

## 리튬-류황축전지 양극재료의 발전추세

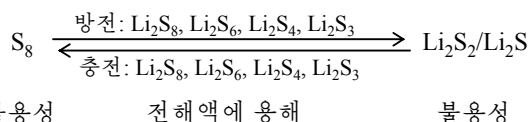
김 덕 성

리튬-류황(Li-S)축전지는 높은 리튬비용량( $1\ 672\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ )과 에너지밀도( $2\ 600\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ )를 가지며 그 비용량은 리튬이온축전지의 약 5배이며 원가가 낮고 환경오염이 없는 등의 우점을 가지고있는것으로 하여 현재 전망성있는 전원의 하나로 주목되고있다.

본문에서는 최근 리튬-류황축전지의 류황복합재료와 결합제 등의 측면들에서 응용실태와 발전추세에 대하여 소개하였다.

### 1. 양 극 과 정

금속리튬을 음극으로 하고 류황 혹은 그 복합재료를 양극으로 하는 리튬-류황(Li-S) 2차전지는 20세기 60년대에 출현하였다. 리튬-류황축전지양극에서의 충방전과정을 보면 고리상 $\text{S}_8$ 분자가 구조와 형태변화를 거쳐 용해성폴리류화물과 불용해성폴리류화물을 형성하는 과정이다.



방전과정에 주로 두 방전구역 즉 높은 방전전압구역( $2.1\sim 2.4\text{V}$ )과 낮은 방전전압구역( $1.5\sim 2.1\text{V}$ )이 존재한다. 높은 방전전압구역에서 류황은 전해액에 용해되는 사슬이 긴 폴리류황이온( $\text{S}_n^{2-}$ ,  $5\leq n\leq 8$ )으로 환원된다. 낮은 방전전압구역에서 사슬이 긴 폴리류황이온은 사슬이 짧은 폴리류황이온( $\text{S}_n^{2-}$ ,  $3\leq n\leq 4$ )과 불용해성을 가진  $\text{Li}_2\text{S}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{S}$ 로 넘어간다. 리튬-류황축전지의 충방전과정에 생긴 전해액에 용해되는 비교적 사슬이 짧은 폴리류황이온은 리튬음극에 확산되어 직접 리튬과 부반응을 일으켜 낮은 산화상태의 폴리류화리튬을 생성한다. 이 축전지의 양극물질인 단질류황의 리튬비용량은  $1\ 672\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 리튬비에너지는  $2\ 600\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ 로서 리튬이온축전지의 5배나 된다.[14]

리튬-류황축전지를 동력전원으로 리용한 무인기는 낮에는 태양빛전지로부터 동력을 얻고 밤에는 낮에 태양빛전지로 충전시킨 리튬-류황축전지를 방전시켜 동력을 얻는다. 이 축전지의 에너지밀도는  $500\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ 로서 한번 충전하여 14일간 비행할수 있다.[7]

현재 이러한 리튬-류황축전지의 응용에서는 다음과 같은 문제들이 제기되고있다.

그것은 첫째로, 단질류황의 이온전도도(방온도에서  $5\cdot 10^{-30}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )가 매우 작은것으로 하여 반드시 전도체/류황으로 된 복합구조를 만들어주어야 한다. 이 경우 전도체는 전극반응에 참가하지 않으므로 양극의 비용량이 떨어진다.

둘째로, 충방전과정에 류황전극의 체적이 변하여 전극을 파손시킨다.

셋째로, 방전과정에 양극에서 중간생성물인 용해성을 가진 높은 산화상태의 사슬이 긴 폴리류황이 생기고 이것이 금속리튬음극으로 확산되어 리튬과 반응하여 중간산화상태의 짧은 사슬을 가진 폴리류화리튬이나 전해액에 풀리지 않는  $\text{Li}_2\text{S}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{S}$ 가 생성된다. 짧은 사슬을 가진 폴리류화리튬은 농도경사에 의해 류황양극으로 돌아와 긴 사

슬을 가진 폴리류화리튬으로 산화되며 이때 양극활성물질이 소모되고 동시에 음극의 부식 및 부동태화가 일어나 전지의 용량이 떨어진다.

넷째로, 양극활성물질의 비가역산화이다.

이상의 원인들로 하여 현재 Li-S축전지의 연구방향은 주로 양극재료의 성질과 그 제조기술, 전해액 및 결합제특성의 개선, 리튬음극의 보호 등에 집중되고있다.

## 2. 양극재료의 제조기술과 발전추세

양극재료의 성질을 개선하기 위한 연구는 처음에는 류황-탄소복합재료를 만들어 양극의 전도성을 높이고 활성물질의 손실과 방전생성물의 용해를 감소시킴으로써 전지의 성능을 개선하였다.[1, 2, 3, 11] 그러나 전지수명에서는 100차정도에서 벗어나지 못하였다. 그후 유기류화물구조설계가 제기되고 다류화폴리아닐린과 같은 류황을 포함한 고분자재료 즉 류황-중합물복합재료가 리튬-류황축전지의 양극재료로 적합하다는것이 밝혀지면서 이 방향에서 일정한 성과가 이룩되었다.

### 1) 류황/탄소복합재료

리튬-류황축전지에서 양극재료의 성능을 개선하기 위하여 보통 다공성구조를 가진 탄소재료를 쓰고있다. 다공성재료는 좋은 전자전도성을 가지며 그것과 류황으로 복합 양극재료를 만들면 양극재료의 전도성을 높여주고 활성물질을 흡착하여 방전생성물인 폴리류화리튬의 용해를 감소시켜 전지의 특성을 개선해준다.

류황/탄소복합재료는 일반적으로 간단한 가열법으로 얻을수 있다.[5, 9]

류황은 155°C에서 녹으며 이때 점도가 최소로 되는데 액체상태의 류황은 탄소재료의 기공안에까지 확산되면서 활성물질인 류황을 담지한 류황/탄소복합재료를 형성한다.[7, 13] 탄소재료는 주로 질서정연한 열린구멍을 가진 탄소, 미세기공을 가진 탄소, 두가지 구멍을 다 가진 탄소, 탄소나노관 등으로 나눈다. 열린구멍을 가진 탄소재료의 비표면적은 크며 기공률이 높다. 그리고 구조가 안정하고 전도성이 높기때문에 류황/탄소복합재료의 담체로 리용하는데 적합하다. 각종 탄소재료 실험으로 활성탄, 탄소흑, 탄소나노관, 다공성탄소와 그라펜 등은 류황과의 복합에 리용되어 비교적 좋은 효과를 나타낸다. 어떤 연구자는 70%의 류황을 함유한 질서정연한 열린구멍을 가진 탄소/류황복합재료를 제조하였는데 류황은 주로 탄소나노섬유에 의해서 탄소담체와 치밀하게 연결되어있다.[10] 이 복합재료는 0.1C의 전류로 충방전할 때 1차에서 1 005mAh·g<sup>-1</sup>, 20차에서 800mAh·g<sup>-1</sup>로서 용량이 급속히 감소한다.

탄소나노관을 리용하여 류황/탄소나노관복합재료를 제조하고 이것을 양극으로 하는 리튬-류황축전지를 만든 자료도 있는데 이 전지는 0.02C에서 첫 방전용량이 1 299mAh·g<sup>-1</sup>, 0.05C에서 50차순환후 800mAh·g<sup>-1</sup>의 방전용량을 유지한다.[6, 10]

한편 폴리아크릴로니트릴을 탄화하여 탄소나노중공섬유를 만들고 그것을 리용하여 류황을 포함한 복합물을 제조할수 있다.[11] 이 복합재료는 0.2C의 전류로 1.7~2.6V범위에서 충방전하였을 때 150차에서의 방전비용량이 730mAh·g<sup>-1</sup>에 달하였으며 LiNO<sub>3</sub>을 전해액첨가제로 하면 전류효율은 99%에 이른다.

다층탄소나노관(MWCNT)은 비교적 높은 비표면적과 좋은 흡착능력을 가진 전도체이다.[3] 그러므로 류황전극의 전도성을 높이고 순환수명을 개선해준다. 분쇄법[5, 15]을 리용하여 MWCNT를 폴리아닐린(PAN)과 류황립자사이에 균일하게 분산시킨 3차원복합재료를 쓰면 리튬-류황축전지에서 류황활성물질의 리용률이 낮고 순환수명이

짧으며 고출력성능이 나쁜 문제들을 해결할 수 있다. 이 복합재료는 리튬의 리용률을 95.3%까지 높이며 7C로 방전할 때 방전용량을 71%로 유지하였다. 그러나 리튬담지량이 적기때문에 방전용량이 작다.

## 2) 리튬/중합물복합재료

재료의 전도성과 활성물질의 리용률을 높이기 위해 유기리튬화물구조설계가 제기되었다.

전도성중합물은 복합물속에서 다음과 같은 작용을 한다. 우선 중합물의 다공성구조는 리튬과 환원생성물을 흡착하는데 유리하며 형성된 전도성그물구조는 립자들사이의 접촉을 높여 리튬전극의 전도성을 높인다. 그리고 그자체가 활성물질로 되어 어느 정도 용량을 높여준다.[5-7, 16]

전도성중합물로는 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리피리딘(PPy), 폴리아닐린(PAn), 폴리피리딘-아닐린(PPy-A) 등이 많이 쓰인다.

리튬에 수용성폴리아크릴로니트릴을 입히면 양극의 전도성을 높일 수 있으며 폴리리튬화리튬의 용해를 억제할 수 있다. 나노구조를 가진 폴리피리딘/그라펜의 쌍중복합양극재료에서는 폴리피리딘과 리튬사이의 좋은 접착효과로 하여 0.1C로 방전시켰을 때 초기방전용량이  $1\,415.7\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 로서 비교적 높다. 아르곤/질소분위기속에서 PAN(폴리아크릴로니트릴)과 리튬을  $288\sim 300^\circ\text{C}$ 로 6h동안 가열하여 얻은 S/PAN양극재료를 썼을 때 1.0~3.0V에서 1차와 50차방전용량은 각각 850,  $600\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 이며 S/PAn-CNT에서는 100, 500차에서 각각 837,  $432\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 로서 그 특성이 개선되었다.[6]

나노리튬화표면에 폴리아미드를 피복하여 폴리리튬이온의 확산을 억제한 자료도 제기되었다.[11, 12]

## 3) 리튬/중합물/탄소복합재료

폴리에틸렌글리콜(PEG)을 입혀 만든 리튬/탄소복합재료(S/CMK-3)를  $168\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 의 전류로 1.5~3.0V까지 충방전할 때 20차에서의 방전용량은  $1\,100\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 로서 PEG를 입히지 않았을 때보다  $300\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  더 높아진다.[5] 원인은 PEG를 입힐 때 PEG가 폴리리튬화리튬을 흡착하여 전해액에 확산되지 못하게 함으로써 폴리리튬화리튬이 음극리튬을 부식시키는것을 억제하기때문이다. PEG만을 함유하거나 혹은 그라펜(GO)만을 함유한 복합물을 서로 대비하면 PEG를 함유한 S/GO복합물의 성능이 더 좋다.

양극재료로 리튬-중합물과 그라펜을 리용한 연구[1]에서 리튬-중합물은 내부침투성 그물구조를 가지며 그라펜은 리튬-중합물에 입혀져있다. 제조방법을 보면 먼저 제조한 리튬-중합물을 분말로 만들고 용매를 넣어 용액으로 만든다. 용액을 충분히 교반하는 한편 용매속에 그라펜을 넣고 초음파분산시켜 현탁액을 얻는다. 다음 두 용액을 혼합하고 용매를 제거하며 생성물을 건조한다. 이렇게 얻어진 양극재료는 전도성이 높고 충방전특성과 사용수명이 긴 우점을 가지며 제조하기 간단하고 대규모제조와 공업화가 쉽다.[1]

리튬-리튬충전지용 팽창그라펜전극[3]과 3차원구조를 가진 리튬이 피복된 리튬-리튬충전지양극재료[4]를 제조한 연구결과도 소개되었다.

이러한 연구들에서 리튬으로 피복된 그라펜은 원자상태의 리튬을 흡착하는것으로 하여 리튬의 순환을 감소시키고 충전지의 순환수명을 개선해준다.

## 4) 리튬/나노금속산화물복합재료

나노금속산화물은 다공성탄소재료와 같은 기능을 가진다. 나노금속산화물과 리튬을 복합하면 양극의 비표면적과 기공률을 증가시키며 재료의 흡착성능을 높여 전해액이 활성물질에 쉽게 그리고 원활하게 침투되게 한다.

또한  $\text{Li}^+$ 이 쉽게 재료내부에 확산되게 할뿐아니라 폴리류화리튬의 용해와 류황의 응집을 억제한다.[5]

일반적으로 활성물질의 리용률을 높이면 전지의 충방전특성을 높일수 있다.

티오류산나트륨과 염산을 반응시켜 분산상태의 류황나노립자를 제조하고 나노립자에  $\text{TiO}_2$ 을 피복하여 만든 핵-껍질(Core-Shell)구조를 가진 S- $\text{TiO}_2$ 나노재료를 다시 벤졸속에서 류황을 부분용해시켜 립자내부에 류황과  $\text{TiO}_2$ 사이의 공간을 형성시킨 복합재료를 리용할 때 0.5C에서 초기용량이  $1\,030\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 에 달하였으며 1 000차순환후 용량은 98.4%에 달하였다. 특히 중요한것은 1 000차마감가까이에서 용량감소율이 매 순환때마다 0.033%씩 천천히 떨어진다는것이다.[6] 이것은 S- $\text{TiO}_2$ 복합재료가 우월한 성능을 가진다는것을 보여준다.

어떤 연구자는 다공성규소 KIT-6을 모체로 하여 기공들이 고도로 질서정연하게 배열된  $\beta\text{-MnO}_2/\text{S}(\text{HMM}/\text{S})$ 를 합성하였다. 그리고 류황증기와 HMM의 혼합물을 열처리하여 미세기공과 다층구조를 가진  $\beta\text{-MnO}_2/\text{S}(\text{HMM}/\text{S})$ 복합재료를 제조하였다.

복합재료속의 삽입구멍과 다층구조는 대부분의 류황을 충분히 흡수하면서 생성된 다류화물이 전해액에 용해되는것을 효과적으로 막을수 있다. 동시에 고도로 발달된 미세기공구조는 리튬이온이 이동할수 있는 통로를 제공해준다.

정전류충방전측정을 진행한 결과  $0.05\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 의 전류밀도에서 20질량% 류황이 들어있는 복합재료(HMM/S-20)의 초기방전비용량은  $2\,458.4\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 에 달하며 100차에서는  $1\,356.1\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 이다.[5] 이것은 안정성 및 가역성이 매우 좋다는것을 보여준다.

일부 나노금속산화물들 실례로  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mg}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}$  등은 일정한 정도에서 S-S사슬의 분해 및 결합반응을 촉진시켜 류황전극의 동력학적특성을 개선시킨다.[6]

현재 류황과 결합하는 금속산화물들은 주로  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mg}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}$ ,  $\text{Mg}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}$  등이다. S/ $\text{La}_2\text{O}_3$ 복합재료는 비교적 높은 비표면적( $431.6\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )을 가지며 동시에 폴리류화물에 대하여 흡착작용을 할뿐아니라 Li/S산화반응에 대하여 촉매작용을 일으켜 류황전극의 동력학적반응을 촉진시킨다. 이 복합재료로 만든 전지는 1차때  $800\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 80차때  $450\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 로서 비교적 좋은 순환특성을 가진다. 또한 산화물을 첨가하는 경우 첨가하지 않았을 때보다 류황의 용해량이 60%정도로 낮아졌다.[5]

일부 아세틸렌흑(15%)대신에 나노 $\text{Mg}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}$ 를 넣고 류황과 혼합분쇄하여 복합양극을 제조하였을 때 촉매작용과 흡착작용을 한다는것이 밝혀졌으며 1.5~3.5V에서 1차방전용량은 아세틸렌흑을 넣었을 때 방전용량이  $741\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 로부터  $1\,185\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 로 높아졌다.[7-9]

최근 나노 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 양극재료특성에도 관심이 돌려지고있다.

그래핀/산화물에 기초한 전극재료는 나노 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 과 다공성을 가진 마이크로그래핀, 나노류황으로 이루어져있다. 나노 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /다공성그래핀인 경우 전기전도성을 띤 그래핀-탄소기질과 류황사이에서 일정한 정도의 호상작용이 존재한다.

$\text{Fe}_2\text{O}_3$ 나노립자의 적당한 량은 운동학적활성을 개선시켜 비용량과 고속순환안정성을 증가시킨다.[2]

### 3. 결합제

일반적으로 고성능리튬-류황축전지의 양극에서는 활성물질인 류황과 전도성재료와의 치밀한 접촉, 전극과 전해액사이의 안정성에 관심을하여야 한다.

활성물질과 전도체, 집전체와의 충분한 접촉을 보장하며 집전체로의 전하이동과 리튬이온의 확산을 촉진시키는데서 효과적인 방도의 하나는 결착제를 사용하는것이다. 결착제를 쓰는 경우 안정성이 높고 부착성이 좋아야 한다. 갖풀은 좋은 점결성과 분산성, 친수성을 가지며 활성물질과 집전체사이의 전도성을 보장하는 동시에 전극의 계면저항을 감소시키고 전지성능을 높여주는것으로 하여 이에 대한 연구도 진행되고있다.[5, 9]

현재 일부 연구자들은 결착제를 쓰지 않는 방안을 생각하고있다. 한 연구조는 용융류황을 미세다공성탄소섬유로 짠 천속에 넣어 탄소섬유천/류황복합양극을 제조하였다.[11] 이 전극으로 만든 전지는 비교적 높은 전류밀도인  $0.98\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 에서 1차방전용량이  $1\,000\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 80차에서  $800\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 이었다.

한 연구자는 탄소나노관의 특이한 자체조직화특성을 리용하여 전지의 양극재료를 제조하였으며 첨가제와 집전체를 쓰지 않는 새로운 형의 전지개발의 전망을 열어놓았다.[5] 이 연구조가 제조한 S-MWCNT복합재료는 직경  $2.5\mu\text{m}$ , 두께  $40\sim 50\mu\text{m}$ 인 유연한 박막으로서 이것을 양극으로 한 Li-S축전지는 4C배률에서  $1\,012\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 의 비용량을 나타낸다. 고출력순환을 끝낸 후 0.5C로 순환측정을 진행한 결과 비용량은 여전히  $1\,200\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 로서 안정성과 가역성에서 매우 좋은 결과가 얻어졌다.

## 맺 는 말

리튬-류황(Li-S)축전지는 높은 리론비용량과 에네르기밀도를 가진 전기화학에네르기저장계로서 그 용량은 리튬이온축전지의 약 5배이다.

우리는 리튬-류황축전지에서 류황복합양극과 결착제에 대하여 논의하였다.

## 참 고 문 헌

- [1] CHI Dun; WO 201827166 A1, 2018.
- [2] YANG Quanhong; WO 2018072275 A1, 2018.
- [3] XIAO Lifang; WO 2018032321 A1, 2018.
- [4] XIAO Lifang; WO 201739984 A1, 2017.
- [5] 张静; 电池工业, 19, 1, 41, 2014.
- [6] 李云钊; 电池, 43, 5, 2013.
- [7] 李红; 电池, 42, 3, 2012.
- [8] 苗力孝; CN 104810546 A, 2015.
- [9] 杨书延; CN 104779376 A, 2015.
- [10] 刘畅; CN 104766943 A, 2015.
- [11] 吴锋; CN 104795544 A, 2015.
- [12] 曾绍总; CN 104835966 A, 2015.
- [13] FAN Kaili; CN 104868097 A, 2015.
- [14] 万文博; 化学进展, 25, 11, 1830, 2013.
- [15] 张勇; 电池工业, 14, 2, 121, 2009.
- [16] 何向明; 中国工程科学, 9, 2, 68, 2007.

## **Development Trends of Cathode Material in Lithium-Sulfur Battery**

*Kim Tok Song*

The lithium-sulfur(Li-S) battery is an electrochemical energy storage device that has a high specific capacity and energy density, and its specific capacity is about five times than that of Li-ion battery. We discussed the sulfur composite cathode and agent of adhesion in the lithium-sulfur battery.

Keywords: lithium-sulfur battery, sulfur composite cathode