



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년05월30일
(11) 등록번호 10-1400524
(24) 등록일자 2014년05월21일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B82B 3/00 (2006.01) C01G 17/00 (2006.01)
B82B 1/00 (2006.01) H01M 4/136 (2010.01)
(21) 출원번호 10-2012-0153295
(22) 출원일자 2012년12월26일
심사청구일자 2012년12월26일
(56) 선행기술조사문헌
Journal of Photochemistry and Photobiology A:
Chemistry, 2006, Vol.182, pp.107-111.*
Electrochimica Acta, 2008, Vol.53, pp.
5058-5064.*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암
동5가)
(72) 발명자
김창현
경북 안동시 서경지길 19-4, (태화동)
박정희
경기 성남시 분당구 판교로 430, 103동 703호 (이
매동, 아름마을아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인무한

전체 청구항 수 : 총 6 항

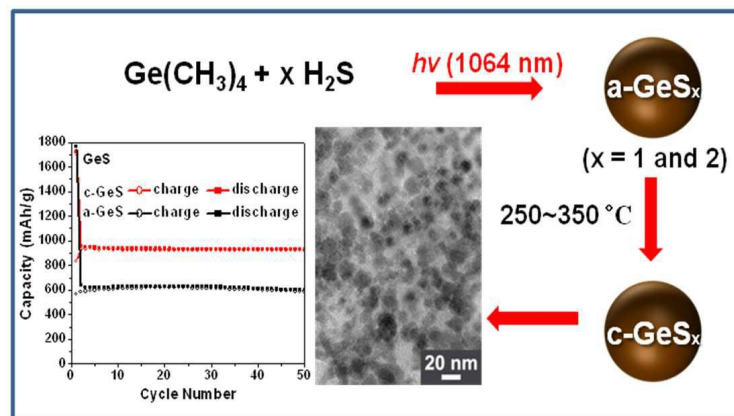
심사관 : 정명주

(54) 발명의 명칭 리튬이차전지의 성능 향상을 위한 황화저마늄 나노입자의 제조방법

(57) 요약

황화저마늄 (GeS 또는 GeS₂) 나노입자의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 저마늄 화합물 및 황 화합물 등의 광분해를 이용하여 나노입자의 조성을 용이하게 조절할 수 있는, 저마늄 화합물 및 황 화합물 혼합가스에 펄스 레이저를 조사하여 광분해 하는 단계를 포함하는 황화저마늄 나노입자의 제조방법, 이에 의한 황화저마늄 나노입자, 이를 포함하는 리튬이차전지용 음극활물질 및 이를 포함하는 리튬이차전지에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

명윤

서울 서초구 강남대로8길 65-10, 3층 (양재동)

임형순

충북 제천시 죽하로 48, 205동 703호 (장락동, 장락주공아파트2단지)

조용재

경기 의정부시 부용로 49, 103동 803호 (금오동, 주공그린빌)

장동명

서울특별시 성북구 석관동 82-20 202호

김한성

경기 김포시 김포대로 1037-27, A동 301호 (북변동, 그루빌리지)

정찬수

경기 광명시 서면로 74, B동 201호 (소하동, 신안아트빌리지)

백승혁

경기 의정부시 동일로 400, 105동 301호 (장암동, 장암우성아파트)

임영록

서울 강북구 삼양로27길 95, 101동 303호 (미아동, 두산위브트레지움1단지아파트)

특허청구의 범위

청구항 1

저마늄 화합물 및 황 화합물 혼합가스에 펄스 레이저를 조사하여 광분해하는 단계로서,

상기 저마늄 화합물은 테트라에틸저마늄($\text{Ge}(\text{CH}_2)_4$), 염화저마늄(GeCl_4), 저마늄 파우더 및 저마늄 셀파이드 파우더로 이루어진 군으로부터 선택된 것이고, 상기 황 화합물은 황화수소(H_2S), 다이메틸 셀파이드($(\text{CH}_3)_2\text{S}$), 다이메틸 다이셀파이드($(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$) 및 황 파우더로 이루어진 군으로부터 선택된 것이고,

상기 펄스 레이저는 근적외선 파장대의 펄스 레이저 또는 가시광선 파장대의 펄스 레이저이고, 상기 펄스 레이저는 ND-YAG 펄스 레이저, ND-glass 펄스 레이저, 루비 레이저, CO_2 레이저 또는 Xe 램프광인, 단계; 및

아르곤 분위기에서 200 내지 400 $^{\circ}\text{C}$ 에서 열처리하여 결정질 황화저마늄 나노입자를 제조하는 단계;

를 포함하는, 황화저마늄 (GeS 또는 GeS_2) 나노입자의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 혼합가스의 조성비를 조절하여 황화저마늄 나노입자 중 저마늄과 황의 성분비를 조절하는 것인, 황화저마늄 나노입자의 제조방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 펄스 레이저의 조사는 2 내지 20 Hz의 펄스 레이저를 1 내지 3 시간 동안 수행하는 것인, 황화저마늄 나노입자의 제조방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

제1항, 제2항 및 제4항 중 어느 한 항의 방법에 따라 제조된 황화저마늄 나노입자.

청구항 11

제10항의 황화저마늄 나노입자를 포함하는 리튬이차전지용 음극활물질.

청구항 12

제11항의 리튬이차전지용 음극활물질을 포함하는 리튬이차전지.

명세서

기술분야

[0001] 황화저마늄 (GeS 또는 GeS_2) 나노입자의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 저마늄 화합물 및 황 화합물 등의 광분해를 이용하여 나노입자의 조성을 용이하게 조절할 수 있는 황화저마늄 나노입자의 제조방법, 이에 의하여 제조되는 황화저마늄 나노입자, 이를 포함하는 리튬이차전지용 음극활물질 및 이를 포함하는 리튬이차전지에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 저마늄의 나노구조체는 전계 효과 트랜지스터, 태양전지, 광검출기, 적외선 발광 다이오드, 생체 광열치료, 리튬이차전지 (리튬 이온 배터리) 등의 분야에 응용 가능성을 갖고 있어서 많은 관심을 가지고 연구되고 있다. 특히 저마늄 (Ge) 나노구조체는 현재 상업적으로 사용되고 있는 탄소계 음극활물질 (이론용량 = 372 mAh/g)을 대체 할 수 있는 물질로 기대되고 있으며 많은 연구가 진행되고 있다. Ge이 음극활물질로 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 전기전도도를 갖고 있는 장점이 있다. 그럼에도 불구하고 Ge과 Si은 충방전시 Li 이온의 삽입/탈리 과정에서 큰 부피팽창이 일어나게 되고 그로 인해 전지용량과 수명의 감소를 야기하는 단점이 있기에 현재로서는 전극재료물질 활용에 한계가 있다.

[0003] 이런 문제점을 극복하기 위해서 탄소층과 그래핀같은 전도성 완충망으로 둘러싸서 부피변화를 최소화하여 기계적 응력을 줄이는 연구에 관심이 몰리고 있다. 탄소층은 Li 이온 삽입/탈리에 따른 부피팽창으로 인한 구조적 붕괴를 막아주는 완충작용을 하고, 그래핀은 나노구조체를 잘 분산시켜주는 역할과 높은 전기전도도를 갖고 있기 때문에 리튬이차전지의 충방전 용량을 향상시킬 수 있게 해주기 때문이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 저마늄 화합물 및 황 화합물 등의 가스상 레이저 광분해 반응을 이용하여 나노입자의 성분 조성의 조절이 용이하고, 대량 생산이 가능한 황화저마늄 나노입자의 제조방법이 제공된다.

[0005] 저마늄 화합물 및 황 화합물 등의 가스상 레이저 광분해 반응을 이용하여 나노입자의 성분 조성의 조절이 용이하고, 대량 생산 가능한 황화저마늄 나노입자가 제공된다.

[0006] 상기 황화저마늄 나노입자를 이용한 리튬이차전지용 음극활물질 및 저비용, 고수득률의 리튬이차전지가 제공된다.

과제의 해결 수단

- [0007] 본 발명의 일 실시예에 따른 황화저마늄 (GeS 또는 GeS_2) 나노입자의 제조방법은 저마늄 화합물 및 황 화합물 혼합가스에 펄스 레이저를 조사하여 광분해 하는 단계를 포함한다.
- [0008] 상기 황화저마늄 나노입자의 제조방법은 상기 혼합가스의 조성비를 조절하여 황화저마늄 나노입자 중 저마늄과 황의 성분비를 조절할 수 있는 것이다.
- [0009] 상기 저마늄 화합물은 테트라메틸저마늄($\text{Ge}(\text{CH}_3)_4$), 테트라에틸저마늄($\text{Ge}(\text{CH}_2)_4$), 염화저마늄(GeCl_4), 저마늄 파우더 및 저마늄 셀라이드 파우더로 이루어진 군으로부터 선택된 것일 수 있고, 상기 황 화합물은 황화수소(H_2S), 다이메틸 셀라이드($(\text{CH}_3)_2\text{S}$), 다이메틸 다이셀라이드($(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$) 및 황 파우더로 이루어진 군으로부터 선택된 것일 수 있다.
- [0010] 상기 펄스 레이저의 조사는 2 내지 20 Hz의 펄스 레이저를 1 내지 3 시간 동안 수행하는 것일 수 있다.
- [0011] 상기 펄스 레이저는 근적외선, 가시광선 및 자외선 파장대의 펄스 레이저로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나일 수 있다.
- [0012] 상기 펄스 레이저는 ND-YAG 펄스 레이저, ND-glass 펄스 레이저, 루비 레이저, CO_2 레이저 또는 Xe 램프광일 수 있다.
- [0013] 상기 황화저마늄 나노입자의 제조방법은 상기 황화저마늄 나노입자를 열처리하여 결정질 황화저마늄 나노입자를 제조하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0014] 상기 열처리는 아르곤 분위기 하에서 수행하는 것일 수 있다.
- [0015] 상기 열처리는 200 내지 400℃에서 수행하는 것일 수 있다.
- [0016] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 황화저마늄 나노입자는 상기의 방법에 따라 제조된 황화저마늄 나노입자이다.
- [0017] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 리튬이차전지용 음극활물질은 상기의 황화저마늄 나노입자를 포함한다.
- [0018] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 리튬이차전지는 상기의 리튬이차전지용 음극활물질을 포함한다.

발명의 효과

- [0019] 저마늄 화합물 및 황 화합물 혼합가스에 펄스 레이저를 조사하여 광분해함으로써 단시간, 저비용 및 고순도 고수율로 황화저마늄 나노입자를 제조하는 방법이 제공되고, 특히 저마늄 화합물 및 황 화합물 혼합가스의 부분압 비율을 조절함으로써 Ge와 S의 화학양론적 비율을 달리하여 다양한 황화저마늄 나노입자를 제조하는 방법이 제공된다.
- [0020] 또한, 상기 황화저마늄 나노입자가 제공됨으로써, 이를 포함하는 음극활물질의 전도성 향상 및 상기 음극활물질을 포함하는 리튬이차 전지의 충방전시 충전 용량 상승을 기대할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0021] 도 1은 본 발명의 실시예에 따라 테트라메틸저마늄($\text{Ge}(\text{CH}_3)_4$) 및 황화수소(H_2S) 혼합가스에 펄스 레이저를 조사하여 광분해하여 a- GeS_x ($x=1$ 또는 2)를 제조하고, 이를 250 내지 350 °C의 열처리를 통해 c- GeS_x 를 제조하는 것을 나타낸 모식도이다.
- 도 2은 본 발명의 실시예에 따라 가스상 레이저 광분해 반응으로 합성된 비정질 황화저마늄 나노입자의 XRD 패턴이다.
- 도 3은 본 발명의 실시예에 따라 합성된 사방정계 결정구조를 갖는 $\text{GeS}(\text{II})$ 나노입자의 XRD 패턴이다.

도 4은 본 발명의 실시예에 따라 합성된 단사정계 결정구조를 갖는 $\text{GeS}_2(\text{IV})$ 나노입자의 XRD 패턴이다.

도 5는 본 발명의 실시예에 따라 합성된 비정질 황화저마늄 나노입자의 투과전자현미경 이미지이다.

도 6는 본 발명의 실시예에 따라 합성된 비정질 황화저마늄 나노입자의 EDX 스펙트럼이다.

도 7은 본 발명의 실시예에 따라 합성된 결정질의 사방정계 $\text{GeS}(\text{II})$ 나노입자의 고해상도 투과전자현미경 이미지이다.

도 8은 본 발명의 실시예에 따라 합성된 결정질의 단사정계 $\text{GeS}_2(\text{IV})$ 나노입자의 고해상도 투과전자현미경 이미지이다.

도 9은 본 발명의 실시예에 따라 합성된 네 종류의 황화저마늄 나노입자의 XPS 스펙트럼이다.

도 10는 본 발명의 실시예에 따라 합성된 비정질 GeS 나노입자로 제작된 반쪽전지의 충방전시 전압 곡선을 나타내는 그래프이다.

도 11은 본 발명의 실시예에 따라 합성된 결정질의 사방정계 $\text{GeS}(\text{II})$ 나노입자로 제작된 반쪽전지의 충방전시 전압 곡선을 나타내는 그래프이다.

도 12은 본 발명의 실시예에 따라 합성된 비정질의 GeS 나노입자의 음극활물질로서 충방전사이클에 따른 용량유지율을 나타내는 그래프이다.

도 13는 본 발명의 실시예에 따라 합성된 결정질의 사방정계 $\text{GeS}(\text{II})$ 나노입자의 음극활물질로서 충방전사이클에 따른 용량유지율을 나타내는 그래프이다.

도 14은 본 발명의 실시예에 따라 합성된 비정질의 GeS_2 나노입자를 이용하여 제조된 반쪽전지의 충방전시의 전압 곡선을 나타내는 그래프이다.

도 15은 본 발명의 실시예에 따라 합성된 결정질의 사방정계 $\text{GeS}_2(\text{IV})$ 나노입자로 제작된 반쪽전지의 충방전시 전압 곡선을 나타내는 그래프이다.

도 16는 본 발명의 실시예에 따라 합성된 비정질의 GeS_2 나노입자의 음극활물질로서 충방전사이클에 따른 용량유지율을 나타내는 그래프이다.

도 17은 본 발명의 실시예에 따라 합성된 결정질의 단사정계 $\text{GeS}_2(\text{IV})$ 음극활물질로서 충방전사이클에 따른 용량유지율을 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] Ge 는 충방전시 Li 이온의 삽입/이탈 과정에서 큰 부피팽창이 일어나게 되고 그로 인해 전지용량과 수명의 감소를 야기하는 단점이 있기에 현재로서는 전극재료물질 활용에 한계가 있는데, 이를 극복하기 위한 대안으로 황화물 복합체 소재의 활용이 연구되고 있는데, 특히 대량 합성이 어려우며, 균일하게 성분 조절하기 위해서는 복잡한 실험과정이 수반되는 문제점을 해결하는 것이 관건이다. 즉, 저비용 대량 생산이 가능하고, 특히 구성 성분의 조성비를 용이하게 조절할 수 있는 합성 방법에 대한 산업계의 요구가 있는데, 본 발명은 이러한 요구에 따른 것이라 할 것이다.
- [0023] 본 발명의 일 실시예에 따른 황화저마늄 (GeS 또는 GeS_2) 나노입자의 제조방법은 저마늄 화합물 및 황 화합물 혼합가스에 펄스 레이저를 조사하여 광분해 하는 단계를 포함한다. 상기 레이저 조사를 통하여 상기 저마늄 화합물 및 황 화합물이 증기화 상태가 되고 이로 인하여 광분해 반응이 유발되어 황화저마늄 나노입자가 형성된다. 따라서, 이를 위해서 저마늄 화합물 및 황 화합물은 실온에서 증기압이 높은 물질을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0024] 도 1은, 본 발명의 실시예에 따라 테트라메틸저마늄($\text{Ge}(\text{CH}_3)_4$) 및 황화수소(H_2S) 혼합가스에 펄스 레이저를 조사하여 광분해하여 a-GeS_x [이 식에서, a=비정질(amorphous)의 약자, x=1 또는 2]를 제조하고, 이를 250 내지 350 $^{\circ}\text{C}$ 의 열처리를 통해 c-GeS_x [이 식에서, c=결정질(crystalline)의 약자, x=1 또는 2]를 제조되는 것을 알 수 있게 나타낸 모식도이다.
- [0025] 상기 황화저마늄 나노입자의 제조방법은 상기 혼합가스의 조성비를 조절하여 황화저마늄 나노입자 중 저마늄과

황의 성분비를 조절할 수 있는 것이다. 예를 들어, 저마늄 화합물 및 황 화합물의 비율이 1 : 1인 경우에는 사방정계(orthorhombic) 나노입자가 형성되고, 저마늄 화합물 및 황 화합물의 비율이 1 : 2인 경우에는 단사정계(monoclinic) 나노입자가 형성된다.

- [0026] 도 2는, 본 발명의 실시예에 따라 합성된 황화저마늄 나노입자의 XRD 패턴이다. 테트라메틸저마늄 ($\text{Ge}(\text{CH}_3)_4$)대 황화수소(H_2S) 혼합기체의 비율을 y 로 하고 $y=[\text{H}_2\text{S}]/[\text{Ge}(\text{CH}_3)_4]$ 로 정의하면 y 가 1, 2 일 때 XRD 피크가 점차 넓게 분포된 비정질의 a-GeS ($y=1$), a-GeS₂ ($y=2$)로 각각 합성된 것을 확인할 수 있다.
- [0027] 도 3은, 본 발명의 실시예에 따라 합성된 GeS(II) 나노입자의 XRD 패턴이다. 비정질의 a-GeS 나노입자를 200℃로 열처리한 후의 XRD 패턴을 분석한 결과 사방정계 GeS(II) (JCPDS No. 85-1114; $a = 4.290\text{\AA}$, $b = 10.42\text{\AA}$, $c = 3.640\text{\AA}$ 나노입자로 합성되었으며 결정성을 가짐을 알 수 있다.
- [0028] 도 4 는, 본 발명의 실시예에 따라 합성된 GeS₂(IV) 나노입자의 XRD 패턴이다. 비정질의 a-GeS₂ 나노입자를 200℃로 열처리한 후의 XRD 패턴을 분석한 결과 단사정계 GeS₂(IV) (JCPDS No. 30-0597; $a = 6.875\text{\AA}$, $b = 22.55\text{\AA}$, $c = 6.809\text{\AA}$, $\beta = -120.45^\circ$) 나노입자로 합성되었으며 결정성을 가짐을 알 수 있다.
- [0029] 도 5는, 본 발명의 실시예에 따라 합성된 비정질의 GeS_x 나노입자의 투과전자현미경 이미지이다. 구형의 나노입자들이 평균적으로 약 10nm의 직경을 갖고 균일하게 분산된 모습을 확인할 수 있다.
- [0030] 도 6은, 본 발명의 실시예에 따라 합성된 비정질의 GeS_x 나노입자의 EDX 스펙트럼이다. Ge와 S의 K셸의 피크를 통해서 무게 및 원자 조성비를 분석을 통해 Ge와 S의 성분비가 각각 1 : 1과 1 : 2로 조절됨을 확인할 수 있다.
- [0031] 상기 저마늄 화합물은 테트라메틸저마늄($\text{Ge}(\text{CH}_3)_4$), 테트라에틸저마늄($\text{Ge}(\text{CH}_2)_4$), 염화저마늄(GeCl_4), 저마늄 파우더 및 저마늄 셀파이드 파우더로 이루어진 군으로부터 선택된 것일 수 있고, 상기 황 화합물은 황화수소(H_2S), 다이메틸 셀파이드($(\text{CH}_3)_2\text{S}$), 다이메틸 다이셀파이드($(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$) 및 황 파우더로 이루어진 군으로부터 선택된 것일 수 있다. 바람직하게, 상기 저마늄 화합물은 테트라메틸저마늄($\text{Ge}(\text{CH}_3)_4$) 일 수 있고, 상기 황 화합물은 황화수소(H_2S) 일 수 있다.
- [0032] 상기 펄스 레이저의 조사는 2 내지 20 Hz의 펄스 레이저를 1 내지 3 시간 동안 수행하는 것일 수 있다. 상기 펄스 레이저 조사의 주파수가 2 Hz 보다 낮거나 조사 시간이 1 시간 미만인 경우에는 충분한 광분해 반응이 일어나지 않을 수 있고, 레이저 조사의 주파수가 20 Hz 보다 높거나 조사 시간이 3 시간을 초과하는 경우에는 광분해 반응 중 폭발의 위험이 있을 수 있다.
- [0033] 상기 펄스 레이저는 근적외선, 가시광선 및 자외선 파장대의 펄스 레이저로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나일 수 있다.
- [0034] 상기 펄스 레이저는 ND-YAG 펄스 레이저, ND-glass 펄스 레이저 또는 루비 레이저일 수 있다. 또는 밴드 갭 이상의 에너지가 주어지는 기존 레이저 합성 실험에서 주로 사용되는 CO₂ 레이저 또는 Xe 램프광 등 일 수도 있다.
- [0035] 상기 황화저마늄 나노입자의 제조방법은 상기 황화저마늄 나노입자를 열처리하여 결정질 황화저마늄 나노입자를 제조하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 열처리를 통해 비정질 황화저마늄 나노입자에서 결정질로의 전환은 태양전지 또는 이차전지의 개발을 위해 박막으로 제조할 경우에, 비정질보다는 결정질이 전기 전도성 및 열전도성 등의 전기적 성질이 나아지는 경향이 있고, 리튬이차전지 충방전시 활물질의 충전 용량을 상승시키는 역할을 기대할 수 있다. 결정질 황화저마늄 나노입자(c-GeS)가 비정질 황화저마늄 나노입자(a-GeS)보다 더 높은 충전 용량을 나타냄을 도 1에서 확인할 수 있다. 즉, 결정질 황화저마늄 나노입자로 만든 전지의 용량이 더 커짐을 알 수 있다.
- [0036] 상기 열처리는 아르곤 분위기 하에서 수행하는 것일 수 있다.
- [0037] 상기 열처리는 200 내지 400 ℃에서 수행하는 것일 수 있다. 상기 열처리 온도가 200 ℃ 미만인 경우 충분한 결정질로의 전환이 일어나지 않을 수 있고, 상기 열처리 온도가 400 ℃ 초과한 경우 결정 구조가 파괴되는 문제가 있을 수 있다.
- [0038] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 황화저마늄 나노입자는 상기의 방법에 따라 제조된 황화저마늄 나노입자이다.

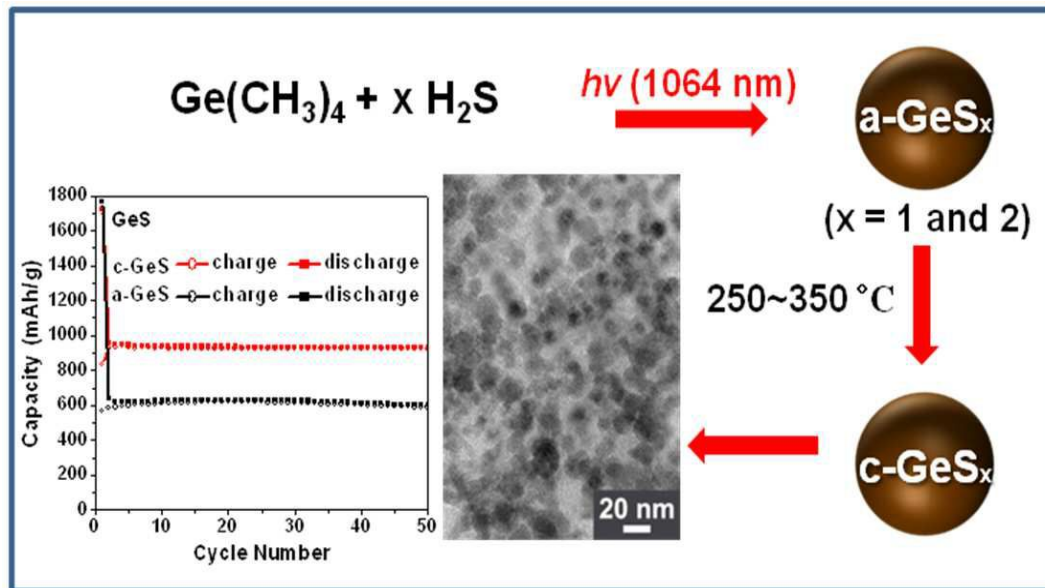
상기 황화저마늄 나노입자는 비정질 또는 결정질의 GeS 또는 GeS_2 이다.

- [0039] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 리튬이차전지용 음극활물질은 상기의 방법에 따라 제조된 황화저마늄 나노입자를 포함한다. 리튬이차전지의 음극활물질이 상기의 황화저마늄 나노입자를 포함하는 경우, 충방전시 Li 이온의 삽입/이탈 과정에서의 부피팽창에 따른 전지용량과 수명의 감소 문제를 해결할 수 있고, 자체의 전도성 향상 효과를 얻을 수 있다.
- [0040] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 리튬이차전지는 상기의 방법에 따라 제조된 리튬이차전지용 음극활물질을 포함한다. 상기와 같이 리튬이차전지의 전극을 나노 크기의 재료로 만들 경우 리튬 이온의 상대적인 이동거리를 줄일 수 있으므로 높은 출력을 얻을 수 있고, 나노입자가 가지고 있는 높은 표면적이 더 많은 전해질과 접촉하게 해주어 리튬 이온이 이동할 수 있는 면적을 넓혀주는 효과를 나타낼 것이다. 또한, 상기 황화저마늄 나노입자를 포함하는 리튬이차전지는 전기 전도성 및 리튬이차전지 충방전시 활물질의 충전 용량을 상승시키는 효과를 나타낼 것이다.
- [0041] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예 및 첨부도면을 참조하여 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않아야 할 것이다.
- [0042] **실시예 : 리튬이차전지의 성능 향상을 위한 황화저마늄 나노입자의 합성**
- [0043] 가스상의 테트라메틸저마늄($\text{Ge}(\text{CH}_3)_4$)과 황화수소(H_2S) 혼합가스에 ND-YAG 펄스 레이저를 10 Hz로 조사한다. 이때 조사되는 시간은 1 시간으로 한다. 이러한 과정을 통해, 테트라메틸저마늄에 대한 황화수소의 혼합비를 달리하여 비정질 상태의 황화저마늄(GeS , GeS_2) 나노입자가 수득된다. 비정질 상태의 나노입자를 아르곤 분위기 하에서 200 내지 400℃ 범위에서 열처리하여 결정질 GeS 또는 GeS_2 나노입자가 수득되고, 각각 사방정계와 단사정계 구조로 나타나게 되며, 결정구조가 다른 나노입자는 밴드갭 에너지뿐만 아니라 화학적, 물리적 특성이 다르다.
- [0044] 도 7은, 본 발명의 실시예에 따라 합성된 결정질의 사방정계 $\text{GeS}(\text{II})$ 나노입자의 고해상도 투과전자현미경 이미지이다. 도3의 XRD패턴에서 확인된 결정면의 거리가 3.3 Å인(120) 면을 확인할 수 있다. 이는 사방정계 $\text{GeS}(\text{II})$ (JCPDS No. 85-1114; $a = 4.290 \text{ Å}$, $b = 10.42 \text{ Å}$, $c = 3.640 \text{ Å}$)임을 나타낸다.
- [0045] 도8은, 본 발명의 실시예에 따라 합성된 결정질의 단사정계 구조를 갖는 $\text{GeS}_2(\text{IV})$ 나노입자의 고해상도 투과전자현미경 이미지이다. 도 4의 XRD 패턴에서 확인된 결정면의 거리가 3.6 Å인 (150) 면을 확인할 수 있다. 이는 단사정계 $\text{GeS}_2(\text{IV})$ (JCPDS No. 30-0597; $a = 6.875 \text{ Å}$, $b = 22.55 \text{ Å}$, $c = 6.809 \text{ Å}$, $\beta = -120.45^\circ$)임을 나타낸다.
- [0046] 도 9는, 본 발명의 실시예에 따라 합성된 네 종류의 황화저마늄 나노입자 즉 비정질 GeS , GeS_2 , 결정질 $\text{GeS}(\text{II})$, $\text{GeS}_2(\text{IV})$ 나노입자의 XPS 스펙트럼이다. Ge 2p피크와 S 2p 피크를 이용한 성분분석 결과 도6의 EDX 스펙트럼과 마찬가지로 Ge와 S의 결합비율에 따라서 Ge피크에 대한 S의 비율이 증가함을 알 수 있다.
- [0047] 상기와 같이 제조된 황화저마늄 나노입자를 이용하여 리튬이차전지의 특성 측정을 위하여 음극 전극을 제작하였다. 전지의 전해액으로는 1.0M LiPF_6 가 용해된 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate: EC), 디에틸렌 카보네이트(diethylene carbonate:DEC) 및 에틸 메틸 카보네이트(ethyl methyl carbonate)의 혼합용액(1/1/1 부피비)을 사용하였고, 0.1 C(160mA/g)의 전류로 Li 전극에 대하여 0.01 V에 도달할 때까지 정전류 충전을 실시하였다. 충전이 완료된 셀은 약 10 분간의 휴지시간을 거친 후, 0.1C (160mA/g)의 전류로 전압이 1.5 V에 이를 때까지 정전류 방전을 반복 수행하여 충전용량을 얻었고, 이에 대한 결과를 도 10 내지 17 에 나타내었다.
- [0048] 도 10은 본 발명의 실시예에 따라 합성된 비정질 GeS 나노입자로 제작된 반쪽전지의 충방전시 전압 곡선을 나타내는 그래프로서, 비정질의 GeS 나노입자를 음극활물질로 이용한 반쪽전지를 0.1 및 1.5 V 사이에서 0.1C (160 mA/g)로 50회 충방전을 실시한 후 그 충방전 특성(1, 2, 5, 10, 30, 50회)을 나타내었다. 초기 충방전용량은 1765 mAh/g 및 567 mAh/g으로 쿨롱효율은 32 %였지만, 2번째 사이클부터는 99% 이상의 우수한 쿨롱효율을 나타내었다.

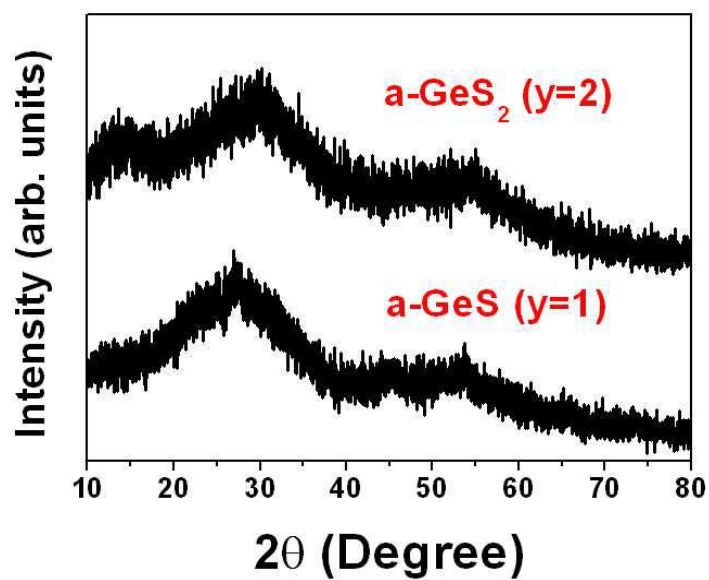
- [0049] 도 11은 본 발명의 실시예에 따라 합성된 결정질의 사방정계 GeS(II) 나노입자로 제작된 반쪽전지의 충방전시 전압 곡선을 나타내는 그래프로서, 결정질의 사방정계 GeS(II) 나노입자를 음극활물질로 이용한 반쪽전지를 0.1 및 1.5 V 사이에서 0.1C (160 mA/g)로 50회 충방전을 실시한 후 그 충방전 특성(1, 2, 5, 10, 30, 50회)을 나타내었다. 초기 충방전용량은 1720mAh/g 및 832 mAh/g으로 쿨롱효율은 48 %였지만, 2번째 사이클부터는 99% 이상의 쿨롱효율을 나타내었다. 첫 번째 충전시 비정질의 GeS를 이용한 전지의 곡선보다 결정질의 사방정계 GeS(II)를 이용한 전지의 곡선이 완만한 곡선을 나타내어지는 것을 확인할 수 있고, 이것은 보다 안정적인 고체-전해액 인터페이스(Solid-electrolyte interphase, SEI)를 형성한다는 것을 알 수 있다.
- [0050] 도 12는 본 발명의 실시예에 따라 합성된 비정질의 GeS 나노입자의 음극활물질로서 충방전사이클에 따른 용량유지율을 나타내는 그래프로서, 비정질의 GeS 나노입자를 음극활물질로 이용한 반쪽 전지를 제작하여 싸이클 특성을 측정하였을 때 50 싸이클 후 충전용량은 600 mAh/g이다.
- [0051] 도 13는 본 발명의 실시예에 따라 합성된 결정질의 사방정계 GeS(II) 나노입자의 음극활물질로서 충방전사이클에 따른 용량유지율을 나타내는 그래프로서, 결정질의 사방정계 GeS(II) 나노입자를 음극활물질로 이용한 반쪽 전지를 제작하여 싸이클 특성을 측정하였을 때 50 싸이클 후 충전용량은 932 mAh/g이었다. 같은 성분 조성을 갖는 비정질의 GeS와 결정질의 사방정계 GeS(II) 나노입자의 충방전 용량을 비교하면 55.3 %가 증가하는 것을 알 수 있었다.
- [0052] 도 14은 본 발명의 실시예에 따라 합성된 비정질의 GeS₂ 나노입자를 이용하여 제조된 반쪽전지의 충방전시의 전압 곡선을 나타내는 그래프로서, 비정질의 GeS₂ 나노입자를 음극활물질로 이용한 반쪽전지를 0.1 및 1.5 V 사이에서 0.1 C (160 mA/g)로 50회 충방전을 실시한 후 그 충방전 특성(1, 2, 5, 10, 30, 50회)을 나타내었다. 초기 충방전용량은 1411 mAh/g 및 388 mAh/g으로 쿨롱효율은 27 %였지만, 2번째 사이클부터는 99 % 이상의 우수한 쿨롱효율을 나타내었다.
- [0053] 도 15는 본 발명의 실시예에 따라 합성된 결정질의 사방정계 GeS₂(IV) 나노입자로 제작된 반쪽전지의 충방전시 전압 곡선을 나타내는 그래프로서, 결정질의 단사정계 GeS₂(IV) 나노입자를 음극활물질로 이용한 반쪽전지를 0.1 및 1.5 V 사이에서 0.1C (160 mA/g)로 50회 충방전을 실시한 후 그 충방전 특성(1, 2, 5, 10, 30, 50회)을 나타내었다. 초기 충방전용량은 1708mAh/g 및 660 mAh/g으로 쿨롱효율은 38 %였지만, 2번째 사이클부터는 99% 이상의 우수한 쿨롱효율을 나타내었다.
- [0054] 첫 번째 충전시 비정질의 GeS₂를 이용한 전지의 곡선보다 결정질의 단사정계 GeS₂(IV) 를 이용한 전지의 곡선이 완만한 곡선구간과 평탄 구간을 나타내어지는 것을 확인할 수 있고, 이것은 보다 안정적인 고체-전해액 인터페이스(Solid-electrolyte interphase, SEI)를 형성한다는 것을 알 수 있다.
- [0055] 도 16은 본 발명의 실시예에 따라 합성된 비정질의 GeS₂ 나노입자의 음극활물질로서 충방전사이클에 따른 용량유지율을 나타내는 그래프로서, 비정질의 GeS₂ 나노입자를 음극활물질로 이용한 반쪽 전지를 제작하여 싸이클 특성을 측정하였을 때 50 싸이클 후 충전용량은 453 mAh/g이다.
- [0056] 도 17은 본 발명의 실시예에 따라 합성된 결정질의 단사정계 GeS₂(IV) 음극활물질로서 충방전사이클에 따른 용량유지율을 나타내는 그래프로서, 결정질의 단사정계 GeS₂(IV) 나노입자를 이용한 반쪽 전지를 제작하여 싸이클 특성을 측정하였을 때 50 싸이클 후 충전용량은 723 mAh/g이었다. 같은 성분 조성을 갖는 비정질의 GeS₂ 와 결정질의 단사정계 GeS₂(IV)의 충방전 용량을 비교하면 55.3 %가 증가하는 것을 알 수 있다.
- [0057] 상기에 기재된 바와 같이 리튬이차전지의 음극 전극의 특성 비교를 위해 정전류 충/방전 실험을 수행한 결과 50 싸이클 후 충전용량은 GeS, GeS₂ 비정질 나노입자는 각각 600 mAh/g, 453 mAh/g 이고 결정질 GeS(II)와 GeS₂(IV) 나노입자는 각각 932 mAh/g, 723 mAh/g으로 측정되었고, 쿨롱효율은 모두 99% 이상의 우수한 효율을 나타내었다.
- [0058] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당 업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시 형태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

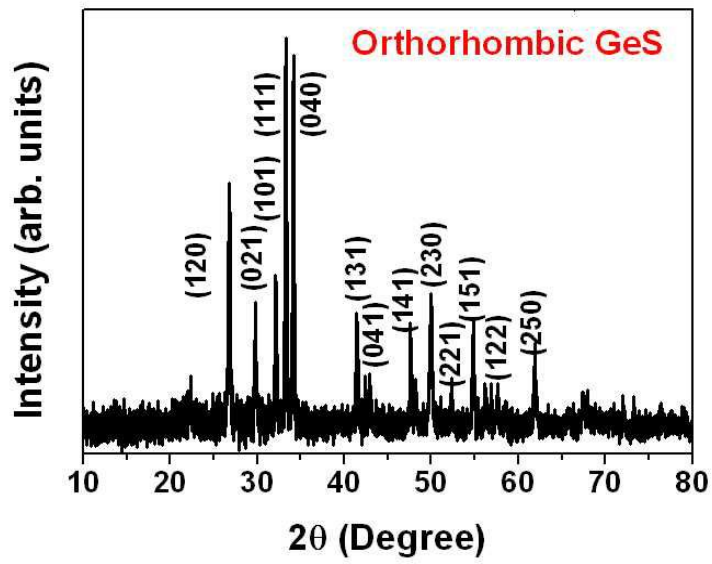
도면1



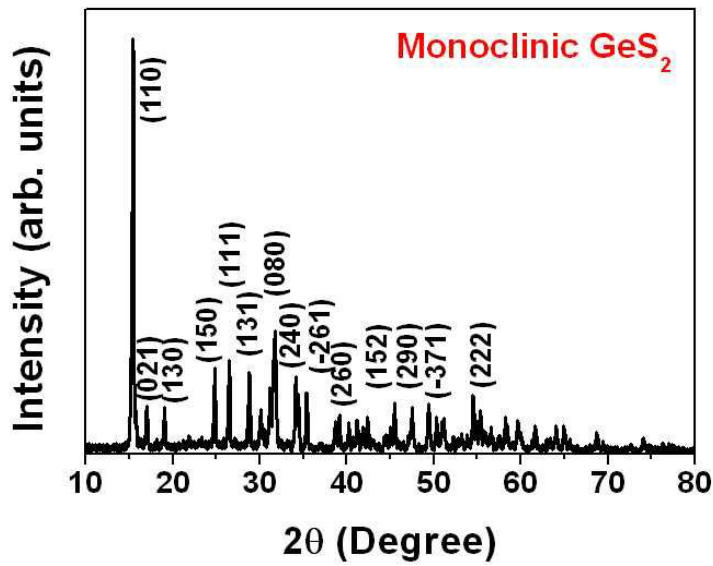
도면2



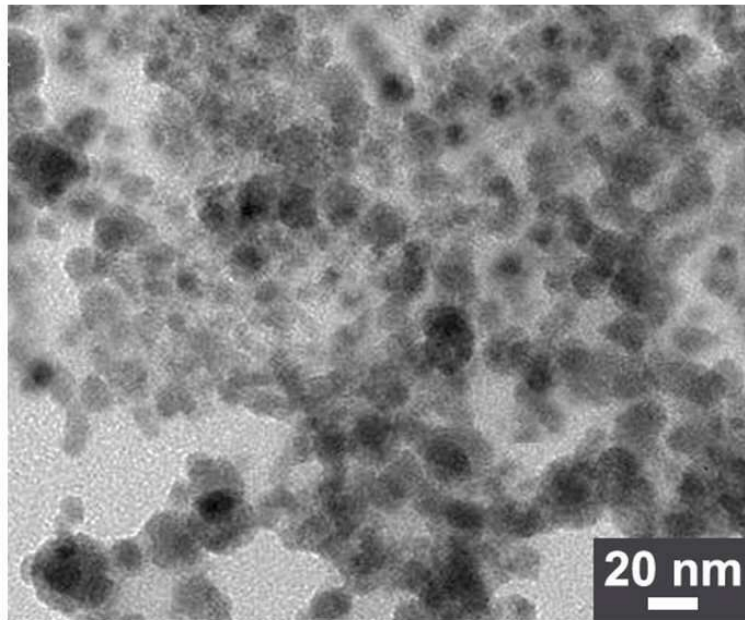
도면3



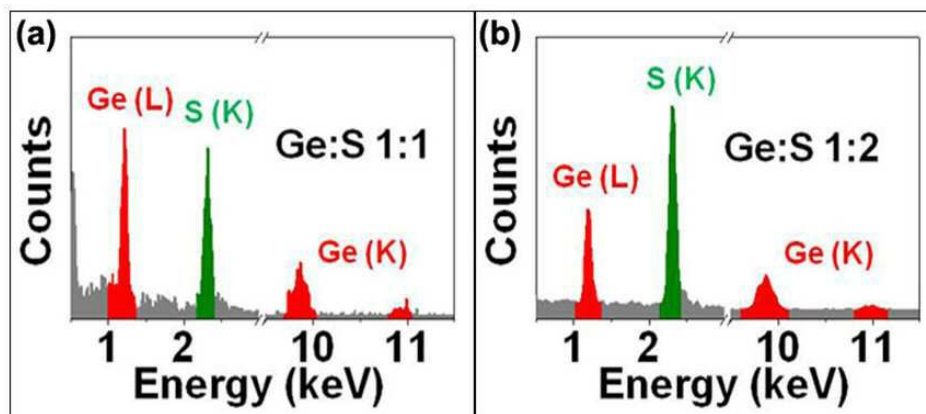
도면4



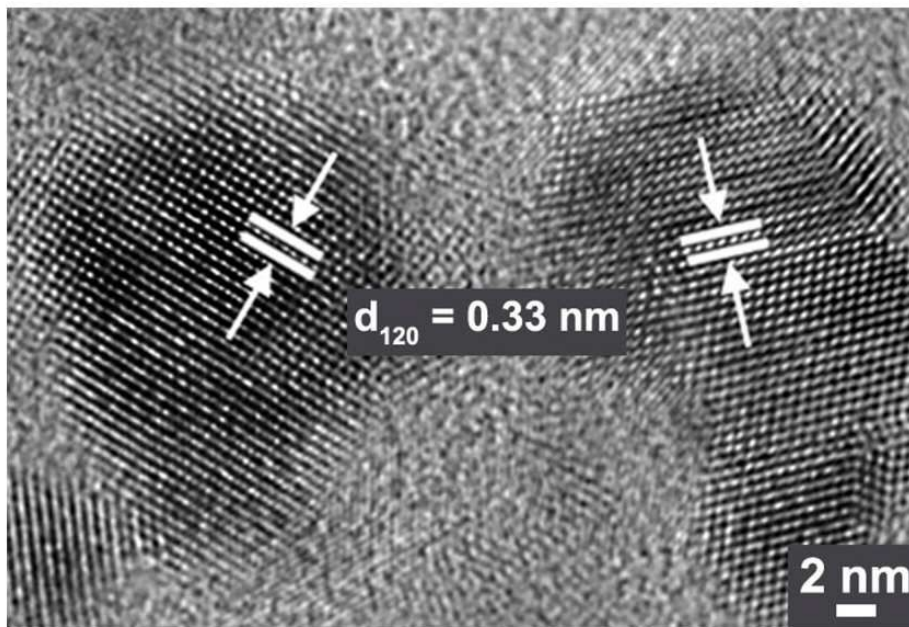
도면5



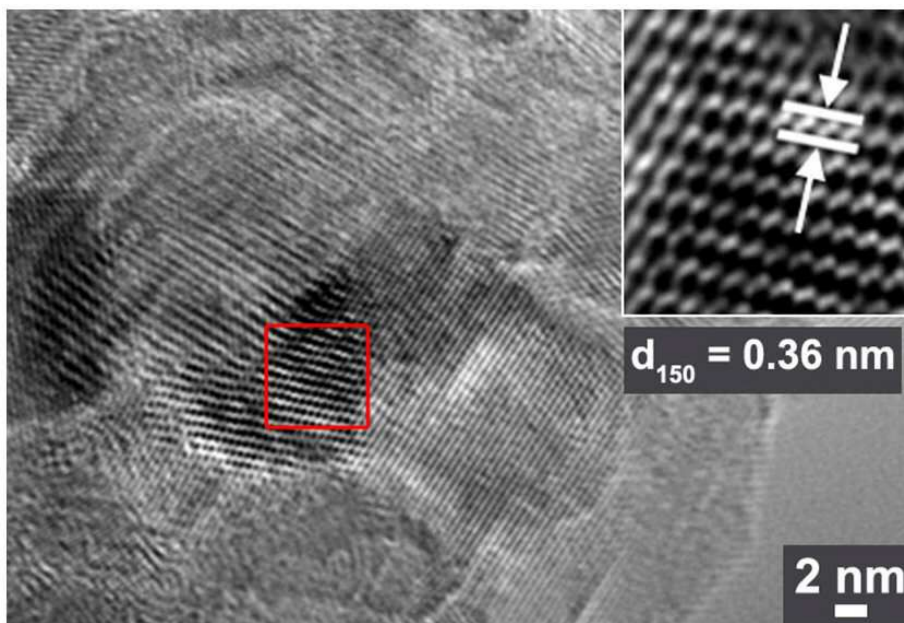
도면6



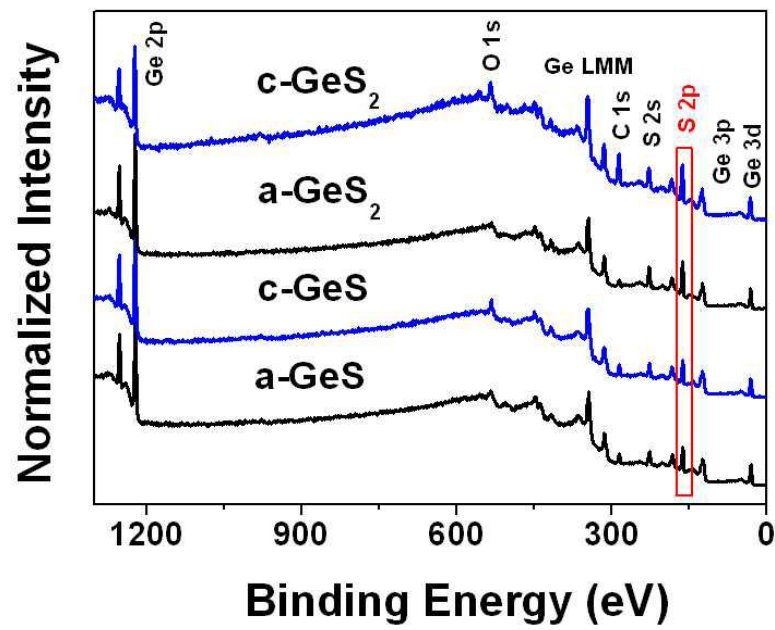
도면7



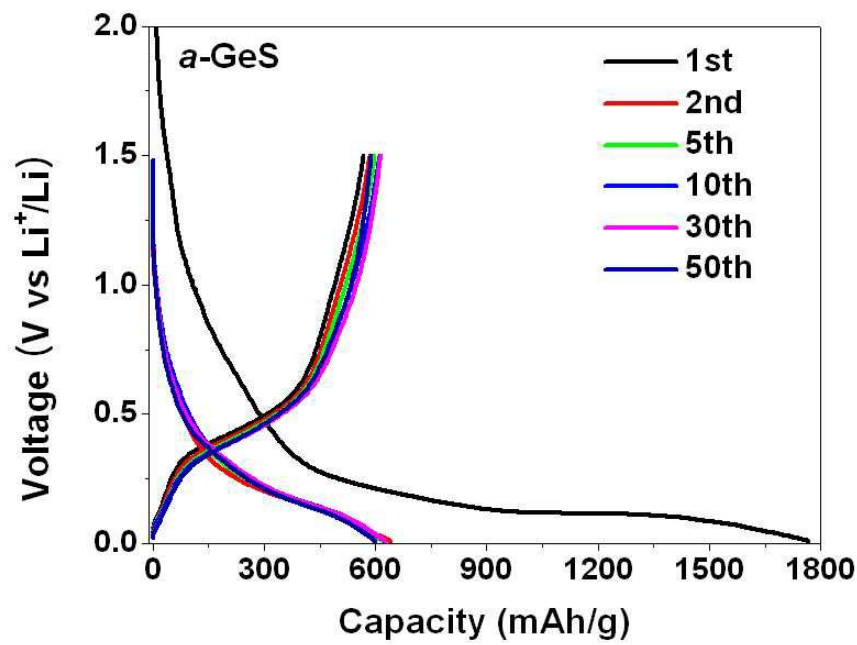
도면8



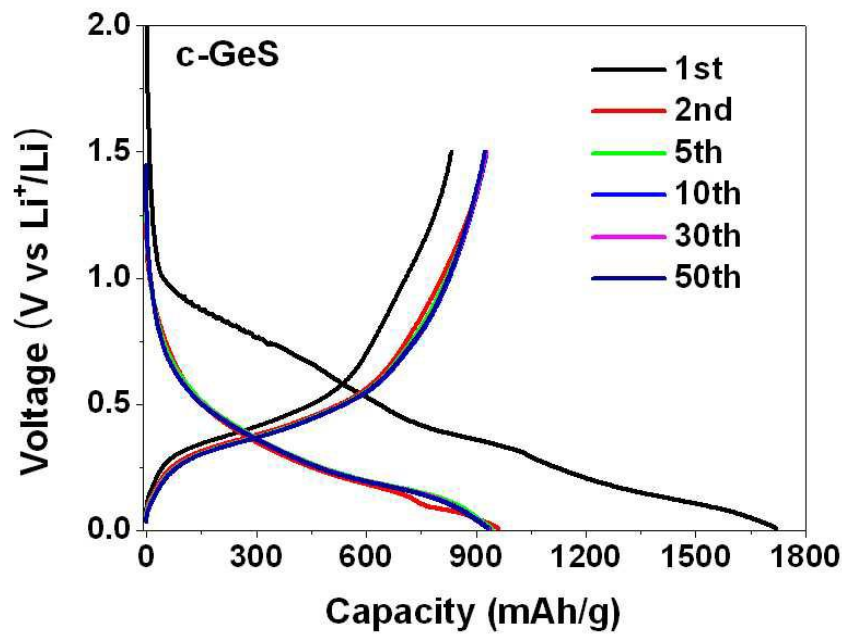
도면9



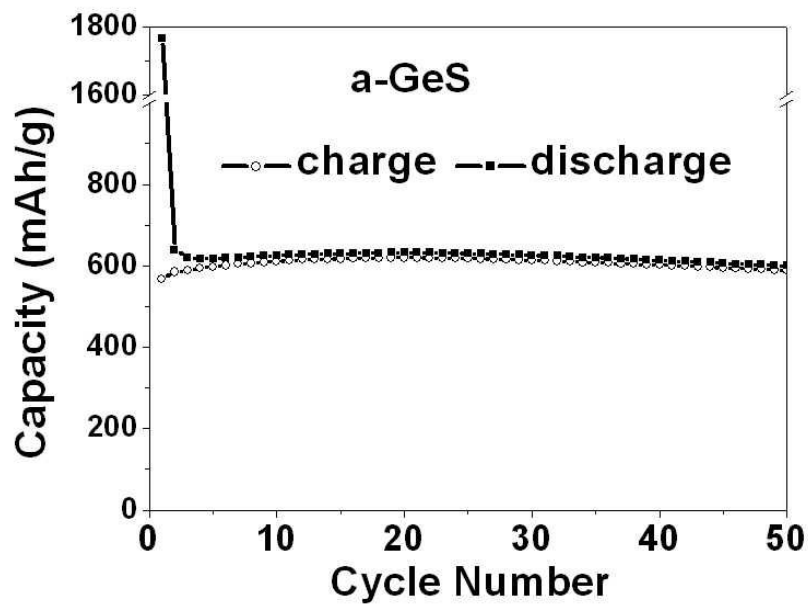
도면10



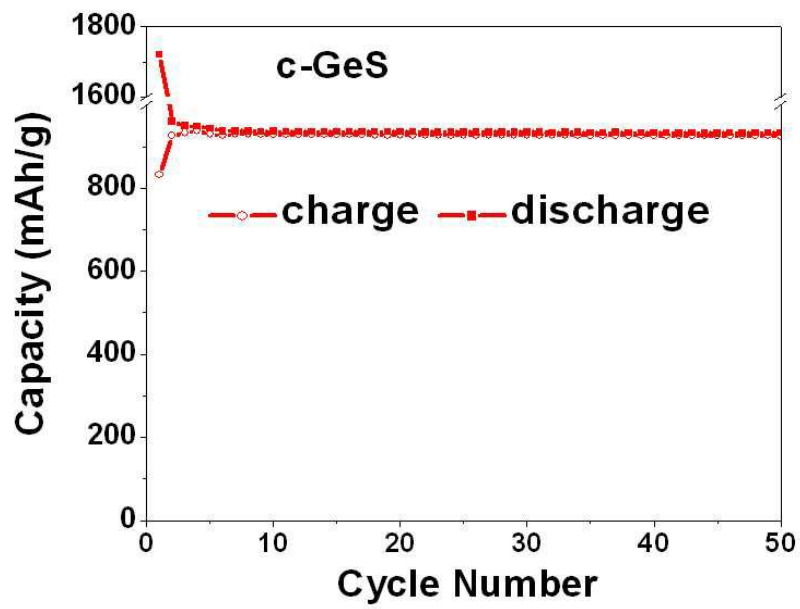
도면11



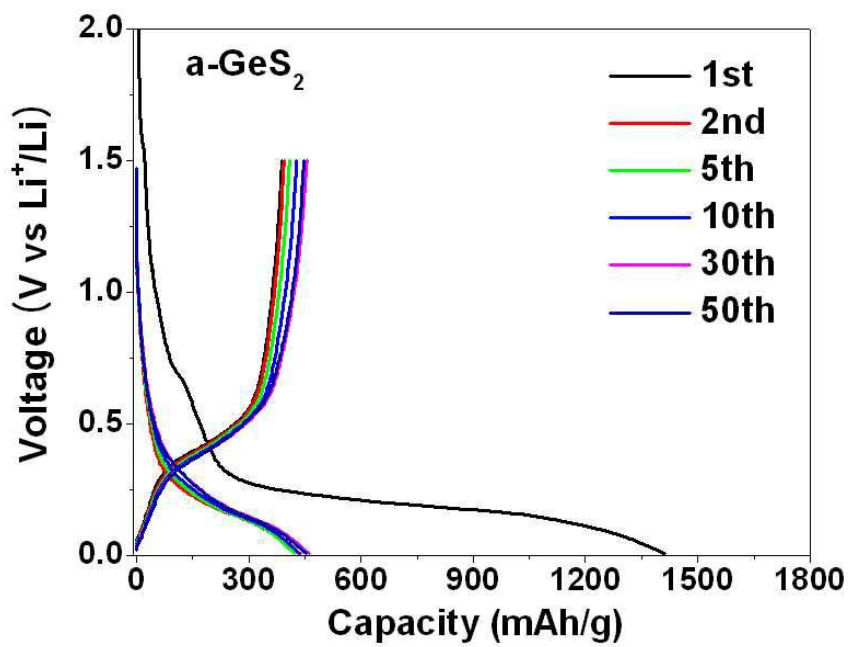
도면12



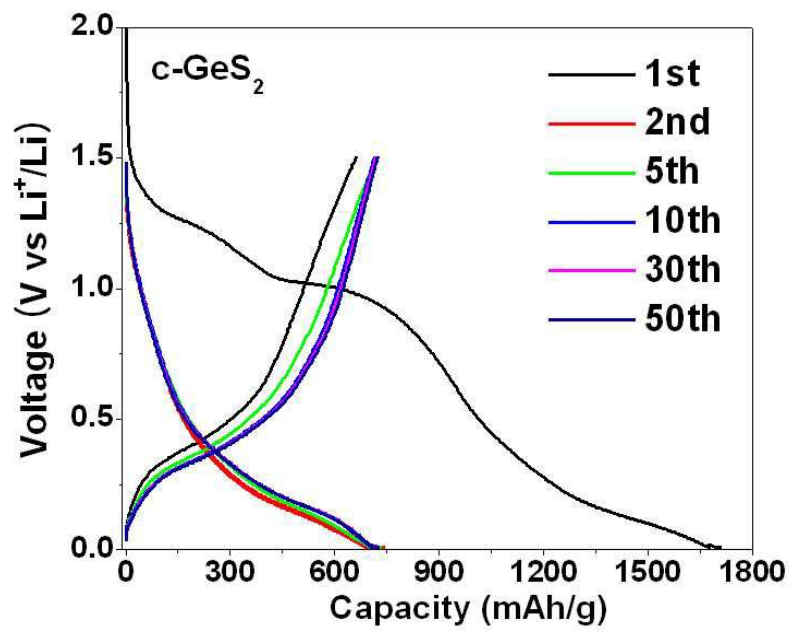
도면13



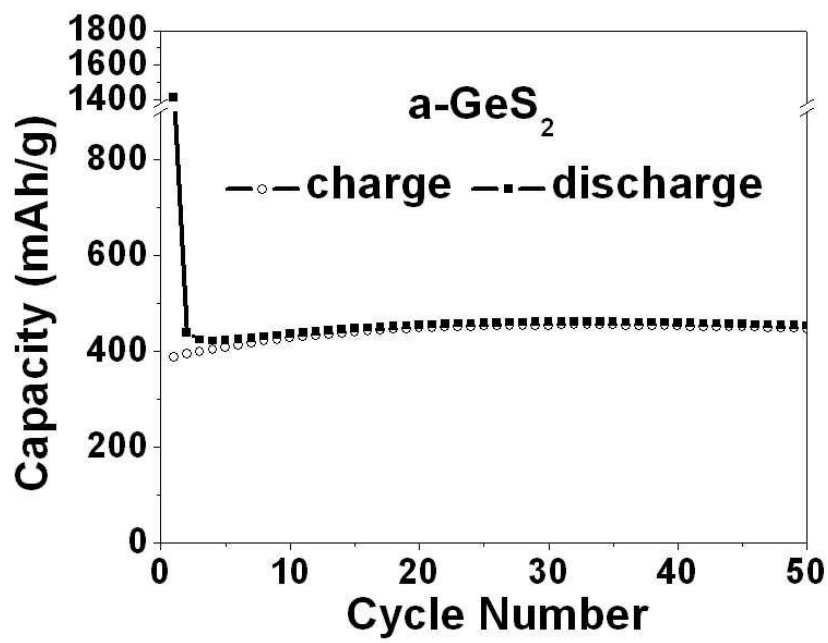
도면14



도면15



도면16



도면17

