광합성모방에 의한 에너지자원 기술

DOI: 10.3938/PhiT.19.044

윤성호·정광덕

Renewable Energy from Artificial Photosynthesis

Sungho YOON and Kwang-Deog JUNG

In the future, regeneration of hydrogen and methanol using solar light, are appealing systems in the point of the limitation of fossil fuel energy sources in earth and the environmental problems arising from combustion of oil and gas. A promising approach is to mimic natural photosynthesis in green plants, which use electrons from water oxidation to reduce carbon dioxide into “fuel”. In this paper, brief introductions to photosynthesis and water oxidation in photosystem II are presented, in addition to the possible applications of modeling catalyst of oxygen evolving center in plants.

서론

최근 들어 대중 매체를 통하여 에너지 문제와 지구온난화에 대한 우려의 이야기들을 자주 듣게 된다. 우리 문명은 자연의 화석연료와 핵연료 등의 에너지를 소비하며 발전하여 왔다고 하여도 과언이 아닐 것이다. 머지않아 고갈될 것으로 예측되는 이러한 유한 에너지자원을 대체하여 인류의 문명을 유지할 수 있는 새로운 에너지자원에 대한 사회적 요구가 증대하고 있다 할 수 있다. 한편 기존의 화석연료를 소비하는 과정에서 방출되는 메탄이나 이산화탄소 등에 의한 지구온난화 역시 인류가 풀어야 할 중요한 문제 중의 하나이다. 혹자는 현 상태로의 인류문명이 지속될 경우 화석에너지를 모두 소비하기 전, 지구온난화 문제로 인한 인류의 존폐의 위험이

Fig. 1. Photosynthesis converts the solar light energy into chemical energy and splits water to liberate dioxygen together with fixations of CO₂ into Carbohydrates.

먼저 도래한다고 주장하기도 한다.

놀랍게도 위에 언급한 문제들의 공통 해결방안은 이미 우리 지구에 존재한다 할 수 있다. 식물의 “광합성”이다. 수십억 년 동안 식물은 태양의 빛에너지를 광합성을 통하여 대기의 이산화탄소를 탄수화물과 같은 화학에너지로 변형함으로써 지구온실가스의 감소와 재생 화학에너지의 생산이라는 현 인류가 안고 있는 문제들을 유연하게 해결하여 오고 있다. 이러한 의미에서 광합성의 이해에 대한 연구 및 응용 기술의 개발은 중요한 의미를 갖고 있다. 이번 기고를 통하여 화학의 입장에서 보는 광합성에 관한 개론 및 현재 활발히 진행 중인 인공광합성 연구에 대한 소개를 하고자 한다.

식물의 광합성

식물, algae 그리고 cyanobacteria에서 발생하는 광합성은 그림 1에 나타낸 것과 같이 빛을 흡수하여 물과 이산화탄소로부터 산소(O₂)와 탄수화물을 생산한다. 따라서 광합성에 관한 일반적인 화학식은 식 (1)과 같이 표현할 수 있다. 식물에서의 위의 광합성은 첫째, pigment chlorophyll이라는 빛을 흡수하여 Light reaction을 발생시키는 부분과 둘째 물 분자

저자약력

윤성호 교수는 M.I.T. 박사(2004)로서, UC Berkeley, LG화학기술연구원 (2005–2007)을 거쳐 2007년부터 현재까지 서울 국민대학교에 생명나노화학 교수로 재직 중이다. (yoona@kookmin.ac.kr)

정광덕 박사는 KAIST 박사(1996)로서, UC Berkeley에서 박사후연구원 (1997–1998)을 거쳐 현재 KIST 청정에너지연구센터 책임연구원으로 재직 중이다. (jkdcat@kist.re.kr)

를 분해시켜 수소이온과 산소 분자 그리고 전자를 생산하는 Oxygen Evolving Center(OEC)라는 부분, 그리고 마지막으로 이산화탄소를 흡수하여 탄수화물을 생산하는 Calvin Cycle을 수행하는 부분이 유기적으로 작용함으로써 원활히 진행된다 할 수 있다.^[1]

먼저 광반응을 살펴보면 pigment chlorophyll은 하나의 광자(photon)를 흡수하고 하나의 전자를 방출한다. 이렇게 방출된 전자는 chlorophyll의 유사체인 pheophytin이라는 물질로 전이되는데 이 분자는 다시 전자를 quinone 물질에 전달시킨다. 환원된 quinone 분자는 Calvin Cycle의 작동에 필요한 NADP⁺를 NADPH로 환원시키는데 사용된다. 뿐만 아니라 이러한 과정은 proton gradient를 생성시키는데 이는 추후 ADP로부터 ATP의 생성에 사용된다. 이렇게 NADPH와 ATP 생성에 관여한 pigment chlorophyll은 전자를 하나를 잃어버린 상태로 다시 광자를 받아들이기 위하여서는 잃어버린 전자를 외부로부터 공급받아야 한다. 이 전자는 물 분자를 분해하는 OEC에서 공급된다. 물 분자 분해 과정 반응식은 식 (2)와 같다.

식 (2)는 매우 간단하여 보이나 실생활에서 발생하기 매우 힘들다. 이에 관하여서는 다음 장에서 면밀히 소개하고자 한다. RuBisCo라는 효소는 대기에서 CO₂를 포집하며 Calvin-Benson Cycle이라 알려져 있는 NADPH를 소모하는 과정에 의하여 포집된 CO₂는 3탄당으로 변화되며 이는 추후 sucrose나 녹말로 변화된다. 이 과정은 광합성에서 빛과 관계없이 진행된다며 식 (3)과 같이 표현할 수 있다. 여기에서 생성되는 ADP와 NADP⁺는 다시 light reaction에서 ATP와 NADPH 생성에 사용된다.

이러한 광합성에 관한 일반적인 사실은 매우 잘 알려져 있으며 여러 다른 참고 문헌에서 접할 수 있다.^[2,3] 이번 투고에서는 광합성에서 비교적 잘 알려져 있지 않지만 기고자의 의견으로 매우 중요하다고 생각되는 물분자 분해가 진행되는 OEC에 대하여 좀 더 자세히 설명하고자 한다.

물 분해 촉매

우리 주위의 수소, 석탄, 석유 등 화학에너지원의 산소와

Fig. 2. (a) Reaction Pathway for combustion of hydrogen without a catalysis. (b) Pathway for reaction between hydrogen and dioxygen with a catalysis.

반응하는 과정인 연소에 대하여 생각해 보면 발열과정으로서 자발적인 과정이라 할 수 있다. 하지만 이러한 연소가 실제로 진행되기 위하여서는 수소의 경우 불꽃과 같은 시작 에너지를 가하여 주어야만 한다. 이후 발열과정에 의하여 발생한 에너지의 일부가 시작에너지로 사용되어 자발적으로 급격히 반응이 진행된다.(그림 2(a)) 즉 연소반응은 속도론적으로 매우 느린 활성화에너지가 높은 반응이라 할 수 있다. 그럼 왜 일반적인 연소반응은 활성화에너지가 높은가? 여러 가지 이유가 있을 수 있으나 대부분의 화합물은 단일항 바닥상태(singlet ground state)를 가지는 데 반하여 바닥상태의 산소(O₂)는 삼중항 상태(triplet ground state)를 가지는 것에 기인한다 할 수 있을 것이다. (화학반응에서 반응물과 생성물 간의 spin 상태가 변화하는 반응은 활성화 에너지가 높다.) 따라서 산소의 소모나 생성에 관련하는 대부분의 반응은 속도론적으로 매우 느리게 진행된다.

따라서 물 분자를 분해하여 산소를 생성시키는 과정이 관련되어 있는 광합성반응은 반응속도론적 문제를 포함하고 있다 할 수 있다. 충분히 빠른 물분해가 발생하여야 식물은 광합성을 원활히 수행할 수 있을 것이다. 공업화학적 면에서 물 분해반응을 높은 온도에서 발생시키면 활성화에너지의 문제를 매우 쉽게 극복할 수 있을 것이다. 반면 기본적으로 야마이드 결합에 의하여 구성되는 지구상의 식물은 높은 온도에서 살아갈 수 없으므로 생체촉매, 즉 효소를 이용하여 물 분해 과정의 활성화 에너지를 감소시킬 수 있었다(그림 2(b)).

REFERENCES

- [1] D. A. Bryant and N.-U. Frigaard, Trends Microbiol. **14**, 488 (2006).
- [2] J. Q. Barber, Rev. Biophys. **36**, 1 (2003).
- [3] K. N. Ferreira, T. M. Iverson, K. Maghlaoui, J. Barber and S. Iwata, Science **303**, 1831 (2004).

Fig. 3. Schematic Diagram of Photosystem II showing Oxygen Evolving Center and electron transfer pathway.

Photosystem II(PSII)는 thylakoid membrane에 존재하는 효소 단백질로 구형이 아닌 형태로 존재하며, 이러한 형태로 인하여 구형의 단백질에 비하여 단결정이 잘 형성되지 않으나 많은 과학자의 노력에 의하여 최근 그 단결정 구조가 보고된 바 있다.^[3] 이 단백질은 약 650 kDa의 크기를 단위체가 두 개 모인 이합체로 존재한다. Ferrira *et al.*에 의하여 보고된 3.5 Å의 해상도를 가진 결정구조는 그림 3에 나타낸 것과 같으며 이에 의하면 사면체 구조의 Mn_3Ca cluster가 제 4의 Mn 이온과 산소 원자에 의하여 가교되어 있는 형태로 존재한다.^[4] 하지만 그들의 보고서에서는 단백질의 세부구조나 여러 cofactor들의 배열을 잘 보여주는 반면 Mn_4 다발에서의 Mn 금속이온들 간의 상호배치나 리간드 환경에 관한 만족스러운 정보를 제공하고 있지는 않다. 최근 여러 다른 연구실에서 PSII에서 Mn_4 다발의 다른 구조들도 보고되고 있다. 현재로서는 다른 분광법에 기초한 연구들을 통해 OEC는 둘의 산소원자에 의하여 가교된 $(\mu-O)_2Mn_2$ 와 하나의 $(\mu-O)Mn_2$ 단위를 포함한다는 것만이 학계에서 받아들여지고 있다.^[5]

KoK에 의하여 제안된 S-state cycle은 물 분자 분해에 관하여 제안된 대표적인 작용기작이며 그림 4에 나타나져 있다.^[6] 이에 의하면 두 개의 물 분자는 4단계의 구분되는 산화 단계를 거쳐 5개의 중간체(S_0 , S_1 , S_2 , S_3 , S_4)를 거쳐 산소(O_2)로 변화된다. 하지만 KoK의 제안에 나타나있는 중간체의 분자 수준에서의 이해는 제안되어 있지 않다. 최근 들어 각 상태에 존재하는 분자수준에서의 작용기작들이 제시되고 있다. 하지만 불명확한 구조를 기초한 산소발생에 관한 작용기작들은 S_4 중간체에 High-valent Mn(IV 또는 V)=O 중간체(intermediate)가 관련된다는 것 이외의 일반적인 동의는 아직은 이루어지고 있지 않다.^[7]

전 세계적으로 지난 20년간 Photosystem II의 기초적인 이해와 효소에 존재하는 Mn 다발과 같은 역할을 할 수 있는 모델 화합물의 연구에 많은 노력을 기울여왔다. 이러한 연구 결과들은 대표적으로 2003년 International Research Evaluation of the Consortium's Activities for Artificial Photosynthesis과 2005년 Lawrence Berkeley National

Fig. 4. Schematic Diagram of Kok's S-state cycle showing four oxidations necessary for water oxidation.

Laboratory Solar-to-Fuel Workshop에서도 심도 있게 다루어진 바 있다. 여기에 소개된 Photosystem II의 Protein에 관한 모델화합물의 연구동향은 다음과 같다. 모델화합물의 연구는 빛 흡수에 의한 전자전달(light-induced electron transfer) 부분과 물 분자를 산화시키는 Mn 금속이온들을 포함하는 부분으로 크게 나누어 연구되었다. 먼저 균일촉매로써 물 분자의 산화를 촉진시키는 Mn 모델 화합물의 연구는 OEC의 구조 이해에 많은 도움을 주어 왔지만 현재까지는 이들 중 물 분자로부터 산소분자를 만들 수 있는 모델화합물은 매우 드물다. 이들 중 주목할 만한 $[Mn_2(\mu-O)_2(terpy)_2(H_2O)_2]^{3+}$ 화합물은 oxone이나 NaOCl로 산화 시 약 50번의 turnover를 가지며 O_2 를 생성하는 것으로 보고되었으며 또한 공유결합으로 연결된 Mn Porphyrin Dimer은 두 $Mn^V=O$ 중간체의 결합에 의한 O-O 결합생성을 통해 약 9번의 물 분자를 산화시킨다고 보고되었다.^[8,9] 그러나 두 경우 모두 turnover 수는 지극히 낮게 나타났으며 산소분자를 구성하는 산소원자가 물

REFERENCES

- [4] a) S. Mukhopadhyay, S. Mandal, S. Bhaduri and W. H. Armstrong, *Chem. Rev.* **104**, 3981 (2004); b) L. Hammarstrom, *Current Opinion in Chem. Biol.* **97**, 666 (2003); c) V. K. Yachandra, K. Sauer and M. P. Klein, *Chem. Rev.* **96**, 2927 (1996).
- [5] M. Yagi and M. Kaneko, *Chem. Rev.* **101**, 21 (2001).
- [6] R. Manchanda, G. W. Brudvig and R. H. Crabtree, *Coord. Chem. Rev.* **144**, 1 (1995).
- [7] J. P. McEvoy and G. W. Brudvig, *Chem. Rev.* **106**, 4455 (2006).
- [8] H. Chen, R. Tagore, G. Olack, J. S. Vrettos, T.-C. Weng, J. Penner-Hahn, R. H. Crabtree and G. W. Brudvig, *Inorg. Chem.* **46**, 34 (2007).
- [9] Y. Naruta, M. Sasayama and T. Sasaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **33**, 1839 (1994).

분자가 아닌 산화제로부터 유래하였다는 공방이 여전히 존재한다. 이외에도 Ru를 포함한 $[(bpy)_2(H_2O)RuORu(H_2O)(bpy)_2]^{4+}$ 과 같은 화합물은 물 분자 분해를 통하여 산소와 수소이온을 생성하는 것으로 보고되었다.^[10] 더불어 몇몇의 균일 또는 불균일 금속화합물이 물분자를 산화하여 산소를 발생시킨다고 발표되었지만 현재까지는 매우 효과적인 촉매는 발견되지 않고 있다. 이는 4개의 전자가 관련된 물 분자의 산화과정이 화학적으로 매우 어려운 과정임을 보여주는 단적인 예라 할 수 있다. 현재로서는 모델화합물이 아닌 고체화합물인 RuO_2 , IrO_2 등이 물 분해 반응을 더 잘 활성화하는 것으로 알려져 있으며 이들의 전도성과 결합하여 실용적인 device 구현에 사용되고 있다.

광합성에서 화학에너지인 탄수화물은 이산화탄소에 전자를 공급하는 과정인 환원반응에 의하여 형성되었다 할 수 있다. 이때 전자는 물 분자의 분해를 통하여 공급되었으며 전자 전달에 필요한 에너지는 태양에너지에서 공급되게 된다. 따라서 자연의 광합성을 모방하여 태양에너지를 화학에너지로 변형하는 기술은 전자를 공급하는 산화 부분과 전자의 수용체인 환원 부분, 그리고 전자 전달의 driving force를 제공하는 solar cell 부분의 합으로 구성할 수 있다. 자연의 광합성을 모사하여 재생에너지를 생산하는 많은 기술이 있으나 이들은 모두 앞에서 소개한 광반응, 산화, 환원의 유기적 연결로 구성된다. 다음 장에서 수소생산에 관한 간단한 예를 하나 들어 소개하고자 한다.

광합성을 모방한 수소생산

미국의 DOE(Department of Energy)에서는 수소를 미래의 에너지 매체로 결정하고 있다. 이는 수소와 산소로부터 전력을 생산하는 연료전지는 자동차 및 화석에너지 자원의 연소에 의한 매연을 줄일 수 있기 때문이다. 이러한 수소는 대표적으로 물의 전기분해, 바이오매스, 화석연료로부터 생산할 수 있다. 천연가스로부터 수소를 생산하는 steam reforming 방법은 현재 미국의 수소생산의 95%를 차지하고 있으나 수소의 생산과 더불어 이산화탄소를 생산하는 환경적인 문제를 가지고 있다. 물론 천연가스의 유한성 역시 문제이다. 전력을 이용한 물 분자의 전기분해는 수소와 산소를 생산하나 이 방법은 화석연료의 연소에 의하여 생산된 전기에너지를 이용한다는 데 문제점을 가지고 있다. 따라서 미래의 수소를 생산하는 가장 친환경적인 방법은 태양광을 이용하여 물 분자를 직접 분해하여 수소와 산소를 생성하는 Photoelectrolysis 것일 것이다. 이 기술은 태양에너지의 포집과 물의 전기분해를 Photovoltaic 산업에서 개발된 다접점 cell 기술을 단일 광전

극에 집적하는 기술에 의하여 이룩될 수 있다. 이는 아직 실험단계에 있으나 미래의 수소생산에 매우 중요한 역할을 할 것으로 예상된다.

물을 분해하여 수소와 산소로 변화하는 식 (5)의 반응은 열역학적으로 Uphill 반응으로 양의 ΔG 를 가지므로 에너지를 제공하여 주어야 만이 자발적으로 진행될 수 있다. 그러나 반응은 열역학적인 자발성과 동시에 반응속도론적인 가능성을 충족시켜야 만이 추진된다. 식 (2)의 반응은 촉매없이 Pt와 같은 금속 표면을 이용할 경우 약 0.6~0.8 eV의 과전압이 발생하는 것으로 알려져 있다. 반면, 식 (4)는 Pt 금속 표면에서 과전압이 거의 발생하지 않는 단계이다. 이러한 이유로 Pt 전극에서 촉매 없이 물 분해를 진행시킬 경우 반응의 기전력인 1.23 V 대신 약 1.8~2.0 eV의 전압을 필요로 하게 된다.

태양광을 에너지원으로 이용하여 직접 물을 분해해서 수소와 산소를 제조하는 기술을 ‘광전기화학적 수소 제조’라고 하며 이러한 목적에 사용되는 소자를 광전기화학전지(PEC, PhotoElectroChemical)라고 한다. 초기의 PEC 전지는 광전극과 촉매막 역할을 동시에 할 수 있는 반도체 물질로 이루어진 산화전극(photo-anode)이 전해질에 담겨진 형태로서, 전극과 전해질의 접촉에 의한 반도체 표면에서의 전위차를 발생시키고 band bending 현상을 유도하여 태양광 흡수로 인해 반도체 물질 내에 생산되는 전자-정공 쌍의 분리현상을 이용한다. 이때 광산화전극으로부터 환원전극으로 전자가 이동하고, 정공은 전해질에 포함된 물이 산화되어 산소가 발생하는 과정에서 생성된 전자에 의하여 메워지며 환원전극에서는 전자가 H^+ 이온과 결합하는 환원반응에 의하여 수소가 발생하게 된다.(그림 5)

물의 전기분해에서 수소가 발생하는 환원전극에서의 과전압은 매우 낮으며 따라서 전도성이 좋은 금속인 백금을 일반적으로 사용하나 가격적인 문제로 다른 금속을 사용하는 경우도 있다. 반면 물을 분해하여 산소를 발생시키는 산화전극의 과전압을 낮추는 것은 매우 힘든 것으로 보고되고 있다. 현재까지는 RuO_2 가 매우 효과적으로 과전압을 약 0.5 eV까지 낮출 수 있는 것으로 보고되고 있으나 전하수송체의 이동

REFERENCES

- [10] S. W. Gersten, G. J. Samuels, T. J. Wyatt and R. Meyer, J. Am. Chem. Soc. **104**, 4029 (1982).

Fig. 5. Schematic Diagram of the PEC cell.

Fig. 6. Photohydrolysis system using RuO_2 as a water oxidation catalyst (refer to S. Licht, *et al.* J. Phys. Chem. B. **107**, 4253 (2003)).

성이 좋지 않아 효과적으로 과전압을 낮추며 동시에 적당한 전도도를 나타내는 IrO_2 를 일반적으로 더 선호한다. 이런 산화물들은 수용액에서의 용해나 부식 등의 안정도 문제와 가격적인 문제를 가지고 있는데 최근 들어 RuO_2 와 TiO_2 의 복합 시스템에 대하여 연구가 진행되고 있다. 이러한 전기분해의 전극 시스템과 태양전지를 융합한 PEC가 그림 6과 같이 발표되었는데 18%의 높은 광효율을 가질 것으로 계산/보고된 바 있다. 여기서는 RuO_2 를 산화전극으로 Pt를 환원전극으로 사용하였다. 다른 여러 광효율이 높은 PEC 시스템은 이와 같은 촉매를 가지는 전극을 사용하고 있음을 알 수 있다.

전기분해의 전극 시스템과 태양전지를 융합한 PEC를 이용한 수소생산 효율을 높이기 위하여서는 가장 시급한 문제로 산화전극물질이라 할 수 있다. 자연계의 PSII의 Mn_4 다발 촉

매는 물 분해 과전압을 거의 발생시키지 않는 것으로 알려져 있다. 따라서 자연계를 모방한 물 산화 촉매 모방 기술에 의한 효과적인 촉매개발과 이를 Photo-electrode 표면에 고정화하는 기술은 향후 Hydrogen Economy를 실현하는 매우 중요한 기술로 평가될 것이다. 물론 효율의 증대와 더불어 PEC를 이용한 수소생산 기술의 산업적인 활용을 위하여서는 저가의 재료 개발, 그리고 수용액중의 부식에의 안정성 증대 방안에 대하여 연구가 추진되어야 할 것이다.

결 론

최근 들어 태양광에너지를 이용하여 이산화탄소를 메탄올과 같은 액체 연료로의 변형기술에 대한 연구 역시 국·내외에서 매우 활발히 진행되고 있다. 기본 구성은 빛을 흡수하여 전자와 전공을 생성하는 부분, 생성된 전공에 전자를 공급하기 위한 물산화 촉매 부분, 그리고 전자를 이산화탄소에 전달하기 위한 환원부분으로 구성되어 있다. 이러한 측면에서 앞에 이야기한 바와 같이 광합성 및 PEC에 기반을 둔 수소생산 시스템과 매우 흡사하다 할 수 있다. 차이점으로는 환원전극의 변화라 할 수 있을 것이다. 하지만 앞에서 언급한 것과 같이 이러한 모든 시스템의 효율을 결정하는 매우 중요한 단계는 과전압이 가장 많이 생성되는 물 산화 과정이라 할 수 있다. 미국, 유럽, 일본 등에서는 여러 연구진에 의하여 이러한 물 산화 과정에 대한 연구가 경쟁적으로 추진되고 있으나 불행히도 국내의 인공광합성에 관련한 연구그룹들은 전자 전달 및 light reaction과 환원전극 연구에 치우쳐져 있다. 물 산화 과정에 관한 연구는 “holy grail”이라고 불리기도 하며 전 세계적으로 향후 Nobel 상이 나올 유력한 분야로 인식되고 있다.

자연계의 광합성에 대한 보다 깊은 이해는 향후 향상된 효율의 인공광합성 기술을 통한 신재생에너지 생산을 가능하게 하리라 예상된다. 향상된 높은 광변환효율을 가지는 신재생에너지 기술은 인류가 당면한 화석 에너지 고갈 및 화석연료의 연소로 인한 환경적인 문제 해결의 방법을 제시하여 줄 것이다. 이러한 면에서의 국가는 고도화된 기술의 발전뿐만 아니라 식물의 광합성에 관한 이해 및 물산화 촉매 작용기작과 같은 기초 과학 지식 연구를 꾸준히 투자 및 진흥을 하여야 할 것이며 이로부터 산출되는 지식을 사회문제 해결에 적용하고자 하는 노력을 기울여야 할 것이다.