

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014년 5월 8일 (08.05.2014)

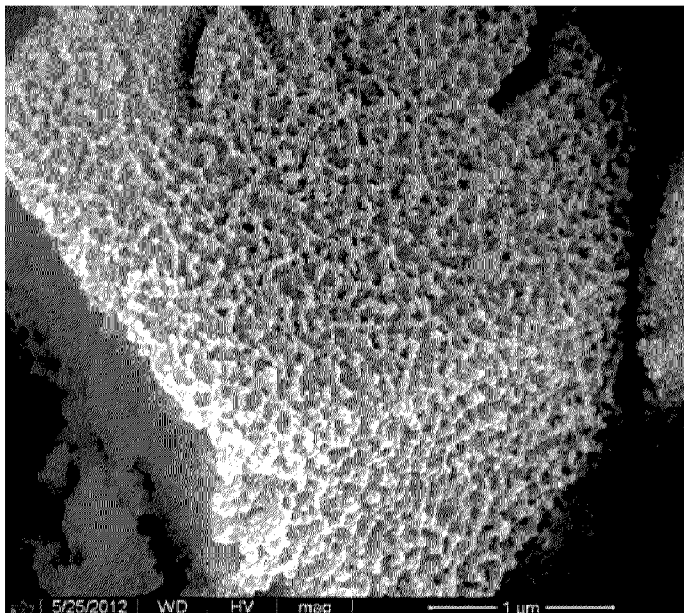


(10) 국제공개번호
WO 2014/069902 A1

- (51) 국제특허분류:
H01M 4/48 (2010.01) H01M 4/13 (2010.01)
H01M 4/583 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
 - (21) 국제출원번호: PCT/KR2013/009749
 - (22) 국제출원일: 2013년 10월 30일 (30.10.2013)
 - (25) 출원언어: 한국어
 - (26) 공개언어: 한국어
 - (30) 우선권정보:
10-2012-0122376 2012년 10월 31일 (31.10.2012) KR
10-2013-0129620 2013년 10월 29일 (29.10.2013) KR
 - (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)
[KR/KR]; 150-721 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
 - (72) 발명자: 유정우 (YOO, Jung Woo); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이융주 (LEE, Yong Ju); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 강윤아 (KANG, Yoon Ah); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이미림 (LEE, Mi Rim); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김계영 (KIM, Je Young); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).
 - (74) 대리인: 특허법인 태평양 (BAE, KIM & LEE IP GROUP); 137-858 서울시 서초구 강남대로 343, 11층, 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))

(54) Title: POROUS COMPLEX, AND METHOD FOR PREPARING SAME

(54) 발명의 명칭 : 다공성 복합체 및 이의 제조방법



(57) Abstract: The present invention relates to a porous complex and to a method for preparing same, wherein the porous complex is characterized by being expressed by the following chemical formula 1, and having a porosity of 5% to 90%. <chemical formula 1>: MO_x. In said formula 1, M and x are the same as disclosed in the specification. According to the present invention, the initial efficiency of a secondary battery can increase by controlling the molar ratio of oxygen (x) to the molar ratio of a (metalloid) metal in the porous complex. Also, since the porous complex satisfies porosity conditions, the rate of change in the thickness of an electrode, which occurs during the charging and discharging of the secondary battery, can decrease and the life span can be enhanced.

(57) 요약서: 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되고, 공극율이 5% 내지 90%인 것을 특징으로 하는 다공성 복합체 및 이의 제조방법에 관한 것이다. <화학식 1>: MO_x. 상기 식에서, M 및 x는 명세서에 기재된 바와 같다. 본 발명에 따르면, 상기 다공성 복합체 내에서 (준)금속의 몰비에 대한 산소의 몰비(x)를 제어함으로써, 이차전지의 초기효율을 증가시킬 수 있고, 상기 다공성 복합체는 상기 공극율을 만족함으로써, 이차전

지의 충방전시 발생하는 전극의 두께 변화율을 감소시키고 수명 특성을 향상시킬 수 있다.

WO 2014/069902 A1

명세서

발명의 명칭: 다공성 복합체 및 이의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 다공성 복합체 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 구체적으로는 MO_x ($0.5 < x < 1$)로 표시되고, 공극율이 5% 내지 90%인 다공성 복합체 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 최근 리튬 이차전지는 에너지 밀도가 높고 수명이 긴 특징이 있어 가장 주목을 받고 있다. 통상적으로 리튬 이차전지는 탄소 재료나 리튬 금속 합금으로 된 음극, 리튬 금속산화물로 된 양극 및 유기 용매에 리튬염을 용해시킨 전해질을 구비한다.
- [3] 리튬 이차전지의 음극을 구성하는 음극 활물질로는 초기에는 리튬 금속이 사용되어왔다. 그러나 리튬은 가역성 및 안전성이 낮은 문제점이 있어, 현재 리튬 이차전지의 음극 활물질로는 주로 탄소재가 사용되고 있다. 탄소재는 리튬 금속에 비해 용량은 작지만, 부피 변화가 적고 가역성이 뛰어나며 가격 측면에서도 유리한 장점이 있다.
- [4] 최근 리튬 이차전지의 사용이 확대되면서 점차 고용량 리튬 이차전지에 대한 수요가 증가하고 있는 실정이며, 이에 따라 용량이 작은 탄소재를 대체할 수 있는 고용량의 전극 활물질이 요구되고 있다. 이를 위해 탄소재보다 높은 충방전 용량을 나타내고, 리튬과 전기화학적으로 합금화가 가능한 (준)금속, 예를 들어 Si, Sn 등을 전극 활물질로 이용하는 연구가 진행되고 있다.
- [5] 규소와 같이 리튬과 합금화가 가능한 (준)금속을 전극 활물질로 이용할 경우, 전지의 반복적인 충방전에 따른 부피 변화로 인해 균열 또는 미분화가 발생하여 전지가 열화되고 이로써 전지의 용량이 저하되는 문제점이 있었다. 또한, 종래에는 상기 부피 변화로 인한 균열 또는 미분화를 완화하고자 상기 (준)금속의 산화물을 전극 활물질로 이용한 경우도 있었다. 그러나, 이 경우 리튬 이온과의 초기 반응에 의한 비가역상인 리튬산화물이나 리튬금속산화물이 형성되어 초기 효율이 저하되는 문제가 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [6] 본 발명은 (준)금속과 결합하는 산소의 몰비를 제어하여 초기효율이 향상되고, 상기 다공성 복합체의 표면, 또는 표면 및 내부에 다수의 기공을 포함함으로써, 수명 특성을 향상시키고 충방전시의 두께 변화율을 감소시킬 수 있는 다공성 복합체 및 이의 제조방법을 제공한다.

과제 해결 수단

- [7] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되고, 공극율이 5% 내지 90%인 것을 특징으로

하는 다공성 복합체를 제공한다:

- [8] <화학식 1>
 [9] MO_x
 [10] 상기 식에서, M은 Si, Sn, Al, Sb, Bi, As, Ge, Pb, Zn, Cd, In, Ti 및 Ga 로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 원소이고, 0.5<x<1임.
 [11] 또한, 본 발명은 (준)금속 입자와 (준)금속 산화물 입자를 혼합한 후 기계적 합금화(mechanical alloying)하고, 불소계 용액과 금속 전구체 용액을 혼합한 후 상기 합금화된 혼합입자와 접촉시켜 전착 금속 입자를 전착시키며, 상기 전착 금속 입자가 전착된 혼합입자를 에칭용액과 접촉시켜 에칭하고, 상기 에칭된 혼합입자를 금속제거용액과 접촉시켜 상기 전착 금속 입자를 제거하는 것을 포함하는 다공성 복합체의 제조방법을 제공한다.
 [12] 또한, 본 발명은 상기 다공성 복합체를 포함하는 음극 활물질을 제공한다.
 [13] 아울러, 본 발명은 상기 음극 활물질을 포함하는 음극을 제공한다.
 [14] 나아가, 본 발명은 상기 음극을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

발명의 효과

- [15] 본 발명은 기계적 합금화를 이용하여 상기 화학식 1로 표시되는 다공성 복합체 내에서 (준)금속의 몰비에 대한 산소의 몰비(x)를 0.5 초과 1 미만으로 제어함으로써, 이차전지의 초기효율을 증가시킬 수 있고, 상기 다공성 복합체의 표면, 또는 표면 및 내부에 다수의 기공을 포함하며, 상기 공극율을 만족함으로써, 이차전지의 충방전시 발생하는 전극의 두께 변화율을 감소시키고 수명 특성을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [16] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 다공성 복합체를 나타낸 모식도이다(검은색 부분: (준)금속, 흰색 부분: (준)금속 산화물).
 [17] 도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 다공성 복합체에 대한 주사 전자현미경(SEM) 사진이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [18] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위해 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
 [19] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.
 [20]
 [21] 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 복합체는 하기 화학식 1로 표시되고, 공극율이 5% 내지 90%일 수 있다:
 [22] <화학식 1>

- [23] MOx
- [24] 상기 식에서, M은 Si, Sn, Al, Sb, Bi, As, Ge, Pb, Zn, Cd, In, Ti 및 Ga 로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 원소이고, $0.5 < x < 1$ 임.
- [25]
- [26] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 다공성 복합체의 공극율은 다공성 복합체 전체 부피의 5% 내지 90%, 바람직하게는 20% 내지 80%, 더욱 바람직하게는 30% 내지 70%일 수 있다.
- [27] 상기 다공성 복합체의 공극율이 5% 미만인 경우에는 충방전시 부피 팽창을 억제하지 못할 수 있고, 90%를 초과하는 경우에는 다공성 복합체 내 존재하는 다량의 기공으로 인해 기계적 강도가 저하되어 전지 제조 공정(슬러리 혼합, 코팅 후 프레싱 등)시 다공성 복합체가 파괴될 수 있다.
- [28] 여기서, 상기 공극율은 아래와 같이 정의 할 수 있다:
- [29] 공극율 = 단위 질량당 기공 부피 / (비체적 + 단위 질량 당 기공 부피)
- [30] 상기 공극율의 측정은 특별히 한정되지 않으며, 본 발명의 일 실시예에 따라, 예를 들어 BET(Brunauer-Emmett-Teller) 측정법 또는 수은 침투법 (Hg porosimetry)에 의해 측정될 수 있다.
- [31] 또한, 상기 다공성 복합체의 BET 비표면적은 $2 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 일 수 있다.
- [32] 상기 비표면적이 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 을 초과하는 경우 넓은 비표면적으로 인하여 전해액과의 부반응을 제어하기 어려울 수 있고, $2 \text{ m}^2/\text{g}$ 미만인 경우 충분한 기공이 형성되지 않아 리튬과의 충방전시 부피 팽창을 효과적으로 수용하기 어려울 수 있어 바람직하지 않다.
- [33] 상기 다공성 복합체의 비표면적은 BET(Brunauer-Emmett-Teller; BET)법으로 측정할 수 있다. 예를 들어, 기공분포 측정기(Porosimetry analyzer; Bell Japan Inc, Belsorp-II mini)를 사용하여 질소 가스 흡착 유통법에 의해 BET 6 점법으로 측정할 수 있다.
- [34] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 다공성 복합체는, 상기 복합체의 표면, 또는 표면 및 내부에 기공이 형성될 수 있다.
- [35] 상기 다공성 복합체의 기공은 상기 다공성 복합체 표면에서의 직경이 10 nm 내지 1000 nm일 수 있다. 상기 기공 크기가 10 nm 미만인 경우에는 충방전에 의한 부피팽창으로 기공이 막혀버릴 수 있고, 1000 nm를 초과하는 경우에는 다공성 복합체의 지름 대비 상대적으로 큰 기공으로 인해 기공을 중심으로 다공성 복합체에 균열이 발생할 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 복합체는 상술한 바와 같이 상기 복합체의 표면, 또는 표면 및 내부에 다수의 기공을 포함하며, 상기 공극율을 만족함으로써, 이차전지의 충방전시 발생하는 전극의 두께 변화율을 감소시키고 수명 특성을 향상시킬 수 있다.
- [36] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 복합체는 (준)금속 입자 및 (준)금속의 산화물 입자를 포함할 수 있다.
- [37] 특히, 상기 다공성 복합체 내에서 (준)금속의 몰비에 대한 산소의 몰비, 즉 상기

화학식 1에서 x 를 0.5 초과 1 미만, 바람직하게는 0.6 이상 0.9 이하로 제어할 수 있으므로, 이차전지의 초기효율을 증가시킬 수 있다.

- [38] 상기 산소의 몰비(x)는 다공성 복합체를 가열하여 발생하는 가스에 포함된 산소의 양으로 측정할 수 있으며, 상용화된 산소분석기(Oxygen Analyzer)로 측정할 수 있다. 상기 몰비가 0.5 이하인 경우에는 초기 효율은 높으나 부피 팽창을 억제할 수 있는 산소의 양이 적어 다공성 구조를 형성한다 할지라도 수명 및 두께 팽창 억제가 저하되는 문제가 있고, 1 이상인 경우에는 산소의 양이 증가하여 초기 효율이 낮아지는 문제가 있다.
- [39] 구체적으로, 본 발명의 일실시예에 따른 다공성 복합체에서 (준)금속 입자는 (준)금속 산화물 입자에 의해서 포위된 구조를 가질 수 있다. 따라서, 이차전지의 충방전시 (준)금속 입자의 부피 변화가 상기 (준)금속 산화물의 입자에 의해서 억제될 수 있음을 추정할 수 있다.
- [40] 상기 (준)금속은 리튬과 합금화가 가능한 금속 또는 준금속이라면 특별히 제한되지 않는다. 이의 비제한적인 예로는 Si, Sn, Al, Sb, Bi, As, Ge, Pb, Zn, Cd, In, Ti, Ga 및 이들의 합금으로 이루어진 군으로부터 선택되는 준금속 또는 금속을 들 수 있다.
- [41] 상기 (준)금속 산화물은 금속 산화물 또는 준금속의 산화물로, 리튬과 합금화가 가능한 금속 또는 준금속의 산화물이라면 특별히 제한되지 않는다. 이의 비제한적인 예로는 Si, Sn, Al, Sb, Bi, As, Ge, Pb, Zn, Cd, In, Ti, Ga 및 이들의 합금으로 이루어진 군으로부터 선택되는 준금속 또는 금속의 산화물이 있다.
- [42] 본 발명의 일실시예에 따른 다공성 복합체에 있어서, 상기 (준)금속 입자는 Si이고, 상기 (준)금속 산화물 입자는 SiO_2 이며, 상기 화학식 1에서 M은 Si인 것이 바람직하다. 상기 다공성 복합체는 Si의 양이 증가할수록 SiO_2 의 양이 감소하게 되며, Si와 결합할 수 있는 산소의 양이 감소하므로, SiO_x ($0.5 < x < 1$)로 나타낼 수 있다. 또한, 상기 다공성 복합체는 (준)금속 입자와 (준)금속 산화물 입자는 나노 결정립 형태일 수 있다. 상기 나노 결정립의 크기는 0.1 nm 내지 100 nm일 수 있다.
- [43] 상기 다공성 복합체는 기계적 합금화에 의해 (준)금속 입자와 (준)금속 산화물 입자를 혼합시켜 형성된 것으로서, 이때 (준)금속과 (준)금속 산화물의 몰비율은 80 내지 50:20 내지 50 범위일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 다만, 몰비가 상기 범위 미만인 경우에는 가역용량이 작아 고용량 전극 활물질로서의 효과가 미미할 수 있고, 리튬 이온과의 초기 반응으로 인한 비가역상인 리튬 산화물이나 리튬 금속산화물의 형성량이 너무 많아 초기 효율이 감소될 수 있다. 한편, 몰비가 상기 범위를 초과하는 경우에는 전지의 충방전시 발생하는 (준)금속의 부피 변화를 제대로 억제할 수 없어 전극 활물질의 균열이나 미분화가 발생하여 전지의 용량 및 전지의 수명이 저하될 수 있다.
- [44] 또한, 상기 다공성 복합체는 기계적 합금화에 의해 상기 다공성 복합체 내 (준)금속의 몰비에 대한 산소의 몰비(x)를 0.5 초과 1 미만이 되도록 조절할 수 있다. 따라서, 상기 다공성 복합체를 전극 활물질로 사용할 경우, 전지의

충방전시 리튬과 (준)금속 산화물의 반응 또는 리튬과 산소의 반응이 감소되기 때문에, 비가역상인 리튬산화물이나 리튬금속산화물의 형성량이 감소하여 전지의 초기 효율이 향상될 수 있다. 뿐만 아니라, 전지의 충방전시 발생하는 전극 활물질의 부피변화가 억제될 수 있다.

[45] 또한, (준)금속 산화물 입자에 의해 (준)금속 입자의 부피 변화가 억제 또는 최소화되어 전지의 충방전시 전극 활물질의 부피 변화가 최소화 또는 억제될 수 있기 때문에, 본 발명의 일실시예에 따른 다공성 복합체를 이용하는 이차전지는 리튬과 합금화가 가능한 (준)금속을 이용한 종래의 이차전지보다 낮은 초기 대비 부피 변화율을 가질 수 있다. 본 발명의 일실시예에 따르면, 리튬과 합금화가 가능한 (준)금속을 이용한 종래의 이차전지가 이론적으로 400%, 실질적으로 약 700 내지 800% 정도의 부피 변화가 있는 반면, 본 발명의 일실시예에 따른 다공성 복합체를 이용한 이차전지의 초기대비 부피 변화율은 약 100% 정도였다.

[46] 본 발명의 일실시예에 따른 다공성 복합체는 이차전지의 전지 성능을 향상시키기 위해 상기 다공성 복합체 상에 탄소 코팅층을 더 포함할 수 있다.

[47] 상기 탄소 코팅층은 피치(pitch) 또는 탄화수소계 물질을 사용하여 혼합후 열처리 방식 또는 CVD 공법을 통하여 형성할 수 있다.

[48] 이외에도 상기의 다공성 복합체는 추가적인 탄소재와 혼합하여 사용할 수 있으며, 이 때의 탄소재는 구체적으로 천연 흑연, 인조 흑연, 메조카본 마이크로비즈(MCMB) 등을 포함할 수 있다.

[49]

[50] 또한, 본 발명은 (준)금속 입자와 (준)금속 산화물 입자를 혼합한 후 기계적 합금화(mechanical alloying)하고, 불소계 용액과 금속 전구체 용액을 혼합한 후 상기 합금화된 혼합입자와 접촉시켜 상기 혼합입자 표면에 전착 금속 입자를 전착시키며, 상기 전착 금속 입자가 전착된 혼합입자를 에칭용액과 접촉시켜 에칭하고, 상기 에칭된 혼합입자를 금속제거용액과 접촉시켜 상기 전착 금속 입자를 제거하는 것을 포함하는 다공성 복합체의 제조방법을 제공한다.

[51] 본 발명의 일실시예에 따른 다공성 복합체의 제조방법은 (준)금속 입자와 (준)금속 산화물 입자를 혼합한 후 기계적 합금화하는 단계를 포함한다.

[52] 여기서, 기계적 합금화란 기계적 힘을 가해서 균일한 조성의 혼합 복합체를 만드는 것이다. 이러한 기계적 합금은 당 업계에서 알려진 Mechano fusion 장치를 이용하여 수행될 수 있다. 상기 Mechano fusion 장치로는 고에너지 볼밀(high energy ball mill) 장치, 유성 밀(planetary mill) 장치, 교반 볼밀(stirred ball mill) 장치, 진동밀(vibrating mill) 장치 등이 있으며, 이 중 고에너지 볼밀 장치에서 기계적 합금화가 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 일례로, 평균 입경이 약 2 μm 내지 10 μm , 바람직하게는 약 2 μm 내지 5 μm 인 (준)금속과 평균 입경이 약 2 μm 내지 10 μm , 바람직하게는 약 2 μm 내지 5 μm 인 (준)금속 산화물을 혼합하고, 이 혼합물을 직경 약 5 mm의 볼(ball)과 함께 볼-밀 장치와 같은 Mechano fusion 장치에 넣은 후, 실온하에서 약 300 내지 3000 rpm

정도의 회전속도로 기계적 합금화를 수행한다.

- [53] 그 결과, 불-밀링의 높은 에너지로 인해 (준)금속(검은색 부분)과 (준)금속 산화물(흰색 부분)의 혼합물이 분쇄되어 미분말이 되므로, 균일하게 혼합되는 동시에 혼합 복합체가 형성될 수 있다(도 1 참고).
- [54] 다만, 본 발명의 일실시에에 따른 제조방법에 의해 형성되는 혼합 복합체 내 (준)금속의 몰비에 대한 산소의 몰비(x)를 0.5 초과 1 미만으로 더욱 효율적으로 제어하기 위하여, (준)금속 입자와 (준)금속 산화물 입자의 혼합 및 기계적 합금화는 산소와의 접촉이 차단된 분위기하에서 이루어지는 것이 바람직하다. 예컨대, 질소 가스, 아르곤 가스, 헬륨 가스, 크립톤 가스 또는 크세논 가스 등이 존재하는 불활성 분위기, 수소 가스 분위기 또는 진공분위기하에서 수행되는 것이 적절하다.
- [55] 이때, 상기 (준)금속 입자 및 (준)금속 산화물 입자의 평균 입경은 특별히 제한되지 않으나, 혼합 시간 및 기계적 합금 처리 시간을 단축하기 위하여 입경이 작은 것을 사용하는 바람직하다.
- [56] 또한, (준)금속 입자 및 (준)금속 산화물 입자의 혼합물 및 볼의 중량비는 1:10 내지 20일 수 있다. 만약, 상기 범위를 벗어나는 경우에는 혼합물에 압축응력을 전달하지 못할 수 있고, 또는 필요 이상의 볼이 사용되어 에너지 효율의 차원에서 비효율적일 수 있다.
- [57] 상기 볼은 직경이 0.1 내지 10 mm인 스테인레스 볼 또는 지르코니아 볼을 사용할 수 있다.
- [58]
- [59] 본 발명의 일실시에에 따른 전극 활물질의 제조방법은 불소계 용액과 금속 전구체 용액을 혼합한 후 상기 합금화된 혼합입자와 접촉시켜 상기 혼합입자 표면에 전착 금속 입자를 전착시키는 단계를 포함한다.
- [60] 이때, 불소계 용액에 의해 혼합입자는 전자를 내어주게 되는데, 내어준 전자를 용액 내의 금속 이온이 받아서 환원되어 혼합입자 표면에 전착된다. 일단 전착 금속 입자가 혼합입자 표면에 전착되면 금속 입자 자체가 촉매 사이트가 되어 연속적인 전착이 일어나게 된다.
- [61] 상기 불소계 용액은 플루오르화수소(HF), 플루오르화규산(H_2SiF_6) 및 플루오르화암모늄(NH_4F)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있고, 상기 금속 전구체 용액은 은(Ag), 금(Au), 백금(Pt) 및 구리(Cu)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다. 상기 불소계 용액과 금속 전구체 용액은 10 - 90:90 - 10의 부피비로 혼합될 수 있다. 상기 불소계 용액이 10 부피비 미만으로 포함되는 경우에는 혼합입자 표면에서 형성되는 금속 전구체의 양이 적고 반응 속도가 매우 느려 제조 시간이 길어지는 문제가 있고, 90 부피비를 초과하여 포함되는 경우에는 금속 전구체가 형성되는 속도가 매우 빨라 혼합입자 표면에 균일하고 작은 크기의 금속 입자를 전착시킬 수 없는 문제가 있다.

- [62] 또한, 불소계 용액의 농도 및 혼합입자의 금속 전구체 용액과의 접촉 시간에 따라 혼합입자에 전착되는 금속 입자의 양을 조절할 수 있으며, 상기 혼합입자는 상기 불소계 용액 및 금속 전구체 용액의 혼합 용액 100 중량부에 대해 0.001 - 50의 중량부로 접촉될 수 있다.
- [63] 본 발명의 일실시예에 따른 다공성 복합체의 제조방법은 상기 전착 금속 입자가 전착된 혼합입자를 에칭용액과 접촉시켜 에칭하는 단계를 포함한다. 이러한 에칭 공정을 통해 혼합입자에는 나노기공(nanopore), 메조기공(mesopore) 및 매크로기공(macropore)이 형성된다.
- [64] HF 용액 내의 이온화된 금속 전구체는 혼합입자 표면에 금속 입자의 형태로 환원 및 전착되고, 혼합입자는 전착된 금속 입자로 전자를 전달하면서 계속적으로 용해되는 동시에, 전착된 금속 입자에서는 금속 이온의 환원이 발생한다. 이러한 방법으로, 금속 입자와 접촉하는 혼합입자는 연속적으로 에칭되어 적어도 표면에 벌집 모양의 다공성 구조를 형성할 수 있다.
- [65] 상기 에칭용액은 플루오르화수소(HF) 용액과 에탄올(C_2H_5OH)의 혼합용액을 사용할 수 있고, 경우에 따라 과산화수소(H_2O_2)를 추가할 수 있다. 에칭 정도에 따라 포함되는 플루오르화수소 용액의 양이 다양할 수 있으나, 상기 플루오르화수소(HF) 용액과 에탄올(C_2H_5OH) 용액은 10 - 90:90 - 10의 부피비로 혼합될 수 있으며, 과산화수소(H_2O_2) 용액은 상기 플루오르화수소 용액과 에탄올 용액의 혼합용액에 대해 10 - 90의 부피비로 혼합될 수 있다. 이때, H_2O_2 는 촉매 역할을 하며, 그 농도에 따라 전착되는 금속 입자의 양 또는 에칭 정도를 조절할 수 있다.
- [66] 또한, 상기 에칭은 30분 내지 12시간 동안 수행될 수 있다. 상기 에칭이 30분 미만인 경우에는 혼합입자에 기공 생성이 미미한 문제가 있을 수 있고, 12시간을 초과하는 경우에는 혼합입자가 과도하게 에칭되어 혼합입자의 기계적 물성이 저하되는 문제가 있을 수 있다.
- [67] 본 발명의 일실시예에 따른 전극 활물질의 제조방법은 상기에서 에칭된 혼합입자를 금속제거용액과 접촉시켜 상기 전착 금속 입자를 제거하는 단계를 포함하며, 혼합입자의 적어도 표면에 벌집 모양의 기공이 형성된 입자로 제조할 수 있다.
- [68] 상기 금속제거용액은 질산(HNO_3), 황산(H_2SO_4) 및 염산(HCl)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있다.
- [69] 본 발명의 일실시예에 따른 다공성 복합체의 제조방법에 있어서, 상기 기계적 합금화한 후의 에칭방법은 혼합 복합체의 결정 구조를 변화시키지 않으면서 기공을 형성시킬 수 있다.
- [70]
- [71] 또한, 본 발명의 일실시예에 따른 다공성 복합체의 제조방법은 상기 전착 금속 입자를 제거한 후, 다공성 복합체를 탄소 전구체와 혼합한 후 열처리하여 다공성 복합체의 표면을 탄소로 코팅하는 단계를 더 포함할 수 있다.

- [72] 상기 탄소 전구체는 열처리에 의해 탄소를 생성하는 것이라면 어느 것이나 제한 없이 사용할 수 있으며, 예를 들어 흑연, 핏치(pitch) 또는 탄화수소계 물질 등을 사용할 수 있다. 상기 탄화수소계 물질로는 푸르푸릴 알코올(furfuryl alcohol), 글루코스, 수크로스, 페놀계 수지, 페놀계 올리고머, 레조시놀계 수지, 레조시놀계 올리고머, 플로로글루시놀계 수지, 플로로글루시놀계 올리고머 및 불포화 탄화수소 가스로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 예로 들 수 있다.
- [73] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 탄소 전구체는 상기 다공성 복합체 총 중량에 대해 1 중량% 내지 30 중량%의 양으로 사용할 수 있다.
- [74] 상기 탄소 전구체가 1 중량% 미만으로 사용되는 경우, 균일한 코팅층이 형성되지 않아 전기 전도성이 저하되는 문제가 있을 수 있고, 30 중량%를 초과하는 추가적인 비가역 반응이 발생하여 용량 감소 및 초기효율이 감소하는 문제가 있을 수 있다.
- [75] 또한, 상기 열처리 온도는 예를 들어 300 °C 내지 1400 °C의 온도 범위에서 수행될 수 있다.
- [76]
- [77] 또한, 본 발명은 상기 다공성 복합체를 포함하는 음극 활물질을 제공한다.
- [78] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 음극 활물질은 탄소계 물질을 더 포함할 수 있다. 즉, 상기 다공성 복합체를 종래 통상적으로 사용되는 탄소계 물질과 혼합하여 사용할 수 있다.
- [79] 상기 통상적으로 사용되는 음극 활물질은 천연 흑연, 인조 흑연, 메조카본 마이크로비즈(MCMB), 탄소섬유 및 카본블랙으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [80] 또한, 본 발명은 양극 활물질을 포함하는 양극; 분리막; 상기 음극 활물질을 포함하는 음극; 및 전해질을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.
- [81] 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지는 상기 다공성 복합체를 포함하는 음극 활물질을 포함함으로써, 이차전지의 초기효율을 향상시킬 수 있다.
- [82] 음극은 예를 들어, 음극 집전체 상에 음극 활물질, 도전재 및 바인더의 혼합물을 도포한 후 건조하여 제조되며, 필요에 따라서는 충전제를 더 첨가하기도 한다. 양극은 또한 양극 집전체 상에 양극 활물질을 도포, 건조하여 제작될 수 있다.
- [83] 상기 분리막은 음극과 양극 사이에 개재되며, 높은 이온 투과도와 기계적 강도를 가지는 절연성의 얇은 박막이 사용된다. 한편, 상기 집전체, 전극 활물질, 도전재, 바인더, 충전제, 분리막, 전해질, 리튬염 등은 당업계에 공지되어 있으므로, 그에 대한 자세한 설명은 본 명세서에서 생략한다.
- [84] 양극과 음극 사이에 분리막을 개재하여 전지 집전체를 형성하고, 상기 전지 집전체를 와인딩하거나 접어서 원통형 전지 케이스 또는 각형 전지 케이스에 넣은 다음, 전해질을 주입하면 이차전지가 완성된다. 다른 방법으로는 상기 전지 집전체를 바이셀 구조로 적층한 다음, 이를 전해질에 함침시키고, 얻어진

결과물을 파우치에 넣어 밀봉하면 이차전지가 완성된다.

발명의 실시를 위한 형태

- [85] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예들은 여러가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 하기에서 상술하는 실시예들에 한정되는 것은 아니다.
- [86]
- [87] 실시예 1
- [88] 1-1. SiO_x 제조
- [89] 평균 입경이 약 $2\ \mu\text{m}$ 내지 $5\ \mu\text{m}$ 인 Si와 평균 입경이 약 $2\ \mu\text{m}$ 내지 $5\ \mu\text{m}$ 인 SiO_2 를 70:30의 몰비율로 혼합하여 혼합물을 형성하였다. 이 혼합물과 직경이 약 5 mm인 스테인레스 볼을 1:15의 중량비로 고에너지 볼밀 장치를 이용하여 약 1000 rpm의 회전 속도로 180 분간 기계적 합금화를 수행하여 SiO_x 를 제조하였다. 다만, 상기 혼합 복합체의 제조는 아르곤가스 분위기하에서 이루어졌고, 상기 SiO_x 의 x는 0.6이었다.
- [90] 1-2. SiO_x 입자 표면에 Ag 전착
- [91] 플루오르화수소(HF)가 10%인 300 ml 용액과 질산은(AgNO_3)이 10 mM인 300 ml 용액을 10분간 혼합하였다. 상기 플루오르화수소와 질산은이 혼합된 용액에 SiO_x 2g을 첨가하여 5분간 혼합한 후 여과, 세척 및 건조하여 Ag가 전착된 SiO_x 를 제조하였다.
- [92] 1-3. 화학 에칭
- [93] 플루오르화수소가 5%인 200 ml 용액과 과산화수소(H_2O_2)가 1.5 중량%로 첨가된 100 ml 용액을 10분간 혼합하였다. Ag 입자가 전착된 SiO_x 를 상기 플루오르화수소와 과산화수소가 혼합된 에칭용액에 투입하여 30분간 혼합한 후 여과, 세척 및 건조하여 다공성 SiO_x 를 제조하였다.
- [94] 1-4. Ag 제거
- [95] 60%의 질산(HNO_3) 100 ml를 $50\ ^\circ\text{C}$ 로 가열한 후 상기 다공성 SiO_x 를 투입하여 2시간 동안 혼합하였으며, 여과, 세척 및 건조하여 Ag가 제거된 음극 활물질용 다공성 SiO_x 를 제조하였다.
- [96]
- [97] 실시예 2
- [98] Si와 SiO_2 를 50:50의 몰비율로 혼합하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 SiO_x 를 제조하였다. 이때, x는 0.9였다.
- [99]
- [100] 실시예 3 내지 4
- [101] 상기 실시예 1 내지 2에서 제조된 다공성 SiO_x 를 각각 회전 관상로에 투입하고, 아르곤 가스를 0.5L/분으로 흘려준 후 온도를 $5\ ^\circ\text{C}/\text{분}$ 의 속도로 $1000\ ^\circ\text{C}$ 까지

승온시켰다. 회전 관상로를 10 rpm/분의 속도로 회전시키면서 아르곤 가스를 1.8L/분, 아세틸렌 가스를 0.3L/분으로 흘려주며 3시간 동안 열처리하여 도전성 탄소재가 피복된 다공성 SiO_x 를 제조하였다. 이때, 도전성 탄소재의 함량은 다공성 SiO_x 의 5 중량%였다.

[102]

[103] 실시예 5 내지 8: 이차전지의 제조

[104] 상기 실시예 1 내지 4에서 제조된 SiO_x 를 각각 음극 활물질로 사용하고, 아세틸렌 블랙을 도전제 및 폴리비닐리덴플루오라이드를 바인더로 사용하여, 85:5:10의 중량비로 혼합하고, 이들을 용매인 N-메틸-2-피롤리돈에 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 제조된 슬러리를 구리 집전체의 일면에 65 μm 의 두께로 코팅하고, 건조 및 압연한 후 일정 크기로 펀칭(punching)하여 음극을 제조하였다.

[105] 에틸렌카보네이트 및 디에틸카보네이트를 30:70의 부피비로 혼합하여 제조된 비수전해액 용매에 LiPF_6 를 첨가하여 1M의 LiPF_6 비수전해액을 제조하였다.

[106] 상대 전극(counter electrode)으로 리튬 금속 호일(foil)을 사용하였으며, 양 전극 사이에 폴리올레핀 분리막을 개재시킨 후 상기 전해액을 주입하여 코인형 이차전지를 제조하였다.

[107]

[108] 비교예 1

[109] 시판되는 일산화규소(SiO)를 음극 활물질로 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 5와 동일한 방법으로 이차전지를 제조하였다.

[110]

[111] 비교예 2

[112] 시판되는 일산화규소에 상기 실시예 3과 동일한 방법으로 탄소재를 피복하였으며, 상기 실시예 5와 동일한 방법으로 이차전지를 제조하였다.

[113]

[114] 비교예 3

[115] 시판되는 일산화규소에 기공을 형성시킨 후 상기 실시예 3과 동일한 방법으로 탄소재를 피복하였으며, 상기 실시예 5와 동일한 방법으로 이차전지를 제조하였다.

[116]

[117] 비교예 4

[118] 상기 실시예 1-1과 동일한 방법으로 수행하여 $\text{SiO}_{0.6}$ 을 제조하였고, 이 $\text{SiO}_{0.6}$ 을 음극 활물질로 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 5와 동일한 방법으로 이차전지를 제조하였다.

[119]

[120] 하기 표 1은 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 4에서 제조된 다공성 복합체 또는 SiO_x 에 대한, 공극율 및 BET 비표면적을 나타낸 것이다.

[121] 표 1

[Table 1]

예	음극 활물질	공극율(%)	BET 비표면적(m ² /g)
실시예 1	SiO _{0.6}	38	43.7
실시예 2	SiO _{0.9}	38	43.7
실시예 3	SiO _{0.6} /C	38	43.7
실시예 4	SiO _{0.9} /C	38	43.7
비교예 1	SiO	0	2.3
비교예 2	SiO	38	43.7
비교예 3	SiO/C	38	43.7
비교예 4	SiO _{0.6}	0	2.3

[122] 실험예 1: 주사 전자현미경(SEM) 사진 측정

[123] 상기 실시예 1에서 제조된 음극 활물질 표면을 주사 전자현미경 사진으로 측정하였고, 그 결과를 도 2에 나타내었다.

[124] 도 2에 나타난 바와 같이, 다공성 복합체의 표면, 또는 표면 및 내부에 다수의 기공을 포함함을 알 수 있다.

[125]

[126] 실험예 2: 초기효율, 수명 특성 및 두께 변화율 분석

[127] 상기 실시예 5 내지 8 및 비교예 1 내지 4에서 제조된 이차전지의 초기효율, 수명 특성 및 두께 변화율을 알아보기 위해 하기와 같은 실험을 수행하였다.

[128] 첫번째 사이클 충전 용량 및 첫번째 사이클 방전 용량을 측정하여 첫번째 사이클 충전 용량에 대한 첫번째 사이클 방전 용량의 비를 나타내었다.

[129] 3번째 사이클부터 0.5 C로 충방전을 수행하여 전지의 수명 특성을 측정하였으며, 첫번째 사이클 방전 용량에 대해 49번째 사이클 방전 용량의 비율로 나타내었다.

[130] 50번째 사이클 충전 상태에서 각각의 이차전지를 분해하여 전극 두께를 측정 후 사이클 충전 전의 전극 두께와의 차이를 측정하여 두께 변화율로 나타내었다.

[131] 하기 표 2는 실시예 5 내지 8 및 비교예 1 내지 4에서 제조된 이차전지의 초기효율, 수명 특성 및 두께 변화율을 나타낸 것이다.

[132] 표 2

[Table 2]

예	방전용량(mAh/g, 1.5V로 방전)	초기 효율(%)	수명 특성(%)	두께 변화율(%)
실시예 5	1720	82.3	90	95
실시예 6	1650	74.5	93	85
실시예 7	1720	82.3	93	90
실시예 8	1650	74.5	96	80
비교예 1	1568	72	75	190
비교예 2	1568	72	85	120
비교예 3	1568	72	88	110
비교예 4	1720	82.3	70	200

[133] - 초기 효율: (첫번째 사이클 방전 용량/첫번째 사이클 충전 용량)×100

[134] - 수명 특성: (49번째 사이클 방전 용량/ 첫번째 사이클 방전 용량)×100

[135] - 두께 변화율: (50번째 사이클 충전 후 전극 두께-사이클 전 전극 두께)/사이클 전 전극 두께×100

[136]

[137] 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 실시예 5 내지 8에서 제조된 이차전지는 비교예 1 내지 4의 이차전지에 비해 방전 용량, 초기 효율 및 수명 특성이 향상된 것을 알 수 있고, 두께 변화율 또한 비교예 1 내지 4와 비교하여 현저히 낮은 것을 알 수 있다.

[138] 구체적으로 살펴보면, SiO_x (0.5<x<1)를 포함하는 음극 활물질을 사용한 실시예 5 내지 8에서 제조된 이차전지는 방전 용량이 1650 mAh/g 이상, 초기 효율 74.5% 이상, 수명 특성 93% 이상 및 두께 변화율이 95% 이하로, SiO_x (x=1)을 포함하는 음극 활물질을 사용한 비교예 1 내지 3에 비해 방전 용량은 약 100 mAh/g 정도, 초기 효율은 약 10% 이상, 수명 특성은 10% 내지 20% 이상, 두께 변화율은 최대 100% 정도까지 차이를 보였다.

[139] 또한, 산소의 몰비가 0.6, 즉 SiO_x (x=0.6)인 것을 사용하더라도 실시예 5와 같이 공극율이 38%인 다공성 SiO_x를 사용한 경우, 공극율이 0%인 SiO_x를 사용한 비교예 4와 비교할 때, 방전 용량 및 초기 효율은 동일하였으나, 수명 특성 및 두께 변화율에 있어서 현저한 차이를 보였다. 특히, 실시예 5는 두께 변화율이 95%인데 반해, 비교예 4는 200%의 두께 변화율을 보였다.

[140] 이는 다공성 복합체의 표면, 또는 표면 및 내부에 다수의 기공을 포함하며, 공극율이 5% 내지 90%의 범위 내에 있음으로써, 이차전지의 충방전시 발생하는 전극의 두께 변화율을 감소시킬 수 있고 이로써 수명 특성을 향상시킬 수 있는 것이다.

[141]

산업상 이용가능성

[142] 본 발명의 다공성 복합체는 이차전지의 초기효율을 증가시킬 수 있고, 충방전시 발생하는 전극의 두께 변화율을 감소시키고 수명 특성을 향상시킬 수 있으므로 이차전지에 유용하게 활용될 수 있다.

[143]

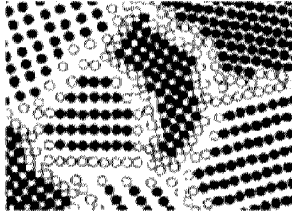
청구범위

- [청구항 1] 하기 화학식 1로 표시되고, 공극율이 5% 내지 90%인 것을 특징으로 하는 다공성 복합체:
 <화학식 1>
 MO_x
 상기 식에서, M은 Si, Sn, Al, Sb, Bi, As, Ge, Pb, Zn, Cd, In, Ti 및 Ga 로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 원소이고, $0.5 < x < 1$ 임.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서, 상기 다공성 복합체의 공극율은 20% 내지 80%인 것을 특징으로 하는 다공성 복합체.
- [청구항 3] 제 1 항에 있어서, 상기 화학식 1에서 x는 상기 다공성 복합체를 가열하여 발생하는 가스에 포함된 산소의 양으로 측정되는 것을 특징으로 하는 다공성 복합체.
- [청구항 4] 제 1 항에 있어서, 상기 다공성 복합체는 (준)금속 및 (준)금속의 산화물을 포함하며, 상기 (준)금속은 Si, Sn, Al, Sb, Bi, As, Ge, Pb, Zn, Cd, In, Ti, Ga 및 이들의 합금으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 다공성 복합체.
- [청구항 5] 제 4 항에 있어서, 상기 (준)금속은 Si이고, 상기 (준)금속 산화물은 SiO_2 이며, M은 Si인 것 것을 특징으로 하는 다공성 복합체.
- [청구항 6] 제 1 항에 있어서, 상기 다공성 복합체의 표면, 또는 표면 및 내부에 기공이 형성된 것을 특징으로 하는 다공성 복합체.
- [청구항 7] 제 6 항에 있어서, 상기 다공성 복합체의 기공은 상기 다공성 복합체의 표면에서의 직경이 10 nm 내지 1000 nm인 것을 특징으로 하는 다공성 복합체.
- [청구항 8] 제 1 항에 있어서, 상기 다공성 복합체의 BET 비표면적은 $2 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 것을 특징으로 하는 다공성 복합체.
- [청구항 9] 제 4 항에 있어서, 상기 (준)금속 및 (준)금속 산화물은 나노 결정립 형태인 것을 특징으로 하는 다공성 복합체.
- [청구항 10] 제 9 항에 있어서, 상기 나노 결정립의 크기는 0.1 nm 내지 100 nm인 것을 특징으로

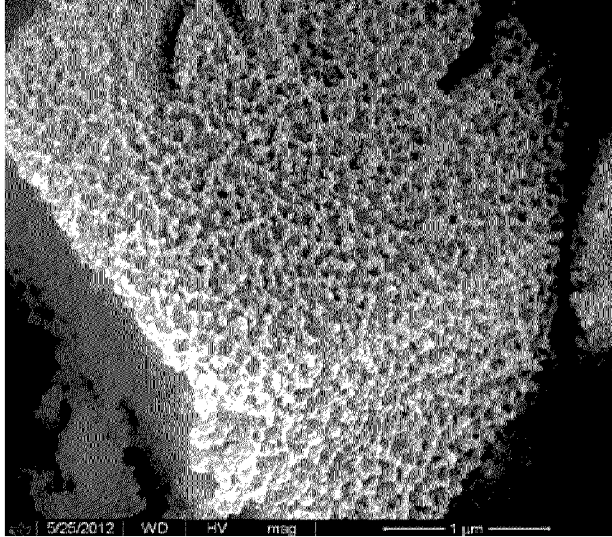
- 하는 다공성 복합체.
- [청구항 11] 제 1 항에 있어서,
상기 다공성 복합체 상에 탄소 코팅층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 다공성 복합체.
- [청구항 12] (준)금속 입자와 (준)금속 산화물 입자를 혼합한 후 기계적 합금화(mechanical alloying)하고,
불소계 용액과 금속 전구체 용액을 혼합한 후 상기 합금화된 혼합입자와 접촉시켜 전착 금속 입자를 전착시키며,
상기 전착 금속 입자가 전착된 혼합입자를 에칭용액과 접촉시켜 에칭하고,
상기 에칭된 혼합입자를 금속제거용액과 접촉시켜 상기 전착 금속 입자를 제거하는 것을 포함하는 다공성 복합체의 제조방법.
- [청구항 13] 제 12 항에 있어서,
상기 (준)금속은 Si, Sn, Al, Sb, Bi, As, Ge, Pb, Zn, Cd, In, Ti, Ga 및 이들의 합금으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 다공성 복합체의 제조방법.
- [청구항 14] 제 12 항에 있어서,
상기 (준)금속 입자와 (준)금속 산화물 입자의 몰비는 80 내지 50:20 내지 50인 것을 특징으로 하는 다공성 복합체의 제조방법.
- [청구항 15] 제 12 항에 있어서,
상기 (준)금속 입자와 (준)금속 산화물 입자를 혼합한 후 기계적 합금화는 산소가 차단된 분위기하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 다공성 복합체의 제조방법.
- [청구항 16] 제 15 항에 있어서,
상기 산소 차단 분위기는 질소 가스, 아르곤 가스, 헬륨 가스, 크립톤 가스 또는 크세논 가스가 존재하는 불활성 분위기, 수소 가스 분위기 또는 진공 분위기인 것을 특징으로 하는 다공성 복합체의 제조방법.
- [청구항 17] 제 12 항에 있어서,
상기 기계적 합금화는 불밀, 유성밀, 교반 불밀 및 진공밀로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 다공성 복합체의 제조방법.
- [청구항 18] 제 12 항에 있어서,
상기 불소계 용액은 플루오르화수소(HF), 플루오르화규산(H₂SiF₆) 및 플루오르화암모늄(NH₄F)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 다공성 복합체의 제조방법.
- [청구항 19] 제 12 항에 있어서,
상기 금속 전구체 용액은 은(Ag), 금(Au), 백금(Pt) 및 구리(Cu)로

- 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 다공성 복합체의 제조방법.
- [청구항 20] 제 12 항에 있어서,
상기 에칭용액은 플루오르화수소(HF)와 에탄올(C₂H₅OH)의 혼합용액인 것을 특징으로 하는 다공성 복합체의 제조방법.
- [청구항 21] 제 20 항에 있어서,
상기 에칭용액은 과산화수소(H₂O₂)를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 다공성 복합체의 제조방법.
- [청구항 22] 제 12 항에 있어서,
상기 금속제거용액은 질산(HNO₃), 황산(H₂SO₄) 및 염산(HCl)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 다공성 복합체의 제조방법.
- [청구항 23] 제 12 항에 있어서,
상기 전착 금속 입자를 제거한 후, 다공성 복합체를 탄소 전구체와 혼합한 후 열처리하여 다공성 복합체의 표면을 탄소로 코팅하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 다공성 복합체의 제조방법.
- [청구항 24] 제 23 항에 있어서,
상기 탄소 전구체는 흑연, 피치(pitch) 또는 탄화수소계 물질인 것을 특징으로 하는 다공성 복합체의 제조방법.
- [청구항 25] 제 23 항에 있어서,
상기 탄소 전구체는 다공성 복합체의 총 중량에 대해 1 중량% 내지 30 중량%로 사용하는 것을 특징으로 하는 다공성 복합체의 제조방법.
- [청구항 26] 제 23 항에 있어서,
상기 열처리는 300 °C 내지 1400 °C의 온도 범위에서 수행되는 것을 특징으로 하는 다공성 복합체의 제조방법.
- [청구항 27] 제 1 항의 다공성 복합체를 포함하는 음극 활물질.
- [청구항 28] 제 27 항의 음극 활물질을 포함하는 음극.
- [청구항 29] 제 28 항의 음극을 포함하는 리튬 이차전지.

[Fig. 1]



[Fig. 2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/009749

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/48(2010.01)i, H01M 4/583(2010.01)i, H01M 4/13(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 4/48; H01M 4/583; H01M 10/0525; C23F 1/00; H01M 10/052; H01M 4/13

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 aboveElectronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: SiOx, porosity, etching

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-1114492 B1 (SEJIN INOTECH CO., LTD. et al.) 24 February 2012 See claims 1, 3-27; paragraphs [0042]-[0084], [0130]-[0192]; and figures 1-8.	1-11,27-29
Y		12-26
Y	KR 10-2007-0109634 A (LG CHEM. LTD.) 15 November 2007 See claims 1-17; paragraphs [0022]-[0059], [0076]-[0077].	12-26
A	KR 10-2012-0035079 A (UNIST ACADEMY-INDUSTRY RESEARCH CORPORATION) 13 April 2012 See claims 1-24; paragraphs [0034]-[0073]; and figures 1-6b.	1-29
A	KR 10-1195546 B1 (UNIST ACADEMY-INDUSTRY RESEARCH CORPORATION) 29 October 2012 See claims 1-3, 6-10 and 13-15; and paragraphs [0024]-[0043].	1-29
A	US 2010-0243951 A1 (WATANABE, Kohichiro et al.) 30 September 2010 See paragraphs [0025]-[0039], [0045]-[0048]; and claims 1-6.	1-29

 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

05 FEBRUARY 2014 (05.02.2014)

Date of mailing of the international search report

06 FEBRUARY 2014 (06.02.2014)

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/KR2013/009749

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-1114492 B1	24/02/2012	WO 2012-141363 A1	18/10/2012
KR 10-2007-0109634 A	15/11/2007	EP 2018677 A1 EP 2018677 A4 TW 200816547 A WO 2007-133005 A1	28/01/2009 17/08/2011 01/04/2008 22/11/2007
KR 10-2012-0035079 A	13/04/2012	KR 10-1226245 B1 WO 2012-046916 A1	07/02/2013 12/04/2012
KR 10-1195546 B1	29/10/2012	KR 10-2011-0123578 A US 2013-0040412 A1 US 8574942 B2 WO 2011-138994 A1	15/11/2011 14/02/2013 05/11/2013 10/11/2011
US 2010-0243951 A1	30/09/2010	CN 101847710 A JP 2010-225494 A KR 10-2010-0107396 A	29/09/2010 07/10/2010 05/10/2010

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 4/48(2010.01)i, H01M 4/583(2010.01)i, H01M 4/13(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 4/48; H01M 4/583; H01M 10/0525; C23F 1/00; H01M 10/052; H01M 4/13 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: SiOx, 다공성, 에칭		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-1114492 B1 (세진이노테크(주) 외 1명) 2012.02.24 청구항 1, 3-27; 단락 [0042]-[0084], [0130]-[0192]; 및 도면 1-8 참조.	1-11, 27-29
Y		12-26
Y	KR 10-2007-0109634 A (주식회사 엘지화학) 2007.11.15 청구항 1-17; 및 단락 [0022]-[0059], [0076]-[0077] 참조.	12-26
A	KR 10-2012-0035079 A (국립대학법인 울산과학기술대학교 산학협력단) 2012.04.13 청구항 1-24; 단락 [0034]-[0073]; 및 도면 1-6b 참조.	1-29
A	KR 10-1195546 B1 (국립대학법인 울산과학기술대학교 산학협력단) 2012.10.29 청구항 1-3, 6-10, 13-15; 및 단락 [0024]-[0043] 참조.	1-29
A	US 2010-0243951 A1 (WATANABE, KOHICHIRO 외 2명) 2010.09.30 See paragraphs [0025]-[0039], [0045]-[0048]; and claims 1-6.	1-29
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 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 특허문헌 “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 02월 05일 (05.02.2014)	국제조사보고서 발송일 2014년 02월 06일 (06.02.2014)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140	심사관 이동욱 전화번호 +82-42-481-8163	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-1114492 B1	2012/02/24	WO 2012-141363 A1	2012/10/18
KR 10-2007-0109634 A	2007/11/15	EP 2018677 A1 EP 2018677 A4 TW 200816547 A WO 2007-133005 A1	2009/01/28 2011/08/17 2008/04/01 2007/11/22
KR 10-2012-0035079 A	2012/04/13	KR 10-1226245 B1 WO 2012-046916 A1	2013/02/07 2012/04/12
KR 10-1195546 B1	2012/10/29	KR 10-2011-0123578 A US 2013-0040412 A1 US 8574942 B2 WO 2011-138994 A1	2011/11/15 2013/02/14 2013/11/05 2011/11/10
US 2010-0243951 A1	2010/09/30	CN 101847710 A JP 2010-225494 A KR 10-2010-0107396 A	2010/09/29 2010/10/07 2010/10/05