



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년01월31일
 (11) 등록번호 10-1108945
 (24) 등록일자 2012년01월17일

- (51) Int. Cl.
H01M 10/05 (2010.01) *H01M 6/16* (2006.01)
H01M 4/58 (2010.01)
- (21) 출원번호 10-2007-7012221
- (22) 출원일자(국제출원일자) 2005년11월29일
 심사청구일자 2008년11월27일
- (85) 번역문제출일자 2007년05월30일
- (65) 공개번호 10-2007-0085575
- (43) 공개일자 2007년08월27일
- (86) 국제출원번호 PCT/GB2005/004572
- (87) 국제공개번호 WO 2006/059085
 국제공개일자 2006년06월08일
- (30) 우선권주장
 0504290.8 2005년03월02일 영국(GB)
 (뒷면에 계속)
- (56) 선행기술조사문헌
 EP01176659 A2*
 US05532077 A1*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
옥시스 에너지 리미티드
 영국 옥스퍼드셔 옥스14 3디비 애빙던 디5 쿨햄
 사이언스 센터 쿨햄 이노베이션 센터
- (72) 발명자
콜로스니친 블라디미르
 러시아 450052 우파 62-37 아크사코바 스트리트
카라세바 엘레나
 러시아 450054 우파 49/1-40 프로스프 옥티야브리
 야
- (74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 16 항

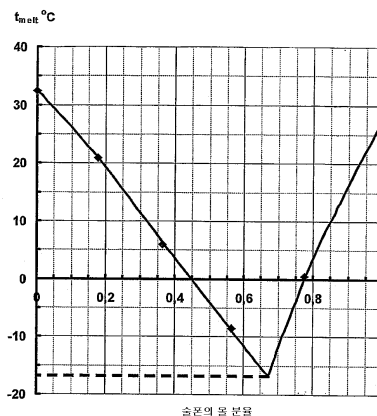
심사관 : 박상호

(54) 리튬-황 전지용 전해질 및 그것을 사용한 리튬-황 전지

(57) 요약

본 발명은 2종 이상의 중성 용매에 용해된 1종 이상의 전해질 염의 용액을 포함하는, 리튬-황 전지용 전해질을 개시한다. 상기 용액의 성분들은, 상기 용액이 공용 상태이거나 공용 상태에 근접하도록 선택된다. 본 발명은 또한 상기 전해질을 포함하는 리튬-황 전지를 개시한다. 공용 혼합물을 사용함으로써, 저온에서의 상기 전해질 및 전지의 성능은 상당히 향상된다.

대표도 - 도1



(30) 우선권주장

2004135236 2004년12월02일 러시아(RU)

60/657,436 2005년03월02일 미국(US)

특허청구의 범위**청구항 1**

중성 용매(aprotic solvent)들의 혼합물에 용해된 1종 이상의 전해질 염의 용액을 포함하며,
 상기 중성 용매들의 혼합물은 숄폰 및 숄폴란을 포함하며, 상기 숄폴란의 용량은 상기 숄폰의 용량보다 크고,
 여기서 상기 용액의 성분들의 농도는, 상기 용액이 공용 농도(eutectic concentration)에 있도록 하거나, 또는
 공용 농도의 최대 $\pm 30\%$ 이내에 있도록 선택되는,
 리튬-황 전지용 전해질.

청구항 2

제1항에 있어서,
 상기 용액의 성분들의 농도는, 상기 용액이 공용 농도의 최대 $\pm 20\%$ 이내에 있도록 선택되는 것을 특징으로 하
 는 리튬-황 전지용 전해질.

청구항 3

제1항에 있어서,
 상기 용액의 성분들의 농도는, 상기 용액이 공용 농도의 최대 $\pm 10\%$ 이내에 있도록 선택되는 것을 특징으로 하
 는 리튬-황 전지용 전해질.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,
 상기 전해질은 하나 이상의 추가적 중성 용매를 더 포함하며, 여기서 상기 하나 이상의 추가적 중성 용매는, 테
 트라하이드로푸란, 2-메틸테트라하이드로푸란, 디메틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 메틸
 프로필카보네이트, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, 메틸아세테이트, 에틸아세테이트, 프로필아세테이
 트, 디메톡시에탄, 1,3-디옥솔란, 디글라임 (2-메톡시에틸릭 에테르), 테트라글라임, 에틸렌 카보네이트, 프로
 필렌 카보네이트 및 γ -부티로락톤으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 리튬-황 전지용 전
 해질.

청구항 5

삭제

청구항 6

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,
 상기 숄폰이 94 내지 150의 분자량을 가진 것을 특징으로 하는 리튬-황 전지용 전해질.

청구항 7

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,
 상기 전해질 염이, 육플루오르화인산 리튬(LiPF_6), 육플루오르화비산 리튬(LiAsF_6), 과염소산 리튬(LiClO_4), 리
 튬 숄포닐이미드 트리플루오로메탄($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$) 및 리튬 트리플루오로숄포네이트($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$)로 이루어지는 군으
 로부터 선택되는 1종 이상의 염 또는 그의 혼합물인 것을 특징으로 하는 리튬-황 전지용 전해질.

청구항 8

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,
 상기 1종 이상의 전해질 염의 농도는 0.1M 내지 포화 농도인 것을 특징으로 하는 리튬-황 전지용 전해질.

청구항 9

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

네거티브 전극의 표면 상에서 고체 전해질 계면(solid electrolyte interface; SEI) 상 형성(phase formation)에 기여하고 또한 네거티브 전극의 사이클링을 향상시키기 위해, 첨가제로서 1종 이상의 유기(organic) 또는 비-유기(non-organic) 첨가제를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬-황 전지용 전해질.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 첨가제는, S, Li_2S_n , CO_2 , SO_2 , N_2O , Cl_2 , Br, I 및 아민으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 물질 또는 그의 혼합물인 것을 특징으로 하는 리튬-황 전지용 전해질.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 첨가제의 양은 상기 전해질 총질량의 0.2% 내지 10%인 것을 특징으로 하는 리튬-황 전지용 전해질.

청구항 12

리튬 함유 물질을 포함하는 네거티브 전극, 황 함유 물질을 포함하는 포지티브 전극, 및 상기 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 전해질을 포함하는 리튬-황 전지.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 네거티브 전극은, 금속 리튬, 리튬 함유 합금, 비활성 황과 결합된 리튬, 리튬 이온을 가역적으로 층간삽입시킬 수 있는 화합물, 및 리튬 이온과 환원-산화 공정을 가역적으로 진행할 수 있는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 네거티브 전기화학적 활성 물질(electrochemically active material)을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬-황 전지.

청구항 14

제12항에 있어서,

상기 포지티브 전극은, 원소 상태의 황, Li_2S_n 화합물(여기서 $n \geq 1$), 유기 황 화합물 및 황 함유 폴리머로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 황계(sulphur-based) 물질을 포함하는 포지티브 전기화학적 활성 물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬-황 전지.

청구항 15

제9항에 있어서,

상기 첨가제의 양은 상기 전해질 총질량의 0.2% 내지 10%인 것을 특징으로 하는 리튬-황 전지용 전해질.

청구항 16

제13항에 있어서,

상기 포지티브 전극은, 원소 상태의 황, Li_2S_n 화합물(여기서 $n \geq 1$), 유기 황 화합물 및 황 함유 폴리머로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 황계(sulphur-based) 물질을 포함하는 포지티브 전기화학적 활성 물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬-황 전지.

청구항 17

제13항에 있어서,

상기 리튬 이온을 가역적으로 층간삽입시킬 수 있는 화합물은 금속 분말, 리튬 금속-탄소 및 리튬 금속-흑연 층

간삽입체(intercalates) 및 그의 혼합물을 포함하는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 리튬-황 전지.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 일반적으로 반응성이 높은 알칼리 금속을 포함하는 네거티브 전극을 결합하는 전기 에너지의 화학적 소스(chemical source)에 사용되는 비수계(non-aqueous) 전해질 조성물 분야에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 비수계 전해질 용매, 염 및 첨가제를 포함하는 조성물로서, 2차 전류를 생성하는 셀용으로 적합한 비수계 전해질 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 또한 그러한 전해질 조성물을 포함하는 전기 에너지의 화학적 소스에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 본 명세서 전체를 통해 여러 가지 문헌, 특허 및 발행된 특허 출원은 식별 인용에 의해 참조된다. 본 명세서에서 참조된 상기 문헌, 특허 및 발행된 특허 출원은 본 발명이 관련된 최신 기술을 보다 충실히 설명하기 위해 본 발명의 개시에 인용되어 포함된다.

[0003] 전지의 급속한 발전이 거듭되고, 특히 리튬이온 및 리튬 금속 전지와 같은 2차 전지가 다양한 용도에 더욱 널리 허용됨에 따라, 온도 작동 범위(temperature working range)가 넓은 안전하고 수명이 긴(300 사이클 이상) 재충전형 전지에 대한 요구가 갈수록 중요해지고 있다. 미국 특허 제5,460,905호, 제5,462,566호, 제5,582,623호 및 제5,587,253호는 리튬 2차 전지 및 그의 성분에 대한 기본적 엘리먼트 및 성능 요건을 기재하고 있다. 고에너지 2차 전지의 개발에 있어서 핵심 과제는 전지의 사이클 수명, 온도 작동 범위 및 안전성을 향상시키기 위한 전해질 조성물의 선택이다.

[0004] 전해질 요소를 제조하는 공정에서 겪게 되는 많은 문제 중 하나는, 전해질 엘리먼트간의 반응성, 특히 전해질 엘리먼트와 애노드와의 반응으로 인해 셀의 양호한 사이클링 효율, 사이클 수명, 온도 안정성 및 안전성을 얻기 어렵다는 것이다. 이점은 특히 반응성이 높은 리튬을 포함하는 애노드에 있어서 해당되는 사실이다. 리튬과 전해질의 반응은 자가 방전 및 전지의 조기 고장을 유발하기 때문에 바람직하지 않다. 리튬과 유기 전해질 용매의 반응은 도한 애노드 상에 표면 막의 형성을 초래하고, 이 막은 계속해서 애노드의 효율을 저하시키며, 덴드라이트(dendrite) 형성으로 이어질 수 있는 불균일 도금을 야기할 수 있다. 이러한 인자들은 전해질 엘리먼트를 형성하는 데 사용될 수 있는 잠재적 전해질 조성물의 수를 제한한다.

[0005] 바람직한 전해질 엘리먼트는 높은 사이클링 효율, 양호한 이온 전도도, 양호한 열 안정성, 및 합리적인 가격을 제공한다. 리튬 전지가 재충전될 수 있는 회수는 전지의 충전 및 방전 사이클 각각의 효율에 의존하며, 사이클링 효율의 척도를 제공한다. 사이클링 효율이란, 전지의 앞선 완전 방전시 애노드로부터 새롭게 스트리핑되거나 산화된 리튬의 양에 대한 완전 충전시 애노드 상에 재도금(replate) 또는 재환원된 리튬(또는 다른 애노드 물질)의 퍼센트를 의미한다. 100%로부터 이 퍼센트의 임의의 편차는 전지의 충방전 성능에 있어서 유용한 활용도 측면에서 상실된 리튬을 나타낸다. 사이클링 효율은 주로 전해질 조성물의 품질과 함수관계를 가진다.

[0006] 전해질 용매의 선택에 영향을 주는 안전성 인자는 전지의 과충전을 방지하기 위한 안전성 한계(safety margin)를 포함한다. 과충전 안전성 한계는 전극의 재충전의 완료와 전해질의 분해(decomposition) 사이의 전압차에 의해 결정된다. 예를 들어, 리튬 이온 전지에 있어서, 애노드와 캐소드의 전위차는 약 4V이다. Tarascon 및 Guyomard, J. Electrochem. Soc., 1991, 138, 2864-2868는, 1M LiClO₄ 50:50 EC(에틸렌 카보네이트):DME(디메톡시에탄) 전해질 중에서 높은 전위(4.6V 대비 Li/Li⁺)에서의 전해질의 브레이크다운(breakdown) 때문에 포텐셜 스캔(potential scan)의 상부 전압 범위가 4.5V 대비 Li/Li⁺로 제한된다고 설명한다. 또한 예를 들어, Ein-Eli et al., J. Electrochem. Soc., 1997, 144, L205-L207에는 1.2M LiPF₆ 에틸렌 카보네이트:디메틸 카보네이트(체적비 2:3)를 포함하는 전해질 조성물의 경우, 5.1V에서 전해질 산화가 시작된다고 보고되어 있다. 높은 전압에서 분해되지 않는 전해질 조성물에 대한 필요성은 최근에 Zhong et al., J. Electrochem. Soc., 1997, 144, 205-213에서 권장된 바에 의해 특정한 리튬 이온 캐소드 물질은 5V보다 높게 충전되어야 한다고 강조되어 있다.

[0007] 전해질 용매의 선택에 영향을 주는 또 다른 인자는 중간삽입된(intercalated) 탄소 전극을 포함하는 전지를 참조하여 예시될 수 있다. Ein-Eli et al., J. Electrochem. Soc., 1996, 143, L273-L277에는, 전해질 용액의

조성에 일반적으로 민감한 흑연 전극이 에틸메틸 카보네이트를 포함하는 전해질 중에서 높은 가역 용량(reversible capacity)으로 양호하게 사이클링될 수 있다고 보고되어 있다. 이러한 결과는 리튬 이온이 디에틸 카보네이트 용액 중에서 흑연 내에 층간삽입될 수 없고 디메틸 카보네이트 용액 중에서 사이클링이 불량하기 때문에 흥미로운 사실이다.

- [0008] 많은 수의 비수계 유기 용매가 리튬 전극을 함유한 다양한 형태의 전지와 관련하여 전해질로서 제안되고 검토되었다. 미국 특허 제3,185,590호, 제3,578,500호, 제3,778,310호, 제3,877,983호, 제4,163,829호, 제4,118,550호, 제4,252,876호, 제4,499,161호, 제4,740,436호, 및 제5,079,109호에는 봉산염, 치환 및 비치환 에테르, 환형 에테르, 폴리에테르, 에스테르, 술폰, 알킬렌 카보네이트, 유기 아황산염, 유기 황산염, 유기 아질산염 및 유기 니트로 화합물과 같은 많은 가능한 전해질 엘리먼트 조합이 기재되어 있다.
- [0009] 전기화학적 전지용 및 기타 장치용 전해질 엘리먼트의 성분으로서 주목을 받은 유기 전해질 용매의 한 부류는 술폰이다. 술폰은 다음 두 형태로 나눌 수 있다: i) 환형 또는 방향족 술폰 및 ii) 지방족 술폰. 술폰은 높은 화학적 및 열적 안정도를 나타내는 유기 용매의 잠재적으로 유망한 그룹을 형성한다.
- [0010] 환형 술폰, 알킬 치환된 유도체와 함께 술폴란(테트라메틸렌술폰), 3-메틸술폴란 및 2,4-디메틸술폴란을 전해질 용매로서 사용하는 것이 연구되었다.
- [0011] 미국 특허 제3,907,597호(발명자: Mellor)에는, 필수적으로 술폴란 또는 그의 액체 알킬 치환 유도체와, 공통 용매(co-solvent), 바람직하게는 1,3-디옥솔란과 같은 저점도 용매 및 이온 가능형 염과의 조합으로 이루어진 액체 유기 전해질이 기재되어 있다. 술폴란과 그의 액체 알킬 치환 유도체, 예컨대 3-메틸 술폴란은 양호한 비수계 용매이지만, 점도가 비교적 높다는 단점을 가진다. 따라서, 용매의 이온 전도도를 향상시키기 위해 이들 용매에 금속염을 용해시키면, 용매와 염의 점도가 너무 높아지므로 비수계 전해질 용도의 전해질로서 효율적으로 사용할 수 없다. 예를 들어, '597호 특허에서 상기 점도 문제를 극복하기 위해 술폴란을 저점도 공통 용매와 조합하여 사용한다.
- [0012] 일본 특허 공개공보 JP 08-298229(발행일: 1996년 11월 12일) 및 JP 08-298230호(발행일: 1996년 11월 12일)에는 전해질 성분 중 하나로서 술폴란을 포함하는 전기 이중층 커패시터(electric double layer capacitor)가 기재되어 있다.
- [0013] 미국 특허 제4,725,927호(발명자: Morimoto et al.)에는 전기 이중층 커패시터용으로 술폴란과 그의 유도체, 3-메틸술폴란 및 2,4-디메틸술폴란의 사용이 기재되어 있다. 그러나, 상기 특허에는 술폴란 용매가 높은 점도 및 비교적 높은 응고 온도를 갖는다고 언급되어 있다. 따라서, 그것을 전해질 용액에 사용할 경우, 이온 전도도가 낮을 가능성이 크다.
- [0014] 미국 특허 제5,079,927호(발명자: Takami et al.)에는 재충전형 리튬 2차 전지에 사용되는 성분 중 하나로서 술폴란을 포함할 수 있는 비수계 전해질 용매 블렌드가 기재되어 있다. 미국 특허 제,219,684호(Wilkinson et al.)에는 리튬 함유 애노드 및 Li_xMnO_2 캐소드 활성 물질을 포함하는 캐소드를 포함하는 전기화학적 셀에 있어서, 필수적으로 술폴란 및 글라임(glyme)으로 이루어지는 전해질이 기재되어 있다.
- [0015] 미국 특허 제4,550,064호(발명자: Yen et al.)에는 비교적 높은 유전 상수(dielectric constants) 및 낮은 증기압을 가진 술폴란형 용매를 함유한 전해질이 기재되어 있다. 술폴란을 함유하는 전해질은 또한 양호한 환원 안정성 때문에 향상된 스트리핑/도금(stripping/plating) 사이클링 효율을 나타낸다. 그러나, 술폴란 용매의 사용은, 극성인 술폴란 액체와 캐소드의 소수성 분리기(separator) 및 무극성 바인더와의 부적합성(incompatibility)으로 인해 억제된다. 분리기와 캐소드 전극의 습윤성을 향상시키는 방법이 기재되어 있다.
- [0016] 전해질 용매로서 지방족 술폰, 디메틸술폰 및 디프로필술폰을 사용하는 방법이 연구되었다. 미국 특허 제 4,690,877호(발명자: Gabano et al.)에는 100°C 내지 200°C의 온도에서 가동될 수 있는 전지에서 사용되는 1종 이상의 방향족 또는 지방족 선형 술폰을 함유하는 전해질 조성물이 보고되어 있다. 디메틸술폰이 특히 바람직한 조성물이었다.
- [0017] 디메틸술폰, 디프로필술폰 및 술폴란을 포함하는 술폰계 전해질은 리튬 층간삽입 전지에 사용되는 것으로 J. Pereira-Ramos et al.에 의해 J. Power Sources, 1985, 16, 193-204에 기재되었다. 재충전형 $\gamma\text{-MnO}_2$ 리튬 전지용 전해질로서 150°C에서 용융된 디메틸술폰이 Bach et al.에 의해 J. Power Sources, 1993, 43-44, 569-575에 기재되어 있다.
- [0018] 미국 특허 제4,060,674호 및 제4,104,451호(발명자: Klemann 및 Newman)에는 필수적으로 용매 및 전자적 활성

인 알칼리 금속염으로 이루어진 가역 알칼리 금속 전지용 전해질 조성물이 기재되어 있다. 사용되는 유기 전해질 용매는 일반적으로, 불활성 방식으로 치환된 에테르와 비치환 에테르, 에스테르, 술폰, 유기 아황산염, 유기 황산염, 유기 아질산염 또는 유기 니트로 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것이다. 유기 용매의 예로는, 프로필렌 카보네이트, 테트라하이드로푸란, 디옥솔란, 푸란, 술폴란, 디메틸 설파이트, 니트로벤젠, 니트로메탄 등이 포함된다. 바람직한 용매는 에테르이고, 디옥솔란을 함유한 전해질 용매가 바람직하다.

[0019] 일본 특허 공개공보 JP 09-147913(발행일: 1997년 6월 6일)에는 식 $R^1-SO_2-R^2$ (여기서, R^1 및 R^2 는 C_{1-4} 알킬기이고, R^1 및 R^2 는 상이함)의 술폰을 함유하는 전해질 용매가 기재되어 있다. 바람직하게는, 애노드는 Li 층간삽입 탄소질(carbonaceous) 애노드이다.

[0020] 리튬 이온 전지용으로 제안된 대부분의 전해질 시스템은 리튬-황 전지에는 사용되지 못한다. Li-S 전지의 전해질 시스템을 위한 저분자량 술폰은 양호한 용매이지만, 이들 술폰은 높은 용융 온도를 갖는데, 이것은 저온에서는 사용될 수 없음을 의미한다. 미국 특허 제6,245,465호는 (Li-S 전지용 용매로서) 낮은 용융 온도를 가진 비-환형 술폰 또는 플루오르화 비대칭 비-환형 술폰이 제안되어 있다. 이 특허는 또한 전술한 술폰과 다른 용매, 예컨대 카보네이트, 글라임, 실록산 등과의 혼합물의 사용을 개시한다. 그러나, 제안된 술폰의 용융 온도는 소망되는 저온 성질을 가진 전해질을 생성하기에는 충분히 낮지 않다. 또한, 제안된 술폰은 매우 고가이며, 이점이 폭 넓은 사용을 제한한다.

[0021] 재충전형 전지용으로 다수의 전해질 용매가 제안되었음에도 불구하고, 전기 에너지의 화학적 소스의 사용 수명 동안 유익한 효과를 제공하고, 현저한 추가 비용 없이 용이하고 신뢰성 있게 전지에 혼입될 수 있는, 개선된 비수계 전해질 조성물에 대한 요구가 여전히 존재한다.

발명의 상세한 설명

[0022] 본 발명의 실시예는, 재충전형 전지에서의 용도에 적합한 개선된 비수계 전해질 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0023] 본 발명의 실시예는 또한, 보다 큰 과충전 안정성을 가진 비수계 전해질 함유물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0024] 본 발명의 실시예는 또한, 높은 이온 전도도 및 낮은 용매 휘발성을 가진 비수계 전해질 용매를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0025] 본 발명의 실시예는 또한, 알칼리 금속(리튬을 포함하는) 네거티브 전극을 포함하는 전기 에너지의 화학적 소스용 개선된 비수계 전해질 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0026] 본 발명의 실시예는 또한, 리튬 금속 및 리튬 이온 애노드 모두와 함께 2차 전지 셀용으로 유용한 비수계 전해질 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0027] 본 발명의 실시예는 또한, 흑연 내로 리튬의 가역적 층간삽입에 대비하는 비수계 전해질 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0028] 본 발명의 실시예는 또한, 2차 전지의 사이클 수명 및 안전성을 증가시키는 비수계 전해질 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0029] 본 발명의 실시예는 또한, 보다 양호한 온도 안정성을 제공하는 비수계 전해질 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0030] 본 발명의 실시예는 또한, 본 발명의 전해질을 사용하는 2차 리튬 전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0031] 본 발명의 제1 태양에 따르면, 2종 이상의 중성 용매(aprotic solvent)에 용해된 1종 이상의 전해질 염의 용액을 포함하는, 리튬-황 전지용 전해질로서, 상기 용액의 성분들의 농도는, 상기 용액이 공융 농도(eutectic concentration)에 있도록 하거나, 또는 공융 농도의 최대 $\pm 30\%$ 이내에 있도록 선택되는 것을 특징으로 하는 리튬-황 전지용 전해질이 제공된다.

[0032] 바람직하게는, 상기 용액의 성분들의 농도는, 상기 용액이 공융 농도의 최대 $\pm 20\%$ 이내, 보다 바람직하게는 공융 농도의 최대 $\pm 10\%$ 이내에 있도록 선택된다.

[0033] 공융 조성물 또는 근접-공융(near-eutectic) 조성물의 사용은 전해질의 저온 성능을 획기적으로 향상시킨다.

저온에서 리튬-황 전지의 작업 능력의 한계에 대한 유의적 감소가 얻어지고, 이것은 저온 능력 및 파워 특징에서의 개선이다. 또한, 저온에서의 전지 사이클 수명이 연장될 수 있다.

- [0034] 상기 중성 용매는, 테트라하이드로푸란, 2-메틸테트라하이드로푸란, 디메틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 메틸프로필카보네이트, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, 메틸아세테이트, 에틸아세테이트, 프로필아세테이트, 디메톡시에탄, 1,3-디옥솔란, 디글라임 (2-메톡시에틸릭 에테르), 테트라글라임, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, γ -부티로락톤 및 술폴란으로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0035] 대안적으로 또는 부가적으로, 상기 중성 용매는 술폰류(sulfones), 바람직하게는 94 내지 150의 분자량을 가진 술폰류일 수 있다.
- [0036] 상기 전해질 염은, 육플루오르화인산 리튬(LiPF₆), 육플루오르화비산 리튬(LiAsF₆), 과염소산 리튬(LiClO₄), 리튬 술폰닐이미드 트리플루오로메탄(LiN(CF₃SO₂)₂) 및 리튬 트리플루오로술폰네이트(CF₃SO₃Li)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 염 또는 그의 혼합물일 수 있다.
- [0037] 상기 1종 이상의 전해질 염의 농도는 0.1M 내지 포화 농도인 것이 바람직하다.
- [0038] 상기 전해질은 네거티브 전극(애노드)의 표면 상에서 고체 전해질 계면(solid electrolyte interface; SEI) 상 형성(phase formation)에 기여하고 또한 네거티브 전극의 사이클링을 향상시키기 위해 1종 이상의 유기 또는 비-유기 첨가제를 추가로 포함할 수 있다.
- [0039] 상기 첨가제는, S, Li₂S_n, CO₂, SO₂, N₂O, Cl₂, Br, I 및 아민으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 물질 또는 그의 혼합물일 수 있다.
- [0040] 첨가제의 양은 전해질 총질량의 0.2% 내지 10%인 것이 바람직하다.
- [0041] 본 발명의 제2 태양에 따르면, 리튬 함유 물질을 포함하는 네거티브 전극, 황 함유 물질을 포함하는 포지티브 전극, 및 상기 제1 태양의 전해질을 포함하는 리튬-황 전지가 제공된다.
- [0042] 상기 네거티브 전극은, 금속 리튬, 리튬 함유 합금, 비활성 황과 결합된 리튬, 리튬 이온을 가역적으로 층간삽입시킬 수 있는 화합물(예를 들면, 금속 분말, 리튬 금속-탄소 및 리튬 금속-흑연 층간삽입체 및 그의 혼합물), 및 리튬 이온과 환원-산화 공정을 가역적으로 진행할 수 있는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는, 네거티브 전기화학적 활성 물질을 포함할 수 있다.
- [0043] 상기 포지티브 전극은, 원소 상태의 황, Li₂S_n 화합물(여기서 n≥1), 유기 황 화합물 및 황 함유 폴리머로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 황계(sulphur-based) 물질을 포함하는 포지티브 전기화학적 활성 물질을 포함할 수 있다.
- [0044] 본 발명의 이해를 돕고 본 발명이 어떻게 실행될 수 있는가를 제시하기 위해, 첨부 도면을 예로서 참조하여 설명하기로 한다.

실시예

- [0046] **실시예 1**

[0047] 저분자량 술포를 합성했다. 합성물의 성질을 연구하고, 그 결과를 하기 표에 수록한다.

명칭	분자 질량	밀도 $10^3 \cdot \text{kg/m}^3$	점도 $\text{N}^2/\text{m}^2 \cdot 10^3$	몰 체적 $\text{m}^3/\text{mole} \cdot 10^6$	응결 온도 $^{\circ}\text{C}$	굴절률 n_D	유전율 ϵ
메틸렌술포 *	108.2	1.1638*	4.75*	93.0*	34.5	1.4453	57.5
메틸프로필술포	122.2	1.1081	5.22	110.3	32.5	1.4472	40.2
메틸부틸술포	136.2	1.0686	6.58	127.5	30.3	1.4485	35.1
술포란	120.2	1.2594	9.04	95.4	28.4	1.4820	42.9
2,4- 디메틸술포란	148.2	1.1263	6.74	131.6	-18.0	1.4708	30.0

• $t = 40^{\circ}\text{C}$

[0048]

[0049] **실시예 2**

[0050] 메틸프로필술포(융점 32.5°C) 0.8ml 및 술포란(융점 28.4°C) 0.2ml로부터 조성물을 제조했다. 혼합물의 융점은 $+21^{\circ}\text{C}$ 였다.

[0051] **실시예 3**

[0052] 메틸프로필술포(융점 32.5°C) 0.6ml 및 술포란(융점 28.4°C) 0.4ml로부터 조성물을 제조했다. 혼합물의 융점은 $+6^{\circ}\text{C}$ 였다.

[0053] **실시예 4**

[0054] 메틸프로필술포(융점 32.5°C) 0.4ml 및 술포란(융점 28.4°C) 0.6ml로부터 조성물을 제조했다. 혼합물의 융점은 -8.5°C 였다.

[0055] **실시예 5**

[0056] 메틸프로필술포(융점 32.5°C) 0.2ml 및 술포란(융점 28.4°C) 0.8ml로부터 조성물을 제조했다. 혼합물의 융점은 $+0.5^{\circ}\text{C}$ 였다.

[0057] 도 1의 상태도는 순수 술포란과 순수 메틸프로필술포의 융점, 및 그 혼합물의 융점을 나타낸다. 외삽에 의하면 공용 혼합물의 조성 및 그의 융점이 얻어진다. 얻어진 데이터는 공용 혼합물의 융점은 약 -17°C 이고, 이것은 초기 술포 성분들의 융점보다 약 47°C 낮은 온도이다.

[0058] **실시예 6**

[0059] 금속 리튬 포일로 만들어진 애노드, Celgard[®] 분리기, 및 감극제(depolarizer)로서 원소 상태의 황(70 중량%), 탄소 전도성 첨가제(Ketjenblack EC-600JD, 10 중량%) 및 바인더(분자량이 4,000,000인 폴리에틸렌 옥사이드, 20 중량%)을 함유하는 황 캐소드로 이루어진 리튬-황 전지를 제조했다. 상기 캐소드의 비에너지(specific energy)를 측정된 결과 $2\text{mAh}/\text{cm}^2$ 였다. 조립된 전지는 술포란 중의 LiClO_4 의 1M 용액 형태로 된 전해질로 채워졌다. 상기 전지를 25°C 에서 $0.3\text{mAh}/\text{cm}^2$ 의 전류 밀도로 사이클링을 행했다. 1회째 사이클에서 방전 용량은 $1.45\text{mAh}/\text{cm}^2$ 였다. 따라서, 황의 활용도는 72.5%였다.

[0060] **실시예 7**

[0061] 실시예 6에 기재된 바와 같은 방법으로 리튬-황 전지를 제조했다. 상기 전지를 0°C 에서 $0.3\text{mAh}/\text{cm}^2$ 의 전류 밀도로 사이클링을 행했다. 1회째 사이클에서 방전 용량은 $0.42\text{mAh}/\text{cm}^2$ 였다. 따라서, 황의 활용도는 21%였다.

[0062] **실시예 8**

[0063] 실시예 6에 기재된 바와 같은 방법으로 리튬-황 전지를 제조했다. 상기 전지를 -10°C 에서 $0.3\text{mAh}/\text{cm}^2$ 의 전류 밀

도로 사이클링을 행했다. 1회째 사이클에서 방전 용량은 0.02mAh/cm²였다. 따라서, 황의 활용도는 1%였다.

[0064] 실시예 9

[0065] 전해질로서 술폴란(2M) 및 에틸부틸술폴(1M)의 공용 혼합물 중 LiClO₄의 1M 용액을 사용한 것 이외에는 실시예 6에 기재된 바와 같은 방법으로 리튬-황 전지를 제조했다. 상기 전지를 25℃에서 0.3mAh/cm²의 전류 밀도로 사이클링을 행했다. 1회째 사이클에서 방전 용량은 1.53mAh/cm²였다. 따라서, 황의 활용도는 76.5%였다.

[0066] 실시예 10

[0067] 전해질로서 술폴란(2M) 및 에틸부틸술폴(1M)의 공용 혼합물 중 LiClO₄의 1M 용액을 사용한 것 이외에는 실시예 6에 기재된 바와 같은 방법으로 리튬-황 전지를 제조했다. 상기 전지를 -10℃에서 0.3mAh/cm²의 전류 밀도로 사이클링을 행했다. 1회째 사이클에서 방전 용량은 1.01mAh/cm²였다. 따라서, 황의 활용도는 50.5%였다.

[0068] 실시예 11

[0069] 전해질로서 2,4-디메틸술폴란 중 LiClO₄의 1M 용액을 사용한 것 이외에는 실시예 6에 기재된 바와 같은 방법으로 리튬-황 전지를 제조했다. 상기 전지를 -10℃에서 0.3mAh/cm²의 전류 밀도로 사이클링을 행했다. 1회째 사이클에서 방전 용량은 0.13mAh/cm²였다. 따라서, 황의 활용도는 6.5%였다.

[0070] 이상과 같이 예시한 실시예는 술폴의 공용 혼합물 중 전해질 염의 용액으로 만들어진 전해질을 구비한 전지의 이점을 입증하는 것이다. 저하된 온도(0℃ 내지 10℃)에서, 방전 용량 및 황의 활용도는 각각 비-공용 전해질 용액의 경우보다 2.5배 및 6배 더 높다.

[0071] 본 발명의 바람직한 특징은 본 발명의 모든 태양에 대해 적용될 수 있으며, 임의의 가능한 조합에도 이용될 수 있을 것이다.

[0072] 본 발명의 설명과 청구의 범위 전체를 통해, "포함하다" 및 "함유하다"라는 용어와 그이 변형, 예를 들면 "포함하는"이라는 표현은 "포함하되 그에 한정되지 않는다"라는 것을 의미하고, 다른 성분, 정수, 부분, 첨가제 또는 단계를 배제하려는 것(또는 배제하는 것)은 아니다.

[0073] 본 발명의 설명 및 본 명세서의 청구의 범위 전체를 통해, 단수는 문맥상 달리 요구되지 않는 한 복수를 포함한다. 특히, 부정관사가 사용되는 경우, 문맥상 달리 요구되지 않는 한 본 명세서에서는 단수뿐 아니라 복수도 의도하는 것으로 이해해야 한다.

도면의 간단한 설명

[0045] 도 1은 술폴란-메틸프로필술폴 시스템의 상태도(constitution diagram)이다.

도면

도면1

