



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년04월17일
 (11) 등록번호 10-1849754
 (24) 등록일자 2018년04월11일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 HO1M 4/136 (2010.01) HO1M 4/04 (2006.01)
 HO1M 4/1397 (2010.01) HO1M 4/36 (2006.01)
 HO1M 4/38 (2006.01) HO1M 4/58 (2015.01)
 HO1M 4/62 (2006.01) HO1M 4/66 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
 HO1M 4/136 (2013.01)
 HO1M 4/0428 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7018742
- (22) 출원일자(국제) 2014년10월15일
 심사청구일자 2016년07월12일
- (85) 번역문제출일자 2016년07월12일
- (65) 공개번호 10-2016-0098372
- (43) 공개일자 2016년08월18일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2014/005230
- (87) 국제공개번호 WO 2015/092957
 국제공개일자 2015년06월25일
- (30) 우선권주장
 JP-P-2013-259254 2013년12월16일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌
 WO2013078618 A1
 KR1020130087570 A
 KR1020130075621 A

- (73) 특허권자
 가부시키가이샤 알박
 일본 가나가와켄 지가사키시 하기소노 2500반쵸
- (72) 발명자
 노제, 타츠히로
 일본 253-8543 가나가와켄 치가사키시 하기소노 2500 가부시키가이샤 알박 내
 후쿠다, 요시아키
 일본 253-8543 가나가와켄 치가사키시 하기소노 2500 가부시키가이샤 알박 내
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
 특허법인에이아이피

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 노석철

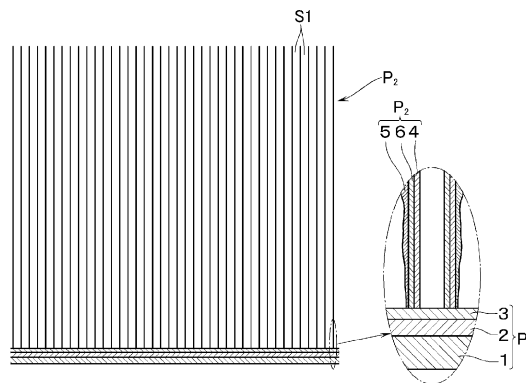
(54) 발명의 명칭 **리튬 유황 이차전지용 양극 및 그 형성방법**

(57) 요약

탄소나노튜브의 집전체 근방의 부분을 확실히 유황으로 덮을 수 있는 기능을 가지면서 강도가 뛰어난 리튬 유황 이차전지용 양극을 제공한다. 집전체(P)와, 집전체 표면, 이 집전체 표면측을 기반으로 하여 집전체 표면에 직교하는 방향으로 배향하도록 성장되는 복수의 탄소나노튜브(4)와, 각 탄소나노튜브의 표면을 각각 덮는 유황(5)을

(뒷면에 계속)

대표도 - 도2



포함하는 리튬 유향 이차전지용 양극은, 탄소나노튜브의 성장단층에서부터 유향을 용융 확산시켜 각 탄소나노튜브의 표면이 유향으로 덮이는 것으로, 탄소나노튜브의 단위 부피당 밀도가 유향을 용융 확산시킬 때 집전체와 탄소나노튜브의 가장자리의 경계면까지 유향이 존재하도록 설정된다. 각 탄소나노튜브의 표면을 덮는 비정질 탄소(6)를 더 포함한다.

(52) CPC특허분류

H01M 4/0471 (2013.01)

H01M 4/1397 (2013.01)

H01M 4/366 (2013.01)

H01M 4/38 (2013.01)

H01M 4/5815 (2013.01)

H01M 4/625 (2013.01)

H01M 4/661 (2013.01)

H01M 4/667 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

(72) 발명자

츠카하라, 나오키

일본 253-8543 가나가와켄 치가사키시 하기소노
2500 가부시키키가이샤 알박 내

무라카미, 히로히코

일본 253-8543 가나가와켄 치가사키시 하기소노
2500 가부시키키가이샤 알박 내

명세서

청구범위

청구항 1

집전체와, 집전체 표면, 상기 집전체 표면층을 기반으로 하여 집전체 표면에 직교하는 방향으로 배향되도록 성장되는 복수의 탄소나노튜브와, 각 탄소나노튜브의 표면을 각각 덮는 유황을 포함하는 리튬 유황 이차전지용 양극(positive electrode)에 있어서,

탄소나노튜브의 성장단층에서부터 유황을 용융 확산시켜 각 탄소나노튜브의 표면이 유황으로 덮이는 것으로, 탄소나노튜브의 단위 부피당 밀도는 유황을 용융 확산시킬 때 집전체와 탄소나노튜브의 기반과의 계면까지 유황이 존재하도록 설정되며, 각 탄소나노튜브의 표면을 덮는 비정질(amorphous) 탄소를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 유황 이차전지용 양극.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 밀도는 0.025g/cm^3 이하 인 것을 특징으로 하는 리튬 유황 이차전지용 양극.

청구항 3

기판의 표면에 촉매층을 형성하고, 촉매층 표면, 상기 촉매층 표면층을 기반으로 하여 촉매층 표면에 직교하는 방향으로 배향하도록 복수의 탄소나노튜브를 성장시키는 성장공정과, 상기 탄소나노튜브의 성장단층에서부터 유황을 용융 확산시켜 각 탄소나노튜브의 표면을 유황으로 덮는 코팅공정을 포함하되,

성장공정은, 탄화수소가스와 희석가스를 포함하는 것을 원료가스로 사용하는 CVD법을 이용하며, 탄화수소가스를 제 1 농도로 설정하여 탄소나노튜브를 성장시키는 제 1 공정과, 탄화수소가스를 제 1 농도보다 높은 제 2 농도로 설정하여 각 탄소나노튜브의 표면을 비정질 탄소를 덮는 제 2 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 유황 이차전지용 양극의 형성방법.

청구항 4

청구항 3에 있어서,

상기 탄화수소가스는 아세틸렌, 에틸렌, 메탄 중에서 선택되는 것임을 특징으로 하는 리튬 유황 이차전지용 양극의 형성방법.

청구항 5

청구항 3 또는 청구항 4에 있어서,

상기 제 1 농도는 상기 원료가스에 대한 상기 탄화수소가스의 유량 비율을 0.1%~1%의 범위로 설정한 때의 농도이며, 제 2 농도는 상기 원료가스에 대한 상기 탄화수소가스의 유량 비율을 2%~10%의 범위로 설정한 때의 농도인 것을 특징으로 하는 리튬 유황 이차전지용 양극의 형성방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬 유황 이차전지용 양극 및 그 형성방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬 이차전지는 고 에너지 밀도를 갖고 있기 때문에 휴대폰이나 개인용 컴퓨터 등의 휴대기기뿐만 아니라 하이

브리드 자동차, 전기 자동차, 전력저장 축전시스템 등으로 그 적용이 확대되고 있다. 그 중에서도 양극 활물질을 유황, 음극 활물질을 리튬으로 하여 리튬과 유황의 반응에 의해 충방전되는 리튬 유황 이차전지가 최근 들어 주목을 받고 있다.

[0003] 이러한 리튬 유황 이차전지의 양극으로는, 집전체와, 집전체 표면에 이 집전체 표면층을 기반으로 하여 집전체 표면에 직교하는 방향으로 배향하도록 성장시킨 복수의 탄소나노튜브와, 각 탄소나노튜브의 표면을 각각 덮는 유황을 포함하는 것(일반적으로 탄소나노튜브의 단위 부피당 밀도가 $0.06\text{g}/\text{cm}^3$ 이고, 유황의 무게는 탄소나노튜브의 무게의 0.7~3배임)이, 예를 들면 특허문헌 1에 알려져 있다. 이 양극을 리튬 유황 이차전지에 적용하면, 전해질이 광범위하게 유황과 접촉하여 유황의 이용효율이 향상되므로, 충방전 속도 특성에서 우수하고, 리튬 유황 이차전지로서 비용량(유황 단위 무게당 방전용량)이 큰 것이 된다.

[0004] 여기서, 각 탄소나노튜브의 표면을 유황으로 덮는 방법으로, 탄소나노튜브의 성장단에 유황을 적재하고 용융시켜 용융된 유황을 탄소나노튜브 상호간의 간극(gap)을 통해 기단층으로 확산시키는 것이 일반적으로 알려져 있으나, 이러한 방법으로는 탄소나노튜브의 성장단 부근에만 유황이 편재하여, 탄소나노튜브의 기단 주변까지 유황이 확산되지 않으며, 해당 부분이 유황으로 덮이지 않거나, 덮인다 하더라도 유황의 막 두께가 매우 얇아질 수 있으므로, 이것으로는 충방전 속도 특성이 뛰어나며 비용량이 큰 것을 얻을 수 없다. 이는 용융된 유황은 점도가 높고 또한 탄소나노튜브 상호간에는 분자 사이의 힘이 작용하여 간극의 폭이 좁아지기 때문에, 용융된 유황이 해당 간극을 하방으로 확산시키기 어려우므로 탄소나노튜브의 하단 근방까지 효율적으로 유황을 공급할 수 없다는 점에 기인한다.

[0005] 따라서 본 발명의 발명자들은 예의 연구를 거듭한 결과, 단위 부피당 탄소나노튜브의 밀도를 상기 종래의 예와 비교하여 절반 이하의 밀도로 설정하면, 위와 같은 방법으로도 유황을 용융 확산시킬 때 집전체와 탄소나노튜브의 기단의 경계면까지 유황이 효율적으로 공급된다는 것을 발견하였다.

[0006] 그러나 단위 부피당 탄소나노튜브의 밀도를 낮추면, 탄소나노튜브의 기단에서 성장단까지의 사이에서 탄소나노튜브 표면에 부착되어 있던 유황이 부분적으로 박리되거나, 유황의 밀착성이 현저하게 저하되는 것이 판명되었다. 이는 탄소나노튜브의 밀도를 낮게함으로써 집전체 표면에 성장시킨 각 탄소나노튜브 전체의 강도가 저하되어, 유황을 용융 확산시킬 때 각 탄소나노튜브가 열수축(변형)하는 것에 기인한다고 판단된다. 이 경우 유황이 부분적으로 박리되면, 해당 부분은 더 이상 리튬 유황 이차전지로서 기능하지 않으며, 또한 유황의 밀착성이 저하된 상태에서 전기 캔(battery can)에 수납하여 리튬 유황 이차전지로 조립하여 충방전을 실시하면, 양극의 유황 활물질이 손실되어 충방전을 반복할수록 비용량이 크게 저하된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 국제공개 제2012/070184호 명세서

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 이상의 점을 감안하여, 탄소나노튜브의 집전체 근방 부분을 확실히 유황으로 덮을 수 있는 기능을 가지면서 강도가 뛰어난 리튬 유황 이차전지용 양극 및 그 형성방법을 제공하는 것을 그 과제로 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 과제를 해결하기 위해 집전체와, 집전체 표면, 상기 집전체 표면층을 기반으로 하여 집전체 표면에 직교하는 방향으로 배향하도록 성장되는 복수의 탄소나노튜브와, 각 탄소나노튜브의 표면을 각각 덮는 유황을 포함하는 본 발명에 따른 리튬 유황 이차전지용 양극은, 탄소나노튜브의 성장단층에서부터 유황을 용융 확산시켜 각 탄소나노튜브의 표면이 유황으로 덮이는 것으로, 탄소나노튜브의 단위 부피당 밀도가 유황을 용융 확산시킬 때 집전체와 탄소나노튜브의 기단와의 계면까지 유황이 존재하도록 설정되어, 각 탄소나노튜브의 표면을 덮는 비정질(amorphous) 탄소를 더 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0010] 이상에 따르면, 탄소나노튜브의 표면을 비정질 탄소를 덮고 있기 때문에, 집전체 표면에 성장시킨 각 탄소나노

튜브의 전체 강도는 예를 들면 단위 면적당 0.5MPa의 압력으로 탄소나노튜브의 성장단층으로부터 가압하는 경우에도, 탄소나노튜브의 성장방향의 길이의 변화량을 10% 이하로 조절할 수 있어 강도에서 우수한 것이 된다. 이로 인해 탄소나노튜브의 성장단층에서부터 유황을 용융시킬 때의 각 탄소나노튜브의 수축량(변형량)이 줄어들어, 탄소튜브의 기단에서부터 성장단층까지의 사이에 탄소나노튜브 표면에 부착되어 있던 유황이 부분적으로 박리되거나, 유황의 밀착성이 현저하게 저하되는 것을 효과적으로 방지할 수 있다. 이 경우 밀도가 낮은 상태이므로 탄소나노튜브 상호간의 간극을 통해서 기단층까지 유황이 확산되어, 소정 막 두께의 유황으로 비정질 탄소, 나아가서는 탄소나노튜브의 표면이 성장단층에서부터 기단에 걸쳐 확실히 덮이게 된다.

[0011] 덧붙여, 본 발명에서 밀도는 0.025g/cm^3 이하에서 소정의 비용량을 얻을 수 있는 범위로 설정하는 것이 바람직하고, 밀도의 하한은 실용성 등을 고려하여 0.010g/cm^3 이상인 것이 바람직하다.

[0012] 또한 상기 과제를 해결하기 위해, 본 발명에 따른 리튬 유황 이차전지용 양극의 형성방법은, 기관의 표면에 촉매층을 형성하고, 촉매층 표면, 상기 촉매층 표면층을 기단으로 하여 촉매층 표면에 직교하는 방향으로 배향하도록 복수의 탄소나노튜브를 성장시키는 성장공정과, 상기 탄소나노튜브의 성장단층에서 유황을 용융 확산시켜 각 탄소나노튜브의 표면을 유황으로 덮는 코팅공정을 포함하며, 성장공정은, 탄화수소가스와 희석가스를 포함하는 것을 원료가스로 하는 CVD법을 이용하며, 탄화수소가스를 제 1 농도로 설정하여 탄소나노튜브를 성장시키는 제 1 공정과, 탄화수소가스를 제 1 농도보다 높은 제 2 농도로 설정하여 각 탄소나노튜브의 표면을 비정질 탄소를 덮는 제 2 공정을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0013] 이상에 따르면, 예를 들면 원료가스의 농도(유량)를 변경하는 것만으로도 탄소나노튜브를 성장시키는 것과, 또한 탄화수소가스를 제 1 농도보다 높은 제 2 농도로 설정하여 각 탄소나노튜브의 표면을 비정질 탄소를 덮는 것을 하나의 성막실에서 연속하여 실시할 수 있어, 양극을 제작하기 위한 생산성을 향상시킬 수 있다.

[0014] 이 경우, 상기 탄화수소가스는 아세틸렌, 에틸렌, 메탄 중에서 선택되는 것으로 하면 적당하고, 또한 상기 제 1 농도는 0.1%~1%의 범위로, 제 2 농도는 2%~10%의 범위로 설정하면 적절하다.

도면의 간단한 설명

- [0015] [도 1] 본 발명의 실시형태에 따른 리튬 유황 이차전지의 구성을 모식적으로 나타낸 단면도.
- [도 2] 본 발명의 실시형태에 따른 리튬 유황 이차전지용 양극을 모식적으로 나타낸 단면도.
- [도 3] (a)~(c)는 본 발명의 실시형태에 따른 리튬 유황 이차전지용 양극의 형성단계를 설명하는 도면.
- [도 4] CVD법에 의한 탄소나노튜브의 성장 및 비정질 탄소를 박막을 코팅하는 경우의 온도와 가스농도 제어를 설명하는 그래프.
- [도 5] (a) 및 (b)는 본 발명의 효과를 보여주기 위해 제작한 시료 1, 시료 2의 탄소나노튜브의 단면 SEM사진.
- [도 6] (a) 및 (b)는 본 발명의 효과를 보여주기 위해 제작한 시료 1 시료 2의 충방전 특성을 나타내는 그래프.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 이하, 도면을 참조하여 본 발명에 따른 리튬 유황 이차전지용 양극 및 그 형성방법의 실시형태를 설명한다. 도 1을 참조하여, 리튬 유황 이차전지(BT)는, 주로 양극(P), 음극(N), 이들 양극(P)과 음극(N) 사이에 배치된 분리막(S), 양극(P)과 음극(N) 사이에서 리튬 이온(Li^+)의 도전성을 갖는 전해질(도시 생략)을 포함하며, 도시되지 않은 전기 캔에 수납되어 구성된다. 음극(N)으로는, 예를 들어 Li, Li와 Al 또는 In 등의 합금, 또는 리튬 이온이 도핑된 Si, SiO , Sn, SnO_2 또는 하드카본을 사용할 수 있다. 전해질로는, 예를 들어 테트라하이드로퓨란글라임, 디글라임, 트리글라임, 테트라글라임 등의 에테르계 전해액, 디에틸카보네이트, 프로필렌카보네이트 등의 에스테르계 전해액 중에서 선택되는 적어도 1종 또는 이들 중에서 선택되는 적어도 1종(예를 들면 글라임, 디글라임 또는 테트라글라임)에 점도를 조정하기 위해 디옥솔란(dioxolane)을 혼합한 것을 사용할 수 있다. 양극(P)을 제외한 다른 구성요소는 공지된 것을 사용할 수 있으므로 여기에서는 상세한 설명을 생략한다.

[0017] 양극(P)은 집전체(P_1)와 집전체(P_1) 표면에 형성된 양극 활물질층(P_2)으로 구성된다. 집전체(P_1)는, 도 2에 나타낸 바와 같이, 예를 들어 기관(1)과, 기관(1) 표면에 4~100nm의 두께로 형성된 하지막(‘배리어 막’이라고도 함)(2)과, 하지막(2) 표면에 0.2~5nm의 두께로 형성된 촉매층(3)을 포함한다. 기관(1)으로는, 예를 들어 Ni, Cu 또는 Pt로 이루어진 금속 포일을 사용할 수 있다. 하지막(2)은 기관(1)과 후술할 탄소나노튜브의 밀착성을 향상

시키기 위한 것으로, 예를 들면 Al, Ti, V, Ta, Mo 및 W 중에서 선택되는 1종 이상의 금속 또는 그 금속 질화물로 구성된다. 촉매층(3)은 예를 들어 Ni, Fe 또는 Co 중에서 선택되는 1종 이상의 금속 또는 이들의 합금으로 구성된다. 하지막(2)과 촉매층(3)은 예를 들면 공지의 전자빔증착법, 스퍼터링법, 촉매금속을 포함하는 화합물의 용액을 이용한 딥핑을 이용하여 형성할 수 있다. 또한, 하지막(2)의 두께는 촉매층(3)의 20배 이상의 막 두께로 설정하는 것이 바람직하다. 이는 탄소나노튜브(4)의 밀도를 저하시키기 위함이다.

[0018] 즉, 하기 내용에서도 알 수 있듯이 CVD법으로 탄소나노튜브(4)를 성장시킬 때 촉매층(3)이 탄소나노튜브(4) 성장의 핵이 되는 미립자를 형성하지만, 이와 동시에 하지층(2)과 합금화된다. 이 경우 촉매층(3)과 하지막(2)의 사이에 보조촉매층을 촉매층의 1/5~1/2의 범위의 두께로 형성하면 탄소나노튜브(4)의 밀도가 향상된다는 것은 알려진 바이다. 그래서 이와는 반대로 촉매층(3)의 20배 이상의 막 두께의 하지층(2)을 마련해두면, 미립자 밀도를 감소시켜 탄소나노튜브(4)를 저밀도로 성장시키는 것이 가능해진다.

[0019] 양극 활물질층(P₂)은, 집전체(P₁) 표면에 이 집전체(P₁) 표면층을 기반으로 하여 집전체(P₁) 표면에 직교하는 방향으로 배향하도록 성장되는 복수의 탄소나노튜브(4)와, 각 탄소나노튜브(4)의 표면을 각각 덮는 유황(5)으로 구성된다. 이 경우 탄소나노튜브(4) 상호간에는 소정의 간극(S1)이 있어, 이 간극(S1)으로 전해질(액체)이 유입된다. 탄소나노튜브(4)의 성장방법(성장공정)으로는 탄화수소가스와 희석가스를 포함하는 것을 원료가스로 하는 열 CVD법, 플라즈마 CVD법, 핫필라멘트(hot filament) CVD법 등의 CVD법이 이용된다. 한편, 탄소나노튜브(4)의 표면을 유황(5)으로 각각 덮는 방법(코팅공정(coating process))으로는 탄소나노튜브(4)의 성장단에 과립상의 유황(51)을 살포하고, 유황(51)의 용점(113℃) 이상에서 가열하여 유황(51)을 용융시킨 다음, 용융된 유황(51)을 탄소나노튜브(4) 상호간의 간극(S1)을 통해 기단층까지 확산시킨다.

[0020] 그런데 용융된 유황(51)을 탄소나노튜브(4) 상호간의 간극을 통해 기단 층까지 확실하게 확산시키기 위해서는, 단위 부피당 탄소나노튜브(4)의 밀도를 낮게 설정하면 되나, 이것으로는 각 탄소나노튜브(4)의 전체로서의 강도가 저하된다. 이 때문에 각 탄소나노튜브(4)를 각각 덮는 유황(5)이 부분적으로 박리되거나, 유황(51)의 밀착성이 저하되지 않도록 할 필요가 있다. 따라서 본 실시형태에서는, 유황(5)을 확산시키기에 앞서, 탄소나노튜브(4)의 표면을 비정질 탄소(6)로 덮는다. 이하, 본 실시형태에 따른 리튬 유황 이차전지용 양극의 형성방법을 도 3 및 도 4를 참조하여 설명한다.

[0021] 상기 순서에 따라 기판(1) 표면에 하지막(2)을 형성하고, 하지막(2) 표면에 촉매층(3)을 형성하여 집전체(P₁)를 제작한다(도 1(a) 참조). 다음 성장공정으로서, 상기 집전체(P₁)를 도시되지 않은 CVD장치의 성막실을 도시하는 진공 챔버 내에 설치하여 가열하고, 성막실 내에 탄화수소가스와 희석가스를 포함하는 원료가스를 도입하여 열 CVD법으로 탄소나노튜브(4)를 성장시키고(제 1 공정), 계속해서 동일한 온도로 가열 유지하면서 원료가스 중의 탄화수소가스의 농도를 증가시켜 각 탄소나노튜브(4) 표면을 비정질 탄소(6)로 덮는다(제 2 공정). 이 경우 원료가스가 100Pa-대기압의 작동압력 하에서 성막실 내에 공급되어, 집전체(P₁)는 600~800℃ 범위의 온도, 예를 들면 700℃로 가열되고 유지된다.

[0022] 탄화수소가스로는 예를 들어 메탄, 에틸렌, 아세틸렌 등이 사용되며, 희석가스로는 질소, 아르곤 또는 수소 등이 사용된다. 또한, 제 1 공정에서는 원료가스의 유량이 성막실 내의 용적이거나 집전체(P₁)의 탄소나노튜브(4)를 성장시키는 면적 등에 따라 100~5,000sccm의 범위로 설정된다. 이 때, 원료가스 중의 탄화수소가스의 농도는 0.1%~1%의 범위로 설정되며, 성막실이 소정 온도(예를 들어, 500℃)에 도달하면 도입되도록 설정된다. 그리고, 소정 길이까지 탄소나노튜브(4)를 성장시킨 후, 제 2 공정에서는 원료가스의 유량이 상기 제 1 공정과 동일한 유량으로 설정되며, 이 때의 원료가스 중의 탄화수소가스의 농도는 2%~10%의 범위로 변경된다.

[0023] 이로 인해 제 1 공정에서는 0.025g/cm³ 이하의 밀도에서, 집전체(P₁)의 표면에 복수의 탄소나노튜브(4)가 집전체(P₁)의 표면에 직교하는 방향으로 배향하도록 성장된다(이 경우, 길이가 100~1,000 μm, 직경이 5~50nm의 범위가 된다). 제 2 공정에서는 각 탄소나노튜브(4)의 표면이 기단에서 성장단까지의 전체 길이에 걸쳐 비정질 탄소(6)로 덮인다(도 3(b) 참조). 이 경우, 제 1 공정에서 원료가스 중의 탄화수소가스의 농도가 0.1%~1%의 범위에서 벗어나게 되면, 상기 밀도에서 탄소나노튜브(4)를 성장시킬 수 없으며, 또한 제 2 공정에서 2%보다 더 낮은 농도에서는 각 탄소나노튜브(4)의 표면을 그 전체 길이에 걸쳐 비정질 탄소(6)로 확실하게 덮을 수 없고, 또한 10%를 초과하면 초과 탄화수소의 분해 시에 발생하는 타르 생성물로 인해 반응기 내부가 오염되어 지속적인 생산이 곤란해진다.

- [0024] 다음으로, 코팅공정으로는 집전체(P₁)에 복수의 탄소나노튜브(4)를 성장시키고, 각 탄소나노튜브(4)의 표면을 비정질 탄소(6)로 덮은 다음, 탄소나노튜브(4)가 성장된 영역 전체에 걸쳐, 그 상방으로부터 1~100 μm 범위의 입경(grain size)을 갖는 과립상의 유황(51)을 살포한다. 유황(51)의 무게는 탄소나노튜브(4) 무게의 0.2배~10배로 설정하면 적절하다. 0.2배보다 적으면 탄소나노튜브(4) 각각의 표면이 유황에 의해 균일하게 덮이지 않으며, 10배보다 많으면 인접하는 탄소나노튜브(4) 상호간의 간극까지 유황(5)이 충전된다.
- [0025] 이어서 양극 집전체(P₁)를 도시되지 않은 가열 반응기 내에 설치하고, 유황의 용점 이상인 120~180℃의 온도로 가열하여 유황(51)을 용융시킨다. 이 경우, 각 탄소나노튜브(4)의 단위 부피당 밀도를 0.025g/cm³ 이하로 설정했기 때문에, 용융된 유황(51)은 탄소나노튜브(4) 상호간의 간극으로 흘러들어 탄소나노튜브의 기단까지 확실하게 확산되며, 탄소나노튜브(4), 나아가서는 비정질 탄소(6)의 표면 전체에 걸쳐 1~3nm의 두께의 유황(5)으로 덮여, 인접하는 탄소나노튜브(4) 상호간에 간극(S1)이 존재하게 된다(도 2 참조). 덧붙여, 공기 중에서 가열하면, 용융된 유황이 공기 중의 수분과 반응하여 이산화유황을 생성하기 때문에 N₂, Ar이나 He 등의 불활성 가스분위기 또는 진공 중에서 가열하는 것이 바람직하다.
- [0026] 이상의 실시형태에 따른 양극(P)에 의하면, 탄소나노튜브(4)의 표면을 비정질 탄소(6)로 덮고 있기 때문에 집전체(P₁) 표면에 성장시킨 각 탄소나노튜브(4)의 전체의 강도는, 예를 들면 단위 면적당 0.5MPa의 압력으로 탄소나노튜브(4)의 성장단층에서 가압하는 경우에도 탄소나노튜브(4)의 성장방향의 길이의 변화량을 10% 이하로 조절할 수 있어, 강도에서 우수한 것이 된다. 따라서 상기와 같이 유황을 용융시킬 때의 각 탄소나노튜브(4)의 수축량(변형량)이 줄어들어, 탄소나노튜브(4)의 기단에서부터 성장단층까지의 사이에서 탄소나노튜브(4)의 표면에 부착되어 있던 유황이 부분적으로 박리되거나, 유황의 밀착성이 현저하게 저하되는 것을 효과적으로 방지할 수 있다. 또한 원료가스의 농도(유량)를 변경하는 것만으로 탄소나노튜브(4)를 성장시키는 것(제 1 공정)과, 탄화수소가스를 제 1 농도보다 높은 제 2 농도로 설정하여 각 탄소나노튜브(4)의 표면을 비정질 탄소(6)로 덮는 것(제 2 공정)을 하나의 성막실에서 연속적으로 실시할 수 있으므로, 양극(P)을 제작하기 위한 생산성을 향상시킬 수 있다.
- [0027] 상기와 같이 제작한 양극(P)을 이용하여 리튬 유황 이차전지(BT)를 조립하면 탄소나노튜브(4) 각각은 그 표면 전체가 유황(5)으로 덮여 있기 때문에, 유황(5)과 탄소나노튜브(4)가 광범위하게 접촉하여 유황(5)에 전자 공여를 충분히 수행할 수 있게 된다. 이 때, 인접하는 탄소나노튜브(4) 상호간 간극(S1)으로 전해액이 공급되면 유황(5)과 전해액이 광범위하게 접촉하여 유황(5)의 이용효율이 한층 강화되고, 유황에 충분히 전자를 공여할 수 있게 될 뿐만 아니라 특히 높은 속도 특성을 얻을 수 있어, 비용량도 한층 향상시킬 수 있게 된다. 또한 방전 시 유황(5)에서 발생하는 다황화 음이온이 탄소나노튜브(4)에 의해 흡착되기 때문에 전해액으로 다황화 음이온이 확산되는 것을 억제할 수 있어 충방전 사이클 특성도 좋아진다.
- [0028] 다음으로, 본 발명의 효과를 확인하기 위해 다음의 실험을 실시하였다. 제 1 실험에서는, 기관(1)을 두께가 0.020mm인 Ni포일로 하고, Ni포일 표면에 하지막(2)으로 Al막을 50nm의 막 두께로 전자빔 증착법에 의해 형성하며, 하지막(2) 표면에 촉매층(3)으로 Fe막을 1nm의 막 두께로 전자빔 증착법에 의해 형성하여, 집전체(P₁)를 얻었다. 계속해서, 열 CVD장치의 처리실 내에 적재하고, 처리실 내에 아세틸렌 2sccm와 질소 998sccm를 공급하여(제 1 농도는 0.2%), 작동 압력을 1기압, 가열 온도를 700℃로 설정한 다음 성장시간을 30분으로 하여 집전체(P₁) 표면에 탄소나노튜브(4)를 성장시켰다. 이 때, 각 탄소나노튜브의 평균 길이는 약 800 μm로, 단위 부피당 평균 밀도는 약 0.025g/cm³였다. 다음으로, 30분의 성장시간 경과 후 처리실 내에 아세틸렌 500sccm 및 질소 950sccm를 공급하고(제 2 농도는 5%), 10분의 시간동안 집전체(P₁) 표면에 성장된 탄소나노튜브(4)의 표면을 비정질 탄소(6)로 덮어, 이것을 시료1로 제작하였다. 또한, 비교실험을 위해, 상기와 같은 조건에서 탄소나노튜브(4)를 성장시켜 그 표면을 비정질 탄소(6)로 덮지 않은 것을 시료2로 제작하였다.
- [0029] 도 5(a) 및 도 5(b)는 상기 시료1, 시료2에 대해 단위 면적당 0.5MPa의 압력으로 탄소나노튜브(4)의 성장단층에서부터 가압한 후의 SEM사진이다. 이에 따르면 시료2는 밀도가 낮아 강도가 저하되었고, 각 탄소나노튜브(4)가 압축되어 있는 것을 확인할 수 있었다(도 5(b) 참조). 그에 비해 시료1에서는 비정질 탄소(6)로 덮음으로써 각 탄소나노튜브(4)는 거의 압축되지 않았으며, 탄소나노튜브의 성장방향의 길이에도 거의 변화가 없는(변화량은 10% 이하) 것을 확인할 수 있었다.
- [0030] 다음으로, 시료1, 시료2에 대해, 과립상의 유황(51)을 탄소나노튜브가 성장된 영역 전체에 걸쳐 배치하고, Ar 분위기 하에서 120℃, 5분 동안 가열하였다. 가열 후에 180℃에서, 30분 동안 어닐링을 실시하여, 탄소나노튜브

(4) 내에도 유황(5)을 채워 양극(P)을 얻었다. 참고로, 탄소나노튜브(4)와 유황(5)의 최종 무게비는 3:2였으며, 유황의 무게는 15mg였다.

[0031] 도 6(a) 및 도 6(b)는, 시료1, 시료2를 리튬 유황 이차전지로 조립한 후에 수 차례 충방전을 반복할 때의 충방전 사이클 특성을 나타내는 그래프이다. 이에 따르면 시료2는 충방전 횟수(30회)가 증가할 때마다 충방전 용량이 저하되는 것을 확인할 수 있었다(도 6(b) 참조). 이는 유황의 탄소나노튜브에 대한 밀착성이 나빠, 양극에서부터 분리된 전해액으로까지 유황이 녹아 들어 활물질이 없어지는 것에 기인한다. 그에 비해 시료 1에서는 충방전 횟수가 증가해도 방전용량의 감소 비율이 작아, 180회 충방전을 반복해도 1,000mAhg⁻¹의 방전용량을 보였으며, 충방전 효율도 85%인 것을 알 수 있었다(도 6(a) 참조). 이는 탄소나노튜브를 비정질 탄소로 덮음으로써 강도가 증가하는 것에 기인한다고 판단된다.

[0032] 이상, 본 발명의 실시형태에 대해 설명했으나 본 발명은 상기의 것으로 한정되지 않는다. 상기 실시형태에서는 촉매층(3)의 표면에 직접 탄소나노튜브를 성장시키는 경우를 예로 들어 설명했으나 다른 촉매층의 표면에 탄소나노튜브를 배향시켜 성장시키고, 이 탄소나노튜브를 촉매층(3) 표면에 전사해도 무방하다. 또 상기 실시형태에서는 제 1 공정과 제 2 공정을 동일한 성막실 내에서 실시하는 것을 예로 들어 설명했으나 별개의 성막실에서 실시할 수도 있으며 이 때 가스종류를 변경하는 것도 가능하다.

[0033] 또 상기 실시형태에서는 탄소나노튜브(4)의 각 표면만을 유황(5)으로 덮었으나, 탄소나노튜브(4) 각각의 내부에도 유황을 채우면 양극(P)의 유황의 양이 더욱 증가하여 비용량을 더욱 증가시킬 수 있다. 이 경우, 유황을 배치하기 전에 예를 들어 대기 중에서 500~600℃의 온도로 열처리를 수행하여 탄소나노튜브의 각 선단에 개구부를 형성한다. 이어서, 상기 실시형태와 마찬가지로 탄소나노튜브가 성장된 영역 전체에 걸쳐 유황을 배치하고 용융시킨다. 이로 인해 탄소나노튜브의 각 표면이 유황으로 덮이고, 이와 동시에 이 개구부를 통해 탄소나노튜브 각각의 내부에도 유황이 채워진다. 유황의 무게는 탄소나노튜브 무게의 5배~20배로 설정하는 것이 바람직하다.

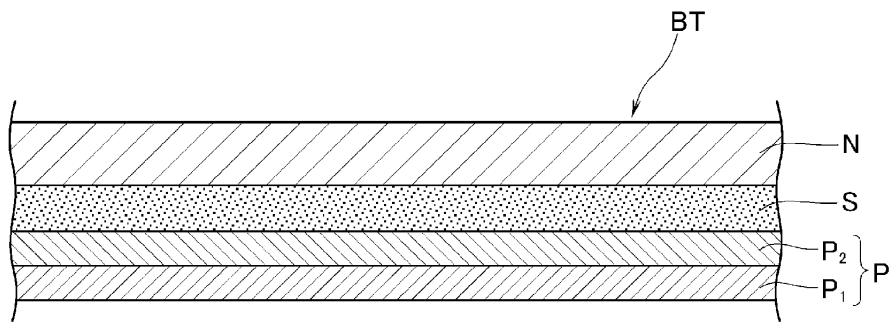
[0034] 탄소나노튜브 내부에 유황을 채우는 다른 방법으로는, 가열기에서 유황을 용융시켜 탄소나노튜브(4)의 각 표면을 유황(5)으로 덮은 다음, 동일한 가열기를 이용하여 집진체 금속과 유황이 반응하지 않는 200~250℃ 범위의 온도에서 어닐링을 추가로 수행한다. 이 어닐링에 의해 탄소나노튜브(4)의 표면에서 내부로 유황을 침투시켜 탄소나노튜브(4) 각각의 내부에 유황(5)이 채워지게 된다.

부호의 설명

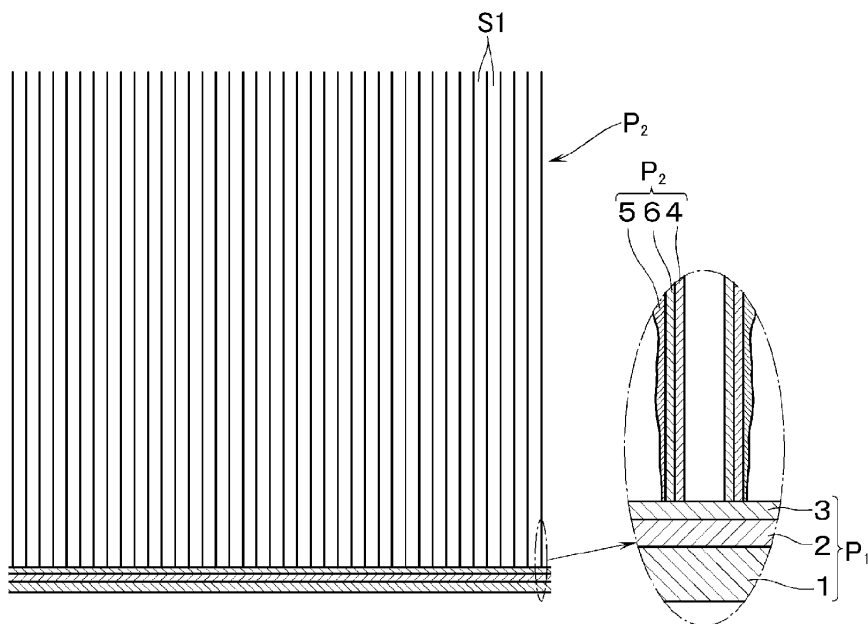
- [0035] BT ... 리튬 유황 이차전지
- P ... 양극
- P₁ ... 집진체
- 1 ... 기관
- 3 ... 촉매층
- 4 ... 탄소나노튜브
- 5 ... 유황
- 6 ... 비정질 탄소

도면

도면1

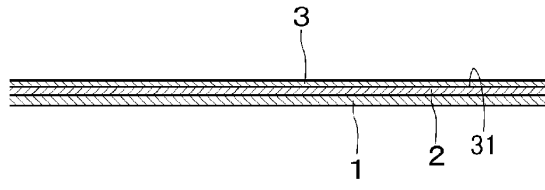


도면2

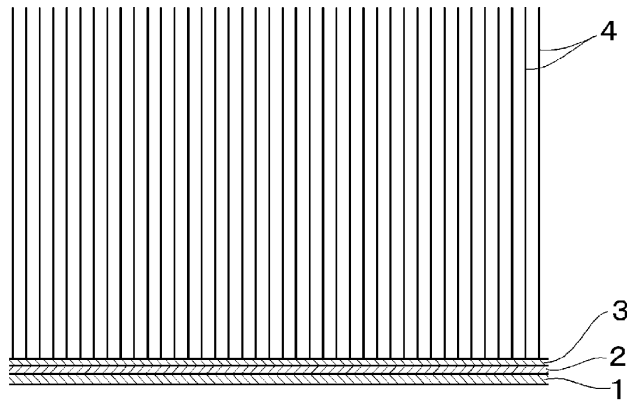


도면3

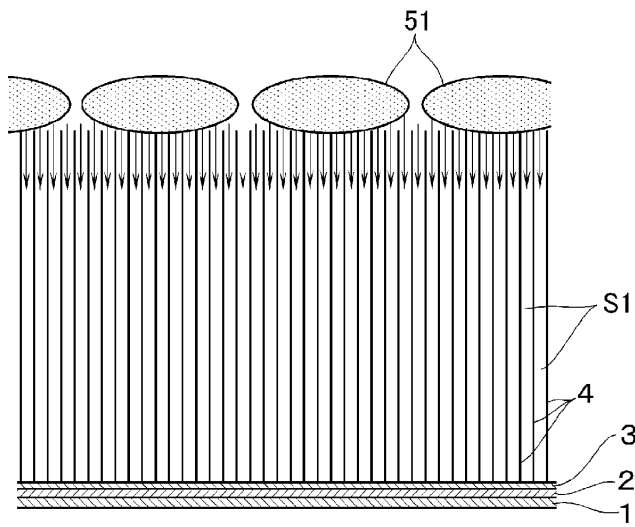
(a)



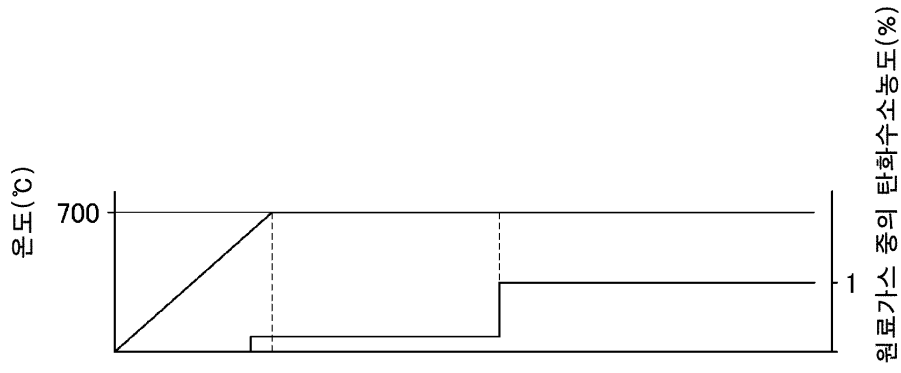
(b)



(c)

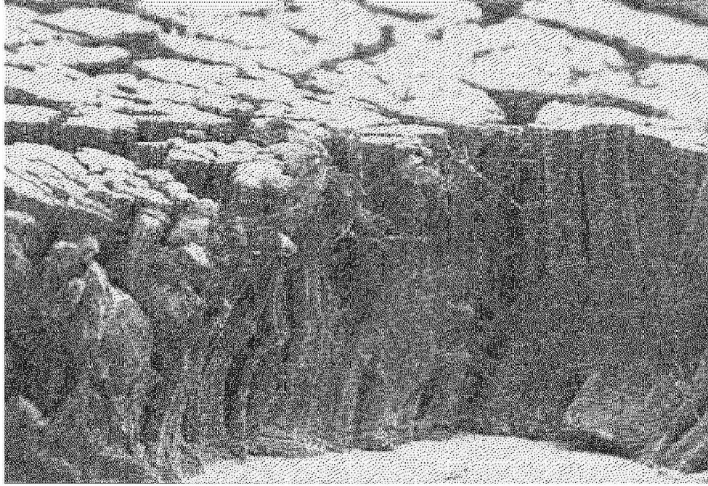


도면4

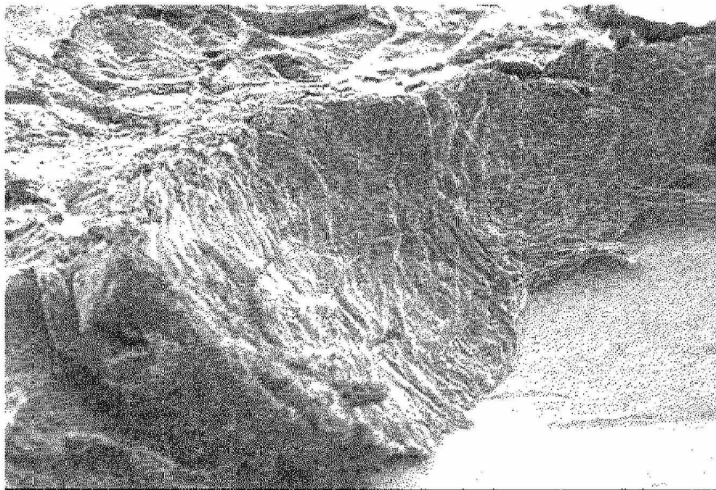


도면5

(a)



(b)



도면6

