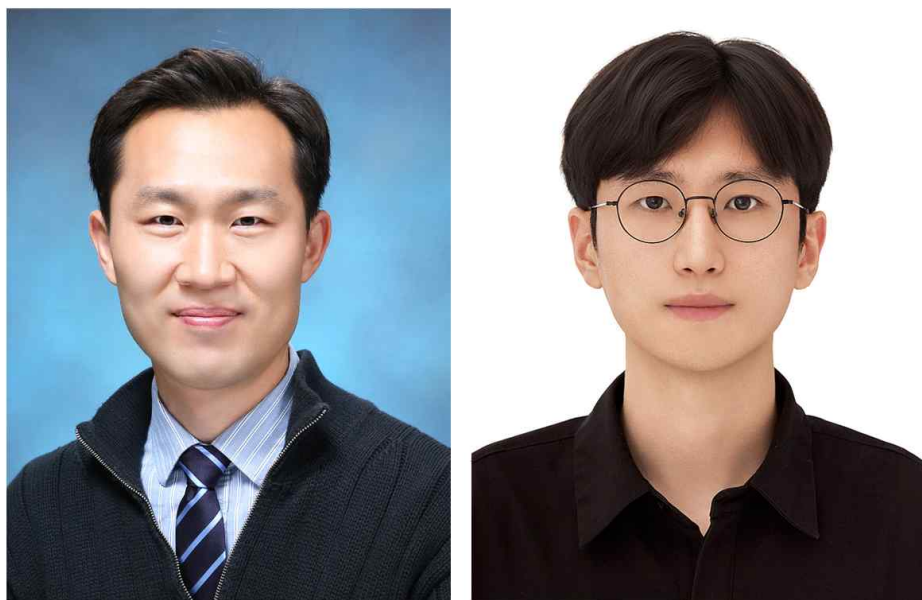


GIST, 수소 발생 촉매 반응 원리 세계 최초 규명 '조연'으로 여겨진 금속 주변 분자(리간드)가 수소 결합 반응 이끄는 '주역'임을 밝혀... 친환경 수소 생산 원리 새로 쓰다

- 화학과 서준혁 교수팀, 순천대·KBSI·전북대 연구팀과 고산화 금속 상태에서 전자와 양성자가 동시에 움직이는 반응 경로 규명... 분자 구조와 상호작용 정밀 조절로 전기화학 반응 최적화
- 인공광합성 등 차세대 에너지 전환 기술 토대 마련... 국제학술지 《앙게반테 케미(ACIE)》 게재



▲ (왼쪽부터) 화학과 서준혁 교수, 이원중 석박통합과정 학생

수소를 생산하기 위한 차세대 전기화학 촉매 개발에 중요한 전환점을 제시하는 연구 결과가 발표됐다. 국내 연구진이 금속이 전자를 많이 잃은 고산화 상태*에서 수소 발생 반응(HER)*이 일어나는 새로운 반응 원리와 경로를 규명해 주목된다.

광주과학기술원(GIST, 총장 임기철)은 화학과 서준혁 교수 연구팀이 텅스텐(W) 금속에 디티올렌(dithiolene)이라는 독특한 리간드(ligand)* 분자가 결합된 착화합물을 이용해, '수소 결합'이 수소 발생 반응을 어떻게 도울 수 있는지를 입증했다고 밝혔다.

* **고산화 상태**: 금속 원자가 일반적인 산화수보다 더 높은 산화 상태를 가지는 것을 말하며, 이는 금속이 더 많은 전자를 잃은 상태를 의미한다. 이러한 고산화 상태의 금속은 강한 전자당김 성질을 나타내며, 전기화학 반응에서 독특한 반응성이나 촉매 활성을 보일 수 있다. 특히 수소 발생 반응(HER)과 같은 전기촉매 반응에서 고산화 상태는 새로운 반응 경로를 유도하거나 반응 효율을 높이는 데 중요한 역할을 할 수 있다.

* **수소 발생 반응(HER, Hydrogen Evolution Reaction)**: 물이나 수소 이온(H^+)으로부터 전자를 공급받아 수소 기체(H_2)를 생성하는 전기화학 반응으로, 수소를 친환경적으로 생산하는 핵심 과정이다. 이 반응은 물 전기분해, 연료전지, 수소 생산 촉매 개발 등 다양한 청정에너지 기술의 기반이 되며, 특히 탄소를 배출하지 않는 '그린 수소' 생산을 위한 필수 기술로 주목받고 있다. HER의 효율을 높이기 위해서는 전자를 효과적으로 전달하고 수소 결합을 유도할 수 있는 촉매의 개발이 매우 중요하다.

* **리간드(ligand)**: 금속 이온 주변에 결합해 금속의 구조를 안정화하고, 전자 분포나 반응 경로에 영향을 줘 촉매 활성을 조절하는 역할을 하는 분자 또는 이온. 착화합물의 전기화학적 성능에 중요한 요소로 작용한다.

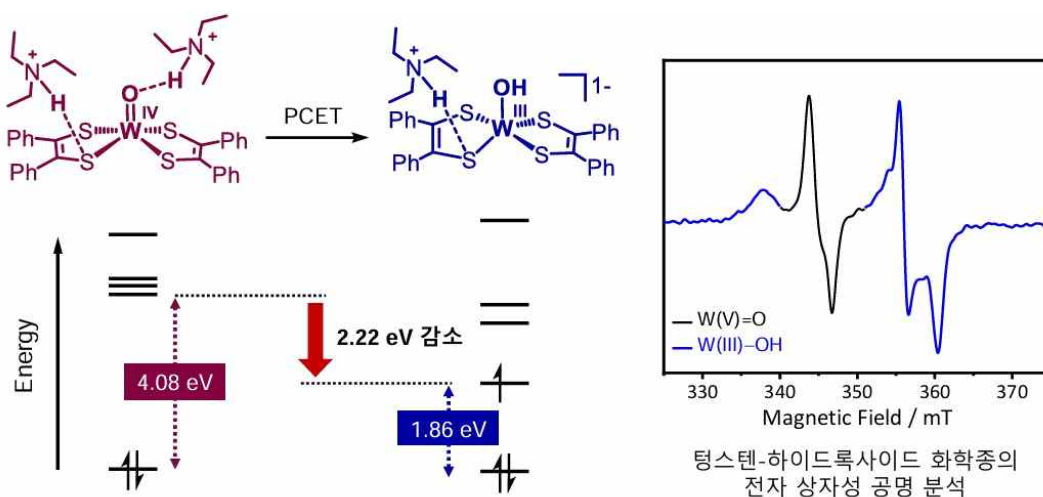
이번 연구는 고산화 상태의 금속을 이용한 수소 발생 반응의 작동 원리를 밝혀낸 것으로, 차세대 촉매를 어떻게 설계해야 할지에 대한 새로운 방향을 제시했다는 점에서 큰 의미가 있다.

특히 촉매가 작동할 때, 금속 자체뿐 아니라 금속 주변에 결합한 리간드와의 상호작용이 매우 중요하다는 사실을 확인했으며, 그동안 주목받지 못했던 주변 분자들이 실제 반응 효율에 결정적인 영향을 줄 수 있음을 보여주었다.

수소 발생 반응은 수소 가스를 친환경 에너지원으로 활용하기 위한 핵심 기술이다. 기존에는 촉매 중심에 있는 금속의 전자 구조에 주로 관심이 집중되었지만, 최근에는 금속 주변에 붙어 있는 분자들이 금속의 성질을 바꾸고 반응을 조절하는 역할에도 관심이 커지고 있다.

특히 디티올렌(dithiolene)은 금속 이온을 안정적으로 유지해 주는 리간드로 잘 알려져 있었지만, 고산화 상태의 텅스텐 화합물에서 이 분자가 수소와 결합하고 양성자 전달까지 돕는다는 사실은 실험적으로 확인된 바가 없었다.

연구팀은 실험을 통해, 텅스텐 착화합물 내에서 약산성 물질이 금속에 결합된 산소($W=O$)와 디티올렌 분자의 황(S) 원자 두 곳에 동시에 수소 결합을 형성하며, 이를 통해 전자와 양성자가 함께 이동해 수소 발생 반응이 원활히 일어나는 전자 구조가 만들어진다는 것을 세계 최초로 입증했다.



▲ 수소결합에 의한 분자 궤도 에너지 준위 감소 현상(왼쪽)과 전자상자성공명(EPR) 분석에 의해 생성이 최초로 관찰된 텅스텐-하이드록사이드 화학종(오른쪽) : 수소 결합을 통한 양성자 연계 전자 전달(PCET) 반응은 양성자와 전자의 전달에 필요한 에너지를 낮추어서 수소 생산의 핵심 중간체인 텅스텐-하이드록사이드 중간체의 생성을 가능하게 하였다.

연구팀은 단결정 X선 구조 분석을 통해, 약산성 물질인 트라이에틸암모늄을 화합물에 첨가했을 때 금속의 산소($W=O$)와 디티올렌 분자의 황(S) 원자에 동시에 수소결합이 형성된다는 사실을 확인했다.

이 과정에서 분자의 전자 구조가 변하며 전자가 더 쉽게 이동할 수 있는 상태가 되었고, 기존보다 낮은 전압에서도 텅스텐이 환원되는 반응($W(IV) \rightarrow W(III)$)이 가능해져 수소 발생 반응에 필요한 에너지를 효과적으로 줄일 수 있었다.

또한 전자상자성공명(EPR) 분석을 통해, 수소 결합 이후 생성된 $W(III)-OH$ 중간체를 직접 검출하는 데 성공했으며, 이는 전자와 양성자가 함께 이동하는 '전자-양성자 동시 전달(PCET, Proton-Coupled Electron Transfer)*' 메커니즘이 실제로 일어났다는 결정적인 증거다.

수소(H) 대신 무거운 동위원소인 중수소(D)를 사용한 실험에서도 반응 속도 차이(H/D 비율 1.62)가 나타나, 수소 결합을 통한 양성자 이동 과정이 반응 속도에 직접 영향을 준다는 사실이 입증됐다.

이론 계산(DFT) 결과 역시 이중 수소 결합이 분자의 전자 구조를 효과적으로 안정화시켜, 실제 촉매 반응에서 활성을 띠는 종(species)으로 작용한다는 것을 보여주었다.

실험을 통해 촉매 성능도 입증됐는데, 해당 텅스텐 착화합물은 99%에 달하는 패러데이 효율*과 함께 초당 약 122,277회의 턴오버 빈도(TOF)*를 기록해 뛰어난 수소 생산 능력을 나타냈다.

* **PCET(Proton-Coupled Electron Transfer, 양성자 결합 전자 전달)**: 양성자(H^+)와 전자(e^-)가 상호 연관되어 동시에 또는 단계적으로 이동하는 반응 메커니즘으로, 생물학적 에너지 전환, 전기화학, 촉매 반응 등 다양한 분야에서 중심적인 개념이다. 이 메커니즘은 단순한 전자 이동이나 양성자 이동보다 반응의 에너지 장벽을 낮추고 반응 경로를 조절할 수 있어, 효율적인 화학 변환을 가능하게 한다. 특히 수소 발생, 산화-환원 반응, 금속-리간드 시스템에서 전자와 양성자의 협동 작용을 통해 반응 효율을 극대화할 수 있는 중요한 원리로 주목받고 있다.

* **패러데이 효율**: 전기화학 반응에서 사용된 전기가 실제로 원하는 화학물질을 만드는 데 얼마나 효과적으로 쓰였는지를 나타내는 지표이다.

* **턴오버 빈도(TOF, Turnover Frequency)**: 촉매 1분자가 단위 시간 동안 몇 번의 화학 반응을 수행하는지를 나타내는 값으로, 촉매의 반응 속도와 효율을 정량적으로 평가하는 지표이다. 일반적으로 초당 반응 횟수(s^{-1})로 표현되며, TOF가 높을수록 촉매가 더 빠르고 효율적으로 작용함을 의미한다. 전기화학, 촉매화학 등 다양한 분야에서 사용되며, 특히 수소 생성 반응 같은 전기화학 반응에서 TOF는 실용적인 촉매 성능을 비교하는 핵심 척도 중 하나로 활용된다.

서준혁 교수는 "이번 연구를 통해 금속 주변에 결합된 분자가 단순히 금속을 안정화하는 데 그치지 않고, 전자와 양성자의 이동을 실질적으로 돕는다는 사실을 실험으로 입증했다"며, "이로써 인공광합성, 이산화탄소 전환, 수전해 기술 등 차세대 에너지 전환 반응의 기본 원리를 더 깊이 이해하고 설명할 수 있게 됐다"고 연구의 의미를 밝혔다.

GIST 화학과 서준혁 교수와 김진 교수(순천대), 김선희 박사(KBSI·중앙대), 조경빈 교수(전북대)가 지도하고 GIST 화학과 이원중 박사과정생이 주저자로 참여한 이번 연구는 과학기술정보통신부와 한국연구재단(NRF), 교육부 LAMP 프로그램, 한국기초과학지원연구원(KBSI)의 지원을 받았다. 연구 결과는 독일화학회가 발행하는 국제학술지 《앙게반테 케미 국제판(Angewandte Chemie International Edition, ACIE)》에 2025년 5월 22일 온라인 게재됐다.

논문의 주요 정보

1. 논문명, 저자정보

- 저널명 : Angewandte Chemie International Edition (IF: 16.1 , 2023년 기준)
- 논문명 : Hydrogen Bond Assisted PCET and Formation of W^{III} -OH in Bis(Dithiolene) Complex
- 저자 정보 : 이원중 (제1저자, GIST), 엄대용 (공저자, GIST), 백유진 (공저자, GIST), 홍수경 (공저자, KBSI), 이영섭 (공저자, 전북대학교), 이재현 (공저자, GIST), 김진 (교신저자, 국립순천대학교), 김선희 (교신저자, KBSI), 조경빈 (교신저자, 전북대학교), 서준혁 (교신저자, GIST)