(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2025 년 7 월 3 일 (03.07.2025)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2025/143761 A1

(51) 국제특허분류:
C01B 32/05 (2017.01) *H01M 4/38* (2006.01)
C01B 33/02 (2006.01) *H01M 4/587* (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 4/02* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2024/021052

(22) 국제출원일: 2024 년 12 월 24 일 (24.12.2024)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2023-0197025 2023 년 12 월 29 일 (29.12.2023) KR

(71) 출원인: 한화솔루션 주식회사 (**HANWHA SOLUTIONS CORPORATION**) [KR/KR]; 04541 서울특별시 중구 청계천로 86 (KR). 한국과학기술원 (**KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**) [KR/KR]; 34141 대전광역시 유성구 대학로 291 (KR).

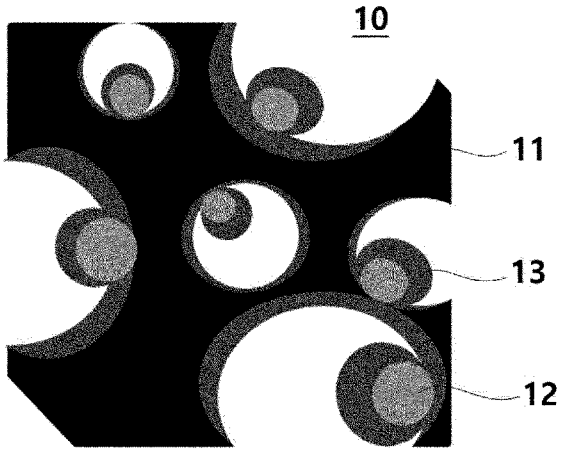
(72) 발명자: 김도흥 (**KIM, Do Heung**); 04541 서울특별시 중구 청계천로 86 (KR). 전효진 (**JEON, Hyo Jin**); 04541 서울특별시 중구 청계천로 86 (KR). 임경원 (**YIM, Kyoungwon**); 04541 서울특별시 중구 청계천로 86 (KR). 임장빈 (**IM, Jangbin**); 34128 대전광역시 유성구 가정로 76 (KR). 강병찬 (**KANG, Byungchan**); 04541 서울특별시 중구 청계천로 86 (KR). 임성갑 (**IM, Sung Gap**); 34141 대전광역시 유성구 대학로 291 (KR). 강민정 (**KANG, Minjeong**); 34141 대전광역시 유성구 대학로 291 (KR). 장원태 (**JANG, Wontae**); 34141 대전광역시 유성구 대학로 291 (KR). 최건우 (**CHOI, Keonwoo**); 34141 대전광역시 유성구 대학로 291 (KR).

(74) 대리인: 특허법인 지평 (**JIPYONG INTELLECTUAL PROPERTY LAW FIRM**); 06575 서울특별시 서초구 사평대로 108, 3층 (반포동) (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,

(54) **Title:** CARBON/SILICON-POLYMER COMPOSITE AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) **발명의 명칭:** 탄소/실리콘-고분자 복합체 및 그 제조방법



(57) **Abstract:** The present invention relates to a carbon/silicon-polymer composite and a method for manufacturing same. A carbon/silicon-polymer composite according to an embodiment of the present invention has excellent thickness uniformity of a polymer thin film, while the polymer thin film hardly affects electrical conductivity and lithium-ion conductivity. Therefore, when used as a negative electrode material, the carbon/silicon-polymer composite can act as a stable solid electrolyte interface layer while maintaining high specific capacity and Coulombic efficiency, and thus can suppress degradation in battery performance and lifespan.

(57) **요약서:** 본 발명은 탄소/실리콘-고분자 복합체 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 구현예에 따른 탄소/실리콘-고분자 복합체는 고분자 박막의 두께 균일성이 우수하면서도, 고분자 박막이 전기 전도성 및 리튬 이온 전도성에 거의 영향을 주지 않아서, 음극재로서 사용될 경우 높은 비전력 및 쿨롱 효율은 그대로 유지하면서, 안정적인 고체 전해질 계면층으로서 작용하여 배터리 성능 및 수명 저하를 억제할 수 있다.

WO 2025/143761 A1

[다음 쪽 계속]

SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) **지정국** (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

발명의 설명

발명의 명칭: 탄소/실리콘-고분자 복합체 및 그 제조방법

기술분야

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

배경기술

[2] 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.

[3] 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 음극재로는 흑연과 같은 탄소계 재료가 널리 사용되고 있다.

[4] 최근에는, 이차전지의 용량을 향상시키기 위해 실리콘계 음극재를 사용하려는 시도가 이루어지고 있다. 실리콘은 이론상 에너지 밀도가 매우 높아서 흑연을 대체할 차세대 배터리 음극재로서 각광받고 있지만, 충방전 시 리튬과 반응하여 부피가 최대 300% 정도까지 증가하기 때문에, 충방전을 진행할수록 음극재인 실리콘이 파쇄되는 등 기계적 안정성이 매우 떨어지는 문제를 가지고 있다.

[5] 이러한 문제점을 해결하기 위해, 일본 특허 제4393610호는 실리콘을 탄소와 기계적인 가공 공정에서 복합화하고, 화학 증착(CVD)법을 이용하여 실리콘 입자의 표면을 탄소층으로 피복한 음극재를 개시하고 있으나, 충방전 시의 부피 팽창과 수축을 억제하는 데는 한계가 있다.

[6] 또한, 실리콘계 음극재는 실리콘 원료를 파쇄하여 미분화시키는 과정에서 과다하게 발생하는 고체 전해질 계면(solid electrolyte interphase; SEI)층이 불안정성을 보여 배터리의 안정성과 전기적 성능 저하를 일으키는 문제점도 존재한다.

[7] [선행기술문헌]

[8] [특허문헌]

[9] (특허문헌 0001) 일본 등록특허공보 제4393610호

발명의 내용

기술적 과제

[10] 본 발명의 목적은 제어된 기공 특성을 갖는 다공성 탄소 지지체의 기공 및/또는 표면에 실리콘이 코팅된 탄소-실리콘 복합체 상에 고분자 박막이 형성된 탄소/실리콘-고분자 복합체를 제공하는 것이다.

[11] 본 발명의 다른 목적은 상기 탄소/실리콘-고분자 복합체의 제조방법을 제공하는 것이다.

[12] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 탄소/실리콘-고분자 복합체를 포함하는 음극재를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

[13] 본 발명은, 다공성 탄소 지지체와, 상기 다공성 탄소 지지체의 표면 및 기공 내부에 배치되는 실리콘을 포함하는 탄소-실리콘 복합체, 및 상기 다공성 탄소 지지체의 표면, 기공 내부 및 상기 실리콘의 표면 상에 배치되는 고분자 박막을 포함하는 탄소/실리콘-고분자 복합체를 제공한다.

[14] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 다공성 탄소 지지체는 BET 비표면적이 300~3,000 ㎡/g일 수 있고, 탭 밀도가 0.05~0.5 g/㎖일 수 있으며, 평균입경이 1~20 ㎛일 수 있다.

[15] 또한, 상기 실리콘은 상기 탄소/실리콘-고분자 복합체 전체 중량 중 5 ~ 80 중량%일 수 있다.

[16] 또한, 상기 고분자 박막은 상기 탄소/실리콘-고분자 복합체 전체 중량 중 1 ~ 30 중량%일 수 있다.

[17] 또한, 상기 고분자 박막은 두께가 1 ~ 450nm일 수 있다.

[18]

[19] 또한, 본 발명은 (1) 다공성 탄소 지지체의 표면 및 기공 내부에 실리콘을 형성하여 탄소-실리콘 복합체를 제조하는 단계, (2) 상기 탄소-실리콘 복합체의 상기 다공성 탄소 지지체 표면, 기공 내부 및 상기 실리콘의 표면 상에 개시제-기반 화학 기상 증착법(initiator-based chemical vapor deposition, iCVD)을 통해 고분자 박막을 형성하여 탄소/실리콘-고분자 복합체를 제조하는 단계를 포함하는 탄소/실리콘-고분자 복합체 제조방법을 제공한다.

[20] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 (2) 단계는, (2-1) 반응기 내에 탄소-실리콘 복합체를 공급하는 단계, (2-2) 탄소-실리콘 복합체를 공급한 상기 반응기에 단량체와 개시제를 공급하는 단계, 및 (2-3) 상기 개시제를 활성화시켜서 상기 단량체를 중합함으로써, 상기 탄소-실리콘 복합체의 상기 다공성 탄소 지지체 표면, 기공 내부 및 상기 실리콘의 표면 상에 고분자 박막을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

[21] 또한, 상기 단계 (2-2)에서, 상기 단량체는 0.1 sccm 내지 10 sccm의 유량으로 공급될 수 있고, 상기 개시제는 0.1 sccm 내지 5 sccm의 유량으로 공급될 수 있다.

[22] 또한, 상기 개시제는 소정의 열처리를 통해 활성화될 수 있으며, 상기 열처리는 온도 135~350℃로 수행할 수 있다.

[23] 또한, 상기 단계 (2-3)은 압력 50~1,000 mTorr의 진공상태에서 10분 ~ 6시간 동안 수행될 수 있다.

[24]

[25] 또한, 본 발명은 상술한 탄소/실리콘-고분자 복합체, 및 탄소계 음극 재료를 포함하는 음극재를 제공한다.

[26]

[27] 또한, 본 발명은 상술한 탄소/실리콘-고분자 복합체를 포함하는 SEI(Solid Electrolyte Interphase)막을 포함하는 전고체 전지.

[28]

[29] 또한, 본 발명은 상술한 음극재를 포함하는 리튬 이온 배터리를 제공한다.

발명의 효과

[30] 본 발명의 구현예에 따른 탄소/실리콘-고분자 복합체는 고분자 박막의 두께 균일성이 우수하면서도, 고분자 박막이 전기 전도성 및 리튬 이온 전도성에 거의 영향을 주지 않아서, 음극재로서 사용될 경우 높은 비전력 및 쿨롱 효율은 그대로 유지하면서, 안정적인 고체 전해질 계면층으로서 작용하여 배터리 성능 및 수명 저하를 억제할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[31] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따라 탄소-실리콘 복합체 상에 개시제-기반 화학기상 증착법(iCVD)으로 고분자 박막을 형성하는 과정을 개괄적으로 도시한 것이다.

[32] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 탄소/실리콘-고분자 복합체의 모식도이다.

[33] 도 3은 본 발명의 비교예 1에 따른 탄소-실리콘 복합체(도 3a) 및 실시예 1 내지 실시예 4에 따른 탄소/실리콘-고분자 복합체(도 3b 내지 도 3e)의 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy) 분석 결과이다.

[34] 도 4는 본 발명의 비교예 1에 따른 탄소-실리콘 복합체(도 4a), 실시예 1, 실시예 2 및 실시예 5에 따른 탄소/실리콘-고분자 복합체(도 4b, 도 4c 및 도 4d)의 TEM 이미지이다.

[35] 도 5는 본 발명의 실시예 1 내지 6에 따른 탄소/실리콘-고분자 복합체 및 비교예 1에 따른 탄소-실리콘 복합체에 대한 전기화학 평가 결과(충방전 효율, ICE 및 용량유지율) 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[36] 본 발명은 아래에 개시된 내용으로 한정되는 것이 아니라, 발명의 요지가 변경되지 않는 한 다양한 형태로 변형될 수 있다.

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

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

[39] 본 명세서에서 하나의 구성요소가 다른 구성요소의 위/아래에 형성되거나 서로 연결 또는 결합된다는 기재는, 이들 구성요소 간에 직접적으로 또는 다른 구성요소를 개재하여 간접적으로 형성, 연결 또는 결합되는 것을 모두 포함한다.

[40] 이하 본 발명에 대해 보다 구체적으로 설명한다.

[41] **탄소/실리콘-고분자 복합체**

[42] 도 2에 도시된 바와 같이, 본 발명의 일 구현예에 따라서, 다공성 탄소 지지체(11)와, 상기 다공성 탄소 지지체(11)의 표면 및 기공 내부에 배치되는 실리콘(12)을 포함하는 탄소-실리콘 복합체, 및 상기 다공성 탄소 지지체(11)의 표면, 기공 내부 및 상기 실리콘(12)의 표면 상에 배치되는 고분자 박막(13)을 포함하는 탄소/실리콘-고분자 복합체(10)가 제공된다.

[43] 이하에서 본 발명의 일 구현예에 따른 탄소/실리콘-고분자 복합체(10)의 각 구성요소를 설명한다.

[44] 다공성 탄소 지지체

[45] 본 발명의 구현예에 따른 탄소/실리콘-고분자 복합체(10)는 다공성 탄소 지지체(11)를 포함한다.

[46] 상기 다공성 탄소 지지체(11)는 총 기공 부피를 기준으로 기공 크기가 2~50 ㎚인 중기공(mesopore)의 부피 비율이 10~80%일 수 있고, 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 및 고분자가 입자의 외부에 상대적으로 많이 형성될 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.

[47] 또한, 상기 다공성 탄소 지지체(11)는 300~3,000 ㎡/g의 BET 비표면적을 가질 수 있다. 바람직하게는, 다공성 탄소 지지체(11)가 300~1,500 ㎡/g의 BET 비표면적, 더 바람직하게는 500~1,500 ㎡/g의 BET 비표면적을 가질 수 있다. 다공성 탄소 지지체의 BET 비표면적이 300 ㎡/g 미만일 경우, 거대 기공(macropore)이 너무 많아서 유효한 기공이 부족할 수 있고, 다공성 탄소 지지체의 BET 비표면적이 3,000 ㎡/g을 초과할 경우, 미세 기공(micropore)이 많아서, 실리콘과 고분자가 입자의 외부에 많이 증착될 수 있다.

[48] 또한, 다공성 탄소 지지체(11)는 0.05~0.5 g/㎖의 탭 밀도를 가질 수 있다. 바람직하게는, 다공성 탄소 지지체(11)가 0.05~0.3 g/㎖의 탭 밀도, 더 바람직하게는 0.1~0.3 g/㎖의 탭 밀도를 가질 수 있다. 다공성 탄소 지지체의 탭 밀도가 0.05 g/㎖ 미만일 경우, 실리콘 공급원의 증착과 고분자 박막 형성 시 공정 제어가 어려워 수율이 저하될 수 있고, 다공성 탄소 지지체의 탭 밀도가 0.5 g/㎖를 초과할 경우, 실리콘 공급원의 증착과 고분자 박막 형성 시 균일한 코팅이 어려울 수 있다.

[49] 그리고, 다공성 탄소 지지체(11)는 1~20 ㎛의 평균 입자 크기를 가질 수 있다. 바람직하게는, 다공성 탄소 지지체(11)가 3~20 ㎛의 평균 입자 크기, 더 바람직하게는 3~10㎛의 평균 입자 크기를 가질 수 있다. 다공성 탄소 지지체의 평균 입자 크기가 1㎛ 미만일 경우, 실리콘 공급원과 고분자 박막 형성용 단량체와 개시제가 기공 내로 충분히 침투하지 못하고 입자의 외부에만 많이 증착/흡착되고, 다공성 탄소 지지체의 평균 입자 크기가 20 ㎛를 초과할 경우, 실리콘과 고분자가 기공 내에 충분히 형성되기 어렵다.

[50] 본 발명의 구현예에 따른 탄소/실리콘-고분자 복합체(10)가 위 특성을 갖는 다공성 탄소 지지체(11)를 포함함으로써, 이러한 탄소/실리콘-고분자 복합체(10)를 음극재로 사용할 경우, 전기 전도도가 우수하고, 실리콘의 부피 팽창으로 인한 응력을 완화시킬 수 있다.

[51] 실리콘

[52] 본 발명의 구현예에 따른 탄소/실리콘-고분자 복합체(10)는 상기 다공성 탄소 지지체(11)의 표면 및 기공 내부에 배치되는 실리콘(12)을 포함한다.

[53] 본 발명에 따른 탄소/실리콘-고분자 복합체(10)에 상기 다공성 탄소 지지체(11)와 실리콘(12)이 상기와 같이 배치됨으로써 본 발명에 따른 탄소/실리콘-고분자 복합체(10)로부터 제조한 음극재는 높은 전기적 용량을 가지면서도 실리콘의 부피 팽창으로 인한 영향을 최소화 할 수 있다.

[54] 이때, 상기 실리콘(12)은 리튬을 충전하는 역할을 수행하므로, 본 발명의 구현예에 따른 탄소/실리콘-고분자 복합체(10)가 음극재로 사용될 경우, 상기 실리콘은 주 음극재로서 작용할 수 있다.

[55] 상기 실리콘(12)은 결정질(crystalline) 또는 비정질(amorphous)일 수 있고, 바람직하게는 비정질 또는 이와 유사한 상일 수 있다. 상기 실리콘(12)이 결정질일 경우, 결정자의 크기가 작을수록 치밀한 복합체를 얻을 수 있기 때문에, 매트릭스의 강도가 강화되어 균열을 방지할 수 있다. 따라서, 이차전지의 초기 효율이나 사이클 수명 특성이 향상될 수 있다. 한편, 상기 실리콘(12)이 비정질 또는 이와 유사한 상인 경우, 이차전지의 충방전 시의 팽창 또는 수축이 작고, 용량 특성 등의 전지 성능이 향상될 수 있다.

[56] 상기 실리콘의 입자 크기는 본 발명의 구현예에 따른 탄소/실리콘-고분자 복합체가 음극재로 사용되기에 적합하도록 선택될 수 있다. 구체적으로, 상기 실리콘의 입자 평균 크기가 10 nm 내지 50 ㎛일 수 있고, 바람직하게는 10 nm 내지 25㎛일 수 있다. 상기 실리콘이 상기 입자 평균 크기 범위를 만족함에 따라 본 발명의 목적 달성에 더욱 유리할 수 있다.

[57] 한편, 상기 실리콘(12)은 본 발명에 따른 탄소/실리콘-고분자 복합체(10) 전체 중량 중 5 ~ 80 중량%일 수 있고, 바람직하게는 10 ~ 50 중량%일 수 있다. 만일 상기 탄소/실리콘-고분자 복합체 전체 중량 중 상기 실리콘이 5 중량% 미만이면 전기용량이 저하될 수 있고, 상기 실리콘이 80 중량%를 초과하면 충방전 시 실리콘의 부피 팽창으로 인해 발생하는 문제를 해결하지 못하여 음극재의 구조적인 손상을 일으킬 수 있고 사이클 특성이 저하될 수 있다.

[58] 상기 실리콘(12)은 산화 실리콘 화합물을 더 포함할 수 있다. 산화 실리콘 화합물은 일반식 $SiO_x(0.5\leq x\leq 2)$로 표시될 수 있다. 여기서, x 값이 0.5 미만일 경우, 이차전지의 충방전 시, 팽창 수축이 커지고 수명특성이 악화될 수 있고, x가 2를 초과할 경우, 불활성 산화물이 많아지면서 이차전지의 초기 효율이 저하될 수 있다.

[59] 상기 실리콘 중의 산화 실리콘 화합물의 함량은 상기 실리콘 총 중량을 기준으로 50 중량% 이하일 수 있다. 상기 실리콘 중의 산화 실리콘 화합물의 함량이 50 중량%를 초과할 경우, 이차전지의 초기 효율이 저하될 수 있다.

[60] 고분자 박막

[61] 본 발명의 구현예에 따른 탄소/실리콘-고분자 복합체(10)는 상기 다공성 탄소 지지체(11)의 표면, 기공 내부 및 상기 실리콘(12)의 표면 상에 배치되는 고분자 박막(13)을 포함한다.

[62] 본 발명의 구현예에 따른 탄소/실리콘-고분자 복합체에서, 탄소-실리콘 복합체 상의 고분자 박막은 후술하는 개시제-기반 화학 기상 증착법(initiator-based chemical vapor deposition; iCVD)에 의해 형성된다.

[63] 상기 고분자 박막은 iCVD에 의해 형성되고, 음극재의 전기 전도성 및 리튬 이온 전도성에 거의 영향을 주지 않는 한 그 물질 종류가 특별히 제한되지 않는다. 구체적으로, 상기 고분자 박막은 실록산(siloxane)기, 아민(amine)기, 불소(fluorine)기, 글리시딜(Glycidyl)기 및 방향족 탄화수소기 중 어느 하나 이상을 포함하는 비닐 또는 아크릴레이트 단량체 중 어느 하나 이상이 중합 또는 공중합된 것일 수 있다.

[64] 본 발명의 구체예에서, 상기 고분자 박막은 4-비닐피리딘(4-vinyl pyridine, 4VP), 2,4,6,8-테트라메틸-2,4,6,8-테트라비닐시클로테트라실록산(2,4,6,8-tetramethyl-2,4,6,8-tetravinylcyclotetrasiloxane), 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-헵타데카플루오로데실메타크릴레이트(3,3, 4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptadecafluorodecyl methacrylate, PFDMA), 1,3,5,7-테트라비닐-1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산(1,3,5,7-tetravinyl-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxane, V4D4), 1,3,5-트리메틸-1,3,5-트리비닐시클로트리실록산(1,3,5-trivinyl-1,3,5-trimethylcyclotrisiloxane, V3D3), 헥사비닐디실록산(hexavinyldisiloxane, HVDS), 글리시딜메타크릴레이트(GMA), 디비닐벤젠(DVB), 디에틸렌글리콜디비닐에테르, 디에틸렌글리콜디아크릴레이트(diethyleneglycoldiacrylate, DEGDA), 에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 디메틸아미노에틸메타크릴레이트, 메타크릴산 및 1,3-디에테닐-1,1,3,3-테트라메틸-디실록산, 1H,1H,2H,2H-퍼플루오로데실 아크릴레이트(PFDA), 퍼플루오로데실 메타크릴레이트, 도데카플루오로헵틸 아크릴레이트, 펜타플루오로페닐 메타크릴레이트, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-펜타데카플루오로노닐 아크릴레이트, 2-메틸-3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-펜타데카플루오로노닐 아크릴레이트, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-트리데카플루오로옥틸 아크릴레이트, 2-메틸-3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-트리데카플루오로옥틸 아크릴레이트, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-운데카플루오로헵틸 아크릴레이트, 2-메틸-3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-운데카플루오로헵틸아크릴레이트, 3,3,4,4,5,5,6,6,6-노나플루오로헥실 아크릴레이트, 2-메틸-3,3,4,4,5,5,6,6,6-노나플로오로헥실 아크릴레이트, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-노나데카플루오로운데실 아크릴레이트, 2-메틸-3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-노

나데카플루오로운데실 아크릴레이트, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-헤네이코사플루오로도데실 아크릴레이트, 2-메틸-3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-헤네이코사플루오로도데실 아크릴레이트, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,13-트리코사플루오로트리데실 아크릴레이트, 2-메틸-3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,13-트리코사플루오로트리데실 아크릴레이트, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-펜타코사플루오로테트라데실 아크릴레이트, 및 2-메틸-3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-펜타코사플루오로테트라데실 아크릴레이트, 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트, 디메틸아미노에틸 아크릴레이트, 디에틸아미노에틸 메타크릴레이트, 및 디에틸아미노에틸 아크릴레이트로 구성되는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 단량체로부터 중합되는 것일 수 있다.

[65] 본 발명의 바람직한 구체예에서, 상기 고분자 박막은 1H,1H,2H,2H-퍼플루오로데실 아크릴레이트, 디메틸아미노메틸 스티렌, 디비닐벤젠, 글리시딜 메타크릴레이트, 1,3,5,7-테트라비닐-1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산, 1,3,5-트리메틸-1,3,5-트리비닐시클로트리실록산 및 헥사비닐디실록산으로 구성되는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 단량체로부터 중합되는 것일 수 있으나, 이들로 특별히 제한되는 것은 아니다.

[66] 본 발명의 구체예에서, 상기 고분자 박막의 두께는 1 ~ 450nm, 바람직하게는 1 ~ 200nm, 보다 바람직하게는 1 ~ 100nm, 보다 더 바람직하게는 1 ~ 50 nm 일 수 있다. 상기 고분자 박막의 두께가 이 범위 내일 경우, 음극재의 전기 전도성 및 리튬 이온 전도성에 거의 영향을 주지 않으면서, 실리콘과 전해질 간에 안정적인 고체 전해질 계면층으로서 작용하여 배터리 수명이 저하되는 것을 억제할 수 있다.

[67] 한편, 상기 고분자 박막은 본 발명에 따른 탄소/실리콘-고분자 복합체(10) 전체 중량 중 1 ~ 30 중량%일 수 있고, 바람직하게는 1 ~ 20 중량%일 수 있다. 만일 상기 탄소/실리콘-고분자 복합체 전체 중량 중 상기 고분자 박막이 1 중량% 미만이면 안정적인 고체 전해질 계면층으로서 작용하지 못할 수 있고, 상기 실리콘이 30 중량%를 초과하면 오히려 실리콘 표면에서 반응을 방해하는 요소가 될 수 있다.

[68]

[69] **탄소/실리콘-고분자 복합체의 제조방법**

[70] 본 발명의 일 구현예에 따른 탄소/실리콘-고분자 복합체는, (1) 다공성 탄소 지지체의 표면 및 기공 내부에 실리콘을 형성하여 탄소-실리콘 복합체를 제조하는 단계, (2) 상기 탄소-실리콘 복합체의 상기 다공성 탄소 지지체 표면, 기공 내부 및 상기 실리콘의 표면 상에 개시제-기반 화학 기상 증착법(initiator-based chemical vapor deposition, iCVD)을 통해 고분자 박막을 형성하여 탄소/실리콘-고분자 복합체를 제조하는 단계를 포함하는 제조방법으로 제조된다.

[71] 이하에서 본 발명의 일 구현예에 따른 탄소-실리콘/고분자 복합체 제조방법의 각 단계를 설명한다.

[72] (1) 단계

[73] 위 (1) 단계에서, 다공성 탄소 지지체의 표면 및 기공 내부에 실리콘을 형성하여 탄소-실리콘 복합체를 제조한다.

[74] 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; CVD))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.

[75] 본 발명의 구체예에서, 상기 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.

[76] 상기 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.

[77] (2) 단계

[78] 위 (2) 단계에서, 상기 탄소-실리콘 복합체의 상기 다공성 탄소 지지체 표면, 기공 내부 및 상기 실리콘의 표면 상에 개시제-기반 화학 기상 증착법(initiator-based chemical vapor deposition, iCVD)을 통해 고분자 박막을 형성하여 탄소/실리콘-고분자 복합체를 제조한다.

[79] 이때, 개시제-기반 화학 기상 증착법(iCVD)이란 기상의 개시제(initiator)를 라디칼(radical)로 분해하여 단량체를 중합하는 공정을 의미한다. 개시제-기반 화학 기상 증착법에서 가열된 필라멘트와 같은 열원이나 UV 등으로 에너지를 공급하여 고분자 박막의 증착이 일어나기 때문에 기존의 무기 박막 증착용 CVD 공정과 크게 다를 것이 없어 보이지만, iCVD 공정은 135~350℃ 범위의, 바람직하게는 140 ~ 340℃ 범위의 낮은 온도에서 개시제가 활성화된다. 또한, 상기 고분자 박막이 증착되는 탄소-실리콘 복합체의 표면 온도는 10~50℃ 범위로, 바람직하게는 13 ~ 45℃ 범위로 낮게 유지된다. 이런 낮은 표면 온도로 인해, iCVD는 기계적 또는 화학적 충격에 약한 여러 기판 위에 고분자 박막을 증착하는 데에 유용하게 쓰일 수 있다. 또한, 상기 iCVD는 50~1,000 mTorr 범위의 진공 상태에서, 바람직

하게는 60 ~ 900 mTorr 범위의 진공 상태에서 공정이 이루어지기 때문에 고 진공 장비가 필요하지 않다.

[80] 한편, 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 (2) 단계는, (2-1) 반응기 내에 탄소-실리콘 복합체를 공급하는 단계, (2-2) 탄소-실리콘 복합체를 공급한 상기 반응기에 단량체와 개시제를 공급하는 단계, 및 (3) 상기 개시제를 활성화시켜 상기 단량체를 중합함으로써, 상기 탄소-실리콘 복합체의 상기 다공성 탄소 지지체 표면, 기공 내부 및 상기 실리콘의 표면 상에 고분자 박막을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

[81] 도 1은 본 발명의 구현예에 따라 다공성 탄소 지지체 표면, 기공 내부 및 상기 실리콘의 표면 상에 개시제-기반 화학 기상 증착법(iCVD)으로 고분자 박막을 형성하는 과정을 개괄적으로 도시한 것이다. 도 1을 참조하여 본 발명의 구현예에 따른 탄소/실리콘-고분자 복합체의 제조방법을 설명한다.

[82] 단계 (2-1)

[83] 위 단계 (2-1)에서, 반응기 내에 탄소-실리콘 복합체를 공급한다.

[84] 본 발명의 일 구현예에 따른 탄소/실리콘-고분자 복합체의 제조방법에서 사용되는 반응기는 후술하는 개시제-기반 화학 기상 증착법(iCVD)을 이용하여 탄소-실리콘 복합체 상에 고분자 박막을 형성할 수 있는 것이라면, 그 구조가 특별히 제한되지 않는다.

[85] 본 발명의 구체예에서, 반응기(1000)는 챔버(100), 장착부(200), 유입구(300), 유출구(400) 및 가열부(500)를 포함할 수 있다.

[86] 상기 탄소-실리콘 복합체는 반응기(1000)의 챔버(100) 하단에 구비되어 있는 장착부(200)에 배치될 수 있다. 상기 장착부는 상기 탄소-실리콘 복합체를 수용할 수 있는 것이라면 그 모양, 크기 및 재질이 특별히 제한되지 않는다. 구체적으로, 상기 장착부는 상기 탄소-실리콘 복합체가 가능한 한 서로 겹치지 않도록 펼쳐서 배치될 수 있는 평판형일 수 있다. 더 구체적으로, 실리콘 기판(웨이퍼)이 상기 탄소-실리콘 복합체를 수용하는 장착부로 사용될 수 있으나, 이것으로 특별히 제한되는 것은 아니다.

[87] 상기 장착부는 탄소-실리콘 복합체의 위치를 변경시킬 수 있는 위치 변경 수단(도시되지 않음)에 연결될 수 있다. 위치 변경 수단은 예컨대 실리콘 기판인 장착부를 진동 또는 이동시켜 실리콘 기판 위에 배치되어 있는 탄소-실리콘 복합체의 위치를 변경시키거나 회전시킴으로써, 후술하는 단계 (2-3)에서 탄소-실리콘 복합체 상에 고분자 박막이 고르게 형성되도록 하는 역할을 할 수 있으나, 이것으로 특별히 제한되는 것은 아니다.

[88] 단계 (2-2)

[89] 위 단계 (2-2)에서, 단량체와 개시제가 반응기로 공급된다.

[90] 이때, 상기 단량체(M)와 상기 개시제(I)는 기화되어 반응기(1000)의 유입구(300)를 통해 챔버(100)로 공급될 수 있다.

[91] 상기 단량체(M)는 휘발성을 가지며 개시제(I)에 의해 활성화되어 고분자를 형성할 수 있는 물질이다. 상기 단량체의 상세한 내용은 위 탄소/실리콘-고분자 복합체 항목에서 설명한 바와 같다.

[92] 상기 개시제(I)는 열이나 빛에 의해 분해되어 자유 라디칼(free radical)을 형성하는 물질로서, 상기 단량체를 활성화시켜 고분자를 형성할 수 있는 물질이라면, 그 종류가 특별히 제한되지 않는다. 바람직하게는, 상기 개시제는 과산화물일 수 있다. 구체적으로, 상기 개시제는 디-t-부틸 퍼옥사이드, t-부틸 퍼옥시벤조에이트, 벤조일 퍼옥사이드, 메틸 에틸 케톤 퍼옥사이드, 라우릴 퍼옥사이드 및 벤조페논으로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있으나, 이들로 특별히 제한되는 것은 아니다. 가장 바람직하게는, 상기 개시제는 디-t-부틸 퍼옥사이드일 수 있다.

[93] 이때, 반응기 내 상기 단량체 유량은 0.1 sccm 내지 10 sccm일 수 있다. 구체적으로 단량체 유량은 0.1 sccm 이상, 또는 0.1 sccm 이상 및 10 sccm 이하. 5 sccm 이하, 또는 4 sccm 이하일 수 있다.

[94] 또한, 반응기 내 상기 개시제 유량은 0.1 sccm 내지 5 sccm일 수 있다. 구체적으로 개시제 유량은 0.1 sccm 이상 및 5 sccm 이하, 3 sccm 이하 또는 2 sccm 이하일 수 있다.

[95] 단계 (2-3)

[96] 위 단계 (2-3)에서, 상기 개시제가 활성화되어 상기 단량체를 중합함으로써 상기 탄소-실리콘 복합체의 상기 다공성 탄소 지지체 표면, 기공 내부 및 상기 실리콘의 표면에 고분자 박막이 형성된다.

[97] 먼저, 기화된 상태로 반응기(1000)의 챔버(100) 내로 공급된 개시제(I)는 가열부(500)와 접촉하여 활성화되어 자유 라디칼(I^*)을 형성한다. 상기 가열부는 예를 들어 전기에 의해 가열되는 다수의 필라멘트일 수 있으나, 이것으로 특별히 제한되는 것은 아니다. 상기 가열부의 온도는 개시제를 분해하여 활성화시킬 수 있는 한 그 범위가 제한되지 않으나, 바람직하게는 135~350℃ 범위, 보다 바람직하게는 140~340℃ 범위인 것이 반응 물질들의 특성 변화 방지 등의 측면에서 유리할 수 있다.

[98] 상기 개시제로부터 생성된 자유 라디칼(I^*)과 단량체(M)는 챔버 하부로 이동하여 장착부(200)에 수용되어 있는 상기 탄소-실리콘 복합체의 상기 다공성 탄소 지지체 표면, 기공 내부 및 상기 실리콘의 표면에 흡착된다. 상기 탄소-실리콘 복합체의 상기 다공성 탄소 지지체 표면, 기공 내부 및 상기 실리콘의 표면에 흡착된 단량체는 자유 라디칼(I^*)에 의해 활성화(M^*)되고 중합이 진행되어 상기 탄소-실리콘 복합체의 상기 다공성 탄소 지지체 표면, 기공 내부 및 상기 실리콘의 표면에 고분자 박막을 형성한다.

[99] 위 단계 (2-3)의 반응에 사용되고 남은 기상의 개시제와 단량체는 유출구(400)를 통해 반응기 밖으로 배출될 수 있다.

[100] 위 단계 (2-3)에서, 상기 단량체와 자유 라디칼의 흡착 속도를 증가시키기 위해서는, 상기 탄소-실리콘 복합체 표면의 온도를 낮게 유지하는 것이 바람직하다. 구체적으로, 상기 소/실리콘 복합체 표면의 온도는 10~50℃ 범위, 바람직하게는 13~45℃ 범위인 것이 바람직하나, 이 범위로 특별히 제한되는 것은 아니다. 상기 소/실리콘 복합체 표면의 온도를 위 범위로 유지하기 위해, 반응기(1000)는 장착부(200) 아래에 배치되는 냉각부(미도시)를 추가로 포함할 수 있다. 상기 냉각부(미도시)는 소/실리콘 복합체 표면의 온도를 위 범위로 제어할 수 있는 한 냉각 방식, 구조 등이 특별히 제한되지는 않는다.

[101] 위 단계 (2-3)은 50~1,000 mTorr, 바람직하게는 60~900 mTorr 범위의 진공 상태에서 이루어질 수 있다. 이러한 진공 범위는 고 진공 펌프가 아닌 단순한 로터리 펌프만으로도 제공될 수 있다.

[102] 또한, 상기 단계 (2-3)은 10분 ~ 6시간 동안, 바람직하게는 30분 ~ 2시간 동안 반응을 수행할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 다만, 반응시간이 상기 시간 범위를 만족함에 따라, 목적하는 두께의 고분자 박막을 균일하게 형성할 수 있다.

[103] 위 단계 (2-3)에서 형성되는 고분자 박막의 물성은 iCVD의 공정 변수를 제어함으로써 쉽게 조절할 수 있다. 즉, 챔버 내의 압력과 온도, 반응 시간, 개시제와 단량체의 유량, 가열부 및 탄소-실리콘 복합체 표면과 기공 내부의 온도 등을 제어함으로써 고분자 박막의 분자량, 박막의 두께, 조성, 증착 속도 등을 용이하게 조절할 수 있다.

[104] 사전 단계

[105] 한편, 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 탄소/실리콘-고분자 복합체의 제조방법은 상기 (1) 단계 전에, (a) 석유계 원료를 열분해 및 축중합하여 피치를 합성하는 단계, (b) 상기 피치를 고체화 및 펠렛화하여 펠렛상의 피치를 얻거나, 상기 피치를 고체화,펠렛화 및 분쇄하여 분말상의 피치를 얻는 단계, (c) 상기 펠렛상의 피치 또는 분말상의 피치를 안정화시키는 단계, (d) 안정화된 피치를 탄화시켜 탄화체를 얻는 단계, 및 (e) 탄화체를 활성화시켜 다공성 탄소 지지체를 얻는 단계를 더 포함할 수 있다.

[106] 상기 단계 (a)에서, 석유계 원료를 열분해 및 축중합하여 피치를 합성할 수 있다.

[107] 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.

[108] 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.

[109] 본 발명의 구체예에서, 방향족 화합물은 방향족 고리가 1~4개인 화합물일 수 있다. 구체적으로, 방향족 화합물은 치환 또는 비치환된 벤젠, 나프탈렌, 페난트렌, 인덴, 비페닐, 안트라센, 테트랄린, 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.

[110] 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.

[111] 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.

[112] 석유계 원료의 열분해 및 축중합 시 산화성 기체를 사용할 경우, 연화점이 높은 피치를 제조할 수 있으나, 고온에서 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.

[113] 본 발명의 구체예에서, 석유계 원료의 열분해 및 축중합 시 위 기체는 10~800 ㎖/분의 유량으로 공급될 수 있다. 본 발명의 바람직한 구체예에서, 석유계 원료의 열분해 및 축중합 시 위 기체는 100~500 ㎖/분의 유량으로 공급될 수 있다. 위

기체의 유량이 10 ㎖/분 미만일 경우, 피치의 수율은 높아지지만 저 분자량 성분이 너무 많아져서 이후 공정(예컨대, 안정화)에 불리하다. 위 기체의 유량이 800 ㎖/분을 초과할 경우, 피치의 수율이 낮아질 수 있다.

[114] 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, 퀴놀린 불용 성분이 과도하게 생성될 수 있다.

[115] 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.

[116] 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.

[117] 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.

[118] 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.

[119] 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.

[120] 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.

[121] 또한, 상기 단계 (b)에서, 상기 피치를 고체화 및 펠렛화하여 펠렛상의 피치를 얻거나, 상기 피치를 고체화, 펠렛화 및 분쇄하여 분말상의 피치를 얻을 수 있다.

[122] 먼저, 상기 펠렛상의 피치의 경우, 상기 단계 (a)에서 얻은 피치(액상)가, 예컨대 압출 및 냉각에 의해 고체화되고, 이를 원하는 크기로 펠렛화하여 고상의 피치 펠렛(펠렛상의 피치)을 얻는다. 액상의 피치를 압출, 냉각 및 펠렛화하여 고상

의 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.

[123] 단계 (b)에서 얻어지는 피치 펠렛(펠렛상의 피치)은 1~30 ㎜, 바람직하게는 5~25 ㎜의 평균 입자 크기를 갖는다. 피치 펠렛(펠렛상의 피치)의 평균 입자 크기가 이 범위 내일 때, 이 피치 펠렛(펠렛상의 피치)을 별도로 분쇄하지 않고, 후술하는 안정화, 탄화 및 활성화를 통해 다공성 탄소 지지체를 제조할 수 있다.

[124] 또한, 상기 분말상의 피치의 경우, 상기 피치 펠렛(펠렛상의 피치)을 추가로 해쇄 또는 분쇄 및 분급할 수 있다. 해쇄 또는 분쇄를 통해 피치 펠렛(펠렛상의 피치)을 더 미분화할 수 있고, 분급을 통해 피치 펠렛(펠렛상의 피치)의 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, 평균 입경 50~500 ㎛의 분말상의 피치를 얻을 수 있다.

[125] 그리고, 단계 (c)에서, 상기 펠렛상의 피치 또는 분말상의 피치를 안정화시키는 단계를 수행할 수 있다.

[126] 먼저, 단계 (b)에서 얻은 펠렛상의 피치 또는 분말상의 피치를 1차 산화시켜 피치의 탄소 구조를 안정화시킨다.

[127] 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.

[128] 본 발명의 구체예에서, 피치의 안정화는 100~500℃, 바람직하게는 150~300℃의 온도에서 수행될 수 있다. 피치의 안정화가 이 온도에서 수행될 경우, 펠렛상의 피치 또는 분말상의 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.

[129] 본 발명의 구체예에서, 상기 안정화는 0.1~10 bar, 바람직하게는 0.5~5 bar의 압력에서 수행될 수 있다. 상기 안정화가 이 압력에서 수행될 경우, 펠렛상의 피치 또는 분말상의 피치의 안쪽의 탄소까지 충분히 그 구조가 안정화될 수 있다.

[130] 본 발명의 구체예에서, 상기 안정화는 0.1~500 ㎖/분, 바람직하게는 1~300 ㎖/분의 산화성 기체, 바람직하게는 공기의 유량 조건하에서 수행될 수 있다. 상기 안정화가 이 산화성 기체 유량 조건에서 수행될 경우, 펠렛상의 피치 또는 분말상의 피치 안쪽의 탄소까지 충분히 그 구조가 안정화될 수 있다.

[131] 본 발명의 구체예에서, 상기 안정화는 1~10시간, 바람직하게는 2~8시간의 시간 동안 수행될 수 있다. 상기 안정화가 이 시간 동안 수행될 경우, 펠렛상의 피치 또는 분말상의 피치 안쪽의 탄소까지 충분히 그 구조가 안정화될 수 있다.

[132] 그리고, 단계 (d)에서, 안정화된 피치를 탄화시켜 탄화체를 얻는다. 안정화시킨 피치의 탄화를 통해 피치에 포함된 다른 기능기들은 제거되고 실질적으로 순수한 탄소로 이루어진 탄화체를 얻을 수 있다.

[133] 본 발명의 구체예에서, 상기 탄화는 불활성 기체 분위기하에서 수행될 수 있다. 본 발명의 바람직한 구체예에서, 상기 탄화는 질소 또는 아르곤 분위기하에서 수행될 수 있으나, 이들로 특별히 제한되는 것은 아니다.

[134] 본 발명의 구체예에서, 상기 탄화는 700℃ 초과 1,000℃ 이하, 바람직하게는 800~900℃의 온도에서 수행될 수 있다. 상기 탄화 시 온도가 이 범위보다 낮을 경우 탄화가 충분히 이루어지지 않을 수 있고, 상기 탄화 시 온도가 이 범위보다 높을 경우, 탄화 수율이 감소할 수 있다.

[135] 본 발명의 구체예에서, 상기 탄화는 0.1~30 ㎖/분, 바람직하게는 0.1~10 ㎖/분의 불활성 기체, 바람직하게는 질소의 유량 조건하에서 수행될 수 있다. 상기 탄화가 이 불활성 기체 유량 조건에서 수행될 경우, 안정화시킨 피치가 충분히 탄화될 수 있다.

[136] 본 발명의 구체예에서, 상기 탄화는 0.5~5시간, 바람직하게는 1~3시간 동안 수행될 수 있다. 상기 탄화가 이 시간 동안 수행될 경우, 안정화시킨 피치가 충분히 탄화될 수 있다.

[137] 그리고, 단계 (e)에서, 탄화체(탄화된 피치)를 활성화시켜 다공성 탄소 지지체를 얻는다. 탄화체의 활성화를 통해 탄화체에 기공이 형성됨으로써 다공성 탄소 지지체를 얻을 수 있다.

[138] 본 발명의 구체예에서, 상기 탄화체의 활성화는 산화성 기체 분위기하에서 수행될 수 있다. 본 발명의 바람직한 구체예에서, 상기 탄화체의 활성화는 수증기 분위기하에서 수행될 수 있으나, 이것으로 특별히 제한되는 것은 아니다.

[139] 본 발명의 구체예에서, 상기 탄화체의 활성화는 700℃ 초과 1,000℃ 이하, 바람직하게는 800~900℃의 온도에서 수행될 수 있다. 상기 탄화체의 활성화가 이 온도에서 수행될 경우, 미세 기공(micropore)과 중 기공(mesopore)이 충분히 형성된 다공성 탄소 지지체를 얻을 수 있다.

[140] 본 발명의 구체예에서, 상기 탄화체의 활성화는 0.1~10 bar, 바람직하게는 0.1~5 bar의 압력에서 수행될 수 있다. 상기 탄화체의 활성화가 이 압력에서 수행될 경우, 미세 기공과 중 기공이 충분히 형성된 다공성 탄소 지지체를 얻을 수 있다.

[141] 본 발명의 구체예에서, 상기 탄화체의 활성화는 0.1~100 ㎖/분, 바람직하게는 0.1~50 ㎖/분의 산화성 기체, 바람직하게는 수증기의 유량 조건하에서 수행될 수 있다. 상기 탄화체의 활성화가 이 산화성 기체 유량 조건에서 수행될 경우, 미세 기공과 중 기공이 충분히 형성된 다공성 탄소 지지체를 얻을 수 있다.

[142] 본 발명의 구체예에서, 상기 탄화체의 활성화는 0.5~5시간, 바람직하게는 1~3시간 동안 수행될 수 있다. 상기 탄화체의 활성화가 이 시간 동안 수행될 경우, 미세 기공과 중 기공이 충분히 형성된 다공성 탄소 지지체를 얻을 수 있다.

[143] 본 발명의 구체예에서, 위 단계 (c) ~ (e)의 안정화, 탄화 및 활성화는 각각 마이크로웨이브를 이용한 가열로에서 수행될 수 있다. 본 발명의 바람직한 구체예에서, 위 단계 (c) ~ (e)의 안정화, 탄화 및 활성화는 모두 마이크로웨이브를 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.

[144] 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.

[145] 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, 평균 입경 1~20 ㎛, 300~3,000 ㎡/g의 BET 비표면적 및 0.05~0.5 g/㎖의 탭밀도를 가지는 다공성 탄소 지지체 분말을 얻을 수 있다. 또한, 다공성 탄소 지지체 분말은 총 기공 부피를 기준으로 기공 크기가 2~50 ㎚인 중 기공(mesopore)의 부피 비율이 10~80%이다.

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

[147]

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

[149]

[150] **음극재**

[151] 본 발명의 또 다른 구현예에 따라서, 상기 탄소/실리콘-고분자 복합체를 포함하는 음극재가 제공된다.

[152] 본 발명의 구현예에 따른 음극재는 상기 탄소/실리콘-고분자 복합체 외에 탄소계 음극 재료, 구체적으로 흑연계 음극 재료를 더 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 음극재는 본 발명의 구현예에 따른 탄소/실리콘-고분자 복합체와 탄소계 음극 재료, 예를 들어 흑연계 음극 재료를 혼합하여 얻어질 수 있다.

[153] 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.

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

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

[156]

[157] **리튬 이온 배터리**

[158] 본 발명의 또 다른 구현예에 따라서, 상기 음극재를 포함하는 리튬 이온 배터리가 제공된다.

[159] 상기 리튬 이온 배터리는 전해액, 양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 분리막을 포함할 수 있고, 상기 음극의 음극재로 상술한 음극재를 포함한다.

[160] 또한, 상기 리튬 이온 배터리의 음극재 외에, 음극 구성, 양극 구성, 전해액 구성 및 분리막 구성 등은 공지된 리튬 이온 배터리의 구성을 적용할 수 있음에 따라, 본 발명에서는 이를 특별히 한정하지 않는다.

[161]

[162] **전고체 전지**

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

[164] 상기 전고제 전지는 양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 고체 전해질을 포함하는 전고체 전지일 수 있고, 상기 음극은 음극재층을 포함할 수 있으며, 상기 음극재층의 음극재 입자 상 적어도 일부에 상술한 탄소/실리콘-고분자 복합체를 포함하는 SEI(Solid Electrolyte Interphase)막을 포함할 수 있다.

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

[166] 또한, 상기 전고체 전지의 음극재 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.

[167]

발명의 실시를 위한 형태

[168] **[실시예]**

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

[170]

[171] **<준비예>**

[172] 석유계 잔사유(YNCC, HTC PFO(열분해 연료유)) 300 g을 교반기가 부착된 반응기에 투입하고, 질소를 100 ㎖/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 ㎜인 고상의 피치 펠렛을 얻었다.

[173] 위에서 얻은 고상의 피치 펠렛을 분쇄하여 평균 입자 크기 200㎛의 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.

[174] 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.

[175] [표1]

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(㎖/분)	200
지지체 물성	평균 입자 크기(㎛)	200
	비표면적(㎡/g)	1409.1
	탭 밀도(g/㎖)	0.44

[176] 기준예의 다공성 탄소 지지체를 분쇄기(네취, 에어제트밀)로 분쇄하여 평균 입자 크기가 7 ㎛인 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 지지체 상에 실리콘층을 형성하여 탄소-실리콘 복합체를 제조하였다. 실리콘 층 형성 조건 및 실리콘층 형성 후의 탄소 지지체의 물성은 아래 표 2에 나타내었다.

[177] [표2]

단계		기준예
실리콘층 형성 조건	배치(g)	15
	압력	상압
	온도(℃)	475
	시간(분)	120
실리콘층 형성 후 탄소-실리콘 복합체 물성	평균 입자 크기(㎛)	8.9
	비표면적(㎡/g)	10.4
	탭 밀도(g/㎖)	0.6

[178]

[179] **<실시예 1: 탄소/실리콘-고분자 복합체의 제조>**

[180] 도 1에 개괄적으로 도시된 반응기를 이용하여 탄소/실리콘-고분자 복합체를 제조하였다. 상기 준비예에 따라 제조한 탄소-실리콘 복합체 5g을 원형 실리콘 웨이퍼상에 고르게 펴서 배치하였다. 유입구를 통해 기화된 단량체와 개시제를 반응기 챔버 내로 공급하여 상기 탄소-실리콘 복합체의 상기 다공성 탄소 지지체 표면, 기공 내부 및 상기 실리콘의 표면에 고분자 박막(pDVB)을 형성시켰다. 형성된 고분자 박막의 평균 두께는 10nm 였다. 본 실시예 1에 사용된 물질과 공정의 구체적인 조건은 다음과 같다.

[181] - 탄소/실리콘-고분자 복합체: 준비예

[182] - 단량체: 디비닐벤젠(DVB)(Divinylbenzene, Aldrich, technical grade, 80%)

[183] - 개시제: 디-t-부틸 퍼옥사이드(Aldrich, 98%)

[184] - 개시제 평균 공급 유량: 0.26 sccm

[185] - 단량체 평균 공급 유량: 0.425 sccm

[186] - 필라멘트 온도: 140℃

[187] - 반응 시간 : 1 시간

[188] - 반응기 챔버 내의 압력: 160 mTorr

[189] - 반응기 장착부(실리콘 웨이퍼)의 표면 온도: 35℃

[190]

[191] **<실시예 2>**

[192] 실시예 1과 동일하게 실시하여 탄소/실리콘-고분자 복합체를 제조하되, 하기 사항을 변경하여 상기 탄소-실리콘 복합체의 상기 다공성 탄소 지지체 표면, 기공 내부 및 상기 실리콘의 표면에 고분자 박막(pDMAMS)을 형성하여 탄소/실리콘-고분자 복합체를 제조하였다. 형성된 고분자 박막의 평균 두께는 10nm 였다.

[193] - 단량체: 디메틸아미노메틸 스티렌(Dimethylaminomethyl styrene)(Acros, 90%)

[194]

[195] **<실시예 3>**

[196] 실시예 1과 동일하게 실시하여 탄소/실리콘-고분자 복합체를 제조하되, 하기 사항을 변경하여 상기 탄소-실리콘 복합체의 상기 다공성 탄소 지지체 표면, 기공 내부 및 상기 실리콘의 표면에 고분자 박막(pPFDA)을 형성하여 탄소/실리콘-고분자 복합체를 제조하였다. 형성된 고분자 박막의 평균 두께는 10nm 였다.

[197] - 단량체: 1H,1H,2H,2H-퍼플루오로데실 아크릴레이트 (Aldrich, 97%)

[198] - 반응 시간 : 15 분

[199] - 반응기 챔버 내의 압력: 80 mTorr

[200] - 반응기 장착부(실리콘 웨이퍼)의 표면 온도: 38℃

[201]

[202] **<실시예 4>**

[203] 실시예 1과 동일하게 실시하여 탄소/실리콘-고분자 복합체를 제조하되, 하기 사항을 변경하여 상기 탄소-실리콘 복합체의 상기 다공성 탄소 지지체 표면, 기공 내부 및 상기 실리콘의 표면에 고분자 박막(pGMA)을 형성하여 탄소/실리콘-고분자 복합체를 제조하였다. 형성된 고분자 박막의 평균 두께는 10nm 였다.

[204] - 단량체: 글리시딜 메타크릴레이트(Glycidyl methacrylate, GMA)(Aldrich, 97%

[205] - 반응 시간 : 2 시간

[206] - 반응기 챔버 내의 압력: 80 mTorr

[207] - 반응기 장착부(실리콘 웨이퍼)의 표면 온도: 38℃

[208]

[209] **<실시예 5>**

[210] 실시예 1과 동일하게 실시하여 탄소/실리콘-고분자 복합체를 제조하되, 하기 사항을 변경하여 상기 탄소-실리콘 복합체의 상기 다공성 탄소 지지체 표면, 기공 내부 및 상기 실리콘의 표면에 고분자 박막(pDVB)을 형성하여 탄소/실리콘-고분자 복합체를 제조하였다. 형성된 고분자 박막의 평균 두께는 1nm 였다.

[211] 고분자 박막의 두께를 제어하기 위하여 iCVD 공정 반응 시간을 10 min 으로 제어 하였다.

[212]

[213] **<실시예 6>**

[214] 실시예 1과 동일하게 실시하여 탄소/실리콘-고분자 복합체를 제조하되, 하기 사항을 변경하여 상기 탄소-실리콘 복합체의 상기 다공성 탄소 지지체 표면, 기공 내부 및 상기 실리콘의 표면에 고분자 박막(pDVB)을 형성하여 탄소/실리콘-고분자 복합체를 제조하였다. 형성된 고분자 박막의 평균 두께는 500nm 였다.

[215] 고분자 박막의 두께를 제어하기 위하여 iCVD 공정 반응 시간을 6시간으로 제어 하였다.

[216]

[217] **<비교예 1>**

[218] 준비예에 따른 탄소-실리콘 복합체를 준비하였다.

[219]

[220] **<실험예 1>**

[221] (1) X선 광전자 분광법 분석

[222] 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예 1에 대하여 X선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)으로 입자 표면의 원소를 분석하였다(Xray Photoelectron Spectroscopy)(Multilab 2000, Thermo) 그 결과를 도 3에 나타내었다.

[223] 그 결과, 고분자 박막이 형성되지 않은 비교예 1(도 3a)의 경우 불소나 질소가 측정되지 않고 산소, 탄소 및 실리콘만 측정되었고, pDVB 고분자 박막 형성(실시예 1) 시 탄소 비율이 증가하는 것이 확인되었으며, pDMAMS 고분자 박막 형성(실시예 2) 시 질소가 측정되는 것이 확인되었고, pPFDA 고분자 박막 형성(실시예 3) 시 상당량의 불소가 측정되는 것이 확인되었으며, pGMA 고분자 박막 형성(실시예 4) 시 탄소 비율이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 따라서, 본 발명의 제조방법에 의해 다공성 탄소 지지체 표면, 기공 내부 및 상기 실리콘의 표면에 탄소, 질소 또는 불소 함유 고분자 박막이 형성된 탄소/실리콘-고분자 복합체가 제조되었음을 알 수 있다.

[224] (2) TEM 이미지 분석

[225] 실시예 1, 실시예 2, 실시예 5 및 비교예 1에 대하여 투과형 전자현미경(TEM, Transmission Electron Microscope)을 이용해 관찰하였다(도 4).

[226] 그 결과, 고분자 박막을 형성하지 않은 비교예 1(도 4a)의 경우 별도의 고분분자 박막이 관찰되지 않았고, 실시예 1(도 4b) 및 실시예 2(도 4c)의 경우 두께 10nm의 고분자 박막이 관찰되었으며, 실시예 5(도 4d)의 경우 두께 1~2nm의 고분자 박막이 관찰되었다. 이를 통해 본 발명의 제조방법에 의해 다공성 탄소 지지체 표면, 기공 내부 및 상기 실리콘의 표면에 고분자 박막이 잘 형성되었으며, 형성된 고분자 박막이 균일한 두께를 갖는 것을 확인할 수 있었다.

[227]

[228] **<실험예 2: 전기화학 평가>**

[229] 실시예 1 내지 6 및 비교예 1의 복합체를 이용하여 하프 코인셀을 각각 제조한 후 전기화학 평가를 실시하였다. 하프 코인 셀 제조 조건은 표 3에 나타내었고, 평가 결과는 표 4 및 도 5에 나타내었다. 표 3에서 AM, CM 및 BM은 각각 활물질(탄소-실리콘/탄소 복합체), 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 설톤을 각각 나타낸다.

[230] [표3]

조성(AM:CM:BM)	8:1:1
면적 용량(mAh/㎠)	1
전해질	1.3 M $LiPF_6$ EC/EMC/DMC 3:5:2, FE C 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)

[231] [표4]

시료	고분자 종류	고분자 박막 평균두께(nm)	방전 용량(mAh/g)	ICE (%)	사이클 유지율(%)	사이클
실시예1	pDVB	10	1629	84.9	21.2	50
실시예2	pDMAMS	10	1630	85.1	20.8	50
실시예3	pPFDA	10	1962	86.1	31.8	50
실시예4	pGMA	10	1596	81.2	19.5	50
실시예5	pDVB	1	1618	85.2	22.9	50
실시예6	pDVB	500	1204	74.6	7.7	44
비교예1	-	-	1724	86	9.7	50

[232] 위 표 4 및 도 5로부터 확인되는 바와 같이, 실시예 1 내지 5는 1500mAh/g 이상의 가역 용량을 보이며, ICE 및 사이클 유지율이 우수한 것을 확인할 수 있었다.

[233] 또한, 실시예 6의 경우 실시예 1 내지 5에 비하여 상대적으로 고분자 박막의 평균 두께가 두꺼움에 따라 가역 용량이 낮고 사이클 유지율 또한 저하되는 것을 확인할 수 있었다.

[234] 그리고, 비교예 1의 경우 고분자 박막이 형성되지 않음에 따라, 사이클 유지율이 현격히 저하되는 것을 확인할 수 있었다.

[235]

[236] 이상에서 본 발명의 일 실시예에 대하여 설명하였으나, 본 발명의 사상은 본 명세서에 제시되는 실시 예에 제한되지 아니하며, 본 발명의 사상을 이해하는 당업자는 동일한 사상의 범위 내에서, 구성요소의 부가, 변경, 삭제, 추가 등에 의해서 다른 실시 예를 용이하게 제안할 수 있을 것이나, 이 또한 본 발명의 사상범위 내에 든다고 할 것이다.

[237]

[238] [부호의 설명]

[239] 10: 탄소/실리콘-고분자 복합체 11: 다공성 탄소 지지체

[240] 12: 실리콘 13: 고분자 박막

[241] 100: 챔버 200: 장착부

[242] 300: 유입구 400: 유출구

[243] 500: 가열부 1000: 반응기

청구범위

[청구항 1] 다공성 탄소 지지체와, 상기 다공성 탄소 지지체의 표면 및 기공 내부에 배치되는 실리콘을 포함하는 탄소-실리콘 복합체; 및
상기 다공성 탄소 지지체의 표면, 기공 내부 및 상기 실리콘의 표면 상에 배치되는 고분자 박막;을 포함하는 탄소/실리콘-고분자 복합체.

[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 다공성 탄소 지지체는 BET 비표면적이 300~3,000 ㎡/g이고, 탭 밀도가 0.05~0.5 g/㎖이며, 평균입경이 1~20 ㎛인 탄소/실리콘-고분자 복합체.

[청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 실리콘은 상기 탄소/실리콘-고분자 복합체 전체 중량 중 5 ~ 80 중량%인 탄소/실리콘-고분자 복합체.

[청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 고분자 박막은 상기 탄소/실리콘-고분자 복합체 전체 중량 중 1 ~ 30 중량%인 탄소/실리콘-고분자 복합체.

[청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 고분자 박막은 두께가 1 ~ 450 nm인 탄소/실리콘-고분자 복합체.

[청구항 6] (1) 다공성 탄소 지지체의 표면 및 기공 내부에 실리콘을 형성하여 탄소-실리콘 복합체를 제조하는 단계;
(2) 상기 탄소-실리콘 복합체의 상기 다공성 탄소 지지체 표면, 기공 내부 및 상기 실리콘의 표면 상에 개시제-기반 화학 기상 증착법(initiator-based chemical vapor deposition, iCVD)을 통해 고분자 박막을 형성하여 탄소/실리콘-고분자 복합체를 제조하는 단계;를 포함하는 탄소/실리콘-고분자 복합체 제조방법.

[청구항 7] 제6항에 있어서,
상기 (2) 단계는,
(2-1) 반응기 내에 탄소-실리콘 복합체를 공급하는 단계;
(2-2) 탄소-실리콘 복합체를 공급한 상기 반응기에 단량체와 개시제를 공급하는 단계; 및
(2-3) 상기 개시제를 활성화시켜서 상기 단량체를 중합함으로써, 상기 탄소-실리콘 복합체의 상기 다공성 탄소 지지체 표면, 기공 내부 및 상기 실리콘의 표면 상에 고분자 박막을 형성하는 단계;를 포함하는 탄소/실리콘-고분자 복합체 제조방법.

[청구항 8] 제7항에 있어서,
상기 단계 (2-2)에서, 상기 단량체는 0.1 sccm 내지 10 sccm의 유량으로 공급될 수 있고, 상기 개시제는 0.1 sccm 내지 5 sccm의 유량으로 공급되는 탄소/실리콘-고분자 복합체 제조방법.

[청구항 9] 제7항에 있어서,

상기 개시제는 소정의 열처리를 통해 활성화되며,
상기 열처리는 온도 135~350℃로 수행하는 탄소/실리콘-고분자 복합체 제조방법.

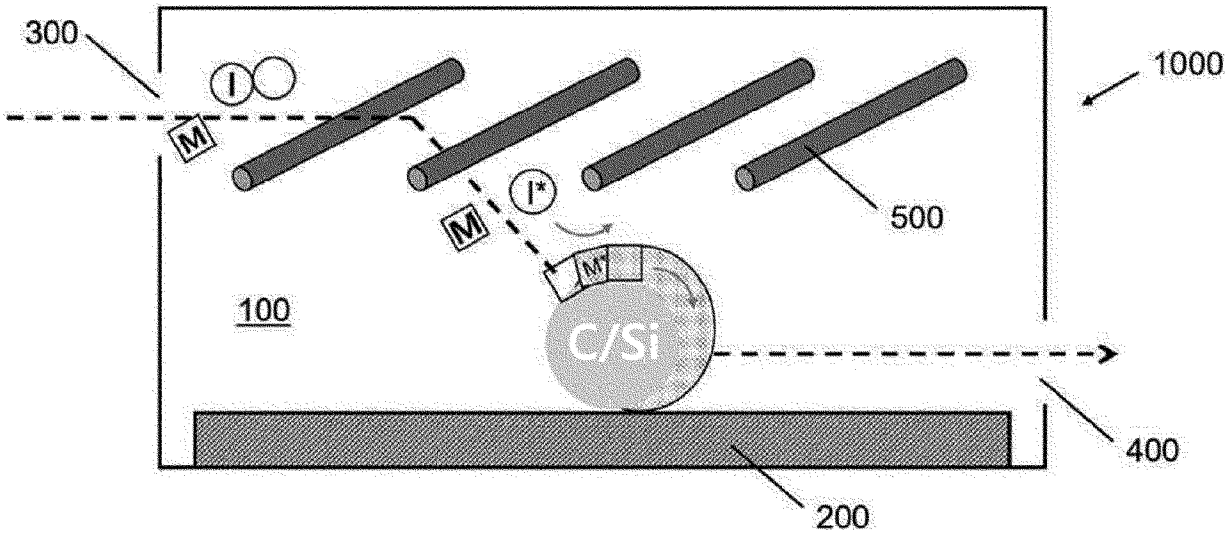
[청구항 10] 제7항에 있어서,
상기 단계 (2-3)은 압력 50~1,000 mTorr의 진공상태에서 10분 ~ 6시간 동안 수행되는 탄소/실리콘-고분자 복합체 제조방법.

[청구항 11] 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 탄소/실리콘-고분자 복합체; 및
탄소계 음극 재료;를 포함하는 음극재.

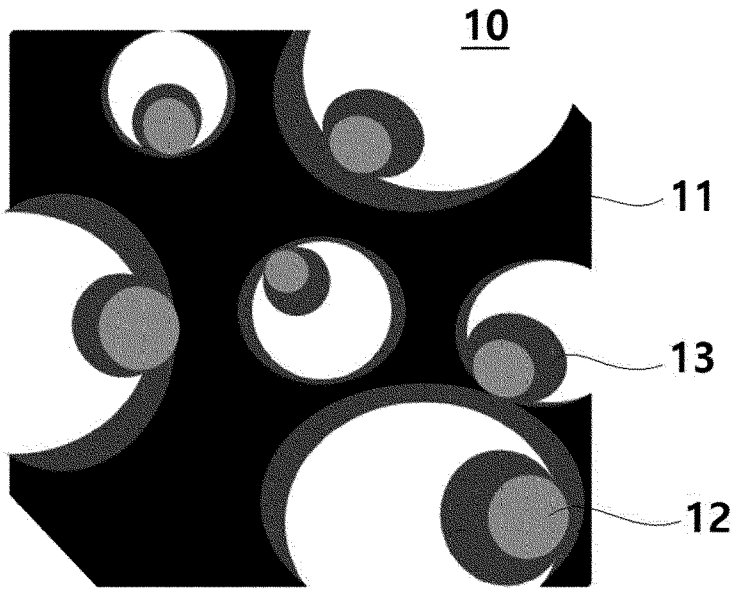
[청구항 12] 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 탄소/실리콘-고분자 복합체를 포함하는 SEI(Solid Electrolyte Interphase)막;을 포함하는 전고체 전지.

[청구항 13] 제11항에 따른 음극재;를 포함하는 리튬 이온 배터리.

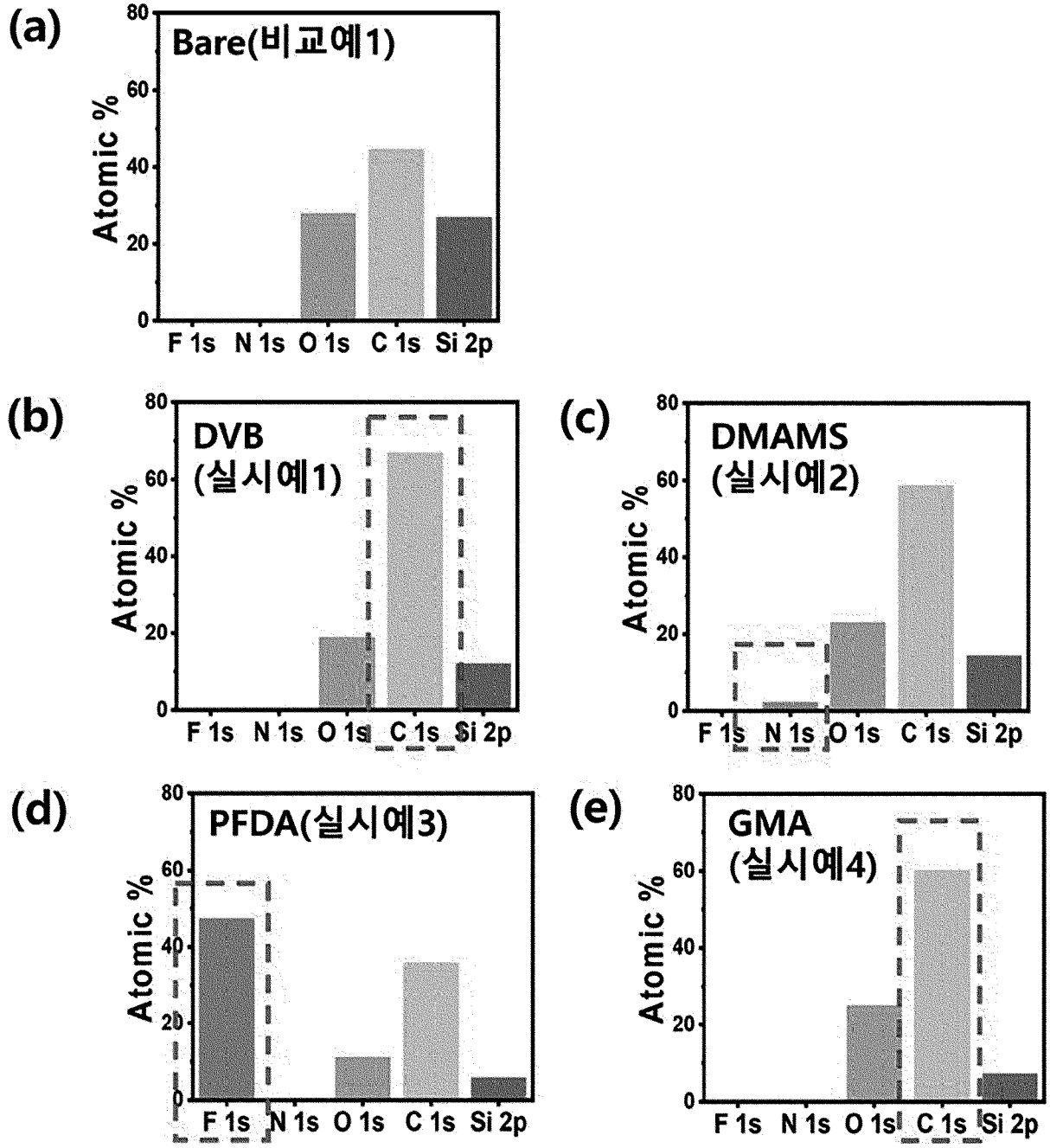
[도1]



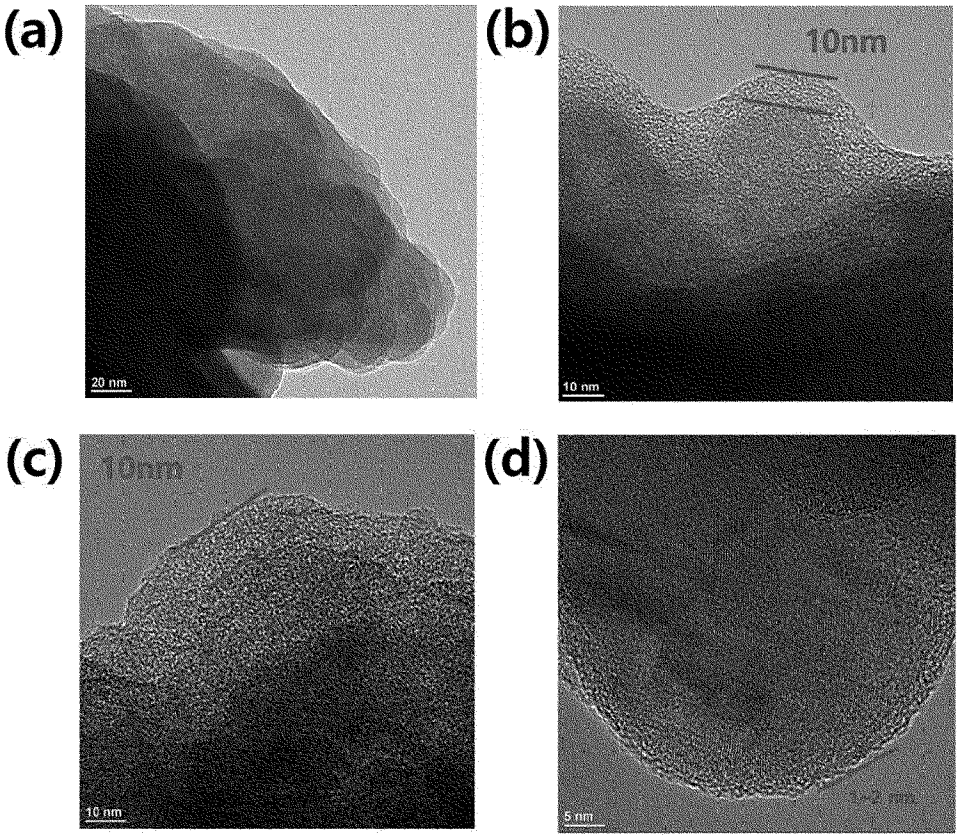
[도2]



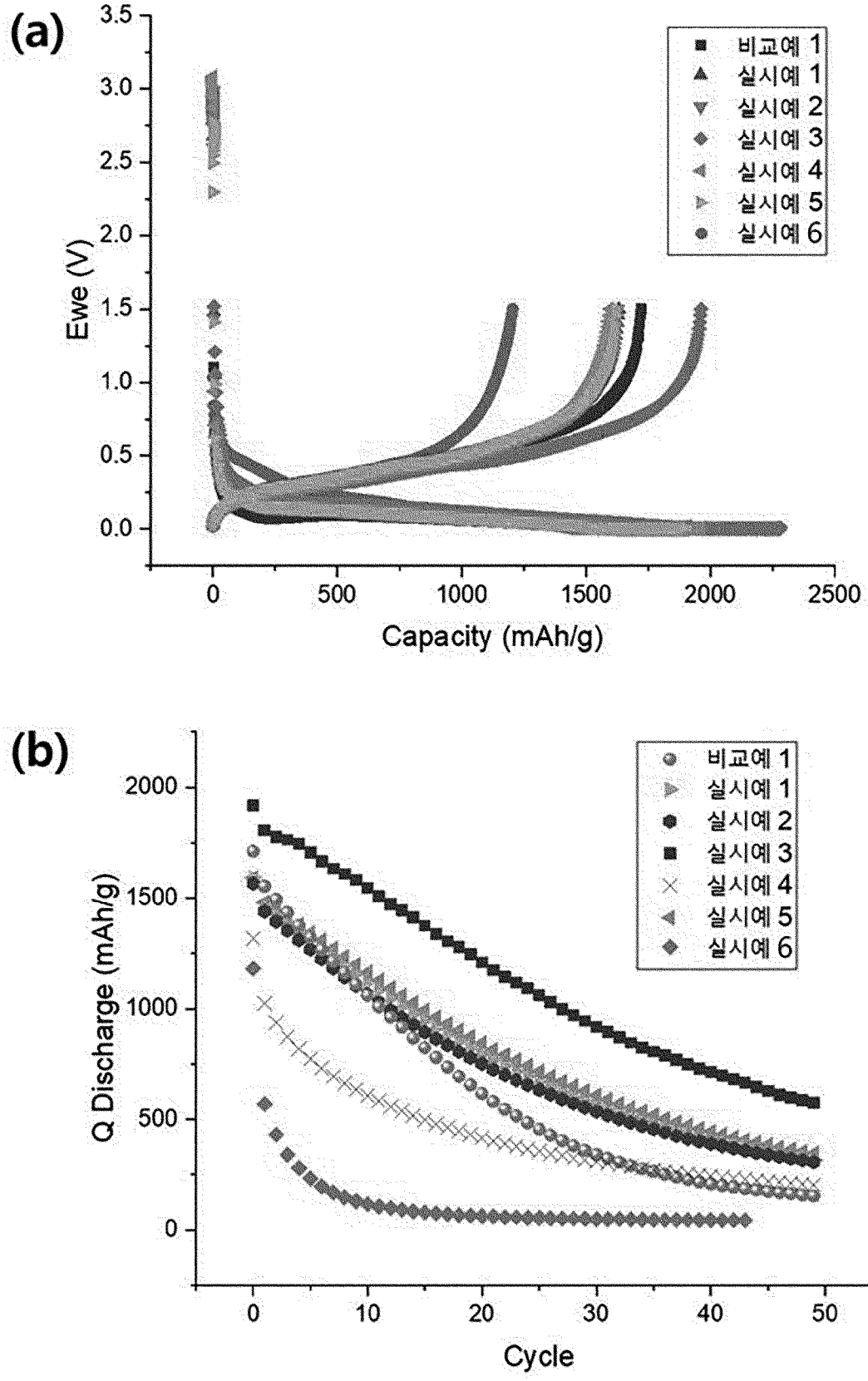
[도3]


(a)
Bare(비교예1)
Atomic %
0
20
40
60
80
F 1s
N 1s
O 1s
C 1s
Si 2p
(b)
DVB
(실시예1)
(c)
DMAMS
(실시예2)
(d)
PFDA(실시예3)
(e)
GMA
(실시예4)

[도4]



[도5]


(a)
Ewe (V)
Capacity (mAh/g)
비교예 1
실시예 1
실시예 2
실시예 3
실시예 4
실시예 5
실시예 6
(b)
Q Discharge (mAh/g)
Cycle
비교예 1
실시예 1
실시예 2
실시예 3
실시예 4
실시예 5
실시예 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2024/021052

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 32/05(2017.01)i; **C01B 33/02**(2006.01)i; **H01M 4/36**(2006.01)i; **H01M 4/38**(2006.01)i; **H01M 4/587**(2010.01)i; **H01M 4/02**(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)

C01B 32/05(2017.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0525(2010.01); H01M 4/587(2010.01)

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: 다공성(porous), 탄소(carbon), 실리콘(silicone), 복합체(composite), 고분자(polymer), 박막(thin film), 음극(anode), 이차전지(secondary battery)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2023-0113900 A (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 01 August 2023 (2023-08-01) See claims 1, 8 and 11; and paragraphs [0002]-[0008], [0016] and [0071]-[0083].	1-13
Y	CARTER, R. et al. Initiated Chemical Vapor Deposition of Ultrathin Polymer Coatings at Graphite Electrodes for Enhanced Performance in Li-Ion Batteries. Journal of The Electrochemical Society. 2020, vol. 167, no. 6, thesis no. 060510, inner pp. 1-11 (publication date:01 April 2020). See abstract, and inner pages 2 and 3.	1-13
A	KR 10-2019-0116818 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 15 October 2019 (2019-10-15) See claims 1, 2, 6, 8 and 10.	1-13
A	KR 10-2018-0039925 A (UNIST(ULSAN NATIONAL INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY)) 19 April 2018 (2018-04-19) See claims 1-3 and 6.	1-13

☑ 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
"D" document cited by the applicant in the international application
"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	Date of mailing of the international search report
31 March 2025	**01 April 2025**

Name and mailing address of the ISA/KR	Authorized officer
Korean Intellectual Property Office **Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon 35208**	
Facsimile No. **+82-42-481-8578**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2024/021052

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2016-0033637 A (LG CHEM, LTD.) 28 March 2016 (2016-03-28) See claims 1, 18, 21 and 22.	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2024/021052

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
KR 10-2023-0113900 A	01 August 2023	None	
KR 10-2019-0116818 A	15 October 2019	CN 110350156 A	18 October 2019
		CN 110350156 B	14 June 2022
		KR 10-2021-0013282 A	03 February 2021
		KR 10-2211835 B1	02 February 2021
		KR 10-2461939 B1	31 October 2022
		US 11394021 B2	19 July 2022
		US 2019-0312264 A1	10 October 2019
KR 10-2018-0039925 A	19 April 2018	KR 10-1929413 B1	14 December 2018
		KR 10-2013826 B1	23 August 2019
KR 10-2016-0033637 A	28 March 2016	KR 10-1720429 B1	27 March 2017

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2024/021052

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C01B 32/05(2017.01)i; **C01B 33/02**(2006.01)i; **H01M 4/36**(2006.01)i; **H01M 4/38**(2006.01)i; **H01M 4/587**(2010.01)i; **H01M 4/02**(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C01B 32/05(2017.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0525(2010.01); H01M 4/587(2010.01)

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: 다공성(porous), 탄소(carbon), 실리콘(silicone), 복합체(composite), 고분자(polymer), 박막(thin film), 음극(anode), 이차전지(secondary battery)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2023-0113900 A (한국화학연구원) 2023.08.01 청구항 1, 8, 11; 단락 [0002]-[0008], [0016], [0071]-[0083]	1-13
Y	CARTER, R. 등, Initiated Chemical Vapor Deposition of Ultrathin Polymer Coatings at Graphite Electrodes for Enhanced Performance in Li-Ion Batteries, Journal of The Electrochemical Society, 2020년, 167권, 6호, 논문번호 060510, 내부페이지 1-11(공개일:2020.04.01.) abstract, 내부페이지 2, 3	1-13
A	KR 10-2019-0116818 A (삼성에스디아이 주식회사) 2019.10.15 청구항 1, 2, 6, 8, 10	1-13
A	KR 10-2018-0039925 A (울산과학기술원) 2018.04.19 청구항 1-3, 6	1-13
A	KR 10-2016-0033637 A (주식회사 엔지화학) 2016.03.28 청구항 1, 18, 21, 22	1-13

☐ 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
"D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 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 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.
"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.
"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2025년03월31일(31.03.2025)	**2025년04월01일(01.04.2025)**

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 **+82-42-481-8578**

심사관

김태운

전화번호 **+82-42-481-3326**

국 제 조 사 보 고 서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2024/021052

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2023-0113900 A	2023/08/01	없음	
KR 10-2019-0116818 A	2019/10/15	CN 110350156 A	2019/10/18
		CN 110350156 B	2022/06/14
		KR 10-2021-0013282 A	2021/02/03
		KR 10-2211835 B1	2021/02/02
		KR 10-2461939 B1	2022/10/31
		US 11394021 B2	2022/07/19
		US 2019-0312264 A1	2019/10/10
KR 10-2018-0039925 A	2018/04/19	KR 10-1929413 B1	2018/12/14
		KR 10-2013826 B1	2019/08/23
KR 10-2016-0033637 A	2016/03/28	KR 10-1720429 B1	2017/03/27