

광전기화학적 물 분해를 위한 BiVO_4 기반 광음극 연구 동향



정지훈
한국과학기술원
신소재공학과



변세기
한국과학기술원
신소재공학과



신병하
한국과학기술원
신소재공학과

서론

기후변화대응의 기본적인 틀을 규정한 파리 기후변화 협정 체결 이후, 전 세계 국가들은 온실가스 감축을 위한 정책을 펼치고 있다. 우리나라는 2030년까지 신재생에너지 비율을 20%까지 확대하는 정책을 발표하면서 청정에너지를 늘리는 중장기 에너지 정책을 수립하였다. 또한 ‘수소경제’를 에너지 패러다임 전환의 핵심으로 판단하고 3대 전략 투자 분야 중 하나로 선정하면서 수소를 이용한 에너지 활용 계획에 대한 관심이 뜨거워지고 있다.

광전기화학적 물 분해 기술은 친환경적인 수소 생산 방법으로써 흡수된 태양광 에너지를 전극과 전해질 계면에서의 물 분해 반응을 통해 화학적 결합 에너지 형태로 저장하는 방법이다. 광전기화학적 물 분해는 광전극을 전해질 내에 넣고 외부 전압을 가하거나 태양 전지와 결합하여 자가 구동 형태로 물을 분해하는 구조로 분류할 수 있으며, 광 흡수층의 광전압에 의해 물을 분해하는데 필요한 전압을 낮출 수 있다는 점이 장점이다. 하지만 전체 물 분해 반응에서 산소 발생 반응은 열역학적으로 비 선호적인 반응이고 네 개의 전자가 반응에 참여하기 때문에 수소 발생 반응에 비해 반응 속도가 느리고 더 큰 과전압이 필요하게 된다. 그러므로 산소 발생 반응이 진행되는 광음극은 전체 광전기화학적 물 분해의 성능을 제한하는 요소가 된다.

이러한 문제를 극복하고자, 저렴하고 전해질 내에서도 안정적인 다양한 전이 금속 산화물들이 산소 발생 반응을 위한 광음극으로 활용하기 위한 연구들이 활발히 진행되고 있다. 그 중에서 BiVO_4 는 가시광선을 흡수할 수 있는 밴드갭(2.4eV)를 가지고 있고 중성 전해질에서의 안정성과 산소 발생 반응을 일으키기에 충분히 깊은 가전자대(valence band)를 가지고 있어 많은 주목을 받고 있다. 본고에서는 BiVO_4 광음극과 BiVO_4 기반 화합물의 연구동향을 소개하고, 향후 전망에 대해 논의하고자 한다.

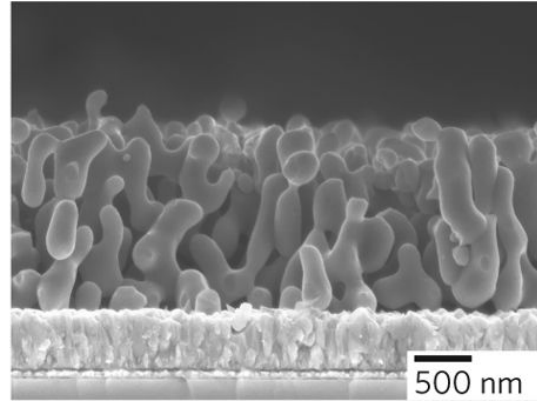


그림 2. 다공성 BiVO_4 광전극^[12]

BiVO_4 광음극

BiVO_4 는 산소 발생 반응에 적합한 장점들을 가지고 있지만, 낮은 전기 전도성과 광전하들의 재결합을 개선시키지 못하면 고효율의 BiVO_4 광전극을 제작할 수 없다. BiVO_4 의 물질적 특성을 개선시키기 위해 다양한 연구들이 진행되었으며, 도핑, 이종접합 구조, 조촉매 코팅, 나노 구조화 등이 성능 향상 전략으로 채택되고 있다.

BiVO_4 에서는 외부 원소의 도핑이 주로 전기 전도성을 향상시켜 전하의 분리 효율을 증대시키는 목적으로 사용되고 있으며, 다양한 금속 원소들 중에서 Mo과 W이 BiVO_4 의 전기적 특성을 개선시키기에 가장 효과적인 것으로 알려졌다. 그림 1은 BiVO_4 내에 Mo과 W을 최적화시킨 농도로 도핑했을 때 소자의 성능 향상을 보여준다.^[1] 최근의 연구에서는 외부 원소의 도핑에 의해 전기 전도성 개선뿐만 아니라 전해질과의 계면에서 V 원자를 산소 발생 반

응이 일어나는 반응 사이트로 전환시켜 반응을 촉진한다는 결과가 발표되었다.^[2] 이외에도, Cr, Nb 등의 새로운 도핑 원소와 이종 원소의 이종 도핑을 통해 전기적 특성 개선 뿐만 아니라 BiVO_4 의 광학적 특성을 변형시키는 연구들이 진행 중이다.^[3-6]

BiVO_4 의 형태는 표면적 뿐만 아니라 빛의 흡수, 산소 발생 반응이 발생하는 계면이나 전자 수집을 위한 기판까지의 광전하의 확산 거리에 영향을 주기 때문에 성능에 영향을 미치게 된다. BiVO_4 를 합성하는 과정에서 합성 용액의 pH를 조절하여 나노막대, 나노와이어, 나노튜브 등의 형태 조절이 가능하다.^[7-11] 그림 2의 전기도금 법으로 합성한 다공성 BiVO_4 막은 광전하들이 생성되는 지점부터 반응이 일어나는 계면까지의 확산 거리를 줄여 성능이 향상됨을 보고 하였다.^[12] 또한, BiVO_4 결정의 크기를 크게 성장시켰을 때 결정립계면을 감소시켜 결정 간의 전하 이

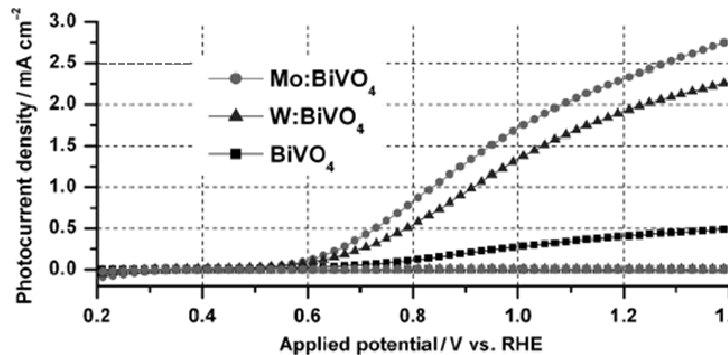


그림 1. 도핑에 의한 BiVO_4 광음극의 전류 밀도 향상^[1]

동시 재결합을 줄여 전하 분리 효율을 향상시켜 성능 향상을 이뤄냈다.^[13]

BiVO_4 의 화학양론 조절은 광학적 특성, 형태 등의 BiVO_4 의 물질적 특성이 달라지기 때문에 BiVO_4 광전극의 성능에 큰 영향을 미친다. 일반적으로, Bi/V의 비율은 1일 때 최적의 성능을 보인다고 알려졌다.^[37, 50-53] 그림 3은 Bi/V의 비율에 따라 $\text{BiVO}_4/\text{SnO}_2$ 의 밴드 정렬이 달라지며 이에 따라 소자의 성능이 달라짐을 보여주고 있다.^[54] BiVO_4 를 합성하는데 많이 사용하는 금속-유기 분해법(MOD)을 통해 Bi와 V 전구체 용액의 비율을 조절하여 Bi와 V의 비율을 조절할 수 있다. 그림 4는 메탄올을 용매로 한 V 전구체 용액에서 V의 산화수가 변함에 따라서 Bi/V의 비율뿐만 아니라 박막 내의 산소 결손이 달라져 전기적 특성까지 변하기 때문에 Bi와 V의 비율뿐만 아니라 박막 내의 산소 결손 값도 성능에 영향을 미침을 보고하였다.^[55]

광촉매에 있어서 결정 방향은 표면의 촉매 활성 사이트와 전자 수송에 영향을 주기 때문에 성능을 결정하는 중요한 요소 중 하나로 꼽힌다. 특히 BiVO_4 의 (001) 결정 방향은 전자 수송과 전도성 기판으로의 전자 수집이 용이하고 {001} 면은 산소 발생 반응의 활성도가 더 높기 때문에 BiVO_4 를 (001) 방향으로 성장시키는 연구들이 많이 진행되었다. 그림 5는 FTO 기판 위에 BiVO_4 를 레이저 어블레이션법으로 증착하여 (001) 방향으로 성장 방향을 조절하였다. 전체 박막의 53%를 (001) 방향으로 성장시키기고 가역적 수소 전극 대비 1.23V에서 이론적 최대 전류 밀도의 82%인 $6.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 높은 전류 밀도를 보고하였다.^[14] 또한 기판 물질을 SrTiO_3 (STO) 나 이트리아 안정화 지르코니아 (YSZ) 기판 결정에 펄스 레이저 증착법으로 BiVO_4 를 에피텍셜 성장시켜 단일 방향의 BiVO_4 광전극을 보고 하였다.^[15] 이외에도 성장 방향을 결정하는 첨가제를 추가

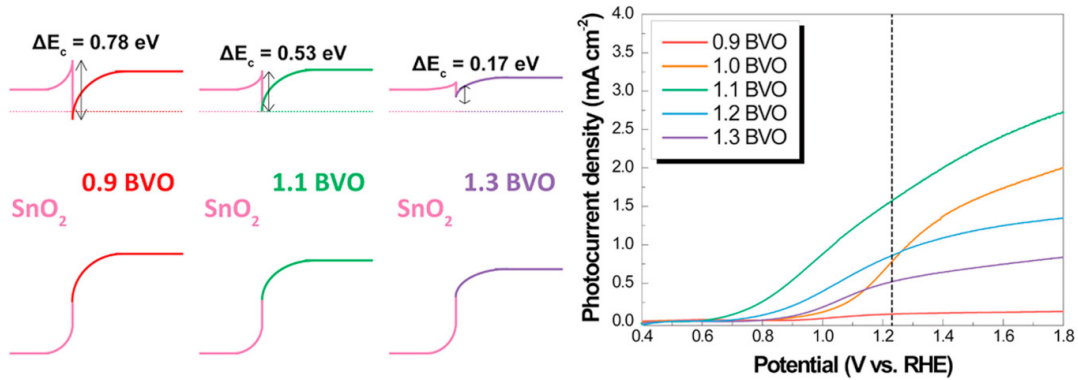


그림 3. Bi/V 비율에 따른 $\text{BiVO}_4/\text{SnO}_2$ 의 밴드 정렬과 소자 성능의 변화^[54]

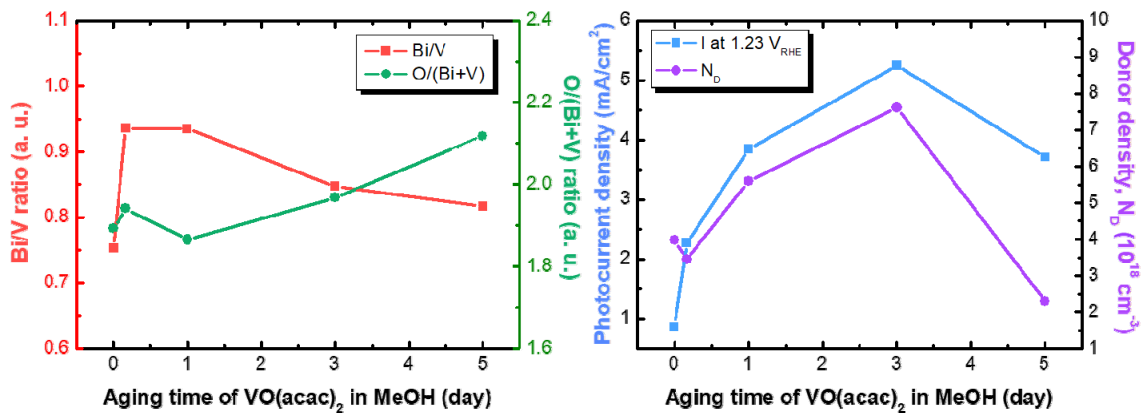


그림 4. V 전구체 용액의 보관 시간에 따른 BiVO_4 의 Bi-V-O의 화학양론 변화와 소자 성능 변화^[55]

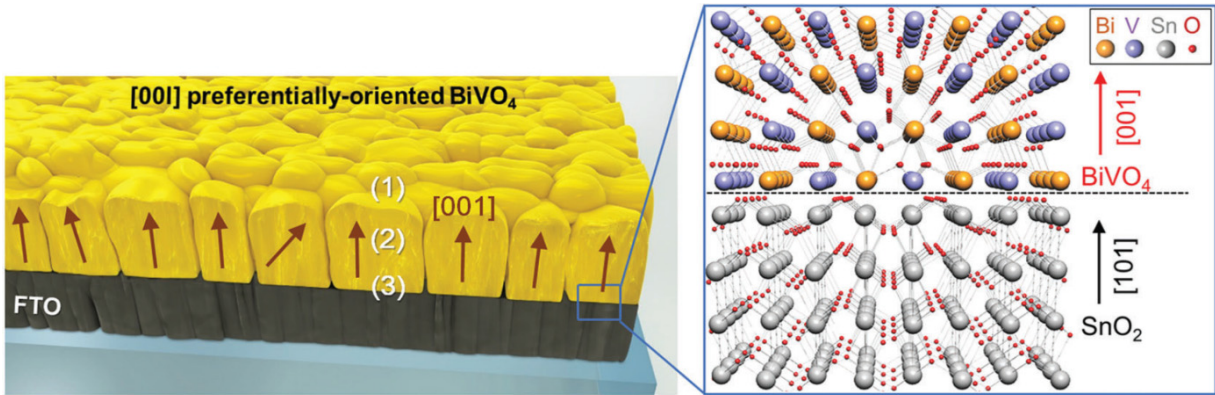


그림 5. FTO 기판 위 BiVO₄의 [001] 방향으로의 성장^[14]

하여 결정 성장 방향을 조절하는 연구들이 진행되고 있다.^[16-20]

BiVO₄ 기반 이종접합 구조

단일 BiVO₄ 광전극으로는 고효율을 달성하기에는 한계가 있기 때문에 BiVO₄ 기반의 이종접합 구조가 연구되고 있다. 그림 6에서 보듯이, 이상적인 이종접합 구조는 Type-II 밴드 정렬을 가지며 BiVO₄에서 생성된 전자는 전도성 기판으로 빼내고 정공의 전달은 막기 때문에 BiVO₄의 광전하를 분리시켜 전하들의 재결합을 억제시켜 소자의 성능을 향상시킨다.^[21] 이와 같은 구조를 형성하기 위해 TiO₂, Ag₃PO₄, WO₃, ZnO, SnO₂ 등 BiVO₄와 적절한 밴드 정렬을 이룰 수 있는 물질들에 대한 연구가 진행되고 있다.^[22-28]

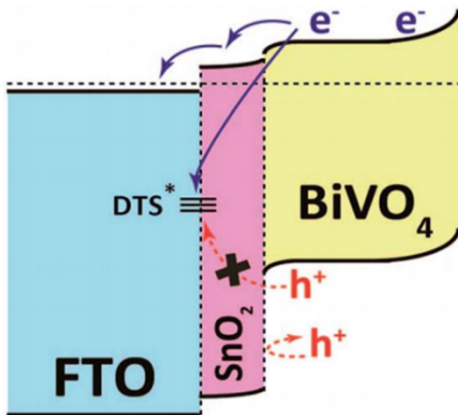


그림 6. FTO/SnO₂/BiVO₄ 이종접합 구조^[21]

BiVO₄ 기반 이종접합 소자는 성능을 극대화하기 위해 나노 구조 산화물에 BiVO₄를 코팅하는 형태로 발전하고 있다. 광전극의 나노구조화는 전극의 표면적을 늘려줄 뿐만 아니라 빛의 흡수율을 증대시키는 효과를 가져온다. 그림 7은 경사각증착법(GLAD)으로 제작된 WO₃/BiVO₄ 나노 헬릭스 구조는 구조에 의한 빛의 흡수율 향상과 표면적 증

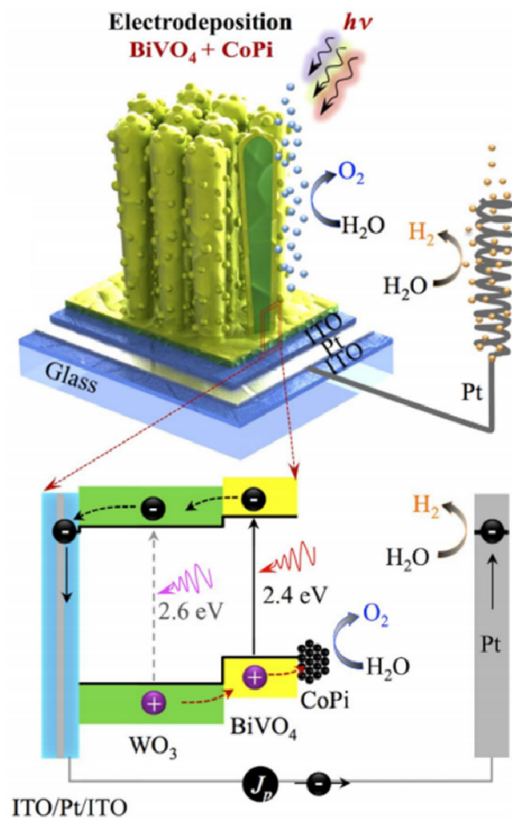


그림 7. WO₃/BiVO₄ 나노헬릭스 구조^[29]

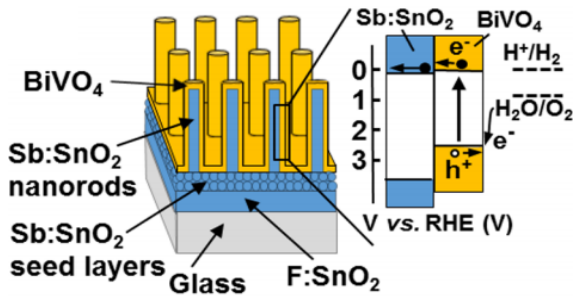


그림 8. Sb:SnO₂/BiVO₄ 나노 막대 구조^[31]

가에 의해 BiVO₄ 기반 소자의 효율을 획기적으로 증가시켰다.^[29] 그림 8의 나노 막대는 SnO₂ 나노 막대에 Sb를 도핑하여 전기 전도성을 향상시킴으로써 BiVO₄에서 생성된 광전자를 수월히 전도성 기판으로 보내줌으로써 전도성이 낮은 SnO₂ 나노구조의 단점을 보완하였다.^[31] 이외에도 나노콘 구조, 인버스오팔 구조 등 다양한 산화물의 나노 구조를 통한 BiVO₄ 광전극 연구들이 진행되고 있다.^[30, 32-35]

BiVO₄와 전해질의 계면에서의 느린 산소 발생 반응 때문에 표면에서 빛에 의해 생성된 정공이 집중되어 반응에 참여하지 않고 재결합을 하기 때문에 성능을 제한하고 있다. 이는 표면에서의 산소 발생 반응을 촉진시키는 조촉매를 도입하여 해결할 수 있다. BiVO₄에서 주로 사용되는 촉매는 Co-pi, Co₂O₃, FeOOH/NiOOH이며 이외에도 NiO, Co-Bi, MnO_x, CoOOH 등이 연구되고 있다.^[12, 29, 36-41] 특히, FeOOH/NiOOH 이중 수산화물 층 구조는 BiVO₄가 표면에서의 반응이 100%에 근접하는 효율로 구동할 때 달성

할 수 있는 최대 전류밀도 값에 근접하는 성능을 보여주었다.^[37]

결론

친환경적인 수소 생성 및 변동성이 심한 재생에너지의 안정적인 도입을 위하여 광전기화학적 물 분해 기술은 재생에너지의 주요 기술 중 하나로 자리 잡을 가능성이 크고 효율 향상을 위한 연구들이 필요하다. 물 분해 전체 반응에서 효율을 제한하는 산소 발생 반응을 개선하기 위한 연구들이 필수적이며 광음극 물질 중에서 현재 BiVO₄가 각광받고 있다.

BiVO₄ 기반 광음극의 성능 향상을 위해 BiVO₄의 물질적 특성을 개선시키는 도핑, 표면 형태, 결정 방향 조절뿐만 아니라 이중접합 구조와 나노구조화 그리고 조촉매 도입하는 BiVO₄ 기반 화합물 형태의 광음극 연구가 활발히 진행되었다.

최근에는 그림 9와 같이 외부 전압이 없는 자가 구동형 물 분해 셀 개발을 위해 BiVO₄ 기반 광음극에 광양극이나 광전압이 높은 태양전지를 연결하는 텐덤 구조 셀의 연구가 활발히 진행 중이다.^[14, 34, 42-48] 앞으로의 광전기화학적 물 분해 기술의 상용화를 위해 자가 구동형 텐덤 구조의 효율 향상과 대면적화 그리고 장기 안정성 확보에 대한 연구가 필수적이다.

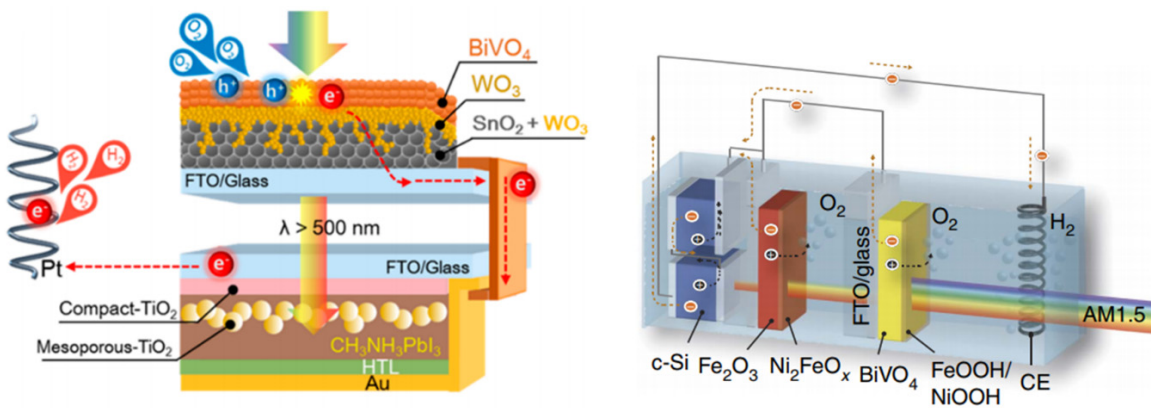


그림 9. BiVO₄ 기반 텐덤형 광전기화학 셀^[42,43]

참고문헌

- [1] Parmar et al, *ChemSusChem*, 2012, **5**, 1926.
- [2] Zhao et al, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, **20**, 13637.
- [3] Okuno et al, *RSC Adv.*, 2018, **8**, 38140.
- [4] Sarker et al, *ChemPhysChem*, 2018, doi: 10.1002/cphc.201800792.
- [5] Jo et al, *PNAS*, 2015, **112**, 13774.
- [6] Pasumarthi et al, *J. Mater. Chem. A*, 2018, doi: 10.1039/c8ta09899a.
- [7] He et al, *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**, 9371.
- [8] Wang et al, *Environ. Sci. Technol.*, 2012, **46**, 4599.
- [9] Sun et al, *Nano. Res.*, 2010, **3**, 620.
- [10] Chen et al, *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 877.
- [11] Li et al, *Chem. Mater.*, 2008, **20**, 3983.
- [12] Lee et al, *Nature Energy*, 2018, **3**, 53.
- [13] Zhong et al, *J. Mater. Chem. A*, 2016, **4**, 9858.
- [14] Han et al, *Energy Environ. Sci.*, 2018, **11**, 1299.
- [15] Song et al, *ACS Catal.*, 2018, **8**, 5952.
- [16] Xia et al, *Nano-Micron Lett.*, 2018, 10:11.
- [17] Thalluri et al, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2014, **53**, 2640.
- [18] Li et al, *Adv. Fuct. Mater.*, 2015, **25**, 3074.
- [19] Bai et al, *Adv. Sci.*, 2017, **4**, 1600216.
- [20] Chen et al, *Materials Letters*, 2016, **162**, 150.
- [21] Byun et al, *J. Mater. Chem. A*, 2017, **5**, 6905.
- [22] Kimura et al, *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**, 3948.
- [23] Huo et al, *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**, 3948.
- [24] Li et al, *Small*, 2013, **9**, 3951.
- [25] Su et al, *Nano Lett.*, 2011, **11**, 1928.
- [26] Rao et al, *Nano Lett.*, 2014, **14**, 1099.
- [27] Fu et al, *ACS Appl. Inter. Mater. Interfaces*, 2014, **6**, 18550.
- [28] Zhou et al, *Nano Lett.*, 2016, **16**, 3463.
- [29] Pihosh et al, *Scientific Reports*, 2015, **5**, 11141.
- [30] Xiao et al, *RSC adv.*, 2017, **7**, 7547.
- [31] Zhou et al, *Nano Lett.*, 2016, **16**, 3463.
- [32] Zhang et al, *Small*, 2017, **13**, 1603840.
- [33] Zhang et al, *ACS Energy Lett.*, 2017, **2**, 813.
- [34] Qiu et al, *Sci. Adv.*, 2016, **2**, 1501764.
- [35] Xiao et al, *J. Mater. Chem. A*, 2017, **5**, 19091.
- [36] Zachaus et al, *Chem. Sci.*, 2017, **8**, 37152.
- [37] Kim et al, *Science*, 2014, **343**, 990.
- [38] Zhang et al, *ChemSusChem*, 2018, doi: 10.1002/csssc.201801780.
- [39] Liang et al, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 12014.
- [40] Ding et al, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 4589.
- [41] Tang et al, *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, 2018, **10**, 6228.
- [42] Baek et al, *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, 2017, **9**, 1479.
- [43] Kim et al, *Nature Communication*, 2016, **7**, 13380.
- [44] Zhang et al, *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**, 21630.
- [45] Chen et al, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**, 974.
- [46] Wang et al, *Adv. Mater.*, 2018, **30**, 1880486.
- [47] Jiang et al, *Sol. RRL*, 2018, **2**, 1700205.
- [48] Andrei et al, *Adv. Energy Mater.*, 2018, **8**, 1801403.
- [49] Kobayashi et al, *Energy Environ. Sci.*, 2018, **11**, 3003.
- [50] Sinclair et al, *Mater. Horiz.*, 2015, **2**, 330.
- [51] Jiang et al, *ACS Comb. Sci.*, 2013, **15**, 639.
- [52] Pilli et al, *Energy Environ. Sci.*, 2011, **4**, 5028.
- [53] Liang et al, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 17594.
- [54] Byun et al, *Nano Energy*, 2018, **43**, 244.
- [55] Byun et al, *Adv. Funct. Mater.*, Accepted.