

리튬이온전지 음극용 α - MoO_3 나노막대의 Ball Milling에 따른 전기화학적 특성평가

한서연, 김기출*

목원대학교 도시환경화학공학과

*e-mail: kckim30@mokwon.ac.kr

Electrochemical Property Evaluation of α - MoO_3 Nanorods by Ball Milling for Lithium Ion Batteries

Seo-Yeon Han, Ki-Chul Kim*

Department of Urban Environmental Chemical Engineering, Mokwon University

요약

최근 휴대폰, 노트북, 전기 자동차 등 다양한 응용분야에 리튬이온전지의 사용이 증가함에 따라 보다 높은 전기용량을 갖는 리튬이온전지에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 본 연구에서는 상용 리튬이온전지보다 전기용량이 높고 안정적인 고성능 배터리의 제작을 위하여 음극소재인 α - MoO_3 나노막대를 전구체인 AHM(Ammonium HeptaMolybdate Tetrahydrate, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)을 이용하여 수열 합성하였고, planetary ball milling 공정으로 다양한 형상을 갖도록 제어하였다. 수열 합성된 α - MoO_3 나노막대와 ball milling된 소재의 형상은 전계 방출형 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM)으로 분석하였다. 연구결과 planetary ball milling의 속도가 더 빠를수록 작고 미세하게 분쇄된 것을 확인하였다. 또한, ball milling 속도에 따른 리튬이온전지의 충방전 수명 특성 및 전기용량의 변화도 확인하였다. 결과적으로 α - MoO_3 의 나노막대를 planetary ball milling 공정으로 작고 균일하게 분쇄하였을 때 전기화학적 특성이 향상되는 것을 확인할 수 있었다.

1. 서론

최근 스마트폰, 노트북, 전기자동차 등 다양한 분야에 리튬이온전지가 적용됨에 따라 높은 전기용량과 안정적인 특성을 갖는 고성능 리튬이온전지에 대한 수요가 증가하였다[1]. 리튬이온전지는 충전과 방전의 활물질인 양극재와 음극재, 리튬이온의 이동 통로인 전해질, 그리고 양극과 음극을 전기적으로 절연시키는 분리막으로 구성되며, 화학에너지를 전기에너지로 변환하며 작동한다[2]. 고성능 리튬이온전지를 구현하기 위해서는 높은 전기용량의 구현이 가능한 음극재와 양극재를 개발하는 것이 기술적으로 매우 중요하다[3].

높은 전기용량을 갖는 고성능 리튬이온전지를 구현하기 위한 음극소재로는 Si 및 SiO_x , MoO_3 , ZnO 등이 연구되고 있다. MoO_3 (molybdenum trioxide)는 전이 금속 산화물로 촉매 및 광촉매, 가스 감지 센서, 환경 모니터링, 리튬이온 전지에 적용될 수 있다[3]. MoO_3 결정학적으로 안정된 상인 orthorhombic α - MoO_3 와 준안정상인 hexagonal h- MoO_3 , monoclinic β - MoO_3 등이 있다[4]. 특히, 사방정계인 α - MoO_3 의 이론적 전기용량은 1,117 mAh/g으로 372 mAh/g인 graphite에 비해

약 3배 더 높다[5]. 하지만, 열악한 사이클링특성을 나타내기 때문에 α - MoO_3 의 음극재로의 사용이 제한되기도 한다[3].

본 연구에서는 다른 합성법에 비해 저렴하고, 대량 생산이 가능하며 균일한 형상으로 합성할 수 있는 장점이 있는 수열 합성(hydrothermal synthesis)을 통해 α - MoO_3 를 합성하였다. 합성된 α - MoO_3 를 planetary ball milling 공정으로 150, 300, 450 rpm 별로 α - MoO_3 를 분쇄하였고, CR2032 coin cell 리튬이온전지를 제작하였다. 제작된 coin cell 리튬이온전지의 전기화학적 특성을 분석하여 α - MoO_3 의 입자크기와 균일성이 리튬이온전지의 수명특성과 전기용량에 미치는 효과에 대하여 연구하였다.

2. 실험 방법

2.1 α - MoO_3 나노막대의 합성

전구체인 AHM(Ammonium HeptaMolybdate tetrahydrate, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 2.0 g을 용매인 탈이온수(DI-water) 66.0 g에 넣어 초음파 분산기를 이용하여 90분 동안 상온에서 분산한다. 그 후, 반응 촉진제인 질산(60%) 6 mL를 첨가하며 교반기를 이용하여 용액이 잘 섞이도록 약 5분간 교반한다. 교반시킨 용액을 테플론 컵에 담아 오토클레이브에 넣고, 180

℃에서 24시간 동안 furnace에 넣어 수열합성을 한다. 합성된 용액의 상층액과 침전물을 membrane(pore size 0.45 μm)을 이용하여 filtration을 진행하고, 침전물의 pH가 중성이 되도록 탈이온수로 세척한다. 그 후, 진공오븐 60 ℃에서 12시간 이상 동안 건조시켜준다.

2.2 α-MoO₃의 planetary ball mill

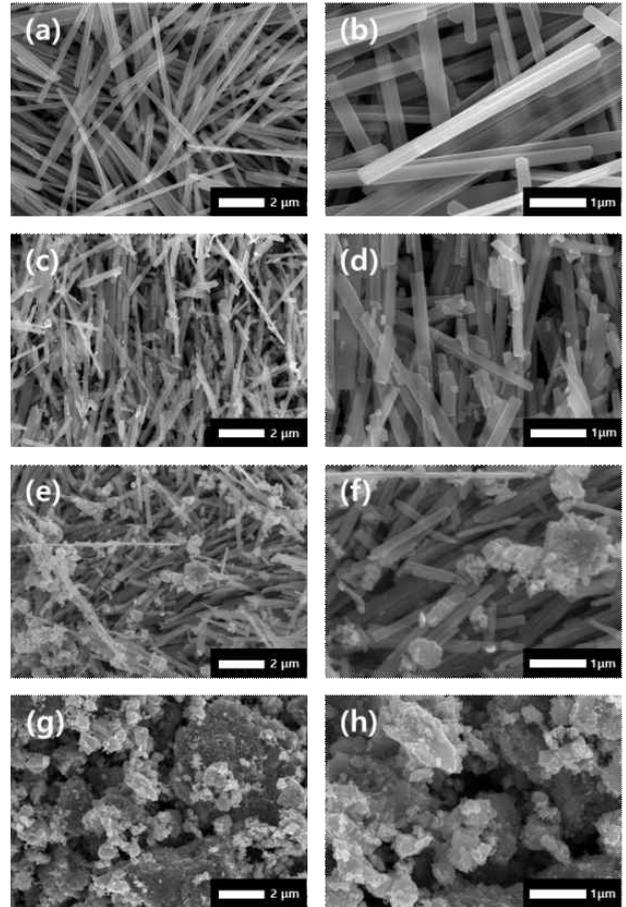
건조된 α-MoO₃ 나노막대 약 1.5 g을 planetary ball mill (F RITSCH, PULVERISTTE6 Planetary Mono Mill)을 이용하여 zirconia ball 10 mm, 35 g과 5 mm, 25 g을 함께 jar에 넣고 건식으로 150, 300, 450 rpm으로 15분 동안 ball milling을 진행한다. ball milling이 끝난 후, 분쇄된 α-MoO₃ powder를 수득한다.

2.3 α-MoO₃의 PASTE 제작

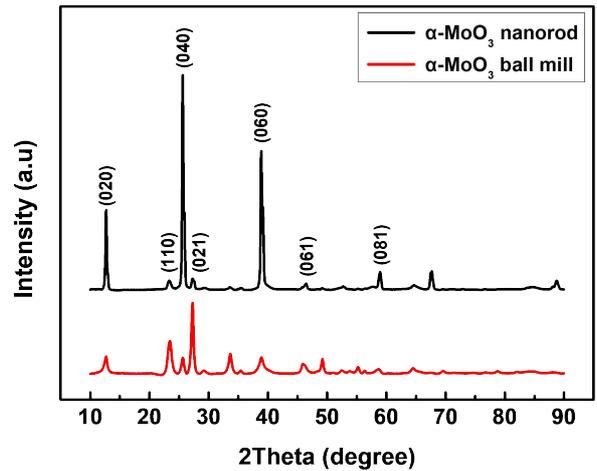
건조된 α-MoO₃ 나노막대 또는 planetary ball milling을 한 α-MoO₃를 PVDF(Polyvinylidene fluoride)와 Super P (Acetylene black)와 함께 1:2:7의 비율로 NMP (N-Methyl-2-pyrrolidone)를 넣어 12시간 이상 잘 교반해준다. 그 후, 세척한 Cu Foil(Alfa Aesar, Copper Foil 25 mm thick, 99.8%) 위에 교반시킨 PASTE를 닥터 블레이드 법으로 Casting 해준다.

3. 실험결과 및 고찰

전구체인 AHM((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O)으로 초음파 분산과 수열합성을 통해 합성된 α-MoO₃의 형상을 전계 방출형 주사 전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM, JEOL JSM- 6500F)으로 분석하였고, 그 결과를 [그림 1]에 나타내었다. [그림 1] (a)와 (b)는 수열 합성된 직후의 α-MoO₃ 나노막대, (c)와 (d)는 planetary ball milling 150 rpm, (e)와 (f)는 ball milling 300 rpm, (g)와 (h)는 ball milling 450 rpm으로, 각각 15분 동안 ball milling된 소재의 형상을 관찰한 이미지이다. [그림 1] (a), (b)에서 합성된 직후의 α-MoO₃ 나노막대는 길이 약 4.5 μm, 두께는 약 250 nm인 것을 확인할 수 있다. 또한, planetary ball milling의 rpm에 비례하여 α-MoO₃의 분쇄 정도가 커졌고, 최종적으로 450 rpm의 α-MoO₃ 입자 크기가 가장 작고 균일한 입자임을 확인할 수 있다.



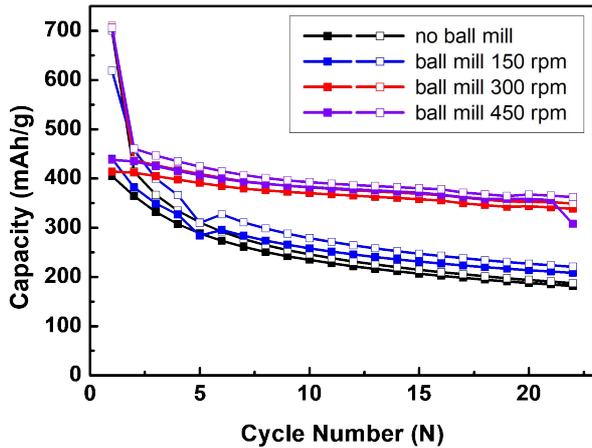
[그림 1] α-MoO₃ 나노막대의 FE-SEM 이미지. (a, b) α-MoO₃ nanorods, (c, d) 150 rpm으로 ball mill된 α-MoO₃, (e, f) 300 rpm으로 ball mill된 α-MoO₃, (g, h) 450 rpm으로 ball mill된 α-MoO₃, (a, c, e, g)는 저배율(20,000배), (b, d, f, h)는 고배율(50,000배)



[그림2] 수열합성 직후의 α-MoO₃ 나노막대와, planetary ball mill 된 α-MoO₃ (150 rpm)의 XRD 분석결과

수열합성 된 α-MoO₃ 나노막대와 planetary ball milling된 α-MoO₃의 결정학적 특성을 분석하기 위하여 XRD(X-Ray Diffraction) 분석을 수행하였고, ICDD Card NO. 01-074-7909 (orthorhombic α-MoO₃)을 참고하여 XRD 분석결과를 matching한 결과를 [그림2]에 나타내었다. 수열 합성된 직후의 α-MoO₃ 나노막대의 XRD 주요 피크는 (020), (040), (060)인 b

축 (0k0) 방향의 peak가 주로 관찰되는 것을 보아 층상구조로 나란하게 정렬되어 합성된 것을 확인할 수 있었다. 반면, ball milling 된 α - MoO_3 는 α - MoO_3 나노막대의 b축(0k0) 방향의 주요 peak의 세기가 줄어들고 (110), (021) peak의 세기가 증가한 것을 보면 잘게 잘 분쇄되었고 잘 혼합되어 있는 것을 확인할 수 있다.



[그림3] 수열 합성된 α - MoO_3 나노막대 및 150, 300, 450 rpm으로 15분간 planetary ball milling 된 α - MoO_3 를 45 wt%의 비율로 loading 하여 제작된 리튬이온전지의 전기용량 분석 결과

수열 합성된 α - MoO_3 나노막대와 planetary ball milling 된 α - MoO_3 를 음극활물질로 casting하여 글러브 박스 안에서 CR2032 coin cell을 제작하였고 전기화학적 특성을 분석하였고 (Won A Tech, WBCS3000MI 사용), 그 결과를 [그림 3]에 나타내었다. [그림 3]을 보면 α - MoO_3 의 전기용량은 450 rpm으로 ball milling된 α - MoO_3 를 음극 활물질로 적용하였을 때, 가장 높은 것을 확인할 수 있다. 결과적으로 planetary ball milling 속도가 150, 300, 450 rpm으로 증가할수록 더 높은 전기용량 특성을 보일 뿐만 아니라 충방전 cycle number가 증가하여도 전기용량의 감소가 상대적으로 작게 줄어들어 cycle 특성 또한 좋은 것을 확인할 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 리튬이온전지 배터리의 음극재이며, 현재 상용 음극재로 쓰이고 있는 흑연(이론적 전기용량 372 mAh/g)에 비해 약 3배 더 높은 이론적 전기용량을 갖고 있는 α - MoO_3 나노막대를 수열합성 공정으로 합성하였다. 합성된 α - MoO_3 나노막대는 두께 약 250 nm, 길이 약 4.5 μm 로 확인되었다. 또한 합성된 α - MoO_3 나노막대를 다양한 rpm으로 planetary ball milling하여 분쇄하였고, ball milling의 rpm이 150, 300, 450으로 늘어날수록 크기가 점점 더 작아지며 잘 분쇄된

것을 관찰할 수 있었다. 이들을 리튬이온전지의 음극 활물질로 적용하여 α - MoO_3 45 wt%로 loading하여 리튬이온전지를 coin cell 형태로 제작하였고, 전기화학적 특성을 분석하였다. 그 결과, 450 rpm으로 planetary ball milling한 α - MoO_3 의 cell이 가장 전기용량이 높았으며 cycle 특성 또한 좋았다. 따라서 planetary ball milling을 이용하여 음극 활물질인 α - MoO_3 의 크기를 작고 균일하게 제어하면, 단점인 열악한 수명특성을 보완할 수 있을 것으로 기대한다.

Acknowledgement : 이 논문은 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2022R1F1A1074745).

참고문헌

- [1] Tomohiro Tojo et al, "Electrochemical Characterization of a Layered α - MoO_3 as a New Cathode Material for Calcium Ion Batteries", *The Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 925, pp. 51-56, 2018
- [2] Poulomi Roy et al, "Nanostructured anode materials for lithium ion batteries", *The Journal of Material Chemistry A*, Vol. 3, pp. 2524-2484, 2015.
- [3] Weiyang Li et al, "Vapor-Transportation Preparation and Reversible Lithium Intercalation/Deintercalation of α - MoO_3 Microrods", *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 110, pp. 119-124, 2006.
- [4] Galina S. Zakharova et al, "Microwave-assisted hydrothermal synthesis and electrochemical studies of α - and h- MoO_3 ", *The Journal of Solid State Electrochemistry*, Vol. 3, pp. 2815-2821, 2018.
- [5] Xiaokang Ju et al, "HxMoO₃ nanobelts with better performance as anode in lithium-ion batteries", *The Journal of Electrochimica Acta*, Vol. 213, pp. 641-647, 2016.