

제 7 장 리튬황전지의 원리 및 동향 1

한국과학기술연구원
정 훈 기

리튬황전지는 이론 에너지 밀도가 현재의 리튬이온전지(약 570Wh/kg)의 약 7배에 해당하는 높은 값(약 2600Wh/kg)을 나타내고 있으며, 양극 소재로 사용되고 있는 황은 자원이 풍부하여 가격이 저렴하므로 전지의 제조단가를 낮출 수 있다는 장점으로 인해 높은 관심을 받고 있다. 1970년대 초에는 고온에서 작동하는 리튬황전지에 1979년에 상온에서 작동하는 리튬황전지를 구성하기 위해 황전극 활물질을 유기전해질에 녹인 액상 양극을 사용하였다. 국내에서도 리튬황전지 관련 초기 기술은 상당한 역량을 쌓아 왔으나 상용화까지는 이르지 못하였으며, 최근 전기자동차의 주행거리 향상 등을 위한 저가격의 고용량 이차전지에 대한 관심이 증대되면서 리튬황전지가 차세대 이차전지로 재조명되고 있다. 이에 최근 리튬황전지용 전극 및 전해질에 대한 연구 결과가 활발히 진행되고 있다.

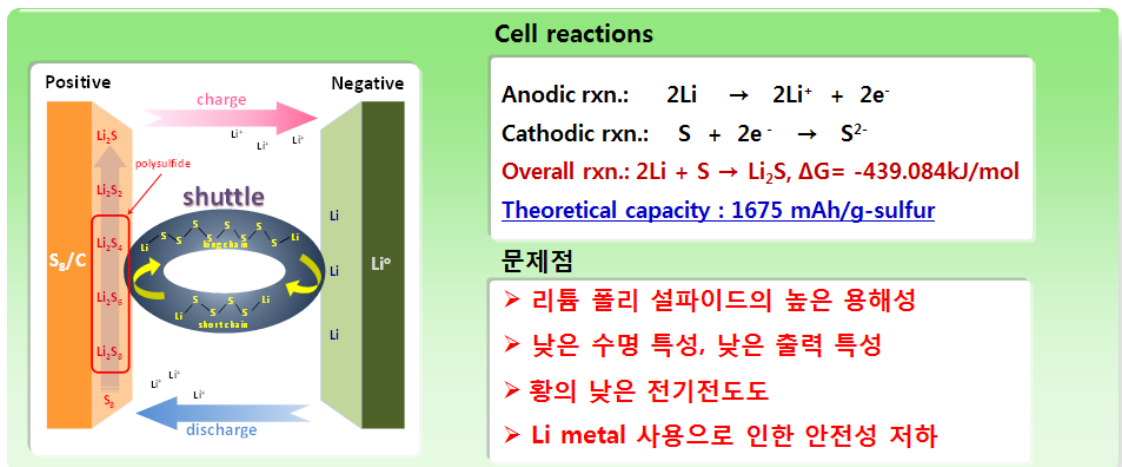


그림1. 리튬공기전지의 구조 및 특징

리튬황전지는 양극소재로 앞서 설명한 황을 사용하고 음극 소재로는 리튬금속을 사용한다. 그림 2에 나타난 바와 같이 리튬황전지의 방전 반응 중 음극에서는 리튬의 산화반응이 발생하고, 양극에서는 황의 환원반응이 발생한다. 이런 반응 중 황은 고리 구조의 S8에서 환원 반응에 의해 선형 구조의 리튬폴리 설파이드(Li₂S₂, Li₂S₄, Li₂S₆, Li₂S₈)로 변환되고 리튬 폴리설파이드가 완전히 환원되면 리튬 설파이드(Li₂S)가 생성된다. 각 리튬 폴리설파이드로 환원되는 과정에 의해 리튬황전지의 방전 거동은 리튬이온전지와는 달리 단계적으로 방전 전압을 나타내는 것이 특징이다.

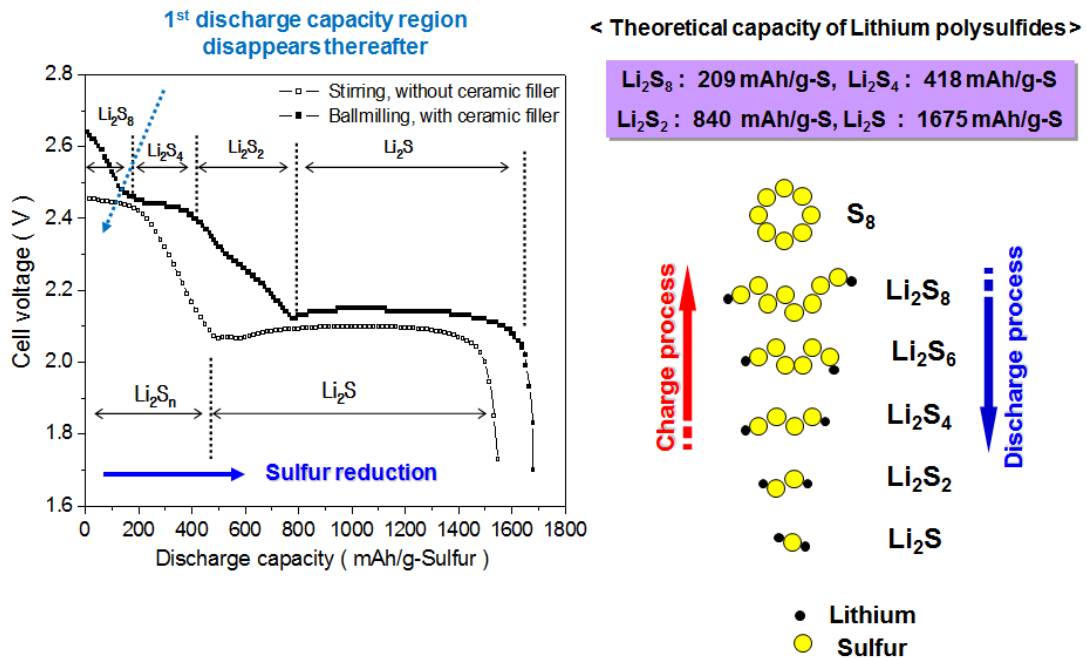


그림 2. 리튬황전지의 방전 거동 및 황의 전기화학 반응 모식도

리튬황전지의 상용화를 위해서 가장 우선적으로 해결해야 할 문제점이 바로 리튬 폴리설파이드에 의한 전지의 낮은 수명특성이다. 그림 3에서 나타낸 바와 같이 리튬황전지는 전기화학 반응 중에 생성되는 중간 생성물인 리튬 폴리설파이드가 유기 전해액에 대한 용해도가 높아 방전 반응중에 지속적으로 녹아나면서 양극 소재의 양이 감소하고 이에 수명이 떨어진다는 문제를 가지고 있다.

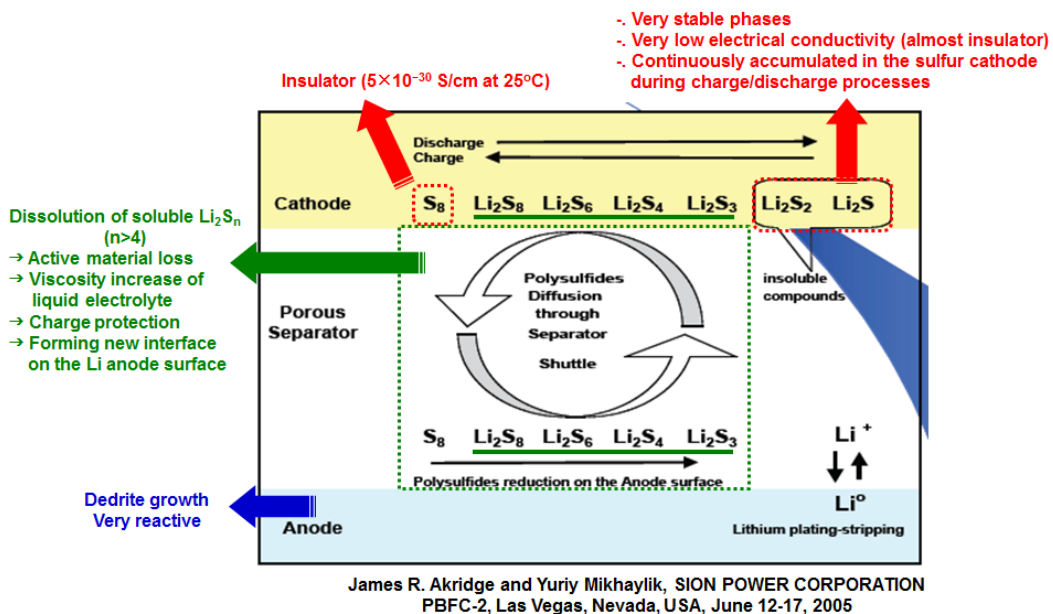


그림 3. 리튬황전지 내의 리튬 폴리설파이드의 전해질 용해 문제

또한 황 자체로는 전기전도도가 매우 낮기 때문에 양극 재료로 황만을 사용할 수가 없기 때문에 전도성 카본 및 고분자 등과 복합체, 코팅 등의 기술이 필수적으로 요구된다. 이에 양극 활물질로 사용되는 황대신 다른 전도성 소재가 포함되기 때문에 셀 전체 에너지 밀도를 떨어뜨릴 수 있으므로, 전지 내의 황의 함량을 최대화하고 전도성 소재의 함량을 최소화시켜야 한다는 문제점도 지니고 있다. 이 두 문제를 동시에 해결하기 위해 전도성 소재를 통해 황과 전해질과의 접촉을 줄이는 등의 연구가 활발히 진행되고 있다. 따라서 리튬황전지의 대표적인 연구방향에 대해 자세히 알아보면 다음과 같다.

[용량, 출력 특성 및 수명 특성 저하 문제]

리튬황전지의 전기화학 성능을 향상시키기 위해 물리적 및 화학적 방법으로 황과 탄소, 탄소나노튜브, 그래핀 등과 같은 전도성 소재와 복합체를 제조하여 전도성 증가로 인한 전기화학 성능 향상과 동시에 리튬폴리설파이드의 용출을 떨어뜨리는 연구가 활발히 진행되고 있다. 이를 위해 다공성 탄소에 황을 삽입한 복합체 전극을 주로 이용하고 있으나 황의 전해질에 대한 완벽한 격리는 불가능하고, 또한 완벽한 격리를 가정하면 리튬이온의 이동이 불가능하다는 문제를 동시에 지니고 있다. 따라서 수명특성을 완벽히 해결하기 위한 황전극 복합체 개발이 필수적으로 요구된다.

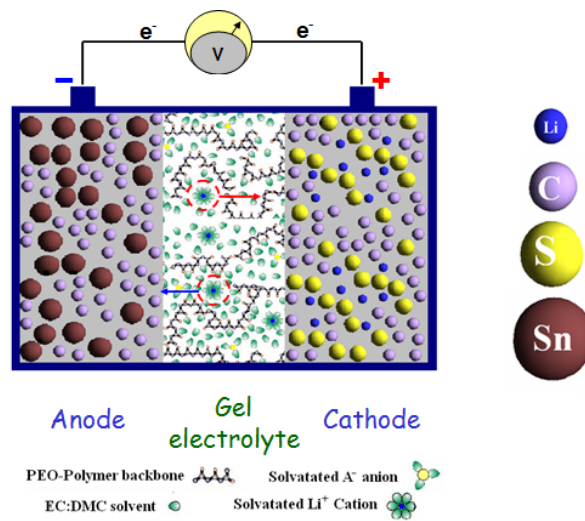


그림 4. 리튬설파이드를 양극 소재로 이용한 리튬황전지
[Angew. Chem. Int. Ed. 2010, 49, 2371]

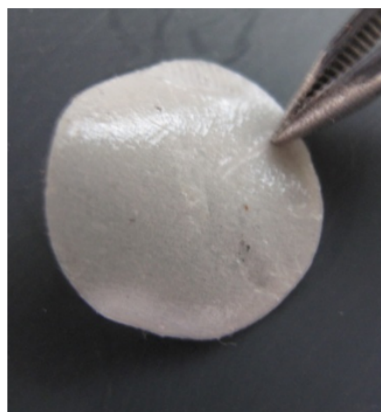
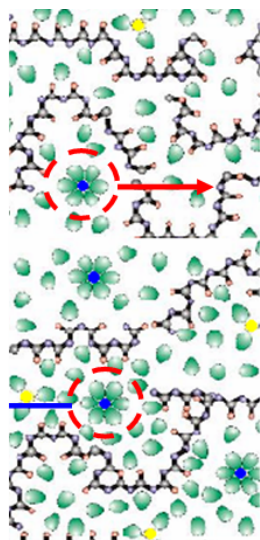
[리튬금속 음극 사용으로 인한 안전성 저하 문제]

리튬공기전지와 마찬가지로 리튬황전지의 양극에서는 리튬이온이 포함되어 있지 않기 때문에 음극 소재로 리튬금속을 사용하여야 한다. 따라서 리튬공기전지와 마찬가지로 대용량 이차전지에 적용할 경우 수분과 산소와의 반응에 의한 안전성 저하 문제를 반드시 해결해야 한다. 특히 황 양극의 경우 여러 방법을 통해 개선 연

구가 진행 중이지만 리튬금속 음극을 대체하기 위한 연구는 거의 진행되지 않고 있다. 이를 해결하기 위해 그림 4와 같이 리튬설페이드(Li₂S)를 양극으로 사용하거나, 리튬이 미리 도핑된 음극 소재의 사용 등에 대한 연구결과가 발표되었으나 그 이후의 연구 결과는 발표되지 않고 있다.

[리튬폴리설페이드의 용출 억제를 위한 전해질 개발]

방전 반응 중 황전극에서 형성되는 리튬폴리설페이드의 전해질에 대한 용해도를 높이기 위해 유기전해질에 계면 반응 안정화를 위한 여러 가지 첨가제를 도입하기도 하지만 근본적인 문제를 해결하지는 못하고 있다. 최근에는 고체 고분자 전해질을 리튬황 전지에 도입하여 액체 전해질에 비해 용해도가 크기 때문에 용출 억제를 통한 안정적인 시스템을 구현하고자 하고 있으나, 고분자 전해질의 구동을 위해서는 온도가 높다는 단점이 있다. 따라서 상온에서 작동 가능한 고체 전해질 리튬 황전지 시스템 구현이 필요하다.



Gel-type membrane

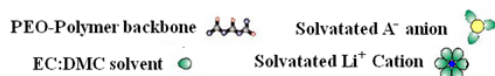


그림 5. 리튬황전지용 고체 고분자 전해질
 [Angew. Chem. Int. Ed. 2010, 49, 2371]