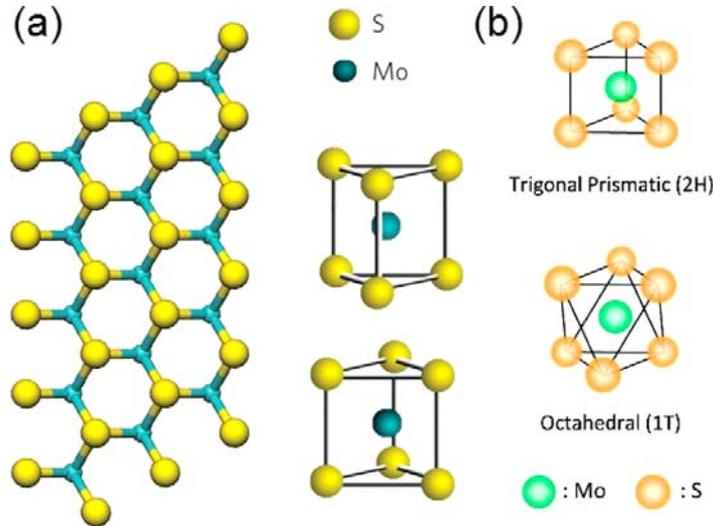


Metal disulfide의 최신 연구 동향

중앙대학교 화학신소재공학부
권기창, 김수영

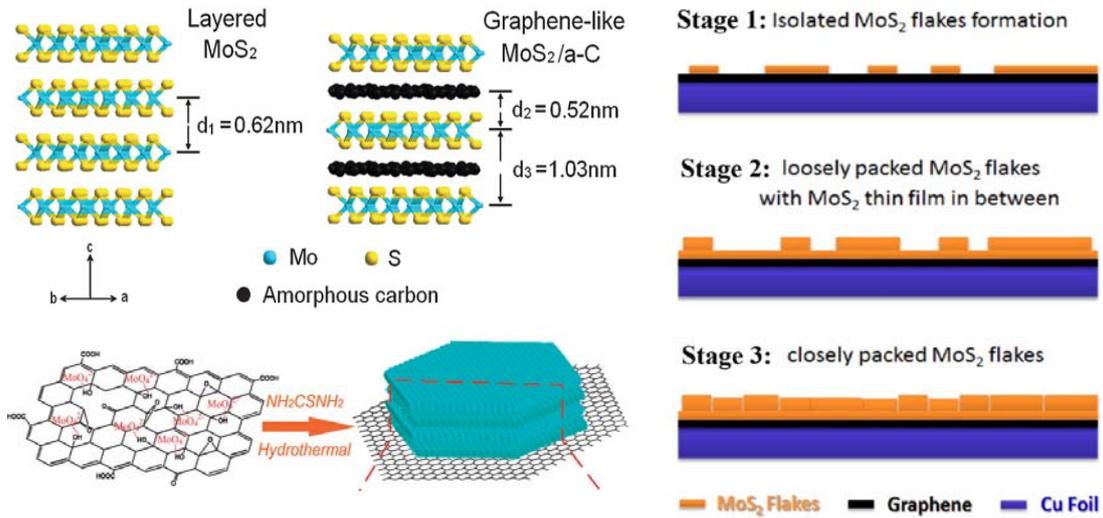


[From ref. 1]

최근 연구동향을 살펴보면, 전이금속 디칼코게나이드를 이용한 다양한 응용소자들의 연구 개발을 통한 소자 효율의 향상과 새로운 응용분야 대한 도전이 두드러진다. 전계효과 트랜지스터를 포함한 메모리 소자에서 높은 on/off ratio를 보이며 채널로서의 응용에서 뛰어난 가능성을 보이고 있다. 또한 빛 반응성을 이용한 광전자 소자 등에서 효율적으로 활용될 가능성이 있으며, 이를 이용한 소자로는 수소 발생반응, 광전센서 등이 있다. 마지막으로, 유기 태양전지, 유기 발광다이오드와 같은 전자/정공 쌍의 수송을 이용한 opto-electronic 소자 분야에의 응용이 두드러진다. 위 그림은 전이금속 디칼코게나이드 중에서도 가장 잘 알려진 몰리브덴 이황화물에 대한 모식도이며, 두 가지 결정구조를 보여준다. 2H phase의 전이금속 디칼코게나이드는 열역학적으로 안정한 구조로서 벌크한 상태에서 주로 발견된다.[1] 이 구조는 반도체적 특성이 강하게 나타나고 기본적으로 전기를 잘 통하지 않는다. 반면에, 1T phase의 전이금속 디칼코게나이드는 열역학적으로 준안정상태로 2H phase를 분리할 경우 발견할 수 있어 벌크한 상태에서는 거의 발견되지 않고 금속성의 특성을 가지며 최근 광촉매로서의 역할로 2H phase보다 훨씬 뛰어난 것이 발견된 바 있다. 최근 연구에서 같은 층상구조를 가지는 그래핀과의 하이브리드 구조를 만들어 다양한 응용분야에서 사용되고 있어 이 장에서는 이에 대해서 살펴보도록 한다.

1) 그래핀/몰리브덴 이황화물 나노 composites

전이금속 디칼코게나이드는 그래핀과 같은 층상구조의 물질이나 전도성이 없어 전극의 효율향상에 관여하는 물질로는 사용이 불가하다. 그러나 그래핀과 함께 구조를 형성하면 어느

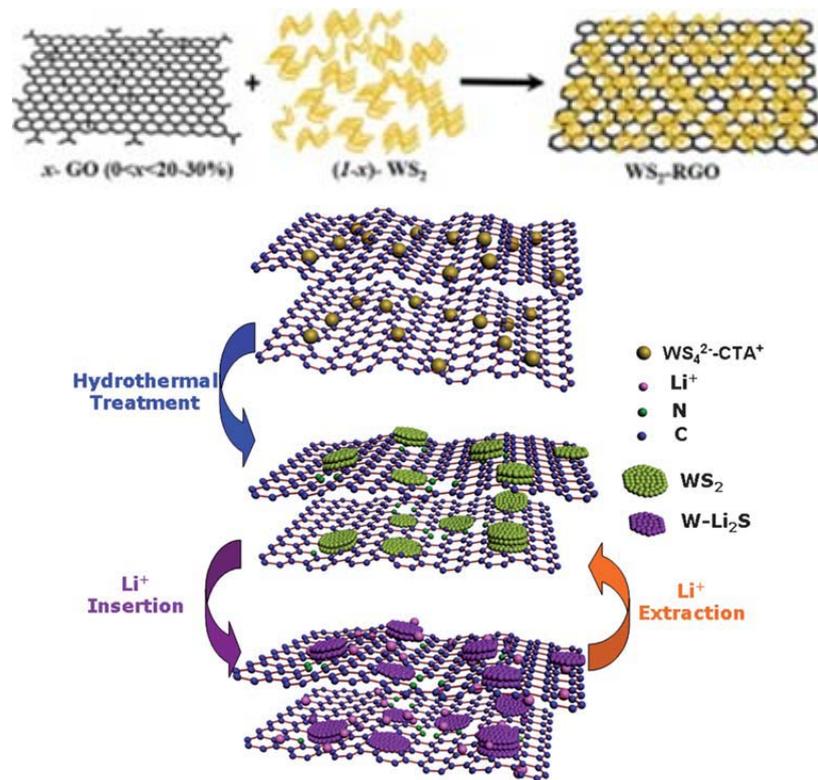


[From ref. 2, 3, 4]

정도 전도성이 회복되어 전극물질은 아니더라도 여러 많은 특성들이 시너지를 발생하여 현재 많은 연구가 진행되고 있다. 위 그림은 아모포스 탄소를 이용해서 몰리브덴 이황화물의 층간에 삽입하여 그래핀/몰리브덴 이황화물 하이브리드 층상구조를 만든 연구와 그래핀 산화물에 몰리브덴 이황화물을 형성시킬 수 있는 물질을 반응시켜 수열합성을 이용해서 그래핀 산화물과 몰리브덴 이황화물이 섞여있는 하이브리드 물질을 만든 연구에 대한 그림이다. [2,3] 또한 양이온을 포함하는 계면활성제와 함께 암모늄 테트라싸이오몰리브데이트와 같은 전구체 용액과 그래핀 산화물을 하이드라진 리플렉스를 통해서 그래핀을 환원하는 동시에 몰리브덴 이황화물과 섞이는 나노 composite을 구성할 수 있다. 또한 그래핀은 다른 물질을 결정화시키는데 아주 좋은 기판으로 여겨지고 있어 화학증기 기상법을 이용하여 합성된 그래핀 위에 몰리브덴 이황화물을 성장시켜 높은 결정도를 가지는 몰리브덴 이황화물을 만들어 그래핀/몰리브덴 이황화물 구조를 완성시킨 보고도 있다.

2) 그래핀/텅스텐 이황화물 나노 composites

그래핀/몰리브덴 이황화물의 연구가 진행됨에 따라 텅스텐 이황화물은 몰리브덴 이황화물보다 일반적으로 더 높은 전기 전도도를 가지고 있어 또 다른 응용분야에서 적용할 것을 목적으로 제작되는 연구가 수행되었다. 일반적으로 가장 잘 알려진 그래핀/텅스텐 이황화물 하이브리드 물질 제작방법은 그래핀 옥사이드 nanosheet에 암모늄 테트라싸이오텅스테인트 물질을 첨가하여 하이드라진으로 환원하여 그래핀/텅스텐 이황화물을 얻는 방법이다. [5] 또 다른 방법으로는 그래핀 옥사이드 nanosheet와 텅스텐 클로라이드, thioacetamide를 수열합성 반응을 통해서 그래핀/텅스텐 이황화물을 얻는다. [6] 이러한 방법으로 p-type, n-type으로 도핑된 그래핀과의 텅스텐 이황화물 하이브리드 구조를 통해서 기존의 도핑된 그래핀



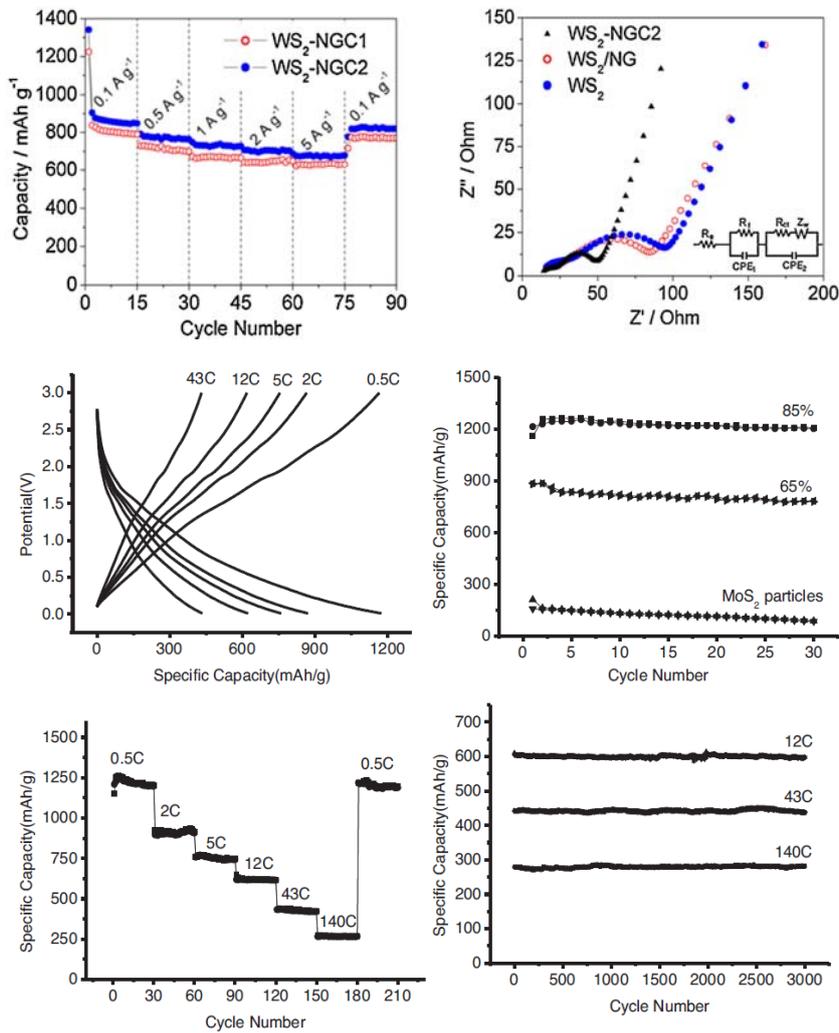
[From ref. 5, 6]

보다 더 좋은 전도성을 갖게 하는 연구가 진행 중이다. 이렇게 만들어진 하이브리드 물질은 보통 리튬 이온 전지에서의 활물질, capacitor에서도 사용하는 연구가 많이 이루어지고 있다.

3) 에너지 저장과 변환소자에 대한 응용

차세대 차량용 리튬 이온 배터리는 높은 용량과 파워 밀도를 가져야 하고 싸이클 테스트에서도 안정적으로 견딜 수 있어야 한다. 또한 충전/방전능력이 뛰어나야 하므로 이를 충족할 수 있는 물질을 찾는 것이 중요하다. 리튬 이온 배터리의 성능은 주로 전극물질 중에서도 특히 anode 물질에 큰 영향을 받는다. 층상구조의 그래파이트는 많은 전류를 흐를 수 있는 물질이라고 여겨지고 있으며 훌륭한 싸이클 테스트 결과를 보이고 있으나, 이론적 용량이 372 mAh/g으로 제한적이다. 최근 2D구조의 전이금속 디칼코게나이드는 리튬이온의 용량이 그래파이트에 비해서 더 높다는 연구결과가 발표되었다. 그러나 높은 성능저하율로 인하여 싸이클 테스트에서 적합하지 않다는 단점이 있다. 이러한 점에서 착안하여 서로 다른 단점을 보완하기 위해서, 최근 그래핀 산화물과 전이금속 디칼코게나이드 물질을 하이브리드 전극으로서 사용하여 리튬 이온 배터리의 제한된 용량을 늘리고 많은 횟수의 충전/방전에서도 성능저하가 거의 없는 소자를 구현하기에 이르렀다. 아래 그림 중 윗 그림은 ref. 6번에서 소개된 방법으로 n-type으로 도핑된 그래핀과 텅스텐 이황화물의 나노 composite을 이용

하여 리튬이온 배터리에 적용한 결과이다. 그림에서 볼 수 있듯이 상당히 높은 700 ~ 900 mAh/g의 용량의 결과를 보이고 있으며, 각기 다른 전류를 흘려주면서 실험을 수행하여도 횡수에 따른 변화가 두드러지게 보이지 않는다는 점에서 효과적으로 높은 용량의 다수의 충전/방전에도 용이하게 사용할 수 있는 리튬 이온 배터리를 만들 수 있음을 확인하였다. 그리고 Nyquist plot을 통해서 텅스텐 이황화물 만을 사용한 결과보다 텅스텐 이황화물과 그래핀을 나노 composite으로 만든 결과 발생하는 저항이 훨씬 작은 것으로 보아 효율적인 소자를 만들 수 있을 것으로 보고되고 있다.



[From ref. 6, 7]

또한 몰리브덴 이황화물을 이용하여 리튬이온 배터리에 적용한 사례도 있다. 위 그림 중 아래 그림은 3D 구조의 몰리브덴 이황화물/그래핀 구조물을 형성하여 전극으로 사용한 결과이다. 왼쪽 위 그림에서 각 온도에 따라서 얼마나 충전/방전이 잘 되는가를 보여주고 있으며, 오른쪽 위 그림에서 몰리브덴 이황화물만을 사용했을 때보다 그래핀을 얼마나 섞었느냐에 따른 용량 증가를 보여주고 있다. 그래프에서 확인할 수 있듯이 싸이클 테스트에는 거의

용량이 변하지 않으며 몰리브덴 이황화물/그래핀 구조에서 거의 8배나 높은 용량을 얻을 수 있음을 보여준다. 왼쪽 아래 그림에서는 온도가 가해짐에 따라 용량이 어떻게 달라지는 가를 보여주며 다시 온도를 낮췄을 때는 초기 측정치와 거의 비슷한 값을 가지며 만들어진 소자가 성능저하가 거의 없이 잘 유지되는 것을 보여주었다.

지금까지 살펴본 전이금속 디칼코게나이드 물질과 같은 층상구조의 그래핀을 하이브리드 구조로 합성하여 이를 리튬 이온 배터리의 전극으로 활용하는 연구는 저비용, 고성능의 배터리를 생산하는데 큰 의의가 있으며, 플렉시블 리튬 이온 배터리를 만들 수 있는 가능성을 보여주고 있다.

References

- [1] R. Ganatra, Q. Zhang, "Few-layer MoS₂: A promising layered semiconductor." *ACS nano* **8**, 4074 (2014).
- [2] K. Chang, W. Chen, L. Ma, H. Li, F. Huang, Z. Xu, Q. Zhang, J.-Y. Lee, "Graphene-like MoS₂/amorphous carbon composites with high capacity and excellent stability as anode materials for lithium ion batteries." *J. Mater. Chem.* **21**, 6251 (2011).
- [3] K. Chang, W. Chen, "In situ synthesis of MoS₂/graphene nanosheet composites with extraordinary high electrochemical performance for lithium ion batteries." *Chem. Comm.* **47**, 4252 (2011).
- [4] Y. Shi et al. "van der Waals epitaxy of MoS₂ layers using graphene as growth templates." *Nano Lett.* **12**, 2784 (2012).
- [5] K. Shiva, H. S. S. R. Matte, H. B. Rajendra, A. J. Bhattacharyya, C. N. R. Rao, "Employing syntegetic interactions between few-layer WS₂ and reduced graphene oxide to improve lithium storage, cyclability and rate capability of Li-ion battery." *Nano Energy* **2**, 787, (2013).
- [6] D. Chen, G. Ji, B. Ding, Y. Ma, B. Qu, W. Chen, J. Y. Lee, "In situ nitrogenerated graphen-few-layer WS₂ composites for fast and reversible Li⁺ storage." *Nanoscale* **5**, 7890 (2013).
- [7] Y. Gong, S. Yang, Z. Liu, L. Ma, R. Vajtai, P. M. Ajayan, "Graphene-network-backboned architectures for high-performance lithium storage." *Adv. Mater.* **25**, 3979 (2013).