

글\_유성종

한국과학기술연구원  
연료전지연구센터 선임연구원  
ysj@kist.re.kr

글쓴이는 서울대학교 화학생물  
공학부에서 박사 학위를 받았으  
며 한국과학기술연구원(KIST)  
연료전지연구센터에서 박사 후  
연구원을 지냈다.



글\_정남기

한국과학기술연구원  
연료전지연구센터 박사후연구원  
sseng642@gmail.com

글쓴이는 서울대학교 화학생물  
공학부 졸업 후 동대학원에서  
석사·박사 학위를 받았다.

## 멀티스케일 구조를 갖는 저비용 · 고성능 연료전지 촉매

**석**탄, 석유, 천연가스와 같은 화석연료를 주 에너지원으로 사용하는 산업화 시대가 장기화되면서 전 세계적으로 자국의 화석연료 확보를 위한 보이지 않는 에너지 외교 전쟁이 가속되고 있다. 이러한 가운데 많은 과학자들은 멀지 않은 미래에, 한계점에 다다른 화석연료를 대체할 수 있는 새로운 미래 에너지원으로서 수소를 기반으로 한 연료전지 시스템 개발을 통해 새로운 수소 경제 시대가 열릴 것이라고 보고 있다. 미래 지향적 수소 연료전지 시

스템은 수소와 산소로부터 전기를 만들어내는 친환경 미래에너지 발전원이다. <그림 1>과 같이 수소와 산소의 전기화학적 촉매 반응을 통해 발생한 전자를 직접적으로 사용할 수 있기 때문에 화석연료의 연소를 통해 터빈을 돌려 전기를 얻는 기존의 내연기관에 비해 에너지 변환 효율이 매우 높으며 (이론적 에너지 변환 효율 약 80%) 그 최종 반응 배출물이 물밖에 없어 매우 친환경적인 시스템이라고 알려져 있다.

### 수소 연료전지 시스템의 경제적 타당성 문제

수소 연료전지 시스템의 많은 장점에도 불구하고 아직까지는 값비싼 백금이 촉매로 대량 사용되고 있기 때문에 경제성 측면에서 에너지 단가가 높은 편에 속한다. 연료전지 반응 중 특히 산소 환원 반응의 경우, 많은 중간 반응 단계를 거치게 되면서 높은 활성화 에너지를 필요로 하여 백금과 같은 값비싼 귀금속을 촉매로 사용해 왔다.

현재까지는 2~5nm 크기의 백금 나노 입자를 표면적이 넓은 탄소 담지체 표면에 올린 백금·탄소 (Pt/C) 촉매 개발의 성공으로 탄소 담지체를 사용하지 않았던 10여 년 전의 연료전지 촉매에 비해 백금 사용량을 10분의 1 이하로 감소시켰지만 아직도 경제적 타당성을 확보하지 못하고 있는 실정이다. 현재 촉매, 고분자 전해질, 기체 확산층, 분리판 등 수소 연료전지 시스템을 구성하는 소재의 단가 중, 귀금속 촉매의 가격 비중이 40~50% 정도 차지하고 있으며<그림 2>, 따라서 연료전지의 실용화를 위해서는 혁신적인 새로운 구조를 갖는 촉매 개발을 통한 백금 사용량의 최소화를 위한 노력이 절실히 요구된다.

### 수소 연료전지 촉매 연구의 키워드

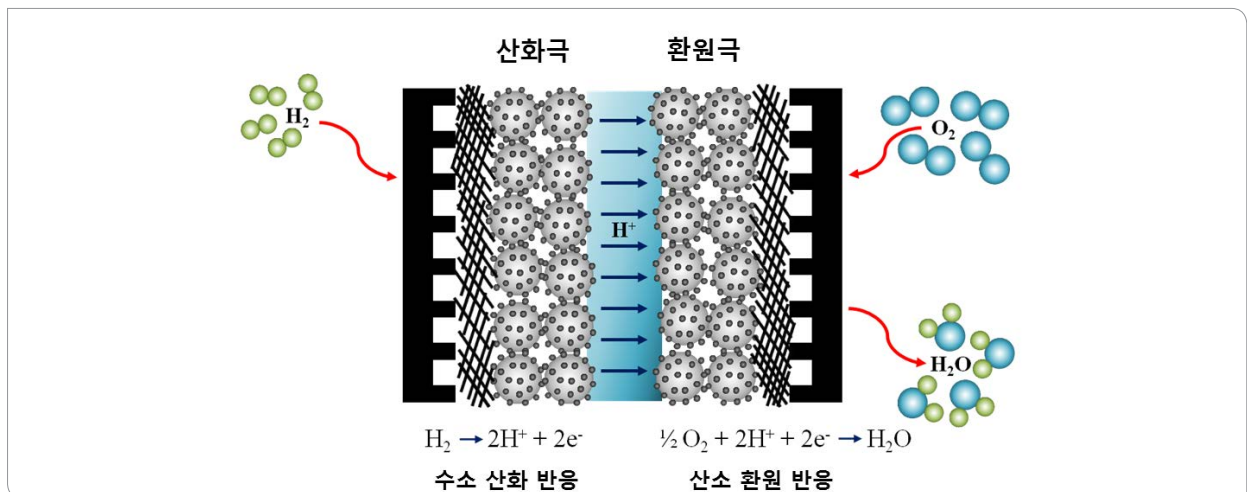
고비용 연료전지 시스템의 문제점을 극복하고 현실적으로 상용화를 앞당기기 위해 많은 연구자들은 백금의 사용량을 최소화할 수 있는 새로운 구조를

갖는 촉매를 개발하기 위해 끊임없이 노력하고 있다. 최근 연료전지 촉매 개발의 핫이슈는 저비용·고성능 촉매 개발이라고 할 수 있다.

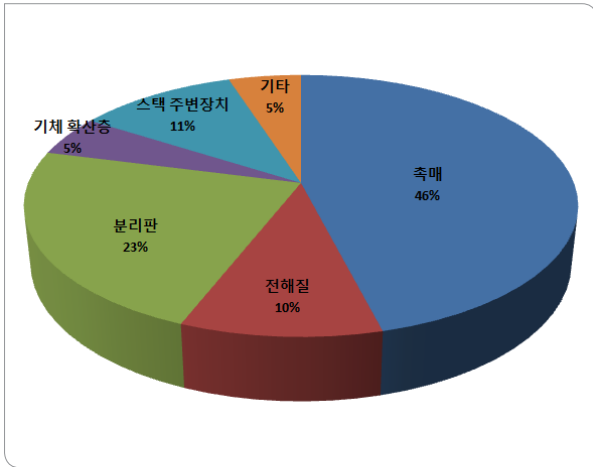
백금 사용량 저감과 동시에 고효율 산소 환원 반응 활성을 위한 백금 합금(alloy) 촉매, 코어-셸(core-shell) 구조 촉매, 백금 스킨(Pt-skin) 구조 촉매, 할로우(hollow) 구조 촉매 등이 촉매 연구의 키워드가 된다. 이러한 촉매 연구 키워드를 중심으로 최근 진행된 새로운 구조의 저비용·고성능 촉매 개발에 대한 본 연구를 소개한다.

### 백금 합금 촉매 개발

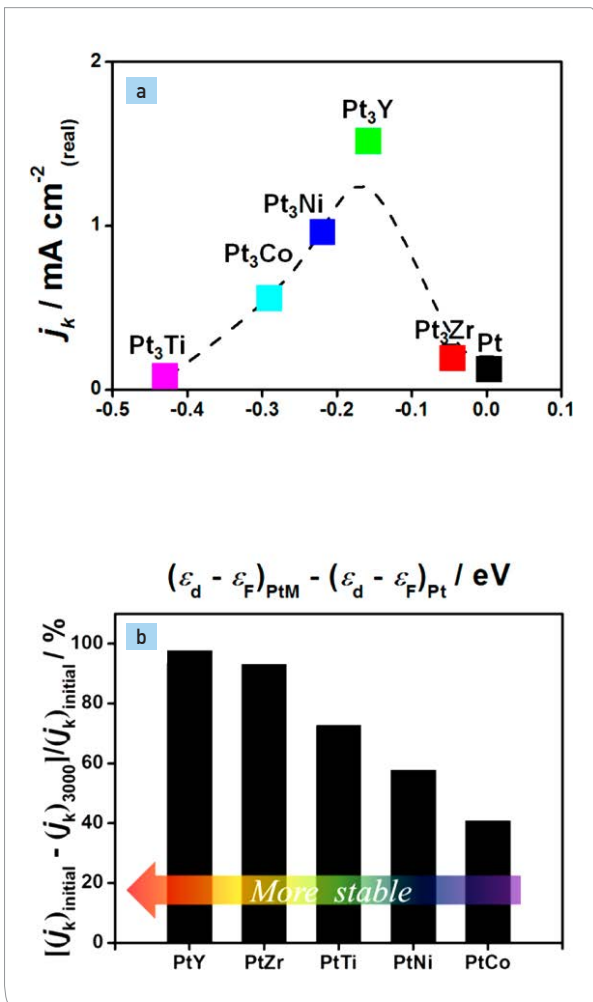
가장 널리 알려진 백금 사용량 저감을 위한 구조로는 백금 합금 구조 촉매가 있다. 이러한 합금 구조 촉매는 특히 느린 산소 환원 반응 활성을 증대시키기 위해 백금의 물리적 구조 및 전자 구조를 변형시키고 동시에 백금의 사용량을 줄일 수 있는 장점을 갖는다. 일반적으로 니켈(Ni), 코발트(Co), 철(Fe)과 같이 백금보다 격자 상수가 작은 전이금속을 백금과 합금을 시키게 되면 백금이 가지고 있던 고유의 격자 상수가 감소되어 백금의 전자 구조가 바뀔 수 있다(스트레인 효과, strain effect). 또한 백금은 전이금속보다 전자친화도가 크기 때문에 전이금속 내의 전자가 백금의 전자 오비탈로 이동하여 백금의 전자 구조를 변형시킨다(전자 효과, electronic effect).



▶ 1. 수소 연료전지 모식도 및 수소 산화 및 산소 환원 반응식



▶ 2. 연료전지 스택 내 소재 가격 비중(연간 500,000 만개 스택 제조 기준)



▶ 3. 합금된 전이금속 종류에 따른 (a) 백금 전자 구조 변화 및 산소 환원 반응 활성 ( $j_k$ ) 및 (b) 3000 사이클의 촉매 장기 내구성 테스트 전후의 산소 환원 반응 활성 비교

전이금속과의 합금을 통한 이 두 가지 효과에 의해 변형된 백금의 전자 구조는 산소 환원 반응의 중간 반응 생성물의 활성화 에너지를 낮추게 되어 연료전지 성능을 효율적으로 증대시키는 역할을 하게 된다. 그러나 그동안 개발되어 온 니켈, 코발트, 철 등을 이용한 백금 합금 촉매는 산소 환원 반응 활성을 높이고 백금의 사용량을 저감하는데 성공적이었으나 장기적인 연료전지 반응 활성 테스트를 통해 내구성이 매우 떨어짐을 발견하게 되었다. 백금과 합금된 전이금속은 연료전지 반응이 진행되면서 전기화학적으로 녹아버린다는 사실을 알게 되었고 이는 촉매 수명 단축에 치명적인 영향을 주었다.

연료전지 촉매 활성 및 백금 사용량 저감뿐만 아니라 촉매 내구성은 상용화를 위한 가장 중요한 요인 중 하나이다. 예를 들어, 연료전지 촉매의 내구성이 떨어진다는 것은 수소 연료전지 자동차를 구입한 후 3년도 채 안되어 연료전지 엔진이 고장이 나 더 이상 차를 타고 다닐 수 없다는 의미와 같다.

이러한 촉매 내구성을 증대시키는 방안으로 본 연구에서는 백금과 보다 안정한 합금 구조를 가지면서 동시에 스트레인 및 전자 효과를 가질 수 있는 이트륨 (Y), 지르코늄 (Zr), 타이타늄 (Ti)을 백금과 합금시키는데 성공하였다. 이트륨, 지르코늄, 타이타늄과 같은 3, 4 족 전이금속들은 환원 전위가 너무 낮아 아직까지는 화학적으로 합성이 불가능했으나 본 연구에서는 스퍼터링 시스템 (sputtering system)을 이용하여 물리적으로 백금 원소와 합금을 시켜 촉매를 제조할 수 있었다. 특히 백금-이트륨 합금 촉매는 전기화학적 안정성을 나타내는 합금 에너지(heat of alloy formation)가 매우 크면서, 동시에 백금과의 전자 친화도 차이의 증가로 인한 전자 효과가 크게 발생해 산소 환원 반응의 높은 활성과 내구성을 모두 갖출 수 있었다(그림 3). 또한 백금-이트륨 합금 촉매 구조의 우수성은 치밀한 이론 계산을 통해서도 명확하게 증명할 수 있었고 실험 결과와 일치됨을 확인하였다.

### 코어셸 구조 촉매 개발

앞서 살펴 본 백금 합금 촉매의 단점인 전기화학적

내구성 및 안정성을 극복하면서 백금의 사용량을 줄이기 위해 많은 연구자들이 ‘코어-셸’ 구조를 갖는 새로운 연료전지 촉매 구조를 개발하였다. ‘코어-셸’이라는 명칭은 나노 입자의 중심부(코어)에는 백금보다 값싼 재료를 채우고 코어 물질의 표면(셸)에만 값비싼 백금을 얇게 올려 백금의 사용량을 최소화한다는 의미를 갖는다. 2~3nm 크기의 코어 나노 입자 표면에 백금 셸을 한 층 내지 두 층만 올림으로써 전체 촉매의 무게와 비교했을 때 매우 적은 백금만 사용되기 때문에 백금 사용량 저감 효과는 매우 크다고 볼 수 있다. 또한 코어 나노 입자와의 스트레인 및 전자 효과가 백금 셸에 직접적인 영향을 주기 때문에 백금의 산소 환원 반응 활성은 월등히 증대될 수 있다는 장점이 있다.

본 연구에서는 백금보다 저렴한 팔라듐(Pd)-구리(Cu) 합금 나노 입자를 표면적이 넓은 탄소 위에 올린 후, 그 코어 나노 입자 표면에만 백금 셸을 선택적으로 올리는데 성공하였다. 일반적으로 코어 나노 입자를 탄소 담지체에 올린 후 화학적으로 백금 셸을 만들게 되면 코어 나노 입자뿐만 아니라 탄소 담지체 표면 위에서도 백금 나노 입자가 형성될 가능성이 있다. 백금 나노 입자가 코어 나노 입자 위가 아닌 탄소 담지체 표면에 개별적으로 형성되면 코어 나노 입자와의 스트레인 및 전자 효과를 기대할 수 없어 백금 촉매의 성능 향상을 기대하기 어렵다.

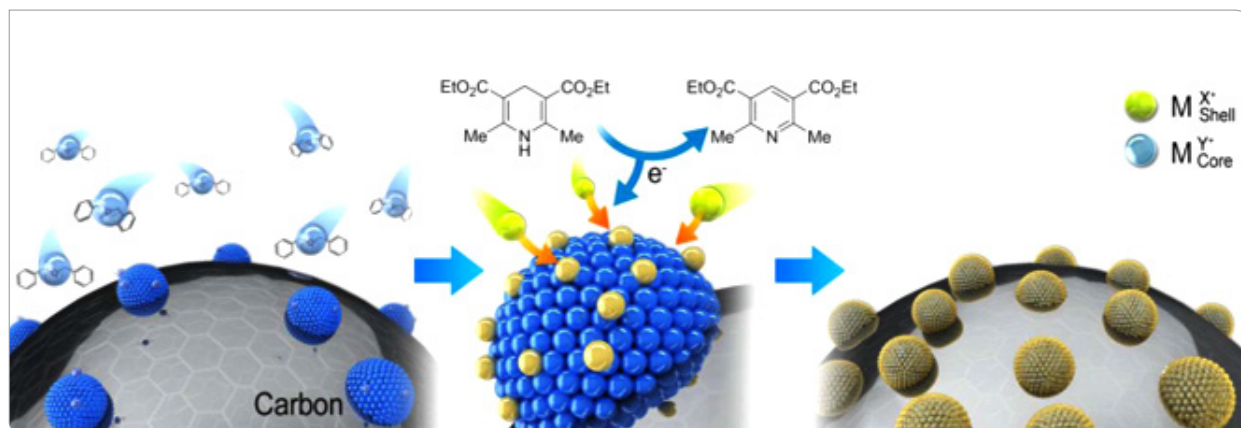
그러나 본 연구에서는 팔라듐 표면에 선택적으로 백금을 반응시킬 수 있는 한치에스터 (Hantzsch ester)

라는 새로운 환원제를 발견하여 백금 전구체가 팔라듐-구리 코어 나노 입자 위에서만 반응할 수 있는 합성법을 설계하였다(그림 4). 이렇게 만들어진 코어-셸 나노 입자는 백금만을 사용한 촉매보다 2배 이상 산소 환원 반응 활성이 증가되어 매우 적은 양의 백금을 사용함에도 불구하고 연료전지 성능 증대가 가능함을 보여주었다.

#### 백금 스킨 구조 촉매 개발

백금 합금 촉매 구조의 낮은 내구성 문제를 보완하고 코어-셸 구조와 유사한 백금 셸의 전자 구조 변형을 통한 고성능 산소 환원 반응 촉매를 개발하기 위해 백금 스킨 구조 촉매에 대한 연구 또한 활발히 진행되고 있다. 백금 스킨 구조 촉매는 다소 복잡한 제조 과정을 거치지만 그 성능 증대 및 내구성 향상 효과가 뛰어나 끊임없이 주목을 받고 있기도 하다. 일반적으로 백금 스킨 구조 촉매를 만들기 위해서는 먼저, 화학적으로 합성이 가능한 백금-전이금속(니켈, 코발트, 철 등) 합금 나노 입자를 제조한 후, 산 처리를 통해 표면에 노출된 전이금속 원소를 녹여 내 표면에 백금 원자만 남을 수 있도록 한다(백금 스켈레톤 구조, Pt-skeleton).

산 처리 이후, 연이은 열처리 과정을 거치면서 백금 스켈레톤 구조를 갖는 나노 입자 표면에 열에너지를 주어 밀도 높은 백금 스킨 구조를 만들게 되면 백금 스킨 구조가 완성된다. 그러나 산 처리 이후 니켈, 코발트, 철과 같은 전이금속은 산소 친화도가 높아



▶ 4. 팔라듐-구리 코어 나노 입자 위에 선택적으로 백금 셸을 올리는 코어-셸 합성법



다량의 산소 원자와 결합되는 구조를 갖게 된다. 하지만, 열처리 과정 중 너무 많은 열을 가하면 백금 스킨 구조가 아닌 단순히 크기가 큰 합금 나노 입자가 될 수 있기 때문에 약한 열에너지만을 적절히 가해야 하며 그 결과, 코어 부분에 존재하는 전이금속의 산화물에 결합하고 있는 산소의 양을 제어하기 어려워 표면 결정성이 낮은 백금 스킨 구조를 만들 수밖에 없다.

따라서 본 연구에서는 산 처리 후 열처리가 아닌 화학적 방법으로 미량의 백금을 나노 입자 표면에서 환원시킴으로써 표면 결정성이 높은 백금 스킨 구조를 제조하였다. 매우 약한 환원제를 사용하여 백금 환원 반응을 천천히 시키게 되면, 전이금속과 결합되어 있는 산소를 쉽게 제거할 수 있고 동시에 표면 에너지가 높은 스켈레톤 구조를 갖는 백금 표면 원자를 안정시키기 위해 그 백금 원자 주변을 기점으로 밀도 높은 백금 스킨 구조를 만들어 낼 수 있다. 이렇게 약한 환원 분위기 속에서 만들어진 백금 스킨 구조를 갖는 나노 입자가 단순히 열처리 과정을 통해 만들어진 백금 스킨 구조에 비해 높은 표면 결정성을 갖는 것을 확인할 수 있었고 이를 통해 산소 환원 반응 활성이 극대화됨을 실험적으로 증명하였다(그림 5).

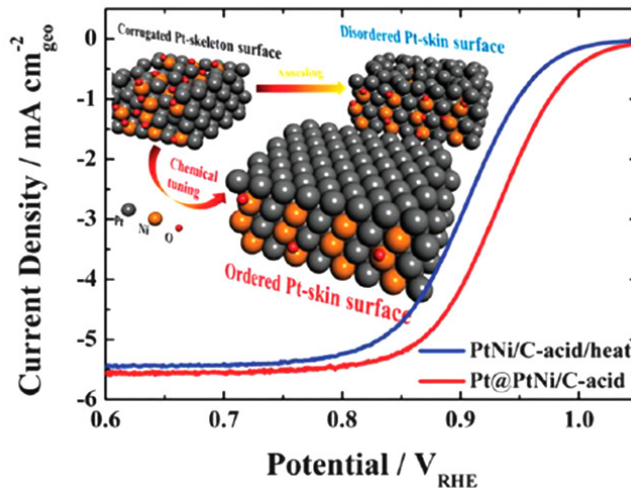
**할로우 구조 촉매 개발**

백금의 양뿐만 아니라 코어 물질의 양까지 최소화

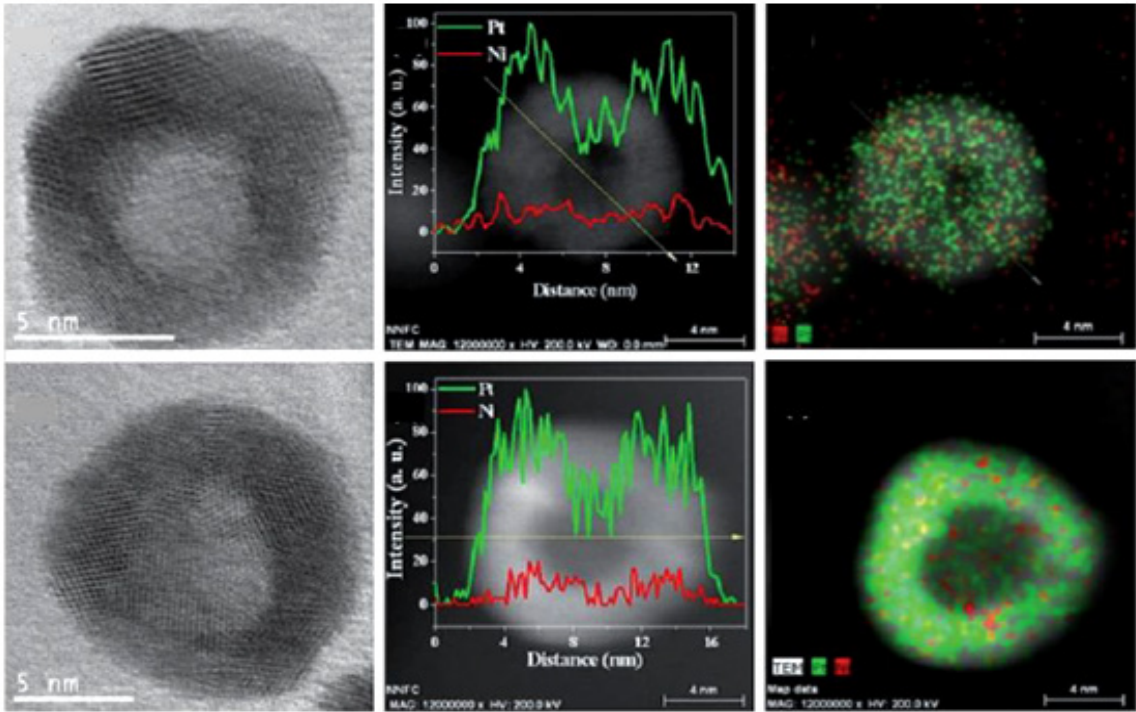
할 수 있는 새로운 구조로서 속이 비어있는 할로우 나노 입자 촉매를 제조할 수 있다. 코어 부분이 비어 있으면서 동시에 백금 셀층만 남아있기 때문에 전체 촉매의 무게를 극단적으로 최소화할 수 있는 큰 장점을 갖고 있다. 할로우 구조 촉매는 상대적으로 환원 전위가 낮은 전이금속을 선택하여 코어 나노 입자를 먼저 제조한 후 환원 전위가 높은 백금 전구체를 반응시켜 코어 나노 입자를 녹여 내면서 백금 셸이 형성되는 과정을 거쳐 만들어진다. 그런 과정을 통해 속이 비어있는 백금 나노 입자의 격자 상수가 감소되면서 스트레인 효과에 의해 백금의 전자 구조가 산소 환원 반응에 유리하도록 변형되기 때문에 연료전지 반응 효율이 매우 증대된다.

하지만 기존의 할로우 촉매 합성법에서는 실제 촉매에서는 불필요한 코어 나노 입자를 먼저 만들었다 제거하는 과정이 들어 있어 합성 과정에 대한 효율성 문제가 남아 있다. 단지 할로우 구조를 갖는 백금 나노 입자를 만들기 위해 소모되는 전이금속 역시 제조 단가에 큰 영향을 미치기 때문이다. 또한 전이금속이 제거되면서 코어 부분의 전이금속의 존재로부터 부가적으로 얻을 수 있는 전자 효과를 잃게 되는 단점도 나타난다.

따라서 본 연구에서는 백금과 니켈 전구체의 환원 전위 차이를 이용하여 코어 나노 입자를 먼저 제조하는 과정없이, 한 번의 반응만으로 백금-니켈 합금



▶ 5. 표면 결정성이 높은 백금 스킨 구조를 갖는 백금-니켈 합금 촉매의 산소 환원 반응 활성



▶ 6. 금속 전구체의 환원 전위 차이를 이용한 백금-니켈 할로우 나노 입자의 이미지 및 입자 내 백금 및 니켈의 원소 프로파일

할로우 나노 입자를 제조할 수 있는 합성법을 개발하였다. 이렇게 제조된 할로우 촉매는 단순한 백금 할로우 입자가 아니라 <그림 6>과 같이 니켈과 합금되어 있는 속이 비어 있는 백금-니켈 합금 나노 입자이다. 이러한 합성법은 일반적으로 전이금속 나노 입자를 템플릿으로 이용해 복잡한 과정을 거쳐 만들어지는 할로우 구조 촉매 제조 방법에 비해 합성 과정이 아주 간단하며 효율적이기 때문에 할로우 구조 촉매의 제조 단가를 낮출 수 있다. 또한 니켈과 같은 전이금속과의 합금을 동시에 진행할 수 있기 때문에 백금의 사용량을 최소화하면서 동시에 합금 효과까지 얻을 수 있어 매우 효과적인 촉매 구조라고 할 수 있다.

### 수소 연료전지 상용화를 위한 출발점

미래 수소 경제 시대를 위한 수소 연료전지의 상용화를 한발 더 앞당기기 위해서는 본 연구와 같이 구조적 관점에서 깊이 있는 연료전지 촉매 연구가 계속돼

야 한다. 기존의 촉매가 가지고 있는 문제점을 파악하고 그것을 개선하기 위한 꾸준한 노력은 새로운 구조를 갖는 촉매를 개발할 수 있는 출발점이 될 것이다. 또한 전혀 생각지 못했던 타분야의 연구 소재로부터 획기적인 아이디어를 얻을 수도 있기 때문에 다양한 분야에서 활동하고 있는 과학자들과의 적극적인 교류와 협력을 통해 새로운 촉매를 탄생시킬 수 있을 것이라 생각한다.

특히, 최근에는 백금 기반의 연료전지 촉매를 넘어 백금을 전혀 사용하지 않는 비백금계 촉매를 개발하는 것에 많은 연구자의 이목이 집중되고 있다. 연료전지 성능과 내구성 측면에서 봤을 때 아직까지는 백금을 사용하는 다양한 구조의 촉매에 비하면 걸음마 수준이라고 할 수 있다. 하지만 앞으로 새로운 구조를 갖는 비백금계 촉매 개발을 위한 끊임없는 연구를 통해 수소 연료전지가 현실적인 에너지 변환 장치로서 거듭나고 가까운 미래에 전 세계의 에너지 혁명을 이끌어 갈 수 있는 그 시작점에 서있기를 바란다. **ST**