

리튬 이온 배터리 음극의 고용속 성능 향상: MoSe₂ 나노 시트 코팅된 흑연 복합체의 최적 합성 조건에 대한 연구

박승운^{1,2} · 이영아² · 장규연² · 신혜영^{1*} · 윤하나^{2*}

¹충남대학교 에너지과학기술대학원

²한국에너지기술연구원 에너지저장연구단

(2024년 10월 7일 접수 : 2024년 10월 8일 채택)

Enhancing High-Rate Performance in Lithium-Ion Battery Anodes: A Study on Optimal Synthesis Conditions of MoSe₂ Nanosheets-Decorated Graphite Composites

Seungun Park¹, Yeong A. Lee², Kyu Yeon Jang², Hyeyoung Shin^{1*}, and Hana Yoon^{2*}

¹Graduate School of Energy Science and Technology, Chungnam National University, Daejeon 34134, Republic of Korea

²Energy Storage Research Department, Korea Institute of Energy Research (KIER), Daejeon 34129, Republic of Korea

(Received October 7, 2024 : Accepted October 8, 2024)

초 록

리튬 이온 배터리의 수요 증가로 인해 고용량과 고용속 성능을 동시에 갖춘 전극 소재 개발이 필수적이다. 현재 일반적으로 사용되는 흑연 음극 소재는 낮은 이론 용량과 고속 충/방전 시 성능 저하의 문제가 있다. 이러한 한계를 극복하기 위해 수열합성 방법을 통해 MoSe₂ 나노시트를 흑연 표면에 코팅하는 최적 합성 조건을 찾고 흑연의 전기화학적 성능을 향상시키고자 하였다. 본 연구에서 개발한 MoSe₂@Graphite 복합체 음극은 35 mA g⁻¹의 낮은 전류 밀도 조건에서 약 558 mAh g⁻¹의 높은 용량 값을 보이며, pristine graphite (~376 mAh g⁻¹) 대비 약 48% 향상된 우수한 용량을 보였다. 이에 더하여, MoSe₂@Graphite 복합체 음극은 1600 mA g⁻¹의 높은 전류밀도 조건에서 100 회 사이클 테스트 후에도 약 439 mAh g⁻¹의 높은 용량 값을 보였는데, 이는 pristine graphite (~221 mAh g⁻¹)의 용량 값 대비 약 2 배 향상된 우수한 성능이다. 따라서, 우리가 개발한 MoSe₂@Graphite 복합체는 고용량·고용속의 차세대 advanced LIB 용 유망한 음극 소재로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

Abstract : The rising demand for lithium-ion batteries has emphasized the critical need for electrode materials that combine both high capacity and superior high-rate performance. While graphite anodes, widely utilized today, offer structural stability and excellent electrical conductivity, they are hindered by low theoretical capacity and performance degradation during rapid charge/discharge cycles. To overcome these limitations, this study focuses on enhancing the electrochemical properties of graphite by optimizing the synthesis conditions for decorating MoSe₂ nanosheets onto the natural graphite (NG) surface via hydrothermal synthesis. The

*E-mail: shinhy@cnu.ac.kr (H. Shin),
hanayoon@kier.re.kr (H. Yoon)

MoSe₂@NG composite anode developed in this study demonstrated a high capacity of approximately 558 mAh g⁻¹ at a low current density of 35 mA g⁻¹, showing a remarkable 48% increase over pristine NG (~376 mAh g⁻¹). Additionally, even after 100 cycles at a high current density of 1600 mA g⁻¹, the MoSe₂@NG composite anode maintained a capacity of around 439 mAh g⁻¹, nearly double that of pristine NG (~221 mAh g⁻¹ after 100 cycles). These findings highlight the potential of the MoSe₂@NG composite as a promising next-generation anode material for advanced lithium-ion batteries, delivering both high capacity and excellent high-rate performance.

Keywords : MoSe₂, Natural graphite, Hydrothermal, Surface modification, Lithium-ion batteries

1. 서 론

리튬 이온 배터리(Lithium-ion batteries, LIB)의 수요가 급증하면서, 고용량 및 고용속 성능을 동시에 갖춘 전극 소재의 개발이 필수적이다.^{1,2)} 흑연은 높은 전기 전도성, 안정된 구조, 저렴한 비용 및 높은 가역용량, 낮은 전기화학 반응 전위(~0.2 V vs. Li/Li⁺) 등의 특성을 가지고 있어 상용화된 LIB의 음극 재료로 널리 사용되고 있다.³⁾ 그러나 흑연의 이론적 용량이 372 mAh g⁻¹으로 비교적 낮고, 고속 충/방전 시 흑연 표면에 리튬 금속이 석출되어 전기화학적 성능 저하가 발생하는 문제가 존재한다.^{4,5)} 이러한 한계를 극복하기 위해 다양한 방법이 제안되었으며, 그 중 하나로 흑연의 표면을 코팅하는 접근법이 주목받고 있다.^{6,7)}

흑연 음극의 성능을 개선하기 위한 방법으로는 나노 구조화, 합금화, 그리고 표면 코팅 등이 있다. 이중 표면 코팅은 합성 방법이 용이하고, 흑연의 기본 구조를 유지하면서 리튬 이온 삽입/탈리 과정에서 표면의 결함을 제거하여 리튬 이온의 이동을 보완할 수 있으며,⁸⁻¹¹⁾ 안정적인 SEI layer를 형성할 수 있다.¹²⁾ 또한, 나노 구조화나 합금화 반응 등과 같은 다른 방법들과 비교했을 때, 흑연의 본래 특성을 유지하면서도 높은 성능을 구현할 수 있는 이점이 있다.

최근 전이 금속 칼코게나이드(transition metal dichalcogenides, TMDs) 계열의 물질이 탄소 소재의 표면 코팅 재료로서 주목받고 있다. 이러한 관심의 일환으로, L. N. Long 등은 MoS₂와 graphene의 비교적 짧은 반응 시간을 분석하여 이들의 합성 메커니즘을 보고한 바 있다.¹³⁾ 이처럼 탄소와 전이 금속 간의 합성 메커니즘에 대한 연구는 TMD 물질이 층상 구조를 통해 리튬 이온의 삽입과 탈리를 용이하게 하여 탄소와의 우수한 계면 상호작용을 통해 전기화학적 성능을 개선할 가능성을 제시하고 있다.^{14,15)} 특히, 전이 금속 계열 중 MoSe₂는 Se-Mo-Se 샌드위치 구조를 가진 층상 결정 단위로 구성되어 있으며, 층간 거리는 graphene (0.35 nm), MoS₂ (0.62 nm) 보다 큰 최대 0.65 nm까지 도달할 수 있어 더 나은 전기화학적 특성을 유도할 수 있다. 또한 MoS₂에 비하여 더 좁은

에너지 밴드(~1.4 eV)를 나타내어 전극 재료로 활용할 경우 전자 전이의 에너지 소비를 줄일 수 있어 속도 성능을 향상시킬 수 있다. Se($1 \times 10^{-5} \text{ S m}^{-1}$)의 electronic kinetics는 S($5 \times 10^{-28} \text{ S m}^{-1}$)보다 훨씬 높으며, Mo 이온은 금속 성질 형성에 중요한 역할을 한다. 이를 바탕으로 MoSe₂는 전기화학적 응용분야에서 가장 중요한 metallic한 장점을 가지게 되며, MoSe₂와 graphite와의 복합체 형성을 통하여 전기화학적 안정성과 구조적 안정성을 크게 향상시킬 수 있어, 고속 충방전 조건에서도 우수한 성능을 구현할 수 있다.¹⁶⁻¹⁸⁾ 이러한 특성을 바탕으로 본 연구에서는 MoSe₂를 natural graphite (NG) 표면에 코팅하여 리튬 이온 배터리 음극재의 성능을 향상시키고자 하였다.

본 연구는 수열 합성법을 이용하여 흑연 표면에 MoSe₂ 나노시트를 코팅하여 고용속 성능을 개선하기 위한 최적의 합성 조건을 탐구하였다. 다양한 반응 시간에 따른 MoSe₂@NG 복합체의 물리적 특성과 전기화학적 성능을 분석하여, 우수한 고용속 특성을 보이는 최적의 음극 소재 합성 조건을 규명하고자 하였다.

2. 실험

2.1 MoSe₂@Natural Graphite (NG) 복합체 제조

수열 반응 공정을 통해 natural graphite (NG) 표면에 MoSe₂ 나노시트 합성을 위한 Mo precursor로는 ammonium molybdate powder ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O, Sigma-Aldrich)를 사용하였고, Se precursor로는 selenourea (NH₂CSeNH₂, Sigma-Aldrich)를 각각 사용하였다. MoSe₂@Graphite를 합성하기 위해 NG powder 1.54 g을 50 mL vial (A)에 3차 증류수 25 mL와 혼합한 후, 30 분간 sonication을 진행하였다. Selenourea powder 0.22 g와 ammonium molybdate powder 0.16 g을 다른 50 mL vial (B)에 넣고 3차 증류수 25 mL와 혼합하여 30 분간 sonication을 진행하였다. 이후 A와 B에 있는 혼합물을 70 mL vial의 Teflon-lined 용기에 넣은 후 오븐에서 220 °C에서 hydrothermal을 진행하며 각 시간은 4, 8, 16, 24, 30 시간으로 설정하였다. 이때, Mo와 Se는 1:2의 몰

비율로 존재하며, NG와 MoSe_2 는 8:2의 질량비로 존재한다. 반응이 끝나면 상온까지 냉각한 후, 원심분리를 진행하여 증류수와 에탄올로 각각 3 회씩 세척한 다음 오븐에서 80 °C에서 12 시간 동안 건조하였다. 건조된 혼합물을 furnace tube에서 분당 5 °C씩 온도를 올려 250 °C에서 1 시간 동안 열처리를 진행하여 반응하지 않고 남은 Se를 제거하였다.

2.2 NG와 MoSe_2 @NG 복합체의 소재 물성 분석 및 전기화학적 성능 평가

NG와 MoSe_2 @NG 복합체의 소재 물성 분석을 위해 X-ray diffraction (Rigaku SmartLab High Resolution, Tokyo, Japan)의 $\text{Cu-K}\alpha$ radiation ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$)를 사용하였다. 또한 scanning electron microscopy (SEM, Regulus 8220, Hitachi), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS)를 사용하였다. 각 복합체의 MoSe_2 의 함량을 알기 위해 Thermogravimetric analysis (TGA, TG209 F1 Libra)를 air atmosphere 하에서 30 °C에서 600 °C까지 분당 10 °C씩 승온하여 사용하였다. 전기화학적 평가를 위해 electrochemical impedance spectroscopy (EIS, Biologic, VSP)는 10 mV의 AC 진폭에서 200 kHz에서 50 mHz의 주파수 범위로 측정하였으며 galvanostatic charge-discharge (Biologic, BCS)는 배터리 테스트 시스템을 사용하였다.

MoSe_2 @NG 복합체는 CR2032 코인 타입의 half-cell로 제작하여 전기화학적 특성을 평가하였다. 전극 슬러리는 활물질과, 도전재(SuperP), 바인더(PVDF)를 질량비 8:1:1 비율로 혼합하며 N-methyl-1-2pyrrolidone (NMP) 용매에 분산시켰다. 여기에서 PVDF 바인더는

NMP 용매에 미리 녹여 사용하였으며, NMP 용매를 사용하여 전극 캐스팅하기에 용이한 슬러리 점도로 조절하였다. 이후 구리 집전체(10 μm 두께)에 전극 슬러리를 코팅한 후 진공 오븐에서 120 °C에서 12 시간 동안 건조하였다. 음극의 로딩 밀도는 약 2 mg cm^{-2} 로 제작하였다. 상대 전극(counter electrode)으로는 리튬 금속(Li metal, 200 μm 두께)을 사용하였으며, 분리막으로는 polypropylene membrane을 사용하였다. 전해질은 ethylene carbonate (EC), ethylene methyl carbonate (EMC) 및 diethyl carbonate (DEC)를 3:4:3 (v/v/v)의 비율로 섞은 용매에 1 M LiPF_6 를 녹이고, 여기에 1% vinylene carbonate (VC)를 첨가하여 사용하였다. 제작한 셀은 0.01–2.5 V 내의 전압 범위 내에서 충/방전을 진행하여 전기화학적 성능 평가를 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 MoSe_2 @NG 복합체의 합성 시간에 따른 XRD 패턴을 보여준다. Fig. 1(a)에서 볼 수 있듯이, 모든 복합체에서 NG의 (002) 피크가 확인된다. 또한, Fig. 1(b)는 Fig. 1(a)의 XRD data의 일부 구간($2\theta = 10\text{--}18^\circ$)을 확대하여 보여주는 그래프이며, Fig. 1(b)에서 보는 바와 같이, 4 시간 이하의 수열 반응 조건에서 합성한 샘플의 경우에는 MoSe_2 와 관련된 피크가 관찰되지 않았으나, 8 시간 이상의 수열 반응 조건에서 합성한 샘플의 경우에는 $2\theta = 13.72^\circ$ 에서 MoSe_2 의 (002) 회절에 해당하는 특징적인 피크가 잘 나타나는 것을 관찰할 수 있었다.¹⁹⁾ 복합체의 MoSe_2 피크는 JCPDS No. 29-0914 (2H- MoSe_2)의 피크 위치와 잘

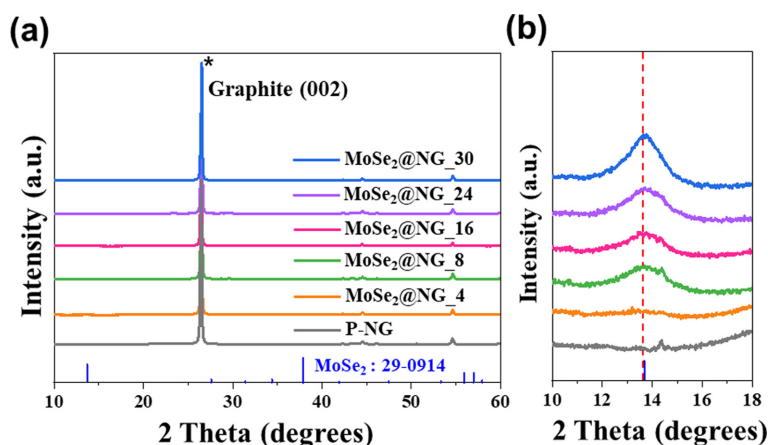


Fig. 1. XRD patterns of Pristine-NG (P-NG) and MoSe_2 @NG synthesized at varying reaction times of 4, 8, 16, 24, and 30 hours: (a) full range and (b) magnified view of the 10–18 degree region.

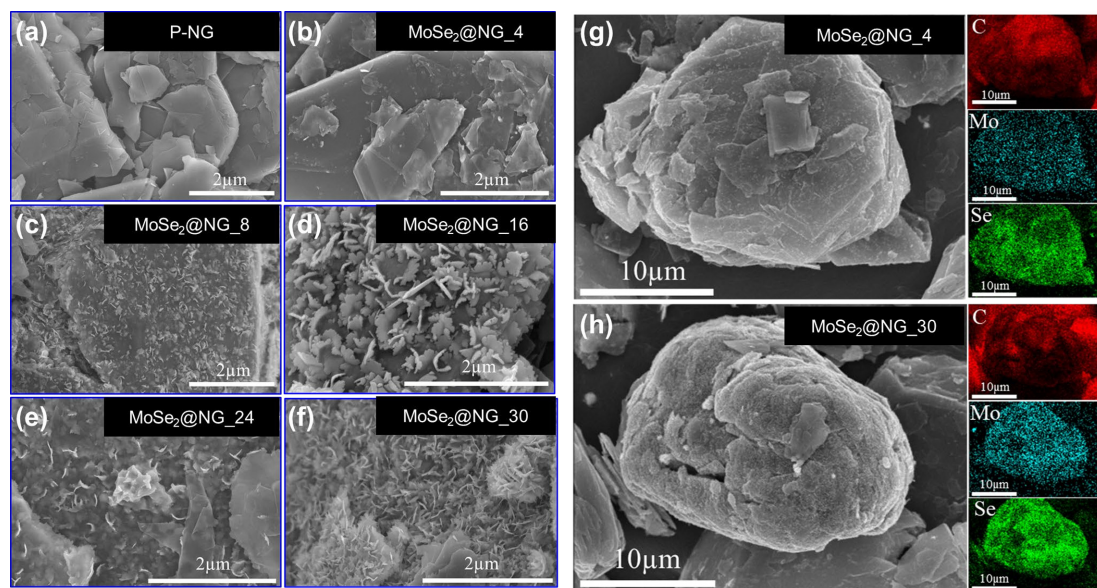


Fig. 2. SEM images of P-NG and MoSe₂ nanosheets-decorated NG composites synthesized at various reaction times: (a) P-NG, (b) 4 hours, (c) 8 hours, (d) 16 hours, (e) 24 hours, and (f) 30 hours. SEM and SEM-EDS mapping images show the elemental distribution of Mo, Se and C in the composites at different reaction times: (g) 4 hours and (h) 30 hours.

일치하는 것을 확인할 수 있었으며, 이를 통해 MoSe₂가 성공적으로 합성되었음을 알 수 있었다. 또한, Pristine NG (P-NG)의 XRD 데이터와 비교했을 때, MoSe₂@NG 합성 반응 시간이 증가함에 따라 MoSe₂ 피크 강도가 증가하는 것을 관찰할 수 있었는데 이는 NG 표면의 더 많은 수의 MoSe₂ 나노시트가 형성됨을 보여주는 동시에 MoSe₂ 나노시트의 결정성이 향상되었음을 보여준다. 반면, 4 시간의 반응에서는 MoSe₂의 비율이 적어 XRD에서 피크가 나타나지 않았으나, 이는 SEM 분석에서 확인할 수 있었다.

Fig. 2는 MoSe₂@NG의 반응 시간에 따른 표면 형상을 분석한 SEM 이미지이다. Fig. 2(a)는 P-NG의 SEM 이미지를 보여주며, 표면이 깨끗한 것을 확인할 수 있다. 반면에, 4 시간 동안의 수열 반응 이후에는 NG 표면에 대략 100 nm이하 크기의 작고 밝은 나노 입자들이 형성되어 있는 것을 확인할 수 있었다. Fig. 2(c-f)는 수열 반응 시간을 8 시간, 16 시간, 24 시간, 30 시간으로 각각 증가시켜 합성한 경우에 NG 표면에 형성된 MoSe₂ 나노시트의 형태를 보여주며, 반응 시간이 길어질수록 MoSe₂가 점차 나노시트의 형태를 보이며, 이와 함께 합성된 나노시트의 양도 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이는 XRD에서 MoSe₂의 피크 intensity가 증가하는 것과 일치한다. Fig. 2(e,f)에서와 같이 반응 시간이 24 시간을 넘을 경우 NG의 표면에 MoSe₂ 나노시트가 형성될 뿐만 아니라, MoSe₂ 나노

시트들이 뭉쳐진 형태도 존재하는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 Fig. 3(a,b)의 SEM 이미지에서도 확인할 수 있으며, MoSe₂@NG 복합체의 형성과 동시에 NG와 복합체를 형성하지 못한 MoSe₂ 나노시트가 뭉쳐진 형태로도 합성되는 것을 보여준다. 이를 통해 NG 표면에 MoSe₂ 나노시트를 코팅하기 위한 최적의 반응 시간이 16 시간임을 알 수 있다. Fig. 2(g,h)는 4 시간과 30 시간 반응 후의 SEM-EDS 분석 결과를 각각 보여주며 NG 표면에 Mo와 Se 원소가 균일하게 분포하고 있음을 보여준다.

Fig. 3(a)는 MoSe₂@NG 복합체를 24 시간 동안 반응시킨 SEM 이미지이며, Fig. 3(b)는 30 시간 반응시킨 이미지를 각각 보여준다. Fig. 3에서 보는 바와 같이, 수열 반응 시간이 길어질수록 MoSe₂ 나노시트끼리 뭉쳐진 구조가 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

제조한 MoSe₂@NG 복합체 각각의 합성 조건에 따라 최종적으로 합성된 MoSe₂의 함량을 확인하기 위해 TGA 분석을 수행하였다. Fig. 4(a)의 TGA 곡선에서 볼 수 있듯이, 270–450 °C의 온도에서 MoSe₂@NG 복합체의 무게가 감소하는 반면, NG의 무게는 변함 없이 유지되는 것을 확인할 수 있다. 이는 해당 온도 구간에서 MoSe₂는 MoO₃ + SeO₂로 열분해 되는 반면에, NG는 안정적으로 잔존한다는 것을 의미한다.^{20,21)} MoSe₂@NG_4, 8, 16, 24, 30 복합체 각각의 TGA 그래프에서 MoSe₂의 무게 감소율

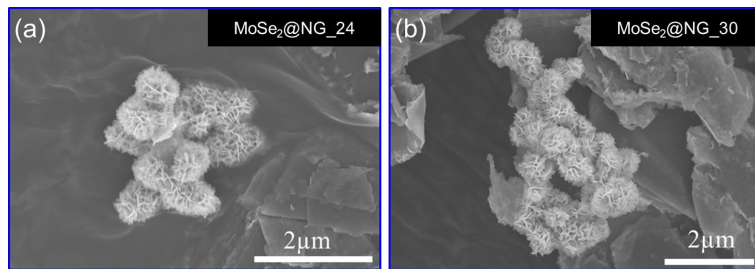


Fig. 3. SEM images of $\text{MoSe}_2@\text{NG}$ composites synthesized at different reaction times, showing the clustered formation of pristine- MoSe_2 (P- MoSe_2) nanosheets: (a) 24 hours and (b) 30 hours.

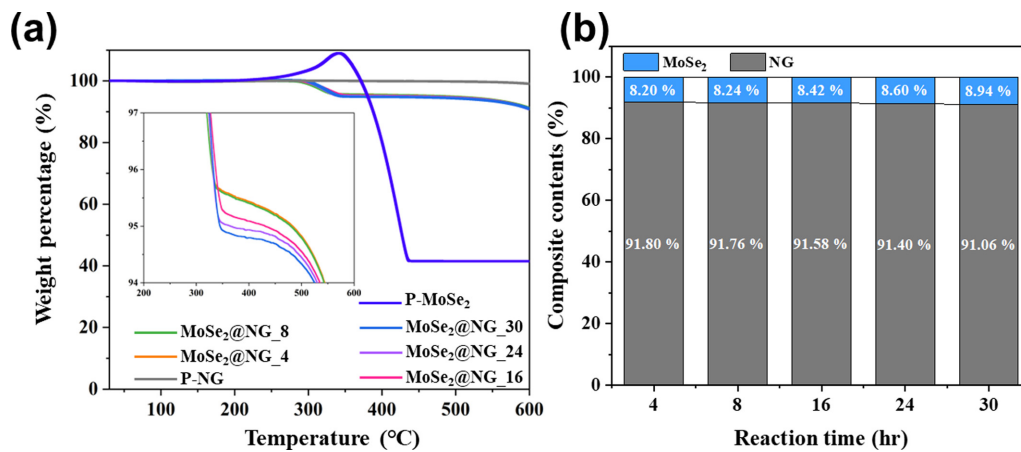


Fig. 4. (a) TGA curves of $\text{MoSe}_2@\text{NG}$ composites synthesized at various reaction times with a heating rate of $10^\circ\text{C min}^{-1}$ in air, and (b) the corresponding MoSe_2 and NG content in each composite.

(4.80%, 4.82%, 4.93%, 5.04%, 5.23%)을 통해 MoSe_2 의 함량을 계산할 수 있다. 복합체에서 MoSe_2 의 함량은 450°C 까지 감소한 Pristine- MoSe_2 의 무게 (58.53%)와 450°C 까지 감소한 복합체의 무게 감소율을 비율로 계산한 값이다.²²⁾ 결국, MoSe_2 의 함량은 각각 8.20%, 8.24%, 8.42%, 8.60%, 8.94%인 것을 알 수 있다. Fig. 4(b) 또한, 반응 시간이 증가함에 따라 MoSe_2 의 함량이 증가함을 확인할 수 있으며, 이는 XRD 및 SEM 분석 결과와 일치한다.

LIB 음극 활물질로서 $\text{MoSe}_2@\text{NG}$ 복합체의 전기화학적 성능을 평가하기 위해 충/방전 테스트를 수행하였다. Fig. 5(a)는 35 mA g^{-1} 전류 밀도 조건 하에서 첫 번째 사이클에서의 흑연과 반응 시간에 따른 $\text{MoSe}_2@\text{NG}$ 복합체의 충/방전 그래프를 나타낸다. P-NG와 $\text{MoSe}_2@\text{NG}_{4, 8, 16, 24, 30\text{ hr}}$ 복합체의 용량은 각각 376.1, 507.0, 508.0, 557.5, 528.0, 그리고 539.7 mAh g^{-1} 으로 나타났으며, 16 시간 반응 시 가장 높은 용량을 기록하였다. NG 표면 위에 MoSe_2 나노시

트가 합성된 $\text{MoSe}_2@\text{NG}$ 복합체는 P-NG의 용량 (376.1 mAh g^{-1}) 보다 훨씬 향상된 용량을 보여주었다. $\text{MoSe}_2@\text{NG}$ 복합체의 이론 용량은 약 375 mAh g^{-1} 로 계산되었는데, 흥미롭게도 $\text{MoSe}_2@\text{NG}_{4, 8, 16, 24, 30\text{ hr}}$ 복합체의 가역 용량은 계산된 이론 용량 값 보다 훨씬 더 높은 용량을 기록하였다. 여기에서 복합체 각각의 이론용량은 흑연과 MoSe_2 각각의 이론용량 값에 TGA 측정을 통해 얻은 흑연과 MoSe_2 의 함량 비율을 각각 곱한 후 얻어진 두 값을 더하여 계산한 수치이다. $\text{MoSe}_2@\text{NG}$ 복합체의 가역 용량이 이론 용량 보다 높은 이유는 MoSe_2 나노시트의 영향으로 추정되며, MoSe_2 나노 소재와 유사하게 MoSe_2 표면에서의 Li^+ 저장, defective 부위에 저장되는 리튬 이온, 나노 구조화된 몰리브덴과 관련된 리튬화 반응에서 기인한 것으로 생각된다.^{21,22)}

추가적으로 P-NG와 $\text{MoSe}_2@\text{NG}_{4, 8, 16, 24, 30\text{ hr}}$ 복합체의 충/방전 그래프를 통해 MoSe_2 와 Li^+ 의 거동을 확인할 수 있다. P-NG 그래프에서 첫 번

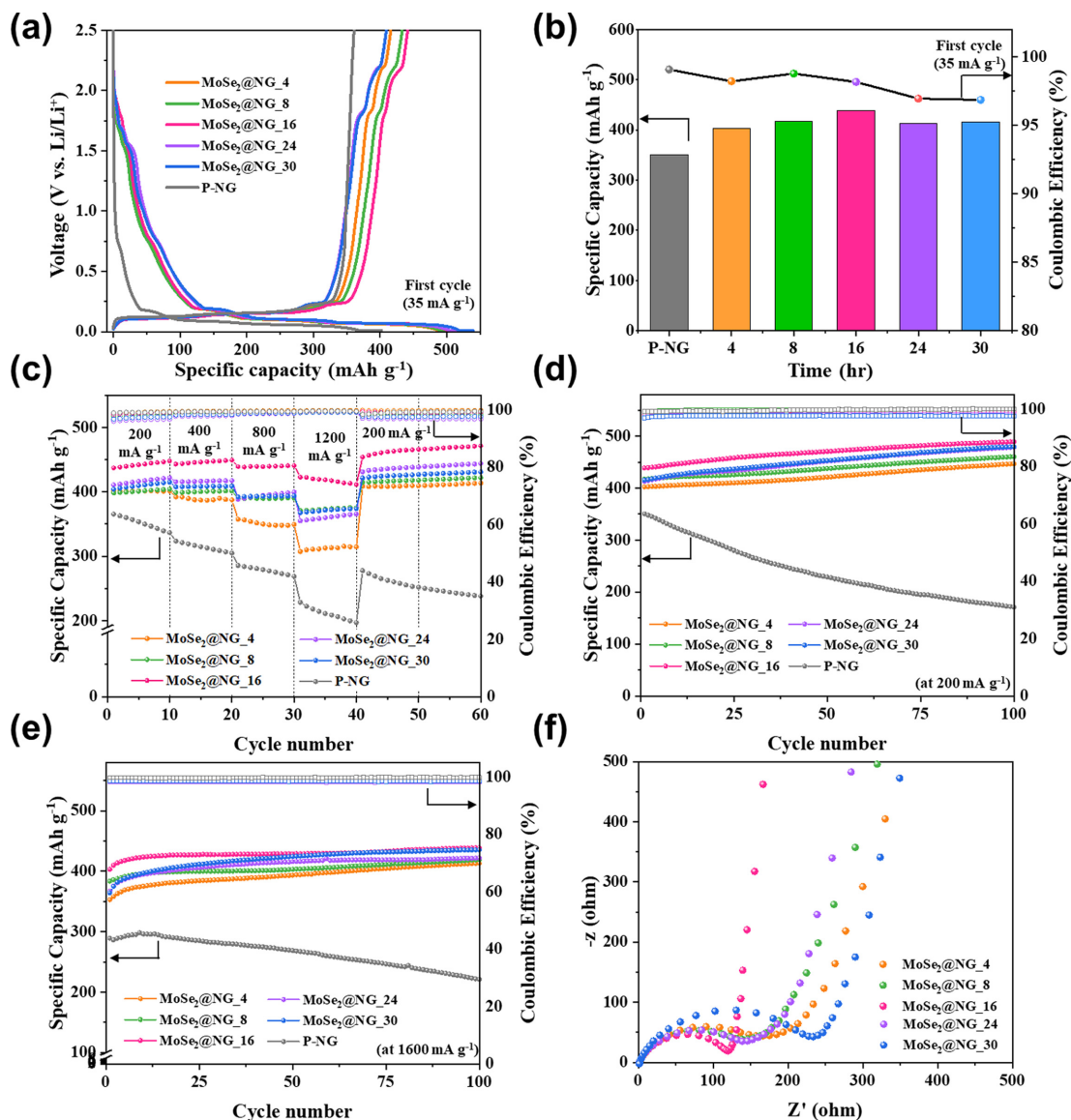


Fig. 5. Electrochemical performance of P-NG and MoSe₂@NG composites synthesized at various reaction times. (a) Initial galvanostatic charge/discharge curves at current density of 35 mA g⁻¹. (b) Specific capacity and coulombic efficiency in the first cycles under current density of 35 mA g⁻¹. (c) Rate performance comparison at different current densities ranging from 200 to 1200 mA g⁻¹. Cycling performance at current densities of (d) 200 mA g⁻¹ and (e) 1600 mA g⁻¹, respectively. (f) Nyquist plots obtained from EIS data of MoSe₂@NG composites synthesized at different reaction times, measured prior to cycling.

제 사이클 방전(lithiation) 시 0.71 V 부근에 나타나는 plateau는 SEI 층이 형성되는 것으로 추정할 수 있다.²³⁾ MoSe₂@NG_4, 8, 16, 24, 30 hr의 그래프에서 첫 번째 사이클의 방전 시 약 1.68 V에서 plateau가 나타나는데, 이는 Li⁺가 MoSe₂ 나노시트에

intercalation되어 Li_xMoSe₂로 형성되는 과정으로 해석된다. 또한, 약 1.53 V에서 나타나는 plateau는 Li_xMoSe₂ 나노시트가 금속 Mo와 Li₂Se로 conversion되는 반응으로 인한 것으로 판단된다. 충전(de-lithiation) 과정에서는 약 1.82 V와 2.18 V에서

plateau가 관찰되며, 이는 Li^+ 의 추출 및 Mo가 MoSe_2 로 산화되는 과정을 나타낸다. 따라서, $\text{MoSe}_2@NG$ 복합체의 리튬 저장 메커니즘은 intercalation과 conversion 반응을 포함하며, 이는 다음과 같은 반응식으로 설명될 수 있다.²⁴⁾

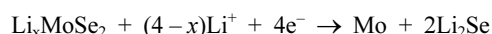
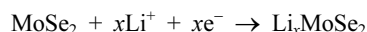


Fig. 5(b)에 따르면 P-NG와 $\text{MoSe}_2@NG_{4, 8, 16, 24, 30 \text{ hr}}$ 복합체의 초기 쿨롱 효율은 각각 89.7, 82.0, 85.3, 80.1, 77.5 그리고 75.8%로 NG 표면에 MoSe_2 를 코팅한 경우에, P-NG 대비하여 상대적으로 낮은 쿨롱 효율을 보였다. 비록, $\text{MoSe}_2@NG_{4, 8, 16 \text{ hr}}$ 복합체들은 약 80% 이상의 초기 쿨롱 효율을 유지하였으나, $\text{MoSe}_2@NG_{24, 30 \text{ hr}}$ 복합체의 경우처럼 반응 시간이 길어짐에 따라 NG 표면에 코팅된 MoSe_2 나노시트 외에 MoSe_2 나노 시트들이 묻쳐진 구조가 증가할수록 초기 쿨롱 효율이 더욱 낮아지는 경향을 보이는 것을 확인할 수 있었다. 이는 첫 번째 사이클의 비가역 반응에서 전극 표면에 SEI 형성에 의해 효율이 감소하는 것으로 사료되며, 전도성이 좋은 NG 표면에 형성된 MoSe_2 보다는 NG 표면 외에 형성된 MoSe_2 나노구조체로 인한 초기 비가역 반응 증대, 전도성 및 전극의 구조 적 안정성 감소로 인해 초기 쿨롱 효율 감소가 나타나는 것으로 생각된다.

Fig. 5(c)는 $\text{MoSe}_2@NG$ 복합체의 율속 성능을 분석한 결과를 보여준다. P-NG와 $\text{MoSe}_2@NG$ 복합체에 대하여 전류밀도 200, 400, 800 및 1200 mA g^{-1} 조건에서 각각 10 회 사이클 후 다시 200 mA g^{-1} 로 전류밀도를 낮추어 사이클에 따른 용량 변화를 관찰하였다($1C \approx 400 \text{ mA g}^{-1}$). P-NG의 경우 200, 400, 800 및 1200 mA g^{-1} 의 전류밀도에서 각각 351.4, 313.9, 277.8 및 210.7 mAh g^{-1} 의 평균 용량 값을 보였으며, 200 mA g^{-1} 의 낮은 전류밀도에서 측정된 용량 값 대비 1200 mA g^{-1} 의 높은 전류밀도에서 측정된 용량 값이 약 40% 정도 감소하였다. 또한, 1200 mA g^{-1} 의 높은 전류밀도에서 200 mA g^{-1} 로 전류밀도를 다시 낮춘 경우에는 262.5 mAh g^{-1} 의 용량 값을 보이며, 초기 200 mA g^{-1} 의 전류밀도에서 얻은 용량 값 대비 약 25%정도 감소된 용량 값을 보였다.

이에 반하여, 최적의 합성 조건인 $\text{MoSe}_2@NG_{16}$ 복합체의 경우에는 200, 400, 800 및 1200 mA g^{-1} 의 전류밀도에서 각각 442.5, 446.4, 439.6, 및 417.6의 평균 용량 값을 보였는데, 이는 복합체들 중에서 가장 높은 평균 용량 값에 해당한다. 또한, 1200 mA g^{-1} 의 높은

전류밀도 조건에서 측정된 $\text{MoSe}_2@NG_{16}$ 복합체 (417.6 mAh g^{-1})의 평균 용량 값은 P-NG (210.7 mAh g^{-1})의 평균 용량 값 대비 약 2배로 높은 용량을 나타내었다. 이에 더하여, $\text{MoSe}_2@NG_{16}$ 복합체의 경우에는 200 mA g^{-1} 의 낮은 전류밀도 대비 1200 mA g^{-1} 의 높은 전류밀도에서 측정된 용량 값의 감소 정도가 약 6%로 고율속 조건에서도 용량 값이 잘 유지되었으며, 1200 mA g^{-1} 의 높은 전류밀도 조건에서 200 mA g^{-1} 로 전류밀도를 다시 낮춘 경우에도 461.6 mAh g^{-1} 의 높은 용량 값을 보이며, 초기 200 mA g^{-1} 의 전류밀도에서 얻은 용량 값 대비 거의 변화가 없는 것을 확인할 수 있었다.

추가적으로, $\text{MoSe}_2@NG_{4}$ 복합체는 전류밀도 200, 400, 800 및 1200 mA g^{-1} 조건에서 각각 10 회 사이클 후 다시 200 mA g^{-1} 로 전류밀도를 낮춘 경우에 각각 401.1, 388.8, 351.1, 312.3 및 408.9 mAh g^{-1} 의 평균 용량 값의 변화를 보였으며, $\text{MoSe}_2@NG_{8}$ 복합체는 401.3, 400.4, 390.0, 373.2 및 416.5 mAh g^{-1} , $\text{MoSe}_2@NG_{24}$ 복합체는 416.6, 416.5, 394.5, 360.5 및 435.7 mAh g^{-1} , $\text{MoSe}_2@NG_{30}$ 복합체는 410.0, 408.4, 393.1, 371.3 및 424.7 mAh g^{-1} 의 평균 용량 값이 각각 측정되었다. $\text{MoSe}_2@NG_{4, 8, 24, 30}$ 복합체의 경우에는 200 mA g^{-1} 의 낮은 전류밀도 대비 1200 mA g^{-1} 의 높은 전류밀도에서 측정된 용량 값의 감소 정도가 약 20%이하 값들을 보이며 약 40%의 용량 감소가 관찰된 P-NG의 결과와 비교하여 더 우수한 고율속 특성을 보였다. 높은 전류밀도에서 사이클 테스트 후 낮은 전류밀도 조건으로 전류밀도를 다시 낮춘 경우에도 약 5% 이하의 낮은 용량 변화를 보여주며 최적의 합성 조건인 $\text{MoSe}_2@NG_{16}$ 복합체와 마찬가지로 P-NG의 결과와 비교하여 매우 우수한 율속 특성을 보였다. 이와 같이, NG 표면에 MoSe_2 나노시트가 합성되어 있는 $\text{MoSe}_2@NG_{4, 8, 16, 24, 30}$ 복합체의 경우에 P-NG 대비하여 매우 우수한 고율속 특성을 보이는 것을 확인할 수 있었으며, 최적의 합성 조건인 $\text{MoSe}_2@NG_{16}$ 복합체가 가장 우수한 특성을 보임을 확인할 수 있었다.

Fig. 5(d)는 200 mA g^{-1} 의 전류밀도 조건에서 P-NG와 $\text{MoSe}_2@NG_{4, 8, 16, 24, 30 \text{ hr}}$ 의 사이클 안정성을 평가한 결과를 보여준다. 첫 번째 사이클에서 각각의 용량은 350.5, 402.4, 417.5, 438.8, 413.2 및 415.5 mAh g^{-1} 로 측정되었으며, 100 사이클 후에는 각각 171.2, 446.8, 460.5, 489.1, 478.7 및 479.4 mAh g^{-1} 로 P-NG는 100 사이클 후에 약 51% 정도의 용량 감소가 관찰된 반면에 $\text{MoSe}_2@NG$ 복합체는 100 사이클 후에도 용량이 잘 유지되는 것을 관찰할 수 있었다. 사이클 안정성

Table 1. Nyquist plots fitting results from EIS data of and MoSe₂@NG composites synthesized at various reaction times

Sample	P-NG	MoSe ₂ @NG_4	MoSe ₂ @NG_8	MoSe ₂ @NG_16	MoSe ₂ @NG_24	MoSe ₂ @NG_30
R _f + R _{ct}	169 Ω	169 Ω	140 Ω	129 Ω	145 Ω	228 Ω

평가 결과에서도 MoSe₂@NG_16 복합체가 가장 높은 용량 값을 보였다. 홍미륵계도, 사이클 동안 MoSe₂@NG 복합체의 용량이 초기 대비 점차 상승하는 경향을 확인할 수 있었는데, 이는 사이클 이후 MoSe₂ 나노 시트의 넓어진 층간 간격과 NG 표면 위에 성장한 MoSe₂ 나노시트의 부분적인 구조적 분해에 따른 추가적인 활성 사이트가 증가함에 따른 것으로 추정된다.^{19,21)}

Fig. 5(e)는 1600 mA g⁻¹의 높은 전류밀도 조건에서 P-NG와 MoSe₂@NG_4, 8, 16, 24, 30 hr의 사이클 안정성을 평가한 결과를 보여준다. 첫 번째 사이클에서 289.2, 353.1, 383.5, 403.1, 367.2 및 364.2 mAh g⁻¹로 측정되었으며, 100 사이클 후에는 220.9, 413.1, 419.2, 438.8, 422.0 및 435.3 mAh g⁻¹로 P-NG는 약 34%의 용량 감소가 관찰된 반면에 MoSe₂@NG 복합체는 100 사이클 후에도 8–20%의 용량이 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 높은 전류 밀도 조건에서도 MoSe₂@NG_16 복합체가 가장 높은 용량을 보였다.

Fig. 5(f)는 반응 시간에 따라 합성한 MoSe₂@NG 복합체의 전기화학적 속도 특성을 이해하기 위해 사이클 전의 EIS 분석을 수행하였으며, 이에 대한 Nyquist plot를 나타낸 것이다. 고/중 주파수 영역에서 반원의 직경은 SEI 층 저항(film resistance, R_f)과 전극/전해질 계면에서의 전하 전달 저항(charge transfer resistance, R_{ct})을 나타낸다.^{25,26)} Nyquist plot은 등가 회로 모델을 사용하여 얻은 fitting 결과를 바탕으로 분석하였으며, P-NG 및 다양한 반응 시간에서 합성된 MoSe₂@NG 복합체의 R_f+R_{ct} 값을 Table 1에 제시하였다(Table 1). Table 1에서 보는 바와 같이, P-NG의 경우에 R_f+R_{ct} 값이 169 Ω으로 측정되었고, MoSe₂ 나노시트가 형성될수록 저항값이 점차 감소하다가, 반응 시간이 24 시간 이상으로 길어질수록 다시 증가하는 경향을 보였다. MoSe₂@NG 복합체 중 MoSe₂@NG_16 복합체가 가장 낮은 R_f+R_{ct} 값(129 Ω)을 보여 고속 충/방전에 유리한 것으로 나타났다. 이는 최적의 합성 조건에서 NG 표면 위에 3차원 구조의 freestanding MoSe₂ 나노시트가 잘 합성되었을 뿐만 아니라, MoSe₂ 나노시트와 NG 사이에 안정적인 계면이 형성되었기 때문인 것으로 생각된다. 이와 같이 MoSe₂@NG 복합체 소재에 형성된 독특한 3차원 표면 구조와 MoSe₂ 나노시트와 NG 사이의 효과적인 계면 상호작용이 빠른 리튬 확산 경로를 제공하고, 전자/이온 전도도를 개선하고, 에너지 저장을 위한 전기화

학 활성을 향상시켜 빠른 전기화학 반응을 가능하게 하였기 때문일 수 있다.²⁷⁾ 그러나, 16 시간 이상의 반응 시간에서 합성된 복합체(MoSe₂@NG_24, 30 hr)의 경우, MoSe₂ 나노시트가 NG 표면에서 더 두껍게 성장하여 NG의 전자 전도 경로를 방해할 뿐만 아니라 응집된 MoSe₂ 나노시트를 형성하였다. 이러한 응집은 전기 전도도의 감소로 이어져 R_f+R_{ct} 값을 증가시킨 것으로 생각된다.^{16,28)}

4. 결 론

본 연구에서는 수열 합성법을 이용하여 천연 흑연(NG) 표면 위에 3차원 freestanding 구조의 MoSe₂ 나노시트를 성공적으로 합성하였으며, 이를 리튬 이온 배터리 음극 소재로 활용할 가능성을 검토하였다. XRD 및 SEM 분석을 통해 MoSe₂가 NG 표면에 나노시트 형태로 고르게 형성되었음을 확인하였으며, TGA 결과는 MoSe₂의 함량을 정량적으로 평가하였다. 전기화학적 성능 평가 결과, MoSe₂@NG_16 복합체가 가장 우수한 전기화학적 성능 특성을 보였으며, 특히 고율속 특성과 사이클 안정성 측면에서 P-NG에 비해 훨씬 개선된 성능을 나타냈다. 이는 NG 표면 위에 3차원 freestanding 형태로 합성된 MoSe₂ 나노시트의 독특한 구조와 MoSe₂의 넓은 층간간격이 전극/전해질 계면의 저항을 감소시켜 리튬 이온의 삽입 및 탈리 과정을 용이하게 하여, 고속/충방전에 유리한 것으로 추정된다. 또한, 복합체의 구조적 안정성으로 인해 장기적인 충/방전 사이클에서도 우수한 성능이 유지되었다. 특히, MoSe₂와 NG의 최적 반응 시간을 통해 전기화학적 성능을 극대화할 수 있었으며, 이러한 결과는 향후 고용량·고율속의 리튬 이온 배터리 음극 소재 개발에 있어 중요한 지침이 될 것이다.

Acknowledgments

This research was funded by framework of the research and development program of the Korea Institute of Energy Research (KIER, Project No. C4-2213). This work was also supported by the National Research Foundation of Korea (NRF) grant funded by the Korea government (MSIT) (NRF-RS-2024-00422387, NRF-2021R1A5A1084 921).

References

1. S. Li, K. Wang, G. Zhang, S. Li, Y. Xu, X. Zhang, X. Zhang, S. Zheng, X. Sun, and Y. Ma, Fast charging anode materials for lithium-ion batteries: Current status and perspectives, *Adv. Funct. Mater.*, **32**(23), 2200796 (2022).
2. S. Ahmed, I. Bloom, A. N. Jansen, T. Tanim, E. J. Dufek, A. Pesaran, A. Burnham, R. B. Carlson, F. Dias, K. Hardy, M. Keyser, C. Kreuzer, A. Markel, A. Meintz, C. Michelbacher, M. Mohanpurkar, P. A. Nelson, D. C. Robertson, D. Scofield, M. Shirk, T. Stephens, R. Vijayagopal, and J. Zhang, Enabling fast charging - A battery technology gap assessment, *J. Power Sources*, **367**, 250–262 (2017).
3. S. S. Zhang, Challenges and strategies for fast charge of Li-ion batteries, *ChemElectroChem*, **7**(17), 3569–3577 (2020).
4. K.-H. Xue and G. L. Plett, A convective transport theory for high rate discharge in lithium ion cells, *Electrochim. Acta*, **87**, 575–590 (2013).
5. A. Mistry, F. L. E. Usseglio-Viretta, A. Colclasure, K. Smith, and P. P. Mukherjee, Fingerprinting redox heterogeneity in electrodes during extreme fast charging, *J. Electrochem. Soc.*, **167**, 090542 (2020).
6. D. S. Kim, Y. E. Kim, and H. Kim, Improved fast charging capability of graphite anodes via amorphous Al_2O_3 coating for high power lithium ion batteries, *J. Power Sources*, **422**, 18–24 (2019).
7. R. Yuge, N. Tamura, T. Manako, K. Nakano, and K. Nakahara, High-rate charge/discharge properties of Li-ion battery using carbon-coated composites of graphites, vapor grown carbon fibers, and carbon nanohorns, *J. Power Sources*, **266**, 471–474 (2014).
8. T. Tsumura, A. Katanosaka, I. Souma, T. Ono, Y. Aihara, J. Kuratomi, and M. Inagaki, Surface modification of natural graphite particles for lithium ion batteries, *Solid State Ion.*, **135**(1–4), 209–212 (2000).
9. L. J. Fu, H. Liu, C. Li, Y. P. Wu, E. Rahm, and H. Q. Wu, Surface modifications of electrode materials for lithium ion batteries, *Solid State Sci.*, **8**(2), 113–128 (2006).
10. H. Wang and M. Yoshio, Effect of iodine treatment on the electrochemical performance of natural graphite as an anode material for lithium-ion batteries, *J. Power Source*, **101**(1), 35–41 (2001).
11. M. Yoshio, H. Wang, and K. Fukuda, Spherical carbon-coated natural graphite as a lithium-ion battery- anode material, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**(35), 4203–4206 (2003).
12. J. Luo, C.-E. Wu, L.-Y. Su, S.-S. Huang, C.-C. Fang, Y.-S. Wu, J. Choue, and N.-L. Wu, A proof-of-concept graphite anode with a lithium dendrite suppressing polymer coating, *J. Power Sources*, **406**, 63–69 (2018).
13. L. N. Long, P. T. Thi, P. T. Kien, P. T. Trung, M. Ohtani, Y. Kumabe, H. Tanaka, S. Ueda, H. Lee, P. B. Thang, and T. V. Khai, Controllable synthesis of MoS_2 /graphene low-dimensional nanocomposites and their electrical properties, *Appl. Surf. Sci.*, **504**, 144193 (2020).
14. M. Yousaf, Y. Wang, Y. Chen, Z. Wang, W. Aftab, A. Mahmood, W. Wang, S. Guo, and R. P. S. Han, Tunable free-standing core-shell $\text{CNT}@\text{MoSe}_2$ anode for lithium storage, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**(17), 14622–14631 (2018).
15. X. Yang, Z. Zhang, and X. Shi, Rational design of coaxial-cable MoSe_2/C : Towards high performance electrode materials for lithium-ion and sodium-ion batteries, *J. Alloys Compd.*, **686**, 413–420 (2016).
16. T. Xiang, S. Tao, W. Xu, Q. Fang, C. Wu, D. Liu, Y. Zhou, A. Khalil, Z. Muhammad, W. Chu, Z. Wang, H. Xiang, Q. Liu, and L. Song, Stable 1T- MoSe_2 and carbon nanotube hybridized flexible film: Binder-free and high-performance Li-ion anode, *ACS Nano*, **11**(6), 6483–6491 (2017).
17. P. Ge, L. Zhang, Y. Yang, W. Sun, Y. Hu, and X. Ji, Advanced MoSe_2 /carbon electrodes in Li/Na-ions batteries, *Adv. Mater. Interfaces*, **7**(2), 1901651 (2020).
18. Y. A. Lee, K. Y. Jang, J. Yoo, K. Yim, W. Z. Jung, K. N. Jung, C. Y. Yoo, Y. H. Cho, J. H. Lee, M. H. Ryu, H. Y. Shin, K. B. Lee, and H. N. Yoon, Three-dimensional flower-like MoS_2 nanosheets grown on graphite as high-performance anode materials for fast-charging lithium-ion batteries, *Materials*, **16**(11), 4016 (2023).
19. H. Kim, Q. H. Nguyen, I. T. Kim, and J. Hur, Scalable synthesis of high-performance molybdenum diselenide-graphite nanocomposite anodes for lithium-ion batteries, *Appl. Surf. Sci.*, **481**, 1196–1205 (2019).
20. X. Yang, Z. Zhang, Y. Fu, and Q. Li, Porous hollow carbon spheres decorated with molybdenum diselenide nanosheets as anodes for highly reversible lithium and sodium storage, *Nanoscale*, **7**, 10198–10203 (2015).
21. Z. Luo, J. Zhou, L. Wang, G. Fang, A. Pan, and S. Liang, Two-dimensional hybrid nanosheets of few layered MoSe_2 on reduced graphene oxide as anodes for long-cycle-life lithium-ion batteries, *J. Mater. Chem. A*, **4**, 15302–15308 (2016).
22. Z. Zhang, Y. Fu, X. Yang, Y. Qu, and Z. Zhang, Hierarchical MoSe_2 nanosheets/reduced graphene oxide composites as anodes for lithium-ion and sodium-ion batteries with enhanced electrochemical performance, *ChemNanoMat*, **1**(6), 409–414 (2015).
23. M. L. Divya, S. Praneetha, Y.-S. Lee, and V. Aravindan, Next-generation Li-ion capacitor with high energy and high power by limiting alloying-intercalation process using $\text{SnO}_2@\text{Graphite}$ composite as battery type electrode, *Compos. B Eng.*, **230**, 109487 (2022).
24. Z.-C. Lu, J. Liu, and L.-B. Kong, Construction of MoSe_2 nanoparticles anchored on layered microporous carbon heterostructure anode for high-performance and low-cost lithium-ion capacitors, *Solid State Ion.*, **374**, 115815 (2022).
25. A. Funabiki, M. Inaba, Z. Ogumi, S. Yuasa, J. Otsuji, and

- A. Tasaka, Impedance study on the electrochemical lithium intercalation into natural graphite powder, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 172 (1998).
26. T. Feng, Y. Xu, Z. Zhang, X. Du, X. Sun, L. Xiong, R. Rodriguez, and R. Holze, Low-cost Al_2O_3 coating layer as a preformed SEI on natural graphite powder to improve coulombic efficiency and high-rate cycling stability of lithium-ion batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8(10)**, 6512–6519 (2016).
27. M. Gao, B. Liu, X. Zhang, Y. Zhang, X. Li, and G. Han, Ultrathin MoS_2 nanosheets anchored on carbon nanofibers as free-standing flexible anode with stable lithium storage performance, *J. Alloys Compd.*, **894**, 162550 (2022).
28. B. Liu, F. Li, H. Li, S. Zhang, J. Liu, X. He, Z. Sun, Z. Yu, Y. Zhang, X. Huang, F. Guo, G. Wang, and X. Jia, Monodisperse MoS_2 /graphite composite anode materials for advanced lithium ion batteries, *Molecules*, **28(6)**, 2775 (2023).