

## PVC를 원료로 탄소코팅한 $\text{Mo}_6\text{S}_8$ 의 합성 및 전기화학적 특성

현시철\* · 조병원\*\* · 나병기\*<sup>†</sup>

\*충북대학교 화학공학과

28644 충북 청주시 서원구 충대로 1

\*\*한국과학기술연구원 에너지저장연구센터

02792 서울특별시 성북구 화랑로 14길 5

(2023년 4월 26일 접수, 2023년 5월 12일 수정본 접수, 2023년 6월 13일 채택)

## Synthesis and Electrochemical Properties of Carbon Coated $\text{Mo}_6\text{S}_8$ using PVC

Si-Cheol Hyun\*, Byung-Won Cho\*\* and Byung-Ki Na\*<sup>†</sup>

\*Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, 1 Chungdae-ro, Seowon-gu, Cheongju, Chungbuk, 28644, Korea

\*\*Energy Storage Research Center, Korea Institute of Science and Technology, 14Gil 5 Hwarang-ro, Seongbuk-gu, Seoul, 02792, Korea

(Received 26 April 2023; Received in revised form 12 May 2023; Accepted 13 June 2023)

### 요 약

마그네슘 이차전지는 기존에 사용되고 있는 리튬이온전지를 대체할 수 있는 가능성으로 인해 많은 주목을 받고 있다. 마그네슘 이차전지용 양극활물질인  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ 을 MSS (Molten Salt Synthesis)법으로 합성하였고,  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ 의 전기화학적 특성을 향상시키기 위하여 탄소소재인 PVC (Poly Vinyl Chloride)를 첨가하여 탄소화시켰다. 물질의 결정 구조와 크기, 표면 상태는 XRD (X-ray Diffraction), SEM (Scanning Electron Microscope)으로 분석하였다. 전기화학적 특성은 배터리충방전기를 이용하여 충·방전 프로파일과 출력 특성 등을 측정하였다. PVC를 2.81 wt% 첨가한 물질의 경우, 0.125 C-rate에서 85.8 mAh/g, 0.5 C-rate에서 69.2 mAh/g, 1 C-rate에서 60.5 mAh/g의 용량을 나타내어 우수한 출력 특성을 보여주었다.

**Abstract** – Magnesium secondary batteries are attracting much attention due to their potential to replace conventionally used lithium ion batteries. Magnesium secondary battery cathode material  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  were synthesized by molten salt synthesis method and PVC as a carbon materials were added to improve electrochemical properties. Crystal structure, size and surface of the synthesized anode materials were measured through XRD and SEM. Charge-discharge profiles and rate capabilities were measured by battery test system. 2.81 wt% PVC coated sample showed the best rate capabilities of 85.8 mAh/g at 0.125 C-rate, 69.2 mAh/g at 0.5 C-rate, and 60.5 mAh/g at 1 C-rate.

Key words: Magnesium secondary batteries, Cathode materials, Carbon coating, PVC,  $\text{Mo}_6\text{S}_8$

### 1. 서 론

마그네슘 이차전지는 풍부한 자원, 리튬 가격에 비해 상대적으로 낮은 가격, 예상되는 높은 안전성 그리고 높은 이론용량과 같은 장점들을 지니고 있지만, 마그네슘의 화학당량은 리튬보다 높고, 그 전극 전위는 리튬보다 높다는 단점을 지니고 있어 그것을 극복하기 위한 연구가 진행되고 있다. 마그네슘 전지는 휴대폰이나 노트북등과 같이 작은 사이즈의 전지에 적용할 때에 에너지 밀도나 높은 작

동전압의 관점에서는 경쟁이 되지 않는다. 그러나 마그네슘 전지는 과부하나 위험성, 환경적으로 문제가 되는 Ni-Cd 전지나 납축전지를 대체할 수 있는 저렴한 가격, 안정성, 친환경성 등의 장점이 있다[1].

마그네슘 전지 연구는 마그네슘 이온을 가역적으로 증착할 수 있는 비수성 전해질과 마그네슘 이온이 가역적으로 삽입될 수 있는 양극 활물질의 개발에 초점이 맞춰져 있다. 많은 물질들이 충전 가능한 마그네슘 전지의 양극활물질로 제안이 되었는데 몇 가지를 살펴보면, 몰리브덴 황화물[1-2], 몰리브덴 산화물[3], 마나튬 산화물[4], 토도로카이트 타입의 망간 산화물[5] 등이 마그네슘 이온을 삽입할 수 있다.

본 논문에서는 마그네슘 전지의 양극재로서 몰리브덴 황화물인  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ 을 사용하여 연구를 진행하였다. 쉐브릴  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ 의 경우 위에서 언급한 물질 중에서 충·방전시 용량감소가 15% 이하로 가장 작

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: nabk@chungbuk.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

다[1]. 양극활물질의 경우 충·방전을 반복하여도 구조적으로 안정성을 유지해야 하는데 이를 위하여 표면에 탄소피복을 하면 마그네슘이 구조대로 삽입 및 탈리하는 과정에서 안정성을 확보할 수 있다. 또한, 고용량 및 급속 방전용 마그네슘 전지를 개발하기 위해서는 양극활물질의 전기전도성이 매우 중요하며, 표면에 탄소피복을 하여 전기전도성을 증가시킨다. 탄소소재로서는 사용한 PVC는 500 °C 이상에서부터 탄화가 되기 시작하며, PVC 분말은 불활성 기체 분위기, 열처리 온도는 약 1,000 °C 부근 그리고 아주 낮은 점도의 액상에서 균일한 탄소질 층으로 코팅이 된다[6-7].

## 2. 실험

### 2-1. $\text{Mo}_6\text{S}_8$ 활물질의 제조

전구체를 혼합하기 위해서 증발법, 졸-겔법, 습식혼합, 불밀법 그리고 수동혼합법과 같은 여러 가지 방법이 있으며, 그 중에서 가장 편리한 수동혼합법을 선택하여 합성하였다. 수동혼합법을 선택한 이유는 전구체의 특성상 기계적인 합성법을 사용할 경우 에너지 활성화에 의해 화학적인 반응이 일어날 수 있기 때문이다.

$\text{Mo}_6\text{S}_8$  활물질을 합성하기 위한 전구체로는  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  (Aldrich, 99%),  $\text{CuS}$  (Aldrich, 99.9%)와  $\text{Mo}$  (Aldrich, 99.9%)를 사용하였으며, 유발기를 이용하여 30분 동안 원료를 고르게 혼합하였다. 혼합한 후에 KCl (Aldrich, anhydrous)를 첨가하여 관형가열로에서 아르곤 분위기로 열처리하였다. 승온 속도는 2 °C/min으로 하였으며 온도는 850 °C에서 60시간 동안 열처리하였다. 열처리 후에 합성된 파우더를 증류수와 아스피레이터를 이용하여 KCl을 제거하였다. Cu를 제거하기 위해서 120 °C에서 건조한 후에 삼구플라스크에  $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$  활물질을 넣어 6N-HCl을 채우고 산소를 주입해주면서 24시간 동안 혼합해 주었다. 증류수와 아스피레이터를 활용하여 Cu를 완전히 제거한 후, 최종적으로  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  활물질을 얻었다.

탄소피복을 하기 위하여 앞에서 KCl제거를 완료한  $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$  물질에 PVC를 첨가하였다. THF (Tetrahydrofuran)에  $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ 와 PVC를 일정 비율로 혼합한 후에 12시간 동안 교반하였다. 그 후에 70 °C에서 건조를 하면 말랑말랑한 형태가 되는데, 이를 2~3 cm 크기로 잘라서 열처리한 것을 시료A라 하고, 추가적으로 200 °C에서 완전히 건조한 후에 불-밀을 사용하여 파우더 형태로 만들어서 열처리 과정을 거친 것을 시료B라 하였다. 열처리는 관형가열로를 이용하여 승온 속도는 2 °C/min으로 하고, 아르곤 분위기에서 800 °C에서 10시간, 900 °C에서 1시간, 900 °C에서 3시간 동안 열처리를 하였다. 그 후에 Cu를 제거하기 위해서 120 °C에서 건조한 후, 삼구플라스크에 활물질을 넣어 6N-HCl을 채우고 산소를 주입하면서 24시간 동안 혼합하였다. 증류수와 아스피레이터를 활용하여 Cu를 완전히 제거한 후에 120 °C에서 건조하여 PVC가 첨가된 최종  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  활물질을 얻었다.

다음으로는  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  활물질을 합성한 후에 탄소를 피복한 시료를 제조하였다. 앞에 설명한 것처럼 최종적으로 Cu를 제거한  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ 를 합성하였다. 그 후, THF에  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ 와 PVC를 일정 비율로 혼합시킨 후에 12시간 동안 교반하였다. 그 다음 70 °C에서 건조시키고 나면 말랑말랑한 형태가 되는데, 이를 2~3 cm 크기로 잘라 바로 열처리를 한 것을 시료C라 하고, 추가적으로 200 °C에서 완전 건조시킨 다음 불-밀을 이용하여 파우더 형태로 만든 후에 열처리 과정을 거친 것을 시료D라 하였다. 열처리는 관형가열로를 이용하여 승온 속

도를 2 °C/min으로 하고, 아르곤 분위기에서 800 °C에서 10시간, 900 °C에서 1시간, 900 °C에서 3시간 열처리 하였다.

### 2-2. $\text{Mo}_6\text{S}_8$ 전해질 합성

본 실험에서는 시그마 알드리치에서 구입한 이온성 액체와 그리나드 시약을 사용하여 합성하였다. 전해질 합성은 드라이룸안에 위치한 아르곤 분위기의 글러브 박스(수분과 산소 < 1 ppm)에서 진행하였다. Aluminum chloride (Lewis acid) (Aldrich, 99.9%)와 phenyl magnesium chloride (Lewis base) (Aldrich, THF 용매 내 2M 용액)를 준비하였다. 최적의 합성물을 만들기 위해 반응물의 농도와 물비를 조사하였고, 각각의 합성물들은 각각 다른 특성을 가지고 있었다. 예를 들어 전기화학적인 안정성, 마그네슘 도금에서 과전압, 가역성, 이온전도도 등이다.  $\text{AlCl}_3$  분말 1몰을 THF 10 ml (Aldrich, anhydrous 99.9%)에 혼합하였고 상온에서 24 시간 동안 교반하였다. 다음으로 THF 용매 내  $\text{AlCl}_3$ 가 들어 있는 바이알 병에  $\text{PhMgCl}$ 을 10 ml 혼합하였고 상온에서 다시 24시간 동안 교반하였다. 그 후 THF를 첨가한 후 희석하여 THF 용매 내 0.4 M  $\text{PhMgCl-AlCl}_3$  혼합물을 제조하였다.

### 2-3. $\text{Mo}_6\text{S}_8$ 전극 제조 및 전지 조립

도전체는 카본블랙(Denka Black)을 사용하였으며, 5% PVdF (polyvinylidene fluoride)[NMP(1-methyl-2-pyrrolidinone) 용매 내]를 결합제로 사용하였다. 또한 점도를 맞추기 위하여 NMP를 사용하였다. 활물질, 도전체와 결합제는 90:5:5의 wt% 비율로 혼합시킨 후 NMP와 함께 고속 교반기(homogenizer)에서 30분 동안 5,000 rpm의 속도로 균일하게 교반하여 슬러리를 제조하였다. 니켈 포일에 닥터블레이드를 사용하여 제조한 슬러리를 캐스팅하고, 오븐에서 80 °C로 3시간 동안 건조시켰다. 그 후에 전단기를 이용하여 5×7 cm로 절단한 후 120 °C의 롤압연기(roll press)를 이용하여 측정 두께의 30%를 압축하였다. 압연 과정을 마친 후 80 °C의 진공 오븐에서 하루 동안 건조시켰다.

전지 조립은 상대습도가 항상 0.3 PPM으로 유지되는 드라이룸에서 진행하였다. 전지는 코인 타입의 CR2032로 제작을 하였으며, 음극으로는 마그네슘 금속( $\text{Al}$  3%,  $\text{Zn}$  1%)사용하였다. 분리막으로는 PP(poly-propylene) 분리막을 사용하였고, 전해질로는 1M  $\text{AlCl}_3$  염이 용해된 THF를 사용하였고, THF 용매 내  $\text{PhMgCl-AlCl}_3$  2:1 혼합물로 구성되어 있는 혼합액을 사용하였다.

### 2-4. $\text{Mo}_6\text{S}_8$ 분석방법

합성된 시료의 결정형상에 따른 구조를 알아보기 위해 XRD (X-ray Diffraction, Bruker D-5005)를 사용하였으며 스캔범위는 2θ가 20-80°, 4.0°/min의 조건으로 분석하였다.  $\text{CuK}\alpha 1$ 을 사용해 분석하였으며 가속 전압은 40 kV, 전류는 40 mA, 25 °C의 온도에서 수행되었다. XRD 그래프를 통해 세브릴 구조의  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  합성 여부를 알아 보았고, 카본 첨가에 따른  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ 의 구조를 관찰함으로써 고유의 구조를 유지함을 확인하였다.

SEM (Scanning Electron Microscopy, Hitachi S-2500C)를 사용하여  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  시료의 입자 크기와 표면 상태 등을 관찰하였다. 합성된 물질의 실험 방법이나 카본 첨가 조성에 따른 표면의 변화를 관찰하였다.

$\text{Mo}_6\text{S}_8$ 에 탄소재를 첨가한 후, 전기전도도의 변화를 알아보기 위

하여 분체저항 측정 장치를 사용하여 전기전도도를 측정하였다. 분체저항기(HAN TECH Co. HPRM-M2)를 사용하였으며, 측정 압력은 26, 52, 77, 103, 129, 155, 181, 206, 232, 그리고 258 MPa에서 실시하였다.

마그네슘 이차전지에 사용되는 전기 분석기술은 Mg 이온이 전극에 삽입되는데 전극의 평형상태에 다양한 속도로 접근하여 분석하였다. 비록 CV (Cyclic Voltammetry)가 큰 전위 진폭 기술로 간주되어, PITT (Potentiostatic Intermittent Titration Technique) 혹은 EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy)에 비해 삽입 전극의 평형 충전 상태에 접근하는데 확실한 방법은 아니지만, 삽입 과정을 일반적으로 관찰하는데 매우 편리한 도구이다[8]. CV 분석은 배터리 성능시험기(WonA Tech, WBCS3000L)를 사용하여 0.5~1.95 V의 범위에서 0.2 mV/s의 스캔속도로 측정하였다.

제작된 전지의 충·방전 용량, 출력특성 및 수명특성을 분석하기 위하여 배터리 성능시험기(Maccor Series 4000)를 사용하여 0.5~1.95 V범위로 0.125, 0.25, 0.5, 1 C-rate의 출력으로 분석을 실시하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. $\text{Mo}_6\text{S}_8$ 의 실험 방법에 따른 분석

Fig. 1에서는  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ 에 탄소를 첨가한 시료의 구조적인 변화를 알아보기 위하여 XRD를 이용하여 4.0°/min의 주사속도로 2 $\theta$ =10~80° 범위에서 측정하였다.  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ 의 경우 2 $\theta$ 값이 13.8°, 30.8°, 34.0°, 34.8°, 41.7°, 46.7°에서 피크(JCPDS card no. 27-0319)를 보여주었

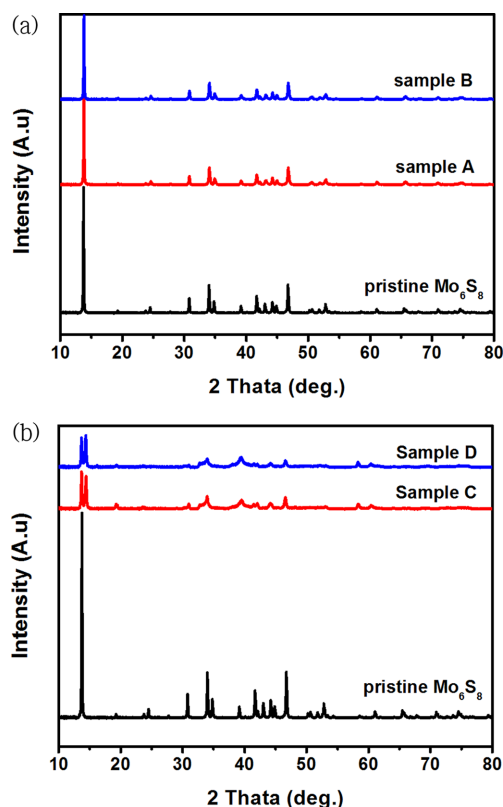


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of pristine  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  and carbon coated  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ ; (a) carbon coated before Cu leaching and (b) carbon coated after Cu leaching.

다[2]. 실험 방법과는 상관없이 Cu를 제거하기 전과 후를 비교해 볼 때, Fig. 1(a)에서 보듯이 Cu를 제거하기 전에 PVC를 첨가하여 열처리를 한 후에 Cu를 제거한 경우에는 그 구조를 잘 유지하고 있으나, Fig. 1(b)에서 보듯이 Cu를 제거하고 난 뒤에 PVC를 첨가하여 열처리는 한 경우에는 그 구조가 변화한 것을 확인할 수 있었다. 이는  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ 이 준 안전상태이기 때문에 내부에 Cu가 있을 경우 그 구조의 안정성이 유지되나 Cu를 제거하고 나면 열처리 과정에서 구조를 유지하지 못하는 것으로 보인다.

Fig. 2는 각각의 시료 A, B, C, D에 대하여 C-rate 변화에 따른 용량 변화를 0.5~1.95 V의 범위에서 사이클 수에 대한 용량(mAh/g)의 그래프로 나타내었다. XRD 분석에서 예상한 바와 같이 실험 방법과는 상관없이 Cu를 제거하기 전과 후로 나누어 비교해 볼 때, Cu를 제거하고 난 뒤에 PVC를 첨가하고 열처리를 한 경우 Fig. 2(b)에서 보이듯이 물질의 구조가 변화하였기 때문에 용량이 나오지 않는 것을 확인할 수 있었다. 반면에, Cu를 제거하기 전에 PVC를 첨가하여 열처리를 하고 나서 Cu를 제거한 시료 A와 B의 경우에는 Fig. 2(a)에서 보이듯이 그 구조를 유지하고 있어 용량이 나오는 것을 볼 수 있다.

이를 통하여 PVC를 첨가할 때에는 Cu를 제거하기 전 상태에서 첨가를 한 후에 열처리를 하고 Cu를 제거해야 한다는 결론을 얻을 수 있었으며, 시료 A와 B를 비교해 보았을 때, 시료 A가 조금 더 좋은 특성을 보이는 것으로 보아 PVC와  $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ 을 THF에 넣고 스테어링 및 건조 후 말랑말랑해진 상태의 것을 추가적인 처리 없이 열처리를 하는 것이 좋다는 결론을 내렸다.

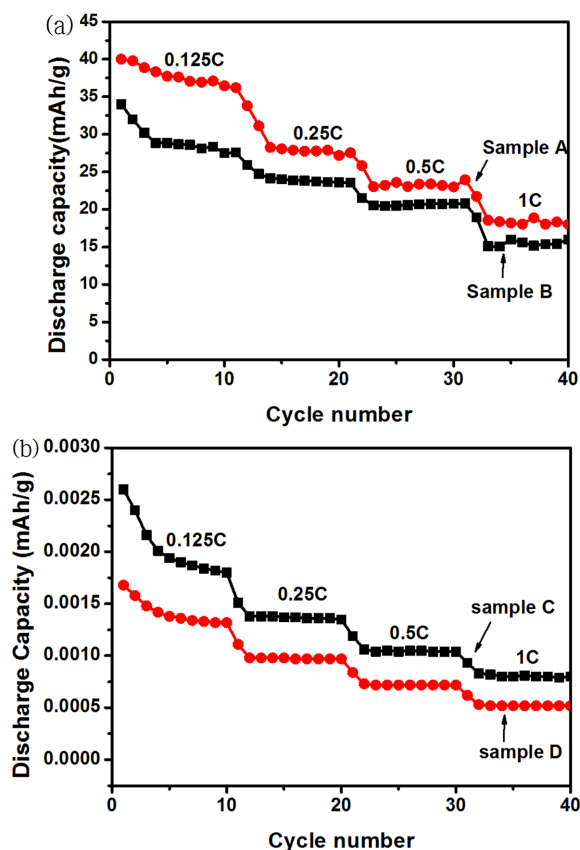


Fig. 2. Rate capabilities of carbon coated  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ ; (a) carbon coated before Cu leaching, (b) carbon coated after Cu leaching.

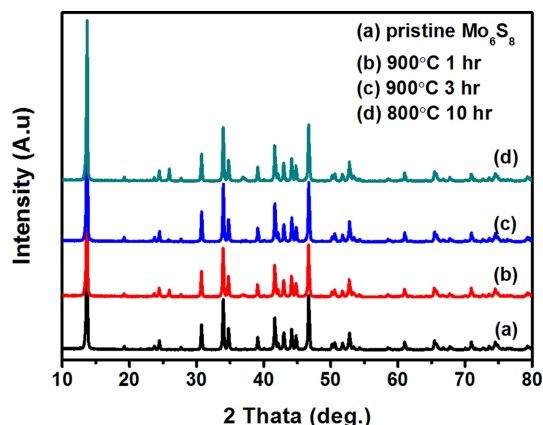


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of pristine  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  and carbon coated  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  at various heat treatment conditions.

### 3-2. $\text{Mo}_6\text{S}_8$ 의 열처리 조건에 따른 분석

Fig. 3은 실험 방법에 따른 분석의 결과를 토대로 Cu를 제거하기 전에 PVC를 첨가하여 열처리를 하고 난후에 Cu를 제거하는 방법을 사용하여 제작한 시료에 대해서 PVC를 탄화하는 열처리 조건에 따른 XRD 결과이다. 분석은  $4.0^\circ/\text{min}$ 의 주사속도로  $2\theta=10\sim 80^\circ$  범위에서 측정하였다. 일반적으로 PVC가 완전히 탄화되기 위해서는 약  $1,000^\circ\text{C}$ 에서 1시간 정도 열처리를 해야 한다[9]. 그러나 활물질을 제조하는 온도가  $850^\circ\text{C}$ 이기 때문에 추가적인 열처리를 할 때에 훨씬 더 높은 온도에서 열처리를 하게 되면 활물질의 구조가 크게 변화할 수 있기 때문에 그 근처의 온도인  $900^\circ\text{C}$ 와  $800^\circ\text{C}$ 의 온도에서 열처리를 진행하였다. 또한 열처리는  $900^\circ\text{C}$ 의 경우 각각 1시간과 3시간 동안 하였고,  $800^\circ\text{C}$ 의 경우  $1,000^\circ\text{C}$ 에 비해 매우 낮기 때문에 10시간 동안 열처리를 하였다. 결과를 보면 PVC 첨가 후 추가적인 열처리를 하여도 열처리 조건과는 상관없이 모든 시료가 구조를 잘 유지하고 있는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 4는 PVC 첨가 후 PVC를 탄화시키기 위한 열처리 조건을 달리한 시료를 가지고  $0.5\sim 1.95\text{ V}$ 의 범위에서 사이클 수에 대한 용량(mAh/g)의 그래프로 나타내었다. C-rate 변화는 0.125, 0.25, 0.5, 1 C-rate로 변화를 주면서 측정하였으며 마지막에 다시 0.125 C-rate로 하여 용량을 회복하는지 확인하였다. 신선한  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ 의 이론

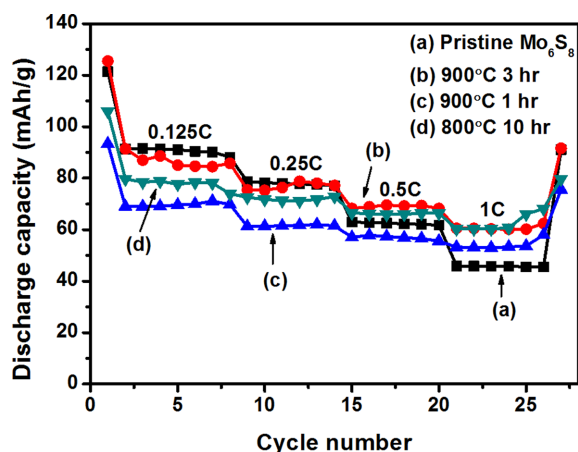


Fig. 4. Rate capabilities of pristine  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  and carbon coated  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  at various heat treatment conditions.

용량은  $128\text{ mAh/g}$ 이고 첫 사이클에서의 방전용량은 약  $115\text{ mAh/g}$ 이며 두 번째 사이클부터는 약  $80\text{ mAh/g}$ 의 용량을 보였다[10]. 결과를 보면 0.125 C-rate에서 용량이 신선한  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  ( $91\text{ mAh/g}$ ),  $900^\circ\text{C}$ 에서 3시간( $87\text{ mAh/g}$ ),  $900^\circ\text{C}$ 에서 1시간( $78\text{ mAh/g}$ ),  $800^\circ\text{C}$ 에서 10시간( $69\text{ mAh/g}$ )으로 모든 시료가 신선한  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ 에 비해 공통적으로 낮은 용량을 보였고 그 중에서  $900^\circ\text{C}$ 에서 3시간동안 열처리한 시료가 신선한  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ 과 유사한 용량을 보였다.

반면에, 1C-rate에서는 모든 시료가 신선한  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ 에 비해 높은 용량을 보였고 그중에서는  $900^\circ\text{C}$ 에서 3시간,  $900^\circ\text{C}$ 에서 1시간 동안 열처리를 한 시료가  $60\text{ mAh/g}$ 으로 가장 높은 용량을 보였다. 이는 신선한  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  ( $45\text{ mAh/g}$ )에 비해 약  $15\text{ mAh/g}$  정도 상승한 것이다. 1 C-rate에서 다시 0.125 C-rate로 측정을 하였을 때 용량 회복률을 살펴보면 신선한  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ 와  $900^\circ\text{C}$ 에서 3시간 열처리한 시료가 유사한 성능을 보였다. 따라서 PVC를 탄화하기 위한 열처리는  $900^\circ\text{C}$ 에서 3시간 가열하는 것이 최적의 조건이었다.

### 3-3. $\text{Mo}_6\text{S}_8$ 의 PVC 첨가량에 따른 분석

Fig. 5는 PVC의 첨가량을 달리한 시료에 대하여 XRD 분석을 시행한 그래프이며,  $4.0^\circ/\text{min}$ 의 주사속도로  $2\theta=10\sim 80^\circ$  범위에서 측정하였다. PVC의 첨가량은 PVC가 완전히 탄화되었다는 가정하에 남아있는 탄소를 기준으로 하여  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ 과의 몰비율을 가지고 wt%를 계산하였다. PVC의 첨가량과는 상관없이 모든 시료가 신선한  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ 과 동일한 피크를 보였으며 이는 기존의 구조에서 변형되거나 하지 않고 추가적인 열처리에도 잘 유지한다는 것을 보여준다.

Fig. 6은 PVC의 첨가량을 달리한 시료를 가지고  $0.5\sim 1.95\text{ V}$ 의 범위에서 사이클 수에 대한 용량(mAh/g)의 그래프로 나타내었다. C-rate 변화는 0.125, 0.25, 0.5, 1 C-rate에서 측정하였으며 마지막에 다시 0.125 C-rate로 하여 용량을 회복하는지 확인하였다.

0.125 C-rate에서 용량은 신선한  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ ,  $\text{Mo}_6\text{S}_8/\text{C}$  (2.81 wt%),  $\text{Mo}_6\text{S}_8/\text{C}$  (7.97 wt%),  $\text{Mo}_6\text{S}_8/\text{C}$  (14.76 wt%),  $\text{Mo}_6\text{S}_8/\text{C}$  (18.76 wt%)이 각각 91, 87, 81, 67, 64 mAh/g으로 모든 시료가 신선한  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ 에 비해 공통적으로 낮은 용량을 보였고 그 중에서  $\text{Mo}_6\text{S}_8/\text{C}$  (1:2, 2.81 wt%) 시료가 신선한  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ 과 유사한 용량을 보였다. 반면에, 1 C-rate에서는 모든 시료가 신선한  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ 에 비해 높은 용량을 보였고 그중에서는  $\text{Mo}_6\text{S}_8/\text{C}$  (2.81 wt%) 시료가  $60\text{ mAh/g}$ 으로 가장

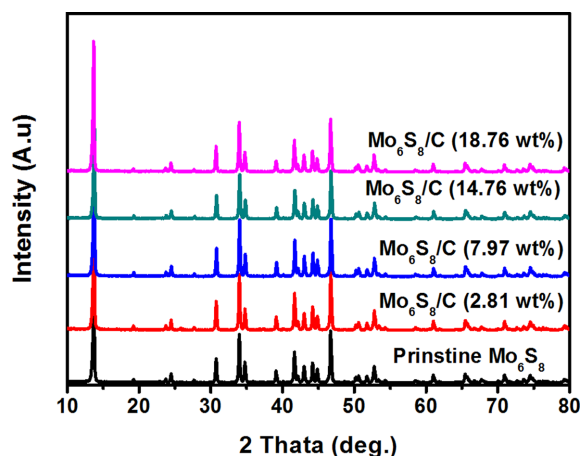


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of pristine  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  and carbon coated  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  with heat treatment at  $900^\circ\text{C}$  for 3hr and various carbon contents of 2.81, 7.97, 14.76, and 18.76 wt%.



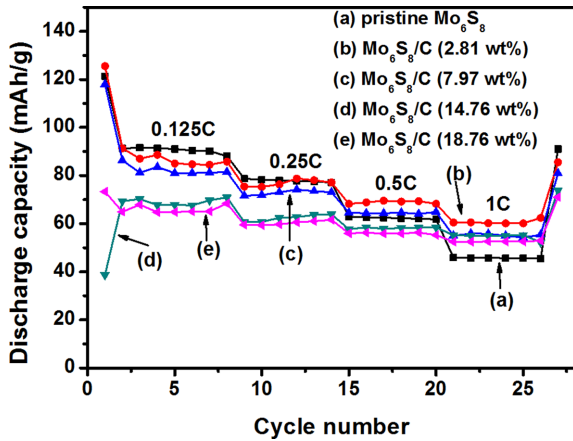


Fig. 6. Rate capabilities of pristine  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  and carbon coated  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  with various carbon contents of 2.81, 7.97, 14.76, and 18.76 wt%.

높은 용량은 보였다. 이는 신선한  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  (45 mAh/g)에 비해 약 15 mAh/g 정도 상승한 것이다. 1 C-rate에서 다시 0.125 C-rate로 측정을 하였을 때 용량 회복률을 살펴보면 신선한  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ 와 900 °C에서 3 시간 열처리한 시료가 유사한 성능을 보였다. 따라서 신선한  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  과 탄소의 비율이 1:2로 약 2.81 wt%의 탄소가 첨가된 시료의 성능이 가장 우수하였다.

### 3-4. $\text{Mo}_6\text{S}_8$ 의 SEM 분석

Fig. 7은 FE-SEM (Field Emission-Scanning Electron Microscopy, LEO-1530)을 이용하여 탄소가 첨가된 시료의 결정학적 형태를 관찰하였다. 출력특성 분석에서 가장 높은 성능을 보였던  $\text{Mo}_6\text{S}_8/\text{C}$  (2.81 wt%) 시료와 비교를 위하여 신선한  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ 을 분석하였다. 각각의 시료들은 모두  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  특유의 입자 형태를 잘 보여주고 있으며[11], 시료 입자들의 크기는 작게는 50 nm에서 200 nm 정도인 것을 확인 할 수 있었다. Fig. 7(b)와 Fig. 7(d)를 비교하였을 때, 탄

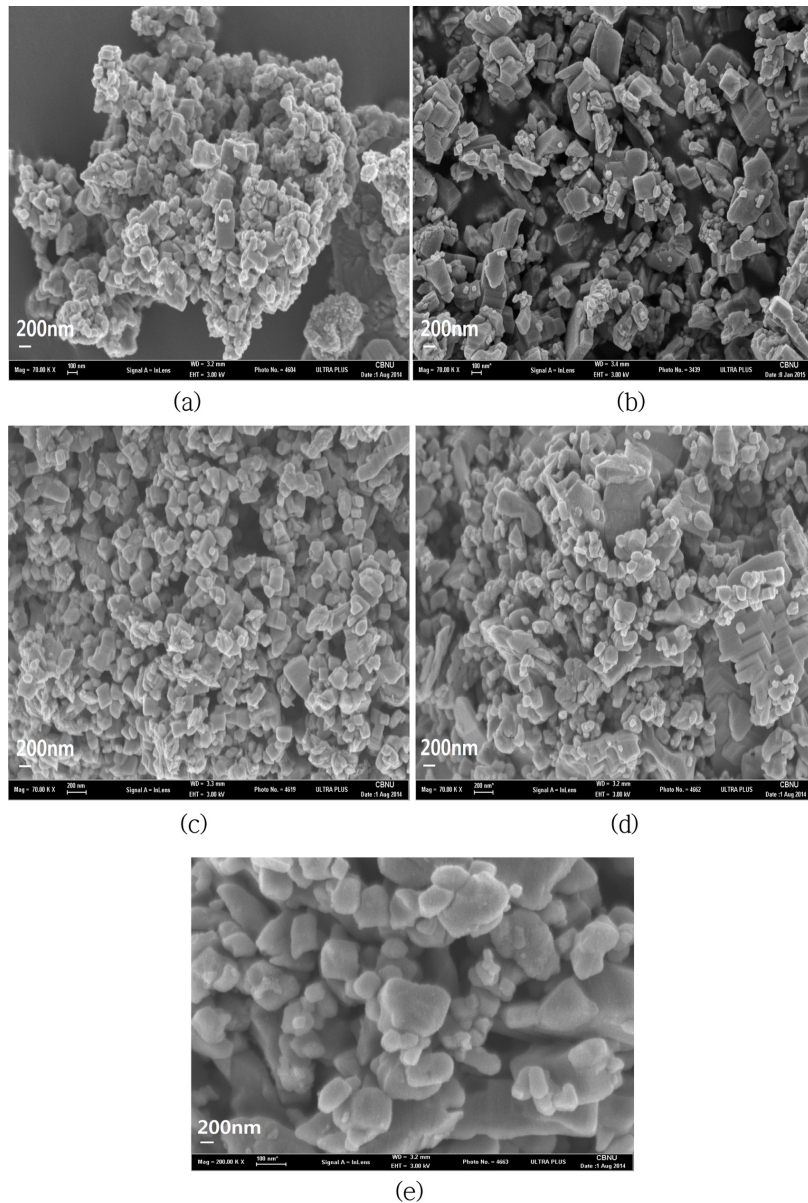


Fig. 7. SEM images of (a)  $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ , (b) pristine  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ , (c)  $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8/\text{C}$  (2.81 wt%), (d)  $\text{Mo}_6\text{S}_8/\text{C}$  (2.81 wt%) (X70,000), and (e)  $\text{Mo}_6\text{S}_8/\text{C}$  (2.81 wt%) (X200,000).

소를 첨가하게 되면 작은 크기의 입자들이 더 늘어나는 것을 확인할 수 있었다. 입자의 크기가 작아지게 되면 그만큼 이온이 이동하는 거리가 짧아지게 되고 이온전도도가 향상될 수 있음을 의미한다[12]. Fig. 7(d)를 더욱 확대한 것이 Fig. 7(e)인데, 신선한 Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>과는 달리 표면이 미끈하지 않고 탄소로 추정되는 아주 미세한 입자들이 달라붙어 있는 것을 볼 수 있다[11].

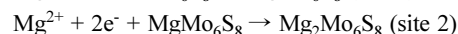
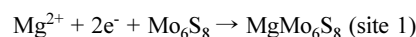
### 3-5. Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>의 전기화학적 특성

분체저항측정 장치(Powder Resistivity Meter, Han Tech. HPRM - M2)를 이용하여 Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>에 탄소를 첨가한 후에 전기전도도 테스트를 진행하였다. Fig. 8에서 보듯이 압력은 각각 26, 52, 77, 103, 129, 155, 181, 206, 232, 258 MPa에서의 분체저항을 측정한 후 이를 전기전도도로 환산하였다. 탄소피복을 하면 전기전도도가 오히려 감소한 것으로 나타났는데, 이는 기존의 신선한 Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> 자체의 전기전도도가 매우 좋은 편으로 오히려 탄소를 첨가함으로써 전기전도도가 감소하였다. 그러나 출력특성 분석 결과로 미루어 보았을 때 전기전도도가 아닌 다른 요소로 인하여 용량이 상승한 것으로 해석된다.

PVC 첨가에 따른 Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> 시료를 CV로 분석하였다. CV 곡선에 서 나타나는 피크는 마그네슘의 탈·삽입에 따라 발생하는 상전이를 나타낸다. Fig. 9를 보면 마그네슘 이온의 삽입에 따른 환원 피크가

0.9~1.0 V에서 나타나고, 마그네슘 이온의 탈리에 따른 산화 피크가 1.3 V 부근과 1.6~1.9 V의 넓은 영역에서 나타난다. 마그네슘 이온이 셰브럴상에 삽입과 탈리가 두 단계에 걸쳐 일어나므로 삽입에서도 1.1 V 부근에서 미세한 피크가 하나 더 관찰되어야 하지만 이는 주사속도에 따라서 관찰되지 않을 수도 있다[13-17]. 두 개의 시료를 비교하면 곡선의 형태에서는 크게 차이가 나지 않는다. 그러나 탄소재를 첨가한 시료의 경우 피크의 크기가 약간씩 감소하였으며 이는 MgMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>을 형성하는 구간으로, 다음에 나오는 충·방전 곡선에 탄소재를 첨가한 물질에서 마그네슘 이온이 삽입되는 구간의 평탄전위가 사라진 결과와 관계가 있다.

PVC 첨가에 따른 Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> 시료를 정전류법(Galvanostatic Method)으로 배터리성능시험기(Maccor Series 4000)를 이용하여 전기화학적 실험을 진행하였다. 전압범위는 0.3~1.9 V이며, 0.125, 0.25, 0.5, 1 C 등의 다양한 C-rate를 사용하였다. Fig. 10에서 보듯이 신선한 Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>의 경우에는 충·방전 시 2개의 구간에서 평탄전위를 보인다. 마그네슘 이온이 Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>의 두 개의 빈 공간에 삽입이 되며 반응식은 다음과 같다[18].



처음에는 사이트 1의 링 주변에 삽입이 되며, 사이트 2에 삽입될 때보다 낮은 위치에너지에 가진다. 마그네슘 이온이 사이트 1에 삽입이 되면 2개의 전자가 이동되며 MgMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>을 생성한다[1,19-20].

PVC를 첨가하여 탄화시킨 시료의 경우 하나의 평탄전위만을 보

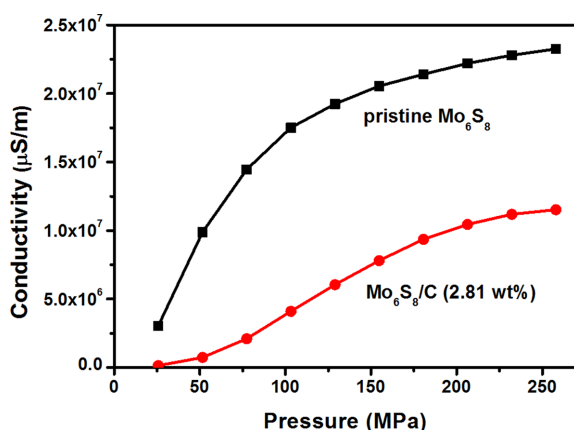


Fig. 8. Electric conductivities of pristine Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> and Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>/C (2.81 wt%).

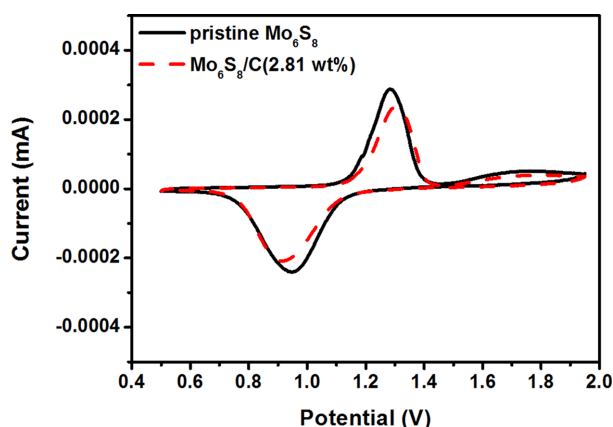


Fig. 9. Cyclic voltammetry curves of pristine Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> and Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>/C (2.81 wt%).

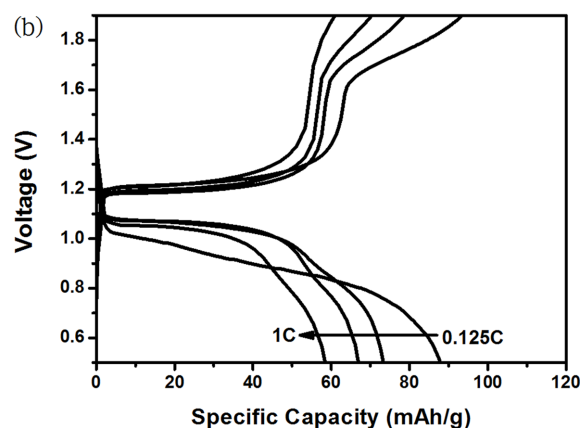
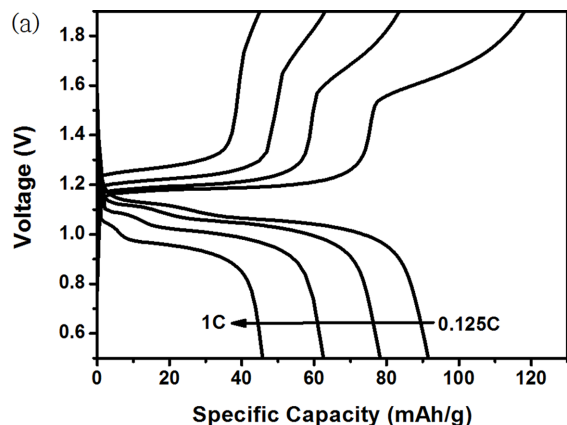


Fig. 10. Charge and discharge curves of (a) pristine Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> and (b) Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>/C (2.81 wt%).

이고 있다. 특히 0.125 C-rate에서는 평탄전위가 거의 없는 양상을 보여주고 있다. 그러나 C-rate가 점점 높아질수록 용량이 감소하는 폭이 줄어들었으며, 1 C-rate에서는 약 15 mAh/g 정도의 용량 상승을 보였다. 신선한  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ 에서 두 구간의 평탄전위를 보이는 것은  $\text{MgMo}_6\text{S}_8$ 을 형성하는 것과  $\text{Mg}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ 을 형성함에 따른 것인데, 탄소로 표면이 코팅됨에 따라 두 개의 사이트 중 하나를 막은 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 충·방전을 반복하여도 구조적으로 안정성을 유지하기 위하여 표면에 PVC를 원료로 한 탄소 피복을 하여 마그네슘이 구조 내로 삽입 및 탈리하는 과정에서 안정성을 확보하고자 하였고, 고용량 및 급속 방전용 마그네슘 전지를 개발하기 위해서는 양극활물질의 전기전도성 및 이온전도성이 중요하므로 이를 개선하고자 하였다. PVC의 경우 열을 가하면 탄소로 변화하므로 활물질을 합성한 후에 PVC를 첨가하여 추가적인 열처리를 하였으며, PVC를 첨가하는 시기와 PVC의 열처리에 적당한 조건 그리고 적절한 양을 알아내기 위하여 실험을 진행한 결과 내린 결론은 다음과 같았다.

XRD 분석과 출력 특성 분석 결과 PVC를 첨가하는 시기는 활물질을 열처리하고 나면  $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ 의 형태가 되는데, 이때 PVC와 활물질을 THF에 녹인 후 건조하여 말랑말랑해진 상태의 시료를 PVC의 탄화를 위하여 추가적인 열처리하고 Cu를 제거하여 최종적인 활물질을 얻는 것이 가장 좋은 성능을 보였다.

PVC를 탄화하기 위한 열처리 조건을 알아보기 위하여 900 °C에서 3시간, 900 °C에서 1시간, 800 °C에서 10시간 동안 열처리를 하였으며, 900 °C에서 3시간 동안 열처리한 시료가 0.125 C-rate에서 87 mAh/g으로 가장 좋은 성능을 보였다.

PVC의 첨가량과 탄화된 후의 탄소량이 정확히 일치하지는 않았는데,  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ 과 탄소의 몰 비율을 각각 1:2, 1:6, 1:12, 1:16로 혼합할 경우에 탄화된 후의 탄소량은 2.81, 7.97, 14.76, 18.76 wt%를 보여주었다. 그중에서  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ 과 탄소의 비율이 1:2로 2.81 wt%의 탄소가 첨가된 시료가 가장 우수한 성능을 나타내었다.

충·방전 곡선에서 두 구간에 걸쳐서 나타나는 평탄전위중에서 하나가 사라지는 양상을 보였다. 이는 용량상승의 원인이 전기전도도 개선이 아닌 입자 크기 감소에 의한 이온확산 거리의 감소 및 탄소 코팅으로 인한 구조적인 안정성의 향상으로 인한 것이라 판단되었다.

#### References

- Aurbach, D., Lu, Z., Schechter, A., Gofer, Y., Gizbar, H., Turgeman, R., Cohen, Y., Moshkovich, M. and Levi, E., "Prototype Systems for Rechargeable Magnesium Batteries," *Nature*, **407**(6805), 724-727(2000).
- Chusid, O., Gofer, Y., Gizbar, H., Vestfrid, Y., Levi, E., Aurbach, D. and Riech, I., "Solid-state Rechargeable Magnesium Batteries," *Adv. Mater.*, **15**(7-8), 627-629(2003).
- Cabello, M., Medina, A., Alcántara, M., Nacimiento, F., Pérez-Vicente, C. and Tirado, J. L., "A Theoretical and Experimental Study of Hexagonal Molybdenum Trioxide as Dual-ion Electrode for Rechargeable Magnesium Battery," *J. Alloys Compd.*, **831**, 154795(2020).
- Attias, R., Salama, M., Hirsch, B., Gofer, Y. and Aurbach, D., "Solvent Effects on the Reversible Intercalation of Magnesium-Ions into  $\text{V}_2\text{O}_5$  Electrodes," *ChemElectroChem*, **5**(22), 3514-3524(2018).
- Kumagai, N., Komaba, S., Sakai, H. and Kumagai, N., "Preparation of Todorokite-type Manganese-based Oxide and its Application as Lithium and Magnesium Rechargeable Battery Cathode," *J. Power Sources*, **97-98**, 515-517(2001).
- Lee, H. Y., Baek, J. K., Jang, S. W., Lee, S. M., Hong, S. T., Lee, K. Y. and Kim, M. H., "Characteristics of Carbon-coated Graphite Prepared from Mixture of Graphite and Polyvinylchloride as Anode Materials for Lithium Ion Batteries," *J. Power Sources*, **101**(2), 206-212(2001).
- Nozaki, H., Nagaoka, K., Hoshi, K., Ohta, N. and Inagaki, M., "Carbon-coated Graphite for Anode of Lithium Ion Rechargeable Batteries: Carbon Coating Conditions and Precursors," *J. Power Sources*, **194**(1), 486-493(2009).
- Kurihara, H., Yajima, T. and Suzuki, S., "Preparation of Cathode Active Material for Rechargeable Magnesium Battery by Atmospheric Pressure Microwave Discharge Using Carbon Felt Pieces," *Chem. Lett.*, **37**, 376-377(2008).
- Inagaki, M., "Carbon Coating for Enhancing the Functionalities of Materials," *Carbon*, **50**(9), 3247-3266(2012).
- Saha, P., Datta, M. K. and Kumta, P. N., "A Convenient Approach to  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  Chevrel Phase Cathode for Rechargeable Magnesium Battery," *J. Electrochem. Soc.*, **161**(4), A593-A598(2014).
- Ryu, A., Park, M. S., Cho, W. S., Kim, J. S. and Kim, Y. J., "Size-controlled Chevrel  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  as Cathode Material for Mg Rechargeable Battery," *Bull. Korean Chem. Soc.*, **34**(10), 3033-3038(2013).
- Levi, E., Gofer, Y. and Aurbach, D., "On the Way to Rechargeable Mg Batteries : the Challenge of New Cathode Materials," *Chem. Mater.*, **22**, 860-868(2010).
- Lancry, E., Levi, E., Mitelman, A., Malovany, S. and Aurbach, D., "Molten Salt Synthesis (MSS) of  $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ -New Way for Large-scale Production of Chevrel Phases," *J. Solid State Chem.*, **179**(6), 1879-1882(2006).
- Levi, M. D., Lancry, E., Levi, E., Gizbar, H., Gofer, Y. and Aurbach, D., "The Effect of the Anionic Framework of  $\text{Mo}_6\text{X}_8$  Chevrel Phase ( $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ ) on the Thermodynamics and the Kinetics of the Electrochemical Insertion of  $\text{Mg}^{2+}$  Ions," *Solid State Ion.*, **176**(19-22), 1695-1699(2005).
- Levi, M. D. and Aurbach, D., "A Comparison Between Intercalation of Li and Mg Ions into the Model Chevrel Phase Compound ( $\text{M}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ ): Impedance Spectroscopic Studies," *J. Power Sources*, **146**(1-2), 349-354(2005).
- Suresh, G. S., Levi, M. D. and Aurbach, D., "Effect of Chalcogen Substitution in Mixed  $\text{Mo}_6\text{S}_8\text{-nSe}_n$  ( $n = 0, 1, 2$ ) Chevrel Phases on the Thermodynamics and Kinetics of Reversible Mg Ions Insertion," *Electrochim. Acta*, **53**(11), 3889-3896(2008).
- Gershinsky, G., Haik, O., Salitra, G., Grinblat, J., Levi, E., Nessim, G. D., Zinigrad, E. and Aurbach, D., "Ultra Fast Elemental Synthesis of High Yield Copper Chevrel Phase with High Electrochemical Performance," *J. Solid State Chem.*, **188**, 50-58(2012).
- Lancry, E., Levi, E., Gofer, Y., Levi, M., Salitra, G. and Aurbach, D., "Leaching Chemistry and the Performance of the  $\text{Mo}_6\text{S}_8$

- Cathodes in Rechargeable Mg Batteries,” *Chem. Mater.*, **16**, 2832-2838(2004).
19. Levi, E., Gershinsky, G., Aurbach, D., Isnard, O. and Ceder, G., “New Insight on the Unusually High Ionic Mobility in Chevrel Phases,” *Chem. Mater.*, **21**, 1390-1399(2009).
20. Saha, P., Datta, M. K., Velikokhatnyi, O. I., Manivannan, A., Alman, D. and Kumta, P. N., “Rechargeable Magnesium Battery: Current Status and Key Challenges for the Future,” *Prog. Mater. Sci.*, **66**, 1-86(2014).

#### Authors

**Si-Cheol Hyun:** MS student, Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, Chungbuk 28644, Korea; hsc8381@naver.com

**Byung-Won Cho:** Doctor, Energy Storage Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 02792, Korea; bwcho@kist.re.kr

**Byung-Ki Na:** Professor, Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, Chungbuk 28644, Korea; nabk@chungbuk.ac.kr