

GIST, 고효율 수소생산 산화철 나노촉매 기술 개발

열처리 외 공정 불필요한 친환경성 갖추고

물분해 위한 광전기 화학 셀 활성·수명 극대화

- 신소재공학부 김봉중 교수팀, 고농도 도핑된 금속 철 촉매를 기판에 강하게 결합시키는 엑솔루션 기술 개발... 물분해 위한 광전기 화학 셀 활성 12배 증가, 24시간 활성 유지
- “전기자동차, 가스센서, 가스개질 등 고온촉매반응 활용하거나 재생에너지 응용하는 분야에서의 획기적 개선 기대”... 국제학술지 《Small Structures》 게재



▲ GIST 신소재공학부 김봉중 교수

광주과학기술원(GIST, 총장 임기철)은 신소재공학부 김봉중 교수 연구팀이 고효율 수소 생산을 위한 산화철 나노 촉매 입자의 자발 생성법을 개발했다고 밝혔다.

물분해를 위한 광전기 화학 셀의 활성과 수명을 극대화할 수 있어 전기자동차, 가스센서, 가스개질 등 고온 촉매 반응을 활용하거나 재생에너지를 응용하는 분야에 획기적인 개선을 가져올 수 있을 것으로 기대된다.

연구팀은 산화물 기판에서 기판의 구조적 결함을 유발하지 않으면서, 고농도로 도핑된 금속 철 촉매 입자를 모두 추출하여 기판에 부분적으로 박혀 견고하게 결합되도록 하는 신개념 엑솔루션(ex-solution) 기술을 개발하였다.

또한 실시간 투과전자현미경* 기법을 사용해 엑솔루션되는 금속 촉매 입자의 생성 원리와 크기, 밀도, 분포를 제어할 수 있는 원리를 규명하였다.

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

엑솔루션은 금속이나 금속산화물 고용체를 가열해 성분을 분리하고 이를 통해 실시간으로 금속 나노 입자 촉매를 금속산화물 표면에 균일하면서도 기판에 견고하게 결착시키는 기법이다.

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 왔으며, 특별한 공정 과정 없이 열처리만을 활용하기에 친환경적인 미래 기술로 주목받고 있다.

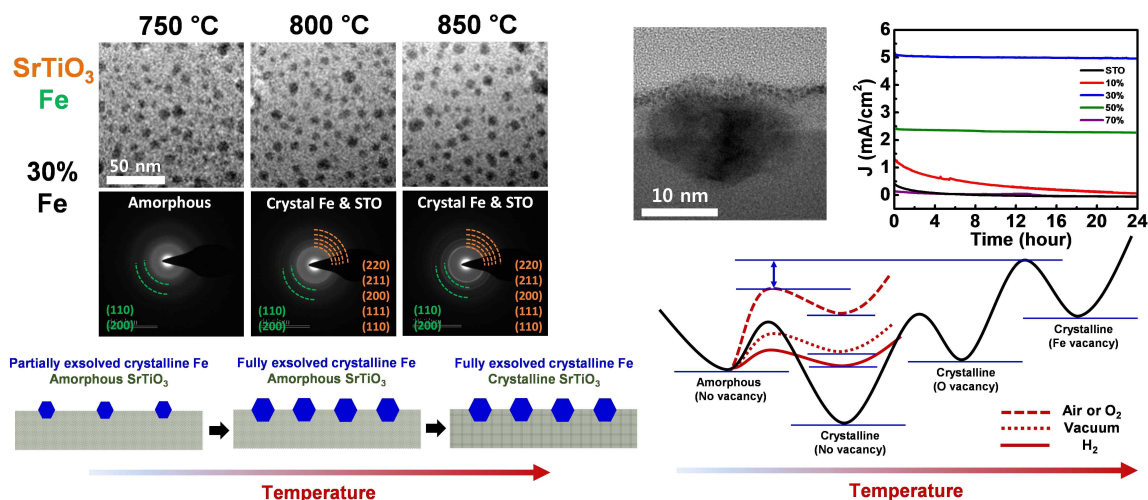
* 조대화(Coarsening): 다결정재를 고온에서 가열함으로써 결정 입자가 커지는 현상

엑솔루션 현상은 결정질 산화물 기판에 금속 원소를 도핑한 후, 환원 환경에서 고온의 열처리를 통해 일어나는데 기존 방식은 결정질 기판 내에서 금속 원소의 느린 확산 속도로 인해 극히 일부의 금속 원소만 빠져나오게 되어 많은 양의 촉매 입자를 기판 위에 생성하기 어렵고, 빠져나온 금속 원소로 인해 산화물 기판의 구조적 결함을 유발한다.

이러한 문제점들로 인해 활용 소자의 활성과 내구성이 급격히 떨어져 촉매 기술의 한계로 지적되어 왔다.

특히, 기존의 결정질 기판에서 철(Fe)은 산화물 기판의 산소(O)와 강하게 결합하여 엑솔루션되는 것이 사실상 불가능했다. 예를 들어 높은 수소 부분압력과 높은 온도에서만 철이 엑솔루션될 수 있는데 이때 산화물 기판이 분해되는 문제가 발생했다.

연구팀은 기존의 방식이 아닌, 철 원소가 다량 도핑된 스트론튬 티타네이트(SrTiO_3) 졸겔 용액을 기판에 코팅하여 진공에서 열처리를 하였다. 실시간 투과전자현미경 기법을 이용하여 온도를 증가시키며 관찰하였을 때, 섭씨 800도를 기점으로 코팅된 박막은 비정질 고체에서 결정질 고체로 상변화가 일어났다.



[그림] 비정질에서 철 입자 엑솔루션의 실시간 관찰과 광전기 화학셀 반응 (1) 졸젤 코팅 된 $\text{SrTi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ 비정질 기판에서의 Fe 엑솔루션 현상에 대한 실시간 투과전자현미경 이미징 및 회절 분석
(2) Fe 입자가 기판에 박혀 있는 모습을 보이는 투과전자현미경 이미지 (3) 광전기 화학셀의 J-t plot
(4) 비정질 엑솔루션을 해석하기 위한 열화학적 자유에너지 랜드스케이프

특히, 비정질 상태인 저온에서 50%로 도핑된 철 원소 전량이 기판 위로 엑솔루션되었다. 엑솔루션된 철 입자는 크기와 분포는 매우 작고, 균일하며, 기판에 부분적으로 박혀 있었다.

또한, 입자는 상온 상압에서 자철석(Fe_3O_4)*으로 산화되어 광흡수와 전도도가 좋은 밴드갭이 작은 물질로 상변화하였고, 기판과 'type II band 정렬'*함으로써 홀 전자를 분리하기 쉽게 하여 물분해를 위한 광전기 화학 셀의 활성과 수명을 극대화할 수 있었다.

스트론튬 티타네이트와 비교 시, 활성은 약 12배 증가했으며(가역 수소전극에 대해 1.23V에서 5.10 mA/cm^2), 24시간 동안 거의 동일한 활성 (97% 유지율)을 유지했다.

* 자철석 (Fe_3O_4): 철(II)과 철(III) 이온이 혼합된 산화철로, 강한 자성을 띠며 자연에서 흔히 발견되는 철의 산화물

* Type II band 정렬: 두 반도체가 접합될 때, 한쪽 반도체의 전도대가 다른 쪽 반도체의 전도대보다 낮고, 가전자대는 상대적으로 반대쪽이 더 높아 전자와 정공이 각각 다른 반도체에 위치하게 되어 공간적으로 분리되는 밴드 정렬

연구팀은 추가적으로 제일원리계산*을 통해 이러한 현상은 비정질 고체에서 철 원소의 공공 생성 에너지가 낮은 데서 기인한다는 것을 밝혔다.

* 제일원리계산: 기본 물리법칙과 상수만으로 원자나 전자의 움직임을 계산하는 방법으로, 정확도와 효율성이 입증되며 최근 각광받고 있다.

김봉중 교수는 "이번 연구 성과는 산소와 결합력이 약한 금속 원소에 대해서만 제한적으로 적용할 수 있었던 엑솔루션 기술에 산소와 결합력이 높은 철(Fe) 원소의 적용 가능성을 확인함으로써 엑솔루션 연구에 새로운 활로를 제시했다"고 말했다.

GIST 신소재공학부 김봉중 교수(교신저자)가 주도한 이번 연구는, 한국연구재단 중견 과제와 GIST-MIT 협력 연구 과제의 지원을 받아 수행되었으며, 나노 분야 국제 학술지 《스몰 스트럭처스(Small Structures)》에 2024년 10월 28일자 온라인에 게재되었다.

논문의 주요 내용

1. 논문명, 저자정보

- 저널명 : Small Structures (2023 JCR 상위 7.08%, Impact Factor: 13.9)
- 논문명 : Amorphous Exsolution of Fe_3O_4 Nanoparticles in SrTiO_3 : A Path to High Activity and Stability in Photoelectrochemical Water-Splitting
- 저자 정보 : 김명진(GIST 박사과정, 제1저자), 이창훈(POSTCH, 공동 제 1저자), 조용륜(GIST 연구원, 공동저자), 정완길(KBSI 연구원, 공동저자), 하준석 교수(전남대, 공동저자), 심지훈 교수(POSTECH, 공동저자), 박재훈(POSTECH, 공동저자), 류상완 교수(전남대, 공동저자), 김봉중 교수(GIST, 교신저자)