

고성능 리튬이온 전지를 위한 저마늄 나노입자의 가스상 레이저 광분해 대량 합성법 개발

김창현 · 임형순 · 조용재 · 정찬수 · 장동명 · 명 윤 · 김한성 · 백승혁 ·
임영록 · 박정희* · 송민섭† · 조원일† · 차은희††.*

고려대학교 소재화학과, †한국과학기술연구원 이차전지연구센터, ††호서대학교 그린에너지 공학과 대학원

(2012년 8월 19일 접수 : 2012년 8월 30일 채택)

High-Yield Gas-Phase Laser Photolysis Synthesis of Germanium Nanocrystals for High-Performance Lithium Ion Batteries

Chang Hyun Kim, Hyung Soon Im, Yong Jae Cho, Chan Su Chung, Dong Myung Jang, Yoon Myung, Han Sung Kim, Seung Hyuk Back, Young Rok Im, and Jeunghee Park*, Min Seob Song†, Won Il Cho†, Eun Hee Cha††.*

Department of Chemistry, Korea University, Jochiwon 339-700, Korea

†Center for Energy convergence, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea

††Graduated school of Green energy engineering, Hoseo University, Asan Chungnam 336-795, Korea

(Received August 19, 2012 : Accepted August 30, 2012)

초 록

ND-YAG 펄스 레이저를 사용하여 밀폐 반응기에서 가스상 $\text{Ge}(\text{CH}_3)_4$ (tetramethyl germanium, TMG)을 광분해하여 Ge (germanium) 나노입자를 합성하는 새로운 합성법을 개발하였다. 나노입자의 크기는 간단히 충돌이완 가스를 사용하여 5-100 nm로 조절할 수 있었다. $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ 합금 나노입자는 TMG와 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ (tetramethyl silicon, TMS) 혼합가스를 광분해하여 합성하였으며, 이때 반응기 안의 가스 혼합비율에 따라 나노입자의 조성을 조절할 수 있었다. 합성된 나노입자는 얇은 탄소층(1-2 nm)에 싸여있고, 안정한 콜로이드 용액형태로 잘 분산되어 있다. 합성된 Ge 나노입자와 Ge-RGO (reduced graphene oxide) 하이브리드 구조체 모두 리튬이온전지 특성이 50 사이클 이후 각각 800, 1,100 mAh/g의 높은 방전용량을 갖는 것을 확인하였고, 이 방법은 이전의 Ge 나노입자 합성법과 비교하여 높은 수득률, 우수한 재현성, 성분조절의 용이 하므로, 고성능 리튬 전지의 개발을 위한 음극소재로 기대된다. 이와 같은 Ge 나노입자의 새로운 대량 합성법은 고성능 에너지 변환 소재 실용화에 기여할 것으로 예상된다.

Abstract : We developed a new high-yield synthesis method of free-standing germanium nanocrystals (Ge NCs) by means of the gas-phase photolysis of tetramethyl germanium in a closed reactor using an Nd-YAG pulsed laser. Size control (5-100 nm) can be simply achieved using a quenching gas. The $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ NCs were synthesized by the photolysis of a tetramethyl silicon gas mixture and their composition was controlled by the partial pressure of precursors. The as-grown NCs are sheathed with thin (1-2 nm) carbon layers, and well dispersed to form a stable colloidal solution. Both Ge NC and Ge-RGO hybrids exhibit excellent cycling performance and high capacity of the lithium ion battery (800 and 1100 mAh/g after 50 cycles, respectively) as promising anode materials for the development of high-performance lithium batteries. This novel synthesis method of Ge NCs is expected to contribute to expand their applications in high-performance energy conversion systems.

Keywords : Germanium, Nanocrystals, Gas-phase photolysis, Nd-YAG pulsed laser, Ge-RGO hybrids, Lithium ion battery

*E-mail: parkjh@korea.ac.kr, chaehunhee@hoseo.edu

1. 서 론

Ge (Germanium) 은 중요한 IV 족 반도체물질로서, silicon (Si) 처럼 rock-salt(면심입방구조) 구조를 갖고 있으며, 좁은 밴드갭(실온에서 벌크 형태로 0.67 eV) 과 큰 보어 반경(ca. $r_B = 24$ nm) 으로 인한 큰 양자 가둠 효과의 특징으로 많은 관심의 대상이 되고 있다.¹⁻⁶ Ge 나노구조의 응용성은 전계효과 트랜지스터, 태양 전지, 리튬이온 전지, 광검출기, 적외선 발광 다이오드, 생물학적 광열요법 등으로 매우 광범위하다.⁷⁻²⁵

특히 Ge 나노입자, 나노선, 나노튜브 등의 나노구조체는 현재 상업적으로 사용되고 있는 탄소계 음극 활물질(이론용량 = 372 mAh/g)을 대체 할 수 있는 물질로 기대되고 있으며 많은 연구가 진행되고 있다.¹⁸⁻²⁵ 조재필 교수진은 리튬이차전지 음극소재로서 Ge 나노선 표면에 안티모니(Sb) 나노입자를 바른 후 700°C 에서 열처리 시 나노선의 중심부에서 200 nm 정도의 직경으로 구멍형태를 가진 나노튜브가 생성됨을 발견하였다. 또한 이 물질을 리튬이차전지에 적용하여 평가한 결과 상용화된 전지 수준을 능가하여 400 사이클 후에도 용량유지율이 98%이상을 달성하였고 대량의 전류를 흘려도 2분 내에 완전히 충전됨을 발견하였다.¹⁹ Ge이 음극활물질로 기대되는 이유는 $Li_{4.4}Ge$ 구조일 때 이론용량이 1600 mAh/g으로 높은 충전용량을 갖고 있기 때문이다. 비록 Ge이 Si(이론용량 = 4200 mAh/g)보다는 작은 충전용량을 갖고 있지만 Si보다 400배 빠른 리튬 이온 확산도와 높은 전기전도도를 갖고 있는 장점이 있다.²⁶ 그럼에도 불구하고 Ge과 Si은 충방전시 Li 이온의 삽입/탈리 과정에서 큰 부피팽창이 일어나게 되고 그로 인해 전지용량과 수명의 감소를 야기하게 된다. 위와 같은 문제를 극복하기 위해서, 많은 연구진들은 Ge 나노구조체에 탄소층을 씌우는 것과 그래핀을 이용하였다.^{20,22-24} L. Wan과 그 연구진은 $GeBr_2$ 과 oleylamine을 반응시켜 용액상 구조에서 Ge 나노입자를 합성하였고, 합성된 나노입자를 수소분위기, 500°C에서 2시간 동안 열처리하여 Ge 나노입자에 탄소층을 코팅하였다. 이렇게 합성된 Ge@C 나노입자를 그래핀에 분산시켜 리튬이차전지의 음극 활물질로 사용할 경우 뛰어난 사이클링 성능과 높은 용량을 나타내었다.²³ 탄소층의 역할은 Li 이온 삽입/탈리에 따른 부피팽창으로 인한 구조적 붕괴를 막아주는 완충작용을 하고, 그래핀은 나노구조체를 잘 분산시켜주는 역할과 높은 전기전도도를 갖고 있기 때문에 리튬이온전지의 충방전 용량을 향상시킬 수 있게 해주기 때문이다.

Ge 나노입자의 실제적인 응용을 위해서는 안정적인

콜로이드 나노입자를 대량으로 합성할 수 있는 고효율 저비용의 제조가 필수적이다.²⁷⁻²⁹ 지금까지 개발된 대부분의 용액상 합성방법은 나노입자 사이에서 전하 운반자의 이동을 방해하는 리간드가 형성되어 캐스팅 이후 전기적으로 절연체를 만들기 때문에 이를 제거하기 위하여 고온, 고압의 반응과정, 표면 처리과정 등의 추가적인 공정을 반드시 포함하게 된다. 리간드가 없는 Ge 나노입자를 만들기 위한 방법으로 Kortshagen 그룹은 $GeCl_4$ 과 H_2 를 분리하는 유속 플라즈마법을 개발하였다.^{30,31} Erogbogbo 연구진은 GeH_4 의 CO_2 레이저 유도 광분해를 이용한 Ge 나노입자 가스상 합성법³² 등이 보고되었다.

본 연구에서는 지금까지 보고된 합성법과 전혀 다른 새로운 합성법을 개발하였다. 즉 532 nm 또는 1064 nm 파장의 Nd-YAG 펄스 레이저를 이용하여 밀폐 반응기 안에서 tetramethyl germanium (TMG, $Ge(CH_3)_4$) 의 가스상 광분해를 통해 리간드 없는 Ge 나노입자를 합성하였다. 또한, tetramethyl silicon (TMS, $Si(CH_3)_4$) TMG와 TMS의 혼합가스를 레이저 광분해하여 $Ge_{1-x}Si_x$ 합금 나노입자를 합성하는 새로운 합성법을 개발하였다. 이 방법은 이전의 Ge 나노입자 합성법과 비교하여 높은 수득률, 우수한 재현성, 성분조절의 용이함을 장점으로 가진다. 이때 Ge 입자는 합성시 얇은 탄소층이 이미 씌어져 있어, 합성된 그대로 리튬이온 충방전 특성을 측정할 결과 지금까지 발표된 최고 용량과 상응하는 충방전 용량과 매우 우수한 안정성을 얻었다. 또한 용매 분산력이 뛰어난 특성으로 분산만으로 RGO와 복합체를 형성할 수 있어 좀 더 향상된 리튬이온 충방전 특성을 얻을 수 있었다. 본 논문은 이러한 고효율 및 저비용의 대량합성 기술로 합성된 Ge 나노입자가 우수한 성능의 리튬이온 전지의 소재에 응용될 수 있는 가능성을 보여주고자 한다.

2. 실험방법

2.1. 시약

TMG (Tetramethyl germanium, 98%, Sigma-Aldrich)와 TMS (Tetramethyl Silicon, 98%, Sigma-Aldrich)를 사용하였다. TMG를 원료 용기에 담고, 반응기가 연결된 테플론으로 만든 진공 라인에 연결하였다. 반응기를 액체질소로 얼린 후 TMG 액체를 실온까지 올려 가스를 반응기에 채운 다음, 상기와 같은 방법으로 TMS가스를 채우게 된다. 레이저는 펄스가 10 Hz, 광폭이 10 ns으로 1064 또는 532 nm 파장을 갖는 Nd-YAG 펄스 레이저(Coherent SL-10)를 사용하였다.

2.2. Ge 나노입자 합성

진공 가스 밸브와 직경 2인치의 레이저용 석영광학 원도우를 설치한 1리터 파이렉스 반응기를 제작하였다. TMG 가스 5-50 Torr를 파이렉스 반응기에 채우고, Nd-YAG레이저 빔은 10 cm 초점길이의 렌즈와 광학원도우를 통해 반응기에 조사한다. 펄스당 0.1~0.2 J의 레이저를 사용하였다. 1-3시간 동안 레이저 조사 후, 반응기 내의 가스를 배출하고, 합성된 나노입자는 에탄올에 분산하여 상온에서 진공 건조시켜 증발시킨 후 수집하였다. Reduced Graphene oxide (RGO)는, 먼저 Hummer의 흑연바리법으로 graphene oxide (GO)를 합성하고, 800°C 수소 분위기에서 1시간 동안 열처리하여 환원시켜 합성하였다.³³ 합성된 Ge 나노입자와 RGO를 Isopropyl alcohol (IPA)에 분산시킨 후 초음파 분산기로 Ge-RGO 하이브리드 구조체를 만들 수 있다.

합성된 Ge나노입자는 Scanning Electron Microscopy (SEM, Hitachi S-4700), high-resolution transmission electron microscopy (TEM, Jeol JEM 2100F and FEI TECNAI G² 200 kV), high-voltage transmission electron microscopy (HVEM, Jeol JEM ARM 1300S, 1.25 MV), Energy-dispersive X-ray fluorescence (EDX), X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) 등의 분석하였다.

2.3. 전극제조 및 전지 제작

전극제조 시 활물질(active material)로는 Ge 나노입자, Ge-RGO 하이브리드 구조체를 이용하였고, 도전재(conductor)로 AB(acetylene black), 그리고 결합제는 수용성의 PAA (polyacrylic acid, PAA, 30 wt% dissolved in water; Aldrich)를 각각 5:3:2의 비율로 섞어주었다. 위에 제조한 슬러리를 50 μm 구리 호일 위에 코팅하고 80°C 에서 12시간 건조 후 압연기(rolling press)를 사용하여 압착하여 6시간 vacuum oven에서 건조하였다.

합성된 나노입자의 전기화학적 특성평가를 위하여 코인형의 반쪽전지를 이용하였다. 양극으로는 리튬 금속을 사용하였고, 분리막으로는 micro-porous polyethylen을 사용하였으며, 전해질은 EC(에틸렌카보네이트), DEC(디에틸카보네이트) 1:1용매에 전해질 염으로는 1M LiPF₆를 용해시켜 사용하였다. 전지 제작 후 24시간 후에 특성을 평가하였다.

3. 실험 결과

Fig. 1은 레이저 펄스를 이용한 TMG의 광분해와

플라스크 모양의 파이렉스 반응기 안에서 Ge 나노입자가 생성되는 합성과정의 개략도이다. 사진은 레이저 조사 1시간 이후 밀폐된 반응 용기에서 성장한 Ge 나노입자를 보여준다. 이 간단한 합성 방법은 1시간에 80%의 높은 수득율을 가진다. 1 L 반응기에 채운 TMG 20 torr (1.1 mmol)는 0.2 J 1,064 nm 펄스를 사용하여 70 밀리그램 (0.97 mmol)의 Ge 나노입자를 생산할 수 있다. 사용한 레이저 펄스보다 더 큰 에너지를 가진 레이저 펄스를 사용한다면 짧은 시간에 더 많은 나노입자를 생산할 수 있다.

Fig. 2(a)는 평균 9±1 nm의 균일한 크기로 분포된 Ge 나노입자의 TEM 이미지를 보여주고 있다. Fig. 2(b)는 면심입방구조 [011] 정대축에서의 격자 분해 이미지와 fast-Fourier-transform (FFT) 전자회절 이미지이다. (111) 면간 간격은 3.3 Å으로, bulk Ge (JCPDS No. 04-0545; Fd3m, a = 5.6576 Å)과 일치하는 것을 알 수 있다. 합성된 Ge 나노입자는 일반적으로 1-2 nm 두께의 비결정 또는 그래파이트 층으로 싸여져 있음을 관찰할 수 있다. Ge 나노입자 주변에 흑연층 (002) 면의 거리와 상응하는 3.4 Å의 면간 거리를 가진 3-5겹의 탄소층을 명확하게 관찰할 수 있다(Fig. 2(f) 참조).

이산화탄소와 같은 반응성이 없는 층돌이완가스를 넣게 되면 나노 입자의 크기가 감소됨을 관찰하였다. 그러나 고압의 조건에서는 오히려 낮은 수득율과 비정질 형태로 생성되었다. 반면 산소를 혼합하게 되면 나노입자의 크기가 증가됨을 알 수 있었다. Fig. 2(c)는 TMG 20 torr 와 이산화탄소 200 torr의 혼합물을 사용하여 합성된 평균 5 nm 크기의 Ge 나노입자에 대한 TEM 이미지이다. Figs. 2(d) 및 2(e)는 각각 20과 100 torr의 산소가스를 혼합 하여 합성된 평

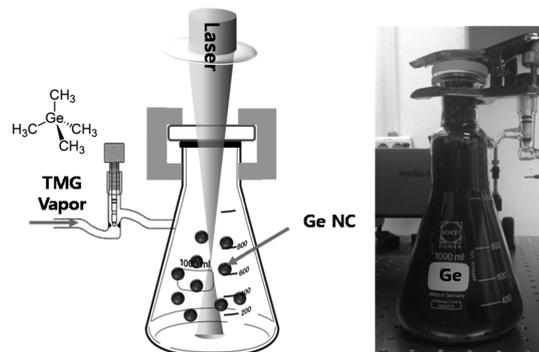


Fig. 1. Schematic diagram of a closed gas reactor undergoing the laser photolysis of TMG by a focused laser beam (532 nm or 1064 nm Nd-YAG laser), and photograph visualizing high-yield production of Ge NCs inside the glass reactor after 1 h of laser photolysis.

균 20-100 nm 크기를 갖는 Ge 나노입자의 TEM 이미지이다.

또한 TMG와 TMS의 혼합가스의 레이저 광분해로 $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ 합금 나노입자를 합성할 수 있었다. Fig. 3은 TMG와 TMS 가스 혼합비는 $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ 나노입자의 조성을 도시한 것으로서, TMG와 TMS의 혼합비와 나노입자의 조성 x 가 일치함을 알 수 있다. Fig. 2(f)는 $\text{Ge}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ 나노입자의 격자 분해 이미지 및 EDX line scan (Si K shell, Ge K shell) 데이터이다. (111) 격자간 거리는 3.2 Å으로써, 벌크 Ge와 벌크 Si (JCPDS Card No. 27-1402; $a = 5.430$ Å)의 격자거리를 이용하여 Ge 50%, Si 50%에서 계산된 값과 일치함을 알 수 있다. EDX line scan은 Ge, Si 성분은 나노입자의 횡단면을 따라 1:1의 비율로 고르게 분

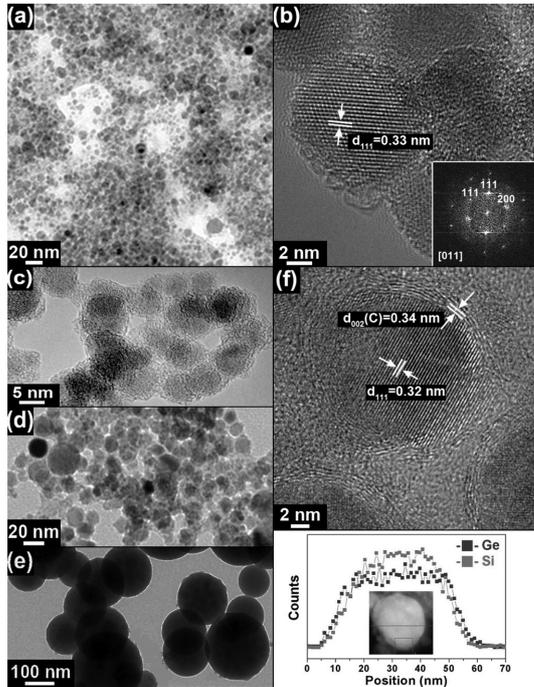


Fig. 2. (a) TEM image of the Ge NCs synthesized using the laser photolysis of TMG. The average diameter of 200 NCs is *ca.* 9 nm. (b) Lattice-resolved and corresponding FFT images of selected NCs. The d -spacing of the Ge (111) planes is 3.3 Å. TEM images of (c) avg. 5 nm diameter Ge NCs synthesized using CO_2 quenching gas, (d) avg. 20 nm and (e) avg. 100 nm diameter Ge NCs synthesized using O_2 quenching gas. (f) HRTEM image of the $\text{Ge}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ NCs. The d -spacing of the Ge (111) planes are 3.2 Å. The graphitic layers are separated by a distance of 3.4 Å, corresponding to the d -spacing of the graphite (002) planes. Line-scanned profile of Si (K shell) and Ge (K shell) elements along the cross section of $\text{Ge}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ NC.

포하고 있음을 보여준다. XPS 분석을 통해서도 Ge와 Si이 1:1로 구성되어 있음을 알 수 있었다.

Fig. 4(a)는 XRD 패턴으로써 어떤 불순물도 없는 매우 순수한 Cubic 구조의 Ge 나노입자 (9 nm, 100 nm)와 $\text{Ge}_{0.9}\text{Si}_{0.1}$, $\text{Ge}_{0.7}\text{Si}_{0.3}$ 및 $\text{Ge}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ 합금 나노입자임을 확인하였다. 100 nm의 Ge 나노입자는 100 torr의 O_2 가스를 사용하여 합성한 것으로서, 산화물이 생성되지 않는다는 것을 알 수 있다. 확대한 (111) 피크는 Fig. 4(b)에 표시하였다. Si 성분 조성 x 는 피크 위치에 Vegard 법칙을 사용하여 계산되었다. x 가 증가할수록 피크는 넓어짐을 관찰할 수 있는데, 이는 Si의 혼합에 의해 무질서한 결정상이 생성된 것이라고 해석된다.

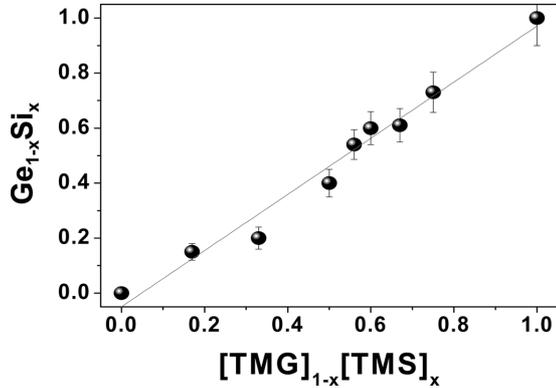


Fig. 3. The plot of the composition (x) of the $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ NCs versus the precursors $[\text{TMG}]_{1-x}[\text{TMS}]_x$.

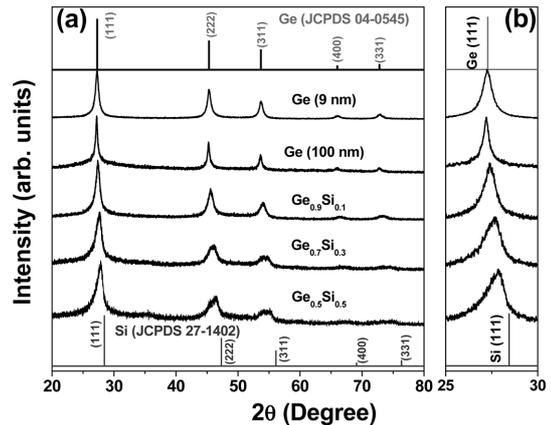


Fig. 4. (a) XRD patterns of Ge (8 nm and 100 nm diameter), $\text{Ge}_{0.9}\text{Si}_{0.1}$, $\text{Ge}_{0.7}\text{Si}_{0.3}$, and $\text{Ge}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ NCs. The reference peaks of Ge (JCPDS No. 04-0545) and Si (JCPDS No. 27-1402) are plotted. (b) A magnified scaled Ge (111) peak showing the lattice constant change upon composition tuning.

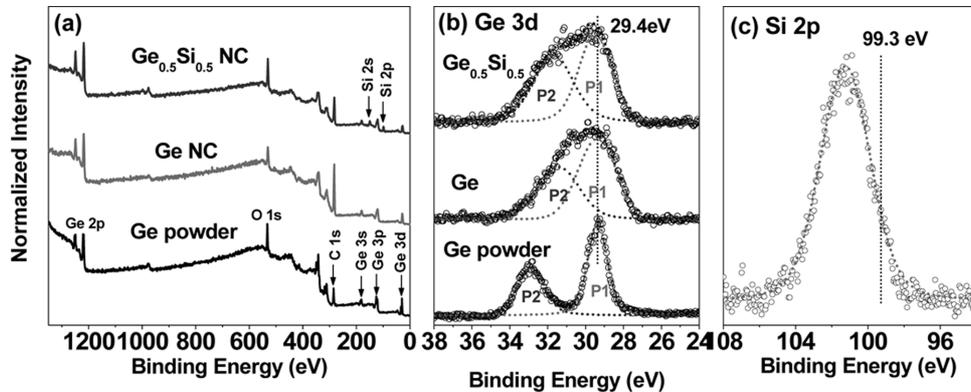


Fig. 5. (a) XPS survey scans and (b) fine-scanned Ge 3d peaks of Ge powders, and Ge and $\text{Ge}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ NC, and (c) Si 2p peak of $\text{Ge}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ NC.

Fig. 5는 Ge 나노입자의 XPS 데이터이다. $\text{Ge}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ 합금 나노입자의 XPS 데이터로부터 Si와 Ge의 성분비율이 1:1임을 알 수 있었다(Fig. 5(a)). Fig. 5(b)는 Ge 3d 피크로써 Ge 벌크상 (powder)은 29.3 (P1) 및 32.9 eV (P2)에서 피크를 보여준다. 각 피크의 반치폭은 1.2, 1.6 eV 이다. 이는 각각 Ge-Ge 결합 구조와 Ge-O 결합 구조에 의한 것으로 문헌값(Si = 29.4 eV) 과 일치한다. Ge 나노입자와 $\text{Ge}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ 나노입자는 30 eV에서 반치폭이 각각 4.0 eV, 4.5 eV로써 Ge 벌크상의 P1 밴드보다 넓은 피크를 보여준다. 이는 Ge 입자가 나노크기로 작아짐으로 인한 다양한 표면 결합으로 인한 것으로 판단된다. 피크는 Voigt 함수를 사용하여 두 밴드 P1, P2 로 분해할 수 있었고, 각각 피크 위치는 P1은 29.4 eV 및 P2 은 31.4 eV (또는 31.7 eV) 두 개의 밴드로 분해할 수 있었다. Pauling의 전기음성도; Ge ($c_p=2.01$), C ($c_p=2.5$), O ($c_p=3.44$), 에 따르면 Ge-C의 결합 에너지는 Ge-O의 결합 에너지보다 낮게 나타날 것이라 예상된다. 따라서 P2 밴드는 탄소 바깥 층에서 발생하는 Ge-C 결합임을 알 수 있다. $\text{Ge}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ 합금 나노입자의 P2 밴드는 Ge 나노입자와 비교하여 큰 에너지 쪽으로 이동 하는 것과 밴드 크기가 커진 것을 확인할 수 있는데 이는 XRD 피크 분석에서 발견된 결합과 관련이 있다. Ge-Si의 결합 상태는 Si 결합에너지가 $c_p=1.7$ 이므로 Ge의 결합에너지와 크게 차이가 없기 때문에 Ge-Ge 결합으로부터 분리되지 않을 수 있다. Si의 결합에너지는 101.4 eV로 벌크 Si (99.3 eV)보다 높지만, SiO_2 (103 eV)보다는 낮았다. 이러한 결합에너지의 변화는 Si-Ge 과 Si-C 결합 구조 때문에 일어난 것으로 예상된다.

레이저 광분해로 합성된 Ge나노입자와 산화리튬으로 제조한RGO를 IPA에 분산시키는 간단한 방법으로

Ge-RGO 하이브리드 구조체를 합성하였다. Ge 나노입자와 Ge-RGO 하이브리드 구조체의 전기 화학적 특성을 알아보기 위하여 정전류법으로 전기 화학적 실험으로 진행하였다. Figs. 6(a)와 6(b)는 각각 Ge 나노입자와 Ge-RGO 하이브리드 구조체의 1, 10, 30, 50 사이클 당 충방전 곡선이다. 이때 C-rate는 C/10 (1.0 C = 1600 mAh/g)로 하였고, 충전과 방전을 0.01~1.5 V 사이에서 반복하였다. Ge 나노입자의 초기 방전과 충전 용량은 각각 1600 및 820 mAh/g 으로 약 50%의 쿨롱 효율성을 나타내었고, Ge-RGO 하이브리드 구조체(RGO 10 wt%)의 초기 방전과 충전 용량은 각각 2300, 1200 mAh/g으로 Ge 나노입자의 초기 용량보다 대략 40% 증가된 용량을 나타내었다. 이때 큰 초기 용량 손실은 리튬 양이온의 첫 번째 방전 단계에서 전극 표면에 고체 전해질계면(SEI)의 형성으로 인하여 발생하는 것으로 해석된다. 이러한 비가역적 용량변화가 Ge 나노입자의 산화층(GeO_x) 이 존재한다면 Li_2O 생성에 의해 발생될 수도 있으나 XRD (Fig. 4(a)) 및 XPS (Fig. 5(b)) 분석에서 알 수 있듯이 GeO_x 상이 존재하지 않으므로 이에 대한 기여는 무시할 수 있을 것이다. 첫 번째 사이클 후, 두 샘플은 최대 50 사이클 동안 99% 이상의 높은 쿨롱 효율성을 나타내며 충방전 동안 훌륭한 높은 가역성의 전기화학적 특성을 보여주었다.

Fig. 6(c)는 0.1 C의 c-rate로 50 사이클 충방전 시 충전/방전 용량을 보여주고 있다. 두 샘플은 첫 번째 사이클 이후 매우 안정한 가역 용량을 나타낸다. Ge-RGO 하이브리드 구조체의 용량은 50 사이클 이후 1,100 mAh/g으로 Ge 나노입자의 800 mAh/g 보다 대략 40% 증가된 방전용량을 갖는 것을 확인하였다. 그리고 두 샘플 모두 쿨롱 효율성은 초기 사이클 후 99% 이상 의 높은 효율성을 나타내었다. Fig. 6(d)는

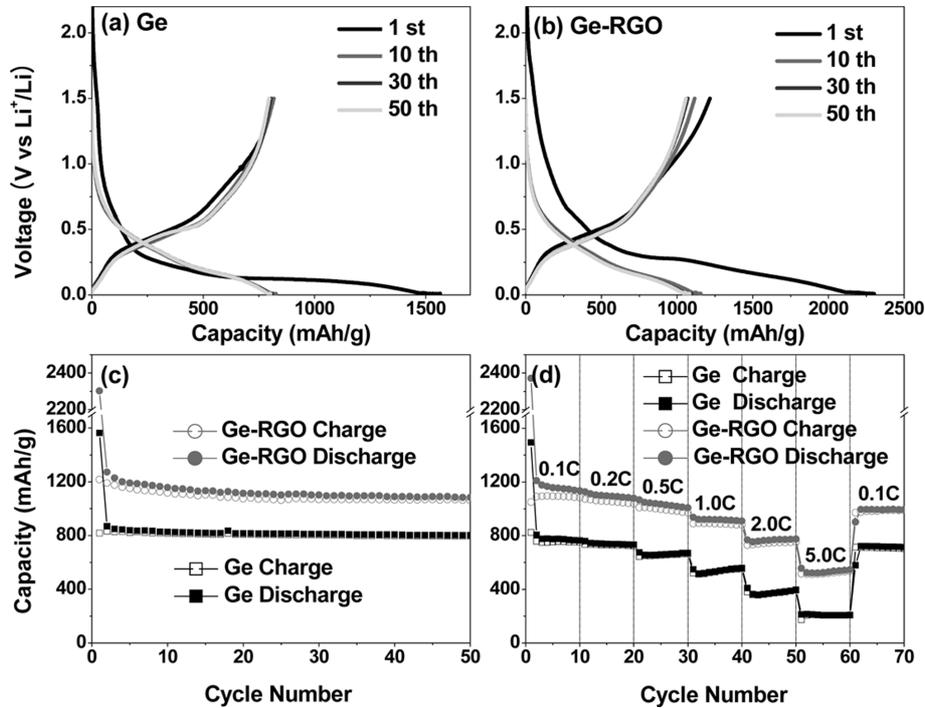


Fig. 6. Charge and discharge voltage profiles of coin-type half cells using (a) Ge NC and (b) Ge-RGO hybrid, for 1, 10, 30, and 50 cycles tested between 0.01 and 1.5 V, at a rate of 0.1 C (160 mA/g). (c) Charge/discharge capacity vs. cycle number for a half cell cycled with a rate of 0.1 C. (d) Cycling performance as the rate increases from 0.1 C to 5.0 C.

두 샘플의 고율 방전 특성을 확인하기 위해서 방전 전류율을 0.1 C, 0.2 C, 0.5 C, 1.0 C, 2.0 C 와 5.0 C까지 조정하며 특성을 확인하였다. C-rate를 1.0 C 이하 일 때 까지는 두 샘플 모두 용량의 감소가 낮은 것을 확인하였다.(Ge-RGO: 1150 → 950 mAh/g, Ge 나노입자: 770 → 550 mAh/g). 그리고 2.0 C 이상으로 c-rate를 증가시키게 되면 최대 초기 용량보다 50%의 충방전 용량의 감소를 나타내었고, 다시 60 사이클 후 0.1 C의 c-rate로 충방전 시 각각 950 mAh/g, 720 mAh/g의 용량회복을 보여주었다.

4. 고 찰

Ge 나노입자의 합성법은 이미 오래 전부터 연구되어 왔다. 나노결정 박막 합성법으로는 스퍼터링과 같은 물리적 방법과, 화학기상증착법 및 플라즈마 화학기상증착법과 같은 화학적 방법으로 구분되는데 위와 같이 기판을 이용한 합성법들은 기판과의 격자 상수 불일치(lattice mismatch)로 인해 제조 효율이 낮은 편이다. 또한 증착 공정이 비교적 높은 온도인 300°C 이상에서 이루어지는 어려움이 있다. Ge은 Si에 비해 훨씬 낮은 녹는점을 가지고 있어 화학기상증착법을 이

용하여 다량의 균일하면서 불순물이 함유되지 않은 순수한 Ge 나노결정 박막 형성이 매우 어렵다. 레이저를 이용한 화학기상증착법으로는 ArF (193 nm)과 CO₂ 레이저를 사용하여 가스상의 TMG를 광분해하여 Ge 박막을 생산하는데 사용되었다.³⁴⁻³⁶

최근에 Kortshagen 그룹은 반응기에서 GeCl₄/H₂ 가스 흐름의 체류 시간(< 500 mS)를 사용하여 RF-플라즈마 반응기의 Ge 나노입자의 합성 및 크기 제어 (5-50 nm)를 보고하였다.^{30,31} 또한 Erogbogbo 연구진이 개발한 CO₂ 레이저 유도 열분해법은 GeH₄/SiH₄ 유량의 비율을 사용하여 성분이 조절된 GeSi 합금 나노입자를 생산하였다.³² 이들 가스 유속을 이용한 방법에 비하여, 본 연구진이 개발한 Ge 나노입자의 레이저 광분해 합성은 나노입자의 크기와 성분비를 밀폐된 반응기에서 가스 조성비로 조절할 수 있기 때문에 간편하고 우수한 재현성의 장점을 가지고 있다.

TMG의 레이저 광분해는 다중 광자 흡수에 의해 Ge 원자와 메탄, 에탄, 에텐등을 분리하는 것으로 알려져 있다.³⁷⁻³⁹ Ge 원자는 4p² 전자 바닥 상태 (³P₁) 또는 전자 들뜬 상태(e.g. ¹D₂ (0.883 eV above), ¹S₀ (2.029 eV above))로 생성된다.^{40,41} 532 nm의 (2.32 eV)와 1064 nm (1.16 eV)의 광자는 Ge-C (*ca.*

2.49 eV)과 C-H (ca. 4.25 eV) 결합을 분리하는데 충분한 에너지를 제공하고, Ge 원자가 TMG의 분해에 의해 생성되면, Ge 원자들간 충돌과 합쳐짐을 반복하며 나노입자로 성장하게 된다. 또한 Ge 원자는 TMG 또는 Ge-함유 중간체 ($\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$)과 반응하여 Ge 나노입자를 만들 수 있다. 탄소는 나노입자의 성장반응과 동시에 분리되어 생성되고, 반응성이 큰 Ge 나노입자는 가스 생성물 또는 반응기 벽면 충돌에 의해 에너지가 이완되어 성장 반응이 종료된다.

성장 반응은 간단히 다음과 같은 단계로 설명할 수 있다. (i) $\text{TMG} + \text{mhn} \text{ (m > 1)} \rightarrow \text{Ge}^* + 4\text{CH}_3$ (Ge 원자의 생성 단계), (ii) $n\text{Ge}^* + n\text{TMG}$ (Ge-함유 중간체) $\rightarrow \text{Ge}_n^* + \text{Carbon}$ (Ge 나노입자의 성장 단계) (iii) $\text{Ge}_n^* + \text{Q} \rightarrow \text{Ge}_n^*$ 주반응 상태 (*)와 Q(종료 단계); Ge_n^* 와 Q는 각각 Ge와 충돌이완체를 의미한다. 성장 단계에서 탄소층은 쉘 형태로 Ge 나노입자에 증착된다. 이산화탄소로 유도되는 나노입자 크기의 감소는 이산화탄소의 진동 모드와 Ge 나노입자의 충돌 에너지로 인하여 성장 반응의 속도가 줄어드는 것으로 해석할 수 있고, 산소를 추가함으로써 더욱 반응적인 산화 라디칼 중간체 (예: $\text{Ge} + \text{O}_2 \rightarrow \text{GeO} + \text{O}$)를 통해 높은 성장반응 속도를 유발하고, 이를 통해 나노입자의 크기를 증가시킬 수 있는 것으로 해석된다.

고순도의 리간드 없는 Ge 나노입자와 Ge-RGO 하이브리드 구조체 (Ge:RGO 9:1 wt. ratio)를 이용하여 리튬이온 충방전 특성을 측정된 결과 지금까지 발표된 최고 용량과 상응하는 충방전 용량과 매우 우수한 안정성을 얻었다. 즉 예상했던 것처럼 Ge 나노입자를 둘러싼 탄소층이 리튬이온의 삽입과 이탈 중 Ge이 분쇄되는 것을 막는 것으로 해석할 수 있다. 또한 높은 전도성을 가진 RGO를 하이브리드 구조로 제조할 경우 처음 몇 번의 사이클에 향상된 용량에 도달할 뿐만 아니라, 좀더 높은 용량과 사이클 수명을 가질 수 있었다. 따라서 레이저 광분해로 합성된 Ge 나노입자는 따로 탄소층을 씌우는 과정 없이 탄소층을 갖고 있고, 용매 분산력이 우수하여 RGO와 간단한 초음파 분산을 이용하여 Ge-RGO 하이브리드 구조체를 합성할 수 있어, 복잡한 공정과정 없는 경제적이고도 성능이 우수한 리튬이온 전지 소재로서 충분한 잠재성을 가지고 있다.

5. 결 론

밀폐 반응기에서 532 또는 1064 nm 파장을 갖는 Nd-YAG 펄스 레이저를 이용하여 TMG를 가스상 광분해 하여 Ge 나노입자를 합성하였다. 1시간 동안의 광분해 반응은 80%의 수득율로 그램 단위의 대량

생산이 가능하였다. Ge 나노입자의 크기는 반응성이 없는 이산화탄소를 이용하여 5 nm로 감소시킬 수 있었고, 반응성이 있는 산소 가스를 사용하면 100 nm까지 증가시킬 수 있었다. $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ 합금 나노입자는 TMG/TMS의 혼합가스를 광분해하여 합성하였으며, 가스상에서 반응이 일어나기 때문에 기존의 합성법과 비교하여 쉽게 조성비 조절을 할 수 있었다. 합성된 Ge 나노입자는 리튬이온 전지의 양극 소재로서 50 사이클 이후에도 800 mAh/g의 큰 용량과 안정된 사이클링 성능을 가지고 있음을 확인하였다. Ge-RGO 하이브리드 구조는 50 사이클 이후에 Ge 나노입자 보다 더 높은 1100 mAh/g충전용량을 가짐을 확인하였다. 따라서 본 연구진의 가스상 레이저 광분해법으로 합성된 고품질의 Ge 나노입자는 리튬전지 음극 활물질로 개발될 수 있는 응용성이 기대된다.

Acknowledgments

This study was supported by NRF (2012-0004234). The HVEM (Daejeon) and XPS (Pusan) measurements were performed at the KBSI. The experiments at the PLS were partially supported by MOST and POSTECH.

References

1. J. Heath, J. Shiang, and A. Alivisatos, 'Germanium quantum dots: Optical properties and synthesis.' *J. Chem. Phys.*, **101**, 1607 (1994).
2. Y. Maeda, 'Visible photoluminescence from nanocrystallite Ge embedded in a glassy SiO₂ matrix: Evidence in support of the quantum-confinement mechanism' *Phys. Rev. B*, **51**, 1658 (1995).
3. C. Bostedt, T. van Buuren, T. Willey, N. Franco, L. Terminello, C. Heske, and T. Möller, 'Strong quantum-confinement effects in the conduction band of germanium nanocrystals' *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 4056 (2004).
4. D. Lee, J. Pietryga, I. Robel, D. Werder, R. Schaller, and V. Klimov, 'Colloidal Synthesis of Infrared-Emitting Germanium Nanocrystals' *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 3436 (2009).
5. D. Ruddy, J. Johnson, E. Smith, and N. Neale, 'Size and Bandgap Control in the Solution-Phase Synthesis of Near-Infrared-Emitting Germanium Nanocrystals' *ACS Nano*, **4**, 7459 (2010).
6. G. Armatas and M. Kanatzidis, 'Size Dependence in Hexagonal Mesoporous Germanium: Pore Wall Thickness versus Energy Gap and Photoluminescence.' *Nano Lett.*, **10**, 3330 (2010).
7. D. Wang, Q. Wang, A. Javey, R. Tu, H. Dai, H. Kim, P. McIntyre, T. Krishnamohan, and K. Saraswat,

- 'Germanium nanowire field-effect transistors with SiO₂ and high-κ HfO₂ gate dielectrics' *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 2432 (2003).
8. A. Greytak, L. Lauhon, M. Gudiksen, and C. Lieber. 'Growth and transport properties of complementary germanium nanowire field-effect transistors' *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 4176 (2004).
 9. T. Hanrath and B. Korgel, 'Chemical Surface Passivation of Ge Nanowires.' *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 15466 (2004).
 10. T. Lambert, N. Andrews, H. Gerung, T.Boyle, J. Oliver, B. Wilson, and S. Han, 'Water-Soluble Germanium(0) Nanocrystals: Cell Recognition and Near-Infrared Photothermal Conversion Properties' *Small*, **3**, 691 (2007).
 11. X. Meng, R. Al-Salman, J. Zhao, N. Borissenko, Y. Li, and F. Endres, 'Electrodeposition of 3D Ordered Macroporous Germanium from Ionic Liquids: A Feasible Method to Make Photonic Crystals with a High Dielectric Constant' *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 2703 (2009).
 12. B. Sun, G. Zou, X. Shen, and X. Zhang, 'Exciton dissociation and photovoltaic effect in germanium nanocrystals and poly(3-hexylthiophene) composites' *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 233504 (2009).
 13. S. Assefa, F. Xia, and Y. A. Vlasov, 'Reinventing germanium avalanche photodetector for nanophotonic on-chip optical interconnects' *Nature*, **464**, 80 (2010).
 14. J. Michel, J. Liu, and L. Kimerling, 'High-performance Ge-on-Si photodetectors' *Nat. Photonics*, **4**, 527 (2010).
 15. E. Henderson, M. Seino, D. Puzzo, and G. A. Ozin, 'Colloidally Stable Germanium Nanocrystals for Photonic Applications' *ACS Nano*, **4**, 7683 (2010).
 16. L. Cao, J. Park, P. Fan, B. Clemens, and M. L. Brongersma, 'Resonant Germanium Nanoantenna Photodetectors' *Nano Lett.*, **10**, 1229 (2010).
 17. D. Xue, J. Wang, Y. Wang, S. Xin, Y. Guo, and L. Wan, 'Facile Synthesis of Germanium Nanocrystals and Their Application in Organic-Inorganic Hybrid Photodetectors' *Adv. Mater.*, **23**, 3704 (2011).
 18. C. Chan, X. Zhang, and Y. Cui, 'High Capacity Li Ion Battery Anodes Using Ge Nanowires' *Nano Lett.*, **8**, 307 (2008).
 19. (a) M. Kim and J. Cho, 'Nanocomposite of Amorphous Ge, and Sn Nanoparticles as an Anode Material for Li Secondary Battery' *J. Electrochem. Soc.*, **156**, A277 (2009). (b) M. Park, K. Kim, J. Kim, and J. Cho, 'Flexible Dimensional Control of High-Capacity Li-Ion-Battery Anodes: From 0D Hollow to 3D Porous Germanium Nanoparticle Assemblies' *Adv. Mater.*, **22**, 415 (2010). (c) M. Seo, M. Park, K. Lee, K. Kim. J. Kim, and J. Cho, 'High performance Ge nanowire anode sheathed with carbon for lithium rechargeable batteries' *Energy Environ. Sci.*, **4**, 425 (2011). (d) M. Park, Y. Cho, K. Kim, J. Kim, Liu, and M. J. Cho, 'Germanium Nanotubes Prepared by Using the Kirkendall Effect as Anodes for High-Rate Lithium Batteries' *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 9647 (2011). (e) K. Seng, M. Park, Z. Cuo, H. Liu, and J. Cho, 'Self-Assembled Germanium/Carbon Nanostructures as High-Power Anode Material for the Lithium-Ion Battery' *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 5657 (2012).
 20. X. Wang, W. Han, H. Chen, J. Bai, T. Tyson, X. Yu, X. Wang, and X. Yang, 'Amorphous Hierarchical Porous GeO_x as High-Capacity Anodes for Li Ion Batteries with Very Long Cycling Life' *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 20692 (2011).
 21. T. Song, H. Cheng, H. Choi, J. Lee, H. Han, D. Lee, D. Yoo, M. Kwon, J. Choi, S. Doo, H. Chang, J. Xiao, Y. Huang, W. Park, Y. Chung, H. Kim, J. Rogers, and U. Paik, 'Si/Ge Double-Layered Nanotube Array as a Lithium Ion Battery Anode' *ACS Nano*, **6**, 303 (2012).
 22. G. Jo, I. Choi, H. Ahn, and M. Park, 'Binder-free Ge nanoparticles-carbon hybrids for anode materials of advanced lithium batteries with high capacity and rate capability' *Chem. Commun.*, **48**, 3987 (2012).
 23. D. Xue, S. Xin, Y. Yan, K. Jiang, Y. Yin, Y. Guo, and L. Wan, 'Improving the Electrode Performance of Ge through Ge@C Core-Shell Nanoparticles and Graphene Networks' *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 2512 (2012).
 24. L. Tan, Z. Lu, H. Tan, J. Zhu, X. Rui, Q. Yan, and H. Hng, 'Germanium nanowires-based carbon composite as anodes for lithium-ion batteries' *J. Power Sources*, **206**, 253 (2012).
 25. N. Rudawski, B. Darby, B. Yates, K. Jones, R. Elliman, and A. Volinsky, 'Nanostructured ion beam-modified Ge films for high capacity Li ion battery anodes' *Appl. Phys. Lett.*, **100**, 083111 (2012).
 26. M. R. St. John, A. J. Furgala, and A. F. Sammells, 'Thermodynamic Studies of Li-Ge Alloys: Application to Negative Electrodes for Molten Salt Batteries' *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 246 (1982).
 27. J. Luther, M. Law, M. Beard, Q. Song, M. Reese, R. Ellingson, and A. Nozik, 'Schottky Solar Cells Based on Colloidal Nanocrystal Films' *Nano Lett.*, **8**, 3488 (2008).
 28. O. Semonin, J. Luther, S. Choi, H. Chen, J. Gao, A. Nozik, and M. Beard, 'Peak External Photocurrent Quantum Efficiency Exceeding 100% via MEG in a Quantum Dot Solar Cell' *Science*, **334**, 1530 (2011).
 29. J. Tang, K. Kemp, S. Hoogland, K. Jeong, H. Liu, L. Levina, M. Furukawa, X. Wang, R. Debnath, D. Cha, K. Chou, A. Fischer, A. Amassian, J. Asbury, and E. Sargent, 'Colloidal-quantum-dot photovoltaics using atomic-ligand passivation' *Nat. Mater.*, **10**, 765 (2011).
 30. R. Gresback, Z. Holman and U. Kortshagen, 'Nonthermal plasma synthesis of size-controlled, monodisperse, freestanding germanium nanocrystals' *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 093119 (2007).
 31. Z. Holman and U. Kortshagen, 'Nanocrystal Inks without Ligands: Stable Colloids of Bare Germanium Nanocrystals' *Nano Lett.*, **11**, 2133 (2011).
 32. Erogbogbo, T. Liu, N. Ramadurai, P. Tuccarione, L. Lai, M. Swihart, and P. Prasad, 'Creating Ligand-Free Silicon

- Germanium Alloy Nanocrystal Inks' *ACS Nano*, **5**, 7950 (2011).
33. W. Hummers Jr and R. Offeman, 'Preparation of Graphitic Oxide' *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1339 (1958).
 34. J. Pola and R. Taylor, 'Excimer laser photolysis of tetramethylgermane' *Organometallic Chem.*, **437**, 271 (1992).
 35. M. Jakoubková1, Z. Bastl, P. Fiedler, and J. Pola, 'IR laser thermolysis of tetramethylgermane for CVD of germanium' *Infrared Phys. Technol.*, **35**, 633 (1994).
 36. F. Ishihara, H. Uji, T. Kamimura, S. Matsumoto, H. Higuchi, and S. Chichibu, 'Use of Tetraethylgermane in ArF Excimer Laser Chemical Vapor Deposition of Amorphous Silicon-Germanium Films' *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, 2229 (1995).
 37. A. Stanley, 'Laser sensitized dissociation of tetramethylgermane' *J. Photochem. Photobio. A: Chem.*, **99**, 1 (1996).
 38. M. Antman, L. Hilt, E. Christophy, and J. BelBruno, 'Multiphoton ionization spectroscopy of germanium atoms produced by multiphoton dissociation of Ge(C₂H₅)₄' *Chem. Phys. Lett.*, **221**, 294 (1994).
 39. J. Park, Y. Kang, N. Song, and D. Kim, 'Multiphoton Ionization/Dissociation of Ge(CH₃)₄ and Ge(C₂H₅)₄' *Bull. Korean. Chem. Soc.*, **20**, 367 (1999).
 40. N. Haider, D. Husain and M. Kabir, 'The collisional behaviour of electronically excited germanium atoms, Ge(4p²(¹D₂)), with simple molecules investigated by time-resolved atomic resonance absorption spectroscopy in the UV' *J. Photochem. Photobio. A: Chem.*, **72**, 97 (1993).
 41. D. Husain, A. Ioannou, and M. Kabir, 'Collisional quenching of electronically excited germanium atoms, Ge[4p²(¹S₀)], by small molecules investigated by time-resolved atomic resonance absorption spectroscopy' *J. Photochem. Photobio. A: Chem.*, **110**, 213 (1997).