



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102484281 A

(43) 申请公布日 2012. 05. 30

(21) 申请号 201080037241. 3

(71) 申请人 三菱化学株式会社

(22) 申请日 2010. 08. 30

地址 日本东京都

(30) 优先权数据

2009-200621 2009. 08. 31 JP

(72) 发明人 大贯正道 吉田土稔 深水浩二

2010-019215 2010. 01. 29 JP

町田裕美子 大桥洋一

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 02. 22

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2010/064752 2010. 08. 30

代理人 张平元

(87) PCT申请的公布数据

W02011/025016 JA 2011. 03. 03

(51) Int. Cl.

H01M 10/0567(2006. 01)

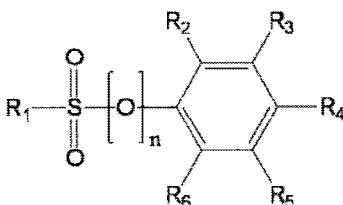
H01M 10/052(2006. 01)

H01M 10/0569(2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 42 页

(54) 发明名称

非水电解液及使用该非水电解液的非水电解质电池

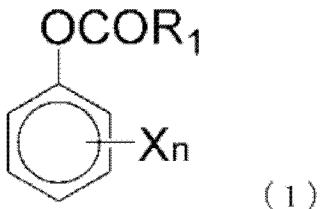


(3)

(57) 摘要

本发明提供一种非水电解液及含有该非水电解液的非水电解质电池，所述非水电解液含有锂盐及非水系有机溶剂，其中，所述非水系有机溶剂含有选自饱和环状碳酸酯、链状碳酸酯及脂肪族羧酸酯中的至少一种，且它们的总比例超过 90 容量%，并且，相对于所述非水电解液的总重量，还含有 0.01 ~ 10 重量% 下述通式 (1) 表示的氟取代芳香族酯化合物 :Xn-Ph-OCOR... (1) [通式 (1) 中，R₁ 为碳原子数 1 ~ 12 的烃基，其任选被氟原子取代；X 为氟原子或碳原子数 1 ~ 12 的氟取代烷基，n 为 1 ~ 4 的整数]。本发明还提供一种非水电解液及含有该非水电解液的非水电解质电池，所述非水电解液含有电解质和非水溶剂，并且还含有下述通式 (3) 表示的化合物 [在通式 (3) 中，R₁ 表示任选被氟原子取代的碳原子数 1 ~ 12 的烃基，R₂ ~ R₆ 各自独立地表示氢原子、氟原子、任选被氟原子取代的碳原子数 1 ~ 12 的烷基，其中，R₂ ~ R₆ 中的至少一个表示任选被氟原子取代的碳原子数 2 以上的烷基，n 表示整数 0 或 1，其中，n 为 1 的情况下，R₂ ~ R₆ 中的至少一个表示任选被氟原子取代的碳原子数 5 以上的烷基]。

1. 一种非水电解液, 其含有锂盐及非水系有机溶剂, 其中, 所述非水系有机溶剂含有选自饱和环状碳酸酯、链状碳酸酯及脂肪族羧酸酯中的至少一种, 且它们的总比例超过 90 容量%, 并且, 相对于所述非水电解液的总重量, 还含有 0.01 ~ 10 重量% 下述通式(1) 表示的氟取代芳香族酯化合物,

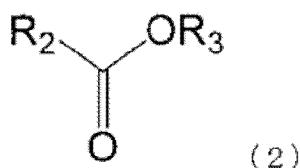


通式(1) 中, R₁ 为碳原子数 1 ~ 12 的烃基, 其任选被氟原子取代; X 为氟原子或碳原子数 1 ~ 12 的氟取代烷基, n 为 1 ~ 4 的整数。

2. 根据权利要求 1 所述的非水电解液, 其中, 所述饱和环状碳酸酯为选自碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯、一氟碳酸亚乙酯及二氟碳酸亚乙酯中的至少一种。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的非水电解液, 其中, 所述链状碳酸酯为选自碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、甲基丙基碳酸酯及乙基丙基碳酸酯中的至少一种。

4. 根据权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的非水电解液, 其中, 所述脂肪族羧酸酯是从下述通式(2) 表示的化合物组中选择的至少一种,

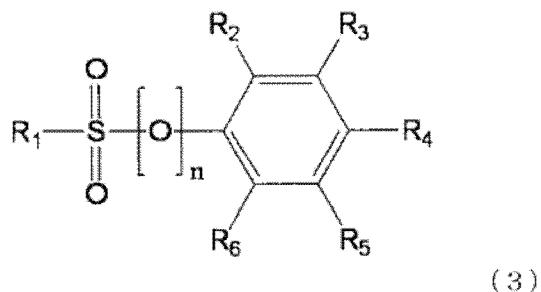


通式(2) 中, R₂ 为碳原子数 1 ~ 4 的烷基, 其任选被氟原子取代; 另外, R₃ 为碳原子数 1 ~ 4 的烷基, 其任选被氟原子取代。

5. 根据权利要求 1 ~ 4 中任一项所述的非水电解液, 其中, 还含有选自不饱和环状碳酸酯、一氟磷酸盐、二氟磷酸盐、磺内酯及亚硫酸酯中的至少一种, 且相对于非水电解液的总重量, 其含量为 0.01 ~ 10 重量%。

6. 一种非水电解质电池, 其含有能够吸留、放出锂离子的负极和正极、以及非水电解液, 其中, 所述非水电解液是权利要求 1 ~ 5 中任一项所述的非水电解液。

7. 一种非水电解液, 其含有电解质及非水溶剂, 并且, 还含有通式(3) 表示的化合物。



通式(3) 中, R₁ 表示任选被氟原子取代的碳原子数 1 ~ 12 的烃基, R₂ ~ R₆ 各自独立地表示氢原子、氟原子、任选被氟原子取代的碳原子数 1 ~ 12 的烷基, 其中, R₂ ~ R₆ 中的至少一个表示任选被氟原子取代的碳原子数 2 以上的烷基, n 表示整数 0 或 1, 其中, n 为 1 的情况下, R₂ ~ R₆ 中的至少一个表示任选被氟原子取代的碳原子数 5 以上的烷基。

8. 根据权利要求 7 所述的非水电解液, 其中, 在通式 (3) 中, R_1 表示选自甲基、乙基、乙烯基、苯基及三氟甲基中的基团, $R_2 \sim R_6$ 各自独立地表示氢原子或任选被氟原子取代的碳原子数 2 ~ 6 的烷基。

9. 根据权利要求 7 或 8 所述的非水电解液, 其中, 在通式 (3) 中, $R_2 \sim R_6$ 中的至少一个表示任选被氟原子取代的碳原子数 5 以上的烷基。

10. 根据权利要求 7 ~ 9 中任一项所述的非水电解液, 其中, 相对于非水电解液的总重量, 通式 (3) 表示的化合物的含量为 0.001 ~ 10 质量%。

11. 根据权利要求 7 ~ 10 中任一项所述的非水电解液, 其中, 还含有选自具有碳 - 碳不饱和键的环状碳酸酯化合物、具有氟原子的环状碳酸酯化合物、一氟磷酸盐及二氟磷酸盐中的至少一种化合物。

12. 一种非水电解质电池, 其含有能够吸留、放出锂离子的负极和正极、以及非水电解液, 其中, 所述非水电解液是权利要求 7 ~ 11 中任一项所述的非水电解液。

非水电解液及使用该非水电解液的非水电解质电池

技术领域

[0001] 本发明涉及非水电解液以及使用该非水电解液的非水电解质电池。

背景技术

[0002] 锂二次电池具有能量密度高、并且不易发生自放电的优点。因此，近年来，被广泛应用于手机、笔记本电脑及 PDA 等民用便携设备用电源等。

[0003] 通常的锂二次电池用电解液以作为支持电解质的锂盐和非水溶剂为主成分。对于所使用的非水溶剂而言，要求其具有高的介电常数以使锂盐发生离解、在较宽的温度区域表现出高的离子导电性，并且要求其在电池中是稳定的，等等。

[0004] 由于通过一种溶剂来实现上述要求是困难的，因此，通常将碳酸亚丙酯及碳酸亚乙酯等为代表的高沸点溶剂与碳酸二甲酯及碳酸二乙酯等低沸点溶剂组合，制成非水溶剂使用。

[0005] 另外，迄今为止，报道了许多对锂二次电池的初期容量、速率特性、循环特性、高温保存特性、低温特性、连续充电特性、自放电特性及过充电防止特性等各种特性进行评价、以及为了改善上述特性而使电解液中含有少量的各种助剂的方法。

[0006] 在专利文献 1 中，公开了使用含有具有卤素取代的苯基的醚或酯化合物、以及磷酸酯化合物的电解液的非水电解质二次电池。具体而言，通过使用含有磷酸三甲酯 (TMP) 和 3- 氟苯甲醚的电解液，改善了在 45℃ 保存时的自放电特性。

[0007] 另外，在专利文献 2 中，记载了 1- 乙酰氧基 -2- 氟苯、1- 乙酰氧基 -3- 氟苯及 1- 乙酰氧基 -4- 氟苯等芳香族化合物作为电池的添加剂是有效的，但对于具体能够使哪些特性得以提高没有明确记载。

[0008] 另外，在专利文献 3 中，提出了通过在电解液中混合在电池的最大工作电压以上的电池电压下发生聚合的添加剂来提高电池的内部电阻，从而对电池进行保护的技术。在专利文献 4 中，提出了通过在电解液中添加在电池的最大工作电压以上的电池电压发生聚合而产生气体及压力的添加剂，从而能够切实地使为了过充电保护而设置的内部电切断装置工作的技术。此外，作为这些添加剂，公开了联苯、噻吩及呋喃等芳香族化合物。

[0009] 此外，为了抑制使用联苯或噻吩时电池特性的降低，在专利文献 5 中提出了一种非水电解质二次电池系统，其中包含非水电解质二次电池和充电控制系统，所述非水电解质二次电池是在非水电解液中以 0.1 ~ 20 重量份的范围添加苯基环己烷而得到的，所述充电控制系统用来感知电池温度的升高，从而切断充电电路。

[0010] 为了提高含有具有选自 Si 原子、Sn 原子及 Pb 原子中的至少一种原子的负极活性物质的非水电解质二次电池的循环特性，在专利文献 6 中提出了在非水电解液中含有具有不饱和键及卤原子中的至少之一的碳酸酯、以及具有以特定结构表示的含硫官能团的链状化合物的非水电解质二次电池。现有技术文献

[0011] 专利文献

[0012] 专利文献 1 :日本特开 2003-282055 号公报

- [0013] 专利文献 2 :日本特表 2009-512418 号公报
- [0014] 专利文献 3 :日本特开平 9-106835 号公报
- [0015] 专利文献 4 :日本特开平 9-171840 号公报
- [0016] 专利文献 5 :日本特开 2002-50398 号公报
- [0017] 专利文献 6 :日本特开 2007-317654 号公报

发明内容

[0018] 发明要解决的问题

[0019] 近年来,对于锂二次电池的高性能化的要求不断增高,要求以高水平同时实现高容量、循环特性、高温保存特性、连续充电特性及过充电特性等各种特性。其中,过充电特性等安全性的改善成为急切的任务。

[0020] 但是,在为了提高过充电特性而使电解液中含有添加剂时,大多会伴有保存特性恶化这样的缺点。在后面作为比较例进行了记载,使用专利文献 1 公开的电解液时,可发现保存特性显著恶化。另外,使用专利文献 3 ~ 5 公开的电解液时,高温保存特性降低。此外,在使用专利文献 6 记载的电解液的情况下,在提高过充电时的安全性这方面不能得到满足。

[0021] 本发明是鉴于上述课题而开发的,其目的在于提供过充电特性得以提高,并且保存特性、高温连续充电特性得到了改善的非水电解液及非水电解质电池。

[0022] 解决问题的方法

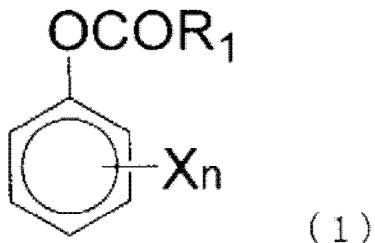
[0023] 本发明的发明人等为了解决上述课题而进行了反复研究,结果发现:通过使用含有特定的芳香族硫化合物的非水电解液、或者使用具有下述特征的非水电解液,即,该非水电解液含有选自饱和环状碳酸酯、链状碳酸酯及脂肪族羧酸酯中的至少一种,且它们的总比例超过 90 容量%,并且,相对于该非水电解液的重量,还含有特定量的具有特定结构的氟取代芳香族酯化合物,可以解决上述课题,从而完成了本发明。

[0024] 即,本发明的要点如下所示。

[0025] 1. 一种非水电解液,其含有锂盐及非水系有机溶剂,其中,所述非水系有机溶剂含有选自饱和环状碳酸酯、链状碳酸酯及脂肪族羧酸酯中的至少一种,且它们的总比例超过 90 容量%,并且,相对于所述非水电解液的总重量,还含有 0.01 ~ 10 重量% 下述通式 (1) 表示的氟取代芳香族酯化合物。

[0026] [化学式 1]

[0027]



[0028] [通式 (1) 中, R₁ 为碳原子数 1 ~ 12 的烃基,其任选被氟原子取代。X 为氟原子或碳原子数 1 ~ 12 的氟取代烷基, n 为 1 ~ 4 的整数。]

[0029] 2. 上述 1 所述的非水电解液,其中,所述饱和环状碳酸酯为选自碳酸亚乙酯、碳酸

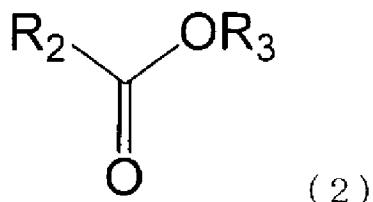
亚丙酯、碳酸亚丁酯、一氟碳酸亚乙酯及二氟碳酸亚乙酯中的至少一种。

[0030] 3. 上述 1 或 2 所述的非水电解液, 其中, 所述链状碳酸酯为选自碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、甲基丙基碳酸酯及乙基丙基碳酸酯中的至少一种。

[0031] 4. 上述 1~3 中任一项所述的非水电解液, 其中, 所述脂肪族羧酸酯是从下述通式(2)表示的化合物组中选择的至少一种。

[0032] [化学式 2]

[0033]



[0034] [通式 (2) 中, R_2 为碳原子数 1~4 的烷基, 其任选被氟原子取代。另外, R_3 为碳原子数 1~4 的烷基, 其任选被氟原子取代。]

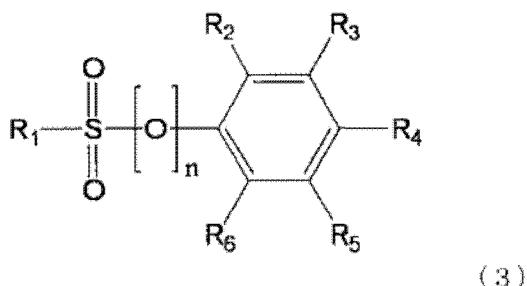
[0035] 5. 上述 1~4 中任一项所述的非水电解液, 其中, 还含有选自不饱和环状碳酸酯、一氟磷酸盐、二氟磷酸盐、磺内酯及亚硫酸酯中的至少一种, 且相对于非水电解液的总重量, 其含量为 0.01~10 重量%。

[0036] 6. 一种非水电解质电池, 其含有能够吸留、放出锂离子的负极和正极、以及非水电解液, 其中, 所述非水电解液是上述 1~5 中任一项所述的非水电解液。

[0037] 7. 一种非水电解液, 其含有电解质及非水溶剂, 并且, 还含有通式 (3) 表示的化合物。

[0038] [化学式 3]

[0039]



[0040] [通式 (3) 中, R_1 表示任选被氟原子取代的碳原子数 1~12 的烃基, R_2 ~ R_6 各自独立地表示氢原子、氟原子、任选被氟原子取代的碳原子数 1~12 的烷基。其中, R_2 ~ R_6 中的至少一个表示任选被氟原子取代的碳原子数 2 以上的烷基。 n 表示整数 0 或 1。其中, n 为 1 的情况下, R_2 ~ R_6 中的至少一个表示任选被氟原子取代的碳原子数 5 以上的烷基。]

[0041] 8. 上述 7 所述的非水电解液, 其中, 在通式 (3) 中, R_1 表示选自甲基、乙基、乙烯基、苯基及三氟甲基中的基团, R_2 ~ R_6 各自独立地表示氢原子或任选被氟原子取代的碳原子数 2~6 的烷基。

[0042] 9. 上述 7 或 8 所述的非水电解液, 其中, 在通式 (3) 中, R_2 ~ R_6 中的至少一个表示任选被氟原子取代的碳原子数 5 以上的烷基。

[0043] 10. 上述 7~9 中任一项所述的非水电解液, 其中, 相对于非水电解液的总重量, 通式 (3) 表示的化合物的含量为 0.001~10 质量%。

[0044] 11. 上述 7～10 中任一项所述的非水电解液, 其中, 还含有选自具有碳-碳不饱和键的环状碳酸酯化合物、具有氟原子的环状碳酸酯化合物、一氟磷酸盐及二氟磷酸盐中的至少一种化合物。

[0045] 12. 一种非水电解质电池, 其含有能够吸留、放出锂离子的负极和正极、以及非水电解液, 其中, 所述非水电解液是上述 7～11 中任一项所述的非水电解液。

[0046] 发明的效果

[0047] 按照本发明, 可以提供一种非水电解液及使用该非水电解液的优异的非水电解质电池, 其中, 所述非水电解液在用于锂二次电池时, 可以大幅度提高过充电特性, 并且保存特性、连续充电特性也得到改善。

具体实施方式

[0048] 下面, 对本发明的实施方式进行说明, 但本发明并不受以下实施方式的限定, 在不脱离本发明的要点的范围内, 可以任意变形来实施。

[0049] 本发明的非水电解质电池具有非水电解液、正极及负极而构成。另外, 本发明的非水电解质电池还可以具有其它的构成要素。

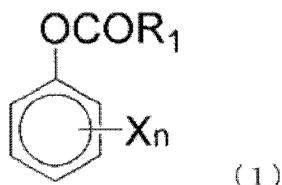
[0050] 首先, 对本发明的非水电解液的实施方式(实施方式 I)进行说明。

[0051] [I. 非水电解液]

[0052] 本发明的非水电解液(以下也适当称为“本发明的非水电解液”)是含有锂盐及非水系有机溶剂的非水电解液, 该非水系有机溶剂含有选自饱和环状碳酸酯、链状碳酸酯及脂肪族羧酸酯中的至少一种, 其总比例超过 90 容量%, 并且还含有下述通式(1)表示的氟取代芳香族酯化合物(以下也适当称为“本发明的氟取代芳香族酯化合物”), 且相对于所述非水电解液的重量, 其含量为 0.01～10 重量%。

[0053] [化学式 4]

[0054]



[0055] 上述通式(1)中, R₁ 为碳原子数 1～12 的烃基, 其任选被氟原子取代。X 为氟原子或碳原子数 1～12 的氟取代烷基, n 为 1～4 的整数。

[0056] [1. 氟取代芳香族酯化合物]

[0057] [1-1. 种类]

[0058] 在上述通式(1)中, R₁ 为烃基, 其可以被氟取代。作为 R₁ 的优选的烃基的实例, 可列举烷基、芳基、烯基及芳烷基等。其中, 优选烷基及芳基, 更优选烷基。

[0059] R₁ 为烷基时, 该烷基的碳原子数通常优选为 1～12, 更优选为 1～8, 进一步优选为 1～4, 特别优选为 1～2, 最优选为 1。通过使碳原子数为上述范围, 氟取代芳香族酯化合物在非水电解液中的溶解性良好, 可以充分发挥本发明的效果。

[0060] 作为 R₁ 所优选的烷基的具体例子, 可列举甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基及辛基等。其中, 更优选甲基、乙基、丙基及丁基, 进一步优选甲基及乙基, 最优选甲基。

[0061] R_1 为烯基时,该烯基的碳原子数通常优选为 2 ~ 12,更优选为 2 ~ 8,进一步优选为 2 ~ 4,特别优选为 2 ~ 3,最优选为 2。通过使碳原子数为上述范围,氟取代芳香族酯化合物在非水电解液中的溶解性良好,可以充分发挥本发明的效果。

[0062] 作为 R_1 所优选的烯基的具体例子,可列举乙烯基、异丙烯基及烯丙基等。其中,更优选乙烯基。

[0063] R_1 为芳基时,该芳基的碳原子数通常优选为 6 ~ 12。作为具体例子,可列举苯基、甲苯基、乙基苯基、二甲基苯基、异丙基、叔丁基苯基、叔戊基苯基、环己基苯基、 α -萘基及 β -萘基等。其中,更优选苯基、叔丁基苯基及叔戊基苯基。

[0064] R_1 为芳烷基时,该芳烷基的碳原子数通常优选为 7 ~ 12。作为具体例子,可列举苄基、 α -苯乙基及 β -苯乙基等。其中,更优选苄基。

[0065] 另外,对于 R_1 而言,构成烃基的氢原子的一部分或全部任选被氟原子取代。作为具体例子,可列举一氟甲基、二氟甲基、三甲基氟甲基、2,2,2-三氟乙基、五氟乙基、一氟苯基及五氟苯基等。

[0066] 在上述通式(1)中,X 为氟原子或碳原子数 1 ~ 12 的氟取代烷基,优选为氟原子。

[0067] X 为氟取代烷基时,该烷基的碳原子数通常优选为 1 ~ 12,更优选为 1 ~ 8,进一步优选为 1 ~ 4,特别优选为 1 ~ 2,最优选为 1。

[0068] 作为 X 所优选为氟取代烷基的具体例子,可列举一氟甲基、二氟甲基、三氟甲基、2,2,2-三氟乙基、五氟乙基、全氟丁基、全氟辛基及全氟十二烷基等。

[0069] 其中,优选一氟甲基、二氟甲基、三氟甲基、2,2,2-三氟乙基、五氟乙基,更优选一氟甲基、二氟甲基及三氟甲基,最优选三氟甲基。

[0070] 另外,在上述通式(1)中,n 为 1 ~ 4 的整数,优选为 1 ~ 3 的整数,更优选为 1。如果 n 值大于 4,则价格昂贵且难以获得,存在不适合在锂二次电池中用的倾向。

[0071] 氟取代芳香族酯化合物的分子量通常优选为 150 以上。另外,通常优选为 400 以下,更优选为 250 以下。通过使氟取代芳香族酯化合物的分子量为上述范围的上限以下,其在非水电解液中的溶解性良好,可以充分发挥本发明的效果。

[0072] 作为氟取代芳香族酯化合物,可列举例如:氟取代苯基乙酸酯类、氟取代烷基苯基乙酸酯类、氟取代苯基丙酸酯类、氟取代烷基苯基丙酸酯类、氟取代苯基丁酸酯类、氟取代苯基苯甲酸酯类、氟取代苯基丙烯酸酯类、氟取代苯基二氟乙酸酯类、氟取代苯基三氟乙酸酯类及氟取代苯基五氟丙酸酯类。

[0073] 其中,优选氟取代苯基乙酸酯类、氟取代烷基苯基乙酸酯类、氟取代苯基丙酸酯类及氟取代苯基三氟乙酸酯类,更优选氟取代苯基乙酸酯类。

[0074] 作为氟取代苯基乙酸酯类,可列举例如:2-氟苯基乙酸酯、3-氟苯基乙酸酯、4-氟苯基乙酸酯、2,3-二氟苯基乙酸酯、2,4-二氟苯基乙酸酯、2,5-二氟苯基乙酸酯、2,6-二氟苯基乙酸酯、3,4-二氟苯基乙酸酯、3,5-二氟苯基乙酸酯、2,3,4-三氟苯基乙酸酯、2,3,5-三氟苯基乙酸酯、2,3,6-三氟苯基乙酸酯、2,4,5-三氟苯基乙酸酯、2,4,6-三氟苯基乙酸酯、3,4,5-三氟苯基乙酸酯及 2,3,4,5-四氟苯基乙酸酯等。

[0075] 其中,优选 2-氟苯基乙酸酯、3-氟苯基乙酸酯、4-氟苯基乙酸酯、2,4-二氟苯基乙酸酯、2,5-二氟苯基乙酸酯、2,6-二氟苯基乙酸酯、3,4-二氟苯基乙酸酯、3,5-二氟苯基乙酸酯、2,3,4-三氟苯基乙酸酯、2,3,5-三氟苯基乙酸酯、2,3,6-三氟苯基乙酸酯、2,4,6-三

氟苯基乙酸酯、2,3,4,5-四氟苯基乙酸酯,更优选2-氟苯基乙酸酯、3-氟苯基乙酸酯、4-氟苯基乙酸酯、2,4-二氟苯基乙酸酯、3,4-二氟苯基乙酸酯及2,3,4-三氟苯基乙酸酯。

[0076] 作为氟取代烷基苯基乙酸酯类,可列举例如:2-三氟甲基苯基乙酸酯、3-三氟甲基苯基乙酸酯、4-三氟甲基苯基乙酸酯、2,3-双(三氟甲基)苯基乙酸酯、2,4-双(三氟甲基)苯基乙酸酯、2,5-双(三氟甲基)苯基乙酸酯、2,6-双(三氟甲基)苯基乙酸酯、3,4-双(三氟甲基)苯基乙酸酯及3,5-双(三氟甲基)苯基乙酸酯等。

[0077] 其中,优选2-三氟甲基苯基乙酸酯、3-三氟甲基苯基乙酸酯及4-三氟甲基苯基乙酸酯。

[0078] 作为氟取代苯基丙酸酯类,可列举例如:2-氟苯基丙酸酯、3-氟苯基丙酸酯、4-氟苯基丙酸酯、2,3-二氟苯基丙酸酯、2,4-二氟苯基丙酸酯、2,5-二氟苯基丙酸酯、2,6-二氟苯基丙酸酯、3,4-二氟苯基丙酸酯、3,5-二氟苯基丙酸酯、2,3,4-三氟苯基丙酸酯、2,3,5-三氟苯基丙酸酯、2,3,6-三氟苯基丙酸酯、2,4,5-三氟苯基丙酸酯、2,4,6-三氟苯基丙酸酯、3,4,5-三氟苯基丙酸酯及2,3,4,5-四氟苯基丙酸酯等。

[0079] 其中,优选2-氟苯基丙酸酯、3-氟苯基丙酸酯、4-氟苯基丙酸酯、2,4-二氟苯基丙酸酯、2,5-二氟苯基丙酸酯、2,6-二氟苯基丙酸酯、3,4-二氟苯基丙酸酯、3,5-二氟苯基丙酸酯、2,3,4-三氟苯基丙酸酯、2,3,5-三氟苯基丙酸酯、2,3,6-三氟苯基丙酸酯、2,4,6-三氟苯基丙酸酯及2,3,4,5-四氟苯基丙酸酯。

[0080] 作为氟取代烷基苯基丙酸酯类,可列举例如:2-三氟甲基苯基丙酸酯、3-三氟甲基苯基丙酸酯、4-三氟甲基苯基丙酸酯、2,3-双(三氟甲基)苯基丙酸酯、2,4-双(三氟甲基)苯基丙酸酯、2,5-双(三氟甲基)苯基丙酸酯、2,6-双(三氟甲基)苯基丙酸酯、3,4-双(三氟甲基)苯基丙酸酯及3,5-双(三氟甲基)苯基丙酸酯等。

[0081] 作为氟取代苯基丁酸酯类,可列举例如:2-氟苯基丁酸酯、3-氟苯基丁酸酯、4-氟苯基丁酸酯、2,3-二氟苯基丁酸酯、2,4-二氟苯基丁酸酯、2,5-二氟苯基丁酸酯、2,6-二氟苯基丁酸酯、3,4-二氟苯基丁酸酯、3,5-二氟苯基丁酸酯、2,3,4-三氟苯基丁酸酯、2,3,5-三氟苯基丁酸酯、2,3,6-三氟苯基丁酸酯、2,4,5-三氟苯基丁酸酯、2,4,6-三氟苯基丁酸酯、3,4,5-三氟苯基丁酸酯及2,3,4,5-四氟苯基丁酸酯等。

[0082] 作为氟取代苯基苯甲酸酯类,可列举例如:2-氟苯基苯甲酸酯、3-氟苯基苯甲酸酯、4-氟苯基苯甲酸酯、2,3-二氟苯基苯甲酸酯、2,4-二氟苯基苯甲酸酯、2,5-二氟苯基苯甲酸酯、2,6-二氟苯基苯甲酸酯、3,4-二氟苯基苯甲酸酯、3,5-二氟苯基苯甲酸酯、2,3,4-三氟苯基苯甲酸酯、2,3,5-三氟苯基苯甲酸酯、2,3,6-三氟苯基苯甲酸酯、2,4,5-三氟苯基苯甲酸酯、2,4,6-三氟苯基苯甲酸酯、3,4,5-三氟苯基苯甲酸酯及2,3,4,5-四氟苯基苯甲酸酯等。

[0083] 作为氟取代苯基丙烯酸酯类,可列举例如:2-氟苯基丙烯酸酯、3-氟苯基丙烯酸酯、4-氟苯基丙烯酸酯、2,3-二氟苯基丙烯酸酯、2,4-二氟苯基丙烯酸酯、2,5-二氟苯基丙烯酸酯、2,6-二氟苯基丙烯酸酯、3,4-二氟苯基丙烯酸酯、3,5-二氟苯基丙烯酸酯、2,3,4-三氟苯基丙烯酸酯、2,3,5-三氟苯基丙烯酸酯、2,3,6-三氟苯基丙烯酸酯、2,4,5-三氟苯基丙烯酸酯、2,4,6-三氟苯基丙烯酸酯、3,4,5-三氟苯基丙烯酸酯及2,3,4,5-四氟苯基丙烯酸酯等。

[0084] 作为氟取代苯基二氟乙酸酯类,可列举例如:2-氟苯基二氟乙酸酯、3-氟苯基二

氟乙酸酯、4-氟苯基二氟乙酸酯、2,3-二氟苯基二氟乙酸酯、2,4-二氟苯基二氟乙酸酯、2,5-二氟苯基二氟乙酸酯、2,6-二氟苯基二氟乙酸酯、3,4-二氟苯基二氟乙酸酯、3,5-二氟苯基二氟乙酸酯、2,3,4-三氟苯基二氟乙酸酯、2,3,5-三氟苯基二氟乙酸酯、2,3,6-三氟苯基二氟乙酸酯、2,4,5-三氟苯基二氟乙酸酯、2,4,6-三氟苯基二氟乙酸酯、3,4,5-三氟苯基二氟乙酸酯及2,3,4,5-四氟苯基二氟乙酸酯等。

[0085] 作为氟取代苯基三氟乙酸酯类,可列举例如:2-氟苯基三氟乙酸酯、3-氟苯基三氟乙酸酯、4-氟苯基三氟乙酸酯、2,3-二氟苯基三氟乙酸酯、2,4-二氟苯基三氟乙酸酯、2,5-二氟苯基三氟乙酸酯、2,6-二氟苯基三氟乙酸酯、3,4-二氟苯基三氟乙酸酯、3,5-二氟苯基三氟乙酸酯、2,3,4-三氟苯基三氟乙酸酯、2,3,5-三氟苯基三氟乙酸酯、2,3,6-三氟苯基三氟乙酸酯、2,4,5-三氟苯基三氟乙酸酯、2,4,6-三氟苯基三氟乙酸酯、3,4,5-三氟苯基三氟乙酸酯及2,3,4,5-四氟苯基三氟乙酸酯等。

[0086] 其中,优选2-氟苯基三氟乙酸酯、3-氟苯基三氟乙酸酯、4-氟苯基三氟乙酸酯、2,3-二氟苯基三氟乙酸酯、2,4-二氟苯基三氟乙酸酯、2,5-二氟苯基三氟乙酸酯、2,6-二氟苯基三氟乙酸酯、3,4-二氟苯基三氟乙酸酯、3,5-二氟苯基三氟乙酸酯、2,3,4-三氟苯基三氟乙酸酯、2,3,5-三氟苯基三氟乙酸酯、2,3,6-三氟苯基三氟乙酸酯、2,4,5-三氟苯基三氟乙酸酯、2,4,6-三氟苯基三氟乙酸酯、3,4,5-三氟苯基三氟乙酸酯及2,3,4,5-四氟苯基三氟乙酸酯。

[0087] 作为氟取代苯基五氟丙酸酯类,可列举例如:2-氟苯基五氟丙酸酯、3-氟苯基五氟丙酸酯、4-氟苯基五氟丙酸酯、2,3-二氟苯基五氟丙酸酯、2,4-二氟苯基五氟丙酸酯、2,5-二氟苯基五氟丙酸酯、2,6-二氟苯基五氟丙酸酯、3,4-二氟苯基五氟丙酸酯、3,5-二氟苯基五氟丙酸酯、2,3,4-三氟苯基五氟丙酸酯、2,3,5-三氟苯基五氟丙酸酯、2,3,6-三氟苯基五氟丙酸酯、2,4,5-三氟苯基五氟丙酸酯、2,4,6-三氟苯基五氟丙酸酯、3,4,5-三氟苯基五氟丙酸酯及2,3,4,5-四氟苯基五氟丙酸酯等。

[0088] 另外,上述氟取代芳香族酯化合物可单独使用1种,也可以以任意的组合和比例组合2种以上使用。

[0089] [1-2. 组成]

[0090] 对于氟取代芳香族酯化合物的添加量而言,相对于非水电解液的总重量,通常优选为0.01重量%以上,更优选为0.1重量%以上,进一步优选为0.3重量%以上,特别优选为1重量%以上,最优选为2重量%以上。另外,通常优选为10重量%以下,更优选为7重量%以下,进一步优选为5重量%以下,特别优选为4重量%以下。

[0091] 通过使氟取代芳香族酯化合物相对于非水电解液的添加量为上述上限以下,显示出优异的高温保存特性,并且在通常的电池使用时可抑制气体产生量,从而能够提高容量保持率。另外,通过使其添加量为上述下限以上,可以充分发挥本发明的效果。

[0092] [2. 非水系有机溶剂]

[0093] [2-1. 饱和环状碳酸酯]

[0094] 作为本发明中使用的饱和环状碳酸酯,是不具有碳-碳不饱和键的环状碳酸酯,只要不明显损害本发明的效果,就可以任意选择。

[0095] 作为饱和环状碳酸酯,可列举例如:碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯、二甲基碳酸亚乙酯、二乙基碳酸亚乙酯、单丙基碳酸亚乙酯、二丙基碳酸亚乙酯、苯基碳酸亚乙酯、

二苯基碳酸亚乙酯及儿茶酚碳酸酯 (catechol carbonate) 等碳酸酯类;一氟碳酸亚乙酯、二氟碳酸亚乙酯、三氟碳酸亚乙酯、四氟碳酸亚乙酯、一氟甲基碳酸亚乙酯、三氟甲基碳酸亚乙酯、一氯碳酸亚乙酯、二氯碳酸亚乙酯、三氯碳酸亚乙酯、四氯碳酸亚乙酯、一氯甲基碳酸亚乙酯及三氯甲基碳酸亚乙酯等卤素取代碳酸酯类。

[0096] 其中,优选选自碳酸亚乙酯、碳酸丙酯、碳酸丁酯、一氟碳酸亚乙酯及二氟碳酸亚乙酯中的至少一种。进一步地,特别优选选自碳酸亚乙酯、碳酸丙酯及一氟碳酸亚乙酯中的至少一种,因为它们的保存特性得到提高。

[0097] [2-2. 链状碳酸酯]

[0098] 作为本发明中使用的链状碳酸酯,只要不明显损害本发明的效果,就可以任意选择。可列举例如:碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、丙基甲基碳酸酯、碳酸二丙酯、甲基苯基碳酸酯、乙基苯基碳酸酯、碳酸二苯酯等碳酸酯类;双(三氟甲基)碳酸酯、甲基三氟甲基碳酸酯、双(一氟乙基)碳酸酯、甲基一氟乙基碳酸酯、双(三氟乙基)碳酸酯及甲基三氟乙基碳酸酯等卤素取代碳酸酯类。

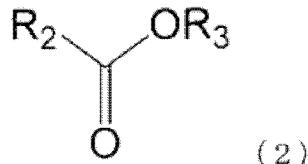
[0099] 其中,优选选自碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、甲基丙基碳酸酯及乙基丙基碳酸酯中的至少一种,进一步地,特别优选碳酸二甲酯及碳酸甲乙酯中的至少一种。

[0100] [2-3. 脂肪族羧酸酯]

[0101] 作为本发明中使用的脂肪族羧酸酯,只要不明显损害本发明的效果,就可以任意选择,其中,优选含有从下述通式(2)表示的化合物组中选择的至少一种。

[0102] [化学式 5]

[0103]



[0104] 上述通式(2)中, R₂ 为碳原子数 1 ~ 4 的烷基,其任选被氟原子取代。R₃ 为碳原子数 1 ~ 4 的烷基,其任选被氟原子取代。

[0105] 在上述通式(2)中, R₂ 为烷基,其任选被氟取代。R₂ 的碳原子数通常为 1 ~ 4, 优选为 1 ~ 3, 更优选为 1 ~ 2, 最优选为 2。碳原子数多于 4 时, 非水电解液的粘度升高, 锂离子的移动受到阻碍, 可能导致性能恶化。

[0106] 作为 R₂ 为烷基时的优选例子, 可列举甲基、乙基、丙基及丁基。其中, 更优选甲基、乙基及丙基, 进一步优选甲基及乙基, 最优选乙基。

[0107] 另外, 作为 R₂ 为被氟取代的烷基时的优选例子, 可列举一氟甲基、二氟甲基、三甲基氟甲基、2,2,2-三氟乙基、五氟乙基及七氟丙基等。

[0108] 其中, 优选一氟甲基、二氟甲基、三甲基氟甲基、2,2,2-三氟乙基及五氟乙基, 最优选 2,2,2-三氟乙基及五氟乙基。

[0109] 另外, 在上述通式(2)中, R₃ 为烷基, 其任选被氟取代。R₃ 的碳原子数通常为 1 ~ 4, 优选为 1 ~ 3, 更优选为 1 ~ 2。碳原子数多于 4 时, 非水电解液的粘度升高, 锂离子的移动受到阻碍, 可能导致性能恶化。

[0110] 作为 R₃ 为烷基时的优选例子, 可列举甲基、乙基、丙基及丁基。其中, 更优选甲基、

乙基及丙基,进一步优选甲基及乙基。

[0111] 另外,作为 R_3 为被氟取代的烷基时的优选例子,可列举一氟甲基、二氟甲基、三甲基氟甲基、2,2,2-三氟乙基、五氟乙基及七氟丙基等。其中,优选一氟甲基、二氟甲基、三甲基氟甲基、2,2,2-三氟乙基及五氟乙基。

[0112] 另外,作为上述通式(2)表示的化合物的具体例子,可列举乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、丁酸丙酯、异丁酸甲酯、异丁酸乙酯及异丁酸丙酯等脂肪族羧酸酯类;一氟乙酸甲酯、二氟乙酸甲酯、三氟乙酸甲酯、一氟乙酸乙酯、二氟乙酸乙酯、三氟乙酸乙酯、乙酸三氟乙酯、丙酸三氟乙酯、丁酸三氟乙酯及异丁酸三氟乙酯等氟取代脂肪族羧酸酯类。

[0113] 其中,优选乙酸甲酯、乙酸乙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、异丁酸甲酯及异丁酸乙酯,更优选丙酸甲酯、丙酸乙酯、丁酸甲酯及丁酸乙酯,最优选丙酸甲酯及丙酸乙酯。

[0114] [2-4. 组成比]

[0115] 本发明的非水电解液包含非水系有机溶剂,该非水系有机溶剂含有选自饱和环状碳酸酯、链状碳酸酯及脂肪族羧酸酯中的至少一种,且其总比例超过 90 容量%。需要说明的是,上述氟取代芳香族酯化合物、及后述的被膜形成剂、助剂不包含在所述非水系有机溶剂的总量中。

[0116] 上述总比例通常优选为 91% 以上,更优选为 93% 以上,进一步优选为 95% 以上,再进一步优选为 97% 以上,特别优选为 99% 以上,最优选为 100%。

[0117] 另外,优选将饱和环状碳酸酯和链状碳酸酯组合使用、或者将饱和环状碳酸酯和脂肪族羧酸酯组合使用。

[0118] 将饱和环状碳酸酯和链状碳酸酯组合使用时,从兼备导电性(電導度)及向电极的注液性的观点考虑,饱和环状碳酸酯与链状碳酸酯的组成比(容量比)通常优选为 5 : 95 ~ 50 : 50,更优选为 10 : 90 ~ 40 : 60,进一步优选为 15 : 85 ~ 35 : 65。

[0119] 将饱和环状碳酸酯和脂肪族羧酸酯组合使用时,饱和环状碳酸酯与脂肪族羧酸酯的组成比(容量比)通常优选为 5 : 95 ~ 50 : 50,更优选为 10 : 90 ~ 45 : 55,进一步优选为 15 : 85 ~ 40 : 60。

[0120] [2-5. 其它有机溶剂]

[0121] 本发明的非水电解液还可以含有上述不具有碳-碳不饱和键的环状碳酸酯及链状碳酸酯以外的溶剂,且其含量为低于 10 容量% 的范围内。作为该溶剂,例如,可列举选自 γ -丁内酯、 α -甲基- γ -丁内酯、 δ -戊内酯、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、二乙基醚、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、1,3-二氧杂戊环、4-甲基-1,3-二氧杂戊环、N-甲基吡咯烷酮、N-乙基吡咯烷酮、N-乙烯基吡咯烷酮、环丁砜、二甲亚砜、乙腈、磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、氟苯、2,4-二氟苯及三氟甲基苯中的至少一种。

[0122] [3. 锂盐]

[0123] 锂盐作为电解质使用,其种类没有特别限制,可使用无机锂盐及有机锂盐中的任意锂盐。

[0124] 作为无机锂盐,可列举例如:LiPF₆、LiAsF₆、LiBF₄ 及 LiSbF₆ 等无机氟化物盐;LiAlCl₄ 等无机氯化物盐;LiClO₄、LiBrO₄ 及 LiIO₄ 等高卤酸盐等。

[0125] 另外,作为有机锂盐,可列举例如: $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 及 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{Li}$ 等全氟链烷磺酸盐; CF_3COOLi 等全氟链烷羧酸盐; $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{NLi}$ 等全氟链烷羧酰亚胺盐; $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 及 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 等全氟链烷磺酰亚胺盐;二草酸硼酸锂(简称:LiBOB)及二氟草酸硼酸锂(简称:LiFOB)等草酸盐等。

[0126] 其中,优选 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 及 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$,因为它们易溶于非水系有机溶剂、且显示出高离解度。

[0127] 需要说明的是,锂盐可以单独使用一种,也可以以任意的组合和比例组合2种以上使用。特别优选将 LiPF_6 与 LiBF_4 组合使用、以及将 LiPF_6 与 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 组合使用,因为将它们组合使用对于连续充电特性的改善有效果。

[0128] 对于非水电解液中锂盐的浓度而言,只要不明显损害本发明的效果,则可以是任意浓度,但相对于非水电解液,通常优选为0.5mol/L以上,更优选为0.75mol/L以上。另外,通常优选为2mol/L以下,更优选为1.75mol/L以下。

[0129] 通过使锂盐的浓度为上述下限以上,可以使非水电解液的导电率变得良好。另一方面,通过使锂盐的浓度为上述上限以下,可以抑制非水电解液的粘度升高、防止导电率降低,并且可以抑制在低温下的析出、提高锂二次电池的性能。

[0130] [4. 被膜形成剂]

[0131] 为了在负极上形成被膜、改善电池特性,本发明的非水电解液优选含有选自不饱和环状碳酸酯、一氟磷酸盐、二氟磷酸盐、磺内酯及亚硫酸酯中的至少一种。

[0132] 作为不饱和环状碳酸酯,只要是具有碳-碳不饱和键的环状碳酸酯即可,没有其它限制,可以使用任意的不饱和环状碳酸酯。具体地,可列举例如:碳酸亚乙烯酯、甲基碳酸亚乙烯酯、1,2-二甲基碳酸亚乙烯酯、苯基碳酸亚乙烯酯、1,2-二苯基碳酸亚乙烯酯、一氟碳酸亚乙烯酯、1,2-二氟碳酸亚乙烯酯、1-氟-2-甲基碳酸亚乙烯酯及1-氟-2-苯基碳酸亚乙烯酯等碳酸亚乙烯酯衍生物类;乙烯基碳酸亚乙酯、1,1-二乙烯基碳酸亚乙酯、1,2-二乙烯基碳酸亚乙酯、1-甲基-2-乙烯基碳酸亚乙酯、1-苯基-2-乙烯基碳酸亚乙酯及1-氟-2-乙烯基碳酸亚乙酯等乙烯基碳酸亚乙酯衍生物类等。

[0133] 其中,优选碳酸亚乙烯酯、甲基碳酸亚乙烯酯及1,2-二甲基碳酸亚乙烯酯等碳酸亚乙烯酯衍生物类;乙烯基碳酸亚乙酯及1,2-二乙烯基碳酸亚乙酯等乙烯基碳酸亚乙酯衍生物。特别是,更优选碳酸亚乙烯酯及乙烯基碳酸亚乙酯。

[0134] 需要说明的是,不饱和环状碳酸酯可以单独使用一种,也可以以任意的组合和比例组合2种以上使用。

[0135] 不饱和环状碳酸酯的碳原子数通常优选为3以上。另外,通常优选为20以下,更优选为15以下。通过使碳原子数为该范围的上限以下,其在电解液中显示出充分的溶解性。

[0136] 不饱和环状碳酸酯的分子量通常优选为80以上。另外,通常优选为250以下,更优选为150以下。通过使分子量为该上限以下,其在电解液中显示出充分的溶解性,可以充分地表现出改善高温保存特性的本发明的效果。

[0137] 相对于电解液总量,不饱和环状碳酸酯的浓度通常优选为0.01重量%以上,更优选为0.1重量%以上,进一步优选为0.3重量%以上。另外,通常优选为10重量%以下,更优选为7重量%以下,进一步优选为5重量%以下,特别优选为3重量%以下。

[0138] 通过使不饱和环状碳酸酯的浓度为上述上限以下,可使高温保存特性优异,并能

够抑制电池使用时的气体产生量,提高容量保持率。另外,通过使不饱和环状碳酸酯的浓度为上述下限以上,可以充分发挥本发明的效果。需要说明的是,组合使用2种以上不饱和环状碳酸酯的情况下,优选使总浓度为上述范围内。

[0139] 作为一氟磷酸盐,优选一氟磷酸钠、一氟磷酸锂及一氟磷酸钾,特别优选一氟磷酸锂。

[0140] 作为二氟磷酸盐,优选二氟磷酸钠、二氟磷酸锂及二氟磷酸钾,特别优选二氟磷酸钾。

[0141] 相对于非水电解液总量,一氟磷酸盐及二氟磷酸盐的总浓度通常优选为0.01重量%以上,更优选为0.1重量%以上,进一步优选为0.2重量%以上。另外,通常优选为10重量%以下,更优选为3重量%以下,进一步优选为2重量%以下,特别优选为1重量%以下。

[0142] 通过使一氟磷酸盐及二氟磷酸盐的浓度为上述上限以下,可以抑制负极的反应电阻,提高容量。另外,通过使一氟磷酸盐及二氟磷酸盐的浓度为上述下限以上,可以充分发挥本发明的效果。

[0143] 作为磺内酯,优选1,3-丙磺酸内酯、1,3-丙烯磺酸内酯及1,4-丁磺酸内酯,特别优选1,3-丙磺酸内酯及1,3-丙烯磺酸内酯。

[0144] 相对于电解液总量,磺内酯的总浓度通常优选为0.01重量%以上,更优选为0.2重量%以上,进一步优选为0.5重量%以上。另外,通常优选为10重量%以下,更优选为5重量%以下,进一步优选为3重量%以下,特别优选为2重量%以下。

[0145] 通过使磺内酯的浓度为上述上限以下,可以抑制负极的反应电阻,提高容量。另外,通过使磺内酯的浓度为上述下限以上,可以充分发挥本发明的效果。

[0146] 作为亚硫酸酯,优选二甲基亚硫酸酯、乙基甲基亚硫酸酯、二乙基亚硫酸酯、亚硫酸亚乙酯及亚硫酸亚丙酯,特别优选亚硫酸亚乙酯及亚硫酸亚丙酯。

[0147] 相对于电解液总量,亚硫酸酯的总浓度通常优选为0.01重量%以上,更优选为0.2重量%以上,进一步优选为0.5重量%以上。另外,通常优选为10重量%以下,更优选为5重量%以下,进一步优选为3重量%以下,特别优选为2重量%以下。

[0148] 通过使亚硫酸酯的浓度为上述上限以下,可以提高高温保存特性。另外,通过使亚硫酸酯的浓度为上述下限以上,可以充分发挥本发明的效果。

[0149] [5. 其它助剂]

[0150] 为了改善非水电解液的润湿性、过充电特性等,在不明显损害本发明效果的范围内,本发明的非水电解液还可以含有其它助剂。

[0151] 作为助剂,可列举例如:马来酸酐、琥珀酸酐及戊二酸酐等酸酐;二苯基二硫醚、二甲基砜、二乙烯基砜、1,4-丁二醇二甲磺酸酯、甲磺酸甲酯及甲磺酸2-丙炔酯等含硫化合物;叔丁基苯、叔戊基苯、联苯、邻三联苯、4-氟联苯、环己基苯、二苯基醚及2,4-二氟苯甲醚等芳香族化合物以及用氟原子对所述芳香族化合物进行了取代而得到的物质等。另外,助剂可以单独使用一种,也可以以任意的组合和比例组合2种以上使用。

[0152] 非水电解液中的助剂的浓度通常优选为0.01重量%以上,更优选为0.05重量%以上。另外,通常优选为5重量%以下,更优选为3重量%以下。

[0153] 需要说明的是,组合使用2种以上助剂的情况下,优选使它们的总浓度处于上述

范围内。需要说明的是，上述其它助剂并不是作为非水系有机溶剂的构成要素含有的。

[0154] [6. 非水电解液的状态]

[0155] 本发明的非水电解液在用于本发明的锂二次电池时，通常以液体状态存在，但也可以例如利用高分子将其凝胶化而制成半固体状电解质。

[0156] 用于凝胶化的高分子是任意的高分子，可列举例如：聚偏氟乙烯、聚偏氟乙烯与六氟丙烯的共聚物、聚氧乙烯、聚丙烯酸酯及聚甲基丙烯酸酯等。

[0157] 需要说明的是，用于凝胶化的高分子可以单独使用一种，也可以以任意的组合和比例组合 2 种以上使用。

[0158] 另外，将非水电解液制成半固体状电解质使用的情况下，对于非水电解液在半固体状电解质中所占的比例而言，只要不明显损害本发明的效果，则是任意的。

[0159] 非水电解液相对于半固体状电解质总量的比例通常优选为 30 重量% 以上，更优选为 50 重量% 以上，进一步优选为 75 重量% 以上。另外，通常优选为 99.95 重量% 以下，更优选为 99 重量% 以下，进一步优选为 98 重量% 以下。

[0160] 通过使非水电解液的比例为上述上限以下，可以容易地保持电解液，不易产生漏液。另外，通过使非水电解液的比例为上述下限以上，可以获得充分的充放电效率及容量。

[0161] [7. 非水电解液的制造方法]

[0162] 本发明的非水电解液的制造方法没有特别限定。例如，可以通过在不具有碳 - 碳不饱和键的环状碳酸酯和 / 或链状碳酸酯的总比例为 95 容量% 以上的非水系有机溶剂中加入锂盐，然后再添加本发明的氟取代芳香族酯化合物来制备，氟取代芳香族酯化合物相对于所述非水电解液的重量为 0.01 ~ 10 重量%。

[0163] 在制备非水电解液时，优选将非水电解液的各原料，即锂盐、非水系溶剂、氟取代芳香族酯化合物及其它助剂预先进行脱水。

[0164] 作为脱水的程度，优选脱水至水分含有率通常为 50ppm 以下、优选为 30ppm 以下。需要说明的是，在本说明书中，ppm 是指重量基准的比例。

[0165] 在非水电解液中如果存在水，则存在引起水电解、水与锂金属反应、锂盐的水解等的可能性，因此不优选。

[0166] 作为脱水的方法，没有特别限制，例如，脱水的对象为非水溶剂等液体的情况下，可以使用分子筛等。另外，脱水的对象为电解质等固体的情况下，可以使其在引起分解的温度以下干燥。

[0167] [8. 机理]

[0168] 通过本发明的非水电解液来获得效果的机理尚不明确，但可认为其机理如下。

[0169] 在制作电池的初期充电时，本发明的非水电解液中所含的氟取代芳香族酯化合物的一部分被还原，在负极上形成保护被膜。该保护被膜相对于碳酸酯溶剂的热稳定性高。因此，如本发明所述，当非水电解液中的非水系有机溶剂以碳酸酯和 / 或脂肪族羧酸酯为主时，电池的保存特性得到改善。

[0170] 如日本特开 2003-282055 号公报所公开的那样，电解液中的非水系有机溶剂含有大量碳酸酯或脂肪族羧酸酯以外的物质的情况下，上述保护被膜易溶于非水系有机溶剂，在负极上进行溶剂分解反应，因此，保存特性恶化。

[0171] 另外，电池为过充电状态时，在过充电的早期阶段，本发明的氟取代芳香族酯化合

物在正极发生分解,生成氟化氢和 / 或氧化反应生成物,同时产生二氧化碳等气体。进一步地,在此生成的氟化氢和 / 或氧化反应生成物作为催化剂起作用,将碳酸酯溶剂和 / 或脂肪族羧酸酯溶剂分解而产生二氧化碳。

[0172] 因此,如本发明所述,非水电解液中的非水系有机溶剂以碳酸酯和 / 或脂肪族羧酸酯溶剂为主的情况下,由于在过充电的初期阶段(电压 5V)的气体产生量多,在具有检测内压并使电流切断的装置的电池中,可以在更安全的阶段停止电流供给,因此,不会发生发烟、起火。

[0173] 另一方面,如日本特开 2003-282055 号公报所公开的那样,在电解液中的非水系有机溶剂含有大量碳酸酯或脂肪族羧酸酯以外的物质的情况下,在过充电时产生的焦耳热的作用下,上述负极上的保护被膜发生熔解并移动到正极,在正极发生氧化而形成保护被膜,由此,抑制氟取代芳香族酯化合物的分解,因此,产生的气体量变得不充分。

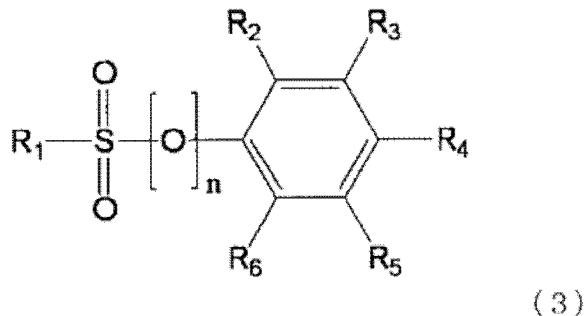
[0174] 接着,对本发明的非水电解液的另一实施方式(实施方式 II)进行说明。

[0175] [II. 非水电解液]

[0176] 与通常的非水电解液相同,本发明的非水电解液通常含有电解质及溶解该电解质的非水溶剂作为其主成分,此外还含有通式(3)表示的化合物。

[0177] [化学式 6]

[0178]



[0179] 上述通式(3)中,R₁表示任选被氟原子取代的碳原子数 1 ~ 12 的烃基,R₂ ~ R₆各自独立地表示氢原子、氟原子、任选被氟原子取代的碳原子数 1 ~ 12 的烷基。其中,R₂ ~ R₆中的至少一个表示任选被氟原子取代的碳原子数 2 以上的烷基。n 表示整数 0 或 1。当 n 为 1 时,R₂ ~ R₆中的至少一个表示任选被氟原子取代的碳原子数 5 以上的烷基。

[0180] [1. 通式(3)的化合物]

[0181] [1-1. 种类]

[0182] 上述通式(3)中,作为 R₁ 表示的任选被氟原子取代的碳原子数 1 ~ 12 的烃基,可列举例如:碳原子数 1 ~ 12 的烷基、碳原子数 2 ~ 12 的烯基、碳原子数 6 ~ 12 的芳基及碳原子数 7 ~ 12 的芳烷基等。

[0183] 作为碳原子数 1 ~ 12 的烷基,可列举例如:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、环戊基及环己基等。

[0184] 烷基的碳原子数为 1 ~ 12,优选为 1 ~ 6,更优选为 1 ~ 4。另外,作为烷基,优选链状或环状烷基,更优选链状烷基。

[0185] 作为碳原子数 2 ~ 12 的烯基,可列举例如乙烯基及丙烯基等。烯基的碳原子数为 2 ~ 12,优选为 2 ~ 8,更优选为 2 ~ 4。

[0186] 作为碳原子数 6 ~ 12 的芳基, 可列举例如: 苯基、甲苯基、二甲苯基、环己基苯基及叔丁基苯基等。其中, 优选苯基、环己基苯基及叔丁基苯基。

[0187] 作为碳原子数 7 ~ 12 的芳烷基, 可列举例如苄基及苯乙基等, 其中优选苄基。

[0188] 上述烷基、烯基、芳基及芳烷基任选被氟原子取代。

[0189] 作为被氟取代的烷基, 可列举例如: 三氟甲基、三氟乙基、五氟乙基等氟代烷基。作为被氟取代的烯基, 可列举 2- 氟乙烯基及 3- 氟 -2- 丙烯基等。

[0190] 作为被氟取代的芳基, 可列举例如: 2- 氟苯基、3- 氟苯基及 4- 氟苯基等氟代芳基。

[0191] 作为被氟取代的芳烷基, 可列举例如: 2- 氟苄基、3- 氟苄基及 4- 氟苄基等。

[0192] 作为 R₁, 优选选自甲基、乙基、乙烯基、苯基及三氟甲基中的基团, 更优选选自甲基、乙基及三氟甲基中的基团。

[0193] 通式 (3) 中, 作为 R₂ ~ R₆ 表示的任选被氟原子取代的碳原子数 1 ~ 12 的烷基, 可列举例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、叔戊基、正己基、1,1- 二甲基丁基、环丁基、环戊基、环己基、1- 甲基环己基及 1- 乙基环己基等。其中, 优选碳原子数 1 ~ 6 的链状或环状烷基。

[0194] 作为被氟取代的基团, 可列举例如三氟甲基、三氟乙基及五氟乙基等。

[0195] 通式 (3) 中, 更优选 R₂ ~ R₆ 各自独立地为氢原子或任选被氟原子取代的碳原子数 2 ~ 6 的烷基。通式 (3) 中, n 为 0 时, R₂ ~ R₆ 中的至少一个表示碳原子数 2 以上的烷基, n 为 1 时, R₂ ~ R₆ 中的至少一个表示碳原子数 5 以上的烷基。

[0196] 从提高过充电时的安全性及提高电池特性的观点考虑, 优选 R₂ ~ R₆ 中的至少一个为碳原子数 3 以上的烷基, 更优选为碳原子数 4 以上的烷基, 进一步优选为碳原子数 5 以上的烷基。上述烷基任选被氟原子取代。

[0197] 作为碳原子数 4 以上的烷基, 可列举例如: 正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、叔戊基、正己基、1,1- 二甲基丁基、环丁基、环戊基、环己基、1- 甲基环己基及 1- 乙基环己基等。

[0198] 作为碳原子数 4 以上的烷基, 优选仲烷基及叔烷基, 其中, 更优选仲丁基、叔丁基、叔戊基、1,1- 二甲基丁基、环戊基、环己基、1- 甲基环己基及 1- 乙基环己基, 进一步优选叔丁基、叔戊基、1,1- 二甲基丁基、环戊基、环己基、1- 甲基环己基及 1- 乙基环己基, 特别优选作为碳原子数 5 以上的仲烷基或叔烷基的叔戊基、1,1- 二甲基丁基、环戊基、环己基、1- 甲基环己基及 1- 乙基环己基。

[0199] 作为通式 (3) 表示的化合物的具体例子, 例如可列举以下化合物。

[0200] (n = 1 的化合物)

[0201] 作为 n = 1 的化合物, 可列举例如: R₁ 为碳原子数 1 ~ 12 的烷基的化合物、碳原子数 2 ~ 12 的烯基的化合物、碳原子数 6 ~ 12 的芳基的化合物、R₁ 为碳原子数 7 ~ 12 的芳烷基的化合物及 R₁ 为被氟取代的碳原子数 1 ~ 12 的烷基的化合物。

[0202] 作为 R₁ 为碳原子数 1 ~ 12 的烷基的化合物, 可列举例如: 甲磺酸 (2- 正戊基苯酯)、甲磺酸 (3- 正戊基苯酯)、甲磺酸 (4- 正戊基苯酯)、甲磺酸 (2,4- 正戊基苯酯)、甲磺酸 (3,5- 二正戊基苯酯)、甲磺酸 (2- 叔戊基苯酯)、甲磺酸 (3- 叔戊基苯酯)、甲磺酸 (4- 叔戊基苯酯)、甲磺酸 (2,4- 二叔戊基苯酯)、甲磺酸 (3,5- 二叔戊基苯酯)、甲磺酸 (2- 环戊基苯酯)、甲磺酸 (3- 环戊基苯酯)、甲磺酸 (4- 环戊基苯酯)、甲磺酸 (2- 环己基苯酯)、甲磺酸 (3- 环己基苯酯)、甲磺酸 (4- 环己基苯酯)、甲磺酸 (2- 环己基苯酯)、甲

磺酸(3-环己基苯酯)、甲磺酸(4-环己基苯酯)、乙磺酸(2-正戊基苯酯)、乙磺酸(3-正戊基苯酯)、乙磺酸(4-正戊基苯酯)、乙磺酸(2,4-二正戊基苯酯)、乙磺酸(3,5-二正戊基苯酯)、乙磺酸(2-叔戊基苯酯)、乙磺酸(3-叔戊基苯酯)、乙磺酸(4-叔戊基苯酯)、乙磺酸(2-环戊基苯酯)、乙磺酸(3-环戊基苯酯)、乙磺酸(4-环戊基苯酯)、乙磺酸(2-环己基苯酯)、乙磺酸(3-环己基苯酯)、乙磺酸(4-环己基苯酯)、丙磺酸(2-正戊基苯酯)、丙磺酸(3-正戊基苯酯)、丙磺酸(4-正戊基苯酯)、丙磺酸(2,4-二正戊基苯酯)、丙磺酸(3,5-二正戊基苯酯)、丙磺酸(2-叔戊基苯酯)、丙磺酸(3-叔戊基苯酯)、丙磺酸(4-叔戊基苯酯)、丙磺酸(2-环戊基苯酯)、丙磺酸(3-环戊基苯酯)、丙磺酸(4-环戊基苯酯)、丙磺酸(2-环己基苯酯)、丙磺酸(3-环己基苯酯)及丙磺酸(4-环己基苯酯)等。

[0203] 作为 R₁ 为碳原子数 2 ~ 12 的烯基的化合物, 可列举例如: 乙烯基磺酸(2-正戊基苯酯)、乙烯基磺酸(3-正戊基苯酯)、乙烯基磺酸(4-正戊基苯酯)、乙烯基磺酸(2,4-二正戊基苯酯)、乙烯基磺酸(3,5-二正戊基苯酯)、乙烯基磺酸(2-叔戊基苯酯)、乙烯基磺酸(3-叔戊基苯酯)、乙烯基磺酸(4-叔戊基苯酯)、乙烯基磺酸(2-环戊基苯酯)、乙烯基磺酸(3-环戊基苯酯)、乙烯基磺酸(4-环戊基苯酯)、乙烯基磺酸(2-环己基苯酯)、乙烯基磺酸(3-环己基苯酯)、乙烯基磺酸(4-环己基苯酯)、烯丙基磺酸(2-正戊基苯酯)、烯丙基磺酸(3-正戊基苯酯)、烯丙基磺酸(4-正戊基苯酯)、烯丙基磺酸(2,4-二正戊基苯酯)、烯丙基磺酸(3,5-二正戊基苯酯)、烯丙基磺酸(2-叔戊基苯酯)、烯丙基磺酸(3-叔戊基苯酯)、烯丙基磺酸(4-叔戊基苯酯)、烯丙基磺酸(2-环戊基苯酯)、烯丙基磺酸(3-环戊基苯酯)、烯丙基磺酸(4-环戊基苯酯)、烯丙基磺酸(2-环己基苯酯)、烯丙基磺酸(3-环己基苯酯)及烯丙基磺酸(4-环己基苯酯)等。

[0204] 作为 R₁ 为碳原子数 6 ~ 12 的芳基的化合物, 可列举例如: 苯磺酸(2-正戊基苯酯)、苯磺酸(3-正戊基苯酯)、苯磺酸(4-正戊基苯酯)、苯磺酸(2,4-二正戊基苯酯)、苯磺酸(3,5-二正戊基苯酯)、苯磺酸(2-叔戊基苯酯)、苯磺酸(3-叔戊基苯酯)、苯磺酸(4-叔戊基苯酯)、苯磺酸(2-环戊基苯酯)、苯磺酸(3-环戊基苯酯)、苯磺酸(4-环戊基苯酯)、苯磺酸(2-环己基苯酯)、苯磺酸(3-环己基苯酯)、苯磺酸(4-环己基苯酯)、对甲苯磺酸(2-正戊基苯酯)、对甲苯磺酸(3-正戊基苯酯)、对甲苯磺酸(4-正戊基苯酯)、对甲苯磺酸(2,4-二正戊基苯酯)、对甲苯磺酸(3,5-二正戊基苯酯)、对甲苯磺酸(2-叔戊基苯酯)、对甲苯磺酸(3-叔戊基苯酯)、对甲苯磺酸(4-叔戊基苯酯)、对甲苯磺酸(2-环戊基苯酯)、对甲苯磺酸(3-环戊基苯酯)、对甲苯磺酸(4-环戊基苯酯)、对甲苯磺酸(2-环己基苯酯)、对甲苯磺酸(3-环己基苯酯)及对甲苯磺酸(4-环己基苯酯)等。

[0205] 作为 R₁ 为碳原子数 7 ~ 12 的芳烷基的化合物, 可列举例如: 苯甲基磺酸(2-正戊基苯酯)、苯甲基磺酸(3-正戊基苯酯)、苯甲基磺酸(4-正戊基苯酯)、苯甲基磺酸(2,4-二正戊基苯酯)、苯甲基磺酸(3,5-二正戊基苯酯)、苯甲基磺酸(2-叔戊基苯酯)、苯甲基磺酸(3-叔戊基苯酯)、苯甲基磺酸(4-叔戊基苯酯)、苯甲基磺酸(2-环戊基苯酯)、苯甲基磺酸(3-环戊基苯酯)、苯甲基磺酸(4-环戊基苯酯)、苯甲基磺酸(2-环己基苯酯)、苯甲基磺酸(3-环己基苯酯)及苯甲基磺酸(4-环己基苯酯)等。

[0206] 作为 R₁ 为被氟取代的碳原子数 1 ~ 12 的烷基的化合物, 可列举例如: 三氟甲磺酸(2-正戊基苯酯)、三氟甲磺酸(3-正戊基苯酯)、三氟甲磺酸(4-正戊基苯酯)、三氟甲磺酸(2,4-二正戊基苯酯)、三氟甲磺酸(3,5-二正戊基苯酯)、三氟甲磺酸(2-叔戊基苯

酯)、三氟甲磺酸(3-叔戊基苯酯)、三氟甲磺酸(4-叔戊基苯酯)、三氟甲磺酸(2-环戊基苯酯)、三氟甲磺酸(3-环戊基苯酯)、三氟甲磺酸(4-环戊基苯酯)、三氟甲磺酸(2-环己基苯酯)、三氟甲磺酸(3-环己基苯酯)、三氟甲磺酸(4-环己基苯酯)、三氟乙磺酸(2-正戊基苯酯)、三氟乙磺酸(3-正戊基苯酯)、三氟乙磺酸(4-正戊基苯酯)、三氟乙磺酸(2,4-二正戊基苯酯)、三氟乙磺酸(3,5-二正戊基苯酯)、三氟乙磺酸(2-叔戊基苯酯)、三氟乙磺酸(3-叔戊基苯酯)、三氟乙磺酸(4-叔戊基苯酯)、三氟乙磺酸(2-环戊基苯酯)、三氟乙磺酸(3-环戊基苯酯)、三氟乙磺酸(4-环戊基苯酯)、三氟乙磺酸(2-环己基苯酯)、三氟乙磺酸(3-环己基苯酯)及三氟乙磺酸(4-环己基苯酯)等。

[0207] (n = 0 的化合物)

[0208] 作为 n = 0 的化合物, 可列举例如: R₁ 为碳原子数 1 ~ 12 的烷基的化合物、R₁ 为碳原子数 2 ~ 12 的烯基的化合物、R₁ 为碳原子数 6 ~ 12 的芳基的化合物、R₁ 为碳原子数 7 ~ 12 的芳烷基的化合物及 R₁ 为被氟取代的碳原子数 1 ~ 12 的烷基的化合物。

[0209] 作为 R₁ 为碳原子数 1 ~ 12 的烷基的化合物, 可列举例如: 甲基(2-乙基苯基)砜、甲基(3-乙基苯基)砜、甲基(4-乙基苯基)砜、甲基(2-正丙基苯基)砜、甲基(3-正丙基苯基)砜、甲基(4-正丙基苯基)砜、甲基(2-异丙基苯基)砜、甲基(3-异丙基苯基)砜、甲基(4-异丙基苯基)砜、甲基(2-正丁基苯基)砜、甲基(3-正丁基苯基)砜、甲基(4-正丁基苯基)砜、甲基(2-异丁基苯基)砜、甲基(3-异丁基苯基)砜、甲基(4-异丁基苯基)砜、甲基(2-仲丁基苯基)砜、甲基(3-仲丁基苯基)砜、甲基(4-仲丁基苯基)砜、甲基(2-叔丁基苯基)砜、甲基(3-叔丁基苯基)砜、甲基(4-叔丁基苯基)砜、甲基(2,4-二叔丁基苯基)砜、甲基(3,5-二叔丁基苯基)砜、甲基(2-叔戊基苯基)砜、甲基(4-叔戊基苯基)砜、甲基(2,4-二叔戊基苯基)砜、甲基(3,5-二叔戊基苯基)砜、甲基(2-环戊基苯基)砜、甲基(3-环戊基苯基)砜、甲基(4-环戊基苯基)砜、甲基(2-环己基苯基)砜、甲基(3-环己基苯基)砜、甲基(4-环己基苯基)砜、乙基(2-乙基苯基)砜、乙基(3-乙基苯基)砜、乙基(4-乙基苯基)砜、乙基(2-正丙基苯基)砜、乙基(3-正丙基苯基)砜、乙基(4-正丙基苯基)砜、乙基(2-异丙基苯基)砜、乙基(3-异丙基苯基)砜、乙基(4-异丙基苯基)砜、乙基(2-正丁基苯基)砜、乙基(3-正丁基苯基)砜、乙基(4-正丁基苯基)砜、乙基(2-异丁基苯基)砜、乙基(3-异丁基苯基)砜、乙基(4-异丁基苯基)砜、乙基(2-仲丁基苯基)砜、乙基(3-仲丁基苯基)砜、乙基(4-仲丁基苯基)砜、乙基(2-叔丁基苯基)砜、乙基(3-叔丁基苯基)砜、乙基(4-叔丁基苯基)砜、乙基(2-叔戊基苯基)砜、乙基(3-叔戊基苯基)砜、乙基(4-叔戊基苯基)砜、乙基(2-环戊基苯基)砜、乙基(3-环戊基苯基)砜、乙基(4-环戊基苯基)砜、乙基(2-环己基苯基)砜、乙基(3-环己基苯基)砜及乙基(4-环己基苯基)砜等。

[0210] 作为 R₁ 为碳原子数 2 ~ 12 的烯基的化合物, 可列举例如: 乙烯基(2-乙基苯基)砜、乙烯基(3-乙基苯基)砜、乙烯基(4-乙基苯基)砜、乙烯基(2-正丙基苯基)砜、乙烯基(3-正丙基苯基)砜、乙烯基(4-正丙基苯基)砜、乙烯基(2-异丙基苯基)砜、乙烯基(3-异丙基苯基)砜、乙烯基(4-异丙基苯基)砜、乙烯基(2-正丁基苯基)砜、乙烯基(3-正丁基苯基)砜、乙烯基(4-正丁基苯基)砜、乙烯基(2-异丁基苯基)砜、乙烯基(3-异丁基苯基)砜、乙烯基(4-异丁基苯基)砜、乙烯基(2-仲丁基苯基)砜、乙烯基(3-仲丁基苯基)砜、乙烯基(4-仲丁基苯基)砜、乙烯基(2-叔丁基苯基)砜、乙烯基(3-叔丁基苯基)砜、乙烯基(4-叔丁基苯基)砜、乙烯基(2-环戊基苯基)砜、乙烯基(3-环戊基苯基)砜、乙烯基(4-环戊基苯基)砜、乙烯基(2-环己基苯基)砜、乙烯基(3-环己基苯基)砜及乙烯基(4-环己基苯基)砜等。

苯基)砜、乙烯基(4-叔丁基苯基)砜、乙烯基(2-叔戊基苯基)砜、乙烯基(3-叔戊基苯基)砜、乙烯基(4-叔戊基苯基)砜、乙烯基(2-环戊基苯基)砜、乙烯基(3-环戊基苯基)砜、乙烯基(4-环戊基苯基)砜、乙烯基(2-环己基苯基)砜、乙烯基(3-环己基苯基)砜、乙烯基(4-环己基苯基)砜、烯丙基(2-乙基苯基)砜、烯丙基(3-乙基苯基)砜、烯丙基(4-乙基苯基)砜、烯丙基(2-正丙基苯基)砜、烯丙基(3-正丙基苯基)砜、烯丙基(4-正丙基苯基)砜、烯丙基(2-异丙基苯基)砜、烯丙基(3-异丙基苯基)砜、烯丙基(4-异丙基苯基)砜、烯丙基(2-正丁基苯基)砜、烯丙基(3-正丁基苯基)砜、烯丙基(4-正丁基苯基)砜、烯丙基(2-异丁基苯基)砜、烯丙基(3-异丁基苯基)砜、烯丙基(4-异丁基苯基)砜、烯丙基(2-仲丁基苯基)砜、烯丙基(3-仲丁基苯基)砜、烯丙基(4-仲丁基苯基)砜、烯丙基(2-叔丁基苯基)砜、烯丙基(3-叔丁基苯基)砜、烯丙基(4-叔丁基苯基)砜、烯丙基(2-叔戊基苯基)砜、烯丙基(3-叔戊基苯基)砜、烯丙基(4-叔戊基苯基)砜、烯丙基(2-环戊基苯基)砜、烯丙基(3-环戊基苯基)砜、烯丙基(4-环戊基苯基)砜、烯丙基(2-环己基苯基)砜、烯丙基(3-环己基苯基)砜及烯丙基(4-环己基苯基)砜等。

[0211] 作为 R₁ 为碳原子数 6~12 的芳基的化合物, 可列举例如: 苯基(2-乙基苯基)砜、苯基(3-乙基苯基)砜、苯基(4-乙基苯基)砜、苯基(2-正丙基苯基)砜、苯基(3-正丙基苯基)砜、苯基(4-正丙基苯基)砜、苯基(2-异丙基苯基)砜、苯基(3-异丙基苯基)砜、苯基(4-异丙基苯基)砜、苯基(2-正丁基苯基)砜、苯基(3-正丁基苯基)砜、苯基(4-正丁基苯基)砜、苯基(2-异丁基苯基)砜、苯基(3-异丁基苯基)砜、苯基(4-异丁基苯基)砜、苯基(2-仲丁基苯基)砜、苯基(3-仲丁基苯基)砜、苯基(4-仲丁基苯基)砜、苯基(2-叔丁基苯基)砜、苯基(3-叔丁基苯基)砜、苯基(4-叔丁基苯基)砜、苯基(2-叔戊基苯基)砜、苯基(3-叔戊基苯基)砜、苯基(4-叔戊基苯基)砜、苯基(2-环戊基苯基)砜、苯基(3-环戊基苯基)砜、苯基(4-环戊基苯基)砜、苯基(2-环己基苯基)砜、苯基(3-环己基苯基)砜、苯基(4-环己基苯基)砜、双(2-叔丁基苯基)砜、双(3-叔丁基苯基)砜、双(4-叔丁基苯基)砜、双(2-环戊基苯基)砜、双(3-环戊基苯基)砜、双(4-环戊基苯基)砜、双(2-环己基苯基)砜、双(3-环己基苯基)砜及双(4-环己基苯基)砜等。

[0212] 作为 R₁ 为碳原子数 7~12 的芳烷基的化合物, 可列举例如: 芪基(2-乙基苯基)砜、蒈基(3-乙基苯基)砜、蒈基(4-乙基苯基)砜、蒈基(2-正丙基苯基)砜、蒈基(3-正丙基苯基)砜、蒈基(4-正丙基苯基)砜、蒈基(2-异丙基苯基)砜、蒈基(3-异丙基苯基)砜、蒈基(4-异丙基苯基)砜、蒈基(2-正丁基苯基)砜、蒈基(3-正丁基苯基)砜、蒈基(4-正丁基苯基)砜、蒈基(2-异丁基苯基)砜、蒈基(3-异丁基苯基)砜、蒈基(4-异丁基苯基)砜、蒈基(2-仲丁基苯基)砜、蒈基(3-仲丁基苯基)砜、蒈基(4-仲丁基苯基)砜、蒈基(2-叔丁基苯基)砜、蒈基(3-叔丁基苯基)砜、蒈基(4-叔丁基苯基)砜、蒈基(2-叔戊基苯基)砜、蒈基(3-叔戊基苯基)砜、蒈基(4-叔戊基苯基)砜、蒈基(2-环戊基苯基)砜、蒈基(3-环戊基苯基)砜、蒈基(4-环戊基苯基)砜、蒈基(2-环己基苯基)砜、蒈基(3-环己基苯基)砜、蒈基(4-环己基苯基)砜及蒈基(4-环己基苯基)砜等。

[0213] 作为 R₁ 为被氟取代的碳原子数 1~12 的烷基的化合物, 可列举例如: 三氟甲基(2-乙基苯基)砜、三氟甲基(3-乙基苯基)砜、三氟甲基(4-乙基苯基)砜、三氟甲基(2-正丙基苯基)砜、三氟甲基(3-正丙基苯基)砜、三氟甲基(4-正丙基苯基)砜、三氟

甲基(2-异丙基苯基)砜、三氟甲基(3-异丙基苯基)砜、三氟甲基(4-异丙基苯基)砜、三氟甲基(2-正丁基苯基)砜、三氟甲基(3-正丁基苯基)砜、三氟甲基(4-正丁基苯基)砜、三氟甲基(2-异丁基苯基)砜、三氟甲基(3-异丁基苯基)砜、三氟甲基(4-异丁基苯基)砜、三氟甲基(2-仲丁基苯基)砜、三氟甲基(3-仲丁基苯基)砜、三氟甲基(4-仲丁基苯基)砜、三氟甲基(2-叔丁基苯基)砜、三氟甲基(3-叔丁基苯基)砜、三氟甲基(4-叔丁基苯基)砜、三氟甲基(2-叔戊基苯基)砜、三氟甲基(3-叔戊基苯基)砜、三氟甲基(4-叔戊基苯基)砜、三氟甲基(2-环戊基苯基)砜、三氟甲基(3-环戊基苯基)砜、三氟甲基(4-环戊基苯基)砜、三氟甲基(2-环己基苯基)砜、三氟甲基(3-环己基苯基)砜、三氟甲基(4-环己基苯基)砜、三氟乙基(2-乙基苯基)砜、三氟乙基(3-乙基苯基)砜、三氟乙基(4-乙基苯基)砜、三氟乙基(2-正丙基苯基)砜、三氟乙基(3-正丙基苯基)砜、三氟乙基(4-正丙基苯基)砜、三氟乙基(2-异丙基苯基)砜、三氟乙基(3-异丙基苯基)砜、三氟乙基(4-异丙基苯基)砜、三氟乙基(2-正丁基苯基)砜、三氟乙基(3-正丁基苯基)砜、三氟乙基(4-正丁基苯基)砜、三氟乙基(2-异丁基苯基)砜、三氟乙基(3-异丁基苯基)砜、三氟乙基(4-异丁基苯基)砜、三氟乙基(2-仲丁基苯基)砜、三氟乙基(3-仲丁基苯基)砜、三氟乙基(4-仲丁基苯基)砜、三氟乙基(2-叔丁基苯基)砜、三氟乙基(3-叔丁基苯基)砜、三氟乙基(4-叔丁基苯基)砜、三氟乙基(2-叔戊基苯基)砜、三氟乙基(3-叔戊基苯基)砜、三氟乙基(4-叔戊基苯基)砜、三氟乙基(2-环戊基苯基)砜、三氟乙基(3-环戊基苯基)砜、三氟乙基(4-环戊基苯基)砜、三氟乙基(2-环己基苯基)砜、三氟乙基(3-环己基苯基)砜、三氟乙基(4-环己基苯基)砜及三氟乙基(4-环己基苯基)砜等。

[0214] 从提高过充电时的安全性及提高高温连续充电特性方面考虑,在上述化合物中,优选通式(3)中的R₂~R₆中的至少一个为碳原子数4以上的仲烷基或叔烷基的化合物,更优选通式(3)中的R₂~R₆中的至少一个为叔丁基、叔戊基、环戊基及环己基中的任意之一的化合物。

[0215] 另外,进一步优选通式(3)中的n为1、且R₂~R₆中的至少一个为叔戊基、环戊基及环己基中的任意之一的化合物,特别优选通式(3)中的n为1、且R₄为叔戊基、环戊基及环己基中的任意之一的化合物。尤其优选通式(3)中的n为1,R₁为甲基,R₂、R₃、R₅及R₆为氢原子、R₄为环己基或叔戊基的化合物。其中,最优选R₁为甲基、R₂、R₃、R₅及R₆为氢原子、R₄为环己基的化合物。

[0216] 通式(3)表示的化合物可以单独使用,也可以组合2种以上使用。

[0217] [1-2. 组成]

[0218] 通式(3)表示的化合物在非水电解液中所占的比例优选为0.001质量%以上、更优选为0.01质量%以上、进一步优选为0.05质量%以上、特别优选为0.1质量%以上。另外,优选为10质量%以下、更优选为5质量%以下、进一步优选为3质量%以下、特别优选为2质量%以下、最优选为1.5质量%以下。

[0219] 通过使通式(3)表示的化合物的比例为上述下限以上,可以充分表现出本发明的效果。另外,通过使通式(3)表示的化合物的比例为上述上限以下,可以提高电池容量。

[0220] [2. 电解质]

[0221] 对于在本发明的非水电解液中使用的电解质没有特别限制,只要可以在目标非水电解质二次电池中作为电解质使用,则可以任意使用公知的电解质。将本发明的非水电解

液用于锂二次电池时,通常使用锂盐作为电解质。

[0222] 作为电解质的具体例,可列举 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 及 LiFSO_3 等无机锂盐; LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、环状 1,2-四氟乙烷二磺酰亚胺锂、环状 1,3-六氟丙烷二磺酰亚胺锂、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 及 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 等含氟有机锂盐;二草酸硼酸锂、二氟草酸硼酸锂、三草酸磷酸锂、二氟二草酸磷酸锂及四氟草酸磷酸锂等二羧酸络合物锂盐等。

[0223] 其中,优选 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiFSO_3 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、环状 1,2-四氟乙烷二磺酰亚胺锂、环状 1,3-六氟丙烷二磺酰亚胺锂、二草酸硼酸锂、二氟草酸硼酸锂、三(草酸根合)磷酸锂、二氟二草酸磷酸锂及四氟草酸磷酸锂,特别优选 LiPF_6 、 LiBF_4 。

[0224] 另外,这些锂盐可以单独使用一种,也可以以任意的组合和比例组合 2 种以上使用。其中,通过将特定的无机锂盐组合使用、将无机锂盐与含氟有机锂盐或羧酸络合物锂盐组合使用,可抑制高温保存时气体的产生、或者可抑制高温保存后的劣化,因此优选。

[0225] 将无机锂盐组合使用时,特别优选将 LiPF_6 与 LiBF_4 组合使用。另外,将无机锂盐与含氟有机锂盐或羧酸络合物锂盐组合使用时,特别优选将 LiPF_6 及 LiBF_4 等无机锂盐与 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、环状 1,2-四氟乙烷二磺酰亚胺锂及环状 1,3-六氟丙烷二磺酰亚胺锂等含氟有机锂盐、及二草酸硼酸锂、二氟草酸硼酸锂、三草酸磷酸锂、二氟二草酸磷酸锂及四氟草酸磷酸锂等二羧酸络合物锂盐组合使用。

[0226] 将 LiPF_6 与 LiBF_4 组合使用时,优选 LiBF_4 在 LiPF_6 与 LiBF_4 总量中所占的含有比例为 0.01 质量% 以上,更优选为 0.05 质量% 以上,进一步优选为 0.1 质量% 以上。另外,上述含有比例优选为 20 质量% 以下,更优选为 10 质量% 以下,进一步优选为 5 质量% 以下,特别优选为 3 质量% 以下。

[0227] 通过使 LiBF_4 在 LiPF_6 与 LiBF_4 总量中所占的含有比例为上述下限以上,可以充分地获得本发明的效果。另外,通过使 LiBF_4 在 LiPF_6 与 LiBF_4 总量中所占的含有比例为上述上限以下,可以提高高负荷放电特性等电池特性。

[0228] 另一方面,将无机锂盐与含氟有机锂盐或羧酸络合物锂盐组合使用时,无机锂盐在两者总量中所占的含有比例优选为 70 质量% 以上,更优选为 80 质量% 以上,进一步优选为 85 质量% 以上。两外,上述含有比例优选为 99 质量% 以下,更优选为 95 质量% 以下。

[0229] 为了表现出本发明的效果,虽然对电解质在非水电解液中的浓度没有特别限制,但优选为 0.5 摩尔 / 升以上,更优选为 0.8 摩尔 / 升以上,进一步优选为 1.0 摩尔 / 升以上。另外,电解质在非水电解液中的浓度优选为 3 摩尔 / 升以下,更优选为 2 摩尔 / 升以下,进一步优选为 1.8 摩尔 / 升以下,特别优选为 1.6 摩尔 / 升以下。

[0230] 通过使电解质在非水电解液中的浓度为上述下限以上,可以提高非水电解液的电导率。另外,通过使电解质在非水电解液中的浓度为上述上限以下,可以防止非水电解液的粘度升高、提高电导率、并提高电池性能。

[0231] [3. 非水溶剂]

[0232] 非水溶剂也可以从作为非水电解液的溶剂的传统公知的溶剂中适当选择使用。可列举例如:环状碳酸酯类、链状碳酸酯类、环状羧酸酯类、链状羧酸酯类、环状醚类、链状醚类、含硫有机溶剂、含磷有机溶剂及芳香族含氟溶剂等。

[0233] 作为环状碳酸酯类,可列举例如:碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯及碳酸亚丁酯等具有碳原子数2~4的亚烷基的碳酸酯类。其中,从提高电池特性方面考虑,优选碳酸亚乙酯及碳酸亚丙酯,特别优选碳酸亚乙酯。另外,这些化合物的部分氢可以被氟取代。

[0234] 作为被氟取代的环状碳酸酯类,可列举例如:氟碳酸亚乙酯、1,2-二氟碳酸亚乙酯、1,1-二氟碳酸亚乙酯、1,1,2-三氟碳酸亚乙酯、四氟碳酸亚乙酯、1-氟-2-甲基碳酸亚乙酯、1-氟-1-甲基碳酸亚乙酯、1,2-二氟-1-甲基碳酸亚乙酯、1,1,2-三氟-2-甲基碳酸亚乙酯及三氟甲基碳酸亚乙酯等具有碳原子数2~4的被氟取代的亚烷基的碳酸酯类。其中,优选氟碳酸亚乙酯、1,2-二氟碳酸亚乙酯及三氟甲基碳酸亚乙酯。

[0235] 作为链状碳酸酯类,优选二烷基碳酸酯,构成二烷基碳酸酯的烷基的碳原子数分别优选为1~5,特别优选为1~4。具体地,可列举例如:碳酸二甲酯、碳酸二乙酯及二正丙基碳酸酯等对称链状烷基碳酸酯类;碳酸甲乙酯、甲基正丙基碳酸酯及乙基正丙基碳酸酯等非对称链状烷基碳酸酯类。其中,从提高电池特性方面考虑,优选碳酸二甲酯、碳酸二乙酯及碳酸甲乙酯。

[0236] 另外,烷基的部分氢可以被氟取代。作为氟取代的链状碳酸酯类,可列举例如:双(氟甲基)碳酸酯、双(二氟甲基)碳酸酯、双(三氟甲基)碳酸酯、双(2-氟乙基)碳酸酯、双(2,2-二氟乙基)碳酸酯、双(2,2,2-三氟乙基)碳酸酯、2-氟乙基甲基碳酸酯、2,2-二氟乙基甲基碳酸酯及2,2,2-三氟乙基甲基碳酸酯等。

[0237] 作为环状羧酸酯类,可列举例如γ-丁内酯、γ-戊内酯等及这些化合物的部分氢被氟取代的化合物。

[0238] 作为链状羧酸酯类,可列举例如:乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸异丙酯、乙酸丁酯、乙酸仲丁酯、乙酸异丁酯、乙酸叔丁酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丙酸异丙酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、丁酸丙酯、戊酸甲酯及戊酸乙酯等;以及三氟乙酸丙酯、三氟乙酸丁酯等上述化合物的部分氢被氟取代的化合物等。其中,优选乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯及戊酸甲酯。

[0239] 作为环状醚类,可列举例如四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃等、以及上述化合物的部分氢被氟取代的化合物等。

[0240] 作为链状醚类,可列举例如二甲氧基乙烷及二乙氧基乙烷等。另外,作为上述化合物的部分氢被氟取代的化合物,可列举双(三氟乙氧基)乙烷、乙氧基三氟乙氧基乙烷、甲氧基三氟乙氧基乙烷、1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-十氟-3-甲氧基-4-三氟甲基戊烷、1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-十氟-3-乙氧基-4-三氟甲基戊烷、1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-十氟-3-丙氧基-4-三氟甲基戊烷、1,1,2,2-四氟乙基-2,2,3,3-四氟丙基醚及2,2-二氟乙基-2,2,3,3-四氟丙基醚等。

[0241] 作为含硫有机溶剂,可列举例如:环丁砜、2-甲基环丁砜、3-甲基环丁砜、二乙基砜、乙基甲基砜及甲基丙基砜等、以及上述化合物的部分氢被氟取代的化合物。

[0242] 作为含磷有机溶剂,可列举例如:磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、二甲基乙基磷酸酯、甲基二乙基磷酸酯、甲基亚乙基磷酸酯及乙基亚乙基磷酸酯等、以及上述化合物的部分氢被氟取代的化合物。

[0243] 作为芳香族含氟溶剂,可列举例如:一氟苯、二氟苯、三氟苯、四氟苯、五氟苯、六氟苯及三氟甲苯等。

[0244] 上述物质可以单独使用一种,也可以组合 2 种以上使用,优选组合 2 种以上化合物使用。,例如,优选将环状碳酸酯类及环状羧酸酯类等高介电常数溶剂与链状碳酸酯类及链状羧酸酯类等低粘度溶剂组合使用。

[0245] 作为非水溶剂的优选组合之一,是以亚烷基碳酸酯与二烷基碳酸酯为主体的组合。使用上述非水溶剂的组合时,使用该非水溶剂制作的电池的循环特性和高温保存特性(特别是高温保存后的残存容量及高负荷放电容量)的平衡良好。

[0246] 使用该组合作为非水溶剂的情况下,亚烷基碳酸酯与二烷基碳酸酯的总量在非水溶剂中所占的比例优选为 70 容量%以上,更优选为 80 容量%以上,进一步优选为 90 容量%以上。

[0247] 另外,亚烷基碳酸酯在亚烷基碳酸酯与二烷基碳酸酯的总量中所占的比例优选为 5 容量%以上、更优选为 10 容量%以上、进一步优选为 15 容量%以上,且优选为 50 容量%以下、更优选为 35 容量%以下、进一步优选为 30 容量%以下、特别优选为 25 容量%以下。

[0248] 作为亚烷基碳酸酯,从提高电池的循环特性和高温保存特性方面考虑,优选碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯及氟碳酸亚乙酯。

[0249] 作为碳酸亚乙酯与二烷基碳酸酯的优选组合的具体例子,可列举:碳酸亚乙酯和碳酸二甲酯、碳酸亚乙酯和碳酸二乙酯、碳酸亚乙酯和碳酸甲乙酯、碳酸亚乙酯和碳酸二甲酯和碳酸二乙酯、碳酸亚乙酯和碳酸二甲酯和碳酸甲乙酯、碳酸亚乙酯和碳酸二乙酯和碳酸甲乙酯、以及碳酸亚乙酯和碳酸二甲酯和碳酸二乙酯和碳酸甲乙酯等。

[0250] 作为优选的组合,还可以列举在上述碳酸亚乙酯与二烷基碳酸酯类的组合中进一步加入碳酸亚丙酯的组合。含有碳酸亚丙酯的情况下,碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯的容量比优选为 99 : 1 ~ 40 : 60,特别优选为 95 : 5 ~ 50 : 50。

[0251] 此外,碳酸亚丙酯在非水溶剂总量中所占的比例优选为 0.1 容量%以上、更优选为 1 容量%以上、进一步优选为 2 容量%以上,且优选为 20 容量%以下、更优选为 8 容量%以下、进一步优选为 5 容量%以下。含有上述浓度范围的碳酸亚丙酯时,可保持碳酸亚乙酯和二烷基碳酸酯的组合的特性,且低温特性更优异,因此优选。

[0252] 在碳酸亚乙酯和二烷基碳酸酯的组合中,更优选含有非对称链状烷基碳酸酯类作为二烷基碳酸酯的组合。特别优选碳酸亚乙酯和碳酸二甲酯和碳酸甲乙酯、碳酸亚乙酯和碳酸二乙酯和碳酸甲乙酯、碳酸亚乙酯和碳酸二甲酯和碳酸二乙酯和碳酸甲乙酯这样的含有碳酸亚乙酯、对称链状烷基碳酸酯类和非对称链状烷基碳酸酯类的组合,因为这样的组合的循环特性和大电流放电特性的平衡良好。其中,优选非对称链状烷基碳酸酯类为碳酸甲乙酯。另外,烷基碳酸酯的烷基优选碳原子数为 1 ~ 2。

[0253] 作为氟碳酸亚乙酯和二烷基碳酸酯的优选组合的具体例子,可列举氟碳酸亚乙酯和碳酸二甲酯、氟碳酸亚乙酯和碳酸二乙酯、氟碳酸亚乙酯和碳酸甲乙酯、氟碳酸亚乙酯和碳酸二甲酯和碳酸二乙酯、氟碳酸亚乙酯和碳酸二甲酯和碳酸甲乙酯、氟碳酸亚乙酯和碳酸二乙酯和碳酸甲乙酯、以及氟碳酸亚乙酯和碳酸二甲酯和碳酸二乙酯和碳酸甲乙酯等。

[0254] 作为优选的组合,可列举在上述氟碳酸亚乙酯和二烷基碳酸酯类的组合中进一步加入碳酸亚乙酯和 / 或碳酸亚丙酯的组合。

[0255] 另外,在非水溶剂中含有碳酸二乙酯的情况下,碳酸二乙酯在全部非水溶剂中所占的比例优选为 10 容量%以上、更优选为 20 容量%以上、进一步优选为 25 容量%以上、特

别优选为 30 容量%以上,且优选为 90 容量%以下、更优选为 80 容量%以下、进一步优选为 75 容量%以下、特别优选为 70 容量%以下。在非水溶剂中含有上述范围的碳酸二乙酯时,在高温保存时有时可抑制气体产生。

[0256] 另外,在非水溶剂中含有碳酸二甲酯时,碳酸二甲酯在全部非水溶剂中所占的比例优选为 10 容量%以上、更优选为 20 容量%以上、进一步优选为 25 容量%以上、特别优选为 30 容量%以上,且优选为 90 容量%以下、更优选为 80 容量%以下、进一步优选为 75 容量%以下、特别优选为 70 容量%以下。含有上述范围的碳酸二甲酯时,有时会提高电池的负荷特性。

[0257] 其中,通过含有碳酸二甲酯和碳酸甲乙酯、且碳酸二甲酯的含有比例多于碳酸甲乙酯的含有比例,可确保电解液的电导率,并且可提高高温保存后的电池特性,因此优选。

[0258] 从提高电解液的电导率及提高保存后的电池特性方面考虑,全部非水溶剂中碳酸二甲酯与碳酸甲乙酯的容量比(碳酸二甲酯 / 碳酸甲乙酯)优选为 1.1 以上、更优选为 1.5 以上、进一步优选为 2.5 以上。

[0259] 从提高在低温时的电池特性方面考虑,上述容量比(碳酸二甲酯 / 碳酸甲乙酯)优选为 40 以下、更优选为 20 以下、进一步优选为 10 以下、特别优选为 8 以下。

[0260] 另外,在上述以亚烷基碳酸酯类和二烷基碳酸酯类为主体的组合中,还可以混合上述亚烷基碳酸酯类及二烷基碳酸酯类以外的环状碳酸酯类、链状碳酸酯类、环状羧酸酯类、链状羧酸酯类、环状醚类、链状醚类、含硫有机溶剂、含磷有机溶剂及芳香族含氟溶剂等其它溶剂。

[0261] 作为优选的非水溶剂的其它实例,包括使选自碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯及碳酸亚丁酯中的一种有机溶剂、或由选自上述中的 2 种以上有机溶剂构成的混合溶剂在全部非水溶剂中占 60 容量%以上的非水溶剂。

[0262] 使用上述混合溶剂的非水电解液即使在高温下使用,也可能使溶剂的蒸发及漏液减少。其中,碳酸亚乙酯与碳酸亚丙酯的总量在非水溶剂中所占的比例优选为 70 容量%以上、更优选为 80 容量%以上、进一步优选为 90 容量%以上,并且,碳酸亚乙酯与碳酸亚丙酯的容量比优选为 30 : 70 ~ 60 : 40,使用这样的非水电解液时,循环特性和高温保存特性等的平衡良好。

[0263] 需要说明的是,在本说明书中,非水溶剂的容量是在 25℃下的测定值,如碳酸亚乙酯,其在 25℃是固体,其容量使用的是在熔点的测定值。

[0264] [4. 其它化合物]

[0265] 在不损害本发明效果的范围内,本发明的非水电解液还可以含有选自具有碳-碳不饱和键的环状碳酸酯化合物、具有氟原子的环状碳酸酯化合物、一氟磷酸盐及二氟磷酸盐中的至少一种化合物、以及传统公知的过充电防止剂等各种其它化合物作为助剂。

[0266] 其中,含有选自具有碳-碳不饱和键的环状碳酸酯化合物、具有氟原子的环状碳酸酯化合物、一氟磷酸盐及二氟磷酸盐中的至少一种化合物的情况下,由于在负极形成稳定的被膜,可提高循环特性及高温保存后的电池特性,因此优选。

[0267] [4-1. 具有碳-碳不饱和键的环状碳酸酯化合物]

[0268] 作为具有碳-碳不饱和键的环状碳酸酯化合物,可列举例如:碳酸亚乙烯酯、甲基碳酸亚乙烯酯、乙基碳酸亚乙烯酯、1,2-二甲基碳酸亚乙烯酯、1,2-二乙基碳酸亚乙烯

酯、氟碳酸亚乙烯酯及三氟甲基碳酸亚乙烯酯等碳酸亚乙烯酯化合物；乙烯基碳酸亚乙酯、1-甲基-2-乙烯基碳酸亚乙酯、1-乙基-2-乙烯基碳酸亚乙酯、1-正丙基-2-乙烯基碳酸亚乙酯、1-甲基-2-乙烯基碳酸亚乙酯、1,1-二乙烯基碳酸亚乙酯及1,2-二乙烯基碳酸亚乙酯等乙烯基碳酸亚乙酯化合物；1,1-二甲基-2-亚甲基碳酸亚乙酯及1,1-二乙基-2-亚甲基碳酸亚乙酯等亚甲基碳酸亚乙酯化合物等。

[0269] 其中，从提高循环特性及高温保存后的容量保持特性方面考虑，优选碳酸亚乙烯酯、乙烯基碳酸亚乙酯及1,2-二乙烯基碳酸亚乙酯，其中更优选碳酸亚乙烯酯及乙烯基碳酸亚乙酯，特别优选碳酸亚乙烯酯。它们可以单独使用一种，也可以组合2种以上使用。

[0270] 组合2种以上使用时，优选将碳酸亚乙烯酯和乙烯基碳酸亚乙酯组合使用。

[0271] 非水电解液中含有具有碳-碳不饱和键的环状碳酸酯化合物时，其在非水电解液中的比例优选为0.001质量%以上、更优选为0.01质量%以上、进一步优选为0.1质量%以上、特别优选为0.3质量%以上。另外，优选为8质量%以下、更优选为4质量%以下、进一步优选为3质量%以下。

[0272] 通过使具有碳-碳不饱和键的环状碳酸酯化合物的比例为上述下限以上，可以充分发挥提高电池的循环特性及高温保存后的容量保持特性的效果。另外，通过使具有碳-碳不饱和键的环状碳酸酯化合物的比例为上述上限以下，在高温保存时有时可抑制气体产生量、提高低温下的放电特性。

[0273] [4-2. 具有氟原子的环状碳酸酯化合物]

[0274] 作为具有氟原子的环状碳酸酯化合物，可列举例如：一氟碳酸亚乙酯、1,2-二氟碳酸亚乙酯、1,1-二氟碳酸亚乙酯、1,1,2-三氟碳酸亚乙酯、四氟碳酸亚乙酯、1-氟-2-甲基碳酸亚乙酯、1-氟-1-甲基碳酸亚乙酯、1,2-二氟-1-甲基碳酸亚乙酯、1,1,2-三氟-2-甲基碳酸亚乙酯及三氟甲基碳酸亚乙酯等。

[0275] 其中，从提高循环特性及高温保存特性方面考虑，优选一氟碳酸亚乙酯、1,2-二氟碳酸亚乙酯及1-氟-2-甲基碳酸亚乙酯。它们可以单独使用一种，也可以组合2种以上使用。

[0276] 另外，可以将具有碳-碳不饱和键的环状碳酸酯化合物、下面记载的一氟磷酸盐及二氟磷酸盐组合使用，从提高循环特性及提高高温保存特性方面考虑，优选将它们组合使用。

[0277] 非水电解液含有具有氟原子的环状碳酸酯化合物作为助剂的情况下，其在非水电解液中的比例优选为0.001质量%以上、更优选为0.1质量%以上、进一步优选为0.3质量%以上、特别优选为0.5质量%以上。另外，优选为10质量%以下、更优选为5质量%以下、进一步优选为4质量%以下、特别优选为3质量%以下。

[0278] 通过使具有氟原子的环状碳酸酯化合物的比例为上述下限以上，可以充分发挥提高电池的循环特性及高温保存特性的效果。另外，通过使具有氟原子的环状碳酸酯化合物的比例为上述上限以下，在高温保存时可抑制气体产生量、提高低温下的放电特性。

[0279] [4-3. 一氟磷酸盐及二氟磷酸盐]

[0280] 作为一氟磷酸盐及二氟磷酸盐的抗衡阳离子，没有特别限定，可列举例如：锂、钠、钾、镁、钙及NR¹R²R³R⁴（式中，R¹～R⁴各自独立地表示氢原子或碳原子数1～12的有机基团）表示的铵等。

[0281] 作为上述铵中用 R¹ ~ R⁴ 表示的碳原子数 1 ~ 12 的有机基团, 没有特别限定, 可列举例如: 任选被卤原子取代的烷基、任选被卤原子或烷基取代的环烷基、任选被卤原子或烷基取代的芳基、任选具有取代基的含有氮原子的杂环基团等。其中, 作为 R¹ ~ R⁴, 优选各自独立地为氢原子、烷基、环烷基及含有氮原子的杂环基团。

[0282] 作为一氟磷酸盐及二氟磷酸盐的具体例子, 可列举一氟磷酸锂、一氟磷酸钠、一氟磷酸钾、一氟磷酸四甲基铵、一氟磷酸四乙基铵、二氟磷酸锂、二氟磷酸钠、二氟磷酸钾、二氟磷酸四甲基铵及二氟磷酸四乙基铵等。其中, 优选一氟磷酸锂及二氟磷酸锂, 更优选二氟磷酸锂。

[0283] 上述一氟磷酸盐及二氟磷酸盐可以单独使用, 也可以组合 2 种以上使用。

[0284] 非水电解液中含有一氟磷酸盐和 / 或二氟磷酸盐时, 其在非水电解液中的比例优选为 0.001 质量% 以上、更优选为 0.01 质量% 以上、进一步优选为 0.1 质量% 以上、特别优选为 0.2 质量% 以上。另外, 优选为 5 质量% 以下、更优选为 3 质量% 以下、进一步优选为 2 质量% 以下。

[0285] 通过使一氟磷酸盐和 / 或二氟磷酸盐的比例为上述下限以上, 可以充分发挥提高电池的循环特性及高温保存特性的效果。另外, 通过使一氟磷酸盐和 / 或二氟磷酸盐的比例为上述上限以下, 其易溶于非水电解液中, 可以获得充分的效果。

[0286] [4-4. 其它]

[0287] 作为过充电防止剂, 可列举例如: 联苯、2- 甲基联苯及 2- 乙基联苯等烷基联苯、三联苯、三联苯的部分氢化物、环戊基苯、环己基苯、顺式 -1- 丙基 -4- 苯基环己烷、反式 -1- 丙基 -4- 苯基环己烷、顺式 -1- 丁基 -4- 苯基环己烷、反式 -1- 丁基 -4- 苯基环己烷、叔丁基苯、叔戊基苯、二苯基醚、二苯并呋喃、甲基苯基碳酸酯、乙基苯基碳酸酯、二苯基碳酸酯、三苯基磷酸酯、三 (2- 叔丁基苯基) 磷酸酯、三 (3- 叔丁基苯基) 磷酸酯、三 (4- 叔丁基苯基) 磷酸酯、三 (2- 叔戊基苯基) 磷酸酯、三 (3- 叔戊基苯基) 磷酸酯、三 (4- 叔戊基苯基) 磷酸酯、三 (2- 环己基苯基) 磷酸酯、三 (3- 环己基苯基) 磷酸酯及三 (4- 环己基苯基) 磷酸酯等芳香族化合物; 2- 氟联苯、3- 氟联苯、4- 氟联苯、4,4' - 二氟联苯、2,4- 二氟联苯、邻环己基氟苯及对环己基氟苯等上述芳香族化合物的部分氟化物; 2,4- 二氟苯甲醚、2,5- 二氟苯甲醚、2,6- 二氟苯甲醚及 3,5- 二氟苯甲醚等含氟苯甲醚化合物等。

[0288] 其中, 优选联苯及 2- 甲基联苯等烷基联苯、三联苯、三联苯的部分氢化物、环戊基苯、环己基苯、顺式 -1- 丙基 -4- 苯基环己烷、反式 -1- 丙基 -4- 苯基环己烷、顺式 -1- 丁基 -4- 苯基环己烷、反式 -1- 丁基 -4- 苯基环己烷、叔丁基苯、叔戊基苯、二苯基醚、二苯并呋喃、甲基苯基碳酸酯、二苯基碳酸酯、三苯基磷酸酯、三 (4- 叔丁基苯基) 磷酸酯及三 (4- 环己基苯基) 磷酸酯等芳香族化合物; 2- 氟联苯、3- 氟联苯、4- 氟联苯、4,4' - 二氟联苯、邻环己基氟苯及对环己基氟苯等上述芳香族化合物的部分氟化物, 更优选三联苯的部分氢化物、环戊基苯、环己基苯、顺式 -1- 丙基 -4- 苯基环己烷、反式 -1- 丙基 -4- 苯基环己烷、顺式 -1- 丁基 -4- 苯基环己烷、反式 -1- 丁基 -4- 苯基环己烷、叔丁基苯、叔戊基苯、甲基苯基碳酸酯、二苯基碳酸酯、三苯基磷酸酯、三 (4- 叔丁基苯基) 磷酸酯、三 (4- 环己基苯基) 磷酸酯、邻环己基氟苯及对环己基氟苯, 特别优选三联苯的部分氢化物及环己基苯。

[0289] 上述过充电防止剂可以组合 2 种以上使用。组合 2 种以上使用时, 特别是, 从过充电防止特性和高温保存特性的平衡方面考虑, 优选将三联苯的部分氢化物或环己基苯与叔

丁基苯或叔戊基苯组合使用；将选自联苯、烷基联苯、三联苯、三联苯的部分氢化物、及环己基苯、叔丁基苯和叔戊基苯等不含氧的芳香族化合物的物质与选自二苯基醚、二苯并呋喃等含氧芳香族化合物的物质组合使用。

[0290] 这些过充电防止剂在非水电解液中的含有比例优选为 0.1 质量%以上、更优选为 0.2 质量%以上、进一步优选为 0.3 质量%以上、特别优选为 0.5 质量%以上。另外，优选为 5 质量%以下、更优选为 3 质量%以下、进一步优选为 2 质量%以下。

[0291] 通过使过充电防止剂的浓度为上述下限以上，可以充分表现出所期望的过充电防止剂的效果。相反，通过使过充电防止剂的浓度为上述上限以下，可以防止高温保存特性等电池特性的下降。

[0292] 作为其它助剂，可列举例如：赤藓醇碳酸酯、螺 - 双 - 二亚甲基碳酸酯、甲氧基乙基 - 甲基碳酸酯、甲氧基乙基 - 乙基碳酸酯、乙氧基乙基 - 甲基碳酸酯及乙氧基乙基 - 乙基碳酸酯等碳酸酯化合物；琥珀酸酐、戊二酸酐、马来酸酐、衣康酸酐、柠康酸酐、戊烯二酸酐、二甘醇酸酐、环己烷二羧酸酐、环戊烷四羧酸酸二酐及苯基琥珀酸酐等羧酸酐；琥珀酸二甲酯、琥珀酸二乙酯、琥珀酸二烯丙酯、马来酸二甲酯、马来酸二乙酯、马来酸二烯丙酯、马来酸二丙酯、马来酸二丁酯、马来酸双（三氟甲酯）、马来酸双（五氟乙酯）及马来酸双（2,2,2-三氟乙酯）等二羧酸二酯化合物；2,4,8,10- 四氧杂螺 [5.5] 十一碳烷及 3,9- 二乙烯基 -2,4,8,10- 四氧杂螺 [5.5] 十一碳烷等螺环化合物；亚硫酸亚乙酯、亚硫酸亚丙酯、1,3- 丙磺酸内酯、1,4- 丁磺酸内酯、1,3- 丙烯磺酸内酯、1,4- 丁磺酸内酯、甲磺酸甲酯、甲磺酸乙酯、甲基 - 甲氧基甲磺酸酯、甲基 -2- 甲氧基乙磺酸酯、白消安、二乙二醇二甲磺酸酯、1,2- 乙二醇双（2,2,2- 三氟乙磺酸酯）、1,4- 丁二醇双（2,2,2- 三氟乙磺酸酯）、环丁砜、3- 环丁烯砜、2- 环丁烯砜、二甲基砜、二乙基砜、二乙烯基砜、二苯基砜、双（甲基磺酰基）甲烷、双（甲基磺酰基）乙烷、双（乙基磺酰基）甲烷、双（乙基磺酰基）乙烷、双（乙烯基磺酰基）乙烷、N,N- 二甲基甲磺酰胺、N,N- 二乙基甲磺酰胺、N,N- 二甲基三氟甲磺酰胺及 N,N- 二乙基三氟甲磺酰胺等含硫化合物；1- 甲基 -2- 吡咯烷酮、1- 甲基 -2- 味啶酮、3- 甲基 -2- 噻唑烷酮、1,3- 二甲基 -2- 咪唑烷酮及 N- 甲基琥珀酰亚胺等含氮化合物；庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、环庚烷、甲基环己烷、乙基环己烷、丙基环己烷、正丁基环己烷、叔丁基环己烷及双环己基等烃化合物；一氟苯、二氟苯、五氟苯及六氟苯等氟代苯；2- 氟甲苯、3- 氟甲苯、4- 氟甲苯及三氟甲苯等氟代甲苯；乙腈、丙腈、丁腈、丙二腈、丁二腈、戊二腈、己二腈及庚二腈等腈化合物；二甲基次膦酸甲酯 (methyl dimethyl phosphinate)、二甲基次膦酸乙酯 (ethyl dimethyl phosphinate)、二乙基次膦酸乙酯 (ethyl diethyl phosphinate)、三甲基膦酰基甲酸酯 (trimethyl phosphonoformate)、三乙基膦酰基甲酸酯 (triethyl phosphonoformate)、三甲基膦酰基乙酸酯 (trimethyl phosphonoacetate)、三乙基膦酰基乙酸酯 (triethyl phosphonoacetate)、3- 脲酰丙酸三甲酯 (trimethylphosphonopropionate) 及 3- 脲酰丙酸三乙酯 (triethyl 3-phosphonopropionate) 等含磷化合物等。

[0293] 其中，从提高高温保存后的电池特性方面考虑，优选亚硫酸亚乙酯、1,3- 丙磺酸内酯、1,4- 丁磺酸内酯、1,3- 丙烯磺酸内酯、1,4- 丁烯磺酸内酯、白消安及 1,4- 丁二醇双（2,2,2- 三氟乙磺酸酯）等含硫化合物；乙腈、丙腈、丁腈、丙二腈、丁二腈、戊二腈、己二腈及庚二腈等腈化合物。

[0294] 上述助剂可以组合 2 种以上使用。这些助剂在非水电解液中的含有比例没有特别限制，优选为 0.01 质量%以上、更优选为 0.1 质量%以上、进一步优选为 0.2 质量%以上。另外，优选为 8 质量%以下、更优选为 5 质量%以下、进一步优选为 3 质量%以下、特别优选为 1 质量%以下。

[0295] 从提高高温保存后的容量保持特性及循环特性方面考虑，优选添加这些助剂。通过使助剂的浓度为上述下限以上，可以充分表现出助剂的效果。另外，通过使助剂的浓度为上述上限以下，可以防止高负荷放电特性等电池特性下降。

[0296] [5. 非水电解液的制造方法]

[0297] 本发明的非水电解液可以通过在非水溶剂中溶解电解质、通式 (3) 表示的化合物、以及根据需要添加的其它化合物来制备。在制备非水电解液时，优选将各原料预先脱水以降低制电解液时的水分。优选分别脱水至 50ppm 以下、更优选脱水至 30ppm 以下、进一步优选脱水至 10ppm 以下。另外，在制备电解液之后，可以实施脱水、脱酸处理等。

[0298] [6. 机理]

[0299] 本发明的非水电解液在过充电时的安全性优异、高温连续充电特性也优异的理由尚不明确，另外，可推测如下，但本发明并不限定于下述作用原理。

[0300] 通式 (3) 表示的化合物在分子内具有特定的含硫官能团，并且在 n 为 0 时，具有被碳原子数 2 以上的烷基取代的苯基，当 n 为 1 时，具有被碳原子数 5 以上的烷基取代的苯基。

[0301] 一般来说，烷基的碳原子数越多，烷基的供电子性越增加。另外，与伯烷基相比，仲烷基、叔烷基的供电子性高。因此，与具有未被烷基取代的苯基的化合物相比，具有被碳原子数 2 以上的烷基取代的苯基的化合物的氧化电位降低，可以在过充电时的早期阶段发生反应，从而提高过充电时的安全性。

[0302] 一般来说，在高温连续充电时，氧化电位低的化合物在电极活性高的部位发生反应，导致高温连续充电后的电池特性下降，但通过在正极表面上吸附特定的含硫官能团，认为可以抑制与活性高的正极发生副反应，从而可提高过充电时的安全性，同时可以抑制高温连续充电后电池特性的下降。

[0303] 特别是具有被碳原子数 5 以上的烷基取代的苯基的情况下，由于烷基的位阻，认为可以进一步抑制与活性高的正极的副反应，从而可提高过充电时的安全性，同时抑制高温连续充电后电池特性下降的效果高。

[0304] 本发明的非水电解液适合作为非水电解质电池中的二次电池用途、即非水电解质二次电池、例如锂二次电池用非水电解液使用。下面，对使用了本发明的非水电解液的非水电解质二次电池进行说明。

[0305] [III. 锂二次电池]

[0306] 本发明的锂二次电池如下构成：具有上述的本发明的非水电解液、能够吸留和放出锂离子的正极及负极。另外，本发明的锂二次电池还可以具有其它构成。例如，锂二次电池通常具有间隔件。

[0307] [1. 正极]

[0308] 对于正极而言，只要能够吸留及放出锂、且不明显损害本发明的效果，则可以使用任意的正极。

[0309] 作为正极，通常使用的是在集电体上设置正极活性物质层而构成的正极。需要说

明的是，正极还可以适当具有其它层。

[0310] [1-1. 正极活性物质层]

[0311] 正极活性物质层包含正极活性物质而构成。作为正极活性物质，只要能够吸留和放出锂离子即可，对其种类没有限制。作为其实例，可列举 Fe、Co、Ni 及 Mn 等过渡金属的氧化物、过渡金属和锂形成的复合氧化物、以及过渡金属的硫化物等。

[0312] 作为过渡金属的氧化物的具体例子，可列举 MnO 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 及 TiO_2 等。另外，作为过渡金属和锂形成的复合氧化物的具体例子，可列举基本组成为 $LiNiO_2$ 等的锂镍复合氧化物；基本组成为 $LiCoO_2$ 等的锂钴复合氧化物；基本组成为 $LiMnO_2$ 及 $LiMnO_4$ 等的锂锰复合氧化物等。此外，作为过渡金属的硫化物的具体例子，可列举 TiS_2 及 FeS 等。

[0313] 其中，锂和过渡金属形成的复合氧化物可以兼备锂二次电池的高容量和高循环特性，因此优选。在本发明中，特别优选含有锂镍的过渡金属氧化物，作为其实例，可列举 $LiNiO_2$ 、 $LiNi_xM_yO_2$ (M 为选自 Al、B、Ti、Zr、V、Cr、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Mg、Ca 及 Ga 中的至少一种， x 及 y 表示任意的数字)。作为 M ，特别优选 Co、Mn、Fe、Al、Mg 及 Ti，特别是，单独的 Mn、以及 Co-Mn、Co-Al 及 Co-Al-Mg 的组合对于提高热稳定性是有效的。

[0314] 具体地，优选 $LiNi_{1-a-b}Mn_aCo_bO_2$ (a 、 b 表示 0 以上且低于 1 的数字) 及 $LiNi_{1-c-d}Co_aAl_dMg_eO_2$ (c 、 d 、 e 表示 0 以上且低于 1 的数字)，更优选 $LiNi_{1-a-b}Mn_aCo_bO_2$ ($0 \leq a < 0.4$ 、 $0 \leq b < 0.4$) 及 $LiNi_{1-c-d}Co_aAl_dMg_eO_2$ ($0 \leq c < 0.3$ 、 $0 \leq d < 0.1$ 、 $0 \leq e < 0.05$)，特别优选 $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ 、 $LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O_2$ 、 $LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ 及 $LiNi_{0.85}Co_{0.10}Al_{0.05}O_2$ 、 $LiNi_{0.85}Co_{0.10}Al_{0.03}Mg_{0.02}O_2$ 。

[0315] 此外，用 Al、B、Ti、Zr、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Mg、Ca 及 Ga 等金属的氧化物对上述过渡金属和锂形成的复合氧化物的表面进行包覆时，可抑制在高电压下的溶剂的氧化反应，故优选。其中，特别优选 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 及 MgO ，因为它们的强度高、可表现出稳定的包覆效果。

[0316] 需要说明的是，这些正极活性物质可以单独使用其中的任意一种，也可以以任意的组合和比例组合 2 种以上使用。

[0317] 在不明显损害本发明效果的范围内，正极活性物质的比表面积是任意的，通常优选为 $0.1m^2/g$ 以上、更优选为 $0.2m^2/g$ 以上，且通常优选为 $10m^2/g$ 以下、更优选为 $5.0m^2/g$ 以下、进一步优选为 $3.0m^2/g$ 以下。

[0318] 通过使正极活性物质的比表面积为上述下限以上，可以提高速率特性及容量。另外，通过使正极活性物质的比表面积为上述上限以下，可以防止正极活性物质与非水电解液等发生不优选的反应、且可提高循环特性。

[0319] 另外，在不明显损害本发明效果的范围内，正极活性物质的平均次级粒径也是任意的，通常优选为 $0.2\mu m$ 以上、更优选为 $0.3\mu m$ 以上，且通常优选为 $20\mu m$ 以下、更优选为 $10\mu m$ 以下。

[0320] 通过使正极活性物质的平均次级粒径为上述下限以上，可以防止锂二次电池的循环劣化增加，且容易操作。另外，通过使正极活性物质的平均次级粒径为上述上限以下，可防止电池的内部电阻增加，有时难以获得输出功率。

[0321] 另外，在不明显损害本发明效果的范围内，正极活性物质层的厚度是任意的，通常优选为 $1\mu m$ 以上、更优选为 $10\mu m$ 以上、进一步优选为 $20\mu m$ 以上、最优选为 $40\mu m$ 以上，

且通常优选为 200 μm 以下、更优选为 150 μm 以下、进一步优选为 100 μm 以下。

[0322] 通过使正极活性物质层的厚度为上述下限以上，易于涂布，且容易确保均匀性，同时可获得充分的锂二次电池的容量。另外，通过使正极活性物质层的厚度为上述上限以下，可以防止速率特性下降。

[0323] 正极活性物质层可以通过下述方法制造，例如，用溶剂将上述正极活性物质、粘结剂（粘合剂）、及根据需要使用的各种助剂等浆料化，制成涂布液，将该涂布液涂布在集电体上，并进行干燥。

[0324] 另外，例如可以将上述正极活性物质进行辊成型制成片状电极，或者通过压缩成型制成颗粒电极。

[0325] 下面，对于在正极集电体上涂布浆料并进行干燥的情况进行说明。

[0326] 作为粘结剂，只要是对非水电解液中使用的非水溶剂及在制造电极时所使用的溶剂稳定的材料即可，对其种类没有特别限定，但优选考虑耐候性、耐药品性、耐热性及阻燃性等来进行选择。

[0327] 作为具体例子，可以使用硅酸盐及水玻璃等无机化合物；聚乙烯、聚丙烯及聚 1,1-二甲基乙烯等链烷类聚合物；聚丁二烯及聚异戊二烯等不饱和类聚合物；聚苯乙烯、聚甲基苯乙烯、聚乙烯基吡啶及聚 N- 乙烯基吡咯烷酮等具有环的聚合物；聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸乙酯、聚甲基丙烯酸丁酯、聚丙烯酸甲酯、聚丙烯酸乙酯、聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸及聚丙烯酰胺等丙烯酸衍生物类聚合物；聚氟乙烯、聚偏氟乙烯及聚四氟乙烯等氟类树脂；聚丙烯腈及聚偏二氟乙烯等含有氰基的聚合物；聚乙酸乙烯酯及聚乙烯醇等聚乙烯醇类聚合物；聚氯乙烯及聚偏氯乙烯等含有卤的聚合物；聚苯胺等导电性聚合物等。

[0328] 另外，还可以使用上述聚合物等的混合物、改性物、衍生物、无规共聚物、交替共聚物、接枝共聚物及嵌段共聚物等。

[0329] 其中，优选的粘结剂是氟类树脂及含有氰基的聚合物。

[0330] 需要说明的是，粘结剂可以单独使用一种，也可以以任意的组合和比例组合 2 种以上使用。

[0331] 另外，使用树脂作为粘结剂时，在不明显损害本发明效果的范围内，该树脂的重均分子量可以是任意的，通常优选为 1 万以上、更优选为 10 万以上，且通常优选为 300 万以下、更优选为 100 万以下。

[0332] 通过使树脂的重均分子量为上述下限以上，可以充分获得电极的强度。另一方面，通过使树脂的重均分子量为上述上限以下，可以抑制粘度，使电极的形成变容易。

[0333] 此外，在不明显损害本发明效果的范围内，粘结剂的使用量是任意的，相对于正极活性物质（用于负极时，为负极活性物质（以下，将不对正极活性物质和负极活性物质加以区分的情况简称为“活性物质”））100 重量份，通常优选为 0.1 重量份以上、更优选为 1 重量份以上，且通常优选为 30 重量份以下、更优选为 20 重量份以下。

[0334] 通过使粘结剂的量为上述下限以上，可以充分地获得电极的强度。另外，通过使粘结剂的量为上述上限以下，可以提高离子传导率。

[0335] 另外，电极中还可以含有上述的各种助剂等。作为助剂等的例子，可列举用于提高电极的导电性的导电性材料、用于提高电极的机械强度的增强材料等。

[0336] 作为导电性材料的具体例子，只要是可以适当地混合在活性物质中而赋予导电性

的材料即可,没有特别限制,通常可列举乙炔黑、炭黑及石墨等碳粉末、以及各种金属的纤维及箔等。

[0337] 另外,作为增强材料的具体例子,可以使用各种无机、有机的球状及纤维状填料等。

[0338] 需要说明的是,上述助剂等可单独使用一种,也可以以任意的组合和比例组合 2 种以上使用。

[0339] 作为用于形成浆料的溶剂,只要是能够溶解或分散活性物质、粘结剂、及根据需要使用的助剂等的溶剂即可,对其种类没有特别限定,可以使用水系溶剂和有机系溶剂中的任意溶剂。

[0340] 作为水系溶剂,可列举例如水及醇等。

[0341] 作为有机系溶剂,可列举例如:N- 甲基吡咯烷酮 (NMP)、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、甲乙酮、环己酮、乙酸甲酯、丙烯酸甲酯、二乙基三胺、N, N- 二甲基氨基丙基胺、环氧乙烷、四氢呋喃 (THF)、甲苯、丙酮、二甲基醚、二甲基乙酰胺、六甲基磷酰胺、二甲亚砜、苯、二甲苯、喹啉、吡啶、甲基萘及己烷等。

[0342] 需要说明的是,上述溶剂可以单独使用一种,也可以以任意的组合和比例组合 2 种以上使用。

[0343] 另外,为了提高正极活性物质的填充密度,优选利用辊压等对通过涂布、干燥而得到的活性物质层进行压密处理。

[1-2. 集电体]

[0345] 作为集电体的原材料,可以任意使用公知的材料,但通常使用金属或合金。具体地,作为正极的集电体,可列举铝、镍及 SUS(不锈钢) 等。其中,优选铝作为正极的集电体。需要说明的是,它们可以单独使用一种,也可以以任意的组合和比例组合 2 种以上使用。

[0346] 另外,为了提高集电体与形成在表面的活性物质层之间的粘结效果,优选预先对上述集电体的表面进行粗糙化处理。作为表面的粗糙化方法,可列举喷砂处理及利用粗糙面辊进行压延等方法、利用粘固有研磨剂粒子的研磨布纸、磨石、金刚砂轮 (emery huff) 及具有钢线等的钢丝刷等对集电体表面进行研磨的机械研磨法、电解研磨法及化学研磨法等。

[0347] 另外,集电体的形状是任意的。例如,为了减轻电池的重量、即提高单位重量的能量密度,可以使用膨胀合金及冲孔金属这样的开孔类型的集电体。此时,可以通过改变其开口率自由地改变重量。

[0348] 另外,在上述开孔类型的集电体的两面形成涂布层的情况下,利用穿过孔的涂布层的铆钉 (rivet) 效果,进一步趋向于不易发生涂布层的剥离,但在开口率过高的情况下,由于涂布层与集电体之间的接触面积减小,反而会使粘接强度降低。

[0349] 使用薄膜作为正极集电体时,在不明显损害本发明效果的范围内,其厚度是任意的,通常优选为 1 μm 以上、更优选为 5 μm 以上,且通常优选为 100 μm 以下、更优选为 50 μm 以下。

[0350] 通过使薄膜的厚度为上述上限以下,可充分地获得电池整体的容量。另外,通过使薄膜的厚度为上述下限以上,操作变得容易。

[2. 负极]

[0352] 对于负极而言,只要能够吸留及放出锂、且不明显损害本发明的效果,则可以使用任意的负极。

[0353] 与正极的情况相同,作为负极,通常使用的也是在集电体上设置负极活性物质层而构成的负极。需要说明的是,与正极的情况相同,负极也可以适当具有其它层。

[0354] [2-1. 负极活性物质]

[0355] 作为负极活性物质,只要是能够吸留和放出锂离子的材料即可,没有特别限制,可以任意使用公知的负极活性物质。例如,优选使用焦炭、乙炔黑、中间相碳微珠及石墨等碳质材料;锂金属;锂-硅及锂-锡等锂合金等。

[0356] 从单位重量的容量高、且安全性良好方面考虑,特别优选锂合金,另外,从循环特性及安全性良好方面考虑,特别优选使用碳质材料。

[0357] 需要说明的是,负极活性物质可以单独使用一种,也可以以任意的组合和比例组合2种以上使用。

[0358] 此外,在不明显损害本发明效果的范围内,负极活性物质的粒径是任意的,但从初期效率、速率特性、循环特性等电池特性优异方面考虑,负极活性物质的粒径通常优选为1μm以上、更优选为15μm以上,且通常优选为50μm以下、更优选为30μm以下。

[0359] 另外,可以优选将例如将上述碳质材料用沥青等有机物包覆之后进行烧制而得到的材料、使用CVD法等在表面形成有与上述碳质材料相比为非晶质的碳的材料等作为碳质材料使用。

[0360] 其中,作为用于进行包覆的有机物,可列举:从软沥青到硬沥青的煤焦油沥青;干馏液化油等煤系重油;常压残油及减压残油等直馏系重油;原油及石脑油等在热分解时副产的分解系重油(例如乙烯重质油)等石油系重油。

[0361] 另外,也可以使用将上述重油在200~400℃蒸馏而得到的固体状残渣物粉碎成1~100μm的物质。此外,还可以使用氯乙烯树脂、酚醛树脂及亚胺树脂(imide resin)等。

[0362] 负极活性物质层例如可以将上述负极活性物质进行辊成型而制成片状电极、或者通过压缩成型制成颗粒电极,但通常与正极活性物质层的情况相同,可以通过下述方法制造,即,用溶剂将上述负极活性物质、粘结剂、及根据需要使用的各种助剂等浆料化,形成涂布液,然后在集电体上涂布该涂布液并进行干燥。用于形成浆料的溶剂、粘结剂及助剂等可以使用与正极活性物质中的溶剂、粘结剂及助剂等同样的物质。

[0363] [2-2. 集电体]

[0364] 作为负极的集电体的材质,可以任意使用公知的材料,例如,可使用铜、镍及SUS等金属材料。其中,从容易加工及成本方面考虑,特别优选铜。

[0365] 另外,与正极的集电体相同,负极的集电体也优选预先进行粗糙化处理。另外,与正极相同,集电体的形状也是任意的,可以使用膨胀合金及冲孔金属这样的开孔类型的集电体。另外,使用薄膜作为集电体时的优选厚度也与正极的情况相同。

[0366] [3. 间隔件]

[0367] 为了防止短路,通常将间隔件夹在正极与负极之间。间隔件的材质及形状没有特别限制,但优选相对于上述非水电解液稳定、保液性优异、并且能够切实地防止电极之间的短路的间隔件。

[0368] 作为间隔件的材料,可以使用例如聚乙烯及聚丙烯等聚烯烃、聚四氟乙烯及聚醚砜等。其中,优选聚烯烃。

[0369] 另外,作为间隔件的形状,优选多孔性的间隔件。此时,非水电解液浸渗在多孔性间隔件中使用。

[0370] 在不明显损害本发明效果的范围内,间隔件的厚度是任意的,通常优选为 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上、更优选为 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上、进一步优选为 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上,且通常优选为 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下、更优选为 $40\text{ }\mu\text{m}$ 以下、进一步优选为 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下。

[0371] 通过使间隔件的厚度为上述下限以上,可以充分确保绝缘性和机械强度。另外,通过使间隔件的厚度为上述上限以下,可以充分确保速率特性等电池性能,并且可以防止作为电池整体的能量密度的降低。

[0372] 另外,使用多孔性的膜作为间隔件时,在不明显损害本发明效果的范围内,间隔件的孔隙率是任意的,通常优选为20%以上、更优选为35%以上、进一步优选为45%以上,且通常优选为90%以下、更优选为85%以下、进一步优选为75%以下。

[0373] 通过使间隔件的孔隙率为上述下限以上,可以抑制膜电阻、提高速率特性。另外,通过使间隔件的孔隙率为上述上限以下,可以确保膜的机械强度、提高绝缘性。

[0374] 此外,使用多孔性的膜作为间隔件时,在不明显损害本发明效果的范围内,间隔件的平均孔径也是任意的,通常优选为 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下、更优选为 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以下,且通常优选为 $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 以上。

[0375] 通过使间隔件的平均孔径为上述上限以下,可以防止产生短路。另外,通过使间隔件的平均孔径为上述下限以上,可以抑制膜电阻、提高速率特性。

[0376] [4. 二次电池的组装]

[0377] 本发明的锂二次电池可通过将上述本发明的非水电解液、正极、负极、及根据需要使用的间隔件组装成适当的形状而制造。另外,根据需要,还可以使用外壳等其它构成要素。

[0378] 另外,本发明的锂二次电池的形状没有特别限制,可以根据用途从通常采用的各种形状中适当选择。可列举例如硬币型电池、圆筒型电池及方型电池等。另外,对于组装电池的方法也没有特别限制,可以根据目标电池的形状,从通常使用的各种方法中适当选择。

[0379] 实施例

[0380] 下面,举出实施例及比较例对本发明进行更具体的说明,但本发明不受这些实施例及比较例的限定,只要不脱离本发明的主旨,则可以任意变形来实施。

[0381] 首先,对本发明的非水电解液(实施方式I)的实施例进行描述。

[0382] <试验操作的说明>

[0383] [正极的制造]

[0384] 将作为正极活性物质的锂镍钴锰复合氧化物($\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$)94重量份、聚偏氟乙烯(以下适当称为“PVdF”)3重量份和乙炔黑3重量份混合,加入N-甲基吡咯烷酮,制成浆状,将得到的浆状物涂布在由铝制成的集电体的两面并进行干燥,得到正极。

[0385] [负极的制造]

[0386] 将作为负极活性物质的石墨粉末94重量份和PVdF6重量份混合,加入N-甲基吡咯烷酮制成浆状,将得到的浆状物涂布在由铜制成的集电体的一个面上并进行干燥,得到

负极。

[0387] [锂二次电池的制造]

[0388] 将上述正极、负极、及聚乙烯制隔板按照负极、隔板、正极、隔板、负极的顺序进行叠层。将这样获得的电池要素用筒状的铝层压膜包住，注入后述的电解液，然后进行真空封装，制作了片状的非水电解质二次电池。此外，为了提高电极间的密合性，用玻璃板夹住片状电池进行加压。

[0389] [容量评价试验]

[0390] 在 25℃ 的恒温槽中，以相当于 0.2C 的电流进行恒定电流 - 恒定电压充电（以下适当称为“CCCV 充电”）至 4.2V，然后以 0.2C 放电至 3V。将上述操作重复进行 3 次，进行初期的形成（formation）。接着，以 0.2C 进行 CCCV 充电至 4.2V，然后以 0.5C 再度放电至 3V，求出初期放电容量。需要说明的是，充电时的截止电流为 0.05C。

[0391] 其中，所述 1C 表示的是用 1 个小时放电电池的基准容量时的电流值，例如，0.2C 表示的是其 1/5 的电流值。

[0392] [过充电特性评价试验]

[0393] 将结束了容量评价的电池在 25℃ 的恒温槽中以 0.2C 进行 CCCV 充电至 4.2V。接着，将电池转移到 45℃ 的恒温槽中，以 1C 的电流值开始进行过充电，在达到 5V 时，停止通电。然后，将电池冷却至 25℃，然后立即浸到乙醇浴中，测定浮力（阿基米德原理），由此求出所产生的气体量。

[0394] [保存特性评价试验]

[0395] 将结束了容量评价的电池在 25℃ 的恒温槽中以 0.2C 进行充电至 4.2V，然后在 85℃ 的高温槽中保存 3 天。然后取出电池，以 0.2C 进行 CCCV 充电至 4.2V，然后以 0.5C 放电至 3V，求出保存后的容量。另外，通过下述计算式由保存前后的放电容量求出容量恢复率。

[0396] 容量恢复率 (%) = 保存后放电容量 (mAh/g) / 初期放电容量 (mAh/g)

[0397] < 实施例 1 >

[0398] 在作为饱和环状碳酸酯的碳酸亚乙酯 (EC)、作为链状碳酸酯的碳酸二甲酯 (DMC) 及碳酸甲乙酯 (EMC) 的混合溶剂（混合体积比 2 : 7 : 1）中，以 1mol/L 的比例使作为电解质的 LiPF₆ 溶解，然后添加 4- 氟苯基乙酸酯及碳酸亚乙烯酯 (VC)，并使它们相对于电解液总重量分别为 2 重量%，制成非水电解液。使用得到的非水电解液，按照上述方法制作锂二次电池，并进行容量评价试验、过充电特性评价试验及保存特性评价试验。结果如表 1 所示。

[0399] < 实施例 2 >

[0400] 在作为饱和环状碳酸酯的碳酸亚乙酯 (EC)、碳酸亚丙酯 (PC)、及作为链状碳酸酯的碳酸二甲酯 (DMC) 的混合溶剂（混合体积比 2 : 1 : 7）中，以 1mol/L 的比例使作为电解质的 LiPF₆ 溶解，然后添加 4- 氟苯基乙酸酯及碳酸亚乙烯酯 (VC)，并使它们相对于电解液总重量分别为 2 重量%，制成非水电解液。使用得到的非水电解液，按照上述方法制作锂二次电池，并进行容量评价试验、过充电特性评价试验及保存特性评价试验。结果如表 1 所示。

[0401] < 实施例 3 >

[0402] 在作为饱和环状碳酸酯的碳酸亚乙酯 (EC)、作为链状碳酸酯的碳酸二甲酯 (DMC) 及碳酸甲乙酯 (EMC) 的混合溶剂 (混合体积比 2 : 7 : 1) 中, 以 1mol/L 的比例使作为电解质的 LiPF₆ 溶解, 然后添加 4- 氟苯基乙酸酯及碳酸亚乙烯酯 (VC), 并使它们相对于电解液总重量分别为 4 重量% 及 2 重量%, 制成非水电解液。使用得到的非水电解液, 按照上述方法制作锂二次电池, 并进行容量评价试验、过充电特性评价试验及保存特性评价试验。结果如表 1 所示。

[0403] <实施例 4>

[0404] 在作为饱和环状碳酸酯的碳酸亚乙酯 (EC)、氟碳酸亚乙酯 (FEC)、作为链状碳酸酯的碳酸二甲酯 (DMC) 及碳酸甲乙酯 (EMC) 的混合溶剂 (混合体积比 1 : 1 : 7 : 1) 中, 以 1mol/L 的比例使作为电解质的 LiPF₆ 溶解, 然后添加 4- 氟苯基乙酸酯、碳酸亚乙烯酯 (VC) 及乙烯基碳酸亚乙酯 (VEC), 并使它们相对于电解液总重量分别为 4 重量%、1 重量% 及 0.5 重量%, 制成非水电解液。使用得到的非水电解液, 按照上述方法制作锂二次电池, 并进行容量评价试验、过充电特性评价试验及保存特性评价试验。结果如表 1 所示。

[0405] <实施例 5>

[0406] 在作为饱和环状碳酸酯的碳酸亚乙酯 (EC)、氟碳酸亚乙酯 (FEC)、及作为链状碳酸酯的碳酸二甲酯 (DMC) 及碳酸甲乙酯 (EMC) 的混合溶剂 (混合体积比 1 : 1 : 7 : 1) 中, 以 1mol/L 的比例使作为电解质的 LiPF₆ 溶解, 然后添加 4- 氟苯基乙酸酯, 并使其相对于电解液总重量为 2 重量%, 制成非水电解液。使用得到的非水电解液, 按照上述方法制作锂二次电池, 并进行容量评价试验、过充电特性评价试验及保存特性评价试验。结果如表 1 所示。

[0407] <实施例 6>

[0408] 在作为饱和环状碳酸酯的碳酸亚乙酯 (EC)、作为链状碳酸酯的碳酸二甲酯 (DMC) 及碳酸甲乙酯 (EMC) 的混合溶剂 (混合体积比 3 : 5 : 2) 中, 以 1mol/L 的比例使作为电解质的 LiPF₆ 溶解, 然后添加 2- 氟苯基乙酸酯及碳酸亚乙烯酯 (VC), 并使它们相对于电解液总重量分别为 2 重量% 及 1 重量%, 制成非水电解液。使用得到的非水电解液, 按照上述方法制作锂二次电池, 并进行容量评价试验、过充电特性评价试验及保存特性评价试验。结果如表 1 所示。

[0409] <实施例 7>

[0410] 在作为饱和环状碳酸酯的碳酸亚乙酯 (EC)、作为链状碳酸酯的碳酸二甲酯 (DMC) 及碳酸甲乙酯 (EMC) 的混合溶剂 (混合体积比 3 : 5 : 2) 中, 以 1mol/L 的比例使作为电解质的 LiPF₆ 溶解, 然后添加 3- 氟苯基乙酸酯及碳酸亚乙烯酯 (VC), 并使它们相对于电解液总重量分别为 2 重量% 及 1 重量%, 制成非水电解液。使用得到的非水电解液, 按照上述方法制作锂二次电池, 并进行容量评价试验、过充电特性评价试验及保存特性评价试验。结果如表 1 所示。

[0411] <实施例 8>

[0412] 在作为饱和环状碳酸酯的碳酸亚乙酯 (EC)、作为链状碳酸酯的碳酸二甲酯 (DMC) 及碳酸甲乙酯 (EMC) 的混合溶剂 (混合体积比 3 : 5 : 2) 中, 以 1mol/L 的比例使作为电解质的 LiPF₆ 溶解, 然后添加 2,4- 二氟苯基乙酸酯及碳酸亚乙烯酯 (VC), 并使它们相对于电解液总重量分别为 2 重量% 及 1 重量%, 制成非水电解液。使用得到的非水电解液, 按照上

述方法制作锂二次电池，并进行容量评价试验、过充电特性评价试验及保存特性评价试验。结果如表 1 所示。

[0413] <实施例 9>

[0414] 在作为饱和环状碳酸酯的碳酸亚乙酯 (EC)、作为链状碳酸酯的碳酸二甲酯 (DMC) 及碳酸甲乙酯 (EMC) 的混合溶剂 (混合体积比 3 : 5 : 2) 中，以 1mol/L 的比例使作为电解质的 LiPF₆ 溶解，然后添加 2,3,4- 三氟苯基乙酸酯及碳酸亚乙烯酯 (VC)，并使它们相对于电解液总重量分别为 2 重量% 及 1 重量%，制成非水电解液。使用得到的非水电解液，按照上述方法制作锂二次电池，并进行容量评价试验、过充电特性评价试验及保存特性评价试验。结果如表 1 所示。

[0415] <实施例 10>

[0416] 在作为饱和环状碳酸酯的碳酸亚乙酯 (EC)、作为链状碳酸酯的碳酸甲乙酯 (EMC) 及碳酸二乙酯 (DMC) 的混合溶剂 (混合体积比 2 : 5 : 3) 中，以 1.2mol/L 的比例使作为电解质的 LiPF₆ 溶解，然后添加 4- 三氟甲基苯基乙酸酯及碳酸亚乙烯酯 (VC)，并使它们相对于电解液总重量分别为 2 重量%，制成非水电解液。使用得到的非水电解液，按照上述方法制作锂二次电池，并进行容量评价试验、过充电特性评价试验及保存特性评价试验。结果如表 1 所示。

[0417] <实施例 11>

[0418] 在作为饱和环状碳酸酯的碳酸亚乙酯 (EC)、作为链状碳酸酯的碳酸甲乙酯 (EMC) 及碳酸二乙酯 (DMC) 的混合溶剂 (混合体积比 2 : 5 : 3) 中，以 1.2mol/L 的比例使作为电解质的 LiPF₆ 溶解，然后添加 3,4- 二氟苯基乙酸酯及碳酸亚乙烯酯 (VC)，并使它们相对于电解液总重量分别为 2 重量%，制成非水电解液。使用得到的非水电解液，按照上述方法制作锂二次电池，并进行容量评价试验、过充电特性评价试验及保存特性评价试验。结果如表 1 所示。

[0419] <实施例 12>

[0420] 在作为饱和环状碳酸酯的碳酸亚乙酯 (EC)、氟碳酸亚乙酯 (FEC)、作为链状碳酸酯的碳酸二甲酯 (DMC)、及作为脂肪族羧酸酯的丙酸乙酯 (EP) 的混合溶剂 (混合体积比 1 : 1 : 2 : 5) 中，以 1mol/L 的比例使作为电解质的 LiPF₆ 溶解，然后添加 4- 氟苯基乙酸酯及碳酸亚乙烯酯 (VC)，并使它们相对于电解液总重量分别为 2 重量%，制成非水电解液。使用得到的非水电解液，按照上述方法制作锂二次电池，并进行容量评价试验、过充电特性评价试验及保存特性评价试验。结果如表 1 所示。

[0421] <实施例 13>

[0422] 在作为饱和环状碳酸酯的碳酸亚乙酯 (EC)、氟碳酸亚乙酯 (FEC)、作为链状碳酸酯的碳酸二甲酯 (DMC)、及作为其它有机溶剂的一氟苯 (PhF) 的混合溶剂 (混合体积比 10 : 10 : 75 : 5) 中，以 1mol/L 的比例使作为电解质的 LiPF₆ 溶解，然后添加 4- 氟苯基乙酸酯及二氟磷酸锂 (LiPO₂F₂)，并使它们相对于电解液总重量分别为 2 重量% 及 0.5 重量%，制成非水电解液。使用得到的非水电解液，按照上述方法制作锂二次电池，并进行容量评价试验、过充电特性评价试验及保存特性评价试验。结果如表 1 所示。

[0423] <实施例 14>

[0424] 在作为饱和环状碳酸酯的碳酸亚乙酯 (EC)、作为链状碳酸酯的碳酸二甲酯 (DMC)

及碳酸甲乙酯 (EMC) 的混合溶剂 (混合体积比 2 : 7 : 1) 中, 以 1mol/L 的比例使作为电解质的 LiPF₆ 溶解, 然后添加 4-氟苯基乙酸酯及 1,3-丙磺酸内酯 (PS), 并使它们相对于电解液总重量分别为 2 重量% 及 1 重量%, 制成非水电解液。使用得到的非水电解液, 按照上述方法制作锂二次电池, 并进行容量评价试验、过充电特性评价试验及保存特性评价试验。结果如表 1 所示。

[0425] <实施例 15>

[0426] 在作为饱和环状碳酸酯的碳酸亚乙酯 (EC)、作为链状碳酸酯的碳酸二甲酯 (DMC) 及碳酸甲乙酯 (EMC) 的混合溶剂 (混合体积比 2 : 7 : 1) 中, 以 1mol/L 的比例使作为电解质的 LiPF₆ 溶解, 然后添加 4-氟苯基乙酸酯及亚硫酸亚乙酯 (ES), 并使它们相对于电解液总重量分别为 2 重量% 及 1 重量%, 制成非水电解液。使用得到的非水电解液, 按照上述方法制作锂二次电池, 并进行容量评价试验、过充电特性评价试验及保存特性评价试验。结果如表 1 所示。

[0427] <实施例 16>

[0428] 在作为饱和环状碳酸酯的碳酸亚乙酯 (EC)、作为链状碳酸酯的碳酸二甲酯 (DMC) 及碳酸甲乙酯 (EMC) 的混合溶剂 (混合体积比 2 : 7 : 1) 中, 以 1mol/L 的比例使作为电解质的 LiPF₆ 溶解, 然后添加 4-氟苯基乙酸酯及 1,3-丙烯磺酸内酯 (PRES), 并使它们相对于电解液总重量分别为 2 重量% 及 1 重量%, 制成非水电解液。使用得到的非水电解液, 按照上述方法制作锂二次电池, 并进行容量评价试验、过充电特性评价试验及保存特性评价试验。结果如表 1 所示。

[0429] <比较例 1>

[0430] 在作为饱和环状碳酸酯的碳酸亚乙酯 (EC)、作为链状碳酸酯的碳酸二甲酯 (DMC)、及作为其它有机溶剂的磷酸三甲酯 (TMP) 的混合溶剂 (混合体积比 2 : 7 : 1) 中, 以 1mol/L 的比例使作为电解质的 LiPF₆ 溶解, 然后添加 4-氟苯基乙酸酯及碳酸亚乙烯酯 (VC), 并使它们相对于电解液总重量分别为 2 重量%, 制成非水电解液。使用得到的非水电解液, 按照上述方法制作锂二次电池, 并进行容量评价试验、过充电特性评价试验及保存特性评价试验。结果如表 1 所示。

[0431] <比较例 2>

[0432] 在作为饱和环状碳酸酯的碳酸亚乙酯 (EC)、作为链状碳酸酯的碳酸二甲酯 (DMC) 及碳酸甲乙酯 (EMC) 的混合溶剂 (混合体积比 2 : 7 : 1) 中, 以 1mol/L 的比例使作为电解质的 LiPF₆ 溶解, 然后添加碳酸亚乙烯酯 (VC), 并使其相对于电解液总重量为 2 重量%, 制成非水电解液。使用得到的非水电解液, 按照上述方法制作锂二次电池, 并进行容量评价试验、过充电特性评价试验及保存特性评价试验。结果如表 1 所示。

[0433] <比较例 3>

[0434] 在作为饱和环状碳酸酯的碳酸亚乙酯 (EC)、作为链状碳酸酯的碳酸二甲酯 (DMC) 及碳酸甲乙酯 (EMC) 的混合溶剂 (混合体积比 2 : 7 : 1) 中, 以 1mol/L 的比例使作为电解质的 LiPF₆ 溶解, 然后添加五氟苯基乙酸酯及碳酸亚乙烯酯 (VC), 并使它们相对于电解液总重量分别为 2 重量%, 制成非水电解液。使用得到的非水电解液, 按照上述方法制作锂二次电池, 并进行容量评价试验、过充电特性评价试验及保存特性评价试验。结果如表 1 所示。

[0435] <比较例 4>

[0436] 在作为饱和环状碳酸酯的碳酸亚乙酯 (EC)、作为链状碳酸酯的碳酸二甲酯 (DMC) 及碳酸甲乙酯 (EMC) 的混合溶剂 (混合体积比 2 : 7 : 1) 中, 以 1mol/L 的比例使作为电解质的 LiPF₆ 溶解, 然后添加 4-氟苯基乙酸酯及碳酸亚乙烯酯 (VC), 并使它们相对于电解液总重量分别为 12 重量% 及 2 重量%, 制成非水电解液。使用得到的非水电解液, 按照上述方法制作锂二次电池, 并进行容量评价试验、过充电特性评价试验及保存特性评价试验。结果如表 1 所示。

[0437] [表 1]

| | 氟取代芳香族酯化合物 (重量%) | 其它添加剂 (重量%) | 电解液组成 (体积比) | 过充电试验 时的气体产 生量 (ml) | 保存试验后 的容量保持 率 (%) |
|--------|----------------------|-------------------------------------------|---------------------------------------------------------|---------------------------|-------------------------|
| 实施例 1 | 4-氟苯基乙酸酯 (2) | VC (2) | 1M LiPF ₆ /EC+DMC+EMC(2:7:1) | 0.91 | 80.6 |
| 实施例 2 | 4-氟苯基乙酸酯 (2) | VC (2) | 1M LiPF ₆ /EC+PC+DMC(2:1:7) | 0.86 | 79.1 |
| 实施例 3 | 4-氟苯基乙酸酯 (4) | VC (2) | 1M LiPF ₆ /EC+DMC+EMC(2:7:1) | 1.43 | 79.0 |
| 实施例 4 | 4-氟苯基乙酸酯 (4) | VC + VEC (1) (0.5) | 1M LiPF ₆ /EC+PEC+DMC+EMC (1:1:7:1) | 1.36 | 77.0 |
| 实施例 5 | 4-氟苯基乙酸酯 (2) | なし | 1M LiPF ₆ /EC+FEC+DMC+EMC (1:1:7:1) | 0.85 | 76.4 |
| 实施例 6 | 2-氟苯基乙酸酯 (2) | VC (1) | 1M LiPF ₆ /EC+DMC+EMC(3:5:2) | 0.88 | 81.3 |
| 实施例 7 | 3-氟苯基乙酸酯 (2) | VC (1) | 1M LiPF ₆ /EC+DMC+EMC(3:5:2) | 0.86 | 80.6 |
| 实施例 8 | 2,4-二氟苯基乙酸酯 (2) | VC (1) | 1M LiPF ₆ /EC+DMC+EMC(3:5:2) | 0.83 | 82.7 |
| 实施例 9 | 2,3,4-三氟苯基乙酸酯 (2) | VC (1) | 1M LiPF ₆ /EC+DMC+EMC(3:5:2) | 0.81 | 83.5 |
| 实施例 10 | 4-三氟甲基苯基乙酸酯 (2) | VC (2) | 1.2M LiPF ₆ /EC+EMC+DEC(2:5:3) | 0.65 | 75.8 |
| 实施例 11 | 3,4-二氟苯基乙酸酯 (2) | VC (2) | 1.2M LiPF ₆ /EC+EMC+DEC(2:5:3) | 0.76 | 81.6 |
| 实施例 12 | 4-氟苯基乙酸酯 (2) | VC (2) | 1M LiPF ₆ /EC+PEC+DMC+EP (1:1:2:5) | 0.94 | 82.3 |
| 实施例 13 | 4-氟苯基乙酸酯 (2) | LiPO ₂ F ₂ (0.5) | 1M LiPF ₆ /EC+PEC+DMC+PhF (10:10:75:5) | 0.81 | 82.1 |
| 实施例 14 | 4-氟苯基乙酸酯 (2) | PS (1) | 1M LiPF ₆ /EC+DMC+EMC(2:7:1) | 0.92 | 83.4 |
| 实施例 15 | 4-氟苯基乙酸酯 (2) | ES (1) | 1M LiPF ₆ /EC+DMC+EMC(2:7:1) | 0.95 | 82.2 |
| 实施例 16 | 4-氟苯基乙酸酯 (2) | PRES (1) | 1M LiPF ₆ /EC+DMC+EMC(2:7:1) | 0.92 | 82.6 |
| 比较例 1 | 4-氟苯基乙酸酯 (2) | VC (2) | 1M LiPF ₆ /EC+DMC+TMP(2:7:1) | 0.48 | 59.7 |
| 比较例 2 | 无 | VC (2) | 1M LiPF ₆ /EC+DMC+EMC(2:7:1) | 0.17 | 76.3 |
| 比较例 3 | 五氟苯基乙酸酯 (2) | VC (2) | 1M LiPF ₆ /EC+DMC+EMC(2:7:1) | 0.18 | 66.4 |
| 比较例 4 | 4-氟苯基乙酸酯 (12) | VC (2) | 1M LiPF ₆ /EC+DMC+EMC(2:7:1) | 0.43 | 65.7 |

[0438]

[0439] 如表 1 所示可知, 与在非水系有机溶剂中以 90 容量% 以下 (总比例) 的浓度含有饱和环状碳酸酯、链状碳酸酯及脂肪族羧酸酯中的至少一种的情况 (比较例 1)、不含有通式 (1) 表示的氟取代芳香族酯化合物的情况 (比较例 2)、含有与通式 (1) 表示的氟取代芳

香族酯化合物不同的氟取代芳香族酯化合物的情况（比较例 3）、及非水电解液中含有浓度超过 10 重量% 的通式（1）表示的氟取代芳香族酯化合物的情况（比较例 4）相比，使用本发明的实施例 1～16 的非水电解液时，可以兼备安全性和保存特性。

[0440] 即，由于在过充电的初期阶段（电压 5V）的气体产生量多，在具有检测内压以切断电流的装置的电池中，由于可以在更安全的阶段停止电流供给，不会产生发烟及起火。另外，可以同时实现保存特性和容量保持率的大幅提高。

[0441] 接着，对本发明的非水电解液（实施方式 II）的实施例进行描述。

[0442] <试验操作的说明>

[0443] [容量评价]

[0444] 为了提高电极间的密合性，用玻璃板夹住片状非水电解质二次电池，在该状态下，在 25℃下以相当于 0.2C 的恒定电流充电至 4.2V，然后以 0.2C 的恒定电流放电至 3V。将上述操作进行 3 个循环，使电池稳定，在第 4 个循环，以 0.5C 的恒定电流充电至 4.2V，然后以 4.2V 的恒定电压进行充电，直至电流值达到 0.05C，以 0.2C 的恒定电流放电至 3V，求出初期放电容量。

[0445] 其中，所述 1C 表示的是用 1 个小时放电电池的基准容量时的电流值，例如，0.2C 表示的是其 1/5 的电流值。

[0446] [过充电特性评价]

[0447] 将结束了容量评价试验的电池浸到乙醇浴中，测定体积，然后在 45℃以 0.2C 的恒定电流进行恒定电流充电至 4.9V，在达到 4.9V 时切断电流，测定过充电试验后的电池的开路电压（OCV）。

[0448] 接着，将上述电池浸到乙醇浴中，测定体积，由过充电前后的体积变化求出产生的气体量。过充电试验后的电池的 OCV 低者，其过充电深度低、过充电时的安全性高。另外，在内压随过充电等的异常而异常升高时可感应到该异常而使安全阀工作的电池中，过充电后的气体产生量越多，越是可以使安全阀迅速工作，因此优选。

[0449] 另外，过充电后的气体产生量与高温连续充电时等所产生的气体量之差较大时，在发生过充电时可切实地使安全阀工作，同时可以防止高温连续充电时等安全阀的误操作，因此优选。

[0450] [高温连续充电特性的评价]

[0451] 将结束了容量评价试验的电池浸到乙醇浴中，测定体积，然后在 60℃以 0.5C 的恒定电流进行恒定电流充电，达到 4.25V 后，切换成恒定电压充电，进行 1 周连续充电。

[0452] 连续充电试验后，将电池冷却到 25℃，然后浸到乙醇浴中，测定体积，由连续充电前后的体积变化求出所产生的气体量。

[0453] 测定产生气体量之后，在 25℃以 0.2C 的恒定电流放电至 3V，测定连续充电试验后的残存容量，求出连续充电试验后的放电容量与初期放电容量的比例，将其作为连续充电试验后的残存容量（%）。

[0454] 接着，在 25℃以 0.5C 的恒定电流充电至 4.2V，以 4.2V 的恒定电压进行充电，直至电流值达到 0.05C，以 1C 的恒定电流放电至 3V，测定连续充电试验后的 1C 放电容量，求出连续充电试验后的 1C 放电容量与初期放电容量的比例，将其作为连续充电试验后的 1C 容量（%）。

[0455] (实施例 17)

[0456] [负极的制造]

[0457] 将天然石墨粉末 94 质量份和聚偏氟乙烯（吴羽化学株式会社制造，商品名“KF-1000”）6 质量份混合，加入 N- 甲基 -2- 吡咯烷酮制成浆状，所述天然石墨粉末在 X 射线衍射中的晶格面（002 面）的 d 值为 0.336nm、微晶尺寸（Lc）为 652nm、灰分为 0.07 质量份、采用激光衍射散射法测定的中值粒径为 12 μm、采用 BET 法测定的比表面积为 7.5m²/g、使用了氩离子激光的拉曼光谱分析求出的 R 值（= I_B/I_A）为 0.12、处于 1570 ~ 1620cm⁻¹ 范围的峰的半值宽度为 19.9cm⁻¹。将该浆料均匀地涂布在厚度 12 μm 的铜箔的一个面上，干燥后，进行压制使得负极活性物质层的密度为 1.67g/cm³，制成负极。

[0458] [正极的制造]

[0459] 将 LiCoO₂90 质量份、炭黑 4 质量份及聚偏氟乙烯（吴羽化学株式会社制造，商品名“KF-1000”）6 质量份混合，加入 N- 甲基 -2- 吡咯烷酮，制成浆状，将其均匀地涂布在厚度 15 μm 的铝箔的两面，干燥后，进行压制使得正极活性物质层的密度为 3.2g/cm³，制成正极。

[0460] [电解液的制造]

[0461] 在干燥氩气体氛围下，在碳酸亚乙酯、碳酸甲乙酯和碳酸二甲酯的混合物（容量比 2 : 3 : 3）中混合碳酸亚乙烯酯 2 质量% 及甲磺酸（4- 环己基苯酯）1 质量%，上述含量为在非水电解液中的含量，接着，溶解充分干燥后的 LiPF₆，并使其达到 1.0 摩尔 / 升的比例，制成电解液。

[0462] [非水电解质二次电池的制造]

[0463] 将上述正极、负极、及聚乙烯制隔板按照负极、隔板、正极、隔板、负极的顺序进行叠层，制作电池要素。将该电池要素插入到由用树脂层对铝（厚度 40 μm）的两面进行了包覆的层压膜制成的袋内，并使正极负极的端子突出设置，然后向袋内注入上述电解液，进行真空封装，制作片状电池，并进行了过充电特性及高温连续充电特性的评价。评价结果如表 3 所示。

[0464] (实施例 18)

[0465] 除了使用甲磺酸（4- 叔戊基苯酯）来代替实施例 17 的电解液中的甲磺酸（4- 环己基苯酯）以外，与实施例 17 同样操作，制作片状电池，并进行了过充电特性及高温连续充电特性的评价。评价结果如表 3 所示。

[0466] (实施例 19)

[0467] 在碳酸亚乙酯、碳酸甲乙酯和碳酸二甲酯的混合物（容量比 2 : 3 : 3）中，混合碳酸亚乙烯酯 2 质量%、二氟磷酸锂 0.5 质量% 及甲磺酸（4- 环己基苯酯）1 质量%，上述含量为在非水电解液中的含量，接着，溶解充分干燥后的 LiPF₆，并使其达到 1.0 摩尔 / 升的比例，制备电解液，并使用上述制备的电解液，除此之外，与实施例 17 同样操作，制作片状电池，并进行了过充电特性及高温连续充电特性的评价。评价结果如表 3 所示。

[0468] (实施例 20)

[0469] 除了使用甲磺酸（4- 叔戊基苯酯）来代替实施例 19 的电解液中的甲磺酸（4- 环己基苯酯）以外，与实施例 19 同样操作，制作片状电池，并进行过充电特性及高温连续充电特性的评价。评价结果如表 3 所示。

[0470] (实施例 21)

[0471] 在碳酸亚乙酯、碳酸甲乙酯和碳酸二甲酯的混合物（容量比 2 : 3 : 3）中混合碳酸亚乙烯酯 1 质量%、氟碳酸亚乙酯 1 质量% 及甲磺酸（4- 环己基苯酯）1 质量%，上述含量为在非水电解液中的含量，接着，溶解充分干燥后的 LiPF₆，并使其达到 1.0 摩尔 / 升的比例，制备电解液，并使用上述制备的电解液，除此之外，与实施例 17 同样操作，制作片状电池，并进行了过充电特性及高温连续充电特性的评价。评价结果如表 3 所示。

[0472] （实施例 22）

[0473] 除了使用乙磺酸（4- 环己基苯酯）来代替实施例 17 的电解液中的甲磺酸（4- 环己基苯酯）以外、与实施例 17 同样操作，制作片状电池，并进行了过充电特性及高温连续充电特性的评价。评价结果如表 3 所示。

[0474] （比较例 5）

[0475] 在碳酸亚乙酯、碳酸甲乙酯和碳酸二甲酯的混合物（容量比 2 : 3 : 3）中混合碳酸亚乙烯酯 2 质量%，上述含量为在非水电解液中的含量，接着，溶解充分干燥后的 LiPF₆，并使其达到 1.0 摩尔 / 升的比例，制备电解液，并使用上述制备的电解液，除此之外，与实施例 17 同样操作，制作片状电池，并进行了过充电特性及高温连续充电特性的评价。评价结果如表 3 所示。

[0476] （比较例 6）

[0477] 除了使用苯基环己烷来代替实施例 17 的电解液中的甲磺酸（4- 环己基苯酯）以外、与实施例 17 同样操作，制作片状电池，并进行了过充电特性及高温连续充电特性的评价。评价结果如表 3 所示。

[0478] （比较例 7）

[0479] 除了使用甲磺酸苯酯来代替实施例 17 的电解液中的甲磺酸（4- 环己基苯酯）以外、与实施例 17 同样操作，制作片状电池，并进行了过充电特性及高温连续充电特性的评价。评价结果如表 3 所示。

[0480] （比较例 8）

[0481] 除了使用甲磺酸（4- 甲基苯酯）来代替实施例 17 的电解液中的甲磺酸（4- 环己基苯酯）以外、与实施例 17 同样操作，制作片状电池，并进行了过充电特性及高温连续充电特性的评价。评价结果如表 3 所示。

[0482] [表 2]

[0483] 电解液的组成

[0484]

| | 通式(3)表示的化合物或比较化合物 | | 其它化合物 | |
|--------|-------------------|--------------|-------------------|--------------|
| | 种类 | 配体量 (质量%) | 种类 | 配体量 (质量%) |
| 实施例 17 | | 1 | 碳酸亚乙烯酯 | 2 |
| 实施例 18 | | 1 | 碳酸亚乙烯酯 | 2 |
| 实施例 19 | | 1 | 碳酸亚乙烯酯 二氟磷酸锂 | 0.5 |
| 实施例 20 | | 1 | 碳酸亚乙烯酯 二氟磷酸锂 | 0.5 |
| 实施例 21 | | 1 | 碳酸亚乙烯酯 一氟碳酸亚乙酯 | 1 1 |
| 实施例 22 | | 1 | 碳酸亚乙烯酯 | 2 |
| 比较例 5 | — | — | 碳酸亚乙烯酯 | 2 |
| 比较例 6 | | 1 | 碳酸亚乙烯酯 | 2 |
| 比较例 7 | | 1 | 碳酸亚乙烯酯 | 2 |
| 比较例 8 | | 1 | 碳酸亚乙烯酯 | 2 |

[表3] 过充电特性及连续充电特性的评价结果

| | 过充电后产生的气体量 (ml) | 过充电后 OCV (V) | 高温连续充电后 产生的气体量 (ml) | 高温连续充电后 的残存容量 (%) | 高温连续充电后 的1C放电容量 (%) |
|--------|--------------------|--------------------|---------------------------|-------------------------|---------------------------|
| 实施例 17 | 1.16 | 4.49 | 0.52 | 96 | 63 |
| 实施例 18 | 0.88 | 4.5 | 0.51 | 97 | 70 |
| 实施例 19 | 1.26 | 4.5 | 0.49 | 98 | 65 |
| 实施例 20 | 1.02 | 4.51 | 0.47 | 98 | 70 |
| 实施例 21 | 1.1 | 4.49 | 0.5 | 97 | 65 |
| 实施例 22 | 1.12 | 4.49 | 0.51 | 96 | 64 |
| 比较例 5 | 0.15 | 4.57 | 0.53 | 97 | 63 |
| 比较例 6 | 1.11 | 4.49 | 1.01 | 82 | 24 |
| 比较例 7 | 0.16 | 4.58 | 0.51 | 97 | 69 |
| 比较例 8 | 0.18 | 4.57 | 0.54 | 94 | 59 |

[0486] 如表3所示,比较例5、7、8的电池在高温连续充电后的产生气体量、残存容量及1C放电容量方面优异,但过充电后的产生气体量少、过充电时的安全性低。对于比较例6的电池而言,其过充电后的产生气体量多、过充电时的安全性高,但高温连续充电后的产生气体量、残存容量及1C放电容量不良。

[0487] 与此相对,对于实施例17~22的电池而言,其过充电后的气体产生量多,过充电

时的安全性高、高温连续充电后的气体产生量、残存容量及 1C 放电容量优异。因此可知，使用了本发明的非水电解液的电池在过充电时的安全性高、高温连续充电特性优异。

[0488] 使用特定的实施方式对本发明进行了详细说明，但对于本领域技术人员而言，可以明确，只要不脱离本发明的意图和范围，则可以进行各种变更和变形。需要说明的是，本申请基于 2009 年 8 月 31 日提出申请的日本专利申请（特愿 2009-200621）及 2010 年 1 月 29 日提出申请的日本专利申请（特愿 2010-019215），在此援引其全部内容。

[0489] 工业实用性

[0490] 本发明的非水电解质电池的用途没有特别限定，可以用于公知的各种用途。作为具体例子，可列举笔记本电脑、手写输入电脑（ペン入力パソコン）、移动电脑、电子书播放器、手机、便携式传真机、便携式复印机、便携式打印机、立体声耳机（headphone stereo）、录像机、液晶电视、手持清洁器、手提式 CD、迷你光盘、收发器、电子记事本、计算器、存储卡、便携式录音机、收音机、备用电源、发动机、照明器具、玩具、游戏机、钟表、闪光灯及照相机等。