

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(43) 국제공개일
2012년 10월 18일 (18.10.2012) WIPO | PCT

(10) 국제공개번호

WO 2012/141363 A1

(51) 국제특허분류:

H01M 4/36 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01) H01M 4/04 (2006.01)

(72) 발명자; 겸

(75) 발명자/출원인 (US에 한하여): 박수진 (PARK, Soojin) [KR/KR]; 울산광역시 울주군 언양읍 반연리 100번지 자연과학관 701-9, 689-805 Ulsan (KR). 조재필 (CHO, Jaephil) [KR/KR]; 울산광역시 울주군 언양읍 반연리 100번지 자연과학관 701-5, 689-805 Ulsan (KR). 송현곤 (SONG, Hyun-Kon) [KR/KR]; 울산광역시 울주군 언양읍 반연리 100번지 자연과학관 701-2, 689-805 Ulsan (KR).

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2011/003096

(22) 국제출원일:

2011년 4월 27일 (27.04.2011)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2011-0035286 2011년 4월 15일 (15.04.2011) KR

(71) 출원인 (US을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 국립 대학법인 울산과학기술대학교 산학협력단 (UNIST ACADEMY-INDUSTRY RESEARCH CORPORATION) [KR/KR]; 울산광역시 울주군 언양읍 반연리 100, 689-798 Ulsan (KR). 세진 이노테크 주식회사 (SEJIN INNOTECH CO., LTD) [KR/KR]; 울산광역시 북구 효문동 1010번지, 683-360 Ulsan (KR).

(74) 대리인: 유미특허법인 (YOU ME PATENT & LAW FIRM); 서울특별시 강남구 역삼동 649-10 서림빌딩, 135-080 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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, 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, PE,

[다음 쪽 계속]

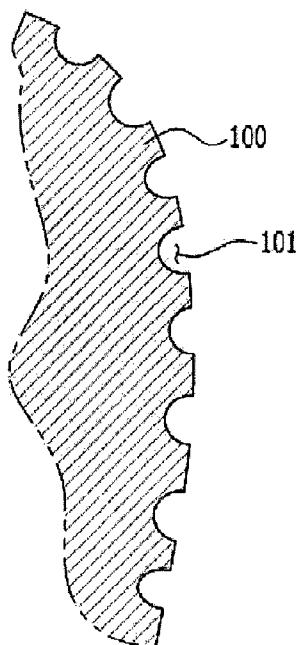
(54) Title: ANODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY, MANUFACTURING METHOD THEREOF, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY INCLUDING SAME

(54) 발명의 명칭: 리튬 이차전지용 음극 활물질, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

(57) Abstract: The present invention relates to an anode active material for a lithium secondary battery, a manufacturing method thereof, and a lithium secondary battery including the same. The invention can provide an anode active material for a lithium secondary battery with low volume expansion when a lithium secondary battery is charged/discharged using the anode active material for a lithium secondary battery which comprises: a material capable of doping and dedoping lithium; and a plurality of outer pores with a size of 0.1-3 μm which are formed on the surface of the material capable of doping and dedoping lithium, wherein the material capable of doping and dedoping lithium comprises Si.

(57) 요약서: 리튬 이차전지용 음극 활물질, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것으로, 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질; 및 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질 표면에 형성된 0.1 내지 3 μm 크기의 다수의 외부기공;을 포함하고, 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질은 Si를 포함하는 것인 리튬 이차전지용 음극 활물질을 이용하여, 리튬 이차전지의 충전/방전 시 부피 팽창이 적은 리튬 이차전지용 음극 활물질을 제공할 수 있다.

【도 1】





PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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.

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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

- (84) **지정국** (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의
역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM,
KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

【명세서】**【발명의 명칭】**

리튬 이차전지용 음극 활물질, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

【기술분야】

- <1> 리튬 이차전지용 음극 활물질, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

【배경기술】

- <2> 초기의 리튬 이차전지는 음극재료로서 리튬 금속을 많이 사용하였다. 리튬 금속은 높은 용량을 구현할 수 있는 장점이 있으나, 충전과 방전이 반복됨에 따라 리튬 금속의 이온화에 의한 용해 또는 석출되어 수지상(dendrite) 형태로 성장하게 되고 이로 인해 전지의 내부 단락이 초래되어 전지의 안정성 문제가 크게 대두되었다. 또한 리튬 금속은 수분에 노출될 경우 격렬한 발열반응을 일으키기 때문에 취급과정에서 세심한 관리가 필요하여 실제 양산과정에서 많은 제약을 초래하게 된다.

- <3> 이러한 문제점을 극복하기 위하여 음극 재료로서 흑연 등의 탄소재료에 관한 연구가 진행되었다. 탄소계 음극재료는 리튬 이온과의 전기화학 반응 전위가 리튬 금속에 매우 가깝고, 리튬 이온의 삽입/탈리 과정 동안 결정구조의 변화가 작아 전극에서의 지속적이고 반복적인 산화/환원 반응이 가능함으로써 리튬 이차전지의 용량 및 우수한 수명을 나타낼 수 있는 기반을 제공하였다.

- <4> 하지만 최근 리튬 이차전지가 적용되고 있는 휴대용 기기의 경량화, 소형화, 다기능화에 따라 긴 작동시간을 만족시키기 위해서는 전원으로서 전지 에너지밀도를 향상시켜야 한다. 그러나 현재까지 상용화되어 온 흑연의 경우 리튬의 이론 저장용량(LiC₆ 기준)이 372 mAh/g(혹은 820 mAh/cm³)으로 제한되기 때문에 이러한 문제점을 극복하기 위해서는 보다 큰 리튬 저장 용량을 갖는 음극 활물질이 필요하다.

- <5> 흑연 외에 고용량이 가능한 음극 활물질로는 금속계 또는 금속간 화합물계의 음극 활물질이 활발히 연구되고 있다. 예를 들어 알루미늄, 게르마늄, 실리콘, 주석, 아연, 납 등의 금속 또는 반금속을 음극 활물질로서 활용한 리튬 전지가 연구되고 있다. 이러한 재료는 고용량이면서 고에너지 밀도를 가지며, 탄소계 재료를 이용한 음극 활물질보다 많은 리튬 이온을 흡수, 방출할 수 있어 고용량 및 고에너지 밀도를 갖는 전지를 제조할 수 있다고 여겨지고 있다. 이 중 순수한 실리콘은

4200 mAh/g의 높은 이론 용량을 갖는 것으로 알려져 있다.

<6> 그러나 실리콘은 탄소계 재료와 비교하여 사이클 특성이 저하되므로 실용화에 걸림돌이 되고 있으며, 그 이유는 음극 활물질로서 상기 실리콘과 같은 무기질 입자를 그대로 리튬 흡수 및 방출 물질로서 사용한 경우, 충전/방전 과정에서 부피 변화로 인해 활물질 사이의 도전성이 저하되거나, 음극 집전체로부터 음극 활물질이 박리되는 현상이 발생하기 때문이다.

<7> 음극 활물질에 포함된 실리콘과 같은 무기질 입자는 충전에 의해서 리튬을 흡수하여 그 부피가 300% 이상 팽창한다. 그리고 방전에 의하여 리튬이 방출되면 실리콘은 수축하게 되며, 이와 같은 충전/방전 사이클이 반복하게 되면 전기적 절연이 발생할 수 있어 수명이 급격히 저하되는 특성을 갖게 되므로 리튬 전지에 사용하기에 심각한 문제점을 가지고 있다.

<8> 이와 같은 문제점을 개선하기 위하여 나노 크기 수준의 입자를 사용하거나 실리콘의 다공성을 가지게 하여 부피변화에 대한 완충효과를 갖게 하는 연구와 비활성금속 사용에 따른 전기 전도성 저하를 극복하고, 또한 금속에 의한 부피팽창을 최소화하여 우수한 전기화학적 특성을 제공하기 위한 연구가 진행되고 있다.

【발명의 상세한 설명】

【기술적 과제】

<9> 리튬 이차전지용 음극 활물질, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제공하는 것이다.

【기술적 해결방법】

<10> 본 발명의 일 측면에서는, 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질; 및 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질 표면에 형성된 0.1 내지 3 μ m 크기의 다수의 외부기공;을 포함하고, 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질은 Si를 포함하는 것인 리튬 이차전지용 음극 활물질을 제공한다.

<11> 상기 다수의 외부기공 내부에 10 내지 50nm의 내부기공을 포함할 수 있다.

<12> 상기 다수의 외부기공 중 일부 인접한 외부기공 간에 서로 연결이 되어, 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질 표면이 와이어 형상일 수 있다.

<13> 상기 와이어 길이는 100 nm 내지 1 mm일 수 있다.

<14> 상기 리튬 이차전지용 음극 활물질의 BET 비표면적은 2.0 m^2/g 내지 20.0 m^2/g 일 수 있다.

<15> 상기 리튬 이차전지용 음극 활물질의 총 기공부피는 0.03cc/g 내지 0.06cc/g 일 수 있다.

<16> 본 발명의 다른 일 측면에서는, 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질을 준비하는 단계; 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질 표면에 금속 입자를 증착시키는 단계; 및 상기 금속 입자가 증착된 표면을 식각하여 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질 표면에 기공을 형성시키는 단계를 포함하는 리튬 이차전지용 음극 활물질의 제조 방법을 제공한다.

<17> 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질은 Si를 포함할 수 있다.

<18> 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질 표면에 금속 입자를 증착시키는 단계; 및 상기 금속 입자가 증착된 표면을 식각하여 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질 표면에 기공을 형성시키는 단계;는 동시에 수행될 수 있다.

<19> 상기 금속 입자가 증착된 표면을 식각하여 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질 표면에 기공을 형성시키는 단계에서, 상기 기공은 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질 표면에 형성된 외부기공 및 상기 외부기공 내부에 형성된 내부기공을 포함할 수 있다.

<20> 상기 외부기공의 크기는 0.1 내지 $3\mu\text{m}$ 일 수 있다.

<21> 상기 내부기공의 크기는 10 내지 50nm 일 수 있다.

<22> 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질 표면에 기공을 형성시키는 단계에 의해 형성된 기공 중 일부 인접한 기공 간에 서로 연결되어 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질 표면이 와이어 형상일 수 있다.

<23> 상기 와이어의 길이는 100 nm 내지 1 mm일 수 있다.

<24> 상기 제조 방법에 따라 제조된 리튬 이차전지용 음극 활물질의 BET 비표면적은 $2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $20.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 일 수 있다.

<25> 상기 제조 방법에 따라 제조된 리튬 이차전지용 음극 활물질의 총 기공부피는 0.03cc/g 내지 0.06cc/g 일 수 있다.

<26> 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질 표면에 금속 입자를 증착시키는 단계는, 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질을 금속 촉매제 및 플루오로화수소를 포함하는 수용액에 투입하는 단계를 포함할 수 있다.

<27> 상기 플루오로화 수소의 농도는 1 내지 10M 일 수 있다.

<28> 상기 금속 촉매제의 농도는 0.1 mM 내지 50 mM 일 수 있다.

<29> 상기 금속 입자가 증착된 표면을 식각하여 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질 표면에 기공을 형성시키는 단계는, 플루오로화 수소 및 산화제를 포함하는 수용액에 상기 표면에 금속 입자가 증착된 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질을 투입하는 단계를 포함할 수 있다.

- <30> 상기 플루오로화 수소의 농도는 1 내지 10M 일 수 있다.
- <31> 상기 산화제의 농도는 0.1 내지 2M 일 수 있다.
- <32> 상기 산화제는 H_2O_2 , $Fe(NO_3)_3$, $KMnO_4$ 또는 이들의 조합일 수 있다.
- <33> 본 발명의 또 다른 일 측면에서는, 음극; 집전체, 상기 집전체 위에 형성된 음극 활물질층을 포함하는 음극; 상기 양극과 음극 사이에 배치된 세퍼레이터; 및 상기 양극, 음극 및 세퍼레이터에 함침된 전해질;을 포함하고, 상기 음극 활물질층은 음극 활물질을 포함하고, 상기 음극 활물질은, 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질; 및 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질 표면에 형성된 0.1 내지 $3\mu m$ 크기의 다수의 외부기공;을 포함하고, 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질은 Si를 포함하는 것인 리튬 이차전지를 제공한다.
- <34> 상기 리튬 이차전지는 초기용량이 2,000mAh/g 이상일 수 있다.
- <35> 상기 리튬 이차전지는 쿨롬 효율(coulombic efficiency)이 70% 이상일 수 있다.
- <36> 상기 리튬 이차전지는 첫 번째 사이클 후 쿨롬 효율(coulombic efficiency)이 90% 이상일 수 있다.
- <37>

【유리한 효과】

- <38> 리튬 이차전지의 충전/방전 시 부피 팽창이 적은 리튬 이차전지용 음극 활물질을 제공할 수 있다.
- <39> 또한, 대량 생산이 가능하며, 간단한 공정의 상기 리튬 이차전지용 음극 활물질의 제조 방법을 제공할 수 있다.
- <40> 또한, 상기 리튬 이차전지용 음극 활물질을 이용하여, 울별 특성 및 수명 특성이 개선된 리튬 이차전지를 제공할 수 있다.

【도면의 간단한 설명】

- <41> 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차전지용 음극 활물질의 단면도이다.
- <42> 도 2는 본 발명의 다른 일 구현예에 따른 리튬 이차전지용 음극 활물질의 단면도이다.
- <43> 도 3은 본 발명의 또 다른 일 구현예에 따른 리튬 이차전지용 음극 활물질의 제조 방법의 개략적인 순서도이다.
- <44> 도 4는 실시예 1에서 제조된 음극 활물질의 탄소 물질 코팅 전의 SEM 사진이다.

<45> 도 5는 실시예 1에 따른 음극 활물질의 외부기공 분포를 나타낸 그래프이다.

<46> 도 6은 실시예 2에서 제조된 음극 활물질의 탄소 물질 코팅전의 SEM 사진이다.

<47> 도 7는 실시예 2에 따른 음극 활물질의 외부기공 분포를 나타낸 그래프이다.

<48> 도 8은 실시예 3에서 제조된 음극 활물질의 탄소 물질 코팅전의 SEM 사진이다.

<49> 도 9는 0.1C에서, 상기 실시예 4 및 5에서 제조된 half-cell의 전지 특성 평가 결과이다.

<50> 도 10은 실시예 4 및 5에서 제조된 half-cell의 0.1C에서의 사이클 특성 평가이다.

【발명의 실시를 위한 형태】

<51> 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구 범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

<52> 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차전지용 음극 활물질의 단면도이다. 도 1을 참조하여 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차전지용 음극 활물질을 설명하도록 한다.

<53> 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차전지용 음극 활물질은, 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질(100); 및 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질(100) 표면에 형성된 0.1 내지 $3\mu\text{m}$ 크기의 다수의 외부기공(101);을 포함하고, 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질(100)은 Si를 포함하는 것일 수 있다.

<54> 상기와 같이 외부기공(101)을 포함하는 Si계 리튬 이차전지용 음극 활물질의 경우, 상기 외부기공(101)으로 인해 충전 및/또는 방전 시 음극 활물질의 부피 팽창을 억제할 수 있으며, 이러한 음극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지는 사이클 특성이 향상될 수 있다.

<55> 또한, 상기 외부기공(101)의 존재로 인해 리튬 이차전지용 음극 활물질의 표면적이 증가하여 전해질과의 접촉면적이 넓어질 수 있으며, 이러한 음극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지는 율별 특성이 향상될 수 있다.

<56> 상기 다수의 외부기공(101) 내부에 10 내지 50nm의 내부기공(미도시)을 포함할 수 있다. 상기 내부기공의 존재로 인해 음극 활물질의 표면적을 보다 향상시킬 수 있다.

<57> 도 2는 본 발명의 다른 일 구현예에 따른 리튬 이차전지용 음극 활물질의 단

면도이다.

<58> 도 2에 도시된 본 발명의 다른 일 구현예에 따른 리튬 이차전지용 음극 활물질은, 도 1에서 설명한 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차전지용 음극 활물질의 다수의 외부기공(101) 중 일부 인접한 외부기공(201) 간에 서로 연결이 되어, 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질 표면이 와이어(200) 형상인 것 일 수 있다.

<59> 상기 와이어(200)의 표면은 다수의 내부기공(미도시)을 포함할 수 있다.

<60> 상기 표면에 와이어(200) 형상을 가지는 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차전지용 음극 활물질은 전술한 바와 같이 충전 및/또는 방전 시 부피 변화가 작으며, 표면적이 넓다. 이로 인한 효과에 대해서는 전술한 바와 동일하기 때문에 생략하도록 한다.

<61> 상기 와이어(200) 길이는 100 nm 내지 1 mm일 수 있으며, 보다 구체적으로 200 내지 500nm일 수 있다. 상기 와이어(200)의 길이는 Si을 포함하는 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질(100)의 식각 조건에 따라 달라질 수 있으며, 상기 범위에 제한되는 것은 아니다. 상기와 같은 범위는 전술한 효과를 만족시키기에 적합한 범위이다.

<62> 상기 리튬 이차전지용 음극 활물질의 BET 비표면적은 $2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $20.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 일 수 있으며, 보다 구체적으로 $2.35 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $18.11 \text{ m}^2/\text{g}$ 일 수 있다. 상기 범위를 만족하는 음극 활물질을 이용하여 리튬 이차전지를 제조하는 경우 리튬 이차전지의 율별 특성이 향상될 수 있다.

<63> 상기 리튬 이차전지용 음극 활물질의 총 기공부피는 $0.03\text{cc}/\text{g}$ 내지 $0.06\text{cc}/\text{g}$ 일 수 있으며, 보다 구체적으로 0.0379 cc/g 내지 0.0574cc/g 일 수 있다.

<64>

<65> 도 3은 본 발명의 또 다른 일 구현예에 따른 리튬 이차전지용 음극 활물질의 제조 방법의 개략적인 순서도이다. 도 3을 참조하여 본 발명의 또 다른 일 구현예에 따른 리튬 이차전지용 음극 활물질의 제조 방법을 설명하면 다음과 같다.

<66> 본 발명의 또 다른 일 구현예에 따른 리튬 이차전지용 음극 활물질의 제조 방법은, 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질(300)을 준비하는 단계(S100); 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질(300) 표면에 금속 입자(302)를 증착시키는 단계(S101); 및 상기 금속 입자(302)가 증착된 표면을 식각하여 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질(300) 표면에 기공(301)을 형성시키는 단계(S102);를 포함할 수 있다.

<67> 전술한 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차전지용 음극 활물질에서 설명한 바와 같이 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질(300)은 Si를 포함할 수 있다.

<68> 상기 금속 입자가 증착된 표면을 식각하여 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질 표면에 기공을 형성시키는 단계(S102)에서, 상기 기공(301)은 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질(300) 표면에 형성된 외부기공 및 상기 외부기공 내부에 형성된 내부기공을 포함할 수 있다. 상기 외부기공 및 내부기공에 대한 설명은 전술한 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차전지용 음극 활물질의 설명과 동일하다.

<69>

<70> 또한, 상기 기공(301) 중 일부 인접한 기공(301) 간에 서로 연결되어 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질(300)의 표면이 와이어 형상일 수 있다. 상기 와이어 형상에 대한 설명은 전술한 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차전지용 음극 활물질의 설명과 동일하다.

<71> 또한, 상기 본 발명의 또 다른 일 구현예에 따른 리튬 이차전지용 음극 활물질의 제조 방법에 의한 음극 활물질은, 전술한 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차전지용 음극 활물질에서 설명한 BET 비표면적과 기공부피를 가질 수 있다. 이에 대한 설명은 전술한 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차전지용 음극 활물질과 동일하기 때문에 생략한다.

<72> 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질(300)로는 Si, Si_{0x}(0 < x < 2), Si-Q 합금(상기 Q는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 내지 16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합이며, Si은 아님), Sn, SnO₂, Sn-R(상기 R은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 내지 16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합이며, Sn은 아님) 등을 들 수 있고, 또한 이를 중 적어도 하나와 SiO₂를 혼합하여 사용할 수도 있다. 상기 Q 및 R의 구체적인 원소로는, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Rf, V, Nb, Ta, Db, Cr, Mo, W, Sg, Tc, Re, Bh, Fe, Pb, Ru, Os, Hs, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, B, Al, Ga, Sn, In, Ti, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po 또는 이들의 조합을 들 수 있다. 상기 전이 금속 산화물로는 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물 등을 들 수 있다.

<73> 또한, 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질(300)은 Si를 포함할 수 있다.

<74> 상기 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질

(300) 표면에 금속 입자(302)를 증착시키는 단계(S101)는 무전해 도금 방법(electroless metal deposition)을 이용할 수 있다.

<75> 상기 금속 입자(302)는 Ag, Au, Cu, Pt 또는 이들의 조합일 수 있으며, 이에 제한되지 않는다.

<76>

<77> 상기 금속 입자(302)가 증착된 표면을 식각하여 상기 리튬을 도프 및 탈도프 할 수 있는 물질(300) 표면에 기공(301)을 형성시키는 단계(S102)는 촉매적 식각 방법(catalytic etching method)을 이용할 수 있다.

<78> 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질(300) 표면에 금속 입자(302)를 증착시키는 단계(S101); 및 상기 금속 입자(302)가 증착된 표면을 식각하여 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질(300) 표면에 기공(301)을 형성시키는 단계(S102);는 동시에 수행될 수 있다.

<79> 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질(300) 표면에 금속 입자(302)를 증착시키는 단계(S101)는, 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질(300)을 금 속 촉매제 및 플루오로화 수소를 포함하는 수용액에 투입하는 단계를 포함할 수 있다.

<80> 상기 금속 촉매제는 상기 금속 입자(302)에서 포함되는 금속인 Ag, Au, Cu, Pt 또는 이들의 조합의 염형태일 수 있다. 상기 염의 음이온은 질산(NO_3^-), 황산(SO_4^{2-}), 요오드 (I^-), 과염소산 (ClO_4^-), 아세트산 (CH_3COO^-) 또는 이들의 조합일 수 있다.

<81> 상기 플루오로화 수소의 농도는 1 내지 10M 일 수 있으며, 상기 금속 촉매제의 농도는 0.1 mM 내지 50 mM 일 수 있다.

<82> 상기 반응 시간은 1 내지 10분일 수 있고, 반응 온도는 10 내지 80°C일 수 있다.

<83> 상기 금속 입자(302)가 증착된 표면을 식각하여 상기 리튬을 도프 및 탈도프 할 수 있는 물질 표면(300)에 기공을 형성시키는 단계는, 플루오로화 수소 및 산화 제를 포함하는 수용액에 상기 표면에 금속 입자(302)가 증착된 리튬을 도프 및 탈 도프할 수 있는 물질(300)을 투입하는 단계를 포함할 수 있다.

<84> 상기 단계는 촉매적 식각 단계를 위한 단계이다.

<85> 상기 플루오로화 수소의 농도는 1 내지 10M일 수 있으며, 상기 산화제의 농도는 0.1 내지 2M일 수 있으며, 0.1 내지 1.5M일 수 일 수 있다.

<86>

<87> 상기 반응 시간은 1 내지 15시간 일 수 있고, 반응 온도는 20 내지 90°C일 수 있다.

<88> 상기 농도 범위를 조절하여 식각의 정도를 조절할 수 있으며, 식각의 정도를 조절하여 기공의 크기, 깊이 등을 조절할 수 있다. 식각의 정도가 커지는 경우 인접한 기공(301, 외부기공)이 연결되어 와이어 형태의 표면을 가지는 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질(300)을 제조할 수 있게 된다.

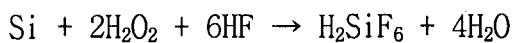
<89> 상기 산화제는 H_2O_2 , $Fe(NO_3)_3$, $KMnO_4$, HNO_3 또는 이들의 조합일 수 있다. 상기 산화제의 종류에 따라 식각의 정도가 상이할 수 있다.

<90> 상기 반응의 구체적인 예를 위해 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질(300)을 Si로 가정하고, 금속 입자를 은으로 가정하고, 산화제를 H_2O_2 로 가정하고 반응을 설명하도록 한다.

<91>

[반응식 1]

<92>



<93> 상기 반응식 1에서 나타난 것과 같이 실리콘과 은이 접촉된 부분은 상기 반응식 1과 같은 반응이 일어나 은이 촉매역할을 하여 실리콘을 식각시키는 역할을 하여 은이 실리콘 기질을 타고 수직으로 식각이 되며, 실리콘과 은이 접촉되지 않는 부분은 상기 반응식 1의 반응이 일어나지 않아 식각이 되지 않기 때문에 실리콘 입자의 표면에 기공이 형성될 수 있다.

<94> 또한 구체적인 예를 들어, 상기 산화제 중 H_2O_2 의 경우, 상기 금속 입자(302)가 증착된 부분을 식각함과 동시에 상기 식각에 의해 형성된 기공(301, 외부기공) 내부에 추가적인 식각을 하여 내부기공을 형성시킬 수도 있다.

<95> 또한 구체적인 예를 들어, 상기 산화제 중 $Fe(NO_3)_3$ 의 경우, 상기 금속 입자(302)가 증착된 부분을 식각할 때, 표면이 와이어 형태가 될 수 있도록 식각을 할 수 있으며, 와이어 형태의 식각 후 더 이상의 식각을 진행하지 않아 내부기공을 형성하지 않을 수도 있다.

<96> 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질(300) 표면에 금속 입자(302)를 증착시키는 단계; 및 상기 금속 입자(302)가 증착된 표면을 식각하여 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질(300) 표면에 기공(301)을 형성시키는 단계가 동시에 수행되는 경우, 상기 금속 촉매제는 질산은 수용액일 수 있다.

<97> 또는 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질(300) 표면에 금속 입자

(302)를 증착시키는 단계; 및 상기 금속 입자(302)가 증착된 표면을 식각하여 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질(300) 표면에 기공(301)을 형성시키는 단계가 동시에 수행되는 경우, 상기 플루오로화 수소, 상기 금속 촉매제 및 산화제를 동시에 투입하여 반응을 진행시킬 수 있다. 이러한 경우 상기 금속 촉매제 및 산화제는 동시에 질산은 수용액 일 수 있다.

<98> 이러한 경우, 상기 플루오로화 수소의 농도는 1 내지 15M 일 수 있다. 또한, 상기 산화제(예를 들어, 질산은)의 농도는 1 내지 30 mM 일 수 있다. 또한, 상기 반응은 반응 시간이 0.5 내지 15 시간일 수 있으며, 반응 온도는 10 내지 90°C일 수 있다.

<99>

<100> 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 양극; 집전체, 상기 집전체 위에 형성된 음극 활물질층을 포함하는 음극; 상기 양극과 음극 사이에 배치된 세퍼레이터; 및 상기 양극, 음극 및 세퍼레이터에 함침된 전해질;을 포함하고, 상기 음극 활물질층은 음극 활물질을 포함하고, 상기 음극 활물질은, 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질; 및 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질 표면에 형성된 0.1 내지 $3\mu\text{m}$ 크기의 다수의 외부기공;을 포함하고, 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질은 Si를 포함하는 것인 리튬 이차전지를 제공한다.

<101> 상기 음극 활물질에 대한 설명은 전술한 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차전지용 음극 활물질과 동일하기 때문에 생략한다.

<102> 상기 리튬 이차전지는 초기용량이 2,000mAh/g 이상일 수 있다.

<103> 또한, 상기 리튬 이차전지는 쿠롬 효율(coulombic efficiency)이 70% 이상일 수 있다.

<104> 상기 리튬 이차전지는 첫 번째 사이클 후 쿠롬 효율(coulombic efficiency)이 90% 이상일 수 있다.

<105> 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차전지용 음극 활물질을 포함하는 경우, 상기 리튬 이차전지가 상기 초기용량, 쿠롬 효율, 사이클 특성 등을 만족할 수 있다.

<106>

<107> 전술한 리튬 이차전지용 음극 활물질에 대한 설명은 리튬 이차전지의 구성 중 일부에 대한 설명이다.

<108> 리튬 이차전지는 사용하는 세퍼레이터와 전해질의 종류에 따라 리튬 이온 전지, 리튬 이온 폴리머 전지 및 리튬 폴리머 전지로 분류될 수 있고, 형태에 따라

원통형, 각형, 코인형, 파우치형 등으로 분류될 수 있으며, 사이즈에 따라 별크 타입과 박막 타입으로 나눌 수 있다. 이들 전지의 구조와 제조방법은 이 분야에 널리 알려져 있으므로 상세한 설명은 생략한다.

<109> 상기 음극은 집전체 및 상기 집전체 위에 형성된 음극 활물질층을 포함하며, 상기 음극 활물질층은 음극 활물질을 포함한다.

<110> 상기 음극 활물질은 전술한 본 발명의 일 구현예에 따른 음극 활물질일 수 있다.

<111> 상기 음극 활물질 층은 또한 바인더를 포함하며, 선택적으로 도전재를 더욱 포함할 수도 있다.

<112> 상기 바인더는 음극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 음극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하며, 그 대표적인 예로 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로즈, 히드록시프로필셀룰로즈, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

<113> 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용 가능하며, 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유 등의 금속계 물질; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머; 또는 이들의 혼합물을 포함하는 도전성 재료를 사용할 수 있다.

<114> 상기 집전체로는 구리 박, 니켈 박, 스테인레스강 박, 티타늄 박, 니켈 발포체(foam), 구리 발포체, 전도성 금속이 코팅된 폴리머 기재, 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.

<115> 상기 양극은 전류 집전체 및 이 전류 집전체에 형성되는 양극 활물질 층을 포함한다.

<116> 상기 양극 활물질로는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물(리티에이티드 인터칼레이션 화합물)을 사용할 수 있다. 구체적으로는 코발트, 망간, 니켈 또는 이들의 조합의 금속과 리튬과의 복합 산화물 중 1종 이상의 것을 사용할 수 있으며, 그 구체적인 예로는 하기 화학식 중 어느 하나로

표현되는 화합물을 사용할 수 있다.

<117> $\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{R}_b\text{D}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$ 및 $0 \leq b \leq 0.5$ 이다); $\text{Li}_a\text{E}_{1-b}\text{R}_b\text{O}_{2-c}\text{D}_c$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, 및 $0 \leq c \leq 0.05$ 이다.); $\text{LiE}_{2-b}\text{R}_b\text{O}_{4-c}\text{D}_c$ (상기 식에서, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 이다.); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{R}_c\text{D}_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 및 $0 < a \leq 2$ 이다.); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{R}_c\text{O}_{2-a}\text{Z}_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 및 $0 < a < 2$ 이다.); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{R}_c\text{O}_{2-a}\text{Z}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 및 $0 < a \leq 2$ 이다.); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{R}_c\text{D}_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 및 $0 < a \leq 2$ 이다.); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{R}_c\text{O}_{2-a}\text{Z}_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 및 $0 < a < 2$ 이다.); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{R}_c\text{O}_{2-a}\text{Z}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 및 $0 < a < 2$ 이다.); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{E}_c\text{G}_d\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$ 및 $0.001 \leq d \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{GeO}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.5$ 및 $0.001 \leq e \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{G}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$ 및 $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{CoG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$ 및 $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{MnG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$ 및 $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{Mn}_2\text{G}_b\text{O}_4$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$ 및 $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); QO_2 ; QS_2 ; LiQS_2 ; V_2O_5 ; LiV_2O_5 ; LiTO_2 ; LiNiVO_4 ; $\text{Li}_{(3-f)}\text{J}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); $\text{Li}_{(3-f)}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); 및 LiFePO_4 .

<118> 상기 화학식에 있어서, A는 Ni, Co, Mn 또는 이들의 조합이고; R은 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 희토류 원소 또는 이들의 조합이고; D는 O, F, S, P 또는 이들의 조합이고; E는 Co, Mn 또는 이들의 조합이고; Z는 F, S, P 또는 이들의 조합이고; G는 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V 또는 이들의 조합이고; Q는 Ti, Mo, Mn 또는 이들의 조합이고; T는 Cr, V, Fe, Sc, Y 또는 이들의 조합이고; J는 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu 또는 이들의 조합이다.

<119> 물론 이 화합물 표면에 코팅층을 갖는 것도 사용할 수 있고, 또는 상기 화합

물과 코팅층을 갖는 화합물을 혼합하여 사용할 수도 있다. 상기 코팅층은 코팅 원소 화합물로서, 코팅 원소의 옥사이드, 하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시카보네이트 또는 코팅 원소의 하이드록시카보네이트를 포함할 수 있다. 이들 코팅층을 이루는 화합물은 비정질 또는 결정질일 수 있다. 상기 코팅층에 포함되는 코팅 원소로는 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, V, Sn, Ge, Ga, B, As, Zr 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 코팅층 형성 공정은 상기 화합물에 이러한 원소들을 사용하여 양극 활물질의 물성에 악영향을 주지 않는 방법(예를 들어 스프레이 코팅, 침지법 등으로 코팅할 수 있으면 어떠한 코팅 방법을 사용하여도 무방하며, 이에 대하여는 당해 분야에 종사하는 사람들에게 잘 이해될 수 있는 내용이므로 자세한 설명은 생략하기로 한다.

<120> 상기 양극 활물질 층은 또한 바인더 및 도전재를 포함한다.

<121> 상기 바인더는 양극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 양극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하며, 그 대표적인 예로는 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로즈, 히드록시프로필셀룰로즈, 디아세틸셀룰로즈, 폴리비닐클라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리텐 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

<122> 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용 가능하며, 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케챈블랙, 탄소섬유, 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말, 금속 섬유 등을 사용할 수 있고, 또한 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 재료를 1종 또는 1종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

<123> 상기 전류 집전체로는 Al을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

<124> 상기 음극과 상기 양극은 각각 활물질, 도전재 및 결착제를 용매 중에서 혼합하여 활물질 조성물을 제조하고, 이 조성물을 전류 집전체에 도포하여 제조한다. 이와 같은 전극 제조 방법은 당해 분야에 널리 알려진 내용이므로 본 명세서에서 상세한 설명은 생략하기로 한다. 상기 용매로는 N-메틸피롤리돈 등을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

<125> 상기 전해질은 비수성 유기 용매와 리튬염을 포함한다.

<126> 상기 비수성 유기 용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동 할 수 있는 매질 역할을 한다.

<127> 상기 비수성 유기용매로는 카보네이트계, 에스테르계, 에테르계, 케톤계, 알코올계 또는 비양성자성 용매를 사용할 수 있다. 상기 카보네이트계 용매로는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸 프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 메틸에틸 카보네이트(MEC), 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌 카보네이트(BC) 등이 사용될 수 있으며, 상기 에스테르계 용매로는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트, 디메틸아세테이트, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, γ-부티로락톤, 데카놀라이드(decanolide), 발레로락톤, 메발로노락톤(mevalonolactone), 카프로락톤(caprolactone) 등이 사용될 수 있다. 상기 에테르 계 용매로는 디부틸 에테르, 테트라글라임, 디글라임, 디메톡시에탄, 2-메틸테트라 히드로퓨란, 테트라히드로퓨란 등이 사용될 수 있으며, 상기 케톤계 용매로는 시클로헥사논 등이 사용될 수 있다. 또한 상기 알코올계 용매로는 에틸알코올, 이소프로필 알코올 등이 사용될 수 있으며, 상기 비양성자성 용매로는 R-CN(R은 C2 내지 C20의 직쇄상, 분지상 또는 환 구조의 탄화수소기이며, 이중결합 방향 환 또는 에테르 결합을 포함할 수 있다) 등의 니트릴류 디메틸포름아미드 등의 아미드류, 1,3-디옥솔란 등의 디옥솔란류 설포란(sulfolane)류 등이 사용될 수 있다.

<128> 상기 비수성 유기 용매는 단독으로 또는 하나 이상 혼합하여 사용할 수 있으며, 하나 이상 혼합하여 사용하는 경우의 혼합 비율은 목적하는 전지 성능에 따라 적절하게 조절할 수 있고, 이는 당해 분야에 종사하는 사람들에게는 널리 이해될 수 있다.

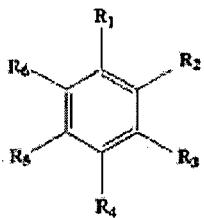
<129> 또한, 상기 카보네이트계 용매의 경우 환형(cyclic) 카보네이트와 사슬형(chain) 카보네이트를 혼합하여 사용하는 것이 좋다. 이 경우 환형 카보네이트와 사슬형 카보네이트는 약 1:1 내지 약 1:9의 부피비로 혼합하여 사용하는 것이 전해액의 성능이 우수하게 나타날 수 있다.

<130> 상기 비수성 유기용매는 상기 카보네이트계 용매에 상기 방향족 탄화수소계 유기용매를 더 포함할 수도 있다. 이때 상기 카보네이트계 용매와 상기 방향족 탄화수소계 유기용매는 약 1:1 내지 약 30:1의 부피비로 혼합될 수 있다.

<131> 상기 방향족 탄화수소계 유기용매로는 하기 화학식 1의 방향족 탄화수소계 화합물이 사용될 수 있다.

<132>

[화학식 1]



<133>

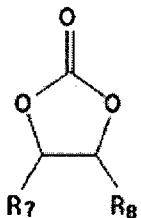
<134> (상기 화학식 1에서, R_1 내지 R_6 는 각각 독립적으로 수소, 할로겐, C1 내지 C10의 알킬기, C1 내지 C10의 할로알킬기 또는 이들의 조합이다.)

<135> 상기 방향족 탄화수소계 유기용매는 벤젠, 플루오로벤젠, 1,2-디플루오로벤젠, 1,3-디플루오로벤젠, 1,4-디플루오로벤zen, 1,2,3-트리플루오로벤젠, 1,2,4-트리플루오로벤젠, 클로로벤젠, 1,2-디클로로벤젠, 1,3-디클로로벤젠, 1,4-디클로로벤젠, 1,2,3-트리클로로벤젠, 1,2,4-트리클로로벤젠, 아이오도벤젠, 1,2-디아이오도벤젠, 1,3-디아이오도벤젠, 1,4-디아이오도벤젠, 1,2,3-트리아이오도벤젠, 1,2,4-트리아이오도벤젠, 툴루엔, 플루오로툴루엔, 1,2-디플루오로툴루엔, 1,3-디플루오로툴루엔, 1,4-디플루오로툴루엔, 1,2,3-트리플루오로툴루엔, 1,2,4-트리플루오로툴루엔, 클로로툴루엔, 1,2-디클로로툴루엔, 1,3-디클로로툴루엔, 1,4-디클로로툴루엔, 1,2,3-트리클로로툴루엔, 1,2,4-트리클로로툴루엔, 아이오도툴루엔, 1,2-디아이오도툴루엔, 1,3-디아이오도툴루엔, 1,4-디아이오도툴루엔, 1,2,3-트리아이오도툴루엔, 1,2,4-트리아이오도툴루엔, 자일렌 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.

<136> 상기 비수성 전해질은 전자 수명을 향상시키기 위하여 비닐렌 카보네이트 또는 하기 화학식 2의 에틸렌 카보네이트계 화합물을 더욱 포함할 수도 있다.

<137>

[화학식 2]



<138>

<139> (상기 화학식 2에서, R_7 및 R_8 는 각각 독립적으로 수소, 할로겐기, 시아노기(CN), 니트로기(NO_2) 또는 C1 내지 C5의 플루오로알킬기이며, 상기 R_7 과 R_8 중 적어도 하나는 할로겐기, 시아노기(CN), 니트로기(NO_2) 또는 C1 내지 C5의 플루오로알킬

기이다.)

<140> 상기 에틸렌 카보네이트계 화합물의 대표적인 예로는 디플루오로 에틸렌카보네이트, 클로로에틸렌 카보네이트, 디클로로에틸렌 카보네이트, 브로모에틸렌 카보네이트, 디브로모에틸렌 카보네이트, 니트로에틸렌 카보네이트, 시아노에틸렌 카보네이트, 플루오로에틸렌 카보네이트 등을 들 수 있다. 상기 비닐렌 카보네이트 또는 상기 에틸렌 카보네이트계 화합물을 더욱 사용하는 경우 그 사용량을 적절하게 조절하여 수명을 향상시킬 수 있다.

<141> 상기 리튬염은 상기 비수성 유기 용매에 용해되어, 전지 내에서 리튬 이온의 공급원으로 작용하여 기본적인 리튬 이차전지의 작동을 가능하게 하고, 양극과 음극 사이의 리튬 이온의 이동을 촉진하는 역할을 하는 물질이다. 상기 리튬염의 대표적인 예로는 LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiClO_4 , LiAlO_2 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (여기서, x 및 y는 자연수임), LiCl , LiI , $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (리튬 비스옥살레이토 보레이트(lithium bis(oxalato) borate; LiBOB) 또는 이들의 조합을 들 수 있으며, 이들을 지지(supporting) 전해염으로 포함한다. 상기 리튬염의 농도는 0.1 내지 2.0M 범위 내에서 사용하는 것이 좋다. 리튬염의 농도가 상기 범위에 포함되면, 전해질이 적절한 전도도 및 점도를 가지므로 우수한 전해질 성능을 나타낼 수 있고, 리튬 이온이 효과적으로 이동할 수 있다.

<142> 리튬 이차전지의 종류에 따라 양극과 음극 사이에 세퍼레이터가 존재할 수도 있다. 상기 세퍼레이터로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드 또는 이들의 2층 이상의 다층막이 사용될 수 있으며, 폴리에틸렌/폴리프로필렌 2층 세퍼레이터, 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌 3층 세퍼레이터, 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 3층 세퍼레이터 등과 같은 혼합 다층막이 사용될 수 있음은 물론이다.

<143>

<144> 이하에서는 본 발명의 구체적인 실시예들을 제시한다. 다만, 하기에 기재된 실시예들은 본 발명을 구체적으로 예시하거나 설명하기 위한 것에 불과하며, 이로서 본 발명이 제한되어서는 아니된다.

<145>

<146> (음극 활물질의 제조)

<147> 실시예 1

<148> 분말 상태의 실리콘을 5M의 플루오르화 수소와 10 mM의 질산은 수용액을 동일한 부피로 혼합한 용액을 제조하여 분말 상태의 실리콘을 약 5 분간 담근다.

<149> 상기 단계를 통해 수용액 상태의 은이 코팅된 실리콘 분말을 여러 번 세척하여 과량으로 증착되어 있는 은을 제거하고 난 후, 여과하고 150 °C 진공상태에서 약 1시간 동안 건조하여 은이 증착된 실리콘 분말을 제조한다.

<150> 이와는 별도로 5 M의 플루오르화수소와 1.3 M의 과산화 수소를 각각 60mL씩 혼합한 수용액을 준비한다. 준비된 수용액을 적당히 혼합한 후 증탕하여 50 °C까지 승온시킨 후 은이 코팅된 실리콘 분말을 30분 정도 담그면 촉매적 식각 방법을 통해 선택적으로 에칭된 1 μ m 정도의 기공을 가지는 음극 활물질이 제조된다.

<151> 수용액 상태에서 상기 음극 활물질 분말을 여러 번 세척하여 잔류하는 플루오르화 수소를 제거하고 난 후, 여과하고 150 °C 진공상태에서 약 1시간 동안 건조한다.

<152> 상기의 방법으로 제조된 음극 활물질에 잔류하고 있는 은을 제거하기 위하여 질산을 50 °C까지 승온시킨 후 상기 음극 활물질을 약 2시간 담근다.

<153> 이후 아세틸렌 가스를 이용하여 900°C에서 탄소 코팅을 수행하였다. 이 때 탄소의 함량을 약 20중량%로 고정하였다.

<154>

실시예 2

<155> 5 M의 플루오르화 수소와 10 mM의 질산은 수용액을 동일한 부피로 혼합한 용액을 제조하여, 분말 상태의 실리콘을 약 3분간 담그고 교반한다.

<156> 상기 단계를 통해 분말 상태의 실리콘 표면에 은 입자가 증착되게 된다. 수용액 상태의 은이 증착된 실리콘 분말을 여러 번 세척하여 과량으로 증착된 있는 은을 제거하고 난 후, 150 °C 진공상태에서 약 1시간 동안 건조하여 은이 증착된 실리콘 분말을 제조하였다.

<157> 이와는 별도로 4.6M의 플루오르화수소와 0.135M의 질산철(Fe(NO₃)₃)를 각각 60mL 씩 혼합한 수용액을 준비한다. 준비된 수용액을 적당히 혼합한 후 증탕하여 70 °C까지 승온시킨 후 은이 증착된 실리콘 분말을 4 시간 정도 담그어 촉매적 식각 방법을 통해 음극 활물질을 제조하였다.

<158> 수용액 상태에서 음극 활물질을 여러 번 세척하여 잔류하는 플루오르화 수소를 제거하고 난 후, 여과하고 150 °C 진공상태에서 약 1시간 동안 건조하였다.

<159> 이후 음극 활물질에 잔류하고 있는 은을 제거하기 위하여 질산을 50 °C까지 승온시킨 후 음극 활물질을 약 2시간 정도 담근다.

<160> 이후 아세틸렌 가스를 이용하여 900°C에서 탄소 코팅을 수행하였다. 이 때 탄소의 함량을 약 20중량%로 고정하였다.

<162>

<163> 실시예 3

<164> 5 M의 플루오르화 수소와 10 mM의 질산은 수용액을 각각 100 mL씩 동일한 부피로 혼합한 수용액을 준비한다.

<165> 준비된 수용액을 적당히 혼합한 후 증탕하여 50 °C까지 승온시킨 후 준비된 실리콘 분말을 담그고 약 5 시간 정도 교반시키게 되면 상기 실시예 1 및 2의 방법을 개선한 1단계 제조방법으로 제조된 실리콘 분말이 제조되게 된다.

<166> 즉, 별도의 식각 단계 없이 실리콘 분말 표면에 식각이 이루어지게 된다.

<167> 수용액 상태의 상기 실리콘 분말을 여러 번 세척하여 과량으로 증착되어 있는 은을 제거하고 난 후, 여과하고 150 °C 진공상태에서 약 1시간 동안 건조한다.

<168> 상기의 방법으로 제조된 실리콘 분말에 잔류하고 있는 은을 제거하기 위하여 질산을 50 °C까지 승온시킨 후 실리콘 분말을 약 2시간 정도 담근다.

<169> 이후 아세틸렌 가스를 이용하여 900°C에서 탄소 코팅을 수행하였다. 이 때 탄소의 함량을 약 20중량%로 고정하였다.

<170>

<171> (half-cell의 제조)

<172> 실시예 4<173> 음극의 제조

<174> 상기 실시예 1에서 제조한 음극 활물질을 이용하였으며 구체적인 제조 방법은 다음과 같다.

<175> 상기에서 얻은 탄소 코팅된 실리콘 분말 1g, 평균입자 크기가 5 내지 10 μm 인 탄소 전도체 (Super P carbon black) 0.125 g, 폴리비닐리덴플로라이드 (PVDF: polyvinylidene fluorine, KF1100, 일본 구례하 화학) 결합제 0.125 g을 N-메틸피롤리돈(NMP: N-methylpyrrolidone, Aldrich) 용액에 혼합 후, 구리 호일(Cu foil)에 코팅을 하여 극판을 제조하였다. 전극 슬러리를 초음파와 믹서를 이용하여 최소 한 시간 이상 섞은 후 70 mm doctor-blade 코팅을 이용하여 구리 호일 위에 코팅하였다. 70 °C에서 1시간 동안 건조 후 30-40 mm 두께의 극판을 제조하였다.

<176>

<177> 전지의 제조

<178> 대향 전극(counter electrode)으로 리튬 박막(Lithium foil, 0.9 mm 두께, Alfa Aesar, USA), 작업 전극(working electrode)으로 실리콘 분말을 사용하여 2016-type의 코인 셀을 제조하였다.

<179> 전해액은 1.0M LiPF₆가 용해된 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate: EC), 디메틸 카보네이트 (dimethyl carbonate: DMC) 및 디에틸렌 카보네이트(diethylene carbonate: DEC)의 혼합용액(3/4/3 부피비, 테크노세미켐(주), 한국)을 사용하여, 전지를 제작하였다.

<180>

<181> 실시예 5

<182> 상기 실시예 4에서, 실시예 1에서 제조한 음극 활물질을 이용한 점 대신 실시예 2에서 제조한 음극 활물질을 이용한 점을 제외하고는 상기 실시예 4와 동일한 방법으로 half-cell을 제조하였다.

<183>

<184> (실험 예)

<185> SEM 사진

<186> 상기 실시예 1에서 제조된 음극 활물질의 표면 형상을 확인하기 위해서 표면 주사현미경(SEM)으로 확인하였다.

<187> 도 4는 실시예 1에서 제조된 음극 활물질의 탄소 물질 코팅 전의 SEM 사진이다.

<188> 상기 도 4에서 A 및 B는 상기 실시예 1에서 탄소 코팅 하기 전, 10000배 및 40000배로 확대한 SEM 사진이다. 상기 도 4의 A 및 B에서 알 수 있듯이, 음극 활물질의 표면에 외부기공이 형성된 것을 알 수 있다.

<189> 상기 도 4의 C는 상기 실시예 1에서 제조된 음극 활물질에 탄소 코팅을 한 이후의 SEM 사진(20000배)이다.

<190> 도 4의 B에 나타난 것과 같이 평균 외부기공 크기가 약 1μm 정도이며, 외부기공의 벽두께는 약 400nm정도 인 것으로 확인되었다.

<191> 도 6은 실시예 2에서 제조된 음극 활물질의 탄소 물질 코팅전의 SEM 사진이다.

<192> 도 6의 A에서 나타난 것과 같이 약 1μm정도 길이의 와이어가 형성된 것을 확인할 수 있었다.

<193> 이와 같이 성계 모양의 와이어가 표면에 형성된 음극 활물질이 제조되는 메커니즘은 다음과 같다.

<194> 실리콘 분말 상에서 수용액 상태의 은 이온이 금속 은으로 산화되면서 실리콘 분말 위에 증착이 되고 전자를 실리콘으로 보내어 실리콘이 산화실리콘으로 변화게 된다. 또한 질산철이 수용액 상태에서 Fe³⁺가 환원되어 Fe²⁺로 변화하면서 산화

된 실리콘을 HF 수용액이 치각하게 된다. 이와 같은 과정들이 반복적으로 일어나면서 와이어 형태가 표면에 형성된 실리콘 분말이 제조되게 된다.

<195> 도 6의 B는 도 6의 A를 확대한 SEM 사진이다.

<196> 도 6의 B에 나타난 것과 같이 실시예 1에서 제조된 음극 활물질과는 달리 와이어 표면에 내부기공이 존재하지 않는 것을 알 수 있는데, 이는 실리콘 분말을 치각할 때 사용되는 산화제의 차이 때문이라고 판단된다.

<197> 실시예 1에 나타난 방법으로 실리콘 분말을 치각하게 되면 산화제로 쓰인 과산화수소의 재식각이 일어나 치각된 표면에 내부기공이 형성되는 반면에 실시예 2에 따른 실리콘 분말을 제조하는 방법은 산화제로 질산철이 사용되어 질산철에 의한 재식각이 일어나지 않아 와이어 표면에 기공들이 형성되는 않는 것으로 판단된다.

<198>

<199> 도 8은 실시예 3에서 제조된 음극 활물질의 탄소 물질 코팅전의 SEM 사진이다.

<200> 도 8의 A에서 나타난 것과 같이 실리콘 분말 표면에 와이어가 형성된 것을 확인할 수 있었다.

<201> 이와 같이 실리콘 분말 상에 성게 모양의 와이어들이 생성된 이유는 다음과 같다.

<202> 먼저, 무전해 도금에 의해 은 이온들이 환원되어 금속 은으로 변형되어 실리콘 분말 상에 증착이 되고 동시에 은 이온이 환원되면서 발생된 전자에 의해서 실리콘은 산화 실리콘으로 변형되게 된다. 변형된 산화실리콘은 플루오르화 수소에 의해서 치각 된다. 이와 같은 과정이 반복적으로 일어나면서 실리콘 분말 표면에 성게 모양의 와이어들이 생성되게 된다.

<203> 도 8의 B에서 알 수 있듯이, 상기 와이어들의 길이는 약 100 nm 내지 1 mm 정도인 것으로 확인되었으며, 이는 무전해 도금 조건(시간 및/또는 온도)에 따라 조절이 가능하다.

<204> 상기의 방법은 제조 과정이 간단하고, 약 60% 이상의 수율을 얻을 수 있어 리튬 이차전지의 음극활물질로 사용시 실리콘계 음극활물질의 제조단가를 낮출 수 있을 것으로 판단되며, 이로 인해 대량생산에 유리할 것으로 판단된다.

<205>

기공 분포 측정

<206> 상기 실시예 1에서 제조된 음극 활물질의 BET 비표면적, 기공 부피 및 평균

기공 크기를 측정하였다.

<208> 측정 방법은 다음과 같다.

<209> BET (Brunauer-Emmett-Teller, VELSORP-mini II, BEL, Japan) 비표면적의 경우 질소 흡착 및 탈착방법을 이용하여 0.05-0.3의 상대 압력 (P/P_0) 범위에서 77K에서 측정하였다.

<210> 기공부피는 BJH (Barrett-Joyner-Halenda) 플롯(plot)을 이용하여 측정하는데, 상대 압력 (P/P_0)를 0.9까지 올린 상태에서 질소가 기공 내에 들어간 양으로부터 계산하였다.

<211> 평균 기공의 크기는 동일한 BJH 플롯에서 0.0002-0.9 상대 압력 (P/P_0)에서 2 내지 100 nm 범위의 기공 크기 분포를 측정하였다.

<212> 도 5는 실시예 1에 따른 음극 활물질의 외부기공 분포를 나타낸 그래프이고, 하기 표 1은 실시예 1에 따른 음극 활물질의 BET 비표면적, 기공 부피 및 평균 기공 크기를 나타내는 표이다.

<213>

<214>

【표 1】

BET 비표면적(m^2/g)	총 기공 부피(cc/g)	평균 기공 크기(nm)
18.11	0.0574	12.67

<215> 도 5에서 x축인 dp/nm 은 샘플에 존재하는 기공의 크기를 의미하고, y축인 $dV_p/d\log dp$ 는 특정 기공 크기가 얼마나 분포하는지를 의미한다.

<216> y축에서 log 값을 이용한 이유는 기공 크기의 분포를 좀 더 세밀하게 나누어 주기 위함이며, log 값 없이 표현하여도 무방하다.

<217> 도 5에 나타난 것과 같이 기공의 분포가 외부기공 및 내부기공이 분포된 상태인 것으로 확인되었으며, 이와 같이 공존된 기공이 생성되는 이유는 산화제로 사용되는 과산화수소에 의한 재식각으로 인해 내부기공이 발생한 것으로 추정된다.

<218> 상기 표 1에 나타난 바와 같이 상기 실시예 1에 따른 음극 활물질의 BET 비표면적은 약 $18.11 m^2/g$ 정도로 측정되었으며, 이는 일반적으로 사용하는 실리콘 분말에 비해 비표면적이 훨씬 더 향상된 결과이다.

<219> 비표면적이 향상된 원인은 전술한 기공 크기 분포도에 나타난 것과 같이 외부기공과 내부기공이 공존된 상태이기 때문이다.

<220>

<221> 상기 실시예 2에서 제조된 음극 활물질의 BET 비표면적, 기공 부피 및 평균 기공 크기를 측정하였다.

<222> 측정 방법은 전술한 바와 동일하다.

<223> 도 7는 실시예 2에 따른 음극 활물질의 외부기공 분포를 나타낸 그래프이고, 하기 표 2은 실시예 2에 따른 음극 활물질의 BET 비표면적, 기공 부피 및 평균 기공 크기를 나타내는 표이다.

<224> 【표 2】

BET 비표면적(m^2/g)	총 기공 부피(cc/g)	평균 기공 크기(nm)
2.3574	0.0379	64.38

<225> 표 2에서 알 수 있듯이, 상기 실시예 2에 따른 음극 활물질은 약 $2.35 \text{ m}^2/\text{g}$ 정도의 비표면적을 가지는 것으로 확인되었으며, 이는 일반적으로 사용하는 실리콘 분말에 비해 비표면적이 훨씬 더 향상된 결과이다.

<226>

half-cell 특성 평가

<228> 도 9는 0.1C에서, 상기 실시예 4 및 5에서 제조된 half-cell의 전지 특성 평가 결과이다.

<229> 도 9에서 알 수 있듯이, 실시예 4에 따른 half-cell은 초기 용량이 2700mAh/g 이고, 실시예 5에 따른 half-cell은 초기 용량이 2900mAh/g 인 것을 알 수 있다.

<230> 또한 상기 실시예 4에 따른 half-cell의 효율은 71%이며, 실시예 5에 따른 half-cell의 경우 효율은 80% 정도임을 알 수 있다.

<231> 상기 효율은 초기 방전 (Lithium insertion) 후 충전 (lithium delithiation) 시 리튬이 얼마나 빠져 나오는지를 나타낸다. 예를 들어 리튬 100개가 들어가서 100개가 나오면 효율이 100%로 볼 수 있다.

<232>

<233> 도 10은 실시예 4 및 5에서 제조된 half-cell의 0.1C에서의 사이클 특성 평가이다.

<234> 도 10에서 알 수 있듯이, 상기 실시예 4 및 5 모두 첫 번째 사이클 이후 효율이 95% 이상임을 알 수 있다.

<235> 초기 효율보다 두 번째 사이클 이후의 효율이 증가하는 이유는 초기 효율 시 전지 내부에서 기타 다른 부반응이 진행될 가능성이 높기 때문이며, 이후에는 효율이 약간 증가하는 것을 알 수 있다.

<236> 또한 상기 실시예 4 및 5 모두 20 사이클 이후의 용량 유지율이 80% 이상이 됨을 알 수 있다.

<237>

<238> 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

<239>

<240> <도면의 주요부호의 설명>

<241> 100: 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질

<242> 101: 외부기공

<243> 200: 와이어(wire)

<244> 201: 외부기공

<245> 300: 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질

<246> 301: 기공

<247> 302: 금속 입자

【청구의 범위】**【청구항 1】**

리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질; 및

상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질 표면에 형성된 0.1 내지 $3\mu\text{m}$ 크기의 다수의 외부기공;을 포함하고,

상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질은 Si를 포함하는 것인 리튬 이차전지용 음극 활물질.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서,

상기 다수의 외부기공 내부에 10 내지 50nm의 내부기공을 포함하는 것인 리튬 이차전지용 음극 활물질.

【청구항 3】

제 1 항에 있어서,

상기 다수의 외부기공 중 일부 인접한 외부기공 간에 서로 연결이 되어, 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질 표면이 와이어 형상인 것인 리튬 이차전지용 음극 활물질.

【청구항 4】

제 3 항에 있어서,

상기 와이어 길이는 100 nm 내지 1 mm인 것인 리튬 이차전지용 음극 활물질.

【청구항 5】

제 1 항에 있어서,

상기 리튬 이차전지용 음극 활물질의 BET 비표면적은 $2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $20.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 것인 리튬 이차전지용 음극 활물질.

【청구항 6】

제 1 항에 있어서,

상기 리튬 이차전지용 음극 활물질의 총 기공부피는 $0.03\text{cc}/\text{g}$ 내지 $0.06\text{cc}/\text{g}$ 인 것인 리튬 이차전지용 음극 활물질.

【청구항 7】

리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질을 준비하는 단계;

상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질 표면에 금속 입자를 증착시키는 단계; 및

상기 금속 입자가 증착된 표면을 식각하여 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질 표면에 기공을 형성시키는 단계;

를 포함하는 리튬 이차전지용 음극 활물질의 제조 방법.

【청구항 8】

제 7 항에 있어서,

상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질은 Si를 포함하는 것인 리튬 이차전지용 음극 활물질의 제조 방법.

【청구항 9】

제 7 항에 있어서,

상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질 표면에 금속 입자를 증착시키는 단계; 및 상기 금속 입자가 증착된 표면을 식각하여 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질 표면에 기공을 형성시키는 단계;는 동시에 수행되는 것인 리튬 이차전지용 음극 활물질의 제조 방법.

【청구항 10】

제 7 항에 있어서,

상기 금속 입자가 증착된 표면을 식각하여 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질 표면에 기공을 형성시키는 단계에서,

상기 기공은 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질 표면에 형성된 외부기공 및 상기 외부기공 내부에 형성된 내부기공을 포함하는 것인 리튬 이차전지용 음극 활물질의 제조 방법.

【청구항 11】

제 10 항에 있어서,

상기 외부기공의 크기는 0.1 내지 3 μ m인 것인 리튬 이차전지용 음극 활물질

의 제조 방법.

【청구항 12】

제 10 항에 있어서,

상기 내부기공의 크기는 10 내지 50nm인 것인 리튬 이차전지용 음극 활물질의 제조 방법.

【청구항 13】

제 7 항에 있어서,

상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질 표면에 기공을 형성시키는 단계에 의해 형성된 기공 중 일부 인접한 기공 간에 서로 연결되어 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질 표면이 와이어 형상인 것인 리튬 이차전지용 음극 활물질의 제조 방법.

【청구항 14】

제 13 항에 있어서,

상기 와이어의 길이는 100 nm 내지 1 mm인 것인 리튬 이차전지용 음극 활물질의 제조 방법.

【청구항 15】

제 7 항에 있어서,

상기 제조 방법에 따라 제조된 리튬 이차전지용 음극 활물질의 BET 비표면적은 $2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $20.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 것인 리튬 이차전지용 음극 활물질의 제조 방법.

【청구항 16】

제 1 항에 있어서,

상기 제조 방법에 따라 제조된 리튬 이차전지용 음극 활물질의 총 기공부피는 $0.03\text{cc}/\text{g}$ 내지 $0.06\text{cc}/\text{g}$ 인 것인 리튬 이차전지용 음극 활물질의 제조 방법.

【청구항 17】

제 7 항에 있어서,

상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질 표면에 금속 입자를 증착시키는

단계는,

상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질을 금속 촉매제 및 플루오로화 수소를 포함하는 수용액에 투입하는 단계를 포함하는 것인 리튬 이차전지용 음극 활물질의 제조 방법.

【청구항 18】

제 17 항에 있어서,

상기 플루오로화 수소의 농도는 1 내지 10M인 것인 리튬 이차전지용 음극 활물질의 제조 방법.

【청구항 19】

제 17 항에 있어서,

상기 금속 촉매제의 농도는 0.1 mM 내지 50 mM인 것인 리튬 이차전지용 음극 활물질의 제조 방법.

【청구항 20】

제 7 항에 있어서,

상기 금속 입자가 증착된 표면을 식각하여 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질 표면에 기공을 형성시키는 단계는,

플루오로화 수소 및 산화제를 포함하는 수용액에 상기 표면에 금속 입자가 증착된 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질을 투입하는 단계를 포함하는 것인 리튬 이차전지용 음극 활물질의 제조 방법.

【청구항 21】

제 20 항에 있어서,

상기 플루오로화 수소의 농도는 1 내지 10M인 것인 리튬 이차전지용 음극 활물질의 제조 방법.

【청구항 22】

제 20 항에 있어서,

상기 산화제의 농도는 0.1 내지 2M인 것인 리튬 이차전지용 음극 활물질의 제조 방법.

【청구항 23】

제 20 항에 있어서,

상기 산화제는 H_2O_2 , $Fe(NO_3)_3$, $KMnO_4$ 또는 이들의 조합인 것인 리튬 이차전지용 음극 활물질의 제조 방법.

【청구항 24】

양극;

집전체, 상기 집전체 위에 형성된 음극 활물질층을 포함하는 음극;

상기 양극과 음극 사이에 배치된 세퍼레이터; 및

상기 양극, 음극 및 세퍼레이터에 함침된 전해질;을 포함하고,

상기 음극 활물질층은 음극 활물질을 포함하고,

상기 음극 활물질은,

리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질; 및 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질 표면에 형성된 0.1 내지 $3\mu m$ 크기의 다수의 외부기공;을 포함하고, 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질은 Si를 포함하는 것인 리튬 이차전지.

【청구항 25】

제 24 항에 있어서,

상기 리튬 이차전지는 초기용량이 2,000mAh/g 이상인 것인 리튬 이차전지.

【청구항 26】

제 24 항에 있어서,

상기 리튬 이차전지는 쿨롬 효율(coulombic efficiency)이 70% 이상인 것인 리튬 이차전지.

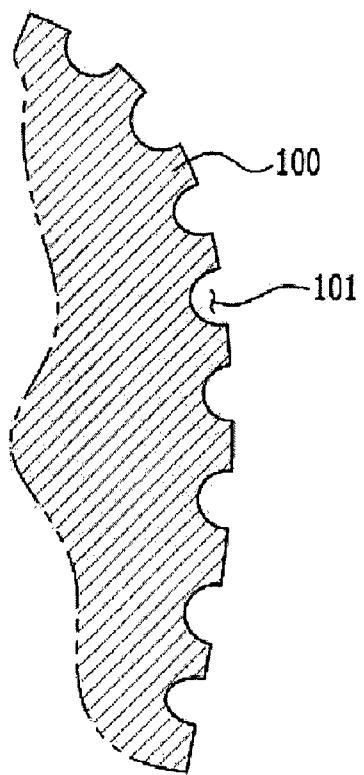
【청구항 27】

제 24 항에 있어서,

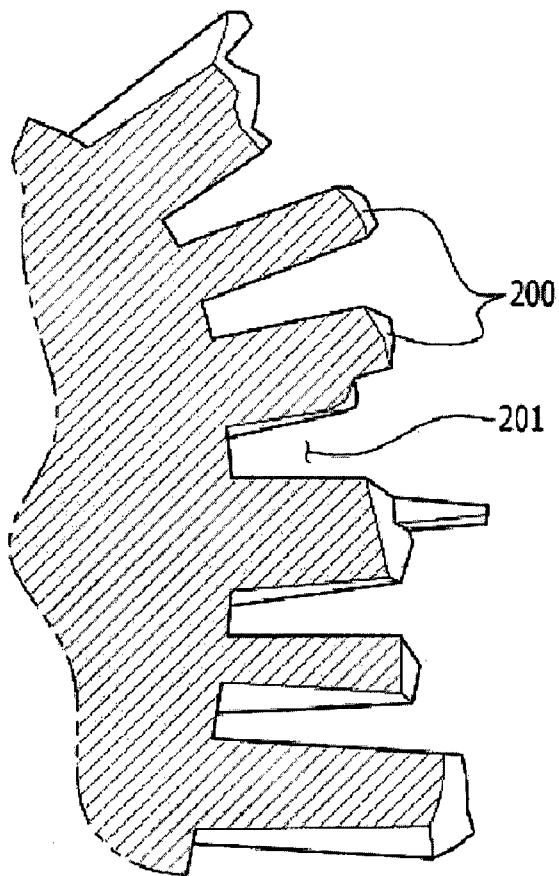
상기 리튬 이차전지는 첫 번째 사이클 후 쿨롬 효율(coulombic efficiency)이 90% 이상인 것인 리튬 이차전지.

【도면】

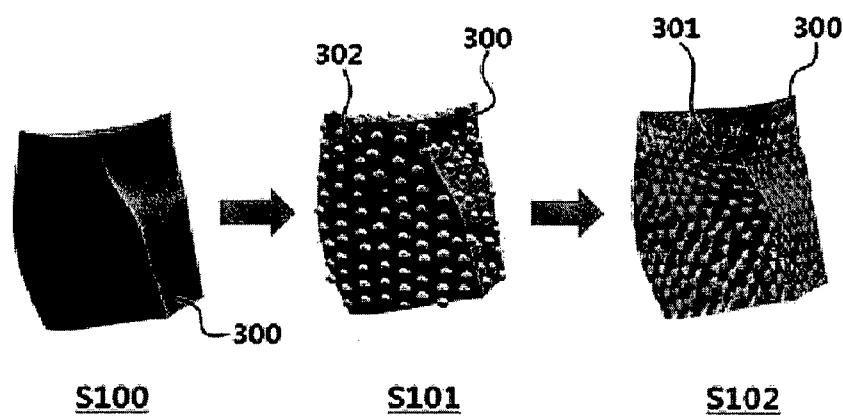
【도 1】



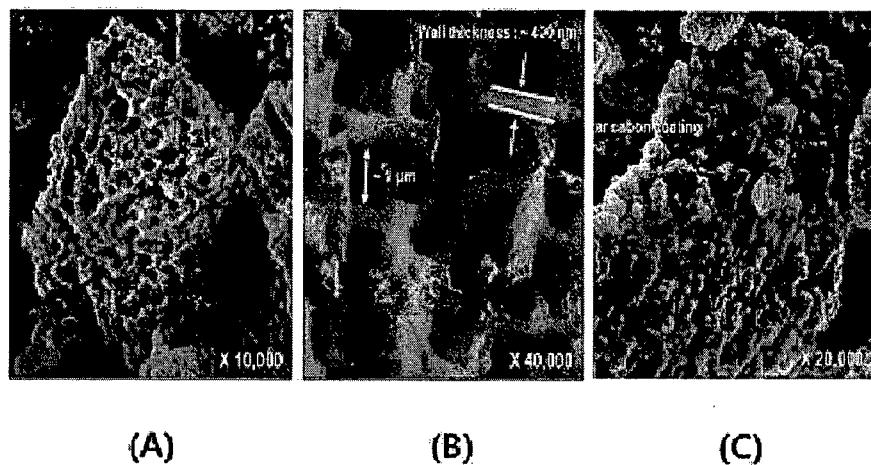
【도 2】



【도 3】



【도 4】

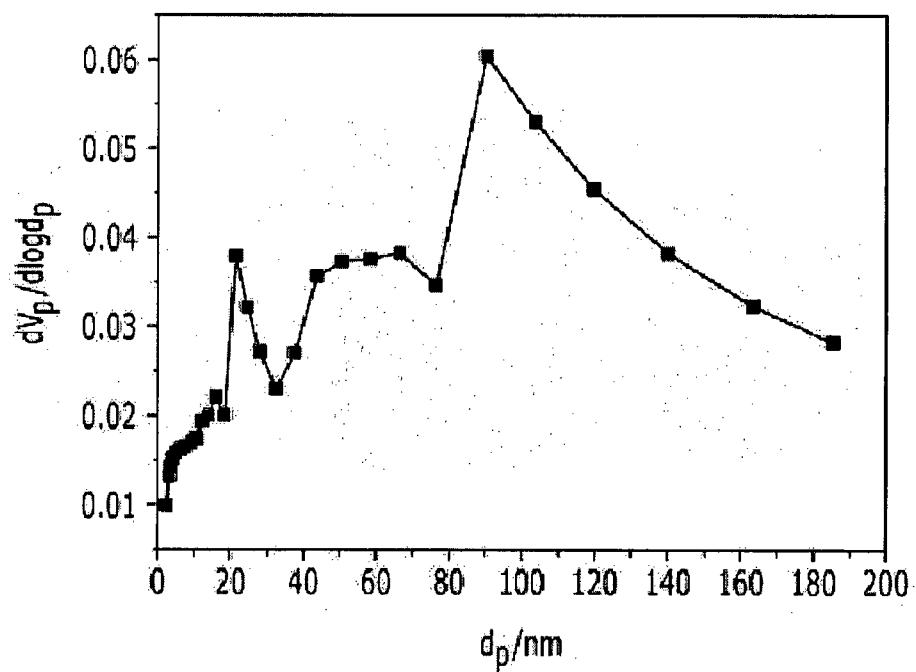


(A)

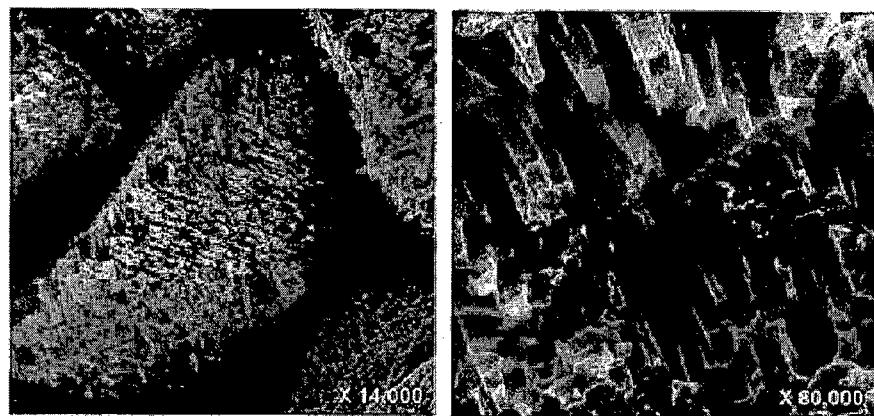
(B)

(C)

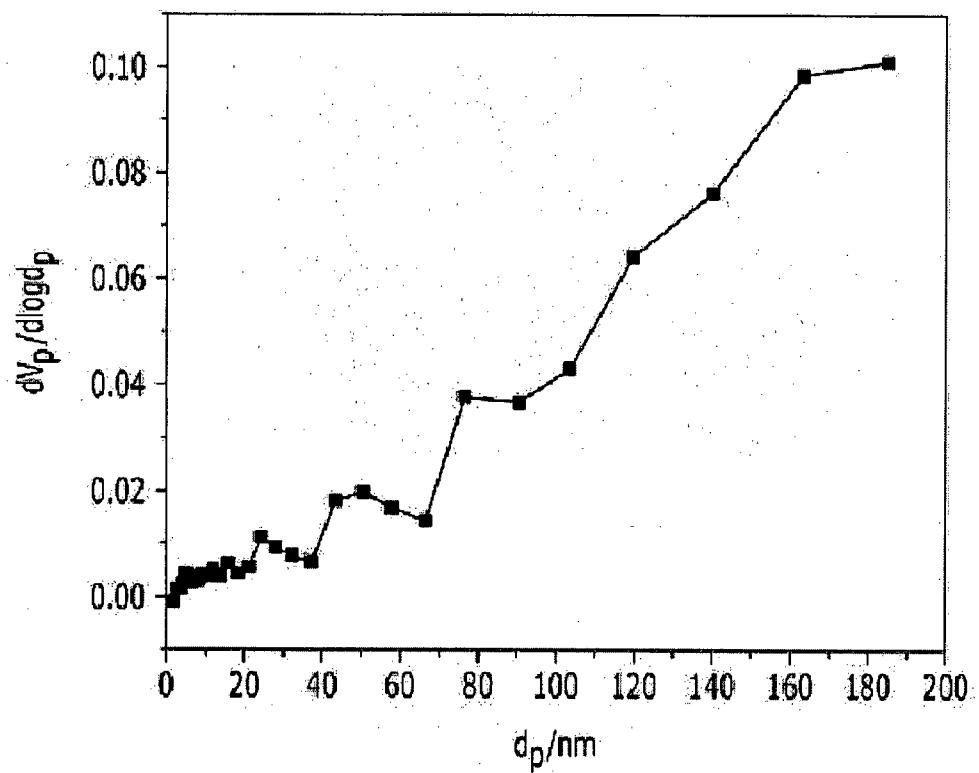
【도 5】



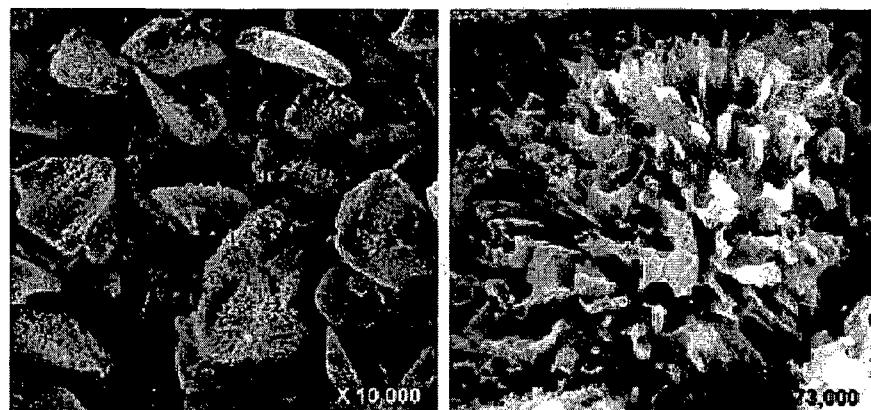
【도 6】



【도 7】



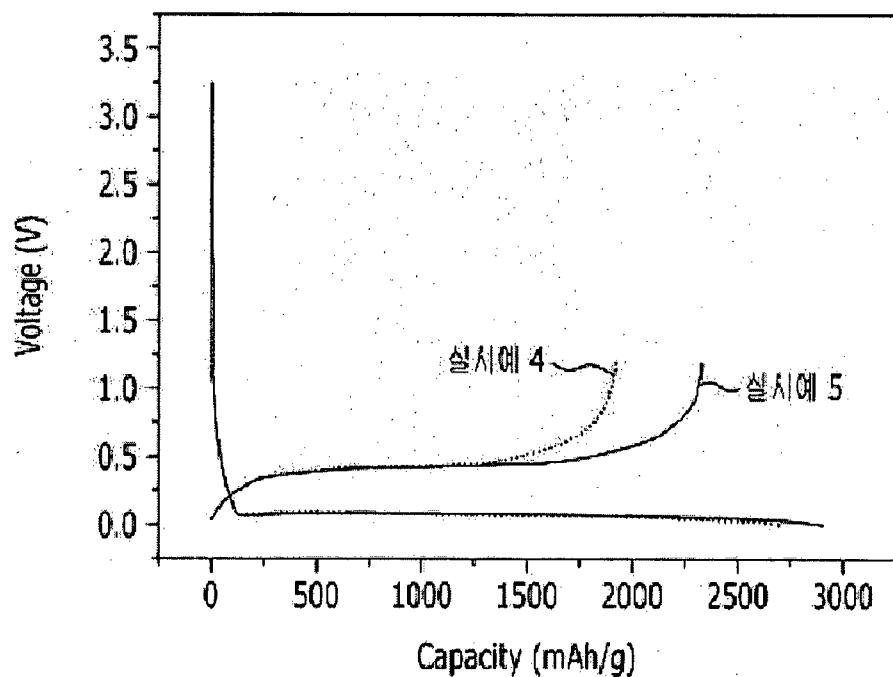
【도 8】



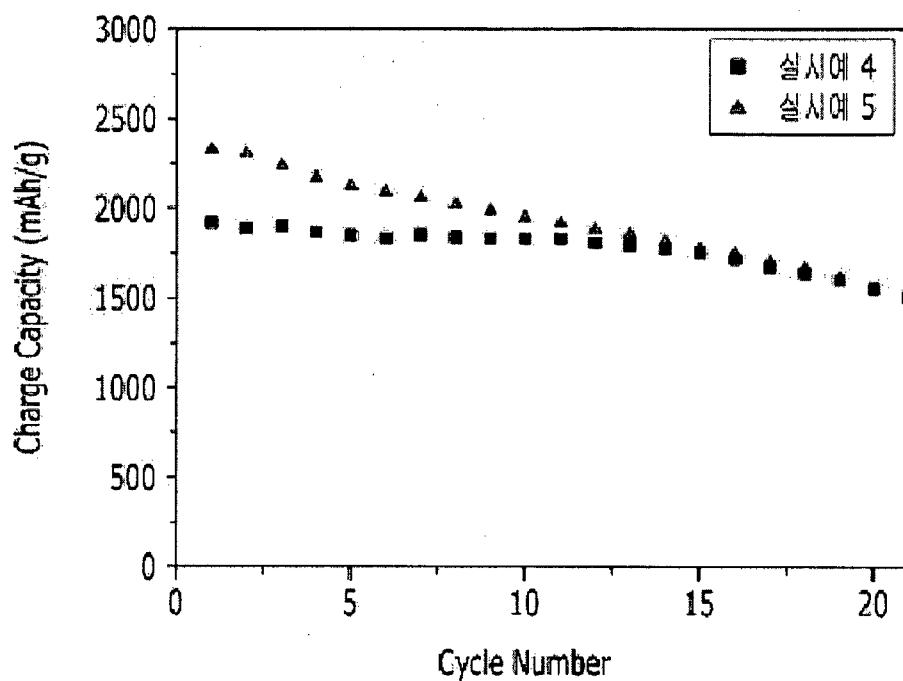
(A)

(B)

【도 9】



【도 10】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2011/003096**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****H01M 4/36(2006.01)i, H01M 4/38(2006.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, H01M 4/04(2006.01)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 4/36; H01M 4/583; H01M 4/48; H01M 4/38; H01M 4/04; H01M 4/58

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: cathode, pore, nano, Si, internal pore, outer pore

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2007-0041900 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 20 April 2007 See : abstract, claims 1 to 3, 18	1,3-6,24-27
Y	KR 10-2004-0063802 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 14 July 2004 See : abstract, claims 1 to 10	1,3-6,24-27
A	US 05958624A (FRECH; ROGER E. et al.) 28 September 1999 See : abstract, claims 1-7, claim 21, claim 31	1-27
A	KR 10-2009-0028207 A (KUMOH NATIONAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION et al.) 18 March 2009 See : abstract, claims 1, 2, 5 to 7, 22	1-27



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	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search

20 APRIL 2012 (20.04.2012)

Date of mailing of the international search report

23 APRIL 2012 (23.04.2012)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 139 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/KR2011/003096

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2007-0041900 A	20.04.2007	CN 101165948 A0 CN 101165948 B JP 2007-115687 A US 2007-0087268 A1 US 2010-0258761 A1 US 7767346 B2	23.04.2008 20.04.2011 10.05.2007 19.04.2007 14.10.2010 03.08.2010
KR 10-2004-0063802 A	14.07.2004	CN 100452493 C0 CN 1518144 A JP 03-827642 B2 JP 2004-214054 A US 2004-0214085 A1	14.01.2009 04.08.2004 27.09.2006 29.07.2004 28.10.2004
US 05958624A	28.09.1999	WO 99-31745 A1	24.06.1999
KR 10-2009-0028207 A	18.03.2009	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))**H01M 4/36(2006.01)i, H01M 4/38(2006.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, H01M 4/04(2006.01)i****B. 조사된 분야**

조사된 최소문현(국제특허분류를 기재)

H01M 4/36; H01M 4/583; H01M 4/48; H01M 4/38; H01M 4/04; H01M 4/58

조사된 기술분야에 속하는 최소문현 이외의 문현

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문현란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문현란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))
eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 음극,기공,나노,Si,내부기공,외부기공**C. 관련 문현**

카테고리*	인용문현명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2007-0041900 A (삼성에스디아이 주식회사) 2007.04.20 참조 : 요약, 청구항 제1항 내지 제3항, 제18항	1,3-6,24-27
Y	KR 10-2004-0063802 A (삼성에스디아이 주식회사) 2004.07.14 참조 : 요약, 청구항 제1항 내지 제10항	1,3-6,24-27
A	US 05958624A (FRECH; ROGER E. 외 1명) 1999.09.28 참조 : Abstract, Claim 1-7, Claim 21, Claim 31	1-27
A	KR 10-2009-0028207 A (금오공과대학교 산학협력단 외 1명) 2009.03.18 참조 : 요약, 청구항 제1항, 제2항, 제5항 내지 제7항, 제22항	1-27

 추가 문현이 C(계속)에 기재되어 있습니다. 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문현의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문현

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문현으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문현

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문현

“X” 특별한 관련이 있는 문현. 해당 문현 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문현 또는 다른 인용문현의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문현

“Y” 특별한 관련이 있는 문현. 해당 문현이 하나 이상의 다른 문현과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문현

“&” 동일한 대응특허문현에 속하는 문현

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문현

국제조사의 실제 완료일

국제조사보고서 발송일

2012년 04월 20일 (20.04.2012)

2012년 04월 23일 (23.04.2012)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청

(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,

정부대전청사

팩스 번호 82-42-472-7140

심사관

박상호

전화번호 82-42-481-8709



제1기재란 핵산염기 및/또는 아미노산 서열(첫 번째 용지의 1.c의 계속)

1. 국제출원에 개시된 핵산염기 및/또는 아미노산 서열과 관련하여, 국제조사는 다음에 기초하여 수행되었습니다.

a. 출원시 또는 추후 제출된 서열목록

- 서면
- 전자적 형태

b. 제출시기

- 출원시 국제출원에 포함
- 전자적 형태로 국제출원과 함께 제출
- 조사자를 위해 본 기관에 추후 제출

2. 추가로 서열목록에 대하여 하나 이상의 버전이나 사본이 제출된 경우, 후속 버전 또는 추가된 사본에 기재되어 있는 정보가 출원시의 정보와 동일하거나 또는 출원시의 개시범위를 벗어나지 않는다는 진술서가 제출되었습니다.

3. 추가 의견:

국 제 조 사 보 고 서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2011/003096

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2007-0041900 A	2007.04.20	CN 101165948 A0 CN 101165948 B JP 2007-115687 A US 2007-0087268 A1 US 2010-0258761 A1 US 7767346 B2	2008.04.23 2011.04.20 2007.05.10 2007.04.19 2010.10.14 2010.08.03
KR 10-2004-0063802 A	2004.07.14	CN 100452493 C0 CN 1518144 A JP 03-827642 B2 JP 2004-214054 A US 2004-0214085 A1	2009.01.14 2004.08.04 2006.09.27 2004.07.29 2004.10.28
US 05958624A	1999.09.28	WO 99-31745 A1	1999.06.24
KR 10-2009-0028207 A	2009.03.18	없음	