

## 리튬-황 이차전지 양극 조성 성분의 비율이 전지 성능에 미치는 영향에 관한 연구

최윤정<sup>1,2</sup> · 주재백<sup>2\*</sup> · 조원일<sup>3\*</sup>

<sup>1</sup>한국과학기술연구원 물질구조제어연구센터

<sup>2</sup>홍익대학교 화학공학과

<sup>3</sup>한국과학기술연구원 에너지융합연구단

(2018년 1월 5일 접수 : 2018년 1월 30일 수정 : 2018년 1월 30일 채택)

## Effect of Cathodes Prepared with Different Compositions on the Performance of Li-Sulfur Secondary Battery

Yun Jeong Choe<sup>1,2</sup>, Jeh Beck Ju<sup>2\*</sup>, and Won Il Cho<sup>3\*</sup>

<sup>1</sup>Materials Architecturing Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 02792, Korea

<sup>2</sup>Department of Chemical Engineering, Hongik University, Seoul 04066, Korea

<sup>3</sup>Center for Energy Convergence Research, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 02792, Korea

(Received January 5, 2018 : Revised January 30, 2018 : Accepted January 30, 2018)

### 초 록

다양한 전자제품에서 높은 성능의 이차 전지가 요구됨에 따라 안전하고 친환경적이며 경제적인 이차 전지 전극 재료의 개발을 필요로 하고 있다. 리튬-황 배터리는 높은 이론용량과 에너지밀도, 그리고 친환경적인 물질이라는 점에서 차세대 이차전지로써 주목받고 있지만, 폴리설파이드의 용출로 인한 전지 용량감소현상이 일어나고, 황의 부도체 특성으로 인해 아직 상용화 단계에 미치지 못하고 있다. 본 연구에서는 보다 향상된 이차 전지 전극 재료로서 다른 양극 물질들에 비해 에너지 밀도가 높은 황을 양극재로 사용하여 전지를 만들고 이 때 양극 활물질의 구성요소인 황, 도전재, 바인더의 비율을 다양하게 변화하면서 양극을 제조하고 여러 전기화학적 평가를 거쳐 가장 좋은 전지 성능을 낼 수 있는 구성성분 비율을 모색하고자 하였다.

**Abstract :** For the high performance of the secondary battery to satisfy the demands in electronic and energy industries, it is necessary to develop more safe, environmentally friendly and economical electrode. Recently, lithium-sulfur batteries are receiving attention as next-generation secondary cells in terms of its remarkable theoretical capacity, energy density and environmental characteristics. However, they have not yet overcome a fading phenomenon due to the dissolving of the polysulfide. In this study, we intend to fabricate a battery using sulfur, a higher energy density than the other bipolar materials, as an improved secondary cell electrode material. The aim of the study is to improve battery performance with an optimal ratio of the cathode components; such as sulfur of active material and Super P of an electronic conductor.

**Keywords :** Li-Sulfur secondary battery, Super P ratio, Cathode

\*E-mail: jbj@hongik.ac.kr, wonic@kist.re.kr

## 1. 서 론

리튬-황전지는 최근 가장 널리 사용되고 있는 리튬 이온 전지의 차세대 전지로서 가장 기대가 되고 있는 이차전지다. 크게 양극, 음극, 분리막 그리고 전해액으로 구성되어 있는 이차전지는 전극 간의 전기적 단락과 물리적 접촉을 방지하는 분리막 사이에 두고, 양극과 음극이 위치하고 있다. 이차전지가 갖추어야 하는 조건으로는 우선 전극 내 이온의 삽입과 탈리가 용이해야 하며, 충방전 과정이 진행되는 동안 전극의 구조가 안정적으로 유지 되어야 한다.

리튬-황전지는 1672 mAh/g의 높은 이론용량과 2600 Wh/kg의 에너지밀도를 갖고, 풍부한 매장량으로 인해 주변에서 쉽게 구할 수 있으며, 친환경적인 소재라는 점에서 상용화 연구 소재로써 각광받고 있다. 그러나 수많은 연구가 진행되고 있음에도 불구하고 아직 리튬-황 이차 전지는 사이클 특성의 개선이 필요한 점이 가장 큰 문제점으로 남아 있다. 이런 사이클 성능의 저하 원인으로서는 여러 가지 문제가 알려져 있다. 양극재에 들어가는 황의 전기전도도가 좋지 않다는 점, 양극에서 반응 후 생성되는 폴리설파이드의 용출, 음극재인 리튬의 비활성화 등이 전지 성능을 저하시키는 요인인 것으로 알려져 있다.

황이 있는 양극의 전기전도도를 향상시키고자 하는 연구로서 여러 전도성 물질을 첨가시킨 황-카본 복합재료,<sup>1-4)</sup> 황-고분자 복합재료,<sup>5-8)</sup> 황-금속산화물 복합재료<sup>9,10)</sup> 등에 대한 연구가 많이 이루어져 왔으며 한편으로는 황-카본 양극의 황산화와 리튬 설파이드의 용출을 막기 위해 전해질에 첨가제를 사용하는 연구도 많이 진행되어 왔다.<sup>11-14)</sup> 이러한 단점을 극복하기 위해서 전도성이 높은 물질을 활용하여 합성하거나, 코팅하는 방법을 사용하여 전기전도성을 높여 주기도 하지만, 폴리설파이드가 용출되는 것을 완전히 막을 수는 없는 문제점이 해결되어야 한다. 본 연구에서는 양극 활물질의 성능을 향상시키기 위한 연구의 일환으로서 활물질과 도전재의 비율을 다양하게 변화하여 황-카본 양극을 제조하였고 이의 전기화학적 특성과 전지 성능의 변화를 살펴보고자 하였다.

## 2. 실험

### 2.1 전극 및 전해질 제조

실험에 사용된 sulfur(Active material, AM; 99.99%), poly(acrylic acid) solution (PAA; 35wt% in H<sub>2</sub>O), lithiumbis (trifluoromethanesulfonyl) imide (LiTFSI; 99.95%), 1,2-dimethoxyethane (DME; 99.5%)와 1,3-dioxolane (DOL; 99.8%)은 모두 Sigma-Aldrich

사 제품을 사용하였다. 도전재로는 Super P를 사용하였고, 알루미늄 호일 위에 165  $\mu\text{m}$ 의 Doctor-blade를 사용하여 유리기판 위에서 캐스팅하였다. 양극재를 제조하기 위해서 활물질로써 Sulfur, 도전재로써 Super P 그리고 바인더의 역할을 하는 PAA의 비율을 변화시키면서 ball-milling법을 사용하여 슬러리 형태로 혼합하였고, 캐스팅 후에는 80°C 오븐에서 12 시간 건조 후, 60°C 진공오븐에서 24 시간동안 건조시켰다.

### 2.2 전기화학적 분석

양극활물질의 전기화학적 특성을 보기 위해 CR2032 coin cell type (Hoshen Corp., Japan)의 형태로 전지를 조립하여 준비하였다. 양극으로는 앞 절에서 기술한 대로 준비된 재료, 음극으로는 리튬 금속을 사용하였고, 분리막으로는 Celgard 2500, 전해액으로는 DME:DOL 비율을 1:1으로 섞어 만든 혼합액에 3 M의 LiTFSI염을 용해하여 사용하였다. LiTFSI염의 농도는 본 연구실의 리튬 폴리설파이드 용해와 관련된 연구결과<sup>15)</sup>를 토대로 3M로 선정하였다. 전기화학적 특성 평가 실험은 Multichannel battery tester (Model 4000, MACCOR Inc.)를 이용하여 1.5 ~ 3.0 V 범위에서 충방전시험을 수행하였다. 방전 속도에 따른 전지의 성능 특성을 확인하기 위해서 다양한 C-rate(C/10, C/5, C/2, 1C, C/10)로 평가하였으며 전지의 수명 특성을 측정하고자 C/10에서 측정하여 회복 성능을 살펴보고자 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 전류-전위 순환 측정실험 결과

음극과 기준전극을 리튬으로 사용하고, 황과 도전재인 super P와 결합체인 PAA를 여러 비율로 변화시켜 제조한 양극으로 구성된 코인 셀을 사용하여 양극에서의 산화 환원 반응 특성을 고찰하기 위하여 전류-전위 순환 측정법(CV)을 사용하여 얻은 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 전위의 범위는 1.5 V에서 3.0 V로 설정하였으며 전위의 주사속도는 0.05 mV/s를 사용하였다. Fig. 1(a)부터 Fig. 1(d)에서 보듯이 도전재의 비율에 따른 산화환원 분극 곡선은 눈에 띄게 큰 차이가 보이지 않는다. 그림 전반에 걸쳐 환원반응의 구간에서 두 개의 환원반응 피크가 약 2.25 V와 1.7 V에서 확연히 나타남을 알 수 있다. 황이 리튬과 결합시 두 단계의 반응이 존재한다는 것은 잘 알려져 있으며<sup>16)</sup> 황이 리튬과 결합하여 용출이 가능한 리튬 폴리설파이드로 전환되는 환원반응(약 2.5 V)과 용해가 잘 되지 않는 Li<sub>2</sub>S<sub>2</sub>/Li<sub>2</sub>S로 전환되는 또 다른 환원반응(1.7 V)이 일어남을 분명히 보여주고 있다. 도전재가

40%인 Fig. 1(b)와 45%인 Fig. 1(c)의 경우 두 번째 환원반응의 피크 크기가 다른 전극들에 비해 약간 커짐을 볼 수 있다. 산화반응 영역에서는 단 하나의 피

크가 2.6 V 근처에서 나타나는데 이는  $\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$ 가 리튬 폴리설파이드로 전환되는 반응이며 더 큰 산화 전위로 가면 황으로 전환하게 된다.

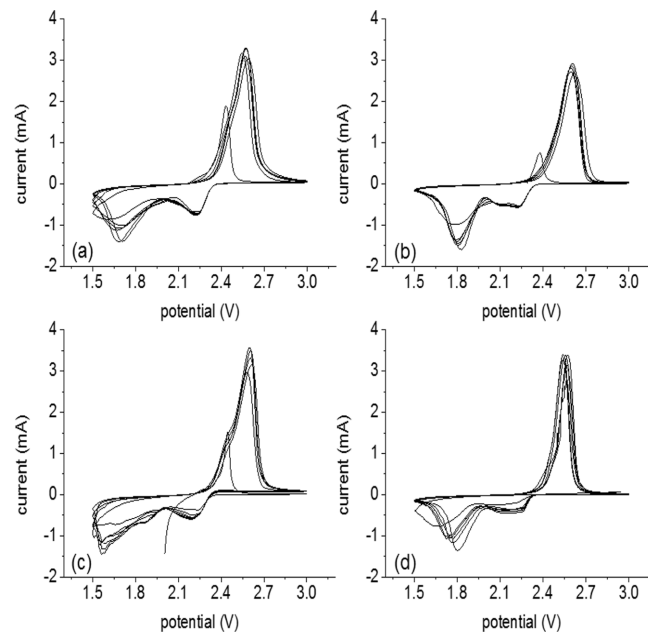


Fig. 1. Cyclic voltammograms of various sulfur cathodes with different compositions (a) AM/ Super P/PAA= 6/3/1, (b) AM/ Super P/PAA= 5/4/1, (c) AM/ Super P/PAA= 4.5/4.5/1, (d) AM/ Super P/PAA= 4/5/1.

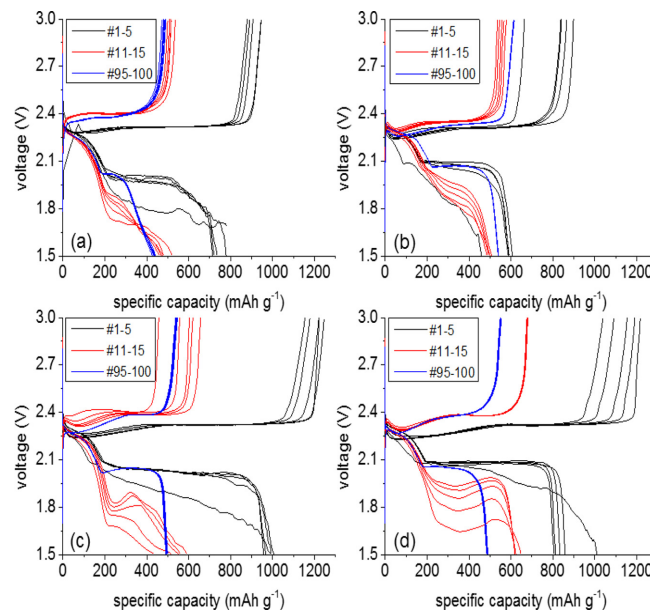


Fig. 2. The potential changes of lithium-sulfur cells with various sulfur cathodes prepared with different compositions; (a) AM/ Super P/PAA = 6/3/1, (b) AM/ Super P/PAA = 5/4/1 (c) AM/ Super P/PAA = 4.5/4.5/1, (d) AM/ Super P/PAA = 4/5/1.

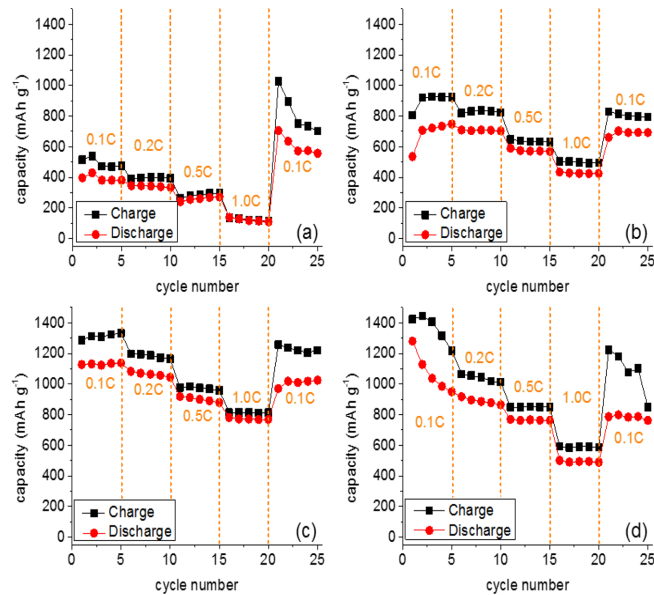


Fig. 3. The rate capability of lithium-sulfur cells with various sulfur cathodes prepared with different compositions; (a) AM/ Super P/PAA = 6/3/1, (b) AM/ Super P/PAA = 5/4/1, (c) AM/ Super P/PAA = 4.5/4.5/1, (d) AM/ Super P/PAA = 4/5/1.

### 3.2 사이클에 따른 총방전 특성

Fig. 2에서는 도전재 함유량이 다른 양극에 대하여 다양한 사이클에서의 총-방전 전위 곡선을 보여준다. 초기 0.1C에서 1-5 cycle을 그린 후 0.5C로 방전속도를 바꿔준 후 11-15 cycle을 도사하였고 이후 마지막 95-100 cycle의 정전류 0.5C에 따른 총-방전 곡선을 보여준다. 방전 곡선에서는 전형적인 두개의 전위 평탄면을 지닌 곡선이 나타나는데,<sup>16,17)</sup> 이는 각각 고체에서 액체, 액체에서 고체로의 상변화 과정이다. 첫 번째 평탄면은 2.3 V 근처에서 고체인 황이 리튬 폴리설파이드 ( $\text{Li}_2\text{S}_n$ ,  $4 < n < 8$ )의 비교적 긴 사슬로 환원되는 과정이며, 2.1 V 부근에서 나타나는 평탄면은 짧은 사슬의 리튬설파이드 ( $\text{Li}_2\text{S}, \text{Li}_2\text{S}_2$ )로 환원되는 과정이다. 충전 전위 평탄면은 2.2 V와 2.4 V 구간으로 나뉘며  $\text{Li}_2\text{S}_2$ 와  $\text{Li}_2\text{S}$ 가 긴 사슬의 리튬폴리설파이드로 변환되고 다시 황으로 변환되는 과정이다.<sup>18)</sup> 충전과 방전의 평탄면으로부터 알 수 있는 전극 비용량은 모두 도전재 양의 증가에 따라 증가하는 경향이 있음을 알 수 있다.

### 3.3 방전속도 변화에 따른 전지의 성능

전지의 방전 속도에 따른 방전 성능을 살펴보기 위해서 0.1C, 0.2C, 0.5 C, 1C 그리고 다시 0.1C 을로 5 cycle 씩 진행하였으며 1.5-3.0 V의 전압 범위에서 측정하였으며 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 여

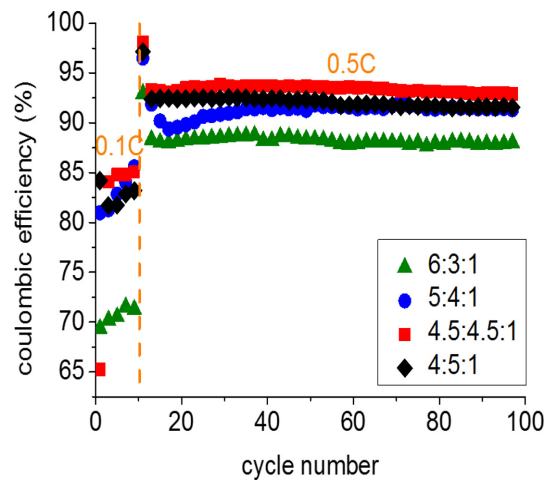


Fig. 4. The Cycle performance of lithium-sulfur cells with various cathodes of different compositions at a current density of  $800 \text{ mA g}^{-1}$  (0.5C).

기서 1C는  $1675 \text{ mA g}^{-1}$ 의 전류 밀도다. 도전재의 함량 비율이 증가할수록 전지의 용량이 증가하는 것이 명확히 보이며 Fig. 3(a)에서 보듯이 도전재 함유비율이 30%인 경우 초기 전지의 용량이 약  $500 \text{ mAh g}^{-1}$ 이지만 45% 이상(Fig. 3(c))일 때 약  $1200 \text{ mAh g}^{-1}$ 이상으로 용량이 증가함을 보였다. 그러나 도전재의 비율이 활물질

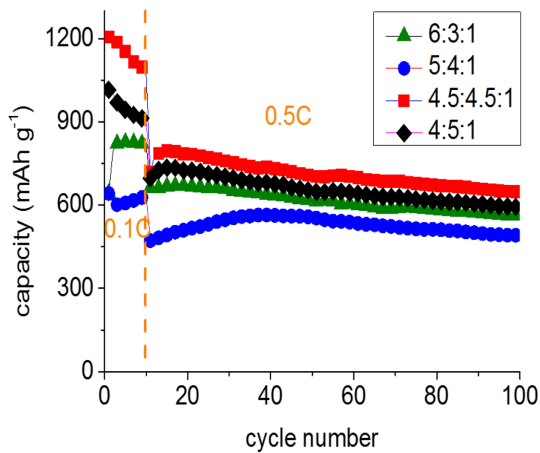


Fig. 5. The Coulombic efficiency of lithium-sulfur cells with various cathodes of different compositions at a current density of  $800 \text{ mA g}^{-1}$  (0.5C).

의 비율보다 더 커지면 과충전이 증가하여 오히려 불안정한 상태를 보이는 것을 확인할 수 있다.

### 3.4 충방전 사이클에 따른 전지의 성능

전지의 충방전 사이클에 따른 성능의 변화를 보기 위하여 초기에 10 사이클은 0.1C로 전지를 안정화시킨 후, 0.5C로 90 cycle 동안 실험한 결과를 Fig. 4와 Fig. 5에 도시하였다. Fig. 4는 충·방전 사이클 수에 따른 전지의 용량변화를 보여준다. 전지의 용량은 도전재의 함량이 45%, 50%, 30%, 40%의 순으로 용량이 작아짐을 알 수 있으며 전반적으로 사이클에 따른 용량의 감소 속도는 거의 차이가 나지 않았다. 도전재의 함량이 45%인 경우 초기 약  $1200 \text{ mAh g}^{-1}$ 의 용량을 보여 이전의 Fig. 3(c)와 일치함을 보여준다.

양극내 도전재의 함유율이 전지의 쿨롱 효율에 미치는 영향을 알아보기 위한 결과를 Fig. 5에 도시하였다. 방전 사이클 데이터에서 도전재 함유율 45%, 50%, 40%, 30%의 순으로 좋은 성능을 보이는 것을 확인하였다, 사이클에 따른 전지의 성능은 용량과 쿨롱효율에서 볼 때 모두 도전재 함유율이 45%일 때 가장 우수한 것으로 나타났다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 리튬-황 전지의 황, 도전재, 바인더 등의 재료 비율을 변화시켜 이차전지의 양극을 제조하여 이들의 전기화학적 특성과 전지 성능에 대하여 평가하고자 하였다.

1. 제조된 여러 양극들에 대하여 전류-전위 순환 측

정법(CV)에 의하여 살펴본 결과 환원 반응 영역에서 두 개의 반응 피크가 나타났으며 이는 리튬폴리설파이드 형성 반응 피크 및 리튬황화합물 생성 반응피크로 알려져 있다. 여러 재료 비율은 이 두 피크의 위치 및 크기에 별 영향을 주지 않았다.

2. 여러 재료들로 제조한 양극을 지닌 전지에 대하여 충·방전시 전위의 변화에 대하여 고찰한 결과 용량에 있어 방전 시 두 평탄한 전위영역이 관찰되었고 이는 이전의 CV결과와 일치한다. 전극의 비용량은 도전재의 함유율이 커질수록 증가하는 경향을 보였다.

3. 방전 속도를 바꾸어가며 전지 성능을 평가한 결과 도전재가 45% 이상일 때 약  $1200 \text{ mAh g}^{-1}$  이상으로 용량이 증가함을 보였다. 그러나 도전재의 비율이 황물질인 황의 비율보다 더 커지면 과충전이 증가하여 오히려 불안정한 상태를 보이는 것을 확인할 수 있었다.

4. 사이클에 따른 전지 용량의 변화 및 쿨롱효율을 살펴본 결과 도전재 함유율이 45%일 때 본 연구의 범위 하에서 가장 우수한 성능을 나타내었다.

## 5. 감사의 글

이 논문은 KIST기관고유 사업(2E27601)과 2017년 에너지기술평가원(20162010103990)의 지원과 일부 홍익대학교 학술진흥 연구비지원으로 수행된 연구의 일부임.

## 참고문헌

1. X. L. Ji, K. T. Lee and L. F. Nazar, *Nat. Mater.*, **8**, 500 (2009).
2. G. C. Li, G. R. Li, S. H. Ye and X. P. Gao, *Adv. Energy Mater.*, **2**, 1238 (2012).
3. M. Osehatz, J. T. Lee, H. Kim, W. Nickel, L. Borchardt, W. I. Cho, C. Ziegler, S. Kaskeland G. Yushin, *J. Mater. Chem. A*, **2**, 17649 (2014).
4. G. C. Li, J. J. Hu, G. R. Li, S. H. Ye and X. P. Gao, *Power Sources*, **240**, 598 (2013).
5. Y. Z. Zhang, S. Liu, G. C. Li, G. R. Li and X. P. Gao, *J. Mater. Chem. A*, **2**, 4652 (2014).
6. W. D. Zhou, Y. C. Yu, H. Chen, F. J. DiSalvo and H. D. Abruna, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 16736 (2013).
7. L. F. Xiao, Y. L. Cao, J. Xiao, B. Schwenzer, M. H. Engelhard, L. V. Saraf, Z. M. Nie, G. J. Exarhos and J. Liu, *J. Mater. Chem. A*, **1**, 9517 (2013).
8. X. Zhao D. S. Kim, H. J. Ahn, K. W. Kim, C. S. Jin, J. H. Ahn, *전기화학회지*, **13**, 169(2010).
9. Z. W. Seh, W. Y. Li, J. J. Cha, G. Y. Zheng, Y. Yang, M. T. McDowell, P. C. Hsu and Y. Cui, *Nat. Commun.*, **4**, 1331 (2013).
10. H. S. Kim, T. G. Jeong, Y. T. Kim, *J. of Electrochemical Science and Technology*, **7**, 228 (2016)

11. D. Aurbach, E. Pollalc, R. Elazari, G. Salitra, C. S. Kelley and J. Affinito, *J. Electrochem. Soc.*, **156**, 694 (2009).
12. J. W. Park, IC. Yamauchi, E. Talcashima, N. Tachikawa, K. Ueno, K. Dokko and M. Watanabe, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 4431 (2013).
13. C. X. Zu and A. Manthiram, *J. Phys. Chem. Lett.*, **5**, 2522 (2014).
14. F. Wu, J. Qian, R. J. Chen, J. Lu, L. Li, H. M. Wu, J. Z. Chen, T. Zhao, Y. S. Ye and K. Amine, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 15542 (2014).
15. E.S. Shin, K. Kim, S.H. Oh, and W. I. Cho, *Chem. Commun.*, **49**, 2004 (2013).
16. L. Wang and H. R. Byon, *J. Power Sources*, **236**, 207 (2013).
17. H. K. Jing, L. L. Kong, S. Liu, G. R. Li and X. P. Gao, *J. Mater. Chem. A*, **3**, 12213 (2015).
18. S. S. Zhang, *Power Sources*, **231**, 153 (2013).