

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2016년 3월 3일 (03.03.2016)



(10) 국제공개번호
WO 2016/032210 A1

- (51) 국제특허분류:
H01M 4/133 (2010.01) H01M 4/48 (2010.01)
H01M 4/587 (2010.01) H01M 4/13 (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2015/008882
- (22) 국제출원일: 2015년 8월 25일 (25.08.2015)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2014-0110988 2014년 8월 25일 (25.08.2014) KR
- (71) 출원인: 서강대학교산학협력단 (SOGANG UNIVERSITY RESEARCH FOUNDATION) [KR/KR]; 04107 서울시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교), Seoul (KR).
- (72) 발명자: 문준혁 (MOON, Jun Hyuk); 08105 서울시 양천구 목동남로 2길 60-7, 103동 603호 (신정동, 양천중앙하이츠아파트), Seoul (KR). 이훈희 (LEE, Whonhee); 04094 서울시 마포구 신수로 9길 6, 1층 (신수동), Seoul (KR).

(74) 대리인: 특허법인 엠에이피에스 (MAPS INTELLECTUAL PROPERTY LAW FIRM); 06543 서울시 서초구 사평대로 343, 4층 (반포동, 제일약품빌딩), Seoul (KR).

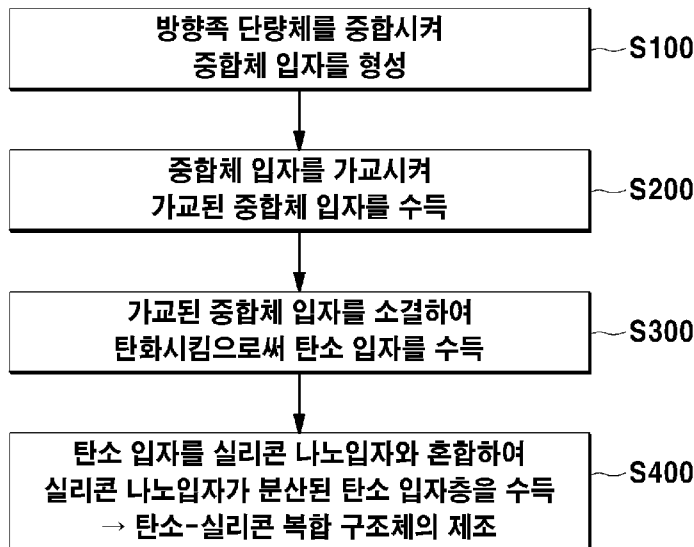
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: CARBON-SILICON COMPOSITE STRUCTURE AND METHOD FOR PREPARING SAME

(54) 발명의 명칭: 탄소-실리콘 복합 구조체 및 이의 제조 방법



- S100 ... Form polymer particles by polymerizing aromatic monomer
- S200 ... Obtain cross-linked polymer particles by cross-linking polymer particles
- S300 ... Obtain carbon particles by sintering and carbonizing cross-linked polymer particles
- S400 ... Obtain carbon particle layer having silicon nanoparticles dispersed thereon by mixing carbon particles with silicon nanoparticles → Prepare carbon-silicon composite structure

(57) Abstract: The present invention relates to: a carbon-silicon composite structure comprising a carbon particle layer having silicon nanoparticles dispersed thereon; a method for preparing the carbon-silicon composite structure; a secondary battery negative electrode material comprising the carbon-silicon composite structure; and a secondary battery comprising the secondary battery negative electrode material.

(57) 요약서: 실리콘 나노입자가 분산된 탄소 입자층을 포함하는 탄소-실리콘 복합 구조체, 상기 탄소-실리콘 복합 구조체의 제조 방법, 상기 탄소-실리콘 복합 구조체를 포함하는 이차전지용 음극 재료, 및 상기 이차전지용 음극 재료를 포함하는 이차전지에 관한 것이다.

WO 2016/032210 A1



MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, **공개:**

TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,

KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG). — 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 탄소-실리콘 복합 구조체 및 이의 제조 방법 기술분야

- [1] 본원은, 실리콘 나노입자가 분산된 탄소 입자층을 포함하는 탄소-실리콘 복합 구조체, 이의 제조 방법, 이를 포함하는 이차전지용 음극 재료, 및 상기 음극 재료를 포함하는 이차전지에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 이차전지는 전기자동차나 전지전력 저장시스템 등의 대용량 전력저장전지 또는 휴대전화, 캠코더, 노트북 등의 휴대전자기기의 소형의 고성능 에너지원으로서 사용되고 있다. 휴대전자기기의 소형화와 장시간 연속사용을 목표로 부품의 경량화와 저소비전력화에 대한 연구와 더불어 소형이면서 고용량을 실현할 수 있는 이차전지가 요구되고 있다.
- [3] 최근 이차전지 시장은 휴대용 전자기기 및 정보통신기기의 사용과 함께 하이브리드 자동차(HEV 또는 PHEV) 또는 발전시스템의 에너지 저장 기기로서 사용하기 위하여, 대형화와 더불어 고용량, 고성능을 가지는 음극 활물질의 개발이 요구되고 있다. 그러나, 기존의 이차전지의 음극활물질로서 상용화된 고결정질 탄소계 활물질은 전지의 활물질로서 제반 특성이 우수함에도 불구하고, 이론용량이 372 mAh/g으로 제한되어 있어 고용량, 고성능 리튬 이차전지를 개발하기 위해서는 개선된 음극 활물질의 개발이 필수적이다.
- [4] 비탄소계 음극 활물질로는 실리콘을 들 수 있는데, 상기 실리콘(Si)은 4,200 mAh/g의 높은 방전용량뿐 아니라 리튬 반응 전위가 0.4 V(Li/Li⁺)로 매우 낮기 때문에 음극 소재로서 가장 적합한 물질로 알려져 있다. 그러나, 실리콘은 리튬 이온의 삽입(충전) 시 최대 400%에 이르는 부피팽창으로 인하여 용량이 유지되지 못하고, 낮은 전기전도도 등의 문제로 인하여 음극 활물질로서 상용화되기 위해서는 이에 대한 개선이 필수적이다.
- [5] 한편, 대한민국 등록특허 제10-1248108호는 비정질 실리콘 산화물 박막을 가지는 리튬 이온 이차전지용 음극에 관한 것으로서, 상기 비정질 실리콘 산화물 박막은 SiO_x(0.3≤x≤1.5)인 박막을 형성하는 단계를 포함하는 리튬이온 이차전지용 음극의 제조방법에 대하여 개시하고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [6] 본원은, 실리콘 나노입자가 분산된 탄소 입자층을 포함하는 탄소-실리콘 복합 구조체의 제조 방법, 상기 제조 방법에 의하여 제조되는 탄소-실리콘 복합 구조체, 상기 탄소-실리콘 복합 구조체를 포함하는 이차전지용 음극 재료, 및 상기 이차전지용 음극 재료를 포함하는 이차전지를 제공하고자 한다.
- [7] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지

않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제 해결 수단

- [8] 본원의 제 1 측면은, 방향족 단량체를 중합시켜 중합체 입자를 형성하는 단계; 상기 중합체 입자를 가교시켜 가교된 중합체 입자를 수득하는 단계; 상기 가교된 중합체 입자를 소결하여 탄화시킴으로써 탄소 입자를 수득하는 단계; 및 상기 탄소 입자를 실리콘 나노입자와 혼합하여 실리콘 나노입자가 분산된 탄소 입자층을 수득하는 단계를 포함하는, 탄소-실리콘 복합 구조체의 제조 방법을 제공한다.
- [9] 본원의 제 2 측면은, 실리콘 나노입자가 분산된 탄소 입자층을 포함하며, 상기 본원의 제 1 측면에 따른 방법에 의하여 제조되는, 탄소-실리콘 복합 구조체를 제공한다.
- [10] 본원의 제 3 측면은, 상기 본원의 제 2 측면에 따른 상기 탄소-실리콘 복합 구조체를 포함하는, 이차전지용 음극 재료를 제공한다.
- [11] 본원의 제 4 측면은, 상기 본원의 제 3 측면에 따른 상기 이차전지용 음극 재료를 포함하는 음극, 양극, 분리막, 및 전해질을 포함하는, 이차전지를 제공한다.

발명의 효과

- [12] 본원의 일 구현예에 의하면, 나노 사이즈의 탄소 입자를 합성한 뒤, 결정질 실리콘 나노입자와 물리적으로 혼합하여 결정질 실리콘 나노입자를 탄소 입자층 사이에 균일하게 분산시켜 탄소-실리콘 복합 구조체를 형성하고, 이를 이차전지용 음극 재료로서 이용함으로써, 전극재료로서 실리콘의 용량 특성을 개선할 수 있다. 또한, 결정질 실리콘 나노입자가 탄소 입자층 사이에 균일하게 분포되면서 리튬 이온 전지의 충전 및 방전 과정에서 나타나는 실리콘의 과도한 부피 팽창에 의한 힘을 탄소 입자층이 분산시켜 실리콘 입자가 분쇄되거나 집전체로부터 탈락되는 것을 방지함으로써 용량이 유지되어 리튬 이온 전지와 같은 이차전지의 수명 특성이 향상될 수 있다.
- [13] 본원의 일 구현예에 의하면, 실리콘의 과도한 부피 팽창을 억제하여 고용량 및 높은 수명 특성을 가지는 이차전지용 음극 재료를 제공할 수 있다. 또한, 상기 이차전지용 음극 재료는 높은 이론용량(4,200 mAh/g)을 갖는 실리콘을 포함함으로써 종래에 상업적으로 이용되고 있는 흑연 전극(372 mAh/g)에 비해 높은 전자 용량을 구현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [14] 도 1은, 본원의 일 구현예에 따른 탄소-실리콘 복합 구조체의 제조 방법을 나타낸 순서도이다.
- [15] 도 2는, 본원의 일 실시예에 따른 탄소-실리콘 복합 구조체의 전자주사현미경사진이다.

- [16] 도 3은, 본원의 일 실시예에 있어서, 탄소-실리콘 복합 구조체의 X-선 회절분석법 결과를 나타낸다.
- [17] 도 4는, 본원의 일 실시예에 있어서, 탄소-실리콘 복합 구조체의 라만 분광법 결과를 나타낸다.
- [18] 도 5는, 본원의 일 실시예에 있어서, 탄소-실리콘 복합 구조체의 정전류 충/방전법(Galvano static charge/discharge) 실험 결과를 나타낸다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

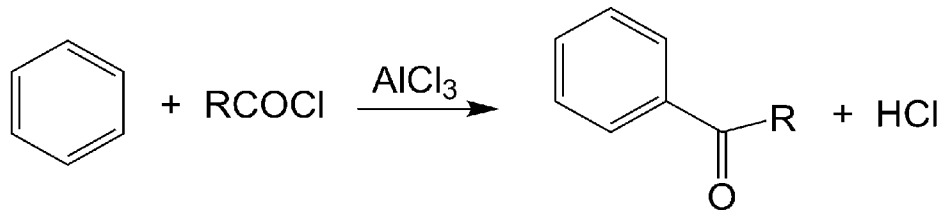
- [19] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [20] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.
- [21] 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.
- [22] 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.
- [23] 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.
- [24] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "~ 하는 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.
- [25] 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.
- [26] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.
- [27] 이하, 본원의 구현예를 상세히 설명하였으나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.

- [28] 본원의 제 1 측면은, 방향족 단량체를 중합시켜 중합체 입자를 형성하는 단계; 상기 중합체 입자를 가교시켜 가교된 중합체 입자를 수득하는 단계; 상기 가교된 중합체 입자를 소결하여 탄화시킴으로써 탄소 입자를 수득하는 단계; 및, 상기 탄소 입자를 실리콘 나노입자와 혼합하여 실리콘 나노입자가 분산된 탄소 입자층을 수득하는 단계를 포함하는, 탄소-실리콘 복합 구조체의 제조 방법을 제공한다.
- [29] 도 1은 본원의 일 구현예에 따른 탄소-실리콘 복합 구조체의 제조 방법의 세부 흐름도이다. 도 1을 참조하여 본원의 일 구현예를 이하에서 상세히 설명하도록 한다.
- [30] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄소-실리콘 복합 구조체의 제조 방법은, 에멀전 중합반응을 통해 공중합체를 합성하고, 상기 공중합체의 선택적인 가교 및 선택적인 탄화를 통해 미세기공 구조 형성 및 탄소 입자를 합성하고, 이를 결정질 실리콘 나노입자와 물리적으로 혼합하여 탄소 입자층 내에 결정질 실리콘 나노입자를 분산시켜 리튬 이온 전지의 음극 재료로서 사용 가능한 실리콘-탄소 구조체를 제조하는 것일 수 있다.
- [31] 도 1의 단계 S100은 방향족 단량체를 중합시켜 중합체 입자를 형성하는 단계이다.
- [32] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 방향족 단량체의 중합 단계(S100)는 에멀전 중합반응을 통하여 구형의 중합체를 형성하는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [33] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 방향족 단량체는 스타이렌, 벤즈아마이드, 부틸렌테레프탈레이트, 에틸렌테레프탈레이트, 메틸메타크릴레이트계 화합물, 비닐피리딘계 화합물, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [34] 도 1의 단계 S200은 상기 중합체 입자를 가교시켜 가교된 중합체 입자를 수득하는 단계이다.
- [35] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 중합체 입자의 가교 단계(S200)는 프리델크래프트-아실화 반응에 의하여 상기 중합체 입자를 선택적으로 가교시키는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 가교는 프리델크래프트 반응을 이용한 후가교 반응일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 후가교 반응은, 입자를 생성할 때 이미 가교제를 포함하고 있으므로 합성된 입자를 추가로 가교시키기 위하여 입자 합성 후에 가교를 시키는 것을 의미한다.
- [36] 상기 프리델크래프트-아실화 반응은 촉매의 존재 하에 방향족 화합물과 할로젠화 아실을 반응시켜서 방향족 화합물의 아실화를 유도하는 반응이다. 예를 들어, 벤젠과 할로젠화 아실(RCOCl)을 할로젠화 알루미늄(예를 들어, AlCl_3) 또는 염화안티모니(V), 염화철(III), 염화주석(IV) 등의 금속할로젠화물 촉매 존재 하에서 반응시키면 벤젠 고리에 아실기(RCO-)가 결합된 화합물이

생성된다(하기 반응식 1 참조).

[37] [반응식 1]

[38]



[39] 도 1의 단계 S300은 상기 가교된 중합체 입자를 소결하여 탄화시킴으로써 탄소 입자를 획득하는 단계이다.

[40] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 선택적인 가교에 의해 상기 가교된 중합체 입자를 선택적으로 탄화시킬 수 있으며, 또한, 상기 선택적인 탄화에 의해 다공성 탄소 입자가 제조될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[41] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 가교된 중합체 입자의 소결 단계(S300)는 약 600°C 내지 약 1,100°C의 온도에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 소결 온도를 사용하되 상기 중합체들 종류에 따라 상기 가교된 중합체 입자를 탄화시키기에 충분한 온도 범위에서 당업자가 선택 가능하며, 예를 들어, 상기 소결 온도는 약 600°C 내지 약 700°C, 약 600°C 내지 약 800°C, 약 600°C 내지 약 900°C, 약 600°C 내지 약 1,000°C, 약 600°C 내지 약 1,100°C, 약 700°C 내지 약 800°C, 약 700°C 내지 약 900°C, 약 700°C 내지 약 1,000°C, 약 700°C 내지 약 1,100°C, 약 800°C 내지 약 900°C, 약 800°C 내지 약 1,000°C, 약 800°C 내지 약 1,100°C, 약 900°C 내지 약 1,000°C, 약 900°C 내지 약 1,100°C, 또는 약 1,000°C 내지 약 1,100°C일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[42] 본원의 일 구현예에 있어서, 아르곤과 같은 불활성 기체를 주입하여 상기 소결 온도에서 가열하여 상기 가교된 중합체 입자를 탄화시킨 후 상온까지 냉각시키는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[43] 도 1의 단계 S400은 탄소 입자를 실리콘 나노입자와 혼합하여 실리콘 나노입자가 분산된 탄소 입자층을 획득하는 단계이다.

[44] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 실리콘 나노입자가 분산된 탄소 입자층을 획득하는 단계(S400)는, 상기 중합체 입자를 소결하여 획득한 탄소 입자를 결정질 실리콘 나노입자와 물리적으로 혼합하여 상기 결정질 실리콘 나노입자가 균일하게 분산된 탄소 입자층을 형성하는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[45] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 실리콘 나노입자는 결정질인 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[46] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 실리콘 나노입자는 약 10 nm 내지 약 10 μm 의 크기를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 실리콘 나노입자의 크기는 약 10 nm 내지 약 100 nm, 약 10 nm 내지 약 200 nm, 약 10 nm 내지 약 300 nm, 약 10 nm 내지 약 400 nm, 약 10 nm 내지 약 500 nm, 약 10

nm 내지 약 600 nm, 약 10 nm 내지 약 700 nm, 약 10 nm 내지 약 800 nm, 약 10 nm 내지 약 900 nm, 약 10 nm 내지 약 1 μm , 약 10 nm 내지 약 5 μm , 약 10 nm 내지 약 10 μm , 약 100 nm 내지 약 200 nm, 약 100 nm 내지 약 300 nm, 약 100 nm 내지 약 400 nm, 약 100 nm 내지 약 500 nm, 약 100 nm 내지 약 600 nm, 약 100 nm 내지 약 700 nm, 약 100 nm 내지 약 800 nm, 약 100 nm 내지 약 900 nm, 약 100 nm 내지 약 1 μm , 약 100 nm 내지 약 5 μm , 약 100 nm 내지 약 10 μm , 약 200 nm 내지 약 300 nm, 약 200 nm 내지 약 400 nm, 약 200 nm 내지 약 500 nm, 약 200 nm 내지 약 600 nm, 약 200 nm 내지 약 700 nm, 약 200 nm 내지 약 800 nm, 약 200 nm 내지 약 900 nm, 약 200 nm 내지 약 1 μm , 약 200 nm 내지 약 5 μm , 약 200 nm 내지 약 10 μm , 약 300 nm 내지 약 400 nm, 약 300 nm 내지 약 500 nm, 약 300 nm 내지 약 600 nm, 약 300 nm 내지 약 700 nm, 약 300 nm 내지 약 800 nm, 약 300 nm 내지 약 900 nm, 약 300 nm 내지 약 1 μm , 약 300 nm 내지 약 5 μm , 약 300 nm 내지 약 10 μm , 약 400 nm 내지 약 500 nm, 약 400 nm 내지 약 600 nm, 약 400 nm 내지 약 700 nm, 약 400 nm 내지 약 800 nm, 약 400 nm 내지 약 900 nm, 약 400 nm 내지 약 1 μm , 약 400 nm 내지 약 5 μm , 약 400 nm 내지 약 10 μm , 약 500 nm 내지 약 600 nm, 약 500 nm 내지 약 700 nm, 약 500 nm 내지 약 800 nm, 약 500 nm 내지 약 900 nm, 약 500 nm 내지 약 1 μm , 약 500 nm 내지 약 5 μm , 약 500 nm 내지 약 10 μm , 약 600 nm 내지 약 700 nm, 약 600 nm 내지 약 800 nm, 약 600 nm 내지 약 900 nm, 약 600 nm 내지 약 1 μm , 약 600 nm 내지 약 5 μm , 약 600 nm 내지 약 10 μm , 약 700 nm 내지 약 800 nm, 약 700 nm 내지 약 900 nm, 약 700 nm 내지 약 1 μm , 약 700 nm 내지 약 5 μm , 약 700 nm 내지 약 10 μm , 약 800 nm 내지 약 900 nm, 약 800 nm 내지 약 1 μm , 약 800 nm 내지 약 5 μm , 약 800 nm 내지 약 10 μm , 약 900 nm 내지 약 1 μm , 약 900 nm 내지 약 5 μm , 약 900 nm 내지 약 10 μm , 약 1 μm 내지 약 5 μm , 약 1 μm 내지 약 10 μm , 또는 약 5 μm 내지 약 10 μm 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[47] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄소 입자층은 기공을 포함하는 탄소 입자를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 탄소 입자의 기공은 상기 중합체 입자의 선택적인 가교 및 선택적인 탄화에 의해 형성되는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 탄소 입자의 기공은 메조 기공 또는 마이크로 기공일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[48] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄소 입자는 약 100 nm 내지 약 1 μm 의 크기를 가지는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 탄소 입자의 크기는 약 100 nm 내지 약 200 nm, 약 100 nm 내지 약 300 nm, 약 100 nm 내지 약 400 nm, 약 100 nm 내지 약 500 nm, 약 100 nm 내지 약 600 nm, 약 100 nm 내지 약 700 nm, 약 100 nm 내지 약 800 nm, 약 100 nm 내지 약 900 nm, 약 100 nm 내지 약 1 μm , 약 200 nm 내지 약 300 nm, 약 200 nm 내지 약 400 nm, 약 200 nm 내지 약 500 nm, 약 200 nm 내지 약 600 nm, 약 200 nm 내지 약 700 nm, 약 200 nm 내지 약 800 nm, 약 200 nm 내지 약 900 nm, 약 200 nm 내지 약 1 μm , 약 300 nm 내지 약 400 nm, 약 300 nm 내지 약 500 nm, 약 300 nm 내지 약 600 nm, 약 300

nm 내지 약 700 nm, 약 300 nm 내지 약 800 nm, 약 300 nm 내지 약 900 nm, 약 300 nm 내지 약 1 μm , 약 400 nm 내지 약 500 nm, 약 400 nm 내지 약 600 nm, 약 400 nm 내지 약 700 nm, 약 400 nm 내지 약 800 nm, 약 400 nm 내지 약 900 nm, 약 400 nm 내지 약 1 μm , 약 500 nm 내지 약 600 nm, 약 500 nm 내지 약 700 nm, 약 500 nm 내지 약 800 nm, 약 500 nm 내지 약 900 nm, 약 500 nm 내지 약 1 μm , 약 600 nm 내지 약 700 nm, 약 600 nm 내지 약 800 nm, 약 600 nm 내지 약 900 nm, 약 600 nm 내지 약 1 μm , 약 700 nm 내지 약 800 nm, 약 700 nm 내지 약 900 nm, 약 700 nm 내지 약 1 μm , 약 800 nm 내지 약 900 nm, 약 800 nm 내지 약 1 μm , 또는 약 900 nm 내지 약 1 μm 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[49] 본원의 제 2 측면은, 실리콘 나노입자가 분산된 탄소 입자층을 포함하며, 상기 본원의 제 1 측면에 따른 방법에 의하여 제조되는, 탄소-실리콘 복합 구조체를 제공한다. 상기 본원의 제 2 측면에 따른 탄소-실리콘 복합 구조체는, 상기 본원의 제 1 측면에 따른 탄소-실리콘 복합 구조체의 제조 방법에 대하여 기술된 내용을 모두 적용할 수 있으며, 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.

[50] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 실리콘 나노입자는 결정질인 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[51] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 실리콘 나노입자는 약 10 nm 내지 약 10 μm 의 크기를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 실리콘 나노입자의 크기는 약 10 nm 내지 약 100 nm, 약 10 nm 내지 약 200 nm, 약 10 nm 내지 약 300 nm, 약 10 nm 내지 약 400 nm, 약 10 nm 내지 약 500 nm, 약 10 nm 내지 약 600 nm, 약 10 nm 내지 약 700 nm, 약 10 nm 내지 약 800 nm, 약 10 nm 내지 약 900 nm, 약 10 nm 내지 약 1 μm , 약 10 nm 내지 약 5 μm , 약 10 nm 내지 약 10 μm , 약 100 nm 내지 약 200 nm, 약 100 nm 내지 약 300 nm, 약 100 nm 내지 약 400 nm, 약 100 nm 내지 약 500 nm, 약 100 nm 내지 약 600 nm, 약 100 nm 내지 약 700 nm, 약 100 nm 내지 약 800 nm, 약 100 nm 내지 약 900 nm, 약 100 nm 내지 약 1 μm , 약 100 nm 내지 약 5 μm , 약 100 nm 내지 약 10 μm , 약 200 nm 내지 약 300 nm, 약 200 nm 내지 약 400 nm, 약 200 nm 내지 약 500 nm, 약 200 nm 내지 약 600 nm, 약 200 nm 내지 약 700 nm, 약 200 nm 내지 약 800 nm, 약 200 nm 내지 약 900 nm, 약 200 nm 내지 약 1 μm , 약 200 nm 내지 약 5 μm , 약 200 nm 내지 약 10 μm , 약 300 nm 내지 약 400 nm, 약 300 nm 내지 약 500 nm, 약 300 nm 내지 약 600 nm, 약 300 nm 내지 약 700 nm, 약 300 nm 내지 약 800 nm, 약 300 nm 내지 약 900 nm, 약 300 nm 내지 약 1 μm , 약 300 nm 내지 약 5 μm , 약 300 nm 내지 약 10 μm , 약 400 nm 내지 약 500 nm, 약 400 nm 내지 약 600 nm, 약 400 nm 내지 약 700 nm, 약 400 nm 내지 약 800 nm, 약 400 nm 내지 약 900 nm, 약 400 nm 내지 약 1 μm , 약 400 nm 내지 약 5 μm , 약 400 nm 내지 약 10 μm , 약 500 nm 내지 약 600 nm, 약 500 nm 내지 약 700 nm, 약 500 nm 내지 약 800 nm, 약 500 nm 내지 약 900 nm, 약 500 nm 내지 약 1 μm , 약 500 nm 내지 약 5 μm , 약 500 nm 내지 약 10 μm , 약 600 nm 내지 약 700 nm, 약

600 nm 내지 약 800 nm, 약 600 nm 내지 약 900 nm, 약 600 nm 내지 약 1 μm , 약 600 nm 내지 약 5 μm , 약 600 nm 내지 약 10 μm , 약 700 nm 내지 약 800 nm, 약 700 nm 내지 약 900 nm, 약 700 nm 내지 약 1 μm , 약 700 nm 내지 약 5 μm , 약 700 nm 내지 약 10 μm , 약 800 nm 내지 약 900 nm, 약 800 nm 내지 약 1 μm , 약 800 nm 내지 약 5 μm , 약 800 nm 내지 약 10 μm , 약 900 nm 내지 약 1 μm , 약 900 nm 내지 약 5 μm , 약 900 nm 내지 약 10 μm , 약 1 μm 내지 약 5 μm , 약 1 μm 내지 약 10 μm , 또는 약 5 μm 내지 약 10 μm 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[52] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄소 입자층은 기공을 포함하는 탄소 입자를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 탄소 입자의 기공은 상기 중합체 입자의 선택적인 가교 및 선택적인 탄화에 의해 형성되는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 탄소 입자의 기공은 메조 기공 또는 마이크로 기공일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[53] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄소 입자는 약 100 nm 내지 약 1 μm 의 크기를 가지는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 탄소 입자의 크기는 약 100 nm 내지 약 200 nm, 약 100 nm 내지 약 300 nm, 약 100 nm 내지 약 400 nm, 약 100 nm 내지 약 500 nm, 약 100 nm 내지 약 600 nm, 약 100 nm 내지 약 700 nm, 약 100 nm 내지 약 800 nm, 약 100 nm 내지 약 900 nm, 약 100 nm 내지 약 1 μm , 약 200 nm 내지 약 300 nm, 약 200 nm 내지 약 400 nm, 약 200 nm 내지 약 500 nm, 약 200 nm 내지 약 600 nm, 약 200 nm 내지 약 700 nm, 약 200 nm 내지 약 800 nm, 약 200 nm 내지 약 900 nm, 약 200 nm 내지 약 1 μm , 약 300 nm 내지 약 400 nm, 약 300 nm 내지 약 500 nm, 약 300 nm 내지 약 600 nm, 약 300 nm 내지 약 700 nm, 약 300 nm 내지 약 800 nm, 약 300 nm 내지 약 900 nm, 약 300 nm 내지 약 1 μm , 약 400 nm 내지 약 500 nm, 약 400 nm 내지 약 600 nm, 약 400 nm 내지 약 700 nm, 약 400 nm 내지 약 800 nm, 약 400 nm 내지 약 900 nm, 약 400 nm 내지 약 1 μm , 약 500 nm 내지 약 600 nm, 약 500 nm 내지 약 700 nm, 약 500 nm 내지 약 800 nm, 약 500 nm 내지 약 900 nm, 약 500 nm 내지 약 1 μm , 약 600 nm 내지 약 700 nm, 약 600 nm 내지 약 800 nm, 약 600 nm 내지 약 900 nm, 약 600 nm 내지 약 1 μm , 약 700 nm 내지 약 800 nm, 약 700 nm 내지 약 900 nm, 약 700 nm 내지 약 1 μm , 약 800 nm 내지 약 900 nm, 약 800 nm 내지 약 1 μm , 또는 약 900 nm 내지 약 1 μm 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[54] 본원의 제 3 측면은, 상기 본원의 제 2 측면에 따른 상기 탄소-실리콘 복합 구조체를 포함하는, 이차전지용 음극 재료를 제공한다. 상기 본원의 제 3 측면에 따른 이차전지용 음극 재료는, 상기 본원의 제 1 측면에 따른 탄소-실리콘 복합 구조체의 제조 방법 및 제 2 측면에 따른 탄소-실리콘 복합 구조체에 대하여 기술된 내용을 모두 적용할 수 있으며, 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.

[55] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄소-실리콘 복합 구조체는 실리콘 나노입자가 분산된 탄소 입자층을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은

아니다.

- [56] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이차전지용 음극 재료는 나노 사이즈의 탄소 입자로 구성된 탄소 입자층을 사용하여 충/방전 시 나타나는 실리콘의 부피 팽창 및 수축을 억제하고 집전체로부터의 탈락을 막아 실리콘의 낮은 수명특성을 개선할 뿐만 아니라, 상기 탄소 입자층 역시 리튬 이온의 삽입, 탈리 반응이 가능하므로 전극의 용량에 기여할 수 있다.
- [57] 본원의 제 4 측면은, 본원의 제 3 측면에 따른 이차전지용 음극 재료를 포함하는 음극, 양극, 분리막, 및 전해질을 포함하는, 이차전지를 제공한다. 상기 본원의 제 4 측면에 따른 이차전지는, 상기 본원의 제 1 측면 내지 제 3 측면에 대하여 기술된 내용을 모두 적용할 수 있으며, 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.
- [58] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이차전지는 리튬 이온 전지를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [59] 예를 들어, 상기 음극은 하기와 같은 방법으로 제조될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [60] 먼저, 본원의 일 구현예에 따른 탄소-실리콘 복합 구조체, 바인더, 및 용매를 혼합하여 음극 활물질층 형성용 조성물을 제조할 수 있다. 이어서, 상기 음극 활물질층 형성용 조성물을 음극 집전체 상에 도포 및 건조하여 음극을 제조할 수 있다.
- [61] 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(carboxymethyl cellulose, CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르폴리머(ethylene-propylene-diene terpolymer, EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 브티렌 고무, 불소 고무, 또는 다양한 공중합체 등을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [62] 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, 양극 집전체와 마찬가지로, 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 또는 부직포체의 다양한 형태로 사용될 수 있다.
- [63] 상기 용매로는 N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone, 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.

- [64] 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, 리튬 이온 공급 코어부의 리튬 이온이 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.

- [65] 상기 전해질로는, 예를 들어, PEO(polyethylene oxide), PVdF(polyvinylidene fluoride), PVdF-HFP(polyvinylidene fluoride-hexafluoropropylene), PMMA[poly(methyl 2-methylpropenoate)], PAN(polyacrylonitrile), 또는 PVAc[poly(ethenyl ethanoate)]를 사용한 겔형 고분자 전해질; 또는 PEO, PPO(polypropylene oxide), PEI(polyethylene imine), PES(polyethylene sulphide), 또는 PVAc를 사용한 고체 전해질 등을 사용할 수 있다. 또한, 전해질로는 에틸렌카보네이트(ethylene carbonate, EC), 프로필렌카보네이트(polyethylene carbonate, PC), 부틸렌카보네이트(butylene carbonate, BC), 비닐렌카보네이트(vinylene carbonate, VC), 디에틸카보네이트(diethyl carbonate, DEC), 디메틸카보네이트(dimethyl carbonate, DMC), 에틸메틸카보네이트(ethyl methyl carbonate, EMC), 메틸포르메이트(methyl formate, MF), 감마-부티로락톤(γ -butyrolactone, γ -BL), 설포레인(sulfolane), 메틸아세테이트(methylacetate, MA), 또는 메틸프로피오네이트(methylpropionate, MP)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, 저급지방족카르본산리튬, 또는 테트라페닐붕산리튬 등을 사용할 수 있다.

- [66] 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.
- [67] 상기 양극은, 예를 들어, 하기와 같은 방법으로 제조될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [68] 상기 양극은 상술한 음극의 제조 과정과 마찬가지로 양극 집전체 상에 양극 활물질층 형성용 조성물을 도포 및 건조하여 제작된다. 상기 양극 활물질층 형성용 조성물은 양극 활물질, 도전제, 바인더, 및 용매를 혼합하여 제조된다. 상기 양극 활물질, 바인더, 및 용매는 음극 제조시와 동일한 종류 및 함량으로 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 도전제는 폴리아크릴산, 아세틸렌 블랙, 퍼니스 블랙, 흑연, 탄소 섬유, 또는 플러렌 등의 전도성 조제료를 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [69] 상기 양극 집전체는 약 $3\ \mu\text{m}$ 내지 약 $500\ \mu\text{m}$ 의 두께로서, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 스테인레스 스틸; 알루미늄; 니켈; 티탄; 열처리 탄소; 알루미늄 또는 스테리인레스 스틸의 표면에 카본; 또는 니켈, 티탄, 은, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 것으로 표면처리한 것이 사용될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 양극 집전체는 그것의 표면에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 접착력을 높일 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 또는 부직포체의 다양한 형태가 가능하다.
- [70] 상기 리튬 전이금속 산화물로는 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ ($0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $a+b+c=1$), $\text{LiNi}_{1-Y}\text{Co}_Y\text{O}_2$ (여기에서, $0 \leq Y < 1$), $\text{LiCo}_{1-Y}\text{Mn}_Y\text{O}_2$ (여기에서, $0 \leq Y < 1$), $\text{LiNi}_{1-Y}\text{Mn}_Y\text{O}_2$ (여기에서, $0 \leq Y < 1$), $\text{LiMn}_{2-Z}\text{Ni}_Z\text{O}_4$ (여기에서, $0 < Z < 2$), $\text{LiMn}_{2-Z}\text{Co}_Z\text{O}_4$ (여기에서, $0 < Z < 2$), LiCoPO_4 , LiFePO_4 , 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택되는 것을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [71] 상기 과정에 따라 수득한 음극 및 양극 사이에 분리막(separator)을 개재하고 여기에 전해질을 포함하는 전해액을 공급하면 리튬 이차 전지가 제작된다.
- [72] 상술한 리튬 이차 전지는, 예를 들어, 상기 음극, 상기 분리막, 및 상기 양극을 차례로 적층한 다음, 이를 와인딩(winding)하거나 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 $0.01\ \mu\text{m}$ 내지 약 $10\ \mu\text{m}$ 이고, 두께는 일반적으로 약 $5\ \mu\text{m}$ 내지 약 $300\ \mu\text{m}$ 인 것을 사용한다. 구체적인 예로서, 폴리프로필렌 또는 폴리에틸렌 등의 올레핀계 폴리머, 또는 유리섬유로 만들어진 시트나 부직포가 사용된다.
- [73] 상기 전해액은 유기 용매에 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, 설포란, 디클로로에탄, 클로로벤젠, 니트로벤젠, 디에틸렌글리콜, 디메틸에테르, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[74] 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.

[75] 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 사용되는 경우, 경우에 따라서는 고체 전해질이 분리막을 겸할 수도 있어 상술한 분리막을 사용하지 않아도 무방하다.

[76] 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 , $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$, $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

발명의 실시를 위한 형태

[77] 이하, 실시예를 참조하여 본원을 좀더 자세히 설명하지만, 본원이 이에 제한되는 것은 아니다.

[78] [실시예]

[79] 본 실시예에서는 에멀전 중합반응을 통해 공중합체를 합성하였고, 선택적인 가교 및 선택적인 탄화를 통해 미세기공 구조 형성 및 탄소 입자를 합성하였고, 이를 결정질 실리콘 나노입자와 물리적으로 혼합하여 탄소 입자층 내에 결정질 실리콘 나노입자를 분산시켜 리튬 이온 전지의 음극 재료로서 사용 가능한 실리콘-탄소 구조체를 제조하였다.

[80] 먼저, 스타이렌 단량체를 포함하는 중합체를 형성하기 위하여, 스타이렌 2.1 g을 플라스크에 주입하였고, 온도를 증가시키면서 질소를 주입하였다. 상기 플라스크의 온도가 70°C가 되었을 때, 과황산칼륨(potassium persulfate) 0.12 g을 녹여 만든 수용액 10 mL를 상기 플라스크에 주입하였다. 상기 과황산칼륨 수용액을 주입하고 3 시간 후, 상기 플라스크에 가교제로서 디비닐벤젠(divinylbenzene) 0.9 g을 주입하여 중합 반응시킨 후, 24 시간이 경과한 후에 수득된 공중합체 입자를 분리하였다. 상기 공중합체 입자에 포함된

폴리스타이렌 부분만 선택적으로 가교시키기 위하여 프리텔크래프트-아실화 반응을 이용하였다. 우선, 클로로포름 30 mL에 염화알루미늄 1.80 g을 첨가한 용액을 준비하였다. 상기 클로로포름 및 염화알루미늄을 포함하는 용액에 상기 공중합체 0.3 g을 투입하고, 16 시간 동안 반응시켰다. 상기 반응이 완료된 후, 상기 용액을 원심분리기로 정제하였고, 에탄올을 이용하여 세척하였다. 상기 세척된 공중합체 입자를 에탄올에 분산시키고 건조시킴으로써, 가교된 공중합체 입자를 수득하였다. 상기 가교된 폴리스타이렌(polystyrene, PS) 공중합체를 소결로에 넣은 뒤, 아르곤을 주입하여 고온에서 가열하여 소결시켰다. 이후 소결이 완료된 입자를 상온까지 냉각시켜 탄소 입자를 수득할 수 있었다. 상기 실험에서 수득된 탄소 입자를 결정질 실리콘 나노 입자와 물리적으로 혼합하여 결정질 실리콘 나노 입자가 분산된 탄소 입자층(탄소-실리콘 복합 구조체)을 수득할 수 있었고, 이를 리튬 이온 전지용 음극 활물질(음극 재료)로서 사용하였다. 리튬 이온 전지 음극은 상기 활물질 60 중량부, 도전제 20 중량부, 및 바인더 20 중량부를 포함하는 조성물을 구리 집전체에 100 μm 의 두께로 도포하여 제작하였다. 상기 음극의 두께는 닥터 블레이드의 높이에 따라 조절이 가능하였다. 리튬 금속을 상대전극(양극)으로서 사용하였고, 상기 제조된 음극을 작업전극으로서 사용하였으며, 분리막으로서 celgard 2400, 전해액으로서 1M LiPF₆이 녹아 있는 에틸렌 카보네이트(EC) 50 중량부 및 디에틸 카보네이트(DEC) 50 중량부의 혼합 용액을 사용하여 CR2032 코인셀을 제조하였다.

- [81] 상기 실시예를 통해 수득된 탄소 입자와 결정질 실리콘 나노입자의 혼합물의 구조를 주사 전자현미경(scanning electron microscope, SEM)과 에너지 분산형 X-선 분광법(energy-dispersive X-ray spectroscopy)를 이용하여 구형의 탄소 입자층에 결정질 실리콘 나노입자가 균일하게 분산되어 있음을 확인하였다(도 2 및 도 3). 또한, 상기 탄소 입자층과 결정질 실리콘 나노입자의 혼합물의 조성을 알아보기 위하여, X-선 회절분석법(X-ray diffraction)과 라만 분광법(Raman spectroscopy)을 진행하였다. X-선 회절분석법과 라만 분광법에 나타난 피크의 위치를 통해 결정질 실리콘 나노입자가 결정성이 있음을 확인하였고, 합성된 탄소 입자층은 무정형의 탄소라는 것을 확인하였다.
- [82] 도 3은 본 실시예에 따른 탄소-실리콘 복합 구조체의 X-선 회절 분석 그래프로서, 각각 28.4°, 47.3°, 56.1°, 69.1°, 및 76.4°에서 발견된 피크는 결정질 실리콘의 (111), (220), (311), (400), 및 (331) 결정면을 나타내며, 25° 근처의 넓은 피크는 본 실시예에 따른 결정질 실리콘 나노입자가 분산된 탄소 입자층이 무정형의 탄소임을 확인할 수 있었다.
- [83] 도 4는 본 실시예에 따른 탄소-실리콘 복합 구조체의 라만 분광 스펙트럼으로서, 516 cm⁻¹의 강한 피크와 955.7 cm⁻¹의 약한 피크는 결정질 실리콘 구조를 나타낸다. 1,350 cm⁻¹ 및 1,590 cm⁻¹의 피크는 탄소 입자층에 관련된 피크이며 각각 D-밴드 및 G-밴드이다. 상기 D-밴드 및 G-밴드의 피크의 비율은

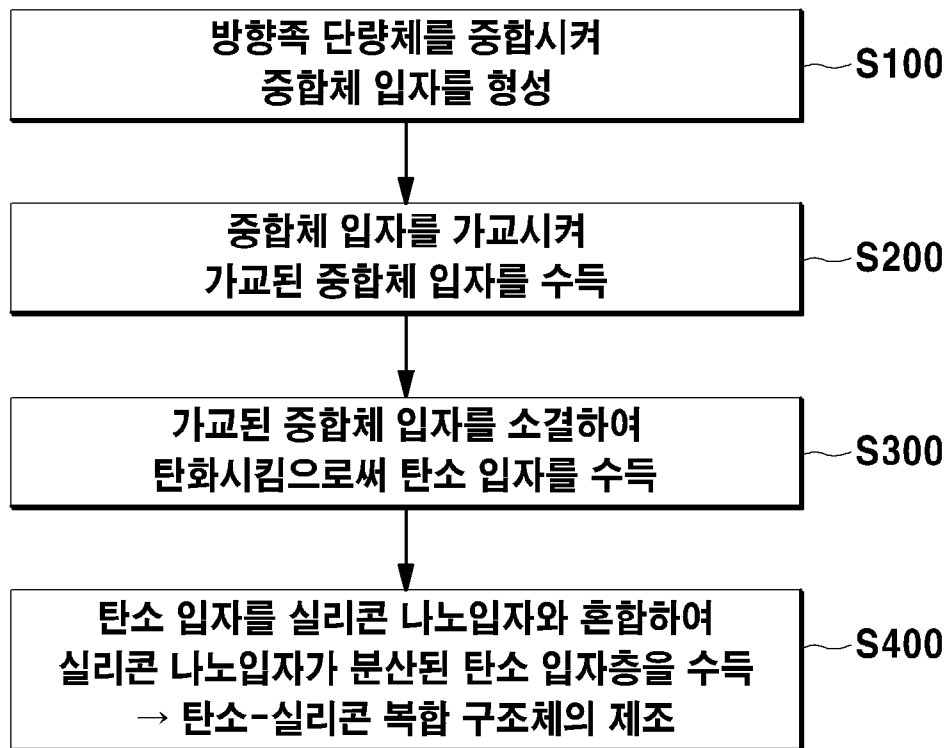
0.77로 합성된 탄소 입자층이 무정형의 탄소임을 나타내고 이는 X-선 회절분석법의 결과와 일치하였다.

- [84] 또한, 결정질 실리콘 나노입자가 분산된 탄소 입자층을 이용한 경우 전지의 수명특성을 확인하기 위해서, 전기화학분석인 정전류 충/방전법 (Galvano static charge/discharge) 실험을 진행하였고, 그 결과를 도 5에 나타내었다. 상기 정전류 실험에서, 100 mA/g의 조건에서 결정질 실리콘 나노입자가 분산된 탄소 입자층을 이용하여 음극을 형성한 경우 사이클이 진행되어도 정전용량이 감소가 거의 없는 것을 확인하였고, 45 사이클 후 1,050 mAh/g의 정전용량을 갖는 것을 확인하였다. 본 실시예에 따른 탄소-실리콘 복합 구조체와의 비교를 위하여, 비교예로서 활성탄에 결정질 실리콘 나노입자를 혼합하여 동일한 실험을 진행하였고, 상기 비교예의 사이클에 따른 정전용량의 감소가 본 실시예에 따른 탄소-실리콘 복합 구조체의 것보다 큰 것을 확인하였으며, 45 사이클 후의 정전용량은 645 mAh/g 임을 확인하였다. 본 실시예의 결과를 통해 실리콘 입자가 분산된 탄소 입자층이 리튬 이온 전지용 음극 재료로서 적용 가능하다는 결과를 도출하였다.
- [85] 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.
- [86] 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.

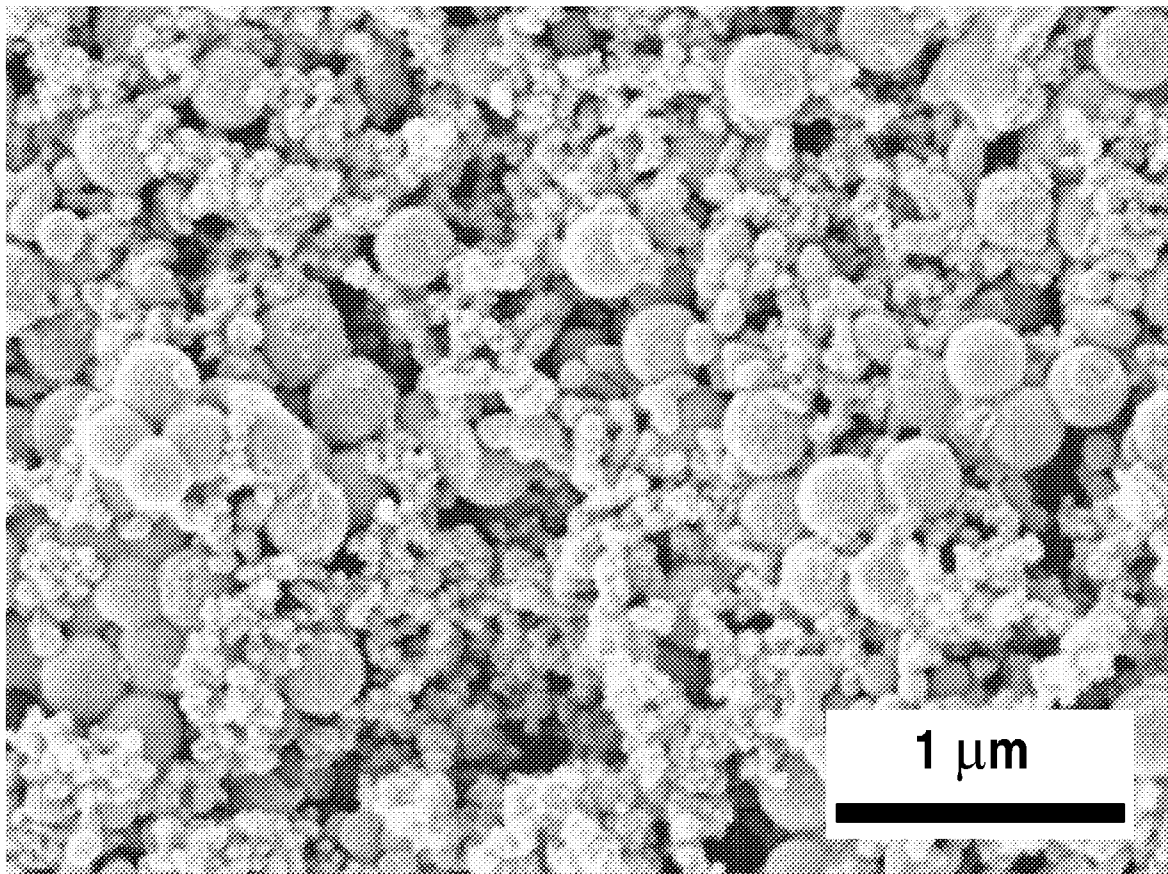
청구범위

- [청구항 1] 방향족 단량체를 중합시켜 중합체 입자를 형성하는 단계;
상기 중합체 입자를 가교시켜 가교된 중합체 입자를 수득하는 단계;
상기 가교된 중합체 입자를 소결하여 탄화시킴으로써 탄소 입자를 수득하는 단계; 및
상기 탄소 입자를 실리콘 나노입자와 혼합하여 실리콘 나노입자가 분산된 탄소 입자층을 수득하는 단계
를 포함하는, 탄소-실리콘 복합 구조체의 제조 방법.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서,
상기 방향족 단량체는 스타이렌, 벤즈아마이드, 부틸렌테레프탈레이트, 에틸렌테레프탈레이트, 메틸메타크릴레이트계 화합물, 비닐피리딘계 화합물, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것인, 탄소-실리콘 복합 구조체의 제조 방법.
- [청구항 3] 제 1 항에 있어서,
상기 중합체 입자의 가교는 프리델크래프트-아실화 반응에 의하여 상기 중합체 입자를 가교시키는 것을 포함하는 것인, 탄소-실리콘 복합 구조체의 제조 방법.
- [청구항 4] 제 1 항에 있어서,
상기 실리콘 나노입자는 결정질인 것을 포함하는 것인, 탄소-실리콘 복합 구조체의 제조 방법.
- [청구항 5] 제 1 항에 있어서,
상기 실리콘 나노입자는 10 nm 내지 10 μ m의 크기를 가지는 것인, 탄소-실리콘 복합 구조체의 제조 방법.
- [청구항 6] 실리콘 나노입자가 분산된 탄소 입자층을 포함하며, 제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의하여 제조되는,
탄소-실리콘 복합 구조체.
- [청구항 7] 제 6 항에 따른 상기 탄소-실리콘 복합 구조체를 포함하는,
이차전지용 음극 재료.
- [청구항 8] 제 7 항에 따른 이차전지용 음극 재료를 포함하는 음극, 양극, 분리막, 및 전해질을 포함하는,
이차전지.
- [청구항 9] 제 8 항에 있어서,
상기 이차전지는 리튬 이온 전지를 포함하는 것인, 이차전지.

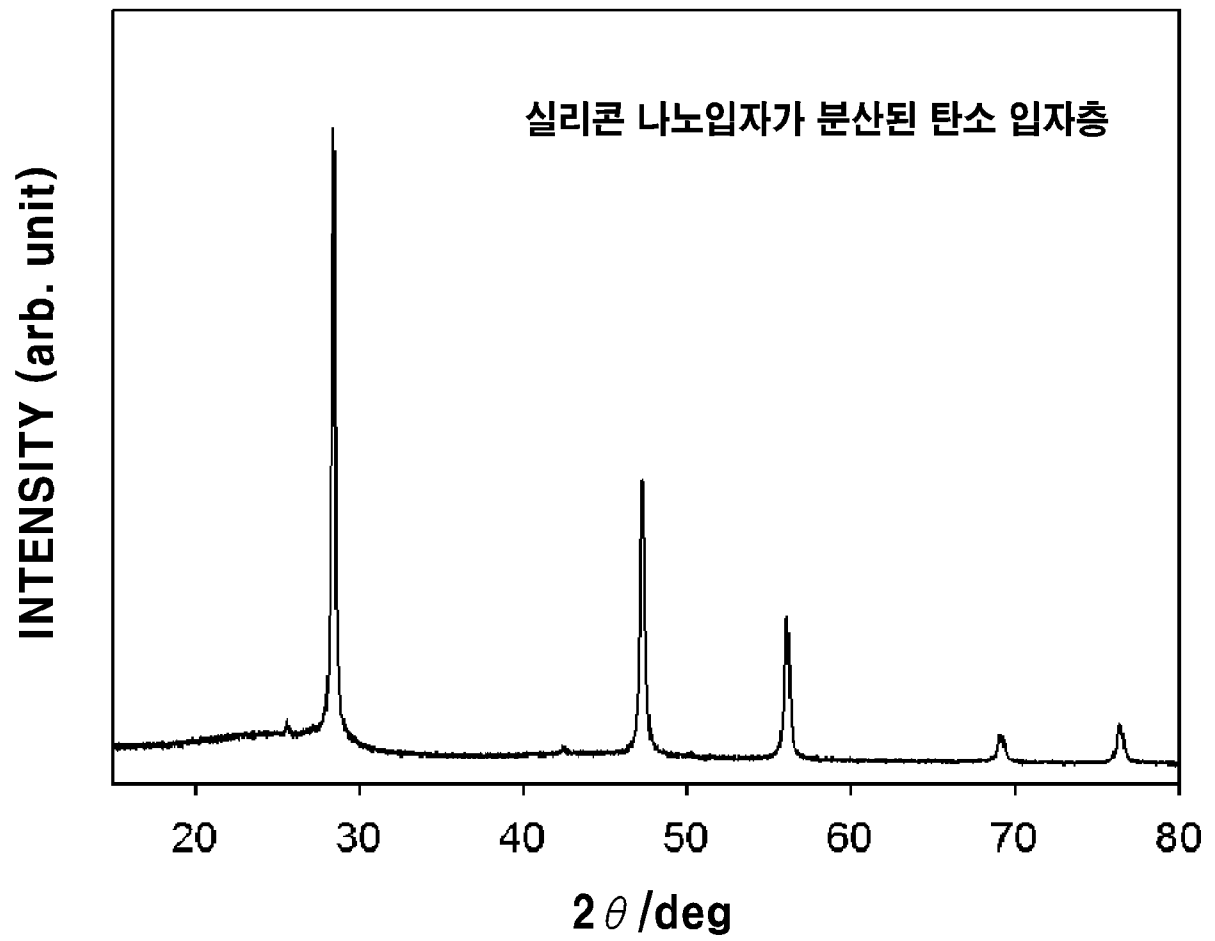
[도1]



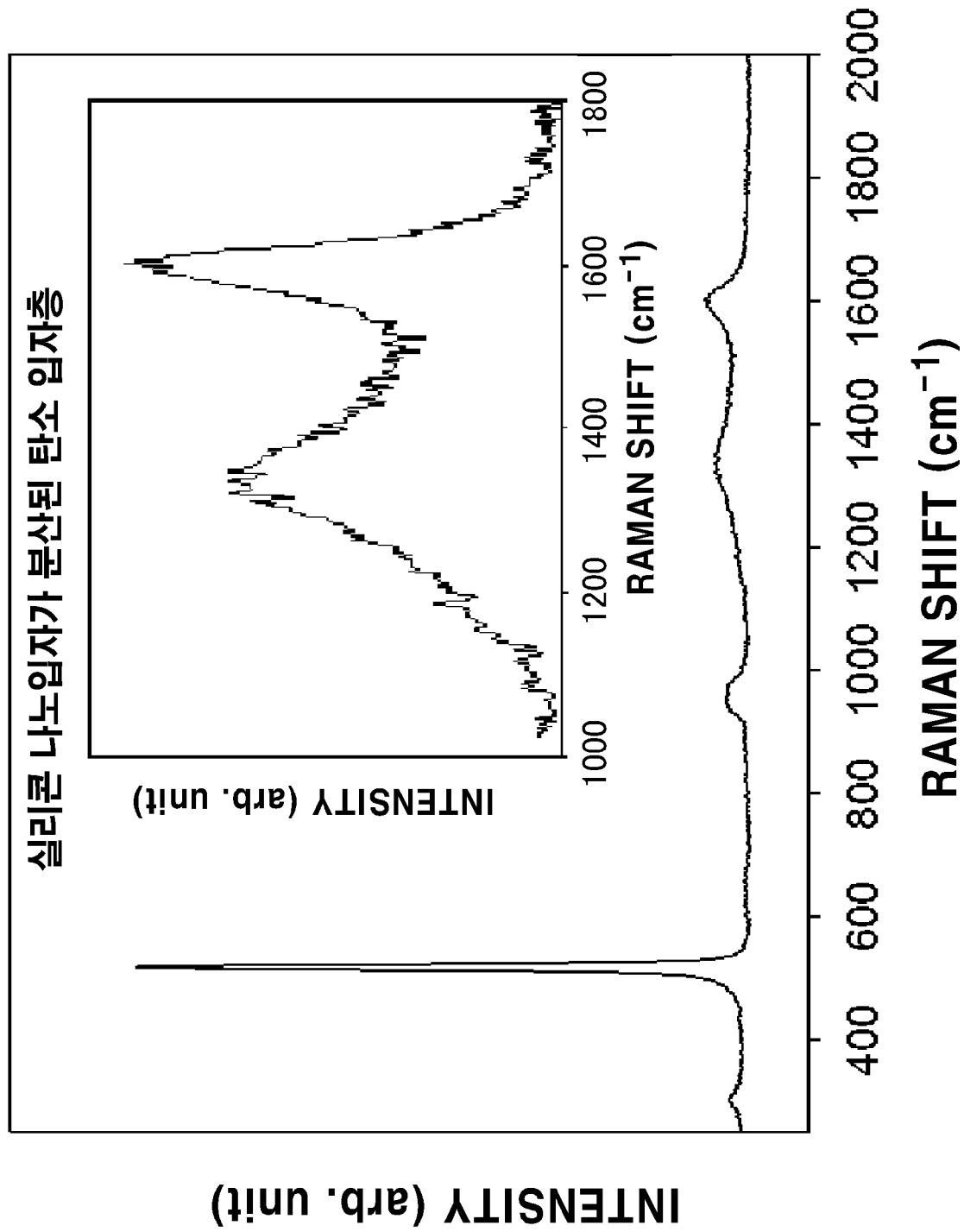
[도2]



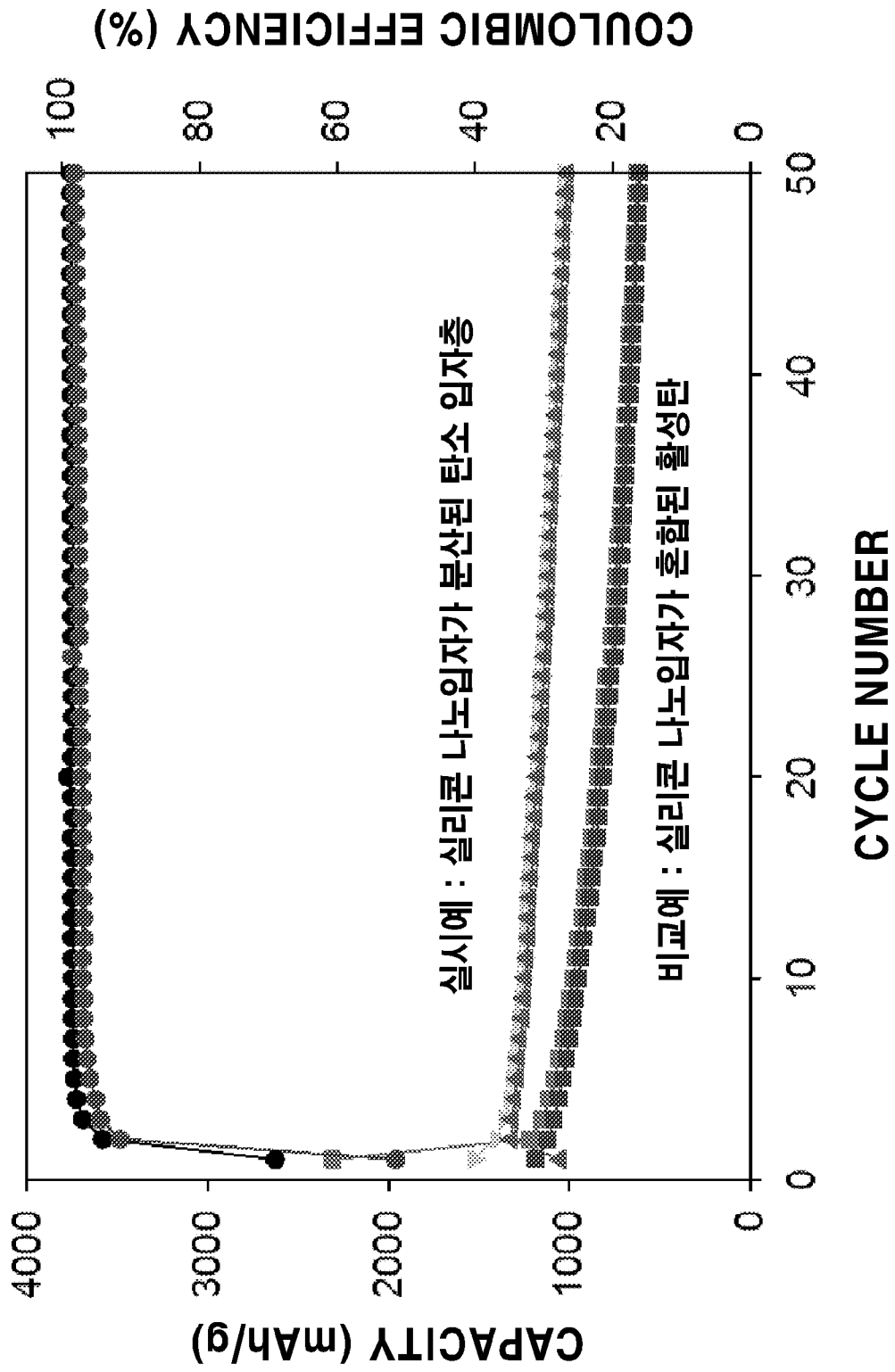
[도3]



[도4]



[도5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/008882**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****H01M 4/133(2010.01)i, H01M 4/587(2010.01)i, H01M 4/48(2010.01)i, H01M 4/13(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 4/133; H01M 4/583; C01B 31/02; C23C 16/24; B01J 2/08; H01M 4/139; H01M 4/02; H01M 10/052; H01M 4/58; H01M 4/587; H01M 4/48

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: carbon, silicon, composite, aromatic monomer, carbonization, anode material, secondary battery

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2013-0098233 A (SOGANG UNIVERSITY RESEARCH FOUNDATION) 04 September 2013 See claims 1-4.	1-9
A	KR 10-2009-0066031 A (LG CHEM. LTD.) 23 June 2009 See claim 1; paragraph [0034].	1-9
A	KR 10-2014-0028449 A (SOGANG UNIVERSITY RESEARCH FOUNDATION) 10 March 2014 See claims 1-2; paragraphs [0064]-[0067], [0069].	1-9
A	KR 10-2013-0124813 A (KANG, Yun Kyu) 15 November 2013 See claim 1; paragraphs [0014], [0033], [0034].	1-9
A	JP 2000-149927 A (MITSUBISHI CHEMICALS CORPORATION) 30 May 2000 See paragraphs [0032]-[0033].	1-9



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

01 DECEMBER 2015 (01.12.2015)

Date of mailing of the international search report

01 DECEMBER 2015 (01.12.2015)

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/KR2015/008882

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2013-0098233 A	04/09/2013	KR 10-1442197 B1 US 2015-0048556 A1 WO 2013-129845 A1	22/09/2014 19/02/2015 06/09/2013
KR 10-2009-0066031 A	23/06/2009	KR 10-1211327 B1	11/12/2012
KR 10-2014-0028449 A	10/03/2014	KR 10-1393493 B1	13/05/2014
KR 10-2013-0124813 A	15/11/2013	NONE	
JP 2000-149927 A	30/05/2000	JP 04379971 B2	09/12/2009

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 4/133(2010.01)i, H01M 4/587(2010.01)i, H01M 4/48(2010.01)i, H01M 4/13(2010.01)i																				
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 4/133; H01M 4/583; C01B 31/02; C23C 16/24; B01J 2/08; H01M 4/139; H01M 4/02; H01M 10/052; H01M 4/58; H01M 4/587; H01M 4/48 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: 탄소, 실리콘, 복합체, 방향족 단량체, 탄화, 음극재료, 이차전지																				
C. 관련 문헌 <table border="1"> <thead> <tr> <th>카테고리*</th> <th>인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재</th> <th>관련 청구항</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>KR 10-2013-0098233 A (서강대학교산학협력단) 2013.09.04 청구항 1-4 참조.</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-2009-0066031 A (주식회사 엘지화학) 2009.06.23 청구항 1; 단락 [0034] 참조.</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-2014-0028449 A (서강대학교산학협력단) 2014.03.10 청구항 1-2; 단락 [0064]-[0067], [0069] 참조.</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-2013-0124813 A (강윤규) 2013.11.15 청구항 1; 단락 [0014], [0033], [0034] 참조.</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2000-149927 A (MITSUBISHI CHEMICALS CORPORATION) 2000.05.30 단락 [0032]-[0033] 참조.</td> <td>1-9</td> </tr> </tbody> </table>			카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항	X	KR 10-2013-0098233 A (서강대학교산학협력단) 2013.09.04 청구항 1-4 참조.	1-9	A	KR 10-2009-0066031 A (주식회사 엘지화학) 2009.06.23 청구항 1; 단락 [0034] 참조.	1-9	A	KR 10-2014-0028449 A (서강대학교산학협력단) 2014.03.10 청구항 1-2; 단락 [0064]-[0067], [0069] 참조.	1-9	A	KR 10-2013-0124813 A (강윤규) 2013.11.15 청구항 1; 단락 [0014], [0033], [0034] 참조.	1-9	A	JP 2000-149927 A (MITSUBISHI CHEMICALS CORPORATION) 2000.05.30 단락 [0032]-[0033] 참조.	1-9
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항																		
X	KR 10-2013-0098233 A (서강대학교산학협력단) 2013.09.04 청구항 1-4 참조.	1-9																		
A	KR 10-2009-0066031 A (주식회사 엘지화학) 2009.06.23 청구항 1; 단락 [0034] 참조.	1-9																		
A	KR 10-2014-0028449 A (서강대학교산학협력단) 2014.03.10 청구항 1-2; 단락 [0064]-[0067], [0069] 참조.	1-9																		
A	KR 10-2013-0124813 A (강윤규) 2013.11.15 청구항 1; 단락 [0014], [0033], [0034] 참조.	1-9																		
A	JP 2000-149927 A (MITSUBISHI CHEMICALS CORPORATION) 2000.05.30 단락 [0032]-[0033] 참조.	1-9																		
☐ 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 신구성 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 2015년 12월 01일 (01.12.2015)		국제조사보고서 발송일 2015년 12월 01일 (01.12.2015)																		
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140		심사관 김동석 전화번호 +82-42-481-5405 																		

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2015/008882

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2013-0098233 A	2013/09/04	KR 10-1442197 B1 US 2015-0048556 A1 WO 2013-129845 A1	2014/09/22 2015/02/19 2013/09/06
KR 10-2009-0066031 A	2009/06/23	KR 10-1211327 B1	2012/12/11
KR 10-2014-0028449 A	2014/03/10	KR 10-1393493 B1	2014/05/13
KR 10-2013-0124813 A	2013/11/15	없음	
JP 2000-149927 A	2000/05/30	JP 04379971 B2	2009/12/09