



광전기화학셀 (PEC)/태양전지 (Solar Cell) 적층(Tandem)을 이용한 물분해 수소 생산

글 _ 정명진, 박종혁
성균관대 나노과학기술원, 연세대학교 화공생명공학과

1. 서론

오늘 날 인류는 점점 고갈되고 있는 화석연료를 대체해야 하는 과제에 직면해 있다. 또한 대기 중 이산화탄소의 축적에 따른 이상 기후 현상도 심각한 상황이다. 그리하여 전 세계적으로 청정 신재생에너지에 대한 연구를 진행하여 에너지 문제와 환경 문제를 해결하고자 노력을 기울여 왔다. 그 노력의 일환으로, 청정 수소에너지 생산이 유력한 대안으로 떠오르고 있는데, 수소는 저장 가능함, 장거리 운송의 용이, 그리고 전기에너지로의 전환이 간편하기에 미래 에너지 문제 해결에 매우 바람직하다. 또한 수소를 연료전지에 활용하면 고효율의 에너지 (143 MJ/kg의 에너지 저장성을 가짐)를 생성함과 동시에 반응 생성물로는 환경을 오염시키지 않으며 재차 수소 생산의 원료로 쓰일 수도 있는 물 (H₂O)이 만들어지므로 지속가능 신재생에너지로서 매우 적합하다. 수소에너지 생산방법으로는 화석연료의 개질, 물의 전기분해, 생물학적 방법, 열화학 사이클 이용, 천연가스 열분해 등이 있다.¹⁾ 하지만 이들은 CO₂ 등과 같은 대기오염 물질을 배출하기도 하며, 1차적으로 화석연료 등의 에너지원으로 부터 생성된 전기에너지나 열원을 제공해줘야 하므로, 진정한 의미의 청정에너지라고 볼 수 없다. 이러한 한계를 극복하기 위해, 최근에는 가장 풍부하며 청정 에너지원인 태양광을 이용하여 지구상에 가장 많은 자원인 물을 분해하여 수소를 생산하는 연구가 많이 진행되었다. 지표면에 조사되는 태양광에너지 (1.3×10⁵ TW)는 현재

인류의 에너지 소비량 (1.6×10¹ TW, 2010년 기준²⁾)에 비해 매우 큰 값을 가지므로 최소한의 에너지를 태양광으로부터 얻게된다면 인류의 에너지 문제를 충분히 해결 가능하다. 따라서 한 통계자료에 따르면, 태양 에너지의 0.01%만 전환하더라도 우리가 필요한 만큼의 에너지를 얻을 수 있다고 한다.³⁾ 현재 가장 대표적인 태양광-수소 변환 연구는 광전기화학적 변환 (Photoelectrochemical conversion, PEC)공정 기술을 이용한 물분해이다. 1970년대 Honda-Fujishima effect의 발견은 이 연구 분야의 근원이라 할 수 있다.⁴⁾ 당시의 발견은 n-type TiO₂ 단결정 전극에 빛을 조사하자 전극 물질의 띠 간격 (band-gap)에서 전자 여기현상 (excitation)이 발생하여 전기화학적으로 물을 산화 (oxidation)시킨다는 것이었다. TiO₂와 같이 빛에너지에 의해서 물분해와 같은 반응을 일으키는 물질을 흔히 광촉매 (photocatalyst) 라고 하며, 그러한 물질을 전극시스템에 적용하여 전기화학적으로 반응을 일으키는 것이 광전기화학적 반응이다. 이러한 발견과 개념의 정립 이후 반도체적 (semiconducting) 성질을 띠는 다양한 물질을 이용하여 광전기화학 물 분해 연구가 본격적으로 진행되었다. 한편, 물 분해 반응은 열역학적으로 비자발적이며 이는 깁스 자유에너지 (Gibbs free energy)가 237 kJ/mol 만큼 증가하는 반응인데,⁵⁾ 물 분해 반응에 필요한 에너지가 빛에너지로부터 모두 공급된다면 가장 이상적이다. Fig. 1은 광촉매 물질에서 빛에 의해 일어나는 물 분해반응의 모식도이다.⁶⁾ 광촉매 입자 내 띠 간격에서 빛에너지에 의한 여기현상 (excitation)으

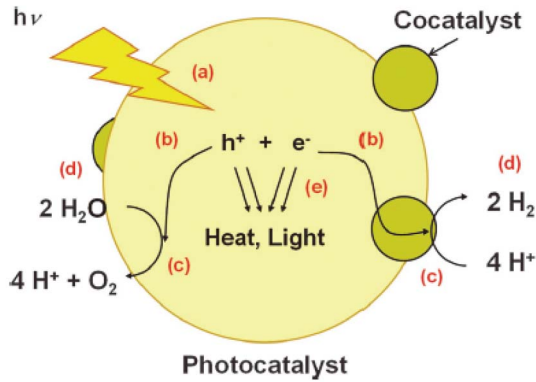


Fig. 1. 이종 (heterogenous)접합 광촉매에서의 물 분해 과정. (a) 빛 흡수 (light absorption), (b) 전하 이동 (charge separation), (c) 산화/환원 반응 (redox reactions), (d) 흡착 (adsorption), 탈착 (desorption), 화학종의 물질 확산 (mass diffusion), (e) 전하 재결합 (charge recombination).

로 엑시톤(exciton)이라 불리는 전자 (electrons)와 정공 (holes)이 생성되는데, 이들은 이동체 (carriers) 역할을 하여 입자의 표면으로 이동하여 산화/환원 반응 (redox reactions)에 참여하여 소멸된다. 그와 동시에 반응물과 생성물은 물질 확산에 의해 이동한다. 이러한 과정 중에 전자와 정공의 재결합 (recombination)이 일어나기도 하는데, 즉 lifetime이 다하여 소멸되는 것이다. 그러므로 효과적인 물 분해를 위해서는 광촉매 내부에서 각 전하의 분리 (charge separation)와 표면에서의 산화/환원 반응은 이동체의 lifetime 내에 진행되어야 한다. 실제로 많은 경우에, 재결합 현상이 매우 빈번하게 일어나며, 이것이 우리가 해결해야 할 주요 과제이다. 일차적인 해결방안은 광전기 화학적으로 가장 이상적인 광촉매 물질 자체를 발견 또는 합성하는 것이다. 또는 기존 연구된 광촉매의 나노구조를 제어하여 반응을 촉진시키거나 반응을 추가적으로 촉진해주는 조촉매 (cocatalysts) 등의 support 물질을 활용하기도 한다.

하지만 광촉매 물질 자체의 특성을 극대화 시킨다 하더라도, 여전히 한계가 있다. 이상적으로 광촉매 물질이 2.4 eV 만큼의 띠 간격을 갖고, 전도띠와 결합띠의 위치가 물의 산화, 환원 전위를 포함한다고 할지라도, 실제 시스템을 구동하는 데에는 과전압 (Overpotential)을 필요

로 한다.^{7,8)} 그러므로 이러한 광촉매전극 시스템은 진정한 의미의 빛에너지 자가발전수소생산 디바이스라 할 수 없다. 이러한 한계를 극복하기 위하여, 보통 연료감응 태양전지 (dye-sensitized solar cell, DSSC)와의 적층형태 (Tandem) 디바이스에 대한 많은 연구가 진행되었다. Tandem 디바이스를 통해 태양전지로부터 전기에너지를 공급받아 추가전압 (applied bias)을 걸어주지 않고도 자발적으로 전지를 구동시켜 물을 분해할 수 있다. 이는 이상적인 수소생산 방식 중 하나이며 충분히 연구 가치가 있다. 본고에서는 이러한 Tandem PEC/Solar Cell 수소생산의 연구 동향과 전망에 대해 다루어 보고자 한다.

2. 본론

2.1. Tandem 셀 물 분해의 구동 원리

PEC 셀을 통한 물 분해 기술이 상용화되기 위해서는 태양광-수소 전환효율 (solar-to-hydrogen conversion efficiency, STH)이 약 15% 수준은 되어야 한다. III-IV족 반도체 소재로 12% 이상의 효율을 내는 연구가 발표되고 있지만, 저가의 소재로 한 연구에서는 효율이 아직까지도 너무 낮다. 따라서 적어도 10%대의 효율을 낼 수 있는 저가 반도체 소자 개발이 필수이다.⁹⁾ 그러한 소재의 tandem화는 PEC 셀의 효율을 끌어 올릴 수 있는 좋은 방법이다. 태양광-수소 전환효율 (η_{STH})은 아래 수식 (1)에 의해 정의된다.¹⁰⁾

$$\eta_{STH} = \frac{(J_{op} [mAcm^{-2}] \cdot 1.23[V] \cdot \eta_F)}{P_{Solar} [mWcm^{-2}]} \quad (1)$$

J_{op} 는 셀 구동 광전류, η_F 는 패러데이 효율, 1.23 V는 수소 생성 깃스 자유에너지, 그리고 P_{Solar} 는 태양광 세기이다.

PEC 셀을 tandem 디바이스에 적용하는 데에는 몇 가지 조건이 만족되어야 하는데, 다음 두 가지가 가장 핵심이다. 1)후면의 태양전지까지 태양광이 통과할 수 있도록 PEC 셀의 투광도가 좋아야 하며, 2)동시에 높은 광전류를 낼 수 있어야 한다. 보통 PEC 셀에서 샘플 박막의 두께가 두꺼울수록 광전류 값은 높아지지만 투광도는 떨어진다. 따라서 두 조건을 모두 만족하는 최적의 조건을



찾는 것이 중요하다.

기본적으로 PEC 셀은 널리 알려져 있는 태양전지와 유사한 메커니즘을 갖지만, PEC 셀에서는 전자의 이동이 전기 생산을 유도하는 것이 아니라 물을 분해하여 수소를 직접적으로 생산한다는 점에서 차이가 있다. n-type 반도체 재료를 주로 사용하는 PEC 셀의 한계점은 앞에서 언급했듯이, 외부에서 추가전원을 공급해줘야 한다는 것이다. 연료감응 태양전지와 tandem 구조를 이루면, 태양전지로부터 부족한 전압을 얻을 수 있다. Fig. 2 (a)는 본 연구 그룹에서 최근 연구한 tandem 셀¹¹⁾의 모식도이다. 메커니즘을 간단히 살펴보자면, 빛이 투명 PEC 셀 쪽으로 조사되어 전자-정공 쌍이 생성되고, 전자는 연료감응 태양전지의 Pt 쪽으로 이동하여 수소 생성 반응에 참여한다. 반응 과정 중 전자의 이동은 태양전지의 전해질 물질과 연료물질의 산화/환원반응을 수반한다. 반면

정공은 OH⁻ 이온을 산화시키는 산소 생성반응에 참여한다. PEC 셀에서 흡수되지 않은 장파장 대(longer wavelength)의 태양광은 그대로 통과되어 태양전지의 anode에 있는 염료가 흡수한다. 그리하여 염료 내의 전자는 HOMO(S₀) 레벨에서 LUMO(S*) 레벨로 들뜨게 되며 이후에 수소 생성반응에 참여한다. 이렇게 tandem 구조에서는 여기현상(excitation)이 두 차례 걸쳐 일어나며, Fig. 2 (b)에서 볼 수 있듯이, 이는 곧 직렬 연결된 두 셀의 띠 간격 합 of 전위를 얻을 수 있음을 의미한다. 즉 더 넓은 파장 범위의 태양광을 이용할 수 있는 것이다.

2.2. 연구 동향과 향후전망

현재까지 다양한 형태의 tandem 디바이스가 연구되었다. Si 태양전지에 물 분해 촉매가 결합된 형태의 셀 제조를 통해 Nocera 그룹은 4.7%의 STH 효율을 기록했지만, 상용화되기에는 제조 단가가 매우 비싸다는 게 단점이다.¹²⁾ 금속 산화물 (metal oxide) 반도체 재료와 Si 태양전지의 tandem 디바이스 연구도 진행되고 있다. 최근 텅스텐이 첨가된 (doping) bismuth vanadate (BiVO₄)와 α-Si 태양전지는 STH 효율 5.2% 까지 기록하기도 하였다.^{13,14)} 하지만 여전히 Si 태양전지를 이용한 연구라는 점에서 상용화하기엔 제조 단가가 비싼 것이 한계이다. 따라서 Si 전지 부분을 저비용 고효율의 3세대 태양전지인 연료감응 태양전지 (DSSC)로 대체하는 연구가 진행

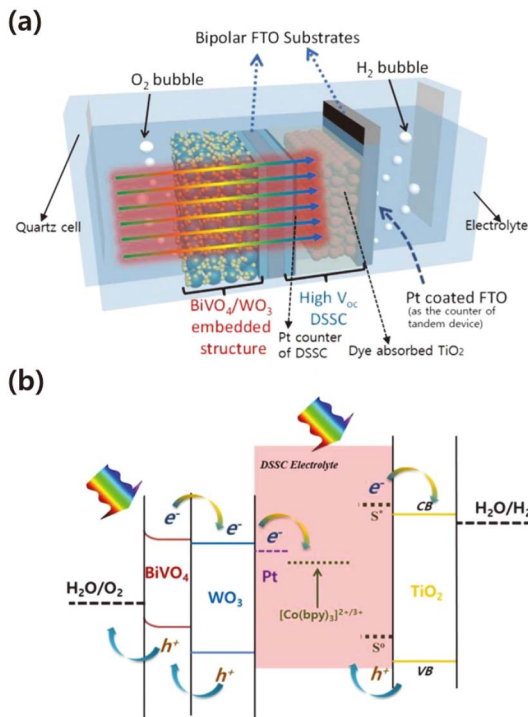


Fig. 2. (a) Tandem 셀 구조 모식도. WO₃/BiVO₄ PEC 셀과 porphyrin dye-TiO₂가 각각 PEC 셀과 DSSC 역할을 함. (b) 빛 에너지를 받아 생성된 엑시톤 (exciton)인 전자-정공이 tandem 셀 내에서 띠 간격과 페르미 준위에 따라 이동되는 메커니즘 모식도.

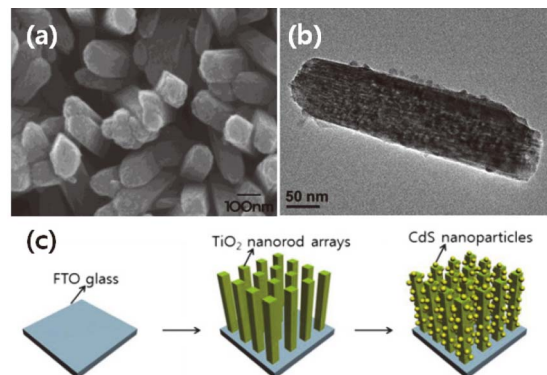


Fig. 3. CdS 나노파티클이 코팅된 TiO₂의 (a) FESEM 이미지, (b) TEM 이미지, (c) 제조 공정 모식도. CdS 코팅은 전기화학적착법 (Electrodeposition)이나 스프레이 열분해법 (Spray pyrolysis)이 쓰였다.

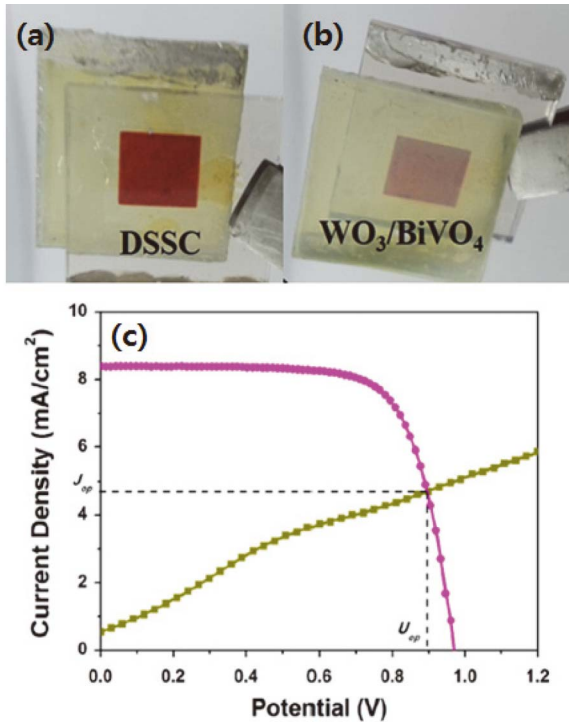


Fig. 4. Tandem 셀의 사진과 광전류-전압 측정 데이터. (a)연료감응 태양전지(DSSC) 쪽이 보이는 후면부, (b) PEC 셀이 보이는 전면부. (c) WO₃/BiVO₄로 이루어진 PEC 셀(진한 녹색 선)과 Co 전해질 기반의 porphyrin 염료 감응 태양전지 (분홍색 선)의 광전류-전압 측정 데이터. 모두 A.M 1.5 1sun 태양광하에서 측정됨. BiVO₄에는 W과 Mo이 첨가 (doping)되고, FeOOH/NiOOH 조촉매가 표면에 증착됨.

되어 왔다. Sivular 연구 그룹에서는 최근 3.1% STH 효율을 내는 WO₃/DSSC 연구 결과를 발표했지만, 외부 도선을 이용한다는 점과 여전히 목표 효율인 10%엔 크게 못 미치는 한계점을 가진다.¹⁰⁾

본 연구 그룹에서는 PEC 셀 제조에 많은 초점을 맞춰 연구를 진행 해왔다. 2013년에는 TiO₂나노로드에 CdS 나노파티클을 증착시켜 만든 PEC 셀과 연료감응 태양전지와 tandem 셀을 제조하였으며 5.5 mA/cm²의 구동 광전류를 냈다.¹⁵⁾ CdS 파티클이 태양광 감응제 역할을 하여 소자의 태양광 흡수 파장대를 넓혔다. Fig. 3에서 소자의 간단한 모식도를 볼 수 있다.

최근 연구에서는 WO₃/BiVO₄/DSSC tandem 셀을 와이어리스 (wireless) 형태로 구현하는 데에 성공했으며,

4.7 mA/cm²의 구동 광전류와 5.7%의 STH 효율을 냈다.¹¹⁾

Fig. 4는 실제 제조된 tandem 셀의 외형 모습과 그의 구동 광전류 값을 측정한 데이터이다. 외부도선을 사용하지 않았다는 점과 기존 연구에서보다 높은 효율을 내었다는 점에서 상용화 측면으로 봤을 때 의미 있는 연구이다.

최근 태양전지 분야에서는 페로브스카이트 (perovskite) 물질이 신소재로 각광받고 있는데, 이 페로브스카이트 태양전지를 tandem 셀에 적용한 연구도 보고되었다. 2014년에 박남규 교수와 Grätzel 그룹이 페로브스카이트 tandem 셀을 공동으로 연구해 Science 지에 게재한 논문에 따르면, 그들은 12.3%의 STH 효율과 10 mA/cm²의 구동 광전류를 내는 소자를 제조했다.¹⁶⁾ Fig. 5는 그 tandem 셀의 모식도와 광전류 측정 데이터이다. Fe가 첨가

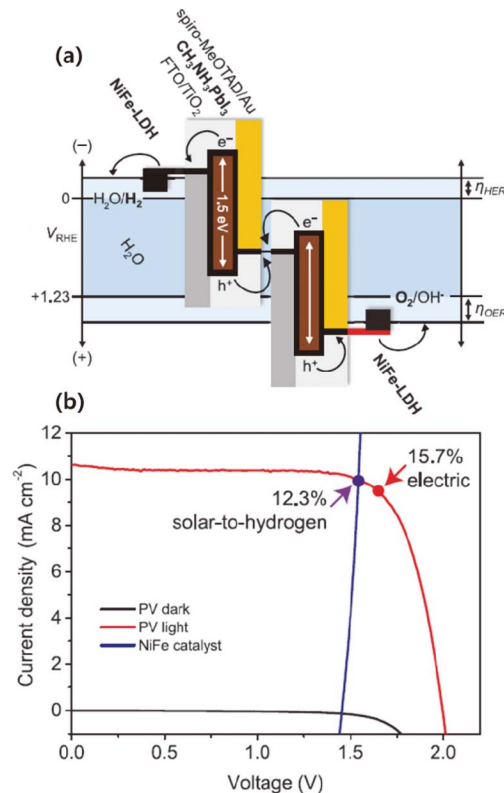


Fig. 5. (a) NiFe double layered hydroxide (NiFe-LDH)/페로브스카이트 태양전지 tandem 셀의 구조 모식도. 양극의 NiFe-LDH는 페로브스카이트 셀과 외부 도선으로 연결되어있다. (b) 페로브스카이트 tandem 셀의 빛 조사에 따른 (dark/light) 광전류 측정. 2-전극 시스템 하에서 NiFe 광전류 측정. (파란색)



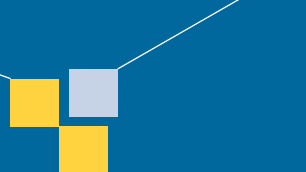
된 $Ni(OH)_2$ 촉매 (NiFe)를 이용하였는데, 이는 물의 산화와 환원 반응에 모두 활성을 띠는 물질이다. 결과적으로 높은 효율을 내었지만, 소자의 효율이 2시간 만에 감소했으며, 이는 장기간 안정성 측면에서 페로브스카이트 태양전지는 아직 광부식에 견디지 못한다는 한계점을 보여준다. 이러한 점은 미래에 적절한 안정층 (passivation layer) 소재를 도입해서 해결해야할 추가적인 과제이다.

3. 결론

아직 PEC 셀을 통한 수소생산에 대한 국내 연구수준은 기초적인 단계이다. 수소생산과 저장, 이용기술 연구에 대한 투자는 많이 이루어지고 있었지만, 태양광과 물을 통해 생산하는 연구 지원은 미미한 실정이었다. 그러나 세계적으로 PEC 셀을 통한 수소생산연구가 활발히 진행됨에 따라, 우리나라도 금속산화물 박막제조, 반도체 전극 제조, 코팅, 다양한 나노구조체 제어 등 셀 구동에 핵심인 전극 제조 기술은 많이 연구해왔으며 기술 수준도 어느정도 확보했다. 이러한 기반 기술을 바탕으로 향후에는 tandem 셀 제조기술, 광부식 방지코팅, 셀의 대량생산성 등의 연구를 통해 실용성을 갖춘다면 선진국 수준의 수소생산 기술을 확보할 수 있을 것이며 대량생산과 상업화에도 점점 다가갈 수 있을 것이다. 그 중 tandem 셀은 추가 전원 없이 태양광으로만 자발적인 수소 생산을 가능케 해줄 핵심 기술이다. 저가형 소재를 통해 제조된 소자들은 여전히 태양광-수소 전환효율이 목표치인 10%대에 미치지 못하고 있는 실정이지만, 페로브스카이트와 같은 높은 효율을 내는 저가형 소재들을 끊임 없이 연구한다면 선진국 수준의 기술 확보에 다가갈 수 있을 것이다. 궁극적으로는 PEC셀은 수소 생산에만 그치는 것이 아니고, 기술력이 확보된다면 식물의 광합성과 같은 여타 다른 에너지원 합성까지 나아갈 수 있을 것으로 기대된다. 이러한 이상적인 공정을 이룰 수 있다면, 인류는 에너지와 환경 문제를 동시에 해결하게 될 것이다.

참고문헌

1. T. K. Lee, "Hydrogen Production by Water Splitting with Solar Energy," *J. Energy Eng.*, **15** [2] 96-106 (2006).
2. T. Hisatomi, J. Kubota, and K. Domen, "Recent Advances in Semiconductors for Photocatalytic and Photoelectrochemical Water Splitting," *Chem. Soc. Rev.*, **43** [22] 7520-35 (2014).
3. P. V. Kamat, "Meeting the Clean Energy Demand: Nanostructure Architectures for Solar Energy Conversion," *J. Phys. Chem. C*, **111** [7] 2834-60 (2007).
4. A. Fujishima and K. Honda, "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode," *Nature*, **238** 37-38 (1972).
5. M. Bowker, "Sustainable Hydrogen Production by the Application of Ambient Temperature Photocatalysis," *Green Chem.*, **13** [9] 2235-46 (2011).
6. T. Hisatomi, T. Minegishi, and K. Domen, "Kinetic Assessment and Numerical Modeling of Photocatalytic Water Splitting toward Efficient Solar Hydrogen Production," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **85** [6] 647-55 (2012).
7. A. J. Nozik, "Photoelectrolysis of Water Using Semiconducting TiO_2 Crystals," *Nature*, **257** 383-86 (1975).
8. R. I. Bickley and V. Vishwanathan, "Photocatalytically Induced Fixation of Molecular Nitrogen by near UV Radiation," *Nature*, **280** 306-08 (1979).
9. J. H. Park, "광전기화학 셀을 이용한 수소 생산 기술," *News & Information for Chemical Engineers*, **27** [1] 67-71 (2009).
10. J. Brilliet, J. H. Yum, M. Cornuz, T. Hisatomi, R. Solarska, J. Augustynski, M. Graetzel, and K. Sivula, "Highly Efficient Water Splitting by a Dual-absorber Tandem Cell," *Nat. Photon.*, **6** 824-28 (2012).
11. X. Shi, K. Zhang, K. Shin, M. Ma, J. Kwon, I. T. Choi, J. K. Kim, H. K. Kim, D. H. Wang, and J. H. Park, "Unassisted Photoelectrochemical Water Splitting beyond 5.7% Solar-to-hydrogen Conversion Efficiency by a Wireless Monolithic Photoanode/dye-sensitised Solar Cell Tandem Device," *Nano Energy*, **13** 182-91 (2015).
12. M. W. Kanan and D. G. Nocera, "In Situ Formation of an Oxygen-Evolving Catalyst in Neutral Water Containing Phosphate and Co_2^{+} ," *Science*, **321** 1072-75 (2008).
13. F. F. Abdi, L. Han, A. H. M. Smets, M. Zeman, B.



특 집 ■■■ 정명진, 박종혁

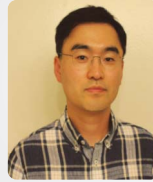
- Dam, and R. Krol, "Efficient Solar Water Splitting by Enhanced Charge Separation in a Bismuth Vanadate-silicon Tandem Photoelectrode," *Nat. Commun.*, **4** 2195 (2013).
14. L. Han, F. F. Abdi, R. Krol, R. Liu, Z. Huang, H. Lewerenz, B. Dam, M. Zeman, and A. H. M. Smets, "Efficient Water-Splitting Device Based on a Bismuth Vanadate Photoanode and Thin-Film Silicon Solar Cells," *ChemSusChem*, **7** [10] 2832-38 (2014).
15. K. Shin, J. B. Yoo, and J. H. Park, "Photoelectrochemical Cell/dye-sensitized Solar Cell Tandem Water Splitting Systems with Transparent and Vertically Aligned Quantum Dot Sensitized TiO₂ Nanorod Arrays," *J. Power Sources*, **225** 263-68 (2013).
16. J. Luo, J. H. Im, M. T. Mayer, M. Schreier, M. K. Nazeeruddin, N. G. Park, S. D. Tilley, H. J. Fan, and M. Grätzel, "Water Photolysis at 12.3% Efficiency via Perovskite Photovoltaics and Earth-abundant catalysts," *Science*, **345** [6204] 1593-96 (2014).

●● 정명진



● 성균관대 나노과학기술원 석사과정

●● 박종혁



- 2004년 한국과학기술원 생명화학공학과 (석/박사)
- 2005년 Univ. of Texas at Austin (Post-Doc.)
- 2007년 LG화학기술연구원
- 2008년 ETRI 선임연구원
- 2015년 성균관대학교 화학공학부 (부교수)
- 현재 연세대학교 화공생명공학과 (부교수)