

## 리튬황전지의 임피던스 특성

김파\*, 김종욱\*\*, 구할본\*

전남대학교\*, 전북대학교\*\*

### Impedance Properties of Lithium Sulfur Batteries

Bo Jin\*, Jong-Uk Kim\*\*, and Hal-Bon Gu\*

Chonbuk Uni.\*, Chonnam Uni.\*\*

#### Abstract

The Jig cells are fabricated in the drying room, and consisted of elemental sulfur used as a cathode active material, lithium metal used as a anode material and 1M LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> dissolved in TG (Tetraglyme)/DIOX (1,3-Dioxolane) used as a electrolyte. The four kinds of electrolytes with different content of TG and DIOX are prepared. The electrochemical properties of the foregoing electrolytes-based lithium sulfur batteries are analyzed by AC impedance experiments. The conductivity of four different electrolytes is investigated. The conductivity of electrolyte [1M LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> dissolved in TG/DIOX (50:50, vol.)] is higher than that of other three kinds of electrolytes with different volume ratio (70:30, 30:70) and single solvent (TG).

#### 1. 서 론

최근에 휴대용 전기전자설비의 소형화, 경량화 및 고성능화의 추세에 따라 이들 전기전자기기의 전원으로 사용되고 있는 전지에 대하여 에너지밀도가 높고 경량화 된 이차전지가 요구되고 있다. LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, LiCoO<sub>2</sub> 및 LiNiO<sub>2</sub>를 양극활성재료로 사용하고 있는 연구가 진행되고 있다[1-5]. LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, LiCoO<sub>2</sub> 및 LiNiO<sub>2</sub>의 방전 용량은 126, 149 및 180 mAh/g로 나타내었다. 여러 가지 양극활성소자가운데서 유황은 전망이 있는 양극활성소재로서 저가, 경량화, 무공해, 높은 이론 에너지밀도(1675 mAh/g-sulfur) 등 특성을 가지고 있었다[6]. 이밖에 반응이 완전히 진행되었을 때 Li<sub>2</sub>S가 생성된다. 리튬황전지에서 리튬금속은 방전했을 때 산화하고 유황은 리튬 이온과 반응하였다[7-10]. 충전했을 때 반대로 한다. 그래서 많은 연구자들은 큰 흥미를 갖고 리튬황전지의 발전을 위하여 유황을 사용하고 있다.

본 연구에서는 유황을 양극활성재료로 사용하여 건조실에서 전지를 제조하였다. AC impedance 실험을 통하여 리튬황전지의 전기 화학적 특성을 분석하였다.

#### 2. 실험

유황을 양극활성재료로 리튬을 음극재료로 1M LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> + TG/DIOX의 전해질을 사용하여 전지를 제조하였다. TG와 DIOX의 부동한 함량으로 네 가지 전해질을 제조하였다. 그들 부피 비는 50:50, 70:30, 30:70 및 100:0 으로 나타내었다. 양극 제조는 양극 활물질로 51.6wt% sulfur에 26.7wt%의 carbon black을 도전체로 첨가하였고 20wt%의 CMC (Carboxymethyl Cellulose)와 PTFE (Polytetrafluoroethylene)을 결합제로 첨가하여 1.7wt%의 Brij35P [Poly(ethylene glycol) dodecyl ether]를 분산제로 첨가하여 증류수와 에탄올의 혼합물 용매에 녹여 균일하게 혼합하였다. 용기

(blender)에서 sulfur와 carbon black 분말 충분히 혼합하고 30초 동안 고 속도로 교반하였다. 총 10 번 시도하였다. Slurry는 10시간동안 ball-milling 하였고 전극의 집전체로 사용된 Al foil 의 단면에 양극 활물질의 slurry를 도포한 다음 12시간동안 대기 중에 건조하였다. 건조된 양극을 회전압착기로 압착하여 4 cm<sup>2</sup>의 면적으로 slitting하여 12 시간동안 60 °C로 진공 건조하여 제조하였다.

Sulfur 전극의 충 방전 시 cell내부의 계면 특성과 cell 저항을 측정하기 위하여 교류 임피던스를 측정하였다. 측정에 사용된 장비는 Zahner Electric의 IM6 Impedance measurement system으로 진폭은 20 mV로 하고, 주파수는 100 mHz-1 MHz 또는 7 MHz 이었다.

네 가지 전해질의 전도도를 알아보기 위해 stainless steel를 양극과음극재료로 Celgard2500막을 separator로 사용하여 Jig cells(전기화학 cell)를 제조하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 전해질의 전도도

네 가지 전해질은 ELS1, ELS2, ELS3 및 ELS4를 표시하였다. 표 1은 전해질의 구성과 특성에 대한 상세한 내용을 나타내고 있다. 그림 1은 네 가지 전해질의 AC 임피던스 결과를 나타낸 것이다.

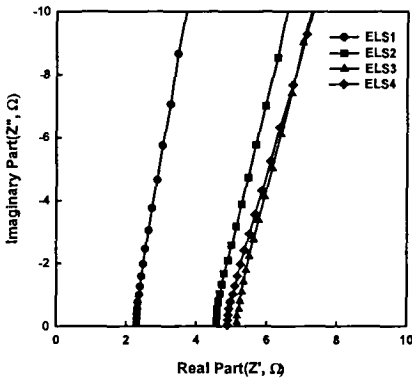


그림 1. 여러 가지 전해질의 임피던스 스펙트럼.  
Fig.1. Impedance spectrum of various electrolytes.

이 때 전해질 ELS1, ELS2, ELS3 및 ELS4의 저항은 2.307, 4.57, 5.151 및 4.877 Ω 정도를 나타내었다. 이 안에서 전해질 ELS1의 저항은 제일 작고 리

튬 이온은 쉽게 이동하는 것을 확인할 수 있다.

그림 2는 전해질 1M LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> + TG/DIOX는 DIOX의 함량에 따라 변환하는 전도도 결과를 나타낸 것이다. 전도도의 계산식은 아래 식 [1,1]과 같다.

$$\sigma = \frac{L}{A \times R} \quad [1,1]$$

계산식에서 A는 전극 면적이다, B는 계면 두께이다, R은 전해질 저항이다. 이 때 전해질 ELS1, ELS2, ELS3 및 ELS4의 전도도는 2.17 × 10<sup>-4</sup>, 1.09 × 10<sup>-4</sup>, 9.7 × 10<sup>-5</sup> 및 1.03 × 10<sup>-4</sup> S/cm 정도를 나타내었다. 이 안에서 전해질 ELS1의 전도도는 제일 높은 것을 확인할 수 있다.

표 1. 여러 가지 전해질의 조성과 특성

Table 1. The composition and properties of various electrolytes

Electrolyte	Composition (TG/DIOX)	Solution resistance (Ω)	Conductivity (S/cm)
ELS1	50:50	2.307	2.17 × 10 <sup>-4</sup>
ELS2	70:30	4.570	1.09 × 10 <sup>-4</sup>
ELS3	30:70	5.151	9.70 × 10 <sup>-5</sup>
ELS4	100:0	4.877	1.03 × 10 <sup>-4</sup>

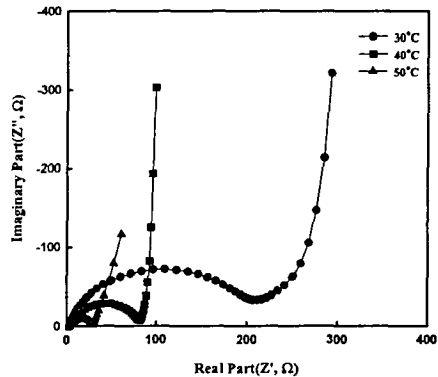


그림 3. 온도에 따른 임피던스 스펙트럼.

Fig. 3. Impedance spectrum as a function of temperature

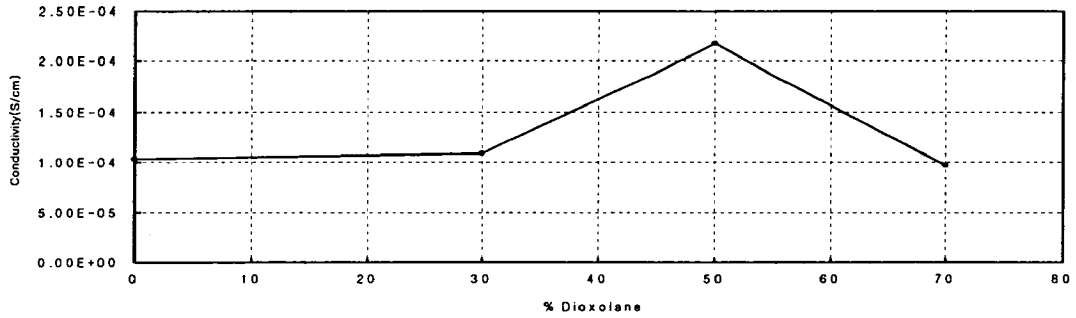


그림 2. DIOX 의 함량에 따른 전해질의 전도도

Fig. 2. Conductivity of electrolytes as a function of vol.% DIOX.

### 3.2 온도에 따라 변화하는 임피던스

그림 3 은 온도에 따라 변화하는 임피던스 결과를 나타낸 것이다. 이 때 전해질 ELS1을 사용하였다. 30 °C에서 전극 저항은 200 Ω을 나타내고 40 °C에서 전극 저항은 80 Ω을 나타내고 50 °C에서 전극 저항은 30 Ω 정도로 크게 감소하였다. 그래서, 온도 상승했을 때 전극 저항은 감소하는 것을 알 수 있었다. 이것은 온도 상승했을 때 점점 열 안정 때문이었다.

항은 80 을 나타내고 2.5 V에서는 70 정도로 비슷한 값을 보이다가 2.1 V에서는 15 정도로 크게 감소하였다. 그래서, 방전했을 때 전극 저항은 감소하는 것을 알 수 있었다.

### 3.4 사이클에 따라 변화하는 임피던스

그림 5 은 사이클에 따라 변화하는 임피던스 결과를 나타낸 것이다. 이 때 전해질 ELS1을 사용 하

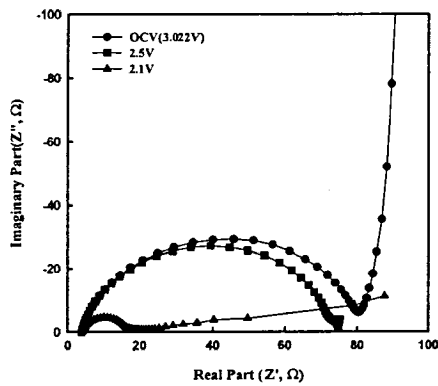


그림 4. DC 포텐셜에 따른 임피던스 스펙트럼.

Fig. 4. Impedance spectrum as a function of DC potential.

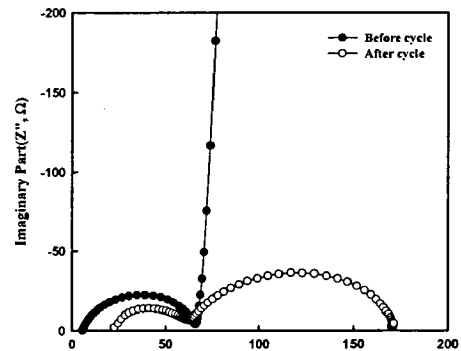


그림 5. 사이클에 따른 임피던스 스펙트럼.

Fig. 5. Impedance spectrum as a function of cycle.

### 3.3 DC 포텐셜에 따라 변화하는 임피던스

그림 4는 DC potential에 따라 변환하는 임피던스 결과를 나타낸 것이다. 이 때 전해질 ELS1을 사

였다. 사이클 전에 전극 및 전해질 저항은 60 및 2 Ω을 나타내고 사이클 후에 전극 및 전해질 저항은 150 및 23 Ω 정도로 크게 증가하였다. 그래서,

사이클 후에 전극 및 전해질 저항은 증가하는 것을 알 수 있었다. 이것은 반응 중에 유황의 손실 때문이었다. 사이클 후에 두 개 반원이 나타나고 앞에 부분은 고 주파수 영역에서 SEI(Solid electrolyte interface) 필름 저항이었고 뒤에 부분은 저 주파수 영역에서 전하전이반응에만 연관된 (charge transfer reaction) 저항이었다[11].

#### 4. 결 론

본 연구에서는 AC impedance 실험을 통하여 리튬황전지의 전기 화학적 특성을 분석하였다. 연구한 결과는 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 전해질 ELS1의 전도도는 다른 ELS2, ELS3 및 ELS4의 전도도에 비하여 제일 높은 것으로 나타났다.
2. 온도 상승했을 때 전극 저항은 감소하는 것을 판단하였다.
3. 방전했을 때 전극 저항은 감소하는 것을 판단하였다.
4. 사이클 후에 전극 및 전해질 저항은 증가하는 것을 판단하였다. 이것은 반응 중에 유황의 손실 때문이었다.

#### 참고 문헌

[1] G. Pistoia and D. Zane, "Some Aspects of the use of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  and  $\text{LiMnO}_2$  in High Voltage Lithium Cells", the twelfth International Seminar on Primary and Secondary technology and Application, 1995.

[2] J.N. Resimers and J.R. Dahn, U. von Sacken. "Effects of Impurities on the Electrochemical Properties of  $\text{LiCoO}_2$ ". J. Electro. Soc., February 1992.

[3] W. Li, J.N. Reimers and J.R. Dahn. "In situ X-ray diffraction and electrochemical studies of  $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$ " Solid State Ionics. 67, 1993, 123-130.

[4] J.R. Dahn, U. von Sacken, M.W. Juzkow, and H. Al-Jana by "Rechargeable  $\text{LiNiO}_2$ /Carbon Cells", J. Electrochem. Soc., Vol. 1. 138, No.8, August 1991.

[5] I. Koetschau, M.N. Richard, and J.R. Dahn,

J.B. Soupart and J.C. Rousche. "Orthorhombic". J. Electrochem. Soc., Vol. 1. 142, No.9, September 1995. 2906-2910.

[6] J.O. Besenhard, Handbook of Battery Materials, Wiley-VCH, 1998.

[7] R. Okuyama, E. Nomura, J. Power Sources 77 (1999) 164.

[8] J. Broadhead, T. Skotheim, J. Power Sources 65 (1997) 213.

[9] M.-Y. Chu, US Patent US05814420 (1998).

[10] T. Skotheim, US05601947 (1997).

[11] K.-I. Chung, B.-D. Choi, S.-K. Kim, W.-S. Choi, Y.-K. Choi, J. Korean Electrochem. Soc., 1 (1998) 28.