

## 고전도성 $\text{SnO}_2$ /Graphene 복합체의 효율적인 One-Pot 합성법과 리튬 이온 배터리 응용

천재영\* · 하승호\* · 이균배\* · 정연수\* · 김태훈\*†

### Facile One-pot Synthesis of Highly Conductive $\text{SnO}_2$ /Graphene Composite for Lithium Ion Batteries

Jae Yeong Cheon\*, Seungho Ha\*, Kyunbae Lee\*, Yeonsu Jung\*, Taehoon Kim\*†

**ABSTRACT:** Graphene oxide (GO) based composite materials have shown promising performance for energy storage devices but their preparation requires complex multistep reduction processes due to their intrinsic low electrical conductivity. This study used edge oxidized graphene (EOG) to create a conductive  $\text{SnO}_2$ /graphene composite suitable for lithium ion battery anodes by simply mixing EOG dispersion and Sn precursor, avoiding further reduction steps. The highly conductive  $\text{SnO}_2$ /EOG composite readily integrated into the electrode layer without requiring a conducting carbon and achieved superior 556 mAh/g reversible capacity at 5 C scan rate, compared with  $\text{SnO}_2$ /GO based electrodes (30 mAh/g). We experimentally achieved stable 900 mAh/g reversible capacity over 100 cycles at 0.33 C in the absence of conducting carbon for the proposed conductive  $\text{SnO}_2$ /EOG composite. Conventional GO based electrodes prepared by identical methods exhibited poor electrochemical performance with low conductivity and rapidly fading capacity over the initial 20 cycles. The simple proposed method to constructing conductive the graphene composite enables rational compact electrode design for energy storage devices that could be upscaled to mass production with significant commercial application potential.

**초록:** Graphene oxide(GO) 복합재료는 에너지 저장 장치 분야에서 유망한 성능을 보여주지만, 본질적으로 낮은 전기전도성으로 인해 복잡한 다단계의 환원 과정을 요구한다. 본 연구에서는 edge oxidized graphene(EOG)과 Sn 전구체를 혼합하여 추가적인 환원 과정을 생략하고, 리튬 이온 배터리 음극에 적합한 전도성  $\text{SnO}_2$ /graphene 복합체를 제작하였다. 고전도성  $\text{SnO}_2$ /EOG 복합체는 전도성 탄소의 첨가 없이도 전극 층에 쉽게 적용되었으며,  $\text{SnO}_2$ /GO 기반 전극(30 mAh/g)과 비교하여 5 C scan rate에서 우수한 가역 용량인 556 mAh/g을 달성하였다. 또한, 전도성 탄소 없이도  $\text{SnO}_2$ /EOG 복합체가 0.33 C에서 100회 충·방전 동안 안정적인 900 mAh/g의 가역 용량을 유지함을 실험적으로 확인하였다. 동일한 방법으로 제작된 GO 기반 전극은 낮은 전도성과 초기 20회 충·방전 동안 급격히 감소하는 용량으로 인해 열악한 전기화학적 성능을 보였다. 본 연구에서 제안된 간단한 graphene 복합체 제작 방법은 에너지 저장 장치의 효율적이고 정교한 전극 설계를 가능하게 하며, 대량 생산으로 확장할 수 있는 높은 상업적 잠재력을 지니고 있다.

**Key Words:** 복합재료(Composite materials), 그래핀(Graphene), EOG(edge oxidized graphene), 산화 주석( $\text{SnO}_2$ , Tin dioxide), 리튬 이온 배터리(Lithium ion batteries)

## 1. 서 론

Graphene oxide(GO)는 배터리[1,2], 슈퍼커패시터[3,4], 연료 전지[5,6], 태양전지[7,8]를 포함한 다양한 에너지 저장 및 변환 장치에 적용될 수 있는 다재다능한 소재로, 활성 물질을 GO 표면에 성장시켜 활용할 수 있다. GO의 기저면에 풍부하게 분포된 하이드록실기, 에폭시기, 카르복실기와 같은 기능성 작용기는 용매에서 GO의 분산성을 높이고, 응집을 완화하며, 금속 및 금속 산화물을 포함한 활성 물질이 표면에 성장할 수 있도록 한다[9-15]. 그러나 이러한 기능성 작용기는 주로 graphite 기저면 내의  $sp^2$  결합이 절단되면서 형성되며, 이로 인해 GO는 본질적으로 절연체 특성을 나타내고 전기화학 반응 중 전자 전달이 제한되는 문제가 있다[5,6]. 이를 보완하고자 대량의 전도성 탄소를 첨가하는 방식이 사용되지만, 이러한 접근법은 전극 층의 밀도를 크게 감소시키는 단점이 있다[16]. 이러한 문제를 해결하고 GO 기반 복합재료의 전도성을 개선하기 위해 다양한 접근법이 개발되어 왔다.

일반적으로 GO의 전도성은 열처리[5,6], 화학적 환원[12-15,17,18], 또는 마이크로파 보조 방식[13,14] 등을 통해 표면의 산소 기능기를 제거하여 향상될 수 있다. 그러나 이러한 방법들은 단계별 공정을 필요로 하며, 유독성 화학물질과 특수 장비를 요구한다. 이와 같은 추가 처리에도 불구하고, GO 복합재료는 여전히 전도성이 부족하여 전극 층 제작 시 10 wt% 이상의 전도성 탄소를 필요로 한다[9-15,19-21]. 반면, 최근 보고된 edge oxidized graphene (EOG) 기반 복합재료는 별도의 환원 공정을 요구하지 않으면서도 높은 전기전도성을 나타내어 많은 주목을 받고 있다. Graphite의 가장자리 부분의 선택적 산화는 다양한 용매에서의 우수한 분산성을 제공하며, 기저면의  $sp^2$  구조는 높은 강도[22]와 전기전도성을 유지될 수 있도록 한다[23].

금속 산화물은 높은 이론 용량을 지닌 고용량 전극 물질로 주목받고 있지만, 본질적으로 낮은 전기전도성으로 인해 성능 저하를 겪는다. 이에 전도성 EOG와의 복합화를 통해 장기적인 충·방전 과정에서도 안정적인 전기적 경로를 제공하여 용량을 효율적으로 활용할 수 있다. 현재까지 리튬 이온 배터리 전극 소재로 EOG 기반 복합재료가 보고된 바는 없었다.

본 논문에서는 추가적인 전도성 탄소 없이도 리튬 이온 배터리 음극에 적용할 수 있는 전도성 SnO<sub>2</sub>/그래핀 복합체의 간단한 합성 방법을 제안한다. 최근 EOG와 SnO<sub>2</sub> 나노입자의 성공적인 복합화가 보고되었으며, 이는 EOG 콜로이드 용액과 Sn 전구체를 단순히 혼합하여 구현되었다[24-27]. SnO<sub>2</sub>는 이론 용량이 782 mAh/g으로 기존의 그래핀 기반 음극(372 mAh/g)보다 훨씬 유망한 음극 재료로 평가된다. SnO<sub>2</sub>가 전도성 EOG와 결합될 경우 실용적인 리튬 이온 배터리 음극에 적합할 것으로 판단했다.

SnO<sub>2</sub>/graphene 복합체는 EOG 분산액과 Sn 전구체를 단순히 혼합하는 단일 공정(one-pot)으로 추가적인 환원 과정 없이 준비되었다. SnO<sub>2</sub>/EOG 복합체는 우수한 전도성과 낮은 전하 전달 저항으로 인해 높은 속도에서도 뛰어난 성능(5 C scan rate에서 556 mAh/g)을 나타냈으며, 이는 SnO<sub>2</sub>/GO 복합체(30 mAh/g)에 비해 훨씬 높은 수준이다. 결과적으로, SnO<sub>2</sub>/EOG 복합체로 제작된 반쪽 전지는 0.33 C에서 100회의 충·방전 후에도 900 mAh/g의 안정적인 방전 용량을 유지한 반면, GO 기반 전극은 동일한 조건에서 급격한 성능 저하를 보였다. 본 연구에서 제안된 간단한 방법은 에너지 저장 장치 분야에서 효율적이고 실용적인 전극 설계를 가능하게 한다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 SnO<sub>2</sub>/EOG 및 SnO<sub>2</sub>/GO 합성

SnCl<sub>2</sub> (16 g, Alfa Aesar, 98%)를 탈이온수(DI water, 400 mL)에 45°C에서 교반하면서 분산시킨 후, HCl (4 mL, Sigma Aldrich)을 첨가하여 투명한 용액을 만들었다. 이 용액에 EOG 분산액(40 g, DI water에서 1.5 wt%, MExplorer Co., Ltd.)을 첨가하고 30분간 교반하였다. 생성된 혼합물을 여과하고, DI 물과 에탄올(Samchun Chemical)로 세척한 후 50°C에서 하룻밤 동안 건조했다. 생성된 SnO<sub>2</sub>/graphene 복합체는 공기 중에서 300°C로 3시간 동안 가열하였다. 비교를 위해, EOG 분산액 대신 GO(Grapheneall Co., Ltd.)를 사용하여 동일한 절차를 통해 일반적인 GO 복합체를 합성하였다.

### 2.2 시료의 결정 구조 분석

준비된 시료의 결정 구조는 X선 회절 분석기(Rigaku, D-2500 max)를 사용하여 분석하였다. 형태 및 미세구조는 주사 전자 현미경(SEM, JEOL, JSM-7001F)과 투과 전자 현미경(TEM, Hitachi, HF-3300)을 통해 관찰하였다. 열중량 분석(TGA, TA instruments, TGA 55)은 복합체 내 SnO<sub>2</sub> 농도를 측정하기 위해 수행되었다.

### 2.3 전기화학 측정

준비된 시료의 전기화학적 성능은 2032형 코인 셀을 사용하여 평가하였으며, 코인 셀은 아르곤이 충전된 글로브 박스(O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O < 1 ppm)에서 조립되었다. 준비된 시료는 poly(vinylidene difluoride) (PVDF, Aldrich) 바인더와 9:1 중량비로 혼합되었으며, 혼합물을 N-methyl pyrrolidone(NMP, Aldrich)에 분산시켜 균질한 슬러리를 형성하였다.

비교를 위해 전도성 탄소를 포함한 전극층도 준비하였다. 활성 물질 80 wt%, Super P 10 wt%, PVDF 바인더 10 wt%를 혼합한 후, 슬러리를 블레이드 코팅 방식으로 Cu 호일에 도포하고, 시료를 진공 상태에서 120°C로 하룻밤 동

안 건조했다. 모든 전극은 면밀도  $3 \text{ mg/cm}^2$  내외로 제조되었다.

코팅된 전극은 직경 14 mm 디스크로 제조되어 음극으로 사용되었다. Commercial celgard 2400과 금속 리튬은 각각 분리막과 상대 전극(counter electrode)으로 사용되었으며, 전해질은 ethylene carbonate/diethylene carbonate(EC/DEC, 1:1 부피비)에 1 M LiPF<sub>6</sub>가 포함된 용액을 사용하였다.

충·방전 시험은 전기화학 스테이션(Automatic Battery Cycler, WBCS3000L, WonATech)에서 0.01–2.5 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) 범위에서 CC/CC 모드로 수행되었다. 순환 전압 측정(Cyclic Voltammetry, CV)은 VSP-300 전기화학 스테이션을 사용하여 0.2, 0.3, 0.4, 0.6 mV/s의 scan rate로 수행하였으며, 전기화학적 임피던스 분석(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)은 1 MHz에서 10 mHz 범위에서 5 mV의 진폭으로 수행되었다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 SnO<sub>2</sub>/Graphene 복합체의 합성 및 특성화

SnO<sub>2</sub>/GO 및 SnO<sub>2</sub>/EOG 복합체는 본 연구진이 수행한 이전 연구[24-27]에서 설명된 간단하고 확장 가능한 방법과 2장에 자세히 기술된 절차를 통해 제작되었다. 제조된 복합체는 잔여물과 부산물을 제거하고 SnO<sub>2</sub>의 결정성을 향상시키기 위해 공기 조건에서 300°C로 3시간 동안 annealing 처리하였다. X-선 광전자 분광법(XPS, Fig. 1(a)) 결과, EOG가 GO에 비해 산소 기능기가 적다는 점이 확인되었다. EOG의 탄소 원소는 주로 C-C 및 C=C 구조를 가지는 반면, GO는 C-O 및 O-C=O 구조가 주를 이루고 있었다(Fig. 1(b)). 이러한 특성으로 인해 EOG는 전도성 잉크로서 용이한 전기 경로를 제공할 수 있다[23].

Fig. 2(a)–(d)에 제시된 SEM 및 TEM 이미지를 통해, 제안된 합성법으로 EOG 및 GO 표면에 SnO<sub>2</sub> 나노입자가 성공적으로 형성되었음을 확인할 수 있었다. GO 표면의 풍부한 산소 defect는 전구체의 자발적인 환원과 산화 반응을 유도하여 GO 표면에 금속 또는 금속 산화물 나노입자를 생성한다[5,6]. 마찬가지로, 잘 분산된 EOG 표면은 GO와 같은 풍부한 산소 기능기를 필요로 하지 않으면서도 SnO<sub>2</sub> 나노입자들로 대부분 덮여 있었다. EOG는 열중량분석(TGA)

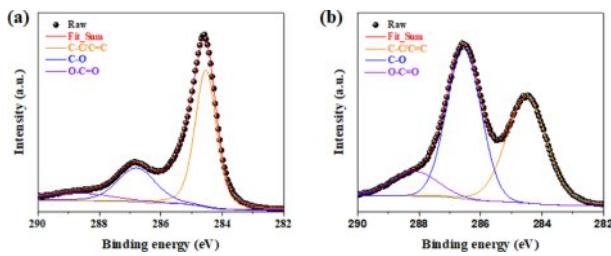


Fig. 1. XPS spectra of (a) EOG and (b) GO

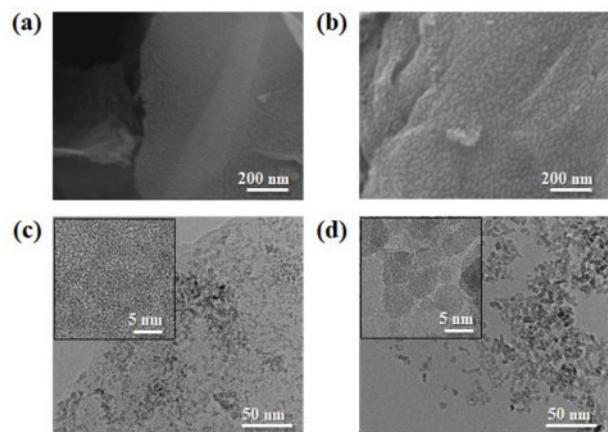


Fig. 2. SnO<sub>2</sub>/Graphene composite morphological and structural characterization: SEM images for (a) SnO<sub>2</sub>/EOG and (b) SnO<sub>2</sub>/GO. TEM images for (c) SnO<sub>2</sub>/EOG and (d) SnO<sub>2</sub>/GO (insets: magnified images)

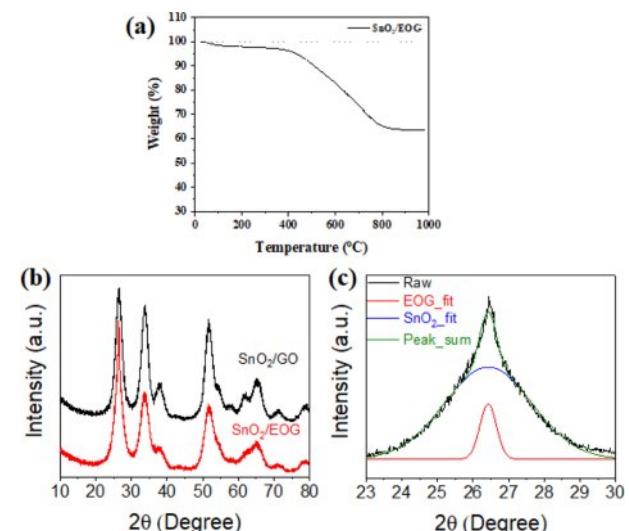


Fig. 3. (a) TGA of SnO<sub>2</sub>/EOG. (b) XRD patterns for SnO<sub>2</sub>/EOG and SnO<sub>2</sub>/GO. (c) Enlarged and deconvoluted XRD pattern for SnO<sub>2</sub>/EOG

을 통해 약 63.6 wt%의 SnO<sub>2</sub>를 포함하고 있는 것을 확인하였다(Fig. 3(a)). SnO<sub>2</sub>/EOG 복합체 내 평균 SnO<sub>2</sub> 나노입자 크기는 약 6 nm인 반면, SnO<sub>2</sub>/GO 복합체 내 SnO<sub>2</sub> 나노입자 크기는 약 7–8 nm로, SnO<sub>2</sub>/EOG 복합체에 비해서 근소하게 더 큰 것으로 나타났다.

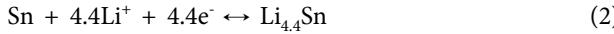
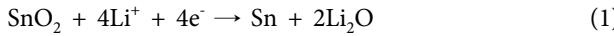
나노입자 크기는 리튬 이온 배터리에서 순환성 안정성 및 에너지 밀도와 관련하여 다음의 두 가지 이유로 중요성을 가진다.

SnO<sub>2</sub>의 입자가 클 경우, 충방전 과정에서 300% 이상의 큰 부피 변화(Sn이 Li와 합금되어 Li<sub>4.4</sub>Sn을 형성할 때)로 인해 음극으로 사용될 경우 용량 유지 능력이 저하된다[28,29].

SnO<sub>2</sub> 나노입자의 interfaces 및 grain boundaries는 Sn의 비

대화를 억제하고, 탈리튬화 시 Li<sub>2</sub>O와 Sn 간의 변환을 촉진 시켜 비정질 SnO<sub>2</sub>로 전환되게 하여 가역성을 향상시킬 수 있다[30].

리튬이온전지의 SnO<sub>2</sub> 반응 공정은 다음과 같다.



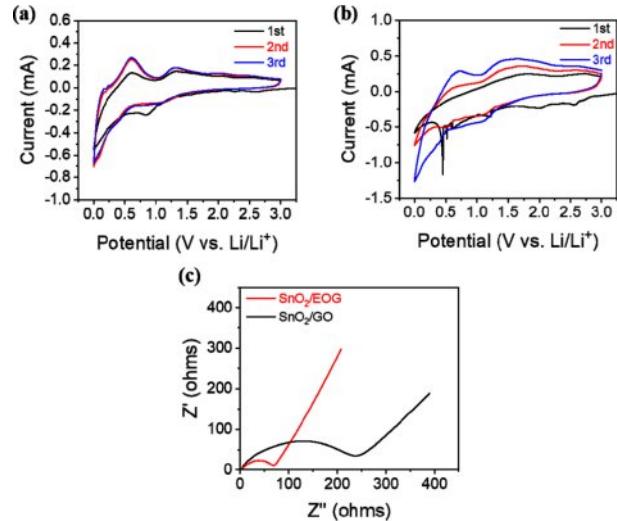
따라서, 전도성 EOG 위에 성장한 SnO<sub>2</sub> 나노입자는 리튬이온 배터리에 효율적인 전극층을 제공할 수 있을 것이다. 특히, SnO<sub>2</sub>/EOG 복합체는 더 작은 SnO<sub>2</sub> 나노입자들로 인해서 향상된 성능을 보일 것으로 예상된다.

Fig. 3(b)는 SnO<sub>2</sub>/EOG과 SnO<sub>2</sub>/GO 복합체의 X선 회절(XRD) peak를 보여주며, 이를 통해 두 복합체 모두에서 SnO<sub>2</sub> 나노입자의 존재를 명확하게 확인할 수 있다. SnO<sub>2</sub>/EOG 복합체에서 약 26.5°에 위치한 SnO<sub>2</sub> (110) peak의 반치폭(FWHM)은 예상과 달리 SnO<sub>2</sub>/GO 복합체에 비해 좁다. 이는 SnO<sub>2</sub>/EOG 복합체의 SnO<sub>2</sub> 나노입자가 더 작음에도 불구하고 나타나는 현상이며, SnO<sub>2</sub>/EOG 복합체에서 (101) 및 (200) peak(각각 약 33°와 53°)는 SnO<sub>2</sub>/GO 복합체의 peak보다 다소 넓은 점과도 상반된다. Fig. 3(c)는 SnO<sub>2</sub>/EOG의 deconvoluted (110) peak를 나타내며, 유사한 degree에서 SnO<sub>2</sub> (110) peak와 EOG (002) peak를 포함하고 있음을 확인할 수 있다. 추가로 Scherrer 방정식을 사용해 deconvoluted peak에서 계산한 SnO<sub>2</sub> 나노입자 크기는 TEM 분석과 잘 일치하며, 약 6 nm임을 확인할 수 있다.

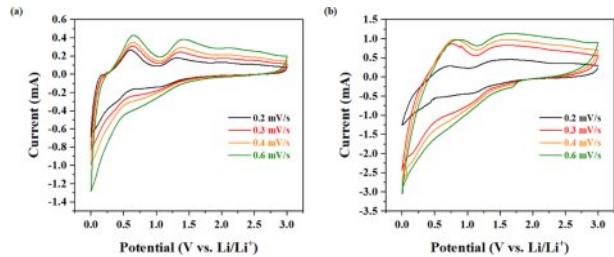
### 3.2 SnO<sub>2</sub>/graphene 복합체의 전도도 및 전기화학적 특성

전기화학적 특성 분석을 위해 SnO<sub>2</sub>/Graphene 복합체로 2032형 코인 셀을 제작하였다. 앞서 언급한 바와 같이, EOG의 그래핀 특성은 전기화학 반응 중 SnO<sub>2</sub> 나노입자에 효율적인 전기적 경로를 제공할 수 있다. 따라서 우리는 추가적인 전도성 탄소인 Super P와 같은 첨가물 없이 SnO<sub>2</sub>/EOG과 바인더를 사용하여 전극층을 준비하였고, 셀 제작 전에 해당 전극층을 특성화하였다. 전극의 전도도는 저항 측정을 통해 조사하였다. SnO<sub>2</sub>/EOG 기반 전극의 계면 및 활성 물질 저항은 SnO<sub>2</sub>/GO 기반 전극에 비해 현저히 낮았다(각각 0.12 Ω·cm<sup>2</sup>, 0.71 Ω 및 1.91 Ω·cm<sup>2</sup>, 3.80 Ω; SnO<sub>2</sub>/EOG과 SnO<sub>2</sub>/GO 전극). 이는 전기전도도가 우수한 얇은 층의 SnO<sub>2</sub>가 EOG와 결합되어 작은 SnO<sub>2</sub> 나노입자들로 구성된 SnO<sub>2</sub>/EOG 전극이 SnO<sub>2</sub>/GO 기반 전극보다 더 높은 전기 전도도를 보임을 시사한다[31,32].

리튬 이온 배터리 음극에서 안정적인 고체 전해질 계면(SEI) 형성을 매우 중요한 요소이다[33-37]. Fig. 4(a)는 0.2 mV/s의 scan rate으로 0.01–3.0 V 범위에서 SnO<sub>2</sub>/EOG 전극의 초기의 3 cycles 동안의 순환 전압(CV) 곡선을 보여준다. 약 0.7 V vs. Li/Li<sup>+</sup>에서 나타나는 첫 번째 환원 peak는



**Fig. 4.** SnO<sub>2</sub>/EOG and SnO<sub>2</sub>/GO based electrode electrochemical characterization: CV curves for (a) SnO<sub>2</sub>/EOG and (b) SnO<sub>2</sub>/GO based electrodes at 0.2 mV/s scan rate. (c) EIS spectra for SnO<sub>2</sub>/EOG and SnO<sub>2</sub>/GO based electrodes



**Fig. 5.** CV curves for (a) SnO<sub>2</sub>/EOG and (b) SnO<sub>2</sub>/GO based electrodes at various scan rates

SEI 층의 형성을 나타내며, 이 층을 통해 Li<sup>+</sup> 이온이 SnO<sub>2</sub>에 쉽게 접근할 수 있음을 의미한다[33-37]. 그러나 SnO<sub>2</sub>/GO 기반 전극(Fig. 4(b))에서는 해당 특성 peak가 명료하지 않고 매우 저지분하게 관찰되는데, GO와 SnO<sub>2</sub> 사이의 계면 저항에서 발생하는 불안정한 반응으로 인한 것으로 보인다. 이러한 결과는 다른 scan rate에서의 후속 CV 측정(Fig. 5(a-b))으로도 확인할 수 있다.

약 0.6 V vs. Li/Li<sup>+</sup>에서 나타나는 뚜렷한 양극 peak는 Li<sub>x</sub>Sn의 탈리튬화(de-lithiation) 과정을 나타낸다. SnO<sub>2</sub>/EOG 전극의 전류 peak는 scan rate가 증가함에 따라 선형적으로 증가한 반면, SnO<sub>2</sub>/GO 전극은 0.6 mV/s scan rate에서 제한된 전류 peak를 보였다. GO 표면에 존재하는 산소함유 defect sites와 낮은 전기전도성은 SnO<sub>2</sub>/GO 전극에서 SnO<sub>2</sub>와 GO 사이의 전기적 접촉을 불충분하게 만든다. GO 기반 복합체의 전도성 부족과 전기적 접촉 문제는 추가적인 탄소 원소 도입, 탄소화, 질소 도핑 등을 통해 개선할 수 있으나[5, 6, 38-42], EOG는 이러한 추가적인 처리 없이도 효율적인 전극 재료로 활용될 수 있다는 장점이 있다.

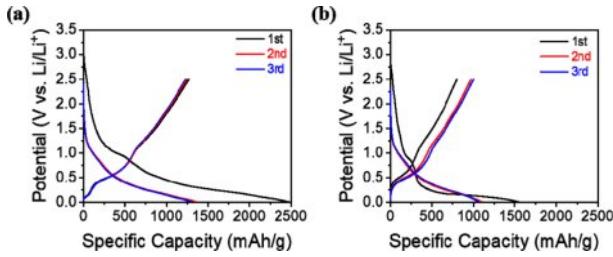


Fig. 6. Charge/discharge profiles for (a)  $\text{SnO}_2$ /EOG and (b)  $\text{SnO}_2$ /GO based electrodes at 0.1 C scan rate

Fig. 4(c)는  $\text{SnO}_2$ /EOG와  $\text{SnO}_2$ /GO 복합체 전극의 Nyquist 플롯을 나타낸다. 고주파에서의 z축 절편은 전해질 및 전기적 접촉 저항을 포함한 옴 저항( $R_s$ )과 관련이 있다. 고주파 및 중주파에서 나타나는 반원은 SEI 필름과 내부  $\text{SnO}_x$  생성물의 전하 전달 저항( $R_{ct}$ )을 나타낸다.  $\text{SnO}_2$ /EOG가  $\text{SnO}_2$ /GO보다 더 작은 반원을 보이는 것은  $\text{SnO}_2$ /EOG가 더 빠른 전극 반응 속도를 갖고 있음을 나타내며, 이는 CV 결과와 일치한다. 따라서  $\text{SnO}_2$ /EOG 기반 전극의  $\text{SnO}_2$  나노입자는 EOG와 밀접하게 접촉하고 있으며, 이는 전극층에서 중요한 특성으로 작용한다.

$\text{SnO}_2$ /Graphene 복합체의 리튬 저장 용량을 정전류 충·방전(galvanostatic charge/discharge) 방법을 통해 측정하였다. Fig. 6(a)와 (b)는  $\text{SnO}_2$ /Graphene 기반 전극의 초기 3 cycles 동안의 충·방전 주기를 0.1 C scan rate으로 나타낸 것이다. 첫 번째 cycle에서 예외적으로 높은 충전 용량은 SEI 형성 및  $\text{SnO}_2$ 의 Sn으로의 환원(reaction (1))에 기인한 것으로 보인다[33-37].  $\text{SnO}_2$ /EOG 전극의 3 cycles 동안 방전 용량은 1290 mAh/g으로,  $\text{SnO}_2$ /GO 전극의 방전 용량인 1100 mAh/g보다 우수한 성능을 보였다.  $\text{SnO}_2$ /GO 전극의 초기 cycles에서 나타난 불안정한 반응은 앞서 언급한 CV 결과와 일치한다. 따라서, EOG는 전도성 탄소가 없는 경우에도 전극 층에서 효율적인 전기적 경로를 제공할 수 있으며, 반면 GO는 높은 전하 전달 저항으로 인해 전기적 접촉이 부족해 초기 cycles 동안 불안정한 전기화학적 반응을 초래한다.

$\text{SnO}_2$ 와 EOG 간의 우수한 계면 접촉은  $\text{SnO}_2$ /EOG 기반 전극의 뛰어난 속도 성능(rate capability)에서 확인할 수 있다. Fig. 7은 추가적인 전도성 탄소의 유무에 따른 두 복합체의 다양한 속도에서의 충·방전 성능을 나타낸다. 전도성 탄소가 포함되지 않은  $\text{SnO}_2$ /GO 기반 전극은 전류 속도가 증가함에 따라 방전 용량이 급격히 감소하여, 5C 속도에서는 약 30 mAh/g에 불과했다. 반면,  $\text{SnO}_2$ /EOG 전극은 5 C 속도에서 324 mAh/g의 현저히 높은 방전 용량을 나타냈다. 이러한 우수한 속도 성능은 Fig. 4(c)의 EIS 분석 결과와 일치하며,  $\text{SnO}_2$ /EOG의 Warburg 구간 길이가 짧아져 Li 이온 확산을 용이하게 하는 밀접한 계면 접촉을 반영한다. 전하 전달 저항의 감소는 우수한 속도 성능을 구현에 중요한 기여를

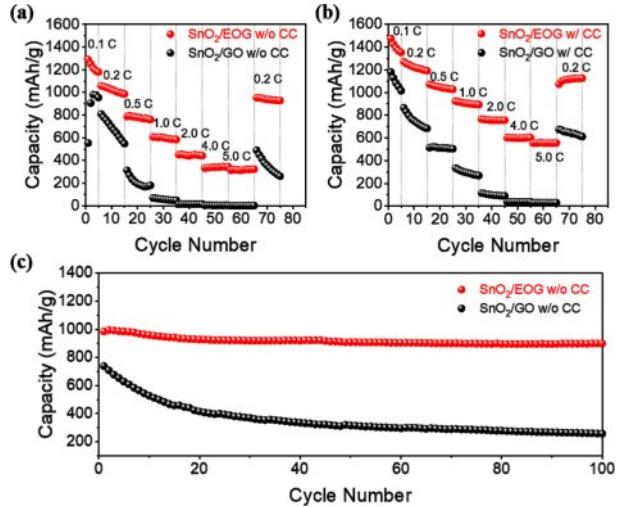


Fig. 7. Rate performance and cyclic stability for  $\text{SnO}_2$ /graphene composites:  $\text{SnO}_2$ /EOG and  $\text{SnO}_2$ /GO discharge capacity with respect to current rate (a) without and (b) with conducting carbon (CC); (c) discharge capacity with respect to cycle at 0.33 C scan rate. Data from the initial five cycles at 0.1 C were omitted for clarity

한다[15]. 또한,  $\text{SnO}_2$  나노입자의 크기가 작아짐에 따라  $\text{Sn}/\text{Li}_2\text{O}$  계면이 줄어들고, 이에 인해 확산층(interdiffusion layer)의 두께도 얇아지는 효과가 발생한다[30]. 따라서  $\text{SnO}_2$ /EOG의 우수한 성능은 밀접한 전기적 접촉, 낮은 전하 전달 저항, 그리고 작은 나노입자 크기라는 복합적인 요인의 결과라고 할 수 있다.  $\text{SnO}_2$ /GO 기반 전극의 1.0 C에서의 초기 성능은 전도성 탄소를 추가함으로써 다소 향상되었으나, 여전히 높은 전류 속도에서는 제한적인 성능을 보였다. 반면, 전도성 탄소를 포함한  $\text{SnO}_2$ /EOG 전극은 5 C scan rate에서 556 mAh/g의 방전 용량을 기록하며, 이는 기존에 보고된 최고 성능 결과와 견줄 만한 수준이다[42-48]. 따라서, 작은 크기의  $\text{SnO}_2$  나노입자와 전도성 EOG 간의 밀접한 전기적 접촉은  $\text{SnO}_2$ /EOG 기반 전극의 뛰어난 속도 성능을 이끌어내는 핵심 요소라고 할 수 있다.

Fig. 7(c)는 0.33 C scan rate에서  $\text{SnO}_2$ /EOG와  $\text{SnO}_2$ /GO 기반 전극의 100회 충·방전 주기 동안의 내구성을 비교한 결과이다.  $\text{SnO}_2$ /EOG 기반 전극은 100 cycles 후에도 안정적인 방전 용량(900 mAh/g)을 유지한 반면,  $\text{SnO}_2$ /GO 기반 전극의 용량은 20 cycles 내에 급격히 감소하였다. 이러한 결과는 안정적인 SEI 층 형성과 강한 상관관계를 가지며, 높은 전기 전도도를 가지는 EOG가 작은 크기의  $\text{SnO}_2$  나노입자가 결합되어 장기적인 안정성을 제공한다는 점을 보여준다[49-51]. 또한 높은 안정성을 유지하는 또 다른 중요한 요인은 EOG의 few-layered graphene 구조가 가지는 견고한  $\text{sp}^2$  탄소 골격이다. 이는 충·방전 동안  $\text{SnO}_2$ 의 부피 변화에 대한 완충 역할을 하여 순환 안정성을 향상시키는 데 기여한다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 EOG 분산액과 Sn 전구체를 간단히 혼합하여 전도성 SnO<sub>2</sub>/graphene 복합체를 제조하였다. SnO<sub>2</sub>/EOG 복합체는 뛰어난 전기전도성 덕분에 추가적인 전도성 탄소의 첨가 없이도 리튬 이온 배터리 음극으로 성공적으로 활용될 수 있었으며, SnO<sub>2</sub>/EOG 기반 전극은 안정적인 SEI 층 형성 덕분에 우수한 속도 특성과 안정적인 방전 용량(0.33 C scan rate에서 100회 cycles 이후 900 mAh/g)을 유지하며 SnO<sub>2</sub>/GO보다 우수한 성능을 보여주었다. 따라서, 본 연구는 EOG를 통해 높은 전기전도성, 우수한 기계적 강도, 그리고 안정적인 성능을 갖춘 리튬 이온 배터리 전극을 간단하게 합성할 수 있는 방법을 제시하며, 상업적 적용 가능성과 대량 생산으로의 확장 가능성을 염불 수 있다.

본 연구는 SnO<sub>2</sub> 나노입자에 초점을 맞췄지만, 이와 같은 재료 조합은 다른 활성 물질에도 동일한 방식으로 적용할 수 있다. 이러한 결과는 높은 전기전도성 및 기계적 강도를 기반으로 한 고성능 리튬 이온 배터리 개발에 새로운 통찰을 제공하며, EOG 위에 성장한 다양한 활성 물질을 활용할 수 있는 가능성을 열어준다.

## 후 기

본 연구는 한국재료연구원의 기본연구사업(PNKA610)으로 수행된 것이며, 지원에 대해 진심으로 감사드립니다.

## REFERENCES

1. Pumera, M., "Graphene-based Nanomaterials for Energy Storage," *Energy & Environmental Science*, Vol. 4, No. 3, 2011, pp. 668-674.
2. Pomerantseva, E., Bonaccorso, F., Feng, X., Cui, Y., and Gogotsi, Y., "Energy Storage: The Future Enabled by Nanomaterials," *Science*, Vol. 366, No. 6468, 2019, pp. eaan8285.
3. Zhu, Y., Murali, S., Stoller, M.D., Ganesh, K.J., Cai, W., Ferreira, P.J., Pirkle, A., Wallace, R.M., Cychosz, K.A., Thommes, M., Su, D., Stach, E.A., and Ruoff, R.S., "Carbon-Based Supercapacitors Produced by Activation of Graphene," *Science*, Vol. 332, No. 6037, 2011, pp. 1537-1541.
4. Chang, M.S., Kim, T., Kang, J.H., Park, J., and Park, C.R., "The Effect of Surface Characteristics of Reduced Graphene Oxide on the Performance of a Pseudocapacitor," *2D Materials*, Vol. 2, No. 1, 2015, pp. 014007.
5. Liang, Y., Li, Y., Wang, H., Zhou, J., Wang, J., Regier, T., and Dai, H., "Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanocrystals on Graphene as a Synergistic Catalyst for Oxygen Reduction Reaction," *Nature Materials*, Vol. 10, No. 10, 2011, pp. 780-786.
6. Liang, Y., Wang, H., Zhou, J., Li, Y., Wang, J., Regier, T., and Dai, H., "Covalent Hybrid of Spinel Manganese-Cobalt Oxide and Graphene as Advanced Oxygen Reduction Electrocatalysts," *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 134, No. 7, 2012, pp. 3517-3523.
7. Dreyer, D.R., Park, S., Bielawski, C.W., and Ruoff, R.S., "The Chemistry of Graphene Oxide," *Chemical Society Reviews*, Vol. 39, No. 1, 2010, pp. 228-240.
8. Loh, K.P., Bao, Q., Eda, G., and Chhowalla, M., "Graphene Oxide as a Chemically Tunable Platform for Optical Applications," *Nature Chemistry*, Vol. 2, No. 12, 2010, pp. 1015-1024.
9. Yao, J., Shen, X., Wang, B., Liu, H., and Wang, G., "In situ Chemical Synthesis of SnO<sub>2</sub>-graphene Nanocomposite as Anode Materials for Lithium-ion Batteries," *Electrochemistry Communications*, Vol. 11, No. 10, 2009, pp. 1849-1852.
10. Paek, S.-M., Yoo, E., and Honma, I., "Enhanced Cyclic Performance and Lithium Storage Capacity of SnO<sub>2</sub>/Graphene Nanoporous Electrodes with Three-Dimensionally Delaminated Flexible Structure," *Nano Letters*, Vol. 9, No. 1, 2009, pp. 72-75.
11. Wang, Z., Zhang, H., Li, N., Shi, Z., Gu, Z., and Cao, G., "Laterally Confined Graphene Nanosheets and Graphene/SnO<sub>2</sub> Composites as High-rate Anode Materials for Lithium-ion Batteries," *Nano Research*, Vol. 3, No. 10, 2010, pp. 748-756.
12. Zhang, M., Lei, D., Du, Z., Yin, X., Chen, L., Li, Q., Wang, Y., and Wang, T., "Fast Synthesis of SnO<sub>2</sub>/graphene Composites by Reducing Graphene Oxide with Stannous Ions," *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 21, No. 6, 2011, pp. 1673-1676.
13. Zhu, X., Zhu, Y., Murali, S., Stoller, M.D., and Ruoff, R.S., "Reduced Graphene Oxide/tin Oxide Composite as an Enhanced Anode Material for Lithium Ion Batteries Prepared by Homogenous Coprecipitation," *Journal of Power Sources*, Vol. 196, No. 15, 2011, pp. 6473-6477.
14. Liu, L., An, M., Yang, P., and Zhang, J., "Superior Cycle Performance and High Reversible Capacity of SnO<sub>2</sub>/graphene Composite as an Anode Material for Lithium-ion Batteries," *Scientific Reports*, Vol. 5, No. 1, 2015, pp. 9055.
15. Han, J., Kong, D., Lv, W., Tang, D.-M., Han, D., Zhang, C., Liu, D., Xiao, Z., Zhang, X., Xiao, J., He, X., Hsia, F.-C., Zhang, C., Tao, Y., Golberg, D., Kang, F., Zhi, L., and Yang, Q.-H., "Caging Tin Oxide in Three-dimensional Graphene Networks for Superior Volumetric Lithium Storage," *Nature Communications*, Vol. 9, No. 1, 2018, pp. 402.
16. Su, F.-Y., You, C., He, Y.-B., Lv, W., Cui, W., Jin, F., Li, B., Yang, Q.-H., and Kang, F., "Flexible and Planar Graphene Conductive Additives for Lithium-ion Batteries," *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 20, No. 43, 2010, pp. 9644-9650.
17. Hou, C.-C., Brahma, S., Weng, S.-C., Chang, C.-C., and Huang, J.-L., "Facile, Low Temperature Synthesis of SnO<sub>2</sub>/reduced Graphene Oxide Nanocomposite as Anode Material for Lithium-ion Batteries," *Applied Surface Science*, Vol. 413, 2017, pp. 160-168.
18. Song, D., Wang, S., Liu, R., Jiang, J., Jiang, Y., Huang, S., Li, W., Chen, Z., and Zhao, B., "Ultra-small SnO<sub>2</sub> Nanoparticles Decorated on Three-dimensional Nitrogen-doped Graphene Aerogel for High-performance Bind-free Anode Material," *Applied Surface Science*, Vol. 478, 2019, pp. 290-298.
19. Jin, R., Meng, Y., and Li, G., "Multiwalled Carbon Nano-

- tubes@C@SnO<sub>2</sub> Quantum Dots and SnO<sub>2</sub> Quantum Dots@C as High Rate Anode Materials for Lithium-ion Batteries," *Applied Surface Science*, Vol. 423, 2017, pp. 476-483.
20. Li, X., Sun, X., Gao, Z., Hu, X., Guo, J., Cai, S., Guo, R., Ji, H., Zheng, C., and Hu, W., "Fabrication of Porous Carbon Sphere@SnO<sub>2</sub>@carbon Layer Coating Composite as High Performance Anode for Sodium-ion Batteries," *Applied Surface Science*, Vol. 433, 2018, pp. 713-722.
21. Song, J.-S., Cho, G.-B., Kim, K.-W., Ahn, H.-J., Kim, H.-S., Ahn, J.-H., and Cho, K.-K., "Fabrication of Multilayer Graphene-encapsulated Sn/SnO<sub>2</sub> Nanocomposite as an Anode Material for Lithium-ion Batteries and Its Electrochemical Properties," *Applied Surface Science*, Vol. 481, 2019, pp. 736-740.
22. Kim, T., Han, G., and Jung, Y., "Facile Fabrication of Polyvinyl Alcohol/edge-selectively Oxidized Graphene Composite Fibers," *Materials*, Vol. 12, No. 21, 2019, pp. 3525.
23. Park, J., Kim, Y.S., Sung, S.J., Kim, T., and Park, C.R., "Highly Dispersible Edge-selectively Oxidized Graphene with Improved Electrical Performance," *Nanoscale*, Vol. 9, No. 4, 2017, pp. 1699-1708.
24. Kim, T., Lee, J., Lee, K., Park, B., Jung, B.M., and Lee, S.B., "Magnetic and Dispersible FeCoNi-graphene Film Produced without Heat Treatment for Electromagnetic Wave Absorption," *Chemical Engineering Journal*, Vol. 361, 2019, pp. 1182-1189.
25. Cho, Y.M., Kim, K.T., Lee, G.S., and Kim, S.H., "The Role of Edge-oxidized Graphene to Improve the Thermopower of p-type Bismuth Telluride-based Thick Films," *Applied Surface Science*, Vol. 476, 2019, pp. 533-538.
26. Lee, K., Kim, T., Lee, S.B., and Jung, B.M., "Effect of Pretreatment on Magnetic Nanoparticle Growth on Graphene Surface and Magnetic Performance in Electroless Plating," *Journal of Nanomaterials*, Vol. 2019, No. 1, 2019, pp. 5602742.
27. Lee, K., Lee, J., Jung, B.M., Lee, S.B., and Kim, T., "Dispersion Characteristics of Magnetic Particle/graphene Hybrid Based on Dispersant and Electromagnetic Interference Shielding Characteristics of Composites," *Composites Research*, Vol. 31, No. 3, 2018, pp. 111-116.
28. Deng, D., and Lee, J.Y., "Hollow Core-shell Mesospheres of Crystalline SnO<sub>2</sub> Nanoparticle Aggregates for High Capacity Li<sup>+</sup> Ion Storage," *Chemistry of Materials*, Vol. 20, No. 5, 2008, pp. 1841-1846.
29. Huang, J.Y., Zhong, L., Wang, C.M., Sullivan, J.P., Xu, W., Zhang, L.Q., Mao, S.X., Hudak, N.S., Liu, X.H., Subramanian, A., Fan, H., Qi, L., Kushima, A., and Li, J., "In situ Observation of the Electrochemical Lithiation of a Single SnO<sub>2</sub> Nanowire Electrode," *Science*, Vol. 330, No. 6010, 2010, pp. 1515-1520.
30. Hu, R., Chen, D., Waller, G., Ouyang, Y., Chen, Y., Zhao, B., Rainwater, B., Yang, C., Zhu, M., and Liu, M., "Dramatically Enhanced Reversibility of Li<sub>2</sub>O in SnO<sub>2</sub>-based Electrodes: the Effect of Nanostructure on High Initial Reversible Capacity," *Energy & Environmental Science*, Vol. 9, No. 2, 2016, pp. 595-603.
31. Kim, H., and Laitinen, H.A., "Composition and Conductivity of Tin Oxide Films Prepared by Pyrohydrolytic Decomposition of Tin(IV) Compounds," *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 58, No. 1-2, 1975, pp. 23-25.
32. Zhao, Y., Wang, X., Yang, S., Kuttner, E., Taylor, A.A., Salem-milani, R., Liu, X., Moskovits, M., Wu, B., Dehestani, A., Li, J.-F., Chisholm, M.F., Tian, Z.-Q., Fan, F.-R., Jiang, J., and Stucky, G.D., "Correction to "Protecting the Nanoscale Properties of Ag Nanowires with a Solution-Grown SnO<sub>2</sub> Monolayer as Corrosion Inhibitor," *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 141, No. 44, 2019, pp. 17950-17950.
33. Fong, R., von Sacken, U., and Dahn, J.R., "Studies of Lithium Intercalation into Carbons Using Nonaqueous Electrochemical Cells," *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 137, No. 7, 1990, pp. 2009.
34. Lou, X.W., Chen, J.S., Chen, P., and Archer, L.A., "One-Pot Synthesis of Carbon-Coated SnO<sub>2</sub> Nanocolloids with Improved Reversible Lithium Storage Properties," *Chemistry of Materials*, Vol. 21, No. 13, 2009, pp. 2868-2874.
35. Lou, X.W., Wang, Y., Yuan, C., Lee, J.Y., and Archer, L.A., "Template-Free Synthesis of SnO<sub>2</sub> Hollow Nanostructures with High Lithium Storage Capacity," *Advanced Materials*, Vol. 18, No. 17, 2006, pp. 2325-2329.
36. Lou, X.W., Li, C.M., and Archer, L.A., "Designed Synthesis of Coaxial SnO<sub>2</sub>@carbon Hollow Nanospheres for Highly Reversible Lithium Storage," *Advanced Materials*, Vol. 21, No. 24, 2009, pp. 2536-2539.
37. Heiskanen, S.K., Kim, J., and Lucht, B.L., "Generation and Evolution of the Solid Electrolyte Interphase of Lithium-Ion Batteries," *Joule*, Vol. 3, No. 10, 2019, pp. 2322-2333.
38. Prabakar, S.J.R., Hwang, Y.-H., Bae, E.-G., Shim, S., Kim, D., Lah, M.S., Sohn, K.-S., and Pyo, M., "SnO<sub>2</sub>/Graphene Composites with Self-Assembled Alternating Oxide and Amine Layers for High Li-Storage and Excellent Stability," *Advanced Materials*, Vol. 25, No. 24, 2013, pp. 3307-3312.
39. Lian, P., Wang, J., Cai, D., Ding, L., Jia, Q., and Wang, H., "Porous SnO<sub>2</sub>@C/graphene Nanocomposite with 3D Carbon Conductive Network as a Superior Anode Material for Lithium-ion Batteries," *Electrochimica Acta*, Vol. 116, 2014, pp. 103-110.
40. Wang, X., Lv, L., Cheng, Z., Gao, J., Dong, L., Hu, C., and Qu, L., "High-Density Monolith of N-Doped Holey Graphene for Ultrahigh Volumetric Capacity of Li-Ion Batteries," *Advanced Energy Materials*, Vol. 6, No. 6, 2016, pp. 1502100.
41. Wang, G.-Z., Feng, J.-M., Dong, L., Li, X.-F., and Li, D.-J., "SnO<sub>2</sub> Particles Anchored on N-doped Graphene Surface as Sodium-ion Battery Anode with Enhanced Electrochemical Capability," *Applied Surface Science*, Vol. 396, 2017, pp. 269-277.
42. Liu, H., Chen, S., Wang, G., and Qiao, S.Z., "Ordered Mesoporous Core/Shell SnO<sub>2</sub>/C Nanocomposite as High-Capacity Anode Material for Lithium-Ion Batteries," *Chemistry - A European Journal*, Vol. 19, No. 50, 2013, pp. 16897-16901.
43. Zu, L., Su, Q., Zhu, F., Chen, B., Lu, H., Peng, C., He, T., Du, G., He, P., Chen, K., Yang, S., Yang, J., and Peng, H., "Antipulverization Electrode Based on Low-Carbon Triple-Shelled Super-

- structures for Lithium-Ion Batteries," *Advanced Materials*, Vol. 29, No. 34, 2017, pp. 1701494.
44. Zhou, X., Yu, L., and Lou, X.W., "Formation of Uniform N-doped Carbon-Coated SnO<sub>2</sub> Submicroboxes with Enhanced Lithium Storage Properties," *Advanced Energy Materials*, Vol. 6, No. 14, 2016, pp. 1600451.
45. Dong, W., Xu, J., Wang, C., Lu, Y., Liu, X., Wang, X., Yuan, X., Wang, Z., Lin, T., Sui, M., Chen, I.-W., and Huang, F., "A Robust and Conductive Black Tin Oxide Nanostructure Makes Efficient Lithium-Ion Batteries Possible," *Advanced Materials*, Vol. 29, No. 24, 2017, pp. 1700136.
46. Zhang, J., Wan, J., Wang, J., Ren, H., Yu, R., Gu, L., Liu, Y., Feng, S., and Wang, D., "Hollow Multi-Shelled Structure with Metal-Organic-Framework-Derived Coatings for Enhanced Lithium Storage," *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 58, No. 16, 2019, pp. 5266-5271.
47. Wang, H.-G., Wu, Q., Wang, Y., Wang, X., Wu, L., Song, S., and Zhang, H., "Molecular Engineering of Monodisperse SnO<sub>2</sub> Nanocrystals Anchored on Doped Graphene with High-Performance Lithium/Sodium-Storage Properties in Half/Full Cells," *Advanced Energy Materials*, Vol. 9, No. 3, 2019, pp. 1802993.
48. Gao, S., Wang, N., Li, S., Li, D., Cui, Z., Yue, G., Liu, J., Zhao, X., Jiang, L., and Zhao, Y., "A Multi-Wall Sn/SnO<sub>2</sub>@Carbon Hollow Nanofiber Anode Material for High-Rate and Long-Life Lithium-Ion Batteries," *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 59, No. 6, 2020, pp. 2465-2472.
49. Winter, M., and Besenhard, J.O., "Electrochemical Lithiation of Tin and Tin-based Intermetallics and Composites," *Electrochimica Acta*, Vol. 45, No. 1, 1999, pp. 31-50.
50. Li, L., Kovalchuk, A., and Tour, J.M., "SnO<sub>2</sub>-reduced Graphene Oxide Nanoribbons as Anodes for Lithium Ion Batteries with Enhanced Cycling Stability," *Nano Research*, Vol. 7, No. 9, 2014, pp. 1319-1326.
51. Jiang, B., He, Y., Li, B., Zhao, S., Wang, S., He, Y.-B., and Lin, Z., "Polymer-Templated Formation of Polydopamine-Coated SnO<sub>2</sub> Nanocrystals: Anodes for Cyclable Lithium-Ion Batteries," *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 56, No. 7, 2017, pp. 1869-1872.