α-MoO3 나노막대의 수열합성에서 분산 공정의 영향 연구

박소현¹, 김기출^{1,2*} ¹목원대학교 도시환경화학공학과, ²목원대학교 신소재화학공학과

A Study on the Effect of Dispersion Process in Hydrothermal Synthesis of α -MoO₃ Nanorods

So-Hyun Park¹, Ki-Chul Kim^{1,2*}

¹Department of Urban Environmental Chemical Engineering, Mokwon University ²Department of Advanced Chemical Engineering, Mokwon University

요 약 수열합성법은 나노와이어, 나노막대, 나노시트 및 나노구 등 다양한 나노구조의 소재를 합성하는데 사용되어왔고, MoO₃는 n형 반도체 소재로서 가스센서, 리튬이온전지, 슈퍼커패시터, 광촉매 등으로 응용되고 있다. 본 연구에서는 MoO₃ 나노막대의 수열합성 과정에서 분산공정의 영향에 대하여 조사하였다. MoO₃ 나노막대를 합성하기 위하여 전구 체 AHM(Ammonium Heptamolybdate Tetrahydrate)을 탈이온수에 두 가지 분산 방법으로 용해시킨 후, 질산을 첨 가하여 10분 동안 교반하였다. 용액을 테플론 재질의 오토클레이브에 옮긴 후 180 °C에서 24시간동안 수열합성을 진행 하였고, 침전물을 마이크로 멤브레인으로 걸러내고 진공오븐에서 건조하였다. 합성된 MoO₃ 나노막대의 표면형상을 전 계방출형 주사전자현미경으로 분석하였고, MoO₃ 나노막대의 결정학적 특성을 X선 회절법(XRD), Raman 분광법 및 투과전자현미경으로 분석하였다. 분석결과, 초음파 분산기를 이용하면 α-MoO₃ 나노막대가 균일하게 합성되었다. 반면 에 교반기 분산법을 사용하면 불규칙적인 크기의 h-MoO₃ 나노막대 또는 α-MoO₃ & h-MoO₃ 결정상이 혼합되어 합성 되었다. 초음파 분산기를 이용하여 균일하게 합성되는 α-MoO₃ 나노막대는 리튬이온전지의 음극물질 제조에 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

Abstract The hydrothermal synthesis method is widely used to synthesize various nanostructured materials such as nanowires, nanorods, nanosheets, and nanospheres. Molybdenum trioxide (MoO₃) is a n-type semiconductor used in sensors, lithium ion batteries (LIBs), supercapacitors, and photocatalysts. In this study, the effect of dispersion process in the hydrothermal synthesis of MoO₃ nanorods (NRs) was investigated. To synthesize the MoO₃ NRs, a precursor of AHM (Ammonium Heptamolybdate Tetrahydrate) was dissolved in deionized water using two different dispersion methods. Nitric acid was added to the above reaction solution for 10 minutes with stirring. The solution was transferred to a Teflon-lined autoclave, and a hydrothermal synthesis was carried out at 180 °C for 24 hrs. The precipitate was filtered using a micro-membrane and dried in a vacuum oven. The morphology of the synthesized MoO₃ NRs was analyzed using a field emission scanning electron microscope. The crystallographic properties of the MoO3 NRs were characterized by X-ray diffraction, Raman spectroscopy, and transmission electron microscopy. According to the analyses, the α-MoO3 NRs were synthesized uniformly using the ultrasonic dispersion method. On the other hand, the MoO3 NRs were synthesized as a mixed phase of α -MoO₃ & h-MoO₃ or irregular-sized h-MoO₃ NRs using the stirring dispersion method. The uniform α -MoO₃ NRs synthesized using the ultrasonic dispersion method are expected to be used to fabricate the anode material for LIBs.

Keywords : Hydrothermal Synthesis, α-MoO₃ Nanorods, h-MoO₃ Nanorods, Dispersion Process, Ultrasonic Dispersion

1. 서론

나노구조의 소재는 기존의 벌크(Bulk) 소재와 비교하 여 체적 대비 높은 표면적을 갖기 때문에 고감도의 센서 물질로 활용될 수 있고, 높은 효율의 광촉매 소재로도 적 용이 가능하다. 따라서 나노소재는 가스센서, 생화학센 서, 염료감응형 태양전지, 오염물질 분해, 리튬이온전지 의 활물질 등 다양한 분야에 활용되고 있다. 수열합성법 은 용액기반의 화학적 합성법으로 다양한 형상의 나노소 재를 합성하는 대표적인 방법 중의 하나이며, 합성온도, 압력, 용제, 합성시간 등을 조절함으로써 나노소재의 크 기와 형상을 제어할 수 있다[1-3].

전이금속 산화물 중 MoO3는 n형 반도체 소재로서 가 스센서[3,4], 리튬이온전지[5-7], 슈퍼커패시터[8,9], 광 촉매[10] 등에 폭넓게 응용되고 있다. MoO3는 열역학적으 로 Stable한 Orthorhombic 상의 α-MoO3 및 Metastable 한 Hexagonal 상의 h-MoO₃와 Monoclinic 상의 β-MoO₃의 결정상을 가지고 있으며, 세 가지 결정상 모 두 수열합성법으로 쉽게 합성할 수 있다. α-MoO₃ 나노 막대의 합성 메커니즘을 Fig. 1에 나타내었다. 용매인 탈 이온수(DI Water)에 전구체 AHM(Ammonium HeptaMolybdate Tetrahydrate, (NH4)6M07O24·4H2O)과 반응촉진제 질산(HNO3)을 반응시키면, NH4⁺, Mo7O24⁺, OH, H, NO3 이온이 형성되고, 반응시간이 길어짐에 따라 이온들이 용해성 한계에 도달하여 과포화 현상이 발생한다. 이때 몰리브덴이 중앙에 위치하고 6개의 산소 원자가 둘러싸는 팔면체 MoO6 결정핵이 형성된 후, MoO6 결정핵의 a축(h00)과 c축(00)) 모서리는 강한 공 유결합을 하고, b축(OkO)방향으로는 약한 van der Waals 결합을 하기 때문에 이중-팔면체 층이 인접한 층 상구조(Lavered Structure)를 형성하고 시간이 지나면 서 Ostwald Ripening(에멀젼 형태로 녹아있는 입자들 이 큰 입자에 결합하여 하나의 결정으로 성장되는 과정)에 의해 긴 막대모양으로 성장된다[1,3,10]. 특히 α-MoO₃ 는 Fig. 1에 나타낸 것처럼 층상구조를 가지고 있기 때문 에 리튬이온전지의 음극소재로 적용하면 리튬이온이 쉽 게 출입할 수 있는 장점이 있고, 이론적 전기용량도 1,117 mAh/g으로 상용 리튬이온전지의 음극인 흑연의 372 mAh/g보다 3배정도 크기 때문에 주목을 받고 있다 [5-7].

본 연구에서는 α-MoO₃ 나노막대의 수열합성에서 분 산공정의 효과에 대하여 조사하였다.



Fig. 1. Schematic diagram of the α -MoO₃ nanorods synthesis mechanism

2. 실험방법

MoO3 나노막대는 수열합성법으로 쉽게 합성할 수 있 고, 수열합성 공정에서 촉진제의 종류(질산, 염산)와 양, 반응시간과 반응온도 등에 따라서 합성되는 MoO3 나노 막대의 결정상과 형상이 영향을 받는다[1-3,11,12]. 반 응온도가 높고 반응시간이 길수록 α-MoO3 결정상이 쉽 게 합성되고, 반응온도가 낮고 반응시간이 짧을수록 h-MoO₃ 결정상이 합성된다[1,3,11,12]. 이러한 수열합 성 과정은 보통 교반기를 사용하여 진행되는데, 본 연구 에서는 기존에 보고된 방법[1,3]으로는 균일한 형상의 α-MoO₃ 나노막대를 재현성 있게 합성할 수 없었다. 따 라서 Fig. 2에 나타낸 것처럼 두 가지 방법으로 MoO3 나노막대를 합성하였다. 실험방법의 차이는 전구체인 AHM 1.0 g을 용매인 탈이온수 33 ml에 용해시키는 방 법을 다르게 수행한 것이다. 즉 교반기를 이용하여 진행 한 실험에서는 15분동안 300 rpm으로 AHM을 탈이온 수에 용해시킨 후 반응 촉진제인 질산(60%) 8.4g(약 6 ml)을 천천히 첨가하면서 상온에서 10분동안 교반시킨 후, 테플론 재질의 오토클레이브에 옮긴 후 180 °C에서 24시간 동안 수열합성을 진행하였다. 반면에 초음파 분 산기를 사용한 실험에서는 다른 모든 조건은 동일하며 오직 탈이온수에 AHM을 용해시키는 공정만 40 kHz, 290 W의 초음파 분산기를 이용하였다[13].

오토클레이브에 넣기 전의 용액은 투명한 상태이고, 수열합성이 끝난 흰색의 용액을 Pore Size가 0.45 µm 인 Polyethersulfone(PES) 멤브레인 필터를 이용하여 Vacuum Filtration으로 분리하였다. 합성된 시료를 중 화시키기 위하여 pH 5가 될 때까지 탈이온수를 추가하 면서 Vacuum Filtration 세척을 진행하였다. PES 멤브 레인 필터 위에 남은 시료를 Vacuum Oven에서 60 °C, 12시간 동안 건조시켰다. 건조된 후의 Powder의 색은 교반기를 사용하여 용해시킨 Powder는 약간 푸른빛으 로 변하였고, 초음파 분산기를 사용하여 용해시킨 Powder는 흰색을 유지하였다.



 Fig. 2. Synthesis process of molybdenum trioxide (MoO₃) nanorods using a (a) stirring machine and (b) ultrasonic dispersion machine

수열합성법으로 합성된 MoO₃ 나노막대의 표면형상 은 전계방출 주사전자현미경(FE-SEM, FEI, Sirion)을 이용하여 조사하였고, 합성된 소재의 결정학적 특성은 Raman Spectroscopy(NOST, FEX) X-ray Diffraction (Rigaku, SmartLab)으로 분석하였다. 또한, 투과전자현 미경(TEM, JEOL, JEM-2100F) 분석을 진행하여, α-MoO₃ 나노막대의 미세구조 및 결정학적 특성을 조사 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

FE-SEM 분석을 위하여 수열 합성된 파우더를 카본 테이프 위에 소량 올려놓은 뒤, 전도층으로 Pt 박막을 10 nm 두께로 코팅하였다. 전자의 가속전압은 10 keV이었 으며, 다양한 배율로 합성된 소재의 표면형상을 분석하 였고, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3 (a), (b)는 교반기를 이용하여 AHM을 용해시킨 후 수열 합성을 진 행한 MoO₃ Powder의 표면형상이다. Fig. 3 (a)에서는 지름 4.2 ~ 5.5 μm 크기의 육각기둥과 가느다란 나노막 대가 섞여있는 것이 관찰되었으며, Fig. 3 (b)에서는 지 름 1.8 ~ 14.7 μm로 다양한 크기의 육각기둥이 관찰되 었다. 교반기를 이용하여 AHM을 용해시키는 경우에는 반복실험을 진행하여도 재현성 있는 결과를 얻을 수 없 었다. Fig. 3 (c), (d)는 초음파 분산기를 이용하여 AHM 을 용해시킨 후 수열 합성을 진행한 MoO3 Powder의 표면형상이다. 일정한 크기를 갖는 나노막대가 균일하게 합성되었음을 확인할 수 있다. Fig. 3 (d)는 5만배로 확 대된 FE-SEM 이미지이며, 수열 합성된 MoO3 나노막대 의 평균 지름은 약 240 nm이었고, 길이는 10 ~ 20 µm 정도이었다. 초음파 분산기를 이용하여 반복실험을 진행 했을 때, 재현성이 있었고, 초음파 분산시간을 30분으로 증가시켜도 15분과 같은 결과를 얻을 수 있었다. 수열합 성 공정에서 초음파를 이용하면 교반기보다 전구체를 균 일하게 분산시킬 수 있고, 전구체의 균일한 분산이 합성 되는 나노소재의 표면형상과 결정상에 영향을 주었다.



Fig. 3. FE-SEM images of molybdenum trioxide (MoO₃) nanorods using a (a), (b) stirring machine and (c), (d) ultrasonic dispersion machine



Fig. 4. X-ray diffraction patterns of molybdenum trioxide nanorods (a) h-MoO₃ & α-MoO₃ mixed phase, (b) h-MoO₃ single phase, and (c) α-MoO₃ single phase

수열 합성된 MoO₃ Powder의 결정학적 특성을 분석 하기 위하여 XRD 분석을 수행하였고, 그 결과를 Fig. 4 에 나타내었다. XRD 분석 시료는 표면형상을 FE-SEM 으로 분석한 시료와 동일하였다. 육각기둥과 가느다란 나노막대가 섞여 있는 Fig. 3 (a) 시료의 XRD 분석결과 는 Fig. 4 (a)인데, α-MoO₃ 상과 h-MoO₃ 상이 섞여 있 는 것으로 분석되어 FE-SEM 분석결과와 부합되는 결과 임을 확인할 수 있다. 이때 h-MoO₃ 결정상의 XRD 피 크가 강하게 나타나는 것은 Fig. 3 (a)에서 육각기둥이 차지하는 체적이 상대적으로 크기 때문이다. Fig. 4 (b) 에서는 오직 h-MoO₃ 상의 XRD 피크만 나타났고, Fig. 4 (c)에서는 오직 α-MoO₃ 상의 XRD 피크만 나타났다. 이러한 XRD 분석결과는 FE-SEM으로 관찰된 형상과 일 치하는 결과이며, 특히 Fig. 4 (c)에서 b축(*OkO*)방향의 피크만 관찰되는 것은 α-MoO₃ 결정상의 나노막대가 균 일하게 성장된 후 기판에 나란하게 정렬된 상태로 분석 되었기 때문이다[13].



Fig. 5. Raman spectra of molybdenum trioxide nanorods (a) h-MoO₃ & α-MoO₃ mixed phase, (b) h-MoO₃ single phase, and (c) α-MoO₃ single phase

수열 합성된 MoO3 Powder의 결정학적 특성과 표면 결합상태를 분석하기 위하여 Raman 분광학 분석을 수 행하였고, 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 시료는 FE-SEM 및 XRD 분석과 동일하였다. Fig. 5 (a), (b)에 서 관찰되는 파수 219, 250, 397, 493, 690, 887, 900, 973 cm⁻¹의 피크는 전형적인 h-MoO₃ 결정상의 Raman 피 크이다[14]. 피크의 중심이 880 ~ 980 cm⁻¹인 피크는 M=O 결합의 Symmetrical & Antisymmetrical Vibration에 기인하며, 690 cm⁻¹에서 관찰되는 피크는 O-Mo-O 결합의 Scissoring Vibration 때문에 관찰된 다. 반면에 파수 500 ~ 320 cm⁻¹ 영역에서의 피크는 ab평면에서 O-Mo-O 결합의 Rocking & Scissoring Vibration 때문이다. 또한 315 ~ 219 cm⁻¹ 영역에서의 피크는 O-Mo-O 결합의 Twisting Vibration 때문에 나타난다[14]. Fig. 5 (c)에서 관찰되는 파수 242, 287, 335, 377, 663, 818, 994 cm⁻¹의 피크는 α-MoO₃ 결 정상의 Raman 피크이다[13]. 994, 818 cm⁻¹에서 관찰 되는 피크는 각각 Mo=O, Mo-O-Mo 결합의 Symmetric & Antisymmetric Stretching에 기인하며, 663 cm⁻¹ 의 약한 피크는 Mo-O-Mo 결합의 Antisymmetric Stretching 때문이다. 377, 335 cm⁻¹의 피크는 Mo=O=Mo 결합의 Scissoring Mode 때문이고, 287 cm⁻¹의 피크는 Mo=O=Mo 결합의 Wagging Mode 때 문이다. 또한 242 cm⁻¹에서의 피크는 Mo-O-Mo 결합 에 기인한다[13].



Fig. 6. TEM image of α -MoO₃ nanorod. upper left & right inset : SAED pattern & HR-TEM image of red circle position, respectively

초음파 분산기를 이용하여 수열 합성된 α-MoO₃ 나 노막대의 미세구조 및 결정학적 특성을 TEM으로 분석하 였고, 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 시료는 에탄올 20 ml에 α-MoO₃ Powder 3 mg을 넣고 초음파 분산기로 20분간 분산한 용액에 TEM Grid(200 Mesh)를 담갔다 가 꺼내어 상온에서 건조시켜 준비하였다. 초음파 분산 기로 전구체 AHM을 용해시킨 후 수열 합성된 α-MoO₃ 결정상의 나노막대는 단결정으로 성장된 것을 확인할 수 있으며, a축과 c축의 격자상수가 각각 0.4 nm, 0.37 nm임을 확인할 수 있다[15].

4. 결론

본 연구에서는 n형 반도체 소재로서 다양한 분야에 응 용되고 있는 MoO₃ 나노막대를 수열합성법으로 합성하 였다. 이때 전구체의 용해 방법에 따라 합성되는 나노소 재의 형상과 결정상이 영향을 받았고, 연구의 결과는 다 음처럼 요약할 수 있다.

- (1) 초음파 분산기를 이용하여 전구체 AHM을 균일하 게 용해시킨 후 수열합성을 수행한 경우, 균일한 크기와 형상을 갖는 α-MoO₃ 결정상의 나노막대 를 재현성 있게 합성할 수 있었다.
- (2) 교반기를 이용하여 전구체 AHM을 용해시킨 후 수열합성을 수행한 경우에는 다양한 크기의 h-MoO₃ 결정상의 육각기둥이 합성되거나, 또는 α-MoO₃ 결정상과 h-MoO₃ 결정상이 섞여서 합 성되었다.

FE-SEM, Raman 분광학, XRD 및 TEM 분석결과, 초음파 분산기를 이용하여 수열합성을 수행하면 고품질 의 단결정 α-MoO₃ 나노막대가 균일하고 재현성 있게 합성됨을 확인하였다. 고품질의 단결정 α-MoO₃ 나노막 대를 저가의 수열합성법으로 재현성 있게 합성할 수 있 는 본 연구의 결과는 리튬이온전지의 음극 활물질 제조 에 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

References

 A. Chithambararaj, N. R. Yogamalar, A. C. Bose, "Hydrothermally Synthesized h-MoO₃ and α-MoO₃ Nanocrystals: New Findings on Crystal-Structure -Dependent Charge Transport", *Crystal Growth & Design*, Vol.16, No.4, pp.1984–1995, 2016. DOI: <u>https://doi.org/10.1021/acs.cgd.5b01571</u>

- [2] J-H. Kim, Y. H. Jung, S-M. Yong, D. K. Kim, "Comparative study of heat treatment on α-MoO₃ nanorods as an electrode material for lithium ion batteries", *Nanoscience and Nanotechnology Letters*, Vol. 8, pp. 1-4, 2016. DOI:https://doi.org/10.1166/nnl.2016.2098
- [3] A. Chithambararaj, A. C. Bose, "Investigation on structural, thermal, optical and sensing properties of meta-stable hexagonal MoO₃ nanocrystals of one dimensional structure", *Beilstein Journal of Nanotechnology*, Vol.2, pp.585-592, 2011. DOI:https://doi.org/10.3762/bjnano.2.62
- [4] S. S. Sunu, E. Prabhu, V. Jayaraman, K. I. Gnanasekar, T. K. Seshagiri, T. Gnanasekaran, "Electrical conductivity and gas sensing properties of MoO₃", *Sensors and Actuators B*, Vol.101, pp.161-174, 2004. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.snb.2004.02.048</u>
- [5] Q. Wang, J. Sun, Q. Wang, D. A. Zhang, L. Xing, X. Xue, "Electrochemical performances of α-MoO₃/In₂O₃ core shell nanorods as anode materials for lithium-ion batteries", *Journal of Materials Chemistry A*, Vol.3, No.9, pp.5083-5091, 2015. DOI: https://doi.org/10.1039/C5TA00127G
- [6] C. L. Liu, Y. Wang, C. Zhang, X. S. Li, W. S. Dong, "In situ synthesis of α-MoO₃/graphene composites as anode materials for lithium ion battery", *Materials Chemistry and Physics*, Vol.143, No.3, pp.1111-1118, 2014.

DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.11.011

- [7] H. Liu, X. Chen, L. Deng, M. Ding, J. Li, X. He, "Perpendicular growth of few-layered MoS₂ nanosheets on MoO₃ nanowires fabricated by direct anion exchange reactions for high performance lithium-ion batteries", *Journal of Materials Chemistry A*, Vol.4, No.45, pp.17764–17772, 2016. DOI: <u>https://doi.org/10.1039/C6TA067416</u>
- [8] J. Li, X. Liu, "Preparation and characterization of α -MoO₃ nanobelt and its application in supercapacitor", *Materials Letters*, Vol. 112, pp. 39-42, 2013. DOI: <u>http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2013.08.094</u>
- [9] J. Chang, M. Jin, F. Yao, T. H. Kim, V. T. Le, H. Yue, F. Gunes, B. Li, A. Ghosh, S. Xie, Y. H. Lee, "Asymmetric Supercapacitors Based on Graphene/ MnO₂ Nanospheres and Graphene/MoO₃ Nanosheets with High Energy Density", *Advanced Functional Materials*, Vol.23, No.40, pp.5074–5083, 2013. DOI: <u>https://doi.org/10.1002/adfm201301851</u>
- [10] A. Chithambararaj, N. S. Sanjini, S. Velmathib, A. C. Bose, "Preparation of h-MoO₃ and α-MoO₃ nanocrystals: comparative study on photocatalytic degradation of methylene blue under visible light irradiation", *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol.15, No.35, pp.14761-14769, 2013. DOI: https://doi.org/10.1039/C3CP51796A
- [11] A. Chithambararaj, A. C. Bose, "Role of synthesis

variables on controlled nucleation and growth of hexagonal molybdenum oxide nanocrystals: investigation on thermal and optical properties", *Crystal Engineering Communication*, Vol.16, No.27, pp.6175, 2014. DOI: https://doi.org/10.1039/C4CE00418C

- [12] B. Han, K. H. Lee, Y. W. Lee, S. J. Kim, H. C. Park, B. M. Hwang, D. H. Kwak, K. W. Park, "MoO₃ Nanostructured Electrodes Prepared via Hydrothermal Process for Lithium Ion Batteries", *International Journal of Electrochemical Science*, Vol.10, No.5, pp.4232-4240, 2015.
- [13] L. Khandare, S. S. Terdale, D. J. Late, "Ultra-fast a -MoO₃ nanorod-based Humidity sensor", Advanced Device Materials, Vol.2, No.2, pp.15-22, 2016. DOI: <u>https://doi.org/10.1080/20550308.2016.1221605</u>
- [14] P. Almodovar, M. L. Lopez, J. Ramirez-Castellanos, S. Nappini, E. Magnano, J. M. Gonzalez-Calbet, C. Diaz-Guerra, "Synthesis, characterization and electrochemical assessment of hexagonal molybdenum trioxide (h-MoO₃) micro-composites with graphite, graphene and graphene oxide for lithium ion batteries", *Electrochimica Acta*, Vol. 365, No. 137355, 2021. DOI:https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137355
- [15] X. Ju, P. Ning, X. Tong, X. Lin, X. Pan, Q. Li, "H_xMoO₃ nanobelts with better performance as anode in lithium-ion batteries", *Electrochimica Acta*, Vol. 213, pp. 641-647, 2016. DOI:http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2016.07.160

박소 현(So-Hyun Park)

[준회원]



- 2018년 3월 : 목원대학교 도시환 경화학공학과 입학
 2018년 3월 ~ 현재 : 목원대학교
- 도시환경화학공학과 (학사과정)

〈관심분야〉 에너지관련 소재, 기능성 소재, 그래핀 복합소재 김 기 출(Ki-Chul Kim)

[종신회원]



- 1993년 2월 : 아주대학교 물리학과 (이학사)
- 1996년 2월 : 이주대학교 물리학과 (이학석사)
- 2002년 2월 : 아주대학교 물리학과 (이학박사)
- 2002년 4월 ~ 2006년 3월 : 한국 전자통신연구원 선임연구원

• 2008년 3월 ~ 현재 : 목원대학교 신소재화학공학과 교수

〈관심분야〉

에너지 저장소재, 가스센서, 에너지 하베스팅 소재