

온라인제출 PCT-SAFE로 작성된 PCT국제출원서를 온라인으로 제출할 수 있습니다.

[▶ 출원신청 > PCT국제출원 > 온라인제출](#)

 도움말

 PCT온라인제출결과안내

- 온라인 제출 결과 아래와 같이 접수되었습니다.
- 제출결과조회를 통해 접수하신 서류에 대한 접수결과 및 방식심사 진행상태를 조회하실 수 있습니다.
- 수수료는 서식작성기에서 입력한 수수료 금액이며, 제출결과조회 화면에서 특허청 전산시스템에서 계산한 수수료를 조회할 수 있습니다.

접수일시: 2019년 07월 18일

접수번호	국제출원번호	참조기호	서류명	수수료
6-1-2019-0086241-55	PCT/KR2019/008903	PCT5040227	국제출원서	무

이용방법안내

- 제출하신 출원서류는 압축파일(ZIP)의 손상, 전자서명 오류, 바이러스 감염 등 "물리적 오류"와 "영백한 반려사유"에 해당할 경우 접수가 반려될 수 있습니다.
- 출원에 따른 수수료는 접수일로부터 다음날까지 동봉된 납입영수증에 성명, 납부자번호 등을 기재하시어 가까운 우체국 또는 은행에 납부하여야 합니다.
※납부자번호 : 0131(기관코드) + 접수번호
- 기타 문의사항이 있으시면 특허고객상담센터(1544-8080)에 문의하시거나 특허청 홈페이지(www.kipo.go.kr)를 참고하시기 바랍니다.

PCT 출원서

(전자적 형태가 원본)

0	수리관청 전용 국제출원번호	
0-2	국제출원일자	
0-3	수리관청 명칭 및 "PCT 국제출원"	
0-4	서식 PCT/RO/101 - PCT 출원서 우측에 기재된 바와 같이 작성되었다.	PCT-SAFE 버전 3.51.083.259 MT/FOP 20180701/0.20.5.24
0-5	신청 아래 서명인은 본 국제 출원서가 특허협력조약에 의해 처리될 것을 청구합니다.	
0-6	출원인이 지정한 수리관청	대한민국 특허청 (RO/KR)
0-7	출원인 또는 대리인의 서류참조기호	PCT5040227
I	발명의 명칭	총상형 GE, 이의 제조 방법, 이로부터 박리된 GE 나노시트 및 이를 포함하는 리튬이온전지용 전극
II	출원인 이 사람은 우측 지정국에 관한 출원인 성명 Name: 주소 Address:	오직 출원인 (applicant only) 모든 지정국 (all designated States) 연세대학교 산학협력단 INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION, YONSEI UNIVERSITY 대한민국 03722 서울시 서대문구 연세로 50 50, Yonsei-ro, Seodaemun-gu, Seoul 03722 Republic of Korea
II-6	국적	대한민국 KR
II-7	거주국	대한민국 KR
II-8	전화번호	82-2-522-2970
II-9	팩스번호	82-2-522-2960
II-11	출원인 코드	2-2005-009509-9

PCT 출원서

(전자적 형태가 원본)

III-1	출원인 및/또는 발명자 III-1-1 이 사람은 III-1-3 우측 지정국에 관한 발명자 III-1-4ko 성명 III-1-4en Name (LAST, First): III-1-5ko 주소	오직 발명자 (inventor only) 모든 지정국 (all designated States) 심우영 SHIM, Woo Young 대한민국 06713 서울시 서초구 명달로4길 30, 501동 104호 (서초동, 서초5차대림이편한세상) (Seocho 5 cha Dearim e-Pyeonhansesang, Seocho-dong) #501-104, 30, Myeongdal-ro 4-gil, Seocho-gu, Seoul 06713 Republic of Korea
III-2	출원인 및/또는 발명자 III-2-1 이 사람은 III-2-3 우측 지정국에 관한 발명자 III-2-4ko 성명 III-2-4en Name (LAST, First): III-2-5ko 주소	오직 발명자 (inventor only) 모든 지정국 (all designated States) 김혜수 KIM, Hye Soo 대한민국 06519 서울시 서초구 잠원로 136, 344동 405호 (잠원동, 신반포25차아파트) (Sinbanpo 25 cha Apt., Jamwon-dong) #344-405, 136, Jamwon-ro, Seocho-gu, Seoul 06519 Republic of Korea
III-3	출원인 및/또는 발명자 III-3-1 이 사람은 III-3-3 우측 지정국에 관한 발명자 III-3-4ko 성명 III-3-4en Name (LAST, First): III-3-5ko 주소	오직 발명자 (inventor only) 모든 지정국 (all designated States) 이수운 LEE, Soo Un 대한민국 03726 서울시 서대문구 성산로17길 21, 106호 (연희동) (Yeonhui-dong) #106, 21, Seongsan-ro 17-gil, Seodaemun-gu, Seoul 03726 Republic of Korea

PCT 출원서

(전자적 형태가 원본)

III-4	출원인 및/또는 발명자	
III-4-1	이 사람은	오직 발명자 (inventor only)
III-4-3	우측 지정국에 관한 발명자	모든 지정국 (all designated States)
III-4-4ko	성명	김민정
III-4-4en	Name (LAST, First):	KIM, Min Jung
III-4-5ko	주소	대한민국 61704
III-4-5en	Address:	광주시 남구 봉선중앙로8, 102동 404호 (쌍용아파트) (Ssangyong Apt.) #102-404, 8, Bongseonjungang-ro, Nam-gu, Gwangju 61704 Republic of Korea
IV-1	대리인 또는 대표자 아래에 기재된 자는 관할 국제기관에 대하여 우측에 표시된 자격으로 출원인을 대리하는 것으로 선임되었다.	대리인
IV-1-1ko	성명	특허법인 이룸리온
IV-1-1en	Name:	ERUUM & LEEON INTELLECTUAL PROPERTY LAW FIRM
IV-1-2ko	주소	대한민국 06575
IV-1-2en	Address:	서울시 서초구 사평대로 108, 3층 (반포동) (Bampo-dong) 3rd Floor, 108, Sapyeong-daero, Seocho-gu, Seoul 06575 Republic of Korea
IV-1-3	전화번호	82-2-554-6222
IV-1-4	팩스번호	82-2-6969-5460
IV-1-5	이메일 주소	info@elip.kr
IV-1-5(a)	이메일 사용동의 수리관청, 국제조사기관, 국제사무국, 국제예비심사기�이 필요 시 이 이메일 주소를 사용하여 이 국제 출원과 관련하여 발행된 통지서를 송부할 것에 동의한다.	오직 전자적 형태의 통지서만 송부 (서면 통지서는 미발송)
IV-1-6	대리인 코드	9-2016-100061-5
V	지정국	
V-1	본 출원서의 제출로, 규칙 4.9(a)에 따라, 부여될 수 있는 모든 종류의 권리 보호를 위하여, 그리고 해당하는 경우 지역특허 및 국내특허 모두를 위하여 당해 국제출원일에 PCT에 기속되는 모든 체약국이 지정된다.	
V-2	V-2란은 출원서 제출시 또는 규칙 26의 2.1에 의해 그 이후 출원서 제6기재란에 위 특정 관련 체약국의 국내 선출원에 대한 우선권주장이 포함되어 있을 경우 당해 체약국의 국내법에 의해 해당국내 선출원의 효력이 상실되는 것을 방지하기 위한 목적으로 당해 체약국의 지정을 제외하는 데에만 사용될 수 있다 (지정 제외시 이의 취소 불가능).	KR
VI-1	선국내출원에 대한 우선권 주장	
VI-1-1	출원일	2018년 05월 18일 (18.05.2018)
VI-1-2	출원번호	10-2018-0057451
VI-1-3	파리협약 당사국명 또는 WTO 회원국명	KR

PCT 출원서

(전자적 형태가 원본)

VI-2	우선권서류 신청 수리관청에 대하여 위에 명시된 선출원의 인증증명문을 준비하여 국제사무국에 송부하여 줄 것을 신청한다.	VI-1	
VI-3	인용에 의해 보완 조약 제11조(1)(iii)(d) 또는 (e)에서 규정하는 국제출원의 요소, 또는 규칙 20.5(a)에서 규정하는 명세서, 청구 범위 또는 도면의 일부가 본 국제출원에는 포함되어 있지 않지만 조약 제11조(1)(iii) 규정의 요소 중 하나 이상이 수리관청에 최초로 접수된 날에 우선권주장의 기초가 된 선출원에 완전히 포함되어 있는 경우, 그 요소 또는 부분은 규칙 20.6 규정에 의한 확인을 조건으로, 규칙 20.6의 규정과 관련하여 본 국제출원에 있어서 인용에 의해 보완된다.		
VII-1	국제조사기관(ISA) 선택	대한민국 특허청 (ISA/KR)	
VIII	선언서	선언서 개수	
VIII-1	발명자의 신원에 관한 선언	-	
VIII-2	국제출원일에 특허출원 및 특허를 받을 수 있는 출원인의 자격에 관한 선언	-	
VIII-3	국제출원일에 선출원의 우선권을 주장할 수 있는 출원인의 자격에 관한 선언	-	
VIII-4	발명자 선언(미국에 대한 지정의 경우에 한함)	-	
VIII-5	신규성을 해치지 아니하는 개시 또는 신규성 상실의 예외에 관한 선언	-	
IX	체크 리스트	용지 수	전자적 파일 첨부
IX-1	출원서(선언서 포함)	5	✓
IX-2	명세서	12	✓
IX-3	청구범위	2	✓
IX-4	요약서	1	✓
IX-5	도면	10	✓
IX-7	용지매수 소계	30	
IX-8	첨부 항목	서면 첨부	전자적 파일 첨부
IX-9	수수료 계산 용지	-	✓
IX-20	개별위임장 원본	-	✓
IX-21	요약서에 수반되어야 할 도면 번호	1	
X-1	국제출원의 출원 언어	한국어	
X-1-1	출원인, 대리인 또는 대표자의 서명 또는 날인		
X-1-3	성명 권한(출원서를 통해 서명자의 자격이 명백하지 않은 경우에는 그 자격도 표시)		

PCT 출원서

(전자적 형태가 원본)

수리관청 전용

10-1	국제출원으로 제출된 서류의 실제 접수일	
10-2	도면 접수 미접수	
10-3	국제출원으로 제출된 서류를 완성하는 서류 또는 도면의 추후 기간내 제출에 따른 정정된 실제 접수일	
10-4	PCT 제11조(2)에 따라 제출이 요구된 보완서로서 기간내 제출된 보완서의 접수일	
10-5	국제조사기관(ISA)	ISA/KR
10-6	조사료 납부시까지 지연된 조사용 사본의 송부	

국제 사무국 전용

11-1	국제 사무국의 기록원본 접수일	
-------------	------------------	--

PCT(부속문서 - 수수료 계산용지)

(전자적 형태가 원본)
이 페이지는 국제 출원서의 일부가 아니며 페이지수에 포함되지 않는다

0	수리관청 전용	
0-1	국제출원번호	
0-2	수리관청의 우편 소인 일자	

0-4	Form PCT/RO/101 (부속문서) PCT 수수료 계산 용지 우측에 기재된 바와 같이 작성되었다.	PCT-SAFE 버전 3.51.083.259 MT/FOP 20180701/0.20.5.24		
0-9	출원인 또는 대리인의 서류참조기호	PCT5040227		
2	출원인	연세대학교 산학협력단		
12	규정 수수료 계산	수수료 금액/계수	총 금액 (CHF)	총 금액 (KRW)
12-1	송달료 T	⇨		45000
12-2-1	조사료 S	⇨		450000
12-2-2	국제조사기관 KR			
12-3	국제 출원 수수료 최초 30장 i1	1330 CHF		
12-4	최초 30장 초과 장수 0			
12-5	최초 30장 초과 1장당 추가 수수료 (X) 0 CHF			
12-6	총 추가금액 i2	0 CHF		
12-7	i1 + i2 = i	1330 CHF		
12-12	XML 전자출원 감면 R	CHF-300		
12-13	총 국제출원 수수료(i-R) I	⇨	1030	
12-14	우선권 서류에 대한 수수료 우선권 서류를 요청한 개수 1			
12-15	문서별 수수료 (X) 0 KRW			
12-16	총 우선권 서류 수수료 P	⇨		
12-17	우선권 주장 회복에 대한 수수료 RP 우선권 주장 회복에 대한 요청 개수 0			
	우선권 회복에 대한 수수료 총 금액			
12-19	총 금액 (T+S+I+P+RP)	⇨	1030	495000
12-21	결제 방법	현금		

PCT 위임장

(전자적 형태가 원본)

0-1	PCT 위임장 (특허 협력 조약에 의거하여 제출된 국제 출원) (PCT 규칙 제90.4조)	
0-1-1	우측에 기재된 바와 같이 작성되었다.	PCT-SAFE 버전 3.51.083.259 MT/FOP 20180701/0.20.5.24

1	아래에 서명한 출원인	연세대학교 산학협력단
1-1-1	우측에 기재된 사람을 아래의 자격으로 선임한다.	특허법인 이룸리온 ERUUM & LEEON INTELLECTUAL PROPERTY LAW FIRM 대한민국 06575 서울시 서초구 사평대로 108, 3층 (반포동) (Banpo-dong) 3rd Floor, 108, Sapyeong-daero, Seocho-gu, Seoul 06575 Republic of Korea
1-2	자격	대리인
1-3	우측 기관에 대하여	모든 관할 국제 기관
1-4	아래의 국제 출원에 관한 서명의 출원인을 대리함	
1-4-1	발명의 명칭	충상형 Ge, 이의 제조 방법, 이로부터 박리된 Ge 나노시트 및 이를 포함하는 리튬이온전지용 전극
1-4-2	출원인 또는 대리인의 서류참조기호	PCT5040227
1-4-3	국제출원번호(이용 가능한 경우)	
1-4-4	수리관청	대한민국 특허청 (RO/KR)
1-5	그리고 아래 서명인을 대신하여 지불하거나 지불받았다.	

PCT 위임장

(전자적 형태가 원본)

2-1	출원인 서명	
2-1-1	성명	연세대학교 산학협력단
2-1-2	서명인의 성명	최문근
2-1-3	권한 (출원서를 통해 서명자의 자격이 명백하지 않은 경우에는 그 자격도 표시)	대표
3	일자	2019년 07월 18일 (18.07.2019)

명세서

발명의 명칭: 충상형 GE, 이의 제조 방법, 이로부터 박리된 GE 나노시트 및 이를 포함하는 리튬이온전지용 전극

기술분야

- [1] 본 발명은 충상형 Ge, 이의 제조 방법 및 이로부터 박리된 Ge 나노시트에 관한 것이며, 더욱 상세하게는 종래의 벌크형 Ge와 달리 2차원 결정 구조를 갖고, 박리성이 우수하여 나노시트의 형태로 박리하기 용이하며, 표면적이 넓고 우수한 이온 용량을 갖는 충상형 Ge, 이의 제조 방법 및 이로부터 박리된 Ge 나노시트 및 이를 포함하는 리튬이온전지용 전극에 관한 것이다.
- [2]
- #### 배경기술
- [3] 그래핀을 비롯한 다양한 초박막 이차원(2D) 재료들은 새로운 물리적, 화학적, 기계적 및 광학적 특성을 바탕으로 다양한 분야에서 활발히 연구가 되고 있다. 이러한 저차원의 소재는 기존의 벌크 소재가 가지지 못하는 획기적인 신기능이 기대되고 기존소재를 대체할 차세대 미래 소재로서 가능성이 매우 크다.
- [4] 기존 2D 소재에 대한 연구는 충간(interlayer)의 결합력이 약한 반데르발스 결합을 물리적 및 화학적 방법으로 분리하는 Top-down법, 기상증착법에 기반한 대면적 박막을 성장시키는 Bottom-up법을 기반으로 진행되고 있다. 특히 Top-down법은 박리(exfoliation) 대상 물질의 모상(pristine)이 반드시 2차원적 충상결정구조를 가져야 하므로 밴드갭이 없는 그래핀, 전하 이동도가 낮은 충상 금속 산화물/질화물, 전자이동도/전기전도도가 낮은 전이금속 칼코겐화합물 등 연구 대상이 매우 제한적인 문제점이 있다.
- [5] 종래 연구 방법의 한계로 인해 2D 소재는 그래핀이나 전이금속 칼코겐화합물 등의 물질을 대상으로 매우 제한적으로 연구가 진행되었으며, 이는 본질적으로 저차원 소재의 개발 가능 여부가 사용하고자 하는 원소의 종류에 따라 제한된다는 점에서 한계를 가지며 충상구조가 아닌 무수히 많은 3D 벌크 소재의 저차원 미래 소재 개발에는 적합하지 않은 방법이다.
- [6] 한편, 리튬 이온 전지는 높은 에너지 밀도를 가져 휴대용 전자 기기 및 전기 자동차와 같은 복잡한 애플리케이션에 전력 공급 장치로 전 세계적으로 널리 사용되고 있으며, 리튬 이온 전지의 성능을 높이기 위해서 리튬 이온의 이동이 용이하여야 하며 충방전이 반복됨에 따라 전극의 구조적 안정성이 확보되어야 한다.
- [7] 전극 소재로서 Ge를 사용할 경우, 1,384 mAh/g 의 높은 이론 용량을 갖는 장점이 있으나 리튬 이온이 삽입 및 탈리되는 과정에서 300~400 %의 부피변화가 동반되어 이온 저장 용량이 급격히 감소하는 문제점이 있다. 따라서, Ge 소재를 저차원 구조로 제조할 경우 구조적 안정성이 향상되어 이온 저장 용량의 감소를

최소화시킬 수 있다.

[8]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[9]

본 발명은 상기와 같은 점을 감안하여 안출한 것으로, 종래의 3D 벌크형 Ge와 달리 2차원 결정 구조를 갖고, 박리성이 우수하여 나노시트의 형태로 박리하기 용이하며, 표면적이 넓고 우수한 이온 용량을 갖는 층상형 Ge, 이의 제조 방법 및 이로부터 박리된 Ge 나노시트를 제공하는데 목적이 있다.

[10]

또한, 본 발명은 본 발명에 따른 층상형 Ge 또는 Ge 나노시트를 포함하는 이온 저장 용량이 우수하고 용량 손실이 최소화된 리튬이온전지용 전극을 제공하는데 다른 목적이 있다.

[11]

과제 해결 수단

[12]

상술한 과제를 해결하기 위하여 본 발명은 (1) Ca 분말 및 Ge 분말을 포함하는 혼합물을 열처리한 후 소정의 감온 속도로 냉각하여 공간군(space group)i) Rm-3m인 삼방정계(trigonal) 결정구조를 갖는 화학식 CaGe_2 로 표시되는 층상형 화합물을 제조하는 단계 및 (2) 상기 층상형 화합물에 포함된 Ca 이온을 선택적으로 제거할 수 있는 염 및 상기 염을 용해시킬 수 있는 용매를 포함하는 혼합용액으로 상기 층상형 화합물을 처리하여 비정질, 공간군(space group)i) Rm-3m인 삼방정계(trigonal) 결정구조를 갖는 층상형 Ge를 제조하는 단계를 포함하는 층상형 Ge의 제조 방법을 제공한다.

[13]

본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 염은 하기 화학식 1로 표시되는 층상형 Ge의 제조 방법:

[14]

<화학식 1>

[15]

MX_a ($1 \leq a \leq 3$)

[16]

상기 화학식 1에서 M은 Sn, Al, 및 Ga 중에서 선택된 어느 하나고, X는 Cl, F 및 I중에서 선택된 어느 하나다.

[17]

또한 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 용매는 에탄올, 물, 아세톤 및 이소프로판올 중에서 선택된 적어도 어느 하나일 수 있다.

[18]

또한 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 열처리는 730~830°C에서 5~10일 또는 830~1000°C에서 2~24시간 동안 수행될 수 있다.

[19]

또한 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 냉각은 3~20°C/시간의 감온 속도로 수행될 수 있다.

[20]

또한 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 (2)단계는 -40~0°C에서 수행되어 공간군(space group)i) Rm-3m인 삼방정계(trigonal) 결정구조를 갖는 층상형 Ge를 제조할 수 있다.

[21]

또한 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 (2)단계는 15~60°C에서 수행되어

비정질 결정구조를 갖는 층상형 Ge를 제조할 수 있다.

[22] 또한 본 발명은 비정질 또는 공간군(space group)이 Rm-3m인 삼방정계(trigonal) 결정구조를 갖는 층상형 Ge를 제공한다.

[23] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 공간군이 이 Rm-3m인 삼방정계(trigonal) 결정구조를 갖는 층상형 Ge는 Cu-K α 선을 사용하는 분말 X선 회절법에 의해 얻어지는 X선 회절도에 있어서, 15.5±0.2, 26.4±0.2, 35.6±0.2, 45.7±0.2, 48.5±0.2 및 53.6±0.2의 20값에서 피크를 갖고, 27.4±0.2, 45.6±0.2, 54.0±0.2 및 66.4±0.2의 20값에서 피크를 갖지 않을 수 있다.

[24] 또한 본 발명은 본 발명에 따른 층상형 Ge로부터 박리되고, 비정질 또는 삼각 대칭 결정구조를 갖는 Ge 나노시트를 제공한다.

[25] 본 발명의 일 실시예에 의하면 상기 Ge 나노시트의 두께는 100nm 이하일 수 있다.

[26] 또한 본 발명은 (1) Ca 분말 및 Ge 분말을 포함하는 혼합물을 열처리한 후 급냉하여 공간군(space group)이 Rm-3m인 삼방정계(trigonal) 결정구조를 갖는 층상형 CaGe₂ 및 공간군이 Fd-3m인 단사정계(cubic) 결정구조를 갖는 Ge를 포함하는 화합물을 제조하는 단계 및 (2) 상기 층상형 CaGe₂에 포함된 Ca 이온을 선택적으로 제거할 수 있는 염 및 상기 염을 용해시킬 수 있는 용매를 포함하는 혼합용액으로 상기 층상형 화합물을 처리하여 비정질 또는 공간군(space group)이 Rm-3m인 삼방정계(trigonal) 결정구조를 갖는 Ge 나노시트, 및 공간군이 Fd-3m인 단사정계(cubic) 결정구조를 갖는 Ge 나노시트를 제조하는 단계를 포함하는 Ge 나노시트의 제조 방법을 제공한다.

[27] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 열처리는 830~1,000°C에서 2~24 시간 동안 수행될 수 있다.

[28] 또한 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 (1)단계의 급냉은 10~40°C에서 수행될 수 있다.

[29] 또한 본 발명은 비정질 또는 공간군(space group)이 Rm-3m인 삼방정계(trigonal) 결정구조를 갖는 층상형 Ge, 비정질 또는 삼각 대칭 결정구조를 갖는 Ge 나노시트, 및 비정질 또는 삼각 대칭 결정구조를 갖는 Ge 나노시트와 공간군이 Fd-3m인 단사정계(cubic) 결정구조를 갖는 Ge 나노시트를 포함하는 Ge 나노시트 중에서 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 리튬이온전지용 전극을 제공한다.

[30]

발명의 효과

[31] 본 발명에 따른 층상형 Ge는 종래의 벌크형 Ge와 달리 2차원 결정구조를 갖고, 박리성이 우수하여 나노시트의 형태로 박리하기 용이하며, 표면적이 넓고 우수한 이온 용량을 갖기 때문에 리튬이온전지용 전극에 포함되어 이온 저장용량이 우수하고 용량 손실이 최소화된 리튬이온전지를 구현할 수 있다.

[32]

도면의 간단한 설명

- [33] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 층상형 Ge 제조 방법에 대한 모식도이다.
- [34] 도 2는 비교예 1의 Ge, 준비예1, 실시예1에서 제조된 시료들의 사진이다.
- [35] 도 3은 비교예 1의 Ge, 준비예 1, 실시예 1 및 실시예 2에서 제조된 시료들에 대한 XRD 분석 결과를 도시한 그래프이다.
- [36] 도 4는 비교예1의 3D Ge, 준비예 1 및 실시예 1에서 제조된 시료에 대한 라만 스펙트럼 분석 결과를 도시한 그래프이다.
- [37] 도 5a는 종래의 3D 벌크형 Ge의 SEM 이미지이다.
- [38] 도 5b는 본 발명의 일 실시예에 따른 층상형 CaGe₂의 SEM 이미지이다.
- [39] 도 5c는 본 발명의 일 실시예에 따른 층상형 Ge의 SEM 이미지이다.
- [40] 도 5d는 실시예 1에서 제조된 시료에 대한 SEM 이미지이다.
- [41] 도 6a는 실시예 1에서 제조된 시료에 대한 TEM 이미지이다.
- [42] 도 6b는 비교예1의 3D Ge, 준비예 1 및 실시예 1에서 제조된 시료에 대한 TEM 이미지이다.
- [43] 도 6c는 실시예 1 및 실시예 2에 따른 층상형 Ge의 TEM 이미지이다.
- [44] 도 6d는 실시예 4에 따른 Ge 나노시트의 TEM 이미지이다.
- [45] 도 8a는 준비예 2에 따른 층상형 CaGe₂에 대한 EDS 이미지이다.
- [46] 도 8b는 실시예 1에 따른 층상형 Ge에 대한 EDS 이미지이다.
- [47] 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 Ge 나노시트의 AFM 이미지 및 분석 결과를 도시한 그래프이다.
- [48] 도 10a는 제조예 1의 리튬이온전지의 충방전 곡선을 도시한 그래프이다.
- [49] 도 10b는 제조예 1 및 비교제조예 1에서 제조된 리튬이온전지의 사이클에 따른 방전용량을 도시한 그래프이다.
- [50] 도 10c는 제조예 1 및 비교제조예 1에서 제조된 리튬이온전지의 방전 속도에 따른 용량 특성을 도시한 그래프이다.

[51]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [52] 이하, 첨부한 도면을 참고로 하여 본 발명의 실시예에 대하여 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.
- [53] 본 발명에 따른 층상형 Ge의 제조 방법은 기존 3D 구조의 벌크형 Ge를 이차원 구조로 제조할 수 있으며, 기존 벌크형 Ge과는 달리 박리가 용이하고, 표면적이 넓고 우수한 이온 용량을 갖는 층상형 Ge를 제조할 수 있다.
- [54] 먼저 (1)단계로서, Ca 분말 및 Ge 분말을 포함하는 혼합물을 열처리한 후 냉각하여 공간군(space group)이 Rm-3m인 삼방정계(trigonal) 결정구조를 갖고 화학식 CaGe₂로 표시되는 층상형 화합물을 수득한다.

- [55] 상기 혼합물은 반응용기에 봉입한 후 열처리될 수 있으며, 상기 반응용기 내부는 불활성 기체 분위기 또는 진공 분위기로 유지될 수 있다.
- [56] 또한, 상기 반응용기의 소재는 일 예로 알루미나, 몰리브덴, 텅스텐 또는 석영일 수 있으나, 시료와 반응하지 않고, 고온에서 파손되지 않는 물질이라면 소재에 제한 없이 사용할 수 있다.
- [57] 도 1에 도시된 바와 같이 (1) 단계를 통해 준비되는 CaGe_2 는 3D 결정 구조의 Ge와 상이한 2D 결정 구조를 가지며, 후술되는 (2) 단계에서 상기 CaGe_2 의 Ca 이온을 선택적으로 제거하여 층상형 Ge를 제조할 수 있다.
- [58] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 열처리는 830~1,000°C에서 6~24시간 동안 또는 730~830°C에서 5~10일 동안 수행될 수 있다.
- [59] 상기 열처리 온도가 830~1,000°C일 경우, 제조되는 CaGe_2 가 층상형 구조를 가질 수 있으며, 상기 열처리 온도가 730~830°C일 경우, 제조되는 층상형 CaGe_2 는 다결정으로 형성될 수 있다. 상기 층상형 CaGe_2 가 단결정일 경우 다결정보다 우수한 전하 이동도를 가질 수 있다.
- [60] 만일, 상기 열처리가 730°C 미만으로 수행될 경우, 상기 혼합물의 소결 반응이 완료되지 않아 미반응된 원재료가 잔류할 수 있고, 이에 따라 제조되는 층상형 화합물의 수율이 저하되는 등의 문제가 있을 수 있다. 또한, 상기 열처리가 1,000°C를 초과하여 수행될 경우, Ca 이온의 기화로 소결 반응시 사용되는 반응 용기가 파손되거나, 제조되는 층상형 화합물의 수율이 저하되는 등의 문제가 있을 수 있다.
- [61] 또한, 상기 열처리 온도가 830~1,000°C일 때, 상기 열처리가 2시간 미만으로 수행될 경우, 상기 혼합물의 소결 반응이 완료되지 않아 미반응된 원재료가 잔류할 수 있고, 이에 따라 제조되는 층상형 화합물의 수율이 저하되는 등의 문제가 있을 수 있다. 또한, 상기 열처리가 24시간을 초과하여 수행될 경우, 제조 공정 시간이 불필요하게 증가할 우려가 있다.
- [62] 또한, 상기 열처리 온도가 730~830°C일 경우, 상기 열처리가 5일 미만으로 수행되면 상기 혼합물의 소결 반응이 완료되지 않아 미반응된 원재료가 잔류할 수 있고, 이에 따라 제조되는 층상형 화합물의 수율이 저하되는 등의 문제가 있을 수 있다. 또한, 상기 열처리가 10일을 초과하여 수행될 경우, 제조 공정 시간이 불필요하게 증가할 우려가 있다.
- [63] 상기 (1) 단계에서 열처리한 후 냉각하는 과정은 상기 열처리의 온도에 따라 냉각 속도가 달라질 수 있다. 상기 열처리가 730~830°C에서 수행될 경우 상기 냉각은 자연 냉각일 수 있다.
- [64] 상기 열처리가 830~1,000°C에서 수행될 경우, 상기 냉각은 3~20°C/시간의 감온 속도로 수행될 수 있으며, 이를 통해 열처리된 층상형 화합물을 단결정화할 수 있다. 상기 감온 속도로 냉각할 경우 제조되는 층상형 화합물의 단결정 크기가 커질 수 있다. 상기 층상형 화합물의 단결정 크기가 커질수록 입자의 그레인 바운더리(grain boundary)가 감소하여 전하 이동도가 증가할 수 있고, 층상형

화합물 박리시 박리되는 나노시트의 종횡비(aspect ratio)가 높아질 수 있다.

[65] 만일 상기 감온 속도가 3°C/시간 미만일 경우, Ca 이온의 기화로 인해 제조되는 물질의 조성 변화가 발생할 수 있고, 상기 감온 속도가 20°C/시간을 초과할 경우, 제조되는 층상형 화합물이 다결정화 될 수 있다.

[66] 다음으로, (2)단계로서 상기 (1)단계에서 제조된 층상형 화합물을 상기 층상형 화합물에 포함된 Ca 이온을 선택적으로 제거할 수 있는 염 및 상기 염을 용해시킬 수 있는 용매를 포함하는 혼합용액으로 처리하여 층상형 Ge를 제조한다.

[67] 상기 염은 상기 층상형 화합물에 포함된 알칼리 토금속 이온(Ca 이온)과 용이하게 반응하기 위하여 전기음성도가 큰 음이온 및 상기 알칼리 토금속 이온과 Ge 이온 사이의 전기음성도 값을 갖는 양이온을 포함할 수 있다

[68] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 염은 하기 화학식 1로 표시될 수 있으며, 상기 염은 상기 알칼리 토금속 이온과 Ge 이온 사이의 전기음성도 값을 갖는 양이온으로서 M 및 전기음성도가 큰 Cl 이온으로 구성된다.

[69] <화학식 1>

[70] MX_a ($1 \leq a \leq 3$)

[71] 상기 화학식 1에서 M은 Sn, Al, 및 Ga 중에서 선택된 어느 하나고, X는 Cl, F 및 I중에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

[72] 또한 상기 용매는 에탄올, 물, 아세톤 및 이소프로판올 중에서 중에서 선택된 적어도 어느 하나를 포함할 수 있으며, 상기 (2)단계가 수행되는 온도에 따라 용매의 조성이 달라질 수 있다.

[73] 상기 염은 상기 층상형 화합물의 알칼리 토금속 이온을 제거하기에 충분한 양으로 사용될 수 있으나, 바람직하게는 상기 혼합용액 내 층상형 화합물 및 염은 1:1 내지 1:3의 몰비율로 포함될 수 있다. 만일 상기 층상형 화합물 및 염의 몰비율이 1:1 미만일 경우, 상기 층상형 화합물의 알칼리 토금속 이온이 목적하는 수준으로 제거되지 않을 수 있고, 만일 상기 몰비율이 1:3을 초과할 경우 상기 염이 상기 혼합용액에 용해되지 않아 침전물이 발생하는 등의 문제가 있을 수 있다.

[74] 또한, 상기 (2)단계가 수행되는 온도에 따라 제조되는 층상형 Ge의 결정 구조가 달라질 수 있다. 상기 (2)단계가 -40 내지 0°C에서 수행될 경우 제조되는 층상형 Ge는 공간군(space group)이 Rm-3m인 삼방정계 결정구조를 가질 수 있고, 상기 (2)단계가 15~60°C에서 수행될 경우 제조되는 층상형 Ge는 비정질 결정 구조를 가질 수 있다.

[75] 삼방정계 결정 구조를 갖는 층상형 Ge를 제조함에 있어서, 만일 상기 (2)단계가 -40°C 미만에서 수행될 경우, 제조되는 층상형 Ge의 결정성이 높아지거나 알칼리 토금속 이온의 제거 반응 시간이 과도하게 증가할 수 있고, 0°C를 초과할 경우 제조되는 층상형 Ge의 결정성이 목적하는 수준으로 발현되지 않거나 제조되는 층상형 Ge가 비정질 결정 구조를 가질 수 있다.

- [76] 비정질 결정 구조를 갖는 충상형 Ge를 제조함에 있어서, 만일 상기 (2)단계가 15°C 미만에서 수행될 경우, 제조되는 충상형 Ge의 결정성이 높아지고 알칼리 토금속 이온의 제거 반응 시간이 증가할 수 있고, 60°C를 초과할 경우 알칼리 토금속 이온의 제거 반응 시간은 감소할 수 있으나 제조되는 충상형 Ge의 충상형 구조가 붕괴될 수 있다.
- [77] 또한, 상기 (2)단계는 상기 혼합용액의 조성 및 Ca 이온의 제거율에 따라 복수회 실시할 수 있으나, 제조되는 충상형 Ge의 충상형 구조를 유지하기 위해 1회 실시하는 것이 바람직하다.
- [78] 또한, 상기 (2)단계를 수행한 후 충상형 Ge 외에 알칼리 토금속 이온과 염이 반응하여 생성된 반응물이 존재할 수 있으며, 이를 제거하기 위해 상기 (2)단계를 통해 수득된 분말을 용매로 세척할 수 있다.
- [79] 상기 반응물을 제거하기 위한 용매는 물, 탈이온수, 메탄올 및 에탄올 중에서 선택된 적어도 어느 하나일 수 있다.
- [80] 다음으로, 본 발명의 충상형 Ge에 대하여 설명한다.
- [81] 본 발명에 따른 충상형 Ge는 비정질 또는 공간군(space group)^o Rm-3m^o 삼방정계(trigonal) 결정구조를 가지며, 이는 기존 3D 벌크형 Ge와 상이한 결정 구조로서 박리성이 우수하여 나노시트의 형태로 박리하기 용이하며, 표면적이 넓고 우수한 이온 용량을 가질 수 있다.
- [82] 본 발명의 일 실시예에 따르면, Cu-K α 선을 사용하는 분말 X선 회절법에 의해 얻어지는 X선 회절도에 있어서, 상기 공간군이 이 Rm-3m인 삼방정계(trigonal) 결정구조를 갖는 충상형 Ge는 Cu-K α 선을 사용하는 분말 X선 회절법에 의해 얻어지는 X선 회절도에 있어서, 15.5 ± 0.2 , 26.4 ± 0.2 , 35.6 ± 0.2 , 45.7 ± 0.2 , 48.5 ± 0.2 및 53.6 ± 0.2 의 20값에서 피크를 갖고, 27.4 ± 0.2 , 45.6 ± 0.2 , 54.0 ± 0.2 및 66.4 ± 0.2 의 20값에서 피크를 갖지 않을 수 있다.
- [83] 다음으로, 본 발명의 Ge 나노시트에 대하여 설명한다.
- [84] 본 발명에 따른 Ge 나노시트는 본 발명에 따른 충상형 Ge로부터 박리되어 수득할 수 있으며, 비정질 또는 삼각 대칭 결정구조를 갖는다.
- [85] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 Ge 나노시트는 100nm 이하의 두께를 가질 수 있으며, 만일 상기 두께가 100nm를 초과할 경우 Ge 나노시트의 표면적이 저하되어 이온저장 능력이 저하되거나 상기 Ge 나노시트의 적층이 어려워질 수 있다.
- [86] 상기 충상형 Ge의 박리 방법은 당업계에서 공지된 충상형 물질의 박리 방법을 사용할 수 있으며, 일 예로 초음파에 의한 에너지로 박리하는 방법, 용매의 침입에 의한 박리 방법, 테이프를 이용한 박리 방법 및 접착성 표면을 가진 물질을 이용한 박리 방법 중 어느 하나의 방법을 사용할 수 있다.
- [87] 다음으로 본 발명의 Ge 나노시트 제조 방법에 대하여 설명한다.
- [88] 먼저, (1)단계로서 Ca 분말 및 Ge 분말을 포함하는 혼합물을 열처리한 후 급냉하여 공간군(space group)^o Rm-3m^o 삼방정계(trigonal) 결정구조를 갖는

층상형 CaGe_2 및 공간군이 Fd-3m인 단사정계(cubic) 결정구조를 갖는 Ge를 포함하는 화합물을 제조한다.

[89] 상기 열처리는 830~1,000°C에서 6~24시간 동안 수행될 수 있고, 열처리된 혼합물을 금냉하여 공간군(space group)이 Rm-3m인 삼방정계(trigonal) 결정구조를 갖는 층상형 CaGe_2 및 공간군이 Fd-3m인 단사정계(cubic) 결정구조를 갖는 Ge를 포함하는 라멜라(lamella) 구조의 화합물을 제조할 수 있다. 이러한 라멜라 구조의 화합물을 용융된 혼합물을 금냉할 경우에만 형성되며, 후술되는 (2)단계에서 상기 라멜라 구조의 화합물로부터 Ge 나노시트를 제조할 수 있다.

[90] 상기 금냉은 10~40°C에서 수행될 수 있다.

[91] 도 x에 도시된 바와 같이 상기 라멜라 구조는 상기 층상형 CaGe_2 를 포함하는 제1층 및 상기 Ge를 포함하는 제2층이 교변 적층되어 형성될 수 있으며, 후술되는 (2)단계에서 상기 층상형 CaGe_2 에 포함된 Ca 이온을 제거할 경우 상기 제1층은 비정질 또는 삼각 대칭 결정구조를 갖는 Ge 나노시트로 형성되고 상기 제2층은 공간군이 Fd-3m인 단사정계(cubic) 결정구조를 갖는 Ge 나노시트로 형성될 수 있다.

[92] 다음으로, (2)단계는 상기 층상형 CaGe_2 에 포함된 Ca 이온을 선택적으로 제거할 수 있는 염 및 상기 염을 용해시킬 수 있는 용매를 포함하는 혼합용액으로 상기 층상형 화합물을 처리하여 비정질 또는 공간군(space group)이 Rm-3m인 삼방정계(trigonal) 결정구조를 갖는 Ge 나노시트, 및 공간군이 Fd-3m인 단사정계(cubic) 결정구조를 갖는 Ge 나노시트를 제조한다.

[93] 상기 Ca 이온을 제거하기 위한 혼합용액의 구성, (2)단계의 온도 조건 및 이에 따른 층상형 CaGe_2 로부터 제조되는 Ge 나노시트의 결정 구조는 앞서 층상형 Ge의 제조 방법에서 상술한 내용과 동일하므로 이에 대한 구체적인 설명은 생략한다.

[94] 상기 층상형 CaGe_2 에 포함된 Ca 이온을 제거하는 과정에서 삼방정계 결정구조의 Ge 나노시트와 단사정계 결정구조의 Ge 나노시트가 별도의 박리 공정 없이 박리될 수 있다.

[95] 본 발명의 Ge 나노시트 제조 방법에 의하여 제조된 Ge 나노시트는 비정질 또는 삼각 대칭 결정구조를 갖는 Ge 나노시트 및 공간군이 Fd-3m인 단사정계(cubic) 결정구조를 갖는 Ge 나노시트를 포함한다.

[96] 한편, 상술한 본 발명에 따른 층상형 Ge 및 Ge 나노시트는 표면적이 넓고 우수한 이온 용량을 갖기 때문에 리튬이온전지용 전극으로 활용될 경우, 용량 손실이 최소화된 리튬이온전지를 구현할 수 있다.

[97] 구체적으로 리튬이온전지는 전극, 상대전극, 상기 전극과 상대전극 사이에 구비되는 격리막 및 전해액을 포함할 수 있다. 상기 전극에 본 발명에 따른 층상형 Ge 또는 Ge 나노시트가 포함될 경우 충방전시 발생하는 상기 전극의 부피팽창에 기인한 용량 손실을 최소화시킬 수 있으며 이에 따라

리튬이온전지의 수명이 향상될 수 있다. 리튬이온전지에 포함되는 상기 상대전극, 격리막 및 전해액의 구성은 리튬이온전지 분야의 공지된 구성을 채용할 수 있어서 본 발명은 이에 대한 구체적인 설명을 생략한다.

[98] 이상에서 본 발명의 일 실시예에 대하여 설명하였으나, 본 발명의 사상은 본 명세서에 제시되는 실시 예에 제한되지 아니하며, 본 발명의 사상을 이해하는 당업자는 동일한 사상의 범위 내에서, 구성요소의 부가, 변경, 삭제, 추가 등에 의해서 다른 실시 예를 용이하게 제안할 수 있을 것이다, 이 또한 본 발명의 사상범위 내에 든다고 할 것이다.

[99]

발명의 실시를 위한 형태

[100] (준비예 1) 충상형 CaGe₂ 제조

[101] 충상형 CaGe₂의 합성을 위해 Ca 분말과 Ge 분말을 혼합한 후 800°C에서 7일 동안 열처리하고, 냉각하여 공간군(space group)◦ Rm-3m인 삼방정계(trigonal) 결정구조를 갖는 충상형 CaGe₂를 수득하였다.

[102]

[103] (준비예 2) 충상형 CaGe₂ 및 Ge가 교번 적층된 라멜라 구조의 화합물 제조

[104] Ca 분말과 Ge 분말을 혼합한 후 900°C에서 12시간 동안 열처리한 후, 상온에서 급냉하여 라멜라 구조의 화합물을 제조하였다.

[105]

[106] (실시예 1) 충상형 Ge 제조

[107] 준비예 1에서 제조된 충상형 CaGe₂를 에탄올 및 SnCl₂와 혼합한 후 -20°C에서 상기 충상형 CaGe₂로부터 Ca 이온을 제거하였으며, 이를 통해 공간군(space group)◦ Rm-3m인 삼방정계(trigonal) 결정구조를 갖는 충상형 Ge를 수득하였다.

[108]

[109] (실시예 2) 충상형 Ge 제조

[110] 실시예 1과 동일하게 실시하되, 상온에서 Ca 이온을 제거하여 충상형 Ge를 수득하였다.

[111]

[112] (실시예 3) Ge 나노시트 제조

[113] 실시예 1에서 제조된 충상형 Ge를 스카치 테이프(3M)로 박리하여 Ge 나노시트를 제조하였다.

[114]

[115] (실시예 4) Ge 나노시트 제조

[116] 준비예 2에서 제조된 라멜라 구조의 화합물을 에탄올 및 SnCl₂와 -20°C에서 혼합하여 Ca 이온을 제거하여 Ge 나노시트를 제조하였다.

[117]

[118] (비교예 1) 3D 벌크형 Ge

- [119] 상용 제품인 3D 벌크형 Ge(시그마 알드리치, 제품번호: 203351)를 준비하였다.
- [120]
- [121] (제조예 1) 층상형 Ge 를 포함하는 리튬이온전지용 전극
- [122] 실시예 1에서 제조된 층상형 Ge(0.08 g)를 Super P(0.01 g) 및 PVDF(0.01 g)과 혼합하였다. 이후에 NMP 용매와 혼합하여 전극용 슬러리를 제조하였고, 이를 닉터 블레이드 방법을 통해 구리 박막 상에 2 μm 도포한 후 열처리하여 Ge 전극을 제조하였다.
- [123] 제조된 Ge 전극을 리튬금속 전극과 적층하고 두 전극 사이에 격리막을 삽입하고, EC 및 DEC가 1:1의 부피비율로 혼합된 유기 용매에 LiPF₆(1.0 M)가 용해되어 있는 전해액을 주입하고 코인 타입의 하프셀을 조립하여 리튬이온전지를 제작하였다.
- [124]
- [125] (비교제조예 1) 3D 벌크형 Ge를 포함하는 리튬이온전지용 전극
- [126] 제조예 1과 동일하게 제조하되, 실시예 1에서 제조된 층상형 Ge 대신 비교예 1의 Ge를 사용하여 Ge 전극을 제조한 후 이를 포함하는 리튬이온전지를 제작하였다.
- [127]
- [128] (실험 예 1) XRD 분석
- [129] 비교예 1의 Ge, 준비예 1, 실시예 1 및 실시예 2에서 제조된 시료들에 대하여 XRD 분석을 실시하였으며, 그 결과를 도 3에 도시하였다.
- [130] 도 3을 참조하면 층상형 CaGe₂(준비예 1)의 결정 구조가 공간군(space group)이 Rm-3m인 삼방정계(trigonal)인 것을 확인할 수 있고, 실시예 1 및 실시예 2의 층상형 Ge는 기존 3D 결정 구조의 벌크형 Ge와는 상이한 결정 구조를 갖는 것을 확인할 수 있다.
- [131] 또한, 실시예 2의 층상형 Ge보다 실시예 1의 층상형 Ge가 결정성이 높은 것을 확인할 수 있다.
- [132]
- [133] (실험 예 2) Raman 스펙트럼 분석
- [134] 비교예 1의 3D Ge, 준비예 1 및 실시예 1에서 제조된 시료에 대한 라만 스펙트럼 분석을 수행하였으며, 그 결과를 도 4에 도시하였다.
- [135] 도 4를 참조하면, 층상형 Ge(실시예 1)는 3D Ge(비교예 1)보다 Ge-Ge 면상 변형(in-plane strain)이 강한 것을 확인할 수 있고, 이는 Ge의 버클 각도(buckled angle)가 증가한 것을 의미한다.
- [136]
- [137] (실험 예 3) SEM 분석
- [138] 비교예 1과 실시예 1 및 실시예 2에서 제조된 시료들에 대한 SEM 이미지를 촬영하였으며, 그 결과를 도 5a 내지 도 5d에 도시하였다.
- [139] 도 5b 및 도 5c를 참조하면, 층상형 CaGe₂로부터 제조된 Ge가 층상형인 것을

확인할 수 있다. 이는 도 5a에 도시된 3D 벌크형 Ge와 비교하면 현저하게 다른 구조를 가짐을 알 수 있다. 도 5d에는 배율을 달리 하여 실시예 1의 층상 구조를 SEM 촬영한 이미지가 도시되어 있으며, 실시예 1에 따른 층상형 Ge의 층상 구조를 명확하게 확인할 수 있다.

[140]

[141] (실험 예4) TEM 분석

[142] 비교예 1의 3D Ge, 준비예 1 및 실시예 1에서 제조된 시료에 대하여 TEM 분석을 실시하였으며, 그 결과를 도 6a 내지 도 6d에 도시하였다.

[143] 도 6b를 참조하면, 3D 벌크형 Ge와 층상형 CaGe₂의 결정 구조가 상이한 것을 확인할 수 있다. 또한 도 6c를 참조하면 -20°C에서 Ca 이온을 제거한 층상형 Ge(실시예 1)가 상온에서 Ca 이온을 제거한 층상형 Ge(실시예 2)보다 결정성이 높고, 삼방정계 결정구조를 갖는 것을 확인할 수 있다.

[144]

[145] (실험 예 5) EDS 분석

[146] 준비예 2 및 실시예 1에서 제조된 시료에 대하여 EDS 분석을 실시하였으며, 그 결과를 도 7a 및 도 7b에 도시하였다.

[147] 도 7a를 참조하면, 층상형 CaGe₂ 및 Ge가 교번 적층된 라렐라 구조인 것을 확인할 수 있다.

[148] 도 7b를 참조하면, 층상형 CaGe₂의 Ca 이온을 제거한 후 층상형 Ge(실시예 1)는 Ca 원소 함량이 현저히 감소한 것을 확인할 수 있다.

[149]

[150] (실험 예 6) AFM 분석

[151] 실시예 3에 따른 Ge 나노시트에 대하여 AFM 분석을 실시하였으며, 그 결과를 도 8에 도시하였다. 도 8을 참조하면, Ge 나노시트의 두께가 9nm, 29nm인 것을 확인할 수 있다.

[152]

[153] (실험 예7) 방전용량 및 충방전 특성 평가

[154] 제조예 1 및 비교제조예 1에서 제조된 리튬이온전지의 방전용량 및 충방전 특성을 평가하였으며, 그 결과를 도 9a 내지 도 9c에 도시하였다.

[155] 도 9a는 층상형 Ge를 포함하는 리튬이온전지(제조예1)의 충방전 곡선을 도시한 그래프이며, 도 9a를 참조하면 제조예 1의 리튬이온전지가 안정적인 충방전 특성을 갖는 것을 확인할 수 있다.

[156] 도 9b는 사이클에 따른 방전용량 그래프로, 제조예 1에 따른 리튬이온전지는 첫 사이클 효율은 약 80 %의 성능을 보이나 두 번째 사이클부터는 약 96%로 사이클 효율이 증가한 것을 확인할 수 있다. 또한, 전류 100 mA/g으로 Cut-off voltage를 0 V(방전시)와 2.5 V(충전시) 영역에서 충방전 실험을 진행하였을 때, 첫 사이클에서 방전(lithiation) 용량은 제조예1의 경우 약 1,230 mAh/g, 비교제조예1의 경우 약 1,396 mAh/g의 용량을 가졌으나, 50 사이클 후 제조예1은

약 163mAh/g의 용량을 나타내는 반면 비교제조 예 1의 경우 약 46 mAh의 용량을 가졌다. 이를 통해 본 발명에 따른 층상형 Ge 전극을 사용할 경우 전극의 부피팽창으로 인한 용량 손실을 최소화 할 수 있는 것을 알 수 있다.

청구범위

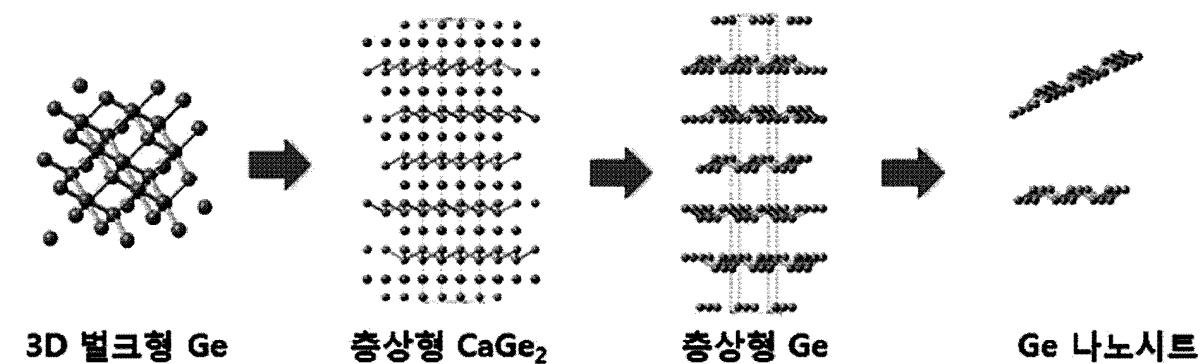
- [청구항 1] (1) Ca 분말 및 Ge 분말을 포함하는 혼합물을 열처리한 후 소정의 감온 속도로 냉각하여 공간군(space group)이 Rm-3m인 삼방정계(trigonal) 결정구조를 갖는 화학식 CaGe_2 로 표시되는 층상형 화합물을 제조하는 단계; 및
 (2) 상기 층상형 화합물에 포함된 Ca 이온을 선택적으로 제거할 수 있는 염 및 상기 염을 용해시킬 수 있는 용매를 포함하는 혼합용액으로 상기 층상형 화합물을 처리하여 비정질, 공간군(space group)이 Rm-3m인 삼방정계(trigonal) 결정구조를 갖는 층상형 Ge를 제조하는 단계; 를 포함하는 층상형 Ge의 제조 방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
 상기 염은 하기 화학식 1로 표시되는 층상형 Ge의 제조 방법:
 <화학식 1>
 $\text{MX}_a (1 \leq a \leq 3)$
 상기 화학식 1에서 M은 Sn, Al, 및 Ga 중에서 선택된 어느 하나고, X는 Cl, F 및 I중에서 선택된 어느 하나다.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
 상기 용매는 에탄올, 물, 아세톤 및 이소프로판을 중에서 선택된 적어도 어느 하나인 층상형 Ge의 제조 방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
 상기 열처리는 730~830°C에서 5~10일 또는 830~1,000°C에서 2~24시간 동안 수행되는 층상형 Ge의 제조 방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
 상기 냉각은 3~20°C/시간의 감온 속도로 수행되는 층상형 Ge의 제조 방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
 상기 (2)단계는 -40~0°C에서 수행되어 공간군(space group)이 Rm-3m인 삼방정계(trigonal) 결정구조를 갖는 층상형 Ge를 제조하는 층상형 Ge의 제조 방법.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
 상기 (2)단계는 15~60°C에서 수행되어 비정질 결정구조를 갖는 층상형 Ge를 제조하는 층상형 Ge의 제조 방법.
- [청구항 8] 비정질 또는 공간군(space group)이 Rm-3m인 삼방정계(trigonal) 결정구조를 갖는 층상형 Ge.
- [청구항 9] 제8항에 있어서,
 상기 공간군이 이 Rm-3m인 삼방정계(trigonal) 결정구조를 갖는 층상형 Ge는 Cu-K α 선을 사용하는 분말 X선 회절법에 의해 얻어지는 X선

- 회절도에 있어서, 15.5 ± 0.2 , 26.4 ± 0.2 , 35.6 ± 0.2 , 45.7 ± 0.2 , 48.5 ± 0.2 및 53.6 ± 0.2 의 2θ 값에서 피크를 갖고, 27.4 ± 0.2 , 45.6 ± 0.2 , 54.0 ± 0.2 및 66.4 ± 0.2 의 2θ 값에서 피크를 갖지 않는 층상형 Ge.
- [청구항 10] 제8항에 따른 층상형 Ge로부터 박리되고, 비정질 또는 삼각 대칭 결정구조를 갖는 Ge 나노시트.
- [청구항 11] 제10항에 있어서,
상기 Ge 나노시트의 두께는 100nm 이하인 Ge 나노시트.
- [청구항 12] (1) Ca 분말 및 Ge 분말을 포함하는 혼합물을 열처리한 후 급냉하여 공간군(space group)이 Rm-3m인 삼방정계(trigonal) 결정구조를 갖는 층상형 CaGe₂ 및 공간군이 Fd-3m인 단사정계(cubic) 결정구조를 갖는 Ge를 포함하는 화합물을 제조하는 단계; 및
(2) 상기 층상형 CaGe₂에 포함된 Ca 이온을 선택적으로 제거할 수 있는 염 및 상기 염을 용해시킬 수 있는 용매를 포함하는 혼합용액으로 상기 층상형 CaGe₂를 처리하여 비정질 또는 공간군(space group)이 Rm-3m인 삼방정계(trigonal) 결정구조를 갖는 Ge 나노시트, 및 공간군이 Fd-3m인 단사정계(cubic) 결정 구조를 갖는 Ge 나노시트를 제조하는 단계; 를 포함하는 Ge 나노시트의 제조 방법.
- [청구항 13] 제12항에 있어서,
상기 열처리는 830~1,000°C에서 2~24시간 동안 수행되는 Ge 나노시트의 제조 방법.
- [청구항 14] 제12항에 있어서,
상기 (1)단계의 급냉은 10~40°C에서 수행되는 Ge 나노시트의 제조 방법.
- [청구항 15] 비정질 또는 삼각 대칭 결정구조를 갖는 Ge 나노시트 및 공간군이 Fd-3m인 단사정계(cubic) 결정구조를 갖는 Ge 나노시트를 포함하는 Ge 나노시트.
- [청구항 16] 제8항에 따른 층상형 Ge, 제10항에 따른 Ge 나노시트 및 제15항에 따른 Ge 나노시트 중에서 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 리튬이온전지용 전극.

요약서

본 발명은 층상형 Ge, 이의 제조 방법 및 이로부터 박리된 Ge 나노시트에 관한 것이며, 더욱 상세하게는 종래의 벌크형 Ge와 달리 2차원 결정 구조를 갖고, 박리성이 우수하여 나노시트의 형태로 박리하기 용이하며, 표면적이 넓고 우수한 이온 용량을 갖는 층상형 Ge, 이의 제조 방법 및 이로부터 박리된 Ge 나노시트 및 이를 포함하는 리튬이온전지용 전극에 관한 것이다.

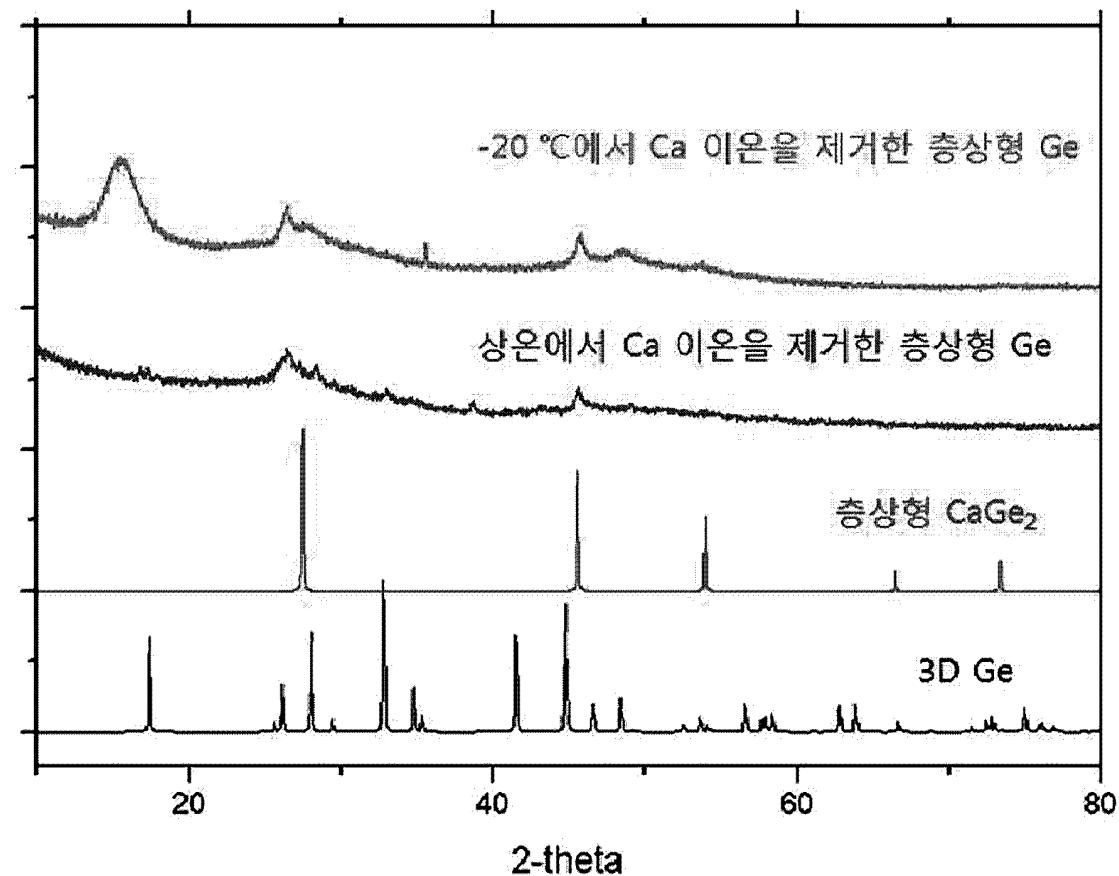
[도1]



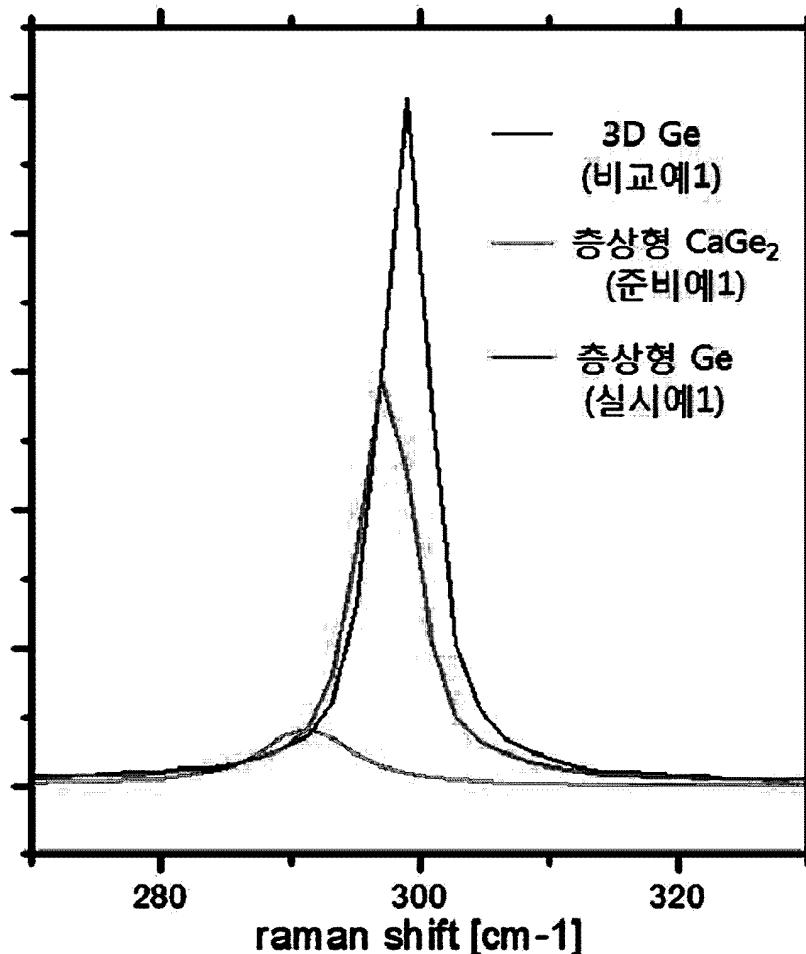
[도2]



[도3]

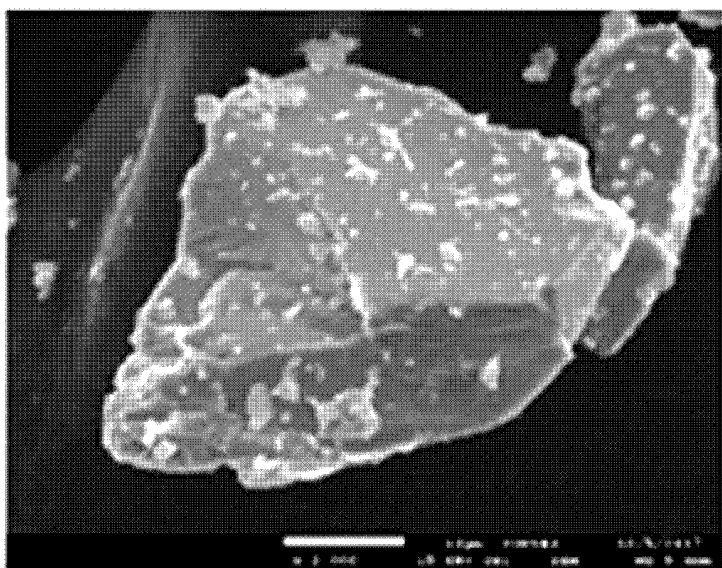


[도4]



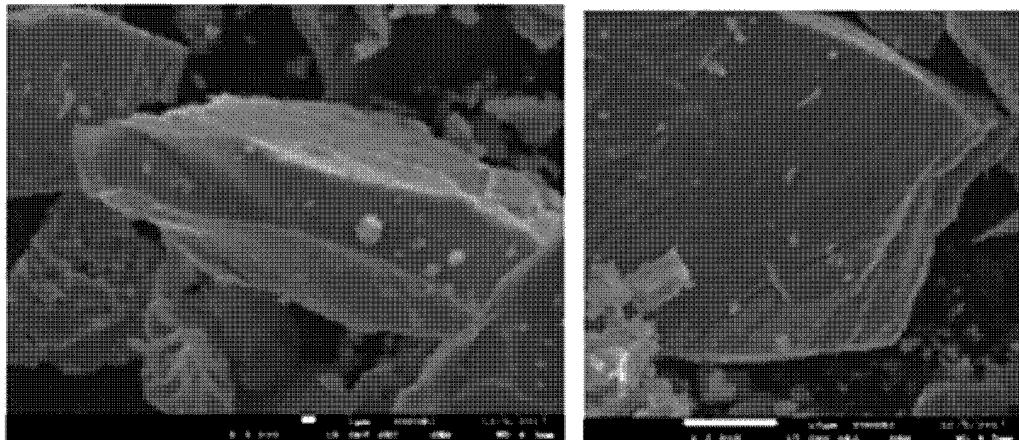
[도5a]

3D Ge



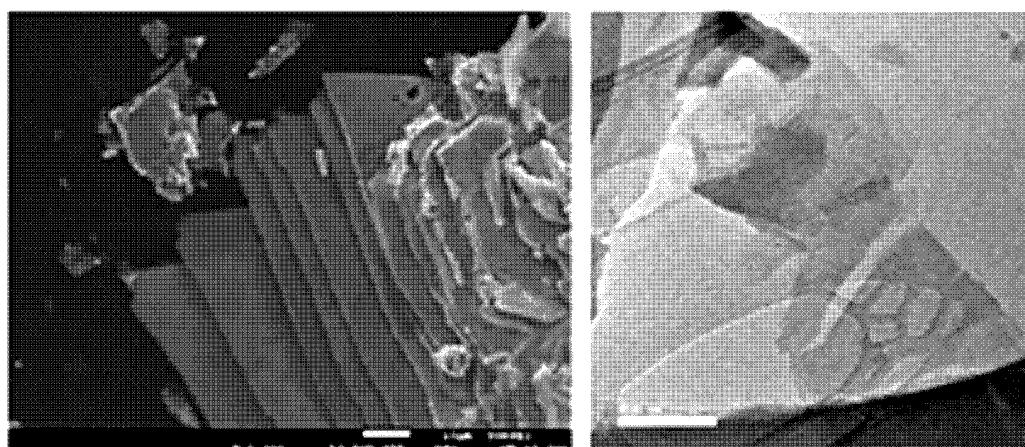
[도5b]

층상형 CaGe_2

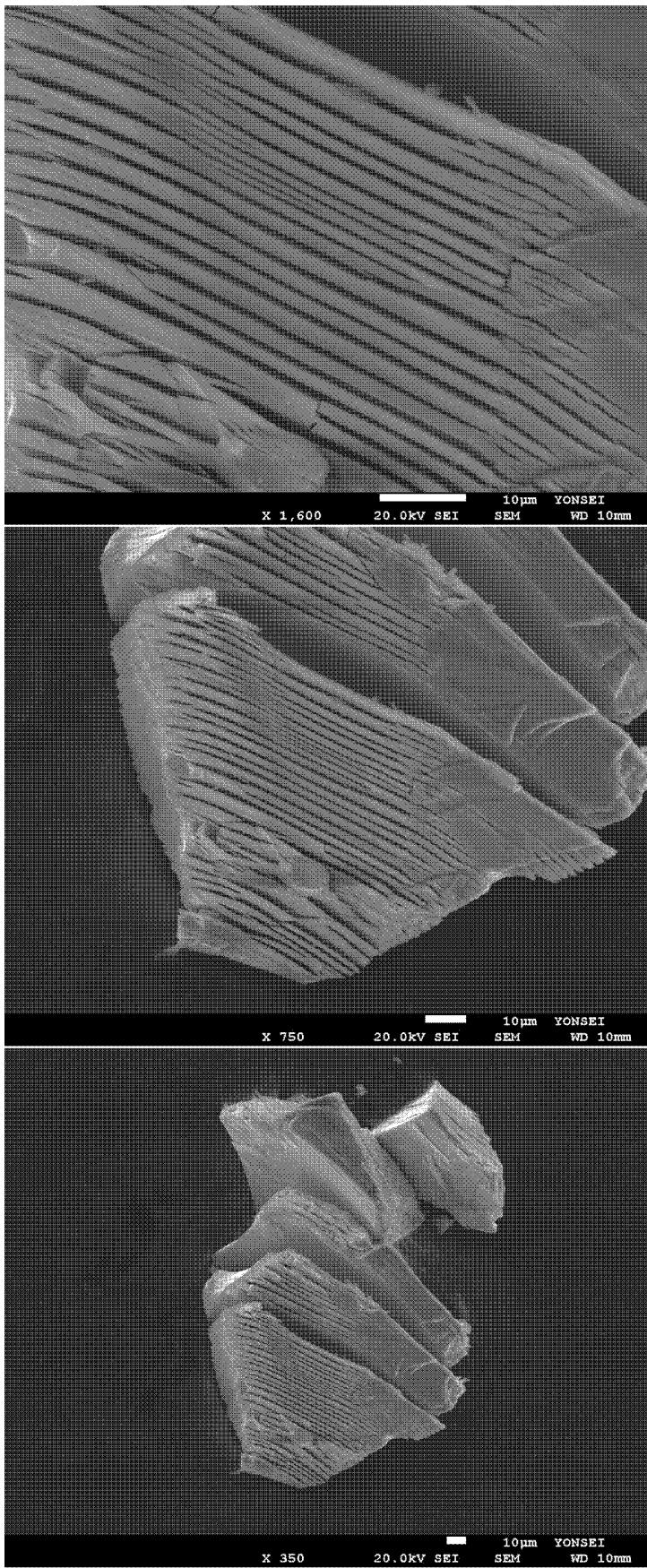


[도5c]

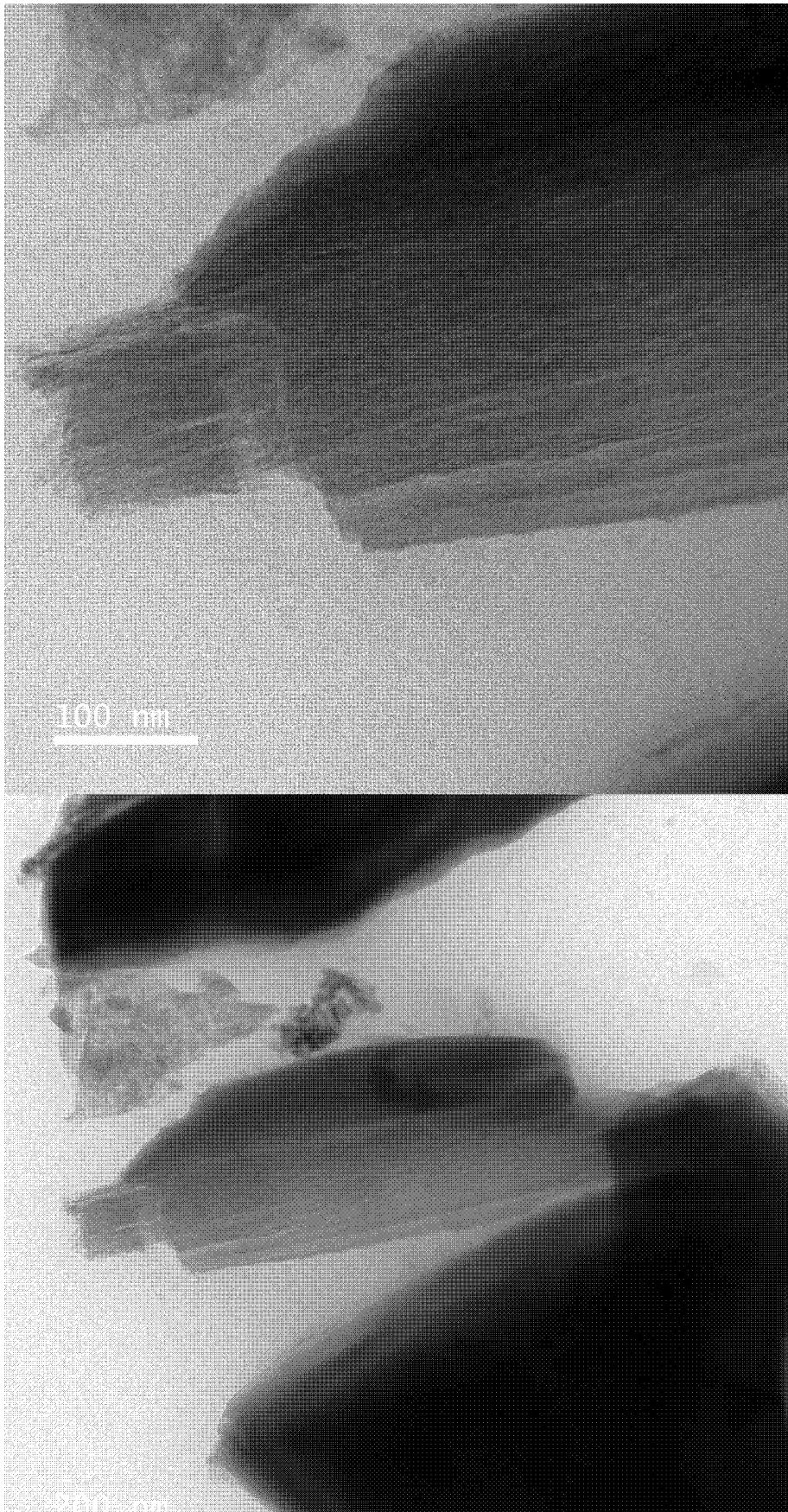
층상형 Ge



[도5d]

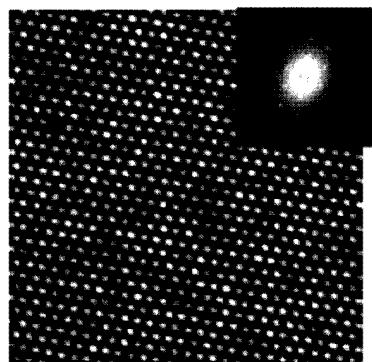
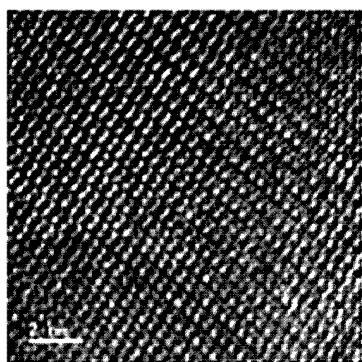


[도6a]

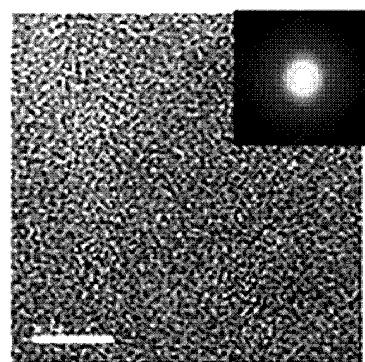


[도6b]

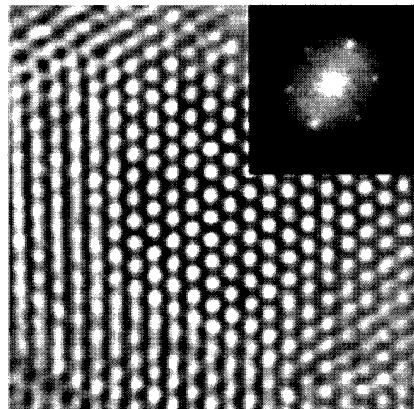
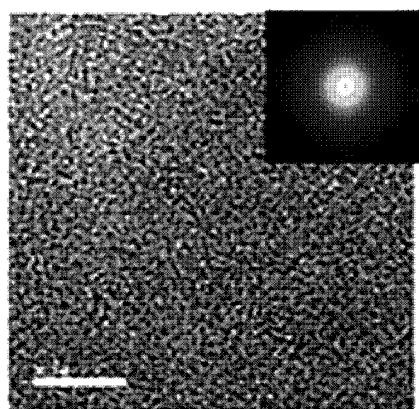
3D Ge

층상형 CaGe_2 

층상형 Ge

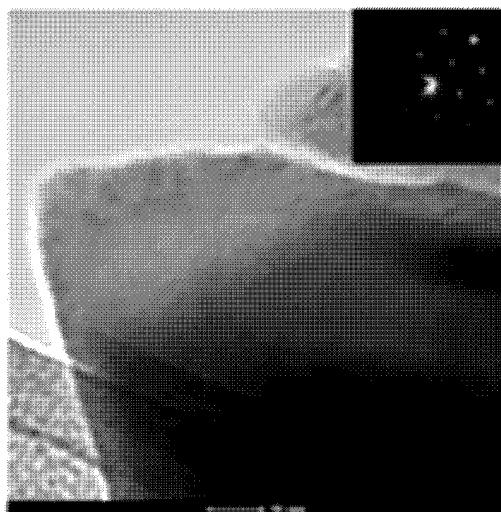
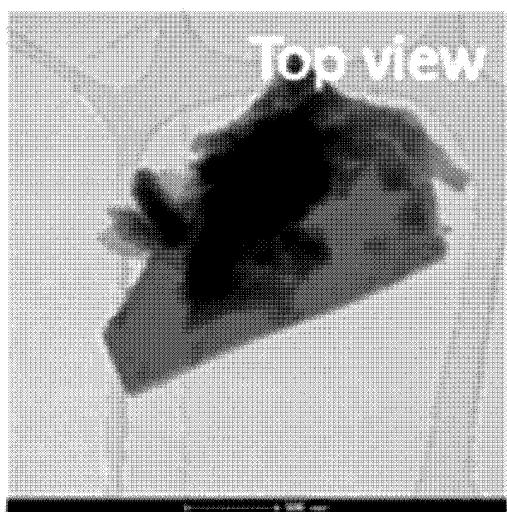


[도6c]

층상형 Ge
(실시예1)층상형 Ge
(실시예2)

[도6d]

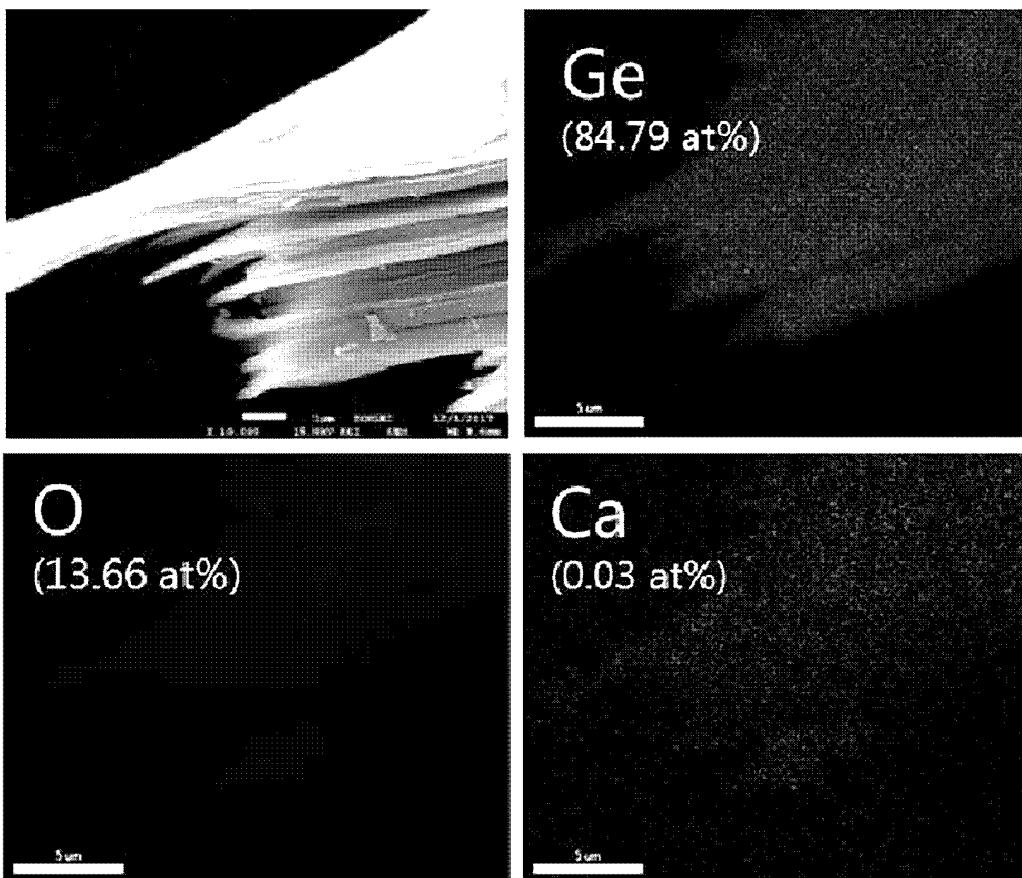
Ge 나노시트 (실시예4)



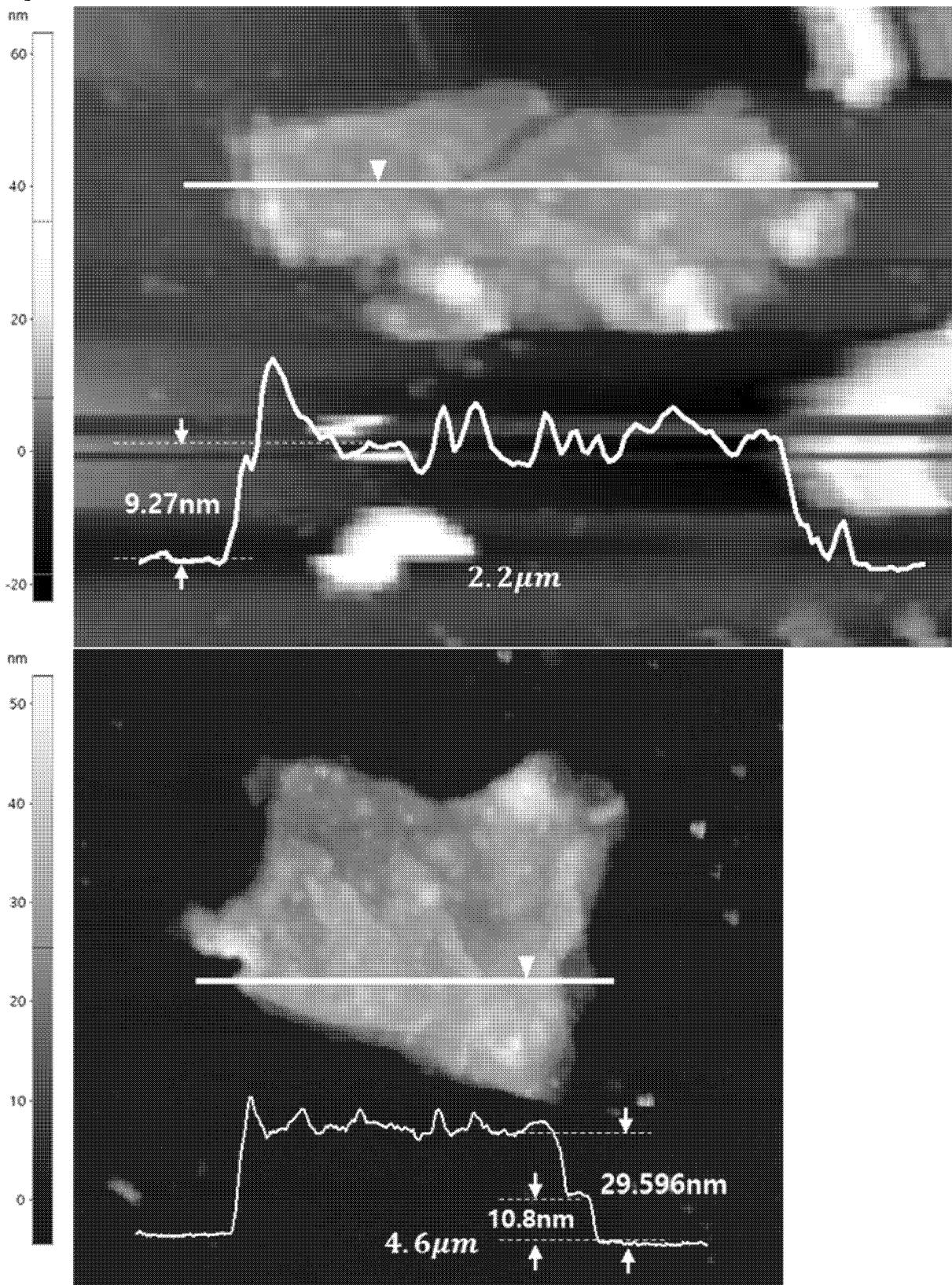
[도7a]



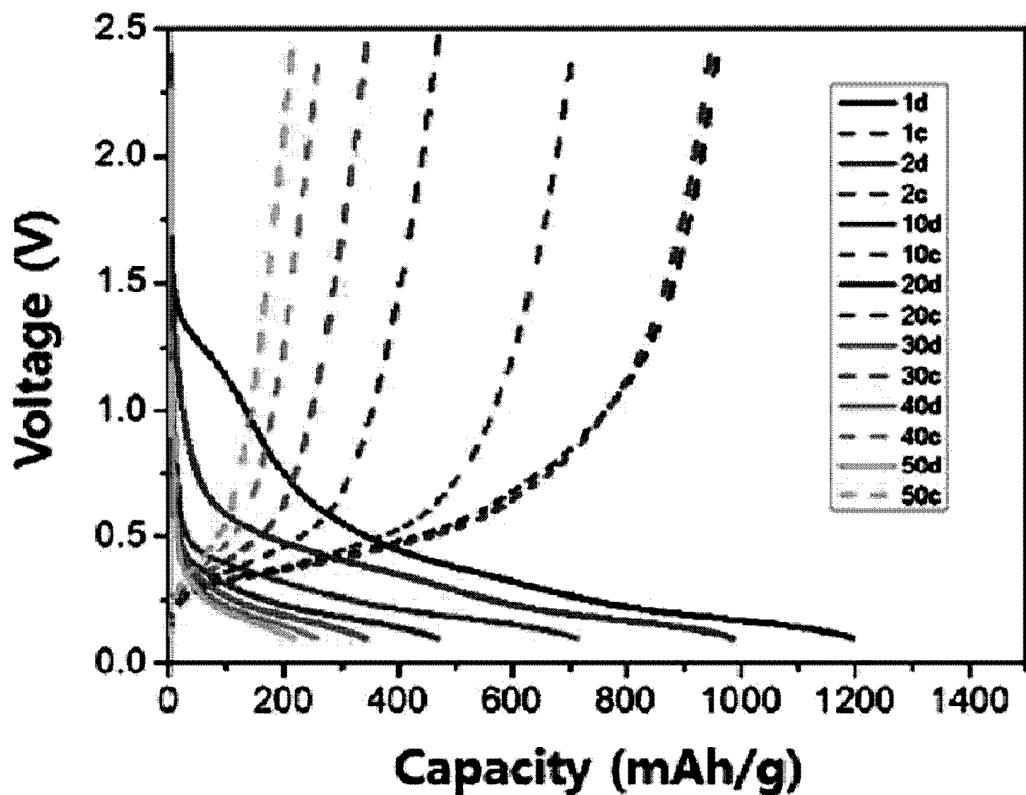
[도7b]



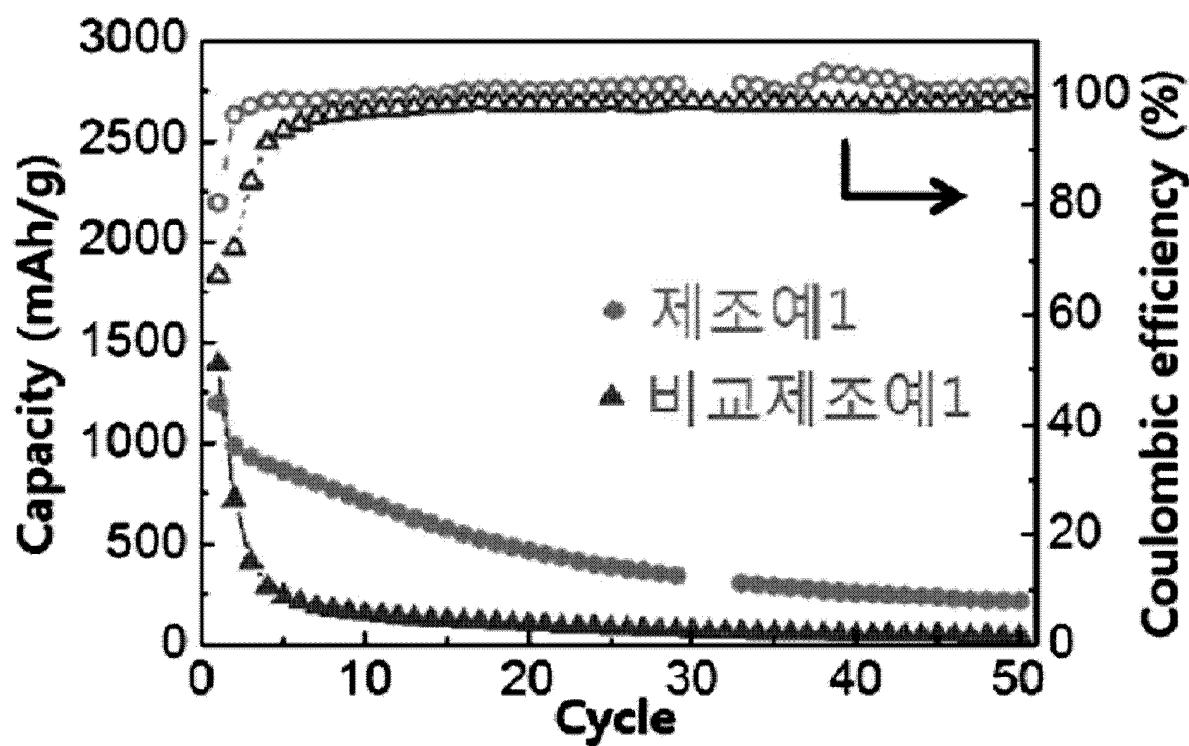
[도8]



[도9a]



[도9b]



[도9c]

