

전기화학적 물 분해 시스템에서 산소발생반응을 위한 Co와 Mo 기반 촉매의 최근 연구 동향

박준성^{1†} · 정원석^{1,2*†} · 부종찬¹

¹한경국립대학교 식품생명화학공학부

²한경국립대학교 화학기술연구소

(2023년 10월 28일 접수 : 2023년 11월 20일 채택)

Research on Co- and Mo-Based Catalysts for the Oxygen Evolution Reaction in Electrochemical Water Splitting System

Junseong Park^{1†}, Won Suk Jung^{1,2*†}, and Jong Chan Bu¹

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 October 28, 2023 : Accepted November 20, 2023)

초 록

급격한 온실가스 배출량 증가로 인해 지구 온난화가 심화되고 있다. 이로 인해 탄소중립의 필요성과 이행이 더욱 절실했다. 이를 위해 여러 가지 신재생에너지 중 수소에 대한 관심이 부각되고 있다. 수소는 지구 상에 풍부한 자원이며 무탄소 전원으로 친환경적이다. 궁극적으로 물의 전기분해에 의해 친환경 수소를 얻을 수 있다. 하지만 산소 발생 반응에 사용되는 촉매는 고가이며 희귀하고 촉매의 내구성에 문제가 있어 어려움을 겪고 있기 때문에 비귀금속 촉매의 개발이 필요하다. 본 총설에서는 최근 발표된 산소 발생 촉매 중 비귀금속 촉매인 Co와 Mo 기반의 촉매를 정리, 요약하여 소개하고 있다. 이를 통해 비귀금속 촉매의 활성과 내구성을 증가시키기 위한 촉매의 특성 설계를 이해하는 데 도움이 될 것이다.

Abstract : Global warming is getting worse since a dramatic increase in greenhouse gas emissions recently. As a result, the necessity and implementation of carbon neutrality is required more urgently. To do this, among various new and renewable energies, attention in hydrogen arises. Hydrogen as a carbon-free power source is an abundant resource on Earth and is eco-friendly. Eventually, perfectly eco-friendly hydrogen can be obtained through electrolysis of water. However, the catalyst used in the oxygen evolution reaction is rare and expensive, and has a durability issue. Consequently, the development of a non-precious metal catalyst is necessary. In this review paper, we summarize and introduce Co- and Mo- based catalysts among recently announced oxygen evolution catalysts. This will help understand the design of catalyst to increase the activity and durability of non-precious metal catalysts.

Keywords : Water splitting, Oxygen evolution reaction, Co-based catalysts, Mo-based catalysts, Activity

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

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

1. 서 론

화석연료의 급격한 사용으로 인해 지구온난화 속도가 매우 빠른 속도로 진행되고 있다. 이로 인해 지구의 모든 생물은 큰 위협을 받고 있다. 세계 각국은 지구 온도의 상승을 억제하기 위해 2050년까지 온실가스 순배출을 0으로 만드는 탄소중립을 목표로 설정하였고 이를 달성하기 위해 다양한 노력을 기울이고 있다.¹⁾ 우리나라는 2050 탄소중립과 2030 국가 온실가스 감축목표 상향안을 공식 발표하였고 탄소중립 시나리오 이행을 위한 전략을 수립 중에 있다.²⁾ 정부는 2021년 수소경제의 첫 법정 기본계획인 제1차 수소경제 이행 기본계획을 발표하여 '수소'를 탄소중립 이행을 위한 핵심수단으로 선정하였으며 2020년 22만 톤에서 2030년 390만 톤, 2050년에는 2,790만 톤의 수소를 공급하는 계획을 발표하였다.³⁾ 현재 천연가스, 원유, 석탄과 같은 화석연료를 기반으로 하여 생산되는 수소의 비중이 전체 생산량의 90%를 차지하고 있고 수전해로 생산되는 비중은 4%에 머물러있다. 이는 아직까지 화석연료를 사용하는 것에 비해 수전해로 생산되는 수소의 경제성이 상대적으로 떨어지기 때문이다.⁴⁾ 따라서 수전해의 효율 향상을 통해 수소 생산 가격을 낮출 수 있는 고효율 촉매의 개발이 필요하다.⁵⁾

알칼라인 수전해는 가장 오래된 수전해 기술로 기술적 성숙도가 높고 모듈 사이즈를 대형화 할 수 있어 장기대용량 운전에 적합하다. 또한 귀금속에 비해 상대적으로 값이 싸고 자원량이 많은 전이금속 기반 촉매를 사용할 수 있다는 장점이 있다.⁶⁾ 알칼라인 매질에서 OER은 다음과 같이 4단계로 나눌 수 있다.⁷⁾

- (1) $4\text{OH}^- \rightarrow \text{OH}^* + 3\text{OH}^- + \text{e}^-$
- (2) $\text{OH}^* + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{O}^* + 2\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$
- (3) $\text{O}^* + 2\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OOH}^* + \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$
- (4) $\text{OOH}^* + \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$

알칼라인 매질에서 4개의 전자가 반응하는 OER 메커니즘으로 인해 HER에 비해 상대적으로 느린 반응 속도를 보이거나 큰 과전압을 필요로 한다.⁸⁾ 따라서 이러한 과전압을 줄이기 위한 고효율의 OER 촉매를 개발하는 것이 중요하다. Ir, Ru 기반의 귀금속 촉매는 성능적으로 매우 뛰어난 OER 촉매로 여겨지지만, 비싼 가격과 적은 자원량, 낮은 안정성으로 인해 대규모 적용에 한계가 있다. 따라서 상대적으로 자원량이 풍부하고 값이 싼 전이 금속을 기반으로 한 OER 촉매

개발에 대한 연구자들의 관심이 점점 커지고 있다.⁹⁾ Molybdenum와 Cobalt는 고유한 물리적, 전기화학적 특성이 전기화학 촉매에 적용하기 적합하여 OER 촉매로 많이 연구되고 있다.¹⁰⁾ 따라서 본 논문에서는 Co, Mo을 기반으로 한 OER 촉매의 성능에 영향을 미치는 요인에 대한 전반적인 이해와 연구 동향을 파악하기 위한 목적으로 최근 5년 내외에 출간된 논문들을 정리하였다.

2. 알칼라인 수전해에서의 비귀금속 기반 촉매

2.1 OER을 위한 Co 기반 촉매

전이 금속 중에서도 Co의 산화물은 OER에 적합한 특성으로 인해 많은 연구가 이루어졌다. 그러나 낮은 촉매 활성과 전기 전도성으로 인해 높은 과전압이 요구된다.¹¹⁾ 따라서 이러한 문제를 해결하기 위한 다양한 시도가 있었다.

Kong 그룹은 Ni foam에 직접 FeCoNi 나노시트를 합성하여 스피넬 산화물의 OER 활성을 향상시켰다.¹²⁾ FeCoNi 스피넬 산화물 나노시트는 2-methylimidazole을 structure directing agent로 사용하였고, 후속 어닐링 처리를 통해 Ni foam에서 합성되었다. 이때 첨가되는 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 의 농도를 각각 0.05, 0.1, 1, 2 mM로 조절하여 0.05Fe-CoNiO/NF, 0.1Fe-CoNiO/NF, 1Fe-CoNiO/NF, 2Fe-CoNiO/NF라고 명명하였다. structure directing agent로 사용된 2-methylimidazole은 촉매의 형태에 영향을 미칠 뿐만 아니라 조성에도 영향을 주어 OER 성능을 향상시켰다. Fe의 첨가는 촉매와 전해질 사이의 전하 수송을 촉진하였고, 결과적으로 전도성과 전자-전하 이동 속도가 향상된 것을 확인하였다. 또한 Fe를 첨가했을 때 결정성이 낮아지는 것을 확인할 수 있었고 이 또한 OER 성능 향상에 기여했다. 그러나 Fe의 과잉 공급은 Ni^{2+} 에서 Ni^{3+} 로의 전기화학적 산화를 억제하고 촉매 표면의 Ni 활성 부위 수를 감소시켜 촉매 활성이 감소하였다.

Li 그룹은 Se의 도핑을 통하여 spinel 코발트 산화물의 OER 성능을 향상시켰다.¹³⁾ Se은 Se^{2-} 로 Co_3O_4 격자에 도핑되어 O^{2-} 를 대체하였으며 전자구조를 변경시켰다. 6% Se 도핑은 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 의 비를 0.68에서 1.10으로 증가시켰고 oxygen vacancy가 증가하였다. 이것은 Se^{2-} 의 더 약한 electron withdrawing ability가 Co에 인접한 Co-Se 결합의 electron cloud를 형성한 것에 기인하였으며, 생성된 oxygen vacancy는 OH⁻의 흡착을 증가시켜 Co_3O_4 보다 낮은 전달저항을 유도하였다. 또한, OER의 주요 활성 부위로 Cobalt oxyhydroxide를 형성하는 Co^{2+} 의 증가는 전자전달을 향상시켰다.

일반적인 합성법과는 다른 합성법을 이용하여 spinel Co_3O_4 를 활성화시킨 연구도 있었다.¹⁴⁾ Acedera 그룹은 Solution combustion synthesis (SCS) 통해 Co_3O_4 를 합성하였고 calcination 온도, pH, fuel-to-oxidizer ratio (Φ)에 따른 OER 성능을 비교하였다. 350 °C로 pre-heating 후 Calcination을 진행했을 때 결정성은 향상되었지만 porosity가 감소되어 65.9% 이상의 낮은 비 표면적을 보였다. pH의 증가는 CoO 상을 증가시켰고 마이크로 크기의 기공을 형성시켰다. Φ 가 0.5에서 1.5로 증가하면서 생성물은 spinel, spinel/CoO, fcc Co의 구조를 가졌다. 따라서 각각의 parameter는 spinel Co_3O_4 를 형성함에 있어 결정성, 나노구조, 다공성에 영향을 미쳤고 그 비율에 따라 OER 활성도 변화하였다.

전도성 지지체로 다른 물질을 이용한 연구도 있었다.³⁴⁾ 2D borophene hydride (HB)은 나노입자를 담지하고 환원시킬 수 있는 전도성 물질로 알려져 있다. 이것은 layered bulk MgB_2 와 메탄올의 이온 교환을 통한 exfoliation으로 얻어졌다. HB는 crumpled 구조를 가져 층간 구조의 restacking을 방지할 수 있었다. Spinel Co_3O_4 를 HB 나노시트에 담지시키기 위해 Ag 나노입자를 seed로 사용하였으며 Ag 나노입자들은 수소에 의해 Ag^+ 로 환원되어 나노시트에 흡착되었다. Co_3O_4 -Ag@B는 pure Co_3O_4 phase를 가지며 Co에서 B substrate와 Ag 나노입자로의 전자 이동을 보였다. Ag 나노입자를 통해 전기 전도성이 낮은 Co_3O_4 의 촉매 부위는 개선되었고 OER 활성이 증가하였다.

Layered double hydroxides (LDHs)의 전구체는 합금하는 과정에서 나노구조를 유지할 수 있다는 장점이 있다.¹⁵⁾ Saha 그룹은 2차원 LDH 구조에 FeCoNi 합금 나노입자를 합성하였다. FeCoNi 합금은 Fe/Co/Ni=1.8:1:1.6의 비율로 형성되었으며 fcc 구조를 확인할 수 있었다. 2차원 구조에서의 ternary alloy (3원계 합금)은 부분 전하 이동 활성화 효과를 가졌으며 multi-electron transportation을 촉진하였다. 이는 낮은 전하 이동 저항(756 Ω)를 통해 확인할 수 있었다.

Double atom을 이용한 OER 활성 연구도 있었다.¹⁶⁾ Bai 그룹은 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 를 template와 분산 시약으로 사용하여 single-atom Co pre-catalyst, Co-N-C를 합성하였다. 그리고 전기촉정에 사용되는 전해질에 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 를 10 ppm 첨가하였고 activation을 진행하는 동안 Fe가 Co에 흡착하여 Co-Fe unit을 형성하였다. Fe의 함량은 activation 시간과 농도에 따라 조절되었으며 흡착은 가역반응을 보였다. Co-Fe-N-C는 Co 이온이 Fe 이온과 상호작용하는 구조로 변화하였고 Co 이온과 $\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}$ 의 향상된 반응을 유도하였

다. Wu 그룹 역시 Fe 도핑을 통해 촉매의 활성을 높였다.¹⁷⁾ Solvothermal method를 이용하여 LiCoPO_4 (LCP)에 다른 함량의 Fe를 도핑하였다. 그중 40% Fe이 도핑된 sample (LCP4)가 가장 높은 OER 성능을 보였다. 이것은 LCP4의 Co^{2+} , Fe^{2+} 의 산화상태가 Metal-OOH 구조를 형성하기 위한 표면 활성 부위로 작용하기 때문이다. 그리고 tafel slope의 값(44 mV dec^{-1})을 통해 possible rate-determining step을 *O로부터 유도된 *OOH의 형성과정으로 고려하였다.

Heteroatom이 Co 도핑된 hollow spheres carbon과 금속 산화물을 hybridization한 연구도 있었다.¹⁸⁾ P, N, Co의 도핑은 mesopore 탄소 지지체표면에 활성화 부위로 작용하는 pyridinic N을 형성하였고 풍부한 수산기를 통해 ultrafine Co_2NiO_x 와의 강한 결합을 유도하였다. Metal species의 전자가 변화와 O, N, P의 결합 에너지로 촉매의 전자이동방향을 예측할 수 있었으며 ChronoPotentiometry (CP)를 통해 Meson-PC/Co₂NiO_x가 20 시간 넘게 활성을 유지하는 향상된 촉매활성을 보였다. Wang 그룹은 V가 도핑된 CoM_x (M = P, S, O) hollow nanoboxes를 통한 OER 성능향상을 시도하였다.¹⁹⁾ V의 도핑은 CoM_x 의 전자구조를 효과적으로 개질하여 반응 증가물의 흡착을 향상시켰다. 또한, hollow nanobox 구조는 풍부한 surface active area를 통해 빠른 물질전달과 전자전달을 유도하였다. OER 활성이 가장 높은 CoVS 촉매로 overall 알칼리 수전해를 실시한 결과, 10 mA cm^{-2} 를 전달하는데 1.56 V가 요구되었고, 이것은 $\text{RuO}_2//\text{Pt/C}$ couple과 비교할 만한 성능을 보였다.

전기화학적 증착을 통해 Co-Fe 전극을 제조한 연구도 있었다.¹¹⁾ Goujani 그룹은 1단계 전착법으로 Plain carbon steel 기판에 Co-Fe 전극을 제조하고 Fe의 함량이 전극의 전기촉매 거동에 미치는 영향을 평가했다. 전해조의 조성에서 FeSO_4 의 함량을 0, 2, 4, 6 g L^{-1} 로 증가시켰을 때 농도 변화에 따라 표면 구조가 원뿔형에서 나노콜리플라워형으로 변화하는 것을 관찰할 수 있었고 Fe의 함량도 0 wt.%에서 약 27.5 wt.%로 증가하였다. 1.0 M KOH 용액에서 OER 성능을 측정된 결과, FeSO_4 의 함량이 0 g L^{-1} 에서 2 g L^{-1} 로 증가했을 때 촉매의 전도도 증가, 표면의 활성 부위 증가, 구조의 미세화, 형태의 변화에 의한 전기 전도도의 향상으로 가장 높은 OER 활성을 보였다. 반면 FeSO_4 의 함량이 4 g L^{-1} 과 6 g L^{-1} 로 증가함에 따라 촉매 표면에 절연성 FeOOH 의 생성, Co 코팅량 감소로 인한 부하 저항의 증가, 표면 형태의 변화에 의한 영향으로 OER 활성이 점차 감소하였다.

전이금속 (oxy)hydroxides에 S를 도핑하여 OER 활성을 관찰한 연구도 있었다.²¹⁾ Chen 그룹은 실온에서

CoFe (oxy)hydroxide ((Co,Fe)O(OH)) 나노시트를 0.02 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 에 1 시간 담가 S가 도핑된 CoFe (oxy)hydroxide (S-(Co,Fe)O(OH))를 합성하였다. S 도핑을 통해 매우 주름진 형태의 얇은 두께를 갖는 나노시트를 합성할 수 있었고 비표면적과 ECSA의 증가를 확인하였다. 이는 활성 부위 노출의 증가로 이어져 OER 성능 향상에 기여한다. 또한 S의 도입은 활성 금속 부위의 OH*와 O* 중간체 사이의 흡착 자유 에너지 차이를 줄일 수 있어 OER 활성을 향상시키는 데 유리하다. 1.0 M KOH 전해질에서 OER 성능을 평가한 결과 10 mA cm^{-2} 에서 (Co,Fe)O(OH)는 320 mV, S-(Co,Fe)O(OH)는 270 mV로 과전위가 감소하였음을 확인하였고 100 시간 이상의 우수한 장기 안정성을 나타냈다.

2.2 OER을 위한 Mo 기반 촉매

Mo 기반 물질은 Mo의 높은 원자가와 활성 edge에 낮은 흡수 자유 에너지를 갖는다.²²⁾ 또한, Pt와 같은 전자상태를 갖는다는 점에서 귀금속기반 OER 촉매를 대체할 물질로 많은 연구가 진행되었다.²³⁾

Nguyen 그룹은 micro-TiO₂ core에 Co과 Nb을 dual-doping한 MoS₂를 성장시켜 multi-shelled hollow 구조를 형성하였다.²⁴⁾ TiO₂ hollow 구조는 nanovoids를 제공하여 Co, Nb-MoS₂의 응집을 방지하였고 높은 비표면적(162.0 m² g⁻¹)을 통해 Co, Nb-MoS₂를 edge에 노출시켜 전해질과 전극 간의 이온/전자 전달을 가속시켰다. Co, Nb의 도핑은 아주 얇은 MoS₂ 나노시트의 전자밀도를 증가시켜 OH/H 탈착을 유도하였다. 이것은 촉매 표면에서 생성물의 방출과정을 촉진하는 것으로 OER 활성을 증가시키는 요소로 작용하였다. 헤테로 구조의 형성을 위해 Ni foam을 이용한 연구도 있었다.²⁵⁾ Tan 그룹은 수열합성을 통해 Ni foam에서 MoS₂ 나노시트가 성장하도록 유도하였다. MoS₂/Ni₉S₈는 평균적으로 100 nm의 지름을 갖는 나노와이어로 코어-셸 구조를 보였다. 촉매표면에서 형성된 Mo⁶⁺는 산소 흡착에 기여하였으며 나노시트의 거친 표면은 활성 edge 부위를 노출시켰다. 헤테로 구조의 시너지 효과는 tafel slope의 감소와 ECSA의 증가를 통해 확인할 수 있었다.

Ma 그룹은 Al의 도핑되는 양에 따라 Ni foam에서 형성되는 NiMoO₄ 나노구조에 대해 OER 활성을 비교하였다.²⁶⁾ Ni foam에서 합성되는 Al-NiMoO₄는 첨가되는 Al 전구체의 몰비율(X)에 따라 다른 구조를 보였다. X = 0.075, 0.150, 0.225, 0.300일 때는 나노로드가 형성되었으며, X = 0.375, 0.450에서는 나노시트가 합성되었다. 하지만 나노로드 역시 나노시트로 변하는 모습을 보였다. 이는 Al 이온이 OH⁻ ligands

와 결합하면서 인접한 나노입자가 특정 결정 방향을 따라 지속적으로 응집되고 성장하기 때문이다. 그렇지만, Al-NiMoO₄-rods의 비표면적이 더 크고 (61.58 m² g⁻¹ > 60.72 m² g⁻¹), the static contact angle tests에서 Al-NiMoO₄-rods보다 낮은 접촉각을 보인 점 (28.73° < 44.34°)에서 촉매활성의 차이가 나타났다고 보았다.

Khatun 그룹은 Fe의 도핑을 통해 oxygen vacancy를 형성하여 전자 전달을 향상시켰다.²⁷⁾ 코어의 형성은 glycerol과 Bi, Mo 양이온이 Bi₂MoO₆ nuclei로 변환되는 것이었다. Solid sphere의 코어를 중심으로 Bi³⁺와 MoO₄²⁻가 shell에서 재결정되어 Bi₂MoO₆ hollow sphere가 합성되었다. Iron은 lattice에서 Bi³⁺를 대체하여 Fe³⁺로 도핑 되었으며 도핑에 따라 나노플레이크로 구성된 double-shell을 형성하였다. Fe의 도핑으로 생성된 Bi-O보다 짧은 Fe-O 결합은 oxygen vacancies를 증가시켰으며, 이것은 Bi 원자와 OH, OOH가 흡착할 수 있는 공간을 넓혀 전자 전달이 표면에서 흡착물로 이동할 수 있게 유도하였다. He 그룹은 Fe가 도핑된 Fe-Mo/Te 나노로드를 통해 Fe의 역할을 확인하였다.²⁸⁾ Fe-Mo/Te는 Mo:Te:Fe=1:1:2.09의 at.%를 가졌다. Fe 도핑은 Fe^{2+/3+}의 형태로 TeO₂ (Te⁴⁺)를 보충할 뿐만 아니라 Mo의 높은 원자가(Mo⁶⁺)를 유지시켰다. 이것은 상대적으로 낮은 Mo/Te의 metallic Te과 Mo⁶⁺ intensity를 통해 확인할 수 있었다. Fe는 OER에서 표면 산화로 손실되었다. 그럼에도 Fe-Mo/Te는 높은 OER 활성을 보였다. 이것을 통해 Fe는 Te와 Mo의 전자 구조를 바꾸고, OER동안 활성 부위를 노출시킬 뿐 Fe 자체로 활성을 갖거나 전해질에 용해된 Fe가 OER 활성에 영향을 미치지 않음을 확인하였다.

다른 물질을 도핑한 사용한 연구도 있었다.²⁹⁾ 12.9 at.%의 P가 도핑된 Ni-Mo-P은 Ni metal core를 중심으로 the amorphous oxide layer가 덮인 3차원 구조를 띄었다. P의 도핑으로 Ni(OH), NiOOH가 각각 32.7%, 51.1%로 높은 원자가의 Ni이 형성되었으며, 이것은 P의 높은 전기음성도로 인해 Ni 주위의 전자가 이동했기 때문이다. P의 도핑은 Ni의 d-band의 밀도를 수정하여 OH의 흡착을 향상시켰고 H*과의 Ni-MoP의 결합세기를 최적화하였다.

열처리 온도에 따른 OER 활성을 비교한 연구가 있었다.³⁰⁾ Mo/NC는 NH₃에서 1 시간동안 650 °C, 800 °C, 950 °C로 각각 열처리되었다. 소량의 Mo는 물질구조에 영향을 미치지 않았다. Mo/NC-650은 지름이 250 nm로 구조가 깨진 hollow 구조를 보였다. 열처리 온도가 증가함에 따라 입자의 깨짐은 심해졌으며, 흑연화를 나타내는 I_D/I_G 값은 1.08에서 1.02로 감

소하였다. 또한, pyridinic N의 비율도 Mo/NC-650에 비해 Mo/NC-800, Mo/NC-950은 1.6배, 2배만큼 각각 감소하였다. pyridinic N의 비율이 48%인 Mo/NC-650은 Mo-C로부터 발생한 Mo^{3+} 를 많이 보유했으며, 이것은 OH 흡착을 향상시켰다. 활성 부위로 작용하는 Mo^{3+} 와 pyridinic N의 시너지 효과는 높은 OER 활성을 유도하였다.

Biomass를 지지체로 사용한 연구도 있었다.²³⁾ N이 도핑된 carbon은 생선 비늘을 효소로 가수분해하여 준비되었다. 합성한 촉매인 Ni-Mo₂C/NC는 금속 Ni과 Mo₂C의 상을 보였으며, 흑연화된 carbon은 curled structure로 Mo₂C를 감싸 응집을 방지하였다. Ni과 Mo₂C 사이에서 전자 전달이 일어나면서 발생한 Ni의 d-band center의 상승은 Ni 표면에서의 OH⁻ 친화성을 향상시켰다. OH⁻ 친화도는 더 높은 비율의 oxo-coordinated Ni 양이온을 갖는 surface hydrous oxide layers을 유도할 수 있어 OER 활성에 유리하다.

그래핀을 지지체로 사용한 연구도 있었다.³¹⁾ 그래핀은 넓은 표면적과 우수한 전기전도성으로 인해 전기 촉매의 성능 향상을 위한 다양한 연구에 적용되고 있다. Chandrasekaran 그룹은 산화그래핀(GO)을 지지체로 도입하여 표면에 란타넘 폴리테이트(LaM)를 합성시킨 LaM/GO 촉매를 합성하였다. La는 Mo 기반 산화물과 황화물의 밴드갭 에너지를 낮추어 electrocatalytic movement에 영향을 미친다. GO와 LaM의 상호작용으로 LaM/GO는 각각 LaM과 GO에 비해 낮은 전자 전달 저항을 확인할 수 있었으며 풍부한 ECSA를 갖는다. 이러한 특성으로 인해 LaM/GO는 HER과 OER 모두에서 뛰어난 활성을 보였다.

수열합성이 아닌 다른 방법을 통해 OER 활성을 유도한 연구가 있었다.²²⁾ Upadhyay 그룹은 Mg를 환원제로 사용한 셀렌화 경로를 통해 2-3개의 층이 적층된 MoSe₂ 나노플레이크를 합성하였다. MoSe₂은 pure hexagonal 상을 보였으며, 38.81 nm의 crystallite 크기를 가졌다. 매우 얇은 층이 적층된 MoSe₂ 나노플레이크의 형성을 통해 표면적을 향상시켰으며, 내부 표면의 원자를 active edges로 노출시켰다. 또한 Se와 Mo의 vacancy는 페르미 준위에서 갭 상태와 전자의 수를 증가시켰다. Template으로 나노구조를 유도한 연구도 있었다.³²⁾ NaCl template를 통해 cubic Ni과 hexagonal Ni_{0.2}Mo_{0.8}N 상의 계층적 Ni/Ni_{0.2}Mo_{0.8}N 나노시트가 형성되었으며, heterointerfaces는 O_{ads} intermediate과의 흡착을 향상시키는 요소로 작용했다. 또한, Ni/Ni_{0.2}Mo_{0.8}N를 N이 도핑된 carbon matrix에 담지시키는 것은 나노시트를 고정시켜 구조 안정성을 통한 long-term operation을 도모하였다.

2.3 OER을 위한 Mo-Co 헤테로 구조 촉매

잘 정의된 구조, 넓은 표면적, 화학적, 구조적으로 균일한 활성 부위를 가진 Co-, Ni- 및 Zn 기반 MOF는 중요한 전극 재료로 여겨지지만, 단일 금속 MOF 기반 물질은 낮은 전도성으로 인해 우수한 촉매 활성을 얻는 것에 한계가 있다. 따라서 코어-셸 구조 또는 헤테로 구조의 형성을 통해 MOF 기반 전기촉매의 활성을 향상시키기 위한 연구가 있었다.³³⁾ Patil 그룹은 2단계의 합성 방법을 통해 CC/MOF-CoSe₂@MoSe₂ 코어-셸 나노구조를 합성하였다. 1단계로 용액 침지법을 통해 CarbonCloth (CC)에 수직 방향으로 Co 나노월 구조를 형성시켜 CC/MOF (Co-MOF) 코어를 합성하였다. 2단계로 수열합성을 통해 CC/MOF 코어의 표면에 MoSe₂ 나노플레이크를 형성시켜 코어-셸 나노구조를 합성하였다. CC/MOF의 나노월 구조는 MoSe₂ 나노플레이크가 형성되기 위한 많은 활성 부위를 제공하여 MoSe₂의 응집을 방지할 수 있었고, 수열합성 과정에서 CC/MOF-CoSe₂로 셀렌화되었다. MOF-CoSe₂ 나노월은 MoSe₂ 나노시트와 CC 간의 저산란 전자 전달을 활용하여 전도성 단방향 경로를 생성한다. MoSe₂ 나노시트의 다공성 구조는 전해질과의 접촉면적을 증가시키기 때문에 이온 확산 길이를 최소화하는 코어-셸 구조에서 풍부한 반응 부위들이 보다 효과적으로 활용될 수 있다. 결과적으로 CC/MOF-CoSe₂@MoSe₂는 다양한 phase들의 장점을 결합시키고 MOF-CoSe₂ 코어와 MoSe₂ 셸 간의 강력한 인터페이스 연결을 establish하여 알칼리 매질에서 뛰어난 활성과 OER, HER 활성과 안정성을 보였다. Co 기반의 imidazolate framework (ZIF-67)를 기반으로 한 Mo-Co 헤테로 구조 촉매에 대한 연구도 있었다.³⁴⁾ Wang 그룹은 3단계에 걸쳐 CoMoP를 합성하였다. 첫 번째로 ZIF-67를 합성한 후 이를 폴리브덴산 암모늄을 용액에 넣고 교반하여 Mo-Co MOF를 얻었다. 이렇게 합성한 ZIF-67과 Mo-Co MOF를 수평 관 퍼니스 내의 porcelain boat에 넣고 또 다른 porcelain boat에는 20배 질량의 NaH₂PO₂·H₂O를 넣어 퍼니스의 upstream에 위치시켰다. 질소 공급 하에 ZIF-67과 Mo-Co MOF 350 °C에서 2 시간 어닐링하여 각각 CoP와 CoMoP를 얻었다. 또한 폴리브덴산암모늄의 효과를 연구하기 위해 Mo 전구체를 폴리브덴산 나트륨으로 대체하여 동일한 방법으로 촉매를 합성하였고 Mo-CoP라고 명명하였다. Mo-CoP의 Mo 함량은 CoMoP보다 훨씬 낮은 것으로 나타났다(Co/Mo = 18.8). TEM 이미지를 통해 CoMoP의 매우 얇은 나노시트 구조를 확인하였으며 XRD 패턴에서 CoMoP의 결정성이 CoP와 Mo-CoP에 비해 상대적으로 낮음을 확인할 수 있었다. CoMoP, Mo-CoP, CoP, RuO₂

의 double-layer capacitance (C_{dl})를 측정한 결과 각각 12.6, 8.7, 4.9, 2.3 mF cm⁻²로 나타났다. CoMoP의 높은 C_{dl} 값은 높은 밀도의 접근 가능한 전기화학적 활성 부위를 제공한다는 것을 나타내며, 이는 CoMoP의 적절한 구성 및 나노시트의 구조에 기인한다. EIS 측정 결과 OER에서 CoMoP의 전하 전달 저항(R_{ct})이 17.99 Ω으로 가장 낮게 나타난 것(Mo-CoP = 27.90 Ω, CoP = 36.70 Ω, RuO₂ = 45.47 Ω)을 통해 CoMoP 나노시트가 전극/전해질 계면에서 빠른 전하 이동을 가능하게 하였음을 확인하였다.

3. 결 론

수소가 탄소중립 이행의 핵심 수단으로 선정됨에 따라 그린수소의 효율적인 생산에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다. 현재 대부분의 그린수소는 수전해를 통해 생산되고 있다. 알칼라인 수전해는 여러 수전해 기술들 중 가장 오래된 수전해 기술로, 대규모 수소 생산에 적합하며 저렴한 전이금속 기반 촉매를 사용할 수 있다는 장점이 있다. 그러나 산성 매질을 사용했을 때에 비해서 상대적으로 큰 과전압을 필요로 하기 때문에 이를 최소화하기 위한 촉매를 개발하는 것이 중요하다. Mo와 Co는 Ru, Ir와 같이 값비싼 귀금속 촉매를 대체하기 위한 전이금속 기반 촉매의 재료로 활발하게 연구되고 있다. 본 논문에서는 최근 5년 이내에 보고된 Mo, Co 기반의 OER 촉매에 관한 논문을 요약하였다. 헤테로 구조 형성, 지지체의 도입, 합성 방법의 변화는 촉매의 표면과 결정구조, 전도성, 활성 부위 등에 영향을 미쳤으며 결과적으로 OER 활성이 향상되었다. 본 논문을 통해 비귀금속 기반 OER 촉매의 최근의 연구 동향에 대해 파악할 수 있다는 측면에서 고효율 수전해 촉매 개발에 기여할 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

이 성과는 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구과제(No. 2020 R1C1C1004206)이다.

References

1. C. H. Lee, H. C. Jeon, D. W. Shin, J. Y. Park, and S. H. Ryu, *A Preliminary Study for Developing and Monitoring Korea's Net Zero Scenarios*, Korea Environment Institute, Korea (2021).
2. S. Y. Lee, Y. G. Yang, S. H. Kim, H. J. Shin, and M. W. Sun, *A Study on Strengthening and Promoting the*

National Carbon-Neutrality Strategy, Korea Environment Institute, Korea (2022).

3. H. J. Hwang, Y. S. Lee, N. H. Kwon, Y. D. Yoo, and H. J. Lee, Economic feasibility analysis of an overseas green hydrogen supply chain, *Transactions of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, **33(6)**, 616–622 (2022).
4. S.-K. Ryi, J.-Y. Lee, C.-H. Kim, H. Lim, and H.-Y. Jung, Technical trends of hydrogen production, *Clean Technol.*, **23(2)**, 121–132 (2017).
5. J. Park, C.-H. Kim, H.-S. Cho, S.-K. Kim, and W.-C. Cho, Techno-economic analysis of green hydrogen production system based on renewable energy sources, *Transactions of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, **31(4)**, 337–344 (2020).
6. H. Cho, W. Cho and C. Kim, Low-temperature alkaline water electrolysis, *KIC News*, **21(5)**, 23–40 (2018).
7. Y. A. Kim, B. J. Lee, H. Y. Kim, and Y. T. Kim, Research and development trends of alkaline water electrolysis catalyst materials and systems, *Trends in Metals & Materials Engineering*, **34**, 55–66 (2021).
8. I. Khan, N. Baig, A. Bake, M. Haroon, M. Ashraf, A. Al-Saadi, M. N. Tahir, and S. H. Woo, Robust electrocatalysts decorated three-dimensional laser-induced graphene for selective alkaline OER and HER, *Carbon*, **213**, 118292 (2023).
9. B. K. Martini and G. Maia, Using a combination of Co, Mo, and Pt oxides along with graphene nanoribbon and MoSe₂ as efficient catalysts for OER and HER, *Electrochim. Acta*, **391**, 138907 (2021).
10. B. J. Rani, S. S. Pradeepa, Z. M. Hansan, G. Ravi, R. Yuvakkumar, and S. I. Hong, Supercapacitor and OER activity of transition metal (Mo, Co, Cu) sulphides, *J. Phys. Chem. Solids*, **138**, 109240 (2020).
11. M. J. Goujani and M. Alizadeh, One-step electrodeposition of Co-Fe electrocatalysts with micro/nano-cauliflower like structure for highly efficient oxygen evolution reaction (OER), *J. Alloys Compd.*, **960**, 170557 (2023).
12. Q. Kong, W. Bai, F. Bai, X. An, W. Feng, F. Zhou, Q. Chen, Q. Wang, and C. Sun, FeCoNi ternary spinel oxides nanosheets as high performance water oxidation electrocatalyst, *ChemCatChem*, **12(8)**, 2209–2214 (2020).
13. G. Li, F. Yin, Z. Lei, X. Zhao, X. He, Z. Li, and X. Yu, Se-doped cobalt oxide nanoparticle as highly-efficient electrocatalyst for oxygen evolution reaction, *Int. J. Hydrogen Energy*, **47(1)**, 216–227 (2022).
14. R. A. E. Acedera, G. Gupta, M. Mamlouk, and M. D. L. Balela, Solution combustion synthesis of porous Co₃O₄ nanoparticles as oxygen evolution reaction (OER) electrocatalysts in alkaline medium, *J. Alloys Compd.*, **836**, 154919 (2020).
15. A. Saad, D. Liu, Y. Wu, Z. Song, Y. Li, T. Najam, K. Zong, P. Tsiakaras, and X. Cai, Ag nanoparticles modified crumpled borophene supported Co₃O₄ catalyst

- showing superior oxygen evolution reaction (OER) performance, *Appl. Catal. B*, **298**, 120529 (2021).
16. L. Bai, C.-S. Hsu, D. T. L. Alexander, H. M. Chen, and X. Hu, A cobalt–iron double-atom catalyst for the oxygen evolution reaction, *J. Am. Chem. Soc.*, **141**(36), 14190–14199 (2019).
 17. X. Wu, Y. Lin, Y. Ji, D. Zhou, Z. Liu, and X. Sun, Insights into the enhanced catalytic activity of Fe-doped LiCoPO_4 for the oxygen evolution reaction, *ACS Appl. Energy Mater.*, **3**(3), 2959–2965 (2020).
 18. J. Wang and H. C Zeng, CoHPi nanoflakes for enhanced oxygen evolution reaction, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**(7), 6288–6298 (2018).
 19. C. Wang, H. Xu, Y. Wang, H. Shang, L. Jin, F. Ren, T. Song, J. Guo, and Y. Du, Hollow V-doped CoM_x ($M = \text{P, S, O}$) nanoboxes as efficient OER electrocatalysts for overall water splitting, *Inorg. Chem.*, **59**(16), 11814–11822 (2020).
 20. J. Chen, H. Li, S. Chen, J. Fei, C. Liu, Z. Yu, K. Shin, Z. Liu, L. Song, G. Henkelman, L. Wei, and Y. Chen, Co–Fe–Cr (oxy)hydroxides as efficient oxygen evolution reaction catalysts, *Adv. Energy Mater.*, **11**(11), 2003412 (2021).
 21. J. Chen, S. Li, Z. Li, G. He, and Y. Li, Sulfur-doped CoFe (oxy)hydroxides synthesized by room-temperature activation for efficient oxygen evolution, *Mater. Lett.*, **324**, 132641 (2022).
 22. S. Upadhyay and O. P. Pandey, Effect of Se content on the oxygen evolution reaction activity and capacitive performance of MoSe_2 nanoflakes, *Electrochim. Acta*, **412**, 140109 (2022).
 23. B. Wang, F. Shi, Y. Sun, L. Yan, X. Zhang, B. Wang, and W. Sun, Ni-enhanced molybdenum carbide loaded N-doped graphitized carbon as bifunctional electrocatalyst for overall water splitting, *Appl. Surf. Sci.*, **572**, 151480 (2022).
 24. D. C. Nguyen, T. L. L. Doan, S. Prabhakaran, D. T. Tran, D. H. Kim, J. H. Lee, and N. H. Kim, Hierarchical Co and Nb dual-doped MoS_2 nanosheets shelled micro- TiO_2 hollow spheres as effective multifunctional electrocatalysts for HER, OER, and ORR, *Nano Energy*, **82**, 105750 (2021).
 25. X. Tan, Z. Duan, H. Liu, X. Wu, and Y.-R. Cho, Core-shell structured $\text{MoS}_2/\text{Ni}_9\text{S}_8$ electrocatalysts for high performance hydrogen and oxygen evolution reactions, *Mater. Res. Bull.*, **146**, 111626 (2022).
 26. L. Ma, Z. Liu, T. Chen, Y. Liu, and G. Fang, Aluminum doped nickel-molybdenum oxide for both hydrogen and oxygen evolution reactions, *Electrochim. Acta*, **355**, 136777 (2020).
 27. S. Khatun, K. Shimizu, S. Singha, R. Saha, S. Watanabe, and P. Roy, Defect enriched hierarchical iron promoted Bi_2MoO_6 hollow spheres as efficient electrocatalyst for water oxidation, *Chem. Eng. J.*, **426**, 131884 (2021).
 28. R. He, M. Li, W. Qiao, and L. Feng, Fe doped Mo/Te nanorods with improved stability for oxygen evolution reaction, *Chem. Eng. J.*, **423**, 130168 (2021).
 29. B. Zhang, F. Yang, X. Liu, N. Wu, S. Che, and Y. Li, Phosphorus doped nickel-molybdenum aerogel for efficient overall water splitting, *Appl. Catal. B*, **298**, 120494 (2021).
 30. Y. Wang, R. Dong, P. Tan, H. Liu, H. Liao, M. Jiang, Y. Liu, L. Yang, and J. Pan, Investigating the active sites in molybdenum anchored nitrogen-doped carbon for alkaline oxygen evolution reaction, *J. Colloid Interface Sci.*, **609**, 617–626 (2022).
 31. S. Chandrasekaran, S. Vignesh, E. Arumugam, C. Karuppiah, B. Chandran, S. Dhanushkodi, and M. Alshalwi, Investigation of improved bifunctional electrocatalytic HER and OER performances of lanthanum molybdate supported graphene oxide composite in acidic and alkaline media, *Diam. Relat. Mater.*, **140A**, 110457 (2023).
 32. T. Li, Y. Hu, X. Pan, J. Yin, Y. Li, Y. Wang, Y. Zhang, H. Sun, and Y. Tang, N-carbon supported hierarchical Ni/ $\text{Ni}_{0.2}\text{Mo}_{0.8}\text{N}$ nanosheets as high-efficiency oxygen evolution electrocatalysts, *Chem. Eng. J.*, **392**, 124845 (2020).
 33. S. J. Patil, N. R. Chodankar, S.-K. Hwang, P. A. Shinde, G. S. R. Raju, K. S. Ranjith, Y. S. Huh, and Y.-K. Han, Co-metal–organic framework derived $\text{CoSe}_2@/\text{MoSe}_2$ core–shell structure on carbon cloth as an efficient bifunctional catalyst for overall water splitting, *Chem. Eng. J.*, **429**, 132379 (2022).
 34. X. Wang, L. Yang, C. Xing, X. Han, R. Du, R. He, P. Guardia, J. Arbiol, and A. Cabot, MOF-derived ultrathin cobalt molybdenum phosphide nanosheets for efficient electrochemical overall water splitting, *Nanomaterials*, **12**(7), 1098 (2022).
 35. X. Zhang, A. Wu, D. Wang, Y. Jiao, H. Yan, C. Jin, Y. Xie, and C. Tian, Fine-tune the electronic structure in Co-Mo based catalysts to give easily coupled HER and OER catalysts for effective water splitting, *Appl. Catal. B*, **328**, 122474 (2023).