



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0061024
(43) 공개일자 2017년06월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0564 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/0567 (2010.01) H01M 10/0569 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/0564 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0165907
(22) 출원일자 2015년11월25일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
솔브레인 주식회사
경기도 성남시 분당구 판교로255번길 34 (삼평동)
(72) 발명자
이중현
경기도 용인시 기흥구 신정로41번길 52-19 (신갈동)
임형규
경기도 용인시 기흥구 신정로41번길 52-19 (신갈동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 천지

전체 청구항 수 : 총 13 항

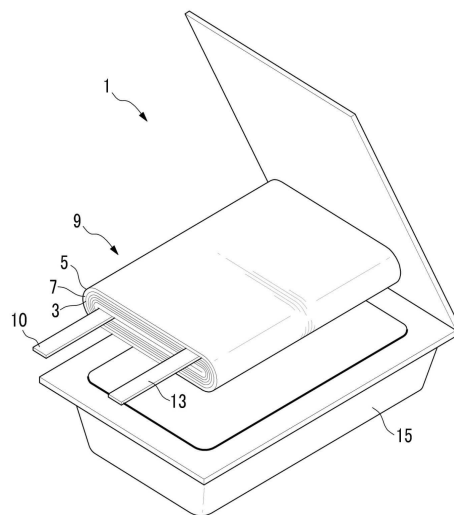
(54) 발명의 명칭 전해질 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지

(57) 요약

본 발명은 전해질 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것으로, 상기 전해질은 환형 카보네이트계 용매 및 LiPF₆를 포함하는 제 1 전해질 시스템, 그리고 사슬형 카보네이트계 용매, 리튬 비스(플루오로술폰)이미드 및 리튬 디플루오로(비스옥살레이토)포스페이트를 포함하는 제 2 전해질 시스템을 포함한다.

상기 전해질은 수명 및 출력 특성이 향상되면서도, 상용 전해질 대비 리튬 이온 전이수(Li⁺ transference number)가 저하되지 않는다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/0567 (2013.01)

H01M 10/0569 (2013.01)

H01M 2300/0025 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

(72) 발명자

김재윤

경기도 용인시 기흥구 신정로41번길 52-19 (신갈동)

임광일

경기도 용인시 기흥구 신정로41번길 52-19 (신갈동)

명세서

청구범위

청구항 1

환형 카보네이트계 용매 및 LiPF_6 를 포함하는 제 1 전해질 시스템, 그리고

사슬형 카보네이트계 용매, 리튬 비스(플루오로술폰닐)이미드(Lithium bis(fluorosulfonyl)imide), 리튬 디플루오로(비스옥살레이토)포스페이트(Lithium difluoro(bisoxalato)phosphate) 및 1,3-프로펜 술통(1,3-propene sultone)을 포함하는 제 2 전해질 시스템

을 포함하는 전해질.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 제 2 전해질 시스템은 상기 제 1 전해질 시스템 100 중량부에 대하여 5 내지 50 중량부로 포함되는 것인 전해질.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 전해질 시스템은 상기 제 1 전해질 시스템 전체를 기준으로 상기 LiPF_6 를 6 내지 30 중량%로 포함하는 것인 전해질.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 제 2 전해질 시스템은 상기 제 2 전해질 시스템 전체를 기준으로 상기 리튬 비스(플루오로술폰닐)이미드를 0.1 내지 10 중량%로 포함하는 것인 전해질.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 제 2 전해질 시스템은 상기 제 2 전해질 시스템 전체를 기준으로 상기 리튬 디플루오로(비스옥살레이토)포스페이트를 0.1 내지 10 중량%로 포함하는 것인 전해질.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 제 2 전해질 시스템은 상기 제 2 전해질 시스템 전체를 기준으로 상기 1,3-프로펜 술통을 0.1 내지 10 중량%로 포함하는 것인 전해질.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 전해질 시스템의 전자 밀도 값은 2.32 내지 2.64 $\Phi^*\Phi$ 인 것인 전해질.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 제 2 전해질 시스템의 전자 밀도 값의 상한 값 및 하한 값이 각각 상기 제 1 전해질 시스템의 전자 밀도

값의 상한 값 및 하한 값의 $\pm 10\%$ 이내인 것인 전해질.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 제 2 전해질 시스템의 전자 밀도 값은 2.28 내지 2.64 $\Phi^*\Phi$ 인 것인 전해질.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 전해질의 전자 밀도 값은 2.36 내지 2.79 $\Phi^*\Phi$ 인 것인 전해질.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 환형 카보네이트계 용매는 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 플루오로에틸렌카보네이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 포함하는 것인 전해질.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

상기 사슬형 카보네이트계 용매는 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 디프로필카보네이트, 메틸프로필카보네이트, 에틸프로필카보네이트, 메틸에틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 포함하는 것인 전해질.

청구항 13

양극 활물질을 포함하는 양극,

상기 양극과 대향 배치되며, 음극 활물질을 포함하는 음극, 그리고

상기 제1항에 따른 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전해질 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 수명 및 출력 특성이 향상되면서도, 상용 전해질 대비 리튬 이온 전이수(Li^+ transference number)가 저하되지 않는 전해질 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬 이차 전지는 휴대전화, 노트북 컴퓨터, 디지털카메라 및 캠코더 등의 휴대용 전원으로서뿐만 아니라 전동 공구(power tool), 전기자전거, 하이브리드 전기자동차(hybrid electric vehicle, HEV), 플러그인 하이브리드 전기자동차(plug-in HEV, PHEV) 등의 중대형 전원으로 그 응용이 급속히 확대되고 있다. 이와 같은 응용분야의 확대 및 수요의 증가에 따라 전지의 외형적인 모양과 크기도 다양하게 변하고 있으며, 기존의 소형전지에서 요구되는 특성보다 더욱 우수한 성능과 안정성이 요구되고 있다. 이러한 요구에 부응하기 위해서는 전지 구성 성분들은 대전류가 흐르는 조건에서 전지의 성능구현이 안정적으로 이루어 져야한다.

[0003] 리튬 이차 전지는 리튬 이온의 삽입 및 탈리가 가능한 물질을 음극 및 양극으로 사용하고, 두 전극 사이에 다공성 분리막을 설치한 후 액체 전해질을 주입시켜 제조되며, 상기 음극 및 양극에서의 리튬 이온의 삽입 및 탈리에 따른 산화 환원반응에 의해 전기가 생성 또는 소비된다.

[0004] 리튬 이온 전지의 출력특성, 사이클특성, 보존특성 등의 전지특성을 개선하기 위해 전해질 구비 성분으로서 비수계 용매나 첨가제에 대한 다양한 검토가 이루어지고 있다. 또한, 전지 성능 향상을 위하여 특정 화합물을 첨가제로서 전해질에 첨가하는 경우에도 대부분의 전지성능 중 일부 항목의 성능 향상은 기대할 수 있으나 다른

항목의 성능을 오히려 감소시키게 되는 등의 문제점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0005] 본 발명의 목적은 수명 및 출력 특성이 향상되면서도, 상용 전해질 대비 리튬 이온 전이수(Li⁺ transference number)가 저하되지 않는 전해질을 제공하는 것이다.
- [0006] 본 발명의 다른 목적은 상기 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0007] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에 따른 전해질은 환형 카보네이트계 용매 및 LiPF₆를 포함하는 제 1 전해질 시스템, 그리고 사슬형 카보네이트계 용매, 리튬 비스(플루오로술폰)이미드, 리튬 디플루오로(비스옥살레이토)포스페이트 및 1,3-프로펜 술폰을 포함하는 제 2 전해질 시스템을 포함한다.
- [0008] 상기 제 2 전해질 시스템은 상기 제 1 전해질 시스템 100 중량부에 대하여 5 내지 50 중량부로 포함될 수 있다.
- [0009] 상기 제 1 전해질 시스템은 상기 제 1 전해질 시스템 전체를 기준으로 상기 LiPF₆를 6 내지 30 중량%로 포함할 수 있다.
- [0010] 상기 제 2 전해질 시스템은 상기 제 2 전해질 시스템 전체를 기준으로 상기 리튬 비스(플루오로술폰)이미드를 0.1 내지 10 중량%로 포함할 수 있다.
- [0011] 상기 제 2 전해질 시스템은 상기 제 2 전해질 시스템 전체를 기준으로 상기 리튬 디플루오로(비스옥살레이토)포스페이트를 0.1 내지 10 중량%로 포함할 수 있다.
- [0012] 상기 제 2 전해질 시스템은 상기 제 2 전해질 시스템 전체를 기준으로 상기 1,3-프로펜 술폰을 0.1 내지 10 중량%로 포함할 수 있다.
- [0013] 상기 제 1 전해질 시스템의 전자 밀도 값은 2.32 내지 2.64 Φ*Φ일 수 있다.
- [0014] 상기 제 2 전해질 시스템의 전자 밀도 값의 상한 값 및 하한 값이 각각 상기 제 1 전해질 시스템의 전자 밀도 값의 상한 값 및 하한 값의 ±10% 이내일 수 있다.
- [0015] 상기 제 2 전해질 시스템의 전자 밀도 값은 2.28 내지 2.64 Φ*Φ일 수 있다.
- [0016] 상기 전해질의 전자 밀도 값은 2.36 내지 2.79 Φ*Φ일 수 있다.
- [0017] 상기 환형 카보네이트계 용매는 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 플루오로에틸렌카보네이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0018] 상기 사슬형 카보네이트계 용매는 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 디프로필카보네이트, 메틸프로필카보네이트, 에틸프로필카보네이트, 메틸에틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0019] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 리튬 이차 전지는 양극 활물질을 포함하는 양극, 상기 양극과 대향 배치되며, 음극 활물질을 포함하는 음극, 그리고 상기 본 발명에 따른 전해질을 포함한다.

발명의 효과

- [0020] 본 발명에 따른 전해질은 수명 및 출력 특성이 향상되면서도, 상용 전해질 대비 리튬 이온 전이수(Li⁺ transference number)가 저하되지 않는다.

도면의 간단한 설명

- [0021] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차 전지의 분해 사시도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 본 발명은 다양한 변환을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예를 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변환, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0023] 본 발명에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 발명에서, 포함하다 또는 가지다 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0024] 본 발명의 일 실시예에 따른 전해질은, 환형 카보네이트계 용매 및 LiPF_6 를 포함하는 제 1 전해질 시스템, 그리고 사슬형 카보네이트계 용매, 리튬 비스(플루오로술포닐)이미드, 리튬 디플루오로(비스옥살레이토)포스페이트 및 1,3-프로펜 술포를 포함하는 제 2 전해질 시스템을 포함한다.
- [0025] 상기 제 1 전해질 시스템에서 상기 환형 카보네이트계 용매는 에틸렌카보네이트(EC), 프로필렌카보네이트(PC), 부틸렌카보네이트, 플루오로에틸렌카보네이트(FEC) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 포함할 수 있고, 바람직하게 전지의 특성 측면에서 우수한 에틸렌카보네이트를 포함할 수 있다.
- [0026] 상기 제 1 전해질 시스템에서 상기 LiPF_6 는 상기 카보네이트계 용매에 용해되어 상기 리튬 이차 전지 내에서 리튬 이온의 공급원으로 기능하고, 양극과 음극 간의 리튬 이온의 이동을 촉진시킨다. 상기 LiPF_6 는 상기 제 1 전해질 시스템 전체를 기준으로 6 내지 30 중량%, 바람직하게 8 내지 20 중량%로 포함될 수 있다. 상기 LiPF_6 의 함량이 6 중량% 미만인 경우 상기 전해질의 전도도가 낮아져 전해질 성능이 떨어질 수 있고, 30 중량%를 초과하는 경우 상기 전해질의 점도가 증가하여 리튬 이온의 이동성이 낮아질 수 있다.
- [0027] 상기 제 2 전해질 시스템은 상기 사슬형 카보네이트계 용매로서 디메틸카보네이트(DMC), 디에틸카보네이트(DEC), 디프로필카보네이트, 메틸프로필카보네이트, 에틸프로필카보네이트, 메틸에틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트(EMC) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 포함한다.
- [0028] 상기 제 2 전해질 시스템에서 상기 리튬 비스(플루오로술포닐)이미드는 상기 제 2 전해질 시스템 전체를 기준으로 0.1 내지 10 중량%, 바람직하게 0.3 내지 5 중량%로 포함될 수 있다. 상기 리튬 비스(플루오로술포닐)이미드의 함량이 0.1 중량% 미만인 경우 피막이 형성되지 않을 수 있고, 10 중량%를 초과하는 경우 과도한 피막이 형성되어 저항이 커질 수 있다.
- [0029] 상기 제 1 전해질 시스템은 상용되는 전해질 시스템이다. 다만, 상기 제 1 전해질 시스템의 수명 및 출력 특성을 향상시키기 위하여, 상기 리튬 비스(플루오로술포닐)이미드를 상기 제 1 전해질 시스템에 직접 첨가하는 경우, 상기 제 1 전해질 시스템의 상기 리튬 이온 전이수가 저하되는 문제가 발생한다.
- [0030] 본 발명의 발명자들은 상기 리튬 비스(플루오로술포닐)이미드를 상기 제 1 전해질 시스템에 직접 첨가하는 것이 아니라, 특정 조건을 만족하는 제 2 전해질 시스템에 상기 리튬 비스(플루오로술포닐)이미드를 첨가한 후, 상기 제 1 전해질 시스템과 상기 제 2 전해질 시스템을 혼합하여 전해질을 제조하는 경우 상기 리튬 비스(플루오로술포닐)이미드를 첨가함으로써 상기 수명 및 출력 특성을 향상시키면서도 상기 리튬 이온 전이수가 저하되는 문제가 발생하지 않음을 발견하고 본 발명을 완성하였다.
- [0031] 상기 리튬 비스(플루오로술포닐)이미드를 포함하는 상기 제 2 전해질 시스템을 제 1 전해질 시스템에 혼합하는 경우에도 상기 전해질의 상기 리튬 이온 전이수가 저하되지 않도록 하기 위해서는, 상기 제 1 전해질 시스템과 상기 제 2 전해질 시스템의 전자 밀도 값이 거의 유사하도록 조절하여야 하는 것으로 추측된다.
- [0032] 이때, 상기 제 2 전해질 시스템의 유기 용매가 상기 사슬형 카보네이트계 용매인 경우, 상기 제 2 전해질 시스템이 상기 리튬 비스(플루오로술포닐)이미드와 함께 상기 리튬 디플루오로(비스옥살레이토)포스페이트를 포함하는 경우, 상기 제 2 전해질 시스템의 전자 밀도 값을 상기 제 1 전해질 시스템의 전자 밀도 값과 거의 유사하도록 조절할 수 있다.
- [0033] 상기 제 2 전해질 시스템에서 상기 리튬 디플루오로(비스옥살레이토)포스페이트는 상기 제 2 전해질 시스템 전체를 기준으로 0.1 내지 10 중량%, 바람직하게 0.5 내지 5 중량%로 포함될 수 있다. 상기 리튬 디플루오로(비스옥살레이토)포스페이트의 함량이 0.1 중량% 미만인 경우 피막이 형성되지 않을 수 있고, 10 중량%를 초과하는 경우 과도한 피막이 형성되어 저항이 커질 수 있다.

[0034] 상기 전해질 시스템의 전자 밀도 값은 히든 애널리티컬사의 에스피온(Hiden Analytical ESPION)의 랭뮤어 탐침(Langmuir probe)에 의하여 측정할 수 있다. 상기 랭뮤어 탐침은 탐침의 전압을 바꿔주면서 얻을 수 있는 I-V curve로부터 이온 및 전자 밀도 값이나 전자의 온도 또는 퍼텐셜과 같은 플라즈마의 특성을 측정하는 장비이다. 탐침봉은 직경이 1.2mm이고 길이가 6mm인 단일 탐침 봉을 사용할 수 있다.

[0035] 상기 전자 밀도 값은 자기장 안에서 상기 전해질 시스템을 기체화시키고 상기 기체를 플라즈마 상태로 만든 후, 상기 랭뮤어 탐침을 이용하여 전류와 전압의 관계를 조사해 측정할 수 있다. 상기 전류와 전압의 관계는 고주파 전력이 플라즈마 영역으로 효과적으로 흡수되도록 원통 모양으로 4회 감은 동관 안테나를 방전관 외부에 설치하고, RF 주파수는 13.56MHz를 사용하고, 주파수 발전기의 전력은 20W를 인가하여 측정할 수 있다. 참고로, 상기 RF 전력이 10W 이하가 되면 플라즈마의 발생이 약하고, 정확한 방전이 나타나지 않을 수 있다.

[0036] 상기 방법을 이용하여 측정된 시스 전위(sheath potential, $V-V_p$) 및 전류와 각각의 상수를 하기 수학적 식 1에 대입하여 기울기에 해당하는 전자 온도(T_e)를 구한다. 그리고, 상기 방법을 이용하여 측정된 포화 전류(I_e)를 하기 수학적 식 2에 대입하여 전자 밀도 값을 계산할 수 있다.

$$\ln I = e(V - V_p)/kT_e \quad (1)$$

$$n_e = \frac{4I_e}{eA_p} \sqrt{\frac{\pi m_e}{8kT_e}} \quad (2)$$

[0037]

[0038] 여기서, e , k 및 T_e 는 각각 전자 전하, 볼츠만 상수, 전자 온도이고, n_e , I_e , A_p 및 m_e 는 각각 전자 밀도, 포화 전류, 탐침의 표면적 및 전자의 질량이다.

[0039] 상기 제 1 전해질 시스템의 전자 밀도 값은 약 2.32 내지 2.64 $\Phi \cdot \Phi$ 정도 이다. 한편, 상기 제 1 전해질 시스템에 상기 리튬 비스(플루오로술포닐)이미드를 직접 첨가하는 경우 전해질의 전자 밀도 값은 약 1.98 내지 2.21 $\Phi \cdot \Phi$ 로서, 그 하한 값이 상기 제 1 전해질 시스템의 전자 밀도 값의 하한 값의 -10% 넘게 차이가 나고, 그 상한 값도 상기 제 1 전해질 시스템의 전자 밀도 값의 상한 값의 -10% 넘게 차이가 난다. 이 경우 상기 전해질은 상기 수명 및 출력 특성의 향상도 미미한 수준이며, 상기 제 1 전해질 시스템에 비하여 상기 리튬 이온 전이수가 현저하게 저하되는 결과가 발생한다.

[0040] 반면, 상기 사슬형 카보네이트 용매에 상기 리튬 비스(플루오로술포닐)이미드와 함께 상기 리튬 디플루오로(비스옥살레이토)포스페이트를 포함하는 상기 제 2 전해질 시스템의 전자 밀도 값은 약 2.27 내지 2.59 $\Phi \cdot \Phi$ 로서, 그 하한 값이 상기 제 1 전해질 시스템의 전자 밀도 값의 하한 값의 $\pm 10\%$ 이내이고, 그 상한 값도 상기 제 1 전해질 시스템의 전자 밀도 값의 상한 값의 $\pm 10\%$ 이내이다. 이 경우 상기 제 1 전해질 시스템과 상기 제 2 전해질 시스템을 혼합한 전해질은 상기 수명 및 출력 특성이 향상될 뿐만 아니라, 상기 리튬 이온 전이수가 저하되지 않는다.

[0041] 즉, 상기 제 2 전해질 시스템의 전자 밀도 값의 상한 값 및 하한 값이 각각 상기 제 1 전해질 시스템의 전자 밀도 값의 상한 값 및 하한 값의 $\pm 10\%$ 이내, 바람직하게는 $\pm 5\%$ 이내, 즉 상기 제 2 전해질 시스템의 전자 밀도 값이 상기 제 1 전해질 시스템의 전자 밀도 값과 유사할수록, 이들 두 전해질 시스템의 혼합시 상기 리튬 이온 전이수의 저하를 방지할 수 있다.

[0042] 따라서, 상기 제 2 전해질 시스템의 전자 밀도 값은 2.28 내지 2.64 $\Phi \cdot \Phi$ 인 것이 바람직하고, 2.27 내지 2.59 $\Phi \cdot \Phi$ 인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 상기 제 1 전해질 시스템과 상기 제 2 전해질 시스템이 혼합된 상기 전해질의 전자 밀도 값은 2.36 내지 2.79 $\Phi \cdot \Phi$ 일 수 있고, 바람직하게 2.48 내지 2.74 $\Phi \cdot \Phi$ 일 수 있다.

[0043] 상기한 바와 같이 상기 제 1 전해질 시스템과 상기 제 2 전해질 시스템의 전자 밀도 값이 유사함에 따라, 상기 제 1 전해질 시스템과 상기 제 2 전해질 시스템을 혼합한 경우라도 상기 전해질의 상기 수명 및 출력 특성이 저하되지 않으며, 오히려 상기 전해질의 상기 수명 및 출력 특성이 상기 제 1 전해질 시스템의 상기 수명 및 출력 특성이 보다 우수하다.

[0044] 상기 제 2 전해질 시스템은 상기 제 1 전해질 시스템 100 중량부에 대하여 5 내지 50 중량부로 포함될 수 있고, 10 내지 30 중량부로 포함될 수 있다. 상기 제 2 전해질 시스템의 함량이 5 중량부 미만인 경우 수명 및 출력 특성이 개선되지 않을 수 있고, 상기 제 2 전해질 시스템의 함량이 30 중량부를 초과하는 경우 스웰링

(swelling) 현상이 발생할 수 있다.

- [0045] 한편, 상기 제 2 전해질 시스템은 상기 리튬 디플루오로(비스옥살레이토)포스페이트와 함께 상기 1,3-프로펜 술포를 더 포함한다. 상기 1,3-프로펜 술포는 상기 제 2 전해질 시스템의 전자 밀도 값을 더욱 향상시켜 상기 제 2 전해질 시스템의 전자 밀도 값이 상기 제 1 전해질 시스템의 전자 밀도 값과 더욱 유사하도록 조절하며, 상기 전해질의 상기 수명 및 출력 특성이 더욱 향상될 뿐만 아니라, 고온 특성도 향상되는 효과를 얻을 수 있다.
- [0046] 따라서, 상기 리튬 디플루오로(비스옥살레이토)포스페이트와 함께 상기 1,3-프로펜 술포를 더 포함하는 제 2 전해질 시스템의 전자 밀도 값은 더욱 바람직하게 2.33 내지 2.67 $\Phi^*\Phi$ 이고, 상기 제 1 전해질 시스템과 상기 제 2 전해질 시스템이 혼합된 상기 전해질의 전자 밀도 값은 더욱 바람직하게 2.49 내지 2.73 $\Phi^*\Phi$ 일 수 있다.
- [0047] 이때, 상기 제 2 전해질 시스템에서 상기 1,3-프로펜 술포는 상기 제 2 전해질 시스템 전체를 기준으로 0.1 내지 10 중량%, 바람직하게 0.5 내지 5 중량%로 포함될 수 있다. 상기 1,3-프로펜 술포의 함량이 0.1 중량% 미만인 경우 피막이 형성되지 않을 수 있고, 10 중량%를 초과하는 경우 과도한 피막이 형성되어 저항이 커질 수 있다.
- [0048] 또한, 상기 전해질은 종래 일반적으로 사용되는 유기 용매 및 리튬염을 더 포함할 수 있다.
- [0049] 상기 유기 용매로는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 할 수 있는 것이라면 특별한 제한없이 사용할 수 있다. 구체적으로 상기 유기 용매로는 에스테르 용매, 에테르 용매, 케톤 용매, 방향족 탄화수소 용매, 알콕시알칸 용매 등을 사용할 수 있으며, 이들 중 1종 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0050] 상기 에스테르 용매의 구체적인 예로는 메틸 아세테이트(methyl acetate), 에틸 아세테이트(ethyl acetate), n-프로필 아세테이트(n-propyl acetate), n-부틸 아세테이트(n-butyl acetate), 디메틸아세테이트(dimethyl acetate), 메틸프로피오네이트(methyl propionate), 에틸프로피오네이트(ethyl propionate), 프로필프로피오네이트(propyl propionate), 부틸프로피오네이트(butyl propionate), γ -부티로락톤(γ -butyrolactone), 플루오로 γ -부티로락톤(fluoro γ -butyrolactone), 1,3-디옥소란(1,3-dioxolane), 데카놀라이드(decanolide), γ -발레로락톤(γ -valerolactone), 메발로노락톤(mevalonolactone), γ -카프로락톤(γ -caprolactone), δ -발레로락톤(δ -valerolactone), ϵ -카프로락톤(ϵ -caprolactone) 등을 들 수 있다.
- [0051] 상기 에테르 용매의 구체적인 예로는 디부틸 에테르(dibutyl ether), 테트라글라이임(tetraglyme), 2-메틸테트라히드로퓨란(2-methyltetrahydrofuran), 또는 테트라히드로퓨란(tetrahydrofuran) 등을 들 수 있다.
- [0052] 상기 케톤 용매의 구체적인 예로는 시클로헥사논(cyclohexanone) 등을 들 수 있다. 상기 방향족 탄화수소 유기 용매의 구체적인 예로는 벤젠(benzene), 플루오로벤젠(fluorobenzene), 클로로벤젠(chlorobenzene), 아이오도벤젠(iodobenzene), 톨루엔(toluene), 플루오로톨루엔(fluorotoluene), 또는 자일렌(xylene) 등을 들 수 있다. 상기 알콕시알칸 용매로는 디메톡시에탄(dimethoxy ethane) 또는 디에톡시에탄(diethoxy ethane) 등을 들 수 있다.
- [0053] 상기 리튬염은 리튬 이차 전지에서 사용되는 리튬 이온을 제공할 수 있는 화합물이라면 특별한 제한없이 사용할 수 있다. 구체적으로 상기 리튬염으로는 LiClO_4 , LiAsF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAlO_4 , LiAlCl_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_a\text{F}_{2a+1}\text{SO}_2)(\text{C}_b\text{F}_{2b+1}\text{SO}_2)$ (단, a 및 b는 자연수, 바람직하게는 $1 \leq a \leq 20$ 이고, $1 \leq b \leq 20$ 임), LiCl , LiI , $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.
- [0054] 상기 리튬염을 상기 전해질에 용해시키면, 상기 리튬염은 리튬 이차 전지 내에서 리튬 이온의 공급원으로 기능하고, 양극과 음극 간의 리튬 이온의 이동을 촉진할 수 있다. 이에 따라, 상기 리튬염은 상기 전해질 내에 대략 0.6mol% 내지 2mol%의 농도로 포함되는 것이 바람직하다. 상기 리튬염의 농도가 0.6mol% 미만인 경우 상기 전해질의 전도도가 낮아져 전해질 성능이 떨어질 수 있고, 2mol%를 초과하는 경우 상기 전해질의 점도가 증가하여 리튬 이온의 이동성이 낮아질 수 있다. 이와 같은 전해질의 전도도 및 리튬 이온의 이동성을 고려하면, 상기 리튬염은 상기 전해질 내에서 대략 0.7mol% 내지 1.6mol%로 조절되는 것이 보다 바람직할 수 있다.
- [0055] 상기 전해질은 상기 전해질 구성 성분들 외에도 전지의 수명특성 향상, 전지 용량 감소 억제, 전지의 방전 용량 향상 등을 목적으로 일반적으로 전해질에 사용될 수 있는 첨가제(이하, 기타 첨가제라 함)를 더 포함할 수 있다.

- [0056] 상기 기타 첨가제의 구체적인 예로는 비닐렌카보네이트(vinylene carbonate, VC), 메탈플루오라이드(metal fluoride, 예를 들면, LiF, RbF, TiF, AgF, AgF₂, BaF₂, CaF₂, CdF₂, FeF₂, HgF₂, Hg₂F₂, MnF₂, NiF₂, PbF₂, SnF₂, SrF₂, XeF₂, ZnF₂, AlF₃, BF₃, BiF₃, CeF₃, CrF₃, DyF₃, EuF₃, GaF₃, GdF₃, FeF₃, HoF₃, InF₃, LaF₃, LuF₃, MnF₃, NdF₃, PrF₃, SbF₃, ScF₃, SmF₃, TbF₃, TiF₃, TmF₃, YF₃, YbF₃, TlF₃, CeF₄, GeF₄, HfF₄, SiF₄, SnF₄, TiF₄, VF₄, ZrF₄, NbF₅, SbF₅, TaF₅, BiF₅, MoF₆, ReF₆, SF₆, WF₆, CoF₂, CoF₃, CrF₂, CsF, ErF₃, PF₃, PbF₃, PbF₄, ThF₄, TaF₅, SeF₆ 등), 글루타노나이트릴(glutaronitrile, GN), 숙시노나이트릴(succinonitrile, SN), 아디포나이트릴(adiponitrile, AN), 4-톨루나이트릴(4-tolunitrile), 1,3,6-헥산트리카보나이트릴(1,3,6-hexanetricarbonitrile), 프로필렌설파이드(propylene sulfide, PS), 3,3'-티오디프로피오나이트릴(3,3'-thiodipropionitrile, TPN), 비닐에틸렌카보네이트(vinylethylene carbonate, VEC), 플루오로에틸렌카보네이트(fluoroethylene carbonate, FEC), 디플루오로에틸렌카보네이트(difluoroethylenecarbonate), 플루오로디메틸카보네이트(fluorodimethylcarbonate), 플루오로에틸메틸카보네이트(fluoroethylmethylcarbonate), 리튬비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드(Lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, LiTFSI), 리튬 테트라플루오로보레이트(Lithium tetrafluoroborate, LiBF₄), 리튬 디플루오로(옥살레이토)보레이트(Lithium difluoro(oxalate) borate, LiDFOB), 리튬(말로네이트 옥살레이토)보레이트(Lithium(malonato oxalato) borate, LiMOB), LiPF₂C₄O₈, LiSO₃CF₃, LiPF₄(C₂O₄), LiP(C₂O₄)₃, LiC(SO₂CF₃)₃, LiBF₃(CF₃CF₂), LiPF₃(CF₃CF₂)₃, Li₂B₁₂F₁₂, 1,3-프로판설통(1,3-propane sultone), 1,3-프로펜설통(1,3-propene sultone), 바이페닐(biphenyl), 시클로헥실벤젠(cyclohexyl benzene), 4-플루오로톨루엔(4-fluorotoluene), 숙시노안하이드라이드(succinic anhydride), 에틸렌설파이트언하이드라이드(ethylene sulfate anhydride), 트리스(트리메틸실릴)보레이트(tris(methylsilyl)borate) 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 포함할 수 있다.
- [0057] 상기 기타 첨가제는 상기 전해질 총 중량에 대하여 0.1 내지 20중량%로 포함될 수 있고, 0.2 내지 5중량%로 포함되는 것이 바람직하다.
- [0058] 본 발명의 다른 일 실시예에 따르면 상기 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다. 본 발명의 실시예에 따른 리튬 이차 전지는 사용하는 세퍼레이터와 전해질의 종류에 따라 리튬 이온 전지, 리튬 이온 폴리머 전지 및 리튬 폴리머 전지로 분류될 수 있고, 형태에 따라 원통형, 각형, 코인형, 파우치형 등으로 분류될 수 있으며, 사이즈에 따라 벌크 타입과 박막 타입으로 나눌 수 있다. 본 발명의 실시예에 따른 전해질은 이중에서도 리튬 이온 전지, 알루미늄 적층 전지 및 리튬 폴리머 전지에 적용하기에 특히 우수할 수 있다.
- [0059] 상세하게는 상기 리튬 이차 전지는 서로 대향 배치되는 양극 활물질을 포함하는 양극과 음극 활물질을 포함하는 음극, 그리고 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 상기 전해질을 포함한다.
- [0060] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차 전지(1)의 분해 사시도이다. 도 1을 참조하면, 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따른 리튬 이차 전지(1)는 음극(3), 양극(5), 상기 음극(3) 및 양극(5) 사이에 세퍼레이터(7)를 배치하여 전극 조립체(9)를 제조하고, 이를 케이스(15)에 위치시키고 상기 전해질을 주입하여 상기 음극(3), 상기 양극(5) 및 상기 세퍼레이터(7)가 상기 전해질에 함침되도록 함으로써 제조할 수 있다.
- [0061] 상기 음극(3) 및 양극(5)에는 전지 작동시 발생하는 전류를 집전하기 위한 도전성 리드 부재(10, 13)가 각기 부착될 수 있고, 상기 리드 부재(10, 13)는 각각 양극(5) 및 음극(3)에서 발생한 전류를 양극 및 음극 단자로 유도할 수 있다.
- [0062] 상기 양극(5)은 양극 활물질, 도전제 및 바인더를 혼합하여 양극 활물질 층 형성용 조성물을 제조한 후, 상기 양극 활물질 층 형성용 조성물을 알루미늄 포일 등의 양극 전류 집전체에 도포한 후 압연하여 제조할 수 있다.
- [0063] 상기 양극 활물질로는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물(리티에이티드 인터칼레이션 화합물)을 사용할 수 있다. 구체적으로는 하기 화학식 3으로 표시되는 올리빈형 리튬 금속 화합물을 사용할 수 있다.
- [0064] [화학식 3]
- [0065]
$$\text{Li}_x\text{M}_y\text{M}'_z\text{XO}_{4-w}\text{Y}_w$$
- [0066] (상기 화학식 3에서, 상기 M 및 M'은 각각 독립적으로 Fe, Ni, Co, Mn, Cr, Zr, Nb, Cu, V, Mo, Ti, Zn, Al,

Ga, Mg, B 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소이고, 상기 X는 P, As, Bi, Sb, Mo 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소이며, 상기 Y는 F, S 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소이고, $0 < x \leq 1$, $0 < y \leq 1$, $0 < z \leq 1$, $0 < x+y+z \leq 2$ 이고, $0 \leq w \leq 0.5$ 이다.)

- [0067] 상기 화합물 중에서도 전지의 용량 특성 및 안정성을 높일 수 있다는 점에서 LiCoO_2 , LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{(1-x)}\text{O}_2$ (단, $0 < x < 1$), $\text{LiM}_1\text{M}_2\text{O}_2$ (단, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq x+y \leq 1$, M_1 및 M_2 은 각각 독립적으로 Al, Sr, Mg 및 La로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이다) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용하는 것이 바람직할 수 있다.
- [0068] 상기 음극(3)은 상기 양극(5)과 마찬가지로 음극 활물질, 바인더 및 선택적으로 도전제를 혼합하여 음극 활물질층 형성용 조성물을 제조한 후, 이를 구리 포일 등의 음극 전류 집전체에 도포하여 제조할 수 있다.
- [0069] 상기 음극 활물질로는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물을 사용할 수 있다. 상기 음극 활물질의 구체적인 예로는 인조흑연, 천연흑연, 흑연화 탄소섬유, 비정질탄소 등의 탄소질 재료를 사용할 수 있다. 또한, 상기 탄소질 재료 이외에, 리튬과 합금화가 가능한 금속질 화합물, 또는 금속질 화합물과 탄소질 재료를 포함하는 복합물도 음극 활물질로 사용할 수 있다.
- [0070] 상기 리튬과 합금화가 가능한 금속으로는, Si, Al, Sn, Pb, Zn, Bi, In, Mg, Ga, Cd, Si합금, Sn합금 그리고 Al합금 중 적어도 어느 하나가 사용될 수 있다. 또한, 상기 음극 활물질로서 금속 리튬 박막을 사용할 수도 있다.
- [0071] 상기 음극 활물질로는 안정성이 높다는 면에서 결정질 탄소, 비결정질 탄소, 탄소 복합체, 리튬 금속, 리튬을 포함하는 합금 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나를 사용할 수 있다.
- [0072] 한편, 상기 전해질은 앞서 전해질에 관한 부분에서 기재한 바와 같으므로 그 기재를 생략한다. 상기 리튬 이차 전지는 통상의 방법에 의하여 제조될 수 있는 바, 본 명세서에서 상세한 설명은 생략한다. 본 실시예에서는 파우치형 리튬 이차 전지를 예로 들어 설명하였으나, 본 발명의 기술이 파우치형 리튬 이차 전지로 한정되는 것은 아니며, 전지로서 작동할 수 있으면 어떠한 형상으로도 가능할 수 있다.
- [0073] 상술한 바와 같이, 본 발명의 실시예에 따른 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지는 낮은 DC-IR 특성, 높은 고온 저장 특성, 그리고 향상된 출력 특성을 발휘할 수 있어, 빠른 충전 속도가 요구되는 휴대전화, 노트북 컴퓨터, 디지털 카메라, 캠코더 등의 휴대용 기기나, 하이브리드 전기자동차(hybrid electric vehicle, HEV), 플러그인 하이브리드 전기자동차(plug-in HEV, PHEV) 등의 전기 자동차 분야, 그리고 중대형 에너지 저장 시스템에 유용할 수 있다.
- [0074] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.
- [0075] **[제조예 1: 전해질 및 리튬이차전지의 제조]**
- [0076] 하기 표 1과 같은 조성으로, 실시예 및 비교예에 따른 각각의 전해질을 제조하였다.
- [0077] 한편, 양극으로는 양극 활물질로 LiCoO_2 , 도전제로 카본블랙(carbon black), 바인더로 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVDF), 용매로 n-메틸-2-피롤리돈(n-methyl-2-pyrrolidone, NMP)을 혼합하여 제조한 슬러리를 알루미늄(Al) 기재에 코팅하여 제조한 것을 사용하였다. 또한, 음극으로는 인조흑연인 MCMB(mesocarbon microbead)와 카본블랙(carbon black), 바인더로 PVDF를, 용매로는 NMP를 혼합하여 제조한 슬러리를 구리(Cu) 기재에 코팅하여 제조한 것을 사용하였다.
- [0078] 상기 제조된 전해질과 양극 및 음극을 이용하여 알루미늄 파우치 형태(Al-pouch type)의 리튬 이차 전지를 제조하였다.

표 1

	제 1 전해질 시스템			제 2 전해질 시스템			제 1 및 제 2 전해질 시스템의 혼합비(중량비)
	유기 용매(wt%)	첨가제(wt%)	합계(wt%)	유기 용매(wt%)	첨가제 1(wt%)	첨가제 2(wt%)	
비교예 1	EC(84)	LiPF_6 (16)	100	-	-	-	-

비교예 2	EC(84)	LiPF ₆ (16)	100	-	LiFSI(100)	-	100	95:5
비교예 3	-	-	-	DEC(85)	LiFSI(14)	Add.1(1)	100	-
비교예 4	-	-	-	DEC(84)	LiFSI(14)	Add.1(1) + Add.2(1)	100	-
참고예 1	EC(84)	LiPF ₆ (16)	100	DEC(85)	LiFSI(14)	Add.1(1)	100	80:20
실시예 1	EC(84)	LiPF ₆ (16)	100	DEC(84)	LiFSI(14)	Add.1(1) + Add.2(1)	100	80:20

1) EC: 에틸렌카보네이트

2) DEC: 디에틸카보네이트

3) LiFSI: 리튬 비스(플루오로술폰닐)이미드

4) Add.1: 리튬 디플루오로(비스옥살레이트)포스페이트

5) Add.2: 1,3-프로펜 술포

[실험예 1: 제조된 전해질의 특성 평가]

상기 실시예 및 비교예에서 제조된 전해질에 대하여 그 특성을 평가하였고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

하기 표 2에서 각각의 특성은 다음과 같은 방법을 통하여 측정하였다.

1) 전자 밀도($\Phi^*\Phi$): 랭뮤어 탐침을 이용하여 측정하였다.

2) 리튬 이온 전이수: EIS(Electrochemical impedance spectroscopy) 측정 방법을 통하여 측정하였다. 구체적으로 하기 수학적식 3을 통해 상기 리튬 이온 전이수를 계산할 수 있다. 다만, I_oR_o 와 $I_{ss}R_{ss}$ 는 그 값이 무시할 정도로 비슷해 I_{ss}/I_o 를 통해 계산할 수 있다. 이때, DC polarization 유도는 10mv를 current값이 안정화 될 때까지 인가하였다.

[수학적식3]

$$t_+ = I_{ss}(\Delta V - I_o R_o) / I_o(\Delta V - I_{ss} R_{ss})$$

t_+ = 리튬 이온 전이수, I_o = 분극 전 전류, I_{ss} = 분극 후 전류

3) 상온 수명(%): 4.2V 충전 후 2.7V 방전을 반복적으로 수행해 300 사이클(cycle) 방전 용량을 상온(25℃) 조건에서 측정하였다.

4) 출력 저항 증가율(%): 4.2V 충전 후 EIS(Electrochemical impedance spectroscopy) 측정 방법을 이용하여 저항값을 구하였다.

5) 스웰링 발생 유무: 4.2V로 충전하고, 60℃에서 4주 동안 저장한 후, 전지의 부풀림 여부를 측정하였다.

6) 고온 수명(%): 4.2V 충전 후 2.7V 방전을 반복적으로 수행해 300 사이클(cycle) 방전 용량을 고온(45℃) 조건에서 측정하였다.

7) 고온 회복 용량(%): 4.2V로 충전하고, 60℃에서 4주 동안 저장한 후, 전지의 남아 있는 방전 용량을 측정하였다.

표 2

	전자 밀도 값	리튬 이온 전이수	상온 수명	출력 저항 증가율	스웰링 발생유무	고온 수명	고온 회복용량
비교예 1	2.32~2.64	0.21~0.24	74	232	유	65	44
비교예 2	1.98~2.21	0.19~0.22	76	184	유	68	51

비교예 3	2.27~2.59	-	-	-	-	-	-
비교예 4	2.33~2.67	-	-	-	-	-	-
참고예 1	2.48~2.74	0.38~0.43	81	168	무	72	67
실시에 1	2.49~2.73	0.38~0.43	87	136	무	84	78

[0099] 상기 표 2를 참조하면, 상기 비교예 2는 상기 리튬 비스(플루오로술포닐)이미드를 상기 제 1 전해질 시스템에 직접 첨가하는 경우로서, 그 전자 밀도 값은 약 1.98 내지 2.21 $\Phi \cdot \Phi$ 이고, 그 하한 값이 상기 제 1 전해질 시스템의 전자 밀도 값의 하한 값의 -10% 넘게 차이가 나고, 그 상한 값도 상기 제 1 전해질 시스템의 전자 밀도 값의 상한 값의 -10% 넘게 차이가 난다. 이 경우 상기 전해질은 상기 수명 및 출력 특성의 향상도 미미한 수준이며, 상기 제 1 전해질 시스템에 비하여 상기 리튬 이온 전이수가 현저하게 저하되는 결과가 발생함을 알 수 있다.

[0100] 반면, 상기 사슬형 카보네이트 용매에 상기 리튬 비스(플루오로술포닐)이미드와 함께 상기 리튬 디플루오로(비스옥살레이토)포스페이트를 포함하는 상기 비교예 3의 전해질의 전자 밀도 값은 약 2.27 내지 2.59 $\Phi \cdot \Phi$ 로서, 그 하한 값이 상기 제 1 전해질 시스템의 전자 밀도 값의 하한 값의 $\pm 10\%$ 이내이고, 그 상한 값도 상기 제 1 전해질 시스템의 전자 밀도 값의 상한 값의 $\pm 10\%$ 이내이다. 이 경우 상기 비교예 1의 전해질과 상기 비교예 3의 전해질을 혼합한 상기 참고예 1의 전해질은 상기 수명 및 출력 특성이 향상될 뿐만 아니라, 상기 리튬 이온 전이수가 저하되지 않는다.

[0101] 또한, 상기 사슬형 카보네이트 용매에 상기 리튬 비스(플루오로술포닐)이미드와 함께 상기 리튬 디플루오로(비스옥살레이토)포스페이트 및 상기 1,3-프로펜 술포를 포함하는 상기 비교예 4의 전해질의 전자 밀도 값은 약 2.33 내지 2.67 $\Phi \cdot \Phi$ 로서, 그 하한 값이 상기 제 1 전해질 시스템의 전자 밀도 값의 하한 값의 $\pm 10\%$ 이내이고, 그 상한 값도 상기 제 1 전해질 시스템의 전자 밀도 값의 상한 값의 $\pm 10\%$ 이내이다. 이 경우 상기 비교예 1의 전해질과 상기 비교예 4의 전해질을 혼합한 상기 실시예 1의 전해질은 상기 수명 및 출력 특성이 더욱 향상될 뿐만 아니라, 상기 고온 특성도 향상되는 예상치 못한 효과를 얻었다.

[0102] 즉, 상기 제 2 전해질 시스템의 전자 밀도 값의 상한 값 및 하한 값이 각각 상기 제 1 전해질 시스템의 전자 밀도 값의 상한 값 및 하한 값의 $\pm 10\%$ 이내, 바람직하게는 $\pm 5\%$ 이내, 즉 상기 제 2 전해질 시스템의 전자 밀도 값이 상기 제 1 전해질 시스템의 전자 밀도 값과 유사할수록, 이들 두 전해질 시스템의 혼합시 상기 리튬 이온 전이수의 저하를 방지할 수 있음을 알 수 있다.

[0103] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리범위에 속하는 것이다.

부호의 설명

[0104] 1 : 리튬 이차 전지

3 : 음극

5 : 양극

7 : 세퍼레이터

9 : 전극 조립체

10, 13 : 리드 부재

15 : 케이스

도면

도면1

