

고성능 리튬 이차 전지를 위한 황화 주석 저마늄 ($\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}$) 나노입자 연구

차은희¹ · 김영운² · 임수아^{2*} · 임재욱^{3*}

¹호서대학교 제약공학과,

²호서대학교 그린에너지공학과 대학원,

³포스코 ICT 전략기획팀

(2015년 2월 9일 접수 : 2015년 2월 10일 수정 : 2015년 2월 11일 채택)

Tin Germanium Sulfide Nanoparticles for Enhanced Performance Lithium Secondary Batteries

E. H. Cha¹, Y. W. Kim², S. A. Lim^{2*}, and J.W. Lim^{3*}

¹Dept. of Pharmacy, Hoseo Univ., Asan Chungnam 336-795, Korea

²Graduated School of Green energy engineering, Hoseo Univ. Asan Chungnam 336-795, Korea

³POSCO ICT, Strategic planning, Sungnam, KyungKiDo 463-775, Korea

(Received February 9, 2015 : Revised February 10, 2015 : Accepted February 11, 2015)

초 록

삼성분 칼코게나이드 화합물인 황화 주석 저마늄 ($\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}$) 합금 나노입자를 메틸 주석 ($\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$, tetramethyl tin, TMT) 메틸 저마늄 ($\text{Ge}(\text{CH}_3)_4$, tetramethyl germanium, TMG), 황화수소 (H_2S , hydrogen sulfide) 혼합 가스의 레이저 광분해 반응법으로 합성할 수 있으며, 이때 반응기 안의 가스 혼합비율에 따라 나노입자의 주석과 저마늄의 조성비를 조절할 수 있었다. 조성비를 가변시킨 나노입자는 모두 결정성을 갖게 만들 수 있었으며, 리튬 이온 전지의 음극소재로서 우수한 특성을 보여주었다. 조성비에 따라 특성을 조사결과, 황화저마늄은 70 사이클 후 최대 1200 mAh/g의 가장 높은 방전용량을 갖는 것과, 주석 성분 함량이 클수록 높은 충방전률에서 용량 유지가 더 잘 됨을 확인하였다. 이와 같은 우수한 효율의 황화물 합금 나노입자의 새로운 대량 합성법은 고성능 에너지 변환 소재 실용화에 기여할 것으로 예상된다.

Abstract : Composition-controlled ternary components chalcogenides germanium tin sulfide ($\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}$) nanoparticles were synthesized by a novel gas-phase laser photolysis reaction of tetramethyl germanium, tetramethyl tin, and hydrogen sulfide mixture. Subsequent thermal annealing of as-grown amorphous nanoparticles produced the crystalline orthorhombic phase nanoparticles. All these composition-tuned nanoparticles showed excellent cycling performance of the lithium ion battery. The germanium sulfide nanoparticles exhibit a maximum capacity of 1200 mAh/g after 70 cycles. As the tin composition (x) increases, the capacity maintains better at the higher discharge/charge rate. This novel synthesis method of tin germanium sulfide nanoparticles is expected to contribute to expand their applications in high-performance energy conversion systems.

Keywords : Carbon group, Nanocrystals, Laser Photolysis, Lithium Ion Batteries

*E-mail: limsooa@gmail.com

1. 서 론

저마늄 (Ge) 나노구조체의 응용성은 전계효과 트랜지스터,^{1,2)} 광결정,³⁾ 태양전지,⁴⁾ 광 검출기,⁵⁾ 리튬 이온 전지 (Lithium ion battery, LIB)⁶⁻²⁴⁾ 등과 같이 광범위하다. 특히 Ge이 리튬 이온 전지 음극 활물질로 기대되는 이유는 $\text{Li}_{4.4}\text{Ge}$ 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 전기 전도성을 갖는다.^{25,26)} 따라서 Ge 나노구조체는 현재 상업적으로 사용되고 있는 탄소계 음극 활물질 (이론용량 = 372 mAh/g)을 대체 할 수 있는 물질로 기대되고 있다. 그러나 Ge은 충방전 시 Li 이온의 삽입/탈 과정에 큰 부피 변화가 일어나게 되고 그로 인해 전지용량과 수명의 감소를 야기하기 때문에 응용성에 한계가 문제되고 있다.

위와 같은 문제를 극복하기 위해서, 많은 연구진들은 전도성 완충층을 Ge 나노구조체에 씌우는 것을 이용했다. 전도성 완충층은 Li 이온의 삽입/탈리 과정에서 오는 부피팽창을 감소시켜 구조적 붕괴를 막아주는 완충작용을 한다. 이와 같은 방법은 탄소층을 코팅하거나 호스팅하는 방법으로 많이 보고되고 있다. 그리고 황화물 화합물의 사용이 또 다른 방법으로 제안되었는데, 이것은 높은 Li^+ 이온 전도성 매트릭스를 제공함으로써 내부 저항을 줄일 수 있다고 보고되었다. 황화물 화합물은 첫 번째 사이클에서 $\text{GeS} + 2\text{Li}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ge} + \text{Li}_2\text{S}$ 의 비가역적 반응으로 Ge이 생성되며, Ge은 가역적 반응 $\text{Ge} + x\text{Li}^+ + x\text{e}^- \leftrightarrow \text{Li}_x\text{Ge}$ ($0 \leq x \leq 4.4$)을 수행한다. 조재필 교수 연구진과 본 연구진은 GeS 나노 입자가 매우 우수한 용량을 갖는 것으로 이미 확인된 바 있다.²⁷⁻²⁹⁾

본 연구에서는 $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ (tetramethyl tin, TMT), $\text{Ge}(\text{CH}_3)_4$ (tetramethyl germanium, TMG), H_2S (hydrogen sulfide) 혼합가스의 레이저 광분해 반응을 이용하여 Sn, Ge 성분비가 조절된 삼성분 칼코게나이드 화합물인 $\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}$ 나노입자를 합성하였다. 반응 용기 안에 가스의 혼합비를 조절하여 나노입자의 성분비를 용이하게 조절할 수 있었고,²⁸⁾ 생성된 비정질의 나노입자를 열처리하여 orthorhombic (사방정계) 상의 결정성을 갖는 나노입자를 합성하였다. 연구의 목적은 이미 우수한 특성이 알려진 GeS에 Sn 성분을 추가함으로써 이들 나노입자의 리튬 이온 전지 음극소재로서의 좀 더 우수한 특성을 얻고자 함이다. 또한 지금까지 $\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}$ 합성법은 보고된 바가 없으므로 합성법을 최초로 개발하는 것도 큰 의미 있는 연구라고 판단된다.

2. 실험 방법

2.1 시약

$\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ (tetramethyl tin, TMT), $\text{Ge}(\text{CH}_3)_4$ (tetramethyl germanium, 98%, Sigma-Aldrich), H_2S (hydrogen sulfide, 99.9%, RIGAS)를 사용하였다.

2.2 나노입자 합성 및 구조 분석

TMG를 원료 용기에 담고, 반응기가 연결된 테플론으로 만든 진공 라인에 연결하였다. 반응기를 액체질소로 얼린 후 TMG 액체를 실온까지 올려 가스를 반응기에 채운 다음, H_2S 가스를 채우게 된다. 레이저는 펄스 수 10 Hz, 펄스 폭 10 ns으로 1064 또는 532 nm 파장을 갖는 Nd-YAG 펄스 레이저 (Coherent SL-10)를 사용하였다. 제작한 파이렉스 반응기는 진공 가스 밸브와 직경 2인치의 레이저용 석영광학 윈도우로 구성된다. TMG, TMT, H_2S 의 혼합가스를 파이렉스 반응기에 5-50 Torr 압력으로 채우고, Nd-YAG레이저 (1064 nm)로 펄스당 0.1~0.2 J의 광원을 10 cm 초점 길이의 렌즈와 광학윈도우를 통해 반응기에 조사한다. 1시간 동안 레이저 조사 후, 반응기 내의 가스를 배출하고, 합성된 나노입자는 에탄올에 분산하여 상온에서 진공 건조시켜 증발시킨 후 수집하였다. 합성한 비정질의 나노입자를 350°C 진공 분위기에서 30분~1시간 동안 열처리하여 결정질의 나노입자를 합성할 수 있었다.

합성된 나노입자는 high-resolution transmission electron microscopy (TEM, Jeol JEM 2100F and FEI TECNAI G² 200 kV), Energy-dispersive X-ray fluorescence (EDX), X-ray diffraction (XRD) 등으로 조성 및 결정성을 분석하였다.

2.3 전지 제작 및 특성 측정

전극제조 시 나노입자를 활물질 (active material)로 이용하였고, 도전재(conductor)로 SP (Super P), 그리고 결합제는 수용성의 PAA (polyacrylic acid, 35 wt. % dissolved in water; Aldrich)를 각각 6:2:2의 무게 비율로 섞어주었다. 위에 제조한 슬러리를 150 μm 두께로 구리 호일 위에 코팅하고 80°C에서 1~2시간 건조 후 압연기(rolling press)를 사용하여 압착하여 6시간 진공 오븐에서 건조하였다. 전극의 합제층의 밀도는 0.2 g/cm³이다. 전기화학적 특성평가를 위하여 코인 형의 half cell (반쪽전지)를 이용했다. 양극으로는 리튬 금속을, 분리막으로는 micro-porous polyethylene을 사용하였으며, 전해질은 EC (에틸렌카보네이트), EMC (에틸메틸카보네이트), DMC (디메틸카보네이트) 1:1:1용매에 전해질 염으로는 1 M LiPF_6 를 용해시켜 사용하였다. 전지 제작 후 24시간 후에 특성을 평가하였다. 전지의

측정은 0.01~1.5 V 구간에서 충전-방전하였다 (Maccor 4000). Electrochemical impedance spectroscopy (Solartron Multistat) 측정은 진폭 5 mV에 100 kHz에서 0.01 Hz까지의 주파수 영역에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Table 1은 성분이 조절된 $\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}$ 를 합성하기 위해 사용한 가스 혼합물의 성분을 정리하였다. Fig. 1은 $x=0, 0.1, 0.4, 0.6, 0.8, 0.9, 1$ 의 $\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}$ 의 나노입자 (NCs)의 XRD 패턴이다. 오른쪽 그림은 주 피크인 (111) 근방의 $2\theta=26\text{--}36$ degrees 영역 대를 확대한 것으로서, 성분 조절에 따라 피크 위치가 이동함을 보여 준다. GeS, SnS NCs 패턴은 *Pbmn* space group인 사방정계 GeS (JCPDS No. 85-1114, $a=4.290$ Å, $b=10.42$ Å, $c=3.640$ Å) 및 SnS (JCPDS No. 39-0354; $a=4.329$ Å, $b=11.19$ Å, $c=3.983$ Å)로 assign한 결과 잘 일치하였다. 성분은 5 개 이상의 주 피크의 2θ 위치로부터 격자 상수를 얻고 Vegard 법칙 (*i.e.*, $a=(1-x)a_{\text{GeS}}+xa_{\text{SnS}}$)으로 계산하여 평균값을 취하여 얻었다.

Fig. 2(a)는 of $\text{Sn}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}\text{S}$ NCs의 고분해능 투과전자현미경 (HRTEM)의 이미지를 보여주고 있다. 합성된 나노입자는 평균 10 nm균일한 크기로 분포되어 있는 것을 확인하였다. 나노입자의 격자 분해 이미지와 fast-Fourier-transform (FFT) 전자회절 이미지를 통하여 사방정계 구조로 (110) 면간 간격은 4.0 Å 으로, bulk 값 ($d_{\text{SnS}}(110)=4.04$ Å and $d_{\text{GeS}}(110)=3.97$ Å)과 잘 일치하는 것을 확인할 수 있다 (Fig. 2(b)). 나노입자 전체를 가로 지르면서 energy-dispersive X-ray fluorescence (EDX)의 Sn (L shell), Ge (L shell), S (K shell) 피크 스캐닝으로 각 성분비가 25:20:55이며, 나노입자 전체적으로 x (Sn)=0.6 성분이 균일함을 확인할 수 있다 (Fig. 3(c)). Inset은

나노입자의 bright-field scanning TEM (STEM) 이미지에 해당된다.

이렇게 합성된 나노입자의 LIB 소재로서의 응용성을 고찰하고자 반쪽전지를 제작하여 리튬 이온의 충전 방전 특성을 다음과 같이 연구하였다. Fig. 3은 GeS, $\text{Sn}_{0.4}\text{Ge}_{0.6}\text{S}$, $\text{Sn}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}\text{S}$, SnS NCs의 1, 2, 5, 10, 70 사이클의 충방전 곡선이다. 이때 방전 전류 방전을 (C-rate)은 0.1 C (1.0 C=1600 mAh/g)로 하였고, 충전(charge)과 방전(discharge)을 0.01~1.5 V 구간에서 반복하였다. GeS의 초기 방전과 충전 용량은 각각 1680 및 1273 mAh/g이며 약 76%의 쿨롱 효율성을 나타내었다. $\text{Sn}_{0.4}\text{Ge}_{0.6}\text{S}$, $\text{Sn}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}\text{S}$, SnS NCs의 초기 방전과 충전 용량은 각각 1556 및 1100 mAh/g, 1415 및 962 mAh/g, 1264 및 861 mAh/g이다. 따라서 초기 사이클에도 모든 나노입자는 ~70%의 높은 쿨롱 효율성을 나타내었다. 모든 충방전 곡선은 5사이클 후 70 사이클까지 평균 97%의 쿨롱 효율성을 나타내었다.

첫 번째 방전과정에서는 1.0~1.3 V에서 평탄구간이 있는 것을 알 수 있다. 이러한 평탄구간은 $\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}$ 가 $\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}$ 과 Li_2S 로 비가역적인 분해반응 ($\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}$

Table 1. Pressure of precursors in the closed reactor for the synthesis of $\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}$ NCs

No.	x (Sn)	Pressure (Torr)		
		$\text{Ge}(\text{CH}_3)_4$	$\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$	H_2S
1	0	20	0	40
2	0.05	39	1	60
3	0.1	38	2	60
4	0.4	30	10	60
5	0.6	20	20	60
6	0.8	10	30	60
7	0.9	4	36	60
8	1	0	20	40

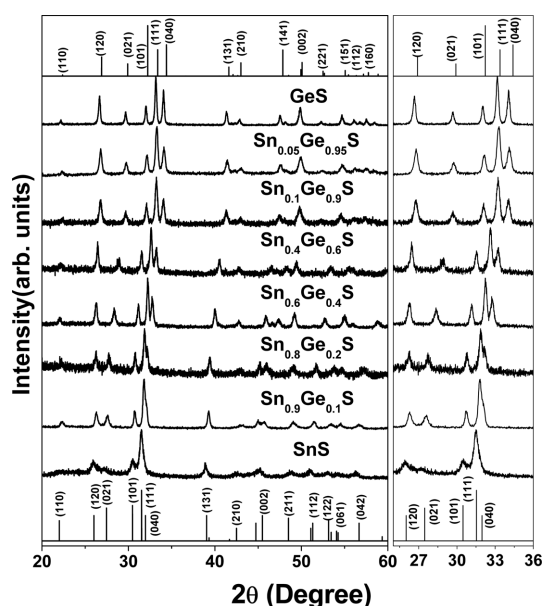


Fig. 1. XRD pattern of $\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.4, 0.6, 0.8, 0.9$, and 1). The (111) peak region, corresponding to $2\theta=26\text{--}36^\circ$, has been magnified to show the shift of the lattice constants upon varying the composition of the alloy. The peaks of GeS and SnS were indexed to the orthorhombic phase with a *Pbmn* space group; GeS (JCPDS No. 85-1114, $a=4.290$ Å, $b=10.42$ Å, $c=3.640$ Å) and SnS (JCPDS No. 39-0354; $a=4.329$ Å, $b=11.19$ Å, $c=3.983$ Å).

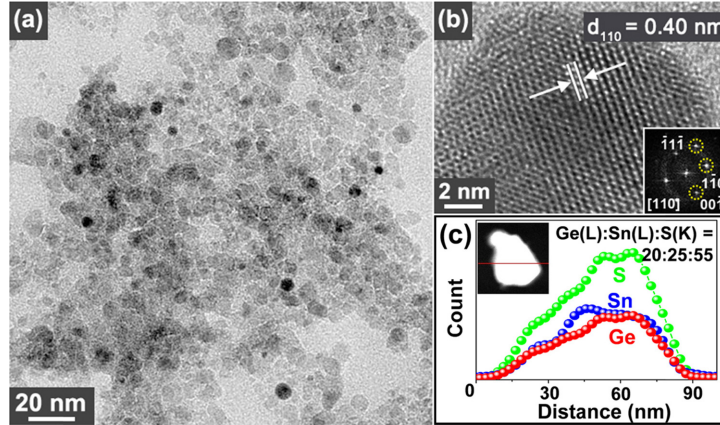


Fig. 2. (a) HRTEM image revealing the spherical shape of $\text{Sn}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}\text{S}$ NCs. The average diameter is 10 nm. (b) Lattice-resolved and FFT images (at the zone axis of $[110]$) of selected orthorhombic phase NC shows $d_{110} = 4.0$ Å. (c) EDX line-scan profile showing the homogeneous distribution of the elements Sn, Ge, and S over the cross section of selected $\text{Sn}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}\text{S}$ NC, in a ratio of 25:20:55. Inset corresponds to the STEM image of the NC.

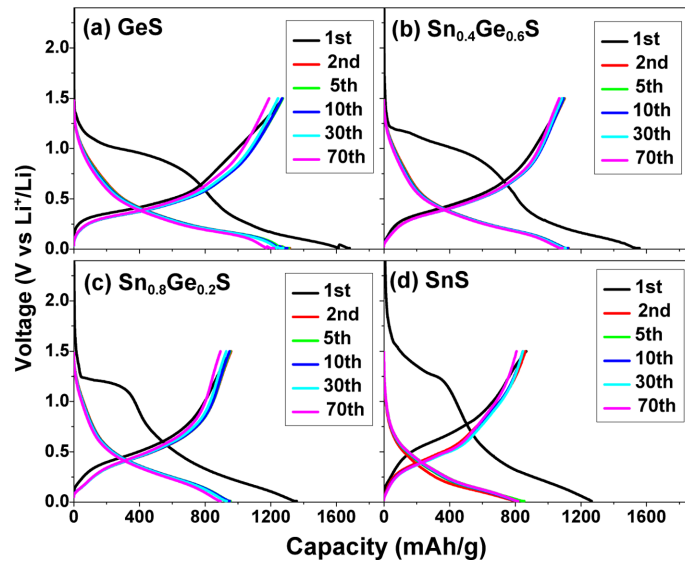


Fig. 3. Discharge-charge voltage profiles of coin-type half-cells using $\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}$ NCs, where (a) $x = 0$, (b) $x = 0.4$, (c) $x = 0.8$, and (d) $x = 1$, for 1, 2, 5, 10, 30, and 70 cycles tested between 0.01 and 1.5 V at a rate of 0.1C.

$+ 2\text{Li}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x} + \text{Li}_2\text{S}$ 이 되는 구간으로 설명할 수 있으며, cyclic voltammetry (CV) 측정결과와 일치한다는 것을 확인하였다.^{29,30)} 초기 충방전시 비가역 용량 (70%)은 위와 같은 비가역 반응에 의해 야기된다고 할 수 있다. 모든 나노입자는 방전 시 0.2 V 미만에서 평탄구간이 존재하는데 이것은 $\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x} + y\text{Li} \rightarrow \text{Li}_y\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}$ 반응으로 Li이 $\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}$ 에 삽입되는 구간에 해당한다.

나노입자의 초기 방전시 비가역적 반응구간이 길게 나타나는 것은 나노입자가 효과적으로 Li_2S 가 형성된

다는 것으로 생각할 수 있으며, 이러한 Li_2S 는 Li^+ 이온 전도성 매트릭스로 $\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}$ 이 Li^+ 이온과 합금-탈합금 되는 반응을 좀더 용이하게 도와주므로 $\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}$ 나노입자가 방전시 좀더 많은 수의 Li^+ 이온과 반응하여 $\text{Li-Sn}_x\text{Ge}_{1-x}$ 합금화가 될 수 있었으며, 충전곡선에 서도 가역적 평탄구간이 길게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 또한 Li_2S 매트릭스는 $\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}$ 이 Li^+ 이온과 합금-탈합금 되는 과정에서 부피팽창을 줄여주기 때문에 전지의 안정성을 증가시킬 수 있었다고 사료된다.

Fig. 4(a)는 $x = 0, 0.05, 0.1, 0.4, 0.6, 0.8, 0.9, 1$

의 $\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}$ NCs의 0.1C의 C-rate 으로 70 사이클 충방전 시 충전/방전 용량을 보여주고 있다. 데이터는 Table 2 에 정리하였다. 모든 나노입자는 매우 안정적인 충방전 용량을 갖고, 초기 사이클 후 높은 쿨롱 효율성을 나타내었다. 5 사이클 후 방전용량은 $x=0$,

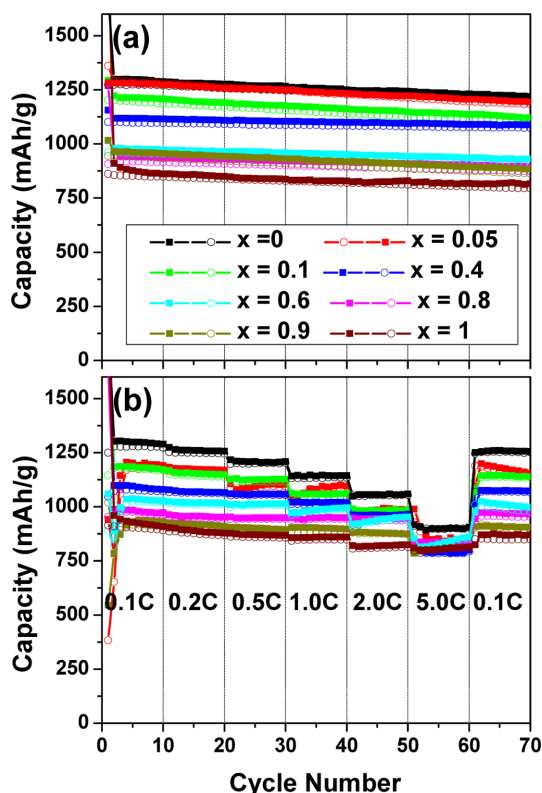


Fig. 4. (a) Discharge-charge capacity versus cycle number for half-cells using $\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.4, 0.6, 0.8, 0.9$, and 1) NCs cycled with a rate of 0.1 C . (b) Cycling performance as the C rate is increased from 0.1C to 5.0C . The discharge and charge capacities are marked by the filled squares and hollow circles, respectively.

$0.05, 0.1, 0.4, 0.6, 0.8, 0.9, 1$ 나노입자가 각각 $1219, 1194, 1122, 1087, 929, 894, 880, 816\text{ mAh/g}$ 을 갖는 것을 확인하였다. 각각의 이론 용량은 $1126, 1109, 1092, 988, 920, 851, 816, 782\text{ mAh/g}$ 으로 계산하였다: (예) $x=0.4$ 일 때 $1126(\text{GeS}) \times 0.6 + 782(\text{SnS}) \times 0.4$. 따라서 모든 나노입자의 5 사이클 후 방전 용량은 평균적으로 이론용량의 100% 정도 됨을 알 수 있다. 70 사이클 후 방전용량은 $x=0, 0.05, 0.1, 0.25, 0.4, 0.6, 0.9, 1$ 나노입자가 각각 1219 ($x=0$), 1194 ($x=0.05$), 1122 ($x=0.1$), 1087 ($x=0.4$), 929 ($x=0.6$), 894 ($x=0.8$), 880 ($x=0.9$), 816 ($x=1$) mAh/g 로 줄어들며, 이는 이론 용량의 거의 100%에 해당된다. 즉 70사이클 이후에도 우수한 용량을 가짐을 보여준다. 또한 Ge 성분이 증가할 수록 이론치 값에 근접한 뛰어난 충방전 특성이 나타남을 알 수 있다.

Fig. 4(b) 나노입자의 고율 방전 특성을 확인하기 위해서 C-rate를 $0.1\text{C}, 0.5\text{C}, 1.0\text{C}, 2.0\text{C}$ 와 5.0C 까지 증가하며 용량을 확인하였다. 5C ($=9000\text{ mAh}$)로 증가시킬 때 $x=0, 0.05, 0.1, 0.4, 0.6, 0.8, 0.9, 1$ 나노입자는 각각 $898, 840, 814, 790, 828, 839, 810, 802\text{ mAh/g}$ 가 됨을 알 수 있다. 이는 각각 이론용량의 $69, 70, 59, 72, 80, 86, 87, 86\%$ 에 해당되며, C-rate 이 증가되어도 매우 우수한 용량을 유지할 수 있음을 알 수 있다. 특히 Sn 성분이 많을 수록 높은 C-rate 에서 충방전 특성이 더 우수하다는 것을 확인할 수 있다. 다시 C-rate를 0.1C 로 하였을 때 충방전 시 나노입자들 모두 초기 용량에 평균 97%의 용량회복을 보여주었다. 데이터는 Table 3에 정리하였다. 따라서 본 연구결과 Sn 성분은 C-rate 이 클 때 용량을 유지시킬 수 있는 특성이 있음을 처음으로 확인할 수 있었다. 이러한 결과에 대한 가능한 설명은 Li 이온의 확산속도는 Sn이 Ge 보다 훨씬 빠르기 때문에, 즉 Ge 은 150°C 에서 $3.1 \times 10^{-9}\text{ cm}^2\text{sec}^{-1}$ 인데 반해 Sn은 25°C 에서 $2\sim 6 \times 10^{-7}\text{ cm}^2\text{sec}^{-1}$ 이므로 Sn 성분이 클수록 전도성이 우수해서 빠른 충방전 속도에서 높은

Table 2. Summary of half-cell capacities (mAh/g) using $\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}$ NCs during cycles at a rate of 0.1C

No.	$x(\text{Sn})$	Theoretical capacity	First cycle			70 th cycle	
			discharge	charge	$\eta(\%)^a$	discharge	$\eta(\%)$ for 5-70 cycles
1	0	1126	1680	1273	76	1219	97.8
2	0.05	1109	1668	1246	75	1194	97.6
3	0.1	1092	1695	1204	71	1122	98.3
4	0.4	988	1556	1100	71	1087	94.1
5	0.6	920	1415	962	68	929	97.7
6	0.8	851	1358	907	67	894	97.0
7	0.9	816	1287	838	65	880	98.0
8	1	782	1264	861	68	816	96.2

^a η = Coulomb efficiency.

Table 3. Summary of the capacity of half cells using the $\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}$ NCs. The value in the parenthesis corresponds to the % of the theoretical capacity

No.	x (Sn)	Discharge Capacity (mAh/g)					
		0.1C (5 th cycle)	0.5C (25 th cycle)	1C (35 th cycle)	2C (45 th cycle)	5C (55 th cycle)	0.1C (65 th cycle)
1	0	1298	1210	1143 (88 %)	1056 (81 %)	898 (69 %)	1260 (99 %)
2	0.05	1200	1128 (94%)	1080 (90 %)	984 (82 %)	840 (70 %)	1180 (98 %)
3	0.1	1179	1125 (95 %)	1058 (90 %)	982 (83 %)	814 (69 %)	1145 (97 %)
4	0.4	1095	1057 (97 %)	1020 (93 %)	960 (87 %)	790 (72 %)	1073 (98 %)
5	0.6	1038	1013 (98 %)	986 (95 %)	939 (91 %)	828 (80 %)	1013 (98 %)
6	0.8	984	950 (97 %)	950 (97 %)	945 (96 %)	839 (86 %)	972 (99 %)
7	0.9	931	901 (97 %)	903 (97 %)	880 (95 %)	810 (87 %)	910 (98 %)
8	1	928	870 (94 %)	860 (93 %)	820 (88 %)	802 (86 %)	874 (94 %)

용량을 유지할 수 있다는 것이다.^{31,32)} 물론 이러한 가능성에 대해서는 앞으로 더 연구가 필요하다고 판단된다. 따라서 본 연구결과는 앞으로 충방전 효율이 우수한 소재 개발에 크게 기여할 것으로 예상된다.

4. 결 론

TMT, TMG, H_2S 혼합가스를 레이저 광분해 반응법을 이용하여 삼성분 칼코게나이드 화합물인 $\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}$ 나노입자를 처음으로 합성하였다. 반응기 안의 가스 혼합비율에 따라 나노입자의 Ge, Sn 조성비를 조절할 수 있었다. $\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}$ 나노입자의 리튬 이온 전지 음극소재로서의 특성을 조성비에 따라 연구하였다. 리튬 이온 충방전 용량을 측정한 결과, GeS 나노입자가 70 사이클 이후에도 1219 mAh/g 의 가장 우수한 방전용량을 갖는 것을 확인하였다. 또한 Ge 성분이 높을 수록 큰 용량을 보여 주었다. 반면에 C-rate 을 5 C (= 9000 mAh) 증가시키면 주석성분 함량이 클수록 용량 유지가 잘 됨을 확인하였다. Li 이온의 확산속도가 Sn이 Ge 보다 훨씬 빠르기 때문에, Sn 성분이 클수록 전도성이 우수해서 높은 충방전 속도에서 높은 용량을 유지할 수 있는 것 같다. 본 연구에서 제시한 황화물 합금 나노입자의 대량 합성은 고성능 에너지 변환 소재 실용화에 기여할 것으로 예상된다.

Acknowledgments

“이 논문은 2013년도 호서대학교의 재원으로 학술연구비 지원을 받아 수행된 연구임”(20130039)

References

1. D. Wang, Q. Wang, A. Javey, R. Tu, H. Dai, H. Kim, P. C. McIntyre, T. Krishnamohan and K. C. Saraswat, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 2432 (2003).
2. T. Hanrath and B. A. Korgel, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 15466 (2004).
3. X. Meng, R. Al-Salman, J. Zhao, N. Borissenko, Y. Li and F. Endres, *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 2703 (2009).
4. B. Sun, G. Zou, X. Shen and X. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 233504 (2009).
5. L. Cao, J. -S. Park, P. Fan, B. Clemens, M. L. Brongersma, *Nano Lett.* **10**, 1229 (2010).
6. C. K. Chan, X. F. Zhang and Y. Cui, *Nano Lett.* **8**, 307 (2008).
7. M. -H. Park, K. Kim, J. Kim and J. Cho, *Adv. Mater.* **22**, 415 (2010).
8. X. -L. Wang, W. -Q. Han, H. Chen, J. Bai, T. A. Tyson, X. -Q. Yu, X. -J. Wang and X. -Q. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 20692 (2011).
9. G. Jo, I. Choi, H. Ahn and M. J. Park, *Chem. Commun.* **48**, 3987 (2012).
10. D. -J. Xue, S. Xin, Y. Yan, K. -C. Jiang, Y. -X. Yin, Y. -G. Guo and L. -J. Wan, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 2512 (2012).
11. K. H. Seng, M. H. Park, Z. P. Cuo, H. K. Liu and J. Cho, *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 5657 (2012).
12. Y. Xiao, M. Cao, L. Ren and C. Hu, *Nanoscale* **4**, 7469 (2012).
13. L. P. Tan, Z. Lu; H. T. Tan; J. Zhu; X. Rui; Q. Yan and H. H. Hng, *J. Power Sources* **206**, 253 (2012).
14. F. -W. Yuan, H. -J. Yang and H. -Y. Tuan, *ACS Nano* **6**, 9932 (2012).
15. M. -H. Park, Y. Cho, K. Kim, J. Kim, M. Liu and J. Cho, *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 9647 (2011).
16. A. M. Chockla, M. G. Panthani, V. C. Holmberg, C. M. Hessel, D. K. Reid, T. D. Bogart, J. T. Harris, C. B. Mullins and B. A. Korgel, *J. Phys. Chem. C* **116**, 11917 (2012).
17. N. G. Rudawski, B. L. Darby, B. R. Yates, K. S. Jones, R. G. Elliman and A. A. Volinsky, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 083111 (2012).
18. K. H. Seng, M. -H. Park, Z. P. Guo, H. K. Liu and J. Cho, *Nano Lett.* **13**, 1230 (2013).
19. T. Song, H. Cheng, H. Choi, J. -H. Lee, H. Han, D. H.

- Lee, D. S. Yoo, M. -S. Kwon, J. -M. Choi, S. G. Doo, H. Chang, J. Xiao, Y. Huang, W. I. Park, Y. -C. Chung, H. Kim, J. A. Rogers and U. Paik, *ACS Nano* **6**, 303 (2012).
20. J. Wang, N. Du, H. Zhang, J. Yu and D. Yang, *J. Mater. Chem.* **22**, 1511 (2012).
21. J. Gu, S. M. Collins, A. I. Carim, X. Hao, B. M. Bartlett and S. Maldonado, *Nano Lett.* **12**, 4617 (2012).
22. C. H. Kim, H. S. Im, Y. J. Cho, C. S. Jung, D. M. Jang, Y. Myung, H. S. Kim, S. H. Back, Y. R. Lim, C. -W. Lee, J. Park, M. S. Song and W. -I. Cho, *J. Phys. Chem. C* **116**, 26190 (2012).
23. C. Yan, W. Xi, W. Si, J. Deng and O. G. Schmidt, *Adv. Mater.* **25**, 539 (2012).
24. E. Mullane, T. Kennedy, H. Geaney, C. Dickinson and K. M. Ryan, *Chem. Mater.* **25**, 1816 (2013).
25. M. R. St. John, A. J. Furgala and A. F. Sammells, *J. Electrochem. Soc.* **129**, 246 (1982).
26. J. Graetz, C. C. Ahn, R. Yazami and B. Fultz, *J. Electrochem. Soc.* **151**, A698 (2004).
27. Y. Kim, H. Hwang, K. Lawler, S. W. Martin and J. Cho, *Electrochim. Acta* **53**, 5058 (2008).
28. Y.J. Cho, H. S. Im, Y. Myung, C. H. Kin, H. S. Kim, S. H. Back, Y. R. Lim, C. S. Jung, D. M. Jang, J. Park, E. H. Cha, S. H. Choo, M. S. Song and W. I. Cho, *Chem. Comm.* **49**, 4661 (2013) .
29. J. C. Cho, H. S. Im, H. S. Kim, Y. Myung, S. H. Back, Y. R. Lim, C. S. Jung, D. M. Jang, J. Park, E. H. Cha, W. I. Cho, F. Shojaei and H. S. Kang, *ACS Nano* **7**, 9075 (2013).
30. H. S. Im, J. C. Cho, Y. R. Lim, C. S. Jung, D. M. Jang, J. Park, F. Shojaei and H. S. Kang, *ACS Nano* **7**, 11103 (2013).
31. C. S. Fuller and J. C. Severiens, *Phys. Rev.* **96**, 21 (1954).
32. R. A. Huggins, *J. Power Sources* **51-82**, 13 (1999).