

나노 흡착제가 Li/S 이차전지용 유황양극의 전기 화학적 특성에 미치는 영향

송민상, 한상철, 김현식, 안효준, 이재영

*한국과학기술원 재료공학과, **경상대학교 금속재료공학과

The Effects of the Nano-sized Adsorbing Material on the Electrochemical Properties of Sulfur Cathode for Lithium/Sulfur Secondary Battery

Min-Sang Song*, Sang-Choel Han*, Hyun-Seok Kim*, Hyo-Jun Ahn**, Jai-Young Lee*

*Department of materials Science & Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology, 373-1 Guseong-Dong, Yuseong-Gu, Daejeon, South Korea

**Dept. of metals & materials, Gyung-Sang National Univ.

ABSTRACT

A battery based on the lithium/elemental sulfur redox couple has the advantage of high theoretical specific capacity of 1,675 mAh/g-sulfur. However, Li/S battery has bad cyclic durability at room temperature due to sulfur active material loss resulting from lithium polysulfide dissolution. To improve the cycle life of Li/S battery, PEGDME (Poly(ethylene glycol) dimethyl ether) 500 containing 1M LiTFSI salt which has high viscosity was used as electrolyte to retard the polysulfide dissolution and nano-sized $Mg_{0.6}Ni_{0.4}O$ was added to sulfur cathode as additive to adsorb soluble polysulfide within sulfur cathode.

From experimental results, the improvement of the capacity and cycle life of Li/S battery was observed(maximum discharge capacity : 1,185 mAh/g-sulfur, C50/C1 = 85 %). Through the charge-discharge test, we knew that PEGDME 500 played a role of preventing incomplete charge-discharge behavior^{1,2)}. And then, in sulfur dissolution analysis and rate capability test, we first confirmed that nano-sized $Mg_{0.6}Ni_{0.4}O$ had polysulfide adsorbing effect and catalytic effect of promoting the Li/S redox reaction. In addition, from BET surface area analysis, we also verified that it played the part of increasing the porosity of sulfur cathode.

주요기술용어 : Li/S battery(리튬/유황 전지), Polysulfide(다황화물), PEGDME 500(폴리 에틸렌 글리콜 디메틸에테르), $Mg_{0.6}Ni_{0.4}O$ (마그네슘 니켈 옥사이드), Adsorbing effect(흡착효과), Catalytic effect(촉매효과)

1. 서 론

최근 notebook computer, camcorder, cellular phone, PDA와 같은 휴대용 전자 기기의 수요가 폭발적으로 증가하고 있으며, 이로 인해 이들 전자 기기의 고성능화, 소형화 및 경량화가 빠르게 진행되고 있다. 그러므로 이와 같은 휴대용 전자 기기의 전원으로 쓰이는 에너지원의 개발, 즉 초소형, 초경량의 고성능 이차전지의 개발은 매우 필수적이라 할 수 있다.

Li/S 이차전지는 리튬과 설퍼가 반응하여 Li_2S 되는 반응에서 생성되는 2V의 전압을 이용하는 이차전지이다. 이 전지는 이론 용량이 매우 높을 뿐만 아니라 중량당 에너지 밀도와 부피당 에너지 밀도가 기존의 리튬 이차전지보다 높은 우수한 특성을 가지고 있으므로 이차전지로서 매우 유망한 전지 시스템이라고 할 수 있다.

그러나 이러한 리튬/유황 이차전지는 사이클이 진행될수록 전지가 급격히 퇴화하는 단점을 가지고 있기 때문에 이를 해결하기 위해서 많은 연구가 진행되어 온 상태이다.

최근 미국 캘리포니아 버클리 대학의 E. Cairns 연구팀³⁾은 리튬/유황 이차전지의 퇴화 원인이 충방전시에 형성되는 준안정상인 lithium polysulfide가 전해질 내로 용해되어 유황양극에서의 활물질 감소를 야기하기 때문이라고 보고하였다. S. Nimon 연구팀⁴⁾은 이렇게 전해질 내로 녹아난 lithium polysulfide가 리튬 음극까지 도달하여 리튬과반응이 일어날 경우 리튬의 cycling efficiency를 심각하게 떨어뜨려 리튬/유황 이차전지의 사이클 특성을 나쁘게 한다는 보고를 하였다. 그러므로 리튬/유황 이차전지에서 lithium polysulfide의 전해질 내로의 용출을 막거나 지연시킨다면 전지수명을 향상시킬 수 있을 것이다.

실제로 많은 연구자들은 이러한 맥락에서 리튬/유황 이차전지의 전지수명을 향상시키고자 하였다. 최근 E. Cairns 연구팀¹⁾은 점도가 높은 PEGDME (Poly(ethylene glycol) dimethyl

ether) 250 액체전해질을 사용하여 전해질 내로의 lithium polysulfide dissolution을 지연시켜 리튬/유황 이차전지의 전지수명을 향상시켰다고 보고하였다. 또한 2001년 4월 미국의 Moltech battery company⁵⁾에서는 유황양극의 전해질 내로의 dissolution을 방지하기 위하여, polysulfides adsorbing effect를 가지고 있는 Al_2O_3 , SiO_2 과 같은 porous metal oxide 분말을 양극에 분산시켜서 퇴화의 원인이 되는 soluble한 polysulfides를 양극 내에 흡착시켜 가두어둠으로써 전지수명을 향상시켰다고 보고하였다.

그러나 이렇게 향상된 리튬/유황 이차전지의 전지수명은 그 상용화 목적에서 볼 때 아직 너무나 부족하다. 그러므로 위의 연구에서 나타난 문제점들을 해결하고 더욱 향상된 전지수명을 갖는 리튬/유황 이차전지를 개발하기 위해서는 다음과 같은 접근 방법이 필요하다.

우선 PEGDME 250은 $\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OCH}_3$ 의 폴리머 사슬에서 n값이 250인 액체 전해질로서 n값이 높을수록 점도가 높아진다. 그러므로 같은 종류의 폴리머 사슬을 가지며 n값이 250보다 높은 PEGDME 500 액체전해질을 사용하면 충방전시 polysulfide의 용출을 더욱 지연시킬 수 있고 녹아난 polysulfide가 리튬음극과 반응하는 것 또한 더 효과적으로 억제할 수 있을 것이다.

그리고 이와 동시에 polysulfide adsorbing effect를 가지면서 전지의 kinetic property를 떨어뜨리지 않는 additive를 유황양극에 첨가한다면 polysulfide가 전해질 내로 녹아나는 현상을 전지의 kinetic 성능의 저하 없이 방지할 수 있을 것이다. 여기서 다음과 같은 이유로 $\text{Mg}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}$ 가 적합한 additive가 될 수 있다고 생각된다. MgO는 최근 lithium/iron-sulfide 이차전지에서 액체전해질을 retaining할 수 있는 adsorbing effect를 가진 additive로서 쓰이고 있다⁶⁾. 그러나 MgO는 전기부도체로서 전지의 kinetic property에 나쁜 영향을 미칠 수 있으므로 리튬/유황 이차전지의 additive로서 아직 부

족하다. 그런데 MgO에 Ni이 첨가되어 substitutional solid solution을 이루는 $Mg_{0.6}Ni_{0.4}O$ 는 현재 C-H 단일 결합이나 N=O 이중 결합 등 여러 가지 종류의 결합을 끊는 촉매 효과를 가진 물질로서 이미 여러 분야에서 촉매로 사용되고 있다⁷⁾. 그리고 Ni은 이미 한상철 등의 연구⁸⁾를 통해 리튬/유황 이차전지에서 catalytic effect가 있는 원소라고 보고되었으며 S-S 단일 결합의 dissociation energy (255 kJ/mol) 가 N=O 이중 결합의 dissociation energy (607 kJ/mol) 보다 작다는 측면을 고려해볼 때 $Mg_{0.6}Ni_{0.4}O$ 의 catalytic effect가 리튬/유황 이차전지에서도 충분히 나타날 수 있을 것으로 기대된다. 그렇기 때문에 만약 $Mg_{0.6}Ni_{0.4}O$ 가 MgO와 같이 adsorbing effect를 가지고 있다면($Mg_{0.6}Ni_{0.4}O$ 의 adsorbing effect는 아직 보고된 바가 없다) 양극에 첨가되었을 때 전지반응을 촉진시켜 kinetic property를 향상시키는 동시에 전지수명 또한 향상시킬 수 있는 매우 훌륭한 additive가 될 것이다.

그러므로 본 연구에서는 전해질로서 PEGDME 500을 사용하면서 양극에는 additive로서 $Mg_{0.6}Ni_{0.4}O$ 를 첨가하여 리튬/유황 이차전지의 수명을 향상시키고자 하였고 이때 양극에 첨가하는 $Mg_{0.6}Ni_{0.4}O$ additive는 그 효과가 최대한 발휘되도록 하기 위해 졸겔법을 이용하여 nano-size로 제조되었다. 그리고 제조된 리튬/유황 이차전지의 실험결과를 통해 실제적으로 PEGDME 500 액체전해질과 $Mg_{0.6}Ni_{0.4}O$ 가 리튬/유황 이차전지에서 어떤 역할을 하는지 알아보고 특히 $Mg_{0.6}Ni_{0.4}O$ 가 polysulfide adsorbing effect를 있는지 살펴보았다.

2. 실험 방법

$Mg_{0.6}Ni_{0.4}O$ 는 졸겔법을 사용하여 nano-sized particle로 제조하였다. 우선 조성을 맞추기 위해 몰비를 계산하여 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 와 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 를 준비하여 킬레이팅 에이전트인 citric

acid와 deionized water와 함께 혼합하여 용액을 만들었다. 그 다음 magnetic bar를 이용하여 혼합용액이 gel상태가 될 때까지 100°C 부근에서 stirring을 한다. 용액이 gel상태가 되면 이를 700°C에서 5시간 동안 vacuum tube furnace에서 하소시킨 후 grinding을 통해 최종적으로 $Mg_{0.6}Ni_{0.4}O$ 를 제조하였다.

다음은 유황 양극 및 coin type cell의 제조 방법이다. Sulfur powder와 도전재(Acetylene Black), $Mg_{0.6}Ni_{0.4}O$ additive, PVdF (Poly(vinylidene fluoride)) 바인더를 20:55:15:10의 비율로 하여 양극 전극을 제조하였다. Sulfur powder와 도전재, $Mg_{0.6}Ni_{0.4}O$ 가 잘 섞이도록 하기 위하여 Spex-8000 Mixer/Mill을 사용하여 1시간동안 볼밀링한 후 사용하였고 이때 볼밀링 캔 안에 Ar gas를 채워서 볼밀링시 유황이 산소와 반응하는 것을 방지했다. 이렇게 볼밀링한 powder와 PVdF 바인더를 녹인 NMP (n-methyl-2-pyrrolidone) solution과 혼합하여 적당한 점도를 가지는 slurry를 만들었다. 그 후 1×1 cm의 크기로 Al-foil에 pasting 한 후 70°C에서 2시간 동안 진공상태에서 건조하였다. 이렇게 제조된 유황양극을 사용하여, 음극으로는 Li-metal foil을 separator로는 Celgard® 2200을 이용해 coin-type cell을 제조하였다. 전해질은 Li 염으로 1M LiTFSI를 녹인 Triglyme 용액과 PEGDME 250 용액, PEGDME 500 용액을 사용하였으며 Coin-type cell 제작의 모든 공정은 Ar-filled glove box 내에서 행하였다.

제조된 coin-type cell은 Toyo battery cycler (japan)를 사용하여 상온에서 0.1C rate로 1.5~3.5V 범위에서 charge/discharge 특성평가와 cycling 실험을 행하였다. CV (cyclic voltammetry) analysis는 scan rate를 0.1 mV/sec로 1.0~3.5V 범위에서 실행하였다. 활물질의 구조와 전극 구성 물질들간의 반응 여부를 알아보기 위해 XRD analysis (Rigaku Co)를 20~80°의 범위에서 6°/min의 속도로 행하였다.

제조된 활물질과 $Mg_{0.6}Ni_{0.4}O$ 그리고 전극의

morphology를 SEM (Philips. XL 30 SFEG)을 통하여 살펴보았다. 특히 nano-size로 제조된 $Mg_{0.6}Ni_{0.4}O$ 의 particle size를 알기 위해서 TEM (JEOL)을 사용하였다. 또한 open-pore만 고려한 전극의 porosity를 측정하고자 BET surface area analysis를 행하였다. Cycling 후 전지의 전해질 내로 녹아난 유황의 양은 sulfur analyzer (SC-432DR)를 이용하여 유황 정량 분석을 하여 측정하였다.

3. 결과 및 토의

3.1 유황 양극의 구조적·현상학적 분석

유황(sulfur)은 전기전도도($5 \times 10^{-24} \sim 10^6 S/cm$)가 상당히 낮은 부도체 물질이므로 전극을 제조할 때 유황 주위를 전기가 잘 통하는 전기 전도체(actylene black)로 균일하게 둘러싸서, 전극으로 제조되었을 때 electrical conduction이 가능하도록 만들어야 한다. 그러므로 양극 활물질인 sulfur와 도전재인 acetylene black이 잘 섞여있는지 확인하는 것은 매우 중요하다. 이를 위해 SEM 관찰을 통해 ball-milling법을 이용하여 제조된 의 morphology를 관찰하였으며 그결과를



Fig. 1. SEM image of sulfur and acetylene black ball-milled powder.

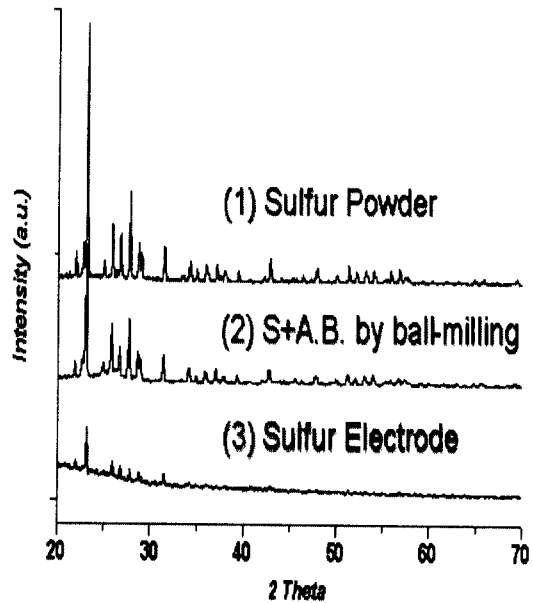


Fig. 2. XRD patterns of sulfur powder, sulfur and acetylene black mixed powder and sulfur electrode.

Fig. 1에 나타낸다. Fig. 1에 나타낸 바와 같이 sulfur 활물질 주위를 도전재가 균일하게 둘러싸고 있는 것을 알 수 있다. 이때, sulfur particle은 수 μm 의 크기를 가지며 도전재의 particle은 훨씬 작은 submicron의 크기를 가지는 것을 알 수 있었다.

Fig. 2는 sulfur powder의 XRD pattern과 sulfur powder와 도전재인 acetylene black을 ball-milling을 통해 섞었을 때의 XRD pattern, 전극을 제조한 후 전극의 XRD pattern이다. 각 XRD pattern들을 살펴보면, 도전재로 사용된 acetylene black은 $20 \sim 30^\circ$ 에서 halo peak이 나타나므로 특정 diffraction peak이 없는 amorphous상태인 것을 확인 할 수 있다. 그리고 전극이 완성되기까지의 각 과정의 XRD pattern에서 sulfur의 XRD peak이 변하지 않고 뜨는 것과 새로 생긴 peak이 관찰되지 않는 것을 보이고 있다. 이것으로부터 ball-milling과정과 전극제조과정 후에 sulfur, 도전재, PVdf 바인더간의 반응이 일어나지 않은 것을 알 수 있었다.

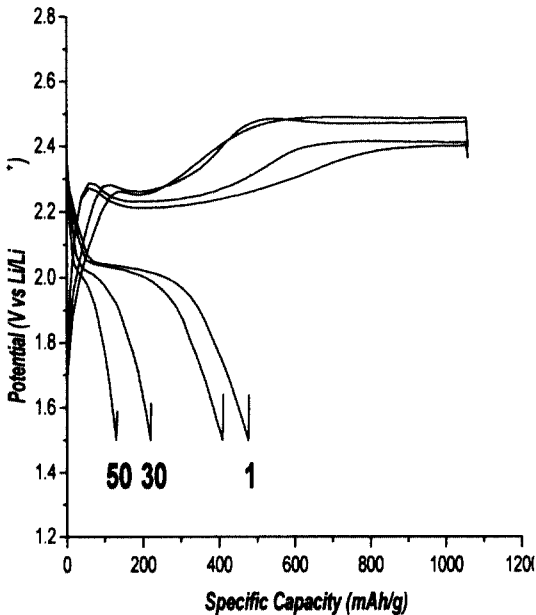


Fig. 3. Charge-discharge curves of Li/S battery with PEGDME 250.

3.2 PEGDME 500 전해질을 사용한 리튬/유황 이차전지의 전기화학적 특성

기존에 보고되었던³⁾ PEGDME 250 액체 전해질을 사용했을 때보다 더 효과적으로 lithium polysulfide의 전해질 내로의 dissolution을 막고 자 점도가 더 높은 PEGDME 500 액체 전해질을 사용하였다. Fig. 3 과 Fig. 4에 PEGDME 250과 PEGDME 500을 사용하여 제조된 리튬/유황 이차전지의 충방전 곡선을 나타내었다.

Fig. 3 에서 볼 수 있듯이 초기 충방전 과정에서 overpotential이 걸리지 않고 2.5 V 부근의 전압에서 계속적으로 충전이 일어나는 것을 알 수 있다. 이러한 충전 과정은 그 방전곡선에서 2.4~2.5V 영역에서 upper voltage plateau가 나타나지 않는 것으로 보아 리튬/유황 이차전지의 최종 방전 생성물인 Li_2S 가 충전시에 그 원래 상태인 S_8 까지 되돌아가지 못하고 것을 의미한다. 불완전한 충전이 일어나게 되면 전지의 용량은 급격히 감소하게 된다. 실제로 Fig. 3 에서

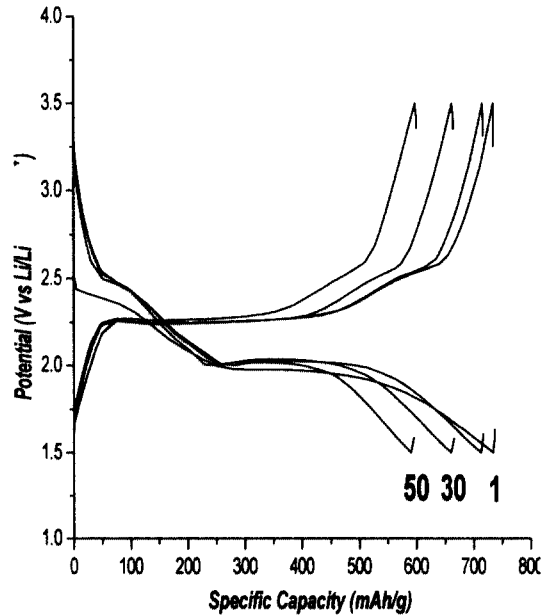


Fig. 4. Charge-discharge curves of Li/S battery with PEGDME 500.

보면 리튬/유황 이차전지의 용량은 500 mAh/g-sulfur이 조금 되지 않는 것을 알 수 있다. 불완전한 충방전 거동은 전해질 내로 녹아난 lithium polysulfide가 리튬 음극과 반응하였다는 것을 의미하므로 전지의 사이클 특성도 매우 나빠지는 결과를 가져오게 된다.

그러나 Fig. 4의 그림에서 보는 바와 같이 PEGDME 500 액체 전해질을 사용하였을 때는 2.25 V 부근의 lower voltage plateau가 나타나다가 2.5 V 부근에서 upper voltage plateau가 나타나고 그 뒤에 overpotential이 걸리면서 충전이 일어난다. 그 결과 방전 과정 시에도 PEGDME 250의 경우와는 다르게 기존에 보고된 대로⁹⁾ 두 개의 2.4 V 부근의 upper voltage plateau와 2.1 V 부근의 lower voltage plateau가 나타나면서 방전이 일어나고 있는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 점도가 높은 PEGDME 500 액체 전해질을 사용함으로써 좀 더 효과적으로 lithium polysulfide의 전해질 내로의 dissolution을 줄였고, 결국 lithium polysulfide가 리튬 음극

과 반응하는 것을 방지하여 shuttle mechanism이 작용하지 못하게 했기 때문이다. 이렇게 되면 전지의 용량이 증가할 뿐만 아니라 사이클 특성도 향상되게 된다.

실제로 PEGDME 250을 사용한 cell과 PEGDME 500을 사용한 cell의 cycle life를 살펴본 결과(Fig. 5), PEGDME 500을 사용한 경우에 그 사이클 특성이 더 좋은 것을 알 수 있다. 이 역시 polysulfide가 dissolution 되는 것을 줄였기 때문에 나온 결과라고 할 수 있다.

3.3 졸겔법으로 제조된 $Mg_{0.6}Ni_{0.4}O$ 의 구조적·전기화학적 분석

졸겔법으로 제조된 $Mg_{0.6}Ni_{0.4}O$ 의 size와 morphology를 살펴보기 위해서 SEM (Scanning Electron Microscopy)의 back-scattered image 분석과 TEM (Transmission Electron Microscopy) 분석을 행하였다. Fig. 6은 $Mg_{0.6}Ni_{0.4}O$ 의 SEM 분석 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 졸겔법을 통해 $Mg_{0.6}Ni_{0.4}O$ 는 직경이

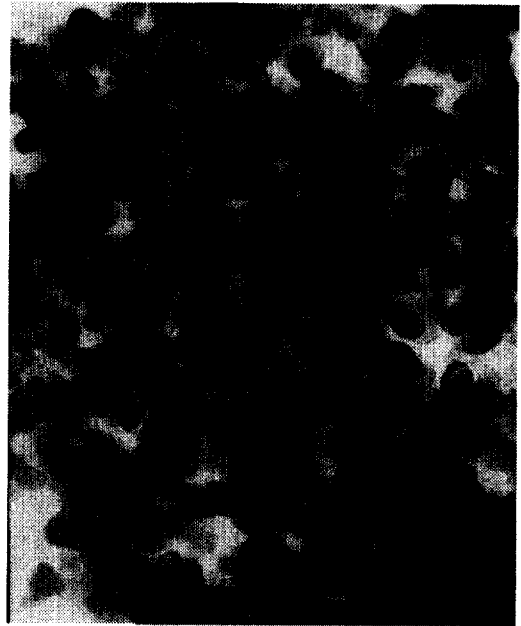


Fig. 6. TEM image of $Mg_{0.6}Ni_{0.4}O$.

30~50 nm의 매우 작은 nano-sized particle로 제조되었음을 알 수 있었다. 작은 particle size는 그 비표면적이 매우 높기 때문에 $Mg_{0.6}Ni_{0.4}O$ 의 additive로서의 효과를 극대화시킬 수 있다.

$Mg_{0.6}Ni_{0.4}O$ 가 첨가되어 제조된 유황 양극에서 $Mg_{0.6}Ni_{0.4}O$ 가 다른 양극 물질과 반응하여 새로운 상을 형성하였는지를 검사하기 위해 $Mg_{0.6}Ni_{0.4}O$ 를 첨가하여 유황 양극을 제조한 뒤 전극의 XRD 분석을 하였다. Fig. 7에서 보면 전극을 만든 후에도 $Mg_{0.6}Ni_{0.4}O$ 의 peak이 그대로 나타나는 것으로 보아 $Mg_{0.6}Ni_{0.4}O$ 가 다른 전극 물질과 반응하지 않고 원래의 상으로 존재하는 것을 알 수 있다.

$Mg_{0.6}Ni_{0.4}O$ 가 충방전시 additive로서 올바르게 작용하려면 전기화학적으로 리튬이나 양극 활물질인 유황과 반응을 일으키지 않아야 한다. 그러므로 CV 분석을 통해 $Mg_{0.6}Ni_{0.4}O$ 가 전기화학적으로 전극 반응에 참여하는지 살펴봐야 한다. Fig. 8에서 알 수 있듯이 $Mg_{0.6}Ni_{0.4}O$ 를 첨가하기 전과 후의 CV curve를 비교해볼 때 새로운 peak이 생성되지 않은 것으로 보아 $Mg_{0.6}Ni_{0.4}O$

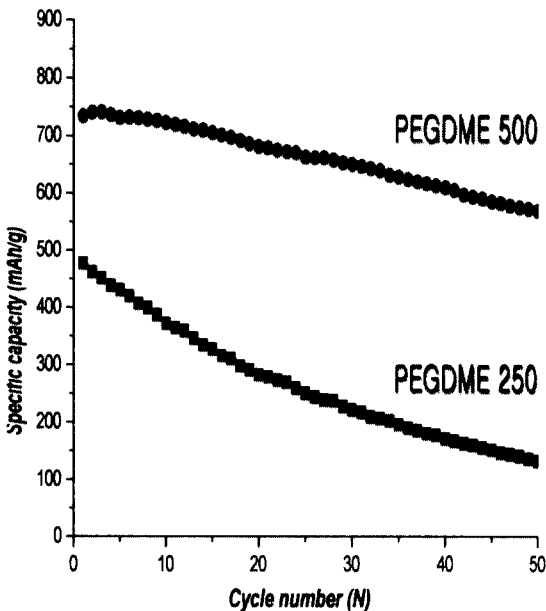


Fig. 5. Cycle life graph of Li/S cell.

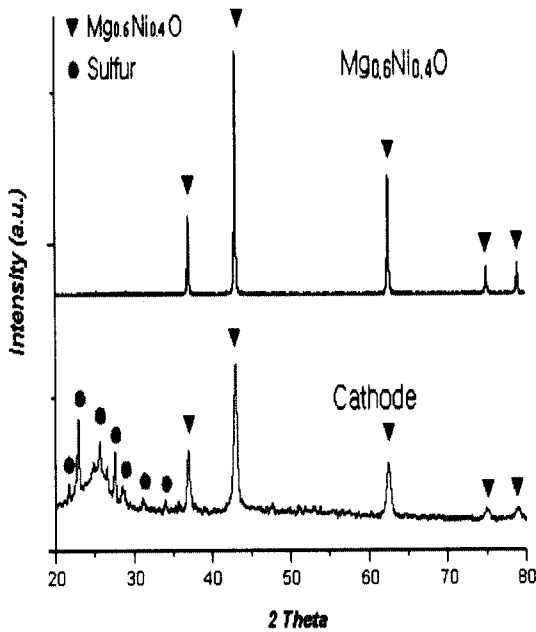


Fig. 7. XRD profiles of $Mg_{0.6}Ni_{0.4}O$ and cathode.

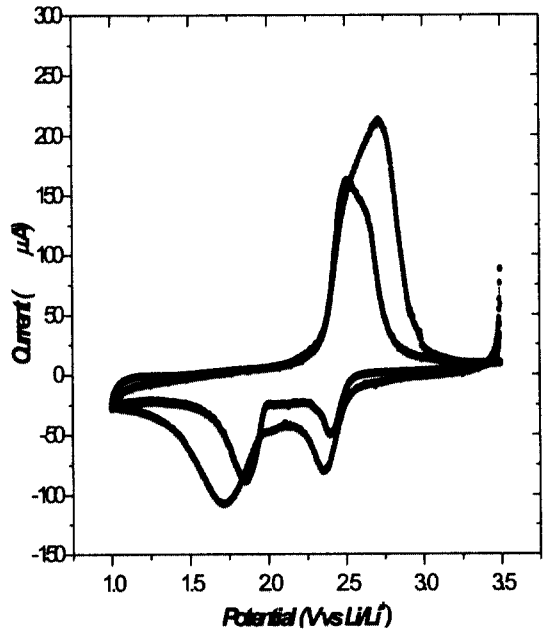


Fig. 8. Cyclic voltammogram of Li/S battery.

는 리튬/유황 이차전지에서 전기화학적으로 반응하지 않는 것을 알 수 있다. 그러므로 $Mg_{0.6}Ni_{0.4}O$ 는 additive만의 역할을 할 것으로 기대된다.

3.4 $Mg_{0.6}Ni_{0.4}O$ 가 첨가된 리튬/유황 이차전지의 전기화학적 특성

$Mg_{0.6}Ni_{0.4}O$ 가 실제로 리튬/유황 이차전지에 어떤 영향을 미치는지 알아보기 위해 $Mg_{0.6}Ni_{0.4}O$ 를 첨가한 리튬/유황 이차전지를 제조하여 0.1 C의 속도로 상온에서 그 충방전 거동과 사이클 특성을 살펴보았다.

Fig. 9에서 보면 놀랍게도 $Mg_{0.6}Ni_{0.4}O$ 를 첨가하면 그렇지 않을 때보다 용량이 741 mAh/g에서 1185 mAh/g으로 크게 증가한 것을 알 수 있다. 또한 Fig. 10의 결과를 보면 사이클 특성도 $Mg_{0.6}Ni_{0.4}O$ 를 첨가할 때 50번째 사이클에서 처음 용량의 85%가 유지되어 $Mg_{0.6}Ni_{0.4}O$ 를 넣지 않은 경우의 76%보다 향상된 것을 알 수 있다. $Mg_{0.6}Ni_{0.4}O$ 가 과연 리튬/유황 전지에서 어떤 역

할을 해서 이런 결과를 가져왔는지 알아보기 위해 다음과 같은 분석들을 행하였다.

3.5 사이클에 따른 전해질 내에 있는 유황의 정량 분석

$Mg_{0.6}Ni_{0.4}O$ 는 리튬/유황 이차전지에서 용량을 증가시키는 동시에 사이클 특성도 향상시키는 것을 알 수 있었다. 그러므로 이 결과가 나타난 원인을 분석하기 위해선 $Mg_{0.6}Ni_{0.4}O$ additive가 lithium polysulfide adsorbing effect를 가지고 있는지를 확인하여야 한다. 이를 위해서 sulfur dissolution analysis를 행하여 사이클에 따라서 전해질에 녹아난 sulfur의 양을 측정했다.

Fig. 11는 사이클에 따라서 전해질 내에 있는 sulfur의 양을 나타내고 있다. 여기서 보면 $Mg_{0.6}Ni_{0.4}O$ 가 첨가되었을 양했을 때는 50사이클에 반응한 sulfur의 69%가 녹아난 반면 $Mg_{0.6}Ni_{0.4}O$ 가 첨가되었을 때는 50사이클에 반응한 sulfur의 38%만이 녹아나 전해질에 녹아있는 sulfur의 양이 훨씬 줄어든 것을 알 수가 있

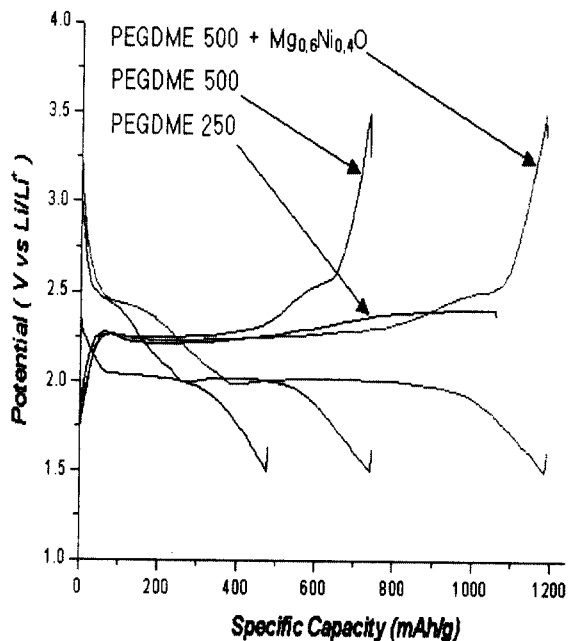


Fig. 9. Charge-discharge curves of Li/S battery.

다. 이것은 $Mg_{0.6}Ni_{0.4}O$ 가 lithium polysulfide를 adsorbing할 수 있는 능력을 가지고 있다는 것을 의미한다. 결국 Fig. 10의 사이클 특성의 향상은 $Mg_{0.6}Ni_{0.4}O$ 의 lithium polysulfide adsorbing effect에 기인하는 것이라 할 수 있다.

그리고 $Mg_{0.6}Ni_{0.4}O$ 의 lithium polysulfide adsorbing effect가 이렇게 확실히 나타날 수 있었던 것은 $Mg_{0.6}Ni_{0.4}O$ 가 nano-size로 제조되어 그 효과가 극대화되었기 때문이다. 따라서 본 실험을 통하여 그 동안 보고되지 않았던 nano-sized $Mg_{0.6}Ni_{0.4}O$ 의 lithium polysulfide adsorbing effect를 처음으로 확인할 수 있었으며, $Mg_{0.6}Ni_{0.4}O$ 의 lithium polysulfide adsorbing effect 때문에 리튬/유황 이차전지의 용량도 어느 정도 증가했을 것으로 생각된다.

3.6 리튬/유황 이차전지의 rate capability 측정

$Mg_{0.6}Ni_{0.4}O$ 가 polysulfide adsorbing effect를 가지는 것은 확인하였지만 그 catalytic effect가

실제로 리튬/유황 이차전지에서도 작용하는지는 상기의 결과로는 확신할 수 없다. 그래서 리튬/유황 이차전지의 rate capability를 측정하여 catalytic effect의 작용 여부를 확인하고자 하였다.

Fig. 12에서 보면 $Mg_{0.6}Ni_{0.4}O$ 를 첨가하였을 때의 rate capability가 $Mg_{0.6}Ni_{0.4}O$ 가 첨가되지 않았을 때는 1 C에서 17%의 방전 효율을 나타내지만 $Mg_{0.6}Ni_{0.4}O$ 가 첨가되었을 때는 1 C에서 28%의 방전 효율을 나타내어 rate capability가 더 좋은 것을 알 수 있다. 이것은 $Mg_{0.6}Ni_{0.4}O$ 가 첨가되면 리튬/유황 이차전지의 redox reaction이 촉진되어 전지의 kinetic property가 더 좋아진 것을 의미한다. Kinetic property가 향상되면 전지의 용량도 증가하므로 $Mg_{0.6}Ni_{0.4}O$ 의 catalytic effect는 Fig. 9에서 나타난 전지 용량 증가의 한 원인으로 생각된다. 이와 같이 $Mg_{0.6}Ni_{0.4}O$ 의 catalytic effect가 리튬/유황전지에도 작용하는 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해 $Mg_{0.6}Ni_{0.4}O$ 는 전극에 첨가될 때 polysulfide를

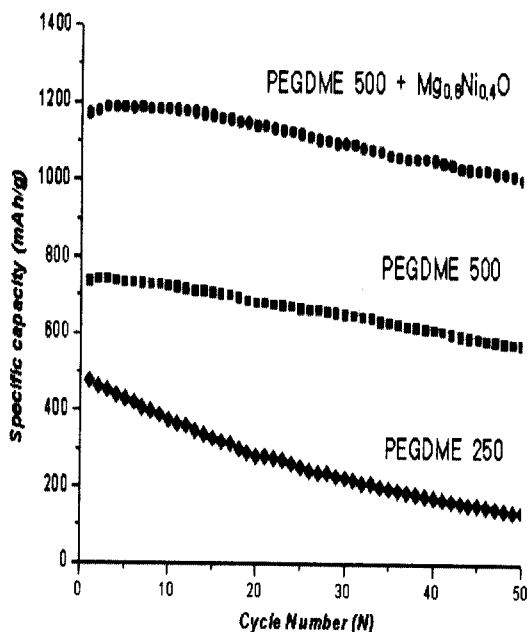


Fig. 10. Cycle life of Li/S battery.

전극 내에 adsorbing시키면서 전지의 kinetic property를 저하시키지 않고 오히려 향상시키는 매우 훌륭한 additive인 것을 알 수 있었다.

3.7 Mg_{0.6}Ni_{0.4}O의 additive로서의 또 다른 역할

앞에서 Mg_{0.6}Ni_{0.4}O의 polysulfide adsorbing effect와 catalytic effect가 전지의 용량 증가를 가져왔다고 했지만 Fig. 9 에서 Mg_{0.6}Ni_{0.4}O를 넣지 않은 경우와 넣은 경우의 방전 곡선을 비교해보면 2.4 V 부근의 voltage plateau에서 2.1 V까지의 영역이 늘어난 것을 알 수 있다(Fig. 13). 이것은 기존의 보고에 의해 sulfur (S₈)가 처음으로 리튬과 반응하여 polysulfide (Li₂S_x)를 형성하는 영역으로 지금까지 실험으로 밝혀진 Mg_{0.6}Ni_{0.4}O의 effect들과는 상관이 없는 결과이다. 즉 한꺼번에 더 많은 sulfur가 리튬과 반응했다는 의미이므로 Mg_{0.6}Ni_{0.4}O가 전극에서 지금까지 알아낸 것과는 다른 역할을 한다는 것을 알 수 있다.

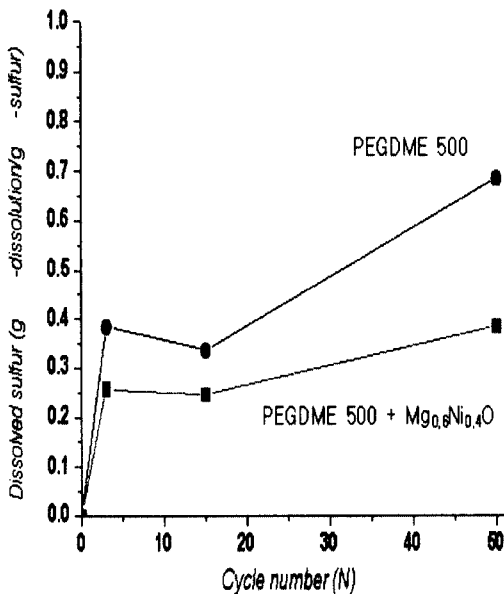


Fig. 11. The graph of sulfur dissolution analysis with cycling.

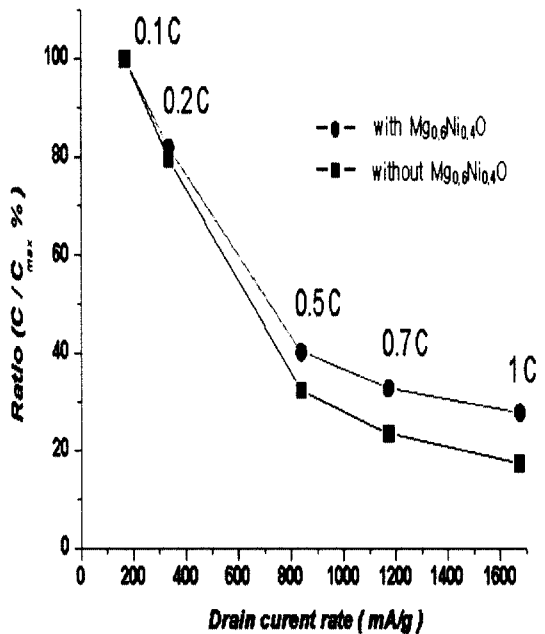


Fig. 12. Rate capability of Li/S battery.

액체 전해질을 사용하고 Chemical reaction에 의해 충방전되는 전지에서는 전극의 porosity (여기서 porosity는 전극내부에 갇혀 있는 closed pore에 대한 것이 아니라 open pore에 대한 porosity를 의미)가 중요하다. 그러므로 Mg_{0.6}Ni_{0.4}O를 첨가한 전극의 porosity가 첨가하기 전과 어떻게 다른지를 알아보기 위해 BET surface area를 측정하였다. BET surface area를 측정하는 것은 open pore를 고려한 porosity를 측정하기에 적합한 방법이므로 채택하였다.

Table 1에 BET surface area 측정 결과를 나타낸다. Mg_{0.6}Ni_{0.4}O를 첨가하지 않은 경우 전극

Table 1. BET surface area of sulfur cathode

Cathode	BET Surface area of cathode (m ² /g)
No Mg _{0.6} Ni _{0.4} O-added	4.5711
Mg _{0.6} Ni _{0.4} O-added	7.9599

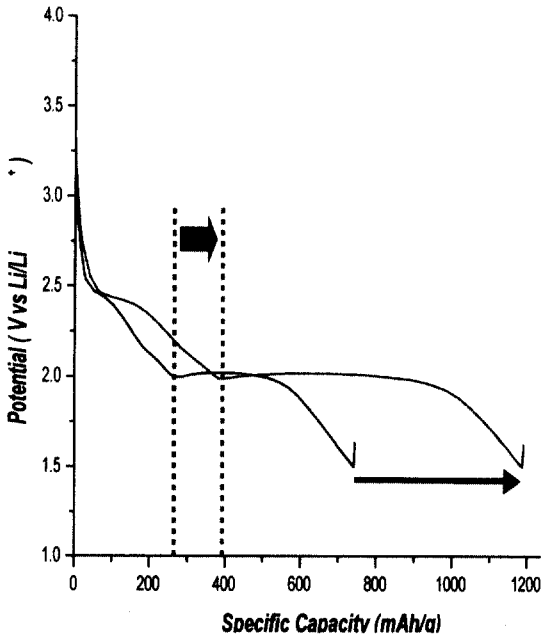


Fig. 13. Discharge curves of Li/S battery.

의 surface area가 45711 m^2/g 인데 반해, $Mg_{0.6}Ni_{0.4}O$ 를 첨가한 경우에는 전극의 surface area가 7.9599 m^2/g 으로 나타나 surface area가 크게 증가한 것을 알 수 있다. 이 사실로부터 $Mg_{0.6}Ni_{0.4}O$ 를 전극에 첨가할 경우 전극의 porosity가 증가하여 액체 전해질이 전극 내부로 더 골고루 침투할 수 있게 되고 그로 인해 더 많은 sulfur가 리튬과 더 쉽게 반응할 수 있게 된 것이다. 그렇게 되면 polysulfide 형성 영역이 증가하게 되어 전지 용량이 증가하게 되는 결과를 낳게 된다.

4. 결 론

본 연구에서는 충방전과정에서 생성되는 lithium polysulfide의 전해질 내로의 dissolution을 막고자 PEGDME 500 액체 전해질과 $Mg_{0.6}Ni_{0.4}O$ additive를 사용해서 최대 방전 용량 1,185 mAh/g을 얻었으며 50 사이클에 초기 용량의 85 %를 유지하는 우수한 사이클 특성을 얻었다.

PEGDME 500 액체 전해질은 그 높은 점도로 인해 lithium polysulfide의 전해질 내로의 dissolution을 PEGDME 250 보다 더 효과적으로 지연시킬 수 있었다. 이로 인해 shuttle mechanism을 방지하여 불완전한 충방전 거동을 막음으로써 전지의 용량과 사이클 특성을 동시에 향상시켰다. 또한, $Mg_{0.6}Ni_{0.4}O$ 는 양극에 additive로서 첨가되었을 때 전지의 용량과 사이클 특성을 향상시켰고 분석을 통하여 $Mg_{0.6}Ni_{0.4}O$ 가 polysulfide adsorbing effect와 Li/S redox reaction을 촉진시키는 catalytic effect를 가지고 있는 것을 최초로 확인할 수 있었다. 그리고 $Mg_{0.6}Ni_{0.4}O$ 는 전극의 porosity를 높여 전지의 용량을 증가시키는 효과도 있다는 것을 알 수 있었다. 여기서 이러한 $Mg_{0.6}Ni_{0.4}O$ 의 모든 효과들은 $Mg_{0.6}Ni_{0.4}O$ 의 particle이 nano-size로 제조되었기에 더 확실히 나타날 수 있었다고 생각한다.

참 고 문 헌

- 1) William C. and Terje A. Skotheim : "OVERCHARGE PROTECTION SYSTEMS FOR RECHARGEABLE BATTERIES", US Patent No. 6,248,481 B1, 2001.
- 2) B. M. L. Rao, J. A. Shropshire, and J. Electrochem. Soc., 128, 5, 1981.
- 3) D. Marmorstein, T.H. Yu, K.A. Striebel, E.J. Cains : "Electrochemical performance of lithium/sulfur cells with three different polymer electrolytes", J. Power Sources, 89 (2000) 219-226.
- 4) Eugene S. Nimon, Mary Sukeshini, and Steven J. Visco : "Effect of Surface Glass Coating on Stability of Li Deposit in Contact with Polysulfide Solutions and PEO-based Electrolyte", IMLB, 2002.
- 5) Alexander Gorkovenko, Terje A. Skotheim and Zhe-Sheng Xu : "CATHODES

- COMPRISING ELECTROACTIVE SULFUR MATERIALS AND SECONDARY BATTERIES USING SAME", US Patent No. 6,210,831 B1, 2001.
- 6) G. L. Henriksen, T. Kaun, A. Jansen, J. Prakash : "Advanced Cell Technology for High Performance LiAl/FeS₂ Secondary Batteries", Electrochemical Society Proceedings, vol. 98-11, 1998, pp. 302.
- 7) I. C. Vickerman : "Catalysis Specialist Periodic Reports", The Chemical Society, London, Vol. 2, 1978, pp. 107
- 8) Sang-Cheol Han, Hyun-Seok Kim, Min-Sang Song : "Nickel sulfide synthesized by ball milling as an attractive cathode material for rechargeable lithium batteries", J. Alloys and Compounds 2002 in press.
- 9) R. D. Rauh, K. M. Abraham, G. F. Pearson, Y. K. Suprenant, and S. B. Brummer, J. Electrochem. Soc., Vol. 126, 1979, pp. 523.