

수소 만드는 나노 촉매 입자의 자발 생성법 개발

- 김봉중 교수팀, 산화물 기판에서 고농도로 도핑된 금속 촉매를 기판의 구조적 손상 없이 모두 뽑아내 기판에 견고하게 결착... 한계 봉착한 촉매 엑솔루션 기술에 새로운 활로 제시
- 나노 촉매 기술 지평 넓혀 전기자동차, 가스센서, 가스개질 등 획기적 개선 기대... 나노 분야 저명 국제학술지 「Small」 게재



▲ 신소재공학부 김봉중 교수

광주과학기술원(GIST, 총장 임기철)은 신소재공학부 김봉중 교수 연구팀이 산화물 기판에서 고농도로 도핑된 금속 촉매 입자를 기판의 구조적 결함을 유발하지 않고 모두 추출하고, 기판에 부분적으로 박혀 견고하게 결착시키는 신개념 엑솔루션* 기술을 개발했다고 밝혔다.

* **엑솔루션(ex-solution)**: 고온 환원 분위기(섭씨 700-800도 이상, 수소분위기)를 주었을 때, 특정 산화물 기판 또는 지지체(주로 페로브스카이트 구조의 산화물질, 예: ABO_3)에서 특정 금속 성분이 분리되어 기판 표면으로 나오는 현상. 주로 B 원자 사이트에 치환된 귀금속 또는 고활성 금속이 기판 표면으로 나와 입자 형태를 이룸

연구팀은 또한 실시간 투과전자현미경* 기법을 사용해 '엑솔루션'되는 금속 촉매 입자의 생성 원리와 크기, 밀도, 분포를 제어할 수 있는 원리도 규명하였다.

* **투과전자현미경(transmission electron microscope)**: 고전압의 전자 빔(beam)을 쏘아 얇은 물질을 투과하게 함으로써 수십만 배 이상 확대해 관찰할 수 있는 현미경

산화물 지지체를 이용한 금속 촉매 입자의 엑솔루션 현상은 촉매 입자가 지지체 표면에 박혀 있게 되어 고온에서도 조대화*가 일어나지 않아 고온 촉매 반응(예: 가스센서 등)과 재생에너지(예: 가스개질, 연료전지 등) 응용에 있어서 매우 중요하게 여겨져 왔다.

엑솔루션 현상은 고체의 산화물 기판에 금속 원소를 도핑한 후, 환원 환경에서 고온의 열처리를 통해 일어난다. 이러한 기존 방식은 고상* 기판 내에서 금속 원소의 느린 확산 속도로 인해 극히 일부의 금속 원소만이 빠져나오게 되어 많은 양의 촉매 입자를 기판 위에 생성하기 어렵고, 빠져나온 금속 원소로 인해 산화물 기판의 구조적 결함(예: 산소 공공*)을 유발하게 된다. 이러한 문제점들로 인해 활용 소자의 활성과 내구성이 급격히 떨어져 촉매 기술의 한계로 지적되어 왔다.

* 고상: 분자나 이온들이 고정된 위치에 배열되어 일정한 모양과 부피를 가지는 고체 상태

* 조대화(Coarsening): 화학적 잠재 에너지가 크고 입자 크기가 작은 나노 촉매 입자에서 화학적 잠재 에너지가 작고 입자 크기가 큰 나노 촉매 입자로 원자가 이동하면서 촉매 입자의 크기와 밀도가 순간적으로 변하는 현상

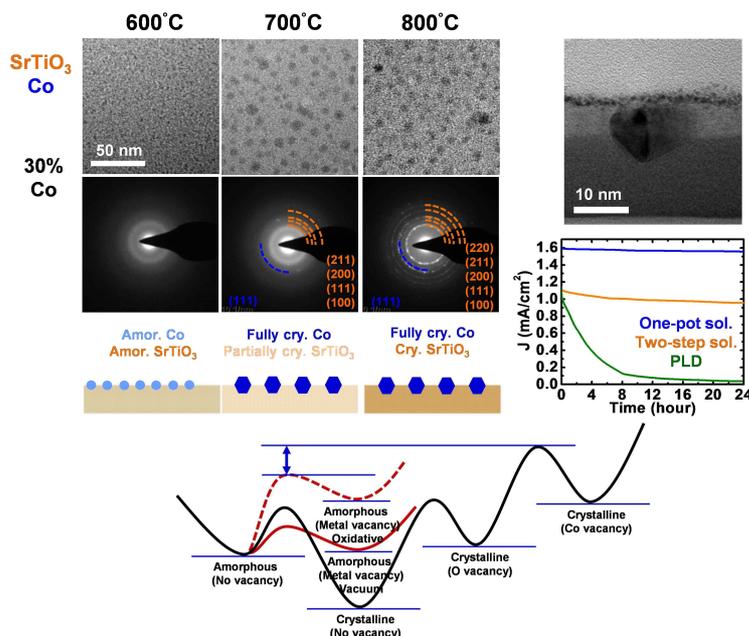
* 공공(Vacancy): 격자에서 원래 있어야 할 위치에 원자가 없는 상태로 공공농도 증가 시 격자구조의 변화가 초래될 수 있음.

연구팀 기존 방식이 아닌, 코발트(Co) 원소가 다량 도핑된 스트론튬 티타네이트(SrTiO_3) 졸겔 용액을 기판에 코팅하여 진공에서 열처리를 하였다.

실시간 투과전자현미경 기법을 이용해 온도를 증가시키며 관찰했을 때, 섭씨 700도를 기점으로 코팅된 박막은 비정질* 고체에서 결정질* 고체로의 상변화가 일어났다. 특히, 비정질 상태에서 30%로 도핑된 코발트 원소 전량이 기판 위로 '엑솔루션'되었고, 이후 고온에서 기판은 결정화되었다.

* 비정질: 규칙적인 결정 구조를 갖지 않고 무질서하게 배열된 원자나 분자들로 이루어진 고체 상태

* 결정질: 원자나 분자들이 규칙적이고 반복적인 패턴으로 배열된 고체 상태



▲ 비정질에서 코발트 입자 엑솔루션의 실시간 관찰과 광전기 화학셀 반응

(1) 졸겔 코팅된 $\text{SrTi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ 비정질 기판에서의 Co 엑솔루션 현상에 대한 실시간 투과전자현미경 이미징 및 회절 분석 (2) Co 입자가 기판에 박혀 있는 모습을 보이는 투과전자현미경 이미지 (3) 광전기 화학셀의 J-t plot (4) 비정질 엑솔루션을 해석하기 위한 열화학적 자유에너지 랜드스케이프

‘엑솔루션’된 코발트 원소의 크기와 분포는 매우 작고, 균일하며, 기판에 부분적으로 박혀 있어서 물분해를 위한 광전기 화학 셀의 활성과 수명을 극대화할 수 있었다.

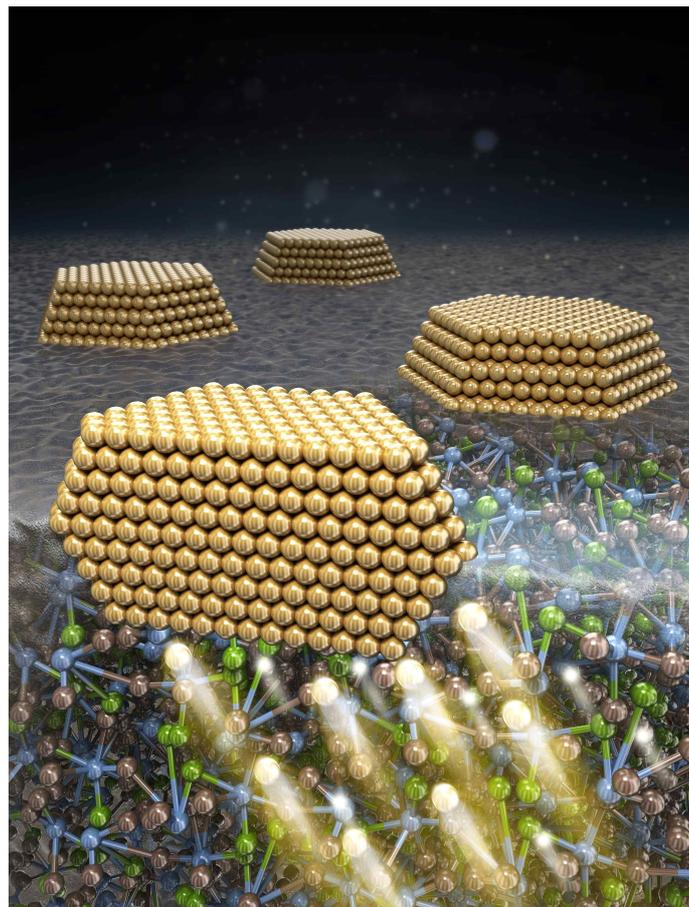
같은 조건의 고상 엑솔루션을 통한 셀 성능과 비교하여 **활성은 약 50% 증가했으며, 24시간 동안 거의 동일한 활성을 유지했다.** 반면 고상 엑솔루션을 통한 셀의 경우 약 8시간 이내에 활성이 완전히 소멸했다.

연구팀은 추가적으로 이러한 현상이 비정질 고체에서 **코발트 원소의 공공 생성 에너지가 낮은 데서 기인한다는 것을 제1원리 계산***을 통해 확인했다.

* **제1원리 계산:** 물리학의 기본 법칙을 바탕으로, 경험적 매개 변수나 실험적 데이터 없이 물질의 전자 구조와 성질을 계산하는 방법

김봉중 교수는 “이번 연구 성과는 **한계에 봉착한 촉매 엑솔루션 기술에 새로운 활로를 제시했다는 데 큰 의의가 있으며, 향후 전기자동차, 가스센서, 가스개질 등의 분야에 획기적인 개선을 가져올 수 있을 것으로 기대한다**”고 말했다.

GIST 신소재공학부 김봉중 교수(교신저자)가 주도한 이번 연구는, 한국연구재단 중견연구자지원사업과 GIST-MIT 국제공동연구사업의 지원을 받아 수행되었으며, 이번 연구 성과는 나노분야 권위지인 **‘Small’의 인쇄판 표지 논문(Inside Back Cover)**으로 선정됐다.



▲ 우수성을 인정받아 ‘Small’ 표지 논문(Inside Back Cover)에 선정

논문의 주요 내용

1. 논문명, 저자정보

- 저널명 : Small (2023 JCR 상위 6.88%, Impact Factor: 13.3)
- 논문명 : Maximizing Photoelectrochemical Performance in Metal-Oxide Hybrid Composites via Amorphous Exsolution - A New Exsolution Mechanism for Heterogeneous Catalysis
- 저자 정보 : 김명진(GIST 박사과정, 제1저자), Mostafa Afifi Hassan(GIST 박사후과정, 공동 제1저자), 이창훈(POSTCH, 공동 제1저자), 정완길(KBSI 연구원, 공동저자), 배효정(KOPI, 공동저자), 전성현(KAIST 박사과정, 공동저자), 정우철 교수(KAIST, 공동저자), 하준석 교수(전남대, 공동저자), 심지훈 교수(POSTECH, 공동저자), 박재훈(POSTECH, 공동저자), 류상완 교수(전남대, 공동저자), 김봉중 교수(GIST, 교신저자)