

# “수소 생산 효율 3배 향상” GIST, 열역학적 상분리 현상 이용한 담지형 나노 촉매 입자 제조법 개발

- 김봉중 교수팀, 비스무스 바나데이트( $\text{BiVO}_4$ ) 표면에 균일하게 분포한 고밀도 이황화주석( $\text{SnS}_2$ ) 나노입자 결착... 한계 봉착한 촉매 엑솔루션 기술에 새 활로 제시
- 이중 촉매 기술 지평 넓혀 전기자동차 등에 적용될 가스 센서, 가스 개질 등 다양한 분야에서의 수소 생산 효율 획기적 개선 기대... 국제학술지 《Small Methods》 게재



▲ 신소재공학부 김봉중 교수

수소 생산 효율을 획기적으로 높이는 **친환경·고효율의 촉매 제작 기술**이 국내 연구진에 의해 개발됐다.

광주과학기술원(GIST, 총장 임기철)은 신소재공학부 김봉중 교수 연구팀이 **열역학적 상분리(Phase separation)\* 현상을 이용해 비스무스 바나데이트( $\text{BiVO}_4$ )\* 표면에 균일하게 분포한 고밀도 이황화주석( $\text{SnS}_2$ ) 나노입자를 결착시키는 신개념 담지형 촉매\* 제작 기술을 개발했다고 밝혔다.**

\* **상분리(phase separation)**: 혼합물 내에서 물리적 또는 화학적 특성이 서로 다른 두 개 이상의 상(phase)으로 분리되는 현상

\* **비스무스 바나데이트( $\text{BiVO}_4$ )**: 빛을 흡수해 화학 반응을 촉진하는 광촉매로, 물 분해, 오염물 제거 등의 환경 관련 응용에 유망함. 특히 가시광선 영역에서의 효율적인 광흡수 능력으로 물 분해를 통해 수소를 생성함.

\* **담지형 촉매**: 촉매 활성 물질(금속, 금속 산화물 등)을 고체 지지체(주로 산화물, 탄소 등의 비활성 물질) 표면에 분산시키거나 결착시켜 만든 촉매

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

\* **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 고탄성 금속이 기판 표면으로 나와 입자 형태를 이룸

엑솔루션 현상은 **고체의 산화물 기판에 금속 원소를 도핑한 후, 환원 환경에서 고온의 열처리**를 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.

또한, 산소와 강하게 결합하는 금속들은 지나치게 강한 환원 환경에서만 엑솔루션되어, 산화물 기판을 분해시키게 된다. 따라서 **활용 소자의 활성과 내구성이 급격히 떨어져 촉매 기술의 한계로** 지적되어 왔다.

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

연구팀은 **공용 용해(Eutectic melting)\*와 공용 상분리(Eutectic phase separation)\***라는 열역학적 상변화 현상을 이용하였다. 먼저  $BiVO_4$  기판을 졸-겔 법으로 결정화시킨 후, 원자층 증착법(Atomic layer deposition)을 이용하여  $SnS_2$ 를 섭씨 200도에서 증착하였다.

이 온도는  $BiVO_4$ 와  $SnS_2$  화합물의 공용 용해 온도보다 높아서 두 물질을 액상으로 만들고, 이후 샘플을 상온으로 낮추었을 때 **공용 상분리 현상**으로 두 물질은 다시 분리된다. 이때,  $SnS_2$ 는  $BiVO_4$  기판 표면에 박혀 있는 입자 형태로 존재하게 된다.

\* **공용 용해(Eutectic melting)**: 두 가지 이상의 물질이 특정 비율로 혼합될 때, 각 물질의 개별적인 녹는점보다 더 낮은 온도에서 혼합물이 녹는 현상

\* **공용 상분리(Eutectic phase separation)**: 특정한 조성에서 두 가지 이상의 물질이 공용점에서 용융된 후 냉각될 때, 두 개 이상의 상(phase)이 분리되는 현상

연구팀은 실시간 X선 회절\*과 실시간 투과전자현미경\* 기법을 이용해 온도를 증가시키며 관찰했을 때, 회절 콘트라스트와 회절점이 사라져  **$BiVO_4$ 와  $SnS_2$  두 물질이 액상 화합물로 변화하고 다시 온도를 상온으로 낮추었을 때 두 고상 물질로 분해**된다는 것을 확인하였다.

\* **X선 회절(X-ray diffraction)**: 결정 구조를 가진 물질에 X선을 조사했을 때 발생하는 회절 현상을 이용해 물질의 원자 배열과 결정 구조를 분석하는 기술

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

BiVO<sub>4</sub>는 물분해 양극에 유용한 ▲작은 밴드갭(bandgap)\* ▲적절한 전도대 끝(Conduction band edge)\* ▲가전자대 끝(Valence band edge)\* 위치를 가지고 있고, SnS<sub>2</sub> 역시 작은 밴드갭과 BiVO<sub>4</sub>와 Type II 밴드 정렬\*을 하여 물분해에 매우 유리하다.

또한, 연구팀은 BiVO<sub>4</sub>와 SnS<sub>2</sub> 표면의 결함에 비정질 황화아연(ZnS)을 얇게 코팅함으로써 빛에 의해 생성된 전자와 홀의 재결합을 억제하고, 비정질 층의 얇은 에너지 준위(Shallow energy level)\*를 이용하여 두 물질을 빠르게 이동시켰다.

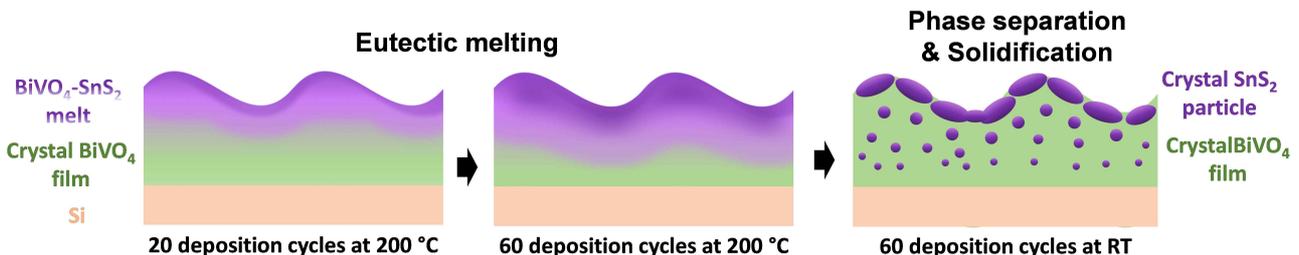
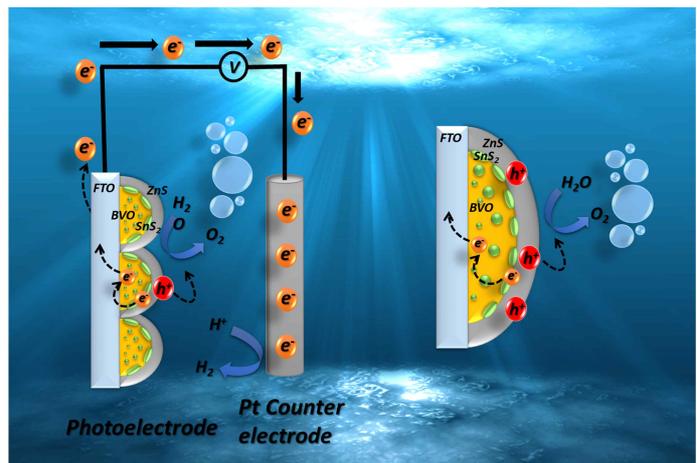
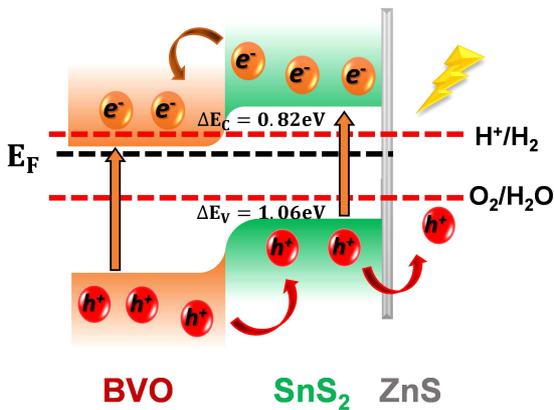
\* **밴드갭(bandgap)**: 반도체나 절연체에서 전자가 존재할 수 없는 에너지 영역

\* **전도대 끝(Conduction band edge)**: 반도체나 절연체에서 전도대(conduction band)의 가장 낮은 에너지 수준

\* **가전자대 끝(Valence band edge)**: 반도체나 절연체에서 가전자대(valence band)의 가장 높은 에너지 준위

\* **Type II 밴드 정렬(Type II band alignment)**: 전도대와 가전자대가 서로 어긋나게 정렬된 상태로, 전자와 정공의 분리 및 전하 이동이 촉진되어 광전소자에 유리한 구조

\* **얇은 에너지 준위(Shallow energy levels)**: 반도체에서 도핑된 불순물 원자나 결함이 생성하는 에너지 준위가 가전자대 또는 전도대에 매우 가까이 위치한 상태



▲ BiVO<sub>4</sub>와 SnS<sub>2</sub> 두 물질 간의 type II 밴드 정렬 (왼쪽 위), 최종 광전자화학 물분해 양극 반응 메커니즘 모식도 (오른쪽 위), 그리고 PLD 증착 과정 중 발생하는 공용 용해와 공용 상분리 과정을 통한 BiVO<sub>4</sub>에 박힌 SnS<sub>2</sub> 나노입자 생성 모식도 (아래)

그 결과,  $\text{BiVO}_4$  단일 광전극에 비해 **3배에 가까운 효율 향상(0.84%→ 2.27%)**을 보였고, **24시간 동안 효율의 감소를 10% 이내로 억제**할 수 있었다.

김봉중 교수는 “이번 연구 성과는 **한계에 봉착한 담지형 촉매 기술 분야에 새로운 활로를 제시**했다는 데 큰 의의가 있다”며 “수소 생산 효율을 획기적으로 높임으로써 향후 전기자동차 등에 필요한 수소 생산 또는 가스 센서, 가스 개질, 연료전지 등 다양한 분야에서 **개선을 가져올 수 있을 것으로 기대**한다”고 말했다.

GIST 신소재공학부 김봉중 교수(교신저자)가 주도한 이번 연구는, 한국연구재단 중견연구자지원사업과 GIST-MIT 국제공동연구사업의 지원을 받아 수행되었으며, 이번 연구 성과는 나노 분야 권위지 《**Small Methods**》에 **2024년 9월 9일 온라인 게재**됐다.

## 논문의 주요 내용

### 1. 논문명, 저자정보

- 저널명 : Small Methods (Impact Factor: 12.4)
- 논문명 :  $\text{SnS}_2$  Nanoparticles Embedded in  $\text{BiVO}_4$  Surfaces via Eutectic Decomposition for Enhanced Performance in Photoelectrochemical Water Splitting
- 저자 정보 : Surekha(GIST 박사과정, 제1저자), Mostafa Afifi Hassan(GIST 박사후과정, 공동 제1저자), 김명진(GIST 박사과정, 공동 제1저자), 정완길(KBSI 연구원, 공동저자), 하준석 교수(전남대, 공동저자), 류상완 교수(전남대, 공동저자), 김봉중 교수(GIST, 교신저자)