

# 카본나노튜브와 그래핀 복합체에 담지된 몰리브데늄 화합물( $\text{Mo}_2\text{C}$ , $\text{Mo}_2\text{N}$ 그리고 $\text{MoS}_2$ )의 수소 발생 반응에 관한 연구

Highly active and stable hydrogen evolution electrocatalysts based on Molybdenum compounds on carbon nanotube-graphene hybrid support

수소 발생 반응은 물 분해 과정에서 양성자와 전자가 결합하여 에너지원인 수소 분자를 만들어내는 중요한 반응이다. 현재까지 백금(Pt) 촉매가 염기성 또는 산성 용액에서 가장 효과적인 촉매로 알려져 있으나 높은 가격과 희소성 때문에 대용량, 대규모 수소 생산의 걸림돌이 되고 있다. 따라서 이를 대체하고자 하는 연구가 이루어지고 있으며 몰리브데늄 화합물 또한 백금 촉매를 대체하기 위한 연구의 일환이라고 볼 수 있다.

전이금속 화합물(Carbide, Nitride and Sulfide)이

백금을 대체하기 위한 효과적인 후보 군으로 알려져 있는데 이는 전이금속 화합물이 귀금속의 전자구조와 비슷한 구조를 가지고 있기 때문이다. 특히 몰리브데늄 칼코제나이드 (Mo-based chalcogenides)의 경우 수소 발생 반응의 촉매로써 연구되기 보다는 귀금속의 담지체로써 많이 이용되어왔으나 본 연구에서는 귀금속 없이 카본나노튜브(CNT)와 그래핀(GR)의 복합체에 담지된 몰리브데늄 화합물( $\text{Mo}_2\text{C}$ ,  $\text{Mo}_2\text{N}$  and  $\text{MoS}_2$ )을 이용하여 수소 발생 반응에 관한 높은 활성을 보여주었다.

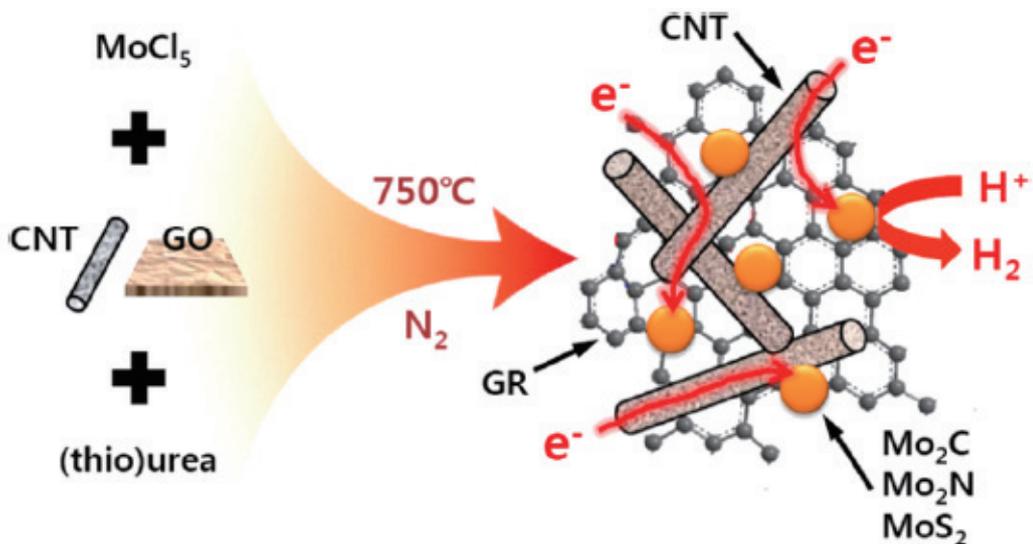


그림 1. Urea와 Thiourea를 이용하여  $\text{Mo}_2\text{C}$ ,  $\text{Mo}_2\text{N}$  그리고  $\text{MoS}_2$ 를 CNT와 GR 복합체에 담지시켜 합성하는 과정

몰리브데늄 전구체와 Urea의 양을 다르게 하여 Mo<sub>2</sub>C와 Mo<sub>2</sub>N을 합성하고 Urea대신 Thiourea를 사용하여 MoS<sub>2</sub>를 합성하였다. 만들어진 촉매들의 수소 발생 반응에 대한 활성을 비교해본 결과 CNT와 GR에 담지된 Mo<sub>2</sub>C가 가장 좋은 활성을 보여주는 것을 확인할 수 있다. 또한 1000 Cycle 반복 테스트 이후에 촉매의 활성을 확인해본 결과 초기 활성과 큰 차이가 없다는 것을 통하여 안정성 또한 확보되어있음을 확인할 수 있다.

Mo<sub>2</sub>N, Mo<sub>2</sub>C 그리고 MoS<sub>2</sub> 촉매가 위와 같은 높은 활

성을 보여주는 원인을 규명하기 위해 몰리브데늄의 국부적인 전자구조를 XAFS를 통하여 분석하였다.

금속 몰리브데늄의 half step energy는 20005.2eV 로써 보고된 수치와 같은 것을 확인할 수 있고 만들어진 Mo<sub>2</sub>C, Mo<sub>2</sub>N 그리고 MoS<sub>2</sub>의 경우는 금속 몰리브데늄보다 2~3eV 정도 높은 것을 확인할 수 있다. 이산화 몰리브데늄의 산화상태가 4인 것을 고려한다면 몰리브데늄이 부분적으로 전자가 부족한 정도는 Mo<sub>2</sub>N < Mo<sub>2</sub>C < MoS<sub>2</sub> 이다. 여기서 CNT와 GR이 담지된 촉매

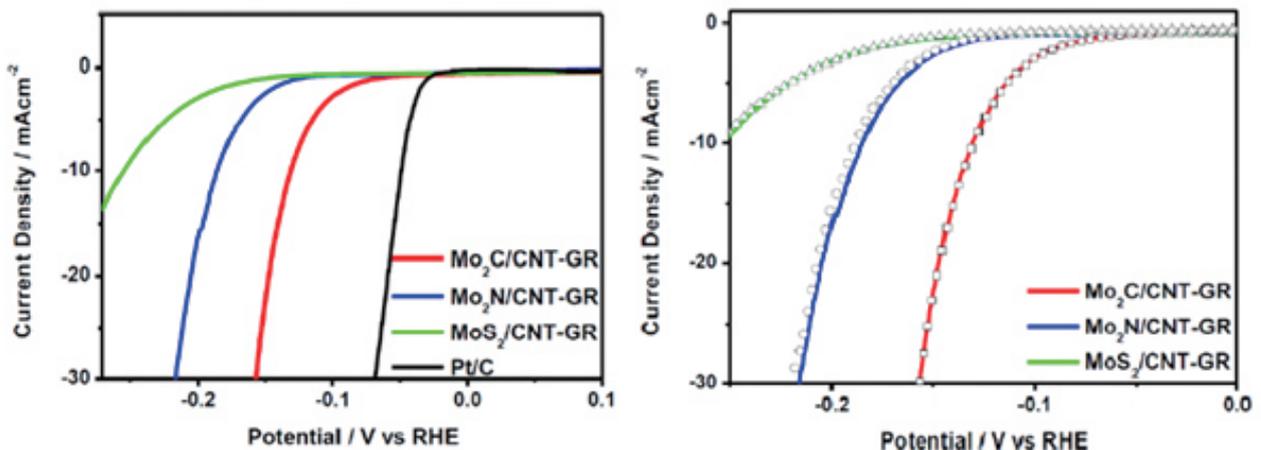


그림 2. CNT와 GR 복합체에 담지된 Mo<sub>2</sub>C, Mo<sub>2</sub>N 그리고 MoS<sub>2</sub>의 수소 발생 반응에 대한 활성과(좌) 1000 Cycle 반복 테스트 이후 활성(우) 비교

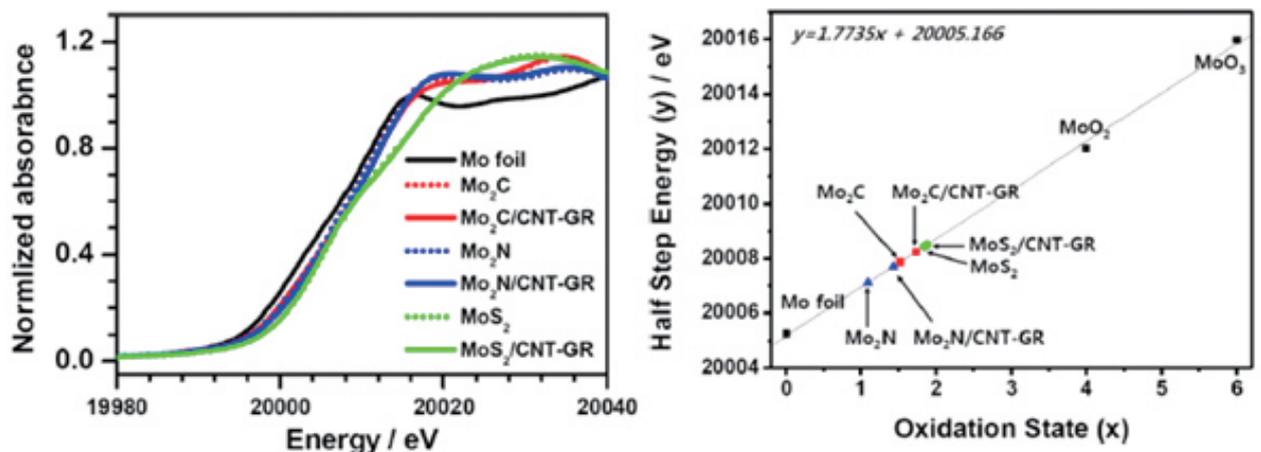


그림 3. 몰리브데늄의 K-edge XANES 결과(좌), Half step energy와 몰리브데늄의 산화 상태간의 상관관계도(우)

의 경우, 몰리브데늄의 half step energy는 CNT와 GR이 담지되지 않은 경우보다 높은 것을 확인할 수 있다. 이는 몰리브데늄이 부분적으로 전자가 더 부족한 상태를 의미하고 몰리브데늄의 d-band center가 더 낮은 상태에 위치함을 의미한다. 따라서 몰리브데늄이 수소와 강한 결합을 한다는 것을 고려한다면 down-shifted d-band center가 몰리브데늄 화합물과 수소간의 결합 에너지를 낮춰줌으로써 수소 발생 반응에 대한 촉매 활성을 높이는데 기여했다고 할 수 있다.

본 연구를 통하여  $Mo_2C$ ,  $Mo_2N$  그리고  $MoS_2$ 의 수소 발생 반응에 대한 활성을 테스트하고 CNT와 GR에 담지된  $Mo_2C$ 가 가장 높은 활성을 보여주는 것을 확인하였다. 위와 같은 결과는 몰리브데늄의 국부적인 전자 구조를 XAFS를 통하여 분석하였고 몰리브데늄의 half step energy와 산화 상태의 상관관계로써 해석할 수 있다. 이러한 CNT와 GR에 담지된 몰리브데늄 화합물은

**참고문헌**

Duck Hyun Youn<sup>†</sup>, Suenghoon Han<sup>‡</sup>, Jae Young Kim, Jae Yul Kim, Hunmin Park, Sun Hee Choi, and Jae Sung Lee\*, "Highly Active and Stable Hydrogen Evolution Electrocatalysts Based on Molybdenum Compounds on Carbon Nanotube-Graphene Hybrid Support", ACS Nano, 2014, 8, 5164-5173.

수소 발생 반응 촉매인 백금 기반의 귀금속을 대체할 수 있을 것으로 기대된다.

**저자약력**

이재성 교수는 1984년 Stanford University에서 화학공학 박사학위를 받고 같은 곳에서 Post Doctorate를 거쳐 1986년부터 2013년 까지 POSTECH 화학공학과 교수를 지냈으며 2013년부터 현재까지는 UNIST 화학공학과 교수로 재직 중이다.  
jlee1234@unist.ac.kr



윤덕현 연구원은 2013년 POSTECH 화학공학과에서 박사학위를 취득하였으며, 이후 POSTECH 및 UNIST Post Doctorate를 거쳐 2015년부터 The University of Texas at Austin 화학공학과에서 Post Doctorate로 재직 중이다. holy82@gmail.com



한승훈 연구원은 2010년 POSTECH에서 화학공학 학사학위를 받고 이후 POSTECH에서 석·박사 통합과정에 재학 중이다.  
sh1048@postech.ac.kr

