



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201630246 A

(43)公開日：中華民國 105 (2016) 年 08 月 16 日

(21)申請案號：104136728

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 11 月 06 日

(51)Int. Cl. : *H01M10/0569(2010.01)**H01M4/583 (2010.01)*

(30)優先權：2014/11/11 日本

2014-229054

(71)申請人：新日鐵住金化學股份有限公司(日本) NIPPON STEEL & SUMIKIN CHEMICAL CO., LTD. (JP)

日本

艾迪科股份有限公司(日本) ADEKA CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：小関和徳 KOSEKI, KAZUNORI (JP)；田川和樹 TAGAWA, KAZUKI (JP)；渡辺裕知 WATANABE, HIROAKI (JP)；矢野亨 YANO, TORU (JP)；横溝智史 YOKOMIZO, TOMOFUMI (JP)；野原雄太 NOHARA, YUTA (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：2 項 圖式數：3 共 31 頁

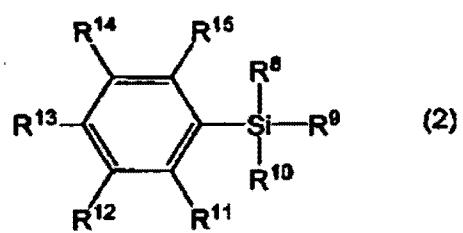
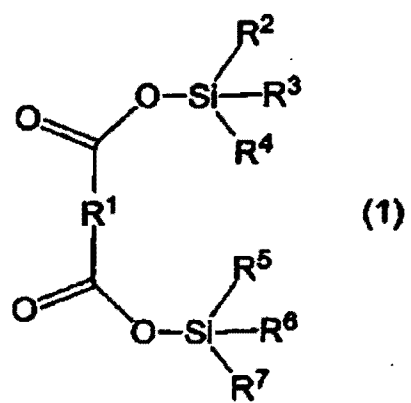
(54)名稱

非水電解液二次電池

(57)摘要

本發明提供一種抑制非水電解液二次電池之容量劣化而可維持長期穩定之電池容量之非水電解液二次電池，具體而言，本發明係一種非水電解液二次電池，其係具備(A)含有真比重 1.60-2.20g/cm³ 之碳材料作為負極活性物質之負極、(B)含有正極活性物質之正極、(C)使鋰鹽溶解於有機溶劑而成之非水電解液、及(D)分離膜而成者，且於(C)使鋰鹽溶解於有機溶劑而成之非水電解液中含有通式(1)所表示之化合物，較佳為進而含有通式(2)所表示之化合物。關於通式(1)及(2)，如本說明書中所述。

特徵化學式：



發明摘要

※ 申請案號：104176728

※ 申請日：104.11.6.

※IPC 分類：

H01M 10/0569 (2013.01)
H01M 4/583 (2013.01)

【發明名稱】

非水電解液二次電池

【中文】

本發明提供一種抑制非水電解液二次電池之容量劣化而可維持長期穩定之電池容量之非水電解液二次電池，具體而言，本發明係一種非水電解液二次電池，其係具備(A)含有真比重 $1.60\text{-}2.20\text{ g/cm}^3$ 之碳材料作為負極活性物質之負極、(B)含有正極活性物質之正極、(C)使鋰鹽溶解於有機溶劑而成之非水電解液、及(D)分離膜而成者，且於(C)使鋰鹽溶解於有機溶劑而成之非水電解液中含有通式(1)所表示之化合物，較佳為進而含有通式(2)所表示之化合物。關於通式(1)及(2)，如本說明書中所述。

【英文】

無

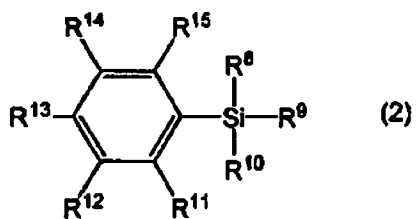
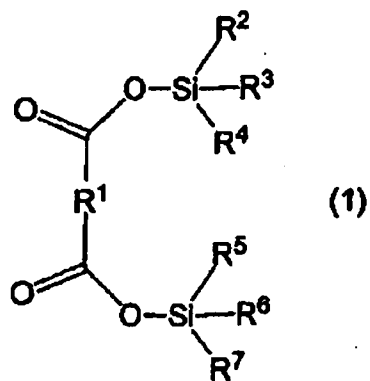
【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

非水電解液二次電池

【技術領域】

本發明係關於一種非水電解液二次電池，係關於一種具有含有特定碳材料之負極活性物質及含有特定多元羧酸酯化合物之非水電解液之非水電解液二次電池。

【先前技術】

伴隨近年來之攜帶用電腦、手持攝錄影機、資訊終端等可攜式電子機器之普及，變得廣泛使用具有高電壓、高能量密度之非水電解液二次電池作為電源。又，就環境問題之觀點而言，進行電動汽車或動力之一部分利用電力之油電混合車之實用化。

近年來，就油電混合車之進一步高性能化之觀點而言，對於非水電解液二次電池亦要求進一步之高性能化，其性能之提高成為當務之急。具體而言，為了可充分地供給作為油電混合車之能量源之電流，可列舉放電容量作為重要特性。另外，為了使短時間之充電成為可能，較佳為非水電解液二次電池維持較高充電容量直至高電流密度，亦要求充電容量維持率較高。

進而，與可攜式電子機器相比，油電混合車亦需要長期可靠性、即長期使用後之容量劣化較少。

為了提供適於此種油電混合車之非水電解液二次電池，此前作為負極活性物質而用於攜帶用電腦、手持攝錄影機、資訊終端等可攜式電子機器之人造石墨、天然石墨等高結晶性之碳材料由於碳層間距離較小，故而順利之鋰離子之插入脫離困難而無法滿足較高之充電容

量維持率。

因此，可進行順利之鋰離子之插入脫離之低結晶性碳材料受到關注。

另一方面，關於非水電解液二次電池，於初次充電時於包含無論高結晶性碳、低結晶性碳之碳材料之負極活性物質表面產生電解液之還原分解，藉此於負極活性物質之表面形成稱為SEI(Solid Electrolyte Interface：固體電解質膜)之覆膜。該覆膜具有抑制負極中之電解液之分解之效果，若覆膜之穩定性較低，則有因充放電之反覆而產生電解液之還原分解，引起電池容量之劣化之問題。

因此，關於非水電解液二次電池，為了提高非水電解液二次電池之穩定性或電特性，提出有非水電解液用之各種添加劑。作為此種添加劑，提出有1,3-丙烷磺內酯(例如參照專利文獻1)、碳酸乙烯基伸乙酯(例如參照專利文獻2)、碳酸伸乙烯酯(例如參照專利文獻3)、1,3-丙烷磺內酯、丁烷磺內酯(例如參照專利文獻4)、碳酸伸乙烯酯(例如參照專利文獻5)、碳酸乙烯基伸乙酯(例如參照專利文獻6)等，其中，碳酸伸乙烯酯由於效果較大而被廣泛使用。可認為該等添加劑於負極之表面形成被稱為SEI之穩定之覆膜，藉由該覆膜覆蓋負極之表面而抑制電解液之還原分解。另外，揭示有矽烷基苯系添加劑(例如參照專利文獻8)、多元羧酸矽烷基酯系添加劑(例如參照專利文獻9)等。

然而，此前報告之電解液添加劑為適用於人造石墨、天然石墨等高結晶性之碳材料之電解液添加劑，關於針對低結晶性之碳材料之效果，於該等先前文獻中並未詳細提及。

如石墨之結晶性較高之碳材料由於負極活性物質表面之電位較高，故而與電解液或添加劑之反應性較高而易於形成SEI，與此相對，低結晶性之碳材料由於負極活性物質表面之電位較低，故而與電解液之反應性較低。因此，難以形成穩定且充分地被覆表面之SEI。

因此，此前無法於活性物質表面形成充分之SEI，故而無法改善保存特性。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

專利文獻1：日本專利特開昭63-102173號公報

專利文獻2：日本專利特開平4-87156號公報

專利文獻3：日本專利特開平5-74486號公報

專利文獻4：日本專利特開平10-50342號公報

專利文獻5：美國專利第5626981號公報

專利文獻6：美國專利第6919145號公報

專利文獻7：美國專利公開2004/0043300號公報

專利文獻8：美國專利公開2004/0106039號公報

專利文獻9：美國專利公開2015/0044531號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

因此，本發明之目的在於：於非水電解液二次電池中抑制容量劣化。

[解決問題之技術手段]

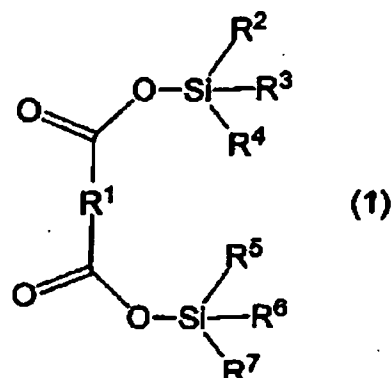
本發明者進行努力研究，結果發現：藉由使用包含特定碳材料之負極活性物質及含有特定結構之多元羧酸酯化合物之非水電解液，可達成上述目的，從而完成本發明。

本發明提供一種非水電解液二次電池，其係具備(A)含有真比重 $1.60\text{-}2.20\text{ g/cm}^3$ 之碳材料作為負極活性物質之負極、(B)含有正極活性物質之正極、(C)使鋰鹽溶解於有機溶劑而成之非水電解液、及(D)分離膜而成者，其特徵在於：

於(C)使鋰鹽溶解於有機溶劑而成之非水電解液中含有下述通式 S

(1)所表示之化合物。

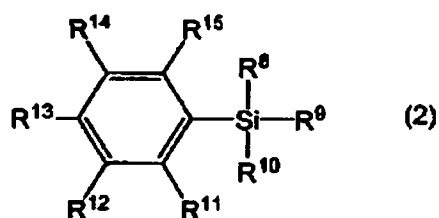
[化1]



(式中， R^1 表示二價之碳原子數2~6之不飽和烴、碳原子數6~12之伸芳基或二價之碳原子數3~12之含雜環基， $R^2 \sim R^7$ 分別獨立地表示碳原子數1~6之烷基、碳原子數2~6之烯基或碳原子數2~6之炔基)

又，本發明提供上述非水電解液二次電池，其特徵在於：(C)使鋰鹽溶解於有機溶劑而成之非水電解液含有下述通式(2)所表示之化合物。

[化2]



(式中， $R^8 \sim R^{15}$ 分別獨立地表示氫原子、碳原子數1~6之烷基、碳原子數1~6之烷氧基、苯基、苯氧基、或苄基、或者經氟、氯、溴或碳原子數1~6之烷基取代之苯基、苯氧基、或苄基)

[發明之效果]

根據本發明，可實現非水電解液二次電池之容量劣化抑制。

【圖式簡單說明】

圖1係概略地表示本發明之非水電解液二次電池之硬幣型電池之構造之一例之縱剖面圖。

圖2係表示本發明之非水電解液二次電池之圓筒型電池之基本構成之概略圖。

圖3係將本發明之非水電解液二次電池之圓筒型電池之內部構造以剖面形式表示之立體圖。

【實施方式】

以下，基於較佳實施形態對本發明之非水電解液二次電池進行詳細之說明。

<(A)含有作為負極活性物質之真比重 $1.60\text{--}2.20\text{ g/cm}^3$ 之碳材料之負極>

本發明之非水電解液二次電池用負極活性物質為真比重處於 $1.60\sim 2.20\text{ g/cm}^3$ 之範圍之碳材料。賦予此種真比重之碳材料可將煤系及/或石油系(煤系等)生焦炭、或煤系等煅燒焦炭單獨或者混合煅燒而獲得(本說明書中稱為「煤系等」之情形時，意指「煤系及/或石油系」，即可為煤系、石油系之任一者，亦可為兩者之混合系)。若上述真比重未達 1.60 g/cm^3 ，則於應用於鋰離子二次電池之情形時，於充放電時產生副反應，引起容量或效率之降低。又，若上述真比重超過 2.20 g/cm^3 ，則於應用於電池之情形時，輸入輸出特性或容量維持率之特性降低。再者，所謂煤系等生焦炭，意指使用例如延遲焦化等焦炭化設備將石油系及/或煤系重質油以最高極限溫度為 $400^\circ\text{C}\sim 700^\circ\text{C}$ 左右之溫度實施24小時左右之熱分解、聚縮合反應而獲得者，所謂煤系等煅燒焦炭，意指對煤系等生焦炭實施煅燒處理而成者，意指以最高極限溫度為 $800^\circ\text{C}\sim 2000^\circ\text{C}$ 左右進行煅燒而成之石油系及/或煤系之焦炭。

對獲得賦予上述範圍之真比重之非水電解液二次電池用負極活性物質之方法進行詳細說明，首先，使用例如延遲焦化等焦炭化設

備，將煤系等重質油以最高極限溫度為 $400^{\circ}\text{C} \sim 700^{\circ}\text{C}$ 左右之溫度進行24小時左右之熱分解、聚縮合反應，藉此獲得煤系等生焦炭。其後，將所獲得之煤系等生焦炭之塊粉碎為特定之大小。粉碎可使用工業上所使用之粉碎機。具體而言，可列舉：霧化器、雷蒙德研磨機(Raymond mill)、葉輪研磨機、球磨機、切割研磨機、噴射磨機、混合研磨機(Hybridizer)、定向研磨機等，但並非特別限定於此。又，於粉碎之步驟中，可使用2種以上該等裝置進行粉碎，亦可利用1種裝置進行複數次粉碎而使用。

此處所使用之煤系等重質油可為石油系重質油，亦可為煤系重質油，煤系重質油富於芳香屬性，S、V、Fe等雜質較少，揮發成分亦較少，故而較佳為使用煤系重質油。

又，此處所使用之非水電解液二次電池用負極活性物質可將煤系及/或石油系(煤系等)生焦炭、或煤系等煅燒焦炭單獨或者混合煅燒而獲得，亦可於該過程中經歷複數次之煅燒及/或該過程中之造粒等形狀控制步驟、及/或利用不同之有機、無機成分對表面進行改質、塗佈之步驟、及/或使不同之金屬成分均勻或分散地形成於表面之步驟等而獲得。

又，將如上述般獲得之煤系等生焦炭以最高極限溫度 $800^{\circ}\text{C} \sim 2000^{\circ}\text{C}$ 進行煅燒而製造煤系等煅燒焦炭。於煤系等生焦炭之煅燒中，可使用可進行大量熱處理之瑞德哈默爐、梭式爐、隧道爐、旋轉窯、輥道窯或微波等設備，但並未特別限定於該等。又，該等煅燒設備可為連續式及批次式之任一種。其次，與上述同樣地使用工業上所使用之霧化器等粉碎機將所獲得之煤系等煅燒焦炭之塊粉碎為特定之大小。又，經粉碎之焦炭粉可藉由分級而將微粉截斷，或利用篩子等將粗粉去除，藉此整粒為特定之粒度。

再者，煅燒溫度宜為以最高極限溫度設為 800°C 以上且 2000°C 以

下。若煅燒溫度超過上限，則過度促進焦炭材料之結晶成長，變得難以將真比重設為 2.20 g/cm^3 以下。若真比重超過 2.20 g/cm^3 ，則於煅燒時焦炭之結晶構造如石墨般配向，結晶層間距離變窄，如上述般輸入輸出特性或容量維持率等起因於構造之特性降低。又，若煅燒溫度低於下限，則結晶構造成為未發達，真比重成為 1.60 g/cm^3 以下，不僅如此，源自原料之官能基(OH基或COOH基等)殘存於焦炭表面，如上述般作為電池充放電時產生副反應，引起容量或效率之降低。

關於上述真比重之測定，藉由液相置換法(別名比重瓶法)進行測定。具體而言，於比重瓶中加入負極活性物質之粉體，添加蒸餾水等溶劑液，藉由真空脫氣等方法將粉體表面之空氣與溶劑液置換，求出正確之粉體重量及體積，藉此算出真比重值。

(再者，碳材料中之真比重為表示結晶性(石墨化)之程度之指標之一，通常將真比重為 2.20 g/cm^3 以上之碳材料稱作高結晶性碳，將真比重為 2.23 g/cm^3 以上之碳材料稱作石墨)

負極電極包含於集電體上(通常為銅箔)將含有真比重 $1.60\text{-}2.20 \text{ g/cm}^3$ 之範圍之碳材料之負極活性物質與導電材料、黏結劑混合而形成之複合材料層。負極活性物質之真比重較佳為 $1.60\text{-}2.20 \text{ g/cm}^3$ ，進而較佳為 $2.05\text{-}2.20 \text{ g/cm}^3$ 。

非水電解液二次電池用負極活性物質可直接使用藉由上述方法將真比重設為 $1.60\sim 2.20 \text{ g/cm}^3$ 之範圍之碳材料，又，亦可將藉由上述方法將真比重設為 $1.60\sim 2.20 \text{ g/cm}^3$ 之範圍之碳材料與真比重為 2.20 g/cm^3 以上之碳材料混合。

於使用後者之混合物之情形時，藉由上述方法將真比重設為 $1.60\sim 2.20 \text{ g/cm}^3$ 之範圍之碳材料與真比重為 2.20 g/cm^3 以上之碳材料之質量比率較佳為設為5 wt%以上，更佳為設為10 wt%以上。

於將真比重設為 $1.60\sim 2.20 \text{ g/cm}^3$ 之範圍之碳材料少於5 wt%之情₅

形時，對電池整體之容量劣化效果減小，無法充分獲得本電解液添加劑之效果。

黏結劑(binder)通常使用聚偏二氟乙烯(PVDF)等氟系樹脂粉末或聚醯亞胺(PI)系樹脂、苯乙烯丁二烯橡膠(SBR)、羧甲基纖維素(CMC)等水溶性黏結劑，但並不限定於該等。負極之黏結劑之使用量相對於負極活性物質100質量份，較佳為0.01~20質量份，進而較佳為0.1~10質量份。

作為負極之導電材料，可使用石墨之微粒子、乙炔黑、科琴黑等碳黑、針狀焦等無定形碳之微粒子等、碳奈米纖維等，但並不限定於該等。負極之導電材料之使用量相對於負極活性物質100質量份，較佳為0.01~20質量份，進而較佳為0.1~10質量份。

對集電體上之複合材料層之形成可藉由如下方式進行：使用溶劑將上述負極活性物質及黏合劑製作漿料，塗佈於集電體上(通常為銅箔)並進行乾燥，其後於任意條件下進行加壓。所使用之溶劑並無特別限定，可使用N-甲基吡咯啉酮(NMP)、二甲基甲醯胺或水、乙醇等。

關於負極電極之溶劑，於使用水作為溶劑之情形時，較佳為併用增黏劑。溶劑之量係以成為糊劑易於塗佈於集電體之黏度之方式調整。

作為負極電極之集電體，例如可列舉：不鏽鋼箔、鎳箔、銅箔、鎳網或銅網等。

<(B)含有正極活性物質之正極電極>

作為本發明所使用之正極電極，與通常之二次電池同樣地，使用將利用有機溶劑或水使正極活性物質、黏結劑、導電材料等漿料化者塗佈於集電體並進行乾燥而製成片狀者。正極活性物質為含有過渡金屬及鋰者，較佳為含有1種過渡金屬及鋰之物質，例如可列舉鋰過渡金屬複合氧化物、含鋰過渡金屬磷酸化合物等，亦可將該等混合而使用。

作為上述鋰過渡金屬複合氧化物之過渡金屬，較佳為鈮、鈦、

鉻、錳、鐵、鈷、鎳、銅等。

作為鋰過渡金屬複合氧化物之具體例，可列舉： LiCoO_2 等鋰鈷複合氧化物、 LiNiO_2 等鋰鎳複合氧化物、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 Li_2MnO_3 等鋰錳複合氧化物、成為該等鋰過渡金屬複合氧化物之主體之過渡金屬原子之一部分經鋁、鈦、鈇、鉻、錳、鐵、鈷、鋰、鎳、銅、鋅、鎂、鎵、銨等其他金屬置換而成者等。

作為經置換而成者之具體例，例如可列舉： $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.17}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_{1.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 等。

作為上述含鋰過渡金屬磷酸化合物之過渡金屬，較佳為鈇、鈦、錳、鐵、鈷、鎳等，作為具體例，例如可列舉： LiFePO_4 等磷酸鐵類、 LiCoPO_4 等磷酸鈷類、成為該等鋰過渡金屬磷酸化合物之主體之過渡金屬原子之一部分經鋁、鈦、鈇、鉻、錳、鐵、鈷、鋰、鎳、銅、鋅、鎂、鎵、銨等其他金屬置換而成者等。

作為正極電極之黏結劑及漿料化之溶劑，與上述負極電極中使用者相同。正極電極之黏結劑之使用量相對於正極活性物質100質量份，較佳為0.001～20質量份，進而較佳為0.01～10質量份，最佳為0.02～8質量份。正極電極之溶劑之使用量相對於正極活性物質100質量份，較佳為30～300質量份，進而較佳為50～200質量份。

作為正極電極之導電材料，可使用石墨之微粒子、乙炔黑、科琴黑等碳黑、針狀焦等無定形碳之微粒子等、碳奈米纖維等，但並不限定於該等。

正極電極之導電材料之使用量相對於正極活性物質100質量份，較佳為0.01～20質量份，進而較佳為0.1～10質量份。

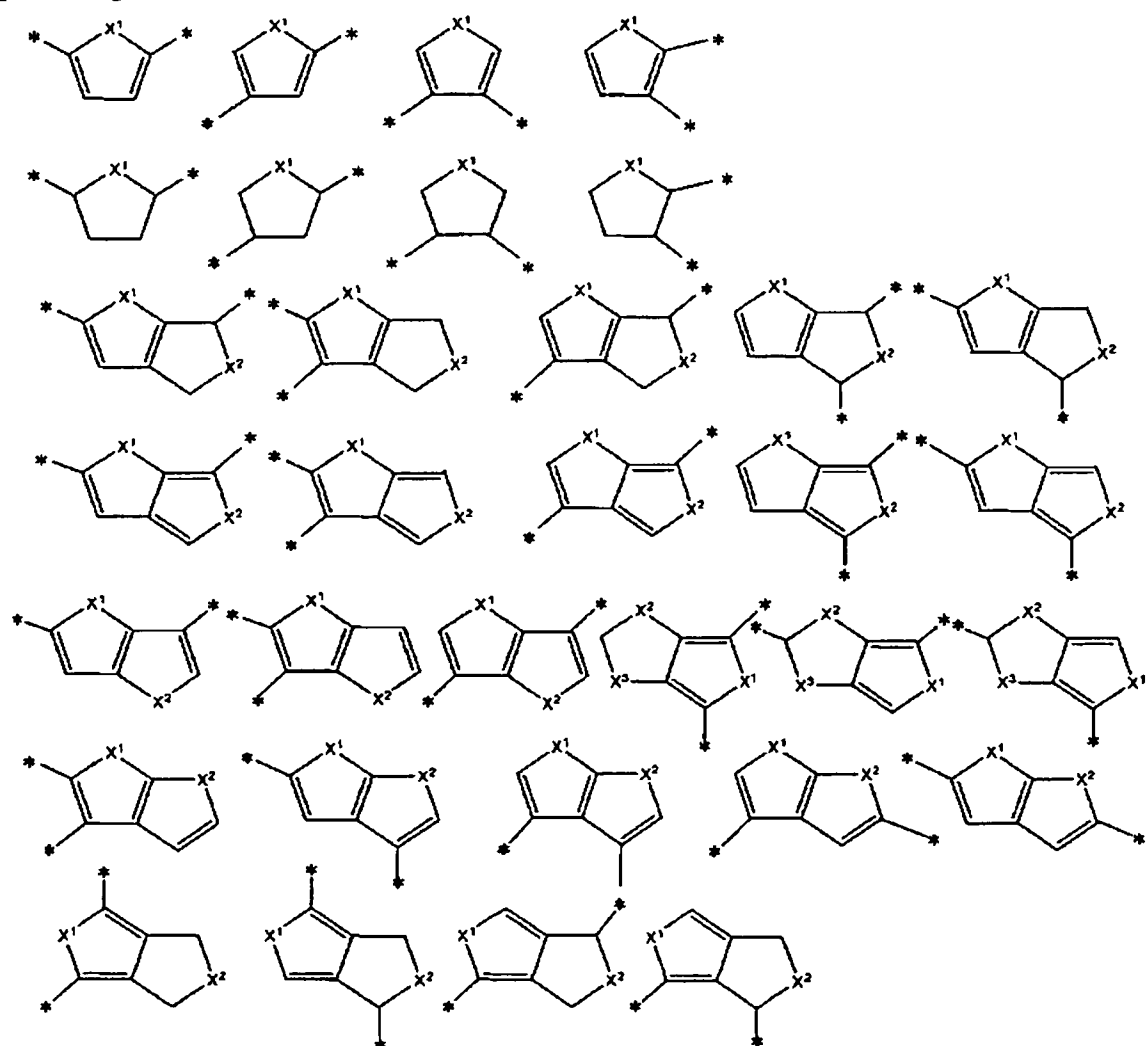
作為正極電極之集電體，通常使用鋁、不鏽鋼、鍍鎳鋼等。

<(C)使鋰鹽溶解於有機溶劑而成之非水電解液>

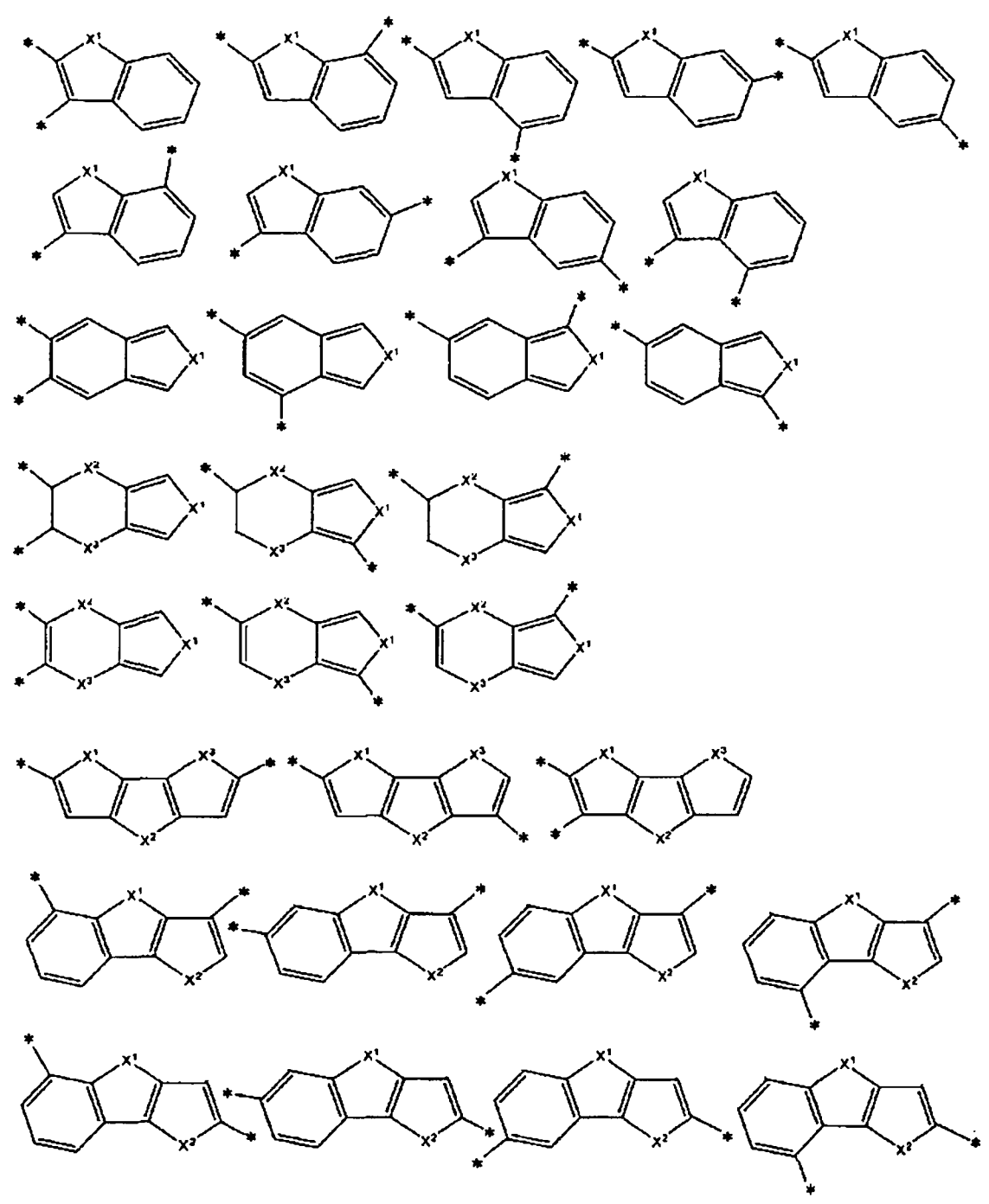
對本發明所使用之使鋰鹽溶解於有機溶劑而成之非水電解液(以下亦簡稱為「非水電解液」)進行說明。非水電解液含有上述通式(1)所表示之化合物。以下，對該化合物進行說明。

作為通式(1)中之 R^1 所表示之二價之碳原子數2~6之不飽和烴，只要為於基中含有不飽和雙鍵或三鍵之二價烴基，則並無特別限定，作為具體例，可列舉：伸乙烯基、伸丙烯基、伸異丙烯基、伸丁烯基、伸戊烯基、伸己烯基、1-伸丙烯基-2,3-二基、伸乙炔基、伸丙炔基、伸丁炔基、伸戊炔基、伸己炔基等，作為碳原子數6~12之伸芳基，可列舉：1,2-伸苯基、1,3-伸苯基、1,4-伸苯基等，作為二價之碳原子數3~12之含雜環基，可列舉下述結構者。

[化2A]



[化2B]



(上述結構式中， X^1 、 X^2 、 X^3 分別獨立地表示氧原子或硫原子。

再者，式中之* 意指該等式所表示之基以* 部分與鄰接之基鍵結)

作為 R^1 ，就可成為不易於變質而耐久性較高之表面結構而言，較佳為伸乙烯基、伸乙炔基、1,4-伸苯基、噻吩-2,5-基(2,5-伸噻吩基)，最佳為伸乙烯基。

作為通式(1)中之 $R^2 \sim R^7$ 所表示之碳原子數1~6之烷基，可列舉：甲基、乙基、丙基、丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、異戊基、環戊基、己基、環己基等，作為碳原子數2~6之烯基，可列舉：乙烯基、烯丙基、3-丁烯基、異丁烯基、4-戊烯基、5-己烯基等，作為碳原子數2~6之炔基，可列舉：乙炔基、2-丙炔基、2-丁炔基、3-丁炔基等。

作為 $R^2 \sim R^7$ ，就可成為不易於變質而耐久性較高之表面結構而言，較佳為甲基、乙基、丙基、丁基、及乙烯基，最佳為甲基。

作為通式(1)所表示之化合物之具體例，可列舉：雙(三甲基矽烷基)乙炔二羧酸酯、雙(乙基二甲基矽烷基)乙炔二羧酸酯、雙(二甲基丙基矽烷基)乙炔二羧酸酯、雙(二甲基丁基矽烷基)乙炔二羧酸酯、雙(二甲基乙基矽烷基)乙炔二羧酸酯、反丁烯二酸雙(三甲基矽烷基)酯、順丁烯二酸雙(三甲基矽烷基)酯、鄰苯二甲酸雙(三甲基矽烷基)酯、間苯二甲酸雙(三甲基矽烷基)酯、對苯二甲酸雙(三甲基矽烷基)酯、伊康酸雙(三甲基矽烷基)酯等。

非水電解液中，上述通式(1)所表示之化合物可僅使用1種，亦可組合2種以上而使用。

又，本發明之非水電解液中，於上述通式(1)所表示之化合物之含量過少之情形時，無法發揮充分之效果，又，於過多之情形時，有時不僅無法獲得與調配量相稱之增量效果，反而對非水電解液之特性造成不良影響，故而通式(1)所表示之化合物之含量於非水電解液中，較佳為0.001~10質量%，進而較佳為0.01~8質量%，最佳為0.03~5質量%。

於本發明所使用之非水電解液含有上述通式(2)所表示之化合物之情形時，顯著地表現本發明之效果，故而較佳。以下，對通式(2)所表示之化合物進行說明。

作為通式(2)中之 $R^8 \sim R^{15}$ 所表示之碳原子數1~6之烷基，為與作為上述 R^2 所表示之碳原子數1~6之烷基所表示者列舉者相同之基，作為 $R^8 \sim R^{15}$ 所表示之碳原子數1~6之烷氧基，可列舉：甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、異丁氧基、第二丁氧基、第三丁氧基、戊氧基、異戊氧基、環戊氧基、己氧基、環己氧基等。

作為取代苯基、苯氧基、苄基之碳原子數1~6之烷基，可列舉上述列舉之碳原子數1~6之烷基。

$R^8 \sim R^{10}$ 所表示之基之中，較佳為碳原子數1~6之烷基， $R^{11} \sim R^{15}$ 所表示之基之中，較佳為氫原子或碳原子數1~6之烷基。

作為通式(2)所表示之化合物之具體例，可列舉：三甲基苯基矽烷、三乙基苯基矽烷、1-三甲基矽烷基-4-甲基苯、乙氧基(甲基)二苯基矽烷、單甲基三苯基矽烷等。

非水電解液中，上述通式(2)所表示之化合物可僅使用1種，亦可組合2種以上而使用。

於使用上述通式(2)所表示之化合物之情形時，通式(2)所表示之化合物之含量於非水電解液中，較佳為0.001~20質量%，進而較佳為0.01~10質量%，最佳為0.1~5質量%。

本發明所使用之非水電解液可進而添加於分子內含有2個以上二氟矽烷基之氟矽烷化合物、具有不飽和基之環狀碳酸酯化合物、鏈狀碳酸酯化合物、不飽和二酯化合物、環狀硫酸酯、環狀亞硫酸酯、磺內酯、不飽和磷酸酯化合物、鹵化環狀碳酸酯化合物或以上述通式(2)所表示之化合物以外之芳香族矽烷化合物。

作為上述於分子內具有2個以上二氟矽烷基之氟矽烷化合物，可列舉：雙(二氟甲基矽烷基)甲烷、1,2-雙(二氟甲基矽烷基)乙烷、1,3-雙(二氟甲基矽烷基)丙烷、1,4-雙(二氟甲基矽烷基)丁烷、1,4-(雙二氟甲基矽烷基)苯、三(二氟甲基矽烷基)甲烷、四(二氟甲基矽烷基)甲烷₅

等，較佳為1,2-雙(二氟甲基矽烷基)乙烷、1,3-雙(二氟甲基矽烷基)丙烷、1,4-雙(二氟甲基矽烷基)丁烷、及三(二氟甲基矽烷基)甲烷，

作為上述具有不飽和基之環狀碳酸酯化合物，可列舉：碳酸伸乙烯酯、碳酸乙烯基伸乙酯、碳酸亞丙酯、碳酸亞乙基伸乙酯、碳酸亞異丙基伸乙酯等，較佳為碳酸伸乙烯酯及碳酸乙烯基伸乙酯，

作為上述鏈狀碳酸酯化合物，可列舉：碳酸二炔丙酯、碳酸炔丙酯甲酯(propargyl methylcarbonate)、碳酸乙酯炔丙酯(ethyl propargyl carbonate)、碳酸雙(1-甲基炔丙基)酯、碳酸雙(1-二甲基炔丙基)酯等。

作為上述不飽和二酯化合物，可列舉：順丁烯二酸二甲酯、順丁烯二酸二乙酯、順丁烯二酸二丙酯、順丁烯二酸二丁酯、順丁烯二酸二戊酯、順丁烯二酸二己酯、順丁烯二酸二庚酯、順丁烯二酸二辛酯、反丁烯二酸二甲酯、反丁烯二酸二乙酯、反丁烯二酸二丙酯、反丁烯二酸二丁酯、反丁烯二酸二戊酯、反丁烯二酸二己酯、反丁烯二酸二庚酯、反丁烯二酸二辛酯、乙炔二羧酸二甲酯、乙炔二羧酸二乙酯、乙炔二羧酸二丙酯、乙炔二羧酸二丁酯、乙炔二羧酸二戊酯、乙炔二羧酸二己酯、乙炔二羧酸二庚酯、乙炔二羧酸二辛酯等，

作為上述環狀硫酸酯，可列舉：1,3,2-二氧硫雜環戊烷-2,2-二氧化物、1,3-丙二醇環狀硫酸鹽、丙烷-1,2-環狀硫酸鹽等，

作為上述環狀亞硫酸酯，可列舉：亞硫酸乙二酯、亞硫酸丙二酯等，

作為上述磺內酯，可列舉：丙烷磺內酯、丁烷磺內酯、1,5,2,4-二氧雜二硫戊環-2,2,4,4-四氧化物等。

作為上述不飽和磷酸酯化合物，可列舉：磷酸三(2-丙炔基)酯、二苯基-2-甲基丙烯醯氧基乙基磷酸酯等。作為上述鹵化環狀碳酸酯化合物，可列舉：碳酸氯伸乙酯、碳酸二氯伸乙酯、碳酸氟伸乙酯、

碳酸二氟仲乙酯等。

作為上述通式(2)所表示之化合物以外之芳香族矽烷化合物，可列舉：1,1,2,2-四甲基-1,2-二苯基二矽烷、1,4-雙(三甲基矽烷基)苯、1,2-雙(三甲基矽烷基)苯等。

該等添加劑之中，較佳為1,2-雙(二氟甲基矽烷基)乙烷、1,4-雙(二氟甲基矽烷基)丁烷、三(二氟甲基矽烷基)甲烷、碳酸仲乙烯酯、碳酸乙炔基仲乙酯、碳酸二炔丙酯、乙炔二羧酸二甲酯、乙炔二羧酸二乙酯、丙烷磺內酯、丁烷磺內酯、磷酸三(2-丙炔基)酯、碳酸氯仲乙酯、碳酸二氯仲乙酯、及碳酸氟仲乙酯，進而較佳為1,2-雙(二氟甲基矽烷基)乙烷、1,4-雙(二氟甲基矽烷基)丁烷、三(二氟甲基矽烷基)甲烷、碳酸仲乙烯酯、碳酸二炔丙酯、乙炔二羧酸二甲酯、丙烷磺內酯、及碳酸氟仲乙酯，最佳為1,2-雙(二氟甲基矽烷基)乙烷、1,4-雙(二氟甲基矽烷基)丁烷、三(二氟甲基矽烷基)甲烷、碳酸仲乙烯酯、及碳酸氟仲乙酯。

該等添加劑可僅使用1種，亦可組合2種以上而使用。非水電解液中，該等添加劑之含量通常以非水電解液中之合計為20質量%以下使用，較佳為5質量%以下，進而較佳為3質量%以下。

作為用於非水電解液之有機溶劑，可將通常用於非水電解液者使用1種或組合2種以上而使用。具體而言，可列舉：飽和環狀碳酸酯化合物、飽和環狀酯化合物、亞砒化合物、砒化合物、醯胺化合物、飽和鏈狀碳酸酯化合物、鏈狀醚化合物、環狀醚化合物、飽和鏈狀酯化合物及含磷有機溶劑等。

上述有機溶劑之中，飽和環狀碳酸酯化合物、飽和環狀酯化合物、亞砒化合物、砒化合物及醯胺化合物之相對介電常數較高，故而發揮提高非水電解液之介電常數之作用，尤佳為飽和環狀碳酸酯化合物。

作為該飽和環狀碳酸酯化合物，例如可列舉：碳酸乙二酯、碳酸1,2-丙二酯、碳酸1,3-丙二酯、碳酸1,2-丁二酯、碳酸1,3-丁二酯、碳酸1,1-二甲基乙二酯等。

作為上述飽和環狀酯化合物，可列舉： γ -丁內酯、 γ -戊內酯、 γ -己內酯、 δ -己內酯、 δ -辛內酯等。

作為上述亞砷化合物，可列舉：二甲基亞砷、二乙基亞砷、二丙基亞砷、二苯基亞砷、噻吩等。

作為上述砷化合物，可列舉：二甲基砷、二乙基砷、二丙基砷、二苯基砷、環丁砷(亦稱作四亞甲基砷)、3-甲基環丁砷、3,4-二甲基環丁砷、3,4-二苯基甲基環丁砷、環丁烯砷、3-甲基環丁烯砷、3-乙基環丁烯砷、3-溴甲基環丁烯砷等，較佳為環丁砷、四甲基環丁砷。

作為上述醯胺化合物，可列舉：N-甲基吡咯啉酮、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺等。

上述有機溶劑之中，飽和鏈狀碳酸酯化合物、鏈狀醚化合物、環狀醚化合物及飽和鏈狀酯化合物可降低非水電解液之黏度，可提高電解質離子之移動性等，可使輸出密度等電池特性優異。又，由於為低黏度，故而可提高於低溫下之非水電解液之性能，其中，較佳為飽和鏈狀碳酸酯化合物。

作為該飽和鏈狀碳酸酯化合物，例如可列舉：碳酸二甲酯(DMC)、碳酸甲酯乙酯(EMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸乙基丁酯、碳酸甲基第三丁酯、碳酸二異丙酯、碳酸第三丁基丙酯等。

作為上述鏈狀醚化合物或環狀醚化合物，例如可列舉：二甲氧基乙烷(DME)、乙氧基甲氧基乙烷、二乙氧基乙烷、四氫呋喃、二氧雜環戊烷、二噁烷、1,2-雙(甲氧基羰氧基)乙烷、1,2-雙(乙氧基羰氧基)乙烷、1,2-雙(乙氧基羰氧基)丙烷、乙二醇雙(三氟乙基)醚、丙二

醇雙(三氟乙基)醚、乙二醇雙(三氟甲基)醚、二乙二醇雙(三氟乙基)醚等，該等之中，較佳為二氧雜環戊烷。

作為上述飽和鏈狀酯化合物，較佳為分子中之碳原子數之合計為2~8之單酯化合物及二酯化合物，作為具體之化合物，可列舉：甲酸甲酯、甲酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸異丁酯、乙酸丁酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丁酸甲酯、異丁酸甲酯、三甲基乙酸甲酯、三甲基乙酸乙酯、丙二酸甲酯、丙二酸乙酯、丁二酸甲酯、丁二酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、乙二醇二乙醯酯、丙二醇二乙醯酯等，較佳為甲酸甲酯、甲酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸異丁酯、乙酸丁酯、丙酸甲酯、及丙酸乙酯。

作為上述含磷有機溶劑，可列舉：磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三苯酯等磷酸酯類；亞磷酸三甲酯、亞磷酸三乙酯等、亞磷酸三苯酯等亞磷酸酯類；三甲基氧化磷、三乙基氧化磷、三苯基氧化磷等氧化磷類或磷腈類等。

另外，亦可使用乙腈、丙腈、硝基甲烷或該等之衍生物作為有機溶劑。

作為溶解於有機溶劑之鋰鹽，可使用先前公知之鋰鹽，例如可列舉： LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiB}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ 、 LiSbF_6 、 LiSiF_5 、 LiAlF_4 、 LiSCN 、 LiClO_4 、 LiCl 、 LiF 、 LiBr 、 LiI 、 LiAlF_4 、 LiAlCl_4 、及該等之衍生物等，該等之中，由於電特性優異，故而較佳為使用選自由 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、及 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 以及 LiCF_3SO_3 之衍生物、及 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 之衍生物所組成之群中之1種以上。

上述鋰鹽較佳為以本發明之非水電解液中之濃度成為0.1~3.0₅

mol/L、尤其是0.5~2.0 mol/L之方式溶解於上述有機溶劑。若該鋰鹽之濃度小於0.1 mol/L，則有時無法獲得充分之電流密度，若大於3.0 mol/L，則有損害非水電解液之穩定性之虞。上述鋰鹽亦可將2種以上之鋰鹽組合使用。

又，為了賦予阻燃性，可於非水電解液中適當添加鹵系、磷系、其他阻燃劑。於阻燃劑之添加量過少之情形時，無法發揮充分之阻燃化效果，又，於過多之情形時，有時不僅無法獲得與調配量相稱之增量效果，反而對非水電解液之特性造成不良影響，故而相對於構成本發明之非水電解液之有機溶劑，較佳為1~50質量%，進而較佳為3~10質量%。

作為鹵系阻燃劑之具體例，可列舉：碳酸二(2,2,2-三氟乙基)酯、碳酸二(2,2,3,3-四氟丙基)酯、碳酸二(2,2,3,3,4,4,5,5-八氟戊基)酯、2,2,3,3,3-五氟丙基-1,1,2,2-四氟乙醚等，作為磷系阻燃劑之具體例，可列舉磷酸三甲酯、磷酸三乙酯等。

<(D)分離膜>

於本發明之非水電解液二次電池中，於正極電極與負極電極之間使用分離膜。作為該分離膜，可並無特別限定地使用通常所使用之高分子之微多孔膜。作為該膜，例如可列舉：包含以聚乙烯、聚丙烯、聚偏二氟乙烯、聚偏二氯乙烯、聚丙烯腈、聚丙烯醯胺、聚四氟乙烯、聚砜、聚醚砜、聚碳酸酯、聚醯胺、聚醯亞胺、聚環氧乙烷或聚環氧丙烷等聚醚類、羧甲基纖維素或羥丙基纖維素等各種纖維素類、聚(甲基)丙烯酸及其各種酯類等為主體之高分子化合物或其衍生物、該等之共聚物或混合物之膜等。該等膜可單獨使用，亦可將該等膜重疊而以複層膜之形式使用。進而，該等膜中亦可使用各種添加劑，其種類或含量並無特別限制。該等膜之中，於本發明之非水電解液二次電池中可較佳地使用包含聚乙烯或聚丙烯、聚偏二氟乙烯、聚

礪之膜。

對該等膜進行微多孔化以使電解液滲透而使離子易於透過。作為該微多孔化之方法，可列舉：一面使高分子化合物與溶劑之溶液進行微相分離一面製膜，將溶劑萃取去除而進行多孔化之「相分離法」；將熔融之高分子化合物以高拉伸比擠出而製膜後進行熱處理，使結晶於一方向上排列，進而藉由延伸於結晶間形成間隙而實現多孔化之「延伸法」等，根據所使用之膜而適當選擇。

於本發明之非水電解液二次電池中，以進一步提高安全性為目的，亦可於正極材料、非水電解液及分離膜中添加酚系抗氧化劑、磷系抗氧化劑、硫醚系抗氧化劑、受阻胺化合物等。

<非水電解液二次電池之構造>

關於包含上述(A)～(D)之構成之本發明之非水電解液二次電池，其形狀並不受特別限制，可設為硬幣型、圓筒型、方型等各種形狀。圖1表示本發明之非水電解液二次電池之硬幣型電池之一例，圖2及圖3表示圓筒型電池之一例。

圖1所示之硬幣型之非水電解液二次電池10中，1為正極電極，1a為正極集電體，2為含有真比重 $1.60\text{--}2.20\text{ g/cm}^3$ 之碳材料作為負極活性物質之負極電極，2a為負極集電體，3為使鋰鹽溶解於有機溶劑而成之非水電解液，4為不鏽鋼製之正極殼體，5為不鏽鋼製之負極殼體，6為聚丙烯製之襯墊，7為聚乙烯製之分離膜。

又，於圖2及圖3所示之圓筒型之非水電解液二次電池10'中，11為負極電極，12為負極集電體，13為正極電極，14為正極集電體，15為本發明之非水電解液，16為分離膜，17為正極端子，18為負極端子，19為負極板，20為負極導線，21為正極板，22為正極導線，23為殼體，24為絕緣板，25為襯墊，26為安全閥，27為PTC元件。

[實施例]

以下，藉由實施例及比較例進一步詳細地說明本發明。其中，本發明不受以下實施例等之任何限制。再者，關於實施例中之「份」或「%」，只要無特別說明，為基於質量者。

[實施例1～7及比較例1～11]非水電解液二次電池之製作及評價
於實施例及比較例中，非水電解液二次電池(鋰二次電池)依照以下製作順序而製作。

<各構成之製作>

[負極電極(A1)之製作]

將作為活性物質之真比重2.01之碳材料94.5質量份、作為導電材料之乙炔黑1.0重量份、及作為黏合劑之苯乙烯丁二烯橡膠3.0質量份、作為增黏劑之羧甲基纖維素1.5質量份混合，分散於水50質量份中而製成漿料狀。將該漿料塗佈於銅製之負極集電體並乾燥後，進行加壓成型。其後，將該負極電極切割成特定之大小，製作圓盤狀負極電極A1。

[負極電極(A2)之製作]

將作為活性物質之真比重2.14之碳材料94.5質量份、作為導電材料之乙炔黑1.0質量份、及作為黏合劑之苯乙烯丁二烯橡膠3.0質量份、作為增黏劑之羧甲基纖維素1.5質量份混合，分散於水50質量份中而製成漿料狀。將該漿料塗佈於銅製之負極集電體並乾燥後，進行加壓成型。其後，將該負極電極切割成特定之大小，製作圓盤狀負極電極A2。

[負極電極(A'1)之製作]

將作為活性物質之真比重2.23之人造石墨96.0質量份、作為導電材料之乙炔黑1.0質量份、及作為黏合劑之苯乙烯丁二烯橡膠1.5質量份、作為增黏劑之羧甲基纖維素1.5質量份混合，分散於水120質量份中而製成漿料狀。將該漿料塗佈於銅製之負極集電體並乾燥後，進行

加壓成型。其後，將該負極電極切割成特定之大小，製作圓盤狀負極電極A'1。

[負極電極(A3)之製作]

將作為活性物質之真比重2.23之天然石墨47.5質量份及真比重2.14之碳材料47.5質量份(人造石墨/碳材料=5/5)、及作為黏合劑之苯乙烯丁二烯橡膠3.0質量份、作為增黏劑之羧甲基纖維素1.5質量份混合，分散於水50質量份中而製成漿料狀。將該漿料塗佈於銅製之負極集電體並乾燥後，進行加壓成型。其後，將該負極電極切割成特定之大小，製作圓盤狀負極電極(A3)。

[負極電極(A4)之製作]

將作為活性物質之真比重2.23之天然石墨76質量份及真比重2.14之碳材料19質量份(人造石墨/碳材料=8/2)、及作為黏合劑之苯乙烯丁二烯橡膠3.0質量份、作為增黏劑之羧甲基纖維素1.5質量份混合，分散於水50質量份中而製成漿料狀。將該漿料塗佈於銅製之負極集電體並乾燥後，進行加壓成型。其後，將該負極電極切割成特定之大小，製作圓盤狀負極電極(A4)。

[正極電極(B1)之製作]

將作為活性物質之 LiNiMnCoO_2 (NMC)88質量份、作為導電材料之乙炔黑5質量份、及作為黏合劑之聚偏二氟乙烯(PVDF)7質量份混合後，分散於N-甲基吡咯啉酮(NMP)50質量份中而製成漿料狀。將該漿料塗佈於鋁製之集電體並乾燥後，進行加壓成型。其後，將該正極電極切割成特定之大小，製作圓盤狀正極電極B1。

[電解質溶液之製備]

於包含碳酸乙二酯30體積%、碳酸甲酯乙酯40體積%、及碳酸二甲酯30體積%之混合溶劑中，使 LiPF_6 以1 mol/L之濃度溶解而製備電解質溶液A。

[非水電解液(C)之製備]

將作為電解液添加劑之上述通式(1)所表示之化合物(下述所示之化合物C1-1、C1-2、C1-3)、上述通式(2)所表示之化合物(下述所示之化合物C2-1)、下述所示之化合物C'1以[表1]所示之比率溶解於電解質溶液，製備非水電解液(C)。再者，[表1]中之()內之數字表示於非水電解液中之濃度(質量%)。

[化合物C1-1]

反丁烯二酸雙(三甲基矽烷基)酯

[化合物C1-2]

伊康酸雙(三甲基矽烷基)酯

[化合物C1-3]

噻吩-2,5-二羧酸雙(三甲基矽烷基)酯

[化合物C2-1]

苯基三甲基矽烷

[化合物C'1]

碳酸伸乙烯酯

[電池之組裝]

使所獲得之圓盤狀負極電極(A)與圓盤狀正極電極(B)夾持厚度25 μm 之聚丙烯製之微多孔膜((D)分離膜)而保持於殼體內。其後，以於上述中調整之非水電解液(C)成為表1之方式，將各非水電解液注入至殼體內，將殼體密閉、密封，製作實施例1~13及比較例1~14之非水電解液二次電池($\phi 20\text{ mm}$ 、厚度3.2 mm之硬幣型)。

[表1]

	(A)負極	A成分之真比重	(B)正極	電解液添加劑		容量損失率/%
實施例1	A1	2.01	B1	C1-1(1.0)	-	9.7
實施例2	A1	2.01	B1	C1-1(2.0)	-	10.0
實施例3	A1	2.01	B1	C1-1(1.0)	C2-1(4.0)	8.6
實施例4	A1	2.01	B1	C1-1(2.0)	C2-1(4.0)	6.9

實施例5	A2	2.14	B1	C1-1(1.0)	-	6.3
實施例6	A2	2.14	B1	C1-1(2.0)	-	4.7
實施例7	A2	2.14	B1	C1-1(1.0)	C2-1(4.0)	3.3
實施例8	A3	2.19	B1	C1-1(1.0)	C2-1(4.0)	4.2
實施例9	A4	2.21	B1	C1-1(1.0)	C2-1(4.0)	1.7
實施例10	A4	2.21	B1	C1-1(0.2)	C2-1(0.8)	2.2
實施例11	A4	2.21	B1	C1-1(1.0)	C2-1(1.0)	1.3
實施例12	A4	2.21	B1	C1-2(1.0)	C2-1(1.0)	2.2
實施例13	A4	2.21	B1	C1-3(1.0)	C2-1(1.0)	2.2

[表2]

	(A)負極	A成分之真比重	(B)正極	電解液添加劑		容量損失率/%
比較例1	A1	2.01	B1	-		16.0
比較例2	A1	2.01	B1	-	C2-1(4.0)	11.0
比較例3	A1	2.01	B1	C'1(0.5)		18.1
比較例4	A1	2.01	B1	C'1(1.0)		23.3
比較例5	A2	2.14	B1	-		9.9
比較例6	A2	2.14	B1	-	C2-1(4.0)	13.4
比較例7	A2	2.14	B1	C'1(0.5)		14.6
比較例8	A'1	2.23	B1	C'1(0.5)		13.1
比較例9	A'1	2.23	B1	C1-1(1.0)	-	10.6
比較例10	A'1	2.23	B1	C1-1(2.0)	-	11.5
比較例11	A'1	2.23	B1	C1-1(1.0)	C2-1(4.0)	10.5
比較例12	A3	2.19	B1	-		8.2
比較例13	A4	2.21	B1	-		3.7
比較例14	A4	2.21	B1	C1-3(1.0)	-	2.7

使用實施例1～13及比較例1～14之非水電解液二次電池，藉由下述試驗法評價電池劣化所導致之容量損失率。將結果示於表1。

於非水電解液二次電池製作後，以25℃進行5週期之充放電，將第5次之放電容量設為「保存前之容量」。其後，以充滿電狀態於60℃之恆溫槽內靜置2週。經過2週後，以25℃進行5週期之充放電，將第5次(電池製作後計第10次)之放電容量設為「保存後之容量」。如下述式所示，將電池劣化所導致之容量損失作為將「保存前之容量」設為100之情形時之比率而求出。

$$\text{容量損失率(\%)} = [1 - ((\text{保存後之容量}) / (\text{保存前之容量}))] \times 100$$

根據[表1]及[表2]之結果可明瞭，於使用含有真比重1.60-2.20

g/cm^3 之碳材料作為(A)負極活性物質之負極之非水電解液二次電池中，於在非水電解液中添加上述通式(1)所表示之化合物之情形時，電池之保存劣化受到抑制，進而，於添加上述通式(2)所表示之化合物之情形時，保存劣化受到更顯著之抑制。

根據以上，本發明之非水電解液二次電池可維持長期穩定之電池容量，故為有用者。

【符號說明】

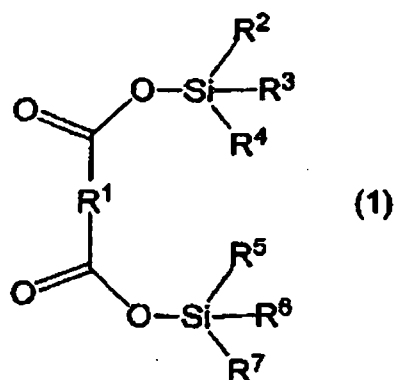
1	正極
1a	正極集電體
2	負極
2a	負極集電體
3	電解液
4	正極殼體
5	負極殼體
6	襯墊
7	分離膜
10	硬幣型之非水電解液二次電池
10'	圓筒型之非水電解液二次電池
11	負極
12	負極集電體
13	正極
14	正極集電體
15	電解液
16	分離膜
17	正極端子
18	負極端子

19	負極板
20	負極導線
21	正極
22	正極導線
23	殼體
24	絕緣板
25	襯墊
26	安全閥
27	PTC元件

申請專利範圍

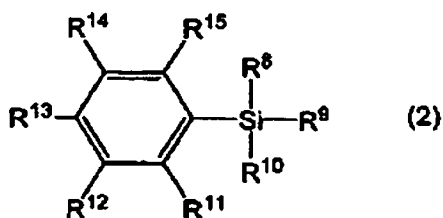
1. 一種非水電解液二次電池，其係具備(A)含有真比重1.60-2.20 g/cm³之碳材料作為負極活性物質之負極、(B)含有正極活性物質之正極、(C)使鋰鹽溶解於有機溶劑而成之非水電解液、及(D)分離膜而成者，其特徵在於：

於(C)使鋰鹽溶解於有機溶劑而成之非水電解液中含有下述通式(1)所表示之化合物，



(式中，R¹表示二價之碳原子數2~6之不飽和烴、碳原子數6~12之伸芳基或二價之碳原子數3~12之含雜環基，R²~R⁷分別獨立地表示碳原子數1~6之烷基、碳原子數2~6之烯基或碳原子數2~6之炔基)。

2. 如請求項1之非水電解液二次電池，其中(C)使鋰鹽溶解於有機溶劑而成之非水電解液含有下述通式(2)所表示之化合物，



(式中， $R^8 \sim R^{15}$ 分別獨立地表示氫原子、碳原子數1~6之烷基、碳原子數1~6之烷氧基、苯基、苯氧基、或苄基、或者經氟、氯、溴或碳原子數1~6之烷基取代之苯基、苯氧基、或苄基)。

圖式

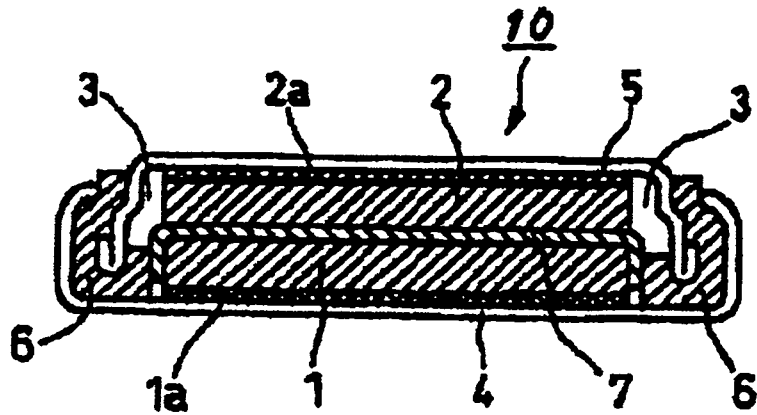


圖1

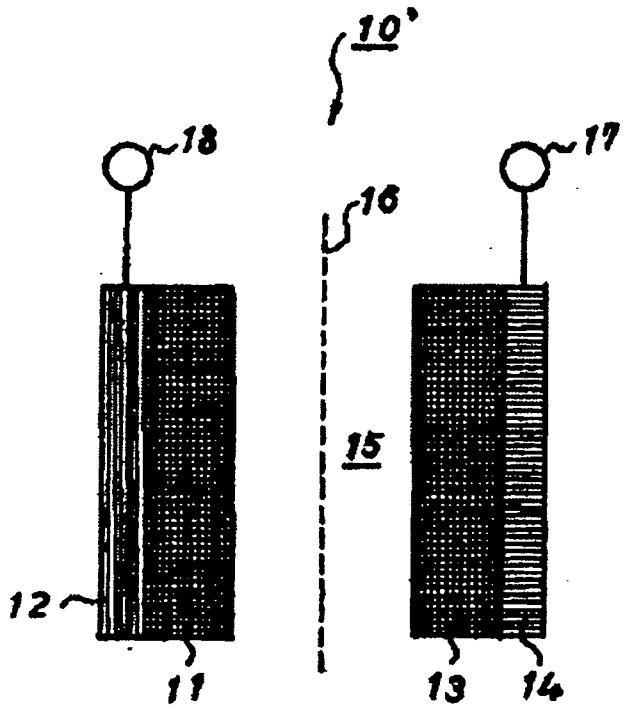


圖2

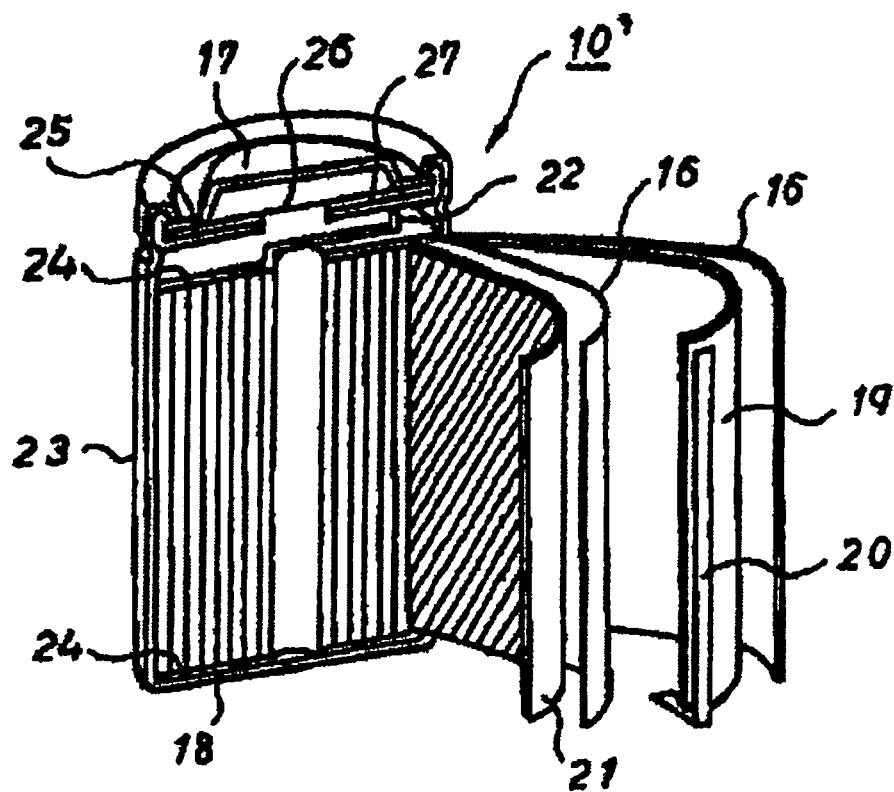


圖3