

계층적 구조를 갖는 중공형 ZnCo_2O_4 나노 섬유의 리튬이온배터리 음극소재 적용

정순영 · 조중상[†]

충북대학교 공업화학과
28644 충청북도 청주시 서원구 충대로 1
(2019년 5월 21일 접수, 2019년 7월 16일 수정본 접수, 2019년 7월 17일 채택)

Application of Hierarchical ZnCo_2O_4 Hollow Nanofibers for Anode Materials in Lithium-ion Batteries

Sun Young Jeong and Jung Sang Cho[†]

Department of Engineering Chemistry, Chungbuk National University, 1, Chungdae-ro, Seowon-gu, Cheongju-si, Chungcheongbuk-do, 28644, Korea

(Received 21 May 2019; Received in revised form 16 July 2019; accepted 17 July 2019)

요 약

본 연구는 계층적 구조를 갖는 중공형 ZnCo_2O_4 나노 섬유를 전기방사공정 및 후 열처리 공정을 통해 합성했다. 용액에 polystyrene (PS) 나노비드를 첨가하여 방사된 섬유는 열처리 과정을 통해 PS가 제거됨으로써 구조체 내 기공이 균일하게 생성되었으며 이는 구조체 내로 열 전달 및 가스의 침투를 원활히 함으로써 계층적 구조를 갖는 중공형 ZnCo_2O_4 나노 섬유가 합성될 수 있었다. 계층적 구조를 갖는 중공형 ZnCo_2O_4 나노 섬유를 리튬 이차전지의 음극활물질로 적용한 결과, 1.0 A g^{-1} 의 높은 전류밀도에도 불구하고 300 사이클 동안 815 mA h g^{-1} (646 mA h cm^{-3})의 높은 가역 용량을 유지했다. 반면 ZnCo_2O_4 나노 분말은 300 사이클 후 487 mA h g^{-1} (450 mA h cm^{-3})의 방전 용량을 나타냈다. 계층적 구조를 갖는 중공형 ZnCo_2O_4 나노 섬유의 우수한 리튬 저장 특성은 중공 구조 및 섬유 표면을 구성하는 ZnCo_2O_4 나노결정에 기인한 결과이다. 본 연구에서 제안한 계층적 구조를 갖는 중공형 나노 섬유 구조체는 다양한 금속 산화물로 확장 적용이 가능하며 에너지 저장 분야를 포함한 여러 분야에 응용 가능하다.

Abstract – Hierarchical ZnCo_2O_4 hollow nanofibers were prepared by electrospinning and subsequent heat-treatment process. The spinning solution containing polystyrene (PS) nanobeads was electrospun to nanofibers. During heat-treatment process, PS nanobeads in the composite were decomposed and therefore generated numerous pores uniformly in the structure, which facilitated the heat transfer and gas penetration into the structure. The resulting hierarchical ZnCo_2O_4 hollow nanofibers were applied as an anode material for lithium-ion batteries. The discharge capacity of the nanofibers was 815 mA h g^{-1} (646 mA h cm^{-3}) after the 300th cycle at a high current density of 1.0 A g^{-1} . However, ZnCo_2O_4 nanopowders showed the discharge capacity of 487 mA h g^{-1} (450 mA h cm^{-3}) after 300th cycle. The excellent lithium ion storage property of the hierarchical ZnCo_2O_4 hollow nanofibers was attributed to the synergetic effects of the hollow nanofiber structure and the ZnCo_2O_4 nanocrystals composing the shell. The hierarchical hollow nanofiber structure introduced in this study can be extended to various metal oxides for various applications, including energy storage.

Key words: ZnCo_2O_4 , Hollow structure, Nanofibers, Electrospinning, Anodes, Batteries

1. 서 론

리튬 이차 전지는 1990년대 상업화를 시작으로 현재 다양한 전자기기에 적용되고 있으며 최근 전기차(EV), 에너지저장시스템

(ESS) 등의 대형 전력원으로 사용 범위가 점차 확대됨에 따라 고용량, 고출력 및 우수한 수명 특성을 갖는 배터리가 요구되고 있다 [1-5]. 한편, 현재 상용화 된 리튬이온배터리의 음극소재인 흑연은 intercalation 메커니즘을 통해 리튬이온을 저장하며, 372 mA h g^{-1} 의 낮은 이론용량을 가진다. 따라서 최근 저 용량의 상용 흑연 음극소재의 대체제로서 흑연대비 2~3배의 이론용량을 갖는 conversion 메커니즘의 금속산화물이 이차전지의 음극소재로 주목받고 있다 [6-9]. 이러한 금속산화물 중, 3성분계 스피넬 구조 산화물(AB_2O_4 , A = Zn, Cu, Ni; B = Co, Fe, Mn)은 다양한 금속원소의 전기화학

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jscho@cbnu.ac.kr

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.

적 상승효과를 장점으로 리튬 이차 전지의 음극소재로 연구가 진행되고 있다[10-14]. Shen 등은 core-in-double-shell 구조의 NiCo_2O_4 분말을 용매열합성과 후 열처리공정을 통해 제조 후 리튬 이차 전지의 음극소재로 적용한 결과 200 mA g^{-1} 의 전류밀도에서 100 사이클 후 706 mA h g^{-1} 의 방전 용량을 유지됨을 보고했다[10]. Huang 등은 수열합성법과 후 열처리공정을 통해 계층적 다공 구조의 $\text{Te@ZnCo}_2\text{O}_4$ 나노 섬유를 합성 후 리튬 이차 전지의 음극 소재로 적용한 결과 100 mA g^{-1} 의 전류밀도에서 100 사이클 후 956 mA h g^{-1} 의 방전 용량을 나타냈다[11]. 하지만 스피넬 구조의 금속 산화물 역시 타 금속산화물과 마찬가지로 리튬 이차전지의 음극소재로 적용 시 충·방전 과정 중 큰 부피 팽창을 수반, 구조체 파괴를 야기하여 낮은 수명특성을 나타내며 산화물의 낮은 전기전도도는 전지의 율 특성 저하를 야기한다.

이를 해결하기 위해, 최근 금속산화물의 구조 및 형상을 제어함으로써 전지 성능을 향상시키기 위한 다양한 연구가 진행 중이다[15-19]. 그 중, 중공형태의 1차원 나노 섬유는 섬유 내에 빈 공간을 형성시킴으로써 충방전 시 리튬이온의 확산에 의해 발생한 응력을 감소시킬 수 있으며 동시에 구조체 내부로의 전해질 침투를 원활히 함으로써 리튬 이온의 확산 거리를 효과적으로 감소시킬 수 있다. Yan 등은 전기방사공정을 통해 얻어진 전구체 섬유를 용매열합성 및 그 후 2단계의 열처리공정을 통해 중공구조의 탄소가 도핑된 Co_3O_4 나노 섬유를 합성했다[15]. 그 결과, 탄소 도핑된 Co_3O_4 중공 나노 섬유는 0.2 A g^{-1} 의 전류밀도에서 100 사이클 후 1121 mA h g^{-1} 의 가역 용량을 유지함을 보고했다. Oh 등은 전기방사공정과 후 열처리공정을 통해 tube-in-tube 구조의 NiO 나노 벨트를 합성했다[16]. 후 열처리 공정 중 탄화 된 고분자의 연속적인 연소와 Ostwald ripening에 의해 얻어진 tube-in-tube NiO 나노 벨트는 우수한 구조적 안정성으로 인해 1 A g^{-1} 의 전류 밀도에서 200 사이클 후 992 mA h g^{-1} 의 가역 용량을 나타냈다.

본 연구는 전기방사공정 및 후 열처리공정을 통해 계층적 구조의 중공형 ZnCo_2O_4 나노 섬유를 합성하여 리튬 이차 전지의 음극소재로서의 성능을 평가했다. 전기 방사 공정을 통해 합성된 섬유는 후 열처리 공정 중 열처리 온도에 따라 계층적 구조의 중공형 ZnCo_2O_4 나노 섬유 및 ZnCo_2O_4 나노 입자로 각각 합성되었다. 계층적 구조를 갖는 중공형 ZnCo_2O_4 나노 섬유는 3성분계 스피넬 구조 산화물, 계층적 중공구조의 구조적 이점과 ZnCo_2O_4 나노 결정의 상승효과로 충·방전 동안 우수한 용량, 수명 및 율속특성을 나타냈다.

2. 실험 방법

계층적 구조를 갖는 중공형 ZnCo_2O_4 나노 섬유는 전기방사공정 및 후 열처리 공정을 통해 합성했다. 전기방사 공정에 앞서 polystyrene (PS) 나노 비드 현탁액은 현탁 중합을 통해 제조했다. 300 mL의 증류수에 30 g의 styrene monomer [$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}$, Sigma-Aldrich, 99%], 0.45 g의 4-styrenesulfonic acid sodium salt hydrate [$\text{H}_2\text{C}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich, 99%], 그리고 0.15 g의 sodium bicarbonate [NaHCO_3 , Samchun, 99%]를 첨가하고 70 °C에서 1시간 동안 교반했다. 이 후, 0.15 g의 potassium persulfate [$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, Samchun, 98%]를 용액에 첨가하고 18시간 동안 N_2 gas로 purging 시키며 70 °C에서 350rpm으로 중합을 진행해 100 nm PS 나노 비드가 포함된 현탁액을 제조했다. 전기방사 공정을 위해, 용액은 15 mL의 PS 나노 비드 현

탁액에 0.5 g의 zinc acetate [$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, JUNSEI, 99%], 1.135 g의 cobalt acetate [$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, DAEJUNG, 98%], 1.5 g의 polyvinyl alcohol [PVA, $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x$, KAN], 10 mL의 ethanol [$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, DUCKSAN, 99.9%]을 각각 첨가 후 12시간 교반하여 준비했다. 이 후, 방사 용액은 23-gauge stainless steel 노즐을 통해 전기방사 공정을 진행했다. 전기 방사 시 용액의 토출 유량은 0.5 mL h^{-1} , 노즐과 드럼 사이의 거리는 10 cm, 드럼의 회전속도는 300 rpm, 인가 전압은 20 kV에서 진행되었다. 방사된 섬유는 150 °C에서 24 h 동안 안정화 후 공기 분위기에서 350 °C 및 600 °C에서 각각 열처리하여 계층적 구조를 갖는 중공형 ZnCo_2O_4 나노 섬유 및 ZnCo_2O_4 나노 입자를 각각 합성했다. 각 시편의 형상은 주사전자 현미경(SEM, ULTRA PLUS, ZEISS)으로 관찰했으며 결정구조 분석을 위해 X-선 회절(XRD, Bruker AXS, D8 Discover with GADDS)를, 시료의 열 특성을 평가하기 위해 열중량분석(TGA, SDT Q600)을 진행했다. 각 시편의 비표면적은 N_2 가스를 흡착제로 이용하여 Brunauer-Emmett-Teller (BET)식을 통해 분석했다. 계층적 구조를 갖는 중공형 ZnCo_2O_4 나노 섬유 및 ZnCo_2O_4 나노 입자의 리튬 이온 저장 특성은 2032-코인셀로 조립하여 평가했다. 전극 제조를 위한 슬러리는 활물질, 도전재(Super-P) 및 바인더(sodium carboxymethyl cellulose, CMC)를 각각 7:2:1의 중량 비로 증류수에 혼합하여 준비한 후 구리 호일에 코팅, 건조하여 전극을 제조했다. 전극의 직경은 1.4 cm이며 리튬 금속과 microporous polypropylene 필름을 각각 상대전극 및 분리막으로 사용했다. 전해질은 fluoroethylene carbonate/dimethyl carbonate (1:1 v/v) 용매에 1 M의 LiPF_6 염을 첨가하여 준비했다. 셀의 충·방전 과정은 0.001~3.0 V의 전압범위에서 진행했으며 이 때 전극의 무게는 약 1.2 mg cm^{-2} 이었다. 셀의 수명 특성은 1.0 A g^{-1} 의 전류밀도에서, 율속 특성은 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 그리고 5.0 A g^{-1} 의 전류밀도에서 진행되었으며, 충·방전 모두 동일한 전류 밀도에서 진행되었다.

3. 결과 및 고찰

계층적 구조를 갖는 중공형 ZnCo_2O_4 나노 섬유는 전기방사공정과 후 열처리 공정을 통해 합성했다. 전기방사 공정을 통해 얻어진 나노 섬유의 형상 및 XRD 패턴을 Fig. 1에 나타냈다. SEM 사진을 통해 얻어진 나노 섬유의 평균 직경은 약 530 nm였으며, 고배율 SEM (Fig. 1(b))과 섬유의 단면 사진(Fig. 1(c))을 통해 전기 방사 시 용액 내 포함된 PS 나노 비드의 존재 및 이의 균일한 분포를 확인할 수 있다. 합성된 섬유 내 PS 비드를 균일하게 분포 시킴으로써 후 열처리 시 PS비드의 열분해를 통해 1차원 구조체 내 기공이 균일하게 생성되며 기공을 통해 섬유 내 열 전달 및 가스의 침투를 원활히 할 수 있다. 방사된 섬유의 XRD 패턴(Fig. 1(d)) 결과, 결정 형 피크는 관찰되지 않았다.

계층적 구조를 갖는 중공형 ZnCo_2O_4 나노 섬유를 얻기 위해 방사된 섬유(Fig. 1)는 공기 분위기에서 350 °C로 열처리했다. 열처리 후 얻어진 시편의 SEM 관찰 결과를 Fig. 2(a)-(c)에 나타냈다. 열처리 후 얻어진 시편은 350 °C의 후 열처리에 불구하고 1차원의 섬유 구조를 유지했으며 Fig. 2(b)를 통해 섬유 중앙에 중공 구조의 새로운 생성이 확인됐다. 열처리 과정 중 PS나노 비드의 열분해에 의해 형성된 기공을 통해 섬유 내 열 전달 및 산화 조건이 균일하게 형성되었으며, Ostwald ripening 기전에 의해 ZnCo_2O_4 결정으로 이루어

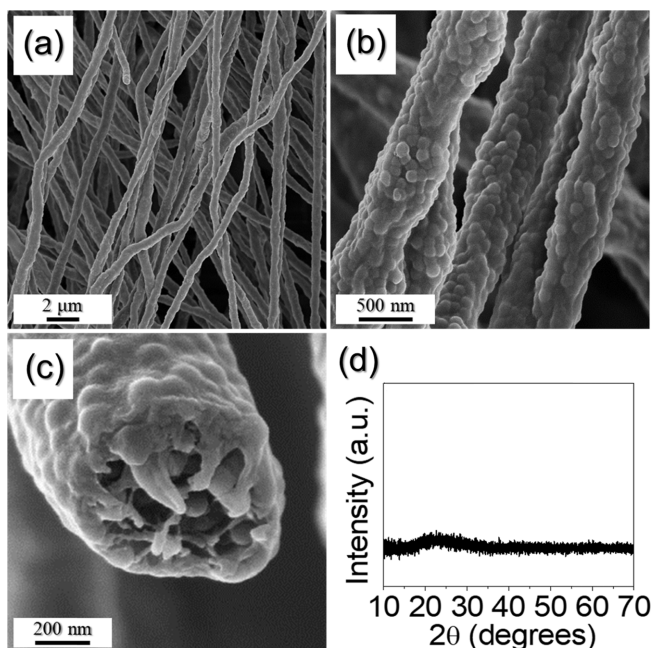


Fig. 1. (a-c) FE-SEM images and (d) XRD pattern of the as-spun nanofibers.

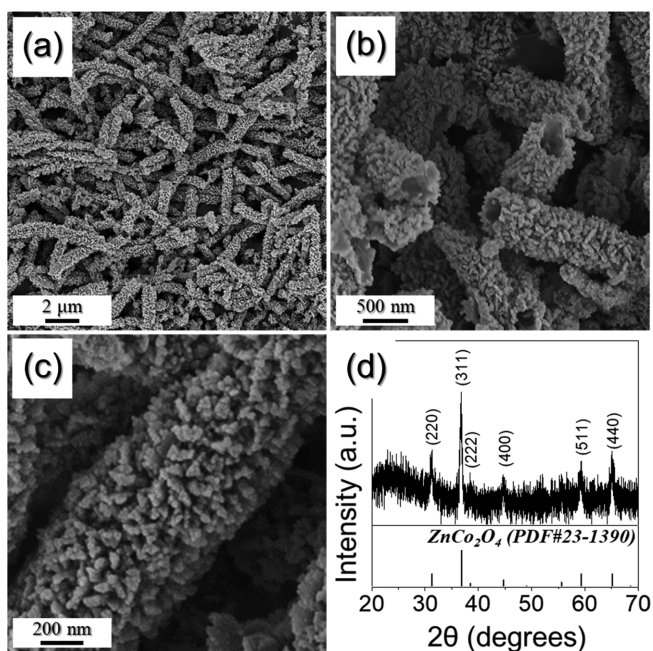


Fig. 2. (a-c) FE-SEM images and (d) XRD pattern of the hierarchical ZnCo_2O_4 hollow nanofibers obtained after heat-treatment at 350°C .

어진 셸이 형성된 것을 확인했다. Ostwald ripening은 표면 에너지 차에 기인하여 매우 작은 결정이 큰 결정에 재 증착 되는 현상으로서 산화 초기 온도 구배에 의해 섬유의 외부표면에 금속산화물이 먼저 형성된 후 Ostwald ripening에 의해 최종 중공 구조의 ZnCo_2O_4 결정으로 이루어진 셸이 형성될 수 있었다. 또한 확대된 표면 관찰 (Fig. 2(c)) 결과, 셸은 c-축 방향으로 성장한 결정들로 구성되어 있음을 확인했다. 합성된 계층적 구조의 중공형 나노 섬유의 XRD 분석 결과(Fig. 2(d)), ZnCo_2O_4 상으로 확인되었으며 Scherrer 공식을 사

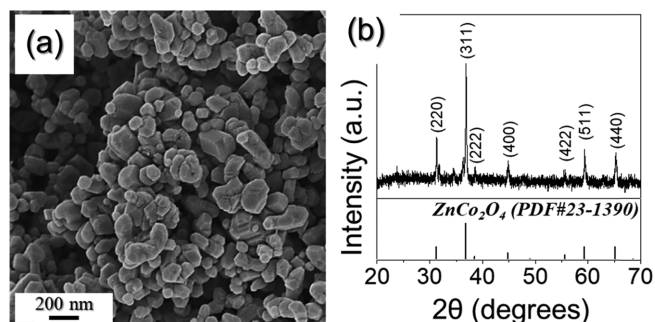


Fig. 3. (a) FE-SEM image and (b) XRD pattern of the ZnCo_2O_4 nanoparticles obtained after heat-treatment at 600°C .

용하여 (311)면을 기준으로 ZnCo_2O_4 의 결정 크기를 계산한 결과 18 nm의 결정 크기가 구해졌다. 한편, 방사된 섬유를 600°C 의 상 대적 고온에서 열처리 후 얻어진 ZnCo_2O_4 나노 입자의 형상을 Fig. 3(a)에 나타냈다. 열처리 공정 전에 관찰된 1차원의 섬유 구조는 600°C 의 열처리 과정 중 결정화 과정을 통해 구조가 붕괴되어 평균 128 nm입자크기를 갖는 결정들로 분리되었다. 600°C 에서 열처리 후 얻어진 ZnCo_2O_4 나노입자의 XRD 분석 결과(Fig. 3(b)), ZnCo_2O_4 상이 관찰되었으며 350°C 에서 열처리하여 얻어진 중공형 나노 섬유에 비해 강한 피크 세기를 나타냈다. ZnCo_2O_4 의 결정 크기는 44 nm로 계산되었다.

전기방사 공정 후 얻어진 전구체 섬유 및 최종 계층적 구조의 중 공형 ZnCo_2O_4 나노 섬유의 열 중량 분석을 진행한 결과를 Fig. 4(a), (b)에 나타냈다. 전기방사 후 얻어진 전구체 시편의 경우 700°C 까지 승온 동안 두 단계의 무게 감소 구간을 나타냈다(Fig. 4(a)). 처음 $210\sim 310^\circ\text{C}$ 에서, 전구체 시편 내 zinc acetate 및 cobalt acetate 의 열 분해에 의해 21% 무게 감소가 나타났으며 $310\sim 360^\circ\text{C}$ 구간 에서 PVA 및 PS의 열 분해에 의해 59%의 무게 감소가 관찰되었다 [20-23]. 열 분석 결과를 바탕으로 계층적 구조의 중공형 ZnCo_2O_4 나노 섬유의 합성 기전은 다음과 같이 정리된다: ① 방사된 섬유 내

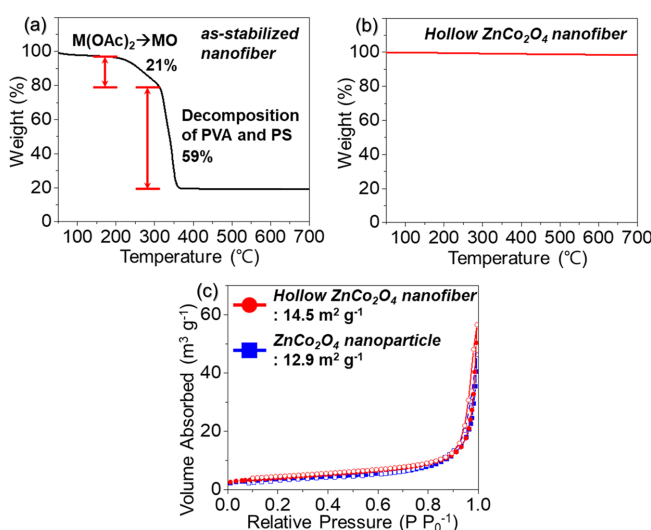
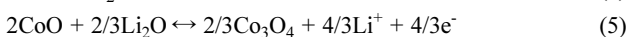
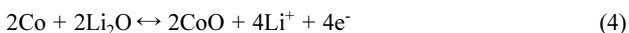
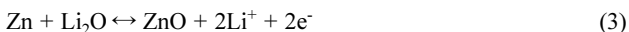
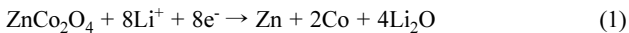


Fig. 4. (a) Thermogravimetric analysis of as-stabilized nanofiber, (b) Thermogravimetric analysis of the hierarchical ZnCo_2O_4 hollow nanofibers, and (c) N_2 adsorption and desorption isotherms of the hierarchical ZnCo_2O_4 hollow nanofibers and ZnCo_2O_4 nanoparticles.

금속 염의 열분해, ② PVA의 탄화 및 PS의 열분해로 인한 기공 형성, ③ Ostwald ripening에 의한 섬유 표면에 금속산화물 성장, ④ 탄소의 열분해. 최종 열처리 후 얻어진 계층적 구조를 갖는 중공형 ZnCo_2O_4 나노 섬유의 열 중량 분석 결과(Fig. 4(b)), 무게 변화는 관찰되지 않았으며 이는 350°C 열처리 공정을 통해 탄소는 모두 제거되고 금속 염의 ZnCo_2O_4 로의 완전한 산화가 진행되었음을 나타낸다. 중공형 ZnCo_2O_4 나노 섬유와 ZnCo_2O_4 나노 입자의 비표면적은 N_2 가스를 흡착제로 이용하고 BET 식을 통해 구해졌다. 중공형 ZnCo_2O_4 나노 섬유와 ZnCo_2O_4 나노 입자는 비 다공성 또는 마이크로기공성 물질에 해당하는 III형 흡·탈착 곡선을 나타냈으며, 비표면적은 각각 $14.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 과 $12.9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 였다(Fig. 4(c)). 이 차이는 ZnCo_2O_4 나노 입자의 치밀한 구조에 기인하는 결과이다.

전기방사 용액에 첨가한 PS 나노 비드의 효과를 조사하기 위해 PS 나노 비드를 포함하지 않은 용액으로 합성한 섬유의 FE-SEM 결과를 Fig. 5에 나타냈다. PS 나노 비드가 포함되지 않은 용액의 경우, 방사 섬유는 매끈한 표면이 관찰되었으며 동일한 조건에서 열처리 한 결과, PS 나노 비드의 부재로 인해 기공을 통해 섬유 내 열 전달 및 산화 조건이 균일하게 형성되지 못한 결과로 치밀한 구조의 나노 섬유가 관찰되었다.

계층적 구조를 갖는 중공형 ZnCo_2O_4 나노 섬유 및 ZnCo_2O_4 나노 분말은 각각 2032-type 코인 셀로 구성되어 리튬이온 저장 특성을 평가했다. $0.001\sim 3.0 \text{ V}$ 의 전위 구간에서, 중공형 ZnCo_2O_4 나노 섬유의 dQ/dV vs. V plot 결과를 Fig. 6(a)에 나타냈다. 이에 따른 ZnCo_2O_4 과 리튬이온과의 화학반응 기전은 아래 식으로 정리된다 [24-28].



중공형 ZnCo_2O_4 나노 섬유는 첫 방전 과정 동안 비가역적 전환 반응 (1), 전해질의 분해 및 solid-electrolyte interface (SEI) 층의 형성으로 인한 피크가 1.0 V 와 0.6 V 에서 관찰되었다. 또한, 0.4 V 부근에서 리튬 이온과 Zn의 합금 (2)에 의한 넓은 피크가 관찰되었다. 충전 과정 중, 전환 반응에 의한 (3)-(5)에 해당하는 피크가 1.6 V 및 2.1 V 에서 관찰되었다. 또한, LiZn 의 탈 합금화 (2)에 의한 피크가 0.8 V 부근에서 나타났다. 두번째 방전 과정에서, 전환 반응에

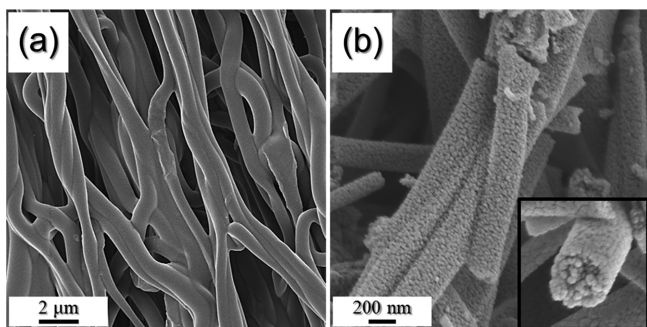


Fig. 5. FE-SEM images of the nanofibers from the solution without PS nanobeads: (a) as-spun nanofibers and (b) nanofibers obtained after heat-treatment at 350°C .

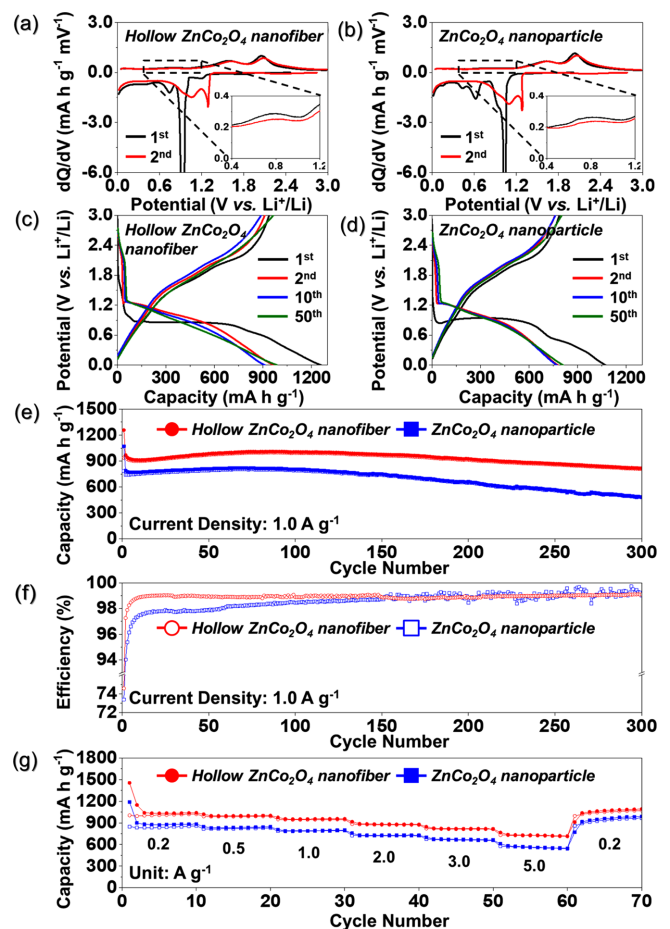


Fig. 6. Electrochemical properties of the hierarchical ZnCo_2O_4 hollow nanofibers and ZnCo_2O_4 nanoparticles: (a,b) Differential capacity versus voltage (dQ/dV vs. V) curves at a current density of 0.2 A g^{-1} , (c,d) Charge-discharge curves at a current density of 1.0 A g^{-1} , (e) Cycling performances, (f) Coulombic efficiencies, and (g) Rate performances.

의한 (3)-(5)에 해당하는 피크가 각각 1.3 V 와 1.1 V 으로 이동한 것은 첫 방전 후 ZnO 와 Co_3O_4 나노 결정이 생성되었기 때문이다. ZnCo_2O_4 나노분말의 dQ/dV vs. V plot 결과 (Fig. 6(b)) 또한 중공형 ZnCo_2O_4 나노 섬유와 일치하는 결과를 보였다. 각 시편을 1.0 A g^{-1} 의 높은 전류밀도에서 측정된 초기 충·방전 곡선을 Fig. 6(c), (d)에 나타낸 결과 dQ/dV vs. V plot에서 관찰된 피크의 위치와 일치했으며 중공형 ZnCo_2O_4 나노 섬유와 분말의 첫 쿨롱 효율은 각각 75% 와 73% 로 측정됐다. 이는 첫 사이클 과정 중 전해질의 분해 및 SEI 층의 생성으로 인한 결과이다[29,30]. 중공형 ZnCo_2O_4 나노 섬유 및 나노 분말의 수명 특성을 1.0 A g^{-1} 의 전류밀도에서 평가하고 그 결과와 쿨롱효율을 Fig. 6(e), (f)에 나타냈다. 두번째 사이클에서 중공형 ZnCo_2O_4 나노 섬유의 방전용량은 968 mA h g^{-1} (775 mA h cm^{-3})으로, 이는 ZnCo_2O_4 의 이론용량인 976 mA h g^{-1} 에 근접한 수치이다. 이러한 결과는 중공형 ZnCo_2O_4 나노 섬유의 구조적 이점과 미세결정립에 기인한 결과이다. 중공형 ZnCo_2O_4 나노 섬유와 분말은 300사이클 후 각각 815 mA h g^{-1} (646 mA h cm^{-3})와 487 mA h g^{-1} (450 mA h cm^{-3})의 방전 용량을 나타냈으며, 이는 각각 두번째 사이클에서의 방전 용량 대비 84% 와 64% 에 해당한다. 또한 중공형 ZnCo_2O_4 나노 섬유는 5번째 사이클 이후 300 사이클

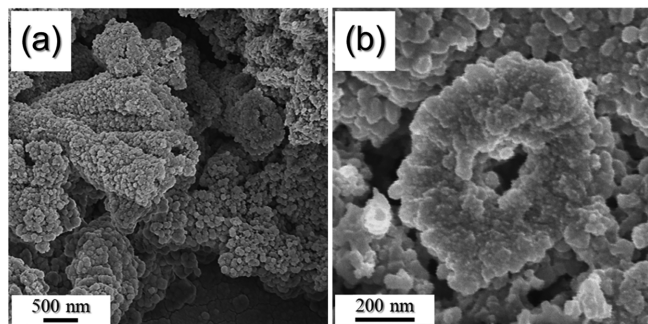


Fig. 7. (a) Low magnification and (b) high-magnification FE-SEM images of the hierarchical ZnCo_2O_4 hollow nanofibers after 100th cycle at a current density of 1.0 A g⁻¹.

동안 98.5% 이상의 쿨롱 효율을 유지했다. 중공 구조 및 섬유 표면은 구성하는 18 nm의 ZnCo_2O_4 결정은 1.0 A g⁻¹의 높은 전류밀도에도 불구하고 충·방전이 진행되는 동안 ZnCo_2O_4 의 부피팽창을 효과적으로 수용할 수 있었으며 ZnCo_2O_4 입자들 사이의 공간은 구조체의 틈 사이로 전해질의 침투를 매우 용이하게 함으로써 충·방전 동안 리튬이온 및 전자의 빠른 이동을 가능하게 할 수 있었다. 중공형 ZnCo_2O_4 나노 섬유와 분말의 율속특성은 0.2~5.0 A g⁻¹의 다양한 전류밀도에서 평가되었으며 그 결과를 Fig. 6(g)에 나타냈다. 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 5.0 A g⁻¹의 전류밀도에서 중공형 ZnCo_2O_4 나노 섬유의 최종 방전용량은 각각 1040, 1002, 957, 879, 818, 717 mA h g⁻¹이었으며, 0.2 A g⁻¹의 전류밀도로 복귀되었을 때 1037 mA h g⁻¹로 회복됐다. 중공형 ZnCo_2O_4 나노 섬유의 뛰어난 전기화학적 특성은 낮은 열처리 온도로 인한 ZnCo_2O_4 의 미세 결정립, 다공성 표면, 및 중공형 섬유구조의 복합적 특징에 기인한 결과이다. 반면, ZnCo_2O_4 분말의 경우, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 5.0 A g⁻¹의 전류밀도에서 최종 방전용량은 각각 884, 845, 798, 729, 664, 548 mA h g⁻¹을 나타냈다. 중공형 ZnCo_2O_4 나노 섬유의 100 사이클 이후 형태를 FE-SEM으로 관찰한 결과, 전체적으로 본래의 중공형 섬유 형태를 잘 유지한 것이 관찰되었다(Fig. 7).

4. 결 론

본 연구는 전기방사공정과 후 열처리 공정을 통해 합성한 계층적 구조를 갖는 중공형 ZnCo_2O_4 나노 섬유의 합성기전 및 이차전지 음극활물질로 적용 시 특성을 소개했다. 계층적 구조의 중공형 나노 섬유는 열처리 시 PS 비드의 열분해를 통해 구조체 내 기공을 균일하게 생성시킴으로써 구조체 내로 열 전달 및 가스의 침투를 원활히 함으로써 합성될 수 있었다. 계층적 구조를 갖는 중공형 ZnCo_2O_4 나노 섬유를 리튬 이차전지의 음극활물질로 적용한 결과, 1.0 A g⁻¹의 높은 전류 밀도에서 300 사이클 동안 815 mA h g⁻¹ (646 mA h cm⁻³)의 높은 가역 용량을 유지했다. 또한 5번째 사이클 이후 300 사이클동안 98.5% 이상의 쿨롱 효율을 유지했다. 중공 구조 및 섬유 표면을 구성하는 18 nm ZnCo_2O_4 결정은 1.0 A g⁻¹의 높은 전류 밀도에도 불구하고 충·방전이 진행되는 동안 ZnCo_2O_4 의 부피팽창을 효과적으로 수용할 수 있었으며 ZnCo_2O_4 입자들 사이의 공간은 구조체 틈 사이로 전해질의 침투를 매우 용이하게 함으로써 충·방전 동안 리튬 이온 및 전자의 빠른 이동을 가능하게 할 수 있

었다. 본 연구에서 제시한 계층적 구조를 갖는 중공형 나노 섬유 구조체는 다양한 금속 산화물로 확장 적용이 가능하며 에너지 저장 뿐만 아니라 다양한 분야에서 응용될 수 있을 것으로 기대한다.

감 사

본 연구는 2018년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(NRF-2018R1A4A1024691, NRF-2017M1A2A2087577, NRF-2018R1D1A3B07042514).

Reference

- Goriparti, S., Miele, E., De Angelis, F., Di Fabrizio, E., Zaccaria, R. P. and Capiglia, C., "Review on Recent Progress of Nanostructured Anode Materials for Li-Ion Batteries," *J. Power Sources*, **257**, 421-443(2014).
- Lee, J. and Moon, J. H., "Spherical Graphene and Si Nanoparticle Composite Particles for High-Performance Lithium Batteries," *Korean J. Chem. Eng.*, **34**(12), 3195-3199(2017).
- Lim, J. and Kim, J., "Optimization of Electrolyte and Carbon Conductor for Dilithium Terephthalate Organic Batteries," *Korean J. Chem. Eng.*, **35**(12), 2464-2467(2018).
- Lim, W.-G., Jo, C., Lee, J. and Hwang, D. S., "Simple Modification with Amine-and Hydroxyl-Group Rich Biopolymer on Ordered Mesoporous Carbon/Sulfur Composite for Lithium-Sulfur Batteries," *Korean J. Chem. Eng.*, **35**(2), 579-586(2018).
- Nitta, N., Wu, F., Lee, J. T. and Yushin, G., "Li-Ion Battery Materials: Present and Future," *Mater. Today*, **18**(5), 252-264(2015).
- Cho, J. S., Hong, Y. J. and Kang, Y. C., "Design and Synthesis of Bubble-Nanorod-Structured Fe_2O_3 -Carbon Nanofibers as Advanced Anode Material for Li-Ion Batteries," *ACS Nano*, **9**(4), 4026-4035(2015).
- Jo, M. S., Ghosh, S., Jeong, S. M., Kang, Y. C. and Cho, J. S., "Coral-Like Yolk-Shell-Structured Nickel Oxide/Carbon Composite Microspheres for High-Performance Li-Ion Storage Anodes," *Nano-Micro Lett.*, **11**(1), 1-18(2019).
- Kim, S., Park, Y., Kim, B. H., Kim, H., Lee, W., Lee, H. and Jung, S., "Facile Precipitation of Tin Oxide Nanoparticles on Graphene Sheet by Liquid Phase Plasma Method for Enhanced Electrochemical Properties," *Korean J. Chem. Eng.*, **35**(3), 750-756(2018).
- Yang, D. H., Kong, L., Zhong, M., Zhu, J. and Bu, X. H., "Metal-Organic-Gel-Derived Fe_xO_y /Nitrogen-Doped Carbon Films for Enhanced Lithium Storage," *Small*, **15**(3), 1804058(2019).
- Shen, L., Yu, L., Yu, X. Y., Zhang, X. and Lou, X. W., "Self-Templated Formation of Uniform NiCo_2O_4 Hollow Spheres with Complex Interior Structures for Lithium-Ion Batteries and Supercapacitors," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**(6), 1868-1872(2015).
- Huang, G., Li, Q., Yin, D. and Wang, L., "Hierarchical Porous $\text{Te@ZnCo}_2\text{O}_4$ Nanofibers Derived from $\text{Te@Metal-Organic Frameworks}$ for Superior Lithium Storage Capability," *Adv. Funct. Mater.*, **27**(5), 1604941(2017).
- Fu, C., Li, G., Luo, D., Huang, X., Zheng, J. and Li, L., "One-Step Calcination-Free Synthesis of Multicomponent Spinel Assembled Microspheres for High-Performance Anodes of Li-Ion Batteries: A Case Study of MnCo_2O_4 ," *ACS Appl. Mater. Interfaces*,

- 6(4), 2439-2449(2014).
13. Jadhav, H. S., Kalubarme, R. S., Park, C., Kim, J. and Park, C., "Facile and Cost Effective Synthesis of Mesoporous Spinel NiCo_2O_4 as an Anode for High Lithium Storage Capacity," *Nanoscale*, **6**(17), 10071-10076(2014).
14. Yin, L., Zhang, Z., Li, Z., Hao, F., Li, Q., Wang, C., Fan, R. and Qi, Y., "Spinel ZnMn_2O_4 Nanocrystal-Anchored 3D Hierarchical Carbon Aerogel Hybrids as Anode Materials for Lithium Ion Batteries," *Adv. Funct. Mater.*, **24**(26), 4176-4185(2014).
15. Yan, C., Chen, G., Zhou, X., Sun, J. and Lv, C., "Template Based Engineering of Carbon Doped Co_3O_4 Hollow Nanofibers as Anode Materials for Lithium Ion Batteries," *Adv. Funct. Mater.*, **26**(9), 1428-1436(2016).
16. Oh, S. H., Park, J., Jo, M. S., Kang, Y. C. and Cho, J. S., "Design and Synthesis of Tube-in-Tube Structured NiO Nanobelts with Superior Electrochemical Properties for Lithium-Ion Storage," *Chem. Eng. J.*, **347**, 889-899(2018).
17. Sun, J., Lv, C., Lv, F., Chen, S., Li, D., Guo, Z., Han, W., Yang, D. and Guo, S., "Tuning the Shell Number of Multishelled Metal Oxide Hollow Fibers for Optimized Lithium-Ion Storage," *ACS Nano*, **11**(6), 6186-6193(2017).
18. Wang, N., Bai, Z., Qian, Y. and Yang, J., "Double-Walled $\text{Sb}@\text{TiO}_{2-x}$ Nanotubes as a Superior High-Rate and Ultralong-Lifespan Anode Material for Na-Ion and Li-Ion Batteries," *Adv. Mater.*, **28**(21), 4126-4133(2016).
19. Xu, X., Tan, H., Xi, K., Ding, S., Yu, D., Cheng, S., Yang, G., Peng, X., Fakeeh, A. and Kumar, R. V., "Bamboo-Like Amorphous Carbon Nanotubes Clad in Ultrathin Nickel Oxide Nanosheets for Lithium-Ion Battery Electrodes with Long Cycle Life," *Carbon*, **84**, 491-499(2015).
20. Awada, H. and Daneault, C., "Chemical Modification of Poly(vinyl alcohol) in Water," *Appl. Sci.*, **5**(4), 840-850(2015).
21. Lee, J. H., Oh, S. H., Jeong, S. Y., Kang, Y. C. and Cho, J. S., "Rattle-Type Porous Sn/C Composite Fibers with Uniformly Distributed Nanovoids Containing Metallic Sn Nanoparticles for High-Performance Anode Materials in Lithium-Ion Batteries," *Nanoscale*, **10**(45), 21483-21491(2018).
22. Sreekanth, M., Ghosh, S., Mehta, S., Ganguli, A. and Jha, M., "Investigation of the Growth Mechanism of the Formation of ZnO Nanorods by Thermal Decomposition of Zinc Acetate and Their Field Emission Properties," *CrystEngComm*, **19**(16), 2264-2270(2017).
23. Wang, L., Yu, Y., Chen, P. and Chen, C., "Electrospun Carbon-Cobalt Composite Nanofiber as an Anode Material for Lithium Ion Batteries," *Scr. Mater.*, **58**(5), 405-408(2008).
24. Bai, J., Li, X., Liu, G., Qian, Y. and Xiong, S., "Unusual Formation of ZnCo_2O_4 3D Hierarchical Twin Microspheres as a High-Rate and Ultralong-Life Lithium-Ion Battery Anode Material," *Adv. Funct. Mater.*, **24**(20), 3012-3020(2014).
25. Choi, S. H. and Kang, Y. C., "Yolk-Shell, Hollow, and Single-Crystalline ZnCo_2O_4 Powders: Preparation Using a Simple One-Pot Process and Application in Lithium-Ion Batteries," *ChemSusChem*, **6**(11), 2111-2116(2013).
26. Guo, L., Ru, Q., Song, X., Hu, S. and Mo, Y., "Pineapple-Shaped ZnCo_2O_4 Microspheres as Anode Materials for Lithium Ion Batteries with Prominent Rate Performance," *J. Mater. Chem. A*, **3**(16), 8683-8692(2015).
27. Liu, B., Zhang, J., Wang, X., Chen, G., Chen, D., Zhou, C. and Shen, G., "Hierarchical Three-Dimensional ZnCo_2O_4 Nanowire Arrays/Carbon Cloth Anodes for a Novel Class of High-Performance Flexible Lithium-Ion Batteries," *Nano Lett.*, **12**(6), 3005-3011(2012).
28. Sharma, Y., Sharma, N., Subba Rao, G. and Chowdari, B., "Nanophase ZnCo_2O_4 as a High Performance Anode Material for Li-Ion Batteries," *Adv. Funct. Mater.*, **17**(15), 2855-2861(2007).
29. An, G., Lee, D. and Ahn, H., "Tunneled Mesoporous Carbon Nanofibers with Embedded ZnO Nanoparticles for Ultrafast Lithium Storage," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**(14), 12478-12485(2017).
30. Cho, J. S., Park, J., Jeon, K. M. and Kang, Y. C., "1-D Nanostructure Comprising Porous $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Se}$ Composite Nanorods with Numerous Nanovoids, and Their Electrochemical Properties for Use in Lithium-Ion Batteries," *J. Mater. Chem. A*, **5**(21), 10632-10639(2017).