이 관찰된다. 이런 양자 효과로 말미암아 띠간격이 증가하게 되고 band edge가 이동하여 보다 높은 산화 환원 전위를 형성하게 된다(그림 3).

따라서 양자크기(Quantum-size; Q-size)의 반도체 입자에서, 증가된 열역학적 구동력은 normal Marcus 영역에서 계면 전하전이 속도상수를 증가시킬 것으로 기대된다. 양자크기로 만들어진 반도체 광촉매는 광반응의 속도제한단계(rate limiting step)가 전하전이 반응일 경우 광효율(photoefficiency)을 향상시킨다. 이와같은 반도체

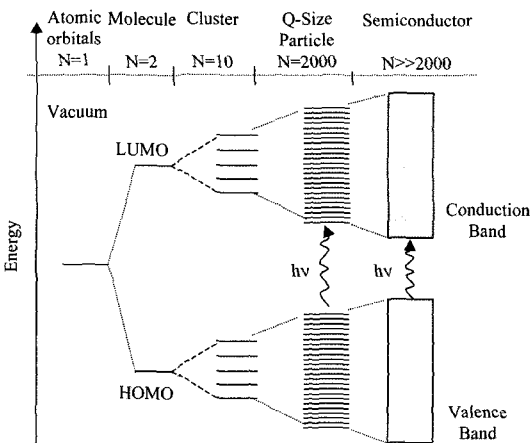


그림 3. 양자크기의 반도체 광촉매가 나타내는 띠간격 증가.

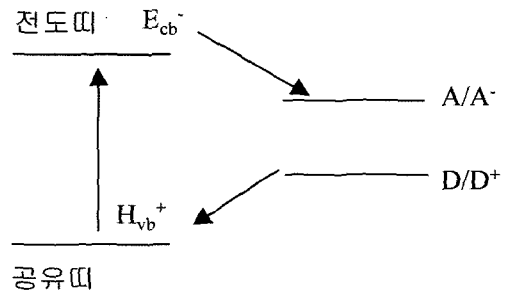


그림 4. 반도체 계면에서 전자전이(광산화 환원반응)가 일어나기 위한 열역학적 조건.

광촉매 반응의 양자 효과는 많은 연구 결과들에서 공통적으로 발견되고 있다. 그러나 몇몇 다른 연구결과에 의하면 양자크기의 반도체 광촉매는 bulk 상태의 반도체 광촉매보다 광효율이 떨어진다고 보고되기도 한다. 반도체 광촉매의 조건으로서 세 가지를 꼽을 수 있다. 첫 번째 조건은 계면 전자전이의 열역학적 가능성이다. 반도체 광촉매 표면에서 전자전이가 일어나려면, 띠 가장자리(E_{cb} 와 E_{vb})와 용액 속 산화 환원 전위의 상대적 위치가 매우 중요하다.

그림 4에 보인 바와 같이 전자받개 분자(A)의 환원 전위는 E_{cb} (전도띠)보다 양전위를 가져야 하며 전자주개 분자(D)의 산화 전위는 E_{vb} (공유띠)보다 음전위를 가져야 한다. 즉, 원하는 반응의 산화 환원 전위가 띠간격 내에 위치하여야만 특정 반도체가 광촉매로서의 열역학적 조건을 만족하는 것이다. 일반적으로 띠간격이 클수록 정공과 전자의 산화 환원 반응에 대한 구동력이 커지는 장점이 있으나 높은 에너지의 광자가 요구되므로 태양광을 효율적으로 이용할 수 없다는 단점이 뒤따른다. 반대로, 띠간격이 작으면 태양광을 좀 더 많이 흡수할 수 있으나 산화 환원 반응에 대한 구동력이 떨어진다. 반도체 광촉매의 두 번째 조건은 반도체의 화학적, 광화학적 안정성이다. 몇몇 반도체는 산, 염기에 대하여 화학적으로 매우 불안정하여 광촉매로 쓰이기에는 부적절하다. 또한, 반도체 격자 내에 생성된 전자와 정공은 때로 격자를 이루는 양이온이나 음이온과 반응하여 반도체를 광화학적으로 부식(photo corrosion)시킨다. 이러한 점에 있어서 반도체 광촉매로 가장 널리 쓰이고 있는 이산화티타늄(TiO_2)이 다른 반도체 물질에 비하여 월등하여 화학적, 광화학적으로 매우 안정하다. 마지막 조건은 광촉매의 태양광 이용이다. 일반적으로 광촉매로 널리 쓰이는 산화물계 반도체는 띠 간격이 넓어 태양광을 효율적으로 흡수할 수 없다. 가시광선을 흡수하여 광활성을 보이는 광촉매의 개발은 이 분야 연구의 핵심이다.

2-3. 반도체 광촉매의 종류

2-3-1. 금속산화물

현재 개발되어 있거나 실제 응용 및 상업화에 이용되고 있는 대부분의 반도체 광촉매는 금속산화물 계통으로서 TiO_2 (3.2 eV), WO_3 (2.8 eV), SrTiO_3 (3.2 eV), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (2.2 eV), SnO_2 (3.5 eV), ZnO (3.2 eV) 등이 있다. 또한, 금속황화물 계통인 CdS (2.4 eV), ZnS (3.6 eV), MoS_2 (1.2 eV) 등도 반도체 광촉매로서 연구되고 있다. 여기서 광호 안의 값은 띠간격, E_g 를 나타낸다.

앞에서 기술하였듯이 일반적으로 반도체 광촉매가 가져야 할 조건은 산화·환원시키고자 하는 물질의 산화·환원 전위가 띠간격 영역안에 존재해야 한다는 점과 장시간 광반응 중에도 안정해야 한다는 것이다. 이런 점으로 볼 때 금속황화물 반도체는 일반적으로 광부식이 쉽게 발생하는 등 안정도가 떨어지는 단점이 있다. 다양한 형태를 지닌 철산화물($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-FeOOH}$, $\beta\text{-FeOOH}$, $\delta\text{-FeOOH}$, $\gamma\text{-FeOOH}$) 역시 경제성은 있으나 광부식이 쉽게 발생하므로 적절치 못하다. ZnO 의 경우 용액 속에 존재할 때 ZnO 표면에서 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 를 형성하여 일정 시간 후에는 비활성화되고 산에 약한 단점이 있다. 반면 TiO_2 는 광부식이나 화학적 부식에 대해 안정하며, 인체에 무해하고, 가격이 저렴하다는 경제적인 강점을 가지고 있다. 뿐만 아니라 산화물 반도체의 광산화 반응 활성도에 있어서도 TiO_2 (anatase) > TiO_2 (rutile) > ZnO > ZrO_2 > SnO_2 > V_2O_5 의 순으로, TiO_2 가 가장 큰 활성도를 보이고 있다. 이러한 여러 가지 측면에서 TiO_2 는 광촉매로서 우수한 특성을 지니고 있어 현재까지 가장 광범위하게 사용되고 있고 실제적 응용 측면에서는 TiO_2 가 거의 유일한 광촉매로 인식되고 있다. 그러나 실제 태양광 스펙트럼의 약 5%에 불과한 자외선 흡수에 의해서만 활성을 갖는 단점을 극복하고 약 40~50%에 이르는 가시광을 흡수, 활성을 나타내는 새로운 또는 개선된 광촉매가 요구된다.

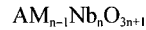
2-3-2. 페로프스카이트(Perovskite) 화합물

물을 분해하여 산소와 수소를 생성시키는 반응에 있어서, 최근 TiO_2 반도체 광촉매보다 활성이 매우 우수한 층상구조의 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 광촉매가 개발되었다. 층상구조의 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 광촉매는 기존의 산화물 반도체(TiO_2 , SrTiO_3)들과 다른 구조의 반응 활성을 가지고 있는 것이 특징이며, 매탄올과 같은 정공 소비제를 첨가할 경우 수소 발생속도는 매우 높게 나타난다. 층간을 이용하여 물을 산소와 수소로 분해하는 새로운 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 광촉매의 발견은 광촉매 연구분야에 활력소가 되고 있다.

이온 교환이 가능한 층상 구조를 가진 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 에 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 전구체를 담지시켜 산화·환원 처리하면 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 광촉매의 A층에 약 5 Å의 Ni가 도입되어 지

고, B층에는 Ni가 도입되지 않는 구조를 형성한다. UV광이 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 광촉매에 조사되어지면, 광촉매는 UV광을 흡수하여 e와 h⁺를 생성한 다음 서로 다른 성질을 가진 두 층에서 물을 분해하는데, A층에서는 Ni로 이동한 e와 물이 반응하여 수소가 발생하고 B층에서는 물과 h⁺이 반응하여 산소가 생성된다. $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 광촉매는 기존의 물분해 산화물 광촉매와는 다른 활성위치, 즉 층간에서 산화·환원 반응을 발생시키며 그 성능이 훨씬 우수하다.

전이금속 전구체를 담지시킨 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 촉매가 광촉매적 성질을 가진다고 보고된 이후 Niobium계 층상 페로프스카이트 화합물들의 광촉매적 성질 및 물성에 관한 연구가 활발히 진행되어져 오고 있다. Niobium계 이온 교환성 층상 페로프스카이트(Ion-exchange layered perovskite)의 일반식은 다음과 같다.



여기서 A는 알칼리 금속, M은 알칼리 토금속 또는 알칼리 금속, n은 $2 \leq n \leq 7$ 로서 나타난다. 위 식을 기준으로 하여 Niobium계 층상 페로프스카이트 화합물을 살펴보면 $\text{KLa}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, $\text{PbLaNb}_2\text{O}_7$, $\text{CsLaNb}_2\text{O}_7$, $\text{KCa}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10}$, $\text{RbCa}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10}$, $\text{CsCa}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10}$, $\text{KSt}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10}$, $\text{KCa}_2\text{NaNb}_2\text{O}_{13}$ 등이 있다.

2-3-3. 제올라이트 광촉매(Zeolite photocatalyst)

제올라이트는 미세 다공질 결정성 무기물로서 여러 가지 크기의 유기분자들과 착물을 이루거나, 흡수할 수 있다. 그 입자의 크기는 0.1~10 μm이며, 규칙적이며 주기적인 채널과 동공을 가지고 있다. 유기물과 제올라이트가 착물을 형성할 때 제올라이트 결정의 내부와 외부에 모두 형성될 수 있다. 제올라이트 내부에 착물을 형성한 경우는 guest 물질이 채널이나 동공으로 확산되어 일어나며 크기와 모양이 선택적이다. 제올라이트를 활용하는데 가장 중요한 역할을 하는 것은 전하를 띠거나 중성 화학종을 선택적으로 제올라이트의 빈 공간에 넣을 수 있다는 특이한 구조 때문이다. 즉, 제올라이트는 SiO_2 와 AlO_2 의 사면체가 삼차원 공간 내에서 서로 산소를 공유하면서 다양한 구조가 생성되는데, 이때 각 AlO_2 로 인하여 하나의 음전하가 생성된다. 이러한 사면체가 연결되는 방법에 의하여 선형 혹은 유사선형구조를 갖는 4.2~7.4 Å 크기의 채널이 형성되거나 직경 6.4~12 Å인 주머니(cage) 모양의 구멍과 2.3~13 Å 크기인 창(windows)이 형성된다. 제올라이트의 골격을 구성하는 원소인 Al과 Si을 Ga, Ge, B, P 및 여러 전이 금속 등의 다른 원소로 대체함으로써 소위 AlPO_4 나 SAPO 계열의 분자체가 합성 보고되었으며, 다양한 종류의 원자, 이온으로부터 금속-금속-금속 복합체(cluster), 배위화합물 및 유기 금속

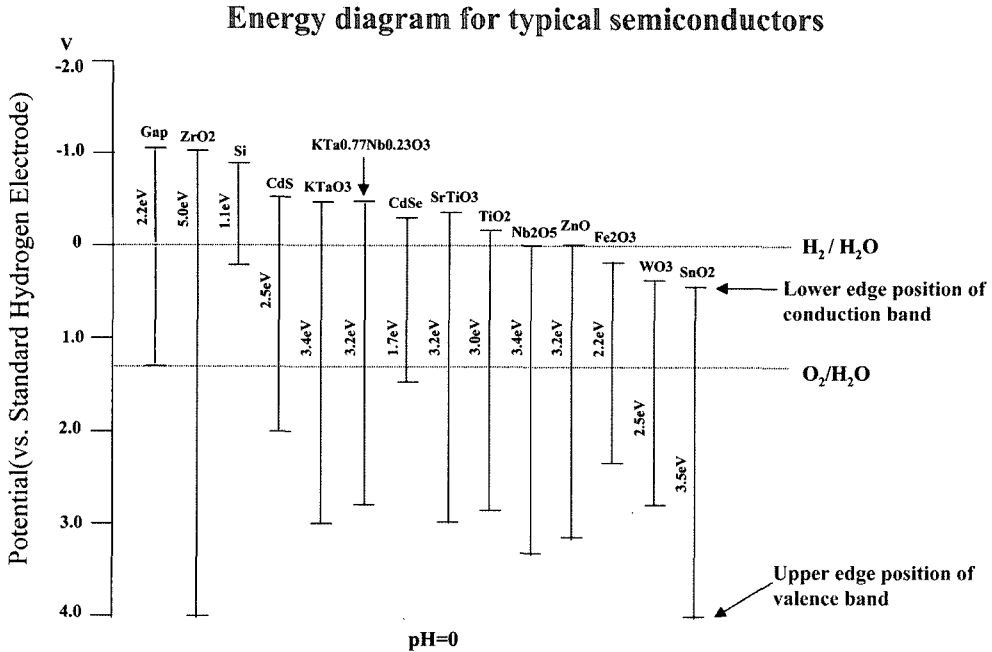


그림 5. 광촉매의 에너지 다이어그램.

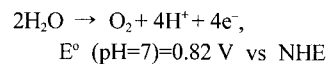
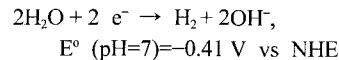
화합물 등을 제올라이트의 동공 내에 들어 세울 수 있다. 최근 제올라이트 동공 내에 광활성을 갖는 guest 물질을 포접하여 빛을 조사하면 선택적 광촉매 반응을 일으킬 수 있다는 연구가 보고되고 있다. 제올라이트 구조 내에서의 광여기 전자전달 과정은 host와 guest 사이의 구조적 관계 및 화학적 상호작용, Si:Al비, 교환 가능한 양이온의 전하와 위치, 전자주개-받개 역할을 하는 구조적 결함, 전하분포에 의한 전자장 구배 등 여러 가지 인자들의 영향을 받는다. 제올라이트 광촉매를 이용한 물분해 반응, 이산화탄소 환원 반응 등이 시도되고 있지만 아직은 효율이 매우 낮은 단계이다.

3. 물분해 수소발생 원리

3-1. 광촉매 활용

물을 수소와 산소로 분해하는데는 열역학적으로 pH=7에서 물을 산화시켜 산소가 생성되는데 $E^{\circ} \geq +0.82$ V, 물을 환원시켜 수소를 생성시키는데 $E^{\circ} \leq -0.41$ V가 요구된다. 이는 광촉매 활용 시스템에서는 전도띠와 공유띠의 위치가 적절하며(Nernst식에 의한 용액 pH에의 의존성), 띠틈간격에너지가 1.23 eV(per electron transfer)이상인 광촉매는 기본적으로 활용가능함을 나타낸다. 이러한 시스템의 구성전극에 사용되는 매개체인 광촉매는 반도체 성질의 물질로서 자신이 보유하고 있는 고유의 띠틈

격 에너지 이상의 빛을 흡수하면 들뜬 상태로 여기되어 전자-정공의 전하쌍을 생성되는 활성화 상태를 거치는 물질을 말한다. 이를 그림 5로 나타내면 다음과 같다. 즉, 주어진 pH에서 물의 산화/환원 에너지 level은 각각의 반도체의 두 에너지 level 안에 위치하여야 열역학적으로 모순이 없는 반응이 진행된다. 따라서 전해액의 pH 조절은 사용하고자 하는 광촉매의 특성에 따라서 요구될 수도 있다. 광여기에 의한 물분해 수소제조공정에서 가장 어려운 부분이 수소의 생성과정은 두 전자과정인 반면에 산소는 네 개의 전자를 필요로 한다는 것이다.



따라서 열역학적으로 가장 잘 일어날 수 있는 물분해 반응은 다전자이동반응으로 하나의 전자가 이동하는데 1.23 eV를 필요로 한다. 이는 파장이 1008 nm 이하의 photon들이 최소 보유하는 에너지이다.

n형 반도체는 수용액 중에 담그면 전도띠에서 용액에 전자가동이 일어나는데, 이 때 반도체내의 전자밀도가 작기 때문에 표면에서 수백nm 이상에 걸쳐서 공간전하층(space charge layer)이 형성된다. 이것에 따라서 표면에서 내부로 전위구배가 발생하여 전도띠와 공유띠도 구

배를 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 TiO_2 는 E_g 가 3.0~3.2 eV로 태양광의 3% 내외인 388 nm 이하 파장을 사용할 수 있는 것이다(유기물 분해의 경우 anatase형이 rutile 형태보다 일반적으로 효율이 좋은 이유는 anatase형 CB의 위치가 -0.2 V로 분해반응에 주요한 superoxide(O_2^-)를 산소로부터 환원하여 만들 수 있기 때문이다). 그러나, 알려진 태양광의 스펙트럼을 이용하여 분포함수로 계산한 결과에 따르면, 가능한 one-photon 과정의 경우 최대효율이 40% 정도로 계산되는데, 이는 ≥ 700 nm 이상의 파장에서 가능한 것이고, 300~400 nm 영역에서는 최고의 일사조건에서 10% 정도라고 조사되었다. 이러한 결과들로 종합해보면 이 기술의 가능성은 매우 높으며, 단지 빛흡수 영역의 증대와 이에 따른 효율증대 그리고 장기

Table 1. Standard electrode potentials (E°) of some reactions involving water and its fragments in aqueous solutions.

Reactions	E° (V)	ΔG_{298}° (kcal/mole)
1 $e_{aq}^- \rightarrow e^-$	-2.7	62
2 $\text{H}^+ \rightarrow 1/2\text{H}_2 + e^-$	-2.251	51.93
3 $\text{H}^+ \rightarrow \text{H}^+ + e^-$	-2.106	48.61
4 $\text{O}_2^{2-} \rightarrow \text{O}_2^- + e^-$	-1.8	42
5 $\text{H}^+ \rightarrow \text{H}^+ + 2e^-$	-1.125	51.93
6 $\text{HO}_2^- + 1/2\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + e^-$	-1.0	23
7 $2\text{OH}^- + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2e^-$	-0.828	19.1
8 $\text{O}_2^- \rightarrow \text{O}_2 + e^-$	-0.32	7.4
9 $\text{HO}_2^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}^+ + e^-$	-0.13	3.0
10 $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2e^-$	0.000	0
11 $\text{O}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^-$	0.037	1.7
12 $\text{HO}_2^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}^+ + 2e^-$	0.338	15.6
13 $2\text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2 + 2e^-$	0.401	18.5
14 $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^-$	0.682	31.5
15 $\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^+ + e^-$	0.72	17
16 $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^-$	1.228	113.4
17 $\text{O}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2e^-$	1.24	57.2
18 $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}^+ + e^-$	1.5	35
19 $3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6e^-$	1.511	209.3
20 $\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HO}_2^- + 2\text{H}^+ + 2e^-$	1.706	78.76
21 $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^-$	1.776	81.72
22 $\text{OH}^- \rightarrow \text{OH}^- + e^-$	2.02	46.6
23 $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2e^-$	2.076	95.56
24 $\text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{H}^+ + e^-$	2.106	48.61
25 $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2e^-$	2.421	111.7
26 $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^- + \text{H}^+ + e^-$	2.8	65

사용을 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. Table 1에 나타나 있는 값들은 pH=0(H^+)와 pH=14(OH^-)의 경우이다. 그러나 $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + 1/2\text{O}_2$ 의 경우에는 H^+ 이온이 포함되어 있지 않으므로 pH에 관계없이 1.23 V로 변함이 없다.

3-2. 반도체 광촉매의 활성 측정

일반적으로 광화학 반응의 효율을 정량적으로 기술하기 위해 사용되는 개념이 반도체 광촉매를 이용한 반응에도 동일하게 적용된다. 화학양론이 분자의 개수 개념(mole 개념)에 기초를 둔 것 같이, 광반응의 양론은 빛의 입자성에 근거하여 광자(photon) 하나를 반응물 분자 하나와 같이 다룬다. 따라서 조사한 빛의 양을 광자의 개수(einstein : 광자 1 mole)로 표시하며 광반응의 효율을 양자수율(quantum yeild, Φ)로 나타낸다.

$$\Phi = \frac{\text{광반응결과생성된분자개수(mole)}}{\text{흡수된광자개수(einstein)}} = \frac{d[P]/dt(\text{mole} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1})}{I_{\text{abs}}(\text{einstein} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1})}$$

실험적으로 양자수율을 구하기 위해서는 I_{abs} 를 측정해야 하는 데 이는 주로 화학광량계(chemical actinometer)를 이용하여 수행한다. 화학광량계는 양자수율이 정확히 알려져 있는 표준 광반응의 반응속도를 측정함으로써 I_{abs} 를 역으로 계산해내는 방법이다. 흔히 쓰이는 화학광량계로는 ferrioxalate($\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$), uranyl oxalate($\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4$) 등이 있으며 photochromic 유기화합물이 사용되기도 한다. 불균일계 반도체 광반응에서 정확한 양자수율을 구하는 일은 현실적으로 매우 어려운데 이는 불균일계 시스템에 조사되는 빛의 일부가 입자에 의해서 산란되기 때문이다. 따라서 대부분의 반도체 광촉매 반응에 대하여 보고되는 양자수율은 '겉보기 양자수율'이고 이는 흡수된 빛의 양(I_{abs})에 기초하는 것이 아니라 조사된 빛의 양(I_{inc})에 기초한다. 흡수된 빛의 양은 조사된 빛의 양보다 항상 작으므로 반도체 광촉매 반응의 '겉보기 양자수율'은 진짜 양자수율의 하한선(lower limit)이라고 볼 수 있다.

대부분의 반도체 광촉매 반응은 양자수율이 매우 낮아서 보통 몇% 미만에 그치고 있다. 광여기에 의해 생

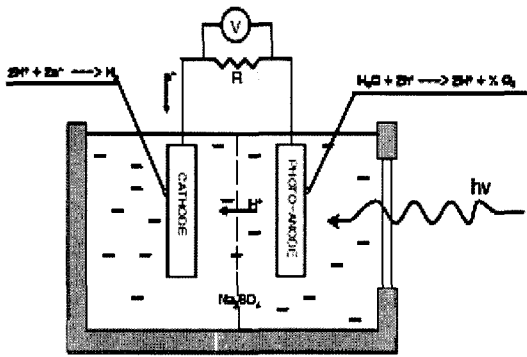


그림 6. PEC 전지기술에 의한 물분해 개념도.

성된 전자/정공쌍은 대부분 격자 내에서 재결합하여 아무런 화학반응을 일으키지 못하고 적은 부분만이 계면으로 이동하여 전자전이를 일으키는 것이다. 낮은 양자수율은 반도체 광촉매 응용의 가장 치명적 약점으로 지적되고 있으며 광촉매 연구의 가장 큰 핵심은 양자수율을 높이는 것이다.

반도체 광촉매의 광화학적 평가기술의 핵심은 바로 양자수율을 측정하는 것이며 이는 동일한 광촉매에 대하여도 측정하고자 하는 광반응의 종류, 반응조건(촉매량, 빛의 파장, 초기 농도, 온도, 광량 등)에 따라 큰 차이를 보인다. 이는 수소생산 광화학시스템에도 정확하게 적용되는 것으로 현 단계에서는 물분해 수소제조가 효율이 낮은 이유의 하나이다.

3-3. PEC 전지^{III}

PEC 전지는 널리 알려져 있는 태양전지와 유사하지만 PEC는 전자의 이동을 전기생산으로 유도하지 않고 직접 물의 환원에 의한 수소생산에 활용한다는 차이가 있다. 그림 6에서 보는 바와 같이 TiO₂와 같은 반도체 성질의 물질로 만들어진 광전극과 상대전극으로 구성되어 있다. 광전극은 태양광을 흡수하여 전자-정공의 전하

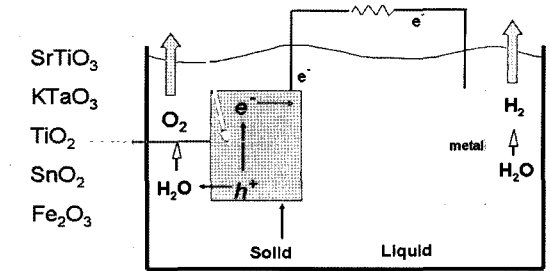
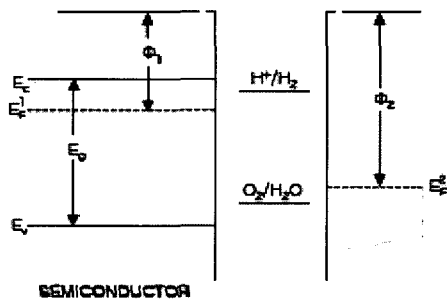


그림 7. PEC 전지 구성 기능에.

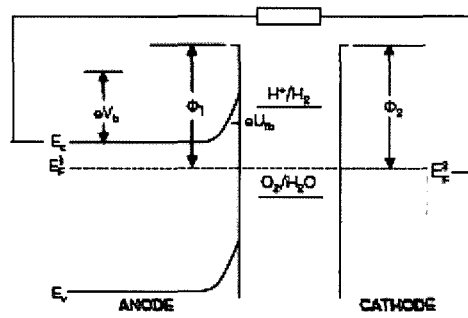
쌍을 생성할 수 있으며 상대전극과는 외부회로로 연결되어 있다. 두 전극은 수용액 전해질과 접촉하게 된다. 두 전극에서는 광전극에서 발생하는 전하의 흐름으로 인하여 각각의 전극에서 산화와 환원반응이 유발된다. 예를 들어 광전극 물질이 n형 반도체일 경우에는 광전극에서는 산화반응이 일어나 물로부터 산소가 발생되고, 상대전극에서는 환원반응이 유발되어 수소가 발생된다. 그러나 광전극이 p형 반도체로 구성되면 환원반응으로 인해 수소가 생성되고 상대전극에서는 산소가 발생한다.

그림 7에 실제 광전극 구성이 가능한 물질을 간략히 소개하였으며 수소생성, 산소생성 전극을 나타내었다.

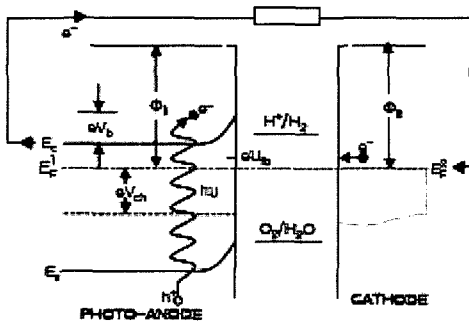
PEC전지의 광전극(n형 반도체의 경우)과 상대전극의 에너지 상태는 서로 다른데(그림A) 외부회로를 통해 두 전극이 전해질 내부에서 서로 접촉하게 되면 일함수가 낮은 반도체물질에서 일함수가 높은 금속전극 쪽으로 일함수가 같아질 때까지 전자 이동이 일어나게 되고, 이런 전자 이동은 전해질과 접촉하고 있는 반도체전극 표면의 전위가 달라지게 하여 띠굽음 현상을 유도한다(그림B). 이때, 광전극이 태양광을 흡수하게 되면 공유띠(valence band)의 전자가 전도띠(conduction band)로 들



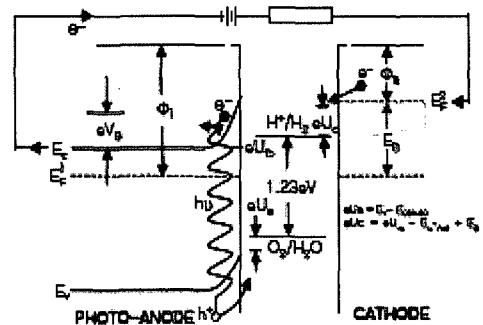
A. INITIAL CONDITION (NO CONTACT)



B. GALVANIC CONTACT (DARK)



C. GALVANIC CONTACT (LIGHT)



D. GALVANIC CONTACT (LIGHT+ ANODIC BIAS)

뜨게 되는데, 이 들뜬 전자는 결합띠의 정공과 재결합하는 대신 반도체물질 표면의 띠꺾음에 의해 생긴 전위차 때문에 반도체물질 내부와 외부회로를 통해 금속전극으로 이동하여 환원반응에 참여하고 결합띠의 정공은 전해질에 포함된 환원물질을 산화시킨다. 이런 PEC 전지의 가장 큰 장점은 들뜬 전자, 정공의 재결합의 억제로 광 효율이 증가하고 각기 다른 전극에서 산화, 환원반응이 일어나기 때문에 생성물의 분리가 필요하지 않으며 시스템이 단순한 것이다.

PEC전지의 반도체(n형) 전극이 태양광을 흡수하여 생성되는 여기된 전자는 반도체 표면에서의 띠꺾음에 의해 정공과의 재결합이 억제되면서 외부회로를 통해 반대전극으로 이동하게 된다. 이 때 전하의 이동현상은 전극과 전해질의 접촉에 의해 페르미 에너지준위의 평형이 이루어지면서 형성된 공간전위층과 이 때 만들어진 전기장(전하의 재결합을 억제하며 반대전극으로 이동하게 하는 추진력)에 의해 이루어지며 전자는 반도체내부로 이동하여 후접점(back contact)을 통해 외부회로로 흘러 반대전극으로 흘러가 환원반응에 참여하고 결합띠의 정공은 반도체 표면으로 이동하여 물의 산화반응에 참여한다.

PEC전지에서는 띠꺾음 현상에 의해 만들어진 전극 표면의 전위차 때문에 전자와 정공의 재결합이 억제되면서 분리가 효율적으로 이루어져 광효율이 높고 광산화, 환원반응이 각기 다른 전극에서 일어나기 때문에 생성물의 분리가 용이하다. 광화학반응에 활성을 보이는 반도체물질을 일반적으로 광촉매로 분류하고 있으며 이런 광촉매를 용액에 분산시키거나 콜로이드 형태로 사용할 경우 광촉매 입자표면에서 산화, 환원 반응이 동시에 일어나며 수소와 산소가 발생한다.

산화전극인 반도체(n형) 물질이 띠 간격보다 큰 에너지의 빛 에너지를 흡수하면 결합띠의 전자가 전도띠로

들뜨게 되는데 이 들뜬 전자의 전위가 수소 발생 에너지준위보다 높으면 수소를 얻을 수 있다. 물로부터 수소발생 전위는 전해질과 전해질의 산도에 따라 달라지며 pH=0의 수용액에서 표준수소전극 대비 0의 전위를 갖는다. 띠 간격을 갖는 대부분의 반도체 물질은 빛을 받으면 전자를 들뜨게 하지만 전도띠의 에너지 준위가 수소발생 에너지준위보다 양의 전위를 갖기 때문에 외부에서 추가로 전압을 인가해주지 않으면 물 분해를 통한 수소생산이 어렵다(그림 C, D).

앞서 2-4절에 언급한 것과 같이 물을 분해하여 수소를 생산하기 위해서는 열역학적으로 최소한 1.23 eV의 에너지가 필요하고 이것은 다전자이동(multi-electron transfer) 반응이다. 대부분의 반도체표면에서 정공쌍에 의한 산화반응에 의해 산소가 발생하는 산화반응에는 실제로 0.6 eV 정도의 과전위가 필요하게 된다. 그래서 PEC 전지의 광전극으로 사용되는 반도체 물질은 최소한 1.8 eV 이상의 띠간격을 가지면서 일정 산도의 수용액에서 물 산화환원 에너지 준위가 이 반도체의 결합띠, 전도띠의 에너지 준위 안에 위치해야 수소를 생산할 수 있다. 태양광을 이용하여 물을 분해하여 수소를 효율적으로 생산하기 위해서는 반도체의 에너지 준위가 물의 산화환원 에너지 준위를 포함해야하고, 가시광선 영역의 태양광을 흡수할 수 있는 띠간격을 가져야하며 수용액 전해질에서 안정해야한다. 현재 대부분의 반도체 물질은 동시에 위의 세 가지 조건을 만족시키지 못하기 때문에 단일 반도체물질로 태양광을 이용해 수소를 생산하는 것이 어렵다. 태양광을 효율적으로 흡수할 수 있는 반도체 물질의 전도띠를 음의 방향으로 이동시키기 위해 첨가제를 사용하거나, 화합물 반도체를 만들어 에너지 요구를 충족시키려는 연구가 진행되고 있지만 세 가지 목적을 동시에 충족시키기는 아주 어렵다.

최근까지 본 광전기화학적 방법을 이용한 물분해 수

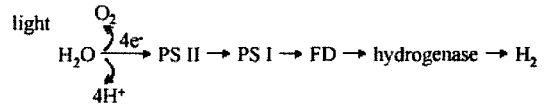
소제조 연구결과 가운데 최고의 결과로 평가 되는 것은 미국 NREL의 Turner 그룹에 의해 1998년 Science지에 보고된 것으로, GaAs 및 GaInP2 반도체 광촉매들로서 다중접합 광전극을 형성하고 W-halogen 인조광을 이용하여 광효율 12.4%의 수소를 발생하였다. 그러나 광전극 제조가격이 고가이고, 동시에 심각한 광전극의 부식 현상으로 인해 실용화에는 한계를 나타내었다. 현재 이 방법은 장시간의 사용에도 효율 저하나 광부식 없이 안정적으로 사용할 수 있는 광촉매 물질의 개발이 현안이 되고 있다.

3-4. 광/바이오촉매 활용기술²¹⁾

이외에도 최근 태양광 활용의 한 분야로 수소생산 연구가 진행되고 있는 분야가 효소를 금속산화물과 접촉시켜 사용하는 기술이다. 이를 간단하게 소개하면 다음과 같다.

식물이나 조류는 자체 내의 광합성 작용에 의해서 물을 분해하여 산소와 양성자를 발생하며, 공기 중의 이산화탄소를 이용하여 고분자 물질인 탄수화물로 변환하여 식물체 내에 축적한다. 식물체 내에는 수소발생을 유도하는 효소인 hydrogenase가 존재하지 않으므로 양성자(H⁺)를 수소로 환원하지 않지만, 수소를 생산하는 녹조류는 식물과 같이 이산화탄소를 고정하여 탄수화물을 자체 내에 축적할 뿐만 아니라, 동시에 양성자를 수소로 환원할 수 있다. 이때 양성자를 수소로 환원하는데 필

요한 전자는 광에너지가 미생물 내의 복잡한 다단계 화학반응인 광합성 기구 II(photosystem II, PS II)와 I(PS I)을 거치는 동안에 발생하며, 간단히 표시하면 다음과 같다.



이와 같이 물을 빛 에너지 존재 하에 미생물에 의해서 직접 산소와 수소로 분해하는 기술은 성공적으로 개발된다면 물과 태양에너지만으로 무한정의 수소를 생산할 수 있는 이상적인 방법이긴 하지만 현재 기술로는 아직 해결해야 할 많은 도전이 있다. 즉 광합성 작용에 의해 물로부터 발생되는 산소에 의해 hydrogenase 작용은 저해를 받아서, 반응은 순간적으로 잠시 수소를 생산하지만 발생하는 산소 농도가 높아지면서 수소 발생을 방해한다. 또한 전술한 바와 같이 PS II와 I은 광합성/형기성 미생물 생체 내에서 일어나는 상당히 복잡한 다단계 반응이므로 이에 관여하는 모든 생체 내 고분자 물질과 그들의 산화환원 전위를 반응이 일어나도록 유지하는 것은 복잡하다. 따라서 효율적으로 생산된 hydrogenase를 광촉매와 복합하여 수소제조에 있어서 각 물질이 갖는 단점을 제거하고 장점을 부각시킨 시스템의 개발이 이상적이며 최적화가 기술이 핵심이다(그림 8). 그림 8은

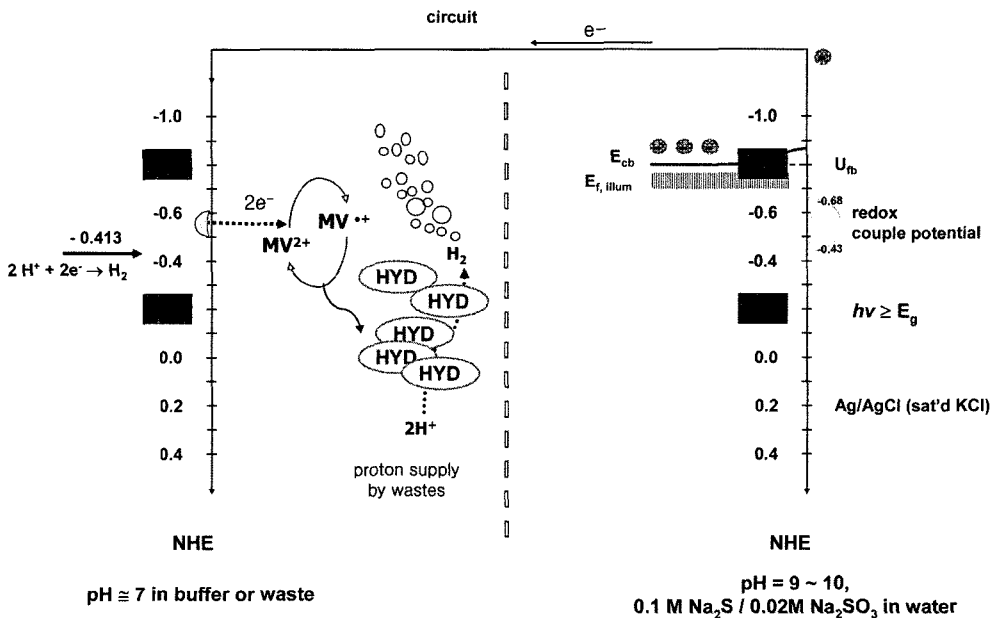


그림 8. Relative energy level for photo/biocatalytic H₂ production system.

개념적인 도식 외에, 현재까지 수행된 전기화학적 실험 결과(vs. Ag/AgCl(sat'd KCl))를 바탕으로 광촉매, 전해질, electron relay, 엔자임 등의 에너지준위를 NHE 기준으로 표시하여, 기능성의 근거도 함께 제시하였다.

4. 맺음말

태양에너지를 활용한 PEC나 광촉매 물분해 수소생산은 다른 기술에 비교하여 아직은 기초적 단계이며 연구 규모도 실험실 수준에 그치고 있다. 일본, 미국, 유럽 등에서 많은 연구가 광촉매 또는 PEC 전극구성 등 소재 개선 및 신소재 개발에 진행되고 있다. 이 중에서도 태양빛의 가시광 활성을 위한 광감응 물질의 개발은 광부식 방지와 함께 본 기술의 실용화를 위하여 해결되어야 할 분야로 인지되어 있다. 이와함께 광촉매 활용이나 PEC 모두 효율적인 수소제조 시스템의 구성이 소재개발과 함께 아주 중요한 영역으로 인식되어 광섬유 등을 활용하는 연구도 진행되고 있다.

현재 물로부터의 수소획득은 아직 해결하여야 할 기술적, 경제적인 문제점들이 있으나 태양광의 약 40~50%를 차지하는 가시광선 영역으로 활성화되는 광촉매와 이를 적절히 활용할 수 있는 시스템을 개발하여 사용할 경우 생산가격이 낮아지고 효율도 높아질 수 있다. 따라서 단순히 수소가격을 현재의 화석연료 가격과 비교하여 비관적인 면만을 보지말고 장기적인 대안으로 꾸준한 투자를 통한 지원을 한다면 가시적인효과와 더불어 에너지 환경 이슈를 동시에 극복할 수 있는 미래 원천적인 기술력 확보에 한발 다가가는 계기가 마련될 것이다.

참고문헌

1. 주오심. 수소에너지 정보 제 14호, 2005년11월1일, 수소에너지사업단.
2. 주현규. 수소에너지 정보 제 13호, 2005년9월1일, 수소에너지사업단.