



(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 201225373 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 06 月 16 日

(21)申請案號：100128164

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 08 月 08 日

(51)Int. Cl. : **H01M10/0564(2010.01)**

H01M6/16 (2006.01)

(30)優先權：2010/09/03 日本

2010-197839

(71)申請人：日產自動車股份有限公司 (日本) NISSAN MOTOR CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：萩山康介 HAGIYAMA, KOSUKE (JP) ; 松尾梓 MATSUO, AZUSA (JP) ; 安田博

文 YASUDA, HIROFUMI (JP) ; 宮窪博史 MIYAKUBO, HIROSHI (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：5 項 圖式數：0 共 30 頁

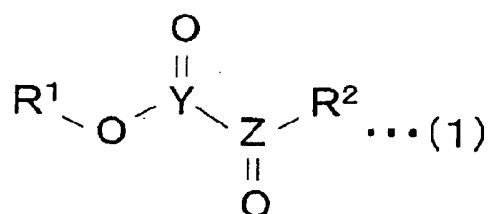
(54)名稱

非水電解質組成物及非水電解質蓄電池

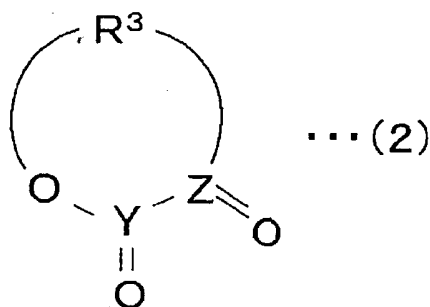
(57)摘要

本發明係提供一種高溫安定性優異之非水電解質組成物及使用此之非水電解質蓄電池。本發明之非水電解質組成物係含有支持電解質、有機溶劑、與由以如下之通式(1)所示的化合物 a1 及以如下之通式(2)所示的化合物 a2 所構成之群中選出的至少一種化合物 a。

【化 1】



【化 2】





(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 201225373 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 06 月 16 日

(21)申請案號：100128164

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 08 月 08 日

(51)Int. Cl. : **H01M10/0564(2010.01)**

H01M6/16 (2006.01)

(30)優先權：2010/09/03 日本

2010-197839

(71)申請人：日產自動車股份有限公司 (日本) NISSAN MOTOR CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：萩山康介 HAGIYAMA, KOSUKE (JP) ; 松尾梓 MATSUO, AZUSA (JP) ; 安田博

文 YASUDA, HIROFUMI (JP) ; 宮窪博史 MIYAKUBO, HIROSHI (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：5 項 圖式數：0 共 30 頁

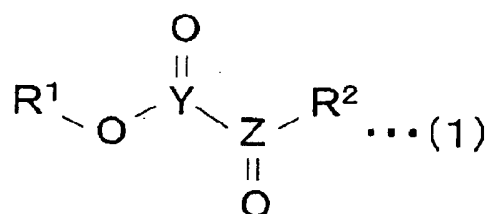
(54)名稱

非水電解質組成物及非水電解質蓄電池

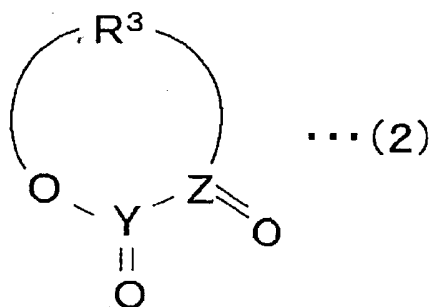
(57)摘要

本發明係提供一種高溫安定性優異之非水電解質組成物及使用此之非水電解質蓄電池。本發明之非水電解質組成物係含有支持電解質、有機溶劑、與由以如下之通式(1)所示的化合物 a1 及以如下之通式(2)所示的化合物 a2 所構成之群中選出的至少一種化合物 a。

【化 1】



【化 2】



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種非水電解質組成物及非水電解質蓄電池。更詳而言之，本發明係關於一種高溫安定性優異之非水電解質組成物及使用此組成物之非水電解質蓄電池。

【先前技術】

近年，以環保運動高漲作為背景，汽車（EV）、混成電動車（HEV）、及燃料電池車（FCV）之開發如火如荼地進行。此等之馬達驅動用電源適宜為可重複充放電之蓄電池，特別期待可高容量、高輸出之鋰離子蓄電池等之非水電解質蓄電池備受矚目。

非水電解質蓄電池係具有含有形成於集電體表面之正極活性物質（可舉例如 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 等）之正極活性物質層。又，非水電解質蓄電池係具有含有形成於與如此之集電體表面另一集電體表面的負極活性物質（可舉例如金屬鋰、煤碳或天然、人造石墨等之碳質材料、或 Sn、Si 等之金屬或其氧化物材料等）之負極活性物質層。進一步，非水電解質蓄電池係設於此正極活性物質層及負極活性物質層之間，且具有含有分離此等之正極活性物質層及負極活性物質層的電解質之電解質層。

在如此之非水電解質蓄電池中，係在正極及／或負極之電極表面中，可引起電解質層之化學反應或分解。其結果，在高溫之電池的保存特性降低、或蓄電池之循環特性

的降低、進一步因分解物產生氣體等之問題仍存在。

為防止此等之問題發生，於電解質層所含有的電解液中，添加具有保護被膜生成功能之化合物。具體地，企圖促進初期充電時在負極活性物質表面被添加於電解液中之化合物的分解，其分解物形成具有用以防止新的電解質層的分解之保護功能的保護保膜，亦即 SEI (Solid Electrolyte Interface) 已為人知。繼而，已有各種報告係藉由形成此保護被膜，可適當抑制在負極之電極表面的電解質層之化學反應或分解，其結果，有維持蓄電池之電池性能的效果。

例如，於非水電解液中含有二羰基化合物、或二羰基化合物與碳酸伸乙烯酯等提昇電池之循環特性或保持特性已被揭示（參照專利文獻 1）。

先前技術文獻

專利文獻

專利文獻 1：國際公開第 2006/070546 號

【發明內容】

發明之概要

但，在專利文獻 1 記載之非水電解液中，依然在高溫條件下之安定性不充分，無法滿足電動車等之車輛用蓄電池的性能之問題點仍存在。

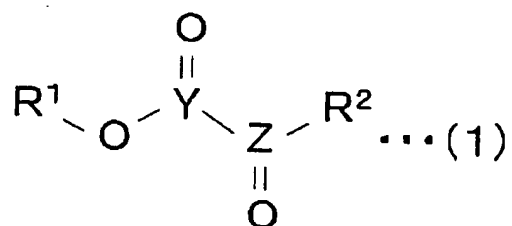
本發明係有鑑於如此之習知技術者，其目的在於提供

一種高溫安定性優異之非水電解質組成物及使用此之非水電解質蓄電池。

本發明人等係為達成上述目的，累積專心研究之結果，發現藉由具有鹵素作為構成元素且含有具特定構造之化合物的構成，可達成上述目的，終完成本發明。

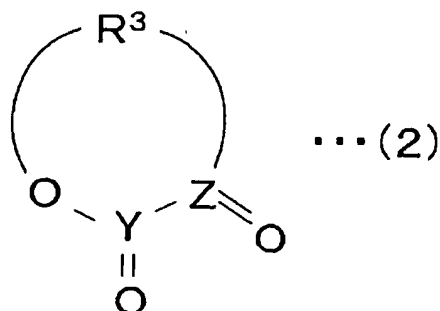
亦即，本發明之非水電解質組成物係含有支持電解質、有機溶劑、與由以如下之通式（1）所示的化合物 a1 及以如下之通式（2）所示的化合物 a2 所構成之群中選出的至少一種化合物 a；

[化1]



（式（1）中之 O 係表示氧；式（1）中之 Y 及 Z 分別獨立表示由碳（C）、矽（Si）、鍺（Ge）及錫（Sn）所構成之群中選出之 1 種長週期型週期表中的第 14 族元素；式（1）中之 R¹ 及 R² 分別獨立表示由一價的脂肪族烴基、脂環式烴基及芳香族烴基所構成之群中選出的至少 1 種之基且至少一者為具有以由氟（F）、氯（Cl）、溴（Br）及碘（I）所構成之群中選出的至少 1 種之鹵素作為構成元素之基）

[化2]



(式(2)中之 O 係表示氧；式(2)中之 Y 及 Z 分別獨立表示由碳(C)、矽(Si)、鍺(Ge)及錫(Sn)所構成之群中選出之 1 種長週期型週期表中的第 14 族元素；式(2)中之 R³ 表示由二價的脂肪族烴基及脂環式烴基所構成之群中選出的至少 1 種之基且具有以由氟(F)、氯(Cl)、溴(Br)及碘(I)所構成之群中選出的至少 1 種之鹵素作為構成元素之基)。

又本發明之非水電解質蓄電池，係使用上述本發明之非水電解質組成物者。

若依本發明，因形成含有支持電解質、有機溶劑、與具有鹵素作為構成元素且含有具特定構造之化合物的構成，故可提供一種高溫安定性優異之非水電解質組成物及使用此之非水電解質蓄電池。

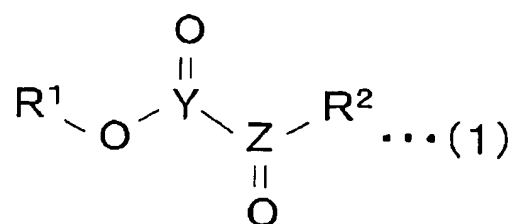
用以實施發明之形態

以下，詳細說明本發明之一實施形態的非水電解質組成物。

[非水電解質組成物]

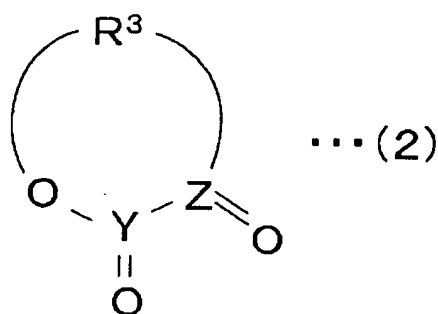
本實施形態之非水電解質組成物，其係含有支持電解質、有機溶劑、與由以如下之通式（1）所示的化合物 a1 及以如下之通式（2）所示的化合物 a2 所構成之群中選出的至少一種化合物 a；

[化3]



（式（1）中之 O 係表示氧；式（1）中之 Y 及 Z 分別獨立表示由碳（C）、矽（Si）、鍺（Ge）及錫（Sn）所構成之群中選出之 1 種長週期型週期表中的第 14 族元素；式（1）中之 R¹ 及 R² 分別獨立表示由一價的脂肪族烴基、脂環式烴基及芳香族烴基所構成之群中選出的至少 1 種之基且至少一者為具有以由氟（F）、氯（Cl）、溴（Br）及碘（I）所構成之群中選出的至少 1 種之鹵素作為構成元素之基）

[化4]



(式(2)中之 O 係表示氧；式(2)中之 Y 及 Z 分別獨立表示由碳(C)、矽(Si)、鍺(Ge)及錫(Sn)所構成之群中選出之 1 種長週期型週期表中的第 14 族元素；式(2)中之 R³ 表示由二價的脂肪族烴基及脂環式烴基所構成之群中選出的至少 1 種之基且具有以由氟(F)、氯(Cl)、溴(Br)及碘(I)所構成之群中選出的至少 1 種之鹵素作為構成元素之基)。

藉由含有如此之化合物 a1 或化合物 a2，於初充電時之際，含有鹵素且離子傳導性高之良好被膜形成於負極上，故可得到高溫條件(例如 55℃)之循環特性或保存特性優之亦即高溫安定性優異的非水電解質蓄電池之非水電解質組成物。

此反應機構之詳細係在現時點不明確，但，推測氧(oxo)基及羧基酸酯基成為基點而被還原分解，於負極上形成含有鋰之有機被膜之故。但，上述之反應機構到底係依據推測者。因此，藉上述機構以外之機構，即使可得到如上述之效果，當然亦包含於本發明之技術範圍中。

又，無助於被膜形成而殘存於非水電解質組成物中時，藉非水電解質組成物具有鹵素者，俾可發揮對於在正極附近之強力氧化反應的耐性(耐氧化性)，故預測耐氧化性提高。

又，如此之化合物 a1 或化合物 a2 之含量太高時，係相關於非水電解質組成物之黏度的上昇及離子傳導度的降低，有時電池性能降低。進一步，如此之化合物 a1 或化

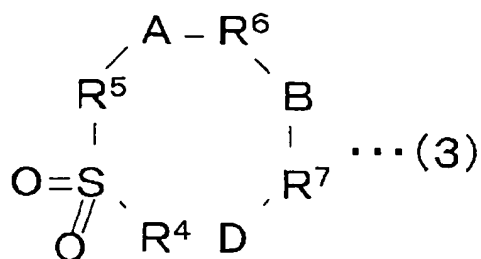
化合物 a2 之含量太低時，無法充分形成被膜，而有時無法得到目的之電池性能。從如此之觀點，相對於支持電解質及有機溶劑之合計含量 100 質量份的化合物 a1 及化合物 a2 之合計含量宜為 0.01 質量份以上 10 質量份以下。

又，本實施形態之非水電解質組成物係宜為進一步含有由碳酸伸乙烯酯、碳酸乙烯基伸乙酯、碳酸氟伸乙酯及碳酸二氟伸乙酯所構成之群中選出的至少 1 種之化合物 b。

藉由含有此等之化合物 b，成為可得到高溫條件中之循環特性或保存特性更提昇之非水電解質蓄電池的非水電解質組成物。

進一步，本實施形態之非水電解質組成物係宜為進一步含有以如下之通式 (3) 所示之化合物 c。

[化5]



(式 (3) 中之 O 表示氧、S 表示硫；式 (3) 中之 A、B 及 D 分別獨立表示單鍵、氧 (O)、硫 (S)、羰基、硫羰基、亞磺醯基、磺醯基及 NR^8 基所構成之群中選出的至少 1 種之基 (R^8 表示由一價的脂肪族烴基、脂環式烴基及芳香族烴基所構成之群中選出的至少 1 種之基)；式 (3) 中之 R^4 、 R^5 、 R^6 及 R^7 分別獨立表示單鍵或二價之脂

肪族烴基)。

藉由含有如此之化合物 c，成為形成於負極上之被膜緻密者，故成為可得到高溫條件中之循環特性或保存特性更提昇之非水電解質蓄電池的非水電解質組成物。

此反應機構的詳細內容在現時點不明確，但推測例如磺醯基或磺酸酯基成為基點而被還原分解，於負極上形成含有鋰之有機被膜。又，在具有 2 個磺醯基之化合物（例如環狀二磺酸酯）中，藉其基點變多，易被還原分解，相較於具有 1 個磺醯基 1 個之化合物而易得到上述之效果。但，上述反應機構到底係依據推測者。因此，藉上述機構以外之機構，即使可得到如上述之效果，當然亦包含於本發明之技術範圍中。

又，如此之化合物 c 之含量太高時，係相關於非水電解質組成物之黏度的上昇及離子傳導度的降低，有時電池性能降低。進一步，如此之化合物 c 之含量太低時，無法充分形成被膜，而有時無法得到目的之電池性能。從如此之觀點，相對於支持電解質及有機溶劑之合計含量 100 質量份的化合物 c 之含量宜為 0.01 質量份以上 10 質量份以下。

又，併用化合物 b 及化合物 c 時，宜使此等之比例（化合物 c/化合物 b）就重量比為 0.02~5。

藉由形成如此之範圍，成為可得到高溫條件中之循環特性或保存特性更提昇之非水電解質蓄電池的非水電解質組成物。

更詳細地說明各構成成分。

(支持電解質)

支持電解質係只要為一般鋰離子蓄電池所使用者即可，適當例可舉例如六氟化磷酸鋰 (LiPF_6)、四氟化硼酸鋰 (LiBF_4)、雙(三氟甲烷磺醯基)醯亞胺鋰 ($\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$)、雙(五氟乙烷磺醯基)醯亞胺鋰 ($\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$)及雙(氟磺醯基)醯亞胺鋰 ($\text{Li}(\text{FSO}_2)_2\text{N}$)，但不限定於此等。亦可適用例如過氯酸鋰 (LiClO_4)、六氟砷酸鋰 (LiAsF_6)、六氟化鉬酸鋰 (LiTaF_6)、氯化鋁鋰 (LiAlCl_4)、氯化硼鋰 ($\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$)等之無機酸陰離子鹽或有機酸陰離子鹽之中選出的鋰鹽。

此等係可1種單獨或混合2種以上而使用。

(有機溶劑)

有機溶劑係可使用由碳酸仲丙酯、碳酸仲乙酯等之環狀碳酸酯類；碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯等之鏈狀碳酸酯類；四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃、1,4-二噁烷、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二丁氧基乙烷等之醚類； γ -丁內酯等之內酯類；乙腈等之腈類；丙酸甲酯等之酯類；二甲基甲醯胺等之醯胺類；醋酸甲酯、蟻酸甲酯之中選出的至少一種或2種以上混合者。

(化合物 a1)

化合物 a1 係只要為以上述通式 (1) 所示者即可，無特別限定。

在通式 (1) 中之 R^1 及 R^2 的一者係可舉例如一價之鹵化烷基 $C_mH_{2m-n+1}X_n$ (X 係表示氟 (F)、氯 (Cl)、溴 (Br) 及碘 (I) 所構成之群中選出的至少一種之鹵素元素、 m 表示 1~10，宜表示 1~5 之整數， n 滿足 $1 \leq n \leq 2m+1$)、鹵化烯基 $C_mH_{2m-n-1}X_n$ (X 係表示氟 (F)、氯 (Cl)、溴 (Br) 及碘 (I) 所構成之群中選出的至少一種之鹵素元素、 m 表示 1~10，宜表示 1~5 之整數， n 滿足 $1 \leq n \leq 2m-1$)、及鹵化芳基 C_mH_{2m-7} (m 表示 6~10 之整數) 所構成之群中選出的至少一種之基。又，在通式 (1) 中之 R^1 及 R^2 的另一者係可舉例如一價之鹵化烷基 $C_mH_{2m-n+1}X_n$ (X 係表示氟 (F)、氯 (Cl)、溴 (Br) 及碘 (I) 所構成之群中選出的至少一種之鹵素元素、 m 表示 1~10，宜表示 1~5 之整數， n 滿足 $1 \leq n \leq 2m+1$)、鹵化烯基 $C_mH_{2m-n-1}X_n$ (X 係表示氟 (F)、氯 (Cl)、溴 (Br) 及碘 (I) 所構成之群中選出的至少一種之鹵素元素、 m 表示 1~10，宜表示 1~5 之整數， n 滿足 $1 \leq n \leq 2m-1$)、及鹵化芳基 C_mH_{2m-7} (m 表示 6~10 之整數) 所構成之群中選出的至少一種之基，但不限定於此。亦即，在通式 (1) 中之 R^1 及 R^2 的另一者係可舉例如一價之烷基 C_mH_{2m+1} (m 表示 1~10，宜表示 1~5 之整數)、烯基 C_mH_{2m-1} (m 表示 1~10，宜表示 1~5 之整數)、及芳基 C_mH_{2m-7} (m 表示 6~10 之整數) 所構成之群中選出的至少

一種之基。

化合物 a1 之具體例可舉例如 2-氧代-3-溴-3,3-二氟丙酸甲酯、2-氧代-3,3-二氟丙酸甲酯、3-氟丙酮酸甲酯、2-氧代-3,3,3-三氟丙酸甲酯、2-氧代-3,3,3-三氟丙酸乙酯、2-氧代-3-溴丙酸甲酯、2-氧代-3-溴丙酸乙酯、3,5-二氟苯甲醯基蟻酸乙酯等之鹵化鏈式二羧酸酯。

(化合物 a2)

化合物 a2 係只要為以上述通式 (2) 所示者即可，無特別限定。

在通式 (2) 中之 R^3 係可舉例如二價之鹵化烯基 $C_mH_{2m-n}X_n$ (X 係表示氟 (F)、氯 (Cl)、溴 (Br) 及碘 (I) 所構成之群中選出的至少一種之鹵素元素、 m 表示 1~5 之整數， n 滿足 $1 \leq n \leq 2m$)。

化合物 a2 之代表例可舉例如二氫-4-氟甲基-4-丙基呋喃-2,3-二酮、二氫-4-氟乙基-4-甲基呋喃-2,3-二酮等之鹵化環式二羧酸酯。

(化合物 c)

化合物 c 係只要為以上述通式 (3) 所示者即可，無特別限定。

在通式 (3) 中之 NR^8 基中的 R^8 係可舉例如由一價之烷基 C_mH_{2m+1} (m 表示 1~5 之整數)、烯基 C_mH_{2m-1} (m 表示 1~5 之整數)、及芳基 C_mH_{2m-7} (m 表示 6~10 之整數

）所構成之群中選出的至少一種之基。

進一步，通式（3）之由一價的脂肪族烴基、脂環式烴基及芳香族烴基所構成之群中選出的至少1種之基係可舉例如由一價之烷基 C_mH_{2m+1} （ m 表示 1~5 之整數）、烯基 C_mH_{2m-1} （ m 表示 1~5 之整數）、及芳基 C_mH_{2m-7} （ m 表示 6~10 之整數）所構成之群中選出的至少一種之基。

進一步又，在通式（3）中之 R^4 、 R^5 、 R^6 及 R^7 分別獨立地可舉例如單鍵或二價之烯烴基 C_mH_{2m} （ m 表示 1~5 之整數）。

化合物 c 之具體例可舉例如 1,3-丙烷磺內酯、1,4-丁烷磺內酯、2,4-丁烷磺內酯等之環式磺酸酯，但不限定於此等。亦即，亦可適用具有 2 個磺基之環式二磺酸酯。

非水電解質組成物之態樣可舉例如電解液（由支持電解質及有機溶劑所構成）、高分子凝膠電解質、進一步係層合高分子凝膠電解質者等。

高分子凝膠電解質係無特別限定，但較佳係構成高分子凝膠電解質之聚合物與電解液之比率（質量比）為 20：80 ~ 98：2。

高分子凝膠電解質係於具有離子傳導性之固體高分子電解質中含有一般在鋰離子電池所使用之電解液者，但進一步，於不具有鋰離子傳導性之高分子的骨架中，亦含有保持同樣之電解液者。

不具有於高分子凝膠電解質所使用之鋰離子傳導性的高分子係可使用例如聚偏氟乙烯（PVdF）、聚氯乙烯（

PVC)、聚丙烯腈(PAN)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)等。但不應限定於此等。又，PAN、PMMA等係若謂那一者，歸入於幾乎無離子傳導性之部類者，故亦可形成具有上述離子傳導性之高分子，但，此處係例示作為不具有於高分子凝膠電解質所使用之鋰離子傳導性的高分子者。

其次，詳細說明有關本發明之一實施形態的非水電解質蓄電池。

本實施形態之非水電解質蓄電池係使用上述本發明之一實施形態的非水電解質組成物者。

本實施形態之非水電解質蓄電池的代表例係可舉例如使用形成於集電體之正極活性物質層及負極活性物質層與分隔膜與上述非水電解質組成物者。

更詳細說明上述之非水電解質組成物以外的各構成要素。

(集電體)

集電體係只要為發揮作為集電體功能者即可，無特別限定，可適用金屬箔或含有具導電性之樹脂層的薄膜。

金屬箔係可舉例如鋁箔或銅箔、鎳箔、不銹鋼箔、鉑箔等。

含有具導電性之樹脂層的薄膜係例如可適用一種於成為黏結劑之樹脂中添加以無機物質為中心之導電劑而成的複合導電性塑膠所構成之薄膜。

具體上，係以鋁、銅、鈦、鎳、不銹鋼(SUS)、此

等之合金等之金屬粉末、或石墨或硬碳等之碳粉末等作為主成分，再含有成為黏結劑之樹脂、溶劑的集電體形成用金屬漿料進行加熱而成者，藉金屬粉末或碳粉末與黏結劑所形成者。又，此等金屬粉末或碳粉末係可 1 種單獨使用，亦可混合 2 種以上而使用。進一步，黏結劑係不應特別限制，可使用例如聚乙烯或環氧樹脂等之以往公知的黏結劑材料，但不限定於此等。亦即，亦可使用聚乙炔、聚吡咯、聚噻吩、聚苯胺等之導電性高分子材料。

進一步，集電體為藉噴塗等之薄膜製造技術製膜者時，係亦可為活用製法上之特徵而多層層合金屬粉末之種類相異者。

又，含有具導電性之樹脂層的集電體係亦可使用由聚乙炔、聚吡咯、聚噻吩、聚苯胺等之導電性高分子材料所構成者。

（正極活性物質層）

形成正極活性物質層之材料可舉例如正極活性物質、依需要之導電劑、黏著劑等。

正極活性物質係適宜使用一般之鋰離子電池的構成材料之過渡金屬與鋰之複合氧化物（鋰-過渡金屬複合氧化物）。具體上係可使用 LiMnO_2 或 LiMn_2O_4 等之 Li-Mn 系複合氧化物、 LiCoO_2 等之 Li-Co 系複合氧化物、 $\text{Li}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 或 Li_2CrO_4 等之 Li-Cr 系複合氧化物、 LiNiO_2 等之 Li-Ni 系複合氧化物、 Li_xFeO_y 或 LiFeO_2 等之 Li-Fe 系複合氧化

物、 $\text{Li}_x\text{V}_y\text{O}_z$ 等之 Li-V 系複合氧化物、及此等之過渡金屬的一部份被其他元素取代者（例如 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ ($0 < x < 1$) 等）等。如此地從 Li 金屬氧化物選擇，但本發明係不限定於此等的材料者。鋰-過渡金屬複合氧化物係反應性或循環耐久性優異，且為低成本之材料。因此，藉由於電極使用此等之材料，可形成輸出特性優異之蓄電池之點，有利。其他，可舉例如 LiFePO_4 等之過渡金屬與鋰之磷酸化合物或氧化物、硫化物（ V_2O_5 、 MnO_2 、 TiS_2 、 MoS_2 ）、或 MoO_3 、 PbO_2 、 AgO 、 NiOOH 等之過渡金屬氧化物等。

尤其，若使用 Li-Mn 系複合氧化物作為正極活性物質，可使電壓-SOC 圖廓傾斜。從此，以計測電壓，瞭解電池之充電狀態（SOC），故可提昇電池之信賴性。

（負極活性物質層）

形成負極活性物質層之材料可舉例如負極活性物質、依需要之導電劑、黏著劑等。負極活性物質可舉例如結晶性碳材或非結晶性碳材。具體上，可舉例如天然石墨、人造石墨、碳黑、活性碳、碳纖維、媒碳、軟碳、硬碳等。視情況，亦可併用上述負極活性物質之 2 種以上。使負極活性物質形成為結晶性碳材或非結晶性碳材，以使電壓-SOC 圖廓傾斜。從此，以計測電壓，瞭解電池之充電狀態（SOC），故可提昇電池之信賴性。此效果係在非晶質碳中尤其顯著。

(分 隔 膜)

分 隔 膜 主 要 係 藉 由 多 孔 質 之 樹 脂 、 纏 繞 樹 脂 纖 維 之 不 織 布 般 設 有 許 多 細 孔 而 成 之 材 料 所 形 成 。

【 實 施 方 式 】

實 施 例

以 下 ， 藉 實 施 例 及 比 較 例 更 詳 細 地 說 明 本 發 明 ， 但 ， 本 發 明 係 不 限 定 於 此 等 實 施 例 。

(實 施 例 1)

〈 非 水 電 解 質 組 成 物 之 製 作 〉

就 有 機 溶 劑 而 言 ， 準 備 使 碳 酸 仲 乙 酯 (EC) 、 碳 酸 乙 基 甲 酯 (EMC) 及 碳 酸 二 乙 酯 (DEC) 以 EC : EMC : DEC = 30 : 30 : 40 (體 積 比) 之 比 例 混 合 而 成 者 。 又 ， 對 於 有 機 溶 劑 而 使 濃 度 成 為 1mol/升 (=1M) 般 添 加 六 氟 化 磷 酸 鋰 (LiPF_6) 作 為 支 持 電 解 質 。 進 一 步 ， 相 對 於 支 持 電 解 質 及 有 機 溶 劑 之 合 計 含 量 100 重 量 份 ， 添 加 作 為 化 合 物 a1 之 3-氟 丙 酮 酸 甲 酯 0.5 重 量 份 ， 得 到 本 例 之 非 水 電 解 質 組 成 物 。

〈 正 極 之 製 作 〉

準 備 由 作 為 正 極 活 性 物 質 之 LiMn_2O_4 (平 均 粒 徑 : 15 μm) 85 重 量 份 、 作 為 導 電 劑 之 乙 炔 黑 5 重 量 份 、 作 為 黏

結劑之聚偏氟乙烯 (PVdF) 10 重量份所構成之固形分。其次，對於此固形分，適量添加作為黏度調整溶劑之 N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 而調製正極漿料。如此之後，使正極漿料塗佈於集電體之鋁箔 (厚：20 μm) 的單側，乾燥，得到本例使用之正極。

〈負極之製作〉

準備由作為負極活性物質之中間相碳微粒 (MCMB) (平均粒徑：20 μm) 85 重量份、作為導電劑之乙炔黑 5 重量份、作為黏結劑之 PVdF 10 重量份所構成之固形分。其次，對於此固形分，適量添加作為黏度調整溶劑之 NMP 而調製負極漿料。如此之後，使負極漿料塗佈於集電體之銅箔 (厚：15 μm) 的單側，乾燥，得到本例使用之負極。

〈單電池之製作〉

於正極及負極分別施加加熱輥輪沖壓，進行加熱沖壓以免電極插破膜。此時，正極活性物質層及負極活性物質層之厚度分別為 75 μm 及 65 μm 。

然後，將此等分割成 90×90mm 之正方形狀，使正極與負極介由 95×95mm 之正方形狀的分隔膜 (聚烯烴微多孔膜、厚：20 μm) 而貼合。

如此之後，於正極及負極分別焊接端子，於由鋁層合膜所構成之外裝中與本例之非水電解質組成物一起密封，

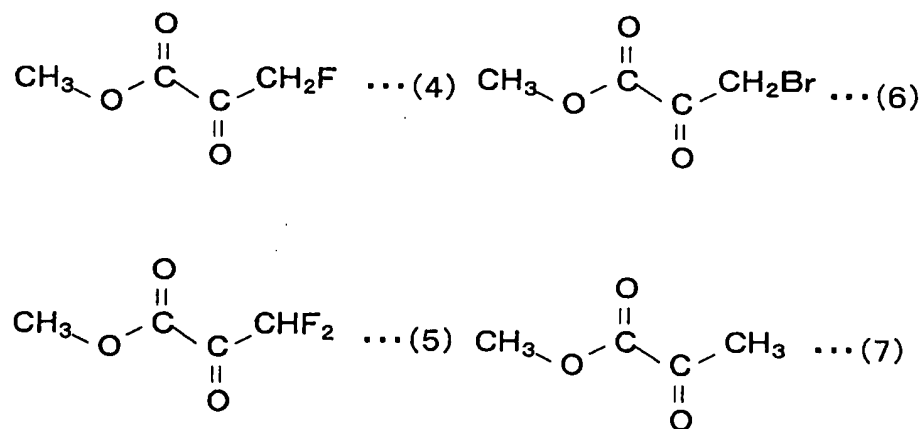
而得到本例之單電池（非水電解質蓄電池）。

〈電池之評估〉

藉充放電性能試驗評估所得到之非水電解質蓄電池。此充放電性能試驗係在保持於 55℃ 之恆溫槽中，使電池溫度為 55℃ 後，進行性能試驗。充電係以 1C 之電流速率定電流充電（CC）至 4.2V，其後，以定電壓（CV），合併充電 3 小時。其後，設有 10 分鐘休止時間後，以 1C 之電流速率進行放電至 2.5V，其後，設有 10 分鐘休止時間。使此等作為 1 循環，實施充放電試驗。以對於初次之放電電量而於 100 循環後放電之比率作為電量維持率。

將實施例 1 之規格的一部分與所得到之電量維持率之結果表示於表 1 中。又，表 1 中之 3-氟丙酮酸甲酯、2-氧代-3,3-二氟丙酸甲酯、2-氧代-3-溴丙酸甲酯及丙酮酸甲酯之構造式係分別為化學式（4）～（7）。

[化6]



（實施例 2～實施例 14、比較例 1～比較例 6）

除變更成如表 1 所示之規格以外，其餘係重複與實施例 1 同樣的操作，得到各例之非水電解質組成物及非水電解質蓄電池。進一步，重複與實施例 1 同樣的操作，評估各例之電池。

將各例所得到的電量維持率的結果表示於表 1 中。

[表1]

	非水電解質組成物					電量維持率 (%)
	支持鹽	有機溶媒 (體積比)	化合物a (質量份)	化合物b (質量份)	化合物c (質量份)	
實施例1	1M LiPF6	EC/EMC/DEC(30/30/40)	3-氟丙酮酸甲酯	0.5	-	73.1
實施例2	1M LiPF6	EC/EMC/DEC(30/30/40)	3-氟丙酮酸甲酯	0.5	碳酸伸乙烯酯	79.1
實施例3	1M LiPF6	EC/EMC/DEC(30/30/40)	3-氟丙酮酸甲酯	0.5	-	83.4
實施例4	1M LiPF6	EC/EMC/DEC(30/30/40)	3-氟丙酮酸甲酯	1	碳酸氟伸乙酯	83.9
實施例5	1M LiPF6	EC/EMC/DEC(30/30/40)	3-氟丙酮酸甲酯	1	-	75.8
實施例6	1M LiPF6	EC/EMC/DEC(30/30/40)	3-氟丙酮酸甲酯	1	碳酸伸乙烯酯	84.3
實施例7	1M LiPF6	EC/EMC/DEC(30/30/40)	3-氟丙酮酸甲酯	1	-	87.1
實施例8	1M LiPF6	EC/EMC/DEC(30/30/40)	3-氟丙酮酸甲酯	1	碳酸氟伸乙酯	89.5
實施例9	1M LiPF6	EC/EMC/DEC(30/30/40)	2-氧代-3,3-二氟丙酸甲酯	1	-	71.4
實施例10	1M LiPF6	EC/EMC/DEC(30/30/40)	2-氧代-3,3-二氟丙酸甲酯	1	碳酸伸乙烯酯	80.5
實施例11	1M LiPF6	EC/EMC/DEC(30/30/40)	2-氧代-3,3-二氟丙酸甲酯	1	-	82.8
實施例12	1M LiPF6	EC/EMC/DEC(30/30/40)	2-氧代-3-溴丙酸甲酯	1	-	67.9
實施例13	1M LiPF6	EC/EMC/DEC(30/30/40)	2-氧代-3-溴丙酸甲酯	1	碳酸伸乙烯酯	77.9
實施例14	1M LiPF6	EC/EMC/DEC(30/30/40)	2-氧代-3-溴丙酸甲酯	1	-	79.4
比較例1	1M LiPF6	EC/EMC/DEC(30/30/40)	-	-	-	65.2
比較例2	1M LiPF6	EC/EMC/DEC(30/30/40)	-	-	碳酸伸乙烯酯	74.1
比較例3	1M LiPF6	EC/EMC/DEC(30/30/40)	-	-	-	71.6
比較例4	1M LiPF6	EC/EMC/DEC(30/30/40)	-	-	碳酸氟伸乙酯	70.4
比較例5	1M LiPF6	EC/EMC/DEC(30/30/40)	丙酮酸甲酯	1	-	66.8
比較例6	1M LiPF6	EC/EMC/DEC(30/30/40)	丙酮酸甲酯	0.5	-	65.5

從表 1 可知，在本發明之範圍所含有的實施例 1~14 係分別與對應之比較例 1~6 比較，可得到在高溫條件之電量維持率優異，且在高溫條件中之循環特性或保存特性優異之非水電解質蓄電池的非水電解質組成物。

例如，若比較實施例 1 及實施例 5 與比較例 5，或比較實施例 9 及實施例 12 與比較例 6，可知藉由具有鹵素，可得到在高溫條件之循環特性或保存特性優異之非水電解質蓄電池的非水電解質組成物。

又，例如藉由比較實施例 2 ~實施例 4、實施例 6 ~實施例 8、實施例 10、實施例 11、實施例 13 及實施例 14 與比較例 2 ~比較例 4，可知若組合化合物 a 與化合物 b 或化合物 c，藉由具有鹵素或助於被膜形成，可得到在高溫條件之循環特性或保存特性優異之非水電解質蓄電池的非水電解質組成物。

以上，藉由若干之實施形態而說明本發明，但本發明係不限定於此等，可在本發明之要旨的範圍內做各種變形。

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100128164

※申請日：100 年 08 月 08 日

※IPC 分類：H01M 10/0564 (2010.01)
H01M 6/16 (2006.01)

一、發明名稱：(中文／英文)

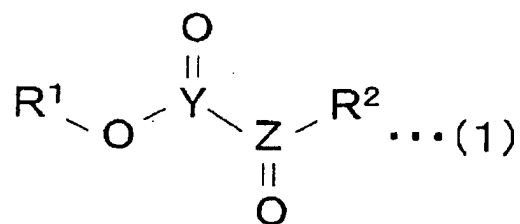
非水電解質組成物及非水電解質蓄電池

二、中文發明摘要：

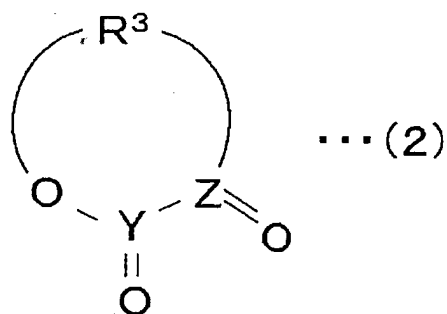
本發明係提供一種高溫安定性優異之非水電解質組成物及使用此之非水電解質蓄電池。

本發明之非水電解質組成物係含有支持電解質、有機溶劑、與由以如下之通式(1)所示的化合物 a1 及以如下之通式(2)所示的化合物 a2 所構成之群中選出的至少一種化合物 a。

【化1】



【化2】



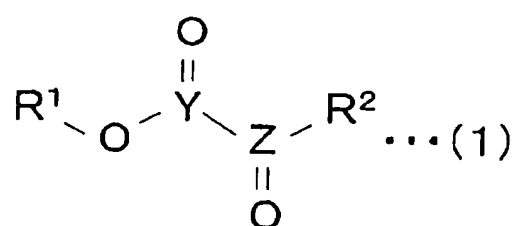
201225373

三、英文發明摘要：

七、申請專利範圍：

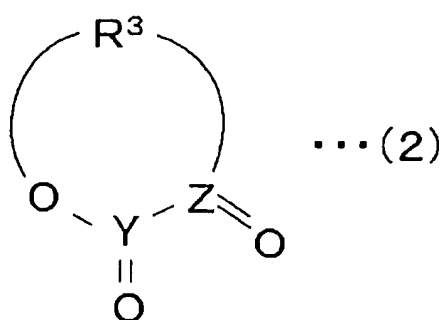
1. 一種非水電解質組成物，其係含有支持電解質、有機溶劑、與由以如下之通式（1）所示的化合物 a1 及以如下之通式（2）所示的化合物 a2 所構成之群中選出的至少一種化合物 a；

[化1]



（式（1）中之 O 係表示氧；式（1）中之 Y 及 Z 分別獨立表示由碳（C）、矽（Si）、鍺（Ge）及錫（Sn）所構成之群中選出之 1 種長週期型週期表中的第 14 族元素；式（1）中之 R¹ 及 R² 分別獨立表示由一價的脂肪族烴基、脂環式烴基及芳香族烴基所構成之群中選出的至少 1 種之基且至少一者為具有以由氟（F）、氯（Cl）、溴（Br）及碘（I）所構成之群中選出的至少 1 種之鹵素作為構成元素之基）

[化2]

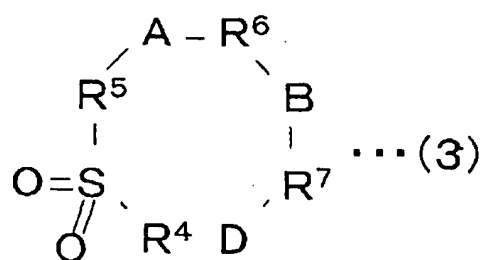


(式(2)中之 O 係表示氧；式(2)中之 Y 及 Z 分別獨立表示由碳(C)、矽(Si)、鍺(Ge)及錫(Sn)所構成之群中選出之 1 種長週期型週期表中的第 14 族元素；式(2)中之 R^3 表示由二價的脂肪族烴基及脂環式烴基所構成之群中選出的至少 1 種之基且具有以由氟(F)、氯(Cl)、溴(Br)及碘(I)所構成之群中選出的至少 1 種之鹵素作為構成元素之基)。

2. 如申請專利範圍第 1 項之非水電解質組成物，其中進一步含有由碳酸伸乙烯酯、碳酸乙烯基伸乙酯、碳酸氟伸乙酯及碳酸二氟伸乙酯所構成之群中選出的至少 1 種之化合物 b。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之非水電解質組成物，其中進一步含有以如下之通式(3)所示的化合物 c；

[化3]



(式(3)中之 O 表示氧、S 表示硫；式(3)中之 A、B 及 D 分別獨立表示單鍵、氧(O)、硫(S)、羰基、硫羰基、亞磺醯基、磺醯基及 NR^8 基所構成之群中選出的至少 1 種之基(R^8 表示由一價的脂肪族烴基、脂環式烴基及芳香族烴基所構成之群中選出的至少 1 種之基)；式(3)中之 R^4 、 R^5 、 R^6 及 R^7 分別獨立表示單鍵或二價之脂

肪族烴基)。

4. 如申請專利範圍第 1~3 項中任一項之非水電解質組成物，其中上述支持電解質係含有由六氟化磷酸鋰、四氟化硼酸鋰、雙(三氟甲烷磺醯基)醯亞胺鋰、雙(五氟乙烷磺醯基)醯亞胺鋰及雙(氟磺醯基)醯亞胺鋰所構成之群中選出的至少 1 種之鋰鹽。

5. 一種非水電解質蓄電池，其係使用如申請專利範圍第 1~4 項中任一項之非水電解質組成物。

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無