



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0115187
(43) 공개일자 2018년10월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/13 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/133 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/13 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0047592
(22) 출원일자 2017년04월12일
심사청구일자 2017년04월12일

(71) 출원인
기초과학연구원
대전광역시 유성구 엑스포로 55(도룡동)
서울대학교산학협력단
서울특별시 관악구 관악로 1 (신림동)
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
성영은
서울특별시 동작구 매봉로 99, 104동 504호 (본동, 한신휴플러스아파트)
김천중
대전광역시 유성구 대학로 99, 공과대학 1호관 241호 (궁동)
박정진
서울특별시 강북구 도봉로45길 53, 4층 (미아동)
(74) 대리인
리엔목특허법인

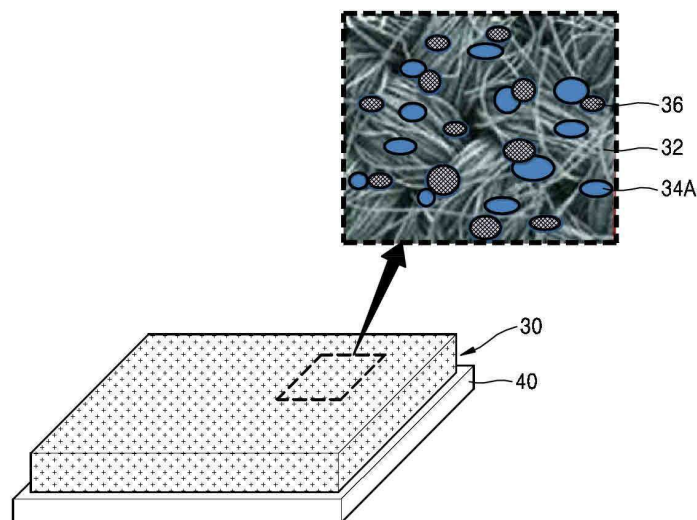
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 리튬-황 이차 전지

(57) 요약

리튬-황(lithium-sulfur) 이차 전지는, 양극 집전체(current collector); 및 상기 양극 집전체 상에 형성되는 양극 전극(cathode electrode)을 포함한다. 상기 양극 전극은 복수의 카본 파이버들을 포함하는 다공성 카본 중간 전극(porous carbon interlayer electrode), 상기 다공성 카본 중간 전극 상에 분산되어 배치되는 금속 황화물(metal sulfide) 촉매 입자들, 및 상기 다공성 카본 중간 전극 상에 분산되어 부착되며 황을 포함하는 황-계 활물질 입자들(sulfur-based active material particles)을 포함한다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

H01M 4/133 (2013.01)
H01M 4/62 (2013.01)
H01M 4/621 (2013.01)
H01M 4/624 (2013.01)
Y02E 60/12 (2018.05)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 IBS-R006-G1
 부처명 미래창조과학부
 연구관리전문기관 한국연구재단
 연구사업명 기초과학연구원외부연구단
 연구과제명 나노 전기화학에 대한 기초연구
 기 여 율 70/100
 주관기관 기초과학연구원 (IBS)
 연구기간 2016.01.01 ~ 2016.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2015R1F1A1A01056874
 부처명 미래교육과학부
 연구관리전문기관 한국연구재단
 연구사업명 기본연구지원사업
 연구과제명 고에너지 밀도 마그네슘 이차전지 개발을 위한 고전압/고용량 산화물 양극 소재 연구
 기 여 율 30/100
 주관기관 충남대학교
 연구기간 2016.11.01 ~ 2017.10.31

명세서

청구범위

청구항 1

양극 집전체(current collector); 및
 상기 양극 집전체 상에 형성되는 양극 전극(cathode electrode)으로서,
 복수의 카본 파이버들을 포함하는 다공성 카본 중간 전극(porous carbon interlayer electrode),
 상기 다공성 카본 중간 전극 상에 분산되어 배치되는 금속 황화물(metal sulfide) 촉매 입자들, 및
 상기 다공성 카본 중간 전극 상에 분산되어 부착되며 황을 포함하는 황-계 활물질 입자들(sulfur-based active material particles)을 포함하는 상기 양극 전극을 포함하는 리튬-황(lithium-sulfur) 이차 전지.

청구항 2

청구항 1에 있어서,
 상기 금속 황화물 촉매 입자들은 텅스텐 황화물(WS_2), 몰리브덴 황화물(MoS_2), 코발트 황화물(CoS_2), 티타늄 황화물(TiS_2), 철 황화물(FeS_2), 또는 니켈 황화물(NiS_2)을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬-황 이차 전지.

청구항 3

청구항 1에 있어서,
 상기 금속 황화물 촉매 입자들은 텅스텐 황화물(WS_2)을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬-황 이차 전지.

청구항 4

청구항 1에 있어서,
 상기 금속 황화물 촉매 입자들은 친-황 특성을 갖는 표면들(sulfophilic surfaces)을 갖는 것을 특징으로 하는 리튬-황 이차 전지.

청구항 5

청구항 1에 있어서,
 상기 다공성 카본 중간 전극은 카본 파이버 패브릭, 카본 파이버 클로스 또는 카본 부직포를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬-황 이차 전지.

청구항 6

청구항 1에 있어서,
 상기 금속 황화물 촉매 입자들은 1 nm 내지 100 마이크로미터의 평균 직경을 갖는 것을 특징으로 하는 리튬-황 이차 전지.

청구항 7

청구항 1에 있어서,
 상기 황-계 활물질 입자들은 100 nm 내지 10 마이크로미터의 평균 직경을 갖는 것을 특징으로 하는 리튬-황 이차 전지.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 황-계 활물질 입자들이 상기 다공성 카본 중간 전극 또는 상기 금속 황화물 촉매 입자들과 접촉하는 것을 특징으로 하는 리튬-황 이차 전지.

청구항 9

청구항 1에 있어서,

상기 금속 황화물 촉매 입자들은 상기 양극 전극으로부터 상기 황-계 활물질 입자들의 용출을 방지하는 것을 특징으로 하는 리튬-황 이차 전지.

청구항 10

청구항 1에 있어서,

상기 양극 전극은,

상기 다공성 카본 중간 전극과 상기 양극 집전체 사이에 배치되며, 황을 포함하는 황-계 활물질 입자들과, 바인더 및 도전재를 포함하는 양극 활물질 시트를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬-황 이차 전지.

청구항 11

양극 집전체; 및

상기 양극 집전체 상에 형성되는 양극 전극으로서,

황을 포함하는 황-계 활물질 입자들과, 바인더 및 도전재를 포함하는 양극 활물질 시트,

복수의 카본 파이버들을 포함하는 다공성 카본 중간 전극, 및

상기 다공성 카본 중간 전극 상에 분산되어 배치되는 금속 황화물 촉매 입자들을 포함하는 상기 양극 전극을 포함하는 리튬-황 이차 전지.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 금속 황화물 촉매 입자들은 상기 양극 활물질 시트 상에도 분산되어 배치되는 것을 특징으로 하는 리튬-황 이차 전지.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 다공성 카본 중간 전극과 상기 양극 집전체 사이에 상기 양극 활물질 시트가 배치되는 것을 특징으로 하는 리튬-황 이차 전지.

청구항 14

제11항에 있어서,

상기 금속 황화물 촉매 입자들은 친-황 특성을 갖는 표면들(sulphophilic surfaces)을 갖는 것을 특징으로 하는 리튬-황 이차 전지.

청구항 15

제11항에 있어서,

상기 금속 황화물 촉매 입자들은 상기 양극 전극으로부터 상기 황-계 활물질 입자들의 용출을 방지하는 것을 특징으로 하는 리튬-황 이차 전지.

청구항 16

양극 집전체;

상기 양극 집전체 상에 형성되는 양극 전극으로서,
 복수의 카본 파이버들로 구성되는 카본 중간 전극,
 상기 카본 중간 전극 상에서 분산되어 배치되며, 텅스텐을 포함하는 금속 황화물 촉매 입자들, 및
 상기 카본 중간 전극 상에서 분산되어 부착되며 황-계 활물질 입자들을 포함하는 상기 양극 전극;
 음극 집전체;
 상기 음극 집전체 상에 형성되며 리튬을 포함하는 음극 전극;
 상기 음극 전극과 상기 양극 전극 사이에 배치되는 분리막; 및
 상기 분리막이 내부에 담가지며, 상기 양극 전극 표면과 접촉하도록 배치되는 전해액을 포함하는 리튬-황 이차 전지.

청구항 17

청구항 16에 있어서,
 상기 금속 황화물 촉매 입자들은 텅스텐 황화물(WS_2)을 포함하고, 상기 금속 황화물 촉매 입자들은 친-황 특성을 갖는 표면들을 갖는 것을 특징으로 하는 리튬-황 이차 전지.

청구항 18

청구항 16에 있어서,
 상기 금속 황화물 촉매 입자들은 상기 양극 전극으로부터 상기 전해액으로의 상기 황-계 활물질 입자들의 용출을 방지하는 것을 특징으로 하는 리튬-황 이차 전지.

청구항 19

청구항 16에 있어서,
 상기 금속 황화물 촉매 입자들은 1 nm 내지 100 마이크로미터의 평균 직경을 갖는 것을 특징으로 하는 리튬-황 이차 전지.

청구항 20

청구항 16에 있어서,
 상기 금속 황화물 촉매 입자들은 약 1 nm 내지 10 nm, 약 10 nm 내지 약 200 nm, 약 100 nm 내지 약 1 μ m, 또는 약 1 μ m 내지 약 100 μ m의 평균 직경을 갖는 것을 특징으로 하는 리튬-황 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명의 기술적 사상은 리튬-황 이차 전지에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는, 황에 기초한 양극 활물질을 포함하는 리튬-황 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 황에 기초한 양극 활물질(sulfur-based cathode active material)은 약 1675 mAh/g의 높은 이론 용량을 가지며 가격이 저렴하여, 리튬-황 전지는 리튬 이온 전지를 대체할 수 있는 전지로서 각광받고 있다. 그러나, 황과 리튬의 반응에 의해 생성되는 중간 산물인 리튬 폴리설파이드(polysulfide, Li_2S_x)는 유기 용매를 포함하는 전해액에 용해되는 성질을 가지므로, 양극 활물질의 전해액 내로의 용출에 의해 높은 초기 비가역 용량(irreversible capacity)을 갖거나, 낮은 전기 전도성에 의한 용량 유지 특성이 우수하지 못한 문제점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] 본 발명의 기술적 사상이 이루고자 하는 기술적 과제는 우수한 용량 유지 특성을 갖는 리튬-황 전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0004] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 리튬-황 전지는, 양극 집전체(current collector); 및 상기 양극 집전체 상에 형성되는 양극 전극(cathode electrode)으로서, 복수의 카본 파이버들을 포함하는 다공성 카본 중간 전극(porous carbon interlayer electrode), 상기 다공성 카본 중간 전극 상에 분산되어 배치되는 금속 황화물(metal sulfide) 촉매 입자들, 및 상기 다공성 카본 중간 전극 상에 분산되어 부착되며 황을 포함하는 황-계 활물질 입자들(sulfur-based active material particles)을 포함하는 상기 양극 전극을 포함한다.
- [0005] 예시적인 실시예들에서, 상기 금속 황화물 촉매 입자들은 텅스텐 황화물(WS_2), 몰리브덴 황화물(MoS_2), 코발트 황화물(CoS_2), 티타늄 황화물(TiS_2), 철 황화물(FeS_2), 또는 니켈 황화물(NiS_2)을 포함할 수 있다.
- [0006] 예시적인 실시예들에서, 상기 금속 황화물 촉매 입자들은 텅스텐 황화물(WS_2)을 포함할 수 있다.
- [0007] 예시적인 실시예들에서, 상기 금속 황화물 촉매 입자들은 친-황 특성을 갖는 표면들(sulfophilic surfaces)을 가질 수 있다.
- [0008] 예시적인 실시예들에서, 상기 다공성 카본 중간 전극은 카본 파이버 패브릭, 카본 파이버 클로스 또는 카본 부직포를 포함할 수 있다.
- [0009] 예시적인 실시예들에서, 상기 금속 황화물 촉매 입자들은 1 nm 내지 100 마이크로미터의 평균 직경을 가질 수 있다.
- [0010] 예시적인 실시예들에서, 상기 황-계 활물질 입자들은 100 nm 내지 10 마이크로미터의 평균 직경을 가질 수 있다.
- [0011] 예시적인 실시예들에서, 상기 황-계 활물질 입자들이 상기 다공성 카본 중간 전극 또는 상기 금속 황화물 촉매 입자들과 접촉할 수 있다.
- [0012] 예시적인 실시예들에서, 상기 금속 황화물 촉매 입자들은 상기 양극 전극으로부터 상기 황-계 활물질 입자들의 용출을 방지할 수 있다.
- [0013] 예시적인 실시예들에서, 상기 양극 전극은, 상기 다공성 카본 중간 전극과 상기 양극 집전체 사이에 배치되며, 황을 포함하는 황-계 활물질 입자들과, 바인더 및 도전재를 포함하는 양극 활물질 시트를 더 포함할 수 있다.
- [0014] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 리튬-황 전지는, 양극 집전체; 및 상기 양극 집전체 상에 형성되는 양극 전극으로서, 황을 포함하는 황-계 활물질 입자들과, 바인더 및 도전재를 포함하는 양극 활물질 시트, 복수의 카본 파이버들을 포함하는 다공성 카본 중간 전극, 및 상기 다공성 카본 중간 전극 상에 분산되어 배치되는 금속 황화물 촉매 입자들을 포함하는 상기 양극 전극을 포함한다.
- [0015] 예시적인 실시예들에서, 상기 금속 황화물 촉매 입자들은 상기 양극 활물질 시트 상에도 분산되어 배치될 수 있다.
- [0016] 예시적인 실시예들에서, 상기 다공성 카본 중간 전극과 상기 양극 집전체 사이에 상기 양극 활물질 시트가 배치될 수 있다.
- [0017] 예시적인 실시예들에서, 상기 금속 황화물 촉매 입자들은 친-황 특성을 갖는 표면들(sulfophilic surfaces)을 가질 수 있다.
- [0018] 예시적인 실시예들에서, 상기 금속 황화물 촉매 입자들은 상기 양극 전극으로부터 상기 황-계 활물질 입자들의 용출을 방지할 수 있다.
- [0019] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 리튬-황 전지는, 양극 집전체; 상기 양극 집전체 상에 형성되는 양극 전극으로서, 복수의 카본 파이버들로 구성되는 카본 중간 전극, 상기 카본 중간 전극 상에서 분산되어 배치되며, 텅스텐을 포함하는 금속 황화물 촉매 입자들, 및 상기 카본 중간 전극 상에서 분산

되어 부착되며 황-계 활물질 입자들을 포함하는 상기 양극 전극; 음극 집전체; 상기 음극 집전체 상에 형성되며 리튬을 포함하는 음극 전극; 상기 음극 전극과 상기 양극 전극 사이에 배치되는 분리막; 및 상기 분리막이 내부에 담가지며, 상기 양극 전극 표면과 접촉하도록 배치되는 전해액을 포함한다.

[0020] 예시적인 실시예들에서, 상기 금속 황화물 촉매 입자들은 텅스텐 황화물(WS_2)을 포함하고, 상기 금속 황화물 촉매 입자들은 친-황 특성을 갖는 표면들을 가질 수 있다.

[0021] 예시적인 실시예들에서, 상기 금속 황화물 촉매 입자들은 상기 양극 전극으로부터 상기 전해액으로의 상기 황-계 활물질 입자들의 용출을 방지할 수 있다.

[0022] 예시적인 실시예들에서, 상기 금속 황화물 촉매 입자들은 1 nm 내지 100 마이크로미터의 평균 직경을 가질 수 있다.

[0023] 예시적인 실시예들에서, 상기 금속 황화물 촉매 입자들은 약 1 nm 내지 10 nm, 약 10 nm 내지 약 200 nm, 약 100 nm 내지 약 1 μm , 또는 약 1 μm 내지 약 100 μm 의 평균 직경을 가질 수 있다.

발명의 효과

[0024] 본 발명에 따른 리튬-황 전지는, 다공성 카본 중간 전극 상에 텅스텐을 포함하는 금속 황화물 촉매 입자와, 황을 포함하는 양극 활물질 입자들이 분산되어 배치될 수 있다. 상기 다공성 카본 중간 전극은 양극 집전체를 통한 물리적 양극 소재 보호 및 빠른 전자 교환을 가능하게 할 수 있고, 텅스텐을 포함하는 금속 황화물 촉매 입자는 황과 다공성 카본 중간 전극의 친화성을 증가시켜 황을 포함하는 양극 활물질 입자들이 상기 다공성 카본 중간 전극 상에 견고하게 부착되는 것을 가능하게 하여 할 수 있다. 따라서, 상기 리튬-황 전지는 우수한 쿨롱 효율 및 우수한 용량 유지 특성을 나타낼 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 예시적인 실시예들에 따른 리튬-황 전지를 나타내는 단면도이다.
 도 2는 예시적인 실시예들에 따른 리튬-황 전지에 포함된 양극 전극을 나타내는 개략도이다.
 도 3은 예시적인 실시예들에 따른 리튬-황 전지의 충전 단계 및 방전 단계에서의 전기화학적 반응을 예시적으로 설명하는 개략도이다.
 도 4은 예시적인 실시예들에 따른 리튬-황 전지에 포함된 양극 전극을 나타내는 개략도이다.
 도 5는 예시적인 실시예들에 따른 리튬-황 전지에 포함된 양극 전극을 나타내는 개략도이다.
 도 6은 예시적인 실시예들에 따른 다공성 카본 중간 전극의 주사 전자 현미경(scanning electron microscopy, SEM) 이미지와 EDS 맵핑 이미지들을 나타낸다.
 도 7은 예시적인 실시예들에 따른 황과 텅스텐 황화물 전극의 라만 스퀈터링 스펙트럼(Raman scattering spectrum)을 나타낸다.
 도 8은 비교예들과 실험예에 따른 양극 전극의 전압 프로파일을 나타내는 그래프들이고, 도 9는 비교예들과 실험예에 따른 양극 전극의 사이클 특성을 나타내는 그래프들이다.
 도 10은 비교예들과 실험예에 따른 주기적 정전류 추출 방법(Galvanostatic Intermittent Titration Technique)을 통한 양극 전극의 내부 저항을 나타내는 그래프들이다.
 도 11은 비교예와 실험예에 따른 양극 전극의 사이클 테스트 전후 전해액 색상 변화를 나타내는 이미지들이다.
 도 12는 비교예와 실험예에 따른 양극 전극의 고율 방전(high rate discharge) 특성을 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 본 발명의 구성 및 효과를 충분히 이해하기 위하여, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예들을 설명한다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라, 여러 가지 형태로 구현될 수 있고 다양한 변경을 가할 수 있다. 단지, 본 실시예들에 대한 설명은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위하여 제공되는 것이다. 첨부된 도면에서 구성 요소들은 설명의 편의를 위하여 그 크기를 실제보다 확대하여 도시한 것이며, 각

구성 요소의 비율은 과장되거나 축소될 수 있다.

- [0027] 어떤 구성 요소가 다른 구성 요소에 "상에" 있다거나 "접하여" 있다고 기재된 경우, 다른 구성 요소에 상에 직접 맞닿아 있거나 또는 연결되어 있을 수 있지만, 중간에 또 다른 구성 요소가 존재할 수 있다고 이해되어야 할 것이다. 반면, 어떤 구성 요소가 다른 구성 요소의 "바로 위에" 있다거나 "직접 접하여" 있다고 기재된 경우에는, 중간에 또 다른 구성 요소가 존재하지 않는 것으로 이해될 수 있다. 구성 요소들 간의 관계를 설명하는 다른 표현들, 예를 들면, "~사이에"와 "직접 ~사이에" 등도 마찬가지로 해석될 수 있다.
- [0028] 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용될 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다.
- [0029] 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 표현하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. "포함한다" 또는 "가진다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하기 위한 것으로, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들이 부가될 수 있는 것으로 해석될 수 있다.
- [0030] 본 발명의 실시예들에서 사용되는 용어들은 다르게 정의되지 않는 한, 해당 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 통상적으로 알려진 의미로 해석될 수 있다.
- [0031] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 설명함으로써 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0032] 도 1은 예시적인 실시예들에 따른 리튬-황 전지(1)를 나타내는 단면도이다.
- [0033] 도 1을 참조하면, 리튬-황 전지(1)는 음극 전극(anode electrode)(20), 양극 전극(30), 양극 집전체(cathode current collector)(40), 분리막(separator)(50), 전해액(60), 케이스(72, 74), 및 밀봉 부재(76)를 포함할 수 있다. 리튬-황 전지(1)는 리튬을 전하 전달 매체로 사용하는 리튬 이차전지일 수 있다. 양극 집전체(40) 상에 양극 전극(30)이 부착될 수 있고, 양극 전극(30)과 음극 전극(20) 사이에 분리막(50)이 개재될 수 있다. 음극 전극(20), 양극 전극(30), 및 분리막(50)은 전해액(60)에 적셔진 채 케이스(72, 74) 내부에 수용될 수 있다. 하부 케이스(72)와 상부 케이스(74)는 서로 전기적으로 연결되지 않도록 밀봉 부재(76)에 의해 고정될 수 있다. 양극 전극(30)은 하부 케이스(72)와 전기적으로 연결되고, 음극 전극(20)은 상부 케이스(74)와 전기적으로 연결되어 상부 케이스(74)와 하부 케이스(72)가 각각 리튬-황 전지(1)의 전기적 단자들로 작용할 수 있다.
- [0034] 음극 전극(20)은 리튬 금속, 흑연, 실리콘-계 물질, 주석-계 물질, 이들의 혼합물 등을 포함할 수 있다. 음극 전극(20)이 리튬 금속을 포함하는 경우, 도 1에 도시된 것과 같이 단일층으로 구성될 수 있다. 그러나, 음극 전극(20)이 흑연, 실리콘-계 물질, 주석-계 물질, 이들의 혼합물 등을 포함하는 경우, 음극 전극(20)은 예를 들어 구리 호일 등으로 구성되는 음극 집전체(도시 생략) 상에 부착될 수도 있다.
- [0035] 양극 전극(30)은 다공성 카본 중간 전극, 금속 황화물 촉매 입자들, 및 황-계 활물질 입자들을 포함할 수 있다. 양극 전극(30)은 예를 들어 알루미늄 호일, 니켈 호일, 또는 이들의 합금으로 구성되는 양극 집전체(40) 상에 부착될 수 있다. 양극 전극(30)에 대하여, 아래 도 2를 참조로 상세히 설명하도록 한다.
- [0036] 분리막(50)은 다공성을 가질 수 있고, 단일막 또는 2층 이상의 다중막으로 구성될 수 있다. 분리막(50)은 폴리머 물질을 포함할 수 있고, 예를 들어 폴리에틸렌계, 폴리프로필렌계, 폴리비닐리덴 플루오라이드계, 폴리올레핀계 폴리머 등의 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0037] 전해액(60)은 비수성 용매(non-aqueous solvent)와 전해질 염을 포함할 수 있다. 상기 비수성 용매는 통상적인 비수성 전해액용 비수성 용매로 사용하고 있는 것이면 특별히 제한하지 않으며, 예를 들어 카보네이트계 용매, 에스테르계 용매, 에테르계 용매, 케톤계 용매, 알코올계 용매 또는 비양성자성 용매를 포함할 수 있다. 상기 비수성 용매는 단독으로 또는 하나 이상 혼합하여 사용할 수 있으며, 하나 이상 혼합하여 사용하는 경우의 혼합 비율은 목적하는 전지 성능에 따라 적절하게 조절할 수 있다.
- [0038] 상기 전해질 염은 통상적인 비수 전해액용 전해질 염으로 사용하고 있는 것이면 특별히 제한하지 않으며, 예를 들어 AB^+ 의 구조식을 가지는 염일 수 있다. 여기에서, A^+ 는 Li^+ , Na^+ , K^+ 등의 알칼리 금속 양이온 또는 이들의 조합을 포함하는 이온일 수 있다. 또한, B^- 는 PF_6^- , BF_4^- , Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , ASF_6^- , $CH_3CO_2^-$, $CF_3SO_3^-$,

$N(CF_3SO_2)_2^-$, $C(CF_3SO_2)_3^-$ 등과 같은 음이온 또는 이들의 조합을 포함하는 이온일 수 있다. 예를 들어, 상기 전해질 염은 리튬계염일 수 있고, 예를 들어 $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAsF_6$, $LiN(SO_2CF_3)_2$, $Li(CF_3SO_2)_2N$, $LiN(SO_3CF_3)_2$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiClO_4$, $LiAlO_2$, $LiAlCl_4$, $LiN(C_xF_{2x+1}SO_2)(C_yF_{2y+1}SO_2)$ (여기서, x 및 y는 자연수임), $LiCl$, LiI 및 $LiB(C_2O_4)_2$ 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다. 이러한 전해질 염은 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0039] 도 1에는 리튬-황 전지(1)는 코인 타입의 전지를 예시적으로 도시하였으나, 본 발명의 기술적 사상이 이에 한정되는 것은 아니다. 도 1에 도시된 것과는 달리, 리튬-황 전지(1)는 실린더 형상의 케이스 내부에 양극 전극과 음극 전극이 나선형으로 권취된 상태로 수용되는 원통형 전지일 수도 있고, 직사각형 형상의 케이스 내부에 양극 전극과 음극 전극이 권취된 상태로 수용되는 각형 전지일 수도 있다. 이와는 달리, 복수의 양극 전극과 복수의 음극 전극들이 교대하여 스택된 상태로 비닐 파우치 내부에 수용되는 폴리머 전지일 수도 있다.

[0040] 도 2는 예시적인 실시예들에 따른 리튬-황 전지에 포함된 양극 전극을 나타내는 개략도이다.

[0041] 도 2를 참조하면, 양극 전극(30)은 양극 집전체(40) 상에 부착될 수 있다. 양극 전극(30)은 다공성 카본 중간 전극(32), 다공성 카본 중간 전극(32) 상에 분산되어 배치되는 금속 황화물 촉매 입자들(34) 및, 다공성 카본 중간 전극(32) 상에 분산되어 배치되는 양극 활물질 입자들(36)을 포함할 수 있다.

[0042] 예시적인 실시예들에 있어서, 다공성 카본 중간 전극(32)은 복수의 카본 파이버들을 포함할 수 있다. 예를 들어, 다공성 카본 중간 전극(32)은 복수의 카본 파이버들이 직물 형태로 형성된 카본 파이버 패브릭(carbon fiber fabric) 또는 카본 파이버 클로스(carbon fiber cloth)일 수 있다. 또한, 다공성 카본 중간 전극(32)은 복수의 카본 파이버들이 압착되어 미세의 공극을 포함하도록 형성된 카본 부직포일 수도 있다. 그러나 다공성 카본 중간 전극(32)의 종류가 이에 한정되는 것은 아니다.

[0043] 다공성 카본 중간 전극(32)은 상대적으로 넓은 표면적과 높은 기공율을 가질 수 있고, 이에 따라 다공성 카본 중간 전극(32) 표면에 양극 활물질 입자들(36) 및 금속 황화물 촉매 입자들(34)이 균일하게 분산되어 부착될 수 있다. 또한, 다공성 카본 중간 전극(32)은 높은 전기 전도도를 가짐에 따라 다공성 카본 중간 전극(32)의 표면에 양극 활물질 입자들(36)의 전기 화학적 반응을 통해 생성된 전자가 양극 집전체(40)로 빠르게 전달될 수 있다.

[0044] 금속 황화물 촉매 입자들(34)은 다공성 카본 중간 전극(32) 상에 분산되어 배치될 수 있다. 금속 황화물 촉매 입자들(34)은 다공성 카본 중간 전극(32)에 대한 우수한 접착 특성을 가질 뿐 아니라, 황을 포함하는 양극 활물질 입자들(36)에 대한 우수한 접착 특성을 가질 수 있다. 이에 따라, 리튬-황 전지(1)의 충전 단계 또는 방전 단계에서 황을 포함하는 양극 활물질 입자들(36)이 전해액(60)에 용해되어 다공성 카본 중간 전극(32)으로부터 분리되는 것을 방지해주는 배리어 역할을 할 수 있다.

[0045] 예시적인 실시예들에서, 금속 황화물 촉매 입자들(34)은 예를 들어 텅스텐 황화물(tungsten sulfide, WS_2), 몰리브덴 황화물(molybdenum sulfide, MoS_2), 코발트 황화물(cobalt sulfide, CoS_2), 티타늄 황화물(titanium sulfide, TiS_2), 철 황화물(FeS_2), 니켈 황화물(NiS_2), 등의 금속 이황화물(metal disulfide)을 포함할 수 있다. 예를 들어, 본 실시예에서는 금속 황화물 촉매 입자들(34)은 텅스텐 황화물을 포함할 수 있다.

[0046] 금속 황화물 촉매 입자들(34)은 친황 특성을 갖는 표면들(sulfophilic surfaces)을 가질 수 있다. 따라서, 금속 황화물 촉매 입자들(34)은 황을 포함하는 양극 활물질 입자들(36)에 대한 높은 흡착 특성을 나타낼 수 있다. 예를 들어, 금속 황화물 촉매 입자들(34)이 텅스텐 황화물일 때, 텅스텐 황화물은 층상 구조(layered structure)를 가질 수 있고, 텅스텐 황화물의 층상 구조의 에지 사이트들(edge sites)은 친황 특성을 가질 수 있다. 따라서, 황과 리튬의 반응에 의해 생성되는 중간 산물인 리튬 폴리설파이드가 텅스텐 황화물 입자들의 에지 사이트들 상에 효과적으로 흡착될 수 있다.

[0047] 예시적인 실시예들에서, 금속 황화물 촉매 입자들(34)은 약 1 나노미터(nm)부터 100 마이크로미터(μm)의 평균 사이즈(또는 평균 직경)를 가질 수 있다. 예를 들어, 금속 황화물 촉매 입자들(34)의 평균 사이즈는 약 1 nm 내지 10 nm, 약 10 nm 내지 약 200 nm, 약 100 nm 내지 약 1 마이크로미터(μm), 또는 약 1 μm 내지 약 100 μm 의 범위에 있을 수 있다. 그러나, 금속 황화물 촉매 입자들(34)의 평균 사이즈 분포가 전술한 바에 한정되는 것은 아니다. 금속 황화물 촉매 입자들(34)의 평균 사이즈는 리튬-황 전지(1)의 형태 및 용량, 리튬-황 전지(1)에 요구되는 특성 등에 따라 적절한 값으로 선택될 수 있다. 예를 들어, 금속 황화물 촉매 입자들(34)의 사이즈가 너

무 작으면, 양극 활물질 입자들(36)을 충분히 흡착시키기 어려울 수 있다. 금속 황화물 촉매 입자들(34)의 사이즈가 너무 크면, 다공성 카본 중간 전극(32)의 표면 상에 균일하게 분산되기 어려울 수 있고 또한 다공성 카본 중간 전극(32)의 표면 상에 로딩될 수 있는 양극 활물질 입자들(36)의 양이 제한되어 양극 전극(30)의 용량이 감소될 수 있다.

[0048] 양극 활물질 입자들(36)은 다공성 카본 중간 전극(32) 상에 분산되어 배치될 수 있다. 양극 활물질 입자들(36)은 황을 포함하는 양극 활물질일 수 있다. 예를 들어, 양극 활물질 입자들(36)은 고리 구조를 갖는 S₈ 입자들일 수 있다. 리튬-황 전지(1)의 방전 상태에서, 음극에서는 리튬의 산화 반응이 발생하며 양극에서는 황의 환원 반응이 발생할 수 있고, 예를 들어, 양극에서 양극 활물질 입자들(36)은 고리 구조를 갖는 S₈ 입자들로부터 환원되어 선형 구조를 갖는 리튬 폴리설파이드(Li₂S_x, 예를 들어 Li₂S₈, Li₂S₆, Li₂S₄, Li₂S₂ 및 Li₂S)로 변환될 수 있다.

[0049] 예시적인 실시예들에서, 양극 활물질 입자들(36)은 약 100 나노미터(nm) 내지 10 마이크로미터(μm)의 평균 사이즈(또는 평균 직경)를 가질 수 있다. 양극 활물질 입자들(36)은 금속 황화물 촉매 입자들(34)과 함께 다공성 카본 중간 전극(32) 상에 고르게 분산될 수 있다. 따라서, 황과 리튬의 반응에 의해 생성되는 중간 산물인 리튬 폴리설파이드가 금속 황화물 촉매 입자들(34)의 표면 상에 효과적으로 흡착될 수 있고, 이에 따라 리튬 폴리설파이드가 전해액 내부로 용해되어 발생하는 양극 활물질 입자(36)의 손실이 방지될 수 있다.

[0050] 도시되지는 않았지만, 양극 전극(30)은 도전재(도시 생략) 및 바인더(도시 생략)를 더 포함할 수도 있다. 예를 들어, 상기 도전재 및 바인더는 양극 활물질 입자들(36)과 혼합되어 다공성 카본 중간 전극(32) 상에 분산 배치될 수 있다.

[0051] 예시적인 실시예들에서, 상기 도전재는 양극 전극(30)에 전도성을 더 제공할 수 있고, 리튬-황 전지(1)에 화학 변화를 야기하지 않는 전도성 재료일 수 있다. 상기 도전재는 예를 들어 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 탄소 섬유 등의 탄소계 물질, 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속계 물질, 폴리페닐렌 유도체 등의 전도성 폴리머 물질 또는 이들의 혼합물을 포함하는 전도성 재료를 포함할 수 있다. 상기 바인더는 양극 활물질 입자들(36)을 서로 부착시키고, 또한 양극 활물질 입자들(36)을 양극 집전체(40)에 부착시키는 역할을 한다. 상기 바인더는 예를 들어 폴리머일 수 있고, 예를 들어 폴리이미드, 폴리아미드이미드, 폴리벤즈이미다졸, 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔, 에폭시 수지 등일 수 있다.

[0052] 아래에서는, 도 3을 참조로, 리튬-황 전지의 충전 단계 및 방전 단계에서의 전기화학적 반응을 개략적으로 설명하도록 한다.

[0053] 도 3을 참조하면, 리튬-황 전지(1)의 방전 단계에서 음극에서는 리튬의 산화 반응이 발생하고, 양극에서는 황의 환원 반응이 발생할 수 있다.

[0054] 리튬-황 전지(1)의 방전 상태에서, 음극에서는 리튬의 산화 반응이 발생하며 양극에서는 황의 환원 반응이 발생할 수 있다. 예를 들어, 양극 활물질 입자들(36)은 고리 구조를 갖는 S₈ 입자들로부터 환원되어(예를 들어 고체 S₈ 입자들이 직접 전자를 받거나 또는 전해액을 통해 전자를 받아) 선형 구조를 갖는 리튬 폴리설파이드(Li₂S_x, 예를 들어 Li₂S₈, Li₂S₆, Li₂S₄, Li₂S₂ 및 Li₂S)로 변환될 수 있다.

[0055] 리튬-황 전지(1)의 충전 상태에서, 음극에서는 리튬의 환원 반응이 발생하며 양극에서는 황의 산화 반응이 발생할 수 있다. 예를 들어, 양극 활물질 입자들(36)은 리튬 설파이드(Li₂S) 입자를 포함하는 리튬 폴리설파이드(Li₂S_x) 입자가 전자를 받아 고리 구조를 갖는 S₈ 입자들로 변환될 수 있다.

[0056] 일반적으로, 리튬 폴리설파이드 입자들은 전기 전도도가 낮아 고율 특성(high rate characteristics)이 나쁠 수 있다. 또한 리튬 폴리설파이드 입자들은 전해액에 대한 용해도가 높아, 충전 및 방전 반응이 반복적으로 수행됨에 따라 전해액 내에 리튬 폴리설파이드 입자들이 용출되어 양극 전극으로부터 분리되거나 박리되기 쉽다. 이러한 경우 양극 전극에 부착되는 양극 활물질 입자들의 양이 감소될 수 있고, 리튬-황 전지의 사이클 특성이 저하될 수 있다.

[0057] 그러나, 전술한 양극 전극(30)에 따르면, 다공성 카본 중간 전극(32) 상에 분산된 금속 황화물 촉매 입자들(34)

4)이 양극 활물질 입자들(36)의 전기 화학 반응에 의해 생성되는 전자를 양극 집전체(40)로 빠르게 전달시킬 수 있다. 또한, 친황 특성을 갖는 표면들을 구비하는 금속 황화물 촉매 입자들(34)이 리튬 폴리설파이드가 전해액으로 용해되어 손실되는 것을 방지해줄 수 있다. 따라서 양극 전극(30)을 포함하는 리튬-황 전지(1)는 우수한 고율 특성 및 우수한 용량 유지 특성을 가질 수 있다.

[0058] 도 4는 예시적인 실시예들에 따른 리튬-황 전지에 포함된 양극 전극(30A)을 나타내는 개략도이다. 도 4에서, 도 1 내지 도 3에서와 동일한 참조부호는 동일한 구성요소를 의미할 수 있다.

[0059] 도 4를 참조하면, 양극 전극(30A)은 다공성 카본 중간 전극(32A), 양극 활물질 시트(38), 및 금속 황화물 촉매 입자들(34A)을 포함할 수 있다. 예를 들어, 알루미늄 호일 또는 니켈 호일 등으로 구성되는 양극 집전체(40) 상에 양극 전극(30A)이 배치될 수 있다.

[0060] 예시적인 실시예들에 있어서, 양극 집전체(40) 상에 양극 활물질 시트(38)가 배치되고, 양극 활물질 시트(38) 상에 다공성 카본 중간 전극(32A)이 배치될 수 있다. 양극 활물질 시트(38)는 황을 포함하는 양극 활물질 입자들(38A), 도전재(38B) 및 바인더(38C)를 포함할 수 있다. 양극 활물질 시트(38)는 예를 들어 60 내지 90 wt%(중량 퍼센트)의 양극 활물질 입자들(38A), 5 내지 20 wt%의 도전재(38B) 및 5 내지 20 wt%의 바인더(38C)를 혼합하고 압축하여 형성될 수 있다. 도전재(38B) 및 바인더(38C)에 대한 상세한 설명은 도 2를 참조로 상기 도전재 및 바인더에 대하여 전술한 바를 참고할 수 있다.

[0061] 다공성 카본 중간 전극(32A)은 양극 활물질 시트(38) 상에 배치될 수 있고, 도시되지는 않았지만 다공성 카본 중간 전극(32A) 상에 분리막(50)(도 1 참조)이 배치될 수 있다.

[0062] 다공성 카본 중간 전극(32A) 상에는 금속 황화물 촉매 입자들(34A)이 고르게 분산되어 배치될 수 있다. 금속 황화물 촉매 입자들(34A)은 예를 들어 텅스텐 황화물(tungsten sulfide, WS_2), 몰리브덴 황화물(molybdenum sulfide, MoS_2), 코발트 황화물(cobalt sulfide, CoS_2), 티타늄 황화물(titanium sulfide, TiS_2), 철 황화물(FeS_2), 니켈 황화물(NiS_2), 등의 금속 이황화물(metal disulfide)을 포함할 수 있다. 예를 들어, 본 실시예에서는 금속 황화물 촉매 입자들(34)은 텅스텐 황화물을 포함할 수 있다.

[0063] 금속 황화물 촉매 입자들(34A)은 친황 특성을 갖는 표면들을 가지며, 이에 따라 황과 리튬의 반응에 의해 생성되는 중간 산물인 리튬 폴리설파이드가 금속 황화물 촉매 입자들(34A)의 표면 상에 효과적으로 흡착될 수 있다. 따라서, 충전 및 방전 단계들을 반복할 때 리튬 폴리설파이드가 전해액으로 용해되어 손실되는 것이 방지될 수 있고, 양극 전극(30A)을 포함하는 리튬-황 전지는 우수한 고율 특성 및 우수한 용량 유지 특성을 가질 수 있다.

[0064] 도 5는 예시적인 실시예들에 따른 리튬-황 전지에 포함된 양극 전극(30B)을 나타내는 개략도이다. 도 5에서, 도 1 내지 도 4에서와 동일한 참조부호는 동일한 구성요소를 의미할 수 있다.

[0065] 도 5를 참조하면, 금속 황화물 촉매 입자들(34B)은 다공성 카본 중간 전극(32A) 및 양극 활물질 시트(38) 모두의 상면 상에 균일하게 분산되어 배치될 수 있다.

[0066] 금속 황화물 촉매 입자들(34B)은 친황 특성을 갖는 표면들을 가지며, 이에 따라 황과 리튬의 반응에 의해 생성되는 중간 산물인 리튬 폴리설파이드가 금속 황화물 촉매 입자들(34B)의 표면 상에 효과적으로 흡착될 수 있다. 본 실시예에서는 금속 황화물 촉매 입자들(34B)이 다공성 카본 중간 전극(32A) 상에 뿐만 아니라 양극 활물질 시트(38) 상에도 고르게 분산되어 배치될 수 있고, 이에 따라 충전 및 방전 단계들을 반복할 때 리튬 폴리설파이드가 전해액으로 용해되어 손실되는 것이 방지될 수 있다. 따라서, 양극 전극(30B)을 포함하는 리튬-황 전지는 우수한 고율 특성 및 우수한 용량 유지 특성을 가질 수 있다.

[0067] 도 6은 예시적인 실시예들에 따른 다공성 카본 중간 전극의 주사 전자 현미경(scanning electron microscopy, SEM) 이미지와 EDS 맵핑 이미지들을 나타낸다.

[0068] 도 6에서는 도 5를 참조로 설명한 양극 전극(30B)에 포함된 다공성 카본 중간 전극(32A)을 사용하여 얻어진 SEM 이미지와, EDS 맵핑 이미지들을 도시하였다. 특히, 양극 전극(30B)에 포함된 금속 황화물 촉매 입자들(34B)로서 텅스텐 황화물(WS_2)이 사용되었다.

[0069] 도 6의 a는 다공성 카본 중간 전극의 SEM 이미지이다. 도 6의 a에서는, 복수의 카본 파이버들이 직물 형태로 짜인 다공성 카본 중간 전극 상에 황을 포함하는 양극 활물질 입자와, 텅스텐 황화물 촉매 입자들이 균일하게 분산 배치되어 있음이 확인될 수 있다.

- [0070] 도 6의 b 내지 d는 각각 황, 카본 및 텅스텐 원자들의 분포를 나타내는 EDS 맵핑 이미지들이다. 도 6의 b 내지 d에서는, 다공성 카본 중간 전극 상에 텅스텐과 황 원자들이 고르게 분포하고 있음을 확인할 수 있다. 예를 들어, 텅스텐 황화물 촉매 입자들의 다공성 카본 중간 전극에 대한 우수한 접착 특성에 의해, 다공성 카본 중간 전극의 전체 면적에 걸쳐 텅스텐 황화물 촉매 입자들이 균일하게 분산되어 존재하는 것으로 이해될 수 있다.
- [0071] 도 7은 예시적인 실시예들에 따른 황과 텅스텐 황화물의 라만 스펙트럼(Raman scattering spectrum)을 나타낸다. 도 7에서는, 양극 활물질 시트 및 텅스텐 황화물 촉매 입자들 각각에 대하여 약 514.5 nm의 파장을 사용하여 라만 스펙트럼이 분석되었다.
- [0072] 도 7을 참조하면, 텅스텐 황화물 촉매 입자는 상대적으로 높은 강도의 A_{1g} 진동에 대응되는 피크(WP1)와, 상대적으로 낮은 강도의 E_{2g}^1 진동에 대응되는 피크(WP2)를 갖는 것으로 확인되었다. 이에 따르면, E_{2g}^1 진동에 대응되는 피크(WP2)와 A_{1g} 진동에 대응되는 피크(WP1)의 상대적인 비율에 의해 텅스텐 황화물 촉매 입자가 2차원적으로 배열되는 층상 구조(layered structure)를 가짐을 확인할 수 있다. 예를 들어, 텅스텐 황화물 촉매 입자가 2차원적 층상 구조를 가짐에 따라, 상기 층상 구조의 에지 사이트들은 친황 특성을 가질 수 있고, 황과 리튬의 반응에 의해 생성되는 중간 산물인 리튬 폴리설파이드가 텅스텐 황화물 입자들의 에지 사이트들 상에 효과적으로 흡착될 수 있는 것으로 이해된다.
- [0073] 도 8은 비교예들과 실험예에 따른 양극 전극의 전압 프로파일을 나타내는 그래프들이고, 도 9는 비교예들과 실험예에 따른 양극 전극의 사이클 특성을 나타내는 그래프들이다.
- [0074] 도 8의 (a), (b), (c) 및 (d)는 각각 비교예 1(CO1), 비교예 2(CO2), 비교예 3(CO3) 및 실험예 1(EX1)에 대한 1, 2, 3, 5, 10, 20, 50회째의 충전 및 방전시의 용량에 따른 전압 프로파일들을 나타낸다. 여기서, 비교예 1(CO1)은 황을 포함하는 양극 활물질 시트로 구성된 양극 전극(S)을 나타내며, 비교예 2(CO2)는 황을 포함하는 양극 활물질 시트 상에 텅스텐 황화물 촉매 입자를 분산시킨 양극 전극(WS_2/S)을 나타낸다. 비교예 3(CO3)은 다공성 카본 중간 전극 상에 황을 포함하는 양극 활물질 입자들이 분산되어 배치되는 양극 전극(S-CCI)을 나타내며, 실험예 1(EX1)은 다공성 카본 중간 전극과 황을 포함하는 양극 활물질 시트 모두 상에 텅스텐 황화물 촉매 입자들이 분산되어 배치되는 양극 전극($WS_2/S-WS_2/CCI$)을 나타낸다. 도 9에는 비교예 1(CO1), 비교예 2(CO2), 비교예 3(CO3) 및 실험예 1(EX1)에 대하여 0.05 C의 방전 속도를 이용한 100회까지의 방전 용량을 도시하였다.
- [0075] 도 8 및 도 9를 참조하면, 비교예 1(CO1)에 따른 양극 전극(S)에서는, 약 900 mAh/g의 초기 방전 용량을 나타내는 반면, 실험예 1(EX1)에 따른 양극 전극($WS_2/S-WS_2/CCI$)에서는 약 1454 mAh/g의 높은 초기 방전 용량을 나타내며, 이는 비교예 1(CO1)에 비하여 약 161.5%의 현저히 높은 초기 방전 용량에 해당된다. 비교예 2(CO2, WS_2/S) 및 비교예 3(CO3, S-CCI)은 약 1020 mAh/g 및 1190 mAh/g의 방전 용량을 보였으며, 실험예 1(EX1)에 따른 양극 전극($WS_2/S-WS_2/CCI$)이 비교예 2(CO2) 및 비교예 3(CO3)과 비교하더라도 우수한 초기 방전 용량을 나타냄을 알 수 있다.
- [0076] 50회째의 방전에서는, 비교예 1(CO1)에 따른 양극 전극(S)은 약 290 mAh/g의 방전 용량을 나타내고, 비교예 2(CO2)에 따른 양극 전극(WS_2/S)은 약 350 mAh/g의 방전 용량을 나타내고, 비교예 3(CO3)에 따른 양극 전극(S-CCI)은 약 860 mAh/g의 방전 용량을 나타내고, 실험예 1(EX1)에 따른 양극 전극($WS_2/S-WS_2/CCI$)에서는 약 1210 mAh/g의 방전 용량을 나타낸다. 즉, 실험예 1(EX1)에 따른 양극 전극($WS_2/S-WS_2/CCI$)에서는 50회째의 방전시에 비교예 1 내지 3(CO1, CO2, CO3)에 비하여 현저히 높은 방전 용량을 나타냄을 확인할 수 있다.
- [0077] 도 9에 도시된 것과 같이, 비교예 1(CO1)에 따른 양극 전극(S)이 초기 용량 대비하여 100회의 방전시 약 27.5%의 용량 유지 특성을 나타내고, 비교예 2(CO2)에 따른 양극 전극(WS_2/S)은 약 31.6%의 용량 유지 특성을 나타내고, 비교예 3(CO3)에 따른 양극 전극(S-CCI)은 약 62.3%의 용량 유지 특성을 나타내고, 실험예 1(EX1)에 따른 양극 전극($WS_2/S-WS_2/CCI$)은 약 80.4%의 용량 유지 특성을 나타낸다. 즉, 실험예 1(EX1)에 따른 양극 전극($WS_2/S-WS_2/CCI$)은 초기 용량 대비하여 100회의 사이클 이후에도 현저히 우수한 방전 용량을 나타냈으며, 이에 의해 실험예 1(EX1)에 따르면 비교예 1 내지 3(CO1, CO2, CO3)에 비하여 획기적으로 향상된 사이클 특성이 얻어짐을 확인할 수 있다.
- [0078] 도 10은 비교예들과 실험예에 따른 양극 전극의 내부 저항을 나타내는 그래프들이다. 도 10의 (a)는 방전 초기

예(예를 들어 2.8V로부터 2.1V까지 전압이 감소할 때) 예를 들어 고리형 S_8 분자가 S_n^{2-} 로 변환되는 과정에서의 내부 저항을 나타내는 그래프이고, 도 10의 (b)는 방전 중기 이후에(예를 들어 2.1 V보다 낮은 전압 범위에서) Li_2S 형성 과정에서의 내부 저항을 나타내는 그래프이다.

[0079] 도 10의 (a)를 참조하면, 방전 초기에(예를 들어 2.8V로부터 2.1V까지 전압이 감소할 때) 실험예 1(EX1)은 비교예 1 내지 3(CO1, CO2, CO3) 모두에 비하여 낮은 내부 저항을 가짐을 확인할 수 있다. 특히, 다공성 카본 중간 전극을 포함하는 비교예 3(CO3, S-CCI)과 실험예 1(EX1, $WS_2/S-WS_2/CCI$)의 경우, 다공성 카본 중간 전극에 의한 높은 전하 전달 특성에 의해 비교예 1(CO1, S) 및 비교예 2(CO2, WS_2/S)에 비하여 더 낮은 내부 저항을 나타내는 것으로 이해될 수 있다.

[0080] 도 10의 (b)를 참조하면, 방전 중기 이후에(예를 들어 2.1 V보다 낮은 전압 범위에서) 실험예 1은 비교예 1 내지 3에 비하여 대체로 더 낮은 내부 저항을 가짐을 확인할 수 있다. 특히, 양극 활물질의 활성 사이트들의 손실에 의해 내부 저항이 도 10의 (a)에 도시된 경우에 비하여 더 증가하기는 하였지만, 텅스텐 황화물에 의한 촉매 효과에 기인하여 텅스텐 황화물을 포함하는 비교예 2(CO2, WS_2/S) 및 실험예 1(EX1, $WS_2/S-WS_2/CCI$)의 경우 비교예 1(CO1, S) 및 비교예 3(CO3, S-CCI)에 비하여 더 낮은 내부 저항을 나타내는 것으로 이해될 수 있다.

[0081] 도 11은 비교예와 실험예에 따른 양극 전극의 사이클 테스트 전후 전해액 색상 변화를 나타내는 이미지들이다. 도 11의 (a)에서는 비교예 1(CO1)에 따른 양극 전극(S)과 전해액을 포함하는 바이얼 병 타입의 전지를 형성한 후, 사이클 테스트 전과 후의 전해액의 색상을 관찰하였다. 도 11의 (b)에서는 실험예 1(EX1)에 따른 양극 전극($WS_2/S-WS_2/CCI$)과 전해액을 포함하는 바이얼 병 타입의 전지를 형성한 후, 사이클 테스트 전과 후의 전해액의 색상을 관찰하였다.

[0082] 도 11의 (a)를 참조하면, 비교예 1(CO1)에 따른 양극 전극(S)이 담긴 전해액은 사이클 테스트 전에 무색을 나타냈지만(즉, 투명한 전해액), 사이클 테스트 이후에 황색으로 변색되었다. 이는 황을 포함하는 양극 활물질 입자들이 사이클 테스트 과정에서 전해액 내부로 용출되었기 때문임을 이해할 수 있다. 또한, 도시되지는 않았지만 사이클 테스트 이후의 전해액에 대한 UV-가시광 스펙트럼 분석에 따르면, 사이클 테스트 이후의 전해액은 청색 파장 영역의 빛을 흡수하였으며, 이는 사이클 테스트 이후의 전해액 내에 리튬 폴리설파이드가 존재한다는 점을 추측할 수 있게 한다.

[0083] 도 11의 (b)를 참조하면, 실험예 1(EX1)에 따른 양극 전극($WS_2/S-WS_2/CCI$)이 담긴 전해액은 사이클 테스트 전과 후에 모두 무색(즉, 투명한 전해액)을 나타냈다. 비교예 1(CO1)의 경우와 달리, 실험예 1(EX1)에 따르면 사이클 테스트 이후에도 황을 포함하는 양극 활물질 입자들이 전해액 내부로 용출되지 않았기 때문임을 이해할 수 있다. 또한, 도시되지는 않았지만 사이클 테스트 이후의 전해액에 대한 UV-가시광 스펙트럼 분석에 따르면, 사이클 테스트 이후의 전해액은 청색 파장 영역의 빛을 흡수하지 않았으며, 이는 사이클 테스트 이후의 전해액 내에 리튬 폴리설파이드가 존재하지 않는다는 점을 추측할 수 있게 한다.

[0084] 도 12는 비교예와 실험예에 따른 양극 전극의 고율 방전(high rate discharge) 특성을 나타내는 그래프이다.

[0085] 도 12를 참조하면, 실험예 1(EX1)에 따른 양극 전극($WS_2/S-WS_2/CCI$)은 0.1 C 내지 5.0 C의 다양한 방전 속도에서도 우수한 방전 용량을 나타낸다. 즉, 다공성 카본 중간 전극에 의해 빠른 전자 전달 특성이 얻어지는 한편 텅스텐 황화물 촉매 입자들에 의해 양극 활물질 입자들의 전해액으로의 용출이 방지되어, 실험예 1(EX1)에 따른 양극 전극($WS_2/S-WS_2/CCI$)은 높은 방전 속도에서도 우수한 전기화학적 성능을 나타낼 수 있다.

[0086] 도 6 내지 도 12를 참조로 기술한 설명한 본 발명의 실험예의 전기화학적 특성들에 따르면, 다공성 카본 중간 전극 상에 금속 황화물 촉매 입자들이 분산된 본 발명의 예시적인 실시예에 따른 양극 전극은 현저히 높은 방전 용량, 우수한 사이클 특성 및 향상된 고율 방전 특성을 나타낼 수 있다. 이는, 다공성 카본 중간 전극이 빠른 전자 전달 경로로서 작용할 뿐만 아니라, 금속 황화물 촉매 입자들의 친황 특성에 의해 양극 활물질 입자들이 전해액으로 용출되는 것을 방지하는 물리적 배리어 역할을 하기 때문일 수 있다.

[0087] 이상, 본 발명을 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않고, 본 발명의 기술적 사상 및 범위 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러가지 변형 및 변경이 가능하다.

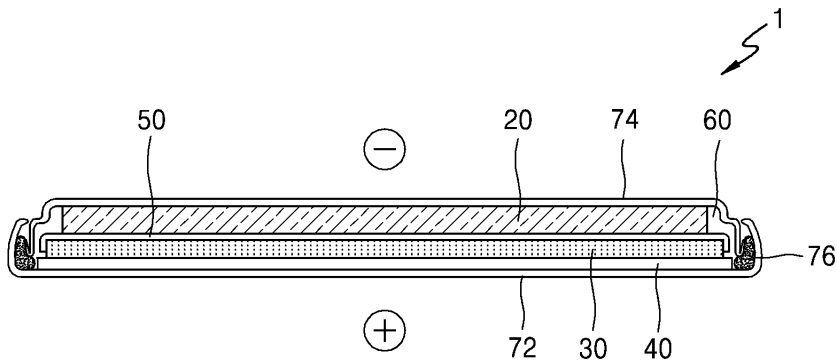
부호의 설명

[0088]

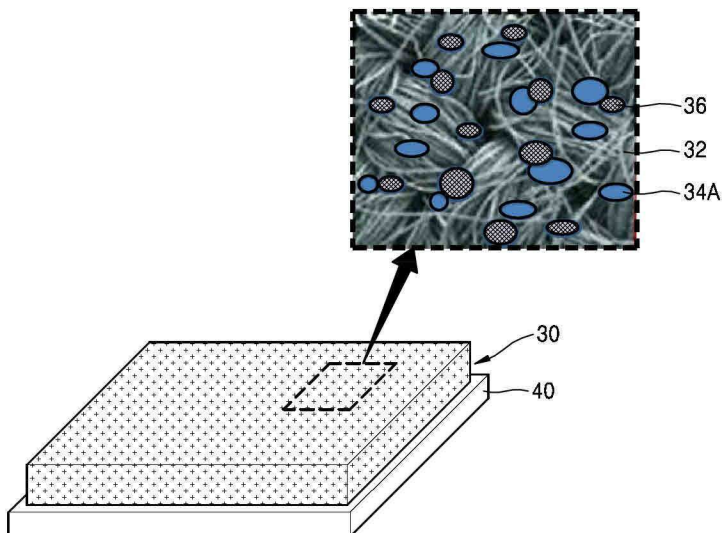
1: 리튬-황 전지 20: 음극 전극
30, 30A, 30B: 양극 전극 32, 32A: 다공성 카본 중간 전극
34, 34A, 34B: 금속 황화물 촉매 입자들
36: 양극 활물질 입자들 38: 양극 활물질 시트
38A: 양극 활물질 입자들 38B: 도전재
38C: 바인더 40: 양극 집전체
50: 분리막 60: 전해액
72, 74: 케이스 76: 밀봉 부재

도면

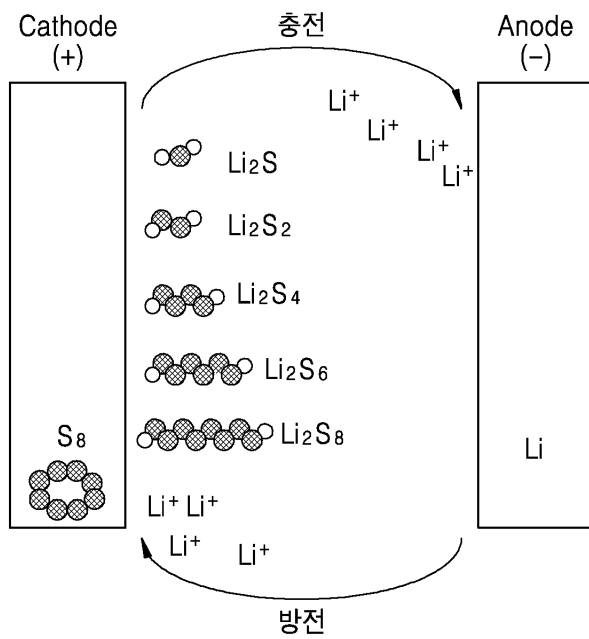
도면1



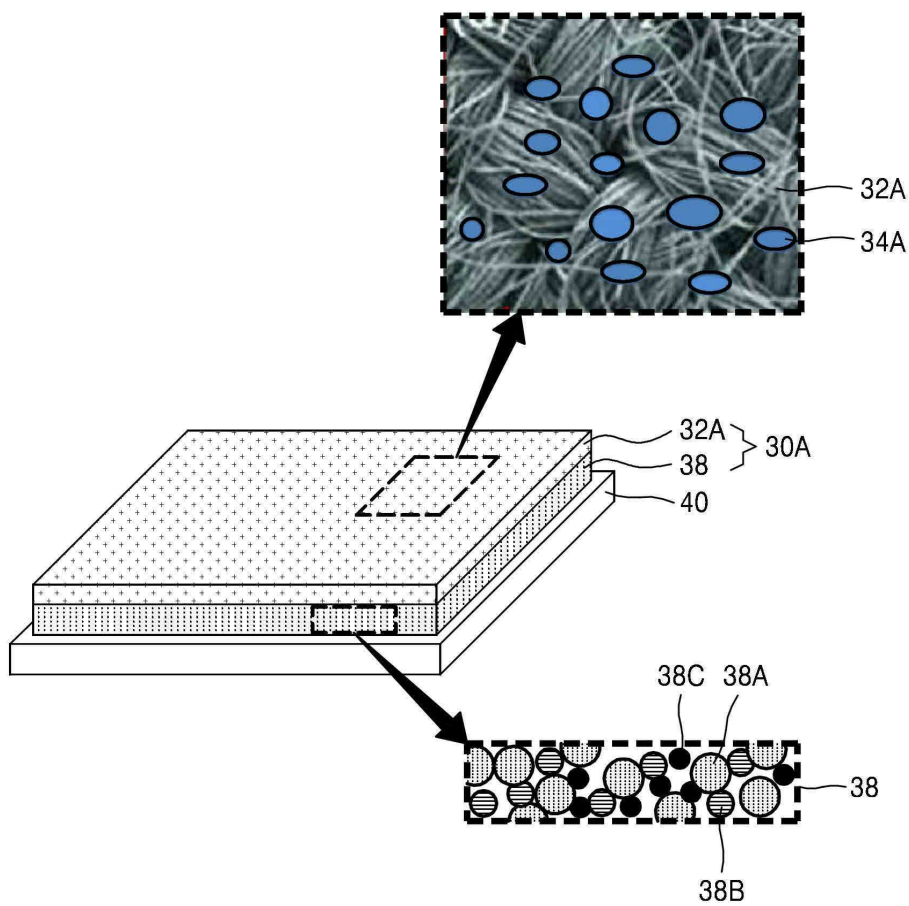
도면2



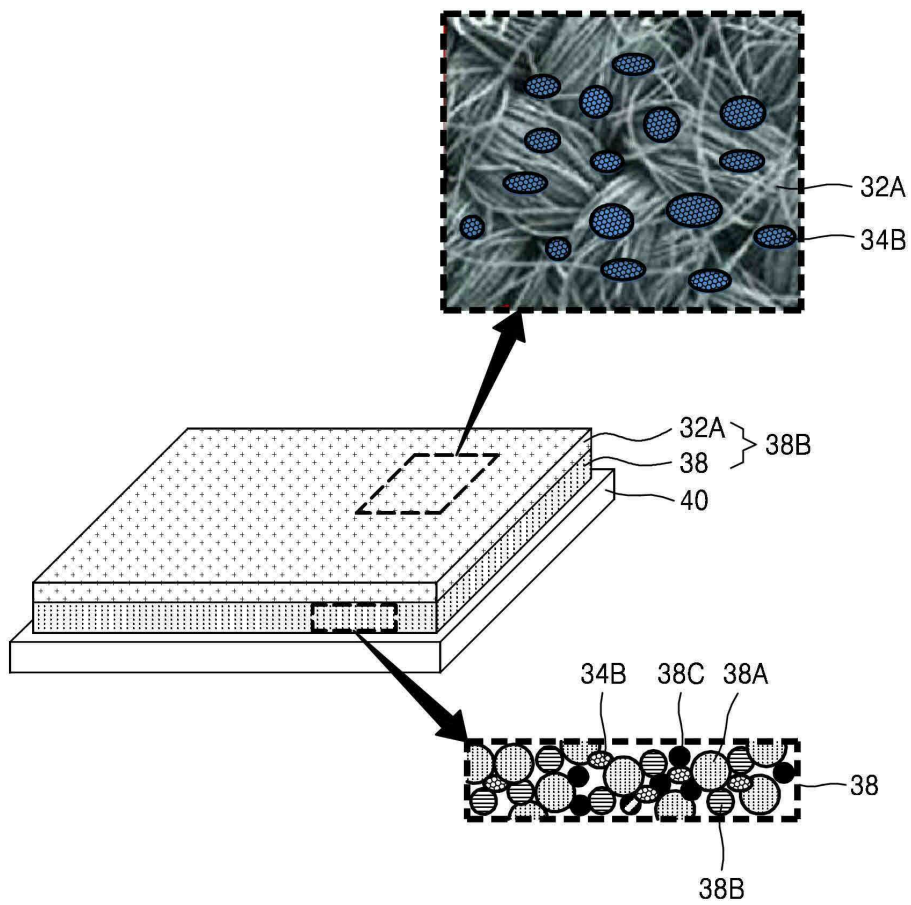
도면3



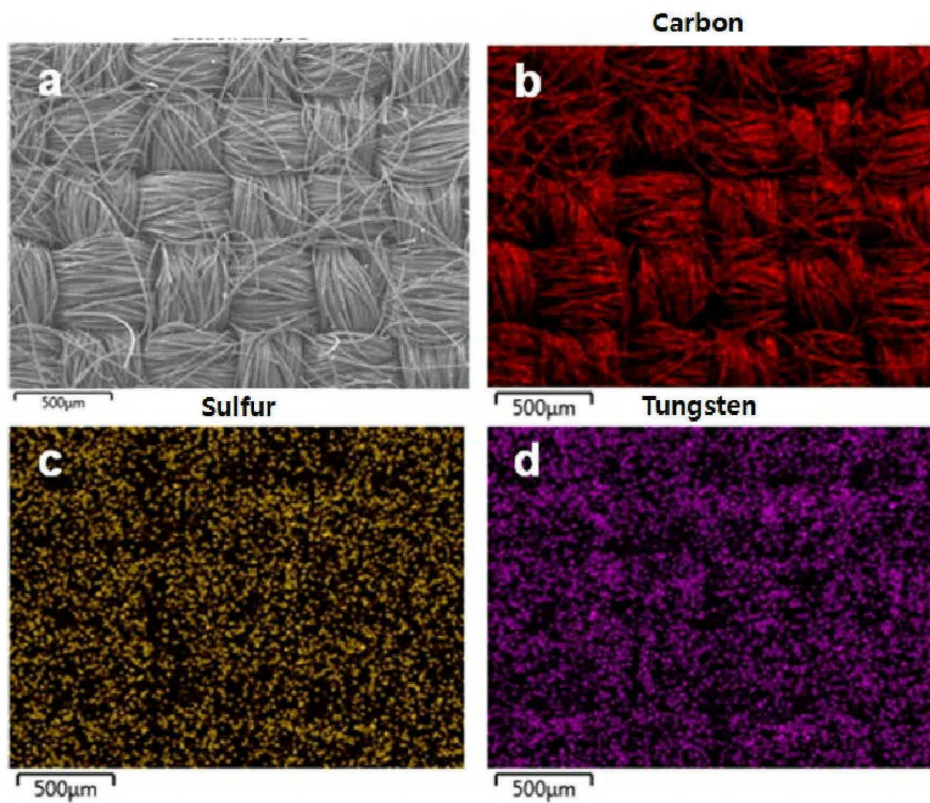
도면4



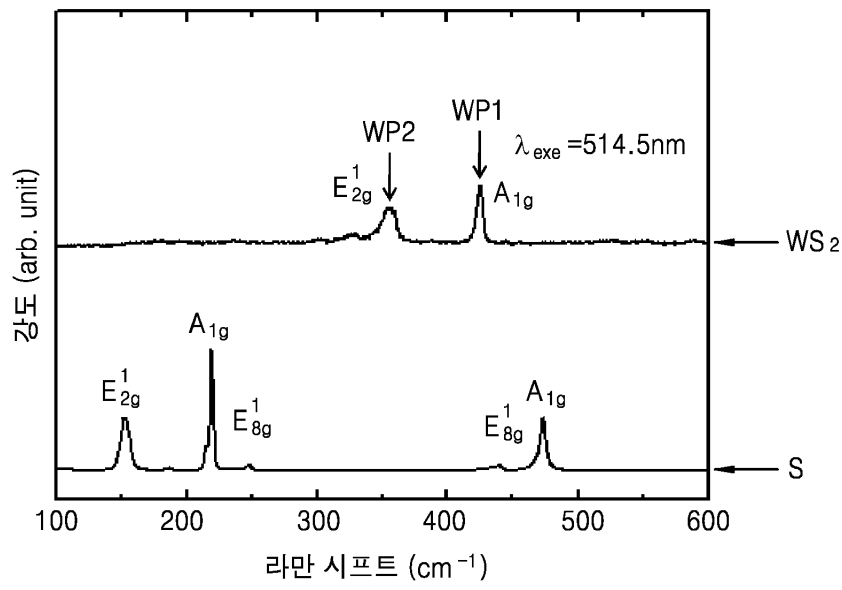
도면5



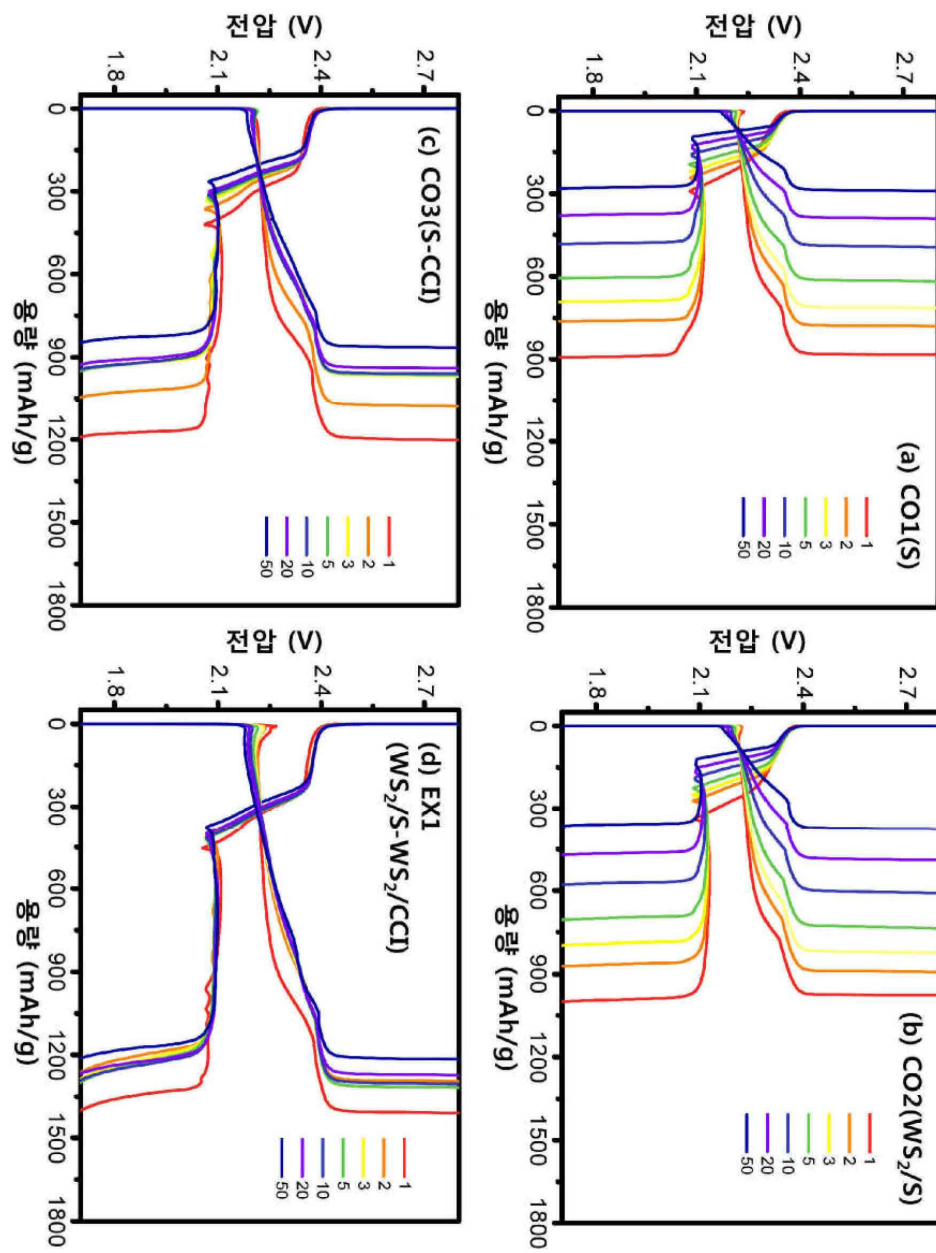
도면6



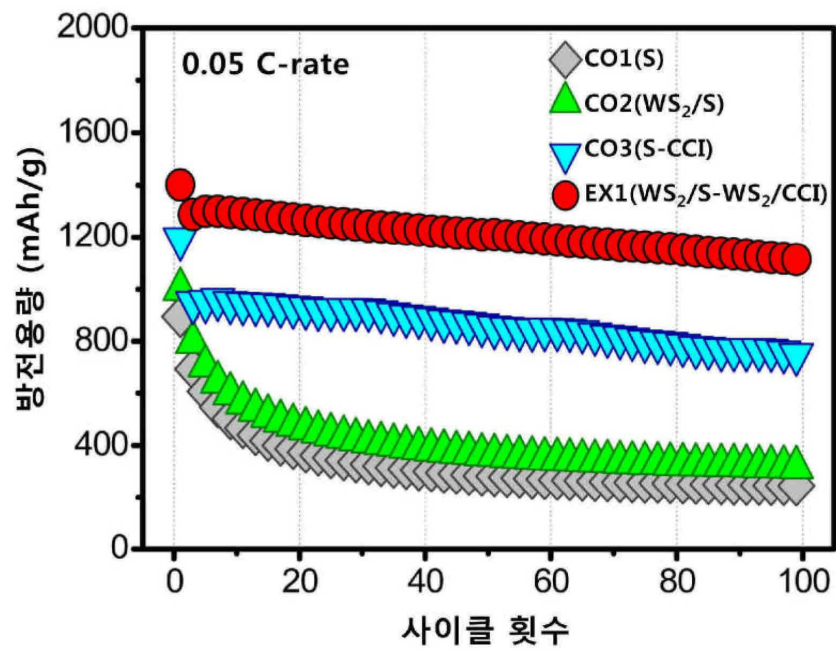
도면7



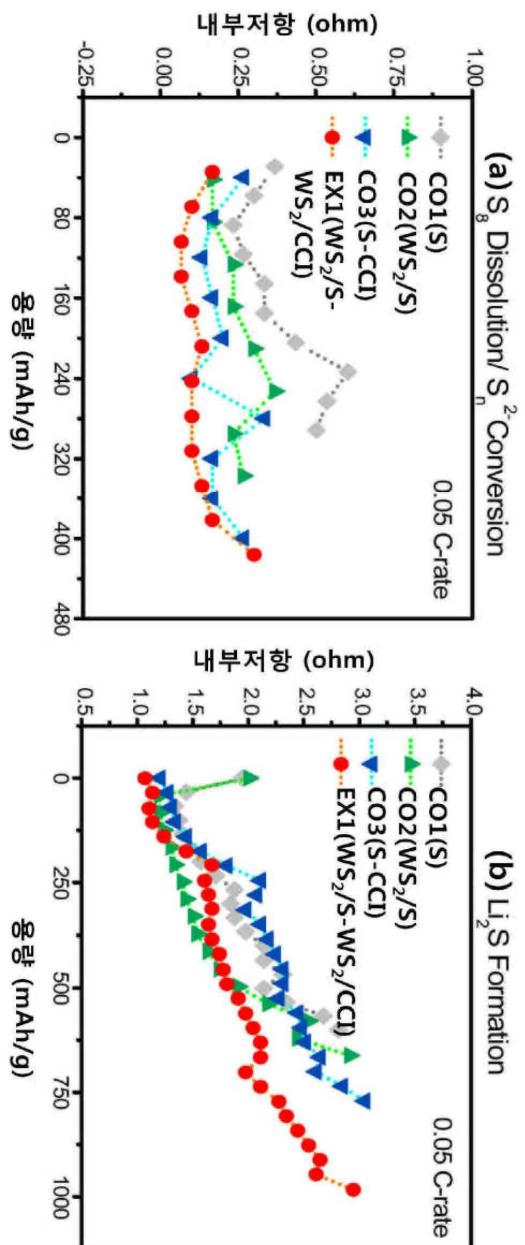
도면8



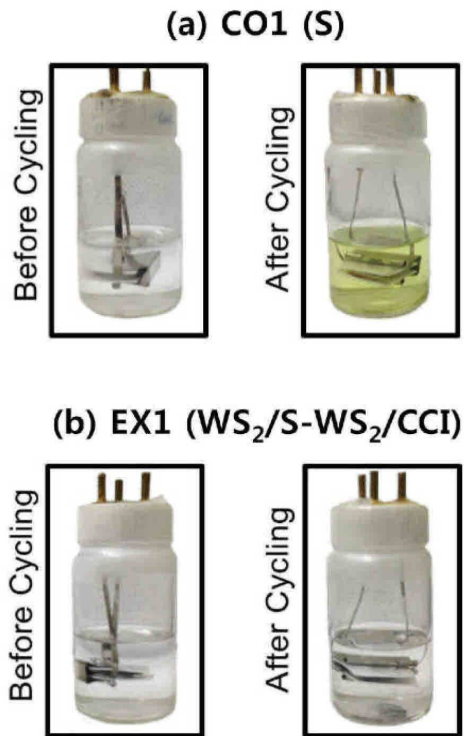
도면9



도면10



도면11



도면12

