

이중 전기방사법을 이용하여 SnO₂-Sn-Ag₃Sn 나노 입자가 균일하게 내재된 탄소 나노섬유의 합성

안건형 · 안효진[†]

서울과학기술대학교 신소재공학과

Synthesis of Well-Distributed SnO₂-Sn-Ag₃Sn Nanoparticles in Carbon Nanofibers Using Co-Electrospinning

Geon-Hyoung An and Hyo-Jin Ahn[†]

Department of Materials Science and Engineering, Seoul National University of Science
and Technology, Seoul 139-743, Korea

(2012년 12월 24일 접수 : 2013년 1월 14일 최종수정 : 2013년 1월 18일 채택)

Abstract Well-distributed SnO₂-Sn-Ag₃Sn nanoparticles embedded in carbon nanofibers were fabricated using a co-electrospinning method, which is set up with two coaxial capillaries. Their formation mechanisms were successfully demonstrated. The structural, morphological, and chemical compositional properties were investigated by field-emission scanning electron spectroscopy (FESEM), bright-field transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). In particular, to obtain well-distributed SnO₂ and Sn and Ag₃Sn nanoparticles in carbon nanofibers, the relative molar ratios of the Ag precursor to the Sn precursor including 7 wt% polyacrylonitrile (PAN) were controlled at 0.1, 0.2, and 0.3. The FESEM, bright-field TEM, XRD, and XPS results show that the nanoparticles consisting of SnO₂-Sn-Ag₃Sn phases were in the range of ~4 nm-6 nm for sample A, ~5 nm-15 nm for sample B, ~9 nm-22 nm for sample C. In particular, for sample A, the nanoparticles were uniformly grown in the carbon nanofibers. Furthermore, when the amount of the Ag precursor and the Sn precursor was increased, the inorganic nanofibers consisting of the SnO₂-Sn-Ag₃Sn nanoparticles were formed due to the decreased amount of the carbon nanofibers. Thus, well-distributed nanoparticles embedded in the carbon nanofibers were successfully synthesized at the optimum molar ratio (0.1) of the Ag precursor to the Sn precursor after calcination of 800 °C.

Key words carbon nanofibers, co-electrospinning, composites, SnO₂ and Sn and Ag₃Sn.

1. 서 론

최근에 carbon를 기반으로 하는 다양한 동소체들(graphite, fullerenes, graphene, carbon nanotubes, carbon nanofibers)은 독특한 물리적, 화학적, 전기적, 전기화학적 특성을 가지기 때문에 최근 energy conversion devices, catalysts, optoelectronics, sensors 등 다양한 전기화학 소자에 응용 및 연구가 활발히 되어지고 있다.^{1,2)} 그 중 carbon nanofibers(CNFs)는 약 50-500 nm의 직경과 약

10 μm의 길이를 가지는 일차원 나노섬유로 매력적인 역학적 특성(electrical conductivity ~10³ S/cm, thermal conductivity ~1900 W m⁻¹ K⁻¹, Young's modulus ~500 GPa, tensile strength, ~3 GPa)등을 가진다.³⁾ Carbon nanofibers를 제조하는 대표적인 방법에는 ethylene과 ethane가스를 precursor로 사용하는 화학기상 증착법(chemical vapor deposition, CVD)과 Polyacrylonitrile(PAN) 과 같이 고분자 물질을 이용하는 전기 방사법(electrospinning)이 있다.^{3,4)} 화학기상 증착법은 복잡한 반응 원리 및 변수, 유

[†]Corresponding author

E-Mail : hjahn@seoultech.ac.kr (H. -J. Ahn, Seoul Nat'l Univ. Sci. Tech.)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

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.

해한 가스사용과 폭발의 위험성, precursor를 가스 상태로 이용함에 따른 불순물이 함유될 확률이 높으며, 실험 장비가 복잡하다는 단점이 있다. 하지만 본 연구에서 사용된 전기 방사법의 장점은 상대적으로 조작성이 간단하며 제조비용이 저렴하며 재현성이 우수하며 대면적 생산 가능하다. 특히 이러한 전기 방사법은 최근 다양한 종류의 나노섬유 및 그들의 형태 제어가 쉽기 때문에 lithium-ion batteries, electrochemical capacitors, fuel cells, photovoltaic devices 등과 같은 다양한 응용들에 연구가 활발히 진행되고 있다.^{5,6,7,8)} Fig. 1에서 보여지는 것처럼 일반적으로 전기 방사법은 고분자 용액을 담은 syringe와 syringe에 연결되는 스테인레스 needle, 일정하게 용액을 분출하게 해주는 syringe pump, 나노섬유를 포집하는 포집판(collector), 스테인레스 needle과 포집판을 연결해주는 needle adopter, 고전압 발생장치(high power supply)로 구성되어 있다. 전기방사법의 작동 및 작동 원리는 고분자 용액이 담겨져 있는 syringe에 스테인레스 needle을 연결하고 syringe pump를 이용하여 일정하게 공급해주면 바늘 끝(needle tip)에서 표면 장력에 의한 반구 형태의 방울이 형성되고 이때 바늘 끝과 포집판에 정전기력(electrostatic force)을 형성시켜 고분자 용액에 의한 표면장력보다 높은 전압을 걸어주면 하전된 고분자 용액의 방울은 불안정하게 되어 포집판 쪽으로 방사된다.^{9,10)} 특히 전기 방사법을 이용한 carbon nanofibers의 morphology 제어를 위하여 polymer solution, ambient conditions(humidity and temperature), needle의 디자인(co-axial electrospinning)은 매우 중요하다. 더욱 최근에 co-axial 전기 방사법은 hollow nanofibers 및 composite nanofibers 등을 효율적으로 제조하기 위하여 개발되어 왔으며 Fig. 1에서 보여지는 것처럼 single 전기 방사법과 구분을 위하여 비교하였다.¹¹⁻¹³⁾ 예를 들면 Lee등은 Li-

ion batteries안에 anode물질로 사용하기 위하여 hollow carbon nanofibers를 합성하였다. hollow carbon nanofibers를 만들기 위하여 co-axial needle의 core-region에 styrene-co-acrylonitrile넣었고 shell-region에 PAN을 넣은 후 열처리를 이용하였다.¹¹⁾ Chuang등은 전기 방사법을 이용하여 carbon nanofibers을 제조한 후 hydrothermal방법을 이용하여 carbon nanofibers위에 2 nm의 크기를 갖는 RuO₂ 나노입자 성장시켰다. RuO₂-carbon nanofibers 복합체를 electrochemical capacitor에 적용한 결과 우수한 capacitance 및 capacitance retention을 얻었다.¹²⁾ Yu 등은 전기 방사법을 이용하여 carbon nanofibers안에 reticular Sn 나노입자가 내재된 carbon nanofibers 복합체를 제조하였으며 이것을 이용하여 Li-ion batteries에 적용한 결과 우수한 충·방전 실험 결과를 얻을 수 있었다.¹³⁾ 이와 같이 carbon nanofibers에 이중의 상을 더하여 한 상(one phase)이 내재된 carbon nanofibers 복합체에 대한 연구가 최근에 활발히 진행 중에 있지만 삼상(three different phases)이 내재된 carbon nanofibers 복합체에 대한 연구는 아직 미비한 실정이다.

본 연구에서는 co-axial 전기 방사법을 이용하여 SnO₂-Sn-Ag₃Sn 삼상 나노입자가 내재된 일차원 carbon nanofiber 복합체를 합성하였다. 이러한 carbon nanofiber 복합체를 합성하기 위하여 core-region에 Sn 및 Ag precursor를 넣었고 shell-region에는 PAN을 이용하였다. Shell-region에 PAN(7 wt%)을 일정하게 유지하고 core-region에 Sn precursor와 Ag precursor의 mol ratio를 0.1, 0.2 및 0.3으로 조절하였다. 따라서 SnO₂-Sn-Ag₃Sn 나노 입자가 내재된 carbon nanofiber 복합체를 성공적으로 합성하였다. 이렇게 제조된 carbon nanofiber 복합체는 Li-ion batteries, electrochemical capacitors, sensors 등의 응용소자에 광범위 하게 적용될 수 있다.

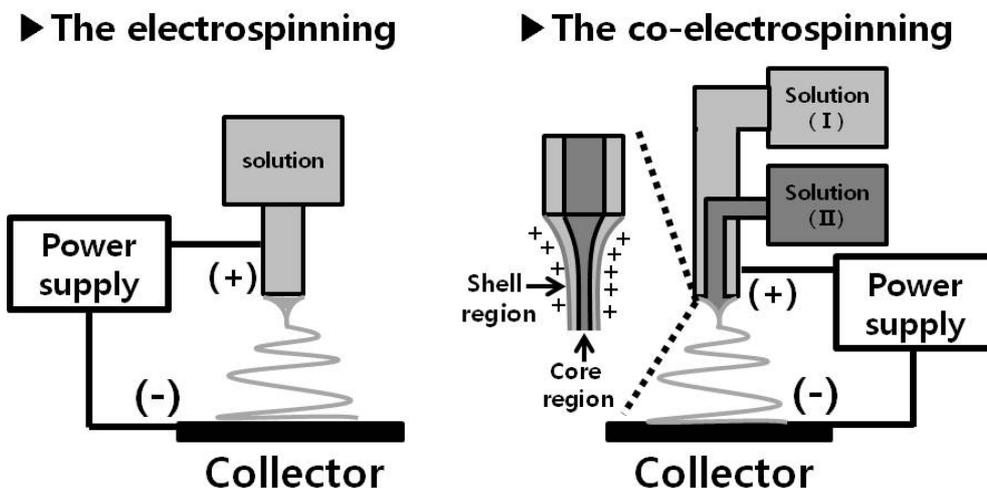


Fig. 1. A schematic of single capillaries in electrospinning apparatus and two co-axial capillaries in co-electrospinning apparatus.

2. 실험 방법

본 연구에서는 삼상이 내재된 일차원 carbon nanofiber 복합체를 제조하기 위하여 co-axial capillaries 을 이용하는 전기 방사법을 사용하였다. 먼저 SnO₂-carbon nanofiber 복합체를 제조하기 위하여 shell-region에 연결되는 용액의 경우 polyacrylonitrile(PAN, Mw = 150,000 g/mol, Aldrich)과 polyvinylpyrrolidone(PVP, Mw = 1,300,000 g/mol, Aldrich)를 동시에 N,N-dimethylformamide(DMF, Aldrich) 안에서 5시간 동안 용해시켰다. Core-region에 연결되는 용액의 경우 tin(II) chloride dihydrate(SnCl₂, Aldrich)와 PVP를 DMF에 2시간 동안 용해하여 준비하였다. 위와 같은 방법으로 삼상이 포함된 carbon nanofiber 복합체를 제조하기 위하여 core-region에 연결되는 용액은 silver nitrate(AgNO₃, Aldrich) precursor를 Sn precursor에 대하여 각각 ~0.1, ~0.2, ~0.3의 mol ratio 가 되도록 준비하였다. 이들은 각각 sample A, sample B, 그리고 sample C로 언급될 것이다. 따라서 최종적으로 4 가지 형태의 샘플, 즉, SnO₂-carbon nanofibers, sample A, sample B 및 sample C를 제조하기 위한 용액을 준비하였다. 각각 제조된 용액을 스테인레스 needle이 연결된 syringe 속에 옮긴 후 DC power supply(Powertron. Co., Ltd., Korea)을 통하여 15 cm 거리를 유지하고 있는 스테인레스 needle 끝과 포집판에 고전압을 인가함으로써 carbon nanofiber 복합체를 제조하였다. 이때 전기 방사가 수행되는 동안 ~18 kV 전압 및 ~20%의 습도를 유지하였다. Syringe pump의 feeding rate은 shell-region에 연결된 용액은 0.04 mL/h로, core-region에 연결된 용액은 0.02 mL/h로 고정하였다. 이렇게 포집판에 얻어진 as-spun carbon nanofiber 복합체를 280 °C로 공기 중에서 안정화 시킨 후 질소(99.999%) 분위기에서 800 °C를 유지하며 carbonization시켰다. 따라서 SnO₂-carbon nanofiber 복합체, sample A, sample B, sample C를 성공적으로 합성하였다.

제조된 carbon nanofiber복합체의 형상 및 구조 분석을 위하여 주사 전자 현미경(field-emission scanning electron microscopy, FESEM, Hitachi S-4700)과 투과 전자 현미경(transmission electron microscopy, TEM; JEOL, KBSI Suncheon center)를 이용하여 수행하였다. 샘플의 결정구조를 분석하기 위하여 X-선 회절분석(X-ray diffraction, XRD, Rigaku Rint 2500)을 수행하였고 1°/min의 속도 및 2θ의 회절 범위를 10°~80°로 고정하였다. 샘플의 chemical bonding states를 규명하기 위하여 Al Kα source가 장착된 X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS, ESCALAB 250)을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2(a)-2(d)은 co-axial 전기 방사법을 통해 제조된 (a) SnO₂-carbon nanofiber복합체, (b) sample A, (c) sample B, (d) sample C의 FESEM 이미지들을 나타낸다. 제조된 carbon nanofiber 복합체들은 FESEM 이미지에서 보여지는 것처럼bead가 존재하지 않으며 전부 균일한 형태의 일차원 나노선 형상을 지닌다. 특히 Fig. 2(a)-2(c)에서 보여지는 것처럼 CNF-SnO₂ carbon nanofiber 복합체, sample A, sample B, sample C에 대한 직경의 경우 각각 약 110 nm-147 nm, 약 94 nm-116 nm, 약 78 nm-98 nm을 나타낸다. 또한 세 타입의 carbon nanofibers위에 smooth한 표면이 나타난다. Fig. 2(d)의 경우 sample D의 직경은 약 44 nm-63 nm을 나타낸다. 더욱이 sample D의 경우 sample A, sample B, sample C와 비교했을 때 나노선 복합체의 표면이 상당히 rough한 것을 알 수 있다. 이것은 상대적으로 carbon의 precursor에 비하여 Ag의 precursor양이 점차 증가 함에 따라 나노선의 반경이 감소하고 표면의 roughness도 증가한 것으로 판단된다. 여기서는 보여주지 않았지만 Ag precursor와 Sn precursor의 mol ratio비를 ~0.4로 증가 하였을 경우 나노선이 유지가 되지 않고 나노 입자가 형성된다. 다시 말해서 600 °C근처에서 carbonization 온도에 도달했을 때 carbon nanofiber안에 carbon matrices의 소비가 일어난다. 그 이유는 carbon과 Sn 및 Ag atoms사이에서 partial oxidation-reduction 반응이 일어 나는데 Sn precursor와 Ag precursor

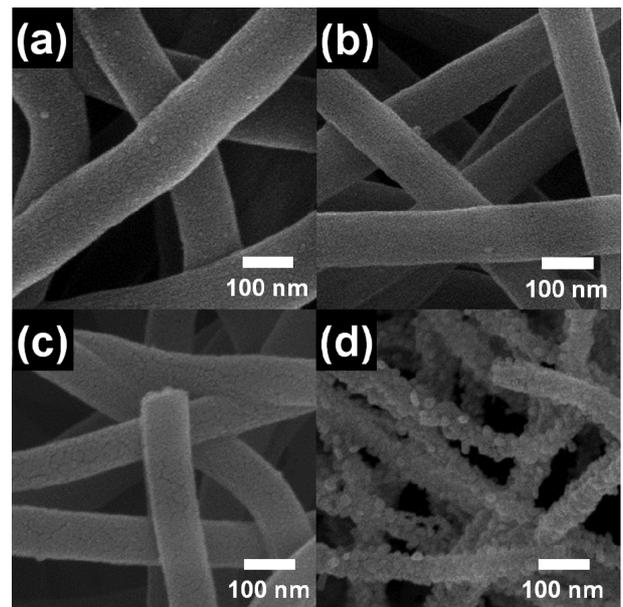


Fig. 2. FESEM images obtained from (a) SnO₂-carbon nanofibers, (b) sample A, (c) sample B and (d) sample C.

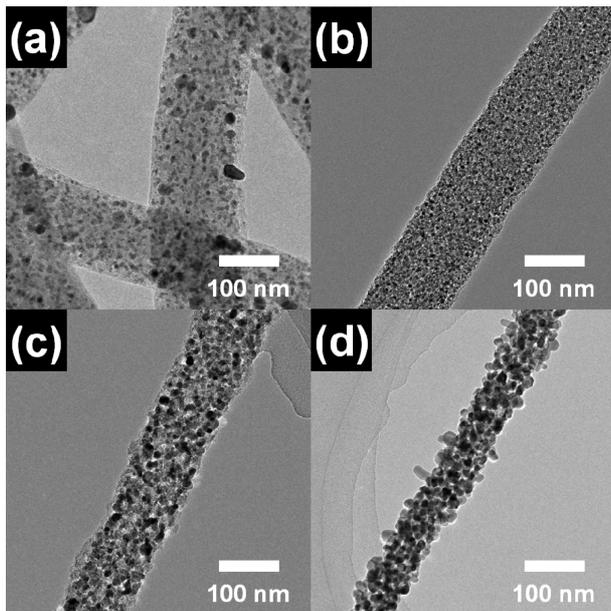


Fig. 3. Bright-field TEM images obtained from (a) SnO₂-carbon nanofibers, (b) sample A, (c) sample B and (d) sample C.

sor의 양이 증가할수록 oxidation-reduction 양이 증가하기 때문이다.¹⁴⁾ 더욱이 얻어진 샘플들의 구조적인 분석 및 morphology에 대한 분석을 좀더 자세히 하기 위하여 bright-field TEM 실험을 수행하였다.

Fig. 3(a)-3(d)은 800 °C에서 열처리 후 제조된 (a) SnO₂-carbon nanofiber 복합체, (b) sample A, (c) sample B, (d) sample C의 bright-field TEM 이미지들을 나타낸다. 보여지는 bright-field TEM 이미지들에서 상대적으로 밝은 명암을 나타내는 부분은 carbon materials을 나타내며 상대적으로 어두운 명암을 나타내는 부분은 0-차원 나노 입자들을 나타낸다. Fig. 3(a)은 SnO₂-carbon nanofiber 복합체를 나타내며 내부에 존재하는 SnO₂의 나노 입자 사이즈는 약 6 nm-37 nm의 크기를 나타낸다. 이러한 나노 입자들의 넓은 분포도는 carbon nanofiber 복합체 안에 SnO₂ 나노 입자의 agglomeration으로 야기된다. Fig. 3(b)은 carbon nanofiber-SnO₂ 복합체에 Ag precursor를 첨가함으로써 제조된 SnO₂-Sn-Ag₃Sn-carbon nanofiber 복합체를 나타내며 적당한 Ag precursor의 첨가는 균일한 나노 입자의 분포도를 나타낸다. 즉, 다시 말해 carbon nanofibers 안에 존재하는 상대적으로 어두운 명암을 나타내는 나노 입자 사이즈는 약 4 nm-6 nm의 크기를 나타낸다. 결국, carbon nanofibers 안에 agglomeration이 없는 sample A의 경우 가장 균일한 입도 분포 나타낸다. 이러한 균일한 나노 입자의 존재는 Li-ion batteries와 같은 응용 분야에 상당히 중요한 핵심 기술이 될 것이다. Fig. 3(c)는 Ag precursor의 양이 증가함에 따라 carbon nanofibers의 양이 점점 소실되며 sample A에 비하여 더욱

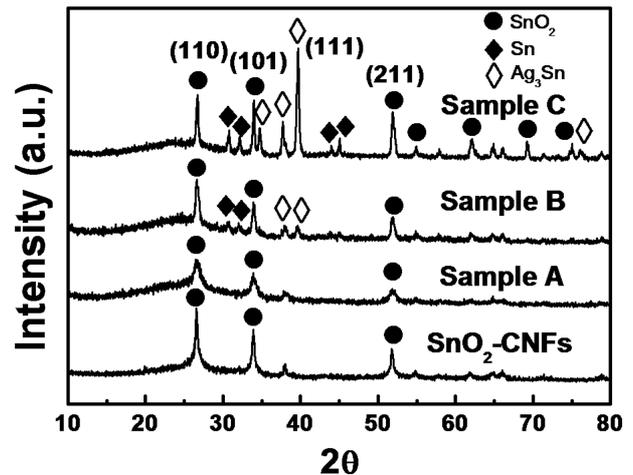


Fig. 4. Powder XRD data of SnO₂-carbon nanofibers (CNFs), sample A, sample B, and sample C.

많은 나노 입자가 나타난다. 이때 나노 입자들 사이지는 약 5 nm-15 nm 범위를 갖는다. Fig. 3(d)는 Ag precursor가 더욱 증가한 경우, 즉, Ag precursor에 대한 Sn precursor의 mol ratio가 ~0.3으로 증가한 경우를 나타낸다. Carbon nanofibers, sample A, sample B와 비교했을 때 sample C은 직경이 점점 감소함을 보였다. 이것은 as-spun carbon nanofiber 복합체들이 800 °C로 carbonization되는 과정에서 Ag precursor의 양이 증가할수록 Ag⁺와 PVP polymer((C₆H₉NO)_n)의 oxygen과 접촉하는 양이 많아지면서 동시에 산화를 통한 확산이 증가하여 결국 carbon nanofibers가 소실되기 때문이다. 나노 입자들의 사이즈는 약 9 nm-22 nm로 가장 큰 입자 사이즈를 보여준다. 더욱이 나노선의 표면에 있는 나노 입자들의 경우 내부보다 입자 사이즈가 더욱 크며 이것은 공기중의 산소와 많은 접촉으로 야기된다. 더욱이 sample C는 첨가된 Ag precursor 양의 증가로 인하여 carbon materials의 소실과 함께 나노 입자들의 결정립 성장으로 인하여 전체적으로 rough한 나노선 표면을 가지는 것을 확인하였다. 따라서 FE-SEM 및 TEM 결과로 인하여 Ag precursor에 대한 Sn precursor의 mol ratio가 0.1인 경우 carbon nanofibers의 유지와 함께 균일한 나노 입자들로 구성된 복합체를 얻을 수 있음을 확인하였다.

Fig. 4는 800 °C에서 열처리 후 제조된 SnO₂-carbon nanofibers(CNFs), sample A, sample B, sample C의 XRD 데이터들을 보여준다. XRD 결과 SnO₂-CNFs의 경우 26.5°, 33.8°, 37.9°, 51.7°, 54.7°, 61.8°, 64.7°, 65.9°에서 main characteristic diffraction peaks가 나타난다. 이것은 SnO₂의 tetragonal rutile구조(space group P4₂/mmm [136])로써 (110), (101), (200), (211), (220), (310), (112), (301) planes과 일치한다(JCPDS card No.71-0652). Sample A의 경우 SnO₂-CNFs와 같이 SnO₂의 charac-

teristic diffraction peaks만 나타나는데 이것은 소량의 Ag precursor 첨가로 인하여 XRD background peak들에 Ag 관련 peak들이 embedded되었다고 판단된다. 특히 sample A의 FWHM(full width at half maximum, β)이 넓어지고 피크의 intensity가 감소하는 이유는 Fig. 3(a)와 Fig. 3(b)의 TEM data에서 보여지는 것처럼 Ag precursor의 첨가로 인하여 SnO₂ nanoparticles의 size가 더 작아지고 고르게 분산 되었기 때문이다. 따라서 sample A는 다른 XRD peaks들에 비하여 FWHM 이 넓다. 이것은 다음 Scherrer equation의해 설명할 수 있다($D = 0.9\lambda / (\beta \cos\theta)$). 샘플들의 평균 입자 사이즈 (D)는 FWHM(β)와 반비례 관계에 있다. 즉 다시 말하면 FWHM이 클수록 평균 입자 사이즈 (D)은 작아진다. 따라서 sample A는 다른 모든 샘플에 비하여 가장 넓은 FWHM을 나타내고 이것은 샘플들 중에 가장 작은 입자사이즈를 의미한다. 게다가 Ag precursor의 양이 점점 증가할수록 sample C는 SnO₂-carbon nanofibers와 다른 characteristic peaks들이 나타난다. XRD peaks결과 30.6°, 32.0°, 43.9°, 44.9°에서 main characteristic diffraction peaks가 나타난다. 이것은 metallic Sn의 Body-centered tetragonal 구조(space group I4₁/amd [141])로써 (200), (101), (220), (211) planes과 일치한다(JCPDS card No.86-2264). 그리고 34.8°, 37.6°, 39.5°에서 main characteristic diffraction peaks가 나타난다. 이것은 metallic Ag₃Sn의 Orthorhombic 구조(space group Pmmn [59])로써 (201), (020), (211) planes과 일치한다(JCPDS card No.71-0530). 따라서 sample C의 경우 carbon nanofiber복합체 안에는 carbon materials, SnO₂, Sn 및 Ag₃Sn phases들이 복합적으로 구성되어 있음을 알 수 있다. 이들의 형성 origin은 다음과 같이 설명할 수 있다. Carbon materials은 PAN precursor로부터 800 °C에서 carbonization 되었을 때 형성이 되며 SnO₂ 또한 Sn precursor가 같은 온도에서 열처리 시 쉽게 SnO₂로 형성된다. 이때 oxygen source는 PVP poly-

mer((C₆H₉NO)_n)의 oxygen에 기인한다. Sample C처럼 Sn precursor와 Ag precursor의 양이 증가할수록 oxidation-reduction양이 증가하고 이때 carbon materials 또한 소실 양이 증가하게 된다. 특히 carbon nanofiber표면 위에 존재하는 carbon materials이 공기중의 산소와 만나면서 소실된다. 이러한 현상으로 인하여 열처리 시에 Sn precursor가 SnO₂로 완전히 변하지 않고 일부는 metallic Sn으로 존재한다. 이러한 metallic Sn phases와 metallic Ag phases와 반응하여 Ag₃Sn phases를 부분 형성하고 나머지는 metallic Sn으로 존재한다.

Fig. 5은 sample C의 chemical bonding states를 규명하기 위한 Sn 3d core level (a) 및 Ag 3d core level (b)의 XPS스펙트럼을 보여준다. 스펙트럼 peaks들은 C 1s line(284.5 eV)을 이용하여 보정하였다. Fig. 5(a)에서 보여지는 것처럼 Sn 3d_{5/2} 및 Sn 3d_{3/2} photoelectrons에 대한 XPS peaks들은 각각 ~486.8 eV와 ~495.2 eV에서 관찰되었다. 이것은 Sn원자들이 Sn (II) species가 아니고 Sn (IV) species로 존재함을 의미한다.^{15,16} 더욱이 앞서 sample C의 XRD 결과에서 보인 것처럼 crystalline SnO₂ phases표면 위에 당연히SnO₂ phases으로 존재하고 crystalline Sn 표면 위에도 SnO₂ phases가 존재한다고 판단된다. 이것은 sample C의 Sn 표면 위에 chemical states는 SnO₂로 존재함을 의미한다.¹⁷ Fig. 4(b)에서 보여지는 것처럼 Ag 3d_{5/2} 및 Ag 3d_{3/2} photoelectrons에 대한 XPS peaks들은 각각 ~368.1 eV 및 ~374.1 eV에서 관찰되었다. 이것은 Ag의 경우 금속상 alloy 즉, Ag₃Sn alloy에 해당됨을 의미한다.¹⁵ 따라서 FESEM, TEM, XRD 및 XPS 결과에서 나타난 것처럼 sample C의 경우 carbon nanofiber matrix안에 다양한 phases들이 존재함을 확인하였다. 다시 말해서 carbon nanofiber matrix 안에 SnO₂ 나노 입자, Sn 나노 입자, Ag₃Sn 나노 입자가 함께 존재함을 알 수 있었다. 더욱이 carbon nanofiber matrix안에 존재하는 나노 입자들의 균일한 분포는 Ag

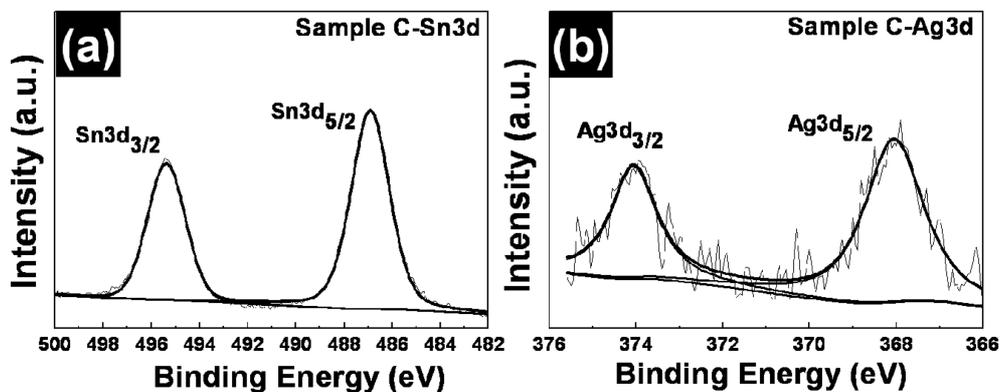


Fig. 5. XPS spectra of (a) Sn 3d and (b) Ag 3d obtained from sample C.

precursor에 대한 Sn precursor의 mol ratio가 ~0.1인 경우가 가장 적은 입자 크기와 가장 좋은 입도 균일성을 나타낼 수 있었다. 더욱이 mol ratio가 점점 증가하여 ~0.3이 된 경우 carbon nanofiber의 손실이 증가하고 내부에 존재하는 나노 입자들의 크기가 증가함을 알 수 있었다. 이러한 carbon nanofiber 복합체의 morphology 제어 및 균일한 입도 제어를 통해 삼상이 내재된 균일한 일차원 carbon nanofiber 복합체의 제조할 경우 Li-ion batteries, electrochemical capacitors, sensor 등 다양한 소자에 응용이 가능할 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 다양한 소자(Li-ion batteries, electrochemical capacitors, sensor) 등에 적용 하기 위한 carbon nanofiber 복합체를 제조하였으며 제조방법으로는 co-axial 전기 방사법을 사용하였다. Carbon nanofiber 복합체를 제조 하기 위하여 Ag precursor에 대한 Sn precursor의 molar ratio를 0.1(sample A), 0.2(sample B), 0.3(sample C)으로 조절 하였다. Sample A의 경우 다른 샘플들에 비하여 가장 적은 입자 크기와 균일한 입도 분포를 보였다. 특히 molar ratio가 0.3으로 증가한 경우 내부 나노 입자의 크기 및 입도 분포는 증가하였으며 molar ratio가 증가 할수록 carbon nanofiber matrix의 손실 양 또한 증가하였음을 알 수 있었다. 이렇게 삼상이 내재된 carbon nanofiber 복합체의 경우 내부 나노 입자는 SnO₂, Sn, Ag₃Sn phases으로 구성되었음을 XRD 및 XPS 결과를 통해서 확인하였다. 따라서 제조된 carbon nanofiber 복합체의 결정구조, 화학상태, morphology 및 내부 나노 입자의 입도 균일성등은 다양한 소자에 적용할 경우 직접적으로 성능에 영향을 끼칠 수 있으며 이러한 특성의 제어는 매우 중요할 것이다.

감사의 글

This study was financially supported by Seoul National University of Science & Technology.

참 고 문 헌

1. H. Zhu, J. Wei, K. Wang and D. Wu, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **93**, 1461 (2009).
2. E. Frackowiak and F. Beguin, Carbon, **39**, 937 (2001).
3. B. Maruyama and K. Alam, SAMPE J., **38**, 59 (2002).
4. A. Agral, L. Lefferts and J. G. E. (Han) Gardeniers, Catal. Today, **150**, 128 (2010).
5. G. -H. An, S. -Y. Jeong, T. -Y. Seong and H. -J. Ahn, Mater. Lett., **65**, 2377 (2011).
6. D. Li, Y. Wang and Y. Xia, Nano Lett., **3**, 1167 (2003).
7. Y. -S. Yeom and H. -J. Ahn, Kor. J. Mater. Res., **21**, 419 (2011) (in Korean).
8. G. -H. An and H. -J. Ahn, Kor. J. Mater. Res., **22**, 421 (2012).
9. N. Bhardwaj and S. C. Kundu, Biotechnol. Adv., **28**, 325 (2010).
10. Z. Dong, S. J. Kennedy and Y. Wu, J. Power Sources, **196**, 4886 (2011).
11. B. -S. Lee, S. -B. Son, K. -M. Park, W. -R. Yu, K. -H. Oh and S. -H. Lee, J. Power Sources, **199**, 53 (2012).
12. C. -M. Chuang, C. -W. Huang, H. Teng and J. -M. Ting, Compos. Sci. Tech., **72**, 1524 (2012).
13. Y. Yu, Q. Yang, D. Teng, X. Yang and S. Ryu, Electrochem. Commun., **12**, 1187 (2010).
14. Z. Yang, G. Du, Z. Guo, X. Yu, S. Li, Z. Chen, P. Zhang and H. Liu, Nanoscale, **2**, 1011 (2010).
15. J. C. Serrano-Ruiz, G. W. Huber, M. A. Sánchez-Castillo, J. A. Dumesic, F. Rodríguez-Reinoso and A. Sepúlveda-Escribano, J. Catal., **241**, 378 (2006).
16. Y. Wang, Q. Mu, G. Wang, and Z. Zhou, Sens. Actuators B, **145**, 847 (2010).
17. J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol and K. D. Bomben, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, p.120-121, p.126-127, Physical Electronics, Eden Prairie, MN, U.S.A (1995).