



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I773737 B

(45)公告日：中華民國 111 (2022) 年 08 月 11 日

(21)申請案號：107107552

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 03 月 07 日

(51)Int. Cl.：

*H01M10/0567(2010.01)**C07D333/48 (2006.01)**C07D317/36 (2006.01)**C07D317/40 (2006.01)**C07D327/02 (2006.01)**C07D327/00 (2006.01)**H01M10/05 (2010.01)*

(30)優先權：2017/03/08

日本

2017-044271

(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：高井恭幸 TAKAI, YASUYUKI (JP)；河野佑軌 KONO, YUKI (JP)；山本紀子

YAMAMOTO, NORIKO (JP)；藤田浩司 FUJITA, KOJI (JP)

(74)代理人：葉璟宗；鄭婷文；詹富閔

(56)參考文獻：

US 2008/0074753A1

US 2009/0011367A1

US 2016/0004157A1

審查人員：林涼

申請專利範圍項數：9 項 圖式數：1 共 48 頁

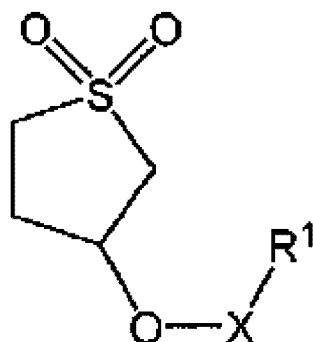
(54)名稱

非水電解液用添加劑、非水電解液以及蓄電裝置

(57)摘要

本發明揭示一種非水電解液用添加劑，含有：下述式 (1) 所表示的第一化合物；以及第二化合物，選自由碳酸伸乙酯化合物、碳酸乙烯伸乙酯化合物、環狀磺酸酯化合物、環狀二磺酸酯化合物所組成的群組中的至少一種。

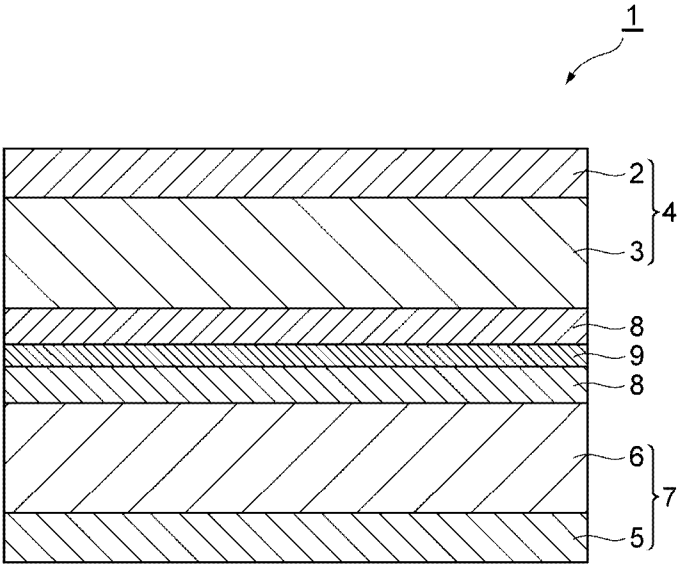
[化 1]



(1)

式 (1) 中，X 表示磺基或羰基，R¹ 表示可經鹵素原子等取代的碳數 1 ~ 4 的烷基等。

指定代表圖：

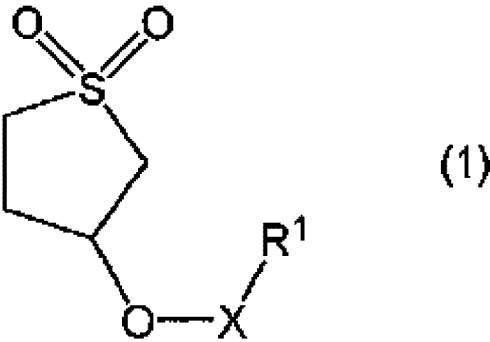


符號簡單說明：

- 1 . . . 蓄電裝置(非水電解液二次電池)
- 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 . . . 非水電解液
- 9 . . . 間隔件

【圖 1】

特徵化學式：





I773737

【發明摘要】

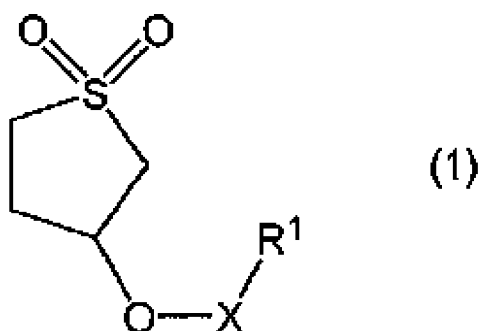
【中文發明名稱】

非水電解液用添加劑、非水電解液以及蓄電裝置

【中文】

本發明揭示一種非水電解液用添加劑，含有：下述式（1）所表示的第一化合物；以及第二化合物，選自由碳酸伸乙酯化合物、碳酸乙烯伸乙酯化合物、環狀磺酸酯化合物、環狀二磺酸酯化合物所組成的群組中的至少一種。

[化 1]



式（1）中，X 表示磺醯基或羰基，R¹ 表示可經鹵素原子等取代的碳數 1～4 的烷基等。

【指定代表圖】圖 1。

【代表圖之符號簡單說明】

1：蓄電裝置（非水電解液二次電池）

2：正極集電體

3：正極活性物質層

4：正極板

5：負極集電體

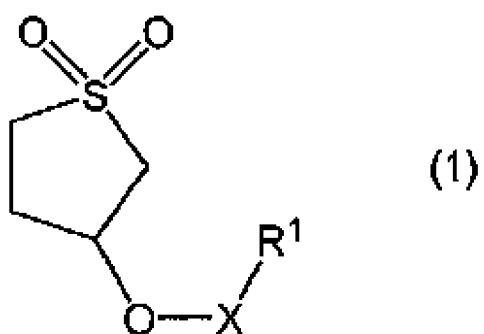
6：負極活性物質層

7：負極板

8：非水電解液

9：間隔件

【特徵化學式】



【發明說明書】

【中文發明名稱】

非水電解液用添加劑、非水電解液以及蓄電裝置

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種非水電解液用添加劑。另外，本發明是有關於一種含有該非水電解液用添加劑的非水電解液及使用非水電解液的蓄電裝置。

【先前技術】

【0002】 近年來，隨著對於環境問題的解決、可持續的循環型社會的實現的越發關注，正廣泛地進行以鋰離子電池為代表的非水電解液二次電池、及電雙層電容器等蓄電裝置的研究。鋰離子電池由於具有高的使用電壓及能量密度，故而用作筆記型個人電腦等電子設備、或者電動汽車或電力貯存用的電源。該些鋰離子電池與鉛電池或鎳鎘電池相比，能量密度高而可實現高容量化，故而作為可搭載於混合動力汽車或電動汽車中的高容量、高功率且能量密度高的電池的需求擴大。

【0003】 於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，必要的是壽命長及抑制伴隨劣化的電池膨脹。即，充分滿足維持電池容量、減小電池電阻、以及抑制電池內部的氣體產生而抑制電池膨脹成為一大課題。

【0004】 作為獲得長壽命的電池的方法，研究了在電解液中加入各種添加劑的方法。添加劑於最初的充放電時分解，而在電極表

面上形成被稱為固體電解質界面（Solid Electrolyte Interphase，SEI）的被膜。SEI 因於充放電循環的最初的循環中形成，故抑制電解液中的溶媒等的分解消耗電力的情況，鋰離子可經由 SEI 而於電極中往返。即，SEI 的形成有助於防止重覆充放電循環時的非水電解液二次電池等蓄電裝置的劣化，提昇電池特性、保存特性或負荷特性等。

【0005】 作為形成 SEI 的化合物，例如於專利文獻 1 中揭示了藉由向電解液中添加 1,3-丙烷磺內酯（1,3-Propane Sultone，PS），鋰二次電池的充放電的循環特性提昇。於專利文獻 2 中揭示了藉由添加碳酸亞乙烯酯（Vinylene Carbonate，VC）的衍生物作為添加劑而提昇鋰二次電池的放電特性等。於專利文獻 3 中揭示了藉由使磷酸酯系化合物含有於電解液中而抑制電池的氣體產生。另外，於專利文獻 4 及專利文獻 5 中揭示了藉由添加環狀二磺酸酯作為添加劑而提昇循環特性等電池性能。進而，於專利文獻 6 中揭示了藉由使碳酸亞乙烯酯化合物及/或碳酸乙烯伸乙酯化合物、與酸酐含有於非水電解液中而充放電效率或保存特性、循環特性提昇。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0006】 [專利文獻 1]日本專利特開昭 63-102173 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開平 5-74486 號公報

[專利文獻 3]日本專利特開 2012-84384 號公報

[專利文獻 4]日本專利特開 2004-281368 公報

[專利文獻 5]日本專利特開 2015-138597 公報

[專利文獻 6]日本專利特開 2002-352852 公報

【發明內容】

【0007】 [發明所欲解決之課題]

但，於使用現有的添加劑的非水電解液中，就兼顧長壽命化與抑制氣體產生的方面而言尚不充分。

【0008】 本發明的目的在於提供一種用以獲得長壽命且氣體產生得到抑制的蓄電裝置的非水電解液用添加劑。另外，本發明的目的在於提供一種含有該非水電解液用添加劑的非水電解液及使用該非水電解液的蓄電裝置。

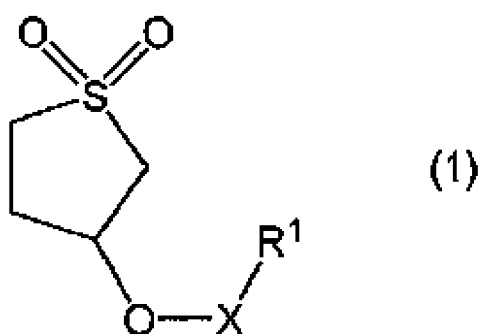
[解決課題之手段]

【0009】 本發明者等人為解決上述課題而反覆進行了努力研究，結果發現，藉由如下的非水電解液用添加劑，在蓄電裝置中可達成長壽命化與氣體產生的抑制，從而完成了本發明：所述非水電解液用添加劑包含特定的環狀磺化合物、與選自由特定的碳酸伸乙酯化合物、特定的碳酸乙烯伸乙酯化合物、特定的環狀磺酸酯化合物及特定的環狀二磺酸酯化合物所組成的群組中的至少一種化合物的組合。

【0010】 本發明提供一種非水電解液用添加劑，含有：下述式(1)所表示的第一化合物；以及第二化合物，選自由下述式(2-1)所表示的化合物、下述式(2-2)所表示的化合物、下述式(2-3)所

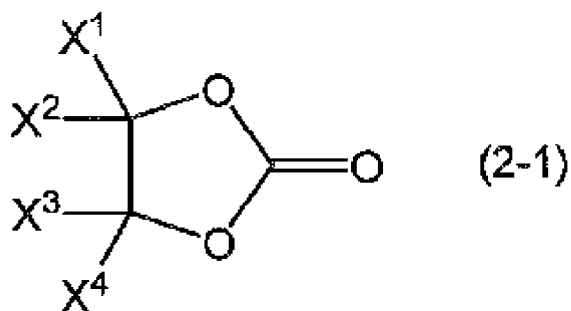
表示的化合物、及下述式(2-4)所表示的化合物所組成的群組中的至少一種。

【0011】 [化 1]



【0012】 式(1)中，X 表示磺醯基或羰基，R¹ 表示可經取代的碳數 1~4 的烷基、可經取代的碳數 2~4 的烯基、可經取代的碳數 2~4 的炔基、可經取代的芳基、可經取代的碳數 1~4 的烷氧基、可經取代的碳數 2~4 的烯氧基、可經取代的碳數 2~4 的炔氧基、或可經取代的芳氧基。

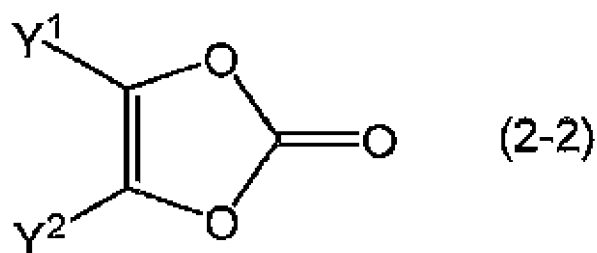
【0013】 [化 2]



【0014】 式(2-1)中，X¹、X²、X³ 及 X⁴ 分別獨立地表示氫原子、

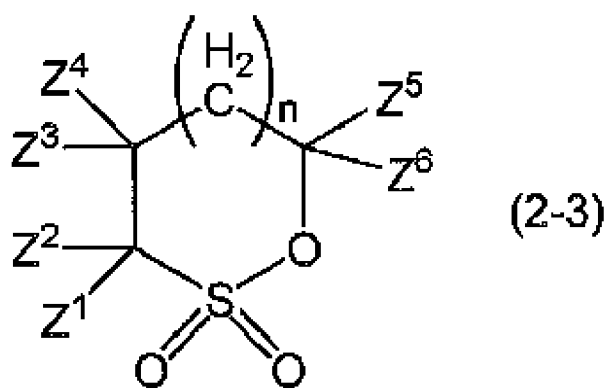
氟原子、氯原子、乙烯基、烯丙基、或可經鹵素原子取代的碳數 1～3 的烷基。

【0015】 [化 3]



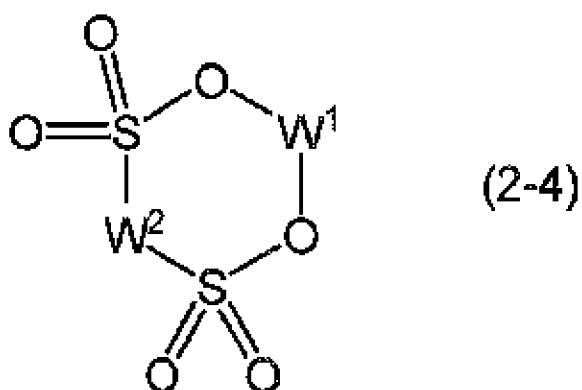
【0016】 式 (2-2) 中，Y¹ 及 Y² 分別獨立地表示氫原子、氟原子、氯原子、或可經鹵素原子取代的碳數 1～3 的烷基。

【0017】 [化 4]



【0018】 式 (2-3) 中，Z¹、Z²、Z³、Z⁴、Z⁵ 及 Z⁶ 分別獨立地表示氫原子、氟原子、氯原子、或可經鹵素原子取代的碳數 1～3 的烷基，n 表示 0 或 1。

【0019】 [化 5]



【0020】 式(2-4)中， W^1 及 W^2 分別獨立地表示可分支的經取代或未經取代的碳數 1~3 的伸烷基、可分支的經取代或未經取代的碳數 1~3 的全氟伸烷基、可分支的經取代或未經取代的碳數 1~3 的氟伸烷基。

[發明的效果]

【0021】 根據本發明，提供一種用以獲得長壽命且氣體產生得到抑制的蓄電裝置的非水電解液用添加劑。本發明的非水電解液用添加劑於用於非水電解液二次電池、電雙層電容器等蓄電裝置中的情況下，可於電極表面上形成穩定的 SEI (固體電解質界面) 而提昇循環試驗時的容量維持率，且抑制循環試驗時的電阻增加，亦可抑制氣體的產生。本發明的非水電解液用添加劑尤其於使用 Ni 比率高的含鋰複合氧化物作為正極的情況下，與現有技術相比可發揮更顯著的效果。

【圖式簡單說明】

【0022】

圖 1 是表示蓄電裝置的一實施形態的剖面圖。

【實施方式】

【0023】 以下，對本發明的實施形態進行詳細說明。

【0024】 本實施形態的非水電解液用添加劑含有：所述式（1）所表示的第一化合物；以及第二化合物，選自由所述式（2-1）所表示的化合物（以下亦稱為「碳酸伸乙酯化合物」）、所述式（2-2）所表示的化合物（以下亦稱為「碳酸乙烯伸乙酯化合物」）、所述式（2-3）所表示的化合物（以下亦稱為「環狀磷酸酯化合物」）、及所述式（2-4）所表示的化合物（以下亦稱為「環狀二磷酸酯化合物」）所組成的群組中的至少一種。

【0025】 關於式（1）中的 R^1 ，於碳數 1~4 的烷基、碳數 2~4 的烯基、碳數 2~4 的炔基、碳數 1~4 的烷氧基、碳數 2~4 的烯氧基或碳數 2~4 的炔氧基經取代的情況下，所述取代基例如可為：鹵素原子、芳基、鹵化芳基（例如 2-氟苯基、3-氟苯基、4-氟苯基、全氟苯基等氟化芳基）、烷氧基、鹵化烷氧基或該些的組合。關於 R^1 ，於芳基或芳氧基經取代的情況下，所述取代基例如可為：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、鹵化烷氧基或該些的組合。於本說明書中，所謂「可經鹵素原子取代」表示各基團中的至少一個氫原子可經鹵素原子取代。

【0026】 關於第一化合物，就電池電阻容易變低、更容易抑制氣體產生的觀點而言，式（1）中的 X 可為磷醯基。

【0027】 於式(1)中的 R^1 中，碳數 1~4 的烷基可經鹵素原子、芳基或鹵化芳基取代。作為可經鹵素原子、芳基或鹵化芳基取代的碳數 1~4 的烷基，例如可列舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、苄基、氟甲基、二氟甲基、三氟甲基、1-氟乙基、2-氟乙基、1,1-二氟乙基、1,2-二氟乙基、2,2-二氟乙基、2,2,2-三氟乙基、全氟乙基、1-氟正丙基、2-氟正丙基、3-氟正丙基、1,1-二氟正丙基、1,2-二氟正丙基、1,3-二氟正丙基、2,2-二氟正丙基、2,3-二氟正丙基、3,3-二氟正丙基、3,3,3-三氟正丙基、2,2,3,3,3-五氟正丙基、全氟正丙基、1-氟異丙基、2-氟異丙基、1,2-二氟異丙基、2,2-二氟異丙基、2,2'-二氟異丙基、2,2,2,2',2',2'-六氟異丙基、1-氟正丁基、2-氟正丁基、3-氟正丁基、4-氟正丁基、4,4,4-三氟正丁基、全氟正丁基、2-氟第三丁基、全氟第三丁基、(2-氟苯基)甲基、(3-氟苯基)甲基、(4-氟苯基)甲基、及(全氟苯基)甲基等。作為所述烷基，就電池電阻容易變得更低的觀點而言，可選擇甲基。

【0028】 於式(1)中的 R^1 中，碳數 2~4 的烯基可經鹵素原子取代。作為可經鹵素原子取代的碳數 2~4 的烯基，例如可列舉：乙烯基、烯丙基、異丙烯基、1-丁烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、1-氟乙烯基、2-氟乙烯基、1,2-二氟乙烯基、2,2-二氟乙烯基、全氟乙烯基、1-氟烯丙基、2-氟烯丙基、3-氟烯丙基、及全氟烯丙基等。作為所述烯基，就容易形成更牢固的 SEI 的觀點而言，可選擇可經鹵素原子取代的烯丙基。

【0029】 於式（1）中的 R^1 中，碳數 2～4 的炔基可經鹵素原子取代。作為可經鹵素原子取代的碳數 2～4 的炔基，例如可列舉：乙炔基、1-丙炔基、2-丙炔基、1-丁炔基、2-丁炔基、3-丁炔基、3-氟-1-丙炔基、3,3-二氟-1-丙炔基、全氟-1-丙炔基、1-氟-2-丙炔基、1,1-二氟-2-丙炔基、3-氟-1-丁炔基、4-氟-1-丁炔基、3,4-二氟-1-丁炔基、4,4-二氟-1-丁炔基、及全氟-1-丁炔基等。作為所述炔基，就容易形成更牢固的 SEI 的觀點而言，可選擇可經鹵素原子取代的 2-丙炔基。

【0030】 於式（1）中的 R^1 中，芳基可經鹵素原子、烷基或鹵化烷基取代。作為可經鹵素原子、烷基或鹵化烷基取代的芳基，例如可列舉：苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基、2-氟苯基、3-氟苯基、4-氟苯基、2,3-二氟苯基、2,4-二氟苯基、3,5-二氟苯基、2,4,6-三氟苯基、全氟苯基、3-氟-2-甲基苯基、4-氟-2-甲基苯基、5-氟-2-甲基苯基、6-氟-2-甲基苯基、2-氟-3-甲基苯基、4-氟-3-甲基苯基、5-氟-3-甲基苯基、6-氟-3-甲基苯基、2-氟-4-甲基苯基、3-氟-4-甲基苯基、2-三氟甲基苯基、3-三氟甲基苯基、4-三氟甲基苯基、2-(2,2,2-三氟乙基)苯基、3-(2,2,2-三氟乙基)苯基、4-(2,2,2-三氟乙基)苯基、全氟甲苯基、2-氟萘-1-基、3-氟萘-1-基、4-氟萘-1-基、5-氟萘-1-基、6-氟萘-1-基、7-氟萘-1-基、8-氟萘-1-基、1-氟萘-2-基、3-氟萘-2-基、4-氟萘-2-基、5-氟萘-2-基、6-氟萘-2-基、7-氟萘-2-基、8-氟萘-2-基、及全氟萘基等。

【0031】 於式（1）中的 R^1 中，碳數 1～4 的烷氧基可經鹵素原

子、芳基或鹵化芳基取代。作為可經鹵素原子、芳基或鹵化芳基取代的碳數 1~4 的烷氧基，例如可列舉：甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、第三丁氧基、異丁氧基、苄基氧基、氟甲氧基、二氟甲氧基、三氟甲氧基、1-氟乙氧基、2-氟乙氧基、1,1-二氟乙氧基、1,2-二氟乙氧基、2,2-二氟乙氧基、2,2,2-三氟乙氧基、全氟乙氧基、1-氟正丙氧基、2-氟正丙氧基、3-氟正丙氧基、1,1-二氟正丙氧基、1,2-二氟正丙氧基、1,3-二氟正丙氧基、2,2-二氟正丙氧基、2,3-二氟正丙氧基、3,3-二氟正丙氧基、3,3,3-三氟正丙氧基、2,2,3,3,3-五氟正丙氧基、全氟正丙氧基、1-氟異丙氧基、2-氟異丙氧基、1,2-二氟異丙氧基、2,2-二氟異丙氧基、2,2'-二氟異丙氧基、2,2,2,2',2',2'-六氟異丙氧基、1-氟正丁氧基、2-氟正丁氧基、3-氟正丁氧基、4-氟正丁氧基、4,4,4-三氟正丁氧基、全氟正丁氧基、2-氟第三丁氧基、全氟第三丁氧基、(2-氟苯基)甲氧基、(3-氟苯基)甲氧基、(4-氟苯基)甲氧基、及(全氟苯基)甲氧基等。

【0032】 於式 (1) 中的 R^1 中，碳數 2~4 的烯氧基可經鹵素原子取代。作為可經鹵素原子取代的碳數 2~4 的烯氧基，例如可列舉：乙烯氧基、異丙烯氧基、2-丙烯氧基、1-甲基-2-丙烯氧基、2-甲基-2-丙烯氧基、1-丁烯氧基、2-丁烯氧基、3-丁烯氧基、1-氟乙烯氧基、2-氟乙烯氧基、1,2-二氟乙烯氧基、2,2-二氟乙烯氧基、全氟乙烯氧基、1-氟烯丙氧基、2-氟烯丙氧基、3-氟烯丙氧基、及全氟烯丙氧基等。

【0033】 於式 (1) 中的 R^1 中，碳數 2~4 的炔氧基可經鹵素原

子取代。作為可經鹵素原子取代的碳數 2~4 的炔氧基，例如可列舉：乙炔氧基、1-丙炔氧基、2-丙炔氧基、1-甲基-2-丙炔氧基、1-丁炔氧基、2-丁炔氧基、3-丁炔氧基、3-氟-1-丙炔氧基、3,3-二氟-1-丙炔氧基、全氟-1-丙炔氧基、1-氟-2-丙炔氧基、1,1-二氟-2-丙炔氧基、3-氟-1-丁炔氧基、4-氟-1-丁炔氧基、3,4-二氟-1-丁炔氧基、4,4-二氟-1-丁炔氧基、及全氟-1-丁炔氧基等。

【0034】 於式 (1) 中的 R^1 中，芳氧基可經鹵素原子、烷基、鹵化烷基或烷氧基取代。作為可經鹵素原子、烷基、鹵化烷基或烷氧基取代的芳氧基，例如可列舉：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、2-氟苯氧基、3-氟苯氧基、4-氟苯氧基、2,3-二氟苯氧基、2,4-二氟苯氧基、3,5-二氟苯氧基、2,4,6-三氟苯氧基、全氟苯氧基、3-氟-2-甲基苯氧基、4-氟-2-甲基苯氧基、5-氟-2-甲基苯氧基、6-氟-2-甲基苯氧基、2-氟-3-甲基苯氧基、4-氟-3-甲基苯氧基、5-氟-3-甲基苯氧基、6-氟-3-甲基苯氧基、2-氟-4-甲基苯氧基、3-氟-4-甲基苯氧基、2-三氟甲基苯氧基、3-三氟甲基苯氧基、及 4-三氟甲基苯氧基等。

【0035】 作為式 (1) 中的 R^1 的各基團經鹵素原子取代時的鹵素原子，例如可列舉碘原子、溴原子、及氟原子。就電池電阻容易變得更低的觀點而言，鹵素原子可選擇氟原子。

【0036】 就電池電阻容易變得更低的觀點而言，式 (1) 中的 R^1

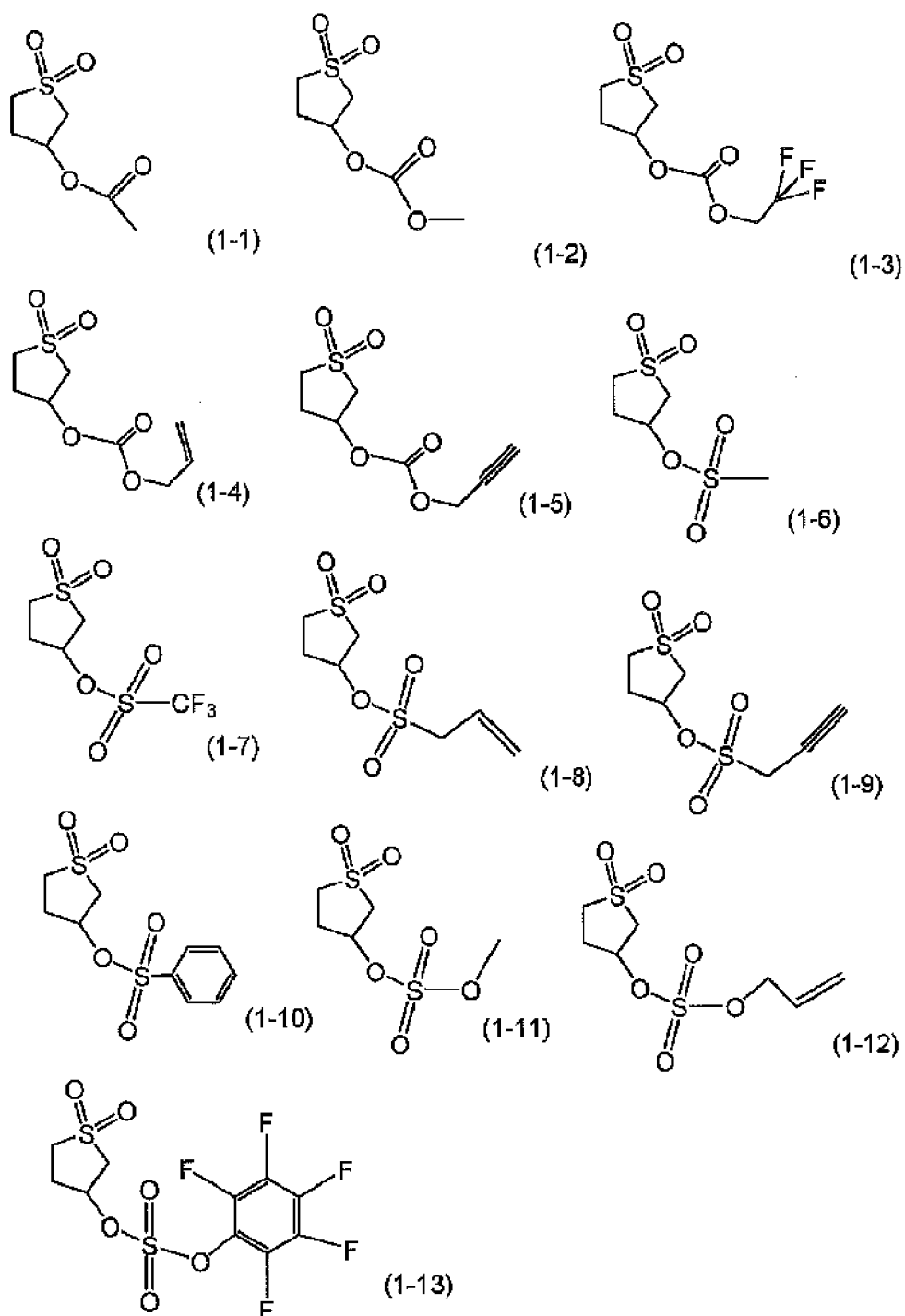
可為可經鹵素原子、芳基或鹵化芳基取代的碳數 1~4 或碳數 1~3 的烷基，可經鹵素原子取代的碳數 2~4 的烯基，可經鹵素原子取代的碳數 2~4 的炔基，或者可經鹵素原子、烷基或鹵化烷基取代的芳基。

【0037】 藉由式 (1) 中的 R^1 含有具有不飽和鍵的基團，容易形成更牢固的 SEI，藉此，容量維持率進一步提昇。就所述觀點而言， R^1 亦可為可經鹵素原子取代的碳數 2~4 的烯基，可經鹵素原子取代的碳數 2~4 的炔基，可經鹵素原子、烷基或鹵化烷基取代的芳基，可經鹵素原子取代的碳數 2~4 的烯氧基，可經鹵素原子取代的碳數 2~4 的炔氧基，或者可經鹵素原子、烷基、鹵化烷基或烷氧基取代的芳氧基。

【0038】 就發揮更優異的離子傳導度的觀點而言，式 (1) 中的 R^1 亦可為可經鹵素原子取代的碳數 2~4 的烯氧基，可經鹵素原子取代的碳數 2~4 的炔氧基，或者可經鹵素原子、烷基、鹵化烷基或烷氧基取代的芳氧基。

【0039】 作為式 (1) 所表示的第一化合物的具體例，可列舉：下述式 (1-1)、式 (1-2)、式 (1-3)、式 (1-4)、式 (1-5)、式 (1-6)、式 (1-7)、式 (1-8)、式 (1-9)、式 (1-10)、式 (1-11)、式 (1-12) 或式 (1-13) 所表示的化合物。

【0040】 [化 6]



【0041】 關於作為第二化合物的碳酸伸乙酯化合物，就容易形成更牢固的 SEI 的觀點而言，式（2-1）中的 X^1 、 X^2 、 X^3 及 X^4 分別獨立地可為氫原子或氟原子。

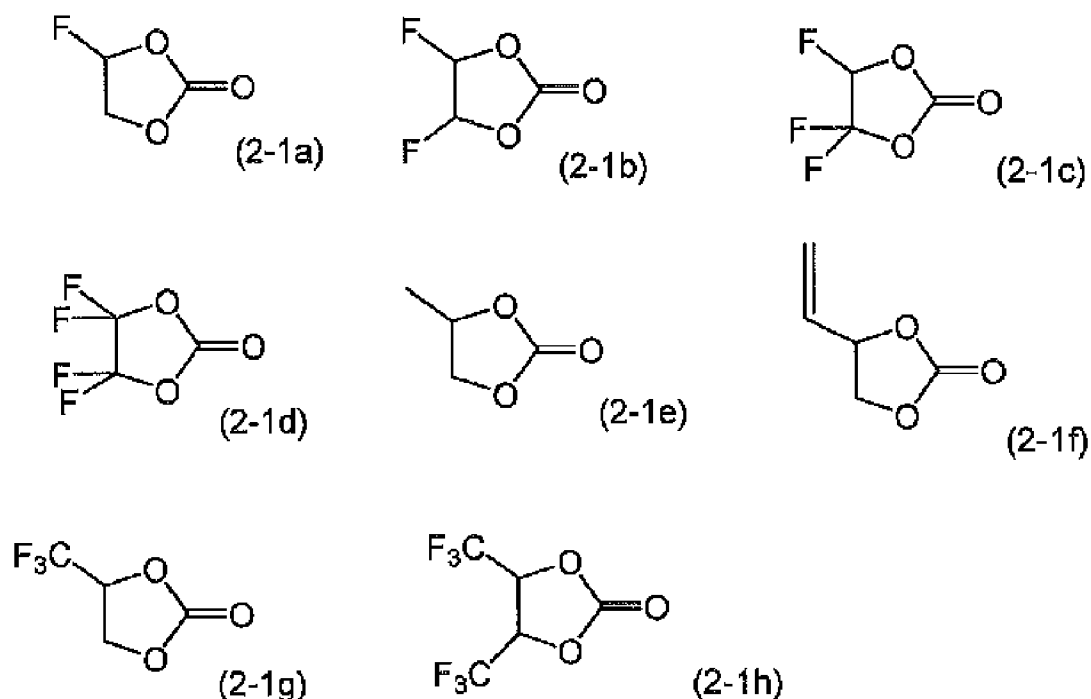
【0042】 $X^1 \sim X^4$ 中，作為可經鹵素原子取代的碳數 1~3 的烷

基，例如可列舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、三氟甲基等。

碳數 1~4 的烷基可選擇甲基。

【0043】 作為式 (2-1) 所表示的化合物的具體例，可列舉：下述式 (2-1a)、式 (2-1b)、式 (2-1c)、式 (2-1d)、式 (2-1e)、式 (2-1f)、式 (2-1g)、或式 (2-1h) 所表示的化合物。

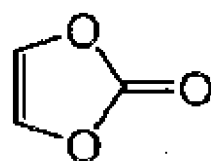
【0044】 [化 7]



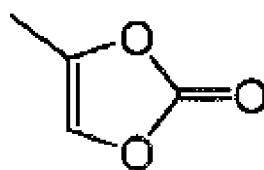
【0045】 關於作為第二化合物的碳酸亞乙烯酯化合物，作為式 (2-2) 中的 Y^1 及 Y^2 的可經鹵素原子取代的碳數 1~3 的烷基可選擇與式 (2-1) 的 X^1 、 X^2 、 X^3 及 X^4 中所示出者相同的烷基。作為式 (2-2) 中的 Y^1 及 Y^2 ，就容易形成更牢固的 SEI 的觀點而言，可選擇氫原子。

【0046】 作為式（2-2）所表示的化合物的具體例，可列舉：下述式（2-2a）、式（2-2b）、式（2-2c）或式（2-2d）所表示的化合物。

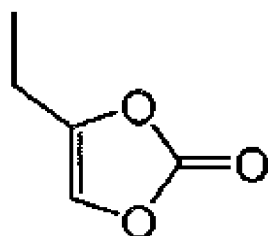
【0047】 [化 8]



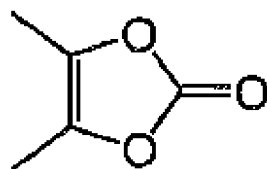
(2-2a)



(2-2b)



(2-2c)

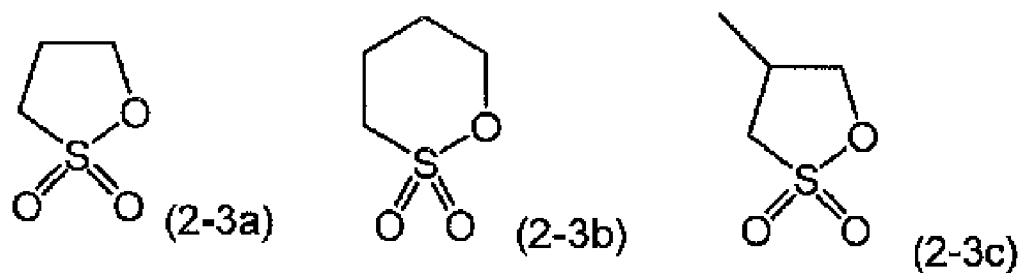


(2-2d)

【0048】 關於作為第二化合物的環狀碳酸酯化合物，作為式（2-3）中的 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 、 Z^5 及 Z^6 的可經鹵素原子取代的碳數 1～3 的烷基可選擇與式（2-1）的 X^1 、 X^2 、 X^3 及 X^4 相同的烷基。就容易形成更牢固的 SEI 的觀點而言， Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 、 Z^5 及 Z^6 可選擇氫原子。就同樣的觀點而言， n 可為 0。

【0049】 作為式（2-3）所表示的化合物的具體例，例如可列舉：下述式（2-3a）、式（2-3b）或式（2-3c）所表示的化合物。

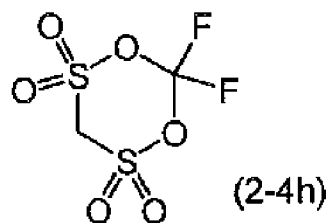
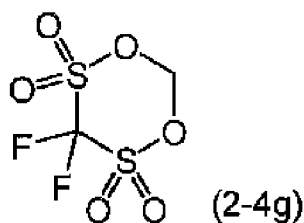
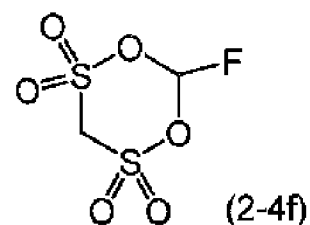
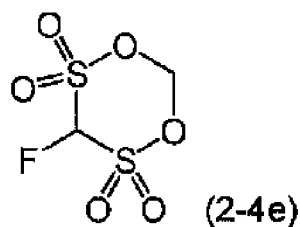
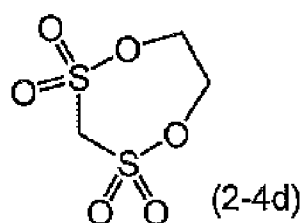
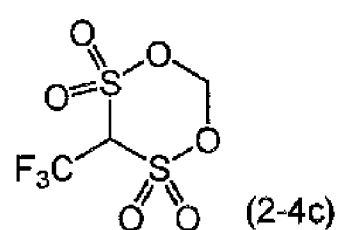
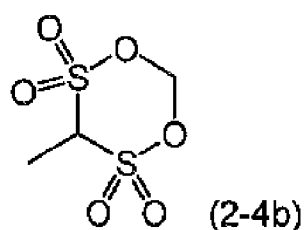
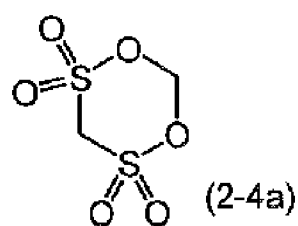
【0050】 [化 9]



【0051】 關於作為第二化合物的環狀二磺酸酯化合物，作為式 (2-4) 中的 W^1 及 W^2 ，就容易形成更牢固的 SEI 的觀點而言，可選擇碳數 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 可為亞甲基、伸乙基、氟亞甲基或全氟亞甲基。

【0052】 作為式 (2-4) 所表示的環狀二磺酸酯化合物的具體例，可列舉：下述式 (2-4a)、式 (2-4b)、式 (2-4c)、式 (2-4d)、式 (2-4e)、式 (2-4f)、式 (2-1g)、或式 (2-4h) 所表示的化合物。

【0053】 [化 10]



【0054】 於非水電解液用添加劑中，第一化合物的含量與第二化合物的含量的比率（第一化合物的含量：第二化合物的含量）以質量比計可為 1：0.1～1：30，亦可為 1：0.25～1：10。於第二化合物為式（2-1）所表示的化合物、式（2-2）所表示的化合物、式（2-3）所表示的化合物及式（2-4）所表示的化合物中的兩種以上的化合物的情況下，所述含量的比率為所述兩種以上的第二化合物的各自的含量（式（2-1）所表示的化合物、式（2-2）所表示的化合物、式（2-3）所表示的化合物、或式（2-4）所表示的化合物的含量）的比率。藉此，可更顯著地發揮第一化合物與第二化合物的組合所帶來的效果。就同樣的觀點而言，可將各化合物的含量的比率設為以下所示。

【0055】 於非水電解液用添加劑含有式（2-1）所表示的化合物及式（2-2）所表示的化合物作為第二化合物的情況下，第一化合物的含量與式（2-1）所表示的化合物及式（2-2）所表示的化合物的各自的含量的比率（第一化合物的含量：式（2-1）所表示的碳酸亞乙烯酯化合物的含量、及第一化合物的含量：式（2-2）所表示的碳酸仲乙酯化合物的含量）以質量比計可為 1：0.1～1：30。

【0056】 於非水電解液用添加劑含有式（2-3）所表示的化合物及式（2-4）所表示的化合物作為第二化合物的情況下，第一化合物的含量與式（2-3）所表示的化合物及式（2-4）所表示的環狀二磷酸酯化合物的各自的含量的比率（第一化合物的含量：式（2-3）所表示的化合物的含量、及第一化合物的含量：式（2-4）所表示的化合物的含量）以質量比計可為 1：0.2～1：10。

【0057】 表 1 中示出各化合物的組合、與該些的含有比率（質量比）的較佳例。

[表 1]

第一化合物	第二化合物			
	式（2-1）	式（2-2）	式（2-3）	式（2-4）
1	0.5～30	-	-	-
1	-	0.25～10	-	-
1	-	-	0.25～10	-
1	-	-	-	0.25～10
1	0.5～30	0.25～10	-	-
1	0.5～30	-	0.25～10	-
1	-	0.25～10	0.25～10	-
1	0.5～30	-	-	0.25～10
1	-	0.25～10	-	0.25～10
1	0.5～30	0.25～10	0.25～10	-
1	0.5～30	0.25～10	-	0.25～10

【0058】 式（1）所表示的化合物可使用可獲取的原料並組合通常的反應而合成。例如，可利用使鹵化物與 3-羥基環丁砜進行反應的方法來合成式（1）所表示的第一化合物。

【0059】 以下示出製造式（1-1）所表示的化合物的情況下的具體例。首先，使 3-羥基環丁砜與三乙胺溶解於有機溶媒中，繼而，滴加乙醯氯，於室溫下攪拌 2 小時，藉此進行反應。其後，可將所獲得的反應物以水進行清洗，並將油層濃縮，藉此獲得目標化合物。

【0060】 第二化合物可使用市售品。另外，例如式（2-1）所表示的化合物可使用依照日本專利特開 2010-138157 號公報中記載的方法製造而成者，式（2-2）所表示的化合物可使用依照日本專利特開平 11-180974 號公報中記載的方法製造而成者，式（2-3）所表示的化合物可使用依照日本專利特開 2001-52738 號公報中記載的方法製造而成者，式（2-4）所表示的化合物可使用依照日本專利特開 2005-336155 號公報中記載的方法製造而成者。

【0061】 除第一化合物及第二化合物以外，本實施形態的非水電解液用添加劑亦可於不損及本發明所發揮的效果的範圍內包含可有助於 SEI 形成的其他化合物及/或其他成分。作為其他化合物及/或其他成分，例如可列舉：負極保護劑、正極保護劑、阻燃劑、過充電防止劑、單氟磷酸鋰、二氟磷酸鋰等。

【0062】 本實施形態的非水電解液含有所述實施形態的第一化合物及第二化合物、以及電解質。本實施形態的非水電解液亦可

更含有與作為添加劑的第一化合物及第二化合物不同的化合物作為非水溶媒。第一化合物及/或第二化合物的一部分或全部亦可兼用作添加劑與非水溶媒。

【0063】 以非水電解液的總量為基準，作為添加劑的第一化合物的含量可為 0.05 質量%～5 質量%。以非水電解液的總量為基準，第一化合物的含量可為 0.1 質量%以上，且可為 3 質量%以下。

【0064】 以非水電解液的總量為基準，作為添加劑的第二化合物的含量可為 0.05 質量%～5 質量%。以非水電解液總量為基準，第二化合物的含量可為 0.1 質量%以上，且可為 3 質量%以下。再者，於第二化合物為式（2-1）所表示的化合物、式（2-2）所表示的化合物、式（2-3）所表示的化合物及式（2-4）所表示的化合物中的兩種以上的化合物的情況下，所述含量為所述兩種以上的第二化合物的各自的量。

【0065】 以非水電解液的總量為基準，作為添加劑的第一化合物及第二化合物的合計含量可為 0.1 質量%～10 質量%。若第一化合物及第二化合物的合計含量為 10 質量%以下，則於電極上形成厚的 SEI 而電阻增大的可能性小。若第一化合物及第二化合物的合計含量為 0.1 質量%以上，則電阻特性的改善效果進一步變高。

【0066】 就同樣的觀點而言，於非水電解液含有選自由式（2-1）所表示的化合物、式（2-2）所表示的化合物、式（2-3）所表示的化合物及式（2-4）所表示的化合物所組成的群組中的兩種作為第二化合物的情況下，以非水電解液的總量為基準，第一化合物及

第二化合物的合計含量可為 0.1 質量%～10 質量%。

【0067】 進而就同樣的觀點而言，於非水電解液含有式（2-1）所表示的化合物、式（2-2）所表示的化合物、式（2-3）所表示的化合物及式（2-4）所表示的化合物中的四種作為第二化合物的情況下，以非水電解液總量為基準，第一化合物及第二化合物的合計含量可為 0.5 質量%～10 質量%。

【0068】 就容易形成更牢固的 SEI 的觀點而言，第二化合物可選擇：式（2-1）所表示的化合物及式（2-2）所表示的化合物；式（2-1）所表示的化合物及式（2-3）所表示的化合物；式（2-2）所表示的化合物及式（2-3）所表示的化合物；式（2-1）所表示的化合物及式（2-4）所表示的化合物；式（2-2）所表示的化合物及式（2-4）所表示的化合物；式（2-1）所表示的化合物、式（2-2）所表示的化合物及式（2-3）所表示的化合物；或式（2-1）所表示的化合物、式（2-2）所表示的化合物及式（2-4）所表示的化合物的組合。

【0069】 非水電解液中的第一化合物的含量與第二化合物的含量的比率可為與非水電解液用添加劑中的比率相同的範圍。

【0070】 電解質可為作為鋰離子的離子源的鋰鹽。電解質可為選自由 LiAlCl_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、及 LiSbF_6 所組成的群組中的至少一種。就解離度高，可提高電解液的離子傳導度，進而具有藉由耐氧化還原特性來抑制因長期使用所引起的蓄電裝置的性能劣化的作用等觀點而言，電解質亦可選擇 LiBF_4 及/或 LiPF_6 。電解質可單獨使用，亦可將兩種以上組合使用。

【0071】 於電解質為 LiBF_4 及/或 LiPF_6 的情況下，可使該些與作為非水溶媒的環狀碳酸酯及鏈狀碳酸酯組合。於電解質為 LiBF_4 及/或 LiPF_6 的情況下，可使該些與碳酸仲乙酯及碳酸二乙酯組合。

【0072】 以非水電解液的體積為基準，非水電解液中的電解質的濃度可為 0.1 mol/L 以上，且可為 2.0 mol/L 以下。若電解質的濃度為 0.1 mol/L 以上，則容易充分確保非水電解液的導電性等。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 2.0 mol/L 以下，則可抑制非水電解液的黏度上升，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，存在對蓄電裝置的充放電特性等造成阻礙的可能性。就同樣的觀點而言，電解質的濃度可為 0.5 mol/L 以上，且可為 1.5 mol/L 以下。

【0073】 非水電解液可更含有非水溶媒。非水溶媒可為與第一化合物或第二化合物相同的化合物，亦可為與第一化合物及第二化合物不同的化合物。作為非水溶媒，就將所獲得的非水電解液的黏度抑制得較低等觀點而言，可選擇非質子性溶媒。非質子性溶媒亦可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、砜、腈及該些的鹵素衍生物所組成的群組中的至少一種。非質子性溶媒可選擇環狀碳酸酯或鏈狀碳酸酯，亦可選擇環狀碳酸酯及鏈狀碳酸酯的組合。

【0074】 作為所述環狀碳酸酯，例如可列舉：碳酸仲乙酯、碳酸仲丙酯、碳酸仲丁酯、及氟代碳酸乙烯酯。作為所述鏈狀碳酸酯，

例如可列舉：碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸乙基甲酯。作為脂肪族羧酸酯，例如可列舉：乙酸甲酯、乙酸乙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丁酸甲酯、異丁酸甲酯、三甲基乙酸甲酯。作為內酯，例如可列舉 γ -丁內酯。作為內醯胺，例如可列舉 ϵ -己內醯胺、N-甲基吡咯啉酮。作為環狀醚，例如可列舉四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃、四氫吡喃、1,3-二氧雜環戊烷。作為鏈狀醚，例如可列舉1,2-二乙氧基乙烷、乙氧基甲氧基乙烷。作為碲，例如可列舉環丁碲。作為腈，例如可列舉乙腈。作為鹵素衍生物，例如可列舉：4-氟-1,3-二氧雜環戊烷-2-酮、4-氯-1,3-二氧雜環戊烷-2-酮、4,5-二氟-1,3-二氧雜環戊烷-2-酮。該些非水溶媒可單獨使用，亦可將兩種以上組合使用。該些非水溶媒例如特別適合於鋰離子電池等非水電解液二次電池的用途。

【0075】 於非水電解液中含有由式（2-1）表示且 X^1 、 X^2 、 X^3 及 X^4 的至少一者為氟原子的碳酸伸乙酯化合物作為添加劑的情況下，非水溶媒可為未經氟原子取代的環狀碳酸酯、或者其與其他溶媒的組合。未經氟原子取代的碳酸酯例如可為選自由碳酸伸乙酯、碳酸伸丙酯、碳酸伸丁酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、及碳酸乙基甲酯所組成的群組中的至少一種。

【0076】 以非水電解液的總量為基準，非水電解液中的非水溶媒的含量例如可為 70 質量%～99 質量%。

【0077】 本實施形態的蓄電裝置主要包括所述非水電解液與正極及負極。蓄電裝置的具體例包括非水電解液二次電池（鋰離子

電池等)。本實施形態的非水電解液於鋰離子電池的用途中特別有效果。

【0078】 圖 1 是示意性表示蓄電裝置的一實施形態的剖面圖。圖 1 中所示的蓄電裝置 1 為非水電解液二次電池。蓄電裝置 1 包括：正極板 4（正極）、與正極板 4 對向的負極板 7（負極）、配置於正極板 4 與負極板 7 之間的非水電解液 8、以及設置於非水電解液 8 中的間隔件 9。正極板 4 具有：正極集電體 2 以及設置於非水電解液 8 側的正極活性物質層 3。負極板 7 具有：負極集電體 5 以及設置於非水電解液 8 側的負極活性物質層 6。作為非水電解液 8，可使用所述實施形態的非水電解液。圖 1 中示出了非水電解液二次電池作為蓄電裝置，但該非水電解液可適用的蓄電裝置並不限定於此，亦可為電雙層電容器等其他的蓄電裝置。

【0079】 正極集電體 2 及負極集電體 5 例如可為包含鋁、銅、鎳、及不鏽鋼等金屬的金屬箔。

【0080】 正極活性物質層 3 包含正極活性物質。正極活性物質可為含鋰的複合氧化物。作為含鋰的複合氧化物的具體例，可列舉： LiMnO_2 、 LiFeO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_5\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_z\text{Ni}_{(1-x-y)}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$ （ x 、 y 及 z 為滿足 $0.01 \leq x \leq 0.20$ 、 $0 \leq y \leq 0.20$ 、及 $0.97 \leq z \leq 1.20$ 的數值， M 表示選自 Mn 、 V 、 Mg 、 Mo 、 Nb 及 Al 中的至少一種元素）、 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 $0.97 \leq z \leq 1.20$ 的數值， M 表示選自 Mn 、 Ni 、 V 、 Mg 、 Mo 、 Nb 及 Al 所組成的群組中的至少一種元素）。

就本實施形態的非水電解液用添加劑可有效地被覆表面而言，正極活性物質亦可為 $\text{Li}_z\text{Ni}_{(1-x-y)}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$ (x 、 y 及 z 為滿足 $0.01 \leq x \leq 0.15$ 、 $0 \leq y \leq 0.15$ 、及 $0.97 \leq z \leq 1.20$ 的數值， M 表示選自 Mn 、 Ni 、 V 、 Mg 、 Mo 、 Nb 及 Al 中的至少一種元素) 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 $0.97 \leq z \leq 1.20$ 的數值， M 表示選自 Mn 、 V 、 Mg 、 Mo 、 Nb 及 Al 中的至少一種元素)。尤其於使用如 $\text{Li}_z\text{Ni}_{(1-x-y)}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$ (x 、 y 及 z 為滿足 $0.01 \leq x \leq 0.15$ 、 $0 \leq y \leq 0.15$ 、及 $0.97 \leq z \leq 1.20$ 的數值， M 表示選自 Mn 、 Ni 、 V 、 Mg 、 Mo 、 Nb 及 Al 中的至少一種元素) 般的 Ni 比率高的正極活性物質的情況下，雖有容易產生氣體的傾向，但即便為該情況下，亦可藉由第一化合物及第二化合物的組合而有效果地抑制氣體產生。

【0081】 負極活性物質層 6 包含負極活性物質。作為負極活性物質，例如可列舉可吸留、釋放鋰的材料。作為此種材料，包含結晶性碳（天然黑鉛及人造黑鉛等）、非晶質碳、碳被覆黑鉛及樹脂被覆黑鉛等碳材料；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。負極活性物質亦可為鋰金屬、或者可與鋰形成合金的金屬材料。可與鋰形成合金的金屬的具體例包含 Cu 、 Sn 、 Si 、 Co 、 Mn 、 Fe 、 Sb 及 Ag 。亦可使用包含含有該些金屬與鋰的二元或三元的合金來作為負極活性物質。該些負極活性物質可單獨使用，亦可將兩種以上組合使用。

【0082】 就高能量密度化的觀點而言，作為所述負極活性物質，可組合黑鉛等碳材料與 Si 、 Si 合金、 Si 氧化物等 Si 系的活性物質。

就循環特性與高能量密度化的兼顧的觀點而言，作為所述負極活性物質，可組合黑鉛與 Si 系的活性物質。關於所述組合，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的比可為 0.5 質量%以上、95 質量%以下；1 質量%以上、50 質量%以下；或 2 質量%以上、40 質量%以下。

【0083】 正極活性物質層 3 及負極活性物質層 6 可更包含黏接劑。作為黏接劑，例如可列舉：聚偏二氟乙烯（Polyvinylidene Fluoride，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、及該些的共聚物等。所述黏接劑於正極活性物質層與負極活性物質層中可相同，亦可不同。

【0084】 正極活性物質層 3 及負極活性物質層 6 可以使電阻降低為目的而更包含導電輔助材。作為導電輔助材，可列舉：石墨、碳黑、乙炔黑、科琴黑等的碳質微粒子及碳纖維。

【0085】 作為間隔件 9，例如可使用包含聚乙烯、聚丙烯、氟樹脂等的單層或積層的微多孔性膜，織布、不織布多孔質膜。

【0086】 關於構成蓄電裝置的各構件的形狀、厚度等具體的形態，若為本領域技術人員則可適當地設定。蓄電裝置的構成並不限定於圖 1 的實施形態，可適當變更。

[實施例]

【0087】 以下，列舉實施例而更詳細地說明本發明。

【0088】 1.非水電解液的製備（實施例 1～實施例 21、比較例 1～比較例 6）

（實施例 1）

將碳酸仲乙酯（Ethylene Carbonate，EC）與碳酸二乙酯（Diethyl Carbonate，DEC）以 EC：DEC=30：70 的體積比加以混合而獲得混合非水溶媒。於該混合非水溶媒中，以成為 1.0 mol/L 的濃度的方式溶解作為電解質的 LiPF_6 。於所獲得的溶液中，添加式（1-1）所表示的化合物及式（2-1a）所表示的化合物作為非水電解液用添加劑，製備非水電解液。以非水電解液總量為基準，式（1-1）所表示的化合物及式（2-1a）所表示的化合物的含量分別設為 1.0 質量%及 1.0 質量%。

【0089】 （實施例 2）

將式（1-1）所表示的化合物的含量設為 2.0 質量%，除此以外與實施例 1 同樣地進行而製備非水電解液。

【0090】 （實施例 3）

將式（2-1a）所表示的化合物的含量設為 2.0 質量%，除此以外與實施例 1 同樣地進行而製備非水電解液。

【0091】 （實施例 4）

將式（2-1a）所表示的化合物變更為式（2-1b）所表示的化合物，除此以外與實施例 1 同樣地進行而製備非水電解液。

【0092】 （實施例 5）

將式（1-1）所表示的化合物變更為式（1-6）所表示的化合物，除此以外與實施例 1 同樣地進行而製備非水電解液。

【0093】（實施例 6）

將式（1-1）所表示的化合物變更為式（1-10）所表示的化合物，除此以外與實施例 1 同樣地進行而製備非水電解液。

【0094】（實施例 7）

將式（2-1a）所表示的化合物變更為式（2-2a）所表示的化合物，除此以外與實施例 1 同樣地進行而製備非水電解液。

【0095】（實施例 8）

將式（1-1）所表示的化合物的含量設為 2.0 質量%，除此以外與實施例 7 同樣地進行而製備非水電解液。

【0096】（實施例 9）

將式（1-1）所表示的化合物變更為式（1-6）所表示的化合物，除此以外與實施例 7 同樣地進行而製備非水電解液。

【0097】（實施例 10）

將式（2-2a）所表示的化合物的含量設為 2.0 質量%，除此以外與實施例 9 同樣地進行而製備非水電解液。

【0098】（實施例 11）

將式（1-1）所表示的化合物變更為式（1-10）所表示的化合物，除此以外與實施例 7 同樣地進行而製備非水電解液。

【0099】（實施例 12）

將式（2-1a）所表示的化合物變更為式（2-3a）所表示的化

合物，除此以外與實施例 1 同樣地進行而製備非水電解液。

【0100】 （實施例 13）

將式（1-1）所表示的化合物的含量設為 2.0 質量%，除此以外與實施例 12 同樣地進行而製備非水電解液。

【0101】 （實施例 14）

將式（2-3a）所表示的化合物的含量設為 2.0 質量%，除此以外與實施例 12 同樣地進行而製備非水電解液。

【0102】 （實施例 15）

將式（1-1）所表示的化合物變更為式（1-6）所表示的化合物，除此以外與實施例 12 同樣地進行而製備非水電解液。

【0103】 （實施例 16）

將式（1-1）所表示的化合物變更為式（1-10）所表示的化合物，除此以外與實施例 12 同樣地進行而製備非水電解液。

【0104】 （實施例 17）

將式（2-1a）所表示的化合物變更為式（2-4a）所表示的化合物，除此以外與實施例 1 同樣地進行而製備非水電解液。

【0105】 （實施例 18）

將式（1-1）所表示的化合物的含量設為 2.0 質量%，除此以外與實施例 17 同樣地進行而製備非水電解液。

【0106】 （實施例 19）

將式（1-1）所表示的化合物變更為式（1-6）所表示的化合物，除此以外與實施例 17 同樣地進行而製備非水電解液。

(實施例 20)

將式 (2-4a) 所表示的化合物的含量設為 1.5 質量%，除此以外與實施例 19 同樣地進行而製備非水電解液。

【0107】 (實施例 21)

將式 (1-1) 所表示的化合物變更為式 (1-10) 所表示的化合物，除此以外與實施例 17 同樣地進行而製備非水電解液。

【0108】 (比較例 1)

並未添加式 (1-1) 所表示的化合物及式 (2-1a) 所表示的化合物，除此以外與實施例 1 同樣地進行而製備非水電解液。

【0109】 (比較例 2)

並未添加式 (2-1a) 所表示的化合物，除此以外與實施例 1 同樣地進行而製備非水電解液。

【0110】 (比較例 3)

並未添加式 (1-1) 所表示的化合物，除此以外與實施例 1 同樣地進行而製備非水電解液。

【0111】 (比較例 4)

將式 (2-1a) 所表示的化合物變更為式 (2-2a) 所表示的化合物，除此以外與比較例 3 同樣地進行而製備非水電解液。

【0112】 (比較例 5)

將式 (2-1a) 所表示的化合物變更為式 (2-3a) 所表示的化合物，除此以外與比較例 3 同樣地進行而製備非水電解液。

【0113】 (比較例 6)

將式（2-1a）所表示的化合物變更為式（2-4a）所表示的化合物，除此以外與比較例 3 同樣地進行而製備非水電解液。

【0114】（比較例 7）

將式（1-1）所表示的化合物變更為式（2-3a）所表示的化合物，除此以外與實施例 1 同樣地進行而製備非水電解液。

【0115】（比較例 8）

將式（1-1）所表示的化合物變更為環丁砜（SN），除此以外與實施例 1 同樣地進行而製備非水電解液。

【0116】（比較例 9）

將式（2-1a）所表示的化合物變更為式（2-2a）所表示的化合物，除此以外與比較例 7 同樣地進行而製備非水電解液。

【0117】（比較例 10）

將式（2-1a）所表示的化合物變更為式（2-2a）所表示的化合物，除此以外與比較例 8 同樣地進行而製備非水電解液。

【0118】（比較例 11）

將式（2-1a）所表示的化合物變更為式（2-4a）所表示的化合物，除此以外與比較例 7 同樣地進行而製備非水電解液。

【0119】（比較例 12）

將式（2-1a）所表示的化合物變更為式（2-4a）所表示的化合物，除此以外與比較例 8 同樣地進行而製備非水電解液。

【0120】 2.評價

（非水電解液二次電池的製作）

對作為正極活性物質的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、及作為導電性賦予劑的碳黑進行乾式混合。將所獲得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）的 N-甲基-2-吡咯啉酮（N-methyl-2-pyrrolidone，NMP）中，製作漿料。將所獲得的漿料塗佈於鋁金屬箔（方型，厚度 $20\text{ }\mu\text{m}$ ）的兩面。將塗膜乾燥而去除 NMP 後，將整體進行壓製，獲得包括作為正極集電體的鋁金屬箔、以及形成於該鋁金屬箔的兩面上的正極活性物質層的正極片。正極片中的固體成分比率以質量比計成為正極活性物質：導電性賦予劑：PVDF=92：5：3。

【0121】 使作為負極活性物質的石墨粉末、與作為黏合劑的苯乙烯丁二烯橡膠（Styrene Butadiene Rubber，SBR）及作為增黏劑的羧甲基纖維素（Carboxy Methyl Cellulose，CMC）均勻地分散於水中而製作漿料。將所獲得的漿料塗佈於銅箔（方形、厚度 $10\text{ }\mu\text{m}$ ）的單面。將塗膜乾燥而去除水後，將整體進行壓製，獲得包括作為負極集電體的銅箔、以及形成於該銅箔的單面上的負極活性物質層的負極片。負極片的固體成分比率以質量比計成為負極活性物質：CMC：SBR=98：1：1。

【0122】 將所製作的正極片及負極片依照負極片、包含聚乙烯的間隔件、正極片、包含聚乙烯的間隔件、負極片的順序積層，從而製成電池元件。將該電池元件以正極片及負極片的端部自袋中突出的方式，插入至由包括鋁（厚度 $40\text{ }\mu\text{m}$ ）以及被覆其兩面的樹脂層的層壓膜所形成的袋中。繼而，將實施例及比較例中所獲得

的各非水電解液注入至袋內。對袋進行真空密封，獲得片狀的非水電解液二次電池。進而，為了提高電極間的密接性，以玻璃板夾持片狀的非水電解液二次電池而進行加壓。

【0123】 於 25℃ 下，以相當於 0.2 C 的電流對所獲得的各非水電解液二次電池進行充電至 4.2 V 後，一邊於 45℃ 下保持 24 小時一邊實施老化。其後，於 25℃ 下，以相當於 0.2 C 的電流進行放電至 3 V 為止。接著，進行初期充放電而使電池穩定，所述初期充放電中重覆進行三個循環的以相當於 0.2 C 的電流充電至 4.2 V 為止、進而以相當於 0.2 C 的電流放電至 3 V 為止的操作。其後，進行以相當於 1 C 的電流進行充放電的初期充放電，測定其放電容量。將所獲得的值設為「初期容量」。進而，於初期充放電後，對充入了容量為初期容量的 50% 的電的非水電解液二次電池於 25℃ 下測定交流阻抗，將所獲得的值設為「初期電阻 (Ω)」。

【0124】 （放電容量維持率及電阻增加率的測定）

對於初期充放電後的各非水電解液二次電池，將充電速率設為 1 C、放電速率設為 1 C、充電終止電壓設為 4.2 V 且放電終止電壓設為 3 V 來進行 200 個循環的充放電循環試驗。其後，以 1 C 進行充放電而測定其放電容量，將所獲得的值設為「循環後容量」。進而，於循環試驗後，對充入了容量為循環後容量的 50% 的電的非水電解液二次電池於 25℃ 的環境下測定交流阻抗，將所獲得的值設為「循環後電阻 (Ω)」。表 2、表 3 及表 4 中示出各電池的放電容量維持率及電阻增加率。「放電容量維持率」為藉由式：

（循環後容量）/（初期容量）而算出的值，「電阻增加率」為藉由式：（循環後電阻）/（初期電阻）而算出的值。

【0125】（氣體產生量的測定）

與初期電阻的評價、放電容量維持率及電阻增加率的評價中使用的電池分開而準備包含實施例及比較例的各電解液的相同構成的非水電解液二次電池。於 25℃ 下，以相當於 0.2 C 的電流對該非水電解液二次電池進行充電至 4.2 V 後，一邊於 45℃ 下保持 24 小時一邊實施老化。其後，於 25℃ 下，以相當於 0.2 C 的電流進行放電至 3 V 為止。接著，重覆進行三個循環的以相當於 0.2 C 的電流充電至 4.2 V 為止、進而以相當於 0.2 C 的電流放電至 3 V 為止的操作以進行初期充放電，使電池穩定。對於初期充放電後的非水電解液二次電池，利用阿基米德法測定電池的體積，將所獲得的值設為「電池的初期體積（ cm^3 ）」。進而，對於初期充放電後的非水電解液二次電池，於在 25℃ 下以 1 C 進行充電至 4.2 V 為止後，於 60℃ 下保持 168 小時。其後，冷卻至 25℃，以 1 C 進行放電至 3 V 為止。其後，對於該非水電解液二次電池，利用阿基米德法測定電池的體積，將所獲得的值設為「電池的高溫保存後體積（ cm^3 ）」。表 2、表 3 及表 4 中示出各電池的「氣體產生量」。「氣體產生量」為藉由式：（高溫保存後體積）-（初期體積）而算出的值。

【0126】 [表 2]

	第一化合物		第二化合物		正極活性物質	放電容量維持率 (%)	電阻增加率	氣體產生量 (cm³)
	種類	含量 (質量%)	種類	含量 (質量%)				
實施例 1	(1-1)	1.0	(2-1a)	1.0	LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	94	1.2	0.06
實施例 2	(1-1)	2.0	(2-1a)	1.0		95	1.1	0.08
實施例 3	(1-1)	1.0	(2-1a)	2.0		95	1.1	0.12
實施例 4	(1-1)	1.0	(2-1b)	1.0		92	1.2	0.11
實施例 5	(1-6)	1.0	(2-1a)	1.0		92	1.2	0.10
實施例 6	(1-10)	1.0	(2-1a)	1.0		93	1.2	0.07
實施例 7	(1-1)	1.0	(2-2a)	1.0		95	1.2	0.09
實施例 8	(1-1)	2.0	(2-2a)	1.0		96	1.1	0.09
實施例 9	(1-6)	1.0	(2-2a)	1.0		94	1.3	0.10
實施例 10	(1-6)	1.0	(2-2a)	2.0		96	1.1	0.07
實施例 11	(1-10)	1.0	(2-2a)	1.0		93	1.2	0.12
實施例 12	(1-1)	1.0	(2-3a)	1.0		92	1.2	0.10
實施例 13	(1-1)	2.0	(2-3a)	1.0		93	1.1	0.07
實施例 14	(1-1)	1.0	(2-3a)	2.0		92	1.1	0.07
實施例 15	(1-6)	1.0	(2-3a)	1.0		92	1.2	0.09
實施例 16	(1-10)	1.0	(2-3a)	1.0		92	1.1	0.08
實施例 17	(1-1)	1.0	(2-4a)	1.0		92	1.2	0.08
實施例 18	(1-1)	2.0	(2-4a)	1.0		93	1.2	0.10
實施例 19	(1-6)	1.0	(2-4a)	1.0		94	1.0	0.07
實施例 20	(1-6)	1.0	(2-4a)	1.5		94	1.1	0.06
實施例 21	(1-10)	1.0	(2-4a)	1.0		93	1.1	0.09

【0127】 [表 3]

	第一化合物		第二化合物		正極活性物質	放電容量維持率 (%)	電阻增加率	氣體產生量 (cm ³)
	種類	含量 (質量%)	種類	含量 (質量%)				
比較例 1	-	-	-	-	LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	85	1.6	0.40
比較例 2	(1-1)	1.0	-	-		90	1.3	0.11
比較例 3	-	-	(2-1a)	1.0		86	1.5	0.45
比較例 4	-	-	(2-2a)	1.0		88	1.4	0.39
比較例 5	-	-	(2-3a)	1.0		86	1.3	0.20
比較例 6	-	-	(2-4a)	1.0		91	1.2	0.25

【0128】 [表 4]

	第二化合物				其他		正極活性物質	放電容量維持率 (%)	電阻增加率	氣體產生量 (cm ³)
	種類	含量 (質量%)	種類	含量 (質量%)	種類	含量 (質量%)				
比較例 7	(2-3a)	1.0	(2-1a)	1.0	-	-	LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	86	1.3	0.38
比較例 8	-	-	(2-1a)	1.0	SN	1.0		86	1.4	0.55
比較例 9	(2-3a)	1.0	(2-2a)	1.0	-	-		87	1.3	0.38
比較例 10	-	-	(2-2a)	1.0	SN	1.0		88	1.3	0.44
比較例 11	(2-3a)	1.0	(2-4a)	1.0	-	-		91	1.2	0.22
比較例 12	-	-	(2-4a)	1.0	SN	1.0		90	1.2	0.54

【0129】 4.正極活性物質的影響

關於一部分實施例及比較例的非水電解液，將正極活性物質變更為 LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂，與上述同樣地製作及評價非水電解液二次電池。將結果表示於表 5 及表 6 中。

【0130】 [表 5]

	第一化合物		第二化合物		正極活性物質	放電容量維持率 (%)	電阻增加率	氣體產生量 (cm ³)
	種類	含量 (質量%)	種類	含量 (質量%)				
實施例 1	(1-1)	1.0	(2-1a)	1.0	LiNi _{0.8} Co _{0.1} Mn _{0.1} O ₂	90	1.5	0.8
實施例 5	(1-6)	1.0	(2-1a)	1.0		92	1.5	0.6
實施例 9	(1-6)	1.0	(2-2a)	1.0		94	1.4	0.4
實施例 15	(1-6)	1.0	(2-3a)	1.0		90	1.5	0.5
實施例 19	(1-6)	1.0	(2-4a)	1.0		94	1.3	0.3
實施例 11	(1-10)	1.0	(2-2a)	1.0		93	1.3	0.4
實施例 16	(1-10)	1.0	(2-3a)	1.0		91	1.4	0.5
實施例 21	(1-10)	1.0	(2-4a)	1.0		95	1.3	0.4
比較例 1	-	-	-	-		80	2.5	2.2
比較例 2	(1-1)	1.0	-	-		86	1.7	1.0
比較例 3	-	-	(2-1a)	1.0		82	2.3	2.4
比較例 4	-	-	(2-2a)	1.0		84	2.2	2.2
比較例 5	-	-	(2-3a)	1.0		81	2.0	1.6
比較例 6	-	-	(2-4a)	1.0		83	1.7	1.3

【0131】 [表 6]

	第二化合物				其他		正極活性物質	放電容量維持率 (%)	電阻增加率	氣體產生量 (cm ³)
	種類	含量 (質量%)	種類	含量 (質量%)	種類	含量 (質量%)				
比較例 7	(2-3a)	1.0	(2-1a)	1.0	-	-	LiNi _{0.8} Co _{0.1} Mn _{0.1} O ₂	82	2.1	2.2
比較例 8	-	-	(2-1a)	1.0	SN	1.0		82	2.2	2.8
比較例 9	(2-3a)	1.0	(2-2a)	1.0	-	-		83	2.1	2.1
比較例 10	-	-	(2-2a)	1.0	SN	1.0		84	2.1	2.4
比較例 11	(2-3a)	1.0	(2-4a)	1.0	-	-		83	1.7	1.1
比較例 12	-	-	(2-4a)	1.0	SN	1.0		82	1.7	1.4

【0132】 根據該些實驗結果確認到，藉由第一化合物及第二化合物的組合，可獲得長壽命且氣體產生得到抑制的蓄電裝置。

【符號說明】

【0133】

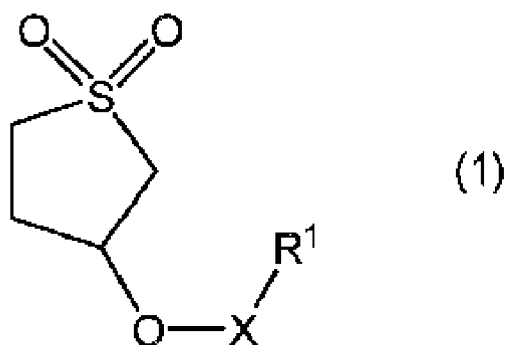
- 1：蓄電裝置（非水電解液二次電池）
- 2：正極集電體
- 3：正極活性物質層
- 4：正極板
- 5：負極集電體
- 6：負極活性物質層
- 7：負極板
- 8：非水電解液
- 9：間隔件

【發明申請專利範圍】

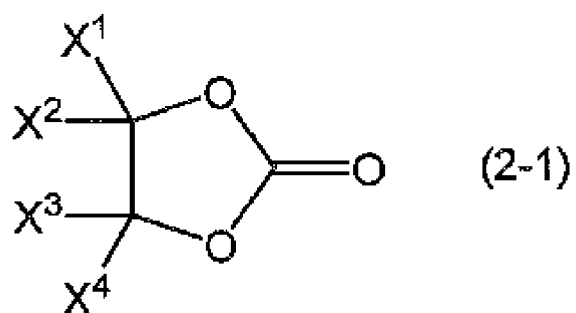
【第1項】 一種非水電解液用添加劑，含有：

下述式（1）所表示的第一化合物；以及

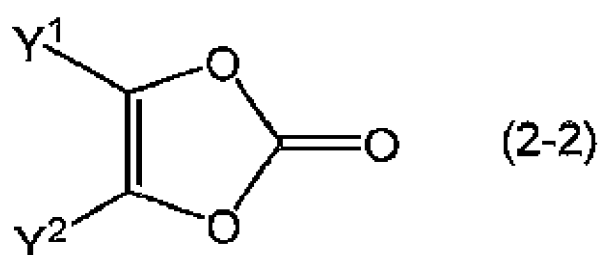
第二化合物，選自由下述式（2-1）所表示的化合物、下述式（2-2）所表示的化合物、下述式（2-3）所表示的化合物、及下述式（2-4）所表示的化合物所組成的群組中的至少一種，



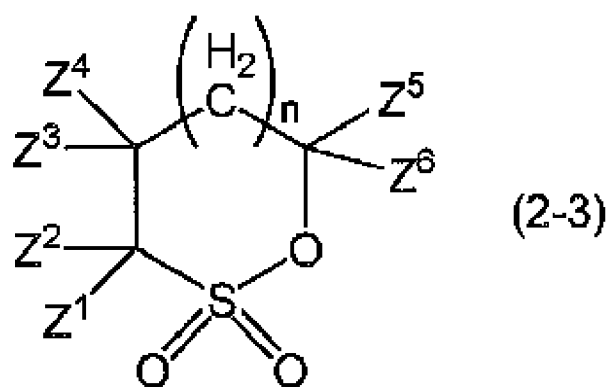
[式（1）中，X 表示磺醯基或羰基，R¹ 表示可經取代的碳數 1～4 的烷基、可經取代的碳數 2～4 的烯基、可經取代的碳數 2～4 的炔基、可經取代的芳基、可經取代的碳數 1～4 的烷氧基、可經取代的碳數 2～4 的烯氧基、可經取代的碳數 2～4 的炔氧基、或可經取代的芳氧基]



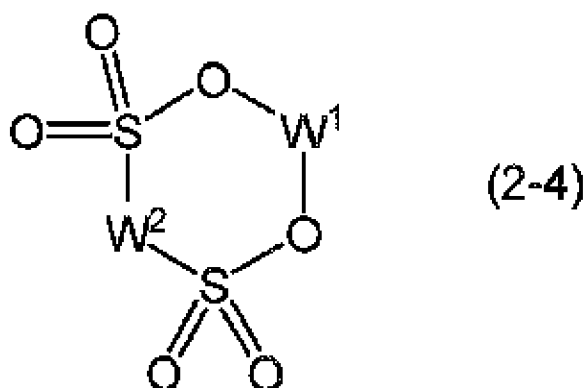
[式 (2-1) 中， X^1 、 X^2 、 X^3 及 X^4 分別獨立地表示氫原子、氟原子、氯原子、乙烯基、烯丙基、或可經鹵素原子取代的碳數 1 ~ 3 的烷基]



[式 (2-2) 中， Y^1 及 Y^2 分別獨立地表示氫原子、氟原子、氯原子、或可經鹵素原子取代的碳數 1 ~ 3 的烷基]



[式(2-3)中， Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 、 Z^5 及 Z^6 分別獨立地表示氫原子、氟原子、氯原子、或可經鹵素原子取代的碳數1~3的烷基， n 表示0或1]



[式(2-4)中， W^1 及 W^2 分別獨立地表示可分支的經取代或未經取代的碳數1~3的伸烷基、可分支的經取代或未經取代的碳數1~3的全氟伸烷基、或者可分支的經取代或未經取代的碳數1~3的氟伸烷基]。

【第2項】如申請專利範圍第1項所述的非水電解液用添加劑，其中，式(1)中的 R^1 為可經鹵素原子、芳基或鹵化芳基取代的碳數1~3的烷基，可經鹵素原子取代的碳數2~4的烯基，可經鹵素原子取代的碳數2~4的炔基，或者可經鹵素原子、烷基或鹵化烷基取代的芳基。

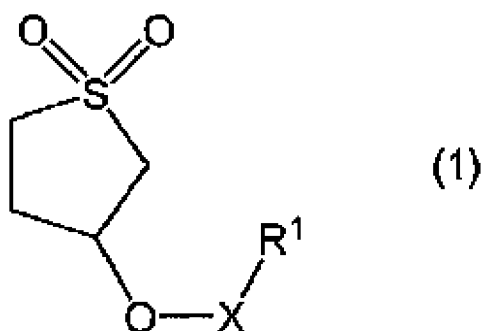
【第3項】如申請專利範圍第1項或第2項所述的非水電解液用添加劑，其中，式(2-1)中的 X^1 、 X^2 、 X^3 及 X^4 分別獨立地為氫原

子或氟原子，式(2-2)中的 Y^1 及 Y^2 分別獨立地為氫原子或甲基，式(2-3)中的 n 為 0， Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 、 Z^5 及 Z^6 分別獨立地為氫原子或甲基，式(2-4)中的 W^1 及 W^2 分別獨立地為碳數 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。

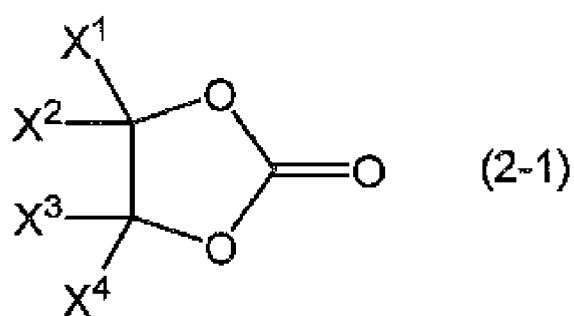
【第4項】一種非水電解液，含有：

下述式(1)所表示的第一化合物；

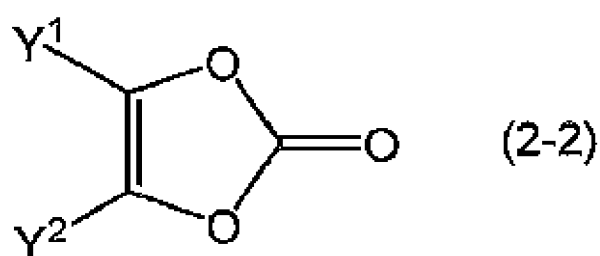
第二化合物，選自由下述式(2-1)所表示的化合物、下述式(2-2)所表示的化合物、下述式(2-3)所表示的化合物、及下述式(2-4)所表示的化合物所組成的群組中的至少一種；以及電解質，



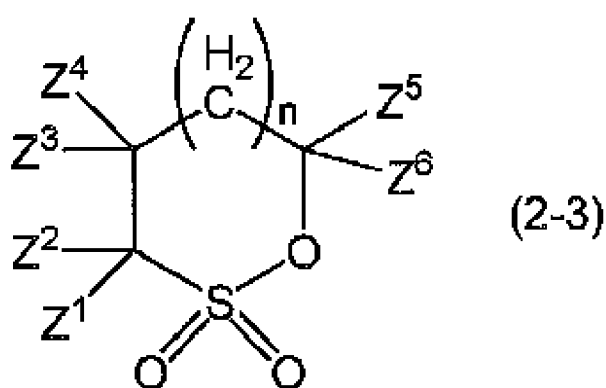
[式(1)中， X 表示磺醯基或羰基， R^1 表示可經取代的碳數 1~4 的烷基、可經取代的碳數 2~4 的烯基、可經取代的碳數 2~4 的炔基、可經取代的芳基、可經取代的碳數 1~4 的烷氧基、可經取代的碳數 2~4 的烯氧基、可經取代的碳數 2~4 的炔氧基、或可經取代的芳氧基]



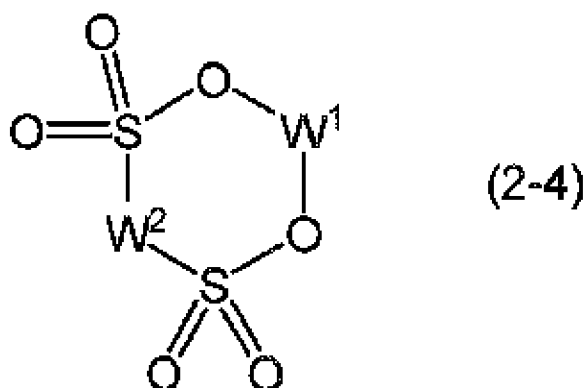
[式 (2-1) 中， X^1 、 X^2 、 X^3 及 X^4 分別獨立地表示氫原子、氟原子、氯原子、乙烯基、烯丙基、或可經鹵素原子取代的碳數 1 ~ 3 的烷基]



[式 (2-2) 中， Y^1 及 Y^2 分別獨立地表示氫原子、氟原子、氯原子、或可經鹵素原子取代的碳數 1 ~ 3 的烷基]



[式(2-3)中， Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 、 Z^5 及 Z^6 分別獨立地表示氫原子、氟原子、氯原子、或可經鹵素原子取代的碳數1~3的烷基， n 表示0或1]



[式(2-4)中， W^1 及 W^2 分別獨立地表示可分支的經取代或未經取代的碳數1~3的伸烷基、可分支的經取代或未經取代的碳數1~3的全氟伸烷基、或者可分支的經取代或未經取代的碳數1~3的氟伸烷基]。

【第5項】如申請專利範圍第4項所述的非水電解液，其中以非水電解液總量為基準，所述第一化合物的含量為0.05質量%~5質量%，

所述式(2-1)所表示的化合物的含量、所述式(2-2)所表示的化合物的含量、所述式(2-3)所表示的化合物的含量、及所述式(2-4)所表示的化合物的各自的含量在各化合物包含於所述非水電解液中的情況下，以非水電解液總量為基準而為0.05質量

%～5 質量%，

所述非水電解液更含有作為與所述第一化合物及所述第二化合物不同的化合物的非水溶媒。

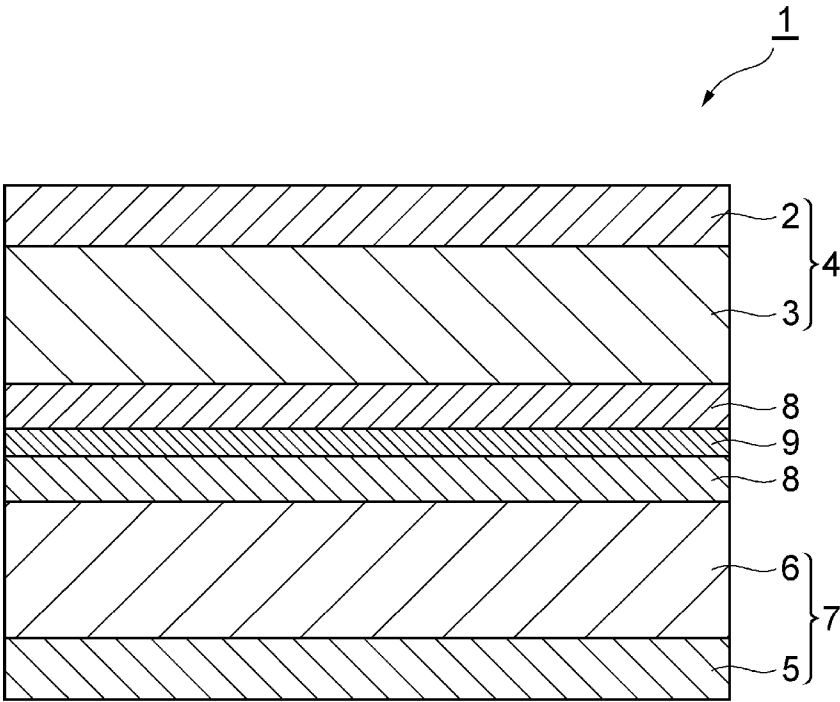
【第6項】 如申請專利範圍第 4 項或第 5 項所述的非水電解液，其中所述電解質包含鋰鹽。

【第7項】 一種蓄電裝置，其包括如申請專利範圍第 4 項至第 6 項中任一項所述的非水電解液、包含正極活性物質的正極、以及包含負極活性物質的負極。

【第8項】 如申請專利範圍第 7 項所述的蓄電裝置，其中所述正極活性物質為 $\text{Li}_z\text{Ni}_{(1-x-y)}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$ (x 、 y 及 z 表示滿足 $0.01 \leq x \leq 0.20$ 、 $0 \leq y \leq 0.20$ 、及 $0.97 \leq z \leq 1.20$ 的數值， M 表示選自由 Mn 、 V 、 Mg 、 Mo 、 Nb 及 Al 所組成的群組中的至少一種元素) 所表示的含鋰複合氧化物。

【第9項】 如申請專利範圍第 7 項所述的蓄電裝置，其中所述正極活性物質為 $\text{Li}_z\text{Co}_{(1-x)}\text{M}_x\text{O}_2$ (x 及 z 為滿足 $0 \leq x \leq 0.1$ 、及 $0.97 \leq z \leq 1.20$ 的數值， M 表示選自由 Mn 、 Ni 、 V 、 Mg 、 Mo 、 Nb 及 Al 所組成的群組中的至少一種元素) 所表示的含鋰複合氧化物。

【發明圖式】



【圖 1】