



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0024326

(43) 공개일자 2016년03월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/38 (2006.01) H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 4/139 (2010.01) H01M 4/587 (2010.01)

(21) 출원번호 10-2014-0110990

(22) 출원일자 2014년08월25일

심사청구일자 2014년08월25일

(71) 출원인

서강대학교산학협력단

서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)

(72) 발명자

문준혁

서울특별시 양천구 목동남로2길 60-7, 103동 603호 (신정동, 양천중앙하이츠아파트)

(74) 대리인

특허법인엠에이피에스

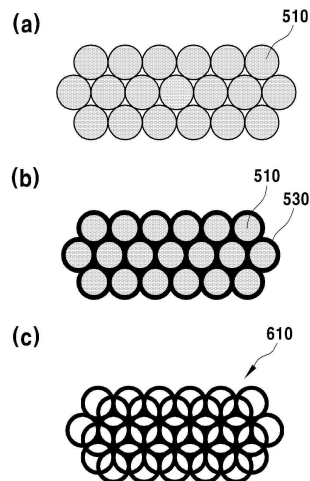
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 탄소-실리콘 복합 전극 물질 및 이의 제조 방법

(57) 요약

실리콘 나노입자 및 역 오팔 구조의 다공성 탄소 구조체를 포함하는 탄소-실리콘 복합 전극 물질의 제조 방법, 상기 방법에 의하여 제조되는 탄소-실리콘 복합 전극 물질, 및 상기 탄소-실리콘 복합 전극 물질을 포함하는 이차전지에 관한 것이다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 201321033

부처명 교육부

연구관리전문기관 (재)한국연구재단

연구사업명 일반연구자지원사업

연구과제명 고용량 슈퍼캐패시터를 위한 고밀도의 탄소나노튜브 볼 제조

기 여 율 1/2

주관기관 서강대학교 산학협력단

연구기간 2013.06.01 ~ 2014.05.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 201232041

부처명 교육과학기술부

연구관리전문기관 (재)한국연구재단

연구사업명 기후변화대응 기초원천기술개발과제

연구과제명 3차원 응력분산구조의 다원계 전극소재 제조기술개발

기 여 율 1/2

주관기관 서강대학교 산학협력단

연구기간 2012.09.30 ~ 2013.09.29

명세서

청구범위

청구항 1

나노입자 응집체에 탄소전구체 레졸을 주입하여 가교시켜 복합체를 형성하는 단계;
상기 복합체를 소결하여 탄화시키고 상기 나노입자를 제거하여 다공성 탄소 구조체를 형성하는 단계;
상기 다공성 탄소 구조체와 실리콘 나노입자를 건식 혼합하여 탄소-실리콘 복합체를 수득하는 단계; 및
상기 탄소-실리콘 복합체를 도전재 및 바인더와 습식 혼합하여 탄소-실리콘 복합 전극 물질을 수득하는 단계를 포함하는, 탄소-실리콘 복합 전극 물질의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
상기 실리콘 나노입자의 크기는 10 nm 내지 200 nm인 것을 포함하는 것인, 탄소-실리콘 복합 전극 물질의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,
상기 건식 혼합으로 인해 상기 다공성 탄소 구조체의 기공 내부에 상기 실리콘 나노입자가 위치되는 것인, 탄소-실리콘 복합 전극 물질의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,
상기 습식 혼합은 볼-밀 공정을 포함하는 것인, 탄소-실리콘 복합 전극 물질의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,
상기 습식 혼합 후 수득된 용액 상태의 상기 탄소-실리콘 복합 전극 소재를 건조하는 단계를 추가 포함하는 것인, 탄소-실리콘 복합 전극 물질의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,
상기 나노입자 응집체는 나노입자가 3차원으로 규칙적으로 배열된 구조를 가지는 것인, 탄소-실리콘 복합 전극 물질의 제조 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 나노입자 응집체는 폴리스타이렌, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리페닐메타크릴레이트, 폴리아크릴레이트, 폴리알파메틸스티렌, 폴리(1-메틸시클로헥실메타크릴레이트), 폴리시클로헥실메타크릴레이트, 폴리벤질메타크릴레이트, 폴리클로로벤질메타크릴레이트, 폴리(1-페닐시클로헥실메타크릴레이트), 폴리(1-페닐에틸메타크릴레이트), 폴리퍼퓨릴메타크릴레이트, 폴리(1,2-디페닐에틸메타크릴레이트), 폴리펜타브로모페닐메타크릴레이트, 폴리디페닐메틸메타크릴레이트, 폴리펜타클로로페닐메타크릴레이트로, 이들의 조합, 이들의 공중합체, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것인, 탄소-실리콘 복합 전극 물질의 제조 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 탄소전극재 레졸은 페놀-포름알데히드, 하이드로퀴논-포름알데히드, 플로로글루시놀-포름알데히드, 페놀, 플로로글루시놀(phloroglucinol), 레조르시놀-포름알데히드(RF), 탄소수 1 내지 20을 가지는 지방족 탄화수소계 또는 방향족 탄화수소계 알데히드류, 수크로스, 글루코오스, 자일로오스, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 단량체를 산 촉매 또는 염기성 촉매를 사용하여 축합중합반응시켜 제조되는 것을 포함하거나; 또는, 디비닐벤젠, 아크릴로니트릴, 염화비닐, 비닐아세테이트, 스티렌, 메타크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 우레아(urea), 멜라민(melamin), $\text{CH}_2=\text{CRR}'$ (여기에서, R 및 R'은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20을 가지는 알킬기 또는 아릴기를 나타냄), 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 단량체를 중합개시제를 사용하여 부가중합반응시켜 제조되는 것을 포함하는 것인, 탄소-실리콘 복합 전극 물질의 제조 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 다공성 탄소 구조체는 역 오팔 구조를 가지는 것인, 탄소-실리콘 복합 전극 물질의 제조 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 다공성 탄소 구조체는 3차원 기공 배열을 포함하는 것인, 탄소-실리콘 복합 전극 물질의 제조 방법.

청구항 11

제 9 항에 있어서,

상기 다공성 탄소 구조체는 메조 기공 또는 마이크로 기공을 포함하는 것인, 탄소-실리콘 복합 전극 물질의 제조 방법.

청구항 12

제 9 항에 있어서,

상기 다공성 탄소 구조체는 내부의 기공들이 서로 연결되어 있는 것인, 탄소-실리콘 복합 전극 물질의 제조 방법.

청구항 13

실리콘 나노입자 및 역 오팔 구조의 다공성 탄소 구조체를 포함하며, 제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의하여 제조되는,

탄소-실리콘 복합 전극 물질.

청구항 14

제 13 항에 따른 탄소-실리콘 복합 전극 물질을 포함하는 음극, 양극, 분리막, 및 전해질을 포함하는, 이차전지.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

상기 이차전지는 리튬 이온 전지를 포함하는 것인, 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은, 실리콘 나노입자 및 역 오팔 구조의 다공성 탄소 구조체를 포함하는 탄소-실리콘 복합 전극 물질의 제조 방법, 상기 방법에 의하여 제조되는 탄소-실리콘 복합 전극 물질, 및 상기 탄소-실리콘 복합 전극 물질을 포함하는 음극을 포함하는 이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬 이온 전지는 소형 전자기기 및 휴대용 IT 기기 중심으로 시작하여 태양열, 풍력, 및 조력 등의 신재생에너지를 저장하기 위하여 주목 받는 에너지 저장 시스템으로서 발전하고 있다. 고용량 및 높은 수명 특성을 가지는 리튬 이온 전지는 중대형 전지에도 적용될 수 있는 가능성뿐만 아니라, 최근에는 스마트폰 및 태블릿 PC 등의 휴대용 IT 기기의 수요가 폭발적으로 증가하고 있어 전자 기기의 핵심 기술로 부각 되고 있다. 리튬 이온 전지는 고용량의 장점이 있지만, 수명 특성과 출력 특성이 좋지 않아 상기 문제를 해결하는 것이 필수적이며, 현재 다양한 방법으로 연구가 진행되고 있다.

[0003] 최근의 리튬 이온 전지에 적용되는 전극은 흑연과 리튬 코발트 옥사이드, 리튬 망간 옥사이드와 같은 리튬 메탈 옥사이드, 또는 리튬 아이언 포스페이트와 같은 물질들이 상업적으로 사용되고 있다. 또한, 고용량의 성능을 유지하며 수명 특성 및 출력 특성을 높이기 위해, 합금 형태의 전극 개발 또한 활발히 연구되고 있다.

[0004] 한편, 실리콘은 0.4 V의 전기화학적 환원 전위 및 4,200 mAh/g의 높은 용량으로 새로운 음극 소재로 각광 받고 있는 소재 중 하나이다. 그러나, 실리콘은 매우 높은 용량을 가지고 있지만, 탄소계 음극과 달리 충전 및 방전 과정을 거치며 300% 이상의 부피 팽창 및 수축 과정을 거친다. 상기와 같은 실리콘의 큰 부피 변화는 불안정한 표면 전해질 계면(surface electrolyte interface, SEI)을 형성하며 전류 집전체로부터의 탈리를 일으켜 낮은 수명 특성 및 용량 감소를 나타낸다. 또한, 실리콘의 낮은 전기 전도도로 인해 실리콘 재료의 리튬 이온 확산 속도 또한 느리기 때문에 이는 실리콘의 율속 특성(rate capability)에 안 좋은 영향을 미치고 있다. 따라서, 이러한 급격한 부피 변화를 완화시켜 높은 수명 특성 및 고용량의 특성을 얻을 수 있는 방법과 높은 표면적의 구조를 제작하여 짧은 이온 전달 거리를 통해 율속 특성을 개선하는 연구들이 계속되고 있다.

[0005] 실리콘과의 복합재로 많이 사용되는 나노 사이즈의 탄소 구조 소재는 높은 전기 전도도, 넓은 표면적, 및 열적 화학적 안정성으로 실리콘의 율속 특성을 개선한다. 뿐만 아니라, 실리콘의 부피 변화를 완화시킬 수 있는 구조를 제공하여 용량 증대 및 수명 특성의 개선 효과 또한 얻을 수 있기 때문에 많이 연구 되고 있는 추세이다.

[0006] 최근에 연구 추세로는 실리콘 나노입자나 나노섬유를 그래핀 또는 탄소나노튜브로 둘러싸서 부피 변화를 완화하는 방법, 탄소 전구체를 실리콘 나노 구조 외벽에 증착시킨 후, 탄화하여 제작한 실리콘-탄소 복합재로 실리콘의 부피 변화를 완화하는 방법, 또는 요크 쉘 구조와 같은 공극 구조 안에 실리콘 나노 입자 또는 섬유를 위치시켜 부피 변화를 완화시키는 방법들이 주로 연구되고 있다.

[0007] 한편, 대한민국 출원특허 제10-2014-0026633호에서는 페놀 수지와 실리카 입자의 혼합물을 분무 공정한 후, 열처리를 통해 탄소와 산화 구소를 포함하는 탄소재, 상기 탄소재를 포함하는 리튬 이온 이차전지용 부극 합제, 리튬이온 이차 전지용 부극, 및 리튬 이온 이차전지에 대하여 개시하고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본원은, 실리콘 나노입자 및 역 오팔 구조의 다공성 탄소 구조체를 포함하는 탄소-실리콘 복합 전극 물질의 제조 방법, 상기 방법에 의하여 제조되는 탄소-실리콘 복합 전극 물질, 및 상기 탄소-실리콘 복합 전극 물질을 포함하는 음극을 포함하는 이차전지를 제공하고자 한다.

[0009] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본원의 제 1 측면은, 나노입자 응집체에 탄소전구체 레졸을 주입하여 가교시켜 복합체를 형성하는 단계; 상기 복합체를 소결하여 탄화시키고 상기 나노입자를 제거하여 다공성 탄소 구조체를 형성하는 단계; 상기 다공성 탄소 구조체와 실리콘 나노입자를 건식 혼합하여 탄소-실리콘 복합체를 수득하는 단계; 및, 상기 탄소-실리콘 복합체를 도전재 및 바인더와 습식 혼합하여 탄소-실리콘 복합 전극 물질을 수득하는 단계를 포함하는, 탄소-실리콘 복합 전극 물질의 제조 방법을 제공한다.

[0011] 본원의 제 2 측면은, 실리콘 나노입자 및 역 오팔 구조의 다공성 탄소 구조체를 포함하며, 제 1 측면에 따른 방법에 의하여 제조되는, 탄소-실리콘 복합 전극 물질을 제공한다.

[0012] 본원의 제 3 측면은, 제 2 측면에 따른 탄소-실리콘 복합 전극 물질을 포함하는 음극, 양극, 분리막, 및 전해질을 포함하는, 이차전지를 제공한다.

발명의 효과

[0013] 본원의 일 구현예에 의하면, 건식 및 습식 혼합을 통해 간단한 방법으로 실리콘 나노입자 및 역 오팔 구조의 다공성 탄소 구조체를 포함하는 탄소-실리콘 복합 전극 물질을 제조할 수 있다.

[0014] 본원의 일 구현예에 의하면, 실리콘 나노입자 및 역 오팔 구조의 다공성 탄소 구조체를 포함하는 탄소-실리콘 복합 전극 물질을 이용하여 제조되는 이차전지는 우수한 충방전 용량 및 수명 특성을 가질 수 있다.

[0015] 본원의 일 구현예에 의하면, 실리콘 나노입자 및 역 오팔 구조의 다공성 탄소 구조체를 포함하는 탄소-실리콘 복합 전극 물질의 조성 제어가 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은, 본원의 일 구현예에 있어서, 다공성 탄소 구조체를 제조하는 방법의 개략도이다.

도 2는, 본원의 일 실시예에 있어서, 탄소-실리콘 복합 전극 물질의 단면에 대한 전자현미경 이미지이다.

도 3은, 본원의 일 실시예에 있어서, 탄소-실리콘 복합 전극 물질의 단면에 대한 에너지-분산 X-선 분광법(Energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDX) 이미지이다.

도 4는, 본원의 일 실시예에 있어서, 탄소-실리콘 복합 전극 물질의 라만 분광법(Raman Spectroscopy) 분석 수행 결과를 나타낸다.

도 5는, 본원의 일 실시예에 있어서, 실리콘이 혼합되지 않은 3차원 다공성 역 오팔 탄소 전극 및 탄소-실리콘 복합 전극에 대한 충방전 용량 측정 및 수명 특성 결과를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위

해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

- [0018] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.
- [0019] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0020] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0021] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.
- [0022] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “~ 하는 단계” 또는 “~의 단계”는 “~를 위한 단계”를 의미하지 않는다.
- [0023] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합(들)"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.
- [0024] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.

[0025] 이하, 본원의 구현예를 상세히 설명하였으나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0026] 본원의 제 1 측면은, 나노입자 응집체에 탄소전구체 레졸을 주입하여 가교시켜 복합체를 형성하는 단계; 상기 복합체를 소결하여 탄화시키고 상기 나노입자를 제거하여 다공성 탄소 구조체를 형성하는 단계; 상기 다공성 탄소 구조체와 실리콘 나노입자를 건식 혼합하여 탄소-실리콘 복합체를 수득하는 단계; 및, 상기 탄소-실리콘 복합체를 도전재 및 바인더와 습식 혼합하여 탄소-실리콘 복합 전극 물질을 수득하는 단계를 포함하는, 탄소-실리콘 복합 전극 물질의 제조 방법을 제공한다.

[0027] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄소전구체 레졸은 계면활성제를 추가 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0028] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄소전구체 레졸은 블록 공중합체를 추가 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 블록 공중합체는, 예를 들어, 폴리올레핀의 블록 공중합체를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0029] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄소전구체 레졸은 페놀-포름알데히드, 하이드로퀴논-포름알데히드, 플로로글루시놀-포름알데히드, 페놀, 플로로글루시놀(phloroglucinol), 레조르시놀-포름알데히드(RF), 탄소수 1 내지 20을 가지는 지방족 탄화수소계 또는 방향족 탄화수소계 알데히드류, 수크로스, 글루코오스, 자일로오스, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 단량체를 산성 촉매 또는 염기성 촉매를 사용하여 축합중합반응시켜 제조되는 것을 포함하거나; 또는, 디비닐벤젠, 아크릴로니트릴, 염화비닐, 비닐아세테이트, 스티렌, 메타크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 우레아(urea), 멜라민(melamin), $\text{CH}_2=\text{CRR}'$ (여기에서, R 및 R'은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20을 가지는 알킬기 또는 아릴기를 나타냄), 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 단량체를 중합개시제를 사용하여 부가중합반응시켜 제조되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0030] 예를 들어, 상기 산성 촉매는 염산, 황산, 인산, 포름산, 아세트산, 옥살산, 부티르산, 락트산, 벤젠술폰산, p-톨루엔술폰산, 붕산; 또는, 염화아연 또는 아세트산아연 등의 금속과의 염 등이 있을 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니며, 상기 산성 촉매는 1종을 단독으로 이용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0031] 예를 들어, 상기 염기성 촉매는 수산화나트륨, 수산화리튬 등의 알칼리 금속의 수산화물; 수산화칼슘, 수산화바륨 등의 알칼리토류 금속의 수산화물; 수산화암모늄; 또는, 디에틸아민, 트리에틸아민, 트리에탄올아민, 에틸렌

디아민, 헥사메틸렌테트라민 등의 아민류 등이 있을 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니며, 상기 염기성 촉매는 1종을 단독으로 이용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0032] 상기 중합개시제는 부가중합반응을 형성할 수 있는 물질이 제한 없이 사용될 있으며, 예를 들어, 아조비스이소부티로니트릴(AIBN), t-부틸퍼아세테이트(t-butyl peracetate), 벤조일퍼옥시드(BPO), 아세틸퍼옥시드(acetyl peroxide), 라우릴퍼옥시드(lauryl peroxide), 또는 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 개시제를 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0033] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄소전구체를 가교시킨 상기 복합체의 열처리 또는 소결시키는 과정은, 산소를 포함하지 않는 환원분위기 즉, He, Ne 등의 비활성 기체, 수소, 질소, 또는 SF₆ 가스를 포함하는 분위기일 수 있으며, 이러한 환원 분위기에서의 열처리 또는 소결시켜 상기 복합체에 포함된 탄소전구체를 탄화시켜 상기 다공성 탄소 구조체를 형성할 수 있다. 상기 환원 분위기에서의 열처리 또는 소결 온도는 사용되는 탄소전구체의 물질의 종류에 따라 탄화될 수 있는 온도 범위를 선택할 수 있으며, 상기 환원 분위기에서의 열처리 또는 소결 시간은 특별히 제한되지 않으며, 상기 탄소전구체 물질이 모두 탄화되기에 충분한 시간 범위에서 적절히 선택하면 된다. 예를 들어, 상기 환원분위기에서의 열처리 또는 소결 온도는 약 500℃ 내지 약 1,200℃, 약 700℃ 내지 약 1,100℃, 또는 약 800℃ 내지 약 1,000℃ 범위일 수 있으며, 상기 열처리 또는 소결 시간은 약 1 시간 이상, 예를 들어, 약 1 시간 내지 약 10 시간의 범위일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0034] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 다공성 탄소 구조체는 역 오팔 구조를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0035] 도 1은 본원의 일 구현예에 있어서, 다공성 탄소 구조체를 제조하는 방법의 개략도이다. 도 1을 참조하여 본원의 일 구현예를 이하에서 상세히 설명하도록 한다.

[0036] 도 1에 따르면, 오팔 구조의 나노입자 응집체[도 1의 (a)]에 탄소전구체 레졸의 함유 용액을 침투시켜 상기 나노입자의 표면을 상기 탄소전구체 레졸(530)로 코팅한 후 상기 탄소전구체 레졸을 가교시키고[도 1의 (b)], 열처리 또는 소결을 통하여 상기 가교된 탄소전구체 레졸을 탄화시키고, 상기 나노입자(510)를 제거함으로써 역 오팔 구조를 가지는 다공성 탄소 구조체(610)를 제조할 수 있다[도 1의 (c)].

[0037] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 다공성 탄소 구조체는 3차원 기공 배열을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0038] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 다공성 탄소 구조체는 내부의 기공들이 서로 연결되어 있는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0039] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 다공성 탄소 구조체는 메조 기공 또는 마이크로 기공을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0040] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 다공성 탄소 구조체 내의 기공의 크기는 약 1 nm 내지 약 2 μm인 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 다공성 탄소 구조체 내의 기공의 크기는 약 10 nm 내지 약 2 μm, 50 nm 내지 약 2 μm, 약 100 nm 내지 약 2 μm, 약 200 nm 내지 약 2 μm, 약 300 nm 내지 약 2 μm, 약 400 nm 내지 약 2 μm, 약 500 nm 내지 약 2 μm, 약 600 nm 내지 약 2 μm, 약 700 nm 내지 약 2 μm, 약 800 nm 내지 약 2 μm, 약 900 nm 내지 약 2 μm, 약 1 μm 내지 약 2 μm, 약 1.5 μm 내지 약 2 μm, 약 1 nm 내지 약 1 μm, 50 nm 내지 약 1 μm, 약 100 nm 내지 약 1 μm, 약 200 nm 내지 약 1 μm, 약 300 nm 내지 약 1 μm, 약 400 nm 내지 약 1 μm, 약 500 nm 내지 약 1 μm, 약 600 nm 내지 약 1 μm, 약 700 nm 내지 약 1 μm, 약 800 nm 내지 약 1 μm, 약 900 nm 내지 약 1 μm, 약 1 nm 내지 약 900 nm, 약 1 nm 내지 약 800 nm, 약 1 nm 내지 약 700 nm, 약 1 nm 내지 약 600 nm, 약 1 nm 내지 약 500 nm, 약 1 nm 내지 약 400 nm, 약 1 nm 내지 약 300 nm, 약 1 nm 내지 약 200 nm, 약 1 nm 내지 약 100 nm, 약 1 nm 내지 약 50 nm, 약 1 nm 내지 약 10 nm, 또는 약 1 nm 내지 약 5 nm인 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 다공성 탄소 구조체의 입자 내부의 기공의 크기는 사용되는 상기 나노입자 응집체를 형성하기 위하여 사용되는 나노입자의 크기에 따라 조절될 수 있다. 상기 기공이 서로 연결되는 기공터널의 크기는 사용되는 나노입자의 크기에 따라 상기 나노입자들 간의 접촉되는 면적에 따라 달라질 수 있으며, 또는 사용되는 계면활성제의 종류와 양에 따라 달라질 수 있다.

[0041] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 나노입자 응집체는 나노입자가 3차원으로 규칙적으로 배열된 구조를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0042] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 나노입자 응집체는 유기물 나노입자 및 무기물 나노입자 중 어느 하나 또는 이들의 혼합 입자를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0043] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 나노입자 응집체는 폴리스타이렌, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리페닐메타크릴레이트, 폴리아크릴레이트, 폴리알파메틸스티렌, 폴리(1-메틸시클로헥실메타크릴레이트), 폴리시클로헥실메타크릴레이트, 폴리벤질메타크릴레이트, 폴리클로로벤질메타크릴레이트, 폴리(1-페닐시클로헥실메타크릴레이트), 폴리(1-페닐에틸메타크릴레이트), 폴리피리미디네메타크릴레이트, 폴리(1,2-디페닐에틸메타크릴레이트), 폴리펜타브로모페닐메타크릴레이트, 폴리디페닐메틸메타크릴레이트, 폴리펜타클로로페닐메타크릴레이트로, 이들의 조합, 이들의 공중합체, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0044] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 무기물 나노입자는 실리카, 알루미늄, 티타니아, 지르코니아, 산화주석, 산화아연, 및 이들의 조합으로부터 선택된 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0045] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 실리콘 나노입자의 크기는 약 10 nm 내지 약 200 nm인 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 실리콘 나노입자의 크기는 약 10 nm 내지 약 200 nm, 약 50 nm 내지 약 200 nm, 약 100 nm 내지 약 200 nm, 약 150 nm 내지 약 200 nm, 약 10 nm 내지 약 150 nm, 약 50 nm 내지 약 150 nm, 약 100 nm 내지 약 150 nm, 약 10 nm 내지 약 100 nm, 약 50 nm 내지 약 100 nm, 또는 약 10 nm 내지 약 50 nm일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0046] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄소-실리콘 복합 전극 물질의 제조 방법은 상기 건식 혼합으로 인해 상기 다공성 탄소 구조체의 기공 내부에 상기 실리콘 나노입자가 위치되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0047] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 습식 혼합은 불-밀 공정을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 습식 혼합은 용매를 사용하여 불-밀 공정 처리를 하는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 용매는 에탄올, 메탄올 등의 알코올류, N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone; NMP), 아세톤(acetone), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran), 메틸렌클로라이드(methylene chloride), 클로로포름(chloroform), 디메틸포름아미드(dimethylformamide), 시클로헥산(cyclohexane), 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상의 용매가 사용될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0048] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄소-실리콘 복합 전극 물질의 제조 방법은 상기 용매를 이용한 습식 혼합 후 수득한 용액 상태의 상기 탄소-실리콘 복합 전극 소재를 건조하는 단계를 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0049] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 바인더는 음극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 음극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하며, 예를 들어, 상기 바인더는 폴리아크릴산, 폴리불화비닐리덴, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 브티렌 고무, 불소 고무, 다양한 공중합체 등을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0050] 상기 도전제는, 예를 들어, 폴리아크릴산, 아세틸렌 블랙, 퍼니스 블랙, 흑연, 탄소 섬유, 풀러렌 등의 전도성 조재료 등을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0051] 본원의 제 2 측면은, 실리콘 나노입자 및 역 오팔 구조의 다공성 탄소 구조체를 포함하며, 제 1 측면에 따른 방법에 의하여 제조되는, 탄소-실리콘 복합 전극 물질을 제공한다.
- [0052] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 실리콘 나노입자의 크기는 약 10 nm 내지 약 200 nm인 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 실리콘 나노입자의 크기는 약 10 nm 내지 약 200 nm, 약 50 nm 내지 약 200 nm, 약 100 nm 내지 약 200 nm, 약 150 nm 내지 약 200 nm, 약 10 nm 내지 약 150 nm, 약 50 nm 내지 약 150 nm, 약 100 nm 내지 약 150 nm, 약 10 nm 내지 약 100 nm, 약 50 nm 내지 약 100 nm, 또는 약 10 nm 내지 약 50 nm일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0053] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 역 오팔 구조의 다공성 탄소 구조체는 3차원 기공 배열을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0054] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 역 오팔 구조의 다공성 탄소 구조체는 내부의 기공들이 서로 연결되어 있는

것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0055] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 역 오팔 구조의 다공성 탄소 구조체는 메조 기공 또는 마이크로 기공을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0056] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 역 오팔 구조의 다공성 탄소 구조체 내의 기공의 크기는 약 1 nm 내지 약 2 μm 인 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 다공성 탄소 구조체 내의 기공의 크기는 약 10 nm 내지 약 2 μm , 50 nm 내지 약 2 μm , 약 100 nm 내지 약 2 μm , 약 200 nm 내지 약 2 μm , 약 300 nm 내지 약 2 μm , 약 400 nm 내지 약 2 μm , 약 500 nm 내지 약 2 μm , 약 600 nm 내지 약 2 μm , 약 700 nm 내지 약 2 μm , 약 800 nm 내지 약 2 μm , 약 900 nm 내지 약 2 μm , 약 1 μm 내지 약 2 μm , 약 1.5 μm 내지 약 2 μm , 약 1 nm 내지 약 1 μm , 50 nm 내지 약 1 μm , 약 100 nm 내지 약 1 μm , 약 200 nm 내지 약 1 μm , 약 300 nm 내지 약 1 μm , 약 400 nm 내지 약 1 μm , 약 500 nm 내지 약 1 μm , 약 600 nm 내지 약 1 μm , 약 700 nm 내지 약 1 μm , 약 800 nm 내지 약 1 μm , 약 900 nm 내지 약 1 μm , 약 1 nm 내지 약 900 nm, 약 1 nm 내지 약 800 nm, 약 1 nm 내지 약 700 nm, 약 1 nm 내지 약 600 nm, 약 1 nm 내지 약 500 nm, 약 1 nm 내지 약 400 nm, 약 1 nm 내지 약 300 nm, 약 1 nm 내지 약 200 nm, 약 1 nm 내지 약 100 nm, 약 1 nm 내지 약 50 nm, 약 1 nm 내지 약 10 nm, 또는 약 1 nm 내지 약 5 nm인 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0057] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄소-실리콘 복합 전극 물질은 바인더 및 도전재를 포함하는 음극 활물질층 형성용 조성물일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0058] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 바인더는 음극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 음극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하며, 예를 들어, 상기 바인더는 폴리아크릴산, 폴리불화비닐리덴, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 브티렌 고무, 불소 고무, 다양한 공중합체 등을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0059] 상기 도전재는, 예를 들어, 폴리아크릴산, 아세틸렌 블랙, 펄니스 블랙, 흑연, 탄소 섬유, 플러렌 등의 전도성 조재료 등을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0060] 본원의 상기 제 2 측면은 상기 본원의 제 1 측면에 대하여 기술된 내용을 모두 적용할 수 있다.
- [0061] 본원의 제 3 측면은, 제 2 측면에 따른 상기 탄소-실리콘 복합 전극 물질을 포함하는 음극, 양극, 분리막, 및 전해질을 포함하는, 리튬 이온 전지를 제공한다.
- [0062] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이차전지는 리튬 이온 전지를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0063] 예를 들어, 상기 음극은 하기와 같은 방법으로 제조될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0064] 먼저, 음극은 본원의 일 구현예에 따른 상기 탄소-실리콘 복합 전극 물질을 음극 집전체 상에 도포 및 건조하여 제조할 수 있다. 상기 탄소-실리콘 복합 전극 물질은 본원의 일 구현예에 따른 탄소-실리콘 복합체, 바인더, 및 용매를 혼합하여 음극 활물질층 형성용 조성물로서 제조된 것일 수 있다.
- [0065] 상기 바인더는 음극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 음극 활물질을 상기 음극 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하며, 예를 들어, 상기 바인더는 폴리아크릴산, 폴리불화비닐리덴, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 브티렌 고무, 불소 고무, 또는 다양한 공중합체 등을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0066] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄소-실리콘 복합 전극 물질은 습식 혼합 후 닥터 블레이드 방식에 의하여 상기 음극 집전체 상에 코팅되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0067] 상기 음극 집전체는 일반적으로 약 3 μm 내지 약 500 μm 의 두께로 만들어진다. 이러한 상기 음극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 열처리 탄소, 구리 또는 스테인레스 스틸의 표면에 탄소, 니켈, 티탄, 또는 은으로 표면처리한 것, 또는 알루미늄-카드뮴 합금을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 상기 음극 집전체는 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있

으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 또는 부직포체의 다양한 형태로 사용될 수 있다.

[0068] 상기 용매로는 N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 아세톤, 물, 또는 이들의 혼합물이 사용될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 용매의 함량은 음극 활물질층 형성용 조성물의 100 중량부를 기준으로 하여 약 50 내지 약 500 중량부를 사용하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 용매의 함량이 상기 범위일 때 활물질층을 형성하기 위한 작업이 용이하다.

[0069] 상기 분리막으로는 그 종류를 한정하는 것은 아니지만, 예를 들어, 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌-부텐 공중합체, 에틸렌-헥센 공중합체, 및 에틸렌-메타크릴레이트 공중합체로 이루어진 군에서 선택된 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 기재; 폴리에스테르, 폴리아세탈, 폴리아미드, 폴리카보네이트, 폴리이미드, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에테르설폰, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리페닐렌설파이트, 및 폴리에틸렌나프탈렌으로 이루어진 군에서 선택된 고분자로 제조한 다공성 기재; 또는 무기물 입자 및 바인더 고분자의 혼합물로 형성된 다공성 기재 등을 사용할 수 있다. 특히, 리튬이온 공급 코어부의 리튬이온이 외부전극에도 쉽게 전달되기 위해서는 상기 폴리에스테르, 폴리아세탈, 폴리아미드, 폴리카보네이트, 폴리이미드, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에테르설폰, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리페닐렌설파이트, 폴리에틸렌나프탈렌, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 고분자로 제조한 다공성 기재에 해당하는 부직포 재질의 세퍼레이터를 사용하는 것이 바람직하다.

[0070] 상기 전해질로는, 예를 들어, PEO, PVdF, PVdF-HFP, PMMA, PAN, 또는 PVAC를 사용한 겔형 고분자 전해질; 또는 PEO, PPO(polypropylene oxide), PEI(polyethylene imine), PES(polyethylene sulphide), 또는 PVAc(polyvinyl acetate)를 사용한 고체 전해질 등을 사용할 수 있다. 또한, 전해질로는 에틸렌카보네이트(EC), 프로필렌카보네이트(PC), 부틸렌카보네이트(BC), 비닐렌카보네이트(VC), 디에틸카보네이트(DEC), 디메틸카보네이트(DMC), 에틸메틸카보네이트(EMC), 메틸포르메이트(MF), 감마-부티로락톤(γ -BL; butyrolactone), 설포레인(sulfolane), 메틸아세테이트(MA; methylacetate), 또는 메틸프로피오네이트(MP; methylpropionate)를 사용한 비수전해액을 사용할 수도 있다. 또한, 전해질은 리튬염을 더 포함할 수 있는데, 이러한 리튬염으로는, 예를 들어, LiCl, LiBr, LiI, LiClO₄, LiBF₄, LiB₁₀Cl₁₀, LiPF₆, LiCF₃SO₃, LiCF₃CO₂, LiAsF₆, LiSbF₆, LiAlCl₄, CH₃SO₃Li, CF₃SO₃Li, (CF₃SO₂)₂NLi, 클로로보란리튬, 저급지방족카르복산리튬, 또는 테트라페닐붕산리튬 등을 사용할 수 있다.

[0071] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 양극은 리튬 금속 또는 리튬 전이금속 산화물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니며, 상기 양극은 리튬 이온 전지에서 통상적으로 사용되는 모든 물질을 적용할 수 있다.

[0072] 상기 양극은, 예를 들어, 하기와 같은 방법으로 제조될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0073] 상기 양극은 상술한 음극의 제조과정과 마찬가지로 양극 집전체 상에 양극 활물질층 형성용 조성물을 도포 및 건조하여 제작된다. 상기 양극 활물질층 형성용 조성물은 양극 활물질, 도전재, 바인더 및 용매를 혼합하여 제조된다. 상기 양극 활물질로는 리튬 전지에서 양극 활물질로서 통상적으로 사용되는 리튬 전이 금속 산화물을 사용할 수 있다. 상기 도전재, 바인더, 및 용매는 음극 제조시와 동일한 종류 및 함량으로 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 도전재는 폴리아크릴산, 아세틸렌 블랙, 퍼니스 블랙, 흑연, 탄소 섬유, 또는 플러렌 등의 전도성 조재료 등을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0074] 상기 리튬 전이금속 산화물로는 LiCoO₂, LiNiO₂, LiMnO₂, LiMn₂O₄, Li(Ni_aCo_bMn_c)O₂(0<a<1, 0<b<1, 0<c<1, a+b+c=1), LiNi_{1-y}Co_yO₂(여기에서, 0≤y<1), LiCo_{1-y}Mn_yO₂(여기에서, 0≤y<1), LiNi_{1-y}Mn_yO₂(여기에서, 0≤y<1), LiMn_{2-z}Ni_zO₄(여기에서, 0<z<2), LiMn_{2-z}Co_zO₄(여기에서, 0<z<2), LiCoPO₄, 및 LiFePO₄로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택되는 것을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0075] 상기 양극 집전체는 약 3 μ m 내지 약 500 μ m의 두께로서, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 열처리 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인레스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 또는 은으로 표면처리한 것이 사용될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 집전체는 그것의 표면에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 접착력을 높일 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 또는 부직포체의 다양한 형태가 가능하다.

[0076] 상기 과정에 따라 수득한 음극 및 양극 사이에 분리막을 개재하고 여기에 전해질을 포함하는 전해액을 공급하면

리튬 이차 전지가 제작된다.

- [0077] 상술한 리튬 이차 전지는, 예를 들어, 상기 음극, 상기 분리막, 및 상기 양극을 차례로 적층한 다음, 이를 와인딩하거나 접어서 원통형 또는 각형 전지 케이스 또는 파우치에 넣은 다음, 상기 전지 케이스 또는 파우치에 유기 전해액을 주입하여 제조될 수 있다. 상기 분리막은 기공 크기가 약 0.01 μm 내지 약 10 μm 이고, 두께는 일반적으로 약 5 μm 내지 약 300 μm 인 것을 사용한다. 구체적인 예로서, 폴리프로필렌, 또는 폴리에틸렌 등의 올레핀계 폴리머, 또는 유리섬유로 만들어진 시트나 부직포가 사용된다.
- [0078] 상기 전해액은 유기용매에 리튬염이 용해된 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 유기용매는, 예를 들어, 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 플루오로에틸렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 메틸에틸카보네이트, 메틸프로필카보네이트, 에틸프로필카보네이트, 메틸이소프로필카보네이트, 디프로필카보네이트, 디부틸카보네이트, 벤조니트릴, 아세토니트릴, 테트라히드로퓨란, 2-메틸테트라히드로퓨란, γ -부티로락톤, 1,3-디옥소란, 4-메틸디옥소란, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 디메틸설폭사이드, 1,4-디옥산, 1,2-디메톡시에탄, 설펜, 디클로로에탄, 클로로벤젠, 니트로벤젠, 디에틸렌글리콜, 디메틸에테르, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0079] 상기 리튬염은 LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiAlO_2 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (단, x 및 y는 자연수임), LiCl , LiI , 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0080] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이차전지는 상기 분리막 이외에 유기 고체 전해질 및/또는 무기 고체 전해질을 함께 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 이 때, 상기 유기 고체 전해질 및/또는 무기 고체 전해질이 사용될 때, 경우에 따라서는 고체 전해질이 분리막을 겸할 수도 있어 상술한 분리막을 사용하지 않아도 무방하다.
- [0081] 상기 유기 고체 전해질은, 예를 들어, 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리비닐 알코올, 또는 폴리 불화 비닐리덴을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 무기 고체 전해질은, 예를 들어, Li_3N , LiI , Li_5NI_2 , $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$, Li_2SiS_3 , Li_4SiO_4 , $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$, 또는 $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ 를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0082] 본원의 상기 제 3 측면은 상기 본원의 제 1 측면 및 제 2 측면에 대하여 기술된 내용을 모두 적용할 수 있다.
- [0083] 이하, 실시예를 참조하여 본원을 좀더 자세히 설명하지만, 본원은 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0084] **[실시예]**
- [0085] 본 실시예에서, 다공성 탄소 구조체는 역전된 오팔 탄소 구조로서, 균일한 3차원 폴리스타이렌 지지체에 포르-알데히드 레졸을 균일하게 침투시켜 형성하였으며, 간단한 건식 및 습식 혼합 방법을 통해 실리콘 나노입자를 역전된 오팔 탄소 구조의 기공 내부에 위치시켰다. 상기 실리콘 나노입자와 역 오팔 탄소 구조의 질량비에 따라 충방전 용량 및 수명 특성을 제어 및 분석하였다.
- [0086] 먼저, 균일한 3차원 폴리스타이렌 지지체는 분산(dispersion) 중합으로 인하여 형성되었다. 폴리스타이렌 중합체는 계면 활성제로서 폴리비닐리덴피롤리돈(polyvinylpyrrolidone, PVP), 에탄올, 및 스타이렌(styrene)을 혼합한 용액에 개시제로서 아조비스이소부티로니트릴(Azobisisobutyronitrile)을 넣어 80°C에서 중합시켜 제조하였다. 상기 제조한 폴리 스타이렌 중합체는 수 차례 세척한 후, 건조하여 균일한 3차원 폴리 스타이렌 지지체를 형성하였다.
- [0087] 페놀-포르알데히드 레졸은, 페놀 및 포르알데히드에 수산화나트륨 촉매를 이용하여 제조하였다. 20%의 수산화나트륨 촉매 및 6.50 mmol의 페놀 용액에 37 중량부의 포르알데히드 용액 13 mmol을 70°C에서 1 시간 동안 반응시켜 페놀-포르알데히드 레졸을 수득하였다. 상기 반응이 완료된 페놀-포르알데히드 레졸을 상온에서 식힌 후, pH 7로 적정하여 진공 오븐에서 완전히 건조시켰다.
- [0088] 상기 완전히 건조된 페놀-포르알데히드 레졸은 0.1 M HCl과 함께 같은 질량의 F-127과 혼합한 후, 에탄올로 희

석하여 미리 준비한 상기 폴리스타이렌 지지체에 주입한 후, 완전히 건조시켰다. 상기 F-127은 역전된 오팔 탄소 사이에 약한 지지체로서 작용하여 메조 크기의 기공을 형성하는 역할을 하였다.

[0089] 상기 페놀-포름알데히드 레졸이 주입된 폴리스타이렌 지지체는 100℃ 및 140℃에서 가교시킨 후, 아르곤(Ar) 대기 하에서 450℃ 및 900℃에서 열처리를 진행하여 완전히 탄화시켜 역 오팔 구조의 다공성 탄소 구조체를 형성하였다.

[0090] 상기 다공성 탄소 구조체 및 실리콘 나노 파우더를 6:4의 질량비로 섞은 후, 막자 사발을 이용하여 건식 혼합을 진행하였다. 상기 건식 혼합을 마친 탄소-실리콘 복합체는 전자 현미경을 이미지를 통해 실리콘 나노입자들이 역전된 오팔 탄소 구조의 기공 사이에 위치함을 확인할 수 있었다(도 2).

[0091] 실리콘이 역전된 오팔 탄소 구조의 기공 사이에 위치한다는 것은 에너지-분산 X-선 분광법(Energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDX) 측정을 통해 보다 명확하게 확인할 수 있었다(도 3). 붉은 색의 영역은 역 오팔 탄소 구조의 영역이며, 초록 색으로 표시된 영역은 실리콘 나노입자의 위치를 표시한 것이다. X-선 미소 분석법을 통해 기공 내에 실리콘 나노입자가 균일하게 위치함을 확인할 수 있었다.

[0092] 도 4는 본 실시예에 따른 탄소-실리콘 복합 전극 물질의 라만 분광 스펙트럼으로서, 515 cm^{-1} 의 강한 피크 및 960 cm^{-1} 의 약한 피크는 결정질 실리콘 구조를 나타내는 것으로서, 이를 통해 실리콘의 존재를 확인할 수 있었다. 또한, 1,350 cm^{-1} 및 1,590 cm^{-1} 의 피크는 3차원의 역 오팔 구조의 탄소와 관련된 피크로서, 각각 D-밴드 및 G-밴드를 나타내며, 상기 D-밴드 및 G-밴드의 피크 비율은 0.928로써, 3차원의 역전된 오팔 구조의 탄소가 무정형임을 확인할 수 있었다.

[0093] 건식 혼합을 완료한 상기 탄소-실리콘 복합체는 도전재 및 바인더로서 폴리아크릴산(polyacrylic acid)과 함께 혼합되었으며, 에탄올과 함께 볼-밀 공정을 통해 습식 혼합 과정을 진행하여 탄소-실리콘 복합 전극 물질을 수득하였다.

[0094] 건식 및 습식 혼합을 통해 완전히 혼합된 상기 탄소-실리콘 복합 전극 물질 용액은 닥터 블레이드를 이용하여 구리 전류 집전체에 균일한 두께의 전극 필름으로 제작되었다. 전극의 두께는 닥터 블레이드의 홈의 크기에 따라 제어할 수 있었다. 상기 구리 전류 집전체 위의 탄소-실리콘 복합 전극 물질 필름은 오븐에서 완전히 건조시켜 완성되었다.

[0095] 상기 제조된 전극은 롤 압착기를 이용하여 완전히 압착시킨 후 코인 셀 형태의 리튬 이온 전지 제작에 사용되었다. 상기 전극은 코인셀(CR 2032) 키트, 분리막(Celgard 2400), 및 전해질로서 1 M 육불화인산리튬(LiPF_6)에 에틸렌카보네이트(EC), 에틸메틸카보네이트(EMC), 및 디메틸카보네이트(DMC)를 1:1:1의 비율로 섞은 것을 사용하여 리튬 이온 전지를 제조하였다.

[0096] 상기 리튬 이온 전지의 충방전 용량 및 수명 특성은 100 mA/g의 정전류 조건에서 수회 충전 및 방전을 거치며 측정되었다. 본 실시예에서는 실리콘-역전된 오팔 탄소 복합 재료의 리튬 이온 전지 전극으로서의 효과를 알아보기 위하여, 실리콘이 혼합되지 않은 3차원 다공성 역 오팔 탄소 전극을 비교예로서 사용하였으며, 상기 비교예 및 탄소-실리콘 복합 전극 물질의 충전 용량, 방전 용량, 및 수명 특성을 측정하였다(도 5).

[0097] 도 5에서 비교예의 충전 및 방전 용량은, 반복적인 충전 및 방전에도 257.4 mAh/g의 용량을 갖는 것을 확인할 수 있었다. 상기 실시예의 탄소-실리콘 복합 전극 물질의 충전 및 방전 용량은 12 회 반복 충전 및 방전으로 1,476 mAh/g의 증가된 용량을 갖는다는 것을 확인할 수 있었다.

[0098] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수도 있다.

[0099] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및

범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

부호의 설명

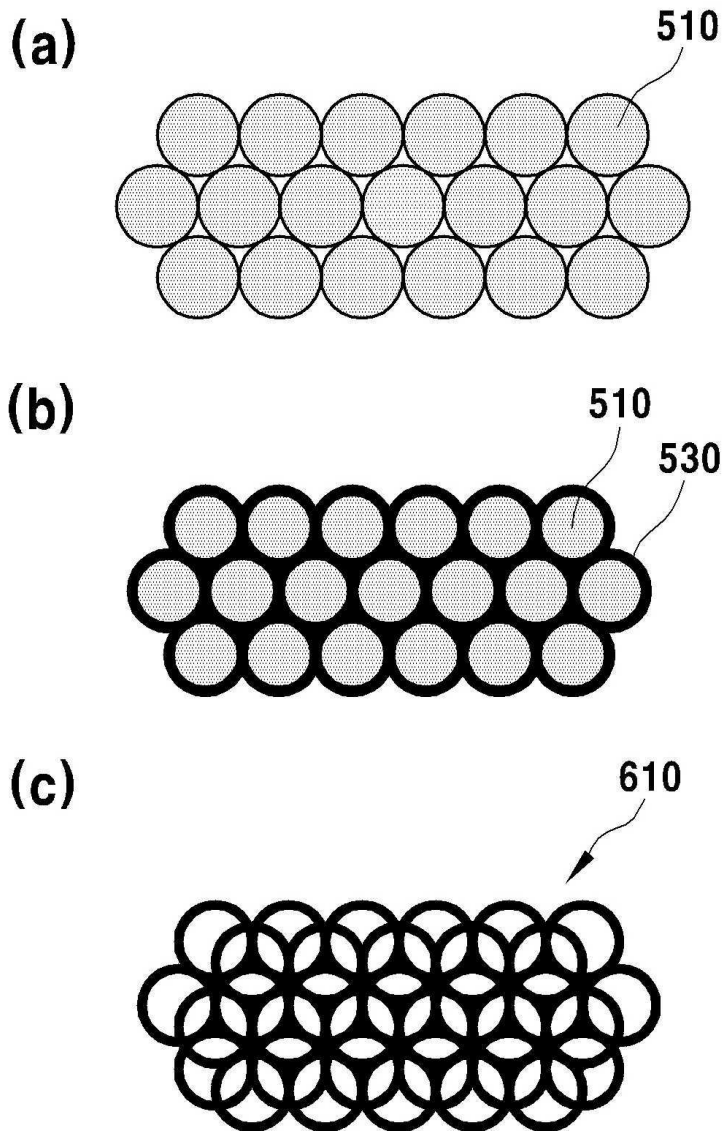
510 : 나노입자

530 : 탄소전구체 레졸

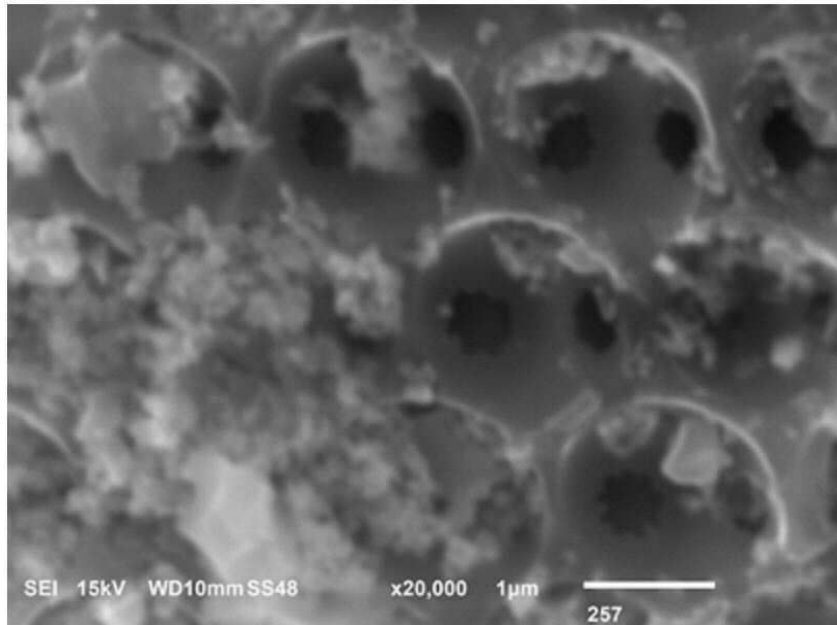
610 : 다공성 탄소 구조체

도면

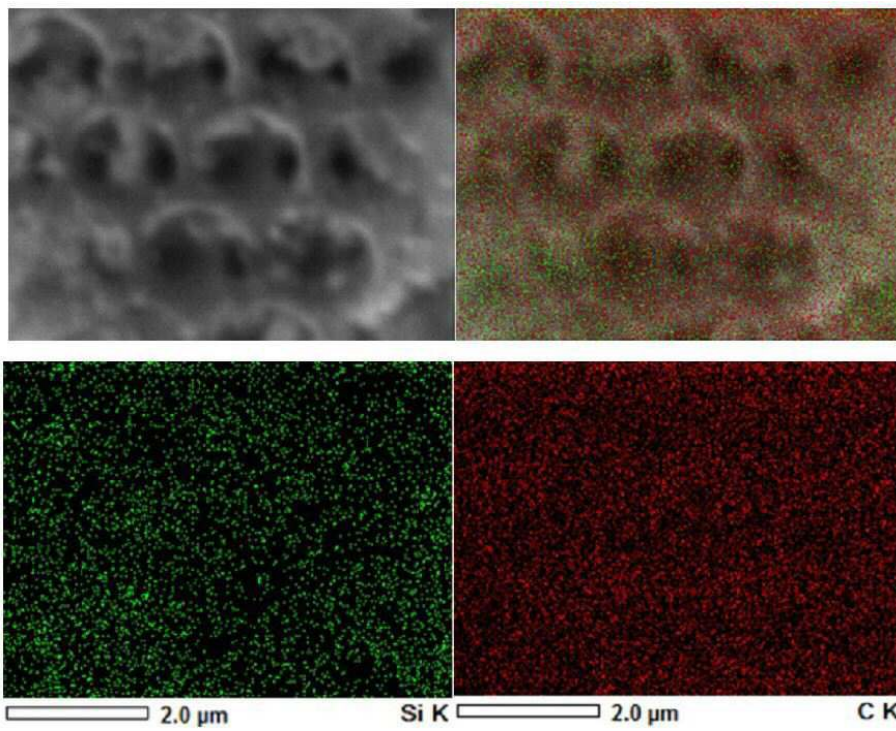
도면1



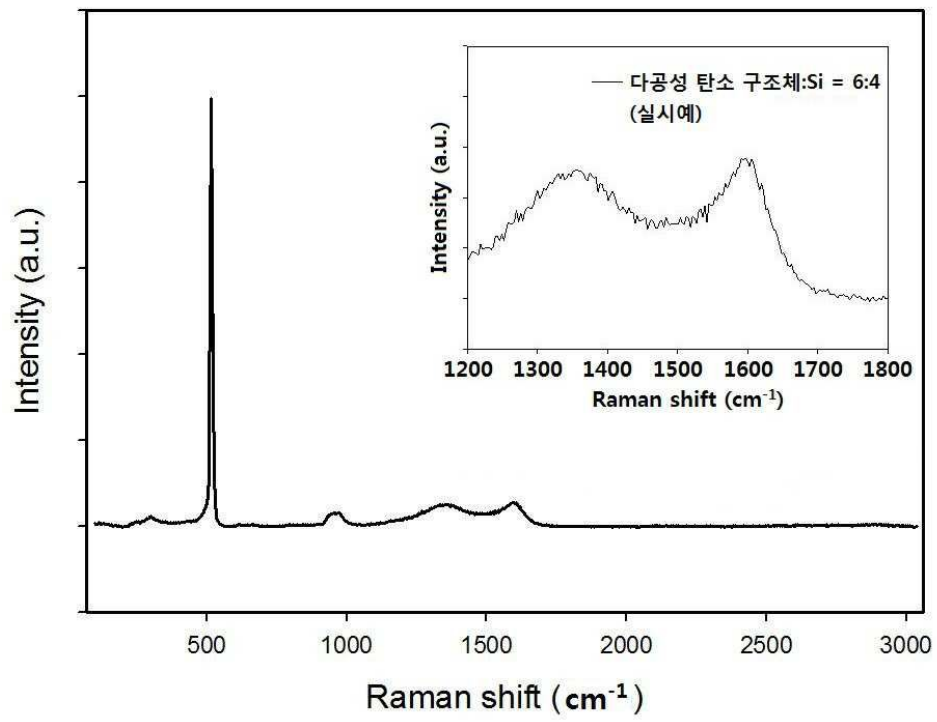
도면2



도면3



도면4



도면5

