

광전기화학셀 기반 수소생산 핵심 요소기술 연구동향



김지혜
울산과학기술원
에너지화학공학과
석박통합과정



이민서
한양대학교
화학공학과
석박통합과정



김 준
한국과학기술연구원
수소·연료전지연구
센터 Post-doc



장윤정(교신저자)
한양대학교
화학공학과
조교수



김진영(교신저자)
한국과학기술연구원
수소·연료전지연구
센터 책임연구원

요 약

친환경 수소에너지로의 전환은 온실가스 감축, 미세먼지 저감 등을 통해 청정하고 안전한 사회로의 진입을 가져올 것이다. 그러나 현재 주된 수소 생산방식은 이산화탄소를 수반하는 부생수소와 추출수소 방식에 의존하는 형태가 대부분이라, 향후 그린수소 형태로의 수소생산 제조에 관한 기술 상용화 및 경쟁력 방안 확보가 절실한 상황이다. 이에 본 고에서는 광전기화학 기반의 수소생산 기술의 성능 향상과 실효성 개선을 위한 핵심 요소 기술 및 경쟁력 확보방안에 관한 부분을 논하고자 한다.

서 론

전 세계 에너지산업의 대표적인 국제기구인 국제에너지기구(IEA; International Energy Agency)에서 발표한 수소 관련 전 세계 동향 및 전망(Global Trends and Outlook Hydrogen) 2017년 보고서에 따르면, 글로벌 탄소중립 정책이 강화되면서 수소생산 시장규모가 2017년 1,115억 달러에서 2022년 1,547억 달러 규모로 성장할 것으로 예상된다. 그러나 현재 생산단가 등의 문제로 화석연료, 바이오매스 및 공업 프로세스의 부산물로 발생하는 부생가스를 개질·추출하는 형태로 수소를 제조하는 방식이 대부분인데, 이 과정에서 이산화탄소(CO₂)와 같은 온실가스가 여전히 다량으로 발생하기 때문에, 청정 수소 공급 기반을 위한 그린수소생산 기술개발이 절실한 시점이다. 특히, 2021년 초 발표된 국가 '그린뉴딜정책'에서도

그린수소생산 및 활용 기술은 국가적 차원에서 일관된 방향으로 힘있게 추진해야 할 미래기술로 보고한다. 현 단계의 수소 생태계에서 중요한 것은 온실가스 및 오염물질 배출이 없는 최적의 그린수소생산 방식을 개발하는 것인데, 여러 재생 에너지원 가운데 태양광 에너지를 이용하여 수소를 생산하는 방식이 높은 수소생산 전환 효율 및 경제적으로 상대적 이점을 가진다고 보고되고 있어, 이를 이용한 다양한 수소생산 기술 확보에 많은 연구개발이 진행되고 있다. 태양광과 물로부터 수소를 생산하는 방식은 크게 세 가지 타입으로 구분된다.^[1] (그림 1): (1) 태양전자-수전해 (photovoltaic-electrolysis, PV-EC) 시스템, (2) 광전기화학(photoelectrochemical, PEC) 시스템, (3) 광촉매

(photocatalyst, PC) 기반 시스템.

첫번째 PV-EC 기술은 태양전지를 이용하여 전기를 생산한 후 물 전기 분해를 통해 수소를 생산하는 방법이다. 두번째 PEC 기술은 앞선 시스템에서 분리된 전기 생산 시스템과 물분해 시스템을 하나로 합친 형태의 일체형 시스템으로 태양광으로부터 광전기화학적 원리를 기반으로 한 직접 수소 생산 방법이다. 세번째 PC 기술은 광촉매 분말이 용액에 현탁 입자로 존재하여 물분해반응을 통해 수소를 직접 생산하는 방식이다.

태양광-수소 생산 기술적 목표는 미국 에너지부의 “Technical Targets for Hydrogen Production from Photoelectrochemical Water Splitting” 보고를 참고하면,

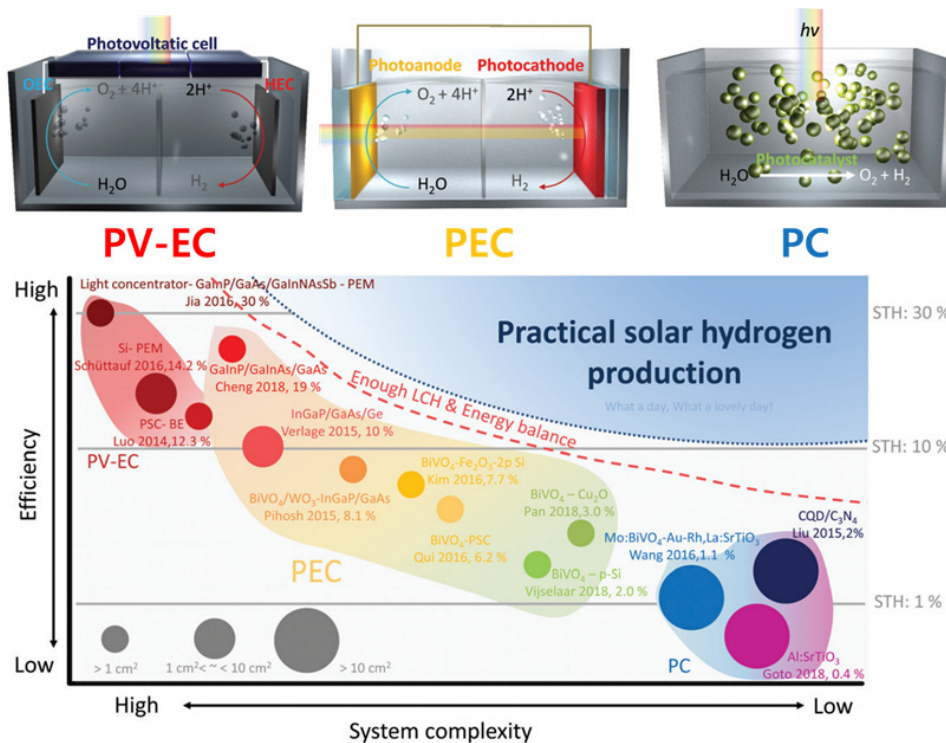


그림 1. 태양광 기반 수소생산 시스템 비교^[1]

표 1. 미국 DOE에서 발표한 PEC 기반 수소생산 시스템의 기술적 목표

Characteristics	Unit	2015 target	2020 target	Ultimate target
Photoelectrochemical hydrogen cost	\$ kg ⁻¹	17,30	5,70	2,10
Solar to hydrogen (STH) energy conversion ratio	%	15	20	25
1-sun hydrogen production rate	mM s ⁻¹ m ⁻²	1,2	1,6	2,0
Electrode replacement lifetime	year	0,5	2	10

최종 태양광 수소 전환 효율(Solar to Hydrogen efficiency, STH)을 25%로 두고 있으며, 태양광 모사 조건에서 $2.0\text{mM s}^{-1}\text{ m}^2$ 의 수소 생산 속도, $2.1\$/\text{kg}_{\text{H}_2}$ 의 수소 생산 단가를 목표로 하고 있다(표 1). 그림 1에서 나열되는 기술은 기술적인 장단점이 명확한데, 그 중 PEC 시스템의 경우, 효율 및 복잡성의 측면에서 PV-EC 시스템보다 간소화된 시스템을 가지면서 EC 시스템보다는 높은 STH를 보이고 있는 중간단계로 여겨지고 있다. 특히 최근 성능-가격저감에 대한 상승효과를 동시에 가능하게 할 기술적 개선이 실현될 것으로 기대되면서 PEC 기반 수소 생산 시스템 기술을 실용화하기 위한 기술개발에 많은 관심이 집중되고 있다.

PEC 시스템 개발은 미국, 유럽, 일본 등의 선진국을 중심으로 활발하게 진행되고 있으며, 미국 에너지부(Department of Energy, DOE) 로드맵에 따르면 장기적인 관점에서 PEC 시스템을 활용하여 수소생산을 하는 방식으로 계획하고 있다(Hydrogen Production Technical Team Roadmap, US DOE, Jun, 2013). 그러나 1972년 Fujishima와 Honda의 TiO_2 를 이용한 광화학적 수소 생산이 가능함이 보고된 이래로^[2] 광전극 및 광소자 개발에 많은 연구가 진행되어왔지만, 상용화 목표 효율에는 도달하지 못한 상황이라 실용적인 기술 개발을 위한 광전극 소재 개발을 비롯하여 소자에 대한 연구도 필요한 단계로 생각된다. 따라서 본 글에서는 PEC 기반 태양광 수소 생산 방식을 위한 광전극 작동 원리 및 개발 동향에 대해 살펴보고, 향후 전망 및 개선해야 할 요소들에 대해 기술하고자 한다.

본 론

PEC 기반 수소생산 원리

PEC 기술의 가장 큰 이점은 반도체 광전극이 빛을 흡수하여 광전압을 형성하기 때문에, 일반 전기화학적(Electrochemical, EC) 물분해기술에 비해 상대적으로 낮은 전압 인가로 수소 생산이 가능하다는 점이다. 물을 산소와 수소로 분해하는 반응은 열역학적으로 uphill 반응이고, 활성화에너지와 시스템에서 발생하는 과전압 등을 모두 고려한 물분해에 필요한 외부 인가전압을 E_{cell} 이라 했을 때, 그림 2(a)의 EC를 이용한 시스템의 경우, 실제로 필요한 E_{cell} 은 1.6V 수준으로 알려져 있다. 반면 그림 2(b)의 PEC 시스템의 경우 광전극이 빛을 흡수하여 광전압을 제공하기 때문에 부분적인, 혹은 전체 외부 인가전압 없이 물분해가 가능하다.^[3,4] (그림 2)

광전극은 반도체와 전기촉매의 조합으로 구성되며, 기본적으로 반도체의 Fermi 준위, 밴드 구조, 밴드갭에 따라 광전극의 적용 가능성이 결정된다. 예를 들어, BiVO_4 는 n-type 반도체이며, 밴드갭과 전도대 및 가전도대의 위치를 고려하면, 2.4eV 이상의 빛을 흡수하여 광여기된 정공을 이용하여 물 산화반응이 용이한 광산화극으로 응용이 가능하다.^[5] 반면, Cu_2O 는 p-type 반도체이며, 밴드갭 및 밴드 구조를 고려했을 때, 2.1eV 이상의 빛에너지를 흡수하여 광여기된 전자를 이용한 수소생산용 광환원극으로

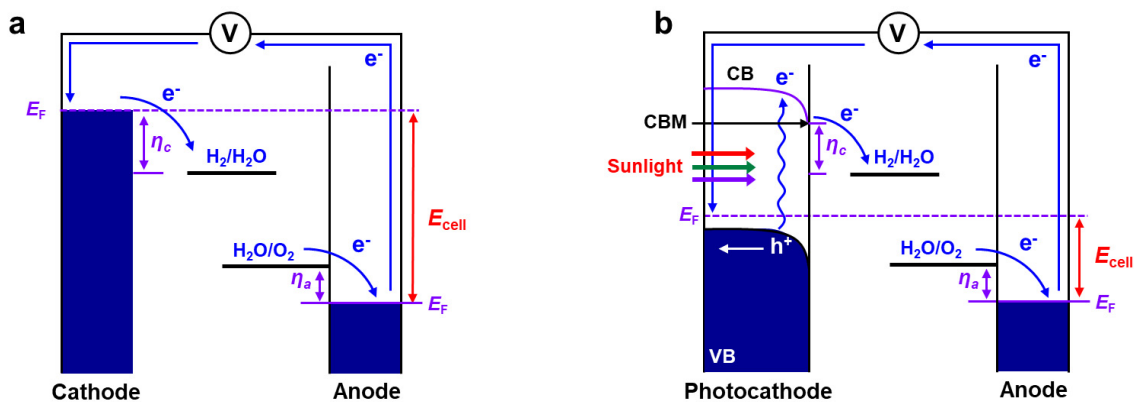


그림 2. (a) EC 시스템과 (b) PEC 시스템의 비교^[4]

적합함을 알 수 있다.^[6]

STH 효율은 AM 1.5G 필터를 사용한 모사된 태양광 (100mW cm⁻²)이 조사될 때 물분해로부터 수소가 생산되는 것을 기준으로 비교된다. 또한, PEC 시스템에서 측정 가능한 항목인 광전류 및 실제 생산된 수소에 대한 패러데이 효율을 활용하여 유도할 수 있는데, 이 때, 이론적인 최대 STH 효율은 광전극 구성 반도체의 밴드갭 및 흡광 계수를 고려하여 계산될 수 있다. 즉, 아래의 식을 이용하여 STH가 계산되는데, 여기서 P_{total}은 조사된 빛의 세기이고 ΔG는 깁스 자유 에너지이다.^[1]

$$\eta_{STH}(\%) = \left[\frac{\text{Chemical energy produced}}{\text{Solar energy input}} \right]$$

$$= \left[\frac{\text{Rate of } H_2 \text{ production} \times \Delta G_{H_2O \rightarrow H_2 + \frac{1}{2} O_2}}{\text{Total incident solar power} \times \text{Electrode Area}} \right]$$

$$= \left[\frac{(\text{mmol } H_2 \text{ per } S) \times (237000 \text{ J mol}^{-1})}{P_{total} (\text{mW cm}^{-2}) \times \text{Area} (\text{cm}^2)} \right]_{AM 1.5 G}$$

$$= \left[\frac{J_{SC} (\text{mA cm}^{-2}) \times (1.23 \text{ V}) \times \eta_F}{P_{total} (\text{mW cm}^{-2})} \right]_{AM 1.5 G}$$

광전극이 도입된 PEC 시스템은 상대적으로 작은 외부 전원의 공급만으로 물분해를 통한 수소와 산소 생산이 가능하다. 이 점이 있으나, 여전히 외부 전압 인가 요소가 필요하다. 이 때 요구되는 전위차를 태양전지로부터 대체할 수 있다면, 비로소 태양에너지만을 이용하여 연료 생산이 가능한 이상적이고 실용적인 태양광 수소 전환 시스템 구축이 가능하다. 그림 3(a)에 나타난 바와 같이 태양전지와 광전극의 조합(PV-PEC)으로 광전해 소자가 구축될 수 있으며, 태양전지가 생산해내는 V_{oc}로 물분해 반응에 추가적으로 요구되는 전위차를 대체할 수 있다. 대부분의 경우, 조사된 빛의 일부를 광전극 및 태양전지가 나눠 갖는 형태로 구축되므로 PV-PEC에서 발생하는 V_{oc}는 실제 태양전지의 효율과는 다소 상이하(그림 3(b), 3(c)). 그림 3(c)는 태양전지와 광산화극을 이용한 PV-PEC 시스템이 보이는 J-V curve를 보여준다. 태양전지에 의해 생성된 광전압을 V_{ph,1}, 광산화극에 의해 생성된 광전압을 V_{ph,2}이라고 할 때, 이 두 광전압의 합이 수소를 생산하는 데에 필요한 전위차보다 커지면 비로소 외부 에너지의 인가 없이 물

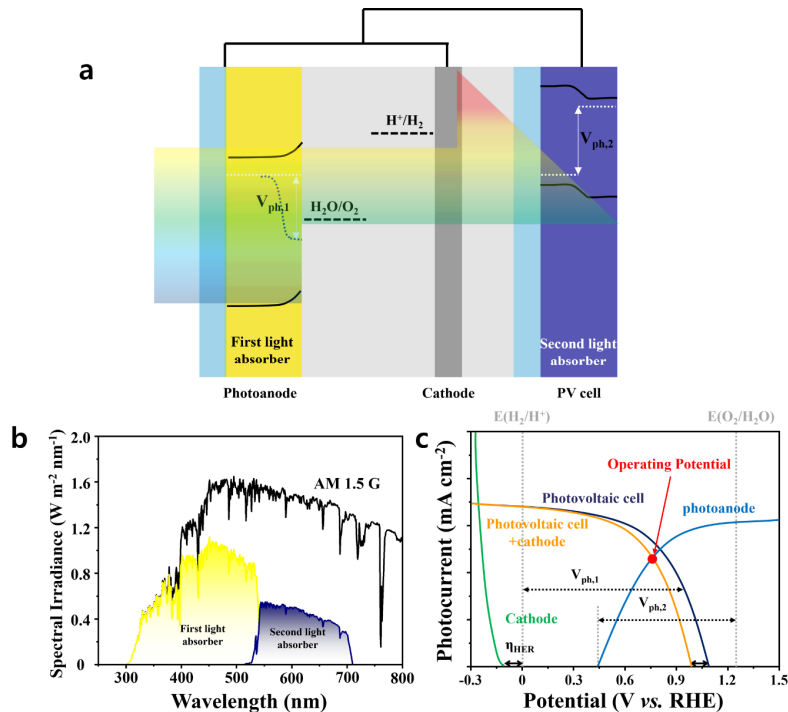


그림 3. (a) PV-PEC 구성 다이어그램, (b) 광 흡수체에 따른 분산된 광 흡수량, (c) PV-PEC 구성요소의 전기화학적 특성^[1]

분해가 가능한 시스템이 구현된다. 또한, 실제 시스템을 구동하였을 때, 구동 전압은 태양전지와 광산화극의 J-V curve가 만나는 지점으로 설계하게 된다.^[7]

PEC 광전극 연구

PEC 셀에서 물분해반응을 구동하기 위해서는 광전극 소재가 적절한 밴드갭을 가져야 하고, 물의 산화와 환원에 적합한 밴드 구조를 가져야 한다(그림 4(a)). PEC 소재의 이론적인 최대 효율은 밴드갭에 의해 결정되는데, 현재까

지 개발된 광전극들은 이론적 최대 STH에 도달하고 있지 못한 상황이며, 이는 광전극 내부 및 표면에서의 광여기 전자-정공의 분리가 제한적이고 전극 표면에서의 전기화학적 물 분해 반응이 느리기 때문이다(그림 4(b)). 따라서 STH 효율 향상을 위해서는 일차적으로 광전극의 광여기 전자-정공 생산, 분리, 이용 효율을 향상시켜 광전류를 개선하는 것이 매우 중요하다(그림 4(c)). 본 절에서는 국내 외적으로 PV-PEC 시스템에 활용되는 대표적인 광전극 소재 연구사례에 관해 기술하고자 한다.

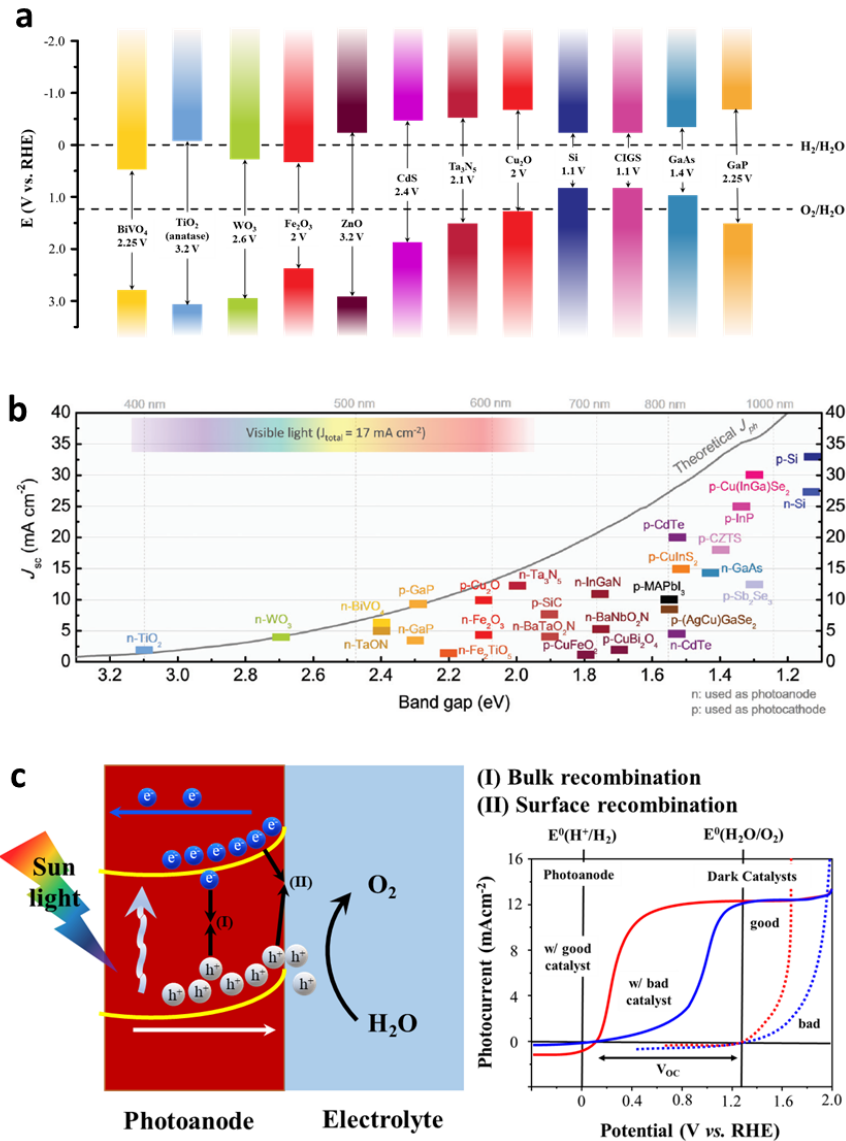


그림 4. (a) 광전극 후보 물질의 밴드 구조, (b) 이론적 STH 최대 효율^[1] and (c) 내부 및 표면에서의 전자-정공 재결합으로 인한 광전류밀도 감소^[3,8]

BiVO₄ Photoanode 활용

BiVO₄는 n-type 반도체로서 2.4eV의 밴드갭을 가지고 가전도대가 2.4V vs. RHE에 위치하여 물산화에 충분한 광전압을 제공한다. 뿐만 아니라, 상대적으로 높은 전하 전달 속도를 보이므로, 광산화극으로서 BiVO₄는 많은 연구가 진행되어왔고, 현재 이론적인 최대 광전류밀도에 근접한 값을 얻는 수준까지 도달하였다.^[5,9]

대표적인 연구 개발 전략은 추가적인 광전극 소재를 도입하여 이중접합구조를 형성하는 것이다. 가령, WO₃를 추가로 사용하였을 때, WO₃는 BiVO₄ 보다 낮은 전도대 위치를 가지기 때문에, 두 광소재의 이중접합 시 생성된 광여기 전자의 이동을 촉진하고 전자-정공의 재결합을 저해할 수 있다. Nosaka 연구 그룹에서는 스피ن 코팅 방법을 이용해 BiVO₄/WO₃ 이중접합 광전극을 제작하였고, 그 결과 기존의 BiVO₄ 광산화극보다 10배 높은 광전류밀도를 보였다.^[10] Park 연구 그룹에서는 BiVO₄ 전극에 mesoporous한 WO₃ film을 코팅한 광산화극을 개발하였으며, 나아가 이를 염료 감응형 태양전지에 연결하여 STH 효율 5.7%를 보였고^[11] Pihosh 연구 그룹에서는 BiVO₄ 전극에 WO₃ nanorods 구조를 형성하여 광산화극을 개발하고 이를 GaAs/InGaAsP 태양전지와 연결하여 STH 효율 8.1%를 달성하였다.^[7]

하지만 여러 전략에도 불구하고 BiVO₄ 광산화극의 근본적인 한계는 2.4eV의 큰 밴드갭으로 인해 표준 시험 조건인 AM 1.5G 하에서 이론적인 최대 광전류밀도가 7.5mA cm⁻²에 불과하다는 것이며, 이는 STH로 변환하였을 때, 9.2% 수준으로, 상용화가 가능한 수준인 10%에 미치지 못한다. 따라서 BiVO₄보다 작은 밴드갭을 가지는 광소재와 함께 사용하여 이를 개선할 필요가 있다.

예를 들어, 안정한 n-type 광산화극 물질인 Fe₂O₃를 사용하여 광흡수율을 향상시키거나 이중접합을 구성하는 전략이 있다. Fe₂O₃는 2.0~2.2eV의 상대적으로 작은 밴드갭을 가지고 지구상에 풍부한 물질이며 물에서 안정하고 이론적 STH 최대 효율이 12.4%라는 장점을 가지고 있지

만, 정공 확산 길이가 수 nm 정도로 짧고 광여기된 전하의 이동속도가 느리다는 단점이 있다. BiVO₄와 Fe₂O₃의 이중접합을 통해 각각의 물질이 지닌 단점을 보완하려는 연구로, Lee 연구 그룹에서는 합성된 Fe₂O₃ 위에 BiVO₄를 코팅하여 기존의 Fe₂O₃ 광산화극과 비교했을 때 약 15배 이상의 증가된 광전류밀도를 얻었고,^[12] Lou 연구 그룹에서는 Fe₂O₃를 전자수송층으로 적용하여 개시전위를 기존 BiVO₄ 전극에 비해 0.1V vs. RHE 앞당기고, 낮은 전압(0.6V vs. RHE)에서의 광전류밀도를 6.3배 향상시킨 보고가 있다.^[13] 또한 Lee 연구 그룹에서는 각각의 BiVO₄와 Fe₂O₃ 광산화극을 탠덤 형태로 배치하고 이를 실리콘 태양전지와 결합하여 STH 효율 7.7%를 달성하였다.^[14]

Cu₂O Photocathode 활용

Cu₂O는 1.9~2.2eV의 밴드갭을 가지는 p-type 반도체 물질로, 전도대(-0.7V vs. RHE)가 수소 생산 전위보다 높은 위치에 존재하기 때문에 빛에 의한 수소 생산에 적합하다. 또한, Cu₂O는 AM 1.5G 조건에서 15mA cm⁻²에 육박하는 높은 이론적 광전류를 보이며 이는 STH 18%에 해당하므로 상용화를 위한 광전극 소재로서 주목받고 있다.^[3]

이론적인 최대 광전류밀도에 도달하기 위한 연구 전략으로는 ZnO, Ga₂O₃, TiO₂ 등의 n-type 반도체 물질과 이중접합을 형성해 낮은 안정성을 극복하고 전하 전달 능력을 향상시키는 연구가 진행되어왔고, 더불어 Pt나 RuO_x 등의 전기촉매를 적용하여 수소 생산 능력을 향상시킨 연구도 진행되고 있다. Gratzel 연구 그룹에서는 Cu₂O 광환원극과 Ga₂O₃의 core-shell 구조의 이중접합을 형성하고 TiO₂ 보호층과 RuO_x 전기촉매를 담지하여 0V vs. RHE에서 10mA cm⁻²의 광전류밀도를 달성하였고, 0.5V vs. RHE에서 120시간동안의 안정성을 확보하였다.^[15] 또한 Hagfeldt 연구 그룹에서는 Gratzel 연구 그룹과의 공동연구를 통해 Cu₂O 광환원극에 CuSCN을 정공 전달 물질로 결합하여 전자-정공 재결합을 저해하였다. 나아가 개발된 광전극에

페로브스카이트 태양전지를 도입하여, 10시간동안 3.75mA cm⁻²의 광전류밀도와 4.55%의 STH 효율을 달성하였다.^[16]

CIGS Photocathode 활용

Cu(In,Ga)(S,Se)₂ (CIGS)는 p-type 반도체로서, 인듐과 갈륨, 황과 셀레늄의 비율에 따라 1.0~2.4eV의 밴드갭을 가진다. 전도대가 수소 생산 전위보다 높은 위치에 존재하고 넓은 범위의 빛을 흡수할 수 있어 수소 생산을 위한 광환원극 물질로 적합하다.^[17] 특히, 조성에 따라 전도대와 가전도대의 위치를 조절할 수 있어 탠덤 셀을 구성하는 데에 유연성을 제공하고, 공정 비용이 적은 용액 합성이 가능하여 경제적인 광흡수체로, 매우 유망한 물질이다.^[18]

이러한 장점에도 불구하고 CIGS 단독 물질로서는 낮은 개시 전위를 가지고 전하 전달 능력이 좋지 않으며 수계 전

해질 내에서 안정성이 매우 떨어지는 단점이 있다. Gratzel 연구 그룹에서는 전하 전달 능력을 향상시키기 위해 CdS와 ZnO를 이용하여 이중접합을 형성하고, 안정성을 확보하기 위하여 TiO₂ 보호층을 적용하였다. 또한 전극 표면에서의 전하 전달 능력을 향상시키기 위해 백금 전기촉매를 담지하여 ~34mA cm⁻²에 달하는 광전류밀도를 얻었다.^[18] Shin 연구 그룹에서는 ZnS, CdS 두 종류의 완충층을 결합한 CIGS 광환원극을 개발하고, 이를 페로브스카이트 태양전지와 연결하여 STH 효율 9.04%와 6.5시간의 안정성을 보고하였다.^[17]

PEC 셀 연구

앞서 소개한 대로, 다양한 PEC 광전극 소재들에 대한 연구가 현재 활발히 진행되고 있는 만큼 단순 소재의 성능 검증 뿐만 아니라 이를 실제적인 수소생산 시스템으로 확

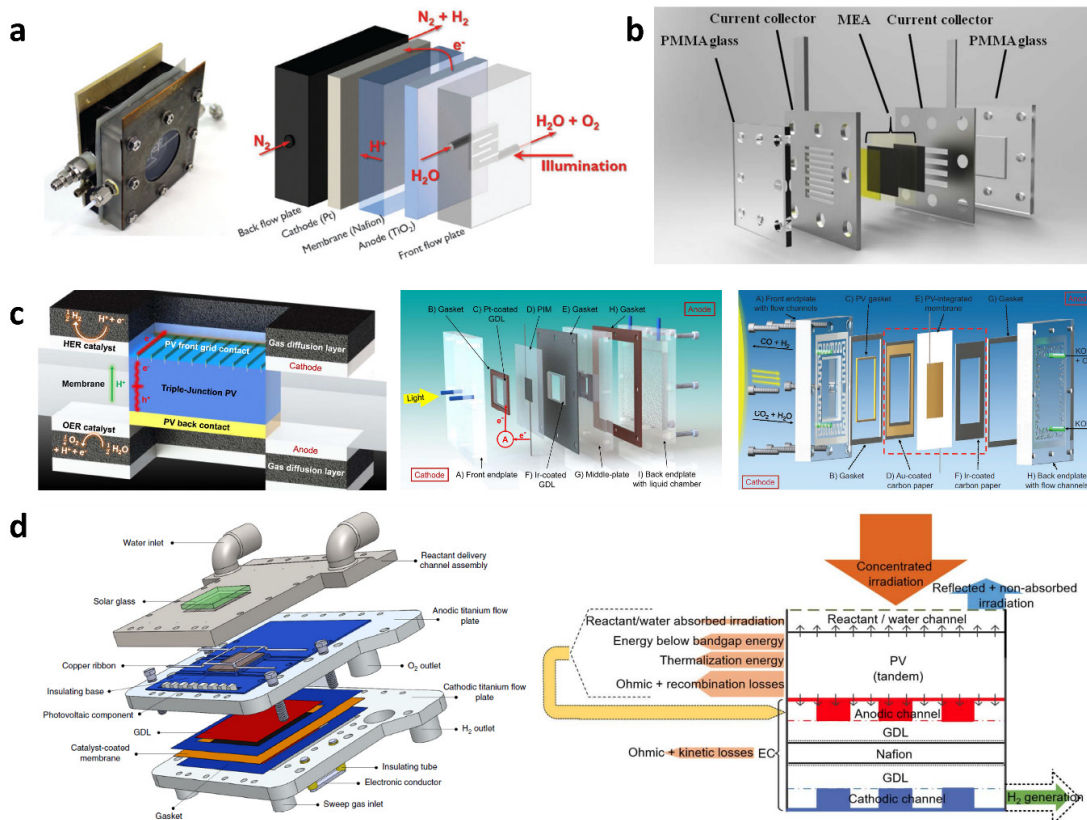


그림 5. (a,b) 광투과 유리 기반 PEC 셀^[19,20] (c) PIM 기반 PEC 셀^[21,22] (d) 집중태양광 기반 열통합 PEC 셀^[23]

장하기 위한 PEC 셀에 대한 연구의 병행 또한 필수적이라고 생각된다. PEC 기반 수소생산과정의 실효성 개선을 위해, 물 안에서의 분해과정을 위해 요구되는 다양한 에너지 변환과정에서 발생하는 효율 저하 및 소재 안정성 문제를 비롯하여, 발생 수소의 분리문제에 관한 해결 등 고효율 광전극 소재 대면적화 및 수소 발생 시스템 구현 방안이 요구된다. 이로 인해 대규모 PEC 수소생산 시스템으로의 기술 적용을 위한 단계로 단위 전지 소자 수준에서의 scaling-up에 따른 PEC 소재 효율 저하 및 수소 분리 문제 해결을 포함하는 고효율, 안정적 PEC 셀 구현을 위한 필수극복 방안기술 관련 연구가 수반되어야 한다. 본 절에서는 소재 연구와 더불어 투명셀 구조 제안 및 이를 구현하여 검증한 연구결과를 간략히 소개하고자 한다.

초기 투명셀은 주입된 반응물이 지나가는 유로(flow-field)를 뚫어서 입사된 광이 유로를 통해 광전극까지 전달 되도록 하는 간단한 구조이다(그림 5(a), (b)).^[19,20] 다만 유로에 가려진 광전극 부분은 광에 노출되지 않고 결과적으로 광효율 감소로 이어지므로 이를 개선하기 위해 광을 받는 부분과 반응물이 통과하는 유로 부분을 분리하여 설계한 투명셀이 보고된 바 있다(그림 5(c)). Agbo 연구 그룹에서는 PV를 고분자 전해질막에 결합한 PIM(PV-integrated membrane)과 더불어 PV외곽에 촉매층과 확산층을 설치하여 외부 장치 없이 수소 생산이 가능하였고 추후 연구에서 PV외곽 부분에 해당하는 투명판에 유로 설계를 통해 개선된 투명셀도 보고한바 있다.^[21,22] Haussener 연구 그룹에서는 기존 PV 기반 수전해셀의 광효율 극대화를 위해 집중 태양광 조사(concentrated solar irradiation)와 더불어 이때 발생하는 열을 촉매층에 전달하여 촉매반응 활성화를 높일 수 있는 투명셀을 보고하였다(그림 5(d)).^[23]

이와 같이 최근 태양광 이용을 위한 실험적 투명셀 구조가 제안되고 있으나 PEC 광전극 소재를 이용한 수소생산에 특화된 셀에 대한 보고는 상당히 드문 상황이므로 PEC 광전극 적용에 적합한 투명셀 기초 설계와 더불어 셀 상에서의 광 전달 손실 최적화 및 태양광-수소 전환효율 극대화, 안정성이 확보된 구성소재 등을 위한 연구가 필요하다.

결론 - 향후 전망 및 개선 방향

PV-PEC 기반 태양광 수소 생산 시스템의 최고 효율은 STH 10.2%로 Sb₂Se₃ 광전극과 페로브스카이트 태양전지의 조합으로 달성되었고 10시간 이상의 안정성을 확보한 상태이다. 그러나 실용성 있는 태양광 수소 생산을 위해서는 초고효율화와 더불어 대면적화, 안정성을 비롯한 공정 기술 개발이 필수적으로 요구된다. 예를 들어 광전극의 구성하는 반도체의 고유 밴드갭에 따라 이론적 한계 STH가 결정되므로, DOE Target STH인 25%를 고려하면 이를 능가할 수 있는 반도체의 개발 및 조합이 필요하다.

특히 높은 STH 효율로 보고된 광전극의 활면적은 1cm² 이하가 대부분이며, 활면적이 증가함에 따라 광전극 물질의 균일도 하락, 저항 향상, 등의 이유로 광전류 생산 효율이 극감한다. 따라서 대면적화 기술은 반드시 달성해야 하는 기술 중의 하나라고 인식된다. 균일한 대면적 광전극 개발을 위한 스크린 프린터 활용 기술 및 대면적화에 따른 저항 증가 문제 해소를 위해 금속 그리드가 증착된 TCO 기판 활용 기술 등이 시도되고 있으나 여전히 대면적화와 효율간의 trade-off가 크게 관찰되고 있으므로 이를 개선하기 위한 보다 심도있는 연구가 필요하다.

뿐만 아니라, 태양광 수소 생산 시스템의 안정성은 실용화에 가장 큰 부분이며, 특히 미국 에너지부에서 광전극의 교체 시기(안정적 작동 한계)를 10년을 목표로 하고 있어 높은 안정성을 보이는 광전극 개발이 필요한 상황이다. 대부분의 금속 산화물 기반 산화물 광전극(BiVO₄, Fe₂O₃, 등)은 중성~알칼리 용액상에서 최대 100시간의 안정성을 보이며, 부식성이 상대적으로 적어 활용 가능성이 높으나 한계 STH 효율이 제약이 따른다. 반면, 환원용 광전극(Cu₂O, Si, CdTe)은 한계 STH 효율을 살펴보면 발전가능성이 매우 높으나, 높은 효율을 보이는 산성 조건에 빠른 부식성을 보여 안정성에 큰 한계가 있다. 최근 Al doped ZnO, Ga₂O₃, TiO₂와 같은 보호막을 코팅하여 pH 1 조건에서 최대 120시간 이상의 안정성을 보이는 보고가 있었다. 이처럼 높은 효율과 안정성을 동시에 보이는 광전극 개발

표 2. PV-PEC 기존 연구 성과 요약

Photoelectrode-PV	STH	면적	안정성	Operating photocurrent	Ref.
CoPi/BiVO ₄ /Perovskite	2.5%	0.15 cm ²	> 1h @ pH 9.3	1.75 mA cm ⁻²	[24]
FeOOH/NiOOH /WO ₃ /BiVO ₄ /DSSCs	5.7%	2.25 cm ²	12 h @ pH 6.9	4.7 mA cm ⁻²	[11]
Mn:Fe ₂ O ₃ /Perovskite	2.4%	0.12 cm ²	8 h @ pH 13.6	2.33 mA cm ⁻²	[25]
Fe ₂ O ₃ /DSSC	1.03%	0.196 cm ²	8 h @ pH 13.6	0.84 mA cm ⁻²	[26]
WO ₃ /DSSC	2.95%	0.196 cm ²	NA @ pH 0	2.40 mA cm ⁻²	[26]
CoPi/W:BiVO ₄ /2-jn a-Si	~4.9%	1 cm ²	0.28 h @ pH 7.3	4 mA cm ⁻²	[27]
WO ₃ /DSSC	~2%	4.8 cm ²	NA @ pH 0	1.5 mA cm ⁻²	[28]
Cu ₂ O/perovskite	2.5%	0.057 cm ²	2 h @ pH 5.0	2 mA cm ⁻²	[18]
Pt/TiO ₂ /CIGS/Perovskite	6.3%	0.16 cm ²	1 h @ pH 0	5.12 mA cm ⁻²	[29]
CoPi/WO ₃ -NRs/BiVO ₄ /GaAs/InGaAsP	8.1%	0.16 cm ²	1 h @ pH 7	6.56 mA cm ⁻²	[7]
Nanocone Mo:BiVO ₄ /Fe(Ni)OOH/Perovskite	6.2%	0.25 cm ²	10 h @ pH 7	5.01 mA cm ⁻²	[30]
CoPi/W:BiVO ₄ /a-Si:H/nc-Si:H	5.2%	1 cm ²	1 h @ pH 7	4.22 mA cm ⁻²	[31]
Co(OH) ₂ /BiVO ₄ /Perovskite	4.6%	1 cm ²	10 h @ pH 9.1	3.8 mA cm ⁻²	[32]
MoS ₂ NPs/TiO ₂ NRs/p-Si/ perovskite	6.6%	0.15 cm ²	1 h @ pH 12.8	5.4 mA cm ⁻²	[33]
Pt/SnO ₂ /TiO ₂ /CdS/Sb ₂ Se ₃ /Perovskite	10.2%	0.2 cm ²	10 h @ pH 0.3	8.3 mA cm ⁻²	[34]
Fe(Ni)OOH/Mo:BiVO ₄ /Perovskite	6.3%	0.25 cm ²	6 h @ pH 7	5.45 mA cm ⁻²	[35]
TiO ₂ /Ga ₂ O ₃ /Cu ₂ O/CuSCN/Perovskite	4.55%	0.16 cm ²	10 h @ pH 5	3.62 mA cm ⁻²	[16]
ZnS/CdS/CIGS/Mo/Perovskite	9.04%	0.2 cm ²	6.5 h @ pH 6.8	7.75 mA cm ⁻²	[17]

은 매우 시급한 과제이며 최소 수십일 동안 전해질 내에서 작동하는 광전극을 개발해 내는 것 또한 도전적인 주제 중 하나가 될 것이다.

현 수준에서는 PEC 기반 수소 연구개발의 측면에서는 주로 소재 수준의 검증에 머물고 있어, 실제 수소생산 시스템으로의 기술 적용을 위한 검토, 즉 대용량 수소생산에 적용 가능한 소재 및 대면적 소자 구성으로의 확장연구에는 미진한 상황이다. 다양한 PEC 수소생산 셀이 제안되고 있으나, 아직 고효율, 안정적 시스템 구현을 위한 필수극 복 방안기술 관련해서는 미흡한 실정이고 대규모 시스템 화 이전의 단위 전지 셀에서 PEC 소재의 효율 뿐만 아니라 대면적 전극에서의 소재 균일성이 고려되어야 하며, 이 외에도 수소에너지 전주기 기술산업과 연계를 위한 생산 되는 수소의 생산량, 순도, 압력 등의 발생수소량 품질개 선을 위한 기술개발 역시 향후 PEC 기반 수소생산이 기존 기술과 경쟁하기 위해 고려되어야 할 주요 부분이다.

사 사

본 논문은 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 과제임 니다(2021R1F1A1063146, 2021R1A4A3027878, 2021M3I3 A1082879).

참고문헌

- [1] J.H. Kim, D. Hansora, P. Sharma, J.W. Jang, J.S. Lee, Toward Practical Solar Hydrogen Production – an Artificial Photosynthetic Leaf-to-Farm Challenge, Chem. Soc. Rev., 48 (2019) 1908–1971.
- [2] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, Nature, 238 (1972) 37–38.
- [3] M.G. Walter, E.L. Warren, J.R. McKone, S.W. Boettcher, Q. Mi, E.A. Santori, N.S. Lewis, Solar Water Splitting Cells, Chem. Rev., 110 (2010) 6446–6473.

- [4] Y.J. Jang, A.E. Lindberg, M.A. Lumley, K.-S. Choi, Photoelectrochemical Nitrogen Reduction to Ammonia on Cupric and Cuprous Oxide Photocathodes, *ACS Energy Lett.*, 5 (2020) 1834–1839.
- [5] Y. Park, K.J. McDonald, K.S. Choi, Progress in Bismuth Vanadate Photoanodes for Use in Solar Water Oxidation, *Chem. Soc. Rev.*, 42 (2013) 2321–2337.
- [6] A. Paracchino, N. Mathews, T. Hisatomi, M. Stefiak, S.D. Tilley, M. Grätzel, Ultrathin Films on Copper(i) Oxide Water Splitting Photocathodes: a Study on Performance and Stability, *Energy Environ. Sci.*, 5 (2012) 8673–8681.
- [7] Y. Pihosh, I. Turkevych, K. Mawatari, J. Uemura, Y. Kazoe, S. Kosar, K. Makita, T. Sugaya, T. Matsui, D. Fujita, M. Tosa, M. Kondo, T. Kitamori, Photocatalytic Generation of Hydrogen by Core–Shell $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ Nanorods with Ultimate Water Splitting Efficiency, *Sci. Rep.*, 5 (2015) 11141.
- [8] Y.M. Fu, Y.R. Lu, F. Ren, Z. Xing, J. Chen, P.H. Guo, W.F. Pong, C.L. Dong, L. Zhao, S.H. Shen, Surface Electronic Structure Reconfiguration of Hematite Nanorods for Efficient Photoanodic Water Oxidation, *Solar Rrl*, 4 (2020) 1900349.
- [9] J.H. Kim, J.S. Lee, Elaborately Modified BiVO_4 Photoanodes for Solar Water Splitting, *Adv. Mater.*, 31 (2019) e1806938.
- [10] P. Chatchai, Y. Murakami, S.-y. Kishioka, A.Y. Nosaka, Y. Nosaka, Efficient Photocatalytic Activity of Water Oxidation over $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ Composite under Visible Light Irradiation, *Electrochim. Acta*, 54 (2009) 1147–1152.
- [11] X. Shi, K. Zhang, K. Shin, M. Ma, J. Kwon, I.T. Choi, J.K. Kim, H.K. Kim, D.H. Wang, 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 (2015) 182–191.
- [12] Z. Masoumi, M. Tayebi, M. Kolaei, B.-K. Lee, Unified Surface Modification by Double Heterojunction of MoS_2 Nanosheets and BiVO_4 Nanoparticles to Enhance the Photoelectrochemical Water Splitting of Hematite Photoanode, *J. Alloys Compd.*, 890 (2022) 161802.
- [13] S. Ho–Kimura, W. Luo, Reinforcement of a BiVO_4 Anode with an Fe_2O_3 Underlayer for Photoelectrochemical Water splitting, *Sustain. Energy Fuels*, 5 (2021) 3102–3114.
- [14] J.H. Kim, J.W. Jang, Y.H. Jo, F.F. Abdi, Y.H. Lee, R. van de Krol, J.S. Lee, Hetero-Type Dual Photoanodes for Unbiased Solar Water Splitting with Extended Light Harvesting, *Nat Commun*, 7 (2016) 13380.
- [15] L.F. Pan, J.H. Kim, M.T. Mayer, M.K. Son, A. Ummadisingu, J.S. Lee, A. Hagfeldt, J.S. Luo, M. Grätzel, Boosting the Performance of Cu_2O Photocathodes for Unassisted Solar Water Splitting Devices, *Nat. Catal.*, 1 (2018) 412–420.
- [16] L. Pan, Y. Liu, L. Yao, R. Dan, K. Sivula, M. Grätzel, A. Hagfeldt, Cu_2O Photocathodes with Band–Tail States Assisted Hole Transport for Standalone Solar Water Splitting, *Nat. Commun.*, 11 (2020) 318.
- [17] B. Koo, D. Kim, P. Boonmongkolras, S.R. Pae, S. Byun, J. Kim, J.H. Lee, D.H. Kim, S. Kim, B.T. Ahn, S.-W. Nam, B. Shin, Unassisted Water Splitting Exceeding 9% Solar-to-Hydrogen Conversion Efficiency by $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})(\text{S}, \text{Se})_2$ Photocathode with Modified Surface Band Structure and Halide Perovskite Solar Cell, *ACS Appl. Energy Mater.*, 3 (2020) 2296–2303.
- [18] J. Luo, Z. Li, S. Nishiwaki, M. Schreier, M.T. Mayer, P. Cendula, Y.H. Lee, K. Fu, A. Cao, M.K. Nazeeruddin, Y.E. Romanyuk, S. Buecheler, S.D. Tilley, L.H. Wong, A.N. Tiwari, M. Grätzel, Targeting Ideal Dual-Absorber Tandem Water Splitting Using Perovskite Photovoltaics and $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ Photocathodes, *Adv. Energy Mater.*, 5 (2015) 1501520.
- [19] J. Ronge, D. Nijs, S. Kerckhofs, K. Masschaele, J.A. Martens, Chronoamperometric Study of Membrane Electrode Assembly Operation in Continuous Flow Photoelectrochemical Water splitting, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15 (2013) 9315–9325.
- [20] M. Chen, R. Chen, X. Zhu, Q. Liao, L. An, D. Ye, Y. Zhou, X. He, W. Zhang, A Membrane Electrode Assembled Photoelectrochemical Cell with a Solar–

- Responsive Cadmium Sulfide–Zinc Sulfide–Titanium Dioxide/Mesoporous Silica Photoanode, *J. Power Sources*, 371 (2017) 96–105.
- [21] T.A. Kistler, N. Danilovic, P. Agbo, Editors' Choice – A Monolithic Photoelectrochemical Device Evolving Hydrogen in Pure Water, *J. Electrochem. Soc.*, 166 (2019) H656–H661.
- [22] T.A. Kistler, M.Y. Um, J.K. Cooper, I.D. Sharp, P. Agbo, Monolithic Photoelectrochemical CO₂ Reduction Producing Syngas at 10% Efficiency, *Adv. Energy Mater.*, 11 (2021) 2100070.
- [23] S. Tembhurne, F. Nandjou, S. Haussener, A Thermally Synergistic Photo–Electrochemical Hydrogen Generator Operating under Concentrated Solar Irradiation, *Nat. Energy*, 4 (2019) 399–407.
- [24] Y.S. Chen, J.S. Manser, P.V. Kamat, All Solution–Processed Lead Halide Perovskite–BiVO₄ Tandem Assembly for Photolytic Solar Fuels Production, *J. Am. Chem. Soc.*, 137 (2015) 974–981.
- [25] Gurudayal, D. Sabba, M.H. Kumar, L.H. Wong, J. Barber, M. Gratzel, N. Mathews, Perovskite–Hematite Tandem Cells for Efficient Overall Solar Driven Water Splitting, *Nano Lett.*, 15 (2015) 3833–3839.
- [26] J. Brilllet, J.H. Yum, M. Cornuz, T. Hisatomi, R. Solarska, J. Augustynski, M. Graetzel, K. Sivula, Highly Efficient Water Splitting by a Dual–Absorber Tandem Cell, *Nat. Photonics*, 6 (2012) 823–827.
- [27] F.F. Abdi, L. Han, A.H. Smets, M. Zeman, B. Dam, R. van de Krol, Efficient Solar Water Splitting by Enhanced Charge Separation in a Bismuth Vanadate–Silicon Tandem Photoelectrode, *Nat. Commun.*, 4 (2013) 2195.
- [28] W.J. Lee, P.S. Shinde, G.H. Go, E. Ramasamy, Ag Grid Induced Photocurrent Enhancement in WO₃ Photoanodes and Their Scale–up Performance Toward Photoelectrochemical H₂ Generation, *Int. J. Hydrog. Energy*, 36 (2011) 5262–5270
- [29] P. Dias, M. Schreier, S.D. Tilley, J. Luo, J. Azevedo, L. Andrade, D. Bi, A. Hagfeldt, A. Mendes, M. Grätzel, M.T. Mayer, Transparent Cuprous Oxide Photocathode Enabling a Stacked Tandem Cell for Unbiased Water Splitting, *Adv. Energy Mater.*, 5 (2015) 1501537.
- [30] Y. Qiu, W. Liu, W. Chen, W. Chen, G. Zhou, P.C. Hsu, R. Zhang, Z. Liang, S. Fan, Y. Zhang, Y. Cui, Efficient Solar–Driven Water Splitting by Nanocone BiVO₄–Perovskite Tandem Cells, *Sci. Adv.*, 2 (2016) e1501764.
- [31] L. Han, F.F. Abdi, R. van de Krol, R. Liu, Z. Huang, H.J. Lewerenz, B. Dam, M. Zeman, A.H. Smets, Efficient Water–Splitting Device Based on a Bismuth Vanadate Photoanode and Thin–Film Silicon Solar Cells, *ChemSusChem*, 7 (2014) 2832–2838.
- [32] X.T. Li, M.L. Jia, Y.T. Lu, N. Li, Y.Z. Zheng, X. Tao, M.L. Huang, Co(OH)₂/BiVO₄ Photoanode in Tandem with a Carbon–Based Perovskite Solar Cell for Solar–Driven Overall Water Splitting, *Electrochim. Acta*, 330 (2020) 135183.
- [33] S.E. Jun, S.P. Hong, S. Choi, C. Kim, S.G. Ji, I.J. Park, S.A. Lee, J.W. Yang, T.H. Lee, W. Sohn, J.Y. Kim, H.W. Jang, Boosting Unassisted Alkaline Solar Water Splitting Using Silicon Photocathode with TiO₂ Nanorods Decorated by Edge–Rich MoS₂ Nanoplates, *Small*, 17 (2021) e2103457.
- [34] W. Yang, J. Park, H.–C. Kwon, O.S. Hutter, L.J. Phillips, J. Tan, H. Lee, J. Lee, S.D. Tilley, J.D. Major, J. Moon, Solar Water Splitting Exceeding 10% Efficiency via Low–Cost Sb₂Se₃ Photocathodes Coupled with Semitransparent Perovskite Photovoltaics, *Energy Environ. Sci.*, 13 (2020) 4362–4370.
- [35] S. Xiao, C. Hu, H. Lin, X. Meng, Y. Bai, T. Zhang, Y. Yang, Y. Qu, K. Yan, J. Xu, Y. Qiu, S. Yang, Integration of Inverse Nanocone Array Based Bismuth Vanadate Photoanodes and Bandgap–Tunable Perovskite Solar Cells for Efficient Self–Powered Solar Water Splitting, *J. Mater. Chem. A*, 5 (2017) 19091–19097.