



(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 201611376 A

(43)公開日：中華民國 105 (2016) 年 03 月 16 日

(21)申請案號：104117745

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 06 月 02 日

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

(30)優先權：2014/06/04 日本 2014-115370

2014/11/07 日本 2014-226602

(71)申請人：德山股份有限公司 (日本) TOKUYAMA CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：永倉直人 NAGAKURA, NAOTO (JP)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：3 共 32 頁

(54)名稱

非水電解液及使用該非水電解液之蓄電裝置

NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SOLUTION AND ELECTRICAL STORAGE DEVICE USING THE SAME

(57)摘要

本發明係提供兼具在高溫之安定性與在低溫之高傳導性之非水電解液，以及含有前述非水電解液之蓄電裝置。

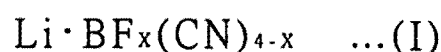
本發明之非水電解液，係於非水溶劑中溶解有至少 1 種鋰鹽之非水電解液，其中，前述非水溶劑係含有選自由直鏈狀碳酸酯、環狀碳酸酯、直鏈狀酯、內酯以及醚所組成群組中之至少一種，前述鋰鹽係至少含有一種下述通式(I)所表示之氟基氟硼酸・鋰鹽， $\text{Li} \cdot \text{BF}_X(\text{CN})_{4-X} \dots (\text{I})$ (X 係 1 至 3 之整數)

非水電解液中所含之總鋰鹽之合計濃度為 0.3 至 4mol/L。

The present invention provides a non-aqueous electrolyte solution having both stability at high temperature and high conductivity at low temperature, and an electrical storage device using the non-aqueous electrolyte solution.

The present non-aqueous electrolyte solution comprises at least one lithium salt dissolved in a non-aqueous solvent, wherein The non-aqueous solvent is at least one selected from the group consisting of a linear carbonate, a cyclic carbonate, a linear ester, a lactone, and an ether, The lithium salt comprising at least one of a cyanofluoroborate-lithium represented by the following general formula (I) , $\text{Li} \cdot \text{BF}_X(\text{CN})_{4-X} \dots (\text{I})$ (X is an integer of 1 to 3)

The total lithium concentration contained in the non-aqueous electrolyte solution is 0.3 to 4 mol/L.
特徵化學式：



發明摘要

※申請案號：104117745

※申請日：104.6.2

※IPC分類：

H1M10/0569 (2010.01)

【發明名稱】(中文/英文)

非水電解液及使用該非水電解液之蓄電裝置

NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SOLUTION AND
ELECTRICAL STORAGE DEVICE USING THE SAME

【中文】

本發明係提供兼具在高溫之安定性與在低溫之高傳導性之非水電解液，以及含有前述非水電解液之蓄電裝置。

本發明之非水電解液，係於非水溶劑中溶解有至少 1 種鋰鹽之非水電解液，其中，

前述非水溶劑係含有選自由直鏈狀碳酸酯、環狀碳酸酯、直鏈狀酯、內酯以及醚所組成群組中之至少一種，

前述鋰鹽係至少含有一種下述通式(I)所表示之氰基氟硼酸·鋰鹽，



(X 係 1 至 3 之整數)

非水電解液中所含之總鋰鹽之合計濃度為 0.3 至 4mol/L。

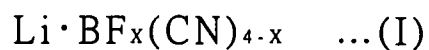
【英文】

The present invention provides a non-aqueous electrolyte solution having both stability at high temperature and high conductivity at low temperature, and an electrical storage device using the non-aqueous electrolyte solution.

The present non-aqueous electrolyte solution comprises at least one lithium salt dissolved in a non-aqueous solvent, wherein

The non-aqueous solvent is at least one selected from the group consisting of a linear carbonate, a cyclic carbonate, a linear ester, a lactone, and an ether,

The lithium salt comprising at least one of a cyanofluoroborate-lithium represented by the following general formula (I) ,



(X is an integer of 1 to 3)

The total lithium concentration contained in the non-aqueous electrolyte solution is 0.3 to 4 mol/L.

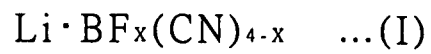
【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

由於本案的圖為實驗數據，並非本案的代表圖。
故本案無指定代表圖。

【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】(中文/英文)

非水電解液及使用該非水電解液之蓄電裝置

NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SOLUTION AND
ELECTRICAL STORAGE DEVICE USING THE SAME

【技術領域】

【0001】本發明係有關於非水電解液以及使用該非水電解液之蓄電裝置。

【先前技術】

【0002】近年來，行動用電子機器、行動電話以及影音相機等係急劇地普及化，而該等裝置所使用的輕量且高性能的二次電池的需求亦大幅地增加。此外，近年來，二次電池正朝向車載用途或自然能源的儲藏用途等進行開發。車載用途的使用環境溫度係推定為 -30°C 至 60°C ，此係推定為比以往使用的溫度範圍更嚴竣的使用環境，在高溫側係要求電解質的耐久性，而低溫側則要求比以往更高的離子傳導率。特別是對於高溫環境而言，由於電池業經大型化，不僅僅是使用環境，由於自我發熱而總是曝露於較高的溫度下，高溫耐久性的提上便變成重要的開發課題。

【0003】此外，為車載用途或自然能源的儲藏用途的電池時，推定於 -30°C 作為工作的使用條件時，亦要求在低溫時之離子傳導性。為避免在低溫時之離子傳導度減低，通常係使用低黏度的有機溶劑(碳酸仲乙酯與碳酸乙基甲

酯之混合溶劑等)，但幾乎全部的低黏度的有機溶劑的蒸氣壓為高，有時會因為樹枝狀結晶(dendrite)析出等使電池發生短路，有容易造成火災等安全性減低的問題點。

【0004】就前述使用於二次電池等的蓄電裝置中的電解液而言，大多數的情況，係使用將鋰鹽溶解於非水溶劑的電解液。進一步地，就非水溶劑而言，一般係使用例如碳酸伸乙酯、碳酸伸丙酯、碳酸二乙酯等混合溶劑。就鋰鹽而言係使用 LiPF_6 ， LiBF_4 等。

【0005】此外，就鋰離子二次電池的負極活性物質而言，已知有使用可以收納以及放出鋰離子之碳質材料，以及，以使用高容量化為目標之矽或錫等金屬或合金系的材料等，現在主要使用屬於碳質材料的天然石墨、人造石墨、非晶碳等。正極活性物質係使用可收納以及放出鋰離子之過渡金屬複合氧化物。過渡金屬的代表例係有鈷、鎳、錳、鐵等。

【0006】如此之鋰離子二次電池，由於使用活性高的正極與負極，已知會因為電極與電解液之副反應而減低充放電容量，而為了改良電池特性，已對於為電解液的構成要素之非水溶劑以及電解質進行種種檢討。

【0007】使用作為電解質之化合物主要為 LiPF_6 以及 LiBF_4 。其中 LiBF_4 在有機溶劑中的溶解性低，且於傳導度方面並不算良好，故適合使用 LiPF_6 。

【0008】其他，雙三氟甲基磺酸鹽亞胺(TFSI) 鋰、雙氟磺酸鹽亞胺(FSI) 鋰、 LiClO_4 、雙〔五氟乙烷磺鹽基

〕醯亞胺鋰、〔三氟甲烷磺醯基〕〔九氟丁烷磺基〕醯亞胺鋰、環六氟丙烷-1,3-雙〔磺醯基〕醯亞胺鋰、雙〔草酸鹽(2-)〕硼酸鋰(Lithium bis(oxalate(2-))borate)、三氟甲基三氟硼酸鋰、五氟乙基三氟硼酸鋰、七氟丙基三氟硼酸鋰、參〔五氟乙基〕三氟磷酸鋰等鋰鹽亦已為檢討。

【0009】 此外，亦已知有含有 $Mn^+([B(CN)_{4-m}Y_m])^-_n$ 所示之離子性化合物之電解質液 (Mn 亦可為 Li 。 m 、 Y 以及 n 係參考專利文獻 1 至 3)。上述式中所特定的化合物係非常大量地存在，但專利文獻 1 至 3 之實施例中所具體表示之鋰鹽的化合物，只有氰基(氟)草醯基硼酸鋰、二氰基草醯基硼酸鋰、三氰基甲氧基硼酸鋰、三氰基乙氧基硼酸鋰而已。

[先行技術文獻]

[專利文獻]

【0010】

[專利文獻 1] 日本國特開 2014-5261 號公報

[專利文獻 2] 日本國特開 2013-149585 號公報

[專利文獻 3] 國際公開第 2012/099259 號

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0011】 以往使用作為電解質鹽的 $LiPF_6$ ，已知係極為容易受到水解，且為熱安定性差的化合物，並在 $60^\circ C$ 以上則會分解。現行的電解液雖然係添加各式各樣的添加劑以提升分解開始溫度，將電解液中的分解開始溫度提升至

150°C 以上，但由於此化合物根本上是不安定的，會減低鋰電池的耐用年數以及性能，故要在高溫等極端條件下使用係極為困難。

【0012】 其他的鋰鹽則有電化學安定性、對溶劑的溶解性、離子傳導度、純度、對集電體的腐蝕性，進一步地，價格的問題，尚未有出現超越上述 LiPF_6 以及 LiBF_4 者。

【0013】 此外，氰基(氟)草醯基硼酸鋰、二氰基草醯基硼酸鋰、三氰基甲氧基硼酸鋰以及三氰基乙氧基硼酸鋰，被認為係具有 $\text{C}=\text{O}$ 鍵或烷氧基之化合物，且在電化學安定性與溶解於有機溶劑的導電度不大的點尚有改善的余地。

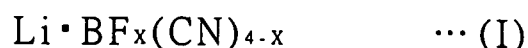
【0014】 本發明之課題，係在於提供於廣範圍之電化學上安定，可改善在高溫之安定性，特別是可提升在低溫之傳導度的非水電解液及使用該非水電解液之蓄電裝置。
[解決課題之手段]

【0015】 本發明的發明人們為了解決上述課題而進行積極研究，針對非水溶劑中溶解有電解質鹽之非水電解液，發現到，於含有選自直鏈狀碳酸酯、環狀碳酸酯、直鏈狀酯、內酯以及醚之至少一種的非水溶劑中，含有 1 種以上特定之氰基氟硼酸·鋰鹽時，即可解決上述課題，而完成本發明。

【0016】 亦即，本發明係有關於例如下列之〔1〕至〔7〕。

【0017】 [1] 一種非水電解液，係於非水溶劑中溶解

有至少 1 種鋰鹽之非水電解液，其中，前述非水溶劑係含有選自由直鏈狀碳酸酯、環狀碳酸酯、直鏈狀酯、內酯以及醚所組成群組中之至少一種，前述鋰鹽係至少含有一種下述通式(I)所表示之氰基氟硼酸·鋰鹽，



(X 係 1 至 3 之整數)

非水電解液中所含之總鋰鹽之合計濃度為 0.3 至 4mol/L。

【0018】 [2]如 [1]所述之非水電解液，其中，前述通式(I)所示之氰基氟硼酸·鋰鹽之合計濃度為 0.3 至 4mol/L。

【0019】 [3] 如[1]或[2]所述之非水電解液，其中，前述非水溶劑係含有直鏈狀碳酸酯與環狀碳酸酯。

【0020】 [4] 如[1]至[3]中任一者所述之非水電解液，其係使用於蓄電裝置。

【0021】 [5] 如[1]至[3]中任一者所述之非水電解液，其係使用於鋰電池、鋰離子電池或鋰離子電容器。

【0022】 [6]一種蓄電裝置，係具有正極、負極以及如[1]至[5]中任一者所述之非水電解液。

【0023】 [7] 如[6]所述之蓄電裝置，其係鋰電池、鋰離子電池或鋰離子電容器。

[發明之效果]

【0024】 依據本發明，可提供可提升在高溫之安定性與特別是在低溫之傳導度等之非水電解液及使用該非水電解液之蓄電裝置。具體而言，藉由於特定的非水系有機溶

劑中溶解指定量的氰基氟硼酸鹽，可得到與公知的電解液相比，於室溫保有同等的導電度，且於低溫的傳導度高、熱分解溫度亦高、工作溫度範圍廣的電解液。特別是可得到適合使用於作為車載用蓄電裝置用的非水電解液或自然能源儲藏用的大型電池的非水電解液，且在高溫之電化學特性不易減低，低溫環境亦可動作的鋰電池、鋰離子電池、或鋰離子電容器等蓄電裝置。

【圖式簡單說明】

【0025】

第1圖係實施例1之電解液之循環伏安圖的測定結果。

第2圖係實施例2之電解液之循環伏安圖的測定結果。

第3圖係實施例7之初期充放電特性的測定結果，

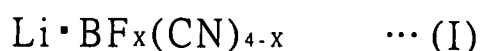
【實施方式】

【0026】〔非水電解液〕

本發明之非水電解液，係於非水溶劑中溶解有作為電解質鹽之下述所說明的鋰鹽。

【0027】〈鋰鹽〉

本發明之非水電解液係含有作為電解質鹽之包含一種以上由下述通式(I)所表示之氰基氟硼酸·鋰鹽(以下，亦稱為鋰鹽(I)。)之鋰鹽作為電解質鹽。



於上述式中，X係1至3之整數。亦即使用 $\text{Li} \cdot \text{BF}(\text{CN})_3$ 、 $\text{Li} \cdot \text{BF}_2(\text{CN})_2$ 以及 $\text{Li} \cdot \text{BF}_3(\text{CN})$ 以作為本發明中之鋰鹽(I)。X為0時，亦即 $\text{Li} \cdot \text{B}(\text{CN})_4$ 係有電化學安定性不

足以及在低溫之導電度低的問題。另一方面，X 為 4 時，亦即 LiBF_4 係有導電度低的問題。此外，代替氟原子(F)而經其他的基團取代的化合物則有電化學安定性低與導電度低的問題。相對於此，鋰鹽(I)係因為硼原子被氟原子以及氰基兩者取代，而具有充分的電化學安定性與特別是在低溫之高導電度的效果。

【0028】 鋰鹽(I)的熱分解溫度為 160°C 以上，3 種類均可適合使用，而其中， $\text{Li}\cdot\text{BF}_2(\text{CN})_2$ 以及 $\text{Li}\cdot\text{BF}(\text{CN})_3$ 由於分解溫度為 180°C 以上，故更為合適。具體而言， $\text{Li}\cdot\text{BF}_2(\text{CN})_2$ 的熱分解溫度為 190°C ， $\text{Li}\cdot\text{BF}(\text{CN})_3$ 的熱分解溫度為 240°C (此熱分解溫度係在下述實施例所述之方法所測定之值)。特別是， $\text{Li}\cdot\text{BF}_2(\text{CN})_2$ 具有高分解溫度，並且溶解在有機溶劑時的傳導度相較使其他的氰基氟硼酸鹽以相同濃度溶解時的傳導度還高，此外，耐氧化性亦充份，故特別適合。

【0029】 此外， $\text{Li}\cdot\text{BF}_2(\text{CN})_2$ 以及 $\text{Li}\cdot\text{BF}(\text{CN})_3$ 對水亦為安定。

【0030】 本發明之非水電解液中所使用之鋰鹽亦可於上述之鋰鹽(I)中混合其他的鋰鹽，其他的鋰鹽可無特別限制地使用前述鋰鹽(I)以外的既有的鋰鹽。

【0031】 其他的鋰鹽可舉 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、環狀 1,2-全氟乙烷二磺醯基醯亞胺鋰、環狀 1,3-全氟丙烷二磺醯基醯亞胺鋰、 $\text{LiC}(\text{FSO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、雙草

酸硼酸鋰、二氟草酸硼酸鋰、四氟草酸磷酸鋰、二氟雙草酸磷酸鋰、 LiBF_3CF_3 、 $\text{LiBF}_3\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 等有機鋰鹽；以及 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 等無機鋰鹽等。

【0032】 前述其他的鋰鹽可單獨使用 1 種，或是可併用 2 種以上。

【0033】 該等其他的鋰鹽之調配比例，於總鋰鹽中較佳為未達 50 莫耳%，更佳為 30 莫耳%以下。在此，全鋰鹽係指非水電解液中所含之鋰鹽之總合，亦即表示前述鋰鹽(I)與其他的鋰鹽之總合。

【0034】 調配前述其他的鋰鹽時，依據所調配的鹽，會有非水電解液的黏度上昇而導電度減低，或非水電解液的電化學安定性以及高溫安定性減低之疑慮。因此，較佳為不含其他的鋰鹽的態樣。

【0035】 於本發明之非水電解液中，非水電解液所含之總鋰鹽之含量，於非水電解液中較佳為 0.3 至 4mol/L，通常為 0.3mol/L 以上，更佳為 0.5mol/L 以上，進一步地較佳為 0.7mol/L 以上，通常為 4mol/L 以下，更佳為 3mol/L 以下，進一步地較佳為 1.5mol/L 以下。若為該濃度時，為電流媒介之鋰離子的濃度不會過少，且電解液的黏度範圍亦為適當，可得到適當的導電度。

【0036】 進一步地，非水電解液中前述鋰鹽(I)的含量，較佳為 0.3 至 4mol/L，更佳為 0.5 至 3mol/L，進一步地較佳為 0.7 至 1.5mol/L。

【0037】《鋰鹽(I)的製造方法》

前述鋰鹽(I)可使用公知的方法合成，例如，可藉由於乙腈以及丙酮等有機溶劑中溶解鋰金屬的氰化物，並吹入 BF_3 氣體的方法，或是可藉由在乙腈、二乙基醚、四氫呋喃以及二甲氧基乙烷等非質子性溶劑的存在下，使鋰金屬的氰化物與三氟化硼醚 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 等 BF_3 加成化合物進行反應的方法來合成。

【0038】此外，除了上述方法之外，尚有在將鉀、鈉、鎂以及鈣等鋰以外的鹼金屬或鹼土類金屬的氰化物溶解於有機溶劑中，並於所得溶液中吹入上述 BF_3 氣體，或者於非質子性溶劑的存在下，使三氟化硼醚 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 等 BF_3 加成化合物作用，合成氰基氟硼酸鹽的對應之鹼金屬或鹼土類金屬鹽，使其與氫氧化鋰、碳酸鋰、鹵化鋰等無機鋰鹽作用而進行鹽的交換，進而合成前述鋰鹽(I)之方法等。

【0039】此外，將經合成的鋰鹽(I)使用於本發明之非水電解液之際，較佳係例如充分地進行水洗、乾燥等，並將雜質充分地除去。具體而言，較佳係水分濃度為1000ppm以下，而使Li以外的金屬濃度之Na為20ppm以下、K為10ppm以下、Ca為10ppm以下、Fe為3ppm以下、Pb為10ppm以下的方式進行精製而使用(任何鋰鹽(I)均設為100質量%)。

【0040】<非水溶劑>

於電池用電解液中，係要求 1)使用範圍的電化學安定性、2)對電解質鹽的高溶解性、3)來自低黏性等的高導電性。特別是鋰離子電池的充放電電位為0至4.5V vs Li

$^{+}/\text{Li}$ 左右，與其他的電池相比係非常地廣，可以使用的溶劑亦因而受到限制。

【0041】 本發明之非水電解液中所使用之有機溶劑(非水溶劑)係含有選自由直鏈狀碳酸酯、環狀碳酸酯、直鏈狀酯、內酯以及醚所組成群組中之至少一種。而且，該非水溶劑不含有水。於本發明中可使用的有機溶劑係列示有以下的有機溶劑(非水溶劑)。

【0042】 直鏈狀碳酸酯較佳為碳數 3 至 6 的直鏈狀碳酸酯。具體的直鏈狀碳酸酯，可舉碳酸二甲酯、碳酸乙基甲酯、碳酸二乙酯。

【0043】 環狀碳酸酯較佳為碳數 3 至 6 的環狀碳酸酯。具體的環狀碳酸酯，可舉碳酸伸乙酯、碳酸伸丙酯。

【0044】 直鏈狀酯較佳為碳數 3 至 6 的直鏈狀酯。具體的直鏈狀酯，可舉丙酸乙酯、丙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸甲酯。

【0045】 內酯可舉碳數 3 至 6 的內酯。具體的內酯可舉 γ -丁內酯。

【0046】 醚較佳為碳數 3 至 8 的醚。具體的醚可舉二甲氧基乙烷、乙氧基甲氧基乙烷、二乙氧基乙烷以及三乙二醇二甲基醚。

【0047】 於以上例示之有機溶劑(非水溶劑)中，對於在調製電解液時、或使用電解液時為固體者，可與為液狀的上述其他的有機溶劑(非水溶劑)混合而作為液狀的混合溶劑來使用。

【0048】上述以外的有機溶劑通常因為在電化學安定性並不足、或電解質鹽的溶解度小、黏度高而導電度小等理由而不適合作為電解液。

【0049】上述溶劑可單獨使用 1 種，或可併用 2 種以上。例如，已知藉由組合環狀碳酸酯類般的高介電率的溶劑與直鏈狀碳酸酯以及直鏈狀酯類般的低黏度溶劑，即可得到良好的溶解性與高導電性，可適合地使用該等。

【0050】其中，若考慮到鋰鹽(I)的溶解性與所得電解液的性能(優異的導電度以及電化學安定性等)時，非水溶劑較佳係使用直鏈狀碳酸酯或環狀碳酸酯，特佳係使用直鏈狀碳酸酯與環狀碳酸酯之混合溶劑。

【0051】使用前述混合溶劑時，混合溶劑中直鏈狀碳酸酯的含有比率以體積%(23℃)計之為 15% 以上時，易於調整電解液的黏度，且可提高導電度，故為合適。此外，直鏈狀碳酸酯的含有比率以體積%(23℃)計之為 90% 以下時，可減少因為溶劑的介電率的減低所致的導電度的減低。因此，為混合溶劑時，較佳為直鏈狀碳酸酯的含有比率為 15% 以上 90% 以下且環狀碳酸酯的含有比率為 10% 以上 85% 以下，更佳為直鏈狀碳酸酯的含有比率為 20% 以上 85% 以下且環狀碳酸酯的含有比率為 15% 以上 80% 以下，進一步地較佳為直鏈狀碳酸酯的含有比率為 25% 以上 80% 以下且環狀碳酸酯的含有比率為 20% 以上 75% 以下(但是，於 23℃ 之直鏈狀碳酸酯與環狀碳酸酯之合計體積% 為 100%)。於上述的混合溶劑中，使用碳酸伸乙酯作為

環狀碳酸酯時，以體積％(23℃)計的情況下，較佳為直鏈狀碳酸酯的含有比率為40％以上85％以下且碳酸伸乙酯的含有比率為15％以上60％以下，更佳為直鏈狀碳酸酯的含有比率為45％以上80％以下且碳酸伸乙酯的含有比率為20％以上55％以下。

【0052】此外，由可得到高導電度，且蒸氣壓亦低來看，較佳係使用內酯作為非水溶劑。

【0053】藉由將含有該非水溶劑之非水電解液應用於電池中，可提供兼具在高溫之安定性與在低溫之高傳導率之電池。

【0054】＜添加物＞

本發明之非水電解液亦可另含有既有的電池用或電雙層電容器的電解液所使用之添加物。鋰離子電池用電解液可基於阻燃化以及循環特性提升等目的添加各種添加劑，然而該非水電解液可直接使用既有的添加劑。添加劑之例可舉含有雙鍵之不飽和碳酸酯、氟化碳酸酯等。

【0055】含有雙鍵之不飽和碳酸酯之具體例可舉碳酸伸乙烯酯、碳酸乙烯基伸乙酯等，氟化碳酸酯之具體例可舉氟化二甲基碳酸酯衍生物、氟化乙基甲基碳酸酯衍生物、氟化二乙基碳酸酯衍生物等。

【0056】《非水電解液之特性》

本發明之非水電解液可以大幅改善高溫下的循環特性之理由尚未明確，但被認為理由如下。

【0057】現在主流的六氟化磷酸・鋰鹽(LiPF₆)是從60

·
·
℃左右開始分解，且本質上對水為不安定，為會與水分反應進行分解等敏感的化合物。鋰離子電池等在充電時溶劑等會在電極反應，而水分可容易藉由該反應而生成。因此咸信即便藉由添加劑等抑制反應，本質上電解質鹽的劣化仍會進行。相對於此，本發明使用的鋰鹽(I)的熱分解溫度為 160℃ 以上，而適合的化合物的熱分解溫度為 180℃ 以上，更適合的化合物之熱分解溫度為 200℃ 以上(此熱分解溫度係以下述實施例所述之方法所測定之值)。因此，咸認化合物的本質的安定性即不同，故在高溫下為安定。

【0058】 此外，本發明之非水電解液顯示出高傳導度，特別是即便在低溫亦顯示出高離子傳導度的理由尚不明確，但咸認原因是在於為電解質鹽之鋰鹽(I)的陰離子的離子徑以及分子量，相對於特別是六氟化磷酸鹽陰離子的離子徑以及分子量係比較小；因對稱性小而不易析出；以及陰離子的極性小而化合物間的相互作用亦小。

【0059】〔蓄電裝置〕

前述非水電解液可使用於鋰電池(鋰一次電池)、鋰離子電池(鋰二次電池)以及鋰離子電容器等蓄電裝置。其中，更佳為使用作為鋰電池以及鋰離子電池，最佳為使用作為鋰離子電池。此外，非水電解液不限於液狀者，亦可凝膠化而使用。進一步地，本發明之非水電解液亦可作為固體高分子電解質用而使用。

【0060】 本發明之蓄電裝置，藉由於非水電解液使用鋰鹽(I)，即使保存在 60℃ 以上的高溫亦鮮少有劣化，從常

溫到低溫都保有既有的電解液以上的導電度，電化學上亦可為安定的電解液。

【0061】 < 鋰電池 >

鋰電池係具備負極、正極、配置於正極與負極之間之隔片、以及前述之本發明之非水電解液。

【0062】 鋰電池於非水電解液以外的構成係與公知之鋰電池相同，通常係具有夾介含浸有前述非水電解液之多孔膜而層合正極與負極，並將該等收納於盒中之形態。因此，鋰電池的形狀並無特別限制，可為圓筒型、方形、層板型、硬幣型、大型等任何形態。

【0063】 負極中，係使用選自由鋰以及鋰合金所成群組之至少 1 種來作為活性物質。

【0064】 正極係含有正極活性物質，較佳係進一步地含有導電材以及結著劑。正極活性物質可直接使用鋰電池的領域常用的材料，其中，適合使用二氧化錳等金屬氧化物、氟化石墨、亞硫醯氯等。二氧化錳有良好的放電特性，係為特佳。

【0065】 使用鋰鹽(I)之本發明之非水電解液即便在 60℃ 以上高溫保存亦鮮少有劣化，可成為從常溫到低溫都能以既有的鋰電池之以上的電流進行放電的電池。

< 鋰離子電池 >

鋰離子電池係具備可收納以及釋放鋰離子之負極以及正極、配置於正極與負極之間之隔片、以及前述之本發明之非水電解液。

【0066】 鋰離子電池於非水電解液以外的構成係與公知之鋰電池相同，通常係具有夾介含浸有前述非水電解液之多孔膜而層合正極與負極，並將該等收納於盒中之形態。因此，鋰離子電池的形狀並無特別限制，可為圓筒型、方形、層板型、硬幣型、大型等任何形態。

【0067】 鋰離子電池所使用之負極，係在集電體上具有負極活性物質層。負極活性物質只要是電化學上可收納以及釋放鋰離子者就無特別限制。其具體例可舉碳質材料、合金系材料、含鋰的金屬複合氧化物材料等。該等可單獨使用一種，也可以任意組合 2 種以上而併用。

【0068】 正極活性物質只要是電化學上可收納以及釋放鋰離子者就可無特別限制地使用。正極活性物質較佳為含有鋰與至少 1 種過渡金屬之物質。具體例可舉鋰過渡金屬複合氧化物、含鋰過渡金屬磷氧化合物。該等正極活性物質可單獨使用一種，也可以任意組合 2 種以上而併用。

【0069】 鋰離子電池即便充電終止電壓在 4.2V 以上，特別是 4.3V 以上的情況下，仍在高溫之電化學特性為優異。此外，於本發明之鋰離子電池可在 -40 至 100℃ 進行充放電。

【0070】 使用鋰鹽(I)之本發明之非水電解液即便在 60℃ 以上高溫保存亦鮮少有劣化，可成為從常溫到低溫都能以既有的鋰電池之以上的電流進行充放電的二次電池。

【0071】 < 鋰離子電容器 >

鋰離子電容器(LIC)係指在負極使用石墨等碳材料，利

用向該等材料之鋰離子之嵌入(Intercalation)而儲藏能源之蓄電裝置。正極係可舉利用例如活性碳電極與電解液之間之電雙層者，利用 π 共軛高分子電極之摻雜/脫摻雜反應者等。

【0072】 由於電解液係使用前述之電解液，故 LIC 係可兼具在高溫之電化學安定性與在低溫之高傳導率。

[實施例]

【0073】 以下，係例舉實施例以進一步詳細說明本發明，但本發明並不限於此。

【0074】 (1)導電度

將試料溶液 10ml 取至氟樹脂(PFA)製的小型燒杯，以 TDK 公司製導電度測定計進行測定。傳導度的校準係以從 KISHIDA 化學股份有限公司購入之 1mol/L LiPF_6 之碳酸伸乙酯-碳酸二乙酯之混合溶液(1:1)之傳導度 0.7S/m 以及 1mol/L LiBF_4 之碳酸伸乙酯-碳酸二乙酯之混合溶液(1:1)之傳導度 0.39S/m 來校正。

【0075】 (2)電化學測定

將適量試料溶液 (約 2ml)置入 BAS 公司製 VC-4 伏安法用電池，使用玻璃碳電極，鉑電極以及 Ag/Ag^+ 型參考電極，並以 Autolab 公司製的恆電位器進行循環伏安法進行測定，評價電化學安定性。

【0076】 (3)充電容量以及放電容量

以初期充放電特性之評價所測定之充電容量以及放電容量，以及，以低溫工作性之評價所測定之放電容量，

係以充放電試驗裝置(北斗電工製 HJ0501SD8)測定。充放電試驗係在下列條件進行，

充電：0.2C、4.2V 定電流定電壓(0.05C 電流減衰)

放電：0.2C、2.7V 定電流

。之後，以此條件重覆進行充放電，以第 3 次的結果作為初期充放電特性。

【0077】(4)電阻

以高溫保存性能之評價以及低溫工作性之評價所測定之電阻，係以東陽 technical 製 VersaSTAT4 測定。

【0078】〔1・鋰鹽的熱分解溫度〕

將 $\text{Li} \cdot \text{BF}_2(\text{CN})_2$ 、 $\text{Li} \cdot \text{BF}(\text{CN})_3$ ， LiPF_6 以及 LiBF_4 約 1g，分別置入氟樹脂(PFA)製的容器中，以 Fisher Scientific 公司製真空乾燥器在真空下進行加熱，測定容器中之試料確認有變色等變化時之溫度。結果係表示於表 1。

【0079】〔2・藉由非水電解液之溫度的不同而比較導電度〕

〔實施例 1-1〕

於碳酸伸乙酯 33g 中添加碳酸二乙酯 25ml 並使其溶解，進一步地，添加 $\text{Li} \cdot \text{BF}_2(\text{CN})_2$ 5.39g 並攪拌，使其完全溶解，製作出於碳酸伸乙酯與碳酸二乙酯為 1：1(23℃ 體積比)的混合溶劑中 $\text{Li} \cdot \text{BF}_2(\text{CN})_2$ 以 1mol/L 之濃度溶解之非水電解液。

【0080】測定所得非水電解液在 23℃、0℃ 以及 -10℃ 之導電度，以及電化學安定性。測定結果係表示於表 1。

前述非水電解液之循環伏安圖的測定結果係表示於第 1 圖。

【0081】〔實施例 1-2〕

除了使用 $\text{Li} \cdot \text{BF}(\text{CN})_3$ 5.74g 以外，其餘與實施例 1-1 同樣地製作出於碳酸仲乙酯與碳酸二乙酯為 1：1 (23℃ 體積比) 的混合溶劑中 $\text{Li} \cdot \text{BF}(\text{CN})_3$ 以 1mol/L 之濃度溶解之非水電解液。

【0082】 測定所得非水電解液之 23℃、0℃ 以及 -10℃ 之導電度，以及電化學安定性。測定結果係表示於表 1。前述非水電解液之循環伏安圖的測定結果係表示於第 2 圖。

【0083】〔比較例 1-1〕

測定從 KISHIDA 化學股份有限公司購入之 1mol/L LiPF_6 之碳酸仲乙酯-碳酸二乙酯之混合溶液 (1：1) 在 23℃、0℃ 以及 -10℃ 之導電度，以及電化學安定性。測定結果係表示於表 1。

【0084】〔比較例 1-2〕

測定從 KISHIDA 化學股份有限公司購入之於碳酸仲乙酯與碳酸二乙酯為 1：1 的混合溶劑中 LiBF_4 以 1mol/L 之濃度溶解之非水電解液在 23℃、0℃ 以及 -10℃ 之導電度，以及電化學安定性。測定結果係表示於表 1。

【 0085 】 [表 1]

[表1]

		實施例 1-1	實施例 1-2	比較例 1-1	比較例 1-2
鋰鹽		$\text{Li} \cdot \text{BF}_2(\text{CN})_2$	$\text{Li} \cdot \text{BF}(\text{CN})_3$	LiPF_6	LiBF_4
鋰鹽之熱分解溫度(°C)		190	240	60	350
導電度 (S/m)	23°C	0.70	0.67	0.70	0.39
	0°C	0.44	0.44	0.40	0.21
	-10°C	0.33	0.33	0.28	0.17
電化學安定性 (V vs Ag/Ag^+)		-3.9~2.4	-3.9~2.4	-3.9~2.4	-3.9~1.7

由表 1 可知，使用本發明之氰基氟硼酸·鋰鹽之非水電解液，相較於以往使用 LiPF_6 或 LiBF_4 作為電解質鹽之非水電解液，即便在低溫時導電度的減低亦小，適合在低溫之使用。

【 0086 】 此外，本發明之非水電解液，由於保有與以往之非水電解液在室溫時同等的導電度以及電化學安定性，電解質鹽的熱分解溫度較高，故工作溫度範圍廣，可適合使用作為鋰離子電池用電解液或鋰離子電容器用電解液等。

【 0087 】 [3 · 藉由非水電解液之溶劑的不同而比較導電度]

[實施例 2-1]

將 $\text{Li} \cdot \text{BF}_2(\text{CN})_2$ 0.52g 置入氟樹脂系之容器，添加 γ -丁內酯(以下，亦稱為 GBL)進行溶解而調整至 10ml，製作出於 GBL 溶劑中 $\text{Li} \cdot \text{BF}_2(\text{CN})_2$ 以 0.5mol/L 之濃度溶解之非水電解液。

【 0088 】 測定所得非水電解液之在 23°C 之導電度。

結果係表示於表 2。

【0089】 [實施例 2-2 至 2-15]

除了將鋰鹽的種類以及濃度，以及非水溶劑之種類變更成如表 2 及表 3 之記載所示以外，其餘與實施例 2-1 同樣地製作非水電解液，測定在 23℃ 之導電度。結果係表示於表 2 及表 3。另外， $\text{Li} \cdot \text{BF}_2(\text{CN})_2$ 係在電解液之濃度設為 0.5mol/L 時使用 0.52g，設為 1.0mol/L 時使用 1.04g、設為 2.0mol/L 時使用 2.08g， $\text{Li} \cdot \text{BF}(\text{CN})_3$ 係在電解液之濃度設為 0.5mol/L 時使用 0.58g，設為 1.0mol/L 時使用 1.15g。

【 0090】 [表 2]

[表2]

	實施例2-1	實施例2-2	實施例2-3	實施例2-4	實施例2-5	實施例2-6	實施例2-7	實施例2-8	實施例2-9
鋰鹽	Li·BF ₂ (CN) ₂	Li·BF ₂ (CN) ₂	Li·BF ₂ (CN) ₂	Li·BF ₂ (CN) ₂	Li·BF ₂ (CN) ₂	Li·BF ₂ (CN) ₂	Li·BF ₂ (CN) ₂	Li·BF ₂ (CN) ₂	Li·BF ₂ (CN) ₂
溶劑	GBL	GBL	GBL	TGDE	TGDE	TGDE	EC/DEC	EC/DEC	EC/DEC
濃度 (mol/L)	0.5	1	2	0.5	1	2	0.5	1	2
導電度 (S/m)	0.92	1.18	1.05	0.33	0.53	0.55	0.62	0.70	0.57

*GBL：γ-丁內酯、TGDE：三乙二醇二甲醚、EC/DEC：碳酸伸乙酯及碳酸二乙酯為1：1的混合溶劑(23℃的體積比)

【 0091 】 [表 3]

[表3]

	實施例2-10	實施例2-11	實施例2-12	實施例2-13	實施例2-14	實施例2-15
鋰鹽	Li·BF(CN) ₃	Li·BF(CN) ₃	Li·BF(CN) ₃	Li·BF(CN) ₃	Li·BF(CN) ₃	Li·BF(CN) ₃
溶劑	GBL	GBL	TGDE	TGDE	EC/DEC	EC/DEC
濃度 (mol/L)	0.5	1	0.5	1	0.5	1
導電度 (S/m)	0.74	0.99	0.34	0.51	0.55	0.63

*GBL：γ-丁內酯、TGDE：三乙二醇二甲醚
EC/DEC：碳酸伸乙酯及碳酸二乙酯為1：1的混合溶劑(23℃的體積比)

如上述表 2 以及表 3 所示，屬於氰基氟硼酸・鋰鹽之 $\text{Li} \cdot \text{BF}_2(\text{CN})_2$ 以及 $\text{Li} \cdot \text{BF}(\text{CN})_3$ 係對於內酯、醚、直鏈狀碳酸酯以及環狀碳酸酯之有機溶劑，都在廣泛之濃度進行溶解，顯示高導電度。因此，可適合使用作為鋰離子電池用電解液或鋰離子電容器用電解液等。

【0092】〔4・電池性能評價〕

[實施例 3]

正極係將作為活性物質為 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 93 份、作為導電材料之乙炔黑(acetylene black)4 份、以及作為黏著劑之聚偏二氟乙烯(polyvinylidene fluoride)3 份弄成漿狀，並在集電箔以塗敷器塗布，在 120°C 乾燥 10 分鐘後經擠壓而製作。

【0093】負極係使用作為活性物質之石墨 93 份、作為導電材之乙炔黑 2 份、以及作為黏著劑之聚偏二氟乙烯 5 份，以相同於正極之步驟製作。

【0094】電解溶液係使用將碳酸仲乙酯與碳酸二乙酯以在 23°C 的體積比為 1：1 混合之溶劑作為溶劑，於前述溶劑中以使在減壓下於 70°C 乾燥 12 小時過的 $\text{Li} \cdot \text{BF}_2(\text{CN})_2$ 在氬氣環境下成為 1M(1 當量， 1mol/L)之方式來溶解而成之溶液。

【0095】隔片係使用聚乙烯製微多孔膜(厚度 $20\mu\text{m}$ ，氣孔率 40%)。

【0096】將上述所製作之正極與負極打成 $30 \times 50\text{mm}^2$ ，在 170°C 各別乾燥 10 小時後，插入於夾介隔片

而相對之鋁製的積層內並注液電解液，減壓含浸後，經真空封裝而製作電池性能評價用單層層合電池。

【0097】〔比較例3〕

除了使用將由 KISHIDA 化學股份有限公司購入之電池研究用的碳酸仲乙酯與碳酸二乙酯以體積比為 1:1 混合之溶劑中，以 1M(1 當量，1mol/L)的方式溶解 LiPF_6 而成之電解溶液作為電解溶液以外，其餘以相同於實施例 3 之方法製作電池。

【0098】《評價》

＜初期充放電特性＞

將於上述實施例 3 以及比較例 3 所製作之單層層合電池(電池)在 2.7V 至 4.2V 之範圍進行充放電，將第 3 次作為初期充放電特性。初期充放電特性的測定結果係表示於第 3 圖以及表 4。

【0099】＜高溫保存性能＞

於進行上述實施例 3 以及比較例 3 所製作之電池之初期充放電試驗後，測定電阻。之後，在 85℃ 保存 10 日，再度測定電阻。結果表示於表 4。

【0100】＜低溫工作性＞

於進行上述實施例 3 以及比較例 3 所製作之電池之初期充放電試驗後，在 -30℃ 測定放電容量以及電阻。結果表示於表 4。

【 0101】 [表 4]

[表4]

		實施例 3	比較例3
初期充放電 特性	充電容量 (mAh)	43.1	45.1
	放電容量 (mAh)	42.8	44.9
	效率 (%)	99.2	99.6
高溫保存 性能	初期阻抗 (Ω)	1.12	0.92
	高溫保存後的阻抗 (Ω)	4.7	11.8
低溫工作性	放電容量 (mAh)	2.2	0.9
	阻抗 (Ω)	109.9	120.5

如表 4 所示，由初期充放電特性之評價結果，得知實施例 3 所製作之電池於常溫中，顯出與比較例 3 所作成之電池同等的初期充放電特性。

【 0102】 此外，由高溫保存性能之評價結果，得知實施例 3 所製作之電池於高溫保存後(85℃，10 天)，與比較例 3 所製作之電池相比，其電阻的上昇小，在高溫時更為安定。

【 0103】 進一步地由低溫工作性之評價結果，得知實施例 3 所製作之電池與比較例 3 所製作之電池相比，於低溫之放電容量大，且電阻小而在低溫時之電池性能亦為優異。

【符號說明】

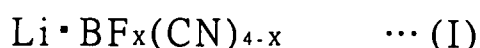
無。

申請專利範圍

1. 一種非水電解液，係於非水溶劑中溶解有至少 1 種鋰鹽之非水電解液，其中，

前述非水溶劑係含有選自由直鏈狀碳酸酯、環狀碳酸酯、直鏈狀酯、內酯以及醚所組成群組中之至少一種，

前述鋰鹽係至少含有一種下述通式(I)所表示之氰基氟硼酸·鋰鹽，



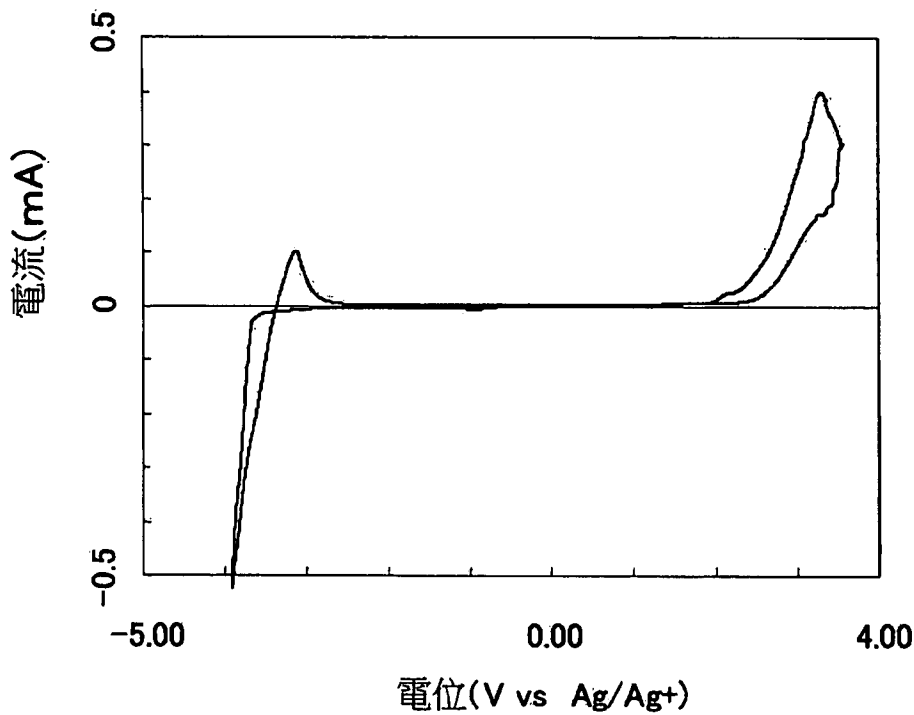
(X 係 1 至 3 之整數)

非水電解液中所含之總鋰鹽之合計濃度為 0.3 至 4mol/L。

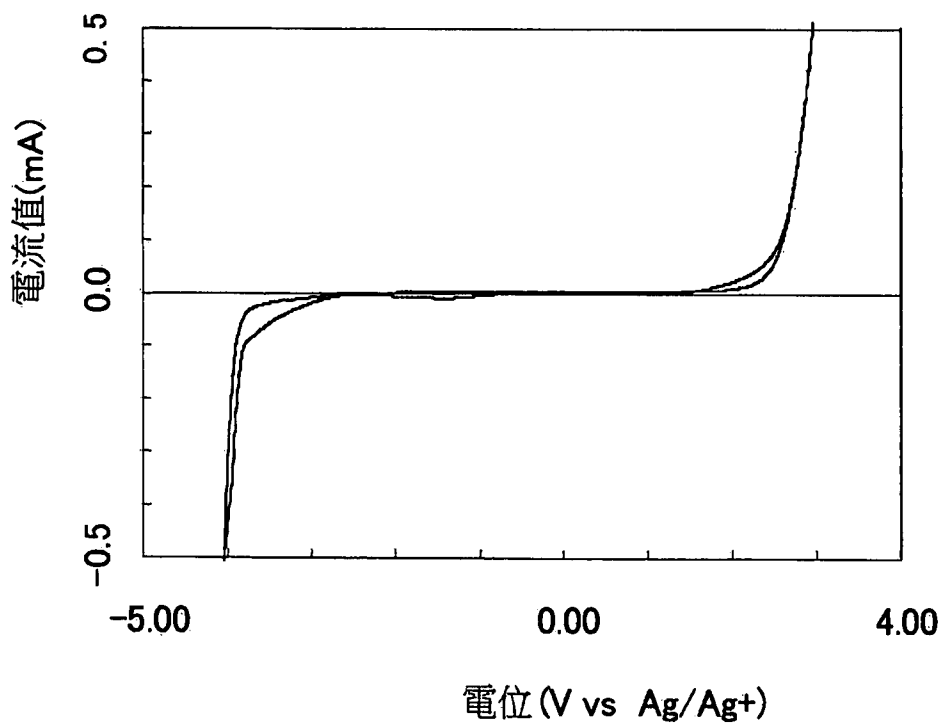
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之非水電解液，其中，前述通式(I)所示之氰基氟硼酸·鋰鹽之合計濃度為 0.3 至 4mol/L。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之非水電解液，其中，前述非水溶劑係含有直鏈狀碳酸酯與環狀碳酸酯。
4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之非水電解液，其係使用於蓄電裝置。
5. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之非水電解液，其係使用於鋰電池、鋰離子電池或鋰離子電容器。
6. 一種蓄電裝置，係具有正極、負極以及如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之非水電解液。

7. 如申請專利範圍第 6 項所述之蓄電裝置，其係鋰電池、
鋰離子電池或鋰離子電容器。

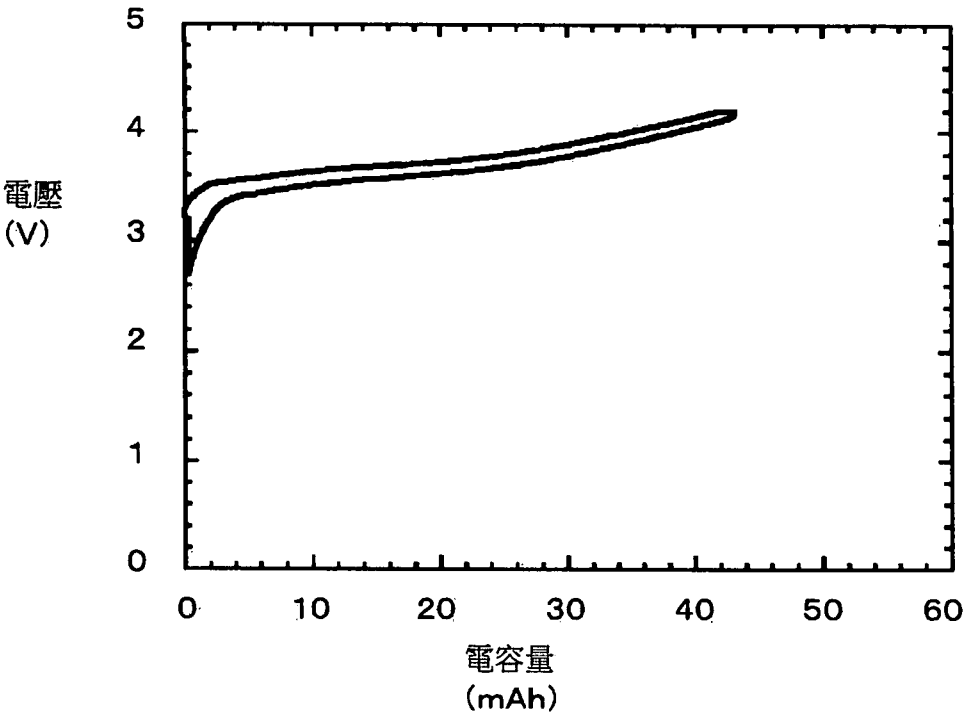
圖式



第1圖



第2圖



第3圖