



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2011-0126729  
 (43) 공개일자 2011년11월23일

- (51) Int. Cl.  
*H01M 10/0567* (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)  
*H01M 4/66* (2006.01) *H01M 10/0569* (2010.01)
- (21) 출원번호 10-2011-7022737(분할)
- (22) 출원일자(국제출원일자) 2004년07월16일  
 심사청구일자 2011년09월28일
- (62) 원출원 특허 10-2006-7001080  
 원출원일자(국제출원일자) 2004년07월16일  
 심사청구일자 2009년07월08일
- (85) 번역문제출일자 2011년09월28일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2004/010194
- (87) 국제공개번호 WO 2005/008829  
 국제공개일자 2005년01월27일
- (30) 우선권주장  
 JP-P-2003-198421 2003년07월17일 일본(JP)  
 JP-P-2003-383403 2003년11월13일 일본(JP)

- (71) 출원인  
**우베 고산 가부시키키가이샤**  
 일본 야마구치켄 우베시 오아자 고구시 1978 반치  
 노 96
- (72) 발명자  
**아베 고지**  
 일본 야마구치켄 우베시 오아자 고구시 1978반치  
 노 10 **우베 고산 가부시키키가이샤** 우베케미칼고조  
 나이  
**미요시 가즈히로**  
 일본 야마구치켄 우베시 오아자 고구시 1978반치  
 노 10 **우베 고산 가부시키키가이샤** 우베케미칼고조  
 나이  
**구와타 다카야키**  
 일본 야마구치켄 우베시 오아자 고구시 1978반치  
 노 10 **우베 고산 가부시키키가이샤** 우베케미칼고조  
 나이
- (74) 대리인  
**특허법인코리아나**

전체 청구항 수 : 총 5 항

**(54) 리튬 이차전지**

**(57) 요약**

[과제]

사이클 특성이 우수한 리튬 이차전지를 제조하기 위해 유리하게 사용할 수 있는 비수전해액

[해결방안]

비수용매에 전해질염이 용해되어 있는 리튬 이차전지용 비수전해액에 있어서, 그 비수전해액 중에 추가로 0.01~10중량%의 비닐렌 카르보네이트 화합물 및 0.01~10중량%의 알킨 화합물을 첨가한다.

특허청구의 범위

청구항 1

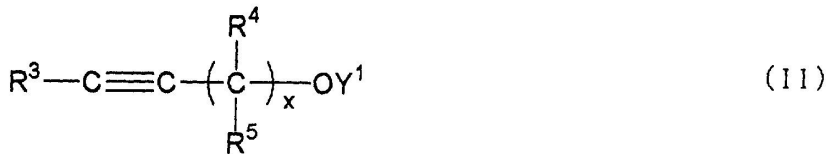
정극, 부극 및 비수전해액을 포함하는 리튬 이차전지로서, 정극이 알루미늄박 상에 제공되는, 3.2~4.0g/cm<sup>3</sup>의 범위의 밀도를 가진 정극합제층을 포함하며, 상기 정극합제층은 리튬 복합 금속 산화물을 함유하며, 부극이 구리박 상에 제공되는, 1.3~2.0g/cm<sup>3</sup>의 범위의 밀도를 가진 부극합제층을 포함하며, 상기 부극합제층은 리튬의 흡장 및 방출이 가능한 재료를 함유하고, 비수전해액이 전해질염, 및 에틸렌 카르보네이트 및 프로필렌 카르보네이트로 이루어지는 균으로부터 선택되는 쇠형 카르보네이트 및 환형 카르보네이트를 포함하는 비수용매를 함유하고, 비수전해액이 하기 화학식 I 로 나타내는 비닐렌 카르보네이트 화합물을 0.05~5중량%의 양으로, 및 하기 화학식 II, III, IV 또는 V 로 나타내는 알킨 화합물을 0.1~3중량%의 양으로 함유하는 리튬 이차전지:

[화학식 I]



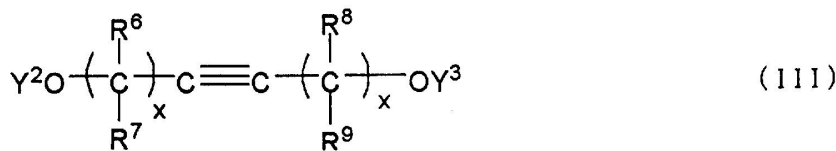
(식 중, R<sup>1</sup> 과 R<sup>2</sup> 는 각각 독립적으로 수소원자 또는 탄소원자수 1~4의 알킬기를 나타낸다);

[화학식 II]



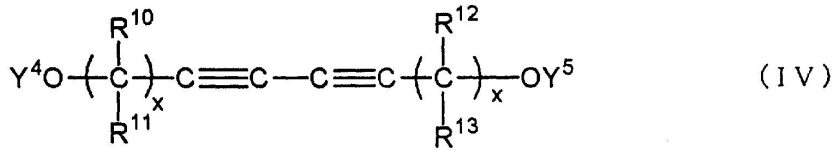
[식 중, R<sup>3</sup>~R<sup>5</sup> 는 각각 독립적으로 수소원자, 탄소원자수 1~12의 알킬기, 탄소원자수 3~6의 시클로알킬기, 또는 탄소원자수 6~12의 아릴기를 나타내거나; 또는 R<sup>4</sup>와 R<sup>5</sup>는 서로 결합하여 탄소원자수 3~6의 시클로알킬기를 형성하며; x는 1 또는 2를 나타내고; Y<sup>1</sup>은 -COOR<sup>20</sup>, -COR<sup>20</sup> 또는 -SO<sub>2</sub>R<sup>20</sup>을 나타낸다 (여기서, R<sup>20</sup>은 수소원자, 탄소원자수 1~12의 알킬기, 탄소원자수 3~6의 시클로알킬기, 또는 탄소원자수 6~12의 아릴기를 나타낸다)];

[화학식 III]



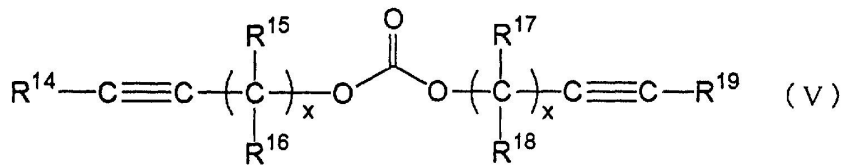
[식 중, R<sup>6</sup>~R<sup>9</sup>는 각각 독립적으로 수소원자, 탄소원자수 1~12의 알킬기, 탄소원자수 3~6의 시클로알킬기 또는 탄소원자수 6~12의 아릴기를 나타내거나; 또는 R<sup>6</sup>과 R<sup>7</sup> 또는 R<sup>8</sup>과 R<sup>9</sup>는 각각 서로 결합하여 탄소원자수 3~6의 시클로알킬기를 형성하며; x는 1 또는 2를 나타내고; Y<sup>2</sup>는 -COOR<sup>21</sup>, -COR<sup>21</sup> 또는 -SO<sub>2</sub>R<sup>21</sup>을 나타내고 (여기서, R<sup>21</sup>은 수소원자, 탄소원자수 1~12의 알킬기, 탄소원자수 3~6의 시클로알킬기 또는 탄소원자수 6~12의 아릴기를 나타낸다); Y<sup>3</sup>는 -COOR<sup>22</sup>, -COR<sup>22</sup> 또는 -SO<sub>2</sub>R<sup>22</sup>를 나타낸다 (여기서, R<sup>22</sup>는 수소원자, 탄소원자수 1~12의 알킬기, 탄소원자수 3~6의 시클로알킬기 또는 탄소원자수 6~12의 아릴기를 나타낸다)];

[화학식 IV]



[식 중, R<sup>10</sup>~R<sup>13</sup> 은 각각 독립적으로 수소원자, 탄소원자수 1~12 의 알킬기, 탄소원자수 3~6 의 시클로알킬기 또는 탄소원자수 6~12 의 아릴기를 나타내거나; 또는 R<sup>10</sup> 과 R<sup>11</sup> 또는 R<sup>12</sup> 와 R<sup>13</sup> 은 각각 서로 결합하여 탄소원자수 3~6 의 시클로알킬기를 형성하며; x 는 1 또는 2 를 나타내고; Y<sup>4</sup> 는 -COOR<sup>23</sup>, -COR<sup>23</sup> 또는 -SO<sub>2</sub>R<sup>23</sup> 을 나타내고 (여기서, R<sup>23</sup> 은 수소원자, 탄소원자수 1~12 의 알킬기, 탄소원자수 3~6 의 시클로알킬기, 또는 탄소원자수 6~12 의 아릴기를 나타낸다); Y<sup>5</sup> 는 -COOR<sup>24</sup>, -COR<sup>24</sup> 또는 -SO<sub>2</sub>R<sup>24</sup> 를 나타낸다 (여기서, R<sup>24</sup> 는 수소원자, 탄소원자수 1~12 의 알킬기, 탄소원자수 3~6 의 시클로알킬기, 또는 탄소원자수 6~12 의 아릴기를 나타낸다)];

[화학식 V]



[식 중, R<sup>14</sup>~R<sup>19</sup> 는 각각 독립적으로 수소원자, 탄소원자수 1~12 의 알킬기, 탄소원자수 3~6 의 시클로알킬기, 또는 탄소원자수 6~12 의 아릴기를 나타내거나; 또는 R<sup>15</sup> 와 R<sup>16</sup> 또는 R<sup>17</sup> 과 R<sup>18</sup> 은 각각 서로 결합하여 탄소원자수 3~6 의 시클로알킬기를 형성하며 ; x 는 1 또는 2 를 나타낸다].

**청구항 2**

제 1 항에 있어서, 비수전해액이 비닐렌 카르보네이트 화합물을 0.1~3중량% 의 양으로 함유하는 리튬 이차전지.

**청구항 3**

제 1 항에 있어서, 비닐렌 카르보네이트 화합물이 비닐렌 카르보네이트인 리튬 이차전지.

**청구항 4**

제 1 항에 있어서, 비수전해액이 시클로헥실벤젠, 플루오로시클로헥실벤젠 화합물, 비페닐, 터페닐, 디페닐에테르, 2-플루오로페닐 페닐에테르, 4-플루오로페닐 페닐 에테르, 플루오로벤젠, 디플루오로벤젠, 2-플루오로비페닐, 4-플루오로비페닐, 2,4-디플루오로아니솔, tert-부틸벤젠, 1,3-디-tert-부틸벤젠, 1-플루오로-4-tert-부틸벤젠, tert-펜틸벤젠, tert-부틸비페닐, tert-펜틸비페닐, o-터페닐의 부분 수소화물, m-터페닐의 부분 수소화물 및 p-터페닐의 부분 수소화물로 이루어지는 군에서 선택되는 방향족 화합물을 0.1~5중량% 의 양으로 추가 함유하는 리튬 이차전지.

**청구항 5**

제 1 항에 있어서, 비수전해액이 비페닐과 시클로헥실벤젠의 혼합물, 시클로헥실벤젠과 tert-부틸벤젠의 혼합물, 시클로헥실벤젠과 tert-펜틸벤젠의 혼합물, 비페닐과 플루오로벤젠의 혼합물, 시클로헥실벤젠과 플루오로벤젠의 혼합물, 2,4-디플루오로아니솔과 시클로헥실벤젠의 혼합물, 시클로헥실벤젠과 1-플루오로-4-tert-부틸벤젠의 혼합물, 시클로헥실벤젠과 플루오로시클로헥실벤젠 화합물의 혼합물, 플루오로시클로헥실벤젠 화합물과 플루오로벤젠의 혼합물, 및 2,4-디플루오로아니솔과 플루오로시클로헥실벤젠 화합물의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는, 혼합물 내 전자:후자의 중량 비율이 50:50~10:90 인 혼합물을 0.1~5중량% 의 양으로 추가

함유하는 이차 리튬전지.

## 명세서

### 기술분야

[0001] 본 발명은 우수한 사이클 특성을 나타내는 리튬 이차전지, 및 그러한 사이클 특성이 우수한 리튬 이차전지의 제조에 유용한 비수전해액에 관한 것이다.

### 배경기술

[0002] 최근 리튬 이차전지는 소형 전자기기 등의 구동용 전원으로 널리 사용되고 있다. 리튬 이차전지는, 기본적으로 밀폐용기 내에 수용된 정극, 부극 및 비수전해액으로 구성되어 있고, 특히 LiCoO<sub>2</sub> 등의 리튬 복합 산화물을 정극 재료로 하며, 탄소 재료 또는 리튬 금속을 부극 재료로 한 리튬 이차전지가 바람직하게 사용되고 있다.

상기 리튬 이차전지용 비수전해액으로는, 에틸렌카르보네이트 (EC), 프로필렌카르보네이트 (PC) 등의 카르보네이트류가 바람직하게 사용되고 있다.

[0003] 최근 전지의 사이클 특성 및 전기용량 등의 전지 특성에 대하여, 더 우수한 특성을 갖는 리튬 이차전지가 요망되고 있다.

[0004] 리튬 이차전지에서, 정극 재료로서, 예를 들어 LiCoO<sub>2</sub>, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, LiNiO<sub>2</sub> 등의 리튬 복합 산화물이 사용된다. 배터리의 충전시, 비수전해액 중의 용매의 일부가 국부적으로 산화 분해된다. 상기 분해물이 전지의 바람직한 전기화학적 반응을 저해하는 결과가 되어, 전지 성능의 저하를 발생시킨다. 이것은 정극 재료와 비수전해액과의 계면에서의 용매의 전기화학적 산화에 기인하는 것으로 이해되어 있다.

[0005] 리튬 이차전지에서, 부극으로서 예를 들어 천연흑연이나 인조흑연 등의 고결정화된 탄소재료를 사용한다. 충전시, 비수전해액 중의 용매의 일부가 충전시에 부극 표면에서 환원 분해된다. 에틸렌카르보네이트 (EC)는 비수전해액 용매로서 일반적으로 널리 사용된다. 에틸렌카르보네이트는 특히 충방전을 반복하는 동안에 그 일부가 환원 분해를 일으켜 전지 성능이 저하된다.

[0006] 일본 공개특허공보 8(1986)-45545 호 및 미국특허 제 5,626,981 호 에서는 리튬 이차전지의 전지 특성을 향상시키기 위해 비수전해액에 비닐렌 카르보네이트 화합물을 첨가하는 것을 권장한다. 그리고, 이러한 비닐렌 카르보네이트 화합물을 첨가한 전해액에서는 사이클 수명이 향상되는 것이 나타나 있다.

[0007] 일본 공개특허공보 2000-195545 호, 일본 공개특허공보 2001-313072 호, 일본 공개특허공보 2002-100399 호, 일본 공개특허공보 2002-124297 호 및 미국특허 제 6479191/B1 호 에서는, 리튬 이차전지의 전지 특성을 향상시키기 위해 비수전해액에 알킨 화합물을 첨가하는 것을 권장한다. 그리고, 이러한 알킨 화합물을 첨가한 전해액에서는 사이클 수명이 향상되는 것이 나타나 있다.

[0008] 최근 리튬 이차전지의 용량확장을 위해 정극의 합제층이나 부극의 합제층의 밀도를 높이는 것이 검토되고 있다. 일본 공개특허공보 2003-142075호 에는, 알루미늄박 상에 형성되는 정극합제층의 밀도를 3.3~3.7g/cm<sup>3</sup> 로 하고, 구리박 상에 형성되는 부극합제층의 밀도를 1.4~1.8g/cm<sup>3</sup> 로 한 리튬 이차전지를 기재한다. 수득되는 리튬이차전지는 고에너지밀도이고 안전성이 높으며, 고온 분위기에서 보존될 수 있다는 것이 보고되었다.

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0009] 상기한 각종 특허문헌의 기재에서 알 수 있는 바와 같이, 리튬 이차전지의 비수전해액에 비닐렌 카르보네이트 화합물 또는 알킨 화합물 등의 첨가제를 첨가함으로써 사이클 특성 등의 전지 성능이 향상된다.

[0010] 종래의 리튬 이차전지는 비교적 저밀도의 정극합제층과 부극합제층을 사용한 다. 비수전해액에 비닐렌 카르보네이트 화합물 또는 알킨 화합물 등의 첨가제를 첨가함으로써 사이클 특성 등의 전지 성능이 향상될 수 있다.

[0011] 그러나, 최근 연구되고 있는 리튬 이차전지는 고밀도의 정극합제층과 부극합제층을 포함한다. 본 발명자의 연구에 따르면, 상기 리튬 이차전지는 이들 첨가제를 첨가한 비수전해액을 사용하더라도 사이클 특성이 향상되지 않음을 발견했다. 또한, 본 발명자들은 전지 내의 전해액이 분해되어 전해액의 부족 (액 고갈) 이 발생

한다는 것을 발견했다. 사이클 특성은 다수 회의 반복 충전·방전 조작 후에도 높은 방전용량이 유지되는 특성이다.

[0012] 본 발명의 목적은 상기한 바와 같은 리튬 이차전지용 비수전해액에 관한 과제를 해결하는 비수전해액을 제공하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

[0013] 본 발명은, 비수용매에 전해질염이 용해되어 있는 리튬 이차전지용 비수전해액에 있어서, 그 비수전해액 중에 0.01~10중량%의 하기 화학식 I로 나타내는 비닐렌 카르보네이트 화합물, 및 0.01~10중량%의 하기 화학식 II, III, IV, V, VI 또는 VII로 나타내는 하나 이상의 알킨 화합물이 함유되어 있는 비수전해액을 제공한다:

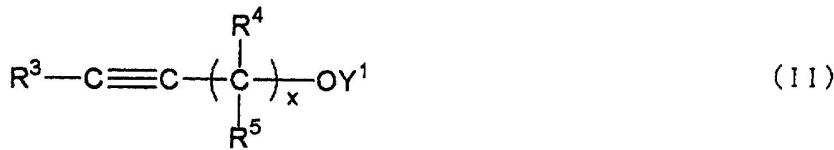
[0014] [화학식 I]



[0015]

[0016] (식 중, R<sup>1</sup>과 R<sup>2</sup>는 각각 독립적으로 수소원자 또는 탄소원자수 1~4의 알킬기를 나타낸다);

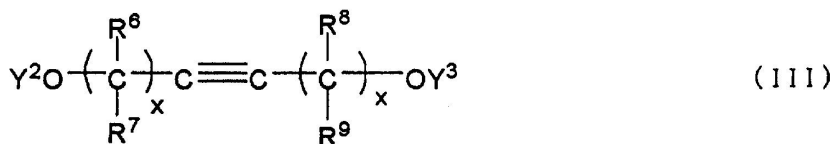
[0017] [화학식 II]



[0018]

[0019] [식 중, R<sup>3</sup>~R<sup>5</sup>는 각각 독립적으로 수소원자, 탄소원자수 1~12의 알킬기, 탄소원자수 3~6의 시클로알킬기, 또는 탄소원자수 6~12의 아릴기를 나타내거나; 또는 R<sup>4</sup>와 R<sup>5</sup>는 서로 결합하여 탄소원자수 3~6의 시클로알킬기를 형성하며; x는 1 또는 2를 나타내고; Y<sup>1</sup>은 -COOR<sup>20</sup>, -COR<sup>20</sup> 또는 -SO<sub>2</sub>R<sup>20</sup>을 나타낸다 (여기서, R<sup>20</sup>은 수소원자, 탄소원자수 1~12의 알킬기, 탄소원자수 3~6의 시클로알킬기, 또는 탄소원자수 6~12의 아릴기를 나타낸다)];

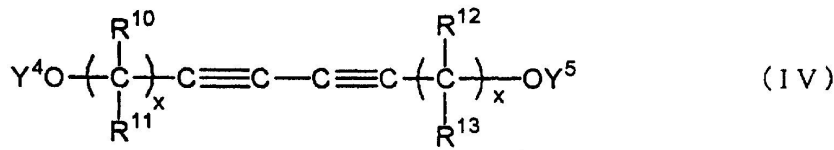
[0020] [화학식 III]



[0021]

[0022] [식 중, R<sup>6</sup>~R<sup>9</sup>는 각각 독립적으로 수소원자, 탄소원자수 1~12의 알킬기, 탄소원자수 3~6의 시클로알킬기 또는 탄소원자수 6~12의 아릴기를 나타내거나; 또는 R<sup>6</sup>과 R<sup>7</sup> 또는 R<sup>8</sup>과 R<sup>9</sup>는 각각 서로 결합하여 탄소원자수 3~6의 시클로알킬기를 형성하며; x는 1 또는 2를 나타내고; Y<sup>2</sup>는 -COOR<sup>21</sup>, -COR<sup>21</sup> 또는 -SO<sub>2</sub>R<sup>21</sup>을 나타내고 (여기서, R<sup>21</sup>은 수소원자, 탄소원자수 1~12의 알킬기, 탄소원자수 3~6의 시클로알킬기 또는 탄소원자수 6~12의 아릴기를 나타낸다); Y<sup>3</sup>은 -COOR<sup>22</sup>, -COR<sup>22</sup> 또는 -SO<sub>2</sub>R<sup>22</sup>를 나타낸다 (여기서, R<sup>22</sup>는 수소원자, 탄소원자수 1~12의 알킬기, 탄소원자수 3~6의 시클로알킬기 또는 탄소원자수 6~12의 아릴기를 나타낸다)];

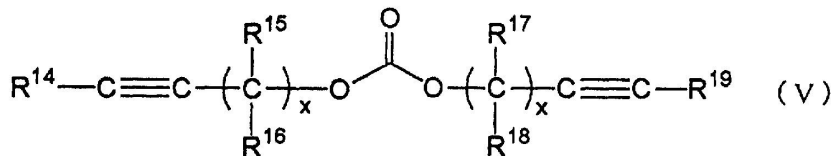
[0023] [화학식 IV]



[0024]

[0025] [식 중,  $R^{10} \sim R^{13}$  은 각각 독립적으로 수소원자, 탄소원자수 1~12 의 알킬기, 탄소원자수 3~6 의 시클로알킬기 또는 탄소원자수 6~12 의 아릴기를 나타내거나; 또는  $R^{10}$  과  $R^{11}$  또는  $R^{12}$  와  $R^{13}$  은 각각 서로 결합하여 탄소원자수 3~6 의 시클로알킬기를 형성하며;  $x$  는 1 또는 2 를 나타내고;  $Y^4$  는  $-COOR^{23}$ ,  $-COR^{23}$  또는  $-SO_2R^{23}$  을 나타내고 (여기서,  $R^{23}$  은 수소원자, 탄소원자수 1~12 의 알킬기, 탄소원자수 3~6 의 시클로알킬기, 또는 탄소원자수 6~12 의 아릴기를 나타낸다);  $Y^5$  는  $-COOR^{24}$ ,  $-COR^{24}$  또는  $-SO_2R^{24}$  를 나타낸다 (여기서,  $R^{24}$  는 수소원자, 탄소원자수 1~12 의 알킬기, 탄소원자수 3~6 의 시클로알킬기, 또는 탄소원자수 6~12 의 아릴기를 나타낸다)];

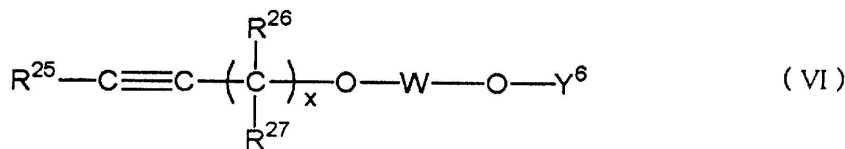
[0026] [화학식 V]



[0027]

[0028] [식 중,  $R^{14} \sim R^{19}$  는 각각 독립적으로 수소원자, 탄소원자수 1~12 의 알킬기, 탄소원자수 3~6 의 시클로알킬기, 또는 탄소원자수 6~12 의 아릴기를 나타내거나; 또는  $R^{15}$  와  $R^{16}$  또는  $R^{17}$  과  $R^{18}$  은 각각 서로 결합하여 탄소원자수 3~6 의 시클로알킬기를 형성하며 ;  $x$  는 1 또는 2 를 나타낸다];

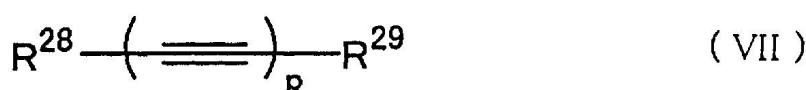
[0029] [화학식 VI]



[0030]

[0031] [식 중,  $R^{25} \sim R^{27}$  은 각각 독립적으로 수소원자, 탄소원자수 1~12 의 알킬기, 탄소원자수 3~6 의 시클로알킬기, 탄소원자수 6~12 의 아릴기, 또는 탄소원자수 7~12 의 아르알킬기를 나타내거나; 또는  $R^{26}$  과  $R^{27}$  은 서로 결합하여 탄소원자수 3~6 의 시클로알킬기를 형성하며;  $x$  는 1 또는 2 를 나타내고;  $W$  는 술폰닐, 술폰닐 또는 옥살릴기를 나타내고;  $Y^6$  은 탄소원자수 1~12 의 알킬기, 탄소원자수 2~12 의 알케닐기, 탄소원자수 2~12 의 알키닐기, 탄소원자수 3~6 의 시클로알킬기, 탄소원자수 6~12 의 아릴기 또는 탄소원자수 7~12 의 아르알킬기를 나타낸다];

[0032] [화학식 VII]



[0033]

[0034] [식 중,  $R^{28}$  은 탄소원자수 1~12 의 알킬기, 탄소원자수 3~6 의 시클로알킬기, 탄소원자수 6~12 의 아릴기를

나타내고 ; R<sup>20</sup> 는 수소원자, 탄소원자수 1~12 의 알킬기, 탄소원자수 3~6 의 시클로알킬기, 또는 탄소원자수 6~12 의 아릴기를 나타내고; p 는 1 또는 2 를 나타낸다].

[0035] 본 발명의 비수전해액은 특정량의 비닐렌 카르보네이트 화합물과 특정량의 알킨 화합물을 함유한다. 상기 비수전해 용액은 유리하게는 정극합제층과 부극합제층의 밀도를 높여 고용량으로 한 리튬 이차전지에 사용할 수 있다. 본 발명에 따른 비수전해용액을 함유하는 상기 리튬 이차전지는 액 고갈의 현상이 일어나지 않으면서 사이클 특성이 향상된다. 상기 작용 및 효과에 대해서는, 규명되지 않았지만, 비닐렌 카르보네이트 화합물과 알킨 화합물을 병용함으로써, 강고한 피막이 부극상에 형성되어 수득되는 것으로 추정된다. 상기 사이클 특성의 향상은 본 발명의 비수전해액의 사용으로 수득된다. 상기 향상은 또한 비교적 저밀도의 정극합제층과 부극합제층을 사용하는 종래의 리튬 이차전지에서도 유효하다.

**발명의 효과**

[0036] 본 발명의 비수전해액을 사용함으로써 리튬 이차전지의 사이클 특성이 향상된다. 본 발명의 비수전해액은, 고밀도의 정극합제층이나 부극합제층을 사용하는 고에너지 (즉, 방전용량이 큰) 리튬 이차전지의 사이클 특성의 향상에 특히 유효하다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0037] 본 발명에서 사용하는 상기 화학식 I 의 비닐렌 카르보네이트 화합물에 있어서, R<sup>1</sup> 과 R<sup>2</sup> 는 각각 독립적으로 수소원자, 또는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기 등의 탄소원자수 1~4 의 알킬기를 나타낸다. R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup> 는 모두가 메틸기 또는 모두가 에틸기만과 같이 동일할 수 있다. R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup> 는 또 메틸기와 에틸기와 같이 상이할 수 있다.

[0038] 상기 화학식 I 로 표시되는 비닐렌 카르보네이트 화합물의 구체예로는, 비닐렌 카르보네이트, 4-메틸-1,3-디옥솔렌-2-온, 4-에틸-1,3-디옥솔렌-2-온, 4-프로필-1,3-디옥솔렌-2-온, 4-부틸-1,3-디옥솔렌-2-온, 4-tert-부틸-1,3-디옥솔렌-2-온, 4,5-디메틸-1,3-디옥솔렌-2-온, 4,5-디에틸-1,3-디옥솔렌-2-온, 4,5-디프로필-1,3-디옥솔렌-2-온, 4,5-디부틸-1,3-디옥솔렌-2-온, 4,5-디-tert-부틸-1,3-디옥솔렌-2-온, 4-에틸-5-메틸-1,3-디옥솔렌-2-온, 4-메틸-5-부틸-1,3-디옥솔렌-2-온 및 4-메틸-5-tert-부틸-1,3-디옥솔렌-2-온이 포함된다. 비닐렌 카르보네이트가 특히 바람직하다.

[0039] 3-메틸비닐렌 카르보네이트, 3-에틸비닐렌 카르보네이트, 3-프로필비닐렌 카르보네이트, 3-부틸비닐렌 카르보네이트, 3-tert-부틸비닐렌 카르보네이트, 3,4-디메틸비닐렌 카르보네이트, 3,4-디에틸비닐렌 카르보네이트, 3,4-디프로필비닐렌 카르보네이트, 3,4-디부틸비닐렌 카르보네이트, 3,4-디-tert-부틸비닐렌 카르보네이트, 3-에틸-4-메틸비닐렌 카르보네이트, 3-메틸-4-부틸비닐렌 카르보네이트, 3-메틸-4-tert-부틸비닐렌 카르보네이트 등을 들 수 있고, 특히 비닐렌 카르보네이트가 가장 바람직하다.

[0040] 비수전해액 중에 함유되는 과량의 화학식 I 로 표시되는 비닐렌 카르보네이트 화합물은 전지 성능을 저하시킨다. 한편, 비닐렌 카르보네이트가 과도하게 적으면 불충분한 전지 성능이 수득된다. 비닐렌 카르보네이트 화합물의 함유량은 비수전해액의 중량에 대하여 0.01중량% 이상이 바람직하고, 0.05중량% 이상이 더욱 바람직하고, 0.1중량% 이상이 가장 바람직하다. 그리고, 비닐렌 카르보네이트 화합물의 함유량은 비수전해액의 중량에 대하여 10중량% 이하가 바람직하고, 5중량% 이하가 더욱 바람직하고, 3중량% 이하가 가장 바람직하다. 따라서, 비닐렌 카르보네이트 화합물의 함유량은 비수전해액의 중량에 대하여 0.01~10중량% 의 범위에 있는 것이 바람직하고, 0.05~5중량% 의 범위에 있는 것이 더욱 바람직하고, 그리고 0.1~3중량% 의 범위에 있는 것이 특히 바람직하다.

[0041] 다음으로, 본 발명에 있어서 비닐렌 카르보네이트 화합물과 병용되는 알킨 화합물에 대하여 자세하게 설명한다.

[0042] 상기 식 (II) 로 표시되는 알킨 화합물의 구체예로는 하기 화합물을 들 수 있다.

[0043] (1) Y<sup>1</sup> = -COOR<sup>20</sup> 인 경우

[0044] 2-프로피닐메틸카르보네이트 [R<sup>3</sup> = R<sup>4</sup> = R<sup>5</sup> = 수소, R<sup>20</sup> = 메틸, x = 1] ,

[0045] 1-메틸-2-프로피닐메틸카르보네이트 [R<sup>3</sup> = 수소, R<sup>4</sup> = 메틸, R<sup>5</sup> = 수소, R<sup>20</sup> = 메틸, x = 1] ,

- [0046] 2-프로피닐에틸카르보네이트 [ $R^3=R^4=R^5$  = 수소,  $R^{20}$  = 에틸,  $x=1$ ] ,
- [0047] 2-프로피닐프로필카르보네이트 [ $R^3=R^4=R^5$  = 수소,  $R^{20}$  = 프로필,  $x=1$ ] ,
- [0048] 2-프로피닐부틸카르보네이트 [ $R^3=R^4=R^5$  = 수소,  $R^{20}$  = 부틸,  $x=1$ ] ,
- [0049] 2-프로피닐페닐카르보네이트 [ $R^3=R^4=R^5$  = 수소,  $R^{20}$  = 페닐,  $x=1$ ] ,
- [0050] 2-프로피닐시클로헥실카르보네이트 [ $R^3=R^4=R^5$  = 수소,  $R^{20}$  = 시클로헥실,  $x=1$ ] ,
- [0051] 2-부티닐메틸카르보네이트 [ $R^3$  = 메틸,  $R^4=R^5$  = 수소,  $R^{20}$  = 메틸,  $x=1$ ] ,
- [0052] 3-부티닐메틸카르보네이트 [ $R^3=R^4=R^5$  = 수소,  $R^{20}$  = 메틸,  $x=2$ ] ,
- [0053] 2-펜티닐메틸카르보네이트 [ $R^3$  = 에틸,  $R^4=R^5$  = 수소,  $R^{20}$  = 메틸,  $x=1$ ] ,
- [0054] 1-메틸-2-부티닐메틸카르보네이트 [ $R^3=R^4$  = 메틸,  $R^5$  = 수소,  $R^{20}$  = 메틸,  $x=1$ ] ,
- [0055] 1,1-디메틸-2-프로피닐메틸카르보네이트 [ $R^3$  = 수소,  $R^4=R^5$  = 메틸,  $R^{20}$  = 메틸,  $x=1$ ] ,
- [0056] 1,1-디에틸-2-프로피닐메틸카르보네이트 [ $R^3$  = 수소,  $R^4=R^5$  = 에틸,  $R^{20}$  = 메틸,  $x=1$ ] ,
- [0057] 1-에틸-1-메틸-2-프로피닐메틸카르보네이트 [ $R^3$  = 수소,  $R^4$  = 에틸,  $R^5$  = 메틸,  $R^{20}$  = 메틸,  $x=1$ ] ,
- [0058] 1-이소부틸-1-메틸-2-프로피닐메틸카르보네이트 [ $R^3$  = 수소,  $R^4$  = 이소부틸,  $R^5$  = 메틸,  $R^{20}$  = 메틸,  $x=1$ ] ,
- [0059] 1,1-디메틸-2-부티닐메틸카르보네이트 [ $R^3=R^4=R^5$  = 메틸,  $R^{20}$  = 메틸,  $x=1$ ] ,
- [0060] 1-에티닐시클로헥실메틸카르보네이트 [ $R^3$  = 수소,  $R^4$  와  $R^5$  가 결합 = 펜타메틸렌,  $R^{20}$  = 메틸,  $x=1$ ] ,
- [0061] 1-메틸-1-페닐-2-프로피닐메틸카르보네이트 [ $R^3$  = 수소,  $R^4$  = 페닐,  $R^5$  = 메틸,  $R^{20}$  = 메틸,  $x=1$ ] ,
- [0062] 1,1-디페닐-2-프로피닐메틸카르보네이트 [ $R^3$  = 수소,  $R^4=R^5$  = 페닐,  $R^{20}$  = 메틸,  $x=1$ ] ,
- [0063] 1,1-디메틸-2-프로피닐에틸카르보네이트 [ $R^3$  = 수소,  $R^4=R^5$  = 메틸,  $R^{20}$  = 에틸,  $x=1$ ] .
- [0064] (2)  $Y^1 = -COR^{20}$  인 경우
- [0065] 2-프로피닐 포르메이트 [ $R^3=R^4=R^5=R^{20}$  = 수소,  $x=1$ ] ,
- [0066] 1-메틸-2-프로피닐 포르메이트 [ $R^3$  = 수소,  $R^4$  = 메틸,  $R^5$  = 수소,  $R^{20}$  = 수소,  $x=1$ ] ,
- [0067] \*2-프로피닐 아세테이트 [ $R^3=R^4=R^5$  = 수소,  $R^{20}$  = 메틸,  $x=1$ ] ,
- [0068] 1-메틸-2-프로피닐 아세테이트 [ $R^3$  = 수소,  $R^4$  = 메틸,  $R^5$  = 수소,  $R^{20}$  = 메틸,  $x=1$ ] ,
- [0069] 2-프로피닐 프로피오네이트 [ $R^3=R^4=R^5$  = 수소,  $R^{20}$  = 에틸,  $x=1$ ] ,
- [0070] 2-프로피닐 부티레이트 [ $R^3=R^4=R^5$  = 수소,  $R^{20}$  = 프로필,  $x=1$ ] ,
- [0071] 2-프로피닐 벤조에이트 [ $R^3=R^4=R^5$  = 수소,  $R^{20}$  = 페닐,  $x=1$ ] ,
- [0072] 2-프로피닐 시클로헥실카르복실레이트 [ $R^3=R^4=R^5$  = 수소,  $R^{20}$  = 시클로헥실,  $x=1$ ] ,



- [0073] 2-부티닐 포르메이트 [ $R^3 = \text{메틸}$ ,  $R^4 = R^5 = R^{20} = \text{수소}$ ,  $x = 1$ ] ,
- [0074] 3-부티닐 포르메이트 [ $R^3 = R^4 = R^5 = R^{20} = \text{수소}$ ,  $x = 2$ ] ,
- [0075] 2-펜티닐 포르메이트 [ $R^3 = \text{에틸}$ ,  $R^4 = R^5 = R^{20} = \text{수소}$ ,  $x = 1$ ] ,
- [0076] 1-메틸-2-부티닐 포르메이트 [ $R^3 = R^4 = \text{메틸}$ ,  $R^5 = R^{20} = \text{수소}$ ,  $x = 1$ ] ,
- [0077] 1,1-디메틸-2-프로피닐 포르메이트 [ $R^3 = \text{수소}$ ,  $R^4 = R^5 = \text{메틸}$ ,  $R^{20} = \text{수소}$ ,  $x = 1$ ] ,
- [0078] 1,1-디에틸-2-프로피닐 포르메이트 [ $R^3 = \text{수소}$ ,  $R^4 = R^5 = \text{에틸}$ ,  $R^{20} = \text{수소}$ ,  $x = 1$ ] ,
- [0079] 1-에틸-1-메틸-2-프로피닐 포르메이트 [ $R^3 = \text{수소}$ ,  $R^4 = \text{에틸}$ ,  $R^5 = \text{메틸}$ ,  $R^{20} = \text{포름산}$ ,  $x = 1$ ] ,
- [0080] 1-이소부틸-1-메틸-2-프로피닐 포르메이트 [ $R^3 = \text{수소}$ ,  $R^4 = \text{이소부틸}$ ,  $R^5 = \text{메틸}$ ,  $R^{20} = \text{수소}$ ,  $x = 1$ ] ,
- [0081] 1,1-디메틸-2-부티닐 포르메이트 [ $R^3 = R^4 = R^5 = \text{메틸}$ ,  $R^{20} = \text{수소}$ ,  $x = 1$ ] ,
- [0082] 1-에티닐시클로헥실 포르메이트 [ $R^3 = \text{수소}$ ,  $R^4$  와  $R^5$  가 결합 = 펜타메틸렌,  $R^{20} = \text{수소}$ ,  $x = 1$ ] ,
- [0083] 1-메틸-1-페닐-2-프로피닐 포르메이트 [ $R^3 = \text{수소}$ ,  $R^4 = \text{페닐}$ ,  $R^5 = \text{메틸}$ ,  $R^{20} = \text{수소}$ ,  $x = 1$ ] ,
- [0084] 1,1-디페닐-2-프로피닐 포르메이트 [ $R^3 = \text{수소}$ ,  $R^4 = R^5 = \text{페닐}$ ,  $R^{20} = \text{수소}$ ,  $x = 1$ ] ,
- [0085] 2-부티닐 아세테이트 [ $R^3 = \text{메틸}$ ,  $R^4 = R^5 = \text{수소}$ ,  $R^{20} = \text{메틸}$ ,  $x = 1$ ] ,
- [0086] 3-부티닐 아세테이트 [ $R^3 = R^4 = R^5 = \text{수소}$ ,  $R^{20} = \text{메틸}$ ,  $x = 2$ ] ,
- [0087] 2-펜티닐 아세테이트 [ $R^3 = \text{에틸}$ ,  $R^4 = R^5 = \text{수소}$ ,  $R^{20} = \text{메틸}$ ,  $x = 1$ ] ,
- [0088] 1-메틸-2-부티닐 아세테이트 [ $R^3 = R^4 = \text{메틸}$ ,  $R^5 = \text{수소}$ ,  $R^{20} = \text{메틸}$ ,  $x = 1$ ] ,
- [0089] 1,1-디메틸-2-프로피닐 아세테이트 [ $R^3 = \text{수소}$ ,  $R^4 = R^5 = \text{메틸}$ ,  $R^{20} = \text{메틸}$ ,  $x = 1$ ] ,
- [0090] 1,1-디에틸-2-프로피닐 아세테이트 [ $R^3 = \text{수소}$ ,  $R^4 = R^5 = \text{에틸}$ ,  $R^{20} = \text{메틸}$ ,  $x = 1$ ] ,
- [0091] 1-에틸-1-메틸-2-프로피닐 아세테이트 [ $R^3 = \text{수소}$ ,  $R^4 = \text{에틸}$ ,  $R^5 = \text{메틸}$ ,  $R^{20} = \text{메틸}$ ,  $x = 1$ ] ,
- [0092] 1-이소부틸-1-메틸-2-프로피닐 아세테이트 [ $R^3 = \text{수소}$ ,  $R^4 = \text{이소부틸}$ ,  $R^5 = \text{메틸}$ ,  $R^{20} = \text{메틸}$ ,  $x = 1$ ] ,
- [0093] 1,1-디메틸-2-부티닐 아세테이트 [ $R^3 = R^4 = R^5 = \text{메틸}$ ,  $R^{20} = \text{메틸}$ ,  $x = 1$ ] ,
- [0094] 1-에티닐시클로헥실 아세테이트 [ $R^3 = \text{수소}$ ,  $R^4$  와  $R^5$  가 결합 = 펜타메틸렌,  $R^{20} = \text{메틸}$ ,  $x = 1$ ] ,
- [0095] 1-메틸-1-페닐-2-프로피닐 아세테이트 [ $R^3 = \text{수소}$ ,  $R^4 = \text{페닐}$ ,  $R^5 = \text{메틸}$ ,  $R^{20} = \text{메틸}$ ,  $x = 1$ ] ,
- [0096] 1,1-디페닐-2-프로피닐 아세테이트 [ $R^3 = \text{수소}$ ,  $R^4 = R^5 = \text{페닐}$ ,  $R^{20} = \text{메틸}$ ,  $x = 1$ ] ,
- [0097] 1,1-디메틸-2-프로피닐 프로피오네이트 [ $R^3 = \text{수소}$ ,  $R^4 = R^5 = \text{메틸}$ ,  $R^{20} = \text{에틸}$ ,  $x = 1$ ] .
- [0098] (3)  $Y^1 = -SO_2R^{20}$  인 경우
- [0099] 2-프로피닐 메탄술포네이트 [ $R^3 = R^4 = R^5 = \text{수소}$ ,  $R^{20} = \text{메틸}$ ,  $x = 1$ ] ,
- [0100] 1-메틸-2-프로피닐 메탄술포네이트 [ $R^3 = \text{수소}$ ,  $R^4 = \text{메틸}$ ,  $R^5 = \text{수소}$ ,  $R^{20} = \text{메틸}$ ,  $x = 1$ ] ,

- [0101] 2-프로피닐 에탄술폰네이트 [ $R^3=R^4=R^5$ =수소,  $R^{20}$ =에틸,  $x=1$ ] ,
- [0102] 2-프로피닐 프로판술폰네이트 [ $R^3=R^4=R^5$ =수소,  $R^{20}$ =프로필,  $x=1$ ] ,
- [0103] 2-프로피닐 p-톨루엔술폰네이트 [ $R^3=R^4=R^5$ =수소,  $R^{20}$ =p-톨릴,  $x=1$ ] ,
- [0104] 2-프로피닐 시클로헥실술폰네이트 [ $R^3=R^4=R^5$ =수소,  $R^{20}$ =시클로헥실,  $x=1$ ] ,
- [0105] 2-부티닐 메탄술폰네이트 [ $R^3$ =메틸,  $R^4=R^5$ =수소,  $R^{20}$ =메틸,  $x=1$ ] ,
- [0106] 3-부티닐 메탄술폰네이트 [ $R^3=R^4=R^5$ =수소,  $R^{20}$ =메틸,  $x=2$ ] ,
- [0107] 2-펜티닐 메탄술폰네이트 [ $R^3$ =에틸,  $R^4=R^5$ =수소,  $R^{20}$ =메틸,  $x=1$ ] ,
- [0108] 1-메틸-2-부티닐 메탄술폰네이트 [ $R^3=R^4$ =메틸,  $R^5$ =수소,  $R^{20}$ =메틸,  $x=1$ ] ,
- [0109] 1,1-디메틸-2-프로피닐 메탄술폰네이트 [ $R^3$ =수소,  $R^4=R^5$ =메틸,  $R^{20}$ =메틸,  $x=1$ ] ,
- [0110] 1,1-디에틸-2-프로피닐 메탄술폰네이트 [ $R^3$ =수소,  $R^4=R^5$ =에틸,  $R^{20}$ =메틸,  $x=1$ ] ,
- [0111] 1-에틸-1-메틸-2-프로피닐 메탄술폰네이트 [ $R^3$ =수소,  $R^4$ =에틸,  $R^5$ =메틸,  $R^{20}$ =메틸,  $x=1$ ] ,
- [0112] 1-이소부틸-1-메틸-2-프로피닐 메탄술폰네이트 [ $R^3$ =수소,  $R^4$ =이소부틸,  $R^5$ =메틸,  $R^{20}$ =메틸,  $x=1$ ] ,
- [0113] 1,1-디메틸-2-부티닐 메탄술폰네이트 [ $R^3=R^4=R^5$ =메틸,  $R^{20}$ =메틸,  $x=1$ ] ,
- [0114] 1-에티닐시클로헥실 메탄술폰네이트 [ $R^3$ =수소,  $R^4$ 와  $R^5$ 가 결합=펜타메틸렌,  $R^{20}$ =메틸,  $x=1$ ] ,
- [0115] 1-메틸-1-페닐-2-프로피닐 메탄술폰네이트 [ $R^3$ =수소,  $R^4$ =페닐,  $R^5$ =메틸,  $R^{20}$ =메틸,  $x=1$ ] ,
- [0116] 1,1-디페닐-2-프로피닐 메탄술폰네이트 [ $R^3$ =수소,  $R^4=R^5$ =페닐,  $R^{20}$ =메틸,  $x=1$ ] ,
- [0117] 1,1-디메틸-2-프로피닐 에탄술폰네이트 [ $R^3$ =수소,  $R^4=R^5$ =메틸,  $R^{20}$ =에틸,  $x=1$ ] .
- [0118] 상기 식 (III) 으로 표시되는 알킨 화합물의 구체예로는 하기의 화합물을 들 수 있다.
- [0119] (1)  $Y^2 = -COOR^{21}$  및  $Y^3 = -COOR^{22}$  인 경우
- [0120] 2-부티닐렌 비스(메틸 카르보네이트) [ $R^6=R^7=R^8=R^9$ =수소,  $R^{21}=R^{22}$ =메틸,  $x=1$ ] ,
- [0121] 2-부티닐렌 비스(에틸 카르보네이트) [ $R^6=R^7=R^8=R^9$ =수소,  $R^{21}=R^{22}$ =에틸,  $x=1$ ] ,
- [0122] 1,4-디메틸-2-부티닐렌 비스(메틸 카르보네이트) [ $R^6=R^8$ =메틸,  $R^7=R^9$ =수소,  $R^{21}=R^{22}$ =메틸,  $x=1$ ] ,
- [0123] 1,4-디메틸-2-부티닐렌 비스(에틸 카르보네이트) [ $R^6=R^8$ =메틸,  $R^7=R^9$ =수소,  $R^{21}=R^{22}$ =에틸,  $x=1$ ] ,
- [0124] 1,1,4,4-테트라메틸-2-부티닐렌 비스(메틸 카르보네이트) ( $R^6=R^7=R^8=R^9$ =메틸,  $R^{21}=R^{22}$ =메틸,  $x=1$ ) ,
- [0125] 1,1,4,4-테트라메틸-2-부티닐렌 비스(에틸 카르보네이트) [ $R^6=R^7=R^8=R^9$ =메틸,  $R^{21}=R^{22}$ =에틸,  $x=1$ ] .
- [0126] (2)  $Y^2 = -COR^{21}$  및  $Y^3 = -COR^{22}$  인 경우
- [0127] 2-부티닐렌 디포르메이트 ( $R^6=R^7=R^8=R^9=R^{21}=R^{22}$ =수소,  $x=1$ ) ,
- [0128] 2-부티닐렌 디아세테이트 [ $R^6=R^7=R^8=R^9$ =수소,  $R^{21}=R^{22}$ =메틸,  $x=1$ ] ,

- [0129] 2-부티닐렌 디프로피오네이트 [ $R^6=R^7=R^8=R^9$  = 수소,  $R^{21}=R^{22}$  = 에틸,  $x=1$ ] ,
- [0130] 1,4-디메틸-2-부티닐렌 디포르메이트 [ $R^6=R^8$  = 메틸,  $R^7=R^9=R^{21}=R^{22}$  = 수소,  $x=1$ ] ,
- [0131] 1,4-디메틸-2-부티닐렌 디아세테이트 [ $R^6=R^8$  = 메틸,  $R^7=R^9$  = 수소,  $R^{21}=R^{22}$  = 메틸,  $x=1$ ] ,
- [0132] 1,4-디메틸-2-부티닐렌 디프로피오네이트 [ $R^6=R^8$  = 메틸,  $R^7=R^9$  = 수소,  $R^{21}=R^{22}$  = 에틸,  $x=1$ ] ,
- [0133] 1,1,4,4-테트라메틸-2-부티닐렌 디포르메이트 [ $R^6=R^7=R^8=R^9$  = 메틸,  $R^{21}=R^{22}$  = 수소,  $x=1$ ] ,
- [0134] 1,1,4,4-테트라메틸-2-부티닐렌 디아세테이트 [ $R^6=R^7=R^8=R^9$  = 메틸,  $R^{21}=R^{22}$  = 메틸,  $x=1$ ] ,
- [0135] 1,1,4,4-테트라메틸-2-부티닐렌 디프로피오네이트 [ $R^6=R^7=R^8=R^9$  = 메틸,  $R^{21}=R^{22}$  = 에틸,  $x=1$ ] .
- [0136] (3)  $Y^2 = -SO_2R^{21}$  및  $Y^3 = -SO_2R^{22}$  인 경우
- [0137] 2-부티닐렌 비스(디메탄술포네이트) [ $R^6=R^7=R^8=R^9$  = 수소,  $R^{21}=R^{22}$  = 메틸,  $x=1$ ] ,
- [0138] 2-부티닐렌 비스 (디에탄술포네이트) [ $R^6=R^7=R^8=R^9$  = 수소,  $R^{21}=R^{22}$  = 에틸,  $x=1$ ] ,
- [0139] 1,4-디메틸-2-부티닐렌 비스(디메탄술포네이트) [ $R^6=R^8$  = 메틸,  $R^7=R^9$  = 수소,  $R^{21}=R^{22}$  = 메틸,  $x=1$ ] ,
- [0140] 1,4-디메틸-2-부티닐렌 비스(디에탄술포네이트) [ $R^6=R^8$  = 메틸,  $R^7=R^9$  = 수소,  $R^{21}=R^{22}$  = 에틸,  $x=1$ ] ,
- [0141] 1,1,4,4-테트라메틸-2-부티닐렌 비스(디메탄술포네이트) [ $R^6=R^7=R^8=R^9$  = 메틸,  $R^{21}=R^{22}$  = 메틸,  $x=1$ ] ,
- [0142] 1,1,4,4-테트라메틸-2-부티닐렌 비스(디에탄술포네이트) [ $R^6=R^7=R^8=R^9$  = 메틸,  $R^{21}=R^{22}$  = 에틸,  $x=1$ ] .
- [0143] 상기 식 (IV) 로 표시되는 알킨 화합물의 구체예로는 하기의 화합물을 들 수 있다.
- [0144] (1)  $Y^4 = -COOR^{23}$  및  $Y^5 = -COOR^{24}$  인 경우
- [0145] 2,4-헥사다이닐렌 비스(메틸 카르보네이트) [ $R^{10}=R^{11}=R^{12}=R^{13}$  = 수소,  $R^{23}=R^{24}$  = 메틸,  $x=1$ ] ,
- [0146] 2,4-헥사다이닐렌 비스 (에틸 카르보네이트) [ $R^{10}=R^{11}=R^{12}=R^{13}$  = 수소,  $R^{23}=R^{24}$  = 에틸,  $x=1$ ] ,
- [0147] 1,1,6,6-테트라메틸-2,4-헥사다이닐렌 비스 (메틸 카르보네이트) [ $R^{10}=R^{11}=R^{12}=R^{13}$  = 메틸,  $R^{23}=R^{24}$  = 메틸,  $x=1$  ] ,
- [0148] 1,1,6,6-테트라메틸-2,4-헥사다이닐렌 비스 (에틸 카르보네이트) [ $R^{10}=R^{11}=R^{12}=R^{13}$  = 메틸,  $R^{23}=R^{24}$  = 에틸,  $x=1$  ] .
- [0149] (2)  $Y^4 = -COR^{23}$  및  $Y^5 = -COR^{24}$  인 경우
- [0150] 2,4-헥사다이닐렌 디포르메이트 [ $R^{10}=R^{11}=R^{12}=R^{13}=R^{23}=R^{24}$  = 수소,  $x=1$ ] ,
- [0151] 2,4-헥사다이닐렌 디아세테이트 [ $R^{10}=R^{11}=R^{12}=R^{13}$  = 수소,  $R^{23}=R^{24}$  = 메틸,  $x=1$ ] ,
- [0152] 2,4-헥사다이닐렌 디프로피오네이트 [ $R^{10}=R^{11}=R^{12}=R^{13}$  = 수소,  $R^{23}=R^{24}$  = 에틸,  $x=1$ ] ,
- [0153] 1,1,6,6-테트라메틸-2,4-헥사다이닐렌 디포르메이트 [ $R^{10}=R^{11}=R^{12}=R^{13}$  = 메틸,  $R^{23}=R^{24}$  = 수소,  $x=1$ ] ,
- [0154] 1,1,6,6-테트라메틸-2,4-헥사다이닐렌 디아세테이트 [ $R^{10}=R^{11}=R^{12}=R^{13}$  = 메틸,  $R^{23}=R^{24}$  = 메틸,  $x=1$ ] ,
- [0155] 1,1,6,6-테트라메틸-2,4-헥사다이닐렌 디프로피오네이트 [ $R^{10}=R^{11}=R^{12}=R^{13}$  = 메틸,  $R^{23}=R^{24}$  = 에틸,  $x=1$ ].

- [0156] (3)  $Y^4 = -SO_2R^{23}$  및  $Y^5 = -SO_2R^{24}$  인 경우
- [0157] 2,4-헥사다이닐렌 비스(메탄술포네이트) [ $R^{10} = R^{11} = R^{12} = R^{13} =$ 수소,  $R^{23} = R^{24} =$ 메틸,  $x = 1$ ] ,
- [0158] 2,4-헥사다이닐렌 비스(에탄술포네이트) [ $R^{10} = R^{11} = R^{12} = R^{13} =$ 수소,  $R^{23} = R^{24} =$ 에틸,  $x = 1$ ] ,
- [0159] 1,1,6,6-테트라메틸-2,4-헥사다이닐렌 비스(메탄 술포네이트) [ $R^{10} = R^{11} = R^{12} = R^{13} =$ 메틸,  $R^{23} = R^{24} =$ 메틸,  $x = 1$ ] ,
- [0160] 1,1,6,6-테트라메틸-2,4-헥사다이닐렌 비스(에탄 술포네이트) [ $R^{10} = R^{11} = R^{12} = R^{13} =$ 메틸,  $R^{23} = R^{24} =$ 에틸,  $x = 1$ ] .
- [0161] 상기 식 (V) 로 표시되는 알킨 화합물의 구체예로는 하기의 화합물을 들 수 있다.
- [0162] 디(2-프로피닐)카르보네이트 [ $R^{14} = R^{15} = R^{16} = R^{17} = R^{18} = R^{19} =$ 수소,  $x = 1$ ] ,
- [0163] 비스(1-메틸-2-프로피닐)카르보네이트 [ $R^{14} = R^{16} = R^{18} = R^{19} =$ 수소,  $R^{15} = R^{17} =$ 메틸,  $x = 1$ ] ,
- [0164] 디(2-부티닐)카르보네이트 [ $R^{14} = R^{19} =$ 메틸,  $R^{15} = R^{16} = R^{17} = R^{18} =$ 수소,  $x = 1$ ] ,
- [0165] 디(3-부티닐)카르보네이트 [ $R^{14} = R^{15} = R^{16} = R^{17} = R^{18} = R^{19} =$ 수소,  $x = 2$ ] ,
- [0166] 디(2-펜티닐)카르보네이트 [ $R^{14} = R^{19} =$ 에틸,  $R^{15} = R^{16} = R^{17} = R^{18} =$ 수소,  $x = 1$ ] ,
- [0167] 비스(1-메틸-2-부티닐)카르보네이트 [ $R^{14} = R^{15} = R^{16} = R^{19} =$ 메틸,  $R^{17} = R^{18} =$ 수소,  $x = 1$ ] ,
- [0168] 2-프로피닐2-부티닐카르보네이트 [ $R^{14} = R^{15} = R^{16} = R^{17} = R^{18} =$ 수소,  $R^{19} =$ 메틸,  $x = 1$ ] ,
- [0169] 비스(1,1-디메틸-2-프로피닐)카르보네이트 [ $R^{14} = R^{19} =$ 수소,  $R^{15} = R^{16} = R^{17} = R^{18} =$ 메틸,  $x = 1$ ] ,
- [0170] 비스(1,1-디에틸-2-프로피닐)카르보네이트 [ $R^{14} = R^{19} =$ 수소,  $R^{15} = R^{16} = R^{17} = R^{18} =$ 에틸,  $x = 1$ ] ,
- [0171] 비스(1-에틸-1-메틸-2-프로피닐)카르보네이트 [ $R^{14} = R^{19} =$ 수소,  $R^{15} = R^{17} =$ 에틸,  $R^{16} = R^{18} =$ 메틸,  $x = 1$ ] ,
- [0172] 비스(1-이소부틸-1-메틸-2-프로피닐)카르보네이트 [ $R^{14} = R^{19} =$ 수소,  $R^{15} = R^{17} =$ 이소부틸,  $R^{16} = R^{18} =$ 메틸,  $x = 1$ ] ,
- [0173] 비스(1,1-디메틸-2-부티닐)카르보네이트 [ $R^{14} = R^{15} = R^{16} = R^{17} = R^{18} = R^{19} =$ 메틸,  $x = 1$ ] ,
- [0174] 비스(1-에티닐시클로헥실)카르보네이트 [ $R^{14} = R^{19} =$ 수소,  $R^{15}$  와  $R^{16}$  이 결합=펜타메틸렌,  $R^{17}$  과  $R^{18}$  이 결합=헨타메틸렌,  $x = 1$ ] .
- [0175] 상기 식 (VI) 으로 표시되는 알킨 화합물의 구체예로는 하기의 화합물을 들 수 있다.
- [0176] (1) W 가 술포시드기인 경우
- [0177] 디(2-프로피닐)술포이트 [ $R^{25} = R^{26} = R^{27} =$ 수소,  $Y^6 = 2$ -프로피닐,  $x = 1$ ] ,
- [0178] 비스(1-메틸-2-프로피닐)술포이트 [ $R^{25} =$ 수소,  $R^{26} =$ 메틸,  $R^{27} =$ 수소,  $Y^6 = 1$ -메틸-2-프로피닐,  $x = 1$ ] ,
- [0179] 디(2-부티닐)술포이트 [ $R^{25} =$ 메틸,  $R^{26} = R^{27} =$ 수소,  $Y^6 = 2$ -부티닐,  $x = 1$ ] ,
- [0180] 디(3-부티닐)술포이트 [ $R^{25} = R^{26} = R^{27} =$ 수소,  $Y^6 = 3$ -부티닐,  $x = 2$ ] ,
- [0181] 디(2-펜티닐)술포이트 [ $R^{25} =$ 에틸,  $R^{26} = R^{27} =$ 수소,  $Y^6 = 2$ -펜티닐,  $x = 1$ ] ,
- [0182] 비스(1-메틸-2-부티닐)술포이트 [ $R^{25} = R^{26} =$ 메틸,  $R^{27} =$ 수소,  $Y^6 = 1$ -메틸-2-부티닐,  $x = 1$ ] ,
- [0183] 비스(1,1-디메틸-2-프로피닐)술포이트 [ $R^{25} =$ 수소,  $R^{26} = R^{27} =$ 메틸,  $Y^6 = 1,1$ -디메틸-2-프로피닐,  $x = 1$ ] ,

- [0184] 비스(1,1-디에틸-2-프로피닐)술폰아이드 [ $R^{25}$  = 수소,  $R^{26} = R^{27}$  = 에틸,  $Y^6$  = 1,1-디에틸-2-프로피닐,  $x=1$ ] ,
- [0185] 비스(1-에틸-1-메틸-2-프로피닐)술폰아이드 [ $R^{25}$  = 수소,  $R^{26}$  = 에틸,  $R^{27}$  = 메틸,  $Y^6$  = 1-에틸-1-메틸-2-프로피닐,  $x=1$ ] ,
- [0186] 비스(1-이소부틸-1-메틸-2-프로피닐)술폰아이드 [ $R^{25}$  = 수소,  $R^{26}$  = 이소부틸,  $R^{27}$  = 메틸,  $Y^6$  = 1-이소부틸-1-메틸-프로피닐,  $x=1$ ] ,
- [0187] 비스(1,1-디메틸-2-부티닐)술폰아이드 [ $R^{25} = R^{26} = R^{27}$  = 메틸,  $Y^6$  = 1,1-디메틸-2-부티닐,  $x=1$ ] ,
- [0188] 비스(1-에티닐시클로헥실)술폰아이드 [ $R^{25}$  = 수소,  $R^{26}$  과  $R^{27}$  이 결합 = 펜타메틸렌,  $Y^6$  = 1-에티닐시클로헥실,  $x=1$ ] ,
- [0189] 비스(1-메틸-1-페닐-2-프로피닐)술폰아이드 [ $R^{25}$  = 수소,  $R^{26}$  = 페닐,  $R^{27}$  = 메틸,  $Y^6$  = 1-메틸-1-페닐-2-프로피닐,  $x=1$ ] ,
- [0190] 비스(1,1-디페닐-2-프로피닐)술폰아이드 [ $R^{25}$  = 수소,  $R^{26} = R^{27}$  = 페닐,  $Y^6$  = 1,1-디페닐-2-프로피닐,  $x=1$ ] ,
- [0191] 메틸 2-프로피닐술폰아이드 [ $R^{25} = R^{26} = R^{27}$  = 수소,  $Y^6$  = 메틸,  $x=1$ ] ,
- [0192] 메틸 1-메틸-2-프로피닐술폰아이드 [ $R^{25}$  = 수소,  $R^{26}$  = 메틸,  $R^{27}$  = 수소,  $Y^6$  = 메틸,  $x=1$ ] ,
- [0193] 에틸 2-프로피닐술폰아이드 [ $R^{25} = R^{26} = R^{27}$  = 수소,  $Y^6$  = 에틸,  $x=1$ ] ,
- [0194] 페닐 2-프로피닐술폰아이드 [ $R^{25} = R^{26} = R^{27}$  = 수소,  $Y^6$  = 페닐,  $x=1$ ] ,
- [0195] 시클로헥실 2-프로피닐술폰아이드 [ $R^{25} = R^{26} = R^{27}$  = 수소,  $Y^6$  = 시클로헥실,  $x=1$ ] .
- [0196] (2) W 가 술폰기인 경우
- [0197] 디(2-프로피닐)술폰아이드 [ $R^{25} = R^{26} = R^{27}$  = 수소,  $Y^6$  = 2-프로피닐,  $x=1$ ] ,
- [0198] 비스(1-메틸-2-프로피닐)술폰아이드 [ $R^{25}$  = 수소,  $R^{26}$  = 메틸,  $R^{27}$  = 수소,  $Y^6$  = 1-메틸-2-프로피닐,  $x=1$ ] ,
- [0199] 디(2-부티닐)술폰아이드 [ $R^{25}$  = 메틸,  $R^{26} = R^{27}$  = 수소,  $Y^6$  = 2-부티닐,  $x=1$ ] ,
- [0200] 디(3-부티닐)술폰아이드 [ $R^{25} = R^{26} = R^{27}$  = 수소,  $Y^6$  = 3-부티닐,  $x=2$ ] ,
- [0201] 디(2-펜티닐)술폰아이드 [ $R^{25}$  = 에틸,  $R^{26} = R^{27}$  = 수소,  $Y^6$  = 2-펜티닐,  $x=1$ ] ,
- [0202] 비스(1-메틸-2-부티닐)술폰아이드 [ $R^{25} = R^{26}$  = 메틸,  $R^{27}$  = 수소,  $Y^6$  = 1-메틸-2-부티닐,  $x=1$ ] ,
- [0203] 비스(1,1-디메틸-2-프로피닐)술폰아이드 [ $R^{25}$  = 수소,  $R^{26} = R^{27}$  = 메틸,  $Y^6$  = 1,1-디메틸-2-프로피닐,  $x=1$ ] ,
- [0204] 비스(1,1-디에틸-2-프로피닐)술폰아이드 [ $R^{25}$  = 수소,  $R^{26} = R^{27}$  = 에틸,  $Y^6$  = 1,1-디에틸-2-프로피닐,  $x=1$ ] ,
- [0205] 비스(1-에틸-1-메틸-2-프로피닐)술폰아이드 [ $R^{25}$  = 수소,  $R^{26}$  = 에틸,  $R^{27}$  = 메틸,  $Y^6$  = 1-에틸-1-메틸-2-프로피닐,  $x=1$ ] ,
- [0206] 비스(1-이소부틸-1-메틸-2-프로피닐)술폰아이드 [ $R^{25}$  = 수소,  $R^{26}$  = 이소부틸,  $R^{27}$  = 메틸,  $Y^6$  = 1-이소부틸-1-메틸-2-프로피닐,  $x=1$ ] ,
- [0207] 비스(1,1-디메틸-2-부티닐)술폰아이드 [ $R^{25} = R^{26} = R^{27}$  = 메틸,  $Y^6$  = 1,1-디메틸-2-부티닐,  $x=1$ ] ,
- [0208] 비스(1-에티닐시클로헥실)술폰아이드 [ $R^{25}$  = 수소,  $R^{26}$  과  $R^{27}$  이 결합 = 펜타메틸렌,  $Y^6$  = 1-에티닐시클로헥실,

$x=1$  ] ,

- [0209] 비스(1-메틸-1-페닐-2-프로피닐)술페이트 [ $R^{25}$  = 수소,  $R^{26}$  = 페닐,  $R^{27}$  = 메틸,  $Y^6$  = 1-메틸-1-페닐-2-프로피닐,  $x=1$  ] ,
- [0210] 비스(1,1-디페닐-2-프로피닐)술페이트 [ $R^{25}$  = 수소,  $R^{26} = R^{27}$  = 페닐,  $Y^6$  = 1,1-디페닐-2-프로피닐,  $x=1$  ] ,
- [0211] 메틸 2-프로피닐술페이트 [ $R^{25} = R^{26} = R^{27}$  = 수소,  $Y^6$  = 메틸,  $x=1$  ] ,
- [0212] 메틸 1-메틸-2-프로피닐술페이트 [ $R^{25}$  = 수소,  $R^{26}$  = 메틸,  $R^{27}$  = 수소,  $Y^6$  = 메틸,  $x=1$  ] ,
- [0213] 에틸 2-프로피닐술페이트 [ $R^{25} = R^{26} = R^{27}$  = 수소,  $Y^6$  = 에틸,  $x=1$  ] ,
- [0214] 페닐 2-프로피닐술페이트 [ $R^{25} = R^{26} = R^{27}$  = 수소,  $Y^6$  = 페닐,  $x=1$  ] ,
- [0215] 시클로헥실2-프로피닐술페이트 [ $R^{25} = R^{26} = R^{27}$  = 수소,  $Y^6$  = 시클로헥실,  $x=1$  ] .
- [0216] (3) W 가 옥살릴인 경우
- [0217] 디(2-프로피닐)옥살레이트 [ $R^{25} = R^{26} = R^{27}$  = 수소,  $Y^6$  = 2-프로피닐,  $x=1$  ] ,
- [0218] 비스(1-메틸-2-프로피닐)옥살레이트 [ $R^{25}$  = 수소,  $R^{26}$  = 메틸,  $R^{27}$  = 수소,  $Y^6$  = 1-메틸-2-프로피닐,  $x=1$  ] ,
- [0219] 디(2-부티닐)옥살레이트 [ $R^{25}$  = 메틸,  $R^{26} = R^{27}$  = 수소,  $Y^6$  = 2-부티닐,  $x=1$  ] ,
- [0220] 디(3-부티닐)옥살레이트 [ $R^{25} = R^{26} = R^{27}$  = 수소,  $Y^6$  = 3-부티닐,  $x=2$  ] ,
- [0221] 디(2-펜티닐)옥살레이트 [ $R^{25}$  = 에틸,  $R^{26} = R^{27}$  = 수소,  $Y^6$  = 2-펜티닐,  $x=1$  ] ,
- [0222] 비스(1-메틸-2-부티닐)옥살레이트 [ $R^{25} = R^{26}$  = 메틸,  $R^{27}$  = 수소,  $Y^6$  = 1-메틸-2-부티닐,  $x=1$  ] ,
- [0223] 비스(1,1-디메틸-2-프로피닐)옥살레이트 [ $R^{25}$  = 수소,  $R^{26} = R^{27}$  = 메틸,  $Y^6$  = 1,1-디메틸-2-프로피닐,  $x=1$  ] ,
- [0224] 비스(1,1-디에틸-2-프로피닐)옥살레이트 [ $R^{25}$  = 수소,  $R^{26} = R^{27}$  = 에틸,  $Y^6$  = 1,1-디에틸-2-프로피닐,  $x=1$  ] ,
- [0225] 비스(1-에틸-1-메틸-2-프로피닐)옥살레이트 [ $R^{25}$  = 수소,  $R^{26}$  = 에틸,  $R^{27}$  = 메틸,  $Y^6$  = 1-에틸-1-메틸-2-프로피닐,  $x=1$  ] ,
- [0226] 비스(1-이소부틸-1-메틸-2-프로피닐)옥살레이트 [ $R^{25}$  = 수소,  $R^{26}$  = 이소부틸,  $R^{27}$  = 메틸,  $Y^6$  = 1-이소부틸-1-메틸-2-프로피닐,  $x=1$  ] ,
- [0227] 비스(1,1-디메틸-2-부티닐)옥살레이트 [ $R^{25} = R^{26} = R^{27}$  = 메틸,  $Y^6$  = 1,1-디메틸-2-부티닐,  $x=1$  ] ,
- [0228] 비스(1-에티닐시클로헥실)옥살레이트 [ $R^{25}$  = 수소,  $R^{26}$  과  $R^{27}$  이 결합 = 펜타메틸렌기,  $Y^6$  = 1-에티닐시클로헥실,  $x=1$  ] ,
- [0229] 비스(1-메틸-1-페닐-2-프로피닐)옥살레이트 [ $R^{25}$  = 수소,  $R^{26}$  = 페닐,  $R^{27}$  = 메틸,  $Y^6$  = 1-메틸-1-페닐-2-프로피닐,  $x=1$  ] ,
- [0230] 비스(1,1-디페닐-2-프로피닐)옥살레이트 [ $R^{25}$  = 수소,  $R^{26} = R^{27}$  = 페닐,  $Y^6$  = 1,1-디페닐-2-프로피닐,  $x=1$  ] ,
- [0231] 메틸 2-프로피닐옥살레이트 [ $R^{25} = R^{26} = R^{27}$  = 수소,  $Y^6$  = 메틸,  $x=1$  ] ,
- [0232] 메틸 1-메틸-2-프로피닐옥살레이트 [ $R^{25}$  = 수소,  $R^{26}$  = 메틸,  $R^{27}$  = 수소,  $Y^6$  = 메틸,  $x=1$  ] ,
- [0233] 에틸 2-프로피닐옥살레이트 [ $R^{25} = R^{26} = R^{27}$  = 수소,  $Y^6$  = 에틸,  $x=1$  ] ,

- [0234] 페닐 2-프로피닐옥살레이트 [ $R^{25}=R^{26}=R^{27}$  = 수소,  $Y^6$  = 페닐,  $x=1$ ] ,
- [0235] 시클로헥실2-프로피닐옥살레이트 [ $R^{25}=R^{26}=R^{27}$  = 수소,  $Y^6$  = 시클로헥실,  $x=1$ ] .
- [0236] 상기 식 (VII) 로 표시되는 알킨 화합물의 구체예로는 하기의 화합물을 들 수 있다.
- [0237] 2-펜틴 [ $R^{28}$  = 메틸,  $R^{29}$  = 에틸,  $p=1$ ] ,
- [0238] \*1-헥신 [ $R^{28}$  = 부틸,  $R^{29}$  = 수소,  $p=1$ ] ,
- [0239] 2-헥신 [ $R^{28}$  = 프로필,  $R^{29}$  = 메틸,  $p=1$ ] ,
- [0240] 3-헥신 [ $R^{28}=R^{29}$  = 에틸,  $p=1$ ] ,
- [0241] 1-헵틴 [ $R^{28}$  = 헵틸,  $R^{29}$  = 수소,  $p=1$ ] ,
- [0242] 1-옥틴 [ $R^{28}$  = 헥실,  $R^{29}$  = 수소,  $p=1$ ] ,
- [0243] 2-옥틴 [ $R^{28}$  = 메틸,  $R^{29}$  = 헵틸,  $p=1$ ] ,
- [0244] 4-옥틴 [ $R^{28}=R^{29}$  = 프로필,  $p=1$ ] ,
- [0245] 1-데신 [ $R^{28}$  = 옥틸,  $R^{29}$  = 수소,  $p=1$ ] ,
- [0246] 1-도데신 [ $R^{28}$  = 데실,  $R^{29}$  = 수소,  $p=1$ ] ,
- [0247] 페닐아세틸렌 [ $R^{28}$  = 페닐,  $R^{29}$  = 수소,  $p=1$ ] ,
- [0248] 1-페닐-1-프로핀 [ $R^{28}$  = 페닐,  $R^{29}$  = 메틸,  $p=1$ ] ,
- [0249] 1-페닐-1-부틴 [ $R^{28}$  = 페닐,  $R^{29}$  = 에틸,  $p=1$ ] ,
- [0250] 1-페닐-1-펜틴 [ $R^{28}$  = 페닐,  $R^{29}$  = 프로필,  $p=1$ ] ,
- [0251] 1-페닐-1-헥신 [ $R^{28}$  = 페닐,  $R^{29}$  = 부틸,  $p=1$ ] ,
- [0252] 디페닐아세틸렌 [ $R^{28}=R^{29}$  = 페닐,  $p=1$ ] ,
- [0253] 4-에티닐톨루엔 [ $R^{28}$  = p-톨릴,  $R^{29}$  = 수소,  $p=1$ ] ,
- [0254] 4-tert-부틸페닐아세틸렌 [ $R^{28}$  = 4-tert-부틸페닐,  $R^{29}$  = 수소,  $p=1$ ] ,
- [0255] 1-에티닐-4-플루오로벤젠 [ $R^{28}$  = p-플루오로페닐,  $R^{29}$  = 수소,  $p=1$ ] ,
- [0256] 1,4-디에티닐벤젠 [ $R^{28}$  = p-에티닐페닐,  $R^{29}$  = 수소,  $p=1$ ] ,
- [0257] 디시클로헥실아세틸렌 [ $R^{28}=R^{29}$  = 시클로헥실,  $p=1$ ] ,
- [0258] 1,4-디페닐부타디인 [ $R^{28}=R^{29}$  = 페닐,  $p=2$ ] .
- [0259] 비수전해액 중에서의 본 발명에서 사용하는 알킨 화합물의 함유량은, 과도하게 많으면 전해액의 전도도 등이 변하여 전지 성능이 저하된다. 알킨 화합물의 함유량은 전해액의 중량에 대하여 10중량% 이하가 바람직하고, 5중량% 이하가 더욱 바람직하고, 3중량% 이하가 가장 바람직하다. 또, 과도하게 적으면 충분한 피막이 형성되지 않는다. 따라서, 알킨 화합물의 결핍은 기대한 전지 특성이 얻어지지 않게 한다. 알킨 화합물의 함유량은 전해액의 중량에 대하여 0.01중량% 이상이 바람직하고, 0.05중량% 이상이 더욱 바람직하고, 0.1중량%

이상이 가장 바람직하다. 따라서, 알킨 화합물의 함유량은 비수전해액의 중량에 대하여 0.01~10중량%의 범위에 있는 것이 바람직하고, 0.05~5중량%의 범위에 있는 것이 더욱 바람직하고, 그리고 0.1~3중량%의 범위에 있는 것이 특히 바람직하다.

[0260] 본 발명의 비수전해액에서 사용되는 비수용매의 예로는, 에틸렌카르보네이트 (EC), 프로필렌카르보네이트 (PC), 부틸렌카르보네이트 (BC), 비닐에틸렌카르보네이트 (VEC) 등의 고리형 카르보네이트류나,  $\gamma$ -부티로락톤 (GBL),  $\gamma$ -발레로락톤 (GVL),  $\alpha$ -안젤리카락톤 (AGL) 등의 락톤류, 디메틸카르보네이트 (DMC), 메틸에틸카르보네이트 (MEC), 디에틸카르보네이트 (DEC), 메틸프로필카르보네이트 (MPC), 디프로필카르보네이트 (DPC), 메틸부틸카르보네이트 (MBC), 디부틸카르보네이트 (DBC) 등의 쇠형 카르보네이트류, 테트라히드로푸란, 2-메틸테트라히드로푸란, 1,4-디옥산, 1,2-디메톡시에탄, 1,2-디에톡시에탄, 1,2-디부톡시에탄 등의 에테르류, 아세토니트릴, 아디포니트릴 등의 니트릴류, 프로피온산메틸, 피발산메틸, 피발산부틸, 피발산옥틸 등의 쇠형 에스테르류, 디메틸포름아미드 등의 아미드류, 인산트리메틸이나 인산트리옥틸 등의 인산에스테르류, 1,3-프로판술폰, 1,4-프로판술폰, 디비닐술폰, 1,4-부탄디올 디메탄술포네이트, 에틸렌술포나이트, 프로필렌술포나이트, 에틸렌술포나이트, 프로필렌술포나이트 등의 S=O 함유 화합물 등을 들 수 있다.

[0261] 이들 비수용매의 조합은, 예를 들어 고리형 카르보네이트류와 쇠형 카르보네이트류의 조합, 고리형 카르보네이트류와 락톤류의 조합, 고리형 카르보네이트류와 쇠형 에스테르의 조합, 고리형 카르보네이트류와 쇠형 카르보네이트류와 락톤류의 조합, 고리형 카르보네이트류와 쇠형 카르보네이트류와 에테르류의 조합, 고리형 카르보네이트류와 쇠형 카르보네이트류와 쇠형 에스테르류의 조합 등 여러 가지의 조합을 들 수 있다. 고리형 카르보네이트류와 쇠형 카르보네이트류의 조합 또는 고리형 카르보네이트류와 락톤류와 쇠형 에스테르의 조합이 바람직하다. 고리형 카르보네이트와 쇠형 카르보네이트의 비율은 용량비율로 1:9 내지 10:0, 바람직하게는 2:8 내지 7:3 으로 하는 것이 좋다.

[0262] 본 발명의 비수전해액에서 사용되는 전해질염으로는, 예를 들어  $\text{LiPF}_6$ ;  $\text{LiBF}_4$ ;  $\text{LiClO}_4$ ;  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ ,  $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ ,  $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ ,  $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ ,  $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ ,  $\text{LiPF}_3(\text{iso-C}_3\text{F}_7)_3$ ,  $\text{LiPF}_5(\text{iso-C}_3\text{F}_7)$  등의 쇠형 알킬기를 함유하는 리튬염; 및  $(\text{CF}_2)_2(\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ ,  $(\text{CF}_2)_3(\text{SO}_2)_2\text{NLi}$  등의 고리형 알킬렌쇄를 함유하는 리튬염을 들 수 있다. 이들 전해질염은 1 종류로 사용해도 되고, 2 종류 이상 조합하여 사용해도 된다. 이들 전해질염이 용해되어 사용되는 농도는 상기한 비수용매에 대하여 통상 0.3M 이상이 바람직하고, 0.5M 이상이 더욱 바람직하고, 0.7M 이상이 가장 바람직하다. 또한 이들 전해질염의 농도는 3M 이하가 바람직하고, 2.5M 이하가 더욱 바람직하고, 2M 이하가 가장 바람직하다.

[0263] 본 발명의 비수전해액은, 예를 들어 상기한 에틸렌카르보네이트, 프로필렌카르보네이트, 메틸에틸카르보네이트와 같은 비수용매를 혼합하고 여기에 상기한 전해질염을 용해하여 비닐렌 카르보네이트 화합물 및 알킨 화합물을 용해함으로써 얻어진다.

[0264] 또, 본 발명의 비수전해액에 예를 들어 공기나 이산화탄소를 함유시킴으로써, 전해액의 분해에 의한 가스발생의 억제나 사이클 특성이나 보존 특성 등의 전지 성능을 향상시킬 수 있다.

[0265] 본 발명에 있어서, 비수전해액 중에 이산화탄소 또는 공기를 함유 (용해) 시키는 방법으로는, (1) 미리 비수전해액을 전지 내에 주입하기 전에 공기 또는 이산화탄소 함유 가스와 접촉시켜 함유시키는 방법, 또는 (2) 주입 후, 전지 밀봉구 앞 또는 뒤에 공기 또는 이산화탄소 함유 가스를 전지 내에 함유시키는 방법에 따를 수 있다. 또한 상기 두 방법을 조합하여 사용할 수도 있다. 공기나 이산화탄소 함유 가스는 최대한 수분을 함유하지 않는 것이 바람직하고, 이슬점  $-40^\circ\text{C}$  이하인 것이 바람직하고, 이슬점  $-50^\circ\text{C}$  이하인 것이 특히 바람직하다.

[0266] 그리고, 본 발명의 비수전해액에 있어서, 과충전시 전지의 안전성 확보를 위해 방향족 화합물을 추가로 함유할 수 있다. 방향족 화합물의 예시에는, 시클로헥실벤젠, 플루오로시클로헥실벤젠 화합물 (예, 1-플루오로-2-시클로헥실벤젠, 1-플루오로-3-시클로헥실벤젠, 1-플루오로-4-시클로헥실벤젠), 비페닐, 터페닐 (o-체, m-체, p-체), 디페닐에테르, 2-플루오로디페닐에테르, 4-디페닐에테르, 플루오로벤젠, 디플루오로벤젠 (o-체, m-체, p-체), 2-플루오로비페닐, 4-플루오로비페닐, 2,4-디플루오로아니솔, tert-부틸벤젠, 1,3-디-tert-부틸벤젠, 1-플루오로-4-tert-부틸벤젠, tert-아밀벤젠, 4-tert-부틸비페닐, tert-아밀비페닐, o-터페닐의 부분 수소화물 (1,2-디시클로헥실벤젠, 2-페닐비시클로헥실, 1,2-디페닐시클로헥산, o-시클로헥실비페닐, 이하, m-체, p-체의 경우도 동일), m-터페닐의 부분 수소화물, p-터페닐의 부분 수소화물이 포함된다. 비수전해액은 바람직하게는 0.1~5중량% 으로 방향족 화합물을 함유한다.

[0267] 방향족 화합물은 2 종 이상 조합하여 사용해도 되고, 그 경우, 예를 들어 비페닐과 시클로헥실벤젠, 시클로헥실



벤젠과 tert-부틸벤젠, 시클로헥실벤젠과 tert-아밀벤젠, 비페닐과 플루오로벤젠, 시클로헥실벤젠과 플루오로벤젠, 2,4-디플루오로아니솔과 시클로헥실벤젠, 시클로헥실벤젠과 1-플루오로-4-tert-부틸벤젠, 시클로헥실벤젠과 플루오로시클로헥실벤젠 화합물, 플루오로시클로헥실벤젠 화합물과 플루오로벤젠, 2,4-디플루오로아니솔과 플루오로시클로헥실벤젠 화합물이 포함된다. 혼합비율 (중량비) 은 50:50~10:90 이 바람직하고, 50:50~20:80 이 더욱 바람직하고, 50:50~25:75 가 가장 바람직하다. 그 중에서도 비닐렌 카르보네이트 화합물과 알킨 화합물을 병용하는 비수전해액계에서는 상기 방향족 화합물 중 1 종 이상이 불소치환된 방향족 화합물인 것이 바람직하다. 플루오로시클로헥실벤젠 화합물이 특히 바람직하다.

[0268] 본 발명의 비수전해액은, 이차전지, 특히 리튬 이차전지의 구성부재로서 사용된다. 이차전지를 구성하는 비수전해액 이외의 구성부재에 대해서는 특별히 한정되지 않는다. 종래 사용되고 있는 여러 가지 구성부재를 사용할 수 있다.

[0269] 예를 들어, 정극 활물질로는 코발트, 망간, 니켈을 함유하는 리튬과의 복합 금속 산화물이 사용된다. 이들 정극 활물질은 1 종만 선택하여 사용해도 된다. 2 종 이상의 정극 활물질을 혼합하여 사용해도 된다. 이러한 복합 금속 산화물로는, 예를 들어,  $LiCoO_2$ ,  $LiMn_2O_4$ ,  $LiNiO_2$ ,  $LiCo_{1-x}Ni_xO_2$  ( $0.01 < x < 1$ ) 등을 들 수 있다.

혼합물의 예시에는,  $LiCoO_2$  와  $LiMn_2O_4$ ,  $LiCoO_2$  와  $LiNiO_2$ ,  $LiMn_2O_4$  와  $LiNiO_2$  이 포함된다. 정극 활물질은 바람직하게는  $LiCoO_2$ ,  $LiMn_2O_4$ ,  $LiNiO_2$  와 같은 리튬 복합 금속 산화물이다. 이들 재료는 더욱 바람직하게는 충전 종료후의 개회로 전압이 Li 기준으로 4.3V 이상을 나타낸다. 정극 재료로서 Co 나 Ni 를 함유하는 리튬 복합 금속 산화물이 가장 바람직하다. 리튬 복합 금속 산화물의 일부가 타원소로 치환되어 있어도 된다.

예를 들어,  $LiCoO_2$  의 Co 의 일부를 Sn, Mg, Fe, Ti, Al, Zr, Cr, V, Ga, Zn, Cu 등으로 치환해도 된다.

[0270] 정극의 도전체로서, 화학변화를 일으키지 않는 전자전도재료이면 무엇이든 사용할 수 있다. 예를 들어, 천연흑연 (인편상 흑연 등), 인조흑연 등의 그라파이트류, 아세틸렌블랙, 케첸블랙, 첼넬블랙, 퍼네스블랙, 램프블랙, 서멀블랙 등의 카본블랙류 등을 들 수 있다. 또한 그라파이트류와 카본블랙류를 적절히 혼합하여 사용해도 된다. 도전체의 정극함제에 대한 첨가량은 1~10중량% 가 바람직하고, 특히 2~5중량% 가 바람직하다.

[0271] 정극은, 상기한 정극 활물질을 아세틸렌 블랙, 카본 블랙과 같은 도전체 및 결합제와 혼련하여 정극함제로 한 후, 이 정극 재료를 집전체에 압연하여 50℃~250℃ 정도의 온도로 2시간 정도 진공하에서 가열 처리함으로써 제작된다. 결합제의 예시에는 아세틸렌블랙, 카본블랙 등의 도전체 및 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE), 폴리불화비닐리덴 (PVDF), 스티렌과 부타디엔의 공중합체 (SBR), 아크릴로니트릴과 부타디엔의 공중합체 (NBR), 카르복시메틸셀룰로스 (CMC) 가 포함된다. 집전체의 예시에는 알루미늄박 및 스테인리스제 라스보드 (lath board) 가 포함된다.

[0272] 부극은 리튬을 흡장·방출 가능한 재료가 사용되며, 예를 들어 리튬 금속, 리튬합금 및 탄소재료, 예컨대 열분해탄소류, 코크스류, 그라파이트류 (인조흑연, 천연흑연 등), 유기 고분자 화합물 연소체 또는 탄소섬유, 주석, 주석 화합물, 규소, 규소 화합물이 사용된다.

[0273] 부극 (부극 활물질) 으로는, 탄소재료에서는 특히 격자면 (002) 의 면간격 ( $d_{002}$ ) 이 0.340nm 이하인 것이 바람직하다. 탄소 재료에서 간격 ( $d_{002}$ ) 이 0.335내지 0.340nm 인 흑연형 결정구조를 갖는 그라파이트류를 사용하는 것이 더욱 바람직하다. 이들 부극 활물질은 1 종류만 선택하여 사용해도 되고, 2 종류 이상을 조합하여 사용해도 된다. 또, 탄소재료와 같은 분말재료는 결합제와 혼련하여 부극함제로서 사용된다. 결합제의 예시에는 에틸렌프로필렌디엔타폴리머 (EPDM), 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE), 폴리불화비닐리덴 (PVDF), 스티렌과 부타디엔의 공중합체 (SBR), 아크릴로니트릴과 부타디엔의 공중합체 (NBR), 카르복시메틸셀룰로스 (CMC) 가 포함된다. 부극의 제조방법은 특별히 한정되지 않는다. 부극은 상기한 정극의 제조방법과 동일한 방법에 의해 제조할 수 있다.

[0274] 본 발명의 리튬 이차전지의 구조는 특별히 한정되는 것은 아니다. 정극, 부극 및 단층 또는 복층의 세퍼레이터를 갖는 코인형 전지, 그리고 정극, 부극 및 몰상의 세퍼레이터를 갖는 원통형 전지나 각형 전지 등을 일례로서 들 수 있다. 또, 세퍼레이터로는 공지된 미다공막, 직포, 부직포 등이 사용된다. 상기 미다공막은 폴리프로필렌, 폴리에틸렌과 같은 폴리올레핀으로 제조될 수 있다. 전지용 세퍼레이터는 단층 다공질 필름일 수 있다. 또한, 전지용 세퍼레이터는 두 층 이상의 다공질 필름일 수 있다. 본 발명에서 사용되는 전지용 세퍼레이터는, 제조조건에 따라서도 다르지만 투기도가 50~1000초/100cc 가 바람직하고, 100~800초

/100cc 가 더욱 바람직하고, 300~500초/100cc 가 가장 바람직하다. 투기도가 너무 높으면 리튬 이온 전도성이 저하하기 때문에 전지용 세퍼레이터로서의 기능이 충분하지 않다. 투기도가 너무 낮으면 기계적 강도가 저하된다. 또한 공공(空孔)률은 30~60% 가 바람직하고, 35~55% 가 더욱 바람직하고, 40~50% 가 가장 바람직하다. 특히 공공률을 상기 범위로 하면 전지의 용량특성이 향상되기 때문에 바람직하다. 그리고, 전지용 세퍼레이터의 두께는 가능한 한 얇은 것이 에너지 밀도를 높게 할 수 있어서 바람직하지만, 기계적 강도, 성능 등의 양면에서 5~50 $\mu$ m 가 바람직하고, 10~40 $\mu$ m 가 더욱 바람직하고, 15~25 $\mu$ m 가 가장 바람직하다.

[0275] 본 발명의 비수전해액은, 특히 정극합제층과 부극합제층이 높은 밀도를 갖도록 형성된 리튬 이차전지에서 특히 유효하다. 특히, 알루미늄박 상에 형성되는 정극합제층의 밀도는 3.2~4.0g/cm<sup>3</sup> 가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 3.3-3.9g/cm<sup>3</sup>, 가장 바람직하게는 3.4~3.8g/cm<sup>3</sup> 이다. 정극합제 밀도가 4.0g/cm<sup>3</sup> 를 초과하면 실질상 제작이 곤란해진다. 한편, 구리박 상에 형성되는 부극합제층의 밀도는 1.3~2.0g/cm<sup>3</sup>, 더욱 바람직하게는 1.4~1.9g/cm<sup>3</sup>, 가장 바람직하게는 1.5~1.8g/cm<sup>3</sup> 의 범위이다. 부극합제층의 밀도가 2.0g/cm<sup>3</sup> 를 초과하면 실질상 제작이 곤란해진다.

[0276] 본 발명에서의 바람직한 정극의 전극층의 두께 (집전체 편면당) 는 30~120 $\mu$ m, 바람직하게는 50~100 $\mu$ m 이고, 부극의 전극층의 두께 (집전체 편면당) 는 1~100 $\mu$ m, 바람직하게는 3~70 $\mu$ m 이다. 전극 재료층의 두께가 바람직한 상기 범위보다 얇으면 전극 재료층에서의 활물질량이 저하하기 때문에 전지용량이 작아진다. 한편, 그 두께가 상기 범위보다 두꺼우면 사이클 특성이나 레이트 특성이 저하하기 때문에 바람직하지 않다.

[0277] 또, 리튬 이차전지의 구성은 특별히 한정되는 것이 아니다. 상기 구성의 예시로, 정극, 부극, 다공막 세퍼레이터 및 전해액을 갖는 코인 전지나 원통형 전지, 각형 전지, 적층형 전지 등을 일례로 들 수 있다.

[0278] 본 발명에서의 리튬 이차전지는, 충전 종지 전압이 4.2V 보다 큰 경우에도 장기간에 걸쳐 우수한 사이클 특성을 갖고 있다. 특히 충전 종지 전압이 4.3V 이상과 같은 경우에도 우수한 사이클 특성을 갖고 있다. 방전 종지 전압은 2.5V 이상으로 할 수 있고, 나아가 2.8V 이상으로 할 수 있다. 전류값에 대해서는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 통상 0.1~3C 의 정전류 방전으로 사용된다. 또한 본 발명에서의 리튬 이차전지는 -40℃ 이상에서 충방전할 수 있지만, 바람직하게는 0℃ 이상이다. 또한 100℃ 이하에서 충방전할 수 있지만 바람직하게는 80℃ 이하이다.

[0279] 본 발명에서의 리튬 이차전지의 내압상승의 대책으로서, 밀봉구관에 안전밸브를 사용할 수 있다. 그 밖에 전지 캔이나 개스킷 등의 부재에 랜싱을 넣는 방법도 이용할 수 있다. 그 밖에 종래부터 알려져 있는 여러 가지 안전소자 (과전류방지 소자로서 퓨즈, 바이메탈, PTC 소자 중 적어도 1 종 이상) 를 설치하고 있는 것이 바람직하다.

[0280] 본 발명에서의 리튬 이차전지는 필요에 따라 복수 개를 직렬 및/또는 병렬로 조립 전지팩에 수납한다. 전지팩에는 PTC 소자, 온도 퓨즈, 퓨즈 및/또는 전류차단소자 등의 안전소자 외에 안전회로 (각 전지 및/또는 조립 전지 전체의 전압, 온도, 전류 등을 모니터링하여 전류를 차단하는 기능을 갖는 회로) 를 형성해도 된다.

[0281] [실시예]

[0282] 본 발명에 대하여 다음에 실시예 및 비교예를 들어 더 구체적으로 설명한다.

[0283] [실시예 1]

[0284] [비수전해액의 조제]

[0285] EC : PC : MEC (용량비)=30 : 5 : 65 인 비수용매를 조제했다. 상기 용매에 전해질염으로서 LiPF<sub>6</sub> 을 1M 의 농도가 되도록 용해하여 비수전해액을 조제했다. 상기 비수전해액에 대하여 2-프로피닐메틸카르보네이트 [화학식 II 의 알킨 화합물] 을 0.1중량% 을 첨가했다. 상기 용액에 비닐렌 카르보네이트를 3중량% 가 되도록 첨가하였다.

[0286] [리튬 이차전지의 제작 및 전지 특성의 측정]

[0287] LiCoO<sub>2</sub> (정극 활물질) 를 94중량%, 아세틸렌블랙 (도전제) 을 3중량%, 폴리불화비닐리덴 (결착제) 을 3중량% 의 비율로 혼합했다. 상기 혼합물에 1-메틸-2-피롤리돈 용매를 첨가했다. 상기 수득한 것을 알루미늄박 상에 도포하고 건조, 가압 성형, 가열 처리하고 정극합제층 (정극) 을 형성했다.

- [0288] 격자면 (002) 의 면간격 ( $d_{002}$ ) 이 0.335nm 인 흑연형 결정구조를 갖는 인조흑연 (부극 활물질) 을 95중량%, 폴리불화비닐리덴 (결착제) 을 5중량% 의 비율로 혼합했다. 상기 혼합물에 1-메틸-2-피롤리돈 (용매) 을 첨가했다. 상기 수득한 것을 구리박 상에 도포했다. 상기 혼합물을 건조, 가압 성형, 가열 처리하고 부극합체층 (부극) 을 형성했다.
- [0289] 전지용기 내에 정극, 부극, 그리고 폴리에틸렌 미다공성 필름의 세퍼레이터 (두께 20 $\mu$ m) 를 위치시켰다. 상기한 비수전해액을 배터리에 주입했다. 전지 밀봉구 앞에 이슬점이 -60 $^{\circ}$ C 인 공기를 전지 내에 함유시켜 18650사이즈의 원통 전지 (직경 18mm, 높이 65mm) 를 제작하였다. 전지에는 압력 개방구 및 내부전류 차단 장치 (PTC 소자) 를 형성하였다. 이 때, 정극합체층의 밀도는 3.5g/cm<sup>3</sup> 이고, 부극합체층의 밀도는 1.6g/cm<sup>3</sup> 이었다. 정극의 합체층의 두께 (집전체 편면당) 는 70 $\mu$ m 이고, 부극의 합체층의 두께 (집전체 편면당) 는 60 $\mu$ m 이었다.
- [0290] 이 18650전지를 사용하여 고온 (60 $^{\circ}$ C) 하에서 2.2A(1C) 의 정전류로 4.2V 까지 충전한 후, 중지 전압 4.2V 에 이르게 했다. 상기 배터리를 최종 전압 4.2V 하에 함께 3시간 충전하였다. 다음으로 2.2A(1C) 의 정전류 하에서 중지 전압 3.0V 까지 방전했다. 상기 충방전 사이클을 반복하였다. 초기 방전용량 (mAh) 은 비닐렌 카르보네이트를 3중량% 함유하고 알킨 화합물을 첨가하지 않은 1M LiPF<sub>6</sub>-EC/PC/MEC (용량비 30/5/65) 를 비수전해액으로 사용한 경우 (후술하는 비교예 1) 와 거의 동등했다. 300사이클 후의 전지 성능을 측정했다. 초기 방전용량을 100% 로 하였을 때의 방전용량 유지율은 79.2% 였다. 초기 방전용량 (상대값) 과 300사이클 후의 방전용량 유지율을 표 1 에 나타낸다.
- [0291] [실시예 2~4]
- [0292] 첨가제로서 2-프로피닐메틸카르보네이트를 비수전해액에 대하여 각각 0.5중량%, 1중량% 또는 5중량% 사용한 것 외에는 실시예 1 과 동일하게 비수전해액을 조제하고 18650사이즈의 원통 전지를 제작했다. 충방전 사이클 시험을 실시예 1 과 동일하게 하였다. 초기 방전용량 (상대값) 과 300사이클 후의 방전용량 유지율을 표 1 에 나타낸다.
- [0293] [실시예 5]
- [0294] 첨가제로서 2-프로피닐메틸카르보네이트 및 비닐렌 카르보네이트를 비수전해액에 대하여 각각 1중량% 및 0.1중량% 사용한 것 외에는 실시예 1 과 동일하게 비수전해액을 조제하고 18650사이즈의 원통 전지를 제작했다. 충방전 사이클 시험을 실시예 1 과 동일하게 하였다. 초기 방전용량 (상대값) 과 300사이클 후의 방전용량 유지율을 표 1 에 나타낸다.
- [0295] [실시예 6]
- [0296] 첨가제로서 2-프로피닐메틸카르보네이트 및 비닐렌 카르보네이트를 비수전해액에 대하여 각각 1중량% 및 5중량% 사용한 것 외에는 실시예 1 과 동일하게 비수전해액을 조제하고 18650사이즈의 원통 전지를 제작했다. 충방전 사이클 시험을 실시예 1 과 동일하게 하였다. 초기 방전용량 (상대값) 과 300사이클 후의 방전용량 유지율을 표 1 에 나타낸다.
- [0297] [비교예 1]
- [0298] 첨가제로서 2-프로피닐메틸카르보네이트를 사용하지 않고 비닐렌 카르보네이트를 비수전해액에 대하여 3중량% 을 첨가한 것 외에는 실시예 1 과 동일하게 비수전해액을 조제하고 18650사이즈의 원통 전지를 제작했다. 충방전 사이클 시험을 실시예 1 과 동일하게 하였다. 초기 방전용량 (상대값) 과 300사이클 후의 방전용량 유지율을 표 1 에 나타낸다.
- [0299] [비교예 2]
- [0300] 첨가제로서 비닐렌 카르보네이트를 사용하지 않고 2-프로피닐메틸카르보네이트를 비수전해액에 대하여 3중량% 을 첨가한 것 외에는 실시예 1 과 동일하게 비수전해액을 조제하고 18650사이즈의 원통 전지를 제작했다. 충방전 사이클 시험을 실시예 1 과 동일하게 하였다. 초기 방전용량 (상대값) 과 300사이클 후의 방전용량 유지율을 표 1 에 나타낸다.

표 1

리튬 이차전지	비닐렌 카르보네이트 (중량%)	2-프로피닐메틸카르보네이트 (중량%)	초기 방전용량	방전용량 유지율 (%)
실시예 1	3	0.1	1.00	79.2
실시예 2	3	0.5	1.00	82.1
실시예 3	3	1	1.00	82.5
실시예 4	3	5	1.00	81.1
실시예 5	0.1	1	1.00	78.3
실시예 6	5	1	1.00	80.1
비교예 1	3	0	1.00	64.3
비교예 2	0	3	1.00	65.8

[0302] 표 1의 결과로부터 알 수 있듯이, 방전 용량이 높은 유지율을 유지한다. 상기 탁월한 사이클 특성은 본 발명에 따라 비닐렌 카르보네이트 화합물과 알킨 화합물을 비수전해액에 병용 첨가하는 것에 의해 달성된다.

[0303] [실시예 7]

[0304] 알킨 화합물로서 2-프로피닐 메탄술포네이트 [화학식 II의 화합물]을 1중량% 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일하게 비수전해액을 조제하고 18650사이즈의 원통 전지를 제작했다. 충방전 사이클 시험을 실시예 1과 동일하게 하였다. 그 결과를 다음에 기재한다.

[0305] 초기 방전용량 (상대값) : 1.00

[0306] 300사이클 후의 방전용량 유지율 : 82.7

[0307] [실시예 8]

[0308] 알킨 화합물로서 2-부티닐렌 비스(메틸 카르보네이트) [화학식 III의 화합물]를 1중량% 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일하게 비수전해액을 조제하고 18650사이즈의 원통 전지를 제작했다. 충방전 사이클 시험을 실시예 1과 동일하게 하였다. 그 결과를 다음에 기재한다.

[0309] 초기 방전용량 (상대값) : 1.00

[0310] 300사이클 후의 방전용량 유지율 : 81.3

[0311] [실시예 9]

[0312] 알킨 화합물로서 2-부티닐렌 비스(메탄술포네이트) [화학식 III의 화합물]를 1중량% 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일하게 비수전해액을 조제하고 18650사이즈의 원통 전지를 제작했다. 충방전 사이클 시험을 실시예 1과 동일하게 하였다. 그 결과를 다음에 기재한다.

[0313] 초기 방전용량 (상대값) : 1.00

[0314] 300사이클 후의 방전용량 유지율 : 81.4

[0315] [실시예 10]

[0316] 알킨 화합물로서 2,4-헥사다이닐렌 비스(메틸)디카르보네이트 [화학식 IV의 화합물]를 1중량% 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일하게 비수전해액을 조제하고 18650사이즈의 원통 전지를 제작했다. 충방전 사이클 시험을 실시예 1과 동일하게 하였다. 그 결과를 다음에 기재한다.

[0317] 초기 방전용량 (상대값) : 1.00

[0318] 300사이클 후의 방전용량 유지율 : 80.3

[0319] [실시예 11]

[0320] 알킨 화합물로서 디(2-프로피닐)카르보네이트 [화학식 V의 화합물]를 0.5중량% 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일하게 비수전해액을 조제하고 18650사이즈의 원통 전지를 제작했다. 충방전 사이클 시험을 실시예 1과 동일하게 하였다. 그 결과를 다음에 기재한다.

- [0321] 초기 방전용량 (상대값) : 1.00
- [0322] 300사이클 후의 방전용량 유지율 : 80.5
- [0323] [실시예 12]
- [0324] 알킨 화합물로서 디(2-프로피닐)술폰아이트 [화학식 VI 의 화합물] 를 0.5중량% 사용한 것 외에는 실시예 1 과 동일하게 비수전해액을 조제하고 18650사이즈의 원통 전지를 제작했다. 충방전 사이클 시험을 실시예 1 과 동일하게 하였다. 그 결과를 다음에 기재한다.
- [0325] 초기 방전용량 (상대값) : 1.00
- [0326] 300사이클 후의 방전용량 유지율 : 82.5
- [0327] [실시예 13]
- [0328] 알킨 화합물로서 디(2-프로피닐)옥살레이트 [화학식 VI 의 화합물] 를 0.2중량% 사용한 것 외에는 실시예 1 과 동일하게 비수전해액을 조제하고 18650사이즈의 원통 전지를 제작했다. 충방전 사이클 시험을 실시예 1 과 동일하게 하였다. 그 결과를 다음에 기재한다.
- [0329] 초기 방전용량 (상대값) : 1.00
- [0330] 300사이클 후의 방전용량 유지율 : 81.7
- [0331] [실시예 14]
- [0332] 알킨 화합물로서 페닐아세틸렌 [화학식 VII 의 화합물] 을 0.1중량% 사용한 것 외에는 실시예 1 과 동일하게 비수전해액을 조제하고 18650사이즈의 원통 전지를 제작했다. 충방전 사이클 시험을 실시예 1 과 동일하게 하였다. 그 결과를 다음에 기재한다.
- [0333] 초기 방전용량 (상대값) : 1.00
- [0334] 300사이클 후의 방전용량 유지율 : 80.4
- [0335] [실시예 15]
- [0336] 알킨 화합물로서 2-프로피닐 메탄술폰오네이트 [화학식 II 의 화합물] 을 1중량% 사용하고, 정극 (정극 활물질) 으로서  $\text{LiCoO}_2$  대신에  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  를 사용한 것 외에는 실시예 1 과 동일하게 비수전해액을 조제하여 18650사이즈의 원통 전지를 제작했다. 충방전 사이클 시험을 실시예 1 과 동일하게 하였다. 그 결과를 다음에 기재한다.
- [0337] 초기 방전용량(상대값) : 0.87
- [0338] 300사이클 후의 방전용량 유지율 : 80.8
- [0339] [실시예 16]
- [0340] EC : DMC : DEC (용량비)=30 : 20 : 50 의 비수용매를 조제했다. 상기 용매에, 전해질염으로서  $\text{LiPF}_6$  및  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  를 각각 0.9M, 0.1M 의 농도가 되도록 용해하여 전해액 용액을 조제했다. 상기 비수전해액에, 1,3-프로판술폰 (PS) 및 시클로헥실벤젠 (CHB) 을 각각 비수전해액에 대하여 1중량%, 2중량% 첨가했다. 상기 비수성 전해 용액에, 추가로 첨가제로서 2-프로피닐 메틸 카르보네이트 [화학식 (II) 의 알킨 화합물] 및 비닐렌 카르보네이트를 각각 1중량% (비수전해액 기준) 을 첨가했다.
- [0341] 상기 조제된 용액을 이용한 것 외에는 실시예 1 과 동일하게 18650사이즈의 원통 전지를 제작했다. 충방전 사이클 시험을 실시예 1 과 동일하게 하였다. 그 결과를 다음에 기재한다.
- [0342] 초기 방전용량 (상대값) : 1.00
- [0343] 300사이클 후의 방전용량 유지율 : 82.2
- [0344] [실시예 17]
- [0345] EC : DMC : DEC (용량비)=30 : 20 : 50 의 비수용매를 조제했다. 상기 용매에, 여기에 전해질염으로서



LiPF<sub>6</sub> 을 1M 의 농도가 되도록 용해하고 비수전해액을 조제했다. 상기 비수전해액에 비페닐 (BP) 및 시클로헥실벤젠 (CHB) 을 각각 비수전해액에 대하여 0.5중량%, 2중량% 첨가했다. 상기 비수전해액에 첨가제로서 디(2-프로피닐)술폰아이트 [화학식 (VI) 의 알킨 화합물] 및 비닐렌 카르보네이트를 각각 0.5중량%, 1중량% 을 첨가했다.

- [0346] 상기 조제된 비수전해액을 이용한 것을 제외하고 실시예 1 과 동일하게 18650사이즈의 원통 전지를 제작했다. 실시예 1 과 동일하게 충방전 사이클 시험을 하였다. 그 결과를 다음에 기재한다.
- [0347] 초기 방전용량 (상대값) : 1.00
- [0348] 300사이클 후의 방전용량 유지율 : 81.1
- [0349] [실시예 18]
- [0350] EC : DMC : DEC (용량비)=30 : 20 : 50 의 비수용매를 조제했다. 상기 용매에 전해질염으로서 LiPF<sub>6</sub> 을 1M 의 농도가 되도록 용해하여 비수전해액을 조제했다. 상기 비수전해액에 tert-부틸벤젠 (TBB) 및 시클로헥실벤젠 (CHB) 을 각각 비수전해액에 대하여 1중량% 첨가했다. 상기 비수전해액에 첨가제로서 디(2-프로피닐)술폰아이트 [화학식 (VI) 의 알킨 화합물] 및 비닐렌 카르보네이트를 각각 0.5중량%, 1중량% 을 첨가했다.
- [0351] 상기 조제된 비수전해액을 이용한 것을 제외하고 실시예 1 과 동일하게 18650사이즈의 원통 전지를 제작했다. 실시예 1 과 동일하게 충방전 사이클 시험을 하였다. 그 결과를 다음에 기재한다.
- [0352] 초기 방전용량 (상대값) : 1.00
- [0353] 300사이클 후의 방전용량 유지율 : 81.4
- [0354] [실시예 19]
- [0355] EC : DMC : DEC (용량비)=30 : 20 : 50 의 비수용매를 조제했다. 상기 용매에 전해질염으로서 LiPF<sub>6</sub> 을 1M 의 농도가 되도록 용해하여 비수전해액을 조제했다. 상기 비수전해액에 tert-펜틸벤젠 (TPB) 및 시클로헥실벤젠 (CHB) 을 각각 비수전해액에 대하여 1중량% 첨가했다. 상기 비수전해액에 첨가제로서 디(2-프로피닐)술폰아이트 [화학식 (VI) 의 알킨 화합물] 및 비닐렌 카르보네이트를 비수전해액에 각각 0.5중량%, 1중량% 을 첨가했다.
- [0356] 상기 조제된 비수전해액을 이용한 것을 제외하고 실시예 1 과 동일하게 18650사이즈의 원통 전지를 제작했다. 실시예 1 과 동일하게 충방전 사이클 시험을 하였다. 그 결과를 다음에 기재한다.
- [0357] 초기 방전용량 (상대값) : 1.00
- [0358] 300사이클 후의 방전용량 유지율 : 81.8
- [0359] [실시예 20]
- [0360] [비수전해액의 조제]
- [0361] EC : MEC (용량비)=30 : 70 의 비수용매를 조제했다. 여기에 전해질염으로서 LiPF<sub>6</sub> 을 1M 의 농도가 되도록 용해하고 비수전해액을 조제했다. 상기 비수전해액에 대하여 디(2-프로피닐)옥살레이트 [화학식 (VI) 의 알킨 화합물] 를 0.3중량% 첨가했다. 상기 용액에 비닐렌 카르보네이트를 2중량% 가 되도록 첨가했다. 상기 용액에 시클로헥실벤젠 (CHB) 을 1중량%, 1-플루오로-4-시클로헥실벤젠 (FCHB) 을 비수전해액에 대하여 3중량% 가 되도록 첨가하였다.
- [0362] [리튬 이차전지의 제작 및 전지 특성의 측정]
- [0363] LiCoO<sub>2</sub> (정극 활물질) 를 94중량%, 흑연 (도전제) 을 3중량%, 폴리불화비닐리덴 (결착제) 을 3중량% 의 비율로 혼합했다. 상기 혼합물에 1-메틸-2-피롤리돈 용매를 첨가했다. 수득한 용액을 알루미늄박 상에 도포했다. 혼합물을 건조, 가압 성형, 가열 처리하고 정극합체층 (정극) 을 형성했다.
- [0364] 격자면 (002) 의 면간격 (d<sub>002</sub>) 이 0.335nm 인 흑연형 결정구조를 갖는 인조흑연 (부극 활물질) 을 95중량%, 폴리불화비닐리덴 (결착제) 을 5중량% 의 비율로 혼합했다. 상기 혼합물에 1-메틸-2-피롤리돈 용매를 첨가하여 혼합했다. 상기 수득한 용액을 구리박 상에 도포했다. 혼합물을 건조, 가압 성형, 가열 처리하고 부

극합제층 (부극) 을 형성했다.

- [0365] 전지용기 내에 정극, 부극, 그리고 폴리에틸렌 미다공성 필름의 세퍼레이터 (두께 20 $\mu$ m) 를 위치시켰다. 배터리에 상기한 비수전해액을 주입했다. 전지 밀봉구 앞에 이슬점이 -60 $^{\circ}$ C 인 이산화탄소를 전지 내에 함유시켜 18650사이즈의 원통 전지 (직경 18mm, 높이 65mm) 를 제작하였다. 전지에는 압력 개방구 및 내부 전류 차단장치 (PTC 소자) 를 형성하였다. 정극합제층의 밀도는 3.5g/cm<sup>3</sup> 이고, 부극합제층의 밀도는 1.6g/cm<sup>3</sup> 이었다. 정극의 전극층의 두께 (집전체 편면당) 는 70 $\mu$ m 이고, 부극의 전극층의 두께 (집전체 편면당) 는 60 $\mu$ m 이었다.
- [0366] 이 18650전지를 사용하여 고온 (60 $^{\circ}$ C) 하에서 2.2A (1C) 의 정전류로 4.2V 까지 충전한 후, 종지 전압 4.2V 로 했다. 상기 최종 전압 4.2V 하에 합계 3시간 충전하였다. 2.2A(1C) 의 정전류 하에서 종지 전압 3.0V 까지 배터리를 방전시켰다. 상기 충방전 사이클을 반복하였다. 초기 방전용량 (mAh) 은 알킨 화합물을 첨가하지 않은 1M LiPF<sub>6</sub>~EC/PC/MEC (용량비 30/5/65) 를 비수전해액으로 사용한 경우 (상기 비교예 1) 와 거의 동등 (1.01) 했다. 300사이클 후의 전지 특성을 측정했다. 초기 방전용량을 100% 로 하였을 때의 방전 용량 유지율은 82.5% 였다.
- [0367] 사이클시험을 5회 반복한 후, 18650전지를 사용하여 상온 (20 $^{\circ}$ C) 하에 4.2V 의 만충전 상태에서부터 2.2A(1C) 의 정전류로 계속하여 충전함으로써 2시간 동안 과충전 시험했다. 전지의 표면온도가 120 $^{\circ}$ C 를 넘지 않는 것을 안전성의 기준으로 한 결과, 전지의 표면온도는 120 $^{\circ}$ C 이하였다.
- [0368] [실시예 21]
- [0369] 첨가제로서 1-플루오로-4-시클로헥실벤젠 (FCHB) 대신에 플루오로벤젠 (FB) 을 비수전해액에 대하여 4중량% 사용한 것 외에는 실시예 20 과 동일하게 비수전해액을 조제하고 18650사이즈의 원통 전지를 제작했다. 충방전 사이클 시험 및 과충전 시험을 실시예 20 과 동일하게 하였다. 그 결과를 다음에 기재한다.
- [0370] 초기 방전용량 (상대값) : 1.01
- [0371] 300사이클 후의 방전용량 유지율 : 82.1
- [0372] 과충전 시험에서의 전지의 표면온도 : 120 $^{\circ}$ C 이하
- [0373] [실시예 22]
- [0374] 첨가제로서 시클로헥실벤젠 (CHB) 대신에 플루오로벤젠 (FB) 을 비수전해액에 대하여 4중량% 사용하고, 1-플루오로-4-시클로헥실벤젠 (FCHB) 을 비수전해액에 대하여 1중량% 사용한 것 외에는 실시예 20 과 동일하게 비수전해액을 조제하고 18650사이즈의 원통 전지를 제작했다. 충방전 사이클 시험과 과충전 시험을 실시예 20 과 동일하게 하였다. 그 결과를 다음에 기재한다.
- [0375] 초기 방전용량 (상대값) : 1.01
- [0376] 300사이클 후의 방전용량 유지율 : 82.2
- [0377] 과충전 시험에서의 전지의 표면온도 : 120 $^{\circ}$ C 이하
- [0378] [실시예 23]
- [0379] 첨가제로서 1-플루오로-4-시클로헥실벤젠 (FCHB) 대신에 2,4-디플루오로아니솔 (DFA) 을 비수전해액에 대하여 1중량% 사용하고, 시클로헥실벤젠 (CHB) 을 비수전해액에 대하여 1.5중량% 사용한 것 외에는 실시예 20 과 동일하게 비수전해액을 조제하고 18650사이즈의 원통 전지를 제작했다. 충방전 사이클 시험 미 과충전 시험을 실시예 20 과 동일하게 하였다. 그 결과를 다음에 기재한다.
- [0380] 초기 방전용량 (상대값) : 1.01
- [0381] 300사이클 후의 방전용량 유지율 : 81.5
- [0382] 과충전 시험에서의 전지의 표면온도 : 120 $^{\circ}$ C 이하
- [0383] [실시예 24]
- [0384] 첨가제로서 시클로헥실벤젠 (CHB) 대신에 2,4-디플루오로아니솔 (DFA) 을 비수전해액에 대하여 1중량% 사용하고, 1-플루오로-4-시클로헥실벤젠 (FCHB) 을 비수전해액에 대하여 2중량% 사용한 것 외에는 실시예 20 과

동일하게 비수전해액을 조제하고 18650사이즈의 원통 전지를 제작했다. 충방전 사이클 시험 및 과충전 시험을 실시예 20 과 동일하게 하였다. 그 결과를 다음에 기재한다.

- [0385] 초기 방전용량 (상대값) : 1.01
- [0386] 300사이클 후의 방전용량 유지율 : 81.9
- [0387] 과충전 시험에서의 전지의 표면온도 : 120℃ 이하
- [0388] [실시예 25]
- [0389] 첨가제로서 디(2-프로피닐)옥살레이트 [화학식 VI 의 알킨 화합물], 비닐렌 카르보네이트 (VC), 시클로헥실벤젠 (CHB) 및 1-플루오로-4-시클로헥실벤젠 (FCHB) 에, 그리고 에틸렌술파이트 (ES) 를 비수전해액에 대하여 0.4중량% 사용한 것 외에는 실시예 20 과 동일하게 비수전해액을 조제하고 18650사이즈의 원통 전지를 제작했다. 충방전 사이클 시험 및 과충전 시험을 실시예 20 과 동일하게 하였다. 그 결과를 다음에 기재한다.
- [0390] 초기 방전용량 (상대값) : 1.01
- [0391] 300사이클 후의 방전용량 유지율 : 82.6
- [0392] 과충전 시험에서의 전지의 표면온도 : 120℃ 이하
- [0393] [실시예 26]
- [0394] 첨가제로서 디(2-프로피닐)옥살레이트, 디(2-프로피닐)술파이트, 비닐렌 카르보네이트 (VC), tert-아밀벤젠 (TAB) 및 1-플루오로-4-시클로헥실벤젠 (FCHB) 을 비수전해액에 대하여 각각 0.3중량%, 0.3중량%, 2중량%, 1중량%, 3중량% 사용한 것 외에는 실시예 20 과 동일하게 비수전해액을 조제하고 18650사이즈의 원통 전지를 제작했다. 충방전 사이클 시험과 과충전 시험을 실시예 20 과 동일하게 하였다. 그 결과를 다음에 기재한다.
- [0395] 초기 방전용량 (상대값) : 1.01
- [0396] 300사이클 후의 방전용량 유지율 : 83.2
- [0397] 과충전 시험에서의 전지의 표면온도 : 120℃ 이하
- [0398] [실시예 27]
- [0399] EC : PC : DMC : DEC (용량비)=30 : 5 : 15 : 50 의 비수용매를 조제했다. 상기 용매에 전해질염으로서 LiPF<sub>6</sub> 을 1M 의 농도가 되도록 용해하고 비수전해액을 조제했다. 상기 비수전해액에 비수전해액에 대하여 포름산2-프로피닐 [화학식 II 의 알킨 화합물] 을 0.5중량%, 비닐렌 카르보네이트를 2중량% 가 되도록 첨가하였다.
- [0400] 비수전해액을 이용한 것을 제외하고 실시예 20 과 동일하게 18650사이즈의 원통 전지를 제작했다. 충방전 사이클 시험 및 과충전 시험을 실시예 20 과 동일하게 하였다. 그 결과를 다음에 기재한다.
- [0401] 초기 방전용량 (상대값) : 1.00
- [0402] 300사이클 후의 방전용량 유지율 : 82.4
- [0403] 과충전 시험에서의 전지의 표면온도 : 120℃ 이하
- [0404] [실시예 28]
- [0405] 알킨 화합물로서 2-부티닐렌 디포르메이트 [화학식 III 의 화합물] 0.5 중량% 를 이용하여 비수전해액을 제조한 것을 제외하고, 실시예 27 과 동일하게 18650사이즈의 원통 전지를 제작했다. 충방전 사이클 시험 및 과충전 시험을 실시예 20 과 동일하게 하였다. 그 결과를 다음에 기재한다.
- [0406] 초기 방전용량 (상대값) : 1.00
- [0407] 300사이클 후의 방전용량 유지율: 82.0
- [0408] 과충전 시험에서의 전지의 표면온도 : 120℃ 이하
- [0409] [실시예 29]



- [0410] 알킨 화합물로서 2,4-헥사다이닐렌 디포르메이트 [화학식 IV 의 화합물] 0.5 중량% 를 이용하여 비수전해액을 조제한 것을 제외하고, 실시예 27 과 동일하게 18650사이즈의 원통 전지를 제작했다. 충방전 사이클 시험 및 과충전 시험을 실시예 20 과 동일하게 하였다. 그 결과를 다음에 기재한다.
- [0411] 초기 방전용량 (상대값) : 1.00
- [0412] 300사이클 후의 방전용량 유지율 : 81.4
- [0413] 과충전 시험에서의 전지의 표면온도 : 120℃ 이하