

<特別講演>

태양에너지의 전기화학적 변환

윤 경 석

한국과학기술연구소 화학공정연구실

Electrochemical Conversion of Solar Energy

Kyung Suk Yun

Korea Institute of the Science and Technology
Chemical Process Development Laboratory, Seoul, Korea

Abstract

In this special lecture, one aspect of a new research front is reviewed concentrating on the specific electrochemical reaction which involves the photocatalytic decomposition of water.

The system employs the abundant resources, water and solar energy, and produces an extremely important and clean fuel, hydrogen.

The principles and problems of the system using semiconductor electrodes are discussed.

1. 서론

석유파동 이래 새로운 대체 에너지개발에 대한 세계의 관심이 점점하고 있는 가운데 특히 태양에너지는 무공해, 무진장이란 이유로 미래의 에너지로서 각광을 받고 있다.

태양에너지 이용에도 여러 방법이 연구되고 있으나 여기서는 주로 태양광에 의한 물 전기분해로 수소생산에 관한 제문제점을 포함한 최근 연구동향과 그 기초적 원리를 소개하고자 한다.

2. 물의 분해

태양에너지를 이용 물을 분해하는 좋은 자연적인 예는 식물의 탄소동화작용을 들 수 있다.



여기서 촉매역할을 하는 것은 염색체로서 일정의 광에너지(photon energy)를 받아 물을 분해할 수 있는 에너지를 공급한다.

촉매없이 물을 직접 광분해(photolysis)할 수도 있으나 물분자를 직접 파괴하는데는 190-310nm(≈6.5-4.0 eV)의 높은 에너지의 광자(photon)가 필요로 된다.

그러나 Fig.1에서 보는 바와 같이 유용한 태양광 에너지의 분포는 대략 350-1100nm(≈3.5-1.1eV) 정도이므로 태양광을 이용하여 물을 직접 분해하는 것은 지구상에서는 불가능하다고 보겠다.

한편으로 태양에너지의 밀도도 아주 낮아서 이를 포

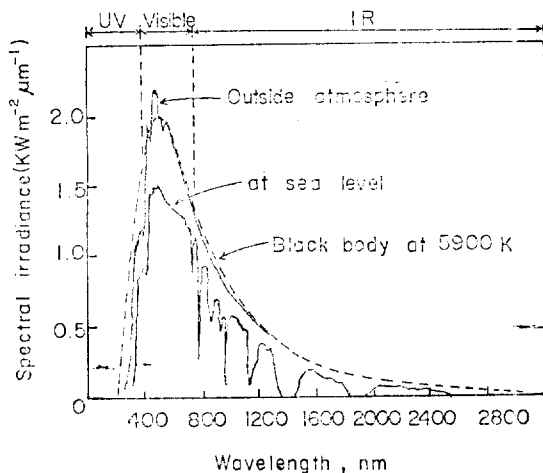


Fig. 1 The solar spectrum outside the atmosphere and at ground level.

집하는때는 막대한 면적이 필요로 되며 그나마 식물의 경우 단위면적당 이용율이 대부분 1% 미만이다. 이렇게 밀도가 낮은 에너지의 이용도를 높이기 위해 농축을 한다던가 또는 다방면으로 이용하는 복합적 시스템(Hybrid System)도 연구되고 있다¹⁾.

Hybrid System을 잠깐 소개하면 일차적으로 광화학적 반응(photochemical reaction)을 시키고 이를 거치고 난 여분의 에너지를 렌즈로 농축하며 열전전지(thermoelectric couple)를 거쳐 발전하고 이진류로 광합성된 물질을 전기분해한다는 것이다. 실험실에서 얻은 효율은 15~20%에 이른다고 하나 아직 실용성 여부를 논하기는 시기상조인 것 같다.

이와는 달리 태양전지를 사용하여 물을 전기분해하는 방법도 연구되고 있다. 태양전지는 이미 오래전부터 알려져 있고 기술수준도 비교적 높은 상태에 있다고 하겠으나 생산가 절감을 위한 대량생산에는 아직 많은 문제점을 안고 있다.

이상의 몇가지 예를 보아 가능성은 있어도 실제이용이 안되는 것은 아직 연구초기단계에 있기 때문이기도 하지만 보다 간단하고 경제적인 방법을 아직 찾고 있기 때문이다. 이러한 점에서 가장 큰 가능성을 보여준 것이 반도체 전극의 사용이다.

3. 반도체 전극

반도체 전극에서 광전기화학적 효과를 발견한 것은 이미 오래된 사실이다. 기록에는 1839년 Becquerel²⁾이 AgCl 반도체 전극에 빛을 쬐어 광전류(photo-current)를 발견했다는 것이 처음으로 되어 있다. 그 이후 여기에 대해 별 관심이 없다가 1955년 Brattain과 Garett³⁾이 수용액 속에서 Germanium 전극의 광전기화학적 효과를 연구했고 이어 1960년 Richard Williams⁴⁾가 CdS, CdSe, CuI, ZnO, ZnS, ZnTe, GaAs 등을 연구 발표함으로써 본격화 했다. 그 이후 많은 연구 논문이 발표되었는데 여기에 대한 이론의 기초적인 토대는 Gerischer^{5,6)}의 1960~1970년 사이에 집중적인 연구로 마련되었다. 그러나 이러한 현상을 이용, 물을 광전기 분해할 수 있다는 실제 가능성을 보여준 것이 1972년 Fujishima와 Handa⁷⁾의 TiO₂ (rutile) 전극에 관한 연구 발표 이후부터였다. 반도체가 도체와 다른 것은 전자의 energy states가 연속적이 아니고 띠간이(band gap)형성되어 있기 때문에 외부로부터 에너지 특히 photon energy를 받아 전류로 변환시킬 수 있는 능력을 갖고 있다. 따라서 전류는 band gap(E_g)에로는 흐를수 없고 그 상부 즉 conduction band(E_c)나 하부의 valence band(E_v)를 통하여 되고 흐르는 전하의 종류에 따라서

n-type (mobile electrons in E_c)과 p-type(mobile holes in E_v)으로 분류된다.

반도체가 수용액과 접촉하면 계면에는 잉여전하(excess charge)가 생겨 반도체 표면쪽에는 space charge layer 그리고 수용액 쪽에는 double layer가 각각 형성되어 전위차가 생긴다. 이러한 전위차를 potential barrier 라고 하며 고체물리에서의 Schottky barrier junction과 흡사하다.

Fig. 2는 반도체 전극과 전해질 사이의 전위의 분포 상태를 도식적으로 나타낸 것이다. 여기서 보는바와 같이 전체의 전위차(Δφ)는 도선과 반도체(Δφ_{MS}), 반도체의 space charge layer (Δφ_{SC}), 수용액쪽의 Helmholtz layer (Δφ_H) 그리고 diffuse double layer (Δφ_a) 등의 합으로 나타난다. 이 중에서 Δφ_{MS}와 Δφ_a는 상대적으로 생략할 수 있어서 Δφ는 주로 Δφ_{SC}와 Δφ_H에 의해서 결정된다.

$$\Delta\phi = \Delta\phi_H + \Delta\phi_{SC} \quad [2]$$

Δφ와 전극의 differential capacitance(C)는 서로 역비례하므로 C는 직렬로 연결된 C_H와 C_{SC}로 표시할 수 있다.

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{SC}} \quad [3]$$

C는 측정으로 얻을 수 있는 수치인데 C_H ≫ C_{SC}이면 C = C_{SC}이므로 capacitance를 측정하여 반도체 전극에서의 전하의 분포상태를 알 수 있는 중요한 이론적 뒷받침을 해주는 것이다.

Fig. 2를 에너지 도표로 나타내면 평형상태에서 Fig. 3a)와 같이 표시되는데 반도체가 n-type이므로 E_c나 E_v는 내부에서 계면쪽으로 울수록 위로 굽으며 p-type의 경우는 아래쪽으로 굽게된다. 이러한 현상을 band bending이라고 하며 외부 전원으로부터 분극시킬 경우

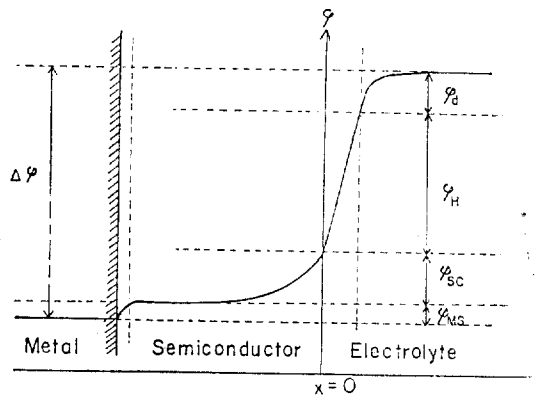


Fig. 2 The potential distribution across the semiconductor-electrolyte interface.

band bending의 정도를 조절할 수 있고 이에 따르는 전기화학적 반응속도도 조절할 수 있다. 한편 n-type의 경우 분극은 음극쪽으로 할수록 band bending이 약화되며 양극쪽으로 할수록 강화되고 p-type의 경우는 이와 반대이다. E_c^* 와 E_v^* 는 일정한 system하에서는 고정되어 있는 것으로 볼 수 있기 때문에 분극을 지켜 band가 평행이된 상태의 전위를 flatband potential (V_{fb})라고 하며 매우 중요한 요소가 된다. 이는 반도체의 electron affinity나 전해 이온들의 electrochemical potential에 의해 결정된다. V_{fb} 는 전술한 바와같이 흔히 differential capacitance (C)를 측정하여 유도하고 있으나 이에 대한 보다 상세한 논의는 여기서는 피하는 것이 좋겠다.

4. 빛에 대한 반도체 전극의 반응

반도체 전극을 수용액속에 넣고 빛을 쬐일 경우 photosensor와 같이 광전압(photovoltage)과 광전류(photo-current)가 생긴다. n-type 반도체의 경우 빛 에너지는 E_c 에 잉여전자(excess electrons) 그리고 E_v 에 잉여구멍(excess holes)을 생성시켜 각각의 Fermi level (E_F)이 전극표면 쪽으로 울수록 갈라지게 된다.

이렇게 변화된 상태는 quasi-Fermi level (E_F^*)이라고 부르며 그 변화율은 다음과 같은 식으로 표시된다.

$${}_nE_F^* = kT \ln \left[\frac{n_o + n^*}{n_o} \right] \quad [4]$$

$${}_pE_F^* = kT \ln \left(\frac{p_o + p^*}{p_o} \right) \quad [5]$$

여기서 n_o, p_o 는 빛을 쬐이지 않았을 때의 반도체 내부의 electron과 hole의 농도를 표시하고 n^*, p^* 는 빛에 의해 생성된 각각의 농도이다. n^*, p^* 는 크기가 같으며 그 크기는 대략 빛의 강도에 비례한다. n-type에 경우 $n_o \gg p_o$ 이므로 식에 의해서 $\Delta_n E_F^* \ll \Delta_p E_F^*$ 이다. 이는 빛에 의해 $\Delta_n E_F$ 는 거의 변화이 없는 것에 반해

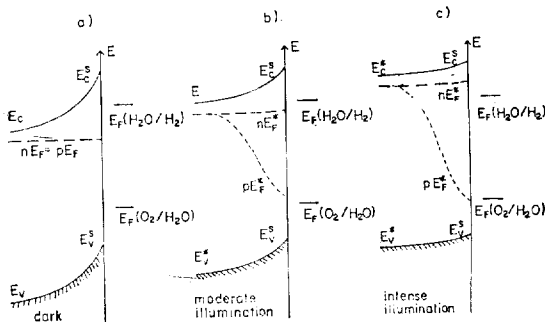


Fig. 3 The quasi-Fermi levels of electrons and holes in an illuminated semiconductor-electrolyte interface suitable for water decomposition.

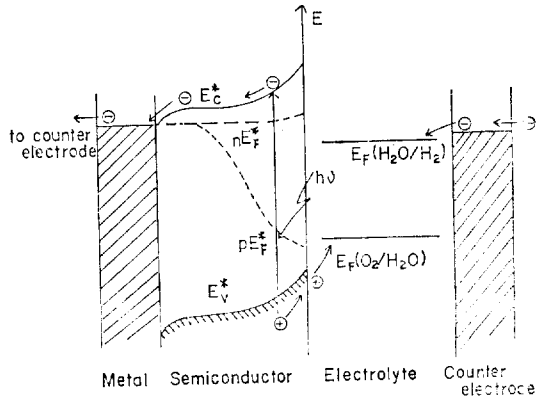


Fig. 4 Photoelectrolytic cell for water decomposition with catalytic counter electrode.

$\Delta_p E_F^*$ 는 큰 변화가 오는 것을 말한다.

Fig. 3은 이러한 현상을 빛의 강도에 따라 도식적으로 표시한 것으로 수용액 쪽은 H_2O/H_2 와 O_2/H_2C 의 Redox potential을 기준으로 하였다. Fig. 3에서 볼 수 있는 것은 빛의 강도가 커짐에 따라 band bending이 작아지며 quasi-Fermi level의 격리는 커진다. 이때의 photovoltage (V_{photo})의 변화는 $\Delta_n E_F^* - \Delta_p E_F^* = -eV_{photo}$ 이며 그 최대값은 $V_{photo} = V_{fb}$ 가 되어 eV_{fb} 는 빛에너지로 얻을 수 있는 최대의 free energy가 된다. 그러나 실제로는 $V_{photo} = V_{fb}$ 가 되기전에 electron과 hole의 재결합이 일어나므로 반도체 효율은 급강하 하는 것이 보통이다.

반도체 전극과 수소과전압이 낮은 금속 대전극을 연결하면 전류의 흐름을 용이하게 하여주며 반응물질을 분리시켜서 여러가지 장점이 있다. 이러한 cell의 어너지 상태와 electron과 hole의 흐름을 도식적으로 표시한 것이 Fig. 4이다.

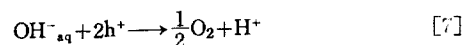
실험실에서는 대체로 black Pt를 대전극으로 사용하고 있으며 금속산화물계 반도체의 경우에는 전해질로서 KOH나 완충된 수용액을 사용한다.

5. 반도체 전극에 의한 물분해

계면에서의 전하의 이동은 Frank Condon 원리에 의해 언제나 같은 energy level에서 이루어진다. 빛에너지 ($h\nu$)에 의해 E_c 에 여기된 excess electron은 전장을 따라 대전극으로 흘러가 환원 반응;



을 하며 E_v 의 excess hole은 직접 전극 표면에서 산화 작용;



을 한다.

반응식 [6]과 [7]의 전위차는 1.23V이므로 e^- 와 h^+ 의 이천이 이루어지는 energy level이 서로 상응하지 않을때는 그만큼 에너지 손실이 오게된다. 그러나 e^- 이나 h^+ 의 이동을 가능하게 해주기 위해서는 반도체 내에 전장을 필요로 하므로 이러한 band bending에 의한 에너지 손실은 필연적인 것이다. 그러므로 전극의 효율은 대체로 band gap, space charge, 전해질의 상대적 energy level 등에 달려 있다고 할 수 있다.

전술한 조건하에서 물을 분해하기 위해 이상적인 전극은 E_g 가 최소한 1.23eV 이상이어야 하며 band bending, 과전압등의 손실을 감안하면 1.7-2.0eV 정도가 적절하다고 할 수 있다.

그러나 내식성이 강한 반도체는 대체로 E_g 가 3eV이상인 금속 산화물계의 반도체인데 이러한 전극은 태양광 중에 자외선 영역만 흡수하게 되므로 효율이 극히 낮다. 예를들어 TiO_2 , SnO_2 등은 내식성은 강하나 효율이 1% 미만이어서 이러한 전극의 사용은 실용성이 없다고 하겠다.

반면에 $SrTiO_3$ 는 E_g 가 TiO_2 와 비슷할때 효율은 이보다 높다. 그 이유는 $SrTiO_3$ 가 TiO_2 보다 전극용집력이 낮기 때문으로 해석되고 있다. n 반도체의 경우 전자용집력이 낮을수록 V_{fb} 가 음극쪽으로 이동하게 되어 같은 수용액 속에서는 band bending이 크기 때문이다. $\alpha-Fe_2O_3$ 경우에는 E_g 이 2.1eV인데도 효율이 낮다. 이는 전술한 바와같은 이유로 V_{fb} 가 극히 양성적이기 때문이다.

한편 V_{fb} 는 전해질의 성격에도 달려 있다. 즉 pH가 높을수록 V_{fb} 는 음극쪽으로 옮겨져 반응식 [7]의 반응속도를 늦추게 된다. 그러나 대전극에서 반응식 [6]의 반응속도는 상대적으로 줄어들게 되므로 적정 pH에 대해서는 일률적으로 논할 수 없다. 다만 알칼리용액을 흔히 쓰는 이유는 산화물계 반도체가 알칼리용액에서 보다 강한 내식성을 보여주기 때문이다. 양극과 음극을 glass frit로 격리하여 효율을 높이고자 할수도 있으나 glass frit에 의한 저항 때문에 효율이 크게 증가하지는 못한다. 그의 효율증대를 위하여 n형반도체와 p형 반도체를 접합하는 방법도 연구되고 있으나 적당한 p형 반도체가 아직 없으며 실제 사용면에서도 면적과 시설비 등이 배가 되므로 효율증대가 극히 크지 않은한 실용성은 없다.

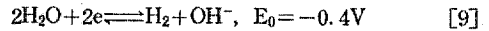
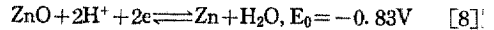
6. 전극의 안전성

이미 전장에서 언급한 바와같이 수용액에서의 전극의 자연 부식도 문제지만 특히 빛을 받으면 전극의 용

해가 가속화 된다. 이러한 현상은 일률적으로 설명할 수는 없으나 빛에너지에 의한 excess electron과 hole의 작용으로 보고 있다. 대체로 E_g 가 큰 반도체가 안전성을 보여주나 ZnO 와 같이 E_g 가 TiO_2 보다 더 큰데도 빛을 받으면 쉽게 용해되는 경우도 있어서 E_g 가 안전성에 대한 기준이 될 수는 없다. 중요한 요소는 전극과 수용액의 상대적 energy level과 각 level에서의 반응속도 즉 kinetics에도 좌우되게 된다.

Fig. 5는 ZnO 와 TiO_2 의 전해질과의 상대적 energy level을 표시한 것이다.

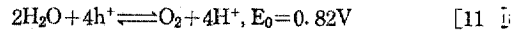
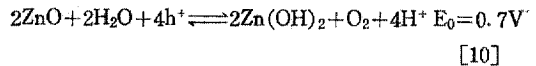
ZnO 의 경우 다음과 같은 반응식이 음극 반응에서 경쟁적으로 일어난다.



E_0 는 수소전극에 대한 표준전위를 나타낸다.

이 반응식들의 표준전위 E_0 는 E_g 근처에 있으므로 excess electron은 이 두반응식을 동시에 일어나게 할 수 있다.

특히 알칼리 용액이나 높은 빛 에너지 또는 음극분극하에서는 반응식 [8]에 더 유리하게 되어 전극의 음극분해가 열역학적으로 가능하게 된다. 양극반응에 대한 반응식은 다음과 같이 표시할 수 있다.



그러나 양극반응의 E_0 는 E_v 에서 멀리 떨어져 있으므로 h^+ 에 의한 전극의 양극용해는 일어나지 않으며 반응식 [11]에 더 유리하여 O_2 발생이 일어나게 된다. 따라서 ZnO 는 빛을 쬐었을때 Zn 로 환원되기 쉽다. 이와는 달리 TiO_2 는 음극분해의 E_0 가 E_c 에서 멀리 떨어

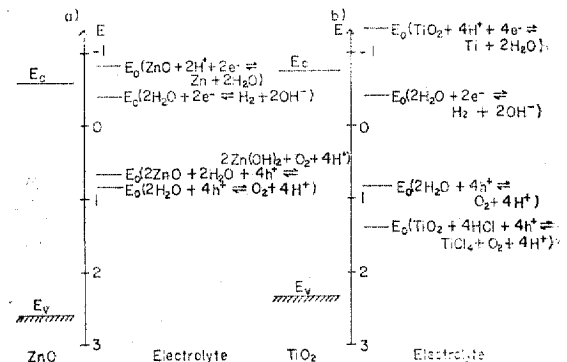


Fig. 5 Energy position of band edges of ZnO and TiO_2 in relation to the Fermi energies of electrons for decomposition of water and the electrodes at $pH=7$

저 있어서 excess electron에 의한 수소발생이 더 유리하여 전극의 음극분해는 일어날 수 없으며 excess hole에 의한 양극용해는 산소 발생보다 유리하나 실제로는 이러한 현상은 관찰되지 않고 있다. 그 이유를 Gerischer⁸⁾는 산소 발생의 반응속도가 TiO_2 의 용해속도보다도 훨씬 빠르기 때문이라고 kinetics의 이유를 들어 설명했다.

electron과 hole에 의한 동시 분해가 가능한 예로는 CdS로서 이러한 반도체는 물 분해에는 사용할 수 없고 H_2S 용액에서 수소 발생만을 위해 실현되고 있다.

7. 결 론

지금까지 살펴본 태양 에너지의 전기화학적 변환은 아직 연구 초기단계이어서 성급히 실용성 여부를 논할 수는 없으나 기술적으로 큰 breakthrough가 오지 않는 한 이용이 어렵다고 하겠다.

새로운 전극재료가 개발되어 E_g 가 2.2eV 정도이고 그 외에 모든 조건이 맞는 반도체 전극을 제조할 수 있으면 이론적으로 최고 10% 정도의 전극효율을 기대할 수 있으나 5% 정도만 되어도 현 수준에서 수소가 대체 연료로서 경쟁력이 있는 것으로 알려져 있다.

그러나 이러한 전극재료가 과연 언제 개발될 수 있을지 하는것은 두고 보아야 할 일이다.

인 용 문 헌

- 1) T. Ohta, N. Kamiya, M. Yamaguchi, N. Gotoh, T. Otagawa and S. Asakura *Int. J. Hydrogen*, Vol. 3, 203 (1978)
- 2) E. Becquerel, *Hebd. Seanc. C. R. Acad. Sci. Paris*, 9, 561 (1839)
- 3) W.H. Brattain and C.G.B. Garrett, *Bell System Tech. J.*, 34, 129 (1955)
- 4) R. Williams, *J. Chem. Phys.*, 32, 1505 (1960)
- 5) H. Gerischer, *Z. Physik. Chem. N. F.*, 26, 223, 325 (1960), 27, 48(1960)
- 6) H. Gerischer, *J. Electrocheem. Soc.*, 113, 1174 (1966)
- 7) A. Fujishima and K. Honda, *Nature*, 238, 37 (1972)
- 8) J. R. Bolton, "Solar Power and Fuels", Chapt. 4, p. 77, Academic press, New York, U.S.A. 1977