



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2016-0100333  
(43) 공개일자 2016년08월23일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01M 10/052 (2010.01) H01M 10/0566 (2010.01)  
H01M 10/058 (2010.01) H01M 2/16 (2006.01)  
H01M 4/13 (2010.01) H01M 4/58 (2015.01)  
H01M 4/66 (2006.01) H01M 4/70 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
H01M 10/052 (2013.01)  
H01M 10/0566 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7018813
- (22) 출원일자(국제) 2014년10월15일  
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2016년07월13일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2014/005237
- (87) 국제공개번호 WO 2015/092959  
국제공개일자 2015년06월25일
- (30) 우선권주장  
JP-P-2013-261070 2013년12월18일 일본(JP)

- (71) 출원인  
가부시킴가이사 알박  
일본 가나가와켄 지가사키시 하기소노 2500반찌
- (72) 발명자  
후쿠다, 요시아키  
일본 253-8543 가나가와켄 치가사키시 하기소노 2500 가부시킴가이사 알박 내  
노제, 타츠히로  
일본 253-8543 가나가와켄 치가사키시 하기소노 2500 가부시킴가이사 알박 내  
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
특허법인에이아이피

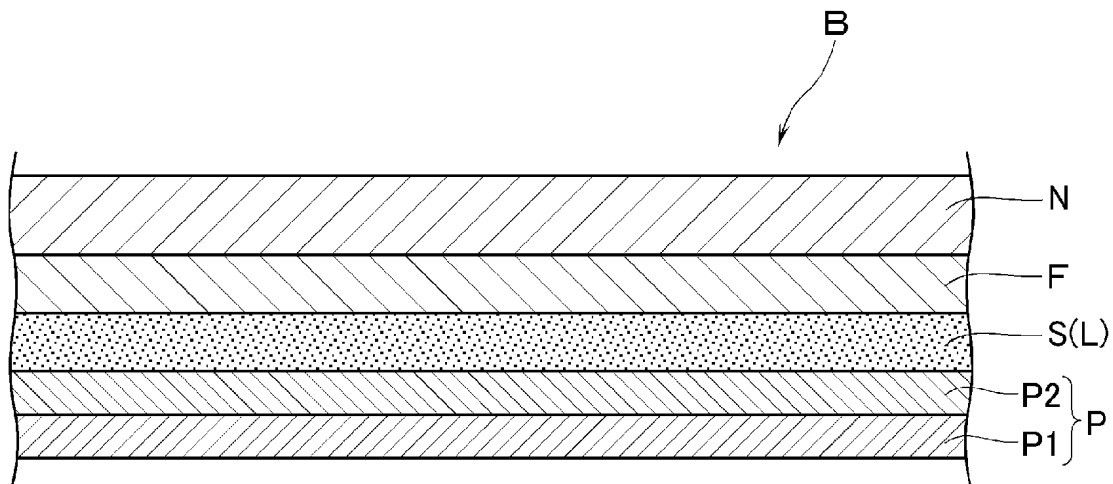
전체 청구항 수 : 총 2 항

(54) 발명의 명칭 리튬 유황 이차전지

**(57) 요약**

전해액에 용출된 폴리설퍼이드의 음극으로의 확산을 억제할 수 있으며, 충방전 용량의 저하를 억제할 수 있는 리튬 유황 이차전지를 제공한다. 유황을 포함하는 양극 활물질을 갖는 양극(P)과, 리튬을 포함하는 음극 활물질을 갖는 음극(N), 및 음극과 양극 사이에 배치되며 전해액(L)을 보유하는 분리막(S)을 포함하는 본 발명에 따른 리튬 유황 이차전지는, 분리막과 양극 사이 및 분리막과 음극 사이 중 적어도 한 쪽에 숄폰기를 갖는 고분자 부직포(F)가 배치된다.

**대표도** - 도1



(52) CPC특허분류

*H01M 10/058* (2013.01)

*H01M 2/1606* (2013.01)

*H01M 4/13* (2013.01)

*H01M 4/5815* (2013.01)

*H01M 4/663* (2013.01)

*H01M 4/70* (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**

유황을 포함하는 양극 활물질을 갖는 양극(positive electrode)과, 리튬을 포함하는 음극 활물질을 갖는 음극(negative electrode)과, 양극과 음극 사이에 배치되며 전해액을 보유하는 분리막(separator)을 포함하는 리튬 유황 이차전지에 있어서,

분리막과 양극의 사이 및 분리막과 음극의 사이 중 적어도 한 쪽에 술폰기(sulfone group)를 갖는 고분자 부직포를 배치하는 것을 특징으로 하는 리튬 유황 이차전지.

**청구항 2**

청구항 1에 있어서,

상기 양극은 집전체와, 집전체 표면, 상기 표면에 직교하는 방향으로 배향시킨 복수의 탄소나노튜브를 포함하며, 인접하는 탄소나노튜브 상호간에 소정의 간극이 존재하도록 탄소나노튜브 각각의 표면을 유황으로 덮어 구성하는 것을 특징으로 하는 리튬 유황 이차전지.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 리튬 유황 이차전지에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 리튬 이차전지는 고 에너지 밀도를 갖고 있기 때문에 휴대폰이나 개인용 컴퓨터 등의 휴대 기기뿐만 아니라 하이브리드 자동차, 전기 자동차, 전력 저장 축전 시스템 등에도 적용이 확대되고 있다. 이러한 리튬 이차 전지의 하나로서 최근 리튬과 유황의 반응에 의해 충방전되는 리튬 유황 이차 전지가 주목을 받고 있다. 리튬 유황 이차전지는, 유황을 포함하는 양극 활물질을 갖는 양극(positive electrode)과, 리튬을 포함하는 음극 활물질을 갖는 음극(negative electrode), 양극과 음극 사이에 배치되며 전해액을 보유하는 분리막을 포함하는 것이 예를 들면 특허문헌 1에 알려져 있다.

[0003] 한편, 전지 반응에 기여하는 유황의 양을 증가시키기 위해, 양극의 집전체 표면에 해당 표면에 직교하는 방향으로 복수의 탄소나노튜브를 배향시키고, 탄소나노튜브 각각의 표면을 각각 유황으로 덮어 구성하는 것이 예를 들면 특허 문헌 2에서와 같이 알려져 있다.

[0004] 여기서 리튬 유황 이차전지의 양극에서는, 유황(S<sub>8</sub>)과 리튬이 다단계로 반응하는데, 최종적으로 Li<sub>2</sub>S까지 반응하는 과정과, Li<sub>2</sub>S에서 S<sub>8</sub>로 되돌아오는 과정을 반복하여 충방전반응이 진행된다. 충방전반응 도중에 폴리설파이드(Li<sub>2</sub>S<sub>x</sub> : x = 2~8)라고 불리는 반응물이 생성되나, Li<sub>2</sub>S<sub>6</sub>나 Li<sub>2</sub>S<sub>4</sub>는 매우 전해액에 용출되기 매우 쉽다. 상기 특허문헌 1에서는, 분리막(separator)을 고분자 부직포나 수지계 미세 다공성 필름으로 구성하였으나, 이것에서는 전해액에 용출된 폴리설파이드가 분리막을 투과하여 음극으로 확산된다. 음극측으로 확산된 폴리설파이드는 충방전 반응에 기여하지 않아 양극의 유황량이 감소하므로, 충방전 용량의 저하를 초래한다. 나아가 폴리설파이드가 음극의 리튬과 반응하면 충전반응이 촉진되지 않아(이른바 레독스 셔틀(REDOX SHUTTLE) 현상이 발생), 충방전 효율도 저하된다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0005] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본특허공개 2013-114920호 공보  
(특허문헌 0002) 특허문헌 2: 국제공개 제2012/070184호 명세서

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0006] 본 발명은 이상의 점을 감안하여 전해액에 용출된 폴리설퍼이드의 음극으로의 확산을 억제할 수 있으며, 충방전 용량의 저하를 억제할 수 있는 리튬 유향 이차전지를 제공하는 것을 그 과제로 한다.

**과제의 해결 수단**

- [0007] 상기 과제를 해결하기 위해 유향을 포함하는 양극 활물질을 갖는 양극과, 리튬을 포함하는 음극 활물질을 갖는 음극, 양극과 음극 사이에 배치되며 전해액을 보유하는 분리막을 포함하는 본 발명에 따른 리튬 유향 이차전지는, 분리막과 양극의 사이 및 분리막과 음극의 사이 중 적어도 한 쪽에 숄폰기를 갖는 고분자 부직포를 배치하는 것을 특징으로 한다. 분리막과 숄폰기를 갖는 고분자 부직포는 접하고 있어도 좋고, 소정의 거리만큼 이격되어 있어도 된다. 또한 고분자 부직포는 폴리프로필렌 또는 폴리에틸렌제이다.

- [0008] 여기서, 분리막은 폴리설퍼이드의 통과를 허용하므로, 양극에서 생성된 폴리설퍼이드가 전해액에 용출되면 폴리설퍼이드가 분리막을 통해 음극측으로 확산되고, 양극의 유향량의 감소하여 충방전 용량 저하의 원인이 된다. 따라서 본 발명자들은 예의 연구하여, 숄폰기를 갖는 고분자 부직포가 리튬 이온의 통과를 허용하면서도 폴리설퍼이드의 통과를 억제한다는 것을 알아내었다. 본 발명에서는 이 숄폰기를 갖는 고분자 부직포를 분리막의 양극 측 및 음극측 중 적어도 한 쪽에 배치하므로, 전해액에 용출된 폴리설퍼이드가 음극으로 확산되는 것을 억제할 수 있어 충방전 용량의 저하를 억제할 수가 있다.

- [0009] 본 발명은, 양극이, 집전체와, 집전체 표면, 상기 표면과 직교하는 방향으로 배향시킨 복수의 탄소나노튜브를 포함하며, 탄소나노튜브의 각각의 표면을 유향으로 코팅하여 구성되는 경우에 적용하는 것이 바람직하다. 이 경우 집전체 표면에 유향을 도포하는 경우에 비해 유향량이 많아져 전해액에 폴리설퍼이드가 용출되기 더욱 용이해지나, 본 발명을 적용하면 음극으로의 폴리설퍼이드의 확산을 효과적으로 억제할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0010] [도 1] 본 발명의 실시형태에 따른 리튬 유향 이차전지의 구성을 나타낸 모식적 단면도.  
[도 2] 도 1에 나타난 양극을 확대하여 나타낸 모식적 단면도.  
[도 3] 본 발명의 효과를 확인하기 위한 실험결과(방전용량 유지율의 사이클 특성)를 나타낸 그래프.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0011] 도 1에서 B는 리튬 유향 이차전지이며, 리튬 유향 이차전지(B)는 유향을 포함하는 양극 활물질을 갖는 양극(P)과, 리튬을 포함하는 음극 활물질을 가지는 음극(N), 이들 양극(P)과 음극(N) 사이에 배치되며 전해액(L)을 보유하는 분리막(S)을 구비한다.

- [0012] 도 2를 참조하면, 양극(P)은, 양극 집전체(P1)와 양극 집전체(P1)의 표면에 형성된 양극 활물질층(P2)을 구비한다. 양극 집전체(P1)는, 예를 들면 기관(1)과, 기관(1)의 표면에 5~50nm의 두께로 형성된 하지막(2)('배리어막'이라고도 함)과, 하지막(2) 상에 0.5~5nm의 두께로 형성된 촉매층(3)을 가진다. 기관(1)으로는, 예를 들면 Ni, Cu 또는 Pt로 이루어진 금속 포일이나 금속 메쉬를 사용할 수 있다. 하지막(2)은, 기관(1)과 후술하는 탄소나노튜브(4)의 밀착성을 향상시키기 위한 것으로, 예를 들면 Al, Ti, V, Ta, Mo 및 W 중에서 선택되는 1종 이상의 금속 또는 그 금속질화물로 구성된다. 촉매층(3)은, 예를 들면 Ni, Fe 또는 Co 중에서 선택되는 1종 이상의 금속으로 구성된다. 양극 활물질층(P2)은, 양극 집전체(P1)의 표면, 해당 표면과 직교하는 방향으로 배향하도록 성장시킨 복수의 탄소나노튜브(4)와, 탄소나노튜브(4)의 각각의 표면 전체를 덮는 유향(5)으로 구성된다. 유향(5)으로 덮인 탄소나노튜브(4) 상호간에는 간극이 있어, 이 간극으로 후술하는 전해액(L)을 유입시키도록 되어 있다.

- [0013] 이 때, 전지 특성을 고려하여 탄소나노튜브(4) 각각은, 예를 들면 길이가 100~1,000 μm의 범위 내이고, 직경이

5~50nm 범위인 고 종횡비를 가지는 것이 유리하며, 또한 단위면적당 밀도가  $1 \times 10^{10} \sim 1 \times 10^{12}$  개/cm<sup>2</sup>의 범위에 있도록 성장시키는 것이 바람직하다. 그리고 각 탄소나노튜브(4)의 표면 전체를 덮는 유황(5)의 두께는 예를 들면 1~3nm의 범위인 것이 바람직하다.

[0014] 상기 양극(P)은 이하의 방법으로 형성할 수 있다. 즉, 기관(1)에 해당하는 Ni포일의 표면에, 하지막(2)으로서 Al막과, 촉매층(3)으로 Ni막을 순차적으로 형성하여 양극 집전체(P1)를 제작한다. 하지막(2)과 촉매층(3)의 형성 방법으로는, 예를 들면 공지의 전자빔 증착법, 스퍼터링법, 촉매금속을 포함하는 화합물의 용액을 이용한 딥핑(dipping)을 사용할 수 있으므로 여기에서는 그 상세한 설명을 생략한다. 제작한 양극 집전체(P1)를 공지의 CVD장치의 처리실 내에 설치한 다음, 처리실 내에 원료가스 및 희석가스를 포함하는 혼합가스를 100Pa-대기압의 작동 압력 하에서 공급하고, 600~800℃의 온도에서 양극 집전체(P1)를 가열하여, 이를 통해 집전체(P1)의 표면에, 해당 표면과 직교하도록 배향시켜 탄소나노튜브(4)를 성장시킨다. 탄소나노튜브(4)를 성장시키기 위한 CVD 방법으로는, 열 CVD법, 플라즈마 CVD법, 핫 필라멘트(hot filament) CVD법을 이용할 수 있다. 원료가스로는, 예를 들면 메탄, 에틸렌, 아세틸렌 등의 탄화수소나, 메탄올, 에탄올 등의 알코올을 사용할 수 있으며, 또한 희석가스로는 질소, 아르곤 또는 수소를 사용할 수 있다. 또한 원료가스 및 희석가스의 유량은 처리실의 용적에 따라 적절하게 설정할 수 있으며, 예를 들면 원료가스의 유량을 10~500sccm의 범위로, 희석가스의 유량을 100~5,000sccm의 범위로 설정할 수 있다. 탄소나노튜브(4)가 성장된 영역 전체에 걸쳐, 그 상방으로부터 1~100 μm 범위의 입경(grain size)을 갖는 과립상의 유황을 살포하여, 양극 집전체(P1)를 튜브형 반응기 내에 설치한 다음, 유황의 용점(113℃) 이상인 120~180℃의 온도로 가열하여 유황을 용융시킨다. 공기 중에서 가열하면 용해된 유황이 공기 중의 수분과 반응하여 이산화황을 생성하기 때문에, Ar이나 He 등의 불활성가스 분위기 또는 진공 중에서 가열하는 것이 바람직하다. 용융된 유황은 탄소나노튜브(4) 상호간의 간극으로 흘러 들어, 탄소나노튜브(4)의 각 표면 전체가 유황(5)으로 덮이며, 인접하는 탄소나노튜브(4) 상호간에 간극(gap)이 존재하게 된다(도 2 참조). 이 때, 탄소나노튜브(4)의 밀도에 따라 상기 배치되는 유황의 무게를 설정하는 것이 가능하다. 예를 들어, 탄소나노튜브(4)의 성장밀도가  $1 \times 10^{10} \sim 1 \times 10^{12}$  개/cm<sup>2</sup>인 경우, 유황의 무게를 탄소나노튜브(4)의 무게의 0.7배~3배로 설정하는 것이 바람직하다. 이렇게 하여 형성된 양극(P)은 탄소나노튜브(4)의 단위면적당 유황(5)의 무게(함침량)가 2.0mg/cm<sup>2</sup> 이상이 된다.

[0015] 상기 음극(N)으로는, 예를 들어 Li 단체(singleton) 외에도 Li와 Al 또는 In의 합금, 또는 리튬 이온이 도핑된 Si, SiO, Sn, SnO<sub>2</sub> 또는 하드카본을 사용할 수 있다.

[0016] 상기 분리막(S)은 폴리에틸렌이나 폴리프로필렌 등의 수지계 다공질막이나 부직포로 구성되며, 전해액(L)을 통해 양극(P)과 음극(N)의 사이에서 리튬 이온(Li<sup>+</sup>)을 전도할 수 있도록 구성되어있다.

[0017] 여기서, 상기 양극(P)에서는 유황과 리튬이 다단계로 반응하는 도중에 폴리설파이드가 생성된다. 폴리설파이드(특히 Li<sub>2</sub>S<sub>4</sub>나 Li<sub>2</sub>S<sub>6</sub>)는 전해액(L)에 용출되기 용이하며, 상기 분리막(S)은 폴리설파이드의 통과를 허용한다. 이로 인해 전해액(L)에 용출된 폴리설파이드는 분리막(S)을 통과하여 음극측으로 확산되며, 양극의 유황량 감소로 용량 저하를 야기한다. 따라서 폴리설파이드의 음극측으로의 확산을 어떻게 억제하는지가 중요하다.

[0018] 이에 본 발명자는 예의 연구를 거듭하여, 술폰기(sulfone group)를 갖는 고분자 부직포가 리튬 이온의 통과를 허용하면서도 폴리설파이드의 통과를 억제한다는 것을 알게 되었다. 따라서 도 1에 나타낸 바와 같이 분리막(S)과 음극(N) 사이에 술폰기를 갖는 고분자 부직포(F)를 배치하였다. 고분자 부직포(F)로는 폴리프로필렌이나 폴리에틸렌 재질의 것을 이용할 수 있다. 이러한 구성을 채용하면 전해액(L)으로 용출된 폴리설파이드가 고분자 부직포(F)를 통과하기 어려워지므로 폴리설파이드의 음극측으로의 확산을 억제할 수 있으며, 충방전 용량의 저하를 억제할 수 있다.

[0019] 전해액(L)은 전해질과 전해질을 용해시키는 용매를 포함하며, 전해질로는 공지의 리튬 비스(트리플루오로메탄술포닐) 이미드(이하, 'LiTFSI'라 함), LiPF<sub>6</sub>, LiBF<sub>4</sub> 등을 사용할 수 있다. 또한 용매로는 공지의 것을 사용할 수 있으며, 예를 들면 테트라하이드로퓨란, 글라임, 디글라임, 트리글라임, 테트라글라임, 디에톡시에탄(DEE), 디메톡시에탄(DME) 등의 에테르류 중에서 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다. 또한 방전 곡선을 안정시키기 위해 이 선택된 적어도 1종에 디옥솔란(DOL)을 혼합하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 용매로서 디에톡시에탄과 디옥솔란의 혼합액을 사용하는 경우, 디에톡시에탄과 디옥솔란의 혼합비율을 9:1로 설정할 수 있다. 또한 음극 표면에 리튬 이온의 통과를 허용하면서도 폴리설파이드의 통과를 억제하는 피막을 형성하기 위해 전해액(L)에 질산 리튬을 첨가해도 좋다.

[0020] 다음으로 본 발명의 효과를 확인하기 위한 실험을 실시하였다. 본 실험에서는 먼저 다음과 같이 양극(P)을 제작하였다. 기판(1)을 직경 14mmφ, 두께 0.020mm의 Ni포일로 하고, Ni포일(1) 상에 하지막(2)에 해당하는 Al막을 15nm의 막 두께로 전자빔 증착법으로 형성한 다음, Al막(2)상에 촉매층(3)에 해당하는 Fe막을 5nm의 막 두께로 전자빔 증착법으로 형성하여 양극 집전체(P1)를 제작하였다. 제작한 양극 집전체(P1)를 열 CVD 장치의 처리실 내에 적재하고, 처리실 내에 아세틸렌 200sccm 및 질소 1,000sccm을 공급한 다음, 작동 압력: 1기압, 온도: 750℃, 성장 시간: 10분의 조건에서, 양극 집전체(P1) 표면에 수직 배향시켜 탄소나노튜브(4)를 800μm의 길이로 성장시켰다. 탄소나노튜브(4) 상에 과립상의 유황을 배치하고 이를 튜브형 반응기 내에 배치하여, Ar분위기 하에서 120℃, 5분 가열하여 탄소나노튜브(4)를 유황(5)으로 덮어 양극(P)을 제작하였다. 이 양극(P)에서는 탄소나노튜브(4)의 단위 면적당 유황(5)의 무게(함침량)가 4mg/cm<sup>2</sup>이었다. 음극(N)을 직경 15mmφ, 두께 0.6mm의 금속 리튬으로 하고, 분리막(S)을 폴리프로필렌제 다공질막으로 구성하였다. 이들 양극(P)과 음극(N)을 분리막(S)을 통해 분리막(S)과 음극(N)사이에서 슬폰기를 갖는 폴리프로필렌제 부직포(F)를 배치하고, 분리막(S)에 전해액(L)을 보유시켜 리튬 유황 이차전지의 코인셀(coin cell)을 제작하였다. 여기서, 전해액(L)은 전해질에 해당하는 LiTFSI를 디에톡시에탄(DEE)과 디옥솔란(DOL)의 혼합액(혼합비율 9:1)에 용해시켜 농도를 1mol/l로 조정하고, 1%의 질산 리튬을 첨가한 것을 사용하였다. 이렇게 제작한 코인셀을 발명품으로 설정하였다. 또한 슬폰기를 갖는 폴리프로필렌제 부직포(F)를 대신하여 슬폰기를 갖지 않는 폴리프로필렌제 부직포를 배치하는 점을 제외하고는 상기 발명품과 동일하게 제작한 코인셀을 비교품 1로 설정하였다. 또한 부직포(F)를 배치하지 않는 점을 제외하고는 상기 발명품과 동일하게 제작한 코인셀을 비교품 2로 설정하였다. 이들 발명품 및 비교품 1, 2에 대해 방전전류밀도를 0.5mA/cm<sup>2</sup>로 설정하여 충방전을 측정했을 때의 방전용량 유지율(두 번째 사이클의 방전용량을 100%으로 함)을 각각 도 3에 나타내었다. 이에 따르면 발명품은, 비교품 1, 2보다 충방전 용량의 저하를 억제할 수 있다는 것을 확인할 수 있었다. 이는 슬폰기를 갖는 폴리프로필렌제 부직포(F)가 폴리설파이드의 음극으로의 확산을 억제했기 때문이라고 판단된다. 한편, 비교품 1은 비교품 2보다도 충방전 용량의 저하가 큰 것을 확인할 수 있었다. 이는 슬폰기를 가지지 않는 폴리프로필렌제 부직포를 배치함으로써 리튬 이온의 전도도가 전하된 데 따른 것으로 판단된다.

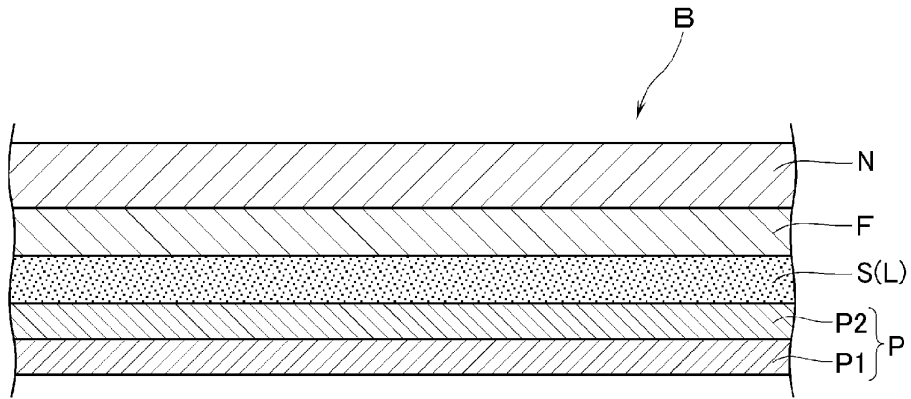
[0021] 이상, 본 발명의 실시형태에 대해 설명했으나 본 발명은 상기의 것으로 한정되는 것은 아니다. 리튬 유황 이차전지의 형상은 특별히 한정되지 않으며, 상기 코인셀 이외에 버튼형, 시트형, 적층형, 원통형 등이어도 된다. 또한 상기 실시형태에서는, 분리막(S)과 음극(N) 사이에 부직포(F)를 배치하는 경우를 예로 들어 설명했으나, 분리막(S)과 양극(P) 사이에 부직포를 배치해도 무방하다. 나아가, 예를 들어 전해액으로의 유황 용출량이 많은 경우에는 분리막(S)과 양극(P) 사이 및 분리막(S)과 음극(N) 사이에 모두 부직포를 배치할 수도 있다.

**부호의 설명**

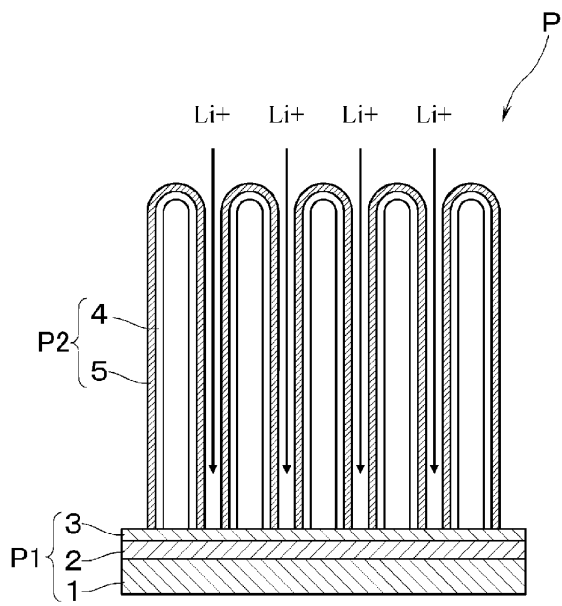
- [0022] B ... 리튬 유황 이차전지
- P ... 양극
- N ... 음극
- L ... 전해액
- P1 ... 집전체
- 1 ... 기판
- 4 ... 탄소나노튜브
- 5 ... 유황

도면

도면1



도면2



도면3

