

흠집 없는 h-MoO₃ 나노막대의 용이한 합성법

박소현¹, 김기출^{2*}

¹가천대학교 신소재공학과, ²목원대학교 도시환경화학공학과

A Facile Synthesis Method of Flaw-free h-MoO₃ Nanorods

So-Hyun Park¹, Ki-Chul Kim^{2*}

¹Department of Materials Science and Engineering, Gachon University

²Department of Urban Environmental Chemical Engineering, Mokwon University

요약 MoO₃는 2.5 ~ 3.2 eV의 넓은 밴드갭 에너지를 갖는 n형 반도체 소재로서, 광촉매, 리튬이온전지, 슈퍼커패시터, 가스센서 등 다양한 분야에 응용되고 있다. 그 중 광촉매는 폐수뿐만 아니라 공기 중의 유기 오염물을 제거하는 응용으로서 특히 주목을 받고 있다. 본 연구에서는 흠집없는 h-MoO₃ 나노막대를 수열합성 공정으로 합성하였다. h-MoO₃ 나노막대를 합성하기 위하여 전구체 AHM(Ammonium Heptamolybdate Tetrahydrate)을 탈이온수에 두 가지 분산 방법으로 용해시킨 후, 질산을 첨가하여 교반하였다. 85 °C에서 60분 동안 수열합성을 진행하였고, 침전물을 마이크로 멤브레인으로 걸러내고 진공오븐에서 건조하였다. 합성된 MoO₃ 나노막대의 표면형상을 전계방출형 주사전자현미경으로 분석하였고, MoO₃ 나노막대의 결정학적 특성을 Raman 분광법과 X선 회절법(XRD)으로 분석하였다. 분석결과, 초음파 분산기를 이용하면 흠집없는 h-MoO₃ 나노막대가 균일하게 합성되었다. 반면에 교반기 분산법을 사용하면 다수의 흠집을 갖고 있는 불규칙적인 크기의 h-MoO₃ 나노막대가 합성되었다. 초음파 분산기를 이용하여 균일하고 흠집없이 합성된 h-MoO₃ 나노막대는 균일한 크기와 미세한 구조를 갖고 있기 때문에 높은 효율의 가시광선 광촉매 응용에 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

Abstract Molybdenum trioxide (MoO₃) is an n-type semiconductor material having a wide bandgap energy of 2.5 ~ 3.2 eV. It finds application in various fields, such as photocatalysts, lithium-ion batteries, supercapacitors, and gas sensors. Among these, photocatalysts have received a lot of attention for their ability to remove organic pollutants in the air as well as in wastewater. In this study, flaw-free hexagonal molybdenum trioxide (h-MoO₃) nanorods (NRs) were synthesized using the hydrothermal process. To synthesize h-MoO₃ NRs, the precursor of ammonium heptamolybdate tetrahydrate (AHM) was dissolved in deionized water using two different dispersion methods. Nitric acid was then added to this reaction solution with stirring. Hydrothermal synthesis proceeded at 85°C for 60 minutes. The precipitate was filtered using a micro-membrane and dried in a vacuum oven. The morphology of the MoO₃ NRs was analyzed using a field emission scanning electron microscope. The crystallographic properties of MoO₃ NRs were characterized by Raman spectroscopy and X-ray diffraction. The results showed that flaw-free h-MoO₃ NRs were synthesized uniformly by the ultrasonic dispersion method. On the other hand, the stirring dispersion method produced irregular-sized NRs with flaws. The uniform flaw-free h-MoO₃ NRs produced by the ultrasonic dispersion method are expected to be used in high-efficiency visible light photocatalyst applications due to their uniform size and fine structure.

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

*Corresponding Author : Ki-Chul Kim(Mokwon University)

email: kckim30@mowkon.ac.kr

Received February 25, 2022

Revised April 19, 2022

Accepted May 6, 2022

Published May 31, 2022

1. 서론

지속가능한 사회를 위하여 인류가 해결해야할 많은 문제 중에서 환경오염과 에너지 문제, 물 부족 문제는 반드시 해결해야하는 시급한 문제이다. 특히 인간의 건강에 해가 되는 미세먼지, 폐수(wastewater), 질소산화물(NO_x), 황산화물(SO_x), 휘발성 유기화합물(VOCs, Volatile Organic Compounds) 등의 환경문제는 많은 사람들의 주요 관심사로 이를 해결하기 위해 많은 연구가 진행 중에 있다. 특히 광촉매 소재는 대기정화, 폐수 처리 뿐만 아니라 질소산화물이나 황산화물을 90% 이상 까지도 제거할 수 있는 탁월한 효과를 가지고 있기 때문에 주목을 받고 있다[1-6].

대표적으로 사용되고 있는 광촉매 소재는 이산화티탄(TiO_2) 입자인데, TiO_2 는 에너지대가 수소와 산소의 발생전위 영역에 걸쳐 있어서 산화, 환원 반응이 동시에 가능하고, 이는 산화나 환원 어느 한쪽만이 가능한 물질보다 광범위한 종류의 물질을 분해할 수 있다. 또한 무독성, 광화학적 안정성(photochemical stability), 빠른 흡수능력, 손쉽게 구할 수 있음 등의 장점을 가지고 있어서 광촉매 소재로 폭 넓게 활용되고 있다. 하지만 광학적 밴드갭 에너지가 3.2 eV이기 때문에 지상에서 태양광의 8% 정도 차지하고 있는 자외선 영역에서만 구동되는 한계점이 있다[6].

전이금속 산화물 MoO_3 는 광학적 밴드갭 에너지가 2.5 ~ 3.2 eV인 n형 반도체 소재로서, 가시광선 및 자외선 영역에서 광촉매 소재로 활용될 수 있다. MoO_3 는 3 가지 결정상을 갖고 있으며, 열역학적으로 안정한 (stable) orthorhombic 상(phase)의 $\alpha\text{-MoO}_3$ 및 Metastable한 Hexagonal 상(h- MoO_3)과 Monoclinic 상($\beta\text{-MoO}_3$)의 결정상을 가지고 있으며, 세 가지 결정상 모두 수열합성법으로 쉽게 합성할 수 있다[1,3,5,6].

$\alpha\text{-MoO}_3$ 나노막대는 층상구조를 가지고 있기 때문에 리튬이온전지에서 리튬이온이 쉽게 출입할 수 있는 장점이 있고, 이론적 전기용량도 1,117 mAh/g으로 상용 리튬이온전지의 음극인 흑연의 372 mAh/g보다 3배정도 크기 때문에 리튬이온전지의 음극소재로 주목을 받고 있다[7,8]. 반면에 h- MoO_3 나노막대는 광학적 밴드갭 에너지가 가시광선 영역인 2.8 ~ 3.0 eV이므로 가시광선의 광자를 직접 흡수할 수 있고, 가시광선 영역에서 염료 분자를 효과적으로 제거할 수 있으므로 광촉매 소재로 활용될 수 있다[6].

본 연구에서는 흠집없는 균일한 크기의 h- MoO_3 나

노막대를 손쉽게 합성하는 수열합성 공정에 대하여 조사하였다.

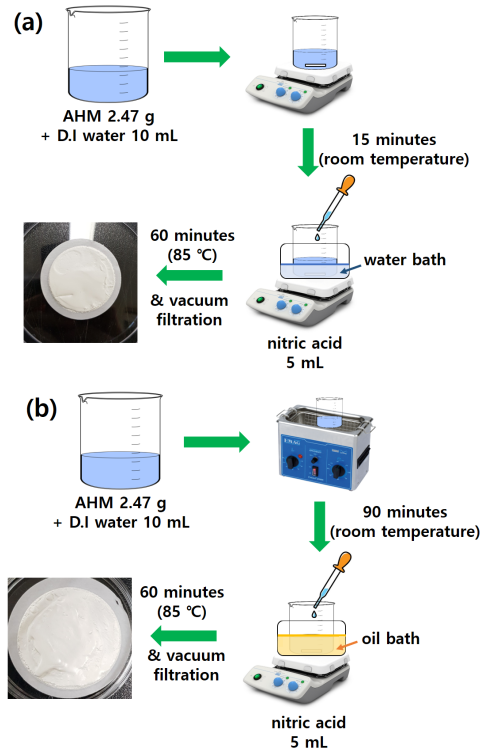


Fig. 1. Synthesis process of hexagonal molybdenum trioxide (h- MoO_3) nanorods using a (a) stirring machine and (b) ultrasonic dispersion machine

2. 실험방법

MoO_3 는 수열합성 공정에서 촉진제(질산, 염산과 같은 산 종류)와 양, 반응시간, 반응온도 등에 따라 다양한 형태로 합성된다. 특히 촉진제의 양과 용매는 육각모양의 형성에 중요한 역할을 한다. 촉진제 중에서 질산의 양이 적을수록 결정성이 좋아지고, 입자크기와 결정크기는 커진다. 물이나 에탄올과 같은 가수분해가 가능한 용매는 합성되는 나노소재의 크기가 균일한 hexagonal과 크기가 불균일한 hexagonal 형상으로 각각 나타나게 되지만 헵탄 같은 가수분해가 불가능한 용매는 hexagonal 형상이 나타나지 않는다. 또한 반응온도가 높고 반응시간이 길수록 $\alpha\text{-MoO}_3$ 상이 합성되고 반응온도가 낮고 반응시간이 짧을수록 h- MoO_3 상이 합성될 가능성이 크

다[9,10]. 타 그룹에서 보고된 h-MoO₃는 모두 교반기를 사용하여 전구체를 용해하는 수열합성 공정으로 나노 육각기둥을 합성[6,9,11] 하였거나, 교반기로 전구체를 용해하고 초음파 분산기로 수열합성 하였지만[12] 본 연구에서는 교반기로 전구체를 용해했을 경우, 흡집없는 h-MoO₃를 합성할 수 없었다. 균일하고 흡집 없이 완전한 형태를 갖는 나노 육각기둥의 h-MoO₃를 합성하기 위하여 Fig. 1에 나타난 것처럼 h-MoO₃ 합성실험을 진행하였다. 2가지 합성방법의 차이는 전구체인 AHM ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O) 2.47 g을 용매인 탈이온수(DI water) 10 ml에 용해시키는 방법(교반기, 초음파 분산기)을 다르게 수행한 것이다. 즉 교반기를 이용하여 분산시킨 합성실험에서는 상온에서 15분 동안 300 rpm의 속도로 AHM을 용해시킨 후에 water bath 상태에서 반응 촉진제인 질산(60%) 5 mL를 첨가하고 85 °C에서 60분 동안 수열합성 하였다. 반면에 초음파 분산기(40 kHz, 100 W)를 이용하여 분산시킨 합성실험에서는 상온에서 90분 동안 AHM을 용해시킨 후에 oil bath 상태에서 반응 촉진제인 질산 5 mL를 첨가하고 85 °C에서 60분 동안 열을 가해주어 수열합성 하였다. 수열합성 과정에서 주변 온도 변화의 영향을 배제하기 위하여 비이커의 온도를 water bath 또는 oil bath로 일정하게 유지시켰고 초음파 분산기를 사용[12]하지 않고 교반기를 이용하였다.

교반기나 초음파 분산기를 사용하여 AHM을 용해시킨 후의 용액은 불투명한 흰색이었지만 질산을 첨가하면서 투명해졌다가 시간이 조금 지나면 다시 불투명하게 변한다. 60분 후 합성이 끝난 흰색의 용액은 pore size가 1.2 μm인 유리섬유필터를 이용하여 vacuum filtration으로 분리하였고, 중성화시키기 위하여 탈이온수를 추가하여, pH test paper로 pH 5가 될 때까지 vacuum filtration 세척을 진행하였다. 멤브레인 필터 위에 걸러진 powder를 60 °C의 진공오븐에서 12시간 동안 건조시켰다. 건조가 완료된 MoO₃ 나노막대의 표면 형상을 전계방출형 주사전자현미경(FE-SEM, FEI, Sirion)을 이용하여 분석하였고, 합성된 소재의 결정학적 특성은 Raman Spectroscopy(NOST, FEX) X-ray Diffraction(Rigaku, SmartLab)으로 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

FE-SEM 분석을 위하여 합성된 MoO₃ 파우더를 카본

테이프 위에 올려놓은 후, 10 nm 두께로 Pt 박막을 코팅하여 전도성을 갖도록 하였다. 전자의 가속전압을 10 keV로 인가하여 FE-SEM 분석을 진행하였고, 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

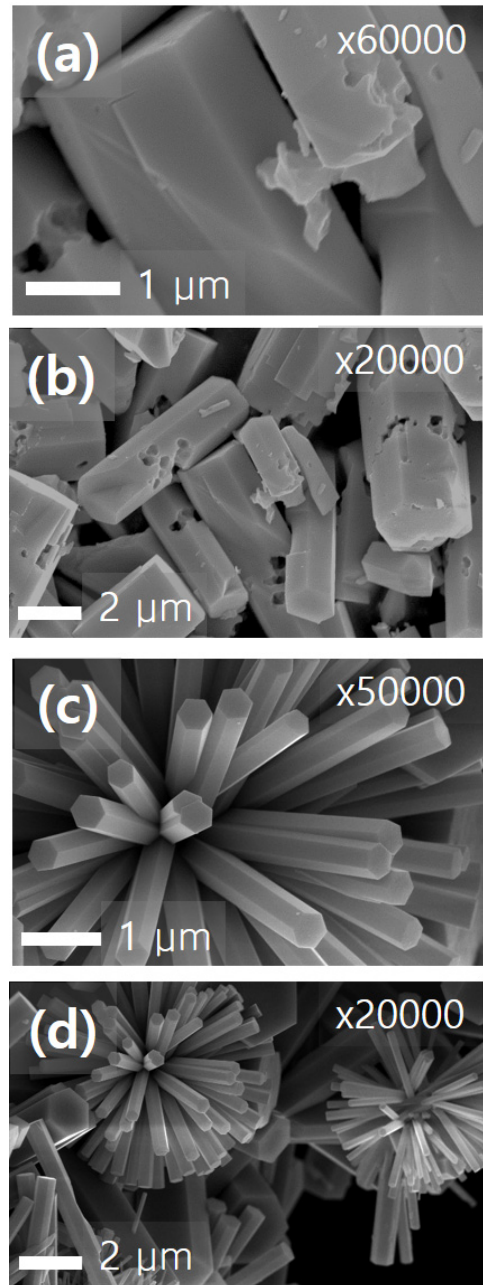


Fig. 2. FE-SEM images of h-MoO₃ nanorods synthesized by (a), (b) stirring machine and (c), (d) ultrasonic dispersion machine

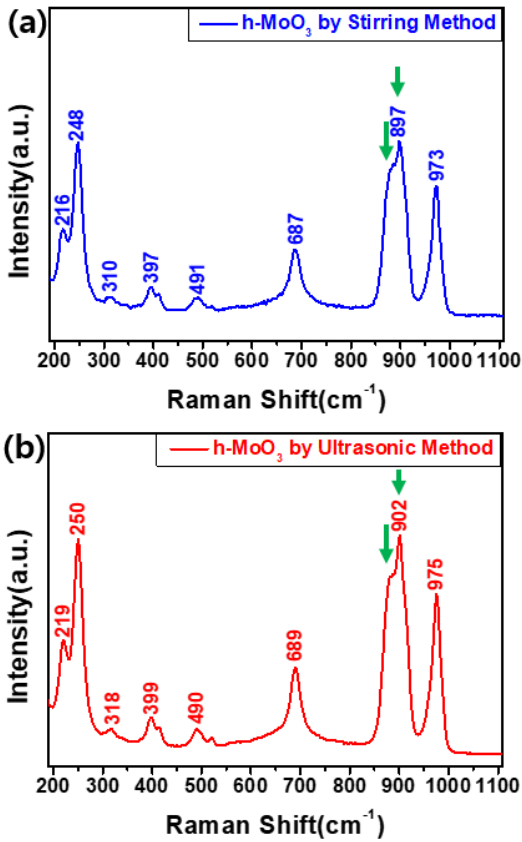


Fig. 3. Raman spectra of h-MoO₃ nanorods synthesized by (a) stirring machine, and (b) ultrasonic dispersion machine

Fig. 2 (a, b)는 교반기를 이용하여 AHM을 용해시킨 후 water bath 상태에서 교반기로 수열합성 실험을 진행한 h-MoO₃의 표면형상을 분석한 결과이다. 육각기둥의 직경이 1.4 ~ 2.6 μm의 다양한 크기를 갖고 있었으며, 육각기둥의 표면 곳곳에 구멍이 뚫린 채 합성되었다. 이것은 전구체의 용해도가 부분적으로 불균일하기 때문인 것으로 보인다. Fig. 2 (c, d)는 초음파 분산기를 이용하여 AHM을 용해시킨 후 oil bath 상태에서 교반기로 수열합성 실험을 진행한 h-MoO₃의 표면형상을 분석한 결과이다. 합성된 육각기둥은 비교적 균일한 크기를 갖고 있었으며, 평균 직경은 약 420 nm이었고 길이는 수십 μm로 측정되었다. 특히 표면이 매끄러운 MoO₃ 육각기둥이 공 모양으로 뭉쳐있는 모습이 관찰되었다. 이것은 초음파 분산기를 이용하여 수열합성한 타그룹의 연구 결과, 흠집없는 육각기둥의 h-MoO₃가 합성되었지만 크기가 1~3 μm로 불균일한 결과와 비교되는 결과이다

[12]. FE-SEM 분석결과, 초음파 분산기를 사용하여 AHM 전구체를 분산시키는 합성공정으로 크기가 더욱 균일한 h-MoO₃ 나노막대를 합성할 수 있었고, 특히 표면에 아무런 흠집이 없는 매끄러운 형상의 h-MoO₃ 나노막대를 합성할 수 있었다.

합성된 MoO₃ powder의 표면결합 특성과 결정학적 특성을 분석하기 위하여 Raman 분광학과 XRD 분석을 하였다. 분석을 위한 시료준비는 MoO₃ powder를 에탄올에 용해시키고, 용해액을 세척된 Si wafer 조각에 몇 방울 drop하여 준비하였다.

Raman 분광학 분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3 (a), (b) 모두 전형적인 h-MoO₃의 피크를 가지고 있었다. 피크의 중심이 파수 880 ~ 980 cm⁻¹인 피크는 Mo=O 결합의 symmetrical & antisymmetrical vibration에 기인하고, 파수 700 ~ 350 cm⁻¹에서 관찰되는 피크는 Mo-O-Mo 결합의 rocking & scissoring vibration 때문에 관찰되며, 파수 250 ~ 100 cm⁻¹에서의 피크는 MoO₆ octahedron skeletal mode 때문에 나타난다. 파수 880 ~ 980 cm⁻¹ 범위 중 2개의 피크(초록색의 화살표)는 Ag vibration mode에 속하는데 이는 Jahn-Teller distortion과 관계된다[13].

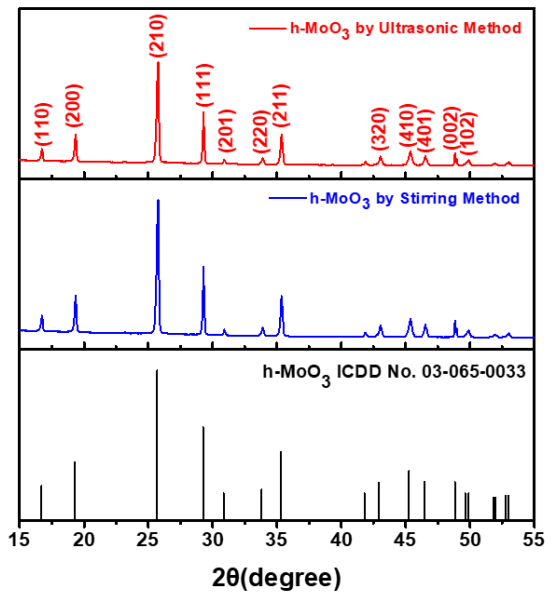


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of h-MoO₃ nanorods synthesized by stirring machine(blue line) and ultrasonic dispersion machine(red line)

수열 합성된 MoO₃ Powder의 결정학적 특성을 분석

하기 위하여 XRD 분석을 수행하였고, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. XRD 분석결과 교반기를 사용하여 전구체 AHM을 용해시키고 수열합성 된 MoO₃ 나노소재와 초음파 분산기를 이용하여 전구체 AHM을 용해시키고 수열합성 된 MoO₃ 나노소재 모두 hexagonal 상의 h-MoO₃임을 확인할 수 있었다.(ICDD No. 03-065-0033의 결정면 피크와 일치하는 XRD 분석결과를 확인할 수 있었다.) 이때 교반기를 사용하여 전구체를 용해시킨 h-MoO₃의 피크가 상대적으로 강하게 나타나는 것은 Fig. 2에서 볼 수 있는 것처럼 초음파 분산기를 사용하여 전구체를 용해시키고 수열합성 된 h-MoO₃보다 육각나노막대의 크기가 크기 때문이다.

4. 결론

본 연구에서는 n형 반도체 소재로서 다양한 분야에 응용되고 있는 MoO₃ 나노막대를 수열합성법으로 합성하였다. 이때 전구체의 용해 방법에 따라 합성되는 나노소재의 형상과 결정상이 영향을 받았고, 연구의 결과는 다음처럼 요약할 수 있다.

첫째, 초음파 분산기를 이용하여 전구체 AHM을 균일하게 용해시킨 후 수열합성을 수행한 경우, 균일한 크기와 형상을 갖는 h-MoO₃ 결정상의 나노막대를 재현성 있게 합성할 수 있었다. 초음파 분산기를 이용하여 전구체를 용해시키면 반응용액 전체에 걸쳐 매우 균질하게 전구체가 용해되고 분산되기 때문에 균일한 크기의 흡집 없는 h-MoO₃ 결정이 합성되었다.

둘째, 교반기를 이용하여 전구체 AHM을 용해시킨 후 수열합성을 수행한 경우에는 다양한 크기의 h-MoO₃ 결정상의 육각기둥이 합성되었다. 특히 육각기둥의 표면에 구멍이 곳곳에 형성되어 흡집이 있는 나노막대가 합성되었다. 교반기를 이용하여 전구체를 용해시키면 전구체가 반응용액의 일부부분에서 균질하지 않기 때문에 이러한 결과를 얻은 것으로 보인다.

FE-SEM, Raman 분광학, XRD 분석결과, 초음파 분산기를 이용하여 전구체 AHM을 용해시킨 후 수열합성을 수행하면 고품질의 단결정 h-MoO₃ 나노막대가 균일하고 재현성 있게 합성됨을 확인하였다. 흡집이 없는 고품질의 단결정 h-MoO₃ 나노막대를 저가의 수열합성법으로 재현성 있게 합성할 수 있는 본 연구의 결과는 가시광선 영역에서 우수한 광촉매 특성을 나타내는 광촉매 응용에 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

References

- [1] C. Chen, T. Cheng, L. Wang, Y. Tian, Q. Deng, Y. Shi, "Application of MoO₃ as an efficient catalyst for wet air oxidation treatment of pharmaceutical wastewater (Experimental and DFT study)", *Archives of Environmental Protection*, Vol. 47, No. 2 pp. 47-60, 2021.
DOI: <https://doi.org/10.24425/aep.2021.137277>
- [2] J. A. Mendoza, D. H. Lee, J.-H. Kang, "Photocatalytic removal of gaseous nitrogen oxides using WO₃/TiO₂ particles under visible light irradiation: Effect of surface modification", *Chemosphere*, Vol. 182, pp. 539-546, 2017.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.05.069>
- [3] A. Singh, S. Kumar, B. Ahmed, R. K. Singh, A. K. Ojha, "Temperature induced modifications in shapes and crystal phases of MoO₃ for enhanced photocatalytic degradation of dye waste water pollutants under UV irradiation", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 806, pp. 1368-1376, 2019.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.07.272>
- [4] J. Zhang, Z. Huang, Y. Du, X. Wu, H. Shen, G. Jing, "Alkali-poisoning-resistant Fe₂O₃/MoO₃/TiO₂ catalyst for the selective reduction of NO by NH₃: The role of the MoO₃ safety buffer in protecting surface active sites" *Environmental science & technology*, Vol. 54, pp. 595-603, 2019.
DOI: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.est.9b06318>
- [5] R. B. Anjaneyulu, B. S. Mohan, G. P. Naidu, R. Muralikrishna, "Visible light enhanced photocatalytic degradation of methylene blue by ternary nanocomposite, MoO₃/Fe₂O₃/rGO" *Journal of Asian Ceramic Societies*, Vol. 6, No. 3, pp. 183-195, 2018.
DOI: <https://doi.org/10.1080/21870764.2018.1479011>
- [6] 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 Physic*, Vol.15, No.35, pp.14761-14769, 2013.
DOI: <https://doi.org/10.1039/C3CP51796A>
- [7] H. Zhang, X. Liu, R. Wang, R. Mi, S. Li, Y. Cui, Y. Deng, J. Mei, H. Liu, "Coating of α-MoO₃ on nitrogen-doped carbon nanotubes by electrodeposition as a high-performance cathode material for lithium-ion batteries", *Journal of Power Sources*, Vol. 274, pp. 1063-1069, 2015.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.10.136>
- [8] T. Tao, A. M. Glushenkov, C. Zhang, H. Zhang, D. Zhou, Z. Guo, H. K. Liu, Q. Chen, H. Hub, Y. Chen, "MoO₃ nanoparticles dispersed uniformly in carbon matrix: a high capacity composite anode for Li-ion batteries" *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 21, pp. 9350, 2011.
DOI: <https://doi.org/10.1039/c1jm10220f>

[9] 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>

[10] 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: <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.5b01571>

[11] 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>

[12] H. Hu, C. Deng, J. Xu, K. Zhang, M. Sun, "Metastable h-MoO₃ and stable α -MoO₃ microstructures: controllable synthesis, growth mechanism and their enhanced photocatalytic activity", *Journal of Experimental Nanoscience*, Vol. 10, No. 17, pp. 1336-1345, 2015.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/17458080.2015.1012654>

[13] P. Sun, F. Teng, Z. Yang, X. Yang, S. Zhai, S. Liang, W. Gu, W. Hao, S. Shi, "Effect of the phase structure on the catalytic activity of MoO₃ and potential application for indoor clearance", *Journal of Materials Chemistry C*, Vol. 8, No. 7, pp. 2475-2482, 2020.
DOI: <https://doi.org/10.1039/C9TC05241K>

김기출(Ki-Chul Kim)

[중신회원]



- 1993년 2월 : 아주대학교 물리학과 (이학사)
- 1996년 2월 : 아주대학교 물리학과 (이학석사)
- 2002년 2월 : 아주대학교 물리학과 (이학박사)
- 2002년 4월 ~ 2006년 3월 : 한국전자통신연구원 선임연구원
- 2008년 3월 ~ 현재 : 목원대학교 교수

<관심분야>

에너지 저장소재, 가스센서, 기능성 나노소재, 나노바이오소재

박소현(So-Hyun Park)

[준회원]



- 2022년 2월 : 목원대학교 도시환경화학공학과 (공학사)
- 2022년 3월 ~ 현재 : 가천대학교 신소재공학과 (석사과정)

<관심분야>

에너지관련 소재, 기능성 소재, 그래핀 복합소재