

# h-MoO<sub>3</sub> 육각 나노기둥의 합성에서 분산 공정의 영향

박소현<sup>1</sup>, 김기출<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>목원대학교 도시환경화학공학과

<sup>2</sup>목원대학교 신소재화학공학과

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

## Effects of Dispersion Process on the Synthesis of h-MoO<sub>3</sub> Hexagonal Nano-Pillars

So-Hyun Park<sup>1</sup>, Ki-Chul Kim<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Urban Environmental Chemical Engineering, Mokwon University

<sup>2</sup>Department of Advanced Chemical Engineering, Mokwon University

요약

MoO<sub>3</sub>는 3.1 eV의 넓은 밴드갭 에너지를 갖는 n형 반도체 소재로서 다양한 분야에 응용되고 있으며, 합성 방법에 따라서 α-MoO<sub>3</sub>, h-MoO<sub>3</sub>, β-MoO<sub>3</sub> 상으로 합성할 수 있다. 본 연구에서는 광학적 특성이 우수한 h-MoO<sub>3</sub>를 합성하기 위하여 용매인 물에 전구체인 AHM을 용해시킨 후, 반응 촉진제인 질산을 첨가하는 메커니즘으로 h-MoO<sub>3</sub>를 합성하였다. 이때 전구체를 용매에 용해시키는 과정을 단순하게 교반기를 이용하는 분산과 초음파 분산기를 이용하는 분산으로 다르게 실험하여 전구체의 균일한 분산이 h-MoO<sub>3</sub> 나노구조물의 표면형상에 영향을 미치는 것을 규명하였다. 전구체가 균질하게 용해되었을 때 표면형상이 매끄러운 h-MoO<sub>3</sub>가 합성되었다. 이러한 연구결과는 고품질의 h-MoO<sub>3</sub>를 필요로 하는 광학적 응용 및 리튬이온 2차전지의 음극(anode) 소재에 적용될 수 있을 것으로 기대된다.

### 1. 서론

전이금속 산화물 MoO<sub>3</sub>는 3.1 eV의 넓은 밴드갭 에너지를 가지고 있는 n형 반도체 소재로서 광학 섬유 센서(optical fiber sensor)[1], 리튬이온전지[2], 슈퍼커패시터[3] 등에 폭넓게 응용되고 있다. 이러한 MoO<sub>3</sub>는 열역학적으로 stable한 orthorhombic MoO<sub>3</sub>(α-MoO<sub>3</sub>), metastable한 hexagonal MoO<sub>3</sub>(h-MoO<sub>3</sub>), metastable한 monoclinic MoO<sub>3</sub>(β-MoO<sub>3</sub>) 등의 결정상(crystal phase)을 가지고 있는 것으로 알려져 있다. 또한 metastable한 h-MoO<sub>3</sub>가 stable한 α-MoO<sub>3</sub>보다 더 우수한 광촉매 특성을 나타내는 것으로 보고되었다[4].

[그림 1]에 h-MoO<sub>3</sub> 육각 나노기둥의 합성 메커니즘을 개략적으로 나타내었다. 용매인 탈이온수(H<sub>2</sub>O)에 전구체인 AHM(Ammonium HeptaMolybdate, (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O)와 반응촉진제인 질산(HNO<sub>3</sub>)을 반응시키면, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub><sup>+</sup>, OH<sup>-</sup>, H<sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온이 형성되고 반응시간이 길어짐에 따라 이온들이 용해성 한계에 도달하여 과포화 현상이 발생한다. 그 후 물리브텐이 중앙에 위치하고 6개의 산소원자가 둘러싸는 팔면체 MoO<sub>6</sub> 결정핵이 형성되고 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>와 OH<sup>-</sup>가 MoO<sub>6</sub> 결정핵에 붙어 합쳐지면서 zigzag chain으로 구성된 1D hexagonal rods로 성장한다. 이때 OH<sup>-</sup>는 가수분해 및 용해결정화과정을 향상시킴으로 훨씬 빠른 성장을 유도하여 육각형

단면을 가진 입자를 만들어내는 역할을 한다[5]. MoO<sub>6</sub> 육각 결정핵은 시간이 지남에 따라 Ostwald ripening에 의해 긴 육각기둥으로 성장하여 h-MoO<sub>3</sub>가 합성되고, 400 °C 이상의 고온으로 열처리할 경우 암모니아 제거 및 탈수과정이 발생하여 α-MoO<sub>3</sub>로 상 전이된다. 330 °C 이상으로 열처리를 수행할 경우엔 β-MoO<sub>3</sub>로, 540 °C 이상의 열처리에서는 MoO<sub>2</sub>로 전환되기도 한다[5-7].



[그림 1] h-MoO<sub>3</sub> Hexagonal Nano-Pillar의 합성 메커니즘

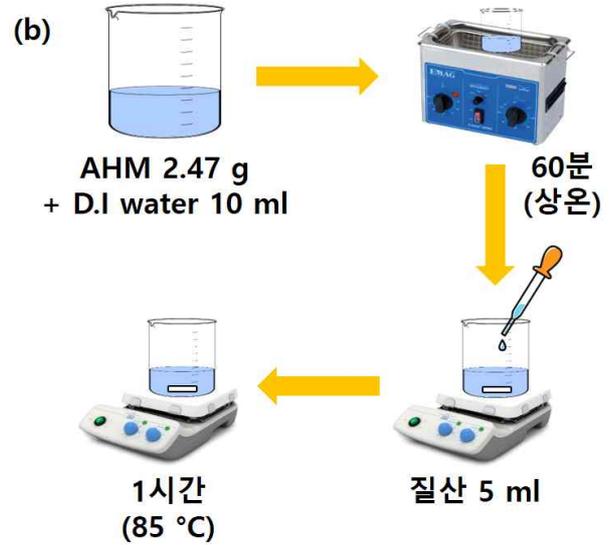
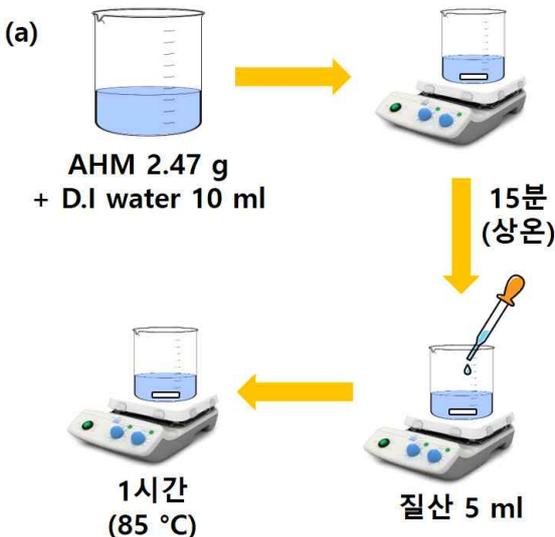
보고된 연구 결과에 의하면 MoO<sub>3</sub>의 합성과정에서 질산의 양, 용매, 반응시간, 반응온도 등에 따라 다양한 형태의 MoO<sub>3</sub>가 합성된다. 질산의 양과 용매는 육각모양 형성에 중요한 역

할을 한다. 이때 질산의 양은 적을수록 결정성이 좋아지고 입자크기와 결정크기는 커진다. 물이나 에탄올과 같은 가수분해가 가능한 용매는 크기가 균일한 hexagonal과 크기가 불균일한 hexagonal 형상으로 각각 나타나게 되지만 헵탄 같은 가수분해가 불가능한 용매는 hexagonal 형상이 나타나지 않는다. 반응온도가 낮음과 동시에 반응시간이 길거나 반응온도가 높음과 동시에 반응시간이 짧았던 조건이 완전한 형태를 갖춘 hexagonal 형상으로 합성됨을 보고하였다[7]. 또한 반응온도가 높고 반응시간이 길수록  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$ 상이 합성되고, 반응온도가 낮고 반응시간이 짧을수록 h- $\text{MoO}_3$  상이 합성됨을 보고하였다[8].

본 연구에서는 h- $\text{MoO}_3$ 의 합성과정 중, 용매에 전구체를 분산시키는 방법에 따라서 합성된 h- $\text{MoO}_3$  육각 나노기둥의 표면형상이 영향을 받는 것에 대하여 연구하였다.

## 2. 실험방법

육각 나노기둥 형태의 h- $\text{MoO}_3$ 를 합성하기 위하여 [그림 2]에 나타난 것처럼 2가지 방법으로 실험을 진행하였다. 2가지 실험방법의 차이는 전구체인 AHM( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) 2.47 g을 용매인 탈이온수(DI water) 10 ml에 용해시키는 방법을 다르게 수행한 것이다. 즉 교반기를 이용하여 분산시킨 실험에서는 상온에서 15분 동안 300 rpm의 속도로 교반기로 용해시킨 후에 반응 촉진제인 질산(60%) 5 ml를 첨가하여 85 °C로 1시간 동안 교반을 진행하여 h- $\text{MoO}_3$  나노구조물을 합성하였다. 반면에 초음파 분산기를 이용하여 분산시킨 실험에서는 상온에서 60분 동안 초음파 분산기를 이용하여 탈이온수와 전구체 AHM의 혼합물을 분산시킨 후에, 반응 촉진제인 질산 5 ml를 첨가하여 85 °C에서 1시간 동안 교반을 진행하여 h- $\text{MoO}_3$  나노구조물을 합성하였다.

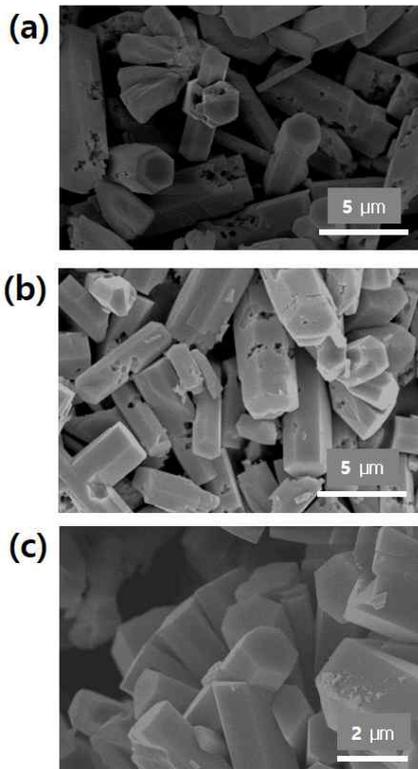


[그림 2] (a) 교반기를 이용하여 전구체를 용해시킨 후 h- $\text{MoO}_3$ 를 합성하는 실험과정, (b) 초음파 분산기를 이용하여 전구체를 용해시킨 후 h- $\text{MoO}_3$ 를 합성하는 실험과정

반응이 끝난 용액은 흰색을 나타내는데, pore size가 1.2  $\mu\text{m}$ 인 유리섬유필터를 이용하여 vacuum filtration으로 합성물을 분리하였다. 이때 합성된 h- $\text{MoO}_3$ 를 중성화시키기 위하여 탈이온수를 추가하여, pH test paper로 pH 5가 될 때까지 vacuum filtration 세척을 진행하였다. 멤브레인 필터 위에 남은 합성된 h- $\text{MoO}_3$  나노구조물을 60 °C의 진공오븐에서 12시간 동안 건조시켰다.

## 3. 실험결과 및 고찰

2가지 방법으로 각각 합성된 h- $\text{MoO}_3$ 의 표면형상을 전계방출형 주사전자현미경(FE-SEM)으로 분석하였고, [그림 3]에 그 결과를 나타내었다. (a), (b)는 교반기를 이용하여 합성된 h- $\text{MoO}_3$ 육각 나노기둥의 FE-SEM 이미지이며, (c)는 초음파 분산기를 이용하여 합성된 h- $\text{MoO}_3$  육각 나노기둥의 FE-SEM 이미지이다. 동일한 조건(시약의 양, 교반기 합성에 대한 온도와 시간)으로 h- $\text{MoO}_3$  나노구조물의 합성이 진행되었고, 오직 전구체를 용매에 용해시키는 과정만 다르게 진행하였는데, 이와 같이 다른 결과를 얻을 수 있었다. 2가지 합성법 모두 hexagonal nano-pillar 형상의 h- $\text{MoO}_3$ 가 합성되었지만 교반기 분산 방법으로는 표면이 매끄러운 h- $\text{MoO}_3$ 가 합성되지 않았다. [그림 3] (a)와 (b)에서 볼 수 있는 것처럼 육각 기둥 표면에 구멍 뚫린 채로 합성되었다. 반면에 [그림 3]의 (c)는 표면이 매끄러운 육각 나노기둥의 h- $\text{MoO}_3$ 가 합성된 것을 볼 수 있다. 이러한 결과를 통하여 전구체가 용매에 매우 균일하게 용해되었을 때 고품질의 h- $\text{MoO}_3$ 의 합성이 가능함을 알 수 있다.



[그림 3] (a), (b) 교반기를 이용하여 전구체를 용해시킨 후 합성된 h-MoO<sub>3</sub>의 FE-SEM 이미지, (c) 초음파 분산기를 이용하여 전구체를 용해시킨 후 합성된 h-MoO<sub>3</sub>의 FE-SEM 이미지, (a-b) 10,000배율, (c) 20,000배율

#### 4. 결론

본 연구에서는 n형 반도체 소재로서 다양한 분야에 응용되고 있는 MoO<sub>3</sub> 나노소재를 합성하였다. 특히 높은 광촉매 효율을 나타내는 h-MoO<sub>3</sub> 육각 나노기둥을 성공적으로 합성하였다. 합성과정에서 용매인 탈이온수에 전구체인 AHM을 용해시키는 과정만 다르게 실험하고, 모든 합성 조건을 동일하게 진행하였는데, 전구체의 용해 과정에 따라서 합성된 h-MoO<sub>3</sub>의 표면형상이 상이함을 확인할 수 있었다. 즉 전구체인 AHM이 용매인 탈이온수에 균질하게 용해될수록 표면이 매끈하고 크기도 비교적 균일한 h-MoO<sub>3</sub> 육각 나노기둥이 합성되었다. 이러한 h-MoO<sub>3</sub>의 합성 결과는 높은 전기용량을 갖는 리튬이온 2차전지의 음극(anode) 소재 및 높은 효율의 광촉매 응용에 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

**Acknowledgement** : 본 연구는 2020년도 산학협동재단의 지원을 받아 수행되었음. (This work was supported by Korea Sanhak Foundation(KSF) in 2020.)

#### 참고문헌

[1] Angamuthuraj Chithambararaj et al, "Investigation on structural, thermal, optical and sensing properties of

meta-stable hexagonal MoO<sub>3</sub> nanocrystals of one dimensional structure", Beilstein Journal of Nanotechnology, Vol. 2, pp. 585-592, 2011.

[2] Qiang Wang et al, "Electrochemical performances of α-MoO<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> core shell nanorods as anode materials for lithium-ion batteries", Journal of Materials Chemistry A, Vol. 3, pp. 5083-5091, 2015.

[3] Jin Li et al, "Preparation and characterization of α-MoO<sub>3</sub> nanobelt and its application in supercapacitor", Materials Letters, Vol. 112, pp. 39-42, 2013.

[4] Pannipa Wongkruea et al, "Synthesis of h- and α-MoO<sub>3</sub> by Refluxing and Calcination Combination: Phase and Morphology Transformation, Photocatalysis, and Photosensitization", Journal of Nanomaterials, Vol. 2013, No. 702679, 2013.

[5] A. Chithambararaj et al, "Preparation of h-MoO<sub>3</sub> and α-MoO<sub>3</sub> nanocrystals: comparative study on photocatalytic degradation of methylene blue under visible light irradiation", Physical Chemistry Chemical Physics, Vol. 15, pp. 14761-14769, 2013.

[6] Tielong Sun et al, "Phase evolution of hydrothermal synthesis oxide-doped molybdenum powders", International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, Vol. 86, No. 105085, 2020.

[7] A. Chithambararaj et al, "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, pp. 6175, 2014.

[8] A. Chithambararaj et al, "Hydrothermally Synthesized h-MoO<sub>3</sub> and α-MoO<sub>3</sub> Nanocrystals: New Findings on Crystal-Structure-Dependent Charge Transport", Crystal Growth & Design, Vol. 16, pp. 1984-1995, 2016.