



- (51) 국제특허분류:
H01M 4/1391 (2010.01) H01M 4/48 (2010.01)
C25D 3/38 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2013/010768
- (22) 국제출원일: 2013년 11월 26일 (26.11.2013)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2012-0141006 2012년 12월 6일 (06.12.2012) KR
- (71) 출원인: 한국표준과학연구원 (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF STANDARDS AND SCIENCE) [KR/KR]; 306-340 대전시 유성구 가정로 267 (가정동), Daejeon (KR).
- (72) 발명자: 송재용 (SONG, Jae Yong); 305-358 대전시 유성구 하기동 송림마을아파트 206-1802, Daejeon (KR). 신정호 (SHIN, Jung Ho); 305-509 대전시 유성구 관평동 푸르지오 212 동 1401 호, Daejeon (KR). 박현민 (PARK, Hyun Min); 305-506 대전시 유성구 봉산동 휴먼시아아파트 112-601, Daejeon (KR). 한상수 (HAN, Sang Soo); 305-358 대전시 유성구 하기동 송림마을아파트 2단지 204 동 1603 호, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 김남식 (KIM, Nam-Sik) 등; 137-876 서울시 서초구 사임당로 28 나이스빌딩 2층 출원국제특허법률사무소, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

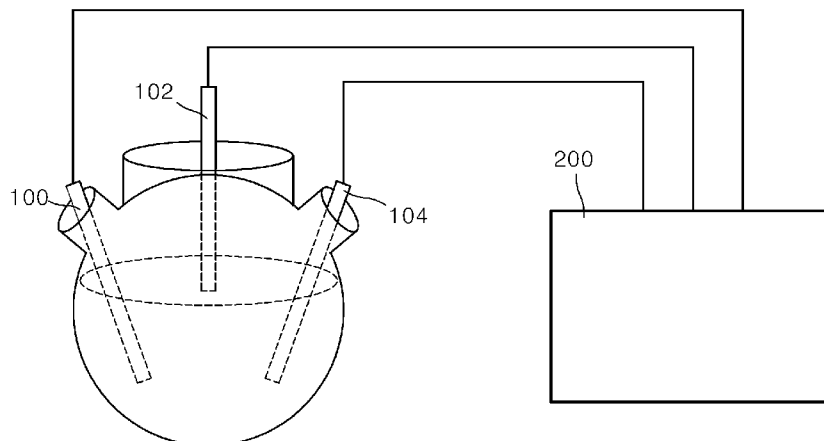
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))
- 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

(54) Title: METHOD FOR PREPARING COPPER OXIDE NANOSTRUCTURE, AND METHOD FOR PREPARING ANODE FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

(54) 발명의 명칭: 구리산화물 나노 구조체의 제조방법 및 리튬이온 이차전지용 음극의 제조방법



(57) Abstract: The present invention provides a method for preparing an anode for a lithium ion secondary battery to allow a copper oxide nanostructure to be economically prepared on a substrate with no templates and improve the capacity and lifetime of a lithium ion secondary battery when the nanostructure is used in the lithium ion secondary battery, comprising the steps of: dipping an anode current collector in an electrolyte solution containing a copper ion; and forming an anode active material by growing, through electroplating, a copper oxide nanostructure on the anode current collector dipped in the electrolyte solution.

(57) 요약서: 본 발명은 주형 없이 경제적으로 기판 상에 구리산화물 나노 구조체를 제조할 수 있으면서 그 나노 구조체를 리튬이온 이차전지에 이용시 그 용량과 수명을 향상시키기 위하여 음극집전체를 구리 이온을 포함하는 전해용액에 침지시키는 단계 및 상기 전해용액에 침지된 상기 음극집전체 상에 전해도금법으로 구리산화물 나노 구조체를 성장시켜 음극 활물질을 형성하는 단계를 포함하는, 리튬이온 이차전지용 음극의 제조방법을 제공한다.

명세서

발명의 명칭: 구리산화물 나노 구조체의 제조방법 및 리튬이온 이차전지용 음극의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 나노 구조체의 제조방법에 관한 것으로서, 상세하게는 구리산화물 나노 구조체의 제조방법 및 이를 이용한 리튬이온 이차전지용 음극의 제조방법에 관한 것이다

배경기술

- [2] 리튬 이차 전지의 음극의 활물질은 주로 수명과 안정성 면에서 우수한 특성을 보이는 흑연이나 탄소가 상용화되어 사용되고 있다. 하지만, 이와 같은 탄소계 음극활물질은 이론에너지밀도가 372mAh/g에 해당하여 다른 금속 및 금속산화물을 기반으로 하는 음극활물질과 비교하여 상대적으로 매우 낮은 용량을 갖는 단점이 있다.
- [3] 또한, 흑연이나 탄소를 음극활물질로 이용하는 리튬 이차 전지는 제조과정에서 바인더를 사용함으로써 공정이 복잡해지는 단점이 있다.
- [4] 반면, 실리콘 및 주석 기반의 금속 및 금속산화물을 이용한 음극활물질은 이론에너지밀도가 700mAh/g 이상으로 탄소계를 기반으로 하는 음극활물질보다 두 배 이상의 높은 에너지밀도를 갖지만, 부분 충전 또는 방전 시 리튬이온이 음극활물질내로 삽입 및 탈리하는 과정에서 300% 이상의 부피 팽창을 유발하는 문제점을 가지고 있다. 이와 같은, 음극활물질의 부피 팽창은 재료 내에 스트레스가 쌓여 음극활물질의 기계적인 균열을 일으키고 결과적으로 리튬 이차 전지의 수명을 약화시키는 단점이 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [5] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 포함하여 여러 문제점들을 해결하기 위한 것으로서, 구리산화물 나노 구조체의 경제적인 제조방법과 이를 이용한 리튬 이차 전지용 음극의 경제적인 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 하고 있다. 그러나 이러한 과제는 예시적인 것으로, 이에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

과제 해결 수단

- [6] 본 발명의 일 관점에 따르면, 음극집전체를 구리 이온을 포함하는 전해용액에 침지시키는 단계; 및 상기 전해용액에 침지된 상기 음극집전체 상에 전해도금법으로 구리산화물 나노 구조체를 성장시켜 음극 활물질을 형성하는 단계; 를 포함하는, 리튬이온 이차전지용 음극의 제조방법을 제공한다.
- [7] 상기 리튬이온 이차전지용 음극의 제조방법에 있어서, 상기 음극 활물질을 형성하는 단계는 상기 음극집전체 상에 상기 구리산화물 나노 구조체를

- 주형(template)없이 직접 성장시키는 단계를 포함할 수 있다.
- [8] 상기 리튬이온 이차전지용 음극의 제조방법에 있어서, 상기 구리산화물 나노 구조체는 구리산화물 나노입자, 구리산화물 나노와이어, 구리산화물 나노섬유 또는 구리산화물 나노로드를 포함할 수 있다.
- [9] 상기 리튬이온 이차전지용 음극의 제조방법에 있어서, 상기 구리산화물 나노 구조체는 상기 음극집전체의 상면에서 상부로 신장할 수 있다.
- [10] 상기 리튬이온 이차전지용 음극의 제조방법에 있어서, 상기 구리산화물 나노 구조체는 성장 길이가 $0.1\mu\text{m}$ 내지 $500\mu\text{m}$ 일 수 있다.
- [11] 상기 리튬이온 이차전지용 음극의 제조방법에 있어서, 상기 구리산화물 나노 구조체는 Cu_2O , CuO , Cu_2O_3 , CuO_2 및 Cu_3O_4 로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 2 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [12] 상기 리튬이온 이차전지용 음극의 제조방법에 있어서, 상기 음극집전체는 구리, 스텐레스 스틸 또는 니켈을 포함할 수 있다.
- [13] 상기 리튬이온 이차전지용 음극의 제조방법에 있어서, 상기 전해도금법은 상온에서 수행될 수 있다.
- [14] 본 발명의 다른 관점에 따르면, 기판을 구리 이온을 포함하는 전해용액에 침지시키는 단계; 및 전해도금법으로 상기 전해용액으로부터 상기 기판 상에 구리 이온을 공급하여 상기 기판 상에 구리산화물 나노 구조체를 성장시키는 단계; 를 포함하는, 구리산화물 나노 구조체를 제공할 수 있다.
- [15] 상기 구리산화물 나노 구조체에 있어서, 상기 전해용액은 황산구리 용액을 포함하고, 상기 전해도금법은 동전위(potentiodynamic) 모드로 수행될 수 있다.
- [16] 상기 구리산화물 나노 구조체에 있어서, 상기 침지시키는 단계는, 상기 전해용액 내에 Ag/AgCl 기준전극을 침지하는 단계; 및 상기 전해용액 내에 Pt 메쉬 대향전극을 침지하는 단계를 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [17] 상기한 바와 같이 이루어진 본 발명의 일 실시예에 따르면, 주형 없이 경제적으로 기판 상에 구리산화물 나노 구조체를 제조할 수 있다. 나아가, 이러한 구리산화물 나노 구조체를 리튬이온 이차전지용 음극으로 이용함으로써, 리튬이온 이차전지의 충방전시 부피변화를 크게 하지 않으면서 그 용량과 수명을 향상시키고, 그 제조공정을 단순화할 수 있다.
- [18] 본 발명의 효과는 이상에서 언급한 것으로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 효과들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

- [19] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 구리산화물 나노 구조체를 합성하기 위한 전해도금법을 설명하기 위한 개략도이다.
- [20] 도 2는 본 발명의 일 실험예에 따라 실리콘 기판 위에 성장된 구리산화물 나노

구조체의 측면 주사전자현미경 사진이다.

[21] 도 3은 본 발명의 다른 실시예에 따라 실리콘 기판 위에 성장된 구리산화물 나노 구조체의 평면 주사전자현미경 사진이다.

[22] 도 4는 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 실리콘 기판 위에 성장된 구리산화물 나노 구조체의 X 선 회절분석 결과 그림이다.

[23] 도 5는 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 구리 집전체 위에 성장된 구리산화물 나노 구조체의 X 선 회절 분석 결과 그림이다.

[24] 도 6은 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 구리산화물 나노 구조체의 투과전자현미경 사진이다.

[25] 도 7은 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 구리 집전체 위에 구리 산화물 나노 구조체를 성장시켜 음극으로 사용한 리튬이차전지의 충방전 용량을 나타내는 그래프이다.

[26] 도 8은 본 발명의 또 다른 실시예에서 구리산화물 나노 구조체를 리튬이차전지에 음극으로 사용시 0.1A/g의 전류를 인가했을 때의 충전 곡선을 나타내는 그래프이다.

[27] 도 9는 본 발명의 또 다른 실시예에서 구리산화물 나노 구조체를 리튬이차전지에 음극으로 사용시 0.1A/g의 전류를 인가했을 때의 방전 곡선을 나타내는 그래프이다.

[28] 도 10은 본 발명의 또 다른 실시예에서 1회 충전 후의 구리산화물 나노 구조체의 모양 변화를 나타내는 주사현미경 사진이다.

[29] 도 11은 본 발명의 또 다른 일 실시예에서 100회 충전 후의 구리산화물 나노 구조체의 모양 변화를 나타내는 주사현미경 사진이다.

[30] 도 12는 본 발명의 실시예에 따른 나노 구조체의 제조 방법을 설명하는 흐름도이다.

[31] 도 13은 전해 용액의 전기 전도도 및 pH 값을 나타내는 표이다.

[32] 도 14는 본 발명에 따른 나노 구조체의 제조 방법에 의한 역 펄스 동전위 모드를 이용한 나노 구조체의 성장 거동을 나타내는 모식도이다.

[33] 도 15는 본 발명에 따른 나노 구조체의 제조 방법에 의한 역 펄스 동전위 모드를 이용하여 성장한 은 나노 구조체의 증착 시간과 직경의 관계 및 주사전자 현미경 사진들을 나타내는 그래프이다.

[34] 도 16은 본 발명에 따른 나노 구조체의 제조 방법에 의한 역 펄스 동전위 모드를 이용하여 성장한 은 나노 구조체의 성장 거동을 주파수 변화에 대하여 나타내는 주사전자현미경 사진들이다.

[35] 도 17은 본 발명에 따른 나노 구조체의 제조 방법에 의한 역 펄스 동전위 모드를 이용하여 성장한 은 나노 구조체의 성장 거동을 환원 전압 변화에 대하여 나타내는 주사전자현미경 사진들이다.

[36] 도 18은 본 발명에 따른 나노 구조체의 제조 방법에 의한 역 펄스 동전위 모드를 이용하여 성장한 은 나노 구조체의 성장 거동을 전해 용액의 전기 전도도 변화에

대하여 나타내는 주사전자현미경 사진들이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [37] 이하, 첨부된 도면들을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명하면 다음과 같다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있는 것으로, 이하의 실시예는 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이다. 또한 설명의 편의를 위하여 도면에서는 구성 요소들이 그 크기가 과장 또는 축소될 수 있다.
- [38] 본 명세서에서 전체적으로, 용어 "템플릿(template)"은 그 상에 성장하는 결정 물질에 대하여 특정한 우선 성장 방위를 제공할 수 있는 특성을 가지는 물체를 한정하는 의미로 사용되며, 반면 용어 "기관"은 그 상에 성장하는 결정 물질에 대하여 특정한 우선 성장 방위를 제공하지 않는 물체를 한정하는 의미로 사용된다. 또한, "일차원 성장"은 일방향으로 선형(linear)으로 성장하는 것을 의미한다. 또한, "환원 전압"은 나노 구조체가 성장하는 기관에 전자를 제공할 수 있는 방향으로 인가되는 전압을 의미한다. 반면, "산화 전압"은 나노 구조체가 성장하는 기관으로부터 전자를 제거하는 방향으로 인가되는 전압을 의미하고, 상기 환원 전압과는 방향이 반대이다.
- [39] 본 발명은 템플릿을 사용하지 않고 수직 성장된 나노 구조체를 제조하는 방법을 제공할 수 있으며, 매우 희석된 전해질을 포함하는 수분 함유 용액(본 명세서에서는 초희석 용액으로 지칭함)을 이용하여 나노 구조체의 일차원 성장을 위한 계면 이방성을 제공하고, 전해질로부터 결정 물질이 전도성 기관 상에 핵생성 및 성장하여 상기 전도성 기관에 대하여 수직 방향으로 필라멘트형(filamentary)으로 일차원 결정 성장된 나노 구조체들을 형성하는 방법을 제공할 수 있다.
- [40] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 구리산화물 나노 구조체를 합성하는 방법에 대한 개략도이다.
- [41] 도 1을 참조하면, 작동전극(working electrode, 100), 기준전극(reference electrode, 102), 대향전극(counter electrode, 104)을 전해용액에 침지시킨 후에 정전위 장치(포텐쇼스탯(potentiostat), 200)을 사용하여 작동전극(100) 상에 구리산화물 나노 구조체를 형성할 수 있다.
- [42] 정전위 장치(200)는 대향전극(104)과 작동전극(100) 사이에 전류를 인가하고, 작동전극(100)에 인가되는 전압은 기준전극(102)을 0V로 설정하여 측정될 수 있다. 정전위 장치(200)에 의하여 전해용액으로부터 원하는 물질이 나노 구조체로서 작동전극(100)에 증착된다. 또한, 정전위 장치(200)는 작동전극(100)에 인가되는 전압의 크기와 극성을 변화시킬 수 있다.
- [43] 전해용액은 나노 구조체를 형성하기 위한 물질(이하에서는 나노 구조체 형성 대상 물질로 지칭함)이 용해된 용액일 수 있고, 수용액을 포함할 수 있다. 전해

용액은 나노 구조체를 형성하기 위한 물질을 매우 적은 양으로 포함하는 초희석 전해 용액으로 구성될 수 있다. 예를 들어, 구리 나노 구조체를 형성하는 경우에는, 전해 용액은 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 및 H_2SO_4 을 포함할 수 있고, 예를 들어 0.001 mM 내지 0.5 mM 범위로 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 을 포함할 수 있고, 예를 들어 약 0.05 mM 로 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 을 포함할 수 있고, 예를 들어 0.001 mM 내지 0.5 mM 범위로 H_2SO_4 을 포함할 수 있고, 예를 들어 약 0.026 mM 로 H_2SO_4 을 포함할 수 있다.

[44] 구리산화물 나노 구조체를 형성하기 위한 전해도금의 예시적인 공정조건은 표 1에 제시된 바와 같다.

[45] 표 1

[Table 1]

CuSO_4 황산구리용액 (CuSO_4 Solution)	CuSO_4 50μM pH 5.6
동전위 모드 (Potentiodynamic mode)	-10V ~ +0.5V, 10Hz, 4hour
기준전극(Reference electrode)	Ag/AgCl
대향전극(Counter electrode)	Pt mesh
작동전극(Working electrode)	Si/Cr/Au wafer and Cu foil

[46] 표 1에 도시된 바와 같이, 황산구리(CuSO_4) 전해용액 내에 작동전극(100), 기준전극(102) 및 대향전극(104)을 침지시키고, 이들 전극들(100, 102, 104)에 포텐쇼스텝(200)을 이용하여 동전위 모드(potentiodynamic mode)로 펄스 전압을 인가할 수 있다. 예를 들어, 기준전극(102)으로 Ag/AgCl이 사용되고, 대향전극(104)으로 백금 메쉬(Pt mesh)가 사용되고, 작동전극(100)으로 구리 포일(Cu foil) 또는 Si/Cr/Au 웨이퍼가 사용될 수 있다. 작동전극(100)은, 예를 들어 전기전도성을 가지는 다양한 전도성 기판을 사용할 수 있다. 상기 전도성 기판은 전기전도성을 가지도록 표면에 금속이나 탄소와 같은 전도성 물질이 코팅되거나 불순물이 도핑될 수 있다. 본 명세서에서, 기판으로 기재되는 구성 요소는 작동전극(100)에 상응함을 이해하여야 한다.

[47] 이에 따르면, 전해용액으로부터 구리이온을 공급하여, 별도의 주형(template)을 사용하지 않고 전해도금법으로 작동전극(100) 상에 구리산화물 나노 구조체를 성장시킬 수 있다. 예를 들어, 이러한 구리산화물 나노 구조체(300)는 구리산화물 나노입자, 구리산화물 나노와이어, 구리산화물 나노섬유 또는 구리산화물 나노로드를 포함할 수 있다.

[48] 나아가, 작동전극으로 다양한 기판(400)이 이용될 수 있다는 점을 감안하면, 이러한 전해도금법을 이용하여 무주형으로 구리산화물 나노 구조체(300)를 형성할 수 있게 된다. 예를 들어, 이러한 기판(400)은 구리, 스테인레스 스틸, 니켈, 실리콘, 금 등을 포함할 수 있다.

[49] 도 2은 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 실리콘 기판(400) 위에 성장된 구리산화물 나노 구조체(300) 일 측면의 주사전자현미경 사진이고, 도 3은 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 실리콘 기판 위에 상장된 구리산화물 나노 구조체(300)의 평면의 주사전자현미경 사진이다.

- [50] 이러한 전해도금법을 이용하면, 도 2 및 도 3에 도시된 바와 같이, 실리콘 기판위에 구리산화물 나노 구조체(300)들이 실리콘 기판 상방으로 조밀하게 형성된 것을 알 수 있다.
- [51] 이하에서는 이러한 구리산화물 나노 구조체(300)를 리튬이온 이차전지용 음극에 응용하는 실시예에 대해서 설명한다.
- [52] 전술한 도 1의 설명을 참조하여, 기판으로 음극집전체를 이용하면, 음극집전체 상에 구리산화물 나노 구조체를 형성할 수 있다. 예를 들어, 음극집전체를 구리 이온을 포함하는 전해용액에 침지시키고, 이러한 음극집전체 상에 전해도금법으로 구리산화물 나노 구조체를 성장시켜 음극 활물질을 형성함으로써, 음극집전체 상에 구리산화물 나노 구조체가 합성된 음극을 제조할 수 있다. 여기에서, 음극 활물질을 형성하는 단계는 음극집전체 상에 상기 구리산화물 나노 구조체를 주형(template)없이 직접 성장시켜 수행할 수 있다. 이러한 구리산화물 나노 구조체는 음극집전체의 상면에서 상부로 신장할 수 있다.
- [53] 전술한 표 1과 같은 조건에 의할 경우 바인더를 사용하지 않고 음극활물질을 기판 상에 직접 형성시켜, 제조 공정을 단순화 하고, 비용을 절감할 수 있는 장점이 있으며, 이와 같은 제조 공정은 상온에서 실시하는 것을 포함한다. 상온에서도 기판 위에 구리산화물 나노 구조체(300)를 성장하는 것이 가능하며, 온도를 제어하여야 하는 공정을 생략할 수 있다.
- [54] 이와 같은 제조 공정에 의할 경우 기판에 구리산화물 나노 구조체(300)가 직접 형성되는 것을 확인할 수 있다. 이 때, 구리산화물 나노 구조체(300)는 구리산화물 나노입자, 구리산화물 나노와이어, 구리산화물 나노섬유 또는 구리산화물 나노로드를 포함할 수 있다.
- [55] 또한, 구리산화물 나노 구조체(300)는 기판의 상면에서 상부로 신장하는 것을 포함할 수 있다. 예를 들어, 구리산화물 나노 구조체(300)는 기판의 상면에서 수직 상방으로 신장할 수 있다. 더 나아가, 구리산화물 나노 구조체(300)가 상부로 신장하는 경우 복수의 구리산화물 나노 구조체(300)가 서로 이격하여 성장하는 것을 더 포함할 수 있다.
- [56] 복수의 구리산화물 나노 구조체(300)가 서로 이격하여 밀집된 형상으로 성장할 경우 구리산화물 나노 구조체(300)의 비표면적과 자유공간을 넓혀, 리튬이온이 구리산화물 나노 구조체 내로 삽입 및 탈리하는 과정에서 발생하는 부피팽창에 의한 스트레스를 완화시킬 수 있을 뿐 아니라 리튬이온의 저장 공간을 늘릴 수 있고 결과적으로 충전 용량을 늘릴 수 있어 이차전지의 성능을 향상시킬 수 있는 효과를 기대할 수 있다.
- [57] 구리 산화물은 기존의 탄소계 음극활물질에 비하여 에너지 용량이 높아 이차전지의 성능을 향상시킬 수 있는 있는 효과를 기대할 수 있다. 더 나아가, 본 발명의 구리 산화물 중 Cu_2O 가 가장 적합한 음극활물질이며, 비용량이 높고 충방전에 의한 부피팽창에 있어 다른 구리산화물에 비하여 우수한 효과를

기대할 수 있다.

[58] 도 4는 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 실리콘 기판 위에 성장된 구리산화물 나노 구조체(300)의 X 선 회절분석 결과 그림이고, 도 5는 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 구리 집전체 위에 성장된 구리산화물 나노 구조체(300)의 X 선 회절 분석 결과 그림이다. 또한, 도 6은 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 구리산화물 나노 구조체(300)의 투과전자현미경 사진이다.

[59] 도 4, 도 5 및 도 6을 참조하면, 실리콘 기판과 구리 집전체에 성장된 구리산화물 나노 구조체(300)의 회절 분석 곡선을 통해 전해도금 방식의 일 실시예에서 실리콘 집전체 및 구리 집전체 모두에서 Cu_2O 를 생성했음을 확인할 수 있다.

[60] Cu_2O 는 표 1의 조건하에서, 생성되며 그 외 전해도금 방식의 조건을 달리하면, 그 외 CuO , Cu_2O_3 , CuO_2 및 Cu_3O_4 등과 같은 구리산화물의 하나 또는 2 이상의 혼합물의 생성을 포함할 수 있고, 구리 산화물 나노 구조체는 나노선, 나노입자, 나노섬유, 나노로드 등의 다양한 형태가 가능하다.

[61] 또한, 구리 산화물 나노 구조체는 필요에 따라 기판상부에 성장된 길이가 $0.1\mu\text{m}$ 내지 $500\mu\text{m}$ 인 것을 포함할 수 있다.

[62] 도 7은 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 구리 집전체 위에 구리 산화물 나노 구조체(300)를 성장시켜 음극으로 사용한 리튬이차전지의 충방전 용량을 나타내는 그래프이다. 도 8은 본 발명의 또 다른 실시예에서 구리산화물 나노 구조체(300)를 리튬이차전지에 음극으로 사용시 0.1A/g 의 전류를 인가했을 때의 충전 곡선을 나타내는 그래프이다. 도 9는 본 발명의 또 다른 실시예에서 구리산화물 나노 구조체(300)를 리튬이차전지에 음극으로 사용시 0.1A/g 의 전류를 인가했을 때의 방전 곡선을 나타내는 그래프이다.

[63] 도 7 내지 도 9의 리튬이온 이차전지의 충방전은 하기의 표 2의 조건하에서 실시하였다. 표 2를 참조하면, 본 실험 조건에서 전압 범위(voltage range)는 0.001 내지 3.0V 로 하였고, 인가 전류(applied current)는 0.1A/g 으로 하였고, 사이클 특성은 150 사이클까지 진행하였다.

[64] 표 2

[Table 2]

전압 범위 (Range)	$0.001\sim3.0\text{V}$
인가 전류 (Applied current)	$0.1\text{A/g}(0.375\text{C})$
사이클 횟수 (Cycle)	150 cycle

[65]

[66] 도 7 내지 도 9를 참조하면, 충전시와 방전시 충전사이클 회수의 변화에 관계없이 비용량이 거의 일치되는 것을 확인할 수 있으며, 이를 통해 전류 효율이 100%에 가까운 것을 알 수 있다.

[67] 도 10은 본 발명의 또 다른 실시예에서 1회 충전 후의 구리산화물 나노 구조체(300)의 모양 변화를 나타내는 주사현미경 사진이다. 도 11은 본 발명의 또 다른 일 실시예에서 100회 충전 후의 구리산화물 나노 구조체(300)의 모양

변화를 나타내는 주사현미경 사진이다.

[68] 도 10 및 도 11을 참조하면, 리튬이온 이차전지의 1회 충전과 100회 충전후의 구리 산화물 나노 구조체(300)의 부피 팽창 변화를 확인할 수 있다.

[69] 이때, 본 발명은 구리산화물 나노 구조체(300)를 전해도금 방식으로 음극집전체에 직접 성장시키는 경우 리튬이온이 충방전 과정에서 삽입과 탈리를 반복하더라도 구리산화물 나노 구조체(300)의 부피 팽창이 완화된 것을 확인할 수 있다.

[70] 결과적으로, 본 발명은 음극활물질의 열화를 줄여 수명이 개선된 리튬이온 이차전지 제조방법을 제공할 수 있다.

[71] 더 나아가, 본 발명의 또 다른 일 실시예로 본 발명의 리튬이온 이차전지의 제조방법을 통해 제조된 이차전지를 제공할 수 있다.

[72] 구체적으로 검토하면, 양극을 준비하는 단계 및 상기 양극과 상기 음극 사이에 개재되는 세퍼레이터를 구비하는 단계를 더 포함하는 리튬이온 이차전지 제조방법을 이용하여 리튬이온 이차전지를 형성할 수 있다.

[73] 양극은 양극집전체와 양극활물질로 형성될 수 있다. 양극활물질로는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물을 사용할 수 있다. 구체적으로 코발트, 망간 니켈, 및 이들의 조합으로부터 선택되는 금속과 리튬과의 복합 산화물 중 1종 이상의 것을 사용할 수 있다.

[74] 세퍼레이터(separator)로는 미소공정 폴리에틸렌, 미소공정 폴리프로필렌, 미소공정 폴리비닐리덴, 미소공정 플루오사이드 또는 이들의 2층 이상의 다층막이 사용될 수도 있다.

[75] 본 발명을 효과를 구현하기 위한 일 실시예는 하기의 표 3의 조건과 같다.

[76] 표 3

[Table 3]

셀 타입 (Cell type)	2032 type coin cell
전해질 (Electrolyte)	1M LiPF ₆
음극 (Anode)	Cu ₂ O NWs (or. Cu foil)
양극 (Cathode)	Li metal fol.
세퍼레이터 (Separator)	microporous polyethylene separator

[77]

[78] 본 발명의 리튬이온 이차전지는 양극집전체와 그 표면에 형성되는 양극활물질로 된 양극, 음극집전체와 그 표면에 형성되는 음극활물질로 된 음극, 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 세퍼레이터, 상기 음극집전체 위에 형성된 구리나노물을 포함하는 리튬이온 이차전지를 제공할 수 있다.

[79] 또한, 상기 음극집전체는 구리, 스테인레스 스틸, 니켈 중의 어느 하나를 포함할 수 있다.

[80] 더 나아가, 상기 구리산화물은 Cu₂O, CuO, Cu₂O₃, CuO₂, Cu₃O₄에서 선택되는 어느 하나 또는 2 이상의 혼합물을 포함할 수 있으며, 상기 음극은 상기 음극집전체에 무주형으로 형성되는 것을 포함하는 리튬이온 이차전지를 제공할

수 있다.

[81]

[82] 이하에서는 상술한 내용을 바탕으로 나노 구조체의 성장 메카니즘과 나노 구조체의 제조방법 등의 기술적 특징을 본 발명의 실험예 등에 의하여 구체적으로 설명한다. 다만, 본 발명의 실험예들은 당해 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명의 기술적 사상을 더욱 완전하게 설명하기 위하여 제공되는 것이며, 본 발명의 기술적 사상의 범위가 하기 실험예 등에 한정되는 것은 아니다.

[83]

[84] 나노 구조체의 제조방법

[85]

[86] 도 12는 본 발명의 실험예에 따른 나노 구조체의 제조 방법을 설명하는 흐름도이다.

[87] 도 12를 참조하면, 나노 구조체의 제조 방법은, 나노 구조체 형성 대상 물질을 포함하는 초희석 전해 용액을 제공하는 단계(S1); 상기 초희석 전해 용액 내에 전도성 기판(즉, 작동 전극)을 침지하는 단계(S2); 상기 나노 구조체 형성 대상 물질을 상기 전도성 기판에 증착시켜 나노 구조체를 형성하도록, 상기 전도성 기판에 전자를 제공하는 환원 전압을 인가하는 단계(S3); 및 상기 전도성 기판에 증착된 상기 나노 구조체의 적어도 일부를 용해시키도록, 상기 전도성 기판에 전자를 제거하는 산화 전압을 인가하는 단계(S4);를 포함한다.

[88] 상기 환원 전압을 인가하는 단계(S3)와 상기 산화 전압을 인가하는 단계(S4)는 교대로 수행될 수 있다. 예를 들어, 상기 환원 전압을 인가하는 단계(S3)와 상기 산화 전압을 인가하는 단계(S4)는, 예를 들어 0.1 Hz 내지 10 Hz의 주파수를 가지고 교번될 수 있다. 그러나, 이는 예시적이며, 상기 주파수가 다양하게 변화되는 경우도 본 발명의 기술적 사상에 포함된다. 대안적으로, 상기 산화 전압을 인가하는 단계(S4)는 생략될 수 있다.

[89] 상술한 바와 같이, 상기 환원 전압과 상기 산화 전압은 서로 반대의 부호를 가질 수 있다. 상기 환원 전압은, 예를 들어 1 V 내지 30 V 범위일 수 있고, 예를 들어 3 V 내지 20 V 범위일 수 있다. 상기 산화 전압은, 예를 들어 -0.01 V 내지 -5 V 범위일 수 있고, 예를 들어 0.1 V 내지 1 V 범위일 수 있다.

[90] 상기 초희석 전해 용액은 상기 나노 구조체 형성 대상 물질을 0.001 mM 내지 0.5 mM 범위로 포함할 수 있다. 상기 나노 구조체 형성 대상 물질은 은 함유 물질, 금 함유 물질, 및 구리 함유 물질 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[91] 상기 초희석 전해 용액은, 예를 들어 $1 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ 내지 $105 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ 범위의 전기 전도도를 가질 수 있고, 예를 들어 $23 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ 내지 $105 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ 범위의 전기 전도도를 가질 수 있다.

[92] 상기 초희석 전해 용액은, 전기 전도도를 변화시키기 위하여, 다양한 보조 이온 물질을 포함할 수 있다. 상기 보조 이온 물질은 상기 나노 구조체 형성 대상

물질을 포함하지 않을 수 있다. 상기 보조 이온 물질은, 예를 들어 NH_4OH , Na_2SO_4 , H_2SO_4 , NaOH , 및 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다. 상기 초희석 전해 용액은 상기 보조 이온 물질을 0.1 mM 내지 10 nM 범위로 포함할 수 있다. 그러나, 이러한 보조 이온 물질의 종류와 농도는 예시적이며 본 발명의 기술적 사상은 이에 한정되는 것은 아니다. 전해 용액(7)의 전기 전도도 및 pH 값은 이러한 보조 이온 물질이 추가됨에 따라 변화될 수 있고, 도 13과 같다.

[93] 상기 나노 구조체는 상기 나노 구조체 형성 대상 물질을 포함할 수 있다. 상기 나노 구조체는 80 nm 내지 800 nm 범위의 직경을 가질 수 있고, 2 내지 10 범위의 종횡비를 가질 수 있다.

[94]

[95] 나노 구조체의 전기화학적 분석 방법 및 미세 구조 분석 방법

[96] 나노 구조체의 모폴로지를 전계 방출 주사 전자 현미경을 이용하여 관찰하였다. 나노 구조체의 결정 구조들은 명시야 투과전자현미경(bright field transmission electron microscopy, BFTEM), 고해상도 투과전자현미경(high resolution transmission electron microscopy, HRTEM) 및 EDS(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)를 이용하여 분석하였다.

[97] 순환 전압 전류 곡선(Cyclic voltammogram)을 얻기 위하여, 동전위 전기화학 시스템을 이용하여 전해 용액에 -14 V 내지 2 V의 범위의 전압을 인가하여 50 mV/s의 스캔 속도로 측정을 수행하였다.

[98] 통상적인 전도도 측정 시스템을 이용하여 상기 전해 용액의 전기 전도도 및 pH를 측정하였다. 그 결과는 도 13과 같다.

[99]

[100] 일차원 나노 구조체의 형성

[101] 본 발명의 기술적 사상은 템플릿이나 계면 활성제를 사용하지 않고, 나노 구조체 형성 대상 물질을 0.001 mM 내지 0.5 mM 범위로 매우 희석되어 포함하는 초희석 전해 용액 내에서의 일차원 나노 구조체의 형성을 제공하는 것이다.

[102] 일차원 나노 구조체들은 초희석 전해 용액 내에서 전도성 기판 상에 서로 이격된 아일랜드 형상으로서 핵생성된다. 상기 핵생성된 아일랜드들의 말단(tip)들에서는 전기장이 국부적으로 증대되며, 이에 따라 계면 이방성이 야기된다. 이러한 계면 이방성에 의하여 아일랜드들이 각각 성장한다. 이러한 성장은 피뢰침에 번개가 집중되어 흐르는 것과 유사하므로, 피뢰침 효과(lightning-rod effect)로 지칭될 수 있다.

[103] 이미 오래전에, 비-평형 상태에서, 예를 들어 파세트형(facet) 결정 구조들, 바늘형 결정 구조들, 수지상정형(dendritic) 결정 구조들 및 프랙탈형(fractal) 결정 구조들과 같은 거시적인 구조들에 대한 성장은 전기 화학 분야에서 주요한 연구 과제이었다. 이러한 성장은, 확산 집합체(diffusion-limited aggregation, DLA) 및 멀린스-세케르카(Mullins-Sekerka) 모폴로지 불안정성 특성 등을 통하여 이해되었고, 성장하는 결정 구조체의 계면이 불안정함을 증명되었다. 고상과

액상 사이의 계면 이방성이 높은 경우에는, 방향성을 가지고 분지되는 수지상정형 성장이 우선되는 것으로 알려져 있다. 반면, 고상과 액상 사이의 계면 이방성이 낮은 경우에는, 무작위로 분지되는 프랙탈 성장이 우선되는 것으로 알려져 있다. 결정 구조체가 전기-증착되는 동안에, 성장하는 결정 구조체의 말단들 주위에서 전기-대류(electro-convection)가 발생하며, 이는 상기 말단들에서 전하들이 가는 분지들 사이의 용액들 내에 대류됨을 의미한다. 따라서, 말단들에서의 국부적인 전기장은 전해질의 전체 전기장에 비하여 크게 되고, 이에 따라 상술한 피뢰침 효과가 야기될 수 있다.

[104]

[105] 일차원 나노 구조체의 성장 메카니즘

[106] 이하에서는, 본 발명의 제조 방법에 이용하여 형성한 일차원 나노 구조체의 성장 메카니즘에 대하여 설명하기로 한다.

[107] 전해 용액으로부터 구리산화물이 환원 전압에 의하여 전자를 제공받아 전도성 기판에 증착되며, 이러한 구리산화물 증착물은 전도성 기판 상에 반구형 아일랜드들로 핵생성한다. 이어서, 상기 반구형 아일랜드들의 볼록한 말단들에서 전해 용액 방향으로 필라멘트형 일차원 성장이 이루어진다. 이러한 일차원 성장은 초회석 전해 용액 내에서 아일랜드들의 중형비에 의하여 전기장이 국부적으로 강화되기 때문이다. 이는 피뢰침의 볼록한 부분에 집중되는 피뢰침 효과와 유사하다. 이와 같은 전기장 증대 인자(β)는 수학식 1과 같다.

[108] 수학식 1

$$\beta \propto (1/\epsilon_0 \epsilon)(l/\rho)$$

[109]

[110] (여기에서, ϵ 는 전해 용액의 유전 상수, ϵ_0 는 진공의 유전 상수, l 은 나노 구조체의 길이, ρ 는 나노 구조체의 말단의 반경임)[111] 전기장 증대 인자(β)가 임계 수치(β_c)에 도달하면, 나노 구조체의 성장 말단에 급격하게 증가된 과전압(η)이 걸리게 되고, 상기 말단에 인접한 영역에 새로운 핵이 형성되는 것으로 해석될 수 있다. 예를 들어, 정전위 모드에서 나노 구조체의 중형비가 약 2 이상인 경우에는, 상기 말단에 인접하여 분지 성장 또는 프랙탈 성장이 이루어지도록 새로운 핵생성들이 발생한다.[112] 나노 구조체의 중형비가 증가되기 위하여는, 즉, 더 길고 얇은 나노 구조체를 얻기 위해서는, 임계 수치(β_c)와 전해 용액의 유전 상수(ϵ)가 커져야 한다. 전해 용액의 유전 상수(ϵ)는 전해 용액의 $\log(\sigma)$ 에 전체적으로 비례하므로, 전기 전도도(σ)가 증가될 필요가 있다. 예를 들어, 0.1 mM Na_2SO_4 보조 이온 물질을 전해 용액에 추가하면, 전기 전도도는 $5 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ 에서 $29 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ 로 증가될 수 있고, 중형비는 5까지 증가될 수 있다. 나노 구조체의 일차원 성장은

증착물들이 3차원 아일랜드들로서 핵생성된 후, 상기 증착물의 말단에서의 강한 전기장 강화 계면 이방성에 의하여 구동된다. 본 발명에 따른 나노 구조체 형성 방법은 초희석 전해질 내의 필라멘트형 일차원 나노 결정 성장(filamentary one-dimensional nanocrystal growth in an ultra-dilute electrolyte, FONGUE) 프로세스로 지칭할 수 있다.

- [113] 환원 전압과 산화 전압이 교번하여 인가되는 역 펄스 동전위 모드는 핵생성 단계에서 균일한 크기의 나노 구조체의 아일랜드들을 형성할 수 있다. 상기 아일랜드들이 전도성 기판 표면에 전체에 대하여 동시에 발생하지 않으므로, 직경(d)을 가지는 아일랜드들에서의 직경 분포(Δd)는 핵생성 밀도(N)에서의 1회의 역 펄스의 환원-산화 주기 동안 이루어 진다. 상기 핵생성 밀도(N)는 수학적 식 2와 같다.

- [114] 수학적 식 2

$$N = N_s [1 - \exp(-R_n t)]$$

- [115]

- [116] (여기에서, N_s 는 포화 시의 핵의 밀도, R_n 은 핵생성 속도, t 는 환원 시간임)

- [117] 핵생성 속도(R_n)와 과전압(η)의 관계는 수학적 식 3에 나타나 있다.

- [118] 수학적 식 3

$$R_n \propto \exp(-1/\eta^2)$$

- [119]

- [120] (여기에서, R_n 은 핵생성 속도, η 은 과전압임)

- [121]

- [122] 도 14는 본 발명에 따른 나노 구조체의 제조 방법에 의한 역 펄스 동전위 모드를 이용한 나노 구조체의 성장 거동을 나타내는 모식도이다. 아래에서는, 예시적으로, 은 나노 구조체의 제조 방법을 설명하지만, 발명자는 본 발명의 기술적 사상이 이러한 물질의 종류에 한정되지 않으며, 예컨대, 구리산화물 나노 구조체의 제조 방법에도 적용될 수 있음을 확인하였다.

- [123] 도 14를 참조하면, 나노 구조체의 성장 거동이 나타나 있다. 도 14의 (a)를 참조하면, 환원 전압을 인가함에 의하여, 평균 직경(d_a)과 직경 분포(Δd)를 가지는 미세한 핵들이 전도성 기판 상에 분산되어 형성된다. 이러한 핵생성은 표면 확산에 지배되는 것이 아니고, 전기장에 의하여 구동되어 전도성 기판 표면에 도달하는 전구체 플럭스에 의하여 지배되며, 이는 상기 전도성 기판 표면에서의 은 원자들의 무작위적 확산 길이가 크기 때문이다. 예를 들어, 298K에서 $1.4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 인 확산 계수와 0.1초의 환원 시간에 대하여(즉,

주파수가 5 Hz), 확산 길이는 약 $7\ \mu\text{m}$ 가 된다.

[124] 도 14의 (b)를 참조하면, 역 펄스의 산화 전압을 인가함에 의하여, 임계 직경(d_c)에 비하여 작은 직경을 가지는 핵들은 용해되어 없어지고, 반면 상기 임계 크기(d_c)에 비하여 큰 직경을 가지는 핵들은 잔존한다.

[125] 도 14의 (c)를 참조하면, 다시 환원 전압을 인가함에 의하여, 잔존한 핵들은 성장하고, 잔존한 핵들 사이의 전도성 기판 상에 새로운 핵들이 핵생성되고 성장한다. 잔존한 핵들에 비하여 새로이 생성된 핵들의 성장 속도는 빠르며, 이는 핵의 성장 속도는 자신의 크기에 역비례하기 때문이다. 따라서, 도 14의 (a)의 경우에 비교하여 임계 직경(d_c) 이상의 직경을 가지는 핵의 밀도가 증가된다.

[126] 도 14의 (d)를 참조하면, 다시 역 펄스의 산화 전압을 인가함에 의하여, 임계 직경(d_c)에 비하여 작은 직경을 가지는 핵들은 용해되어 없어지고, 반면 상기 임계 크기(d_c)에 비하여 큰 직경을 가지는 핵들은 잔존한다. 도 14의 (b)의 경우에 비하여 잔존하는 핵의 밀도가 증가된다.

[127] 이어서, 환원 전압과 산화 전압이 교대로 인가됨에 의하여 환원 및 산화 프로세스가 반복되고, 도 14의 (a) 내지 (d)의 핵생성과 용해가 반복적으로 수행된다.

[128] 도 14의 (e)를 참조하면, 상술한 바와 같이 반복되는 환원 및 산화 프로세스들에 의하여, 나노 구조체의 아일랜드들이 전도성 기판 전체에 걸쳐서 발생될 수 있고, 전도성 기판 상에 아일랜드들의 단일(monomodal) 분포가 촉진될 수 있다. 상기 아일랜드들은 상대적으로 균일한 크기를 가질 수 있다. 이러한 핵생성의 종료 시점에서 포화 직경(d_s)과 포화 밀도(N_s)를 가지는 핵들을 형성한다.

[129] 포화 직경(d_s)과 포화 밀도(N_s)는 핵생성이 포화되기 이전에 1회의 역 펄스(즉, 환원 및 산화 프로세스) 동안의 핵생성 속도(R_n)와 성장 속도(R_g) 사이의 경쟁에 의하여 결정될 수 있다. 예를 들어, 핵생성 속도(R_n)가 성장 속도(R_g)에 비하여 큰 경우에는, 핵생성이 주도적이 되고, 더 작은 핵들에 의하여 포화되며, 이에 따라 생성된 핵들은 더 큰 포화 밀도(N_s)와 더 작은 포화 직경(d_s)을 가진다. 반면, 성장 속도(R_g)가 핵생성 속도(R_n)에 비하여 큰 경우에는, 핵의 성장이 주도적이 되고, 더 큰 핵들에 의하여 포화되며, 이에 따라 생성된 핵들은 더 작은 포화 밀도(N_s)와 더 큰 포화 직경(d_s)을 가진다.

[130] 이러한 결과에 의하여, 핵생성되고 성장하는 아일랜드들의 포화 직경은 1 회의 역 펄스 동안 형성된 핵의 직경 분포(Δd) 및 평균 직경(d_a)에 의하여 제어될 수 있음을 나타낸다. 나노 구조체의 직경은 다양하게 변화할 수 있고, 예를 들어 상기 직경은 80 nm 내지 800 nm 범위로 나타날 수 있다. 포화 직경(d_s)의 값은 주파수, 환원 전압, 및 전해 용액의 전기 전도도를 변화시켜 제어할 수 있다. 이에 대하여는 하기에 상세하게 설명하기로 한다.

[131] 도 14의 (f)를 참조하면, 포화 직경(d_s)과 포화 밀도(N_s)를 가지는 핵들은 포화 직경(d_s) 또는 이와 거의 유사한 직경을 가지고 일차원 성장을 지속하여 일차원

나노 구조체를 형성한다. 이는 일차원 나노 구조체의 측방향 성장이 효과적으로 억제되었음을 나타내고, 이러한 측방향 성장의 억제는 공간에서 양이온들을 소진하는 나노 구조체들 사이의 전기-대류(Electroconvection)와 관련된다.

[132] 도 15는 본 발명에 따른 나노 구조체의 제조 방법에 의한 역 펄스 동전위 모드를 이용하여 성장한 은 나노 구조체의 증착 시간과 직경의 관계 및 주사전자 현미경 사진들을 나타내는 그래프이다.

[133] 도 15를 참조하면, 나노 구조체의 직경은 $\log(t)$ 에 대하여 S자 곡선 거동을 나타낸다. 또한, 핵생성되고 성장하는 나노 구조체들의 포화 직경은 1 회의 역 펄스 동안 형성된 핵의 직경 분포(Δd) 및 평균 직경(d_a)에 의하여 제어될 수 있음을 실험적으로 증명한다.

[134]

[135] 주파수의 변화에 따른 일차원 나노 구조체의 성장 거동

[136] 다시 도 15를 참조하면, 주파수의 변화에 따라 나노 구조체의 포화 직경이 변화함을 알 수 있다. 도 15에서, 원형은 0.25 Hz, 사각형은 주파수 0.5 Hz, 정삼각형은 1 Hz, 역삼각형은 5 Hz의 주파수 하에서 성장한 나노 구조체를 나타낸다. 주파수가 작아짐에 따라 나노 구조체의 포화 직경이 증가됨을 알 수 있다.

[137] 도 16은 본 발명에 따른 나노 구조체의 제조 방법에 의한 역 펄스 동전위 모드를 이용하여 성장한 은 나노 구조체의 성장 거동을 주파수 변화에 대하여 나타내는 주사전자현미경 사진들이다.

[138] 도 16에서, (a)는 5Hz (t는 20분), (b)는 1Hz (t는 65분), (c)는 0.5 Hz (t는 3시간), (d)는 0.25 Hz (t는 12시간)인 경우이다. 은 나노 구조체의 증착을 위하여 0.02 mM AgNO_3 를 포함하는 전해 용액을 사용하였다.

[139] 도 15 및 도 16을 참조하면, 주파수가 작아짐에 따라(즉, 0.25 Hz에 가까워짐) 포화에 이르는 증착시간(t)이 증가되고, 나노 구조체의 직경이 증가된다. 주파수가 0.25 Hz인 경우에는, 6시간 후에 520 nm의 포화 직경(d_s)으로 포화되었다. 주파수가 0.5 Hz인 경우에는, 1시간 후에 330 nm의 포화 직경(d_s)으로 포화되었다. 주파수가 1 Hz인 경우에는, 30분 후에 200 nm의 포화 직경(d_s)으로 포화되었다. 주파수가 5 Hz인 경우에는, 20분 후에 80 nm의 포화 직경(d_s)으로 포화되었다.

[140] 주파수가 작아지면, 더 긴 환원 시간과 산화 시간을 가지는 환원-산화 주기를 갖게 된다. 환원 시간이 길어짐에 따라, 평균 크기(d_a)와 직경 분포(Δd)가 증가된다. 반면, 산화 시간이 길어짐에 따라, 아일랜드들이 더 용해되므로 결과적으로 임계 크기(d_c)가 증가된다. 반면, 주파수가 커지면 평균 크기(d_a)와 직경 분포(Δd)가 감소되고 임계 크기(d_c)도 감소된다.

[141]

[142] 환원 전압의 변화에 따른 일차원 나노 구조체의 성장 거동

[143] 도 17은 본 발명에 따른 나노 구조체의 제조 방법에 의한 역 펄스 동전위 모드를

이용하여 성장한 은 나노 구조체의 성장 거동을 환원 전압 변화에 대하여 나타내는 주사전자현미경 사진들이다.

- [144] 도 17에서, (a)는 7V (t는 2시간 30분), (b)는 10V (t는 1시간 40분), (c)는 14V (t는 1시간), (d)는 20V (t는 1시간)인 경우이다. 은 나노 구조체의 증착을 위하여 0.02 mM AgNO₃와 1.32 mM NH₄OH를 포함하는 전해 용액을 사용하였다. 모든 경우에 대하여 주파수는 1 Hz로 고정하였다.
- [145] 도 17을 참조하면, 환원 전압이 7V에서 20V로 증가되면 나노 구조체의 평균 직경(d_a)은 270 nm로부터 140 nm로 선형적으로 감소되었다.
- [146] 환원 전압이 증가되면, 환원 주기 동안에 평균 직경(d_a)과 직경 분포(Δd)를 증가시킬 수 있으나, 증가된 환원 전압에 의하여 증가된 과전압(η)에 의하여 평균 직경(d_a)과 직경 분포(Δd)가 변화될 수 있다. 상술한 바와 같이, 나노 구조체의 평균 직경(d_a)과 직경 분포(Δd)는 포화 이전의 1 회의 역 펄스 동안의 핵생성 속도(R_n)와 성장 속도(R_g)의 경쟁에 의하여 변화될 수 있다. 핵생성 속도(R_n)는 환원 전압을 변화시켜 제어할 수 있고, 수학적 식 3에 나타난 바와 같이 핵생성 속도는 $\exp(-1/\eta^2)$ 에 비례한다. 반면, 성장 속도(R_g)는 과전압(η)에 비례한다. 따라서, 과전압(η)이 증가됨에 따라, 핵생성 속도(R_n)는 성장 속도(R_g)에 비하여 더 크게 증가하며, 더 많은 핵생성이 발생하게 되고, 전도성 기관 표면은 더 작고 균일한 핵들에 의하여 충분히 덮일 수 있다.
- [147]
- [148] 전기 전도도의 변화에 따른 일차원 나노 구조체의 성장 거동
- [149] 도 18은 본 발명에 따른 나노 구조체의 제조 방법에 의한 역 펄스 동전위 모드를 이용하여 성장한 은 나노 구조체의 성장 거동을 전해 용액의 전기 전도도 변화에 대하여 나타내는 주사전자현미경 사진들이다.
- [150] 도 18에서 전해 용액의 전기 전도도는 보조 이온 물질을 추가하여 변화시켰으며, 상기 보조 이온 물질로서 NH₄OH를 사용하였다. 도 18에서, (a)는 0.26 mM NH₄OH (t는 1시간), (b)는 0.79 mM NH₄OH (t는 1시간), (c)는 1.32 mM NH₄OH (t는 2시간), (d)는 2.11 mM NH₄OH (t는 2시간)인 경우이다. 모든 경우에 대하여 주파수는 1 Hz로 고정하였다.
- [151] 도 18을 참조하면, NH₄OH의 농도가 0.26 mM에서 2.11 mM로 증가됨에 따라 전해 용액의 전기 전도도가 $18 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ 에서 $48 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ 로 증가되고, 은 나노 구조체의 직경은 190 nm에서 330 nm로 증가되었다. 전해 용액의 전기 전도도가 증가함에 따라 나노 구조체의 직경은 증가한다.
- [152] 전해 용액의 전기 전도도를 변화시키기 위하여 보조 이온 물질을 상기 전해 용액에 추가할 수 있다. 상기 보조 이온 물질은 다양한 물질을 이용할 수 있고, 예를 들어 NH₄OH, H₂SO₄, NaOH, Na₂SO₄, 또는 CH₃COONH₄ 등일 수 있다.
- [153] 전해 용액의 전기 전도도가 증가됨에 따라 핵생성 속도(R_n)와 및 성장 속도(R_g)를 함께 감소시킨다. 이에 따라 생성되는 핵의 평균 직경(d_a)과 직경 분포(Δd)가 감소될 수 있다. 이는 전기 전도도를 증가시키도록 첨가된 보조 이온 물질이

증착을 위한 환원 반응에 참여하지 않기 때문이다. 실제로, 상기 보조 이온 물질은 전해 용액 내에서 전류의 대부분을 운반한다. 이는 보조 이온 물질의 농도가 전기 활성화 전구체 이온인 은(Ag) 이온의 농도에 비하여 상대적으로 높기 때문이다. 따라서, 보조 이온 물질은 전해 용액의 전기 저항을 감소시킨다. 반면, 보조 이온 물질은 환원 반응에 대하여는 전기적으로 비활성화(nonelectroactive)된다. 보조 이온 물질이 전해 용액에 추가됨에 의하여, 핵생성 속도(R_n)가 성장 속도(R_g)에 비하여 더 낮아질 수 있고, 이에 따라 핵의 성장이 우세해진다. 따라서, 전도성 기판 표면은 더 큰 핵으로 덮이게 되고, 나노 구조체의 포화 직경(d_s)이 커지고 포화 밀도(N_s)는 작아진다.

[154] 결론적으로, 전해 용액의 전기 전도도가 증가되면, 핵의 성장이 우세하게 되고, 나노 구조체는 더 큰 포화 직경(d_s)을 가지고, 이에 따라 더 큰 직경을 가지는 나노 구조체를 구현할 수 있다. 여기에서, 전해 용액에 보조 이온 물질이 추가됨에 따른 전기 전도도의 증가는 피뢰침 효과를 상실시킬 수 있으므로, 전해 용액의 전기 전도도는 최적의 범위 내에서 제어될 필요가 있음에 유의한다. 전해 용액의 전기 전도도는 예를 들어 $1 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ 내지 $105 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ 범위일 수 있다. 전기 전도도가 $23 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ 내지 $105 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ 범위에 있으면, 5 내지 8의 높은 종횡비를 가지는 은 나노 구조체를 구현할 수 있으며, 이는 보조 이온 물질의 종류와는 무관할 수 있다.

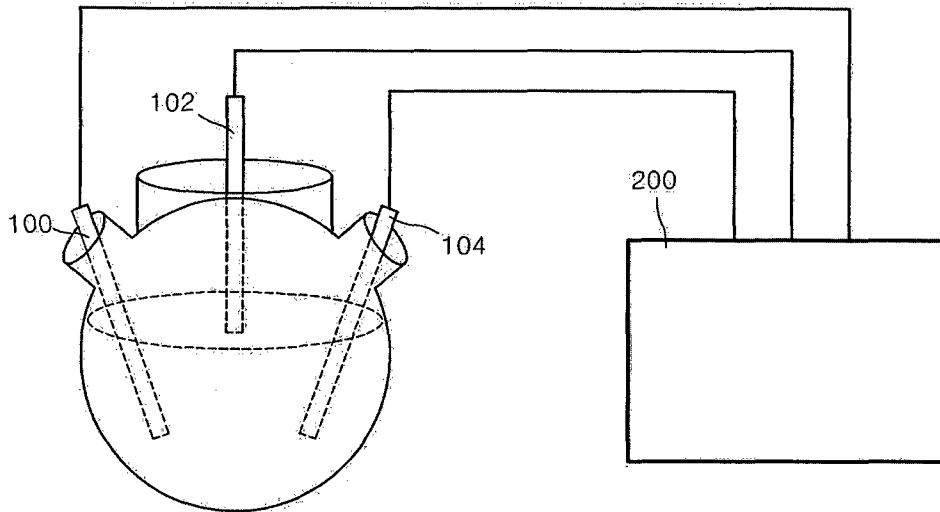
[155] 본 발명은 도면에 도시된 실시예를 참고로 설명되었으나 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 다른 실시예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 따라서 본 발명의 진정한 기술적 보호 범위는 첨부된 특허청구범위의 기술적 사상에 의하여 정해져야 할 것이다.

청구범위

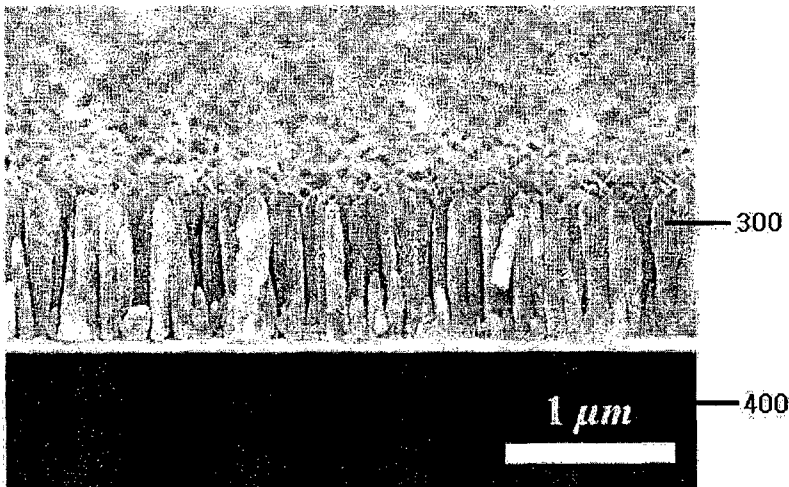
- [청구항 1] 음극집전체를 구리 이온을 포함하는 전해용액에 침지시키는 단계; 및
상기 전해용액에 침지된 상기 음극집전체 상에 전해도금법으로 구리산화물 나노 구조체를 성장시켜 음극 활물질을 형성하는 단계;
를 포함하는, 리튬이온 이차전지용 음극의 제조방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 음극 활물질을 형성하는 단계는 상기 음극집전체 상에 상기 구리산화물 나노 구조체를 주형(template)없이 직접 성장시키는 단계를 포함하는, 리튬이온 이차전지용 음극의 제조방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 구리산화물 나노 구조체는 구리산화물 나노입자, 구리산화물 나노와이어, 구리산화물 나노섬유 또는 구리산화물 나노로드를 포함하는, 리튬이온 이차전지용 음극의 제조방법.
- [청구항 4] 제3항에 있어서,
상기 구리산화물 나노 구조체는 상기 음극집전체의 상면에서 상부로 신장하는, 리튬이온 이차전지용 음극의 제조방법.
- [청구항 5] 제4항에 있어서,
상기 구리산화물 나노 구조체는 성장 길이가 0.1 μ m 내지 500 μ m 인, 리튬이온 이차전지용 음극의 제조방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 구리산화물 나노 구조체는 Cu_2O , CuO , Cu_2O_3 , CuO_2 및 Cu_3O_4 로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 2 이상의 혼합물을 포함하는, 리튬이온 이차전지용 음극의 제조방법.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 음극집전체는 구리, 스테레스 스틸 또는 니켈 중 어느 하나를 포함하는, 리튬이온 이차전지용 음극의 제조방법.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 전해도금법은 상온에서 수행되는, 리튬이온 이차전지용 음극의 제조방법.
- [청구항 9] 기판을 구리 이온을 포함하는 전해용액에 침지시키는 단계; 및 전해도금법으로 상기 전해용액으로부터 상기 기판 상에 구리 이온을 공급하여 상기 기판 상에 구리산화물 나노 구조체를 성장시키는 단계;
를 포함하는, 구리산화물 나노 구조체의 제조방법.
- [청구항 10] 제 9 항에 있어서,

- 상기 전해용액은 황산구리 용액을 포함하고,
상기 전해도금법은 동전위(potentiodynamic) 모드로 수행하는,
구리산화물 나노 구조체의 제조방법.
- [청구항 11] 제 9 항에 있어서, 상기 침지시키는 단계는,
상기 전해용액 내에 Ag/AgCl 기준전극을 침지하는 단계; 및
상기 전해용액 내에 Pt 메쉬 대향전극을 침지하는 단계를 더
포함하는, 구리산화물 나노 구조체의 제조방법.
- [청구항 12] 제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항의 방법을 이용하여 형성한
리튬이온 이차전지로서,
상기 구리산화물 나노 구조체는 음극 활물질을 형성하는,
리튬이온 이차전지.
- [청구항 13] 제 12 항에 있어서,
상기 구리산화물 나노 구조체는 구리산화물 나노입자, 구리산화물
나노와이어, 구리산화물 나노섬유 또는 구리산화물 나노로드를
포함하는, 리튬이온 이차전지.
- [청구항 14] 제 12 항에 있어서,
상기 구리산화물 나노 구조체는 상기 음극집전체의 상면에서
상부로 신장하는, 리튬이온 이차전지.
- [청구항 15] 제 12 항에 있어서,
상기 구리산화물 나노 구조체는 Cu_2O , CuO , Cu_2O_3 , CuO_2 및 Cu_3O_4
로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 2 이상의 혼합물을
포함하는, 리튬이온 이차전지.

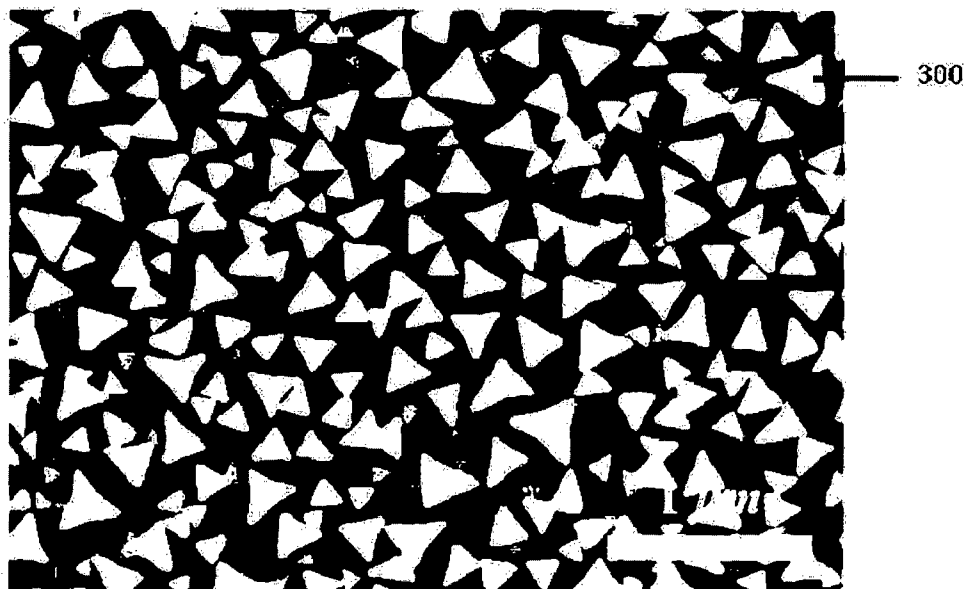
[Fig. 1]



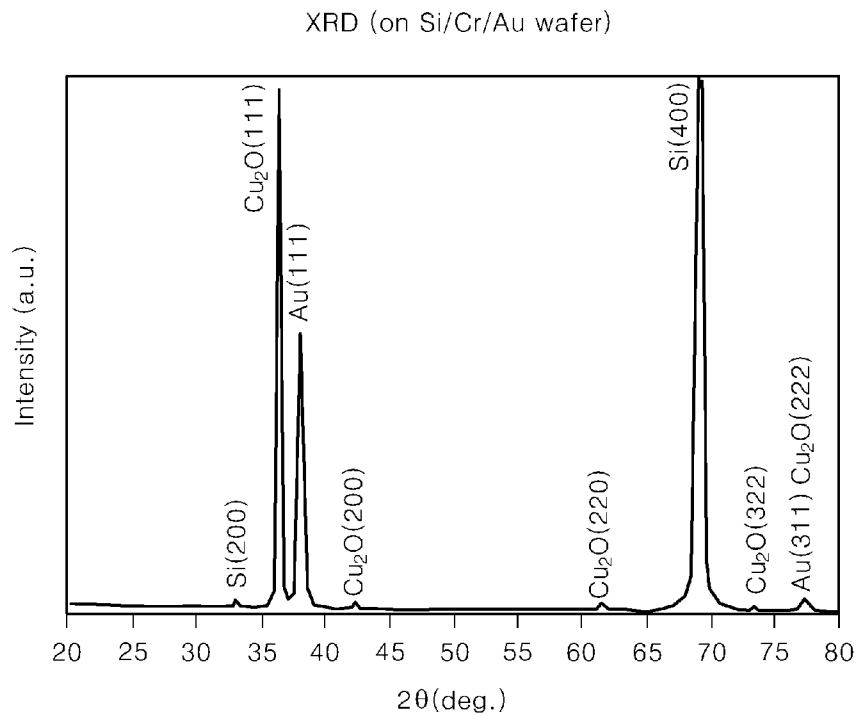
[Fig. 2]



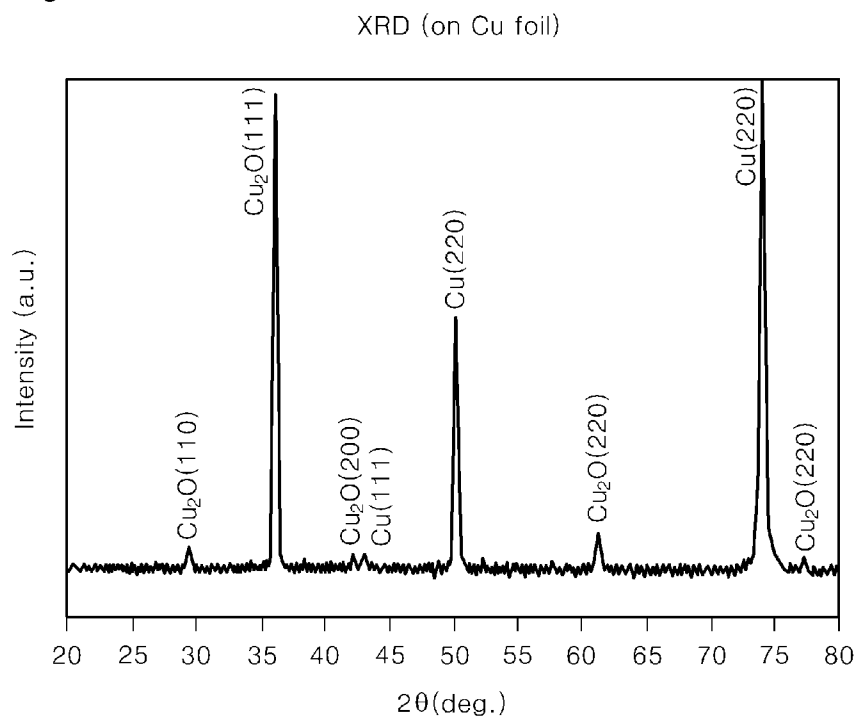
[Fig. 3]



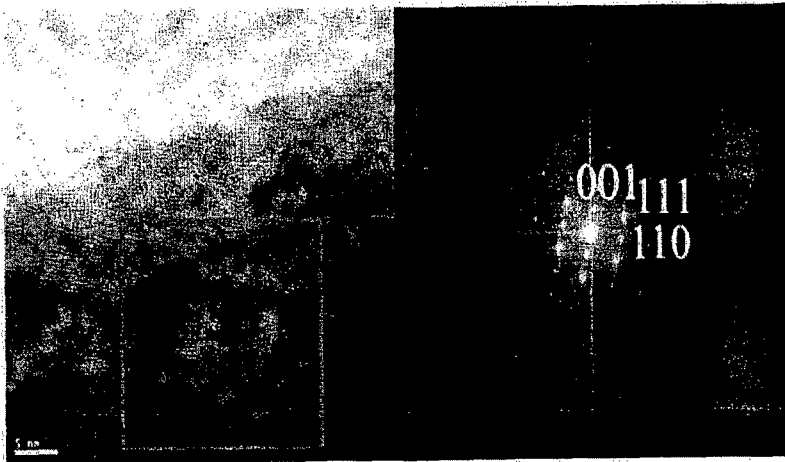
[Fig. 4]



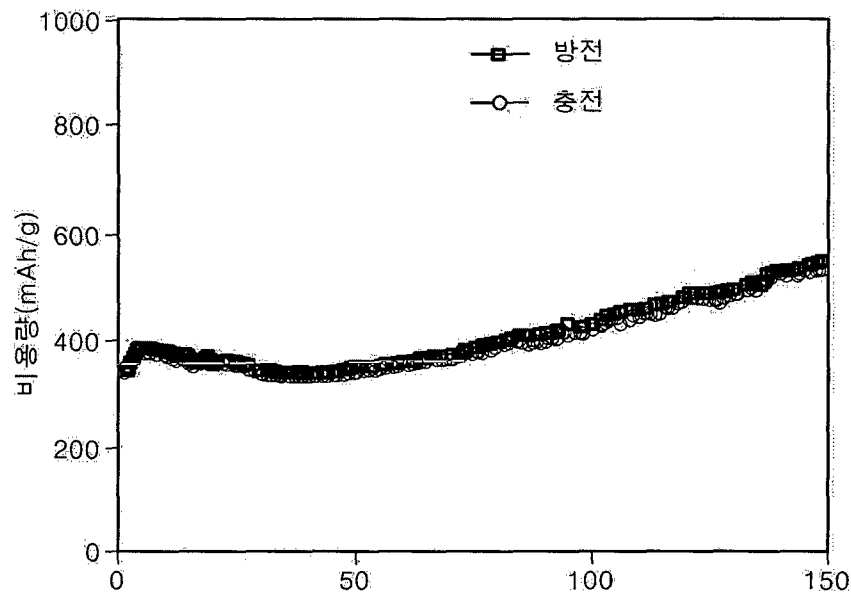
[Fig. 5]



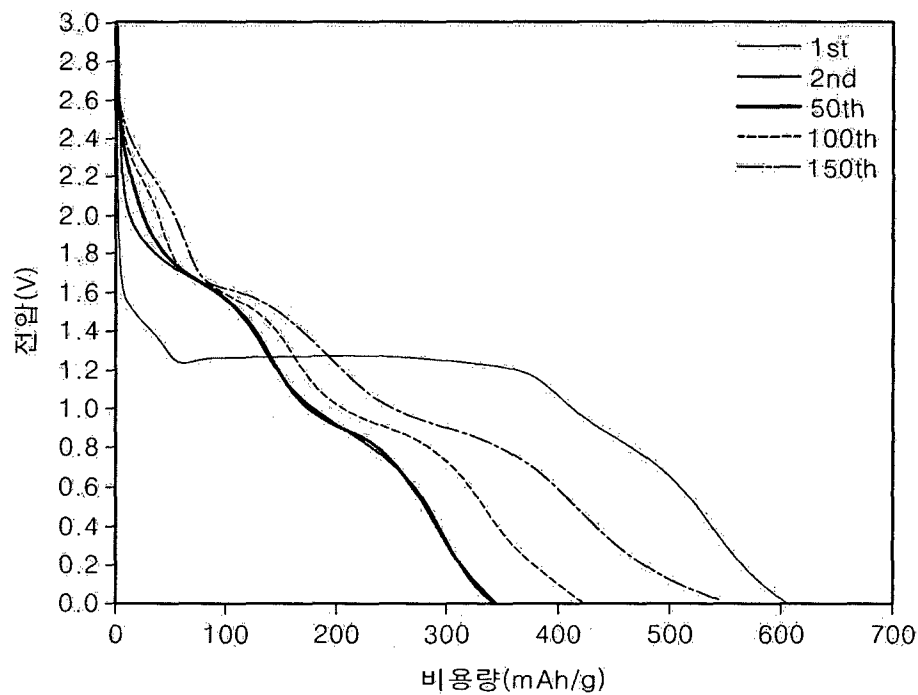
[Fig. 6]



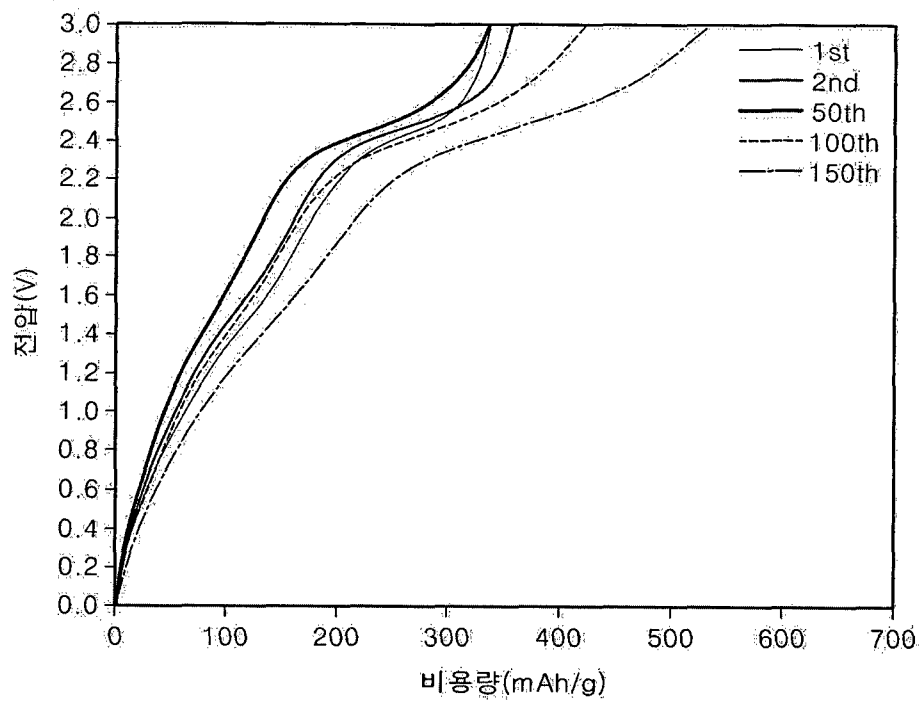
[Fig. 7]



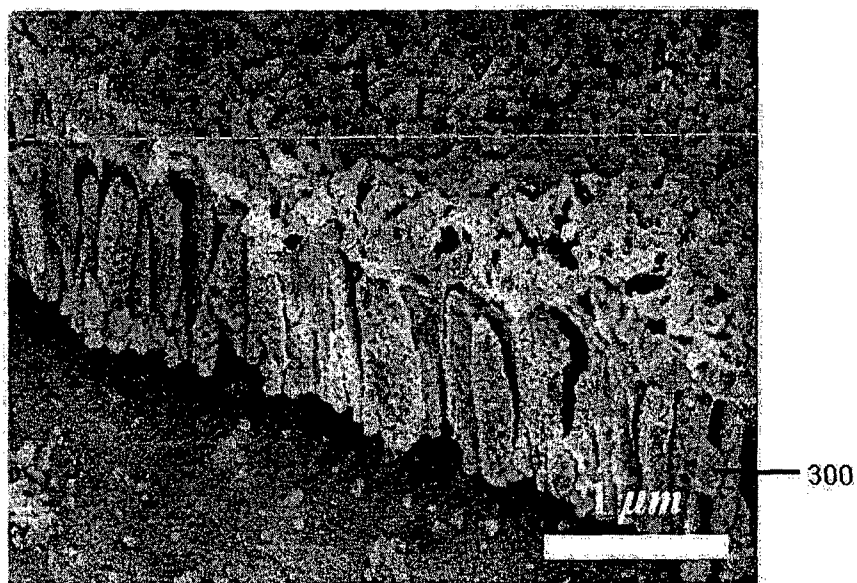
[Fig. 8]



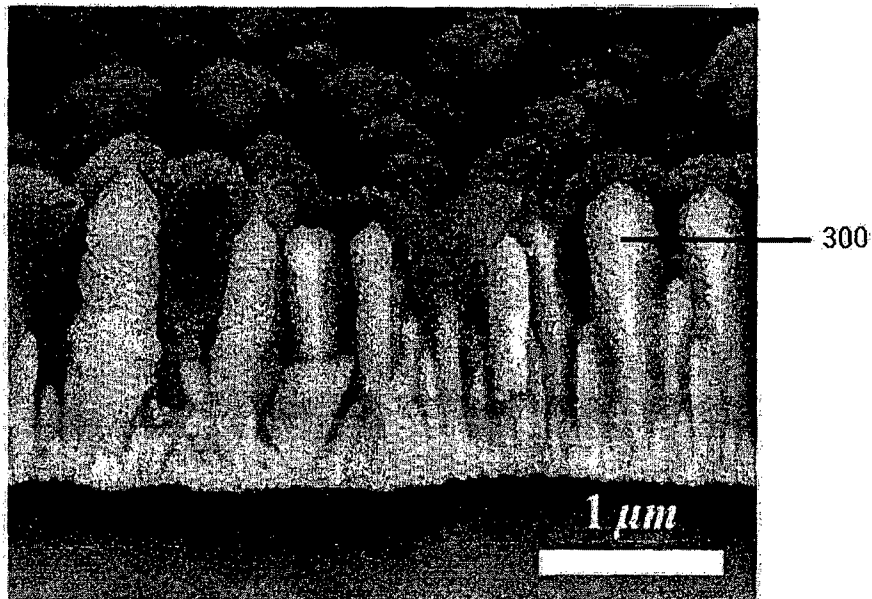
[Fig. 9]



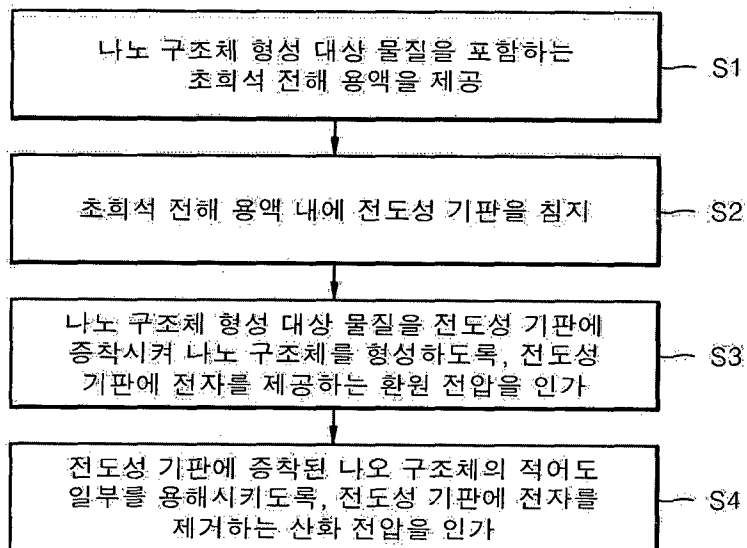
[Fig. 10]



[Fig. 11]



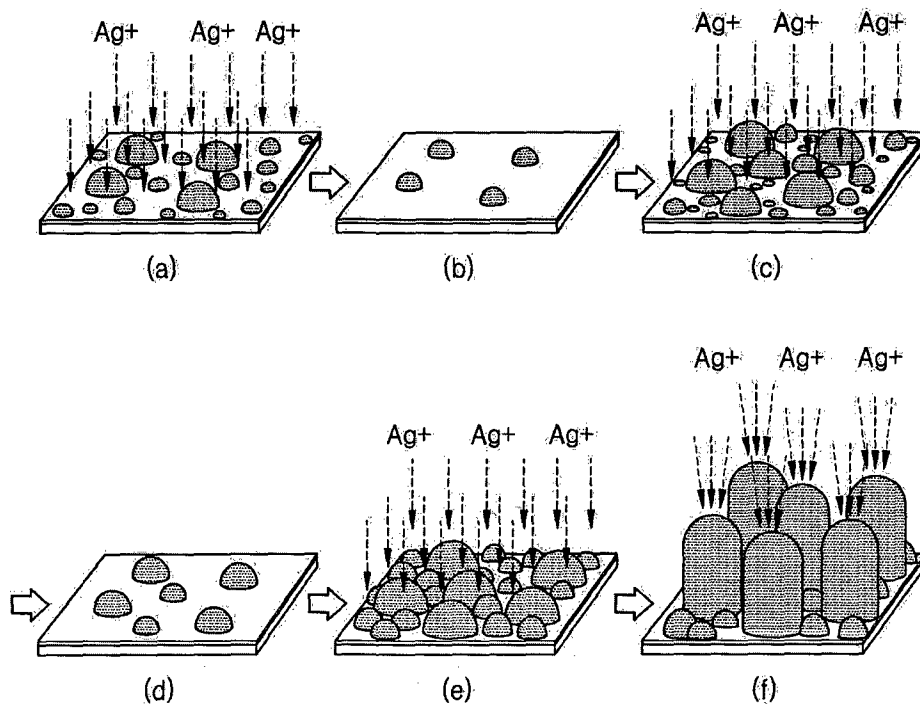
[Fig. 12]



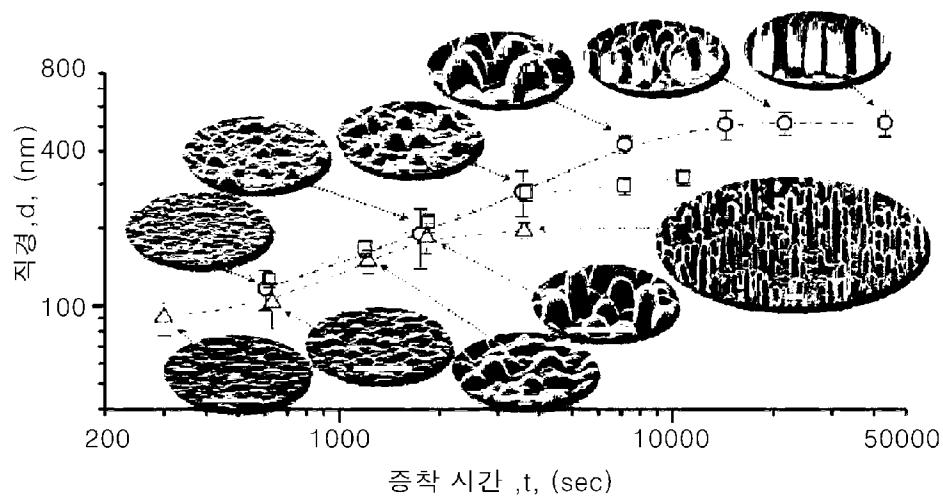
[Fig. 13]

Solution		$\sigma (\times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1})$	pH
DI water		1	5.74
AgNO ₃ , 0.02 mM		5	6.32
AgNO ₃ , 0.02 mM	NH ₄ OH, 0.26 mM	18	9.25
	NH ₄ OH, 0.79 mM	30	9.72
	NH ₄ OH, 1.32 mM	35	9.92
	NH ₄ OH, 2.11 mM	48	10.07
	H ₂ SO ₄ , 0.026 mM	23	4.53
	Na ₂ SO ₄ , 0.1 mM	29	7.78
	NaOH, 0.1 mM	40	9.68
	CH ₃ COONH ₄ , 1 mM	105	6.52
CuSO ₄ · 5H ₂ O, 0.05 mM	H ₂ SO ₄ , 0.026 mM	36	4.37
AgNO ₃ , 0.02 mM, CuSO ₄ · 5H ₂ O, 0.015 mM	H ₂ SO ₄ , 0.026 mM	43	4.30
HAuCl ₄ · 3.5H ₂ O, 0.045 mM		68	3.84

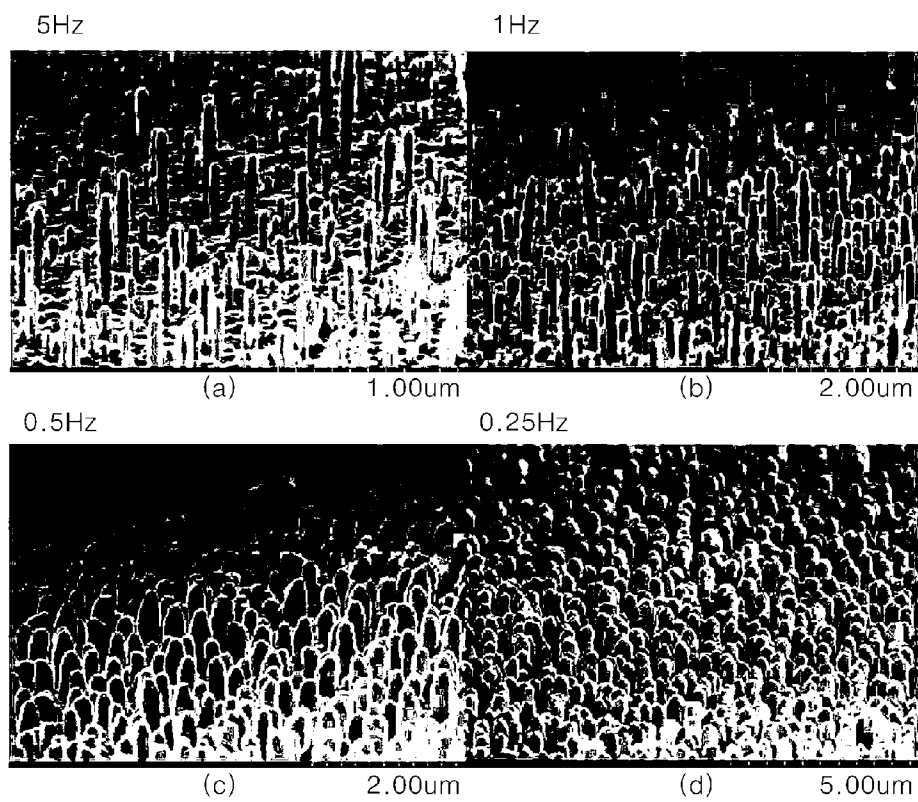
[Fig. 14]



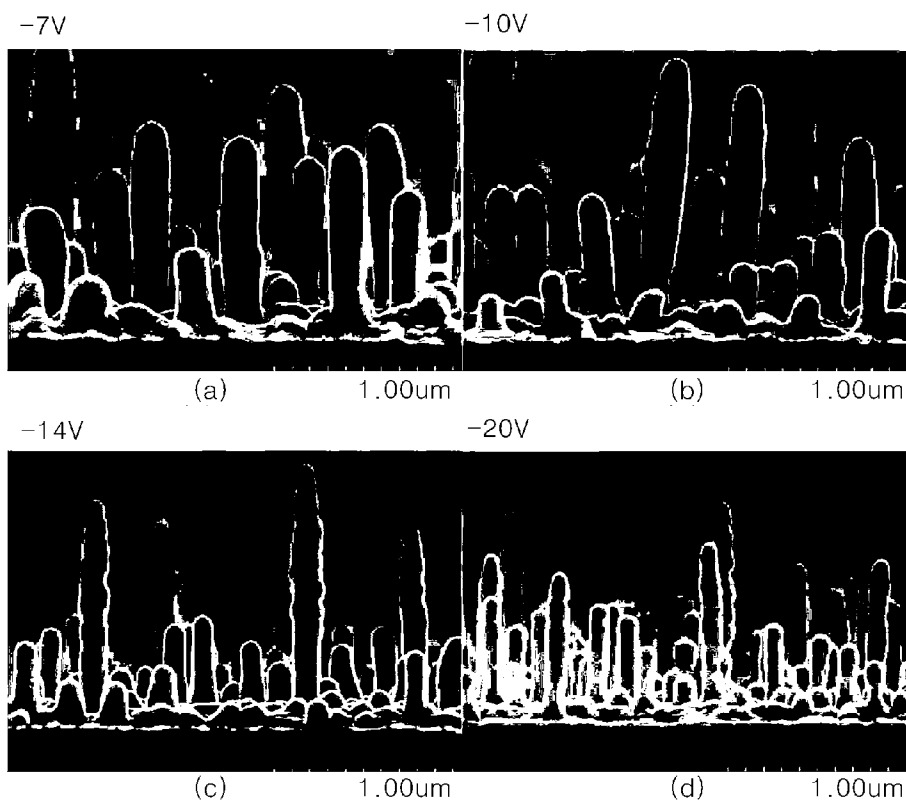
[Fig. 15]



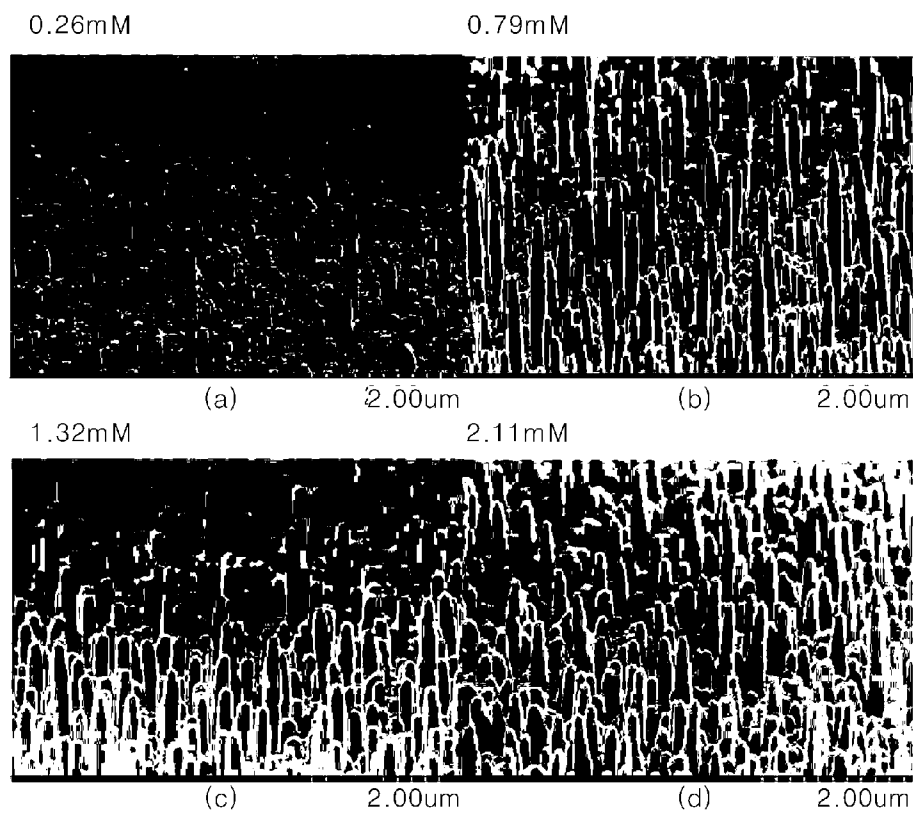
[Fig. 16]



[Fig. 17]



[Fig. 18]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/010768**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****H01M 4/1391(2010.01)i, C25D 3/38(2006.01)i, H01M 4/48(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i**

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 4/1391; H01M 4/66; H01M 4/38; C25D 3/38; H01M 4/64; H01M 4/70; C25D 1/08; H01M 4/48; H01M 10/052

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: copper oxide, nano structure, electrodeposition, cathode

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Electrochem, Solid-State Lett. 2005, vol. 8, issue 3, pp. A159-A162 (J. MORALES et al.) See pages 159-161.	1-15
Y	JP 2012-518891 A (APPLIED MATERIALS INC.) 16 August 2012 See abstract, paragraphs 26-28, 42-56 and figures 1 to 3.	1-15
A	JP 2011-003383 A (FURUKAWA BATTERY CO LTD) 06 January 2011 See abstract, paragraphs 7-11 and claims 1 to 3.	1-15
A	KR 10-2010-0020776 A (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 23 February 2010 See abstract, paragraph 22, figure 1 and claims 1,5.	1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 MARCH 2014 (31.03.2014)

Date of mailing of the international search report

31 MARCH 2014 (31.03.2014)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2013/010768

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2012-518891 A	16/08/2012	CN102369308 A	07/03/2012
		CN102379050 A	14/03/2012
		CN102405545 A	04/04/2012
		EP 2393959 A2	14/12/2011
		EP 2394322 A2	14/12/2011
		JP 2012-516941A	26/07/2012
		JP 2012-517399A	02/08/2012
		KR 10-2011-0122177 A	09/11/2011
		KR 10-2011-0122842 A	11/11/2011
		KR 10-2011-0123272 A	14/11/2011
		KR20110123272A	14/11/2011
		TW201034276 A	16/09/2010
		TW201035383 A	01/10/2010
		US 2010-0193365 A1	05/08/2010
		US 2010-0203391 A1	12/08/2010
		US 2010-0216026 A1	26/08/2010
		US 8206569 B2	26/06/2012
		US 8486562 B2	16/07/2013
		WO 2010-090956 A2	12/08/2010
		WO 2010-090956 A3	11/11/2010
		WO 2010-091352 A2	12/08/2010
		WO 2010-091352 A3	14/04/2011
		WO 2010-098977 A2	02/09/2010
		WO 2010-098977 A3	20/01/2011
JP 2011-003383 A	06/01/2011	NONE	
KR 10-2010-0020776 A	23/02/2010	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 4/1391(2010.01)i, C25D 3/38(2006.01)i, H01M 4/48(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i																	
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 4/1391; H01M 4/66; H01M 4/38; C25D 3/38; H01M 4/64; H01M 4/70; C25D 1/08; H01M 4/48; H01M 10/052 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 구리산화물, 나노구조체, 전해도금, 음극																	
C. 관련 문헌 <table border="1"> <thead> <tr> <th>카테고리*</th> <th>인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재</th> <th>관련 청구항</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>Electrochem. Solid-State Lett. 2005, volume 8, issue 3, pp. A159-A162 (J. Morales et al.) 페이지 159- 161 참조.</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2012-518891 A (에플라이드 머티어리얼스, 인코포레이티드) 2012.08.16 요약, 문단 26-28, 42-56 및 도면 1 내지 3 참조.</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2011-003383 A (후루카와 배터리 주식회사) 2011.01.06 요약, 문단 7-11 및 청구항 1 내지 3 참조.</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-2010-0020776 A (한국과학기술원) 2010.02.23 요약, 문단 22, 도면 1 및 청구항 1,5 참조.</td> <td>1-15</td> </tr> </tbody> </table>			카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항	Y	Electrochem. Solid-State Lett. 2005, volume 8, issue 3, pp. A159-A162 (J. Morales et al.) 페이지 159- 161 참조.	1-15	Y	JP 2012-518891 A (에플라이드 머티어리얼스, 인코포레이티드) 2012.08.16 요약, 문단 26-28, 42-56 및 도면 1 내지 3 참조.	1-15	A	JP 2011-003383 A (후루카와 배터리 주식회사) 2011.01.06 요약, 문단 7-11 및 청구항 1 내지 3 참조.	1-15	A	KR 10-2010-0020776 A (한국과학기술원) 2010.02.23 요약, 문단 22, 도면 1 및 청구항 1,5 참조.	1-15
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항															
Y	Electrochem. Solid-State Lett. 2005, volume 8, issue 3, pp. A159-A162 (J. Morales et al.) 페이지 159- 161 참조.	1-15															
Y	JP 2012-518891 A (에플라이드 머티어리얼스, 인코포레이티드) 2012.08.16 요약, 문단 26-28, 42-56 및 도면 1 내지 3 참조.	1-15															
A	JP 2011-003383 A (후루카와 배터리 주식회사) 2011.01.06 요약, 문단 7-11 및 청구항 1 내지 3 참조.	1-15															
A	KR 10-2010-0020776 A (한국과학기술원) 2010.02.23 요약, 문단 22, 도면 1 및 청구항 1,5 참조.	1-15															
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.																	
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌																	
국제조사의 실제 완료일 2014년 03월 31일 (31.03.2014)		국제조사보고서 발송일 2014년 03월 31일 (31.03.2014)															
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140		심사관 조수익 전화번호 +82-42-481-5893 															

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2012-518891 A	2012/08/16	CN102369308 A CN102379050 A CN102405545 A EP 2393959 A2 EP 2394322 A2 JP 2012-516941A JP 2012-517399A KR 10-2011-0122177 A KR 10-2011-0122842 A KR 10-2011-0123272 A KR20110123272A TW201034276 A TW201035383 A US 2010-0193365 A1 US 2010-0203391 A1 US 2010-0216026 A1 US 8206569 B2 US 8486562 B2 WO 2010-090956 A2 WO 2010-090956 A3 WO 2010-091352 A2 WO 2010-091352 A3 WO 2010-098977 A2 WO 2010-098977 A3	2012/03/07 2012/03/14 2012/04/04 2011/12/14 2011/12/14 2012/07/26 2012/08/02 2011/11/09 2011/11/11 2011/11/14 2011/11/14 2010/09/16 2010/10/01 2010/08/05 2010/08/12 2010/08/26 2012/06/26 2013/07/16 2010/08/12 2010/11/11 2010/08/12 2011/04/14 2010/09/02 2011/01/20
JP 2011-003383 A	2011/01/06	없음	
KR 10-2010-0020776 A	2010/02/23	없음	