

## 주형 합성법을 통해 합성된 다공성 주석 산화물을 적용한 리튬이차전지용 음극재 연구

서경주<sup>1,†</sup> · 최재철<sup>2,†</sup> · 이용민<sup>2,\*</sup> · 고창현<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>전남대학교 응용화학공학부, 500-757 광주광역시 북구 용봉로 77

<sup>2</sup>한밭대학교 화학생명공학과, 305-719 대전광역시 유성구 동서대로 125

(2014년 2월 11일 접수 : 2014년 2월 28일 채택)

## Template Synthesis of Ordered-Mesoporous Tin Oxide for Lithium-ion Battery Anode Materials

Gyeongju Seo<sup>1,†</sup>, Jaecheol Choi<sup>2,†</sup>, Yong Min Lee<sup>2,\*</sup>, and Chang Hyun Ko<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>School of Applied Chemical Engineering, Chonnam National University,  
77 Yongbong-ro, Buk-gu, Gwangju, 500-757, Korea

<sup>2</sup>Dept. of Chemical and Biological Eng., Hanbat National University,  
125, Dongseodaero, Yuseong-gu, Daejeon, 305-719, Korea

(Received February 11, 2014 : Accepted February 28, 2014)

### 초 록

5 nm의 중형기공(mesopore)을 지녔으며 5~7 nm 굵기의 산화주석(SnO<sub>2</sub>) 나노선 다발이 잘 정렬된 meso-SnO<sub>2</sub>를 주형합성법을 이용해서 제조하였다. 또한 주형합성법을 변형시켜서 5~7 nm 굵기의 동일한 나노선 다발 사이에 존재하는 중형기공에 주형으로 사용되었던 실리카(SiO<sub>2</sub>)를 일부 남긴 meso-SnO<sub>2</sub>와 실리카의 복합체인 meso-SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>도 제조하였다. X-선 회절, 질소흡착법, 투과전자현미경을 이용해서 meso-SnO<sub>2</sub>와 meso-SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>의 구조를 확인하였다. meso-SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>는 meso-SnO<sub>2</sub>에 비해서 충방전시 발생하는 부피 팽창을 완화할 수 있을 것으로 예측했으며, 순환전압전류곡선, 교류 임피던스 분석, 충방전 전압 Profile 변화를 통해 부피 팽창 완화 효과를 확인하였다. 하지만, 수명 특성 측면에서는 구조 제어 효과가 미비하여, 향후 이를 개선하는 연구가 진행되어야 한다.

**Abstract :** Mesoporous tin oxide (meso-SnO<sub>2</sub>) with 5 nm mesopore and well-aligned SnO<sub>2</sub> nanowire-bundles with 5~7 nm diameters were prepared by template synthesis method. In addition to meso-SnO<sub>2</sub>, meso-SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, which has almost the same structure as meso-SnO<sub>2</sub> including SiO<sub>2</sub> used as the template were prepared by the modification of template synthesis. X-ray diffraction, N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms, transmission electron microscopy observed structures of meso-SnO<sub>2</sub> and meso-SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>. Although the meso-SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> showed some positive evidences to suppress the volume change of meso-SnO<sub>2</sub> through cyclic voltammogram, electrochemical impedance spectroscopy, and voltage profiles during cycling, its cycle life was not improved highly to address modified structural effects. Thus, further study might be done to control the nanostructure of meso-SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> for enhanced cycle performance.

**Keywords :** SnO<sub>2</sub>, Anode materials, Mesoporous material, Template synthesis, Lithium-ion batteries

<sup>†</sup>These authors contributed equally to this work

\*E-mail: chko@jnu.ac.kr, yongmin.lee@hanbat.ac.kr

## 1. 서 론

리튬이차전지 시장이 노트북, 휴대전화 등을 이루던 소형전지 시장에서 전기자동차, 에너지저장시스템 등의 중대형전지 시장으로 확대되면서, 에너지밀도 및 출력 특성이 더욱 향상된 전지의 개발을 요구하고 있다.<sup>1-3)</sup> 하지만, 현재 리튬이차전지용 음극재로 주로 사용되는 흑연은 이론용량이 372 mAh/g으로 6개의 카본원자당 리튬 이온 1개만을 가역적으로 삽입/탈리 가능하다는 점에 있어 고에너지밀도의 전지에 적용되기에는 한계가 있다.<sup>4,5)</sup> 따라서 최근에는 금속 원자 1개당 1개 이상의 리튬 이온을 저장할 수 있는 고용량 금속 및 금속산화물계 음극재에 대한 연구가 증가하고 있다.<sup>6-18)</sup> 특히 주석계 금속 및 금속산화물 중 SnO<sub>2</sub>는 흑연에 비해 약 2배 이상의 이론용량(780 mAh/g)을 갖고 있기 때문에 가장 매력적인 음극재 중 하나로 주목 받고 있다.<sup>19)</sup> 하지만 이러한 주석계 음극활물질은 높은 이론용량을 갖고 있음에도 불구하고, 충전/방전 시 발생하는 부피팽창(~200%)으로 인해 전극이 집전체로부터 탈리되거나, 전극 내 입자들 사이의 접촉을 저하시켜 수명 특성을 급격히 저하시키는 큰 문제점을 갖고 있다.<sup>20-21)</sup> 따라서 최근에는 이러한 문제점을 해결하기 위해 다양한 형태의 나노구조(hollow spheres,<sup>4,22-25)</sup> core-shell structures,<sup>26)</sup> nanorods,<sup>24)</sup> nanoneedles,<sup>27)</sup> and nanowires<sup>28-29)</sup>를 제어하는 연구들이 많이 진행되고 있다. 나노구조를 제어하는 방법에는 콜로이드법,<sup>30)</sup> spray pyrolysis법,<sup>31)</sup> 주형합성법<sup>28)</sup>과 같은 다양한 방법들이 있다. 특히 주형합성법에 의해서 제조된 mesoporous 구조는 많은 연구자들의 관심을 끌고 있다. 주형합성법에서 주형으로 사용되는 물질의 대표적인 예로는 MCM-41<sup>32)</sup> SBA-15,<sup>33)</sup> KIT-6<sup>34)</sup> 과 같은 silica(SiO<sub>2</sub>)가 대표적이다. 특히 SBA-15는 기공크기가 5~10 nm, 사이에서 용이하게 조절되는 직선형 1차원 기공을 지니고 있는 물질이다. Mesoporous silica를 주형으로 사용하면 mesopore를 지닌 다양한 금속산화물이나 반도체를 합성할 수 있으므로 많은 주목을 받고 있다.

Ordered mesoporous SnO<sub>2</sub> 합성을 위해서 사용되는 일반적인 주형합성(template synthesis)법의 개념도는 Scheme 1과 같다. Mesoporous silica를 template로 이용하여 전구체를 담지하고, 소성을 통해서 SnO<sub>2</sub>로 전환시킨 후 silica로 이루어진 template만 제거하여서 mesoporous silica의 역구조를 가지는 물질을 합성하는 방법이다. Mesoporous silica 구조에서 기공을 SnO<sub>2</sub>가 차지하고 silica wall 부분이 빈 공간으로 바뀌므로 마찬가지로 mesopore를 가지게 된다. 기존연구에서는 SBA-15와 KIT-6를 template로 사용해서 합



**Scheme 1. Template Synthesis Steps (Step 1) Mesoporous silica SBA-15 was used as a template. (Step 2) SnO<sub>2</sub> nanoparticles were incorporated inside mesopores of template. (Step 3) Silica template was selectively removed by hydrofluoric acid to obtain Meso-SnO<sub>2</sub>.**



**Scheme 2. Suggested Template Synthesis Steps in This Study (Step 1) Mesoporous silica SBA-15 was used as a template. (Step 2) SnO<sub>2</sub> nanoparticles were incorporated inside mesopores of template. (Step 3) Silica template was partially removed by hydrofluoric acid to obtain Meso-SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>.**

성된 SnO<sub>2</sub>를 합성한 후 silica template제거를 위해서 NaOH 수용액을 사용하였다.<sup>28)</sup> SnO<sub>2</sub>는 양쪽성 물질이므로 염기인 NaOH수용액에도 silica와 마찬가지로 녹으므로 silica 제거를 위해서 사용한 NaOH수용액이 SnO<sub>2</sub> 나노구조를 일부 파괴해서 nanowire 다발이 아닌 개별적인 nanowire들이 형성된 것을 확인하였다. 이후 발표된 논문에서는 template를 제거하기 위해 HF를 이용하여서 온전한 mesoporous SnO<sub>2</sub>를 합성하여 소기의 성과를 거두게 되었다.<sup>34)</sup> 하지만 이러한 방법을 통해서 제조된 mesoporous SnO<sub>2</sub>는 silica가 완전히 제거된 상태로 방/충전을 반복하면서 부피팽창과 수축에 의해서 나노구조가 파괴되는 것을 막아줄 물리적 지지체가 없는 상태이다.

따라서 본 연구에서 이러한 문제의 해결책으로 Scheme 2와 같이 template를 완전히 제거하지 않고 일부를 남겨서 silica가 mesoporous SnO<sub>2</sub> 나노구조를 감싸서 보호해서 나노선 다발이 충/방전을 반복하더라도 유지될 수 있는 구조를 제시하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. SBA-15 합성

계면활성제인 P-123 (Triblock copolymer) 8 g을 2 M 염산용액 320 g과 증류수 60 g가 혼합된 용액에 용해한다. 그 후 TEOS (Tetraethyl orthosilicate) 17 g을 혼합하여 5분간 강하게 교반한다. 이 용액을 35°C 로 20시간 유지 후 다시 100°C 에서 24 시간 유지한다. 그 후 침전물을 여과하여 110°C 오븐에서 12

시간 동안 건조 한 후 550°C, 공기 분위기에서 3시간 소성해서 계면활성제가 제거되었으며 중형기공을 지닌 “소성처리된 SBA-15”를 얻는다.

## 2.2. Ordered-mesoporous Tin oxide 합성

소성처리된 SBA-15 5 g을 template로 사용하였다. Tin chloride (Aldrich) 5 g을 증류수 5 g에 용해한 후 소성된 SBA-15 5 g에 incipient wetness법을 이용해서 함침시켰다. 자세하게 소개하면 tin chloride 용액을 한 방울씩 소성된 SBA-15에 떨어뜨린 후 용액이 흰색 분말에 완전히 흡수 될 때까지 잘 흔들어주었다. 준비된 용액을 소성된 SBA-15에 투입하고 흔들어서 완전히 섞은 후 100°C에서 12시간 동안 건조하였다. 100°C로 건조한 시료는 다시 Tin chloride 용액을 한번 더 적가한 후 500°C에서 3 시간 동안 소성하였다. 이 시료에서 template를 제거하기 위해 HF를 과량 넣어주고 증류수로 2~3회 세척한 후 수득한 powder를 100°C에서 건조하였다. 이렇게 얻어진 ordered-mesoporous tin oxide를 Meso-SnO<sub>2</sub>라 명명하였다.

## 2.3. Ordered-mesoporous tin oxide/Silica 복합체 합성

소성처리된 SBA-15 5 g을 template로 사용하였다. Tin chloride 5 g을 증류수 5 g에 용해한 후 소성된 SBA-15 5 g에 incipient wetness법을 이용해서 함침시켰다. 자세하게 소개하면 Tin chloride 용액을 한 방울씩 소성된 SBA-15에 떨어뜨린 후 용액이 흰색 분말에 완전히 흡수될 때까지 잘 흔들어주었다. 준비된 용액을 소성된 SBA-15에 투입하고 흔들어서 완전히 섞은 후 100°C에서 12시간 동안 건조하였다. 100°C로 건조한 시료는 다시 Tin chloride 용액을 한번 더 적가한 후 500°C에서 3시간 동안 소성하였다. 소성한 Tin oxide/SBA-15 화합물을 과량의 증류수에 담고, 교반하에 10% HF 50 g을 적가하였다. 증류수로 2~3회 세척한 후 수득한 Powder를 100°C에서 건조하였다. 이하 Ordered-mesoporous tin oxide/Silica 복합체를 Meso-SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>라 명명하였다.

## 2.4. 물질 분석

합성된 SnO<sub>2</sub>의 구조 및 특성을 분석하기 위해 X-ray diffraction (XRD, X'Pert PRO Multi Purpose X-Ray Diffractometer, Cu 2KW), high resolution transmission electron microscopy (HR-TEM, Philips Tecnai F20)를 이용하여 측정하였다. 질소 흡착-탈착 등온선은 77 K에서 얻었으며 (Micromeritics, ASAP2020) 이를 바탕으로 표면적 [Brunauer-Emmett-Teller(BET)법], pore size distribution [Barrett-Joyner-Halenda(BJH)법]을 얻었다.

## 2.5. 전기화학적 분석법

복합체의 전기화학적 특성은 코인타입의 반쪽전지 (CR2032 type)를 제조하여 평가하였다. 전극은 60 wt%의 meso-SnO<sub>2</sub>, meso-SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>과 20 wt%의 polyvinylidene fluoride (PVDF, KF-1300, Kureha, Japan) 바인더, 20 wt%의 Super-P (TIMCAL, Switzerland) 도전재를 혼합한 슬러리를 만든 다음 구리 집전체 위에 doctor blade를 이용하여 코팅 및 제조하였다. 코팅된 전극은 130°C에서 30분 동안 진공 건조한 후, 60°C에서 12시간 동안 진공 건조하였다. 반쪽전지는 아르곤 분위기의 글러브박스에서 상대전극(counter electrode)으로 리튬메탈을 사용하였으며, 1 M LiPF<sub>6</sub>/ethylene carbonate (EC) : dimethyl carbonate (DMC) (3:7 volume ratio) 전해액을 사용하여 조립하였다. 그리고 충/방전 테스트 장비(TOSCAT-3000, TOYO, Japan)를 사용하여 0.000 V~3.000 V의 전압 범위에서의 전기화학적 특성을 평가하였고, 전극의 산화/환원 반응은 cyclic voltammetry (CV, Bio-Logic SAS, France)를 사용하여 0.2 mV/s의 주사속도에서, 전지 내부 저항은 교류임피던스 측정 장치(EIS, Bio-Logic SAS, France)를 사용하여 10 mHz-50 MHz의 주파수 범위에서 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Meso-SnO<sub>2</sub>와 Meso-SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>의 합성 여부를 파악하기 위하여 low angle XRD를 측정하였다. Fig. 1의 큰 peak 하나와 두 개의 약한 peak는 각각 (100), (110), (200) peak를 나타내고 있다. 이러한 peak의 배열은 template로 사용된 SBA-15의 전형적인 구조인 two-dimensional hexagonal mesostructure (p6mm)와 동일한 구조를 나타낸다. 따라서 본 실험방법에서 사용한 함침/소성/template 제거에 의해서 제조된 meso-SnO<sub>2</sub>는 template synthesis에 의해서 template의 반전된 복사본으로 성공적으로 제조된 것을 알 수 있었다.

Fig. 2는 제조된 meso-SnO<sub>2</sub>의 질소 흡탈착 등온선을 나타내고 있다. Fig. 2에 삽입된 그림은 BJH법으로 분석한 pore size distribution을 나타내었다. 질소 흡/탈착 등온선은 전형적인 hysteresis loop를 나타내고 있으며 이는 pore의 형태가 잘 발달된 항아리형태라는 것을 알려주었다. Fig. 2에 삽입된 기공분포도 (pore size distribution)는 제조된 물질이 가지고 있는 기공의 크기가 mesopore이며 (약 5 nm) 기공의 크기가 일정함을 나타냈다. BET surface area는 86 m<sup>2</sup>/g 이고 pore volume은 0.15 cm<sup>3</sup>/g이었다. 이러한 수치는 기존의 bulk상태의 SnO<sub>2</sub>의 표면적 및 기공부피에 비해서 상당히 컸다. 또한 Scheme 1의 개요를 참조하면

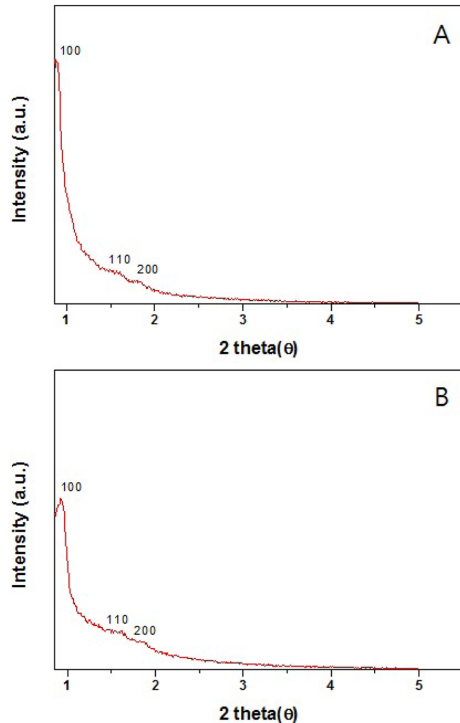


Fig. 1. Low angle X-ray Diffraction Patterns of (A) Meso-SnO<sub>2</sub> and (B) Meso-SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>.

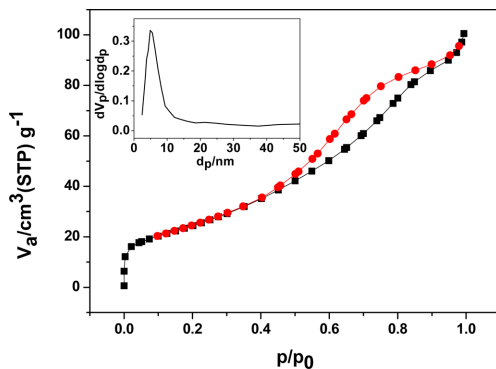


Fig. 2. N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms at 77 K and pore size distribution for Meso-SnO<sub>2</sub>.

pore volume과 size는 이전에 있던 SBA-15의 Wall-thickness임을 알 수 있다.

High resolution transmission electron microscopy(HR-TEM)을 이용하여 Meso-SnO<sub>2</sub> Structure를 보다 자세히 관찰하였다. Fig. 3의 TEM 사진으로부터 잘 ordered된 구조를 이루는 SnO<sub>2</sub>를 확인 할 수 있다. SnO<sub>2</sub> 나노선(nanowire)들이 다발(bundle)을 이루고 있고, 나노선들의 사이 틈새가 mesopore로 작용하는 형태

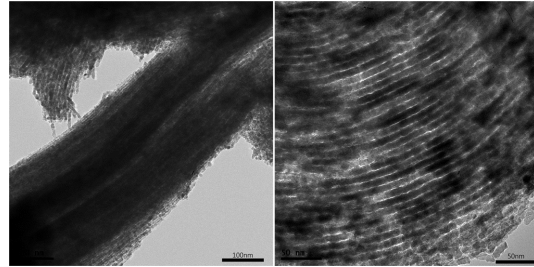


Fig. 3. High resolution transmission electron microscopy images for Meso-SnO<sub>2</sub>.

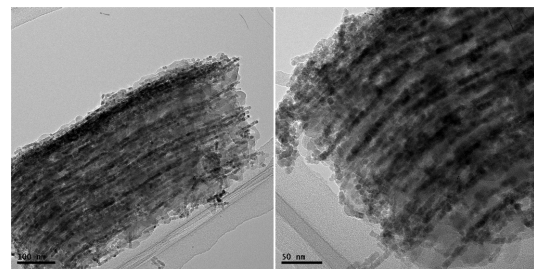


Fig. 4. High resolution transmission electron microscopy images for meso-SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>.

를 확인 할 수 있다. 이는 앞선 XRD와 질소 흡탈착 곡선을 통해서 mesopore를 지닌 구조라는 결과와 일치한다. Fig. 4는 mesopore를 지닌 SnO<sub>2</sub>와 이를 감싸고 있는 silica의 복합체 구조인 Meso-SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>의 TEM 사진들이다. 사진에 나타난 바와 같이 나노선 다발들이 정렬되어 있는 것이 보이며 template로 사용되었던 silica가 부분적으로 감싸고 있는 모습을 확인 할 수 있었다. Fig. 5는 TEM-EDX를 통하여 조성분석에서 silica가 SnO<sub>2</sub> 나노선 다발들을 감싸고 있다는 것을 확인하였다. 불산을 적절한 양만 사용하면 입자의 외부부터 template로 사용되었던 silica가 적절하게 제거 되어서 meso-SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 복합체가 성공적으로 형성된 것을 확인하였다.

위에서 합성한 두 종류 복합체의 전기화학적 산화/환원 특성을 확인하기 위해 0.000-3.000 V의 전압 범위에서 0.2 mV/s의 주사속도로 CV를 2회 측정하였다(Fig. 6). 그 결과, 두 종류의 복합체 모두 기존의 문헌에서 보고된 바와 같이 2개의 reduction peak (0.8 V, 0.15 V)과 oxidation peak (0.58 V, 1.30 V)이 관찰되었다.<sup>4,36-38</sup> 첫번째 cathodic sweep에서 관찰되는 0.8 V의 peak은 SEI layer의 형성 및 SnO<sub>2</sub>와 Li<sup>+</sup>의 반응으로 금속 Sn과 비정질 상인 Li<sub>2</sub>O의 형성을 나타낸다 (Eq. (1),(2)). 그리고 0.15 V에서 나타나는 reduction peak은 Sn과 Li<sup>+</sup>이 합금화되어 Li<sub>x</sub>Sn을 형성하는 반응을 나타낸다(Eq. 3).

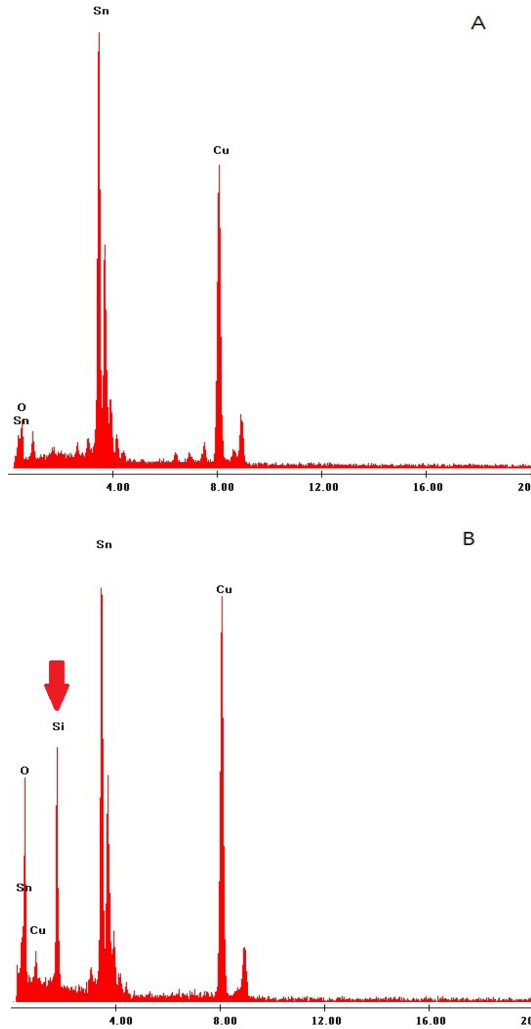
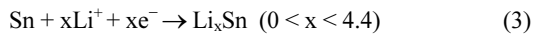
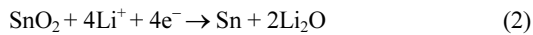
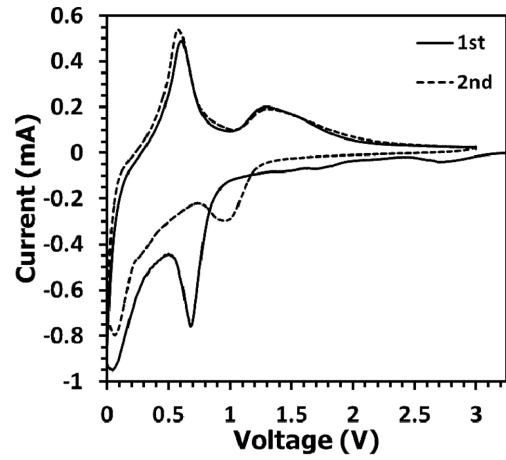


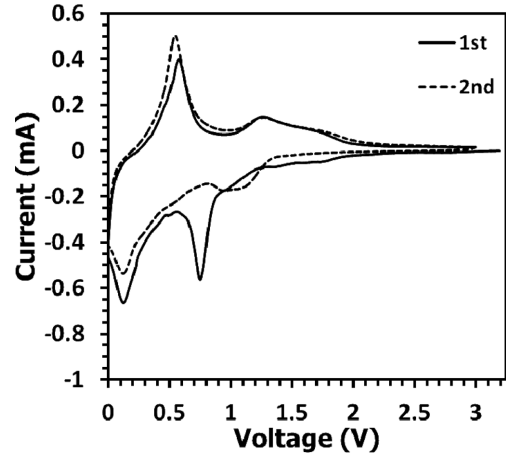
Fig. 5. Elemental Analysis Results by TEM-EDX: (A) Meso-SnO<sub>2</sub> (B) Meso-SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>.



첫번째 anodic sweep에서 발견되는 0.58 V의 peak은 첫 cathodic sweep중 형성된 Li<sub>x</sub>Sn 합금이 탈합금화 되는 과정을 나타낸다. 그리고 또 다른 oxidation peak이 1.30 V에서 나타나는데, 이 peak은 Sn이 SnO<sub>2</sub>로 산화되는 반응을 나타낸다. 첫번째 CV 사이클에서 meso-SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>의 경우, Li<sup>+</sup>의 합금/탈합금화 반응을 나타내는 0.15V의 reduction peak 세기



a) meso-SnO<sub>2</sub>



b) meso-SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>

Fig. 6. Cyclic voltammograms of a) Meso-SnO<sub>2</sub> and b) Meso-SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> between 3.0 and 0.0 V with a scan rate of 0.2 mV s<sup>-1</sup>.

와 0.58 V의 oxidation peak 세기는 크게 다르지 않지만, meso-SnO<sub>2</sub>의 경우의 reduction peak의 세기와 oxidation peak의 세기는 큰 차이를 보이게 된다. 이를 통해서 meso-SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>의 경우 합금/탈합금화 반응이 더욱 가역적으로 발생하는 것을 확인할 수 있다. 그리고 두 종류의 복합체를 위와 같은 전압범위에서 한번 더 산화/환원 반응을 반복하게 되면 첫번째 사이클과는 조금 다른 peak의 위치와 세기를 나타내게 된다. 특히, 0.8 V, 0.15 V에서 나타났던 reduction peak이 조금 더 높은 전압대로 이동하고, 각각의 전압에서의 전류의 세기가 급격히 줄어들게 된다. 이는 첫번째 사이클에서 SnO<sub>2</sub>의 표면에 SEI layer가 형성될 뿐만 아니라 reduction 반응 중 형성된 Li<sub>2</sub>O가 가역적으로

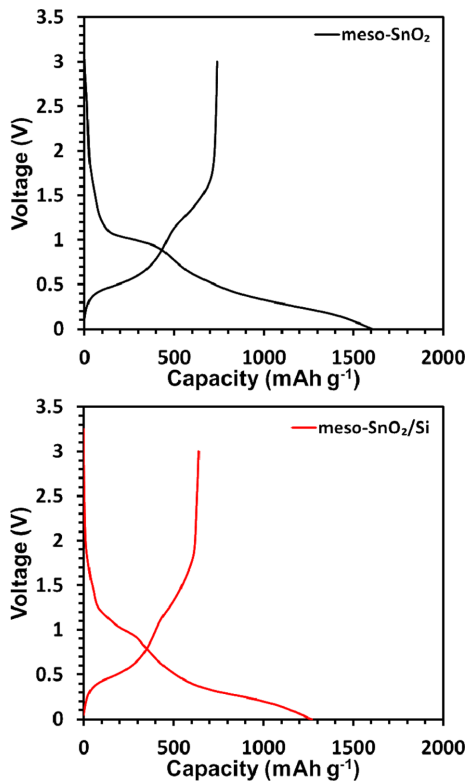


Fig. 7. Voltage profiles of the cells having (a) meso-SnO<sub>2</sub> and (b) meso-SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> during the first cycle.

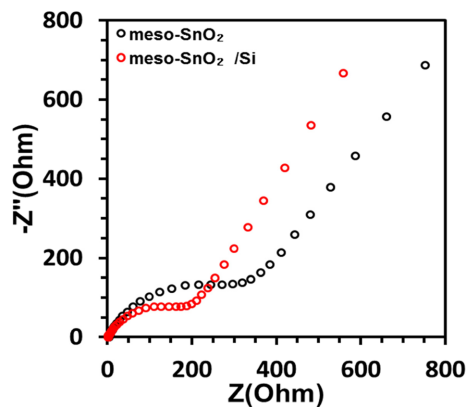


Fig. 8. Nyquist plots for the cells employing meso-SnO<sub>2</sub> and meso-SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> after the first cycle.

oxidation 되지 못하고 남아있기 때문이다.<sup>2,37-38)</sup>

위의 두 가지 복합체를 리튬이온전지의 음극재로 적용하여 전기화학적 특성을 비교해보았다. Fig. 7은 meso-SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>와 meso-SnO<sub>2</sub>의 충방전 곡선을 나타내며, 55 mA/g의 일정한 전류 밀도로 충방전을 진

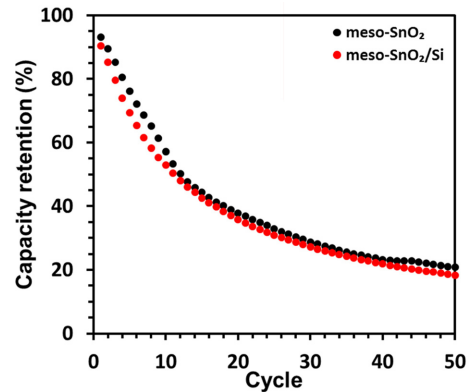


Fig. 9. Comparative cycling performance of meso-SnO<sub>2</sub> and meso-SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> unit cells at a current density of 100 mA g<sup>-1</sup>.

행하였다. 첫번째 충방전 곡선을 통해 두 종류의 복합체 모두 SnO<sub>2</sub>의 고유한 평탄구간 (~0.8 V)이 나타나는 것을 확인할 수 있었으며, a) meso-SnO<sub>2</sub>의 경우 충전 1607.7 mAh/g, 방전 740.6 mAh/g 만큼 구현되었으며 충방전 효율은 46.1%를 나타냈고, b) meso-SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>의 경우 충전 1267.9 mAh/g, 방전 639.7 mAh/g 만큼 구현되었고, 충방전 효율은 50.5%를 나타내었다. 그리고 교류 임피던스를 통해 첫번째 사이클이 종료된 후 두 종류의 복합체를 적용한 전지의 저항값을 비교한 결과, Fig. 8과 같이 meso-SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>를 적용한 전지의 경우 meso-SnO<sub>2</sub>를 적용한 전지에 비해 더 작은 전극 저항을 나타내었다. 결과적으로 안정적인 CV 곡선, 높은 초기 충방전 효율, 그리고 낮은 전극 저항을 통해, 구조적 안정성이 우수한 meso-SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 복합체가 단순 meso-SnO<sub>2</sub>에 비해 향상된 전기화학특성을 나타낼 수 있다는 예상이 확인되었다.

또한, 두 종류 복합체의 장기 전기화학 특성 평가를 위해 100 mA/g의 일정한 전류밀도로 충방전 실험을 진행하였으며, 그 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 두 복합체의 용량 유지율은 Fig. 9에 나타낸 것처럼 큰 차이를 보이지 않았지만, Fig. 10(a),(b)에 나타낸 충방전 곡선에서는 두 복합체의 차이를 관찰할 수 있었다. 두 복합체의 충방전 곡선을 비교해 보면, meso-SnO<sub>2</sub>의 경우 초기 충전 시 발생하는 전압강하가 큰 것을 확인할 수 있었지만, meso-SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>의 경우 meso-SnO<sub>2</sub>에 비해 초기 충전 전압강하가 크게 발생하지 않은 것을 확인할 수 있었다. 이는 Fig. 8에서 확인한 meso-SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>의 낮은 전극 저항과 일치하는 결과로 해석된다. 따라서, meso-SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>의 구조 제어 효과가 전기화학적 특성에 긍정적으로 영향을 미치고 있음이 확인되었으나, 장기 수명 특성 관점에서는 용량



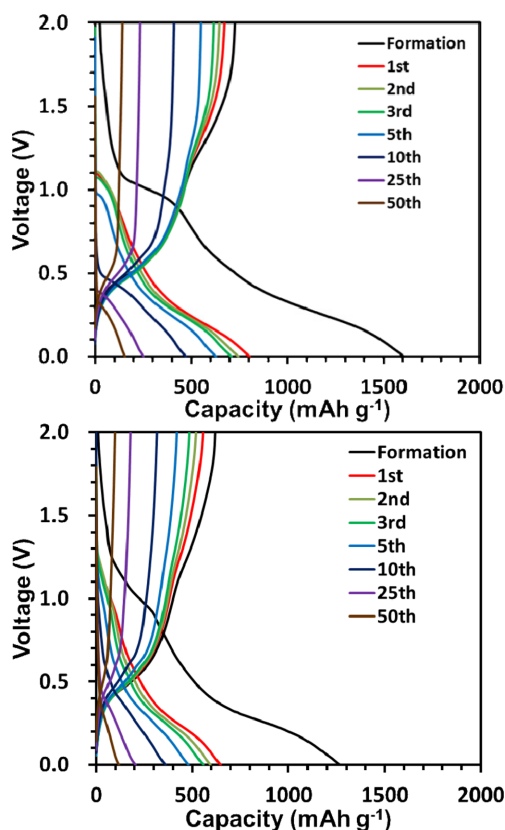


Fig. 10. Charge-discharge voltage profiles of meso-SnO<sub>2</sub> and meso-SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> unit cells for the 1st, 2nd, 3rd, 5th, 10th, 25th, and 50th cycles at a current density of 100 mA g<sup>-1</sup>.

및 용량 유지 관점에서 크게 개선되지 못했다. 향후, 이를 보완할 수 있는 구조제어 연구가 추가로 진행되어야 한다.

#### 4. 결 론

나노선 다발이 잘 정렬되어 있는 mesoporous SnO<sub>2</sub>뿐만 아니라, template로 사용되던 silica를 일정량 남겨 충방전시 발생하는 부피팽창을 최소화할 수 있는 구조를 가진 리튬이차전지용 음극재를 합성하였다. 그 결과, meso-SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>이 meso-SnO<sub>2</sub>보다 충방전시 발생하는 부피 팽창을 완화할 수 있다는 것을 예측할 수 있었으며, 이를 순환전압전류곡선의 높은 안정성, 더 작은 전극 저항, 향상된 충방전 효율 및 낮은 전압 강하 곡선을 통해 확인하였다. 그러나, 장기 수명 특성 측면에서는 구조 제어 효과가 미비하여, 향후 이를 개선하는 연구가 진행되어야 한다.

#### 감사의 글

본 연구는 2012년도 전남대학교 학술연구비 지원에 의하여 연구되었음을 밝히며 이에 감사 드립니다.

#### References

1. L.-F. Cui, Y. Yang, C.-M. Hsu, and Y. Cui, 'Carbon/Silicon Core/Shell Nanowires as High Capacity Electrode for Lithium Ion Batteries' *Nano Lett.*, **9**, 3370 (2009).
2. B. M. Bang, J. I. Lee, H. Kim, J. Cho, and S. Park, 'High-Performance Macroporous Bulk Silicon Anodes Synthesized by Template-Free Chemical Etching' *Adv. Energy Mater.*, **2**, 878 (2012).
3. B. Scrosati, J. Hassoun, and Y.-K. Sun, 'Lithium-ion batteries. A look into the future' *Energy Environ. Sci.*, **4**, 3287 (2011).
4. X. W. Lou, Y. Wang, C. L. Yuan, J. Y. Lee, and L. A. Archer, 'Template-Free Synthesis of SnO<sub>2</sub> Hollow Nanostructures with High Lithium Storage Capacity' *Adv. Mater.*, **18**, 2325 (2006).
5. J. F. Ye, H. J. Zhang, R. Yang, X. G. Lim, and L. M. Qi, 'Morphology-Controlled Synthesis of SnO<sub>2</sub> Nanotubes by Using 1D Silica Mesoporous Structures as Sacrificial Templates and Their Applications in Lithium-Ion Batteries' *Small*, **6**, 296 (2010).
6. M. A. J. Aragon, B. Leon, C. P. Vicente, J. L. Tirado, A. V. Chadwick, A. Berko, and S. Y. Beh, 'Cobalt Oxalate Nanoribbons as Negative-Electrode Material for Lithium-Ion Batteries' *Chem. Mater.*, **21**, 1834 (2009).
7. C. Peng, B. Chen, Y. Qin, S. Yang, C. Li, Y. Zuo, S. Liu, and J. Yang, 'Facile Ultrasonic Synthesis of CoO Quantum Dot/Graphene Nanosheet Composites with High Lithium Storage Capacity' *ACS Nano*, **6**, 1074 (2012).
8. H. Wang, Q. Pan, J. Zhao, G. Yin, and P. Zuo, 'Fabrication of CuO film with network-like architectures through solution-immersion and their application in lithium ion batteries' *J. Power Sources*, **167**, 206 (2007).
9. J. C. Park, J. Kim, H. Kwon, and H. Song, 'Gram-Scale Synthesis of Cu<sub>2</sub>O Nanocubes and Subsequent Oxidation to CuO Hollow Nanostructures for Lithium-Ion Battery Anode Materials' *Adv. Mater.*, **21**, 803 (2009).
10. M. V. Reddy, T. Yu, C. H. Sow, Z. X. Shen, C. T. Lim, G. V. R. Subba, and B. V. R. Chowdari,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoflakes as an Anode Material for Li-Ion Batteries' *Adv. Funct. Mater.*, **17**, 2792 (2007).
11. Y. He, L. Huang, J.-S. Cai, X. M. Zheng, and S. G. Sun, 'Structure and electrochemical performance of nanostructured Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/carbon nanotube composites as anodes for lithium ion batteries' *Electrochim. Acta*, **55**, 1140 (2010).
12. X. Fang, B. Guo, Y. Shi, B. Li, C. Hua, C. Yao, Y. Zhang, Y. S. Hu, and Z. Wang, G. D. Stucky, and L.

- Chen, 'Enhanced Li storage performance of ordered mesoporous MoO<sub>2</sub> via tungsten doping' *Nanoscale*, **4**, 1541 (2012).
13. S. A. Needham, G. X. Wang, and H. K. Liu, 'Synthesis of NiO nanotubes for use as negative electrodes in lithium ion batteries' *J. Power Sources*, **159**, 254 (2006).
  14. H. Liu, G. Wang, J. Liu, S. Qiao, and H. Ahn, 'Highly ordered mesoporous NiO anode material for lithium ion batteries with an excellent electrochemical performance' *J. Mater. Chem.*, **21**, 3046 (2011).
  15. J. Gao, M. A. Lowe, and H. C. D. Abruña, 'Sponglike Nanosized Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> as a High-Capacity Anode Material for Rechargeable Lithium Batteries', *Chem. Mater.*, **23**, 3223 (2011).
  16. X. W. Lou, J. S. Chen, P. Chen, and L. A. Archer, 'One-pot synthesis of carbon-coated SnO<sub>2</sub> nanocolloids with improved reversible lithium storage properties', *Chem. Mater.*, **21**, 2868 (2009).
  17. T.-H. Kang, H.-S. Kim, W.-I. Cho, B.-W. Cho, and J.-B. Ju, 'The cycling performance of Graphite Electrode Coated with Tin Oxide for Lithium Ion Battery', *J. Korean Electrochem. Soc.*, **5**(2), 52-56 (2002).
  18. C.-H. Jeong, S.-A. Kim, B.-W. Cho, and B.-K. Na, 'Electrochemical Characteristics of Sn Added Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> as an Anode Material', *J. Korean Electrochem. Soc.*, **14**, 16-21 (2011).
  19. X. W. Lou, C. M. Li, and L. A. Archer, 'Designed Synthesis of Coaxial SnO<sub>2</sub>@carbon Hollow Nanospheres for Highly Reversible Lithium Storage' *Adv. Mater.*, **21**, 2536 (2009).
  20. C.-M. Wang, W. Xu, J. Liu, J.-G. Zhang, L. V. Saraf, B. W. Arey, D. Choi, Z.-G. Yang, and J. Xiao, S. Thevuthasan and D. R. Baer, 'In Situ Transmission Electron Microscopy Observation of Microstructure and Phase Evolution in a SnO<sub>2</sub> Nanowire during Lithium Intercalation', *Nano Lett.*, **11**, 1874 (2011).
  21. F. Jiao, J. Bao, A. H. Hill, and P. G. Bruce, 'Synthesis of Ordered Mesoporous Li-Mn-O Spinel as a Positive Electrode for Rechargeable Lithium Batteries', *Angew. Chem., Int. Ed.*, **47**, 9711 (2008).
  22. S. J. Han, B. C. Jang, T. Kim, S. M. Oh, and T. Hyeon, 'Simple Synthesis of Hollow Tin Dioxide Microspheres and Their Application to Lithium-Ion Battery Anodes', *Adv. Funct. Mater.*, **15**, 1845 (2005).
  23. H. X. Yang, J. F. Qian, Z. X. Chen, X. P. Ai, and Y. L. Cao, 'Multilayered nanocrystalline SnO<sub>2</sub> hollow microspheres synthesized by chemically induced self-assembly in the hydrothermal environment', *J. Phys. Chem. B*, **111**, 14067 (2007).
  24. Q. R. Zhao, Y. Xie, T. Dong, Z. G. Zhang, 'OxidationCrystallization Process of Colloids: An Effective Approach for the Morphology Controllable Synthesis of SnO<sub>2</sub> Hollow Spheres and Rod Bundles', *J. Phys. Chem. B*, **111**, 11598 (2007).
  25. H. M. Liu, Y. G. Wang, K. X. Wang, E. Hosono, and H. S. Zhou, 'Design and synthesis of a novel nanothorn VO<sub>2</sub>(B) hollow microsphere and their application in lithium-ion batteries', *J. Mater. Chem.*, **19**, 2835 (2009).
  26. D. Deng and J. Y. Lee, 'Hollow Core-Shell Mesospheres of Crystalline SnO<sub>2</sub> Nanoparticle Aggregates for High Capacity Li<sup>+</sup> Ion Storage', *Chem. Mater.*, **20**, 1841 (2008).
  27. X. W. Lou, D. Deng, J. Y. Lee, and L. A. Archer, 'Thermal formation of mesoporous single-crystal Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nano-needles and their lithium storage properties', *J. Mater. Chem.*, **18**, 4397 (2008).
  28. H. Kim and J. Cho, 'Hard templating synthesis of mesoporous and nanowire SnO<sub>2</sub> lithium battery anode materials', *J. Mater. Chem.*, **18**, 771 (2008).
  29. K. T. Lee, Y. S. Jung, and S. M. Oh, 'Synthesis of Tin-Encapsulated Spherical Hollow Carbon for Anode Material in Lithium Secondary Batteries', *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 5652 (2003).
  30. A. Kay and M. Grätzel 'Dye-Sensitized CoreShell Nanocrystals: Improved Efficiency of Mesoporous Tin oxide Electrodes Coated with a Thin Layer of an Insulating Oxide', *Chemistry of Materials*, **14**, 2930 (2002).
  31. L. Yuan, K. Konstantinov, G. X. Wang, H. K. Liu, S. X. Dou, 'Nano-structured SnO<sub>2</sub>-carbon composites obtained by in situ spray pyrolysis method as anodes in lithium batteries', *Journal of Power Sources*, **146**, 180-184 (2005).
  32. J. S. Beck, J. C. V., W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, C. T.-W. C. K. D. Schmitt, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, and J. B. Higgins, 'A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates', *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10834, (1992).
  33. D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, 'Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores', *Science*, **279**, 548(1998).
  34. T.-W. Kim, F. Kleitz, B. Paul, and R. Ryoo, 'MCM-48-like Large Mesoporous Silicas with Tailored Pore Structure: Facile Synthesis Domain in a Ternary Triblock CopolymerButanolWater System', *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 7601 (2005).
  35. X. K. Wang, Z. Q. Li, Q. Li, C. B. Wang, A. L. Chen, Z. W. Zhang, R. H. Fan, and L. W. Yin, 'Ordered mesoporous SnO<sub>2</sub> with a highly crystalline state as an anode material for lithium ion batteries with enhanced electrochemical performance', *CrystEngComm.*, **15**, 3696, (2013).
  36. Z. Wen, Q. Wang, Q. Zhang, and J. Li, *Adv. Funct. Mater.*, **17**, 2772 (2007).
  37. N. A. Kaskhedikar, Maier, 'Lithium Storage in Carbon Nanostructures', *Adv. Mater.*, **21**, 2664 (2009).
  38. M. S. Park, Y. M. Kang, G. X. Wang, S. X. Dou, and H. K. Liu, 'The Effect of Morphological Modification on the Electrochemical Properties of SnO<sub>2</sub> Nanomaterials' *Adv. Funct. Mater.*, **18**, 455 (2008).