



(21) 申請案號：110133064 (22) 申請日：中華民國 110 (2021) 年 09 月 06 日
(51) Int. Cl. : *H01M10/0567(2010.01)* *H01M10/052 (2010.01)*
(30) 優先權：2020/09/14 日本 JP2020-153833
(71) 申請人：日商住友精化股份有限公司 (日本) SUMITOMO SEIKA CHEMICALS CO., LTD.
(JP)
日本
(72) 發明人：河野佑軌 KONO, YUKI (JP)；植野杏香 UENO, KYOKA (JP)
(74) 代理人：閻啓泰；林景郁
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：1 共 29 頁

(54) 名稱

非水系電解液用添加劑、非水系電解液及蓄電裝置

(57) 摘要

本發明揭示有一種含有下述式 (1) 所表示之第 1 化合物和作為碳酸酯化合物、環狀磺化合物和/或環狀二磺酸酯化合物的第 2 化合物之非水系電解液用添加劑。式 (1) 中，Q 表示與磺醯基的硫原子一同形成環狀基之碳數 4～8 的伸烷基或伸烯基，X 表示磺醯基、羧基或磷醯基，R¹ 表示碳數 1～4 的烷基、碳數 2～6 的烯基、碳數 2～6 的炔基、芳基、碳數 1～4 的烷氧基、碳數 2～6 的烯氧基、碳數 2～6 的炔氧基或芳氧基，n 表示 1 或 2。

無

指定代表圖：

符號簡單說明：

- 1:蓄電裝置(非水系電解液二次電池)
- 2:正極集電體
- 3:正極活性物質層
- 4:正極板
- 5:負極集電體
- 6:負極活性物質層
- 7:負極板
- 8:非水系電解液
- 9:分離器

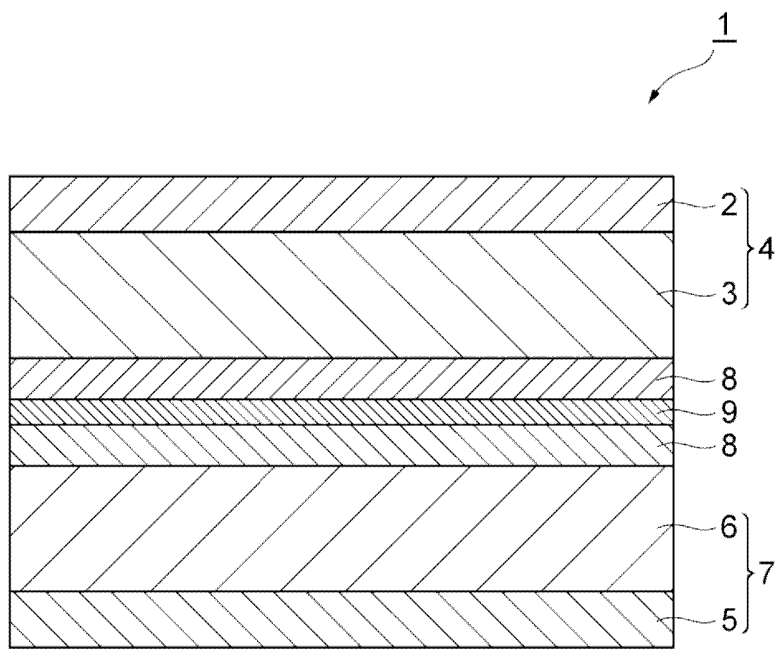
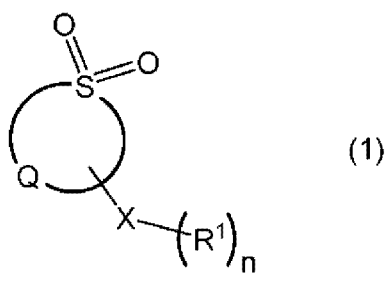


圖1

特徵化學式：





【發明摘要】

【中文發明名稱】 非水系電解液用添加劑、非水系電解液及蓄電裝置

【英文發明名稱】 無

【中文】

本發明揭示有一種含有下述式(1)所表示之第1化合物和作為碳酸酯化合物、環狀磺化合物和/或環狀二磺酸酯化合物的第2化合物之非水系電解液用添加劑。式(1)中，Q表示與磺醯基的硫原子一同形成環狀基之碳數4~8的伸烷基或伸烯基，X表示磺醯基、羰基或磷醯基，R¹表示碳數1~4的烷基、碳數2~6的烯基、碳數2~6的炔基、芳基、碳數1~4的烷氧基、碳數2~6的烯氧基、碳數2~6的炔氧基或芳氧基，n表示1或2。

【英文】

無

【指定代表圖】 圖1

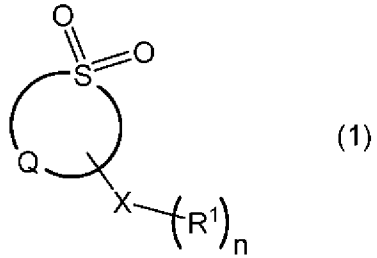
【代表圖之符號簡單說明】

- 1:蓄電裝置(非水系電解液二次電池)
- 2:正極集電體
- 3:正極活性物質層
- 4:正極板
- 5:負極集電體
- 6:負極活性物質層
- 7:負極板

8:非水系電解液

9:分離器

【特徵化學式】



【發明說明書】

【中文發明名稱】 非水系電解液用添加劑、非水系電解液及蓄電裝置

【英文發明名稱】 無

【技術領域】

【0001】 本發明有關一種非水系電解液用添加劑。又，本發明有關一種含有該非水系電解液用添加劑之非水系電解液及使用該非水系電解液之蓄電裝置。

【先前技術】

【0002】 近年來，隨著針對解決環境問題、實現可持續的循環型社會的關心日益增加，以鋰離子電池為代表之非水系電解液二次電池、電雙層電容器等蓄電裝置的研究廣泛地進行。鋰離子電池具有較高的使用電壓和能量密度，因此被用作筆記本型電腦等電子設備、電動汽車或電力儲存用電源。該等鋰離子電池與鉛電池或鎳鎘電池相比，能量密度高且實現高容量化，因此作為可搭載於混合動力汽車及電動汽車之、高容量、高輸出且能量密度高的電池的需求正在擴大。

【0003】 在鋰離子電池所要求的電池性能中，尤其關於汽車用鋰離子電池，必須壽命長。即，充分滿足維持電池的容量和減小電池的電阻成為很大的課題。

【0004】 作為獲得長壽命的電池之方法，正在研究向電解液中添加各種添加劑之方法。添加劑在最初的充放電時被分解，在電極表面上形成被稱作固體電解質界面（SEI）的覆膜。SEI在充放電循環的最初的循環中形成，因此能夠抑制電解液中的溶劑等的分解消耗電力，鋰離子能夠藉由SEI在電極之間來回。即，SEI的形成有助於防止反覆進行充放電循環時的非水系電解液二次電池等蓄電

裝置的劣化，提高電池特性、保存特性或負荷特性等。

【0005】 作為形成SEI的化合物，例如，在專利文獻1中揭示有如下內容：藉由向電解液中添加1,3-丙烷磺內酯（PS），鋰二次電池的充放電的循環特性提高。在專利文獻2中揭示有如下內容：藉由添加伸乙烯基碳酸酯（VC）的衍生物來作為添加劑，鋰二次電池的放電特性等提高。在專利文獻3及專利文獻4中揭示有如下內容：藉由添加環狀二磺酸酯來作為添加劑，循環特性等電池性能提高。在專利文獻5中揭示有如下內容：藉由在非水系電解液中含有伸乙烯基碳酸酯化合物和/或乙烯伸乙基碳酸酯化合物和酸酐，充放電效率或保存特性、循環特性提高。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0006】 [專利文獻1]日本特開昭63-102173號公報

[專利文獻2]日本特開平5-74486號公報

[專利文獻3]日本特開2004-281368號公報

[專利文獻4]日本特開2015-138597號公報

[專利文獻5]日本特開2002-352852號公報

[專利文獻6]國際公開第2019/088127號

[專利文獻7]日本特開2010-138157號公報

[專利文獻8]日本特開平11-180974號公報

[專利文獻9]日本特開2001-52738號公報

[專利文獻10]日本特開2005-336155號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

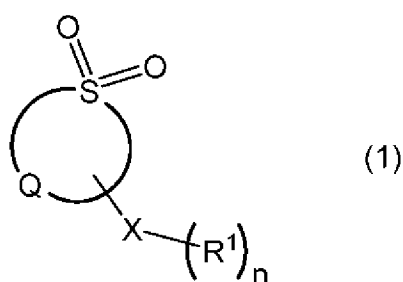
【0007】 然而，在以往的使用添加劑之非水系電解液中，在兼顧降低電池電阻和維持電池容量的方面，並沒有獲得充分的效果。

【0008】 本發明的一側面有關一種用於獲得初始電阻低、充放電後的電阻上升少，且放電容量維持率優異之蓄電裝置之非水系電解液用添加劑。又，本發明的一側面有關一種使用該非水系電解液用添加劑之非水系電解液及使用該非水系電解液之蓄電裝置。

[解決課題之技術手段]

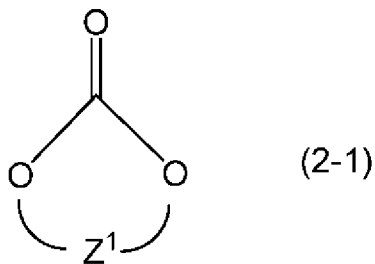
【0009】 本發明人等深入研究的結果，發現藉由非水系電解液用添加劑，能夠在蓄電裝置中兼顧初始電阻的降低、放電後的電阻上升降低和放電容量維持率，前述非水系電解液用添加劑包含特定的環狀磺化合物，和選自由進一步特定的碳酸酯化合物、特定的環狀磺化合物及特定的環狀二磺酸酯化合物組成的組的至少1種化合物的組合。

【0010】 本發明的一側面有關一種非水系電解液用添加劑，其含有下述式(1)所表示之第1化合物，和選自由下述式(2-1)所表示之化合物、下述式(2-2)所表示之化合物及下述式(2-3)所表示之化合物組成的組的至少1種第2化合物。

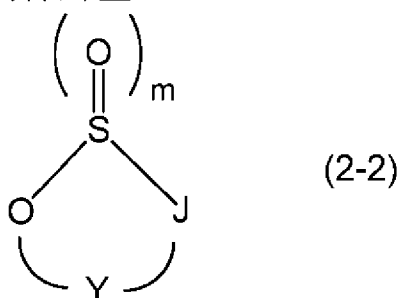


式(1)中，Q表示與磺基的硫原子一同形成環狀基之，可以被取代之碳數4~8的伸烷基，或可以被取代之碳數4~8的伸烯基，X表示磺基、羰基或磷基。R¹表示可以被取代之碳數1~4的烷基、可以被取代之碳數2~6的烯基、可以被取代之碳數2~6的炔基、可以被取代之芳基、可以被取代之碳數1~4的烷氧基、可以被取代之碳數2~6的烯氧基、可以被取代之碳數2~6的炔氧基或可以被

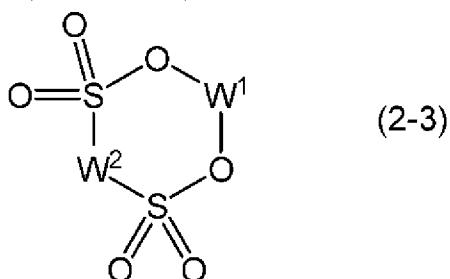
取代之芳氧基， n 表示1或2。



式(2-1)中， Z^1 表示可以被取代之碳數1~3的伸烷基或可以被取代之碳數2~4的伸烯基。



式(2-2)中， Y 表示碳數1~3的伸烷基或可以被取代之碳數2~4的伸烯基， J 表示氧原子或單鍵， m 表示1或2。



式(2-3)中， W^1 及 W^2 分別獨立地表示可以分支的、經取代或未經取代的碳數1~3的伸烷基、可以分支的、經取代或未經取代的碳數1~3的全氟伸烷基或可以分支的、經取代或未經取代的碳數1~3的氟伸烷基。

[發明之效果]

【0011】 依本發明的一側面，提供一種用於獲得初始電阻低、充放電後的電阻上升少，且放電容量維持率優異之蓄電裝置的非水系電解液用添加劑。本發明的一側面之非水系電解液用添加劑用於非水系電解液二次電池、電雙層電容器等蓄電裝置的情況下，能夠在電極表面上形成穩定的SEI（固體電解質界面）

從而提高循環試驗時的容量維持率，且能夠抑制循環試驗時的電阻增加。本發明的一側面之非水系電解液用添加劑尤其使用Ni比例高的含有鋰之複合氧化物作為正極活性物質之情況下，與以往技術相比，能夠進一步發揮顯著的效果。

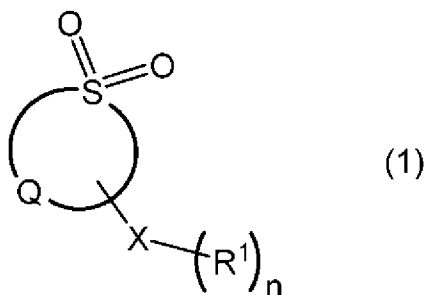
【圖式簡單說明】

【0012】 [圖1]是表示蓄電裝置的一例的剖面圖。

【實施方式】

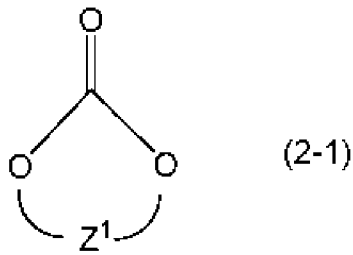
【0013】 本發明並不限定於以下之例。

【0014】 非水系電解用添加劑的一例含有：下述式(1)所表示之第1化合物；及選自由下述式(2-1)所表示之化合物（以下，還稱為“碳酸酯化合物”）、下述式(2-2)所表示之化合物（以下，還稱為“環狀磺化合物”）及下述式(2-3)所表示之化合物（以下，還稱為“環狀二磺酸酯化合物”）組成的組的至少1種第2化合物。

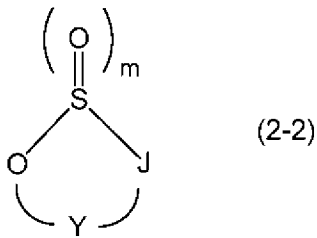


式(1)中，Q表示與磺基的硫原子一同形成環狀基之可以被取代之碳數4~8的伸烷基，或可以被取代之碳數4~8的伸烯基。X表示磺基、羰基或磷基。R¹表示可以被取代之碳數1~4的烷基、可以被取代之碳數2~6的烯基、可以被取代之碳數2~6的炔基、可以被取代之芳基、可以被取代之碳數1~4的烷氧基、可以被取代之碳數2~6的烯氧基、可以被取代之碳數2~6的炔氧基或可以被取代之芳氧基。n表示1或2。

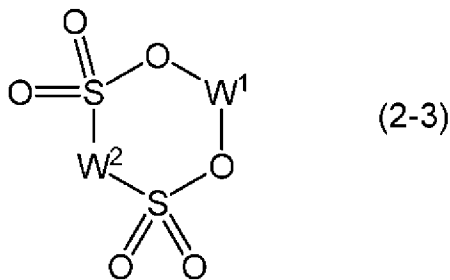
【0015】



式(2-1)中，Z¹表示可以被取代之碳數1~3的伸烷基或可以被取代之碳數2~4的伸烯基。



式(2-2)中，Y表示碳數1~3的伸烷基或可以被取代之碳數2~4的伸烯基，J表示氧原子或單鍵，m表示1或2。



式(2-3)中，W¹及W²分別獨立地表示可以分支的、經取代或未經取代的碳數1~3的伸烷基、可以分支的、經取代或未經取代的碳數1~3的全氟伸烷基或可以分支的、經取代或未經取代的碳數1~3的氟伸烷基。

【0016】 式(1)中的X表示磺醯基、羰基或磷醯基。通常，X為磺醯基(-S(=O)₂-)或羰基(-C(=O)-)時，n為1，X為磷醯基(-P(=O)<)時，n為2。當n=2的情況下，2個R¹可以相同亦可以不同。從更容易抑制氣體產生的觀點而言，X可以為磺醯基。

【0017】 式(1)中的Q為與磺醯基的硫原子一同形成環狀基之碳數4~8的伸烷基，或碳數4~8的伸烯基，其被-X-(R¹)_n所表示之基團在任意的位置取代。

Q還可以被除了-X- (R¹)_n以外的取代基取代。除了-X- (R¹)_n以外的取代基例如可以是鹵素原子。式(1)中的作為Q的伸烯基可以具有由鍵合於磺醯基的硫原子的碳原子和與其相鄰的碳原子形成之雙鍵。

【0018】 作為前述Q所表示之基團，可以舉出-(CH₂)₄-、-(CH₂)₅-、-CFH-(CH₂)₃-、-CF₂-(CH₂)₃-、-CH=(CH₂)₃-、-CH=(CH₂)₄-、-CH₂-CH=CH-CH₂-等。其中，從電池電阻容易進一步降低的觀點而言，Q所表示之基團可以為可以被鹵素原子取代之碳數4~8的伸烷基，亦可以為碳數4的伸烷基(-(CH₂)₄-)。

【0019】 式(1)中的R¹為碳數1~4的烷基、碳數2~6的烯基、碳數2~6的炔基、碳數1~4的烷氧基、碳數2~6的烯氧基或碳數2~6的炔氧基的情況下，該等可以具有之取代基例如可以是鹵素原子、芳基、鹵化芳基(例如，2-氟苯基、3-氟苯基、4-氟苯基、全氟苯基等的氟化芳基)、烷氧基、鹵化烷氧基或該等的組合。R¹為芳基或芳氧基的情況下，該等可以具有之取代基例如可以是鹵素原子、烷基、鹵化烷基(例如，三氟甲基、2,2,2-三氟乙基等氟化烷基)、烷氧基、鹵化烷氧基或該等的組合。在本說明書中，“可以被鹵素原子取代”是指，各個基團的至少一個氫原子可以被鹵素原子取代。作為該情況下的前述鹵素原子，例如，可以舉出碘原子、溴原子及氟原子。從電池電阻進一步變低的觀點而言，能夠選擇氟原子。

【0020】 在式(1)中的R¹中，碳數1~4的烷基可以被鹵素原子、芳基或鹵化芳基取代。作為可以被鹵素原子、芳基或鹵化芳基取代之碳數1~4的烷基，例如，可以舉出甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基及第三丁基。作為前述烷基，從電池電阻容易進一步降低的觀點而言，可以選擇甲基。

【0021】 在式(1)中的R¹中，碳數2~6的烯基可以被鹵素原子取代。作為可以被鹵素原子取代之碳數2~6的烯基，例如，可以舉出乙烯基、烯丙基、異丙烯基、1-丁烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、異丁烯基及1,1-二氟-1-丙烯基。作為前

述碳數2~6的烯基，從容易形成更牢固的SEI的觀點而言，亦可以選擇可以被鹵素原子取代之烯丙基。

【0022】 在式(1)中的 R^1 中，碳數2~6的炔基可以被鹵素原子取代。作為可以被鹵素原子取代之碳數2~6的炔基，例如，可以舉出1-丙炔基、2-丙炔基、1-丁炔基、2-丁炔基及3-丁炔基。作為前述碳數為2~6的炔基，從容易形成更牢固的SEI的觀點而言，亦可以選擇可以被鹵素原子取代之2-丙炔基。

【0023】 在式(1)中的 R^1 中，芳基可以被鹵素原子、烷基或鹵化烷基取代。作為可以被鹵素原子、烷基或鹵化烷基取代之芳基，例如，可以舉出苯基、甲苯磺醯基、二甲苯基及萘基。

【0024】 在式(1)中的 R^1 中，碳數1~4的烷氧基亦可以被鹵素原子、芳基或鹵化芳基取代。作為可以被鹵素原子、芳基或鹵化芳基取代之碳數1~4的烷氧基，例如，可以舉出甲氧基、乙氧基、正丙氧基、正丁氧基及2,2,2-三氟乙氧基。

【0025】 在式(1)中的 R^1 中，碳數2~6的烯氧基可以被鹵素原子取代。作為可以被鹵素原子取代之碳數2~6的烯氧基，例如，可以舉出2-丙烯氧基、1-甲基-2-丙烯氧基、2-甲基-2-丙烯氧基、2-丁烯氧基及3-丁烯氧基。

【0026】 在式(1)中的 R^1 中，碳數2~6的炔氧基可以被鹵素原子取代。作為可以被鹵素原子取代之碳數2~6的炔氧基，例如，可以舉出2-丙炔氧基、1-甲基-2-丙炔氧基、2-甲基-2-丙炔氧基、2-丁炔氧基及3-丁炔氧基。

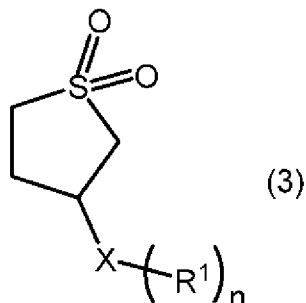
【0027】 在式(1)中的 R^1 中，芳氧基可以被鹵素原子、烷基、鹵化烷基或烷氧基取代。作為可以被鹵素原子、烷基、鹵化烷基或烷氧基取代之芳基，例如，可以舉出苯氧基、2-甲基苯氧基、3-甲基苯氧基、4-甲基苯氧基、2-乙基苯氧基、3-乙基苯氧基、4-乙基苯氧基、2-甲氧基苯氧基、3-甲氧基苯氧基、4-甲氧基苯氧基及全氟苯氧基。

【0028】 從容易進一步降低電池電阻的觀點而言，式(1)中的 R^1 可以為可以被鹵素原子取代之碳數1~3的烷基、可以被鹵素原子取代之碳數2~4的烯基、可以被鹵素原子取代之碳數2~4的炔基或可以被鹵素原子取代之芳基。

【0029】 藉由式(1)中的 R^1 含有具有不飽和鍵之基團，容易形成更牢固的SEI，因此放電容量維持率進一步提高。從該觀點而言， R^1 可以為可以被鹵素原子取代之碳數2~4的烯基、可以被鹵素原子取代之碳數2~4的炔基、可以被鹵素原子、烷基或鹵化烷基取代之芳基、可以被鹵素原子取代之碳數2~4的烯氧基、可以被鹵素原子取代之碳數2~4的炔氧基、或可以被鹵素原子、烷基、鹵化烷基或烷氧基取代之芳氧基。

【0030】 從發揮更優異之離子傳導性的觀點而言，式(1)中的 R^1 可以為可以被鹵素原子取代之碳數2~4的烯氧基、可以被鹵素原子取代之碳數2~4的炔氧基、或可以被鹵素原子、烷基、鹵化烷基或烷氧基取代之芳氧基。

【0031】 上述式(1)所表示之化合物可以為下述式(3)所表示之化合物。



式(3)中， X 、 R^1 及 n 分別與式(1)中的 X 、 R^1 及 n 同義。

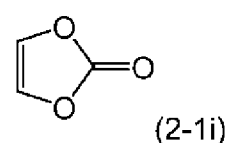
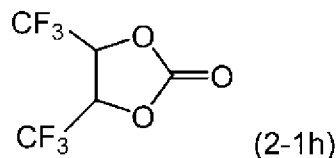
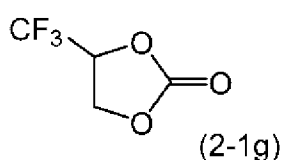
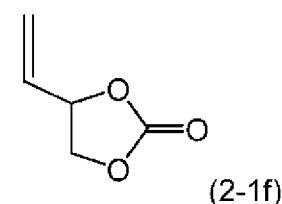
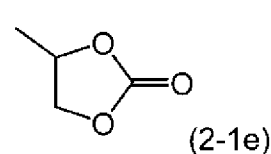
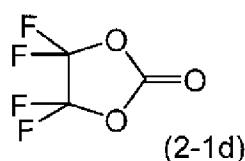
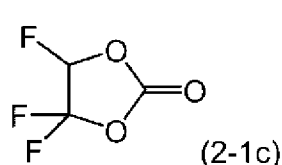
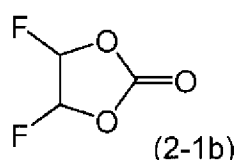
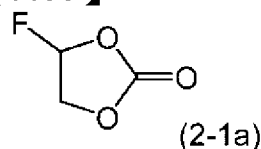
【0032】 上述式(1)或上述式(3)所表示之第1化合物，例如可以為選自3-甲磺醯基四氫噻吩-1,1-二氧化物、3-乙磺醯基四氫噻吩-1,1-二氧化物、3-丙烷磺醯基四氫噻吩-1,1-二氧化物、3-第三丁基磺醯基四氫噻吩-1,1-二氧化物、3-苯基磺醯基四氫噻吩-1,1-二氧化物、3-三氟甲磺醯基四氫噻吩-1,1-二氧化物、3-噻吩磺醯基四氫噻吩-1,1-二氧化物、3-噻吩磺醯基四氫噻吩-1,1-二氧化物、3-噻吩磺醯基四氫噻吩-1,1-二氧化物、3-甲氧基磺醯基四氫噻吩-1,1-二氧化物、3-乙醯基四氫噻吩-1,1-二氧化物及3-甲磺醯基四氫噻吩-1,1-二氧化物中

的1種以上。

【0033】 關於作為第2化合物的式(2-1)所表示之碳酸酯化合物，從容易形成更牢固的SEI的觀點而言，式(2-1)的Z¹可以為可以被取代之碳數2~3的伸烷基或可以被取代之碳數2~3的伸烯基。

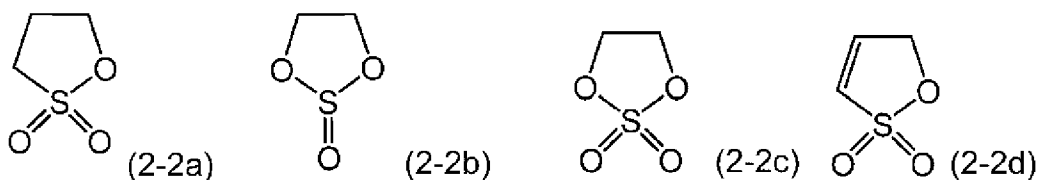
【0034】 式(2-1)所表示之碳酸酯化合物可以為選自下述式(2-1a)、(2-1b)、(2-1c)、(2-1d)、(2-1e)、(2-1f)、(2-1g)、(2-1h)、或(2-1i)所表示之化合物的1種以上。從能夠進一步保護負極的觀點而言，可以使用式(2-1a)所表示之化合物、式(2-1i)所表示之化合物或該等的組合。

【0035】



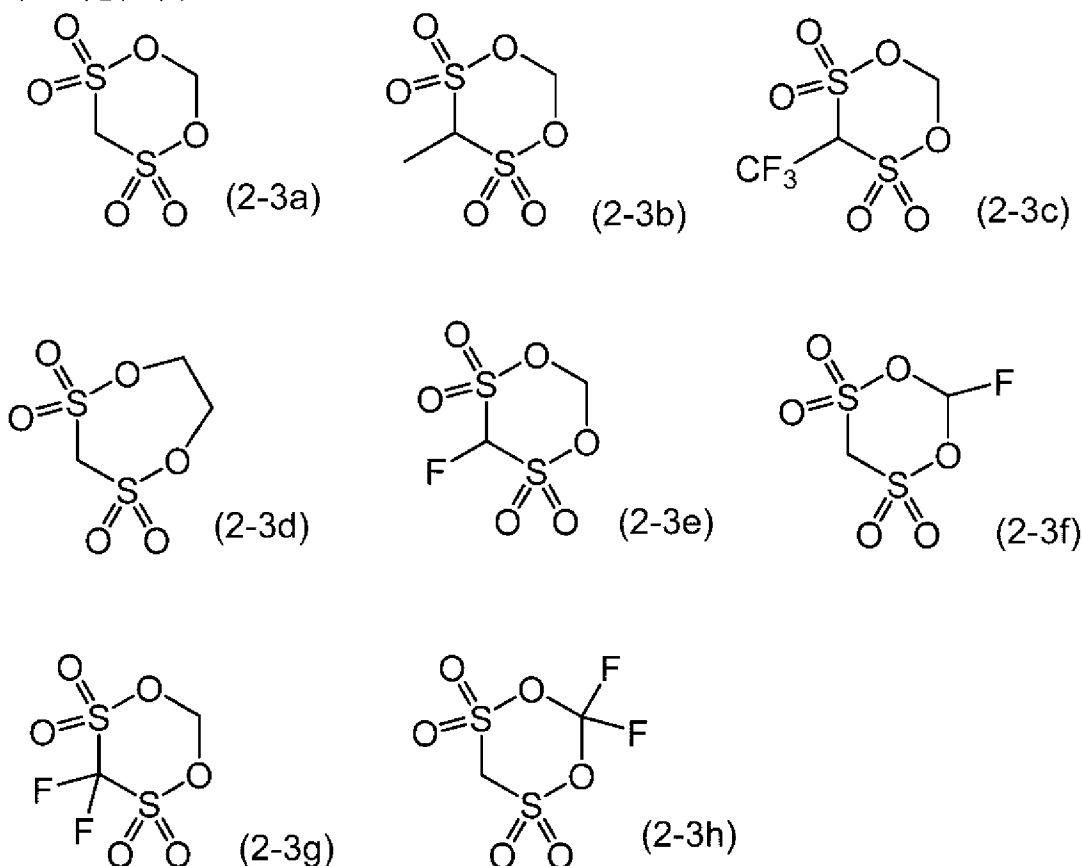
【0036】 關於作為第2化合物的式(2-2)所表示之環狀砜化合物，從更容易形成SEI的觀點而言，式(2-2)中的Y可以為可以被取代之碳數2~3的伸烷基或可以被取代之碳數2~3的伸烯基。J可以為氧原子，m可以為2。

【0037】 式(2-2)所表示之環狀砜化合物，例如，可以為選自下述式(2-2a)、(2-2b)、(2-2c)、或(2-2d)所表示之化合物的1種以上。從能夠進一步保護負極的觀點而言，可以使用式(2-2a)所表示之化合物、式(2-2c)所表示之化合物或該等的組合。



【0038】 關於作為第2化合物的式(2-3)所表示之環狀二磺酸酯化合物，作為式(2-3)中的 W^1 及 W^2 ，從容易形成更牢固的SEI的觀點而言，可以選擇碳數1~2的伸烷基、碳數1~2的全氟伸烷基或碳數1~2的氟伸烷基。 W^1 及 W^2 可以為亞甲基、亞乙基、氟亞甲基或全氟亞甲基。

【0039】 關於式(2-3)所表示之環狀二磺酸酯化合物，可以為選自下述式(2-3a)、(2-3b)、(2-3c)、(2-3d)、(2-3e)、(2-3f)、(2-3g)或(2-3h)所表示之化合物的1種以上。從能夠進一步保護負極的觀點而言，可以選擇式(2-3a)所表示之化合物。



【0040】 在非水系電解液用添加劑中，第1化合物的含量與第2化合物的含量之比例（第1化合物的含量：第2化合物的含量）以質量比計，可以為1:0.1~1:20，亦可以為1:0.25~1:5。當非水系電解液用添加劑作為第2化合物含有式(2-

1) 所表示之化合物、式(2-2)所表示之化合物及式(2-3)所表示之化合物中2種以上的化合物的情況下，前述含量的比例為該等2種以上的第2化合物各自的含量(式(2-1)所表示之化合物、式(2-2)所表示之化合物或式(2-3)所表示之化合物的含量)的比例。藉此，基於第1化合物和第2化合物的組合發揮的效果更顯著。從同樣的觀點而言，能夠將各化合物的含量的比例如下設定。

【0041】 當非水系電解液用添加劑作為第2化合物含有式(2-1)所表示之化合物及式(2-2)所表示之化合物的情況下，第1化合物的含量與式(2-1)所表示之化合物及式(2-2)所表示之化合物各自的含量的比例(第1化合物的含量：式(2-1)所表示之化合物的含量或式(2-2)所表示之化合物的含量)以質量比計，可以為1:0.1~1:30。

【0042】 式(1)所表示之化合物能夠使用可獲得的原料，組合通常的反應來進行合成。例如，亦可以按照國際公開第2019/088127號中所記載的方法來製造式(1)所表示之化合物。

【0043】 作為第2化合物可以使用市售品。式(2-1)所表示之化合物例如可以按照日本特開2010-138157號公報或日本特開平11-180974號公報中所記載的方法來製造。式(2-2)所表示之化合物例如可以按照日本特開2001-52738號公報中所記載的方法來製造。式(2-3)所表示之化合物例如可以按照日本特開2005-336155號公報中所記載的方法來製造。

【0044】 本發明之非水系電解液用添加劑除了第1化合物及第2化合物之外，在不明顯損害本發明發揮的效果之範圍內，還可以包含有助於SEI形成之其他化合物和/或其他成分。作為其他化合物和/或成分，例如，可以舉出負極保護劑、正極保護劑、阻燃劑、過充電防止劑、單氟磷酸鋰、二氟磷酸鋰及丁二腈。

【0045】 本發明之非水系電解液的一例含有上述的第1化合物及第2化合物和電解質。本發明之非水系電解液可以將與作為添加劑的第1化合物及第2化

合物不同的化合物，作為非水系溶劑而進一步含有。第1化合物和/或第2化合物中的一部分或全部可以兼作添加劑和非水系溶劑。

【0046】 關於作為添加劑的第1化合物的含量，以非水系電解液的總量為基準，可以為0.05質量%~5質量%。關於第1化合物的含量，以非水系電解液的總量為基準，可以為0.1質量%以上，亦可以為3質量%以下。當第1化合物兼作添加劑和非水系溶劑的情況下，關於第1化合物的含量，以非水系電解液的總量為基準，可以超過5質量%且為99質量%以下。當第1化合物的含量為5質量%以下的情況下，通常，非水系溶劑為與第1化合物不同的化合物。

【0047】 關於作為添加劑的第2化合物的含量，以非水系電解液的總量為基準，可以為0.05質量%~5質量%。關於第2化合物的含量，以非水系電解液總量為基準，可以為0.1質量%以上，亦可以為3質量%以下。當第2化合物為式(2-1)所表示之化合物、式(2-2)所表示之化合物及式(2-3)所表示之化合物中2種以上的化合物的情況下，前述含量為2種以上的第2化合物各自的含量。關於第2化合物中、兼作添加劑和非水系溶劑的化合物的含量，以非水系電解液的總量為基準，可以超過5質量%且為99質量%以下。當式(2-1)所表示之化合物的含量為5質量%以下的情況下，通常，非水系溶劑為與式(2-1)所表示之化合物不同的化合物。當式(2-2)所表示之化合物的含量為5質量%以下的情況下，通常，非水系溶劑為與式(2-2)所表示之化合物不同的化合物。當式(2-3)所表示之化合物的含量為5質量%以下的情況下，通常，非水系溶劑為與式(2-3)所表示之化合物不同的化合物。

【0048】 關於作為添加劑的第1化合物及第2化合物的合計的含量，以非水系電解液的總量為基準，可以為0.1質量%~10質量%。若第1化合物及第2化合物的合計的含量為10質量%以下，則在電極上形成厚的SEI，電阻增加的可能性小。若第1化合物及第2化合物的合計的含量為0.1質量%以上，則電阻特性的改善效

果進一步提高。當第1化合物及第2化合物的合計的含量為0.1質量%~10質量%的情況下，通常，非水系溶劑為與第1化合物及第2化合物不同的化合物。

【0049】 從同樣的觀點而言，非水系電解液作為第2化合物，含有選自由式(2-1)所表示之化合物、式(2-2)所表示之化合物及式(2-3)所表示之化合物組成的組的2種的情況下，關於第1化合物及2種第2化合物的合計的含量，以非水系電解液的總量為基準，可以為0.1質量%~10質量%。

【0050】 進而，從同樣的觀點而言，非水系電解液作為第2化合物，含有式(2-1)所表示之化合物、式(2-2)所表示之化合物及式(2-3)所表示之化合物這3種的情況下，關於第1化合物及3種第2化合物的合計的含量，以非水系電解液總量為基準，可以為0.5質量%~10質量%。

【0051】 非水系電解液中的第1化合物的含量和第2化合物的含量的比例可以與非水系電解液用添加劑中的比例為相同的範圍。

【0052】 電解質可以為作為鋰離子的離子源的鋰鹽。電解質可以為選自由LiAlCl₄、LiBF₄、LiPF₆、LiClO₄、雙三氟甲磺醯亞胺鋰(lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide)(LiTFSI)、雙氟磺醯亞胺鋰鹽(LiFSI)、LiAsF₆及LiSbF₆組成的組的至少1種。從解離度高、能夠提高電解液的離子傳導性、進而具有藉由耐氧化還元特性抑制因長期間使用導致的蓄電裝置的性能劣化之作用等觀點而言，作為電解質，可以選擇LiBF₄和/或LiPF₆。電解質可以單獨使用，亦可以組合使用2種以上。

【0053】 當電解質為LiBF₄和/或LiPF₆的情況下，可以對該等與作為非水系溶劑的環狀碳酸酯及鏈狀碳酸酯進行組合。當電解質為LiBF₄和/或LiPF₆的情況下，可以將該等與作為非水系溶劑的碳酸仲乙酯及碳酸二乙酯進行組合。

【0054】 關於非水系電解液中的電解質的濃度，以非水系電解液的體積為基準，可以為0.1mol/L以上，亦可以為2.0mol/L以下。若電解質的濃度為0.1mol/L

以上，則容易充分確保非水系電解液的導電性等。因此，容易獲得蓄電裝置的穩定的放電特性及充電特性。若電解質的濃度為2.0mol/L以下，則能夠抑制非水系電解液的黏度上升，從而特別容易確保離子的遷移率。若離子的遷移率不充分，則無法充分確保電解液的導電性等，可能會對蓄電裝置的充放電特性等帶來障礙。從同樣的觀點而言，電解質的濃度可以為0.5mol/L以上，亦可以為1.5mol/L以下。

【0055】 非水系電解液還可以含有非水系溶劑。非水系溶劑可以為與第1化合物或第2化合物相同的化合物，亦可以為與第1化合物及第2化合物不同的化合物，作為非水系溶劑，可以使用式(2-1a)所表示之化合物。關於兼作添加劑和非水系溶劑之式(2-1a)所表示之化合物的含量，通常，以非水系電解液的總量為基準，超過5質量%。在該情況下，非水系電解液可以包含或不包含與式(2-1a)所表示之化合物不同的第2化合物作為添加劑。

【0056】 作為非水系溶劑，從較低地抑制所獲得的非水系電解液的黏度等的觀點而言，能夠選擇非質子性溶劑。非質子性溶劑可以為選自由環狀碳酸酯、鏈狀碳酸酯、脂肪族羧酸酯、內酯、內醯胺、環狀醚、鏈狀醚、磺酸、腈及該等的鹵素衍生物組成的組的至少1種。作為非質子性溶劑，能夠選擇環狀碳酸酯或鏈狀碳酸酯，還能夠選擇環狀碳酸酯及鏈狀碳酸酯的組合。

【0057】 作為前述環狀碳酸酯，例如，可以舉出碳酸仲乙酯、碳酸丙烯酯、碳酸丁烯酯及碳酸氟乙烯酯。作為前述鏈狀碳酸酯，例如，可以舉出碳酸二甲基、碳酸二乙酯及碳酸甲乙基。作為脂肪族羧酸酯，例如，可以舉出乙酸甲酯、乙酸乙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、酪酸甲酯、異酪酸甲基及三甲基乙酸甲酯。作為內酯，例如，可以舉出 γ -丁內酯。作為內醯胺，例如，可以舉出 ϵ -己內醯胺、N-甲基吡咯烷酮。作為環狀醚，例如，可以舉出四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃、四氫吡喃及1,3-二氧戊環。作為鏈狀醚，例如，可以舉出1,2-二乙氧基乙烷及乙氧基甲氧

基乙烷。作為磺酸，例如，可以舉出環丁磺。作為腈，例如，可以舉出乙腈。作為鹵素衍生物，例如，可以舉出4-氟-1,3-二氧戊環-2-酮、4-氯-1,3-二氧戊環-2-酮及4,5-二氟-1,3-二氧戊環-2-酮。該等非水系溶劑可以單獨使用亦可以組合2種以上使用。該等非水系溶劑例如特別適於鋰離子電池等非水系電解液二次電池的用途。

【0058】 關於非水系電解液中的非水系溶劑的含量，以非水系電解液的總量為基準，例如可以為70~99質量%。當第1化合物、第2化合物或這兩者兼作添加劑和非水系溶劑的情況下，兼作添加劑和非水系溶劑之第1化合物及第2化合物的含量，以非水系電解液的總量為基準，可以為70~99質量%，兼作添加劑和非水系溶劑之第1化合物及第2化合物的含量和其他非水系溶劑的含量的合計以非水系電解液的總量為基準，可以為70~99質量%。

【0059】 本發明之蓄電裝置主要由上述非水系電解液和正極及負極構成。蓄電裝置的具體例包括非水系電解液二次電池（鋰離子電池等）。本發明之非水系電解液在鋰離子電池的用途中尤其有效。

【0060】 圖1是示意性表示蓄電裝置的一例的剖面圖。圖1所示的蓄電裝置1為非水系電解液二次電池。蓄電裝置1具備：正極板4（正極）；負極板7（負極），與正極板4對向；非水系電解液8，配置於正極板4和負極板7之間；分離器9，設置於非水系電解液8中。正極板4具有正極集電體2和設置於非水系電解液8側之正極活性物質層3。負極板7具有負極集電體5和設置於非水系電解液8側之負極活性物質層6。作為非水系電解液8，能夠使用上述的實施形態之非水系電解液。在圖1中，作為蓄電裝置示出有非水系電解液二次電池，可適用該非水系電解液之蓄電裝置並不限定於此，亦可以為電雙層電容器等其他蓄電裝置。

【0061】 正極集電體2及負極集電體5，例如，可以為由鋁、銅、鎳及不鏽鋼等金屬形成之金屬箔。

【0062】 正極活性物質層3包含正極活性物質。正極活性物質可以為含有

鋰之複合氧化物。作為含有鋰之複合氧化物的具體例，可以舉出 LiMnO_2 、 LiFeO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 LiNiCoMnO_2 、 $\text{LiNi}_5\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_z\text{Ni}_{(1-x-y)}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$ (x 、 y 及 z 為滿足 $0 \leq x \leq 0.40$ 、 $0 \leq y \leq 0.40$ 及 $0.90 \leq z \leq 1.20$ 之數值， M 表示選自 Mn 、 V 、 Mg 、 Mo 、 Nb 及 Al 之至少1種元素。)、 LiFePO_4 及 $\text{Li}_z\text{CO}_{(1-x)}\text{M}_x\text{O}_2$ (x 及 z 為滿足 $0 \leq x \leq 0.1$ 及 $0.97 \leq z \leq 1.20$ 之數值， M 表示選自由 Mn 、 Ni 、 V 、 Mg 、 Mo 、 Nb 及 Al 組成的組的至少1種元素。)

【0063】 本發明之非水系電解液用添加劑能夠有效地包覆電極表面，正極活性物質可以為 $\text{Li}_z\text{Ni}_{(1-x-y)}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$ (x 、 y 及 z 表示滿足 $0.01 \leq x \leq 0.20$ 、 $0 \leq y \leq 0.30$ 及 $0.90 \leq z \leq 1.20$ 之數值， M 表示選自由 Mn 、 V 、 Mg 、 Mo 、 Nb 及 Al 組成的組的至少1種元素。)、 $\text{Li}_z\text{Ni}_{(1-x-y)}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$ (x 、 y 及 z 為滿足 $0.01 \leq x \leq 0.15$ 、 $0 \leq y \leq 0.15$ 及 $0.97 \leq z \leq 1.20$ 之數值， M 表示選自 Mn 、 V 、 Mg 、 Mo 、 Nb 及 Al 之至少1種元素。)或 $\text{Li}_z\text{CO}_{(1-x)}\text{M}_x\text{O}_2$ (x 及 z 為滿足 $0 \leq x \leq 0.1$ 及 $0.97 \leq z \leq 1.20$ 之數值， M 表示選自 Mn 、 V 、 Mg 、 Mo 、 Nb 及 Al 之至少1種元素。)。尤其，當使用如 $\text{Li}_z\text{Ni}_{(1-x-y)}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$ (x 、 y 及 z 為滿足 $0.01 \leq x \leq 0.20$ 、 $0 \leq y \leq 0.30$ 及 $0.90 \leq z \leq 1.20$ 之數值， M 表示選自 Mn 、 V 、 Mg 、 Mo 、 Nb 及 Al 之至少1種元素。)那樣 Ni 比例高的正極活性物質的情況下，存在容易產生容量劣化之傾向，但即使是這種情況下，亦能夠藉由第1化合物及第2化合物的組合來有效抑制容量劣化。

【0064】 負極活性物質層6包含負極活性物質。負極活性物質例如可以為能夠儲存、釋放鋰之材料。這種材料的具體例包含石墨及無定形碳等碳材料、氧化銮、氧化矽、氧化錫、鈦酸鋰、氧化鋅及氧化鋰等氧化物材料。負極活性物質可以為鋰金屬或能夠與鋰形成合金之金屬材料。能夠與鋰形成合金之金屬的具體例包含 Cu 、 Sn 、 Si 、 Co 、 Mn 、 Fe 、 Sb 及 Ag 。能夠將包含該等金屬和鋰之由2元或3元形成之合金用作負極活性物質。該等負極活性物質可以單獨使用亦可以組合使用2種以上。

【0065】 從高能量密度化的觀點而言，作為前述負極活性物質，可以組合石墨等碳材料和Si、Si合金、Si氧化物等Si系的活性物質。從兼顧循環特性和高能量密度化的觀點而言，作為前述負極活性物質，可以組合石墨和Si系的活性物質。關於該組合，Si系的活性物質的質量相對於碳材料與Si系的活性物質的合計質量之比，可以為0.5質量%以上且95質量%以下，1質量%以上且50質量%以下，或2質量%以上且40質量%以下。

【0066】 正極活性物質層3及負極活性物質層6還可以包含黏結劑。作為黏結劑，例如，可以舉出聚偏二氟乙烯（PVDF）、偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物、偏二氟乙烯-四氟乙烯共聚物、苯乙烯-丁二烯共聚物橡膠、羧甲基纖維素、聚四氟乙烯、聚丙烯、聚乙烯、聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺、聚丙烯酸、聚乙烯醇、丙烯酸-聚丙烯腈、聚丙烯醯胺、聚甲基丙烯酸及該等的共聚物。前述黏結劑在正極活性物質層和負極活性物質層中可以相同亦可以不同。

【0067】 分離器9例如可以為由聚乙烯、聚丙烯、氟樹脂等形成之多孔質膜。

【0068】 關於構成蓄電裝置之各構件的形狀、厚度等具體的形態，只要是本領域技術人員則能夠進行適當設定。蓄電裝置的結構並不限於圖1的例，能夠進行適當的變更。

[實施例]

【0069】 本發明並不限定於下述的實施例。

【0070】 1. 非水系電解液的製備（實施例1～實施例3、比較例1～比較例6）

（實施例1）

將碳酸仲乙酯（EC）和碳酸二乙酯（DEC），以EC:DEC=30:70的體積比進行混合，從而獲得了混合非水系溶劑。在該混合非水系溶劑中，以成為1.0mol/L的

濃度溶解 LiPF_6 作為電解質。在所獲得的溶液中，作為非水系電解液用添加劑添加3-甲磺醯基四氫噻吩-1,1-二氧化物（化合物1）及上述的式（2-1a）所表示之化合物（KISHIDA CHEMICAL Co.,Ltd.製造）來製備了非水系電解液。3-甲磺醯基四氫噻吩-1,1-二氧化物（化合物1）的含量，以非水系電解液總量作為基準，為1.0質量%。關於式（2-1a）所表示之化合物的含量，以非水系電解液總量為基準，為1.0質量%。

【0071】 （實施例2）

將式（2-1a）所表示之化合物變更為上述的式（2-2a）所表示之化合物（Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.，製造），將3-甲磺醯基四氫噻吩-1,1-二氧化物（化合物1）及上述式（2-2a）所表示之化合物的含量分別設為0.5質量%及0.5質量%，除此以外，以與實施例1相同的方式製備了非水系電解液。

【0072】 （實施例3）

將式（2-2a）所表示之化合物變更為上述的式（2-3a）所表示之化合物，除此以外，以與實施例2相同的方式製備了非水系電解液。式（2-3a）所表示之化合物使用了按照日本特開2005-336155號公報中所記載的方法來製造的化合物。

【0073】 （比較例1）

未添加3-甲磺醯基四氫噻吩-1,1-二氧化物（化合物1）及式（2-1a）所表示之化合物，除此以外，以與實施例1相同的方式製備了非水系電解液。

【0074】 （比較例2）

添加了式（2-1a）所表示之化合物，除此以外，以與實施例1相同的方式，製備了非水系電解液。

【0075】 （比較例3）

不添加化合物1，而僅添加了式（2-1a）所表示之化合物，除此以外，以與實施例1相同的方式，製備了非水系電解液。

【0076】 （比較例4）

不添加化合物1，而將式(2-1a)所表示之化合物變更為式(2-1i)所表示之化合物（Sigma-Aldrich Co. LLC製造），除此以外，以與實施例1相同的方式，製備了非水系電解液。

【0077】 （比較例5）

不添加化合物1，而將式(2-1a)所表示之化合物變更為式(2-2a)所表示之化合物，除此以外，以與實施例1相同的方式，製備了非水系電解液。

【0078】 （比較例6）

不添加化合物1，而將式(2-1a)所表示之化合物變更為式(2-3a)所表示之化合物，除此以外，以與實施例1相同的方式，製備了非水系電解液。

【0079】 2·評價

（非水系電解液二次電池的製作）

對作為正極活性物質的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 及作為導電性賦予劑的碳黑進行了乾式混合。將所獲取的混合物均勻地分散於溶解有作為黏合劑的聚偏二氟乙烯（PVDF）之N-甲基-2-吡咯烷酮（NMP）中，製作了漿液。將所獲取的漿液塗佈於鋁金屬箔（方形、厚度 $20\mu\text{m}$ ）的兩面。乾燥塗膜並去除NMP之後，對整體進行沖壓，得到了具有作為正極集電體的鋁金屬箔、和形成於其兩面上之正極活性物質層之正極片。正極片中的固體成分比例，以質量比計，設為正極活性物質:導電性賦予劑:PVDF=92:5:3。

【0080】 將作為負極活性物質的石墨粉末、作為黏合劑的苯乙烯丁二烯橡膠（SBR）及作為增稠劑的羧甲基纖維素（CMC）均勻地分散於水中，製作了漿液。將所獲取的漿液塗佈於銅箔（方形、厚度 $10\mu\text{m}$ ）的單面上。乾燥塗膜並去除水之後，沖壓整體，得到了作為負極集電體的銅箔、和形成於該片面上的負極活性物質層之負極片。負極片的固體成分比例，以質量比計，設為負極活性物

質:CMC:SBR=98:1:1。

【0081】 將所製作之正極片及負極片以負極片、由聚乙烯形成之分離器、正極片、由聚乙烯形成之分離器、負極片的順序進行層疊，製作了電池要素。將電池要素以正極片及負極片的端部從袋中突出的方式插入到由具有鋁（厚度 $40\mu\text{m}$ ）和包覆其兩面之樹脂層之層合膜形成之袋中。接著，將在實施例及比較例中獲得的各非水系電解液注入到袋內。將袋進行真空密封，獲得了片狀的非水系電解液二次電池。進而，為了提高電極間的密合性，利用玻璃板夾著片狀的非水系電解液二次電池並進行了加壓。

【0082】 將所獲得的各非水系電解液二次電池在 25°C 中，以相當於 0.2C 的電流充電至 4.2V 之後，在 45°C 中，保持24小時進行了老化。之後，在 25°C 中，以相當於 0.2C 的電流放電至 3V 。接著，將以相當於 0.2C 的電流充電至 4.2V 、以相當於 0.2C 的電流放電至 3V 之操作反覆3個循環進行初始充放電，使電池穩定。之後，進行以相當於 1C 的電流進行充放電之初始充放電，對該放電容量進行測定，設為“初始容量”。進而，在初始充放電之後，對於充電至初始容量的50%的容量之非水系電解液二次電池，觀察了以相當於 0.2C 的電流進行放電之電池電壓的變化。之後，一邊暫停10分鐘一邊讀取將放電速率變換為 0.5C 、 1.0C 、 2.0C 時的電壓的變化，計算DCR (Ω)，將所獲得的值設為“初始DCR (Ω)”。DCR表示電池的電阻值，可以說DCR值越低，電池的輸出特性越高。

【0083】 （循環後DCR及放電容量維持率的測定）

關於在上述中獲得的各非水系電解液二次電池，進行了200循環將充電速率設為 1C 、將放電速率設為 1C 、將充電終止電壓設為 4.2V 及將放電終止電壓設為 3V 之充放電循環試驗。之後，以 1C 進行充放電，測定其放電容量，設為“循環後容量”。進而，在循環試驗之後，關於充電至循環後容量的50%容量之非水系電解液二次電池，測定DCR，設為“循環後DCR (Ω)”。在表1及表2中示出，各電

池中的、初始DCR、循環後DCR及放電容量維持率。“放電容量維持率”係由式：
 放電容量維持率=（循環後容量）/（初始容量）計算。

【0084】〔表1〕

	第1化合物		第2化合物		初始DCR (Ω)	循環後DCR (Ω)	放電容量 維持率 (%)
	種類	含量 (質量%)	種類	含量 (質量%)			
實施例1	化合物1	1.0	(2-1a)	1.0	0.61	0.84	90
實施例2	化合物1	0.5	(2-2a)	0.5	0.62	0.68	88
實施例3	化合物1	0.5	(2-3a)	0.5	0.63	0.53	90

【0085】〔表2〕

	第1化合物		第2化合物		初始DCR (Ω)	循環後DCR (Ω)	放電容量 維持率 (%)
	種類	含量 (質量%)	種類	含量 (質量%)			
比較例1	-	-	-	-	0.65	1.1	65
比較例2	化合物1	1.0	-	-	0.59	0.75	88
比較例3	-	-	(2-1a)	1.0	0.60	0.92	87
比較例4	-	-	(2-1i)	1.0	0.71	0.96	91
比較例5	-	-	(2-2a)	1.0	0.68	0.84	85
比較例6	-	-	(2-3a)	1.0	0.72	0.53	90

【0086】 從該等試驗結果確認到，藉由第1化合物及第2化合物的組合，可以獲得初始電阻低，充放電後的電阻上升少且為長壽命之蓄電裝置。

【符號說明】

【0087】

- 1:蓄電裝置（非水系電解液二次電池）
- 2:正極集電體
- 3:正極活性物質層
- 4:正極板
- 5:負極集電體
- 6:負極活性物質層

7:負極板

8:非水系電解液

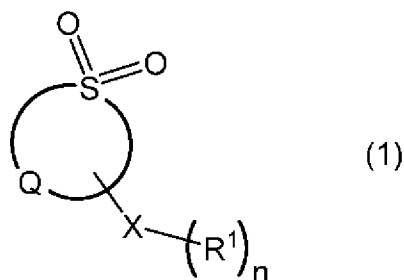
9:分離器

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種非水系電解液用添加劑，其含有：

下述式(1)所表示之第1化合物；及

選自由下述式(2-1)所表示之化合物、下述式(2-2)所表示之化合物及下述式(2-3)所表示之化合物組成的組的至少1種第2化合物，



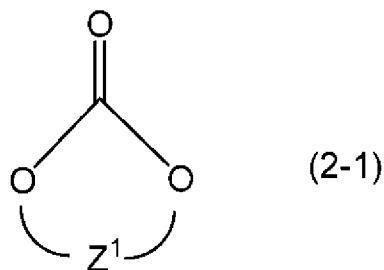
式(1)中，

Q表示與磺醯基的硫原子一同形成環狀基之，可以被取代之碳數4~8的伸烷基，或可以被取代之碳數4~8的伸烯基，

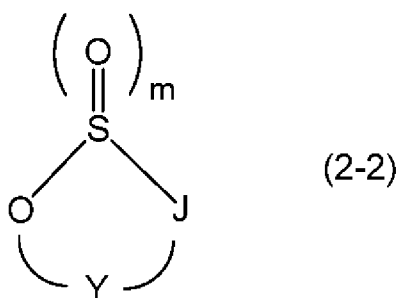
X表示磺醯基、羰基或磷醯基，

R¹表示可以被取代之碳數1~4的烷基、可以被取代之碳數2~6的烯基、可以被取代之碳數2~6的炔基、可以被取代之芳基、可以被取代之碳數1~4的烷氧基、可以被取代之碳數2~6的烯氧基、可以被取代之碳數2~6的炔氧基或可以被取代之芳氧基，

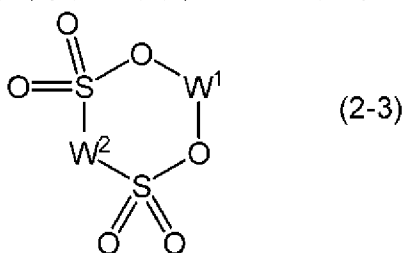
n表示1或2，



式(2-1)中，Z¹表示可以被取代之碳數1~3的伸烷基或可以被取代之碳數2~4的伸烯基，

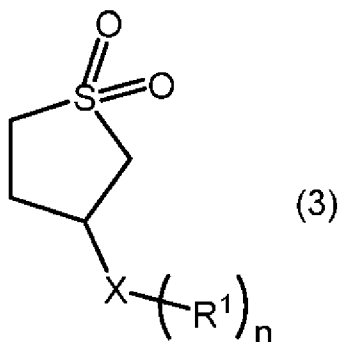


式(2-2)中，Y表示碳數1~3的伸烷基或可以被取代之碳數2~4的伸烯基，J表示氧原子或單鍵，m表示1或2，



式(2-3)中，W¹及W²分別獨立地表示可以分支的、經取代或未經取代的碳數1~3的伸烷基、可以分支的、經取代或未經取代的碳數1~3的全氟伸烷基或可以分支的、經取代或未經取代的碳數1~3的氟伸烷基。

【請求項2】如請求項1所述之非水系電解液用添加劑，其中，前述式(1)所表示之化合物為下述式(3)所表示之化合物，



式(3)中，X、R¹及n分別與式(1)中的X、R¹及n同義。

【請求項3】如請求項1或請求項2所述之非水系電解液用添加劑，其中，R¹為可以被鹵素原子取代之碳數1~3的烷基、可以被鹵素原子取代之碳數2~4的烯基、可以被鹵素原子取代之碳數2~4的炔基或可以被鹵素原子取代之芳基。

【請求項4】一種非水系電解液，其含有：

請求項1至請求項3之任一項所述之非水系電解液用添加劑、非水系溶劑及電解質。

【請求項5】如請求項4所述之非水系電解液，其中，

前述第1化合物的含量以非水系電解液總量為基準，為0.05質量%~5質量%，

當前述式(2-1)所表示之化合物、前述式(2-2)所表示之化合物及前述式(2-3)所表示之化合物各自的含量為該等各化合物之任一種包含在前述非水系電解液的情況下，以非水系電解液總量為基準，為0.05質量%~5質量%，

前述非水系溶劑為與前述第1化合物及前述第2化合物不同的化合物。

【請求項6】如請求項4或請求項5所述之非水系電解液，其中，

前述電解質包含鋰鹽。

【請求項7】一種蓄電裝置，其具備：

請求項4至請求項6之任一項所述之非水系電解液；正極，其包含正極活性物質；及負極，其包含負極活性物質。

【請求項8】如請求項7所述之蓄電裝置，其中，

前述正極活性物質包含 $\text{Li}_z\text{Ni}_{(1-x-y)}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$ 所表示之含有鋰之複合氧化物，其中， x 、 y 及 z 表示滿足 $0 \leq x \leq 0.40$ 、 $0 \leq y \leq 0.40$ 及 $0.90 \leq z \leq 1.20$ 之數值， M 表示選自由 Mn 、 V 、 Mg 、 Mo 、 Nb 及 Al 組成的組的至少1種元素。

【請求項9】如請求項7所述之蓄電裝置，其中，

前述正極活性物質包含 $\text{Li}_z\text{Ni}_{(1-x-y)}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$ 所表示之含有鋰之複合氧化物，其中， x 、 y 及 z 表示滿足 $0.01 \leq x \leq 0.20$ 、 $0 \leq y \leq 0.30$ 及 $0.90 \leq z \leq 1.20$ 之數值， M 表示選自由 Mn 、 V 、 Mg 、 Mo 、 Nb 及 Al 組成的組的至少1種元素。

