

물 분해 수소제조용 광촉매 기술동향 보고

글 _김정은
한국과학기술정보연구원 전문연구위원

1. 서론

- 저장과 수송이 가능한 수소는 연소에 의해 큰 에너지를 방생하며, 연료전지에 사용하면 전력으로 변환도 가능하고 또한 연소 후 물만 남게 되어 환경에 완전히 무해하다. 이 때문에 에너지와 환경문제에 대한 해결 방법으로 수소를 재생 가능한 청정 에너지매체로 이용하는 것이 바람직하다.
- 수소 제조방법은 물을 전기분해하는 방법이 효율적이거나 대부분의 수소는 현재 가장 경제적인 화석자원의 개질에 의해 생산되고 있다. 이는 화석자원의 고갈, 이산화탄소의 배출 등의 문제를 피할 수 없다. 따라서 물로부터 수소를 대규모로 제조할 수 있다면 진정한 청정에너지로 재생 가능한 에너지원이 될 수 있다.
- 물을 수소와 산소로 분해하는 반응은 큰 자유에너지의 증가를 수반하는 반응이므로 외부로부터 에너지의 주입이 필요하고 이를 태양광에너지로 직접 이용하는 기술과 이 에너지를 효율적으로 물의 분해에 사용할 수 있게 하는 광촉매가 필요하다. 그러나 지금까지 개발된 광촉매는 대부분이 자외선에 반응하는 것으로 태양광선의 경우 자외선은 약 4%에 지나지 않으므로 태양광선 중 약 43%를 차지하는 가시광선에 반응하는 고효율 광촉매의 개발이 중요하다.
- 분말광촉매를 이용하여 물에 분산된 광촉매에 태양광

선을 쪼이는 것만으로 수소제조가 가능하다면 공업적으로 대량 생산이 가능하다. 현재 고효율 광촉매 개발이 제일의 과제이고 생성된 수소와 산소를 어떻게 분리하느냐와 이의 보관, 저장, 이송 방법도 대규모 실용화의 숙제로 남아있다.

2. 본론

2.1. 수소 제조 방법

- 상업적으로 수소를 제조하는 방법은 화석 연료를 이용하는 방법, 물을 전기분해하는 방법이 있고, 기타 열화학 사이클에 의한 방법 등이 연구개발 되고 있다. 수소 제조에 사용되는 원료로는 현재 천연가스 48%, 석유 30%, 석탄 18%, 전기분해용 물 4%이다. 이중 경제적인 천연가스, 석유, 석탄 등 화석 연료를 개질하는 것이 대부분으로 96%를 차지하고 있다. 물을 분해하는 방법은 전기분해법이 가장 효율적이며 이외의 방법은 현재 연구개발 중이다.
- 현재 천연가스를 이용한 수소제조법으로는 촉매 분해, 촉매 부분산화, 이산화탄소개질, 수증기 촉매 개질 공정 등이 있다. 이중 CO₂ 분리처리 저장을 고려하지 않은 NiO/Al₂O₃, NiO/Al₂O₃/CaO, NiO/MgAl₂O₃ 촉매 상에서 메탄가스를 분해시키는 수증기 개질 공정이 가장 경제적인 대용량 수소제조공정으로 상업화되어

물 분해 수소제조용 광촉매 기술동향 보고

있다).

- 화석 연료의 개질이 아닌 실용화된 수소 제조기술이 물의 전기분해이다. 물의 전기분해 기술로는 알칼리 수용액 전해법, 고체고분자 전해질 이용 전해법 (PEM: Polymer Electrolyte Membrane), 고온 수증기 전해법(HTE: High Temperature Electrolysis) 등이 있다²⁾. 아직까지 물의 전기분해로 제조되는 수소는 천연가스 수증기 개질 방법에 비해 3 배정도 고가이다. 수력전기가 풍부한 캐나다, 노르웨이 등은 물의 전기분해로 값싼 수소를 만들고 있지만 대부분의 국가에서는 석탄과 같은 화석연료로 발전을 하므로 전력가격이 상대적으로 비싸 경제적이지 못하다.
- 광촉매를 이용하여 물에서 수소를 제조하는 방법은 아직 연구단계이다. 대부분이 자외선에서만 반응하는 광촉매가 개발되어 있으며, 가시광선에서 반응하여 수소를 생성할 수 있는 광촉매의 연구에 모두들 매진하고 있다. 또한 물의 완전 분해를 위한 수소와 산소의 발생 광촉매의 개발과 시스템의 연구가 진행되고 있다. 본 보고서에서는 이에 관한 연구를 조사 보고한다.

2.2. 물 분해 광촉매에 의한 수소제조

2.2.1. 물 분해의 기본 원리

- 물을 수소와 산소로 분해하는 반응은 큰 자유에너지의 증가를 수반하는 반응이다. 열역학적으로 물을 H₂와 O₂로 분리하는 것은 에너지 증가(uphill) 반응이며 Gibbs 자유에너지($\Delta G^\circ = 238\text{kJ/mol}$)의 많은 증가를 수반한다. 광촉매에 흡수된 에너지는 반도체의 가전자대(Valence band)에서 정공(Hole)을, 전도대(Conduction band)에서 광전자(Photonelectron)를 생성한다. 생성된 광전자와 정공은 광촉매의 표면으로 각각 이동하여 물을 환원과 산화하여 수소와 산소를 양론적(2:1)으로 발생시킨다.

Table 1 광촉매 목록³⁾

자외선 반응	가시광선 반응		
	수소(희생시약)	산소(희생시약)	완전 분해
ZnNb ₂ O ₆	SrTiO ₃ :Cr,Sb	TiO ₂ :Cr,Sb	SrTiO ₃ :Rh-BiVO ₄
Sr ₂ Nb ₂ O ₇	SrTiO ₃ :Cr,Ta	TiO ₂ :Ni,Nb	SrTiO ₃ :Rh-Bi ₂ MoO ₆
C ₅₂ Nb ₄ O ₁₁	SrTiO ₃ :Rh	PbMoO ₄ :Cr	SrTiO ₃ :Rh-WO ₃
Ba ₅ Nb ₄ O ₁₅	SnNb ₂ O ₆	BiVO ₄	
ATaO ₃ (A = Li, Na, K)	ZnS:Cu	Bi ₂ MoO ₆	
NaTaO ₃ :A (A = Ln, Ca, Sr, Ba)	ZnS:Ni	Bi ₂ WO ₆	
ATa ₂ O ₆ (A = Mc, Ca, Sr, Ba)	ZnS:Pb,Cl	AgNbO ₃	
Sr ₂ Ta ₂ O ₇	NaN ₂ S ₂	Ag ₂ VO ₄	
K ₃ Ta ₃ Si ₂ O ₁₃	AgGaS ₂	In ₂ O ₃ (ZnO) ₃	
K ₃ Ta ₃ B ₂ O ₁₂	CuInS ₂ -AgInS ₂ -ZnS		
K ₂ LnTa ₃ O ₁₅	In ₂ O ₃ (ZnO) ₃		
AgTaO ₃			

2.2.2. 물 분해용 광촉매의 연구

- 광촉매 연구는 1972년 도쿄대학의 Fujishima와 Hoada 교수가 TiO₂로 광 에너지를 이용한 물의 분해반응에 대하여 보고한 이래 수십 년 동안 여러 가지 광촉매가 연구되어 자외선 조사 하에서는 양자효율이 56%에 이르렀다. 그러나 가시광선 하에서는 효율이 아주 낮다(~2.5%). Table 1에 현재까지 자외선과 가시광선에서 물 분해 성능을 갖는 광촉매를 나타내었다^{3,8)}.

2.2.3. 물의 완전분해(Overall water Splitting)

- 식물의 광합성에서와 같이 2중 포톤 시스템이 연구되고 있으며 최근에 여러 가지 시스템[Z-scheme]이 보고되고 있다. 식물의 광합성은 태양광선 중의 가시광선을 이용하여 물을 분해하여 산소를 발생시킨다. 열화되지 않는 재료로 식물의 광합성 기능을 모방한 고효율의 인공광합성 시스템이 연구되고 있다.
- 광전기화학 전지(PEC: Photoelectrochemical Cell)방법은 태양전지와 유사하지만 전자의 이동을 전기 생산으로 유도하지 않고 직접 물의 환원에 의한 수소의 생산에 활용한다. 반도체 전극과 전해액으로 구성되어

있는 광전기화학 전지에 광을 조사하여 물을 분해한다.

2.3. 가시광선 하에서의 물 분해 광촉매의 종류

2.3.1. 산화물 광촉매

2.3.1.1. TiO₂ 광촉매

- 최초의 반도체 광촉매인 TiO₂는 대표적인 물 분해 광촉매이나 광 생성된 전자·정공 쌍이 빠르게 재결합되고, 역반응이 쉽게 일어나며 가시광선에 의한 활성도가 낮다. 따라서 전자·정공 쌍의 재결합과 역반응의 방지를 위해 희생시약과 탄산염의 첨가의 효과를 연구하고 있다. TiO₂ 광촉매의 성능 향상을 위하여 금속담지, 금속이온의 도핑, 염료 감광(dye sensitization), 복합 반도체, 음이온 도핑, 금속이온 이식(implantation) 등이 이용되고 있다.
- TiO₂ 박막에 의한 광촉매의 연구가 진행이 되고 있으며, Massaki Kitano,^{14,15} 등은 RF-MS(Radio Frequency-Magnetron Sputtering)방법으로, Masaya Matzuoka¹¹) 등은 MS(Magnetron Sputtering)방법으로 금속기판에 TiO₂ 박막을 코팅하였다. 이를 H-형 유리 저장 조에서 각각 Pt층 전극에는 0.5M H₂SO₄와 TiO₂층 전극에는 1 M NaOH로 물을 분해하여 실험하였다. 그 결과 태양광선에서 최근 각각 전자는 수소 생성을 20-25μmol/h, 산소는 10μmol/h 와 후자는 수소 생성을 약 90μmol/h, 산소는 약 40μmol/h 정도 발생을 보고하고 있다.
- 또한 Nikoleta¹⁴) 등은 졸-겔 방법으로 투명 나노결정의 박막을 1.3μm 두께로 유리 기판에 코팅하여 에탄올 수용액에서 양자효율 74%(투입 광자 수 대비 반응 광자 수)와 에너지 변환효율 32%를 달성했다고 보고하고 있다.
- TiO₂ 성능 개선을 위한 귀금속 담지 연구가 이루어지고 있다. Terushisa Ohno¹⁵) 등은 TiO₂ 나노 튜브에 Pt,

Fe³⁺ 나노입자를 선택한 위치에 담지 시켜 나노 레벨 반응 장의 분리에 성공하고, 전하분리 효율을 향상시켜 촉매활성을 크게 향상시킨 새로운 광촉매가 개발하였다.

2.3.1.2. 초고활성 산화물 광촉매

- 많은 탄탈계 산화물은 이제까지 다양하게 연구되고 있는 티타늄이나 니오븀계 광촉매보다도 물 분해 활성이 높다. 양자 수율이 50% 이상이 되는 고 활성의 산화물 광촉매에 대해서는 탄탈산나트륨이 가장 뛰어난 고활성 광촉매 재료이다. 이 탄탈산나트륨 광촉매 제조 시에 수 %의 산화란탄을 첨가하여 높은 결정성을 유지하면서도 직경이 작은 입자를 합성할 수 있으며 이는 높은 효율을 나타낸다.

2.3.1.3. d¹⁰ 전자상태의 전형적 금속산화물

- d⁰ 전자상태의 천이금속 산화물에서는 가전자대는 O2p궤도에서 구성되고 전도대는 빈 d궤도에서 구성된다. d¹⁰ 전자상태의 전형적 금속산화물에서는 가전자대는 O2p궤도에서 천이금속 산화물과 같지만, 원자핵의 퍼텐셜이 증가하기 때문에 d궤도는 내핵준위에서 안정화 된다. 이 때문에 전도계는 S 및 P의 혼성 궤도부터 구성되는 것으로 된다. 이의 S P 혼성궤도는 넓게 분산이 크게 되고 여기전자는 높은 이동도를 갖게 되어 광촉매 활성 발현에 기여하는 것으로 생각된다.
- Kazunari Domen⁶) 등은 d¹⁰계 전자상태의 전형적 금속 양이온을 포함하는 새로운 질화물 재료를 조사하여 발광 다이오드 등의 광학 디바이스 재료인 질화갈륨(GaN)과 산화아연(ZnO)의 고용체가 500nm까지 가시광선을 흡수하여 물을 전분해 할 수 있다는 것을 발견하였다. 또한 H. Kadowaki¹⁸) 등은 자외선에서 LiInGeO₄의 물에서의 H₂와 O₂의 분해성능을 확인하고 하소온도에서 RuO₂를 담지 시켜 촉매성능을 크게

물 분해 수소제조용 광촉매 기술동향 보고

증가시키고 있다.

2.3.1.4. 산화물 복합광촉매

- 산화물 복합광촉매는 p-n 접합형 다이오드 구조를 채용하여 전자·정공 쌍을 효율적으로 분리하고 재결합을 최소화함으로써 에너지 손실을 최소화하고 높은 광촉매 활성을 얻고자하는 복합화 기술이다. 우수한 활성을 가지는 광촉매를 개발하기 위해 p-n 접합 개념의 도입, 나노입자의 크기 제어, p형과 n형의 접합 기술을 활용한다면 p-n형 광촉매 나노다이오드 (photocatalytic nanodiode, PCD)를 효과적으로 설계하고 합성할 수 있다.
- 장점석 등¹⁷⁾은 $PbBi_2Nb_2O_9$ (Aurivillius phase) 층상화합물과 $WO_3/W/PbBi_2Nb_{1.9}Ti_{0.1}O_9$ 나노 복합 광촉매에서 각각 산소 발생의 양자 효율이 약 38%, 수소발생 양자효율이 6.1%의 높은 결과를 보고하고 있다.

2.3.2. 황화물계 광촉매

2.3.2.1. CdS 광촉매

- CdS는 가시광선 조사 하에서 물로부터 산화 및 환원 반응을 동시에 발생시킬 수 있는 이상적인 밴드-갭과 밴드 위치를 가지고 있다. 그러나 순수한 CdS는 물 분해 실험 시 가전자대에서 생성된 정공은 CdS 자체와 반응하여 Cd^{2+} 와 S^0 로 분해시킨다. 따라서 항상 황화물(Sulfide)과 아황산물(sulfite) 같은 정공제거제(hole scavenger) 존재 하에서 수소 발생 실험을 수행하여야 한다. 여러 연구가 CdS에 ZnO, TiO_2 , $LaMnO_3$ 같은 밴드-갭 위치가 다른 반도체 물질과 복합화하거나 층상화합물의 층간에 삽입하는 데에 주력하고 있다.
- Jum Suk Jang 등^{19,20)}은 나노 TiO_2 입자가 고 결정성의 벌크형 CdS 주위를 감싸는 나노-벌크 복합(NBC: Nano-Bulk Composite)광촉매를 설계하여 합성하였다. 복합광촉매 시스템은 가시광선에서 (>420nm) 정공제거제로서 황화물(Sulfide)과 아황산물(sulfite)를 포

함하는 수용액에서 높은 속도로 수소를 생성하였다.

- 또한 Jum Suk Jang 등²¹⁾은 나노크기의 고결정질 TiO_2 입자(NP: Nano Particle)를 입힌 일차원 CdS 나노와이어(NW: Nano Wire)로 구성된 CdS/ TiO_2 복합체로 수열(Solvothermal)합성법과 졸-겔법으로 합성하였다. 새 구조의 광촉매는 정공 제거제로 황화물과 아황산물을 포함한 상태에서 가시광선(>420nm) 하에서 수소 발생이 싱글 CdS 나노와이어보다 높았다.

2.3.3. 수용액에서 수소를 생성하는 산화물, 황화물 광촉매

- Cr^{3+} 와 Ta^{5+} 또는 Sb^{5+} 을 같이 도핑한 $SrTiO_3$ 는 Pt 조촉매 존재 하에서 메탄올 수용액의 수소 생성반응에 활성을 나타낸다. Rh를 도핑한 $SrTiO_3$ 도 가시광선에서 수소를 생성한다. 또 Cu나 Ni을 도핑한 ZnS도 가시광선 하에서 아황산 칼륨 수용액에서 수소를 효율 높게 생성한다. 여기서 메탄올이나 아황산 이온은 광생성된 정공에 의해 선택적으로 산화되는 환원제(희생시약) 역할을 한다. 이 때문에 이 반응은 물의 완전 분해 반응은 아니므로 산소는 생성되지 않는다.
- ZnS는 밴드갭이 3.6 eV로 크므로 가시광선 흡수는 불가능하지만, Pt같은 수소 생성 조촉매를 사용하지 않고도 자외선 조사에서는 높은 수소생성 활성을 나타내는 광촉매이다. ZnS와 좁은 밴드갭을 갖는 $AgInS_2$ 의 고용체인 $AgInZn_7S_9$ 는 가시광선 하에서 아황산 이온과 황화물 이온을 함유한 수용액에서 효율 높게 수소를 생성한다. $AgInZn_7S_9$ 광촉매 계는 석유화학공업에 있어서 수소화탈황이나 부산물로 황산이나 황화 수소를 환원제로 사용하여 물에서 수소를 회수하는 공정에 적용될 수 있다²²⁾.

2.3.4. 광촉매 개발 기술

2.3.4.1. 광촉매 도핑 활용 기술

- 도핑 및 고용체 형성에 의해 밴드-에너지이러링 함으로써 가시광선 응답형 광촉매를 만들 수 있다. 넓은 밴

드-갭 반도체의 금지대 중에 도핑으로 형성된 전자주개 준위의 천이에 의해 가시광선 흡수가 일어난다. 또 넓은 밴드-갭과 좁은 밴드-갭을 갖는 반도체로부터 고 용체 형성에 의해 밴드의 에너지 레벨을 자유롭게 조절할 수가 있다.

- Akihiko Kudo 등²³⁾은, NaTaO₃ 광촉매에 란탄늄과 알칼리토류 이온(Ca, Sr, Ba)을 도핑하여 성능을 개선하였다. 입자 크기의 감소와 입자표면의 나노스텝의 구조가 광 촉매성능을 높였다. ZnS, TiO₂, SrTiO₃에 금속양이온(Cr, Ni, Cu, Rh, Pb)을 도핑시키면 희생시약을 함유한 수용액에서 H₂와 O₂를 가시광선 반응하게 한다. 이 반응은 광촉매의 전도대 도펀트와 형성된 전자 주개 레벨전자 전이에 의한다. Ta⁺와 Sb⁺를 Cr⁺, Rh⁺ 도핑한 TiO₂와 Cr, Ni를 도핑 한 SrTiO₃에 같이 도핑하면 효과가 있다고 보고되어 있다.

2.3.4.2. 착체 겔(gel)법

- 착체 겔법은 원자레벨의 균일성을 최대한 유지하기 위하여 먼저 1단계로 구성금속원소를 착체로 안정화하고 다음으로 착체의 분해를 방지하기 위해 유기고분자의 망의 중간에 고정시키는 2단계의 프로세스로 되어 있어 개개의 금속이온의 응집, 국부적 편중을 이 중으로 방지하고 있는 것이 큰 특징이다. 이를 위해 고상법이나 공침법 등 종래의 복합 산화물 제조기술에 비해서 성분원소의 혼합 상태를 현저히 개선하는 것이 가능하고 보다 저온에서 목적한 복합 산화물을 제작할 수 있다.
- Mikolaj Stodolny 등²⁴⁾은 삼블록 고분자인 Pluronic P123을 사용하여 졸-겔법으로 Ta₂O₅-TiO₂를 혼합한 시리즈를 자외선 가시광선 영역($\lambda > 300\text{nm}$)에서 실험하였다. 높은 표면적($\sim 100\text{-}130\text{m}^2\text{g}^{-1}$)을 갖는 탄탈 함유 촉매로서 미세다공질 특징을 나타내었으며 순수산화탄탈보다 Ta₂O₅-TiO₂를 혼합한 것이 밴드-갭이 낮고 효율이 높았다.

- InTaO₄는 In₂O₃와 Ta₂O₅를 고온(>1,100°C)에서 고상법으로 용융하여 제조하나 Yi-Ching Chiou 등²⁶⁾은 In(NO₃)₃와 Ta(OC₄H₉) 전구체로 졸-겔법으로 제조하여 1,100°C에서 하소하여 균일하고 표면적이 높은 InTaO₄ 입자를 쉽게 얻었다. 이에 Ni를 습식 주입법으로 도핑하였으며 이는 물 분해 시 초기 수소 발생을 증가시켰다.

2.3.4.3. 고용체 광촉매(Solid solution photocatalysts)

- (AgIn)_xZn_{2(1-x)}S₂ 고용체를 넓은 밴드갭의 ZnS 광촉매와 SO₃²⁻/S²⁻ 희생시약의 수용액에서 H₂ 발생 광촉매인 좁은 밴드갭의 AgInS₂로 혼합하여 가시광선 하에서 실험하였다. Pt-담지의 (AgIn)_xZn_{2(1-x)}S₂ 고용체 광촉매는 420nm에서 희생시약 존재 하에 양자 수율이 20%로 높게 보고되고 있다.
- Ru/Cu_{0.25}Ag_{0.25}In_{0.5}ZnS₂는 유사태양광(AM-1.5)에서 뛰어난 H₂ 발생 효율을 보였다(8l/m²h). 또한 이 황화물 고용체 광촉매는 700nm까지 반응하여 잘 알려진 Pt/CdS의 520nm보다 높고 Cd 같은 유독 원소가 없는 장점이 있다. 따라서 이 광촉매는 산업계의 풍부한 황 화합물과 물에서 수소를 뽑아낼 수 있는 유용한 방법이다.
- Chanjuan Xing 등²⁷⁾은 Cd_{1-x}Zn_xS (x=0-0.92) 시리즈로 N₂ 분위기에서 723°C 하소하여 제조하였으며 Cd_{1-x}Zn_xS는 CdS와 ZnS 사이의 형태로 형성되었다. x의 증가에 따라 UV-Vis 스펙트럼의 흡수대는 적색(red) 쪽으로 이동하였다. 이중 Cd_{0.62}Zn_{0.16}S가 가장 우수하여 H₂ 발생 양자 효율이 UV-2.17%, Vis-0.6%를 나타내었다고 보고하고 있다.
- F. del Valle²⁸⁾ 등은 Cd_{1-x}Zn_xS 고용체에 Zn을 (0.2 < x < 0.35)로 농축시켜 SO₃²⁻/S²⁻ 희생시약으로 가시광선에서 수소발생을 조사하였다. 광촉매 활동은 광촉매 중의 Zn 농축이 0.3까지는 증가하였으나 이후 0.35까지는 감소하였다. 광촉매 활동의 증가는 입자가 크고

물 분해 수소제조용 광촉매 기술동향 보고

전도대의 에너지가 높은 이유이며 감소는 유효광자의 감소로 밴드-갭이 넓어지고 고용체의 결정 크기가 작아진 것에 기인한다고 보고하고 있다.

2.3.4.4. 미세다공성(Mesoporous) 구조를 갖는 광촉매

- 균일한 미세기공($\geq 2\text{nm}$)을 갖는 미세다공성(Mesoporous) 재료는 기공의 크기, 벽의 두께, 기공 구조 등을 선택해서 조절하는 것이 가능하다. 통상의 촉매반응의 경우 표면적이 높으면 활성 지점의 수가 증가하여 표면적과 활성을 결부하지만 광촉매 활성은 투입한 포톤의 수와 관련되어 있어 표면적은 활성과 직접적으로 결부되지 않는다. 미세다공성 산화탄탈이 높은 활성인 것은 고 표면적보다 여기된 전자가 표면에 도착하는 거리가 짧기 때문인 것으로 생각되며 광촉매 반응에 아주 유리한 구조라는 것을 보여준다.
- Jum Suk Jang 등²⁶⁾은 EN(ethylenediamine)을 단일 용제로 사용하여 합성한 $\text{ZnS(en)}_{0.5}$ 복합체를 하소하여 미세다공성 ZnS 와 ZnO 나노판상을 제작하였다. 합성한 $\text{ZnS(en)}_{0.5}$ 복합체를 가열할 때 우르짜이트(wurtzite) ZnS 가 형성되고 산화에 의하여 ZnO 판상으로 형태가 바뀐다고 보고하고 있다.
- Dengwei Jing 등²⁹⁾은 가시광선 하에서 반응하는 CdS /미세다공성 ZTP (Zirconium Titanium Phosphate) 복합체 광촉매를 2 단계 열 황화 공정으로 제조했다. Zr/Ti 의 비율을 달리하여 ZTP 의 전도대를 조정할 수 있었으며 420nm 에서 측정된 양자 수율은 27.2% 라고 보고하고 있다.

2.3.4.5. 제올라이트 광촉매(Zeolite photocatalyst)

- Nidhi Dubey 등은 제올라이트에 TiO_2 , HPA(Hetropolyacid)와 코발트 같은 천이 금속(Co^{2+})을 복합시켜 합성한 광촉매를 가시광선에서 실험 하였다^{30,31)}. 수소발생이 $2730\mu\text{mol/h/gTiO}_2$ 정도 얻어졌으며 Pt 도핑은 수소발생에 영향이 없었다. 제올라이트에 분산되고

안정된 TiO_2 가 Co^{2+} 와 HPA의 시너지 효과로 가시광선 하에서 광환원으로 수소를 발생시켰다.

- Sadhana S. Rayalu 등³²⁾은 TiO_2 , 모리브데늄, HPA와 Co^{2+} 를 복합한 광촉매로 자외선과 가시광선에서 조사한 결과 수소 발생 효율이 자외선에서는 $3000\mu\text{mol/h/gTiO}_2$ 로 낮았으나 가시광선에서는 최대 $2304.9\mu\text{mol/h/gTiO}_2$ 성과를 이루었다. 광 환원제로 MO(Methyl Orange)를 사용 하였으며 에탄올 희석 물에서 에탄올이 희생 주개로 작용하여 광 환원을 증진 시켰다.

2.3.5. 물의 완전분해(Overall water Splitting)

2.3.5.1. 식물 광합성 모방 시스템 -[Z-scheme]

- $\text{Pt/SrTiO}_3\text{:Cr}$, Ta 또는 Pt/TaON 이 H_2 발생을 위한 광촉매로, WO_3 가 O_2 발생을 위한 촉매로 구성된 복합시스템이 IO_3^-/I^- 레독스 쌍의 존재 하에 물의 완전 분해가 가능하였다. $\text{Pt/SrTiO}_3\text{:Rh}$ 와 BiVO_4 또는 $\text{Bi}_2\text{M}_6\text{O}_{16}$ 가 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 레독스 쌍에서 520nm 까지 반응하였다. 또한 GaN 과 ZnO 의 고용체(solid solution)인 $\text{RuO}_2/\text{GaN:ZnO}$ 는 밴드-갭이 고용체의 조성에 의존하며 최고 약 450nm 까지 반응한다. 그리고 Ag^+ , Sn^{2+} , Bi^{3+} 를 구성원소로 함유하는 AgNbO_3 , Ag_3VO_4 , SnNb_2O_6 라는 화합물이 질산은(전자수용체)이 용해된 수용액에서 가시광선 하에서 산소생성의 활성을 나타내었다.
- Sasuyoshi Sasaki 등²²⁾은 전자주개로 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 레독스를 이용하여 먼저 물분해의 반 반응에 대해 Fe^{2+} 및 Fe^{3+} 를 각각 전자주개 및 전자 받개로 사용하여 연구하였다. 그 결과 $\text{Pt/SrTiO}_3\text{:Rh}$ 가 Fe^{2+} 를 전자주개로 이용한 경우에 있어서도 수소 생성반응에 활성을 나타내었다.
- Sang Won Bae 등³³⁾은 Z-scheme계가 하나인 반응조에 두 개의 광촉매로 물의 완전분해를 하는 것과 달리 두 개의 반응조에 두 개의 광촉매로 실험을 하였다. WO_3 를 산소발생용 광촉매로 Rh을 도핑 한 SrTiO_3 을 수소발생용 광촉매로 하여 가시광선에서(400)

Fe³⁺/Fe²⁺를 매개자(Mediator)로 하여 H₂를 1.9m/h를 나타내었다.

2.3.5.2. 광전자화학 전지(PEC: Photoelectrochemical Cell)

- PEC의 광촉매로 WO₃은 오랫동안 연구되었고 또한 Fe₂O₃가 최근 연구되고 있으나 Fe₂O₃의 광전기화학성이 낮는데 이는 광전 전자와 정공이 재결합하기 때문이다. 따라서 최근에는 나노구조의 WO₃과 Fe₂O₃ 박막이 연구되고 있다. PEC를 이용한 수소 생산 기술에서 해결하여야 할 과제 중 가장 중요한 것이 태양광선을 흡수하여 물을 분해하기에 충분한 에너지를 얻을 수 있는 전극물질 및 그 전극의 수용액에서의 광부식 방지 기술이다.
- 주오심 등³⁴⁾은 1.7-1.8eV 밴드-갭을 갖는 CdSe에 TiO₂나노결정을 증기증착법과 화학 증착법으로 20-50nm로 코팅하여 CdSe/TiO₂ 전극에 대해 연구하였다. 1M NaOH 수용액에서 광전류와 광전압을 100mW/cm² 조사 하에서 각각 2-4mA, 0.5V를 얻었다.

2.4. 물 분해용 광촉매 연구 현황

- 광촉매 연구는 일본이 연구인력 층이 두텁고 산학연 협동체제가 매우 잘 조직되어 있어 가장 앞서가고 있다. 또한 일본 정부에서도 3단계 WENET Program (World Energy Program)을 통해 광촉매 연구를 적극 지원하고 있기 때문이다. 미국의 경우 광촉매 연구가 다른 기술에 비해 기초적 단계로 인식되고 연구수준도 실험실 수준으로 그리 활발하지 않다. 그러나 DOE Hydrogen, Fuel Cell & Infrastructure Technology Program, Fossil Energy 및 Nuclear Energy program 등으로 최근 연료전지 등 연구를 집중 수행하고 있다. 중국은 연구의 다양성과 물량 면에서 최근에 두각을 나타내고 있다.

- 우리나라의 광촉매 연구 활동은 일본에 비하면 모든 면에서 미약하나 나름대로 최선의 노력을 기울이고 있다. 국가 중점연구 개발 사업으로 한국에너지기술 연구원의 “고효율 수소에너지 제조 저장 이용기술개발 사업단”이 주축으로 수소제조 분야 중 한 과제로 광화학적 수소제조 프로그램이 활기를 띠고 있다. 그러나 빈약한 연구 층과 한정되고 편중된 연구 과제로 보다 다양한 연구과제와 정부의 다각적인 지원이 요청된다.

2.5. 연구 문헌 분석

- 전 세계에서 발표되는 광촉매에 관한 연구자료, 학술 문헌 정보를 “가시광선을 이용한 물 분해의 광촉매”로 5년간(2004-2009년 6월) 145건이 검색되었다. 검색된 문헌에 대하여 전량 수작업으로 분석하여 광촉매 종류 별 및 논문의 연구내용을 정리 하였다.
- 5년간의 연구논문 발표는 2004년 7건에서 2005년 4건으로 감소하였지만 2006년 20건으로 큰 폭으로 증가하기 시작하여 2007년 24건, 2008년 35건으로 계속 증가 추세이다. 특히 2009년은 8월 말 현재 55건으로 2008년 대비 1.6 배로 큰 폭으로 증가하고 있다. 따라서 향후 계속적으로 증가할 것으로 추정 된다
- 주요 국가별 문헌 발표건수는 중국(53건), 일본(18건), 미국(17건), 대한민국(13건), 인도(13건), 대만(13건) 순으로 연구가 많이 진행되고 있음을 알 수 있다. 중국은 인구와 잠재력 면에서 우위에 있으며, 다른 연구 분야에서도 연구논문 발표는 가장 많은 편수를 나타내고 있다. 우리나라는 주요 연구발표에서 공동 4위의 발표 건수를 보이고 있다. 일본은 과거에는 우위를 보이고 있었으나 최근 중국 세에 양적으로 뒤떨어지는 것 같다. 이외 이태리 5건, 독일, 스웨덴, 영국이 3 건씩을 발표하고 있다.

3. 결 론

- 수소 제조방법으로는 화석연료를 이용하는 방법, 태양전지 등 대체에너지를 이용하는 방법, 원자력을 이용하는 방법 등이 있다. 물을 전기분해하는 방법이 가장 효율적인 수소제조 방법이나 현 단계에서는 석유, 가스, 석탄 등 화석연료를 사용하여 수소를 제조하는 것이 가장 경제적이므로 가장 많이 쓰인다. 그러나 화석연료는 고갈 되는 에너지인 만큼 점차적으로 태양광, 풍력과 같은 대체에너지로 수소를 만드는 비중이 시간이 흐를수록 증가될 것으로 예상된다.
- 에너지 환경관계의 관점에서, 수소의 청정한 제조법이 연구되고 있으며 이중 태양광선을 이용하는 광촉매로 물을 분해하여 수소를 얻는 방법이 주목을 받고 있다. 개발된 광촉매는 대부분이 자외선에 반응하는 것으로 태양광선의 경우 자외선은 약 4%이므로 태양광선 중 약 43%를 차지하는 가시광선에 반응하는 고효율의 광촉매의 개발이 중요하다. 그러나 가시광선에서 물 분해나 고효율의 활성이 실현되고 있지만 아쉽게도 현 단계에서는 아직 실용화 단계에 이르지 못하였다.
- 본 보고서에서는 물에서 태양광선을 이용하여 수소제조가 가능한 가시광선 응답형의 광촉매에 대해 조사하였다. 수용액에서 수소를 생성하는 금속산화물 광촉매에 대해 소개하였다. 수용액에서 복합 광촉매로 태양광을 이용한 수소제조 시스템의 연구 결과가 양호 하였다. 또한 물을 완전 분해하는 Z-scheme형 광촉매와 시스템의 연구가 이루어지고 있어 실용화가 가까워지고 있다고 본다. 따라서 이를 위해서는 분자와 원자 수준의 특성 제어 기술과 나노기술 개발이 뒤따라야 할 것이다.

감사의 글

이 보고서는 교육과학기술부의 출연사업으로 한국과학기술정보연구원이 수행하고 있는 ReSEAT 프로그램의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. 박영철 등, "천연가스를 이용한 수소 제조 기술현황", *화학공학*, **43** [3] 344~51 (2005).
2. 심규성 등, "물의 전기분해에 의한 수소 제조기술과 경제성분석", *한국수소 및 신에너지학회논문집*, **15** [4] 324~32 (2004).
3. Akihiko Kudo, "Recent Progress in the Development of Visible Light-driven Powdered Photocatalysts for Water Splitting", *International Journal of Hydrogen Energy*, **32** 2673~89 (2007).
4. Meng Ni and others, "A Review and Recent Development in Photocatalytic Water-splitting Using TiO₂ for Hydrogen Production", *Renewable and Sustainable Energy Review*, **11** 401~25 (2007).
5. Matjaz Valant and others, "Review of Ag(Nb, Ta)O₃ as a Functional Material", *J. Euro. Ceram. Soc.*, **27** 2549~60 (2007).
6. Kazunari Domen and others, "Technology of Hydrogen Production Using Solar Light", *Future material(Japan)*, **8** [12] 37~41 (2008).
7. S.Ekambaram, "Photoproduction of Clean H₂ or O₂ from Water Using Oxide Semiconductors in Presence of Sacrificial Reagent", *J. Alloys and Compounds*, **448** 238~45 (2008).
8. Akihiko Kudo, "Photocatalysis and Solar Hydrogen Production", *Pure and Applied Chemistry*, **79** [11] 1917~27 (2007).
9. Akihiko Kudo, "Development of Photocatalystmaterials for Water Splitting", *International Journal of Hydrogen Energy*, **31** 197~202 (2006).
10. Kazunari Domen and Takashi Hisatomi, "Development of Photocatalysts for Water Splitting Reaction Under Visible Light Irradiation", *Materials Integration Japan*, **22** [1] 25~31 (2009).

11. Masaya Mazuoka and others, "Decomposition of Water in the Separate Evolution of Hydrogen and Oxygen by Solar Light and Visible Light Responsive TiO₂ thin Film Photocatalysts", *Industrial Materials(Japane)*, 55 [12] 36~40 (2007).
12. M. Kitano and others, "Hydrogen Production Using Highly Active Titanium Oxide-based Photocatalysts", *Topics in Catalysis*, 49 [1-2] 4~7 (2008).
13. Masaaki Kitano and others, "Decomposition of Water in the Separate Evolution of Hydrogen and Oxygen Visible Light-responsive TiO₂ thin Film Photocatalysts: Effect of the Work Function of the Substrates on the Yield of the Reaction", *Applied Catalysis A: General*, **314** 179~83 (2006).
14. Nikoleta Strataki and others, "Hydrogen Production by Photocatalytic Alcohol Reforming Employing Highly Efficient Nanocrystalline Titania Films", *Applied Catalysis, B: Environmental*, 77 [1-2] 184~9 (2007).
15. Teruhisa Ohno and others, "Photocatalytic Reactions of Visible Light Sensitive TiO₂ Nanotube on Which Separation of Reduction and Oxidation site", *Functional Materials* [Japan], 28 [2] 43~9 (2008).
16. M. Alam Khan and others, "Hydrothermally Stabilized Fe(III) Doped Titania Active Under Visible Light for Water Splitting Reaction", *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 [20] 5345~51 (2008).
17. 장점석 등, "광화학적 수소제조를 위한 나노복합 광 촉매의 설계", *화학공학*, 45 [5] 4156~423 (2007).
18. H. Kadowaki and others, "Photocatalytic Activity of the RuO₂-Dispersed Composite p-Block Metal Oxide LiInGeO₄ with d¹⁰-d¹⁰ Configuration for Water Decomposition", *Journal of Physical Chemistry B*, 109 [48] 22995~23000 (2005).
19. Jum Suk Jang and others, "Fabrication of CdS/TiO₂ Nano-bulk Composite Photocatalysts for Hydrogen Production from Aqueous H₂S Solution Under Visible light", *Chemical Physics Letters*, 425 [4-6] 278~82 (2006).
20. Jum Suk Jang and others, "Optimization of CdS/TiO₂ Nano-bulk Composite Photocatalysts for Hydrogen Production from Na₂S/Na₂SO₃ Aqueous Electrolyte Solution Under Visible Light ($\lambda > 420\text{nm}$)", *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, 188 [1]112~9 (2007).
21. Jum Suk Jang and others, "Fabrication of CdS Nanowires Decorated with TiO₂ Nanoparticles for Photocatalytic Hydrogen Production Under Visible Light Irradiation", *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 [21] 5975~80 (2008).
22. Yasuyosi Sasaki and others, "Development of Visible Light Responsive Photocatalyst Materials for Hydrogen Evolution by Water Splitting", *Future material (Japan)*, 8 [1] 48~54 (2008).
23. Akihiko Kudo and others, "Effect of Doping of Metal Cations on Morphology, Activity, and Visible Light Response of Photocatalysts", *Chemical Physics*, **339** 104~110 (2007)
24. Mikolaj Stodolny & Marek Laniecki, "Synthesis and Characterization of Mesoporous Ta₂O₅-TiO₂ Photocatalysts for Water Splitting", *Catalysis Today*, **142** 314~9 (2009).
25. Yi-Ching Chiou and others, "Photocatalytic Splitting of Water on NiO/InTaO₄ Catalysts Prepared by an Innovative Sol-gel Method", *Applied Catalysis, A: General*, 357 [1] 73~8 (2009).
26. Jum Suk Jang and others, "Topotactic Synthesis of Mesoporous ZnS and ZnO Nanoplates and Their Photocatalytic Activity", *Journal of Catalysis*, 254 [1] 144~55 (2008)
27. Chanjuan Xing and others, "Band Structure-controlled Solid Solution of Cd_{1-x}Zn_xS Photocatalysts for Hydrogen Production by Water Splitting", *International Journal of Hydrogen Energy*, **31** 2018~24 (2006).
28. F. del Valle and others, "Influence of Zn Concentration in the Activity of Cd_{1-x}Zn_xS Solid Solutions for Water Splitting Under Visible Light", *Catalysis Today*, 143 [1-2] 51~6 (2009)
29. Dengwei Jing and others, "Efficient Hydrogen Production by a Composite CdS/mesoporous Zirconium Titanium Phosphate Photocatalyst Under Visible Light", *Journal of Physical Chemistry C*, 111 [36] 13437 ~41 (2007).
30. Nidhi Dubey, and others, "Visible Light Active Zeolite-based Photocatalysts for Hydrogen Evolution from Water", *International Journal of Hydrogen Energy*, **33** 5958~66 (2008)
31. Nidhi Dubey and others, "Hydrogen Evolution by

물 분해 수소제조용 광촉매 기술동향 보고

- Water Splitting Using Novel Composite Zeolite-based Photocatalyst”, *Catalysis Today*, **129** 428~34 (2007).
32. Sadhana S. Rayalu, and others, “UV and Visibly Active Photocatalysts for Water Splitting Reaction”, *International Journal of Hydrogen Energy*, **32** 2776~83 (2007).
33. Sang Won Bae and others, “Photocatalytic Overall Water Splitting with Dual-bed System Under Visible Light Irradiation”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 [8] 3243~49 (2009).
34. 주오심 등, “태양광과 물로부터 수소생산을 위한 광전기화학전지의 CdSe/TiO₂ 전극”, *한국수소 및 신에너지학회논문집*, 16 [2] 130~5 (2005).

●● 김정은



- 한양대학교 대학원 공학박사(무기재료공학)
- 한국유리공업주식회사 기술담당전무이사 역임
- 한국세라믹학회 유리·범랑부회 회장 역임
- 현, 산업표준심의회 심의위원(요업)
- 현, 한양대학교 공과대학 신소재공학부 겸임 교수
- 현, 한국과학기술정보연구원 전문연구위원