

이산화탄소 변환 과정이 포함된 인공 광합성 시스템

김기범
충북대학교 기계공학부

Artificial Photosynthesis System Containing CO₂ Conversion Process

Kibum Kim

Department of Mechanical Engineering, Chungbuk National University

요약 본 논문은 이산화탄소 고정 과정이 포함된 인공 광합성 과정을 모사하기 위하여 지구상에 흔히 존재하는 촉매 재료를 이용해 개발한 광화학 반응 시스템(인공나뭇잎)과 시스템의 에너지 포집 및 변환 능력에 대한 성능을 조사하기 위한 기초 연구 결과를 제시한다. 본 연구에서 개발한 시스템은 태양광 전지의 전면부에 산화코발트를 도핑 하여 물의 전기분해로 인한 산소 발생이 태양전지 표면에서 직접 발생하도록 하였고, 후면 기관 표면에는 이산화탄소 변환 반응을 위한 효율적인 촉매로 MoS₂를 도핑 하여, 전선이 없는 구조로 구성하였다. 직접 태양광 연료 변환 시스템은 약 4.5%로 이산화탄소를 일산화탄소와 수소로 변환하여 지속 가능한 연료(합성가스)의 형태로 생산하며, 이는 음극에서 촉매 변환 효율이 75% 이상이 될 수 있음을 의미한다. 본 연구는 물의 광분해뿐만 아니라 태양광에 의해 유도된 이산화탄소 전환 과정을 하나의 시스템에서 동시에 실현 하여 자연적 광합성 과정을 좀 더 성공적으로 모사할 수 있는 시스템 개발에 기여하였다.

Abstract This paper presents an integrated photochemical reaction system (i.e., an artificial leaf) that uses earth-abundant catalysts for artificial photosynthesis with a carbon dioxide (CO₂) fixation process. The performance of the system was investigated in terms of the energy capture and conversion capabilities. A wireless configuration was achieved by directly doping cobalt oxide as an oxygen-evolving catalyst for water splitting reaction on the illuminated surface of a photovoltaic (PV) cell, as well as molybdenum disulfide (MoS₂) as an efficient catalyst for CO₂ reduction on the back substrate surfaces of the PV cell. The system produces hydrogen and carbon monoxide (CO) as sustainable fuels (i.e., synthesis gas) at around 4.5% efficiency, which implies more than 75% catalytic efficiency at the cathode. The process of solar-driven CO₂ conversion and water-splitting reaction is contained in one system, which is one step closer to the successful realization of artificial photosynthesis.

Keywords : Artificial leaf, CO₂ conversion, Molybdenum disulfide (MoS₂), Photovoltaic (PV) cell, Solar to fuel efficiency

1. 서론

지구 온난화의 주범인 이산화탄소는 기후변화를 초래하여 자연재해로 인한 피해의 규모가 해마다 증가하고 있다. 대기 중 이산화탄소 농도는 지난 50년 동안 급격하게 증가하였는데, 현존하는 내연기관의 화석연료 연소로 인하여 2060년까지 약 500기가 톤의 이산화탄소가

더 발생할 것으로 예상된다[1]. 이산화탄소를 생성 원로부터 포집한 후 지하 암반층에 저장하거나, 화학적 반응을 통해 유용한 화학물질로 변환하여, 이산화탄소의 증가율을 제어할 수 있다. 현재는 이산화탄소를 지하 암반층에 저장하는 방법이 이산화탄소 저감에 효과적이나, 화학적 반응을 통한 변환방법이 지속성을 유지할 수 있는 방법이며, 연료 및 유용한 화학물질을 생산할 수 있다

본 논문은 연구재단과제(2016141034)지원에 의하여 수행되었음.

*Corresponding Author : Kibum Kim (Chungbuk National Univ.)

Tel: +82-43-261-2446 email: kimkb11@chungbuk.ac.kr

Received October 16, 2017

Revised (1st November 24, 2017, 2nd December 13, 2017)

Accepted January 5, 2018

Published January 31, 2018

는 점에서 더욱 매력적이다. 화학적 변환 방법 중에서 인공 광합성 기술은 상당한 진보를 거듭하였으나, 높은 에너지가 필요한 이산화탄소 변환보다는 대부분 수전해를 통한 수소생산에 치중되어 있다[2,3]. 전기화학 적 방법으로 이산화탄소를 일산화탄소로 변환하기 위해선 일반적으로 600 mV의 이상의 과전압이 필요하였으나, Rosen et al., 은 은(Ag)촉매와 이온액(EMIM-BF₄) 전해질로 구성된 이산화탄소 변환 시스템을 이용하여 과전압을 170 mV까지 획기적으로 저감할 수 있음을 보였다 [4]. 이는 활성화 에너지가 많이 필요한 이산화탄소의 환원반응과정(CO₂+e⁻→ CO₂⁻) 대신 EMIM-CO₂⁻착물(complex)의 형성과정을 통해 활성화 에너지를 줄일 수 있기 때문이다. 그러나 매우 작은 전류밀도(0.1 mA/cm²)로 인하여, 이산화탄소 저장률은 매우 적은 한계가 있었다[4]. 반면에, Mohammad et al., 은 은(Ag)촉매 대신 MoS₂와 같은 전이금속 디칼코제나이드를 사용하여 더욱 낮은 과전압에서 높은 이산화탄소 저장률을 얻었다[5].

또한, MoS₂는 기존 백금, 금, 은 등 희귀성 귀금속에 비해 값이 저렴한 물질로써 상용화 시에 유리한 장점이 있다. 그러므로 MoS₂를 이산화탄소 변환에 필요한 촉매로 사용한다면, 기존 수전해에 치중된 전기화학적 인공 광합성 시스템에 이산화탄소 변환 과정을 첨가할 수 있다. 자연적인 광합성 과정을 모사하기 위해선 물의 분해 과정뿐만 아니라 이산화탄소의 변환 과정이 필요하다. 따라서 본 연구에선, 물의 분해와 이산화탄소를 일산화탄소로 변환하는 과정이 모사된 인공나뭇잎 시스템을 개발하였고, 태양광-연료 변환 효율(SFE) 및 시스템의 신뢰성 등을 조사하여 인공광합성 기술의 상용화 가능성을 평가하였다.

2. 실험 방법

2.1 인공 광합성 시스템

Fig. 1은 본 연구에서 개발한 인공 광합성 시스템으로 태양광 전지 표면에 촉매를 직접 도핑 하여 표면 자체가 전극 역할을 할 수 있도록 제작하였다. 태양광 전지는 비결정질 실리콘 삼중 접합 셀(a-Si/a-SiGe/a-SiGe)로써 3개의 밴드 갭(1.8, 1.6, 1.4 eV)을 가지고 더 많은 빛을 흡수하여 일반 태양광 전지보다 약 10%의 더 높은 효율을 가지고 있다. 전류밀도-전압 측정 결과, 태양광 전지

의 개방 회로 전압, 단락 전류 및 채우기 비율(fill factor)은 각각 2.12 V, 6.8 mA/cm², 59%이며, 전지의 효율은 약 8.5%이다. 과전압(Overpotential)을 고려할 때, 하나의 전지에서 발생하는 전압(Potential)은 물의 전기 분해와 이산화탄소 변환 반응을 위해 필요한 전압, 즉 이론적 전압(Thermodynamic potential, 1.34 V)보다 커야하므로, 두 개의 태양광 전지를 직렬로 연결하여 반응에 필요한 전압을 얻었다. 태양광 전지의 전면부에는 산화코발트를 전착(Electrodeposition)하여 양극(Anode)의 역할을 하며, 산소 발생 반응(OER)이 발생한다. 태양광 전지의 후면(음극, Cathode)에는 MoS₂ 나노 입자를 도핑하여 이산화탄소의 변환 반응이 발생한다.

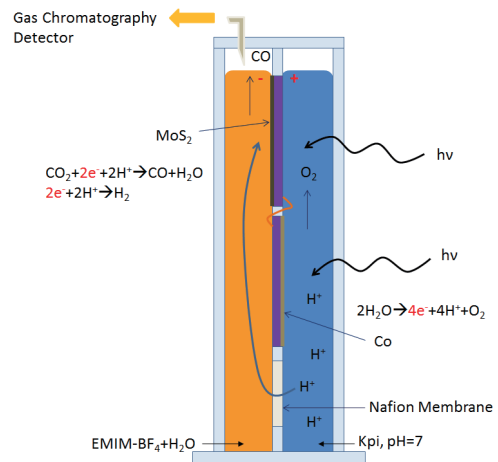


Fig. 1. A schematic of artificial leaf

태양광 전지와 이온 교환막(Nafion 117)을 이용하여 투명한 챔버를 두 공간(양극부, 음극부)으로 나누고, 양극부에 KPi 버퍼 수용액(0.071 M, pH=7)과 음극부에 10% EMIM-BF₄ (1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate) 수용액으로 채웠다. 이온 교환막은 다른 전해질이 혼합되는 것을 막고, 양극부에서 산소 생성 반응(OER) 중 생성된 수소양이온(H⁺)만이 박막을 통해 음극부로 이동하게 되어 MoS₂ 촉매에서 이산화탄소 저장 반응에 참여하게 된다.

2.2 실험 장치

인공 광합성 시스템의 연료 변환 효율을 다양한 조도(0.5, 1, 1.5, 2 Sun)에서 평가하였다. 광원은 300 W Xe 아크 램프를 사용하였고, 포토다이오드(Thorlab)를 이용

하여 빛의 세기를 보정하였다. 인공 광합성 시스템에서 발생하는 가스는 가스 크로마토그래프(SRI 8610C)를 이용하여 조사하였다. 태양광-연료 변환 효율(SFE)은 식 (1)과 같이, 반응 시 발생하는 전류밀도의 함수이며, 전류밀도는 전위차계(CHI600)를 이용하여 측정하였다.

$$\eta_{SF} = \frac{j \times 1.34}{u_g} \quad (1)$$

식(1)에서 j (mA/cm²)는 전류밀도이며, u_g (mW/cm²)는 공급 광원의 세기이다. Fig. 2는 본 연구의 실험 장치로 광원과 인공 광합성 시스템, 전위차계 그리고 가스 크로마토그래프(GC)로 구성되어 있다.

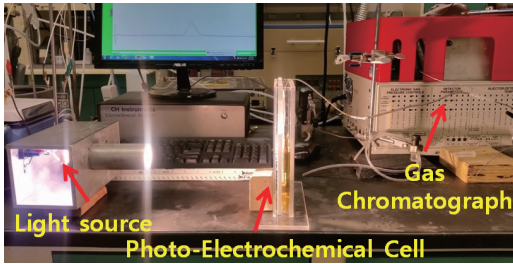


Fig. 2. Photo-electrochemical experimental setup

3. 실험 결과

3.1 태양광 연료 변환 효율

인공 광합성 시스템이 광원에 노출되었을 때, 태양광 전지는 두 광자를 흡수하여 한 쌍의 전공쌍을 만든다. 전공과 전자는 각각 태양광 전지의 앞면(양극)과 후면(음극)으로 이동하여 촉매에서 반응에 참여한다. 양극에선 물의 전기분해가 일어나 산소분자와 수소 양이온이 발생하며, 음극에선 이산화탄소 변환 반응과 수소 발생 반응(HER)이 일어난다. 음극에서 발생하는 두 반응은 공급 전압(포텐셜)과 전해질의 산성도(pH)에 따라 달라진다 [5]. Fig. 3은 인공 광합성 시스템의 음극부에서 발생하는 가스의 크로마토그램을 보여준다. Fig. 3의 분석 결과 단지 일산화탄소와 수소만이 생성됨을 알 수 있으며, 다른 생성물들이 존재할 순 있으나 생성량이 무시할 만큼 작은 수준이다.

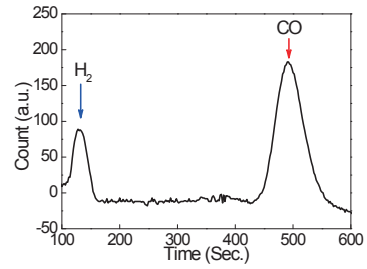


Fig. 3. Hydrogen and Carbon monoxide peaks obtained with Gas Chromatography

태양광 연료 변환효율을 구하기 위해 필요한 전류밀도를 측정하기 위해서 태양광 전지의 음극과 양극을 전위차계의 워킹과 카운터 전극에 연결하였고, 참조전극으로 Ag/AgCl을 사용하였다. 외부 전력으로 -0.5에서 -1 V를 공급하면서, 전류와 전기화학 반응 결과 발생하는 가스의 부피를 측정하였다. 앞서 얘기한 것과 같이, 태양광 연료 변환효율은 식 (1)로 계산할 수 있으나, 이 때 필요한 전류밀도를 측정하려면 태양광 전지에 와이어를 연결하여야 한다. 이는 본 시스템에 적용할 수 없기에 가스 생산량을 이용하여 태양광 연료 변환효율을 정의할 수 있는 식을 아래와 같이 도출하였다.

$$N_g = \int_0^{t=t_1} \frac{u_g A_{out} \eta_{SF}}{E_g} dt \quad (2)$$

인공 광합성 시스템에서 발생하는 가스의 양은 공급되는 광원의 세기(u_g (mW/cm²)), 촉매 면적(A_{out} (m²)), SEF와 반응시간에 비례하며, 발생하는 가스의 에너지 밀도(E_g (J/mol))에 반비례한다. Fig. 4.는 공급 전력에 따른 인공 광합성 시스템 헤드 공간의 압력 변화와 전류 밀도를 보여준다.

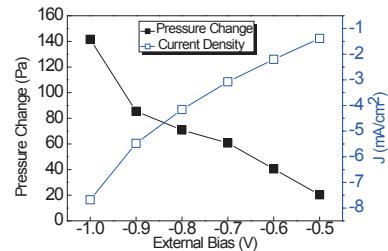


Fig. 4. Pressure change and current density as a function of external bias

시스템 챔버 헤드 공간에 존재하는 공기는 실험 전에 실린지를 이용하여 뽑아내고 음극표면에서 반응으로 발

생하는 가스로 인하여 변하는 이온액의 수위차이를 이용하여 압력의 변화와 부피를 계산하였다. 압력의 변화는 공급 광원의 세기에 따라 다르므로 4가지 다른 광원의 세기에 따른 압력변화를 Fig. 5에 나타내었다.

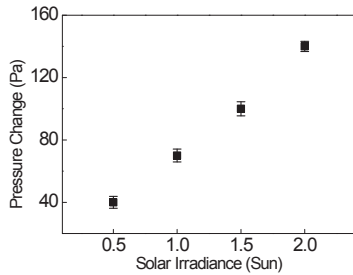


Fig. 5. Pressure change as a function of sun

Fig. 4와 5의 데이터를 이용하여 공급 광원의 세기에 따른 전류 밀도를 Fig. 6에 도시하였다. 또한, Fig. 6은 일산화탄소와 수소의 패러데이 효율을 보여준다. 반응으로 발생한 두 가스의 분율은 패러데이 효율로 표현할 수 있다. 음극에서 발생하는 두 반응(이산화탄소 저감반응, 수소 발생 반응)은 공급 전압에 따라 주 반응이 달라지는데, 전압이 높을 때는 이산화탄소 저감반응이 우세해지며, 전압이 낮으면 반대로 수소 발생 반응이 우세해진다. 공급 광의 세기가 클수록 태양광 전지에서 발생하는 전압이 높고 그로인하여 이산화탄소 저감반응이 우세해 일산화탄소의 패러데이 효율이 증가함을 알 수 있다. 광원의 세기에 대해 일산화탄소의 패러데이 효율은 평균 65%정도이다.

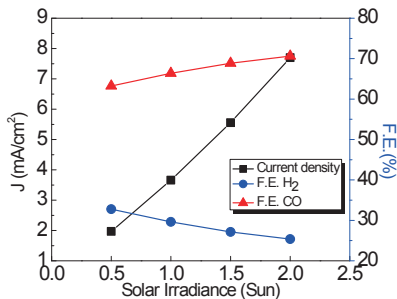


Fig. 6. Calculated F.E. and extracted current density

Fig. 7은 광원의 세기에 따른 태양광 연료 변환 효율을 보여준다. 식(1)을 이용하여 계산하였을 때, 효율은 평균 4.9%에 이른다. 또한 식(2)의 방식으로 구하였을

경우, 효율은 평균 4.5%로 약 10%정도의 차이를 보인다. 일반적으로 일산화탄소와 수소의 용해도는 이산화탄소의 용해도에 비해 한 차수 정도 적다[6]. 하지만 식(2)를 이용하여 태양광 연료 변환 효율을 구할 때, 발생 가스의 누설, 음극 표면에 붙어 있는 가스 방울의 양, 발생된 가스의 이온액에 대한 용해도, 이온액에 녹아 있는 포화 이산화탄소의 기화에 의한 실험적 에러가 발생할 수 있으니 주의해야 한다. 전해질 안에서 태양광 전지의 효율이 약 6%이므로 태양광 연료 변환 효율이 4.5%라면 이는 식(3)에 의하여 음극의 촉매 변환 효율이 75%라는 것을 의미한다.

$$\eta_{SF} = \eta_{SE} \eta_{EF} \quad (3)$$

여기서, η_{SE} 는 태양광 전지의 효율이고, η_{EF} 는 촉매의 효율을 의미한다.

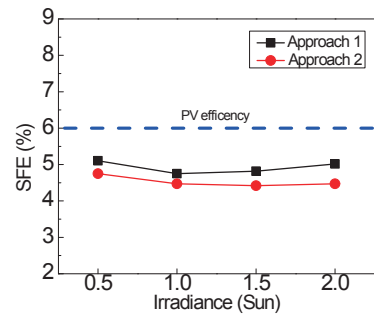


Fig. 7. Solar to fuel efficiency measured using two approaches

3.2 시스템의 안정성능 분석

본 연구에서 개발한 인공 광합성 시스템의 신뢰성을 GC를 이용하여 조사하였다. Fig. 8은 시간에 따른 일산화탄소와 수소의 패러데이 효율 변화와 태양광 연료 변환 효율을 보여준다. 시스템은 약 150분 동안은 안정되게 합성가스를 생산하는 것을 알 수 있다. 실험 동안 MoS₂가 도핑된 음전극에서는 눈에 띄게 촉매의 손실이나 성능저하가 관찰되지는 않았다. 초기에 태양광 전지는 높은 포텐셜을 생산하고 이산화탄소 변환 반응이 더 우세한 것을 알 수 있다. 그러나 양극부에서 전극이 점점 손상되면서 태양광 전지의 생산 포텐셜이 저하되고 결국 수소 발생 반응이 점점 우세해진다. 하지만 전체적인 발생 가스의 부피는 태양광 전지의 손상에도 큰 변화는 없으며, 이는 일산화탄소 생산물의 저감이 수소 생산물의 증가에 의해 보상되기 때문이다. 그러한 까닭에 약 3시

간동안은 전체적인 SFE가 일정하게 유지됨을 알 수 있다. 이후 낮은 포텐셜에서도 수소 발생 반응은 꾸준히 일어나나, 결국 수소 생산을 또한 시간이 지남에 따라 감소한다.

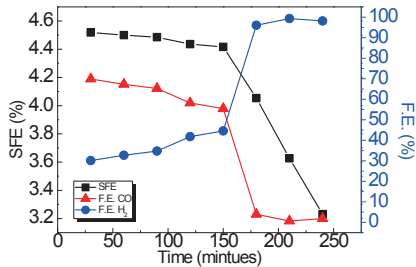


Fig. 8. Stability test of the artificial photosynthesis system

반도체가 액체 전해질과 직접 접촉이 있을 때 전지 표면과 전해질 사이엔 Schottky type junction이 형성된다. 따라서, ITO (Indium Tin Oxide)층을 태양광 전지 P-type 층에 도핑 하여 Ohmic 접합이 이루어지게 하여 전도가 잘 일어나도록 한다. 이 층은 투명하여 빛의 투과에도 큰 무리가 없다. 하지만, ITO층은 KOH (pH=13)와 같은 강염기성 전해액에 오래 견디지 못한다. 강염기성 전해질은 양극에서 화학반응이 잘 일어나도록 하지만, 태양광 전지를 쉽게 부식시키는 단점이 있다. 중성에 가까운 전해질(pH=7)에서는 손상이 덜하지만, ITO층이 결정립계(grain boundary)이므로, 액체 전해질의 분자들이 결국 ITO층으로 침투하여, 반도체 물질들이 젖는 현상이 일어난다. 그 결과, 반도체 물질들은 금속 표면 판으로부터 박리되는 현상이 일어난다. 반응 초기, ITO층의 손상은 촉매손실 및 반도체와 전해질 사이의 에너지 미스매치를 초래하며, 시간이 지남에 따라 태양광 전지의 손상은 전력손실을 야기한다. Fig. 9는 본 연구에 사용된 태양광 전지 전면 사진을 보여준다. Fig. 9(A)는 코발트가 도핑된 태양광 전지 전면부 사진이며, 일정 시간 반응 후 표면에 은색의 점들이 관찰되는데(Fig. 9(B)), 표면 전자 현미경을 이용하여 자세히 관찰한 결과(Fig. 9(C)), 스테인리스 금속판에 도핑된 반도체 층이 손상되어 떨어져 나온 것을 알 수 있다.

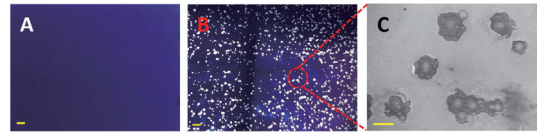


Fig. 9. Optical images of illumination surface of solar cell before (A) and after (B) photochemical process. (C) The zoom in image of corroded region using scanning electro microscopy.

4. 결론

본 연구에서는 이산화탄소를 합성가스로 직접 변환할 수 있는 인공 광합성 시스템을 개발하였다. 개발한 시스템의 태양광 연료 변환 효율은 약 4.5%이다. 이는 이산화탄소 변환을 위해 사용된 촉매의 효율이 75%가 됨을 의미한다. 따라서 본 시스템의 성능 한계는 태양광 전지의 광전 효율인데, Perovskite 텐덤 전지의 경우에는 효율이 18%까지 이르며, nGaAs/GaAs/InGaP 전지는 효율이 42.3%이른다[7]. 만일, 위의 전지를 적용한다면, 시스템의 효율이 30%에 이르러 현 인공 광합성 기술의 상용화 목표인 10%를 상회하는 성능을 가지게 된다. 본 시스템을 상용화하기 위해선 태양광 전지 기술뿐만 아니라 극복해야 할 과제들이 많이 산재해 있다. 하지만 본 연구에서 개발된 인공 광합성 시스템을 상용화 할 수 있다면, 이산화탄소를 변환하여 합성가스를 생산할 수 있기에 에너지 문제 해결뿐만 아니라 이산화탄소 저감에도 기여할 수 있을 것이라 사료된다.

References

- [1] S. J. Davis, K. Caldeira, H. D. Matthews, "Future CO₂ emissions and climate change from existing energy infrastructure", *Science*, vol. 329, no. 5997, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1188566>
- [2] J. Tollefson, "US seeks solar flair for fuels," *Nature*, vol. 466, no. 541, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1038/466541a>
- [3] S. Y. Reece, J. A. Hamel, K. Sung, T. D. Jarvi, A. J. Esswein, J. J. Pijpers, D. G. Nocera, "Wireless solar water splitting using silicon-based semiconductors and earth-abundant catalysts," *Science*, vol. 329, no. 645, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1209816>
- [4] B. A. Rosen, A. Salehi-Khojin, M. R. Thorson, W. Zhu, D. T. Whipple, P. J. Kenis, R. I. Masel, "Ionic

- liquid-mediated selective conversion of Co₂ to CO at low overpotentials," *Science*, vol. 334, no. 643, 2011.
- [5] M. Asadi, B. Kumar, A. Behranginia, B. A. Rosen, A. Baskin, N. Reppin, D. Pisasale, R. Philips, W. Zhu, R. Haasch, R. F. Kile, P. Kral, J. Abiade, A. Salehi-Khojin, "Robust carbon dioxide reduction on molybdenum disulphide edges," *Nature Communications* 5, 2014.
DOI: <https://doi.org/10.1038/ncomms5470>
- [6] L. Urukova, J. Vorholz, G. Maurer, "Solubility of CO₂, CO, and H₂ in the ionic liquid[bmim][PF₆]from Monte carlo simulations," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, no. 24, 2005.
DOI: <https://doi.org/10.1021/jp050888j>
- [7] National Renewable Energy Laboratory. Available From: http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg. (accessed Feb., 24, 2016)
-

김 기 범(Ki-Bum Kim)

[정회원]



- 2003년 8월 : University of Florida, 기계공학과 (공학석사)
- 2006년 8월 : University of Florida, 기계공학과 (공학박사)
- 2011년 3월 ~ 현재 : 충북대학교, 기계공학부, 부교수

<관심분야>

친환경 에너지 시스템