

태양광열전융합 고용량 수소생산



정진영
한양대학교
반도체나노공정연구실



김동형
한양대학교
반도체나노공정연구실



김상해
한양대학교
반도체나노공정연구실



이정호
한양대학교
반도체나노공정연구실

연구 배경 및 기술 동향

화석연료 자원의 한계성과 화석에너지 사용에 따른 온실 가스 배출 및 대기오염은 현재 인류가 당면하고 있는 가장 큰 문제 중의 하나로, 전 세계적으로 CO₂ 농도규제가 강화되고 있다. 이를 위해 우리 정부는 친환경에너지원의 비율을 늘리는 방향으로 정책을 진행 중에 있으며, 특히 태양광 발전 시스템을 중심으로 재편되고 있다. 태양광을 전기에너지로 변환하는 태양전지는 17% 이상의 안정적인 에너지 전환 효율과 지속적인 태양광 모듈 가격 하락 그리고 공급수요 확대로 태양광 발전 시장은 꾸준히 성장할 것으로 기대된다. 하지만, 상대적으로 낮은 단위면적당 발전량($<20\text{mW}/\text{cm}^2$), 높은 모듈 설치 및 보수 비용, 일사량의 불규칙성에 의해 발전 변동이 크다는 단점은 시장 확대에 걸림돌로 작용하고 있다. 또한, 전환된 전기에너지를 저장할 수 있는 시스템(Energy storage system)과의 연계가 요구되어 비용이 상승되고, 전기에너지의 짧은 저장 기간에 의한(1day) 전력 손실 발생과 에너지 수요 공급의 불균형이 필연적으로 발생하게 된다. 이에 대한 해결책으로 신재생에너지를 전력그리드, 산업, 수송 분야에 효과적으로 연계할 수 있는 신재생에너지간의 융복합 시스템 개발 또는 신재생에너지와 다양한 에너지 저장 시스템의 연계가 제시되고 있다.

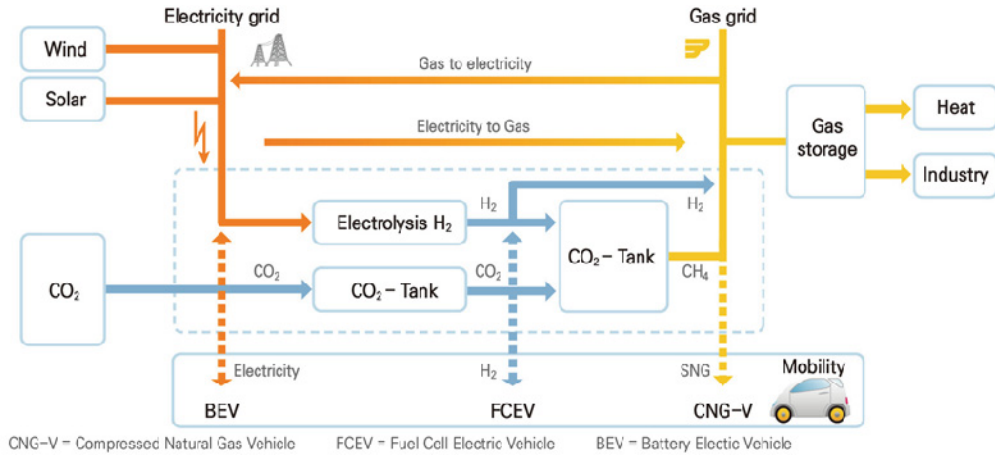


그림 1. Power-to-Gas 프로젝트의 모식도^[1]

본 연구팀에서는, 태양광 에너지를 전기에너지가 아닌 저장과 수송이 용이한 수소에너지로 직접 전환할 수 있는 광전기화학셀(photoelectrochemical cells, PEC)에 대한 연구를 진행하고 있다. PEC는 반도체 물질의 광전극이 수용액과 접합되어 있으며, 태양광 에너지원 흡수를 통해 생성된 전자-홀 엑시톤은 광전극 표면에서 각각 물의 산화와 환원 반응을 일으켜 산소와 수소를 생성할 수 있다. 생성된 수소가스는 오랜 기간 저장이 가능하며, 저장된 수소가스를 연료전지와 연계하여 다시 전기에너지로 사용할 수 있다. 이러한 수소-연료전지 시스템은 대표적으로 미래 친환경자동차로 기대되고 있는 수소차에 적용되고 있다.

물의 산화 환원(물분해) 전기화학 반응을 위해서는 이론적으로 상온에서 1.23eV의 전압을 필요로 한다. 하지만, 반응을 위한 전하의 이동에 있어 에너지손실이 발생하며, 실질적으로 물분해 반응은 >1.6eV 이상의 높은 전압이 요구된다. 태양광에너지를 흡수하여 높은 광전압을 생산하기 위해서는 밴드갭이 2eV 이상의, 금속산화물(Fe_2O_3 , Cu_2O , WO_3) 기반의 반도체 물질이 적합하지만, 태양광의 단파장 영역만을 흡수 할 수 있어 광전류가 매우 낮아진다. 반대로, 실리콘(1.12eV)과 같은 밴드갭이 작은 물질은 광범위의 태양광 스펙트럼 영역의 흡수가 가능하여 최대 $44mA/cm^2$ 의 높은 광전류를 얻을 수 있지만, 작은 밴드갭

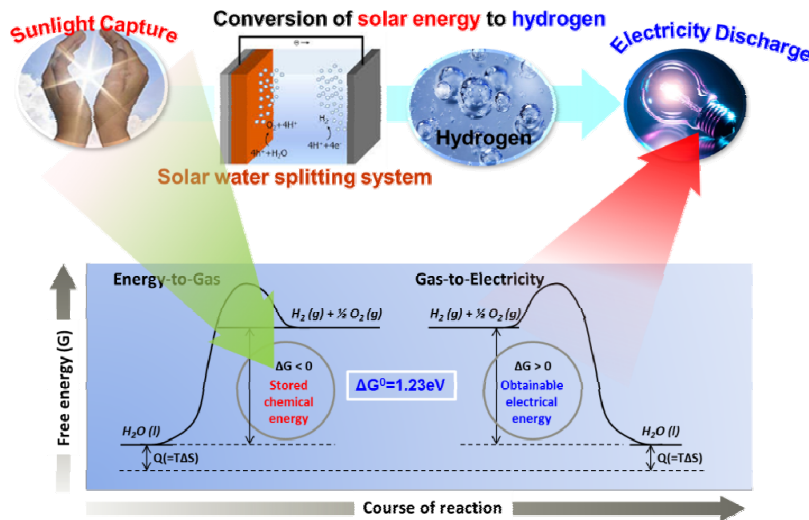


그림 2. 태양광-수소-전기 에너지 전환 모식도

에 의한 낮은 광전압(0.75V)은 자발적 물분해 반응을 일으키지 못하게 된다. 이러한 단점을 극복하기 위해서, 두 종류의 광전극을 이용하는 텐덤 구조의 광전기화학셀 또는 직렬구조로 연결된 두 개 이상의 태양전지와 전기화학셀이 결합된 구조가 개발되었지만, 여전히 광전류 광전압 간의 trade-off 현상은 고전력 광전기화학셀 구현의 근본적인 한계점으로 작용한다.

본 연구팀은 폐열에너지를 직접 전기에너지로 전환 가능한 열전소자(Thermoelectric device, TE)를 광전기화학셀과 하나의 시스템으로 결합하는 광전기화학-열전 융합시스템을 제안하였다. 융합시스템은 광전기화학셀과 열전소자가 직렬로 연결되어 두 소자에서 발생하는 photo-

voltage와 thermovoltage 두 전압의 합으로 자발적 물분해 반응을 유도 할 수 있으며, 동시에 광전기화학셀은 밴드갭이 좁은 반도체 물질의 사용으로 높은 전류를 생산 가능하여, 기존의 광전기화학셀의 최대전력($12\text{mW}/\text{cm}^2$) 보다 월등한 고전력의($>50\text{mW}/\text{cm}^2$) 수소에너지로 전환/저장 할 수 있다. 현재는 태양에너지만으로 자발적 물분해 반응을 구동하기 위해서 상부에는 태양광을 활용하는 광전기화학셀을, 하부에는 태양열을 활용하는 열전소자가 위치하는 개념의 융합소자를 고안하여 원천특허를 확보하였으며, 현재 고전력/고안정성 융합소자 개발 연구를 진행하고 있다.

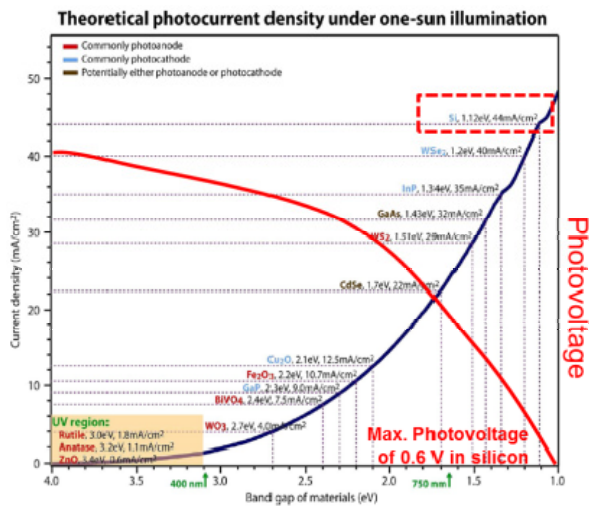


그림 3. 반도체 밴드갭에 따른 광전류 및 광전압 trade-off^[2]

광전기화학-열전 융합소자 개념

광전기화학셀과 열전소자는 직렬로 단락이 연결되어, 두 소자에서 각각 발생하는 photovoltage와 thermovoltage의 합이 인가되어 자발적 물분해 반응이 일어난다. 융합소자 전류는 광전기화학셀의 광전류 최대값에 매칭이 되며, 저항은 광전기화학셀에서의 물분해 반응에서 상당히 크게 발생하기에 열전소자와 연결 시 저항 감소는 매우 작은 수준이다. 따라서 융합소자는 저항, 전류의 감소 없이 높은 전압을 인가할 수 있어, 시너지 효과를 발휘 할 수 있는 발전 융합시스템이다. 융합소자의 물분해 반응에 의해 수소 에너지로 저장되는 전력은 수소에너지가 가지는 기전력

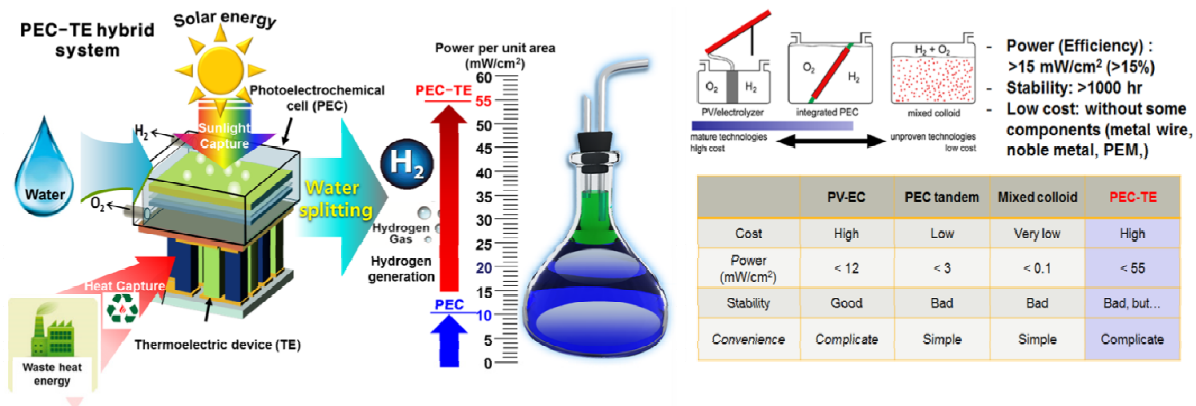


그림 4. 광전기화학-열전 융합 모식도 및 태양광-수소 생산 기술 비교^[3]

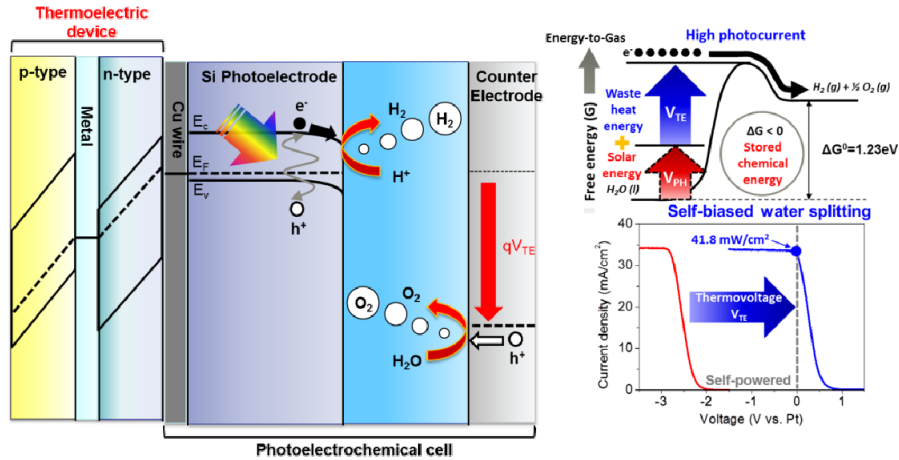


그림 5. 광전기화학-열전 융합소자의 수소에너지 전환 개념^[4]

1.23eV와 융합소자의 물분해 반응 전류(즉, 광전기화학셀의 광전류)의 곱으로 결정된다. 따라서 광전류가 높을수록 수소에너지 저장 전력 또한 높아져, 높은 광전류를 달성할 수 있는 작은 밴드갭 물질을 쓰는 것이 유리하며, 단결정 실리콘은 이에 최적화된 물질이다. 본 연구팀은 p-type 단결정 실리콘을 수소 발생 광음극 물질로, 산소 발생을 위한 양극은 금속 및 금속산화물 촉매를 활용하고 있다. 실리콘은 융합소자에 있어 가장 적합한 광전극 물질이지만 이를 활용하는데 있어, 높은 광반사율, 수소와 산소 발생에 대한 낮은 촉매 반응성, 수용액 상에서의 부식에 의한 불안정성과 같은 이슈의 해결이 필요하다.

나노 구조 실리콘 광전극 기반 고전력 융합소자

실리콘의 광전류를 향상시키기 위해서는 표면에서의 광반사율을 줄여 실리콘 자체의 광흡수율을 높이는 기술이

필요하다. 본 연구팀은 실리콘 표면에 간단한 방법으로 나노구조를 텍스처링할 수 있는 Metal-induced chemical etching 기술을 활용하여 실리콘 광흡수율을 99%를 달성, >40mA/cm² 이상의 광전류를 얻을 수 있었다. 또한, 나노구조에 의해 늘어난 표면적은 실리콘에서 전해질로 전하 이동 시 발생하는 저항을 감소시켜 과전압을 낮추는 효과를 발휘하였다. 나노구조 실리콘 광전기화학셀을 활용한 융합시스템을 개발한 결과, 향상된 전류는 융합소자의 수소 생산 최대전력을 직접적으로 증가시킬 수 있음을 확인하였다. 열전소자와 태양전지만으로 수소생산 가능한 전력과 비교해서, 융합소자는 월등히 높은 전력을 생산할 수 있으며, 높은 광전류 값을 갖는 나노 구조 실리콘 광전극은 50mW/cm² 이상의 매우 높은 수소에너지 전력을 달성하였다.

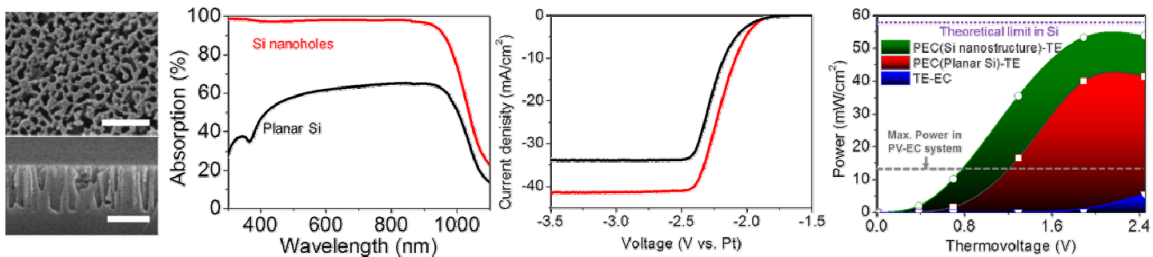


그림 6. 나노구조 실리콘 광전기화학셀 기반 융합소자의 장점^[3]

표면 보호막을 활용한 융합소자 안정성 향상

실리콘 표면은 전해질과 접촉되게 되면 부식되는 문제가 발생하고 안정성을 떨어뜨리는 원인으로 작용한다. 최근에는 실리콘 표면을 보호할 수 있는 부식 방지막을 적용하는 연구가 활발히 진행되고 있으며, 여러 금속산화물 박막(AlO_x , TiO_x , ZrO_x)들이 활용되고 있다. 금속산화물은 전해질 상에서 안정성이 높으며 전해질의 이온이 투과하는 것을 효과적으로 차단 할 수 있지만, 전하의 이동 또한 제한되어 저항이 증가한다는 단점이 있다. 따라서 저항의 감소 없이 안정성 확보가 가능한 기술 개발이 중요한 이슈로 대두되고 있으며, PEC-TE 융합소자 또한 실리콘 광전극에 적합한 방지막 기술의 개발이 필요하다. 이를 위해 우리는 chemical oxidation 기술을 활용한 SiO_x 박막을 성장하고 원자층증착(ALD) 기술 기반의 HfO_x 를 증착하여 $\text{HfO}_x/\text{SiO}_x$ 이중구조 방지막을 제안하였다. HfO_x 박막은 산성 전해질에서 매우 안정하며, ALD 기반 고밀도 박막 성장은 전해질 침투를 효과적으로 막아 줄 수 있어 200시간 이상의 안정성을 확보 할 수 있었다. 하지만, 전하이동에 있어 HfO_x 는 큰 energy barrier가 발생하여 저항이 크게 증가하였다. 이를 해결하기 위해 매우 얇은 SiO_x 를 p-Si

광전극과 HfO_x 사이에 삽입하였다. $\text{HfO}_x/\text{SiO}_x$ 이중막 구조의 경우, 물분해를 위해 bias가 인가되는 상황에서 전하 이동을 저해하는 HfO_x energy barrier는 Si conduction band 보다 낮은 위치에 배열되어 전하이동에 영향을 주지 않게 된다. 이러한 현상으로, $\text{HfO}_x/\text{SiO}_x$ 이중막은 SiO_x 단일막과 비슷한 낮은 저항을 갖게 되어, HfO_x 단일막에 비해 우수한 PEC 성능을 보이게 된다. 또한, 우수한 보호막 특성과 전하 이동 특성을 동시에 가질 수 있는 $\text{HfO}_x/\text{SiO}_x$ 이중박막 구조를 PEC-TE 융합소자에 적용하여 I-V 특성을 분석한 결과 TE에 의한 thermovoltage 인가로 인해 기대되는 I-V curve의 변동보다 더 큰 변동이 일어남을 확인하였다. 이는 thermovoltage 인가에 의해 HfO_x energy barrier를 추가로 낮은 위치에 배열되게 함에 따른 저항 감소효과로, 광전기화학-열전 융합소자에 적합한 소재를 활용하면 시너지효과를 발휘 할 수 있음을 시사한다.

금속산화물 투명 촉매를 적용한 실리콘 광전극

실리콘 광전기화학셀의 성능은 융합소자의 성능과 직결된다. 광전기화학셀의 성능은 일반적으로 물분해 반응성 향상을 통해 높일 수 있기 때문에, 광전극 표면에 촉매 물

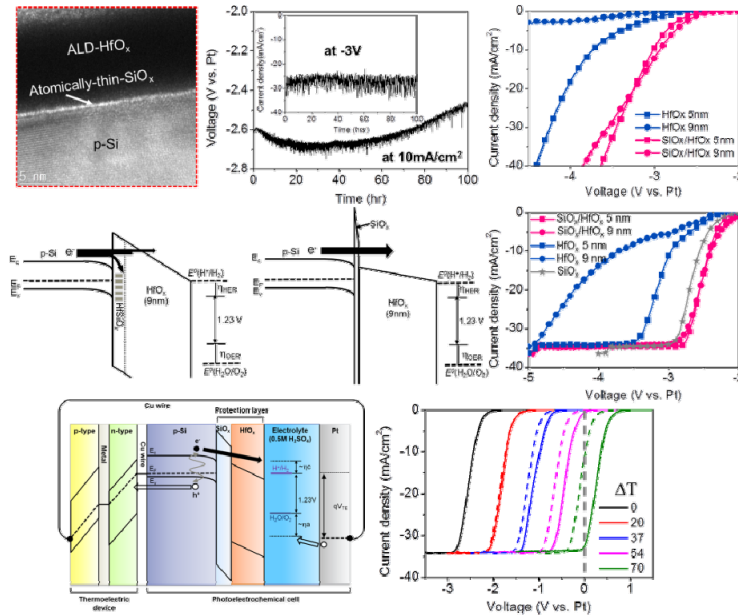


그림 7. $\text{HfO}_x/\text{SiO}_x$ 이중박막을 활용한 융합소자의 안정성 개선

질 사용을 필요로 한다. 융합소자에서는 고전력을 위해 높은 광전류를 유지가 필수적이므로, 실리콘의 광흡수를 저해하지 않는 투명한 촉매 적용이 필요하다. 이러한 관점에서, NiO_x의 높은 광투과성, 우수한 촉매 효과, 그리고 전해질에서의 장기간 안정한 특성은 실리콘 광전극 표면에 촉매로 적합하여, NiO_x/Si이 결합된 광전기화학셀 연구를 수행하고 있다. 우리는 나노 결정성의 다공성 구조 NiO_x 박막을 e-beam evaporation 방식으로 실리콘 광전극 표면에 증착하여 우수한 광전기화학 특성을 얻을 수 있었다. 이러한 다공성 나노구조의 NiO_x 박막은 표면적 증가에 의한 촉매 특성 개선뿐만 아니라 NiO_x/Si junction 형성에 의해서 0.7V 이상의 높은 개방전압(open circuit potential)을 달성 할 수 있었다. 우리는 다양한 전기화학분석 방법을

이용하여, 높은 개방전압은 NiO_x/Si junction이 광전기화학 반응에 따라서 interface energetic가 변화되는 새로운 특성을 보임으로써 달성할 수 있음을 발견하였다. 이러한 특성 이해를 위한 원천 연구를 진행하는 한편, 새로운 개념의 PEC cells을 TE와 융합하는 응용 연구를 함께 수행하고 있다.

연구 분야 및 역량

한양대학교 반도체나노공정 연구실은 신재생에너지 전환 및 저장 솔루션을 통합적으로 제공하기 위한 연구 역량을 강화하고 있으며, 다양한 소재와 소자를 결합하는 하이

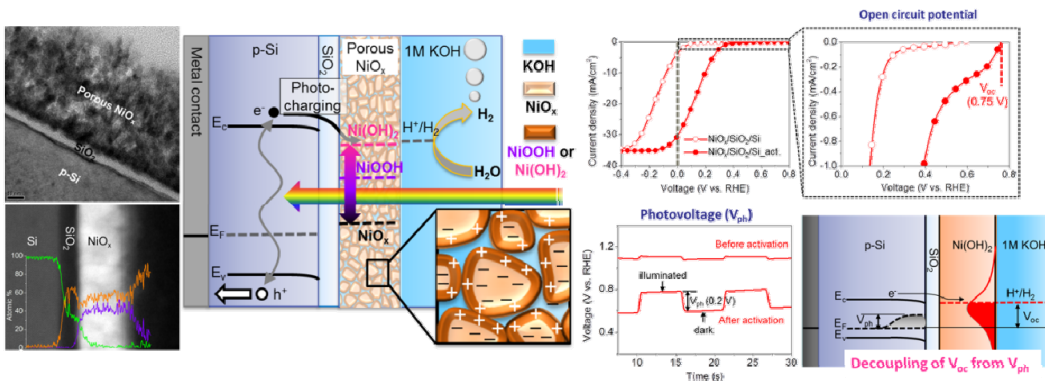


그림 8. 다공성 나노결정 NiO_x 촉매가 결합된 실리콘 광전기화학셀^[5]

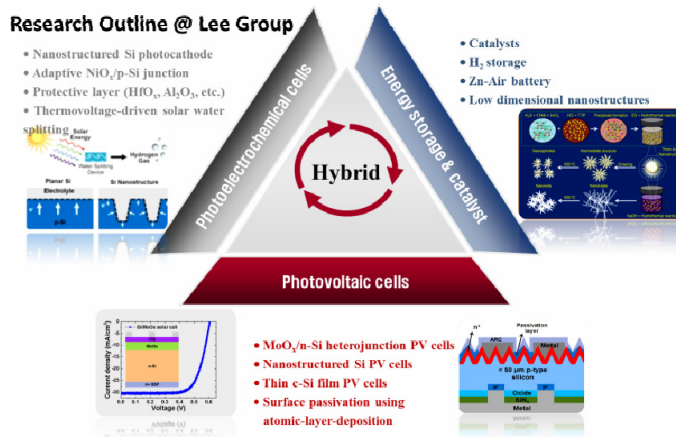


그림 9. 반도체나노공정연구실의 신재생에너지 전환/저장 시스템 융합개념

브리드 연구를 수행하고 있다. 단위 연구로는 태양광을 전기로 변환하는 태양전지, 태양광을 수소로 변환하는 광전기화학셀, 그리고 변환된 전기와 수소를 저장할 수 있는 에너지저장 시스템, 세 분야를 중점적으로 수행하고 있으며, 세 가지 분야의 기술을 결합하는 하이브리드 기술 개발을 통합적으로 추진하고 있다. 광전기화학-열전 융합소재는 이러한 기술 개발 연구의 한 부분으로 다차원의 발전/저장 융합 시스템 개발을 목표로 하고 있다. 이를 위해, 에너지 발전/저장 소재 전문가와 inorganic, organic 소재 전문가들이 참여하여 기초/응용 연구를 함께 매진하고 있다.

참고문헌

- [1] 산업통상자원부, 한국에너지기술 평가원, 2014 에너지기술 이노베이션 로드맵.
- [2] C. Liu, N. P. Dasgupta, and P. Yang, *Chem. Mater.*, 2014, 26, 415.
- [3] SPIE newsroom, 5 January 2016, J.-Y. Jung and J.-H. Lee, DOI: 10.1117/2.1201512.006219.
- [4] Sun-Mi Shin, Jin-Young Jung, Min-Joon Park, Jae-Won Song, Jung-Ho Lee, *J. Power Sources* 2015, 279, 151.
- [5] J.-Y. Jung, J.-Y. Yu, and J.-H. Lee, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10, 7955.