

유황전극의 탄소량 변화에 따른 리튬/유황 전지의 방전특성 변화

강근영*, 류호석**, 김종선**, 김기원***, 안주현***, 이건환****, 안효준***[†]

*(주)카보닉스, **경상대학교 아이큐브센터

경상대학교 IT용 에너지 저장 및 변환 센터, *한국기계연구원

Effect of Carbon Content of Sulfur Electrode on the Electrochemical Properties of Lithium/Sulfur Battery Using PEO Electrolyte

K.Y. Kang*, H.S. Ryu**, J.S. Kim**, K.W. Kim***, J.H. Ahn***, G.H. Lee, H.J. Ahn***[†]

*Carbonix, Inc., Technical Laboratory, 694-17 Deokjangri, Heunghaeup, Pohang, 791-945, Korea

**Global Leader Development Center for i-cube materials and parts,

Gyeongsang National University, 900 Gazwadong, Jinju, 660-701, Korea,

***ITRC for Energy Storage and Conversion, Gyeongsang National University,

900 Gazwadong, Jinju, 660-701, Korea

****Surface Technology Research Center, Korea Institute of Machinery and Materials, Changwon, 641-010, Korea

ABSTRACT

Electric conductive material should be homogeneously mixed with sulfur in sulfur electrode fabrication of lithium/sulfur battery, because sulfur is electric insulator. In this paper electrochemical properties of Li/S battery was studied with various compositions of sulfur electrodes. When content of sulfur changed from 40 wt.% to 80 wt.%, the 60 wt.% sulfur electrode showed the maximum capacity of 1489 mAh/g-sulfur. Electrochemical properties of Li/S battery using 60 wt.% sulfur was also investigated with various carbon contents. The discharge capacity changed as a function of carbon contents. The optimum composition was 25 wt.% carbon for 60 wt.% sulfur electrode.

KEY WORDS : Li/S battery(리튬/유황 전지), sulfur electrode(유황전극), carbon(카본), conductive material(도전재), PEO electrolyte(PEO 전해질)

1. 서 론

전자제품, 전자기기, 통신기기 등의 소형화, 경량화가 급속히 진전되고 있고, 전기자동차와 하이브리드 자동차의 필요성이 크게 대두되고 있다. 특

[†]Corresponding author : ahj@gsnu.ac.kr

히 개발되고 있는 수소연료전지 하이브리드 자동차의 이동용 전원으로 사용되는 이차전지의 성능 개선이 크게 요구되고 있다. 그 중 리튬전지는 에너지 밀도가 높고, 높은 표준전극전위를 갖기 때문에 고성능전지로서 상당한 각광을 받고 있다. 리튬/고분자/유황전지는 제조단가가 싸고, 이론에너지 밀도(2600 Wh/kg)가 높다는 장점이 있다. 따라서 많은 연구자들이 유황을 이용하여, 리튬 이차전지를 구성하려고 하였다. Rauh 등^{1,2)}은 양극으로 탄소전극을 사용하고, 전해질의 용매로서 테트라하이드로퓨란(THF)내에 5M의 유황을 용해시켜 전지를 구성하였고, Peled와 Yamin^{3,4)}은 유기용매에 따른 방전특성을 조사하기 위하여 활물질로는 Li_2S_6 와 리튬염(LiClO_4)을 테트라하이드로퓨란(THF)-톨루엔(TOL)혼합용매에 용해하여 전해질을 제조하여 전지를 구성하여 950 Wh/Kg의 방전용량을 얻었다. 그리고 이들은 다이옥솔렌(DOXL)에 THF-TOL을 첨가하였을 경우 730 Wh/Kg의 방전용량을 얻었다. 그러나 유기용매와 유황의 반응으로 인하여 높은 방전용량을 얻을 수 없었다. 최근 유기용매와 유황의 반응성을 줄이기 위하여 유기용매와 반응성이 적은 고체고분자 전해질을 이용한 리튬유황전지에 관한 연구가 진행되었다. Degott⁵⁾등은 폴리에틸렌옥사이드(PEO)를 전해질로 사용하고, 양극재료로 유황, 카본, PEO, LiClO_4 를 사용하여 70°C에서 30~60 mAh/g-sulfur의 방전용량을 얻었다. Chu등⁶⁾은 50 wt.% 유황, 16 wt.% 탄소, 34 wt.% $(\text{PEO})_{49}\text{LiTFSi}$ 를 이용하여 유황전극을 제조하여 90°C에서 1500 mAh/g-sulfur의 에너지 밀도를 얻었다. Cairns⁷⁾등은 75 wt% 유황, 7.5 wt.% 탄소, 15 wt.% 폴리에틸렌글리콜디메틸에테르(PEGDME)/ LiTFSi , 2.5 wt.% PEO를 이용하여 유황전극을 제조하여 23°C에서 방전실험을 하여 430 mAh/g.cathode(570 mAh/g.sulfur)의 용량을 얻었다. 박철완⁸⁾ 등은 유황전극의 조성에 따라 방전 특성이 변한다고 발표하였다. 그러나 전기전도체인 탄소의 함량이 방전 특성에 미치는 영향에 대한 체계적인 연구는 없었다.

본 연구에서는 리튬유황전지의 양극 당 방전용

량을 증가시키기 위하여 전극내의 활물질인 유황의 함량을 변화시켜 실험을 하였고, 이에 방전효율에 영향을 미치는 것이 전극 내의 도전재와 이온전도 물질의 조성이라고 생각하고 전극내의 도전재료인 탄소의 함량변화에 따른 전기화학적 특성을 연구하였다.

2. 실험

2.1 전해질과 전극제조

유황(Aldrich Chem. Co.), PEO(Aldrich Chem. Co. Mw~4,000,000)은 50°C에서 진공건조 후 사용하고 LiCF_3SO_3 , 아세토니트릴(ACN, Aldrich Chem. Co.), 탄소는 carbon black으로 Alfa에서 얻은 것을 사용하였다. 리튬 호일(380 μm thick, Cyprus Foote mineral Co.)을 사용하였다. 양전극인 유황전극의 제조는 유황(S), PEO, 탄소(C), 리튬염(LiCF_3SO_3), 아세토니트릴(ACN)을 24시간 교반하였다. 이때 유황의 함량을 40~80 wt.%까지 변화시켰고, 60 wt.% 유황전극에 대해서는 도전물질인 탄소의 함량을 5~35 wt.%로 변화시켰다. 교반이 끝난 시료는 유리판위에 글래스 캐스팅하고, 상온에서 24시간, 60°C 진공 하에서 12시간 건조시켰다. 유황함량 변화에 따른 전극 조성을 Table 1에 나타내었다.

고분자 전해질의 제조는 PEO분말과 리튬염을 무게비로 20:1로 ACN에 녹여 삼각플라스크에 넣고 교반하였고 젤상태가 된 PEO전해질을 유리판위에서 캐스팅하였다. 48시간 대기 중에서 건조하고, 12시간, 60°C 진공건조를 하였다.

전지의 구성은 음극(anode)로서 리튬 금속을 사용하고, 양극(cathode)으로는 유황전극을 사용하였으며, 전해질로는 PEO 전해질을 사용하여, 리튬/PEO전해질/유황전극 순으로 적층하였다. 셀(cell) 구성은 아르곤분위기의 글로브박스 내에서 실시하였고, 셀 내부는 아르곤분위기로 실링하였다.

2.2 분석

Table 1 Composition of sulfur electrode

	Sulfur (wt.%)	Carbon (wt.%)	PEO (wt.%)	Li salt (wt.%)
40 wt.%S electrode	40	30	25	5
60 wt.%S electrode	60	25	12	3
70 wt.%S electrode	70	15	12	3
80 wt.%S electrode	80	10	7	3

유황전극 및 전해질의 특성분석을 위하여 시차 주사열분석기(DSC; Differential scanning calorimetry)를 이용하여 열분석하였고, X-선 회절시험기(XRD; X-ray diffractometer)를 통해 결정구조를 분석하였으며, 주사전자현미경(SEM; Scanning electron microscope)과 EDS(Energy Dispersive X-ray Spectrometer)를 통해 형상 및 분포를 조사하였다.

전지의 방전특성을 조사하기 위하여 PEO 전해질을 사용한 리튬/유황 전지쌍은 90°C에서 전류밀도는 50 mA/g-S로 하였고, 종지전압은 1.5 V로 하여 방전실험을 실시하였다. 고분자 전해질의 이온전도도를 측정하기 위하여 교류 임피던스(AC Impedance)분석을 실시하였다. 유황조성에 따른 전해질의 이온전도도를 알아보기 위해 측정한 교류 임피던스(AC Impedance) 시험 시 셀의 구성은 스테인레스 스틸 전극/전해질/유황전극으로 구성하였으며, 주파수 범위는 100 KHz에서 1 Hz까지로 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 유황함량의 변화에 따른 영향

양극 내에 활물질인 유황의 함량 변화에 따른 유황전극의 특성을 알아보기 위하여 전극형상을 SEM을 통하여 관찰하여 Fig. 1에 나타내었다. 유

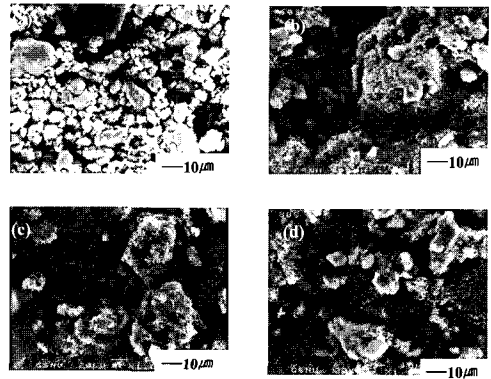


Fig. 1 SEM images powder and electrode (a) sulfur powder, (b) 60 wt.%S-film, (c) 70 wt.%S-film, and (d) 80 wt.%S-film

황전극은 유황분말의 형상을 그대로 유지하며 도전체인 탄소와 PEO에 의해 감싸여 있음을 알 수 있으며 유황전극 내에 유황의 함량에 따른 조직의 변화는 없었다.

XRD에 의해 유황 분말과 전극의 결정구조를 Fig. 2에서 나타내었다. 유황의 결정구조는 사방정계(orthorhombic) 구조이며 PEO는 결정성이 높은

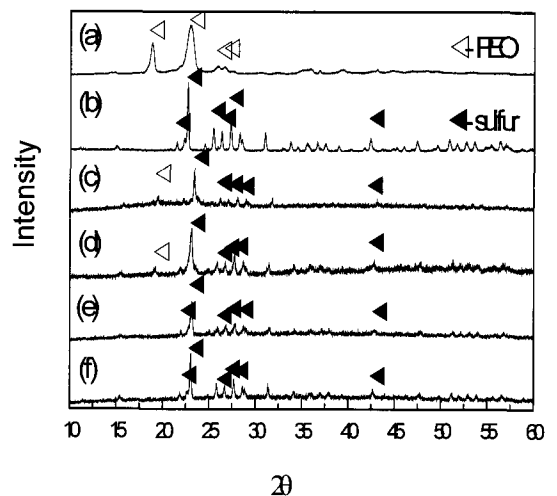


Fig. 2 XRD pattern of powder and electrode (a) PEO, (b) sulfur powder, (c) 40 wt.%S-film, (d) 60 wt.%S-film, (e) 70 wt.%S-film, and (f) 80 wt.%S-film

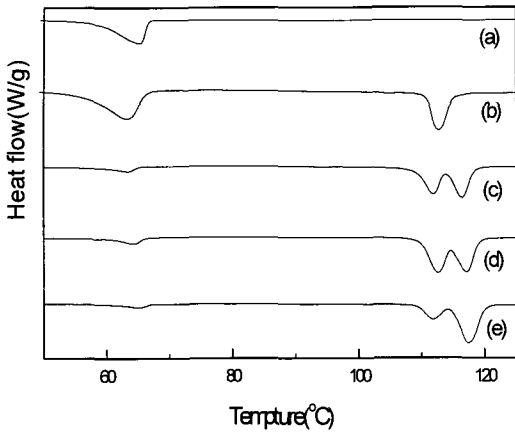


Fig. 3 DSC characteristic powder and electrode (a) PEO, (b) 40 wt.%S-film, (c) 60 wt.%S-film, (d) 70 wt.%S-film, and (e) 80 wt.%S-film

구조를 띄고 있다. 유황의 함량이 증가할수록 유황 피크의 크기가 증가하고 PEO 피크는 감소함을 관찰할 수가 있다.

열특성을 알아보기 위하여 각 조성에 따른 유황 전극을 DSC(differential scanning calorimetry)를 이용하여 실험한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. PEO는 65°C에서 녹는점(melting point)이 관찰되었으며, 유황전극 시료의 경우에는 63°C부근에서 PEO의 용융에 의한 흡열피크가 나타났다. 유황전극 내에 유황의 함량이 증가할수록 PEO의 용융에 의한 열량이 감소하는 것을 관찰할 수 있다.

Fig. 4는 제조한 전극으로 리튬/폴리머/유황 전지의 방전곡선이다. 모든 유황전극에 대하여 방전 곡선은 2.45 V와 2.1 V의 두 개의 평탄전압을 보였다. 2.4 V는 유황이 리튬과 반응하여 리튬폴리설파이드로 변하는 전압이며 2.1 V는 리튬폴리설파이드가 리튬과 반응하여 리튬설파이드로 변하는 전압이라고 보고되었다.⁹⁾ 방전곡선에서 유황의 함량에 따라 2.4 V구간에서의 방전용량은 비슷하지만 2.1 V구간의 방전용량이 변함을 알 수 있다. 이것은 리튬폴리설파이드가 리튬설파이드로 변하는 반응이 전체의 방전용량에 영향을 미치는 것으로

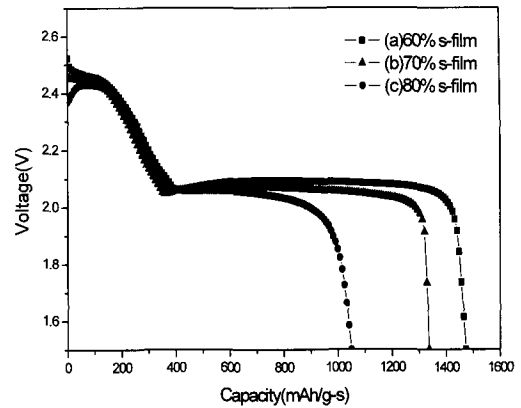


Fig. 4 Discharge curve of Li/S cell with sulfur content of sulfur electrode (a) 60 wt.%S electrode, (b) 70 wt.%S electrode, and (c) 80 wt.%S electrode

생각할 수 있다.

방전실험에서 방전용량은 60~80 wt.% 유황의 경우 1489, 1337, 1049 mAh/g-sulfur로 나타났으며, 활물질당 방전용량은 60 wt.% 유황의 경우 가장 높았다. 유황의 단위질량당 방전용량은 유황의 함량에 따라 변화하지 않아야 하나, 유황의 함량에 따라, 방전용량이 감소하는 이유는 유황이 부도체임에 기인한다. 유황의 함량이 많아지면, 도전체인 탄소 등의 함량이 줄어들게 된다. 즉, 집전체와 전기적으로 연결이 안되어 있거나, 전도성이 떨어지는 유황분말이 존재하게 된다. 이같은 유황분말은 방전반응을 하지 않게 됨으로서 단위질량당 방전용량이 줄어드는 것으로 생각된다. 이 결과는 60 wt%의 유황을 지니는 고함량 유황전극의 제조가 가능하다는 것을 나타내며 이전의 Chu등의 실험에서 보여준 방전용량보다도 우수한 결과이다.

리튬/유황전지의 충·방전특성을 알아보기 위하여 60 wt.% 유황전극을 사용하여 충·방전 전류밀도를 50, 100 mA/g-sulfur로 각각 하였으며, 충·방전 중지 전압을 3.4 V과 1.5 V로 하여 10회 동안 충·방전 시험을 실시하였다. 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 첫 번째 리튬/유황전지의 방전용량은 1439 mAh/g-sulfur로 나타났으며 방전 효율

유황전극의 탄소량 변화에 따른 리튬/유황 전지의 방전특성 변화

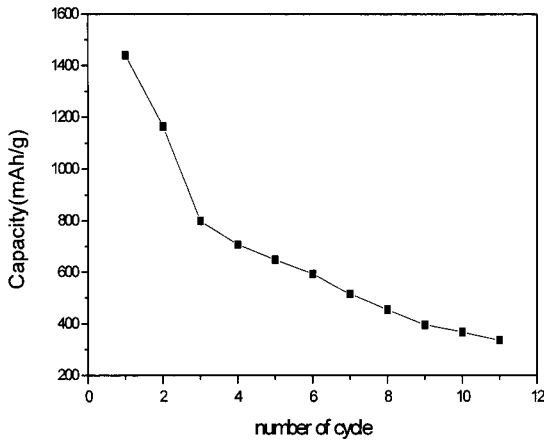


Fig. 5 Discharge capacity on cycle number of 60 wt.% S electrode

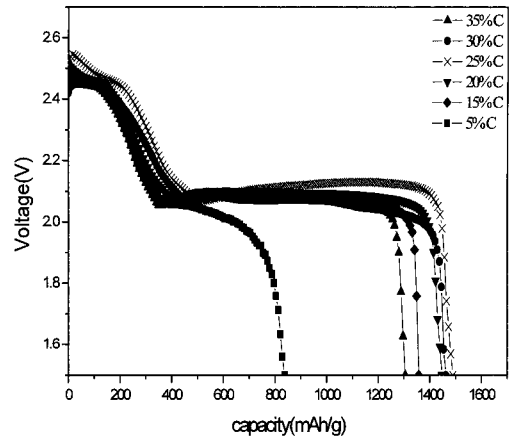


Fig. 6 Discharge curves of Li/PEO/S battery with carbon content in 60 wt.% sulfur electrode

은 86 wt.%으로 우수하였다. 그러나 세 번째 사이클에서는 799 mAh/g-sulfur로 방전용량을 나타내었다. 그 방전효율은 50 wt.%이하로 떨어졌으며, 열 번째 사이클에서는 348 mAh/g-sulfur의 용량을 나타내었다. 사이클에 따라 방전용량이 급격하게 떨어지는 이유는 방전생성물인 리튬폴리설파이드가 전해질에 용해되어, 전기화학반응을 하지 못하는 것에 기인한다고 생각된다. 즉 전해질에 용해된 리튬폴리설파이드는 리튬이온은 접할 수 있으나, 집전체로부터 전자의 공급은 어렵게 된다. 이로 인해 산화-환원의 전기화학반응이 나타나지 않고, 결국 활물질의 감소와 같은 효과를 나타낸다고 생각된다.

3.2 유황전극 내에 도전재료의 함량변화에 따른 영향

리튬/유황전지에서 방전효율을 증가시키기 위하여 도전재와 이온전도체의 함량을 변화시키는 실험을 해보았다. 그 조성 비율은 Table 2에 나타난 바와 같다. 유황의 함량과 리튬염의 함량을 고정시키고 도전재인 카본(C)과 이온전도체인 PEO의 함량을 변화시켜서 전극을 제조하였다.

Fig. 6은 유황의 조성에 다른 방전 데이터이다. 탄소의 함량이 5 wt.%일 때 873 mAh/g-sulfur로 가장 낮은 방전용량을 나타내었고 25 wt.%일 경우 1489 mAh/g-sulfur로 가장 높은 방전효율을 나타내었다. 도전재의 함량이 증가함에 따라서 방전용량은 증가하였다가, 도전재의 양이 25 wt.%보다 증가하면 방전용량이 감소하였다.

이온전도 실험으로부터 탄소함량에 따른 전해질의 영향을 관찰한 결과를 Fig. 7에서 나타내었

Table 2 Composition of 60 wt.% sulfur electrode

60 wt.%S electrode	Sulfur (wt.%)	Carbon (wt.%)	PEO (wt.%)	Li salt (wt.%)
5 wt.%C	60	5	32	3
15 wt.%C	60	15	22	3
20 wt.%C	60	20	17	3
25 wt.%C	60	25	12	3
30 wt.%C	60	30	7	3
35 wt.%C	60	35	2	3

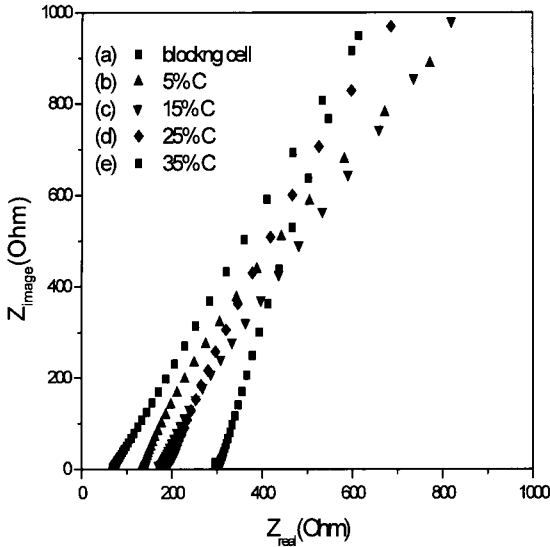


Fig. 7 AC Impedance of (a) SS/electrolyte/SS, and (b)~(e) SS/PEO/60 wt.%S cell. carbon content in sulfur electrode; (b) 15 wt.%, (c) 20 wt.%, (d) 25 wt.%, and (e) 35 wt.%

다. 교류 임피던스(AC impedance) 실험은 90°C에서 측정한 것으로 PEO 자체의 이온전도도는 1.9×10^{-4} S/cm으로 나타났다. PEO 전해질의 이온전도도를 각각 유황전극의 도전재의 함량을 달리 하여 실험한 경우는 전극 내에 탄소의 함량이 증가할수록 이온전도도는 낮아지는 것을 관찰할 수 있었고, 계면에서 반응이 일어나는 것을 알 수가 있다.

유황전극내의 도전재인 탄소의 함량변화에 따른 형상은 주사전자현미경의 상과 EDS의 분포로부터 관찰하였고 Fig. 8은 그 결과이다. 주사전자현미경에 의한 표면형상에서 탄소가 유황을 감싸고 있으며 탄소의 함량이 증가할수록 유황 주변의 탄소가 많이 존재하고 있으며 유황과 탄소가 고루 퍼지는 것과 전극내의 유황입자의 크기가 감소하는 것 역시 관찰할 수 있다. 따라서 탄소의 함량이 작고 PEO의 함량이 많을 경우는 전극이 제대로 섞이지 못하고 뭉치는 것으로 탄소가 전기전도의 역할과 PEO가 이온전도역할을 잘 수행하지 못할

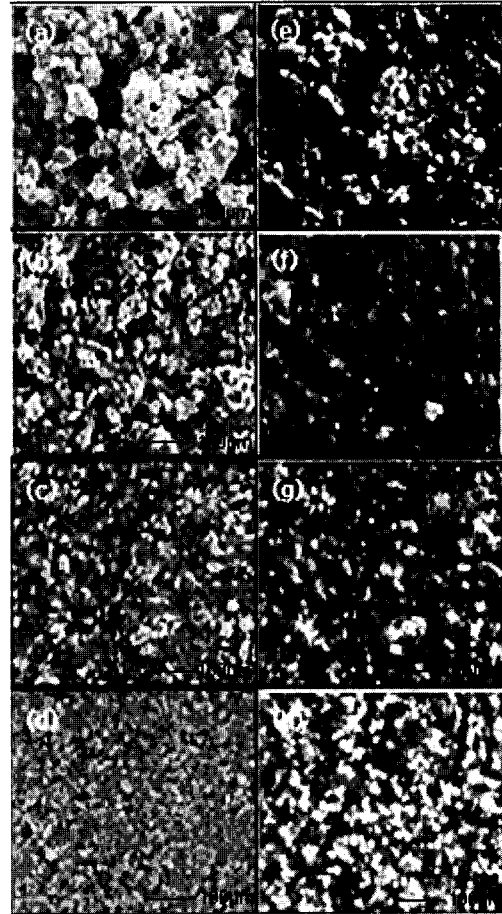


Fig. 8 SEM image (a)~(d) and mapping image (e)~(h) of sulfur electrode with carbon content; (a), (e) 5 wt.%, (b),(f) 15 wt.%, (c), (g) 25 wt.%, and (d), (h) 35 wt.%

것이라고 생각할 수 있다.

이러한 실험 결과로부터 탄소함량에 따라 방전 용량이 변하는 것은 이온전도물질이 많은 경우는 전극의 분산이 제대로 이루어지지 않고 따라서 전도의 역할을 행하지 못한 것으로 볼 수 있다. 탄소의 함량이 많을 때는 전해질의 이온전도도가 감소하며 계면에서 반응이 일어나는 것으로 용량의 감소가 있을 거라 여겨진다. 또한 이번 실험에서 리튬유황전지의 전극의 조성에서 중요한 것은 이온전도물질보다는 도전재가 더 중요하다는 것을 알 수가 있다. 실제 실험하는 온도가 PEO가 녹는 온도 이상에서 실험을 하기 때문에 부족한 이온전도

물질은 개회로상대에서 전극으로 PEO가 녹아 들어가기 때문일 것이라고 생각한다.

4. 결 론

유황전극내에 활물질인 유황의 함량을 60 wt.%에서 80 wt.%로 증가시킴에 따라, 유황질량당 방전용량이 감소하였다. 60 wt.%의 유황함량일 경우 유황전극내의 유황질량당 방전용량이 1489 mAh/g-sulfur로 가장 높았다. 따라서, 60 wt.% 유황전극 내의 탄소 조성을 5 wt.%에서 35 wt.%조성을 변화시키면서 방전 실험을 하였다. 5 wt.%탄소가 함유된 유황전극은 873 mAh/g-sulfur의 가장 낮은 방전용량을 나타내었으며, 25%일 때 1489 mAh/g-sulfur로 가장 높게 나타났다. 유황전극의 탄소함량이 초기 방전 용량을 결정하는 중요한 인자로 생각되며, 유황함량이 증가할수록 유황질량당 방전용량이 낮게 나타난 것은 상대적으로 적은 탄소량에 기인한다고 사료된다.

후 기

본 연구는 한국기계연구원 기본사업의 지원으로 이루어진 결과이다.

참 고 문 헌

- 1) R. D. Rauh, G. F. Person and S. B. Brummer, *Proc. Symp. on Electrode Materials and Processes for Energy Conversion and Storage* 77-6, 1997, The Electrochemical Society, Princeton, NJ, 1977.
- 2) R. D. Rauh, K. M. Abraham, G. F. Person, J. K. Suprenant, and S. B. Brummer, "A Lithium/Dissolved Sulfur Battery with an Organic Electrolyte", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 126, 1979, p. 523.
- 3) E. Peled and H. Yamin, "Electrochemistry of a nonaqueous lithium/sulfur cell", *J. Power Source* Vol. 9, 1983, p. 281.
- 4) E. Peled, A. Gorenshtein, M. Segal and Y. Stemberg, "Rechargeable lithium-sulfur battery (extended abstract)", *J. Power Sources*, Vol. 26, 1989, p. 269.
- 5) Degott, *Doctoral Thesis*, 1986.
- 6) M. Y. Chu, Oakland, Calif, U. S. Patent No. 5686201.
- 7) D. Marmorstein, T. H. Yu, K. A. Striebel, F. R. McLarnon, J. Hou and E. J. Cairns, "Electrochemical performance of lithium/-sulfur cells with three different polymer electrolytes", *J. Power Sources*, Vol. 89, 2000, p. 219.
- 8) C. W. Park, H. S. Ryu, K. W. Kim, J. H. Ahn, J. Y. Lee, and H. J. Ahn, "Effect of Sulfur Electrode Composition on the Electrochemical Property of Lithium/PEO/Sulfur Battery", *Metals and Materials international*, Vol. 10, No. 4, 2004, p. 375.
- 9) H. S. Ryu, H. J. Ahn, K. W. Kim, J. H. Ahn and J. Y. Lee, "Discharge process of Li/PVdF/S cells at room temperature", *Power Sources*, Vol. 153, 2006, p.360.