

알칼라인 수전해용 수소 발생 반응과 산소 발생 반응을 위한 CoSe₂ 전이금속 디칼코게나이드 촉매 연구 동향

박지민^{1†} · 정원석^{1,2*†} · 신민지¹

¹한경국립대학교 식품생명화학공학부

²한경국립대학교 화학기술연구소

(2025년 3월 3일 접수 : 2025년 4월 10일 수정 : 2025년 5월 2일 채택)

Recent research on Transition Metal Dichalcogenide CoSe₂ Catalysts for Hydrogen Evolution and Oxygen Evolution Reactions in Alkaline Water Electrolysis

Jimin Park^{1†}, Won Suk Jung^{1,2*†}, and Min Ji Shin¹

¹School of Food Biotechnology and Chemical Engineering, Hankyong National University,
Anseong-si 17579, Republic of Korea

²Research Center of Chemical Technology, Hankyong National University, Anseong-si 17579, Republic of Korea

(Received March 3, 2025 : Revised April 10, 2025 : Accepted May 2, 2025)

초 록

전세계적으로 온실가스로 인한 이상기후가 급증하고 있는 추세이다. 화석연료로부터 발생하는 이산화탄소 배출을 줄이기 위하여, 대체 에너지원인 수소에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 물의 전기 분해 시스템을 통해 수소를 생산할 수 있다. 물의 전기 분해 반응은 이론적으로 1.23 V의 에너지가 필요하지만, 실제로는 여러 저항에 의한 과전압이 필요하여 더 많은 에너지를 소모해야만 수소를 생산할 수 있다. 현재 물의 전기 분해 시스템에서 효율이 높은 귀금속 촉매는 희소성과 고가로 인해 상용화하기 어렵다. 이를 대체하기 위해, 유사한 전기 활성을 나타내는 비귀금속이며, 전이 금속 셀레나이드인 CoSe₂ 기반의 촉매가 대두되었다. 본 논문은 최근 5년 내외의 알칼라인 수전해 시스템의 CoSe₂ 기반의 촉매를 정리하였다. 이를 통해 물 분해 시스템 내에서 전이 금속 디칼코게나이드에 대한 연구 및 개발의 진전에 도움이 될 것이다.

Abstract : The global trend of abnormal weather conditions due to greenhouse gases is rapidly increasing. To reduce carbon dioxide emissions resulting from fossil fuels, research on alternative energy sources, such as hydrogen, is being actively conducted. Hydrogen can be produced through water electrolysis systems. The water electrolysis reaction theoretically requires an energy of 1.23 V, but in practice, due to various resistances, an overpotential is needed, and more energy is consumed to produce hydrogen. Currently, noble metal catalysts with high efficiency in water electrolysis systems are difficult to commercialize due to their scarcity and high cost. To address this issue, cobalt selenide (CoSe₂)-based catalysts, which are non-noble metals and exhibit similar electrochemical activity, have emerged. This paper reviews CoSe₂-based cat-

*E-mail: jungw@hknu.ac.kr

[†]Jimin Park and Won Suk Jung contributed equally to this study

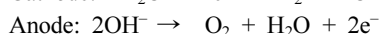
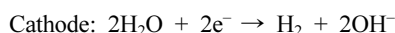
alysts in alkaline water electrolysis systems over the past five years. This will aid in the progress of research and development on transition metal dichalcogenides in water-splitting systems.

Keywords : Cobaltselenide, Watersplitting, Non-precious metal catalysts, Hydrogen evolution reaction, Oxygen evolution reaction

1. 서 론

온실가스로 인한 지구온난화 문제가 심각해지며 이 상기후 발생이 급증하고 있다. 이에 국제 사회는 2050년 탄소 배출 중립을 목표로 많은 노력을 기울이고 있다.¹⁾ 이를 달성하기 위해 전 세계적으로 수소경제를 구축하는 추세이다. 수소는 이산화탄소를 배출하지 않는 청정 에너지원으로, 에너지 전환을 하는 데 핵심적이다.^{2,3)} 수소를 생산하는 방법으로는 대표적으로 메탄의 수증기 개질, 탄화수소의 부분 산화 반응과 석탄의 가스화 반응이 있다.^{4,5)} 이는 화석연료로부터 수소를 생산하기 때문에 부산물로 이산화탄소 발생을 초래한다. 그에 비해 수전해는 풍력, 태양광과 같은 재생에너지로 생산된 전기를 이용하여 물을 전기 분해하여 수소를 생산하는 친환경적인 방법이다.⁶⁾

수전해는 두 반쪽 반응, 즉 음극의 수소 발생 반응(HER, hydrogen evolution reaction)과 양극의 산소 발생 반응(OER, oxygen evolution reaction)으로 이루어진다. 현재 상업적으로는 비용 및 기술력으로 인해 알칼라인 전해질 조건 하의 수전해가 활용되고 있다.^{7,8)} 알칼라인 전해질 내에서의 음극과 양극의 반응식과 전체 반응식은 아래와 같다.^{9,10)}



물을 분해하기 위해, 해당 전기화학 반응 유도뿐만 아니라 일정한 온도를 유지하기 위해 필요한 열이 필요하다. 이로 인한 전기화학 셀의 전반에 걸친 전압 강하를 열중성 전압이라 한다. 과도한 에너지 소모를 줄이기 위해서는 HER과 OER의 활성 촉매를 사용하여 동적 과전압을 개선시켜야 한다.¹¹⁾

현재 HER과 OER에 대해, 귀금속 계열 촉매인 Pt과 IrO₂, RuO₂가 높은 전기화학적 성능과 높은 안정성을 보여주기 때문에 널리 사용되고 있다.^{12,13)} 하지만 귀금속의 희소성과 높은 비용으로 인하여 여전히 보급에 어려움을 겪고 있다. 이를 대체하고자 비귀금속 전기화학 촉매에 대한 연구가 이루어지고 있다. 수소 발생 반응을 향한 수소 발생 반응을 향한 2차원(2D) 형성이 가능하고 균일하게 노출된 격자 평면과

독특한 전자 구조로 인해 전기화학 촉매로 활발히 연구되었다.¹⁴⁾ 전이 금속 디칼코게나이드(TMD, transition metal dichalcogenide)는 고유한 전기 촉매 활성과 풍부한 화학적 상 구성으로 인해 광범위하게 연구되었다.¹⁴⁾ TMD는 일반 공식이 MX₂인 라멜라 구조를 나타내며, 여기서 M은 전이금속, X는 칼코겐 원소를 나타낸다. 최근 TMD의 고유한 활성과 안정성으로 수전해 반응의 전기화학적 촉매로 사용된다.¹⁵⁾

물 분해 시스템에서 CoSe₂는 Co의 저스핀 3d 전자를 갖는 금속적 특성으로 나노구조의 기저면을 따라 전하 이동을 촉진하는 것으로 여겨진다. CoSe₂는 확장된 층간 간격을 지닌 층상 구조로 이는 HER에 있어서 큰 향상을 나타냈다.^{16,17)} OER에서의 CoSe₂의 경우 t_{2g}⁶e_g¹의 전자 구성으로 인해 OER 전기화학 촉매로서 주목을 받았다.¹⁸⁾ 다만 노출된 활성 부위가 적어 성능이 우수하지 않기에 개선되어야 한다.¹⁹⁾ 이에 따라 HER은 OER을 대체하기 위한 전기 산화 반응에 적합하고 효율적인 촉매로 많은 연구가 이루어지고 있다.^{20,21)} 따라서 본 논문은 CoSe₂를 기반으로 한 HER, OER, 전체 물 분해 시스템 활성을 위한 촉매의 연구 동향을 파악하기 위해 최근 5년 내외에 출판된 논문들을 정리하였다.

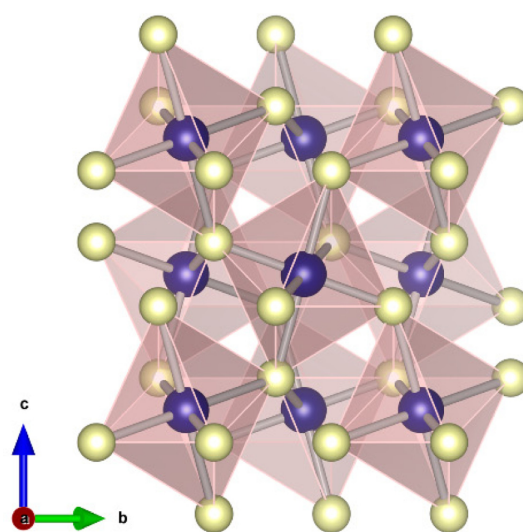


Fig. 1. A crystal structure of CoSe₂.

2. 본 론

2.1 수소 발생 반응을 향한 CoSe₂

CoSe₂를 기반으로 한 촉매는 HER을 위한 촉매로 알려져 있으나, Pt 기반 전기화학 촉매에 비해 성능이 떨어진다. 이를 개선하기 위해 전이 금속의 높은 촉매 활성과 탄소의 높은 안정성을 결합한다. Co와 Se는 HER의 활성 사이트로, Se 음이온은 유리한 양성자 수용체 부위이며 금속 양이온은 수소화물 수용체 센터를 형성한다.²²⁾ 금속성이 강한 Co는 활성 부위를 생성한다. 또한 전해질 확산과 더불어 활성 표면적을 증가시켜 활성점의 수를 증가시킨다.²³⁾

Liu 그룹은 Sn을 도핑한 CoSe₂를 제조하여 전자 구조를 조절하여 효율적인 수소 발생 반응을 발생시켰다.²⁴⁾ 탄소 천 위에서 현장 성장된 Sn-CoSe₂ 나노 와이어 어레이는 수열 합성과 아르곤 기체 상에서 셀렌화 공정을 통해 제조되었다. Sn-CoSe₂/CC는 탄소 천(CC, carbon cloth) 위에 수직으로 성장된 나노 와이어 구조를 가지고 있다. 이 나노 와이어가 많은 나노 입자에 의해 조립되어 표면에 많은 기공을 형성하고, 거친 표면을 가졌기에 더 큰 비표면적을 가져온다.

Co 이온의 일부를 Sn 이온이 대체하여 CoSe₂ 매트릭스의 격자로 치환하였기에, Sn 도핑이 CoSe₂의 결정 구조에 영향을 미치지 않는다. 또한, Sn 도핑이 CoSe₂ 격자에 도입되면서 Sn이 Se 원자로부터 전자를 끌어당기도록 CoSe₂의 전자 구조가 수정되었다. 그렇기에 Sn 도핑 후 Co 원자 주변과 Se 원자의 전자 밀도를 감소시켰다. 이렇게 Sn 양이온 도핑으로 전자 구조를 최적화하여 HER의 활성을 향상시켰다. 또한, Sn을 도입한 후 더 빠른 반응 속도와 우수한 고유 활성을 보였다.

Wang 그룹은 CoSe₂에 Al을 통합하여 전자 구조를 조절하였다.²⁵⁾ 먼저 Al-CoSe₂는 2단계 공정에 따라 합성되었다. 수열합성을 통해 Al-Co(OH)₂/CC를 제조하였다. 후에 질소 기체 상에서 셀렌화 공정을 통해 Al-CoSe₂/CC를 제조하였다.

Al-CoSe₂/CC는 탄소 천 표면에 밀접하게 조직된 나노 와이어 배열을 관찰할 수 있었다. 이 나노 와이어는 불규칙한 방식으로 배열되어 있고, 각 나노 와이어가 다양한 크기의 나노 입자로 구성되어 있다. 이 나노 입자는 풍부한 활성 부위를 공급하여 촉매 활성을 향상시킨다. Al이 CoSe₂/CC 격자에 도펀트로 도입되면서, Co 주변의 전자 밀도는 증가하였고 산화 상태는 감소하였다. 또한 Se 원자에 전자를 제공하여 Se 원자의 전자 밀도를 증가시켰다. 이렇게 수정된 전자 구조는 촉매의 고유한 HER 활성을 향상시켰다. Al의 도입이 활성 촉매 부위에 큰 영향을 미치지 않았으나, Al

도펀트로 인해 더 낮은 직렬 저항을 나타낸 것을 알 수 있었다. 기판과 우수한 접촉을 통해 반응 속도가 향상되어 HER 활성에 긍정적인 영향을 미쳤다.

앞서 말한 연구들에서 볼 수 있듯이, CC는 촉매를 성장시키는 데 사용되는 기판이다. 다만, CC는 표면적이 낮아 촉매의 로딩이 제한되어 전체 성능이 낮아지는 경향이 있다. 반면 금속 유기 골격(MOF) 기반 물질은 금속 중심과 유기 리간드의 다양한 조합으로 인해 조절이 가능한 다공성 골격이다. 이는 높은 비표면적과 다공성 나노 구조를 가지고 있어 HER 활성에 촉매 활성부위를 충분히 제공할 수 있다.

Liu 그룹은 CC 기판에 MOF 나노시트를 형성하여, MoS₂@o-CoSe₂ 헤테로 촉매를 합성하였다.²⁶⁾ 이 촉매는 3단계로 합성을 진행하였다. 먼저 CC에서 용액 합침법으로 Co-MOF 나노시트를 성장시킨다. 그 다음 Co-MOF를 기판으로 Na₂MoO₄와 CH₄N₂S으로 수열 합성하여 MoS₂@CoS₂ 복합체를 형성한다. 마지막으로 셀렌화하여 MoS₂@o-CoSe₂ 나노시트를 제조하였다.

다공성인 MoS₂@o-CoSe₂ 나노시트는 표면 활성 부위의 밀도를 증가시키며, 나노시트와 전해질 사이의 접촉을 충분하게 하여 수소 발생을 위한 더 많은 공간을 제공한다. 또한 이중 계면은 격자 결함이 발생하였고, 이는 더 많은 엣지 사이트를 노출시키고 일부 전자 분포를 조절하여 전기화학 반응 속도를 촉진하고 수소 발생을 가속화한다.

전자가 풍부한 인화물을 결합하여 이중 구조 촉매를 생성하는 것은 HER 활성을 향상시키는 데 유리하다.²⁷⁾ Hussain 그룹은 수열 합성으로 전구체 Co(OH)F/CC를 제작하고, 이에 셀렌화 및 인산화를 통해 CoSe₂-CoP/CC를 제조하였다.²⁸⁾ 이는 CC에 고르게 분포된 나노 로드 형태에서 인산화 후 거친 표면을 나타냈다. CC는 전도성을 향상시키고 나노로드 형태는 높은 표면적을 제공하여 수소 거품 확산을 가속화한다. 또한 물의 흡착과 분리를 용이하게 함으로써 HER 활성을 증진시켰다.

Liu 그룹은 액상 수열법과 어닐링을 통해 B-CoSe₂/CC 나노 와이어를 합성하였다.²⁹⁾ B 도핑으로 CoSe₂의 전자 구름 밀도를 조절하고 고유전도도를 개선하였다. 또한 Co 사이트 및 Se 사이트의 수소 흡착 에너지를 최적화하였다. 전기화학적 활성부위의 수의 증가와 전하 이동 속도를 가속화하여 HER의 성능을 향상시켰다.

Zhang 그룹은 수열합성법으로 2D MoSe₂/CoSe₂@CFP를 합성하였다.³⁰⁾ 이는 층상 나노구조로 물 분자의 흡착 및 분리를 위한 많은 결함 부위를 제공한다. MoSe₂/CoSe₂@CFP의 물 접촉각은 90°보다 작아 친수성 촉매로, 촉매 전극과 전해질 사이의 전자 전달과

물 분해에 용이하다.³¹⁾ 친수성 특성은 생성된 수소가 촉매의 표면에서 효율적이고 빠르게 분리할 수 있다. 또한 자체 지지 재료는 바인더가 없기에, 수소 이온을 지속적으로 제공할 수 있어 HER 활성을 향상시킨다.

Feng 그룹은 현장 부분 표면 산화 셀렌화를 통해 N 도핑된 흑연화 탄소 셀에 캡슐화된 CoO/CoSe₂ 나노입자와 N, Se 공동 도핑된 탄소 매트릭스와 결합하는 CoO/CoSe₂-N,Se-C를 제조하였다.³²⁾ H⁺가 충분하지 않는 알칼리성 조건에서의 촉매는 물 분자를 흡착하고 분해하여 양성자를 생성해야 한다. 여기서 CoO는 활성 부위와 산소 결손 결합이 풍부하여 물 분자를 효과적으로 흡착하고 물 분자를 분해하여 H^{*}를 생성한다. CoSe₂는 흡착된 H^{*}를 표면에서 빠르게 수소 분자로 전환하여 HER을 개선한다. 또한 탄소 껍질로 캡슐화된 CoO는 나노입자의 응집을 방지하고, CoO 나노입자의 안정성과 내구성을 향상시킨다. MOF에서 유래된 다공성 CoSe₂-N,Se-C는 탄소의 전자 구조를 조절할 수 있는 3D 전도성 네트워크를 구성하고, 전자와 이온의 전달 속도를 향상시켜 HER 반응속도를 가속화한다.

2.2 산소 발생 반응을 향한 CoSe₂

CoSe₂의 경우 전자 구성으로 인해 OER을 위한 촉매로 주목을 받았다. 양극에서 발생하는 산소 발생 반응(OER)은 4전자 반응으로, 물 분해 반응속도를 방해하고 더 높은 에너지 입력을 필요로 하는 큰 에너지 장벽을 가지고 있다. 또한, 노출된 활성 사이트가 좋지 않아 성능이 낮다는 단점이 있다.²⁰⁾ 그럼에도 Co의 전이금속과 그 산화물은 높은 pH 조건에서 화학적 부식에 대해 내구성이 우수하기에 OER에 대한 촉매로 인식된다.³³⁾

Du 그룹은 속이 빈 성게 같은 CoSe₂를 개발하여 높은 표면적으로 전기화학 촉매의 활성을 향상시켰다.³⁴⁾ 이는 성게와 유사한 Co(OH)₂의 셀렌화 반응에 의해 제조되었다. 어닐링된 CoSe₂는 더 많은 활성 부위와 이상적인 전자 구조로 OER에 대해 우수한 활성을 보였다. CoSe₂의 중공 성게 구조는 넓은 활성 부위와 높은 전기 전도도를 보장한다. 또한, 어닐링은 기존의 형태를 유지하고 전자 구조를 최적화함으로써 활성 부위를 증가시키고 전자 구성을 최적화하기 위해 제시되었다. 어닐링 과정 중 격자에서 이온의 이동 및 재배열로 인해, 어닐링 후 격자 상수를 증가시켜 결합에너지를 조정된 것을 확인할 수 있었다. 따라서 이 결과는 증가된 활성 부위와 최적화된 전자 구성의 상승 효과에 기인하였다.

단일 금속 셀레나이드 촉매와 달리 이중 금속 전이 금속 셀레나이드의 경우, 헤테로 계면의 전자 조절과,

두 성분 간의 상승적 상호 작용 및 활성 부위의 증가로 더 나은 촉매 활성을 나타낸다. Liu 그룹은 Co-MOF 전구체를 사용하여 이온 교환을 통해 CoSe₂-MoSe₂/CC를 제조하였다.³⁵⁾ Mo는 뛰어난 산화 환원 특성과 낮은 흡착 에너지를 나타내는 전이금속으로 전기화학 촉매 반응을 가속화할 수 있다. 먼저 Co-MOF/CC를 합성한 후, Na₂MoO₄를 이용하여 CoMoO₄-Co(OH)₂/CC로 제조한다. 그 다음, 셀렌화하여 CoSe₂-MoSe₂/CC를 제조하였다. CoSe₂-MoSe₂/CC는 다공성 나노시트로 더 많은 활성 부위를 노출시키며, 촉매와 전해질 사이의 넓은 접촉 면적을 제공하여 산소 기포의 확산을 가속화한다.

CoSe₂-MoSe₂/CC의 C_{dl}는 32.4 mF cm⁻²이며, CoSe₂/CC와 MoSe₂/CC의 C_{dl}는 12.3 mF cm⁻²와 MoSe₂/CC 7.9 mF cm⁻²이다. 또한 전기화학적 활성 면적(ECSA)도 CoSe₂-MoSe₂/CC (810 cm²)는 CoSe₂/CC (307.5 cm²)와 MoSe₂/CC (197.5 cm²) 보다 큰 값을 갖는다. CoSe₂-MoSe₂/CC는 이질 계면으로 인해 촉매 표면에 활성 부위가 더 많고 촉매 활성이 더 높다는 것을 알 수 있다. 또한 노출된 이 이중 계면이 전하의 재분배를 조절하여 OER 활성을 가속화할 수 있다.

Zheng 그룹은 이중 전이금속 인화물인 NiCoP 나노큐브를 장식한 CoSe₂ 나노와이어를 제조하였다.³⁶⁾ 전이금속 인화물에서 표면 인화물은 현장에서 금속 산화물 혹은 하이드록실 화합물로 전환되고, 내부 금속 인화물은 전자 전달을 촉진할 수 있다. Ni, Co 전이금속 기반 인화물은 Ni과 Co 금속 이온 간의 시너지 효과로 전자 배열을 조절하고 더 많은 반응 사이트를 제공하여 OER 활성 촉매 효율을 개선한다. 또한 이 NiCoP가 OER 공정동안 산화되고, 산화에 의해 생성된 산화물과 수산화물이 실제 활성 부위로 사용된다.

3D의 NiCoP 나노큐브와 2D의 CoSe₂ 나노어레이의 계면에서 전자 상호 작용을 나타냈다. 전자 구조를 수정하여, CoSe₂ 나노어레이는 전자를 얻어 산소 중간체의 흡착 강도를 최적화하였다. 또한 이 계면에서 개선된 전하 전달 능력이 반응 속도 또한 가속화하여 OER 활성을 향상시켰다.

2.3 전체 물 분해 시스템을 향한 CoSe₂

Wang 그룹은 잉크젯 인쇄 기술을 기반으로 한 다공성 탄소 폼이 적재된 CoSe₂ 나노입자를 제조하였다.³⁷⁾ 이 CoSe₂/CMF는 효율적인 물 분해를 위한 자체 지지 전극으로 사용된다. 이는 잉크젯 인쇄의 비접촉 증착 방법을 채택하여 멜라민 폼에 ZIF-67을 균일하게 분산시켜 입자 응집을 줄여 활성 부위 노출을 용이하게 했다. Se는 전도성이 좋으며 전하 이동을 가속화하는데 유리하다. CoSe₂ 나노입자는 금속-유기 골격 물

질의 탄화와 셀렌화에 의해 얻어졌다.

CoSe₂의 표면 활성 부위의 양이 적기 때문에, 분말 전극 재료가 아닌 자체 지지 전극을 형태로 제조하였다. 자체 지지 전극은 빠른 전하 이동과 함께 직접 작동 전극으로 사용된다. 그렇기에 자립형 구조 촉매는 일반적으로 높은 전기전도도와 높은 비표면적을 갖고 있어, 활성 부위의 수가 증가하고 전하 전달 속도가 가속화된다.

잉크젯 인쇄 증착은 재료를 기판에 정확하게 증착하여 재료의 소비를 줄이고 탄소 폼에서 나노입자의 응집을 줄여 다공성 골격에 비교적 균일하게 분포시켜 더 많은 전기화학적 활성 부위를 노출시킬 수 있다. 또한 전해질과 전극 물질 간의 접촉에 더 도움이 된다.

Ding 그룹은 금속 유기 골격을 기반으로 하는 질소 도핑 대나무와 같은 탄소 나노 튜브에 포함된 CoSe₂ 나노입자의 고효율 이중 기능 촉매를 개발하였다.³⁸⁾ 이 촉매는 CoSe₂@N/C-CNT로 Co-Ade MOF 유래 셀렌화 전략으로 합성되었다. 이는 전구체로 Co-Ade MOF를 제조하고 아르곤 대기에서 탄화하여 대나무와 같은 Co@N/C-CNT를 합성한 후, 셀레늄 파우더로 셀렌화한 것이다.

이렇게 합성된 CoSe₂@N/C-CNT는 대나무 구획을 보이며, 대나무와 같은 구조 형성으로 인해 표면적이 증가하였다. 또한 확대한 TEM 이미지를 통해 CoSe₂ NP가 CoSe₂@N/C-CNT에 갇혀, 몇 겹의 탄소층에 캡슐화 되어있는 것을 확인하였다. 이렇게 탄소층에 코팅된 CoSe₂ NP는 탄소층이 CoSe₂ NP를 보호하여 촉매의 안정성이 보장되었다. 이를 XPS로 조사하였을 때, 질소 도핑으로 인해 4개의 피크로, oxidized N, graphitic N, pyrrolic N and pyridinic N이 나타났다. 여기서 pyrrolic N은 전해질에서 촉매 표면으로의 전자 이동을 빠르게 촉진하고, graphitic N은 추가 전자를

제공하여 HER, OER 활성을 높이는 데 유리하다.

Patil 그룹은 코어-셸 구조의 CC/MOF-CoSe₂@MoSe₂를 합성하였다.³⁹⁾ 먼저 용액 침지법을 통해 CC 기판에 나노벽을 직접 성장시켜 Co-MOF를 개발하였다. 그 후 2D 나노플레이크 MoSe₂를 수열법을 통해 적층하여 미세한 코어-셸 나노구조를 형성한다. 또한 이 MoSe₂ 수열 공정 동안 Co-MOF는 CoSe₂로 전환되었다. CC/MOF-CoSe₂가 코어 역할을 하고 그 위에 성장된 MoSe₂가 셸로 구성되어 있고, 그 사이에 양호한 계면이 있는 것을 확인하였다.

코어-셸 사이의 상호작용은 활성부위의 전자 배열을 변경할 수 있으며, 이는 반응 중간체의 결합을 최적화하고 내재적 활동을 개선할 수 있다.⁴⁰⁾ 나노벽 코어의 CC/MOF-CoSe₂와 셸의 MoSe₂ 사이에 우수한 공여체-수용체 전자 상호 작용을 제공한다. 또한 이 계면에서 낮은 산란 전자 전달을 활용하여 단방향 경로를 생성하였고, 이로 인해 전자 전달 경로가 개선되었다. 코어 셸 구조로 밀도가 더 높아져서 더 많은 활성 부위를 생성한다. 여기서 MoSe₂ 나노시트는 전해질과 밀접한 접촉을 가능하게 하여, 풍부한 활성 부위를 보다 효율적으로 사용할 수 있다. 알칼라인 전해질에서 HER, OER 활성을 측정하였을 때 비교적 낮은 과전압이 필요하다. 또한 전체 셀은 24시간동안 뛰어난 안정성을 유지하며, 전반적인 물 분해 활성에 대해 1.53 V의 낮은 전압을 보였다.

Wu 그룹은 계면 공학과 공식 공학을 공동으로 통합하여 물 전기 분해를 위한 촉매를 제조하였다.⁴¹⁾ 수열법과 셀렌화 처리를 통해 니켈폼에 CoSe₂/MoSe₂ 이중 접합 나노시트를 제조한 후, 화학적 에칭 방법으로 CoSe₂/MoSe₂ 나노시트 표면을 활성화하고 풍부한 Se 공극을 향상하였다. V_{se}-CoSe₂/MoSe₂의 이중 계면에서의 상호작용은 CoSe₂에서 MoSe₂로의 전자 전달

Table 1. Electrocatalytic HER activities of CoSe₂ based catalyst in 1 M KOH

Catalyst	Loading (mg cm ⁻²)	η_{10} (mV)	Tafel (mV dec ⁻¹)	Reference
Sn-CoSe ₂ /CC	3.17	-117	86	[24]
Al-CoSe ₂ /CC	3.21	-153	88	[25]
MoS ₂ @O-CoSe ₂	2.04	-34	41	[26]
CoSe ₂ -CoP/CC		-51	52	[28]
B-CoSe ₂ /CC		-153	85	[29]
MoSe ₂ /CoSe ₂ @CFP		-137	55.9	[30]
CoO/CoSe ₂ -N ₂ Se-C	0.35	-235	90.95	[32]
CoSe ₂ /CMF		-122.6	67	[37]
CoSe ₂ @N/C-CNT	0.255	-185	98	[38]
CC/MOF-CoSe ₂ @MoSe ₂		-109.87	68.91	[39]
V _{se} -CoSe ₂ /MoSe ₂	1.8	-74	52.4	[41]

Table 2. Electrocatalytic OER activities of CoSe₂ based catalyst in 1 M KOH

Catalyst	Loading (mg cm ⁻²)	η_{10} (mV)	Tafel (mV dec ⁻¹)	Reference
u-CoSe ₂ -300	0.2	285	109	[34]
CoSe ₂ -MoSe ₂ /CC	2.02	278	61.2	[35]
NiCoP-CoSe ₂	3.3	202	55.6	[36]
CoSe ₂ /CMF		400	58	[37]
CoSe ₂ @N/C-CNT	0.255	340	103	[38]
CC/MOF-CoSe ₂ @MoSe ₂		183.81	96.61	[39]
V _{Se} -CoSe ₂ /MoSe ₂	1.8	242	77.0	[41]

을 촉진하여 전자 구조를 조정하였다. Co³⁺와 Mo⁴⁺를 형성하여, 물 분자와 중간체 H*에 대한 흡착 에너지가 최적화되었다. 또한 다공성의 나노시트의 계면으로, 더 많은 촉매 부위의 노출을 용이하게 하고 전기화학적 표면적과 반응 속도를 향상시켰다. 화학적 에칭을 통해 표면을 활성화하고 Se 원자를 부분적으로만 제거하고 풍부한 Se 공석의 형성을 유도하였다. 기존의 원자 배열을 변경하고 전자 구조를 조정하여, 전자가 Co 및 Mo 사이트로 더 유리하게 이동하여 전하 평형 상태에 도달할 수 있다고 추론하였다.

이중 계면에서의 불활성 평면을 더욱 활성화하고 더 많은 불포화 부위의 생성을 유도하고 다양한 반응 중간체에 대한 흡착 및 탈착을 용이하게 하여, HER과 OER에 대한 반응 속도를 빠르게 향상시켰다. 증가된 Mo⁴⁺는 수소 분자를 형성하기 위해 H⁺와 부분 전자의 결합을 지원하여 HER 공정의 반응 속도를 향상시킨다. Co³⁺는 다양한 반응 중간체와의 결합을 강화하고 반응 속도를 가속화하는데, OER 공정의 실제 반응성 부위인 CoOOH의 형성을 용이하게 한다.

하지만, 현재까지는 HER에 대한 반응성 향상과 연구 성과가 많이 보고되고 있다. HER과 OER에 대한 현재 발전 현황을 표로 정리하여 Table 1과 Table 2에 정리하였다.

3. 결 론

2050년 탄소 배출 중립을 목표로 친환경적인 수소 생산 방식인 수전해에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다. 특히 알칼라인 수전해를 기반으로 한 비귀금속 TMD 전기화학 촉매가 활발히 연구되고 있다. 더불어 CoSe₂의 독특한 분자 구조로 인해 많은 연구가 진행되고 있다. 따라서 본 논문은 최근 5년 이내에 보고된 CoSe₂ 기반의 HER, OER, 전체 물 분해 반응에 관한 촉매에 관한 논문을 요약하였다. 본론에서 소개된 연구 동향과 같이 전기화학 촉매의 활성을 높이기 위하여 현재 많은 연구가 도핑, 이중계면 등의 관점으로

집중되었다. 이러한 방법으로 인해 결과적으로 HER, OER을 더불어 전체 물 분해 시스템의 활성이 향상되었다. 결론적으로 물 분해 시스템 내에서 CoSe₂ 기반 촉매의 개선에 기여할 수 있을 것으로 기대된다.

Acknowledgments

본 연구는 환경국립대학교 2024년도 학술연구조성비의 지원을 받아 수행된 연구과제이다.

References

1. Z. Y. Dong, J. Yang, L. Yu, R. Daiyan, and R. Amal, A green hydrogen credit framework for international green hydrogen trading towards a carbon neutral future, *Int. J. Hydrogen Energy*, **47**(2), 728–734 (2022).
2. N. P. Brandon and Z. Kurban, Clean energy and the hydrogen economy, *Phil. Trans. R. Soc. A*, **375**(2098), 20160400 (2017).
3. H. Ahmad, S. K. Kamarudin, L. J. Minggu, and M. Kassim, Hydrogen from photo-catalytic water splitting process: A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **43**, 599–610 (2015).
4. S.-K. Ryi, J.-Y. Han, C.-H. Kim, H. Lim, and H.-Y. Jung, Technical trends of hydrogen production, *Clean Technol.*, **23**(2), 121–132 (2017).
5. S. Shiva Kumar and V. Himabindu, Hydrogen production by PEM water electrolysis – A review, *Mater. Sci. Energy Technol.*, **2**(3), 442–454 (2019).
6. T. Jafari, E. Moharreri, A. Shirazi Amin, R. Miao, W. Song, and S. L. Suib, Photocatalytic water splitting—The untamed dream: A review of recent advances, *Molecules*, **21**(7), 900 (2016).
7. A. Ursua, L. M. Gandia, and P. Sanchis, Hydrogen production from water electrolysis: Current status and future trends, *Proceedings of the IEEE*, **100**(2), 410–426 (2012).
8. A. Ursúa and P. Sanchis, Static–dynamic modelling of the electrical behaviour of a commercial advanced alkaline water electrolyzer, *Int. J. Hydrogen Energy*, **37**(24), 18598–18614 (2012).

9. J. Baek and S. H. Kim, Current status of water electrolysis technology and large-scale demonstration projects in Korea and overseas. *J. Hydrogen New Energy*, **35**(1), 14–26 (2024).
10. J. Joy, J. Mathew, and S. C. George, Nanomaterials for photoelectrochemical water splitting – Review, *Int. J. Hydrogen Energy*, **43**(10), 4804–4817 (2018).
11. A. Wu, Y. Xie, H. Ma, C. Tian, Y. Gu, H. Yan, X. Zhang, G. Yang, and H. Fu, Integrating the active OER and HER components as the heterostructures for the efficient overall water splitting, *Nano Energy*, **44**, 353–363 (2018).
12. N. Bhuvanendran, C. W. Park, H. Su, and S. Y. Lee, Multifunctional Pt₃Rh–Co₃O₄ alloy nanoparticles with Pt-enriched surface and induced synergistic effect for improved performance in ORR, OER, and HER, *Environ. Res.*, **229**, 115950 (2023).
13. Z. Cui and R. Qi, First-principles simulation of oxygen evolution reaction (OER) catalytic performance of IrO₂ bulk-like structures: Nanosphere, nanowire, and nanotube, *Appl. Surf. Sci.*, **554**, 149591 (2021).
14. J. Lin, P. Wang, H. Wang, C. Li, X. Si, J. Qi, J. Cao, Z. Zhong, W. Fei, and J. Feng, Defect-rich heterogeneous MoS₂/NiS₂ nanosheets electrocatalysts for efficient overall water splitting, *Adv. Sci.*, **6**(14), 1900246 (2019).
15. J. H. Lim, K. Kim, J. H. Kang, K. C. Kwon, and H. W. Jang, Tailored two-dimensional transition metal dichalcogenides for water electrolysis: Doping, defect, phase, and heterostructure, *ChemElectroChem*, **11**(10), e202300614 (2024).
16. Y. Zhou, H. Xiao, S. Zhang, Y. Li, S. Wang, Z. Wang, C. An, and J. Zhang, Interlayer expanded lamellar CoSe₂ on carbon paper as highly efficient and stable overall water splitting electrodes, *Electrochim. Acta*, **241**, 106–115 (2017).
17. Y.-R. Zheng, M.-R. Gao, Z.-Y. Yu, Q. Gao, H.-L. Gao, and S.-H. Yu, Cobalt diselenide nanobelts grafted on carbon fiber felt: An efficient and robust 3D cathode for hydrogen production, *Chem. Sci.*, **6**(8), 4594–4598 (2015).
18. Y. Liu, H. Cheng, M. Lyu, S. Fan, Q. Liu, W. Zhang, Y. Zhi, C. Wang, C. Xiao, S. Wei, B. Ye, and Y. Xie, Low overpotential in vacancy-rich ultrathin CoSe₂ nanosheets for water oxidation, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**(44), 15670–15675 (2014).
19. F. Lyu, Q. Wang, S. M. Choi, and Y. Yin, Noble-metal-free electrocatalysts for oxygen evolution, *Small*, **15**(1), 1804201 (2019).
20. J. Huang, C. Zhong, Y. Xia, J. Liu, G. Li, C. Yang, J. Wang, Q. Wang, Z. Zhang, F. Yan, J. Wu, Y. Deng, Z. Zhou, X. He, P. K. Chu, W.-M. Lau, and X.-F. Yu, Multifunctional catalytic sites regulation of atomic-scale iridium on orthorhombic-CoSe₂ for high efficiency dual-functional alkaline hydrogen evolution and organic degradation, *J. Energy Chem.*, **92**, 271–281 (2024).
21. B. You and Y. Sun, Innovative strategies for electrocatalytic water splitting, *Acc. Chem. Res.*, **51**(7), 1571–1580 (2018).
22. I. H. Kwak, H. S. Im, D. M. Jang, Y. W. Kim, K. Park, Y. R. Lim, E. H. Cha, and J. Park, CoSe₂ and NiSe₂ nanocrystals as superior bifunctional catalysts for electrochemical and photoelectrochemical water splitting, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**(8), 5327–5334 (2016).
23. S. N. Hussain, H. Gul, N. Raza, F. Albouchi, M. Ahmad, Z. M. El-Bahy, M. Hussain, W. Raza, and G. Yasin, Exploring morphology controlled structural and chemical stabilization of CoP nanoparticles on CoSe₂ nanorods on carbon cloth (CoSe₂–CoP/CC) for Boosted hydrogen evolution reactions in alkaline and acid electrolytes, *J. Alloys Compd.*, **960**, 170679 (2023).
24. C. Liu, Y. Hu, F. Liu, H. Liu, X. Xu, Y. Xue, J. Zhang, Y. Li, and C. Tang, Electronic structure modulation of CoSe₂ nanowire arrays by tin doping toward efficient hydrogen evolution, *Int. J. Hydrogen Energy*, **46**(33), 17133–17142 (2021).
25. Y. Wang, X. Sun, Y. Liu, S. Zhang, F. Liu, Y. Li, Y. Xue, C. Tang, and J. Zhang, Al-doping-induced electronic structure modulation of CoSe₂ for efficient hydrogen evolution reaction, *Fuel*, **357**, 129825 (2024).
26. Z. Liu, T. Wang, P. Chang, L. Guan, X. Wang, C. Xu, Y. Cao, and J. Tao, MOF-derived MoS₂@o-CoSe₂ hetero-catalysts accompanied by structural phase transition for efficient electrochemical hydrogen production, *Int. J. Hydrogen Energy*, **51**, 119–132 (2024).
27. K. Liu, F. Wang, T. A. Shifa, Z. Wang, K. Xu, Y. Zhang, Z. Cheng, X. Zhan, and J. He, An efficient ternary CoP_{2x}Se_{2(1-x)} nanowire array for overall water splitting, *Nanoscale*, **9**(11), 3995–4001 (2017).
28. S. N. Hussain and F. Verpoort, Exploring morphology controlled structural and chemical stabilization of CoP nanoparticles on CoSe₂ nanorods on carbon cloth (CoSe₂–CoP/CC) for boosted hydrogen evolution reactions in alkaline and acid electrolytes, *Mater. Today Chem.*, **35**, 101844 (2024).
29. Z. Liu, D. Gao, L. Hu, H. Liu, Y. Li, Y. Xue, F. Liu, J. Zhang, and C. Tang, Boron-doped CoSe₂ nanowires as high-efficient electrocatalyst for hydrogen evolution reaction, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, **646**, 128903 (2022).
30. Y. Zhang, S. Zhang, Y. He, H. Li, T. He, H. Shi, X. Ma, Q. Yang, L. Chen, and J. Chen, Self-supporting MoSe₂/CoSe₂@CFP electrocatalyst electrode for high-efficiency HER under alkaline solution, *J. Solid State Chem.*, **298**, 122108 (2021).
31. X. Shan, J. Liu, H. Mu, Y. Xiao, B. Mei, W. Liu, G. Lin, Z. Jiang, L. Wen, and L. Jiang, An engineered superhydrophilic/superaerophobic electrocatalyst composed of the supported CoMoS_x chalcogel for overall water splitting, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **59**(4), 1659–1665 (2020).
32. T. Feng, F. Wang, J. Lei, Y. Gao, X. Jin, Y. Zhou, and J. Jiang, A universal CoO/CoSe₂ heterostructure electrocatalyst towards hydrogen evolution reaction via in-situ partial

- surface-oxidation-selenization method, *Mater. Chem. Phys.*, **267**, 124644 (2021).
33. D. Li, J. Shi, and C. Li, Transition-metal-based electrocatalysts as cocatalysts for photoelectrochemical water splitting: A mini review, *Small*, **14**(23), 1704179 (2018).
34. N. Du, Q. Yang, and Q. Liang, Hollow urchin-like CoSe₂ with high surface area as a highly efficient electrocatalyst for oxygen evolution, *Inorgan. Chem. Commun.*, **144**, 109918 (2022).
35. S. Liu, Y. Li, Y. Yue, X. Jiang, C. Ding, J. Wang, D. Duan, Q. Yuan, X. Hao, and S. Liu, Porous heterojunction CoSe₂-MoSe₂ nanosheet arrays for electrocatalytic oxygen evolution, *Int. J. Hydrogen Energy*, **85**, 252–260 (2024).
36. X. Zheng, Y. Peng, S. Xu, L. Huang, Y. Liu, D. Li, J. Zhu, and D. Jiang, NiCoP-nanocubes-decorated CoSe₂ nanowire arrays as high-performance electrocatalysts toward oxygen evolution reaction, *J. Colloid Interface Sci.*, **648**, 141–148 (2023).
37. Y. Wang, J. Yu, Q. Liu, J. Liu, R. Chen, J. Zhu, R. Li, and J. Wang, Porous carbon foam loaded CoSe₂ nanoparticles based on inkjet-printing technology as self-supporting electrodes for efficient water splitting, *Electrochim. Acta*, **438**, 141594 (2023).
38. H. Ding, G. Xu, L. Zhang, B. Wei, J. Hei, and L. Chen, A highly effective bifunctional catalyst of cobalt selenide nanoparticles embedded nitrogen-doped bamboo-like carbon nanotubes toward hydrogen and oxygen evolution reactions based on metal-organic framework, *J. Colloid Interface Sci.*, **566**, 296–303 (2020).
39. S. J. Patil, N. R. Chodankar, S.-K. Hwang, P. A. Shinde, G. Seeta Rama Raju, K. S. Ranjith, Y. S. Huh, and Y.-K. Han, Co-metal-organic framework derived CoSe₂@MoSe₂ core-shell structure on carbon cloth as an efficient bifunctional catalyst for overall water splitting, *Chem. Eng. J.*, **429**, 132379 (2022).
40. X. Yin, L. Yang, and Q. Gao, Core-shell nanostructured electrocatalysts for water splitting, *Nanoscale*, **12**(30), 15944–15969 (2020).
41. K. Wu, C. Wang, X. Lang, J. Cheng, H. Wu, C. Lyu, W.-M. Lau, Z. Liang, X. Zhu, and J. Zheng, Insight into selenium vacancies enhanced CoSe₂/MoSe₂ heterojunction nanosheets for hydrazine-assisted electrocatalytic water splitting, *J. Colloid Interface Sci.*, **654**, 1040–1053 (2024).