

실시간 라만 분석을 활용한 수전해 수소발생반응 메커니즘 분석

Analysis of Hydrogen Evolution Reaction Mechanism in Water Electrolysis Systems Using Operando Raman Spectroscopy

이세찬^{1,2} · 정인환³ | Sechan Lee^{1,2} · In Hwan Jung³

¹Department of Chemistry, Kookmin University, 77 Jeongneung-ro, Seongbuk-gu, Seoul 02707, Korea

²Department of Applied Chemistry, Kookmin University, 77 Jeongneung-ro, Seongbuk-gu, Seoul 02707, Korea

³Department of Organic and Nano Engineering, Hanyang University, 222, Wangsimni-ro, Seongdong-gu, Seoul 04763, Korea
E-mail: lsc1126@kookmin.ac.kr, inhjung@hanyang.ac.kr

1. 서론

수소는 탄소중립 사회로의 전환을 위한 핵심 에너지원으로, 그중에서도 물 전기분해를 통한 친환경 수소 생산 기술은 장기적인 에너지 전략에서 매우 중요한 위치를 차지하고 있다.¹⁻³ 특히 수소 발생 반응(Hydrogen Evolution Reaction, HER)은 전기분해 효율을 결정하는 핵심 반응으로, 고효율·고안정 촉매 개발이 필수적이다.^{1,4,5} 그러나 현재 상용화된 Pt 기반 촉매는 높은 가격과 자원 희소성으로 인해 대규모 수소 생산에 한계가 있어, 이를 대체할 수 있는 비귀금속 기반 HER 촉매 개발이 시급한 과제로 대두되고 있다.^{4,6,7}

한편, 많은 HER 촉매 연구가 성능 지표(과전압, Tafel 기울기, 교환 전류밀도, 활성 면적 및 내구성 등) 향상에 집중되어 왔으나, 실제 촉매 활성의 근본 원인에 대한 분자·계면 수준의 이해는 여전히 제한적이다.^{8,9} 그림 1과 같이 HER은 촉매 표면에서의 수소 흡착(H*), 전하 전달, 계면 물 구조 및 반응 중간체의 안정성과 밀접하게 연관되어 있으며, 이러한 요소들은 촉매의 조성, 결정 구조, 결합, 전자 구조, 그리고 전해질과의 상호작용에 의해 복합적으로 결정된다.^{10,11} 따라서 단순한 성능 향상을 넘어, 촉매 활성점의 본질과 반응 경로를 규명하는 메커니즘 기반 연구가 반드시 병행되어야 한다.^{8,9,12}

특히 최근에는 in situ/operando 분광 분석, 이론 계산, 그리고 데이터 기반 분석 기법의 발전으로 반응 중 촉매 표면에서 일어나는 화학적·전자적 변화를 실시간으로 추적할 수 있는 가능성이 열리고 있다.^{8,9,13,14} 이러한 접근은 HER 활성 향상의 원인을 정량적으로 설명하고, 기존의 경험적 촉매 설계를 넘어 합리적 설계 전략을 확립하는 데 핵심적인 역할을 한다.^{8,9}

Author



이세찬

2015 KAIST 생명화학공학과 (학사)
2021 서울대학교 재료공학부 (박사)
2021 서울대학교 신소재공동연구소 (Post-Doc.)
2021-2025 한국에너지기술연구원 수소연구단 선임연구원
2024-2025 과학기술연합대학원대학교 (UST) 에너지공학 조교수
2025-현재 국민대학교 응용화학부 나노소재전공 조교수



정인환

2006 KAIST 화학과 (학사)
2008 KAIST 화학과 (석사)
2011 KAIST 화학과 (박사)
2011-2014 University of Chicago Department of Chemistry (Post-Doc.)
2014-2017 한국화학연구원 광에너지융합소재연구센터 선임연구원
2017-2021 국민대학교 응용화학부 조교수/부교수
2021-2026 한양대학교 유기나노공학과 부교수
2026-현재 한양대학교 유기나노공학과 정교수

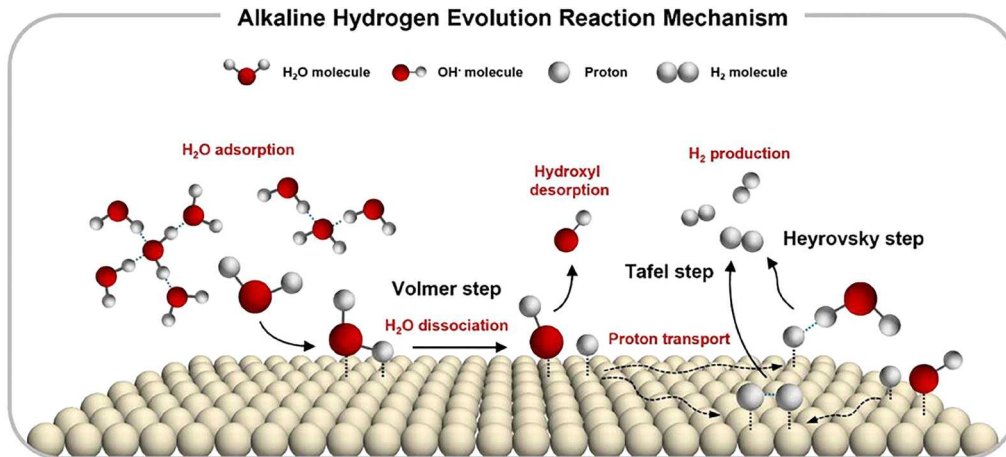


그림 1. 알칼라인 조건에서의 HER 반응 메커니즘 모식도. HER은 물 분자가 흡착된 수소(H*)와 수산화 이온(OH-)으로 해리되는 Volmer 단계를 거친 후, 전자 전달과 결합된 수소 생성이 일어나는 Heyrovsky 단계 또는 표면에 흡착된 두 수소 원자의 재결합을 통한 Tafel 단계를 통해 진행된다[*Adv. Energy Mater.*, 15, 2502858 (2025)].²¹

따라서, 고효율·고안정 HER 촉매 개발과 함께 반응 활성 메커니즘에 대한 체계적인 규명은 수전해 기술의 실질적 상용화와 차세대 촉매 설계 원칙 확립을 위해 반드시 수행되어야 할 연구 과제이다.^{1,4,8}

HER 메커니즘을 분자·계면 수준에서 규명하기 위해서는 전극에 전위를 인가한 작동 조건 하에서 촉매 표면의 화학 결합 상태, 흡착종의 생성·소멸, 그리고 결정/표면 구조의 변화를 직접 추적할 수 있는 분석법이 요구된다.^{8,9} 라만 분광법은 분자 진동 및 격자 진동에 기반한 fingerprint 정보를 제공하므로 반응 중 산화물이나 수산화물의 형성과 같은 촉매의 phase 변화, 전해질 계면에서의 흡착종, 결합·응력 등 미세구조적 요인에 따른 스펙트럼 변화를 통해 촉매 활성점의 화학적 결합 환경 변화를 분석할 수 있다.^{15,16} 특히 수전해 환경처럼 액상 전해질이 존재하는 계에서는 광학창을 갖춘 전기화학 셀 구성이 가능하고, 전기화학적 프로파일과 라만 스펙트럼을 동시에 획득함으로써 촉매 성능 지표 (과전압, Tafel 기울기, 교환 전류밀도, 활성 면적 및 내구성 등)와 표면 화학 상태의 상관관계를 규명할 수 있다는 점에서 라만 기반 분석의 가치가 크다.¹⁵⁻¹⁷

나아가 실시간(operando) 라만 분석은 HER 촉매가 실제 전기화학 반응 중 겪는 화학적 변화를 포착한다는 점에서 결정적인 의미를 갖는다.^{16,18} 많은 비귀금속 촉매는 인가 전위, 전해질 조성, 기체 발생에 따른 국소 환경 변화에 의해 표면이 재구성되거나 반응 경로에 영향을 주는 흡착종의 생성이 연속적으로 변한다.^{9,16} 이러한 현상은 반응 전후(ex-situ) 분석만으로는 연속적인 해석이 어려워 정확한 메커니즘 규명을 하는 데 한계로 작용한다.^{9,16,18} 실시간 라만은 전기화학 프로파일에 따른 라만 스펙트럼 변화를 시간에 따라 추적하여 반응 중간체의 생성·감소, 촉매 표면 상태의 전이, 계면 중의 전위 의존성을 전기화학 신호와 동기화해 해석할

수 있게 한다.^{16,18} 그 결과 단순한 활성 성능 비교를 넘어 어떤 표면 상태가 활성과 직접 연관되는지, 어떤 조건에서 비활성 피막 또는 부반응 경로가 우세해지는지, 속도 결정 단계와 연계된 계면 변화가 무엇인지를 구체적으로 도출할 수 있어 합리적 촉매 설계 원칙의 정립에 핵심적인 근거를 제공한다.^{16,18}

2. 본론

2.1 라만 분석법 원리

라만 분광법(Raman spectroscopy)은 단색광(레이저)을 시료에 조사했을 때 발생하는 비탄성 산란 성분을 분석하여, 분자 진동 및 고체의 격자 진동 정보를 획득하는 진동 분광 기법이다. 산란광의 대부분은 입사광과 에너지가 동일한 레일리 산란(Rayleigh scattering)이지만 일부 광자는 시료의 진동 에너지 준위와 에너지를 교환하여 입사광 대비 에너지가 감소한 Stokes 라만 또는 증가한 anti-Stokes 라만으로 관측된다. 이때 관측되는 라만 시프트(Raman shift, cm⁻¹)는 진동 모드 고유의 fingerprint로 작용하므로, 촉매·전극 소재의 상 및 결합 구조, 표면 흡착종/중간체의 존재, 그리고 반응 중 생성되는 결합 환경 변화를 분자 수준에서 추적하는데 활용될 수 있다.¹⁵

라만 활성은 특정 진동 모드가 진동하는 동안 분자의 분극률이 변화할 때 나타난다. 즉, 라만 분광은 적외선 흡수와는 서로 다른 선택 규칙에 의해 관측되며, 동일 시료에서도 IR/라만이 상보적으로 정보를 제공할 수 있다. 또한 라만 신호는 본질적으로 약하기 때문에 촉매/전극 계면과 같이 유효 산란 부피가 제한된 시스템에서는 (i) 측정 광학계의 집광 효율 향상, (ii) 형광, 용매 산란 등 억제, (iii) 신호 증강 전략의 도입이 핵심이 된다.¹⁵

표 1. 전기촉매 메커니즘 분석을 위한 라만 분광법의 장점과 한계

분석 기법	세부 기법	기존 기법 대비 장점	한계점
라만 분광법	SERS	표면 결합 중간체 검출을 위한 강한 신호 증폭	거친 플라즈모닉 금속 기판 필요(Au, Ag 등)
	SHINERS	코어-셸 나노입자를 통해 비금속 또는 산화물 표면에서 라만 신호 증강	정교한 비활성 셸 나노구조 설계 필요(예: SiO ₂ @Au)
	CS-NERS	관심 표면 화학에 맞춘 가변적 신호 증강 가능	표면 선택적 나노입자 합성 및 최적화 필요
	TERS	국소 전기장 증강을 통해 나노미터(~nm) 수준 공간 분해능 확보	AFM/STM 통합 필요, 안정적인 팁 제어 요구

이러한 맥락에서 최근 전기촉매 메커니즘 분석에서는 신호 증강 라만(surfaced/plasmon-enhanced Raman) 계열 기법의 중요성이 크게 부각되고 있다. 표 1에 정리한 바와 같이 SERS는 Au/Ag 등 플라즈모닉 나노구조에서 형성되는 강한 국소 전자기장에 의해 라만 산란이 크게 증폭되는 현상을 이용하며 전극-전해질 계면에서 미량 흡착중/중간체를 검출하는 방법이다.

다만 전통적 SERS는 측정 대상 표면 자체가 플라즈모닉 이거나 거친 금속 기판/나노입자를 요구한다는 제약이 있다. 이를 보완하기 위해 제안된 SHINERS는 초박막 절연 셸(SiO₂ 또는 Al₂O₃ 등)로 코팅된 금 나노입자를 관심 표면 위에 분산시켜 비플라즈모닉 또는 산화물/탄소 기반 촉매에서도 라만 증강을 구현한다.^{19,20} 한편 TERS는 스캐닝 프로브 현미경 팁 끝단에서 발생하는 국소 전자기장 증강을 이용해 나노미터 수준 공간 분해능으로 화학 정보를 제공하므로 활성점의 공간적 이질성이 큰 촉매 표면 분석에 잠재력이 크다.²¹ 즉, 라만 분광은 촉매/전극 계에서 (i) 구조(상-결합), (ii) 표면 흡착중, (iii) 반응 환경을 동일한 분광 프레임에서 연결해 해석할 수 있는 강점이 있으며 SERS/SHINERS/TERS 등 증강 기법은 수전해 조건처럼 신호 감도가 도전적인 계에서 메커니즘 규명의 실효성을 크게 높인다.^{15,20,22,23}

2.2 실시간 라만 분석 장치 설명

수전해 HER과 같이 반응이 전위 또는 전류와 계면 환경에 민감하게 의존하는 전기촉매 시스템에서는 반응 전후(ex-situ) 분석만으로는 구동 중에 형성·소멸하는 활성상, 흡착 중간체, 계면 물 구조를 구분하기 어렵다. 따라서 in-situ 및 operando 접근이 필수적이며 일반적으로 in-situ는 반응을 모사한 조건 하에서의 분석을 수행하고 operando는 촉매의 구조/화학 상태를 분석하는 동시에 촉매 활성을 동시에 계속하는 접근을 의미한다.⁹ 특히 전기촉매 반응은 전극-전해질-기체가 만나는 계면에서 진행되므로 작동 조건에서 이 계면을 직접 관찰할 수 있는 셀 설계가 메커니즘 규명의 출발점이 된다.⁸

실시간(operando) 라만 분석을 위한 전기화학 셀은 광학적 접근과 전기화학 제어가 동시에 성립하도록 설계되어야 한다. 그림 2는 대표적인 in-situ 라만 기반 계면 분석에서 사용되는 전기화학 셀의 개념을 보여준다. 예를 들어 SHINERS 기반 in-situ 라만 측정을 위해 작동전극(WE), 상대전극(CE), 기준전극(RE)을 갖는 셀을 구성하고(작동전극: Au(111), 상대전극: Pt wire, 기준전극: Ag/AgCl), 전극-전해질 계면에서 라만 신호를 확보하기 위한 증강 플랫폼(코어/셸 Au/SiO₂ 나노입자)을 함께 제시하였다. 이러한 예시에서처럼 operando 라만 셀 설계의 핵심은 (i) 대물렌즈 초점이 작동전극 표면에 안정적으로 유지되도록 광학창/셸 구조를 최적화하고 (ii) 전극 배치 및 전해질 흐름·기포 거동을 제어하여 신호 변동을 최소화하며 (iii) 전기화학적 프로파일과 라만 스펙트럼을 시간에 따라 획득하여 활성 상태의 표면 중간체 생성·소멸의 확인을 실시간으로 가능하게 하는 데 있다.

HER 조건에서는 기체(H₂) 발생에 따른 기포 부착/탈리가 광학 경로의 산란을 유발하고 초점 변동 및 국소 물질전달을 변화시켜 스펙트럼 해석의 불확실성을 증가시킬 수 있다. 따라서 (i) 전극 배치(수직/경사), (ii) 유동 도입 또는 기포 배출 구조, (iii) 레이저 파워 및 조사 시간의 최소화, (iv) iR 보정 및 기준전극 위치 최적화 등 전기화학적·광학적 측정 시스템 최적화가 필수적이다.^{9,18} 또한 실시간 분석의 신뢰성을 확보하기 위해서는 전해질·기판·바인더 등에서 기인하는 배경 신호를 배제하는 대조 실험 및 재현성 검증, 그리고 필요 시 동위원소 치환(H₂O/D₂O)과 같은 보조 실험을 병행하여 데이터의 신뢰성을 강화하는 것이 권장된다.^{9,18}

마지막으로 비귀금속 촉매나 산화물/탄소 기반 전극처럼 본질 라만 신호가 약하거나 표면 중간체의 생성율이 낮은 경우, SERS/SHINERS 플랫폼을 셀에 통합함으로써 operando 조건에서의 검출 한계를 실질적으로 개선할 수 있다. 특히 SHINERS는 절연 셸이 금속 코어와 촉매 표면 간 직접 접촉을 차단하여 전기화학 반응 자체를 크게 교란하지 않으면서도 라만 증강을 제공할 수 있다는 점에서 수전해 계면 분석에 유리하다.¹⁸⁻²⁰

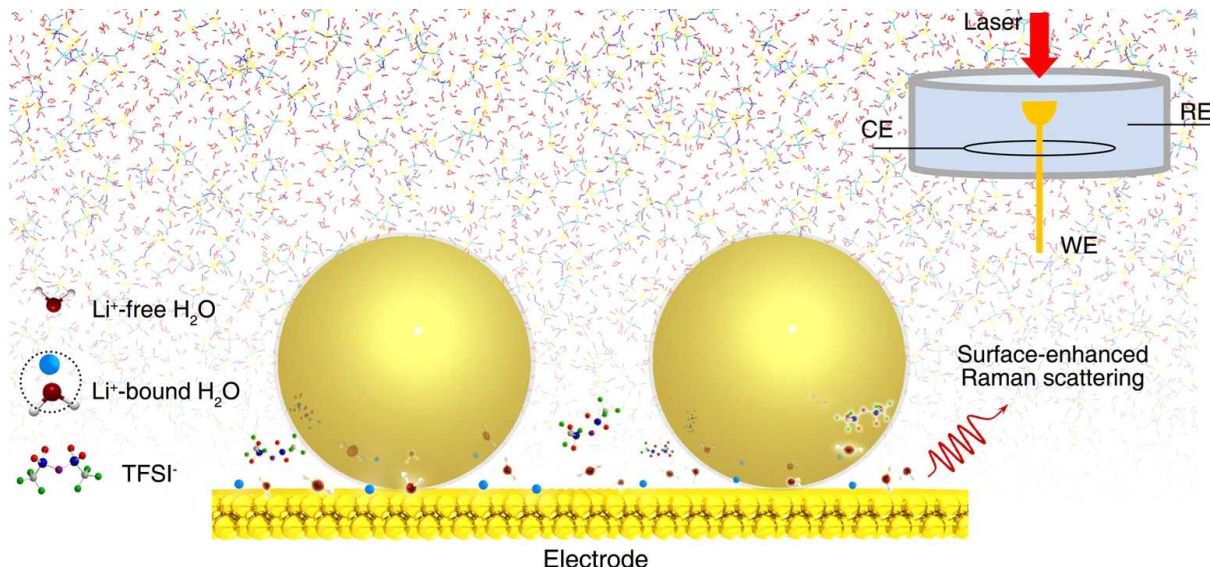


그림 2. SHINERS 방법을 이용한 전기이중층(EDL)의 in situ 프로브를 위한 개략도. 좌하단: Li⁺가 결합되지 않은 물, Li⁺가 결합된 물 분자, 그리고 TFSI⁻ 음이온의 구조 개략도. 우상단: 분광-전기화학 셀의 개략도이며, Au(111) 전극, Pt 와이어, Ag/AgCl 전극을 각각 작동전극(WE), 상대전극(CE), 기준전극(RE)으로 사용함. 하단 중앙의 큰 구형 입자는 코어/셸 구조의 Au/SiO₂ 나노구입[Nat. Commun., 13, 5330 (2022)].¹¹

2.3 실제 적용 예시

Hua Zhang 교수 연구팀은 *J. Am. Chem. Soc.*, **142**, 7161 (2020) 논문에서 라만 분광법은 단순한 보조 분석 기법이 아니라, MoS₂ 기반 HER 촉매의 활성 사이트를 직접 규명하기 위한 핵심 도구임을 명시하고 있다. 기존 연구에서는 MoS₂ 촉매의 활성 사이트가 edge Mo 원자 또는 S 결합이라는 이론적-간접적 추정에 의존해 왔으나, in situ surface-enhanced Raman spectroscopy(SERS)를 통해 반응 중간체를 실시간으로 검출할 수 있었다. 그림 3과 같이 연구진은 Ag에 단일층

MoS₂로 감싼 Ag@MoS₂ 코어-셸 구조를 설계하여, plasmonic Ag 코어 효과를 이용하여 수용액 내 전기화학 환경에서도 MoS₂ 표면에서 생성되는 중간체의 라만 신호를 강하게 증폭시켰다. 이 구조 덕분에 기존 MoS₂ 단독 시스템에서는 관찰이 불가능했던 반응 중간체의 진동 신호를 in situ 전기화학 조건에서 검출할 수 있었다. 그림 4와 같이 실제 HER 전위를 인가하며 측정된 EC-SERS 결과, 약 2532 cm⁻¹에서 새로운 라만 피크가 나타났으며, 이는 S-H 결합의 생성을 의미했고, H₂O를 D₂O로 치환했을 때 ~1823 cm⁻¹로 이동하는 동위원소 효과를 통해 명확히 검증할 수 있었다. 특히 Mo-H 진동에 해당하는 라만 피크는 전혀 관찰되지 않았으며, 이는 HER 과정에서 수소가 Mo 원자가 아닌 S 원자에 직접 결합한다는 결정적인 분광학적 증거를 얻을 수 있었다. 또한 이러한 S-H 신호는 Ag 나노입자 단독, MoS₂ 단독, 또는 단순 혼합 시스템에서는 검출되지 않았고, 오직 Ag@MoS₂ 코어-셸 구조에서만 관찰되어 plasmon 증강 라만의 필수성을 입증하였다. 결론적으로 라만 분광법은 HER 반응 중 생성되는 실제 화학 결합(S-H)을 직접 관찰함으로써, MoS₂ 촉매의 활성 사이트가 S 원자임을 실험적으로 증명하는 역할을 수행하였다. 라만 분석법은 촉매 활성 사이트와 반응 메커니즘을 ‘추론’이 아닌 ‘직접 증거’로 규명할 수 있음을 보여주었다.²³

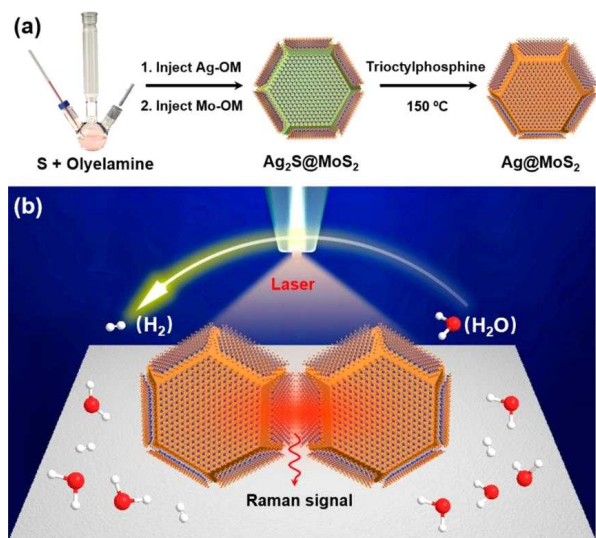


그림 3. (a) Ag@MoS₂ 코어-셸 나노구조의 합성 모식도. (b) 코어-셸 구조에서 유도되는 플라즈몬 증강 효과로 인해 라만 신호가 크게 증폭되며, 이를 통해 미약한 분광 신호까지 검출할 수 있어 라만 분석에서 핵심적인 역할을 함[J. Am. Chem. Soc., **142**, 7161 (2020)].²³

Juan M. Feliu 교수 연구팀은 *Nat. Commun.*, **13**, 2550 (2022)에서 in situ SHINERS 라만 분석을 통해 백금(Pt) 촉매 표면의 step site에서 저전위 영역에서도 수산화기(OH)가 흡착됨을 규명하였다. 기존에는 Pt 표면의 OH 흡착이 0.55 V(vs. RHE) 이상의 고전위에서만 발생한다고 인식되어 왔으나, 본 연구는 SHINERS 기반 라만 분광법을 활용해

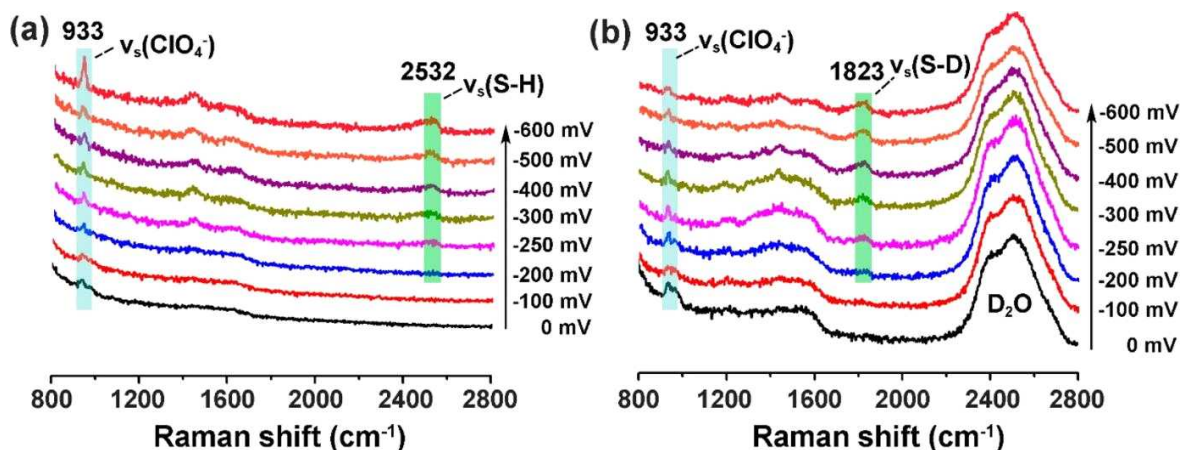


그림 4. (a) Ag@MoS₂ 촉매에서 HER 조건하에 측정된 EC-SERS 스펙트럼으로, 반응 중 형성되는 S-H 결합을 명확하게 보여줌. (b) H₂O를 D₂O로 치환함에 따라 약 1823 cm⁻¹로 이동하는 S-D 결합 신호를 통해 S-H 결합의 기원을 동위원소 효과로 검증함[J. Am. Chem. Soc., 142, 7161 (2020)].²³

이러한 통념을 뒤집었다. 연구진은 Pt(311) 단결정 표면에 shell-isolated Au 나노입자를 도입하여 전기화학 조건에서도 라만 증강을 확보하였고, 전위를 단계적으로 변화시키며 촉매 표면의 흡착 종을 실시간으로 추적하였다. 그 결과 그림 5와 같이 0.25 V 이상에서 860, 933, 1138 cm⁻¹ 부근의 새로운 라만 밴드가 나타났으며, 이를 DFT 계산과 문헌 비교를 통해 step site에 흡착된 OH의 Pt-OH bending 진동 모드에 의한 것임을 밝혀냈다. 특히 이들 피크의 출현 전위가 step 관련 볼타모그램 피크와 정확히 일치한다는 점은,

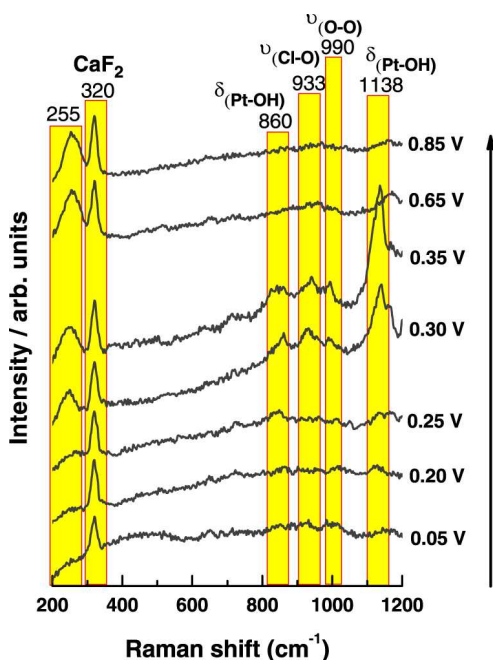


그림 5. Pt(311) 촉매의 step site에서 전압이 증가함에 따라 OH가 표면에 흡착되는 과정을 in situ SHINERS 라만으로 직접 관찰한 결과이며, OH 흡착이 기존에 알려진 것보다 훨씬 낮은 전압에서도 시작됨을 보여줌 [Nat. Commun., 13, 2550 (2022)].²⁴

해당 라만 신호가 terrace가 아닌 저배위 Pt step 원자에서 생성된 OH_{ads}임을 강하게 뒷받침한다. 또한 전위에 따른 라만 신호 세기 변화는 관찰된 OH 흡착이 단순한 불순물 반응이 아니라, 물 분해로부터 생성된 반응 중간체임을 명확히 보여준다.²⁴

Jian-Feng Li 연구그룹은 Nat. Commun., 14, 5289 (2023) 논문에서 수전해 촉매 표면에서 형성되는 화학 종과 계면 구조를 Raman 분석을 통해 분자 수준에서 실시간 추적하였다. Ru 촉매를 금으로 감싼 Au@Ru 코어-셸 나노구조를 제조하여 plasmon 증강 효과를 활용했으며, 이를 통해 신호가 약한 수용액 환경에서도 촉매 표면의 금속-산소 결합, 흡착 중간체, 그리고 계면 물의 진동 신호를 넓은 파수 영역에서 감지할 수 있었다. 그림 6과 같이 이 시스템에서 연구진은 반응 전위를 변화시키며 라만 스펙트럼을 연속적으로 측정하였고, 그 과정에서 특정 파수에서 관찰되는 피크들을 화학 종을 구별하는 지문으로 활용하였다. 특히 물을 중수소로 치환 시 변화하는 피크와 그렇지 않는 피크들을 분석하여 수소와 무관한 촉매 표면 산화물인지 아니면 수소나 물이 관여하는 화학 종인지 밝혀낼 수 있었다. 또한 라만 스펙트럼에서 서로 다른 두 개의 Ru-H 피크(≈1825 vs ≈1960 cm⁻¹)를 잡아냄으로써, 반응 중 촉매 표면에 저산화 상태 Ru(0)와 고산화 상태 Ru(n⁺)가 공존하며 각각 서로 다른 수소를 만든다는 결과도 새롭게 밝혀낼 수 있었다. 또한 촉매 표면에 붙어 있는 물도 하나의 형태가 아니라, 촉매와 강하게 결합한 물과 비교적 자유로운 물 등 여러 형태로 존재한다는 점이 드러났다. 특히 산화된 촉매 표면일수록 물과의 상호작용이 강해 물을 분해하기 쉬웠고, 이것이 수소 발생을 더 빠르게 한다는 결론에 도달했다. 결론적으로 이 연구는 라만 분광법을 촉매 표면의 산화 상태부터 계면 물 구조, 반응 중간체, 그리고 최종 촉

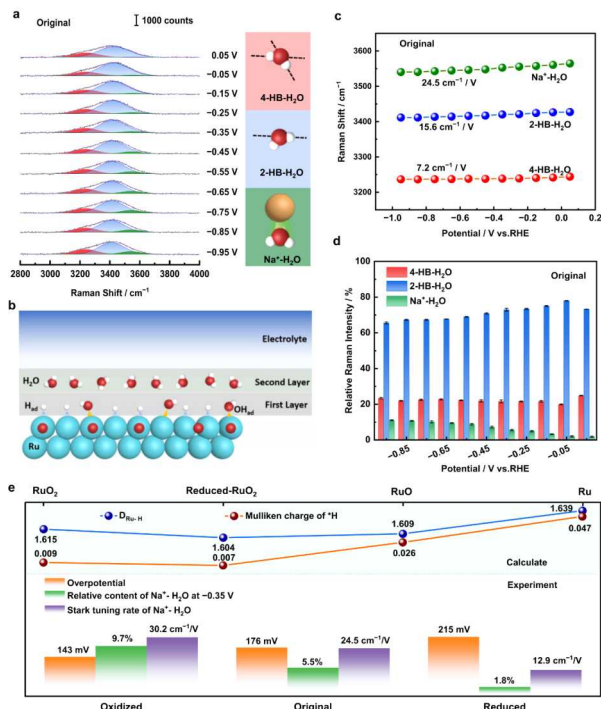


그림 6. (a) In situ 라만 스펙트럼을 통해 Ru 표면에서 HER 진행 중 계면 물의 O-H 신장 진동 변화를 실시간으로 관찰함으로써, 계면 물이 단순한 용매가 아닌 반응에 능동적으로 관여함을 확인함. (b) Ru 표면에서 계면 물(H₂O), *H, *OH의 공존 상태와 상호작용을 모식도로 제시함. (c) vO-H 주파수 변화는 전위에 따른 계면 물 수소결합 강도 조절과 물 분해와의 상관관계를 분석함. (d) vO-H 라만 세기 변화는 HER 전위 영역에서 활성 수소 생성에 유리한 계면 물 종의 형성을 시사함. (e) 결과적으로 알칼라인 HER에서 계면 물 구조와 *H 흡착이 촉매 성능을 지배하는 핵심 요인임을 보여줌[Nat. Commun., 14, 5289 (2023)].²⁵

매 활성에 이르는 일련의 과정을 분자 수준에서 연결해 해석할 수 있는 강력한 분석 도구로 활용하였다.²⁵

성균관대학교 윤대호 교수 연구팀도 *Adv. Energy Mater.*, **15**, 2502858 (2025) 논문에서 알칼리 조건 수전해에서 Ru 기반 촉매의 우수한 성능이 ‘정적인 구조’가 아니라 ‘반응 중 동적으로 변하는 상태’에서 기인한다는 관점에서, 이를 규명하는 핵심 도구로 in situ/operando Raman 분광법을 강조하고 있다. 저자들은 기존의 결합 에너지, d-band center와 같은 정적 지표만으로는 실제 수전해 환경에서 촉매 거동을 설명하기 어렵다고 지적하며, 라만 분광법이 촉매 표면에서 일어나는 전위 의존적 산화 상태 변화, 중간체 형성, 계면 재구성을 실시간으로 추적할 수 있음을 설명하였다. 또한 이 논문은 라만 분석이 수소 중간체와 수산화 중간체의 거동을 구분해 추적할 수 있는 핵심 분석기법임을 강조한다. 수백 cm⁻¹ 영역에서 관찰되는 OH 관련 피크와, 1800–2000 cm⁻¹ 영역의 Ru-H 진동 피크를 통해, 촉매 표면에서 물 분해와 수소 흡착-전하 과정이 어떻게 연결되는지를 분자 수준에서 설명할 수 있게 해준다.²¹

3. 결론

물 전기분해 기반 수소 생산에서 HER은 전체 효율을 좌우하는 핵심 반응이며 Pt 기반 촉매의 비용·자원 한계를 극복하기 위한 비귀금속 촉매 개발과 더불어 분자·계면 수준의 메커니즘 규명이 필수적이다. HER은 표면 수소 흡착(H*), 전하 전달, 계면 물 구조 및 반응 중간체의 안정성과 긴밀히 연관되므로 성능 지표의 단순 개선을 넘어 활성점의 정체성과 반응 경로를 규명하는 접근이 요구된다. 이러한 요구에 대해 라만 분광법은 진동 지문 정보를 기반으로 촉매의 상 변화, 흡착종/중간체, 표면 결합 환경 변화를 추적할 수 있으며, 전기화학 신호와 동기화하여 활성-표면 상태 상관관계를 구축하는 데 유효하다. 특히 in situ/operando 라만은 구동 중 동적 표면 재구성과 중간체의 생성·소멸을 시간축에서 직접 관찰함으로써 ex-situ 분석이 갖는 인과성 혼재 문제를 완화하고 메커니즘 해석의 신뢰도를 높인다. 다만 HER 조건에서는 기포 거동, 배경 산란, 레이저 가열 등 아티팩트가 신호와 해석에 영향을 줄 수 있으므로, 셀 설계(광학창, 전극 배치, 유동 제어), 측정 조건 최적화, iR 보정과 블랭크/대조 실험, 동위원소 치환(H₂O/D₂O) 기반 검증을 포함한 분광-전기화학 통합 프로토콜이 병행되어야 한다. 또한 SERS/SHINERS/TERS 등 증강 라만 플랫폼은 계면 선택성과 검출 한계를 개선하는 핵심 수단이므로 촉매 표면 특성과 표적 메커니즘에 부합하는 기법 선택 및 재현성 확보가 중요하다.

참고문헌

1. M. Chatenet, B. G. Pollet, D. R. Dekel, F. Dionigi, J. Deseure, P. Millet, R. D. Braatz, M. Z. Bazant, M. Eikerling, and I. Staffell, *Chem. Soc. Rev.*, **51**, 4583 (2022).
2. S. W. Boettcher, *Chem. Rev.*, **124**, 13095 (2024).
3. A. A. Feidenhans'l, Y. N. Regmi, C. Wei, D. Xia, J. Kibsgaard, and L. A. King, *Chem. Rev.*, **124**, 5617 (2024).
4. J. Li and J. Gong, *Energy Environ. Sci.*, **13**, 3748 (2020).
5. A. Prajapati, C. Hahn, I. M. Weidinger, Y. Shi, Y. Lee, A. N. Alexandrova, D. Thompson, S. R. Bare, S. Chen, and S. Yan, *Nat. Commun.*, **16**, 2593 (2025).
6. L. Rebollar, S. Intikhab, N. J. Oliveira, Y. Yan, B. Xu, I. T. McCrum, J. D. Snyder, and M. H. Tang, *ACS Catal.*, **10**, 14747 (2020).
7. A. Auer, F. J. Sarabia, D. Winkler, C. Griesser, V. Climent, J. M. Feliu, and J. Kunze-Liehäuser, *ACS Catal.*, **11**, 10324 (2021).
8. B. R. Cuenya and M. A. Bañares, **124**, 8011 (2024).
9. C. Hess, *Chem. Soc. Rev.*, **50**, 3519 (2021).
10. M. Chen, D. Liu, L. Qiao, P. Zhou, J. Feng, K. W. Ng, Q. Liu, S. Wang, and H. Pan, *Chem. Eng. J.*, **461**, 141939 (2023).

11. C.-Y. Li, M. Chen, S. Liu, X. Lu, J. Meng, J. Yan, H. D. Abruña, G. Feng, and T. Lian, *Nat. Commun.*, **13**, 5330 (2022).
12. R. M. Yoo, D. Yesudoss, D. Johnson, and A. Djire, *ACS Catal.*, **13**, 10570 (2023).
13. X. Wang, S.-C. Huang, S. Hu, S. Yan, and B. Ren, *Nat. Rev. Phys.*, **2**, 253 (2020).
14. J. F. Li, Y. F. Huang, Y. Ding, Z. L. Yang, S. B. Li, X. S. Zhou, F. R. Fan, W. Zhang, Z. Y. Zhou, and D. Y. Wu, *Nature*, **464**, 392 (2010).
15. V. Prabhat, *Chem. Rev.*, **117**, 6447 (2017).
16. T. Itoh, M. Prochazka, Z.-C. Dong, W. Ji, Y. S. Yamamoto, Y. Zhang, and Y. Ozaki, *Chem. Rev.*, **123**, 1552 (2023).
17. D. Tonelli, L. Rosa, P. Gabrielli, K. Caldeira, A. Parente, and F. Contino, *Nat. Commun.*, **14**, 5532 (2023).
18. N. Dubouis and A. Grimaud, *Chem. Sci.*, **10**, 9165 (2019).
19. A. Dong, Z. Li, Y. Ma, W. Liao, F. Zhao, X. Zhang, and H. Gao, *Nanomater.*, **15**, 1106 (2025).
20. I. Roger, M. A. Shipman, and M. D. Symes, *Nat. Rev. Chem.*, **1**, 0003 (2017).
21. J. Kim, W. K. Pang, J. Mun, T. Song, J. Chen, J. H. Kim, and D. H. Yoon, *Adv. Energy Mater.*, **15**, 2502858 (2025).
22. L. Chen, X. Ding, Z. Wang, S. Xu, Q. Jiang, C. Dun, and J. J. Urban, *Surf. Sci. Technol.*, **2**, 9 (2024).
23. J. Chen, G. Liu, Y.-z. Zhu, M. Su, P. Yin, X.-j. Wu, Q. Lu, C. Tan, M. Zhao, Z. Liu, W. Yang, H. Li, G.-H. Nam, L. Zhang, Z. Chen, X. Huang, P. M. Radjenovic, Z.-q. Tian, J.-f. Li, and H. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.*, **142**, 7161 (2020).
24. R. Rizo, J. Fernández-Vidal, L. J. Hardwick, G. A. Attard, F. J. Vidal-Iglesias, V. Climent, E. Herrero, and J. M. Feliu, *Nat. Commun.*, **13**, 2550 (2022).
25. X. Chen, X.-T. Wang, J.-B. Le, S.-M. Li, X. Wang, Y.-J. Zhang, P. Radjenovic, Y. Zhao, Y.-H. Wang, and X.-M. Lin, *Nat. Commun.*, **14**, 5289 (2023).