

탄소나노섬유 모형을 이용한 천공된 다각형 코발트 산화물 합성

신동요 · 안건형 · 안효진*
서울과학기술대학교 신소재공학과

Synthesis of Perforated Polygonal Cobalt Oxides using a Carbon Nanofiber Template

Dong-Yo Sin, Geon-Hyoung An, and Hyo-Jin Ahn*

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

(Received August 26, 2015; Revised October 12, 2015; Accepted October 14, 2015)

Abstract Perforated polygonal cobalt oxide (Co_3O_4) is synthesized using electrospinning and a hydrothermal method followed by the removal of a carbon nanofiber (CNF) template. To investigate their formation mechanism, thermogravimetric analysis, field-emission scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, X-ray diffraction, and X-ray photoelectron spectroscopy are examined. To obtain the optimum condition of perforated polygonal Co_3O_4 , we prepare three different weight ratios of the Co precursor and the CNF template: sample A (Co precursor:CNF template-10:1), sample B (Co precursor:CNF template-3.2:1), and sample C (Co precursor:CNF template-2:1). Among them, sample A exhibits the perforated polygonal Co_3O_4 with a thin carbon layer (5.7-6.2 nm) owing to the removal of CNF template. However, sample B and sample C synthesized perforated round Co_3O_4 and destroyed Co_3O_4 powders, respectively, due to a decreased amount of Co precursor. The increased amount of the CNF template prevents the formation of polygonal Co_3O_4 . For sample A, the optimized weight ratio of the Co precursor and CNF template may be related to the successful formation of perforated polygonal Co_3O_4 . Thus, perforated polygonal Co_3O_4 can be applied to electrode materials of energy storage devices such as lithium ion batteries, supercapacitors, and fuel cells.

Keywords: Polygonal cobalt oxide, Carbon nanofiber template, Electrospinning, Hydrothermal synthesis

1. 서 론

리튬이온 전지는 높은 에너지밀도, 고 용량, 긴 수명, 낮은 독성 등의 매력적인 장점으로 인하여 현재 가장 각광 받고 있는 에너지 저장 소자 중 하나로, 스마트폰, 태블릿 PC, 노트북, 디지털 카메라 등 휴대용 전자소자에서부터 전기자동차에 이르기 까지 넓은 분야에 필수적으로 사용되고 있다[1,2]. 리튬이온 전지는 음극, 양극, 분리막, 전해질 등이 주요 부품으로 구성되며, 이들 중 양극 및 음극의 개발은 리튬이온 전지의 용량 및 에너지밀도의 향상을 위해서 반드시 필요한 요소이다. 대표적으로 음극 물질에는 실리콘(Si), 탄소계 소재(graphite, graphene, carbon nanotube,

carbon nanofiber), 금속산화물(Co_3O_4 , SnO_2 , MnO_2 , Fe_2O_3), 합금(LiAl, LiSn, SnCo) 등이 대표적으로 사용되며, 양극 물질에는 리튬계 산화물(LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiFePO_4), 금속산화물(V_2O_5 , MoO_3) 등이 대표적으로 사용된다[3,4]. 특히 음극 물질에 사용되는 금속산화물 중에 코발트 산화물(Co_3O_4)은 높은 이론 용량(890 mAh/g)을 갖고 있으나, 낮은 전기전도도 및 충·방전 과정에서의 큰 부피팽창으로 인하여 용량감소라는 치명적인 단점을 보유 하고 있다[5]. 따라서 많은 연구자들은 Co_3O_4 의 형상제어, 표면코팅, 합금화, 이종 소재와의 복합화 등의 방법을 이용하여 위에 언급된 단점들을 극복하기 위하여 노력하고 있다[6-8]. 이들 중 형상제어는 Co_3O_4 가 나타낼 수 있는 다양한 형상

*Corresponding Author: Hyo-Jin Ahn, TEL: +82-2-970-6622, FAX: +82-2-973-6657, E-mail: hjahn@seoultech.ac.kr

(polygon, wire, rod, cubic, flower, sphere)로 인해 많은 연구들이 활발히 진행되어 왔다[9-11]. 예를 들어 Liu 등은 수열합성법을 이용하여 Co_3O_4 nanocube를 합성하였다[12]. 또한, Barakat 등은 전기방사법을 이용하여 Co_3O_4 nanofiber를 합성하였고, Chen 등은 용액 성장법을 이용하여 Co_3O_4 microflower를 합성 하였다[13,14]. 이처럼 형상 제어된 Co_3O_4 를 리튬이온 전지 음극소재에 사용하였을 경우 전기화학적 특성을 향상시킬 수 있었다. 예를 들어, Li 등은 ammonia-evaporation방법을 통해 Co_3O_4 nanowire를 합성하였고 1 M LiPF_6 전해질 상에서 111 mA/g의 전류속도로 충·방전 시험을 수행한 결과 20 cycle에서 700 mAh/g의 방전 용량을 나타냈고, Zhang 등은 수열합성법을 이용하여 Co_3O_4 nanorod를 합성한 후 1 M LiPF_6 전해질 상에서 50 mA/g의 전류속도로 충·방전 시험을 수행한 결과 30 cycle에서 1,132 mAh/g의 방전 용량을 나타냈다[15,16]. 게다가, Co_3O_4 의 단점을 극복하기 위한 또 다른 방법으로 표면코팅이 대표적으로 이용되고 있다. 특히, 전기전도도 향상과 부피팽창을 억제할 수 있는 탄소소재가 주로 코팅소재로 이용되고 있다. 예를 들어 Liu 등은 solvothermal crystallization 방법을 이용하여 탄소 코팅된 Co_3O_4 hollow nanosphere를 합성한 후 1 M LiPF_6 전해질 상에서 170 mA/g의 전류속도로 충·방전 시험을 수행한 결과 20 cycle에서 890 mAh/g의 방전용량을 보고하였으며, Liu 등은 수열합성법과 direct current magnetron sputtering 방법을 이용하여 탄소 코팅된 Co_3O_4 nanosphere를 합성한 후 1 M LiPF_6 전해질 상에서 445 mA/g의 전류속도로 충·방전 시험을 수행한 결과 50 cycle에서 1,027 mAh/g의 방전 용량을 나타냈다고 보고하였다[17,18]. 이러한 많은 연구에도 불구하고, 아직까지 Co_3O_4 가 지닌 단점을 극복하기에는 부족해 보이며 보다 발전적인 구조 연구가 필요한 시점이다. 따라서 본 연구에서는 형상제어와 동시에 표면코팅이 가능한 탄소나노섬유 모형을 이용한 천공된 다각형 Co_3O_4 를 합성하였고 형성 메커니즘과 구조 분석을 수행하였다. 특히 Co 전구체의 양과 탄소나노섬유의 양을 조절하여 최적화된 조건에서 천공된 다각형 Co_3O_4 를 합성하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 전기방사법, 수열합성법 및 탄소나노섬유 모형제거 방법을 이용하여 천공된 다각형 Co_3O_4 나노입자를 제조하였다. 먼저 천공된 다각형 Co_3O_4 나노입자를 합성하기 위하여 첨가되는 탄소나노섬유(carbon nanofiber, CNF)는 전기방사법을 이용하여 다음과 같이 제조하였다. 전기방사 용액은 N,N-Dimethylformamide(DMF,

99.8%, Aldrich)에 10 wt% polyacrylonitrile (PAN, $M_w=150,000$ g/mol, Aldrich)를 첨가하여 5시간동안 교반 시켰다. 제조된 용액을 10 ml syringe에 옮긴 후 23 gauge needle를 장착했다. Syringe pump에 용액이 담긴 syringe를 장착하고 챔버 내에 위치시켜 needle과 포집판 사이의 거리를 15 cm로 고정 하였다. Syringe pump의 유량은 0.03 mL/h로 고정하였고, 챔버 내의 온도와 습도는 각각 $\sim 25^\circ\text{C}$ 및 $\sim 10\%$ 로 유지하였다. DC power supply를 이용하여 13 kV 전압을 인가하여 전기방사를 수행하였다. 전기방사 후 얻어지는 PAN 나노섬유는 280°C 에서 2시간 동안 안정화를 시킨 후 800°C 에서 2시간 동안 고순도(99.999%) 질소 분위기에서 탄화시켜 탄소나노섬유를 제조하였다. 다각형 Co_3O_4 와 탄소나노섬유로 구성된 복합체를 제조하기 위해 수열합성법을 사용하여 다음과 같은 조건으로 합성하였다. 메탄올과 증류수를 혼합한 용액에 0.25 g의 cetyl trimethylammonium bromide(CTAB) 및 0.05 g 탄소나노섬유를 넣은 후 1시간동안 교반기와 초음파를 이용하여 충분히 분산시켰다. 그 후 Co 전구체($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 0.5, 0.16 및 0.1 g을 첨가하여 Co 전구체와 탄소나노섬유의 무게비를 각각 10:1, 3.2:1, 2:1로 조절하였다. 제조된 용액을 1시간동안 교반하고, 80 mL Teflon-lined stainless steel 용기에 넣은 후 180°C 에서 24시간동안 수열합성 하였다. 수열합성이 완료된 샘플을 증류수로 세척한 후 dry oven을 이용하여 60°C 에서 12시간 동안 건조 하여 다각형 Co_3O_4 와 탄소나노섬유로 구성된 복합체를 합성하였다. 본 논문에서 Co전구체와 탄소나노섬유를 10:1, 3.2:1 및 2:1 무게비로 첨가한 후 수열합성법을 사용하여 제조한 복합체는 각각 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNF}-10:1$, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNF}-3.2:1$ 및 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNF}-2:1$ 복합체로 언급될 것이다. 마지막으로, 천공된 다각형 Co_3O_4 나노입자를 제조하기 위하여 공기 분위기에서 500°C 에서 2시간동안 열처리하여 복합체 안의 탄소나노섬유를 제거하였다. 따라서 최적의 천공된 다각형 Co_3O_4 나노입자를 얻기 위해 Co 전구체와 탄소나노섬유 두 물질간의 세 가지 다른 무게비로 실험하였고 본 논문에서 sample A, sample B 및 sample C로 언급될 것이다.

각 샘플별 탄소나노섬유의 함량을 측정하기 위하여 열중량 분석(thermogravimetric analysis, TGA-50, Shimadzu)을 100°C 에서 800°C 까지 분당 10°C 로 승온하면서 관찰하였다. 주사 전자 현미경(field-emission scanning electron microscopy, FESEM, Hitachi S-4800)과 투과 전자 현미경(transmission electron microscopy, TEM, JEOL 2100F, KBSI Suncheon Center)을 이용하여 구조 및 형상 분석을 수행하였다. 게다가, X-선 회절분석(X-ray diffraction, XRD, Rigaku Rint 2500)을 $2\theta=10\sim 90^\circ$ 회절 범위 내에서

1°/min의 속도로 측정하여 결정 구조 분석을 수행하였고, 그들의 표면 화학적 상태 및 조성을 알아보기 위해 Al K α X-ray source가 장착된 X-선 광전자 분광법(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS, ESCALAB 250)을 267 nPa의 기압에서 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 천공된 다각형 Co_3O_4 나노입자 제조를 위한 3 단계의 실험과정을 나타내었다. 먼저 다각형 Co_3O_4 나노입자에 천공 형성을 위해 사용되는 탄소나노섬유는 전기방사법(그림 1(a))을 이용하여 제조하였다. 이때 제조된 탄소나노섬유는 189.8~223.6 nm의 직경을 갖는다. 그 후, 수열합성법을 이용하여 다각형 Co_3O_4 와 탄소나노섬유로 구성된 복합체($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNF}$ 복합체)(그림 1(b))를 제조하였고, 마지막으로 공기 분위기에서 열처리를 통하여 복합체 안의 탄소나노섬유를 제거함으로써 천공된 다각형 Co_3O_4 나노입자를 성공적으로 제조하였다. 또한 탄소나노섬유가 제거되면서 천공된 다각형 Co_3O_4 나노입자 표면에 탄소층이 코팅되었다.

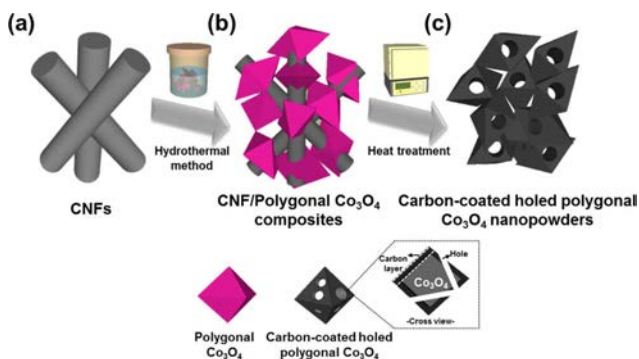


Fig. 1. A schematic illustration of the synthesis steps for the perforated polygonal Co_3O_4 nanopowder.

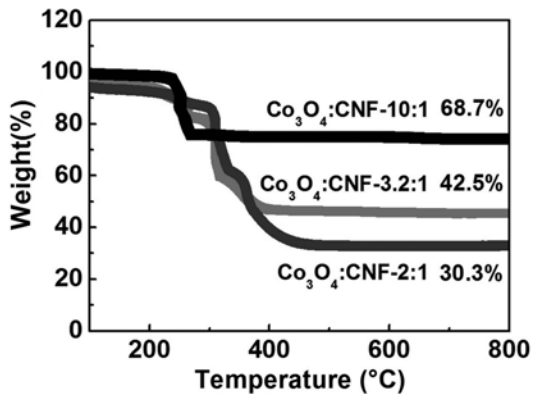


Fig. 2. TGA curves of $\text{Co}_3\text{O}_4:\text{CNF}-10:1$, $\text{Co}_3\text{O}_4:\text{CNF}-3.2:1$ and $\text{Co}_3\text{O}_4:\text{CNF}-2:1$ composite from 100 to 800°C at heating rate of 10°C/min in air atmosphere.

그림 2는 각 샘플들의 Co_3O_4 함량을 알아보기 위하여 열처리를 통하여 천공이 형성되기 전 단계의 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNF}-10:1$, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNF}-3.2:1$ 및 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNF}-2:1$ 복합체의 TGA 분석 결과를 나타낸다. 탄소나노섬유의 경우 약 250~300°C에서 공기중의 산소와 결합하여 CO_2 가스가 형성되어 승화한다. $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNF}-10:1$ 복합체의 경우 가장 많은 0.5 g의 Co 전구체를 사용하였으므로 800°C에서 68.7%의 높은 무게 유지율을 나타냈다. $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNF}-3.2:1$ 및 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNF}-2:1$ 복합체의 경우 각각 0.16 및 0.1 g의 Co 전구체가 사용되었으므로, 상대적으로 탄소나노섬유의 함량이 많아져 800°C에서 각각 42.5% 및 30.3%의 낮은 무게 유지율을 나타냈다. 따라서, TGA 분석을 통하여 Co 전구체의 양이 처음 계획한 것과 동일하게 단계적으로 구분 됨을 확인할 수 있었다.

그림 3는 ((a)-(c)) 천공이 형성되기 전 단계의 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNF}-10:1$, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNF}-3.2:1$ 및 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNF}-2:1$ 복합체의 FE-SEM 이미지 및 ((d)-(f)) 공기 중 열처리 이후의 sample A, B 및 C의 FE-SEM 이미지를 나타낸 것이다. $\text{Co}_3\text{O}_4:\text{CNF}-10:1$ 복합체는(그림 3(a)) 다각형 Co_3O_4 나노입자 내부로 탄소나노섬유가 관통하여 복합화 되어 있는 현상을 나타냈다. $\text{Co}_3\text{O}_4:\text{CNF}-3.2:1$ 복합체는(그림 3(b)) Co_3O_4 가 각진 다각형 형상을 나타내지 않고 모서리가 둥근 Co_3O_4 입자 내부로 탄소나노섬유가 관통하며 복합화 되어 있는 현상을 나타냈다. 하지만 $\text{Co}_3\text{O}_4:\text{CNF}-2:1$ 복합체의(그림 3(c)) 경우 다각형의 Co_3O_4 가 관찰되지 않았으며 탄소나노섬유 표면에 불규칙한 응집된 입자들이 형성되었다. 이는 탄소나노섬유가 제공하는 Co_3O_4 의 핵생성 site와 연관되는데, 탄소나노섬유의 함량이 증가할수록 Co 전구체가 Co_3O_4 입자로 형성될 수 있는 핵생성 site가 증가하게 된다. 따라서 두 물질간의 상대적인 무게비 제어를 통해서 Co 전구체의 함량이 감소하고 탄소나노섬유의 상

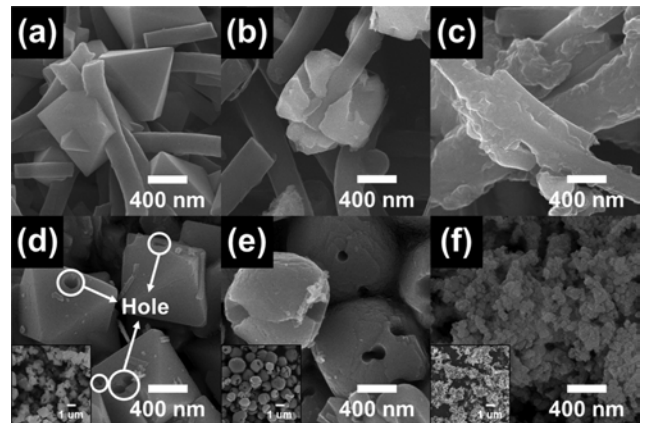


Fig. 3. FESEM images of (a)-(c) $\text{Co}_3\text{O}_4:\text{CNF}-10:1$, $\text{Co}_3\text{O}_4:\text{CNF}-3.2:1$ and $\text{Co}_3\text{O}_4:\text{CNF}-2:1$ composite and (d)-(f) samples A-C.

대적인 함량 증가로 인하여 Co_3O_4 나노입자의 핵생성 site가 증가되면서 다각형 Co_3O_4 로 형성되지 못했기 때문이다 [19]. 또한, sample A, sample B 및 sample C의 입자 크기는 각각 약 0.6-1.3 μm , 약 0.73-1.3 μm 및 약 1.2-3.3 μm 로 관찰되었다. Sample A(그림 3(d))의 경우 입자는 다각형 형상을 나타내며 다수의 천공을 보유한다. 이때 천공은 Co_3O_4 입자 내부를 관통하며 복합화된 탄소나노섬유가 열처리를 통하여 제거되면서 형성된 천공이다. 하지만 sample B(그림 3(e))의 경우 각진 다각형 형상을 나타내지 않고 모서리가 둥근 형상을 나타냈다. 또한 sample C(그림 3(f))의 경우 다각형이 아닌 잘게 부서진 불규칙한 입자 형상이 나타난다. 이렇게 sample B와 sample C의 경우 각진 다각형 형상으로 합성되지 못한 이유는 아래와 같이 생각할 수 있다. 위에서 언급한 것처럼, 수열합성 할 때에 Co 전구체와 탄소나노섬유의 무게비 제어로, Co 전구체 양은 감소하고 상대적으로 탄소나노섬유의 비율이 증가한다. 비율이 증가한 탄소나노섬유는 Co_3O_4 입자의 핵생성 site를 증가시켜 다각형 Co_3O_4 나노입자가 형성되지 않고 불규칙한 입자 형태로 나타낸다[19]. 즉 다시 말해서, sample C의 경우와 같이 Co 전구체의 함량이 극도로 적어 상대적으로 탄소나노섬유 비율이 큰 경우 Co_3O_4 입자의 핵생성 site가 증가됨에 따라 각진 다각형 형상을 나타내지 못하고 불규칙한 입자 형상을 나타내는 것이다. 이러한 불규칙한 입자의 형성은 다양한 응용에서뿐만 아니라 리튬이온 전지의 음극소재로도 사용 될 때 균일한 특성을 재현하기에 어려움이 있다. 따라서 Co 전구체와 탄소나노섬유의 무게비를 최적화하여 사용하였을 경우 천공된 다각형 Co_3O_4 나노입자가 합성된다는 것을 FE-SEM

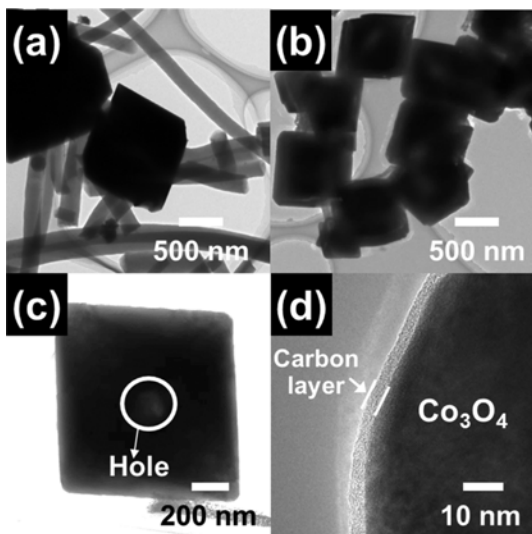


Fig. 4. TEM images of (a) Co_3O_4 :CNF-10:1 composite, (b) low-resolution TEM image of sample A, (c) and (d) high-resolution TEM images of sample A.

분석을 이용하여 확인하였다.

그림 4는 (a) 천공이 형성되기 전 단계의 Co_3O_4 :CNF-10:1 복합체의 TEM 이미지, (b) sample A의 저배율 TEM 이미지이며, (c)와 (d)는 Sample A의 고배율 TEM 이미지를 나타낸다. 그림 4(a)의 경우 다각형 형상의 Co_3O_4 나노입자 내부로 탄소나노섬유가 관통하였음을 나타낸다. 이는 첨가된 Co 전구체와 탄소나노섬유의 최적 비율로 인하여 탄소나노섬유가 다각형 형상의 Co_3O_4 나노입자를 형성할 수 있는 최적량의 핵생성 site를 제공하여 Co 전구체가 다각형 형상의 나노입자로 형성하기 때문이다. 그림 4(b)에 보여진 것처럼 Co_3O_4 나노입자들이 다각형 형상으로 균일하게 존재함을 나타내고 있다. 또한 그림 4(c)에서 보여지는 것처럼 다각형 Co_3O_4 나노 입자는 전반적으로 어두운 색의 명암을 나타내고 내부에는 비교적 밝은 명암이 존재하고 있다. Sample A의 비교적 밝은 명암은 178.0~220.1 nm의 천공을 가지는 것을 확인할 수 있다. 이렇게 형성된 천공은 분말의 비표면적을 증가시켜 리튬이온 전지의 용량을 향상시킬 수 있고, 더불어 작동 중 발생하는 소재의 부피팽창을 효과적으로 제어하여 리튬이온 전지의 수명특성을 향상시킬 수 있을 거라 사료된다. 게다가, 그림 4(d)에서 나타내는 고배율 TEM 이미지에서는 표면에 약 5.7-6.2 nm의 얇은 탄소 층이 보이는데 이는 천공을 형성하기 위한 탄소나노섬유 모형 제거 과정에서 일부의 탄소가 표면에 코팅된 것으로 판단 된다. 이러한 탄소 층은 리튬이온 전지 음극소재에 사용될 때 전기전도도 개선 및 작동 중 발생하는 소재의 부피팽창을 억제함으로써 성능향상을 이끌 수 있다[20,21].

그림 5는 천공이 형성되기 전 단계의 Co_3O_4 :CNF-10:1 복합체 및 모든 샘플의 XRD 패턴 분석 결과를 나타낸다. 모든 샘플에서 19.0° , 31.3° , 36.8° , 44.8° , 59.4° 및 65.2° 의 2θ 값에서 Co_3O_4 상에 대응하는 (111), (220), (311), (400), (511) 및 (440)면의 XRD 패턴이 관찰되었고, 이는 cubic

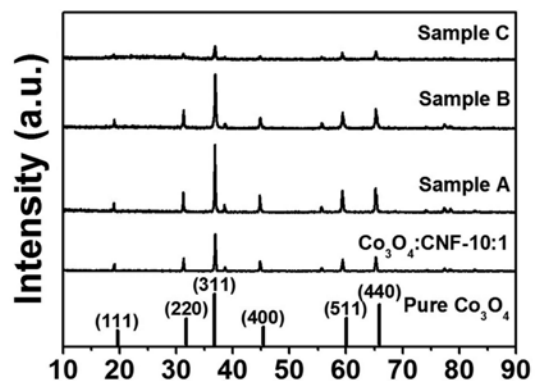


Fig. 5. XRD data of Co_3O_4 :CNF-10:1 composite and samples A-C.

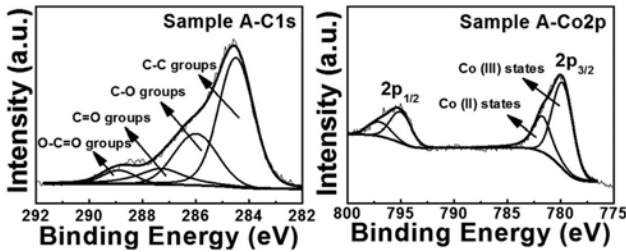


Fig. 6. XPS spectra of C 1s and Co 2p core levels of sample A.

structure(space group Fd3m[227])(JCPDS card No. 42-1467)을 나타낸다. Sample A는 Co_3O_4 :CNF-10:1 복합체의 경우보다 XRD 피크의 강도가 높게 나타나는데 이는 열처리를 통해 탄소나노섬유를 제거하는 과정에서 샘플이 500°C 의 고온에 노출됨에 따라 Co_3O_4 가 결정화되었기 때문이다. 또한, Sample A의 경우 전반적으로 피크의 강도가 날카롭고 다른 샘플들과 비교하여 가장 크다. 이는 우수한 결정성을 나타내는 것으로, 이러한 이유는 최적화된 0.5 g의 Co 전구체를 사용하였을 경우 각진 다각형 형상이 합성되어지기 때문이다. 하지만 sample B 및 sample C의 경우 감소한 Co 전구체의 양이 사용됨에 따라 증가된 탄소나노섬유의 비율로 인하여 다각형 형상을 형성하지 못하고, 이에 따라 피크강도가 sample A보다 낮다. 따라서, sample A와 같이 높은 결정성을 지니는 소재는 리튬이온 전지 음극소재에 사용될 때 작동 중 발생하는 소재의 부피팽창을 완화시켜 성능향상을 이끌 수 있다[22].

그림 6(a) 및 6(b)는 sample A의 표면 화학적 결합상태를 규명하기 위하여 C 1s 및 Co 2p core level의 XPS 스펙트럼을 분석하였고, 스펙트럼 피크들은 C 1s line (284.5 eV)을 이용하여 보정하였다. Sample A의 C 1s photoelectrons는 ~ 284.5 eV, ~ 286.0 eV, ~ 287.3 eV 및 ~ 288.9 eV에서 네 개의 작은 peak로 나타나며, 이것은 sample A의 표면에 각각 C-C, C-O, C=O, 및 O-C=O 결합이 각각 57.1, 26.0, 11.7, 및 5.2%로 형성되었음을 나타낸다. 이를 통해서 sample A의 경우 표면에 탄소 층이 존재함을 알 수 있고, 위에 언급된 것과 같은 작용기를 가지고 있음을 의미한다. 또한 Co $2p_{3/2}$ 와 Co $2p_{1/2}$ photoelectrons에 대한 피크들은 ~ 779.9 eV, ~ 794.9 eV, ~ 781.8 eV 및 ~ 797 eV에서 네 개의 피크로 나타나며 ~ 779.9 eV 및 ~ 794.9 eV는 Co(III) states를 나타내며, 이 둘의 binding energy 차이가 15 eV인 것으로 보아 올바른 분석이 되었음을 확인 할 수 있다 [23]. 그리고 나머지 ~ 781.8 eV 및 ~ 797.0 eV는 Co(II) states를 의미한다. 그러므로, sample A의 표면에서의 Co 원소는 Co(III) states와 Co(II) states가 동시에 존재하며, 이들은 결합된 Co_3O_4 (CoCo_2O_4)가 2:1의 비로 존재하는 것을 확인 할 수 있다[11]. Co_3O_4 는 $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}_2\text{O}_4$ 로 표기하

기도 하는데 그들의 화학양론 비에 의해 Co(III) states와 Co(II) states가 동시에 존재하며 그 비율이 2:1로 존재하는 물질이다[24]. 따라서 XPS 결과를 기초로 탄소 표면 코팅과 더불어 천공된 다각형 Co_3O_4 나노입자가 성공적으로 합성되었음을 확인하였다.

리튬이온 전지에 음극소재로 이용되는 Co_3O_4 는 높은 이론용량(890 mAh/g)을 지니고 있지만 낮은 전기전도도 및 충·방전 과정에서의 큰 부피팽창에 기인한 용량감소라는 치명적인 단점을 보유하고 있다. 따라서 많은 연구자들은 Co_3O_4 의 형상제어, 표면코팅, 합금화 및 복합화 등의 접근법을 이용하여 위에서 언급된 문제점들을 해결하기 위하여 노력하고 있다. 따라서 본 연구에서는 탄소 표면 코팅과 더불어 천공된 다각형 Co_3O_4 나노입자를 제조함으로써 입자의 형상 제어 및 탄소 표면 코팅을 동시에 성공하였다. 천공된 다각형 Co_3O_4 나노입자의 합성은 Co 전구체와 탄소나노섬유의 최적화된 무게비를 조절 하였을 때 성공적으로 형성되었다. 이는 최적화된 무게비로 인해 수열합성 단계에서 Co 전구체는 탄소나노섬유가 제공하는 최적량의 핵생성 site로 인해 다각형 Co_3O_4 나노입자를 형성하였고, 열처리 단계에서 탄소나노섬유가 제거됨에 따라 다각형 Co_3O_4 에 천공 형성과 더불어 표면에 탄소 코팅이 동시에 진행되었기 때문이다. 또한, Co 전구체 양이 감소하는 경우 상대적으로 탄소나노섬유의 비율이 증가되면서 Co_3O_4 입자의 핵생성 site를 증가시켜 다각형 Co_3O_4 나노입자의 형성을 방해한다. 또한, 이러한 경우 다각형 Co_3O_4 를 형성하지 못하고 불규칙한 입자 형상을 나타내는 Co_3O_4 나노입자들은 그들끼리 응집되어 이차 입자를 형성하게 되고 그에 따라 다양한 응용에서뿐만 아니라 리튬이온 전지의 음극소재로도 사용 될 때 균일한 특성을 재현하는 어려움이 있다. 따라서 탄소 표면 코팅 및 천공된 다각형 Co_3O_4 형상 제어는 탄소 코팅에 의한 전기전도도 향상 및 부피팽창 억제효과와 전극의 향상된 비표면적에 의하여 고성능 리튬이온 전지의 음극 소재로 응용이 가능 할 것이다.

4. 결 론

본 연구에서는 천공된 다각형 Co_3O_4 를 전기방사법, 수열합성법 및 탄소나노섬유 모형 제거를 통해 성공적으로 제조하였다. Sample A, sample B 및 sample C에 첨가된 Co 전구체와 탄소나노섬유의 양은 각각 10:1, 3.2:1 및 2:1의 무게비로 총 세 단계로 조절하였다. 본 실험 조건에서 최적화된 sample A의 경우 탄소 표면 코팅과 더불어 천공된 다각형 Co_3O_4 나노입자를 성공적으로 합성하였다. 이때 형성된 천공의 크기는 178.0~220.1 nm이고, 표면에 형

성된 탄소 층의 두께는 5.7-6.2 nm이다. 하지만 sample B 및 sample C의 경우 감소한 Co 전구체 함량에 의해 상대적으로 비율이 증가된 탄소나노섬유가 Co_3O_4 입자의 핵생성 site를 증가시킨다. 그러므로 Co 전구체는 다각형 Co_3O_4 나노입자를 형성하지 못하고 불규칙한 나노입자 형태로 나타났다. 따라서, 이러한 천공된 다각형 Co_3O_4 는 높은 비표면적과 탄소 코팅에 의한 전기전도도 향상 및 부피팽창 억제효과에 의하여, 리튬이온 전지 음극소재에 사용되었을 경우 향상된 용량 유지성과 빠른 충·방전 속도 특성을 나타낼 수 있다고 여겨진다. 따라서 우리는 Co 전구체와 탄소나노섬유의 함량을 무게비로 조절하여 천공된 다각형 Co_3O_4 나노입자 합성의 최적조건을 확보하였고, 이들은 리튬이온 전지의 전극뿐만 아니라 슈퍼커패시터 및 연료전지 지지체 등 다양한 응용 소자의 전극재료가치가 있을 것으로 판단된다.

감사의 글

This study was financially supported by the Research Program funded by the Seoul National University of Science and Technology.

References

- [1] V. Etacheri, R. Marom, R. Elazari, G. Salitra and D. Aurbach: *Energy Environ. Sci.*, **4** (2011) 3243.
- [2] M. Armand and J. M. Tarascon: *Nature*, **451** (2008) 652.
- [3] P. G. Bruce, B. Scrosati and J. M. Tarascon: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47** (2008) 2930.
- [4] F. Cheng, J. Liang, Z. Tao and J. Chen: *Adv. Mater.*, **23** (2011) 1695.
- [5] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont and J. M. Tarascon: *Nature*, **407** (2000) 496.
- [6] B. G. Choi, S. J. Chang, Y. B. Lee, J. S. Bae, H. J. Kim and Y. S. Huh: *Nanoscale*, **4** (2012) 5924.
- [7] S. M. Abbas, S. T. Hussain, S. Ali, N. Ahmad, N. Ali and K. S. Munawar: *Electrochim. Acta*, **105** (2013) 481.
- [8] J. Park, W. G. Moon, G. P. Kim, I. Nam, S. Park, Y. Kim and J. Yi: *Electrochim. Acta*, **105** (2013) 110.
- [9] X. Liu, G. Qiu and X. Li: *Nanotechnology*, **16** (2005) 3035.
- [10] B. Guo, C. Li and Z. Y. Yuan: *Kor. J. Phys. Chem. C*, **114** (2010) 12805.
- [11] Y. J. Lee, B. Y. Koo and H. J. Ahn: *J. Korean Powder Metall. Inst.*, **21** (2014) 360.
- [12] X. Liu, G. Qiu and X. Li: *Nanotechnology*, **16** (2005) 3035.
- [13] N. A. M. Barakat, M. S. Khil, F. A. Sheikh and H. Y. Kim: *J. Phys. Chem. C*, **112** (2008) 12225.
- [14] X. Chen, J. P. Cheng, Q. L. Shou, F. Liu and X. B. Zhang: *Cryst. Eng. Comm.*, **14** (2012) 1271.
- [15] Y. Li, B. Tan and Y. Wu: *Nano Lett.*, **8** (2008) 265.
- [16] H. Zhang, J. Wu, C. Zhai, X. Ma, N. Du, J. Tu and D. Yang: *Nanotechnology*, **19** (2008) 1.
- [17] J. Liu, Y. Wan, C. Liu, W. Liu, S. Ji, Y. Zhou and J. Wang: *Eur. J. Inorg. Chem.*, **24** (2012) 3825.
- [18] X. Liu, S. W. Or, C. Jin, Y. Lv, W. Li, C. Feng, Feng Xiao and Y. Sun: *Electrochim. Acta*, **100** (2013) 140.
- [19] X. Wang, L. Yu, X. L. Wu, F. Yuan, Y. G. Guo, Y. Ma and J. Yao: *J. Phys. Chem. C*, **113** (2009) 15553.
- [20] L. Ji, Z. Lin, M. Alcoutlabi and X. Zhang: *Energy Environ. Sci.*, **4** (2011) 2682.
- [21] H. Li, Z. Wang, L. Chen and X. Huang: *Adv. Mater.*, **21** (2009) 4593.
- [22] L. Chang, L. Mai, X. Xu, Q. An, Y. Zhao, D. Wang and X. Feng: *RSC Adv.*, **3** (2013) 1947.
- [23] G. H. An and H. J. Ahn: *J. Power Sources*, **272** (2014) 828.
- [24] X. Xiao, X. Liu, H. Zhao, D. Chen, F. Liu, J. Xiang, Z. Hu and Y. Li, *Adv. Mater.*, **24** (2012) 5762.