



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0025317  
(43) 공개일자 2019년03월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01M 10/44 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)  
H01M 4/04 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
H01M 10/44 (2013.01)  
H01M 10/052 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2017-0111825  
(22) 출원일자 2017년09월01일  
심사청구일자 2018년11월13일

(71) 출원인  
주식회사 엘지화학  
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)  
(72) 발명자  
박인태  
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원  
양두경  
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원  
(74) 대리인  
김성호

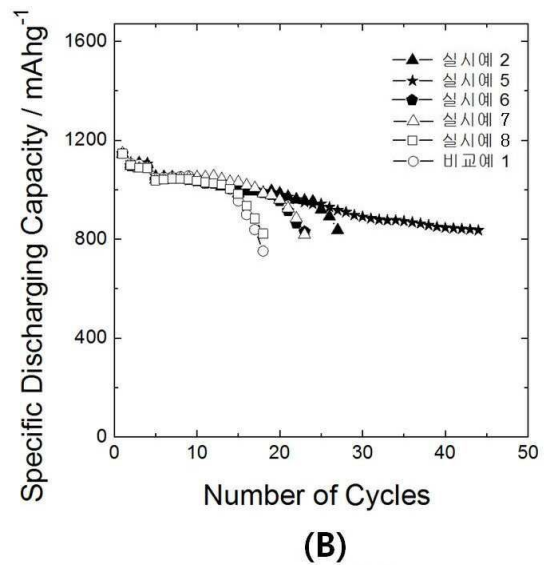
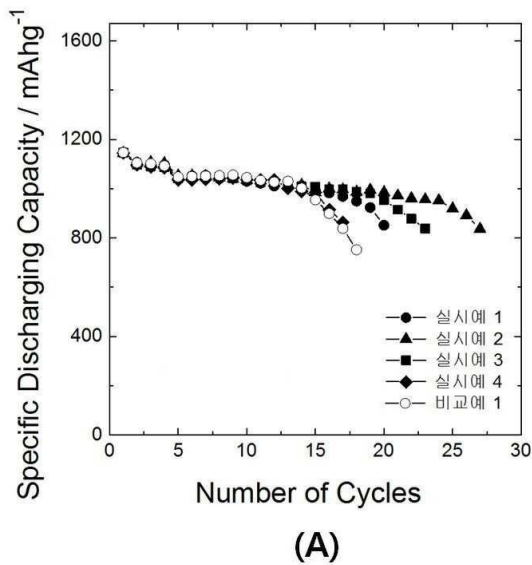
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 리튬-황 이차전지의 수명 개선방법

(57) 요약

리튬-황 이차전지의 균일한 반응을 유도하여 이차전지의 수명특성을 개선시킬 수 있는, 리튬-황 이차전지의 수명 개선방법이 개시된다. 상기 리튬-황 이차전지의 수명 개선방법은, 리튬-황 이차전지의 충전 과정에 있어서, 장사슬 리튬 폴리설파이드(long chain lithium polysulfide)가 형성되는 영역에 도달하도록 충전한 후, 10 분 내지 4 시간의 휴지기(rest time)를 부여하는 자기 활성화 단계(Self-activation step)를 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류  
*H01M 4/0447* (2013.01)

---

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

리튬-황 이차전지의 충전 과정에 있어서,

장 사슬 리튬 폴리설파이드(long chain lithium polysulfide)가 형성되는 영역에 도달하도록 충전한 후, 10 분 내지 4 시간의 휴지기(rest time)를 부여하는 자기 활성화 단계(Self-activation step)를 포함하는 리튬-황 이차전지의 수명 개선방법.

**청구항 2**

청구항 1에 있어서, 상기 휴지기는 30 분 내지 2 시간인 것을 특징으로 하는, 리튬-황 이차전지의 수명 개선방법.

**청구항 3**

청구항 1에 있어서, 상기 휴지기는 30 내지 60 분인 것을 특징으로 하는, 리튬-황 이차전지의 수명 개선방법.

**청구항 4**

청구항 1에 있어서, 상기 휴지기 이전의 충전 전압은 2.34 내지 2.40 V인 것을 특징으로 하는, 리튬-황 이차전지의 수명 개선방법.

**청구항 5**

청구항 1에 있어서, 상기 휴지기 이전의 충전 전압은 2.37 내지 2.39 V인 것을 특징으로 하는, 리튬-황 이차전지의 수명 개선방법.

**청구항 6**

청구항 1에 있어서, 상기 장 사슬 리튬 폴리설파이드는 황 원자를 5 내지 30 개 포함하는 것을 특징으로 하는, 리튬-황 이차전지의 수명 개선방법.

**청구항 7**

청구항 1에 있어서, 상기 장 사슬 리튬 폴리설파이드는 산화환원 중계 역할을 하여, 리튬-황 이차전지가 충전 시 균일한 반응을 함으로써 전지의 수명 특성이 개선되는 것을 특징으로 하는, 리튬-황 이차전지의 수명 개선방법.

**청구항 8**

청구항 1에 있어서, 상기 휴지기가 종료된 후에는 잔여 충전을 진행하는 것을 특징으로 하는, 리튬-황 이차전지의 수명 개선방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 리튬-황 이차전지에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는, 리튬-황 이차전지의 균일한 반응을 유도하여 이차전지의 수명특성을 개선시킬 수 있는, 리튬-황 이차전지의 수명 개선방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 응용 분야가 전기 자동차나 에너지 저장 장치 등으로 확대되고 있는 이차전지 중 리튬-황 이차전지는, 상대적으로 높은 에너지 저장 밀도의 구현이 가능한 점 등 차세대 이차전지 기술로 각광을 받고 있다. 이와 같은 리튬-

황 이차전지는 S-S 결합(Sulfur-Sulfur Bond)을 가지는 황 계열의 물질을 양극 활물질로 사용하고, 리튬 금속을 음극 활물질로 사용한 전지를 의미한다. 특히, 양극 활물질의 주재료로 사용되는 황의 경우, 자원이 매우 풍부하고, 독성이 없으며, 또한 낮은 원자당 무게를 가지고 있는 장점이 있다.

[0003] 리튬-황 이차전지는, 방전 시 음극 활물질인 리튬이 전자를 방출하면서 이온화되어 산화되며, 양극 활물질인 황 계열 물질은 상기의 방출된 전자를 수용하여 환원된다(리튬의 산화반응은 리튬 금속이 전자를 내어놓고 리튬 양이온 형태로 변환되는 과정이며, 황의 환원반응은 S-S 결합이 2개의 전자를 받아들여 황 음이온 형태로 변환되는 과정이다). 이때, 리튬의 산화반응에 의해 생성된 리튬 양이온은 전해질을 통해 양극으로 전달되고, 황의 환원반응에 의해 생성된 황 음이온과 결합하여 염을 형성하게 된다. 보다 구체적으로, 방전되기 이전의 황은 환형의 S<sub>8</sub> 구조로서, 환원반응에 의해 리튬 폴리설파이드(Lithium polysulfide)로 변환되며, 리튬 폴리설파이드가 완전히 환원되는 경우에는 리튬 설파이드(Li<sub>2</sub>S)가 생성된다.

### 선행기술문헌

#### 특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 일본 특허공개 제2010-252474호

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0005] 앞서 살펴본 바와 같이, 리튬-황(Li-S) 이차전지는 다양한 장점을 보유하고 있어 많은 각광을 받고 있다. 하지만, 종래의 리튬-황 이차전지는 리튬 폴리설파이드(Lithium polysulfide; LiPS) 용출에 따른 활물질 손실(loss)로 인하여 용량 유지율(Capacity retention rate)이 낮아지는 문제가 있다. 또한, 고에너지 밀도를 가지는 리튬-황 이차전지에서는 전해액 내 리튬 폴리설파이드(LiPS)의 농도가 급격히 높아지는데, 이때 전해액의 이동도가 감소하여 황(sulfur)의 반응성이 감소하게 되고, 이로 인해, 전지가 불균일한 반응 양상을 보이며 전지의 회화가 가속화되는 문제점도 있다.

[0006] 이와 관련하여, 리튬-황 이차전지의 균일한 반응을 유도하기 위한 방안으로서, 황 양극 구조를 설계하거나, 산화환원 중계물질(redox mediator)을 양극 첨가제로 적용하는 시도가 이루어지고 있다. 하지만 이 경우에는, 황 양극 첨가제 분산 공정이 복잡할 뿐만 아니라, 산화환원 중계물질의 합성이 어렵다는 단점이 있다. 리튬-황 이차전지의 균일한 반응을 유도하기 위한 보다 효과적인 방법으로서, 방전 속도(rate)를 조절하거나, 첨가제를 이용한 전해액 조성 변화를 통해, 황 양극 반응성을 개선하려는 시도가 진행되고 있으나, 이 또한 현재까지는 큰 효과를 나타내지 못하고 있는 실정이다.

[0007] 따라서, 본 발명의 목적은, 일정 영역까지 충전한 후 휴지기(rest time, 休止期)를 부여하는 자기 활성화 단계를 도입함으로써, 리튬-황 이차전지의 균일한 반응을 유도하여 이차전지의 수명특성을 개선시킬 수 있는, 리튬-황 이차전지의 수명 개선방법을 제공하는 것이다.

#### 과제의 해결 수단

[0008] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은, 리튬-황 이차전지의 충전 과정에 있어서, 장 사슬 리튬 폴리설파이드(long chain lithium polysulfide)가 형성되는 영역에 도달하도록 충전한 후, 10 분 내지 4 시간의 휴지기(rest time)를 부여하는 자기 활성화 단계(Self-activation step)를 포함하는 리튬-황 이차전지의 수명 개선방법을 제공한다.

#### 발명의 효과

[0009] 본 발명에 따른 리튬-황 이차전지의 수명 개선방법에 의하면, 일정 영역까지 충전한 후 휴지기(rest time, 休止期)를 부여하는 자기 활성화 단계를 도입함으로써, 리튬-황 이차전지의 균일한 반응을 유도하여 이차전지의 수명특성을 개선시킬 수 있다.

#### 도면의 간단한 설명

[0010] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬-황 이차전지와 비교예에 따른 리튬-황 이차전지의 수명 특성을 비교 대조한 그래프이다.

도 2 및 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬-황 이차전지의 충전 프로파일을 나타낸 그래프이다.

도 4는 본 발명의 비교예에 따른 리튬-황 이차전지의 충전 프로파일을 나타낸 그래프이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0011] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0012] 본 발명에 따른 리튬-황 이차전지의 수명 개선방법은, 리튬-황 이차전지의 충전 과정에 있어서, 장 사슬 리튬 폴리설파이드(long chain lithium polysulfide, LiPS)가 형성되는 영역에 도달하도록 충전한 후, 10 분 내지 4 시간의 휴지기(rest time, 休止期)를 부여하는 자기 활성화 단계(Self-activation step)를 포함한다.

[0013] 본 발명에 따른 리튬-황 이차전지의 수명 개선방법은, 통상의 양극, 음극, 전해액 및 분리막 등, 추가 소재 없이 기존의 소재를 동일 또는 유사하게 적용하는 것이다. 다만, 충전 과정 중 자기 활성화 단계(Self-activation step)를 추가로 포함하는 특징을 가지고 있으며, 이를 통하여 전지의 수명 특성이 개선되는 효과를 확인할 수 있다.

[0014] 상기 리튬 폴리설파이드는, 리튬-황 이차전지의 방전 시 리튬의 산화반응에 의해 생성되는 리튬 양이온과, 황의 환원반응에 의해 생성되는 황 음이온이 결합하여 형성되는 염으로서, 상기 장 사슬 리튬 폴리설파이드(long chain lithium polysulfide, LiPS)란, 리튬 양이온과 황 음이온의 결합에 의해 형성되는 긴 사슬 형태의 염을 의미한다. 이때, 상기 장 사슬 리튬 폴리설파이드는 (분자 내에) 황 원자를 4 내지 8 개, 바람직하게는 4 내지 7 개, 더욱 바람직하게는 5 또는 6 개 포함한다. 상기 장 사슬 리튬 폴리설파이드 분자 내 황 원자의 개수가 상기 범위를 벗어날 경우에는, 자기 활성화 단계를 수행하더라도 수명 특성의 개선이 용이하지 않을 우려가 있다. 한편, 단 사슬 리튬 폴리설파이드는 분자 내에 황 원자를 1 내지 3 개 포함하는 것으로 정의한다.

[0015] 상술한 바와 같이, 리튬-황 이차전지의 충전 중 장 사슬 리튬 폴리설파이드가 형성되는 영역까지만 충전하여야 하는 이유는, 리튬 폴리설파이드의 사슬 길이가 짧을 경우, 전해액 내 용해도가 낮아져 안정화 효과를 내기 어려운 문제가 발생하여, 이후 휴지기를 부여하더라도 리튬 폴리설파이드의 산화환원 중계 작용 효과가 구현되지 않을 수 있기 때문이다.

[0016] 즉, 본 발명에 따른 리튬-황 이차전지의 수명 개선방법은, 리튬-황 이차전지를 장 사슬 리튬 폴리설파이드가 형성되는 영역까지 충전한 후 휴지기를 부여하면, 장 사슬 리튬 폴리설파이드가 산화환원 중계 역할을 하게 되고, 이에 의해 리튬-황 이차전지가 충전 시 균일한 반응을 함으로써 전지의 수명 특성이 향상 또는 개선되도록 한 원리를 이용한 것이다. 이를 다시 말하면, 본 발명은 충전 시 리튬-황 이차전지의 균일한 반응이 가능하여, 별도의 산화환원 중계 물질을 첨가하지 않고도 전지의 수명 특성을 개선시킬 수 있는 것이다. 아울러, 상기 휴지기가 종료된 후에는 잔여 충전을 진행할 수 있다.

[0017] 상기 휴지기(rest time, 休止期)는 10 분 내지 4 시간, 바람직하게는 30 분 내지 2 시간, 더욱 바람직하게는 30 내지 60 분이다. 상기 휴지기가 10 분 미만이면 장 사슬 리튬 폴리설파이드가 산화환원 중계 역할을 수행하지 못하여 리튬-황 이차전지가 충전 시 균일한 반응을 유도하기 어려울 수 있고, 상기 휴지기가 4 시간을 초과하는 경우에는, 휴지기가 과도하게 길어져 자가 방전 증가로 인해, 수명 특성의 개선 효과가 없어질 우려가 있다. 다만, 상기 휴지기는 목적으로 하는 리튬-황 이차전지의 성능이나 충전 환경 등에 따라 가변될 수 있다.

[0018] 그밖에, 본 발명에 따른 리튬-황 이차전지의 수명 특성은, 적정 휴지기 이외에, 장 사슬 리튬 폴리설파이드(LiPS)가 증점적으로 형성될 때의 충전 전압에 의해서도 영향을 받는다. 이와 같은 휴지기 직전의 충전 전압은 리튬-황 이차전지의 용량 및 충전 환경 등에 의해 상이해질 수 있는 것으로서, 예를 들어, 동일 휴지기 하에서의 리튬-황 이차전지의 수명 특성은, 전지의 장 사슬 리튬 폴리설파이드(LiPS)가 형성될 때의 충전 전압이 2.34 내지 2.40 V(볼트)일 때 우수하며, 2.37 내지 2.39 V인 경우가 보다 우수하다. 여기서, 2.37 내지 2.39 V의 충전 전압이 형성될 때의 장 사슬 리튬 폴리설파이드는, 황 원자 6개를 포함하는  $Li_2S_6$ 에 해당한다.

[0019] 한편, 본 발명에 사용되는 리튬-황 이차전지의 양극은 양극 집전체 및 상기 양극 집전체 상에 형성된 양극 활성층을 포함한다. 상기 양극 집전체로는 통상적으로 사용되는 것이라면 특별히 한정되지 않으나, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소 및 알루미늄 중 선택되는 어느 하나 이상의 소재일 수 있고, 필요에 따라, 상기 소재의 표면에 카본, 니켈, 티탄 또는 은 등의 처리를 추가로 수행할 수 있다. 또한, 상기 양극 집전

체의 형태는 필름, 시트, 호일(foil), 네트(net), 다공질체, 발포체 및 부직포체 등이 될 수 있으며, 그 두께는 특별히 한정되지 않고, 양극의 기계적 강도, 생산성 및 전지의 용량 등을 고려하여 적절한 범위로 설정할 수 있다.

[0020] 상기 집전체 상에 양극 활성층을 형성하는 방법은, 바 코팅법, 스크린 코팅법, 닥터 블레이드법, 딥법, 리버스 롤법, 다이렉트 롤법, 그라비아법 또는 압출법 등의 공지된 도포 방법에 의할 수 있으며, 특별히 한정되는 것은 아니다. 상기 집전체 상에 양극 활성층이 도포되는 양 또한 특별히 한정되지 않으며, 목적으로 하는 양극 활성층의 최종 두께를 고려하여 조절할 수 있다. 또한, 상기 양극 활성층의 형성 공정 이전 또는 이후에는, 양극의 제조를 위해 요구되는 공지 공정, 예를 들면, 압연이나 건조 공정 등이 수행될 수 있다.

[0021] 본 발명의 리튬-황 이차전지를 구성하는 음극은, 음극 집전체 및 음극 집전체 상에 형성된 음극 활물질층을 포함하며, 상기 음극 활물질층은 음극 활물질, 바인더 및 도전체를 포함한다. 상기 음극 활물질로는 리튬 이온(Li+)을 가역적으로 흡장(Intercalation) 또는 방출(Deintercalation)시킬 수 있는 물질, 리튬 이온과 반응하여 가역적으로 리튬 함유 화합물을 형성할 수 있는 물질, 리튬 금속 또는 리튬 합금을 사용할 수 있다.

[0022] 상기 리튬 이온(Li+)을 가역적으로 흡장 또는 방출할 수 있는 물질은, 예를 들어 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들의 혼합물이고, 상기 리튬 이온(Li+)과 반응하여 가역적으로 리튬 함유 화합물을 형성할 수 있는 물질은, 예를 들어 산화주석, 티타늄나이트레이트 또는 실리콘이며, 상기 리튬 합금은 예를 들어 나트륨(Na), 칼륨(K), 루비듐(Rb), 세슘(Cs), 프랑슘(Fr), 베릴륨(Be), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba), 라듐(Ra), 알루미늄(Al) 또는 주석(Sn) 등의 금속과 리튬(Li)의 합금이다.

[0023] 또한, 상기 바인더는 예를 들어 아크릴계 고분자 등을 포함할 수 있는 등, 해당 기술 분야에서 바인더로 사용될 수 있는 통상의 것을 제한 없이 사용할 수 있으며, 그밖에, 상기 음극 활물질, 도전체 및 집전체 또한 통상의 것을 특별한 제한 없이 사용할 수 있다.

[0024] 본 발명의 리튬-황 이차전지를 구성하는 전해액에는 용매(Solvents) 및 리튬염(Lithium Salt)을 포함하며, 필요에 따라, 첨가제(Additives)를 더 포함할 수 있다. 상기 용매로는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 하는 통상의 비수성 용매를 특별한 제한 없이 사용할 수 있다. 상기 비수성 용매의 예로는, 카보네이트계 용매, 에스테르계 용매, 에테르계 용매, 케톤계 용매, 알코올계 용매 및 비양자성 용매 등을 들 수 있다.

[0025] 보다 구체적인 예를 들면, 상기 카보네이트계 용매로서 디메틸카보네이트(DMC), 디에틸카보네이트(DEC), 디프로필카보네이트(DPC), 메틸프로필카보네이트(MPC), 에틸프로필카보네이트(EPC), 메틸에틸카보네이트(MEC), 에틸렌카보네이트(EC), 프로필렌카보네이트(PC) 및 부틸렌 카보네이트(BC) 등이 있고, 상기 에스테르계 용매로는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트, 1,1-디메틸에틸 아세테이트, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트,  $\gamma$ -부티로락톤, 데카놀라이드(decanolide), 발레로락톤, 메발로노락톤(mevalonolactone) 및 카프로락톤(carprolactone) 등이 있으며, 상기 에테르계 용매로는 디에틸 에테르, 디프로필 에테르, 디부틸 에테르, 디메톡시메탄, 트리메톡시메탄, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 디글라임, 트리글라임, 테트라글라임, 테트라하이드로퓨란, 2-메틸테트라하이드로퓨란 및 폴리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르 등이 있다. 또한, 상기 케톤계 용매로는 시클로헥산 등이 있고, 상기 알코올계 용매로는 에틸알코올 및 이소프로필알코올 등이 있으며, 상기 비양자성 용매로는 아세트니트릴 등의 니트릴류, 디메틸포름아미드 등의 아미드류, 1,3-디옥솔란(DOL) 등의 디옥솔란류 및 술폴란(sulfolane) 등이 있다. 이상과 같은 비수성 용매는 단독 또는 둘 이상 혼합하여 사용할 수 있고, 둘 이상 혼합할 경우의 혼합 비율은 목적으로 하는 전지의 성능에 따라 적절하게 조절할 수 있으며, 1,3-디옥솔란과 디메톡시에탄을 1 : 1의 부피비로 혼합한 용매를 예시할 수 있다.

[0026] 본 발명의 리튬-황 이차전지를 구성하는 분리막은, 전극을 물리적으로 분리하는 기능을 가지는 것으로서, 통상의 분리막을 특별한 제한 없이 사용할 수 있으나, 양극과 음극을 분리 또는 절연시키는 동시에 양극과 음극 간에 리튬 이온의 수송을 가능하게 하고, 기공도 30 내지 50 %의 다공성이며, 비전도성 또는 절연성 물질로 이루어지는 것이 바람직하다.

[0027] 상기 분리막의 예로는, 에틸렌 중합체, 프로필렌 중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체 및 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체와 같이 폴리에틸렌계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름과, 고흡점의 유리 섬유 등으로 된 부직포 등을 들 수 있으며, 상기 다공성 고분자 필름의 사용이 보다 바람직하다. 그밖에, 설명되지 않은 리튬-황 이차전지의 구성에 관한 전반적인 제반사항에 대해서는, 통상의 리튬-황 이차전지의 구성을 준용할 수 있다.

- [0028] 이하 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변경 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.
- [0029] [실시예 1] 휴지기를 이용한 리튬-황 이차전지의 충전
- [0030] 하기 표 1에 따라, 리튬염(1.0 M LiTFSI(lithium bis(trifluoromethane sulfonyl)imide) + 1 wt% LiNO<sub>3</sub>) 및 용매(1 : 1 부피비의 DOL/DME)를 포함하는 전해액을 사용한 리튬-황 이차전지를 0.2 current rate로 2.40 V까지 충전시킨 후, 1 시간 동안 충전을 중단하는 휴지기(rest time)를 갖도록 하였고, 휴지기가 종료된 후 잔여 충전을 진행하여 리튬-황 이차전지의 충전을 완료하였다.
- [0031] [실시예 2] 휴지기를 이용한 리튬-황 이차전지의 충전
- [0032] 하기 표 1에 따라, 리튬-황 이차전지를 2.38 V까지 충전시킨 후 휴지기를 갖도록 한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 리튬-황 이차전지의 충전을 완료하였다.
- [0033] [실시예 3] 휴지기를 이용한 리튬-황 이차전지의 충전
- [0034] 하기 표 1에 따라, 리튬-황 이차전지를 2.36 V까지 충전시킨 후 휴지기를 갖도록 한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 리튬-황 이차전지의 충전을 완료하였다.
- [0035] [실시예 4] 휴지기를 이용한 리튬-황 이차전지의 충전
- [0036] 하기 표 1에 따라, 리튬-황 이차전지를 2.34 V까지 충전시킨 후 휴지기를 갖도록 한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 리튬-황 이차전지의 충전을 완료하였다.
- [0037] [실시예 5] 휴지기를 이용한 리튬-황 이차전지의 충전
- [0038] 하기 표 1에 따라, 리튬-황 이차전지를 2.38 V까지 충전시킨 후 휴지기를 갖도록 하고, 휴지기를 1 시간에서 30 분으로 변경한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 리튬-황 이차전지의 충전을 완료하였다.
- [0039] [실시예 6] 휴지기를 이용한 리튬-황 이차전지의 충전
- [0040] 하기 표 1에 따라, 리튬-황 이차전지를 2.38 V까지 충전시킨 후 휴지기를 갖도록 하고, 휴지기를 1 시간에서 10 분으로 변경한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 리튬-황 이차전지의 충전을 완료하였다.
- [0041] [실시예 7] 휴지기를 이용한 리튬-황 이차전지의 충전
- [0042] 하기 표 1에 따라, 리튬-황 이차전지를 2.38 V까지 충전시킨 후 휴지기를 갖도록 하고, 휴지기를 1 시간에서 2 시간으로 변경한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 리튬-황 이차전지의 충전을 완료하였다.
- [0043] [실시예 8] 휴지기를 이용한 리튬-황 이차전지의 충전
- [0044] 하기 표 1에 따라, 리튬-황 이차전지를 2.38 V까지 충전시킨 후 휴지기를 갖도록 하고, 휴지기를 1 시간에서 4 시간으로 변경한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 리튬-황 이차전지의 충전을 완료하였다.
- [0045] [비교예 1] 통상적인 리튬-황 이차전지의 충전
- [0046] 하기 표 1에 따라, 리튬염(1.0 M LiTFSI + 1 wt% LiNO<sub>3</sub>) 및 용매(1 : 1 부피비의 DOL/DME)를 포함하는 전해액을 사용한 리튬-황 이차전지를 0.2 current rate로 휴지기 없이 단 한 번에 충전을 완료하였다.

**표 1**

	Hold voltage(charge, 단위: V)	Rest time(휴지기)
실시예 1	2.40	1 h
실시예 2	2.38	1 h
실시예 3	2.36	1 h
실시예 4	2.34	1 h
실시예 5	2.38	30 min
실시예 6	2.38	10 min
실시예 7	2.38	2 h
실시예 8	2.38	4 h
비교예 1	-	-

[0048] [실시예 1~8, 비교예 1] 리튬-황 이차전지의 수명 특성 평가

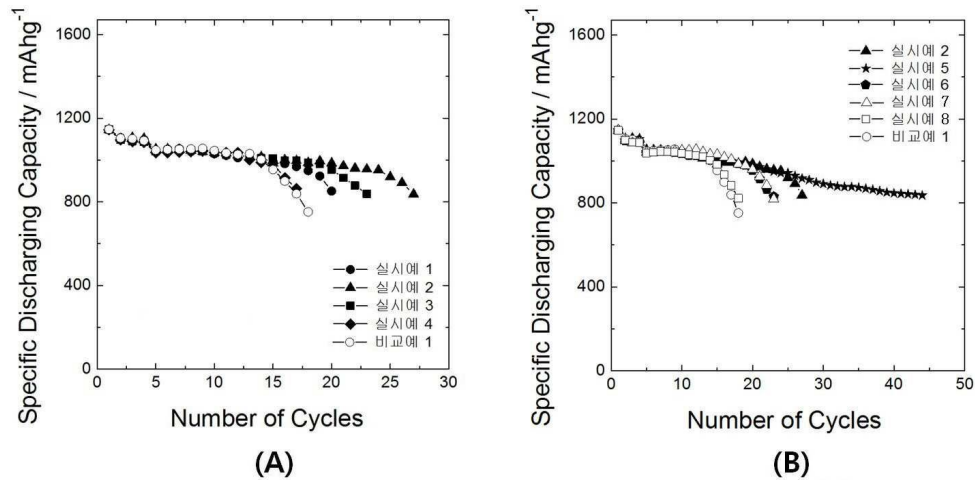
[0049] 상기 실시예 1 내지 8 및 비교예 1에서 충전된 리튬-황 이차전지의 충방전 반복에 따른 잔여 용량을 확인하여, 각 리튬-황 이차전지의 수명 특성을 평가하였다. 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬-황 이차전지와 비교예에 따른 리튬-황 이차전지의 수명 특성을 비교 대조한 그래프이고, 도 2 및 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬-황 이차전지의 충전 프로파일을 나타낸 그래프로서, 도 2의 A 내지 D 각각 상기 실시예 1 내지 4에 해당하며, 도 3의 A 내지 D 각각 상기 실시예 5 내지 8에 해당한다. 또한, 도 4는 본 발명의 비교예에 따른 리튬-황 이차전지의 충전 프로파일을 나타낸 그래프이다.

[0050] 먼저, 휴지기가 없이 단 한 번에 완충시킨(즉, 연속 충전시킨) 비교예 1의 리튬-황 이차전지는, 도 1의 A 및 B에 도시된 바와 같이, 약 15 사이클(cycles) 전후에서 전지 퇴화 현상이 발생하는 것을 확인할 수 있었다. 반면, 충전 도중 휴지기를 가진 실시예 1 내지 8의 리튬-황 이차전지는, 상기 비교예 1에 비하여 우수한 수명 특성을 나타내는 것을 알 수 있었다.

[0051] 한편, 도 1의 A 및 B에 도시된 바와 같이, 충전 도중 휴지기를 가진 실시예 1 내지 8 중에서도, 전압이나 휴지 시간에 따라 상이한 수명 특성 결과를 나타내었다. 즉, 실시예 1 내지 4를 통해, 휴지기 직전의 최적 전압(실시예 2에 해당하는 2.38 V)을 확인할 수 있고(도 1의 A 참조), 실시예 2 및 5 내지 8을 통해서, 최적의 휴지 시간(실시예 5에 해당하는 30 분)의 확인은 물론, 휴지기가 길어질수록 수명 특성 효과가 오히려 감소하는 것을 확인할 수 있다(도 1의 B 참조).

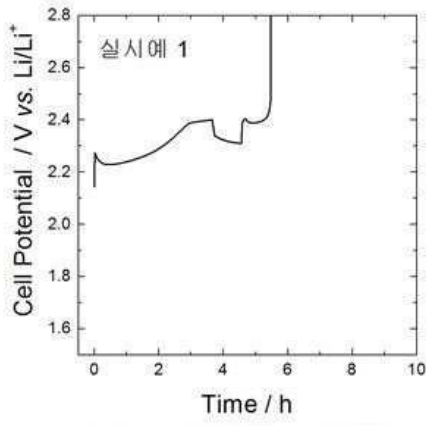
**도면**

**도면1**

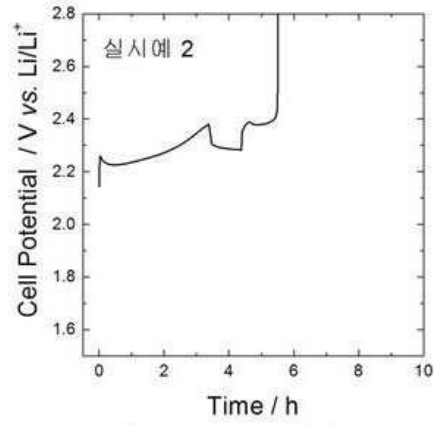




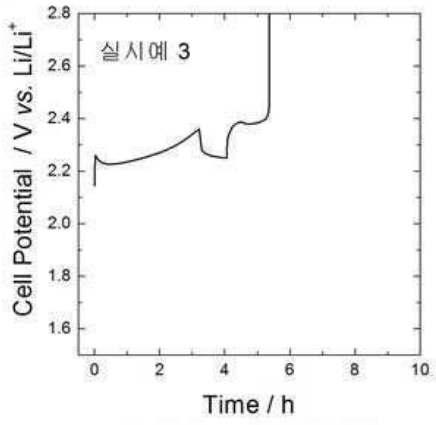
도면2



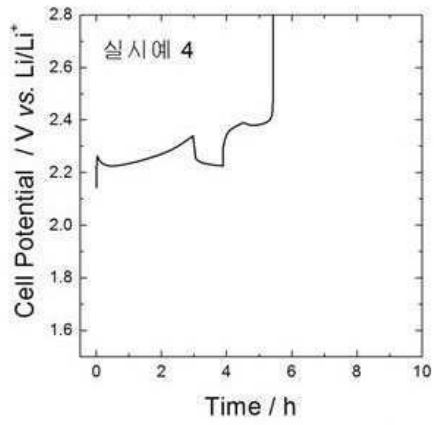
(A)



(B)

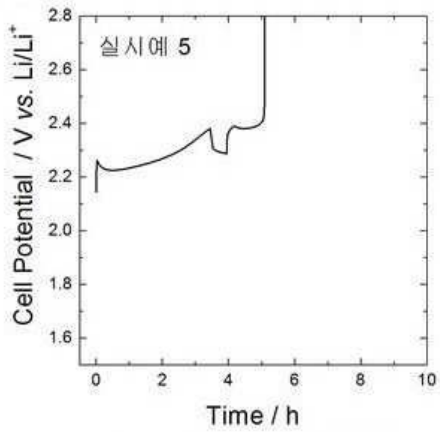


(C)

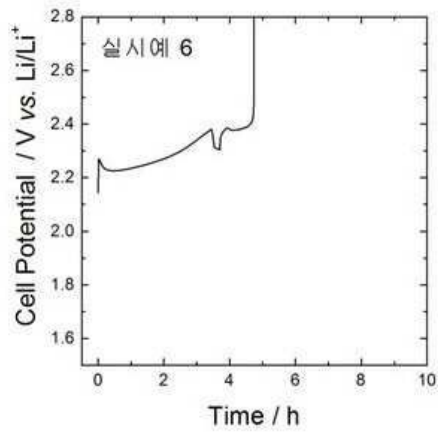


(D)

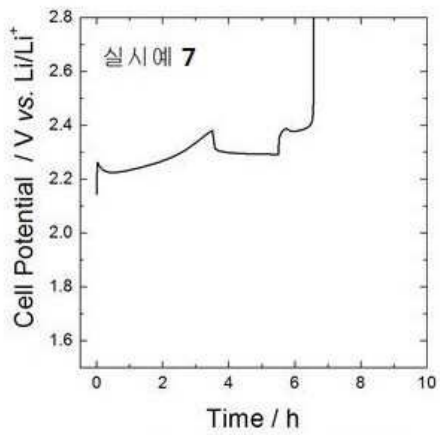
도면3



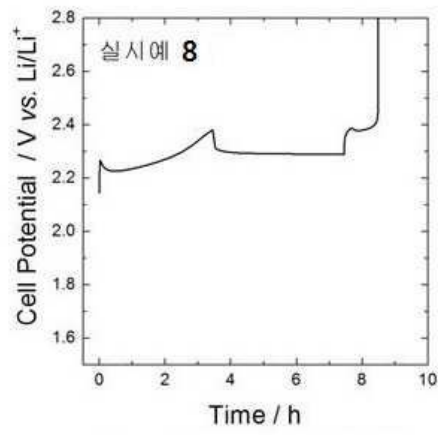
(A)



(B)



(C)



(D)

도면4

