

## 리튬-류황축전지의 리튬음극과 전해액의 발전추세

리충남, 김덕성

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《모든 과학자, 기술자들이 과학기술발전의 추세에 맞게 첨단과학과 기초과학발전에 힘을 넣어 나라의 과학기술을 세계적수준에 올려세우도록 하여야 합니다.》《김정일선집》증보판 제20권 62페이지)

새로운 에너지기술키 매우 빨리 발전하고 손전지와 전기자동차 등 여러 분야의 기술키 급속히 발전함에 따라 고에너지밀도2차전지의 연구개발과 응용은 매우 큰 주목을 끌고있다.

리튬-류황축전지는 비용량이 크고 원가가 높으며 환경오염이 없는 등의 우점을 가지고있는것으로 하여 현재 제일 전망성있는 전원의 하나로 주목되고있다. 그러나 일부 문제점들로 하여 리튬-류황축전지는 실용화되지 못하고있다. 중요한 문제의 하나는 방전 과정에 양극에서 중간생성물인 용해성을 가진 높은 산화상태의 사슬이 긴 폴리류황이 생기고 이것이 금속리튬음극으로 확산되면서 리튬과 반응하여 중간산화상태의 짧은 사슬을 가진 폴리류화리튬 혹은 전해액에 풀리지 않는  $\text{Li}_2\text{S}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{S}$ 를 생성하는것이다. 짧은 사슬을 가진 폴리류화리튬은 농도확산으로 다시 류황양극으로 돌아와 긴 사슬을 가진 폴리류황으로 산화된다. 이 과정이 반복되면서 양극활성물질이 소모되고 동시에 음극의 부식 및 부동태화가 일어나 전지의 효율이 떨어지게 된다.

현재 리튬-류황축전지의 연구방향은 주로 양극재료의 특성개선과 함께 합리적인 전해액개발 및 리튬음극보호 등에 집중되고있다.[1-5]

리튬-류황( $\text{Li-S}$ )축전지는 높은 비용량( $1\ 672\text{mAh/g}$ )과 에너지밀도( $2\ 600\text{Wh/kg}$ )를 가진 전기화학에너지저장장치로서 비용량은 리튬이온축전지의 약 5배이다.

논문에서는 최근 리튬-류황축전지를 개발하는데서 나서는 중요한 문제들인 리튬음극보호와 전해액의 개발측면에서 이룩된 성과들을 서술하였다.

### 1. 전해액 계

일반적으로 리튬-류황축전지의 전해액은 전기전도도가 크고 분해전압이 높으며 리튬음극에 대하여 안정해야 한다. 이러한 리튬-류황축전지의 전해액으로는 크게 3가지 즉 유기전해액, 고분자전해질(겔전해질), 고체자기전해질이 있다.

유기전해액 액체전해액계에서는 방전과정에 중간생성물로 폴리류화리튬이 생기는데 이것이 전해질용액속에 용해되어 리튬-류황전지성능에 중요한 영향을 줄수 있다.[1, 4]

유기전해질로는 주로 리튬염들인  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  등이 쓰인다.[2, 4] 용매는 녹음점이 낮고 끓음점이 높으며 증기압이 낮고 유전률이 크며 점도가 작아야 한다. 또한 동작온도범위가 넓고 전기전도도가 커야 한다.

이러한 용매들로는 에테르들이 있는데 일반적으로 혼합유기용매를 리용한다. 많이 리용하는 용매로는 1,3-디옥솔(DOL), 디메틸에테르(DME), 트리에틸렌글리콜디메틸에테르(TEGDME) 등이다. 선행연구[1]에서는 1mol/L  $\text{LiClO}_4$ /(DME+DOL) 전해액에서 리튬-류황축전지의 전기화학적성능에 미치는 용매조성의 영향을 연구하였다. DME는 좋은 산화환원반응분위기를 제공해주지만 너무 많이 넣으면 축전지의 계면저항을 증가시킨다. DOL을 과잉량 넣으면 축전지의 순환안정성에 영향을 미친다. 그러므로 이 두가지 용매를 혼합하여 리용하는것이 좋는데 제일 좋은 혼합비는 1:2(체적비)이다.

1mol/L  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ /(DOL+DME) 전해액에서 용매의 조성비가 1:1(체적비)일 때 류황전극의 전기화학적특성이 가장 좋으며  $0.4\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도로 2.6~1.5V까지 련속 충방전시키면 1차 및 50차에서 비용량은 각각 1 050, 600mAh/g에 달한다.[2] 또한 세가지 용매 DME+TEGDME+DOL의 가장 합리적인 체적비는 2:2:1이며 DOL의 함량이 낮을수록 비용량이 증가하고 DME의 함량이 낮을수록 평균방전전압이 높아진다.[3] 용매와 용질이 류황축전지전극의 전기화학적특성에 미치는 영향은 크며 류황전극에서 평탄부전압이 떨어지는것은 전해액의 점도와 관련된다.

폴리류화리튬에 대한 이온액체의 용해도는 매우 작으며 따라서 이온액체를 쓰면 폴리류화리튬의 용해를 억제하고 전극의 안정성을 유지할수 있다.[1] 그러나 이온액체에 대한 연구는 아직 광범하게 진행되지 못하고있으며 실용화에서도 많은 문제점들이 존재하고 있다.

고분자전해질(겔전해질) 고분자전해질은 류동성유기전해액이 아니기때문에 류황이나 폴리류화물이 용해되지 않으며 리튬-류황축전지의 순환수명이 짧은 문제를 해결할수 있다. 선행연구[2]에서는 TEGDME를 겔화제로, 불화비닐리덴과 육불화프로필렌의 공중합물(P(VDF-HFP))을 용매로,  $\text{LiPF}_6$ 을 리튬염으로 하여 비전기전도도가  $0.499\text{mS}/\text{cm}$ 인 겔상태의 전해질을 제조하였다. 이 전해질을 리용하여  $0.14\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도에서 충방전시키면 1차때 방전비용량은 765mAh/g이다.

나노 $\text{SiO}_2$ 를 첨가한 P(VDF-HFP)는 비전기전도도가  $1.2\text{mS}/\text{cm}$ 인 1mol/L  $\text{LiPF}_6$ /(PC(탄산프로필렌)+EC(탄산에틸렌)+DEC(탄산디에틸에스테르)) 전해액을 흡수하는데 여기에 류황과 활성탄나노복합재료를 넣어 양극을 만든 다음 리튬-류황축전지에 리용한다. 이 경우 류황의 리용률은 90%정도이며  $0.3\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도에서 1~3V로 충방전시키면 1차와 순환안정상태에서의 비용량은 각각 800, 440mAh/g이다.[1]

또한 PAN(폴리아닐린)/S복합재료와 P(VDF-HFP) 전해액을 리용한 전지를  $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도로 1~3V에서 충방전시키면 1차 및 50차에서 비용량은 각각 850, 600mAh/g이다.

불밀법을 리용하여  $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$  ( $n=1, 2$ )을 복합중합물전해질인  $(\text{PEO})_{10}\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 에 첨가하여 중합물전해질의 이온전도도를 크게 높일수 있다.[1] 이 전해질을 리용한 경우  $90^\circ\text{C}$ ,  $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도, 동작전압 1.7~3.2V에서 비용량은 1 400mAh/g에 달한다.

$\text{ZrO}_2$ 를 넣은 나노복합물전해질 NCPE( $(\text{PEO})_{10}\text{LiCF}_3\text{SO}_3+10\% \text{ZrO}_2$ )는 리튬이온전도도를 높일수 있다.( $70^\circ\text{C}$ 에서  $0.1\sim 1\text{m}\Omega/\text{cm}$ [2])  $90^\circ\text{C}$ 에서 0.05C로 1.7~2.6V에서 충방전시키면 Li/NCPE/S전지의 비에너지는 2 025Wh/L, 전류효율은 거의 100%에 달한다.

전지순환특성을 개선하기 위하여 ZSM-5분자재와 폴리비스플루오로에틸렌을 혼합하고 여기에 전해액을 침적시켜 겔전해질을 합성하였는데 이 겔전해질은 비교적 높은 흡수

률과 이온전도도, 리튬이온이동률을 가진다.[1] 리튬염과 용매, 안개모양의 이산화규소 나노립자를 메틸알콜속에서 혼합하여 반고체상태의 전해질을 얻고 여기에 류황과 활성탄 복합재료를 넣어 만든것을 양극으로 하여 시험전지를 제조하였는데 308K에서 0.05C로 충방전시켰을 때 1차방전용량은 1 370mAh/g으로서 리론용량의 80%에 달하였으나 10차때에는 600mAh/g으로 낮아졌다. 전극물질의 리용률이 낮은 원인은 양극과 전해액계면우에  $\text{Li}_2\text{S}$ 가 응집되는데 있다고 볼수 있다.

겔전해질의 성능은 유기전해액보다 낮는데 그 원인은 겔전해질의 전기전도도가 작고 기계적안정성이 나쁘며 겔전해질과 전극사이의 계면전기저항이 크기때문이다.

고체자기전해질 고체자기전해질은 일반적으로 리튬염과 일부 나노자기재료를 중합물에 삽입시켜 전해질이 이온전도성을 가지게 하며 류화물이 전해액에 용해되는것을 막아준다.

보통 방온도에서 완전고체자기전해질들의 이온전도도가 상대적으로 작기때문에 비교적 높은 온도에서도 리용할수 있다. 그러나  $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 을 고체전해질로, 류황/탄소복합재료를 양극으로, 알루미늄니움박지와 리튬판쌍층금속박지를 음극으로 하여 500MPa의 압력으로 성형하여 완전고체상태의 리튬-류황축전지를 제조하면 50차 충방전후에도 방전용량이 1 000mAh/g이었다.[1] 또한 단사류황을 양극으로, 아세틸렌흑을 전도체로,  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2$  유리도자기를 고체전해질로 하는 리튬-류황축전지를 제조하고  $-20\sim 80^\circ\text{C}$ 에서 특성을 검토하였는데 10차방전비용량은 1 400mAh/g, 200차에서는 850mAh/g이었다.

다른 연구자[2]들도  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 전해질을 리튬-류황축전지에 리용하였다.  $0\sim 80^\circ\text{C}$ 에서 이 전해질의 이온전도도는  $1\times 10^{-4}\sim 5\times 10^{-3}\text{S/cm}$ 이며 0.05C에서 최대비용량은 1 200mAh/g이었다.

## 2. 리튬음극의 보호

리튬-류황축전지의 방전과정에 생기는 양극중간생성물인 폴리류화리튬은 전해액에 용해된 후 농도확산으로 음극으로 확산되어 리튬과 반응하면서 리튬침상결정을 형성, 성장시키거나 음극의 분말화를 일으켜 전지의 성능에 영향을 준다. 리튬음극표면에 한층의 보호막을 형성시키는 방법으로 전해액이 리튬음극에 침식되는것을 억제시키고 리튬-류황축전지의 충방전효율과 순환성능을 높이며 안정성이 나빠지는것을 감소시킬수 있다.[1]

흔히 리용되는 보호대책은 전지를 조립하기 전에 리튬을 보호하는것이다.[1, 2, 5]

이 예비처리의 목적은 리튬표면에 하나의 보호막을 형성하고 전해액이 리튬과 직접 접촉하지 못하게 하여 전해액에 용해된 폴리류화리튬이 리튬을 부식시키는것을 막고 전지의 성능을 높이는데 있다. 실례로 1차침적법으로 리튬음극표면에 이온전도층과 중합물층을 포함하는 복합보호막을 형성시키면 리튬-류황축전지의 순환수명을 현저히 개선할수 있다. 일부 연구자[1]들은 리튬음극판을  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 용액속에서 예비처리하는 경우 100차순환후에도 저항변화가 매우 작다고 밝혔다.

다른 하나의 보호대책은 전해액속에 첨가제를 넣어 첨가제와 리튬이 반응하여 보다 안정한 보호막을 형성시키는것이다.

전해액첨가제에 의한 음극보호에는 두가지 물질새가 있다.[2]

첫째로, 흡착 혹은 전기화학반응을 통하여 리튬표면에 한층의 보호막을 형성시키는 것이다.

둘째로, 폴리류화리튬과 반응하여 리튬에 대한 부식을 감소시키는것이다.

전해액에  $\text{Li}_2\text{S}_6$ 이 존재할 때  $\text{LiNO}_3$ 을 첨가하면 리튬표면에 한층의 보호막을 형성하여 전하이동저항을 작게 하고 류황의 충방전반응이 보다 안전하게 진행될수 있다.[2]  $0.38\text{mol/L}$   $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2/\text{DOL}$  전해액에  $0.31\text{mol/L}$   $\text{LiNO}_3$ 을 첨가하고  $2.5\sim 1.7\text{V}$ ,  $0.42\text{mA/cm}^2$ 에서 방전시키고  $0.24\text{mA/cm}^2$ 에서 충전시킬 때 1차방전비용량( $1\ 150\text{mAh/g}$ )은 첨가하지 않았을 때 ( $650\text{mAh/g}$ )보다 증가하였다.

연구자들은 양극과 음극재료의 특성개선 및 전해질계의 최적화 등의 연구를 통하여 점차 전지의 성능을 개선하고 상업화를 다그치고있다. 연구개발과정에 많은 새로운 재료들이 좋은 성능과 응용전망을 나타내고있다. 새로운 재료의 개발과 응용, 공정기술의 개선, 전지 성능개선에 대한 연구 등은 앞으로의 중요한 연구방향으로 되고있다.

## 참 고 문 헌

- [1] 张静; 电池工业, **19**, 1, 41, 2014.
- [2] 李云钊; 电池, **43**, 5, 2013.
- [3] 李红; 电池, **42**, 3, 2012.
- [4] 万文博; 化学进展, **25**, 11, 1830, 2013.
- [5] 张勇; 电池工业, **14**, 2, 121, 2009.

주체108(2019)년 7월 5일 원고접수

## Development Trends of Lithium Anode and Electrolyte in Lithium-Sulfur Battery

*Ri Chung Nam, Kim Tok Song*

The lithium-sulfur(Li-S) battery is a electrochemical energy storage device that has a high specific capacity( $1\ 672\text{mAh/g}$ ) and energy density( $2\ 600\text{Wh/kg}$ ) and its specific capacity is about five times than that of Li-ion battery. We discussed the electrolytes and protection of lithium anode in the lithium-sulfur battery.

Key words: lithium-sulfur battery, organic electrolyte, lithium anode