



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년10월12일

(11) 등록번호 10-2164616

(24) 등록일자 2020년10월05일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*H01M 10/44* (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)  
*H01M 10/42* (2014.01) *H02J 7/00* (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
*H01M 10/44* (2013.01)  
*H01M 10/052* (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-7026247
- (22) 출원일자(국제) 2014년03월21일  
 심사청구일자 2019년02월07일
- (85) 번역문제출일자 2015년09월23일
- (65) 공개번호 10-2015-0133733
- (43) 공개일자 2015년11월30일
- (86) 국제출원번호 PCT/GB2014/050890
- (87) 국제공개번호 WO 2014/155069  
 국제공개일자 2014년10월02일
- (30) 우선권주장  
 13160756.6 2013년03월25일  
 유럽특허청(EPO)(EP)  
 1321703.9 2013년12월09일 영국(GB)
- (56) 선행기술조사문헌  
 JP2007518231 A\*  
 JP2013042598 A\*  
 US20040222768 A1  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자  
 옥시스 에너지 리미티드  
 영국 옥스포드셔어 오엑스14 3디비 아빙돈 컬럼  
 싸이언스 센터 이1
- (72) 발명자  
 카바치크 루카스  
 영국 옥스포드셔어 오엑스14 3디비 아빙돈 컬럼 싸  
 이언스 센터 이1 옥시스 에너지 리미티드
- (74) 대리인  
 리앤목특허법인

전체 청구항 수 : 총 15 항

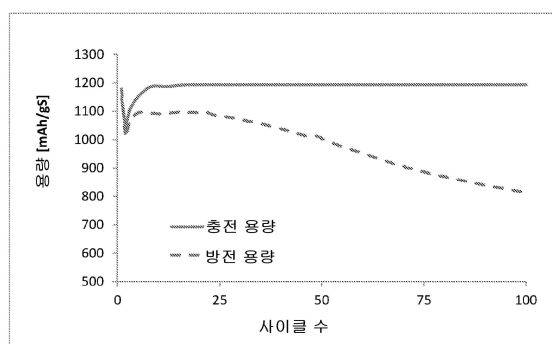
심사관 : 김영재

(54) 발명의 명칭 리튬-황 셀의 사이클링 방법

## (57) 요약

리튬-황 셀의 사이클링 방법으로서, 상기 방법은, 리튬-황 셀을 방전하는 단계; 상기 셀의 전압이 1.5 내지 2.1 V의 범위 내인 임계 방전 전압에 도달할 때 방전을 종결하고, 상기 리튬-황 셀을 충전하는 단계; 및 상기 셀의 전압이 2.3 내지 2.4 V의 범위 내인 임계 충전 전압에 도달할 때 충전을 종결하는 단계;를 포함하고, 상기 리튬-황 셀은 상기 임계 충전 전압에서 완전히 충전되지 않고, 상기 리튬-황 셀은 상기 임계 방전 전압에서 완전히 방전되지 않는다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*H02J 7/00* (2013.01)

*H01M 2010/4271* (2013.01)

*Y02E 60/10* (2020.08)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

리튬-황 셀의 사이클링 방법으로서, 상기 방법은:

i) 리튬-황 셀을 방전하는 단계;

ii) 상기 방전을 상기 셀의 전압이 1.5 내지 2.1 V의 범위 내인 임계 방전 전압에 도달할 때 종결하고, 상기 리튬-황 셀을 충전하는 단계; 및

iii) 상기 충전을 상기 셀의 전압이 2.3 내지 2.4 V의 범위 내인 임계 충전 전압에 도달할 때 종결하는 단계;를 포함하고,

상기 리튬-황 셀은 상기 임계 충전 전압에서 완전히 충전되지 않고, 상기 리튬-황 셀은 상기 임계 방전 전압에서 완전히 방전되지 않으며,

상기 충전이 종결될 때의 지점은 캐소드의 황 재료의 적어도 80%가 전해질 중에 용해될 때 일어나는, 사이클링 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 임계 방전 전압은 1.75 V인, 사이클링 방법.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 임계 충전 전압이 2.33 V인, 사이클링 방법.

#### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 i) 내지 iii) 단계가 적어도 2 회의 방전-충전 사이클에서 반복되는, 사이클링 방법.

#### 청구항 5

제4항에 있어서,

상기 i) 내지 iii) 단계가 적어도 20 회의 방전-충전 사이클에서 반복되는, 사이클링 방법.

#### 청구항 6

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 충전 및 상기 방전이 종결될 때의 지점은 상기 캐소드의 황 재료의 적어도 80%가 상기 전해질 중에 용해될 때 일어나는, 사이클링 방법.

#### 청구항 7

리튬-황 셀의 방전 및 충전을 제어하기 위한 전지 관리 시스템(battery management system)으로서, 상기 시스템은:

리튬-황 셀의 방전을 상기 셀의 완전 방전된 상태에서의 전압보다 더 높은 임계 방전 전압에서 종결하기 위한 수단;

상기 리튬-황 셀을 충전하기 위한 수단; 및

상기 충전을 상기 셀의 완전 충전된 상태에서의 전압보다 더 낮은 임계 충전 전압에서 종결하기 위한 수단;을 포함하며,

상기 셀의 충전을 종결하기 위한 수단은 캐소드의 황 재료의 적어도 80%가 전해질 중에 용해될 때 상기 충전을 종결하도록 구성된,

전지 관리 시스템.

#### 청구항 8

제7항에 있어서,

상기 시스템이 상기 충전 및 상기 방전 중의 상기 셀의 전압을 모니터링하기 위한 수단을 포함하는, 전지 관리 시스템.

#### 청구항 9

제7항에 있어서,

상기 셀의 방전을 종결하기 위한 수단이 상기 셀의 전압이 1.7 내지 1.8 V일 때 상기 방전을 종결하는, 전지 관리 시스템.

#### 청구항 10

제9항에 있어서,

상기 셀의 방전을 종결하기 위한 수단이 상기 셀의 전압이 1.75 V일 때 상기 방전을 종결하는, 전지 관리 시스템.

#### 청구항 11

제7항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 셀의 충전을 종결하기 위한 수단이 상기 셀의 전압이 2.3 내지 2.4 V일 때 상기 충전을 종결하는, 전지 관리 시스템.

#### 청구항 12

제11항에 있어서,

상기 셀의 충전을 종결하기 위한 수단이 상기 셀의 전압이 2.33 V일 때 상기 충전을 종결하는, 전지 관리 시스템.

#### 청구항 13

제7항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 시스템과 리튬-황 전지를 연결하기 위한 수단을 추가적으로 포함하는, 전지 관리 시스템.

#### 청구항 14

제13항에 있어서,

리튬-황 전지를 포함하는, 전지 관리 시스템.

#### 청구항 15

제7항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 시스템은 상기 캐소드의 황 재료의 적어도 80%가 상기 전해질 중에 용해될 때 상기 충전 및 상기 방전을 종결하는, 전지 관리 시스템.

### 발명의 설명

## 기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬-황 전지의 사이클링 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 리튬-황 전지를 사이클링하기 위한 전지 관리 시스템(battery management system)에 관한 것이다.

## 배경 기술

[0002] 전형적인 리튬-황 셀은 리튬 금속 또는 리튬 금속 합금으로부터 형성된 애노드(음극), 및 원소 황 또는 다른 전기활성 황 재료로부터 형성된 캐소드(양극)를 포함한다. 황 또는 다른 전기활성 황 함유 재료는 탄소와 같은 전기전도성 재료와 함께 혼합되어, 이의 전기전도도를 향상시킬 수 있다. 전형적으로, 탄소 및 황은 분쇄되고 이후 용매 및 바인더와 혼합되어 슬러리를 형성한다. 슬러리는 집전체에 도포되고 이후 건조되어 용매를 제거한다. 생성된 구조체는 복합 구조체를 형성하기 위해 캘린더링되고, 이는 원하는 형태로 절단되어 캐소드를 형성한다. 세퍼레이터는 캐소드 상에 위치되고, 상기 세퍼레이터 상에 리튬 애노드가 위치된다. 전해질은 이후 캐소드 및 세퍼레이터를 적시기 위해 조립된 셀 안으로 도입된다.

[0003] 리튬-황 셀은 2차 셀이다. 리튬-황 셀이 방전될 때, 캐소드 내의 황은 2 단계로 환원된다. 제1 단계에서, 황 (예를 들어, 원소 황)은 폴리설파이드 화학종(species),  $S_n^{2-}$  ( $n \geq 2$ )로 환원된다. 이들 화학종은 일반적으로 전해질에 가용성이다. 방전의 제2 단계에서, 상기 폴리설파이드 화학종은 리튬 설파이드,  $Li_2S$ 로 환원되고, 이는 전형적으로 애노드의 표면 상에 부착(deposit)된다.

[0004] 셀이 충전될 때, 2-단계 메커니즘이 역으로, 리튬 설파이드가 리튬 폴리설파이드로, 그 후 리튬과 황으로 산화되어, 일어난다. 이 2-단계 메커니즘은 리튬-황 셀의 방전 및 충전 프로파일 모두에서 보여질 수 있다. 따라서, 리튬-황 셀이 충전될 때, 셀이 충전의 제1 단계에서 제2 단계로 전이(transition)함에 따라, 셀의 전압은 전형적으로 변곡점(inflexion point)을 통과한다.

[0005] 리튬-황 셀은 셀에 외부 전류를 인가하여 (재)충전될 수 있다. 전형적으로, 예를 들어, 2.45 - 2.8 V의 고정된 컷-오프 전압(cut-off voltage) 까지 충전된다. 그러나, 장기간(extended period)에 걸친 반복된 사이클링으로, 셀의 용량은 점점 감소될 수 있다. 사실상, 특정 수의 사이클 후에는, 셀의 증가된 내부 저항 때문에 셀은 더 이상 고정된 컷-오프 전압까지 충전될 수 없을 수 있다. 셀을 선택된 컷-오프 전압까지 반복적으로 충전함으로써, 셀은 결국 반복적으로 과충전될 수 있다. 이는, 원하지 않는 화학 반응이, 예를 들어, 셀의 전극 및/또는 전해질의 저하를 유도할 수 있기 때문에 셀의 수명에 악영향을 미칠 수 있다.

[0006] 전술한 관점에서, 리튬-황 셀의 과충전을 방지하는 것이 바람직하다. WO 2007/111988는 리튬-황 셀이 완전히 충전되었을 때를 결정하기 위한 공정을 기술한다. 구체적으로, 이 참조문헌은 질산 리튬과 같은 N-O 첨가제를 셀의 전해질에 첨가하는 단계를 기술한다. 이 참조문헌의 16 페이지, 29 내지 31 줄 단락에 따르면, 상기 첨가제는 완전 충전의 지점에서의 전압의 급격한 증가를 갖는 충전 프로파일의 제공에 효과적이다. 따라서, 충전 중의 셀 전압을 모니터링하는 경우, 충전은 이러한 전압의 급격한 증가가 관찰될 때 종결될 수 있다.

[0007] WO 2007/111988의 방법은 셀이 최대 용량(full capacity)에 도달할 때 매우 급격히 증가하는 셀의 전압에 의존한다. 그러나, 모든 리튬-황 셀이 그러한 충전 프로파일을 나타내는 것은 아니다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

### 과제의 해결 수단

[0008] 본 발명에 따르면, 리튬-황 셀의 사이클링 방법이 제공되고, 상기 방법은:

[0009] 리튬-황 셀의 사이클링 방법으로서, 상기 방법은:

[0010] i) 리튬-황 셀을 방전하는 단계;

[0011] ii) 상기 방전을 상기 셀의 전압이 1.5 내지 2.1 V의 범위 내인 임계 방전 전압에 도달할 때 종결하는 단계;

- [0012] iii) 상기 리튬-황 셀을 충전하는 단계; 및
- [0013] iv) 상기 충전을 셀의 전압이 2.3 내지 2.4 V의 범위 내인 임계 충전 전압에 도달할 때 종결하는 단계;를 포함하고,
- [0014] 상기 리튬-황 셀은 상기 임계 충전 전압에서 완전히 충전되지 않고, 상기 리튬-황 셀은 상기 임계 방전 전압에서 완전히 방전되지 않는다.
- [0015] 임의의 이론에 구속됨 없이, 용량 저하의 속도는 유리하게는 리튬-황 셀의 저충전(under-charging) 및 선택적으로 저방전(under discharging)에 의해 감소될 수 있음을 발견하였다. 리튬-황 셀이 완전히 충전될 때, 전기활성 황 재료, 예를 들어 원소 황은 전형적으로 완전히 산화된 형태(예를 들어,  $S_8$ )로 존재한다. 이러한 형태에서, 전기활성 황 재료는 전형적으로 비전도성이다. 따라서, 그러한 재료(예를 들어, 원소 황)가 캐소드 상에 부착되는 경우, 캐소드의 저항이 증가할 수 있다. 이는 온도의 증가를 초래하고, 지속된 사이클링에 따라, 상기 온도의 증가는 셀의 구성성분들의 저하를 더욱 빠르게 야기할 수 있다. 이는, 차례로, 셀의 용량을 감소시킬 수 있고, 용량 저하의 속도를 증가시킬 수 있다. 유사하게는, 셀이 완전히 방전된 상태에 있을 때, 리튬 설파이드는 음극 상에 부착된다. 이 또한 셀의 저항을 증가시키는 효과를 나타낼 수 있다. 셀의 저충전 및 선택적으로 저방전에 의해, 생성되는 비전도성 화학종의 양이 감소될 수 있고, 이에 의해 셀의 저항 및 용량 저하의 경향이 감소할 수 있다.
- [0016] 일 구현예에 있어서, 셀은 캐소드 황 재료(예를 들어, 원소 황)의 상당한 비율이 여전히 전해질 중에 (예를 들어, 폴리설파이드로서) 용해되는 지점까지 충전된다. 셀은 또한 캐소드의 황 재료(예를 들어, 원소 황)의 상당한 비율이 여전히 전해질 중에 (예를 들어, 폴리설파이드로서) 용해되는 지점까지 방전될 수 있다. 바람직하게는, 충전 및 선택적으로 방전이 종결될 때의 지점은 캐소드의 황 재료의 적어도 80%가 전해질 중에 (예를 들어, 폴리설파이드로서) 용해될 때 일어난다. 용액 중에 용해된 캐소드의 황 재료의 백분율은, 알려진 방법에 의해, 예를 들어 캐소드의 재료로서 도입되는 황 재료의 초기량의 백분율로서 셀 내의 잔류 고체 황의 양으로부터 결정될 수 있다.
- [0017] 임계 방전 전압은 1.5 내지 2.1 V, 예를 들어, 1.5 내지 1.8 V 또는 1.8 V 내지 2.1이다. 적절한 임계 방전 전압은 1.6 내지 2.0 V, 예를 들어, 1.7 내지 1.9 V의 범위이다. 바람직하게는, 임계 방전 전압은 1.7 내지 1.8 V, 바람직하게는 약 1.75 V이다.
- [0018] 바람직하게는, 임계 충전 전압은 약 2.30 내지 2.36 V, 더욱 바람직하게는, 2.30 내지 2.35 V, 더 더욱 바람직하게는 2.31 내지 2.34 V, 예를 들어, 2.33V이다.
- [0019] 일 구현예에 있어서, i) 내지 iv) 단계는 적어도 2 회의 방전-충전 사이클에서, 바람직하게는 적어도 20 회의 방전-충전 사이클에서, 더욱 바람직하게는 적어도 100 회의 방전-충전 사이클에서, 예를 들어, 셀의 유용한 수명 내내 반복된다.
- [0020] 일 구현예에 있어서, 상기 방법은 충전 및/또는 방전 중에 셀의 전압을 모니터링하는 단계를 더 포함한다.
- [0021] 본 발명은 또한 전술한 방법을 수행하기 위한 전지 관리 시스템을 제공한다.
- [0022] 본 발명의 더 추가적인 측면에 따르면, 리튬-황 셀의 방전 및 충전을 제어하기 위한 전지 관리 시스템이 제공되고, 상기 시스템은 다음을 포함한다:
- [0023] 리튬-황 셀의 방전을 상기 셀의 완전 방전된 상태에서의 전압보다 더 높은 임계 방전 전압에서 종결하기 위한 수단;
- [0024] 상기 리튬-황 셀을 충전하기 위한 수단; 및
- [0025] 상기 충전을 상기 셀의 완전 충전된 상태에서의 전압보다 더 낮은 임계 충전 전압에서 종결하기 위한 수단.
- [0026] 바람직하게는, 상기 시스템은 방전 및 충전 중에 셀의 전압을 모니터링하는 수단을 포함한다.
- [0027] 일 구현예에 있어서, 상기 셀의 방전을 종결하기 위한 수단은 상기 셀의 전압이 1.5 내지 1.8 V, 바람직하게는 1.7 내지 1.8 V, 예를 들어, 약 1.75 V일 때 방전을 종결한다.
- [0028] 대안적으로, 또는 추가적으로, 상기 셀의 충전을 종결하기 위한 수단은 상기 셀의 전압이 2.3 내지 2.4 V일 때 충전을 종결한다. 바람직하게는, 충전 전압은 2.30 내지 2.36 V, 더욱 바람직하게는, 2.30 내지 2.35V, 더더욱

바람직하게는, 2.31 내지 2.34V, 예를 들어, 2.33V에서 종결된다.

- [0029] 상기 시스템은 상기 시스템과 리튬-황 전지를 연결하기 위한 수단을 추가적으로 포함할 수 있다. 바람직하게는, 상기 시스템은 리튬-황 셀 또는 전지를 포함한다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0030] 바람직한 일 구현예에 있어서, 리튬-황 셀은 정전류에서 전기 에너지를 공급함으로써 충전된다. 전류는 30 분 내지 12 시간, 바람직하게는 8 시간 내지 10 시간 범위의 시간 내에서 셀을 충전하도록 공급될 수 있다. 전류는 0.1 내지 3 mA/cm<sup>2</sup>, 바람직하게는 0.1 내지 0.3 mA/cm<sup>2</sup> 범위의 전류 밀도로 공급될 수 있다. 정전류에서 충전하는 것 대신에, 리튬-황 셀을 관련 용량에 도달할 때까지 정전압으로 충전하는 것 또한 가능할 수 있다.
- [0031] 전기화학적 셀은 임의의 적절한 리튬-황 셀일 수 있다. 셀은 전형적으로 애노드, 캐소드, 전해질 및, 바람직하게는, 유리하게는 상기 애노드와 캐소드 사이에 위치될 수 있는, 다공성 세퍼레이터를 포함한다. 애노드는 리튬 금속 또는 리튬 금속 합금으로 형성될 수 있다. 바람직하게는, 애노드는 금속 포일 전극, 예를 들어 리튬 포일 전극이다. 리튬 포일은 리튬 금속 또는 리튬 금속 합금으로 형성될 수 있다.
- [0032] 전기화학적 셀의 캐소드는 전기활성 황 재료 및 전기전도성 재료의 혼합물을 포함한다. 이 혼합물은 전기활성층을 형성하고, 이는 집전체와 접촉하도록 위치될 수 있다.
- [0033] 전기활성 황 재료 및 전기전도성 재료의 혼합물은 용매(예를 들어, 물 또는 유기 용매) 내의 슬러리 형태로 집전체에 도포될 수 있다. 용매는 이후 제거될 수 있고, 생성된 구조체는 캘린더링되어 복합 구조체를 형성하고, 이는 원하는 형태로 절단되어 캐소드를 형성할 수 있다. 세퍼레이터는 캐소드 상에 배치될 수 있고, 리튬 애노드는 상기 세퍼레이터 상에 배치될 수 있다. 전해질은 이후 캐소드와 세퍼레이터를 적시기 위해 조립된 셀 안으로 도입될 수 있다.
- [0034] 전기활성 황 재료는 원소 황, 황계 유기 화합물, 황계 무기 화합물 및 황 함유 폴리머를 포함할 수 있다. 바람직하게는, 원소 황이 사용된다.
- [0035] 고체 전기전도성 재료는 임의의 적절한 전도성 재료일 수 있다. 바람직하게는, 이 고체 전기전도성 재료는 탄소로 형성될 수 있다. 예로서 카본 블랙, 탄소 섬유 및 탄소 나노튜브를 포함한다. 다른 적절한 재료는 금속(예를 들어, 플레이크, 줄바(filings) 및 분말) 및 전도성 폴리머를 포함한다. 바람직하게는, 카본 블랙이 이용된다.
- [0036] 전기활성 황 재료(원소 황) 대 전기전도성 재료(예를 들어, 카본)의 중량비는 1 내지 30:1, 바람직하게는 2 내지 8:1, 더욱 바람직하게는 5 내지 7:1일 수 있다.
- [0037] 전기활성 황 재료 및 전기전도성 재료의 혼합물은 미립자 혼합물일 수 있다. 혼합물은 50 nm 내지 20 마이크로, 바람직하게는, 100 nm 내지 5 마이크로, 평균 입자 크기를 가질 수 있다.
- [0038] 전기활성 황 재료 및 전기전도성 재료(즉, 전기활성층)의 혼합물은 선택적으로 바인더를 포함할 수 있다. 적절한 바인더는, 예를 들어, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 에틸렌-프로필렌-디엔 고무, 메타크릴레이트(예를 들어, UV-경화성 메타크릴레이트), 및 디비닐 에스테르(예를 들어, 열경화성 디비닐 에스테르) 중 적어도 하나로부터 형성될 수 있다.
- [0039] 전술된 바와 같이, 전기화학적 셀의 캐소드는 전기활성 황 재료 및 고체 전기전도성 재료의 혼합물과 접촉하는 집전체를 더 포함할 수 있다. 예를 들어, 전기활성 황 재료 및 고체 전기전도성 재료의 혼합물은 집전체상에 부착된다. 세퍼레이터는 또한 전기화학적 셀의 애노드 및 캐소드 사이에 배치된다. 예를 들어, 전기활성 황 재료 및 고체 전기전도성 재료의 혼합물은 집전체 상에 증착된다. 세퍼레이터는 또한 전기화학적 셀의 애노드 및 캐소드 사이에 배치된다. 예를 들어, 세퍼레이터는 전기활성 황 재료 및 고체 전기전도성 재료의 혼합물과 접촉할 수 있고, 이는 차례로 집전체와 접촉한다.
- [0040] 적절한 집전체는 금속 기재, 예를 들어 금속 또는 금속 합금으로 형성된 포일, 시트 또는 메쉬(mesh)를 포함한다. 바람직한 일 구현예에 있어서, 집전체는 알루미늄 포일이다.
- [0041] 세퍼레이터는 이온이 셀의 전극들 사이로 이동하게 하는 임의의 적절한 다공성 기재일 수 있다. 기재의 다공성은 적어도 30%, 바람직하게는 적어도 50%, 예를 들어 60% 초과일 수 있다. 적절한 세퍼레이터는 폴리머 재료로 형성된 메쉬를 포함한다. 적절한 폴리머는 폴리프로필렌, 나일론 및 폴리에틸렌을 포함한다. 비직조 폴리프로



필렌이 특히 바람직하다. 다수-층 세퍼레이터를 이용하는 것이 가능하다.

- [0042] 바람직하게는, 전해질은 적어도 하나의 리튬 염 및 적어도 하나의 유기 용매를 포함한다. 적절한 리튬 염은 리튬 헥사플루오로포스페이트 ( $\text{LiPF}_6$ ), 리튬 헥사플루오로아르세네이트 ( $\text{LiAsF}_6$ ), 리튬 퍼클로레이트( $\text{LiClO}_4$ ), 리튬 트리플루오로메탄설폰이미드( $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ), 리튬 보로플루오라이드 및 리튬 트리플루오로메탄설폰네이트( $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ ) 중 적어도 하나를 포함한다. 바람직하게는, 리튬 염은 리튬 트리플루오로메탄설폰네이트이다.
- [0043] 적절한 유기 용매는 테트라하이드로푸란, 2-메틸테트라하이드로푸란, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 메틸프로필카보네이트, 메틸프로필프로피오네이트, 에틸프로필프로피오네이트, 메틸 아세테이트, 디메톡시에탄, 1, 3-디옥소란, 디글라임 (2-메톡시에틸 에테르), 테트라글라임, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트,  $\gamma$ -부틸로락톤, 디옥소란, 헥사메틸 포스포아미드, 피리딘, 디메틸 설펝사이드, 트리부틸 포스페이트, 트리메틸 포스페이트, N, N, N, N-테트라에틸 설파미드, 및 설펝, 및 이들의 혼합물이다. 바람직하게는, 유기 용매는 설펝 또는 설펝의 혼합물이다. 설펝의 예는 디메틸 설펝 및 설펝란이다. 설펝란의 예는 디메틸 설펝 및 설펝란이다. 설펝란은 단일 용매 또는, 예를 들어 다른 설펝란과의 조합으로 이용될 수 있다.
- [0044] 전해질에 사용되는 유기 용매는, 전기활성 황 재료가 셀의 방전 동안 감소될 때 형성되는, 예를 들어, 화학식  $\text{S}_n^{2-}$  (여기서,  $n = 2$  내지 12)의 폴리설파이드 화합물을 용해시킬 수 있어야 한다.
- [0045] 전해질 중의 리튬 염의 농도는 바람직하게는 0.1 내지 5M, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 3M, 예를 들어, 1M이다. 리튬 염은 포화도(saturation)의 바람직하게는 적어도 70%, 바람직하게는 80%, 더욱 바람직하게는 적어도 90%, 예를 들어, 95% 내지 99%의 농도로 존재한다.
- [0046] 일 구현예에 있어서, 전해질은 리튬 트리플루오로메탄설폰네이트 및 설펝란을 포함한다.
- [0047] 전해질 대 전기활성 황 재료 및 전기전도성 재료의 총량의 중량비는 1 - 15 : 1, 바람직하게는 2 - 9 : 1, 더욱 바람직하게는 6 - 8 : 1이다.
- [0048] 실시예
- [0049] 도 1은 2.45 V의 고정된 전압까지의 충전 및 1.5 V의 고정된 전압까지의 방전에 의해 사이클링된 리튬-황 셀의 충전-방전 곡선을 도시한다.
- [0050] 도 2는 2.33 V까지의 (저)충전 및 1.75 V까지의 (저)방전에 의한 본 발명의 일 구현예에 따라 사이클링된 리튬-황 셀의 충전-방전 곡선을 도시한다. 두 셀들을, 동일한 사양으로 동일한 방식에 의해 제조하였다. 도면들에서 볼 수 있는 바와 같이, 용량 저하의 속도는 본 발명에 따른 셀의 사이클링에 의해 감소된다.
- [0051] 다음의 실시예에서, 대략적으로 2.45 V의 OCV(개방 회로 전압)을 갖는 실질적으로 동일한 리튬-황 파우치 셀을 사용하였다.
- [0052] 각각의 셀에, 각각 1.5 - 2.45 V의 전압 범위를 사용한 이론적 용량 중 70%를 기준으로, C/5로 셀을 방전하고, 이후 C/5로 방전 및 C/10로 방전하는 3 회의 충전/방전 사이클링을 포함하는 예비-사이클링법(pre-cycling regime)을 실시하였다.
- [0053] 모든 충전/방전 하프 사이클을 각각 C/10 및 C/5 레이트로 실시하였다.
- [0054] 다음의 방전-충전 전압을 테스트하였다:
- [0055] 1.75 V 내지 2.45 V (도 3)
- [0056] 1.95 V 내지 2.45 V (도 4)
- [0057] 1.5V 내지 2.4 V (도 5)
- [0058] 1.95 V 내지 2.4 V (도 6)
- [0059] 1.5 V 내지 2.33 V (도 7)
- [0060] 1.75 V 내지 2.33 V (도 8)
- [0061] 1.75 V 내지 2.25 V (도 9)

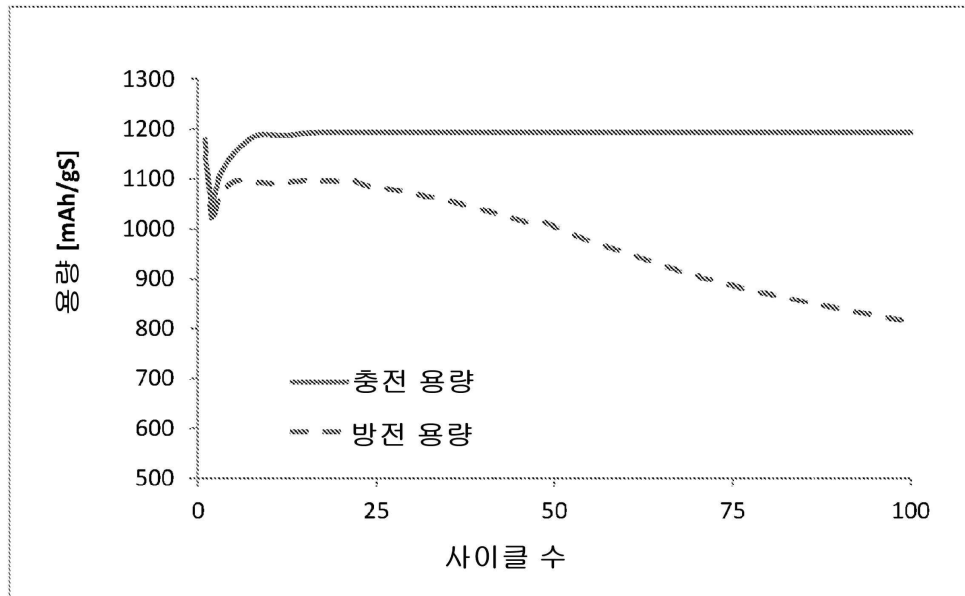


[0062]

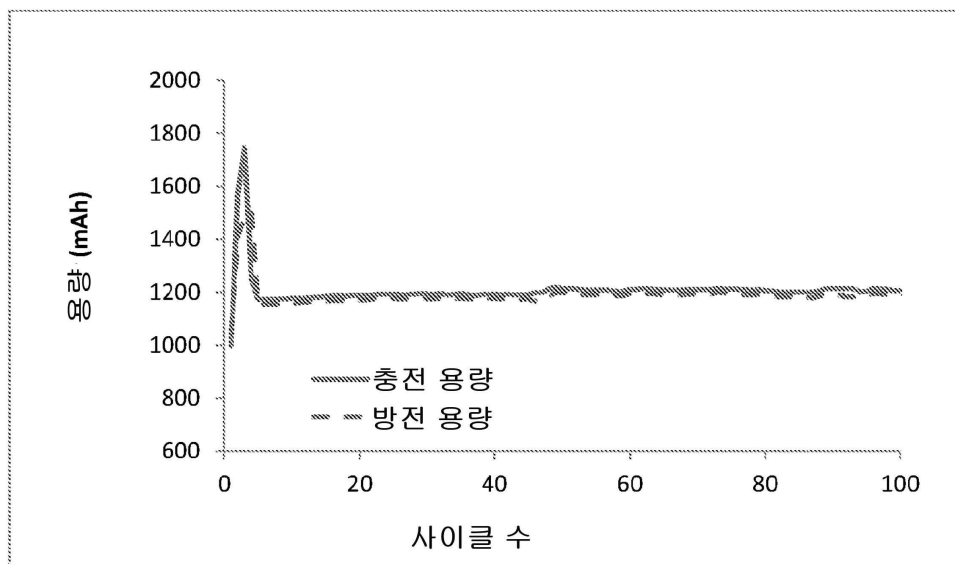
도 5, 6, 7 및 8과 도 3, 4 및 9와의 비교로부터 볼 수 있는 바와 같이, 용량 저하의 속도는 본 발명에 따른 셀의 사이클링에 의해 감소된다. 특히, 셀을 2.33 V까지 충전함으로써, 사이클 수명의 상당한 개선이 관찰된다. 이러한 개선은 셀이 2.45 V까지 완전히 충전되거나 (도 3 및 4 참조) 또는 2.25 V까지 저충전(도 9 참조)될 때에는 달성되지 않는다.

도면

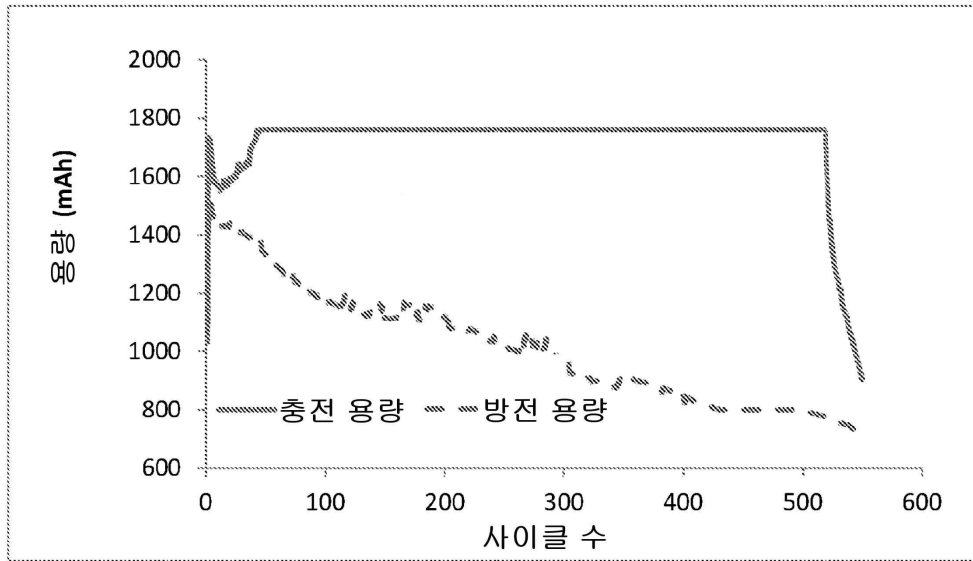
도면1



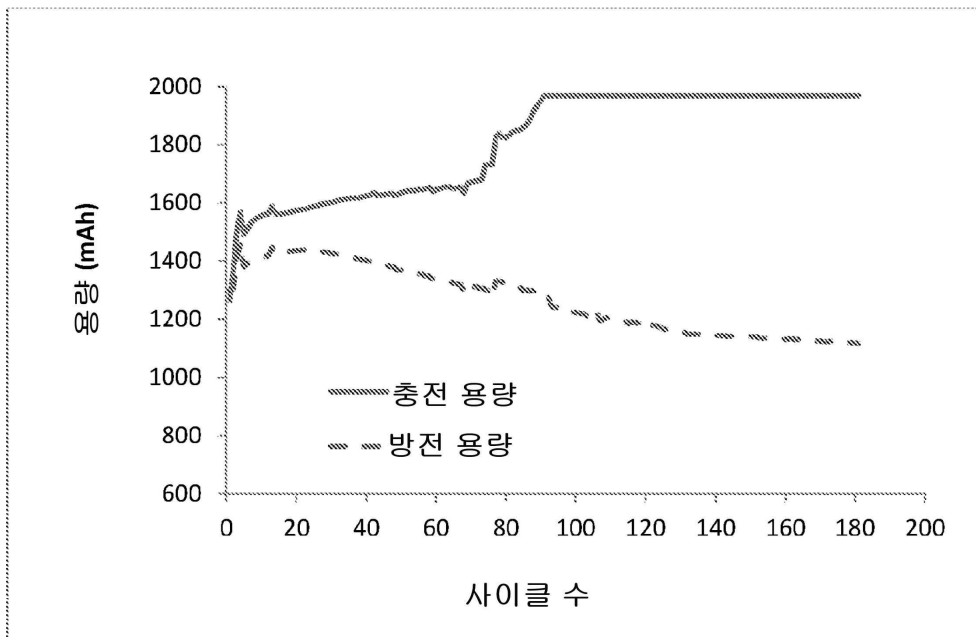
도면2



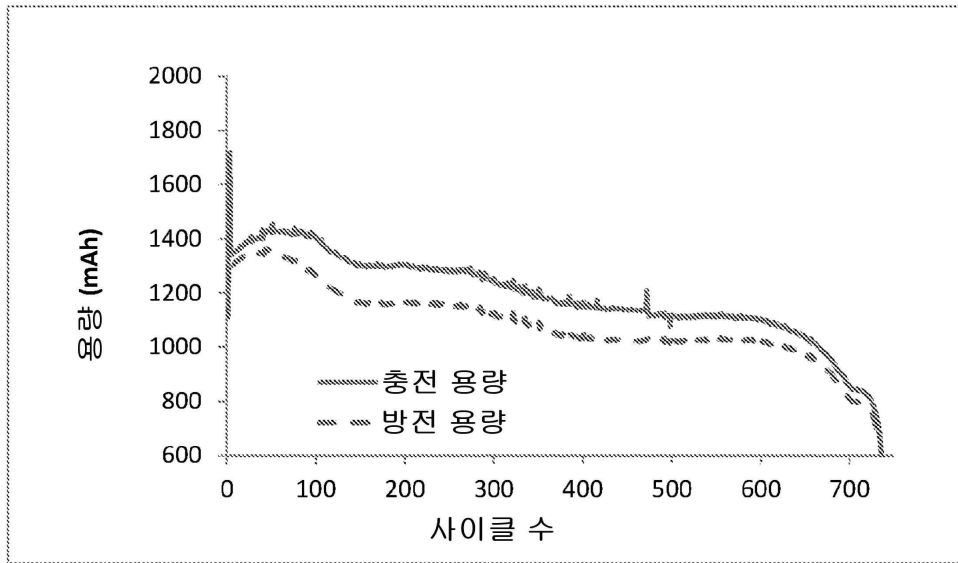
도면3



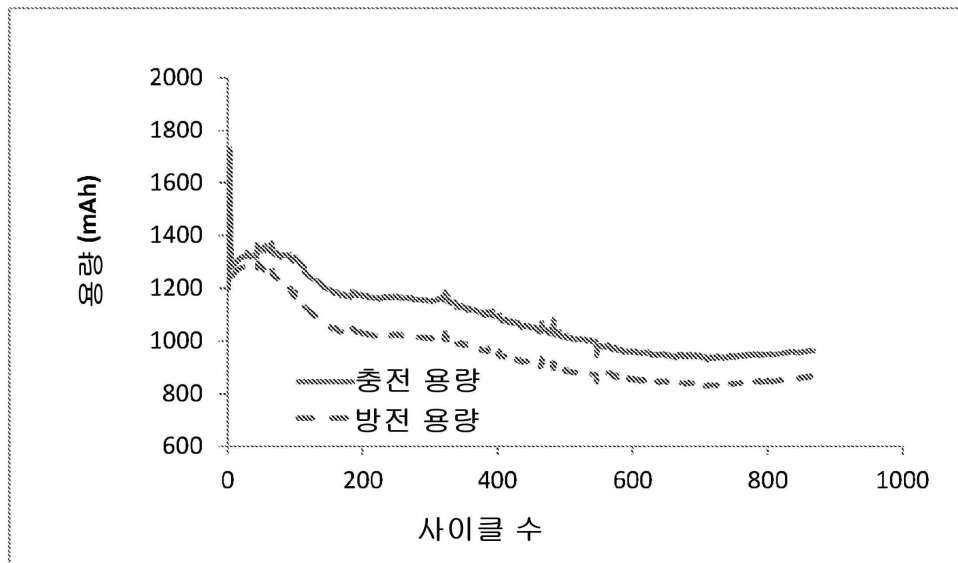
도면4



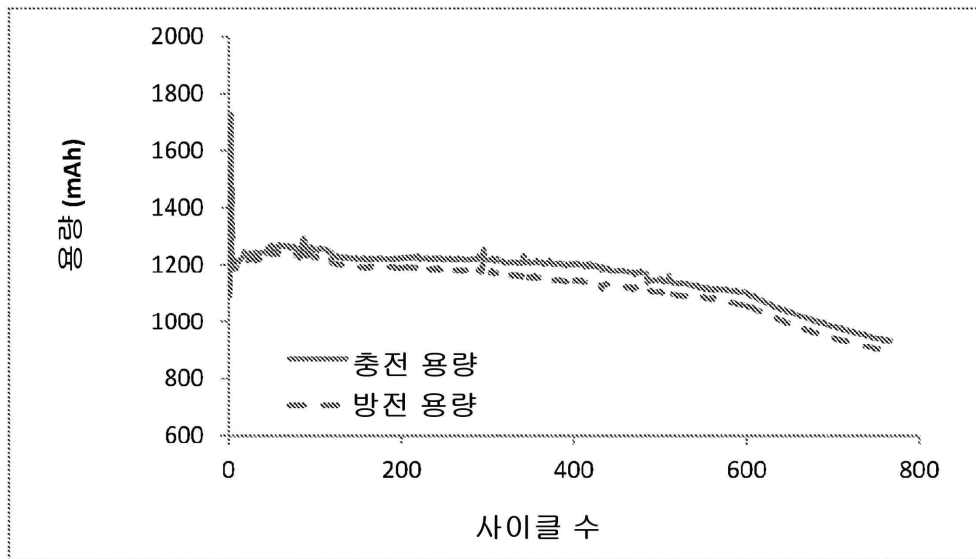
도면5



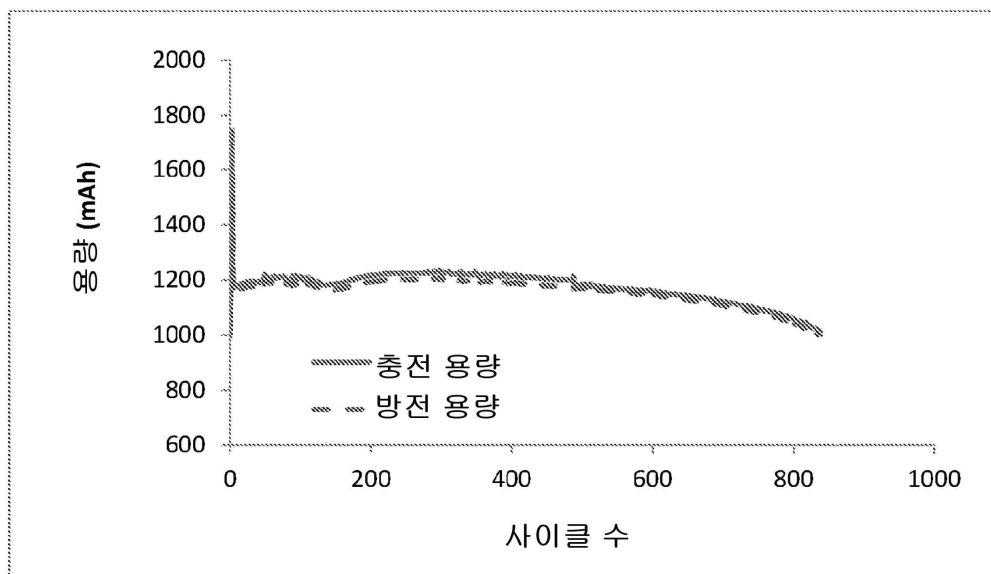
도면6



도면7



도면8



도면9

