광전기화학전지를 이용한 수소 생산 / (3) 새로운 광양극 재료 oxynitride

윤송학 (Fraunhofer IWKS)

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

들어가며

지난 2 번의 칼럼에서 우리는 광전기화학전지를 이용한 수소 생산의 (1) 원리와 장치, 그리고 (2) 대표적인 광양극 재료인 α-Fe_2O_3 (hematite)에 대해 알아보았다. 본 글에서는 광양극 재료 중에서 새롭게 연구되고 있는 oxynitride 에 대해 알아보고자 한다.

Oxynitride

Oxynitride 는 광전기화학전지에 사용되는 **α**-Fe_2O_3 나 $BiVO_4$ 에 비해 덜 알려진 재료이다. Oxynitride 를 이용한 광전기화학전지 연구는 일본 도쿄대 Kazunari Domen 교수 연구 그룹이 가장 활발히 진행하고 있으며, 많은 연구자들이 연구를 진행해온 재료는 아니며, 특히 한국에서는 저자가 아는 한 oxynitride 를 이용한 광전기화학전지 연구는 전무하거나 드물다고 하겠다. 여기에서는 Kazunari Domen 교수 연구 그룹과 Anke Weidenkaff 교수 연구 그룹의 연구 결과를 중심으로 간략하게 그동안의 연구 하이라이트를 소개하고자 한다. 그럼 먼저 왜 oxynitride 가 다른 광양극 재료에 비해 경쟁력이 있는가? 에 대한 설명을 해 보자. **그림 1** 은 태양광 스펙트럼을 보여주고 있다. Honda 와 Fujishima 가 처음으로 물분해에 이용했던 TiO_2 는 밴드갭이 약 3.1 eV 로 태양광 중 자외선 영역만 흡수할 수 있어서, 이론적으로 오직 5% 정도의 태양광만 이용할 수 있는데 반해, oxynitrides 중 일부는 밴드갭이 1.9-2.1 eV 로 태양광 에너지의 거의 절반을 차지하는 가시광영역의 빛을 흡수할 수 있다. 이 점이 oxynitride 를 이용하여 광양극 재료를 만들고 광전기화학전지에 이용하는 가장 큰 장점이라고 할 수 있다. 즉 대부분의 태양광 에너지가 집중되어 있는 가시광 영역의 빛을 흡수할 수 있다는 것이 oxynitride 의 장점이다. 이는 수많은 종류의 oxide 중에서 Fe_2O_3 나 $BiVO_4$ 가 대표적인 광양극 재료로 사용되는 이유이기도 하다. 더불어, 언급한 재료들은 원자가 띠끝과 전도가 띠끝이 물 분해에 적합하다는 것도 한 가지 이유가 된다.

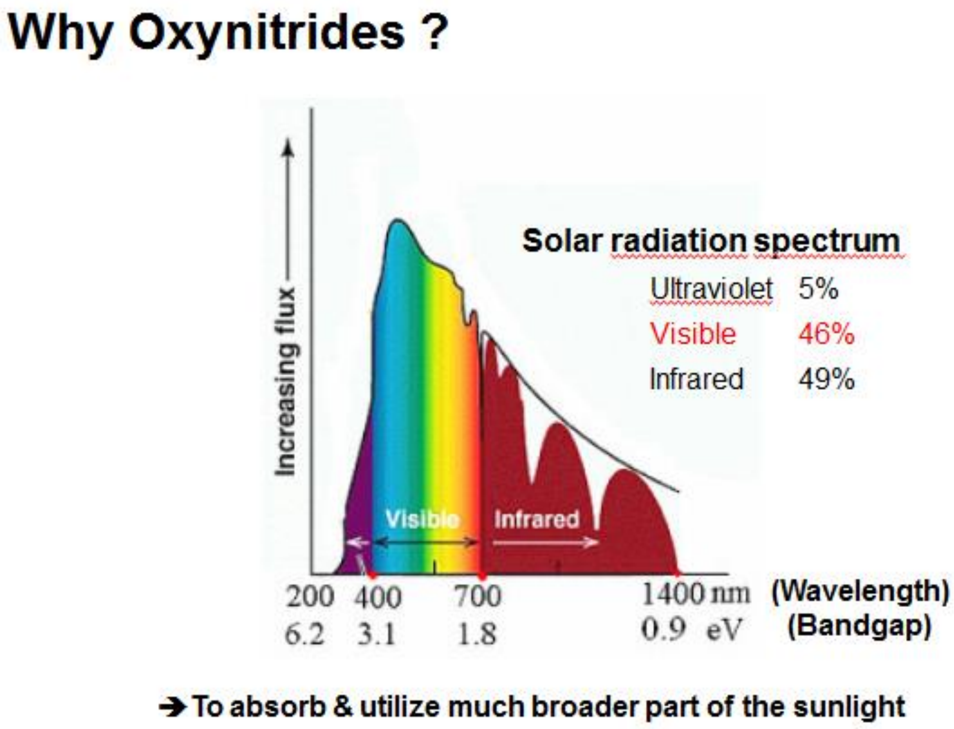

그림 1. Oxynitride 가 광전기화학전지에 이용되는 이유

그림 2 는 oxynitride 의 에너지 밴드갭이 물 분해에 적합한 이유를 설명하고 있다. Oxynitride 는 보통 oxide 의 산소를 질소로 치환하는 방법으로 합성한다. Oxide 의 밴드갭은 산소의 2p 오비탈 원자가띠끝과 금속의 d 오비탈 전도띠끝으로 이루어 진다. 이 때, 산소가 질소로 치환되면, 질소의 2p 오비탈이 산소의 그 것과 비교하여 에너지적으로 그림에서처럼 약간 위에 위치하게 된다. 결국, 그림 왼쪽의 oxide 와 비교하여 오른쪽의 oxynitride 는 밴드갭이 줄어들 게 된다. 주기율표 상의 다양한 원소의 조합을 통해 수많은 종류의 oxynitride 를 이론적으로 합성할 수 있으나, 물 분해에 적합한 에너지 밴드갭, 그리고 원자가 띠끝과 전도가 띠끝을 가지고 있는 것은 소수이다.

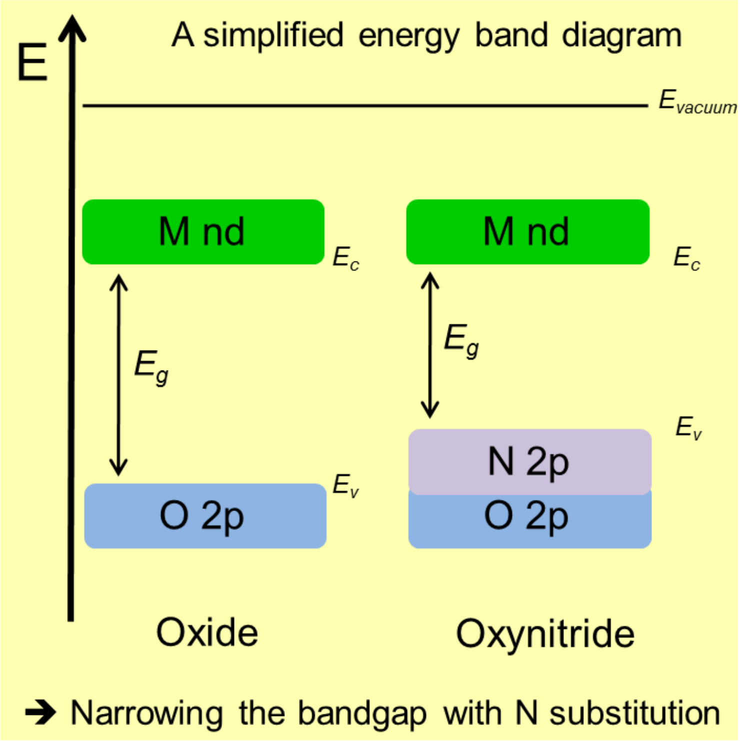

그림 2. Oxynitride 의 bandgap narrowing 원리

그림 3 는 oxynitride 를 제조하는 가장 대표적인 방법인 Thermal ammonolysis 장치를 보여주고 있다. Oxynitride 를 만들기 위해서는 일반적으로 oxide 분말을 먼저 합성해야 하며, 합성한 oxide 분말을 고온에서 암모니아 분위기 하에 열처리하면 재료의 조성에 따라 다양한 색깔의 oxynitride 분말을 합성할 수 있게 된다. **그림 4** 는 스위스 연방 재료과학기술연구소 (EMPA)에서 합성한 다양한 종류의 oxynitrdes 를 보여주고 있다. 합성된 분말은 여러 종류의 철저한 물성 평가를 통해, 다방면의 성질들이 규명되고, 특히 광화학전지 광양극 물질로 사용하는데 적합한지 여부를 평가하게 된다.

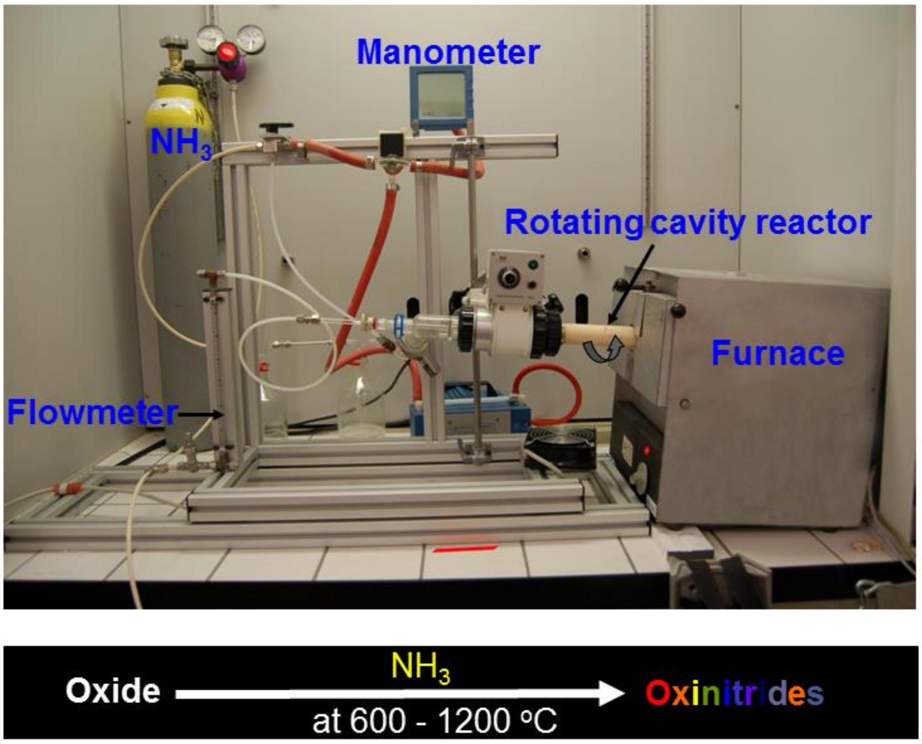

그림 3. Thermal ammonoloysis 장치

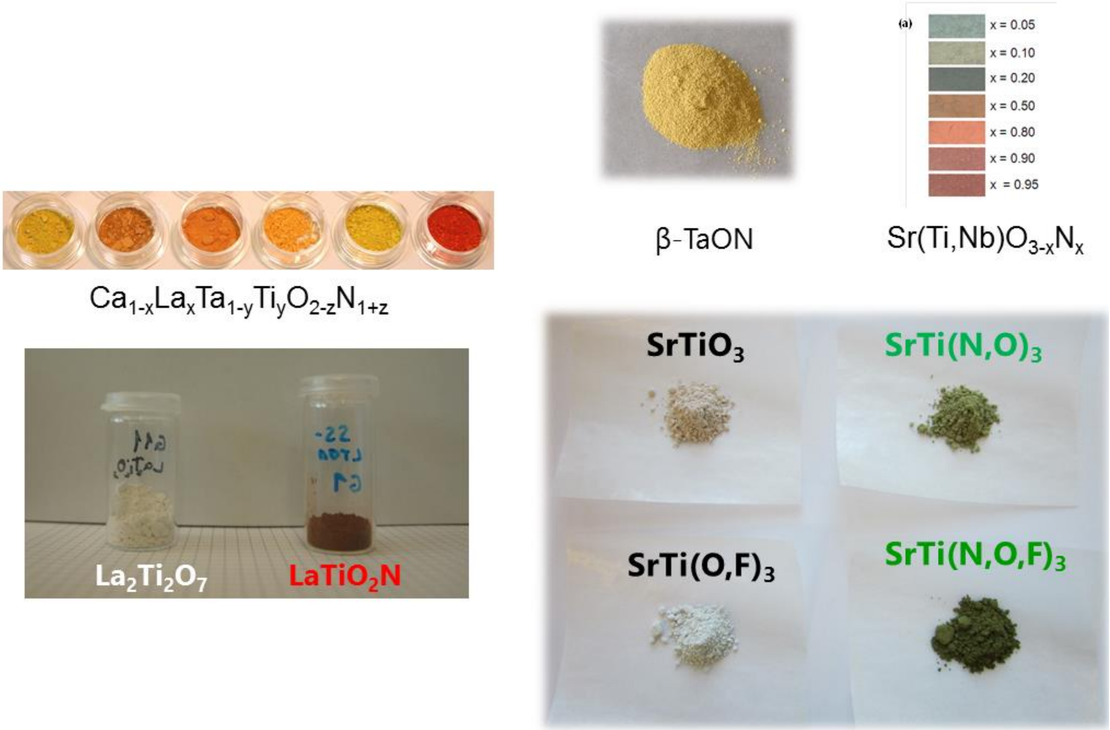

그림 4. 스위스 연방 재료과학기술연구소에서 합성한 다양한 종류의 oxynitrdes

이렇게 합성된 oxynitride 분말은 electrophoretic deposition (EPD) 법을 이용하여 film 으로 제조된다. **그림 5** 왼쪽에 모사된 것처럼, 용매내에 oxynitride 분말을 잘 분산시킨 후, 일정 전위기 (potentiostat)를 이용하여 전극의 양 극단에 전위차를 생성시키면, 표면에 극성을 띤 oxynitride 분말은 반대극을 띤 전극 (보통 전도성 유리기판 FTO 를 이용)으로 가속되어 박막으로 증착된다. 아래 그림 (오른쪽) 이렇게 만들어진 oxynitride 전극의 실제 사진과 전자현미경 사진을 보여주고 있다.

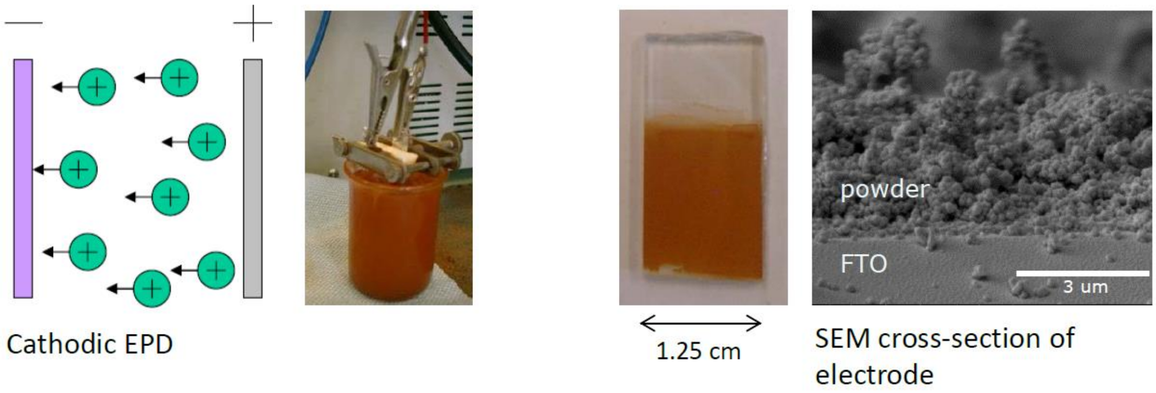

그림 5. Electrophoretic deposition (EPD) 원리와 만들어진 oxynitride 박막

이렇게 EPD 법의 다양한 실험 조건으로 만들어진 서로 다른 종류의 oxynitride 박막들을 그림 6 에서 보여주고 있다. 다양한 조건에서 증착되어진 다양한 박막의 광전류를 측정하여 그 특성과 실험 변수의 상관관계를 규명하는 것이 중요한 연구 과정중의 하나라 할 수있다. Systematic parameter study 를 하게 된다.

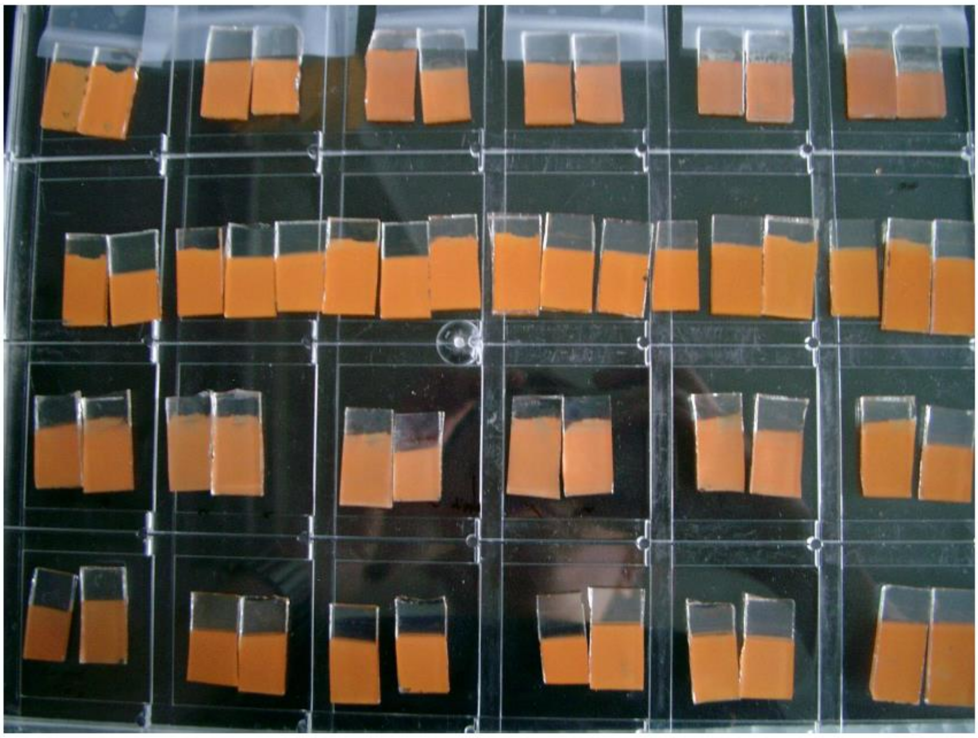

그림 6. 다양한 EPD 실험 조건으로 만들어진 oxynitride 박막

스위스 연방 재료과학기술연구소 Anke Weidenkaff 교수 그룹에서 발표한 oxynitride 연구 결과 중 광전기화학전지 관련 대표 연구 결과를 간략히 소개하고자 한다. 앞서 언급한 바와 같이, oxynitride 분말을 합성하기 위해서는 thermal ammonolysis 라는 과정을 거치는 데, ammonolysis 조건에 따라 그 결과로 합성된 oxynitride 분말의 광특성이 달라지게 된다. Alexandra E. Maegli 등은 $La_2Ti_2O_7$를 이용하여 $LaTiO_2N$ 분말을 합성하는 중에, 열처리를 4 -30 시간으로 달리하였다. 그 결과 합성된 분말을 다양한 분석법, 이를 테면, XRD, BET, SEM, TGA, UV-Vis DRS, photocatalytic O_2 evolution 등을 측정하였고, 그 결과가 **표 1** 에 요약되어 있다. [1]

Phase	Ammonolysis time *t*	Crystallite size (nm)	Surface area (m^2/g)	Bandgap energy (eV)
$La_2Ti_2O_7$	0	216	4	3.9
$LaTiO_2N$	13	37	17	2.19
	16	41	15	2.15
	20	42	14	2.15
	24	41	15	2.14
	30	48	9	2.12

표 1. $La_2Ti_2O_7$ 와 $LaTiO_2N$ 분말의 열처리 시간에 따른 결정 크기, 표면적, 밴드갭 [1]

결론적으로 이 논문에서 photocatalytic O_2 evolution 율을 측정해 본 결과, 열처리를 13 시간 했을 때, 12 μmol/h 였는데, 시간을 증가시켰더니 22 – 24 μmol/h (16 h – 30 h)로 증가하였으나, 그 O_2 evolution 율이 16 시간 이후로 거의 일정하였다. 저자들은 UV-Vis DRS 을 통해, 열처리 시간에 따라 장파장에서의 흡수율 변화에 주목했다. 일반적으로 장파장 흡수율이 높으면, 이는 여러 가지 결함들 (예를 들어, 환원된 Ti^{3+})에 의한 것으로 간주되는데, 13-16 시간에서 흡수율이 가장 낮았다. 다시 말해, 열처리 시간이 16 시간 이후로 증가하면 결함 생성이 증가하여 $LaTiO_2N$ 분말의 광특성에 이득이 없다는 결론을 도출하였고, Songhak Yoon 등은 열처리 온도를 달리하여 합성한 TaON 분말에 대한 연구에서도 같은 결론을 도출하였다. [2]

한편, oxynitride 분말의 조성을 변화시켜서, 광특성을 변화시키고자 하는 노력은 가장 널리 이용되는 연구 방법 중의 하나이다. Alexandra E. Maegli 등은 다양한 조성의 $SrTi_{1-x}Nb_x(O,N)_3$, $LaTi_{1-x}Nb_x(O,N)_3$ 분말을 합성하여, 그 특성을 평가하였으나 [3,4] 앞서 언급한 $LaTiO_2N$ 나 TaON 분말과 비교하여 열등한 광특성을 나타내었다. 조성변화와 관련하여, 기존의 연구자들은 oxide 를 oxynitride 로 변환하는 것을 주로 연구하였다. 그리고, 양이온을 치환하는 것에 주로 관심을 두었는데, Songhak Yoon 등은 관점을 달리하여 음이온 치환을 통해 새로운 재료를 합성하고자 하였다. 그 방법은 thermal ammonolysis 전에 oxide $SrTiO_3$ 와 oxyfluoride $SrTi(O,F)_3$ 를 합성하여 각각을 열처리 하여, $SrTi(N,O)_3$ $SrTi(N,O,F)_3$ 분말을 합성하여 그 특성을

평가하였다. [5] 그 결과, oxyfluoride $SrTi(O,F)_3$ 를 이용하였을 경우, 합성된 $SrTi(N,O,F)_3$ 분말의 밴드갭이 약 1 eV 줄어 든 것을 확인하였다.

여러해 동안 본 연구자가 속한 연구 그룹에서는 다양한 oxynitrides 를 합성하였고, 그 특성을 평가하였다. 그 결과, 무수한 oxynitrides 중에 $LaTiO_2N$ 와 TaON 이 광전지화학특성과 관련하여 가장 적합한 물질이라는 평가를 내렸다. 이는 일본 Kazunari Domen 교수 그룹에서 이미 발표한 것을 재확하는 재확인하는 계기가 되었다. [6,7] 관련하여, $LaTiO_2N$ 를 모델 물질로 정하고, 광전지화학특성을 향상시키기 위한 노력을 경주하였으며, 대표 결과 두 편의 논문을 여기에 소개하고자 한다. Alexandra E. Maegli 등은 oxide 원료 분말인 $La_2Ti_2O_7$ 을 2 개의 서로 다른 합성법인 고상법 (solid state reaction)과 soft chemistry 법으로 합성하였다. 그 결과 형상과 크기가 다른 $La_2Ti_2O_7$ 를 합성하였고, 이 2 개의 다른 $La_2Ti_2O_7$ 를 암모니아 분위기에서 열처리시에 Flux 를 쓰지 않거나 혹은 써서 합성함으로써, 결국 4 개의 서로 다른 $LaTiO_2N$ 분말을 합성하는데 성공하였다. [8,9] 광화학특성을 향상시키기 위해, 서로 다른 4 종류의 $LaTiO_2N$ 분말에 CoO_x 를 분산 (loading/dispersion)시켰고 (그림 31), photocatalytic O_2 evolution 율 변화를 그림 32 와 같이 측정하였다. 그 결과, 나노 크기의 미세 기공을 가지면서도, 결정성이 좋은 skeletal morphology 의 $LaTiO_2N$ 가 가장 많은 양의 산소를 생산해 냈으며, 더욱 중요한 것은 조촉매를 어떻게, 얼마만 한 크기로 분산시키느냐가 더욱 중요한 변수임을 확인하였다. photocatalytic O_2 evolution 율 변화뿐 아니라, 실제 광전기전지화학 특성 중 하나인 광전류를 측정한 경우에도 동일한 결론을 도출하였다.

이제 Kazunari Domen 교수 그룹에서 발표한 많은 연구 결과 중 본 저자가 생각하는 대표 연구 결과를 여기서 간략히 소개하고자 한다. 2005 년 Kazuhiko Maeda 등은 GaN-ZnO 고용체 분말을 합성하여, 가시광선 영역의 빛을 이용한 광촉매로 이용할 수 있음을 보고하였고 [10], 그 이듬해 저널 Nature 에 Brief communications 으로 소개되었다. [11] GaN-ZnO 에서 많은 연구자들이 간과하는 사실은 광촉매 특성이 조촉매로 사용된 RuO_2 에 많은 영향을 받는다는 것과 후속 연구를 통해, 조촉매로 $Rh_{2-y}Cr_yO_3$ 를 이용했을때 광촉매 특성이 훨씬 향상되었다는 점이다. 즉, 조촉매의 역할이 상당히 중요하다고 하겠다. 두 번째로 $LaTiO_2N$ 와 관련하여, Asako Kasahara 등은 2002 년 가시광영역의 빛을 이용하여 물분해가 가능함을 보고하였고, [12] 2003 년 DFT 계산을 통해, $LaTiO_2$ 의 밴드갭은 질소의 2p 오비탈 원자가띠끝과 Ti 금속의 d 오비탈 전도띠끝으로 이루어 진다는 것을 밝혔다. [13] 더불어 다양한 실험조건에서 $LaTiO_2N$ 를 합성함으로써, 광촉매 특성을 최적화하고자 하는 노력을 경주하였다. 마지막으로, TaON 과 관련하여 중요한 2 편의 논문들이 미국화학회지 (J. Am. Chem. Soc.)에 2 년 간격으로 실렸다. 먼저, 2010 년 Ryu Abe 등은 TaON 을 광양극 물질로 제조하여 가시광영역에서 광전류 특성을 평가하였다. 특히 주목할 점은, 광양극 특성을 향상시키기 위해서는 TaON 를 Electrophoretic deposition (EPD) 법을 이용하여 증착한 후, $TaCl_5$ 메탄올 용액을 이용하여 도포하고, 암모니아 분위기에서 postnecking treatment 를 수행하였다는 점이다. 그 후, IrO_2 를 조촉매로 사용하여야

광전류 특성이 월등히 향상되었다는 점이다. [14] 2012 년에는 조촉매로 IrO_2 대신 CoO_x 를 사용함으로써, 훨씬 더 광전기화확특성이 향상된 광양극을 제조할 수 있음을 보고하였다. [15] 더 자세한 내용은 참조 논문을 참조하시길 바란다.

나오며

지금까지 광전기화학전지를 이용한 수소 생산의 원리에서부터 새로운 광양극 재료에 대해서 알아보았다. 탠덤 구조 디바이스 (Tandem device structure) 나 광전기화학안정성 (Photoelectrochemical stability), 그리고 유럽연합의 대표적인 연구과제를 소개하지 못하고 한 해에 1 편씩, 3 편의 시리즈 칼럼을 마무리하고자 한다. 필자가 원하는 것은, 이 분야를 전공하게 되는 차세대 연구자들이 이 3 편의 글들을 통해 보다 쉽게 그러나 꼭 필요한 정보를 알아갈 수 있는 계기가 되기를 바란다.

References

[1] Energy Procedia 22 (2012) 61 – 66
[2] Int. J. Photoenergy 2013 (2013) 507194
[3] J. Solid State Chem. 184 (2011) 929–936
[4] Energy Procedia 22 (2012) 41–47
[5] J. Solid State Chem. 206 (2013) 226–232
[6] J. Phys. Chem. A 106 (2002) 6750-6753
[7] Chem. Commun. (2002) 1698-1699
[8] J. Phys. Chem. C 118 (2014) 16344−16351
[9] ChemSusChem 8 (2015) 8 3451 – 3458
[10] J. Am. Chem. Soc. 127 (2005) 8286–8287
[11] Nature 440 (2006) 295
[12] J. Phys. Chem. A 106 (2002) 6750-6753
[13] J. Phys. Chem. B 107 (2003) 791-797
[14] J. Am. Chem. Soc. 132 (2010) 11828–11829.
[15] J. Am. Chem. Soc. 134 (2012) 6968−6971