

머 리 말

2014 KISTI 미래유망기술 10선

리튬황 전지

권영일, 박종규, 최현규

지식과 정보가 국가의 경쟁력을 좌우하는 지식기반 산업사회로 접어들면서, 세계는 이미 각 분야에서 최고가 아니면 살아남을 수 없는 무한경쟁의 장소가 되었습니다. 이러한 변화 속에서 선진 각 국가들은 미래 유망기술을 발굴, 선정하여 국가 역량을 집중함으로써 차세대 국가경쟁력을 확보하려는 여러 가지 노력을 기울이고 있습니다.

우리나라에서도 과학기술을 통한 국가경쟁력 확보와 미래 먹거리 창출을 위해 각 분야마다 유망기술을 발굴하여 산업화 하고자 하는 관심과 열망이 어느 때보다 커지고 있는 가운데, 한국과학기술정보연구원에서는 지난 2005년부터 미래 유망기술을 예측하고 발굴하기 위한 일련의 연구를 지속적으로 수행하여 왔습니다. 2012년부터는 미래기술을 총망라한 지식베이스를 구축하여 미래기술 탐색체제의 토대로 활용하고 있습니다.

본 보고서는 KISTI 미래기술 탐색체제를 가동하여 전세계적으로 수집된 8,000여 개의 유망기술 후보군 기반의 미래기술 지식베이스를 정밀 검증하여 압축된 600여 개의 기술 중 트렌드 부합성과 트렌드 변화와 연동된 급부상성, 향후 산업적 파급력 등에 대한 전문가 평가를 거친 『2014 KISTI 미래유망기술 10선』의 R&D 동향보고서입니다. 미래유망기술 10선의 개별 기술에 대한 보다 깊은 이해를 돕고자 집필된 것으로, 모쪼록 본 보고서가 관련 과학기술 정보를 국내에 확산시키고, 미래 유망기술의 전략적 육성을 위한 산·학·연·관 각계각층의 연구개발 활동에 가치 있게 활용되기를 희망합니다.

마지막으로 본 보고서를 집필한 저자들의 노력에 감사드리며, 보고서에 담긴 분석 내용은 저자의 개인 의견이고, 한국과학기술정보연구원의 공식 의견이 아님을 밝혀둡니다.

2014년 12월
한국과학기술정보연구원
원 장

- 목 차 -

1. 서론	
1-1. 연구의 필요성	
1-2. KISTI 미래기술 탐색체제	
1-3. 2014 KISTI 미래유망기술 10선	
2. 리튬 - 이온 배터리 기술의 개발동향	
2-1. 리튬 - 이온 배터리	
2-2. 리튬 이차 전지 시장 동향	
3. 리튬 - 황 배터리	
3-1. 기술 개요	
3-2. 리튬 - 황 배터리의 한계점	
4. 리튬 - 황 배터리 연구동향	
4-1. 양극 개발 동향	
4-2. 음극, 전해질 개발 동향	
4-3. 분리막 개발 동향	
5. 결론 및 시사점	
참고문헌	

1. 서론¹⁾

1-1. 연구의 필요성

남이 가지 않은 길을 앞서 나가려고 하면 필연적으로 불확실성과 위험이 따르기 마련이고, 이런 상황에서 합리적인 선택을 뒷받침할 수 있는 '신뢰할 수 있는 정보'의 가치는 매우 크다. 이 때, 관련 정보를 얻기 어렵고, 그러한 정보를 종합하여 판단하기 어려운 상황이라면 공신력 있는 기관에서 이미 일정한 '판정'을 내려준 정보를 활용하는 것이 상당한 유용성을 갖는다고 볼 수 있다. 그러나 정보에 대한 '판정'에는 일정한 관점과 가치가 반영되므로 이러한 정보에 담긴 다양한 '성분'을 유의 깊게 살펴보고 나서, 거기에 담긴 정보를 활용해야 한다.

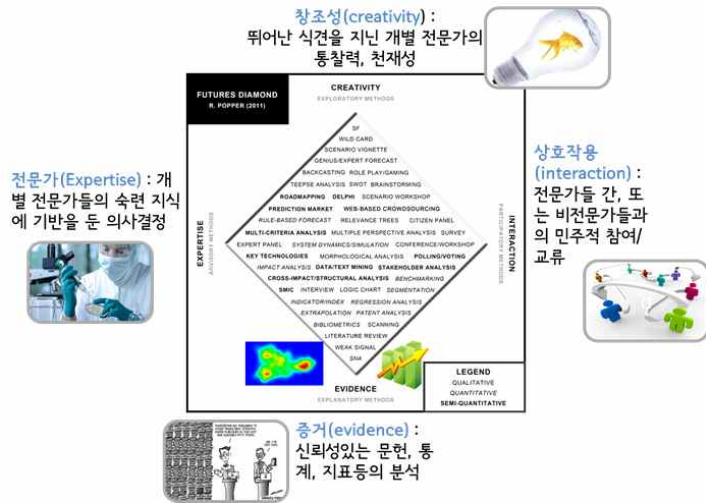
최근 국내외 주요 기관에서 '미래사회전망', '미래기술예측', '유망기술선정' 등의 활동을 경쟁적으로 확산시키고 있다. 이러한 활동의 결과물로 각종 '미래기술정보', '미래기술 아이템', '유망기술 아이템'들이 쏟아져 나오고 있으며, 이들은 대개 사회적 트렌드를 반영하고, 미래 성장성과 파급효과가 높은 것들로 이루어져 있다. 그런데 이러한 '미래기술정보'는 정보 생산 주체의 향후 사업/투자계획의 방향 설정을 위한 일종의 근거 자료로서 산출되는 경우가 많아, 사전기획활동과 관련된 주체의 목표와 가치가 반영되게 마련이다. 따라서 관련 주체에서 제공하는 정보가 생성된 맥락과 이용자의 맥락은 서로 차이날 수 밖에 없으며, 이용자들은 자신이 처한 환경에서 각자의 판단을 위해 '탐색(scanning, monitoring)'한 정보를 더 중요하게 여기게 된다.

그러나 대다수의 이용자들이 미래기술정보를 탐색하여 앞날을 전망하기란 쉬운 일이 아니다. 우선, 이용할 수 있는 정보가 제한적이고, 핵심 정보를 효율적으로 취사선택하여 이를 평가하는 데에는 전문성이 확보되어야 하기 때문이다. 이용자 개개인인 연구자, 연구그룹, 연구기관, 기업, 국가 등 각 주체들이 각기 다른 목적을 가지고 탐색하여 제공한 '미래기술정보' 결과를 무조건

1) 보고서의 서론은 KISTI 기술정보분석센터에서 발간한 미래기술백서 2014와 이준영, "KISTI 미래기술 탐색체제", ie매거진 19권 3호 (2012)를 보완·가공하였음.

수용할 수도 없고, 그렇다고 사용자 스스로 '미래기술정보'를 탐색하기도 어려운 실정인 것이다.

이용자 역량의 한계뿐만 아니라, 현재 각 기관에서 생성된 미래기술정보 역시, 정보의 생성 및 생성된 정보의 지속적인 유지·관리 측면에서 보았을 때, 한계가 드러난다. 미래기술을 예측하고 전망할 때에, 각 단계마다 다양한 정보와 이를 해석하기 위한 다양한 방법을 결합할 수 있는데, Popper²⁾는 이를 4개의 예측 원천으로 유형화하여 구분하였다(그림 1-1).



[그림 1-1] 예측의 원천에 따른 미래기술예측 기법의 유형 분류[1]

(1) 전문성(expertise)은 개별 전문가들의 숙련 지식에 기반을 둔 의사결정을 활용하는 방법, (2) 상호작용(interaction)은 전문가들간, 또는 비전문가들과의 민주적 참여와 교류를 활용하는 방법, (3) 창조성(creativity)은 뛰어난 식견을 지닌 개별 전문가의 통찰력, 천재성을 활용하는 방법, (4) 증거(evidence)는

2) Popper, R., 2008, How are foresight methods selected foresight 10, pp. 62-89.

신뢰성 있는 문헌, 통계, 지표 등의 분석 방법들을 가리킨다. 이상적으로는 이러한 방법들이 자료수집/분석→종합/모델링→우선순위/선정→세부전략기획 등의 단계에서 체계적으로 결합(Koivisto³⁾, 2009)되어야 하나, 실제 현실에서는 특정 방법론을 중심으로 진행되거나, 단계가 생략된다는 문제점이 나타나기 마련이다.

한국의 미래기술예측 및 전망 활동을 위의 맥락에서 살펴보면, 광범위한 사전 탐색 활동이 존재하지 않는 점이 두드러지는 것을 알 수 있다. 이는 한국에서 수행되는 일련의 활동이 주로 단기적인 결과물 산출을 위해 구성된 전문가 위원회 중심으로 진행되는 데서 기인하기 때문으로 볼 수 있다. 따라서 미래 예측/전망이 철저한 자료조사/분석 결과보다는 참여한 전문가의 '전문성', '통찰력'에 과도하게 의존하는 경향이 있고, 활용되는 자료나 정보 또한 참여한 전문가들의 정보력에만 국한되어 지나치게 주관적인 견해에 좌우된다. 이는 최근 세계 각국에서 미래기술예측에 광범위한 사전탐색(horizon scanning)개념을 도입하고 있는 추세와 큰 차이를 보인다. 특정 전문가의 시각에만 편중된 미래기술탐색 활동은 시시각각으로 변하는 관련 정보와 괴리될 가능성이 높으며, 많은 비용과 시간, 인력을 동원하여 도출한 아이템의 활용성도 시간에 따라 점차 낮아지게 마련이다.

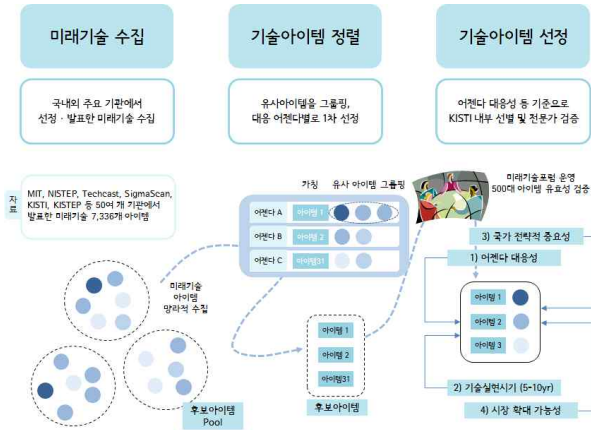
이와 같은 전문가 편향성, 정보 갱신의 어려움 등의 문제를 개선하고자 KISTI의 미래기술탐색활동은 (1)문헌계량분석 기반의 유망기술 영역 탐지, (2) 미래기술 지식베이스 기반 모니터링 시스템을 활용하여 수행되고 있으며, 이번 2014년에 발표한 미래유망기술은 지난 2012년도부터 구축한 「미래기술 지식베이스」기반의 KISTI 미래기술 탐색체제를 본격적으로 가동하여 도출되었다.

1-2. KISTI 미래기술 탐색체계

3) Kolvisto, R., Wessberg, N., Eerola, A., Ahlqvist, T., Kivisaari, S., Myllyoja, J., Halonen, M., 2009, Integrating future-oriented technology analysis and risk assessment methodologies, Technological Forecasting and Social Change 76, pp.1163-1176.

KISTI는 20년 가까이 전세계 과학기술 동향에 대한 모니터링 정보(글로벌 동향 브리핑, GTB)를 수집·생성해오고 있다. GTB정보는 전세계에 분산된 100여명의 전문리포터 체제를 가동하여 생성되며, 이들은 주요 과학기술동향 정보의 게이트키퍼(gate=keepig) 역할을 통해 전세계 주요 정보를 신속히 선별하고, 이를 우리말로 가공하여 한해 7~8천여 건 (누적 20만여 건) 이상의 정보를 구축한다. 현재 GTB는 한해 신규 정보에 대한 조회건수가 매년 200만 회를 상회할 정도로 인기 콘텐츠이지만, 정보가 지나치게 '씨드형(seed)'에 가까운 '날 것(raw data)'라는 지적을 받아왔다.

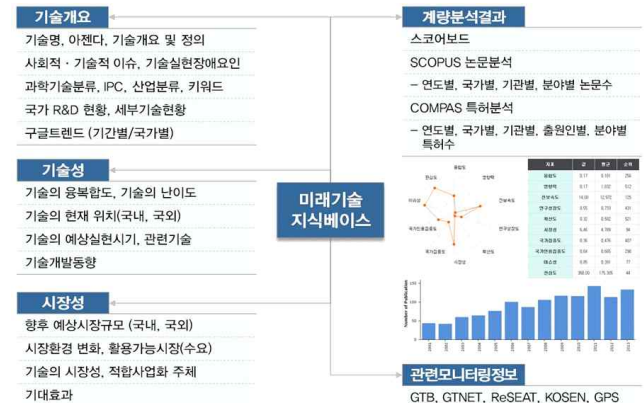
이러한 비판에 직면하여 KISTI 기술정보분석센터는 2007년도부터 내부에 NEST(New Emerging Science and Technology)체제를 시범 구축하고, GTB를 포함한 각종 seed형 동향 정보를 주기적으로 분석하여 주요 시그널을 탐색하고, 여기서 발굴된 정보를 매년 KISTI유망기술 선정 작업에 반영해왔다. 그러나 NEST는 내부 분석체제에 머무르고, GTB는 계속해서 '날 것' 그대로 이용자에게 제공되는 상황이 지속되었다.



[그림 1-2] 「미래기술 지식베이스」 구축 프로세스

이러한 상황을 개선하고자, 2012년 KISTI 기술정보분석센터는 GTB를 포함하여 KISTI에서 생성되는 각종 과학기술 모니터링 정보 1만 5천 건을 국내외 우수 기관에서 이미 선정한 미래기술 아이템들과 매칭하는 작업을 수행하였다. 앞서 말했듯이 현재 국내외 여러 기관들에서 선정·발표한 미래기술아이템은 다양하게 넘쳐난다. 이들 아이템에는 각 기관이 '미래기술' 또는 '유망기술'로서 평가한 고유 기준에 따른 관점과 가치관이 투영되어 있다. 그러나 제반 여건과 관련 상황이 시시각각으로 변하므로 미래기술 아이템들은 발표 이후에는 계속해서 불확실한 환경 변화에 놓이게 되고, 당연히 선정 당시 적용한 기준과 관련 정보들도 변할 수밖에 없게 된다. 따라서 유망기술로 주목받는 아이템들의 변동 상황에 대해 지속적이고 상시적인 모니터링을 할 필요가 있는 것이다.

이를 위해 KISTI 기술정보분석센터는 지난 2012년, 최근 5년간 미국의 MIT와 테크캐스트(TechCast), 일본의 과학기술 정책연구소(NISTEP), 영국의 시그마 스캔(Sigma Scan) 등을 위시한 국내외의 주요 기관에서 발표한 미래기술 아이템 약 7,300여 건을 망라적으로 수집하였다. 그리고 유사 아이템들을 압축



[그림 1-3] 「미래기술 지식베이스」 기술정보서 내용

하여 '어젠다 대응성', '기술실현시기(5-10년)', '국가 전략적 중요성', '시장 확대 가능성' 등의 선정 기준에 따라 500대 기술로 선별/압축하는 작업을 수행하였다(그림 1-2). 그 후로 매년 지속적으로 50여 개 기술을 추가하고, 기존 기술을 재검토하여 2014년 현재, 최종적으로 590대 기술에 대해 「미래기술 지식베이스」를 구축하고, 기술의 개요, 기술성, 시장성, 계량분석 결과, 관련 모니터링 정보로 구성된 기술정의서를 각 아이템별로 정리하여 공개하고 있다(그림 1-3).

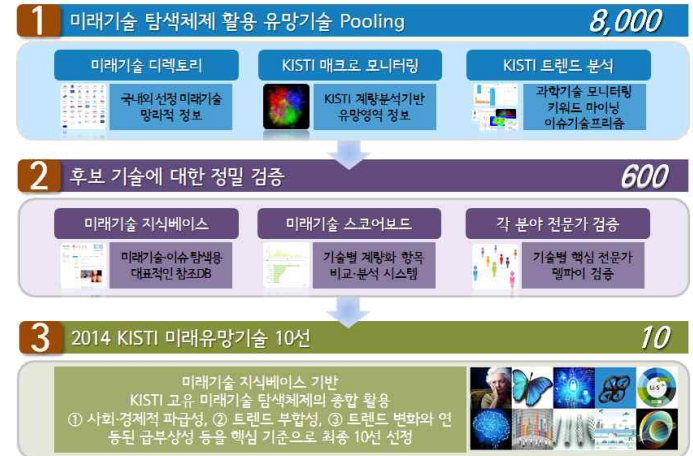
「미래기술 지식베이스」는 국내외 각 기관에서 발표한 최신 미래기술을 선별하여 핵심 정보를 체계적으로 수집·분석하고, 미래기술에 대해 일목요연하게 참조할 수 있는 기능을 제공하며, 해당 미래기술 아이টে에 대한 환경변화를 지속적으로 모니터링하는 플랫폼 역할도 한다.



[그림 1-4] KISTI 미래기술 탐색체제

1-3. 2014 KISTI 미래기술 유망기술 10선

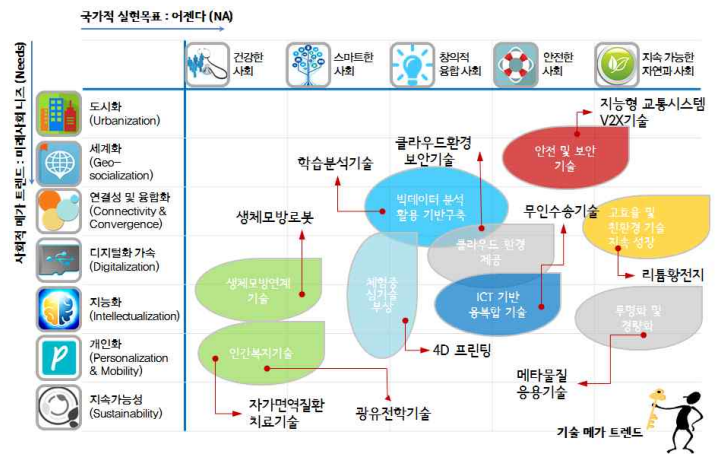
2014년도 미래유망기술 10선은 지난 2012년부터 지속적으로 구축해온 미래기술 지식베이스 기반의 KISTI 미래기술 탐색체제를 본격 가동하여 도출하였다. 먼저 국내외 우수 기관들이 주목하는 미래기술의 망라적 정보(「미래기술 디렉토리」)를 활용하고, KISTI 자체 논문·특허 정보분석시스템을 활용한 유망영역 정보(「마크로 모니터링」), 글로벌 트렌드 및 이슈 기술 분석 결과(「글로벌동향브리핑」, 「이슈기술프리즘」)를 종합하여 약 8,000여 개의 유망기술 후보군을 확보하였다. 이어서 후보 기술군은 해당 기술의 추세 파악을 위한 「미래기술 스코어보드」 및 미래기술 지식베이스의 종합분석 정보를 결합한 정밀 검증 과정을 거쳐 600여 개 기술로 압축하였다. 마지막으로 트렌드 부합성(국가적 미래상, 사회 메가트렌드, 기술 메가트렌드를 결합)과 트렌드 변화와 연동된 급부상성, 향후 사회·경제적 파급력 등에 대한 전문가 평가를 거쳤다.



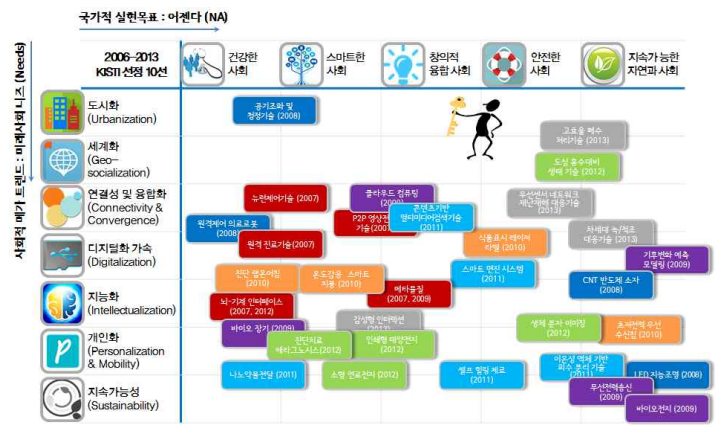
[그림 1-5] 2014 미래유망기술 10선 도출 프로세스

미래유망기술 도출의 핵심 기준 가운데 하나인 트렌드 부합성을 파악하기 위하여 국가적 미래상과 사회 메가트렌드에 부응하는 기술적 변화상(기술 메가트렌드)을 살펴보았다. 이를 위해, 국가적 미래상으로 미래기술 지식베이스에서도 활용된 국가중점과학기술 5대 목표인 '건강한 사회', '스마트한 사회', '창의적 융합사회', '안전한 사회', '지속가능한 자연과 사회'를 설정하였다. 사회적 메가트렌드 측면에서는 미래사회니즈(needs)로서 도시화, 세계화, 연결성 및 융합화, 디지털화 가속, 지능화, 개인화, 지속가능성을 설정하고, KISTI가 지난 9년간 선정·발표한 미래유망기술을 매핑하였다. 그 결과, 기술 메가트렌드로 '생체모방연계기술', '인간복지기술', '체험중심 기술부상', '클라우드 환경 제공', 'ICT기반 융복합기술', '안전 및 보안 기술', '고효율 및 친환경 기술 지속 성장', '투명화 및 경량화' 등을 도출하였다.

2014년 선정한 미래유망기술 10선은 이러한 기술 메가트렌드를 토대로 후보 기술군 중에서 사회·경제적 파급성, 트렌드 변화와 연동된 급부상성 등을 핵심 기준으로 하여 최종 선정 작업을 진행하였다.



[그림 1-7] 기술 메가트렌드와 2014 KISTI 미래유망기술 10선



[그림 1-6] 국가적 미래상과 사회 메가트렌드에 일부 투영된 기존 KISTI 선정 미래유망기술 (2007-2013년)

[표 1-1] 2014 KISTI 미래유망기술 10선

번호	미래유망기술	기술 정의
1	4D 프린팅 (4D printing)	다중적 3D프린팅을 통해 복합물질을 형성하고 자가 변환(self transformation)이라는 새로운 기능을 삽입하는 기술로, 인간의 개입 없이 가열, 진동 및 중력부터 공기역학까지 각기 다른 에너지 원천에 의해 자극을 받아 자가 조립이 가능한 기술
2	클라우드 환경 보안 기술	클라우드 컴퓨팅 환경에서 해킹, 바이러스 등으로 인해 사용자의 개인정보 누출(훼손(개인적 차원), 서비스 접속 지연(중단(조직적 차원) 등의 문제를 사전에 예방하기 위한 보안 기술

3	광유전학 기술 (Optogenetics)	빛을 이용하여 유전적으로 조작된 신경세포를 선택적으로 흥분 혹은 억제시키는 방법을 이용한 기술
4	리튬-황 전지 (Lithium-Sulfur Battery)	양극(cathode)에 황 나노물질을 이용하여 음극(anode)에서 리튬과 결합해 Li ₂ S를 형성하며 고용량 및 안전성이 확보된 전지 기술
5	생체모방로봇 (Biomimetic robot)	인간을 비롯한 동물이나 곤충, 물고기 등의 기본구조, 원리 및 매커니즘을 모방하여 생활에 필요한 도구나 신기술을 만들어 내는 기술로 산업, 군사, 환경 등 전 분야에서 활용됨
6	자가면역질환 치료기술 (Autoimmune Therapeutics)	인체의 면역체계(면역세포)가 이상을 일으켜 자신의 세포나 조직을 적으로 인식하여 공격하는 자가항체를 만들고, 그로 인해 염증이 일어나는 자가면역질환(Autoimmune disease; 류마티스성 관절염, 전신홍반성 루푸스, 강직성 척추염, 다발성 경화증, 건선, 천식, 궤양성 대장염, 아프타구내염, 난치성 갑상선질환, 1형 당뇨병, 원형탈모 등 100여 가지 질병)을 치료하는 기술
7	지능형 교통시스템 V2X 기술	차량이 주행하면서 도로 인프라 및 다른 차량과 지속적으로 상호 통신하며 교통상황 등 각종 유용한 정보를 교환 및 공유하는 기술
8	학습 분석 기술 (Learning analytics)	학습 분석기술은 학생으로부터 발생하는 산발적인 데이터들을 실시간으로 분석하고, 이를 통해 효과적인 학습 모델을 구축하는 기술
9	무인수송기술 (Unmanned Vehicles)	자동차, 비행기, 배 등에 사람이 타지 않고 원격으로 조종하여 운행하는 무인자동차, 무인항공기, 무인선박 기술로 농수산업, 물류 배송 등 실생활에 적용하여 편의성을 증대시키는 기술
10	메타물질 응용 기술 (Meta-material)	음의 굴절률을 가지고 있어서 빛이 물체를 타고 휘돌아나가 마치 물체가 보이지 않게 하는 소재를 활용하여 전자파, 통신, 운송, 위성, 국방 등 다양한 산업에 응용하는 기술

5대 국가 미래상별로 2개 기술이 선정되었는데, 건강한 사회에서는 '자가면역질환 치료기술'과 '광유전학 기술', 스마트한 사회에서는 '생체모방로봇'과 '학습분석기술', 창의적 융합사회에서는 '클라우드 환경 보안기술'과 '4D 프린팅', 안전한 사회에서는 '무인수송기술'과 '지능형 교통시스템 V2X 기술', 지속가능한 자연과 사회에서는 '리튬황전지'와 '메타물질 응용 기술'이다. 각 기술별 간략한 기술 정의를 [표 1-1]에 나타내었으며, 본 보고서에서는 '리튬황 전지 기술'에 대해 자세히 살펴보고자 한다.

2. 리튬 - 이온 배터리 기술의 개발동향

2-1. 리튬 - 이온 배터리

2-1-1. 이차 전지 개요

18세기 중엽 영국에서 시작된 산업혁명 이후 인류는 인류의 기원으로 추정되는 300 ~ 500 만년부터 산업혁명 이전까지의 기술 발달보다 산업혁명 이후의 발달이 비교 불가할 정도로 현대 기술의 발달은 빠른 속도로 발전 하였으며 21세기에 들어 그 발달 속도는 더욱더 가속화가 되는 중이다. 단기간의 발달로 인하여 인류는 환경문제, 에너지 문제 등 많은 해결해야 할 많은 문제들을 산적해 놓았다.

현재까지 내연기관의 에너지원으로는 화석연료가 그 주를 이루며 전세계적으로 매년 1/3에 해당하는 에너지 요구량을 화석연료로부터 사용하고 있다. 이로 인한 문제들은 이제 인류에게 조금더 효율적인, 편리한, 무해한, 그리고 안전한 에너지원을 갈망하고 있으며 이러한 문제에 있어서 배터리는 많은 장점을 가지고 있는 에너지원 중 하나로 각광을 받고 있다.

이차전지는 현재로서 넓은 사용분야에 사용되고 있는 에너지원으로써 아이들 장난감에서부터 휴대용 IT기기 (핸드폰, 노트북, 캠코더 등)의 소용량의 분야와 더불어 배터리의 비약적인 발전으로 하여금 중대형 저장장치 (Energy storage system : ESS) 그리고 하이브리드, 전기차와 같은 친환경 차량에 이차전지는 탑재가 되고 있다.

이차전지는 일차전지와 달리 전류라는 에너지원의 한 형태로 저장된 에너지를 완전 소비 후에 역으로 전류를 다시 배터리 내부로 충전하는 방식을 통하여 반영구적으로 재사용할 수 있는 전지를 말한다. 다양한 배터리 내부의 소재부터 시작하여 작동원리에 이르기까지 여러 종류의 이차전지들이 개발이

되었으며 이러한 차이는 정격전압의 차이 및 용량의 차이까지 서로 다른 특성들을 보유하게 된다. 아래의 <표 1-1> 에 다양한 이차전지의 종류 그리고 특성에 관해 정리하였다.

< 표 1-1 > 이차전지의 종류, 특성 및 적용분야

배터리 종류	특징	적용 분야
Lead-acid 배터리	- 가장 대중적임 - 저렴함 - 낮은 에너지 밀도 - 낮은 유지보수 비용	- 차량용 점화 및 등화 - 무정전 전원 장치(Uninterruptible power supply : UPS) - 휴대용 기기
Nickel-cadmium	- 좋은 저온 특성 - 장시간 시애틀 수명	- 항공 - 산업용 긴급 전력 공급 - 통신 장비
Nickel-metal hydride	- 낮은 유지보수 비용 - Nickel-cadmium 배터리에 비해 상대적으로 높은 용량	- 소비자용 전자장치 및 휴대용 기기 - 하이브리드 차량
Lithium-ion	- 높은 에너지 및 용량 밀도 - 장시간 시애틀 수명 - 고효율적	- 휴대용 기기 - 하이브리드 및 전기차량 - 에너지 저장장치 - 무주유함

2-1-2. 리튬 - 이온 배터리의 특성

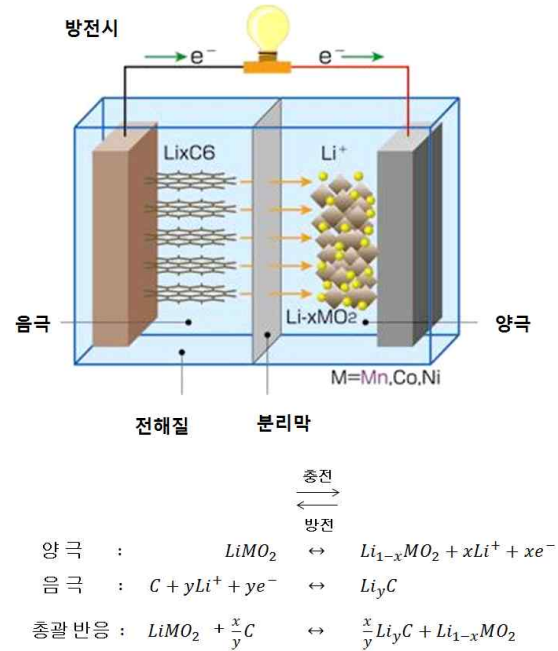
리튬 - 이온 배터리는 리튬을 저장할 수 있는 물질을 양극과 음극의 재료로 사용하여 배터리가 충/방전을 하면서 리튬 이온 (Li⁺) 이 양극과 음극사이를 이동함으로써 외부로 전기를 생성하는 방식의 배터리를 말한다. 리튬 - 이온 전지를 다른 표현으로 "흔들의자 (rocking chair) " 배터리라고도 불리우는데 리튬 이온이 흔들의자와 유사하게 앞/뒤로 왔다 갔다 하는 현상에서 기인한다.

양극 재료는 일반적으로 층상 구조의 (Layered structure) 금속산화물로 구성이 되어있으며 대표적인 물질로는 LiCoO₂가 (LCO) 있으며 터널구조의 물질로는 LiMn₂O₄가 많이 쓰인다. 양극에서 발생하는 전자의 집전체로는 알루미늄이 통상적으로 쓰인다. 음극재료는 층상 구조의 흑연이 대표적으로 쓰이게 되며 이때의 집전체로는 구리가 쓰이고 있다. 리튬 - 이온 배터리의 충/방전

거동에 있어서 리튬 이온은 위에서 언급한 원자와 원자사이의 층상구조 사이에 삽입 및 탈리하여 이동을 하게 된다.

최초의 상업적으로 상품화된 리튬 - 이온 배터리는 1991년 Sony社에서 만든 것으로 현재까지도 LCO가 양극재로 사용되고 있다. LCO의 경우 좋은 전기적 성능과 함께 제작의 용이성, 높은 안전 특성이 높이 평가가 되었으며 최근의 연구에 의하여 여러 종류의 양극 재료들이 계속적으로 개발이 되고 있는 실정이다. 이밖의 대표적인 재료로써는 LiFePO_4 (LFP), LiMn_2O_4 (spinel 구조), $\text{Li}(\text{NiMnCo})\text{O}_2$ (NMC), 그리고 $\text{Li}(\text{NiCoAl})\text{O}_2$ (NCA)가 있다. 각각의 양극 재료들은 그 특성을 달리하여 저가, 고온 내구 특성, 수명 및 고용량, 그리고 고출력과 같은 각각의 장/단점을 보유하고 있다.

음극재료에 있어서 최초로 상용화된 재료는 코크스 (coke : 석탄으로 만든 연료)이며 고용량 수명 및 고출 특성을 가진 흑연 (graphite)을 음극재로 사용하기 시작하였다. 최근에 이르러 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_5/4\text{O}_4$ (LTO : spinel 구조)가 개발되기 시작하였으며 LTO의 경우 흑연에 비해 낮은 에너지 밀도를 가지고 있으나 높은 사이클 수명 및 좋은 온도에 따른 안정 특성에 있어 각광을 받고 있다[1]. < 그림 1-1 >에 리튬 - 이온 배터리의 개요도를 도식하였다.



< 그림 1-1 > 리튬 - 이온 배터리의 양/음극 내부반응 및 개요도 [1]

2-1-3. 리튬 - 이온 배터리의 장/단점

리튬 - 이온 배터리의 가장 큰 장점은 높은 에너지 밀도에 있다. 비중량 에너지 밀도의 경우 ~240 Wh/kg이며 부피 에너지 밀도는 640 Wh/l로 높기 때문에 중량이나 부피에 민감한 전자 제품 (e.g. 핸드폰, 노트북, 친환경 차량)에 많은 관심을 받고 있다. 또한 리튬 - 이온 배터리의 낮은 자가방전율 (

2~8%/월), 높은 수명 사이클 (1000 사이클 이상) 그리고 넓은 작동 온도 범위 (충전시 0 ~45°C, 방전시 -40 ~ 65°C)는 많은 제품에 적용하기에 매력적인 특성을 보유하고 있다. 다양한 제품군에 의하여 배터리 제조사들은 이에 맞는 형상 (e.g. 각형, 원통형, 파우치형)을 제조하며 사이즈 또한 제품의 특성에 맞게 다양하게 개발중에 있다. 리튬 - 이온 배터리의 타입 별 비교를 아래 < 그림 1-2 >에 요약하였다.

타입	파우치	각형	원통형
모양			
주요 제조사	LG Chem, SKI	Toshiba, BYD, Lishen,	A123, Panasonic
제조비용	중	상	하
배터리 용량	상	중	하
방열 성능	상	중	하
안전성	저	중	고

< 그림 1-2 > 배터리 타입별 특성

리튬 - 이온 배터리의 정격 전압은 2.5 ~ 4.3 V로 Ni-cadmium (NiCd) 배터리와 Nickel-metal hydride (NiMH)에 비하여 일반적으로 3배 높은 전압을 보유하고 있다. 이로인하여 동일 전압을 요구하는 제품의 경우 적은 수의 배터리를 사용할 수 있는 장점이 있다. 또한 고출력 특성을 가지고 있어서 연속적으로 30 C-rate* 방전이 가능하며 순간적으로 100 C-rate로도 방전이 가능한 장점이 있어 고출력 사양의 제품군에 적합하다.

리튬 - 이온 배터리의 단점으로는 일반적으로 2 V이하로 방전시에 열화가 진

행이 되며 과충전시 (배터리 셀 전압 ~5V 이상) 액체 전해질의 화학적 분해 반응을 통하여 발열 반응 및 가스 발생의 원인이 된다. 이러한 특성으로 인하여 다른 타입의 이차전지와 달리 리튬 - 이온 배터리의 경우 전기적 혹은 기계적 안전장치를 배터리 셀 내부에 구비하고 있다.

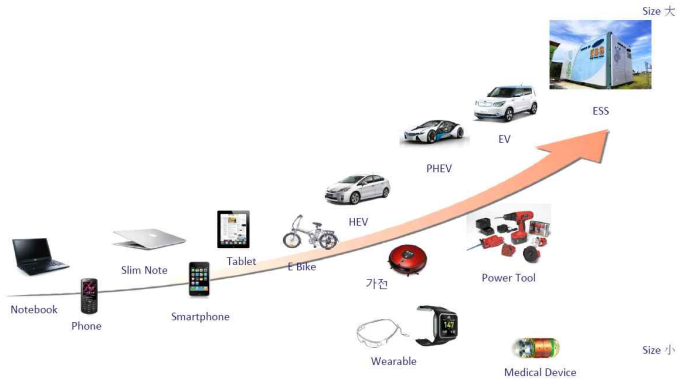
* C-rate : 전류의 크기를 나타내는 단위로서 5Ah 용량의 배터리 셀을 1시간 동안 5A로 방전시 1C라고 표현한다.

2-2. 리튬 이차 전지 시장 동향

2-2-1. 글로벌 리튬 -이온 배터리 Application 동향

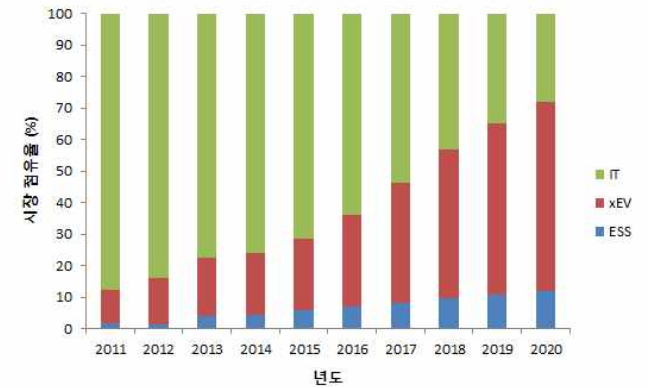
리튬 - 이온 배터리의 높은 에너지 밀도와 고출력을 낼 수 있는 특성으로 인하여 리튬 - 이온 배터리는 이제 우리 생활 곳곳에서 너무나도 쉽게 발견할 수 있는 일상적인 제품이 되었다. 핸드폰, 노트북과 같은 소형 IT기기, 대용량의 하이브리드, 플러그인 하이브리드, 전기차와 같은 운송용의 대용량, 산업용 에너지 저장장치 (Energy storage system : ESS)에 이르는 초대형, 그리고 의학용 기기에 이르기까지 그 적용을 넓혀가고 있는 실정이다.

리튬 - 이온 배터리 시장은 크게 IT의 소형, 친환경 차량 (xEV)의 대형, 그리고 산업용 에너지 저장장치 (ESS)와 같은 초대형 시장으로 나뉠 수 있다. 아래 < 그림 1 - 4 >의 글로벌 리튬 - 이온 배터리 시장전망에서 볼 수 있듯이 2014년 현재까지의 가장 많은 매출비용을 차지하고 있는 분야는 스마트폰과 같은 IT분야이다. IT분야의 경우 2011년부터 2014년에 이르기까지 ~70%이상의 높은 비율을 차지하고 있으나 그 비율은 점차로 감소하는 추세에 있다. 이는 하이브리드, 플러그인 하이브리드, 그리고 전기차와 같은 친환경



< 그림 1-3 > 글로벌 리튬 - 이온 배터리 application

경차량의 시장공급에 의하여 그 원인을 찾을 수 있다. 이러한 추세는 2014년 이후 더욱더 가속화 하는 추세로 2020년까지 친환경차량의 매출이 337억불까지 대폭 증가할 것으로 보이며 점유율은 전체 리튬 - 이온 배터리의 60%까지 증가할 것으로 보인다. 친환경 차량의 경우 하이브리드와 같은 상대적으로 소용량 (~1.5kWh)의 배터리가 그 주를 이루고 있으나 미국, 중국, 유럽이 주도하는 전세계적인 CO₂ 배출가스 규제 및 연비규제로 인하여 대용량의 플러그인 하이브리드 (8 ~ 16kWh) 및 전기차 (24kWh ~) 의 시장공급은 많은 자동차 OEM (Original equipment manufacturer)들의 선택적 사항이 아닌 의무적인 보급으로 변하는 기류에 의하여 친환경차량의 리튬 - 이온 배터리의 매출량의 많은 부분을 차지할 것으로 예상된다. 산업용 에너지 저장장치의 경우 2014년 8억불에서 2020년까지 67억불까지의 매출이 증가할 것으로 예상되며 12%까지의 점유율이 예상된다.

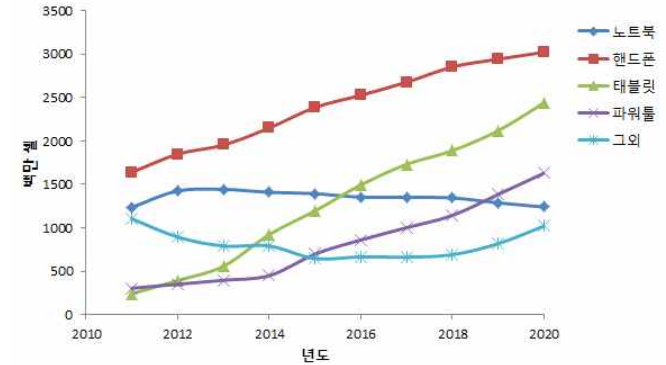


< 그림 1-3 > 글로벌 리튬 - 이온 배터리 시장 매출 및 점유율[2]

2-2-2. IT 리튬 -이온 배터리 Application 동향

IT의 경우 소형화 대용량 추세에 맞추어 각국의 배터리 제작 업체들 역시 파우치 타입의 배터리 공장 라인을 확장하는 추세이며 결과적으로 파우치 타입의 성장이 두드러질 것으로 예상된다. 2013년까지 각형 타입 및 원통형 타입의 수요는 크게 변동이 없을 것으로 보인다.

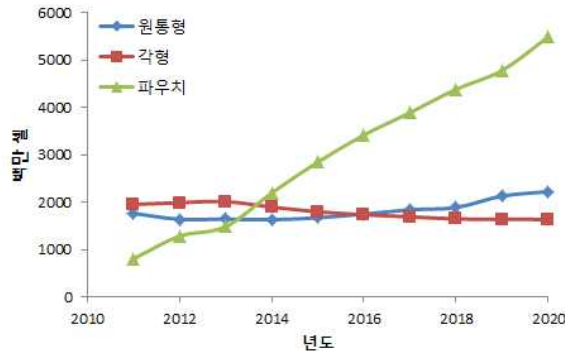
IT 소형 배터리 적용을 살펴보면 기존의 노트북 및 핸드폰의 수요가 그 대부분을 차지하였지만 그 둘의 경계를 허물고 있는 태블릿의 증가가 가장 두드러질 것으로 보인다. 이와 마찬가지로 전동공구와 같은 파워 툴의 수요도 꾸준히 늘어날 것으로 예상된다. 원통형 리튬 - 이온 배터리의 경우 그 수요가 파우치 타입의 배터리의 대체 효과로 인하여 그 감소가 예상되지만 미국 테슬라社의 전기차에 탑재되는 원통형 리튬 - 이온 배터리의 적용과 함께 파워 툴의 시장 확대에 의해 꾸준한 수요가 요구될 듯 하다.

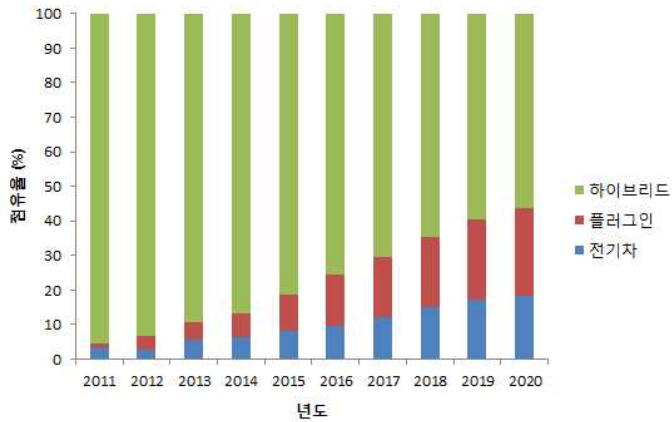
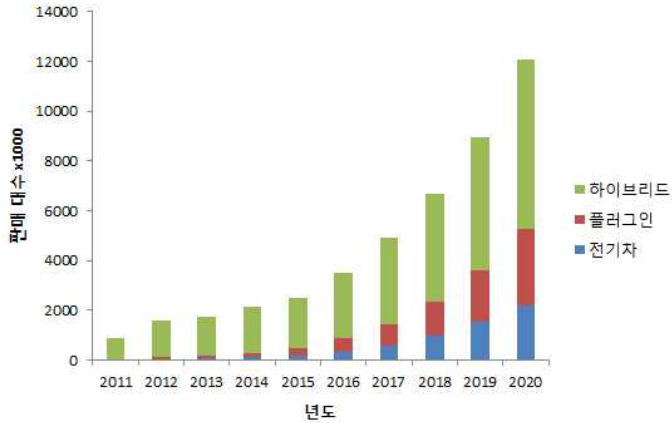


< 그림 1-4 > IT 시장에서의 리튬 - 이온 배터리 application[2]

2-2-3. 친환경차량의 리튬 - 이온 배터리 Application 동향

친환경차량의 중/대형 리튬 - 이온 배터리의 경우 환경 문제 해결을 위하여 각 국가별 연비 규제를 강화를 하는 중에 있다. 이러한 규제를 불만족시에 페널티를 OEM에 부과하는 방식으로 하여금 OEM들의 친환경차량 개발을 가속화 하며 리튬 - 이온 배터리 적용 신차출시 확대에 의한 친환경차량 보급이 가속화 될 것으로 예상된다. 언급한 규제를 만족하는 방법의 해결책으로 친환경 차량중에서도 플러그인 하이브리드와 전기차와 같은 CO₂ 배출량이 매우 적거나 없는 차종들의 출시가 예상되며 그 점유율이 꾸준히 증가 할 것으로 보인다. < 그림 1-5 > 친환경차량 시장에서의 리튬 - 이온 배터리 동향에 이를 나타내었다.

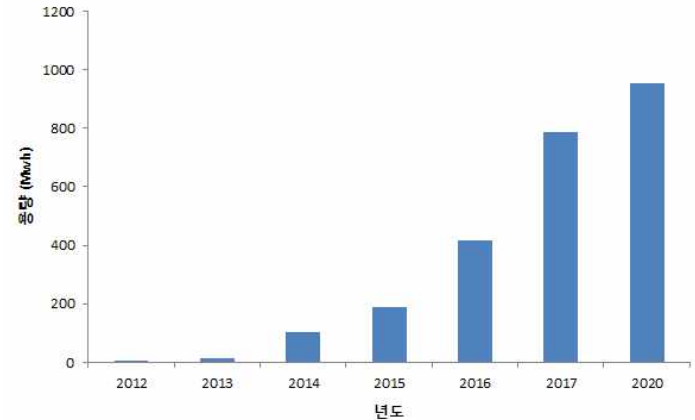




< 그림 1-5 > 친환경차량 시장에서의 리튬 - 이온 배터리 동향[2]

2-2-4. 산업용 에너지 저장장치의 리튬-이온 배터리 동향

산업용의 에너지 저장장치의 경우 현재까지 시장이 본격적으로 열리지 않았으나 신재생에너지의 개발 활성화 그리고 스마트그리드 사업 등과의 연계로 인하여 그 시장이 점차 확대 될 것으로 예상된다. 풍력 및 태양전지와 같은 신재생에너지의 경우 기후 및 외부환경에 의한 발전이 불안정하다는 단점이 존재하며 이러한 신재생 에너지의 급격한 출력변동은 기존 전력망에 큰 부담으로 작용하고 있는 실정이다. 리튬 - 이온 배터리와 같은 산업용 에너지 저장장치(ESS)를 통해 신재생에너지 출력으로 인한 효과를 완충해줄 수 있으므로 정부에서 ESS 확대를 위한 노력을 가속화 할 것으로 예상된다.



< 그림 1-6 > 국내 산업용 에너지 저장장치 동향[3]

3. 리튬 - 황 배터리

3-1. 기술의 개요

3-1-1. 차세대 배터리

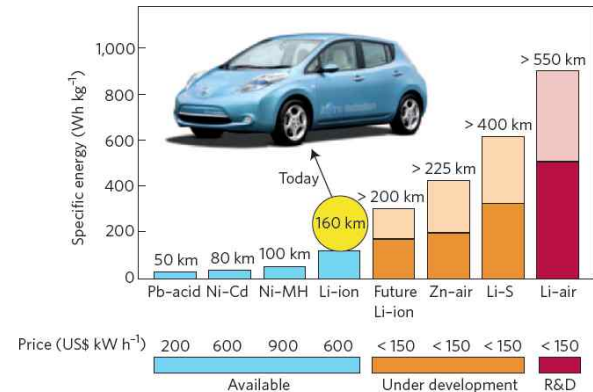
1990년대의 Sony社 리튬 이온 전지 상업화의 성공 이후 현재에 이르기 까지 많은 학계, 기업, 및 정부 기관의 리튬 - 이온 배터리 최적화에 힘입어 리튬 이온 삽입 (Intercalation) 방식은 많은 상업적 성공을 이루었다. 이에 따라 소용량의 휴대용 전자장치 및 중대형의 친환경차량에 까지 적용 되어 상용화가 되어있는 실정이다. 하지만 최적화 작업에도 불구하고 중대형 차량용 이차 전지의 에너지 밀도는 고객이 원하는 만큼의 주행거리를 확보할 만큼의 에너지 밀도를 맞추기에는 그 한계를 보이고 있다.

이러한 한계점을 극복하기 위하여 기존의 이온 삽입 (intercalation) 방식에서는 만족할 수 없었던 에너지 밀도의 한계를 리튬 - 황 배터리, 리튬 - 공기 배터리, 전고체 배터리 (all-solid-state battery)와 같은 차세대 배터리에서 그 해답을 찾기 시작하였다. 아래의 표 2-1에서 볼 수 있듯이 기존에 리튬 이온 배터리의 이론 용량 밀도는 148~278Ah/kg 인 반면에 차세대 배터리인 리튬 - 황 배터리는 1167Ah/kg, 리튬 - 공기는 1377Ah/kg의 이론 용량으로 차세대 배터리의 이론 용량은 5~9배의 용량을 확보 할 수 있다. LiCoO₂ 및 Li(Mn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3})O₂ 경우 양극 물질의 구조적 변화에 따른 가역적 용량은 ~140 Ah/kg임을 감안한다면 에너지 밀도의 차이는 더 커지게 된다.

<표 2-1> 리튬 이온 배터리의 타입별 비교

배터리 타입	정격 전압(V)	이론 용량 밀도	이론 에너지 밀도
		(Ah/kg)	(Wh/kg)
LiCoO ₂	3.8	273	1040
LiMn ₂ O ₄	3.8	148	563
LiFePO ₄	3.3	170	560
Li(Mn _{1/3} Ni _{1/3} Co _{1/3})O ₂	3.7	278	1028
LiO ₂	3.2	1377	4405
Li ₂ S	2.2	1167	2567

위와 같은 이론적인 용량이 실질적인 적용분야에 적용시에는 이론적 용량이 이에 못 미치게 되며 이때의 이론적인 용량이 개발단계 있는 리튬 - 황 배터리와 리튬 - 공기 배터리와 같은 차세대 배터리의 경우 그 간격이 더 커지게 된다. 아래의 예상치는 이를 반영하여 이론적 에너지 용량의 3~5배수를 적게 감안하여 예상한 표이다. 이를 반영한 이론 주행거리라 할지라도 현재의 리튬 - 이온 배터리에 비해 리튬 - 황 배터리의 경우 2배 이상의 주행거리를 확보할 수 있을 것으로 예상이 된다.



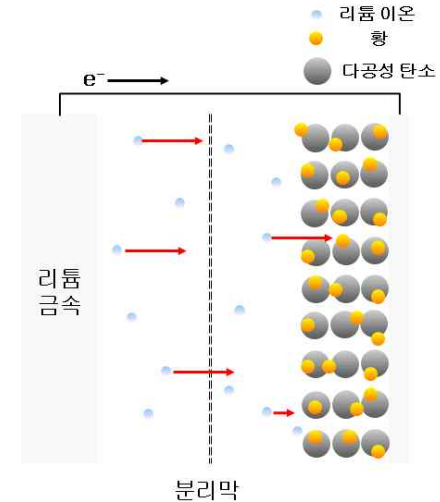
< 그림 2-1> 이차전지 종류에 따른 친환경차량의 주행거리 및 가격[1]

본 장에서는 이러한 차세대 배터리 중 리튬 - 황 배터리에 한하여 설명을 하고자 한다.

3-1-2. 리튬 - 황 배터리의 작동 원리

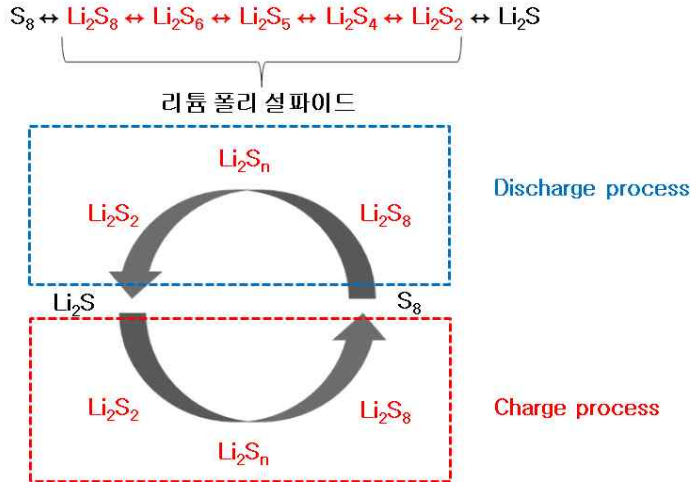
황(Sulfur)의 경우 지구상에서 존재하는 원소 중에서 17번째로 풍부한 원소이며 황의 동소체 (allotrope) 은 30여종 이상에 이른다. 이러한 자연계 상태에서의 풍부함, 리튬에 비하여 저렴한 가격, 그리고 높은 이론 에너지 밀도의 장점으로 인하여 차세대 배터리 중 하나인 리튬 - 황 배터리가 그 각광을 받고 있다[2].

기존의 리튬 이온 배터리가 양극의 뼈대 (framework) 에 리튬 이온을 삽입 (intercalation) 하여 구조적 변형이 최소한으로 유지되는 방식으로 전기적 에너지를 생성하는데 반해 황을 이용한 양극에서는 황의 화학적 환원 방식을 이용하여 전기 에너지를 생성하는 것으로 그 작동원리를 달리한다. 리튬 - 황 배터리는 다른 일반적인 일/이차전지와 마찬가지로 3가지의 물질로 구성이 되어있다. 전자를 내어주며 산화반응이 일어나게 되는 애노드 (anode : 음극), 애노드에서 나온 전자를 받아 전자를 환원시키는 캐소드 (cathode : 양극), 그리고 리튬이온의 이동통로가 되며 전기적으로는 절연인 비수계 전해질이 그 구성물이다. 아래 <그림 2-2>에 일반적인 리튬 - 황 배터리의 개략도에 작동원리를 도식하였다.



< 그림 2-2> 리튬 - 황 배터리 작동 원리 개략도

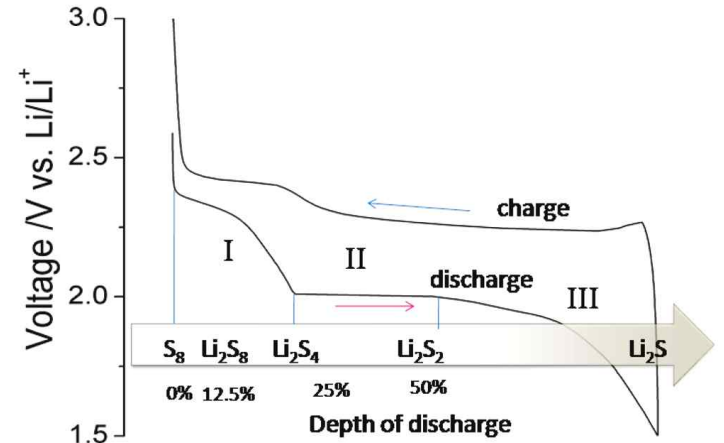
리튬 - 황 배터리에서 황은 양극으로써 쓰이게 되며 방전시 반응의 시작 물질로써 고리 구조의 S_8 가 그 시작물질이 된다. 방전을 진행하면서 연속적인 환원 반응의 선형 구조인 리튬 폴리 설파이드 (Lithium polysulfide : Li_2S_8 , Li_2S_6 , Li_2S_5 , Li_2S_4)의 단계를 거치게 되며 전해질에 용해된 상태로 양극에서 음극으로 이동하며 더 낮은 단량체의 폴리 설파이드로 순차적으로 환원되게 된다. 이러한 음전하를 띤 폴리 설파이드는 액상의 유기 용매에 용해되며 화학적 포텐셜과 양극과 음극의 농도 구배에 따라 음극으로 이동을 하게 된다. 최종적으로 환원된 상태의 불용해성 물질인 Li_2S ($S_8 + 16Li \rightarrow 8Li_2S$)를 생성하게 된다. 충전시에는 위의 순서의 역순으로 산화반응을 거쳐 원 물질인 S_8 로 돌아오게 되면서 "셔틀" 메커니즘이 발생하게 된다 [3]. 이러한 "셔틀" 메커니즘의 경우 <그림 2-3>에 이에 관한 개략도를 도식화 하였다.



< 그림 2-3 > "서틀" 메커니즘 개략도

3-1-2. 리튬 - 황 배터리의 전압 특성

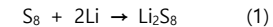
리튬 - 황 배터리의 경우 $2Li + S \rightarrow Li_2S$ ($\Delta G = -439.084 \text{ kJ/mol}$)와 같은 총괄 반응(Overall reaction)을 통해 전류를 생산하며 이때의 전압은 $\sim 2.1V$ 이고 일반적인 리튬 이온 배터리의 $\sim 4V$ 에 비하여 낮은 전압을 가진다. 아래의 <그림 2-4>에 나타난 바와 같이 리튬 - 황 배터리의 방전 거동을 확인하면 여러 구간으로 구분이 되는데 이는 위에서 설명한 바와 같이 황의 환원 반응 시 여러단계의 폴리 설파이드 생성단계를 거치게 되기 때문에 이에 따른 전압 거동을 보인 결과 이다.



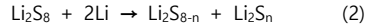
< 그림 2-4 > 리튬 - 황 배터리의 충/방전 거동: (I) 고리 구조의 황에서 용해 폴리설파이드로의 변환단계; (II) 폴리 설파이드에서 불용해 Li_2S_2 로의 변환 단계; (III) 불용해 Li_2S_2 에서 불용해 Li_2S 로의 변환단계[4].

○ (I) 구간

고체인 S_8 분자와 리튬과의 반응으로 생성된 액상의 Li_2S_8 의 2상 (two-phase)이 공존하는 구간으로써 충/방전 거동중에서 첫 번째 평탄한 구간이 이에 속한다. 이때의 전압은 $2.2 \sim 2.3 \text{ V}$ 정도가 되며 이 구간에서는 생성된 Li_2S_8 가 액상 유기 전해질에 용해가 되면서 액상의 양극이 생성되는 구간이다. 이러한 반응으로 인하여 일반적으로 다공성 탄소 담체에 있는 S_8 의 용해로 인하여 많은 빈 공간이 생성되게 되며 아래의 반응으로 생성이 된다.

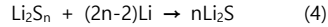
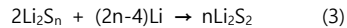


이렇게 생성된 Li_2S_8 는 더욱더 낮은 원자가전자 상태의 폴리 설파이드로 환원이 되며 액상의 단일 상 (Single-phase)으로 순차적 반응이 일어나게 된다. 이때의 반응으로 인하여 배터리 셀의 전압이 급격하게 감소하며 용액상의 점도는 S-S 체인의 감소와 함께 서서히 증가하게 되는 구간이다[5].



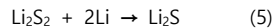
○ (II) 구간

액체 - 고체 의 2상 구간으로써 액상의 저가의 폴리 설파이드에서 더욱 낮은 체인의 폴리 설파이드로 변환이 된다. 이때 생성되는 Li_2S_2 는 고체이며 아래의 반응식에 의해 생성이 된다. 이 단계에서는 경쟁적으로 Li_2S 역시 생성되게 되는데 이때의 전압 거동은 1.9 ~ 2.1 V 영역대에 있게 되며 리튬 - 황 전지 대부분의 용량의 25% 정도가 이 구간에서 생성이 된다.



○ (III) 구간

Li_2S 의 경우 Li_2S_n 으로부터 생성이 되기도 하지만 Li_2S_2 으로부터 리튬이온과의 추가 반응으로 인해 생성이 되기도 하며 고체인 Li_2S_2 와 고체 생성물인 Li_2S 모두 고체이기 때문에 단일 상의 반응이다. 이 반응은 두 고체상의 Li_2S 와 Li_2S_2 의 반응으로 불용성 고체이며 절연체이기 때문에 반응 속도가 느린 반응구간이며 일반적으로 높은 분극현상 (polarization)을 보이는 구간이다.



3-2 리튬 - 황 배터리의 한계점

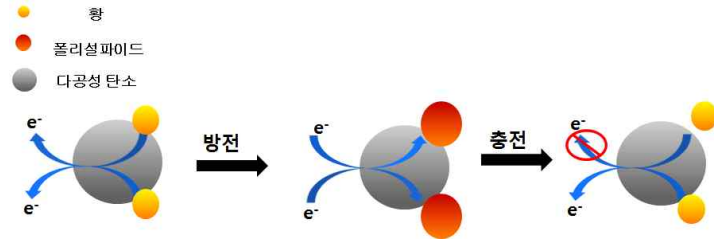
위에서 기술한 바와 같이 리튬 - 황 배터리의 경우 기존의 리튬 - 이온 배터리와 많은 다른 특성을 보이고 있다. 이와 더불어 많은 장점을 내포하고 있음에도 불구하고 1960대 후반 일/이차 배터리로써의 연구는 근 현재까지 50여년을 연구단계에서 머물고 있는 실정이며 상용화를 하기까지에는 여러 가지 난제들이 존재하고 있다. 이번 장에서는 어떠한 난제들이 리튬 - 황 배터리에 있는지를 살펴보고자 한다[6].

3-2-1 전기적 전도도

배터리 전극의 경우 화학반응에서 생성된 혹은 소모되는 전자의 이동하는 특성인 전도성은 배터리 성능에 있어서 중요한 필요 특성이 된다. 생성되는 전자가 외부 도선으로 흘러야 하기 때문에 일반적인 배터리는 전도성 소재로 구성이 되고 있다. 하지만 리튬 - 황 배터리의 양극재인 황 그리고 환원되어 생성되는 폴리설파이드의 경우 비전도성 물질이며 이를 극복하기 위하여 전도성 물질에 어떠한 방식으로든 접촉이 되어야 한다. 이때의 전도성 물질은 금속이 될수도 있으며 일반적으로는 탄소가 사용이 된다. 많은 탄소를 사용하여 전기적 전도성을 높일 수는 있으나 이에 따라 황의 양은 상대적으로 줄어들기 때문에 에너지 밀도는 줄어들게 된다. 결과적으로 전기적 전도성 소재와 황 및 그 부산물질인 폴리 설파이드 간의 전기적 접촉을 늘리면서 최소한의 전도성 소재를 어떻게 혼합하느냐가 그 관건이 된다. 일반적으로 리튬 - 황 배터리의 장점을 살릴 수 있을 만큼의 황의 로딩은 ~70% 이상이 되어야 하는 것으로 알려져 있다[7].

3-2-2 충전 방전시의 배터리 부피 팽창 및 수축

리튬 - 황 배터리의 경우 양극 반응의 시작물질인 황 (S_8)의 단계적 환원 (배터리 방전시)에 생성되는 폴리설파이드의 경우 부피 팽창이 일어나게 된다. 이때 부피 팽창은 원 물질에 비해 80%정도에 까지 육박하며 역반응인 산화 반응 (충전시)에는 다시 수축이 일어나게 된다. 결과적으로 리튬 - 황 배터리의 충방전 반응을 진행하면서 배터리 내부에서는 부피의 팽창 및 수축이 연속적으로 일어나게 되는데 이때의 양극 전극은 내부적으로 스트레스를 받게 된다. 이러한 팽창 및 수축작용으로 인하여 전기적 비절연 물질인 황 및 폴리설파이드와 전도성 물질인 탄소와의 접촉이 끊어지는 현상이 발생하게 되며 배터리 열화*를 가속화하는 주 원인이 된다. 이는 최종적으로는 배터리의 용량 감소를 일으키게 된다. 일반적인 리튬 - 이온 배터리의 충전 방전에 의한 배터리 열화는 수천 사이클 이상이 보장되어야 하나 리튬 - 황 배터리의 경우 수백 사이클에 머물고 있는 실정이다.



< 그림 2-5 > 리튬-황 배터리의 부피 팽창 수축에 의한 전기적 전도성 파괴

*배터리 열화

일반적으로 배터리의 열화는 용량 감소와 같은 수명이 줄어드는 현상을 말하며 외부 온도에 따른 수명감소와 같은 화학적 열화 와 배터리의 충방전 사이클을 통하여 배터리 내부 구조의 변화에 의한 기계적 열화로 구분된다.

3-2-3 폴리 설파이드의 용해로 인한 배터리 내부 반응

배터리의 구성이 있어서 리튬 이온 (Li^+)의 경우 음극과 양극 사이를 전해액을 통해 순환을 하며 화학반응으로 생성되는 전자 (e^-)의 경우 외부 도선을 따라 이동이 되어야 전기 에너지를 생성 할 수 있다. 리튬 - 황 배터리의 경우 양극재인 황이 산화 및 환원 반응을 거치게 되면서 폴리 설파이드가 생성이 됨을 위에서 설명을 하였다. Li_2S_8 와 Li_2S_n 의 경우 전해질의 용해성에 의하여 폴리 설파이드가 농도 구배에 의하여 전해질에 용해된 상태로 음극으로 이동을 하는 현상이 발생을 한다. 이때에 이동한 폴리설파이드는 음극에서의 리튬 이온 (Li^+)과 반응하여 양극으로 되돌아오게 되며 다시 산화 반응을 통해 고리 구조의 황 (S_8)의 상태로 최종적으로 산화되는 상태가 이상적인 반응 상태이다. 하지만 양극에서 환원 되어야 할 Li_2S_8 와 Li_2S_n 가 음극에서 배터리 내부적으로 직접 반응을 하여 Li_2S_2 과 Li_2S 을 생성하게 되며 이때 생성된 물질은 음극에 계속 남아있게 된다. 이 때 음극의 표면에 둘러싸고 있는 물질은 리튬 이온과의 이동통로를 가로막게 되면서 화학적인 반응을 막게 되며 배터리 내부 저항을 증가시키게 된다. 이로 인하여 이온 전도도를 저하시켜 배터리의 성능을 저하시킨다. 또한 계속해서 축적이 되었을 시에 내부에 분리막과 같은 멤브레인에 손상을 일으킬 수 있으며, 이때 손상된 멤브레인은 내부 쇼트와 같은 배터리의 안전성을 저하시킬 수 있는 문제가 되기도 한다[8].

3-2-4 집전체와 황과의 반응

집전체 (Current collector) 란 전극의 전기화학반응에 의해 생성된 전자를 모아주는 역할 혹은 전기화학에 필요한 전자를 공급하는 역할을 하게 되며 아래와 같은 요구조건을 충족시켜야 한다.

1) 높은 전기전도도

2) 전해액에 대한 화학적 안전성

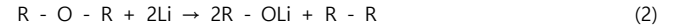
3) 양극 및 음극 사용전위에서의 전기화학적 안전성

4) 저밀도 (경량)

일반적으로 알루미늄은 양극재에서 쓰이는 집전체 이다. 하지만 높은 온도에서의 알루미늄 금속은 황과의 급격한 반응을 야기할 수 있으며 이는 리튬 - 황 배터리의 안전성을 저해할 수 있는 한 요소로 작용할 수 있다.

3-2-5 폴리설파이드와 유기용매와의 반응

전해질은 리튬 이온의 이동통로가 되며 전기적으로는 절연이 되는 물질이다. 일반적인 리튬 - 이온 배터리의 전해질은 액상이며 이때의 전해질은 유기용매가 사용이 된다. 리튬 - 황 배터리의 폴리설파이드는 유기용매에 용해되어 음이온 (anion) 상태 혹은 라디칼 (radical) 을 띤 상태로 존재를 하게 된다. 이때의 폴리 설파이드 음이온 및 라디칼은 반응성이 매우 좋은 물질이며 이에 따라 일반적으로 알려져 있는 유기 전해질 용매 (e.g. ester, carbonate, 그리고 phosphate)와 반응하는 것으로 알려져 있다[9]. 그러므로 리튬 - 황 배터리의 용매로써 쓸 수 있는 물질은 한정되어 있게 되는데 일반적으로 Dimethyl ether (DME) 와 1,3 - dioxolane (DOL)과 같은 선형 혹은 고리 구조의 ether가 적합한 것으로 알려져 있다. DME의 경우 높은 폴리 설파이드의 용해성 및 좋은 반응 속도의 장점은 가지고 있으나 리튬 금속과의 반응 안전성이 문제로써 부각이 된다. DOL의 경우 리튬 음극과의 계면에 있어서 안정적인 특성을 보유한 반면에 낮은 폴리설파이드의 용해성 및 낮은 화학 반응성은 문제점으로 보인다[10]. 이러한 전해질 역시도 연속적인 충전 방전 사이클을 통해서 점차적으로 아래와 같은 반응을 통해 배터리 셀의 열화와 가스발생과 같은 부반응을 일으키는 문제점을 앓고 있다.



이상적인 리튬 - 황 배터리에 있어서 이상적인 유기용매는 폴리 설파이드 물질 및 리튬 금속과의 화학적 반응 안전성과 동시에 높은 폴리 설파이드의 용해성과 같은 특성을 요구한다.

3-2-6 폴리설파이드와 리튬 - 염과의 반응

리튬 - 염은 전해액 내부에 용해되어 음극과 양극 사이를 이동하는 리튬 이온의 전도도를 높여주는 역할을 하는 물질이다. 이러한 특성에 따라 리튬염의 농도에 따라 전기 출력특성이 변화하게 되며 배터리 성능에 중요한 역할을 하는 물질이기도 하다. 일반적인 리튬 - 이온 배터리에서는 LiPF₆를 리튬 - 염으로 유기 용매에 혼합하여 사용하고 있다.

리튬 - 황 배터리에서의 리튬 - 염의 가장 중요시하는 부분은 화학적 호환성(compatibility)이다. LiPF₆ 및 LiBP₄와 같은 물질은 아래와 같은 화학반응을 통해 폴리 설파이드와 화학적 반응을 하기 때문에 리튬 - 황 배터리의 특성화된 리튬 - 염의 별도의 개발이 필요하다[7].



4. 리튬 - 황 배터리 연구 동향

전장에서 기술한 바와 같이 리튬 - 황 배터리의 상용화는 아직까지 진행중인 연구분야로 각국, 각계의 연구기관에서 다양한 분야에서 상용화를 향한 박차를 가하고 있다. 이번 장은 리튬 - 황 배터리 각 연구 분야에서 진행되는 현황을 정리하여 크게 양극에서의 개발 동향, 음극, 전해질 및 분리막에서의 개발동향으로 그 분야를 나누어 기술하고자 한다.

4-1. 양극 개발 동향

리튬 - 황 배터리의 양극은 나노사이즈, 나노구조의 화학적 합성으로 인하여 여러 가지의 형태를 구성할 수 있으며 그 형태에 기인하여 다양한 특성으로 개발이 가능하다. 다공성 탄소 (porous carbon)와 탄소 나노 튜브 (Carbon nano tube : CNT)의 경우 전기적 전도의 우수성, 넓은 비표면적, 그리고 강한 외부 스트레스에 대한 강성을 보유하여 황과의 여러 복합소재를 합성할 수 있어 가장 기본적으로 연구를 활발히 진행하고 있다.

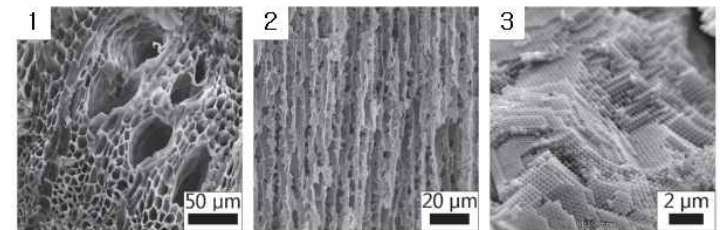
이러한 복합소재의 적용으로 인하여 충전 방전에서 생기는 부피 수축 팽창에 관한 스트레스를 완화하며 배터리 수명에 관한 안전성을 확보 할 수가 있다. 또한 전극의 부피 대비 비표면적을 증가시킴으로 인하여 리튬 이온과 전자의 이동 경로를 줄일 수 있으며 이는 전극내부의 저항을 줄이는 결과를 가져오게 된다. 상대적으로 적은 양의 사용으로 인한 양극 내부의 빈 공간에 더욱 많은 황을 반응시켜 넣을 수가 있으며 이는 이론용량에 더욱더 가까워 지는 용량의 증가를 불러 오기도 한다.

가장 이상적인 고용량, 안전성 및 수명의 향상을 위한 황 양극의 요구사항으로써는 첫째, 많은 양의 황을 함유하고 있어야 하며, 둘째, 우수한 전도성 물질과의 혼합으로 인한 높은 이온 및 전기적 전도성, 셋째, 충전과 방전시

부피 팽창 및 수축에 내성을 가질 수 있는 내부 구조의 완충효과, 넷째, 고리 구조의 고체 황의 산화 환원 반응시에 생성되는 폴리 설프아이드를 음극으로 이동시키지 못하도록 양극재 내부에 가두어 두는 구조가 필요하다.

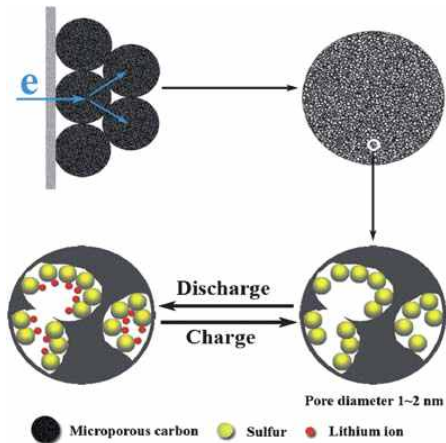
4-1-1. 다공성 탄소 적용 리튬 - 황 양극

다공성 물질의 경우 나무에서 다공성 세포의 이용으로 물의 이동을 용이하게 하였으며 세포벽을 보호하는 기능으로 사용되는 등 생태계에서 자연적으로 선택되어 사용되어온 물질 구조이다. 이러한 구조의 물질을 인류는 선택적으로 이용하며 합성을 통하여 에너지 저장, 에너지 변환, 촉매반응, 촉매의 담체 (support)와 같은 물질들을 여러 분야에 사용을 하기 시작하였다. 다공성 물질의 다양한 합성과 복합재료로 인하여 현재는 공극의 사이즈를 제어하는 기술을 여러 분야에서 연구중이다. 다공성 물질은 그 공극의 사이즈에 따라 메조 포어 (공극 직경 2- 50 nm), 마이크로 포어 (공극 직경 < 2 nm), 그리고 매크로 포어 (공극 직경 > 50 nm)로 구분이 가능하다. 마이크로 와 메조 포어와 같은 작은 직경의 다공성 물질의 경우 높은 비표면적, 사이즈로 인한 선택적 반응을 가능하게 하여 반응성을 향상을 시키거나 원하지 않는 반응을 제한시킬 수 있는 용도로 사용이 가능하며, 매크로 포어와 결합을 함으로써 물질 전달과 확산 제한이 있는 물질의 특성을 향상시킬 수도 있다[1].



< 그림 3 -1 > 다양한 형태의 다공성 물질: 1) 매크로 포어 (건조된 녹말); 2) 메조 포어 (고분자 콜로이드 크리스탈); 3) 마이크로 포어 (3차원 규칙적 구조)[1]

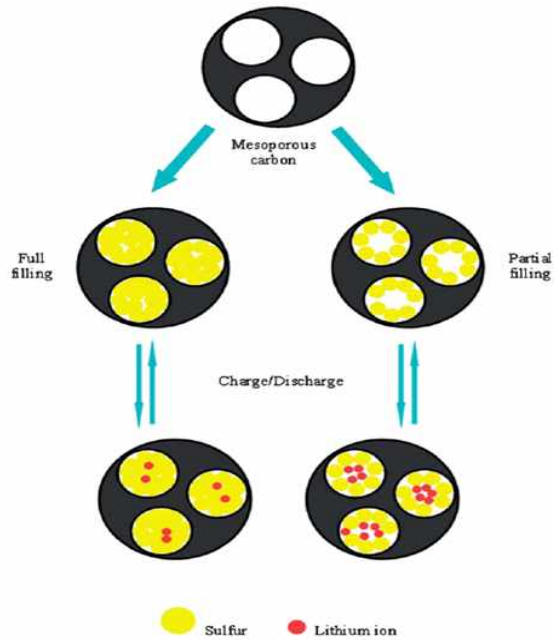
이러한 다공성 물질을 리튬 - 황 배터리의 양극재에 사용하는 연구는 활발히 진행 되고 있는데 다공성 탄소를 사용함으로써 황의 절연 성질에 전기적 전도도를 띄게 할 수 있으며, 고리 구조의 황을 공극안에 가두어 두는 역할을 수행하게 된다. 이때에 가두어진 황은 산화 환원 반응으로 생성이 되는 폴리 설파이드가 전해질에 용해되어 음극으로 이동하는 것을 제한하는 역할을 하게 되어 배터리 충/방전에 의해 용량 열화를 방지하게 된다. 0.7nm 사이즈의 공극직경을 가진 마이크로 포어 구조의 다공성 탄소를 이용한 양극재의 경우 500 사이클의 충/방전 사이클 수행후에 용량 감소를 35%까지 저감하는 효과를 내기도 하였다. 이러한 구조를 아래 < 그림 3-2 >에 도시화 하였다.



< 그림 3 -2 > 다공성 탄소를 적용한 리튬 - 황 배터리의 전기화학 반응[2]

마이크로 포어의 다공성 탄소를 사용할 경우 위와 같은 많은 장점들이 존재하나 공극내에 실질적인 반응물질인 황을 넣을 수 있는 공간이 제한적인 것이 사실이다. 이러한 제약으로 인하여 리튬 - 황 배터리의 용량을 이론용량까지 끌어올리는 데에는 한계가 있을 수 있다. 이에 따라 공극의 사이즈에 따른 실질적인 배터리의 효율을 연구한 결과가 있다. 공극의 지름을 3nm, 7nm, 12nm, 22nm의 사이즈의 다양한 다공성 탄소를 사용한 리튬 - 황 배터리의 제조 및 시험결과 공극 내에 황의 함량이 가득차있을 경우에는 배터리의 성능은 큰 차이를 보이지 않았다. 이는 포화 상태의 황이 리튬 이온 (Li^+)의 이동통로를 오히려 줄이는 효과를 가져와 실질적인 반응을 할 공간의 부재로 인하여 그러한 결과를 보인 것으로 확인된다. 하지만 공극내에 황의 농도를 일부분을 채웠을 경우에 배터리의 성능 및 수명에 관한 신뢰성의 증가를 확인 할 수 있었는데 이러한 성능의 향상은 리튬 이온의 반응 공간 확보로 성능이 증가한 것으로 예측하고 있다. 이러한 결과는 공극사이즈의 중요성과 더불어 얼마만큼의 황의 로딩이 중요한 가를 말해주며 최적화가 필요함을 제시하고 있다[3,4].

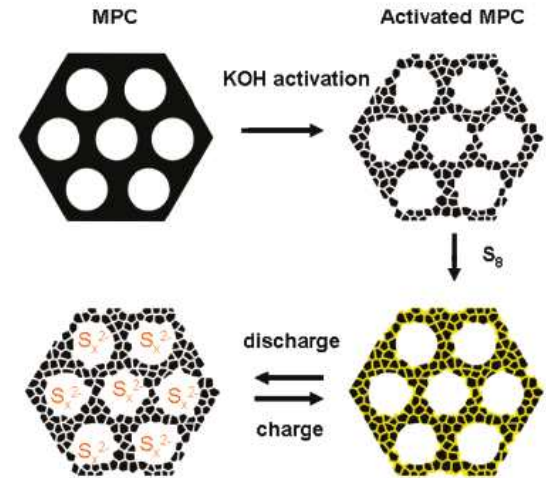
리튬 - 황 배터리의 문제점으로 폴리 설파이드가 전해질에 용해되어 음극으로 이동되어 음극과 직접적인 반응이 배터리 용량의 감소로 이어짐은 이전장에서 기술하였다. 이러한 해결책으로써 전해질에 용해가 되는 폴리설파이드 ($Li_2S_n, n = 4-8$) 사용 대신에 S_{2-4} 의 구조를 갖는 동소체 황을 양극의 시작 물질로 양극재를 사용한 결과역시 존재한다. 이때 0.5nm 이하의 공극직경을 가지는 마이크로 포어의 다공성 탄소에 S_{2-4} 를 가두어 두는 구조를 사용하였다. (S_5 이상이 되는 경우 사이즈가 0.5nm 이상이 되어 다공성 탄소의 공극에 넣을 수 없게 된다.) 산화 환원 반응으로 생성이 되는 S_1 과 S_2 의 Li_2S 및 Li_2S_2 의 경우 전해질에 용해가 되지 않는 화합물이기에 용량 열화에 따른 성능을 향상시키는 것도 용량 열화에 관한 한 해결책이 될 수 도 있을 것이다[5].



< 그림 3 - 3 > 다공성 탄소내의 황의 함량에 따른 리튬 이온 반응[4]

마이크로 포어 (공극 직경 <2nm)의 경우 황을 공극에 가두어 전해질에 용해를 막을 수 있는 반면에 넣을 수 있는 황의 함량이 제한적일 수 있는 단점이 있으며 메조 포어 (공극 직경 2 - 50 nm)의 경우 많은 양의 황은 담을 수는 있지만 황의 전해질의 용해가 용이하다는 단점을 내포하고 있다. 이와 같은 각각의 다공성 탄소의 장점을 모두 가질 수 있는 물질의 개발 역시 이루어 지고 있다. 이러한 두가지 공극을 가지고 있는 다공성 탄소를 바이모달 (bimodal) 다공성 탄소라고 한다. 바이모달 다공성 탄소의 경우 메조 포러스 탄소를 시작물질로 하여 수산화칼륨 (KOH)로 활성화 시켜 마이크로 포어를 형성하여 두가지 공극을 동시에 보유하는 방식으로 합성을 한다. 이때

마이크로 포어는 황을 가두어 두는 역할과 동시에 높은 비표면적으로 인하여 반응할 수 있는 면적을 높여주며 황과 탄소의 접촉을 넓혀 높은 전기적 전도성을 가지도록 하는 역할을 하게된다. 메조포어의 경우 리튬 이온이 빠르게 이동할 수 있는 통로를 제공하는 역할을 하게 된다. 이러한 구조로 인하여 용량의 증가를 확보는 하였으나 배터리 충/방전 사이클에 의한 용량감소는 아직까지 해결해야 할 과제로 남아있다[6].



< 그림 3 - 3 > 바이모달 다공성 탄소를 적용한 리튬 - 황 배터리 [6]

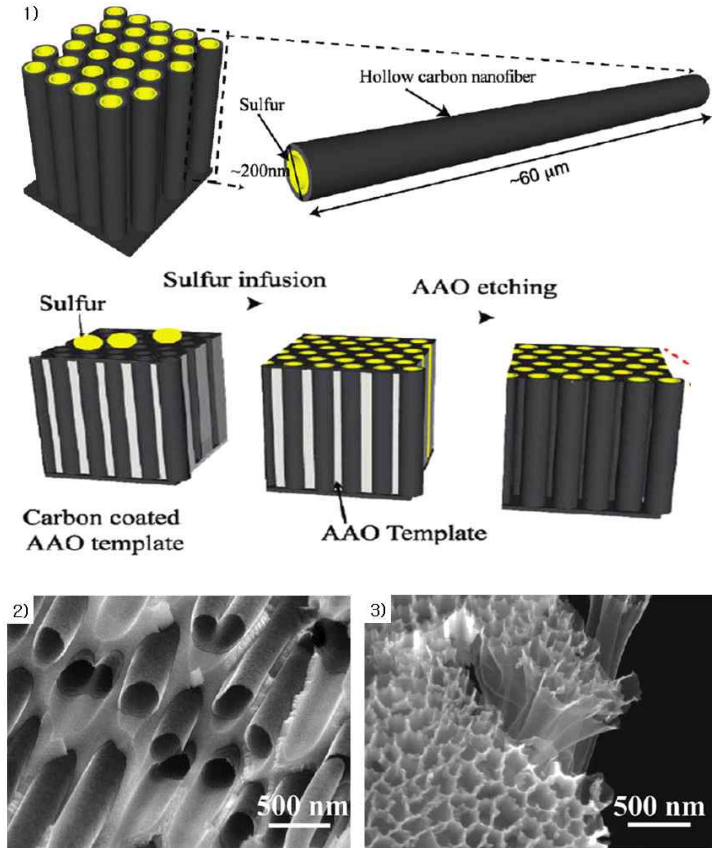
* MPC : Meso Porous Carbon (메조포러스 카본)

마이크로 포어에 관한 연구 역시 진행을 하였으나 메조 포어보다 높은 공극크기로 인하여 적은 충/방전 사이클에 의하여도 그 용량 감소가 심함을 보였다. 메조/마이크로 바이모달 구조의 다공성 탄소역시 수명 열화에 좋은 내성을 가지고 있지는 않음이 연구결과 확인되었다.

4-1-2. 나노 튜브와 나노 파이버 구조 적용 리튬 - 황 양극

탄소 나노 튜브 (Carbon nano tube : CNT)와 탄소 나노 파이버 (Carbon nano fiber : CNF)의 경우 좋은 전기적 전도성을 가진 물질로 알려져있다. 이러한 좋은 전기적 전도성을 보유한 물질에 황을 로딩하였을 경우 카본 블랙, 아세틸렌 블랙과 흑연과 같은 다른 탄소 계열의 물질보다 더욱더 효과적으로 전기적 전도성을 높이는 네트워크를 구성할 수가 있다. 이는 선형 구조의 탄소 물질 (e.g. 탄소 나노 튜브, 탄소 나노 파이버)의 구조적 특성이 기인한 것으로 효과적인 전자의 이동 통로를 제공하며 서로 얽혀있는 (entanglements) 구조의 네트워크는 배터리의 충전과 방전 거동시에 높은 구조적 안전성을 추가적으로 제공한다.

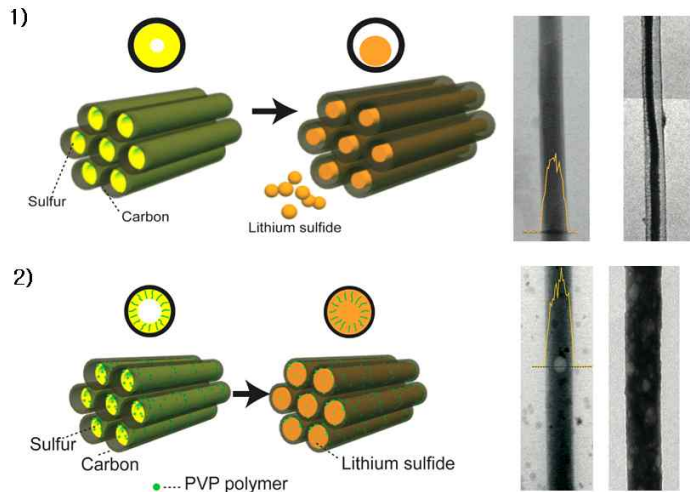
이러한 장점으로 인하여 리튬 - 황 배터리의 충전 방전 거동시 발생하는 부피 팽창 및 수축을 완화시켜주는 완충제의 역할과 좋은 전기적 통로를 제공하는 목적으로 탄소 나노 튜브와 탄소 나노 파이버를 적용한 리튬 - 황 배터리의 양극소재로 많은 연구가 진행중이다. 하지만 CNT를 이용하여 합성한 양극재의 경우 CNT의 단점들이 보고가 되고 있는데 그 내용으로는 높은 배터리 용량 열화도이다. 이러한 문제점들은 CNT의 표면에 있는 황의 전해질로의 용해에서 기인한 것으로 사료된다[7]. CNT/CNF 표면에서 황의 전해질로의 용해를 차단하기 위하여 초기 황을 CNT/CNF에 로딩할 시에 표면이 아닌 그 내부에 황을 가두는 연구 결과는 고무적이다. 이때 황의 표면에 로딩이 아닌 내부에 투입하기 위하여 Anodic Aluminum Oxide (AAO)와 같은 멤브레인 템플릿을 이용하였는데 이때의 AAO는 CNF를 성장시키는 물질의 역할을 함과 동시에 황이 CNF 외벽에 코팅되는 것을 막아주는 보호막의 역할을 동시에 한 것을 확인된다. 이로인해 기존의 CNT/CNF를 적용한 양극재에 비해 상대적으로 낮은 배터리 용량 열화를 보일 수 있었다[8].



< 그림 3 - 4 > AAO 템플릿을 적용한 CNF 리튬 - 황 배터리 양극재: 1) 개략도; 2) 카본 코팅 후의 AAO 템플릿; 3) AAO etching 처리후 [8]

템플릿을 이용한 황의 투입외에도 극성의 고분자 첨가제를 사용하여 나노 튜브의 특성을 변화시켜 황의 전해질로의 용해를 막는 방법 역시 연구가 되었

다. 이때의 고분자는 양쪽 친매성 (amphiphilic) 특성을 갖는 고분자 화합물(Polyvinylpyrrolidone : PVP)으로써 CNF의 표면 특성을 개질시켜 무극성의 탄소와 극성의 Li_2S 물질간의 상호작용을 유발함으로써 전해질에 용해 되는 것을 최소화 하는 역할을 한다. 이러한 개질로 인하여 300 사이클의 충방전 후에도 용량의 80% 수준까지 유지가 되는 것을 확인하였다. < 그림 3 - 5 >에서 확인 할 수 있듯이 고분자 화합물로 표면처리를 하지 않은 CNF의 경우 방전후에 가득 차있던 황이 폴리설파이드로 변화되면서 그 양이 줄어드는 것을 확인 할 수 있다. 이에 반해 표면처리된 CNF의 경우 방전 후에도 대다수의 폴리설파이드가 전해질에 용해되지 않고 CNF내에 남아있는 것을 확인 할 수 있다[9].



< 그림 3 - 5 > 양쪽 친매성 고분자 표면처리 전/후 리튬 - 황 배터리 양극재 내부 황 잔존량 변화: 1) 표면처리 전 2) 표면처리 후 [9]

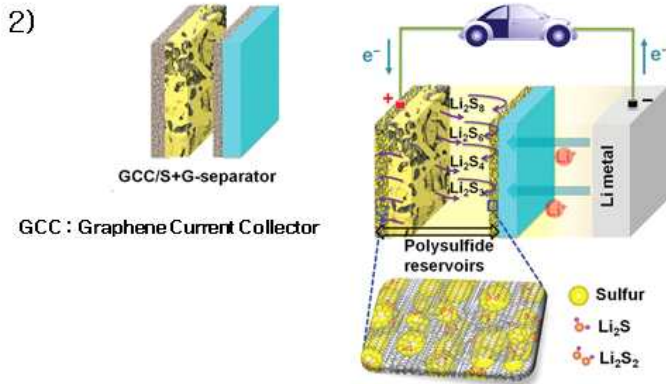
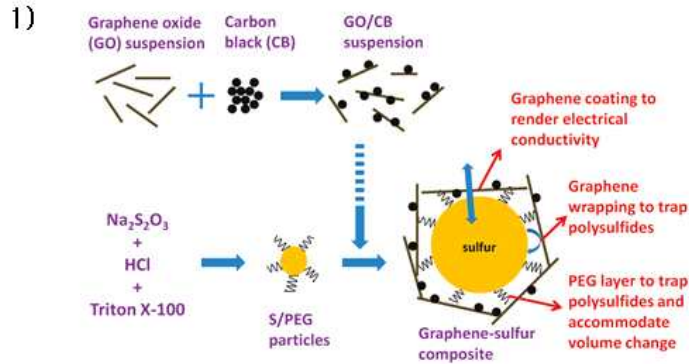
4-1-3. 그래핀 적용 리튬 - 황 양극

그래핀은 2 차원의 시트 형태에 두께는 단분자 하나의 두께인 전도성 물질로써 높은 비표면적, 화학적 안정성, 그리고 기계적 강성 및 유연성을 가지는 특성으로 인하여 많은 화합물들이 생성되는 황의 역할 (anchor active material)을 할 수 있는 기질물 (substrate)로 그 효용도가 높아 전기화학 에너지 저장 분야에서 많은 연구를 진행하고 있다. 하지만 이러한 장점에도 불구하고 시트형태 및 열려있는 구조로 인하여 활성물질을 완벽히 붙잡지 못한다는 단점으로 인하여 많은 상업적 적용에는 많은 난관이 있는 물질이기도 하다.

이러한 문제점을 해결하기 위하여 다양한 제조 방법 및 구조의 변화로 그 해결책을 모색하는 연구가 진행중이다. Poly ethylene glycol (PEG) 을 함유하는 계면 활성제(surfactant)가 황에 1차 코팅을 된 후에 그 외부에 2 차적으로 카본 블랙이 로딩이 된 그래핀으로 코팅을 한 리튬 - 황 양극을 합성을 한 연구가 있다. 이때에 PEG의 경우 폴리설파이드의 부피 팽창 및 수축에 의한 변화의 완충 역할을, 2차 그래핀 코팅의 경우 폴리 설파이드가 용해되어 외부로 빠져나가는 것을 차단하는 역할을 그리고 전기전도성의 향상은 카본 블랙과 그래핀이 보정해주는 다용도 양극을 합성하였다. 이러한 방법으로 인하여 100사이클의 충/방전 시험결과 15%이하의 용량열화가 진행되는 것을 확인하였다[10].

또한 구조적으로 고리 구조의 황을 그래핀 사이에 샌드위치시키는 형태로 양극을 제조하여 폴리 설파이드의 용출을 막는 연구또한 관심을 받고 있다. 한쪽의 그래핀 멤브레인에 황을 코팅하며 다른 한쪽은 분리막에는 그래핀을 코팅하여 이들을 결합시키는 방식으로 황을 그래핀 멤브레인 사이에 위치시켰다. 이러한 디자인의 장점으로서는 그래핀의 좋은 유연성과 분리막의 역할을 동시에 수행할 수 있도록 하는 데에 있다. 유연성의 경우 충/방전에 의한 부피 팽창 및 수축을 완화 시키며 분리막으로써의 그래핀 멤브레인은 전해질에

용해된 폴리 설파이드의 음극으로의 이동을 제한하도록 한다. 위와 같은 방법의 제작된 배터리의 경우 50사이클의 충/방전 시험 결과 기존의 일반적인 제조방식에 비해 2배의 용량 보전율을 보였다[11].

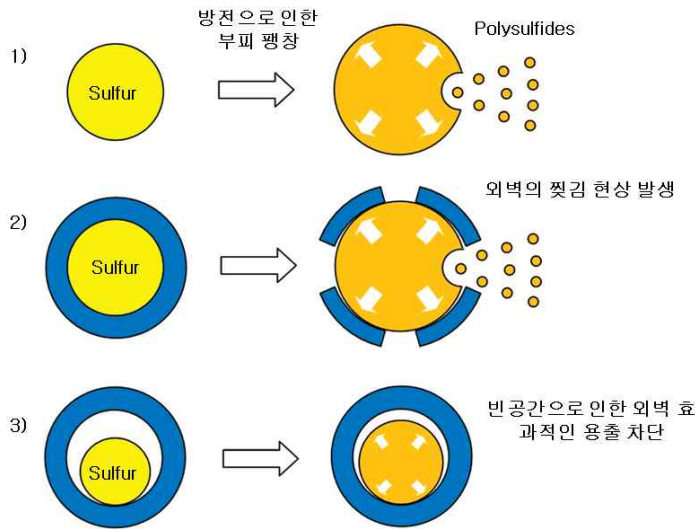


< 그림 3 - 6 > 그래핀을 이용한 리튬 - 황 배터리 구조도: 1) PEG 적용 그래핀 양극 구성도; 2) 그래핀 2중 시트 적용 배터리 구성도 [10,11]

4-1-4. 코어셸 및 요크셸 구조 적용 리튬 - 황 양극

위에서 설명한 다공성 탄소, 탄소 나노 튜브, 탄소 나노 파이버, 그래핀과 같은 많은 물질들이 좋은 전도성을 가지며 사이즈, 구조, 혹은 첨가제를 사용하여 황의 전해질로의 용해를 막는 연구들이 진행되고 있음을 설명하였다. 이러한 물질들에 의해서 많은 개선은 이루어 질 수 있었으나 이 모든 물질들은 열려 있는 (open end) 구조의 물질인 것에는 변함없는 것이 사실이다. 물론 열려 있는 구조는 전해질과의 좋은 접근성을 부여 하여 반응속도를 증가시킨다는 장점은 가지고 있으나 전해질로의 용출을 완전히 차단하는 것에는 한계를 가지고 있다.

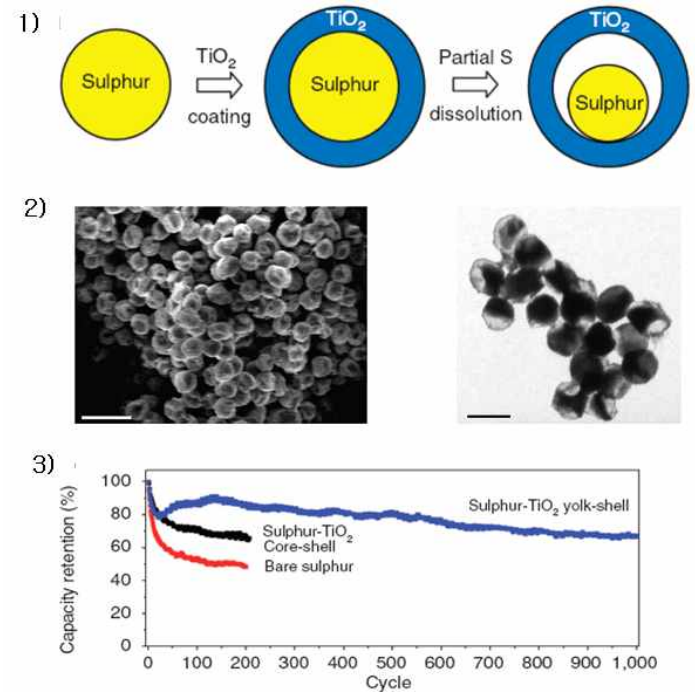
이러한 구조적인 문제를 해결하기 위하여 코어 셸 (core-shell) 과 요크 셸 (yolk-shell) 과 같은 중심핵의 황을 주위에 벽으로 둘러싸는 형태로 구성이 되거나 혹은 이와 반대로 핵으로 아세틸렌 블랙(Acetylene Black : AB) 과 같은 물질로 구성하고 외부에 황을 둘러싸는 형태로 구성할 수가 있다. 외부에 황이 둘러싸고 있을시에는 첨가제로 이를 잡아주는 형태로 전해질로의 용해를 막아준다. 이러한 코어 셸의 경우 역시 용량의 열화에 있어 많은 개선은 이루지 못하였는데 이는 1) 중심핵의 황을 전기 전도성을 띄는 외벽에 완벽히 코팅을 하지 못하였을 경우; 2) 충/방전 사이클에 의한 황의 부피 팽창으로 인한 외벽의 찢김 혹은 파쇄로 인한 용해된 폴리 설파이드의 외부로의 용출을 그 원인으로 제기 할 수 있다. 이에 대한 해결책으로 1) 두 개의 외벽으로 폴리 설파이드의 용출을 막는 방법; 2) 부드러운 외벽을 형성하여 부피 팽창에 덜 민감하게 하는 방법; 그리고 마지막으로 3) 요크 셸 (yolk-shell) 을 형성하는 방법이다. 일반적인 코어 셸의 경우 중심핵을 외부에 전도성 물질들로 둘러싸는 형태의 외벽을 형성하였다면 요크 셸은 구조적으로 황과 외벽사이에 인위적으로 빈 공간을 제공하여 황의 부피 팽창시에 외벽에 가하는 스트레스를 줄여 외벽이 찢기거나 부서져 폴리 설파이드의 용해를 방지하는데에 있다.



< 그림 3 - 7 > 외벽 종류 및 존재 유무에 따른 폴리설파이드 용해: 1) 외벽이 존재하지 않을 경우; 2) 코어셸을 이용한 경우; 3) 요크셸을 이용한 경우 [12]

최근 개발한 TiO_2 를 이용한 요크 셸의 경우 그 용량 열화도가 다른 합성법에 비해 월등히 뛰어나 소개하고자 한다. Cui와 그 연구자들은 황 나노입자에 TiO_2 를 코팅하여 코어 셸을 만든후에 이를 톨루엔을 이용하여 가득 차있는 황의 일부분의 용해시켜 빈 공간을 만들었다. 이렇게 합성한 양극재의 성능은 1000 사이클의 충전/방전 시험에서 0.033%/사이클의 열화도를 보였다. 이렇게 제조된 요크 셸의 경우 빈공간이 37%를 차지하게 되며 ~60%의 부피 팽창을 소화할 수 있을 만큼의 공간을 외벽 내부에 형성하였다. 이로 인해 부피 팽창으로 인한 외벽의 찢어짐을 최소화 할 수 있었으며 또한 TiO_2 외벽의 경우 공극의 사이즈가 ~3nm 정도의 작은 사이즈로써 폴리 설파이드의 용해를 차단하는 2차적인 원인도 용량 열화를 최소화 하는데 그 역할을 하였다

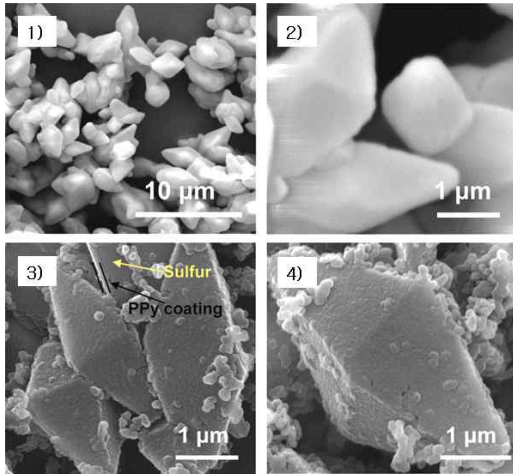
[12]. 이러한 월등한 성능의 TiO_2 를 이용한 요크 셸 적용 양극재의 그 제조 방법 및 성능 결과를 아래 < 그림 3 - 8 >에 나타내었다. <그림 3 - 8 >에 3)에서 보이는 바와 같이 아무런 외벽의 보호가 없는 황의 경우 200사이클 이내에 용량의 ~50%가 손실이 되었으며 TiO_2 를 이용한 코어 셸의 이보다는 성능이 향상된 ~35%의 손실을, 요크 셸의 경우 1000사이클 후의 200사이클의 코어셸 만큼의 용량 손실밖에는 가져오지 않았음을 확인 할 수 있었다.



< 그림 3 - 8 > 1) TiO_2 를 이용한 리튬 - 황 양극재 합성 개요도; 2) 합성된 요크셸의 SEM 및 TEM 사진; 3) TiO_2 를 이용한 리튬 - 황 배터리 셀의 사이클에 따른 용량 보존율[12]

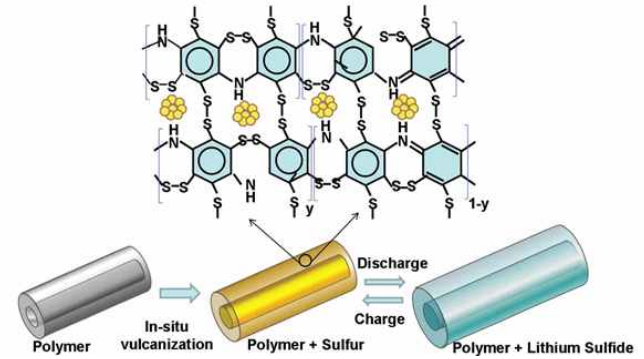
4-1-5. 고분자 - 황 나노복합물 적용 리튬 - 황 배터리 양극

고분자 화합물의 경우 전해질 물질로서의 성능에 있어서 결정적인 역할을 하지만 양극에 있어서도 그 영향은 지대하다. 일반적으로 전기 전도성을 띠는 고분자 화합물의 경우 여러 형상으로 변형이 가능하며 이온과 전기 전도성을 용이하게 만드는 변형이 가능하다. 또한 고분자 화합물의 경우 폴리 설파이드를 흡착시켜 전해질에 용해되는 것을 약화 시키는 역할을 수행하기도 한다. 바이 피라이드 (피라미드 두 개를 엮어놓은 형상) 형태의 황을 합성한 후에 폴리 파이롤 (Polypyrrole : PPy)을 외부에 코팅 시키는 코어 쉘 형태의 양극을 합성하였다. 이로 인해 기존의 양극에 비해 용량의 10%향상은 이룰 수 있었으나 충/방전 50 사이클 이내에 용량의 감소가 33%에 달한다[13].



< 그림 3 - 9 > SEM 으로 본 바이 피라미드 형상의 황 입자: 1) 벌크 형태의 형상; 2) 바이 피라미드 형태의 황 입자; 3) PPy가 코팅된 황 입자; 4) 확대된 하나의 입자[13]

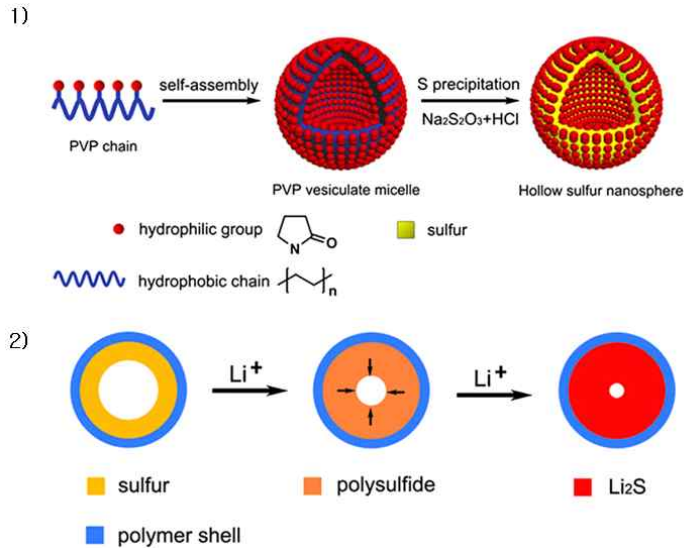
또다른 고분자 화합물을 이용한 양극의 개선으로써 폴리 아닐린 (Polyaniline) 나노 튜브를 하여 황을 내부에 가두어 두는 방법 또한 연구가 되었다. 이때의 폴리 아닐린은 크로스 링크로 서로 얽혀있는 구조로써 높은 물리적 그리고 화학적 구조로 인하여 황의 용출을 막는 역할을 한다. 또한 폴리 아닐린의 매트릭스의 부드러운 (Soft) 특성을 이용하여 부피 변화 완화 작용을 주는 역할까지 부여하는 용도로도 사용을 하였다. 폴리 아닐린 양극재의 경우 500 사이클의 충/방전 결과 24%의 용량 손실을 보여 상대적으로 낮은 용량 감소를 보였으나 배터리 초기에 활성화 사이클이 선수행이 되어야 성능이 나타남을 확인할 수 있었다[14].



< 그림 3 - 10 > 크로스 링크 구조의 폴리 아닐린 양극과 폴리 아닐린의 부드러운 특성을 이용한 부피 변화 완화[14]

폴리 비닐 파이롤리돈 (polyvinylpyrrolidone : PVP)을 이용하여 리튬 - 황 배터리 양극을 개선을 한 연구 또한 존재한다. 이때의 양극은 PVP로 황의 외벽을 형성하며 내부에는 공간을 만들어 지는 구조로 이루어져있다. 요크 셀과 같이 내부에 빈 공간을 형성한 것은 유사하나 PVP를 이용한 양극의 경우 내부의 황이 PVP 내벽에 코팅이 되어있는 구조로 되어있다. PVP의 경우 소수성 알킬 기본 체인과 친수성 아미드 그룹의 양쪽성을 다 가지고 있는 고분자 화합물이다. 이때 소수성 알킬 체인이 같은 소수성인 황의 내벽에 코팅이 되

는 것을 활성화 시키며 이를 친수성의 아미드 그룹이 내측 및 외측을 감싸는 이중벽의 구조로 이루어져있다. < 그림 3 - 11 >에 이의 구조를 나타내었다. 이러한 구조는 1) 외벽의 존재로 인한 폴리 설파이드의 용해를 차단; 2) 내부의 빈 공간은 부피 팽창을 외부로 향하여 외벽을 찢은 것이 아닌 내부의 빈공간으로 향하게 하여 구조를 보호; 3) 균일하게 PVP 내벽에 코팅이 되어 있는 나노사이즈의 황 입자는 전자와 이온의 이동을 용이하게 하는 장점을 가지고 있다. 이때 PVP를 이용한 리튬 - 황 배터리의 경우 500 사이클의 장시간 충방전으로 인한 용량 감소율이 26.6%로 좋은 수명을 보였다[15].



< 그림 3 - 11 > PVP를 이용한 리튬 - 황 양극재: 1) 친수성 및 소수성 성질을 활용한 속이 빈 양극재 형성; 2) 배터리 셀의 부피 팽창을 내측으로 유도하는 구조의 리튬 - 황 양극재 [15]

4-2. 음극, 전해질 개발 동향

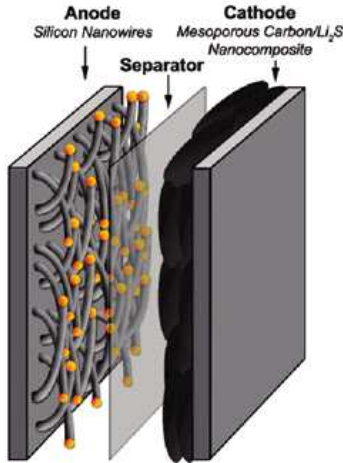
위에서 언급하였듯이 리튬 - 황 배터리의 상용화에 가장 큰 걸림돌 중 하나는 충/방전 거동시 고리구조의 황이 폴리 설파이드를 생성하여 전해질로 용해가 되며 이들이 '셔틀' 메커니즘에 의하여 음극으로 이동이 되어 음극에서 직접 반응하는 것이다. 이처럼 원인이 되는 부분이 양극이기에 대부분의 리튬 - 황 배터리의 연구는 새로운 양극소재 개발 및 합성에 관련된 연구가 이루어 지는 것이 대부분이었다. 하지만 이러한 '셔틀' 메커니즘을 최소화 하려는 연구는 양극에서만 이루어져야 하는 것은 아니며 음극을 제어 또는 개질시키는 방법, 전해질 내부에 첨가제를 이용하는 방법으로도 위의 문제점을 극복할 수 있다. 이번 섹션에서는 양극에서의 '셔틀' 메커니즘을 배터리 셀 전체에서 바라보는 관점에서 음극, 전해질, 전해질 첨가제에서의 현재 개발 동향과 이들이 추가적으로 극복해야 할 점들을 살펴보고자 한다.

4-2-1. 음극 개발 동향

리튬 메탈은 많은 리튬이온 배터리의 양극소재 가운데 가장 높은 에너지 밀도를 보유하고 있으며, 리튬 - 황 배터리 있어서 일반적으로 고려하고 있는 물질이기도 하다. 또한 리튬 메탈을 음극으로 사용하였을시에 가장 높은 셀 전압을 보유한다는 장점 역시 가지고 있다. 하지만, 현재 널리 사용되고 있는 전해질과의 반응성이 큰 물질이기도 하며, 산화/환원 반응시에 리튬 메탈 표면에 폴리 설파이드와 반응을 한다는 단점을 가지고 있다. 더욱이 리튬 덴드라이트가 표면에 형성이 되기도 하며 이때의 이 덴드라이트는 분리막을 찢을 수 있을 정도로 형성이 되었을 시에는 배터리 내부 쇼트 혹은, 발열에서 발화까지 일으킬 정도로 안전성이 문제를 야기 시키기도 한다.

리튬 메탈 음극에서의 문제점을 해결하기위하여 보호층을 리튬 메탈 표면에 입히는 방법 그리고 실리콘 나노와이어를 이용한 음극이 합성이 되었다. 실리콘의 경우 이론용량이 4212 mAh/g 에 달하여 리튬 - 황 배터리에 리튬을 공급해주는데 충분한 정도의 이론용량을 보유한다. 하지만 이러한 연구들의 경우 1.5 V ~2 V의 낮은 전압을 가지고 있으며 가장 큰 문제점으로써는

용량 손실율이 높다는 문제점을 앓고 있어 많은 추가적인 연구가 많이 필요하다.



< 그림 3 - 12 > 리튬 - 실리콘 나노 와이어 음극 적용 리튬 - 황 배터리 셀 [16]

4-2-2. 전해질 개발 동향

4-2-2-1. 액상 유기 용매 전해질

리튬 - 황 배터리에서의 전해질은 1) 리튬과 황 기반 화합물과의 반응성을 좋게 하는 높은 폴리 설파이드의 용해성; 2) 폴리 설파이드 물질과의 낮은 반응성; 3) 높은 이온과 전기 전도도를 위한 낮은 점도가 가장 우선적으로 요구된다. 일반적으로 액상 유기 전해질의 경우 리튬염과 유기용매로 구성이 되어 있다. 배터리의 성능에 유기용매의 종류가 많은 영향을 미친다는 것은 널리 알려진 사실이다. 하지만 위에서 언급한 요구조건 중에서 화학적으로 풀

리 설파이드와의 반응성으로 인하여 기존의 리튬 - 황 배터리에서 사용을 하기에는 개선이 필요한 실정이다. 최근의 연구에 의하면 기존의 1,2 dimethoxyethane (DME) 전해질을 대체하기 위한 불소가 첨가된 에테르 (D2) 포함한 전해질을 1,3-dioxolane (DOL)에 추가한 전해질의 경우 좋은 성능을 보이기도 하였다. 이는 아마도 D2 전해질의 경우 리튬 금속 표면에 막을 형성하여 폴리 설파이드와의 반응을 약화시켜 용량 보존율을 향상 시킨 것으로 보인다[17].

4-2-2-2. 고체 전해질

리튬 - 황 배터리에서 액상 전해질을 사용할 경우 폴리 설파이드의 용해로 인한 '셔틀'매커니즘의 발생을 피할 수 없다. 이러한 반응의 가장 기본적인 사실은 폴리 설파이드가 액상 전해질에 용해된다는 것이며 이를 원천적으로 대체하기 위하여 고체 전해질은 많은 각광을 받고 있으며 연구가 진행 중이다. 고체 전해질의 경우 리튬 - 황 배터리의 연구에 국한 된 것이 아니라 리튬 - 이온 배터리의 고온에서의 안전성 및 형상의 자유도를 위하여 많은 연구가 이루어지고 있으나 본 장에서는 리튬 - 황 배터리에 한해서 설명을 하고자 한다.

리튬 - 황 배터리에서의 고체 전해질의 요구 조건은 다음과 같다. 첫째, 리튬 이온의 좋은 이온 전도성, 둘째, 리튬 금속과의 반응에 있어서의 화학적 안정성, 셋째, 전극과 전해질 사이의 높은 접촉 면적. 이 세가지 요구 조건중 고체 전해질에서의 가장 어려움을 보이고 있는 부분이 낮은 이온 전도도이다.

고체 전해질 혹은 전고체 (all solid-state electrolyte) 의 경우 2개의 하위 카테고리 로 나누어 질 수 있다. 고체 고분자 전해질 (solid polymer electrolytes : SPEs) 과 고체 무기 화합물 전해질 (inorganic solid electrolytes : ISEs) 로 분류가 될 수 있다. SPEs 의 경우 높은 분자량의 고분자 매트릭스 내부에 리튬 염을 용해시켜 전해질을 형성하는 고체 전해질이다. 이때의 리튬 이온의

전도는 연속적인 고분자 격자의 운동성으로 이루어 지게 된다. 일반적으로 상온에서의 이온 전도도는 낮은 것으로 보고가 되고 있으며 이때의 전도도는 10^{-8} Scm \sim 10^{-7} Scm로 알려져 있다. ISEs의 경우 세라믹 기반의 전해질을 일반적으로 이야기 하며 상온에서는 SPEs 대비 높은 이온 전도도를 가진 것으로 보고되고 있다[18].

고체 무기 화합물 전해질의 경우 ZrO_2 , $LiAlO_2$ 와 같은 세라믹에 리튬염을 분산시켜 전해질로 사용하여 리튬 - 황 배터리를 구성한 경우, 리튬 - 황 배터리의 이론용량에 근접하며 높은 효율을 가진 성능 그리고 안정적인 음극과의 반응성을 가진 배터리를 제조할 수 있었다. 이는 고르게 분산된 세라믹 첨가제로부터 기인한 것으로 보인다[19]. 이때의 작동 온도는 90도의 높은 온도라는 단점이 존재한다. $Li_2S-P_2S_5$ 를 이용한 세라민 타입의 고체 전해질의 연구 결과 또한 비슷한 양상을 보이는데 이때의 배터리는 이온 전도도는 0 ~ 80도 사이에서 온도가 증가함에 따라 10^{-4} S \sim 5×10^{-3} Scm의 이온 전도도를 가진다. 이러한 전해질을 사용한 배터리의 경우 상대적으로 이론 용량 대비 상대적으로 낮은 배터리 용량을 보이고 있는데 이는 고체 전해질의 경우 낮은 이온 전도도를 극복하기 위하여 많은 함량의 전도성 물질을 첨가하는 경우가 일반적이지만 위의 연구에서는 전해질에서의 낮은 황의 함량에 기인하는 것을 보인다[20,21]. 고체 전해질의 경우 좋은 장점으로 기대되는 전해질이기는 하나 복잡한 제조 및 합성, 낮은 기계적 강성, 그리고 높은 계면간 저항으로 인하여 상용화가 되기 위하여 지속적인 많은 연구가 필요할 것으로 보인다.

4-2-2-3. 겔 타입 전해질

겔이란 액상과 고상의 중간에 존재하는 물질이다. 이로 인하여 1)양극과 음극 사이에 물리적인 보호막을 구성할 수 있으며; 2) 쉬운 구조적 변형 (deformation) 으로 인하여 전극과의 좋은 접촉을 가지며; 3) 액상 전해질에 비해 상대적으로 좋은 리튬 덴드라이트를 억제 효과를 가지고 있으며; 4) 화학적/ 전기적으로 좋은 안전성을 일반적으로 가지고 있다. 겔 타입 전해질은

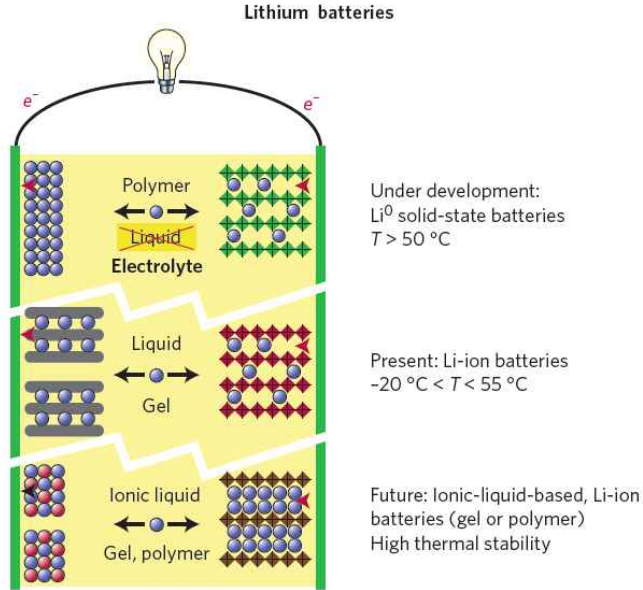
합성된 고분자 매트릭스에 액상 전해질에 리튬 염을 함침 시키는 형태로 구성이 된다. 이러한 구조로 인하여 이온 전도는 고분자 매트릭스에 고정된 액상 전해질을 통하여 액상 전해질과 유사한 방식으로 이온은 이동하게 된다. 결과적으로 액상과 유사한 이온 전도도를 보이며 10^{-4} Scm \sim 10^{-3} Scm 사이의 값을 가진다. 하지만 액상에 비하여 접촉저항이 상대적으로 높은 수준이며 액상의 전해액을 이용함으로써 인한 폴리 설퍼이드의 전해질로의 용해로 인한 용량손실을 원천적으로 막을 수 없는 것은 그 단점으로 작용한다.

이를 해결하기 위하여 다양한 나노 파이버 형태의 멤브레인을 이용하여 액상 전해액을 함침시키는 방법이 연구가 되고 있으며 이는 높은 상호 호환성 (compatibility) 을 가지고 있으며 완벽히 상호 연결된 다공성 구조로 인하여 높은 액상 전해액을 함침할 수 있는 장점으로 많이 연구가 되고 있는 실정이다. 또다른 연구로 높은 이온의 전도도와 액상의 전해질을 가두기 위하여 작용기 (functional group) 를 이용하는 방법이 있다. PVDF-HFP와 혼합된 poly(methyl methacrylate) (PMMA) 의 작용기를 이용한 리튬 - 황 배터리의 경우 작용기 없이 합성된 배터리에 비해 높은 이온 전도도와 높은 용량 보존율을 보인 연구결과가 있다[22].

4-2-2-4. 액상 이온 타입 전해질

위에서 언급한 전해질 타입 외에 액상 이온 (ionic liquid : IL) 전해질 역시 리튬 - 황 배터리의 전해질로 각광을 받고 있다. 액상 이온 전해질은 액상 유기 전해질과 달리 저온의 용융된 염으로써 (molten salts) 액상 전체가 이온으로 이루어진 물질이다. 이러한 염은 사이즈가 큰 양이온과 비편재화된 전하의 음이온 (charge-delocalized anion) 과의 약한 상호작용을 갖는 것을 특징으로 한다. 이러한 조합으로 인해서 비활화성의 성질을 가지고 있으며 이로 인해 배터리 셀의 누액 및 다른 안전성에 강한 장점을 가지고 있는 물질로 알려져 있다. 또한 높은 리튬 이온 전도도화 화학적 반응의 안정성 역시 액상 이온 타입 전해질이 리튬 - 이온 배터리의 전해질로서의 차세대 물

질로써 각광 받고 있는 이유이기도 하다[23].



< 그림 3 - 13 > 전해질 타입에 따른 리튬 - 이온 배터리의 특징 [23]

리튬 - 황 배터리의 전해질로 n - methyl - n - butyl - piperidinium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide (PP14TFSI), 1 - ethyl - 3 - methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide (EMITFSI)와 같은 전해질을 적용한 결과 액상 유기 전해질에 비해 높은 성능과 낮은 폴리 설퍼이드의 용해도를 보이는 좋은 결과를 보이기도 하였다. 하지만 액상 이온 전해질의 높은 가격이 상용화의 진입장벽으로 남아 있을 것으로 보이며 이를

해결하기 위하여 액상 유기용매와의 혼합으로 액상 이온 전해질의 효과를 극대화 하는 방안을 모색하고 있으며 좋은 결과들을 보이고 있는 중이다.

4-2-2-5. 전해질 첨가제

전해질 첨가제를 추가하여 리튬 - 황 배터리의 성능을 향상시키려는 노력은 끊임없이 계속되는 중이다. 첨가제를 사용하는 목적으로는: 1) Li 금속의 보호; 2) 액상 전해질내에 폴리 설퍼이드의 안정성을 향상; 그리고 3) 액상 전해질의 점도를 낮추는 것이 그것이다. 일반적으로 리튬 이온 배터리의 첨가제로 널리 쓰이는 물질로써 LiNO₃, 톨루엔, dimethyl methyl phosphonate, 그리고 phosphorous pentasulfide 등이 있다.

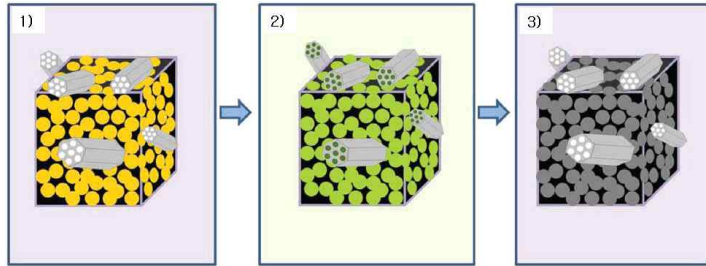
LiNO₃의 경우 리튬 음극에 보호 필름을 형성하여 폴리 설퍼이드와의 반응을 약화시킴으로 인하여 높은 용량 보존율을 보일 수 있는 물질로 알려져있다. 이러한 장점에도 불구하고 LiNO₃의 환원 반응으로 생성되는 불용해 물질의 경우 리튬 - 황 배터리 양극의 산화/환원 반응을 약화시켜 성능에 부정적인 영향을 주기도 한다[24].

리튬 폴리 설퍼이드를 첨가제로 전해질에 추가한 연구 역시 고무적이다. 폴리 설퍼이드 음이온의 존재로 인하여 양극에서 생성되는 폴리 설퍼이드의 양을 줄일 수가 있었으며 이로 인해 '셔틀'메커니즘을 억제하기도 하였다. 하지만 리튬 폴리 설퍼이드의 경우 높은 점도를 보유함으로 인해서 전해질의 점도를 높일 수 있다는 단점을 보유하고 있다. 증가된 전해질의 점도는 이온 전도도에 부정적인 역할을 가져오기 때문에 결과적으로는 특히 저온에서나 높은 전류를 필요로 하는 상황에서의 배터리의 출력저하를 야기 시키며, 최적화 작업이 필요할 것으로 보인다[25].

4-2-2-6. 양극 첨가제

첨가제는 전해질에서만 쓰이는 것이 아니라 양극에서도 첨가제를 이용하여 리튬 - 황 배터리 상용화의 난관을 극복하기 위한 재료로서 연구가 되기도 한다. 일반적인 양극 첨가제로 인한 기대효과는 1) 이온, 전기 전도도 향상; 2) 리튬 - 황 배터리의 중간 생성물인 폴리 설파이드의 흡착을 통한 전해질의 용해 및 '셔틀'메커니즘의 완화이다.

양극 첨가제로 실리카 (silica) 와 타이타니아 (titania)를 적용한 연구 결과 이 첨가제들은 폴리 설파이드의 저장소 (reservoir)로서의 역할을 수행하는 것으로 확인이 되었다. 친수성의 이 무기 첨가제들은 같은 친수성의 리튬 폴리 설파이드를 내부에 가두어 두는 저장소로 사용이 되며 방전 최종단계에 이르러 폴리 설파이드를 배출하여 배터리 충/방전 사이클의 안전성을 높이는 결과를 보인다[26,27].



< 그림 3 - 14 > 실리카 첨가제를 이용한 리튬 - 황 배터리 양극의 반응 개략도: 1) 흑색의 다공성 탄소가 황색의 황을 보유하며 회색의 실리카 첨가제가 포함된 양극; 2) 황색의 황이 녹색의 폴리설파이드로 환원이 되면서 환원된 폴리 설파이드가 회색의 실리카 내부에 가두어짐; 3) 계속적인 환원 반응으로 인해 폴리 설파이드는 배출이 되며 고체 폴리 설파이드의 ($\text{Li}_2\text{S} / \text{Li}_2\text{S}_2$) 가 남아있는 모습[26]

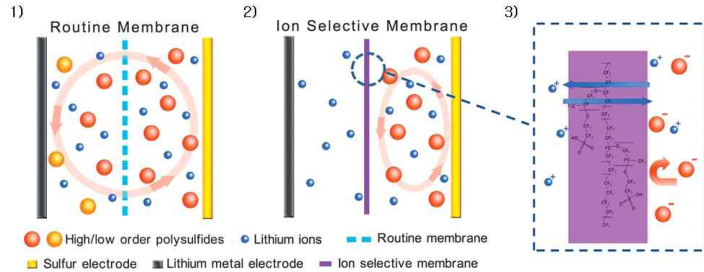
4-3. 분리막 개발 동향

분리막은 리튬 - 이온 배터리에서도 사용이 되고 있는 물질로써 액상 전해질에 용해되지 않는 특성, 이온 전도도는 높으나 전기적으로는 절연인 물질로써 기계적인 강성과 유연성을 동시에 필요로 하는 물질이다. 이러한 일반적인 리튬 - 이온 배터리 분리막에서의 특성외에도 리튬 - 황 배터리의 경우 추가적으로 폴리 설파이드 및 리튬 금속 (음극)과의 화학적 안정성이 필수적으로 필요로 한다. 하지만 폴리 설파이드와 리튬 금속의 높은 반응성으로 인하여 이러한 물질로 쓰일 수 있는 물질들은 굉장히 제한적인 것이 현실이다.

4-3-1. 멤브레인 분리막 개발 동향

나피온은 PEMFC (polymer electrolyte membrane fuel cell)에서 대표적으로 쓰이는 멤브레인이다. 나피온은 좋은 화학적 안정성 및 높은 양이온 전도도를 가지고 있다. 더욱이 나피온은 선택적으로 양이온만을 이동시키는 물질로써 음이온의 폴리 설파이드의 경우 나피온을 통해 이동이 불가능하다는 장점 역시 가지고 있다. 이러한 용도로 리튬이 추가된 나피온 이오노머 (ionomer)와 나피온이 코팅된 폴리 프로필렌 (polypropylene)의 경우 리튬 - 황 배터리의 충/방전 사이클에서의 향상된 성능을 보이기도 하였다.

최근 나피온을 이용한 멤브레인 개발의 경우 나피온 용액을 상용 멤브레인인 Celgard 2400에 코팅을 한 연구가 있다. SO_3^- 기가 코팅된 통로는 양이온 (Li 이온)은 통과시키나 음이온의 폴리 설파이드가 이동할 통로를 막음으로 인해서 500 여 사이클의 충전/방전 시험시 사이클당 0.08%의 낮은 용량 손실율을 발표하기도 하였다[28].



< 그림 3 - 15 > 선택적 멤브레인을 이용한 개략도. 1) 일반적인 리튬 - 황 배터리의 폴리 설파이드의 '서틀' 메커니즘; 2) 선택적 멤브레인을 이용한 구성도; 3) 선택적 멤브레인의 확대 구성도[28]

4-3-2. 바인더 개발 동향

리튬 - 황 배터리의 경우 산화/환원 반응을 통한 전류를 생성시에 많은 부피 팽창을 보인다. 그러므로 활성물질과 탄소 매트릭스의 안정적인 구조를 유지시켜 주는 역할은 배터리의 성능에 결정적인 역할을 한다. 이를 위하여 바인더의 역할은 매우 중요한 역할을 하게 된다. 바인더는 전극내의 활성화 황을 내부에 유지시켜 주며, 탄소와의 접촉을 용이하게 하여 전기적 전도성을 증진시키며, 집전체와의 접촉을 좋게 하는 것을 그 목적으로 한다. 하지만 리튬 - 황 배터리의 경우 이에 추가 적인 역할을 필요로 한다. 이는 첫째, 탄소내에 존재하는 황을 고르게 분산시켜 주는 역할, 둘째, 낮은 가격, 셋째, 리튬 - 황 배터리의 부피 팽창을 완화 시켜주는 역할, 그리고 넷째, 중간 생성물인 폴리 설파이드를 탄소내부에 가두어 놓고 전해질로의 용해를 막는 역할이다.

일반적으로 많이 쓰이는 바인더로써 poly (vinylidene fluoride) (PVDF) 가 높은 전기화학적 안정성 및 좋은 접착력으로 인해 선호되고 있지만 바인더를 용해시켜 쓸 수 있는 유기 용매가 제한적이라는 단점이 존재한다. 이로 인해 poly (vinylpyrrolidone) (PVP), carbonyl - β - cyclodextrin, gelatin, PVP

/ poly (ethyleneimine) (PEI), styrene butadiene rubber (SBR) / sodium carboxyl methyl cellulose (CMC) 와 같은 물질들을 리튬 - 황 배터리의 바인더로써의 연구가 진행중이다. PVP, PEI, gelatin의 경우 효과적인 분산재로써 황과 탄소의 뭉침 (agglomeration) 을 억제하는 효과가 있었으며, SBR 과 CMC 바인더의 경우 균일한 분산의 효과와 더불어 좋은 전기적 네트워크를 형성한다는 장점이 보고되고 있다.

5. 결론 및 시사점

- 이차전지는 충전 방전으로 재사용이 가능한 전지로서 IT기기와 같은 소형에서부터 친환경차량의 대형 저장장치, 그리고 전력공급용의 초대형 저장장치에 이르기까지 많은 분야에서 그 효용범위를 넓혀가고 있는 배터리이다. “흔들의자” 배터리라고도 불리는 리튬 - 이온 배터리의 경우 층상구조의 LCO, LMO 계열의 금속산화물이 양극재로 사용이 되며 음극으로써는 탄소계열의 재료들이 널리 사용되고 있다. 리튬- 이온 배터리 경우 다른 이차전지에 비해 높은 에너지 밀도로 인하여 장시간 사용이 가능하다는 이점, 그리고 넓은 작동온도 범위로 인하여 그 적용성이 넓은 대표적인 장점을 보유하고 있다. 리튬 - 이온 배터리의 경우 핸드폰, 노트북에서의 사용이 70%에 이를 정도로 대부분의 사용은 IT 분야에 집중이 되어 있으나 하이브리드, 플러그인 하이브리드 및 전기차와 같은 친환경차량의 보급의 증가로 인하여 IT 분야의 점유율은 점차 감소하여 2020년경에는 친환경차량의 리튬 - 이온 배터리의 점유율은 60%에 이를 것으로 예측하고 있다. 또한 산업용 에너지 저장장치 (ESS)의 점유율 또한 2020년까지 점진적으로 증가하여 10%의 점유율까지 증가할 것으로 산업계는 예측하고 있다.
- 리튬 - 이온 배터리의 많은 장점과 상업적 성공에도 불구하고 시장에서의 에너지 밀도 증가에 대한 요구는 끊임없이 증가하고 있다. 이러한 요구에 한계에 다다른 리튬 - 이온 배터리의 최적화는 리튬 - 공기 배터리, 전고체 배터리 및 리튬 - 황 배터리와 같은 용량을 획기적으로 증가시킬 수 있는 차세대 배터리의 연구를 가속화 시키고 있다. 이 중 리튬 - 황 배터리의 경우 상용화에 가장 근접한 연구개발 성과를 보이고 있으며 에너지 밀도의 경우 5배 이상의 용량을 확보 할 수 있다.
- 황의 경우 지구상에서 가장 풍부한 원소중 하나이며 이로 인해 가격이 매우 저렴하다는 장점을 가지고 있으며 리튬 - 황 배터리의 양극으로 사용

이 된다. 이때의 고리구조의 황은 환원 (방전) 과정을 통하여 리튬 폴리설파이드라는 중간 생성물을 만들게 되며 “셔들” 메커니즘을 통하여 전해액에 용해되어 최종적으로 불용해 폴리 설파이드를 생성하는 특징을 가지고 있다. 리튬 - 황 배터리의 경우 황의 전기적 절연특성으로 인하여 전도성 물질을 양극에 추가하여야 하는점, 충/방전 과정에 있어서 그 부피 팽창율이 80%에 달한다는 점, 그리고 폴리 설파이드의 전해질로의 용해로 인하여 음극과 직접 반응하여 음극 표면에 새로운 레이어를 생성하는 등 현재까지 개발된 리튬 - 황 배터리의 경우 충/방전에 따른 용량의 감소가 심하며 수명이 매우 짧다는 한계를 가지고 있다.

- 리튬 - 황 배터리 양극의 경우 최대한 많은 양의 황을 함유하여야 하며, 높은 전기 전도성, 충/방전에 따른 부피팽창에 내성을 가지는 구조 및 황의 환원 반응으로 인하여 생성되는 폴리 설파이드의 음극으로의 이동을 제한하여야 한다는 점들이 요구 조건으로 거론이 되며 이를 해결하려는 방향으로 그 연구가 진행이 되고 있다. 이를 위하여 다공성 탄소를 적용하여 마이크로 사이즈의 내부 공극에 폴리 설파이드의 이동을 제한하는 방법, 나노 튜브와 나노 파이버를 통한 전도성을 향상시키며 유기적인 네트워크로 인한 구조적 안전성을 높이는 방법, 그리핀의 높은 비표면적, 화학적 안정성, 기계적 강성 및 유연성의 장점과 다양한 화합물과의 결합으로 인한 폴리 설파이드의 전해질로의 용해를 막는 연구, 내부의 핵과 외벽과의 인위적인 공간을 이용하여 부피 팽창에 유연성을 부여하며 폐쇄적 구조 적용으로 인한 폴리 설파이드의 용해를 막는 요크셀 적용 양극재, 고분자 나노 복합물을 이용한 양극재와 같은 다양한 방법의 연구를 통하여 그 해결책을 모색중에 있다.
- 음극에 있어서는 리튬 메탈의 높은 반응성 및 폴리 설파이드와의 반응성을 억제하기 위하여 인위적인 보호층을 표면에 입히는 방법 및 실리콘 나노와이어를 통한 음극의 합성으로 그 연구를 진행하고 있다.
- 리튬 - 황 배터리의 전해질은 폴리 설파이드의 좋은 용해성, 폴리 설파이드와의 낮은 반응성, 높은 이온 전도도를 위한 낮은 점도가 핵심적인 요

구조조건이 될 수 있다. 고체 전해질의 경우 폴리 설파이드의 용해를 차단하여 음극으로 이동을 제한한다는 장점을 보유하고 있으나 낮은 이온 전도도로 인하여 그 추가적인 연구가 필요한 실정이며 액상과 고상의 중간 형태인 겔타입의 경우 양극과 음극의 물리적 보호 효과 및 화학적/전기적 안전성, 그리고 고체 전해질에 비해 상대적으로 높은 이온 전도도로 각광을 받고는 있으나 폴리 설파이드의 용해를 원천적으로 막을 수 없다는 점에서 지속적인 연구가 필요하다. 이와 더불어 분리막을 통한 폴리 설파이드의 물리적인 차단을 이용한 방법 또한 리튬 - 황 배터리의 높은 용량 손실을 막는 방법으로 연구가 진행중이다.

참고문헌

1

- [1] KISTI, 2014, (2014)
- [2] 이준영, "KISTI 미래기술 탐색체제", ie매거진 19권 3호 (2012)
- [3] Popper, R., How are foresight methods selected foresight 10, pp. 62-89. (2008)
- [4] Kolvisto, R., Wessberg, N., Eerola, A., Ahlqvist, T., Kivisaari, S., Myllyoja, J., Halonen, M., Intergrating future-oriented technology analysis and risk assessment methodologies, Technological Forecasting and Social Change 76, pp.1163-1176 (2009)

2장

- [1] T. B. Reddy,, Linden's handbook of batteries 4th ed.: McGraw-Hill, 2002
- [2] SNE 리서치, KABC2014, p7-15, 2014
- [3] 한국전자산업협회, KABC14, p159-178, 2014

3장

- [1] P. G. Bruce, S. A. Freunberger, L. J. Hardwick, J. M. Tarascon, nature, 11, 19-29
- [2] N. N Greenwood, A. Earnshaw, Chermistry of the Elements, second ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, Uk, 1997, pp. 645-662
- [3] Rauh, R. D. Abraham, K. M, Pearson, G. F, Surprenant, J. K, Brummer, S. B, J. Electrochem. Soc. 1979, 126, 523-527
- [4] B. L. Ellis, K. T. Lee, L. F. Nazar, Chem. Mater., 2010, 22, 691-714
- [5] R. F. Bacon, R. Fanelli, J. Am. Chem. Soc., 1943, 65, 639-648
- [6] S.S Zhang, Electrochim. Acta 70, 2012, 344-348
- [7] S.S Zhang, J. Power Source, 231, 2013, 153-162
- [8] S. Walus, C. Barchasz, J. F. Colin, J. F. Martin, E. Elkain, J. C. Lepretre, F. Alloin, Chem. Commun. 49, 2013, 7899-7091
- [9] J. Gao, MA. Lowe, Y. Kiya, H.D. Abruna, J. Phys. Chem. C, 115, 2011, 25132-25137.
- [10] Y. Mikhaylik, I. Kovalev, R. Schock, K. Kumaresan, J. Xu, J. Affinito, ECS Trans. 25,

2010, 23-34.

4

- [1] N. D. Petkovich, A. Stein, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2012, 1, 55-129
- [2] B. Zhang, X. Qin, G. R. Li, X. P. Gao, *Energy Environ. Sci.* 3, 2010, 1531-1537
- [3] S. Zhao, C. Li, W. Wang, H. Zhang, M. Gao, X. Xiong, A. Wang, K. Yuan, Y. Huang, F. Wang, *J. Mater. Chem. A*1, 2013, 3334-3339
- [4] X. Li, Y. Cao, W. Qi, L. V. Saraf, J. Xiao, Z. Nie, J. Miet, J.-G. Zhang, B. Schwenzer, J. Liu, *J. Mater. Chem.* 21, 2011, 16603-16610
- [5] S. Xin, L. Gu, N. H. Zhao, Y. X. Yin, L. J. Zhou, Y. G. Guo, L. J. Wan, *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 2012, 18510-18513
- [6] C. Liang, N. J. Dudney, J. Y. Howe, *Chem. Mater.* 21, 2009, 4724-4730
- [7] W. Ahn, K.-B. Kim, K.-N. Jung, K.-H. Shin, C.-S. Jin, *J. Power Source*, 202, 201, 394-399
- [8] G. Zheng, Y. Yang, J. J. Cha, S. S. Hong, Y. Cui, *Nano Lett.* 11, 2011, 4462-4467
- [9] G. Zheng, Q. Zhang, J. J. Cha, Y. Yang, W. Li, Z. W. Seh, Y. Cui, *Nano Lett.*, 13, 2013, 1265-1270
- [10] H. Wang, Y. Yang, Y. Liang, J. T. Robinson, Y. Li, A. Jackson, Y. Cui, H. Dai, *Nano Lett.*, 11, 2011, 2644-2647
- [11] G. Zhou, S. Pei, L. Li, D. W. Wang, S. Wang, K. Huang, L. C. Yin, F. Li, H. M. Cheng, *Adv. Mater.*, 26, 2014, 625-631
- [12] Z. W. Seif, W. Ki, J. J. Cha, G. Zheng, Y. Yang, M. T. Mcdowell, P. C. Hsu, Y. Cui, *Nat. Commun.*, 4, 2013, 1331-1336
- [13] Y. Fu, A. Manthiram, *J. Phys. Chem. C* 116, 2012, 8910-8915
- [14] L. Xiao, Y. Cao, J. Xiao, B. Schwenzer, M. H. Engelhard, L. V. Saraf, Z. Nie, G. J. Exarhos, J. Liu, *Adv. Mater.* 24, 2012, 1176-1181
- [15] W. Li, G. Zheng, Y. Yang, Z. W. Seh, N. Liu, Y. Cui, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 110, 2013, 7148-7153
- [16] Y. Yang, M. T. Mcdowell, A. Jackson, J. J. Cha, S. S. Hong, Y. Cui, *Nano Lett.*, 2010, 10, 1486-1491
- [17] W. Weng, V. G. Pol, K. Amine, *Adv. Mater.*, 25, 2013, 1608-1615
- [18] G. Xu, C. Ding, J. Pan, P. Nie, L. Shen, X. Zhang, *J. Mater. Chem. A*, 2014, 2, 12662-12676
- [19] H. Hassoun, B. Scrosati, *Adv. Mater.*, 22, 2020, 5198-5201
- [20] A. Hayashi, T. Ohtomo, F. Mizuno, K. Tadanaga, T. Tatsumisago, *Electrochem. Commun.* 5, 2003, 701-705
- [21] M. agostini, T. Aihara, T. Yamada, B. Scrosati, H. Hassoun, *Solid State Ionics*, 2013, 244, 48-51
- [22] K. Jedidi, M. Ghaznavi, P. Chen, *J. Mater. Chem., A* 1, 2013, 478-485
- [23] M. Armand, F. endres, D. R. MacFarlane, H. Ohno, B. Scrosati, *Nat. Mater.*, 8, 2009, 621-629
- [24] S. S. Zhang, *J. Electrochem. Soc.*, 159, 2012, A920-A923
- [25] S. Chen, F. Dai, M. L. Gordin, D. Wang, *RSC Adv.* 3, 2013, 3540-3543
- [26] X. Ji, S. Evers, R. Black, L. F. Nazar, *Nat. Commun.*, 2, 2011, 325-331
- [27] S. Evers, T. Yim, L. F. Nazar, *J. Phys. Chem. C*, 116, 2012, 19653-19658
- [28] J. -Q. Huang, Q. Zhang, H. -J. Peng, X. -Y. Liu, W. -Z. Qian, F. Wei, *Energy Environ. Sci.*, 7, 2014, 347-353

저자소개

① 권 영 일

KISTI 미래기술분석실 책임연구원

① 박 중 규

KISTI 미래기술분석실 책임연구원

① 최 현 규

현대모비스 책임연구원