



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0153517
(43) 공개일자 2024년10월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 32/05 (2017.01) C01B 33/02 (2006.01)
H01M 4/02 (2006.01) H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/38 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01B 32/05 (2017.08)
C01B 33/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0196976
(22) 출원일자 2023년12월29일
심사청구일자 2023년12월29일
(30) 우선권주장
1020230049200 2023년04월14일 대한민국(KR)

(71) 출원인
한화솔루션 주식회사
서울특별시 중구 청계천로 86, 22층 IP탑 (장교동)
국립부경대학교 산학협력단
부산광역시 남구 용소로 45, 부경대학교내 (대연동)
(72) 발명자
김도홍
서울특별시 중구 청계천로 86 (장교동)
전효진
서울특별시 중구 청계천로 86 (장교동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인이룸리온

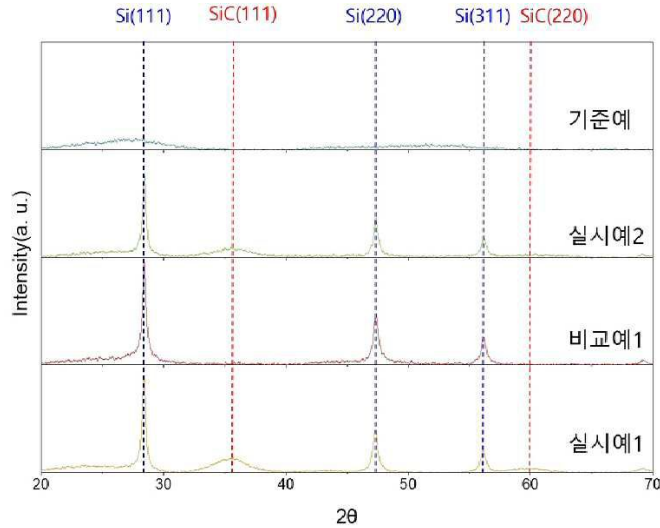
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 탄소-실리콘/탄소 복합체 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 제어된 기공 특성을 갖는 다공성 탄소 지지체의 표면과 기공 내부에 실리콘/탄소 복합 매트릭스가 형성된 탄소-실리콘/탄소 복합체 및 그 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 구현예에 따른 탄소-실리콘/탄소 복합체를 음극 활물질로 사용할 경우 전기 전도도가 우수하고, 실리콘의 부피 팽창으로 인한 응력을 완화시킬 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/366 (2022.01)

H01M 4/386 (2013.01)

C01P 2004/61 (2013.01)

C01P 2006/11 (2013.01)

C01P 2006/12 (2013.01)

C01P 2006/16 (2013.01)

C01P 2006/17 (2013.01)

H01M 2004/021 (2013.01)

H01M 2004/027 (2013.01)

(72) 발명자

김의덕

서울특별시 중구 청계천로 86 (장교동)

임장빈

대전광역시 유성구 가정로 76, 한화솔루션 중앙연구
소

채수종

부산광역시 남구 수영로219번길 9, 905호 (대연동,
이든타워팰리스)

이진수

부산광역시 사상구 대동로64번길 25, 103동 603호
(금강아파트)

박성수

경상남도 창원시 마산합포구 진동면 진북산업로
58, 112동 906호 (한일유엔아이아파트)

명세서

청구범위

청구항 1

다공성 탄소 지지체; 및

상기 다공성 탄소 지지체의 표면 및 기공 내부에 배치되는 실리콘/탄소 복합 매트릭스;를 포함하는 탄소-실리콘/탄소 복합체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 다공성 탄소 지지체는 총 기공 부피를 기준으로 기공 크기가 2~50 nm인 중기공(mesopore)의 부피 비율이 10~80%인 탄소-실리콘/탄소 복합체.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 다공성 탄소 지지체는 BET 비표면적이 300~3,000 m²/g이고, 탭 밀도가 0.05~0.5 g/ml이며, 평균입경이 1~20 μm인 탄소-실리콘/탄소 복합체.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 실리콘/탄소 복합 매트릭스는 상기 실리콘 및 탄소를 1:2 ~ 1:0.1의 중량비로 포함하는 탄소-실리콘/탄소 복합체.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 실리콘/탄소 복합 매트릭스는 상기 탄소-실리콘/탄소 복합체 전체 중량 중 10 ~ 90 중량%인 탄소-실리콘/탄소 복합체.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 실리콘/탄소 복합 매트릭스 상에 형성된 탄소층;을 더 포함하는 탄소-실리콘/탄소 복합체.

청구항 7

(1) 다공성 탄소 지지체의 표면 및 기공 내부에 실리콘을 형성하여 탄소-실리콘 복합체를 얻는 단계; 및

(2) 상기 탄소-실리콘 복합체를 열처리하는 단계;를 포함하는 탄소-실리콘/탄소 복합체 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 열처리하는 단계는, 상기 탄소-실리콘 복합체를 800~1,000℃의 온도에서 열처리하여 실리콘의 Si-Si 결합의 일부를 Si-C 결합으로 전환하여 수행하는 탄소-실리콘/탄소 복합체 제조방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 열처리하는 단계는, 800~1,000℃의 온도에서 상기 탄소-실리콘 복합체상에 탄소층을 형성하면서 실리콘의 Si-Si 결합의 일부를 Si-C 결합으로 전환하여 수행하는 탄소-실리콘/탄소 복합체 제조방법.

청구항 10

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 탄소-실리콘/탄소 복합체; 및
탄소계 음극 재료;를 포함하는 음극 활물질.

청구항 11

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 탄소-실리콘/탄소 복합체를 포함하는 SEI(Solid Electrolyte Interphase)막;을 포함하는 전고체 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 탄소-실리콘/탄소 복합체에 관한 것으로, 보다 상세하게는 탄소-실리콘/탄소 복합체 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 정보 통신 산업의 발전에 따라 전자 기기에 대한 수요가 급증하고 있고, 전기자동차 시장이 활성화됨에 따라서, 이들 전자 기기나 전기자동차에 사용되는 배터리에 대한 수요도 크게 증가하고 있다.

[0003] 액상 전해질을 포함하는 리튬 이차전지 및 전고체 전지 등, 이차전지는 에너지 밀도가 높고, 사용되지 않을 때 자가방전의 정도가 작기 때문에, 이러한 용도로 가장 널리 사용되고 있다. 이차전지는 대체로 양극, 음극 및, 전해질(액상 또는 고상) 등으로 구성되는데, 이차전지의 음극 활물질로는 흑연과 같은 탄소계 재료가 널리 사용되고 있다.

[0004] 최근에는, 이차전지의 용량을 향상시키기 위해 실리콘계 음극 활물질을 사용하려는 시도가 이루어지고 있다. 실리콘은 이론상 에너지 밀도가 매우 높아서 흑연을 대체할 차세대 배터리 음극 활물질로서 각광받고 있지만, 충방전 시 리튬과 반응하여 부피가 최대 300% 정도까지 증가하여, 충방전을 진행할수록 음극 활물질인 실리콘이 파쇄되는 등 기계적 안정성이 매우 떨어지는 문제를 가지고 있다.

[0005] 이러한 문제점을 해결하기 위해, 전기 전도도가 우수한 다공성 탄소 지지체에 실리콘층을 형성하여 얻어지는 복합체가 제안되었으나, 종래의 탄소 지지체는 주로 미세 기공(micropore)을 갖기 때문에, 후속 공정에서 화학 기상 증착(CVD) 등을 실시할 경우 심부의 기공까지 증착이 잘 되지 않는 문제가 있고, 탄소 지지체에 형성되는 실리콘의 결정이 커서 부피 팽창에 따른 파쇄 현상을 충분히 해소하지 못하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 일본 등록특허공보 제4393610호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 제어된 기공 특성을 갖는 다공성 탄소 지지체의 기공 및/또는 표면에 실리콘/탄소 복합 매트릭스가 형성된 탄소-실리콘/탄소 복합체를 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명의 다른 목적은 위 탄소-실리콘/탄소 복합체의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명의 또 다른 목적은 위 탄소-실리콘/탄소 복합체를 포함하는 음극 활물질을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0010] 본 발명은, 다공성 탄소 지지체, 및 상기 다공성 탄소 지지체의 표면 및 기공 내부에 배치되는 실리콘/탄소 복합 매트릭스를 포함하는 탄소-실리콘/탄소 복합체를 제공한다.
- [0011] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 다공성 탄소 지지체는 총 기공 부피를 기준으로 기공 크기가 2~50 nm인 중 기공(mesopore)의 부피 비율이 10~80%일 수 있다.
- [0012] 또한, 상기 다공성 탄소 지지체는 BET 비표면적이 300~3,000 m²/g일 수 있고, 탭 밀도가 0.05~0.5 g/ml일 수 있으며, 평균입경이 1~20 μm일 수 있다.
- [0013] 상기 실리콘/탄소 복합 매트릭스는 상기 실리콘 및 탄소를 1:2 ~ 1:0.1의 중량비로 포함할 수 있다.
- [0014] 또한, 상기 실리콘/탄소 복합 매트릭스는 상기 탄소-실리콘/탄소 복합체 전체 중량 중 10 ~ 90 중량%일 수 있다.
- [0015] 또한, 상기 실리콘/탄소 복합 매트릭스 상에 형성된 탄소층을 더 포함할 수 있다.
- [0017] 또한, 본 발명은 (1) 다공성 탄소 지지체의 표면 및 기공 내부에 실리콘을 형성하여 탄소-실리콘 복합체를 얻는 단계, 및 (2) 상기 탄소-실리콘 복합체를 열처리하는 단계를 포함하는 탄소-실리콘/탄소 복합체 제조방법을 제공한다.
- [0018] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 열처리하는 단계는, 상기 탄소-실리콘 복합체를 800~1,000℃의 온도에서 열처리하여 실리콘의 Si-Si 결합의 일부를 Si-C 결합으로 전환하여 수행할 수 있다.
- [0019] 또한, 상기 열처리하는 단계는, 800~1,000℃의 온도에서 상기 탄소-실리콘 복합체상에 탄소층을 형성하면서 실리콘의 Si-Si 결합의 일부를 Si-C 결합으로 전환하여 수행할 수 있다.
- [0021] 또한, 본 발명은 상술한 탄소-실리콘/탄소 복합체, 및 탄소계 음극 재료를 포함하는 음극 활물질을 제공한다.
- [0023] 또한, 본 발명은 상술한 탄소-실리콘/탄소 복합체를 포함하는 SEI(Solid Electrolyte Interphase)막을 포함하는 전고체 전지를 제공한다.

발명의 효과

- [0024] 본 발명의 구현예에 따른 탄소-실리콘/탄소 복합체는 전체 기공 중에서 중 기공(mesopore)의 비율이 높은 다공성 탄소 지지체의 기공 및/또는 표면에 실리콘/탄소 복합 매트릭스를 형성함으로써, 이 탄소-실리콘/탄소 복합체를 음극 활물질로 사용할 경우 전기 전도도가 우수하고, 실리콘의 부피 팽창으로 인한 응력을 완화시키며, 우수한 용량 유지율을 나타낼 수 있다.
- [0025] 또한, 본 발명의 구현예에 따른 제조방법은 위 특징을 갖는 탄소-실리콘/탄소 복합체를 용이하게 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0026] 도 1은 기준예, 실시예 1~2 및 비교예 1의 복합체 입자의 X-선 회절 분석 결과를 나타낸 것이다.
- 도 2는 탄소-실리콘 복합체 Si-Si 결합에 대하여 Si-C 결합으로의 변환을 확인하기 위한 열처리 온도 별 X-선 회절 분석 결과를 나타낸 것이다.
- 도 3과 4는 기준예, 실시예 1~2 및 비교예 1의 복합체를 이용하여 제조된 전지의 전기화학적 분석 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0027] 본 발명은 아래에 개시된 내용으로 한정되는 것이 아니라, 발명의 요지가 변경되지 않는 한 다양한 형태로 변형

될 수 있다.

[0028] 본 명세서에서 "포함"한다는 것은 특별한 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있음을 의미한다.

[0029] 본 명세서에 기재된 구성 성분의 양, 반응 조건 등을 나타내는 모든 숫자 및 표현은 반대되는 기재가 없는 한 모든 경우에 "약"이라는 용어로서 수식되는 것으로 이해하여야 한다.

[0030] 이하 본 발명에 대해 보다 구체적으로 설명한다.

[0031] 탄소-실리콘/탄소 복합체

[0032] 본 발명의 일 구현예에 따라서, 다공성 탄소 지지체, 및 다공성 탄소 지지체의 표면 및 기공 내부에 배치되는 실리콘/탄소 복합 매트릭스를 포함하는 탄소-실리콘/탄소 복합체가 제공된다.

[0033] 이하에서 본 발명의 일 구현예에 따른 탄소-실리콘/탄소 복합체의 각 구성요소를 설명한다.

[0034] 다공성 탄소 지지체

[0035] 본 발명의 구현예에 따른 탄소-실리콘/탄소 복합체는 다공성 탄소 지지체를 포함한다.

[0036] 상기 다공성 탄소 지지체는 총 기공 부피를 기준으로 기공 크기가 2~50 nm인 중기공(mesopore)의 부피 비율이 10~80%이고, 바람직하게는 30~60%, 더 바람직하게는 40~50%일 수 있다. 만일 상기 다공성 탄소 지지체의 중 기공의 부피 비율이 10% 미만일 경우, 미세 기공이 너무 많아서 실리콘 공급원이 외부에 상대적으로 많이 증착될 수 있고, 다공성 탄소 지지체의 중 기공의 부피 비율이 80%를 초과할 경우, 입자의 경도가 부족해서 이를 이용해 전극을 제조할 경우 전극의 구조가 붕괴될 우려가 있다.

[0037] 또한, 상기 다공성 탄소 지지체는 1~20 μm 의 평균 입자 크기를 가질 수 있다. 바람직하게는, 다공성 탄소 지지체가 3~20 μm 의 평균 입자 크기, 더 바람직하게는 3~10 μm 의 평균 입자 크기를 가질 수 있다. 다공성 탄소 지지체의 평균 입자 크기가 1 μm 미만일 경우, 실리콘 공급원이 기공 내로 충분히 침투하지 못하고 입자의 외부에만 많이 증착되고, 다공성 탄소 지지체의 평균 입자 크기가 20 μm 를 초과할 경우, 실리콘 공급원이 기공 내로 충분히 증착되기 어렵다.

[0038] 또한, 다공성 탄소 지지체는 300~3,000 m^2/g 의 BET 비표면적을 가질 수 있다. 바람직하게는, 다공성 탄소 지지체가 300~1,500 m^2/g 의 BET 비표면적, 더 바람직하게는 500~1,500 m^2/g 의 BET 비표면적을 가질 수 있다. 다공성 탄소 지지체의 BET 비표면적이 300 m^2/g 미만일 경우, 거대 기공(macropore)이 너무 많아서 유효한 기공이 부족할 수 있고, 다공성 탄소 지지체의 BET 비표면적이 3,000 m^2/g 을 초과할 경우, 미세 기공(micropore)이 많아서, 실리콘 공급원이 입자의 외부에 많이 증착될 수 있다.

[0039] 또한, 다공성 탄소 지지체는 0.05~0.5 g/ml의 탭 밀도를 가질 수 있다. 바람직하게는, 다공성 탄소 지지체가 0.05~0.3 g/ml의 탭 밀도, 더 바람직하게는 0.1~0.3 g/ml의 탭 밀도를 가질 수 있다. 다공성 탄소 지지체의 탭 밀도가 0.05 g/ml 미만일 경우, 실리콘 공급원의 증착 시 공정 제어가 어려워 수율이 저하될 수 있고, 다공성 탄소 지지체의 탭 밀도가 0.5 g/ml를 초과할 경우, 실리콘 공급원의 증착 시 균일한 코팅이 어려울 수 있다.

[0040] 본 발명의 구현예에 따른 탄소-실리콘/탄소 복합체가 위 특성을 갖는 다공성 탄소 지지체를 포함함으로써, 이러한 탄소-실리콘/탄소 복합체를 음극 활물질로 사용할 경우, 전기 전도도가 우수하고, 실리콘의 부피 팽창으로 인한 응력을 완화시킬 수 있다.

[0041] 실리콘/탄소 복합 매트릭스

[0042] 본 발명의 구현예에 따른 탄소-실리콘/탄소 복합체는 다공성 탄소 지지체의 표면 및 기공 내부에 배치되는 실리콘/탄소 복합 매트릭스를 포함한다.

[0043] 본 발명에서 실리콘/탄소 복합 매트릭스란 Si-Si 결합에 의해 형성되는 실리콘 부분과 Si-C 결합에 의해 형성되는 실리콘 카바이드 부분이 혼재하는 연속상을 의미할 수 있다.

[0044] 본 발명의 구체예에서, 후술하는 바와 같이, 다공성 탄소 지지체 상에 실리콘을 형성하여 탄소-실리콘 복합체를 얻은 후, 이를 800~1,000℃의 온도에서 열처리하여 실리콘의 Si-Si 결합의 일부를 Si-C 결합으로 전환함으로써 실리콘/탄소 복합 매트릭스를 얻을 수 있다.

[0045] 본 발명의 다른 구체예에서, 후술하는 바와 같이, 다공성 탄소 지지체 상에 실리콘을 형성하여 탄소-실리콘 복합체를 얻은 후, 800~1,000℃의 온도에서 탄소-실리콘 복합체 상에 탄소층을 형성하면서 실리콘의 Si-Si 결합의

일부를 Si-C 결합으로 전환함으로써 실리콘/탄소 복합 매트릭스를 얻을 수 있다.

- [0046] 본 발명의 구체예에서, 실리콘/탄소 복합 매트릭스는 결정형 실리콘 입자를 포함할 수 있다. 이때, 실리콘 결정의 크기는 나노 수준일 수 있다. 구체적으로, 실리콘/탄소 복합 매트릭스 중의 실리콘 결정의 평균 크기는 10 nm 이하일 수 있다. 바람직하게는, 실리콘/탄소 복합 매트릭스 중의 실리콘 결정의 평균 크기가 8 nm 이하, 5 nm 이하, 3 nm 이하, 또는 1 nm 이하일 수 있다.
- [0047] 실리콘/탄소 복합 매트릭스 중의 실리콘 결정의 평균 크기가 위 범위를 만족할 경우, 실리콘의 부피 팽창에 따른 응력의 크기가 작아지게 되므로, 음극 활물질의 수명 특성이 향상될 수 있다.
- [0048] 한편, 상기 실리콘/탄소 복합 매트릭스는 상기 실리콘 및 탄소를 1:2 ~ 1:0.1의 중량비로 포함할 수 있고, 바람직하게는 실리콘 및 탄소를 1:1.9 ~ 1:0.15의 중량비로 포함할 수 있다. 만일 상기 실리콘 및 탄소의 중량비가 1 : 2 미만(실리콘 1 미만, 탄소 2 초과)이면 충방전 시 실리콘의 부피 팽창으로 인해 발생하는 문제를 해결하지 못하여 음극재의 구조적인 손상을 일으킬 수 있고 사이클 특성이 저하될 수 있으며, 중량비가 1 : 0.1(실리콘 1 초과, 탄소 0.1 미만)를 초과하면 전기용량이 저하될 수 있다.
- [0049] 한편, 상기 실리콘/탄소 복합 매트릭스는 상기 탄소-실리콘/탄소 복합체 전체 중량 중 10 ~ 90 중량%일 수 있고, 바람직하게는 15 ~ 85 중량%일 수 있다. 만일 상기 상기 실리콘/탄소 복합 매트릭스가 상기 탄소-실리콘/탄소 복합체 전체 중량 중 10 중량% 미만이면 전기용량이 저하될 수 있고, 90 중량%를 초과하면 충방전 시 실리콘의 부피 팽창으로 인해 발생하는 문제를 해결하지 못하여 음극재의 구조적인 손상을 일으킬 수 있고 사이클 특성이 저하될 수 있다.
- [0050] 탄소층
- [0051] 본 발명의 다른 구체예에 따르면, 상기 탄소-실리콘/탄소 복합체는 상기 실리콘/탄소 복합 매트릭스 상에 형성된 탄소층을 더 포함할 수 있다.
- [0052] 상기 탄소-실리콘/탄소 복합체가 탄소층을 더 포함하는 경우, 더욱 우수한 전기 전도도를 확보할 수 있고, 그 비표면적을 적절하게 조절할 수 있어서, 이 복합체가 이차전지의 음극 활물질로 사용될 경우 이차전지의 용량 유지율을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0053] 음극 활물질의 전기 전도도는 전기화학반응 시 전자 이동을 용이하게 하는 중요한 요소이다. 만약, 음극 활물질로서 사용되는 탄소-실리콘/탄소 복합체에 포함된 탄소의 함량이 부족할 경우, 음극 활물질의 전기 전도도가 충분하지 않을 수 있다. 이에, 상기 실리콘/탄소 복합 매트릭스 상에 탄소층을 더 포함함에 따라, 이차전지의 충방전 용량, 초기 충전 효율 및 용량 유지율을 개선하고, 더욱 우수한 전기 전도도를 제공하며, 전해질의 부반응을 억제하고, 이차전지의 성능을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0054] 이때, 상기 탄소층의 두께는 1 nm 내지 1 μ m, 바람직하게는 3~150 nm, 더욱 바람직하게는 5~100 nm일 수 있다. 탄소층의 두께가 이 범위 내일 경우, 도전성 향상 효과를 얻으면서 이차전지의 용량의 저하를 억제할 수 있다.
- [0055] 탄소층은 그래핀, 탄소 나노 튜브, 탄소 나노 섬유 및 흑연으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 구체적으로, 탄소층은 그래핀을 포함할 수 있고, 흑연을 추가로 포함할 수 있으나, 이들로 특별히 제한되는 것은 아니다.
- [0057] 탄소-실리콘/탄소 복합체의 제조방법
- [0058] 본 발명의 일 구체예에 따른 탄소-실리콘/탄소 복합체는, (1) 다공성 탄소 지지체의 표면 및 기공 내부에 실리콘을 형성하여 탄소-실리콘 복합체를 얻는 단계, (2) 상기 탄소-실리콘 복합체를 열처리하는 단계를 포함하는 제조방법으로 제조된다.
- [0059] 이하에서 본 발명의 일 구체예에 따른 탄소-실리콘/탄소 복합체의 제조방법의 각 단계를 설명한다.
- [0060] 단계 (1)
- [0061] 위 단계 (1)에서, 다공성 탄소 지지체의 표면 및 기공 내부에 실리콘을 형성하여 탄소-실리콘 복합체를 제조한다.
- [0062] 본 발명의 구체예에서, 다공성 탄소 지지체의 표면 및 기공 내부에 실리콘을 형성하는 단계는 본 발명이 속하는 기술분야에서 알려진 장치(예컨대, 로터리 킬른)과 방법(예컨대, 기상 증착(chemical vapor deposition; CV

D))을 이용하여 수행될 수 있다. 구체적으로, 다공성 탄소 지지체에 실리콘 공급원을 공급하고 CVD를 수행하여 다공성 탄소 지지체의 표면 및 기공 내부에 실리콘을 형성할 수 있다.

[0063] 본 발명의 구체예에서, 실리콘 공급원은 실란(silane; SiH_4), 디클로로실란 (dichlorosilane; SiH_2Cl_2), 실리콘 테트라플루오라이드(silicon tetrafluoride; SiF_4), 실리콘 테트라클로라이드(silicon tetrachloride; SiCl_4), 메틸실란(methylsilane, CH_3SiH_3), 및 디실란(disilane; Si_2H_6)으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있으나, 이들로 특별히 제한되는 것은 아니다.

[0064] 실리콘 공급원의 CVD는 300~700℃의 온도에서 수행될 수 있다. 예를 들어, 실리콘 공급원의 CVD는 400~600℃, 400~500℃, 또는 400~450℃의 온도에서 수행될 수 있으나, 이 범위로 특별히 제한되는 것은 아니다. 또한, CVD는 대기압에서 수행될 수 있으며, 필요에 따라 약 10 Torr의 저 진공하에서 수행될 수도 있다. 또한, 상기 증착은 일예로 50 sccm 이상 ~ 500 sccm 이하의 실란(SiH_4) 가스 분위기 하에서 수행되는 것일 수 있다.

[0065] 단계 (2)

[0066] 위 단계 (2)에서, 상기 탄소-실리콘 복합체를 열처리하는 단계를 수행한다.

[0067] 본 발명의 일 구체예에 의하면 상기 열처리하는 단계는, 상기 탄소-실리콘 복합체를 800~1,000℃의 온도에서 열처리하여 실리콘의 Si-Si 결합의 일부를 Si-C 결합으로 전환하여 수행할 수 있다.

[0068] 이때, 상기 열처리하는 단계는, 800~1,000℃의 온도에서 수행될 수 있고, 바람직하게는 800~950℃로, 보다 바람직하게는 850~950℃로, 더욱 바람직하게는 900~950℃의 온도에서 수행될 수 있다. 탄소-실리콘 복합체를 이 온도에서 열처리할 경우, 실리콘층의 Si-Si 결합의 일부가 Si-C 결합으로 전환되어 실리콘/탄소 복합 매트릭스를 형성할 수 있다.

[0069] 위 열처리 시간은 열처리 온도, 열처리 시의 압력 및 원하는 탄소-실리콘 함량 비에 따라 적절히 조절할 수 있다. 예를 들어, 위 상기 반응 시간은 10~120분, 구체적으로 30~90분, 더 구체적으로는 30~50분일 수 있지만, 이 범위로 특별히 제한되는 것은 아니다.

[0070] 본 발명의 구체예에서, 탄소-실리콘 복합체의 열처리는 불활성 기체 분위기에서 수행될 수 있다. 본 발명의 바람직한 구체예에서, 탄소-실리콘 복합체의 열처리는 질소 또는 아르곤 분위기하에서 수행될 수 있으나, 이들로 특별히 제한되는 것은 아니다.

[0071] 탄소-실리콘 복합체의 위 열처리를 통해 실리콘/탄소 복합 매트릭스를 갖는 탄소-실리콘/탄소 복합체가 제조될 수 있다.

[0072] 또한, 본 발명의 다른 일 구체예에 의하면 상기 열처리하는 단계는, 800~1,000℃의 온도에서 탄소-실리콘 복합체상에 탄소층을 형성하면서 실리콘의 Si-Si 결합의 일부를 Si-C 결합으로 전환하여 수행할 수 있다.

[0073] 탄소-실리콘 복합체의 입자 표면에 탄소층을 형성하는 단계는 본 발명이 속하는 기술분야에서 알려진 장치와 방법, 예컨대 화학적 열분해 증착법을 이용하여 수행될 수 있으나, 이것으로 특별히 제한되는 것은 아니다.

[0074] 이때, 상기 탄소층을 형성하는 단계는 기체 상태의 탄소 공급원의 존재하에 상기 탄소-실리콘 복합체를 800~1,000℃의 온도에서 열처리하여 수행될 수 있다. 바람직하게는, 기체 상태의 탄소 공급원의 존재하에 탄소-실리콘 복합체의 열처리는 800~950℃로, 보다 바람직하게는 850~950℃의 온도에서 수행될 수 있다. 기체 상태의 탄소 공급원의 존재하에 탄소-실리콘 복합체를 이 온도에서 열처리할 경우, 실리콘층의 Si-Si 결합의 일부가 Si-C 결합으로 전환되어 실리콘/탄소 복합 매트릭스를 형성할 수 있다.

[0075] 본 발명의 바람직한 구체예에서, 탄소 공급원은 메탄, 에탄, 프로판, 부탄, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 프로판디올, 부탄디올, 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 부타디엔, 사이클로펜텐, 아세틸렌, 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 에틸벤젠, 나프탈렌, 안트라센 및 디부틸하이드록시 톨루엔으로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함할 수 있으나, 이들로 특별히 제한되는 것은 아니다.

[0076] 탄소-실리콘 복합체의 입자 표면에 탄소층을 형성할 때 위 탄소 공급원 외에 수소, 질소, 헬륨 및 아르곤으로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 불활성 가스의 존재하에 수행될 수 있다.

[0077] 탄소층을 형성하기 위한 반응 시간(열처리 시간)은 열처리 온도, 열처리 시의 압력, 가스 혼합물의 조성 및 원하는 탄소 코팅량에 따라 적절히 조절할 수 있다. 예를 들어, 위 상기 반응 시간은 10~120분, 구체적으로 20~90

분, 더 구체적으로는 30~60분일 수 있지만, 이 범위로 특별히 제한되는 것은 아니다.

- [0078] 본 발명의 구체예에서, 탄소-실리콘 복합체의 입자 표면에 탄소층을 형성할 때 탄소 공급원을 필요에 따라 용매에 분산시킨 용액과 탄소-실리콘 복합체를 혼합한 후, 이를 건조 및 800~1,000℃의 온도에서 열처리하여 수행될 수 있다.
- [0079] 본 발명의 바람직한 구체예에서, 탄소 공급원은 피치, 탄화수소계 물질 및 석유계 물질로 구성되는 군으로부터 선택될 수 있다. 더 구체적으로, 피치는 석유계 피치, 석탄계 피치 또는 그 혼합물일 수 있고, 탄화수소계 물질은 퍼퓨릴 알코올(furfuryl alcohol) 또는 페놀계 수지일 수 있고, 석유계 물질은 열분해 연료유(pyrolysis fuel oil; PFO), 나프타 분해 잔사유(naphtha cracking bottom oil; NCB), 에틸렌 분해 잔사유(ethylene cracker bottom oil; EBO), 감압 잔사유(vacuum residue; VR), 탈아스팔트 오일(de-asphalted oil; DAO), 상압 잔사유(atmospheric residue; AR), 유동 접촉 분해유(fluid catalytic cracking decant oil; FCC-DO), RFCC-DO(residue fluid catalytic cracking decant oil) 또는 중질 방향족 유분(heavy aromatic oil)일 수 있다. 용매는 테트라하이드로퓨란(THF) 또는 알코올일 수 있다.
- [0080] 상기 탄소층을 형성하면서 열처리를 수행함에 따라, 실리콘/탄소 복합 매트릭스 상에 탄소층을 포함하는 탄소-실리콘/탄소 복합체를 제조할 수 있다.
- [0081] 사전 단계
- [0082] 한편, 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 탄소-실리콘/탄소 복합체의 제조방법은 상기 (1) 단계 전에, (a) 석유계 원료를 열분해 및 축중합하여 피치를 합성하는 단계, (b) 피치를 고체화 및 분쇄하여 펠렛 또는 분말의 피치를 얻는 단계, (c) 피치를 안정화시키는 단계, (d) 안정화된 피치를 탄화시켜 탄화체를 얻는 단계, 및 (e) 탄화체를 활성화시켜 다공성 탄소 지지체를 얻는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0083] 단계 (a)에서, 석유계 원료를 열분해 및 축중합하여 피치를 합성할 수 있다.
- [0084] 본 발명의 구체예에서, 석유계 원료는 열분해 연료유(PFO), 나프타 분해 잔사유(NCB), 에틸렌 분해 잔사유(ethylene cracker bottom oil; EBO), 감압 잔사유(VR), 탈아스팔트 오일(de-asphalted oil; DAO), 상압 잔사유(atmospheric residue; AR), 유동 접촉 분해유(RFCC-DO), RFCC-DO(residue fluid catalytic cracking decant oil) 및 중질 방향족 유분(heavy aromatic oil)으로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함할 수 있다. 본 발명의 바람직한 구체예에서, 석유계 원료는 열분해 연료유를 포함할 수 있다.
- [0085] 본 발명의 구체예에서, 석유계 원료는 방향족 화합물을 10~90 중량%의 함량으로 포함할 수 있다. 바람직하게는, 석유계 원료는 방향족 화합물을 20~80 중량%의 함량, 더 바람직하게는 30~70 중량%의 함량으로 포함할 수 있다. 석유계 원료 중의 방향족 화합물의 함량이 위 범위를 만족할 경우, 후술하는 고상의 피치 펠렛을 별도로 분쇄하지 않고 안정화, 탄화 및 활성화시키더라도 제어된 기공 특성을 갖는 다공성 탄소 지지체를 얻을 수 있다.
- [0086] 본 발명의 구체예에서, 방향족 화합물은 방향족 고리가 1~4개인 화합물일 수 있다. 구체적으로, 방향족 화합물은 치환 또는 비치환된 벤젠, 나프탈렌, 페난트렌, 인덴, 비페닐, 안트라센, 테트라린, 및 플루오렌으로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함할 수 있다. 이 경우, 후술하는 고상의 피치 펠렛을 별도로 분쇄하지 않고 안정화, 탄화 및 활성화시키더라도 제어된 기공 특성을 갖는 다공성 탄소 지지체를 얻을 수 있다.
- [0087] 본 발명의 구체예에서, 석유계 원료의 열분해 및 축중합은 350~500℃의 온도에서 수행될 수 있다. 본 발명의 바람직한 구체예에서, 석유계 원료의 열분해 및 축중합은 400~500℃의 온도에서 수행될 수 있다. 본 발명의 더 바람직한 구체예에서, 석유계 원료의 열분해 및 축중합은 430~470℃의 온도에서 수행될 수 있다. 석유계 원료의 열분해 및 축중합 온도가 350~500℃일 경우, 상대적으로 저분자량인 성분이 많이 포함되는 피치를 제조할 수 있고, 후술하는 단계 (e)의 활성화 과정에서 상대적으로 분자량이 작은 성분들이 먼저 기화되면서 탄소 지지체에 중기공을 충분히 형성할 수 있다. 만약, 석유계 원료의 열분해 및 축중합 온도가 350℃ 미만일 경우, 상온에서 고형인 피치의 제조가 곤란하고, 이 온도가 500℃를 초과할 경우, 상대적으로 고분자량인 성분이 피치에 많이 포함되어, 중 기공을 갖는 탄소 지지체를 제조하기 어렵다.
- [0088] 본 발명의 구체예에서, 석유계 원료의 열분해 및 축중합은 산화성 기체, 비활성 기체, 또는 그 혼합 기체의 분위기하에서 수행될 수 있다. 본 발명의 바람직한 구체예에서, 산화성 기체는 산소, 오존 또는 이들의 조합일 수 있고, 비활성 기체는 질소, 헬륨, 네온, 아르곤 또는 이들의 조합일 수 있고, 그 혼합 기체는 공기일 수 있으나, 이들로 특별히 제한되는 것은 아니다.
- [0089] 석유계 원료의 열분해 및 축중합 시 산화성 기체를 사용할 경우, 연화점이 높은 피치를 제조할 수 있으나, 고온

에서 열분해 및 축중합을 수행하기 어렵다. 석유계 원료의 열분해 및 축중합 시 비활성 기체를 사용할 경우, 고온에서 열분해 및 축중합을 수행할 수 있으나, 상대적으로 연화점이 높은 피치를 제조하기 어렵다. 석유계 원료의 열분해 및 축중합 시 산화성 기체와 비활성 기체의 혼합 기체를 사용할 경우, 상대적으로 높은 온도에서 열분해 및 축중합을 수행하여 상대적으로 연화점이 높은 피치를 제조할 수 있다.

- [0090] 본 발명의 구체예에서, 석유계 원료의 열분해 및 축중합 시 위 기체는 10~800 ml/분의 유량으로 공급될 수 있다. 본 발명의 바람직한 구체예에서, 석유계 원료의 열분해 및 축중합 시 위 기체는 100~500 ml/분의 유량으로 공급될 수 있다. 위 기체의 유량이 10 ml/분 미만일 경우, 피치의 수율은 높아지지만 저 분자량 성분이 너무 많아져서 이후 공정(예컨대, 안정화)에 불리하다. 위 기체의 유량이 800 ml/분을 초과할 경우, 피치의 수율이 낮아질 수 있다.
- [0091] 본 발명의 구체예에서, 석유계 원료의 열분해 및 축중합은 1~10시간 동안 수행될 수 있다. 본 발명의 바람직한 구체예에서, 석유계 원료의 열분해 및 축중합은 2~8시간 동안 수행될 수 있다. 본 발명의 더 바람직한 구체예에서, 석유계 원료의 열분해 및 축중합은 2~7시간 동안 수행될 수 있다. 석유계 원료의 열분해 및 축중합 시간이 1시간 미만일 경우, 연화점이 높은 피치를 제조하기 어렵고, 석유계 원료의 열분해 및 축중합 시간이 10시간을 초과할 경우, 휘발된 불용 성분이 과도하게 생성될 수 있다.
- [0092] 본 발명의 구체예에서, 석유계 원료의 열분해 및 축중합은 교반하에서 수행될 수 있다. 석유계 원료의 교반 조건은 특별히 제한되지 않으나, 예를 들어 10~500 rpm으로 회전하는 교반기를 이용할 수 있다.
- [0093] 본 발명의 구체예에서, 단계 (a)에서 합성되는 피치는 200~350℃의 연화점을 가질 수 있다. 본 발명의 바람직한 구체예에서, 피치는 200~330℃의 연화점을 가질 수 있다. 본 발명의 더 바람직한 구체예에서, 피치는 200~300℃의 연화점을 가질 수 있다. 본 발명에 따라 제조되는 피치가 높은 연화점을 가짐으로써, 탄소 지지체를 제조하는 전구체로서 사용될 경우, 안정화 공정이 용이하고, 탄화 및 활성화 후 높은 수율을 얻을 수 있다.
- [0094] 본 발명의 구체예에서, 단계 (a)에서 합성되는 피치의 수율은 10~50 중량%일 수 있다. 본 발명의 바람직한 구체예에서, 피치의 수율은 10~40 중량%일 수 있다. 본 발명의 더 바람직한 구체예에서, 피치의 수율은 20~30 중량%일 수 있다.
- [0095] 본 발명의 구체예에서, 위 단계 (a) 전에 석유계 원료를 전처리하는 단계가 수행될 수 있다. 전처리 단계를 통해 석유계 원료에 포함되어 있는 저비점 성분을 제거함으로써, 보다 높은 연화점을 갖는 피치를 제조할 수 있다.
- [0096] 본 발명의 구체예에서, 전처리 단계는 단계 (a)의 석유계 원료의 열분해 및 축중합 온도와 같거나 더 낮은 온도에서 수행될 수 있으나, 이 조건으로 특별히 제한되는 것은 아니다. 구체적으로, 전처리 단계는 250~450℃, 바람직하게는 250~400℃, 더 바람직하게는 300~400℃에서 수행될 수 있다.
- [0097] 본 발명의 구체예에서, 전처리 단계는 단계 (a)의 석유계 원료의 열분해 및 축중합 시간과 같거나 더 짧은 시간 동안 수행될 수 있으나, 이 조건으로 특별히 제한되는 것은 아니다. 구체적으로, 전처리 단계는 1~8시간, 바람직하게는 1~6시간, 더 바람직하게는 1~5시간 동안 수행될 수 있다.
- [0098] 또한, 단계 (b)에서, 피치를 고체화 및 분쇄하여 펠렛 또는 분말의 피치를 얻을 수 있다.
- [0099] 단계 (a)에서 얻은 액상의 피치는 예컨대 압출 및 냉각에 의해 고체화되고, 이를 원하는 크기로 펠렛화하여 고상의 피치 펠렛을 얻는다. 액상의 피치를 압출, 냉각 및 펠렛화하여 고상의 피치 펠렛을 얻는 과정은 상업화된 장치를 이용하여 수행될 수 있다. 예를 들어, 이 과정은 IPCO사의 더블벨트 쿨러 & 플레이커를 이용하여 수행될 수 있으나, 이 장치로 특별히 제한되는 것은 아니다.
- [0100] 단계 (b)에서 얻어지는 피치 펠렛은 1~30 mm, 바람직하게는 5~25 mm의 평균 입자 크기를 갖는다. 피치 펠렛의 평균 입자 크기가 이 범위 내일 때, 이 피치 펠렛을 별도로 분쇄하지 않고, 후술하는 안정화, 탄화 및 활성화를 통해 다공성 탄소 지지체를 제조할 수 있다.
- [0101] 그러나, 필요할 경우, 단계 (b)에서 얻어진 피치 펠렛을 추가로 해쇄 또는 분쇄 및 분급할 수 있다. 해쇄 또는 분쇄를 통해 피치 펠렛을 더 미분화할 수 있고, 분급을 통해 피치 펠렛의 입도 분포를 균일하게 할 수 있다. 여기서 분급은 건식 분급, 습식 분급 또는 체를 이용한 분급 등이 이용될 수 있다. 해쇄 또는 분쇄 및 분급 처리에 의해, 평균 입경 50~500 μm의 분말 피치를 얻을 수 있다.
- [0102] 그리고, 단계 (c)에서, 피치를 안정화시키는 단계를 수행할 수 있다.

- [0103] 먼저, 단계 (b)에서 얻은 피치를 1차 산화시켜 피치의 탄소 구조를 안정화시킨다.
- [0104] 본 발명의 구체예에서, 피치의 안정화는 산화성 기체 분위기하에서 수행될 수 있다. 본 발명의 바람직한 구체예에서, 피치의 안정화는 공기 분위기하에서 수행될 수 있으나, 이것으로 특별히 제한되는 것은 아니다.
- [0105] 본 발명의 구체예에서, 피치의 안정화는 100~500℃, 바람직하게는 150~300℃의 온도에서 수행될 수 있다. 피치의 안정화가 이 온도에서 수행될 경우, 피치 내의 탄소 구조가 열가소성으로부터 열경화성으로 변화되어, 이후 탄화 과정에서 그 구조가 안정적으로 유지될 수 있다. 이때, 승온 속도는 2~10℃/분일 수 있다. 이 승온 속도가 너무 느리면 생산성이 좋지 않고, 승온 속도가 과도하게 빠르면 균일한 안정화 처리가 어려울 수 있다.
- [0106] 본 발명의 구체예에서, 상기 피치의 안정화는 0.1~10 bar, 바람직하게는 0.5~5 bar의 압력에서 수행될 수 있다. 피치의 안정화가 이 압력에서 수행될 경우, 피치 안쪽의 탄소까지 충분히 그 구조가 안정화될 수 있다.
- [0107] 본 발명의 구체예에서, 피치의 안정화는 0.1~500 ml/분, 바람직하게는 1~300 ml/분의 산화성 기체, 바람직하게는 공기의 유량 조건하에서 수행될 수 있다. 피치의 안정화가 이 산화성 기체 유량 조건에서 수행될 경우, 피치 안쪽의 탄소까지 충분히 그 구조가 안정화될 수 있다.
- [0108] 본 발명의 구체예에서, 피치의 안정화는 1~10시간, 바람직하게는 2~8시간의 시간 동안 수행될 수 있다. 피치의 안정화가 이 시간 동안 수행될 경우, 피치 안쪽의 탄소까지 충분히 그 구조가 안정화될 수 있다.
- [0109] 그리고, 단계 (d)에서, 안정화된 피치를 탄화시켜 탄화체를 얻는다. 피치의 탄화를 통해 피치에 포함된 다른 기체들은 제거되고 실질적으로 순수한 탄소로 이루어진 탄화체를 얻을 수 있다.
- [0110] 본 발명의 구체예에서, 피치의 탄화는 불활성 기체 분위기하에서 수행될 수 있다. 본 발명의 바람직한 구체예에서, 피치의 탄화는 질소 또는 아르곤 분위기하에서 수행될 수 있으나, 이들로 특별히 제한되는 것은 아니다.
- [0111] 본 발명의 구체예에서, 피치의 탄화는 700℃ 초과 1,000℃ 이하, 바람직하게는 800~900℃의 온도에서 수행될 수 있다. 피치의 탄화 시 온도가 이 범위보다 낮을 경우 탄화가 충분히 이루어지지 않을 수 있고, 피치의 탄화 시 온도가 이 범위보다 높을 경우, 탄화 수율이 감소할 수 있다.
- [0112] 본 발명의 구체예에서, 피치의 탄화는 0.1~30 ml/분, 바람직하게는 0.1~10 ml/분의 불활성 기체, 바람직하게는 질소의 유량 조건하에서 수행될 수 있다. 피치의 탄화가 이 불활성 기체 유량 조건에서 수행될 경우, 피치가 충분히 탄화될 수 있다.
- [0113] 본 발명의 구체예에서, 피치의 탄화는 0.5~5시간, 바람직하게는 1~3시간 동안 수행될 수 있다. 피치의 탄화가 이 시간 동안 수행될 경우, 피치가 충분히 탄화될 수 있다.
- [0114] 그리고, 단계 (e)에서, 탄화체(탄화된 피치)를 활성화시켜 다공성 탄소 지지체를 얻는다. 탄화체의 활성화를 통해 피치 펠렛에 기공이 형성됨으로써 다공성 탄소 지지체를 얻을 수 있다.
- [0115] 본 발명의 구체예에서, 탄화체의 활성화는 산화성 기체 분위기하에서 수행될 수 있다. 본 발명의 바람직한 구체예에서, 탄화체의 활성화는 수증기 분위기하에서 수행될 수 있으나, 이것으로 특별히 제한되는 것은 아니다.
- [0116] 본 발명의 구체예에서, 탄화체의 활성화는 700℃ 초과 1,000℃ 이하, 바람직하게는 800~900℃의 온도에서 수행될 수 있다. 탄화체의 활성화가 이 온도에서 수행될 경우, 미세 기공(micropore)과 중 기공(mesopore)이 충분히 형성된 다공성 탄소 지지체를 얻을 수 있다.
- [0117] 본 발명의 구체예에서, 탄화체의 활성화는 0.1~10 bar, 바람직하게는 0.1~5 bar의 압력에서 수행될 수 있다. 탄화체의 활성화가 이 압력에서 수행될 경우, 미세 기공과 중 기공이 충분히 형성된 다공성 탄소 지지체를 얻을 수 있다.
- [0118] 본 발명의 구체예에서, 탄화체의 활성화는 0.1~100 ml/분, 바람직하게는 0.1~50 ml/분의 산화성 기체, 바람직하게는 수증기의 유량 조건하에서 수행될 수 있다. 탄화체의 활성화가 이 산화성 기체 유량 조건에서 수행될 경우, 미세 기공과 중 기공이 충분히 형성된 다공성 탄소 지지체를 얻을 수 있다.
- [0119] 본 발명의 구체예에서, 탄화체의 활성화는 0.5~5시간, 바람직하게는 1~3시간 동안 수행될 수 있다. 탄화체의 활성화가 이 시간 동안 수행될 경우, 미세 기공과 중 기공이 충분히 형성된 다공성 탄소 지지체를 얻을 수 있다.
- [0120] 본 발명의 구체예에서, 위 단계 (c) ~ (e)의 안정화, 탄화 및 활성화는 각각 마이크로웨이를 이용한 가열로에서 수행될 수 있다. 본 발명의 바람직한 구체예에서, 위 단계 (c) ~ (e)의 안정화, 탄화 및 활성화는 모두 마이

크로웨이브를 이용한 가열로에서 수행될 수 있다. 마이크로웨이브를 이용한 가열로는 피치의 외부 온도는 상승시키지 않으면서 피치 자체의 온도를 상승시킬 수 있어서 바람직하나, 이것으로 특별히 제한되는 것은 아니다.

[0121] 본 발명의 구체예에서, 위 단계 (c) ~ (e)는 하나의 장치에서 연속적으로 수행될 수 있다. 본 발명의 바람직한 구체예에서, 위 단계 (c) ~ (e)는 하나의 로터리 킬른에서 연속적으로 수행될 수 있으나, 이 장치로 특별히 제한되는 것은 아니다. 위 단계 (c) ~ (e)가 하나의 장치에서 연속적으로 수행됨으로써, 공정의 최적화를 달성할 수 있다.

[0122] 본 발명의 구체예에서, 단계 (e)에서 얻어진 다공성 탄소 지지체는 추가로 해쇄 또는 분쇄 및 분급될 수 있다. 해쇄 또는 분쇄를 통해 다공성 탄소 지지체를 더 미분화할 수 있고, 분급을 통해 다공성 탄소 지지체의 입도 분포를 균일하게 수 있다. 여기서 분급은 건식 분급, 습식 분급 또는 체를 이용한 분급 등이 이용될 수 있다. 해쇄 또는 분쇄 및 분급 처리에 의해, 1~20 μm 의 평균 입자 크기, 300~3,000 m^2/g 의 BET 비표면적 및 0.05~0.5 g/ml 의 탭밀도를 가지는 다공성 탄소 지지체 분말을 얻을 수 있다. 또한, 다공성 탄소 지지체 분말은 총 기공 부피를 기준으로 기공 크기가 2~50 nm인 중 기공(mesopore)의 부피 비율이 10~80%일 수 있다.

[0123] 한편, 위 단계 (b)에서 피치를 추가로 분쇄하지 않고 안정화, 탄화 및 활성화시켜 다공성 탄소 지지체를 얻은 경우, 이 탄소 지지체를 분쇄(또는 추가로 분급)하여 1~20 μm 의 평균 입자 크기를 갖도록 할 수도 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0125] 본 발명의 구현예에 따른 탄소-실리콘/탄소 복합체의 제조방법에서, 얻어진 탄소-실리콘/탄소 복합체는 해쇄 또는 분쇄 및 분급될 수 있다. 해쇄 또는 분쇄를 통해 다공성 탄소 지지체를 더 미분화할 수 있고, 분급을 통해 복합체의 입도 분포를 균일하게 수 있다. 여기서 분급은 건식 분급, 습식 분급 또는 체를 이용한 분급 등이 이용될 수 있다.

[0126] 음극 활물질

[0127] 본 발명의 또 다른 구현예에 따라서, 탄소-실리콘/탄소 복합체를 포함하는 음극 활물질이 제공된다.

[0128] 본 발명의 구현예에 따른 음극 활물질은 탄소-실리콘/탄소 복합체를 포함할 수 있다.

[0129] 또한, 본 발명의 구현예에 따른 음극 활물질은 탄소-실리콘/탄소 복합체 외에 탄소계 음극 재료, 구체적으로 흑연계 음극 재료를 추가로 포함할 수 있다. 예를 들어, 음극 활물질은 본 발명의 구현예에 따른 탄소-실리콘/탄소 복합체와 탄소계 음극 재료, 예를 들어 흑연계 음극 재료를 혼합하여 얻어질 수 있다.

[0130] 여기서, 탄소계 음극 재료는, 예를 들면, 천연 흑연, 인조 흑연, 소프트 카본, 하드 카본, 메조카본, 탄소 파이버, 탄소 나노튜브, 열분해 탄소류, 코크스류, 유기 고분자 화합물 소성체 및 카본 블랙으로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함할 수 있으나, 이들로 특별히 제한되는 것은 아니다.

[0131] 본 발명의 구현예에 따른 음극 활물질 중의 탄소계 음극 재료의 함량은 음극 활물질 총 중량에 대해 2~80 중량%, 바람직하게는 5~70 중량%, 더욱 바람직하게는 30~70 중량%일 수 있다.

[0132] 본 발명의 구현예에 따른 음극 활물질은 이차전지, 구체적으로 이차전지의 음극 및 전고체 전지의 음극 등을 제조하는 데에 효과적으로 사용될 수 있다.

[0133] 전고체 전지

[0134] 본 발명의 또 다른 구현예에 따라서, 상기 탄소-실리콘/탄소 복합체를 포함하는 SEI(Solid Electrolyte Interphase)막을 포함하는 전고체 전지가 제공된다.

[0135] 상기 전고체 전지는 양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 고체 전해질을 포함하는 전고체 전지일 수 있고, 상기 음극은 음극 활물질층을 포함할 수 있으며, 상기 음극 활물질 층의 음극 활물질 입자 상 적어도 일부에 상술한 탄소-실리콘/탄소 복합체를 포함하는 SEI(Solid Electrolyte Interphase)막을 포함할 수 있다.

[0136] 한편, 상기 음극 활물질 입자는 탄소계 음극 재료일 수 있으며, 이 경우 상술한 음극 활물질에 대한 내용에서 설명한 내용과 동일할 수 있음에 따라, 관련 설명은 생략하도록 한다.

[0137] 또한, 상기 전고체 전지의 음극 활물질 입자와 SEI막 외에, 음극 구성, 양극 구성 및 고체 전해질 구성 등은 공지된 전고체 전지의 구성을 적용할 수 있음에 따라, 본 발명에서는 이를 특별히 한정하지 않는다.

[0139] 실시예

[0140] 이하 실시예에 의해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 이하의 실시예들은 본 발명을 예시하는 것일 뿐이며, 본 발명의 범위가 이들로 한정되지는 않는다.

[0141] 실시예 1~2 및 비교예 1

[0142] 석유계 잔사유(YNCC, HTC PFO(열분해 연료유)) 300 g을 교반기가 부착된 반응기에 투입하고, 질소를 100 ml/분의 유량으로 공급하면서 450℃에서 3시간 동안 열분해 및 축중합하였다. 이때, 반응물의 혼합을 위해 교반기를 200 rpm의 속도로 회전시켰다. 중합된 피치를 고체화 및 펠렛화하여 평균 입자 크기 1~30 mm인 고상의 피치 펠렛을 얻었다.

[0143] 위에서 얻은 고상의 피치 펠렛을 분쇄하여 평균 입자 크기 200 μ m의 피치 입자로 제조한 후, 3개의 구역을 갖는 로터리 킬른에 투입하여 차례로 안정화, 탄화 및 활성화를 수행하였다. 안정화, 탄화 및 활성화의 조건은 아래 표 1과 같다.

[0144] 탄소 지지체의 비표면적은 Belsorp mini II를 이용하고 ASTM D4820-93법에 의거하여 측정하였다. 탄소 지지체의 탭 밀도는 탭 밀도 분석기(Electrolab, ETD-1020x)를 이용하고 ASTM B527법에 의거하여 측정하였다. 탄소 지지체의 평균 입자 크기는 입도분석기(Horiba, 레이저 입자 분석기, LA-960V2)를 사용하고 ASTM E112에 의거하여 측정하였다. 그 결과를 표 1에 나타내었다.

표 1

[0145]

단계	조건	기준예
안정화	온도(℃)	300
	시간(hr)	3
	분위기	공기
탄화	온도(℃)	900
	시간(hr)	1
	분위기	질소
활성화	온도(℃)	900
	시간(hr)	3
	수증기 유량(ml/분)	200
지지체 물성	평균 입자 크기(μ m)	200
	비표면적(m^2/g)	705
	탭 밀도(g/ml)	0.54

[0146] 기준예의 다공성 탄소 지지체를 분쇄기(네취, 에어체트밀)로 분쇄하여 평균 입자 크기 7 μ m인 다공성 탄소 지지체의 미세 분말을 얻었다. 이어서, 이 다공성 탄소 지지체의 미세 분말 15 g을 회전형 로터리 킬른에 투입하고, 실란(SiH_4) 가스를 주입하여 다공성 탄소 지지체상에 실리콘층을 형성하였다. 실리콘 층 형성 조건 및 실리콘층 형성 후의 탄소 지지체의 물성은 아래 표 2에 나타내었다.

표 2

[0147]

단계	조건	기준예
실리콘층 형성 조건	배치(g)	15
	압력	상압
	온도(℃)	475
	시간(hr)	120
실리콘층 형성 후 탄소-실리콘 복합체 물성	평균 입자 크기(μ m)	8.9
	비표면적(m^2/g)	10.4
	탭 밀도(g/ml)	0.6

[0148] 위에서 얻어진 탄소-실리콘 복합체를 로터리 킬른에 넣고, 아르곤 분위기의 900℃에서 30분 동안 열처리하였다(실시예 1). 또한, 동일한 탄소-실리콘 복합체를 로터리 킬른에 넣고, 에틸렌의 존재하에서 각각 900℃(실시예

2)와 700℃(비교예 1)에서 30분 동안 열처리하여 탄소층을 형성하였다.

[0149] 시험예

[0150] (1) X-선 회절 분석

[0151] 위 기준예, 실시예 1~2 및 비교예 1의 입자에 대해 아래 조건에서 X-선 회절 분석을 실시하고, 그 결과를 도 1에 나타내었다.

[0152] - 장비: D-MAX 2200(RIGAKU)

[0153] - Angle: 20~70°

[0154] - Sampling W.: 0.01

[0155] - X-Ray 40kV/30mA

[0156] - DivSlit: 1/2 deg.

[0157] - DivH.L.Slit: 10 mm

[0158] - SctSlit: 1/2 deg.

[0159] - RecSlit: 0.15 mm

[0160] 도 1로부터 확인되는 바와 같이, 기준예의 탄소-실리콘 복합체 및 비교예 1의 탄소-실리콘-탄소 복합체에서는 Si-C 결합이 형성되지 않았다. 반면, 실시예 1의 탄소-실리콘/탄소 복합체 및 실시예 2의 탄소-실리콘/탄소-탄소 복합체에서는 Si-C 결합이 형성된 것으로 확인되었다.

[0161] 또한, 도 2로부터 확인되는 바와 같이, 온도 850℃ 이상에서 SiC peak가 관찰됨을 통해, 도 1에서 열처리 온도가 700℃인 비교예 1의 SiC peak가 관찰되지 않는 이유를 규명하였으며, 열처리 온도가 900℃인 실시예 1과 실시예 2에 대해 도 1에서 SiC peak가 관찰되는 것을 규명하였다.

[0162] (2) 전기화학 평가

[0163] 기준예, 실시예 2 및 비교예 1의 복합체 각각을 이용하여 하프 코인셀을 제조한 후 전기화학 평가를 실시하였다. 하프 코인 셀 제조 조건은 표 3에 나타내었고, 평가 결과는 표 4~5 및 도 3~4에 나타내었다. 표 3에서 AM, CM 및 BM은 각각 활물질(실란이 증착된 다공성 탄소지지체), 도전체(슈퍼P 카본블랙) 및 바인더(스티렌-부타디엔 고무/카르복시메틸 셀룰로오스 5:5)를 나타내고, EC, EMC, DMC, FEC, VC, PS는 에틸렌 카보네이트, 에틸 메틸 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 플루오로에틸렌 카보네이트, 비닐렌 카보네이트, 프로판 설통을 각각 나타낸다.

표 3

조성(AM:CM:BM)	8:1:1
면적 용량(mAh/cm ²)	1
전해질	1.3 M LiPF ₆ EC/EMC/DMC 3:5:2, FEC 10%, LiBF ₄ 0.2%, 0.5% VC, 1% PS
컷-오프 전압(V)	형성: 0.005-1.5, 사이클 시험: 0.005-1.2
C-레이트(C)	형성: 0.1-0.1, 0.005V에서 0.01C 컷-오프(CV)

표 4

시료	충전 용량(mAh/g)	방전 용량(mAh/g)	ICE(%)
기준예	1,942	1,779	91.6
실시예2	1,197	1,055	88.1
비교예1	2,475	2,276	92.0

표 5

시료	방전 용량(mAh/g)	ICE(%)	사이클 유지율
기준예	1,779	91.6	74.7(20사이클)

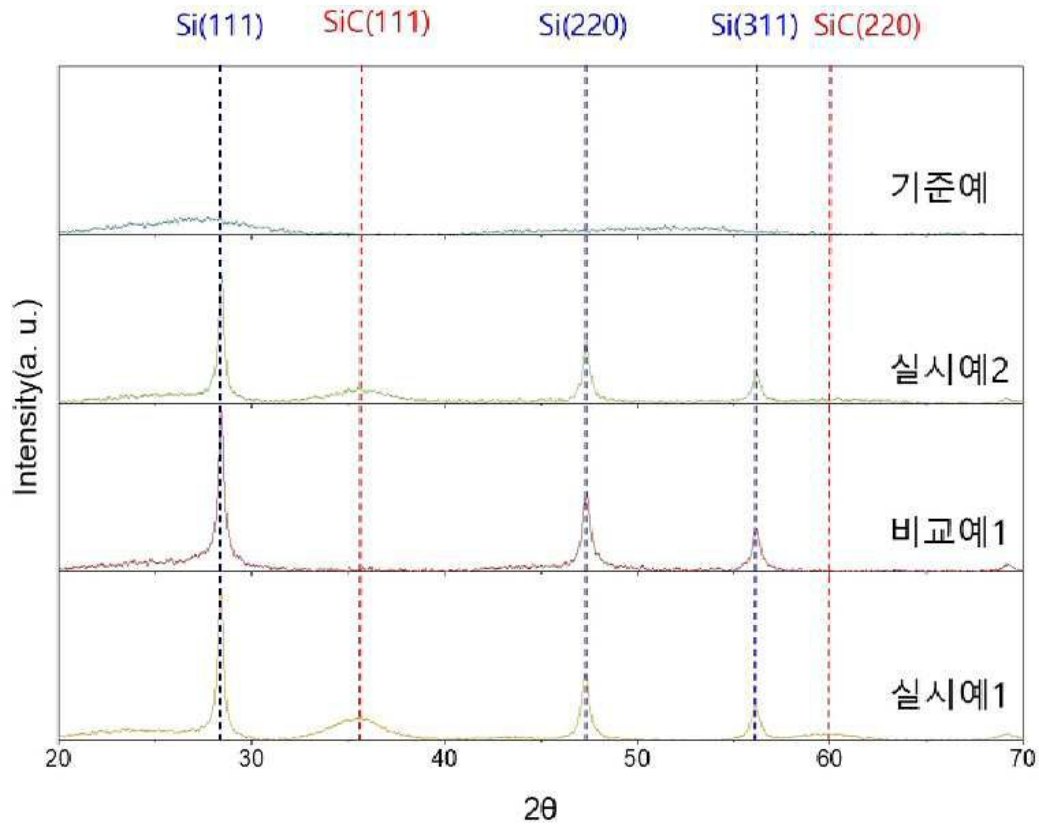
실시예2	1,055	88.1	96.3(50사이클)
비교예1	2,276	92.0	76.5(50사이클)

[0167]

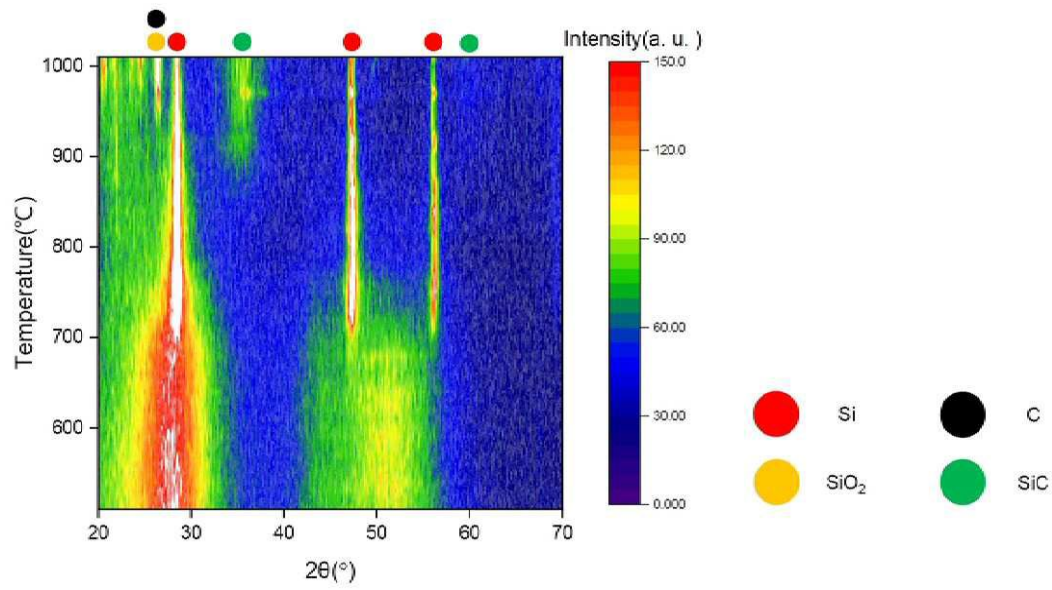
위 표 4~5 및 도 3~4로부터 확인되는 바와 같이, 실시예의 복합체로부터 제조된 하프 코인 셀의 경우, 실리콘의 함량이 줄어들어 용량은 감소하였지만, 사이클 유지율(cycle retention)이 기준예 및 비교예에 비해 월등하게 우수하였다.

도면

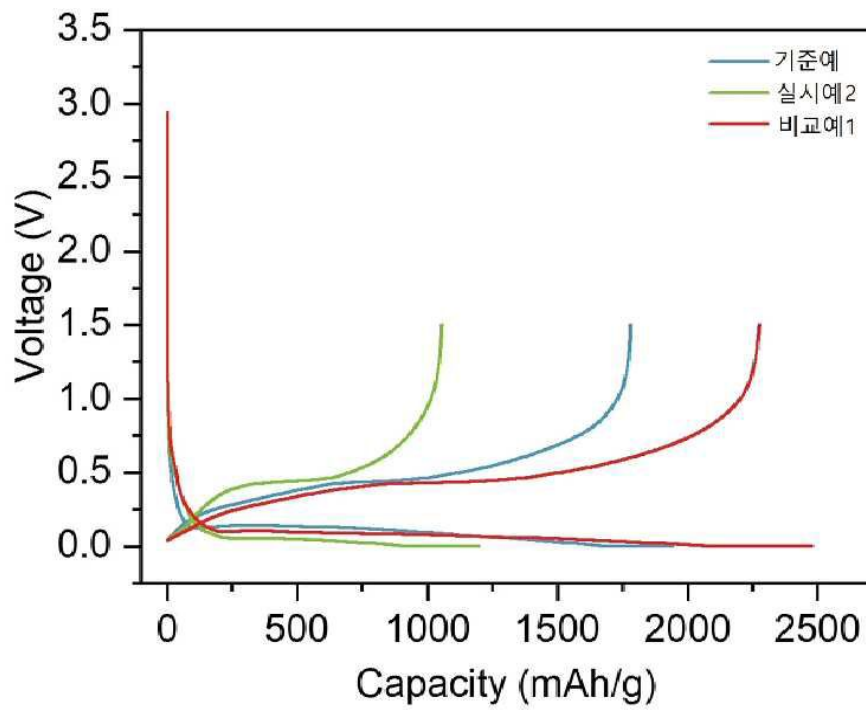
도면1



도면2



도면3



도면4

