



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0047365  
(43) 공개일자 2020년05월07일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01M 4/13 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)  
H01M 10/0569 (2010.01) H01M 10/42 (2014.01)  
H01M 4/02 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
H01M 4/13 (2013.01)  
H01M 10/052 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2019-0131538
- (22) 출원일자 2019년10월22일  
심사청구일자 없음
- (30) 우선권주장  
1020180128729 2018년10월26일 대한민국(KR)

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

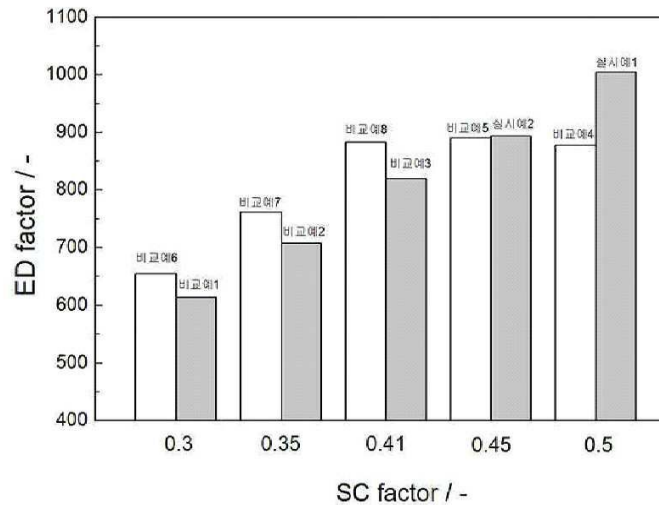
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 리튬-황 이차전지

(57) 요약

본 발명은 양극, 음극, 분리막 및 전해액을 포함하는 리튬-황 이차전지를 제공한다. 상기 양극은 상기 수학식 1로 표시되는 SC factor 값이 0.45 이상이다. 상기 전해액은 용매 및 리튬염을 포함하며, 상기 용매는 상기 수학식 2로 표시되는 DV<sup>2</sup> factor 값이 1.7 이하인 제1 용매, 및 불소화된 에테르계 용매인 제2 용매를 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*H01M 10/0569* (2013.01)  
*H01M 2004/021* (2013.01)  
*H01M 2010/4292* (2013.01)  
*H01M 2220/10* (2013.01)  
*H01M 2220/20* (2013.01)  
*H01M 2300/0037* (2013.01)

(72) 발명자

**최영철**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

**김수현**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

---

**이창훈**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

양극, 음극, 분리막 및 전해액을 포함하는 리튬-황 이차전지로서,

상기 양극은 하기 수학적 식 1로 표시되는 SC factor 값이 0.45 이상인 리튬-황 이차전지:

[수학적 식 1]

$$SC\ factor = \alpha \times \frac{L}{P}$$

여기서, P는 양극 내 양극 활물질 층의 공극률(%)이고, L은 양극 내 양극 활물질 층의 단위 면적당 황의 질량 (mg/cm<sup>2</sup>)이며, α는 10(상수)이다.

**청구항 2**

청구항 1에 있어서,

상기 전해액은 용매 및 리튬염을 포함하며,

상기 용매는,

하기 수학적 식 2로 표시되는 DV<sup>2</sup> factor 값이 1.75 이하인 제1 용매; 및

불소화된 에테르계 용매인 제2 용매를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬-황 이차전지:

[수학적 식 2]

$$DV^2\ factor = \gamma \times \frac{\mu}{DV}$$

여기서, DV는 단위 부피당 쌍극자 모멘트(D·mol/L)이고, μ는 용매의 점도(cP, 25℃)이며, γ는 100(상수)이다.

**청구항 3**

청구항 2에 있어서,

상기 제1 용매는 1.5 이하의 DV<sup>2</sup> factor 값을 갖는 것을 특징으로 하는 리튬-황 이차전지.

**청구항 4**

청구항 2에 있어서,

상기 리튬-황 이차전지는 하기 수학적 식 3으로 표시되는 NS factor 값이 3.5 이하인 것을 특징으로 하는 리튬-황 이차전지:

[수학적 식 3]

$$NS\ factor = \frac{DV^2\ factor}{SC\ factor}$$

여기서, SC factor는 상기 수학적 식 1에 의해 정의된 값과 동일하고, DV<sup>2</sup> factor는 상기 수학적 식 2에 의해 정의된 값과 동일하다.

**청구항 5**

청구항 1에 있어서,

상기 리튬-황 이차전지는 하기 수학적 4로 표시되는 ED factor 값이 850 이상인 것을 특징으로 하는 리튬-황 이차전지:

[수학적 4]

$$ED\ factor = V \times SC\ factor \times \frac{C}{D}$$

여기서, V는 Li/Li<sup>+</sup>에 대한 방전 공칭 전압(V)이고, D는 전해액의 밀도(g/cm<sup>3</sup>)이고, C는 0.1C rate로 방전 시 방전 용량(mAh/g)이며, SC factor는 상기 수학적 1에 의해 정의된 값과 동일하다.

**청구항 6**

청구항 2에 있어서,

상기 제1 용매는 프로피오니트릴, 디메틸아세트아미드, 디메틸포름아미드, 감마-부티로락톤, 트리에틸아민, 1-아이오도프로판 및 이의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 리튬-황 이차전지.

**청구항 7**

청구항 2에 있어서,

상기 제2 용매는 1H,1H,2'H,3H-데카플루오로디프로필 에테르, 디플루오로메틸 2,2,2-트리플루오로에틸 에테르, 1,2,2,2-테트라플루오로에틸 트리플루오로메틸 에테르, 1,1,2,3,3,3-헥사플루오로프로필 디플루오로메틸 에테르, 1H,1H,2'H,3H-데카플루오로디프로필 에테르, 펜타플루오로에틸 2,2,2-트리플루오로에틸 에테르, 1H,1H,2'H-피플루오로디프로필 에테르 및 이의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 리튬-황 이차전지.

**청구항 8**

청구항 2에 있어서,

상기 용매는 제1 용매를 1 내지 50 중량% 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬-황 이차전지.

**청구항 9**

청구항 2에 있어서,

상기 용매는 제2 용매를 50 내지 99 중량% 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬-황 이차전지.

**청구항 10**

청구항 2에 있어서,

상기 용매는 3:7 내지 1:9 중량비로 제1 용매 및 제2 용매를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬-황 이차전지.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 리튬-황 이차전지에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 이차전지의 응용 영역이 전기 자동차(EV)나 에너지 저장 장치(ESS) 등으로 확대됨에 따라, 상대적으로 낮은 무게 대비 에너지 저장 밀도(~250 Wh/kg)를 갖는 리튬-이온 이차전지는 이러한 제품에 대한 적용의 한계가 있다. 이와 달리, 리튬-황 이차전지는 이론상으로 높은 무게 대비 에너지 저장 밀도(~2,600 Wh/kg)를 구현할 수 있기 때문에, 차세대 이차전지 기술로 각광을 받고 있다.

[0003] 리튬-황 이차전지는 S-S 결합(Sulfur-Sulfur Bond)을 갖는 황 계열 물질을 양극 활물질로 사용하고, 리튬 금속

을 음극 활물질로 사용한 전지 시스템을 의미한다. 상기 양극 활물질의 주재료인 황은 전 세계적으로 자원량이 풍부하고, 독성이 없으며, 낮은 원자당 무게를 가지고 있는 장점이 있다.

[0004] 리튬-황 이차전지는 방전 시에 음극 활물질인 리튬이 전자를 내어놓고 이온화되면서 산화되며, 양극 활물질인 황 계열 물질이 전자를 받아들여 환원된다. 여기서, 리튬의 산화반응은 리튬 금속이 전자를 내어놓고 리튬 양이온 형태로 변환되는 과정이다. 또한, 황의 환원반응은 S-S 결합이 2개의 전자를 받아들여 황 음이온 형태로 변환되는 과정이다. 리튬의 산화반응에 의해 생성된 리튬 양이온은 전해질을 통해 양극으로 전달되고, 황의 환원반응에 의해 생성된 황 음이온과 결합하여 염을 형성한다. 구체적으로, 방전 전의 황은 환형의 S<sub>8</sub> 구조를 가지고 있는데, 이는 환원반응에 의해 리튬 폴리설파이드(Lithium polysulfide, LiS<sub>x</sub>)로 변환된다. 리튬 폴리설파이드가 완전히 환원되는 경우에는 리튬 설파이드(Li<sub>2</sub>S)가 생성되게 된다.

[0005] 양극 활물질인 황은 낮은 전기전도도의 특성으로 인해, 고상 형태에서는 전자 및 리튬 이온과의 반응성을 확보하기가 어렵다. 기존 리튬-황 이차전지는 이러한 황의 반응성을 개선하기 위해 Li<sub>2</sub>S<sub>x</sub> 형태의 중간 폴리설파이드(intermediate polysulfide)를 생성하여 액상 반응을 유도하고 반응성을 개선한다. 이 경우, 전해액의 용매로 리튬 폴리설파이드에 대해 용해성이 높은 디옥솔란(dioxolane), 디메톡시에탄(dimethoxyethane) 등의 에테르계 용매가 사용된다. 또한, 기존 리튬-황 이차전지는 반응성을 개선하기 위해 캐소라이트(catholyte) 타입의 리튬-황 이차전지 시스템을 구축하는데, 이 경우 전해액 내에 녹는 리튬 폴리설파이드의 특성으로 인해 전해액의 함량에 따라 황의 반응성 및 수명 특성이 영향을 받게 된다. 높은 에너지 밀도를 구축하기 위해서는 낮은 함량의 전해액을 주액해야 하나, 전해액 함량이 감소함에 따라 전해액 내 리튬 폴리설파이드의 농도가 증가하게 되어, 활물질의 유통성 감소 및 부반응 증가로 인해 정상적인 전지의 구동이 어렵다.

[0006] 고에너지 밀도의 리튬-황 이차전지를 구축하기 위해서는 고로딩, 저기공도의 전극을 구동할 수 있는 전지 시스템을 필요로 하고, 해당 기술 분야에서는 이러한 전지 시스템에 대한 연구가 지속적으로 수행되고 있다.

**선행기술문헌**

**비특허문헌**

[0007] (비특허문헌 0001) Abbas Fotouhi et al., Lithium-Sulfur Battery Technology Readiness and Applications –A Review, Energies 2017, 10, 1937.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0008] 상기 문제점을 해결하기 위해, 본 발명은 양극 및 전해액을 특정 조건으로 조절함으로써, 고에너지 밀도의 리튬-황 이차전지를 구현할 수 있는 리튬-황 이차전지를 제공하고자 한다.

**과제의 해결 수단**

[0009] 본 발명의 제1 측면에 따르면,

[0010] 본 발명은 양극, 음극, 분리막 및 전해액을 포함하는 리튬-황 이차전지를 제공한다.

[0011] 본 발명의 일 구체예에 있어서, 상기 양극은 하기 수학적 식 1로 표시되는 SC factor 값이 0.45 이상이다.

[0012] [수학적 식 1]

[0013] 
$$SC\ factor = \alpha \times \frac{L}{P}$$

[0014] (여기서, P는 양극 내 양극 활물질 층의 공극률(%)이고, L은 양극 내 양극 활물질 층의 단위 면적당 황의 질량(mg/cm<sup>2</sup>)이며, α는 10(상수)이다.)

[0015] 본 발명의 일 구체예에 있어서, 상기 전해액은 용매 및 리튬염을 포함하며,

[0016] 상기 용매는 하기 수학적 2로 표시되는 DV<sup>2</sup> factor 값이 1.75 이하인 제1 용매, 및 불소화된 에테르계 용매인 제2 용매를 포함한다.

[0017] [수학적 2]

$$[0018] \quad DV^2 \text{ factor} = \gamma \times \frac{\mu}{DV}$$

[0019] (여기서, DV는 단위 부피당 쌍극자 모멘트(D·mol/L)이고, μ는 용매의 점도(cP, 25℃)이며, γ는 100(상수)이다.)

[0020] 본 발명의 일 구체예에 있어서, 상기 제1 용매는 1.5 이하의 DV<sup>2</sup> factor 값을 갖는다.

[0021] 본 발명의 일 구체예에 있어서, 상기 리튬-황 이차전지는 하기 수학적 3으로 표시되는 NS factor 값이 3.5 이하이다.

[0022] [수학적 3]

$$[0023] \quad NS \text{ factor} = \frac{DV^2 \text{ factor}}{SC \text{ factor}}$$

[0024] (여기서, SC factor는 상기 수학적 1에 의해 정의된 값과 동일하고, DV<sup>2</sup> factor는 상기 수학적 2에 의해 정의된 값과 동일하다.)

[0025] 본 발명의 일 구체예에 있어서, 상기 리튬-황 이차전지는 하기 수학적 4로 표시되는 ED factor 값이 850 이상이다.

[0026] [수학적 4]

$$[0027] \quad ED \text{ factor} = V \times SC \text{ factor} \times \frac{C}{D}$$

[0028] (여기서, V는 Li/Li<sup>+</sup>에 대한 방전 공칭 전압(V)이고, D는 전해액의 밀도(g/cm<sup>3</sup>)이고, C는 0.1C rate로 방전 시 방전 용량(mAh/g)이며, SC factor는 상기 수학적 1에 의해 정의된 값과 동일하다.)

[0029] 본 발명의 일 구체예에 있어서, 상기 제1 용매는 프로피오니트릴, 디메틸아세트아미드, 디메틸포름아미드, 감마-부티로락톤, 트리에틸아민, 1-아이오도프로판 및 이의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0030] 본 발명의 일 구체예에 있어서, 상기 제2 용매는 1H,1H,2'H,3H-데카플루오로디프로필 에테르, 디플루오로메틸 2,2,2-트리플루오로에틸 에테르, 1,2,2,2-테트라플루오로에틸 트리플루오로메틸 에테르, 1,1,2,3,3,3-헥사플루오로프로필 디플루오로메틸 에테르, 1H,1H,2'H,3H-데카플루오로디프로필 에테르, 펜타플루오로에틸 2,2,2-트리플루오로에틸 에테르, 1H,1H,2'H-퍼플루오로디프로필 에테르 및 이의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0031] 본 발명의 일 구체예에 있어서, 상기 용매는 제1 용매를 1 내지 50 중량% 포함한다.

[0032] 본 발명의 일 구체예에 있어서, 상기 용매는 제2 용매를 50 내지 99 중량% 포함한다.

[0033] 본 발명의 일 구체예에 있어서, 상기 용매는 3:7 내지 1:9 중량비로 제1 용매 및 제2 용매를 포함한다.

### 발명의 효과

[0034] 본 발명에 따른 리튬-황 이차전지는 양극 및 전해액을 특정 조건으로 조절함으로써, 기존의 리튬-황 이차전지로는 구현하기 어려웠던 고에너지 밀도를 갖는다.

### 도면의 간단한 설명

[0035] 도 1은 실시예 1 및 2와 비교예 1 내지 8에 따른 리튬-황 이차전지의 ED factor 값을 측정하여 나타낸 그래프이다.

도 2는 실시예 1 및 3 내지 7과 비교예 9 내지 14에 따른 리튬-황 이차전지의 ED factor 값을 측정하여 나타낸 그래프이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0036] 본 발명에 따라 제공되는 구체예는 하기의 설명에 의하여 모두 달성될 수 있다. 하기의 설명은 본 발명의 바람직한 구체예를 기술하는 것으로 이해되어야 하며, 본 발명이 반드시 이에 한정되는 것은 아님을 이해해야 한다.
- [0037] 본 명세서에 기재된 물성에 대하여, 측정 조건 및 방법이 구체적으로 기재되어 있지 않은 경우, 상기 물성은 해당 기술 분야에서 통상의 기술자에 의해 일반적으로 사용되는 측정 조건 및 방법에 따라 측정된다.
- [0039] 본 발명은 양극, 음극, 분리막 및 전해액을 포함하는 리튬-황 이차전지를 제공한다. 본 발명에 따른 리튬-황 이차전지는 기공도가 낮고, 양극 활물질인 황의 로딩양이 높은 양극을 포함한다. 양극에서 기공도를 낮추고, 양극 활물질의 함량을 높이면, 양극을 포함하는 전지의 에너지 밀도가 증가한다. 그러나, 리튬-황 이차전지에서 양극의 기공도를 최소한으로 낮추고, 황의 함량을 최대한으로 높이면, 단위 황 함량당 전해액을 비율이 감소하게 되므로 상기 양극을 리튬-황 이차전지에 적용하는 경우, 목표로 한 성능을 구현하기 어렵다. 본 발명에서는 양극에서 황과 관련된 조건을 한정하고, 이에 적절한 전해액 조건을 특정함으로써, 실제로 구현 시에 기존의 리튬-황 이차전지에 비해 고에너지 밀도를 갖는 리튬-황 이차전지를 제공하고자 한다.
- [0041] 본 발명에서 상기 양극은 특별히 제한하는 것은 아니나, 리튬 박막이거나 집전체 일면 상에 양극 활물질 층이 형성되어 있는 것일 수 있다. 만약, 상기 양극이 집전체 일면 상에 양극 활물질 층이 형성되어 있는 것인 경우, 상기 양극은 집전체 일면 상에 양극 활물질을 포함하는 양극 활물질 슬러리를 도포한 후 건조하여 제조할 수 있으며, 이때 상기 슬러리는 양극 활물질 이외에 바인더 및 도전제, 충전제, 분산제와 같은 첨가제를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0042] 상기 양극 활물질은 황 원소(Elemental sulfur, S<sub>8</sub>), 황 계열 화합물 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 상기 황 계열 화합물은 구체적으로, 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) 등일 수 있다. 이들은 황 물질 단독으로는 전기전도성이 없기 때문에 도전제와 복합하여 적용한다.
- [0043] 상기 바인더는 상기 양극 활물질과 도전제의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 양극 활물질 슬러리 총량을 기준으로 1 중량% 내지 30 중량%로 첨가될 수 있다. 이러한 바인더는 특별히 제한하는 것은 아니나, 예컨대 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아크릴산, 에틸렌-프로필렌-디엔 모노머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌-부티렌 고무(SBR) 및 불소 고무로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물일 수 있다.
- [0044] 상기 도전제는 특별히 제한하지 않으나, 예컨대 천연흑연이나 인조흑연 등의 흑연; 카본블랙(super-p), 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 채널블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙, 덴카 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스커; 산화티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등일 수 있다. 상기 도전제는 통상적으로 상기 양극 활물질 슬러리 전체 총량을 기준으로 0.05 중량% 내지 5 중량%의 함량일 수 있다.
- [0045] 상기 충전제는 양극의 팽창을 억제하는 성분으로서 필요에 따라 사용 여부를 정할 수 있으며, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 섬유상 재료라면 특별히 제한하는 것은 아니나, 예컨대 폴리에틸렌 폴리프로필렌 등의 올리핀계 중합체; 유리섬유, 탄소섬유 등의 섬유상 물질일 수 있다.
- [0046] 상기 분산제(분산액)로는 특별히 제한하는 것은 아니나, 예컨대 이소프로필 알코올, N-메틸피롤리돈(NMP), 아세톤 등일 수 있다.
- [0047] 상기 도포는 당업계에 통상적으로 공지된 방법에 의하여 수행할 수 있으나, 예컨대 상기 양극 활물질 슬러리를 상기 양극 집전체 일측 상면에 분배시킨 후 닥터 블레이드(doctor blade) 등을 사용하여 균일하게 분산시켜 수행할 수 있다. 이외에도, 다이 캐스팅(die casting), 콤마 코팅(comma coating), 스크린 프린팅(screen printing) 등의 방법을 통하여 수행할 수 있다.

- [0048] 상기 건조는 특별히 제한하는 것은 아니나 50℃ 내지 200℃의 진공오븐에서 1일 이내로 수행하는 것일 수 있다.
- [0049] 상술한 소재 및 방법으로 제조된 본 발명의 양극은 하기 수학적 1로 표시되는 SC factor 값에 의해 구분된다.
- [0051] [수학적 1]
- [0052] 
$$SC\ factor = \alpha \times \frac{L}{P}$$
- [0054] 여기서, P는 양극 내 양극 활물질 층의 공극률(%)이고, L은 양극 내 양극 활물질 층의 단위 면적당 황의 질량(mg/cm<sup>2</sup>)이며, α는 10(상수)이다. 본 발명에 따른 리튬-황 이차전지는 상술한 양극뿐만 아니라 음극, 분리막 및 전해질 등의 유기적인 결합에 의해 고에너지 밀도를 구현하며, 본 발명의 구체예에 따르면, 리튬-황 이차전지가 고에너지 밀도를 구현하기 위해, 상기 SC factor 값은 0.45 이상, 바람직하게는 0.5 이상일 수 있다. 본 발명에 있어서, 상기 SC factor 값의 상한은 특별하게 제한되지 않지만, 실제 리튬-황 이차전지의 구현예를 고려해 볼 때, 상기 SC factor 값은 4.5 이하일 수 있다. 상기 SC factor 값이 0.45 이상인 경우, 기존의 리튬-황 이차전지의 경우에는 실제 구현 시 전지의 에너지 밀도 등의 성능이 저하되지만, 본 발명에 따른 리튬-황 이차전지의 경우에는 실제 구현 시에도 전지의 성능이 저하되지 않고 유지된다.
- [0056] 본 발명에서 상기 음극은 음극 집전체, 및 음극 집전체 상에 형성된 음극 활물질 층을 포함한다.
- [0057] 상기 음극 활물질 층은 음극 활물질, 바인더 및 도전재를 포함한다. 상기 음극 활물질로는 리튬 이온(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 사용할 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.
- [0058] 상기 바인더는 상술한 바인더에 한정되지 않고, 해당 기술 분야에서 바인더로 사용될 수 있는 것이라면 모두 가능하다.
- [0059] 상기 음극 활물질 및 도전재를 제외한 집전체 등의 구성은 상술한 양극에서 사용된 물질 및 방법 등이 사용될 수 있다.
- [0061] 본 발명에서 상기 분리막은 전극을 물리적으로 분리하는 기능을 갖는 물리적인 분리막으로서, 통상의 분리막으로 사용되는 것이라면 특별한 제한 없이 사용 가능하며, 특히 전해액의 이온 이동에 대하여 저 저항이면서 전해액 함습 능력이 우수한 것이 바람직하다.
- [0062] 또한, 상기 분리막은 양극과 음극을 서로 분리 또는 절연시키면서 양극과 음극 사이에 리튬 이온의 수송을 가능하게 한다. 이러한 분리막은 기공도 30~50%의 다공성이고, 비전도성 또는 절연성인 물질로 이루어질 수 있다.
- [0063] 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 사용할 수 있고, 고융점의 유리 섬유 등으로 된 부직포를 사용할 수 있다. 이 중 바람직하기로 다공성 고분자 필름을 사용한다.
- [0064] 만일 버퍼층 및 분리막으로 모두 고분자 필름을 사용하게 되면, 전해액 함침량 및 이온 전도 특성이 감소하고, 과전압 감소 및 용량 특성 개선 효과가 미미하게 된다. 반대로, 모두 부직포 소재를 사용할 경우는 기계적 강성이 확보되지 못하여 전지 단락의 문제가 발생한다. 그러나, 필름형의 분리막과 고분자 부직포 버퍼층을 함께

사용하면, 버퍼층의 채용으로 인한 전지 성능 개선 효과와 함께 기계적 강도 또한 확보할 수 있다.

[0065] 본 발명의 바람직한 일 구체예에 따르면 에틸렌 단독중합체(폴리에틸렌) 고분자 필름을 분리막으로, 폴리이미드 부직포를 버퍼층으로 사용한다. 이때, 상기 폴리에틸렌 고분자 필름은 두께가 10 내지 25  $\mu\text{m}$ , 기공도가 40 내지 50%인 것이 바람직하다.

[0067] 본 발명에서 상기 전해액은 리튬염을 함유하는 비수계 전해액으로서 리튬염과 용매로 구성된다. 상기 전해액은 1.5  $\text{g}/\text{cm}^3$  미만의 밀도를 가진다. 상기 전해액이 1.5  $\text{g}/\text{cm}^3$  이상의 밀도를 가지는 경우, 전해액의 무게 증가로 인해 리튬-황 이차전지의 고에너지 밀도를 구현하기 어렵다.

[0068] 상기 리튬염은 비수계 유기 용매에 쉽게 용해될 수 있는 물질로서, 예컨대, LiCl, LiBr, LiI, LiClO<sub>4</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiB<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub>, LiB(Ph)<sub>4</sub>, LiC<sub>4</sub>BO<sub>3</sub>, LiPF<sub>6</sub>, LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, LiCF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>, LiAsF<sub>6</sub>, LiSbF<sub>6</sub>, LiAlCl<sub>4</sub>, LiSO<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>, LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>, LiSCN, LiC(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, LiN(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, LiN(SO<sub>2</sub>F)<sub>2</sub>, 클로로 보란 리튬, 저급 지방족 카르본산 리튬, 테트라페닐 붕산 리튬 및 리튬 이미드로 이루어진 군으로부터 하나 이상일 수 있다. 본 발명의 일 구체예에 있어서, 상기 리튬염은 LiTFSI 등과 같은 리튬 이미드가 바람직할 수 있다.

[0069] 상기 리튬염의 농도는, 전해액 혼합물의 정확한 조성, 염의 용해도, 용해된 염의 전도성, 전지의 충전 및 방전 조건, 작업 온도 및 리튬 이차전지 분야에 공지된 다른 요인과 같은 여러 요인에 따라, 0.1 내지 8.0M, 바람직하게는 0.5 내지 5.0M, 더욱 바람직하게는 1.0 내지 3.0M일 수 있다. 만약, 리튬염의 농도가 상기 범위 미만이면 전해액의 전도도가 낮아져서 전지 성능이 저하될 수 있고, 상기 범위 초과이면 전해액의 점도가 증가하여 리튬 이온(Li<sup>+</sup>)의 이동성이 감소될 수 있으므로 상기 범위 내에서 적정 농도를 선택하는 것이 바람직하다.

[0070] 상기 용매는 제1 용매 및 제2 용매를 포함한다. 상기 제1 용매는 용매에서 1 중량% 이상 포함된 구성성분 중 가장 높은 단위 부피당 쌍극자 모멘트(dipole moment)를 갖는 것이며, 따라서 높은 쌍극자 모멘트(dipole moment) 및 낮은 점도를 갖는 것을 특징으로 한다. 쌍극자 모멘트가 높은 용매를 사용하는 경우, 황의 고상 반응성을 개선하는 효과를 가지는데, 이러한 효과는 용매 자체가 낮은 점도를 가질 때에 우수하게 발현될 수 있다. 본 발명에서 제1 용매는 하기 수학적 식 2로 표시되는 DV<sup>2</sup> factor에 의해 구분된다.

[0072] [수학적 식 2]

[0073] 
$$DV^2 \text{ factor} = \gamma \times \frac{\mu}{DV}$$

[0075] 여기서, DV는 단위 부피당 쌍극자 모멘트(debye(D) · mol/L)이고,  $\mu$ 는 용매의 점도(cP, 25°C)이며,  $\gamma$ 는 100(상수)이다. 본 발명의 구체예에 따르면, 상기 DV<sup>2</sup> factor 값은 1.75 이하, 바람직하게는 1.5 이하일 수 있다. 본 발명에 있어서, 상기 DV<sup>2</sup> factor 값의 하한은 특별하게 제한되지 않지만, 실제 리튬-황 이차전지의 구현예를 고려해 볼 때, 상기 DV<sup>2</sup> factor 값은 0.1 이상일 수 있다. 제1 용매와 같이 DV<sup>2</sup> factor 값이 1.75 이하인 용매를 혼합하는 경우, 기공도가 낮고, 양극 활물질인 황의 로딩량이 높은 양극이 리튬-황 전지에 적용되었을 때에도 전해액의 기능이 그대로 유지될 수 있어, 전지의 성능이 저하되지 않는다.

[0076] 본 발명에서 제1 용매는 상술한 DV<sup>2</sup> factor 값의 범위에 포함되면, 그 종류는 특별히 한정되지 않으나, 프로피오니트릴(Propionitrile), 디메틸아세트아미드(Dimethylacetamide), 디메틸포름아미드(Dimethylformamide), 감마-부티로락톤(Gamma-Butyrolactone), 트리에틸아민(Triethylamine), 1-아이오도프로판(1-iodopropane) 및 이의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 본 발명의 구체예에 따르면, 상기 제1 용매는 전해액을 구성하는 용매를 기준으로 1 내지 50 중량%, 바람직하게는 5 내지 40 중량%, 보다 바람직하게는 10 내지 30 중량%가 포함될 수 있다. 본 발명에 따른 용매가 상술한 중량% 범위 내에서 제1 용매를 포함하는 경우, 기공도가 낮고, 양극 활물질인 황의 로딩량이 높은 양극과 함께 사용했을 때에도 전지의 성능 개선 효과를 가질 수 있다.

[0077] 본 발명의 리튬-황 이차전지는 상기 SC factor와 상기 DV<sup>2</sup> factor를 조합한 NS factor에 의해 추가적으로 구분

될 수 있다. 상기 NS factor는 하기 수학적 식 3으로 표시된다.

[0079] [수학적 식 3]

$$NS\ factor = \frac{DV^2\ factor}{SC\ factor}$$

[0082] 여기서, SC factor는 상기 수학적 식 1에 의해 정의된 값과 동일하고, DV<sup>2</sup> factor는 상기 수학적 식 2에 의해 정의된 값과 동일하다. 본 발명의 구체예에 따르면, 상기 NS factor 값은 3.5 이하, 바람직하게는 3.0 이하, 보다 바람직하게는 2.7 이하일 수 있다. 본 발명에 있어서, 상기 NS factor 값의 하한은 특별하게 제한되지 않지만, 실제 리튬-황 이차전지의 구현예를 고려해 볼 때, 상기 NS factor 값은 0.1 이상일 수 있다. 상기 NS factor 값을 상기 범위 내로 조절하는 경우, 리튬-황 이차전지의 성능 개선 효과가 보다 우수할 수 있다.

[0083] 본 발명에서 제2 용매는 불소화된 에테르계 용매이다. 기존에는 전해액의 점도를 조절하기 위하여, 희석제(diluent)로 디메톡시에탄(dimethoxyethane), 디메틸카보네이트(dimethylcarbonate) 등의 용매가 사용되었는데, 이와 같은 용매를 희석제로 사용하는 경우, 본 발명과 같은 고로딩, 저기공도의 양극을 포함하는 전지를 구동할 수가 없다. 따라서, 본 발명에서 제2 용매는 제1 용매와 함께 본 발명에 따른 양극을 구동하기 위해 첨가된다. 상기 제2 용매는 해당 기술 분야에서 일반적으로 사용되는 불소화된 에테르계 용매이면, 그 종류는 특별히 한정되지 않으나, 1H,1H,2'H,3H-데카플루오로디프로필 에테르(1H,1H,2'H,3H-Decafluorodipropyl ether), 디플루오로메틸 2,2,2-트리플루오로에틸 에테르(Difluoromethyl 2,2,2-trifluoroethyl ether), 1,2,2,2-테트라플루오로에틸 트리플루오로메틸 에테르(1,2,2,2-Tetrafluoroethyl trifluoromethyl ether), 1,1,2,3,3,3-헥사플루오로프로필 디플루오로메틸 에테르(1,1,2,3,3,3-Hexafluoropropyl difluoromethyl ether), 1H,1H,2'H,3H-데카플루오로디프로필 에테르(1H,1H,2'H,3H-Decafluorodipropyl ether), 펜타플루오로에틸 2,2,2-트리플루오로에틸 에테르(Pentafluoroethyl 2,2,2-trifluoroethyl ether), 1H,1H,2'H-퍼플루오로디프로필 에테르(1H,1H,2'H-Perfluorodipropyl ether) 및 이의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 본 발명의 구체예에 따르면, 상기 제2 용매는 전해액을 구성하는 용매를 기준으로 50 내지 99 중량%, 바람직하게는 60 내지 95 중량%, 보다 바람직하게는 70 내지 90 중량%가 포함될 수 있다. 본 발명에 따른 용매가 상술한 중량% 범위 내에서 제2 용매를 포함하는 경우, 제1 용매와 마찬가지로 기공도가 낮고, 양극 활물질인 황의 로딩량이 높은 양극과 함께 사용했을 때에도 전지의 성능 개선 효과를 가질 수 있다. 제1 용매와 제2 용매를 혼합 시, 전지의 성능 개선 효과를 고려하여 제2 용매는 제1 용매와 동일하거나 그 이상의 양이 전해액에 포함될 수 있다. 본 발명의 구체예에 따르면, 상기 용매는 1:1 내지 1:9, 바람직하게는 3:7 내지 1:9 중량비(제1 용매:제2 용매)로 제1 용매 및 제2 용매를 포함할 수 있다.

[0084] 본 발명의 리튬-황 전지용 비수계 전해액은 첨가제로서 질산 또는 아질산계 화합물을 더 포함할 수 있다. 상기 질산 또는 아질산계 화합물은 리튬 전극에 안정적인 피막을 형성하고 충방전 효율을 향상시키는 효과가 있다. 이러한 질산 또는 아질산계 화합물로는 본 발명에서 특별히 한정하지는 않으나, 질산리튬(LiNO<sub>3</sub>), 질산칼륨(KNO<sub>3</sub>), 질산세슘(CsNO<sub>3</sub>), 질산바륨(Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 질산암모늄(NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>), 아질산리튬(LiNO<sub>2</sub>), 아질산칼륨(KNO<sub>2</sub>), 아질산세슘(CsNO<sub>2</sub>), 아질산암모늄(NH<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>) 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 선택된 1종이 가능하며, 바람직하게는 질산리튬을 사용한다.

[0085] 또한, 상기 비수계 전해액은 충방전 특성, 난연성 등의 개선을 목적으로 기타 첨가제를 더 포함할 수 있다. 상기 첨가제의 예시로는 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라이머(glyme), 헥사 인산 트리 아마이드, 니트로벤젠 유도체, 유허, 퀴논 이민 염료, N-치환 옥사졸리딘, N,N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시 에탄올, 삼염화 알루미늄, 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC), 프로펜 설톤(PRS), 비닐렌 카보네이트(VC) 등을 들 수 있다.

[0087] 본 발명의 리튬-황 이차전지는 양극과 음극 사이에 분리막을 배치하여 전극 조립체를 형성하고, 상기 전극 조립체는 원통형 전지 케이스 또는 각형 전지 케이스에 넣은 다음 전해질을 주입하여 제조할 수 있다. 또는, 상기 전극 조립체를 적층한 후, 이를 전해질에 함침시키고 얻어진 결과물을 전지 케이스에 넣어 밀봉하여 제조할 수도 있다.

[0089] 본 발명에 따른 리튬-황 이차전지는 하기 수학적 식 4로 표시되는 ED factor 값에 의해 구분된다.

[0091] [수학적 식 4]

[0092] 
$$ED\ factor = V \times SC\ factor \times \frac{C}{D}$$

[0094] 여기서, V는 Li/Li<sup>+</sup>에 대한 방전 공칭 전압(V)이고, D는 전해액의 밀도(g/cm<sup>3</sup>)이고, C는 0.1C rate로 방전 시 방전 용량(mAh/g)이며, SC factor는 상기 수학적 식 1에 의해 정의된 값과 동일하다. 상기 ED factor는 그 값이 높을수록 실제 리튬-황 이차전지에서 높은 에너지 밀도를 구현할 수 있다. 본 발명의 구체예에 따르면, 상기 ED factor 값은 850 이상, 바람직하게는 870 이상, 더욱 바람직하게는 891 이상 일 수 있다. 본 발명에 있어서, 상기 ED factor 값의 상한은 특별하게 제한되지 않지만, 실제 리튬-황 이차전지의 구현예를 고려해 볼 때, 상기 ED factor 값은 10,000 이하일 수 있다. 상기 ED factor 값의 범위는 본 발명에 따른 리튬-황 이차전지가 기존의 리튬-황 이차전지보다 더 향상된 에너지 밀도를 구현할 수 있음을 의미한다.

[0096] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위해 바람직한 실시예를 제시하지만, 하기의 실시예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0098] **실시예**

[0100] **실시예 1**

[0101] 물을 용매로 하고, 황, 슈퍼피(Super-P, SP), 도전재 및 바인더를 볼밀로 혼합하여 양극 활물질 층 형성용 조성물을 제조하였다. 이때 도전재로는 덴카블랙을, 바인더로는 SBR과 CMC의 혼합 형태의 바인더를 사용하였으며, 혼합 비율은 중량비로 황 및 SP(9:1비율):도전재:바인더가 90:10:10가 되도록 하였다. 제조한 양극 활물질 층 형성용 조성물을 알루미늄 집전체에 도포한 후 건조하여 양극을 제조하였다(양극의 에너지 밀도: 6.18 mAh/cm<sup>2</sup>). 제조된 양극에서 전극 무게와 전극 두께(TEESA사 TESA-μHITE 장비 이용)를 측정하여 계산된 양극 활물질 층의 공극률은 74%이었고, 양극 활물질 층의 단위 면적당 황의 질량은 3.75mg/cm<sup>2</sup>이었다. 이를 기초로 계산된 SC factor 값은 0.50이었다.

[0102] 상술한 방법으로 제조한 양극과 음극을 대면하도록 위치시킨 후, 두께 20 μm 기공도 45%의 폴리에틸렌 분리막을 상기 양극과 음극 사이에 개재하였다.

[0103] 그 후, 케이스 내부로 전해액을 주입하여 리튬-황 이차전지를 제조하였다. 이때 상기 전해액은, 유기 용매에 3M 농도의 리튬 비스(트리플루오르메틸 설포닐)이미드(LiTFSI)를 용해시켜 제조하였고, 여기서 상기 유기 용매는 프로피오니트릴(제1 용매)과 1H,1H,2'H,3H-테카플루오로디프로필 에테르(제2 용매)를 3:7 중량비로 혼합한 용매를 사용하였다. 상기 제1 용매에서 단위 부피당 쌍극자 모멘트는 97.1D·mol/L 이었고, BROOKFIELD AMETEK 사 LVDV2T-CP점도계를 이용하여 측정한 용매의 점도(25℃)는 0.38cP이었다. 이를 기초로 계산된 DV<sup>2</sup> factor 값은 0.39이었다.

- [0105] **실시예 2**
- [0106] 양극의 제조 조건을 변경하여, 양극 활물질 층의 공극률이 74%, 양극 활물질 층의 단위 면적당 황의 질량이 3.33mg/cm<sup>2</sup>, 이를 기초로 계산된 SC factor 값이 0.45인 양극을 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬-황 이차전지를 제조하였다.
- [0108] **비교예 1**
- [0109] 양극의 제조 조건을 변경하여, 양극 활물질 층의 공극률이 78%, 양극 활물질 층의 단위 면적당 황의 질량이 2.33mg/cm<sup>2</sup>, 이를 기초로 계산된 SC factor 값이 0.30인 양극을 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬-황 이차전지를 제조하였다.
- [0111] **비교예 2**
- [0112] 양극의 제조 조건을 변경하여, 양극 활물질 층의 공극률이 76%, 양극 활물질 층의 단위 면적당 황의 질량이 2.67mg/cm<sup>2</sup>, 이를 기초로 계산된 SC factor 값이 0.35인 양극을 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬-황 이차전지를 제조하였다.
- [0114] **비교예 3**
- [0115] 양극의 제조 조건을 변경하여, 양극 활물질 층의 공극률이 75%, 양극 활물질 층의 단위 면적당 황의 질량이 3.1mg/cm<sup>2</sup>, 이를 기초로 계산된 SC factor 값이 0.41인 양극을 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬-황 이차전지를 제조하였다.
- [0117] **비교예 4**
- [0118] 전해액의 제조 조건을 변경하여, 1,3-디옥솔란과 디메틸에테르를 1:1 부피비로 혼합한 유기 용매에 1M 농도의 리튬 비스(트리플루오로메틸 설포닐)이미드(LiTFSI)와 1 wt%의 LiNO<sub>3</sub>를 용해시킨 전해액을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬-황 이차전지를 제조하였다.
- [0120] **비교예 5**
- [0121] 전해액의 제조 조건을 변경하여, 1,3-디옥솔란과 디메틸에테르를 1:1 부피비로 혼합한 유기 용매에 1M 농도의 리튬 비스(트리플루오로메틸 설포닐)이미드(LiTFSI)와 1 wt%의 LiNO<sub>3</sub>를 용해시킨 전해액을 사용한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 리튬-황 이차전지를 제조하였다.
- [0123] **비교예 6**
- [0124] 전해액의 제조 조건을 변경하여, 1,3-디옥솔란과 디메틸에테르를 1:1 부피비로 혼합한 유기 용매에 1M 농도의 리튬 비스(트리플루오로메틸 설포닐)이미드(LiTFSI)와 1 wt%의 LiNO<sub>3</sub>를 용해시킨 전해액을 사용한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 방법으로 리튬-황 이차전지를 제조하였다.
- [0126] **비교예 7**
- [0127] 전해액의 제조 조건을 변경하여, 1,3-디옥솔란과 디메틸에테르를 1:1 부피비로 혼합한 유기 용매에 1M 농도의 리튬 비스(트리플루오로메틸 설포닐)이미드(LiTFSI)와 1 wt%의 LiNO<sub>3</sub>를 용해시킨 전해액을 사용한 것을 제외하고는 비교예 2와 동일한 방법으로 리튬-황 이차전지를 제조하였다.

[0129] **비교예 8**

[0130] 전해액의 제조 조건을 변경하여, 1,3-디옥솔란과 디메틸에테르를 1:1 부피비로 혼합한 유기 용매에 1M 농도의 리튬 비스(트리플루오로메틸 설포닐)이미드(LiTFSI)와 1 wt%의 LiNO<sub>3</sub>를 용해시킨 전해액을 사용한 것을 제외하고는 비교예 3과 동일한 방법으로 리튬-황 이차전지를 제조하였다.

[0132] 실시예 1 및 2와 비교예 1 내지 8의 조건을 정리하여 하기 표 1에 나타내었다.

**표 1**

	전해액 조성	SC factor
실시예 1	제1 전해액 조성 <sup>1)</sup>	0.50
실시예 2		0.45
비교예 1		0.30
비교예 2		0.35
비교예 3		0.41
비교예 4	제2 전해액 조성 <sup>2)</sup>	0.50
비교예 5		0.45
비교예 6		0.30
비교예 7		0.35
비교예 8		0.41
<sup>1)</sup> 제1 전해액 조성 = Propionitrile:1H,1H,2'H,3H-Decafluorodipropyl ether(3:7, w/w) solvent, 3.0M LiTFSI <sup>2)</sup> 제2 전해액 조성 = 1,3-Dioxolan:Dimethyl ether(1:1, v/v) solvent, 1.0M LiTFSI, 1.0 wt% LiNO <sub>3</sub>		

[0136] **실시예 3**

[0137] 전해액의 제조 조건을 변경하여, 제1 용매로서 프로피오니트릴 대신에 단위 부피당 쌍극자 모멘트가 59.29D · mol/L, 용매의 점도(25℃)가 0.61cP, 이를 기초로 계산된 DV<sup>2</sup> factor 값이 1.02인 디메틸아세트아미드를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬-황 이차전지를 제조하였다.

[0139] **실시예 4**

[0140] 전해액의 제조 조건을 변경하여, 제1 용매로서 프로피오니트릴 대신에 단위 부피당 쌍극자 모멘트가 71.04D · mol/L, 용매의 점도(25℃)가 0.51cP, 이를 기초로 계산된 DV<sup>2</sup> factor 값이 0.71인 디메틸포름아미드를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬-황 이차전지를 제조하였다.

[0142] **실시예 5**

[0143] 전해액의 제조 조건을 변경하여, 제1 용매로서 프로피오니트릴 대신에 단위 부피당 쌍극자 모멘트가 84.91D · mol/L, 용매의 점도(25℃)가 1.03cP, 이를 기초로 계산된 DV<sup>2</sup> factor 값이 1.21인 감마-부티로락톤을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬-황 이차전지를 제조하였다.

[0145] **실시예 6**

[0146] 전해액의 제조 조건을 변경하여, 제1 용매로서 프로피오니트릴 대신에 단위 부피당 쌍극자 모멘트가 136.8D ·

mol/L, 용매의 점도(25℃)가 0.42cP, 이를 기초로 계산된  $DV^2$  factor 값이 0.31인 트리에틸아민을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬-황 이차전지를 제조하였다.

[0148] **실시예 7**

[0149] 전해액의 제조 조건을 변경하여, 제1 용매로서 프로피오니트릴 대신에 단위 부피당 쌍극자 모멘트가  $32.42D \cdot \text{mol/L}$ , 용매의 점도(25℃)가 0.45cP, 이를 기초로 계산된  $DV^2$  factor 값이 1.40인 1-아이오도프로판을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬-황 이차전지를 제조하였다.

[0151] **비교예 9**

[0152] 전해액의 제조 조건을 변경하여, 제1 용매로서 프로피오니트릴 대신에 단위 부피당 쌍극자 모멘트가  $33.66D \cdot \text{mol/L}$ , 용매의 점도(25℃)가 0.7cP, 이를 기초로 계산된  $DV^2$  factor 값이 2.07인 1,3-디옥솔란(1,3-Dioxolane)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬-황 이차전지를 제조하였다.

[0154] **비교예 10**

[0155] 전해액의 제조 조건을 변경하여, 제1 용매로서 프로피오니트릴 대신에 단위 부피당 쌍극자 모멘트가  $20.54D \cdot \text{mol/L}$ , 용매의 점도(25℃)가 0.48cP, 이를 기초로 계산된  $DV^2$  factor 값이 2.33인 1,2-디메톡시에탄(1,2-Dimethoxyethane)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬-황 이차전지를 제조하였다.

[0157] **비교예 11**

[0158] 전해액의 제조 조건을 변경하여, 제1 용매로서 프로피오니트릴 대신에 단위 부피당 쌍극자 모멘트가  $25.79D \cdot \text{mol/L}$ , 용매의 점도(25℃)가 0.58cP, 이를 기초로 계산된  $DV^2$  factor 값이 2.24인 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬-황 이차전지를 제조하였다.

[0160] **비교예 12**

[0161] 전해액의 제조 조건을 변경하여, 제1 용매로서 프로피오니트릴 대신에 단위 부피당 쌍극자 모멘트가  $59.43D \cdot \text{mol/L}$ , 용매의 점도(25℃)가 1.16cP, 이를 기초로 계산된  $DV^2$  factor 값이 1.95인 디메틸설폭사이드(Dimethyl sulfoxide)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬-황 이차전지를 제조하였다.

[0163] **비교예 13**

[0164] 전해액의 제조 조건을 변경하여, 제1 용매로서 프로피오니트릴 대신에 단위 부피당 쌍극자 모멘트가  $96.13D \cdot \text{mol/L}$ , 용매의 점도(25℃)가 1.71cP, 이를 기초로 계산된  $DV^2$  factor 값이 1.77인 프로필렌 카보네이트(Propylene carbonate)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬-황 이차전지를 제조하였다.

[0166] **비교예 14**

[0167] 전해액의 제조 조건을 변경하여, 제1 용매로서 프로피오니트릴 대신에 단위 부피당 쌍극자 모멘트가  $5.74D \cdot \text{mol/L}$ , 용매의 점도(25℃)가 0.57cP, 이를 기초로 계산된  $DV^2$  factor 값이 9.93인 디메틸 카보네이트(Dimethyl carbonate)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬-황 이차전지를 제조하였다.

[0169] 실시예 1 및 3 내지 7과 비교예 9 내지 14의 조건을 정리하여 하기 표 2에 나타내었다. NS factor 값을 계산하여 하기 표 2에 함께 나타내었다.

표 2

	제1 용매	DV <sup>2</sup> factor	NS factor
실시예 1	Propionitrile	0.39	0.78
실시예 3	Dimethylacetamide	1.02	2.04
실시예 4	Dimethylformamide	0.71	1.42
실시예 5	Gamma-Butyrolactone	1.21	2.42
실시예 6	Triethylamine	0.31	0.62
실시예 7	1-iodopropane	1.40	2.80
비교예 9	1,3-Dioxolane	2.07	4.14
비교예 10	1,2-Dimethoxyethane	2.33	4.66
비교예 11	Tetrahydrofuran	2.24	4.48
비교예 12	Dimethyl sulfoxide	1.95	3.90
비교예 13	Propylene carbonate	1.77	3.54
비교예 14	Dimethyl carbonate	9.93	19.86

[0173] 실험예

[0175] 실험예 1

[0176] 실시예 1 및 2와 비교예 1 내지 8에 따른 리튬-황 이차전지의 ED factor 값을 측정하여 표 3 및 도 1에 나타내었다.

표 3

	전해액 조성	SC factor	ED factor
실시예 1	제1 전해액 조성 <sup>1)</sup>	0.50	1004.6
실시예 2		0.45	893.0
비교예 1		0.30	593.1
비교예 2		0.35	695.6
비교예 3		0.41	819.4
비교예 4	제2 전해액 조성 <sup>2)</sup>	0.50	877.9
비교예 5		0.45	890.8
비교예 6		0.30	654.4
비교예 7		0.35	761.4
비교예 8		0.41	882.5

<sup>1)</sup> 제1 전해액 조성 = Propionitrile:1H,1H,2'H,3H-Decafluorodipropyl ether(3:7, w/w) solvent, 3.0M LiTFSI  
<sup>2)</sup> 제2 전해액 조성 = 1,3-Dioxolan:Dimethyl ether(1:1, v/v) solvent, 1.0M LiTFSI, 1.0 wt% LiNO<sub>3</sub>

[0180] 상기 표 3 및 도 1에 따르면, 실시예 1 및 2에 따른 리튬-황 이차전지는 제2 전해액 조성 또는 0.41 이하의 SC factor를 갖는 리튬-황 이차전지에 의해서는 구현할 수 없는 891 이상의 ED factor 값을 가질 수 있다. 이는 본 발명에 따른 리튬-황 이차전지가 기존의 리튬-황 이차전지에서는 구현할 수 없었던 보다 높은 에너지 밀도를 구현할 수 있음을 의미한다.

[0182] 실험예 2

[0183] 실시예 1 및 3 내지 7과 비교예 9 내지 14에 따른 리튬-황 이차전지의 ED factor 값을 측정하여 표 4 및 도 2에 나타내었다.

표 4

[0185]

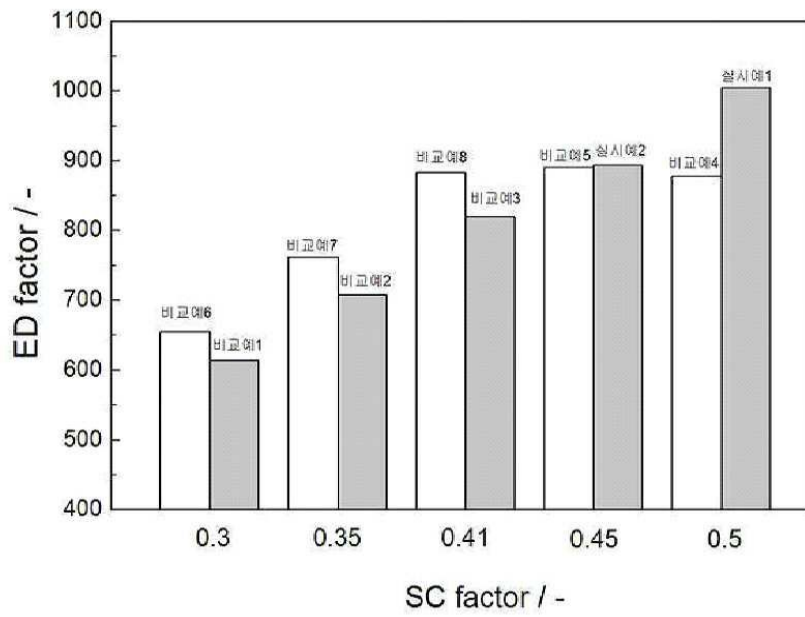
	제1 용매	DV <sup>2</sup> factor	NS factor	ED factor
실시예 1	Propionitrile	0.39	0.78	1004.6
실시예 3	Dimethylacetamide	1.02	2.04	939.4
실시예 4	Dimethylformamide	0.71	1.42	968.8
실시예 5	Gamma-Butyrolactone	1.21	2.42	924.7
실시예 6	Triethylamine	0.31	0.62	1019.5
실시예 7	1-iodopropane	1.40	2.80	917.4
비교예 9	1,3-Dioxolane	2.07	4.14	567.6
비교예 10	1,2-Dimethoxyethane	2.33	4.66	667.0
비교예 11	Tetrahydrofuran	2.24	4.48	580.5
비교예 12	Dimethyl sulfoxide	1.95	3.90	376.0
비교예 13	Propylene carbonate	1.77	3.54	352.4
비교예 14	Dimethyl carbonate	9.93	19.86	287.6

[0187] 상기 표 4 및 도 2에 의하면, SC factor 값이 0.5로 황이 코로딩된 경우, 실시예 1 및 3 내지 7과 같이 DV<sup>2</sup> factor가 1.75 이하이거나 NS factor가 3.50 이하에서 리튬-황 이차전지의 에너지 밀도가 현저하게 개선될 수 있다.

[0189] 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 모두 본 발명의 영역에 속하는 것이며, 본 발명의 구체적인 보호 범위는 첨부된 특허청구범위에 의하여 명확해질 것이다.

도면

도면1



도면2

