

## 리튬 전지용 유황전극의 탄소나노튜브 조성에 따른 전기화학적 특성

유지현\*, 박진우\*, 김기원\*, 류호석\*, 안주현\*\*, 김동주\*\*\*, 진창수\*\*\*\*, 신경희\*\*\*\*, 안효준\*<sup>†</sup>

\*경상대학교 나노·신소재공학부, \*\*경상대학교 생명화학공학과, \*\*\*이아이지, \*\*\*\*한국에너지기술연구원

## The Electrochemical Properties of Sulfur Electrode with Composition of MWNT for Li Battery

JIHYUN YU\*, JINWOO PARK\*, KIWON KIM\*, HOSUK RYU\*, JOUHYEON AHN\*\*, DONGJU KIM\*\*\*, CHANGSOO JIN\*\*\*\*, KYUNGHEE SHIN\*\*\*\*, HYOJUN AHN\*<sup>†</sup>

\*School of Materials Science and Engineering, WCUNGB, ERI, Gyeongsang National University 900 Gazwa-dong, Jinju, 660-701, South Korea

\*\*Department of Biological and Chemical Engineering, Gyeongsang National University, 900 Gazwa-dong, Jinju, 660-701, South Korea

\*\*\*Energy Innovation Group, Cheonan, 331-814, South Korea

\*\*\*\*Energy Storage Research Center, Korea Institute of Energy Research, Daejeon 305-343, South Korea

### ABSTRACT

We investigated the effect of composition of a sulfur electrode with MWNT on the discharge behavior and cycling property of a Li/S cell. The MWNT content of a 60wt.% sulfur electrode varied from 10 wt.% to 30 wt.%. The optimum content of MWNT is 20wt.%, which shows the best cycling property. The first discharge capacity is 1166 mAh/g and decrease to the 542 mAh/g after 30th cycle. The homogeneous distribution of MWNT is an important factor for cycling properties.

**KEY WORDS** : Li/S battery(리튬/유황전지), Sulfur electrode(유황전극), MWNT(탄소나노튜브), Electrochemical property(전기화학특성), Conducting agent(도전재)

### 1. 서 론

최근 들어 신 고유가 상황이 지속되고 지구환경에 대한 국제적인 관심이 높아지면서 미래 청정 에너지원의 확보가 경제적 측면은 물론 국가안보 차

원에서도 주요한 과제로 부각되고 있다. 이에 따라 세계 각국은 화석 연료를 대체하기 위한 신-재생 에너지 개발에 많은 투자를 하고 있는 실정이다. 그러나 현재로는 전통 에너지원에 비해 경제성이 확보되지 못하며, 신-재생 에너지의 공급기여도가 낮고, 높은 유지보수 비용으로 인한 높은 자본비용의 필요성 등 여러 가지 단점들을 가지고 있다.

<sup>†</sup>Corresponding author : ahj@gnu.ac.kr

[ 접수일 : 2010.12.3 수정일 : 2011.1.31 게재확정일 : 2011.2.18 ]

전자제품, 전자기기, 통신기기 등의 소형화 경량화가 급속히 진행되고 있으며, 환경 문제와 관련하여 전기 자동차의 필요성이 크게 대두됨에 따라 이들 제품의 동력원으로 사용되는 이차전지의 성능 개선에 대한 요구도 크게 증가 하고 있다. 그 중 리튬전지는 에너지 밀도가 높고, 높은 표준전극전위를 갖기 때문에 고성능전지로서 상당한 각광을 받고 있다.

리튬/유황전지는 리튬금속과 유황을 활물질로 사용한다. 양극재료인 유황은 자원이 매우 풍부하고, 독성이 없으며, 낮은 원자당 무게를 가지고 있다. 이로 인해 유황(sulfur, S<sub>8</sub>)이 리튬과 방전 생성물인 리튬폴리설파이드(Li<sub>2</sub>S)까지 완전히 반응한다고 가정할 경우, 이론방전용량이 1675mAh/g-sulfur, 이론에너지밀도가 2,600Wh/kg으로서 현재 연구되고 있는 다른 전지시스템의 이론방전용량(Ni/MH전지 : 450Wh/kg, Li/FeS : 480Wh/kg, Li/MnO<sub>2</sub> : 1,000Wh/kg, Na/S : 800Wh/kg)에 비하여 3배~6배 이상이다.<sup>1,2)</sup>

유황은 절연체이므로 단독으로는 사용이 전혀 불가능하므로 도전재의 첨가는 필수적으로 요구된다. 현재 사용되고 있는 도전재 물질로써 카본계(케첸블랙(ketchen black)<sup>3)</sup>, 카본블랙(carbon black)<sup>4-10)</sup>, 슈퍼-P(super-p)<sup>11-16)</sup>, CNF(carbon nanofiber)<sup>17)</sup>와 MWNT(mutli-walled carbon nanotube)<sup>18)</sup> 등이 사용되고 있다. 카본계는 비표면적(specific surface area)이 넓기 때문에, 유황과 전해질 간의 접촉면적을 증가시키는 면에서는 매우 유리하다. 하지만 카본블랙은 비정질 탄소계(amorphous carbon)이므로 리튬이온의 삽입(intercalation)특성이 나쁠 뿐만 아니라, 비가역용량(irreversible capability) 발생의 원인이 되기도 한다. 탄소나노튜브는 고결정질 탄소이므로 전기 전도성이 우수하여 전극 내의 유황이 리튬이온과 반응할 수 있는 경로의 역할을 할 수 있다. 또한 선형의 그물망 구조를 가지므로, 유황전극 내에서 구조적으로 안정성을 가진다.

도전재는 전해질과 유황의 전기적으로 연결시켜주어 전해질 내에 녹아 있는 리튬이온이 유황까지 이동하여 반응하게 하는 경로의 역할을 한다. 그리고 집전

Table 1 The composition of sulfur electrodes

Name	Components		
	Sulfur	MWNT	PVdF-co-HFP
S13	60	10	30
S22	60	20	20
S31	60	30	10

체(current collector)로부터 전자가 유황까지 이동하는 경로의 역할도 동시에 하게 된다. 따라서 도전재 양이 충분하지 않거나 역할을 제대로 수행하지 못하게 되면 전극 내 유황 중 반응하지 못하는 부분이 증가하게 되고, 결국은 용량감소를 일으키게 된다. 또한, 고율방전특성과 충-방전 사이클 수명에도 악영향을 미치게 된다. 그러므로 적절한 도전재의 첨가가 필요하다. Park<sup>19)</sup>은 도전재로 아세틸렌블랙(acetylene black)을 사용하여, 유황전극의 조성변화에 따른 사이클 특성을 조사하여 아세틸렌블랙의 함량이 많은 조성일수록 사이클 특성이 향상된다고 보고하였다.

본 연구에서는 전기전도성이 우수한 탄소나노튜브를 사용하여, 유황양극의 조성변화에 따른 리튬/유황전지의 전기화학적 특성을 조사하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 유황전극 제조

리튬/유황전지의 양극재료로 분말형태의 유황(-100 mesh, aldrich), 탄소나노튜브(multi-walled nanotubes), PVdF-co-HFP(polyvinylfenloride-co-hexafluoropropylene)를 사용하였다. 유황분말은 -325 mesh 체로 걸러 60°C에서 24시간 이상 건조하였다. 도전재로서 탄소나노튜브와 결합제로서 PVdF-co-HFP를 80°C에서 24시간 이상 건조한 후 사용하였다. 세 가지 원재료와 용매인 NMP(N-methylpyrrolideon)를 유성형 볼밀을 이용하여 300rpm 속도로 3시간 혼합하여 균질한 슬러리를 얻었다. 혼합된 슬러리를 집전체인 알루미늄 호일 위에 도포한 후 60°C에서 24시간 건조하여 용매인 NMP와 수분을 제거하였다. 이렇게 제조된 유황전극은 지름 1cm의 원형으로 편칭하

여 양극과 집전체로 사용하였다. 유황양극은 60wt.% 유황에 탄소나노튜브의 함량을 10, 20, 30wt.%로 변화시켜 제조하였다. 조성변화에 따른 유황양극을 Table 1에 나타내었다.

## 2.2 액체전해질의 제조

전해질은 TEGDME(tetraglyme, tetra(ethylene glycol) dimethyleter, 99%, aldrich)와 DIOX(1,3-dioxane, aldrich)을 부피비 5:5로 혼합하고, 1M의  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  (lithium trifluoromethanesulfonat, 96%, aldrich) 리튬 염을 용해시켜 액체전해질을 제조하였다. 전해질은 아르곤 분위기의 글러브 박스(glove box) 내에서 제조하였다.

## 2.3 리튬전극

음극의 전극재료로서 리튬 금속호일(aldrich)을 사용하였다. 양극과 같은 크기인  $0.785\text{cm}^2$ 의 면적을 가지는 원형 전극으로 펀칭하여 사용하였다.

## 2.4 전지조립

전지의 구성에서 음극은  $350\mu\text{m}$  두께의 리튬호일(aldrich)을 사용하고, 양극으로서 유황전극을 사용하였다. 전해질로는 액체전해질을 이용하여, 리튬/액체전해질/유황전극 순으로 적층하였다. 액체전해질 사용시 단락을 방지하기위해서 분리 막으로 Celgard 2400을 사용하였다. 전지제작의 모든 공정은 아르곤 분위기의 글러브 박스 내에서 실시하였다.

## 2.4 분석

리튬/유황 전지의 충·방전 실험은 WBCS 3000 (WonATech Co.)을 사용하였으며, 충·방 전시 전류 밀도는  $100\text{mA/g}$ 의 정전류방법으로 실시하였고, 종지전압은 방전시 1.5V와 충전 시 2.8V로 하였다. 원료물질의 표면형상과 입자의 크기, 유황 양극의 표면형상을 관찰하고자 전계방출형 주사전자현미경(field emission scanning electron microscope)을 사용하였다. 또한 원료분말의 열적거동을 알아보기 위

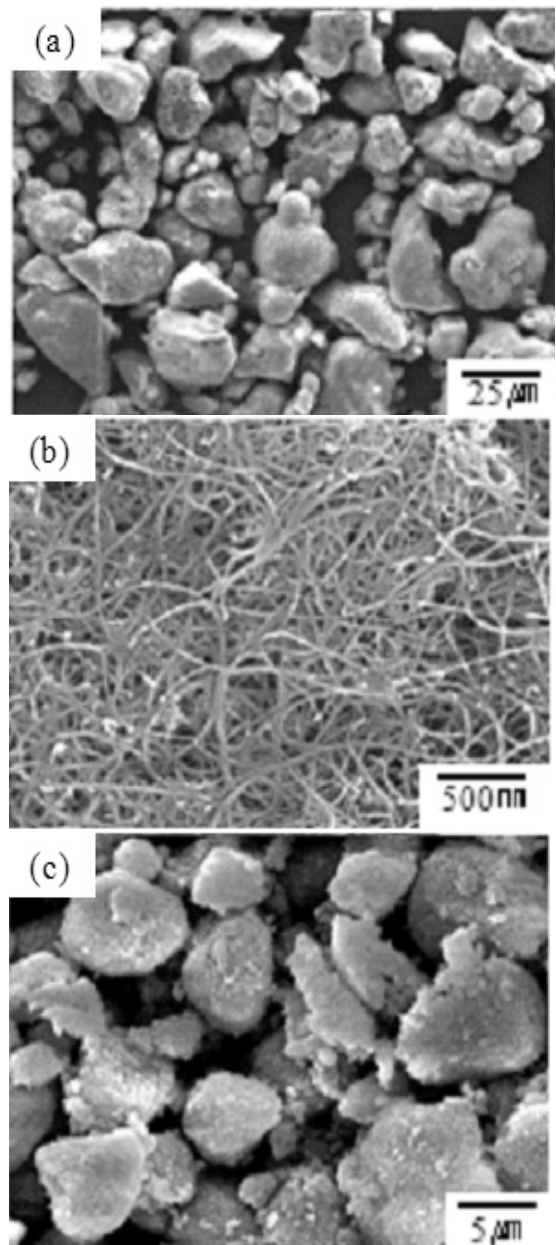


Fig. 1 FESEM photographs of raw materials for electrode: (a) sulfur, (b) MWNT and (c) PVdF-co-HFP.

해  $50^{\circ}\text{C}\sim 130^{\circ}\text{C}$ 의 온도 범위에서  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$  가열속도로 시차주사열량계(differential scanning calorimetry)로 측정하였고, 유황전극의 결정구조 및 반응생성물을 관찰 하고자 X-선 회절분석기를 사용하였다.

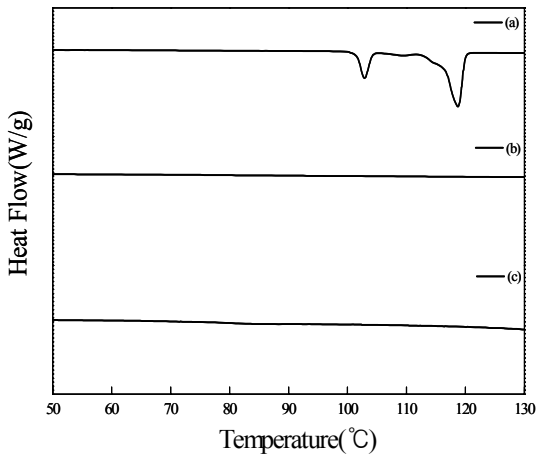


Fig. 2 DSC curves of raw materials for sulfur electrode: (a) sulfur, (b) MWNT and (c) PVdF-co-HFP.

충·방전시 전극의 산화·환원에 의한 전기화학적 인 거동을 확인하고자 상온에서 0.1mV/s의 주사속도로 1.5V~3.0V의 전압 범위에서 순환전압전류법을 실시하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 유황양극제조에 사용된 활물질, 도전제

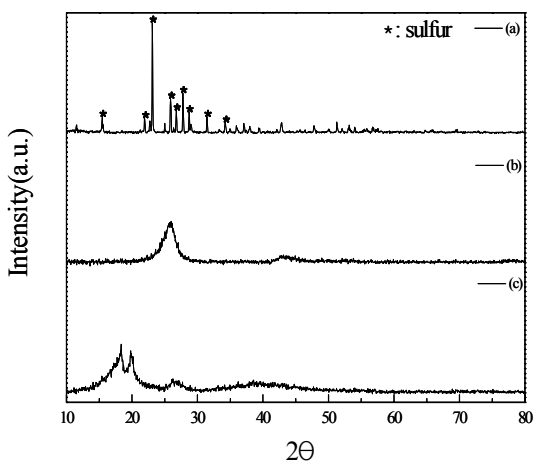


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of raw materials for electrode: (a) sulfur, (b) MWNT and (c) PVdF-co-HFP.

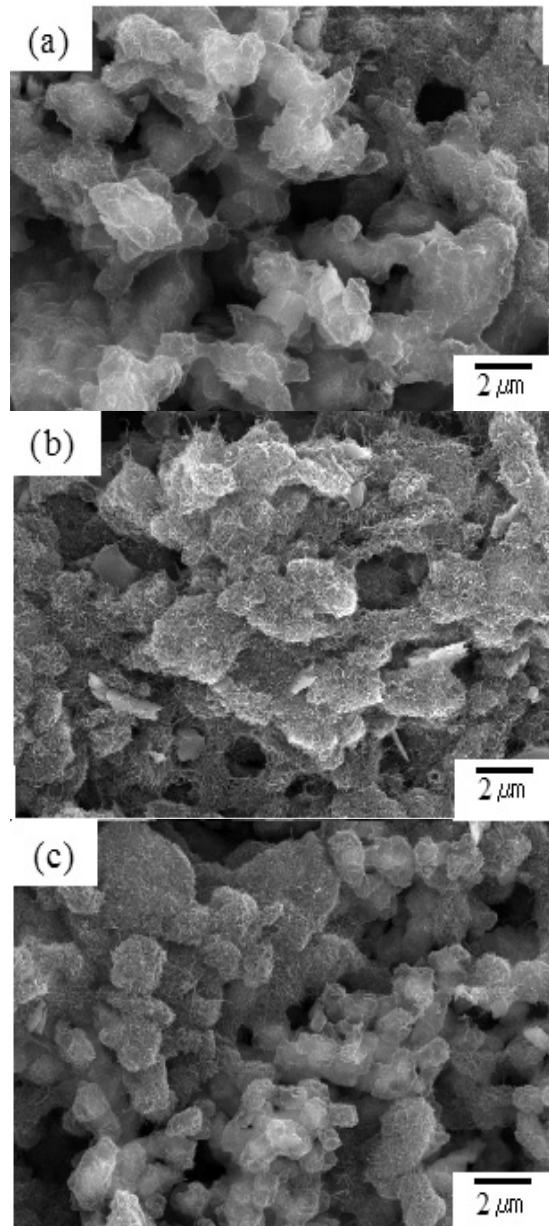


Fig. 4 FESEM photographs sulfur electrode with different composition; (a) S13, (b) S22 and (c) S31.

그리고 결합제를 전계방출형 주사전자현미경으로 관찰한 것이다. 활물질로 사용한 유황의 분말의 입자의 크기는 25 $\mu$ m 이하의 크기였으며, 도전제인 탄소나노튜브는 그물망 구조를 가지고 있다. 이러한

탄소나노튜브의 그물망 구조는 유황의 산화·환원 반응시 겪게 되는 전극의 구조변화에 안정성을 부여 할 것으로 기대된다. 결합제로 사용된 바인더는 구형의 입자들이 서로 뭉쳐져 있는 것을 확인할 수 있다.

Fig. 2는 유황전극 제조시 사용되는 각 원료분말의 DSC 곡선을 나타내었다. 유황은 105°C와 117°C 부근에서 흡열피크가 관찰되었다. 105°C 피크는 유황의 결정구조가 사방정계(orthorhombic)에서 단사정계(monoclinic)로 변화하는 피크이고, 117°C 부근의 피크는 유황의 용해반응을 나타낸다. 그러나 탄소나노튜브와 PVdF-co-HFP는 측정온도구간에서 피크가 나타나지 않는 것으로 보아 열적으로 안정한 물질임을 확인할 수 있었다<sup>14,15</sup>.

Fig. 3은 유황분말, PVDF-co-HFP분말 그리고 탄소나노튜브의 X-선 회절시험결과이다. 유황분말은 상온에서 사방정계의 결정질 구조를 가지며, 탄소나노튜브는 26°부근에서 그래파이트에 해당하는 피크가 관찰된다. PVdF-co-HFP의 경우 19°와 20° 부근에서 결정성의 피크가 관찰된다.

Fig. 4는 유황전극의 조성에 따른 전극의 표면 형상을 전계방출형 주사전자현미경으로 측정한 것이다. S22전극은 탄소나노튜브가 유황입자를 감싸고 있는 형상을 하고 있으며, 유황입자들이 균일하게 분포되어 있는 것을 확인할 수 있다. 그러나 S13전극과 S31전극의 경우 유황과 탄소나노튜브가 균일하게 혼합되어 있지 않음을 확인할 수 있었다.

Fig. 5는 모든 조성의 유황전극을 XRD 분석 실험한 것이다. XRD 분석시 원재료로 사용된 유황과 알루미늄 이외에 다른 물질의 피크가 관찰되지 않은 것으로 보아 유성형 불밀링법으로 유황양극을 제조시 새로운 반응생성물이 생기지 않는 것으로 판단된다. 그리고 26° 부근부터 오목한 피크는 탄소나노튜브의 양이 많을수록 커지는 것을 알 수 있다. 또한 45°, 65° 그리고 78°부근에서는 집전체로 사용되는 알루미늄 피크가 나타난다.

Fig. 6은 유황전극과 리튬설퍼이드 사이의 상변환 거동에 대한 전압변화를 알아보기 위해서 순환

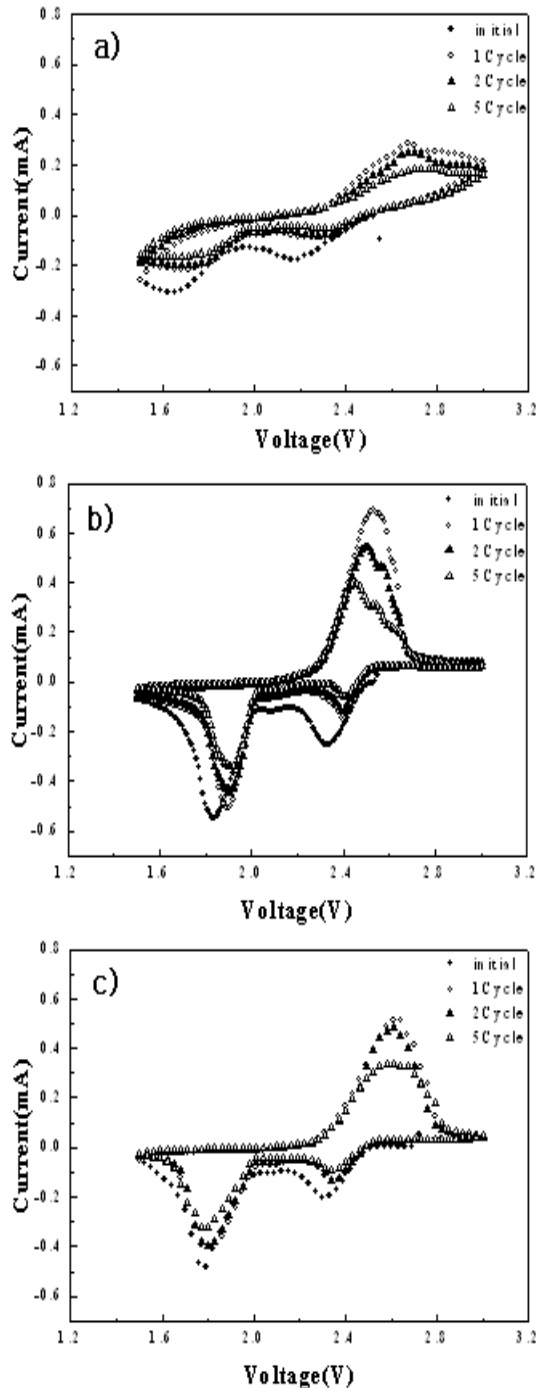


Fig. 5 XRD patterns of sulfur electrode with different composition: (a) S13, (b) S22 and (c) S31.

전압전류법으로 시험한 결과를 나타내었다. 순환전압전류법은 전극의 산화·환원과정이 발생하는 전지에서 유황전극의 경우 방전시 나타나는 2.4V 구간과 2.0V 구간에서 유황의 환원피크를 확인할 수 있다. 이 중에서 상부 평탄구역(2.4V)에서 나타나는 피크는 유황이 리튬과 반응하여 리튬폴리설파이드( $\text{Li}_2\text{S}_n, n \geq 4$ )를 생성하는 반응과 관련이 있는 것으로 생각된다. 하부 평탄구역(2.0V)에서 나타나는 피크는 최종 생성물인 리튬설파이드( $\text{Li}_2\text{S}_n, n \leq 2$ )를 생성하는 반응이라고 생각된다. 피크면적은 충·방전시의 각각의 용량에 해당하는 것으로, S22의 유황전극의 경우, 피크의 면적이 가장 크고, 산화·환원 피크가 안정적으로 나타난다. 반면에, 도전재가 적은 S13의 전극의 경우, 피크면적이 작고, 산화·환원 피크가 안정적으로 나타나지 않은 것을 관찰할 수 있었다. 이는 S13의 유황전극을 사용할 때 도전재의 양이 작아서 전지 내부의 저항을 높아지게 되고, 유황의 이용률을 현저히 낮게 하는 요인이라고 생각이 된다. 또한 작동 전압구간이 1.5V~3.0V구간에서 새로운 산화 환원 피크가 생성되지 않은 것으로 보아 도전재로 사용되는 탄소나노튜브는 리튬/유황전지에서 전기화학적으로 전극 반응에 참여하지 않는 것을 알 수 있다.

Fig. 7은 리튬/유황전지를 상온에서 30사이클 충·방전그래프를 나타낸 것이다. 방전곡선을 살펴보면 방전시 두 개의 평탄전압을 관찰할 수 있다. 첫 번째 평탄전압은 2.4V에서 두 번째 평탄전압은 2.0V 근처에서 관찰되는데, 사이클이 진행됨에 따라서 첫 번째 평탄구간은 점점 사라지는 것을 관찰할 수 있다. S13조성의 전극의 경우, 이론용량의 46%인 772 mAh/g의 방전용량을 보였고, 사이클이 진행됨에 따라서 두 번째 방전구간의 전압이 낮아지는 것을 확인할 수 있었다. 또한 충전반응에서도 다른 전극과 비교하여 2.4V구간과 2.5V구간에서의 평탄구간이 없는 불안정한 충전 반응을 보이고 있다. S22전극은 이론방전용량의 69%인 1166mAh/g의 방전용량을 나타내고, S31전극은 이론방전용량의 66%인 1112mAh/g의 방전용량을 나타낸다.

Fig. 8은 사이클 횟수에 따른 용량변화를 나타낸

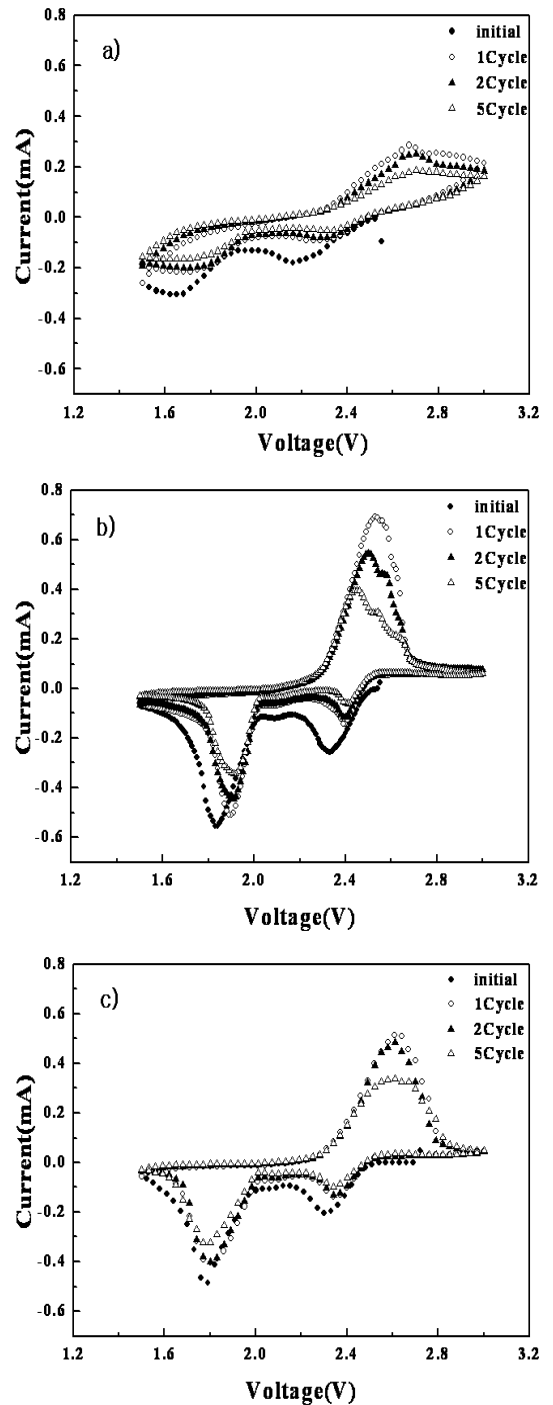


Fig. 6 Cyclic voltammograms of Li/liquid electrolyte/S for sulfur electrode with scan rating 0.1 mV/s: (a) S13, (b) S22 and (c) S31.

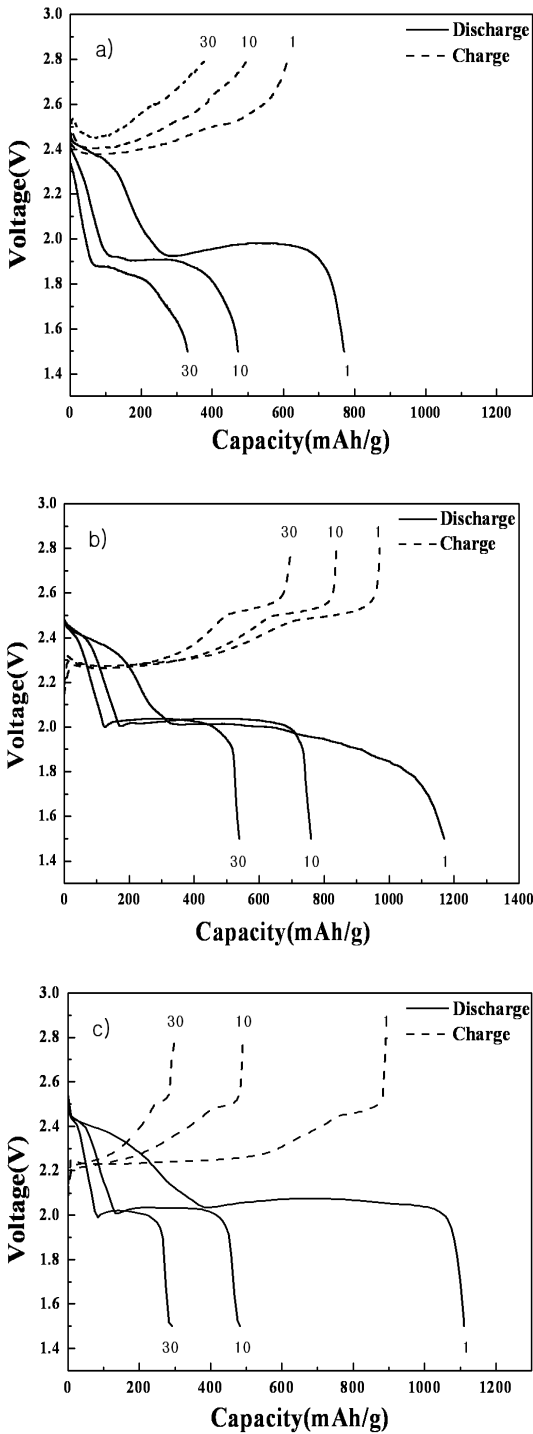


Fig. 7 Voltage profiles of Li/liquid electrolyte/S cells with different compositions on cycling: (a) S13, (b) S22 and (c) S31.

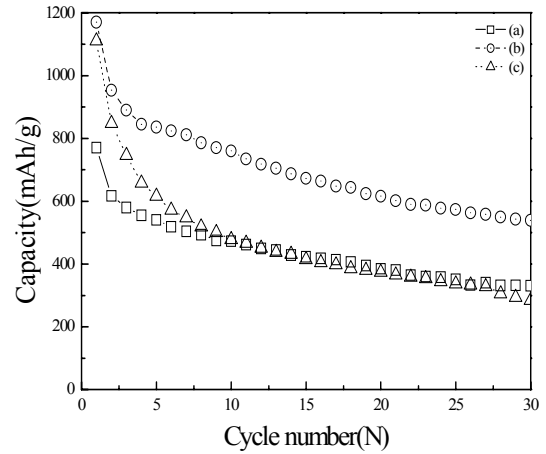


Fig. 8 Cycle performances of sulfur electrode with different compositions: (a) S13, (b) S22 and (c) S31.

것이다. 사이클이 진행됨에 따라 모든 유황전극의 조성은 5사이클까지는 급격하게 용량감소가 일어나다가 그 이후로부터는 용량감소율이 서서히 일어나는 것을 볼 수 있다. S13전극은 30사이클이 진행되는 동안 328mAh/g의 방전용량을 나타내고, S22전극과 S31의 전극은 30사이클 후 각각 542, 286mAh/g의 방전용량을 나타내었다. 이는 도전체의 양이 활물질에 비해 매우 작아서 전자의 이동이 쉽게 이루어지지 않아 두 번째 방전구간에서 급격한 방전용량 감소가 나왔다고 생각된다.

#### 4. 결 론

60wt.% 유황에 탄소나노튜브의 함량을 10, 20, 30wt.%로 변화시켜 제조한 리튬/유황전지용 유황양극의 전기화학적 특성을 조사하였다. 탄소나노튜브의 함량이 20wt.%인 유황전극이 가장 좋은 사이클 특성을 나타내었다. 초기방전용량은 이론방전용량의 69%인 1166mAh/g의 용량을 나타내었고, 30사이클 후 542mAh/g의 용량을 나타내었다.

전극의 표면형상을 측정한 결과, 탄소나노튜브의 함량이 20wt.%인 유황전극의 경우 유황입자가 균일하게 분포되어 있는 것을 확인하였다. 그러나 탄소나노튜브의 함량이 10wt.%, 30wt.%인 경우 유황

입자가 균일하게 혼합되지 않아, 사이클이 진행됨에 따라 용량감소가 발생하였다. 그러므로 MWNT의 분포가 균일하게 되는 것이 중요하다.

## 후 기

본 연구는 방위사업청 및 국방과학연구소 지원으로 수행되는 차세대군용전원특화연구센터 사업의 일환으로 수행되었습니다.

## 참고문헌

- 1) B. Jin, J.U. Kim and H.B. Gu, "Electrochemical properties of lithium-sulfur batteries", *Journal of Power Sources*, Vol. 117, 2003, pp. 148-152.
- 2) J. Wang, Y. Wang, X. He, J. Ren, C. Jing and C. Wan, "Electrochemical characteristics of sulfur composite cathode materials in rechargeable lithium batteries", *Journal of Power Sources*, Vol. 138, 2004, pp. 271-273.
- 3) S. Kim, Y. Jung, H.S. Lim, "The effect of solvent component on the discharge performance of Lithium-sulfur cell containing various organic electrolytes", *Electrochemical Acta*, Vol. 50, 2004, pp. 889-892.
- 4) J. L. Wang, J. yang, J. Y. Xie, N. X. Xu and Y. Li, "Sulfur-carbon nano-composite as cathode for rechargeable lithium battery based on gel electrolyte", *Electrochemical communications*, Vol. 4, 2002, pp. 499-502.
- 5) B. Jin, J.U. Kim and H.B. Gu, "Electrochemical properties of lithium-sulfur batteries", *Journal of Power Sources*, Vol. 117, 2003, pp. 148-152.
- 6) J. Wang, Y. Wang, X. He, J. Ren, C. Jing and C. Wan, "Electrochemical characteristics of sulfur composite cathode materials in rechargeable lithium batteries", *Journal of Power Sources*, Vol. 138, 2004, pp. 271-273.
- 7) Y. S. Choi, S. Kim, S. S. Choi, J. S. Han, J. D. Kim, S. E. Jeon and B. H. Jung, "Effect of cathode component on the energy density of lithium-sulfur battery", *Electrochemical Acta*, Vol. 50, 2004, pp. 833-835.
- 8) X. Zhn, Z. Wen, Z. Gu and Z. Lin, "Electrochemical characterization and performance improvement of lithium/sulfur polymer batteries", *Journal of Power Sources*, Vol. 139, 2005, pp. 269-273.
- 9) H. S. Ryu, H. J. Ahn, K. W. Kim, J. H. Ahn, K. K. Cho, T. H. Nam, J. U. Kim and G. B. Cho, "Discharge behavior of lithium/sulfur cell with TEGDME based electrolyte at low temperature", *Journal of Power Sources*, Vol. 163, 2006, pp. 201-206.
- 10) 강근영, 류호석, 김종선, 김기원, 안주현, 이건환, 안효준, "유황전극 탄소량 변화에 따른 리튬/유황 전지의 방전특성 변화", *한국수소 및 신에너지학회 논문집*, Vol. 17, No. 4, 2006, pp. 317~323
- 11) H. S. Ryu, H. J. Ahn, K. W. Kim, J. H. Ahn, K. K. Cho, and T. H. Nam, "Self-discharge characteristics of lithium/sulfur batteries using TEGDME liquid electrolyte", *Electrochemical Acta*, Vol. 52, 2006, pp. 1563-1566.
- 12) B. H. Jeon, J. H. Yeon, and K. M. Kim, J. Chung, "Preparation and electrochemical properties of lithium-sulfur polymer batteries", *Journal of Power Sources*, Vol. 109, 2002, pp. 89-97.
- 13) S. E. Cheon, J. H. Cho, K. S. Ko, C. W. Kwon, D. R. Chang, H. T. Kim and S. W. Kim, "Structural factors of sulfur cathodes with poly(ethylene oxide) binder for performance of rechargeable lithium sulfur batteries", *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 149, 2002, pp. A1437-A1441.
- 14) Y. M. Lee, N. S. Choi, J. H. Park and J. K. Park, "Electrochemical performance of lithium/sulfur batteries with protected Li anodes", *Journal of Power Sources*, Vol. 119, 2003, pp. 964-972.
- 15) S. E. Cheon, K. S. Ko, J. H. Cho, S. W. Kim,



- E. Y. Chin and H. T., Kim, "Rechargeable lithium sulfur battery. I. Structural change of sulfur cathode during discharge and charge", *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 150, 2003, pp. A796-A799.
- 16) S. E. Cheon, K. S. Ko, J. H. Cho, S. W. Kim, E. Y. Chin and H. T., Kim, "Rechargeable Lithium Sulfur Battery", *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 150, 2003, pp. A800-A805.
- 17) N. I. Kim, G. B. Lee, J. M. Seo, W. J. Lee, Y. B. Roh, "Correlation between positive-electrode morphology and sulfur utilization in lithium-sulfur battery", *Journal of Power Sources*, Vol. 132, 2004, pp. 209-212.
- 18) Y. J. Choi, K. K. Kim, H. J. Ahn and J. H. Ahn, "Improvement of cycle property of sulfur electrode for lithium/sulfur battery", *Journal of Alloys and compounds*, Vol. 449, 2008, pp. 313-316.
- 19) C. W. Park, H. S. Ryu, K. W. Kim, B. Y. Hur, K. K. Cho, J. H. Ahn, J. Y. Lee, H. J. Ahn, "Effect of sulfur electrode composition on the electrochemical Property of Lithium/PEO/Sulfur Battery", *Metals and Materials International*, Vol. 10, 2004, pp. 375-379.