

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2016-508114

(P2016-508114A)

(43) 公表日 平成28年3月17日(2016.3.17)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO1B 33/02 (2006.01)	CO1B 33/02 Z	4G072
HO1M 4/38 (2006.01)	HO1M 4/38 Z	5H050
HO1M 4/48 (2010.01)	HO1M 4/48	
HO1M 4/587 (2010.01)	HO1M 4/587	
HO1M 4/36 (2006.01)	HO1M 4/36 E	
審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 30 頁) 最終頁に続く		

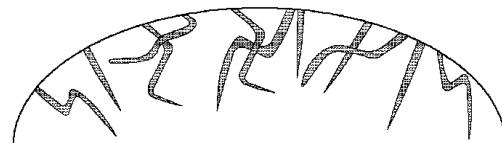
(21) 出願番号	特願2015-550344 (P2015-550344)	(71) 出願人	500239823
(86) (22) 出願日	平成26年8月29日 (2014.8.29)		エルジー・ケム・リミテッド
(85) 翻訳文提出日	平成27年6月26日 (2015.6.26)		大韓民国・ソウル・ヨンドウンポグ・ヨ
(86) 国際出願番号	PCT/KR2014/008093		イーデロ・128
(87) 国際公開番号	W02015/030531	(71) 出願人	515169175
(87) 国際公開日	平成27年3月5日 (2015.3.5)		エスジェイ マテリアルズ カンパニー
(31) 優先権主張番号	10-2013-0104877		リミテッド
(32) 優先日	平成25年9月2日 (2013.9.2)		大韓民国、683-360 ウルサン プ
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		ーク、サネオプーロ モデュレファ、1
(31) 優先権主張番号	10-2014-0112617		08
(32) 優先日	平成26年8月27日 (2014.8.27)	(74) 代理人	110000877
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		龍華国際特許業務法人

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多孔性シリコン系粒子、この製造方法、及びこれを含む負極活物質

(57) 【要約】

本発明は、Siまたは SiO_x ($0 < x < 2$) 粒子を含み、前記粒子は複数の非線形気孔を含み、前記非線形気孔は粒子表面で開気孔 (open pores) に形成されている多孔性シリコン系粒子及びこの製造方法を提供する。本発明の一実施形態による多孔性シリコン系粒子は、Siまたは SiO_x ($0 < x < 2$) 粒子に複数の非線形気孔を形成させることにより、負極活物質スラリー内の分散をさらに容易にすることができ、電解液との副反応を最小化することができ、充放電時の体積膨張を減らすことができる。また、本発明の一実施形態によれば、前記多孔性シリコン系粒子を金属触媒の種類、この濃度及びエッチング時間などを調節することにより形成される気孔の模様、形態及び大きさを制御することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

S i または $S i O_x$ ($0 < x < 2$) 粒子を含み、
前記粒子は、複数の非線形気孔を含み、
前記複数の非線形気孔は、粒子表面で開気孔 (open pores) に形成されている多孔性シリコン系粒子。

【請求項 2】

前記複数の非線形気孔は、少なくとも二つ以上が互いに連結されている請求項 1 に記載の多孔性シリコン系粒子。

【請求項 3】

前記複数の非線形気孔の平均直径は、前記粒子の中心方向に沿って漸次的に減少する請求項 1 または 2 に記載の多孔性シリコン系粒子。

【請求項 4】

前記開気孔の平均直径は、表面で 30 nm から 500 nm である請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の多孔性シリコン系粒子。

【請求項 5】

前記多孔性シリコン系粒子は、水銀ポロシメータ (Mercury porosimeter) によって測定される気孔への水銀の浸入量変化率が 30 nm から 2500 nm の気孔の平均直径でピークを示す請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の多孔性シリコン系粒子。

【請求項 6】

前記水銀の浸入量変化率は、50 nm から 600 nm の気孔の平均直径でピークを示す請求項 5 に記載の多孔性シリコン系粒子。

【請求項 7】

前記ピークにおける水銀の総浸入量 (intrusion volume) は、0.5 mL/g から 1.2 mL/g である請求項 5 または 6 に記載の多孔性シリコン系粒子。

【請求項 8】

前記多孔性シリコン系粒子の比表面積 (BET-SSA) は、 $5 \text{ m}^2/\text{g}$ から $50 \text{ m}^2/\text{g}$ である請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の多孔性シリコン系粒子。

【請求項 9】

前記複数の非線形気孔の深さは、0.1 μm から 5 μm である請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の多孔性シリコン系粒子。

【請求項 10】

前記多孔性シリコン系粒子の平均粒径 (D_{50}) は、1 μm から 20 μm である請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の多孔性シリコン系粒子。

【請求項 11】

S i または $S i O_x$ ($0 < x < 2$) を含むコア部を含み、
前記コア部上に複数の非線形気孔を含む S i または $S i O_x$ シェル部を含み、前記シェルの表面は開気孔 (open pores) を有する多孔性シリコン系粒子。

【請求項 12】

前記コア部とシェルの長さの比は、1 : 9 から 9 : 1 である請求項 11 に記載の多孔性シリコン系粒子。

【請求項 13】

前記複数の非線形気孔は、少なくとも二つ以上が互いに連結されている請求項 11 または 12 に記載の多孔性シリコン系粒子。

【請求項 14】

前記気孔の直径は、前記粒子の中心方向に沿って漸次的に減少する請求項 11 から 13 のいずれか一項に記載の多孔性シリコン系粒子。

【請求項 15】

前記開気孔の平均直径は、30 nm から 500 nm である請求項 11 から 14 のいずれ

10

20

30

40

50

か一項に記載の多孔性シリコン系粒子。

【請求項 16】

前記多孔性シリコン系粒子上に炭素コーティング層をさらに含む請求項 1 から 15 のいずれか一項または請求項 11 から 15 のいずれか一項に記載の多孔性シリコン系粒子。

【請求項 17】

前記多孔性シリコン系粒子の気孔率は、多孔性シリコン系粒子の全体体積に対して 5 % から 90 % である請求項 1 から 16 のいずれか一項に記載の多孔性シリコン系粒子。

【請求項 18】

前記多孔性シリコン系粒子の気孔率は、多孔性シリコン系粒子の全体体積に対して 10 % から 70 % である請求項 1 から 17 のいずれか一項に記載の多孔性シリコン系粒子。

10

【請求項 19】

請求項 1 から 18 のいずれか一項に記載の多孔性シリコン系粒子を含む負極活物質。

【請求項 20】

前記負極活物質は、炭素系物質をさらに含む請求項 19 に記載の負極活物質。

【請求項 21】

前記炭素系物質は、天然黒鉛、人造黒鉛、メソカーボンマイクロビーズ (MCMB)、炭素繊維及びカーボンブラックからなる群より選択される 1 種以上を含む請求項 20 に記載の負極活物質。

【請求項 22】

前記炭素系物質は、多孔性シリコン系粒子 100 重量部に対して 0 重量部から 90 重量部の量で含まれる請求項 20 または 21 に記載の負極活物質。

20

【請求項 23】

エッチング溶液を用いて Si または SiO_x ($0 < x < 2$) 粒子表面に存在する酸化膜層を除去する段階と、

前記酸化膜層が除去された Si または SiO_x ($0 < x < 2$) 粒子が含まれているエッチング溶液に金属触媒を混合及び攪拌してエッチングすることにより、Si または SiO_x ($0 < x < 2$) 粒子上に非線形気孔を形成させる段階とを含む多孔性シリコン系粒子の製造方法。

【請求項 24】

前記金属触媒は、銅 (Cu)、白金 (Pt) 及びニッケル (Ni) からなる群より選択されたいずれか一つ、またはこれらのうち 2 種以上の元素を含む請求項 23 に記載の多孔性シリコン系粒子の製造方法。

30

【請求項 25】

前記酸化膜層の除去は、20℃から 90℃で 30 分から 3 時間の間行われる請求項 23 または 24 に記載の多孔性シリコン系粒子の製造方法。

【請求項 26】

前記エッチング溶液は、フルオロ化水素 (HF)、フルオロ化珪素 (H_2SiF_6) 及びフルオロ化アンモニウム (NH_4F) からなる群より選択される 1 種以上の溶液である請求項 23 から 25 のいずれか一項に記載の多孔性シリコン系粒子の製造方法。

【請求項 27】

前記エッチング溶液の濃度は、5 M から 20 M である請求項 23 から 26 のいずれか一項に記載の多孔性シリコン系粒子の製造方法。

40

【請求項 28】

前記金属触媒の濃度は、5 mM から 100 mM である請求項 23 から 27 のいずれか一項に記載の多孔性シリコン系粒子の製造方法。

【請求項 29】

前記金属触媒の電着は、1 時間から 12 時間の間行われる請求項 28 に記載の多孔性シリコン系粒子の製造方法。

【請求項 30】

前記非線形気孔を形成させる段階で弱酸化剤をさらに添加する請求項 23 から 29 のい

50

いずれか一項に記載の多孔性シリコン系粒子の製造方法。

【請求項 3 1】

前記弱酸化剤は、亜リン酸、亜硫酸及びリン酸からなる群より選択されたいずれか一つ、またはこれらのうち 2 種以上の混合物である請求項 3 0 に記載の多孔性シリコン系粒子の製造方法。

【請求項 3 2】

前記弱酸化剤の濃度は、0.25 M から 1.0 M である請求項 3 0 または 3 1 に記載の多孔性シリコン系粒子の製造方法。

【請求項 3 3】

前記エッチングは、3 時間から 24 時間の間行われる請求項 2 3 から 3 2 のいずれか一項に記載の多孔性シリコン系粒子の製造方法。

10

【請求項 3 4】

前記非線形気孔を形成させる段階の後、多孔性シリコン系粒子を炭素前駆体と混合した後、熱処理して多孔性シリコン系粒子の外壁を炭素でコーティングする段階をさらに含む請求項 2 3 から 3 3 のいずれか一項に記載の多孔性シリコン系粒子の製造方法。

【請求項 3 5】

前記炭素前駆体は、ピッチ (pitch) または炭化水素系物質である請求項 3 4 に記載の多孔性シリコン系粒子の製造方法。

【請求項 3 6】

前記炭素前駆体は、多孔性シリコン系粒子の総重量に対して 10 から 40 重量% の量で用いる請求項 3 4 または 3 5 に記載の多孔性シリコン系粒子の製造方法。

20

【請求項 3 7】

前記熱処理は、300℃ から 1400℃ の温度範囲で行われる請求項 3 4 から 3 6 のいずれか一項に記載の多孔性シリコン系粒子の製造方法。

【請求項 3 8】

請求項 1 9 から 2 2 のいずれか一項に記載の負極活物質を含む負極。

【請求項 3 9】

請求項 3 8 に記載の負極を含むリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0001】

本発明は、多孔性シリコン系粒子、この製造方法、及びこれを含む負極活物質に関する。

【背景技術】

【0002】

最近、情報通信産業の発展によって電子機器が小型化、軽量化、薄型化及び携帯化されるのに伴い、このような電子機器の電源として用いられる電池の高エネルギー密度化に対する要求が高まっている。リチウム二次電池は、このような要求を最もよく充足させ得る電池であって、現在これに対する研究が活発に進められている。

【0003】

40

リチウム二次電池の負極活物質としては、リチウムの挿入／脱離が可能な人造黒鉛、天然黒鉛またはハードカーボンを含む多様な形態の炭素系材料が適用されてきた。前記炭素系列のうち黒鉛は、リチウム電池のエネルギー密度面で利点を提供し、また優れた可塑性でリチウム二次電池の長寿命を保障して最も広く用いられている。

【0004】

しかし、黒鉛は、電極の単位体積当たりエネルギー密度の側面で容量が低い問題点があり、高い放電電圧では用いられる有機電解液との副反応が起こりやすく、電池の誤動作及び過充電などにより発火あるいは爆発の危険性がある。

【0005】

よって、シリコン (Si) のような金属系負極活物質が研究されている。Si 金属系負

50

極活物質は、約 4200 mAh/g の高いリチウム容量を表すものとして知られている。しかし、リチウムと反応前後、すなわち充放電時に最大 300% 以上の体積変化を引き起こす。これによって、電極内の導電性ネットワークが損傷され、粒子間接触抵抗が増加して電池性能が低下する現象がある。

【0006】

よって、シリコン粒子の大きさをナノサイズに減らして体積変化による実質的な直径変化を減らす方法が試みられているが、均一なナノシリコン負極活物質は、合成する方法とこれをスラリー内に均一に分布させることに困難があり、表面積が極大化されて電解液との副反応が増加するなどの問題がある。

【0007】

したがって、従来の負極活物質を代替することができ、電解液との副反応、充放電時の体積膨張及び二次電池の性能低下に対する問題を解決することができる負極活物質の開発が要求されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】韓国公開特許 2012-0109080 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の解決しようとする第1技術的課題は、負極活物質スラリー内の分散をさらに容易にすることができ、電解液との副反応を最少化することができ、充放電時の体積膨張を減らすことができる多孔性シリコン系粒子を提供することである。

【0010】

本発明が成そうとする第2技術的課題は、前記多孔性シリコン系粒子の製造方法を提供することである。

【0011】

本発明が成そうとする第3技術的課題は、前記多孔性シリコン系粒子を含む負極活物質を提供することである。

【0012】

本発明が成そうとする第4技術的課題は、前記負極活物質を含む負極及びリチウム二次電池を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0013】

前記課題を解決するため、本発明は Si または SiO_x ($0 < x < 2$) 粒子を含み、前記粒子は複数の非線形気孔を含み、前記非線形気孔は粒子表面で開気孔 (open pores) で形成された多孔性シリコン系粒子を提供する。

【0014】

また、本発明は Si または SiO_x ($0 < x < 2$) を含むコア部を含み、前記コア部上に複数の非線形気孔を含む Si または SiO_x シェル部を含み、前記シェル部の表面は開気孔 (open pores) を有する多孔性シリコン系粒子を提供する。

【0015】

また、本発明は、(i) エッチング溶液を用いて Si または SiO_x ($0 < x < 2$) 粒子表面に存在する酸化膜層を除去する段階；及び (ii) 前記酸化膜層が除去された Si または SiO_x ($0 < x < 2$) 粒子が含まれているエッチング溶液に金属触媒を混合及び攪拌してエッチングすることにより、 Si または SiO_x ($0 < x < 2$) 粒子上に非線形気孔を形成させる段階を含む前記多孔性シリコン系粒子の製造方法を提供する。

【0016】

また、本発明は、前記多孔性シリコン系粒子を含む負極活物質を提供する。

【0017】

10

20

30

40

50

また、本発明は、前記負極活物質を含む負極を提供する。

【0018】

また、本発明は、前記負極を含むリチウム二次電池を提供する。

【発明の効果】

【0019】

本発明の一実施形態による多孔性シリコン系粒子は、 Si または SiO_x ($0 < x < 2$) 粒子が複数の非線形気孔を含むことにより、負極活物質スラリー内の分散をさらに容易にすることができ、電解液との副反応を最少化することができ、充放電時の体積膨張を減らすことができる。

【0020】

また、本発明の一実施形態によれば、前記多孔性シリコン系粒子を金属触媒の種類、この濃度及びエッチング時間などを調節することにより形成される気孔の模様、形態及び大きさを制御することができる。

【図面の簡単な説明】

【0021】

本明細書の次の図等は、本発明の好ましい実施例を例示するものであり、前述した発明の内容とともに本発明の技術思想をさらに理解させる役割を担うものなので、本発明はそのような図に記載された事項にのみ限定されて解釈されてはならない。

【図1】本発明の一実施形態による非線形気孔を含む多孔性シリコン系粒子を示した模式図である。

【図2】線形気孔を含む多孔性シリコン系粒子を示した模式図である。

【図3】本発明の実施例1から6で製造されたエッチング時間による多孔性シリコン系粒子の気孔形態を観察した走査電子顕微鏡 (SEM) 写真である。

【図4】本発明の実施例7で製造された多孔性シリコン系粒子の表面形状を示す走査電子顕微鏡 (SEM) 写真である。

【図5】本発明の実施例7で製造された多孔性シリコン系粒子の内部断面に対する走査電子顕微鏡 (SEM) 写真である。

【図6】比較例1で製造された線形気孔を含むシリコン系粒子の内部断面に対する走査電子顕微鏡 (SEM) 写真である。

【図7】本発明の実験例3による水銀浸透法 (Hg porosimeter) 分析を介した実施例1から6の多孔性シリコン系粒子の気孔分布を示したグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0022】

以下、本発明に対する理解を助けるため、本発明をさらに詳しく説明する。

【0023】

本明細書及び特許請求の範囲に用いられた用語や単語は、通常のかつ辞書的な意味に限定して解釈されてはならず、発明者は自己の発明を最良の方法で説明するために用語の概念を適宜定義することができるとの原則に即して、本発明の技術的思想に符合する意味と概念として解釈されなければならない。

【0024】

本発明の一実施形態による多孔性シリコン系粒子は、 Si または SiO_x ($0 < x < 2$) 粒子を含み、前記粒子は複数の非線形気孔を含み、前記非線形気孔は粒子表面で開気孔 (open pores) に形成された。

【0025】

本発明の一実施形態によれば、前記多孔性シリコン系粒子は、 Si または SiO_x ($0 < x < 2$) 粒子が複数の非線形気孔を含むことにより、負極活物質スラリー内の分散をさらに容易にすることができ、電解液との副反応を最少化することができ、リチウム二次電池の充放電時の体積膨張を減らすことができる。

【0026】

また、本発明の一実施形態による前記多孔性シリコン系粒子は、図1に示しているよう

10

20

30

40

50

に、非線形気孔を含み、前記非線形気孔は粒子表面に開気孔を含むことにより、リチウム二次電池に適用時に前記粒子表面での開気孔の存在によって充電及び／又は放電時に負極活物質の体積膨張を抑制することができ、負極活物質の比表面積が増加して電解質との接触面積が広くなり得るので、このような負極活物質を含むリチウム二次電池は寿命特性及びレート特性を向上させることができる。

【0027】

このとき、前記開気孔の平均直径は、表面での観察時、約30nmから500nm、好ましくは30nmから300nmであり得る。

【0028】

本発明の一実施形態によれば、前記非線形気孔の直径は、前記多孔性シリコン系粒子の中心方向に沿って漸次的に減少することができる、例えば非線形のコーン（C o r n）タイプの構造を有し得る。

【0029】

また、本発明の一実施形態によれば、前記非線形気孔等は少なくとも二つ以上が互いに連結されていることがある。

【0030】

前記非線形気孔の深さは、0.1μmから5μmであるのが好ましい。このとき、非線形気孔の深さは、多孔性シリコン系粒子の表面に形成された開気孔から粒子の中心方向に沿って漸次的に減少する気孔端部までを意味し、これは例えば走査電子顕微鏡（S E M）写真または水銀ポロシメータ（M e r c u r y p r o s i m e t e r）で測定することができる。

【0031】

また、本発明の一実施形態によれば、前記多孔性シリコン系粒子は、水銀ポロシメータ（M e r c u r y p o r o s i m e t e r）によって測定される気孔への水銀の浸入量変化率は30nmから2500nm、好ましくは50nmから600nmの気孔の平均直径でピークを示すことができる。前記ピークにおける水銀の総浸入量（i n t r u s i o n v o l u m e）は0.5mL/gから1.2mL/gであり得る。

【0032】

前記水銀の総浸入量とは、水銀ポロシメータを用いて測定される複数の気孔への水銀の浸入量を意味し、水銀の表面張力及び接触角をそれぞれ485mN/m及び130°として、気孔の平均直径と圧力との関係を180/圧力＝気孔の平均直径に近似した際に測定される値である。

【0033】

また、前記水銀ポロシメータの測定結果から、水銀の浸入量変化率が約30nmから2500nmの気孔の平均直径でピークを示すことができるという意味は、水銀ポロシメータの測定結果、前記範囲の気孔の平均直径で水銀の浸入量変化率が上向き凸型のピーク曲線を描くように分布しているとのことを意味する。

【0034】

本発明の一実施形態による前記多孔性シリコン系粒子の平均粒径（ D_{50} ）は1μmから20μm、好ましくは3μmから12μm、さらに好ましくは5μmから10μmであり得る。

【0035】

前記多孔性シリコン系粒子の平均粒径が1μm未満である場合、負極活物質スラリー内の分散が困難であり得、平均粒径が20μmを超過する場合、リチウムイオンの充電による粒子の膨張が甚だしくなり、充放電が繰り返されることによって粒子間決着性と粒子と集電体との決着性が落ちるようになり、サイクル特性が大きく減少され得る。

【0036】

本発明において、粒子の平均粒径は粒子の粒径分布の50%基準における粒径と定義することができる。本発明の一実施形態による前記粒子の平均粒径（ D_{50} ）は、例えば、レーザ回折法（l a s e r d i f f r a c t i o n m e t h o d）を用いて測定する

10

20

30

40

50

ことができる。前記レーザ回折法は一般的にサブミクロン (submicron) 領域から数mm程度の粒径の測定が可能であり、高再現性及び高分解性の結果を得ることができる。

【0037】

本発明の一実施形態による前記多孔性シリコン系粒子の比表面積 (BET-SSA) は $5\text{ m}^2/\text{g}$ から $50\text{ m}^2/\text{g}$ であるのが好ましく、前記範囲の比表面積を満たす多孔性シリコン系粒子を用いて負極活物質として適用してリチウム二次電池を製造する場合、リチウム二次電池のレート特性が向上され得る。

【0038】

前記比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ を超過する場合、広い比表面積によって電解液との副反応を制御し難いことがあり、 $5\text{ m}^2/\text{g}$ 未満の場合、十分な気孔が形成されないため、リチウムとの充放電時の体積膨張を効果的に収容し難いことがあるので好ましくない。

【0039】

本発明の一実施形態によれば、前記多孔性シリコン系粒子の比表面積はBET (Brunauer-Emmett-Teller; BET) 法で測定することができる。例えば、気孔分布測定器 (Porosimetry analyzer; Bell Japan Inc, Belcorp-II mini) を用いて窒素ガス吸着流通法によってBET 6点法で測定することができる。

【0040】

一方、本発明のまた他の一実施形態によれば、Siまたは SiO_x ($0 < x < 2$) を含むコア部を含み、前記コア部に複数の非線形気孔を含むSiまたは SiO_x シェル部を含み、前記シェル部の表面は開気孔 (open pores) を有する多孔性シリコン系粒子を提供する。

【0041】

前記多孔性シリコン系粒子において、前記コア部とシェル部の長さの比は1:9から9:1であるのが好ましい。

【0042】

本発明の一実施形態による非線形気孔及び開気孔等の形態、前記気孔の平均直径は前述した通りであり、これらは多孔性シリコン系粒子の製造時に、例えば、金属触媒の種類、この濃度及びエッチング時間などを調節して制御することができる。

【0043】

本発明の一実施形態による多孔性シリコン系粒子の製造方法は、(i) エッチング溶液を用いてSiまたは SiO_x ($0 < x < 2$) 粒子表面に存在する酸化膜層を除去する段階；及び(ii) 前記酸化膜層が除去されたSiまたは SiO_x ($0 < x < 2$) 粒子が含まれているエッチング溶液に金属触媒を混合及び攪拌してエッチングすることにより、Siまたは SiO_x ($0 < x < 2$) 粒子上に非線形気孔を形成させる段階を含むことができる。

【0044】

先ず、前記段階(i) はエッチング溶液を用いてSiまたは SiO_x ($0 < x < 2$) 粒子表面に存在する酸化膜層を除去する段階であり得る。

【0045】

すなわち、前記段階(i) は、Siまたは SiO_x ($0 < x < 2$) 粒子表面に存在する酸化膜層除去段階であって、前記酸化膜層の除去段階はSiまたは SiO_x ($0 < x < 2$) 上に金属触媒の無電解メッキ (electroless metal deposition) がより円滑かつ均一にコーティングされ得るように表面処理する過程であり得る。

【0046】

具体的に検討してみれば、Siまたは SiO_x ($0 < x < 2$) 粒子を約 20°C から 90°C の温度まで昇温させたエッチング溶液に担持させた後、これを約30分から3時間の間攪拌することによりSiまたは SiO_x ($0 < x < 2$) 粒子表面に存在する自然酸化膜層

10

20

30

40

50

(SiO_2) を除去することができる。

【0047】

本発明の一実施形態によって用いられ得る前記エッチング溶液は、フルオロ化水素 (HF)、フルオロ化珪素 (H_2SiF_6) 及びフルオロ化アンモニウム (NH_4F) からなる群より選択される 1 種以上の溶液であり得、好ましくはフルオロ化水素 (HF) であり得る。

【0048】

前記エッチング溶液の濃度は、5 M から 20 M であり得る。

【0049】

また、前記段階 (ii) は、前記酸化膜層が除去された Si または SiO_x ($0 < x < 2$) 粒子が含まれているエッチング溶液に金属触媒を添加して混合及び攪拌してエッチングすることにより、 Si または SiO_x ($0 < x < 2$) 粒子上に非線形気孔を形成させる段階であり得る。

10

【0050】

本発明の一実施形態によれば、前記金属触媒の種類と濃度及びエッチング (攪拌) 時間によって Si または SiO_x ($0 < x < 2$) 粒子上に形成され得る気孔の平均直径及び形態を制御することができる。

【0051】

すなわち、前記酸化膜層が除去された Si または SiO_x ($0 < x < 2$) 粒子が含まれているエッチング溶液に金属触媒を添加して混合及び攪拌することにより、 Si または SiO_x ($0 < x < 2$) 粒子表面に無電解メッキを介して金属が均一に電着されるとともにエッチングが行われて非線形気孔が形成され得る。

20

【0052】

本発明の一実施形態によって用いられ得る前記金属触媒は、銅 (Cu)、白金 (Pt) 及びニッケル (Ni) からなる群より選択されたいずれか一つまたはこれらのうち 2 種以上の元素、好ましくは銅を含むことができる。

【0053】

一般的な化学的エッチング法に用いられる金属触媒は銀を含むことができるが、前記銅、白金及びニッケルなどを含む金属触媒は銀を含む金属触媒と比べるとき、触媒が接触した部分のみエッチングが起こる共通点があるが、銀を含む金属触媒を用いる場合、図 2 に示した模式図のように、 Si または SiO_x ($0 < x < 2$) 粒子表面で垂直方向にエッチングが起こり、気孔が線形に形成され得る。

30

【0054】

これに反して、本発明の一実施形態によって銅、白金またはニッケルを含む前記金属触媒を用いた場合には、前記金属触媒の結晶の形態が四角形状であるため、四角形の形態で電着が起こることがあり、エッチングが Si または SiO_x ($0 < x < 2$) の結晶性に影響を受けないので、一定の方向性のない非線形気孔の形態でエッチングが起こることがある (図 1 参照)。また、エッチングされる形状が Si または SiO_x ($0 < x < 2$) 粒子内部に入るほどコーン (cone) タイプのエッチングが起こり、前記非線形気孔の平均直径は前記粒子の中心方向に沿って漸次的に減少することができる。

40

【0055】

前記金属触媒は、前記金属元素を含む限り特に制限されてはいないが、前記金属を含む塩形態であり得る。このとき、前記塩の負イオンは硝酸 (NO_3^-)、硫酸 (SO_4^{2-})、ヨード (I^-)、過塩素酸 (ClO_4^-) 及び酢酸 (CH_3COO^-) からなる群より選択されたいずれか一つ、またはこれらのうち 2 種以上の混合物であり得る。

【0056】

前記金属触媒の濃度は、5 mM から 100 mM であり得る。

【0057】

本発明の一実施形態によれば、前記エッチング (攪拌) 時間は約 3 時間から 24 時間の間行われ得るのが好ましく、前記エッチング時間によって非線形気孔の形成程度が変化する

50

ることができる。

【0058】

前記エッチング時間が3時間未満であれば、本発明の目的とする気孔を形成することができないので、本発明の目的とする効果を達成することができず、エッチング時間が24時間を超過する場合、エッチング溶液の消耗によってエッチングがこれ以上起こらないので、工程時間のみ長くなるだけでエッチング時間による効果がなく、エッチング時間を24時間を超過する場合には多孔性シリコン系粒子の表面で亀裂が観察され、 Si または SiO_x ($0 < x < 2$) 粒子が過度にエッチングされて負極活物質の機械的物性が低下する問題があり得る。

【0059】

本発明の一実施形態によれば、前記金属触媒の電着時間は、約1時間から12時間の間行われ得る。また、時間と費用などの工程効率性面で、前記酸化膜層が除去された Si または SiO_x ($0 < x < 2$) 粒子が含まれているエッチング溶液に金属触媒を混合し攪拌して金属触媒電着とエッチング段階を同時に行うのが好ましい。

【0060】

また、本発明の一実施形態によれば、前記段階(i)で前記エッチング溶液に弱酸化剤をさらに添加することができる。このとき、前記弱酸化剤は化学的エッチング速度を増加させることができ、シリコンの酸化を介して追加気孔をさらに形成させることができ、気孔等どうし互いに連結されるようにエッチングを促進させることにより、金属触媒によって形成された気孔の平均直径を増加させることができる。

【0061】

もし、前記エッチング工程において強酸化剤を用いる場合、弱酸化剤に比べて化学的エッチング速度が速すぎるようになり、金属がシリコンに乗って垂直にエッチングされて形成され得るため、本発明で目的とする非線形気孔を形成するのに困難があるので好ましくない。

【0062】

本発明の一実施形態によって用いられ得る弱酸化剤の種類は、亜リン酸、亜硫酸及びリン酸からなる群より選択されたいずれか一つ、またはこれらのうち2種以上の混合物であるのが好ましく、さらに好ましくは亜リン酸を用いることができ、前記弱酸化剤の濃度は0.25Mから1.0Mであり得る。

【0063】

また、本発明の一実施形態によれば、前記段階(ii)で Si または SiO_x ($0 < x < 2$) 粒子に非線形気孔を形成させた後、前記粒子に残留している金属触媒を除去する段階をさらに含むことができる。

【0064】

前記金属触媒を除去するためには、非線形気孔が形成された Si または SiO_x ($0 < x < 2$) 粒子を金属除去溶液と接触させて前記金属触媒を除去することができる。

【0065】

前記金属除去溶液は、硝酸(HNO_3)、硫酸(H_2SO_4)及び塩酸(HCl)からなる群より選択されるいずれか一つ、またはこれらのうち2種以上の混合物を用いることができる。

【0066】

また、前記多孔性シリコン系粒子は、前記多孔性シリコン系粒子上に炭素コーティング層をさらに含むことができる。

【0067】

前記炭素コーティング層を形成する方法は、炭素前駆体を用いて通常のコーティング方法で製造することができ、例えば前記エッチング段階後、前記多孔性シリコン系粒子を炭素前駆体と混合した後、熱処理して、多孔性シリコン系粒子の外壁を炭素でコーティングする段階をさらに含むことができる。

【0068】

前記炭素前駆体は、熱処理によって炭素を生成するものであれば、いずれも制限なく用いることができ、例えばピッチ (pitch) または炭化水素系物質などを用いることができる。前記炭化水素系物質としては、フルフリルアルコール (furfuryl alcohol) やフェノール系樹脂などを例えることができる。

【0069】

本発明の一実施形態によれば、前記炭素前駆体は、前記多孔性シリコン系粒子の総重量に対して10重量%から40重量%の量で用いることができる。

【0070】

前記炭素前駆体が10重量%未満で用いられる場合、均一なコーティング層が形成されないため電気伝導性が低下する問題があり得、40重量%を超過する場合には、多孔性シリコン系粒子の表面気孔及び内部気孔を炭素材が全部コーティングされ、多孔性構造による性能向上の効果を得ることができず、追加の非可逆反応が発生して容量減少及び初期効率が減少する問題があり得る。

【0071】

また、炭素コーティング層を形成する溶媒は、例えばテトラヒドロフラン (THF)、アルコールなどを用いることができ、熱処理温度は、例えば、300℃から1400℃の温度範囲で行ってコーティングすることができる。

【0072】

一方、本発明の一実施形態による前記多孔性シリコン系粒子の気孔率は、多孔性シリコン系粒子全体体積に対して5%から90%、好ましくは10%から70%、さらに好ましくは10%から40%であり得る。

【0073】

ここで、気孔率 (%) は、下記のように定義することができる。

気孔率 (%) = { 1 - (多孔性シリコン粒子のバルク密度 / 純粋シリコン粒子のバルク密度) } × 100

【0074】

前記気孔率の測定は特に限定されず、本発明の一実施形態によって、例えばBET (Brunauer-Emmett-Teller) 測定法または水銀浸透法 (Hg porosimeter) によって測定され得る。

【0075】

前記多孔性シリコン系負極活物質の気孔率が5%未満の場合には、充放電時の負極活物質の体積膨張を抑制することができず、90%を超過する場合には、負極活物質内に存在する多量の気孔により機械的強度が低下して電池製造工程 (スラリー混合、コーティング後のプレッシングなど) 時に負極活物質が破壊され得る。

【0076】

また、本発明は、前記多孔性シリコン系粒子を含む負極活物質を提供する。

【0077】

本発明の一実施形態による負極活物質は、炭素系物質をさらに含むことができる。すなわち、前記多孔性シリコン系粒子を従来に通常用いられる炭素系物質と混合して二次電池に用いられ得る。

【0078】

前記通常用いられる負極活物質は、天然黒鉛、人造黒鉛、メソカーボンマイクロビーズ (MCMB)、炭素繊維及びカーボンブラックからなる群より選択される1種以上であり得る。

【0079】

前記炭素系物質は、多孔性シリコン系粒子100重量部に対して0重量部から90重量部、好ましくは70重量部から95重量部であり得る。

【0080】

また、本発明は前記負極活物質を含む負極を提供する。

【0081】

さらに、本発明は正極、負極、前記正極と負極との間に介在された分離膜及びリチウム塩が溶解されている電解質を含むリチウム二次電池において、前記負極が多孔性シリコン系粒子を含む負極活物質を含むリチウム二次電池を提供する。

【0082】

前記で製造された負極活物質は、当分野で通常用いられる製造方法で負極を製造することができる。例えば、本発明の一実施形態による負極活物質にバインダと溶媒、必要に応じて導電剤と分散剤を混合及び攪拌してスラリーを製造した後、これを集電体に塗布し圧縮して負極を製造することができる。

【0083】

前記バインダとしては、ポリビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレンコポリマー（P V D F - c o - H E P）、ポリビニリデンフルオライド（polyvinylidene fluoride）、ポリアクリロニトリル（polyacrylonitrile）、ポリメチルメタクリレート（polymethylmethacrylate）、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース（CMC）、澱粉、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ポリビニルピロリドン、テトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアクリル酸、エチレンープロピレンージエンモノマー（EPDM）、スルホン化EPDM、スチレンブチレンゴム（SBR）、フッ素ゴム、ポリアクリル酸（polyacrylic acid）及びこれらの水素をLi、NaまたはCaなどに置換された高分子、または多様な共重合体などの多様な種類のバインダ高分子が用いられ得る。前記溶媒としてはN-メチルピロリドン、アセトン、水などを用いることができる。

【0084】

前記導電剤は、当該電池に化学的変化を誘発しないながらも導電性を有するものであれば特に制限されるものではなく、例えば、天然黒鉛や人造黒鉛などの黒鉛；カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラックなどのカーボンブラック；炭素繊維や金属繊維などの導電性繊維；炭素ナノチューブなどの導電性チューブ；フルオロカーボン、アルミニウム、ニッケル粉末などの金属粉末；酸化亜鉛、チタン酸カリウムなどの導電性ウイスキー；酸化チタンなどの導電性金属酸化物；ポリフェニレン誘導体などの導電性素材などが用いられ得る。

【0085】

前記分散剤は、水系分散剤またはN-メチル-2-ピロリドンなどの有機分散剤を用いることができる。

【0086】

前述した負極製造と同様に、正極活物質、導電剤、バインダ及び溶媒を混合してスラリーを製造した後、これを金属集電体に直接コーティングするか、別途の支持体上にキャストしてこの支持体から剥離させた正極活物質フィルムを金属集電体にラミネーションして正極を製造することができる。

【0087】

前記正極活物質は、リチウムコバルト酸化物（LiCoO₂）、リチウムニッケル酸化物（LiNiO₂）、Li[Ni_xCo_yMn_zMv]O₂（前記式で、MはAl、Ga及びInからなる群より選択されるいずれか一つまたはこれらのうち2種以上の元素であり；0.3 ≤ x < 1.0、0 ≤ y、z ≤ 0.5、0 ≤ v ≤ 0.1、x + y + z + v = 1である）、Li(Li_aM_{b-a-b'}M'_{b'})O_{2-c}A_c（前記式で、0 ≤ a ≤ 0.2、0.6 ≤ b ≤ 1、0 ≤ b' ≤ 0.2、0 ≤ c ≤ 0.2であり；MはMnと、Ni、Co、Fe、Cr、V、Cu、Zn及びTiからなる群より選択される1種以上を含み；M'はAl、Mg及びBからなる群より選択される1種以上であり、AはP、F、S及びNからなる群より選択される1種以上である。）などの層状化合物や、1またはそれ以上の遷移金属で置換された化合物；化学式Li_{1+y}Mn_{2-y}O₄（ここで、yは0-0.33である）、LiMnO₃、LiMn₂O₃、LiMnO₂などのリチウムマンガ酸化

物；リチウム銅酸化物 (Li_2CuO_2)； LiV_3O_8 、 LiFe_3O_4 、 V_2O_5 、 $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ などのバナジウム酸化物；化学式 $\text{LiNi}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ （ここで、 $\text{M}=\text{Co}$ 、 Mn 、 Al 、 Cu 、 Fe 、 Mg 、 B または Ga であり、 $y=0.01-0.3$ である）で表される Ni サイト型リチウムニッケル酸化物；化学式 $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_2$ （ここで、 $\text{M}=\text{Co}$ 、 Ni 、 Fe 、 Cr 、 Zn または Ta であり、 $y=0.01-0.1$ である）または $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ （ここで、 $\text{M}=\text{Fe}$ 、 Co 、 Ni 、 Cu または Zn である）で表されるリチウムマンガン複合酸化物；化学式の Li の一部がアルカリ土類金属イオンで置換された LiMn_2O_4 ；ジスルフィド化合物； $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ などを挙げることができるが、これらだけに限定されるものではない。

【0088】

10

前記分離膜は、従来に分離膜として用いられる通常の多孔性高分子フィルム、例えばエチレン単独重合体、プロピレン単独重合体、エチレン／ブテン共重合体、エチレン／ヘキセン共重合体及びエチレン／メタクリレート共重合体などのようなポリオレフィン系高分子で製造した多孔性高分子フィルムを単独またはこれらを積層して用いることができ、通常の多孔性不織布、例えば高融点のガラス繊維、ポリエチレンテレフタレート繊維などからなる不織布、ポリマー分離膜基材の少なくとも一面以上にセラミックをコーティングして用いることができるが、これに制限されるものではない。

【0089】

本発明の一実施形態として用いられる電解液において、電解質に含まれ得るリチウム塩は、二次電池用電解液に通常用いられるものなどであれば制限なく用いられ得、例えば、
 F^- 、 Cl^- 、 I^- 、 NO_3^- 、 $\text{N}(\text{CN})_2^-$ 、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 PF_6^- 、 $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$ 、 $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$ 、 $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$ 、 $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$ 、 CF_3SO_3^- 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$ 、 $(\text{SF}_5)_3\text{C}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$ 、 CF_3CO_2^- 、 CH_3CO_2^- 、 SCN^- 及び $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ からなる群より選択される 1 種を用いることができる。

20

【0090】

本発明の一実施形態で用いられる電解液において、電解液に含まれる有機溶媒としては通常用いられるものなどであれば制限なく用いられることができ、代表としてプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、ジプロピルカーボネート、フルオロエチレンカーボネート (fluoro-ethylene carbonate)、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、ビニレンカーボネート、スルホラン、ガンマ-ブチロラクトン、プロピレンスルフィド、テトラヒドロフラン、ギ酸メチル (methyl formate)、酢酸メチル (methyl acetate)、酢酸エチル (ethyl acetate)、酢酸イソプロピル (isopropyl acetate)、酢酸イソアミル (isoamyl acetate)、メチルプロピオネート (methyl propionate)、エチルプロピオネート (ethyl propionate)、プロピルプロピオネート (propyl propionate)、ブチルプロピオネート (butyl propionate)、メチルブチレート (methyl butyrate) 及びエチルブチレート (ethyl butyrate) からなる群より選択されたいずれか一つ、またはこれらのうち 2 種以上の混合物を用いることができる。

30

40

【0091】

特に、前記カーボネート系有機溶媒のうち環状カーボネートであるエチレンカーボネート及びプロピレンカーボネートは高粘度の有機溶媒であって、誘電率が高く、電解質内のリチウム塩をよく解離させるので好ましく用いられ得、このような環状カーボネートにジメチルカーボネート及びジエチルカーボネートのような低粘度、低誘電率の線形カーボネートを適当な割合で混合して用いれば、高い電気伝導率を有する電解液を作製することが

50

できるので、さらに好ましく用いられ得る。

【0092】

選択的に、本発明によって貯蔵される電解液は、通常の電解液に含まれる過充電防止剤などのような添加剤をさらに含むことができる。

【0093】

正極と負極との間に分離膜を配置して電極組立体を形成し、前記電極組立体を円筒型電池ケースまたは角型電池ケースまたはアルミニウムパウチに入れた後、電解質を注入すると二次電池が完成される。または、前記電極組立体を積層した後、これを電解液に含浸させて、得られた結果物を電池ケースに入れて密封するとリチウム二次電池が完成される。

【0094】

本発明によるリチウム二次電池は、小型デバイスの電源として用いられる電池セルに用いられ得るだけでなく、複数の電池セルを含む中大型電池モジュールに単位電池としても好ましく用いられ得る。前記中大型デバイスの好ましい例としては、電気自動車、ハイブリッド電気自動車、プラグインハイブリッド電気自動車、電力貯蔵用システムなどを挙げることができるが、これらだけに限定されるものではない。

【0095】

以下、本発明を具体的に説明するために実施例を挙げて詳しく説明する。しかし、本発明による実施例はいくつかの形態に変形され得、本発明の範囲が下記で詳述する実施例に限定されるものと解釈されてはならない。本発明の実施例は、当業界で平均的な知識を有する者に本発明をより完全に説明するために提供されるものである。

【実施例】

【0096】

<多孔性シリコン粒子の製造>

実施例1

<段階(i)：エッチング溶液を用いてSiまたは SiO_x ($0 < x < 2$) 粒子表面に存在する酸化膜層を除去する段階>

粉末状態のシリコンを50℃まで昇温させた8.5Mのフルオロ化水素に含浸した後、これを約30分間攪拌した。この過程を介して粉末状態のシリコン表面に存在する自然酸化膜層(SiO_2)を除去してシリコン表面上に金属触媒の無電解メッキ(Electroless metals deposition)がより円滑かつ均一にコーティングされ得る表面処理を施して、酸化膜層が除去されたシリコン粒子を得た。

【0097】

<段階(ii)：前記酸化膜層が除去されたSiまたは SiO_x ($0 < x < 2$) 粒子が含まれているエッチング溶液に金属触媒を混合及び攪拌してエッチングすることにより、Siまたは SiO_x ($0 < x < 2$) 粒子上に非線形気孔を形成させる段階>

前記段階(i)で得た酸化膜層(SiO_2)が除去されたシリコンを含む8.5Mのフルオロ化水素が混合された水溶液に、フルオロ化水素と同一体積で製造された15mMの硫酸銅($CuSO_4$)水溶液を投入して約3時間程度攪拌してエッチングした。この過程を介して酸化膜層(SiO_2)が除去されたシリコン表面上に銅が電着されるとともにエッチングが行われた。

【0098】

前記水溶液状態で多孔性シリコン粒子を、濾過、洗浄及び脱水が同時に可能なフィルタープレス(Filter Press)装置を用いて数回洗浄して残留するフルオロ化水素を除去した。その後、これを濾過及び脱水して150℃程度で約1時間の間乾燥して非線形の気孔等が互いに連結された多孔性シリコン粒子を得た。

【0099】

前記方法で製造された前記多孔性シリコン粒子に残留している銅を除去するため、硝酸を50℃まで昇温させた後、多孔性シリコン粒子を約2時間程度浸して銅を除去した。

【0100】

実施例2から6

10

20

30

40

50

実施例 1 の段階 (i) で得た酸化膜層 (SiO_2) が除去されたシリコンを含む 8.5 M のフルオロ化水素が混合された水溶液に、フルオロ化水素と同一体積で製造された 15 mM の硫酸銅 (CuSO_4) 水溶液を投入して、それぞれ約 6 時間、9 時間、12 時間、18 時間及び 24 時間程度攪拌したことを除いて、前記実施例 1 と同じ方法を行って多孔性シリコン粒子を製造した。

【0101】

実施例 7

<段階 (i) : エッチング溶液を用いて Si または SiO_x ($0 < x < 2$) 粒子表面に存在する酸化膜層を除去する段階>

粉末状態のシリコンを 50℃ まで昇温させた 17.5 M のフルオロ化水素に浸した後、約 30 分間攪拌した。この過程を介して粉末状態のシリコン表面に存在する自然酸化膜層 (SiO_2) を除去してシリコン表面上に金属触媒の無電解メッキ (Electroless metal deposition) がより円滑かつ均一にコーティングされ得る表面処理を施し、酸化膜層が除去されたシリコン粒子を得た。

【0102】

<段階 (ii) : 前記酸化膜層が除去された Si または SiO_x ($0 < x < 2$) 粒子が含まれているエッチング溶液に金属触媒を混合及び攪拌してエッチングすることにより、Si または SiO_x ($0 < x < 2$) 粒子上に非線形気孔を形成させる段階>

前記段階 (i) で得た酸化膜層 (SiO_2) が除去されたシリコンと 17.5 M のフルオロ化水素が混合された水溶液に、フルオロ化水素と同一体積で製造された 30 mM の硫酸銅 (CuSO_4) 水溶液を投入して約 1 時間程度攪拌した。この過程を介して酸化膜層 (SiO_2) が除去されたシリコン表面上に銅が均一に電着された。

【0103】

一方、酸化膜層 (SiO_2) が除去されたシリコンを含む 17.5 M のフルオロ化水素が混合された水溶液に、0.5 M の亜リン酸 (H_3PO_3) 水溶液をフルオロ化水素の 1/3 程度の体積で製造した後、これを前記金属電着段階で得た銅が電着されたシリコン水溶液上に投入した。この混合物を 50℃ で約 21 時間程度混合すると、化学的エッチングにより銅が電着された部分と亜リン酸により酸化された表面のみ選択的にエッチングさせることにより、非線形気孔等が互いに連結された多孔性シリコンを製造した。

【0104】

このとき、シリコン上に電着された銅は、シリコンを還元させる触媒として用いられ、亜リン酸はシリコンを酸化させる弱酸化剤として用いられて化学的エッチング速度を増加させた。

【0105】

すなわち、前記弱酸化剤として用いられる亜リン酸は、銅により形成された気孔 (pore) の大きさを増加させたり、シリコンの酸化を介して追加気孔 (pore) を形成したりする役割を担うことができる。

【0106】

比較例 1

実施例 1 の段階 (ii) で硫酸銅 (CuSO_4) 水溶液の代わりに硝酸銀水溶液を用いたことを除いて、前記実施例 1 と同じ方法を行って多孔性シリコン粒子を製造した。

【0107】

比較例 2

実施例 7 の段階 (ii) で 0.5 M の亜リン酸 (H_3PO_3) 水溶液を用いる代わりに、硝酸鉄 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) を (またはその他の強酸化剤) 用いたことを除いて、前記実施例 7 と同じ方法を行って多孔性シリコン粒子を製造した。

【0108】

比較例 3

実施例 1 の段階 (ii) でエッチングを 28 時間の間行ったことを除いて、前記実施例 1 と同じ方法を行って多孔性シリコン粒子を製造した。

【0109】

比較例 4

実施例 1 の段階 (i i) でエッチングを 1 時間の間行ったことを除いて、前記実施例 1 と同じ方法を行って多孔性シリコン粒子を製造した。

【0110】

＜リチウム二次電池の製造＞

実施例 8

前記実施例 1 で製造された多孔性シリコン系粒子をそれぞれ負極活物質として用いた。前記負極活物質、アセチレンブラックを導電剤及びポリビニリデンフルオライドをバインダとして用いて、70 : 10 : 20 の重量比で混合し、これらを溶媒である N-メチル-2-ピロリドンに混合してスラリーを製造した。製造されたスラリーを銅集電体の一面に 30 μ m の厚さでコーティングし、乾燥及び圧延した後、一定の大きさにパンチングして負極を製造した。

10

【0111】

エチレンカーボネート及びジエチルカーボネートを 30 : 70 の重量比で混合して製造された有機溶媒及び 1.0 M の LiPF₆ を含む混合溶媒に、電解液総量を基準に、プルオロエチレンカーボネート 10 重量% を添加して非水性電解液を製造した。

【0112】

対電極 (counter electrode) としてリチウム金属ホイル (foil) を用いており、両電極の間にポリオレフィン分離膜を介在させた後、前記電解液を注入してコイン型半電池を製造した。

20

【0113】

実施例 9 から 14

負極活物質として、前記実施例 1 で製造された多孔性シリコン系粒子を用いる代わりに実施例 2 から 7 で製造された多孔性シリコン系粒子を用いたことを除いて、前記実施例 8 と同じ方法でコイン型半電池を製造した。

【0114】

実施例 15

負極活物質として、前記実施例 5 で製造された多孔性シリコン粒子に 10 重量% の炭素をコーティングし、炭素コーティングされた多孔性シリコン粒子及び黒鉛を 50 : 50 の割合で混合した負極活物質を用いたことを除いて、前記実施例 8 と同じ方法でコイン型半電池を製造した。

30

【0115】

比較例 5

負極活物質として、前記実施例 1 で製造された多孔性シリコン系粒子を用いる代わりに純粋 Si 粒子を用いたことを除いて、前記実施例 8 と同じ方法でコイン型半電池を製造した。

【0116】

比較例 6 から 9

負極活物質として、前記実施例 1 で製造された多孔性シリコン系粒子を用いる代わりに比較例 1 から 4 で製造された多孔性シリコン系粒子を用いたことを除いて、前記実施例 8 と同じ方法でコイン型半電池を製造した。

40

【0117】

比較例 10

負極活物質として比較例 4 で製造された多孔性シリコン粒子に 10 重量% の炭素をコーティングし、炭素コーティングされた多孔性シリコン粒子及び黒鉛を 50 : 50 の割合で混合した負極活物質を用いたことを除いて、前記実施例 8 と同じ方法でコイン型半電池を製造した。

【0118】

実験例 1

50

<SEM顕微鏡写真>

前記実施例1から6で得たエッチング時間による多孔性シリコン系粒子に含まれる非線形気孔の表面形状を走査電子顕微鏡（SEM）写真で確認した。その結果を図3に示した。

【0119】

図3を検討してみれば、エッチングを3時間の間行った実施例1の多孔性シリコン粒子の表面に気孔が形成されることが確認でき、実施例2から6のようにエッチング時間を6時間、9時間、12時間、18時間及び24時間でエッチング時間を増加させるのに伴い、粒子に形成される気孔形成程度と気孔の直径が増加する傾向を表した。

【0120】

また、エッチング時間が6時間以上行った実施例2から6の多孔性シリコン系粒子に含まれる非線形気孔等は、少なくとも二つ以上の気孔等が互いに連結されていることが確認できる。

【0121】

一方、エッチングを24時間程度行った実施例6の場合、多孔性シリコン粒子に含まれた非線形気孔等が互いにほぼ連結されていることが確認でき、気孔の深さもエッチングを24時間程度行った実施例6が最も深くなっていることを確認した。

【0122】

これはエッチングされる時間が経つにつれて、フルオロ化水素によってシリコン表面に電着される金属触媒である銅の大きさが大きくなるため、粒子の非線形気孔の深さも増加したものと判断される。

【0123】

一方、弱酸化剤である亜リン酸（ H_3PO_3 ）を用いてエッチングを行った実施例7の多孔性シリコン粒子の表面形状を走査電子顕微鏡（SEM）で確認した。その結果を図4に示した。

【0124】

図4で確認できるように、多孔性シリコン粒子の全体に多数の非線形気孔が形成されており、前記非線形気孔は粒子表面で開気孔に形成されたことを観察することができた。また、形成された非線形気孔の平均直径は、数十ナノメートルから数百ナノメートル程度であることを確認した。

【0125】

一般的な化学的エッチング法の触媒として用いられる銀と比べると、触媒が接触した部分のみエッチングが起こる共通点はあるが、銀を触媒として用いる場合にはシリコン表面で垂直方向にエッチングが起こり、線形のワイヤ形態を形成することができる（図2及び図6参照）。

【0126】

これに反して、本発明の実施例のように、銅を触媒として用いた場合には、銅結晶の形態が四角形状であるため、四角形の形態で銅電着が起こり、エッチングがシリコン結晶性に影響を受けないので、一定の方向性のない非線形気孔の形態でエッチングが起こることを確認することができる。

【0127】

また、図5は、実施例7で得た多孔性シリコン粒子の断面切断後の内部断面の電子顕微鏡写真である。

【0128】

前記実施例7で製造された多孔性シリコン粒子の内部断面形状を確認するため、アルゴンイオンミリング装備（Ar-ion milling）を用いて、多孔性シリコン粒子の断面切断後、電子顕微鏡で内部断面を分析した。

【0129】

図5を検討してみれば、前記実施例7で製造された多孔性シリコン粒子は内部まで気孔が形成されていることを確認し、多孔性シリコン粒子の内部に一定の方向性がなく非線形

10

20

30

40

50

気孔等が互いに連結されて形成されたことが確認できた。

【0130】

多孔性シリコン粒子の内／外部に形成された気孔の平均直径を比べてみると、内部に形成された気孔の平均直径が外部に形成された気孔平均直径よりも小さい傾向を表すことを確認した。

【0131】

これは、銅触媒がシリコンの結晶方向による影響が殆どなく、一定の方向性なしにエッチングが起こり、エッチングされる形状が多孔性シリコン粒子の中心方向の内部に入るほど、非線形のコーン（cone）タイプのエッチングが起こったものと判断される。

【0132】

また、亜リン酸による追加の気孔形成及び気孔等間の活発な連結によって、多孔性シリコン粒子表面に比べて、粒子の中心方向に沿って内部の気孔の平均直径が漸次的に小さくなる傾向を表すことを予測することができる。

【0133】

これに反して、比較例1で製造されたシリコン系粒子の内部断面図を示す図6を検討してみれば、シリコン表面で垂直方向にエッチングが起こり、気孔が線形に形成されることが確認できる。

【0134】

実験例2：多孔性シリコン系粒子の物性の測定

実施例1から6で製造された多孔性シリコン系粒子のタブ密度（g/cc）、総水銀浸透量（mL/g）、バルク密度（g/cc）及び気孔率（%）を測定して下記表1に示した。

【0135】

＜タブ密度の測定＞

タブ密度は、実施例1から6で得た多孔性シリコン系粒子を容器に充填した後、一定の条件で振動させて得られる粒子の見掛け密度を測定したものである。

【0136】

＜総水銀浸透量（Mercury porosimetry）の測定＞

一方、総水銀浸透量（mL/g）は、水銀ポロシメータ（機器名：AutoPore VI 9500, Micromeritics, USA）を用いて測定した。

【0137】

微細な気孔に液体が浸透する毛細管現象を用いたものであって、水銀のようなノンウェッティング（non-wetting）液体は外部から圧力が加えられてこそ浸透が起こり、気孔の大きさが小さいほど高い圧力が要求される。測定結果は、圧力（または気孔の大きさ）によって浸透される水銀の累積体積の関数として示すことができる。

【0138】

作動原理

多孔性シリコン粒子を毛細管（penetrometer）に入れてシーリング（sealing）した後、真空を加えて水銀を満たした。毛細管に圧力が加えられれば、水銀が多孔性シリコン粒子の気孔内に浸透して毛細管の水銀の高さが減少するが、この減少を圧力の関数として測定すれば気孔に浸透した水銀の体積が分かる。水銀の浸透結果は、気孔半径または浸透圧力と試片質量当たり浸透された累積体積で表すことができる。

【0139】

水銀は、圧力が低いとき、粒子間の気孔に浸透するようになるので、気孔の大きさは圧力が増加するに伴い小さくなり得る。多孔質の粉末で成型した試片では、このような気孔等によって浸透累積曲線はバイモーダル（bimodal）曲線になり得る。

【0140】

＜バルク密度の測定＞

多孔性シリコン系粒子のバルク密度は、総水銀浸透量（Mercury porosimetry）測定時に圧力が最大である際、すなわち、これ以上水銀が浸透しない際に全

10

20

30

40

50

体浸透体積を用いて求めることができる。

【0141】

＜気孔率の測定＞

一方、前記実施例1から6で得た多孔性シリコン系粒子の気孔率を、下記数学式(1)を用いて計算した。

気孔率(%) = { 1 - (実施例1から6の多孔性シリコン粒子のバルク密度 / 純粋シリコン粒子のバルク密度) } × 100 (1)

【表1】

サンプル	エッチング時間 (h)	タブ密度 (g / c c)	総水銀浸透量 (mL / g)	バルク密度 (g / c c)	気孔率 (%)
実施例1	3	0.90	0.64	0.75	11.7
実施例2	6	0.84	0.72	0.68	19.2
実施例3	9	0.81	0.76	0.66	22.2
実施例4	12	0.75	0.84	0.62	26.2
実施例5	18	0.65	1.05	0.53	37.7
実施例6	24	0.63	1.19	0.51	39.2
S i 粒子	0	1.02	0.53	0.85	0
比較例1	3	0.91	0.62	0.77	9.5
比較例2	21	0.68	0.91	0.60	29.4
比較例3	28	0.80	0.75	0.65	23.5
比較例4	1	0.94	0.59	0.79	7.1

【0142】

前記表1で確認できるように、3時間から24時間の間エッチングして非線形気孔を形成した実施例1から6の多孔性シリコン系粒子の気孔率は、約11%から39%であった。特に、24時間の間エッチングして非線形気孔を形成した実施例6の多孔性シリコン系粒子の場合、多孔性処理を施さない純粋S i 粒子に比べて気孔率が約40%に近い気孔率をみせた。

【0143】

一方、S i 粒子はタブ密度が1.02 (g / c c) であり、バルク密度が0.85 (g / c c) であるのに反して、実施例1から6の多孔性シリコン系粒子は前記タブ密度及びバルク密度より減少した。

【0144】

また、総水銀浸透量はS i 粒子が0.53 g / c c であり、実施例1から6は0.64から1.19 g / c c であって、前記S i 粒子に比べて著しく増加した。

【0145】

特に、エッチングが18時間及び24時間の間行われた実施例5及び6の場合、それぞれ1.05 g / c c 及び1.19 g / c c であって、S i 粒子に比べて2倍以上増加することを表した。

【0146】

これに反して、実施例1と同一のエッチング時間であったが、硝酸銀水溶液を用いた比

較例 1 の場合、気孔率が 9.5 % であって、実施例 1 に比べて著しく減少することが分かる。

【0147】

一方、エッチング時間を 28 時間の間行った比較例 3 の場合、エッチング溶液のみ消耗しただけで、過大なエッチング時間による効果がなく、エッチングを 1 時間のみ行った比較例 1 の場合、気孔率が 7.1 % であって、十分な気孔を形成することができなかった。

【0148】

また、本発明の実施例 1 から 6 が純粋 Si 粒子に比べてタブ密度とバルク密度が減少し、総水銀浸透量が増加するとのことは、エッチング時間が増加するによって形成された非線形気孔の深さが深くなり、多数の非線形気孔が形成されたものと判断される。

10

【0149】

一方、前記弱酸化剤を用いてエッチングを行った実施例 7 で得た多孔性シリコン粒子の物性特性を確認するため、タブ密度 (Tap density, g/cc)、BET 比表面積 (BET surface area, m²/g) 及び粒度分析 (Particle size distribution) を行い、その結果を下記表 2 に示した。

【0150】

<タブ密度の測定>

このとき、タブ密度測定は、前記実施例 1 から 6 の多孔性シリコン系粒子のタブ密度の測定と同じ方法で行った。

【0151】

<比表面積の測定>

前記実施例 7 の多孔性シリコン系粒子の比表面積は BET (Brunauer-Emmett-Teller; BET) 法で測定することができる。例えば、気孔分布測定器 (Porosimetry analyzer; Bell Japan Inc, Belsorp-II mini) を用いて窒素ガス吸着流通法によって BET 6 点法で測定した。

【0152】

<粒度分布の測定>

一方、実施例 7 の多孔性シリコン系粒子の粒度分布は、多孔性シリコン系粒子の平均粒径の分布であって、D_{min}、D₁₀、D₅₀、D₉₀、D_{max} を測定しており、D_{min}、D₁₀、D₅₀、D₉₀、D_{max} はそれぞれ粒径分布の 10 % 未満、10 %、50 %、90 % 及び 90 % 超過した基準における粒径を意味する。

30

【0153】

前記実施例 7 の多孔性シリコン系粒子の粒度分布は、レーザ回折粒度法 (Laser Diffraction Method: Microtrac MT 3000) を用いて測定した。

【表 2】

サンプル	タブ密度 (g/cc)	BET 比表面積 (m ² /g)	粒度分布 (μm)				
			D _{min}	D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀	D _{max}
実施例 7	0.61	20.87	2.312	3.55	4.63	6.14	10.09
Si 粒子	1.02	1.56	2.312	3.57	4.65	6.15	10.09

40

【0154】

前記表 2 で分かるように、実施例 7 で得た多孔性シリコン粒子のタブ密度は 0.61 g/cc であり、Si 粒子は 1.02 g/cc であって、実施例 7 の多孔性シリコン粒子のタブ密度が Si 粒子に比べて 0.41 g/cc 程度減少することが確認できる。

【0155】

50

これは、前記実験例 1 の走査電子顕微鏡 (SEM) 写真でみえるように、実施例 7 で得た多孔性シリコン粒子に気孔が形成されているとのかを推測することができる。

【0156】

一方、前記表 2 で分かるように、BET 比表面積が実施例 7 で製造された多孔性シリコン粒子が $20.87 \text{ m}^2/\text{g}$ 、Si 粒子が $1.56 \text{ m}^2/\text{g}$ であって、実施例 7 で製造された多孔性シリコン粒子は Si 粒子に比べて約 13 倍程度増加した。

【0157】

これは実施例 7 と Si 粒子が同一の粒径分布を表すため、気孔形成による比表面積の増加と判断される。

【0158】

実験例 3：水銀浸透法 (Hg porosimeter) 分析

図 7 は、水銀浸透法 (Mercury porosimeter) 分析を介した実施例 1 から 6 で製造された多孔性シリコンの気孔分布を示した図である。

【0159】

図 7 を検討してみれば、前記多孔性シリコン系粒子は水銀ポロシメータ (Mercury porosimeter) によって測定される気孔への水銀の浸入量変化率が約 30 nm から 2500 nm の間の気孔の平均直径でピークを示した。

【0160】

図 7 のグラフの二つの拡大グラフを検討してみれば、800 nm から 2000 nm、及び 50 nm から 600 nm の気孔の平均直径におけるピークが表れた。ここで、800 nm から 2000 nm の気孔の平均直径におけるピークは、多孔性シリコン粒子と粒子間の空隙に対するピークであり、50 nm から 600 nm の気孔の平均直径におけるピークは多孔性シリコン粒子に含まれる非線形気孔に対するピークである。

【0161】

前記 50 nm から 500 nm の気孔の平均直径における水銀の総浸入量 (intrusion volume) は 0.5 mL/g から 1.2 mL/g であることが確認できた。

【0162】

また、図 7 を検討してみれば、実施例 1 から 6 のようにエッチング時間が 3 時間、6 時間、9 時間、12 時間、18 時間及び 24 時間であって、エッチング時間が増加するに伴い気孔体積が増加することが確認できた。特に、24 時間の間エッチングした実施例 6 の多孔性シリコン粒子が最も高い気孔体積を表すことを確認した。

【0163】

また、実施例 1 から 6 の多孔性シリコン粒子において、気孔の平均直径分布は、エッチング時間が 3 時間から 18 時間までは 20 nm から 100 nm のメソ気孔 (mesopore) とマクロ気孔 (macropore) が共存された形態の気孔頒布を示しており、エッチング時間が増加するほど 50 nm 以上のマクロ気孔 (macropore) の分布が増加するものと確認された。これは、エッチング時間が増加するほど形成された気孔同士に互いに連結されたためであると判断される。

【0164】

また、18 時間の間エッチングした実施例 5 の多孔性シリコン粒子は、殆ど気孔頒布が 50 nm 以上のマクロ気孔を形成するものと確認された。

【0165】

一方、24 時間の間エッチングした実施例 6 の多孔性シリコン粒子は、気孔等同士に互いに殆ど結合されて連結された気孔形態を示すものと判断される。

【0166】

実験例 4：寿命特性及び厚さ変化率の分析

前記実施例 8 から 15、及び比較例 5 から 10 で製造された二次電池の寿命特性及び厚さ変化率を調べるために下記のような実験を行った。

【0167】

リチウム二次電池の寿命特性は、1 サイクル目は 0.1 C で充放電を行い、それ以後の

10

20

30

40

50

サイクルは0.5Cで充放電を行った。1サイクル目の放電容量に対する49サイクル目の放電容量の割合を測定した。厚さ変化率は50サイクル目の充電状態でリチウム二次電池をそれぞれ分解して電極厚さを測定した後、1サイクル目の電極厚さと比べた。

【0168】

下記表3は、実施例8から15、及び比較例5から10で製造された二次電池の寿命特性及び厚さ変化率を示したものである。

【表3】

例	備考	寿命特性 (%)	厚さ変化率 (%)
実施例8	3hrエッチング	65	250
実施例9	6hrエッチング	70	230
実施例10	9hrエッチング	75	200
実施例11	12hrエッチング	80	180
実施例12	18hrエッチング	85	170
実施例13	24hrエッチング	85	150
実施例14	21hrエッチング、 H_3PO_3 を利用	85	150
実施例15	18hrエッチング+10wt%炭素コーティング(50/50混合負極)	90	120
比較例5	純粋Si	55	300
比較例6	3hrエッチング、 $AgNO_3$ を利用	65	270
比較例7	21hrエッチング、強酸化剤を利用	75	180
比較例8	28hrエッチング	70	200
比較例9	1hrエッチング	60	300
比較例10	1hrエッチング+10wt%炭素コーティング(50/50混合負極)	70	180

－寿命特性：(49サイクル目の放電容量/1サイクル目の放電容量)×100

－厚さ変化率：(50サイクル目の充電状態における電極厚さ－1サイクル目の電極厚さ)/1サイクル目の電極厚さ×100

【0169】

前記表3で確認できるように、本発明の実施例8から15の二次電池が比較例5から1

10

20

30

40

50

0 に比べて二次電池の寿命特性及び厚さ変化率において全般的に著しく優れていることが確認できる。

【0170】

具体的に検討してみれば、特にエッチングを3時間の間行った実施例8と比較例6を比べてみると、金属触媒として硫酸銅水溶液を用いた実施例8は硝酸銀を用いた比較例6に比べて厚さ変化率が減少されることが確認できる。

【0171】

また、エッチングを21時間の間行った実施例14及び比較例7を比べてみると、弱酸化剤の亜リン酸を用いた実施例14が強酸化剤の硝酸鉄を用いた比較例7に比べて寿命特性及び厚さ変化率が全て優れていた。

【0172】

一方、実施例15のように10重量%の炭素コーティングをした多孔性シリコン粒子と黒鉛を混合した場合、寿命特性が90%であり、厚さ変化率が120%であって、二次電池の性能が著しく向上したことが分かる。

【0173】

これに反して、1時間の間のみエッチングを行った比較例9の場合、厚さ変化率が300%であって、十分でない気孔形成により充放電時の体積膨張を減少させ得ないことが確認できた。

【産業上の利用可能性】

【0174】

本発明の一実施形態による多孔性シリコン系粒子は、 Si または SiO_x ($0 < x < 2$) 粒子が複数の非線形気孔を含むことにより、負極活物質スラリー内の分散をさらに容易にすることができ、電解液との副反応を最少化することができ、充放電時の体積膨張を減らすことができるので、二次電池分野に有用に用いられ得る。

【図1】

[Fig. 1]

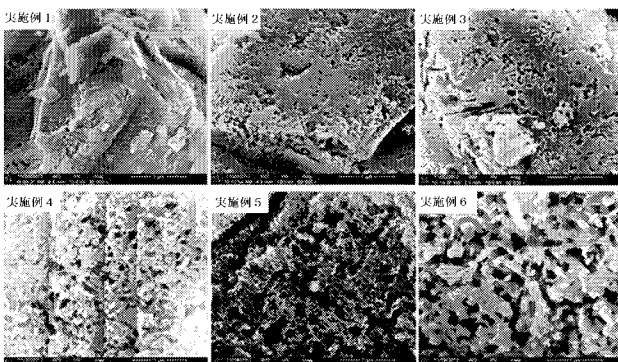


【図2】

[Fig. 2]

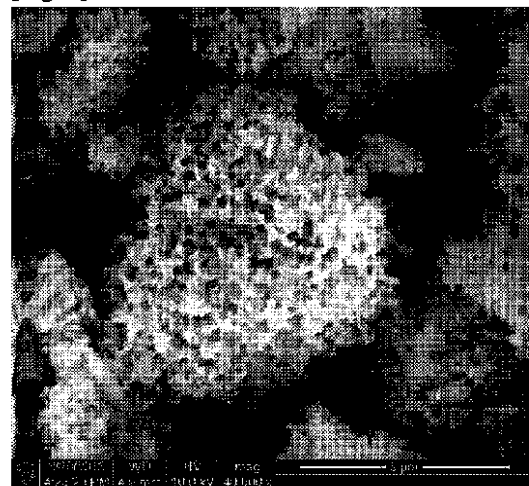


【図3】



【図4】

[Fig. 4]



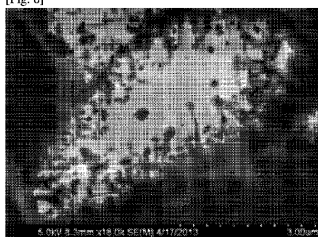
【 図 5 】

[Fig. 5]

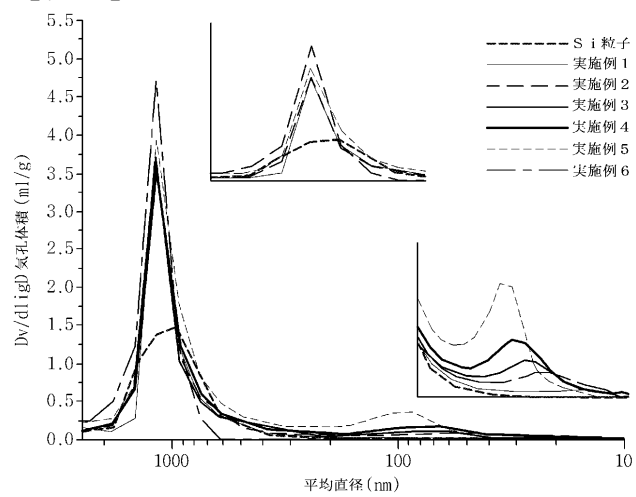


【 図 6 】

[Fig. 6]



【 図 7 】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/008093

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C01B 33/113(2006.01)i, C01B 33/02(2006.01)i, H01M 4/38(2006.01)i, H01M 4/48(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i</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) C01B 33/113; C01B 33/00; H01L 21/20; H01L 21/308; H01L 21/306; B32B 5/16; C09D 183/04; H01M 4/58; C01B 33/02; H01M 4/38; 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: silicon(si), non-linear pore, open pore, negative active material, negative active material, lithium secondary battery, etching solution, metal catalyst		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2004-0166319 A1 (LI, Yun Jun et al.) 26 August 2004 See abstract; paragraphs [0015], [0024], [0030], [0032]; and claims 1, 10, 11, 17-20.	1-39
A	US 2006-0251562 A1 (FARRELL, Declan et al.) 09 November 2006 See abstract; and claims 1, 8.	1-39
A	KR 10-2010-0127990 A (OREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 07 December 2010 See abstract; paragraph [0001]; and claims 1, 6.	1-39
A	KR 10-2008-0096106 A (INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION, YONSEI UNIVERSITY et al.) 30 October 2008 See abstract; paragraph [29]; and claim 1.	1-39
A	JP 06-089891 A (FUJITSU LTD.) 29 March 1994 See abstract; and paragraphs [0010], [0015].	1-39
☐ 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 12 DECEMBER 2014 (12.12.2014)		Date of mailing of the international search report 12 DECEMBER 2014 (12.12.2014)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seousa-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/KR2014/008093

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 2004-0166319 A1	26/08/2004	US 2007-0237979 A1	11/10/2007
		US 2008-0138270 A1	12/06/2008
		US 7244513 B2	17/07/2007
		US 7514369 B2	07/04/2009
		US 7531155 B2	12/05/2009
US 2006-0251562 A1	09/11/2006	AU 2007-295332 A1	05/04/2007
		EP 1885653 A1	13/02/2008
		EP 1885653 A4	22/12/2010
		EP 1888459 A2	20/02/2008
		EP 1888459 A4	29/12/2010
		US 2006-0251561 A1	09/11/2006
		US 7560085 B2	14/07/2009
		US 7569202 B2	04/08/2009
		WO 2006-121870 A2	16/11/2006
		WO 2006-121870 A3	01/03/2007
		WO 2007-037787 A1	05/04/2007
		ZA 200709617 A	28/04/2010
KR 10-2010-0127990 A	07/12/2010	KR 10-1103841 B1	06/01/2012
		US 2010-0301276 A1	02/12/2010
		US 8741254 B2	03/06/2014
KR 10-2008-0096106 A	30/10/2008	NONE	
JP 06-089891A	29/03/1994	NONE	

국제조사보고서

국제출원번호

PCT/KR2014/008093

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C01B 33/113(2006.01)i, C01B 33/02(2006.01)i, H01M 4/38(2006.01)i, H01M 4/48(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C01B 33/113; C01B 33/00; H01L 21/20; H01L 21/308; H01L 21/306; B32B 5/16; C09D 183/04; H01M 4/58; C01B 33/02; H01M 4/38; 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: 실리콘(si), 비선형 기공, 열린 기공, 음극 활물질, 음극, 리튬 이차전지, 에칭 용액, 금속 촉매

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	US 2004-0166319 A1 (LI, YUNJUN 외 1명) 2004.08.26 요약; 문단 [0015], [0024], [0030], [0032]; 및 청구항 1, 10, 11, 17-20 참조.	1-39
A	US 2006-0251562 A1 (FARRELL, DECLAN 외 2명) 2006.11.09 요약; 및 청구항 1, 8 참조.	1-39
A	KR 10-2010-0127990 A (한국과학기술연구원) 2010.12.07 요약; 문단 [0001]; 및 청구항 1, 6 참조.	1-39
A	KR 10-2008-0096106 A (연세대학교 산학협력단 외 1명) 2008.10.30 요약; 문단 [29]; 및 청구항 1 참조.	1-39
A	JP 06-089891 A (FUJITSU LTD.) 1994.03.29 요약; 및 문단 [0010], [0015] 참조.	1-39

☐ 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 12월 12일 (12.12.2014)

국제조사보고서 발송일

2014년 12월 12일 (12.12.2014)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

이진홍

전화번호 +82-42-481-8649



서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2009년 7월)

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호

PCT/KR2014/008093

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2004-0166319 A1	2004/08/26	US 2007-0237979 A1 US 2008-0138270 A1 US 7244513 B2 US 7514369 B2 US 7531155 B2	2007/10/11 2008/06/12 2007/07/17 2009/04/07 2009/05/12
US 2006-0251562 A1	2006/11/09	AU 2007-295332 A1 EP 1885653 A1 EP 1885653 A4 EP 1888459 A2 EP 1888459 A4 US 2006-0251561 A1 US 7560085 B2 US 7569202 B2 WO 2006-121870 A2 WO 2006-121870 A3 WO 2007-037787 A1 ZA 200709617 A	2007/04/05 2008/02/13 2010/12/22 2008/02/20 2010/12/29 2006/11/09 2009/07/14 2009/08/04 2006/11/16 2007/03/01 2007/04/05 2010/04/28
KR 10-2010-0127990 A	2010/12/07	KR 10-1103841 B1 US 2010-0301276 A1 US 8741254 B2	2012/01/06 2010/12/02 2014/06/03
KR 10-2008-0096106 A	2008/10/30	없음	
JP 06-089891A	1994/03/29	없음	

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
C 0 1 B 33/113 (2006.01)		H 0 1 M 4/36		C
C 0 1 B 33/021 (2006.01)		C 0 1 B 33/113		A
		C 0 1 B 33/021		

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(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),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),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

(72)発明者 ヨー、ジュン ウー
大韓民国、305-738 ダエジョン ユセオング、ムンジーロ、188 エルジー ケム
リサーチ パーク

(72)発明者 リー、ミ リム
大韓民国、305-738 ダエジョン ユセオング、ムンジーロ、188 エルジー ケム
リサーチ パーク

(72)発明者 リー、ヨン ジュ
大韓民国、305-738 ダエジョン ユセオング、ムンジーロ、188 エルジー ケム
リサーチ パーク

(72)発明者 キム、エウン キュン
大韓民国、305-738 ダエジョン ユセオング、ムンジーロ、188 エルジー ケム
リサーチ パーク

(72)発明者 リー、ハン ホ
大韓民国、156-772、ソウル、ドンジャクグ、29-ギル、ドンジャクダエロ、119
、ククドン アpartment、102-1302

(72)発明者 ヨーン、ジ ヒュン
大韓民国、680-767、ウルサン、ナムグ 239ベオング、ウォルピョンロ、8、
サムサン ヒュンダイ アpartment、105-401

(72)発明者 パン、ビョウン マン
大韓民国、712-769、ギョンサンブクド、ギョンサンシー、12-ギル ダエハク
ロ、24、タエワン グィビン アpartment、104-310

(72)発明者 リー、チャン ラエ
大韓民国、689-812、ウルサン、ウルジューグン、サムサンミョン、ヒャンギョロ、1
64、ケリョン リシビル、102-901

(72)発明者 ジェオン、イル キョ
大韓民国、681-765、ウルサン、ジュング、ヤクサーロ、15、サムスン レミアン 2
チャ アpartment、408-201

(72)発明者 リー、ミ キョン
大韓民国、740-100、ギョンサンブクド、ギムチェオンシー、ジャサンロ 106-
1 ジャサン アpartment、306

Fターム(参考) 4G072 AA01 AA24 BB05 BB15 DD03 DD04 GG02 GG03 HH01 JJ09
JJ13 JJ18 JJ34 JJ47 KK01 KK06 LL07 MM02 MM03 MM22
MM23 MM31 MM35 QQ06 RR03 RR04 RR12 RR15 SS01 SS04
TT01 TT02 TT04 TT06 TT08 UU30
5H050 AA07 AA19 BA16 BA17 CA07 CA08 CA09 CA19 CB02 CB07

CB08	CB09	CB11	CB29	EA10	EA24	FA13	FA15	FA17	FA18
GA02	GA10	GA12	HA01	HA02	HA04	HA05	HA06	HA07	HA09
HA10	HA14	HA20							