

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일

2018년 11월 29일 (29.11.2018) WIPO | PCT



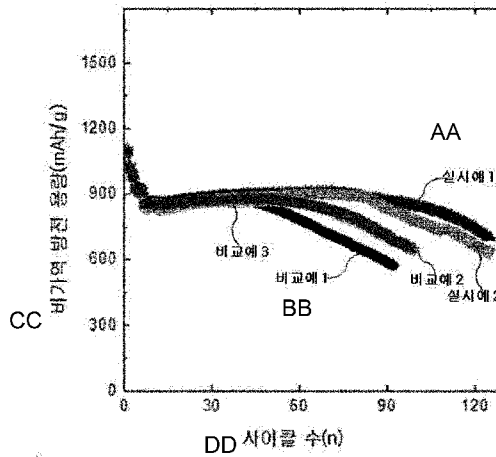
(10) 국제공개번호

WO 2018/216866 A1

- (51) 국제특허분류: H01M 10/0567 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)  
H01M 10/0568 (2010.01) H01M 4/38 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2017/014351
- (22) 국제출원일: 2017년 12월 8일 (08.12.2017)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2017-0065508 2017년 5월 26일 (26.05.2017) KR  
10-2017-0166320 2017년 12월 6일 (06.12.2017) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 양승윤 (YANG, Seung Yoon); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 양
- 두경 (YANG, Doo Kyung); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 김성호 등 (KIM, Sung Ho et al.); 06233 서울시 강남구 테헤란로8길 8, 5층 (역삼동, 흥은빌딩) (위너비 특허법률사무소), 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, JO, 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 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE,

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

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



AA...Example  
 BB...Comparative example  
 CC...Irreversible discharge capacity (mAh/g)  
 DD...Number of cycles (n)

(57) Abstract: The present invention relates to an electrolyte solution for a lithium-sulfur battery and a lithium-sulfur battery comprising same and, more specifically, to an electrolyte solution, for a lithium-sulfur battery, comprising lithium salts, an organic solvent and an additive, wherein the additive comprises alkali metal salt type ionomer. The electrolyte solution for a lithium-sulfur battery comprises polymer which comprises an alkali metal ion as an additive and thus enables the transfer property of a lithium ion to be improved and the capacity and lifetime characteristics of the lithium-sulfur battery to be enhanced.



WO 2018/216866 A1

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

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

---

**(57) 요약서:** 본 발명은 리튬-황 전지용 전해액 및 이를 포함하는 리튬-황 전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는 리튬염, 유기용매 및 첨가제를 포함하고, 상기 첨가제는 알칼리 금속염형의 이오노머를 포함하는 리튬-황 전지용 전해액에 관한 것이다. 상기 리튬-황 전지용 전해액은 첨가제로 알칼리 금속 이온을 포함하는 고분자 포함함에 따라 리튬 이온의 이동 특성을 개선함으로써 리튬-황 전지의 용량 및 수명 특성을 향상시킬 수 있다.

## 명세서

### 발명의 명칭: 리튬-황 전지용 전해액 및 이를 포함하는 리튬-황 전지

#### 기술분야

- [1] 본 출원은 2017년 5월 26일자 한국 특허 출원 제10-2017-0065508호 및 2017년 12월 6일자 한국 특허 출원 제10-2017-0166320호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함한다.
- [2] 본 발명은 리튬-황 전지용 전해액 및 이를 포함하는 리튬-황 전지에 관한 것이다.

#### 배경기술

- [3] 최근 전자기기, 통신기기의 소형화, 경량화 및 고성능화가 급속히 진행되고 있으며, 환경 문제와 관련하여 전기 자동차의 필요성이 크게 대두됨에 따라 이들 제품의 에너지원으로 사용할 수 있는 이차전지의 성능 개선이 크게 요구되고 있다. 이러한 요구를 만족시키는 이차전지로 양극 활물질로 황계 물질을 사용하는 리튬-황 전지에 대한 많은 연구가 진행되고 있다.
- [4] 리튬-황 전지는 황-황 결합을 포함하는 황 계열 화합물을 양극 활물질로 사용하고, 리튬과 같은 알칼리 금속 또는 리튬 이온 등과 같은 금속 이온의 삽입/탈삽입이 일어나는 탄소계 물질을 음극 활물질로 사용하는 이차전지이다.
- [5] 특히, 리튬-황 전지의 이론 방전용량은 1,675mAh/g이며, 이론 에너지 밀도가 2,600Wh/kg로서, 현재 연구되고 있는 리튬이온전지(약 570Wh/kg)에 비해 약 5배 정도 높은 이론 에너지 밀도를 가지기 때문에 고용량, 고에너지 밀도 및 장수명의 구현이 가능한 전지이다. 또한, 양극 활물질의 주재료인 황은 낮은 원자당 무게를 가지며, 자원이 풍부하여 공급이 용이하며 값이 저렴하고, 독성이 없으며, 환경친화적 물질이라는 이점 때문에 리튬-황 전지는 휴대용 전자기기뿐만 아니라 전기 자동차와 같은 중대형 장치의 에너지원으로 주목을 받고 있다.
- [6] 구체적으로, 리튬-황 전지의 음극(negative electrode)에서는 리튬의 산화 반응이 발생하고, 양극(positive electrode)에서는 황의 환원 반응이 발생한다. 방전 전의 황은 환형의 S<sub>8</sub> 구조를 가지고 있는데, 환원 반응(방전)시 황-황 결합이 끊어지면서 황의 산화수가 감소하고, 산화 반응(충전)시 황-황 결합이 다시 형성되면서 황의 산화수가 증가하는 산화-환원 반응을 이용하여 전기 에너지를 저장 및 생성한다. 이러한 전기화학 반응 중 황은 환형의 S<sub>8</sub>에서 환원 반응에 의해 선형 구조의 리튬 폴리설파이드(lithium polysulfide, Li<sub>2</sub>S<sub>x</sub>, x = 8, 6, 4, 2)로 변환되게 되며, 이러한 리튬 폴리설파이드가 완전히 환원되면 최종적으로 리튬 설파이드(lithium sulfide, Li<sub>2</sub>S)가 생성되게 된다. 각각의 리튬 폴리설파이드로

환원되는 과정에 의해 리튬-황 전지의 방전 거동은 리튬 이온전지와는 달리 단계적으로 방전 전압을 나타낸다.

- [7] 리튬-황 전지의 전기화학 반응의 중간 생성물인  $\text{Li}_2\text{S}_8$ ,  $\text{Li}_2\text{S}_6$ ,  $\text{Li}_2\text{S}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{S}_2$  등의 리튬 폴리설파이드 중에서, 황의 산화수가 높은 리튬 폴리설파이드( $\text{Li}_2\text{S}_x$ , 보통  $x > 4$ )는 극성이 강한 물질로 친수성 유기 용매를 포함하는 전해액에 쉽게 녹는다. 전해액에 녹은 리튬 폴리설파이드는 농도 차이에 의해서 양극으로부터 확산되어 간다. 이렇게 양극으로부터 용출된 리튬 폴리설파이드는 양극의 전기화학 반응 영역을 벗어나게 되어 리튬 설파이드( $\text{Li}_2\text{S}$ )로의 단계적 환원이 불가능하다. 즉, 양극을 벗어나 전해액에 용해된 상태로 존재하는 리튬 폴리설파이드는 전지의 총 방전 반응에 참여할 수 없게 되므로, 양극 활물질로 사용되는 황이 손실되고, 리튬-황 전지의 용량 및 수명 저하를 일으키는 주요한 요인이 된다.
- [8] 또한, 용출된 리튬 폴리설파이드는 전해액 상에 부유 또는 침전되는 것 이외에도 리튬 금속 음극과 직접 반응하여 리튬 금속 표면에 리튬 설파이드가 고착됨으로 인해 반응 활성도가 낮아져 전위 특성이 나빠지며 음극을 부식시키는 문제가 발생한다.
- [9] 이러한 리튬 폴리설파이드의 용출을 최소화하기 위하여 황을 흡착하는 성질을 지니는 첨가제를 양극 합제 또는 전해질에 첨가하거나 양극 활물질 표면을 특정 작용기를 포함하는 물질로 표면 처리하거나 탄소재나 금속 산화물에 황을 담지한 복합체를 양극 활물질로 사용하는 등 다양한 방법들이 연구되고 있다.
- [10] 일례로, 대한민국 공개특허 제2015-0032670호는 전해질에 질소 함유 첨가제, 황 함유 첨가제 또는 유기 과산화물을 포함함으로써 리튬 폴리설파이드의 용출을 억제하여 전지 성능 감소 문제를 개선할 수 있음을 개시하고 있다.
- [11] 또한, 대한민국 공개특허 제 제2016-0046775호는 황-탄소 복합체를 포함하는 양극 활성부의 표면에 양친매성 고분자로 이루어진 양극 코팅층을 구비하여 리튬 폴리설파이드가 전해질로 용출되는 것을 차단함을 통해 전지의 용량 및 사이클 특성을 개선할 수 있음을 개시하고 있다.
- [12] 이들 특허들은 첨가제나 코팅층을 통해 리튬 폴리설파이드의 용출을 어느 정도 억제하였으나 그 효과가 충분치 않다. 또한, 첨가제를 사용하는 경우 전기전도성 열화 또는 전지 부반응 촉진 문제를 야기하며, 코팅층을 형성하는 경우 표면 처리 과정에서 황이 유실되며 많은 시간과 비용이 소요되는 단점이 있다. 따라서, 리튬-황 전지에서 리튬 폴리설파이드 용출로 인한 리튬-황 전지의 용량 및 수명 저하를 효과적으로 억제할 수 있는 리튬-황 전지에 관한 개발이 더욱 필요한 실정이다.
- [13] [선행기술문헌]
- [14] [특허문헌]
- [15] 대한민국 공개특허 제2015-0032670호(2015.03.27), 전해질 첨가제 및 이오노머 물품을 포함하는 전기화학 전지와 그의 제조 및 사용 방법

- [16] 대한민국 공개특허 제2016-0046775호(2016.04.29), 리튬-황 전지용 양극 및 이의 제조방법

### 발명의 상세한 설명

#### 기술적 과제

- [17] 이에 본 발명자들은 상기 문제를 해결하고자 다각적으로 연구를 수행한 결과, 리튬-황 전지용 전해액에 알칼리 금속 이온을 포함하는 고분자를 첨가제로 포함하는 경우 리튬 이온의 전도도가 개선되어 전지의 안정성, 성능 및 수명이 향상됨을 확인하여 본 발명을 완성하였다.

- [18] 따라서, 본 발명의 목적은 성능과 수명 특성이 우수한 리튬-황 전지용 전해액을 제공하는데 있다.

- [19] 또한, 본 발명의 다른 목적은 상기 전해액을 포함하는 리튬-황 전지를 제공하는 것이다.

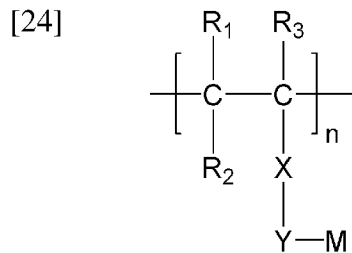
#### 과제 해결 수단

- [20] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명은 리튬염, 유기용매 및 첨가제를 포함하고, 상기 첨가제는 알칼리 금속염형의 이오노머를 포함하는 리튬-황 전지용 전해액을 제공한다.

- [21] 상기 알칼리 금속염형의 이오노머는 카르복실레이트기, 설포네이트기, 설포닐기, 설피이트기, 설피네이트기, 포스페이트기 및 포스포네이트기로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 이온성기를 포함할 수 있다.

- [22] 상기 알칼리 금속염형의 이오노머는 하기 화학식 1로 표시될 수 있다:

- [23] [화학식 1]



- [25] (상기 화학식 1에서, R<sub>1</sub> 내지 R<sub>3</sub>, X, Y, M 및 n은 명세서 내에서 설명한 바를 따른다.).

- [26] 상기 알칼리 금속염형의 이오노머는 폴리아크릴산리튬, 폴리메타크릴산리튬, 폴리스티렌술포산리튬, 폴리아크릴아미도메틸프로판술포산리튬 및 폴리비닐술포산 리튬으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.

- [27] 상기 알칼리 금속염형의 이오노머의 수평균 분자량은 1,000 내지 10,000일 수 있다.

- [28] 상기 알칼리 금속염형의 이오노머는 리튬-황 전지용 전해액 전체 100 중량%를 기준으로 0.1 내지 0.5 중량%로 포함될 수 있다.

- [29] 아울러, 본 발명은 상기 전해액을 포함하는 리튬-황 전지를 제공한다.

## 발명의 효과

- [30] 본 발명에 따른 리튬-황 전지용 전해액은 알칼리 금속염을 포함하는 이오노머를 첨가제로 포함하는 경우 리튬 이온의 이동 특성이 개선되어 리튬-황 전지의 용량 및 수명 특성을 향상시킬 수 있다.

## 도면의 간단한 설명

- [31] 도 1은 본 발명의 실험예 1에 따른 전지의 수명 특성 나타내는 그래프이다.

## 발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [32] 이하, 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.
- [33] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.
- [34] 리튬-황 전지는 기존 이차 전지에 비해 월등히 높은 이론 에너지 밀도를 가지며, 양극 활물질로 사용되는 황은 매장량이 풍부하여 저가이고, 환경친화적이라는 장점으로 인해 차세대 전지로 각광받고 있다.
- [35] 이러한 장점에도 불구하고 전술한 바와 같이 리튬-황 전지는 충·방전 반응시 양극에서 형성된 리튬 폴리설파이드가 양극 반응 영역 밖으로 유실되어 양극과 음극 사이를 이동하는 셔틀 현상으로 인해 양극 활물질인 황이 손실되어 전지의 용량 및 수명 감소를 초래하게 된다. 또한, 양극으로부터 용출된 리튬 폴리설파이드와 리튬 금속 사이의 부반응으로 인해 리튬 금속 전극의 효율과 수명의 저하가 가속화되는 문제가 발생한다.
- [36] 이를 위해 종래 기술에서 황을 흡착하는 첨가제나 코팅층을 사용하여 양극 활물질의 유실을 최소화하거나 나노 구조체와의 복합체를 형성함으로써 리튬 폴리설파이드를 구속하는 등의 방법을 사용하였으나 리튬 폴리설파이드의 용출 및 이로 인한 성능 및 수명 저하 문제가 효과적으로 개선되지 못하였다.
- [37] 이에 본 발명에서는 리튬-황 전지의 성능 및 수명 개선 효과를 확보하고 전지의 반응 안정성을 향상시키기 위해 알칼리 금속 이온을 포함하는 고분자를 첨가제로 포함하는 리튬-황 전지용 전해액을 제공한다.
- [38] 구체적으로, 본 발명에 따른 리튬-황 전지용 전해액은 리튬염, 유기용매 및 첨가제를 포함하고, 상기 첨가제는 알칼리 금속염형의 이오노머를 포함한다.
- [39] 상기 이오노머(ionomer)는 이온 특성을 갖는 고분자로, 이온성이 없는 공유 결합으로 이루어진 비극성 반복 단위와 이온성 반복 단위로 구성된 공중합체로 이때 이온성 반복 단위는 15% 이내로 포함되며, 이온성 반복 단위에 포함된 이온성기는 금속 이온으로 중성화(또는 치환)된 것이다. 따라서, 본 발명의 이오노머는 고분자의 주쇄 또는 측쇄에 금속 이온이 도입된 임의의 고분자 재료를 의미한다. 이때 상기 이오노머의 이온성기는 알칼리 금속 이온으로 부분

중화되거나 완전 중화될 수 있다. 일례로, 상기 이오노머 내 포함된 전체 이온성기를 기준으로 50 내지 100 %로 중성화될 수 있다.

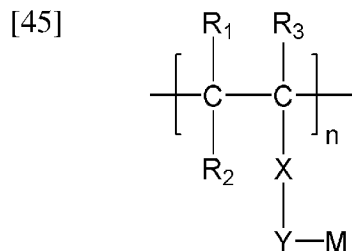
[40] 본 발명에 있어서, 상기 이오노머는 이온성기로 산성기를 포함하는 것으로, 예를 들어 폴리아크릴산(poly(acrylic acid), PAA), 폴리메타크릴산(poly(methacrylic acid), PMA), 폴리스티렌술폰산(Poly(styrenesulfonic acid), PSSA), 폴리아크릴아미도메틸프로판술폰산(poly-2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid, PAMPSA), 폴리비닐술폰산(poly(vinyl sulfonic acid), PVSA), 나피온(등록 상표)(Nafion) 등을 들 수 있다.

[41] 상기 이온성기는 카르복실레이트기(carboxylate,  $-C(=O)O^-$ ), 설포네이트기(sulfonate,  $-S(=O)_2O^-$ ), 설포닐기(sulfonyl,  $-S(=O)_2-$ ), 설페이트기(sulfate,  $-OS(=O)_2O^-$ ), 설페이트기(sulfinate,  $-S(=O)O^-$ ), 포스페이트기(phosphate,  $-OP(=O)O_2^-$ ) 및 포스포네이트기(phosphonate,  $-P(=O)O_2^-$ )로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다. 바람직하기로, 상기 이온성기는 카르복실레이트기, 설포네이트기 및 포스포네이트기이며, 보다 바람직하기로는 카르복실레이트기이다.

[42] 본 발명에 있어서, 상기 이오노머는 전술한 바의 이온성기를 포함하며, 이 중 일부가 전해액 중에서 전리되어 알칼리 금속으로 치환될 수 있으며, 이와 같이 치환된 형태를 알칼리 금속염형의 이오노머로 지칭한다.

[43] 본 발명의 알칼리 금속염형의 이오노머는 하기 화학식 1로 표시된다:

[44] [화학식 1]



[46] (상기 화학식 1에서,

[47]  $R_1$  내지  $R_3$ 은 서로 같거나 다르며, 각각 독립적으로 수소; 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기; 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알콕시기; 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐기; 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알키닐기; 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기; 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기; 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴기; 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴옥시기; 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬기 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 헤테로사이클로알킬기이며,

[48] X는 단일 결합; 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알칸디일기; 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알켄디일기; 비치환된 탄소수 2 내지 20의

알칸디일기;  $-C(=O)NH-R_4$ ; 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴렌기이고, 이때  $R_4$ 는 탄소수 1 내지 5의 알칸디일기이며,

- [49] Y는 카르복실레이트기, 설포네이트기, 설포닐기, 설피네이트기, 설피네이트기, 포스페이트 및 포스포네이트기로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이며,
- [50] M은 알칼리 금속이고,
- [51] n은 100 내지 1500의 정수이다.).
- [52] 본 발명에 사용된 용어 “알킬기”는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있고, 탄소수는 특별히 한정되지 않으나 1 내지 20, 구체적으로 1 내지 10인 것이 바람직하다. 구체적인 예로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, t-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기 등이 있으나, 이들에 한정되지 않는다.
- [53] 본 발명에 사용된 용어 “알콕시기”는 다른 설명이 없는 한 산소 라디칼을 포함하는 탄소수 1 내지 20의 알킬기를 의미하며 이에 제한되는 것은 아니다.
- [54] 본 발명에 사용된 용어 “알케닐기”는 다른 설명이 없는 한 적어도 하나의 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기를 의미하며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [55] 본 발명에 사용된 용어 “알키닐기”는 다른 설명이 없는 한 적어도 하나의 탄소-탄소 삼중 결합을 포함하는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기를 의미하며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [56] 본 발명에 사용된 용어 “사이클로알킬기”는 적어도 3개의 탄소 원자로 이루어진 비(non)-방향족 탄소계 고리를 의미한다. 상기 사이클로알킬기는 이에 제한되지는 않지만, 사이클로프로필, 사이클로부틸, 사이클로펜틸, 사이클로헥실 등이 있으나, 이들에 한정되지 않는다.
- [57] 본 발명에 사용된 용어 “헤테로사이클로알킬기”는 적어도 하나의 탄소가 헤테로 원자로 대체된 사이클로알킬기를 의미한다. 상기 헤테로 원자는 질소(N), 산소(O), 황(S), 인(P) 및 규소(Si)로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나로 의미한다.
- [58] 본 발명에 사용된 용어 “아릴기”는 6 내지 30의 탄소수를 가지며 단일 또는 다중의 방향족 탄소계 고리를 의미한다. 예컨대, 페닐기, 비페닐기, 플루오렌기 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [59] 본 발명에 사용된 용어 “아릴옥시기”는 다른 설명이 없는 한 산소 라디칼을 포함하는 탄소수 6 내지 30의 아릴기를 의미하며 이에 제한되는 것은 아니다.
- [60] 본 발명에 사용된 용어 “헤테로아릴기”는 적어도 하나의 탄소가 헤테로 원자로 대체된 아릴기를 의미하며, 헤테로 원자는 전술한 바와 같다.
- [61] 본 발명에 사용된 용어 “헤테로아릴옥시기”는 적어도 하나의 탄소가 헤테로 원자로 대체된 아릴옥시기를 의미하며, 헤테로 원자는 전술한 바와 같다.
- [62] 본 발명에 사용된 용어 “알칸디일(alkanediyl)기”는 직쇄 또는 분지쇄의 알칸(alkane)에서 수소 원자 두 개를 뺀 2개의 원자단이며, 일반식  $-C_nH_{2n}-$ 으로

- 표시될 수 있다.
- [63] 본 발명에 사용된 용어 “알켄디일(alkenediyl)기”는 직쇄 또는 분지쇄의 알켄(alkene)에서 수소 원자 두 개를 뺀 2가의 원자단이며, 일반식  $-C_nH_n-$ 으로 표시될 수 있다.
- [64] 본 발명에 사용된 용어 “알킨디일(alkynediyl)기”는 직쇄 또는 분지쇄의 알킨(alkyne)에서 수소 원자 두 개를 뺀 2가의 원자단이다.
- [65] 본 발명에 사용된 용어 “아릴렌기”는 2가의 방향족 탄소계 고리를 의미하며 탄소수는 6 내지 30, 구체적으로 6 내지 20일 수 있다. 상기 아릴렌기는 2개 이상의 고리가 축합 또는 결합된 구조를 포함할 수 있으며, 다른 환은 방향족, 비방향족 또는 이들의 조합일 수 있다. 예를 들어, 상기 아릴렌기는 페닐렌, 비페닐렌, 나프틸렌, 안트라세닐렌 등이 있으나, 이들에 한정되지 않는다.
- [66] 본 발명에 사용된 용어 “헤테로아릴렌기”는 적어도 하나의 탄소가 헤테로 원자로 대체된 아릴렌기를 의미하며, 헤테로 원자는 전술한 바와 같다.
- [67] 본 발명에 사용된 용어 “알칼리 금속”은 리튬(Li), 나트륨(Na) 또는 칼륨(K)이다.
- [68] 본 발명에 사용된 용어 “치환 또는 비치환된”에서 치환은 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, 하이드록실기, 카르보닐기, 옥시기, 카르보닐옥시기, 이미노카르보닐기, 이미노술포닐기, 술폜닐기, 술폜피닐기, 술폜닐기, 술폜닐옥시기, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기, 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환됨을 의미하며, 이들 치환기에 제한되는 것은 아니다.
- [69] 상기 화학식 1에서  $R_1$  내지  $R_3$ 은 바람직하기로, 수소; 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기; 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알콕시기 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기이며, 보다 바람직하기로는 수소 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기이다.
- [70] 상기 화학식 1에서 X는 바람직하기로, 단일 결합; 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알칸디일기 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기이다.
- [71] 상기 화학식 1에서 Y는 앞서 설명한 바와 같이, 산성기를 포함하는 이온성기이며, 바람직하기로 카르복실레이트기, 설포네이트기 또는 포스포네이트기이며, 보다 바람직하기로는 카르복실레이트기이다.
- [72] 상기 화학식 1에서 M은 알칼리 금속 이온으로, 바람직하기로 리튬 이온일 수 있다.
- [73] 상기 화학식 1에서 n은 100 내지 1500의 정수이고 바람직하기로 150 내지 500의 정수이다.
- [74] 상기 화학식 1로 표시되는 알칼리 금속염형의 이오노머는 분자 내에 다량의 리튬 이온을 포함함으로써 전해액 내 소량만 첨가하더라도 전해액의 이온 전도도를 크게 증가시킬 수 있다. 종래 리튬 이온 전도도를 높이기 위한

방법으로 리튬 염의 농도를 높일 경우 전해액의 점도가 증가하고 전해액의 열화, 전지 부반응의 발생으로 인해 충분한 효과를 얻지 못하였다. 이와 비교하여 본 발명에서는 고분자 형태의 물질인 알칼리 금속염형의 이오노머를 첨가제로 사용함에 따라 다른 전해액이나 첨가제에는 영향을 미치지 않으면서도 전해액 내 리튬 이온의 농도는 높일 수 있으며, 이는 사이클 진행에 따른 충방전 과정 혹은 전해액 분해에 따른 리튬 이온의 소모를 보완할 수 있다는 이점도 함께 얻을 수 있다.

- [75] 상기 화학식 1의 알칼리 금속염형의 이오노머는 예를 들어, 폴리아크릴산리튬(PALi), 폴리메타크릴산리튬(PMALi), 폴리스티렌술폰산리튬(PSSLi), 폴리아크릴아미도메틸프로판술폰산리튬(PAMPSLi) 및 폴리비닐술폰산리튬(PVSLi) 으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다. 바람직하게는 폴리아크릴산리튬, 폴리스티렌술폰산리튬 및 폴리비닐술폰산리튬으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 보다 바람직하게는 폴리아크릴산리튬일 수 있다.
- [76] 상기 알칼리 금속염형의 이오노머의 수평균 분자량은 1,000 내지 10,000일 수 있으며, 바람직하기로 1,500 내지 5,000이다. 상기 수평균 분자량이 상기 범위 미만인 경우 목적인 리튬 이온 전도도 개선 효과를 얻을 수 없으며, 상기 범위를 초과하는 경우 이온 교환 과정에서 수용액을 제작하기가 어렵기 때문에 원하는 정도의 치환을 얻기 힘들며, 전해액의 점도가 증가시켜 균일한 분산이 어려울 뿐만 아니라 전해액의 열화 또는 리튬 이온의 이동성 감소와 같은 문제가 발생할 수 있다.
- [77] 본 발명의 알칼리 금속염형의 이오노머는 전술한 이온성기를 갖는 고분자를 알칼리 금속을 포함하는 염기 화합물로 중성화하여 제조할 수 있으며, 이때 중성화 방법으로는 통상의 방법을 사용할 수 있다. 상기 염기 화합물은 수산화나트륨, 탄산나트륨, 수산화리튬 및 수산화칼륨으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [78] 상기 알칼리 금속염형의 이오노머는 리튬-황 전지용 전해액 전체 100 중량%를 기준으로 0.1 내지 5 중량%, 바람직하기로 0.2 내지 2 중량%로 포함될 수 있다. 상기 알칼리 금속염형의 이오노머의 함량이 상기 범위 미만인 경우 리튬 이온 전도도 증가 효과가 미비하며, 이와 반대로 상기 범위를 초과하는 경우 전지 구동시 불필요한 반응을 일으켜 전지의 성능이 저하될 수 있다.
- [79] 본 발명의 리튬-황 전지용 전해액은 이온 전도성을 증가시키기 위해 전해질염으로 리튬염을 포함한다. 상기 리튬염은 본 발명에서 특별히 한정하지 않으며, 해당 기술분야에서 통상적으로 사용 가능한 것이라면 제한없이 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 리튬염은 LiCl, LiBr, LiI, LiClO<sub>4</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiB<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub>, LiPF<sub>6</sub>, LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, LiCF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>, LiC<sub>4</sub>BO<sub>8</sub>, LiAsF<sub>6</sub>, LiSbF<sub>6</sub>, LiAlCl<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Li, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Li, (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLi, (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLi, (SO<sub>2</sub>F)<sub>2</sub>NLi, (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CLi, 클로로 보란 리튬, 탄소수 4 이하의 저급지방족 카르본산 리튬, 4-페닐 붕산 리튬 및 리튬 이미드로 이루어진

군에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다. 바람직하기로 상기 리튬염은 (SO<sub>2</sub>F)<sub>2</sub>NLi(lithium bis(fluorosulfonyl) imide, LiFSI)일 수 있다.

[80] 상기 리튬염의 농도는 이온 전도도 등을 고려하여 결정될 수 있으며, 예를 들어 0.1 내지 4.0 M, 바람직하게는 0.5 내지 2.0 M 일 수 있다. 상기 리튬염의 농도가 상기 범위 미만인 경우 전지 구동에 적합한 이온 전도도의 확보가 어려우며, 이와 반대로 상기 범위를 초과하는 경우 전해액의 점도가 증가하여 리튬 이온의 이동성을 저하되며 리튬염 자체의 분해 반응이 증가하여 전지의 성능이 저하될 수 있으므로 상기 범위 내에서 적절히 조절한다.

[81] 본 발명의 리튬-황 전지용 전해액은 유기 용매를 포함하며, 리튬 이차전지용 전해액에 통상적으로 사용되는 것들을 제한 없이 사용할 수 있으며, 예를 들면 에테르, 에스테르, 아미드, 선형 카보네이트, 환형 카보네이트 등을 각각 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

[82] 상기 에테르계 용매는 비환형 에테르 및 환형 에테르를 포함할 수 있다.

[83] 일례로, 상기 비환형 에테르로는 디메틸 에테르, 디에틸 에테르, 디프로필 에테르, 메틸에틸 에테르, 메틸프로필 에테르, 에틸프로필 에테르, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 메톡시에톡시에탄, 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 디에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 메틸에틸 에테르, 트리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 트리에틸렌 글리콜 디에틸 에테르, 트리에틸렌 글리콜 메틸에틸 에테르, 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 테트라에틸렌 글리콜 디에틸 에테르, 테트라에틸렌 글리콜 메틸에틸 에테르, 폴리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 폴리에틸렌 글리콜 디에틸 에테르, 폴리에틸렌 글리콜 메틸에틸 에테르로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[84] 일례로, 상기 환형 에테르는 1,3-디옥소란, 4,5-디메틸-디옥소란, 4,5-디에틸-디옥소란, 4-메틸-1,3-디옥소란, 4-에틸-1,3-디옥소란, 테트라하이드로퓨란, 2-메틸 테트라하이드로퓨란, 2,5-디메틸 테트라하이드로퓨란, 2,5-디메톡시 테트라하이드로퓨란, 2-에톡시 테트라하이드로퓨란, 2-메틸-1,3-디옥소란, 2-비닐-1,3-디옥소란, 2,2-디메틸-1,3-디옥소란, 2-메톡시-1,3-디옥소란, 2-에틸-2-메틸-1,3-디옥소란, 테트라하이드로피란, 1,4-디옥산, 1,2-디메톡시 벤젠, 1,3-디메톡시 벤젠, 1,4-디메톡시 벤젠, 아이소소바이드 디메틸 에테르(isosorbide dimethyl ether)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[85] 상기 유기 용매 중 에스테르계 용매로는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 메틸 프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트, 프로필 프로피오네이트,  $\gamma$ -부티로락톤,  $\gamma$ -발레로락톤,  $\gamma$ -카프로락톤,  $\sigma$ -발레로락톤 및  $\epsilon$ -카프로락톤으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [86] 상기 선형 카보네이트계 용매의 구체적인 예로는 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate, DMC), 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate, DEC), 디프로필 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트(ethyl methyl carbonate, EMC), 메틸프로필 카보네이트 및 에틸프로필 카보네이트로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물 등이 대표적으로 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [87] 또한 상기 환형 카보네이트계 용매의 구체적인 예로는 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC), 1,2-부틸렌 카보네이트, 2,3-부틸렌 카보네이트, 1,2-펜틸렌 카보네이트, 2,3-펜틸렌 카보네이트, 비닐렌 카보네이트, 비닐에틸렌 카보네이트 및 이들의 할로겐화물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물이 있다. 이들의 할로겐화물로는 예를 들면, 플루오로에틸렌 카보네이트(fluoroethylene carbonate, FEC) 등이 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [88] 본 발명의 리튬 이차전지용 전해액은 전술한 조성 이외에 해당 기술분야에서 통상적으로 사용되는 첨가제를 추가로 포함할 수 있다. 일례로, 질산리튬(LiNO<sub>3</sub>), 질산칼륨(KNO<sub>3</sub>), 질산세슘(CsNO<sub>3</sub>), 질산마그네슘(MgNO<sub>3</sub>), 질산바륨(BaNO<sub>3</sub>), 아질산리튬(LiNO<sub>2</sub>), 아질산칼륨(KNO<sub>2</sub>), 아질산세슘(CsNO<sub>2</sub>) 등을 들 수 있다.
- [89] 또한, 본 발명은 상기 리튬-황 전지용 전해액을 포함하는 리튬-황 전지를 제공한다.
- [90] 상기 리튬-황 전지는 양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 분리막 및 전해액을 포함하며, 상기 전해액으로서 본 발명에 따른 리튬-황 전지용 전해액을 사용한다.
- [91] 상기 양극은 양극 집전체와 상기 양극 집전체의 일면 또는 양면에 도포된 양극 활물질을 포함할 수 있다.
- [92] 상기 양극 집전체는 양극 활물질을 지지하며, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 구리, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티타늄, 팔라듐, 소성 탄소, 구리나 스테인리스 스틸 표면에 카본, 니켈, 은 등으로 표면 처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다.
- [93] 상기 양극 집전체는 그것의 표면에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질과의 결합력을 강화시킬 수 있으며, 필름, 시트, 호일, 메쉬, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태를 사용할 수 있다.
- [94] 상기 양극 활물질은 양극 활물질과 선택적으로 도전제 및 바인더를 포함할 수 있다.
- [95] 상기 양극 활물질은 황 원소(Elemental sulfur, S<sub>8</sub>); Li<sub>2</sub>S<sub>n</sub>(n≥1), 유기황 화합물 또는 탄소-황 폴리머((C<sub>2</sub>S<sub>x</sub>)<sub>n</sub>: x=2.5 ~ 50, n≥2) 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다. 바람직하게는 무기 황(S<sub>8</sub>)을 사용할 수 있다.

- [96] 상기 양극은 상기 양극 활물질 이외에 전이금속 원소, IIIA족 원소, IVA족 원소, 이들 원소들의 황 화합물, 및 이들 원소들과 황의 합금 중에서 선택되는 하나 이상의 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [97] 상기 전이금속 원소로는 Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Au 또는 Hg 등이 포함되고, 상기 IIIA족 원소로는 Al, Ga, In, Ti 등이 포함되며, 상기 IVA족 원소로는 Ge, Sn, Pb 등이 포함될 수 있다.
- [98] 상기 도전재는 전기 전도성을 향상시키기 위한 것으로, 리튬 이차전지에서 화학변화를 일으키지 않는 전자 전도성 물질이면 특별한 제한이 없다.
- [99] 일반적으로 카본블랙(carbon black), 흑연, 탄소섬유, 카본 나노튜브, 금속분말, 도전성 금속산화물, 유기 도전재 등을 사용할 수 있고, 현재 도전재로 시판되고 있는 상품으로는 아세틸렌 블랙계열(쉐브론 케미컬 컴퍼니(Chevron Chemical Company) 또는 걸프 오일 컴퍼니(Gulf Oil Company) 제품 등), 케트젠 블랙(Ketjen Black) EC 계열(아르막 컴퍼니(Armak Company) 제품), 불칸(Vulcan) XC-72(캐보트 컴퍼니(Cabot Company) 제품) 및 수퍼 P(엠엠엠(MMM)사 제품) 등이 있다. 예를 들면 아세틸렌블랙, 카본블랙, 흑연 등을 들 수 있다.
- [100] 또한, 상기 양극 활물질은 양극 활물질을 양극 집전체에 유지시키고, 활물질 사이를 이어주는 기능을 갖는 바인더를 추가로 포함할 수 있다. 상기 바인더로서, 예를 들면, 폴리비닐리덴 폴루오라이드-헥사플루오로프로필렌(PVDF-co-HFP), 폴리비닐리덴 폴루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVDF), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리메틸 메타크릴레이트(polymethyl methacrylate), 스티렌-부타디엔 고무(styrene butadiene rubber, SBR), 카르복실 메틸 셀룰로오스(carboxyl methyl cellulose, CMC) 등의 다양한 종류의 바인더가 사용될 수 있다.
- [101] 상기 음극은 음극 집전체 및 상기 음극 집전체 상에 위치하는 음극 활물질을 포함할 수 있다. 또는 상기 음극은 리튬 금속판일 수 있다.
- [102] 상기 음극 집전체는 음극 활물질의 지지를 위한 것으로, 우수한 도전성을 가지고 리튬 이차전지의 전압영역에서 전기화학적으로 안정한 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티타늄, 팔라듐, 소성 탄소, 구리나 스테인리스 스틸 표면에 카본, 니켈, 은 등으로 표면 처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다.
- [103] 상기 음극 집전체는 그것의 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질과의 결합력을 강화시킬 수 있으며, 필름, 시트, 호일, 메쉬, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태를 사용할 수 있다.
- [104] 상기 음극 활물질은 리튬(Li<sup>+</sup>)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 포함할 수 있다. 상기 리튬 이온(Li<sup>+</sup>)을 가역적으로 흡장 또는 방출할 수 있는 물질은 예컨대

결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 상기 리튬 이온(Li<sup>+</sup>)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. 바람직하게 상기 음극 활물질은 리튬 금속일 수 있으며, 구체적으로, 리튬 금속 박막 또는 리튬 금속 분말의 형태일 수 있다.

- [105] 상기 음극 활물질의 형성방법은 특별히 제한되지 않으며, 당업계에서 통상적으로 사용되는 층 또는 막의 형성방법을 이용할 수 있다. 예컨대 압착, 코팅, 증착 등의 방법을 이용할 수 있다. 또한, 집전체에 리튬 박막이 없는 상태로 전지를 조립한 후 초기 충전에 의해 금속판 상에 금속 리튬 박막이 형성되는 경우도 본 발명의 음극에 포함된다.
- [106] 상기 분리막은 본 발명의 리튬-황 전지에 있어서 양 전극을 물리적으로 분리하기 위한 것으로, 통상 리튬-황 전지에서 분리막으로 사용되는 것이라면 특별한 제한없이 사용가능하며, 특히 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 함습 능력이 우수한 것이 바람직하다.
- [107] 상기 분리막은 다공성 기재로 이루어질 수 있는데 상기 다공성 기재는 통상적으로 전기화학소자에 사용되는 다공성 기재라면 모두 사용이 가능하고, 예를 들면 폴리올레핀계 다공성 막 또는 부직포를 사용할 수 있으나, 이에 특별히 한정되는 것은 아니다.
- [108] 상기 폴리올레핀계 다공성 막의 예로는, 고밀도 폴리에틸렌, 선형 저밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 초고분자량 폴리에틸렌과 같은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부틸렌, 폴리펜텐 등의 폴리올레핀계 고분자를 각각 단독으로 또는 이들을 혼합한 고분자로 형성한 막(membrane)을 들 수 있다.
- [109] 상기 부직포로는 폴리올레핀계 부직포 외에 예를 들어, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate), 폴리부틸렌 테레프탈레이트(polybutyleneterephthalate), 폴리에스테르(polyester), 폴리아세탈(polyacetal), 폴리아미드(polyamide), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리이미드(polyimide), 폴리에테르에테르케톤(polyetheretherketone), 폴리에테르설포네(polyethersulfone), 폴리페닐렌 옥사이드(polyphenyleneoxide), 폴리페닐렌 설파이드(polyphenylenesulfide) 및 폴리에틸렌 나프탈레이트(polyethylenenaphthalate) 등을 각각 단독으로 또는 이들을 혼합한 고분자로 형성한 부직포를 들 수 있다. 상기 부직포의 구조는 장섬유로 구성된 스폰본드 부직포 또는 멜트 블로운 부직포일 수 있다.
- [110] 상기 다공성 기재의 두께는 특별히 제한되지 않으나, 1 내지 100  $\mu\text{m}$ , 바람직하게는 5 내지 50  $\mu\text{m}$ 일 수 있다.
- [111] 상기 다공성 기재에 존재하는 기공의 크기 및 기공도 역시 특별히 제한되지

않으나 각각 0.001 내지 50  $\mu\text{m}$  및 10 내지 95 %일 수 있다.

- [112] 상기 전해액은 리튬 이온을 포함하며, 이를 매개로 양극과 음극에서 전기 화학적인 산화 또는 환원 반응을 일으키기 위한 것으로, 전술한 바를 따른다.
- [113] 상기 전해액의 주입은 최종 제품의 제조 공정 및 요구 물성에 따라, 전기화학소자의 제조 공정 중 적절한 단계에서 행해질 수 있다. 즉, 전기화학소자 조립 전 또는 전기화학소자 조립 최종 단계 등에서 적용될 수 있다.
- [114] 본 발명에 따른 리튬-황 전지는 일반적인 공정인 권취(winding) 이외에도 분리막과 전극의 적층(lamination, stack) 및 접음(folding) 공정이 가능하다.
- [115] 상기 리튬-황 전지의 형상은 특별히 제한되지 않으며 원통형, 적층형, 코인형 등 다양한 형상으로 할 수 있다.
- [116] 또한, 본 발명은 상기 리튬-황 전지를 단위전지로 포함하는 전지모듈을 제공한다.
- [117] 상기 전지모듈은 고온 안정성, 긴 사이클 특성 및 높은 용량 특성 등이 요구되는 중대형 디바이스의 전원으로 사용될 수 있다.
- [118] 상기 중대형 디바이스의 예로는 전지적 모터에 의해 동력을 받아 움직이는 파워 툴(power tool); 전기자동차(electric vehicle, EV), 하이브리드 전기자동차(hybrid electric vehicle, HEV), 플러그-인 하이브리드 전기자동차(plug-in hybrid electric vehicle, PHEV) 등을 포함하는 전기차; 전기 자전거(E-bike), 전기 스쿠터(E-scooter)를 포함하는 전기 이륜차; 전기 골프 카트(electric golf cart); 전력저장용 시스템 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

### 발명의 실시를 위한 형태

- [119] 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 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.
- [120] 실시예 및 비교예: 전해액의 제조
- [121] 하기 표 1의 조성으로 리튬-황 전지용 전해액을 제조하였다.

[122] [표1]

	리튬염	유기용매(부피비)	첨가제
실시예 1	1.0 M (SO <sub>2</sub> F <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NLi	DOL <sup>1)</sup> :DME <sup>2)</sup> (1:1)	1 중량% LiNO <sub>3</sub> 0.5 중량% PALi <sup>3)</sup>
실시예 2	상동	상동	1 중량% LiNO <sub>3</sub> 0.2 중량% PALi
비교예 1	상동	상동	1 중량% LiNO <sub>3</sub>
비교예 2	상동	상동	1 중량% LiNO <sub>3</sub> 0.5 중량% 숙신산 리튬
비교예 3	상동	상동	1 중량% LiNO <sub>3</sub> 0.5 중량% 옥살산 리튬
1) 1,3-디옥소란(1,3-dioxolane) 2) 디메틸 에테르(dimethyl ether) 3) PALi: 폴리아크릴산리튬(M <sub>n</sub> = 1800)			

[123] 실험예 1. 수명 특성 평가

[124] 황을 아세토니트릴 중에서 도전제와 바인더와 불밀을 사용하여 믹싱하여 양극 활물질 슬러리를 제조하였다. 이때 도전제로는 카본블랙을, 바인더로는 폴리에틸렌옥사이드(분자량 5,000,000g/mol)를 각각 사용하였으며, 혼합 비율은 중량비로 황:도전제:바인더가 90:5:5가 되도록 하였다. 상기 양극 활물질 슬러리를 알루미늄 집전체에 도포한 후 건조하여 양극을 제조하였다.

[125] 두께가 40 μm인 리튬 금속 박막을 음극으로 사용하였다.

[126] 상기 제조된 양극과 음극을 대면하도록 위치시키고 그 사이에 폴리에틸렌 분리막을 게재한 후, 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 전해액을 주입하여 코인형의 전지를 제조하였다.

[127] 상기 방법으로 제조된 전지를 0.1 C의 전류밀도로 방전과 충전을 2.5 회 반복한 후 0.2 C의 전류밀도로 방전과 충전을 3회 반복하였으며 이후 0.5 C의 전류밀도로 150 사이클 진행하면서 전지의 수명 특성을 확인하였다. 이때 얻어진 결과를 도 1에 나타내었다.

[128] 도 1을 참조하면, 실시예에 따른 전해액을 포함하는 전지의 수명 특성이 비교예에 비해 우수함을 확인할 수 있다.

[129] 구체적으로, 도 1에 나타낸 바와 같이 첨가제를 포함하지 않는 비교예 1의 경우 60 사이클 이전에 용량이 급격히 떨어지며, 기존 단분자 화합물을 사용한 비교예 2 및 3의 경우 비가역 용량이 80 사이클까지 유지되는 것과 비교하여 본 발명에 따른 실시예 1 및 2의 전해액을 포함하는 경우 비방전 용량의 유지율이 110 사이클까지 안정적으로 유지됨을 확인할 수 있다. 이를 통해 본 발명에 따른 전해액의 경우 리튬 이온 전달을 용이하게 하며 리튬 이온의 고갈이 지연됨을

확인할 수 있다.

### 산업상 이용가능성

- [130] 본 발명에 따른 리튬-황 전지용 전해액은 알칼리 금속 이온을 포함하는 고분자를 첨가제로 포함함으로써 리튬 이온의 이동 특성이 향상되어 리튬-황 전지의 고용량화, 고안정화 및 장수명화를 가능하게 한다.

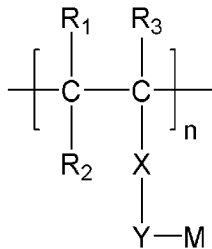
## 청구범위

[청구항 1] 리튬염, 유기용매 및 첨가제를 포함하고,  
상기 첨가제는 알칼리 금속염형의 이오노머를 포함하는, 리튬-황 전지용 전해액.

[청구항 2] 제1항에 있어서,  
상기 알칼리 금속염형의 이오노머는 카르복실레이트기, 설퍼네이트기, 설퍼닐기, 설퍼이트기, 설퍼네이트기, 포스페이트기 및 포스포네이트기로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 이온성기를 포함하는, 리튬-황 전지용 전해액.

[청구항 3] 제1항에 있어서,  
상기 알칼리 금속염형의 이오노머는 하기 화학식 1로 표시되는, 리튬-황 전지용 전해액:

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서,

$\text{R}_1$  내지  $\text{R}_3$ 은 서로 같거나 다르며, 각각 독립적으로 수소; 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기; 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알콕시기; 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐기; 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알킬닐기; 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기; 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기; 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴기; 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴옥시기; 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬기 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 헤테로사이클로알킬기이며,

$\text{X}$ 는 단일 결합; 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알칸디일기; 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알켄디일기; 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알킨디일기;  $-\text{C}(=\text{O})\text{NH}-\text{R}_4$ ; 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의

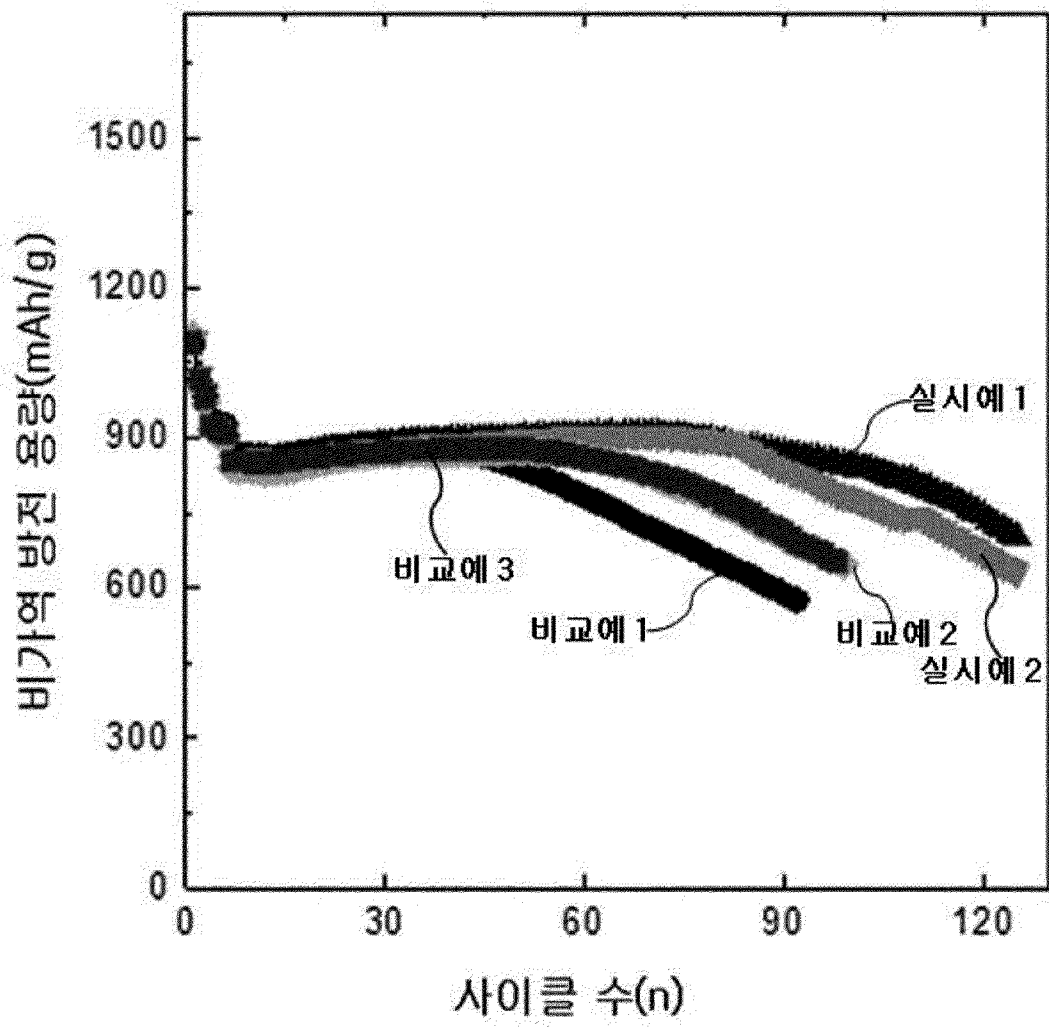
헤테로아릴렌기이고, 이때  $\text{R}_4$ 는 탄소수 1 내지 5의 알칸디일기이며,

$\text{Y}$ 는 카르복실레이트기, 설퍼네이트기, 설퍼닐기, 설퍼이트기, 설퍼네이트기, 포스페이트 및 포스포네이트기로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이며,

$\text{M}$ 은 알칼리 금속이고,

- n은 100 내지 1500의 정수이다.)
- [청구항 4] 제1항에 있어서,  
 상기 알칼리 금속염형의 이오노머는 폴리아크릴산리튬,  
 폴리메타크릴산리튬, 폴리스티렌술폰산리튬,  
 폴리아크릴아미도메틸프로판술폰산리튬 및 폴리비닐술폰산리튬으로  
 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는, 리튬-황 전지용 전해액.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,  
 상기 알칼리 금속염형의 이오노머의 수평균 분자량은 1,000 내지  
 10,000인, 리튬-황 전지용 전해액.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,  
 상기 알칼리 금속염형의 이오노머는 리튬-황 전지용 전해액 전체 100  
 중량%를 기준으로 0.1 내지 5 중량%로 포함되는, 리튬-황 전지용 전해액.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,  
 상기 리튬염은 LiCl, LiBr, LiI, LiClO<sub>4</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiB<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub>, LiPF<sub>6</sub>, LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>,  
 LiCF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>, LiC<sub>4</sub>BO<sub>8</sub>, LiAsF<sub>6</sub>, LiSbF<sub>6</sub>, LiAlCl<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Li, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Li, (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)  
<sub>2</sub>NLi, (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLi, (SO<sub>2</sub>F)<sub>2</sub>NLi, (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CLi, 클로로 보란 리튬, 탄소수 4  
 이하의 저급지방족 카르본산 리튬, 4-페닐 붕산 리튬 및 리튬 이미드로  
 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는, 리튬-황 전지용 전해액.
- [청구항 8] 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항의 전해액을 포함하는, 리튬-황 전지.

[도1]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/014351

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

*H01M 10/0567(2010.01)i, H01M 10/0568(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, H01M 4/38(2006.01)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 10/0567; H01M 2/16; H01M 10/0525; H01M 10/0565; H01M 4/38; H01M 4/62; H01M 10/052; H01M 10/0568

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 aboveElectronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: lithium salt, organic solvent, alkali metallic salt type ionomer, lithium-sulfur battery, polyacrylic acid lithium

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2015-0032670 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 27 March 2015 See paragraphs [0004]-[0006], [0011], [0013], [0029], [0058], [0102], [0103].	1-8
A	KR 10-2015-0050507 A (LG CHEM, LTD.) 08 May 2015 See the entire document.	1-8
A	KR 10-1610446 B1 (HYUNDAI MOTOR COMPANY) 07 April 2016 See the entire document.	1-8
A	JP 2011-521405 A (OXIS ENERGY LIMITED) 21 July 2011 See the entire document.	1-8
A	KR 10-2005-0041093 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 04 May 2005 See the entire document.	1-8

 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	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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
"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	"&" document member of the same patent family


Date of the actual completion of the international search

24 APRIL 2018 (24.04.2018)

Date of mailing of the international search report

24 APRIL 2018 (24.04.2018)

Name and mailing address of the ISA/KR


 Korean Intellectual Property Office  
 Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsa-ro, Seo-gu,  
 Daejeon, 35208, 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/KR2017/014351**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2015-0032670 A	27/03/2015	CN 104541388 A	22/04/2015
		EP 2862217 A1	22/04/2015
		JP 2015-520502 A	16/07/2015
		US 2015-0171469 A1	18/06/2015
		WO 2013-191790 A1	27/12/2013
KR 10-2015-0050507 A	08/05/2015	CN 104798244 A	22/07/2015
		CN 104798244 B	28/07/2017
		EP 2899794 A1	29/07/2015
		EP 2899794 A4	30/09/2015
		JP 2016-502744 A	28/01/2016
		JP 6128403 B2	17/05/2017
		TW 201530848 A	01/08/2015
		TW 1552416 B	01/10/2016
		US 2016-0028127 A1	28/01/2016
		US 9553338 B2	24/01/2017
		WO 2015-065102 A1	07/05/2015
KR 10-1610446 B1	07/04/2016	CN 104752661 A	01/07/2015
		DE 102014225182 A1	02/07/2015
		JP 2015-128063 A	09/07/2015
		KR 10-2015-0078434 A	08/07/2015
		US 2015-0188109 A1	02/07/2015
JP 2011-521405 A	21/07/2011	CN 102084523 A	01/06/2011
		CN 102084523 B	18/12/2013
		EP 2297805 A1	23/03/2011
		EP 2297805 B1	14/08/2013
		ES 2426770 T3	25/10/2013
		GB 2459577 A	04/11/2009
		GB 2459577 B	03/11/2010
		KR 10-2010-0136564 A	28/12/2010
		KR 10-2016-0038080 A	06/04/2016
		US 2010-0129724 A1	27/05/2010
		WO 2009-133411 A1	05/11/2009
KR 10-2005-0041093 A	04/05/2005	KR 10-0578797 B1	11/05/2006

**A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))**  
H01M 10/0567(2010.01)i, H01M 10/0568(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, H01M 4/38(2006.01)i

**B. 조사된 분야**  
조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)  
H01M 10/0567; H01M 2/16; H01M 10/0525; H01M 10/0565; H01M 4/38; H01M 4/62; H01M 10/052; H01M 10/0568

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: 리튬염, 유기용매, 알칼리 금속염형의 이오노머, 리튬-황 전지, 폴리아크릴산리튬

**C. 관련 문헌**

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2015-0032670 A (이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니) 2015.03.27 단락 [0004]-[0006], [0011], [0013], [0029], [0058], [0102], [0103] 참조.	1-8
A	KR 10-2015-0050507 A (주식회사 엘지화학) 2015.05.08 전체 문헌 참조.	1-8
A	KR 10-1610446 B1 (현대자동차주식회사) 2016.04.07 전체 문헌 참조.	1-8
A	JP 2011-521405 A (OXIS ENERGY LIMITED) 2011.07.21 전체 문헌 참조.	1-8
A	KR 10-2005-0041093 A (삼성에스디아이 주식회사) 2005.05.04 전체 문헌 참조.	1-8

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 2018년 04월 24일 (24.04.2018)	국제조사보고서 발송일 2018년 04월 24일 (24.04.2018)
--	---

ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 최상원 전화번호 +82-42-481-8291
---	------------------------------------



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2015-0032670 A	2015/03/27	CN 104541388 A EP 2862217 A1 JP 2015-520502 A US 2015-0171469 A1 WO 2013-191790 A1	2015/04/22 2015/04/22 2015/07/16 2015/06/18 2013/12/27
KR 10-2015-0050507 A	2015/05/08	CN 104798244 A CN 104798244 B EP 2899794 A1 EP 2899794 A4 JP 2016-502744 A JP 6128403 B2 TW 201530848 A TW I552416 B US 2016-0028127 A1 US 9553338 B2 WO 2015-065102 A1	2015/07/22 2017/07/28 2015/07/29 2015/09/30 2016/01/28 2017/05/17 2015/08/01 2016/10/01 2016/01/28 2017/01/24 2015/05/07
KR 10-1610446 B1	2016/04/07	CN 104752661 A DE 102014225182 A1 JP 2015-128063 A KR 10-2015-0078434 A US 2015-0188109 A1	2015/07/01 2015/07/02 2015/07/09 2015/07/08 2015/07/02
JP 2011-521405 A	2011/07/21	CN 102084523 A CN 102084523 B EP 2297805 A1 EP 2297805 B1 ES 2426770 T3 GB 2459577 A GB 2459577 B KR 10-2010-0136564 A KR 10-2016-0038080 A US 2010-0129724 A1 WO 2009-133411 A1	2011/06/01 2013/12/18 2011/03/23 2013/08/14 2013/10/25 2009/11/04 2010/11/03 2010/12/28 2016/04/06 2010/05/27 2009/11/05
KR 10-2005-0041093 A	2005/05/04	KR 10-0578797 B1	2006/05/11