Journal of the Korean Electrochemical Society
Vol. 23, No. 2, 2020, 25-38
https://doi.org/10.5229/JKES.2020.23.2.25

Research Paper
pISSN 1229-1935
eISSN 2288-9000

전이금속 디칼코제나이드 나노촉매를 이용한 태양광 흡수 광화학적 물분해 연구

유지선[1] · 차은희[1] · 박정희[1]* · 임수아[2]*

[1]고려대학교 신소재화학과
[2]호서대학교 제약공학과

(2020년 2월 12일 접수 : 2020년 3월 23일 수정 : 2020년 3월 30일 채택)

Transition Metal Dichalcogenide Nanocatalyst for Solar-Driven Photoelectrochemical Water Splitting

Jisun Yoo[1], Eunhee Cha[1], Jeunghee Park[1]*, and Soo A Lim[2]*

[1]Department of Chemistry, Korea University, Sejong 339-700, Korea
Dept. of pharmaceutical engineering, Hoseo University, Asan, Chungnam 336-795, Korea

(Received February 12, 2020 : Revised March 23, 2020 : Accepted March 30, 2020)

초 록

태양광 흡수 물분해는 화석연료 대체 에너지원으로 떠오르는 수소에너지를 생산할 수 있는 가장 유망한 방법이다. 현재 전이 금속 디칼코제나이드 (transition dichalcogenide, TMD)는 물분해 촉매 특성이 뛰어난 물질로 많은 관심을 끌고 있다. 본 연구에서는 실리콘 (Si) 나노선 어레이 전극 표면에 대표적 TMD 물질인 4-6족의 이황화 몰리브덴 (MoS_2), 이셀렌화 몰리브덴 ($MoSe_2$), 이황화 텅스텐 (WS_2), 이셀렌화 텅스텐 (WSe_2) 나노시트 합성할 수 있는 방법을 개발하였다. Si나노선 전극을 금속 이온 용액으로 코팅하고, 황 또는 셀레늄의 화학 기상 증착법 (chemical vapor deposition)을 이용하는 것이다. 이 방법으로 TMD 나노시트를 약 20 nm 두께로 균일하게 합성하였다. p형 Si-TMD 나노선 광전극으로 구성된 광화학전지는 태양광 AM1.5G, 0.5 M H_2SO_4 전해질에서 개시 전위 0.2 V를 가지며 0 V (vs. RHE)에서 20 mA cm^{-2} 이상의 전류를 낼 수 있다. 수소 발생 양자효율은 90% 정도로 우수한 물분해 촉매 특성을 확인하였다. MoS_2 및 $MoSe_2$는 3시간 동안 90% 이상의 우수한 광전류 안전성을 보여주었으나, WS_2 및 WSe_2는 상대적으로 적은 80%였다. MoS_2, $MoSe_2$는 Si 나노선 표면에 균일한 시트 형태로 씌워졌지만, WS_2, WSe_2는 조각 형태로 붙었다. 따라서 Si 표면을 잘 보호하지 못하기 때문에 Si나노선이 더 잘 산화되어 안정성이 낮아지는 것으로 해석하였다. 본 연구결과는 TMD의 수소 발생 촉매 특성을 이해하는 데 크게 기여할 것으로 예상한다.

Abstract: Photoelectrochemical water splitting has been considered as the most promising technology for generating hydrogen energy. Transition metal dichalcogenide (TMD) compounds have currently attracted tremendous attention due to their outstanding ability towards the catalytic water-splitting hydrogen evolution reaction (HER). Herein, we report the synthesis method of various transition metal dichalcogenide including MoS_2, $MoSe_2$, WS_2, and WSe_2 nanosheets as excellent catalysts for solar-driven photoelectrochemical (PEC) hydrogen evolution. Photocathodes were fabricated by growing the nanosheets directly onto Si nanowire (NW) arrays, with a thickness of 20 nm. The metal ion layers were formed by soaking the metal

*E-mail: parkjh@korea.ac.kr

chloride ethanol solution and subsequent sulfurization or selenization produced the transition metal chalcogenide. They all exhibit excellent PEC performance in 0.5 M H_2SO_4; the photocurrent reaches to 20 mA cm^{-2} (at 0 V vs. RHE) and the onset potential is 0.2 V under AM1.5 condition. The quantum efficiency of hydrogen generation is avg. 90%. The stability of MoS_2 and $MoSe_2$ is 90% for 3h, which is higher than that (80%) of WS_2 and WSe_2. Detailed structure analysis using X-ray photoelectron spectroscopy for before/after HER reveals that the Si-WS_2 and Si-WSe_2 experience more oxidation of Si NWs than Si-MoS_2 and Si-$MoSe_2$. This can be explained by the less protection of Si NW surface by their flake shape morphology. The high catalytic activity of TMDs should be the main cause of this enhanced PEC performance, promising efficient water-splitting Si-based PEC cells.

Keywords : Transition Metal, Dichalcogenide, Nanomaterial, Photoelectrochemical Cells, Water Splitting, Hydrogen Evolution

1. 서 론

화석 연료의 사용량이 급격히 증가함에 따라 자원 고갈, 지구 온난화, 대기 오염 및 심각한 환경 파괴 등 다양한 문제가 발생한다. 따라서 차세대 대체 에너지원을 찾아야 하며, 이는 현시대의 인류가 반드시 해결해야 할 가장 큰 과제이다. 대체 에너지는 지속적이고, 재생 가능하며, 환경 오염을 일으키지 않고 산유국이 아닌 어느 나라에서나 생산되어야 한다. 그 중에서 수소 에너지는 국내에서도 주목받고 있으며 공기 중에서 깨끗하게 연소하여 환경친화적이다. 또한, 지역 편재적이지도 않아 앞서 언급된 차세대 에너지로 적합한 에너지이다.

지구상에서 가장 풍부하고 공해가 전혀 발생하지 않는 태양에너지로 물을 분해하는 방법은 가장 친환경적이고 경제적인 수소 생산법으로 평가되고 있다. 현재 주로 수소 생산에 사용되고 있는 개질 반응은 천연가스나 석유 등을 이용하므로 한계가 있지만 물은 풍부한 자원이다. 따라서 물분해를 통한 수소 생산이 장기적으로 보았을 때 가장 적합한 방법이라 할 수 있다.

광전기화학적(photoelectrochemical, PEC) 물분해는 반도체 광전극, 기준 전극, 상대 전극, 전해질로 구성된 전지 내에서 빛으로 광촉매 전극을 여기 시키고 생성된 전자-정공 쌍으로 물을 분해하는 방법이다. 띠 구부러짐 현상에 의해 전극 표면에 전위차가 생성되고, 이 전위차가 전자-정공의 재결합을 억제해 광효율이 증가한다. 또 각기 다른 전극에서 산화-환원 반응이 일어나므로 생성물을 분리하지 않아도 되고, 시스템이 단순하다. PEC 물분해는 1972년에 최초로 이산화 타이타늄(TiO_2) 전극에 UV를 조사하여 성공하였고, 이로 인해 광전기화학적 물분해에 많은 관심이 쏠렸다.[1-12] TiO_2는 높은 안정성과 뛰어난 촉매 활성 덕택에 아직도 가장 많이 쓰고 있는 광촉매이다. 그러나 밴드 갭이 3.2 eV 로 UV 400 nm 흡수대에 해당하므로 태양에너지 구동 PEC 전지에 적합하지 않다. 따라서 가시광선에 반응하는 안정적인 광촉매 소재를 찾기 위해 상당한 노력을 들여왔다.

실리콘(Si)은 지구에 풍부하게 존재하는 원소로 1.1 eV의 밴드 갭을 가져 태양광 흡수에 적합한 반도체로 태양전지로 가장 많이 사용되고 있다. Si 기반 PEC 전지를 이용한 태양광 흡수 물분해 연구는 2010년 이후부터 본격화되기 시작하였다.[7-25] 최근에는 광흡수 면적 및 촉매 활성을 극대화하기 위해 나노 구조를 도입하는 추세이다.[5,13-25] 특히 1 차원(1 dimensional) 나노 구조인 나노선(nanowires, NW)은 전자 이동 경로와 같은 차원을 갖고 있으므로 수직 배향된 NW 어레이는 전자 전달 계면 면적이 넓은데다 강한 광포획 효과를 보여준다. 또한 표면에서의 나노결정 성장 및 집합을 위한 균일하고 정렬한 구조의 플랫폼으로 적합하다. 이러한 특성들로 인해 Si NW 어레이는 우수한 광전극 소재로 개발되고 있다. 특히 p형 실리콘의 밴드 갭과 전도대 위치는 수소 발생 반응(hydrogen evolution reaction, HER)에 적합하다. 그러나 Si는 물분해 촉매 특성이 없기 때문에 전해질에서 쉽게 산화되는 문제로 안정성이 떨어진다. 따라서 반드시 물분해 촉매를 결합시켜야 PEC 전지 효율을 얻을 수 있다. 광전압을 높이고 과전압을 낮추는 HER 촉매 개발로 광환원 전극의 성능을 개선하려는 치열한 연구가 이루어지고 있다. 현재까지 백금이 가장 우수한 HER 촉매이지만 희소성과 높은 가격이 상용화에 걸림돌이 되고 있다. 따라서 이를 지구상에 풍부한 소재로 대체하는 연구가 활발히 진행되고 있다.

최근에 2차원 층상 물질인 전이금속 디칼코제나이드(transition metal dichalcogenide, TMD) 나노시트(nanosheet, NS)가 백금을 대체할 유력한 후보로 떠오르고 있다. TMD는 지구 매장량이 풍부한 주기율표의 16족 칼코젠 원소와 4-6족의 금속 양이온이 MX_2의 화

학식으로 결합한 반도체 물질이다. 대표적인 예는 이황화 몰리브덴(MoS_2)이며 이들 나노시트는 광학적, 전기적 특성이 뛰어나며 산성 환경에서 안정성이 뛰어나고 촉매 활성이 매우 우수하다. 따라서 Si-TMD 전극을 이용한 PEC 연구가 전 세계적으로 활발히 진행중이다.[6,18,26-40]

본 연구에서는 대표적 TMD 물질인 이황화 몰리브덴(MoS_2), 이셀렌화 몰리브덴($MoSe_2$), 이황화 텅스텐(WS_2), 이셀렌화 텅스텐(WSe_2), 나노시트(nanosheets, NS)를 Si NW 전극의 수소 발생 촉매로 합성할 방법을 개발하였다. 네 종류의 TMD NS를 동일한 방법으로 합성할 수 있고, 준비과정이 간단하며 재현성이 뛰어나며 대량 생산을 가능하게 하는 효율적 방법을 개발하였다. 용액공정과 화학 기상 증착법(chemical vapor deposition, CVD)을 결합해 TMD NS를 균일한 형태로 대면적 Si 나노선 표면에 합성하였다. p형 Si-TMD NW 어레이 광전극으로 구성된 광화학전지는 0.5 M H_2SO_4 전해질에서 개시 전위 약 0.2 V를 가지며 0 V (vs. RHE)에서 20 mA cm^{-2}의 이상의 광전류를 보여주었다. 본 연구결과는 TMD를 이용한 PEC 개발에 크게 기여할 것으로 예상한다.

2. 실험방법

2.1 시약

$MoCl_5$ (molybdenum (V) pentachloride, 순도: 99.99%), WCl_6 (tungsten (VI) hexachloride, 순도: > 99.9%), 황(S, 순도: 99.99%), 셀레늄(Se, 순도: 99.99%)은 Sigma-Aldrich 사에서 구매하여 사용하였고, 추가 정제 없이 사용하였다.

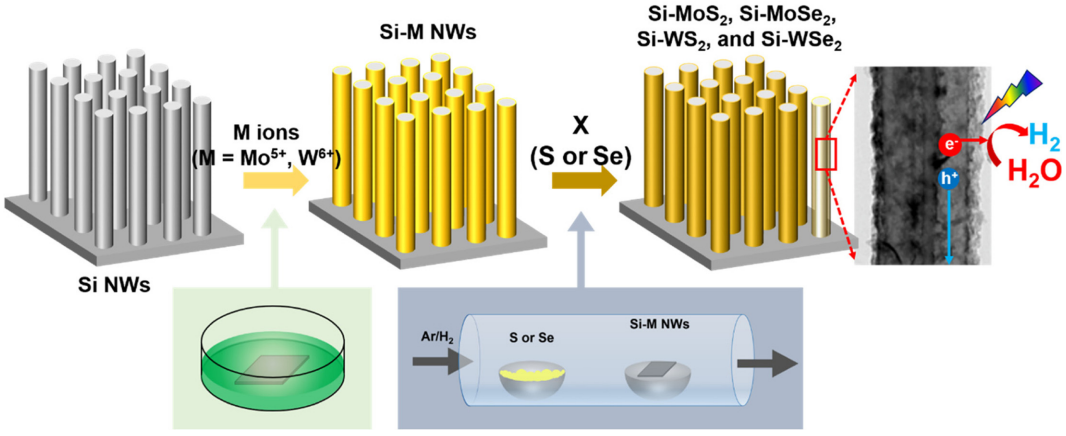
2.2. 합성

2.2.1 Si NW 어레이 합성

붕소(R = 1 – 10 Ω cm) 도핑한 p형(100) Si 기판을 사용하였다. 기판의 뒷면에는 알루미늄(aluminum, Al) 층을 300 nm 두께로 증착 하였다. 크기 1 × 1 cm^2 면적의 기판 조각을 증류수(deionized water, DI water), 아세톤(acetone), 에탄올(ethanol) 순서로 담가 10분씩 초음파기로 세척하였다. 5 mM 질산($AgNO_3$)은, 4.8 M 불화수소(HF) 혼합용액 200 mL에 Si 기판을 4분간 담갔다. 다음으로 증류수로 생성된 과량의 은(Ag) 나노 입자를 씻어주고 200 mL의 4.8 M HF, 0.4 M 과산화수소(H_2O_2) 혼합 용액에 10 분간 담가 식각(etching) 하였다. 마지막으로 진한 질산(HNO_3)과 물을 1:1로 묽힌 HNO_3 용액 30 mL에 3 분간 담가 Ag 나노 입자를 제거하였다. 식각을 마친 Si 기판을 증류수로 세척하였다.

2.2.2 Si NW 표면 TMD 합성

Si 표면에 MoS_2 NS 합성은 다음과 같이 진행하였다. 0.4 M $MoCl_5$을 에탄올에 녹인 용액에 Si 나노선 기판을 10 분간 담가 Mo^{5+} 이온을 Si 나노선 표면에 흡착시킨다. Si 기판을 화학 기상 증착기 석영 튜브(quartz tube) 안에 놓고 3 cm 떨어진 곳에 200 mg의 S 파우더를 놓았다. 아르곤 (Ar) 가스는 반응 시간 내내 100 sccm (mL min^{-1})의 속도로 흘렀다. S 파우더의 온도는 200°C로, 기판 온도는 400-450°C로 30 분간 반응시켰다. $MoSe_2$ NS 합성에서는 S 대신 Se 파우더 200 mg를 사용하였고 아르곤 100 sccm에 수소(H_2) 가스 20 sccm를 추가로 사용하였다. Se 파우더의 온도는 300°C로 기판 온도는 400-450°C로 유지시



Scheme 1. Schematic diagram for the Si-TMD synthesized by two steps: metal ion coating and chemical vapor deposition.

켰다. WS_2, WSe_2 NS를 합성하기 위해 0.4 M WCl_6 에탄올 용액에 Si 나노선 기판을 10 분간 담갔다. 다음 단계인 CVD 반응은 각각 MoS_2, $MoSe_2$과 동일한 조건으로 유지하였다.

합성 과정을 Scheme 1에 도시하였다. Si 기판이 에탄올 용액에 담겨 있는 동안 금속 이온이 비정질 형태로 용해되어 Si NW 표면에 코팅된다. S 혹은 Se 파우더가 기화되어 Si NW의 금속 이온과 반응한다. 이때 반응 온도와 시간을 충분히 주어 화학적 결합이 이루어지고 그 결과 나노선 표면에서 TMD NS가 합성된다.

2.3. 물성 분석

주사전자현미경(scanning electron microscopy, SEM, Hitachi S-4700), 전계 방사형 투과전자현미경(field-emission transmission electron microscopy, FETEM, FEI TECNAI G2, 200 kV), 초고전압 투과전자현미경(high-voltage transmission electron microscopy, Jeol JEM ARM 1300S, 1.25 MV), 에너지분산형 X-선 형광분광계(energy-dispersive X-ray fluorescence spectroscopy, EDX)를 사용하였다. X-선 회절 분석법(High-resolution X-ray diffraction, XRD) 패턴은 포항 방사광가속기(Pohang light source, PLS) 9B와 3D 빔라인 단색 방사선 (λ = 1.54595 Å)으로 얻었다. XRD 패턴은 Rigaku D/MAX-2500 V/PC의 Cu Kα 방사선 (λ = 1.54056 Å)으로도 측정하였다. X-선 광전자 분광법 패턴은 PLS의 10A2 빔라인으로 측정하였으며 광전자 에너지는 600 eV였다.

2.4. 수전해 PEC 전지 효율 측정

Si 기판 뒷면에 은 페이스트(silver paste, 저항 = < 50 μW·cm, Dotite D-500, Fujikura Kasei Co.)로 구리(copper, Cu) 와이어(직경 = 1 mm) 를 붙인 후 다시 에폭시(Hysol 1C, Loctite) 접착제를 겉면에 발라주었다. 앞면의 노출된 면적 넓이는 약 0.64 cm^2 였다. PEC 전지는 3전극 시스템으로 전기화학 분석기를 (CompactStat, Ivium Technologies) 측정에 사용하였다. 450 W Xe lamp (EUROSEP Instruments)가 AM1.5G filter와 함께 쓰였으며 빛의 세기는 실리콘 태양전지(Abet Technologies, Model 15150 Reference Cell)를 이용해 100 mW cm^{-2}로 보정하였다. Si NW 전극은 광음극으로 쓰였으며 전해질은 0.5 M H_2SO_4 (pH 0) 였다. 포화 칼로멜 전극이(saturated calomel electrode, SCE, saturated KCl, Basi Model RE-2BP) 기준 전극으로, 백금 와이어가 (0.5 mm dia., Pine Instrument) 상대 전극으로 쓰였다. 전위는 가역 수소 전극(reversible hydrogen electrode, RHE)을 참조하였다. SCE 전극에서 측정된 준위는 (E) 다음과 같은 식을 거쳐 V vs. RHE로 계산했다. E (V vs. RHE) = E (V vs. SCE) + E_{SCE} (= 0.241 V) + 0.0592 pH = E (V vs. SCE) + 0.241 V.

PEC 전지에서의 수소(H_2)와 산소(O_2) 가스 발생량은 가스 크로마토그래피로(GC, Young Lin ACME 6100) 관찰하였다. 전해질은 헬륨으로(≥ 99.999%) 퍼지 했다. 주기적 방전 검출기와(pulsed discharge detector, PDD, VICI, Valco Instruments Co., Inc.) GC 관을(column, SUPELCO Molecular Sieve 13X) 함께 사용했다. H_2의 양은 H_2/He and O_2/H로 보정하였다. 패러데이 효율은(Faradaic efficiency, FE) 수소 생성에서 계산식 $FE = 2 \times N_{H2} \times 96485 \div Q$ 으로 계산하였다. N_{H2}는 몰 단위로 나타내는 H_2의 발생량, Q는 쿨롱 단위로 나타내는 생성된 전하량(= 광전류 × 시간) 이다.

2.5. 전기화학 임피던스 분광법(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) 및 Mott-Schottky (MS) plot 측정

Si 기반 PEC 전지에서의 EIS 측정은 AM1.5 100 mW cm^{-2} 하에 이루어졌다. 인가된 교류전압은 20 mV로 주파수 범위는 1 MHz-0.1 Hz였다. MS plot은 빛 없이 0.5, 1, 2 kHz에서 얻어졌다. 여기서 얻어진 데이터는 공식 $C^{-2} = 2(\varepsilon\varepsilon_0 A^2 e N_D)^{-1}(E - E_{fb} - ek_BT)$을 이용해 분석했다. C는 계면 전기 용량, A는 실질적인 거칠기 인자 (혹은 계면 넓이), ε는 시료의 유전 상수, ε_0는 자유 공간의 유전율 (8.85×10^{-12} J^{-1} C^2 m^{-1}), e는 전자의 전하량 (1.6×10^{-19} C), N_D는 운반자의 개수, E는 인가 전압 (V vs. RHE), E_{fb}는 평탄대 전위, k_B는 볼츠만 상수(1.38×10^{-23} J K^{-1}), T는 절대온도(K) 이다.

3. 실험 결과 및 고찰

Fig. 1(a)은 Si NW기판을 기울인 각도로 얻은 SEM 이미지이다. 식각이 끝난 후 나노선이 균일하게 생성되었음을 보여준다. Fig. 1(b)은 Si NW기판의 측면을 보여준다. 5 mm 길이의 나노선이 Si 기판에 수직한 방향으로 식각 되었음을 알 수 있다. Fig. 1(c)에서는 Si NWs 위에 각각 MoS_2, $MoSe_2$, WS_2, WSe_2 NS가 합성된 것을 볼 수 있다. MoS_2와 $MoSe_2$ NS는Si NW표면에 매끈하게 고르게 합성됐지만, WS_2와 WSe_2 NS는 상대적으로 거칠고 울퉁불퉁하게 합성되었다. Fig. 1(d)의 고분해능 투과전자현미경(HRTEM) 이미지에 따르면, MoS_2 NS가 20 nm 두

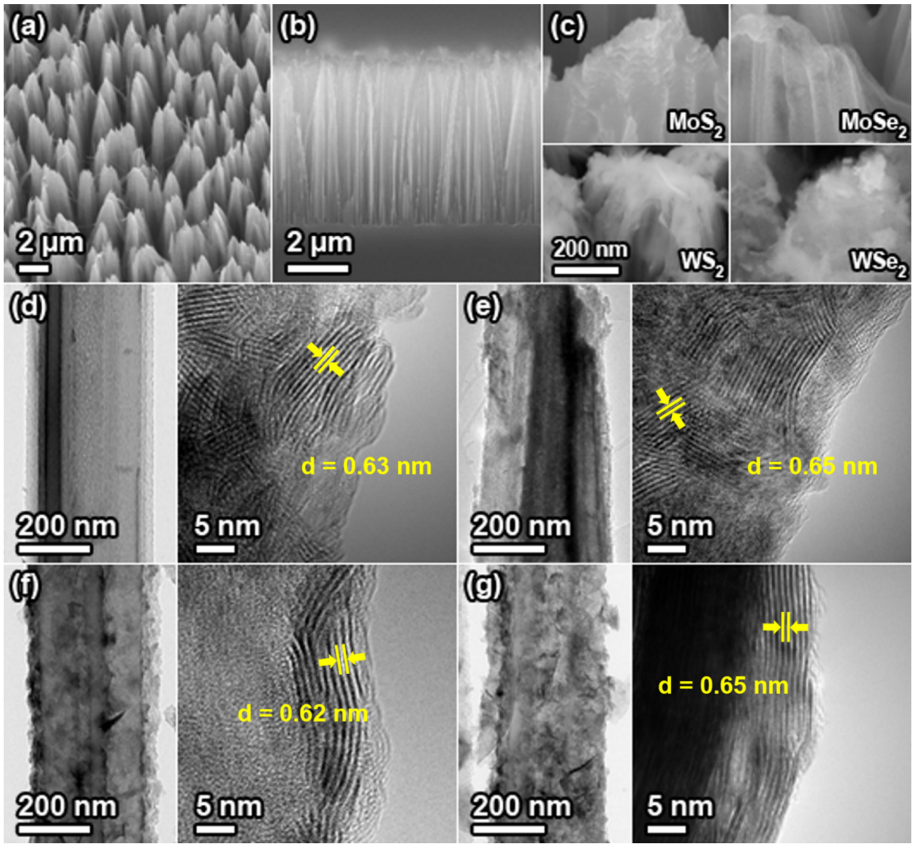


Fig. 1. SEM images of Si NWs deposited homogeneously with the TMD NS; (a) titled and (b) perpendicular direction. (c) SEM images of the top part of Si NW, showing the deposition of TMD NSs. Lattice-resolved TEM images of (d) MoS_2, (e) Si-$MoSe_2$, (f) Si-WS_2, and (g) Si-WSe_2. The distance between the adjacent (002) planes (d_{002}) is 6.1, 6.5, 6.2, and 0.65 Å, for MoS_2, $MoSe_2$, WS_2, and WSe_2, respectively.

께로 Si NW를 매끈하고 고르게 감싼 것을 알 수 있다. MoS_2 NS는 육방정계 상이며, 층간 거리는 0.63 nm이다. 기준값(JCPDS No. 87-2416, d_{002} = 6.1450 Å) 보다 약간 더 크다. 이에 대한 설명은 나중에 XRD 데이터로 설명할 예정이다. Fig. 1(e)은 $MoSe_2$ NS의 TEM 이미지이다. SEM에서 나타난 것처럼 매끈한 표면을 볼 수 있으며, 20 nm 두께를 가지며 (002) 면인 층 간 거리는 0.65 nm로 기준값(JCPDS No. 29-0914, d_{002} = 6.4600 Å)과 일치한다. Fig. 1(f)는 Si-WS_2 NS 의 HRTEM 이미지로 표면 차이가 더 잘 드러낸다. 앞서 밝힌 MoS_2와는 대조적으로 조각 형태를 띠고 있다. (002) 층간 거리는 0.62 nm로 기준값(JCPDS No. 08-0237, d_{002} = 6.1800 Å)과 일치한다. 마지막으로, Fig. 1(g)은 WSe_2 NS이다. WS_2 샘플과 마찬가지로 조각 형태로 Si NW 표면에 붙어 있다. 층간 거리는 0.65 nm이며 역시 기준값 (JCPDS No. 29-0914, d_{002} = 6.4962 Å)과 일치한다.

MoS_2, $MoSe_2$, WS_2, WSe_2 NS가 Si NWs 위에 합성된 샘플은 앞으로 각각 Si-MoS_2, Si-$MoSe_2$, Si-WS_2, Si-WSe_2로 표기한다. Fig. 2는 고각 환형 암시야(High Angle Annular Dark Field, HADDF) scanning TEM (STEM) 이미지와 Si K-shell, Mo L-shell(또는 W L-shell), S K-shell(또는 Se L-shell), O K-shell의 EDX 원소분포 지도 및 EDX 스펙트럼이다. NW 전체와 NS 가장자리 부분을 확대한 영역에 대해 데이터를 얻었다.

Fig. 2(a)는 Si-MoS_2에 대한 것으로 Si, O성분 NW 코어에, Mo/S성분은 NS쉘 영역에만 분포하며 Mo : S = 1 : 2임을 보여준다. Fig. 2(b)는 Si-$MoSe_2$에 대한 것으로 Si, O성분 NW 코어에, Mo와 Se 성분이 1 : 2 비로 NW 표면에만 분포함을 보여준다. Fig.

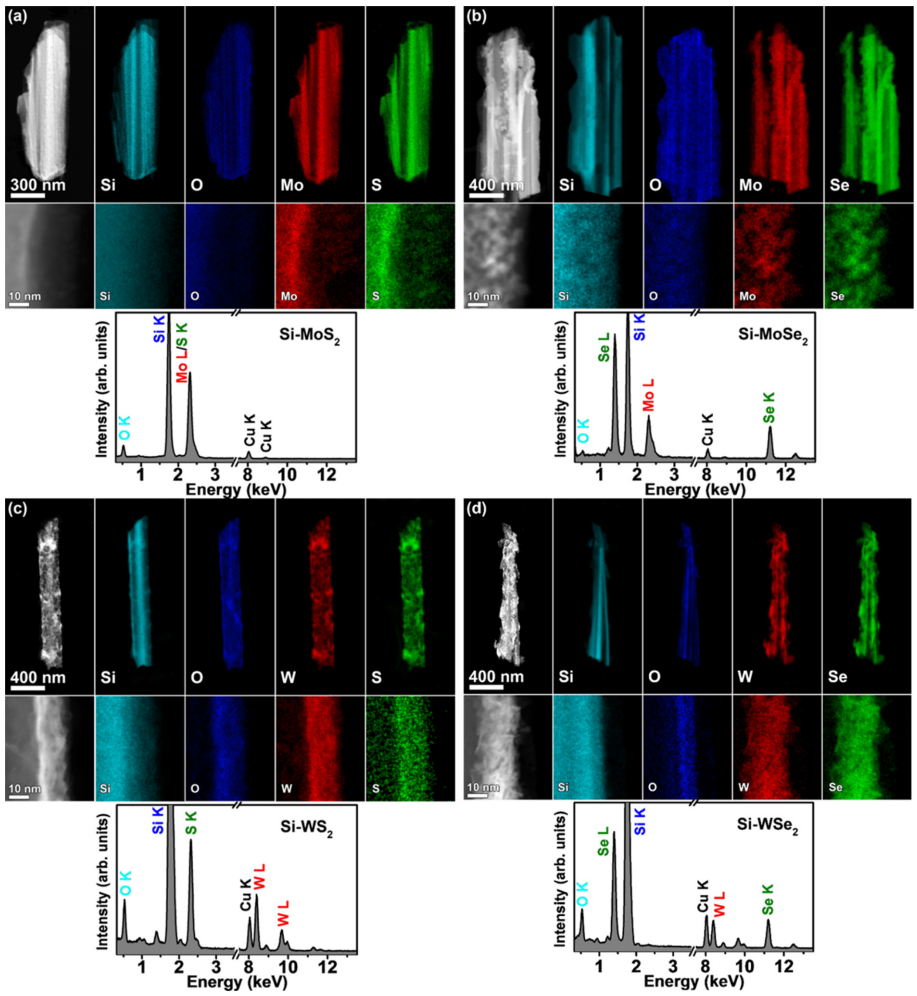


Fig. 2. HAADF STEM image, EDX elemental mapping of Si, O, Mo (or W), and S (or Se) elements, and corresponding EDX spectrum for (a) Si-MoS_2, (b) Si-$MoSe_2$, (c) Si-WS_2, and (d) Si-WSe_2. Two sets of EDX elemental mapping correspond to the whole NW (top) and the magnified region for the Si-TMD interface (bottom).

2(c)는 Si-WS_2에 대한 것으로 Si, O성분 NW 코어에, W/S성분은 NS쉘 영역에만 분포하며 W : S = 1 : 2임을 보여준다. Fig. 2(d)는 Si-$MoSe_2$에 대한 것으로 Si, O성분 NW 코어에 분포하며, W : Se = 1 : 2 비로 표면 영역에만 분포함을 보여준다.

HRTEM 이미지에서 볼 수 있듯이 MoS_2, $MoSe_2$ NS는 Si NW 표면에 균일하게 매끈한 층으로 덮여 있으나, WS_2, WSe_2 NS는 불균일하게 조각 형태로 덮여 있음을 알 수 있다. EDX 스펙트럼은 네 가지 TMD 물질 모두 전이 금속 원소와 칼코젠 원소가 1 : 2의 비율로 이루어짐을 확인시켰다. 주목할 것은 Si-WS_2, Si-WSe는 O성분이 Si-MoS_2, Si-$MoSe_2$보다 상대적으로 더 많음을 보여준다. 이는 WS_2, WSe_2 나노시트가 표면에 균일하게 감싸지 못하면서 합성되면서 Si NW 표면이 노출되어 산화가 더 되어있는 것으로 해석할 수 있다.

Si-MoS_2, Si-$MoSe_2$, Si-WS_2, Si-WSe_2는 각각 450, 400, 500, 그리고 400°C에서 성장하였다. Fig. 3의 XRD 패턴을 통해 네 샘플의 상을 확인했다. 모든 TMD가 벌크상태의 기준값 피크와 거의 일치하므로 육방정계 (hexagonal) 상으로 이루어져 있음을 결론내렸다. 사용한 벌크상태 기준값은 다음과 같다: MoS_2 (JCPDS No. 87-2416, $P6_3/mmc$, a = 3.160 Å, c = 12.290 Å), $MoSe_2$ (JCPDS No. 29-0914, $P6_3$/

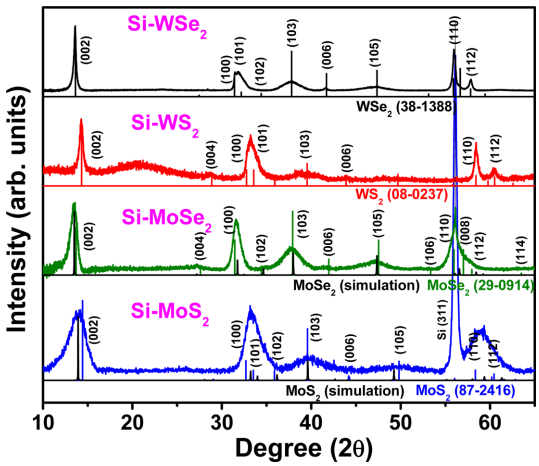


Fig. 3. XRD pattern of Si-MoS_2, Si-$MoSe_2$, Si-WS_2, and Si-WSe_2. The peaks of the samples were referenced to those of hexagonal phase MoS_2 (JCPDS No. 87-2416, $P6_3/mmc$, a = 3.160 Å, c = 12.290 Å), MoS_2 (a = 3.11 Å, c = 12.7 Å), $MoSe_2$ (JCPDS No. 29-0914, $P6_3/mmc$, a = 3.287 Å, c = 12.925 Å), MoS_2 (a = 3.25 Å, c = 13.1 Å), WS_2 (JCPDS No. 08-0237, $P6_3/mmc$, a = 3.154 Å, c = 12.362 Å). WSe_2 (JCPDS No. 29-0914, $P6_3/mmc$, a = 3.285 Å, c = 12.982 Å). Si peaks are assigned using the cubic phase Si (JCPDS Card No. 80-0018, F43m, a = 5.392 Å).

mmc, a = 3.287 Å, c = 12.925 Å), WS_2 (JCPDS No. 08-0237, $P6_3/mmc$, a = 3.154 Å, c = 12.362 Å), WSe_2 (JCPDS No. 29-0914, $P6_3/mmc$, a = 3.285 Å, c = 12.982 Å). 56.1도의 피크는 Si (JCPDS No. 80-0018)의 (311) 면 피크이다.

피크위치를 자세히 보면 WS_2, WSe_2 경우는 벌크상태의 기준 값의 피크 위치와 잘 맞았으나, MoS_2, $MoSe_2$ 경우 기준 값의 피크 위치와 약간의 차이가 있다. (002) 피크 위치가 이론치보다 낮은 각도로 이동되었고 (100) 피크는 높은 각도로 이동되었다. 또한 (002) 피크 선 폭이 WS_2, WSe_2의 경우보다 넓다. MoS_2, $MoSe_2$ 격자상수는 VESTA 프로그램 (http://jp-minerals.org/vesta/en/)을 사용하여 XRD 패턴을 생성하여 데이터에 맞는 값을 얻었다. MoS_2 은 a = 3.11 Å, c = 12.7 Å이고 $MoSe_2$은 a = 3.25, c = 13.1 Å을 갖는다. MoS_2의 실험 값은 기준 값(a = 3.160 Å, c = 12.290 Å) 보다 a는 1.6% 작고 c는 3.3% 크다. $MoSe_2$의 a, c 실험 값은 기준 값(a = 3.287 Å, c = 12.925 Å) 보다 각각 1.1% 작고 1.35% 크다. c 값이 늘어나면 인장(tensile) 스트레인이 생기면 a 값은 압축 (compressive) 스트레인으로 줄어들게 된다. 이러한 MoS_2의XRD 패턴은 본 연구진이 발표한 논문에서도 보여주고 있다.[41]

XRD 패턴 결과를 설명하기 위해 Franchini 그룹이 발표한 층 간의 결합에너지 계산 값을 비교해 보았다.[42] 두 층간 반데르발스(van der Waals) 결합에너지 계산 값은 MoS_2, $MoSe_2$, WS_2, WSe_2 각각 18.78, 18.88, 19.26, 19.28 meV $Å^{-2}$로 얻었다. $MoS_2 < MoSe_2 < WS_2 \approx WSe_2$ 순서로 증가한다. 두 층간 결합에너지가 높을수록 층사이가 강하게 결합되어 층간 거리가 일정한 결정성이 뛰어난 나노시트가 만들어 질 수 있다. WS_2, WSe_2는 층사이 강한 결합력으로 성장되어 조각 형태를 이루어 Si NW 표면을 둘러 싸지를 못할 것이다. 반면에 MoS_2, $MoSe_2$는 상대적으로 층간 결합력이 약하여 층간 일정한 거리를 이루지 못하면서 실리콘 표면을 싸면서 층간 거리(d_{002}) 가 더 늘어날 수 있을 것이다. 또한 MoS_2는 $MoSe_2$ 보다 층간 결합력이 약하여 층간 거리(d_{002}) 가 더 늘어날 수 있다. 따라서 격자상수의 벌크 상태 기준 값과의 차이와 형태 차이를 연관시켜 설명해볼 수 있다. 또 하나의 모델은 나노시트가 플렉서블 하면 Si NW 표면을 잘 쌀 수 있을 것으로 예상되어 Young's modulus를 비교해 보았다. MoS_2, WS_2 두 층에 대한 계산 값은 각각 123.5, 140.7 $N \times m^{-1}$로 WS_2이 더 크다.[43] 따라서 유연성의 차이로 형태가 달라지는 것을 설명될 수 있다. 물론 좀 더 정확한 이유는 앞으로 연구를 해야 할 것이다.

Si-MoS_2, Si-$MoSe_2$, Si-WS_2, Si-WSe_2의 XPS를 측정하였다. Fig. 4(a)는 Si-MoS_2, Si-$MoSe_2$의fine-scan Mo 3d 피크이다. Si-MoS_2의 경우 $3d_{5/2}$, $3d_{3/2}$ 피크는 각각 229.3, 232.4 eV에 나타났으며 Mo 원소 위치인 $3d_{5/2}$ 228.0 eV에 대해 1.3 eV blueshift 되어 있는데 이는 양이온 상태로 있음을 보여준다. Si-$MoSe_2$는 $3d_{5/2}$, $3d_{3/2}$피크 위치는 229.1, 232.1 eV이며, Mo 원소보다 1.1 eV blueshift 되어있어 Si-MoS_2보다 적게 이동하였다. 피크는 이론치인 3.13 eV와 동일하게 3.1 eV 떨어져 있음을 알 수 있다. Si-$MoSe_2$의 경우 $3d_{5/2}$, $3d_{3/2}$사이 230.4 eV 위치에 Se 3s가 있다. 피크 fitting은 Voigt 함수를 사용하였다. Fig. 4(b)는 Si-WS_2와 Si-WSe_2의 W 4f피크이다. Si-WS_2에서 $4f_{7/2}$, $4f_{5/2}$피크 위치는 32.7, 34.8 eV로 W 원소위치인$4f_{7/2}$ 31.4 eV에 대해 1.3 eV blueshift 되어있는데 이는 양이온 상태로 있음을 보여준다. Si-WSe_2는 $3d_{5/2}$, $3d_{3/2}$ 피크 위치는 32.5, 34.7 eV이며, W 원소보다 1.1 eV blueshift 되어있어 Si-WS_2보다 적게 이동하였다. 두 피크는 이론치인 2.18 eV과 일치하게 2.1 eV 떨어져 있음을 알 수 있다. Si-WS_2와 Si-WSe_2의 38.3, 38.1 eV 피크는 W $5p_{3/2}$이며 W 원소위치인 37 eV에 대해 각각 1.3, 1.1 eV blueshift 되어있다. 이들 이동 값은 $3d_{5/2}$, $3d_{3/2}$과 일치한다. 36.0 eV 피크는W-O에

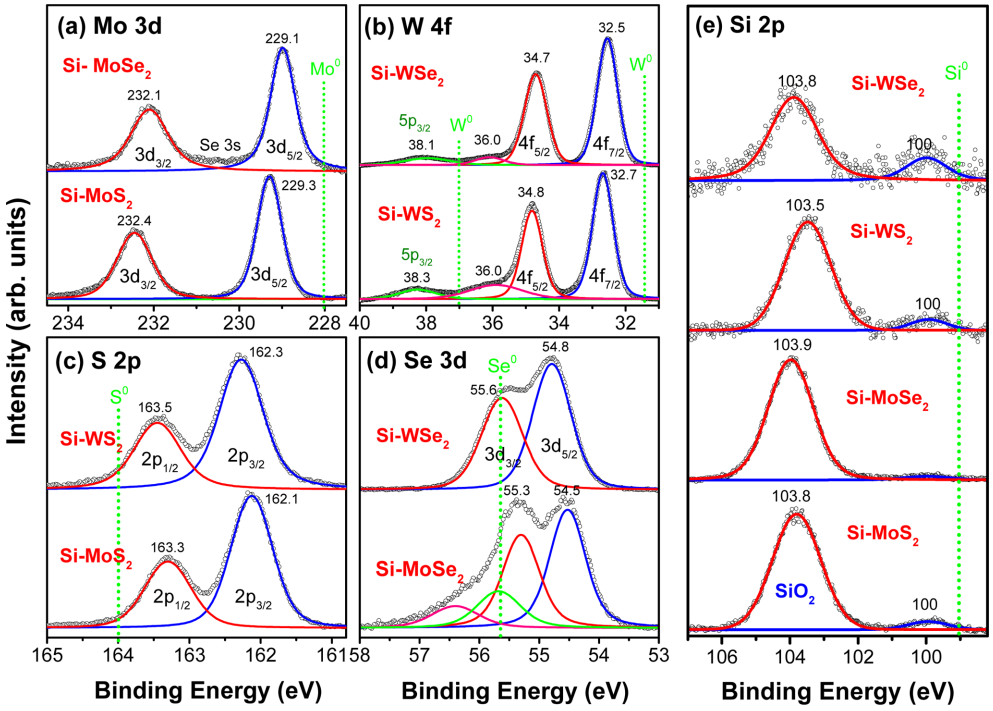


Fig. 4. Fine-scanned XPS data of (a) Mo 3*d*, (b) W 4*f*, (c) S 2*p*, (d) Se 3*d*, and (e) Si 2*p* peaks or Si-MoS_2, Si-$MoSe_2$, Si-WS_2, and Si-WSe_2. The data points (open circles) are fitted by Voigt functions. The position of the metal phase peak (Mo^0, W^0, S^0, Se^0, and Si^0) is marked by a vertical dotted line to delineate the blueshift or redshift.

기인한 것으로 해석된다. 양이온의 XPS 피크 분석에서 Se이 S 보다 피크를 redshift 시키는 특성이 공통적으로 보인다. 따라서 Se이TMD를 좀 더 금속성으로 만들어 전도성을 증가시킬 것으로 예상된다. 또한 W이 산화된 상태가 존재하는 반면에 Mo는 그렇지 않음을 알 수 있었다.

Si-MoS_2 및 Si-WS_2의 S 2p 피크는 Fig. 4(c)에서 확인할 수 있다. Si-MoS_2는 $2p_{3/2}$, $2p_{1/2}$ 피크 위치는 162.1, 163.3 eV이며, S 원소 $2p_{3/2}$ 피크 위치 164.0 eV보다 1.9 eV redshift 되어있어 음이온 상태임을 보여준다. Si-WS_2의 $2p_{3/2}$, $2p_{1/2}$피크 위치는 162.3, 163.5 eV이며, S원소보다 1.7 eV redshift 되어있어 Si-MoS_2보다 적게 이동하였다. 피크는 이론치인 1.18 eV와 동일하게 1.2 eV 떨어져 있음을 알 수 있다. Fig. 4(d)는 Si-$MoSe_2$ 및 Si-WSe_2의 Se 3d 피크이다. 먼저 Si-WSe_2의 $3d_{5/2}$, $3d_{3/2}$ 피크는 각각 54.8, 55.6 eV에 나타났으며 Se 원소의 $3d_{5/2}$ 피크 위치인 55.6 eV보다 0.8 eV redshift 되어있다. 두 피크는 이론치인 0.86 eV와 동일하게 0.8 eV 떨어져 있음을 알 수 있다. Si-$MoSe_2$의 피크는 4개로 분리하였다. $3d_{5/2}$, $3d_{3/2}$ 피크는 각각 54.5, 55.3 eV에 나타났으며, Se 원소 위치보다 1.1 eV redshift 되어있다. 다른 두 피크 위치는 각각 55.7, 56.4 eV이며 이는 Se 원소 위치와 동일하다. 음이온의 XPS 피크 분석으로부터 Mo이 W보다 피크를 redshift 시키는 특성을 공통적으로 볼 수 있다. 이로부터 Mo이 TMD를 더 금속성으로 만들어 전도성을 증가시킬 것으로 예상된다. 따라서 가장 금속성이 클 것으로 예상되는 물질은 $MoSe_2$이나 Se 원소가 불순물로 있어 금속성의 장점이 감소될 수 있다.

Fig. 4(e)는 네 샘플의 Si 2p이다. Si 원소 위치인 99.3 eV에 대해 0.7 eV blueshift 된 위치의 100 eV 피크는 Si NW에 기인한다. 이동한 이유는 B 도핑에 의한 것으로 해석된다. 103 eV 피크는 SiO_2 피크이다. EDX 데이터에서 보이는 O 원소가 SiO_2에서 나왔음을 알 수 있다. XPS 분석 결과 Si NWs 표면에 네 종류의 TMD NS가 성공적으로 합성된 것을 확인했다.

다음으로 이들 전극을 이용한 PEC 전지의 물분해 HER 활성을 조사하기 위해 선형 주사 전위법(Linear sweep voltammetry, LSV)을 측정하였다. 3 전극 PEC 전지에서 샘플들을 작업 전극으로 사용하였다. 주사 속도는 20 mV s^{-1}였으며 전해질은 H_2 saturated 된 0.5 M H_2SO_4 (pH 0) 였다. 태양광 조사(AM1.5G,

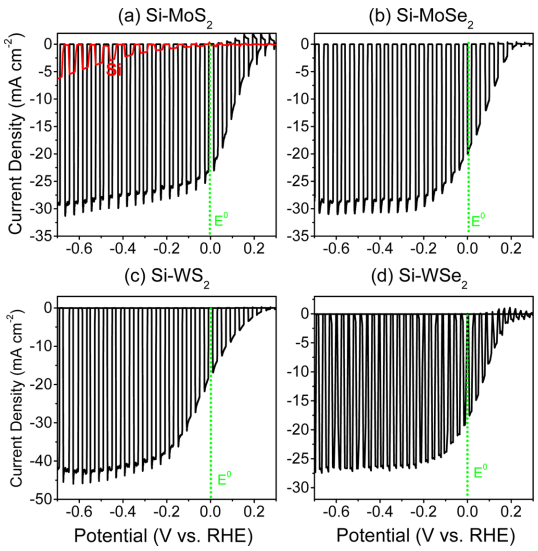


Fig. 5. Current density (mA cm^{-2}) vs. potential (V vs. RHE) for (a) Si and Si-MoS_2, (b) Si-$MoSe_2$, (c) Si-WS_2, and (d) Si-WSe_2 photocathodes, measured in 0.5 M H_2SO_4 (pH 0) under AM1.5G irradiation (100 mW cm^{-2}) and with on/off cycles. The scan rate is 20 mV s^{-1}. E^0 represents the 0 V vs. RHE.

100 mW cm^{-2}) 하에서 측정이 이루어졌다. 빛의 on/off 조사 간격은 2초였다. Fig. 5(a)는 Si-MoS_2의 전류 밀도(mA cm^{-2}) 대 인가 전압(V vs RHE)의 LSV 데이터이다. TMD없는 Si NWs의 개시 전위는 약 0 V였다. Si-MoS_2에서는 개시 전위가 양의 방향으로 움직여 0.27 V였으며 0 V (vs. RHE)에서 전류 밀도(J_{SC}: short circuit current)는 23 mA cm^{-2}였다. Si-$MoSe_2$의 개시 전위(V_{OC}: open circuit voltage)는 0.22 V이며 J_{sc} = 19 mA cm^{-2}를 기록했다(Fig. 5(b)). Si-WS_2의 V_{OC}는 0.29 V, J_{SC}는 18 mA cm^{-2}을 보였다(Fig. 5(c)). Fig. 5(d)에서 Si-WSe_2의 V_{OC}는 0.18 V였으며 J_{SC}는 18 mA cm^{-2}를 기록했다. 평균적으로 V_{OC}는 0.24 V, J_{SC}는 20 mA cm^{-2}를 얻을 수 있었다. 인가전압 -0.4 ~ -0.6 V에서 대부분 최대 전류값이 나타났으며 Si-MoS_2, Si-$MoSe_2$, Si-WS_2, Si-WS_2는 각각 30, 28, 43, 27 mA cm^{-2}를 얻을 수 있었다. 다른 연구자들이 발표한 SiTMD의 PEC 성능을 해 보면, 본 연구결과는 거의 최고치에 가깝다는 것을 알 수 있다. 본 연구결과는 거의 최고치에 가깝다는 것을 알 수 있다.

전극의 전하 전달 저항(charge transfer resistance, R_{ct}) electrochemical impedance spectroscopy (EIS)을 측정하여 얻었다. AM1.5 조건으로 Si-MoS_2, Si-$MoSe_2$, Si-WS_2, Si-WSe_2의 R_{ct}는 각각 172, 112, 109, 204 Ω로 거의 비슷한 값을 보여주었다. Supplementary Information에 Table S2에 fitting 값을 정리하였다. 0.5, 1, 2 kHz 주파수를 사용하여 측정한 Mott Schottky (MS) 그래프이며 이로부터 flat band potential (E_{fb})를 얻을 수 있었다. 네 전극 다 0.17-0.26 V 사이의 값을 가지며 평균적으로 0.23 V이며 이는 PEC 개시 전위와 비슷하여 전기화학적 반응의 개시 전압이 PEC 개시전압을 결정함을 알 수 있었다(그래프 생략).

Fig. 6(a)은 0.1 V (vs RHE)에서 측정한 Si-MoS_2, Si-$MoSe_2$의 180 분(3 시간) 동안의 시간 대 전류 그래프이다. Si-MoS_2의 전류 밀도는 8.8 mA cm^{-2}에서 7.9 mA cm^{-2}로 3 시간 동안 11% 감소했다. Si-$MoSe_2$는 약 9 mA cm^{-2}를 유지하였으며 0.15% 감소했다. H_2와 O_2 가스 발생량을 μmol로 나타냈고 패러데이 효율(FE)은 다음 공식으로 계산하였다. $FE = 2 \times N_{H2} \times 96485 \div Q$, N_{H2}는 mol로 나타내는 수소 발생량, Q는 생성된 전하의 총량을 쿨롱으로 나타낸다. 30분 간격으로 측정하였다. 그래프의 노이즈는 수소 방울로 인한 것이다. Fig. 6(b)은 Si-MoS_2의 물분해 가스 발생량으로써 FE는 수소(H_2), 산소(O_2)가 각각 평균 83%, 75%로 나왔다. 직선은 FE는 100% 일 때 예상되는 가스 발생량이다. Fig. 6(c)은 Si-$MoSe_2$ 데이터이며 H_2와 O_2의 평균 FE는 각각 88%, 87%였다.

Fig. 6(d)은 0.1 V (vs RHE)에서 측정한 Si-WS_2, Si-WSe_2의 시간 대 전류 그래프이다. Si-WS_2는 전류 밀도가 처음에 9.0 mA cm^{-2}였으나 3시간 후 24% 감소하였다. Si-WSe_2 역시 8.7 mA cm^{-2}에서 24% 감소하였다. Fig. 6(e)은 Si-WS_2의 물분해 H_2, O_2 발생량으로써 F는 H_2, O_2가 각각 평균 86%, 85%가 나왔다. Fig. 6(f)는 Si-WSe_2의 데이터로써 FE는 H_2, O_2가 각각 평균 88%, 77%를 기록했다. 이들 데이터를 Table 1에 정리하였다.

태양광 흡수 물분해 PEC의 성능을 측정해 본 결과 네 종류의 TMD가 모두 뛰어난 광전류를 보여주었다. Si-MoS_2, Si-$MoSe_2$는 3시간 동안 우수한 안정성을 보여주었으나 Si-WS_2, Si-WSe_2는 상대적으로 안정성이 낮음을 알 수 있었다.

반응 후의 전극의 결정 구조를 분석한 데이터를 Fig7, Fig.8에 추가하였다. Fig.7은 2시간 PEC 반응 후 전극의 XRD 패턴을 나타내며, TMD결정상은 그대로 유지됨을 확인하였고, Fig.8은 두시간 PEC 반응 후 Si 나노선의 HAADF STEM 이미지 및 EDX 데이터를 나타낸다. Si-MoS_2, Si-$MoSe_2$는 대부분 Si 나노선 표면에 TMD가 균일한 시트 형태로 씌워진 채로 유지됐다. 하지만 WS_2, WSe_2는 조각 형태인 결정 밀도가 감소한 것을 확인할 수 있다. 각각의 EDX 데

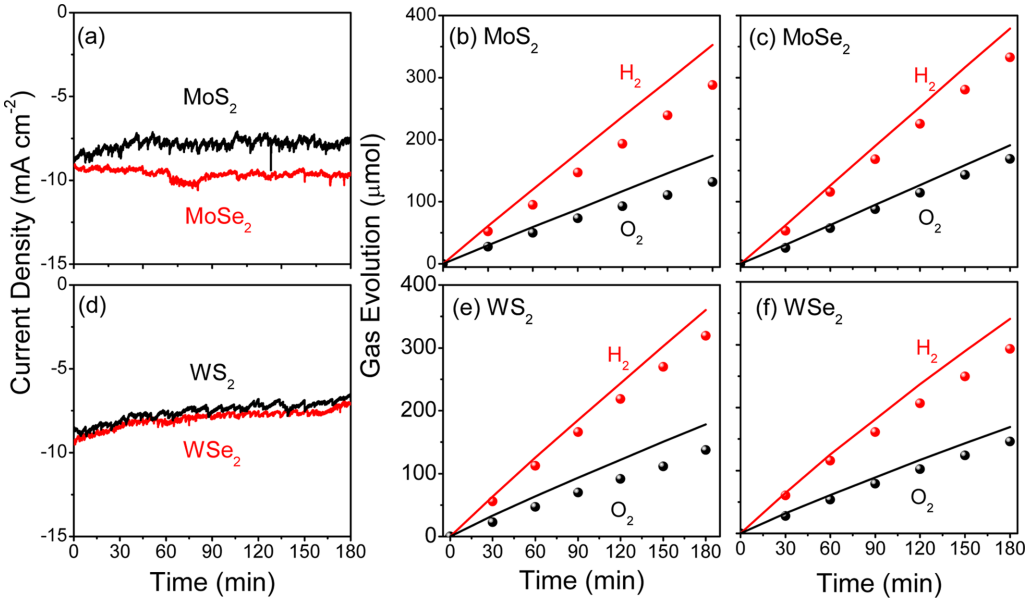


Fig. 6. (a) Chronoamperometric (CA) response of photocurrent for Si-MoS_2 and Si-$MoSe_2$, and their H_2 evolution vs. time (min) for (b) Si-MoS_2 and (c) Si-$MoSe_2$ photocathodes, measured in 0.5 M H_2SO_4 (pH 0) under AM1.5G irradiation (100 mW cm^{-2}). (d) CA response of photocurrent for Si-WS_2 and Si-WSe_2, and their H_2 evolution vs. time (min) for (e) Si-WS_2 and (f) Si-WSe_2 photocathodes. Applied potential of 0.1 V vs. RHE. The line represents the calculated H_2 evolution from current generation with FE = 100%.

Table 1. Summary of PEC performance of Si-MoS_2, Si-$MoSe_2$, Si-WS_2, Si-WSe_2.

Samples	PEC				R_{ct} (Ω)[e]	E_{fb} (V)[f]
	J_{SC} (mA/cm^2)[a]	V_{OC} (vs. RHE)[b]	Stability for 2h[c]	FE_{H2}[d]		
Si-MoS_2	23	0.27	89%	83%	172	0.17
Si-$MoSe_2$	19	0.22	99%	88%	112	0.24
Si-WS_2	18	0.27	76%	86%	109	0.25
Si-WSe_2	18	0.18	76%	88%	204	0.26

[a] J_{SC}: short circuit current (current density at 0 V vs. RHE); [b] V_{OC}: open circuit voltage; [c] stability of current density at 0.1 V vs. RHE; [d] average faradic efficiency for 2 h H_2 gas generation; [e] charge transfer resistance determined by Nyquist plots at 0 V (vs. RHE); [f] flat band potential determined by Mott-Schottky plots.

이터에서는 전이금속 원소 대 칼코젠 원소 비율이 여전히 1 : 2를 유지하는 것을 알 수 있다. 네 샘플 모두 O 성분이 반응 전 보다 증가하였다. 반응 전후의 전극의 결정 구조를 비교 분석한 결과 MoS_2, $MoSe_2$는 Si 나노선 표면을 균일한 시트 형태로 덮은 반면에, WS_2, WSe_2는 조각 형태로 붙어 Si 표면을 잘 보호하지 못했다. 때문에 Si나노선이 더 잘 산화되어 나노시트가 분리되어 떨어지기 때문으로 해석된다.

측정한 데이터를 기반으로 물분해 메커니즘은 다음과 같이 제시할 수 있다. MoS_2, $MoSe_2$, WS_2, WSe_2의 밴드 갭이 1.1-1.2 eV 영역대의 반도체이므로 Si 나노선과 같이 태양광을 흡수하여 광전자를 생성한다. 그러나 TMD NS 두께가 20 nm 정도밖에 되지 않으므로 들뜬 광전자는 주로 Si 나노선에 의해 생성된다. Si 광전자는 TMD로 전달되어 HER이 TMD 나노시트 결정에서 일어난다. 생성된 정공은 전해질 속의 황산 음이온에 의해 주로 채워지게 될 것이다. Si 나노선이 TMD에 의해 잘 싸여 있고 TMD의 HER 활성이 뛰어나면 정공을 효율적으로 채울 것이다. 그러나 TMD의 HER 활성이 낮으면 정공을 효율적으로 채우지 못한다. Si에 정공을 채우는 반응이 관여되면서 표면이 더 산화되고, 이에 따라 Si과 TMD 사이 결합력이 약해져 TMD 결정이 표면에서 분리된다. 이에 광전류가 감소하며, 따라서 FE도 감소할 것이다.

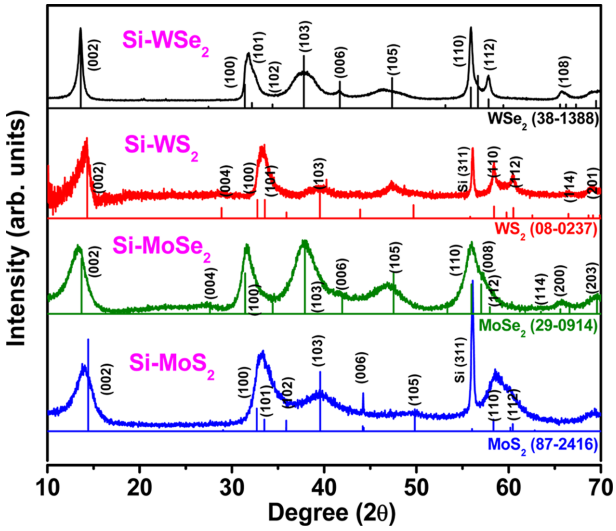


Fig. 7. XRD pattern of Si-MoS_2, Si-$MoSe_2$, Si-WS_2, and Si-WSe_2 after the 2h PEC test in 0.5M H_2SO_4. The peaks of the samples were referenced to those of MoS_2 (JCPDS No. 87-2416, $P6_3/mmc$, a = 3.160, c = 12.290 Å). $MoSe_2$ (JCPDS No. 29-0914, $P6_3/mmc$, a = 3.287, c = 12.925 Å), WS_2 (JCPDS No. 08-0237, $P6_3/mmc$, a = 3.154, c = 12.362 Å), and WSe_2 (JCPDS No. 29-0914, $P6_3/mmc$, a = 3.285, c = 12.982).

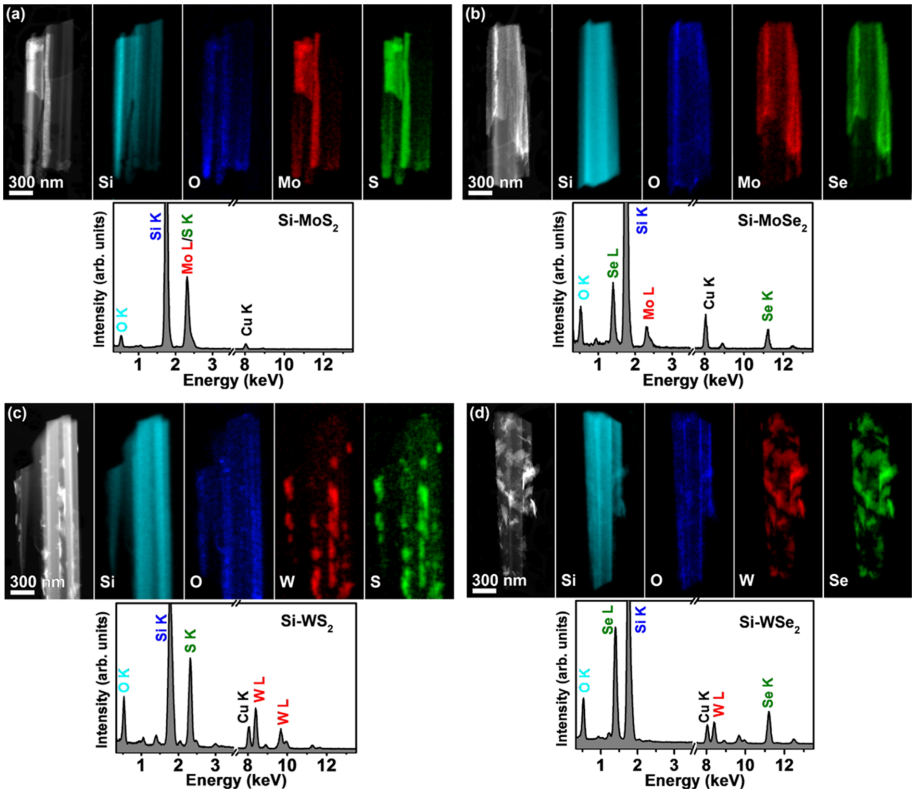


Fig. 8. HAADF STEM image, EDX elemental mapping of Si, O, Mo (or W), and S (or Se) elements, and corresponding EDX spectrum for (a) Si-MoS_2, (b) Si-$MoSe_2$, (c) Si-WS_2, and (d) Si-WSe_2.

4. 결 론

본 연구에서는 Si 나노선(NW) 어레이 전극 표면에 대표적 TMD인 MoS_2, $MoSe_2$, WS_2, WSe_2 나노시트(NS)를 간단하게 합성하는 방법을 개발하였다. Si 전극을 염화 금속염 에탄올 용액에 담가 금속이온을 코팅해서 황 또는 셀레늄 파우더와 화학 기상 증착법을 이용하여 TMD 나노시트를 약 20 nm 두께로 합성하였다. MoS_2, $MoSe_2$ NS는 표면이 매끈하게 합성됐지만 WS_2, WSe_2 NS는 조각 형태로 합성되었다. WS_2, WSe_2는 MoS_2, $MoSe_2$에 비해 산화 상태가 불순물로 존재하는 것을 EDX 및 XPS로 확인하였다. p-형 Si NW-TMD 광전극으로 구성된 광화학전지(PEC)는 0.5 M H_2SO_4 전해질에서 개시 전위 0.2 V를 가지며 0 V (vs. RHE)에서 20 mA cm^{-2} 이상의 전류를 냈다. MoS_2 및 $MoSe_2$는 3시간 동안 뛰어난 광전류 안전성, 즉 90% 이상을 보여 주였으나 WS_2 및 WSe_2는 상대적으로 적은 80%였다. 수소발생 양자효율은 90% 정도로 우수한 물분해 촉매 특성을 확인하였다. 반응 전후의 전극의 결정 구조를 분석한 결과 MoS_2, $MoSe_2$는 Si 나노선 표면을 균일한 시트 형태로 씌워진 반면에 WS_2, WSe_2는 조각 형태로 합성되어 Si 표면을 잘 보호하지 못하고 이로 인해 Si나노선이 더 잘 산화되어 나노시트가 분리되어 떨어지기 때문에 안정성이 낮은 것으로 해석된다. 본 연구결과는 TMD의 수소발생촉매 특성을 이해하는 데 큰 기여를 할 것으로 예상한다.

Acknowledgment

이 논문은 2019년도 호서대학교 학술연구비(과제 번호 20190428)로 수행한 연구이다.

References

1. A. Fujishima, and K. Honda, ‘Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode’, *Nature*, **238**, 37 (1972).
2. R. N. Dominey, N. S. Lewis, J. M. Bruce, D. C. Bookbinder, and M. S. Wrighton, ‘Improvement of Photoelectrochemical Hydrogen Generation by Surface Modification of p-Type Silicon Semiconductor Photocathodes’, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 467 (1982).
3. O. Khaselev, and J. A. Turner, ‘Monolithic Photovoltaic-Photoelectrochemical Device for Hydrogen Production via Water Splitting’, *Science*, **280**, 425 (1998).
4. W. G. Walter, E. L. Warren, J. R. McKone, S. W. Boettcher, Q. Mi, E. A. Santori, and N. S. Lewis, ‘Solar Water Splitting Cells’, *Chem. Rev.*, **110**, 6446 (2010).
5. A. Paracchino, V. Laporte, K. Sivula, M. Grätzel, and E. Thimsen, ‘Highly Active Oxide Photocathode for Photoelectrochemical Water Reduction’, *Nat. Mater.*, **10**, 456 (2011).
6. Y. Hou, B. L. Abrams, P. C. K. Vesborg, M. E. Björketun, K. Herbst, L. Bech, A. M. Setti, C. D. Damsgaard, T. Pedersen, O. Hansen, J. Rossmeisl, S. Dahl, J. K. Nørskov, and I. Chorkendorff, ‘Bioinspired Molecular Co-Catalysts Bonded to a Silicon Photocathode for Solar Hydrogen Evolution’, *Nat. Mater.*, **10**, 434 (2011).
7. Y. W. Chen, J. D. Prange, S. Dühnen, Y. Park, M. Gunji, C. E. D. Chidsey, and P. C. McIntyre, ‘Atomic Layer-deposited Tunnel Oxide Stabilizes Silicon Photoanodes for Water Oxidation’, *Nat. Mater.*, **10**, 539 (2011).
8. S. Y. Reece, J. A. Hamel, K. Sung, T. D. Jarvi, A. J. Esswein, J. J. H. Pijpers, and D. G. Nocera, ‘Wireless Solar Water Splitting Using Silicon-Based Semiconductors and Earth-Abundant Catalysts’, *Science*, **334**, 645 (2011).
9. M. J. Kenney, M. Gong, Y. Li, J. Z. Wu, J. Feng, M. Lanza, and H. Dai, ‘High-Performance Silicon Photoanodes Passivated with Ultrathin Nickel Films for Water Oxidation’, *Science*, **342**, 836 (2013).
10. K. Sun, S. Shen, Y. Liang, P. E. Burrows, S. S. Mao, and D. Wang, ‘Enabling Silicon for Solar-Fuel Production’, *Chem. Rev.*, **114**, 8662 (2014).
11. L. Ji, M. D. McDaniel, S. Wang, A. B. Posadas, X. Li, H. Huang, J. C. Lee, A. A. Demkov, A. J. Bard, J. G. Ekerdt, and E. T. Yu, ‘A Silicon-Based Photocathode for Water Reduction with an Epitaxial $SrTiO_3$ Protection Layer and a Nanostructured Catalyst’, *Nat. Nanotech.*, **10**, 84 (2015).
12. J. C. Hill, A. T. Landers, and J. A. Switzer, ‘An Electrodeposited Inhomogeneous Metal-Insulator-Semiconductor Junction for Efficient Photoelectrochemical Water Oxidation’, *Nat. Nanotech.*, **14**, 1150 (2015).
13. Z. Huang, C. Wang, L. Pan, F. Tian, X. Zhang, and C. Zhang, ‘Enhanced Photoelectrochemical Hydrogen Production Using Silicon Nanowires@MoS_3’, *Nano Energy*, **2**, 1337 (2013).
14. J. Y. Jung, M. J. Choi, K. Zhou, X. Li, S. W. Jee, H. D. Um, M. J. Park, K. T. Park, J. H. Bang and J. H. Lee, ‘Photoelectrochemical Water Splitting Employing a Tapered Silicon Nanohole Array’, *J. Mater. Chem. A*, **2**, 833 (2014).
15. C. W. Roske, E. J. Popczun, B. Seger, C. G. Read, T. Pedersen, O. Hansen, P. C. K. Vesborg, B. S. Brunschwig, R. E. Schaak, I. Chorkendorff, H. B. Gray, and N. S. Lewis, ‘Comparison of the Performance of CoP-Coated and Pt-Coated Radial Junction n^+p-Silicon Microwire-Array Photocathodes for the Sunlight-Driven Reduction of Water to H_2(g)’, *J. Phys. Chem. Lett.*, **6**, 1679 (2015).
16. M. Basu, Z. W. Zhang, C. J. Chen, P. T. Chen, K. C. Yang, C. G. Ma, C. C. Lin, S. F. Hu, and R. S. Liu, ‘Heterostructure of Si and $CoSe_2$: A Promising

Photocathode Based on a Non-Noble Metal Catalyst for Photoelectrochemical Hydrogen Evolution', *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, 6211 (2015).
17. C. Lv, Z. Chen, Z. Chen, B. Zhang, Y. Qin, Z. Huang, and C. Zhang, 'Silicon Nanowires Loaded with Iron Phosphide for Effective Solar-Driven Hydrogen Production', *J. Mater. Chem. A*, **3**, 17669 (2015).
18. Q. Ding, J. Zhai, M. Cabán-Acevedo, M. J. Shearer, L. Li, H. C. Chang, M. L. Tsai, D. Ma, X. Zhang, R. J. Hamers, J. H. He, and S. A. Jin, 'Designing Efficient Solar-Driven Hydrogen Evolution Photocathodes Using Semitransparent MoQ_xCl_y (Q = S, Se) Catalysts on Si Micropyramids', *Adv. Mater.*, **27**, 6511 (2015).
19. H. Zhang, Q. Ding, D. He, H. Liu, W. Liu, Z. Li, B. Yang, X. Zhang, L. Lei, and S. A. Jin, 'A p-Si/NiCoSe_x Core/Shell Nanopillar Array Photocathode for Enhanced Photoelectrochemical Hydrogen Production', *Energy Environ. Sci.*, **9**, 3113 (2016).
20. D. Liu, J. Ma, R. Long, C. Gao, and Y. Xiong, 'Silicon Nanostructures for Solar-Driven Catalytic Applications', *Nano Today*, **17**, 96 (2017).
21. C. J. Chen, K. C. Yang, C. W. Liu, Y. R. Lu, C. L. Dong, D. H. Wei, S. F. Hu, and R. S. Liu, 'Silicon Microwire Arrays Decorated with Amorphous Heterometal-Doped Molybdenum Sulfide for Water Photoelectrolysis', *Nano Energy*, **32**, 422 (2017).
22. W. Vijselaar, R. M. Tiggelaar, H. Gardeniers, and J. Huskens, 'Efficient and Stable Silicon Microwire Photocathodes with a Nickel Silicide Interlayer for Operation in Strongly Alkaline Solutions', *ACS Energy Lett.*, **3**, 1086 (2018).
23. S. Lee, S. Cha, Y. Myung, K. Park, I. H. Kwak, I. S. Kwon, J. Seo, S. A. Lim, E. H. Cha, and J. Park, 'Orthorhombic $NiSe_2$ Nanocrystals on Si Nanowires for Efficient Photoelectrochemical Water Splitting', *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 33196 (2018).
24. D. Hu, J. Xiang, Q. Zhou, S. Su, Z. Zhang, X. Wang, M. Jin, L. Nian, R. Nözel, G. Zhou, Z. Zhang, and J. Liu, 'One-step Chemical Vapor Deposition of MoS_2 Nanosheets on SiNWs as Photocathodes for Efficient and Stable Solar-Driven Hydrogen Production', *Nanoscale*, **10**, 3518 (2018).
25. X. Sun, J. Jiang, Y. Yang, Y. Shan, L. Gong, and M. Wang, 'Enhancing the Performance of Si-Based Photocathodes for Solar Hydrogen Production in Alkaline Solution by Facilely Intercalating a Sandwich N-Doped Carbon Nanolayer to the Interface of Si and TiO_2', *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 19132 (2019).
26. P. D. Tran, S. S. Pramana, V. S. Kale, M. Nguyen, S. Y. Chiam, S. K. Batabyal, L. H. Wong, J. Barber, and J. Loo, 'Novel Assembly of an MoS_2 Electrocatalyst onto a Silicon Nanowire Array Electrode to Construct a Photocathode Composed of Elements Abundant on the Earth for Hydrogen Generation', *Chem. Eur. J.*, **18**, 13994 (2012).
27. Q. Ding, F. Meng, C. R. English, M. C. Acevedo, M. J. Shearer, D. Liang, A. S. Daniel, R. J. Hamers, and S. Jin, 'Novel Assembly of an MoS_2 Electrocatalyst onto a Silicon Nanowire Array Electrode to Construct a Photocathode Composed of Elements Abundant on the Earth for Hydrogen Generation', *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 8504 (2014).
28. L. Zhang, C. Liu, A. B. Wong, J. Resasco, and P. Yang, 'Novel Assembly of an MoS_2 Electrocatalyst onto a Silicon Nanowire Array Electrode to Construct a Photocathode Composed of Elements Abundant on the Earth for Hydrogen Generation', *Nano Res.*, **8**, 281 (2015).
29. K. C. Kwon, S. Choi, K. Hong, C. W. Moon, Y. S. Shim, D. H. Kim, T. Kim, W. Sohn, J. M. Jeon, C. H. Lee, K. T. Nam, S. Han, S. Y. Kim, and H. W. Jang, 'Wafer-scale Transferable Molybdenum Disulfide Thin-film Catalysts for Photoelectrochemical Hydrogen Production', *Energy Environ. Sci.*, **9**, 2240 (2016).
30. S. Oh, J. B. Kim, J. T. Song, J. Oh, and S. H. Kim, 'Atomic Layer Deposited Molybdenum Disulfide on Si Photocathodes for Highly Efficient Photoelectrochemical Water Reduction Reaction', *J. Mater. Chem. A*, **5**, 3304 (2017).
31. L. A. King, T. R. Hellstern, J. Park, R. Sinclair, and T. F. Jaramillo, 'Highly Stable Molybdenum Disulfide Protected Silicon Photocathodes for Photoelectrochemical Water Splitting', *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 36792 (2017).
32. R. Fan, J. Mao, Z. Yin, J. Jie, W. Dong, L. Fang, F. Zheng, and M. Shen, 'Efficient and Stable Silicon Photocathodes Coated with Vertically Standing Nano-MoS_2 Films for Solar Hydrogen Production', *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 6123 (2017).
33. Yi. Hou, Z. Zhu, Y. Xu, F. Guo, J. Zhang, and X. Wang, 'Efficient Photoelectrochemical Hydrogen Production Over p-Si Nanowire Arrays Coupled with Molybdenume-Sulfur Clusters', *J. Hydrog. Energy*, **42**, 2832 (2017).
34. D. M. Andoshe, G. Jin, C. S. Lee, C. Kim, K. C. Kwon, S. Choi, W. Sohn, C. W. Moon, S. H. Lee, J. M. Suh, S. Kang, J. Park, H. Heo, J. K. Kim, S. Han, M. H. Jo, and H. W. Jang, 'Directly Assembled 3D Molybdenum Disulfide on Silicon Wafer for Efficient Photoelectrochemical Water Reduction', *Adv. Sustainable Syst.*, **2**, 1700142 (2018).
35. Q. Zhou, S. Su, D. Hu, L. Lin, Z. Yan, X. Gao, Z. Zhang, and J. M. Liu, 'Ultrathin MoS_2-coated Ag@Si Nanosphere Arrays as an Efficient and Stable Photocathode for Solar-driven Hydrogen Production', *Nanotechnology*, **29**, 105402 (2018).
36. J. Joe, C. Bae, E. Kim, T. A. Ho, H. Yang, J. H. Park, and H. Shin, 'Mixed-Phase (2H and 1T) MoS_2 Catalyst for a Highly Efficient and Stable Si Photocathode', *Catalysts*, **8**, 580 (2018).
37. M. Alqahtani, S. Sathasivam, F. Cui, L. Steier, X. Xia, C. Blackman, E. Kim, H. Shin, M. Benamara, Y. I. Mazur,

G. J. Salamo, I. P. Parkin, H. Liua, and J. Wu, 'Heteroepitaxy of GaP on Silicon for Efficient and Cost-effective Photoelectrochemical Water Splitting', *J. Mater. Chem. A*, **7**, 8550 (2019).
38. R. Fan, G. Huang, Y. Wang, Z. Mi, and M. Shen, 'Efficient n+p-Si Photocathodes for Solar H2 Production Catalyzed by Co-W-S and Stabilized by Ti Buffer Layer', *Appl. Catal. B*, **237**, 158 (2018).
39. G. Huang, J. Mao, R. Fan, Z. Yin, X. Wu, J. Jie, Z. Kang, and M. Shen, 'Integrated MoSe2 with n+p-Si Photocathodes for Solar Water Splitting with High Efficiency and Stability', *Appl. Phys. Lett.*, **112**, 013902 (2018).
40. A. Hasani, Q. V. Le, M. Tekalgne, M. J. Choi, T. H. Lee, S. H. Ahn, H. W. Jang, and S. Y. Kim, 'Fabrication of a WS2/p-Si Heterostructure Photocathode Using Direct Hybrid Thermolysis', *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 29910 (2019).
41. I. H. Kwak, I. S. Kwon, H. G. Abbas, J. Seo, G. Jung, Y. Lee, D. Kim, J. -P. Ahn, J. Park, and H. S. Kang, 'Intercalated Complexes of 1T'-MoS_2 Nanosheets with Alkylated Phenylenediamines as Excellent Catalysts for Electrochemical Hydrogen Evolution', *J. Mater. Chem. A*, **7**, 2334 (2019).
42. J. He, K. Hummer, and C. Franchini, 'Stacking Effects on the Electronic and Optical Properties of Bilayer Transition Metal Dichalcogenides MoS_2, $MoSe_2$, WS_2, and WSe_2', *Phys. Rev. B*, **89**, 075409 (2014).
43. F. Zeng, Z. W. -B. Zhang, Tang B. -Y. Tang, 'Electronic Structures and Elastic Properties of Monolayer and Bilayer Transition Metal Dichalcogenides MX_2 (M = Mo, W; X = O, S, Se, Te): A Comparative First-Principles Study', *Chin. Phys. B*, **24**, 097103 (2015).