



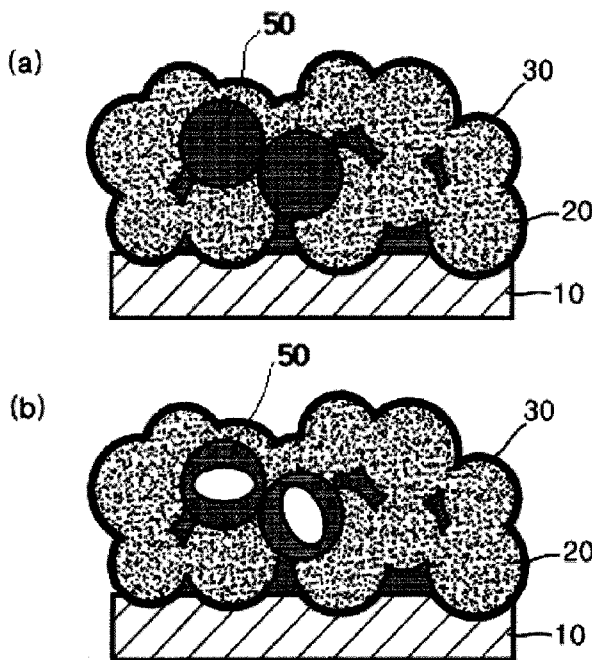
- (51) 국제특허분류: C25D 17/10 (2006.01) C25B 11/00 (2006.01)
C25D 11/02 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/010289
- (22) 국제출원일: 2014년 10월 30일 (30.10.2014)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2014-0054000 2014년 5월 7일 (07.05.2014) KR
- (71) 출원인: 한국생산기술연구원 (KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY) [KR/KR]; 331-825 충청남도 천안시 서북구 입장면 양대기로길 89, Chungcheongnam-do (KR).
- (72) 발명자: 박광석 (PARK, Kwang Suk); 210-924 강원도 강릉시 가작로 78, 104 동 1202 호 (교동, 강릉 교동 (1) 주공아파트), Gangwon-do (KR). 윤대진 (YOON, Dae Jin); 210-740 강원도 강릉시 경포로 463 번안길 14, 111 동 108 호 (저동, 저동현대아파트), Gangwon-do (KR). 김원용 (KIM, Won Yong); 410-716 경기도 고양시 일산동구 강석로 110, 511 동 202 호 (마두동, 강촌마을 5 단지아파트), Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: 김성현 (KIM, Sung-Hyun); 611-803 부산시 연제구 중앙대로 1255, 2층(거제동) 아너스특허법률사무소, Busan (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, 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, ST, 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).

[다음 쪽 계속]

(54) Title: INSOLUBLE ANODE WITH POROUS FILM LAYER COMPRISING NANOSPHERE OF ELECTRODE ACTIVE MATERIAL, AND METHOD FOR PREPARING SAME

(54) 발명의 명칭 : 전극활성물질 나노스피어를 포함한 다공성 필름층을 갖는 불용성 양극과 이의 제조방법

[Fig. 3]



(57) Abstract: The present invention relates to an insoluble anode and a method for preparing the same and, more particularly, to an insoluble anode with a porous film layer comprising a nanosphere of electrode active material, and a method for preparing the same, the anode comprising an anode substrate consisting of metal that is capable of anodizing; a porous film layer comprising a sintered powder of the metal and the nanosphere of electrode active material; and a coating layer of electrode active material produced on the surface of the inner and outer parts of the porous film layer. Due to the formation of a porous film layer comprising a nanosphere of electrode active material, the insoluble anode according to the present invention can exhibit a significantly low resistivity compared to existing insoluble anodes, and the nanosphere of electrode active material can be provided as an electron pathway or an effective reaction site of reactants, whereby the reactants easily pass through the inside of a film layer, and thus the present invention can contribute to improved efficiency of an insoluble anode as well as improved lifespan of the same.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]

**공개:**

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

본 발명은 불용성 양극 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는 양극산화가 가능한 금속으로 이루어진 양극기관; 상기 금속의 소결체 분말과 전극활성물질 나노스피어를 포함하는 다공성 필름층; 및 상기 다공성 필름층 내외부의 표면에 형성된 전극활성물질 코팅층;을 포함하는, 전극활성물질 나노스피어를 포함한 다공성 필름층을 갖는 불용성 양극 및 그 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 불용성 양극은, 전극활성물질 나노스피어를 포함하는 다공성 필름층의 형성으로 인하여, 지금까지의 불용성 양극에 비하여 현저히 저 저항(low resistivity)을 나타낼 수 있고, 상기 전극활성물질 나노스피어가 전자통로 또는 반응물의 효과적인 반응장소로서 제공될 수 있어 반응물을 필름층 내부에 쉽게 통과시킬 수 있게 되어 불용성 양극의 효율 향상은 물론 수명 향상에도 기여할 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 전극활성물질 나노스피어를 포함한 다공성 필름층을 갖는 불용성 양극과 이의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 불용성 양극 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는 양극 산화가 가능한 금속으로 이루어진 양극 기판에 상기 금속의 소결체 분말과 전극활성물질 나노스피어를 포함하는 다공성 필름층을 형성하도록 하여, 전극활성물질 나노스피어에 의하여 전극의 저항을 낮추면서 반응장소 및 전자통로로서 제공될 수 있도록 하여 양극의 수명 및 기능을 향상시킨 불용성 양극 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 지금까지 가용성(soluble) 양극(anode) 대비 고용량 및 균일한 작업이 가능하다는 이유로 비싼 가격임에도 불구하고 전기 도금 등의 전해 공정에서 도금 반응에 관여하지 않는 불용성 양극이 종래부터 사용되고 있고, 그 사용이 증대되고 있는 추세이다.
- [3] 종래부터 불용성 양극으로서 납 또는 납 합금이 다수 사용되어 왔지만 용출된 납에 의한 환경오염 및 막질의 저하 등의 문제가 있다. 이로 인해 납계 양극 대신 깨끗한 불용성 양극의 개발이 진행되고 있고, 이 중에서도 특히 티타늄(Ti)을 사용한 티탄계 양극이다.
- [4] 티타늄(Ti) 양극기판에 이리듐(Ir) 혹은 루테튬(Ru) 산화물 같은 활성물질을 피복시킨 전극은 산소나 염소 발생에 대해 과전압이 비교적 낮으며 전극의 수명이 길어 Dimensionally Stable Anode(DSA)라는 이름으로 수용액에서 염소나 산소를 생산하기 위한 목적으로 널리 이용되고 있다.
- [5] 도 1은 종래기술에 따른 DSA 제작 공정의 흐름을 모식화하여 나타낸 것으로, 도 1을 참고하면 티타늄(Ti) 양극기판 위에 액상상태의 Ir 또는 Ru 전구체를 도포한 후, 건조 및 열처리를 통해 전극활성물질인 IrO₂ 또는 RuO₂을 티타늄 기판위에 코팅하게 된다. 이 경우 필요한 두께를 한 번의 전구체 도포로 만들지 못하는 단점이 있어서, 전구체 도포와 건조 혹은 고온에서의 열처리를 반복해 최종 원하는 두께를 만드는 공정을 거치게 된다. 실제로 제품에 사용되는 수마이크로 ~ 50 μm 두께의 전극활성물질층을 만들기 위해서는 5~8번, 많게는 20회 이상의 도포 및 열처리 공정을 반복해야만하기 때문에, 높은 두께의 전극활성물질층은 반복 작업에 의한 작업시간의 증대뿐만 아니라 고가의 촉매재료의 사용을 늘리게 되어 제품 가격 인상의 요인이 되는 문제점이 있다.
- [6] 상기 문제점을 해결하기 위해서, 대한민국 특허출원 제10-2007-7015579호는 구상 티탄(TiO₂) 분말의 소결체로 이루어진 다공질층을 형성시킨 후, 다공질층 표면으로부터 내부에 걸쳐서 전극 활성 물질층을 형성시킴으로써 내구성

향상과 고가의 전극 활성 물질 사용량을 크게 감소시킨 바 있다(도 2 참고).

- [7] 그러나 상기 DSA 구조를 가진 제품의 성능은 인가된 전류값에 대해 제품의 저항으로 결정되는 전압값에 의해 결정되기 때문에 사용되는 재료의 저항값이 중요한 요소로 고려된다. 즉, 티타니아(TiO_2)의 저항은 $0.29\sim 3 \text{ Wcm}$ 로 IrO_2 의 저항(약 30 mWcm)보다 훨씬 높고 실제 티타니아 분말로 이루어진 다공성 필름의 저항은 높은 계면장력으로 인해 티타니아 재료 자체 저항보다 훨씬 높아진다는 문제점이 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [8] 이에 본 발명은 상기와 같은 문제점에 착안하여 안출된 것으로, 다공성 필름층에 전극활성물질 나노스피어를 형성하도록 하여 효율적인 DSA 구조를 갖는 불용성 양극을 제공하는 것을 그 해결과제로 한다.
- [9] 또한 본 발명은 상기 불용성 양극의 제조방법을 제공하는 것을 다른 해결과제로 한다.

과제 해결 수단

- [10] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명의 일 측면에 따르면,
- [11] 양극산화가 가능한 금속으로 이루어진 양극기판;
- [12] 상기 금속의 소결체 분말과 전극활성물질 나노스피어를 포함하는 다공성 필름층; 및
- [13] 상기 다공성 필름층 내외부의 표면에 형성된 전극활성물질 코팅층;을 포함하고,
- [14] 상기 다공성 필름층은 상기 금속의 소결체 분말 60~90 부피%와, 전극활성물질 나노스피어 10~40 부피%를 포함하는 것을 특징으로 하는, 전극활성물질 나노스피어를 포함한 다공성 필름층을 갖는 불용성 양극이 제공된다.
- [15] 또한 본 발명의 다른 측면에 따르면,
- [16] 양극산화가 가능한 금속으로 이루어지는 양극 기판 상에, 상기 금속의 소결체 분말과 고분자 나노스피어를 도포하고 열처리한 다음, 전극활성물질 전구체를 도포하여 열처리하여 제조되고,
- [17] 상기 제조된 불용성 양극은, 양극산화가 가능한 금속으로 이루어진 양극기판; 상기 금속의 소결체 분말과 전극활성물질 나노스피어를 포함하는 다공성 필름층; 및 상기 다공성 필름층 내외부의 표면에 형성된 전극활성물질 코팅층;을 포함하는 것을 특징으로 하는, 전극활성물질 나노스피어를 포함한 다공성 필름층을 갖는 불용성 양극의 제조방법이 제공된다.

발명의 효과

- [18] 상기 본 발명에 따른 불용성 양극은, 전극활성물질 나노스피어를 포함하는 다공성 필름층의 형성으로 인하여, 지금까지의 불용성 양극에 비하여 현저히 저저항(low resistivity)을 나타낼 수 있다. 특히, 상기 전극활성물질 나노스피어는

전자통로로 제공될 수 있을 뿐만 아니라, 내부에 기공을 포함할 수 있어 반응물의 효과적인 반응장소로서도 제공될 수 있어 반응물을 필름층 내부에 쉽게 통과시킬 수 있게 되어 불용성 양극의 효율 향상은 물론 수명 향상에도 기여할 수 있다.

- [19] 또한 본 발명의 방법에 따르면, 불용성 양극 제조시 전극활성물질의 필요 두께를 얻기 위한 반복적인 작업시간을 감소시킬 수 있게 되어 생산성 및 경제성을 향상시키는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [20] 도 1은 종래기술에 따른 DSA 제작 공정의 흐름을 나타낸 모식도를 나타내고 있다.
- [21] 도 2는 종래기술에 따른 다공성 필름층을 포함하는 DSA 제작공정도를 나타낸 것이다.
- [22] 도 3은 본 발명의 불용성 양극의 예를 모식도로 나타낸 것이다.
- [23] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 전극활성물질 나노스피어를 포함하는 다공성 필름층의 형성에 따른 전자통로 또는 반응장소로의 효과를 모식화하여 나타낸 것이다.
- [24] 도 5a, 5b는 본 발명의 일 실시예에 따른 전극활성물질 나노스피어를 포함하는 다공성 필름층 및 전극활성물질 나노스피어를 포함하지 않는 다공성 필름층 표면의 배율을 달리한 전자주사현미경(SEM) 분석사진을 나타낸 것이다.
- [25] 도 6, 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 불용성 양극의 제조공정을 모식화하여 나타낸 것이다.
- [26] * 도면의 주요 부호
- [27] 10: 기판 20: 금속의 소결체 분말
- [28] 30: 전극활성물질 40: 고분자 나노스피어
- [29] 50: 전극활성물질 나노스피어

발명의 실시를 위한 형태

- [30] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명의 불용성 양극 및 그 제조방법에 대한 내용을 자세히 설명하기로 한다. 다음에 소개되는 도면들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위한 예로서 제공되는 것이다. 따라서 본 발명은 이하 제시되는 도면들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.
- [31] 도 3은 본 발명에 따른 불용성 양극의 예를 모식도로 나타낸 것으로, 본 발명에 따른 불용성 양극은 다공성 필름층에 전극활성물질 나노스피어를 포함하고, 상기 다공성 필름층의 내외부 표면에 전극활성물질이 코팅된 것을 특징으로

한다.

- [32] 따라서 본 발명의 일 측면에 따르면, 양극산화가 가능한 금속으로 이루어진 양극기관; 상기 금속의 소결체 분말과 전극활성물질 나노스피어를 포함하는 다공성 필름층; 및 상기 다공성 필름층 내외부의 표면에 형성된 전극활성물질 코팅층;을 포함하고, 상기 다공성 필름층은 상기 금속의 소결체 분말 60~90 부피%와, 전극활성물질 나노스피어 10~40 부피%를 포함하는 것을 특징으로 하는, 전극활성물질 나노스피어를 포함한 다공성 필름층을 갖는 불용성 양극이 제공된다.
- [33] 상기 본 발명의 불용성 양극은 양극기관과 동일한 금속의 소결체 분말로 다공성 필름층을 형성함으로써 매우 큰 표면적($40\sim80\text{ m}^2\text{g}^{-1}$)을 가지게 되므로, 얇은 두께의 전극활성물질 코팅층을 형성하더라도 종래 2차원 평면 형태로 전극활성물질을 적용한 경우에 비하여 훨씬 넓은 반응장소를 가지면서, 상기 다공성 필름층의 형성시 전극활성물질 나노스피어를 더 포함하도록 함으로써 금속의 소결체 분말에 비하여 상대적으로 낮은 저항을 갖게 되어 전극 성능의 저하를 방지하도록 한 특징이 있다.
- [34] 이 때, 상기 다공성 필름층은 도 3(a)에 나타난 바와 같이 상기 전극활성물질로 내부가 가득 채워진 나노스피어를 포함하거나, 도 3(b)에 나타난 바와 같이 내부의 일부에 기공을 포함하는 전극활성물질 나노스피어를 포함할 수 있다.
- [35] 관련하여, 도 4는 전극활성물질 나노스피어를 포함하지 않는 다공성 필름층의 형성된 경우와 상기 전극활성물질 나노스피어를 포함하는 다공성 필름층이 형성된 경우를 나타낸 것으로, 상기 도 4를 참고하면 전극활성물질 나노스피어를 포함하지 않는 경우(a)에는, 전자의 이동은 다공성 필름층을 형성하는 금속의 소결체 분말을 통과하여야 하므로 그 제약이 많게 된다. 반면, 본 발명에 따라 전극활성물질 나노스피어를 포함하는 다공성 필름층이 형성된 경우에는 전극활성물질에 의하여 다공성 필름층을 통과하는 전자의 이동이 용이하게 된다. 또한 상기 전극활성물질 나노스피어 내부의 일부에 기공을 포함하는 경우(c)에는 충분한 기공확보로 반응물의 통로로서의 역할 뿐만 아니라, 반응장소로서의 역할을 극대화할 수 있게 된다.
- [36] 또한 본 발명에 있어서 상기 양극기관에 사용되는 양극산화가 가능한 금속은 티타늄, 탄탈륨, 지르코늄, 니오븀, 텅스텐, 또는 이들의 합금으로 이루어진 군에서 1종 이상 선택될 수 있다. 이 때, 상기 양극 기관의 형상 및 사이즈는 제조해야 할 불용성 양극의 형상 및 사이즈에 따라 적절하게 선택될 수 있다. 또한 상기 기관 상에 형성되는 다공성 필름층은, 금속의 소결체 분말을 포함하여 형성되는데 이 때 상기 금속의 소결체 분말은 구형(球形), 부정형 등 그 형상에 구애받지 않으나, 보다 바람직하게는 전극 활성 물질의 침투성, 양극 기관과의 밀착성 등의 점에서 구형의 금속 소결체 분말이 적합하다.
- [37] 본 발명의 바람직한 실시예로서, 상기 불용성 양극은 티타늄으로 이루어진 양극 기관의 표면에, 티타니아(TiO_2) 나노분말로 다공성 필름층을 형성하는 것이

경제성 등의 점에서 적합하다. 단, 티타늄으로 이루어진 양극 기판의 표면에, 티타늄 이외의 금속으로 이루어진 다공성 필름층을 형성한 것도, 상기 양극산화가 가능한 금속의 종류에 따라서는 상당히 경제성이 높은 양극으로 될 수 있다. 이 경우, 탄탈륨으로 이루어진 다공성 필름층이 바람직하다.

[38] 또한 상기 다공성 필름층의 두께는 1~50 μm 가 바람직하다. 상기 필름층 두께가 지나치게 얇으면 다공질 필름층의 내구성이나 전극 활성 물질의 침투량이 부족하여, 소정의 효과를 수득하기 어렵게 된다. 반대로, 이의 층 두께가 지나치게 두꺼운 경우, 소결 물질의 사용량이나 전극 활성 물질의 침투량이 필요 이상으로 증대하여 경제성이 악화된다.

[39] 또한 상기 다공성 필름층의 다른 구성 요건으로서 상기 금속의 소결체 분말 또는 전극활성물질 나노스피어의 크기가 중요하다. 상기 전극활성물질 나노스피어가 지나치게 작으면 혼합되는 금속의 소결체 분말의 양이 많아져서 필요 이상으로 증대하여 경제성이 악화된다. 반대로 전극활성물질 나노스피어의 크기가 지나치게 크면 혼합되는 금속의 소결체 분말의 양을 줄일 수는 있으나, 전자통로와 효과적인 반응물 경로 및 반응 장소로서의 효과를 수득하기가 어렵게 된다. 따라서 상기 전극활성물질 나노스피어를 포함함에 따른 저 저항(low resistivity)의 전자통로와 효과적인 반응물 경로 및 반응장소로서의 역할을 수행하도록 하기 위해서는, 상기 전극활성물질 나노스피어의 크기는 50~1000nm가 바람직하고, 200~500nm가 특히 바람직하다.

[40] 또한 상기 금속의 소결체 분말과 전극활성물질 나노스피어를 포함하는 다공성 필름층의 두께는 1~50 μm 인 것이 바람직한 바, 상기 두께의 필름을 형성하기 위한 금속의 소결체 분말 역시 50~1000nm가 바람직하고, 200~500nm가 특히 바람직하다.

[41] 또한, 다공성 필름층의 다른 구성 요건으로서 금속의 소결체 분말과 전극활성물질 나노스피어의 혼합비도 중요하다. 이러한 전극활성물질 나노스피어의 혼합비율이 적으면, 저항이 높은 금속의 소결체 분말의 부피비율이 상대적으로 많아져서 전극의 성능을 떨어뜨리게 되고, 전자통로로서의 역할과 반응물의 통로 또는 반응장소로서의 역할을 극대화하기가 어렵게 된다. 반대로 상기 전극활성물질 나노스피어의 혼합비율이 많으면 상기 전극활성물질의 도입량이 필요이상으로 증대하여 경제성이 악화된다. 또한, 상술한 바와 같이 전극활성물질 나노스피어의 크기에 따라 전자통로, 효과적인 반응물 경로 또는 반응장소로서의 효과를 나타낼 수 있게 되므로, 상기 혼합비를 정함에 있어서 상기 전극활성물질 나노스피어의 크기가 클 경우에는 혼합되는 부피의 양을 줄이고, 상기 전극활성물질 나노스피어의 크기가 작아질수록 혼합되는 부피의 양을 늘리는 것이 효과를 극대화할 수 있게 된다. 따라서 바람직하게는 상기 다공성 필름층은 상기 금속의 소결체 분말 60~90 부피%와, 전극활성물질 나노스피어 10~40 부피%로 포함하는 것이 적합하다.

- [42] 또한 본 발명에 있어서, 상기 전극활성물질은 백금, 니켈, 팔라듐, 루테튬, 오스뮴, 로듐, 이리듐 및 팔라듐 중에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 한다.
- [43] 또한 상기 불용성 양극은 양극산화가 가능한 금속으로 이루어지는 양극 기관 상에, 상기 금속의 소결체 분말과 고분자 나노스피어를 도포하고 열처리한 다음, 전극활성물질 전구체를 도포하여 열처리함으로써, 제조될 수 있는바, 도 6 내지 도 7은 본 발명의 바람직한 실시예에 따라 상기 본 발명의 불용성 양극을 제조하는 공정을 모식화하여 나타낸 것이다.
- [44] 따라서 본 발명의 다른 측면에 따르면, 양극산화가 가능한 금속으로 이루어지는 양극 기관 상에, 상기 금속의 소결체 분말과 고분자 나노스피어를 도포하고 열처리한 다음, 전극활성물질 전구체를 도포하여 열처리하여 제조되고, 상기 제조된 불용성 양극은, 양극산화가 가능한 금속으로 이루어진 양극기관; 상기 금속의 소결체 분말과 전극활성물질 나노스피어를 포함하는 다공성 필름층; 및 상기 다공성 필름층 내외부의 표면에 형성된 전극활성물질 코팅층;을 포함하는 것을 특징으로 하는, 전극활성물질 나노스피어를 포함한 다공성 필름층을 갖는 불용성 양극의 제조방법이 제공된다.
- [45] 도 6 내지 도 7을 참고하면, 상기 다공성 필름층을 형성하기 위해 우선 양극 산화가 가능한 금속으로 이루어진 양극 기관에, 상기 금속의 소결체 분말 및 고분자 나노스피어를 도포하여 열처리한다. 보다 구체적으로 상기 금속의 소결체 분말로 슬러리를 제조하고, 이를 양극 기관에 도포하게 되는데 상기 슬러리의 제작시 고분자 나노스피어를 더 포함하여 혼합함으로써 상기 슬러리를 기관 상에 도포하고 열처리에 의하여 소결할 때 고분자는 연소하여 제거되게 된다.
- [46] 이 때, 상기 고분자 나노스피어는 폴리스티렌(PS), 폴리염화비닐(PVC), 폴리카보네이트(PC) 및 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상의 고분자로 이루어진 고분자 나노스피어인 것을 특징으로 한다.
- [47] 또한 바람직하게는 상기 소결은 고분자 나노스피어가 연소되고 금속의 소결체 분말이 양극 기관에 증착될 수 있도록 400~600°C에서 소결하는 것이 적합하다.
- [48] 다음으로 전극활성물질 전구체를 도포하여 열처리한다. 보다 구체적으로 상기 전극활성물질 전구체가 도포되면서 상기 고분자가 제거된 나노스피어에 전극활성물질이 일부 또는 전부 도입됨은 물론, 증착된 금속의 소결체 분말의 표면에도 코팅된다. 이 상태에서 다시 열처리함으로써, 금속의 소결체 분말과 전극활성물질 나노스피어를 포함하는 다공성 필름층이 형성됨과 동시에, 상기 다공성 필름층 내외부의 표면에 전극활성물질 코팅층이 형성된다.
- [49] 이 때, 상기 전극활성물질 나노스피어가 형성되기 위해서는 액상의 전극활성물질 전구체가 고분자가 제거된 나노스피어에 머물 수 있도록 하여야만 전극활성물질이 상기 고분자가 제거된 나노스피어에 도입될 수 있다.

이를 위해서는 특히 고분자가 제거된 스피어의 크기가 중요한 바 직경이 50~1000nm의 나노스피어일 때 상기 액상의 전구체가 나노스피어에 머물러서 도입될 수 있게 된다. 보다 바람직하게는 상기 나노스피어의 직경은 200~500nm가 특히 바람직하다.

[50] 또한 도 6 및 도 7을 참고하면, 상기 전극활성물질 나노스피어는, 상기 액상의 전극활성물질 전구체가 도입되는 정도에 따라 내부의 일부에 기공이 형성되도록 전극활성물질이 채워지거나(도 6 참고), 전극활성물질로 내부가 전부 채워져서(도 7) 전극활성물질 나노스피어가 형성될 수 있다.

[51] 또한, 상기 전극활성물질 나노스피어에 의하여 전극의 저항을 낮추면서도, 전자통로와 효과적인 반응물 경로 또는 반응장소로서의 역할을 수행하도록 하기 위해서는, 상술한 바와 같이 상기 다공성 필름층은 상기 금속의 소결체 분말 60~90 부피%와, 전극활성물질 나노스피어 10~40 부피%를 포함하는 것이 바람직하다.

[52] 이 때 보다 바람직하게는 상기 다공성 필름층의 두께는 상술한 바와 같이 다공질 필름층의 내구성이나 전극 활성 물질의 침투량을 고려하여 1~50 μ m가 되도록 하고, 상기 두께의 필름을 형성하기 위한 금속의 소결체 분말 역시 50~1000nm가 바람직하고, 200~500nm가 특히 바람직하다.

[53] 이상과 같이 본 발명의 불용성 양극 및 그 제조방법에 관하여 한정된 도면에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

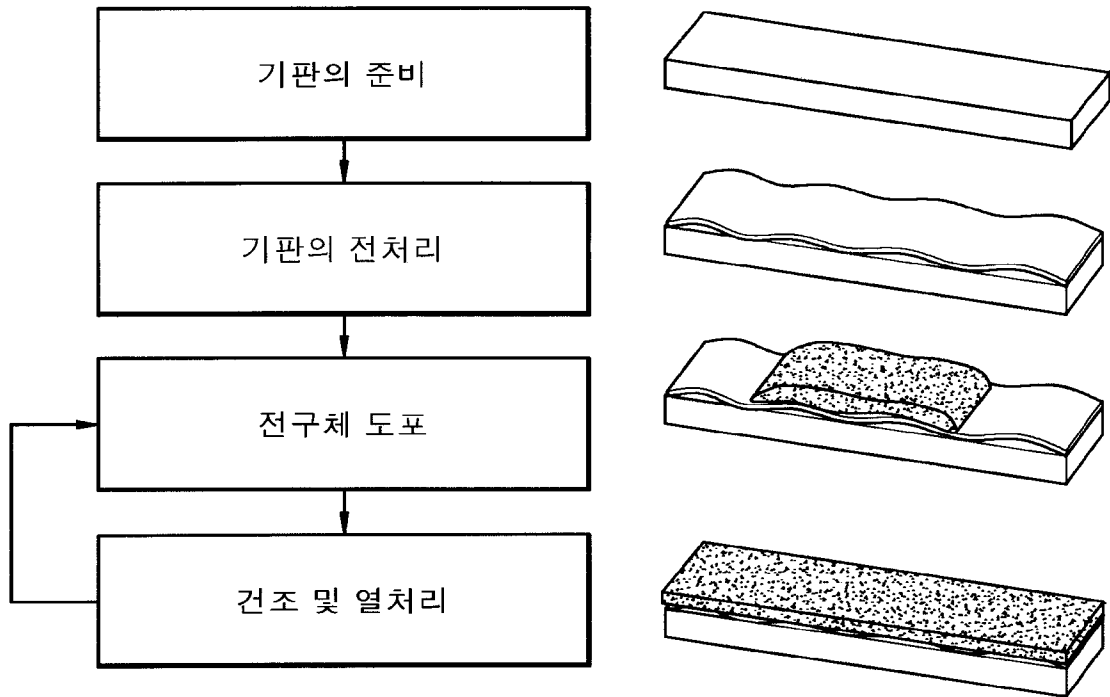
[54] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 도면에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허 청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

청구범위

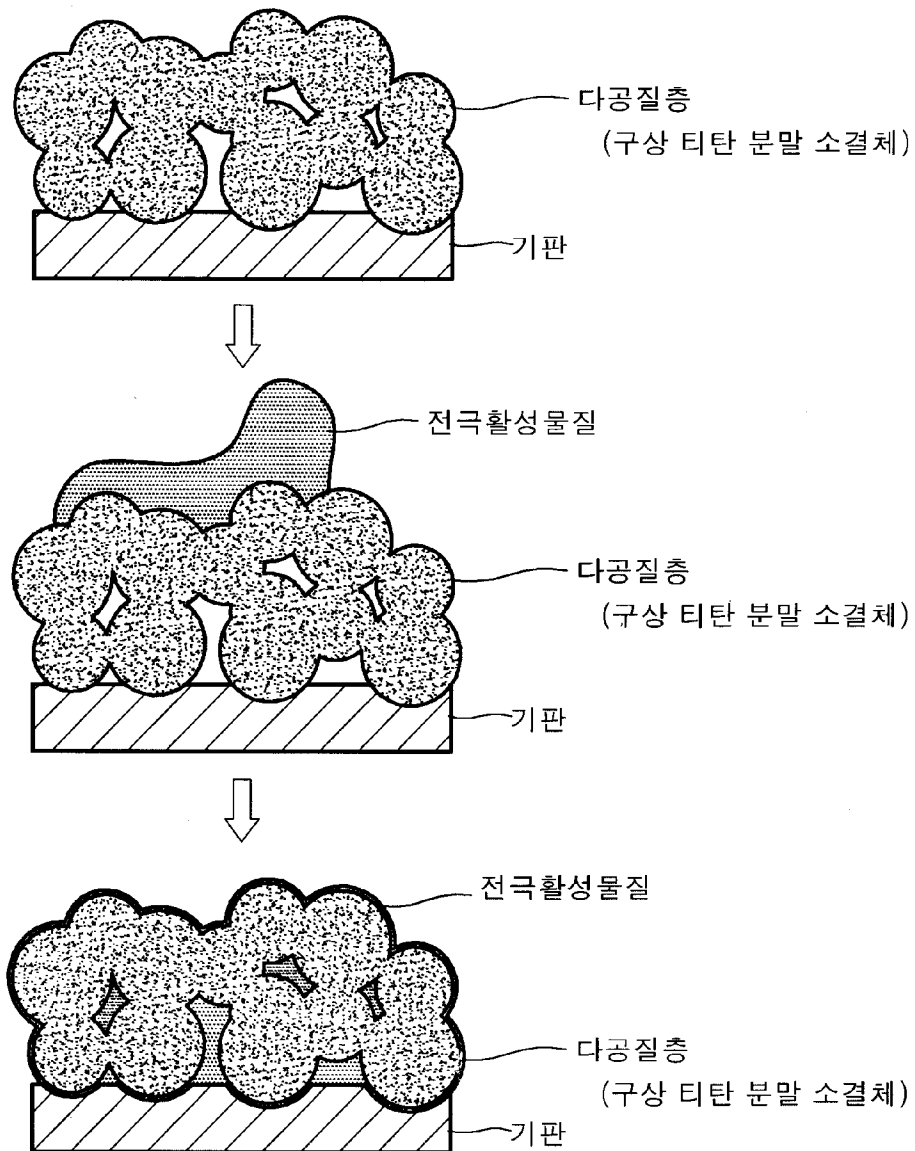
- [청구항 1] 양극산화가 가능한 금속으로 이루어진 양극기판;
상기 금속의 소결체 분말과 전극활성물질 나노스피어를 포함하는 다공성 필름층; 및
상기 다공성 필름층 내외부의 표면에 형성된 전극활성물질 코팅층;을 포함하고,
상기 다공성 필름층은 상기 금속의 소결체 분말 60~90 부피%와, 전극활성물질 나노스피어 10~40 부피%를 포함하는 것을 특징으로 하는, 전극활성물질 나노스피어를 포함한 다공성 필름층을 갖는 불용성 양극.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서,
상기 전극활성물질 나노스피어는 내부의 일부에 기공을 포함하는 것을 특징으로 하는, 불용성 양극.
- [청구항 3] 제 1 항에 있어서,
상기 금속의 소결체 분말 또는 전극활성물질 나노스피어는 직경이 50~1000 nm인 것을 특징으로 하는, 불용성 양극.
- [청구항 4] 제 1 항에 있어서,
상기 다공성 필름층의 두께가 1~50 μm 인 것을 특징으로 하는, 불용성 양극.
- [청구항 5] 제 1 항에 있어서,
상기 전극활성물질은 백금, 니켈, 팔라듐, 루테튬, 오스뮴, 로듐, 이리듐 및 팔라듐 중에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는, 불용성 양극.
- [청구항 6] 양극산화가 가능한 금속으로 이루어지는 양극 기판 상에, 상기 금속의 소결체 분말과 고분자 나노스피어를 도포하고 열처리한 다음, 전극활성물질 전구체를 도포하여 열처리하여 제조되고, 상기 제조된 불용성 양극은, 양극산화가 가능한 금속으로 이루어진 양극기판; 상기 금속의 소결체 분말과 전극활성물질 나노스피어를 포함하는 다공성 필름층; 및 상기 다공성 필름층 내외부의 표면에 형성된 전극활성물질 코팅층;을 포함하는 것을 특징으로 하는, 전극활성물질 나노스피어를 포함한 다공성 필름층을 갖는 불용성 양극의 제조방법.
- [청구항 7] 제 6 항에 있어서,
상기 제조된 불용성 양극은 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 불용성 양극인 것을 특징으로 하는, 불용성 양극의 제조방법.
- [청구항 8] 제 6 항에 있어서,
상기 고분자 나노스피어는 폴리스티렌(PS), 폴리염화비닐(PVC),

폴리카보네이트(PC) 및 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상의 고분자로 형성되는 것을 특징으로 하는, 불용성 양극의 제조방법.

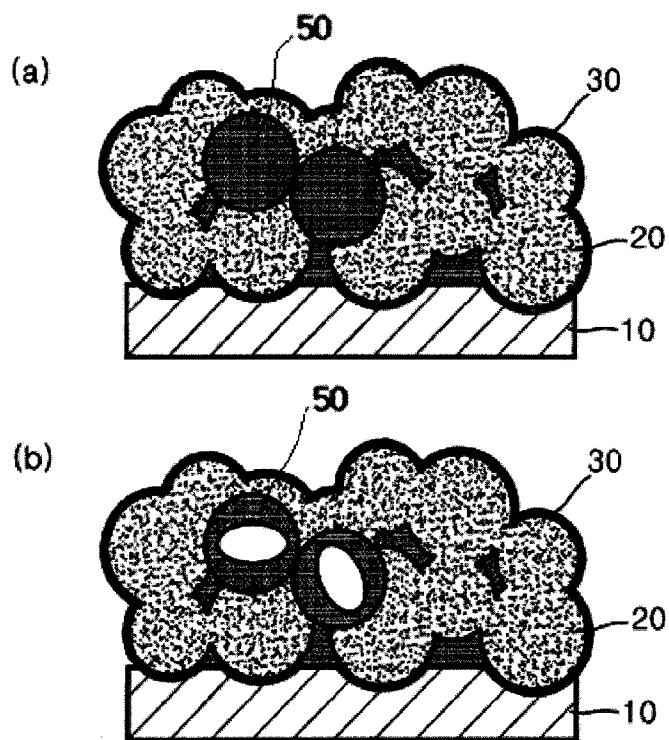
[Fig. 1]



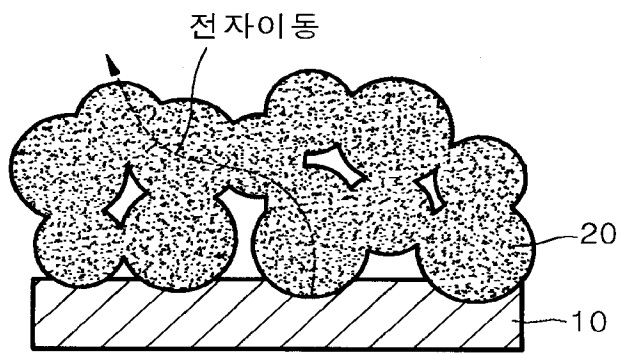
[Fig. 2]



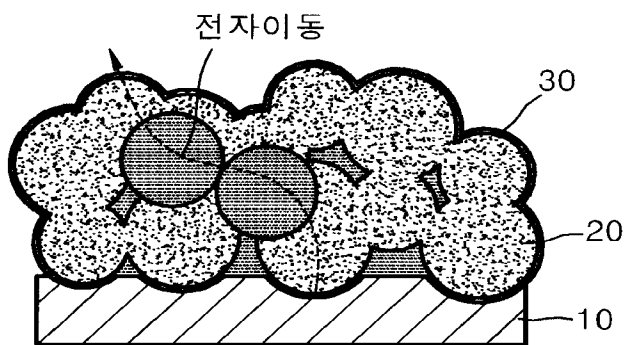
[Fig. 3]



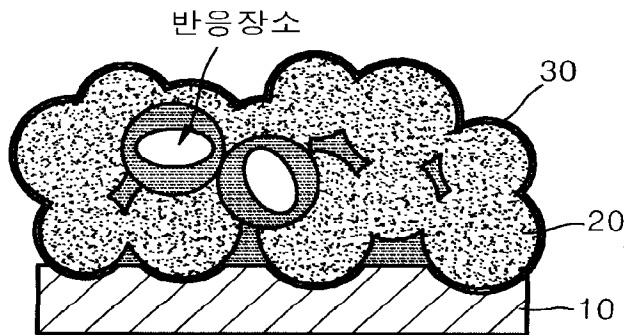
[Fig. 4]



(a)

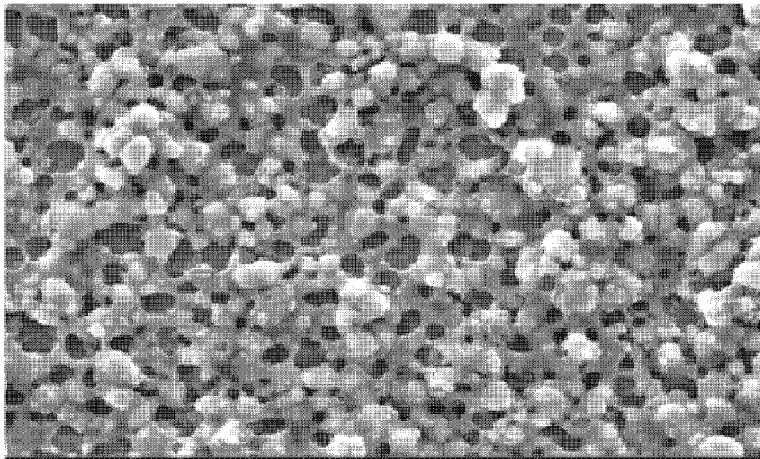


(b)

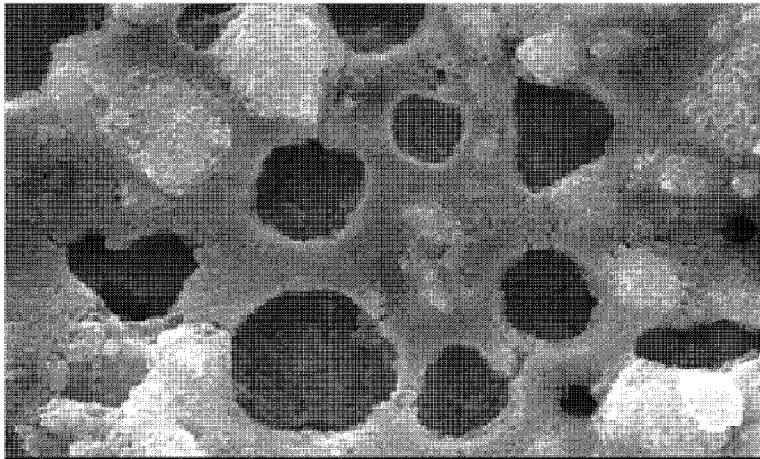


(c)

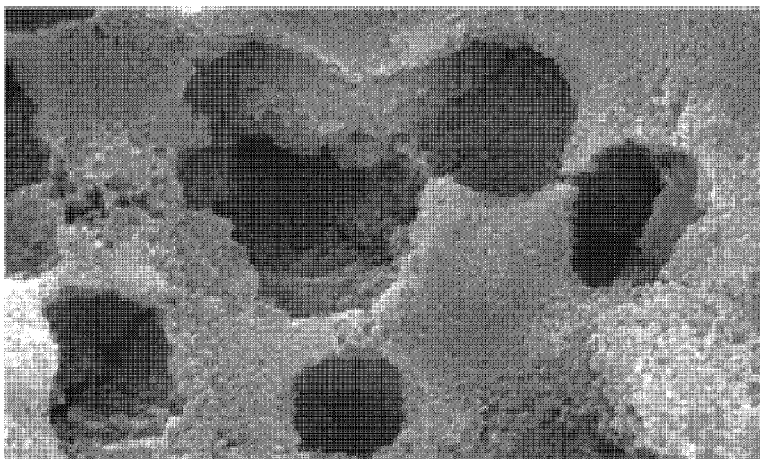
[Fig. 5a]



50 μm

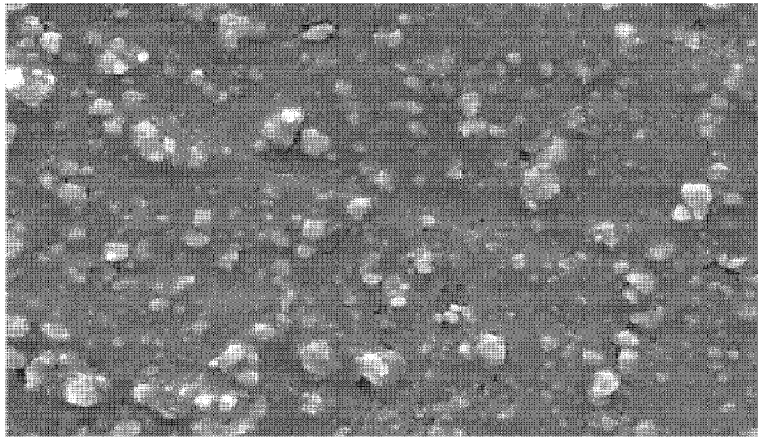


10 μm

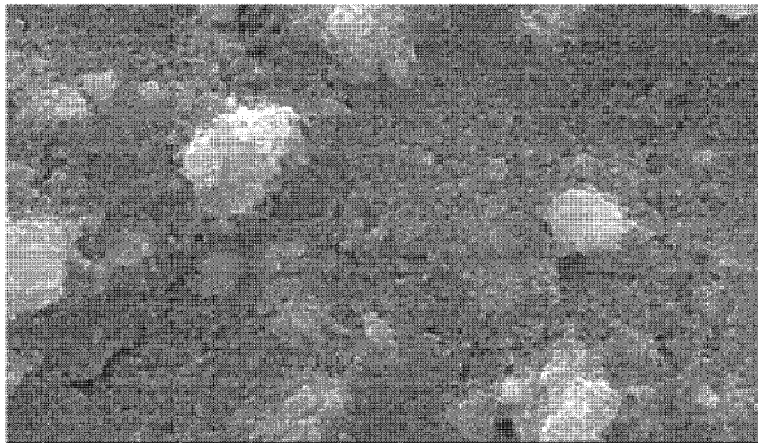


5 μm

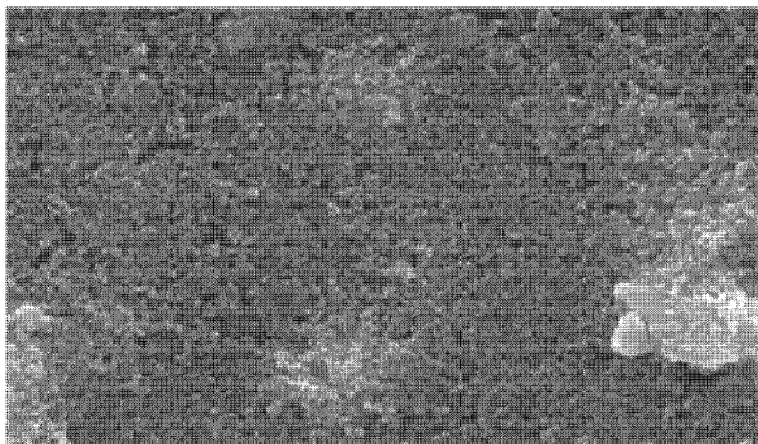
[Fig. 5b]



50 μ m

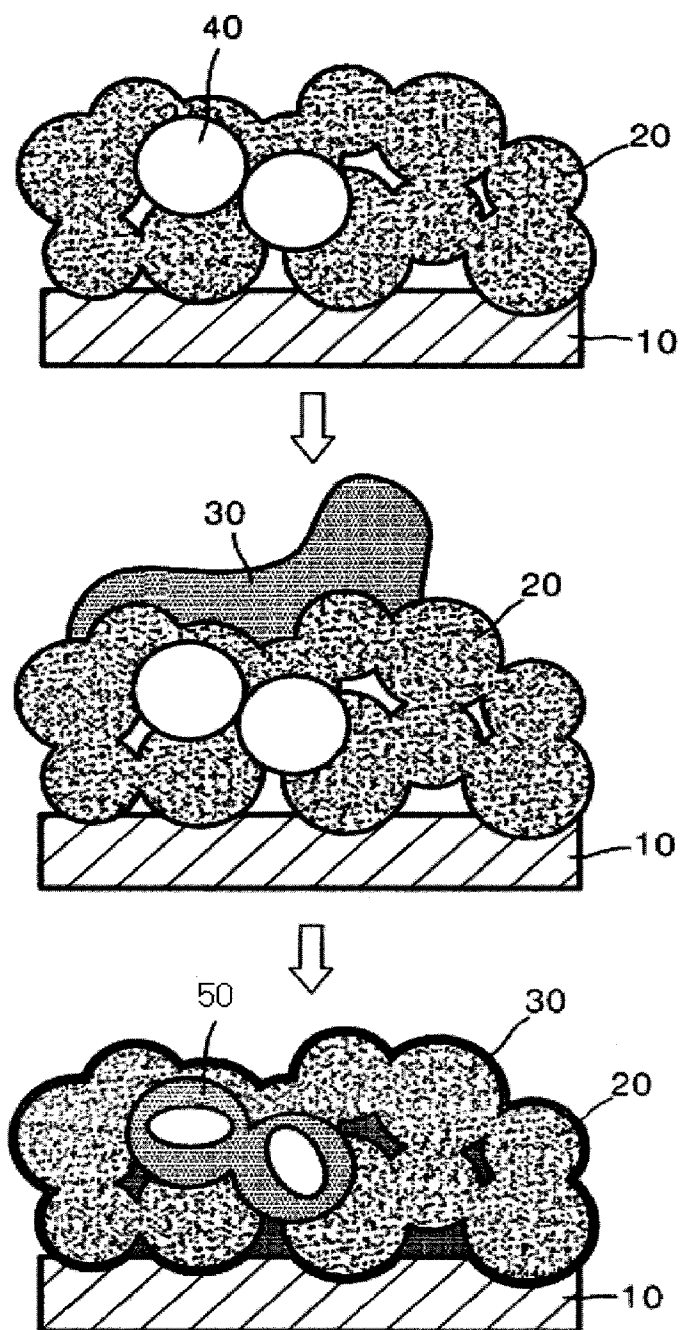


10 μ m

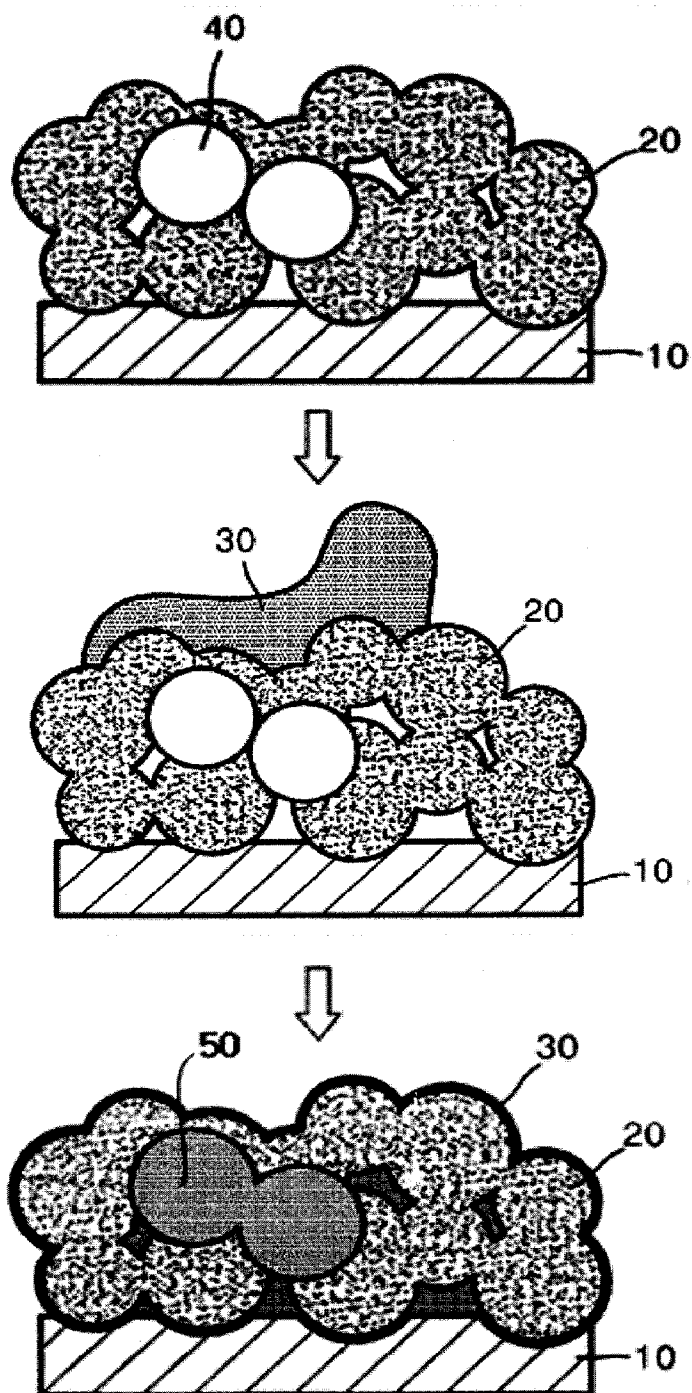


5 μ m

[Fig. 6]



[Fig. 7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/010289**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C25D 17/10(2006.01)i, C25D 11/02(2006.01)i, C25B 11/00(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)

C25D 17/10; H01L 31/04; C25D 11/02; C25D 11/26; C25B 11/00

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: insoluble anode, substrate, sintered compound, powder, electrode active material, nano sphere, polymer, heat treatment, porous film

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2007-0095932 A (DAISO CO., LTD. et al.) 01 October 2007 See abstract; paragraphs [0037]-[0045]; figures 1-4.	1-8
A	KR 10-2012-0001896 A (SOGANG UNIVERSITY RESEARCH FOUNDATION) 05 January 2012 See abstract; paragraphs [0034]-[0044]; figures 1 and 2a-2d.	1-8
A	KR 10-2011-0011001 A (ILJIN MATERIALS CO., LTD.) 08 February 2011 See abstract; paragraphs [0020]-[0024], [0041]-[0046]; figure 1.	1-8
A	JP 2000-178791 A (NIKON CORP.) 27 June 2000 See abstract; paragraphs [0015]-[0020]; figure 1.	1-8
A	EP 0407355 A1 (PERMELEC ELECTRODE LTD.) 09 January 1991 See abstract; page 2, line 48 - page 3, line 33; claims 1-6.	1-8



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

13 FEBRUARY 2015 (13.02.2015)

Date of mailing of the international search report

16 FEBRUARY 2015 (16.02.2015)

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/KR2014/010289

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2007-0095932 A	01/10/2007	CN 101098990 A	02/01/2008
		CN 101098990 B	20/04/2011
		CN 101098990 C0	02/01/2008
		EP 1857573 A1	21/11/2007
		EP 1857573 A4	07/07/2010
		EP 1857573 B1	13/06/2012
		ES 2387501 T3	25/09/2012
		JP 2006-188742 A	20/07/2006
		JP 4585867 B2	24/11/2010
		KR 10-0960521 B1	03/06/2010
		US 2009-0272646 A1	05/11/2009
		US 7943019 B2	17/05/2011
		WO 2006-073163 A1	13/07/2006
KR 10-2012-0001896 A	05/01/2012	NONE	
KR 10-2011-0011001 A	08/02/2011	WO 2011-013911 A2	03/02/2011
		WO 2011-013911 A3	31/03/2011
JP 2000-178791 A	27/06/2000	NONE	
EP 0407355 A1	09/01/1991	JP 03-010099 A	17/01/1991
		JP 05-075840 B2	21/10/1993

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C25D 17/10(2006.01)i, C25D 11/02(2006.01)i, C25B 11/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C25D 17/10; H01L 31/04; C25D 11/02; C25D 11/26; C25B 11/00

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: 불용성 양극, 기관, 소결체, 분말, 전극활성물질, 나노스피어, 고분자, 열처리, 다공성 필름

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2007-0095932 A (다이소 가부시키가이샤 외) 2007.10.01 요약; 단락 [0037]-[0045]; 도면 1-4 참조.	1-8
A	KR 10-2012-0001896 A (서강대학교산학협력단) 2012.01.05 요약; 단락 [0034]-[0044]; 도면 1 및 2a-2d 참조.	1-8
A	KR 10-2011-0011001 A (일진머티리얼즈 주식회사) 2011.02.08 요약; 단락 [0020]-[0024], [0041]-[0046]; 도면 1 참조.	1-8
A	JP 2000-178791 A (NIKON CORP.) 2000.06.27 요약; 단락 [0015]-[0020]; 도면 1 참조.	1-8
A	EP 0407355 A1 (PERMELEC ELECTRODE LTD.) 1991.01.09 요약; 페이지 2, 라인 48 - 페이지 3, 라인 33; 청구항 1-6 참조.	1-8

☐ 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

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

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

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

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

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

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

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2015년 02월 13일 (13.02.2015)

국제조사보고서 발송일

2015년 02월 16일 (16.02.2015)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



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

팩스 번호 ++82 42 472 3473

심사관

조한술

전화번호 +82-42-481-5580



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2007-0095932 A	2007/10/01	CN 101098990 A CN 101098990 B CN 101098990 C0 EP 1857573 A1 EP 1857573 A4 EP 1857573 B1 ES 2387501 T3 JP 2006-188742 A JP 4585867 B2 KR 10-0960521 B1 US 2009-0272646 A1 US 7943019 B2 WO 2006-073163 A1	2008/01/02 2011/04/20 2008/01/02 2007/11/21 2010/07/07 2012/06/13 2012/09/25 2006/07/20 2010/11/24 2010/06/03 2009/11/05 2011/05/17 2006/07/13
KR 10-2012-0001896 A	2012/01/05	없음	
KR 10-2011-0011001 A	2011/02/08	WO 2011-013911 A2 WO 2011-013911 A3	2011/02/03 2011/03/31
JP 2000-178791 A	2000/06/27	없음	
EP 0407355 A1	1991/01/09	JP 03-010099 A JP 05-075840 B2	1991/01/17 1993/10/21