

효율적인 광전기화학적 태양에너지 전환과 저장을 위한 Solar Water Battery의 최적화

고현주, 박이슬*

부경대학교 화학공학과
48513 부산광역시 남구 용소로 45

(2021년 1월 7일 접수; 2021년 1월 22일 수정본 접수; 2021년 1월 22일 채택)

Optimization of Solar Water Battery for Efficient Photoelectrochemical Solar Energy Conversion and Storage

Hyunju Go, and Yiseul Park*

Department of Chemical Engineering, Pukyong National University
45 Yongso-ro, Nam-gu, Busan, 48513, Korea

(Received for review January 7, 2021; Revision received January 22, 2021; Accepted January 22, 2021)

요 약

태양에너지를 활용하여 전력을 생산하는 시스템인 Solar water battery는 광전기화학전지와 에너지저장시스템을 결합한 것으로 추가적인 외부 전압 없이 태양에너지의 전환과 저장을 동시에 할 수 있다. Solar water battery는 광전극, 저장전극 그리고 상대전극으로 구성되어 있고, 이들의 선택과 조합은 시스템의 성능과 효율에 있어 중요한 역할을 한다. 본 연구에서는 Solar water battery의 구성요소들을 변화시켜 시스템에 미치는 영향을 알고자 하였다. 상대전극이 방전 시 미치는 영향, 광전극과 저장전극의 전극 재료, 전해질의 종류에 따른 태양에너지 전환 효율과 저장 용량에 미치는 영향에 대해 연구하였다. 이들의 최적화된 구성(TiO_2 : NaFe-PB : Pt foil)에서 15시간동안의 광조사 후의 방전 용량이 $72.393 \text{ mAh g}^{-1}$ 으로 시스템 구성 조건에 따라 광전환/저장 효율이 크게 영향을 받음을 확인 할 수 있었다. 또한, 유기 오염물질을 광전극 반응조내 전해질에 첨가하여 광전하를 효율적으로 분리시킴으로써 광전류 증가시켰으며, 이로 인해 저장용량이 향상되고, 동시에 오염물질도 분해시킬 수 있음을 확인하였다. 이처럼 Solar water battery는 추가적인 외부 전압이 필요없는 새로운 친환경 태양에너지 전환/저장 시스템이며, 나아가 수처리에도 활용할 수 있을 것으로 기대된다.

주제어 : 태양에너지 전환 및 저장, 광전기화학전지, 에너지 저장

Abstract : A solar water battery is a system that generates power using solar energy. It is a combination of photoelectrochemical cells and an energy storage system. It can simultaneously convert and store solar energy without additional external voltage. Solar water batteries consist of photoelectrodes, storage electrodes and counter electrodes, and their properties and combination are important for the performance and the efficiency of the system. In this study, we tried to find the effect that changing the components of solar water batteries has on its system. The effects of the counter electrode during discharge, the kinds of photoelectrode and storage electrode materials, and electrolytes on the solar energy conversion and storage capacitance were studied. The optimized composition (TiO_2 : NaFe-PB : Pt foil) exhibited $72.393 \text{ mAh g}^{-1}$ of discharge capacity after 15 h of photocharging. It indicates that the efficiency of solar energy conversion and storage is largely affected by the configuration of the system. Also, the addition of organic pollutants to the chamber of the photoelectrode improved the battery's photo-current and discharge capacity by efficient photoelectron-hole pair separation with simultaneous degradation of organic pollutants. Solar water batteries are a new eco-friendly solar energy conversion and storage system that does not require additional external voltages. It is also expected to be used for water treatment that utilizes solar energy.

Keywords : Solar energy conversion and storage, Photoelectrochemical cell, Energy storage

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: dewpark@pknu.ac.kr; Tel: +82-51-629-6432; Fax: +82-51-629-6429

doi: 10.7464/ksct.2021.27.1.85 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서론

현대 산업의 발전은 에너지 수요의 급증을 야기하였으며, 이에 따라 화석연료 사용량도 크게 증가하게 되었다. 화석연료는 가격은 저렴하지만 연소 중 이산화탄소, 메탄, 황산화물, 질소산화물 등의 오염물질 배출로 인해 환경오염 및 기후변화에 큰 악영향을 미치고 있어 대체에너지의 개발 및 공급이 절실히 요구된다[1]. 화석연료에 비해 친환경적이고 풍족한 에너지원인 신재생 에너지의 개발은 화석연료에 대한 의존을 줄이고 오염물질, 온실가스 배출을 감축시키기 위해 그 중요성이 더 커지고 있다[2]. 신재생 에너지 중 태양에너지는 오염물질을 배출시키지 않을 뿐 아니라, 다른 신재생 에너지에 비해 훨씬 풍부한 양이 지구로 공급되고 있어 미래 에너지원으로 활용 가능성이 높다고 할 수 있다[3]. 하지만, 태양에너지는 낮/밤에 따른 간헐적 공급 특성으로 인해 에너지 생산의 질을 떨어뜨리게 되며, 이러한 한계를 극복하기 위해 낮 시간 동안 태양에너지를 저장하고, 필요시 사용할 수 있는 시스템의 개발이 동시에 필요하다. 일반적으로 태양전지를 사용하여 태양광 조사에 의해 생성된 전기를 배터리와 같은 에너지 저장장치에 저장하는 태양광발전-배터리 연결 시스템(Energy storage system, ESS)이 사용되고 있다[4]. 간헐적인 태양에너지 조사로 인한 생성 전압의 변화는 에너지 저장 시스템으로의 안정적인 저장 및 전기 생산을 어렵게 하므로, 이를 극복하기 위해 추가적으로 전력변환장치(Power conversion system, PCS), 배터리관리시스템(Battery management system, BMS), 전력관리시스템(Power management system, PMS)이 함께 구성되어야 한다. 이러한 복잡한 시스템 구성은 설비 구축 및 시스템 운영을 위한 비용을 증가시킬 뿐만 아니라, 에너지 소비 및 손실로 인한 에너지 전환/발전 효율의 감소를 유발하게 된다.

이러한 부분을 극복하기 위해 새로운 형태의 태양광 전환-저장시스템의 개발이 요구되고 있으며, 최근 태양광에너지 전환과 저장이 동시에 가능한 광전기화학셀과 에너지저장시스템이 융합된 Solar-powered electrochemical energy storage (SPEES) 시스템에 대한 연구들이 보고되고 있다[1]. 태양광 에너지를 광전기화학셀의 광전극에서 흡수하고 생성된 광전자를 반대쪽 전극의 전해질로 전달하여 전해질 내 redox couple의 산화종을 환원시켜 저장하게 한다. 그리고 다시 산화종을 환원시키며 전류를 생성하게 된다. 하지만, 기존의 SPEES 시스템에서 사용되었던 광전극과 redox couple은 가격이 비싸거나 독성 또는 부식성이 높은 단점을 가지고 있으며, 사용된 redox couple의 negative한 산화/환원 전위는 낮은 셀 전압을 야기하는 문제도 있다[1]. 이를 보완하기 위해 본 연구진에 의해 제시된 solar water battery 시스템에서는 가격이 저렴하고 광부식성이 없는 광전극을 사용하였으며, 광전기화학적 물 산화를 통해 생성된 광전자는 전자를 저장할 수 있는 저장전극으로 전달되어 저장되고, 필요시 상대전극을 연결하여 전류를 생성한다[5,6]. 저장 전극에 저장된 전자는 자가방전없이 안정적으로 충전 상태를 유지하였으며, 충방전 효율(coulombic efficiency)도 높아 친환경적이고 효율적인 태양광에너지 전환/저장 시스템으로 높은

가능성을 보여주었다. 하지만, 기존 보고된 Solar water battery 연구는 proof-of-concept 단계로 안정적인 광전자 저장을 위한 시스템 구성과 태양광 전환, 충방전 여부 등에 초점을 두고 있었기 때문에 충방전 용량의 최적화와 시스템 구성요소가 충방전 용량에 미치는 영향에 대한 파악은 이루어지지 않았다.

따라서, 본 연구에서는 Solar water battery 시스템의 구성 요소들이 태양광 전환 및 충방전 특성에 미치는 영향을 파악하고, 이들의 최적화를 통해 시스템의 성능을 향상시키고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 전극 제조

2.1.1. Pt particle 상대 전극과 TiO₂ 광 전극

증류수와 polyethylene glycol, 20000 (PEG)를 1 : 1의 무게 비율로 혼합한 것과 Pt black 또는 TiO₂ (P25) 파우더를 mortar과 pestle을 사용하여 고르게 섞은 뒤 그 슬러리(slurry)를 FTO (F-doped SnO₂) glass 전극에 doctor blade 방법을 사용해 코팅한다. 이후 전기로에서 450 °C로 30분 동안 열처리를 통해 PEG를 제거한다.

2.1.2. CdS 광전극

Poly-1,1-difluoroethene (PVDF)와 CdS를 2 : 8 무게 비율로 맞추고 1-methyl-2-pyrrolidinone (NMP)로 점도를 맞추어 4시간 동안 볼 밀로 혼합한다. 그 후 doctor blade 방법으로 FTO 전극 위에 코팅하고 진공 오븐에서 110 °C로 12시간 동안 건조한다.

2.1.3. BiVO₄ 광전극

20 mM Bi(NO₃)₃·5H₂O와 100 mM NaClO₄를 dimethyl sulfoxide (DMSO) 100 mL에 혼합한 뒤 전착(Electrodeposition) 방법으로 FTO 전극에 Bi를 코팅한다. 이때, FTO 전극, Pt wire, 그리고 Ag/AgCl (Sat.)를 각각 working electrode, counter electrode 그리고 reference electrode로 사용하였다. FTO 전극에 1.8 V (vs. Ag/AgCl (sat.))의 전압을 전류량이 20 μAh가 될 때까지 가해주고, 이를 5번 반복한다. FTO 전극에 Bi를 전착 시킨 후 DMSO로 헹구고 70 °C의 진공 오븐에서 1시간 동안 건조한다. 건조된 전극이 상온으로 떨어지면 50 μM VO(acac)₃를 전극에 떨어뜨린 후 450 °C의 전기로에서 3시간 동안 열처리한다. 열처리된 전극은 NaOH와 증류수를 이용해 전극에 있는 불순물과 잔여물을 제거한다.

2.1.4. WO₃ 저장 전극

WO₃ 파우더와 전도성을 위한 Super P, PVDF를 7 : 1 : 2 무게 비율로 맞추고 NMP로 점도를 맞추어 볼 밀을 사용해 24시간 동안 고르게 혼합한다. 그 후 doctor blade 방법으로 FTO 위에 1 cm²의 면적으로 코팅하고 110 °C의 진공 오븐에서 12시간 동안 건조한다.

2.1.5. NaFe-PB 저장 전극

NaFe-PB (Prussian Blue)는 기존 보고된 방법으로 제조하였다[7].

합성된 NaFe-PB와 Super P, PVDF를 7 : 1 : 2 무게 비율로 맞추고 NMP로 점도를 맞추어 볼 밀을 사용해 4시간 동안 고르게 혼합한다. 그 후 doctor blade 방법으로 FTO 위에 1 cm²의 면적으로 코팅하고 110 °C의 진공 오븐에서 12시간 동안 건조한다.

2.2. 전기화학적 특성 분석

전기화학적 분석은 potentiostat (IVIUM STAT, HS Technologies)를 사용하였다. 광원으로 Xe lamp (solar simulator, AM 1.5 filter, Abet Technologies)를 사용하였고, 광충전시 추가적인 외부 전압은 가하지 않았다. 방전 과정은 저장 전극과 상대 전극의 전압 차이가 0 V에 도달할 때까지 10 μA cm⁻²의 전류를 가하였다. Cyclic voltammetry는 NaFe-PB 전극과 Pt wire, Ag/AgCl (Sat.)을 각각 working electrode, counter electrode 그리고 reference electrode로 사용하여 10 mV s⁻¹로 측정하였다. 전해질은 0.1 M 농도의 알칼리 양이온(Li⁺, Na⁺, K⁺)을 사용하여 양이온에 따른 영향을 확인하였다.

2.3. 물성 분석

NaFe-PB의 특성 분석은 X-선 회절법(X-ray diffractometer, XRD)과 X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy)을 통해 이루어졌고, 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM)을 통해 입자 크기와 형태를 분석하고, 에너지 분산형 X-선 분광법(energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS)를 통해 조성비를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Pt 전극 형태에 따른 방전 특성 비교

Figure 1은 solar water battery의 모식도를 보여주고 있다. H-cell 형태로 3전극(광전극(PE), 저장전극(SE), 상대전극(CE))으로 구성되어 있으며, 양쪽 전해질은 LICGC (Lithium ion conducting glass ceramic, OHARA Inc., Japan) 분리막으로 분리되어 있다. 태양광조사에 의해 광전극에서 광흡수가 일어나고 광전자(e⁻)와 정공(h⁺)을 생성한다. 생성된 정공은 물을 산화시키며 소모되고, 광전자는 광전극과 저장전극 간의 Fermi level 차이에 의해 외부 전압 없이도 저장전극으로 전달되어 저장되며, 이러한 과정을 광충전(Photocharge)이라고 한다. 물의 산화반응으로 생성된 산소에 의한 부피 팽창을 막기 위해 광전극 반응조는 개방시키는 반면, 저장전극 반응조는 저장된 전자의 자가방전을 막기 위해 밀폐되도록 설계하였다. 방전을 위해 저장 전극은 상대 전극과 연결하여 전자를 빼내게 되며, 이때 발생할 수 있는 이론적인 전압은 저장 전극의 환원 전위와 상대 전극 표면에서 일어나는 반응의 환원 전위의 차이이며, 따로 전해질에 redox couple을 첨가하지 않는다면 상대전극에서는 산소 환원 반응이 일어나게 된다. 개방된 반응조는 광충전시 물 산화로 생성된 산소로 인한 부피 팽창을 방지할 뿐만 아니라, 방전시 원활한 산소 공급이 가능하게 한다[5].

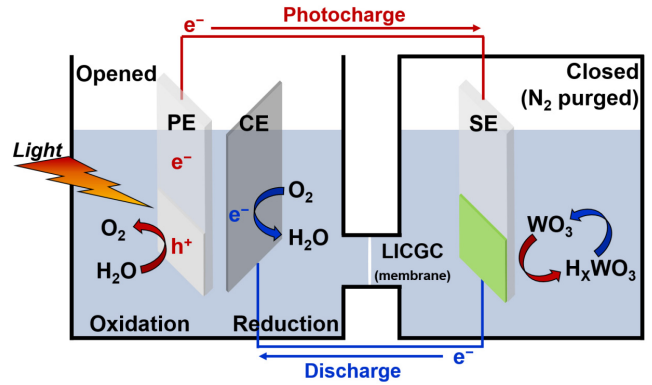


Figure 1. Schematic diagram of solar water battery (PE: photoelectrode, CE: counter electrode, SE: storage electrode).

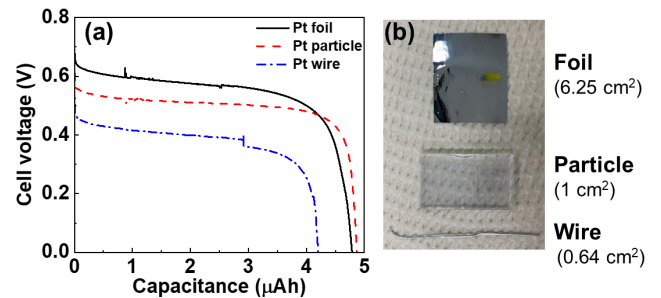


Figure 2. (a) Discharge graphs after 30 min of photocharge with different type of Pt electrode, (b) Picture of Pt foil, Pt particle coated electrode, and Pt wire, and their exposed geometric area. (PE: TiO₂, SE: WO₃, CE: Pt, 0.1 M Li₂SO₄).

광충전, 방전 과정에서 각각의 전극과 전해질의 종류에 따라 충방전 특성이 어떻게 영향을 받는지 알아보기 위해 세부 요소들을 변경하며 그 영향을 파악해보았다. 먼저, 방전과정에서 상대전극인 Pt의 형태가 방전용량 및 전압에 미치는 영향을 평가하였다. 방전과정에서 상대전극의 표면에서는 산소의 환원 반응이 일어나기 때문에 전극의 형태에 따라 표면적의 차이가 있으므로 방전 용량 및 전압에 영향을 줄 수 있을 것으로 예상되었다. 산소 환원이 효과적으로 일어날 수 있도록 Pt을 기본 전극 재료로 사용하고 wire, foil, particle 형태로 변화시켰다 (Figure 2(b)). Figure 2(a)에서 보듯이 Pt wire 보다 Pt foil이나 Pt particle 전극이 방전 전압과 용량이 증가하였다. Solar water battery의 셀 전압은 저장 전극의 삽입 전위(약 0.2 ~ 0.23 V vs. NHE)와 상대 전극의 표면에서 일어나는 산소의 환원 전위 (1.23 V vs. NHE) 차이로, 이론적으로 약 1 V의 전압을 생성할 수 있다. Pt 전극 형태에 따른 방전 전압 차이는 전극 표면에서의 과전압을 얼마나 줄일 수 있는지에 따라 결정되며 이는 전극의 표면적과 관련이 있다. 충분한 표면적을 가지는 Pt foil (6.25 cm²)과 Pt particle (1 cm² (전극크기))은 산소의 환원 반응이 일어나는 활성점이 많아 과전압을 줄일 수 있지만 상대적으로 작은 면적인 Pt wire는 더 큰 과전압을 야기하기 때문에 전체 시스템의 셀 전압이 감소하게 된다. 따라서, 방전 전압을 높이기 위해서는 환원반응이 원활히 일어날 수 있도록 높은 표면

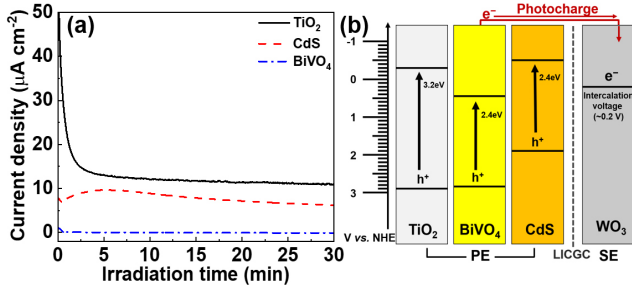


Figure 3. (a) Photocurrent collections during photocharge without external potential bias (SE: WO₃, CE: Pt foil, Electrolyte: 0.1 M Li₂SO₄), (b) bandgap diagrams of photoelectrodes (TiO₂, BiVO₄, CdS) and the intercalation voltage of storage electrode (WO₃).

적을 가지는 전극이 요구됨을 알 수 있다. 실험에 사용된 Pt particle과 Pt foil에서는 전압의 차이가 크지 않지만, Pt particle은 반복되는 사용에 따라 코팅이 벗겨지는 문제점을 가지므로 이후 실험에서는 상대 전극으로 Pt foil을 사용하였다.

3.2. 광전극과 전해질 특성에 따른 광충전-방전 특성 비교

태양광 조사 하에서 광전자를 생성시켜 태양에너지를 전기에너지로 전환시키는 광전극의 특성에 따라 광전환 효율과 충방전 용량에 미치는 영향에 대해 파악해보았다. 태양광 흡수를 향상시키기 위해서는 지표면으로 도달되는 태양광의 대부분이 가시광에 해당하기 때문에 가시광에 의해서도 여기되어 광전자를 생성할 수 있는 광전극이 필요하다. 이를 위해서는 광전극 소재인 광촉매가 가시광 영역에 해당하는 밴드갭(Band gap) 에너지를 가져야 한다. 또한, 외부 전압없이 광전극으로부터 저장전극으로 광전자를 전달하여 광충전을 일으키기 위해서는 광촉매의 전도대(conduction band, CB) edge 위치 또한 중요하다. 기존에 사용된 TiO₂와 더불어 BiVO₄와 CdS 비교군으로 도입하여 밴드갭 에너지와 CB의 위치가 광전환 효율과 충방전 용량에 미치는 영향을 확인하고자 하였다. Figure 3(a)는 각 광전극에 태양광을 조사하였을 때 생성된 광전자가 저장전극인 WO₃로 흐르는 광전류를 모니터링한 것이다. Figure 3(b)에서 보인 것처럼 CdS와 BiVO₄가 TiO₂에 비해 더 작은 밴드갭 에너지를 가져 가시광을 더욱 많이 흡수할 수 있지만 WO₃로 전달된 전류는 TiO₂보다 더 적고, 특히 BiVO₄는 거의 전류가 흐르지 않는 걸 확인할 수 있었다. 이는 BiVO₄ CB edge의 위치가 0.46 V vs. NHE로 WO₃의 삽입 전위(~0.2 V vs. NHE)보다 더 양의 값을 가지기 때문에 생성된 광전자가 저장 전극으로 전달될 수 없기 때문이다. 이에 반해 CdS 전극은 WO₃의 삽입 전위보다 더 음의 CB edge 위치(-0.50 V vs. NHE)를 가져 WO₃로 광전자의 전달이 잘 일어날 수 있는 조건을 갖추고 있지만, 높은 가전자대(valance band, VB) 위치로 인해 물 산화 반응이 원활히 일어나지 않아 정공-전자의 재결합에 의해 효과적인 광전자 전달이 이루어질 수 없게 된다[8,9]. 충분한 외부 전압을 걸어서 광전류를 측정하는 것이 아닌 외부 전압없이 저장전극인 WO₃와의 전위차에 의해 전류가 전달되는 것이기 때문에 광전극의 CB 위치가 광충전에 중요

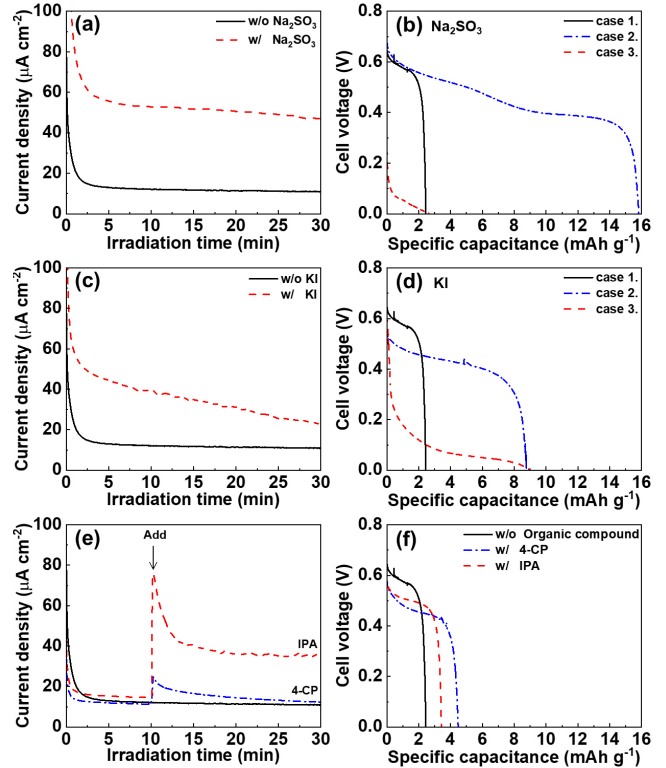


Figure 4. Effect of hole scavenger (HS) on photocharge (PC) and discharge (DC). (a, c, e) photocurrent collections, (b, d, f) discharge curves in different electrolyte conditions (case 1) PC and DC in Li₂SO₄, (case 2) PC in Li₂SO₄ with HS, DC in Li₂SO₄, (case 3) PC and DC in Li₂SO₄ with HS. (PE: TiO₂, SE: WO₃, CE: Pt foil, [Na₂SO₃] = [KI] = 0.01 M, [4-CP] = 100 µM, [IPA] = 10 vol%, [Li₂SO₄] = 0.1 M).

한 요소임을 확인할 수 있었으며, 적절한 밴드갭 에너지와 CB 위치를 가지고 있더라도 원활한 광전자-정공의 분리가 일어나지 않으면 광전환 효율은 크게 줄어들음을 알 수 있었다. TiO₂는 비록 BiVO₄와 CdS에 비해 밴드갭 에너지가 커서 가시광을 적게 흡수하고, CdS에 비해 CB 위치가 양(positive)의 값을 가져 WO₃와의 전위차도 작은 편이지만 안정적인 광전자-정공 분리로 인해 BiVO₄나 CdS보다 더 많은 광전류를 WO₃로 전달할 수 있었다. 광전자-정공 분리가 원활하게 된다면 광전환 효율도 향상될 뿐만 아니라 방전용량도 증가될 수 있으므로 hole scavenger를 첨가하고 광전류 측정과 충방전을 진행하였다. Figure 4는 광전극으로 TiO₂ 전극을 사용하고, hole scavenger를 첨가하여 광충전-방전을 진행한 결과이다. Hole scavenger로는 Sulfite (SO₃²⁻), Iodide (I⁻), 그리고 유기 오염물질(4-chlorophenol (4-CP), isopropyl alcohol (IPA))가 사용되었다. Figure 4(a, c, e)에서 보인 것과 같이 Sulfite, Iodide, 그리고 유기오염물질이 PE 반응조의 전해질에 추가되었을 때, Li₂SO₄ 전해질만 있을 때보다 광전류가 증가함을 알 수 있다. 이는 Li₂SO₄ 전해질만 있을 경우 정공에 의한 산화반응으로 물이 산화되는데, 위 물질들이 전해질에 추가되는 경우 물 산화보다 쉬운 Sulfite, Iodide, 유기오염물질의 산화반응이 진행되기 때문에 정공을 더욱 효과적으로 소모시키게 되어 광전자가 정공과 재결합하지 않고 WO₃ 저

장전극으로 잘 전달될 수 있게 되기 때문이다[10-12]. 하지만, 광전극과 상대전극이 같은 전해질에 담겨 있기 때문에 방전시에도 전해질에 존재하고 있는 hole scavenger로 인해 방전 용량 및 전압이 영향을 받음을 확인할 수 있었다. Figure 3(b), (d)의 case 3가 광충전, 방전시 모두 hole scavenger가 전해질에 포함되어 있는 조건으로 광충전, 방전시 모두 hole scavenger가 포함되어 있지 않은 경우인 case 1에 비해 방전용량과 전압이 크게 감소하였다. 이는 SO_3^{2-} / SO_4^{2-} , I^- / I_3^- 의 환원전위가 각각 약 0.2 V, 0.5 V vs. NHE로 산소 환원 전위보다 더 negative한 값을 가져 WO_3 의 환원전위와 차이가 크게 줄어들기 때문에 셀 전압이 감소하게 되는 것으로 해석된다. 광충전시에는 hole scavenger를 추가하고 방전시에는 전해질을 Li_2SO_4 로 교체한 case 2의 경우 충전된 광전자가 효과적으로 상대전극으로 전달되어 산소환원에 이용되므로 큰 방전전압의 감소없이 방전 용량이 크게 증가하였으며, 이러한 결과는 hole scavenger의 산화/환원 전위가 방전 전압, 용량에 영향을 주는 것을 다시 확인시켜 준다. 한편, Figure 4(f)의 유기 오염물질을 첨가한 경우, Sulfite와 Iodide를 첨가한 경우와는 달리 방전시 계속 유기물질이 존재하더라도 방전 전압이 크게 떨어지지 않고 향상된 방전 용량을 나타내었다. 이는 4-CP와 IPA의 환원전위가 약 0.8 ~ 0.9 V vs. RHE로 Sulfite나 Iodide보다 더 positive한 값을 가지고, 광충전시 산화, 분해되어 농도가 감소되어 방전시 영향을 덜 미치기 때문이다[13,14]. 이와 같이 광전류 생성 및 충전 용량을 높이기 위해서는 효과적인 hole scavenger가 요구되지만, 그 종류에 따라 방전시 방전전압이나 용량에도 영향을 줄 수 있으므로 유기오염물질과 같이 산화 후 분해되어 방전시에는 영향을 주지 않거나 환원전위가 산소 환원전위와 비슷하거나 큰 값을 가지는 물질을 선택하는 것이 필요하다. Solar water battery는 PE, CE 전해질 부분의 개방이 가능하기 때문에 유기오염물질이 분해되더라도 계속적으로 첨가가 가능하므로 향상된 배터리 성능과 함께 수처리의 효과를 기대할 수 있다[15].

이처럼 태양에너지 전환을 위해 광 전류를 증가시키는 방법으로, 셀 전압에 영향을 적게 미치는 hole scavenger를 사용하거나 hole scavenger 없이도 물 산화가 잘 일어날 수 있는 광전극 물질을 선택해야한다. 한편, hole scavenger 없이도 광전자-정공 분리가 효율적으로 일어날 수 있는 광전극을 개발하거나 광전극에 물 산화 촉매를 도입하여 원활한 물 산화가 일어날 수 있도록 한다면 광전환 효율과 방전용량을 향상시킬 수 있을 것이다.

3.3. 저장전극 종류에 따른 광충전-방전 특성 비교

저장전극은 광전극으로부터 전달된 광전자를 저장하고 방전시 상대전극과 연결하여 전류를 발생시키기 때문에 Solar water battery의 용량과 셀 전압을 결정하는 중요한 역할을 한다. 앞선 연구에서 저장 전극으로 사용되었던 WO_3 은 H^+ 또는 Li^+ 이온과 전자의 삽입에 의해 H_xWO_3 나 Li_xWO_3 의 형태로 전환되며, 방전에 의해 다시 원상태로 돌아오게 된다($WO_3 + xe^- + xH^+$ (또는 Li^+) \leftrightarrow H (또는 Li) $_xWO_3$)[5]. 지난 연구에서 WO_3 을 저장전극으로 사용하였을 때, 광조사 시간이 길어짐에 따라 방

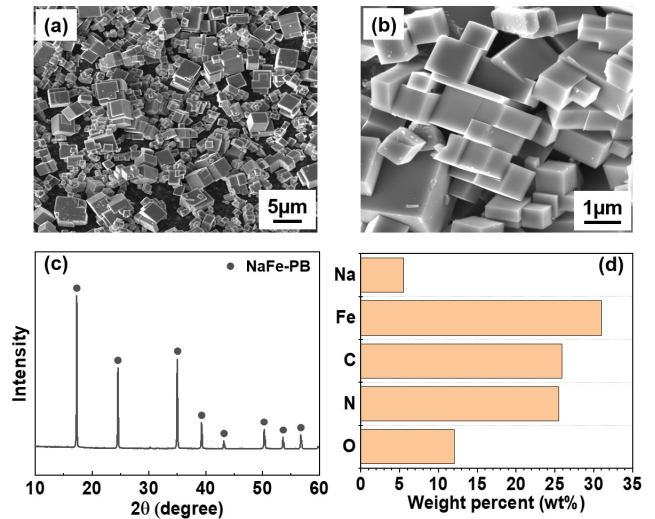


Figure 5. Characterizations of NaFe-PB. (a, b) SEM, (c) XRD pattern, (d) Elemental analysis.

전 용량도 증가되었지만, 일정 시간 이상에서는 계속 증가하지 않고 포화되는 형태를 보이며 충전 효율(coulombic efficiency)이 감소하였으며, 반복적인 충전전 동안 구조적 안정성이 떨어지며 용량과 충전 효율이 조금씩 감소하는 등의 단점들도 확인할 수 있었다. 따라서, 안정적인 충전전 특성과 더 향상된 용량을 가지기 위해 WO_3 을 대체할만한 전극으로 이차전지 전극 재료로 주목받고 있는 Prussian blue (PB) 전극을 선택하여 적용시켜 보았다. PB는 가역적인 특성과 이온이 삽입될 수 있는 위치가 많아 WO_3 에 비해 안정적인 충전전이 가능하고 용량도 클 것으로 예상하였으며, 삽입 전위가 약 0.4 V vs. NHE로 WO_3 보다 다소 positive한 값을 가져 셀 전압의 감소는 약간 있을 수 있지만, 광전극으로부터 광전자를 받을 때 두 전극 간의 증가된 전압차에 의해 광전자를 원활히 전달받을 수 있을 것으로 기대되었다[16,17]. 제조된 Prussian blue는 Na, Fe 기반의 Prussian blue로 NaFe-PB로 명명하였다. Figure 5(a, b)의 SEM 이미지와 같이 합성된 NaFe-PB는 500 nm에서 1 µm의 큐브 형태를 가지고 있었으며, XRD 분석 결과 cubic 형태의 Fm3m (#225) 격자를 가지는 NaFe-PB의 고유 결정 구조를 가지고 있음을 확인하였다(Figure 5(c)). Figure 5(d)의 EDS 분석 결과를 기반으로 합성된 NaFe-PB가 $Na_{0.79}Fe_{1.83}(CN)_6 \cdot 2.48(H_2O)$ 의 화학식을 갖는 것을 알 수 있었다.

WO_3 와 NaFe-PB의 저장전극으로서의 성능을 Figure 6에서 비교, 평가하였다. Figure 6(a)에서 보인 것처럼, TiO_2 광전극으로부터 WO_3 와 NaFe-PB로 전달된 광전류를 측정된 결과, NaFe-PB 전극을 사용하였을 때 WO_3 전극을 사용했을 때 보다 2배 이상 광전류가 상승하며 더 많은 광전자가 전달되었다. 이는 추측한 것과 같이 NaFe-PB의 더 positive한 삽입 전위로 인해 TiO_2 의 CB와 전위차가 커져 효과적인 광전자의 전달이 가능해졌기 때문으로 해석된다. 한편, 장시간 광조사를 지속하였을 때 WO_3 의 경우 약 1.5시간 이후부터 급격한 광전류 감소를 보이거나 NaFe-PB의 경우 약 8시간까지 광전류 생성이 지속되는 차이를 관찰할 수 있었다. 이는 NaFe-PB 전극의 저장용량이

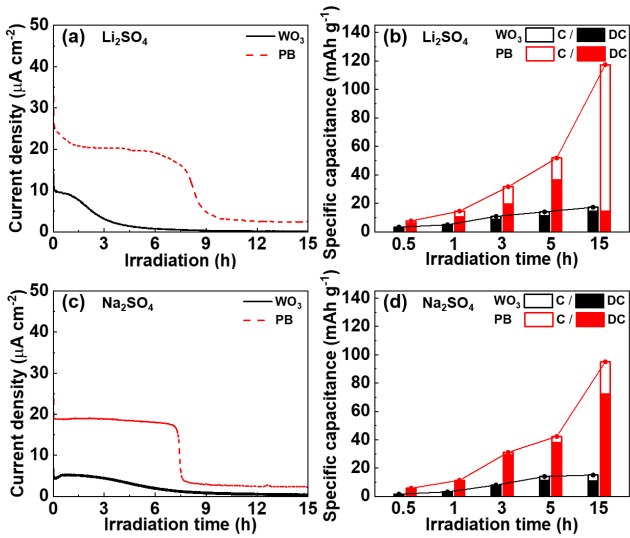


Figure 6. (a, c) Photocurrent collections during photocharge and (b, d) Discharge specific capacitances with different light irradiation time with different storage electrodes (WO₃, NaFe-PB) and electrolytes ((a, b) Li₂SO₄, (c, d) Na₂SO₄). (PE: TiO₂, CE: Pt foil, [Li₂SO₄] = [Na₂SO₄] = 0.1 M).

WO₃에 비해 아주 크다는 것을 의미하며, 이후의 급격한 광전류 감소는 광충전에 의해 NaFe-PB의 이온 삽입이 거의 포화되었음을 의미한다. Figure 6(b)에서 광충전에 의해 전달된 광충전용량 (C)과 방전용량 (DC)을 광조사 시간에 따라 나타내었다. 광전류 차이에서 예상할 수 있듯이 NaFe-PB의 광충전용량이 WO₃에 비해 크게 향상되었고 광조사 시간에 따라 증가되었으나, 충방전 효율은 NaFe-PB가 WO₃보다 크게 떨어져 15시간의 광충전 후 방전에서는 충방전 효율이 10% 미만으로 불안정한 저장 특성을 나타내었다. 이에 대한 원인을 NaFe-PB으로 Li⁺이 삽입될 때 Li⁺이온에 비해 NaFe-PB의 격자 공간이 커서 안정적으로 Li⁺이온이 고정되지 않고 탈리가 쉽게 일어나는 것으로 추측하였으며, 이를 확인하기 위해 전해질을 Li₂SO₄에서 Na₂SO₄로 교체하여 Li⁺보다 이온 크기가 큰 Na⁺이 삽입될 수 있도록 하였다. Figure 6(c)에서 보인 것처럼 Na₂SO₄ 전해질에서의 광전류 생성은 WO₃와 NaFe-PB 모두 Li₂SO₄ 전해질을 사용했을 때의 결과와 크게 차이가 없었지만, 방전시에는 NaFe-PB의 충방전 효율이 Li₂SO₄를 사용하였을 때보다 크게 향상되어 Na⁺이 NaFe-PB에서 안정적으로 저장됨을 확인할 수 있었다.

Figure 7의 (a)와 (b)는 NaFe-PB전극을 저장전극으로 사용하였을 때, Li₂SO₄, Na₂SO₄ 전해질에서의 광충전-방전 그래프를 비교한 것으로 전해질 종류에 따라서 광전류의 차이는 크게 없었지만, Figure 7(b)에서 보이는 것과 같이 Li⁺ 이온을 삽입했을 때 보다 Na⁺ 이온을 삽입하였을 때 더 안정적인 cell voltage와 향상된 용량 (72.393 mAh g⁻¹)을 나타냈다. Figure 8(a, inset)의 cyclic voltammetry에서도 Li⁺ 보다 Na⁺ 이온이 존재할 때 산화환원 peak이 더 크게 나타나는 것으로 보아, NaFe-PB 저장전극에는 Na₂SO₄ 전해질이 더욱 효율적이고 안정적인 저장에 적합하다고 할 수 있다[18]. Figure 7의 (c)와 (d)는 광충전 용량을

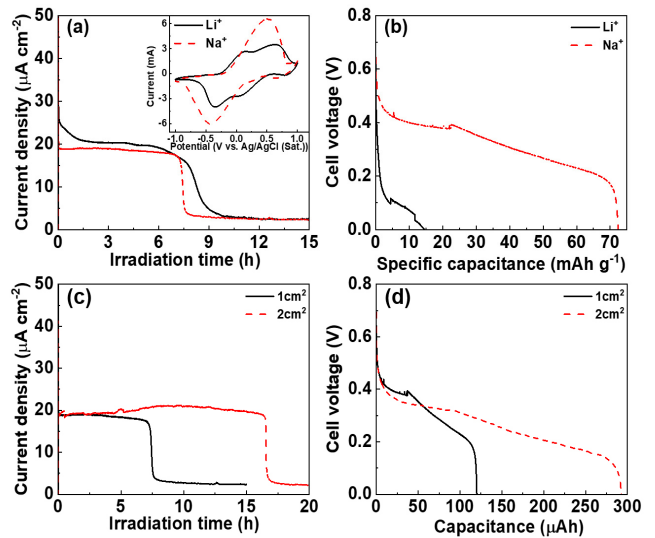


Figure 7. (a) Photocurrent collections during photocharge and (inset) cyclic voltammograms with NaFe-PB storage electrode; (b) Discharge curves of NaFe-PB after 15 h of photocharge in Li₂SO₄ and Na₂SO₄ electrolytes. (c) Photocurrent collections during photocharge and (d) discharge curves with different sizes NaFe-PB electrodes in Na₂SO₄ electrolytes. (PE: TiO₂, SE: NaFe-PB, CE: Pt foil, 0.1 M Na₂SO₄).

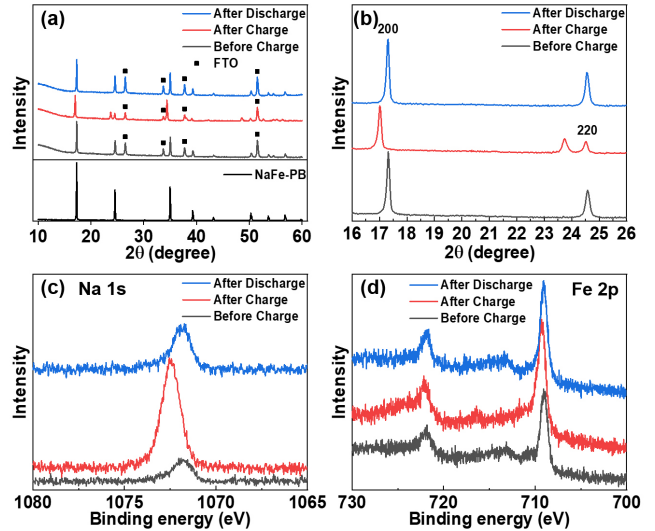


Figure 8. (a, b) XRD patterns and (c, d) XPS curves (Na 1s, Fe 2p) of NaFe-PB before and after photocharge and discharge.

증가시키기 위해 NaFe-PB 코팅 면적을 넓혀 양을 증가시킨 결과를 보여주고 있다. 광충전시 저장 전극이 포화되어 광전류가 더 이상 흐르지 않는 시간이 1 cm²의 NaFe-PB 전극에서는 약 8시간인 반면, 코팅 양을 2배로 늘린 2 cm²의 전극에서는 약 16시간으로 2배 이상 증가하였으며, 이에 따라 방전 용량 또한 2배 이상 증가하였다. 이는 더 높은 광전류를 생성하는 광전극을 사용하더라도 NaFe-PB의 양에 따라 충분한 전자를 저장할 수 있고, 낮시간의 태양에너지를 최대한 활용할 수 있음을 의미한다. NaFe-PB 저장전극을 이용하여 안정적인 저장과 용량의 향상이 가능해졌지만, NaFe-PB가 WO₃의 삽입 전위에 비해

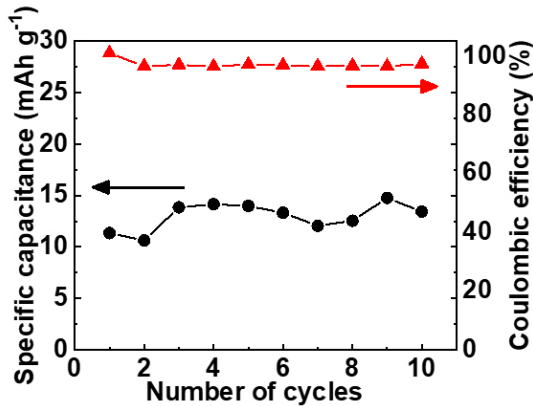


Figure 9. Photocharge/discharge cycle performance of solar water battery. (PE: TiO₂, SE: NaFe-PB, CE: Pt foil, 0.1 M Na₂SO₄, photocharge time: 1 h).

더 양의 값을 가지기 때문에 방전 전압은 줄어드는 단점은 여전히 존재하고 있어 이에 대한 극복이 추가적으로 요구된다. 광충전-방전 후의 NaFe-PB의 변화를 확인하기 위해 XRD와 XPS 분석을 진행하였다. Figure 8(a, b)의 XRD 결과와 같이 cubic 형태의 NaFe-PB가 광충전 후 rhombohedral 형태로 바뀌며, 방전 후 다시 cubic의 형태로 바뀌는 것을 확인했다. 이는 충방전에 따라 NaFe-PB의 격자 안에 Na⁺ 이온이 가역적으로 삽입/탈리되는 것을 나타낸다[19,20]. Figure 8(c)와 (d)는 NaFe-PB의 충방전 전후의 Na, Fe의 상태를 확인하기 위한 XPS 분석 결과로, Figure 8(c)에서 광충전 후 Na⁺ 이온이 NaFe-PB 격자에 삽입되어 Na 1s 피크가 증가하고 방전 후에는 다시 광충전 전과 같은 상태로 돌아옴을 알 수 있다. 한편, Figure 8(d)의 Fe 2p XPS 결과는 광충전 됨에 따라 결합에너지가 강해지는 것을 볼 수 있는데 이는 환원될수록 결합에너지가 작아지는 일반적인 XPS 결과와 반대된다. 이는 Fe³⁺ 상태일 때 받는 가리움 효과가 Na⁺의 삽입 후 Fe²⁺-Na⁺의 상태가 되어 받는 가리움 효과보다 크기 때문으로 해석된다. 주기율표 상 3주기의 Na는 4주기의 Fe보다 핵과 전자 사이의 거리가 가깝고, 전자의 분포가 적다. 따라서 Na의 핵이 전자를 당기는 힘이 Fe보다 강하기 때문에 Fe³⁺가 Fe²⁺-Na⁺로 환원되었지만 결합 에너지는 더 강해지는 결과를 나타낸다. Fe 2p 피크 또한 방전 후 다시 광충전 전과 같은 위치로 돌아오며, 이를 통해 가역적인 NaFe-PB 전극의 충방전 특성을 다시 확인 할 수 있었다.

위와 같이 각 요소들을 변화시켜 이들의 어떠한 특성이 광충전-방전 용량을 향상시키는지 확인할 수 있었으며, 테스트를 진행한 것 중 좋은 결과를 나타낸 요소들로 조합하여 10번의 광충전-방전을 반복하였다. 광전극, 저장전극, 그리고 상대전극으로 각각 TiO₂, NaFe-PB, 그리고 Pt foil을 사용하였으며, 전해질은 0.1 M Na₂SO₄를 사용하여 solar water battery의 cycle 능력을 확인하였다. Figure 9에 나타난 것과 같이 solar water battery는 10번의 반복 실험동안 방전용량의 큰 감소없이 96% 이상의 충방전 효율을 유지하며 안정적인 광충전-방전 특성을 보였다.

4. 결론

본 연구에서는 Solar water battery의 구성요소들을 변화시켜 각 요소들의 특성이 광전효율, 저장용량, 방전 특성 등에 어떠한 영향을 미치는지 파악하고, 최적화를 통해 성능을 향상시키고자 하였다. 큰 표면적의 상대 전극을 사용하여 상대전극에서의 환원반응의 과전압을 낮추는 것이 방전 전압을 높임을 알 수 있었다. 광전극의 경우 가시광을 흡수할 수 있는 밴드갭에너지, 광전자가 저장전극으로 외부 전압 없이도 흐를 수 있도록 저장전극의 환원 전위보다 더 negative한 CB 위치를 가지고, 원활한 광전자-정공 분리가 가능한 광촉매 재료가 요구된다. Hole scavenger의 투입으로 원활한 광전자-정공 분리가 가능해져 광전류가 향상되지만 방전시 환원되어 방전 전압에 영향을 미칠 수 있기 때문에 positive한 산화/환원 전위를 가지거나 유기오염물질과 같이 산화분해에 의해 농도가 줄어들어 방전전압에 영향을 미치지 않는 hole scavenger의 선택이 필요하다. 저장전극은 충방전시 가역성을 유지할 수 있어야하며 저장용량이 크고 자가방전되지 않고 안정적으로 충전상태를 유지할 수 있어야 한다. WO₃ 대신 NaFe-PB를 사용하였을 때 크게 향상된 방전용량과 안정된 저장을 실현할 수 있었으나 WO₃ 보다 삽입 전위가 더 positive한 값을 가져 방전 전압이 감소되는 단점이 있으므로 이에 대한 개선이 요구된다. 위의 영향 평가를 바탕으로 Solar water battery의 각 구성요소를 더욱 개선시킨다면 태양광전환과 저장이 컴팩트한 구조에서 가능한 새로운 친환경 태양에너지 전환/저장 시스템을 활용할 수 있을 것으로 기대한다.

감사

이 논문은 부경대학교 자율창의학술연구비(2019년)의 지원을 받아 수행 되었습니다.

References

1. Yu, M., McCulloch, W. D., Huang, Z., Trang, B. B., Lu, J., Amine, K., and Wu, Y., "Solar-powered Electrochemical Energy Storage: An Alternative to Solar Fuels," *J. Mater. Chem. A*, **4**, 2766-2782 (2016).
2. Dunn, B., Kamath, H., and Tarascon, J.-M., "Electrical Energy Storage for the Grid: A Battery of Choices," *Science*, **334**, 928-935 (2011).
3. Hermann, W. A., "Quantifying Global Exergy Resources," *Energy*, **31**, 1685-1702 (2006).
4. Gandhi, O., Kumar, D. S., Rodríguez-Gallegos, C. D., and Srinivasan, D., "Review of Power System Impacts at High PV Penetration Part I: Factors Limiting PV Penetration," *Solar Energy*, **210**, 181-201 (2020).
5. Kim, G., Oh, M., and Park, Y., "Solar-rechargeable Battery based on Photoelectrochemical Water Oxidation: Solar Water Battery," *Sci. Rep.*, **6**, 33400-33408 (2016).

6. Seo, J., Takata, T., Nakabayashi, M., Hisatomi, T., Shibata, N., Minegishi, T., and Domen, K., "Mg-Zr Cosubstituted Ta₃N₅ Photoanode for Lower-onset-potential Solar-driven Photoelectrochemical Water Splitting," *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 12780-12783 (2015).
7. Wang, L.-P., Wang, P.-F., Wang, T.-S., Yin, Y.-X., Guo, Y.-G., and Wang, C.-R., "Prussian Blue Nanocubes as Cathode Materials for Aqueous Na-Zn Hybrid Batteries," *J. Power Sources.*, **355**, 18-22 (2017).
8. Choi, W., "Studies on TiO₂ Photocatalytic Reactions," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **14**, 1011-1022 (2003).
9. Li, J., and Wu, N., "Semiconductor-based Photocatalysts and Photoelectrochemical Cells for Solar Fuel Generation: a Review," *Catal. Sci. Technol.*, **5**, 1360-1384 (2015).
10. Park, Y., Kim, W., Park, H., Tachikawa, T., Majima, T., and Choi, W., "Carbon-doped TiO₂ Photocatalyst Synthesized Without Using an External Carbon Precursor and the Visible Light Activity," *Appl. Catal. B: Environ.*, **91**, 355-361 (2009).
11. Deng, W., Zhao, H., Pan, F., Feng, X., Jung, B., Abdel-Wahab, A., Batchelor, B., and Li, Y., "Visible-light-driven Photocatalytic Degradation of Organic Water Pollutants Promoted by Sulfite Addition," *Environ. Sci. Technol.*, **51**, 13372-13379 (2017).
12. Wedege, K., Bae, D., Smith, W. A., Mendes, A., and Bentien, A., "Solar Redox Flow Batteries with Organic Redox Couples in Aqueous Electrolytes: A Minireview," *J. Phys. Chem. C*, **122**, 25729-25740 (2018).
13. Xie, S.-W., Chen, S., Liu, Z.-Q., and Xu, C.-W., "Comparison of Alcohol Electrooxidation on Pt and Pd Electrodes in Alkaline Medium," *Int. J. Electrochem. Sci.*, **6**, 882-888 (2011).
14. Kolliopoulos, A. V., Kampouris, D. K., and Banks, C. E., "Indirect Electroanalytical Detection of Phenols," *Analyst*, **140**, 3244-3250 (2015).
15. Naeem, K., and Ouyang, F., "Influence of Supports on Photocatalytic Degradation of Phenol and 4-chlorophenol in Aqueous Suspensions of Titanium Dioxide," *J. Environ. Sci.*, **25**, 399-404 (2013).
16. Wang, B., Han, Y., Wang, X., Bahlawane, N., Pan, H., Yan, M., and Jiang, Y., "Prussian Blue Analogs for Rechargeable Batteries," *iScience*, **3**, 110-133 (2018).
17. Gong, K., "Vertically-aligned Sandwich Nanowires Enhance the Photoelectrochemical Reduction of Hydrogen Peroxide: Hierarchical Formation on Carbon Nanotubes of Cadmium Sulfide Quantum Dots and Prussian Blue Nanocoatings," *J. Colloid Interface Sci.*, **449**, 80-86 (2015).
18. Phadke, S., Mysyk, R., and Anouti, M., "Effect of Cation (Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺) in Aqueous Electrolyte on the Electrochemical Redox of Prussian Blue Analogue (PBA) Cathodes," *J. Energy Chem.*, **40**, 31-38 (2020).
19. You, Y., Wu, X.-L., Yin, Y.-X., and Guo, Y.-G., "High-quality Prussian Blue Crystals as Superior Cathode Materials for Room-Temperature Sodium-Ion Batteries," *Energy Environ. Sci.*, **7**, 1643-1647 (2014).
20. Li, L., Nie, P., Chen, Y., and Wang, J., "Novel Acetic Acid Induced Na-Rich Prussian Blue Nanocubes with Iron Defects as Cathodes for Sodium Ion Batteries," *J. Mater. Chem. A*, **7**, 12134-12144 (2019).