

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

WO 2024/253271 A1

2024 년 12 월 12 일 (12.12.2024) WIPO | PCT

(51) 국제특허분류:

H01M 10/0525 (2010.01) H01M 10/48 (2006.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2023/018112

(22) 국제출원일:

2023 년 11 월 10 일 (10.11.2023)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2023-0074500 2023 년 6 월 9 일 (09.06.2023) KR
10-2023-0155551 2023 년 11 월 10 일 (10.11.2023) KR

(71) 출원인: 주식회사 엘지에너지솔루션 (LG ENERGY SOLUTION, LTD.) [KR/KR]; 07335 서울특별시 영등포구 여의대로 108, 타워1, Seoul (KR).

(72) 발명자: 강다영 (KANG, Da-Young); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). 김봉수 (KIM, Bong-Soo); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). 김소영 (KIM, So-Young); 34122 대전광역시

유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). 안지훈 (AHN, Ji-Hoon); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). 한정훈 (HAN, Jung-Hoon); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR).

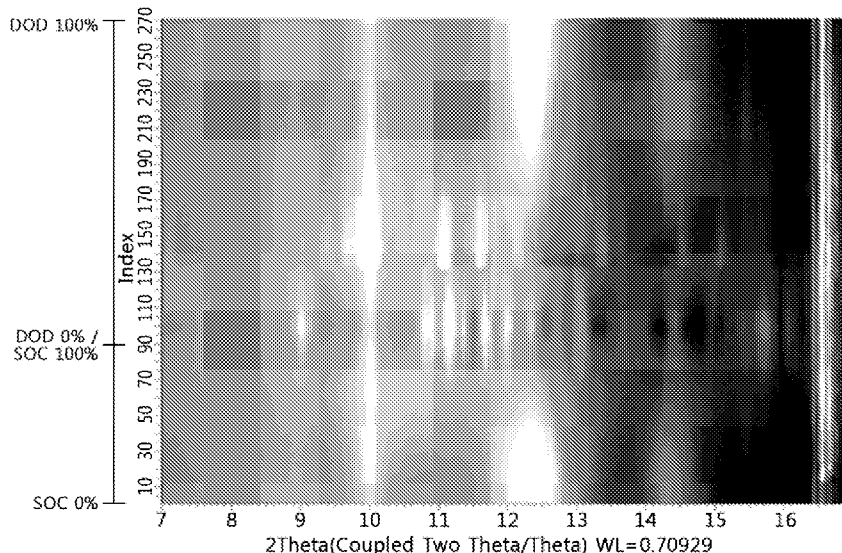
(74) 대리인: 특허법인 필앤온지 (PHIL & ONZI INT'L PATENT & LAW FIRM); 06643 서울특별시 서초구 서초중앙로 36, 3층, Seoul (KR).

(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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,

(54) Title: LITHIUM SECONDARY BATTERY HAVING HIGH ENERGY DENSITY

(54) 발명의 명칭: 고에너지 밀도를 갖는 리튬 이차전지

[도2a]



(57) Abstract: The present invention relates to a lithium-sulfur battery having high energy density, and provides a lithium-sulfur battery comprising a compound defined through a characteristic peak of the XRD pattern in a discharged state. The lithium-sulfur battery according to an aspect of the present invention has high energy density. In particular, the lithium-sulfur battery of the present invention can have an energy density of 300 Wh/kg or more, and furthermore, 430 Wh/kg or more.

(57) 요약서: 본 발명은 높은 에너지 밀도를 갖는 리튬-황 전지에 관한 것으로서, 방전상태에서 XRD 패턴의 특정 피크를 통해 정의되는 화합물을 포함하는 리튬-황 전지를 제공한다. 본 발명의 일 측면에 따른 리튬황 전지는 높은 에너지밀도를 갖는다. 특히, 본 발명의 리튬-황 전지는 300 Wh/kg 이상, 나아가 430 Wh/kg 이상의 에너지 밀도를 가질 수 있다.

[다음 쪽 계속]

WO 2024/253271 A1

SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의
역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM,
KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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,
ME, 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))

발명의 설명

발명의 명칭: 고에너지 밀도를 갖는 리튬 이차전지

기술분야

- [1] 본 발명은 리튬 이차전지, 특히 높은 에너지 밀도를 갖는 리튬황 전지에 대한 것이다.
- [2] 본 출원은 2023년 6월 9일에 한국 특허청에 출원된 한국 특허출원 제10-2023-0074500호 및 2023년 11월 10일에 한국 특허청에 출원된 한국 특허출원 제10-2023-0155551호에 기초한 우선권을 주장하며, 해당 출원의 명세서에 개시된 모든 내용은 본 출원에 원용된다.

배경기술

- [3] 리튬 이차전지의 활용 범위가 휴대용 전자기기뿐만 아니라 전기자동차(electric vehicle; EV), 전력저장장치(electric storage system; ESS)에까지 확대되면서 고용량, 고에너지 밀도 및 장수명의 리튬 이차전지에 대한 요구가 높아지고 있다.
- [4] 여러 리튬 이차전지 중에서 리튬황 전지는 황-황 결합(sulfur-sulfur bond)을 포함하는 황 계열 물질을 양극 활물질로 사용하며, 리튬 금속, 리튬 이온의 삽입/탈삽입이 일어나는 탄소계 물질 또는 리튬과 합금을 형성하는 실리콘이나 주석 등을 음극 활물질로 사용하는 전지 시스템이다.
- [5] 리튬황 전지에서 양극 활물질의 주재료인 황은 낮은 원자당 무게를 가지며, 자원이 풍부하여 공급이 용이하며 값이 저렴하고, 독성이 없으며, 환경친화적 물질이라는 장점이 있다.
- [6] 또한, 리튬황 전지는 양극에서 리튬 이온과 황의 변환(conversion) 반응($S_8 + 16Li^+ + 16e^- \rightarrow 8Li_2S$)으로부터 나오는 이론 상의 비용량(specific capacity)이 1,675 mAh/g에 이르고, 음극으로 리튬 금속을 사용하는 경우 2,600 Wh/kg의 이론 에너지 밀도를 나타낸다. 이는 현재 연구되고 있는 다른 전지 시스템 (Ni-MH 전지: 450 Wh/kg, Li-FeS 전지: 480 Wh/kg, Li-MnO₂ 전지: 1,000 Wh/kg, Na-S 전지: 800 Wh/kg) 및 리튬 이온 전지(250 Wh/kg)의 이론 에너지 밀도에 비하여 매우 높은 수치를 가지기 때문에 현재까지 개발되고 있는 이차전지 중에서 고용량, 친환경 및 저가의 리튬 이차전지로 주목 받고 있다.
- [7] 그러나, 아직까지 전해액의 양이 많거나, 양극의 효율 저하 및 음극의 퇴하 등에 의해 이론 용량을 온전히 구현하지 못하는 문제로 인해 에너지 밀도를 충분히 높이지 못하고 있는 실정이다.
- [8] 이에 따라서, 높은 에너지 밀도를 갖는 리튬-황 전지를 구현하기 위한 연구가 계속되고 있다.

발명의 내용

기술적 과제

- [9] 본 발명은 상기 문제점을 해결하여, 에너지 밀도가 높은 리튬-황 전지를 제공하고자 한다.
- [10] 특히, 본 발명은 전해질 양을 줄이고, 양극의 효율을 개선하여 용량을 높이고, 이로써 에너지 밀도가 높은 리튬-황 전지를 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

- [11] 상기 과제를 해결하기 위하여,
- [12] 본 발명의 일 측면에 따르면, 하기 구현예들의 리튬-황 전지가 제공된다.
- [13] 제1 구현예에 따른 리튬-황 전지는,
- [14] 황-탄소 복합체를 포함하는 양극, 음극, 상기 양극 및 상기 음극 사이에 개재된 분리막 및 전해액을 포함하는 리튬-황 전지로서,
- [15] DOD 15% 내지 DOD 80%에서 X선 회절(XRD) 패턴의 회절각(2θ 값) $7.1 \pm 0.2^\circ$, $9.0 \pm 0.2^\circ$, $9.4 \pm 0.2^\circ$, $9.6 \pm 0.2^\circ$, $9.9 \pm 0.2^\circ$, $10.0 \pm 0.2^\circ$, $10.4 \pm 0.2^\circ$, $11.0 \pm 0.2^\circ$, $11.6 \pm 0.2^\circ$, $12.1 \pm 0.2^\circ$, $13.3 \pm 0.2^\circ$, $14.5 \pm 0.2^\circ$ 및 $15.0 \pm 0.2^\circ$ 중에서 선택되는 3개 이상의 특징적인 피크를 갖는 화합물 포함한다.
- [16] 제2 구현예에 따르면, 제1 구현예에 있어서,
- [17] 상기 DOD 15% 내지 DOD 80%는 1.7 V 내지 2.2 V의 전위를 갖는 상태일 수 있다.
- [18] 제3 구현예에 따르면, 제1 구현예 또는 제2 구현예에 있어서,
- [19] 상기 DOD 15% 내지 DOD 80%는 150 내지 960 mAh/g(s)의 황(S) 무게 당 방전 용량을 갖는 상태일 수 있다.
- [20] 제4 구현예에 따르면, 제1 구현예 내지 제3 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [21] 상기 화합물은 상기 열거된 회절각 중에서 선택되는 4개 이상의 특징적인 피크를 갖는 것일 수 있다.
- [22] 제5 구현예에 따르면, 제1 구현예 내지 제4 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [23] 상기 화합물은 X선 회절(XRD) 패턴의 회절각(2θ 값) $7.1 \pm 0.2^\circ$, $9.0 \pm 0.2^\circ$, $9.4 \pm 0.2^\circ$, $9.6 \pm 0.2^\circ$, $9.9 \pm 0.2^\circ$, $10.0 \pm 0.2^\circ$, $10.4 \pm 0.2^\circ$, $11.0 \pm 0.2^\circ$, $11.6 \pm 0.2^\circ$, $12.1 \pm 0.2^\circ$, $13.3 \pm 0.2^\circ$, $14.5 \pm 0.2^\circ$ 및 $15.0 \pm 0.2^\circ$ 를 포함할 수 있다.
- [24] 제6 구현예에 따르면, 제1 구현예 내지 제5 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [25] 상기 황-탄소 복합체는 황/탄소의 중량 비율(S/C weight ratio)이 2.3 g/g 이상일 수 있다.
- [26] 제7 구현예에 따르면, 제1 구현예 내지 제6 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [27] 상기 양극은 집전체, 및 상기 집전체의 적어도 일면에 형성되고 상기 황-탄소 복합체를 포함하는 양극 활물질층을 포함하고,
- [28] 상기 양극 총 중량을 기준으로 상기 황-탄소 복합체의 중량이 90 중량% 이상일 수 있다.
- [29] 제8 구현예에 따르면, 제1 구현예 내지 제7 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [30] 상기 양극은 2 내지 5 mAh/cm²의 황(S) 로딩량을 갖는 것일 수 있다.

- [31] 제9 구현예에 따르면, 제1 구현예 내지 제8 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
 [32] 상기 음극은 40 내지 80 μm 의 두께를 갖는 것일 수 있다.
 [33] 제10 구현예에 따르면, 제1 구현예 내지 제9 구현예 중 어느 한 구현예에
 있어서,
 [34] 상기 전해액 및 상기 황-탄소 복합체 내 황 원소(S)의 중량 비율(El/S weight ratio)이 2.5 g/g 이하인 것일 수 있다.
 [35] 제11 구현예에 따르면, 제1 구현예 내지 제10 구현예 중 어느 한 구현예에
 있어서,
 [36] 상기 리튬-황 전지는 하기 식 1에 따른 S_x 가 1.4 mAh/cm² 이상일 수 있다.
 [37] [식 1]
 [38] $S_x = S_{PE}/S_{EL/S}$
 [39] 식 1에서,
 [40] 상기 S_{PE} 는 양극 내 황(S)의 로딩량이며,
 [41] 상기 $S_{EL/S}$ 는 상기 전해액 및 상기 황-탄소 복합체 내 황 원소(S)의 중량 비율(El/S weight ratio)을 나타낸다.
 [42] 제12 구현예에 따르면, 제1 구현예 내지 제11 구현예 중 어느 한 구현예에
 있어서,
 [43] 상기 리튬-황 전지의 에너지 밀도가 430 Wh/kg 이상인 것일 수 있다.
 [44] 제13 구현예에 따르면, 제1 구현예 내지 제12 구현예 중 어느 한 구현예에
 있어서,
 [45] 상기 리튬-황 전지는 파우치형 전지 또는 원통형 전지인 것일 수 있다.
 [46]
 [47] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 하기 구현예들의 평가 방법이 제공된다.
 [48] 제14 구현예에 따른 평가 방법은,
 [49] 황-탄소 복합체를 포함하는 양극, 음극, 상기 양극 및 상기 음극 사이에
 개재된 분리막, 및 전해액을 포함하는 리튬-황 전지의 에너지 밀도를 평가하는
 방법으로서,
 [50] DOD 15% 내지 DOD 80%에서 X선 회절(XRD) 패턴의 회절각(2 θ) 7.1 $\pm$
 0.2°, 9.0 $\pm$ 0.2°, 9.4 $\pm$ 0.2°, 9.6 $\pm$ 0.2°, 9.9 $\pm$ 0.2°, 10.0 $\pm$ 0.2°, 10.4 $\pm$ 0.2°, 11.0 $\pm$
 0.2°, 11.6 $\pm$ 0.2°, 12.1 $\pm$ 0.2°, 13.3 $\pm$ 0.2°, 14.5 $\pm$ 0.2° 및 15.0 $\pm$ 0.2°중에서 선택되는
 3개 이상의 특징적인 피크를 갖는 화합물을 포함하는 리튬-황 전지를 고(high)
 에너지 밀도를 갖는 전지로 판단하는 단계를 포함한다.
 [51] 제15 구현예에 따르면, 제14 구현예에 있어서,
 [52] 상기 고에너지 밀도를 갖는 전지는 430 Wh/kg 이상의 에너지 밀도를 갖는
 전지일 수 있다.

발명의 효과

- [53] 본 발명의 일 측면에 따른 리튬황 전지는 높은 에너지밀도를 갖는다.

- [54] 특히, 본 발명의 리튬-황 전지는 300 Wh/kg 이상, 나아가 430 Wh/kg 이상의 에너지 밀도를 가질 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [55] 도 1은 본 명세서 내 실시예 1, 비교예 2 및 비교예 3의 방전 용량 평가 결과 그래프를 도시한 것이다.
- [56] 도 2a는 본 명세서 내 실시예 1의 리튬-황 전지에 대한 실시간 충방전 XRD 측정 결과를 도시한 것이다.
- [57] 도 2b는 도 2a에서 얻어진 실시간 충방전 XRD 그래프에서 방전상태(DOD 22%)에서의 XRD 패턴을 도시한 것이다.
- [58] 도 3a는 본 명세서 내 비교예 1의 리튬-황 전지에 대한 실시간 충방전 XRD 측정 결과를 도시한 것이다.
- [59] 도 3b는 도 3a에서 얻어진 실시간 충방전 XRD 그래프에서 방전상태(DOD 22%)에서의 XRD 패턴을 도시한 것이다.
- [60] 도 4a는 본 명세서 내 비교예 2의 리튬-황 전지에 대한 실시간 충방전 XRD 측정 결과를 도시한 것이다.
- [61] 도 4b는 도 4a에서 얻어진 실시간 충방전 XRD 그래프에서 방전상태(DOD 22%)에서의 XRD 패턴을 도시한 것이다.
- [62] 도 5a는 본 명세서 내 비교예 3의 리튬-황 전지에 대한 실시간 충방전 XRD 측정 결과를 도시한 것이다.
- [63] 도 5b는 도 5a에서 얻어진 실시간 충방전 XRD 그래프에서 방전상태(DOD 22%)에서의 XRD 패턴을 도시한 것이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [64] 이하, 본 발명을 보다 자세히 설명한다.
- [65] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함한다(include, comprise)", "갖는다(have)" 또는 "구비한다"고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [66] 또한, 본원 명세서 전체에서 사용되는 용어 '약', '실질적으로' 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용 오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로서 사용되고 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.
- [67] 본원 명세서 전체에서, 'A 및/또는 B'의 기재는 'A 또는 B 또는 이들 모두를' 의미한다.
- [68] 본원 명세서 전체에서 다른 특별한 기재가 없으면 온도는 섭씨(Celsius) 온도를 의미하며, 단위는 °C이다.

- [69] 본 명세서에서 사용되고 있는 용어 "복합체(composite)"란 두 가지 이상의 재료가 조합되어 물리적·화학적으로 서로 다른 상(phase)을 형성하면서 보다 유효한 기능을 발현하는 물질을 의미한다.
- [70] 본 명세서에서 사용되고 있는 용어 "(폴리)설퍼아이드"는 "(폴리)설퍼아이드 이온(S_x^{2-} , $1 \leq x \leq 8$)" 및 "리튬(폴리)설퍼아이드(Li_2S_x 또는 $Li_2S_x^-$, $1 \leq x \leq 8$)"를 모두 포함하는 개념이다.
- [71] 본 명세서에서 사용되고 있는 용어 "폴리설퍼아이드"는 "폴리설퍼아이드 이온(S_x^{2-} , $1 < x \leq 8$)" 및 "리튬폴리설퍼아이드(Li_2S_x 또는 $Li_2S_x^-$, $1 < x \leq 8$)"를 모두 포함하는 개념이다.
- [72] 본 명세서에서 사용되는 단위 "mAh/g_s"는 특별히 언급되는 바가 없는 한, 황(S)의 무게 당 용량을 나타내기 위함이며, mAh/g(s), mAh/g_s 등의 다른 표현 방식과 혼용되어 사용될 수 있다.
- [73] 본 명세서에서 사용되는 단위 "mg_s/cm²"는 특별히 언급되는 바가 없는 한, 단위 면적 당 황(S)의 무게를 나타내기 위함이며, mg(s)/cm² 또는 로딩량으로서 mAh/cm² 등의 다른 표현 방식과 혼용되어 사용될 수 있다.
- [74]
- [75] 본 발명의 일 측면에 따르면 고에너지 밀도를 갖는 리튬-황 전지가 제공된다.
- [76] 본 발명의 일 측면에 따른 리튬-황 전지는, 황-탄소 복합체를 포함하는 양극, 음극, 상기 양극 및 상기 음극 사이에 개재된 분리막 및 전해액을 포함한다.
- [77] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 리튬-황 전지는 상기 양극, 음극 및 분리막을 포함하는 전극 조립체 및 상기 전해액을 수용하는 케이스를 포함하는 것일 수 있다.
- [78] 상기 리튬-황 전지는, 방전상태, 특히 DOD(Depth of discharge) 15% 내지 DOD 80%에서 X선 회절(XRD) 패턴의 회절각(2θ 값) $7.1 \pm 0.2^\circ$, $9.0 \pm 0.2^\circ$, $9.4 \pm 0.2^\circ$, $9.6 \pm 0.2^\circ$, $9.9 \pm 0.2^\circ$, $10.0 \pm 0.2^\circ$, $10.4 \pm 0.2^\circ$, $11.0 \pm 0.2^\circ$, $11.6 \pm 0.2^\circ$, $12.1 \pm 0.2^\circ$, $13.3 \pm 0.2^\circ$, $14.5 \pm 0.2^\circ$ 및 $15.0 \pm 0.2^\circ$ 중에서 선택되는 3개 이상의 특징적인 피크를 갖는 화합물을 포함한다.
- [79] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 리튬-황 전지는 방전상태에서 X선 회절 패턴의 회절각(2θ 값) 7.1° , 9.0° , 9.4° , 9.6° , 9.9° , 10.0° , 10.4° , 11.0° , 11.6° , 12.1° , 13.3° , 14.5° 및 15.0° 중에서 선택되는 3개 이상의 특징적인 피크를 갖는 화합물을 포함할 수 있다.
- [80] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 리튬-황 전지는 구체적으로 DOD 15% 내지 DOD 80%에서 X선 회절 패턴의 회절각(2θ 값) 7.1° , 9.0° , 9.4° , 9.6° , 9.9° , 10.0° , 10.4° , 11.0° , 11.6° , 12.1° , 13.3° , 14.5° 및 15.0° 중에서 선택되는 3개 이상의 특징적인 피크를 갖는 화합물을 포함할 수 있다.
- [81] 본 발명의 일 측면에 따른 리튬-황 전지는 방전상태에서 상기 XRD 패턴을 갖는 화합물을 포함한다.

- [82] 상기 리튬-황 전지는 양극 활물질로서 무기 황(S_8)을 포함한다. 상기 리튬-황 전지 내에는, 방전 시 양극에서의 환원 반응을 통해 리튬 폴리설파이드가 형성된다. 이때, 상기 화합물은 상기 무기 황(S_8)의 환원 반응을 통해 형성되는 리튬 폴리설파이드의 결정형일 수 있다. 본 발명의 일 측면에 따른 리튬-황 전지가 방전 상태에서 상기 XRD 패턴을 갖는 리튬 폴리설파이드의 결정형을 포함함으로써 높은 에너지 밀도를 구현하는 것일 수 있다.
- [83] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 화합물은 리튬 폴리설파이드의 결정형일 수 있으며, 여기서 상기 리튬 폴리설파이드는 Li_2S_x 및 Li_2S_x ($1 < x \leq 8$) 중 적어도 하나를 나타낼 수 있다.
- [84] 본 명세서에서, 상기 화합물은 리튬 폴리설파이드의 결정형으로서 하기 회절각 (2 θ 값) $7.1 \pm 0.2^\circ$, $9.0 \pm 0.2^\circ$, $9.4 \pm 0.2^\circ$, $9.6 \pm 0.2^\circ$, $9.9 \pm 0.2^\circ$, $10.0 \pm 0.2^\circ$, $10.4 \pm 0.2^\circ$, $11.0 \pm 0.2^\circ$, $11.6 \pm 0.2^\circ$, $12.1 \pm 0.2^\circ$, $13.3 \pm 0.2^\circ$, $14.5 \pm 0.2^\circ$ 및 $15.0 \pm 0.2^\circ$ 중에서 3개 이상의 특징적인 피크를 갖는 것으로 정의될 수 있다.
- [85] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 화합물은 고에너지 밀도의 리튬-황 전지의 방전 시 형성되는 리튬 폴리설파이드가 본 발명의 고에너지 밀도 조건에서 형성되는 결정형일 수 있다. 예를 들어 상기 고에너지 밀도의 리튬-황 전지는 후술하는 바와 같이 낮은 EI/S(전해액/황) 비율을 갖는 것일 수 있으며, 상기 리튬-황 전지의 구동 시 형성되는 리튬 폴리설파이드가 적은 함량의 전해액에 고농도로 용해되면서 상기 XRD 패턴의 회절각 특징 피크를 나타내는 결정형이 형성되는 것일 수 있으나, 상기 화합물의 형성 기작이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [86] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 화합물은 상기 회절각(2 θ 값) 중에서 선택되는 4개 이상, 예를 들어 5개 이상의 특징적인 피크를 갖는 것일 수 있으며, 구체적으로 3개, 4개, 5개, 6개, 7개, 8개, 9개, 10개, 11개, 12개 또는 13개의 특징적인 피크를 갖는 것일 수 있다.
- [87] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 화합물은 XRD 패턴의 회절각(2 θ 값) $7.1 \pm 0.2^\circ$, $9.0 \pm 0.2^\circ$, $9.4 \pm 0.2^\circ$, $9.6 \pm 0.2^\circ$, $9.9 \pm 0.2^\circ$, $10.0 \pm 0.2^\circ$, $10.4 \pm 0.2^\circ$, $11.0 \pm 0.2^\circ$, $11.6 \pm 0.2^\circ$, $12.1 \pm 0.2^\circ$, $13.3 \pm 0.2^\circ$, $14.5 \pm 0.2^\circ$ 및 $15.0 \pm 0.2^\circ$ 를 포함하는 것일 수 있다.
- [88] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 화합물은 XRD 패턴의 회절각(2 θ 값) 7.1° , 9.0° , 9.4° , 9.6° , 9.9° , 10.0° , 10.4° , 11.0° , 11.6° , 12.1° , 13.3° , 14.5° 및 15.0° 를 포함하는 것일 수 있다.
- [89] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 화합물은 XRD 패턴의 회절각(2 θ 값) $7.1 \pm 0.2^\circ$, $9.0 \pm 0.2^\circ$, $9.4 \pm 0.2^\circ$, $9.6 \pm 0.2^\circ$, $9.9 \pm 0.2^\circ$, $10.0 \pm 0.2^\circ$, $10.4 \pm 0.2^\circ$, $11.0 \pm 0.2^\circ$, $11.6 \pm 0.2^\circ$, $12.1 \pm 0.2^\circ$, $13.3 \pm 0.2^\circ$, $14.5 \pm 0.2^\circ$ 및 $15.0 \pm 0.2^\circ$ 으로 이루어진 것일 수 있다.

- [90] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 화합물은 XRD 패턴의 회절각(2θ 값) 7.1° , 9.0° , 9.4° , 9.6° , 9.9° , 10.0° , 10.4° , 11.0° , 11.6° , 12.1° , 13.3° , 14.5° 및 15.0° 으로 이루어진 것일 수 있다.
- [91] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 화합물은 상기 리튬-황 전지의 양극, 음극, 분리막, 전해액 및 케이스의 내부 표면 중 적어도 하나 이상에 포함되는 것일 수 있으며, 상기 XRD 패턴은 상기 리튬-황 전지의 비파괴적 분석을 통해 획득되는 것일 수 있다. 즉, 상기 XRD 패턴은 상기 리튬-황 전지를 분해하지 않고 측정되는 것일 수 있다.
- [92] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 XRD 패턴은, 상기 리튬-황 전지로부터 획득될 수 있다. 구체적으로, 상기 XRD 패턴은 상기 리튬-황 전지에 대한 비파괴 분석을 통해 획득될 수 있으며, 예를 들어 오퍼란도 X선 회절(*Operando X-ray diffraction*, *Operando XRD*) 분석을 통해 획득될 수 있다.
- [93] 보다 구체적으로, 상기 XRD 패턴은 상온(23°C)에서 PANalytical Empyrean XRD의 Mo K-alpha X선 ($\lambda=0.709 \text{ \AA}$)을 활용하여 $2\theta(2\theta)$ $7 - 17^\circ$ 범위를 transmission mode로 측정하여 획득될 수 있다. 따라서, XRD 패턴은 XRD에 의한 $0.709 \text{ \AA}$ 파장의 X선을 이용하여 측정된 것일 수 있다. 이때, 한 패턴(pattern)은 총 3분 동안 0.014° 간격으로 획득될 수 있다. 여기서, XRD에 의한 2θ 값의 오차 범위는 $\pm 0.2^\circ$ 일 수 있으며, 보다 구체적으로 $\pm 0.1^\circ$ 일 수 있다.
- [94] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 XRD 패턴을 갖는 화합물은 리튬-황 전지의 방전 상태에서 포함되므로, 상기 XRD 측정과 리튬-황 전지의 충·방전은 동시에 수행되는 것일 수 있다. 구체적으로, 리튬-황 전지의 충·방전이 이루어지는 시간 동안 XRD 측정이 연속해서 진행되는 것일 수 있다.
- [95] 보다 구체적으로, 상기 XRD 패턴은 오퍼란도 X선 회절을 이용한 실시간 충방전 XRD 측정 결과로부터 획득될 수 있다.
- [96] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 리튬-황 전지가 파우치형 전지(Pouch cell)인 경우, 리튬-황 전지의 구동 중 XRD 측정을 위해 Be-window가 장착된 가압 지그를 사용할 수 있으나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [97] 상술한 바와 같이, 상기 화합물의 XRD 패턴은 리튬-황 전지의 방전 상태에서 획득되는 것이며, 이때 상기 XRD 패턴을 획득하는 방전 상태는 DOD(Depth of discharge) 15% 내지 DOD 80%의 상태이다.
- [98] 본 명세서에 있어서, 상기 DOD 15% 내지 DOD 80%의 상태는, 리튬-황 전지의 완충 상태, 즉 SOC(State of Charge) 100% 상태에서 전체 용량의 15% 내지 80% 방전된 상태를 나타낸다.
- [99] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 화합물의 특징 피크의 검출 용이성을 위해서, 상기 리튬-황 전지의 임의의 방전 상태 중에서 XRD 피크를 검출할 수 있으며, 예를 들어 DOD 20% 내지 DOD 60% 또는 DOD 20% 내지 DOD 50%의 상태에서 XRD 피크를 검출할 수 있다. 예를 들어 상기 리튬-황 전지가 DOD 22%

상태일 때를 기준으로 상기 화합물의 XRD 피크를 검출하는 것일 수 있으나, 본 발명이 구체적인 방전상태에 제한되는 것은 아니다.

- [100] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 DOD 15%는 2.2 V 이하의 전위를 갖는 상태일 수 있으며, 상기 DOD 15% 내지 DOD 80%의 상태는 예를 들어 1.7 V 내지 2.2 V의 전위를 갖는 상태일 수 있으나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [101] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 리튬-황 전지의 전체 방전 용량은 황(S)의 무게 당 방전 용량 기준으로 총 1,000 mAh/g(s) 이상의 용량을 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 리튬-황 전지의 전체 방전 용량은 황(S)의 무게 당 방전 용량 기준으로 1,000 mAh/g(s) 내지 1,300 mAh/g(s), 구체적으로 1,100 mAh/g(s) 내지 1,200 mAh/g(s), 예를 들어 1,180 mAh/g(s) 일 수 있으며, 상기 DOD 15%는 상기 전체 방전 용량의 15% 용량을 갖는 상태, 상기 DOD 80%는 상기 전체 방전 용량의 80% 용량을 갖는 상태일 수 있다. 예를 들어, 상기 DOD 15% 내지 DOD 80%의 상태는 황(S)의 무게 당 방전 용량 기준으로 150 내지 960 mAh/g(s)의 용량을 갖는 상태일 수 있다.
- [102] 상술한 바와 같이, DOD 15% 내지 DOD 80%의 상태에서 상기와 같은 XRD 패턴에서의 특징 피크를 갖는 화합물이 포함되는 리튬-황 전지는 높은 에너지 밀도를 갖는 효과를 나타낼 수 있다.
- [103] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 리튬-황 전지는 하기 식 1에 따른 S_x 값이 1.4 mAh/cm² 이상을 만족하는 것일 수 있다.
- [104] [식 1]
- [105] $S_x = S_{PE}/S_{EL/S}$
- [106] 식 1에서,
- [107] 상기 S_{PE} 는 양극 내 황(S)의 로딩량이며,
- [108] 상기 $S_{EL/S}$ 는 상기 전해액 및 상기 황-탄소 복합체 내 황 원소(S)의 중량 비율(EI/S weight ratio)을 나타낸다.
- [109] 구체적으로, 상기 S_{PE} 는 mAh/cm²의 단위를 갖는 값일 수 있다.
- [110] 또한, 상기 $S_{EL/S}$ 는 후술하는 전해액 및 황-탄소 복합체 내 황 원소(S)의 중량 비율(EI/S)과 동일하게 단위를 갖지 않는(dimensionless) 값이다.
- [111] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 식 1에 따른 S_x 값이 1.4 mAh/cm² 이상, 예를 들어 1.4 mAh/cm² 내지 10 mAh/cm², 구체적으로 1.5 mAh/cm² 내지 6 mAh/cm², 보다 구체적으로 1.6 mAh/cm² 내지 4 mAh/cm², 예를 들어 1.7 mAh/cm² 내지 2.5 mAh/cm² 일 수 있다. 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 식 1에 따른 값이 상술한 범위를 만족할 때, 상기 리튬-황 전지가 상술한 XRD 피크를 갖는 화합물을 포함하고, 이에 따라 높은 에너지 밀도를 나타내는 효과를 나타낼 수 있으나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [112]
- [113] 다음으로, 상기 리튬-황 전지의 각 구성요소에 관해 상세히 설명한다.

- [114] 양극
- [115] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 양극은 양극 집전체와 상기 양극 집전체의 일면 또는 양면에 도포된 양극 활물질층을 포함할 수 있다.
- [116] 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.
- [117] 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.
- [118] 상기 양극 활물질층은 양극 활물질을 포함하며, 도전제, 바인더 및 첨가제 등을 더 포함할 수 있다.
- [119] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 양극 활물질은 황-탄소 복합체를 포함한다.
- [120] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 황-탄소 복합체는 다공성 탄소재; 및 다공성 탄소재의 기공 내부 및 다공성 탄소재의 외부 표면 중 적어도 하나 이상에 담지된 황계 화합물을 포함하는 것일 수 있다. 상기 양극 활물질로서 작용하는 황의 경우 단독으로는 전기 전도성이 없기 때문에 탄소재와 같은 전도성 소재와 복합화하여 사용되며, 황을 담지하기 위해 다공성 탄소재가 이용될 수 있다. 또한, 상기 황계 화합물은 양극 활물질로서 첨가되는 것으로서 예를 들어 무기 황(S_8), 리튬 설파이드(Li_2S), 리튬 (폴리)설파이드(Li_2S_x , $1 \leq x \leq 8$ 의 정수), 디설파이드 화합물, 탄소-황 폴리머($(C_2S_y)_n$, $y = 2.5$ 내지 50 , $n \geq 2$), 또는 이들 중 2 이상을 포함하는 것일 수 있다. 바람직하기로는, 상기 황계 화합물은 무기 황(S_8)일 수 있다.
- [121] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 다공성 탄소재는 양극 활물질로서의 황계 화합물을 담지하고, 황계 화합물이 균일하고 안정적으로 고정될 수 있는 골격을 제공하면서, 양극의 도전성을 향상시키기 위한 것으로서 다공성의 탄소 소재의 물질이라면 그 종류가 특별히 제한되지 않고 사용될 수 있다.
- [122] 상기 다공성 탄소재는 일반적으로 다양한 탄소 재질의 전구체를 탄화시킴으로써 제조될 수 있다. 상기 다공성 탄소재는 내부에 일정하지 않은 기공을 포함하며, 상기 기공의 평균 직경은 1 내지 200 nm 범위이며, 기공도는 다공성 탄소재 전체 체적의 10 내지 90 부피% 범위일 수 있다. 만일 상기 기공의 평균 직경이 상기 범위 미만인 경우 기공 크기가 분자 수준에 불과하여 황의 함침이 불가능하며, 이와 반대로 상기 범위를 초과하는 경우 다공성 탄소재의 기계적 강도가 약화되어 전극의 제조공정에 적용하기에 바람직하지 않다.
- [123] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 '기공의 평균 직경'은 당업계에서 다공성 소재의 기공의 직경을 측정하는 공지의 방법에 따라서 측정될 수 있는 것이며,

그 측정 방법에 특별히 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 기공의 직경은 주사전자현미경(SEM), 전계 방사형 전자 현미경(laser diffraction method), 레이저 회절법(laser diffraction method) 또는 BET(Brunauer-Emmett-Teller)법에 따라서 측정되는 것일 수 있다. 상기 레이저 회절법을 이용한 측정은 예를 들어 시판의 레이저 회절 입도 측정 장치(예를 들어 Microtrac MT 3000)를 이용하는 것일 수 있다. 또한, 상기 BET 법에 따른 측정은 예를 들어 BEL Japan 社の BELSORP 시리즈의 분석기를 이용하는 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [124] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 '기공도'는 어느 구조체에서 전체 부피에 대해 기공이 차지하는 부피의 비율을 의미하고, 그의 단위로서 %를 사용하며, 공극율, 다공도 등의 용어와 상호 교환하여 사용할 수 있다. 본 발명에 있어서, 상기 기공도의 측정은 특별히 한정되지 않으며, 본 발명의 일 구현예에 따라서, 예를 들어 질소기체를 사용한 BET법 또는 수은 침투법(Hg porosimeter) 및 ASTM D2873에 따라 측정될 수 있다.
- [125] 상기 다공성 탄소재의 형태는 구형, 봉형, 침상형, 판상형, 튜브형 또는 벌크형으로 리튬-황 전지에 통상적으로 사용되는 것이라면 제한없이 사용될 수 있다.
- [126] 상기 다공성 탄소재는 다공성 구조이거나 비표면적이 높은 것으로 당업계에서 통상적으로 사용되는 것이라면 어느 것이든 무방하다. 예를 들어, 상기 다공성 탄소재로는 그래파이트(graphite); 그래핀(graphene); 덴카 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본 블랙; 단일벽 탄소 나노튜브(SWCNT), 다중벽 탄소 나노튜브(MWCNT) 등의 탄소 나노튜브(CNT); 그라파이트 나노파이버(GNF), 카본 나노파이버(CNF), 활성화 탄소 파이버(ACF) 등의 탄소 섬유; 천연 흑연, 인조 흑연, 팽창 흑연 등의 흑연 및 활성화탄소로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 바람직하기로 상기 다공성 탄소재는 탄소 나노튜브일 수 있다.
- [127] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 다공성 탄소재는 예를 들어 탄소 나노튜브(CNT)를 포함할 수 있다.
- [128] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 황-탄소 복합체는 황/탄소의 중량 비율(S/C weight ratio)이 예를 들어 2.3 g/g 이상인 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 황-탄소 복합체는 황/탄소의 중량 비율이 2.3 g/g일 수 있다. 상기 황-탄소 복합체의 S/C 비율이 상술한 범위일 때 황-탄소 복합체의 전자 전달 능력(전도성) 및 전기화학적인 비표면적이 확보되는 측면에서 바람직할 수 있으며, 예를 들어 황-탄소 복합체에서 활용 가능한 표면이 많아지게 되어 양극에서의 황의 용출을 억제하는데 바람직할 수 있으나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [129] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 S/C 비율은 황-탄소 복합체에 존재하는 황의 중량(g) 및 탄소의 중량(g)으로부터 계산될 수 있다. 또는, 상기 황-탄소 복합체의 총 중량을 기준으로 황의 중량(중량%) 및 탄소의 중량(중량%)로부터 계산될 수 있다. 이와 같이, 상기 S/C 비율은 단위를 갖지 않는 값일 수 있다.

- [130] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 S/C 중량 비율은 예를 들어 0.5 내지 5.0, 0.5 내지 4.0, 1.0 내지 3.0, 1.5 내지 2.5, 2.0 내지 2.45, 2.25 내지 2.35, 또는 2.3 내지 3의 값을 갖는 것일 수 있다. 일 예로, 상기 S/C 비율은 상기 무기 황(S₈)의 중량/다공성 탄소재의 중량 비율로부터 계산될 수 있다. 예를 들어, 상기 S/C 비율은 S₈/CNT의 중량 비율로부터 계산될 수 있다.
- [131] 상기 황-탄소 복합체의 제조방법은 본 발명에서 특별히 한정하지 않으며 당 업계에서 통상적으로 사용되는 방법이 사용될 수 있다. 일례로, 상기 황과 다공성 탄소재를 단순 혼합한 다음 열처리하여 복합화하는 방법이 사용될 수 있다.
- [132] 상기 양극 활물질은 전술한 조성 이외에 전이금속 원소, IIIA족 원소, IVA족 원소, 이들 원소들의 황 화합물, 및 이들 원소들과 황의 합금 중에서 선택되는 하나 이상을 더 포함할 수 있다.
- [133] 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.
- [134] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 황-탄소 복합체는 상기 양극 총 중량을 기준으로 50 중량% 이상일 수 있다. 구체적으로는, 상기 황-탄소 복합체는 상기 양극 활물질총 중량을 기준으로 예를 들어 80 중량% 이상, 90 중량% 이상 또는 95 중량% 이상일 수 있다. 구체적으로 상기 황-탄소 복합체는 상기 양극 활물질총 중량을 기준으로 80 중량% 내지 100 중량%, 보다 구체적으로 85 중량% 내지 99 중량%, 90 중량% 내지 99 중량%, 95 중량% 내지 98 중량% 또는 95 중량% 내지 97 중량%, 또는 96 중량%의 함량으로 포함될 수 있다. 상기 황-탄소 복합체의 함량이 상기 범위 미만인 경우 도전재, 바인더 등의 부자재의 상대적 함량이 늘어나고 황-탄소 복합체의 함량이 감소하여 고용량, 고에너지 밀도의 전지를 구현하기 어렵고, 이와 반대로 상기 범위를 초과하는 경우 후술하는 도전재 또는 바인더의 함량이 상대적으로 부족하여 전극의 물리적 성질이 저하되는 문제가 있다.
- [135] 상기 도전재는 전해질과 양극 활물질을 전기적으로 연결시켜 주어 집전체 (current collector)로부터 전자가 양극 활물질까지 이동하는 경로의 역할을 하는 물질로서, 상기 황-탄소 복합체에 함유되는 탄소와는 물리적으로 구별되는 전극의 구성 요소로서 도전성을 갖는 것이라면 제한 없이 사용할 수 있다.
- [136] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 도전재는 예를 들어 슈퍼 P(Super-P), 덴카 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 카본 블랙 등의 카본 블랙; 탄소 나노튜브나 풀러렌 등의 탄소 유도체; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 또는 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리아세틸렌, 폴리피롤 등의 전도성 고분자를 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있다.

- [137] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 도전재의 함량은 양극 활물질층 총 중량에 대하여 0 내지 40 중량%, 예를 들어 1 내지 40 중량%, 15 내지 40 중량%, 20 내지 40 중량% 또는 25 내지 35 중량%, 또는 0 내지 10 중량%, 예를 들어 1 내지 10 중량%일 수 있다. 상기 도전재의 함량이 상기 범위 미만이면 양극 활물질과 집전체 간의 전자 전달이 용이하지 않아 전압 및 용량이 감소할 수 있으며 이와 반대로, 상기 범위 초과이면 상대적으로 양극 활물질의 비율이 감소하여 전지의 총 에너지(전하량)가 감소할 수 있으므로 상술한 범위 내에서 적정 함량을 결정하는 것이 바람직하다.
- [138] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 바인더는 양극 활물질을 양극 집전체에 유지시키고, 양극 활물질 사이를 유기적으로 연결시켜 이들 간의 결합력을 보다 높이는 것으로, 당해 업계에서 공지된 모든 바인더를 사용할 수 있다.
- [139] 예를 들어 상기 바인더는 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVdF), 비닐리덴 플루오라이드를 반복단위로서 적어도 하나 포함하는 폴리비닐리덴 플루오라이드계 고분자, 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene, PTFE) 또는 이들 중 2 이상의 혼합물을 포함하는 불소 수지계 바인더; 스티렌-부타디엔 고무(styrene butadiene rubber, SBR), 아크릴로니트릴-부타디엔 고무, 스티렌-이소프렌 고무를 포함하는 고무계 바인더; 아크릴계 바인더; 카르복시메틸셀룰로오스(carboxyl methyl cellulose, CMC), 전분, 히드록시 프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스를 포함하는 셀룰로오스계 바인더; 폴리 알코올계 바인더; 폴리에틸렌, 폴리프로필렌을 포함하는 폴리 올레핀계 바인더; 폴리 이미드계 바인더; 폴리 에스테르계 바인더; 실란계 바인더; 폴리 아크릴릭산계 바인더; 및 폴리 아크릴로나이트릴계 바인더;로 이루어진 군으로부터 선택된 1종, 2종 이상의 혼합물 또는 공중합체를 사용할 수 있다.
- [140] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 바인더의 함량은 양극 활물질층 총 중량에 대하여 1 내지 10 중량%일 수 있다. 상기 바인더의 함량이 상기 범위 미만이면 양극의 물리적 성질이 저하되어 양극 활물질과 도전재가 탈락할 수 있고, 상기 범위 초과이면 양극에서 양극 활물질과 도전재의 비율이 상대적으로 감소되어 전지 용량이 감소될 수 있으므로 상술한 범위 내에서 적정 함량을 결정하는 것이 바람직하다.
- [141] 본 발명에서 상기 리튬 이차전지용 양극의 제조방법은 특별히 한정되지 않으며, 통상의 기술자에 의해 공지의 방법 또는 이를 변형하는 다양한 방법이 사용 가능하다.
- [142] 일례로, 상기 리튬 이차전지용 양극은 상술한 바의 조성을 포함하는 양극 슬러리 조성물을 제조한 후, 이를 상기 양극 집전체에 적어도 일면에 도포함으로써 상기 양극 활물질층을 형성하여 제조된 것일 수 있다.
- [143] 상기 양극 슬러리 조성물은 전술한 바의 양극 활물질을 포함하며, 이외 바인더, 도전재 및 용매를 더 포함할 수 있다.

- [144] 상기 용매는 양극 활물질을 균일하게 분산시킬 수 있는 것을 사용한다. 이러한 용매로는 수계 용매로서 물이 가장 바람직하며, 이때 물은 증류수, 탈이온수일 수 있다. 다만 반드시 이에 한정하는 것은 아니며, 필요한 경우 물과 쉽게 혼합이 가능한 저급 알코올이 사용될 수 있다. 상기 저급 알코올로는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올 및 부탄올 등이 있으며, 바람직하기로 이들은 물과 함께 혼합하여 사용될 수 있다.
- [145] 상기 용매의 함량은 코팅을 용이하게 할 수 있는 정도의 농도를 갖는 수준으로 함유될 수 있으며, 구체적인 함량은 도포 방법 및 장치에 따라 달라진다.
- [146] 상기 양극 슬러리 조성물은 필요에 따라 해당 기술분야에서 그 기능의 향상 등을 목적으로 통상적으로 사용되는 물질을 필요에 따라 추가적으로 포함할 수 있다. 예를 들어 점도 조정제, 유동화제, 충전제 등을 들 수 있다.
- [147] 상기 양극 슬러리 조성물의 도포 방법은 본 발명에서 특별히 한정하지 않으며, 예컨대, 닥터 블레이드(doctor blade), 다이 캐스팅(die casting), 콤마 코팅(comma coating), 스크린 프린팅(screen printing) 등의 방법을 들 수 있다. 또한, 별도의 기재(substrate) 위에 성형한 후 프레스싱(pressing) 또는 라미네이션(lamination) 방법에 의해 양극 슬러리를 양극 집전체 상에 도포할 수도 있다.
- [148] 상기 도포 후, 용매 제거를 위한 건조 공정을 수행할 수 있다. 상기 건조 공정은 용매를 충분히 제거할 수 있는 수준의 온도 및 시간에서 수행하며, 그 조건은 용매의 종류에 따라 달라질 수 있으므로 본 발명에 특별히 제한되지 않는다. 일례로, 온풍, 열풍, 저습풍에 의한 건조, 진공 건조, (원)적외선 및 전자선 등의 조사에 의한 건조법을 들 수 있다. 건조 속도는 통상 응력 집중에 의해 양극 활물질층에 균열이 생기거나 양극 활물질층이 양극 집전체로부터 박리되지 않을 정도의 속도 범위 내에서 가능한 한 빨리 용매를 제거할 수 있도록 조정한다.
- [149] 추가적으로, 상기 건조 후 집전체를 프레스함으로써 양극 내 양극 활물질의 밀도를 높일 수도 있다. 프레스 방법으로는 금형 프레스 및 롤 프레스 등의 방법을 들 수 있다.
- [150] 전술한 바의 조성 및 제조방법으로 제조된 상기 양극, 구체적으로 양극 활물질층의 기공도는 50 내지 80 부피%, 구체적으로 60 내지 75 부피%일 수 있다. 상기 양극의 기공도가 50 부피%에 미치지 못하는 경우에는 양극 활물질, 도전제 및 바인더를 포함하는 양극 슬러리 조성물의 충전도가 지나치게 높아져서 양극 활물질 사이에 이온전도 및/또는 전기 전도를 나타낼 수 있는 충분한 전해질이 유지될 수 없게 되어 전지의 출력특성이나 사이클 특성이 저하될 수 있으며, 전지의 과전압 및 방전용량 감소가 심하게 되는 문제가 있다. 이와 반대로 상기 양극의 기공도가 80 부피%를 초과하여 지나치게 높은 기공도를 갖는 경우 집전체와 물리적 및 전기적 연결이 낮아져 접착력이 저하되고 반응이 어려워지는 문제가 있으며, 높아진 기공도를 전해질이

충진되어 전지의 에너지 밀도가 낮아질 수 있는 문제가 있으므로 상기 범위에서 적절히 조절한다.

- [151] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 양극은 2 내지 5 mAh/cm²의 황(S) 로딩량을 갖는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 양극의 황(S) 로딩량은 2.5 내지 5 mAh/cm², 3 내지 4 mAh/cm², 3.5 내지 4 mAh/cm² 또는 3.5 내지 5 mAh/cm², 3.6 내지 5 mAh/cm², 3.7 내지 4.5 mAh/cm², 보다 구체적으로 3.7 내지 4.0 mAh/cm²일 수 있으나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 양극 내 황 로딩량이 상술한 범위일 때 고에너지 밀도를 갖는 리튬-황 전지를 제공하는데 유리한 효과를 나타낼 수 있으나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [152] 상기 황의 로딩량은 양극 내 양극 활물질로서 포함되는 황(S)의 총 중량을 측정하고, 이로부터 계산되는 전극의 용량 값으로부터 계산되는 값일 수 있다.
- [153] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 양극 내 황의 중량은 제조 단계에서 투입하는 양극 활물질로부터 측정되는 것일 수도 있다.
- [154] 본 발명의 다른 구현예에 있어서, 상기 양극 내 황의 중량은 양극이 제조된 이후에는 양극에 대한 열 중량 분석(TGA)을 통해 측정되는 것일 수 있다. 한편, 제조된 리튬-황 전지로부터 분해할 때는 충전 상태의 리튬-황 전지를 비활성 분위기 하에서 분해하여 양극을 수득한 후, 적절한 세척 용매를 이용하여 양극을 세척 및 건조한 후, 양극 활물질층을 긁어내어 수득한 결과물에 대한 열 중량 분석(TGA)을 통해 활물질로부터 유래하는 황(S)의 함량을 측정하여 계산할 수 있으나, 그 측정방법이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [155]
- [156] 음극
- [157] 상기 음극은 음극 집전체 및 상기 음극 집전체의 일면 또는 양면에 도포된 음극 활물질층을 포함할 수 있다. 또는 상기 음극은 리튬 금속판일 수 있다.
- [158] 상기 음극 집전체는 음극 활물질층의 지지를 위한 것으로, 양극 집전체에서 설명한 바와 같다.
- [159] 상기 음극 활물질층은 음극 활물질 이외에 도전재, 바인더 등을 포함할 수 있다. 이 때 상기 도전재 및 바인더는 전술한 바를 따른다.
- [160] 상기 음극 활물질은 리튬 (Li⁺)을 가역적으로 삽입(intercalation) 또는 탈삽입(deintercalation)할 수 있는 물질, 리튬 이온과 반응하여 가역적으로 리튬 함유 화합물을 형성할 수 있는 물질, 리튬 금속 또는 리튬 합금을 포함할 수 있다.
- [161] 상기 리튬 이온(Li⁺)을 가역적으로 삽입 또는 탈삽입할 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.

[162] 바람직하게 상기 음극 활물질은 리튬 금속일 수 있으며, 구체적으로, 리튬 금속 박막 또는 리튬 금속 분말의 형태일 수 있다.

[163] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 음극은 40 내지 80 μm 의 두께를 갖는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 음극의 두께는 50 내지 70 μm , 또는 60 μm 일 수 있다. 상기 음극의 두께는 전지의 각 구성의 두께를 측정하는 공지의 수단을 통해 측정되는 것일 수 있으며, 예를 들어 미쓰도요(Mitutoyo) 사의 두께측정기를 이용하여 측정될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 음극의 두께는 ASTM D374에 따라 측정되는 것일 수 있다.

[164]

[165] 분리막

[166] 상기 분리막은 상기 양극과 음극을 서로 분리 또는 절연시키고, 양극과 음극 사이에 리튬이온 수송을 가능하게 하는 것으로 다공성 비전도성 또는 절연성 물질로 이루어질 수 있고, 통상 리튬 이차전지에서 분리막으로 사용되는 것이라면 특별 한 제한없이 사용가능하다. 이러한 분리막은 필름과 같은 독립적인 부재일 수도 있고, 양극 및/또는 음극에 부가된 코팅층일 수도 있다.

[167] 상기 분리막으로는 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해질에 대한 흡습 능력이 우수한 것이 바람직하다.

[168] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 분리막은 다공성 기재를 포함할 수 있으며, 상기 다공성 기제는 통상적으로 이차전지에 사용되는 다공성 기재라면 모두 사용이 가능하고, 다공성 고분자 필름을 단독으로 또는 이들을 적층하여 사용할 수 있으며, 예를 들어, 고융점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포 또는 폴리올레핀계 다공성 막을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[169] 상기 다공성 기제의 재질로는 본 발명에서 특별히 한정하지 않고, 통상적으로 전기화학소자에 사용되는 다공성 기재라면 모두 사용이 가능하다. 예를 들어, 상기 다공성 기제는 폴리에틸렌(polyethylene), 폴리프로필렌(polypropylene) 등의 폴리올레핀(polyolefin), 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate), 폴리부틸렌테레프탈레이트(polybutyleneterephthalate) 등의 폴리에스테르(polyester), 폴리아미드(polyamide), 폴리아세탈(polyacetal), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리이미드(polyimide), 폴리에테르에테르케톤(polyetheretherketone), 폴리에테르설포네(polyethersulfone), 폴리페닐렌옥사이드(polyphenyleneoxide), 폴리페닐렌설파이드(polyphenylenesulfide), 폴리에틸렌나프탈렌(polyethylenenaphthalate), 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene), 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride), 폴리염화비닐(polyvinyl chloride), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 셀룰로오스(cellulose), 나일론(nylon), 폴리파라페닐렌벤조비스옥사졸(poly(p-

phenylene benzobisoxazole) 및 폴리아릴레이트(polyarylate)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 재질을 포함할 수 있다.

[170] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 다공성 기재의 두께는 특별히 제한되지 않으나, 1 내지 100 μm , 바람직하게는 5 내지 50 μm 일 수 있다. 상기 다공성 기재의 두께 범위가 전술한 범위로 한정되는 것은 아니지만, 두께가 전술한 하한보다 지나치게 얇을 경우에는 기계적 물성이 저하되어 전지 사용 중 분리막이 쉽게 손상될 수 있다.

[171] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 다공성 기재에 존재하는 기공의 평균 직경 및 기공도 역시 특별히 제한되지 않으나 각각 0.001 내지 50 μm 및 10 내지 95 부피%일 수 있다.

[172] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 분리막은 상기 다공성 기재의 적어도 일면에 형성되고 무기물 입자 및 바인더를 포함하는 다공성 코팅층을 더 포함할 수 있다.

[173] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 다공성 코팅층에 포함되는 무기물 입자 및 바인더는 통상적으로 분리막의 다공성 코팅층에 이용되는 것이라면 특별히 제한되지 않고 사용될 수 있으며, 이의 제조방법 또한 특별히 제한되지 않는다.

[174]

[175] 전해액

[176] 상기 전해액은 리튬-황 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질로서 비수계 용매 및 전해질로서 리튬염을 포함한다.

[177] 상기 전해액은 리튬 이차전지, 구체적으로 리튬-황 전지에 사용할 수 있는 조성이라면 특별히 제한되지 않는다.

[178] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 전해액은 비수계 용매, 리튬염 및 첨가제를 포함할 수 있다.

[179] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 비수계 용매는 리튬-황 전지에 사용할 수 있는 종류라면 특별히 제한되지 않고 사용될 수 있으며, 예를 들어 에테르계 용매, 에스테르, 아미드, 선형 카보네이트 및 환형 카보네이트 등이 사용될 수 있다.

[180] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 에스테르는 예를 들어, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 메틸 프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트, 프로필 프로피오네이트, γ -부티로락톤, γ -발레로락톤, γ -카프로락톤, σ -발레로락톤 및 ϵ -카프로락톤으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[181] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 선형 카보네이트는 예를 들어, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 디프로필 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트, 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.

[182] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 환형 카보네이트는 예를 들어, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 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 등이 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.

[183] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 비수계 용매는 에테르계 용매를 포함할 수 있다.

[184] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 비수계 용매 총 부피를 기준으로 상기 에테르계 용매를 60 부피% 이상, 예컨대 60 부피% 내지 100 부피%, 70 부피% 내지 100 부피%, 80 부피% 내지 100 부피%, 85 부피% 내지 100 부피%, 90 부피% 내지 100 부피%, 95 부피% 내지 100 부피%, 98 부피% 내지 100 부피%, 90 부피% 내지 98 부피% 또는 90 부피% 내지 95 부피%의 함량으로 포함할 수 있다. 상기 비수계 용매 총 부피를 기준으로 상기 에테르계 용매의 함량이 상술한 범위인 경우 리튬염 등 전해액 구성의 용해도 측면에서 유리한 효과를 나타낼 수 있으나, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.

[185] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 에테르계 용매를 비환형 에테르, 환형 에테르 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[186] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 비환형 에테르는 예를 들어 디메틸 에테르, 디에틸 에테르, 디프로필 에테르, 디부틸 에테르, 디이소부틸 에테르, 에틸메틸 에테르, 에틸프로필 에테르, 에틸터트부틸 에테르, 디메톡시메탄, 트리메톡시메탄, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 디메톡시프로판, 디에틸렌글리콜 디메틸에테르, 디에틸렌글리콜 디에틸에테르, 트리에틸렌글리콜 디메틸에테르, 테트라에틸렌글리콜 디메틸에테르, 에틸렌글리콜 디비닐에테르, 디에틸렌글리콜 디비닐에테르, 트리에틸렌글리콜 디비닐에테르, 디프로필렌 글리콜 디메틸렌 에테르, 부틸렌 글리콜 에테르, 디에틸렌글리콜 에틸메틸에테르, 디에틸렌글리콜 이소프로필메틸에테르, 디에틸렌글리콜 부틸메틸에테르, 디에틸렌글리콜 터트부틸에틸에테르 및 에틸렌글리콜 에틸메틸에테르로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다. 바람직하게는 디메틸에테르, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 디에틸렌글리콜 디메틸에테르, 트리에틸렌글리콜 디메틸에테르 및 테트라에틸렌글리콜 디메틸에테르로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있으며, 보다 바람직하게는 디메톡시에탄을 포함할 수 있다.

[187] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 환형 에테르는 예를 들어 2-메틸퓨란, 1,3-디옥솔란, 4,5-디메틸-디옥솔란, 4,5-디에틸-디옥솔란, 4-메틸-1,3-디옥솔란, 4-에틸-1,3-디옥솔란, 테트라하이드로퓨란, 2-메틸테트라하이드로퓨란,

2,5-디메틸테트라하이드로퓨란, 2,5-디메톡시테트라하이드로퓨란, 2-에톡시테트라하이드로퓨란, 2-메틸-1,3-디옥솔란, 2-비닐-1,3-디옥솔란, 2,2-디메틸-1,3-디옥솔란, 2-메톡시-1,3-디옥솔란, 2-에틸-2-메틸-1,3-디옥솔란, 테트라하이드로피란, 1,4-디옥산, 1,2-디메톡시 벤젠, 1,3-디메톡시 벤젠, 1,4-디메톡시 벤젠 및 아이소소바이드 디메틸 에테르로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다. 바람직하게는 2-메틸퓨란, 1,3-디옥솔란, 테트라하이드로퓨란, 2-메틸테트라하이드로퓨란 및 2,5-디메틸테트라하이드로퓨란으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있으며, 보다 바람직하게는 2-메틸퓨란을 포함할 수 있다.

[188] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 비수계 용매는 비환형 에테르 및 환형 에테르의 혼합물을 포함하는 것일 수 있다.

[189] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 비수계 용매는 디메톡시에탄(DME) 및 2-메틸퓨란(2-MeF)을 포함할 수 있다.

[190] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 비환형 에테르 및 상기 환형 에테르의 부피 비율이 5:95 내지 95:5 (v/v)일 수 있으며, 구체적으로 95:5 내지 50:50, 보다 구체적으로 90:10 내지 70:30, 85:15 내지 75:25 또는 80:20의 부피비(v/v)로 포함할 수 있다. 본 발명에서 상기 부피비는 에테르계 용매 중 "비환형 에테르의 부피%":"환형 에테르의 부피%"의 비에 대응한다.

[191] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 비수계 용매는 전해질의 용해도 측면에서 카보네이트계 용매를 포함하지 않는 것일 수 있다. 또는, 상기 비수계 용매는 상기 카보네이트계 용매가 리튬염의 용해도에 영향을 미치지 않을 정도로 극소량의 카보네이트계 용매를 포함할 수 있으며, 예를 들어 상기 비수계 용매가 상기 카보네이트계 용매를 포함하는 경우, 상기 카보네이트계 용매의 함량은 상기 리튬 이차전지용 전해액 총 중량을 기준으로 3 중량% 이하, 2 중량% 이하, 1 중량% 이하, 0.5 중량% 이하 또는 0 중량%(즉, 전혀 포함하지 않음)일 수 있다.

[192] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 리튬염은 리튬 이차전지의 전해질로서 사용될 수 있는 것이라면 특별히 제한되지 않고 사용될 수 있다. 상기 리튬염은 예를 들어 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 또는 이들 중 2 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[193] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 리튬염의 농도는 이온 전도도, 용해도 등을 고려하여 적절하게 결정될 수 있으며, 예를 들어 0.1 내지 4M, 바람직하게는 0.5 내지 2M 일 수 있다. 상기 리튬염의 농도가 상술한 범위인 경우 전지 구동에 적합한 이온 전도도를 확보하기 유리하거나, 전해액의 적절한 점도를 나타내어 리튬 이온의 이동성 향상 및 리튬염 자체의 분해 반응을 억제하는 측면에서 유리한 효과를 나타낼 수 있으나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

- [194] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 첨가제는 상기 리튬염 외에도 전해액의 전기 전도도 향상시키고, 리튬-황 전지의 수명 향상을 위해서 질소 화합물을 포함하는 것일 수 있다.
- [195] 구체적으로, 상기 질소 화합물은 이의 효능이 이에 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 리튬-황 전지의 충·방전 과정에서 발생하는 폴리 설퍼이드의 환원 반응을 억제함으로써 폴리 설퍼이드의 비가역적 소모를 방지하고, 이로써 리튬-황 전지의 성능을 향상시키는 작용을 할 수 있다.
- [196] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 질소 화합물은 상기 음극의 고체 전해질막(SEI)을 안정적으로 형성하고, 충·방전 효율을 향상시키는 효과를 나타내는 것이라면 특별히 제한되지 않고 사용될 수 있으며, 예를 들어 질산 화합물, 아질산계 화합물 또는 이들의 혼합물일 수 있다.
- [197] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 질소 화합물은 예를 들어 질산리튬(LiNO_3), 질산칼륨(KNO_3), 질산세슘(CsNO_3), 질산바륨($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$), 질산암모늄(NH_4NO_3), 아질산리튬(LiNO_2), 아질산칼륨(KNO_2), 아질산세슘(CsNO_2), 아질산암모늄(NH_4NO_2) 등의 무기계 질산 또는 아질산 화합물; 메틸 니트레이트, 디알킬 이미다졸륨 니트레이트, 구아니딘 니트레이트, 이미다졸륨 니트레이트, 피리디늄 니트레이트, 에틸 니트라이트, 프로필 니트라이트, 부틸 니트라이트, 펜틸 니트라이트, 옥틸 니트라이트 등의 유기계 질산 또는 아질산 화합물; 니트로메탄, 니트로프로판, 니트로부탄, 니트로벤젠, 디니트로벤젠, 니트로 피리딘, 디니트로피리딘, 니트로톨루엔, 디니트로톨루엔 등의 유기 니트로 화합물 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있으며, 바람직하게는 질산리튬을 포함할 수 있다.
- [198] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 질소 화합물은 상기 전해액 총 중량을 기준으로 예를 들어 1 중량% 내지 10 중량%, 2 중량% 내지 10 중량% 또는 3 중량% 내지 10 중량%, 구체적으로 3 중량% 내지 8 중량%, 3 중량% 내지 6 중량% 또는 3 중량% 내지 5 중량%의 함량으로 포함될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 질소 화합물이 상술한 함량으로 포함될 때 상기 질소 화합물에 의한 상기 전해액의 전기 전도도 향상 및 리튬-황 전지에 사용될 때 폴리 설퍼이드의 환원 억제 측면에서 더욱 유리한 효과를 나타낼 수 있으나, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.
- [199] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 리튬-황 전지는 고에너지 밀도의 구현을 위해서 상기 전해액 및 상기 양극의 황-탄소 복합체 내 황(S)의 중량 비율(EI/S weight ratio)이 2.5 g/g 이하일 수 있다.
- [200] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 리튬-황 전지의 EI/S 비율은 1.5 내지 2.5 g/g, 구체적으로 2 내지 2.5 g/g, 2 내지 2.3 g/g, 2.0 내지 2.2 g/g 또는 2.0 내지 2.15 g/g 일 수 있다.

- [201] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 리튬-황 전지의 EI/S 비율은 리튬-황 전지의 제조 직후에 제조 단계에서 투입된 양극의 황-탄소 복합체 내 황의 중량과 투입된 전해질의 중량의 비율에 의해 계산될 수 있다.
- [202] 본 발명의 다른 구현예에 있어서, 상기 리튬-황 전지의 EI/S 비율은 전지를 분해하여 분석된 양극의 황-탄소 복합체 내 황의 중량과 투입된 전해질의 중량의 비율에 의해 계산될 수 있다.
- [203] 일 예로, 전지를 분해하여 리튬-황 전지의 EI/S 비율을 분석하는 경우, 리튬-황 전지를 충전 상태에서 전체 중량을 측정 후, 분해하여 양극, 음극, 분리막 및 케이스를 용매로 세척 및 건조하여 각각의 중량의 합을 구하고, 측정된 전지의 전체 중량에서 상기 양극, 음극, 분리막 및 케이스의 중량을 제외하여 전해질의 중량을 측정할 수 있다. 이때, 상기 세척을 위한 용매는 양극, 음극, 분리막 및 케이스에 묻어 있는 전해질을 추출할 수 있는 용매를 이용하는 것이 바람직하다. 다음으로, 상기 건조된 양극으로부터 양극 활물질층과 집전체를 분리한 후, 양극 활물질층에 존재하는 황-탄소 복합체 유래의 황 중량을 측정함으로써 양극 내 황 중량을 측정할 수 있다. 이렇게 구한 양극의 황-탄소 복합체 내 황의 중량과 투입된 전해질의 중량의 비율에 의해 상기 리튬-황 전지의 EI/S 비율 계산할 수 있다.
- [204] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 양극 활물질층에 존재하는 황-탄소 복합체 유래의 황 중량을 측정하는 방법은, 예를 들어 얻어진 양극 활물질층을 굽어내어 수득한 결과물에 대한 열 중량 분석(TGA)을 통해 활물질로부터 유래하는 황(S)의 함량을 측정하는 것일 수 있으나, 그 측정방법이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [205] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 리튬-황 전지를 분해하는 충전 상태는, 완전 충전 상태, 즉 SOC 100%일 수 있다.
- [206] 본 발명의 다른 구현예에 있어서, 상기 리튬-황 전지를 분해하는 충전 상태는, SOC 95% 내지 SOS 100%일 수 있다.
- [207] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 충전 상태의 리튬-황 전지를 분해할 때에는 안전성 측면에서 비활성 분위기 하에서 수행되어야 한다. 예를 들어 Ar 분위기 하에서 리튬-황 전지의 분해가 수행될 수 있다.
- [208] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 리튬-황 전지의 에너지 밀도는 예를 들어 400 Wh/kg 이상을 나타내는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 리튬-황 전지의 에너지 밀도는 420 Wh/kg 이상, 보다 구체적으로 430 Wh/kg 이상일 수 있다. 예를 들어, 상기 리튬-황 전지의 에너지 밀도는 400 Wh/kg 내지 1,000 Wh/kg, 구체적으로 410 Wh/kg 내지 800 Wh/kg, 420 Wh/kg 내지 600 Wh/kg, 구체적으로 430 Wh/kg 내지 550 Wh/kg일 수 있다.
- [209] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 리튬-황 전지의 에너지 밀도를 측정하는 공지의 방법에 따라서 측정되는 것일 수 있으며, 측정방법에 특별히 제한되는 것은 아니다. 예를 들어 상기 리튬-황 전지의 에너지 밀도는 예를 들어 상온에서

1.8 V 내지 2.7 V 범위에서 방전 및 충전을 1회 이상 수행한 후, 0.1C 방전하여 측정된 비용량을 기준으로 하기 식에 따라서 계산되는 것일 수 있다.

[210] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 최초 방전 및 충전은 각각 0.1C 내지 0.3C 속도로 수행되는 것일 수 있다. 구체적으로 상기 최초 방전 및 충전은 각각 0.1C 내지 0.2C 속도, 예를 들어 0.1C 속도로 수행되는 것일 수 있다.

[211] 또한, 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 최초 방전 및 충전은 각각 0.1C 속도로 3회 반복하여 수행되는 것일 수 있다.

[212] 하기 식에서 방전 용량은 mAh, 구동전압은 V 및 셀 중량은 kg 단위로 측정되는 것일 수 있다.

[213] [식]

[214] 에너지밀도(Wh/kg) = {[방전 용량(mAh) X 구동전압(V)]/1000}/[셀 중량(kg)]

[215] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 상온은 예를 들어 23°C 내지 25°C의 온도일 수 있으며, 구체적으로 23°C에서 측정되는 것일 수 있다.

[216] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 충방전 속도는 0.1C rate 내지 0.5 C rate일 수 있으며, 예를 들어 0.3 C rate 로 충전 및 방전하는 것일 수 있으나, 상술한 속도 범위 내에서 충방전을 수행하는 것이라면, 이에 특별히 제한되는 것은 아니다.

[217] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 리튬-황 전지는 다양한 형상을 가질 수 있으며, 예를 들어 파우치형 또는 원통형의 형상을 가질 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[218]

[219] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 리튬-황 전지에 대한 XRD 패턴의 회절각을 통해 리튬-황 전지의 에너지 밀도를 평가하는 방법이 제공된다.

[220] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 평가 대상의 리튬-황 전지는 황-탄소 복합체를 포함하는 양극, 음극, 상기 양극 및 상기 음극 사이에 개재된 분리막 및 전해액을 포함하는 것일 수 있다. 또한, 상기 리튬-황 전지는 상기 양극, 음극, 분리막을 포함하는 전극 조립체 및 상기 전해액을 수용하는 케이스를 포함하는 것일 수 있다.

[221] 상기 평가 방법은, DOD 15% 내지 DOD 80%에서 X선 회절(XRD) 패턴의 회절각(2θ 값) $7.1 \pm 0.2^\circ$, $9.0 \pm 0.2^\circ$, $9.4 \pm 0.2^\circ$, $9.6 \pm 0.2^\circ$, $9.9 \pm 0.2^\circ$, $10.0 \pm 0.2^\circ$, $10.4 \pm 0.2^\circ$, $11.0 \pm 0.2^\circ$, $11.6 \pm 0.2^\circ$, $12.1 \pm 0.2^\circ$, $13.3 \pm 0.2^\circ$, $14.5 \pm 0.2^\circ$ 및 $15.0 \pm 0.2^\circ$ 중에서 선택되는 3개 이상의 특징적인 피크를 갖는 화합물을 포함하는 리튬-황 전지를 고(high) 에너지 밀도를 갖는 전지로 판단하는 단계를 포함한다.

[222] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 XRD 패턴은 리튬-황 전지에 대한 실시간 충방전 XRD 측정 결과로부터 획득되는 것일 수 있다.

[223] 구체적으로, 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 평가 방법은, 상기 리튬-황 전지를 0.1 C 내지 0.3 C, 예를 들어 0.2 로 완충 상태(SOC 100%)까지 충전한 후, 0.05C 내지 0.2 C, 예를 들어 0.1 C로 방전하면서 실시간으로 XRD 결과를 획득하여 평가하는 것일 수 있다.

- [224] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 DOD 15% 내지 DOD 80%는 1.7 V 내지 2.2 V의 전위를 갖는 상태일 수 있다.
- [225] 또한, 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 DOD 15% 내지 DOD 80%는 150 내지 960 mAh/g(s)의 황(S) 무게 당 방전 용량을 갖는 상태일 수 있다.
- [226] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 고 에너지 밀도를 갖는 전지는 예를 들어 300 Wh/kg 이상, 구체적으로 430 Wh/kg 이상의 에너지 밀도를 갖는 전지일 수 있다. 예를 들어, 상기 리튬-황 전지는 400 Wh/kg 내지 1,000 Wh/kg, 구체적으로 410 Wh/kg 내지 800 Wh/kg, 420 Wh/kg 내지 600 Wh/kg, 구체적으로 430 Wh/kg 내지 550 Wh/kg의 에너지 밀도를 갖는 전지일 수 있다.
- [227]
- [228] 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.
- [229]
- [230] **[리튬-황 전지의 제조]**
- [231] **실시예 1**
- [232] 양극 활물질로서 무기 황(S_8) 및 탄소 나노튜브(CNT)를 혼합하여 황-탄소 복합체(S/C 중량 비율 = 2.33)를 준비하고, 준비된 황-탄소 복합체 96 중량%, 바인더로서 PAA(polyacrylate) 4 중량%를 혼합하여 양극 슬러리 조성물을 제조하였다. 상기 양극 슬러리 조성물을 알루미늄 집전체에 도포한 후 건조하여 양극을 제조하였다. 제조된 양극의 황(S) 로딩은 3.7 mAh/cm^2 이었다.
- [233] $60 \mu\text{m}$ 두께의 리튬 금속을 음극으로 사용하였다.
- [234] 상기 양극과 음극을 대면하도록 위치시키고 그 사이에 두께 $12 \mu\text{m}$, 기공도 46 vol%의 폴리에틸렌 분리막을 개재하여 전극 조립체를 준비하였다.
- [235] 준비된 전극 조립체를 파우치형 케이스에 수납하고 디메톡시에탄(DME):2-메틸 푸란(2-MeF)을 8:2의 부피 비율로 혼합한 용매에 리튬염(LiTFSI) 0.75 M 및 질산리튬(LiNO_3) 3 wt%가 용해된 전해액을 EI/S 비율이 2.15 g/g가 되도록 주입하여 리튬-황 전지를 제조하였다.
- [236]
- [237] **비교예 1**
- [238] 양극의 황(S) 로딩이 2.7 mAh/cm^2 , EI/S 비율이 2.9 g/g 가 되도록 제조한 것 외에 실시예 1과 동일하게 리튬-황 전지를 제조하였다.
- [239]
- [240] **비교예 2**
- [241] 양극의 황(S) 로딩이 3.5 mAh/cm^2 , EI/S 비율이 2.60 g/g 가 되도록 제조한 것 외에 실시예 1과 동일하게 리튬-황 전지를 제조하였다.

[242]

[243] **비교예 3**

[244] 양극의 황(S) 로딩이 3.5 mAh/cm², EI/S 비율이 3.00 g/g 가 되도록 제조한 것 외에 실시예 1과 동일하게 리튬-황 전지를 제조하였다.

[245]

[246] **[전지의 성능 평가]**

[247] 상기에서 제조한 실시예 1, 비교예 1 내지 비교예 3의 리튬-황 전지 각각을 상온(23°C)에서 1.8 V 내지 2.7 V 범위에서 0.1C로 방전 및 충전을 각각 3회 반복한 후, 0.1C 방전 조건에서 전지의 비용량을 측정하고, 이로부터 전지의 에너지 밀도(Wh/kg)를 평가하였다.

[248] 상기에서 제조한 실시예 1, 비교예 1 내지 비교예 3 각각의 전지에 대해서 하기 식 1에 따른 값을 계산하여 표 1에 나타내었다.

[249] **[식 1]**[250] $S_x = S_{PE}/S_{EL/S}$

[251] 식 1에서,

[252] 상기 S_{PE} 는 양극 내 황(S)의 로딩량이며,

[253] 상기 $S_{EL/S}$ 는 상기 전해액 및 상기 황-탄소 복합체 내 황 원소(S)의 중량 비율(EI/S weight ratio)을 나타낸다.

[254] 도 1에는 실시예 1, 비교예 2 및 비교예 3의 전지의 용량을 평가한 결과를 도시하였으며, 하기 식에 따라 에너지 밀도를 계산하여 실시예 1, 비교예 1 내지 비교예 3의 에너지 밀도를 표 1에 도시하였다.

[255] **[식]**

[256] 에너지 밀도(Wh/kg) = {[방전 용량(mAh) X 구동전압(V)]/1000}/(셀 중량(kg))

[257] **[표1]**

	양극 로딩량 (mAh/cm ²)	EI/S 비율(g/g)	S_x (mAh/cm ²)	에너지 밀도(Wh/kg)
실시예 1	3.7	2.15	1.72	440
비교예 1	2.7	2.9	1.35	350
비교예 2	3.5	2.60	1.17	420
비교예 3	3.5	3.00	0.93	400

[258] **[전지의 XRD 패턴 평가]**

- [259] 상기에서 제조한 실시예 1, 비교예 1 내지 비교예 3의 리튬-황 전지 각각에 대하여 다음과 같이 오퍼란도 X선 회절(*Operando X-ray diffraction, Operando XRD*) 분석을 통해 실시간 충방전 XRD 패턴을 획득하였다.
- [260] 먼저, 실시예 1 및 비교예 1의 전지에 대해 상온(23°C)에서 0.1 C로 1.8V까지 방전하여 활성화한 후, 0.2C로 2.7V까지 충전한 후, 2.7 V에서 1.8 V까지 0.1 C rate로 방전하면서 실시간 충방전 XRD 패턴을 획득하였다.
- [261] 또한, 비교예 2 및 비교예 3의 전지에 대해 상온(23°C)에서 0.1C로 1.8V까지 방전하여 활성화한 후, 0.1 C로 2.7V까지 충전한 후, 2.7 V에서 1.8 V까지 0.1 C rate로 방전하면서 실시간 충방전 XRD 패턴을 획득하였다.
- [262] 구체적으로, PANalytical Empyrean XRD의 Mo K-alpha X선 ($\lambda=0.709 \text{ \AA}$)을 활용하여 2theta(2 θ) 7 - 17° 범위를 transmission mode로 측정하였으며, 한 패턴(pattern)은 총 3분 동안 0.014° 간격으로 획득하였다. 이때, Be-window가 장착된 가압 지그를 사용하여 XRD 측정을 수행하였다.
- [263] 획득한 실시간 충방전 XRD 측정 결과를 도 2a(실시예 1), 도 3a(비교예 1), 도 4a(비교예 2) 및 도 5a(비교예 3)에 도시하였다. 도 2a, 도 3a, 도 4a 및 도 5a 각각의 측정 결과 이미지 좌측에 충전 시작 상태(SOC 0%) 부터 완충 상태(SOC 100%) 및 방전 시작 상태(DOD 0%) 부터 완방 상태(DOD 100%)를 나타내었다.
- [264] 이때, 도 2a, 도 3a, 도 4a, 도 5a 및 표 1의 결과를 함께 참고하면, 방전 상태에서 실시예 1이 비교예 1 내지 비교예 3에서는 검출되지 않는 특징 피크를 나타내는 것으로 확인되었다. 구체적으로, DOD 15%(Index 약 130) 내지 DOD 80%(Index 약 230) 영역에서 실시예 1이 비교예 1 내지 비교예 3에서는 검출되지 않는 특징 피크를 나타내는 것으로 확인되었다.
- [265] 구체적으로, 실시예 1(도 2a의 XRD 측정 결과)에서만 확인되는 특징 peak를 확인하기 위해, 비교예 1 내지 비교예 3의 전지 각각에 대한 실시간 충방전 XRD 측정 결과로부터 DOD 22% 에서의 XRD 패턴을 획득하여 도 2b(실시예 1), 도 3b(비교예 1), 도 4b(비교예 2) 및 도 5b(비교예 3)에 도시하였다.
- [266] 도 3b 내지 도 5b을 참조하여, 실시예 1의 방전 상태, 대표적으로 DOD 22%에서만 확인된 특징 피크의 회절각은 다음과 같이 확인되었다.
- [267] 실시예 1(2 θ 값): 7.1°, 9.0°, 9.4°, 9.6°, 9.9°, 10.0°, 10.4°, 11.0°, 11.6°, 12.1°, 13.3°, 14.5°, 15.0°
- [268] 도 3b (비교예 1), 도 4b(비교예 2) 및 도 5b(비교예 3)를 참조하면, 상기 실시예 1의 특징 피크가 관찰된 영역에서 특징 피크가 3개 미만으로 관찰되는 것이 확인되었다.
- [269] 실시예 1, 비교예 2 및 비교예 3의 방전 프로파일을 비교한 도 1에 따르면, 이들 간의 유의미한 방전 용량 차이가 확인되지 않았으나, 도 2 내지 도 5에 기재된 XRD 패턴에서는 실시예 1만이 특정 결정형 반응물이 검출되는 것으로 확인되었다. 이때, 표 1을 통해 셀의 에너지 밀도를 비교하면, 실시예 1은 440

Wh/kg, 비교예 2, 3 은 각각 420 Wh/kg, 400 Wh/kg으로 유사한 수준의 방전 용량에도 불구하고 에너지 밀도 차이를 갖는 것으로 확인되었다.

[270] 즉, 상기 에너지 밀도를 계산하는 식과 같이, 에너지 밀도는 셀의 무게 및 구동 전압이 함께 고려되어 방전 용량만으로는 에너지 밀도를 추정하는 것이 부적합한 것을 확인하였다.

[271] 나아가, 높은 에너지 밀도를 갖는 리튬-황 전지를 구현하기 위해서는, 전지 내에서 고상 반응이 일어남에도 불구하고 높은 반응성을 유지할 수 있는 특징을 가져야 한다. 상기 식 1에 따른 S_x 값이 1.4 mAh/cm^2 이상을 나타내는 실시예 1에서만 XRD의 특징 피크가 검출되었으며, 실시예 1에 따른 전지는 전지 내에서 고상 반응이 일어났으나 높은 반응성을 유지함으로써 고에너지 밀도를 나타낼 수 있는 것으로 확인되었다.

[272] 이상과 같이, 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 이것에 의해 한정되지 않으며, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 본 발명의 기술 사상과 아래에 기재될 특허청구범위의 균등 범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능함은 물론이다.

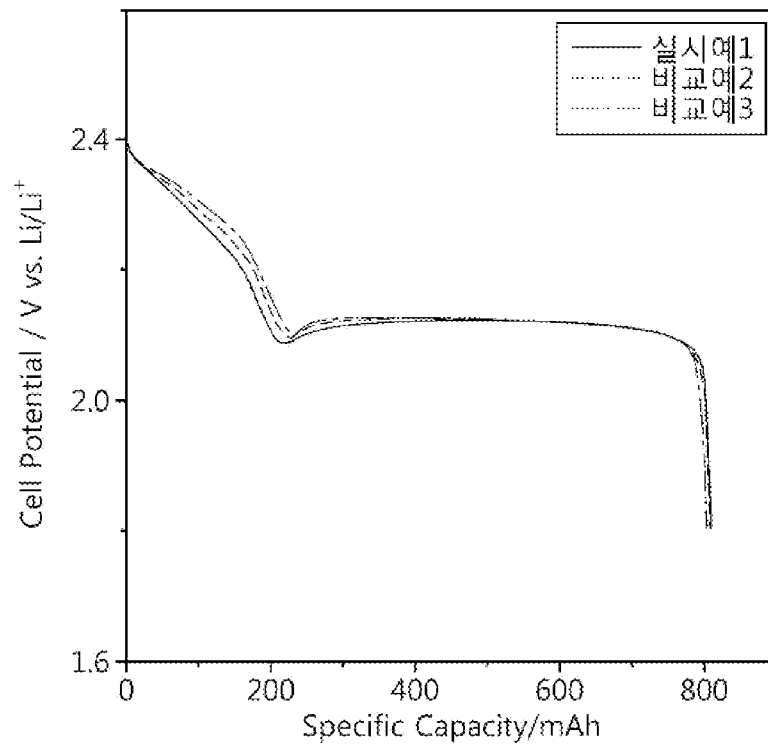
청구범위

- [청구항 1] 황-탄소 복합체를 포함하는 양극, 음극, 상기 양극 및 상기 음극 사이에 개재된 분리막 및 전해액을 포함하는 리튬-황 전지로서,
DOD 15% 내지 DOD 80%에서 X선 회절(XRD) 패턴의 회절각(2θ 값) $7.1 \pm 0.2^\circ$, $9.0 \pm 0.2^\circ$, $9.4 \pm 0.2^\circ$, $9.6 \pm 0.2^\circ$, $9.9 \pm 0.2^\circ$, $10.0 \pm 0.2^\circ$, $10.4 \pm 0.2^\circ$, $11.0 \pm 0.2^\circ$, $11.6 \pm 0.2^\circ$, $12.1 \pm 0.2^\circ$, $13.3 \pm 0.2^\circ$, $14.5 \pm 0.2^\circ$ 및 $15.0 \pm 0.2^\circ$ 중에서 선택되는 3개 이상의 특징적인 피크를 갖는 화합물을 포함하는 리튬-황 전지.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서,
상기 DOD 15% 내지 DOD 80%는 1.7 V 내지 2.2 V의 전위를 갖는 상태인 리튬-황 전지.
- [청구항 3] 청구항 1에 있어서,
상기 DOD 15% 내지 DOD 80%는 150 내지 960 mAh/g(s)의 황(S) 무게 당 방전 용량을 갖는 상태인 리튬-황 전지.
- [청구항 4] 청구항 1에 있어서,
상기 화합물은 상기 열거된 회절각 중에서 선택되는 4개 이상의 특징적인 피크를 갖는 것을 리튬-황 전지.
- [청구항 5] 청구항 1에 있어서,
상기 화합물은 X선 회절(XRD) 패턴의 회절각(2θ 값) $7.1 \pm 0.2^\circ$, $9.0 \pm 0.2^\circ$, $9.4 \pm 0.2^\circ$, $9.6 \pm 0.2^\circ$, $9.9 \pm 0.2^\circ$, $10.0 \pm 0.2^\circ$, $10.4 \pm 0.2^\circ$, $11.0 \pm 0.2^\circ$, $11.6 \pm 0.2^\circ$, $12.1 \pm 0.2^\circ$, $13.3 \pm 0.2^\circ$, $14.5 \pm 0.2^\circ$ 및 $15.0 \pm 0.2^\circ$ 를 포함하는 리튬-황 전지.
- [청구항 6] 청구항 1에 있어서,
상기 황-탄소 복합체는 황/탄소의 중량 비율(S/C weight ratio)이 2.3 g/g 이상인 리튬-황 전지.
- [청구항 7] 청구항 1에 있어서,
상기 양극은 집전체, 및 상기 집전체의 적어도 일면에 형성되고 상기 황-탄소 복합체를 포함하는 양극 활물질층을 포함하고,
상기 양극 활물질층 총 중량을 기준으로 상기 황-탄소 복합체의 중량이 90 중량% 이상인 리튬-황 전지.
- [청구항 8] 청구항 1에 있어서,
상기 양극은 2 내지 5 mAh/cm²의 황(S) 로딩량을 갖는 리튬-황 전지.
- [청구항 9] 청구항 1에 있어서,
상기 음극은 40 내지 80 μm 의 두께를 갖는 리튬-황 전지.
- [청구항 10] 청구항 1에 있어서,
상기 전해액 및 상기 황-탄소 복합체 내 황 원소(S)의 중량 비율(EI/S weight ratio)이 2.5 g/g 이하인 리튬-황 전지.

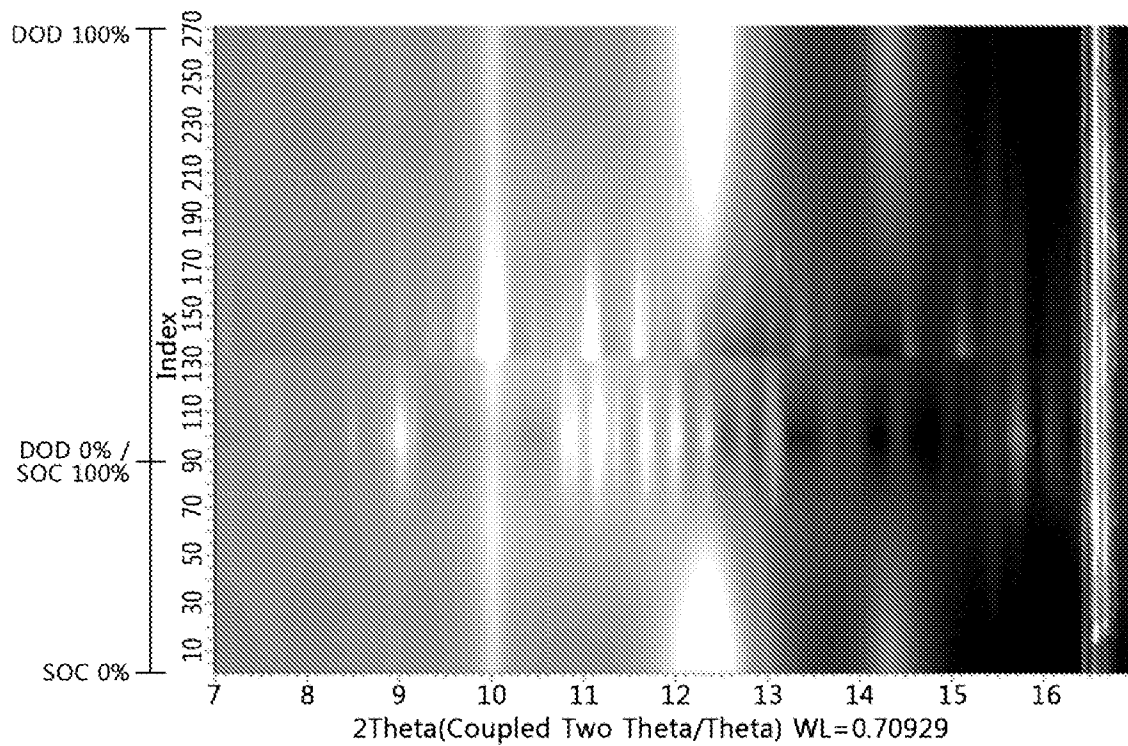
- [청구항 11] 청구항 1에 있어서,
상기 리튬-황 전지는 하기 식 1에 따른 S_X 가 1.4 mAh/cm^2 이상인, 리튬-황 전지:
[식 1]
$$S_X = S_{PE}/S_{EL/S}$$

식 1에서,
상기 S_{PE} 는 양극 내 황(S)의 로딩량이며,
상기 $S_{EL/S}$ 는 상기 전해액 및 상기 황-탄소 복합체 내 황 원소(S)의 중량 비율(El/S weight ratio)을 나타낸다.
- [청구항 12] 청구항 1에 있어서,
상기 리튬-황 전지의 에너지 밀도가 430 Wh/kg 이상인 리튬-황 전지.
- [청구항 13] 청구항 1에 있어서,
상기 리튬-황 전지는 파우치형 전지 또는 원통형 전지인 것을 특징으로 하는 리튬-황 전지.
- [청구항 14] 황-탄소 복합체를 포함하는 양극, 음극, 상기 양극 및 상기 음극 사이에 개재된 분리막, 및 전해액을 포함하는 리튬-황 전지의 에너지 밀도를 평가하는 방법으로서,
DOD 15% 내지 DOD 80%에서 X선 회절(XRD) 패턴의 회절각(2θ 값) $7.1 \pm 0.2^\circ$, $9.0 \pm 0.2^\circ$, $9.4 \pm 0.2^\circ$, $9.6 \pm 0.2^\circ$, $9.9 \pm 0.2^\circ$, $10.0 \pm 0.2^\circ$, $10.4 \pm 0.2^\circ$, $11.0 \pm 0.2^\circ$, $11.6 \pm 0.2^\circ$, $12.1 \pm 0.2^\circ$, $13.3 \pm 0.2^\circ$, $14.5 \pm 0.2^\circ$ 및 $15.0 \pm 0.2^\circ$ 중에서 선택되는 3개 이상의 특징적인 피크를 갖는 화합물을 포함하는 리튬-황 전지를 고(high) 에너지 밀도를 갖는 전지로 판단하는 단계를 포함하는 평가 방법.
- [청구항 15] 청구항 14에 있어서,
상기 고에너지 밀도를 갖는 전지는 430 Wh/kg 이상의 에너지 밀도를 갖는 전지인 평가 방법.

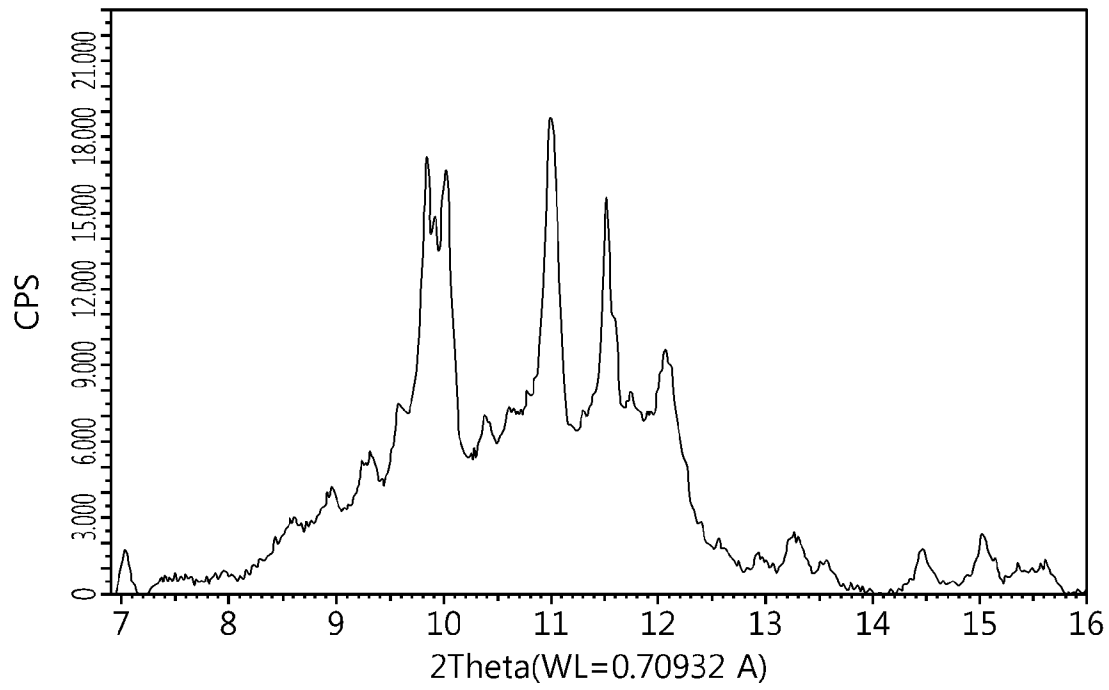
[도1]

규칙 91,
08.01.2024

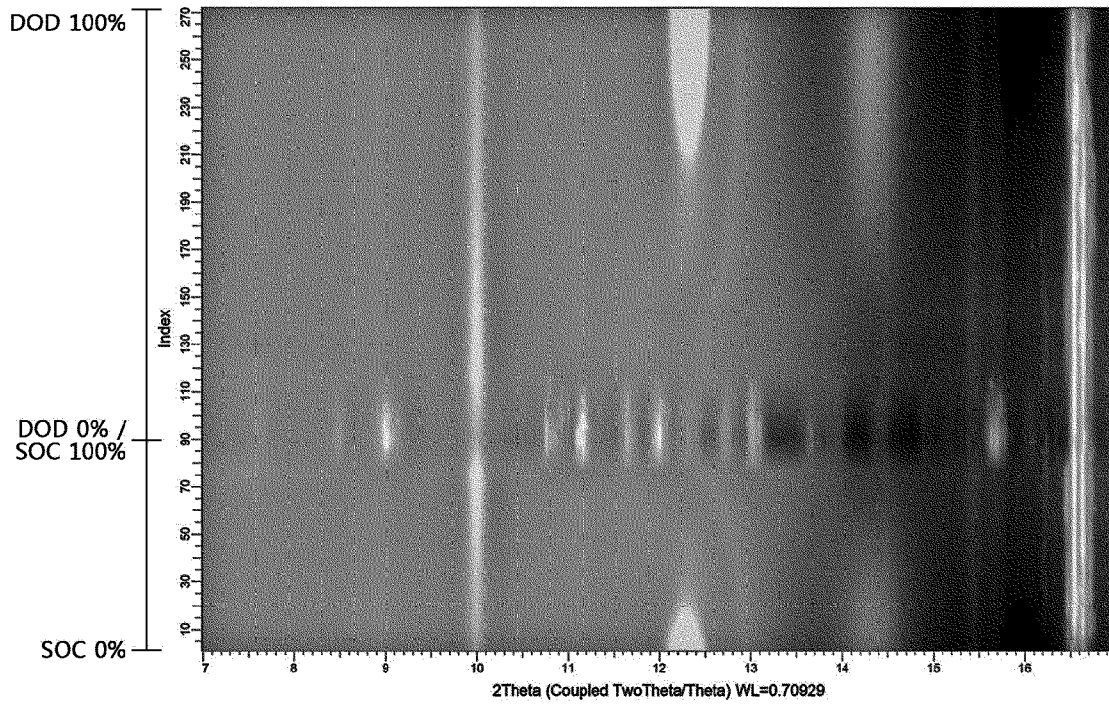
[도2a]

규칙 91,
08.01.2024

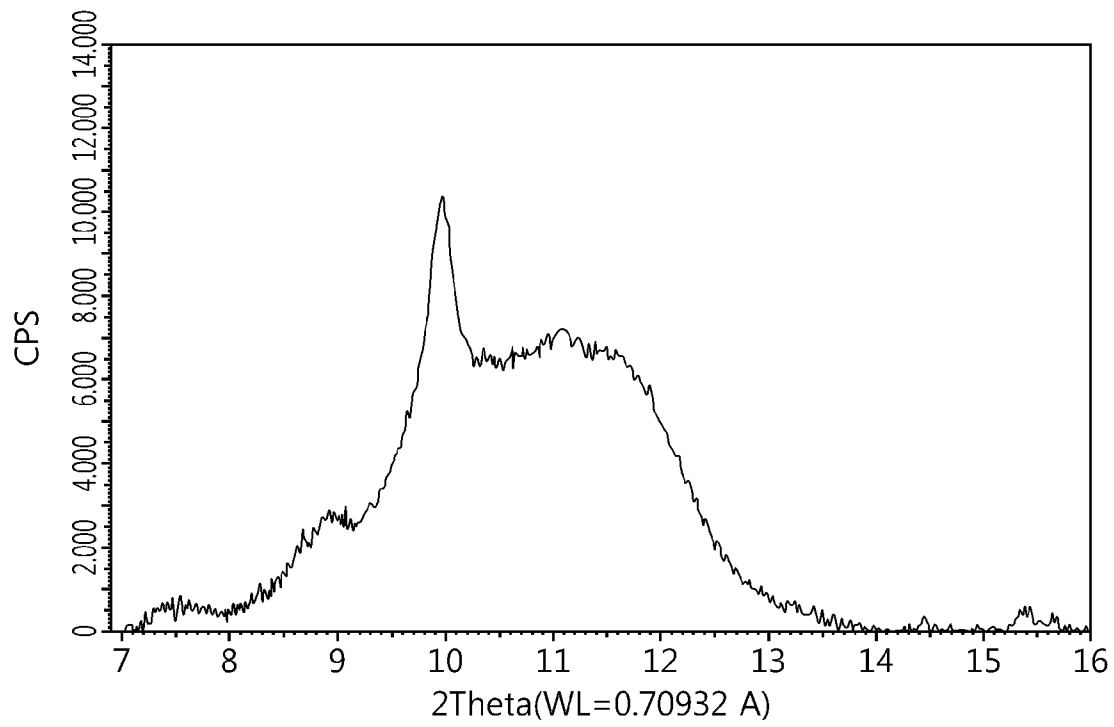
[도2b]



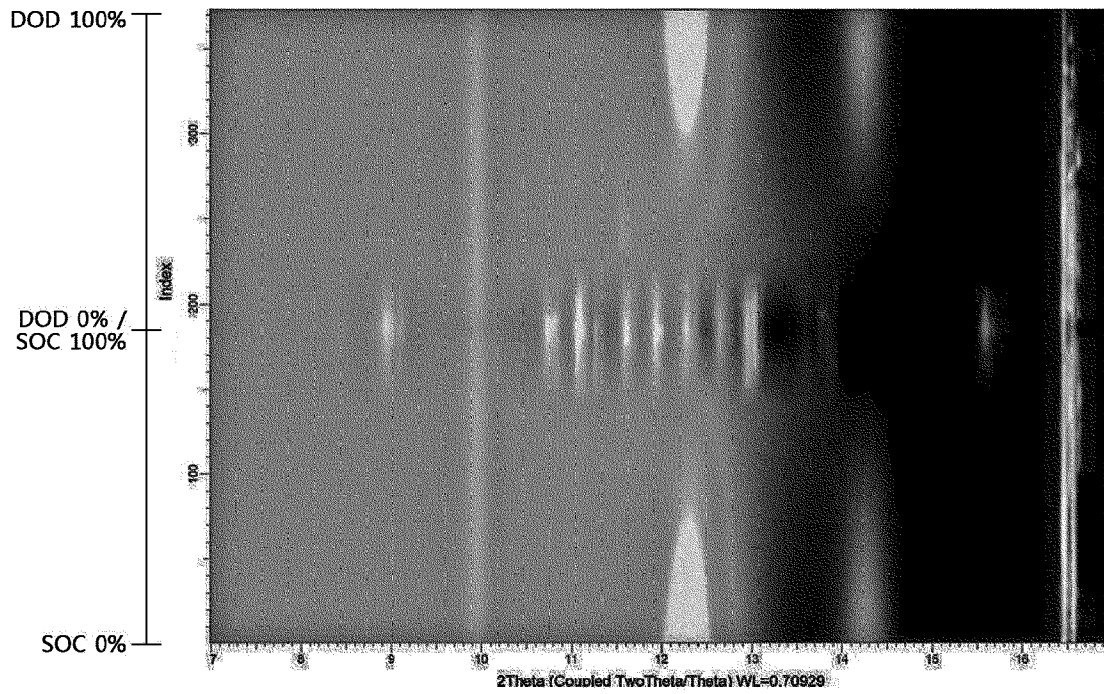
[도3a]



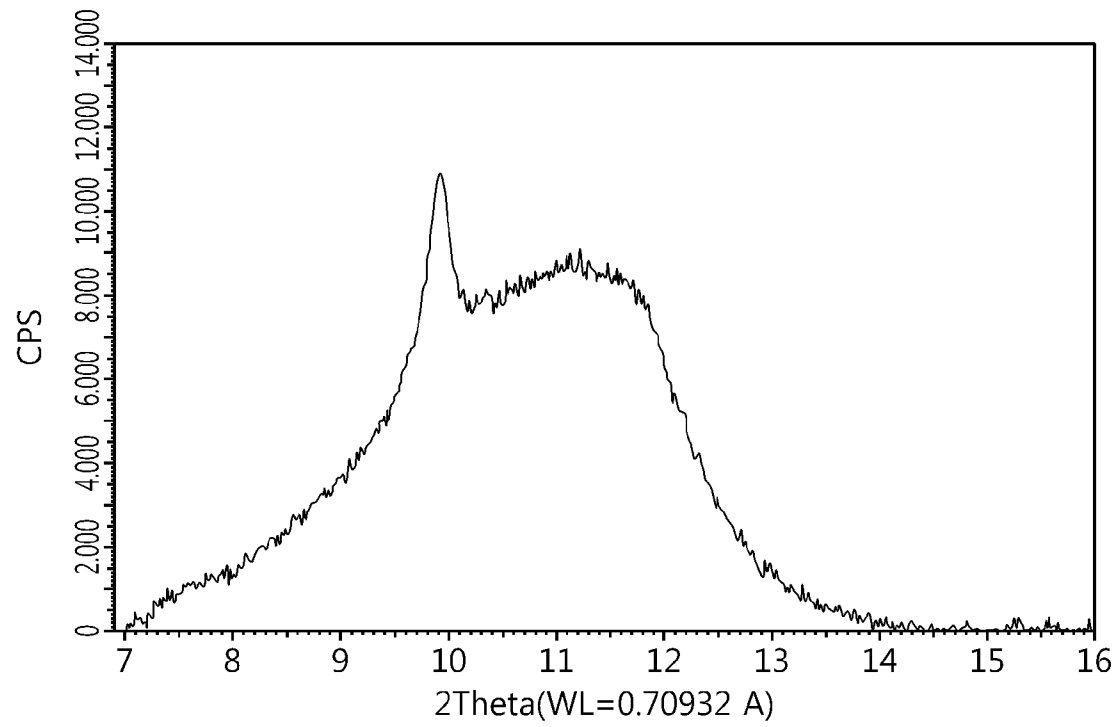
[도3b]



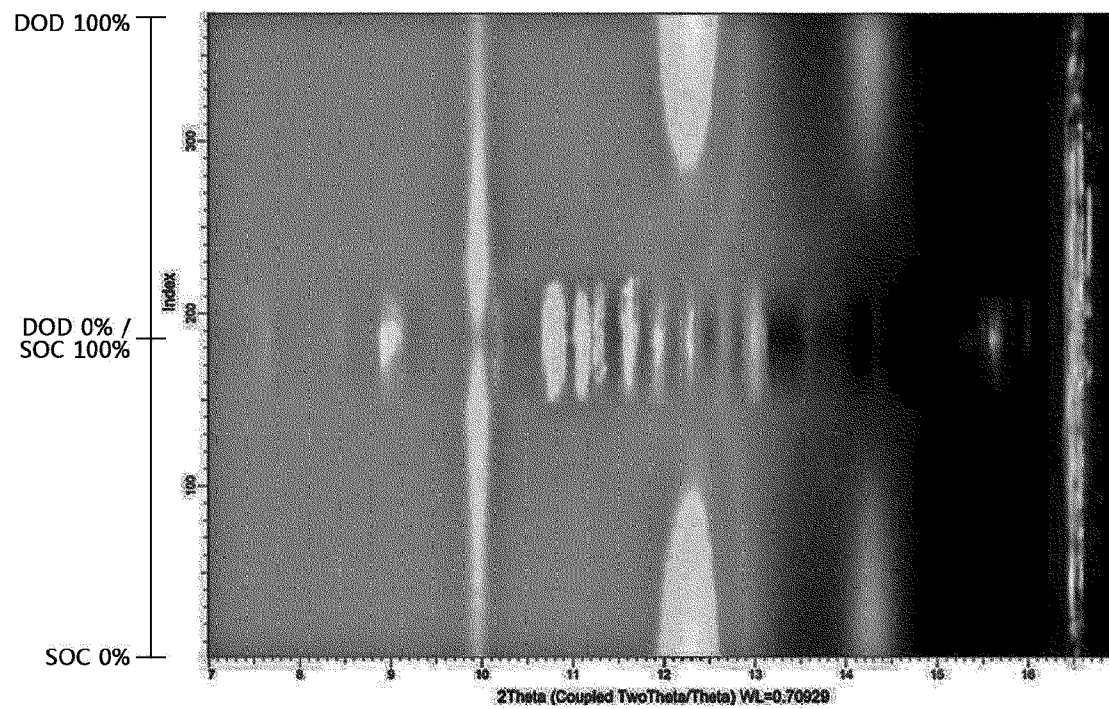
[도4a]



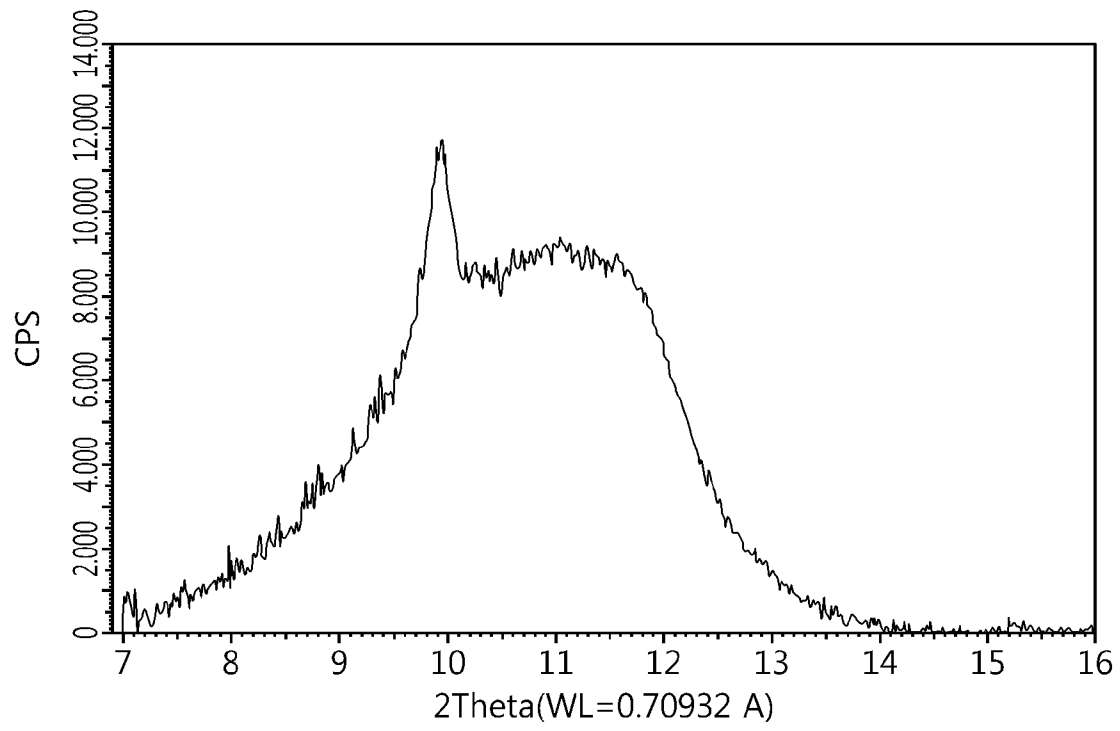
[도4b]



[도5a]



[도5b]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2023/018112

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**H01M 10/0525(2010.01)i; H01M 10/48(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 10/0525(2010.01); C01B 32/198(2017.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0567(2010.01);
H01M 10/0569(2010.01); H01M 10/42(2006.01)

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: 리튬 이차전지(lithium secondary battery), 황-탄소 복합체(sulfur-carbon complex),
X선 회절(X-ray diffraction, XRD), 에너지 밀도(energy density), 리튬 폴리설파이드(lithium polysulfide)**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2022-0108959 A (LG ENERGY SOLUTION, LTD.) 04 August 2022 (2022-08-04) See paragraphs [0130], [0153]-[0157], [0168] and [0169].	1-15
Y	CONDER, J. et al. Direct observation of lithium polysulfides in lithium-sulfur batteries using operando X-ray diffraction. Nature Energy. 2017, vol. 2, thesis no.: 17069, pp. 1-7. See pages 2 and 6; and figures 2, 3 and 6.	1-15
Y	KR 10-2023-0075579 A (LG ENERGY SOLUTION, LTD.) 31 May 2023 (2023-05-31) See claim 8; paragraphs [0021]-[0027], [0044], [0047], [0069] and [0081]-[0085]; and table 2.	3,10-12,15
A	KR 10-2023-0009841 A (LG ENERGY SOLUTION, LTD.) 17 January 2023 (2023-01-17) See entire document.	1-15
A	KR 10-2022-0031298 A (LG ENERGY SOLUTION, LTD.) 11 March 2022 (2022-03-11) See entire document.	1-15

☐ 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

“D” document cited by the applicant in the international application

“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

05 March 2024

Date of mailing of the international search report

05 March 2024

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2023/018112

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2022-0108959	A	04 August 2022	CN	116114099	A	12 May 2023
				EP	4164018	A1	12 April 2023
				JP	2023-540723	A	26 September 2023
				US	2023-0299346	A1	21 September 2023
				WO	2022-164107	A1	04 August 2022
KR	10-2023-0075579	A	31 May 2023	CN	116848685	A	03 October 2023
				EP	4273985	A1	08 November 2023
				WO	2023-096182	A1	01 June 2023
KR	10-2023-0009841	A	17 January 2023	CN	116250098	A	09 June 2023
				EP	4187647	A1	31 May 2023
				JP	2023-545292	A	27 October 2023
				US	2023-0317963	A1	05 October 2023
				WO	2023-282680	A1	12 January 2023
KR	10-2022-0031298	A	11 March 2022	None			

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 10/0525(2010.01)i; H01M 10/48(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 10/0525(2010.01); C01B 32/198(2017.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0567(2010.01); H01M 10/0569(2010.01); H01M 10/42(2006.01) 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 이차전지(lithium secondary battery), 황-탄소 복합체(sulfur-carbon complex), X선 회절(X-ray diffraction, XRD), 에너지 밀도(energy density), 리튬 폴리설파이드(lithium polysulfide)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2022-0108959 A (주식회사 엘지에너지솔루션) 2022.08.04 단락 [0130], [0153]-[0157], [0168], [0169]	1-15
Y	CONDER, J. 등, "Direct observation of lithium polysulfides in lithium-sulfur batteries using operando X-ray diffraction", Nature Energy, 2017, 제2권, 논문번호: 17069, 페이지 1-7 페이지 2, 6; 도면 2, 3, 6	1-15
Y	KR 10-2023-0075579 A (주식회사 엘지에너지솔루션) 2023.05.31 청구항 8; 단락 [0021]-[0027], [0044], [0047], [0069], [0081]-[0085]; 표 2	3,10-12,15
A	KR 10-2023-0009841 A (주식회사 엘지에너지솔루션) 2023.01.17 전체 문헌	1-15
A	KR 10-2022-0031298 A (주식회사 엘지에너지솔루션) 2022.03.11 전체 문헌	1-15
☐ 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 “D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 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 2024년03월05일(05.03.2024)		국제조사보고서 발송일 2024년03월05일(05.03.2024)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 허주형 전화번호 +82-42-481-5373

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2022-0108959 A	2022/08/04	CN 116114099 A	2023/05/12
		EP 4164018 A1	2023/04/12
		JP 2023-540723 A	2023/09/26
		US 2023-0299346 A1	2023/09/21
		WO 2022-164107 A1	2022/08/04
KR 10-2023-0075579 A	2023/05/31	CN 116848685 A	2023/10/03
		EP 4273985 A1	2023/11/08
		WO 2023-096182 A1	2023/06/01
KR 10-2023-0009841 A	2023/01/17	CN 116250098 A	2023/06/09
		EP 4187647 A1	2023/05/31
		JP 2023-545292 A	2023/10/27
		US 2023-0317963 A1	2023/10/05
		WO 2023-282680 A1	2023/01/12
KR 10-2022-0031298 A	2022/03/11	없음	