

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2018년 1월 4일 (04.01.2018)



(10) 국제공개번호
WO 2018/004103 A1

(51) 국제특허분류:

H01M 10/0569 (2010.01) H01M 10/0567 (2010.01)
H01M 10/0568 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2017/001582

(22) 국제출원일: 2017년 2월 14일 (14.02.2017)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2016-0080630 2016년 6월 28일 (28.06.2016) KR
10-2017-0019514 2017년 2월 13일 (13.02.2017) KR

(71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).

(72) 발명자: 박인태 (PARK, Intae); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 홍성원 (HONG, Sungwon); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 송기석 (SONG, Charles Kiseok); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 옥유화 (OHK, Youh-wa); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 양두경 (YANG, Doo Kyung); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon

(KR). 이창훈 (LEE, Changhoon); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).

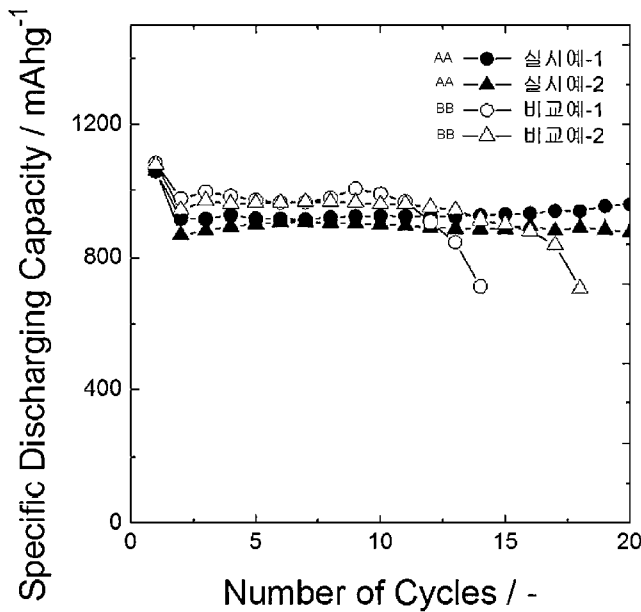
(74) 대리인: 김성호 (KIM, Sung Ho); 06233 서울시 강남구 테헤란로8길 8, 5층 (역삼동, 흥은빌딩) (위너비특허법률사무소), Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

(54) Title: ELECTROLYTE FOR LITHIUM-SULFUR BATTERY AND LITHIUM-SULFUR BATTERY COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 리튬-설퍼 전지용 전해액 및 이를 포함하는 리튬-설퍼 전지



(57) Abstract: The present invention relates to an electrolyte for a three component-based lithium-sulfur battery, and a lithium-sulfur battery comprising same. The electrolyte for a lithium-sulfur battery, according to the present invention, exhibits a high rate of sulfur and excellent stability when applied to a lithium-sulfur battery. As a result, the electrolyte for a lithium-sulfur battery, according to the present invention, can secure capacity characteristics as well as improve life characteristics of the lithium-sulfur battery.

(57) 요약서: 본 발명은 3성분계 리튬-설퍼 전지용 전해액 및 이를 포함하는 리튬-설퍼 전지에 관한 것이다. 본 발명에 따른 리튬-설퍼 전지용 전해액은 리튬-설퍼 전지에 적용 시 우수한 용량 이용률을 나타내며, 뛰어난 안정성을 나타낸다. 따라서, 본 발명에 따른 리튬-설퍼 전지용 전해액은 리튬-설퍼 전지의 용량 특성을 확보하는 동시에 수명 특성을 향상시킬 수 있다.

AA ... Example
BB ... Comparative example

WO 2018/004103 A1

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 리튬-설퍼 전지용 전해액 및 이를 포함하는 리튬-설퍼 전지

기술분야

- [1] 본 출원은 2016년 6월 28일자 한국 특허 출원 제10-2016-0080630호 및 2017년 2월 13일자 한국 특허 출원 제10-2017-0019514호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용을 본 명세서의 일부로서 포함한다.
- [2] 본 발명은 3성분계 리튬-설퍼 전지용 전해액 및 이를 포함하는 리튬-설퍼 전지에 관한 것이다.

배경기술

- [3] 최근 휴대용 전자기기, 전기자동차 및 대용량 전력저장 시스템 등이 발전함에 따라 대용량 전지의 필요성이 대두되고 있다. 리튬-설퍼 전지는 S-S 결합(Sulfur-sulfur bond)을 갖는 황 계열 물질을 양극 활물질로 사용하고, 리튬 금속을 음극 활물질로 사용하는 이차전지로, 양극 활물질의 주재료인 황은 자원이 매우 풍부하고, 독성이 없으며, 낮은 원자당 무게를 가지고 있는 장점이 있다.
- [4] 또한 리튬-설퍼 전지의 이론 방전용량은 1672mAh/g-sulfur이며, 이론 에너지밀도가 2,600Wh/kg로서, 현재 연구되고 있는 다른 전지시스템의 이론 에너지밀도(Ni-MH 전지: 450Wh/kg, Li-FeS 전지: 480Wh/kg, Li-MnO₂ 전지: 1,000Wh/kg, Na-S 전지: 800Wh/kg)에 비하여 매우 높기 때문에 고에너지 밀도 특성을 갖는 전지로서 주목 받고 있다.
- [5] 그러나 아직까지 리튬-설퍼 전지는 상용화되고 있지 못한 실정이다. 이는 황을 활물질로 사용 시 전기화학 반응에 이용되는 비율(황 이용률)이 낮아 이론 용량만큼 충분한 용량이 확보되지 않기 때문이다. 이러한 문제점을 극복하기 위하여 황 함침량을 높인 양극 재료, 황 이용률을 높일 수 있는 전해액의 개발 등이 이루어지고 있다.
- [6] 현재 리튬-설퍼 전지의 전해액 용매로는 우수한 황 이용률을 나타내는 1,3-디옥솔란(DOL) 및 1,2-디메톡시에탄(DME)이 가장 많이 사용되고 있다. 이들은 단독 또는 혼합되어 사용되며, 대한민국 공개특허공보 제10-2009-0086575호는 고분자를 이용하여 1,3-디옥솔란을 음극에, 1,2-디메톡시에탄을 양극에 불균형하게 존재하도록 분리시킨 리튬-설퍼 전지를 개시하고 있다.
- [7] 그러나, 상기 용매는 전지 구동 중 분해되기 쉽다는 단점이 있다. 용매가 분해되면 수소, 메탄, 에탄 등의 가스가 발생되며, 이는 스웰링(swelling) 현상을 일으키고 결국 전지의 수명 단축을 초래한다.
- [8] 따라서, 리튬-설퍼 전지에 있어서 안정적인 수명 특성을 얻기 위해서는 전지

전지 구동 중 분해를 일으키지 않는 안정한 전해액의 개발이 필요한 실정이다.

[9] [선행기술문헌]

[10] 대한민국 공개특허 제10-2009-0086575호, 전해질의 분리

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[11] 본 발명자들은 상기 문제를 해결하기 위해 리튬-설퍼 전지의 전해액 용매 조성에 관하여 연구하였고, 그 결과 본 발명을 완성하였다.

[12] 따라서, 본 발명의 목적은 안정성이 우수한 리튬-설퍼 전지용 전해액을 제공하는 것이다.

[13] 또한, 본 발명의 또 다른 목적은 상기 전해액을 포함하는 리튬-설퍼 전지를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

[14] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은

[15] 리튬염 및 비수계 용매를 포함하고,

[16] 상기 비수계 용매는

[17] i) 고리구조 내 하나의 산소를 포함하는 고리형 에테르;

[18] ii) 하기 화학식 1로 표시되는 글리콜 에테르; 및

[19] iii) 하기 화학식 2로 표시되는 선형 에테르; 를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬-설퍼 전지용 전해액을 제공한다:

[20] [화학식 1]

[21] $R^1-O-(CH_2CH_2O)_x-R^2$

[22] [화학식 2]

[23] $R^3-O-(CH_2CH_2O)_y-R^4$

[24] (상기 화학식 1 및 2에서, R^1 내지 R^4 , x , 및 y 는 명세서 내에서 설명한 바와 같다)

[25] 이때, 상기 고리형 에테르는 C1 내지 C4의 알킬기 또는 알콕시기로 치환 또는 비치환된 5 내지 7원 고리형 에테르일 수 있다.

[26] 이때, 상기 고리형 에테르는 C1 내지 C4의 알킬기 또는 알콕시기로 치환 또는 비치환된 테트라히드로퓨란 또는 테트라히드로피란일 수 있다.

[27] 이때, 상기 고리형 에테르는 테트라히드로퓨란, 2-메틸테트라히드로퓨란,

3-메틸테트라히드로퓨란, 2,3-디메틸테트라히드로퓨란,

2,4-디메틸테트라히드로퓨란, 2,5-디메틸테트라히드로퓨란,

2-메톡시테트라히드로퓨란, 3-메톡시테트라히드로퓨란,

2,5-디메톡시테트라히드로퓨란, 2-에톡시테트라히드로퓨란,

3-에톡시테트라히드로퓨란, 테트라히드로피란, 2-메틸테트라히드로피란,

3-메틸테트라히드로피란, 및 4-메틸테트라히드로피란으로 이루어지는 군에서

선택되는 1종일 수 있다.

[28] 이때, 상기 글리콜 에테르는 1,2-디메톡시에탄, 에틸렌글리콜 에틸메틸에테르,

디에틸렌글리콜 디메틸에테르, 트리에틸렌글리콜 디메틸에테르, 및 테트라에틸렌글리콜 디메틸에테르로 이루어지는 군에서 선택되는 1종일 수 있다.

[29] 이때, 상기 선형 에테르는 에틸렌글리콜 에틸메틸에테르, 에틸렌글리콜 디에틸에테르, 디프로필에테르, 디소프로필에테르, 디부틸에테르, 및 디소부틸에테르로 이루어지는 군에서 선택되는 1종일 수 있다.

[30] 이때, 상기 고리형 에테르는 비수계 용매 총 중량의 10 내지 50 부피%로 포함될 수 있다.

[31] 이때, 상기 글리콜 에테르 및 선형 에테르는 1:3 내지 3:1의 부피비로 포함될 수 있다.

[32] 이때, 상기 리튬염은 LiCl, LiBr, LiI, LiClO₄, LiBF₄, LiB₁₀Cl₁₀, LiPF₆, LiCF₃SO₃, LiCF₃CO₂, LiC₄BO₈, LiAsF₆, LiSbF₆, LiAlCl₄, CH₃SO₃Li, CF₃SO₃Li, (CF₃SO₂)₂NLi, (C₂F₅SO₂)₂NLi, (SO₂F)₂NLi, (CF₃SO₂)₃CLi, 클로로 보란 리튬, 저급지방족 카르보산 리튬, 4 페닐 붕산 리튬, 리튬 이미드 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 1종일 수 있다.

[33] 이때, 상기 리튬염은 0.1 내지 4.0 M 농도로 포함될 수 있다.

[34] 이때, 상기 전해액은 분자 내 N-O 결합을 갖는 첨가물을 더 포함할 수 있다.

[35] 이때, 상기 첨가물은 질산리튬, 질산칼륨, 질산세슘, 질산바륨, 질산암모늄, 아질산리튬, 아질산칼륨, 아질산세슘, 아질산암모늄, 메틸 니트레이트, 디알킬 이미다졸륨 니트레이트, 구아니딘 니트레이트, 이미다졸륨 니트레이트, 피리디늄 니트레이트, 에틸 니트라이트, 프로필 니트라이트, 부틸 니트라이트, 펜틸 니트라이트, 옥틸 니트라이트, 니트로메탄, 니트로프로판, 니트로부탄, 니트로벤젠, 디니트로벤젠, 니트로 피리딘, 디니트로피리딘, 니트로톨루엔, 디니트로톨루엔, 피리딘 N-옥사이드, 알킬피리딘 N-옥사이드, 및 테트라메틸 피페리디닐옥실로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[36] 이때, 상기 첨가물은 전해액 100 중량%에 대하여 0.01 내지 10 중량%로 포함될 수 있다.

[37] 또한, 본 발명은 상기 전해액을 포함하는 리튬-설퍼 전지를 제공한다.

발명의 효과

[38] 본 발명에 따른 전해액은 리튬-설퍼 전지에 적용 시 우수한 황 이용률을 나타내며, 뛰어난 안정성을 나타낸다. 따라서, 본 발명에 따른 리튬-설퍼 전지용 전해액은 리튬-설퍼 전지의 용량 특성을 확보하는 동시에 수명 특성을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[39] 도 1은 실시예 1 내지 2 및 비교예 1 내지 2의 전지의 비 방전용량을 나타낸 그래프이다.

[40] 도 2는 실시예 3 내지 6 및 비교예 3의 전지의 비 방전용량을 나타낸

그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[41] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[42]

[43] 리튬-설퍼 전지용 전해액

[44] 현재 리튬-설퍼 전지의 전해액 용매로 가장 많이 사용되고 있는 것은 1,3-디옥솔란(DOL) 및 1,2-디메톡시에탄(DME)의 혼합용매이다. DOL 및 DME의 혼합 용매를 사용할 경우 황 이용률이 향상되어 전지 용량 측면에서 우수한 결과를 나타낸다.

[45] 그러나, 상기의 조합을 높은 에너지 밀도를 갖는 대형 전지에 적용 시, 수명 특성이 현저히 떨어지는 문제점을 가지고 있다. 본 발명자들의 실험 결과, DOL 및 DME의 혼합 용매를 사용한 대용량 전지의 경우 용량 유지율이 매우 빠른 속도로 떨어지는 것이 확인되었다. 또한, 상기 전지는 구동 중 용매가 분해되며 상당량의 가스가 발생한다. 이러한 용매 분해 현상은 전해액 고갈을 일으키며, 전지를 부풀게 하고 전극 탈리를 야기하는 등 전지의 변형을 일으켜 결국 전지의 수명을 단축시키는 요인이 된다.

[46] 본 발명에 따른 전해액은 고리형 에테르, 글리콜 에테르, 및 선형 에테르를 포함하여 기존 전해액에 비하여 우수한 용매 안정성을 나타내며, 향상된 수명 특성을 나타낸다.

[47] 구체적으로 본 발명은, 리튬-설퍼 전지의 구동 시 발생하는 전해액 분해로 인한 전지 수명 저하를 개선하기 위하여, 리튬염 및 비수계 용매를 포함하고, 상기 비수계 용매는

[48] i) 고리구조 내 하나의 산소를 포함하는 고리형 에테르;

[49] ii) 하기 화학식 1로 표시되는 글리콜 에테르; 및

[50] iii) 하기 화학식 2로 표시되는 선형 에테르; 를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬-설퍼 전지용 전해액을 제공한다:

[51] [화학식 1]

[52] $R^1-O-(CH_2CH_2O)_x-R^2$

[53] [화학식 2]

[54] $R^3-O-(CH_2CH_2O)_y-R^4$

[55] (상기 화학식 1 및 2에서,

[56] R^1 내지 R^4 는 서로 같거나 다르며, 각각 독립적으로 C1 내지 C6의 알킬기, C6 내지 C12의 아릴기, 또는 C7 내지 C13의 아릴알킬기이고,

[57] x는 1 내지 4의 정수이고,

[58] y는 0 내지 4의 정수이며,

- [59] 상기 화학식 1의 에테르는 상기 화학식 2의 에테르와 상이하다)
- [60] 본 명세서에서 언급하는 C1 내지 C6의 알킬기는 선형 또는 분지형 알킬기로서, 예를 들어 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, t-부틸기, 펜틸기, 또는 헥실기 등을 들 수 있으나 이들로 제한되는 것은 아니다.
- [61] 또한 본 명세서에서 언급하는 C6 내지 C12의 아릴기는 예를 들어 C1 내지 C6의 알킬기로 치환 또는 비치환된 페닐기, 또는 나프틸기일 수 있다.
- [62] 또한 본 명세서에서 언급하는 C7 내지 C13의 아릴알킬기는 예를 들어 C1 내지 C6의 알킬기로 치환 또는 비치환된 벤질기, 페닐에틸기, 페닐프로필기, 또는 페닐부틸기일 수 있다.
- [63] 상기 화학식 1에서, R¹ 및 R²는 서로 같거나 다르며, 바람직하기로 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 또는 부틸기일 수 있고, 보다 바람직하기로 메틸기, 에틸기, 또는 프로필기일 수 있다.
- [64] 상기 화학식 2에서, R³ 및 R⁴는 서로 같거나 다르며, 바람직하기로 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, 펜틸기, 헥실기, 페닐기 또는 벤질기일 수 있고, y는 바람직하기로 0, 1 또는 2일 수 있다.
- [65] 본 발명에 따른 전해액은 제1용매로서 고리구조 내 하나의 산소를 포함하는 고리형 에테르를 포함한다. 상기 고리형 에테르는 알킬기로 치환 또는 비치환된 5원 이상의 고리형 에테르로서, 바람직하게는 C1 내지 C4의 알킬기 또는 알콕시기로 치환 또는 비치환된 5 내지 7원 고리형 에테르이며, 더욱 바람직하게는 C1 내지 C4의 알킬기 또는 알콕시기로 치환 또는 비치환된 테트라히드로퓨란 또는 테트라히드로피란이다.
- [66] 상기 고리형 에테르의 비제한적인 예로는, 테트라히드로퓨란, 2-메틸테트라히드로퓨란, 3-메틸테트라히드로퓨란, 2,3-디메틸테트라히드로퓨란, 2,4-디메틸테트라히드로퓨란, 2,5-디메틸테트라히드로퓨란, 2-메톡시테트라히드로퓨란, 3-메톡시테트라히드로퓨란, 2,5-디메톡시테트라히드로퓨란, 2-에톡시테트라히드로퓨란, 3-에톡시테트라히드로퓨란, 테트라히드로피란, 2-메틸테트라히드로피란, 3-메틸테트라히드로피란, 4-메틸테트라히드로피란 등을 들 수 있다.
- [67] 상기 고리형 에테르는 점도가 낮아 이온 이동성이 좋으며, 높은 환원 안정성을 가지므로 전지의 장기 구동에도 높은 안정성을 보인다.
- [68] 상기 제1용매는 비수계 용매 총 중량에 대하여 10 이상 50 미만 부피%로 포함되는 것이 바람직하며, 10 내지 40 부피%로 포함되는 것이 보다 바람직하다. 만일 상기 범위를 초과하면 전해액 안정성이 저하되어 전지의 수명 특성 향상 효과가 확보되기 어려운 문제가 있을 수 있다.
- [69] 본 발명에 따른 전해액은 제2용매로서 상기 화학식 1로 표시되는 글리콜 에테르를 포함한다.

- [70] 상기 글리콜 에테르는 예를 들어 1,2-디메톡시에탄, 에틸렌글리콜 디에틸에테르, 에틸렌글리콜 에틸메틸에테르, 에틸렌글리콜 디프로필에테르, 에틸렌글리콜 에틸메틸에테르, 디에틸렌글리콜 디메틸에테르, 디에틸렌글리콜 디에틸에테르, 트리에틸렌글리콜 디메틸에테르, 트리에틸렌글리콜 디에틸에테르, 테트라에틸렌글리콜 디메틸에테르, 테트라에틸렌글리콜 디에틸에테르 등을 들 수 있으며, 바람직하기로 1,2-디메톡시에탄, 에틸렌글리콜 에틸메틸에테르, 디에틸렌글리콜 디메틸에테르, 트리에틸렌글리콜 디메틸에테르, 및 테트라에틸렌글리콜 디메틸에테르를 사용할 수 있다. 이러한 글리콜 에테르는 황계 물질의 용해도가 우수하여 황 이용률을 높일 수 있다.
- [71] 본 발명에 따른 전해액의 제3용매는 상기 화학식 2로 표시되는 선형 에테르이며, 상기 선형 에테르는 글리콜 에테르, 또는 분자 내 하나의 산소를 포함하는 에테르일 수 있다. 단, 제3용매가 글리콜 에테르일 경우, 이는 제2용매와는 상이한 화합물이다.
- [72] 상기 분자 구조 내 하나의 산소를 포함하는 에테르의 비제한적인 예로는 디메틸에테르, 디에틸에테르, 디프로필에테르, 디이소프로필에테르, 디부틸에테르, 디펜틸에테르, 디헥실에테르, 에틸메틸에테르, 메틸프로필에테르, 부틸메틸에테르, 에틸프로필에테르, 부틸프로필에테르, 페닐메틸에테르, 디페닐에테르, 디벤질에테르 등을 들 수 있다.
- [73] 상기 제3용매는 바람직하기로 에틸렌글리콜 에틸메틸에테르, 에틸렌글리콜 디에틸에테르, 디프로필에테르, 디이소프로필에테르, 디부틸에테르, 또는 디이소부틸에테르일 수 있다. 이러한 선형 에테르는 폴리설파이드의 용해 및 용매 분해 억제 효과를 나타내어 전해액 안정성에 기여한다.
- [74] 상기 1,2-디메톡시에탄, 디에틸렌글리콜 디메틸에테르, 트리에틸렌글리콜 디메틸에테르, 및 테트라에틸렌글리콜 디메틸에테르 등은 황계 물질의 용해도가 우수하여 황의 이용률을 높임으로써 전지의 용량 특성 향상에 기여한다. 한편, 에틸렌글리콜 에틸메틸에테르, 에틸렌글리콜 디에틸에테르, 디프로필에테르, 디이소프로필에테르, 디부틸에테르, 및 디이소부틸에테르 등은 안정성이 우수하여 전지 구동 중 분해가 잘 일어나지 않는다. 따라서, 이들 용매를 적절히 혼합하여 사용하게 되면 황 이용률 및 전해액의 안정성을 동시에 확보할 수 있는 장점이 있다.
- [75] 상기 제2용매 및 제3용매는 비수계 용매 총 중량에 대하여 50 부피% 이상 포함되는 것이 바람직하다. 이때, 제2용매 및 제3용매의 상대적 비율은 사용되는 전극의 종류, 전지 용량 등에 따라 적절히 조절될 수 있으나, 각각이 적어도 비수계 용매 총 중량에 대하여 10 부피% 이상 포함되는 것이 전지 용량 확보 및 안정성 측면에서 바람직하다. 구체적으로, 제2용매 및 제3용매는 1:3 내지 3:1의 부피비로 혼합되는 것이 바람직하며, 보다 바람직하기로 1:2 내지 2:1의 부피비로 혼합된다.
- [76] 본 발명에 따른 리튬-설퍼 전지용 전해액의 바람직한 일 구현예에 따르면,

전해액의 비수계 용매는 제1용매로서 테트라히드로퓨란, 제2용매로서 1,2-디메톡시에탄, 제3용매로서 에틸렌글리콜 에틸메틸에테르 또는 디프로필에테르를 포함하며, 이들의 부피비는 1:1:1 내지 1:2:2 인 것일 수 있다. 이 경우, 리튬-설퍼 전지의 황 이용률을 높일 수 있어 전지의 용량 특성을 확보하는 동시에 전지의 수명을 향상시킬 수 있다. 따라서, 고용량, 고로딩 전극을 포함하는 전지에 유리하다.

- [77] 또 다른 바람직한 일 구현에는, 제1용매로서 테트라히드로퓨란, 제2용매로서 에틸렌글리콜 에틸메틸에테르, 제3용매로서 에틸렌글리콜 디에틸에테르, 디프로필에테르, 또는 디이소부틸에테르를 포함하며, 이들의 부피비는 1:1:1 내지 1:2:2 인 것일 수 있다. 이 경우, 전해액 안정성이 크게 향상되어 전지의 수명 특성을 현저히 개선시킬 수 있다. 이에, 상기 전해액은 높은 전해액 안정성을 요하는 고온 작동 전지에 적합하게 사용될 수 있다.
- [78] 이와 같이, 본 발명의 전해액은 용매 조합을 적절히 선정함으로써 전지에서 요구되는 다양한 특성에 부합하도록 제조될 수 있다.
- [79] 본 발명의 리튬-설퍼 전지용 전해액은 이온 전도성을 증가시키기 위해 전해질에 첨가되는 리튬염을 포함한다. 상기 리튬염은 본 발명에서 특별히 한정하지 않으며, 리튬 이차 전지에서 통상적으로 사용 가능한 것이라면 제한 없이 사용될 수 있다. 구체적으로, 상기 리튬염은 LiCl, LiBr, LiI, LiClO₄, LiBF₄, LiB₁₀Cl₁₀, LiPF₆, LiCF₃SO₃, LiCF₃CO₂, LiC₄BO₈, LiAsF₆, LiSbF₆, LiAlCl₄, CH₃SO₃Li, CF₃SO₃Li, (CF₃SO₂)₂NLi, (C₂F₅SO₂)₂NLi, (SO₂F)₂NLi, (CF₃SO₂)₃CLi, 클로로 보란 리튬, 저급지방족 카르복산 리튬, 4 페닐 붕산 리튬, 리튬 이미드 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 1종이 가능하며, 바람직하기로 (CF₃SO₂)₂NLi, (C₂F₅SO₂)₂NLi, (SO₂F)₂NLi 등이 사용될 수 있다.
- [80] 상기 리튬염의 농도는 이온 전도도 등을 고려하여 결정될 수 있으며, 바람직하게는 0.1 내지 4.0 M, 또는 0.5 내지 2.0 M 일 수 있다. 만약 리튬염의 농도가 상기 범위 미만이면 전지의 구동에 적합한 이온 전도도의 확보가 어려우며, 상기 범위를 초과하면 전해액의 점도가 증가하여 리튬 이온의 이동성이 떨어질 수 있고 리튬염 자체의 분해 반응이 증가하여 전지의 성능이 저하될 수 있으므로 상기 범위 내에서 적절히 조절한다.
- [81] 본 발명의 리튬-설퍼 전지용 비수계 전해액은 분자 내 N-O 결합을 갖는 첨가물을 더 포함할 수 있다. 상기 첨가물은 리튬 전극에 안정적인 피막을 형성하고 충·방전 효율을 크게 향상시키는 효과가 있다. 이러한 첨가물은 질산 또는 아질산계 화합물, 니트로 화합물 등일 수 있다. 일례로 질산리튬, 질산칼륨, 질산세슘, 질산바륨, 질산암모늄, 아질산리튬, 아질산칼륨, 아질산세슘, 아질산암모늄, 메틸 니트레이트, 디알킬 이미다졸륨 니트레이트, 구아니딘 니트레이트, 이미다졸륨 니트레이트, 피리디늄 니트레이트, 에틸 니트라이트, 프로필 니트라이트, 부틸 니트라이트, 펜틸 니트라이트, 옥틸 니트라이트, 니트로메탄, 니트로프로판, 니트로부탄, 니트로벤젠, 디니트로벤젠, 니트로

피리딘, 디니트로피리딘, 니트로톨루엔, 디니트로톨루엔, 피리딘 N-옥사이드, 알킬피리딘 N-옥사이드, 및 테트라메틸 피페리디닐옥실로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상이 사용될 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따르면 질산리튬(LiNO₃)을 사용할 수 있다.

- [82] 상기 첨가물은 전체 전해액 조성 100 중량%에 대하여 0.01 내지 10 중량% 범위 내에서, 바람직하게는 0.1 내지 5 중량%로 사용한다. 만약 그 함량이 상기 범위 미만이면 상기한 효과를 확보할 수 없고, 이와 반대로 상기 범위를 초과하게 되면 피막에 의해 오히려 저항이 증가할 우려가 있으므로, 상기 범위 내에서 적절히 조절한다.
- [83] 전술한 바와 같이 본 발명에 따른 리튬-설퍼 전지용 전해액은 전해액 안정성을 확보하기 위하여 용매로 고리형 에테르 및 선형 에테르의 혼합 용매를 이용하며, 이에 따라 전지의 충·방전 중 전지 내 기체 발생을 억제하고, 스웰링 현상을 개선할 수 있다.
- [84] 본 발명에 따른 상기 전해액의 제조방법은 본 발명에서 특별히 한정하지 않으며, 당업계에 공지된 통상적인 방법에 의해 제조될 수 있다.

[85]

[86] 리튬-설퍼 전지

[87] 본 발명에 따른 리튬-설퍼 전지는 양극 및 음극과 이들 사이에 개재되는 분리막 및 전해액을 포함하고, 전해액으로서 본 발명에 따른 리튬-설퍼 전지용 전해액을 사용한다.

[88] 본 발명에 따른 리튬-설퍼 전지는 전해액 안정성이 개선되어 우수한 수명 특성을 나타낸다.

[89] 상기 리튬-설퍼 전지의 양극, 음극 및 분리막의 구성은 본 발명에서 특별히 한정하지 않으며, 이 분야에서 공지된 바를 따른다.

[90] 양극

[91] 본 발명에 따른 양극은 양극 집전체 상에 형성된 양극 활물질을 포함한다.

[92] 상기 양극 집전체로는 기술분야에서 집전체로 사용될 수 있는 것이라면 모두 가능하고, 구체적으로 우수한 도전성을 갖는 발포 알루미늄, 발포 니켈 등을 사용하는 것이 바람직할 수 있다.

[93] 상기 양극 활물질은 황 원소(Elemental sulfur, S8), 황 계열 화합물 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 상기 황 계열 화합물은 구체적으로, Li₂S_n(n≥1), 유기황 화합물 또는 탄소-황 폴리머((C₂S_x)_n; x=2.5 ~ 50, n≥2) 등일 수 있다. 이들은 황 물질 단독으로는 전기전도성이 없기 때문에 도전재와 복합하여 적용될 수 있다.

[94] 상기 도전재는 다공성일 수 있다. 따라서, 상기 도전재로는 다공성 및 도전성을 갖는 것이라면 제한 없이 사용할 수 있으며, 예를 들어 다공성을 갖는 탄소계 물질을 사용할 수 있다. 이와 같은 탄소계 물질로는 카본 블랙, 그라파이트, 그래핀, 활성탄, 탄소 섬유 등을 사용할 수 있다. 또한, 금속 메쉬 등의 금속성 섬유; 구리, 은, 니켈, 알루미늄 등의 금속성 분말; 또는 폴리페닐렌 유도체 등의

유기 도전성 재료도 사용할 수 있다. 상기 도전성 재료들은 단독 또는 혼합하여 사용될 수 있다.

- [95] 상기 양극은 양극 활물질과 도전제의 결합과 집전체에 대한 결합을 위하여 바인더를 더 포함할 수 있다. 상기 바인더는 열가소성 수지 또는 열경화성 수지를 포함할 수 있다. 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리불화비닐리덴(PVDF), 스티렌-부타디엔 고무, 테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로알킬비닐에테르 공중합체, 불화비닐리덴-헥사플루오로프로필렌 공중합체, 불화비닐리덴-클로로트리플루오로에틸렌 공중합체, 에틸렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체, 폴리클로로트리플루오로에틸렌, 불화비닐리덴-펜타플루오로프로필렌 공중합체, 프로필렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체, 에틸렌-클로로트리플루오로에틸렌 공중합체, 불화비닐리덴-헥사플루오로프로필렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체, 불화비닐리덴-퍼플루오로메틸비닐에테르-테트라플루오로에틸렌 공중합체, 에틸렌-아크릴산 공중합체 등을 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있으나, 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 바인더로 사용될 수 있는 것이라면 모두 가능하다.

- [96] 상기와 같은 양극은 통상의 방법에 따라 제조될 수 있으며, 구체적으로는 양극 활물질과 도전제 및 바인더를 유기 용매 상에서 혼합하여 제조한 양극 활물질층 형성용 조성물을 집전체 위에 도포 및 건조하고, 선택적으로 전극 밀도의 향상을 위하여 집전체에 압축 성형하여 제조할 수 있다. 이때 상기 유기 용매로는 양극 활물질, 바인더 및 도전제를 균일하게 분산시킬 수 있으며, 쉽게 증발되는 것을 사용하는 것이 바람직하다. 구체적으로는 아세토니트릴, 메탄올, 에탄올, 테트라히드로퓨란, 물, 이소프로필알코올 등을 들 수 있다.

[97] 음극

- [98] 본 발명에 따른 음극은 음극 집전체 상에 형성된 음극 활물질을 포함한다.

- [99] 상기 음극 집전체는 구체적으로 구리, 스테인리스스틸, 티타늄, 은, 팔라듐, 니켈, 이들의 합금 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있다. 상기 스테인리스스틸은 카본, 니켈, 티탄 또는 은으로 표면 처리될 수 있으며, 상기 합금으로는 알루미늄-카드뮴 합금이 사용될 수 있다. 그 외에도 소성 탄소, 도전제로 표면 처리된 비전도성 고분자, 또는 전도성 고분자 등이 사용될 수도 있다.

- [100] 상기 음극 활물질로는 리튬 이온(Li⁺)을 가역적으로 흡장(Intercalation) 또는 방출(Deintercalation)할 수 있는 물질, 리튬 이온과 반응하여 가역적으로 리튬 함유 화합물을 형성할 수 있는 물질, 리튬 금속 또는 리튬 합금을 사용할 수 있다. 상기 리튬 이온(Li⁺)을 가역적으로 흡장 또는 방출할 수 있는 물질은 예컨대 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 상기 리튬 이온(Li⁺)과 반응하여 가역적으로 리튬 함유 화합물을 형성할 수 있는 물질은 예를 들어,

산화주석, 티타늄나이트레이트 또는 실리콘일 수 있다. 상기 리튬 합금은 예를 들어, 리튬(Li)과 나트륨(Na), 칼륨(K), 루비듐(Rb), 세슘(Cs), 프랑슘(Fr), 베릴륨(Be), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba), 라듐(Ra), 알루미늄(Al) 및 주석(Sn)으로 이루어지는 군에서 선택되는 금속의 합금일 수 있다.

[101] 상기 음극은 음극 활물질과 도전제의 결합과 집전체에 대한 결합을 위하여 바인더를 더 포함할 수 있으며, 구체적으로 상기 바인더는 앞서 양극의 바인더에서 설명한 바와 동일하다.

[102] **분리막**

[103] 양극과 음극 사이는 통상적인 분리막이 개재될 수 있다. 상기 분리막은 전극을 물리적으로 분리하는 기능을 갖는 물리적인 분리막으로서, 통상의 분리막으로 사용되는 것이라면 특별한 제한 없이 사용 가능하며, 특히 전해액의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 함습 능력이 우수한 것이 바람직하다.

[104] 또한 상기 분리막은 양극과 음극을 서로 분리 또는 절연시키면서 양극과 음극 사이에 리튬 이온의 수송을 가능하게 한다. 이러한 분리막은 다공성이고 비전도성 또는 절연성인 물질로 이루어질 수 있다. 상기 분리막은 필름과 같은 독립적인 부재이거나, 또는 양극 및/또는 음극에 부가된 코팅층일 수 있다.

[105] 구체적으로는 다공성 고분자 필름, 예를 들어 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체 및 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름을 단독으로 또는 이들을 적층하여 사용할 수 있으며, 또는 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고융점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포를 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[106] 상기 리튬-설퍼 전지에 포함되는 상기 양극, 음극 및 분리막은 각각 통상적인 성분과 제조 방법에 따라 준비될 수 있으며, 또한 리튬-설퍼 전지의 외형은 특별한 제한이 없으나, 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치(Pouch)형 또는 코인(Coin)형 등이 될 수 있다.

[107]

[108] 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.

[109]

[110] [실시예]

[111] 실시예 1 내지 2 및 비교예 1 내지 2

[112] (1) 전해액의 제조

[113] 하기 표 1의 조성을 갖는 혼합 용매에 1.0 M 농도로 LiTFSI((CF₃SO₂)₂NLi)를

첨가하고, 전해액 100 중량% 기준으로 1 중량%의 LiNO_3 를 첨가하여 실시예 1 내지 2 및 비교예 1 내지 2의 비수계 전해액을 제조하였다. 이때 사용된 용매는 다음과 같다.

- [114] THF: 테트라히드로퓨란 (Tetrahydrofuran)
 [115] DOL: 1,3-디옥솔란 (1,3-Dioxolane)
 [116] DME: 1,2-디메톡시에탄 (1,2-Dimethoxyethane)
 [117] EGEME: 에틸렌글리콜 에틸메틸에테르 (Ethyleneglycol ethylmethyl ether)
 [118] DPE: 디프로필에테르 (Dipropyl ether)
 [119] [표1]

	용매(부피비)	리튬염	첨가물
실시예 1	THF:DME:EGEME (1:1:1)	1.0M LiTFSI	1wt% LiNO_3
실시예 2	THF:DME:DPE (1:1:1)	1.0M LiTFSI	1wt% LiNO_3
비교예 1	DOL:DME (1:1)	1.0M LiTFSI	1wt% LiNO_3
비교예 2	THF:DME (1:1)	1.0M LiTFSI	1wt% LiNO_3

[120]

[121] (2) 리튬-설퍼 전지의 제조

[122] 황 65 중량%, 카본 블랙 25 중량%, 및 폴리에틸렌 옥사이드 10 중량%를 아세토니트릴과 혼합하여 양극 활물질 슬러리를 준비하였다. 상기 양극 활물질 슬러리를 알루미늄 집전체 상에 코팅하고 이를 건조하여 $30 \times 50 \text{ mm}^2$ 크기를 가진, 로딩량 5 mAh/cm^2 의 양극을 제조하였다. 또, 두께 $150 \mu\text{m}$ 의 리튬 금속을 음극으로 하였다.

[123] 상기 제조한 양극과 음극을 대면하도록 위치시키고 그 사이에 두께 $20 \mu\text{m}$ 의 폴리에틸렌 분리막을 개재한 후, 상기 제조한 실시예 및 비교예의 전해액으로 충전하였다.

[124]

[125] **실험예 1: 전지 성능 평가**

[126] 상기 실시예 1 내지 2 및 비교예 1 내지 2의 각 리튬-설퍼 전지에 대하여 하기 조건으로 20 사이클을 진행하면서 비 방전 용량(Specific Discharge Capacity)을 측정하였으며, 그 결과를 도 1에 나타내었다.

[127] 충전: 율속 0.1C, 전압 2.8V, CC/CV (5% current cut at 0.1C)

[128] 방전: 율속 0.1C, 전압 1.5V, CC

[129] 도 1에 나타난 바와 같이, 비교예 1 및 2의 전지는 10 사이클 이후 방전 용량이 떨어지기 시작하는 것을 확인할 수 있다. 그러나 실시예 1 및 2의 전지는 20 사이클까지도 안정적으로 방전 용량이 유지됨을 알 수 있다. 또한, 비교예 1 및 2의 전지는 전지 구동에 따라 가스가 발생하여 스웰링 현상이 관찰되었으나, 실시예 1 및 2의 전지는 스웰링 현상이 관찰되지 않았다.

[130]

[131] 실시예 3 내지 6 및 비교예 3

[132] (1) 전해액의 제조

[133] 하기 표 2의 조성을 갖는 혼합 용매에 1.0 M 농도로 LiTFSI((CF₃SO₂)₂NLi)를 첨가하고, 전해액 100 중량% 기준으로 1 중량%의 LiNO₃를 첨가하여 실시예 3 내지 6 및 비교예 3의 비수계 전해액을 제조하였다. 이때 사용된 용매는 다음과 같다.

[134] THF: 테트라히드로퓨란 (Tetrahydrofuran)

[135] DOL: 1,3-디옥솔란 (1,3-Dioxolane)

[136] DME: 1,2-디메톡시에탄 (1,2-Dimethoxyethane)

[137] EGEME: 에틸렌글리콜 에틸메틸에테르 (Ethyleneglycol ethylmethyl ether)

[138] EGDEE: 에틸렌글리콜 디에틸에테르 (Ethyleneglycol diethyl ether)

[139] DPE: 디프로필에테르 (Dipropyl ether)

[140] DIBE: 디이소부틸에테르 (Diisobutyl ether)

[141] [표2]

	용매(부피비)	리튬염	첨가물
실시예 3	THF:EGEME:EGDEE (1:1:1)	1.0M LiTFSI	1wt% LiNO ₃
실시예 4	THF:EGEME:DPE (1:1:1)	1.0M LiTFSI	1wt% LiNO ₃
실시예 5	THF:EGEME:DIBE (1:1:1)	1.0M LiTFSI	1wt% LiNO ₃
실시예 6	THF:EGEME:DPE (2:1:1)	1.0M LiTFSI	1wt% LiNO ₃
비교예 3	DOL:DME (1:1)	1.0M LiTFSI	1wt% LiNO ₃

[142]

[143] (2) 리튬-설퍼 전지의 제조

[144] 황 60 중량%, 카본 블랙 30 중량%, 및 폴리에틸렌 옥사이드 10 중량%를 아세토니트릴과 혼합하여 양극 활물질 슬러리를 준비하였다. 상기 양극 활물질 슬러리를 알루미늄 집전체 상에 코팅하고 이를 건조하여 30 × 50 mm² 크기를 가진, 로딩량 5 mAh/cm²의 양극을 제조하였다. 또, 두께 150 μm의 리튬 금속을 음극으로 하였다.

[145] 상기 제조한 양극과 음극을 대면하도록 위치시키고 그 사이에 두께 20 μm의 폴리에틸렌 분리막을 개재한 후, 상기 제조한 실시예 및 비교예의 전해액으로 충전하였다.

[146]

[147] 실험예 2: 전지 성능 평가

[148] 상기 실시예 실시예 3 내지 6 및 비교예 3의 각 리튬-설퍼 전지에 대하여 하기 조건으로 충전 및 방전을 반복하면서 비 방전 용량(Specific Discharge Capacity)을 측정하였으며, 그 결과를 도 2에 나타내었다.

- [149] 충전: 율속 0.1C, 전압 2.8V, CC/CV (5% current cut at 0.1C)
- [150] 방전: 율속 0.1C, 전압 1.5V, CC
- [151] 도 2에 나타난 바와 같이, 본 발명의 전해액을 사용한 리튬-설퍼 전지의 경우, 수십 회 사이클이 반복되는 동안 높은 초기 충전 용량을 유지함을 알 수 있다. 한편, 고리형 에테르가 용매 총 부피의 50%를 차지하는 실시예 6의 전지는 다른 실시예 전지들에 비하여 전지 수명 특성의 향상 효과가 다소 낮게 나타나는 것으로 확인되었다.
- [152] 이와 비교하여, 비교예 3의 전지는 약 15회 충전 이후 초기 용량이 크게 저하되는 경향을 나타내었다. 이러한 결과는 용매 자체의 낮은 안정성으로 인해 전지 구동 중 전해액 분해가 발생하였기 때문으로 생각된다.
- [153] 상기 결과로부터, 본 발명의 3성분계 조합의 전해액 조성이 전지의 초기 충전 용량의 유지율을 높이고, 기존 조합의 전해액 대비 전지의 수명 특성 또한 향상시킬 수 있음을 알 수 있다. 또한, 본 발명의 전해액은 고리형 에테르의 함량이 용매 총 부피의 50% 미만인 경우에 보다 우수한 전지 수명 향상 효과를 나타냄을 알 수 있다.

청구범위

- [청구항 1] 리튬염 및 비수계 용매를 포함하고,
 상기 비수계 용매는
 i) 고리구조 내 하나의 산소를 포함하는 고리형 에테르;
 ii) 하기 화학식 1로 표시되는 글리콜 에테르; 및
 iii) 하기 화학식 2로 표시되는 선형 에테르; 를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬-설퍼 전지용 전해액.
 [화학식 1]

$$R^1-O-(CH_2CH_2O)_x-R^2$$

 [화학식 2]

$$R^3-O-(CH_2CH_2O)_y-R^4$$

 (상기 화학식 1 및 2에서,
 R^1 내지 R^4 는 서로 같거나 다르며, 각각 독립적으로 C1 내지 C6의 알킬기, 또는 C6 내지 C12의 아릴기이고, 또는 C7 내지 C13의 아릴알킬기이고,
 x 는 1 내지 4의 정수이고,
 y 는 0 내지 4의 정수이며,
 상기 화학식 1의 에테르는 상기 화학식 2의 에테르와 상이하다)
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
 상기 고리형 에테르는 C1 내지 C4의 알킬기 또는 알콕시기로 치환 또는 비치환된 5 내지 7원 고리형 에테르인 것을 특징으로 하는 리튬-설퍼 전지용 전해액.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
 상기 고리형 에테르는 C1 내지 C4의 알킬기 또는 알콕시기로 치환 또는 비치환된 테트라히드로퓨란 또는 테트라히드로피란인 것을 특징으로 하는 리튬-설퍼 전지용 전해액.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
 상기 고리형 에테르는 테트라히드로퓨란, 2-메틸테트라히드로퓨란, 3-메틸테트라히드로퓨란, 2,3-디메틸테트라히드로퓨란, 2,4-디메틸테트라히드로퓨란, 2,5-디메틸테트라히드로퓨란, 2-메톡시테트라히드로퓨란, 3-메톡시테트라히드로퓨란, 2,5-디메톡시테트라히드로퓨란, 2-에톡시테트라히드로퓨란, 3-에톡시테트라히드로퓨란, 테트라히드로피란, 2-메틸테트라히드로피란, 3-메틸테트라히드로피란, 및 4-메틸테트라히드로피란으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종인 것을 특징으로 하는 리튬-설퍼 전지용 전해액.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
 상기 글리콜 에테르는 1,2-디메톡시에탄, 에틸렌글리콜 에틸메틸에테르,

디에틸렌글리콜 디메틸에테르, 트리에틸렌글리콜 디메틸에테르, 및 테트라에틸렌글리콜 디메틸에테르로 이루어지는 군에서 선택되는 1종인 것을 특징으로 하는 리튬-설퍼 전지용 전해액.

[청구항 6]

제1항에 있어서,

상기 선형 에테르는 에틸렌글리콜 에틸메틸에테르, 에틸렌글리콜 디에틸에테르, 디프로필에테르, 디이소프로필에테르, 디부틸에테르, 및 디이소부틸에테르로 이루어지는 군에서 선택되는 1종인 것을 특징으로 하는 리튬-설퍼 전지용 전해액.

[청구항 7]

제1항에 있어서,

상기 고리형 에테르는 비수계 용매 총 중량의 10 내지 50 부피%로 포함되는 것을 특징으로 하는 리튬-설퍼 전지용 전해액.

[청구항 8]

제1항에 있어서,

상기 글리콜 에테르 및 선형 에테르는 1:3 내지 3:1 의 부피비로 포함되는 것을 특징으로 하는 리튬-설퍼 전지용 전해액.

[청구항 9]

제1항에 있어서,

상기 리튬염은 LiCl, LiBr, LiI, LiClO₄, LiBF₄, LiB₁₀Cl₁₀, LiPF₆, LiCF₃SO₃, LiCF₃CO₂, LiC₄BO₈, LiAsF₆, LiSbF₆, LiAlCl₄, CH₃SO₃Li, CF₃SO₃Li, (CF₃SO₂)₂NLi, (C₂F₅SO₂)₂NLi, (SO₂F)₂NLi, (CF₃SO₂)₃CLi, 클로로 보란 리튬, 저급지방족 카르본산 리튬, 4 페닐 붕산 리튬, 리튬 이미드 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 1종을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬-설퍼 전지용 전해액.

[청구항 10]

제1항에 있어서,

상기 리튬염은 0.1 내지 4.0 M 농도로 포함되는 것을 특징으로 하는 리튬-설퍼 전지용 전해액.

[청구항 11]

제1항에 있어서,

상기 전해액은 분자 내 N-O 결합을 갖는 첨가물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬-설퍼 전지용 전해액.

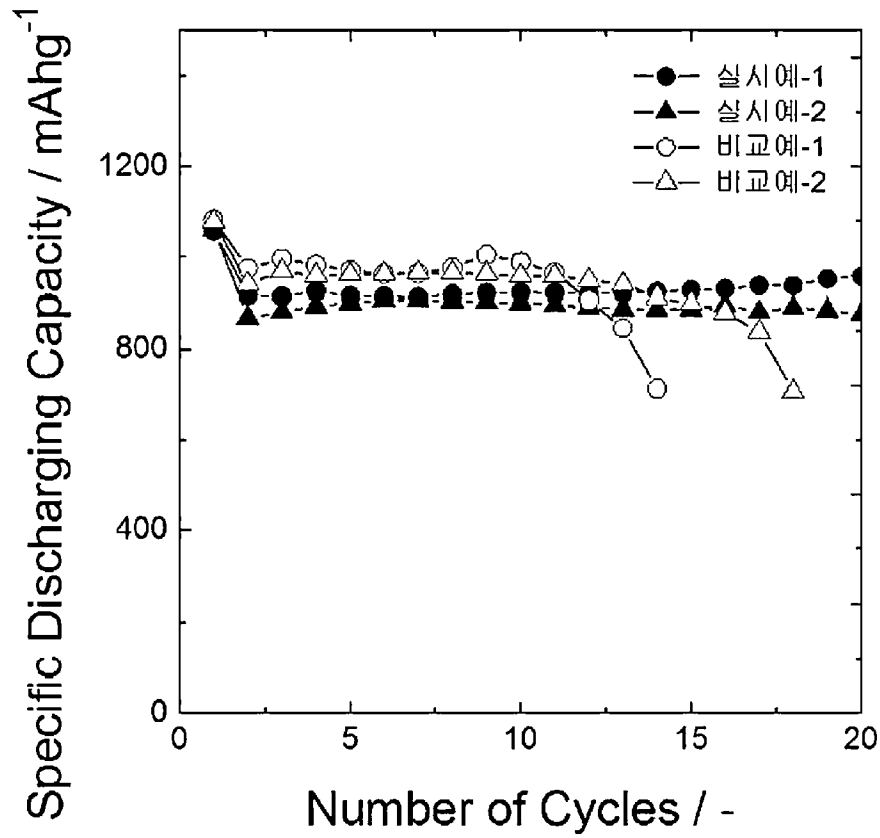
[청구항 12]

제11항에 있어서,

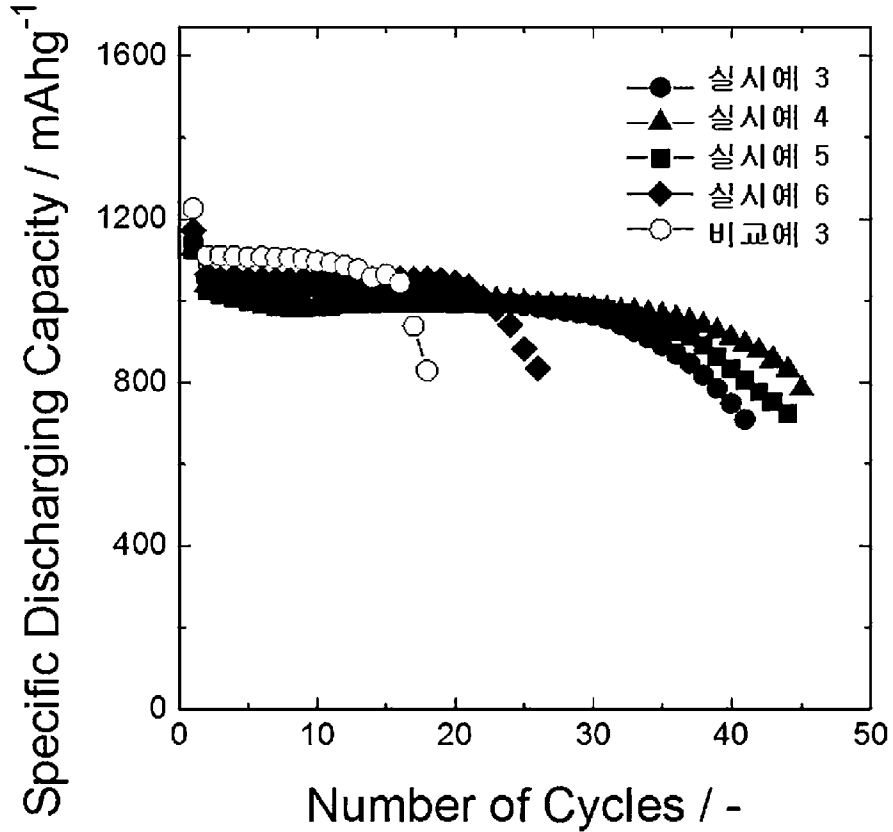
상기 첨가물은 질산리튬, 질산칼륨, 질산세슘, 질산바륨, 질산암모늄, 아질산리튬, 아질산칼륨, 아질산세슘, 아질산암모늄, 메틸 니트레이트, 디알킬 이미다졸륨 니트레이트, 구아니딘 니트레이트, 이미다졸륨 니트레이트, 피리디늄 니트레이트, 에틸 니트라이트, 프로필 니트라이트, 부틸 니트라이트, 펜틸 니트라이트, 옥틸 니트라이트, 니트로메탄, 니트로프로판, 니트로부탄, 니트로벤젠, 디니트로벤젠, 니트로 피리딘, 디니트로피리딘, 니트로톨루엔, 디니트로톨루엔, 피리딘 N-옥사이드, 알킬피리딘 N-옥사이드, 및 테트라메틸 피페리디닐옥실로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 리튬-설퍼 전지용 전해액.

- [청구항 13] 제11항에 있어서,
상기 첨가물은 전해액 100 중량%에 대하여 0.01 내지 10 중량%로
포함되는 것을 특징으로 하는 리튬-설퍼 전지용 전해액.
- [청구항 14] 제1항 내지 제13항 중 어느 한 항의 전해액을 포함하는 리튬-설퍼 전지.

[도1]



[도2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/001582

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 10/0569(2010.01)i, H01M 10/0568(2010.01)i, H01M 10/0567(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 10/0569; H01M 10/05; H01M 10/0565; H01M 4/13; H01M 10/052; H01M 10/0568; H01M 10/0567

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: lithium-sulfur battery, LI-S battery, electrolyte, cyclic ether, cyclic ether, glycol ether, linear ethers, acyclic, acrylic ether, furan, glyme, N-O, additive, lithium nitrate

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2006-0125852 A (SION POWER CORPORATION) 06 December 2006 See abstract; paragraphs [0021]-[0055] and [0151]; and claim 1.	1-14
A	KR 10-2016-0042525 A (LG CHEM, LTD.) 20 April 2016 See abstract; and paragraphs [0018]-[0041].	1-14
A	KR 10-2005-0038897 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 29 April 2005 See abstract; and paragraphs [0017]-[0046].	1-14
A	KR 10-2004-0022972 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 18 March 2004 See abstract; and paragraphs [0015]-[0074].	1-14
A	KR 10-2014-0139135 A (BASF SE) 04 December 2014 See abstract; and paragraphs [0066]-[0094]	1-14



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 APRIL 2017 (17.04.2017)

Date of mailing of the international search report

18 APRIL 2017 (18.04.2017)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Sconsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/001582

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date		
KR 10-2006-0125852 A	06/12/2006	CA 2552563 A1	28/07/2005		
		CN 100583519 C	20/01/2010		
		CN 1930710 A	14/03/2007		
		EP 1726052 A2	29/11/2006		
		EP 1726052 B1	14/03/2012		
		EP 1726052 B8	18/04/2012		
		JP 2007-518229 A	05/07/2007		
		JP 5094123 B2	12/12/2012		
		US 2005-0147891 A1	07/07/2005		
		US 2007-0082270 A1	12/04/2007		
		US 2008-0187840 A1	07/08/2008		
		US 2008-0193835 A1	14/08/2008		
		US 7354680 B2	08/04/2008		
		US 7553590 B2	30/06/2009		
		US 7842421 B2	30/11/2010		
		US 8828610 B2	09/09/2014		
		WO 2005-069404 A2	28/07/2005		
		WO 2005-069404 A3	15/06/2006		
		KR 10-2016-0042525 A	20/04/2016	NONE	
		KR 10-2005-0038897 A	29/04/2005	KR 10-0570604 B1	12/04/2006
KR 10-2004-0022972 A	18/03/2004	CN 1482701 A	17/03/2004		
		JP 2004-103560 A	02/04/2004		
		KR 10-0467456 B1	24/01/2005		
		US 2004-0048164 A1	11/03/2004		
KR 10-2014-0139135 A	04/12/2014	CN 104272499 A	07/01/2015		
		EP 2837050 A1	18/02/2015		
		JP 2015-516654 A	11/06/2015		
		WO 2013-153014 A1	17/10/2013		

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))
H01M 10/0569(2010.01)i, H01M 10/0568(2010.01)i, H01M 10/0567(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
H01M 10/0569; H01M 10/05; H01M 10/0565; H01M 4/13; H01M 10/052; H01M 10/0568; H01M 10/0567

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌
한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))
eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 리튬-설퍼 전지, LI-S 전지, 전해액, 고리형 에테르, cyclic ether, 글리콜 에테르, 선형 에테르, 비고리, acyclic ether, furan, glyme, N-O, 첨가물, 질산리튬

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2006-0125852 A (싸이언 파워 코퍼레이션) 2006.12.06 요약; 단락 [0021]-[0055] 및 [0151]; 및 청구항 1 참조.	1-14
A	KR 10-2016-0042525 A (주식회사 엘지화학) 2016.04.20 요약; 및 단락 [0018]-[0041] 참조.	1-14
A	KR 10-2005-0038897 A (삼성에스디아이 주식회사) 2005.04.29 요약; 및 단락 [0017]-[0046] 참조.	1-14
A	KR 10-2004-0022972 A (삼성에스디아이 주식회사) 2004.03.18 요약; 및 단락 [0015]-[0074] 참조.	1-14
A	KR 10-2014-0139135 A (마스프 에스이) 2014.12.04 요약; 및 단락 [0066]-[0094] 참조.	1-14

추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:
 “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌
 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌
 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌
 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌
 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌
 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌
 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.
 “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.
 “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일 2017년 04월 17일 (17.04.2017)	국제조사보고서 발송일 2017년 04월 18일 (18.04.2017)
--	---

ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 조기윤 전화번호 +82-42-481-5655
---	------------------------------------



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2006-0125852 A	2006/12/06	CA 2552563 A1 CN 100583519 C CN 1930710 A EP 1726052 A2 EP 1726052 B1 EP 1726052 B8 JP 2007-518229 A JP 5094123 B2 US 2005-0147891 A1 US 2007-0082270 A1 US 2008-0187840 A1 US 2008-0193835 A1 US 7354680 B2 US 7553590 B2 US 7842421 B2 US 8828610 B2 WO 2005-069404 A2 WO 2005-069404 A3	2005/07/28 2010/01/20 2007/03/14 2006/11/29 2012/03/14 2012/04/18 2007/07/05 2012/12/12 2005/07/07 2007/04/12 2008/08/07 2008/08/14 2008/04/08 2009/06/30 2010/11/30 2014/09/09 2005/07/28 2006/06/15
KR 10-2016-0042525 A	2016/04/20	없음	
KR 10-2005-0038897 A	2005/04/29	KR 10-0570604 B1	2006/04/12
KR 10-2004-0022972 A	2004/03/18	CN 1482701 A JP 2004-103560 A KR 10-0467456 B1 US 2004-0048164 A1	2004/03/17 2004/04/02 2005/01/24 2004/03/11
KR 10-2014-0139135 A	2014/12/04	CN 104272499 A EP 2837050 A1 JP 2015-516654 A WO 2013-153014 A1	2015/01/07 2015/02/18 2015/06/11 2013/10/17