

광전기화학전지를 이용한 수소 생산 (2) 대표적인 광양극 재료

1) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Hematite)

윤승학 (Institute for Materials Science, University of Stuttgart)

이 글은 본인이 2016 년에 작성하여 한국과학기술단체총연합회(KOFST)에 제출한 해외과학기술분야 기술 트렌드 보고서를 인용, 수정하였음을 알려드립니다.

1. 들어가며

우리는 올해 유난히 더운 여름을 보내고 있다. 예전에는 전세계적으로 몇몇 지역만의 국소적 현상으로 인식되었으나, 2018년 올해 덥지 않은 여름을 보내는 곳을 찾기가 어려울 정도로 전세계적인 현상이 되어 버렸다. 극지방의 얼음이 녹고, 해수면이 상승하고 있다. 1년 중 월평균 기온의 최고 값과 최저 값의 차이를 나타내는 연교차가 더 심해지고, 지구온난화가 가속될 것이다. 이걸 개인의 믿음의 문제가 아니다. 과학적인 분석은 엄혹한 현실을 보여준다. 이런 현상은 비가역적이고, 더욱 더 심해질 것이다. 안타깝지만, 올해보다 더 더운 여름이 우리를 기다리고 있다.



Lorenzo Quinn, *Support*, Venice, 2017



Nele Azevedo, *1,000 Melting Men*, Berlin's Gendarmenmarkt Square, 2009



Banksy 2009, Regent's Canal, Camden, London

Scientists see 'clear evidence' of climate change behind 2017 heatwave



<https://www.euractiv.com/section/climate-environment/news/scientists-see-clear-evidence-of-climate-change-behind-2017-heatwave/>

그림 1. 지구온난화를 경계하는 예술 작품들과 뉴스 내용 중 일부

앞서 광전기화학전지를 이용한 수소 생산 / (1) 원리와 장치에서 언급한 바와 같이, 신재생에너지를 개발하고, 이용하고자 하는 것은 당연한 시대의 요구라 할 수 있다. 이 글에서는 신재생에너지 가운데 광전기화학전지를 이용한 수소 생산, 이를 위해 필요한 광양극 재료중에서 대표적으로 널리 연구되어온 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Hematite) 에 대해서 이야기 해보고자 한다.

2. 대표적인 광양극 재료, α -Fe₂O₃ (Hematite)

α -Fe₂O₃ 는 1976 년 Hardee 와 Bard 가 처음으로 물분해가 가능함을 보고한 이후, 광양극 재료로서 지금까지 가장 많이 연구된 물질 중 하나이다.[1] 철(iron, Fe)은 지구상에 방대하게 존재하는 값이 싼 원료물질이고, α -Fe₂O₃ 는 광양극 재료가 가져야 할 기본적인 조건들, 예를 들면 밴드갭 에너지 ($E_g = 2.1\text{eV}$), 원자가 띠끝 (valence band edge position) 등이 물분해에 유리할 뿐 아니라, 광전기화학 반응시, 매우 안정적인 것이 큰 장점이다. 이론적으로 광전환 수소 생산 효율은 14 - 17% (이는 광전류로 환산하면 11-14 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) 까지 가능할 것으로 예상된다. 그러나 실재적으로는 여러가지 다양한 방법을 통한 연구 성과에도 불구하고 지금까지 약 3.4 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 정도 수준의 광전류를 획득하는데 그치고 있다.[2] α -Fe₂O₃ 를 광양극 재료로 이용한 광전기화학전지 연구 자료는 너무나 방대하여 이 짧은 글에서 다 다루기는 불가능하다. 여기에서는 스위스의 대표적인 광전기화학전지 연구 그룹인 EPFL 의 Michael Graetzel 그룹 과 Empa 의 Artur Braun 그룹에서의 Fe₂O₃ 연구 결과를 선별하여 소개하고자 한다.

EPFL 의 Michael Graetzel 그룹의 연구 결과로 먼저 2006 년 atmospheric pressure chemical vapor deposition (APCVD)법을 이용하여, silicon-doped Fe₂O₃ 박막을 제조하여, 당시로는 최고인 2.2 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (AM 1.5 G at 1.23 V_{RHE})을 보고하였다.[3]

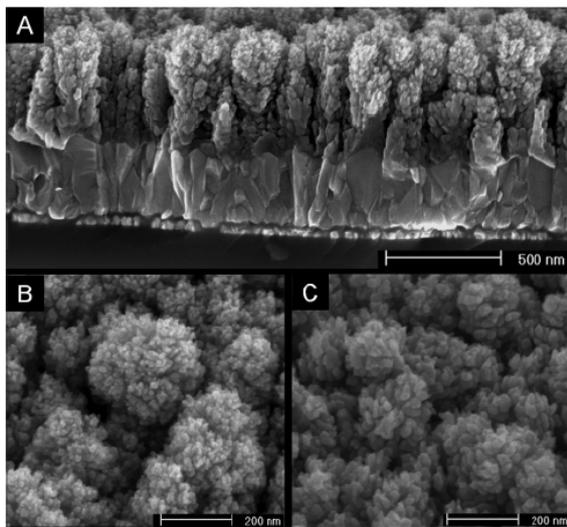


그림 2. SnO₂에 APCVD법에 의해 성장시킨 Fe₂O₃ 박막의 전자 현미경 이미지[3]

APCVD 법을 이용하여 제조한 박막의 Fe₂O₃ 나노 입자는 특유의 콜리플라워 (cauliflower) 같은 구조를 가지게 되는데, 5-10 nm 크기의 입자들이 그림 2 에서 처럼 집단적으로 모인 구조를 보인다. 한 가지 간과하지 말아야 할 사실은 최고(崔高)의 광전류는 1) APCVD 법을 이용, 2) 박막에 Si doping (Si doping 이 나노구조에 영향을 미친다), 그리고 마지막으로 3) Co²⁺ 이온으로 박막 증착후 표면 개질을 했을 때 얻었다는 사실이다.

2010년 새로운 milestone으로 당시로는 최고인 3 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (AM 1.5 G at 1.23 V_{RHE})의 광전류를 획득하게 되는데, 이는 1) 박막 증착 조건을 새롭게 최적화하여 나노구조를 개선하고, 2) IrO₂를 조촉매(co-catalyst)로 이용하였기 때문임을 보고하였다.[4]

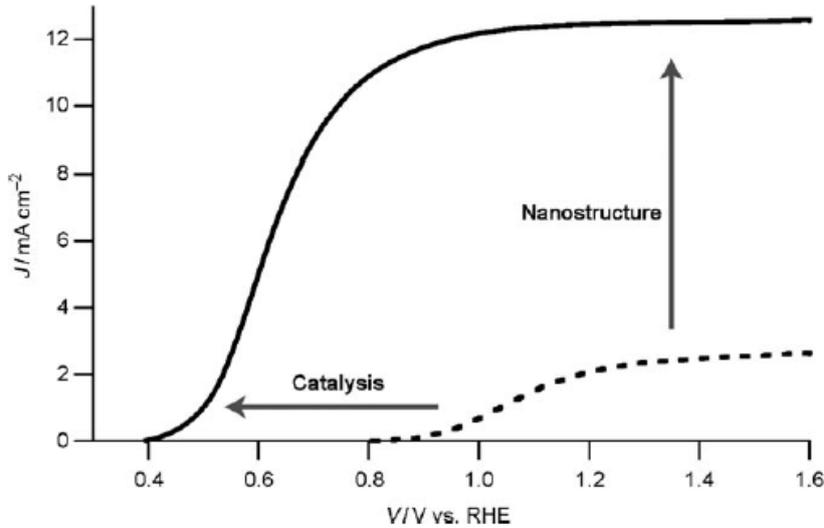


그림 3. 이상적인 광양극 성능 향상 방법 [4]

Fe_2O_3 광양극 표면에 매우 얇은 막을 코팅하여 광전기화학특성을 향상시키고자 하는 노력은 다양한 연구그룹에서 진행하여온 일반적인 연구 방법 중 하나라고 할 수 있겠는데, 여러 다양한 물질들을 시도해 본 결과, 알루미나 (Al_2O_3)를 ALD 를 이용하여 약 0.1 – 2 nm 두께의 박막으로 증착하였을때, 광전류가 3.5 배 증가한다는 것이 보고 되었다.[5] 저자들은 알루미나 막의 존재로 인해, Fe_2O_3 광양극 표면에 존재하던 결함(defects)과 같은 surface states 가 변하게 되어, 그 결과 surface capacitance 와 전자-정공 재결합 율이 낮아지게 되었기 때문이라 해석하였다.

비슷한 방법으로, 유리기판과 Fe_2O_3 광양극 사이에 즉, Fe_2O_3 아래에 다양한 박막을 증착하여 광전기화학특성을 향상시키고자 하는 시도도 진행되고 있다. 그 한가지 예로, Takashi Hisatomi 등은 Ga_2O_3 를 ALD 로 2 nm 정도 증착한 후에 Fe_2O_3 박막을 증착한 경우, 광전류가 1.4 배 정도 증가하는 현상을 보고하였는데, 이는 Ga_2O_3 가 유리기판과 Fe_2O_3 사이에 존재함으로써, Fe_2O_3 박막 특성, 특히 결정의 배향성 및 결정성을 향상시키는 효과를 가져왔음을 XRD pattern 을 분석함으로써 확인하였다.[6] 더불어, Ga 이 유리기판과 Fe_2O_3 계면에 도핑되는 효과가 전지특성을 향상시키는 요인으로 작용했을 수도 있음이 제기되었다. 이런 장점에도 불구하고, 한가지 극복해야할 단점은 광전기화학전지 특성 평가가 진행함에 따라 안정성 (stability)에 문제가 있음이 밝혀졌는데, Ga_2O_3 가 강염기 조건 (pH 13.6)에서 열역학적으로 불안정하여 쉽게 용해되는 것이 관찰되었다.

앞서 언급한 결정의 배향성과 광전지 특성의 관계와 관련하여, Scott C. Warren 등은 2013년 흥미로운 연구 결과를 보고하였다.[7] 결정의 방향에 따라 전하의 이동성이 달라지는 것에 대한 연구는 단결정 혹은 에피택셜 결정성장법으로 제조한 박막에서는 그 동안 많이 진행되어 왔으나, 나노입자로 제조한 박막에서는 구체적으로 그 상관관계를 규명하기가 매우 어려운 것이 사실이다. Scott C. Warren 등은 아래

그림에서와 같이, 다크-필드 투과전자현미경 (dark-field TEM)과 conducting AFM (c-AFM)을 조합, 이용하였다.

다크-필드 투과전자현미경을 이용하여, Fe_2O_3 나노 입자내에 있는 다양한 결정들의 방향성을 일일이 indexing 할 수 있었고, conducting AFM 을 이용하여 각각의 나노 입자의 전하 이동 특성을 나노 미터의 분해능으로 마이크로 미터 스케일의 거리에서 일어나는 현상을 측정하였다. 그 결과, 챔피언 나노구조를 분별 혹은 구별해 낼 수 있었는데, 고각 입계면 (high-angle grain boundaries)을 통해 광전류가 잘 흐르는 것을 밝혀냈다. 결국, 나노 입자를 이용해서 박막을 제조할 경우, 이 고각 입계면이 많이 존재하도록 나노 입자를 배향하여 박막을 제조할 수 있다면, 광전지 특성을 더욱 더 향상시킬 수 있음을 의미하는 것이다. 이론적으로 획득 가능한 광전류 ($11\text{--}14 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)와 실제적으로 보고된 광전류 ($3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) 사이의 갭이 왜 존재하는지, 그리고 어떻게 이 갭을 줄일 수 있을지에 대한 연구 방향을 가이드하는 매우 의미있는 결과라고 할 수 있겠다.

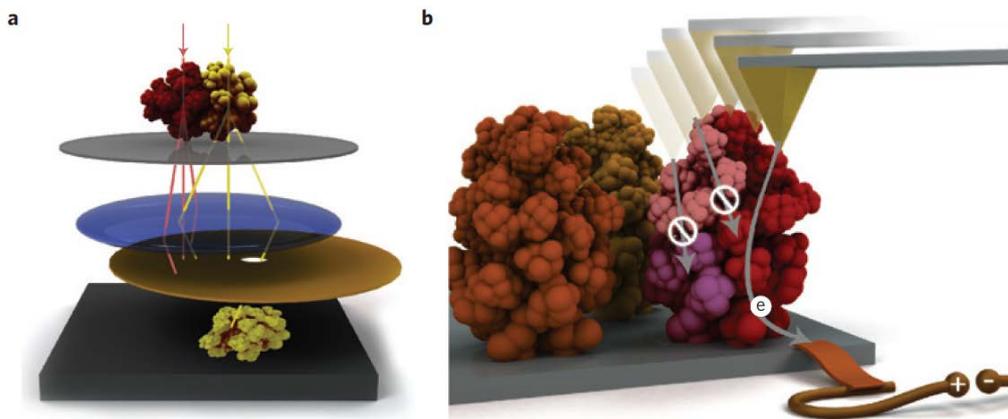


그림 4. Dark-field TEM 과 c-AFM 분석법을 이용한 챔피언 나노 구조의 확인 [7]

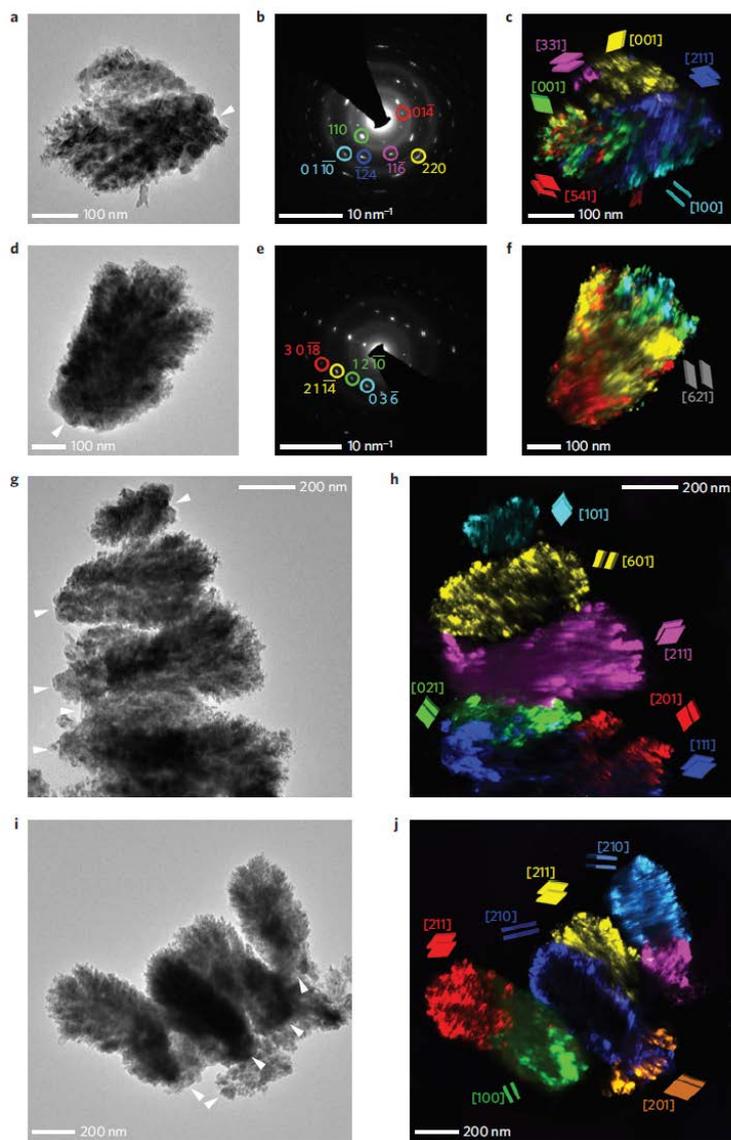


그림 5. DF-TEM을 이용한 나노 입자 응집체의 방향에 따른 결정 구조 이미징 [7]

한편, 스위스 연방 재료과학기술연구소 (Empa) Artur Braun 그룹에서는 최적화된 dip coating 박막 제조법을 이용하여 Fe_2O_3 막을 제조하여 광전기화학전지 특성을 평가하였다. EPFL의 Michael Graetzel 그룹에서 보고한 APCVD 법을 이용하여 제조한 박막과 비교하여, 획득한 광전류는 비교적 낮은 편이나, 다른 여타의 막 제조 공정, 예를 들어 spin coating 법을 이용하여 제조한 막에 비해서는 광전류 특성이 뛰어나고 [8] stability 과 관련하여, 3-4 년이 지나서 특성평가를 했을때, 거의 똑같은 광전기화학전지 특성을 나타냄을 확인하였다.[9] 최근에는 bioconjugated Fe_2O_3 막을 제조하여 새로운 종류의 광전기화학전지를 제조하고, 그 특성을 평가하려 노력하고 있는데, 결국 Fe_2O_3 광양극 재료가 갖는 성능 향상의 한계를 다른 바이오 물질들, 예를 들어 algae 등과 결합함으로써 해결하려는 노력을 경주하고 있다. 물론, Heterogeneity 과 complexity 문제 때문에, 실험 결과를 분석하고 해석하는데 많은 어려움이 있는 것은 사실이나, 소개한 바와 같이 다소 새로운 종류의 접근법이 새로운

돌파구를 제시할 수 있는 계기가 될 수 있다는 점에서 시사하는 바가 크다고 할 수 있겠다.

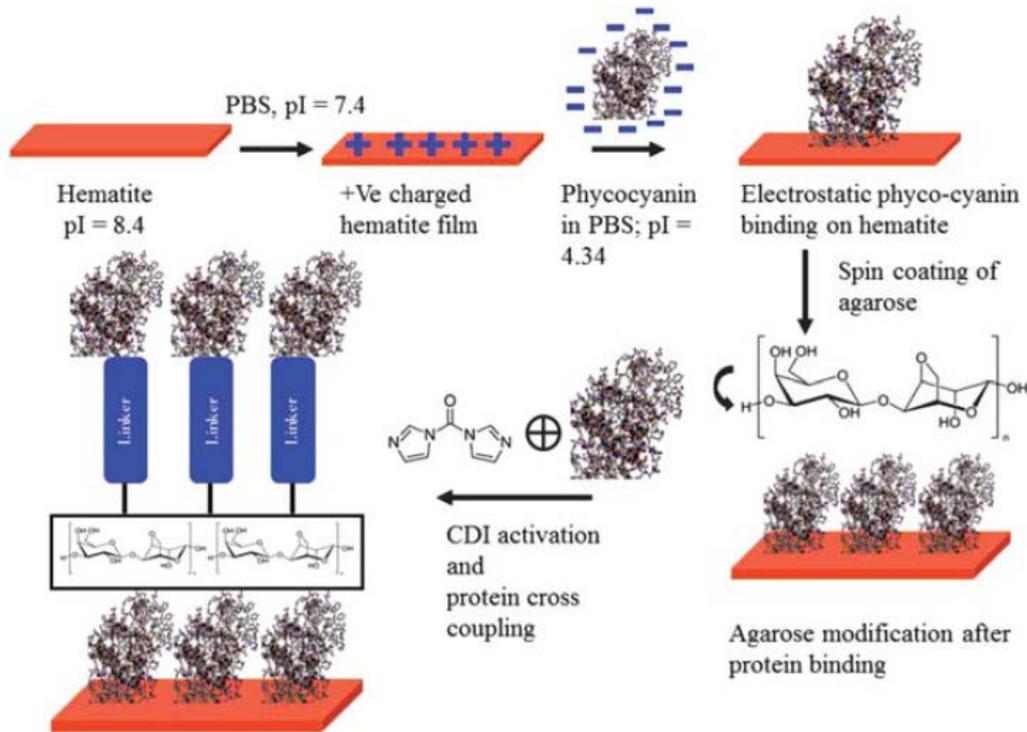


그림 6. Hierarchical functionalization of Fe₂O₃[8]

새로운 분석법을 이용한 Fe₂O₃ 광양극 분석법을 마지막으로 Fe₂O₃에 대한 보고를 마무리 하고자 한다. 여기서 자의적 관점에서 진보된 분석법이라고 소개하고자 하는 것은 In-situ photoelectrochemical (PEC) X-ray absorption spectroscopy (XAS)이다. XAS, 특히 electrochemical XAS는 진보된 분석법에 속하기는 하나, 그리 새로운 것은 아니라고 생각할 수 있다. 그러나, In-situ PEC XAS를 이용한 결과는 매우 드물기에 여기에서 다루고자 한다.[10]

그림 7의 스케치는 실험이 어떻게 진행되는지 간단히 보여주고 있다. Si₃N₄의 프레임으로 만들어진 liquid NEXAFS cell이 실험에 이용되었는데, 사실 이 cell은 원래 in-situ electrochemical XAS 용으로 제작된 것이다.[11] 이 실험에서 가장 훌륭한 점은 X-rays가 in/out 하는 window를 통해 simulated 태양광을 함께 조사했다는 점이다. 저자가 만난 많은 수의 방사광가속기 연구자들은 실험적 변수들을 최대한 제어할 수 있는 최적화 된 상태에서 실험을 하고자 하는 인상을 받았는데, 이는 한국에 있는 연구자들뿐 아니라, 유럽에 있는 연구자들도 비슷하다는 생각이다. 그런데 이런 재기 발랄한 실험을 위해서는 때로는 예상 가능한 논쟁거리를 뒤로하고, 일단 실험을 해 보는 것이 중요하다고 생각한다.

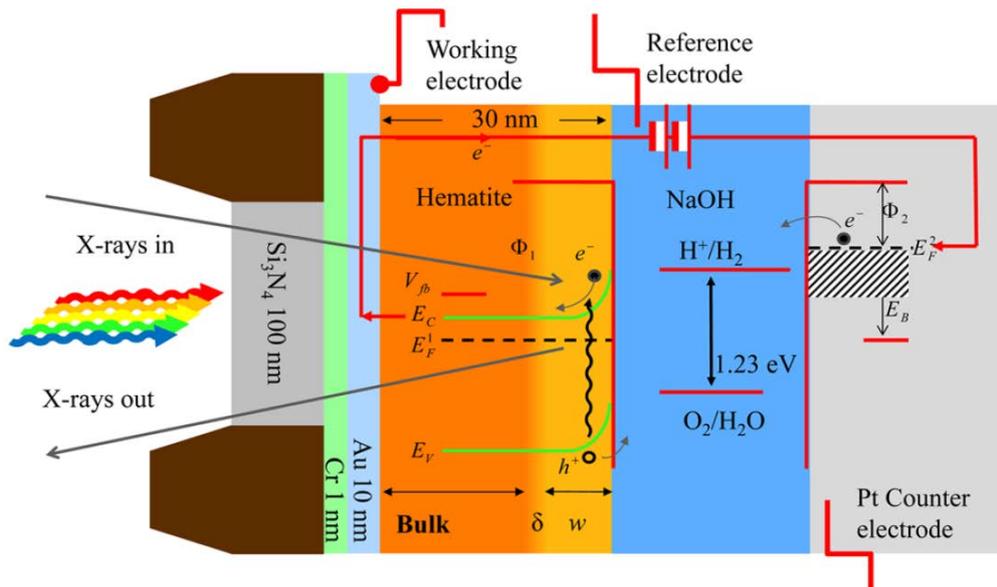


그림 7. 광전기화학전지 어셈블리의 스케치[10]

그림 8 에서 Oxygen 1s NEXAFS spectra 를 100 mV 에서 900 mV 까지의 bias 를 under dark (그림 왼쪽) and light (그림 오른쪽) 조건에서 얻었다. 이를 통해, 그림 오른쪽 초록색으로 나타난 바와 같이, 빛을 조사하는 동안 2 가지 서로 다른 종류의 peaks 을 얻게되었는데, 이를 통해 Fe_2O_3 광양극을 이용해 물분해하는 경우, 일반적인 통념과는 달리 두 개의 서로 다른 종류의 정공이 반응에 참여하는 것을 처음으로 직접 관찰하였고, 더불어 이 peaks 의 intensity 와 획득한 광전류가 상관관계가 있다는 것을 보고하였다.[10] 현재 이 실험이 공식적으로 가능한 곳은 저자가 아는 한, 전 세계적으로 한 손에 꼽을 정도이다.

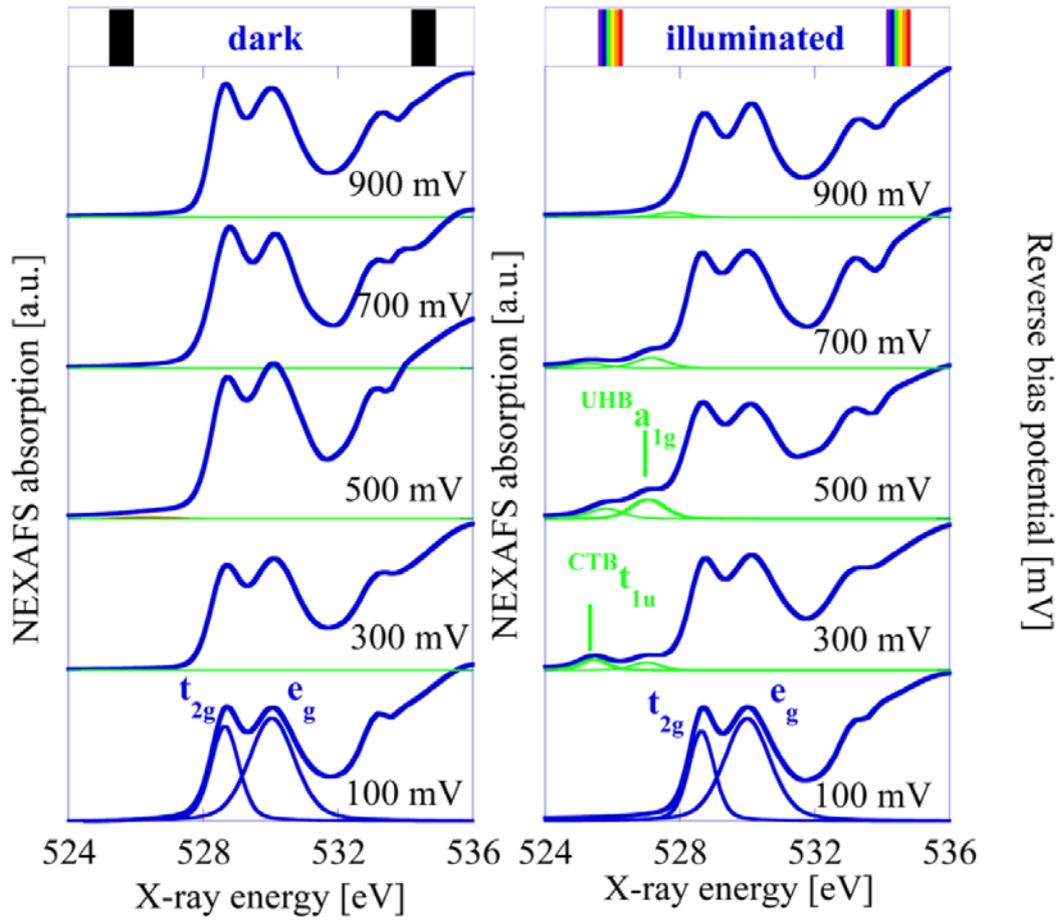


그림 8. Oxygen 1s NEXAFS spectra [10]

3. 나오며

이번 글에서는 광양극의 대표적인 재료인 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Hematite)에 대해 알아보았습니다. 저자는 이 물질을 직접 연구하지 않았고, 그럴 예정이 없으므로, 이 분야에 대해서 피상적으로 접근 했을 수도 있음에 너그러운 마음으로 읽어 주시길 부탁드립니다. 더 궁금한 점이 있으신 독자께서는 최근 출판된 논문[12]을 참조하시면 좋겠습니다.

4. References

- [1] J. Electrochem. Soc. 123 (1976) 1024 – 1026
- [2] ChemSusChem 10 (2017) 2449
- [3] J. Am. Chem. Soc. 128 (2006)15714 – 15721
- [4] Angew. Chem. Int. Ed. 49 (2010) 6405 – 6408
- [5] Chem. Sci. 2 (2011) 737 – 743
- [6] Faraday Discuss. 155 (2012) 223 – 232
- [7] Nature Mater. 12 (2013) 842 – 849
- [8] Energ. Environ. Sci. 6 (2013) 407 – 425
- [9] Private communication with author
- [10] J. Phys. Chem. C 116 (2012) 16870 – 16875
- [11] Electrochem. Commun. 12 (2010) 820 – 822
- [12] Adv. Mater. 30 (2018) 1707502