**J. Korean Ind. Eng. Chem.,** Vol. 20, No. 1, February 2009, 28-33

# 카본나노튜브에 담지된 몰리브데늄 카바이드 촉매의 제조 및 전기화학적 산화반응 특성

**조홍백*・서민호・박융호†**

한양대학교 공학대학 재료화학공학부, *나가오카기술대학교 극한에너지기술연구센터
(2008년 7월 28일 접수, 2008년 10월 4일 채택)

# Fabrication of Carbon Nanotube Supported Molybdenum Carbide Catalyst and Electrochemical Oxidation Properties

**Hong-Baek Cho*, Min-Ho Suh, and Yeung-Ho Park†**

*Division of Materials and Chemical Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea*
**Extreme-Density Energy Research Institute, Nagaoka University of Technology, Nagaoka 940-2188, Japan*
*(Received July 28, 2008; accepted October 4,* 2008*)*

카본나노튜브에 담지된 몰리브데늄 카바이드 촉매를 다양한 제조 조건을 통해 제조하여 촉매특성을 분석하였고, 메탄올의 전기화학적 산화반응을 통해 촉매의 활성을 비교하였다. 촉매로써 전이금속의 낮은 활성을 극복하기 위한 방안으로 카본나노튜브를 지지체로 사용하였으며 전구체의 양 및 종류, 지지체의 산처리 방법, 탄화공정 온도조건 등을 변화하여 촉매를 제조하였다. 제조된 촉매는 ICP-AES, XRD, TEM을 통하여 촉매의 특성을 분석하였고, 메탄올의 전기화학적 산화반응을 통해 촉매의 활성을 비교하였다. 몰리브데늄 카바이드 촉매($Mo_2C$/CNT)의 다양한 제조방법으로 입자크기와 담지량을 변화시킬 수 있었으며, 입자의 크기와 담지량의 변화에 따른 전기화학적 산화반응의 특성을 설명할 수 있었다.

Carbon nanotube supported molybdenum carbide catalysts were prepared as a function of various preparation conditions and characterized, and their catalytic activities were compared through electrochemical oxidation of methanol. To overcome the low activity of a transition metal catalyst, carbon nanotube was used as a support, and the amount and the kind of precursors, acid treatment method, and carburization temperature were varied for the catalyst preparation. ICP-AES, XRD and TEM were used for the catalyst characterization. Based on the various preparation methods of carbon nanotube supported molybdenum carbide catalysts ($Mo_2C$/CNT), the size and the amount of supported catalysts could be controlled, and their effects on the electrochemical oxidation could be explained.

***Keywords**: molybdenum carbide, carbon nanotube, catalyst preparation, electrochemical oxidation, acid treatment*

## 1. 서　　론

최근 화석연료의 고갈과 환경문제로 인하여 대체에너지에 대한 관심이 높아지고 있는데 이중 하나가 연료전지이다[1]. 여러 가지 연료전지의 형태 중 직접 메탄올형 연료전지(DMFC: direct methanol fuel cell)나 고분자전해질 연료전지(PEFC: polymer electrolyte fuel cell)는 멤브레인 재질의 한계로 인해 비교적 저온에서 촉매반응이 수행된다. 그러므로 저온에서도 촉매활성이 좋은 Pt 등 귀금속계 촉매가 사용되고 있다. 그러나 이러한 백금류 촉매들은 경제성이 낮기 때문에 이를 극복하기 위한 다양한 대체금속 촉매들이 소개되고 있다[2-7].

일반적으로 촉매의 활성물질로 사용할 수 있는 금속은 다양한 물질과 상호작용을 할 수 있으면서도 흡착세기가 너무 강하거나 너무 약하지 않아야 한다. 그러므로 금속자체를 촉매로서 사용할 수 있는 원소는 철, 니켈, 코발트, 구리, 귀금속 등으로 그 종류가 제한되어 있다[8]. 이러한 연구의 일환으로 Choi 등에 의해 귀금속 촉매에서 일어나는 촉매작용이 상대적으로 경제적인 전이금속 탄화물에서도 일어나는 것으로 밝혀졌다[3-5]. 전이금속 탄화물에 대한 연구 중 Sinfelt 등은 몰리브데늄을 탄화하여 촉매로 사용했을 때 에탄의 수첨분해반응 활성이 증가한다는 사실을 보고하였다[2].

몰리브데늄은 강한 화학흡착성질로 인하여 그 자체를 촉매로 사용하기 위한 응용범위가 넓지 않다. 그러나, 탄화나 질화를 통해 탄소나 질소원자가 전이금속의 격자에 도입되면 격자간의 간격이 증가하고 늘어난 격자간 거리는 최외각 *d*-band를 수축시켜 촉매활성이 증가하는 것으로 밝혀졌다[8,9]. 전기화학 촉매반응에 응용하기 위한 대한 나노사이즈의 영역에서의 연구는 최근에 들어서 진행되고 있는데, 몰리브데늄 카바이드촉매를 proton exchange membrane fuel cell (PEMFC)에 적용시켜 Pt/MWNT촉매와의 성능을 비교한 바 있으며

† 교신저자 (e-mail: parkyh@hanyang.ac.kr)

**Table 1. Acid Treatment Condition for CNT**

| Support code | Acid treatment | Amount of support (g) | Amount of acid (mL) | Treatment time (h) |
|---|---|---|---|---|
| ATS1 | 10 N $HNO_3$ | 12 | 10 N $HNO_3$ 540 mL | 1 |
| ATS2 | $H_2SO_4$ + $HNO_3$ mixture | 12 | 98% $H_2SO_4$ 324 mL + 70% $HNO_3$ 216 mL | 1 |
| ATS3 | $H_2SO_4$ + $HNO_3$ mixture | 12 | 98% $H_2SO_4$ 324 mL + 70% $HNO_3$ 216 mL | 2 |

**Table 2. $Mo_2C$/CNT Catalyst Preparation Condition**

| Catalyst code | Acid treatment condition | Theoretical loading (Mo wt%) | Precursor material | Precursor amount (g) | Mo content in precursor (g) | Mo/support ratio (%) | Carburization condition |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| AT1[b] | 10 N $HNO_3$ 1 h | | | | | | |
| AT2[b] | $H_2SO_4$ + $HNO_3$ mixed acid 1 h | 50 | Molybdenum (VI) dioxy acetylacetonate | 3.34 | 1.00 | 100 | 700 ℃ 3 h |
| AT3[b] | $H_2SO_4$ + $HNO_3$ mixed acid 2 h | | | | | | |
| 10 wT[b] | | 10 | | 0.38 | 0.11 | 11.1 | |
| 30 wT[b] | $H_2SO_4$ + $HNO_3$ mixed acid 1 h | 30 | Molybdenum (VI) dioxy acetylacetonate | 1.43 | 0.43 | 42.8 | 700 ℃ 3 h |
| 50 wT[b] | | 50 | | 3.34 | 1.00 | 100 | |
| 70 wT[b] | | 70 | | 7.79 | 2.33 | 233 | |
| P1[b] | $H_2SO_4$ + $HNO_3$ mixed acid 1 h | 50 | Molybdenum (VI) dioxy acetylacetonate | 3.34 | 1.00 | 100 | 700 ℃ 3 h |
| P2[c] | | 50 | Ammonium molybdate tetrahydrate | 2.00 | 1.00 | 100 | |
| C1[b] | | | | 5.01 | 1.50 | 150 | 800 ℃ 3 h |
| C2[b] | $H_2SO_4$ + $HNO_3$ mixed acid 1 h | 60 | Molybdenum (VI) dioxy acetylacetonate | 5.01 | 1.50 | 150 | 700 ℃ 3 h |
| C3[b] | | | | 5.01 | 1.50 | 150 | 600 ℃ 3 h |

a. 1 g CNT was used as a supporter
b. THF 100 mL was used as solvent
c. The mixture of ethanol and $H_2O$ (50 : 50) 150 mL was used as solvent

[6], sonochemistry법을 이용하여 몰리브데늄 카바이드가 형성될 수 있음이 보고된 바 있다[10]. 또한 연료전지의 지지체로써 사용될 수 있는 카본나노튜브는 담지된 촉매금속과의 상호작용에 의하여 촉매 입자의 전자적 성질과 표면에 노출된 활성점의 수에 영향을 주어, 연료전지의 촉매 지지체로써 사용되었을 때 기존의 상용 지지체보다 우수한 성능을 나타내는 것으로 알려져 있다[11,12].

그러나 고담지량 실현의 어려움과 지지체 표면에 촉매가 분산되지 않고 몰리브데늄 카바이드 입자가 뭉치는 현상을 극복하기 힘든 점이 있다. 또한 나노사이즈의 몰리브데늄 카바이드 촉매의 제조변수에 대한 자세한 영향과 전기화학적 활성에 대해 비교한 사례는 드물다.

본 연구에서는 담지량의 증가, 지지체의 산처리, 전구체의 종류, 탄화공정 조건 등의 변화를 통해 탄소나노튜브에 담지된 몰리브데늄 카바이드, $Mo_2C$/CNT, 촉매를 제조하여 담지량의 증가와 제조된 촉매 입자의 평균 크기분포에 대한 영향을 비교하였다. 또한 반쪽 전지에서 linear sweep voltammetry (LSV)를 수행하여 전압값에 대한 전류값의 반응으로 전기화학적 촉매반응의 활성을 평가하였다.

## 2. 실 험

### 2.1. 카본나노튜브(CNT)에 담지된 몰리브데늄 카바이드 촉매의 제조

몰리브데늄 카바이드 촉매의 제조시 담지체로 사용되는 카본나노튜브(CNT: carbon nanotube)는 Iljin Nanotech CM-95사의 multi-wall carbon nanotube (MWCNT)를 사용하였다(purity 95 wt%, diameter 10～15 nm, length 10～20 μm, surface area 200 $m^2$/g). 지지체의 산처리에는 Daejung Chemicals & Metals Co.의 질산(70% conc.)과 황산(98% conc.)을 사용하였다. 몰리브데늄 전구체는 TCI사의 molybdenum (VI) dioxy acetylacetonate (99.99%, M.W. 326.15)와 Alfa aesar사의 ammonium molybdate tetrahydrate (99.999%)를 사용하여 담지 성능을 실험하였다. 담지과정 중의 용매로 Baker사의 tetrahydrofuran (THF) (99.99%, M.W. 72.16)와 증류수(resistance 18.1 MΩ-cm)를 사용하였으며, 제조된 촉매 여과에는 Advantec MFS, Inc.의 수용성과 지용성의 2가지 종류의 멤브레인 필터를 사용하였다(1) cellulose acetate 0.2 μm poresize, 2) PTFE 0.2 μm poresize).

CNT의 산처리를 위한 반응기는 1 L의 4-neck round bottom flask을 사용하여 반응기 상부에 냉각코일을 설치하여 2 h 동안 산을 환류시키면서 진행하였다. 산 처리 과정은 환기가 원활한 후드에서 진행하고 처리중 발생하는 가스는 스크러버를 통과하여 배기시켰다. 지지체의 산처리는 Table 1의 세가지 조건에서 실시하였다. 일정 시간이 지난 후 산처리가 완료된 지지체는 과량의 물로 산을 희석하고 희석된 지지체는 원심분리기를 통하여 고상인 지지체와 액상인 산성수용액을 분리하여 지지체만 회수한 다음, 증류수로 세척하여 지지체에 남아있는 산을 제거한다. 세척 중 원심분리시 액상

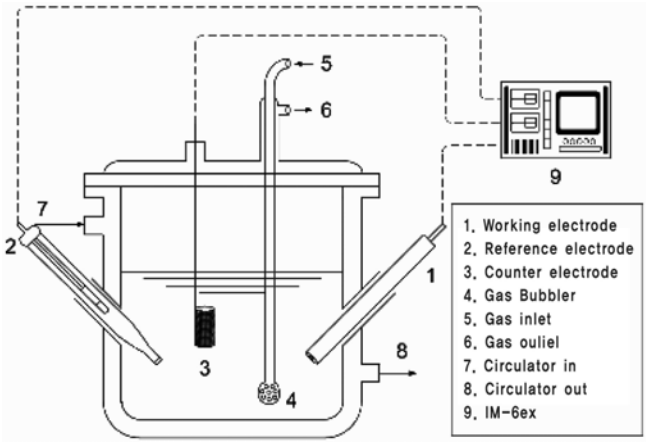



**Figure 1. 3-Electrode half cell reactor.**

에 분산되어 있는 지지체는 멤브레인 필터를 통하여 다시 수집하고 최종적으로 지지체를 증류수에 분산시켰을 때 수용액이 중성이 될 때까지 세척을 반복한다.

산처리된 CNT를 THF 용매에 넣고 초음파처리하여 고르게 분산시킨 후 몰리브데늄 카바이드 전구체를 투입하고 1 h 동안 추가로 초음파처리한다. 실온에서 12 h 동안 보관한 다음 멤브레인 필터로 여과한 후 건조한다.

몰리브데늄 전구체가 담지된 CNT 촉매의 탄화과정은 가열로의 내부에 석영(quartz) 재질의 반응기를 설치하여 진행하였다. 석영 반응기는 fritted disk가 장착되어 촉매가 회수될 수 있으며 온도 및 유량제어 장치를 통하여 가열로의 온도와 사용가스의 유량을 제어하였다. 사용된 기체는 $CH_4/N_2$ ($CH_4$ 5%), $H_2/N_2$ ($H_2$ 5%), $N_2$ (99.999%)이다. 담지된 촉매는 석영 반응기 내부에서 질소분위기에서 700 ℃까지 가열한 후 메탄/질소 혼합가스로 분위기에서 탄화(carburization)를 수행한다(130 cc/min, 3 hr). 탄화공정 후 환원과정(500 ℃, $H_2/N_2$ ($H_2$ 5%), 50 cc/min)을 거쳐 질소분위기($N_2$ 50 cc/min, 3 h)에서 온도를 낮춘 후 탄화된 촉매를 회수하였다.

지지체의 산처리, 담지량 및 전구체의 변화를 통해 담지한 촉매를 Table 2를 통해 나타내었다. AT1～AT3 촉매는 지지체의 산처리에 따른 영향을 살펴보기 위한 것이고 10 WT～70 WT 촉매는 전구체의 증가에 따른 영향을 살펴보기 위한 것이다. P1, P2 촉매는 전구체의 종류에 따른 영향을 살펴보기 위하여 수행되었다. C1～C3 촉매는 탄화공정에 따른 영향을 살펴보기 위하여 수행하였다.

### 2.2. 촉매의 특성분석

제조된 촉매는 X-ray diffraction pattern (XRD), transmission electron microscopy (TEM) 및 inductive coupled plasma - atomic emission spectrometer (ICP/AES)를 통해 특성분석을 하였다.

XRD는 Rigaku D/MAX-2500 18KW X-ray diffractometer를 사용하여 측정하였고(CuK1 (1.5406 Å), 40 kw/100 mA), $Mo_2C$ 촉매의 성상과 촉매의 평균 입자크기를 측정하였다. TEM은 FEI 사의 Technai G2 F30을 통해 진행하였으며, 시료는 제조된 촉매를 증류수에 현탁시킨 다음 10 min간 초음파처리 한 후 2～3방울을 carbon film이 부착된 Cu grid에 떨어뜨린 후 건조하여 측정용 시료를 제조하였다. ICP/AES는 GBC사의 Intergra XL를 통해 금속의 함량을 측정하였고, 분석 시료는 0.100 g을 정량하여 산 세척된 비이커 투입한 후 염산, 질산, 증류수가 2 : 1 : 3으로 혼합된 왕수 20 mL와 혼합한다. 12 h 동안 실온에서 방치한 후 3 h 동안 물중탕으로 가열하여 금속입자를 녹여서 여과지에 여과하여 지지체를 걸러낸 다음 몰리브데늄이 녹아있는 왕수 용액을 희석하여 분석하였다.

### 2.3. 전기화학적 산화 반응을 통한 촉매 활성평가

$Mo_2C$/CNT 촉매의 활성은 메탄올의 전기화학적 산화반응을 통해 평가하였다(Figure 1). 반응은 3-electrode half-cell에서 작업전극(working electrode)의 끝부분에 촉매를 코팅하여 linear sweep voltametry (LSV)를 측정하여 이루어진다. 작업 전극으로는 glassy carbon을, 상대전극은 백금망을 채택하였다. 기준전극으로는 saturated calomel electrode (SCE)를 사용하였고 모든 실험 자료는 normal hydrogen electrode (NHE) 기준으로 전환되어 얻었다. 작업전극의 준비는 다음과 같이 이루어졌다. 25 mg의 촉매를 2 mL의 증류수에 초음파 분산시킨 후 0.4 mL를 취하여 전극 위에 떨어뜨린 후 건조시킨다. 그 위에 에탄올로 희석된 nafion 용액(1 wt%) 0.04 mL를 코팅 후 다시 건조시켜 완성한다. 전해질 용액은 1 mol 메탄올을 1 N 황산수용액에 혼합하여 제조하였다. 기준전극인 SCE는 포화 KOH 수용액에 넣어 보관한다. Half-cell reactor에 전해질을 투입하고 항온조와 연결하여 25 ℃를 유지하며 질소로 30 min간 버블링하여 용액 내의 잔존 기체를 제거한다. 준비된 전극을 삽입하고 작업전극의 촉매표면과 SCE frit표면에 공기를 조심스럽게 제거한 후 0～0.6 V까지 전극의 포텐셜을 올려 촉매반응을 측정한다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 촉매의 제조방법에 따른 촉매활성평가

$Mo_2C$/CNT 촉매의 제조방법을 달리하여 제조한 촉매의 담지율과 평균입자크기를 Table 3에 나타내었다.

지지체의 산처리 방법을 달리하여 촉매를 담지하였을 때(AT1～AT3) 1 h 동안 혼산에서 산처리한 AT2촉매가 47.7%의 담지효율 보였고 가장 많은 담지량을 나타내었다. AT1 촉매의 경우 10 N의 질산으로 산처리를 진행하였으나 19.2% 정도의 담지효율을 보였다. AT3 촉매의 경우 AT2 촉매보다 오랜 시간 산처리가 진행되었으나 33.9%로 AT2 촉매보다 담지율은 오히려 낮아졌다. 지지체의 산처리 방법을 변화시켰을 때 가장 높은 담지 효율을 보인 AT2 촉매의 산처리 조건에서 촉매의 담지량을 늘리기 위하여 이론상 Mo (wt%)의 양을 10～70 wt%의 범위에서 변화를 주어 제조한 몰리브데늄 카바이드 촉매의 경우(10 WT～70 WT)에 담지량은 전구체의 양을 늘려감에 높아졌으며 70 WT에서 최고 담지율(36.9%)을 보였다. 담지 효율은 50% 전후에서 뚜렷한 증가나 감소가 없이 다소 안정된 담지율(47.7～53.1%)을 나타내었다. 촉매의 전구체로 molybdenum dioxyacetoacetate (P1)와 ammonium molybdate tetrahydrate (P2)로 사용하여 비교해 보았을 때 P1 촉매의 경우 담지량은 목표량의 5.74%로 아주 낮은 담지율을 나타내었다. 또한 P1 촉매는 담지율(47.7%)과 함께 입자의 크기도 증가 되었다(9.78 nm). 제조된 촉매를 탄화과정에서 온도를 변화하였을 때(C1～C3), 탄화공정이 낮은 온도에서 수행된 C3 촉매의 입자크기가 5.92 nm의 크기를 보이고 높은 온도에서 탄화공정이 수행된 C1촉매의 입자크기가 6.53 nm의 크기를 보여 온도가 낮아질수록 소결현상이 줄어들어 입자의 크기가 줄어들었다. 입자의 소결현상은 고온에서 탄화 시간이 저온에서 보다 더 짧았음에도 불구하고 온도의 영향이 커서 입자크기가 증가하였다.

**Table 3. Measurement of Loading Efficiency of Mo2C/CNT Catalyst as a Function of Various Preparation Parameters**

| Catalyst code | Variation of preparation parameters of $Mo_2$/CNT catalyst[a] | Mo contents in precursor (g) | Mo contents (wt%) | | Loading efficiency (%)[b] | Average particle size (nm) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Theoretical loading | Measured loading | | |
| AT1 | Acid treatment condition | 1.0 | 50 | 9.6 | 19.2 | 9.08 |
| AT2 | | 1.0 | 50 | 23.8 | 47.7 | 9.78 |
| AT3 | | 1.0 | 50 | 16.9 | 33.9 | 7.66 |
| 10 wT | Precursor amount | 0.11 | 10 | 5.3 | 53.1 | 6.83 |
| 30 wT | | 0.43 | 30 | 15.5 | 51.9 | 8.44 |
| 50 wT | | 1.00 | 50 | 23.8 | 47.7 | 9.78 |
| 70 wT | | 2.33 | 70 | 36.9 | 52.7 | 9.87 |
| P1 | Type of precursor material | 1.0 | 50 | 23.8 | 47.7 | 9.78 |
| P2 | | 1.0 | 50 | 2.8 | 5.7 | 5.49 |
| C1 | Carburization condition | 1.0 | 60 | 15.4 | 25.7 | 6.53 |
| C2 | | 1.0 | 60 | 15.9 | 26.6 | 6.49 |
| C3 | | 1.0 | 60 | 17.5 | 29.2 | 5.92 |

a. detailed preparation parameters of each catalyst is same to descriptions in Table 2
b. Loading efficiency (%) = (measured loading / theoretical loading) × 100 (%)

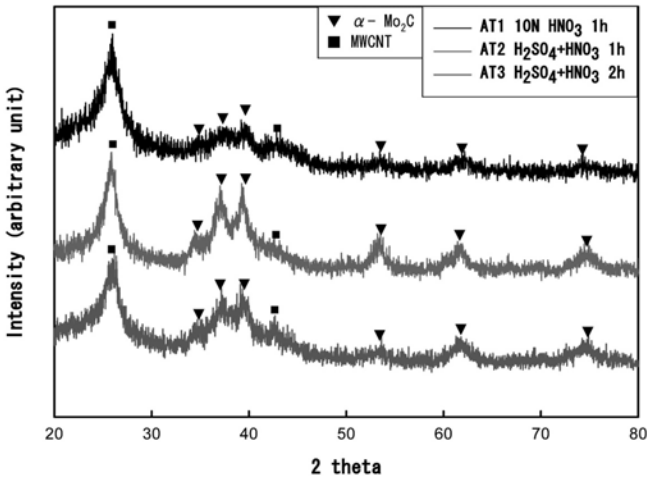



**Figure 2. Catalyst characterization by X-ray diffraction patterns of molybdenum carbide as a function of the acid treatment methods of CNT.**

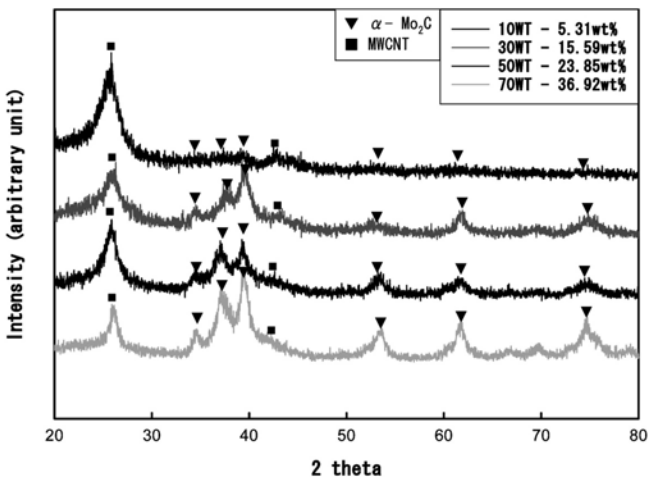
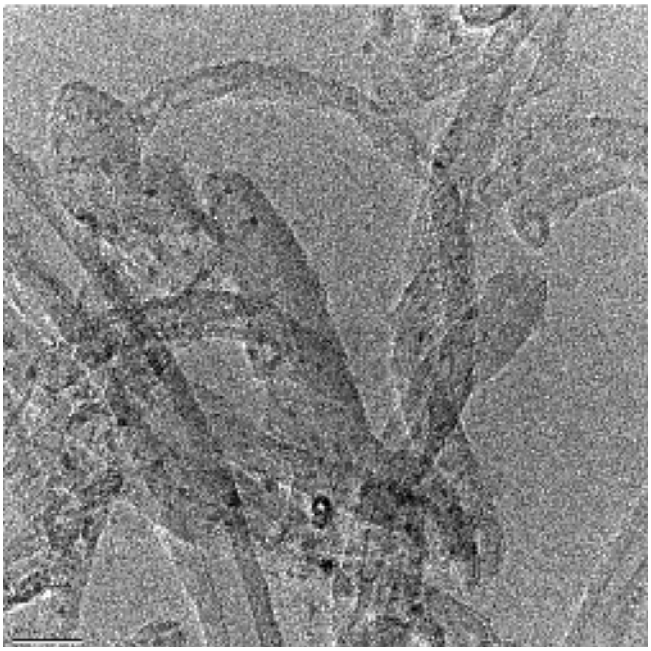


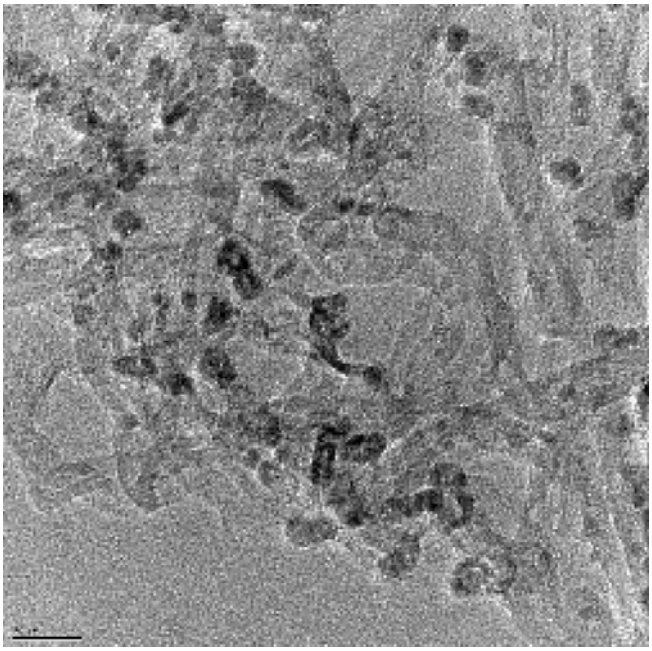

**Figure 3. Catalyst characterization by X-ray diffraction patterns of molybdenum carbide as a function of the precursor amounts.**

각각의 산처리된 지지체를 사용하여 제조된 AT1～AT3촉매는 XRD 패턴을 통해 몰리브데늄 카바이드가 형성 되었음을 확인하였다(Figure 2). 몰리브데늄 카바이드의 입자크기는 AT3 촉매가 가장 작았으며, 질산과 황산분위기에서 1 h 처리한 AT2 촉매의 결정성이 가장 뛰어났고 입자의 크기가 크게 나타났다. 동일한 전구체를 사용한 산처리 조건에서 질산만을 사용한 경우(AT1)보다 질산과 황산의 혼산으로 사용한 경우(AT2, AT3)가 지지체 표면의 표면 작용기를 형성하는데 더 효과적인 방법임을 알 수 있었다. 그러나, 동일한 전구체를 사용한 경우(AT2, AT3)에는 산처리 시간이 길어질수록 담지 효율이 낮아졌다. 카본 지지체의 산처리 시 과도한 산처리의 경우에 오히려 지지체의 구조가 무너질 수 있음이 보고된 바 있다[13]. 또한 산처리에 사용된 황산은 카본나노튜브의 끝부분(cap)을 열고 튜브를 잘라내는 기능을 하는 것으로 알려져 있다[14]. 지지체로서 사용된 CNT의 경우도 혼산에서 2 h 처리한 경우에 과도한 산처리로 지지체의 구조가 무너진 것으로 보이며 담지 효율을 높이기 위해서 1 h의 산처리 시간이 적합한 것으로 생각된다. 이러한 결과는 질산을 이용한 기존의 산처리 결과[6]보다(16 wt% $Mo_2C$ on CNT) 2배 이상의 몰리브데늄 카바이드를 담지할 수 있었으며 (36.9 wt% $Mo_2C$ on CNT) 전기화학적 에너지를 발생하는데 더 효과적일 것으로 기대된다.

제조된 촉매의 XRD 분석(Figure 3)을 통해 계산된 입자의 크기를 살펴보면 5.31 wt%가 담지된 10 WT촉매의 평균 입자크기가 6.83 nm 이고 70 WT촉매의 경우 9.87 nm의 크기를 보여 담지량이 많아질수록 입자의 크기가 커졌다. 입자 크기의 분포 경향성은 Figure 4의 TEM 분석 결과를 통해 확인할 수 있는데 10 WT과 70 WT 촉매의 경우에 대부분의 경우 $Mo_2C$는 담지량이 증가할수록 일정한 CNT 면적을 차지하는 $Mo_2C$의 양이 늘어나 촉매간의 간격이 좁아져서 탄화과정을 통해 소결이 더 활발하게 진행된 것으로 보인다. CNT에 담지된 몰리브데늄 카바이드이 경우는 70 WT촉매도 담지율의 감소 없이 제조가 가능했으며 필요에 따라 더 높은 담지량을



(a) 10 WT - $Mo_2C$/CNT



(b) 70 WT - $Mo_2C$/CNT

**Figure 4. TEM images of molybdenum carbide on CNT as a function of the precursor amounts (: 20 nm).**

**Table 4. Electrochemical Oxidation of Molybdenum Carbide at Various Preparation Conditions**

| Catalyst code | Mo loading (wt%) | Mo metal (mol) | Average particle size (nm) | Maximum current i/(μA·cm$^{-2}$) |
|---|---|---|---|---|
| AT1 | 9.6 | $1.00 \times 10^{-4}$ | 9.08 | 24.09 |
| AT2 | 23.8 | $2.49 \times 10^{-4}$ | 9.78 | 27.94 |
| AT3 | 16.9 | $1.77 \times 10^{-4}$ | 7.66 | 25.60 |
| 10 WT | 5.3 | $5.54 \times 10^{-5}$ | 6.83 | 16.44 |
| 30 WT | 15.6 | $1.63 \times 10^{-4}$ | 8.44 | 27.50 |
| 50 WT | 23.8 | $2.49 \times 10^{-4}$ | 9.78 | 27.94 |
| 70 WT | 36.9 | $3.85 \times 10^{-4}$ | 9.87 | 35.86 |
| Pl | 23.8 | $2.49 \times 10^{-4}$ | 9.78 | 27.94 |
| P2 | 2.8 | $3.00 \times 10^{-4}$ | 5.49 | 12.02 |
| C1 | 15.4 | $1.61 \times 10^{-4}$ | 6.53 | 28.32 |
| C2 | 15.9 | $1.66 \times 10^{-4}$ | 6.49 | 24.94 |
| C3 | 17.5 | $1.83 \times 10^{-4}$ | 5.92 | 20.64 |

가진 촉매를 제조할 수 있을 것으로 사료된다.

촉매 전구체를 변화하여 제조한 촉매는 전구체의 종류와 사용한 용매에 따라 담지율이 8배 이상 크게 차이가 났다. 촉매를 액상법으로 제조 시 사용되는 전구체의 이온과 용매의 종류에 따라 담지되는 촉매의 분산도와 담지량은 영향을 받는다[15,16]. 질산으로 산처리한 카본블랙의 경우에 표면 작용기중 산성도가 높은 카르복실기(-COOH)가 주로 얻어진 바가 있다[17]. 또한 CNT 표면은 소수성이 강하지만 산처리를 통해 친수성 표면 작용기의 형성으로 인해 수용액 성분과의 친화성이 높아진다[18]. 이러한 사례로 볼 때 친수성 용매인 물을 사용한 P2 촉매가 표면 작용기와의 상호작용이 강해서 담지율이 높아질 수 있을 것으로 여겨졌지만, 오히려 비극성 용매인 THF를 사용한 P1 촉매의 담지율이 더 높았다. 이것은 P2 촉매에 사용된 전구체가 $H_6MoNO_2^-$ 음이온으로 존재하는데, 강한 산성을 띄는 표면작용기와의 상호작용시에 척력이 작용하기 때문에 지지체 표면에 함침이 되기 어려웠던 것으로 사료된다.

### 3.2. 촉매의 전기화학적 산화반응특성변화

제조된 $Mo_2C$/CNT촉매를 메탄올의 전기화학적 산화반응에 적용하여 전압에 대한 전류값의 변화 특성을 LSV를 통하여 측정하였으며 그 결과를 Table 4에 나타내었다.

산처리 방법에 변화를 주어서 제조한 촉매의 경우에 촉매의 반응활성은 담지량이 가장 높은 AT2촉매가 27.94 i/(μA-cm$^{-2}$)로 가장 높은 활성을 보였다. 담지량이 가장 낮은 AT1촉매가 전류값(24.09 i/(μA-cm$^{-2}$))이 가장 낮았으며(Figure 5), 전류값은 평균 입자크기보다 몰리브데늄 카바이드의 담지량에 비례하여 증가하였다. 촉매의 담지량과 전류값의 상관성을 비교해 볼 때(Table 4), 전구체의 양을

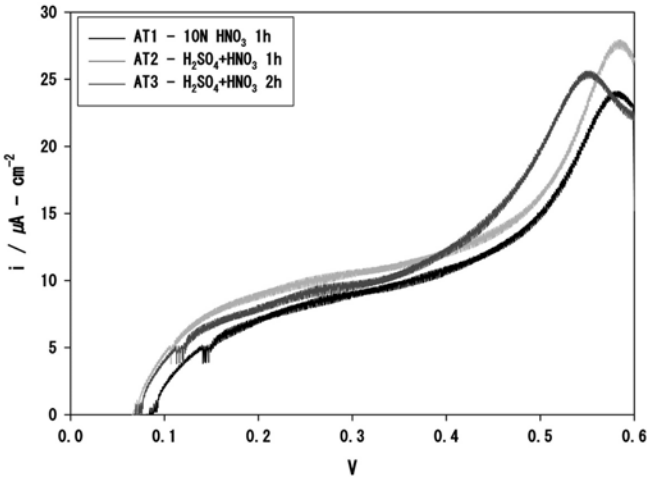



**Figure 5. Linear sweep voltamogram - methanol oxidation over molybdenum carbide as a function of the acid treatment methods of CNT.**

변화시켜 제조한 촉매(10～70 WT)의 경우에도 담지된 촉매의 양이 증가할수록 촉매의 활성은 증가하였으며 담지량이 가장 많은 70 WT 촉매가 가장 촉매활성이 높았다(35.86 i/(μA-cm$^{-2}$)). 전구체 종류를 달리하여 제조한 경우(P1～P2)에도 동일하게 담지량에 비례하여 촉매의 활성이 증가하는 경향을 나타내었다. 소결 온도의 변화를 통해 제조한 촉매(C1～C3)와 같이 담지량이 크게 차이가 나지 않는 경우에는 소결에 의해 평균입자 크기가 굵어진 800 ℃에서 열처리한 촉매(C1)가 활성이 가장 높았다(28.32 i/(μA-cm$^{-2}$)). 그러나, AT1～AT3촉매의 경우에 전기화학적 산화반응의 활성은 담지량에 비례하여 증가하였고 평균입자크기에는 비례하지 않았다. 이를 통해 메탄올의 전기화학적 산화반응의 촉매활성과 담지량과 입자사이즈와의 관계를 살펴볼 수 있다. 이것은 전기화학적 산화 반응이 glassy carbon working electrode (Figure 1)에 부착되어 있는 전체 촉매 중 전해질과 접해있는 부분에서 대부분의 반응이 일어나므로 표면에 존재하는 입자의 사이즈보다는 담지량이 높은 것이 평면상에 노출된 촉매 활성점의 양을 결정할 가능성이 높으므로 담지량의 영향을 더 많이 받은 것으로 보인다.

## 4. 결　　론

카본나노튜브에 담지된 몰리브데늄 카바이드 촉매의 제조 변수들에 대한 영향을 살펴 보았으며, 메탄올의 전기화학적 산화반응에 적용해 본 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

카본나노튜브 지지체의 산처리를 통한 표면 작용기의 형성으로 몰리브데늄 카바이드의 담지량을 늘릴 수 있었으며, 질산과 황산의 혼산조건에서 1 h 동안 산처리 후 제조한 촉매(AT2)를 통해 36.9 wt%의 $Mo_2C$ 담지율이 얻었으며 기존의 제조방법의 두 배 이상의 담지율을 얻을 수 있었다. 또한 과도한 산처리는 지지체의 구조를 무너트려 담지 효율이 낮아진 것으로 사료되었다. 전구체의 양을 이론 담지량의 10～70 wt%까지 증가시킴에 따라 50% 범위에서 일정한 담지 효율을 갖는 몰리브데늄 카바이드 촉매를 제조할 수 있었으며 36.9 wt% ($Mo_2C$ wt% on CNT)까지 담지량을 늘릴 수 있었다. 촉매 전구체는 molybdenum dioxy acetoacetate를 전구체로 사용하였을 때, 담지량을 높일 수 있었으며, 지지체 표면의 산처리에 의해 산성을 띄는 지지체 표면과 전구체의 상호작용의 차이에 의한 담지율의 변화를 설명할 수 있었다. 제조된 촉매는 소결 과정에서 온도의 영향을 많이 받았으며 고온에서 처리할수록 입자크기는 증가하였다.

제조된 촉매들은 메탄올의 전기화학적 산화반응에 적용한 결과 촉매의 활성이 $Mo_2C$ (몰리브데늄 카바이드)의 평균 입자크기보다 촉매의 담지량에 비례하여 증가하였으며, 담지량의 가장 높은 70 WT 촉매의 전기화학적 활성이 35.86 i/(μA-cm$^{-2}$)으로 가장 높았다.

## 참 고 문 헌

1. J.-H. Choi, K.-W. Park, B.-K. Kwon, and Y. E. Sung, *J. Electrochem. Soc.*, **150**, 973 (2003).
2. J. H. Sinfelt and D. J. C. Yates, *Nature Phys. Sci.*, **229**, 27 (1971).
3. J. G. Choi, J. R. Brenner, and L. T. Thompson, *J. Catal.*, **154**, 33 (1995).
4. H. Abe and A. T. Bell, *J. Catal.*, **142**, 430 (1993).
5. G. Djega-Mariadassou, M. Boudart, G. Bugli, and C. Sayag, *Catal. Lett.*, **31**, 411 (1995).
6. T. Matsumoto, Y. Nagashima, and T. Yamazaki, *J. Electrochem. Solid-State Lett.*, **9**, A160 (2006).
7. R. Yu, L. Chen, Q. Liu, J. Lin, K. L. Tan, H. S. O. Chan, G. Q. Xu, and T. S. A. Hor, *Chem. Matter.*, **10**, 718 (1998).
8. V. Heine, *Phys. Rev.*, **153**, 673 (1967).
9. T. Kudo, G. Kawamura, and H. Okamoto, *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 1491 (1983).
10. K. S. Suslick, T. H. Hyeon, M. Fang, and A. A. Cichowlas, *Mater. Sci. Eng.*, **A204**, 186 (1995).
11. 박혜림, 성균관대학교 석사학위논문 (2003).
12. C. A. Bessel, K. Laubernds, N. M. Rodriguez, and R. Terry, *J. Phys. Chem. B.*, **105**, 1115 (2001).
13. A. Boyano, M. E. Galvez, R. Moliner, and M. J. Lazaro, *Fuel*, **87**, 2058 (2008).
14. C.-H. Li, K.-F. Yao, and J. Liang, *Carbon*, **41**, 858 (2003).
15. D.-J. Suh and T.-J. Park, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 1849 (1992).
16. D.-J. Suh, T.-J. Park, and S.-K. Ihm, *J. Catal.*, **149**, 486 (1994).
17. C. Amorim and M. A Keane, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **83**, 662 (2008).
18. F. Rodriguez-Ranoso, *Carbon*, **36**, 159 (1998).