

## 다공성 구형 탄소를 이용한 리튬/유황 전지의 수명개선 및 전기화학특성 연구

허성규<sup>1</sup> · 임수아<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>비츠로셀 신뢰성 시험 팀, <sup>2</sup>호서 대학교 제약 공학과

(2021년 5월 14일 접수 : 2021년 7월 1일 수정 : 2021년 7월 20일 채택)

## Study of Improvement Life and Electrochemical Characteristics for Lithium/sulfur Battery using Porous Carbon Sphere

Sung Kyu Hur<sup>1</sup> and Soo A Lim<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Reliability Test Center of VITZRO CELL, Dangjin, Chungnam, 04998 Korea  
<sup>2</sup>Dept. of Pharmaceutical engineering, Hoseo Univ. Asan, Chungnam 31499, Korea

(Received May 14, 2021 : Revised July 1, 2021 : Accepted July 20, 2021)

### 초 록

리튬/유황 전지 반응에서 리튬-폴리설파이드(Lithium polysulfide)는 사이클이 반복될수록 전해액에 해리되어 전지 수명을 저하시키는 큰 원인으로 작용한다. 액체 상태인 리튬-폴리설파이드가 전해액에 용해되지 않도록 유황을 담지하고 리튬-폴리설파이드의 흡착을 유도, 추가로 전도도까지 높일 수 있는 비표면적이 큰 다공성 탄소를 모색했다. 본 논문에서는 비표면적이 큰 다공성 탄소 구체를 얻기 위해 추가로 KOH 처리를 통해 1939 m<sup>2</sup>/g의 탄소 구체를 2200 m<sup>2</sup>/g으로 높였다. 또한, 유황과의 열처리를 통해 75wt%의 유황이 함유된 탄소 유황 화합물을 만들어 양극재로 사용가능성에 대한 물질 분석을 진행했다. Reference (622; 유황: 60%, 도전재: 20%, 바인더: 20%) 파우치 셀과 75 wt%의 탄소 유황 화합물을 이용하여 만든 파우치 셀의 전기화학특성 분석을 진행하였다. 이는 50 사이클 기준으로 Reference 대비 20%의 수명 증가와 10%의율 특성 향상을 보였다.

**Abstract :** Dissociation into Lithium-polysulfide electrolyte due to repeated cycles during the Lithium/Sulfur battery reaction is a major problem of reduced battery lifespan. We searched for a porous carbon with a large specific surface area that infiltrated S to prevent liquid Lithium-polysulfide from being dissolved in electrolyte, induce adsorption of Lithium-polysulfide, and further increase conductivity. In order to obtain porous carbon spheres with a large specific surface area, the carbon spheres of 1939 m<sup>2</sup>/g were raised to 2200 m<sup>2</sup>/g through additional KOH treatment. In addition, through heat treatment with S, a carbon sulfur compound containing 75 wt% of S was fabricate and material analysis was conducted on the possibility of using the cathode material. The electrochemical characteristics of the Reference (622; sulfur: 60%, conductive material: 20%, binder: 20%) pouch cell and the pouch cell made using 75wt% of carbon sulfur compound were analyzed. 75wt% of carbon sulfur pouch cell showed a 20% increase in lifespan and 10% improvement in C-rate compared to the Reference pouch cell after 50 cycles.

**Keywords :** Li-S battery, carbon sphere, meso pore, cycle life, rate-capability

\*E-mail: salim0609@hoseo.edu

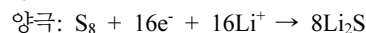
## 1. 서 론

리튬은 밀도가 낮고, 표준 환원 포텐셜 값이 매우 낮기 때문에 고 에너지 밀도와 우수한 사이클 특성을 가지고 있으며 Ni-Cd나 Ni-MH와 같은 전지에 비해 자기방전이 적어 메모리 효과가 없고 3.6 V의 높은 작동 전압을 가진다는 장점으로 인해 리튬 2차 전지의 시장 점유율은 급격히 증가하는 추세다.<sup>1,2)</sup> 리튬 2차 전지의 양극 활물질에는 전이금속산화물을 사용하며 음극 활물질은 리튬이 가역적으로 삽입/탈리될 수 있는 탄소 계 재료인 흑연 음극이 사용되고 있다. 대표적으로 사용되는 양극 활물질은 리튬 코발트 산화물 ( $\text{LiCoO}_2$ ; LCO)로 기존의 이차전지 보다 높은 중량당 에너지 밀도와 부피당 에너지 밀도를 가지고 있어 상대적으로 다른 이차전지에 비해 비싼 가격에도 불구하고 해마다 그 소비량이 증가하여 대부분의 휴대용 전자기기의 동력원으로 사용되고 있다. 하지만 원재료의 높은 가격과 독성, 충전 상태에서 안정성이 떨어진다는 단점을 가지고 있어 대용량 동력원으로 사용할 경우 많은 문제점을 가지고 있다.<sup>3,4)</sup> 이러한 단점을 보완하기 위해 다양한 양극 소재 개발이 활발히 연구되어왔으며, 초기  $\text{LiNiO}_2$ 는 Co 대비 낮은 원재료 가격 및 높은 에너지밀도로 관심을 모았으나, 리튬 이온과 니켈 이온의 자리바꿈 현상으로 인해 제도가 용이하지 않으며 리튬 탈리에 의해 구조가 불안정해져 사이클 특성, 저항 안정성, 열 안정성이 크게 떨어지는 단점을 가지고 있다. 또한 스피넬계  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 경우 높은 안정성과 수명 특성을 가지고 있지만 적은 용량과 고온에서의 망간 이온 용출 현상을 보이고 있다.  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$  ( $x+y+z=1$ )은 이러한 양극소재들의 단점을 보완하여 고가 전이 금속인 Co 함량을 줄이고 상대적으로 저가인 Ni, Mn 전이금속을 혼합함으로써 가격 경쟁력을 확보하고 안정성을 높였지만 중대형 저장 장치로서 한계와 Ni 함량이 증가로 인해 높은 용량 특성은 보이나 Co, Mn 함량의 감소로 구조적 안정성의 저하, 고온에서 산소 탈리로 인한 소재의 열화 현상으로 인해 구조적 불안정성을 야기시켜 전지의 폭발과 같은 위험을 초래하게 된다.<sup>5)</sup> 중대형 저장 장치로서 고 용량과 고 출력, 안정성을 확보하기 위해선 2차 전지의 무게 및 부피당 용량 증가와 저렴한 새로운 전극 물질이 적용된 차세대 이차전지의 개발을 필요로 하며, 이러한 요구에 부합되는 전극 재료로서 음극을 리튬 금속을 사용하고, 고 용량의 양극재를 적용한 2차 전지를 꿈꿀 수 있다. 리튬을 음극에 적용하므로 낮은 밀도, 낮은 표준 환원 전위, 높은 비에너지로 인해 높은 전압과 고 에너지 밀도의 전지를 실현시킬 수 있다.<sup>6,9)</sup> 유황은 값이 싸며, 낮은 자가 방전율로

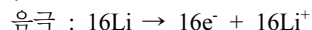
양극재로서 매력적이지만 전기 부도체이자 이온 부도체로 전극 내에 항상 도전재가 들어가야 하며, 완전한 100%의 효율을 얻을 수 없고 빠른 충전이 이루어지기 힘들다. 유기용매와 반응이 잘 일어나 전해질의 선택이 중요하다.

전지 재료로서 유황은 리튬전지에서 양극재로서 사용되고 있지만 리튬과 유황의 반응에서 리튬-폴리설파이드의 형성하여 전해액에 녹을 뿐만 아니라 리튬 음극에서 반응하여 전지의 방전 및 충방전 효율을 떨어트리는 문제를 가지고 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해서 여러 연구가 진행되고 있으며, 유황 전지의 종류로서 유기 디설파이드 전지, 폴리 카본 설파이드 전지, 리튬/유황 전지 등이 있다. 리튬/유황 전지는 양극 활물질로 유황 또는 유황 화합물을 음극 활물질로 리튬금속을 이용하는 전지 시스템을 갖는다. 방전 과정 중에는 양극에서 유황의 환원 반응이 일어나며 음극에서는 리튬의 산화 반응이 일어난다. 유황은  $\text{S}_8$  구조를 가지며 환원 반응에 의해 S-S 결합이 끊어져  $\text{S}^\cdot$  이온과  $\text{Li}^+$  이온의 반응으로 리튬-폴리설파이드( $\text{Li}_2\text{S}_n$ ,  $8 > n > 2$ ) 변환된다.<sup>10,11)</sup> 설파이드가 완전히 환원되는 경우 방전 반응의 최종 생성물인 리튬-설파이드( $\text{Li}_2\text{S}$ )가 생성되게 된다.

방전반응:

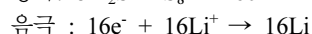
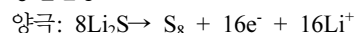


(방전중간단계 :  $\text{Li}_2\text{S}_x$ 가 형성)



충전 과정에서는 유황 이온이 전자를 내어주며 유황 간의 결합이 형성되는 반응과 리튬 이온이 리튬 음극 표면에서 전자를 받아들여 리튬 금속으로 환원되는 반응(방전 과정의 역으로 진행)이 일어난다. 충전이 진행됨에 따라  $\text{Li}_2\text{S}$ 는 점차 제거되어 충전 말기에는  $\text{Li}_2\text{S}$ 가 대부분 남아 있지 않으나 충전 시 용액상의 리튬-폴리설파이드는  $\text{S}_8$ 로 변환되지 않고 용액 내에 남아 있다.<sup>12)</sup> 이러한 충전되지 않은 비가역적 리튬-설파이드의 생성은 리튬 유황 전지의 수명을 저하시키는 요인으로 작용한다.

충전반응:



리튬/유황 전지의 양극은 음극에서 나온 금속이온과 반응함으로써 방전 동안 환원될 수 있는 전기화학적 활성물질을 활용할 수 있어야 한다. 유황은 부도체이므로 고체 상태로 존재하는 경우 리튬 이온 및 전자

는 유황에 효율적으로 공급되지 못하여 방전 반응이 일어나기 어렵다. 환원 반응을 위해서는 전자를 공급해 줄 수 있는 도전 재 표면으로 활물질이 이동하여야 하며, 유황의 운동도가 없는 경우에는 도전 재와 접촉하고 있는 부분만이 반응에 참여할 수 있다. 그렇기 때문에 도전 재나 집전 체에서 환원 반응 시 전자가 용액 중에 녹아있는 유황과 리튬-폴리설파이드로 전달되거나 산화반응 시 전자를 도전 재나 집전체로 받아들여 전기화학반응이 일어나는 시스템은 매우 중요하다. 리튬/유황 전지는 다음과 같은 장점을 가진다. ① 높은 비 용량(1,675 mAh/g) 특성으로 인하여 약 2,600 Wh/kg에 달하는 이론적 에너지 밀도를 갖는다.<sup>11)</sup> ② 기존 전지의 중금속 오염 문제를 해결할 수 있는 환경 친화적 물질이다. ③ 낮은 유황 가격으로 인해 재료비를 낮출 수 있으며 리튬금속을 음극으로 사용함으로써 제조상 단순성에 의해 제조단가 또한 절감될 수 있다. 하지만, 부도체인 유황의 낮은 이용률과 사이클이 진행됨에 따라 용량 감소가 급격하게 일어난다는 문제를 가지고 있다. 여러 원인 중 하나로 리튬-폴리설파이드의 생성으로 인해 방전 시 유황의 최종적으로  $\text{Li}_2\text{S}$  (2.0 V영역)가 형성되며 방전이 종료해야 하지만 리튬-폴리설파이드 ( $\text{Li}_2\text{S}_8$ ,  $\text{Li}_2\text{S}_6$ ,  $\text{Li}_2\text{S}_4$ ; 2.4V영역) 생성으로 전해질 내로 녹아나고 사이클이 진행될수록 쌓이게 되어 결국 급격한 용량의 감소를 보인다. 근본적인 해결 방법은 리튬-폴리설파이드의 생성을 억제하는 방법이지만, 2003년 S.C.Han<sup>13)</sup> 발표한 연구에서 2.4 V ( $\text{Li}_2\text{S}_8$ ,  $\text{Li}_2\text{S}_6$ ,  $\text{Li}_2\text{S}_4$ ) 영역과 2.0 V ( $\text{Li}_2\text{S}$ ) 영역만을 따로 충방전 하여서 퇴화 거동을 살펴본 결과 예상 밖으로 2.0 V 영역보다 2.4 V 영역의 충방전 수명 특성이 더 우수하다는 결과를 도출하였다. 이는 2.4V Polysulfide formation potential에서는 유황이 리튬-폴리설파이드( $\text{Li}_2\text{S}_8$ ,  $\text{Li}_2\text{S}_6$ ,  $\text{Li}_2\text{S}_4$  등)의 형태로 전해질 내로 녹아나긴 하지만, 폴리설파이드는 음전하를 가져 충전 시 양극으로 이동하기가 좋고 액체 형태이기 때문에 유황 양극에 쉽게 흡수하게 되므로 가역성이 좋아 수명 특성이 우수하게 나오는 것이다. 하지만, 2.0 V 구간만을 충방전 하였을 경우 상황은 다르게 진행된다. 방전 후 생성물인  $\text{Li}_2\text{S}$ 는 액체가 아닌 고체 상태의 하얀색 분말이며 리튬 이온 및 전자의 전도도가 매우 낮아 전류가 고르게 분포되지 않으며, 첫 번째 방전이 끝나고 다시 충전이 될 때 녹아 났던 리튬-폴리설파이드들이 이 구간에서는 가역성이 적은 고체 상태의  $\text{Li}_2\text{S}$ 로 형성되기 때문에 수명 특성이 떨어지게 되는 것이다.

다공성 탄소는 물과 공기 등의 정화 물질, 촉매, 크로마토그래피, 가스 분리제를 비롯하여 최근 들어서 에너지 저장 물질에 이르기까지 많은 분야에서 중요

한 물질로 사용하고 있다. 대부분의 다공성 탄소는 마이크로 세공(micropore)으로 이루어져 있다.<sup>14-16)</sup> 세공의 분류는 크기 2 nm 이하는 마이크로 세공(micropore), 2 nm에서 50 nm 사이는 메조 세공(mesopore), 50 nm 이상은 매크로 세공(macropore)로 나뉜다. 메조포러스 탄소는 메조포러스 실리카와 같이 특별한 촉매 활성 없이 촉매의 담체로 많이 사용되지만 실리카와는 달리 전기 전도도가 상대적으로 뛰어나고 높은 비표면적을 보여 주로 전기화학을 위한 전극 소재로써 많은 연구가 되었다. 전극 소재로 이용되기 위해 더 높은 전기전도도가 요구되고 메조포러스 탄소의 흑연화(graphitizing)와 같은 탄소의 conjugation에 대한 연구도 활발히 진행되어 왔다. 이번 연구에 적용하는 탄소는 탄소 구체를 이용하여 전도도를 높이고 탄소 구체 표면에 메조 세공(meso pore; 2 nm-50 nm)를 만들어 유황의 흡착을 유도할 수 있는 세공을 가진 탄소 구체를 적용하였다.

따라서 본 연구에서는 비표면적이 높은 다공성 구형 탄소를 이용하여 낮은 전도성을 확보하고 전해질 내로 용해되는 리튬-폴리설파이드를 다공성 구형 탄소가 흡착해 줌으로써 사이클 진행에 따른 유황 전극의 붕괴 현상을 막고 이로 인해서 수명을 개선해 보고자 하는 것이 본 연구의 목적이다. 즉, 리튬-폴리설파이드의 생성을 억제하기보다는 사이클이 진행될수록 전해액에 쌓이는 리튬-폴리설파이드( $\text{Li}_2\text{S}_8$ ,  $\text{Li}_2\text{S}_6$ ,  $\text{Li}_2\text{S}_4$  등)를 유황 양극에 잡아둘 수 있는 액체 형태의 리튬-폴리설파이드를 흡착해 묶어둘 수 있는 세공을 가진 탄소 구체를 유황 양극에 첨가하여 리튬/유황 전지의 급격한 용량 감소 문제를 해결해 수명을 개선코자 하였다. 또한 탄소 구체를 사용함으로써 부도체인 유황과 접촉 면적을 넓혀 전도도 향상에 도움 줄 것이라 기대한다. 리튬/유황 전지의 수명 저하 요인인 폴리설파이드가 전해액에 녹아나는 문제와 부도체인 유황의 전도성을 확보하기 위해 비표면적이 높은 구형 탄소 양극소재가 리튬/유황전지의 수명특성에서 어떠한 영향을 주는 지 구조분석과 전기화학적 특성에 대해 조사하였다. 즉, 유황60%: 도전재20%: 바인더20%의 비율을 갖는 Reference (622) 전지를 만들고 75%의 유황을 함유하고 있는 다공성 구형 탄소를 Reference (622) 전지의 유황 함량과 맞춰 pouch cell을 제작하여 비교하였고, 비표면적이 넓은 다공성 구형 탄소로 인해 계면 저항이 낮아져 리튬 이온의 이동성을 확보하였으며 탄소 구체의 내기공은 유황의 담체 역할을 하고 외기공으로는 전해액으로 녹아나는 폴리설파이드를 흡착하여 Reference (622)에 비해 50사이클에서 20% 이상의 수명 특성 및 10% 이상의 용 특성 향상을 보였다.

## 2. 실험

### 2.1 재료

모든 원재료는 사용 전 불순물과 수분을 제거하기 위하여 전 처리를 하였다. 활물질로 사용된 유황 (<60 nm, 99.9%, MKnano社)과 도전재로 사용된 Ketjen Black은 각각 60°C와 80°C에서 24시간 이상 건조하였다. 결합제로서 PEO (Polyethylene oxide, 용매는 Acetonitrile (Aldrich Co.)를 사용하였다. 수명 개선을 위한 카본 구체(대략 3-10  $\mu\text{m}$ )는 KOH 처리하여 카본 구체에 수십 나노 크기의 세공(pore)을 만들어 사용하였다. 양극 집전 체는 유황의 전도율을 높여 주기 위해서 카본이 코팅된 알루미늄 집전체를 이용했다.

#### 2.1.1 유황 전극(양극)

유황과 다공성 구형 탄소를 혼합하여 190°C 오븐에서 12시간 열처리한다. 유황이 함유된 카본 powder: ketjen black을 무게 비율로 섞은 후 2시간 동안 낮은 RPM으로 ball milling 시킨다. PEO (Polyethylene)는 따로 Acetonitrile에 충분히 녹을 수 있도록 overnight stirring 해준 후 앞의 powder에 넣고 고 RPM에서 5-10분간, 저 rpm에서 2시간(장시간 ball milling 할 시 Acetonitrile이 증발하여 고형분에 영향을 주었다. 그리고 ball milling 하여 슬러리를 만든다. 제조된 슬러리는 카본이 코팅된 알루미늄 집전 체 위에 코팅기를 이용하여 도포하였고, 60°C 오븐에서 1시간 동안 건조공정을 거친 뒤 압착(약 20%)하였다. 위 내용의 유황 전극 제조공정을 Fig. 1에 제시하였다. 제조

된 유황 양극 극판은 사용 전 60°C 진공 오븐에서 overnight 후 사용하였다.

#### 2.1.2 리튬 전극(음극)

음극의 전극재료로서 리튬금속 두께 10  $\mu\text{m}$ 을 사용하였고 원제품의 특별한 가공이나 처리 없이 드라이룸 안에서 3 cm  $\times$  4 cm로 펀칭하여 전지에 적용하였다.

#### 2.1.3 전해액

TEGDME (tetra ethylene glycol dimethyl ether),

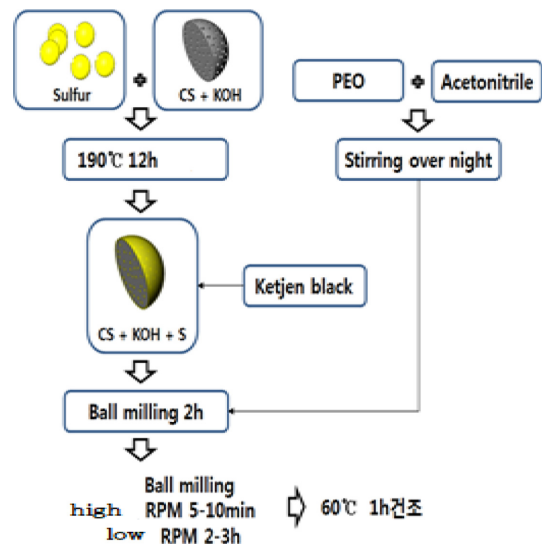


Fig. 1. Sulfur electrode manufacturing process

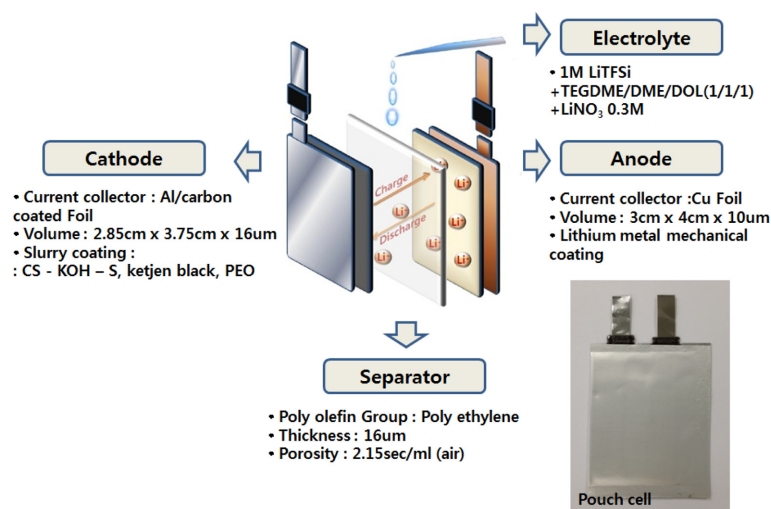


Fig. 2. pouch cell

DME (dimethoxy ethane), DOL (dioxlane)의 용매를 1:1:1비율로 섞었으며, 1M LiTFSi 염을 녹인 전해액에 LiNO<sub>3</sub> 0.3M을 추가로 넣어 사용하였다.

#### 2.1.4 다공성 구형 탄소

리튬/유황 전지의 낮은 사이클 원인으로 유황의 낮은 전도성과 사이클 진행 시 활물질량의 감소, 전극 구조등의 다양한 문제가 있으므로, 이번 연구에 적용하는 탄소는 탄소 구체를 이용하여 전도도를 높이고 탄소 구체 표면에 메조 세공(mesopore; 2 nm-50 nm)를 만들어 유황의 흡착을 유도할 수 있는 pore를 가진 탄소 구체를 적용하였다.

#### 2.1.5 cell 제조(pouch cell)

셀의 준비 및 조립의 모든 실험 환경은 드라이룸에서 실행하였고, 양극, 음극, separator를 Fig. 2의 형태로 조립하였다.

### 2.2 구조분석

#### 2.2.1 주사 전자 현미경(SEM)

다공성 탄소 구체의 입자 표면 상태 및 입자 구조를 관찰하기 위하여 주사 전자 현미경(SEM)을 사용했으며 원리는 전자 발생원(Electron source)으로부터 전자선을 조정(Jeol社, JSM-7000F)을 사용하였다.

사해 미소한 점으로 초점을 맞추고, 검출기로 미소점에서의 변화된 신호량의 대소를 브라운관 점의 명암으로써 영상화시키는 방식이다. 전자선이 조사될 때 후방산란 전자(Back scattered electron), 2차 전자(Secondary electron), X선, 음극 형광 등이 발생된다. 발생한 전자는 검출기에 의해 전류 신호로 변환되어 브라운관 위에 신호 상으로써 영상화된다.

#### 2.2.2 비표면적 분석

탄소 구체에 KOH 처리 후 비표면적과 세공 크기를 측정하기 위하여 질소 흡착-탈착 장치(Micromeritics社)의 분석을 통해 비표면적은 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 법을 적용하였다. Brunauer 등은 미세 세공이 발달한 다공성 물질의 내부 표면적을 계산하기 위한 식을 제안했다. BET 식을 사용하여 단분자층 흡착량을 결정하기 위해서는 흡착제가 BET 식의 가정에 부합되어 그래프에서 기울기와 절편을 결정할 수 있어야 하며 BET 식은 다음과 같다.

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C P_0}$$

$V$ : 압력  $P$ 에서 흡착된 가스의 부피

$V_m$ : 단층에 흡착된 가스의 부피

$P_0$ : 실험조건에서 흡착질 가스의 포화 증기압

$C$ : 가스의 흡착열 및 액화열과 지수적으로 연관된 상수

일반적으로  $P/P_0$ 가 0.05에서 0.3인 범위에서 좋은 직선이 얻어진다. 단분자 흡착량을 표준온도와 표준압력의 기체부피(standard temperature and pressure, S.T.P.)로 환산하여 이상기체 몰부피로 나누면 흡착된 물질의 몰수를 구할 수 있다. 이 값에 아보가드로 상수를 곱해주면 표면을 한층 덮는데 필요한 분자 개수가 얻어지며, 한 분자가 표면을 차지하는 면적  $\sigma$ 를 곱하면  $S$ 가 계산되며 아래식과 같다.

$$S(m^2/g) = \frac{V(cm^3/(g \cdot STP))}{22,400(cm^3/mol)} \times 6.023 \times 1,023(mol^{-1}) \times \sigma \times 10^{-4}(m^2/cm^2)$$

한 분자가 표면을 차지하는 면적은 온도와 압력에 따라 정해지는 물질의 고유 값이므로 표면적 측정은 단분자층 흡착량의 측정이라고 볼 수 있다.

#### 2.2.3 X-선 회절분석(XRD)

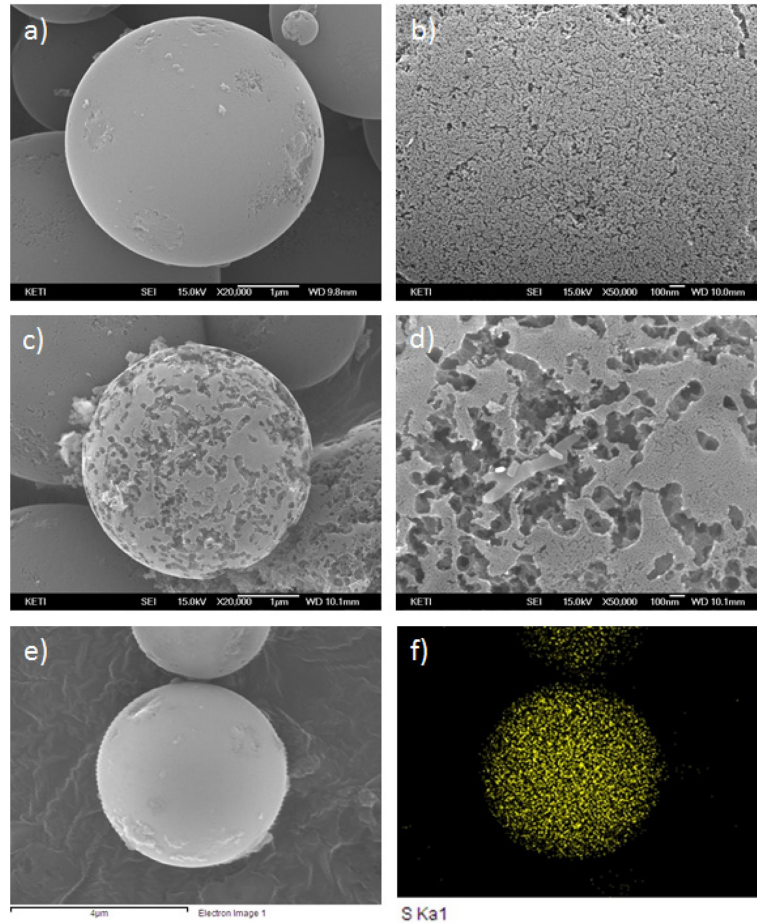
X-선 회절 분석은 물질의 구조 분석에 있어서 가장 보편화된 분석 방법이며, X-선을 결정에 부딪치게 하면 그중 일부는 회절을 일으키고 그 회절 각과 강도는 물질의 구조상 고유한 것으로서 이 회절 X선을 이용하여 시료에 함유된 결정성 물질의 종류와 양에 관계되는 정보를 알 수 있다. 이와 같이 결정성 물질의 구조에 관한 정보를 얻기 위한 분석방법이 X선 회절 법이다.

본 연구에서 사용된 탄소 구체와 KOH 처리한 다공성 구형 탄소를 Emprean (PAN alytical社) 장비를 사용하여 X-선 회절을 통해 분석을 하였으며,  $2\theta = 10^\circ \sim 90^\circ$ 의 범위를  $4^\circ/\text{min}$ 의 scan rate로 실시하였다.

#### 2.2.4 열분석(TGA)분석

TGA (Perkin Elmer社)는 열 중량 분석 법이라 하며 시료에 온도 프로그램을 가하여 시료의 질량 변화를 시간이나 온도의 함수로써 측정하는 장치이다. 재료의 질량 손실은 증발이나 가스 상 산물을 생성하는 화학반응에 의해 발생된다. 특히 TGA 실험 시 재료는 가스 상 분위기에 민감하여 사용된 주입 가스가 불활성( $N_2$ , He, Ar)이 아닌 경우 시료는 가스( $O_2$ , air)와 반응하여 예를 들면 산화 분해 거동과 관련해 산소를 주입하여 분해 거동을 연구하는데 이용할 수 있다. 질량 변화는 감도 높은 전자저울에 의해 연속적으로 측정된다.

본 연구에서는 다공성 탄소 구체에 유황을 열처리



**Fig. 3. Analysis of SEM**

a) (CS) X 20,000, b) (CS) X 50,000, c) (CS-KOH) X20,000, d) (CS-KOH) X50,000 with KOH, e) CS with KOH+(CS-KOH-S)X1,5000 with S, f) EDS mapping of (e) (yellow ; sulfur).

후 TGA를 이용하여 유황이 다공성인 탄소 구체에 얼마나 채워졌는지 Ar 분위기에서 상온에서 800°C까지 10°C/min의 속도로 온도를 증가시키면서 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 구조분석

##### 3.1.1 주사전자현미경(SEM)

Fig. 3은 탄소 구체의 KOH 처리 전 후와 유황과 열처리 후의 주사전자현미경(SEM)으로 분석한 사진이다. 탄소 구체의 경우 평균 입자가 3-10 µm정도로 보이며 표면은 매끄럽게 나타났다. KOH 처리 후의 탄소 구체는 약 2~50 nm 사이즈의 세공들이 불규칙하게 생성되었고 주사전자현미경(SEM)을 통해서 확연하게 차이를 보인다. 유황 혼합 후 열처리한 탄소 구체

를 보면 KOH 처리에서 생긴 세공 안과 표면에 유황이 채워졌다는 것을 Fig. 3에서 확인가능하다.

##### 3.1.2 비표면적 분석

흡착의 정도는 세공의 분포, 비표면적과 상관관계가 있다. KOH 처리한 탄소를 이용하여 분석을 하였다. 편의 상 탄소 구체는 CS, KOH 처리된 탄소 구체는 CS-KOH로 표기하였고 KOH 처리된 탄소 구체와 유황을 혼합 후 열처리한 샘플은 CS-KOH-S로 표기하였다. Fig.4는 CS와 CS-KOH 및 CS-KOH-S의 N<sub>2</sub> 흡착-탈착 등은 곡선을 나타내는 그림으로, CS-KOH의 경우 IUPAC에서 정의한 다공성 물질의 흡착 등은 선인 Type IV 형태를 가지고 있으며, 히스테리시스(Hysteresis) 현상을 보이고 있다.

히스테리시스는 메조포러스 탄소의 독특한 세공 구



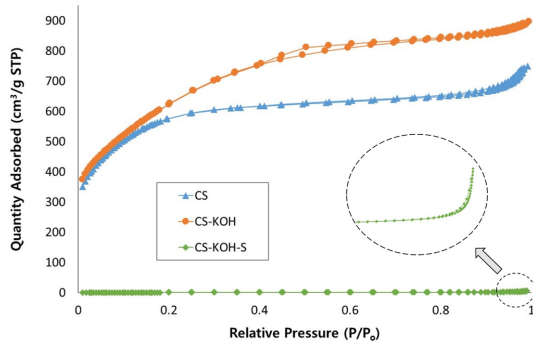
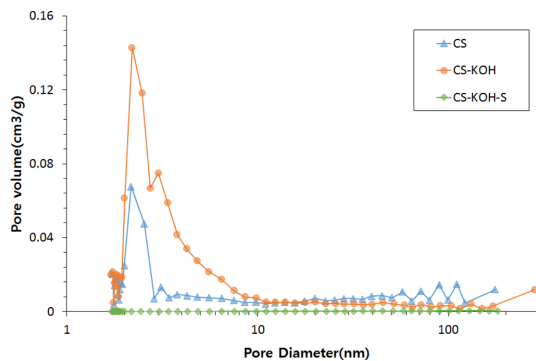
Fig. 4. N<sub>2</sub> Adsorption-desorption isotherms

Fig. 5. Pore size distribution curve

조 때문에 나타나는 현상으로 기체 압력을 높여가면서 측정한 흡착 등온선과 기체 압력을 낮추어가며 얻은 흡착 등온선이 서로 일치되지 않는 현상을 말한다. 세공에 흡착되어 응축된 액체의 메니스커스 때문에 나타나는 것으로 이는 흡착될 때와 탈착 될 때 메니스커스의 반지름과 모양이 서로 다르기 때문이다. 탄소 구체(CS)는 소량의 세공을 가지고 있는 것을 등온 곡선을 통해 알 수 있으며, KOH 처리된 탄소 구체와 유황을 혼합 후 열처리한 샘플(CS-KOH-S)의 경우는 세공 안에 유황이 채워져 있기 때문에 Non-porous 등온선을 보인다. Fig. 5는 N<sub>2</sub> 흡착-탈착 등온 곡선으로부터 BJH (Barrett-Joyner-Halenda) 방법으로 나타낸 세공 크기분포 곡선(Pore size distribution)이다. BJH 법은 모세관 응축현상이 일어나는 압력과 세공의 지름 사이의 관계를 나타내는 공식인 켈빈식(Kelvin equation)을 근거로 계산되며, 평균 세공 크기 ( $D_{BET}$ )는  $4 V_{total}/S_{BET}$ 의 관계식으로부터 구할 수 있다.

KOH 처리된 탄소 구체는 IUPAC의 정의에 따른 메조 세공의 분포를 가짐을 확인할 수 있다. KOH 처리된 탄소구체는 대부분 2 nm에서 4 nm사이의 세공 분포

Table 1. 비표면적과 세공볼륨

	BET (m <sup>2</sup> /g)	Pore volume (cm <sup>3</sup> /g)
CS	1939.83	1.14
CS-KOH	2200.55	1.37

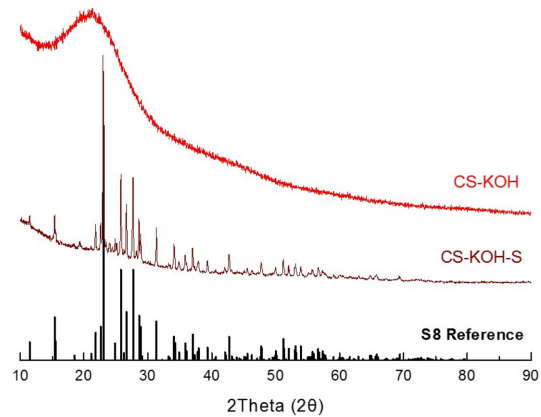


Fig. 6. XRD pattern

를 가지는 것을 볼 수 있다. Table 1은 BET (Brunauer-Emmett-Teller)식을 적용한 탄소 구체(CS)와 KOH 처리한 탄소 구체(CS-KOH)의 비표면적과 세공 볼륨을 나타낸 표이다. 탄소 구체가 자체적으로 소량의 세공 볼륨을 가지고 있지만 KOH 처리를 통해서 비표면적 및 세공 볼륨을 더 높일 수 있었다.

### 3.1.3 X-선 회절분석(XRD)

Fig. 6은 KOH 처리한 탄소 구체와 유황을 혼합 후 열처리한 샘플의 XRD 패턴이다. CS-KOH의 경우 전형적인 비정질 탄소 peak (002, 100)을 보이며 열처리 후에도 CS-KOH-S의 XRD 회절은 비정질 탄소 peak와 유황 peak이 보인다. 다른 결정구조 및 반응 생성물은 관찰되지 않았으며 유황은 다공성 구형 탄소에 세공 안과 표면에만 유황이 존재하고 있는 것으로 보인다.

### 3.1.4 열분석(TGA)분석

열분석(TGA) 결과 Fig. 7에서 유황의 최종 함량은 75%인 것을 확인할 수 있었으며 열분석 곡선으로 2 단계의 유황 곡선을 확인할 수 있었다. 1단계에서 확인 사항은 CS-KOH 표면의 유황이 1차적으로 증발이 일어나며, 2단계 곡선에서 세공 안의 유황이 증발한 것으로 예상된다. 즉, 최종적으로 함량은 75%이지만 1 단계 표면 부분에서 50%의 유황이 존재하고, 2단계 세공 안의 부분에서 25%의 유황이 존재하고 있다는

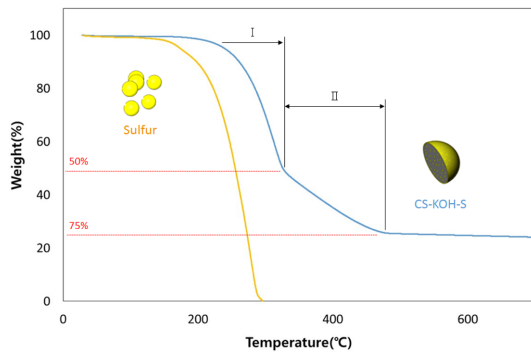


Fig. 7. TGA Curve

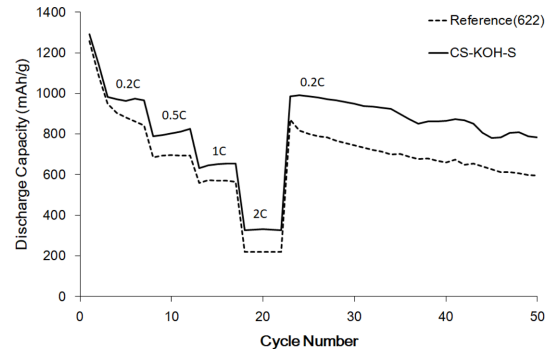


Fig. 9. Rate characteristic curve

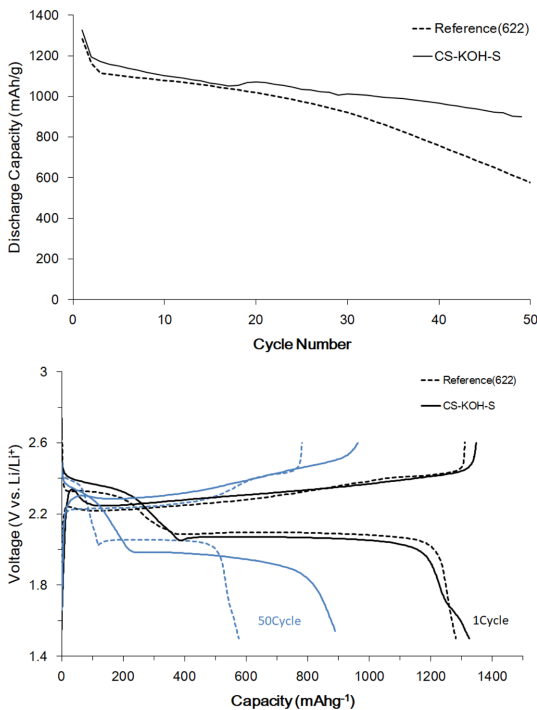


Fig. 8. Life characteristic curve (▲) and charge/discharge line (▼)

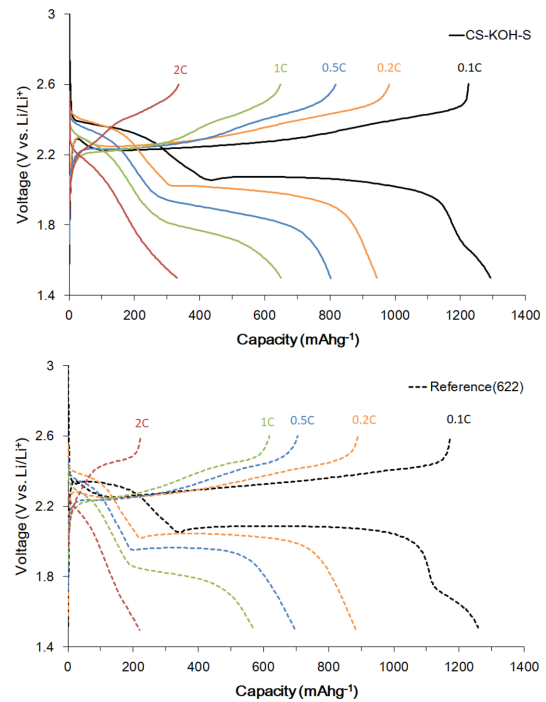


Fig. 10. Charge/discharge curve by rate

것을 확인할 수 있다. 내부의 세공으로는 폴리설퍼이드의 용출을 막고 외부의 세공으로는 용출되는 폴리설퍼이드를 흡착될 것으로 기대된다.

### 3.2 리튬/유황전지 전기화학특성분석

#### 3.2.1 수명 특성 분석

전지 특성 평가에 앞서 비교할 Reference 6:2:2 (유황 60%:KB 20%:PEO 20%) 전지를 만들었으며, CS-KOH-S (유황의 함유량 75%)는 8:1:1 (CS-KOH-S

80%:KB 10% PEO 10%)로 cell을 만들어 Reference 전지와 유황의 함량을 맞췄다. 균일한 Loding level ( $4.5 \text{ mg/cm}^2$ )과 전극 합제 밀도( $1.8 \text{ g/cc}$ )의 조건을 맞췄으며 유황의 이론용량은  $1,200 \text{ mAh/g}$ 으로 산정하여 0.1C로 1.5 V까지 방전시키고 이후 0.2C로 충방전하여 수명데이터를 얻었다. Fig. 8 첫 방전용량(0.1C)에서는 622Ref 와 CS-KOH-S cell은  $1280 \text{ mAh/g}$ 과  $1320 \text{ mAh/g}$ 의 방전 용량 값을 나타내었으며, 이후 2Cycle부터 차이를 보이기 시작하여 초기 용량 대비 50Cycle에서 622Ref는 45%, CS-KOH-S는 68%의 효율이 발현 되



었다. 첫 Cycle의 용량이 비슷하다는 것은 초기 방전에서  $\text{Li}_2\text{S}$  생성이 비슷하게 이루어 졌다는 것으로 생각되며, 2Cycle에서 용량 감소는  $\text{Li}_2\text{S}$  형성이 적어졌다는 것을 의미한다. Cell안의 유황이 고정된 양이고 최종 생성물이 감소되었다면 이는 중간 생성물인 리튬폴리설파이드( $\text{Li}_2\text{S}_8$ ,  $\text{Li}_2\text{S}_6$ ,  $\text{Li}_2\text{S}_4$ )의 증가 하였다고 생각되며, Cycle이 진행되면서 가역되지 않은 리튬폴리설파이드는 조금씩 쌓여 용량 손실을 가져올 수 밖에 없다. 하지만 CS-KOH-S의 경우 다공성 구형 탄소 첨가물로 622Ref보다 더 가역성을 보여 주었다. 이는 다공성 구형 탄소의 세공에 유황이 존재하여 맞닿은 면적의 증가로 인해서 전기 화학 반응에서 전도성이 확보되어 가역반응에 기인하였으며, 리튬 이온의 흐름을 막는 전해질 내의 폴리설파이드를 어느 정도 막아 줌으로써 Reference (622) 보다 나은 수명 특성을 얻었다. 즉, 유황의 접촉 면적을 확대하고 전기 화학 반응을 촉진하는데 유리하게 작용하여 더 많은 유황의 활성화를 제공하였으며, Fig. 9와 Fig. 10의 0.2C, 0.5C, 1C, 2C의 올 별 방전에서도 앞서 설명한 바와 같은 거동을 확인할 수 있었다.

### 3.2.2 CV 특성 분석

리튬/유황 전지의 방전 과정에서 알 수 있듯이 2.4 V(I,II) 영역은 전해질에 용해된 리튬-폴리설파이드(polysulfides;  $\text{Li}_2\text{S}_8$ ,  $\text{Li}_2\text{S}_6$ ,  $\text{Li}_2\text{S}_4$ )가 생성되는 구간이며, 2.1 V(III) 영역은 유황이 리튬과 반응하여  $\text{Li}_2\text{S}$ 가 형성하는 구간이다. Reference (622) 와 CS-KOH-S의 전지의 CV (Cyclic voltammetry) curve를 Fig. 11, Fig. 12에 나타냈으며, 2개의 충전 peak와 2개의 방전 peak가 관찰되었다. 방전 전위 peak (1)은 2.3 V 및 2.0 V의 구간이며, 충전 전위 peak (2)은 2.4 V 및 2.6 V의 구간에서 발생하였다. 방전 전위 에서 이론값보다 0.1 V가 shift 된 것을 확인할 수 있지만 조성 변화에 따른 저항의 차이라고 여겨지며, 2.3 V 방전 peak (1)은 폴리설파이드 formation potential, 2.0 V peak (2)은  $\text{Li}_2\text{S}$ 가 생성되는 포텐셜(potential) 이다. Fig. 12에서 CS-KOH-S보다 Reference (622)의 방전 전위 peak (2)의 전류밀도가 높게 측정되었는데, 아마도 cell 제조 시 첨가한 도전재의 양 Reference (622); KB 20%, CS-KOH-S; KB 10% 때문이라고 생각한다. 하지만 10Cycle 곡선 을 보면 Reference (622)의 경우 초기 CV curve보다 줄어든 반면 CS-KOH-S의 경우 CV curve가 더 뚜렷하며 증가한 것을 볼 수 있다. Reference (622)는 사이클이 증가함에 따라 전해액에 리튬-폴리설파이드의 양이 증가하고, 이와는 반대로  $\text{Li}_2\text{S}$ 의 생성이 감소하며, 전해액 속에 녹아나는 리튬-폴리설파이드의 포화로 충방전 시 음극과

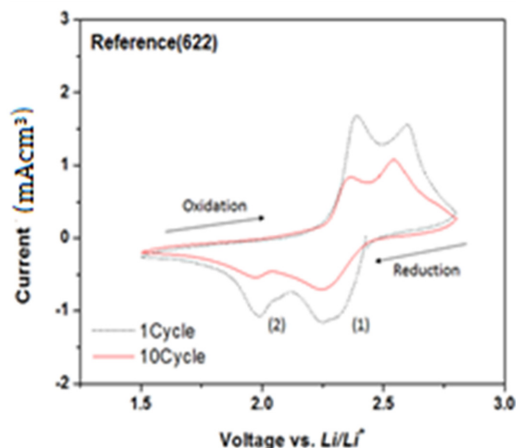


Fig. 11. Reference (622) CV Curve

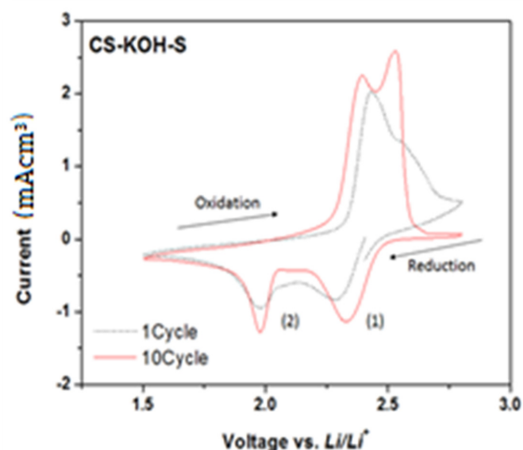


Fig. 12. CS-KOH-S CV Curve

양극을 이동하는 리튬 이온의 흐름을 막는 현상으로 인한 전류밀도가 저하되므로 용량 감소의 원인으로 작용하나 CS-KOH-S는 다공성 구형 탄소로 인해서 내부 세공으로는 유황을 담지하고 전해액으로 녹아나는 리튬-폴리설파이드의 양을 감소시키며 표면의 세공으로 녹아난 리튬-폴리설파이드를 흡착하여 리튬 이온의 흐름을 막는 현상을 억제시키고 유황과 CS의 접촉면 증가와 전해액 사이의 계면 저항이 낮아져 전류 밀도가 증가하였다고 생각한다. 따라서 전극으로부터 물질의 확산속도 및 반응속도가 증가하여 최종적으로 Reference (622)에 비해 낮은 용량의 감소를 보였으며, 수명 특성 또한 향상되었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 리튬/유황 전지의 수명저하 문제를 해결해 보고자 다공성 구형 탄소를 이용하였으며, Reference (622) (유황 60% : 도전재 20% : 바인더 20%)와 다공성 구형 탄소에 유황을 infiltrated 하여 8:1:1 (CS-S 80% : 도전재 10% : 바인더 10%)로 만들어 구조분석 및 전기화학 특성 분석을 실시하였다. 다공성 구형 탄소 구조분석에 의해 1) 1939 m<sup>2</sup>/g의 탄소 구체를 KOH 처리를 통해 2200m<sup>2</sup>/g으로 증가시켰고, 세공 볼륨 또한 1.14에서 1.37로 증가하였다. 2) 다공성 구형 탄소와 유황의 열처리를 통해 유황 함량이 75%의 탄소 유황 화합물을 만들고, 탄소 유황 화합물의 표면부분에는 50%, 세공 안에 25%의 유황이 함유하고 있다는 것을 TGA 분석을 통해 확인하였다. 또한 리튬/유황 전지의 전기화학적 특성 분석에 의해 1) 유황 전극을 제조하여 방전 용량 reference (622) 1280 mAh/g과 CS-KOH-S 1320 mAh/g을 얻었으며, 50사이클 대비 Reference 622 45%, CS-KOH-S 68% 효율을 발현하였다. Reference (622) 대비 CS-KOH-S는 20% 이상의 수명 향상을 보였다. 2) CS-KOH-S C n V (Cyclic voltammetry)를 통해 1사이클에 비해 10사이클에서 전류밀도 상승을 보였으며, 3) 리튬 이온의 이동을 방해하는 요인인 폴리설파이드가 줄어들어 전해질 내 저항 감소하고 4) 부도체인 유황과 다공성 구형 탄소와의 접촉면이 높아 전도성이 확보되어 Li<sub>2</sub>S의 가역성 증대로 방전용량의 향상되었다고 생각한다. 이에 다공성 구형 탄소는 리튬/유황 전지의 양극재료로서 성능 향상 및 고 에너지 밀도 전극을 구축에 하는데 유리함을 확인하였다.

#### Acknowledgments

This work was supported by the National Research Foundation of Korea (NRF) grant funded by the Korea government (MSIT) (No. 2021R1G1A1010154).

#### 참고문헌

1. J. M. Tarascon and M. Armand, 'Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries' *Nature*, **414**, 359-367 (2001).
2. M. Armand and J. M. Tarascon, 'Researchers must find a sustainable way of providing the power our modern lifestyles demand' *Nature*, **451**, 652-657 (2008).
3. E. Plichata, M. Salomon, S. Slane, M. Uchiyoma, B. Chua and W. B. Ebner, 'Rechargeable Li/LixCoO<sub>2</sub> cell' *J. Power Source*, **21**, 25-31 (1987).
4. J. Dhan, U. Von Sacken, C. Michel, 'Structure and electrochemistry of Li<sub>1</sub>GyNiO<sub>2</sub> and a new Li<sub>2</sub>NiO<sub>2</sub> phase with the Ni(OH)<sub>2</sub> structure', *Solid State Ionics*, **87**, 44-53 (1990).
5. J. Shim, K. A. Striebel, 'Electrochemical analysis for cycle performance and capacity fading of a lithium-ion battery cycled at elevated temperature', *J. Power Sources*, **112**, 222-230 (2002).
6. I. Masashi, K. Manabu and M. Masayuki, 'Control of lithium metal anode cycleability by electrolyte temperature' *J. Power Source*, **81**, 217-220 (1999).
7. T. Tetsu, T. Makoto and O. Noborn, 'Inhibition effect of covalently cross-linked gel electrolytes on lithium dendrite formation' *Electrochimica Acta*, **46**, 1201-1205 (2001).
8. B. Scrosati, F. Croce and S. panero, 'Progress in lithium polymer battery R&D' *J. Power Source*, **100**, 93-100 (2001).
9. C. W. Kwon, S. E. Cheon, J. M. Song, H. T. Kim, K. B. Kim, C. B. Shin and S. W. Kim, 'Characteristics of a lithium-polymer battery based on a lithium powder anode' *J. Power Source*, **93**, 145-150 (2001).
10. D. R. Sahalub, A. E. Foti and v. H. Smith, Jr. 'Molecular orbital study of structural changes on oxidation and reduction of S<sub>3</sub>, S<sub>4</sub>, S<sub>6</sub>, and S<sub>8</sub>' *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 7847-7859 (1978).
11. C. R. Bansal, J. B. Donnet, and F. Stoeckli, Marcel Dekker, 'A review of: Active Carbon.' *New York Active carbon*, PP482 (1988).
12. B. M. Rao and J. A. Shropshire, 'Effect of Sulfur Impurities on Li/TiS<sub>2</sub> Cells', *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 5, 942-945 (1981).
13. Sang-Cheol Han, Min-Sang Song, Ho Lee, Hyun-Seok Kim, Hyo-Jun Ahn, Jai-Young Lee 'Effect of Multiwalled Carbon Nanotubes on Electrochemical Properties of Lithium-Sulfur Rechargeable Batteries' *J. Electrochem. Society*, **150**(7), A889-A893, 2003.
14. H. C. Foley, 'Carbogenic molecular sieves: synthesis, properties and applications', *Microporous Mater.*, **4**, 407-433 (1995).
15. Zhixin Ma, Takashi Kyotani, Akira Tomita, 'Preparation of a high surface area microporous carbon having the structural regularity of Y zeolite', *ChemComm*, **38**, 269-286 (2000).
16. H. Tamai, T. Kakii, Y. Hirota, T. Kumamoto, H. Yasuda, 'Synthesis of Extremely Large Mesoporous Activated Carbon and Its Unique Adsorption for Giant Molecules' *Chemistry of Materials*, **8**, 454-462 (1996).