나노 채널 구조를 가진 산화 주석 박막 전극 제조 및 전기화학적 특성 평가

박수진 · 신현철[†]
부산대학교 재료공학부

Fabrication of Nano-Channeled Tin Oxide Film Electrode and Evaluation of Its Electrochemical Properties

Su-Jin Park and Heon-Cheol Shin[†]

School of Materials Science and Engineering, Pusan National University Busan 609-735, Korea

(2011년 10월 18일 접수 : 2011년 11월 15일 최종수정 : 2011년 11월 16일 채택)

Abstract Thin film electrode consisting purely of porous anodic tin oxide with well-defined nano-channeled structure was fabricated for the first time and its electrochemical properties were investigated for application to an anode in a rechargeable lithium battery. To prepare the thin film electrode, first, a bi-layer of porous anodic tin oxides with well-defined nano-channels and discrete nano-channels with lots of lateral micro-cracks was prepared by pulsed and continuous anodization processes, respectively. Subsequent to the Cu coating on the layer, well-defined nano-channeled tin oxide was mechanically separated from the specimen, leading to an electrode comprised of porous tin oxide and a Cu current collector. The porous tin oxide nearly maintained its initial nano-structured character in spite of there being a series of fabrication steps. The resulting tin oxide film electrode reacted reversibly with lithium as an anode in a rechargeable lithium battery. Moreover, the tin oxide showed far more enhanced cycling stability than that of powders obtained from anodic tin oxides, strongly indicating that this thin film electrode is mechanically more stable against cycling-induced internal stress. In spite of the enhanced cycling stability, however, the reduction in the initial irreversible capacity and additional improvement of cycling stability are still needed to allow for practical use.

Key words tin oxide, porous structure, anodization, lithium battery.

1. 서 론

고성능 전기화학 소자를 위한 유망한 전극 구조로서, 1차원 채널 구조는 활성 물질의 우수한 내부 기공 접근성 (혹은 활성 물질의 빠른 이동 특성) 및 넓은 반응 표면적을 제공하므로, 농도 분극과 활성화 분극을 효과적으로 제어할 수 있는 장점을 가진다. 나노 채널 구조를 가지는 대표적인 재료인 다공성 알루미늄(oxidic aluminum oxide, AAO)은 전기화학적 양극 산화 법으로 합성되며, 구조 관계 인자 및 응용에 있어 많은 연구가 진행되어 왔으나,¹⁻³⁾ 열역학적으로 매우 안정하므로, 그 자체를 전기화학 소자의 전극 활물질로 사용하는 데에는 한계가 있다. 최근 양극 산화법을 이용하여, 전기화학적 활성이 높은 1차원 다공성 산화물을 합성하고, 이를 직접 전극 물질로 활용하고자 하는 연구가 진행되고 있다.⁴⁻⁶⁾ 특히, 주석 산화물의 경우 촉매, 개스 센서 및 에너지 저장 장치

등의 기능성 전기화학 소자용 전극 재료로 활용 가능하므로, 그 응용 분야가 매우 넓다고 하겠다.

리튬 이차 전지용 음극 활물질로서의 1차원 다공성 주석 산화물은, 리튬과 반응 시 초기 사이클에서 전기화학 반응에 의해 형성되는 리튬-산화물(Li₂O) 그물망 구조가 충·방전시 부피 변화에 따른 응력을 완화시켜 줌과 동시에,⁷⁻¹⁰⁾ 채널 구조에 의해 만들어지는 자유 공간에 의해 추가적으로 응력이 수용되어, 사이클링 안정성이 향상될 것으로 예상되고, 아울러 넓은 표면적으로 인해 우수한 출력 특성을 보일 것으로 기대된다.¹¹⁻¹⁷⁾

양극 주석 산화물을 리튬 이차 전지용 음극 활물질로 활용하기 위한 가장 쉬운 전극 제조 방법으로써, 구리 기재 위에 주석을 코팅한 후, 코팅된 주석을 양극 산화시킴으로써, 구리/주석 산화물 전극을 형성하는 것을 생각할 수 있겠으나, 저자들의 이전 연구 결과에 의하면, 주석의 양극 산화 시 발생하는 산소 기체의 영향으로, 양극 산화 마지막 단계에서 구리 기재와 주석 양극 산화 피막이 탈리되는 현상이 나타나고, 이를 피하기 위해 주석의 일부분 양극 산화시키고 이를 (즉, 주석/산화 주석

[†]Corresponding author
E-Mail : hcshin@pusan.ac.kr (H. -C. Shin)

2중층을) 전극 활물질로 활용하는 경우에는, 산화층 바로 아래에 위치한 산화되지 않은 주석의 영향으로 전극의 사이클링 안정성이 매우 나빠지는 것을 확인한 바 있다.¹⁸⁾ 양극 주석 산화물을 박막 형태로 제조하는데 있어서 또 하나의 중요한 문제는 산화물 내부 균열인데,¹⁹⁾ 이 또한 양극 산화시 생성되는 산소 기체가 그 원인임이 본 연구의 저자들에 의해 밝혀진바 있다.²⁰⁾ 위와 같은 전극 제조상의 어려움 및 산화물 자체의 내부 균열 문제로 인해 아직까지 다공성 주석 산화물 박막의 전기화학적 특성, 특히 리튬 이차 전지용 전극 활물질로서 기본적인 특성을 분석한 연구와 해당 활물질의 응용 가능성에 대한 논의가 전무한 실정이다.

본 연구에서는 향후 주석 산화물 박막의 심층 연구 및 광범위한 활용이 가능하도록, 순수한 1차원 다공성 양극 주석 산화물만으로 구성된 전극을 최초로 제조하였고, 기본적인 전기화학적 특성을 조사하였다. 특히, 잘 발달된 연속적 1차원 채널 구조를 형성하기 위한 펄스 양극 산화와 고의적으로 내부 크랙을 형성시키기 위한 통상적인 연속 양극 산화를 복합적으로 활용한, 소위 2단계 양극 산화 기법을 활용하여, 구리(기재)/다공성 주석 산화물(활물질) 전극을 성공적으로 제조할 수 있었다. 아울러, 제조된 전극을 리튬 이차 전지용 음극으로 활용하여, 다공성 주석 산화물 박막 재료가 리튬과 반응하는 양상 및 정전류 충·방전 특성, 수명 특성을 분석하여, 다공성 양극 주석 산화물 박막의 응용 가능성을 타진하였다.

2. 실험 방법

2.1 다공성 산화 주석 박막 전극 제조

순수한 다공성 양극 주석 산화물만으로 구성된 전극을 제조하기 위한 과정을 Fig. 1에 나타내었다. 다공성 주석 산화물을 합성하기 위하여 (그림 상의 step 1), 고순도 주석 포일(Alfa Aesar, 99.9985%)을 작업 전극, 백금선을 상대 전극으로 한 2전극 셀을 구성하였고, 양 전극 사이의 거리는 약 1 cm로 유지하였다. 0.5 M의 옥살산(Oxalic acid, Aldrich, 98%) 수용액 내에서, IviumStat (IVIUM Technologies, Netherlands)을 사용하여 작업 전극에 8 V의 양극 펄스 전압을 인가하였다. 이 때, 양극 전압을 0.05 초간 인가하고, 그 후 0.5 초간 개회로 상태를 유지하다가 다시 양극 전압을 인가하는 형태로 펄스 실험을 진행하였다. 반복 횟수는 600 회로 하였다. 채널 구조 아래에 내부 균열을 형성시키기 위하여 (그림 상의 step 2), 0.5 M의 인산(Phosphoric acid, Junsei, 85%) 수용액 내에서, DC power supply (XPD33-16, AMETEK, USA)를 이용하여 16 V의 애노딕 전압을 20 초간 연속적으로 인가하였다. 양극 산화 과정 중, 전해액의 강

제 교반이나 불활성 기체의 퍼징(purging)은 시행하지 않았다.

합성된 다공성 주석 산화물 표면에 전류 집전체인 구리를 코팅하기 위하여 (그림 상의 step 3), 우선 DC 마그네트론 스퍼터링 방법을 통해 얇은 구리 막을 형성시켰다. 구리 막의 증착은 아르곤(Ar) 분위기에서 시행되었으며, 아르곤 주입 전과 후의 챔버 내의 압력은 각각 1.0×10^{-5} 과 5.0×10^{-3} Torr였다. 구리 막은 약 500 nm 두께로 증착하였다. 그 다음, 구리 막의 두께를 증가시켜 기재의 도전성을 확보하기 위하여, 구리 전해 도금을 시행하였다 (그림 상의 step 4). 전해 도금은 0.5 M의 CuSO_4 수용액 내에서 EG&G 263A potentiostat/galvanostat을 이용하여 0.2 A/cm^2 의 양극 전류를 10 분간 인가하는 정전류 조건으로 시행하였다. 전해 도금을 통해 코팅된 구리의 두께는 약 $10 \mu\text{m}$ 였다. 제조된 시편은 핀셋을 이용하여 기계적으로 분리되었으며, 최종적으로 구리 전해

Fig. 1. Schematic illustration of the fabrication process of nano-channeled anodic tin oxide on Cu current collector.

도금층/구리 스퍼터링 박막 층/다공성 주석 산화물 층으로 구성된 전극을 얻어내었다 (그림 상의 step 5).

2.2 다공성 주석 박막 전극 분석 및 평가

Fig. 1 에 제시된 각 제조 단계별 표면 및 단면 형상은 주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscope, S-4800, HITACHI, Japan) 으로, 조성은 에너지 분산 분광장치(Energy Dispersive Spectroscopy, 7593-H EMAX, HORIBA, Japan) 로 분석하였다. 또한, 제조된 다공성 주석 산화물 박막 전극이 리튬 이차 전지용 음극으로서 사용될 수 있는지 확인하기 위해, 리튬 금속(Li foil, Honjo Chem., Japan) 을 상대 전극으로 한 2전극 셀(Hohsen test cell, Hohsen Corp., Japan) 을 구성하여 리튬과의 전기화학 반응 양상을 조사하였다. 전해질은 1M 의 LiPF_6 를 동일한 부피의 EC (Ethylene carbonate) 와 DEC (Diethyl carbonate) 에 녹인 용액을, 격리막은 Celgard 2400 을 사용하였다. 모든 셀은 고순도 Ar 분위기의 glove box (MBraun, Germany) 내에서 조립되었다. 순환 전위 곡선(소위, cyclic voltammogram) 은 0~3.0 V (vs. Li/Li^+) 의 범위에서 전압을 1 mVs^{-1} 의 속도로 주사하면서 측정되었고, 0.5 C (0.081 mA/cm^2) 의 일정한 캐소딕 및 애노딕 전류를 각각 인가하여, 30 회 충전 및 방전 동안의 사이클링 안정성을 관찰하였다. 이 때의 전압 범위는 0~1.5 V (vs. Li/Li^+) 로 하였다. 모든 전기 화학 실험은 상온으로 유지된 온도 챔버 내에서, Solartron 1287 potentiostat 을 사용하여 수행되었다.

3. 결과 및 고찰

본 저자들의 기존 연구에 의하면,²⁰⁾ 주석을 양극 산화시키기 위하여 양극 전압을 연속적으로 인가하는 경우, 주석 산화와 동시에 격렬한 산소 발생이 일어나면서 주석/주석 산화물 계면에 영향을 주어, 주석 산화물 내에 많은 양의 내부 결함이 유발되는 것으로 확인되었다. 아울러, 표면 기공 형성에 사용되는 초기 전하량도 충분하지 않아 표면이 막힌 채 내부 산화가 진행되는 양상을 보였다. 반면, 양극 전압을 펄스 형태로 짧은 시간동안 인가하고 단락시키는 경우, 산소에 의한 구조 파괴가 크게 줄어들고, 또한 표면 기공 생성을 위한 전하도 충분히 공급되어, 열린 기공 구조를 가지는 잘 발달된 다공성 주석 산화물이 얻어짐이 확인되었다. 본 연구에서는 위와 같이 양극 전압 인가 방식에 따라 산화물 구조의 차이가 유발되는 것을 이용하여, 우선 1단계 양극 산화에서는 펄스 전압을 인가하여, 표면이 열려 있고 잘 발달된 다공성 주석 산화물을 제조하고 (앞으로 이것을 1차 주석 산화물이라 함), 바로 이어 2단계 양극 산화에

서는 연속적으로 전압을 인가하여 1단계에서 형성된 산화물 바로 아래 부분에 수 많은 내부 수평 크랙을 포함하는 다공성 산화물 (이것을 2차 주석 산화물이라 함) 을 고의적으로 형성시켜, 추후 기계적인 분리 과정을 통해 1차 주석 산화물이 쉽게 시편으로부터 이탈되도록 하였다.

Fig. 2 는 1차 주석 산화물의 표면 및 단면을 보여준다. 기체가 되는 주석 포일 위에 1차원 채널 형태로 다공성 구조가 형성되어 있음을 볼 수 있으며, 기공의 크기는 약 30-80 nm, 채널 벽의 두께는 약 10 nm 수준인 것으로 확인되었다. 이 구조는 양극 산화법으로 제작된 다공성 알루미늄의 형태와 유사하나,²¹⁾ 기공의 크기와 모양이 불균일하고 내부 터널 형태가 다소 구부러져 있다는 차이점이 있다. 또한, 기존의 다공성 양극 주석 산화물에서 나타났던 내부 균열¹⁹⁾ 및 막힌 표면 기공 구조²²⁾ 가 해결된 개방된 연속 채널 형태를 보였다. 합성된 주석 산화물의 결정 구조는 비정질인 것으로 확인되었으며, 성분 분석 결과 주석과 산소의 비율은 약 1:1.5 였다.

1차 주석 산화물의 바로 아래에 2차 주석 산화물을 형성시키기 위해, 연속 양극 산화를 수행하였으며, 그 결과 얻어진 시편의 단면 사진을 Fig. 3 에 제시하였다. 1차

Fig. 2. (a) Top and (b) cross-sectional views of porous anodic tin oxide created by pulsed anodization (after the fabrication step 1 in Fig. 1). Inset in (b) is the magnified cross-sectional image, showing one-dimensional channelled structure.

Fig. 3. Cross-sectional view of the bi-layer of anodic porous tin oxides with well-defined nano-channels with a long range order and discrete nano-channels with lots of lateral micro-cracks (After the fabrication step 2 in Fig. 1).

주석 산화물의 기공 구조가 그대로 유지되는 상황에서 그 아래에 많은 내부 결함을 가지는 2차 주석 산화물이 형성되어 있는 것을 볼 수 있다. 2차 산화물 제조 시에는 전해액으로서, 1차 산화물 제조 시에 사용한 옥살산 대신에 인산을 사용하였는데, 이는 인산 내에서 주석 산화물이 형성되는 경우, 내부 균열이 유발되는 정도가 훨씬 심하기 때문이다. 인산이 상대적으로 내부 결함을 크게 유발하는 이유에 대해서는 아직 명확히 밝혀지지 않았으나, 양극 산화 과정에 기여하는 인자 (특히, 음이온 농도) 의 영향 차이로, 인산 내에서의 양극 산화 중에 산소 가스 발생이 더욱 활성화되기 때문인 것으로 사료된다.

한편, 2차 주석 산화물 생성 전압이 높아질수록 내부 결함의 발생 정도가 커지는데, 전압이 20 V 를 넘게 되면, 2차 주석 산화물이 산화 과정 중 떨어져 나가 그 위의 1차 산화물 생성층도 모두 손실되고, 12 V 이하가 되면, 2차 산화물 내부 결함의 정도가 심하지 않아 추후 기계적 분리가 잘 일어나지 않는 문제가 발생한다. 따라서 본 연구에서 16 V 에서 양극 산화를 진행함으로써, 1차 산화물 생성층은 그대로 유지되도록 하면서, 그 아래에 기계적 분리가 가능한 수준의 내부 결함을 가지는 2차 산화물이 형성되도록 하였다.

결과적으로 얻어진 “1차 주석 산화물/2차 주석 산화물/주석” 시편 위에 DC 스퍼터링 및 전해 도금을 이용하여 구리를 코팅하였고, 기계적으로 “구리/1차 주석 산화물” 층을 “2차 주석 산화물/주석” 층과 분리하였다. 이 때, 1차 산화물 층과 2차 산화물 층의 사이는, 2차 산화물 내의 수평 결함들에 의해 거의 모든 부분이 실질적으로 떨어져 있는 상태로, 가벼운 기계적 충격에도 분리가 일어나게 된다. 본 연구에서는 구리가 코팅된 1차 산화물을 단순히 트위저(tweezer) 를 이용하여 들어 올려 그 아래의 2차 산화물과 분리하였다. Fig. 4 는 분리된 “구리/1차 주석 산화물” 층을 보여준다. 표면 (삽입 그림) 및 단면 사진을 통해, 처음 형성되었을 때의 1차 주석 산화물 구

Fig. 4. (a) Cross-sectional view of the electrode consisting of well-defined porous anodic tin oxide and Cu current collector (After the fabrication steps 3,4 and 5 in Fig. 1). (b) is the surface image of the specimen, showing the nanoporous structure is maintained even after a series of fabrication steps.

조가 그대로 유지됨을 확인할 수 있다. 2차 주석 산화물의 수평 내부 결함을 따라 기계적인 파괴가 일어나 분리된 관계로, 구리 위의 주석 산화물 두께에는 다소 편차가 존재하나, 대략 1 μm 의 두께를 가지는 것으로 관찰된다. 기계가 되는 구리와 다공성 주석 산화물은 취급 중 혹은 특성 평가 중에 상호 분리가 일어나지 않을 정도로 접착성이 우수하였다. 전도성 기재 위에 순수한 1차원 양극 주석 산화물이 형성된 전극을 보고한 것은 이번 연구가 처음이다. 주석 산화물의 두께는 1단계 펄스 양극 산화 조건 (즉, 시간 및 펄스 횟수) 에 따라 더 두껍게 혹은 얇게 조절이 가능하다.

한편, 인산 내에서 이루어지는 2차 주석 산화물 제작 과정에서는, 1차 양극 산화 과정보다 금속-산화물 계면에서 산소 발생 반응이 더욱 격렬하게 일어나는데, 이로 인해 고에너지의 난류가 1차 주석 산화물 내부에 미세 결함을 유발시킬 수 있다. 1차 산화물과 2차 산화물의 기계적 분리 시에 주로 2차 산화물의 수평 결함을 따라 분리가 일어날 것으로 기대되나, 1차 산화물 내의 미세 결함이 분리 경계층으로 작용할 가능성도 있을 것이며, 이

때 1차 양극 산화막 중 전극으로 사용되지 못하는 손실분이 발생하게 된다. 1차 양극 산화막의 손실분은 분리된 1차 주석 산화물의 두께를 초기에 생성된 두께와 비교하여 대략적으로 정량화할 수 있겠으나, 매우 많은 반복 실험을 요하는 관계로, 아직까지는 여기에 대한 재현성 있는 자료 확보가 되어 있지 않은 상황이다.

제조된 “구리/1차 다공성 주석 산화물” 시편을 이용하여, 리튬 이차 전지용 음극 활물질로서 다공성 양극 주석 산화물 박막의 특성을 평가하였다. Fig. 5는 다공성 주석 산화물 박막을 리튬 이차 전지용 음극 활물질로 적용하여 얻어진 순환 전위 곡선이다. 비교적 빠른 주사 속도(1 mV/s)로 측정하였음에도 불구하고, 전기화학 반응과 관련된 피크들이 명확하게 관찰되고 있는데, 이것은 다공성 박막 전극 사용으로 인해 반응 과전압이 감소하였기 때문이다. 첫 번째 캐소딕 (음의 전압 방향) 주사 시에 0.8 V 부근에서 관찰되는 큰 환원 피크는 주석 산화물 내의 산소와 리튬이 만나 리튬 산화물(Li_2O)이 형성되는 과정에서 나타나는 전형적인 현상으로, 대응되는 산화 피크를 관찰하기 어려운 것으로 보아, 비가역 반응인 것으로 판단된다. 반면, 약 0.05 V 근처에서 관찰되는 환원 피크는 주석 산화물 내의 주석과 리튬이 반응하여 주석-리튬 합금이 만들어지는데 기인하는 것으로, 뒤이은 애노딕 (양의 전압 방향) 주사 시에 주석-리튬 합금으로부터 리튬이 탈리되는 탈합금화로 인한 0.7 V에서의 산화 피크가 이에 대응된다. 또한, 애노딕 주사 시, 1.25와 1.75 V 부근에서 넓은 산화 피크들이 관찰되는데, 이것은 다음 캐소딕 주사 시의 1.10과 1.35 V 부근

Fig. 5. Cyclic Voltammograms of the porous anodic tin oxide film electrode for the first three cycles at a scan rate of 1 mV/s.

에서 관찰되는 환원 피크들에 대응하는 것으로, 환원 및 산화 피크들은 각각 주석과 리튬 사이의 합금화 및 탈합금화에 의한 것으로 판단된다. 주석-리튬의 합금화와 탈합금화에 관련된 피크들이 두 번째와 세 번째 전압 주사 시에 일관성 있게 관찰되는 것으로 보아, 이 반응들은 가역적으로 진행됨을 알 수 있다.

리튬 산화물(Li_2O) 생성 반응의 비가역성 및 주석-리튬 합금화/탈합금화 반응의 가역성은 정전류 충방전 곡선을 통해서도 확인할 수 있다(Fig. 6(a)). 첫 번째 충전 과정

Fig. 6. (a) Galvanostatic charge-discharge curves of the porous anodic tin oxide film electrode for the first three cycles at a rate of 0.5 C (0.081 mA/cm²) and (b) dependence of discharging capacity retention and coulombic efficiency on the number of cycles. Discharging capacity retention of the powder scratched from anodic tin oxide was included in (a) for the sake of comparison.

시에 약 1.1 V 에서 관찰되는 전압 평탄 영역에 대응하는, 방전 곡선 상의 평탄 영역이 존재하지 않으며, 충전 과정 중의 평탄 영역도 두 번째 충전 과정부터는 전혀 관찰되지 않는다. 반면, 첫 번째 충전 과정 이후의 충방전 곡선은 그 모양이 거의 동일한 양상을 보였으며, 가역 용량도 충방전 과정에 관계없이 대략 1.0 mAh/cm^2 수준인 것으로 나타났다. 주석과 리튬의 반응만이 가역적으로 진행되고 있음을 보여주는 것이다.

Fig. 6(b) 는 충방전 횟수에 따른 방전 용량 유지율과 충방전 효율을 나타낸 것이다. 용량 유지율은, 50 번째 방전 용량이 초기 방전 용량의 70% 이상을 유지하였는데, 이것은 연속 양극 산화 후 형성된 다공성 주석 산화물로부터 추출한 분말로 실험한 결과 (약 10% 의 용량 유지율, 그림 참조)¹⁸⁾ 에 비해 월등히 우수한 것이다. 분말 형태의 주석 산화물의 용량 유지율이 상대적으로 매우 좋지 않은 것은, 주석 기재로부터 기계적으로 긁어낸 뒤 초음파 파쇄하였음에도 불구하고, 산화물 합성 과정 중에 형성된 내부 결함이 여전히 남아있을 수 있고, 또한 초음파 파쇄 과정에서 새로운 구조 결함이 유발되어, 충방전 과정 중 발생하는 내부 응력에 의해 입자 파괴, 도전체로부터의 이탈이 발생하기 때문인 것으로 사료된다. 반면, 결과론적으로 보자면, 펄스 양극 산화에 의해 형성된 주석 산화물은 상대적으로 구조 결함이 매우 적어, 충방전 과정 중 응력을 효과적으로 수용할 수 있는, 기계적으로 안정한 강건 구조임을 알 수 있다. 충방전 효율에 있어서는, 첫 번째 충전 과정 중의 비가역 반응의 영향으로 초기 사이클에서의 효율은 매우 낮지만 (30% 수준), 수 회 충방전 후에는 90% 이상의 높은 효율을 유지하였다.

본 연구를 통하여, 순수한 다공성 양극 주석 산화물로 구성된 전극을 제조할 수 있었고, 이를 통해 분말 형태의 양극 주석 산화물에 비해 더욱 신뢰성 있게 산화물 고유의 전기화학적 특성을 분석할 수 있음을 알 수 있었다. 아울러, 이를 리튬 이차 전지용 박막 전극으로 활용함에 있어서는, 수명 안정성 측면에서 그 가능성을 엿볼 수 있었다. 그러나, 실용화를 위해서는 초기 비가역 용량의 감소 및 수명 특성의 추가 개선이 요구된다. 양극 산화를 통해 비가역 용량이 작고, 수명 특성이 향상된 다양한 주석 기반의 다공성 산화물을 제조하는 연구가 진행 중이며, 또한 출력과 수명 특성에 큰 영향을 미치는, 다공성 구조 (기공 크기 및 채널 벽 두께) 형성의 지배 인자에 대한 논문이 현재 준비 중에 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 순수한 1차원 다공성 양극 주석 산화

물만으로 구성된 전극을 최초로 제조하였고, 리튬 이차 전지용 음극으로서의 전기화학적 특성을 조사하였다. 그 결과는 아래와 같이 요약된다.

1) 펄스 양극 산화 후 연속 양극 산화를 적용함으로써, 잘 발달된 다공성 나노 채널 구조를 가지는 주석 산화물 (1차 주석 산화물) 아래 부분에 수많은 수평 결함이 존재하는 다공성 주석 산화물 (2차 주석 산화물) 을 형성할 수 있었다. 2차 산화물 생성 중의 격렬한 산소 발생에도 불구하고, 1차 산화물의 다공성 나노 구조는 거의 변화하지 않았고, 기계적인 파괴도 일어나지 않았다.

2) “1차 주석 산화물/2차 주석 산화물/주석” 시편 위에 구리 집전체를 형성시킨 후, 구리/1차 주석 산화물을 기계적으로 탈리시켜 다공성 주석 산화물 박막 전극을 제조할 수 있었다. 박막 전극에서의 산화물 두께는 $1 \mu\text{m}$ 수준이었다. 산화물의 두께는 1차 주석 산화물의 두께에 의존하므로, 펄스 전압 인가 시간 및 횟수를 바꿈으로써 조절할 수 있다.

3) 다공성 주석 산화물 박막 전극은 리튬 이차 전지용 음극으로서 리튬과 가역적으로 반응하였으며, 특히, 수명 안정성에 있어서는 양극 주석 산화물 분말에 비해 월등히 우수한 것으로 나타났다. 이는, 주석 산화물 분말이 내부의 구조 결함으로 인해 충방전 과정 중 발생하는 응력에 의해 쉽게 입자가 탈리되는, 기계적으로 약한 구조인 반면, 주석 산화물 박막은 구조 결함이 매우 적어 응력에 상대적으로 강건한 구조임을 의미한다.

4) 개선된 수명 안정성에도 불구하고, 첫 번째 사이클에서의 낮은 충방전 효율 및 여전히 낮은 수명 안정성은 실용화를 위해 극복해야 할 과제이다. 비가역 용량이 작고, 용량 유지율이 향상된 새로운 조성의 주석 기반 양극 산화물을 제조하는 연구 및 기공 크기, 채널 벽 두께 등 수명과 출력에 영향을 주는 구조 관련 인자에 대한 연구가 요구된다.

5) 본 연구에서 제시한 박막 전극 제조 기법은, 다공성 양극 주석 산화물의 특성을 연구하기 위한 전극 제작 기법으로 활용될 수 있으며, 이차 전지용 전극 재료 이외의 기능성 전기 화학 소자용 전극 개발에도 광범위하게 활용될 수 있을 것이다.

감사의 글

이 논문은 부산대학교 자유과제 학술연구비(2년)에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

1. T. P. Hoar and N. F. Mott, J. Phys. Chem. Solid., **9**, 97

- (1959).
2. F. Li, L. Zhang and R. M. Metzger, *Chem. Mater.*, **10**, 2470 (1998).
3. K. Nielsch, J. Choi, K. Schwirm, R. B. Wehrspohn and U. Gosele, *Nano Letters*, **2**, 677 (2002).
4. A. M. Azad, S. A. Akbar, S. G. Mhaisalkar, L. D. Birkefeld and K. S. Goto, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 3690 (1992).
5. H. Tsuchiya and D. Schmuki, *Electrochem. Comm.*, **7**, 49 (2005).
6. I. Sieber, H. Hildebrand, A. Friedrich and P. Schmuki, *Electrochem. Comm.*, **7**, 97 (2005).
7. T. Watanabe, T. Hirose, K. Arai and M. Chikazawa, *J. Jpn. Inst. Metals*, **63**, 496 (1999).
8. N. Tamura, M. Fujimoto, M. Kamino and S. Fujitani, *Electrochim. Acta*, **49**, 1949 (2004).
9. S. D. Beattie and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **150**, A894 (2003).
10. O. Mao and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 414 (1999).
11. I. Sandu, T. Brousse, D. M. Schleich and M. Danot, *J. Solid State Chem.*, **177**, 4332 (2004).
12. A. Sivashanmugam, T. P. Kumar, N. G. Renganathan, S. Gopukumar, M. Wohlfahrt-Mehrens and J. Garche, *J. Power Sourc.*, **144**, 197 (2005).
13. J. P. Maranchi, A. F. Hepp and P. N. Kumta, *Mater. Sci. Eng. B*, **116**, 327 (2005).
14. L. Yuan, Z. P. Guo, K. Konstantinov, H. K. Liu and S. X. Dou, *J. Power Sourc.*, **159**, 345 (2006).
15. H. J. Wang, J. M. Wang, W. B. Fang, H. Wan, L. Liu, H. Q. Lian, H. B. Shao, W. X. Chen, J. Q. Zhang and C. N. Cao, *Electrochem. Comm.*, **12**, 194 (2010).
16. M. Xu, M. Zhao, F. Wang, W. Guan, S. Yang and X. Song, *Mater. Lett.*, **64**, 921 (2010).
17. R. Yang, Y. Gu, Y. Li, J. Zheng and X. Li, *Acta Mater.*, **58**, 866 (2010).
18. J. W. Lee, S. J. Park and H. C. Shin, *Kor. J. Mater. Res.*, **21**, 21 (2011) (in Korean).
19. H. C. Shin, J. Dong and M. Liu, *Adv. Mater.*, **16**, 237 (2004).
20. J. W. Lee, S. J. Park, W. S. Choi, H. C. Shin, *Electrochim. Acta*, **56**, 5919 (2011).
21. X. Zhu, L. Liu, Y. Song, H. Jia, H. Yu, X. Xiao and X. Yang, *Mater. Lett.*, **62**, 4038 (2008).
22. J. H. Jeun, H. S. Ryu, S. H. Hong, *J. Electrochem. Soc.* **156(9)**, J263 (2009).