



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101248552 B

(45) 授权公告日 2011. 06. 22

(21) 申请号 200680030992. 6

(22) 申请日 2006. 05. 10

(30) 优先权数据

183846/2005 2005. 06. 23 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 02. 25

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2006/309423 2006. 05. 10

(87) PCT申请的公布数据

W02006/137224 JA 2006. 12. 28

(73) 专利权人 三菱化学株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 岛纪子

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 张平元

(51) Int. Cl.

H01M 10/40 (2006. 01)

(56) 对比文件

JP 特开平 11-176470 A, 1999. 07. 02, 全文.

JP 特开 2001-176548 A, 2001. 06. 29, 全文.

JP 特开平 11-195429 A, 1999. 07. 21, 说明书第 0024-0042 段.

US 6221534 B1, 2001. 04. 24, 说明书第 6 栏第 28 行 - 第 10 栏第 14 行.

JP 特开 2002-8719 A, 2002. 01. 11, 说明书第 0008-0052 段.

审查员 蒲俊红

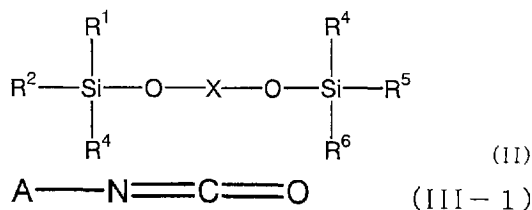
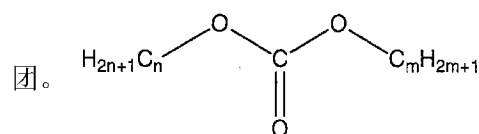
权利要求书 3 页 说明书 63 页

(54) 发明名称

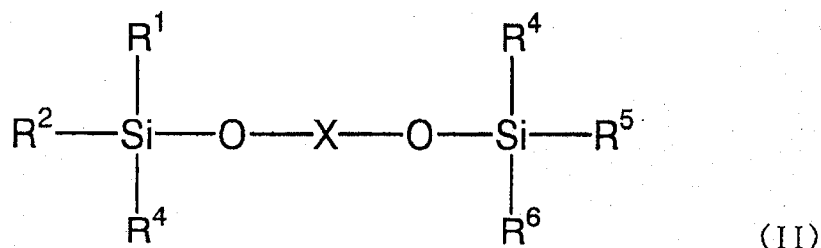
非水电解液及使用它的非水电解质二次电池

(57) 摘要

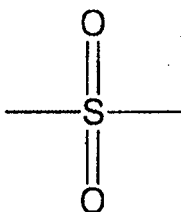
本发明提供一种非水电解质二次电池, 其具有能够吸留和放出锂离子的负极和正极、以及非水电解液, 该非水电解质二次电池具有高充电容量, 同时长期保持优异的特性, 特别是放电容量保持率优异。其中, 在非水电解液中至少含有: (i) 下述通式 (I) 表示的化合物和饱和环状碳酸酯、(ii) 下述通式 (II) 表示的化合物、以及 (iii) 下述通式 (III-1) 表示的化合物中的任何一种。下述式 (I) 中, n 为 3 以上的整数, m 表示 1 以上的整数。 n 和 m 之和为 5 以上。且部分或全部氢原子任选被氟原子取代; 下述式 (II) 中, X 表示 $-SO_2-$ 或 $-SO-$, $R^1 \sim R^6$ 分别独立地表示未取代的烷基或被卤原子取代的烷基; 下述式 (III-1) 中, A 表示氢以外的元素或基团。



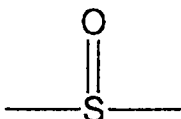
1. 一种非水电解质二次电池, 该非水电解质二次电池具有能吸留和放出锂离子的负极和正极、以及非水电解液, 该负极包含具有选自 Si 原子、Sn 原子和 Pb 原子中的至少一种原子的负极活性物质, 所述非水电解液含有具有卤原子的碳酸酯, 同时还含有 (i) 下述通式 (II) 表示的化合物、和 (ii) 下述通式 (III-1) 表示的化合物中的至少之一,



上述式 (II) 中, X 表示



或



$\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ 分别独立地表示未取代的烷基或被卤原子取代的烷基;

$\text{A}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ (III-1)

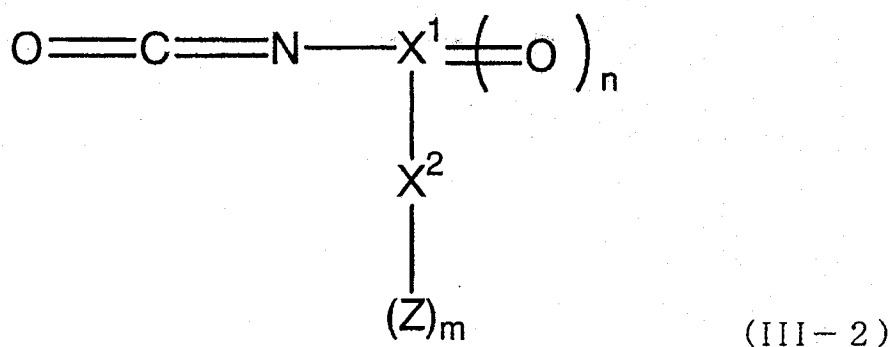
上述式 (III-1) 中, A 表示氢以外的元素或基团。

2. 权利要求 1 所述的非水电解质二次电池, 其中, 上述通式 (II) 中, $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ 分别独立地为未取代或被氟原子取代的碳原子数 1 ~ 3 的烷基。

3. 权利要求 1 所述的非水电解质二次电池, 其中, 非水电解液中的上述通式 (II) 表示的化合物的浓度为 0.01 重量% ~ 10 重量%。

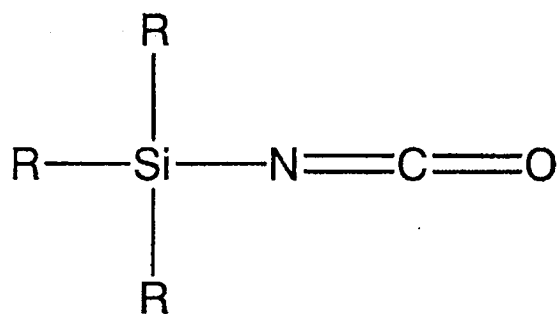
4. 权利要求 2 所述的非水电解质二次电池, 其中, 非水电解液中的上述通式 (II) 表示的化合物的浓度为 0.01 重量% ~ 10 重量%。

5. 权利要求 1 ~ 4 中任一项所述的非水电解质二次电池, 其中, 上述通式 (III-1) 表示的化合物选自下述通式 (III-2) 表示的化合物,



上述通式 (III-2) 中, X^1 和 X^2 分别独立地表示氢以外的元素, Z 表示任意的元素或基团, m 和 n 分别独立地表示 1 以上的整数, m 为 2 以上时, 各个 Z 可以相同也可以不同。

6. 权利要求 1~4 中任一项所述的非水电解质二次电池, 其中, 上述通式 (III-1) 表示的化合物选自下述通式 (III-3) 表示的化合物,



(III-3)

上述通式 (III-3) 中, R 分别独立地表示任选具有取代基的烷基或芳基, 另外, 多个 R 可以相互结合而形成环。

7. 权利要求 1~4 中任一项所述的非水电解质二次电池, 其中, 非水电解液中的上述通式 (III-1) 表示的化合物的浓度为 0.01 重量%~10 重量%。

8. 权利要求 5 所述的非水电解质二次电池, 其中, 非水电解液中的上述通式 (III-1) 表示的化合物的浓度为 0.01 重量%~10 重量%。

9. 权利要求 6 所述的非水电解质二次电池, 其中, 非水电解液中的上述通式 (III-1) 表示的化合物的浓度为 0.01 重量%~10 重量%。

10. 权利要求 1~4 中任一项所述的非水电解质二次电池, 其中, 非水电解液中的具有卤原子的碳酸酯的浓度为 0.01 重量%~70 重量%。

11. 权利要求 5 所述的非水电解质二次电池, 其中, 非水电解液中的具有卤原子的碳酸酯的浓度为 0.01 重量%~70 重量%。

12. 权利要求 6 所述的非水电解质二次电池, 其中, 非水电解液中的具有卤原子的碳酸酯的浓度为 0.01 重量%~70 重量%。

13. 权利要求 7 所述的非水电解质二次电池, 其中, 非水电解液中的具有卤原子的碳酸酯的浓度为 0.01 重量%~70 重量%。

14. 权利要求 1~4 中任一项所述的非水电解质二次电池, 其中, 上述具有卤原子的碳酸酯是选自氟碳酸亚乙酯、和二氟碳酸亚乙酯以及它们的衍生物中的一种以上碳酸酯。

15. 权利要求 5 所述的非水电解质二次电池, 其中, 上述具有卤原子的碳酸酯是选自氟碳酸亚乙酯、和二氟碳酸亚乙酯以及它们的衍生物中的一种以上碳酸酯。

16. 权利要求 6 所述的非水电解质二次电池, 其中, 上述具有卤原子的碳酸酯是选自氟碳酸亚乙酯、和二氟碳酸亚乙酯以及它们的衍生物中的一种以上碳酸酯。

17. 权利要求 7 所述的非水电解质二次电池, 其中, 上述具有卤原子的碳酸酯是选自氟碳酸亚乙酯、和二氟碳酸亚乙酯以及它们的衍生物中的一种以上碳酸酯。

18. 权利要求 10 所述的非水电解质二次电池, 其中, 上述具有卤原子的碳酸酯是选自氟碳酸亚乙酯、和二氟碳酸亚乙酯以及它们的衍生物中的一种以上碳酸酯。

19. 权利要求 1~4 中任一项所述的非水电解质二次电池, 其中, 还含有碳酸亚乙酯和/或碳酸亚丙酯。

20. 权利要求 5 所述的非水电解质二次电池,其中,还含有碳酸亚乙酯和 / 或碳酸亚丙酯。

21. 权利要求 6 所述的非水电解质二次电池,其中,还含有碳酸亚乙酯和 / 或碳酸亚丙酯。

22. 权利要求 7 所述的非水电解质二次电池,其中,还含有碳酸亚乙酯和 / 或碳酸亚丙酯。

23. 权利要求 10 所述的非水电解质二次电池,其中,还含有碳酸亚乙酯和 / 或碳酸亚丙酯。

24. 权利要求 14 所述的非水电解质二次电池,其中,还含有碳酸亚乙酯和 / 或碳酸亚丙酯。

25. 权利要求 1 ~ 4 中任一项所述的非水电解质二次电池,其中,还含有选自碳酸二甲酯、碳酸乙基甲基酯、碳酸二乙酯、碳酸甲基正丙基酯、碳酸乙基正丙基酯、和碳酸二正丙基酯中的至少一种碳酸酯。

26. 权利要求 5 所述的非水电解质二次电池,其中,还含有选自碳酸二甲酯、碳酸乙基甲基酯、碳酸二乙酯、碳酸甲基正丙基酯、碳酸乙基正丙基酯、和碳酸二正丙基酯中的至少一种碳酸酯。

27. 权利要求 6 所述的非水电解质二次电池,其中,还含有选自碳酸二甲酯、碳酸乙基甲基酯、碳酸二乙酯、碳酸甲基正丙基酯、碳酸乙基正丙基酯、和碳酸二正丙基酯中的至少一种碳酸酯。

28. 权利要求 7 所述的非水电解质二次电池,其中,还含有选自碳酸二甲酯、碳酸乙基甲基酯、碳酸二乙酯、碳酸甲基正丙基酯、碳酸乙基正丙基酯、和碳酸二正丙基酯中的至少一种碳酸酯。

29. 权利要求 10 所述的非水电解质二次电池,其中,还含有选自碳酸二甲酯、碳酸乙基甲基酯、碳酸二乙酯、碳酸甲基正丙基酯、碳酸乙基正丙基酯、和碳酸二正丙基酯中的至少一种碳酸酯。

30. 权利要求 14 所述的非水电解质二次电池,其中,还含有选自碳酸二甲酯、碳酸乙基甲基酯、碳酸二乙酯、碳酸甲基正丙基酯、碳酸乙基正丙基酯、和碳酸二正丙基酯中的至少一种碳酸酯。

31. 权利要求 19 所述的非水电解质二次电池,其中,还含有选自碳酸二甲酯、碳酸乙基甲基酯、碳酸二乙酯、碳酸甲基正丙基酯、碳酸乙基正丙基酯、和碳酸二正丙基酯中的至少一种碳酸酯。

非水电解液及使用它的非水电解质二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及一种非水电解液及使用它的非水电解质二次电池。

背景技术

[0002] 伴随着近年的电气制品的轻量化、小型化,正在进行对具有高能量密度的非水电解质二次电池、例如锂二次电池的开发。并且,随着锂二次电池的适用领域的扩大,期望对电池特性进一步改善。

[0003] 在这样的状况下,研究了以金属锂为负极的二次电池作为能够实现高容量化的电池。但是,金属锂在反复的充放电循环过程中,金属锂成长为枝状晶体,当其到达正极时,在电池内部发生短路,这成为将金属锂作为负极的锂二次电池实用化时的最大障碍。

[0004] 对此,提出了使用焦炭、人造石墨或天然石墨等能够吸留、放出锂的碳质材料代替金属锂作为负极的非水电解质二次电池。在这样的非水电解质二次电池中,因为锂不会成长为枝状晶体,因此能够提高电池寿命和安全性。已知使用这些石墨类作为负极时,容量通常为 $300\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $500\text{mAh} \cdot \text{cm}^{-3}$ 左右。

[0005] 近年来,提出了使用硅(Si)、锡(Sn)、铅(Pb)等能够与锂合金化的金属元素的单质或至少含有这些金属元素的合金、含有这些金属元素的金属化合物等的负极活性物质(下面,有时称为“具有Si、Sn、Pb等的负极活性物质”)。因为它们的单位体积的容量为 $2000\text{mAh} \cdot \text{cm}^{-3}$ 左右或以上,是石墨类的4倍左右或以上,因此,通过使用它们,可以获得更高的容量。

[0006] 但是,使用了具有Si、Sn、Pb等的负极活性物质的二次电池虽然适用于高容量,但是存在安全性降低,或者通过充放电而使负极活性物质劣化,从而充放电效率降低、循环特性恶化的问题。

[0007] 因而,作为在这样的二次电池中使用的非水电解液,为了确保安全性且防止电池放电容量的降低,提出了在电解液中含有环状碳酸酯或碳酸酯多聚体、和磷酸三酯的非水电解液(参见专利文献1)。另外,为了提高电池的充放电循环特性,提出了在非水电解液中添加环内含有硫原子和/或氧原子的杂环式化合物,在负极活性物质的表面形成覆盖膜,从而使电池的充放电循环特性提高的方法(参见专利文献2)。

[0008] 另外,对于使用各种负极材料的非水电解质二次电池,为了提高其负荷特性、循环特性、保存特性、低温特性等特性,提出了除了含有以电解质为主的溶剂以外,还含有各种化合物的电解液。

[0009] 例如,为了抑制使用石墨类负极的非水电解质二次电池的电解液的电解液分解,提出了包含碳酸亚乙烯酯及其衍生物的电解液(例如,参见专利文献3)或包含在侧链具有非共轭体系不饱和键的碳酸亚乙酯衍生物的电解液(例如,参见专利文献4)等包含具有不饱和键的碳酸酯衍生物的电解液。

[0010] 包含这些化合物的电解液中,上述化合物在负极表面还原分解,形成覆盖膜,由该覆盖膜抑制了电解液的过度分解。另外,同样提出了包含卤素的碳酸酯(例如,参见专利文

献 5)。

- [0011] 专利文献 1 :特开平 11-176470 号公报
[0012] 专利文献 2 :特开 2004-87284 号公报
[0013] 专利文献 3 :特开平 8-45545 号公报
[0014] 专利文献 4 :特开 2000-40526 号公报
[0015] 专利文献 5 :特开平 11-195429 号公报

发明内容

[0016] 发明要解决的课题

[0017] 但是,专利文献 1 和专利文献 2 等目前的二次电池虽然通过在负极材料中使用硅(Si)等元素而获得更高容量,但是在更长时间的充放电循环下的性能,特别是放电容量保持率方面还不充分。

[0018] 并且,上述专利文献 3~5 等中记载的技术由于循环特性(放电容量保持率)不充分,因此对于使用了各种负极材料的非水电解质二次电池,要求进一步改善循环特性(放电容量保持率)的技术。

[0019] 本发明就是鉴于上述课题而作成的。

[0020] 即,本发明的目的在于提供一种非水电解质二次电池以及在其中使用的非水电解液,所述非水电解质二次电池使用了负极活性物质,该负极活性物质具有选自 Si 原子、Sn 原子和 Pb 原子中的至少一种原子,该非水电解质二次电池具有高的充电容量,同时长期保持优异的特性,特别是循环特性(放电容量保持率)优异。

[0021] 此外,本发明的另一个目的在于提供一种非水电解质二次电池以及在其中使用的非水电解液,所述非水电解质二次电池使用了石墨等各种材料作为负极活性物质,该非水电解质二次电池具有高的充电容量,同时长期保持优异的特性,特别是循环特性(放电容量保持率)优异。

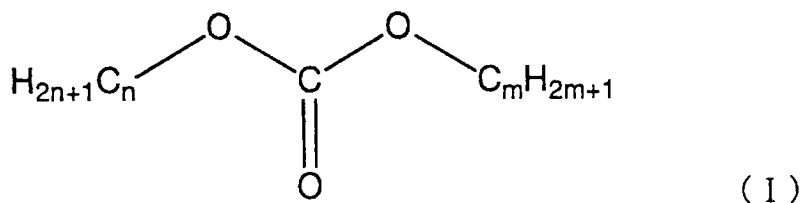
[0022] 解决课题的方法

[0023] 本发明人等为了解决上述课题反复进行了深入研究,结果发现,在使用具有选自 Si 原子、Sn 原子和 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中,通过在非水电解液中含有具有不饱和键和卤原子中的至少之一的碳酸酯和后述成分(i)~(iii)中的至少一种成分(特定成分),可以解决上述课题。另外还发现,成分(i)和成分(ii)各自即使不与特定碳酸酯结合使用也发挥同样的效果,此外,成分(iii)不限于使用上述特定负极活性物质的二次电池,即使在使用了石墨材料等各种负极活性物质的二次电池中也发挥同样的效果,从而完成本发明。

[0024] 即,本发明的要点在于一种非水电解液,该非水电解液用于非水电解质二次电池中,所述非水电解质二次电池具有能吸留和放出锂离子的负极和正极、以及非水电解液,该负极包含具有选自 Si 原子、Sn 原子和 Pb 原子中的至少一种原子的负极活性物质,所述非水电解液含有具有不饱和键和卤原子中至少之一的碳酸酯,同时还含有:(i)下述通式(I)表示的化合物和饱和环状碳酸酯、(ii)下述通式(II)表示的化合物、和(iii)下述通式(III-1)表示的化合物中的至少之一。

[0025] [化学式 1]

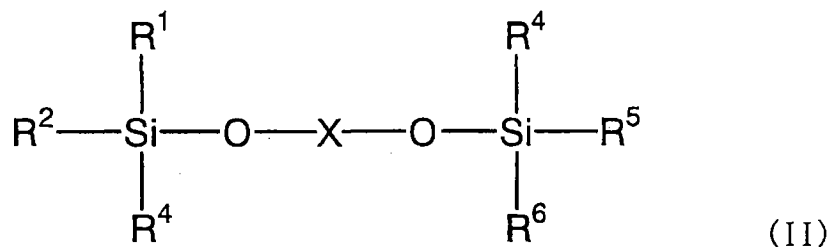
[0026]



[0027] (上述式(I)中, n表示3以上的整数, m表示1以上的整数。n和m之和为5以上。并且, 部分或全部氢原子任选被氟原子取代);

[0028] [化学式 2]

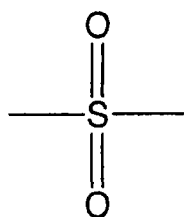
[0029]



[0030] (上述式(II)中, X表示

[0031] [化学式 3]

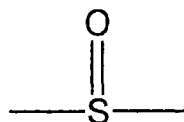
[0032]



[0033] 或

[0034] [化学式 4]

[0035]

[0036] $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ 分别独立地表示未取代的烷基或被卤原子取代的烷基);

[0037] [化学式 5]

[0038] $\text{A}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ (III-1)

[0039] (上述式(III-1)中, A表示氢以外的元素或基团)。

[0040] 这里, 优选在上述通式(I)中, n和m是互不相同的整数(权利要求2)。

[0041] 另外, 优选非水电解液中的上述通式(I)表示的化合物的浓度为5体积%~95体积%(权利要求3)。

[0042] 另外, 优选非水电解液中的饱和环状碳酸酯的浓度为5体积%~50体积%(权利要求4)。

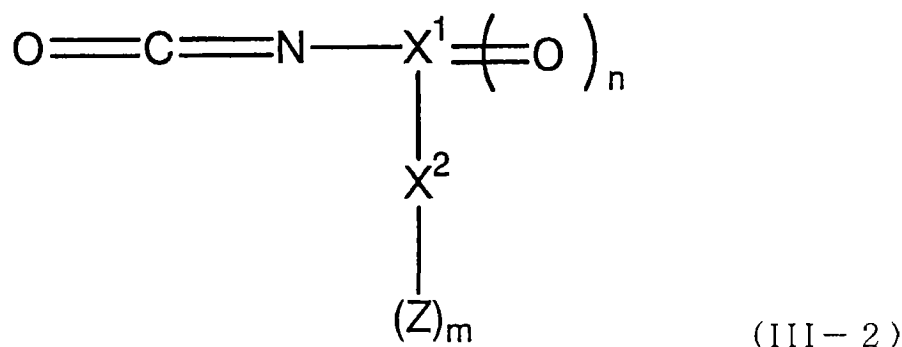
[0043] 另外, 优选在上述通式(II)中, $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ 分别独立地为未取代或被氟原子取代的碳原子数1~3的烷基(权利要求5)。

[0044] 另外,优选非水电解液中的上述通式 (II) 表示的化合物的浓度为 0.01 重量%~10 重量% (权利要求 6)。

[0045] 另外,优选上述通式 (III-1) 表示的化合物是选自下述通式 (III-2) 表示的化合物 (权利要求 7)。

[0046] [化学式 6]

[0047]

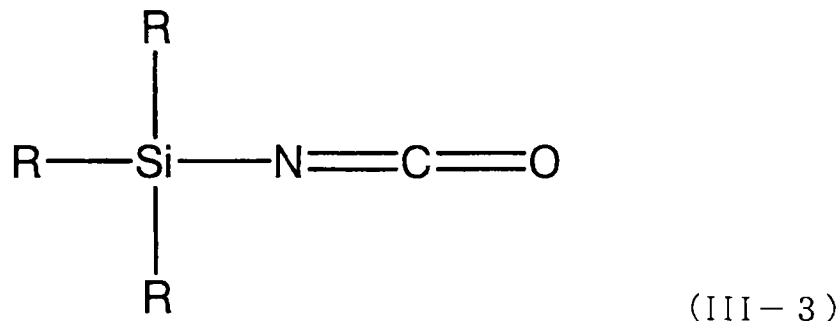


[0048] (上述通式 (III-2) 中, X^1 和 X^2 分别独立地表示氢以外的元素, Z 表示任意的元素或基团, m 和 n 分别独立地表示 1 以上的整数。 m 为 2 以上时,各个 Z 可以相同也可以不同)。

[0049] 另外,优选上述通式 (III-1) 表示的化合物是选自下述通式 (III-3) 表示的化合物 (权利要求 8)。

[0050] [化学式 7]

[0051]



[0052] (上述通式 (III-3) 中, R 分别独立地表示可以具有取代基的烷基或芳基。另外,多个 R 可以相互结合而形成环)。

[0053] 另外,优选非水电解液中的上述通式 (III-1) 表示的化合物的浓度为 0.01 重量%~10 重量% (权利要求 9)。

[0054] 另外,优选非水电解液中的具有上述不饱和键和卤原子中至少之一的碳酸酯浓度为 0.01 重量%~70 重量% (权利要求 10)。

[0055] 另外,优选上述具有不饱和键或卤原子的碳酸酯是选自碳酸亚乙烯酯、乙烯基碳酸亚乙酯、氟碳酸亚乙酯、和二氟碳酸亚乙酯以及它们的衍生物中的一种以上碳酸酯 (权利要求 11)。

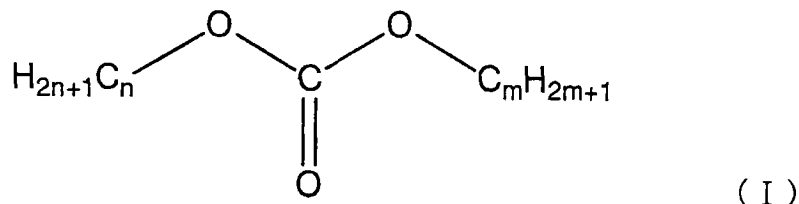
[0056] 另外,优选进一步含有碳酸亚乙酯和 / 或碳酸亚丙酯 (权利要求 12)。

[0057] 另外,优选进一步含有选自碳酸二甲酯、碳酸乙基甲基酯、碳酸二乙酯、碳酸甲基正丙基酯、碳酸乙基正丙基酯、和碳酸二正丙基酯中的至少一种碳酸酯 (权利要求 13)。

[0058] 另外,本发明的另一个要点在于一种非水电解液,该非水电解液用于非水电解质二次电池中,所述非水电解质二次电池具有能吸留和放出锂离子的负极和正极、以及非水电解液,该负极包含具有选自 Si 原子、Sn 原子和 Pb 原子中的至少一种原子的负极活性物质,所述非水电解液含有下述通式 (I) 表示的化合物、和饱和环状碳酸酯 (权利要求 14)。

[0059] [化学式 8]

[0060]



[0061] (上述式 (I) 中, n 表示 3 以上的整数, m 表示 1 以上的整数。n 和 m 之和为 5 以上。并且部分或全部氢原子任选被氟原子取代)。

[0062] 这里,优选在上述通式 (I) 中, n 和 m 是互不相同的整数 (权利要求 15)。

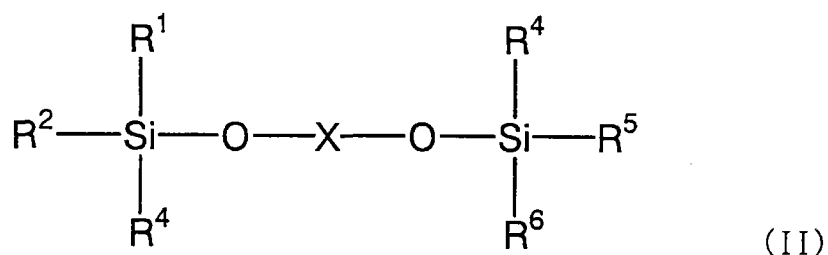
[0063] 另外,优选非水电解液中的上述通式 (I) 表示的化合物的浓度为 5 体积%~95 体积% (权利要求 16)。

[0064] 另外,优选非水电解液中的饱和环状碳酸酯的浓度为 5 体积%~50 体积% (权利要求 17)。

[0065] 另外,本发明的另一个要点在于一种非水电解液,该非水电解液用于非水电解质二次电池中,所述非水电解质二次电池具有能吸留和放出锂离子的负极和正极、以及非水电解液,该负极包含具有选自 Si 原子、Sn 原子和 Pb 原子中的至少一种原子的负极活性物质,所述非水电解液至少含有下述通式 (II) 表示的化合物 (权利要求 18)。

[0066] [化学式 9]

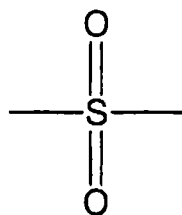
[0067]



[0068] (上述式 (II) 中, X 表示

[化学式 10]

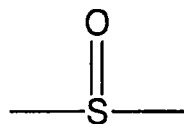
[0070]



[0071] 或者

[化学式 11]

[0073]



[0074] $R^1 \sim R^6$ 分别独立地表示未取代的烷基或被卤原子取代的烷基)。

[0075] 这里,优选在上述通式 (II) 中, $R^1 \sim R^6$ 分别独立地为未取代或被氟原子取代的碳原子数 1 ~ 3 的烷基 (权利要求 19)。

[0076] 另外,优选非水电解液中的上述通式 (II) 表示的化合物的浓度为 0.01 重量% ~ 10 重量% (权利要求 20)。

[0077] 另外,本发明的另一个要点在于一种非水电解质二次电池,其具有能吸留和放出锂离子的负极和正极、以及非水电解液,该负极含有具有选自 Si 原子、Sn 原子和 Pb 原子中的至少一种原子的负极活性物质,同时该非水电解液是权利要求 1 ~ 20 中任一项所述的非水电解液 (权利要求 21)。

[0078] 另外,本发明的另一个主旨在于一种非水电解液,该非水电解液用于非水电解质二次电池中,所述非水电解质二次电池具有能吸留和放出锂离子的负极和正极、以及非水电解液,所述非水电解液至少含有具有不饱和键和卤原子中至少之一的碳酸酯、和下述通式 (III-1) 表示的化合物 (权利要求 22)。

[0079] [化学式 12]

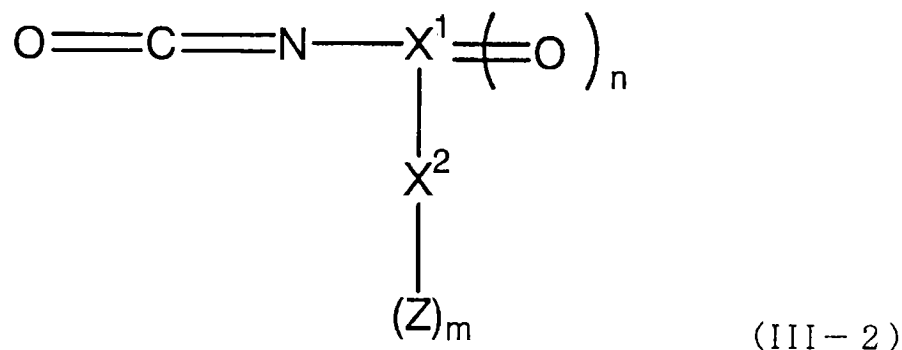
[0080] $A-N=C=O$ (III-1)

[0081] (上述式 (III-1) 中, A 表示氢以外的元素或基团)。

[0082] 这里,优选上述通式 (III-1) 表示的化合物是选自下述通式 (III-2) 表示的化合物 (权利要求 23)。

[0083] [化学式 13]

[0084]

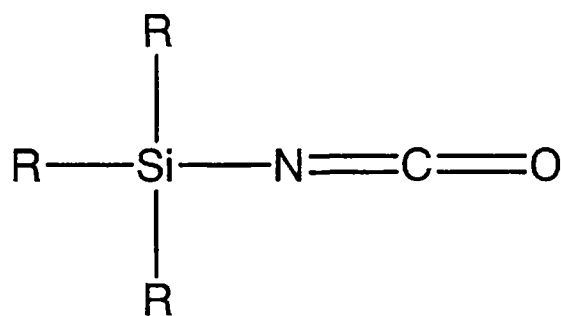


[0085] (上述通式 (III-2) 中, X^1 和 X^2 分别独立地表示氢以外的元素, Z 表示任意的元素或基团, m 和 n 分别独立地表示 1 以上的整数。m 为 2 以上时,各个 Z 可以相同也可以不同)。

[0086] 另外,优选上述通式 (III-1) 表示的化合物是选自下述通式 (III-3) 表示的化合物 (权利要求 24)。

[0087] [化学式 14]

[0088]



(III-3)

[0089] (上述通式(III-3)中, R 分别独立地表示可以具有取代基的烷基或芳基。另外, 多个 R 可以相互结合而形成环)。

[0090] 另外, 优选非水电解液中的上述通式(III-1)表示的化合物的浓度为 0.01 重量%~10 重量%(权利要求 25)。

[0091] 另外, 本发明的另一个要点在于一种非水电解质二次电池, 其具有能吸留和放出锂离子的负极和正极、以及非水电解液, 该非水电解液是权利要求 22~25 中任一项所述的非水电解液(权利要求 26)。

[0092] 发明效果

[0093] 本发明的非水电解质二次电池具有高的充电容量, 同时长期保持优异的特性, 特别是放电容量保持率优异。

具体实施方式

[0094] 下面详细说明本发明的实施方式, 但是下面记载的构成要件的说明是本发明的实施方式的一个例子(代表例), 只要不超出其要点, 则本发明并不是特定为这些内容。

[0095] [I. 第一非水电解液]

[0096] 首先, 说明本发明的第一要点的非水电解液(下面适当地简称为“本发明的第一非水电解液”)。

[0097] 本发明的第一非水电解液是用于非水电解质二次电池的非水电解液, 所述非水电解质二次电池具有能吸留和放出锂离子的负极和正极、以及非水电解液, 该负极包含具有选自 Si 原子、Sn 原子和 Pb 原子中的至少一种原子的负极活性物质。

[0098] 本发明的第一非水电解液和一般的非水电解液一样, 通常其主要成分有电解质和溶解电解质的非水溶剂。另外, 含有后述的(i)~(iii)的至少一种成分(下面适当地称为“特定成分”)、和具有不饱和键和卤原子中至少之一的碳酸酯(下面适当地称为“特定碳酸酯”)。此外, 还可以含有其他成分(添加剂等)。

[0099] 在下面的记载中, 首先说明特定成分和特定碳酸酯, 接着说明电解质和非水溶剂, 并且对其他成分也进行说明。

[0100] [I-1. 特定成分]

[0101] 本发明的特定成分是下述成分(i)~(iii)中的至少一种成分。

[0102] • 成分(i): 由后述的通式(I)表示的化合物和饱和环状碳酸酯。

[0103] • 成分(ii): 由后述的通式(II)表示的化合物。

[0104] • 成分(iii): 由后述的通式(III-1)表示的化合物。

[0105] 在下面的记载中, 为了说明方便, 区别分别含有成分(i)、成分(ii)、成分(iii)的

本发明的第一非水电解液时,分别称为“非水电解液(I)”、“非水电解液(II)”、“非水电解液(III)”等。另外,不特别区别它们时,只称为“本发明的第一非水电解液”。

[0106] 另外,本发明的第一非水电解液可以单独含有上述成分(i)~(iii)中的任何一种,也可以以任意组合和比例同时具有二种以上。因而,例如称为“非水电解液(I)”时,不仅有单独含有上述成分(i)的情况,而且也包括同时具有上述成分(ii)和/或(iii)的情况。其他情况也一样。

[0107] 下面分别说明成分 (i) ~ (iii)。

[0108] <I-1-1. 成分 (i)>

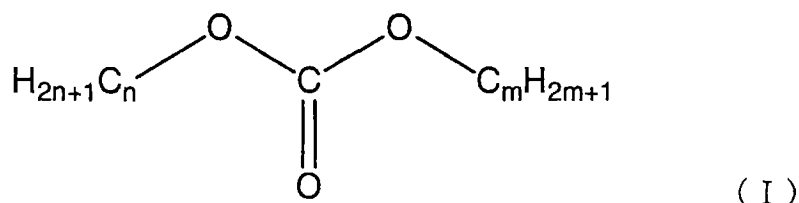
[0109] 成分(i)是后述的通式(I)表示的化合物(下面适当地将其称为“特定化合物(I)”)和饱和环状碳酸酯的组合。

[0110] • I-1-1a. 特定化合物 (I) :

[0111] 特定化合物(I)是下述通式(I)表示的链状碳酸酯。

[0112] [化学式 15]

[0113]



[0114] (上述式(I)中,n表示3以上的整数,m表示1以上的整数。n和m之和为5以上。并且部分或全部氢原子任选被氟原子取代)。

[0115] 在上述通式(I)中, $-C_nH_{2n+1}$ (下面有时将其称为“第一取代基”)的碳原子数 n 通常为 3 以上, 并且通常为 6 以下, 优选为 5 以下。 n 如果超过该上限, 则非水电解液的粘性有上升的倾向。

[0116] 在本发明中,第一取代基的碳原子数n为3以上的理由如下:相对于含有上述金属原子的负极活性物质,通过使第一取代基的碳原子数n为3以上来降低链状碳酸酯的活性,可以抑制循环劣化。另外,分子量小的碳酸酯活性高,容易因副反应而产生循环劣化,但如果是具有n为3以上的第一取代基的链状碳酸酯,则分子量变大,可减轻该问题。

[0117] 作为第一取代基的具体例子,可列举如下基团:

[0118] 正丙基、

[0119] 异丙基、

[0120] 正丁基、

[0121] 叔丁基、

[0122] 正戊基、

[0123] 1-甲基丁基、

[0124] 2-甲基丁基、

[0125] 3-甲基丁基、

[0126] 1,2-二甲基丙基、

[0127] 1-乙基丙基、

[0128] 正己基、

[0129] 1- 甲基戊基、

[0130] 2- 甲基戊基、

[0131] 3- 甲基戊基、

[0132] 4- 甲基戊基、

[0133] 1,2- 二甲基丁基、

[0134] 1,3- 二甲基丁基、

[0135] 2,3- 二甲基丁基、

[0136] 2- 乙基丁基、

[0137] 3- 乙基丁基等。

[0138] 这些当中,特别优选正丙基、正丁基、正己基。

[0139] 另一方面,在上述通式 (I) 中, $-C_mH_{2m+1}$ (下面有时将其称为“第二取代基”。) 的碳原子数 m 为 1 以上, n 和 m 之和通常为 5 以上,并且优选为 9 以下,更优选为 7 以下的整数。 $n+m$ 如果低于该下限,则该链状碳酸酯的分子量小,因而活性变高,容易因副反应而产生循环劣化。 $n+m$ 如果超过该上限,则溶质难以溶解,电解液化变困难。

[0140] 作为第 2 取代基的具体例子,可列举如下基团:

[0141] 甲基、

[0142] 乙基、

[0143] 正丙基、

[0144] 异丙基、

[0145] 正丁基、

[0146] 叔丁基、

[0147] 正戊基、

[0148] 1- 甲基丁基、

[0149] 2- 甲基丁基、

[0150] 3- 甲基丁基、

[0151] 1,2- 二甲基丙基、

[0152] 1- 乙基丙基、

[0153] 正己基、

[0154] 1- 甲基戊基、

[0155] 2- 甲基戊基、

[0156] 3- 甲基戊基、

[0157] 4- 甲基戊基、

[0158] 1,2- 二甲基丁基、

[0159] 1,3- 二甲基丁基、

[0160] 2,3- 二甲基丁基、

[0161] 2- 乙基丁基、

[0162] 3- 乙基丁基等。

[0163] 这些当中,特别优选甲基、乙基。

[0164] 此外,特定化合物 (I) 的第一取代基和 / 或第二取代基所具有的氢原子,其部分或

全部可以被氟原子取代。氟原子由于耐氧化性高,因此适合作为取代元素。特定化合物 (I) 中的氟原子的取代数没有特别限制,但优选为 6 以下。

[0165] 特定化合物 (I) 的分子量通常为 132 以上,且通常为 188 以下,优选为 160 以下。如果分子量超过该上限,则溶质溶解有变困难的倾向。

[0166] 作为特定化合物 (I) 的具体例子,可列举如下的化合物:

- [0167] 碳酸二正丙酯、
- [0168] 碳酸二异丙基酯、
- [0169] 碳酸正丙基异丙基酯、
- [0170] 碳酸二正丁酯、
- [0171] 碳酸二异丙基酯、
- [0172] 碳酸二叔丁基酯、
- [0173] 碳酸正丁基异丁基酯、
- [0174] 碳酸正丁基叔丁基酯、
- [0175] 碳酸异丁基叔丁基酯、
- [0176] 碳酸正丁基甲基酯、
- [0177] 碳酸异丁基甲基酯、
- [0178] 碳酸叔丁基甲基酯、
- [0179] 碳酸乙基正丙基酯、
- [0180] 碳酸正丁基乙基酯、
- [0181] 碳酸异丁基乙基酯、
- [0182] 碳酸叔丁基乙基酯、
- [0183] 碳酸正丁基正丙基酯、
- [0184] 碳酸异丁基正丙基酯、
- [0185] 碳酸叔丁基正丙基酯、
- [0186] 碳酸正丁基异丙基酯、
- [0187] 碳酸异丁基异丙基酯、
- [0188] 碳酸叔丁基异丙基酯等。

[0189] 另外,在特定化合物 (I) 中,作为氢原子被氟原子取代的链状碳酸酯的具体例子,可列举如下的化合物:

- [0190] 碳酸 4- 单氟丁基甲基酯、
- [0191] 碳酸 4, 4- 二氟丁基甲基酯、
- [0192] 碳酸 4, 4, 4- 三氟丁基酯、
- [0193] 碳酸甲基 -3, 3, 4, 4, 4- 五氟丁基酯、
- [0194] 碳酸 2, 2, 3, 3, 4, 4, 4 七氟丁基甲基酯、
- [0195] 碳酸乙基 -3- 单氟丙基酯、
- [0196] 碳酸 3, 3- 二氟丙基乙基酯、
- [0197] 碳酸乙基 -3, 3, 3- 三氟丙基酯、
- [0198] 碳酸乙基 -2, 2, 3, 3, 3- 五氟酯、
- [0199] 碳酸 2- 单氟乙基丙基酯、

- [0200] 碳酸 2,2- 二氟乙基丙基酯、
- [0201] 碳酸丙基 -2,2,2- 三氟乙基酯、
- [0202] 碳酸 2,2,2- 三氟乙基 -3,3,3- 三氟丙基酯、
- [0203] 碳酸 3,3,3,2,2- 五氟丙基 -2,2,2- 三氟乙基酯、
- [0204] 碳酸 3- 单氟丙基丙基酯、
- [0205] 碳酸 3,3- 二氟丙基丙基酯、
- [0206] 碳酸丙基 -3,3,3- 三氟丙基酯、
- [0207] 碳酸 3,3,3,2,2- 五氟丙基丙基酯、
- [0208] 碳酸双 (2- 单氟丙基) 酯、
- [0209] 碳酸双 (2,2- 二氟丙基) 酯、
- [0210] 碳酸双 (2,2,2- 三氟丙基) 酯、
- [0211] 碳酸双 (3,3,3,2,2- 五氟丙基) 酯等。

[0212] 在上述通式 (I) 中, 优选 n 和 m 是不同整数的化合物, 即, 优选非对称碳酸酯, 这些当中, 从作为电解液的粘度、传导度等基础特性的观点来看, 优选碳酸甲基丁基酯、碳酸乙基丙基酯、碳酸乙基丁基酯。另外, 从循环特性等电池特性良好方面来看, 优选碳酸甲基丁基酯、碳酸乙基丙基酯、碳酸乙基丁基酯、碳酸二丙酯。这些当中, 特别优选碳酸乙基丙基酯、碳酸乙基丁基酯、碳酸二丙酯。

[0213] 特定化合物 (I) 可以在第一非水电解液 (I) 中单独使用一种, 也可以以任意的组合和比例同时使用二种以上。

[0214] 相对于第一非水电解液 (I), 特定化合物 (I) 的添加量通常为 50 体积%以上, 优选为 60 体积%以上, 并且通常为 95 体积%以下, 优选为 90 体积%以下。特定化合物 (I) 的添加量如果太少, 则锂盐的离解度降低, 获得的非水电解液的电导率有时降低。另一方面, 特定化合物 (I) 的添加量如果太多, 则获得的非水电解液的粘度有上升的倾向。

[0215] • I-1-1b. 饱和环状碳酸酯

[0216] 作为和上述特定化合物 (I) 同时使用的饱和环状碳酸酯的例子, 可列举碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯等。另外, 这些环状碳酸酯的任意氢原子可以被氟原子取代。

[0217] 作为上述环状碳酸酯的任意氢原子被氟原子取代的化合物, 例如可列举如下的化合物:

- [0218] 氟碳酸亚乙酯、
- [0219] 氯碳酸亚乙酯、
- [0220] 4,4- 二氟碳酸亚乙酯、
- [0221] 4,5- 二氟碳酸亚乙酯、
- [0222] 4,4- 二氯碳酸亚乙酯、
- [0223] 4,5- 二氯碳酸亚乙酯、
- [0224] 4- 氟 -4- 甲基碳酸亚乙酯、
- [0225] 4- 氯 -4- 甲基碳酸亚乙酯、
- [0226] 4,5- 二氟 -4- 甲基碳酸亚乙酯、
- [0227] 4,5- 二氯 -4- 甲基碳酸亚乙酯、
- [0228] 4- 氟 -5- 甲基碳酸亚乙酯、

- [0229] 4-氯-5-甲基碳酸亚乙酯、
[0230] 4,4-二氟-5-甲基碳酸亚乙酯、
[0231] 4,4-二氯-5-甲基碳酸亚乙酯、
[0232] 4-(氟甲基)-碳酸亚乙酯、
[0233] 4-(氯甲基)-碳酸亚乙酯、
[0234] 4-(二氟甲基)-碳酸亚乙酯、
[0235] 4-(二氯甲基)-碳酸亚乙酯、
[0236] 4-(三氟甲基)-碳酸亚乙酯、
[0237] 4-(三氯甲基)-碳酸亚乙酯、
[0238] 4-(氟甲基)-4-氟碳酸亚乙酯、
[0239] 4-(氯甲基)-4-氯碳酸亚乙酯、
[0240] 4-(氟甲基)-5-氟碳酸亚乙酯、
[0241] 4-(氯甲基)-5-氯碳酸亚乙酯、
[0242] 4-氟-4,5-二甲基碳酸亚乙酯、
[0243] 4-氯-4,5-二甲基碳酸亚乙酯、
[0244] 4,5-二氟-4,5-二甲基碳酸亚乙酯、
[0245] 4,5-二氯-4,5-二甲基碳酸亚乙酯、
[0246] 4,4-二氟-5,5-二甲基碳酸亚乙酯、
[0247] 4,4-二氯-5,5-二甲基碳酸亚乙酯等。

[0248] 这些当中,碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、氟碳酸亚乙酯、4,4-二氟碳酸亚乙酯、4,5-二氟碳酸亚乙酯、4-(氟甲基)-碳酸亚乙酯因为导电率高,溶质容易溶解,在制成电池时循环特性良好,在这些方面看,是优选的。

[0249] 这些饱和环状碳酸酯可以单独使用 1 种,也可以以任意的组合和比例同时使用 2 种以上。

[0250] 相对于非水电解液 (I),饱和环状碳酸酯的添加量通常为 5 体积%以上,优选为 10 体积%以上,并且,通常为 50 体积%以下,优选为 40 体积%以下。饱和环状碳酸酯的添加量太少的话,溶质溶解时有难以溶解的倾向。另一方面,饱和环状碳酸酯的添加量太多的话,获得的非水电解液的粘度有上升的倾向。

[0251] • I-1-1c. 特定化合物 (I) 和饱和环状碳酸酯的成分配合比:

[0252] 非水电解液 (I) 含有上述通式 (I) 表示的链状碳酸酯 (特定化合物 (I))、饱和环状碳酸酯、和后述的特定碳酸酯。这些当中,由于特定碳酸酯相对于非水电解液 (I) 以添加剂这样的形式添加,因而在此对特定化合物 (I) 和饱和环状碳酸酯 (下面,关于非水电解液 (I) 的说明中,有时将它们总称为“非水溶剂”) 的配合比进行叙述。

[0253] 作为非水电解液 (I) 中非水溶剂的优选组合的例子,可列举如下的 (a)、(b)。

[0254] (a) 特定化合物和饱和环状碳酸酯的组合。

[0255] (b) 特定化合物、饱和环状碳酸酯、和作为优选非水溶剂的后述的其他链状碳酸酯的组合。

[0256] 如前所述,非水电解液 (I) 中特定化合物 (I) 的优选的含量通常为 50 体积%以上,优选为 60 体积%以上,且通常为 95 体积%以下,优选为 90 体积%以下,在非水电解液

(I) 中饱和环状碳酸酯的优选的含量通常为 5 体积%以上, 优选为 10 体积%以上, 且通常为 50 体积%以下, 优选为 40 体积%以下, 非水电解液 (I) 中包含其他链状碳酸酯时, 特定化合物 (I) 和饱和环状碳酸酯的体积比优选为 50 : 50 ~ 95 : 5, 更优选为 60 : 40 ~ 90 : 10。链状碳酸酯的比例如果太少, 则获得的非水电解液的粘度上升, 而如果太多, 则锂盐的离解度降低, 获得的非水电解液的电导率有时降低。

[0257] 另外, 其他链状碳酸酯相对于特定化合物 (I) 和饱和环状碳酸酯的总量的体积比通常为 30 体积%以下, 优选为 25 体积%以下。通过非水电解液 (I) 中含有其他的链状碳酸酯, 即使在只含有特定化合物 (I) 和饱和环状碳酸酯时溶质难以溶解的情况下, 也能发挥容易溶解的效果, 其含量比例如果超过该上限, 则循环特性有时恶化。

[0258] 在非水电解液 (I) 中, 特别优选的非水溶剂的组合及其体积比如下, 但本发明并不限于下面的情况。

[0259] (1) 碳酸亚乙酯 (EC) 和碳酸乙基正丙基酯 (EPC)

[0260] EC : EPC = 10 : 90 ~ 40 : 60, 更优选为 20 : 80 ~ 30 : 70

[0261] (2) EC 和碳酸二丙酯 (DPC)

[0262] EC : DPC = 10 : 90 ~ 40 : 60, 更优选为 20 : 80 ~ 30 : 70

[0263] (3) EC 和碳酸乙基正丁基酯 (EBC)

[0264] EC : EBC = 10 : 90 ~ 40 : 60, 更优选为 20 : 80 ~ 30 : 70

[0265] (4) 氟碳酸亚乙酯 (FEC)、EC 和碳酸乙基正丙基酯 (EPC)

[0266] FEC : EC : EPC = 5 : 5 : 90 ~ 25 : 25 : 50, 更优选为 10 : 10 : 80 ~ 20 : 20 : 60

[0267] (5) FEC 和 EPC

[0268] FEC : EPC = 10 : 90 ~ 40 : 60, 更优选为 20 : 80 ~ 30 : 70

[0269] (6) FEC 和 DPC

[0270] FEC : DPC = 10 : 90 ~ 40 : 60, 更优选为 20 : 80 ~ 30 : 70

[0271] (7) FEC 和 EBC

[0272] FEC : EBC = 10 : 90 ~ 40 : 60, 更优选为 20 : 80 ~ 30 : 70

[0273] 另外, 上述 (1) ~ (7) 的组合中, 还可以组合作为其他链状碳酸酯的碳酸二甲酯 (DMC)、碳酸乙基甲基酯 (EMC)、碳酸二乙酯 (DEC), 例如可列举下面的组合和体积比。

[0274] (8) EC+EPC+DEC

[0275] EC : EPC : DEC = 10 ~ 40 : 40 ~ 80 : 10 ~ 30

[0276] (9) EC+DPC+DEC

[0277] EC : DPC : DEC = 10 ~ 40 : 40 ~ 80 : 10 ~ 30

[0278] (10) FEC+EPC+DEC

[0279] FEC : EPC : DEC = 10 ~ 40 : 40 ~ 80 : 10 ~ 30

[0280] (11) FEC+DPC+DEC

[0281] FEC : DPC : DEC = 10 ~ 40 : 40 ~ 80 : 10 ~ 30

[0282] 另外, 在上述优选的组合例中, EPC、DPC、EBC 还可以是其烷基的氢原子被氟原子取代而得到的物质。

[0283] 接着, 除了上述组合以外, 相对于非水电解液 (I), 后述的特定碳酸酯通常以 0.01

重量%以上,优选为 0.1 重量%以上,更优选为 0.3 重量%以上,并且通常为 50 重量%以下,优选为 40 重量%以下,更优选为 30 重量%以下的范围添加。对于该范围的理由在后面叙述。

[0284] • I-1-1d. 其他:

[0285] 通过含有上述特定的链状碳酸酯(特定化合物(I))、饱和环状碳酸酯、和后述的特定碳酸酯的非水电解液(I)来提高充放电循环特性的详细理由还不清楚,但是推测如下。

[0286] 即,在非水电解液(I)中含有的特定化合物(I)通过具有碳原子数 3 以上的烷基或氟烷基,相对于含有上述金属原子的负极活性物质的活性变低,由此抑制了副反应,并抑制循环劣化。另外,通过使该链状碳酸酯的烷基或氟烷基的合计碳原子数为 5 以上,也能获得同样的效果。这样,在抑制链状碳酸酯的副反应的状况下,通过后述的特定碳酸酯形成良好的覆盖膜。并且,通过饱和环状碳酸酯,提高电解质的溶解性,由此可以提高充放电循环特性。

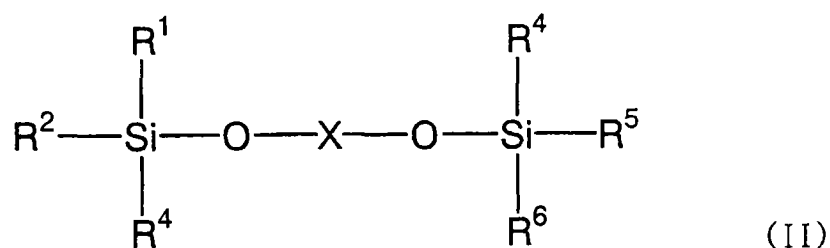
[0287] 另外,通过同时使用这样的特定化合物(I)、饱和环状碳酸酯、和后述的特定碳酸酯而获得的本发明的效果,是在使用含有选自 Si 原子、Sn 原子和 Pb 原子中的至少一种原子作为负极活性物质的物质时特有的,如后述的[实施例-比较例组 I]所示,使用碳材料作为负极活性物质时,得不到这样的长期充放电循环特性的改善效果。

[0288] <I-1-2. 成分(ii)>

[0289] 成分(ii)是下述通式(II)表示的化合物(下面适当地简称为“特定化合物(II)”)。

[0290] [化学式 16]

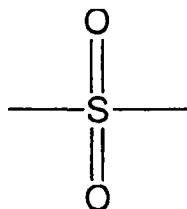
[0291]



[0292] (上述式(II)中, X 表示

[0293] [化学式 17]

[0294]

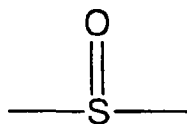


[0295] (下面,有时将其记为“-SO₂-”)

[0296] 或者

[0297] [化学式 18]

[0298]



[0299] (下面,有时将其记为“-SO-”)

[0300] $R^1 \sim R^6$ 分别独立地表示未取代的烷基或被卤原子取代的烷基)。

[0301] 在上述通式 (II) 中, X 表示上述的 $-SO_2-$ 或 $-SO-$, $-SO_2-$ 的情况下为硫酸酯 (采取硫酸酯结构的化合物), $-SO-$ 的情况下为亚硫酸酯 (采取亚硫酸酯结构的化合物)。

[0302] 在上述通式 (II) 中, $R^1 \sim R^6$ 分别独立地表示未取代的烷基或被卤原子取代的烷基。该烷基的碳原子数通常为 1 以上、6 以下, 优选为 3 以下。如果 n 太大, 则单位重量的特定化合物 (II) 的效果减弱, 含有特定化合物 (II) 的效果有时不能充分表现。

[0303] 作为烷基的具体例子, 可列举如下基团:

[0304] 甲基、

[0305] 乙基、

[0306] 正丙基、

[0307] 异丙基、

[0308] 正丁基、

[0309] 仲丁基、

[0310] 异丁基、

[0311] 叔丁基、

[0312] 正戊基、

[0313] 1- 甲基丁基、

[0314] 2- 甲基丁基、

[0315] 3- 甲基丁基、

[0316] 1, 2- 二甲基丙基、

[0317] 1- 乙基丙基、

[0318] 正己基、

[0319] 1- 甲基戊基、

[0320] 2- 甲基戊基、

[0321] 3- 甲基戊基、

[0322] 4- 甲基戊基、

[0323] 1, 2- 二甲基丁基、

[0324] 1, 3- 二甲基丁基、

[0325] 2, 3- 二甲基丁基、

[0326] 2- 乙基丁基、

[0327] 3- 乙基丁基等。

[0328] 这些当中, 特别优选甲基、乙基、正丙基。

[0329] $R^1 \sim R^6$ 为被卤原子取代的烷基时, 可以是烷基的部分氢原子被卤原子取代, 也可以是全部氢原子被卤原子取代。作为卤原子, 可列举氟原子、氯原子等, 因为耐氧化性高, 故优选氟原子。卤原子的取代数没有特别限制, 但优选每一个烷基为 6 以下, 更优选为 3 以下。

[0330] 作为被卤原子取代的烷基,在卤原子是氟原子时,可列举如下基团:

- [0331] 氟甲基、
- [0332] 1- 氟乙基、
- [0333] 2- 氟乙基、
- [0334] 1- 氟正丙基、
- [0335] 2- 氟正丙基、
- [0336] 3- 氟正丙基、
- [0337] 二氟甲基、
- [0338] 1,1- 二氟乙基、
- [0339] 1,2- 二氟乙基、
- [0340] 2,2- 二氟乙基、
- [0341] 1,1- 二氟正丙基、
- [0342] 1,2- 二氟正丙基、
- [0343] 1,3- 二氟正丙基、
- [0344] 2,2- 二氟正丙基、
- [0345] 2,3- 二氟正丙基、
- [0346] 3,3- 二氟正丙基、
- [0347] 三氟甲基、
- [0348] 1,1,2- 三氟乙基、
- [0349] 1,2,2- 三氟乙基、
- [0350] 2,2,2- 三氟乙基、
- [0351] 1,1,2- 三氟正丙基、
- [0352] 1,2,2- 三氟正丙基、
- [0353] 1,1,3- 三氟正丙基、
- [0354] 1,2,3- 三氟正丙基、
- [0355] 1,3,3- 三氟正丙基、
- [0356] 2,2,3- 三氟正丙基、
- [0357] 2,3,3- 三氟正丙基、
- [0358] 3,3,3- 三氟正丙基等。

[0359] 另外,还可以同样地列举将上述列举的氟原子用其他卤原子替换而获得的基团作为被卤原子取代的烷基的例子。

[0360] 这些当中,从稳定性和制造的容易程度来看,优选下述基团:

- [0361] 氟甲基、
- [0362] 三氟甲基、
- [0363] 2- 氟乙基、
- [0364] 2,2- 二氟乙基、
- [0365] 2,2,2- 三氟乙基、
- [0366] 3- 氟正丙基、
- [0367] 3,3,3- 三氟正丙基。

[0368] 上述通式 (II) 中, $R^1 \sim R^6$ 可以彼此相同也可以不同, 但从制造的容易程度来看, 优选相同的。

[0369] 因此, 作为特定化合物 (II) 的具体例子, 可列举下述化合物:

[0370] 双(三甲基甲硅烷基)硫酸酯、

[0371] 双{三(氟甲基)甲硅烷基}硫酸酯、

[0372] 双(三乙基甲硅烷基)硫酸酯、

[0373] 双{三(2-氟乙基)}硫酸酯、

[0374] 双{三(2,2-二氟乙基)}硫酸酯、

[0375] 双{三(2,2,2-三氟乙基)}硫酸酯、

[0376] 双(三正丙基)硫酸酯、

[0377] 双{三(3-氟正丙基)}硫酸酯、

[0378] 双{三(3,3,3-三氟正丙基)}硫酸酯等含硅硫酸酯;

[0379] 双(三甲基甲硅烷基)亚硫酸酯、

[0380] 双{三(氟甲基)甲硅烷基}亚硫酸酯、

[0381] 双(三乙基甲硅烷基)亚硫酸酯、

[0382] 双{三(2-氟乙基)}亚硫酸酯、

[0383] 双{三(2,2-二氟乙基)}亚硫酸酯、

[0384] 双{三(2,2,2-三氟乙基)}亚硫酸酯、

[0385] 双(三正丙基)亚硫酸酯、

[0386] 双{三(3-氟正丙基)}亚硫酸酯、

[0387] 双{三(3,3,3-三氟正丙基)}亚硫酸酯等含硅亚硫酸酯等。

[0388] 其中, 优选上述通式 (II) 中 $R^1 \sim R^6$ 各自独立地为未取代或被氟原子取代的碳原子数 1 ~ 3 的烷基。作为其具体例子, 可列举下述化合物:

[0389] 双(三甲基甲硅烷基)硫酸酯、

[0390] 双(三乙基甲硅烷基)硫酸酯、

[0391] 双{三(2-氟乙基)}硫酸酯、

[0392] 双{三(2,2,2-三氟乙基)}硫酸酯、

[0393] 双(三正丙基)硫酸酯、

[0394] 双(三甲基甲硅烷基)亚硫酸酯、

[0395] 双(三乙基甲硅烷基)亚硫酸酯、

[0396] 双{三(2-氟乙基)}亚硫酸酯、

[0397] 双{三(2,2,2-三氟乙基)}亚硫酸酯、

[0398] 双(三正丙基)亚硫酸酯等。

[0399] 这些当中, 优选 $R^1 \sim R^6$ 是相同的基团, 另外, 上述通式 (II) 中 $R^1 \sim R^6$ 表示相同的基团, 特别优选未取代或被氟原子取代的碳原子数 1 ~ 2 的烷基。从工业上容易获得的观点考虑, 特别优选未取代的碳原子数 1 ~ 2 的烷基。

[0400] 特定化合物 (II) 的分子量没有限制, 只要不显著损害本发明效果, 则是任意的, 但通常为 100 以上, 优选为 110 以上。上限也没有特别限制, 但是因为粘度上升, 通常为 400 以下, 优选为 300 以下是实用的。

[0401] 特定化合物的 (II) 的制造方法也没有特别限制,可以任意选择公知方法来制造。

[0402] 以上说明的特定化合物 (II) 在非水电解液 (II) 中可以单独使用任何一种,也可以以任意的组合和比例同时使用 2 种以上。

[0403] 特定化合物 (II) 相对于非水电解液 (II) 的添加量没有特别限制,只要不显著损害本发明的效果,则是任意的,但相对于非水电解液 (II),其含有浓度通常为 0.01 重量%以上,优选为 0.1 重量%以上,并且通常为 10 重量%以下,优选为 5 重量%以下。特定化合物 (II) 的添加量如果太少,则在非水电解质二次电池中使用非水电解液时,获得的非水电解质二次电池很难表现出充分的循环特性改善效果。另一方面,特定化合物 (II) 的添加量如果太多,则非水电解液内的反应性上升,获得的非水电解质二次电池的电池特性有时降低。

[0404] 在非水电解液 (II) 中,特定化合物 (II) 和后述的特定碳酸酯的比例也是任意的,但以“特定化合物 (II) 的重量 / 特定碳酸酯的重量”表示的两者相对重量比通常为 0.0001 以上,优选为 0.001 以上,更优选为 0.01 以上,并且通常为 1000 以下,优选为 100 以下,更优选为 10 以下的范围。上述相对重量比太低或太高,都难以获得协同效果。

[0405] 如果使用含有上述特定化合物 (II) 和后述的特定碳酸酯的非水电解液 (II),则能够提高非水电解质二次电池的充放电循环特性。其详细的理由虽然还不明确,但是推测如下。即,由于在非水电解液 (II) 中含有的特定化合物 (II) 和特定碳酸酯都发生反应,在负极活性物质的表面形成良好的保护覆盖层,由此抑制了副反应,并可抑制循环劣化。虽然详细情况不明确,但是推测通过使特定化合物 (II) 和特定碳酸酯同时存在于电解液中,任何一种形态都会有助于提高保护覆盖膜的特性。

[0406] 另外,通过同时使用这样的特定化合物 (II) 和后述的特定碳酸酯获得的本发明的效果,是在使用含有选自 Si 原子、Sn 原子和 Pb 原子中的至少一种原子作为负极活性物质的物质时所特有的,如后述的 [实施例 - 比较例组 II] 所示,使用碳材料作为负极活性物质时,不能得到这样的长期充放电循环特性的改善效果。

[0407] <I-1-3. 成分 (iii)>

[0408] 成分 (iii) 是下述通式 (III-1) 表示的化合物 (下面,适当地将其简称为“特定化合物 (III)”)。

[0409] [化学式 19]

[0410] $A-N=C=O$ (III-1)

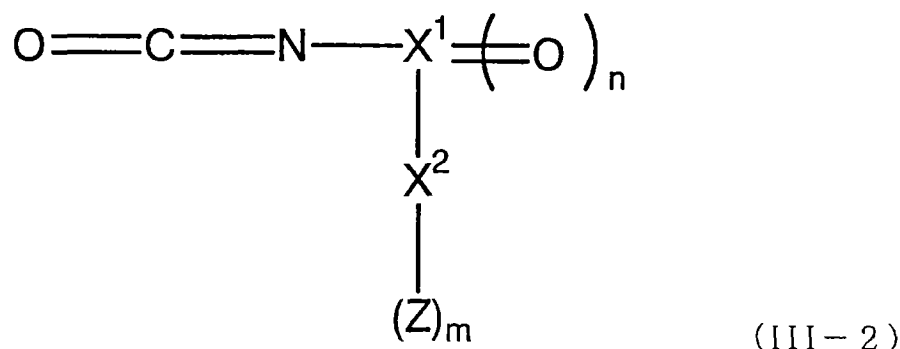
[0411] 在上述式 (III-1) 中,A 表示氢以外的任意元素或基团。从式 (III-1) 表示的化合物的电化学稳定性考虑,优选 A 为芳基或具有芳基作为取代基的基团以外的元素或基团。即,优选 A 为芳基以外的元素或基团,另外,优选具有芳基作为取代基的基团以外的元素或基团。

[0412] 此外,从作为特定化合物 (III) 的有机物的稳定性或生成的保护覆盖层的稳定性来看,A 是元素时优选卤素,是各种官能团时优选可以具有取代基的链状或环状的饱和或不饱和的烷基。

[0413] 另外,在特定化合物 (III) 中,优选下述通式 (III-2) 或通式 (III-3) 表示的化合物。

[0414] [化学式 20]

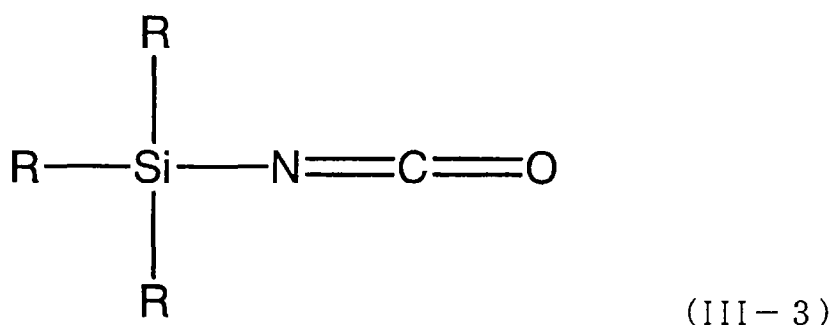
[0415]



[0416] (上述式(III-2)中, X^1 或 X^2 分别独立地表示氢以外的元素, Z 表示任意的元素或基团, m 和 n 分别独立地表示 1 以上的整数。 m 为 2 以上时, 各个 Z 可以相同也可以不同)。

[0417] [化学式 21]

[0418]



[0419] (上述式(III-3)中, R 分别独立地表示可以具有取代基的烷基或芳基。另外, 多个 R 可以相互结合而形成环)。

[0420] 下面, 对式(III-2)、式(III-3)更详细地进行说明。

[0421] 在式(III-2)中, X^1 和 X^2 分别独立地表示氢以外的元素。 X^1 、 X^2 只要能够使上述式(III-2)的化学结构成立, 则可以使用氢以外的任意元素。作为 X^1 的优选的具体例子, 可列举碳原子、硫原子、磷原子等。另外, 作为 X^2 的优选的具体例子, 可列举氧原子、氮原子等。

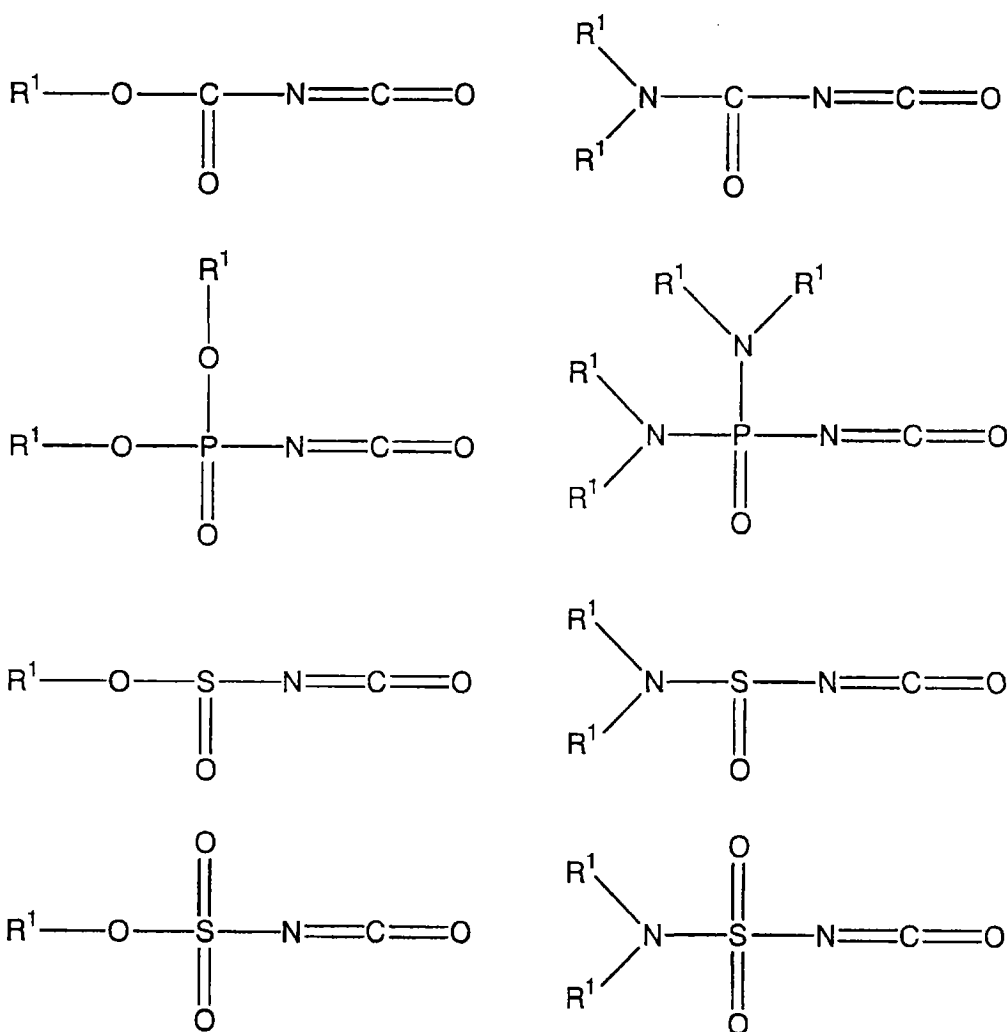
[0422] 另外, 在式(III-2)中, Z 表示任意的元素或基团。作为 Z 的优选的具体例子, 可列举烷基等。其中, 优选甲基、乙基、氟甲基、三氟甲基、2-氟乙基、2,2,2-三氟乙基等, 特别优选甲基、乙基, 另外, m 为 2 以上时, 各个 Z 可以相同也可以不同。另外, 多个 Z 可以适当地相互结合而形成环。

[0423] 此外, 在式(III-2)中, m 和 n 分别表示 1 以上的整数。

[0424] 作为式(III-2)表示的特定化合物中优选的具体例子, 可列举下面的化合物。另外, 在下面列举的化合物中, R^1 分别独立地表示烷基。作为 R^1 的具体例子, 可列举前面作为式(III-2)的 Z 优选的具体例子中所列举的烷基。

[0425] [化学式 22]

[0426]



[0427] 另一方面,在式(III-3)中,R分别独立地表示可以有取代基的烷基或芳基。

[0428] 这里,作为R的具体例子,R为烷基时,可列举甲基、乙基、氟甲基、三氟甲基、2-氟乙基、2,2,2-三氟乙基等。其中,优选甲基、乙基。

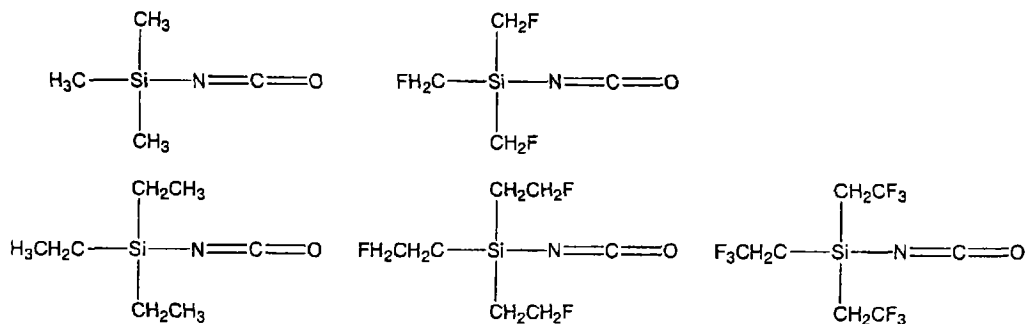
[0429] 另外,R为芳基时,作为具体例子,可列举苯基、邻甲苯磺酰基、间甲苯磺酰基、对甲苯磺酰基、邻氟苯基、间氟苯基、对氟苯基等。

[0430] 另外,R可以彼此相同,也可以不同。另外,多个R可以相互结合而形成环。

[0431] 作为特定化合物(III)的具体例子,可列举下面的化合物。

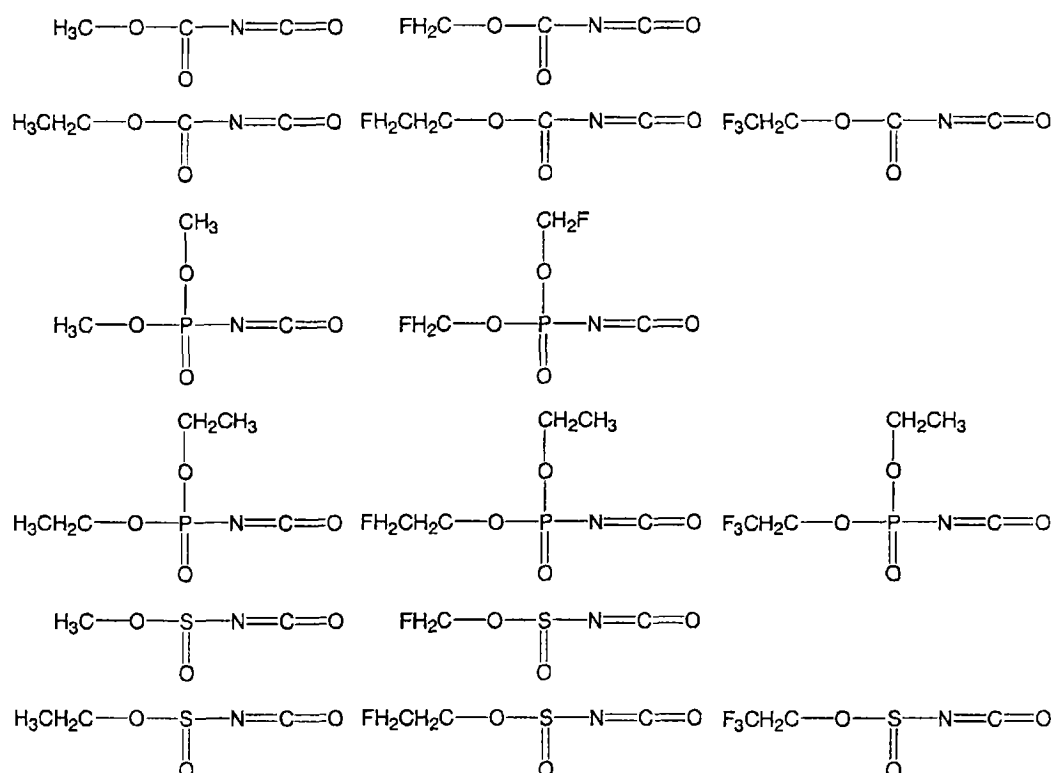
[0432] [化学式 23]

[0433]



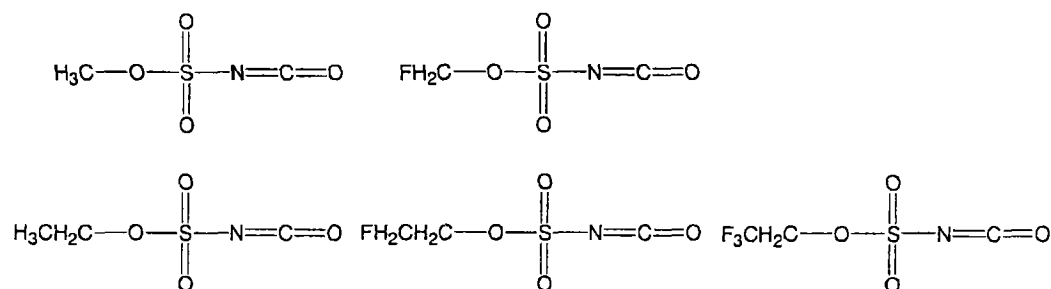
[0434] [化学式 24]

[0435]



[0436] [化学式 25]

[0437]



[0438] 特定化合物 (III) 在非水电解液 (III) 中可以单独使用一种,也可以以任意的组合和比例同时使用二种以上。

[0439] 特定化合物 (III) 的分子量没有限制,只要不显著损害本发明的效果,则是任意的,但通常为 100 以上。并且,上限没有特别限制,但通常为 300 以下,优选为 200 以下是实用的。

[0440] 特定化合物 (III) 相对于非水电解液 (III) 的添加量没有特别限制,只要不显著损害本发明的效果,则是任意的,但相对于非水电解液 (III),通常为 0.01 重量%以上,优选为 0.1 重量%以上,并且通常为 10 重量%以下,优选为 5 重量%以下。如果低于该范围的下限,则在非水电解质二次电池中使用非水电解液时,获得的非水电解质二次电池有时难以表现出充分的循环特性改善效果。另外,如果超过该上限,则在非水电解液内的反应性上升,得到的非水电解质二次电池的电池特性有时降低。

[0441] 另外,特定化合物 (III) 的制造方法也没有特别限制,可以任意使用公知的方法。

[0442] 在非水电解液 (III) 中,特定化合物 (III) 和后述的特定碳酸酯的比例是任意的,以“特定化合物 (III) 的重量 / 特定碳酸酯的重量”表示的两者相对重量比通常为 0.001 以上,优选为 0.01 以上,更优选为 0.1 以上,并且通常为 1000 以下,优选为 100 以下,更优选

为 10 以下。上述相对重量比太低或太高,都难以获得同时使用特定化合物(III)和特定碳酸酯的协同效果。

[0443] 通过使用含有上述特定化合物(III)和后述的特定碳酸酯的非水电解液(III),可以提高非水电解质二次电池的充放电循环特性。其理由虽然还不明确,但推测如下。即,由于在非水电解液(III)中含有的特定化合物(III)和特定碳酸酯都发生反应,在负极活性物质的表面形成良好的保护覆盖层,由此可抑制副反应,并且可以抑制循环劣化。

[0444] [I-2. 特定碳酸酯]

[0445] 本发明的特定碳酸酯是具有不饱和键和卤原子中至少之一的碳酸酯。即,本发明的特定碳酸酯可以只具有不饱和键,也可以只有卤原子,还可以具有不饱和键和卤原子两者。

[0446] 作为具有不饱和键的碳酸酯(将其适当地简称为“不饱和碳酸酯”),只要是具有碳碳双键或碳碳三键等碳碳不饱和键的碳酸酯,则没有其他限制,可以使用任意的不饱和碳酸酯。另外,具有芳香环的碳酸酯也包含在具有不饱和键的碳酸酯中。

[0447] 作为不饱和碳酸酯的例子,可列举碳酸亚乙烯酯衍生物类、被具有芳香环或碳碳不饱和键的取代基取代的碳酸亚乙酯衍生物类、碳酸苯基酯类、碳酸乙烯基酯类、碳酸烯丙基酯类等。

[0448] 作为碳酸亚乙烯酯衍生物类的具体例子,可列举下述化合物:

[0449] 碳酸亚乙烯酯、

[0450] 甲基碳酸亚乙烯酯、

[0451] 4,5-二甲基碳酸亚乙烯酯、

[0452] 苯基碳酸亚乙烯酯、

[0453] 4,5-二苯基碳酸亚乙烯酯等。

[0454] 作为被具有芳香环或碳碳不饱和键的取代基取代的碳酸亚乙酯衍生物类的具体例子,可列举下述化合物:

[0455] 乙烯基碳酸亚乙酯、

[0456] 4,5-二乙烯基碳酸亚乙酯、

[0457] 苯基碳酸亚乙酯、

[0458] 4,5-二苯基碳酸亚乙酯等。

[0459] 作为碳酸苯基酯类的具体例子,可列举下述化合物:

[0460] 碳酸二苯基酯、

[0461] 碳酸乙基苯基酯、

[0462] 碳酸甲基苯基酯、

[0463] 碳酸叔丁基苯基酯等。

[0464] 作为碳酸乙烯基酯类的具体例子,可列举下述化合物:

[0465] 碳酸二乙烯基酯、

[0466] 碳酸甲基乙烯基酯等。

[0467] 作为碳酸烯丙基酯类的具体例子,可列举下述化合物:

[0468] 碳酸二烯丙酯、

[0469] 碳酸烯丙基甲基酯等。

[0470] 这些不饱和碳酸酯中,作为特定碳酸酯,优选碳酸亚乙烯酯衍生物类、被具有芳香环或碳碳不饱和键的取代基取代的碳酸亚乙酯衍生物类,特别是碳酸亚乙烯酯、4,5-二苯基碳酸亚乙烯酯、4,5-二甲基碳酸亚乙烯酯、乙基碳酸亚乙酯,由于形成稳定的表面保护覆盖膜,故更优选使用。

[0471] 另一方面,作为具有卤原子的碳酸酯(适当地将其简称为“卤代碳酸酯”),只要具有卤原子即可,没有其他的特别限制,可以使用任意的卤代碳酸酯。

[0472] 作为卤原子的具体例子,可列举氟原子、氯原子、溴原子、碘原子。其中优选氟原子或氯原子,特别优选氟原子。另外,卤代碳酸酯所具有的卤原子数只要是1以上即可,没有特别限制,但通常为6以下,优选为4以下。卤代碳酸酯具有多个卤原子时,它们可以彼此相同也可以不同。

[0473] 作为卤代碳酸酯的例子,可列举碳酸亚乙酯衍生物类、碳酸二甲酯衍生物类、碳酸乙基甲基酯衍生物类、碳酸二乙酯衍生物类等。

[0474] 作为碳酸亚乙酯衍生物类的具体例子,可列举下述化合物:

[0475] 氟碳酸亚乙酯、

[0476] 氯碳酸亚乙酯、

[0477] 4,4-二氟碳酸亚乙酯、

[0478] 4,5-二氟碳酸亚乙酯、

[0479] 4,4-二氯碳酸亚乙酯、

[0480] 4,5-二氯碳酸亚乙酯、

[0481] 4-氟-4-甲基碳酸亚乙酯、

[0482] 4-氯-4-甲基碳酸亚乙酯、

[0483] 4,5-二氟-4-甲基碳酸亚乙酯、

[0484] 4,5-二氯-4-甲基碳酸亚乙酯、

[0485] 4-氟-5-甲基碳酸亚乙酯、

[0486] 4-氯-5-甲基碳酸亚乙酯、

[0487] 4,4-二氟-5-甲基碳酸亚乙酯、

[0488] 4,4-二氯-5-甲基碳酸亚乙酯、

[0489] 4-(氟甲基)-碳酸亚乙酯、

[0490] 4-(氯甲基)-碳酸亚乙酯、

[0491] 4-(二氟甲基)-碳酸亚乙酯、

[0492] 4-(二氯甲基)-碳酸亚乙酯、

[0493] 4-(三氟甲基)-碳酸亚乙酯、

[0494] 4-(三氯甲基)-碳酸亚乙酯、

[0495] 4-(氟甲基)-4-氟碳酸亚乙酯、

[0496] 4-(氯甲基)-4-氯碳酸亚乙酯、

[0497] 4-(氟甲基)-5-氟碳酸亚乙酯、

[0498] 4-(氯甲基)-5-氯碳酸亚乙酯、

[0499] 4-氟-4,5-二甲基碳酸亚乙酯、

[0500] 4-氯-4,5-二甲基碳酸亚乙酯、

- [0501] 4,5- 二氟 -4,5- 二甲基碳酸亚乙酯、
- [0502] 4,5- 二氯 -4,5- 二甲基碳酸亚乙酯、
- [0503] 4,4- 二氟 -5,5- 二甲基碳酸亚乙酯、
- [0504] 4,4- 二氯 -5,5- 二甲基碳酸亚乙酯等。
- [0505] 作为碳酸二甲酯衍生物类的具体例子,可列举下述化合物:
- [0506] 碳酸氟甲基甲基酯、
- [0507] 碳酸二氟甲基甲基酯、
- [0508] 碳酸三氟甲基甲基酯、
- [0509] 碳酸双(氟甲基)酯、
- [0510] 碳酸双(二氟甲基)酯、
- [0511] 碳酸双(三氟甲基)酯、
- [0512] 碳酸氯甲基甲基酯、
- [0513] 碳酸二氯甲基甲基酯、
- [0514] 碳酸三氯甲基甲基酯、
- [0515] 碳酸双(氯甲基)酯、
- [0516] 碳酸双(二氯甲基)酯、
- [0517] 碳酸双(三氯甲基)酯等。
- [0518] 作为碳酸乙基甲基酯衍生物类的具体例子,可列举下述化合物:
- [0519] 碳酸 2- 氟乙基甲基酯、
- [0520] 碳酸乙基氟甲基酯、
- [0521] 碳酸 2,2- 二氟乙基甲基酯、
- [0522] 碳酸 2- 氟乙基氟甲基酯、
- [0523] 碳酸乙基二氟甲基酯、
- [0524] 碳酸 2,2,2- 三氟乙基甲基酯、
- [0525] 碳酸 2,2- 二氟乙基氟甲基酯、
- [0526] 碳酸 2- 氟乙基二氟甲基酯、
- [0527] 碳酸乙基三氟甲基酯、
- [0528] 碳酸 2- 氯乙基甲基酯、
- [0529] 碳酸乙基氯甲基酯、
- [0530] 碳酸 2,2- 二氯乙基甲基酯、
- [0531] 碳酸 2- 氯乙基氯甲基酯、
- [0532] 碳酸乙基二氯甲基酯、
- [0533] 碳酸 2,2,2- 三氯乙基甲基酯、
- [0534] 碳酸 2,2- 二氯乙基氯甲基酯、
- [0535] 碳酸 2- 氯乙基二氯甲基酯、
- [0536] 碳酸乙基三氯甲基酯等。
- [0537] 作为碳酸二乙酯衍生物类的具体例子,可列举下述化合物:
- [0538] 碳酸乙基-(2- 氟乙基)酯、
- [0539] 碳酸乙基-(2,2- 二氟乙基)酯、

- [0540] 碳酸双(2-氟乙基)酯、
- [0541] 碳酸乙基-(2,2,2-三氟乙基)酯、
- [0542] 碳酸2,2-二氟乙基-2'-氟乙基酯、
- [0543] 碳酸双(2,2-二氟乙基)酯、
- [0544] 碳酸2,2,2-三氟乙基-2'-氟乙基酯、
- [0545] 碳酸2,2,2-三氟乙基-2',2'-二氟乙基酯、
- [0546] 碳酸双(2,2,2-三氟乙基)酯、
- [0547] 碳酸乙基-(2-氯乙基)酯、
- [0548] 碳酸乙基-(2,2-二氯乙基)酯、
- [0549] 碳酸双(2-氯乙基)酯、
- [0550] 碳酸乙基(2,2,2-三氯乙基)酯、
- [0551] 碳酸2,2-二氯乙基-2'-氯乙基酯、
- [0552] 碳酸双(2,2-二氯乙基)酯、
- [0553] 碳酸2,2,2-三氯乙基-2'-氯乙基酯、
- [0554] 碳酸2,2,2-三氯乙基-2',2'-二氯乙基酯、
- [0555] 碳酸双(2,2,2-三氯乙基)酯等。

[0556] 这些卤代碳酸酯中,优选具有氟原子的碳酸酯,更优选具有氟原子的碳酸亚乙酯衍生物类,特别是氟碳酸亚乙酯、4-(氟甲基)-碳酸亚乙酯、4,4-二氟碳酸亚乙酯、4,5-二氟碳酸亚乙酯,由于形成界面保护覆盖膜,故更优选使用。

[0557] 另外,作为特定碳酸酯,还可以使用同时具有不饱和键和卤原子的碳酸酯(适当地将其简称为“卤代不饱和碳酸酯”)。作为卤代不饱和碳酸酯,没有特别限制,只要不显著损害本发明的效果,则可以使用任意的卤代不饱和碳酸酯。

[0558] 作为卤代不饱和碳酸酯的例子,可列举碳酸亚乙烯酯衍生物类、被具有芳香环或碳碳不饱和键的取代基取代的碳酸亚乙酯衍生物类、碳酸烯丙酯类等。

[0559] 作为碳酸亚乙烯酯衍生物类的具体例子,可列举下述化合物:

- [0560] 氟碳酸亚乙烯酯、
- [0561] 4-氟-5-甲基碳酸亚乙烯酯、
- [0562] 4-氟-5-苯基碳酸亚乙烯酯、
- [0563] 氯碳酸亚乙烯酯、
- [0564] 4-氯-5-甲基碳酸亚乙烯酯、
- [0565] 4-氯-5-苯基碳酸亚乙烯酯等。

[0566] 作为被具有芳香环或碳-碳不饱和键的取代基取代的碳酸亚乙酯衍生物类的具体例子,可列举下述化合物:

- [0567] 4-氟-4-乙基碳酸亚乙酯、
- [0568] 4-氟-5-乙基碳酸亚乙酯、
- [0569] 4,4-二氟-4-乙基碳酸亚乙酯、
- [0570] 4,5-二氟-4-乙基碳酸亚乙酯、
- [0571] 4-氯-5-乙基碳酸亚乙酯、
- [0572] 4,4-二氯-4-乙基碳酸亚乙酯、

- [0573] 4,5-二氯-4-乙烯基碳酸亚乙酯、
[0574] 4-氟-4,5-二乙烯基碳酸亚乙酯、
[0575] 4,5-二氟-4,5-二乙烯基碳酸亚乙酯、
[0576] 4-氯-4,5-二乙烯基碳酸亚乙酯、
[0577] 4,5-二氯-4,5-二乙烯基碳酸亚乙酯、
[0578] 4-氟-4-苯基碳酸亚乙酯、
[0579] 4-氟-5-苯基碳酸亚乙酯、
[0580] 4,4-二氟-5-苯基碳酸亚乙酯、
[0581] 4,5-二氟-4-苯基碳酸亚乙酯、
[0582] 4-氯-4-苯基碳酸亚乙酯、
[0583] 4-氯-5-苯基碳酸亚乙酯、
[0584] 4,4-二氯-5-苯基碳酸亚乙酯、
[0585] 4,5-二氯-4-苯基碳酸亚乙酯、
[0586] 4,5-二氟-4,5-二苯基碳酸亚乙酯、
[0587] 4,5-二氯-4,5-二苯基碳酸亚乙酯等。
[0588] 作为碳酸苯基酯类的具体例子,可列举下述化合物:
[0589] 碳酸氟甲基苯基酯、
[0590] 碳酸 2-氟乙基苯基酯、
[0591] 碳酸 2,2-二氟乙基苯基酯、
[0592] 碳酸 2,2,2-三氟乙基苯基酯、
[0593] 碳酸氯甲基苯基酯、
[0594] 碳酸 2-氯乙基苯基酯、
[0595] 碳酸 2,2-二氯乙基苯基酯、
[0596] 碳酸 2,2,2-三氯乙基苯基酯等。
[0597] 作为碳酸乙烯酯类的具体例子,可列举下述化合物:
[0598] 碳酸氟甲基乙烯基酯、
[0599] 碳酸 2-氟乙基乙烯基酯、
[0600] 碳酸 2,2-二氟乙基乙烯基酯、
[0601] 碳酸 2,2,2-三氟乙基乙烯基酯、
[0602] 碳酸氯甲基乙烯基酯、
[0603] 碳酸 2-氯乙基乙烯基酯、
[0604] 碳酸 2,2-二氯乙基乙烯基酯、
[0605] 碳酸 2,2,2-三氯乙基乙烯基酯等。
[0606] 作为碳酸烯丙酯类的具体例子,可列举下述化合物:
[0607] 碳酸氟甲基烯丙基酯、
[0608] 碳酸 2-氟乙基烯丙基酯、
[0609] 碳酸 2,2-二氟乙基烯丙基酯、
[0610] 碳酸 2,2,2-三氟乙基烯丙基酯、
[0611] 碳酸氯甲基烯丙基酯、

[0612] 碳酸 2- 氯乙基烯丙基酯、

[0613] 碳酸 2,2- 二氯乙基烯丙基酯、

[0614] 碳酸 2,2,2- 三氯乙基烯丙基酯等。

[0615] 上述卤代不饱和碳酸酯的例子中,作为特定的碳酸酯,单独使用时特别优选使用效果好的选自碳酸亚乙烯酯、乙烯基碳酸亚乙酯、氟碳酸亚乙酯和 4,5- 二氟碳酸亚乙酯以及它们的衍生物中的一种以上化合物。

[0616] 另外,特定碳酸酯的分子量没有特别限制,只要不显著损害本发明的效果,则是任意的,但通常为 50 以上,优选为 80 以上,并且通常为 250 以下,优选为 150 以下。如果分子量太大,则特定碳酸酯在非水电解液中的溶解性降低,有时会难以充分发现出本发明的效果。

[0617] 另外,特定碳酸酯的制造方法也没有特别限制,可以任意选择公知的方法来制造。

[0618] 对于以上说明的特定碳酸酯,可以在本发明的第一非水电解液中单独含有任意一种,也可以以任意的组合和比例同时含有 2 种以上。

[0619] 另外,特定碳酸酯相对于本发明的第一非水电解液的添加量没有限制,只要不损害本发明的效果,则是任意的,但相对于本发明的第一非水电解液,其含有浓度通常为 0.01 重量%以上,优选为 0.1 重量%以上,更优选为 0.3 重量%以上,并且通常为 70 重量%以下,优选为 50 重量%以下,更优选 40 重量%以下。如果低于该范围的下限,则在非水电解质二次电池中使用本发明的第一非水电解液时,该非水电解质二次电池有时会难以表现出充分的循环特性的改善效果,另外,如果特定碳酸酯的比例太大,则在非水电解质二次电池中使用本发明的第一非水电解液时,该非水电解质二次电池的高温保存特性和涓流充电特性有降低的倾向,特别是有时气体产生量变多,放电容量保持率降低。

[0620] 另外,在非水电解液 (I) 中,可认为是上述特定化合物 (I) 和 / 或饱和环状碳酸酯是具有不饱和键和 / 或卤原子的碳酸酯的情况。这时,该特定化合物 (I) 和 / 或饱和环状碳酸酯由于还作为特定碳酸酯发挥作用,因此没有必要使用其他的特定碳酸酯。

[0621] [I-3. 非水溶剂]

[0622] 作为本发明的第一非水电解液所含有的非水溶剂,在不显著损害本发明效果的范围内,可以使用任意的溶剂。另外,非水溶剂可以单独使用一种,也可以以任意的组合和比例同时使用 2 种以上。

[0623] 作为通常使用的非水溶剂的例子,可列举下述溶剂:

[0624] 环状碳酸酯、

[0625] 链状碳酸酯、

[0626] 链状和环状羧酸酯、

[0627] 链状和环状醚类、

[0628] 含磷有机溶剂、

[0629] 含硫有机溶剂等。

[0630] 环状碳酸酯的种类没有特别限制,作为通常使用的环状碳酸酯的例子,除了相当于上述特定碳酸酯的碳酸酯以外,还可列举下述碳酸酯:

[0631] 碳酸亚乙酯、

[0632] 碳酸亚丙酯、

[0633] 碳酸亚丁酯等。

[0634] 这些当中,碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯因为介电常数高,溶质容易溶解,在制成非水电解质二次电池时,循环特性良好,是优选的。因此,本发明的第一非水电解液优选除了作为非水溶剂的相当于上述特定碳酸酯的碳酸酯以外,还含有碳酸亚乙酯和 / 或碳酸亚丙酯。

[0635] 另外,链状碳酸酯的种类没有特别限制,但作为通常使用的链状碳酸酯的例子,除了相当于上述特定碳酸酯的碳酸酯以外,还可列举下述碳酸酯:

[0636] 碳酸二甲酯、

[0637] 碳酸乙基甲基酯、

[0638] 碳酸二乙酯、

[0639] 碳酸甲基正丙基酯、

[0640] 碳酸乙基正丙基酯、

[0641] 碳酸二正丙基酯等。

[0642] 因此,本发明的第一非水电解液优选除了作为非水溶剂的相当于上述特定碳酸酯的碳酸酯以外,还含有选自碳酸二甲酯、碳酸乙基甲基酯、碳酸二乙酯、碳酸甲基正丙基酯、碳酸乙基正丙基酯、碳酸二正丙基酯中的至少一种。这些当中,优选碳酸二乙酯、碳酸甲基正丙基酯、碳酸乙基正丙基酯,特别是碳酸二乙酯,在制成非水电解质二次电池时,循环特性良好,是优选的。

[0643] 另外,链状羧酸酯的种类也没有特别限制,作为通常使用的链状羧酸酯的例子,可列举下述链状羧酸酯:

[0644] 醋酸甲酯、

[0645] 醋酸乙酯、

[0646] 醋酸正丙酯、

[0647] 醋酸异丙酯、

[0648] 醋酸正丁酯、

[0649] 醋酸异丁酯、

[0650] 醋酸叔丁酯、

[0651] 丙酸甲酯、

[0652] 丙酸乙酯、

[0653] 丙酸正丙酯、

[0654] 丙酸异丙酯、

[0655] 丙酸正丁酯、

[0656] 丙酸异丁酯、

[0657] 丙酸叔丁酯等。

[0658] 这些当中,更优选醋酸乙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯。

[0659] 另外,环状羧酸酯的种类也没有特别限制,作为通常使用的环状羧酸酯的例子,可列举下述环状羧酸酯:

[0660] γ -丁内酯、

[0661] γ -戊内酯、

[0662] δ -戊内酯等。

[0663] 这些当中,更优选 γ -丁内酯。

[0664] 此外,链状醚的种类也没有特别限制,作为通常使用的链状醚的例子,可列举下述链状醚:

[0665] 二甲氧基甲烷、

[0666] 二甲氧基乙烷、

[0667] 二乙氧基甲烷、

[0668] 二乙氧基乙烷、

[0669] 乙氧基甲氧基甲烷、

[0670] 乙氧基甲氧基乙烷等。

[0671] 这些当中,更优选二甲氧基乙烷、二乙氧基乙烷。

[0672] 另外,环状醚的种类也没有特别限制,作为通常使用的环状醚的例子,可列举下述环状醚:

[0673] 四氢呋喃、

[0674] 2-甲基四氢呋喃等。

[0675] 此外,含磷有机溶剂的种类也没有特别限制,作为通常使用的含磷有机溶剂的例子,可列举下述含磷有机溶剂:

[0676] 磷酸三甲酯、

[0677] 磷酸三乙酯、

[0678] 磷酸三苯基酯等磷酸酯类;

[0679] 亚磷酸三甲酯、

[0680] 亚磷酸三乙酯、

[0681] 亚磷酸三苯基酯等亚磷酸酯类;

[0682] 三甲基膦氧化物、

[0683] 三乙基膦氧化物、

[0684] 三苯基膦氧化物等膦氧化物类等。

[0685] 另外,含硫有机溶剂的种类也没有特别限制,作为通常使用的含硫有机溶剂的例子,可列举下述含硫有机溶剂:

[0686] 亚硫酸亚乙酯、

[0687] 1,3-丙磺酸内酯、

[0688] 1,4-丁磺酸内酯、

[0689] 甲磺酸甲酯、

[0690] 二甲磺酸丁酯、

[0691] 环丁砜、

[0692] 环丁烯砜(sulfolene)、

[0693] 二甲基砜、

[0694] 二苯砜、

[0695] 甲基苯基砜、

[0696] 二丁二硫、

[0697] 二环己基二硫、

[0698] 一硫化四甲基秋兰姆、

[0699] N,N-二甲基甲磺酰胺、

[0700] N,N-二乙基甲磺酰胺等。

[0701] 这些当中,优选使用作为环状碳酸酯的碳酸亚乙酯和/或碳酸亚丙酯,更优选同时使用这些环状碳酸酯和链状碳酸酯。

[0702] 这样,同时使用环状碳酸酯和链状碳酸酯作为非水溶剂时,在本发明第一非水电解液的非水溶剂中链状碳酸酯所占的优选的含量通常为 30 重量%以上,优选为 50 重量%以上,并且通常为 95 重量%以下,优选为 90 重量%以下。另一方面,在本发明第一非水电解液的非水溶剂中环状碳酸酯所占的优选的含量通常为 5 重量%以上,优选为 10 重量%以上,并且通常为 50 重量%以下,优选为 40 重量%以下。如果链状碳酸酯的比例太少,则本发明的第一非水电解液的粘度有时上升,如果链状碳酸酯的比例太大,则作为电解质的锂盐的离解度降低,本发明的第一非水电解液的电导率有时降低。

[0703] 另外,在非水电解液(I)中,由于饱和环状碳酸酯发挥作为非水溶剂的功能,因此,除了上述特定化合物(I)和饱和环状碳酸酯以外,还可以含有其他非水溶剂,但并不是必须的。与其他非水溶剂同时使用时,饱和环状碳酸酯和其他非水溶剂的总量优选满足上述非水溶剂的含量范围。

[0704] [I-4. 电解质]

[0705] 本发明的第一非水电解液中使用的电解质没有限制,只要是目标的非水电解质二次电池中作为电解质使用的即可,可以任意采用公知的电解质。在锂二次电池中使用本发明的第一非水电解液时,通常使用锂盐作为电解质。

[0706] 作为电解质的具体例子,可列举下述物质:

[0707] LiClO_4 、

[0708] LiAsF_6 、

[0709] LiPF_6 、

[0710] Li_2CO_3 、

[0711] LiBF_4 等无机锂盐;

[0712] LiCF_3SO_3 、

[0713] $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、

[0714] $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、

[0715] 1,3-六氟丙烷二磺酰亚胺化锂、

[0716] 1,2-四氟乙烷二磺酰亚胺化锂、

[0717] $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、

[0718] $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、

[0719] $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ 、

[0720] $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、

[0721] $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、

[0722] $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、

[0723] $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3)_2$ 、

[0724] $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、

[0725] $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、

[0726] $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 等含氟有机锂盐；

[0727] 二（草酸根合）硼酸锂、

[0728] 三（草酸根合）磷酸锂、

[0729] 二氟草酸根合硼酸锂等含二羧酸络合锂盐；

[0730] KPF_6 、

[0731] NaPF_6 、

[0732] NaBF_4 、

[0733] NaCF_3SO_3 等钠盐或钾盐等。

[0734] 这些当中，优选 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、1,2- 四氟乙烷二磺酰亚胺化锂，特别优选 LiPF_6 、 LiBF_4 。

[0735] 另外，电解质可以单独使用一种，也可以以任意的组合和比例同时使用二种以上。其中，如果同时使用两种特定的无机锂盐，或者同时使用无机锂盐与含氟有机锂盐，则可以抑制涓流充电时的气体产生或者抑制高温保存后的劣化，故优选。特别优选同时使用 LiPF_6 与 LiBF_4 ，或者同时使用 LiPF_6 、 LiBF_4 等无机锂盐和 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 等含氟有机锂盐。

[0736] 同时使用 LiPF_6 和 LiBF_4 时，相对于全部电解质， LiBF_4 通常优选以 0.01 重量%～20 重量%的比例含有。 LiBF_4 的离解度低，其比率太高时，有时会增加电解液的电阻。

[0737] 另一方面，同时使用 LiPF_6 、 LiBF_4 等无机锂盐和 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 等含氟有机锂盐时，无机锂盐在全部电解质中所占的比例通常优选为 70 重量%～99 重量%的范围。一般来说，含氟有机锂盐与无机锂盐相比，其分子量大，因而其比例太高时，溶剂在电解质中所占的比例降低，有时会增加电解液的电阻。

[0738] 另外，本发明的第一非水电解液中的锂盐浓度在没有显著影响本发明效果的范围内是任意的，但通常为 $0.5\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 以上，优选为 $0.6\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 以上，更优选为 $0.8\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 以上，且通常为 $3\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 以下，优选为 $2\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 以下，更优选为 $1.5\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 以下的范围。如果该浓度太低，则非水电解液的电导率有时不充分，而如果浓度太高，则由于粘度的升高而使电导率降低，使用本发明的第一非水电解液的非水电解质二次电池的性能有时会降低。

[0739] [I-5. 添加剂]

[0740] 在不损害本发明效果的范围内，本发明的第一非水电解液优选含有各种添加剂。作为添加剂，可以任意使用目前公知的添加剂。另外，添加剂可以单独使用一种，也可以以任意的组合和比例同时使用二种以上。

[0741] 作为添加剂的例子，可列举过充电防止剂、改善高温保存后的容量保持特性或循环特性的助剂等。

[0742] 作为过充电防止剂的具体例子，可列举下述物质：

[0743] 联苯、

[0744] 烷基联苯、

[0745] 三联苯、

- [0746] 三联苯的部分氢化物、
[0747] 环己基苯、
[0748] 叔丁基苯、
[0749] 叔戊基苯、
[0750] 二苯醚、
[0751] 二苯并呋喃等芳香族化合物；
[0752] 2- 氟联苯、
[0753] 邻环己基氟苯、
[0754] 对环己基氟苯等上述芳香族化合物的部分氟化物；
[0755] 2,4- 二氟茴香醚、
[0756] 2,5- 二氟茴香醚、
[0757] 2,6- 二氟茴香醚等含氟茴香醚化合物等。
[0758] 另外,这些过充电防止剂可以单独使用一种,也可以以其任意的组合和比例同时使用二种以上。

[0759] 本发明的第一非水电解液含有过充电防止剂时,只要不明显削弱本发明的效果,其浓度可以是任意的,但相对于全部非水电解液,通常优选为 0.1 重量%~5 重量%。通过在非水电解液中含有过充电防止剂,可以抑制由过充电引起的非水电解质二次电池的破裂、起火,增强非水电解质二次电池的安全性,因此是优选的。

[0760] 另一方面,作为改善高温保存后的容量保持特性或循环特性的助剂的具体例子,可列举下述物质:

- [0761] 琥珀酸、
[0762] 马来酸、
[0763] 苯二甲酸等二羧酸的酸酐；
[0764] 碳酸赤藓醇酯(エリスリタンカーボネート)、
[0765] 碳酸螺-双-二亚甲基酯等特定碳酸酯以外的碳酸酯化合物；
[0766] 亚硫酸亚乙酯、
[0767] 1,3- 丙磺酸内酯、
[0768] 1,4- 丁磺酸内酯、
[0769] 甲磺酸甲酯、
[0770] 二甲磺酸丁酯、
[0771] 环丁砜、
[0772] 环丁烯砜、
[0773] 二甲基砜、
[0774] 二苯砜、
[0775] 甲基苯基砜、
[0776] 二丁二硫、
[0777] 二环己基二硫、
[0778] 一硫化四甲基秋兰姆、
[0779] N,N- 二甲基甲磺酰胺、

- [0780] N,N-二乙基甲磺酰胺等含硫化合物；
- [0781] 1-甲基-2-吡咯烷酮、
- [0782] 1-甲基-2-哌啶酮、
- [0783] 3-甲基-2-咪唑烷酮、
- [0784] 1,3-二甲基-2-咪唑烷酮、
- [0785] N-甲基琥珀酰亚胺等含氮化合物；
- [0786] 庚烷、
- [0787] 辛烷、
- [0788] 环庚烷等烃化合物；
- [0789] 氟苯、
- [0790] 二氟苯、
- [0791] 三氟甲苯等含氟芳香族化合物等。
- [0792] 另外,这些助剂可以单独使用 1 种,也可以以任意的组合和比例同时使用 2 种以上。

[0793] 本发明的第一非水电解液含有助剂时,只要不损害本发明的效果,则其浓度是任意的,但相对于全部非水电解液,该助剂的浓度通常优选为 0.1 重量%~5 重量%的范围。

[0794] [II. 第一非水电解质二次电池]

[0795] 接着,对使用上述本发明的第一非水电解液的非水电解质二次电池(下面,将其简称为“本发明的第一非水电解质二次电池”)进行说明。

[0796] 本发明的第一非水电解质二次电池具有能吸留和放出锂离子的负极和正极、以及非水电解液,其中,负极含有具有选自 Si 原子、Sn 原子和 Pb 原子中的至少一种原子的负极活性物质,并且所述非水电解液是上述本发明的第一非水电解液。

[0797] [II-1. 电池结构]

[0798] 除了负极和非水电解液以外,本发明的第一非水电解质二次电池的结构和目前公知的非水电解质二次电池相同,通常是通过浸渍有本发明的第一非水电解液的多孔膜(隔板)将正极和负极叠层,并将其装在容器(外壳)中的形态。因此,本发明的第一非水电解质二次电池的形状没有特别限制,可以是圆筒型、长方体型、叠层型、硬币型、大型等任何一种。

[0799] [II-2. 非水电解液]

[0800] 作为非水电解液,使用上述本发明的第一非水电解液。另外,在不超出本发明主旨的范围内,还可以对本发明的第一非水电解液混合其他非水电解液使用。

[0801] [II-3. 负极]

[0802] 本发明的第一非水电解质二次电池中,负极含有具有选自 Si(硅)原子、Sn(锡)原子和 Pb(铅)原子(下面有称为“特定金属元素”的情况)中的至少一种原子的负极活性物质。

[0803] 作为具有选自特定金属元素中的至少一种原子的负极活性物质的例子,可列举任何一种特定金属元素的金属单质、由二种以上的特定金属元素构成的合金、由一种或二种以上的特定金属元素和其他一种或二种以上金属元素构成的合金、和含有一种或二种以上的特定金属元素的化合物。通过使用这些金属单质、合金或金属化合物作为负极活性物质,

可以提高电池的容量。

[0804] 作为含有一种或二种以上的特定金属元素的化合物的例子,可列举含有一种或二种以上特定金属元素的碳化物、氧化物、氮化物、硫化物、磷化物等复合化合物。

[0805] 另外,这些复合化合物还可以列举与金属单质、合金或非金属元素等多种元素复杂结合的化合物。更具体的,例如 Si 或 Sn,可使用这些元素和不会作为负极起作用的金属的合金。另外,例如 Sn,可使用 Sn 和 Si、Sn、Pb 以外的作为负极起作用的金属、以及不会作为负极起作用的金属与非金属元素的组合这样的包含 5 ~ 6 种元素的复杂的化合物。

[0806] 这些负极活性物质中,从制成电池时每单位重量的容量大来考虑,优选任何一种特定金属元素的金属单质、二种以上的特定金属元素的合金、特定金属元素的氧化物或碳化物、氮化物等,从每单位重量的容量和环境负荷的观点来看,特别优选 Si 和 / 或 Sn 的金属单质、合金、氧化物或碳化物、氮化物等。

[0807] 另外,使用金属单质或合金,虽然每单位重量的容量差,但循环特性优良,因而优选使用含有 Si 和 / 或 Sn 的下面的化合物。

[0808] •Si 和 / 或 Sn 和氧的元素比通常为 0.5 ~ 1.5,优选为 0.7 ~ 1.3,更优选为 0.9 ~ 1.1 的 Si 和 / 或 Sn 的氧化物。

[0809] •Si 和 / 或 Sn 和氮的元素比通常为 0.5 ~ 1.5,优选为 0.7 ~ 1.3,更优选为 0.9 ~ 1.1 的 Si 和 / 或 Sn 的氮化物。

[0810] •Si 和 / 或 Sn 和碳的元素比通常为 0.5 ~ 1.5,优选为 0.7 ~ 1.3,更优选为 0.9 ~ 1.1 的 Si 和 / 或 Sn 的碳化物。

[0811] 另外,上述负极活性物质可以单独使用任何一种,也可以以任意的组合和比例同时使用 2 种以上。

[0812] 本发明的第一非水电解质二次电池中的负极可以按照通常的方法来制造。具体地,作为负极的制造方法,例如可列举在上述负极活性物质中加入粘合剂或导电材料等,然后将其直接进行辊压成型,制成片状电极的方法、或者进行压缩成型制成粒状电极的方法,但通常使用在负极用集电体(下面有时称为“负极集电体”)上通过涂布法、蒸镀法、溅射法、镀覆法等方法,形成含有上述负极活性物质的薄膜层(负极活性物质层)的方法。此时,在上述负极活性物质中加入粘合剂、增粘剂、导电材料、溶剂等,制成浆状,再将其涂布在负极集电体上,干燥后加压使其高密度化,由此在负极集电体上形成负极活性物质层。

[0813] 作为负极集电体的材质,可列举钢、铜合金、镍、镍合金、不锈钢等。这些当中,从容易加工成薄膜和成本方面来看,优选铜箔。

[0814] 负极集电体的厚度通常为 1 μm 以上、优选为 5 μm 以上,且通常为 100 μm 以下,优选为 50 μm 以下。如果负极集电体的厚度太厚,则电池全体的容量有时降低太多,反之,如果太薄的话,有时操作困难。

[0815] 另外,为了提高与在表面上形成的负极活性物质层的粘合效果,这些负极集电体的表面优选预先进行粗糙化处理。作为表面的粗糙化方法,可列举喷砂处理、粗糙面辊压延、用固定了研磨剂粒子的研磨布纸、砂石、金刚砂轮、带有钢丝等的钢丝刷等研磨集电体表面的机械研磨法、电解研磨法、化学研磨法等。

[0816] 另外,为了降低负极集电体的重量以提高每单位重量电池的能量密度,还可以使用膨胀合金(エキスパンドメタル)或穿孔金属这样带孔型的负极集电体。这种类型的负

极集电体通过改变其开口率,可以任意改变重量。并且,在这种类型的负极集电体的两面上形成负极活性物质层时,通过贯通该孔的锚定效果,不易引起负极活性物质层的剥离。但是,开口率不太高时,因为负极活性物质层和负极集电体的接触面积变小,粘合强度有时反而变低。

[0817] 用于形成负极活性物质层的浆料通常是对负极材料添加粘合剂、增粘剂等来制造的。另外,本说明书中所说的“负极材料”,是指包括负极活性物质和导电材料的材料。

[0818] 负极材料中的负极活性物质的含量通常为 70 重量%以上、特别优选为 75 重量%以上,并且通常为 97 重量%以下,特别优选为 95 重量%以下。如果负极活性物质的含量太少,则使用获得的负极的二次电池的容量有不足的倾向,而含量太多时,粘合剂等的含量相对不足,得到的负极的强度有不足的倾向。另外,同时使用二种以上的负极活性物质时,负极活性物质的总量只要满足上述范围即可。

[0819] 作为负极中使用的导电材料,可列举有铜或镍等的金属材料;石墨、炭黑等碳材料等。它们可以单独使用一种,也可以以任意的组合和比例同时使用 2 种以上。特别是,使用碳材料作为导电材料时,由于碳材料还作为活性物质起作用,因此是优选的。负极中的导电材料的含量通常为 3 重量%以上,特别优选为 5 重量%以上,并且通常为 30 重量%以下,特别优选为 25 重量%以下。如果导电材料的含量太少,则导电性有不足的倾向,而含量太多时,负极活性物质等的含量相对不足,电池容量或强度有降低的倾向。另外,同时使用二种以上的导电材料时,导电材料的总量只要满足上述范围即可。

[0820] 作为负极中使用的粘合剂,只要是对制造电极时使用的溶剂或电解液安全的材料,则可以任意使用。例如可列举聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、苯乙烯-丁二烯橡胶、异戊二烯橡胶、丁二烯橡胶、乙烯-丙烯酸共聚物、乙烯-甲基丙烯酸共聚物等。它们可以单独使用一种,也可以以任意的组合和比例同时使用 2 种以上。粘合剂的含量相对于 100 重量份负极材料通常为 0.5 重量份以上,特别优选为 1 重量份以上,并且通常为 10 重量份以下,特别优选为 8 重量份以下。如果粘合剂含量太少,则获得的负极的强度有不足的倾向,而含量太多时,由于负极活性物质等的含量相对不足,因此电池容量或导电性有不足的倾向。另外,同时使用二种以上的粘合剂时,只要粘合剂的总量满足上述范围即可。

[0821] 作为负极中使用的增粘剂,可列举羧甲基纤维素、甲基纤维素、羟甲基纤维素、乙基纤维素、聚乙烯醇、氧化淀粉、磷酸化淀粉、酪蛋白等。它们可以单独使用一种,也可以以任意的组合和比例同时使用 2 种以上。增粘剂可以根据需要来使用,在使用时,负极活性物质层中的增粘剂的含量通常优为 0.5 重量%~5 重量%的范围。

[0822] 用于形成负极活性物质层的浆料,是在上述负极活性物质中根据需要混合导电剂或粘合剂、增粘剂,并使用水系溶剂或有机溶剂作为分散介质而制备的。作为水系溶剂,通常使用水,但也可以将乙醇等醇类或 N-甲基吡咯烷酮等环状酰胺类等水以外的溶剂以相对于水为 30 重量%以下左右的比例同时使用。另外,作为有机溶剂,通常可列举 N-甲基吡咯烷酮等环状酰胺类;N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺等直链状酰胺类;苯甲醚、甲苯、二甲苯等芳香族烃类;丁醇、环己醇等醇类,其中,优选 N-甲基吡咯烷酮等环状酰胺类;N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺等直链状酰胺类等。另外,它们可以单独使用一种,也可以以任意的组合和比例同时使用 2 种以上。

[0823] 浆料的粘度只要是能涂布在集电体上的粘度,就没有特别限制。为了达到可以涂

布的粘度,可以在浆料制备时改变溶剂的使用量等来适当调整。

[0824] 将获得的浆料涂布在上述负极集电体上,干燥后,通过压制形成负极活性物质层。涂布的方法没有特别限制,可以使用其自身已知的方法。干燥的方法没有特别限制,可以使用自然干燥、加热干燥、减压干燥等公知的方法。

[0825] 通过上述方法将负极活性物质电极化时的电极结构没有特别限制,但存在于集电体上的活性物质的密度优选为 $1\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上,更优选为 $1.2\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上,进一步优选为 $1.3\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上,上限为 $2\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以下,优选为 $1.9\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以下,更优选为 $1.8\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以下,进一步优选为 $1.7\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以下的范围。如果超过该范围,则会引起活性物质粒子破坏、初期不可逆容量的增加或非水电解液对集电体 / 活性物质表面附近的浸透性降低,从而导致高电流密度充放电特性恶化。另外,如果低于上述范围,则活性物质间的导电性降低,电池电阻增大,每单位容积的容量降低。

[0826] [II-4. 正极]

[0827] 本发明的第一非水电解质二次电池的正极和通常的非水电解质二次电池一样,含有正极活性物质。

[0828] 作为正极活性物质,可列举过渡金属的氧化物、过渡金属和锂的复合氧化物(锂-过渡金属复合氧化物)、过渡金属的硫化物、金属氧化物等无机化合物;锂金属、锂合金或者其复合物。具体地,可列举 MnO 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 TiO_2 等过渡金属氧化物; LiCoO_2 或基本组成为 LiCoO_2 的锂-钴复合氧化物、 LiNiO_2 或基本组成为 LiNiO_2 的锂-镍复合氧化物、 LiMn_2O_4 或 LiMnO_2 或基本组成为 LiMn_2O_4 或 LiMnO_2 的锂-锰复合氧化物、锂-镍-锰-钴复合氧化物、锂-镍-钴-铝复合氧化物等锂-过渡金属复合氧化物; TiS 、 FeS 等过渡金属的硫化物; SnO_2 、 SiO_2 等金属氧化物。其中,优选锂-过渡金属复合氧化物,具体地,特别是 LiCoO_2 或基本组成为 LiCoO_2 的锂-钴复合氧化物、 LiNiO_2 或基本组成为 LiNiO_2 的锂-镍复合氧化物、 LiMn_2O_4 或 LiMnO_2 或基本组成为 LiMn_2O_4 或 LiMnO_2 的锂-锰复合氧化物、锂-镍-锰-钴复合氧化物、锂-镍-钴-铝复合氧化物,由于可兼备高容量和高循环特性,故优选使用。另外,锂-过渡金属复合氧化物由于可以通过用 Al 、 Ti 、 V 、 Cr 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Li 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Mg 、 Ga 、 Zr 等其它金属替换氧化物中的部分钴、镍或锰而使其结构稳定化,故优选。这些正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同时使用 2 种以上。

[0829] 本发明的第一非水电解质二次电池中的正极可以按照通常的方法来制造。具体地,作为正极的制造方法,可列举如下方法,例如,在上述正极活性物质中加入粘合剂或导电材料等,再将其直接进行辊压成型,制成片状电极的方法、或者进行压缩成型制成粒状电极的方法、在正极用集电体(下面有时称为“正极集电体”)上涂布活性物质形成正极活性物质层的方法(涂布法)、在正极集电体上通过蒸镀法、溅射法、镀覆等方法形成含有上述正极活性物质的薄膜层(正极活性物质层)的方法等,通常使用涂布法形成正极活性物质层。

[0830] 使用涂布法时,在上述正极活性物质中加入粘合剂、增粘剂、导电材料、溶剂等,制成浆状,再将其涂布在正极集电体上,干燥后进行压制使其高密度化,由此在正极集电体上形成正极活性物质层。

[0831] 作为正极集电体的材质,可列举铝、钛和钽及包含它们中的一种或二种以上的合金等。其中优选铝及其合金。

[0832] 正极集电体的厚度通常为 $1\mu\text{m}$ 以上,优选为 $5\mu\text{m}$ 以上,并且通常为 $100\mu\text{m}$ 以下,优选为 $50\mu\text{m}$ 以下。如果正极集电体的厚度太厚,则电池整体的容量降低太多,反之,如果太薄,则有时操作困难。

[0833] 另外,为了提高与表面形成的正极活性物质层的粘合效果,该正极集电体的表面优选预先进行粗糙化处理。作为表面的粗糙化方法,可列举喷砂处理、用粗糙面辊进行压延、用固定了研磨剂粒子的研磨布纸、砂石、金刚砂轮、带有钢丝等的钢丝刷等研磨集电体表面的机械研磨法、电解研磨法、化学研磨法等。

[0834] 并且,为了降低正极集电体的重量以提高每单位重量电池的能量密度,还可以使用膨胀合金或穿孔金属这样带孔型的正极集电体。这种类型的正极集电体通过改变其开口率,可以任意改变重量。另外,在该类型的正极集电体的两面上形成正极活性物质层时,通过贯通该孔的锚定效果,更加不易引起正极活性物质层的剥离。但是,开口率不太高时,由于正极活性物质层和正极集电体的接触面积变小,粘合强度有时反而变低。

[0835] 为了提高导电性,在正极活性物质层中通常含有导电材料。导电材料的种类没有特别限制,作为具体例子,可列举铜或镍等金属材料;或天然石墨、人造石墨等石墨;乙炔黑等炭黑;针状焦等无定形碳等碳材料等。这些物质可以单独使用一种,也可以以任意的组合和比例同时使用 2 种以上。

[0836] 导电材料在正极活性物质层中的比例通常为 0.01 重量%以上,优选为 0.1 重量%以上,更优选为 1 重量%以上,并且通常为 50 重量%以下,优选为 30 重量%以下,更优选为 15 重量%以下。如果导电材料的比例太低,则导电性有不充分的倾向,反之,如果导电材料的比例太高,则电池容量有时降低。

[0837] 作为在正极活性物质层的制造中使用的粘合剂,没有特别限制,使用涂布法时,只要是对于电极制造时使用的液体介质稳定的材料即可。作为具体例子,可列举聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚甲基丙烯酸甲酯、芳香族聚酰胺、纤维素、硝基纤维素等树脂类高分子;SBR(苯乙烯-丁二烯橡胶)、NBR(丙烯腈-丁二烯橡胶)、氟橡胶、异戊二烯橡胶、丁二烯橡胶、乙烯-丙烯橡胶等橡胶状高分子;苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物及其加氢物、EPDM(乙烯-丙烯-二烯烃三元共聚物)、苯乙烯-乙烯-丁二烯-乙烯共聚物、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物及其加氢物等热塑性弹性体状高分子;间规立构 1,2-聚丁二烯、聚醋酸乙烯、乙烯-醋酸乙烯共聚物、丙烯- α -烯烃共聚物等软质树脂状高分子;聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯、氟代聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯-乙烯共聚物等氟类高分子;具有碱金属离子(特别是锂离子)的离子传导性的高分子组合物等。这些物质可以单独使用一种,也可以以任意的组合和比例同时使用 2 种以上。

[0838] 粘合剂在正极活性物质层中的比例通常为 0.1 重量%以上,优选为 1 重量%以上,更优选为 5 重量%以上,且通常为 80 重量%以下,优选为 60 重量%以下,更优选为 40 重量%以下,最优选 10 重量%以下。如果粘合剂的比例太低,则不能充分保持正极活性物质,正极的机械强度不足,循环特性等电池性能恶化,而如果粘合剂的比例太高,则有时会导致电池容量或导电性降低。

[0839] 作为用于形成浆料的液体介质,只要是能够溶解或分散正极活性物质、导电剂、粘合剂以及根据需要使用的增粘剂的溶剂,其种类就没有特别限制,可以使用水系溶剂和有机溶剂中的任一种。

[0840] 作为水系介质,例如可列举水、醇和水的混合溶剂等。作为有机溶剂,例如可列举己烷等脂肪族烃类;苯、甲苯、二甲苯、甲基萘等芳香族烃类;喹啉、吡啶等杂环化合物;丙酮、甲乙酮、环己酮等酮类;醋酸甲酯、丙烯酸甲酯等酯类;二亚乙基三胺、N,N-二甲基氨基丙胺等胺类;乙醚、环氧丙烷、四氢呋喃(THF)等醚类;N-甲基吡咯烷酮(NMP)、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺等酰胺类;六甲基磷酰胺、二甲亚砜等非质子性极性溶剂等。

[0841] 特别是在使用水系溶剂时,优选使用增粘剂和苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)等的胶乳来进行浆料化。增粘剂通常是用于调节浆料的粘度而使用的。作为增粘剂,没有特别限制,具体地,可列举羧甲基纤维素、甲基纤维素、羟甲基纤维素、乙基纤维素、聚乙烯醇、氧化淀粉、磷酸化淀粉、酪蛋白及其盐等。它们可以单独使用一种,也可以以任意的组合和比例同时使用2种以上。使用增粘剂时,增粘剂相对于活性物质的比例通常为0.1重量%以上,优选为0.5重量%以上,更优选为0.6重量%以上,另外,作为上限,通常为5重量%以下,优选为3重量%以下,更优选为2重量%以下的范围。如果低于该范围,则涂布性有时显著降低。而如果超过该范围,则活性物质在正极活性物质层中所占的比例降低,有时会产生电池的容量降低的问题或正极活性物质间的电阻增大的问题。

[0842] 浆料的粘度只要是能涂布到集电极上的粘度即可,没有特别限制,为了达到可以涂布的粘度,可以在浆料制备时改变溶剂的使用量等来适当调节。

[0843] 获得的浆料涂布在上述正极集电极上,干燥后,通过压制而形成正极活性物质层。涂布的方法没有特别限制,可以使用其本身已知的方法。干燥的方法也没有特别限制,可以使用自然干燥、加热干燥、减压干燥等公知的方法。

[0844] 为了提高正极活性物质的填充密度,通过涂布、干燥而获得的正极活性物质层优选通过手压、辊压等使其致密化。

[0845] 正极活性物质层的密度优选为 $1.5\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 以上、更优选为 $2\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 以上、进一步优选为 $2.2\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 以上,另外,上限优选为 $3.5\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 以下、更优选为 $3\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 以下,进一步优选为 $2.8\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 以下的范围。如果超过该范围,则非水电解液对集电极/活性物质界面附近的浸透性降低,特别是在高电流密度下的充放电特性有时降低。另外,如果低于该范围,则活性物质间的导电性降低,电池电阻有时增大。

[0846] [II-5.] 隔板

[0847] 隔板通常介于正负极之间,以防止短路。这种情况下,隔板通常浸渍在本发明的第一非水电解液中来使用。

[0848] 隔板的材料或形状没有特别限制,只要不损害本发明的效果,则可以使用任何公知的隔板。其中,优选使用由对本发明的第一非水电解液稳定的材料形成的具有优异的液体保留特性的多孔片或无纺布等。

[0849] 作为隔板的材料,例如可使用聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃;聚四氟乙烯、聚醚砜、玻璃过滤器等。其中,优选玻璃过滤器、聚烯烃,更优选聚烯烃。这些材料可以单独使用一种,也可以以任意的组合和比例同时使用2种以上。

[0850] 隔板的厚度是任意的,但通常为 $1\mu\text{m}$ 以上,优选为 $5\mu\text{m}$ 以上,更优选为 $10\mu\text{m}$ 以上,且通常为 $50\mu\text{m}$ 以下,优选为 $40\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $30\mu\text{m}$ 以下。太薄的隔板有时会降低绝缘性或机械强度,隔板太厚不仅有时会使速度特性等电池性能降低,而且有时会使非水电解质二次电池整体的能量密度降低。

[0851] 另外,使用多孔片或无纺布等多孔制品作为隔板时,隔板的孔隙率是任意的,但通常为 20%以上,优选为 35%以上,更优选为 45%以上,且通常为 90%以下,优选为 85%以下,更优选为 75%以下。如果孔隙率过低,则膜电阻变大,速度特性有恶化的倾向。另外,如果孔隙率过高,则存在隔板的机械强度降低、绝缘性降低的倾向。

[0852] 此外,隔板的平均孔径也是任意的,但通常为 $0.5\mu\text{m}$ 以下,优选为 $0.2\mu\text{m}$ 以下,且通常为 $0.05\mu\text{m}$ 以上。如果平均孔径太大,则容易产生短路,而如果平均孔径太小,则膜电阻增加,速度特性有时降低。

[0853] [II-6. 外壳]

[0854] 本发明的第一非水电解质二次电池通常是将上述非水电解液、负极、正极、隔板等装在外壳内而构成。只要不明显损害本发明的效果,则可以使用任何已知的外壳。

[0855] 具体地,外壳的材料是任意的,但通常使用例如实施了镀镍的铁、不锈钢、铝或其合金、镍、钛等。

[0856] 并且,外壳的形状也是任意的,例如,可以是圆筒型、长方体型、叠层型、硬币型和大型等任何一种。

[0857] [III. 其他]

[0858] [III-1. 第二非水电解液及非水电解质二次电池]

[0859] 另外,上述成分(i)(特定化合物(I)和饱和环状碳酸酯)即使不与特定碳酸酯一起使用,而是单独在非水电解液中含有,也能提高非水电解质二次电池的充放电循环特性。下面,对含有成分(i)(特定化合物(I)和饱和环状碳酸酯)、并且不是必须含有特定碳酸酯的形态的非水电解液(本发明的第二要点的非水电解液。下面简称为“第二非水电解液”等)和使用它的非水电解质二次电池(下面适当地称为“本发明的第二非水电解质二次电池”等)进行说明。

[0860] 本发明的第二非水电解液用于非水电解质二次电池中,所述非水电解质二次电池具有能吸留和放出锂离子的负极和正极、以及非水电解液,负极含有具有选自 Si 原子、Sn 原子和 Pb 原子中的至少一种原子(特定金属元素)的负极活性物质。

[0861] 第二非水电解液的特征在于,含有上述成分(i),即,含有上述特定化合物(I)和饱和环状碳酸酯。关于特定化合物(I)和饱和环状碳酸酯的详细内容,如上述的<I-1-1. 成分(i)>一栏中所说明。另外,特定化合物(I)和饱和环状碳酸酯相对于第二非水电解液的比例也和上述<I-1-1. 成分(i)>一栏中说明的特定化合物(I)和饱和环状碳酸酯相对于非水电解液(I)的比例一样。

[0862] 对于第二非水电解液中的特定化合物(I)和饱和环状碳酸酯以外的成分(非水溶剂、电解质、添加剂等)的详细内容(要否、种类、比例等),如上述的[I. 第一非水电解液]的各项([I-3. 非水溶剂]、[I-4. 电解质]、[I-5. 添加剂])中所说明。

[0863] 如上所述,第二非水电解液即使不含有特定碳酸酯,也能提高上述使用了具有特定金属元素的负极活性物质的非水电解质二次电池的充放电循环特性。其详细的理由还不清楚,但是推测如下。

[0864] 即,由于在第二非水电解液中含有的特定化合物(I)具有碳原子数 3 以上的烷基或氟代烷基,因此对于上述具有特定金属元素的负极活性物质的活性变低,由此,可抑制副反应,并可抑制循环劣化。另外,通过使该特定化合物(I)的烷基或氟代烷基的合计碳原子

数为 5 以上,也能获得同样的效果。并且,通过与这样的特定化合物(I)同时使用的饱和环状碳酸酯,提高了电解质的溶解性,由此,可以谋求充放电循环特性的提高。

[0865] 另外,对于使用了第二非水电解液的非水电解质二次电池(第二非水电解质二次电池)的非水电解液以外的详细内容,如上述[II. 第一非水电解质二次电池]的各项目([II-1. 电池结构]、[II-3. 负极]、[II-4. 正极]、[II-5. 隔板]、[II-6. 外壳])中所说明。

[0866] 除了特定化合物(I)和饱和环状碳酸酯以外,在非水电解液中还同时存在特定碳酸酯的情况(即,上述第一非水电解液(I))与不存在特定碳酸酯的情况(即,第二非水电解液)相比,其效果明显。如上所述,如果同时存在特定化合物(I)、饱和环状碳酸酯和特定碳酸酯,推测不但在负极活性物质的表面形成保护覆盖层,而且可抑制副反应,从而使保护覆盖膜的特性提高。

[0867] [III-2. 第三非水电解液和非水电解质二次电池]

[0868] 另外,上述特定化合物(II)即使不与特定碳酸酯一起使用,而是单独在非水电解液中含有,也能提高非水电解质二次电池的充放电循环特性。下面,对含有特定化合物(II)、并且不是必须含有特定碳酸酯的形态的非水电解液(本发明的第三要点的非水电解液。下面简称为“第三非水电解液”等)和使用它的非水电解质二次电池(下面适当地称为“本发明的第三非水电解质二次电池”等)进行说明。

[0869] 本发明的第三非水电解液用于非水电解质二次电池中,所述非水电解质二次电池具有能吸留和放出锂离子的负极和正极、以及非水电解液,负极含有具有选自 Si 原子、Sn 原子和 Pb 原子中的至少一种原子(特定金属元素)的负极活性物质。

[0870] 第三非水电解液的特征在于,含有上述特定的化合物(II)。特定化合物(II)的详细情况如上述的<I-1-2. 成分(ii)>一栏中所说明。另外,特定化合物(II)相对于第三非水电解液的比例也和上述<I-1-2. 成分(ii)>一栏中说明的特定化合物(II)相对于非水电解液(II)的比例一样。

[0871] 对于第三非水电解液中的特定化合物(II)以外的成分(非水溶剂、电解质、添加剂等)的详细内容(要否、种类、比例等),也如上述的[I. 第一非水电解液]的各项目([I-3. 非水溶剂]、[I-4. 电解质]、[I-5. 添加剂])中所说明。

[0872] 如上所述,第三非水电解液即使不含有特定的碳酸酯,也能提高上述使用了具有特定金属元素的负极活性物质的非水电解质二次电池的充放电循环特性。其详细理由还不清楚,但是推测如下:特定化合物(II)在负极活性物质的表面形成良好的保护覆盖层,由此可抑制副反应,并抑制了循环劣化。

[0873] 另外,使用第三非水电解液的非水电解质二次电池(第三非水电解质二次电池)的非水电解液以外的详细内容,如上述[II. 第一非水电解质二次电池]的各项目([II-1. 电池结构]、[II-3. 负极]、[II-4. 正极]、[II-5. 隔板]、[II-6. 外壳])中所说明。

[0874] 除了特定化合物(II)以外,在非水电解液中还同时存在特定碳酸酯的情况(即,上述第一非水电解液(II))与不存在特定碳酸酯的情况(即,第三非水电解液)相比,其效果明显。如上所述,如果同时存在特定化合物(II)和特定碳酸酯,推测不但在负极活性物质的表面形成保护覆盖层,而且抑制了副反应,从而使保护覆盖膜的特性提高。

[0875] [III-3. 第四非水电解液和非水电解质二次电池]

[0876] 另外,同时含有上述特定化合物(III)和特定碳酸酯的非水电解液不仅在使用了具有选自Si原子、Sn原子和Pb原子中的至少一种原子(特定金属元素)的负极活性物质的非水电解质二次电池中可以使充放电循环特性提高,而且还可以在使用了其他负极活性物质(石墨材料等的非水电解液)的非水电解质二次电池中使充放电循环特性提高。下面,对负极活性物质的种类不受限制的形态的非水电解液(本发明的第四要点的非水电解液。下面简称为“第四非水电解液”等)和使用它的非水电解质二次电池(下面适当地称为“本发明的第四非水电解质二次电池”等)进行说明。

[0877] 本发明的第四非水电解液用于非水电解质二次电池中,所述非水电解质二次电池具有能吸留和放出锂离子的负极和正极、以及非水电解液,其中,所述非水电解液含有上述特定化合物(III)和特定碳酸酯。

[0878] 关于特定化合物(III)和特定碳酸酯的详细内容,如上述的<I-1-3. 成分(iii)>和[I-2. 特定碳酸酯]一栏中所说明。另外,特定化合物(III)相对于第四非水电解液的比例也和上述<I-1-3. 成分(iii)>和[I-2. 特定碳酸酯]一栏中说明的特定化合物(III)相对于非水电解液(III)的比例一样。

[0879] 对于第四非水电解液中的特定化合物(III)和特定碳酸酯以外的成分(非水溶剂、电解质、添加剂等)的详细内容(要否、种类、比例等),如上述的[I. 第一非水电解液]的各项目([I-3. 非水溶剂]、[I-4. 电解质]、[I-5. 添加剂])中所说明。

[0880] 使用第四非水电解液的非水电解质二次电池(第四非水电解质二次电池)与上述第一非水电解质二次电池不同,对于可以使用的负极活性物质的种类没有特别限制。下面,对第四非水电解质二次电池中使用的负极活性物质进行说明。

[0881] 负极活性物质没有限制,可以是任意的负极活性物质,例如,可以使用能吸留和放出锂的碳质材料、金属材料、锂金属、锂合金等。另外,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同时使用2种以上。

[0882] 其中,优选碳质材料、能吸留和放出锂的一种以上金属和锂构成的合金、以及这些金属的硼化物、氧化物、氮化物、硫化物、磷化物等复合化合物材料。

[0883] 使用碳质材料作为负极活性物质时,作为该碳质材料,可以使用任意的碳质材料,例如优选石墨或用比石墨无定形的碳覆盖石墨表面而得到的材料。

[0884] 这里,石墨优选由学振(Gakushin)法进行的X射线衍射求得的晶格面(002面)的d值(层间距离)通常为0.335nm以上,并且,通常为0.338nm以下,优选为0.337nm以下的石墨。

[0885] 另外,作为石墨,由学振法进行的X射线衍射求得的微晶尺寸(Lc)通常为30nm以上,优选为50nm以上,更优选为100nm以上。

[0886] 并且,石墨的灰分通常为1重量%以下,优选为0.5重量%以下,更优选为0.1重量%以下。

[0887] 另外,作为用无定形的碳覆盖石墨表面而得到的材料,优选使用以X射线衍射的晶格面(002面)的d值通常为0.335nm~0.338nm的石墨作为核心材料,在其表面附着X射线衍射的晶格面(002面)的d值比该核心材料大的碳质材料而制得的材料。此外,核心材料与在核心材料表面附着的X射线衍射的晶格面(002面)的d值比核心材料大的碳质材料的比例以重量比计,优选为99/1~80/20。如果使用该材料,可以制造高容量、且不易

与非水电解液发生反应的负极。

[0888] 另外,碳材料的粒径在不损害本发明效果的范围内是任意的,以采用激光衍射/散射法测定的中值粒径计,通常为 $1\mu\text{m}$ 以上,优选为 $3\mu\text{m}$ 以上,更优选为 $5\mu\text{m}$ 以上,进一步优选为 $7\mu\text{m}$ 以上。另一方面,上限通常为 $100\mu\text{m}$ 以下,优选为 $50\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $40\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $30\mu\text{m}$ 以下。如果低于上述范围的下限,则有时比表面积变得过大,而如果超过其上限,则有时比表面积变得过小。

[0889] 另外,碳质材料的根据 BET 法测得的比表面积在不显著损害本发明效果的范围内是任意的,但通常为 $0.3\text{m}^2/\text{g}$ 以上,优选为 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上,更优选为 $0.7\text{m}^2/\text{g}$ 以上,进一步优选为 $0.8\text{m}^2/\text{g}$ 以上。另一方面,上限通常为 $25.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下,优选为 $20.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下,更优选为 $15.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下,进一步优选为 $10.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下。如果低于上述范围的下限,则锂离子的嵌入、脱离有时不能确保充分的面积,而如果超过其上限,则有时与电解液的反应性变得过高。

[0890] 另外,碳质材料优选在使用氩离子激光的拉曼光谱分析时,在 $1570\text{cm}^{-1} \sim 1620\text{cm}^{-1}$ 范围的峰 P_A 的峰强度 I_A 和在 $1300\text{cm}^{-1} \sim 1400\text{cm}^{-1}$ 范围的峰 P_B 的峰强度 I_B 之比表示的 R 值 ($= I_B/I_A$) 通常为 $0.01 \sim 0.7$ 的范围,这样能获得良好的电池特性。

[0891] 另外,与之关联,碳质材料优选在使用氩离子激光的拉曼光谱分析时,在 $1570\text{cm}^{-1} \sim 1620\text{cm}^{-1}$ 范围的峰的半值宽度通常为 26cm^{-1} 以下,优选为 25cm^{-1} 以下,这样能获得良好的电池特性。

[0892] 另外,使用能吸留和放出锂的一种以上金属和锂构成的合金、或这些金属的硼化物、氧化物、氮化物、硫化物、磷化物等复合化合物材料作为负极活性物质时,作为这些合金或复合化合物材料,可以使用包含多种金属元素的合金,还可以使用其复合化合物。例如,可以使用金属的合金或合金的硼化物、氧化物、氮化物、硫化物、磷化物等复合化合物等以更复杂的化学键合的物质。

[0893] 此外,这些合金或复合化合物材料构成的负极活性物质中,从可以提高制成非水电解质二次电池时每单位重量负极的容量的观点来看,优选使用含有 Si、Sn 或 Pb 等的负极活性物质,更优选使用含有 Si 或 Sn 的负极活性物质。

[0894] 另外,负极活性物质在第四非水电解质二次电池的负极中的比例、以及负极活性物质以外的详细内容,如上述 [II. 第一非水电解质二次电池] 的 [II-3. 负极] 一栏中所说明。

[0895] 此外,第四非水电解质二次电池的非水电解液和负极以外的详细内容,也如上述的 [II. 第一非水电解质二次电池] 的各项 ([II-1. 电池结构]、[II-4. 正极]、[II-5. 隔板]、[II-6. 外壳]) 中所说明。

[0896] 如上所述,第四非水电解液不仅可以提高使用具有特定金属元素的负极活性物质的非水电解质二次电池的充放电循环特性,而且还可以提高使用各种负极活性物质的非水电解质二次电池的充放电循环特性。其详细理由虽然还不清楚,但推测与第一非水电解液 (非水电解液 (III)) 时一样,由于非水电解液 (III) 中含有的特定化合物 (III) 和特定碳酸酯同时发生反应,在负极活性物质表面形成良好的保护覆盖层,由此抑制副反应,并抑制循环劣化。

[0897] 使用上述具有特定金属元素的负极活性物质的非水电解质二次电池 (即,第一非水电解液) 的情况与使用其他负极活性物质的非水电解质二次电池 (即第四非水电解液)

的情况相比,其效果明显。

[0898] 实施例

[0899] 接着,通过实施例更具体地说明本发明,但只要不超出本发明的主旨,本发明不限于下面的实施例记载的内容。

[0900] [实施例、比较例组 I]

[0901] [实施例 I-1 ~ I-14 和比较例 I-1 ~ I-4]

[0902] 按照下面的顺序组装非水电解质二次电池,并进行评价,得到的结果示于表 I 中。

[0903] [负极的制作]

[0904] < 硅合金负极的制作 : 实施例 I-1 ~ I-14、比较例 I-1、I-2 >

[0905] 作为负极活性物质,使用作为非碳材料的 73.2 重量份的硅和 8.1 重量份的铜,以及 12.2 重量份的人造石墨粉末 (Timcal (ティムカル) 公司制造,商品名“KS-6”),向其中加入含有 12 重量份聚偏氟乙烯 (poly(vinylidene fluoride): 下面简称为“PVDF”) 的 N- 甲基吡咯烷酮溶液 54.2 重量份、和 50 重量份 N- 甲基吡咯烷酮,用分散器混合,制成浆状。获得的浆料均匀地涂布在作为负极集电体的厚度 $18\text{ }\mu\text{m}$ 的铜箔上,自然干燥后,最终在 85°C 下减压干燥一昼夜。然后加压使得电极密度为 $1.5\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 左右,冲压成直径为 12.5mm 的圆盘状,制成负极 (硅合金负极)。

[0906] < 石墨负极的制作 : 比较例 I-3、I-4 >

[0907] 作为负极活性物质,使用 100 重量份的人造石墨粉末 (Timcal 公司制造的商品名“KS-6”),在其中添加含有 12 重量份 PVDF 的 N- 甲基吡咯烷酮溶液 83.5 重量份、和 50 重量份 N- 甲基吡咯烷酮,用分散器混合,制成浆状。获得的浆料均匀地涂布在作为负极集电体的厚度 $18\text{ }\mu\text{m}$ 的铜箔上,自然干燥后,最终在 85°C 下减压干燥一昼夜。然后加压使得电极密度为 $1.5\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 左右,冲压成直径为 12.5mm 的圆盘状,制成负极 (石墨负极)。

[0908] [正极的制作]

[0909] 使用 85 重量份的 LiCoO_2 (日本化学工业公司制造的“C5”) 作为正极活性物质,在其中添加 6 重量份的炭黑 (电气化学工业公司制造,商品名为“DENKA BLACK (デンカブラック)”)、9 重量份的聚偏氟乙烯 KF-1000 (吴羽化学公司制造,商品名为“KF-1000”) 并进行混合,用 N- 甲基-2- 吡咯烷酮分散,制成浆状。将得到的浆料均匀地涂布在作为正极集电体的厚度 $20\text{ }\mu\text{m}$ 的铝箔上,并达到使用的负极的理论容量的 9 成,在 100°C 下干燥 12 小时后,冲压成直径为 12.5mm 的圆盘状,制成正极。

[0910] [非水电解液的制备]

[0911] 将后面的表 I 的各“实施例”和“比较例”列中的“特定碳酸酯”、“其它化合物”、“特定成分”栏中记载的化合物以该栏中记载的比例进行混合,再将作为电解质盐的 LiPF_6 以 $1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的浓度溶解,制备非水电解液 (实施例 I-1 ~ I-14 和比较例 I-1 ~ I-4 的非水电解液)。

[0912] [硬币型电池的制作]

[0913] 使用上述正极、负极、以及各实施例和比较例中制备的非水电解液,按照下面的顺序制作硬币型电池 (实施例 I-1 ~ I-14 和比较例 I-1 ~ I-4 的非水电解质二次电池)。即,将正极装入到兼作正极导体的不锈钢制罐体中,然后将负极通过浸渍有电解液的聚乙烯隔板放置在正极上。该罐体和兼作负极导体的封口板用绝缘用垫圈压紧并密封,制作硬币型

电池。另外,作为负极,根据后面表 I 的各“实施例”和“比较例”列中“负极”一栏的记载,选择使用上述的硅合金负极或石墨负极。

[0914] [硬币型电池的评价(放电容量和放电容量保持率)]

[0915] 对于以上述顺序得到的硬币型电池(实施例 I-1 ~ I-14 和比较例 I-1 ~ I-4 的非水电解质二次电池),按照下面的顺序进行放电容量和放电容量保持率的评价。即,使用各硬币型电池,在 25℃的条件下,以充电末端电压 4.2V-3mA,充电末端电流 0.15 μA 的恒流恒压充电,以及放电末端电压 3.0V-3mA 的恒流放电作为一个循环,实施 50 次循环充放电。此时,测定第 1 次循环、第 10 次循环、和第 50 次循环的放电容量,并根据下式计算出 10 次循环后和 50 次循环后放电容量保持率。

[0916] [数学式 1]

[0917] 放电容量保持率(%) = (第 10 次循环或第 50 次循环的放电容量)/(第 1 次循环的放电容量) × 100

[0918] 对于各实施例和比较例的硬币型电池,将得到的第 1 次循环、第 10 次循环和第 50 次循环的放电容量、以及第 10 次循环和第 50 次循环中的放电容量保持率(%) 示于下述表 I 的“电池评价”栏中。另外,下述表 I 中,放电容量的值都是以每单位重量负极活性物质的容量(mAh · g⁻¹) 表示的。另外,“wt%”表示“重量%”。

[0919] [表 1]

[0920] 表 II-1

[0921]

	负极	非水电解液			电池评价		
		特定碳酸酯 (浓度)	其它化合物 (浓度)	特定化合物(II) (浓度)	第 1 次循环的放电容量 (mAh · g ⁻¹)	第 10 次循环的放电容量 (mAh · g ⁻¹)	放电容量保持率(%)
实施例 II-1	硅合金	氟碳酸亚乙酯 (5wt%)	碳酸亚乙酯 + 碳酸二乙酯 (34wt% + 59wt%)	双(三甲基甲硅烷基)硫酸酯 (2wt%)	631	571	90.5
实施例 II-2	硅合金	氟碳酸亚乙酯 (5wt%)	碳酸亚乙酯 + 碳酸二乙酯 (34.5wt% + 59.5wt%)	双(三甲基甲硅烷基)硫酸酯 (1wt%)	627	560	89.3
实施例 II-3	硅合金	氟碳酸亚乙酯 (39wt%)	碳酸二乙酯 (59wt%)	双(三甲基甲硅烷基)硫酸酯 (2wt%)	640	610	95.3

实施 例 II-4	硅合金	氟碳酸亚乙酯 (20wt%)	碳酸亚乙酯 + 碳酸二乙 酯 (17.5wt% +60.5wt%)	双(三甲基甲硅 烷基)硫酸酯 (2wt%)	638	595	93.3
实施 例 II-5	硅合金	碳酸亚乙烯酯 (5wt%)	碳酸亚乙酯 + 碳酸二乙 酯 (34wt% +59wt%)	双(三甲基甲硅 烷基)硫酸酯 (2wt%)	622	535	86.0
实施 例 II-6	硅合金	4,5-二氟碳酸 亚乙酯 (5wt%)	碳酸亚乙酯 + 碳酸二乙 酯 (34wt% +59wt%)	双(三甲基甲硅 烷基)硫酸酯 (2wt%)	636	590	92.7
实施 例 II-7	硅合金	氟碳酸亚乙酯 + 碳酸亚乙烯 酯 (38wt% +2wt %)	碳酸二乙酯 (58wt%)	双(三甲基甲硅 烷基)硫酸酯 (2wt%)	643	614	95.5
实施 例 II-8	硅合金	氟碳酸亚乙酯 + 乙烯基碳酸 亚乙酯 (38wt% +2wt%)	碳酸二乙酯 (58wt%)	双(三甲基甲硅 烷基)硫酸酯 (2wt%)	642	612	95.4

[0922] 根据上述表 I 的结果,可知以下内容。

[0923] 比较例 I-1、I-2 因为在非水电解液中不含特定化合物 (I) (上述通式 (I) 表示的链状碳酸酯), 因此循环试验后的放电容量保持率都低。

[0924] 比较例 I-3、I-4 使用碳材料作为负极活性物质, 比较例 I-3 的非水电解液不含特定化合物 (I), 比较例 I-4 的非水电解液含有特定化合物 (I)。但是, 对比较例 I-3、比较例 I-4 进行比较时, 因为负极活性物质是碳材料, 因此即使使用特定化合物 (I) 也不能提高循环试验后的放电容量保持率。由此可知, 在负极活性物质中使用碳材料时, 不能得到由特定化合物 (I) 产生的循环特性的提高效果。

[0925] 与此相反, 使用上述硅合金等负极活性物质, 在非水电解液中含有特定化合物 (I) 和饱和环状碳酸酯、以及特定碳酸酯的实施例 I-1 ~ I-12 的非水电解质二次电池与比较例 I-1、I-2 相比, 可知任何一个的放电容量保持率都明显增加, 循环特性良好。

[0926] 并且, 在非水电解液中含有特定化合物 (I) 和饱和环状碳酸酯、但不含特定碳酸酯的实施例 I-13、I-14 虽然比上述实施例 I-1 ~ I-12 稍差, 但是和比较例 I-1、I-2 相比, 循环试验后的放电容量保持率仍然明显改善。

[0927] [实施例、比较例组 II]

[0928] [实施例 II-1 ~ II-28 和比较例 II-1 ~ II-14]

[0929] 按照下面的顺序组装非水电解质二次电池, 并进行评价, 得到的结果示于表 II-1 ~ II-6 中。

[0930] [负极的制作]

[0931] < 硅合金负极的制作 : 实施例 II-1 ~ II-28、比较例 II-1 ~ II-3、II-9、II-10>

[0932] 按照与上述 [实施例、比较例组 I] 的 < 硅合金负极的制作 > 一栏记载的同样的顺序来制造负极 (硅合金负极)。

[0933] < 石墨负极的制作 : 比较例 II-4 ~ II-8、II-11 ~ II-14>

[0934] 按照与上述 [实施例、比较例组 I] 的 < 石墨负极的制作 > 一栏记载的同样的顺序来制造负极 (石墨负极)。

[0935] [正极的制造]

[0936] 按照与上述 [实施例、比较例组 I] 的 < 正极的制造 > 一栏记载的同样的顺序来制造正极。

[0937] [非水电解液的制备]

[0938] 将后面的表 II-1 ~ II-6 的各“实施例”和“比较例”列中的“特定碳酸酯”、“其它化合物”、“特定化合物”栏中记载的化合物以该栏记载的比例进行混合,再将作为电解质盐的 LiPF_6 以 $1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的浓度溶解,制备非水电解液 (实施例 II-1 ~ II-28 和比较例 II-1 ~ II-14 的非水电解液)。

[0939] [硬币型电池的制造]

[0940] 使用上述的正极、负极、以及各实施例和比较例中制备的非水电解液,按照与上述 [实施例、比较例组 I] 的 [硬币型电池的制作] 一栏中记载的同样的顺序来制造硬币型电池 (实施例 II-1 ~ II-28 和比较例 II-1 ~ II-14 的非水电解质二次电池)

[0941] [硬币型电池的评价 (放电容量和放电容量保持率)]

[0942] 对于以上述顺序得到的硬币型电池 (实施例 II-1 ~ II-28 和比较例 II-1 ~ II-14 的非水电解质二次电池), 按照与上述 [实施例、比较例组 I] 的 [硬币型电池的评价] 一栏记载的同样的方法,测定第 1 次循环和第 10 次循环的放电容量,并根据下式计算出第 10 次放电容量的保持率。

[0943] [数学式 2]

[0944] 放电容量保持率 (%) = (第 10 次循环的放电容量) / (第 1 次循环的放电容量) $\times 100$

[0945] 对于各实施例和比较例的硬币型电池,将得到的第 1 次循环和第 10 次循环的放电容量、以及第 10 次循环后的放电容量的保持率 (%) 示于下述表 II-1 ~ II-6 的“电池评价”栏中。另外,下述表 II-1 ~ II-6 中,放电容量的值都是作为每单位重量负极活性物质的容量 ($\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$) 来表示的。另外,“wt%”表示“重量%”,“vt%”表示“体积%”。

[0946] [表 2]

[0947] [表 II-1]

[0948]

	负极	非水电解液			电池评价		
		特定碳酸酯 (浓度)	其它化合物 (浓度)	特定化合物 (II) (浓度)	第 1 次循环的放电容量 (mAh · g ⁻¹)	第 10 次循环的放电容量 (mAh · g ⁻¹)	放电容量保持率 (%)
实施例 II-1	硅合金	氟碳酸亚乙酯 (5wt%)	碳酸亚乙酯 + 碳酸二乙酯 (34wt% + 59wt%)	双 (三甲基甲硅烷基) 硫酸酯 (2wt%)	631	571	90.5
实施例 II-2	硅合金	氟碳酸亚乙酯 (5wt%)	碳酸亚乙酯 + 碳酸二乙酯 (34.5wt% + 59.5wt%)	双 (三甲基甲硅烷基) 硫酸酯 (1wt%)	627	560	89.3
实施例 II-3	硅合金	氟碳酸亚乙酯 (39wt%)	碳酸二乙酯 (59wt%)	双 (三甲基甲硅烷基) 硫酸酯 (2wt%)	640	610	95.3

实施 例 II-4	硅合金	氟碳酸亚乙酯 (20wt%)	碳酸亚乙酯 + 碳酸二乙 酯 (17.5wt% +60.5wt%)	双(三甲基甲硅 烷基)硫酸酯 (2wt%)	638	595	93.3
实施 例 II-5	硅合金	碳酸亚乙烯酯 (5wt%)	碳酸亚乙酯 + 碳酸二乙 酯 (34wt% +59wt%)	双(三甲基甲硅 烷基)硫酸酯 (2wt%)	622	535	86.0
实施 例 II-6	硅合金	4,5-二氟碳酸 亚乙酯 (5wt%)	碳酸亚乙酯 + 碳酸二乙 酯 (34wt% +59wt%)	双(三甲基甲硅 烷基)硫酸酯 (2wt%)	636	590	92.7
实施 例 II-7	硅合金	氟碳酸亚乙酯 + 碳酸亚乙烯 酯 (38wt% +2wt %)	碳酸二乙酯 (58wt%)	双(三甲基甲硅 烷基)硫酸酯 (2wt%)	643	614	95.5
实施 例 II-8	硅合金	氟碳酸亚乙酯 + 乙烯基碳酸 亚乙酯 (38wt% +2wt%)	碳酸二乙酯 (58wt%)	双(三甲基甲硅 烷基)硫酸酯 (2wt%)	642	612	95.4

[0949] [表 3]

[0950] 表 II-2

[0951]

	负极	非水电解液			电池评价		
		特定碳酸酯 (浓度)	其它化合物 (浓度)	特定化合物 (II) (浓度)	第 1 次循 环的放电 容量 (mAh • g ⁻¹)	第 10 次 循环的放 电容量 (mAh • g ⁻¹)	放电 容量 保持 率 (%)
实施例 II-9	硅合金	氟碳酸亚乙酯 (5wt%)	碳酸亚乙酯 + 碳酸二乙 酯 (34wt% +59wt%)	双 (三乙基甲基 硅烷基) 硫酸酯 (2wt%)	629	564	89.6
实施例 II-10	硅合金	4,5- 二氟碳酸 亚乙酯 (5wt%)	碳酸亚乙酯 + 碳酸二乙 酯 (34wt% +59wt%)	双 (三乙基甲基 硅烷基) 硫酸酯 (2wt%)	631	573	90.8
实施例 II-11	硅合金	氟碳酸亚乙酯 (39wt%)	碳酸二乙酯 (59wt%)	双 (三乙基甲基 硅烷基) 硫酸酯 (2wt%)	634	589	92.9

实施例 II-12	硅合金	氟碳酸亚乙酯 + 碳酸亚乙烯 酯 (38wt% + 2wt %)	碳酸二乙酯 (58wt%)	双(三乙基甲硅 烷基)硫酸酯 (2wt%)	640	602	94.0
实施例 II-13	硅合金	氟碳酸亚乙烯 酯 (5wt%)	碳酸亚乙酯 + 碳酸二乙 酯 (34wt% + 59wt%)	(三(2,2,2-三 乙基)甲硅烷 基)硫酸酯 (2wt %)	636	578	90.9
实施例 II-14	硅合金	4,5-二氟碳酸 亚乙酯 (5wt%)	碳酸亚乙酯 + 碳酸二乙 酯 (34wt% + 59wt%)	双(三(2,2,2-三 乙基)甲硅烷 基)硫酸酯 (2wt %)	639	589	92.2
实施例 II-15	硅合金	氟碳酸亚乙酯 (39wt%)	碳酸二乙酯 (59wt%)	双(三(2,2,2-三 乙基)甲硅烷 基)硫酸酯 (2wt %)	642	609	95.0
实施例 II-16	硅合金	氟碳酸亚乙酯 + 碳酸亚乙烯 酯 (38wt% + 2wt %)	碳酸二乙酯 (58wt%)	双(三(2,2,2-三 乙基)甲硅烷 基)硫酸酯 (2wt %)	645	616	95.0

[0952] [表 4]

[0953] 表 II-3

[0954]

	负极	非水电解液			电池评价		
		特定碳酸酯 (浓度)	其它化合物 (浓度)	特定化合物 (II) (浓度)	第 1 次循 环的放电 容量 (mAh·g ⁻¹)	第 10 次 循环的放 电容量 (mAh·g ⁻¹)	放电 容量 保持 率 (%)
实施例 II-17	硅合金	氟碳酸亚乙酯 (5wt%)	碳酸亚乙酯 + 碳酸二乙 酯 (34wt% +59wt%)	双 (三甲基甲硅 烷基) 亚硫酸酯 (2wt%)	634	574	90.5
实施例 II-18	硅合金	4,5- 二氟碳酸 亚乙酯 (5wt%)	碳酸亚乙酯 + 碳酸二乙 酯 (34wt% +59wt%)	双 (三甲基甲硅 烷基) 亚硫酸酯 (2wt%)	636	588	92.4
实施例 II-19	硅合金	氟碳酸亚乙酯 (39wt%)	碳酸二乙酯 (59wt%)	双 (三甲基甲硅 烷基) 亚硫酸酯 (2wt%)	640	603	94.2

实施例 II-20	硅合金	氟碳酸亚乙酯 + 碳酸亚乙酯 (38wt% +2wt %)	碳酸二乙酯 (58wt%)	双 (三甲基甲硅 烷基) 亚硫酸酯 (2wt%)	643	610	94.9
实施例 II-21	硅合金	无	碳酸亚乙酯 + 碳酸二乙 酯 (36wt% +62wt%)	双 (三甲基甲硅 烷基) 亚硫酸酯 (2wt%)	618	510	82.5

[0955] [表 5]

[0956] 表 II-4
[0957]

	负极	非水电解液			电池评价		
		特定碳酸酯 (浓度)	其它化合物 (浓度)	特定化合物 (II) (浓度)	第 1 次循 环的放电 容量 (mAh • g ⁻¹)	第 10 次 循环的放 电容量 (mAh • g ⁻¹)	放电 容量 保持 率 (%)
实施例 II-22	硅合金	无	碳酸亚乙酯 + 碳酸乙基甲 基酯 (30vt% +70vt%)	双 (三甲基甲硅 烷基) 硫酸酯 (2wt%)	620	580	93.6
实施例 II-23	硅合金	无	碳酸亚乙酯 + 碳酸乙基甲 基酯 (30vt% +70vt%)	双 (三甲基甲硅 烷基) 硫酸酯 (4wt%)	628	592	94.3
实施例 II-24	硅合金	无	碳酸亚乙酯 + 碳酸乙基甲 基酯 (30vt% +70vt%)	双 (三乙基甲硅 烷基) 硫酸酯 (2wt%)	615	571	92.8

实施例 II-25	硅合金	无	碳酸亚乙酯 + 碳酸乙基甲 基酯 (30wt% +70wt%)	双 (三 (2,2,2-三 氟乙基) 甲基硅 基) 硫酸酯 (2wt %)	608	571	93.9
实施例 II-26	硅合金	无	碳酸亚乙酯 + 碳酸乙基甲 基酯 (30wt% +70wt%)	双 (三甲基甲硅 烷基) 亚硫酸酯 (2wt%)	605	559	92.4
实施例 II-27	硅合金	碳酸亚乙烯 酯 (2wt%)	碳酸亚乙酯 + 碳酸乙基甲 基酯 (30wt% +70wt%)	双 (三甲基甲硅 烷基) 硫酸酯 (2wt%)	618	567	91.8
实施例 II-28	硅合金	碳酸亚乙烯 酯 (2wt%)	碳酸亚乙酯 + 碳酸乙基甲 基酯 (30wt% +70wt%)	双 (三甲基甲硅 烷基) 亚硫酸酯 (2wt%)	603	553	91.7

[0958] [表6]

[0959] 表II-5

[0960]

	负极	非水电解液			电池评价		
		特定碳酸酯 (浓度)	其它化合物 (浓度)	特定化合物 (II) (浓度)	第 1 次循环的放电 容量 (mAh · g ⁻¹)	第 10 次 循环的放 电容量 (mAh · g ⁻¹)	放电容 量保持 率 (%)
比较 例 II-1	硅合金	氟碳酸亚乙酯 (5wt%)	碳酸亚乙酯 + 碳酸二乙 酯 (35wt% +60wt%)	无	615	494	80.3
比较 例 II-2	硅合金	碳酸亚乙烯酯 (5wt%)	碳酸亚乙酯 + 碳酸二乙 酯 (35wt% +60wt%)	无	611	455	74.5
比较 例 II-3	硅合金	无	碳酸亚乙酯 + 碳酸二乙 酯 (37wt% +63wt%)	无	601	341	56.7
比较 例 II-4	石墨	无	碳酸亚乙酯 + 碳酸二乙 酯 (37wt% +63wt%)	无	338	274	81.2
比较 例 II-5	石墨	无	碳酸亚乙酯 + 碳酸二乙 酯 (36wt% +62wt%)	双(三甲基甲硅 烷基)亚硫酸酯 (2wt%)	332	269	81.0
比较 例 II-6	石墨	碳酸亚乙烯酯 (5wt%)	碳酸亚乙酯 + 碳酸二乙 酯 (35wt% +60wt%)	无	342	301	88.0
实施 例 II-7	石墨	氟碳酸亚乙酯 (5wt%)	碳酸亚乙酯 + 碳酸二乙 酯 (34wt% +59wt%)	双(三甲基甲硅 烷基)亚硫酸酯 (2wt%)	335	255	71.8

比较 例 II-8	石墨	氟碳酸亚乙酯 (39wt%)	碳酸二乙酯 (59wt%)	双(三甲基甲硅 烷基)亚硫酸酯 (2wt%)	333	226	67.8
--------------	----	-------------------	------------------	----------------------------------	-----	-----	------

[0961] [表 7]

[0962] 表 II-6

[0963]

	负极	非水电解液			电池评价		
		特定碳酸酯 (浓度)	其它化合物 (浓度)	特定化合物 (II) (浓度)	第 1 次循 环的放电 容量 (mAh · g ⁻¹)	第 10 次 循环的放 电容量 (mAh · g ⁻¹)	放电 容量 保持 率 (%)
比较例 II-9	硅合金	无	碳酸亚乙酯 + 碳酸乙基甲基 酯 (30wt% +70wt%)	无	603	537	89.1
比较例 II-10	硅合金	碳酸亚乙酯 (2wt%)	碳酸亚乙酯 + 碳酸乙基甲基 酯 (30wt% +70wt%)	无	612	550	89.9
比较例 II-11	石墨	无	碳酸亚乙酯 + 碳酸乙基甲基 酯 (30wt% +70wt%)	无	345	342	99.2

比较例 II-12	石墨	碳酸亚乙烯酯 (2wt%)	碳酸亚乙酯 + 碳酸乙基甲基 酯 (30wt% +70wt%)	无	348	347	99.7
比较例 II-13	石墨	无	碳酸亚乙酯 + 碳酸乙基甲基 酯 (30wt% +70wt%)	双(三甲基甲硅 烷基)硫酸酯 (2wt%)	342	337	98.6
比较例 II-14	石墨	碳酸亚乙烯酯 (2wt%)	碳酸亚乙酯 + 碳酸乙基甲基 酯 (30wt% +70wt%)	双(三甲基甲硅 烷基)硫酸酯 (2wt%)	344	340	98.9

[0964] 根据上述表 II-1 ~ II-6 的结果,可知以下内容。

[0965] 使用含有特定化合物 (II) 和特定碳酸酯的非水电解液的实施例 II-1 ~ II-20、II-27、II-28 和不含有特定化合物 (II) 和特定碳酸酯的任何一种的非水电解液的比较例 II-3 相比,循环试验后的放电容量保持率明显改善。

[0966] 并且,使用仅含有特定化合物 (II) 而不含特定碳酸酯的非水电解液的实施例 II-21 ~ II-26 虽然比上述实施例 II-1 ~ II-20、II-27、II-28 相比稍差,但是和比较例 II-3 相比,循环试验后的放电容量保持率仍然明显改善。

[0967] 与此相反,使用含有特定碳酸酯但不含特定化合物 (II) 的非水电解液的比较例 II-1、II-2 虽然放电容量保持率得到提高,但其提高的效果不及实施例 II-1 ~ II-20、II-27、II-28。

[0968] 另一方面,比较例 II-4 ~ II-8、II-11 ~ II-14 只使用碳材料作为负极活性物质,比较例 II-4、II-9、II-11 的非水电解液不含特定化合物 (II) 和特定碳酸酯的任何一种。比较例 II-5 的非水电解液含有特定化合物 (II) 但不含特定碳酸酯。将比较例 II-4 和比较例 II-5 的放电容量保持率进行比较时,可知即使含有特定化合物 (II),其放电容量保持率也不发生变化。

[0969] 另外,比较例 II-6、II-10、II-12 的非水电解液含有特定碳酸酯但不含特定化合物 (II)。将比较例 II-4、II-9、II-11 和比较例 II-6、II-10、II-12 的放电容量保持率进行比较时,可知通过含有特定碳酸酯,能够提高放电容量保持率。

[0970] 另一方面,将非水电解液中含有特定化合物 (II) 和特定碳酸酯的比较例 II-7、II-8、II-14 与不含特定化合物 (II) 和特定碳酸酯的任何一种的比较例 II-4、II-9、II-11 相比时,可知放电容量保持率恶化。

[0971] 与负极活性物质只是碳材料的比较例 II-4 ~ II-8、II-11 ~ II-14 相比,负极活性物质是硅合金的实施例 II-1 ~ II-20、II-27、II-28 的放电容量高。另外,上述负极活性物质是碳材料时,确认了通过使非水电解液含有特定碳酸酯或特定化合物 (II),可改善放电容量保持率,但含有特定化合物 (II) 和特定碳酸酯时,与不使用它们或单独使用它们的情况相比,放电容量保持率恶化。

[0972] 另一方面,负极活性物质是硅合金时,使用只含有特定化合物 (II) 而不含特定碳酸酯的电解液的电池与使用不含有特定化合物 (II) 和特定碳酸酯中任何一种的电解液的电池相比,放电容量保持率恶化,但是使用含有特定碳酸酯和特定化合物 (II) 两者的电解液的电池,其放电容量保持率提高。

[0973] [实施例、比较例组 III]

[0974] [实施例 III-1 ~ III-19 和比较例 III-1 ~ III-7]

[0975] 按照下面的顺序组装非水电解质二次电池,并进行评价,得到的结果示于表 III-1、III-2 中。

[0976] [负极的制作]

[0977] < 硅合金负极的制作 : 实施例 III-1 ~ II-11、比较例 II-1 ~ II-4 >

[0978] 按照与上述 [实施例、比较例组 I] 的 < 硅合金负极的制作 > 一栏记载的同样顺序来制作负极 (硅合金负极)。

[0979] < 石墨负极的制作 : 实施例 III-12 ~ II-19、比较例 II-5 ~ II-7 >

[0980] 按照与上述 [实施例、比较例组 I] 的 < 石墨负极的制作 > 一栏记载的同样顺序来

制作负极（石墨负极）。

[0981] [正极的制作]

[0982] 按照与上述 [实施例、比较例组 I] 的 <正极的制作> 一栏记载的同样顺序来制作正极。

[0983] [非水电解液的制备]

[0984] 将后面的表 III-1、III-2 的各“实施例”和“比较例”列中的“特定化合物 (III)”、“特定碳酸酯”栏中记载的化合物以该栏记载的比例进行混合, 再将作为电解质盐的 LiPF_6 以 $1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的浓度溶解, 制备非水电解液 (实施例 III-1 ~ III-19 和比较例 III-1 ~ III-7 的非水电解液)。

[0985] [硬币型电池的制作]

[0986] 使用上述正极、负极、以及各实施例和比较例中制备的非水电解液, 按照与上述 [实施例、比较例组 I] 的 [硬币型电池的制作] 一栏中记载的同样顺序, 制作硬币型电池 (实施例 III-1 ~ III-19 和比较例 III-1 ~ III-7 的非水电解质二次电池)。

[0987] [硬币型电池的评价 (放电容量和放电容量保持率)]

[0988] 对于以上述顺序得到的实施例 III-1 ~ III-11 和比较例 III-1 ~ III-4 的非水电解质二次电池 (硬币型电池), 按照与上述 [实施例、比较例组 I] 的 [硬币型电池的评价] 一栏记载的同样的方法, 测定第 1 次循环和第 100 次循环的放电容量, 根据下式计算出第 100 次循环的放电容量保持率。

[0989] [数学式 3]

[0990] 放电容量保持率 (%) = (第 100 次循环的放电容量) / (第 1 次循环的放电容量) $\times 100$

[0991] 另外, 对于以上述顺序得到的实施例 III-12 ~ III-19 和比较例 III-5 ~ III-7 的非水电解质二次电池 (硬币型电池), 按照与上述 [实施例、比较例组 I] 的 [硬币型电池的评价] 一栏记载的相同顺序, 测定第 1 次循环和第 10 次循环的放电容量, 根据上式计算出第 10 次循环的放电容量保持率。

[0992] [数学式 4]

[0993] 放电容量保持率 (%) = (第 10 次循环的放电容量) / (第 1 次循环的放电容量) $\times 100$

[0994] 对于各实施例和比较例的硬币型电池, 得到的第 100 次循环的放电容量保持率 (%) 示于下表 III-1、III-2 的“电池评价”栏中。另外, 下述表 III-1、III-2 中, 放电容量的值都是作为每单位重量负极活性物质的容量 ($\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$) 表示的。另外, “wt%”表示“重量%”。

[0995] [表 8]

[0996] 表 III-1

	非水电解液				负极	电池评价 第100循环的放 电容量保持率
	特定化合物(III)		特定碳酸酯			
	结构	添加量	名称	添加量		
实施例 III-1	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{Si}-\text{N}=\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2重量%	碳酸亚乙烯酯	2重量%	石墨	92%
实施例 III-2	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{Si}-\text{N}=\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	4重量%	碳酸亚乙烯酯	2重量%	石墨	93%
实施例 III-3	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{Si}-\text{N}=\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2重量%	碳酸亚乙烯酯	4重量%	石墨	95%
实施例 III-4	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{Si}-\text{N}=\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2重量%	乙烯基碳酸亚乙酯	2重量%	石墨	90%
实施例 III-5	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{Si}-\text{N}=\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2重量%	氟碳酸亚乙酯	2重量%	石墨	90%
实施例 III-6	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{Si}-\text{N}=\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2重量%	二氟碳酸亚乙酯	2重量%	石墨	90%
实施例 III-7	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{Si}-\text{N}=\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2重量%	碳酸亚乙烯酯 + 乙烯基碳酸亚乙酯	2重量% + 2重量%	石墨	93%
实施例 III-8	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{Si}-\text{N}=\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2重量%	碳酸亚乙烯酯 + 氟碳酸亚乙酯	2重量% + 2重量%	石墨	94%
实施例 III-9	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{Si}-\text{N}=\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2重量%	碳酸亚乙烯酯 + 二氟碳酸亚乙酯	2重量% + 2重量%	石墨	94%
实施例 III-10	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{N}=\text{C}=\text{O} \end{array}$	2重量%	碳酸亚乙烯酯	2重量%	石墨	93%
实施例 III-11	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{N}=\text{C}=\text{O} \end{array}$	2重量%	碳酸亚乙烯酯	2重量%	石墨	92%
比较例 III-1	—	—	碳酸亚乙烯酯	2重量%	石墨	88%
比较例 III-2	—	—	碳酸亚乙烯酯 + 乙烯基碳酸亚乙酯	2重量% + 2重量%	石墨	89%
比较例 III-3	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{Si}-\text{N}=\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	—	—	—	石墨	79%
比较例 III-4	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{N}=\text{C}=\text{O} \end{array}$	—	—	—	石墨	75%

[0998] [表 9]

[0999] 表 III-2

	非水电解液				负极	电池评价
	特定化合物(III)		特定碳酸酯			第100循环的放 电容量保持率
	结构	添加量	名称	添加量		
实施例 III-12		2重量%	碳酸亚乙烯酯	2重量%	硅合金	93.5%
实施例 III-13		2重量%	碳酸亚乙烯酯	2重量%	硅合金	94.8%
实施例 III-14		2重量%	氟碳酸亚乙酯	2重量%	硅合金	94.3%
实施例 III-15		2重量%	二氟碳酸亚乙酯	2重量%	硅合金	94.5%
实施例 III-16		2重量%	氟碳酸亚乙酯	30重量%	硅合金	96.5%
实施例 III-17		2重量%	二氟碳酸亚乙酯	30重量%	硅合金	96.3%
实施例 III-18		2重量%	碳酸亚乙烯酯 + 氟碳酸亚乙酯	2重量%	硅合金	95.9%
实施例 III-19		2重量%	碳酸亚乙烯酯 + 二氟碳酸亚乙酯	2重量%	硅合金	96.1%
比较例 III-5	—	—	碳酸亚乙烯酯	2重量%	硅合金	89.9%
比较例 III-6	—	—	碳酸亚乙烯酯 + 乙烯基碳酸亚乙酯	2重量% + 2重量%	硅合金	91.2%
比较例 III-7		2重量%	—	—	硅合金	89.2%

[1000]

[1001] 根据上述表 III-1、III-2 中的结果,可知以下内容。

[1002] 在负极中使用石墨时,非水电解液中含有特定化合物(III)和特定碳酸酯的实施

例 III-1 ~ III-11 相对于比较例 III-1 ~ III-4, 放电容量保持率得到提高, 循环特性良好。

[1003] 另外, 在负极中使用硅合金的实施例 III-12 ~ III-19 和比较例 III-5 ~ III-7 相比, 显示了同样的倾向。

[1004] 工业实用性

[1005] 本发明的非水电解质二次电池因为长期充放电循环特性优异, 因此, 可以使用在笔记本电脑、笔输入式个人电脑、移动式计算机、电子书播放器、手机、便携传真机、便携复印机、便携打印机、立体声耳机、摄像机、液晶电视、便携吸尘器、便携 CD 机、微型唱片播放器、无线电收发机、电子笔记本、计算器、存储卡、便携磁带录音机、收音机、备用电源、发动机、照明器具、玩具、游戏机、时钟、频闪观测器、照相机、电源负载均衡器的电源、电动自行车、电动摩托车、电动汽车等中。

[1006] 使用特定的方式详细地说明了本发明, 但本领域技术人员应该明白, 在不脱离本发明意图的范围内可以进行各种变更和变形。

[1007] 另外, 本申请是基于 2004 年 11 月 10 日提出申请的日本专利申请 (特愿 2004-326672)、2005 年 3 月 1 日提出申请的日本专利申请 (特愿 2005-055337)、2005 年 6 月 23 日提出申请的日本专利申请 (特愿 2005-183846), 其全文在此引用。