

그린 수소 생산을 위한 2차원 나노소재 기반 전기화학 촉매 개발 동향

Recent Advances in the Development of Two-dimensional Nanomaterial-based Electrocatalysts for Green Hydrogen Production

김효연 | Xiaoyan Jin

Department of Applied Chemistry, University of Seoul,
163 Seoulsiripdae-ro, Dongdaemun-gu, Seoul 02504, Korea
E-mail: xjin@uos.ac.kr

1. 서론

전 세계적으로 화석연료의 사용으로 인한 기후변화와 환경오염 문제를 해결하기 위해 탄소 중립 실현이 중요한 과제로 떠오르고 있다. 이에 따라 에너지 저장 및 에너지 생산 기술 개발 기하급수적으로 증가하고 있으며, 특히 화석연료를 대체하기 위한 친환경 수소 생산 기술이 주목받고 있다. 하지만 역설적이게도, 대부분의 수소는 화석 연료를 활용하는 그레이 수소 방식으로 생산되며, 이러한 방식은 상당한 양의 이산화탄소를 배출하는 한계를 가진다. 따라서, 탄소배출이 없는 그린 수소 생산 기술 개발이 필수적이며, 이를 통해 지속 가능한 에너지원으로 자리 잡을 것으로 기대된다.

탄소배출이 없는 그린 수소를 생산하는 다양한 방법 중에서, 물 전기분해 기술은 가장 실용화에 가까운 것으로 평가받고 있다. 재생에너지를 활용한 물 전기분해를 통해 태양광 및 풍력 에너지를 저장하고 활용할 수 있으며, 수소는 높은 에너지 밀도와 장기 저장이 가능하다는 장점 덕분에 미래 에너지 저장 시스템의 핵심 요소로 주목받고 있다. 그러나 기존 물 전기분해 기술은 높은 에너지 소비와 비효율적인 촉매 성능으로 인해 경제성이 낮다는 한계를 가지고 있다. 특히, 현재 널리 사용되는 촉매는 귀금속 기반으로 높은 비용과 자원적 한계를 지니고 있어 대체 가능한 신소재 개발이 필수적이다.

이러한 문제를 해결하기 위해 고효율성, 고안정성, 저비용의 전기화학 촉매 개발이 필수적이며, 최근 2차원 나노소재가 유망한 촉매 후보로 각광받고 있다. 2차원 나노소재는 넓은 비표면적과 조절 가능한 전자 구조를 활용하여 높은 촉매 활성을 구현할 수 있으며, 기존 귀금속 기반 촉매의 한계를 극복할 가능성을 보여준다. 본고에서는 2차원 나노소재 기반 전기화학 촉매의 최신 연구 동향을 살펴보고, 그린 수소 생산을 위한 향후 발전 방향을 논의하고자 한다.

2. 본론

2.1 2차원 나노소재의 특성과 촉매 응용

2.1.1 2차원 나노소재 개요

2차원 나노소재는 수 나노미터 수준의 두께와 수 마이크로미터 이상의 폭을 갖는 구조로, 대부분의 구성원소가 표면에 노출되어 있어 높은 활성자리 밀도와 큰 비표면적을 갖는다. 이러한 특성 덕분에 고성능 전기화학촉매

Author



김효연

2012 Yanbian University 화학과 (학사)
2018 이화여자대학교 화학·나노과학과 (박사)
2019 이화여자대학교 혼성계면화학구조연구센터 (Post-Doc.)
2024 연세대학교 신소재공학과 연구교수
2024-현재 서울시립대학교 융합응용화학과 조교수

소재로 주목받고 있다.^{1,2} 특히, 2차원 무기나노시트는 대표적인 2차원 나노소재인 그래핀과 비교하여 다양한 결정구조와 화학조성을 지니며, 독특한 전자 구조와 물리화학적 특성을 나타낸다.³ 대표적인 2차원 나노소재로는 전이금속 산화물 (transition metal oxides, TMOs), 층상 이중층 수산화물 (layered double hydroxides, LDHs), 전이금속 칼코겐화물 (transition metal dichalcogenides, TMDs), 금속 니트젠화물 (metal pnictogenide), 그리고 MXene 등이 있다.⁴ 최근 연구에서는 2차원 나노소재를 기반으로 나노혼성체, 나노다공체, 헤테로 구조 다층막을 형성하거나, 원소 치환 및 전자구조 변형을 통해 다양한 신소재를 개발하고 있다.⁵ 이러한 소재들은 전기화학촉매로서 뛰어난 기능성을 보이고 있다.

2.1.2 2차원 나노소재 합성

2차원 무기 나노소재의 합성 방법은 크게 하향식 (top-down)과 상향식(bottom-up) 공정으로 나뉜다. 하향식 박리 방법에서는 층상 구조를 가진 무기 소재를 이온 교환 및 삽입 (intercalation) 과정을 통해 단일층 나노시트로 합성한다 (그림 1a).⁶ 이는 강한 면내 공유결합과 약한 층간 반데르발스 상호작용을 이용한 방식으로, 산 처리 후 테트라알킬암모늄 양이온 삽입을 통해 층상 전이금속 산화물 나노시트를 합성할 수 있다.^{7,8} 또한, 전이금속 칼코겐화물 박리는 Li^+ 및 K^+ 와 같은 작은 양이온을 삽입한 후 초음파 처리를 통해 단일층 나노시트를 얻는 방식이 활용된다(그림 1b). MXene 나노시트는 MAX 벌크 소재에서 선택적으로 Al 층을 제거한 후 초음파 처리하여 합성된다(그림 1c).⁹ 층상 이중 수산화물(LDH) 나노시트의 경우, 단가 음이온을 포함한 벌크 LDH 결정이 포름아마이드 같은 극성 용매에서 초음파 처리되어 단일층 나노시트로 변환된다.¹⁰ 또한, 유기 술폰산과의 음이온 교환 반응을 통해서도 박리가 가능하며, 이 과정에서 양전하를 띠는 LDH 나노시트의 콜로이드 분산액이 형성된다. 2차원 금속-유기 골격체(MOF) 나노시트도 액상 박리 및 초음파 처리를 통해 합성된다.¹¹ 또한 액상 박리(liquid exfoliation)이나

볼밀링(ball milling) 방법으로 다양한 2차원 나노시트를 합성할 수 있으며, 스카치테이프 방식과 같은 물리적 박리 방법도 사용할 수 있다.^{12,13} 상향식 합성방법은 주로 화학 반응을 기반으로 하며, 대표적으로 화학기상증착(chemical vapor deposition, CVD)(그림 1d), 수열합성(그림 1e), 용액 합성(그림 1f) 등 다양한 방법이 있다. 이외에 고온에서의 상전이 방법을 이용하여 2차원 나노시트를 합성할 수 있다.^{14,15}

2.1.3 2차원 나노소재의 수소발생촉매 응용

현재까지 다양한 2차원 나노시트 기반의 수소 발생 촉매가 개발되었으며, 대표적으로 전이금속 칼코겐화물, 전이금속 산화물, 금속 질화물 및 인화물, MXene, 그리고 층상이중층 수산화물(LDH) 등이 연구되고 있다.¹⁶ 전이금속 칼코겐화물 기반 촉매로는 MoS_2 , WS_2 , MoSe_2 등이 대표적이며, 이들은 원자 배열에 따라 2H, 1T, 1T' 등의 결정 구조를 형성한다. 이러한 결정구조적 차이에 따라 전기전도성과 물리화학적 특성이 달라지며, 이를 활용하여 촉매 성능을 조절할 수 있다. 전이금속 산화물 기반 촉매는 Co_3O_4 , MoO_3 , WO_3 등이 있고, 일반적으로 높은 과전압을 가진다. 하지만, 본 소재들은 높은 과전압을 가지기 때문에 전도성 물질과의 혼성화 등을 통해 촉매 활성을 향상시키는 연구가 진행되고 있다. 이외에 금속 질화물과 금속 인화물도 우수한 촉매소재로 주목받고 있다. 대표적인 금속 질화물로는 MoN , VN , TiN 등이 있으며, 금속 인화물로는 CoP , FeP , MoP , Ni_2P , Ru_2P 등이 연구되고 있다. 특히 금속 인화물은 우수한 전도성과 적절한 수소 흡착 에너지를 제공하여 효율적인 수소 발생 촉매로 활용될 수 있다. 또한, MXene 기반 소재도 수소 발생 촉매로 활발히 연구되고 있다. $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, V_2C , Nb_2C , Mo_2C 등의 조성을 갖는 MXene은 높은 전기전도성을 지니며, 표면 작용기(functional group) 조절을 통해 활성 부위를 최적화할 수 있다는 장점이 있다. 이러한 활성 부위를 이용하여 단일 원자 촉매와 강한 표면 결합을 형성할 수 있으며, 이를 통해 기능성이 향상된 촉매를 개발할 수 있다. 이외에도 NiFe -layered double hydroxide

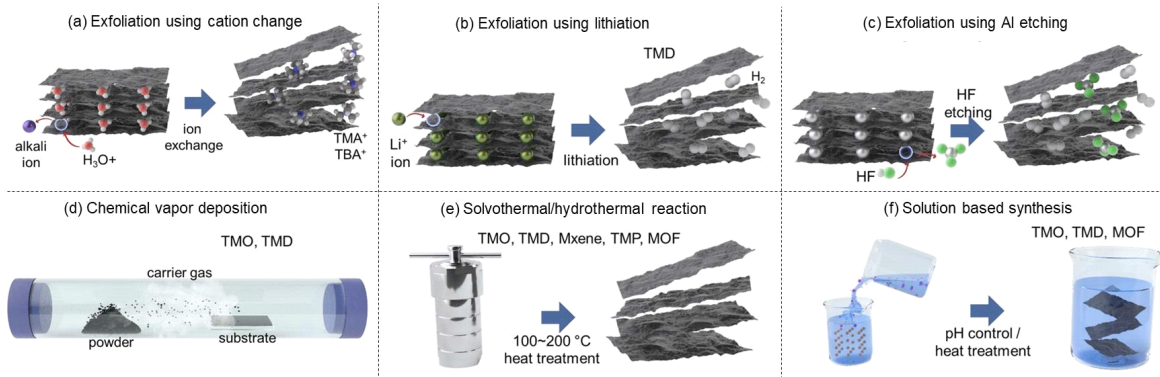


그림 1. 나노시트 합성 모식도.⁶

(LDH), CoFe-LDH, CoAl-LDH 등 다양한 층상이중층 수소산화물 기반 나노시트가 개발되고 있다. 특히 LDH는 2+/3+ 산화 상태를 갖는 전이금속의 조성을 자유롭게 조절할 수 있어 다양한 촉매 소재로 활용되고 있다.¹⁷

2.1.4 촉매 성능 향상을 위한 전략

2.1.4.1 나노구조 및 활성 사이트 제어

2차원 나노소재의 촉매 소재 활용은 더 높은 활성자리 밀도와 비표면적을 가질 수 있도록 촉매의 활성 사이트를 최적화하는 연구도 활발히 진행되고 있다. 가장자리(edge) 노출 증가, 층간 간격 조절, 나노패턴 형성 등을 통해 촉매 성능을 향상시킬 수 있다. 한가지 예로, 우수한 수소발생 촉매 소재를 개발하기 위해 단일층의 MXene 나노시트를 다양한 크기의 양이온(H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+)과 정전기적 인력을 이용하여 재조합하여 층간거리가 조절된 MXene 나노시트를 합성하였다.¹⁸ 삽입된 양이온의 크기에 따라 층간거리가 달라지는 동시에, 층간 탄성 변형으로 인해 MXene 나노시트의 무질서도가 증가하는 결과를 얻었다(그림 2a). 이렇게 재조합한 나노시트를 Pd 입자를 고정하는 기관으로 활용하여 수소발생촉매로 적용하였다(그림 2b). 실험 결과, K^+ 으로 적층한 MXene를 Pd 고정 기관으로 사용했을 때 합성한 샘플들 중 가장 우수한 수소발생 촉매 성능을 나타냈으며, 전류밀도가 10 mA/cm^2 일 때 72 mV의 과전압을 기록하였다(그림 2c). 이는 Pd 기반 촉매중에서도 탁월한 성능을 보이는 결과이다. 또 다른 예로, MoS_2 의 촉매 성능을 극대화하기 위해 층간 거리를 넓혀 MoS_2 의 가장자리를 많이 노출시키는 방법이 개발되었다.¹⁹

2.1.4.2 치환 및 이종구조 설계

수소발생 촉매 성능을 향상시키기 위해 전이금속 또는

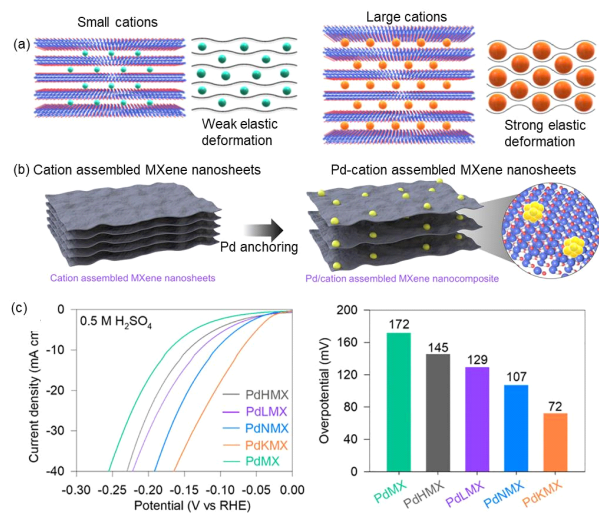


그림 2. (a) MXene 나노시트 적층 모식도, (b) Pd-MXene 합성 모식도, (c) 수소발생 전기화학촉매 데이터.¹⁸

비금속 원소를 촉매물질에 일부 치환하여 촉매소재의 전자 구조를 조절하고, 이종구조(heterostructure) 형성을 통해 전하 이동 및 반응 동역학을 개선할 수 있다. 예를 들어 MoS_2 의 수소발생 촉매 성능을 향상시키기 위해 Co를 Mo 자리에 일부 치환하였다. 그 결과, 기존의 2H 구조를 갖는 MoS_2 는 Co치환 이후 전도성이 향상된 1T' 구조로 전이되었으며, 이에 따라 수소발생 촉매성능도 현저히 향상되었다. 실험 결과, 치환 후 전류 밀도 10 mA/cm^2 에서의 과전압이 약 200 mV 감소하는 것이 확인되었으며, 이는 치환을 통한 촉매 성능 향상이 매우 효과적인 방법임을 보여준다.²⁰ 양이온 치환뿐만 아니라 음이온 치환을 통해서도 MoS_2 의 촉매 성능을 개선할 수 있다. 예를 들어, B를 치환한 MoS_2 의 경우 과전압이 56 mV 감소하여 촉매성능이 크게 향상되는 결과를 얻었다.²¹ 이외에도 이종구조 기반의 촉매는 서로 다른 소재의 장점을 결합하여 전기화학적 성능을 극대화하는 효과를 보인다. 특히, 다양한 2차원 소재를 혼성화 하면 소재 간의 시너지결합을 통해 반응 속도를 증가시키는 연구가 보고되고 있다(그림 3). MoS_2 나노시트를 RuO_2 및 polydiallyldiammonium(PDDA)-anchored reduced-graphene oxide(pRGO)와 혼성화하여 MoS_2 /pRGO/ RuO_2 3종 나노시트 하이브리드를 합성하면 수소발생 전기화학촉매 활성이 현저히 향상됨을 확인하였다. 특히 전구체인 MoS_2 및 MoS_2 /pRGO, MoS_2 / RuO_2 2종 나노시트 혼성체와 비교했을 때, MoS_2 /pRGO/ RuO_2 3종 나노시트 혼성체가 더욱 우수한 성능을 나타내었다. 이는 RuO_2 와 pRGO가 MoS_2 와의 상호작용을 통해 전하 이동을 촉진하고, 활성 사이트를 증가시킴으로써 촉매 성능을 극대화할 수 있음을 시사한다.²²

2.1.4.3 전도성 및 안정성 강화

그래핀, 질소 도핑 탄소, carbon nanotube(CNT) 등과 같은 전도성 소재와 혼성화하여 촉매의 전도성을 증가시키고, 내구성을 향상시키는 연구가 진행되고 있다. 특히, 탄소 기반

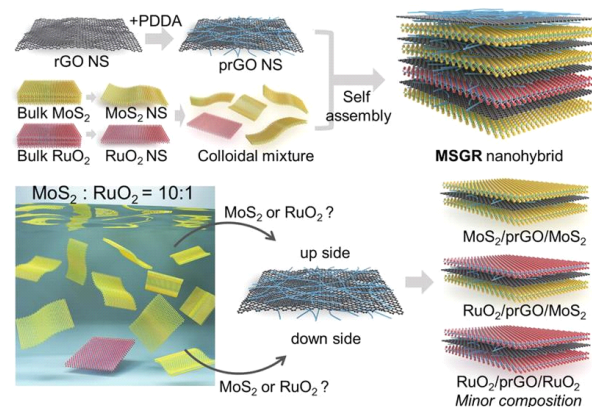


그림 3. MoS_2 / RuO_2 /PDDA-prGO 혼성 나노시트 합성 모식도.²²

나노소재를 활용한 복합 구조체 설계를 통해 장기적인 촉매 성능을 유지하는 방법이 개발되고 있다. 우수한 성능을 갖고 있는 CoMoP 나노시트를 그래핀/CNT와 혼성화 하여 고성능 수소발생촉매를 개발할 수 있다.²¹ CoMoP/그래핀 및 CoMoP/CNT 2종 혼성체보다 그래핀과 CNT를 동시에 혼성화 한 물질이 전도성이 현저히 향상될 뿐만 아니라, 촉매 성능도 크게 향상됨을 확인할 수 있었다. 또한, 다양한 표면 개질 기술을 적용하여 촉매의 내산화성과 안정성을 강화하는 연구가 활발히 이루어지고 있다.

2.1.4.4 격자결합도입

최근 많은 연구들은 2차원 소재의 촉매 성능을 극대화하기 위해 촉매소재에 격자결합을 도입하려고 한다.²⁴ 격자결합은 원자 배열의 불완전성으로 인해 전자와 이온의 상호작용을 증대시킬 수 있는 특성을 가지고 있다. 격자결합을 도입하면 촉매 표면에서의 활성화 에너지를 낮추고, 반응 중심에서의 전자 밀도를 증가시켜 전기화학 반응의 효율성을 높이는 데 기여할 수 있다.²⁵ 이러한 예로 상전이방법을 이용하여 RuO₂ 나노시트로부터 Ru₂P 나노시트 합성과정에서 합성온도를 제어하여 양이온 및 음이온 격자결합이 있는 Ru₂P 나노시트를 합성할 수 있다.²⁶ 격자결합이 있는 Ru₂P 나노시트는 수소 발생 전기화학촉매로 사용했을 때 산과 염기성 전해질에서 모두 격자결합이 없는 Ru₂P 입자에 비해 향상된 촉매 성능을 갖는 것을 알 수 있었다. 이는 격자결합 자리가 촉매 성능을 최적화할 수 있음을 보여주며 결함자리 농도의 증가로 많은 반응자리를 제공하기 때문이다. 또한 VS₂ 나노시트에 격자 결합을 도입하기 위해 Ni, Ru를 동시에 치환하는 방법으로 수소발생 촉매 성능을 향상시킬 수 있다.²⁷

2.1.5 촉매 성능 향상을 위한 전략

수소발생반응을 위한 고효율 전기화학 촉매소재의 설계

및 합성 방법 개발은 수소 경제의 상용화를 촉진하는 데 필수적이다. 전기화학촉매 반응은 표면에서 일어나므로, 높은 표면적을 가진 2차원 나노시트 기반 소재가 유망한 후보로 주목받고 있다. 이러한 소재의 실용화를 위해서는 결정 크기, 층 두께, 다공성, 조성 등을 정밀하게 제어할 수 있는 효율적인 합성 방법이 요구되며, 전도성, 전기화학적 안정성, 구조 조정 등을 최적화하기 위한 다양한 하이브리드화 전략이 필요하다.²⁸ 또한, 대규모 생산을 위한 새로운 합성 기술 개발이 필수적이며, 기계학습을 활용한 설계 및 소재 합성은 효율적인 기능성 재료 개발에 강력한 도구가 될 수 있다. 더 나아가, 2차원 나노시트 기반 고성능 전기화학촉매의 개발을 위해서는 전기화학촉매 반응 메커니즘에 대한 심층적인 이해가 필수적이다. 현재의 합성 방법은 균일한 크기의 2차원 나노시트를 생산하는 데 한계가 있으며, 대규모 생산을 위한 재현 가능하고 확장 가능한 합성 경로의 개발이 중요한 과제로 부각되고 있다.

3. 결론

2차원 나노소재는 높은 비표면적, 조정 가능한 전자 구조, 우수한 물리화학적 특성을 바탕으로 차세대 전기화학 촉매로서 높은 가능성을 제시하고 있다. 향후 연구에서는 보다 정밀한 소재 설계, 반응 메커니즘 규명, 대량 생산 기술 개발 등이 중요한 과제로 남아 있다. 따라서 그린 수소 생산 기술의 상용화를 가속화하기 위해서는 대량 생산이 가능한 확장성과 재현성이 높은 합성 기술이 요구되며 실시간(in situ) 분광학 기술과 현미경 기술을 결합한 고급 분석기법을 활용하여 소재의 촉매 성능 발현 및 향상의 메커니즘을 심층적으로 규명하고, 데이터베이스 구축을 통해 머신러닝 기반의 기능성 소재 탐색을 강화해야 한다. 또한, 현재 주로 연구되고 있는 담수를 이용한 물분해 반응을 넘어, 실용적이고 지속 가능한 그린 수소생산을

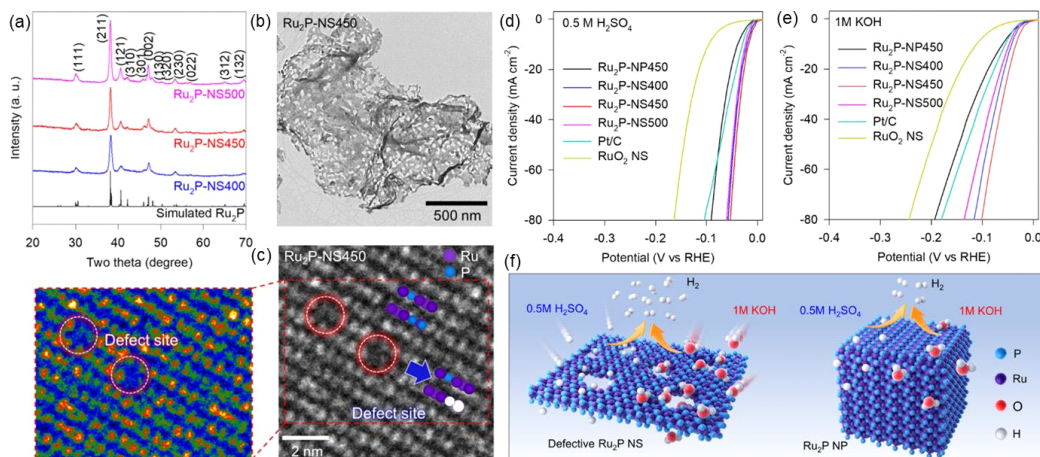


그림 4. Ru₂P의 (a) X-선 회절 패턴, (b,c) 투과전자현미경 이미지, (d,e) 수소발생촉매성능 데이터 및 (f) 수소발생 모식도.²⁶

위해 해수를 직접 활용할 수 있는 전기화학 촉매 및 물분해 촉매 소재 개발이 필수적이다. 이를 통해 새로운 기능성 소재를 개발함으로써 차세대 전기화학 촉매 분야를 선도하고 그린 수소 생산 기술의 조기 상용화에 기여할 수 있을 것이다.

참고문헌

1. X. Jin, T.-H. Gu, N. H. Kwon, and S.-J. Hwang, *Adv. Mater.*, **33**, 2005922 (2021).
2. X. Jin, T.-H. Gu, K.-G. Lee, M. J. Kim, M. S. Islam, and S.-J. Hwang, *Coord. Chem. Rev.*, **415**, 213280 (2020).
3. C. Tan and H. Zhang, *Chem. Soc. Rev.*, **44**, 2713 (2015).
4. T.-H. Gu, N. H. Kwon, K.-G. Lee, X. Jin, and S.-J. Hwang, *Coord. Chem. Rev.*, **421**, 213439 (2020).
5. C. Tan, X. Cao, X.-J. Wu, Q. He, J. Yang, X. Zhang, J. Chen, W. Zhao, S. Han, G.-H. Nam, M. Sindoro, and H. Zhang, *Chem. Rev.*, **117**, 6225 (2017).
6. N. H. Kwon, S. Y. Yun, J. Lim, and S.-J. Hwang, *Nano Energy*, **122**, 109315 (2024).
7. Y. Omomo, T. Sasaki, L. Wang, and M. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 3568 (2003).
8. P. Xiong, X. Zhang, H. Wan, S. Wang, Y. Zhao, J. Zhang, D. Zhou, W. Gao, R. Ma, T. Sasaki, and G. Wang, *Nano Lett.*, **19**, 4518 (2019).
9. K.R.G. Lim, M. Shekhirev, B.C. Wyatt, B. Anasori, Y. Gogotsi, and Z.W. She, *Nat. Synth.*, **1**, 601 (2022).
10. N. Mao, C. H. Zhou, D. S. Tong, W. H. Yu, and C. X. C. Lin, *Appl. Clay Sci.*, **144**, 60 (2017).
11. Y.-z. Li, Z.-h. Fu, and G. Xu, *Coord. Chem. Rev.*, **388**, 79 (2019).
12. B. Gaykwad, A. Thakur, A. Buch, and K. Jasuja, *J. Phys. Chem. C*, **127**, 15887 (2023).
13. D. Sahoo, B. Kumar, J. Sinha, S. Ghosh, S. S. Roy, and B. Kaviraj, *Sci. Rep.*, **10**, 10759 (2020).
14. G. Yang, Y. Gu, P. Yan, J. Wang, J. Xue, X. Zhang, N. Lu, and G. Chen, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 8453 (2019).
15. T.-H. Gu, N. H. Kwon, K.-G. Lee, X. Jin, and S.-J. Hwang, *Coord. Chem. Rev.*, **421**, 213439 (2020).
16. H. Jin, C. Guo, X. Liu, J. Liu, A. Vasileff, Y. Jiao, Y. Zheng, and S.-Z. Qiao, *Chem. Rev.*, **118**, 6337 (2018).
17. Q. Wang and D. O'Hare, *Chem. Rev.*, **112**, 4124 (2012).
18. Y. Sun, J. Lee, N. H. Kwon, J. Lim, X. Jin, Y. Gogotsi, and S.-J. Hwang, *ACS Nano*, **18**, 6243 (2024).
19. X. Yu, F. Yan, Y. Zhao, B. Geng, X. Ma, L. Wu, X. Zhang, and Y. Chen, *Appl. Catal. B: Environ.*, **343**, 123534 (2024).
20. H.-J. Liu, S. Zhang, Y.-M. Chai, and B. Dong, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **62**, e202313845 (2023).
21. D. W. Lee, X. Jin, S. Y. Yun, and S.-J. Hwang, *J. Mater. Chem. A*, **11**, 25308 (2023).
22. N. H. Kwon, X. Jin, S.-J. Kim, H. Kim, and S.-J. Hwang, *Adv. Sci.*, **9**, 2103042 (2022).
23. M. Chen, Z. Liu, X. Zhang, A. Zhong, W. Qin, W. Liu, and Y. Liu, *Chem. Eng. J.*, **422**, 130355 (2021).
24. Y. Zhang, J. Liu, Y. Xu, C. Xie, S. Wang, and X. Yao, *Chem. Soc. Rev.*, **53**, 10620 (2024).
25. Q. He, L. Han, C. Lin, and K. Tao, *Nanoscale*, **16**, 12368 (2024).
26. X. Jin, H. Jang, N. Jarulertwathana, M. G. Kim, and S.-J. Hwang, *ACS Nano*, **16**, 16452 (2022).
27. R. Wang, Q. Chen, X. Liu, Y. Hu, L. Cao, and B. Dong, *Small*, **20**, 2311217 (2024).
28. J. Lee, T. Kim, D. H. Sun, X. Jin, and S.-J. Hwang, *EnergyChem*, **7**, 100139 (2025).