



(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 201214838 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：100127523

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 08 月 03 日

(51)Int. Cl. : *H01M10/056 (2010.01)*

H01M10/052 (2010.01)

(30)優先權：2010/08/05 日本

2010-176280

(71)申請人：和光純藥工業股份有限公司 (日本) WAKO PURE CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.
(JP)

日本

(72)發明人：岡本訓明 OKAMOTO, KUNIAKI (JP)；角野元重 SUMINO, MOTOSHIGE (JP)；
綿引勉 WATAHIKI, TSUTOMU (JP)；大久保幸輝 OHKUBO, KOUKI (JP)；池田
樹子 IKEDA, TATSUKO (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：12 項 圖式數：0 共 151 頁

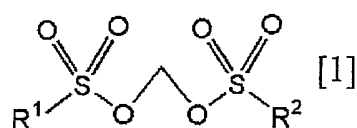
(54)名稱

非水系電解液及使用該電解液之非水系電解液電池

NON-AQUEOUS ELECTROLYTE, AND NON-AQUEOUS ELECTROLYTE CELL USING THE
SAME

(57)摘要

本發明之課題在於提供一種新穎的非水系電解液，其製造方法，及使用該電解液之電池。該非水系電解液係使用亞甲基雙磺酸酯衍生物，減低電池之初期不可逆容量，更且改善循環特性、電氣容量、保存特性等電池特性。本發明為解決上述課題，為下列< 1 >至< 3 >之發明：< 1 >包含下列(1)至(3)之非水系電解液：(1)含有選自環狀碳酸酯、鏈狀碳酸酯及環狀羧酸酯之至少 1 種的非水系溶媒(2)電解質鹽，係可溶解至該非水系溶媒之鋰鹽(3)以下列通式[1]表示之亞甲基雙磺酸酯衍生物



< 2 >特徵為將鋰鹽溶解至非水系溶媒中，其次，使前述之亞甲基雙磺酸酯衍生物溶解之非水系電解液的製造方法< 3 >具備(i)上述< 1 >所述之非水系電解液、(ii)負極、(iii)正極、及(iv)隔膜之非水系電解液電池。



(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 201214838 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：100127523

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 08 月 03 日

(51)Int. Cl. : *H01M10/056 (2010.01)*

H01M10/052 (2010.01)

(30)優先權：2010/08/05 日本

2010-176280

(71)申請人：和光純藥工業股份有限公司 (日本) WAKO PURE CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.
(JP)

日本

(72)發明人：岡本訓明 OKAMOTO, KUNIAKI (JP)；角野元重 SUMINO, MOTOSHIGE (JP)；
綿引勉 WATAHIKI, TSUTOMU (JP)；大久保幸輝 OHKUBO, KOUKI (JP)；池田
樹子 IKEDA, TATSUKO (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：12 項 圖式數：0 共 151 頁

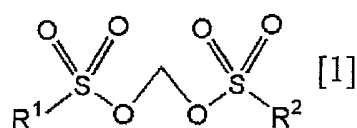
(54)名稱

非水系電解液及使用該電解液之非水系電解液電池

NON-AQUEOUS ELECTROLYTE, AND NON-AQUEOUS ELECTROLYTE CELL USING THE
SAME

(57)摘要

本發明之課題在於提供一種新穎的非水系電解液，其製造方法，及使用該電解液之電池。該非水系電解液係使用亞甲基雙磺酸酯衍生物，減低電池之初期不可逆容量，更且改善循環特性、電氣容量、保存特性等電池特性。本發明為解決上述課題，為下列< 1 >至< 3 >之發明：< 1 >包含下列(1)至(3)之非水系電解液：(1)含有選自環狀碳酸酯、鏈狀碳酸酯及環狀羧酸酯之至少 1 種的非水系溶媒(2)電解質鹽，係可溶解至該非水系溶媒之鋰鹽(3)以下列通式[1]表示之亞甲基雙磺酸酯衍生物



< 2 >特徵為將鋰鹽溶解至非水系溶媒中，其次，使前述之亞甲基雙磺酸酯衍生物溶解之非水系電解液的製造方法< 3 >具備(i)上述< 1 >所述之非水系電解液、(ii)負極、(iii)正極、及(iv)隔膜之非水系電解液電池。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關一種新穎的非水系電解液、其製造方法，及使用該電解液之非水系電解液電池，該非水系電解液係使用亞甲基雙磺酸酯（methylene bis sulfonate）衍生物，得以減低電池之初期不可逆容量，更且可改善循環特性、電氣容量、保存特性等之電池特性。

【先前技術】

近年，伴隨行動電話及筆記型電腦等所代表可攜式電子終端等之各式各樣小型可攜式電子機器的普及，該等電源之二次電池發揮了重要的作用。

鋰二次電池被廣泛使用於例如行動電話及筆記型電腦等電子機器之電源、電動汽車及電力貯藏用之電源等，主要係由正極、非水系電解液及負極所構成。

構成鋰二次電池之正極者，已知如 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 LiFePO_4 等。使用該等正極材料之鋰二次電池在充電狀態變成高溫時，因為位於正極材料及非水系電解液之界面之非水系電解液中的非水系溶媒會局部地發生一部分氧化分解，故藉由此生成之分解物或氣體會阻礙電池原本之電氣化學反應，結果係報告為使得循環特性等電池性能降低。

再者，作為負極，已知例如金屬鋰、可吸藏及放出鋰之金屬化合物（例如金屬單體、氧化物、鋰合金等）、碳材料等，特別是使用焦炭、人造石墨、天然石墨等可吸藏/

放出鋰之碳材料的鋰二次電池正廣泛實用化中。

使用例如天然石墨及人造石墨等高結晶化碳材料作為負極材料的鋰二次電池，因為非水系電解液中之非水系溶媒於充電時在負極表面被還原分解，因此生成之分解物或氣體會阻礙電池原本之電氣化學反應，故被報告為使循環特性降低。再者，例如使用鋰金屬及其合金、錫、矽等金屬單體及氧化物作為負極材料的鋰二次電池，因為初期容量雖高，在循環中卻會促進負極材料微粉化而較碳材料負極加速引起非水系溶媒之還原分解，故已知結果係隨著電池之初期不可逆容量的增加而降低第 1 循環充的放電效率，連帶大幅度降低如電池容量或循環特性之電池性能。

如所述，當負極材料微粉化或非水系溶媒之分解物蓄積時，則變得成不能順暢對負極吸藏及放出鋰，結果係有顯著降低循環特性等電池特性的問題。

如上述，通常鋰二次電池有著因在正極上或負極上進行分解非水系電解液時生成之分解物或氣體而阻礙鋰離子移動、或因電池膨脹致使電池性能降低的原因。

另一方面，裝載鋰二次電池之電子機器日益進展成多功能化，電力消耗量趨於增大。隨之，鋰二次電池也日益進展成高容量化，例如藉由提高電極密度、減少電池內浪費的空間容積/死角等改良，而有使得電池內非水系電解液所佔體積變小，導致少量非水系電解液之分解大為影響電池性能之降低的問題。

更且，近年來之現狀為，以電動汽車用或混合式

(Hybrid) 電動汽車用之新電源而言，由輸出密度之點，係將活性碳等使用於電極的電雙層電容器 (Double Layer capacitor)；由能源密度及出力密度觀點，正進行開發組合有鋰離子二次電池與電雙層電容器的蓄電原理，稱作混合式電容器 (將藉由鋰之吸藏/放出的容量與電雙層容量兩者進行活用) 之蓄電裝置，而為更求提升循環特性等。

為求提升非水系電解液電池之特性，不僅是負極及正極之特性，亦求提升擔任鋰離子輸送的非水系電解液之特性。

現狀之非水系電解液二次電池的非水系電解液者，係使用將例如 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、

$\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ 等鋰鹽 (電解質鹽) 混合至非質子性有機溶媒之非水系溶液。

將例如 LiBF_4 、 LiPF_6 等溶解至非水系溶媒之非水系電解液，係例如顯示鋰離子的輸送之導電率為高，而且因為 LiBF_4 、 LiPF_6 之氧化分解電壓為高，故已知在高電壓係屬安定。因此，此種非水系電解液二次電池，有助於引出所謂高電壓、高能量密度之特徵 (專利文獻 1)。

然而，由溶解有作為鋰鹽 LiBF_4 、 LiPF_6 的非水系溶媒所形成之非水系電解液，因此等之電解質熱安定性差，故有於 60°C 以上的高溫環境下鋰鹽會分解生成氫氟酸 (HF) 之問題。此氫氟酸因會引起在電池中負極之例如分解碳質材料等現象，故隨著此種非水系電解液製備之二次電池的初期不可逆容量增加，不僅會引起因第 1 循環充放電效率

降低等問題所致之電池容量降低，而且在高溫環境下電池內部電阻增大，而有大幅降低充放電循環壽命等電池性能之問題。

再者，非水系電解液中將該鋰鹽溶解之非質子性有機溶媒者，主要使用例如碳酸伸乙酯（ethylene carbonate）、碳酸伸丙酯、碳酸二甲酯（dimethyl carbonate）等碳酸酯類，其中以將電解質溶解性高的高介電率溶媒與低黏性溶媒組合成之混合溶媒為較佳。高介電率溶媒因黏度高，離子輸送非常遲，因此需將其黏度降下以提高離子輸送能力、提高離子傳導度。具體而言，即使用高介電率溶媒，例如碳酸伸乙酯、碳酸伸丙酯等環狀碳酸酯；與低黏性溶媒，例如碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲酯乙酯等鏈狀碳酸酯之混合溶媒，含有該物之電解液可得到高離子傳導度。

然而，當使用如碳酸伸乙酯之環狀碳酸酯與碳酸二甲酯或碳酸甲酯乙酯等鏈狀碳酸酯的混合溶媒時，在電極上會因鏈狀碳酸酯引起酯交換反應，其中間物將會生成如甲氧基或乙氧基之烷氧基自由基（alkoxide radical）。因藉由此種酯類交換生成的該等自由基係強力親核劑，會促進環狀碳酸酯之碳酸伸乙酯、碳酸伸丙酯等的開環/分解，使其生成氣體；或者將正極活性物質之金屬溶解，破壞結晶構造，而其結果係造成電池之初期不可逆容量增加，而有如電池容量及循環壽命之電池特性隨之降低等問題。

例如，在石墨負極之鋰離子插入電位為 0.3V

(vs. Li^+/Li) 附近，於此電位可使大部份有機溶媒分解。因而，於首次充電時使用碳酸伸乙酯等電解液的還原分解反應係發生於 1.0V 附近。因電解液的分解生成物會在石墨負極上形成表面被覆膜，抑制第 2 循環以後電解液的還原分解，故第 2 循環以後之充放電效率幾乎為 100%。但是，由於在首次充電時會因表面被覆膜的生成而產生不可逆容量，故正熱烈展開為將電解液最適化而尋求減低上述電池的不可逆容量之研究開發。(非專利文獻 1)

由上述，非水系電解液二次電池除了伴隨電池之初期不可逆容量增加而初期充放電效率降低等問題之外，有因為高溫保存時或重複充放電引起電氣容量降低或內部電阻上升之問題，因此，為求提升非水系電解液二次電池之安定性或各種電池特性，已提案有種種添加劑。

關於使用如高結晶度石墨系負極之二次電池，已提案例如含有碳酸伸乙烯酯 (vinylene carbonate)、碳酸乙烯基乙烯酯 (vinylethylene carbonate) 等非水系電解液 (專利文獻 2 及專利文獻 3)；使用碳負極之二次電池，已提案例如含有 1,3-丙烷磺內酯 (1,3-propane sultone) 及丁烷磺內酯之非水系電解液等 (專利文獻 4)。

碳酸伸乙烯酯或碳酸乙烯基乙烯酯等具有不飽和基之環狀碳酸酯化合物或是 1,3-丙烷磺內酯或丁烷磺內酯等磺內酯化合物之電解液者，因為係藉由此等添加劑在負極表面進行聚合/還原分解，於負極表面形成抑制電解液之還原分解之安定的被覆膜，故藉由此反應被覆膜層覆蓋負極

表面，可抑制於負極表面發生之溶媒分解等副反應，其結果係使伴隨電池之初期不可逆容量增加之第 1 循環充放電效率降低等問題得以改善。因此，含有此等添加劑之電解液，雖在使用任何負極時皆能得到一定效果，惟特別是對於高結晶性之天然石墨或人造石墨的負極而言，由於碳酸伸乙烯酯顯示對石墨層剝離之抑制效果，故此等物已被廣泛使用於電池負極上之電解液添加劑。

另一方面，除了上述之磺內酯化合物或具有不飽和基之環狀碳酸酯化合物以外，也有報告係於負極上形成被覆膜之添加劑。可列舉如含有丙二醇二甲烷磺酸酯 (propyleneglycol dimethane sulfonate)、1,4-丁二醇二甲烷磺酸酯 (1,4-butanediol dimethane sulfonate) 等二磺酸酯 (disulfonic acid ester) 衍生物作為添加劑之電解液 (專利文獻 5、專利文獻 6、專利文獻 7 及專利文獻 8)；例如含有乙二醇二甲烷磺酸酯等二磺酸酯衍生物與甲基磺酸甲酯等磺酸酯衍生物兩者之電解液 (專利文獻 9 及專利文獻 10)；例如含有含氟之磺酸酯化合物之電解液 (專利文獻 11 及專利文獻 12) 等。

然而，例如前述二磺酸酯衍生物或磺酸酯衍生物、含氟之磺酸酯化合物等，在負極上形成被覆膜的能力並不充分，而有雖抑制非水系電解液之還原分解卻無法形成充分的被覆膜之問題點，而且其被覆膜之耐久性並不充分。結果，發生了初期不可逆容量增加、第 1 循環充放電效率降低等問題。但即使為求改善此點而將二磺酸酯衍生物過剩

添加至非水系電解液中，在負極上生成之被覆膜成分的電阻變高，反而會有導致電池性能降低之問題。因此，添加此等添加劑至電解液，對提升使電池特性與非水系電解液之成本、其他環境面、製造步驟等全面平衡而言仍不充分。

再者，在調合非水系電解液時，由於前述鋰鹽溶解、調合時的發熱，非水系電解液本身之溫度上升，而有非水系電解液中鋰鹽與系內水分反應，進行分解而生成氫氟酸(HF)等游離酸的問題。特別是調合含有上述之磺內酯化合物或二磺酸酯衍生物等的非水系電解液時，由於調合時之溫度上升而促進前述副反應，或是對磺內酯化合物、及二磺酸酯衍生物、或含有氟之磺酸酯化合物的本身分解等，結果會導致有非水系電解液中之游離酸變高等問題，故需防止非水系電解液之溫度上升，防止非水系電解液之劣化。

關於含有磺酸酯系化合物之電解液，例如於專利文獻 13（韓國專利公開第 10-2009-0040214 號），揭示使用磺酸酯系化合物者，而該磺酸酯基係具有 2 個以上之烯基作為取代基。在此文獻之實施例使用於實際合成之化合物，為雙（烯丙基磺醯基）乙烷、雙（2-丁烯基磺醯基）乙烷、1,1,1- 參（烯丙基磺醯基甲基）丙烷（1,1,1-tris（allylsulfonylmethyl）propane）、肆（烯丙基磺醯基）新戊烷（（tetrakis（allylsulfonyl）neopentane））等，複數之磺酸酯基係以碳數 2 以上之烴鏈結合者。然而，使用含有此種磺酸酯系化合物之電解液所製作的鋰電池，係有著與未加添加劑時相比而第一循環充放電效率等初期特性並無

顯著改善之問題。

由於以上所述，正進行關於可滿足如上述之對鋰鹽相關問題、對非水系溶媒相關問題雙方之非水系電解液之檢討，而現狀為正進行檢討使非水系電解液構成要素（非水系溶媒、鋰鹽、添加劑等）之各種負面效果難於顯現的較佳組合、開發新穎的添加劑、以及利用該物之配方等。

先前技術文獻

專利文獻

專利文獻 1：日本特開平 10-27625 號公報

專利文獻 2：日本特開平 8-045545 號公報

專利文獻 3：日本特開 2001-6729 號公報

專利文獻 4：日本特開平 10-50342 號公報

專利文獻 5：日本特開 2001-313071 號公報

專利文獻 6：日本特開 2008-218425 號公報

專利文獻 7：日本特開 2003-217654 號公報

專利文獻 8：國際公開 WO2008/133112 號

專利文獻 9：日本特開 2007-080620 號公報

專利文獻 10：日本特開 2007-095380 號公報

專利文獻 11：日本特開 2003-331920 號公報

專利文獻 12：日本特開 2006-339020 號公報

專利文獻 13：韓國專利公開第 10-2009-0040214 號

專利文獻

非專利文獻 1：「鋰離子電池 這 15 年與未來技術」

CMC 出版，2008 年 12 月 25 日，第 1 刷發行，54 頁，第

1 至第 8 行

【發明內容】

(發明欲解決之課題)

本發明係鑑於如上述狀況所成者，目的係提供一種非水系電解液，其製造方法及該非水系電解液電池。該非水系電解液為提升電池之第 1 循環充放電效率、初期特性、循環特性/高溫保存特性，而含有亞甲基雙磺酸酯衍生物所成者。

(解決課題之手段)

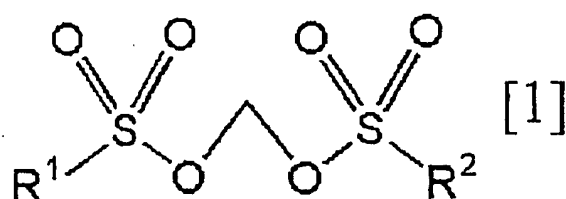
本發明係：

<1> 一種非水系電解液，其係包含下列 (1) 至 (3) 之非水系電解液所成者：

(1) 含有選自環狀碳酸酯、鏈狀碳酸酯及環狀羧酸酯之至少 1 種非水系溶媒；

(2) 電解質鹽，係可溶解至該非水系溶媒之鋰鹽者；

(3) 以下列通式[1]表示之亞甲基雙磺酸酯衍生物



(式中， R^1 及 R^2 係各自獨立地表示可具有取代基之碳數 1 至 6 之烷基、碳數 1 至 6 之鹵化烷基 (haloalkyl)、可具有取代基之碳數 2 至 8 之烯基 (alkenyl)、碳數 2 至 8 之炔基 (alkynyl)、碳數 1 至 6 之烷氧基 (alkoxy)、碳數 7 至

15 之芳烷基 (aralkyl)、或可具有取代基之雜環基。)

<2> 一種非水系電解液之製造方法，其特徵係使鋰鹽溶解於非水系溶媒，其次，使上述通式[1]表示之亞甲基雙磺酸酯衍生物溶解者。

<3> 一種非水系電解液電池，其係具備 (i) 上述 <1> 所述之非水系電解液、(ii) 負極、(iii) 正極、及 (iv) 隔膜 (separator)。

(發明之效果)

本發明之非水系電解液因為可抑制電解液之還原分解，具有良好的被覆膜形成效果，故經由使初期不可逆容量減低，電池之第 1 循環充放電效率、初期特性變成良好，在高溫下為安定。因此，若將此非水系電解液用作鋰二次電池用非水系電解液，不僅高溫保存特性可為良好，而且可提供能抑制在電池內部產生氣體的非水系電解液電池。更且，即使重複充放電循環，因為可維持電池製作時之初期容量，故能提供具有良好循環特性的非水系電解液電池。

本發明之非水系電解液的製造方法，因為能抑制游離酸之生成，防止非水系電解液之劣化，故可維持其品質，提供良好的非水系電解液。

【實施方式】

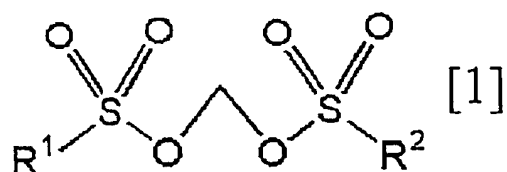
首先，說明本發明之非水系電解液。

1. 亞甲基雙磺酸酯衍生物

本發明中使用之亞甲基雙磺酸酯衍生物，係

下列通式[1]所示者 (以下，略稱為本發明之亞甲基雙

磺酸酯衍生物的情形)。



(式中, R^1 及 R^2 係各自獨立地表示可具有取代基之碳數 1 至 6 之烷基、碳數 1 至 6 之鹵化烷基、可具有取代基之碳數 2 至 8 之烯基、碳數 2 至 8 之炔基、碳數 1 至 6 之烷氧基、碳數 7 至 15 之芳烷基、或可具有取代基之雜環基。)

通式[1]中, R^1 及 R^2 所表示可具有取代基之碳數 1 至 6 的烷基, 其烷基係直鏈狀、分枝狀或環狀之任一種皆可, 其中以直鏈狀或環狀者較佳, 通常碳數 1 至 6, 較佳可舉 1 至 4 者, 具體而言, 可列舉例如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基、異戊基、第二戊基、第三戊基、新戊基、1-甲基戊基 (1-methylpentyl)、正己基、異己基、第二己基、第三己基、新己基、環丙基、環丁基、環戊基、環己基等, 其中以甲基、乙基、正丙基、正丁基、環丙基等為更佳。

作為可具有取代基之碳數 1 至 6 之烷基之取代基, 可列舉如醯基 (acyl)、烷氧基、氰基 (cyano)、硝基、芳氧基 (aryloxy)、醯氧基 (acyloxy) 等。

作為具有取代基之碳數 1 至 6 之烷基之取代基, 所舉醯基, 可舉通常碳數為 2 至 6 者, 具體而言, 可列舉如乙醯基、丙醯基 (propionyl)、丁醯基 (butyryl)、異丁醯基、戊醯基 (valeryl)、異戊醯基、三甲基乙醯基 (pivaloyl)

等。

作為具有取代基碳數 1 至 6 之烷基之取代基，所舉烷氧基係直鏈狀、分枝狀或環狀之任一種皆可，可舉通常碳數為 1 至 4 者，具體而言，可列舉如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、異丁氧基、第二丁氧基、第三丁氧基等。

作為具有取代基之碳數 1 至 6 之烷基的取代基，所舉烯丙氧基可舉通常碳數為 6 至 10 者，具體而言，可列舉如苯氧基、萘氧基 (naphthyloxy) 等。

作為具有取代基之碳數 1 至 6 之烷基的取代基所舉醯氧基，係直鏈狀、分枝狀或環狀之任一種皆可，可舉通常碳數為 2 至 6，較佳為 2 至 3 之羧酸來源者，具體而言，可列舉如乙醯氧基、丙醯氧基 (propionyloxy)、丁醯氧基 (butyryloxy)、異丁醯氧基、戊醯氧基 (valeryloxy)、異戊醯氧基、三甲基乙醯氧基等飽和脂肪族羧酸來源者；例如丙烯醯氧基 (acryloyloxy)、丙炔醯氧基 (propioloyloxy)、甲基丙烯醯氧基 (methacryloyloxy)、巴豆醯氧基 (crotonoyloxy)、異巴豆醯氧基、戊烯醯氧基 (pentenoyloxy)、己烯醯氧基 (Hexenoyloxy) 等不飽和脂肪族羧酸來源者等。

具有取代基碳數 1 至 6 之烷基的較佳具體例者，可列舉例如氰甲基 (cyanomethyl)、2-氰乙基、甲氧甲基 (methoxymethyl)、2-甲氧乙基等。

R^1 及 R^2 所表示碳數 1 至 6 之鹵化烷基係直鏈狀、分

枝狀或環狀之任一種皆可，通常係碳數為 1 至 6，較佳為 1 至 4，更佳為 1 至 2 之烷基之氫原子的一部分或全部經鹵原子（例如氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等）取代者。具體而言，可列舉例如氟甲基（fluoromethyl）、三氟甲基、2-氟乙基、五氟乙基（pentafluoroethyl）、3-氟丙基、三氟丙基、雙（三氟甲基）甲基（di(trifluoromethyl)methyl）、七氟丙基、4-氟丁基、九氟丁基、5-氟戊基、2,2,3,3,4,4,5,5-八氟戊基（ $\text{CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{H}$ ）、全氟戊基（perfluoropentyl）、6-氟己基、全氟己基、全氟庚基、全氟辛基、氯甲基（chloromethyl）、三氯甲基、2-氯乙基、五氯乙基（pentachloroethyl）、3-氯丙基、三氯丙基、二（三氯甲基）甲基（di(trichloromethyl)methyl）、七氯丙基、4-氯丁基、九氯丁基、5-氯戊基、2,2,3,3,4,4,5,5-八氯戊基（ $\text{CH}_2(\text{CCl}_2)_4\text{H}$ ）、全氯戊基（perchloropentyl）、6-氯己基、全氯己基、全氯庚基、全氯辛基、溴甲基（bromomethyl）、三溴甲基、2-溴乙基、五溴乙基（pentabromoethyl）、3-溴丙基、三溴丙基、二（三溴甲基）甲基（di(tribromomethyl)methyl）、七溴丙基、4-溴丁基、九溴丁基、5-溴戊基、2,2,3,3,4,4,5,5-八溴戊基（ $\text{CH}_2(\text{CBr}_2)_4\text{H}$ ）、全溴戊基（perbromopentyl）、6-溴己基、全溴己基、全溴庚基、全溴辛基、碘甲基（iodomethyl）、三碘甲基、2-碘乙基、五碘乙基（pentaiodoethyl）、3-碘丙基、三碘丙基、二（三碘甲基）甲基（di(triiodomethyl)methyl）、七碘丙基、4-碘丁基、九碘丁基、5-碘戊基、2,2,3,3,4,4,5,5-八碘戊基（ $\text{CH}_2(\text{CI}_2)_4\text{H}$ ）、全碘戊基（periodiopentyl）、6-碘己基、全碘己基、全碘庚基、全碘辛基。

₄H)、全碘戊基 (periodopentyl)、6-碘己基、全碘己基、全碘庚基、全碘辛基等，其中以三氟甲基為較佳。

R^1 及 R^2 所表示碳數 1 至 6 之烷氧基係直鏈狀、分枝狀或環狀之任一種皆可，通常可舉碳數為 1 至 6，較佳為 1 至 4，更佳為 1 至 2 者，具體而言，可列舉例如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、異丁氧基、第二丁氧基、第三丁氧基、正戊氧基、異戊氧基、第二戊氧基、第三戊氧基、新戊氧基 (neopentyloxy)、正己氧基、異己氧基、第二己氧基、第三己氧基、新己氧基、環丙氧基 (cyclopropoxy)、環丁氧基、環戊氧基、環己氧基等，其中以甲氧基、乙氧基為較佳。

R^1 及 R^2 所表示可具有取代基之碳數 2 至 8 之烯基，該烯基係直鏈狀、分枝狀或環狀之任一種皆可，以直鏈狀或環狀為較佳，通常可舉碳數為 2 至 8，較佳為 2 至 4 者，具體而言，可列舉例如乙烯基 (vinyl)、烯丙基 (allyl)、1-丙烯基、異丙烯基 (isopropenyl)、1-丁烯基 (1-butenyl)、2-丁烯基、2-甲基烯丙基 (2-methylallyl)、1-戊烯基、2-戊烯基、2-甲基-2-丁烯基、3-甲基-2-丁烯基、1-己烯基、2-己烯基、3-己烯基、2-甲基-2-戊烯基、1-庚烯基、2-庚烯基、3-庚烯基、1-辛烯基、2-辛烯基、3-辛烯基、4-辛烯基、1-環丁烯基、1-環戊烯基 (1-cyclopentenyl)、1-環己烯基等，其中以乙烯基、烯丙基為較佳。

可具有取代基碳數 2 至 8 之烯基其取代基係可列舉例如烷基、芳基、醯基、烷氧基、氰基、硝基、芳氧基、醯

氧基等。

具有取代基的碳數 2 至 8 之烯基之取代基所舉烷基係碳數為 1 至 6，較佳為碳數 1 至 4，更佳為碳數 1 至 2，可舉與通式[1]中 R^1 及 R^2 所表示可具有取代基之碳數 1 至 6 的烷基所例示的烷基之相同者。

具有取代基碳數 2 至 8 之烯基之取代基所舉芳基係可舉碳數為 6 至 10 者，具體而言，可列舉例如苯基、萘基等。

具有取代基的碳數 2 至 8 之烯基之取代基所舉醯基、烷氧基、烯丙氧基及醯氧基係可舉與通式[1]中 R^1 及 R^2 所表示可具有取代基之碳數 1 至 6 之烷基的取代基所舉醯基、烷氧基、芳氧基及醯氧基之相同者。

具有取代基之碳數 2 至 8 之烯基的較佳具體例可列舉如 2-甲基烯丙基、3-甲基-2-丁烯基、桂皮基（3-苯基-2-丙烯基）（cinnamyl(3-Phenyl-2-propenyl)）等。

R^1 及 R^2 所表示碳數 2 至 8 之炔基係直鏈狀、分枝狀或環狀之任一種皆可，可舉通常碳數為 2 至 8，較佳為 2 至 4 者，具體而言，可列舉例如乙炔基（ethynyl）、1-丙炔基（1-propynyl）、2-丙炔基、1-丁炔基（1-butynyl）、2-丁炔基、1-甲基-2-丙炔基（1-methyl-2-propynyl）、1-戊炔基、2-戊炔基、1-甲基-3-丁炔基、1-己炔基、2-己炔基、3-己炔基、2-甲基-4-庚炔基、1-庚炔基、2-庚炔基、3-庚炔基、1-辛炔基、2-辛炔基、3-辛炔基、4-辛炔基等，其中以 2-丙炔基為較佳。

R^1 及 R^2 所表示之芳烷基可舉通常碳數為 7 至 15 者，

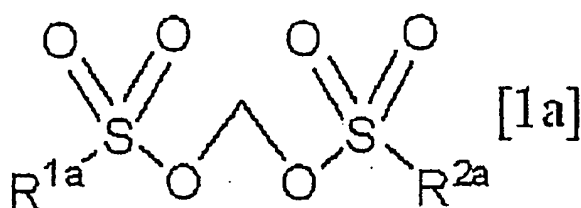
較佳為 7 至 10 者，具體而言，可列舉例如苄基 (benzyl)、苯乙基 (phenethyl)、1-苯基乙基 (1-phenylethyl)、2-苯基丙基、3-苯基丙基、苯基丁基、1-甲基-3-苯基丙基、萘基甲基等，其中以苄基為較佳。

R^1 及 R^2 所表示可具有取代基之雜環基，該雜環基可舉例如為 5 員環或 6 員環，而含有 1 至 3 個如氮原子、氧原子、硫原子等雜原子者，具體而言，可列舉例如噻吩基 (thienyl)、吡咯基 (pyrrole) 等脂肪族雜環基。

具有取代基之雜環基的取代基係可舉烷基及亞乙基二氧基 (ethylenedioxy) 等，烷基係直鏈狀、分枝狀或環狀之任一種皆可，可舉通常碳數為 1 至 3 者，具體而言，可列舉例如甲基、乙基、正丙基、異丙基 (isopropyl) 等。

具有取代基之雜環基的較佳具體例可列舉例如 4-甲基-2-噻吩基、3,4-亞乙基二氧基-噻吩基等脂肪族雜環基等。

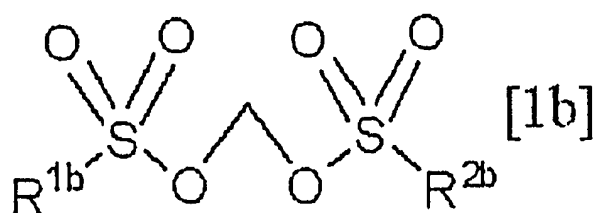
本發明之亞甲基雙磺酸酯衍生物係以下列通式 [1a] 表示者為較佳。



(式中， R^{1a} 及 R^{2a} 係各自獨立地表示碳數 1 至 6 之烷基，具有碳數 1 至 4 烷氧基之碳數 1 至 6 之烷基，具有氰基之碳數 1 至 6 之烷基，碳數 1 至 6 之鹵化烷基，碳數 2 至 8 之烯基，具有碳數 1 至 6 烷基之碳數 2 至 8 之烯基，具有碳數 6 至 10 芳基之碳數 2 至 8 之烯基，碳數 2 至 8 之炔基，

碳數 1 至 6 之烷氧基，碳數 7 至 15 之芳烷基，含有氮原子或/及硫原子的 5 至 6 員之雜環基，具有碳數 1 至 3 烷基並含有氮原子或/及硫原子 5 至 6 員之雜環基，或具有亞乙基二氧基並含有氮原子或/及硫原子 5 至 6 員之雜環基。)

再者，本發明之亞甲基雙磺酸酯衍生物係以下述通式 [1b] 所表示者為更佳。



(式中， R^{1b} 及 R^{2b} 係各自獨立地表示碳數 1 至 6 之烷基，碳數 1 至 6 之鹵化烷基，碳數 2 至 8 之烯基，具有碳數 1 至 6 的烷基之碳數 2 至 8 之烯基，具有碳數 6 至 10 的芳基之碳數 2 至 8 之烯基，碳數 7 至 15 之芳烷基，含有硫原子之 5 至 6 員之雜環基。)

上述通式中， R^{1a} 、 R^{2a} 、 R^{1b} 及 R^{2b} 所表示碳數 1 至 6 之烷基， R^{1a} 及 R^{2a} 所表示具有碳數 1 至 4 烷氧基之碳數 1 至 6 之烷基的烷基， R^{1a} 及 R^{2a} 所表示具有氰基之碳數 1 至 6 之烷基的烷基係直鏈狀、分枝狀或環狀之任一種皆可，其中以直鏈狀或環狀者為較佳，可舉通常碳數 1 至 6，較佳為 1 至 4 者，係與 R^1 及 R^2 所表示可具有取代基之碳數 1 至 6 之烷基所例示的烷基之相同者。

具有碳數 1 至 4 烷氧基之碳數 1 至 6 之烷基的烷氧基係直鏈狀、分枝狀或環狀之任一種皆可，可舉通常為碳數

1 至 4 者，具體而言，可列舉例如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、異丁氧基、第二丁氧基、第三丁氧基等。

具有碳數 1 至 4 烷氧基之碳數 1 至 6 之烷基的較佳具體例，可列舉例如甲氧甲基、2-甲氧乙基等。

R^{1a} 、 R^{2a} 、 R^{1b} 及 R^{2b} 所表示碳數 1 至 6 之鹵化烷基係直鏈狀、分枝狀或環狀之任一種皆可，可舉通常碳數為 1 至 6，較佳為 1 至 4，更佳為 1 至 2 之烷基之氫原子的一部分或全部經鹵原子（例如氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等）取代者，而與 R^1 及 R^2 所例示的鹵化烷基為相同者。

R^{1a} 及 R^{2a} 所表示碳數 1 至 6 之烷氧基係直鏈狀、分枝狀或環狀之任一種皆可，可舉通常碳數 1 至 6，較佳為 1 至 4，更佳為 1 至 2 者，係與 R^1 及 R^2 所例示的碳數 1 至 6 之烷氧基為相同者。

R^{1a} 、 R^{2a} 、 R^{1b} 及 R^{2b} 所表示碳數 2 至 8 之烯基， R^{1a} 、 R^{2a} 、 R^{1b} 及 R^{2b} 所表示具有碳數 1 至 6 烷基之碳數 2 至 8 之烯基其烯基， R^{1a} 、 R^{2a} 、 R^{1b} 及 R^{2b} 所表示具有碳數 6 至 10 的芳基之碳數 2 至 8 之烯基其烯基，係直鏈狀、分枝狀或環狀之任一種皆可，可舉通常碳數為 2 至 8，較佳為 2 至 4 者，與 R^1 及 R^2 所表示可具有取代基之碳數 2 至 8 之烯基所例示的烯基為相同者。

具有碳數 1 至 6 烷基之碳數 2 至 8 之烯基的烷基較佳為碳數 1 至 4，更佳為碳數 1 至 2，可舉與通式[1]中 R^1 及 R^2 所表示可具有取代基之碳數 1 至 6 之烷基所例示的烷基

相同者。

具有碳數 1 至 6 的烷基之碳數 2 至 8 之烯基的較佳具體例，可列舉例如 2-甲基烯丙基、3-甲基-2-丁烯基等。

具有碳數 6 至 10 芳基之碳數 2 至 8 之烯基其芳基可舉碳數為 6 至 10 者，具體而言，可列舉例如苯基、萘基等。

具有碳數 6 至 10 的芳基之碳數 2 至 8 之烯基的較佳具體例可列舉例如桂皮基（3-苯基-2-丙烯基）等。

R^{1a} 及 R^{2a} 所表示碳數 2 至 8 之炔基係直鏈狀、分枝狀或環狀之任一種皆可，可舉通常碳數 2 至 8，較佳為 2 至 4 者，可舉與 R^1 及 R^2 所表示碳數 2 至 8 之炔基所例示之相同者。

R^{1a} 、 R^{2a} 、 R^{1b} 及 R^{2b} 所表示碳數 7 至 15 之芳烷基可舉通常碳數為 7 至 15 者，較佳為 7 至 10 者，可舉與 R^1 及 R^2 所表示之芳烷基所例示之相同者。

R^{1a} 及 R^{2a} 所表示含有氮原子或/及硫原子 5 至 6 員之雜環基，具有碳數 1 至 3 烷基並含有氮原子或/及硫原子的 5 至 6 員之雜環基其雜環基，具有亞乙基二氧基並含有氮原子或/及硫原子的 5 至 6 員之雜環基其雜環基，係可舉含有作為雜性原子之 1 至 3 個如氮原子或/及硫原子之雜原子者等，具體而言，可列舉例如噻吩基、吡咯基等脂肪族雜環基。

R^{1a} 及 R^{2a} 所表示具有碳數 1 至 3 的烷基並含有氮原子或/及硫原子 5 至 6 員之雜環基其烷基係直鏈狀、分枝狀或環狀之任一種皆可，可舉通常碳數為 1 至 3 者，具體而言，

可列舉如甲基、乙基、正丙基、異丙基等。

具有碳數 1 至 3 烷基並含有氮原子或/及硫原子的 5 至 6 員之雜環基的較佳具體例，可列舉例如 4-甲基-2-噻吩基等。

R^{1a} 及 R^{2a} 所表示具有亞乙基二氧基並含有氮原子或/及硫原子的 5 至 6 員之雜環基的較佳具體例，可列舉如 3,4-亞乙基二氧基-噻吩基等脂肪族雜環基等。

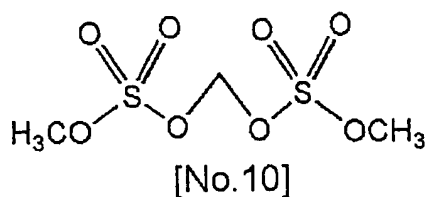
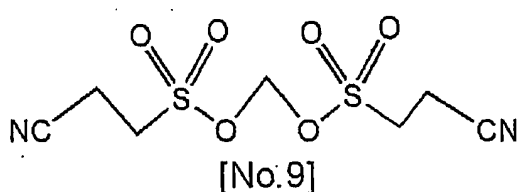
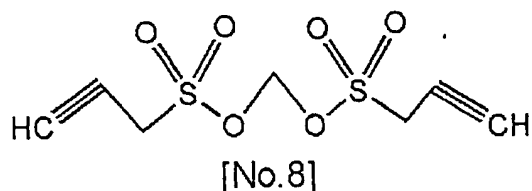
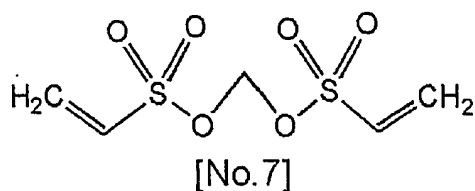
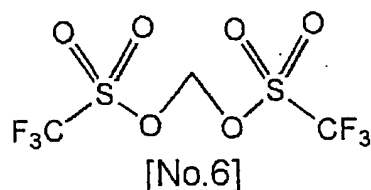
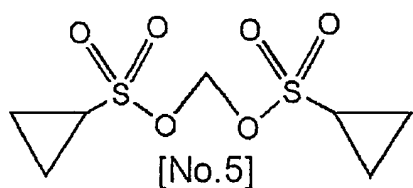
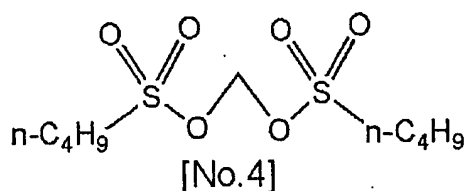
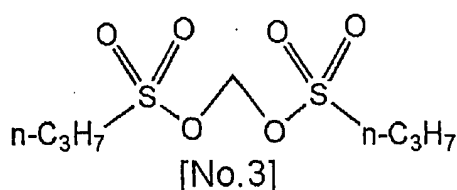
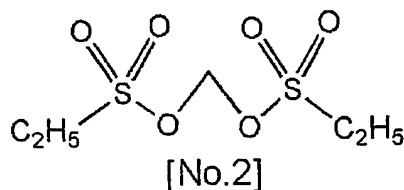
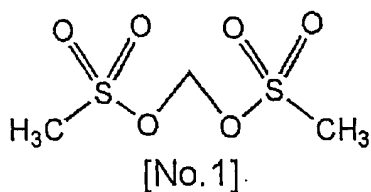
R^{1b} 及 R^{2b} 所表示含有硫原子 5 至 6 員之雜環基，可舉雜性原子之含有 1 至 3 個之硫原子者等，具體而言，可列舉如噻吩基等脂肪族雜環基。

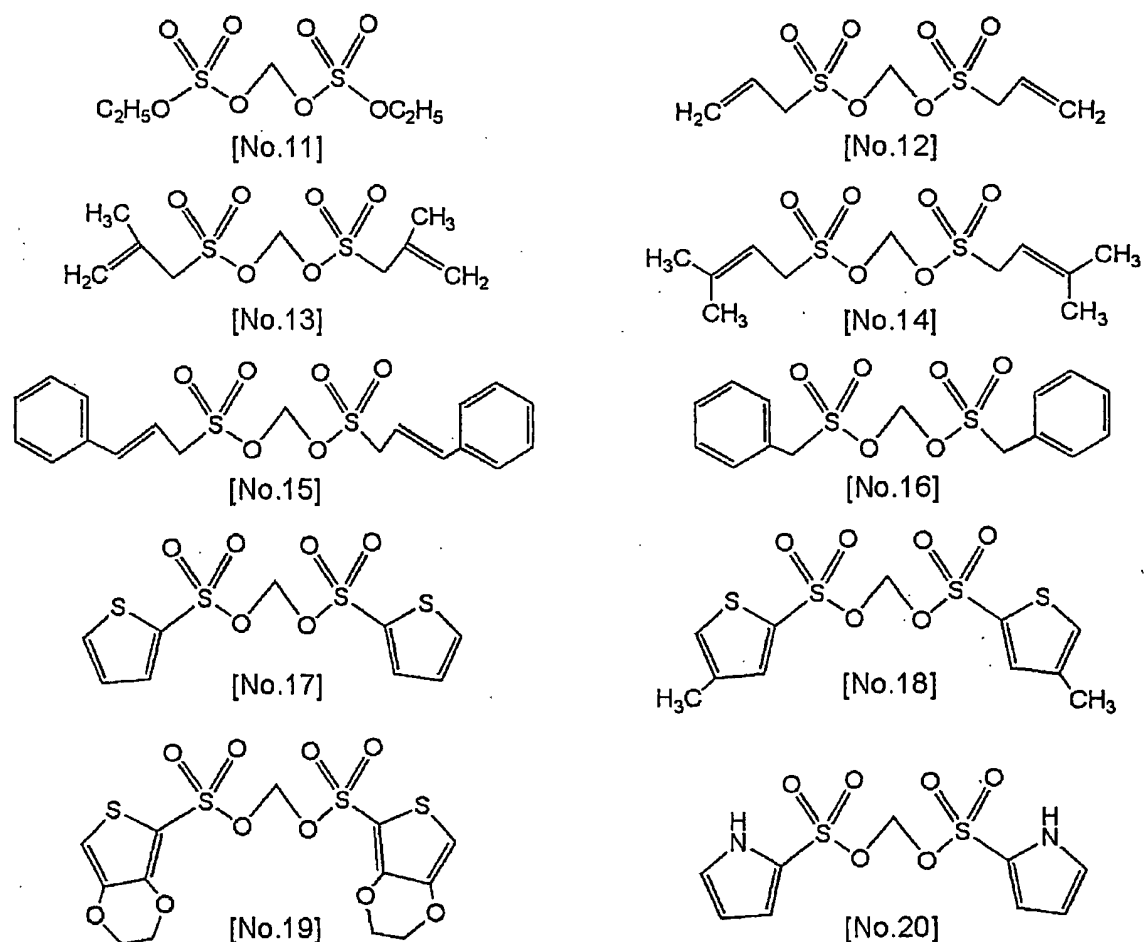
本發明之亞甲基雙磺酸酯衍生物（以通式[1]、[1a]、及[1b]表示之化合物），以具有左右對稱之構造者為較佳。

以通式[1]所表示亞甲基雙磺酸酯衍生物的具體例，可列舉例如亞甲基雙（甲烷磺酸酯）（methylene bis（methanesulfonate））、亞甲基雙（乙烷磺酸酯）、亞甲基雙（正丙烷磺酸酯）、亞甲基雙（正丁烷磺酸酯）、亞甲基雙（環丙烷磺酸酯）、亞甲基雙（三氟甲烷磺酸酯）、亞甲基雙（乙烯基磺酸酯）、亞甲基雙 2-丙炔基磺酸酯、亞甲基雙（2-氰基乙烷磺酸酯）、亞甲基雙（甲氧基磺酸酯）、亞甲基雙（乙氧基磺酸酯）、亞甲基雙（烯丙基磺酸酯）、亞甲基雙（2-甲基烯丙基磺酸酯）、亞甲基雙（3-甲基-2-丁烯基磺酸酯）（methylene bis（3-methyl-2-butenyl sulfonate））、亞甲基雙（桂皮基磺酸酯）、亞甲基雙（苄基磺酸酯）、亞甲基雙（2-噻吩基磺酸酯）、亞甲基雙（4-甲

-2-噻吩基磺酸酯)、亞甲基雙(3,4-亞乙基二氧基-噻吩基磺酸酯)、亞甲基雙(2-吡咯基磺酸酯)等。

通式[1]的較佳具體例者，可列舉例如以下之化合物 No.1 至 20 等。但是，本發明使用之亞甲基雙磺酸酯衍生物，並不限制於以下示例之任一種。





此等化合物之中，以化合物 No.1 至 2、4、7、12、13、15 及 17 為更佳。

通式[1]所表示之亞甲基雙磺酸酯衍生物雖只要使用至少 1 種即可，惟將 2 種以上適當組合使用亦可。

在本發明之非水系電解液中所溶解本發明之亞甲基雙磺酸酯衍生物，不論係單獨或混合使用之何種情況，其濃度相對於該非水系電解液，通常為 0.01 至 2 重量%之範圍，較佳為 0.05 至 1 重量%之範圍。另一方面，該亞甲基雙磺酸酯衍生物的濃度未達 0.01 重量%時，充放電特性等之改善效果，特別是循環特性之改善效果會有不充分之情形，其濃度超過 2 重量%時，在 4.2V 充滿電的狀態下置於

85°C 以上的高溫時，則電池特性大幅降低，再者，於該高溫時由於電池內部產生氣體而會有發生膨脹之情形。

2. 非水系溶媒

本發明中使用之非水系溶媒係可舉選自環狀碳酸酯、鏈狀碳酸酯及環狀羧酸酯之至少 1 種（以下，有略稱為本發明之非水系溶媒之情形），其中，以含有至少 1 種之環狀碳酸酯者或含有至少 1 種之鏈狀碳酸酯者為較佳，特別是以含有至少 1 種之環狀碳酸酯者為更佳。

環狀碳酸酯可列舉例如碳酸伸乙酯、碳酸伸丙酯、碳酸伸丁酯等環狀碳酸酯，其中，碳酸伸乙酯及碳酸伸丙酯為較佳，特別是碳酸伸乙酯為更佳。該等物可單獨亦可將兩種類以上適當混合使用。

鏈狀碳酸酯，可舉例如碳數 3 至 9 之鏈狀碳酸酯，具體而言，可列舉碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲酯乙酯、碳酸二正丙酯、碳酸二異丙酯、碳酸正丙基異丙酯（*n*-propyl isopropylcarbonate）、碳酸二正丁酯、碳酸二第三丁酯、碳酸正丁基異丁酯、碳酸正丁基第三丁酯、碳酸異丁基第三丁酯、碳酸乙基甲酯、碳酸甲基正丙酯、碳酸正丁基甲酯、碳酸異丁基甲酯、碳酸第三丁基甲酯、碳酸乙基正丙酯、碳酸正丁基乙酯、碳酸異丁基乙酯、碳酸第三丁基乙酯、碳酸正丁基正丙酯、碳酸異丁基正丙酯、碳酸第三丁基正丙酯、碳酸正丁基異丙酯、碳酸異丁基異丙酯、碳酸第三丁基異丙酯等，其中，例如碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸乙基甲酯等為較佳。該等物可單獨亦可將

兩種類以上適當混合使用。

環狀羧酸酯，可舉碳數 3 至 9 之內酯 (lactone) 化合物，具體而言，可列舉例如 γ -丁內酯 (γ -butyrolactone)、 γ -戊內酯、 γ -己內酯、 ϵ -己內酯等，其中，以 γ -丁內酯或 γ -戊內酯為較佳。該等係可單獨亦可將兩種類以上適當混合使用。

本發明之非水系溶媒，可單獨使用亦可將 2 種以上適當組合使用，其中以將 2 種以上之非水系溶媒組合使用為更佳。

本發明之將 2 種以上非水系溶媒 2 種以上組合使用時之較佳組合，可列舉例如至少 1 種之環狀碳酸酯與「該種以外之非水系溶媒」的組合。

與至少 1 種之環狀碳酸酯組合的「該種以外之非水系溶媒」，可列舉例如該環狀碳酸酯以外之環狀碳酸酯、鏈狀碳酸酯、環狀羧酸酯、其他之非水系溶媒等。

「其他之非水系溶媒」，可列舉如碳數 3 至 9 之鏈狀酯、碳數 3 至 6 之鏈狀醚、苯甲腈 (benzonitrile)、乙腈 (acetonitrile)、四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃、二氧雜環戊烷 (dioxolane)、4-甲基二氧雜環戊烷、N,N-二甲基甲醯胺 (N,N-dimethylformamide)、二甲基乙醯胺、二甲亞砜 (dimethylsulfoxide)、二噁烷 (dioxane)、環丁砜 (sulfolane)、二氯乙烷、氯苯、硝基苯 (nitrobenzene) 等。

碳數 3 至 9 之鏈狀酯，可舉通常碳數為 3 至 9，較佳

為 4 至 5 者，具體而言，可列舉例如醋酸甲酯、醋酸乙酯、醋酸正丙酯、醋酸異丙酯、醋酸正丁酯、醋酸異丁酯、醋酸第三丁酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸正丙酯、丙酸異丙酯、丙酸正丁酯、丙酸異丁酯、丙酸第三丁酯等，其中，例如醋酸乙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯等為較佳。

碳數 3 至 6 之鏈狀醚，可舉通常碳數為 3 至 6，較佳為 4 至 6 者，具體而言，可列舉例如二甲氧基甲烷、二甲氧基乙烷、二乙氧基甲烷、二乙氧基乙烷、乙氧基甲氧基甲烷 (ethoxymethoxymethane)、乙氧基甲氧基乙烷等，其中，以二甲氧基乙烷或二乙氧基乙烷為更佳。

本發明之非水系溶媒之較佳組合，可列舉例如環狀碳酸酯與鏈狀碳酸酯之組合、環狀碳酸酯與環狀羧酸酯之組合等 2 種非水系混合溶媒；例如環狀碳酸酯與鏈狀碳酸酯與鏈狀酯之組合等 3 種非水系混合溶媒等。

其中，環狀碳酸酯與鏈狀碳酸酯之組合，因為可提升低溫循環特性而較佳，環狀碳酸酯與環狀羧酸酯之組合，因為可提升低溫放電特性而較佳。此等之中以環狀碳酸酯與鏈狀碳酸酯之組合者為更佳。

非水系溶媒之較佳組合的環狀碳酸酯與鏈狀碳酸酯其各含有率之環狀碳酸酯：鏈狀碳酸酯（容量比），通常為 10：90 至 40：60，較佳為 15：85 至 35：65，更佳為 20：80 至 30：70。

非水系溶媒之較佳組合的環狀碳酸酯與環狀羧酸酯其各含有率之環狀碳酸酯：環狀羧酸酯（容量比），通常為

10：90 至 40：60，較佳為 20：80 至 35：65，更佳為 25：75 至 30：70。

再者，非水系溶媒之較佳組合的環狀碳酸酯與鏈狀碳酸酯與環狀羧酸酯之組合其各含有率之環狀碳酸酯：鏈狀碳酸酯：環狀羧酸酯（容量比），通常為 10：89：1 至 40：55：5，較佳為 15：84：1 至 35：62：3。

本發明之非水系溶媒，亦可復含有其他之非水系溶媒，而該種情況之全部非水溶媒中的含有選自環狀碳酸酯、鏈狀碳酸酯及環狀羧酸酯之至少 1 種的含量，通常為 80 容量%以上者較佳。再者，全部非水系溶媒中所含有之本發明非水系溶媒中環狀碳酸酯其含有率，相對於全部非水系溶媒量，下限通常為 10 容量%以上，較佳為 15 容量%以上，更佳為 20 容量%以上，再者，上限通常為 60 容量%以下，較佳為 50 容量%以下，更佳為 40 容量%以下。

例如，將本發明之非水系溶媒（在此以環狀碳酸酯及鏈狀碳酸酯之組合作為一例）與作為其他非水系溶媒之鏈狀酯組合時，其各含有率之較佳例係示於以下。

亦即，環狀碳酸酯：鏈狀碳酸酯：鏈狀酯（容量比）通常為 10：89：1 至 40：55：5，較佳為 15：84：1 至 35：62：3。

再者，當使用含有至少 1 種之環狀碳酸酯者作為本發明之非水系溶媒時，本發明之亞甲基雙磺酸酯衍生物相對於該環狀碳酸酯的重量比（該亞甲基雙磺酸酯衍生物/該環狀碳酸酯的比），通常為 0.0005 至 0.07，較佳為 0.001 至

0.05 之範圍。較此上限高時，因為會有副反應進行之情形而需注意。

3. 電解質鹽（鋰鹽）

本發明之非水系電解液所使用之電解質鹽係使用鋰鹽（以下，有略稱為本發明之電解質鹽之情形），電解質只要使用可溶解在本發明之非水系溶媒者即無特別限定，具體例可列舉例如無機鋰鹽、有機鋰鹽、其他之鋰鹽等。

該無機鋰鹽者，可列舉如 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 等無機氟化物鹽，例如 LiClO_4 、 LiBrO_4 、 LiIO_4 等過鹵酸鹽等，其中無機氟化物較佳，特別是 LiPF_6 、 LiBF_4 為更佳。

該有機鋰鹽可列舉例如 LiCF_3SO_3 等有機磺酸鹽；例如 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 等全氟烷基磺酸鹽亞胺鹽（per-fluoroalkylsulfonic acid imide salt）、例如 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 等全氟烷基磺酸甲基化（methide）鹽；例如 $\text{LiPF}(\text{CF}_3)_5$ 、 $\text{LiPF}_2(\text{CF}_3)_4$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_4$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 $\text{LiPF}(\text{n-C}_3\text{F}_7)_5$ 、 $\text{LiPF}_2(\text{n-C}_3\text{F}_7)_4$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{n-C}_3\text{F}_7)_3$ 、 $\text{LiPF}(\text{iso-C}_3\text{F}_7)_5$ 、 $\text{LiPF}_2(\text{iso-C}_3\text{F}_7)_4$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{iso-C}_3\text{F}_7)_3$ 等全氟烷基取代氟化磷酸鹽；例如 $\text{LiB}(\text{CF}_3)_4$ 、 $\text{LiBF}(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiBF}_3(\text{CF}_3)$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{F}_5)_4$ 、 $\text{LiBF}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiBF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)$ 、 $\text{LiB}(\text{n-C}_3\text{F}_7)_4$ 、 $\text{LiBF}(\text{n-C}_3\text{F}_7)_3$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{n-C}_3\text{F}_7)_2$ 、 $\text{LiBF}_3(\text{n-C}_3\text{F}_7)$ 、 $\text{LiB}(\text{iso-C}_3\text{F}_7)_4$ 、 $\text{LiBF}(\text{iso-C}_3\text{F}_7)_3$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{iso-C}_3\text{F}_7)_2$ 、 $\text{LiBF}_3(\text{iso-C}_3\text{F}_7)$ 等全氟烷基取代氟

化硼酸鹽等全氟烷基取代含氟有機鋰鹽等，其中以有機磺酸鹽、全氟烷基磺酸鹽亞胺鹽為較佳，特別是 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 為更佳。

其他之鋰鹽者，可列舉例如 $(\text{CF}_2)_2(\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{CF}_2)_3(\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 等含有環狀烯烴鏈鋰鹽；可舉例如雙[草酸根-O,O']硼酸鋰(bis[oxalate-O,O']boric acid lithium)、二氟[草酸根-O,O']硼酸鋰等含有草酸根錯合物陰離子的鋰鹽等，其中以 $(\text{CF}_2)_2(\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{CF}_2)_3(\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、雙[草酸根-O,O']硼酸鋰、二氟[草酸根-O,O']硼酸鋰為較佳。

本發明有關電解質鹽之中，特別為佳的電解質鹽可列舉例如 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、雙[草酸根-O,O']硼酸鋰、二氟[草酸根-O,O']硼酸鋰等，最佳之電解質鹽可列舉例如 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、雙[草酸根-O,O']硼酸鋰等。此等電解質鹽可單獨使用亦可將 2 種以上適當組合使用。

此等電解質鹽之適合組合可列舉例如組合選自 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、雙[草酸根-O,O']硼酸鋰或二氟[草酸根-O,O']硼酸鋰之至少 1 種與 LiPF_6 者，其中以 LiPF_6 與 LiBF_4 之組合， LiPF_6 與 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 之組合， LiPF_6 與雙[草酸根-O,O']硼酸鋰之組合等為更佳。

當將作為電解質之 LiPF_6 與選自 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、雙[草酸根-O,O']硼酸鋰或二氟[草酸根-O,O']硼酸鋰之至少 1 種混合使用時，其混合比率（莫

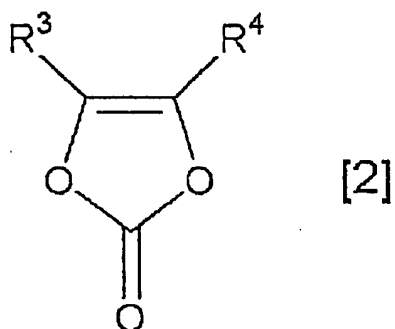
耳比) 通常為 70:30 至 99:1, 較佳為 80:20 至 98:2 之範圍。藉由使用以此種比率組合之電解質鹽, 有使各種電池特性更為提升的效果。另一方面, 該比率之 LiPF_6 較 70:30 比例低時, 低溫循環特性會降低。

再者, 將該電解質 2 種類以上混合使用時, 非水系電解液中溶質之全部鋰鹽的莫耳濃度, 通常為 0.5 至 3 莫耳/公升, 較佳為 0.7 至 2.5 莫耳/公升, 更佳為 0.7 至 1.5 莫耳/公升。若全部鋰鹽濃度過低, 則非水系電解液之離子傳導率會變得不充分。另一方面, 若該鋰鹽的濃度過高, 則黏度上升而離子傳導率降低, 且亦有變得容易引起在低溫的析出之情況。

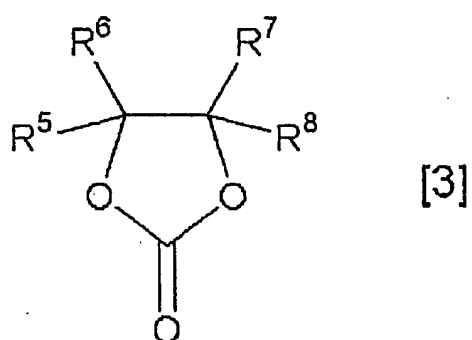
4. 負極被覆膜形成劑

本發明之非水系電解液, 亦可復含有負極被覆膜形成劑。負極被覆膜形成劑, 因為係藉由使非水系電解液含有此負極被覆膜形成劑而能於負極表面形成被覆膜, 故能抑制例如電解液中非水系溶媒之分解等副反應, 而可尋求初期不可逆容量的減低。

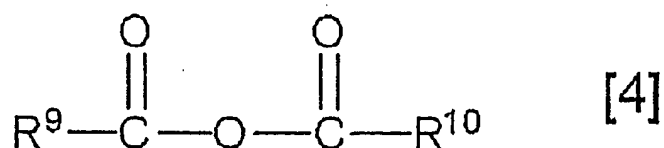
該負極被覆膜形成劑可列舉如選自下列通式[2]表示之碳酸伸乙烯酯衍生物、通式[3]表示之環狀碳酸酯、通式[4]表示之化合物、通式[4']表示之化合物及通式[5]表示之化合物所成群中之至少 1 種的化合物(以下, 亦有略稱為本之負極被覆膜形成劑之情形)。此等物可單獨使用亦可將 2 種以上適當組合使用。



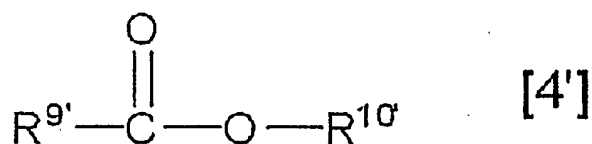
(式中， R^3 及 R^4 係各自獨立地表示氫原子、鹵原子、碳數 1 至 12 之烷基或碳數 1 至 12 之鹵化烷基。)



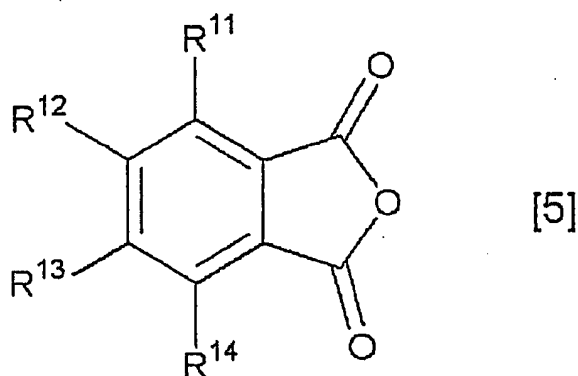
(式中， R^5 至 R^8 各自獨立地為氫原子、鹵原子、碳數 1 至 12 之烷基、碳數 1 至 12 之鹵化烷基或碳數 2 至 12 之烯基。但是， R^5 至 R^8 之至少一個為鹵化烷基。)



(式中， R^9 及 R^{10} 各自獨立地為氫原子、鹵原子、碳數 1 至 12 之烷基、碳數 1 至 12 之鹵化烷基、或碳數 2 至 12 之烯基， R^9 及 R^{10} 中之任一者為鹵原子、碳數 1 至 12 之烷基或碳數 1 至 12 之鹵化烷基。再者，亦可以 R^9 及 R^{10} 及鍵結於其等之碳原子形成環狀脂肪族酸酐)。



(式中， $\text{R}^{9'}$ 為鹵原子、碳數 1 至 12 之烷基、碳數 1 至 12 之鹵化烷基、或碳數 2 至 12 之烯基； $\text{R}^{10'}$ 為，碳數 1 至 12 之烷基、碳數 1 至 12 之鹵化烷基、或碳數 2 至 12 之烯基； $\text{R}^{9'}$ 及 $\text{R}^{10'}$ 中之任一者為鹵原子、碳數 1 至 12 之烷基或碳數 1 至 12 之鹵化烷基)。



(式中， R^{11} 至 R^{14} 各自獨立地為氫原子、鹵原子、碳數 1 至 12 之烷基、碳數 1 至 12 之鹵化烷基、或碳數 2 至 12 之烯基； R^{11} 至 R^{14} 之至少一者為鹵原子、碳數 1 至 12 之烷基或碳數 1 至 12 之鹵化烷基)。

通式[2]至[5]中，以 R^3 至 R^{14} 表示之鹵原子係可列舉例如氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。

以 R^3 至 R^{14} 表示之碳數 1 至 12 之烷基係直鏈狀、分枝狀或環狀之任一種皆可，可舉通常碳數為 1 至 12，較佳為 1 至 6，更佳為 1 至 3 者。具體而言，可列舉如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第

三丁基、正戊基、異戊基、第二戊基、第三戊基、新戊基、1-甲基戊基、正己基、異己基、第二己基、第三己基、新己基、正庚基、異庚基、第二庚基、第三庚基、新庚基、正辛基、異辛基、第二辛基、第三辛基、新辛基、正壬基、異壬基、第二壬基、第三壬基、新壬基、正癸基、異癸基、第二癸基、第三癸基、新癸基、正十一基、異十一基、第二(十一基)、第三(十一基)、新十一基、正十二基、異十二基、第二(十二基)、第三(十二基)、新十二基、環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基等。

以 R^3 至 R^{14} 表示碳數 1 至 12 之鹵化烷基者，可舉通常碳數為 1 至 12，較佳為 1 至 6，更佳為 1 至 3 之烷基之鹵原子的一部分或全部經鹵原子（例如氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等）取代者，具體而言，可列舉例如氟甲基、氯甲基、溴甲基、碘甲基、三氟甲基、三氯甲基、三溴甲基、2-氟乙基、2-氯乙基、2-溴乙基、五氟乙基、五氯乙基、五溴乙基、五碘乙基、3-氟丙基、3-氯丙基、3-溴丙基、三氟丙基、三氯丙基、三溴丙基、二（三氟甲基）甲基、二（三氯甲基）甲基、二（三溴甲基）甲基、七氟丙基、七氯丙基、4-氟丁基、4-氯丁基、4-溴丁基、九氟丁基、九氯丁基、九溴丁基、5-氟戊基、5-氯戊基、5-溴戊基、2,2,3,3,4,4,5,5-八氟戊基（ $\text{CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{H}$ ）、2,2,3,3,4,4,5,5-八氯戊基（ $\text{CH}_2(\text{CCl}_2)_4\text{H}$ ）、2,2,3,3,4,4,5,5-八溴戊基（ $\text{CH}_2(\text{CBr}_2)_4\text{H}$ ）、全氟戊基、全氯戊基、全溴戊基、6-氟己基、6-氯己基、6-溴己基、全氟己基、全氯

己基、全溴己基、全氟庚基、全氯庚基、全溴庚基、全氟辛基、全氯辛基、全溴辛基、全氟壬基、全氯壬基、全溴壬基、3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-十七氟癸基 ($(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_7\text{CF}_3$)、3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-十七氯癸基 ($(\text{CH}_2)_2(\text{CCl}_2)_7\text{CCl}_3$)、3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-十七溴癸基 ($(\text{CH}_2)_2(\text{CBr}_2)_7\text{CBr}_3$)、全氟癸基、全氯癸基、全溴癸基、全氟十一基、全氯十一基、全溴十一基、全氟十二基、全氯十二基、全溴十二基等。

通式[3]至[5]中，以 R^5 至 R^{14} 表示碳數 2 至 12 之烯基係直鏈狀、分枝狀或環狀之任一種皆可，可舉通常碳數 2 至 12，較佳為 2 至 6 者，具體而言，可列舉如乙烯基、烯丙基、1-丙烯基、異丙烯基、1-丁烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、2-甲基烯丙基、1-戊烯基、2-戊烯基、3-戊烯基、4-戊烯基、2-甲基-2-丁烯基、1-己烯基、2-己烯基、3-己烯基、5-己烯基、2-甲基-2-戊烯基、1-庚烯基、2-庚烯基、3-庚烯基、4-庚烯基、5-庚烯基、6-庚烯基、1-十二烯基、2-十二烯基、3-十二烯基、4-十二烯基、5-十二烯基、6-十二烯基、7-十二烯基、8-十二烯基、9-十二烯基、10-十二烯基、11-十二烯基、1-環丁烯基、1-環戊烯基、1-環己烯基等。

通式[4]中，以 R^9 、 R^{10} 與鍵結於其等之碳原子所形成之環狀脂肪族酸酐，該酸酐上之氫原子可全部經氟原子取代，可舉通常碳數為 3 至 8，較佳為 3 至 5 之未經氟取代

之環狀脂肪族酸酐，經氟取代之酸酐等。該未經氟原子取代之環狀脂肪族酸酐，具體而言，可列舉例如琥珀酸酐、戊二酸酐、馬來酸酐 (maleic anhydride)、檸檬康酸酐 (citraconic anhydride)、戊烯二酸酐、衣康酸酐 (itaconic anhydride) 等，其中以琥珀酸酐、戊二酸酐較佳。該經氟原子取代之環狀脂肪族酸酐，具體而言，可列舉例如二氟馬來酸酐、四氟琥珀酸酐、四氟檸檬康酸酐、四氟戊烯二酸酐、四氟衣康酸酐、六氟戊二酸酐等，其中以四氟琥珀酸酐、六氟戊二酸酐較佳。

作為負極被覆膜形成劑所舉之通式[2]表示之碳酸伸乙烯酯衍生物之具體例，可列舉例如碳酸伸乙烯酯、氟碳酸伸乙烯酯、甲基碳酸伸乙烯酯、氟甲基碳酸伸乙烯酯、乙基碳酸伸乙烯酯、丙基碳酸伸乙烯酯、丁基碳酸伸乙烯酯、二丙基碳酸伸乙烯酯、4,5-二甲基碳酸伸乙烯酯、4,5-二乙基碳酸伸乙烯酯、三氟甲基碳酸伸乙烯酯等，其中以碳酸伸乙烯酯較佳。

以通式[3]表示之環狀碳酸酯的具體例，可列舉例如碳酸伸氟乙烯酯、二碳酸伸氟乙烯酯、氟碳酸伸丙酯、二氟碳酸伸丙酯、單氟甲基碳酸伸乙酯、二氟甲基碳酸伸乙酯、三氟甲基碳酸伸乙酯、氟碳酸伸乙酯、二氟碳酸伸乙酯、氯碳酸伸丙酯、二氯碳酸伸丙酯等，其中以碳酸伸氟乙烯酯、二碳酸伸氟乙烯酯為較佳。

以通式[4]表示之化合物的具體例，例如三氟醋酸酐、五氟丙酸酐、七氟正丁酸酐等氟化羧酸酐；例如二氟馬來

酸酐、四氟琥珀酸酐、四氟檸檬酸酐、四氟戊烯二酸酐、四氟衣康酸酐、六氟戊二酸酐等經氟原子取代之環狀脂肪族酸酐；例如琥珀酸酐、戊二酸酐、馬來酸酐、檸檬酸酐、戊烯二酸酐、衣康酸酐等環狀脂肪族酸酐等為較佳。

以通式[4']表示之化合物的具體例，例如三氟醋酸甲酯、五氟丙酸甲酯、七氟正丁酸甲酯、九氟戊酸甲酯等氟化羧酸甲酯；例如三氟醋酸乙酯、五氟丙酸乙酯、七氟正丁酸乙酯、九氟戊酸乙酯等氟化羧酸乙酯等為較佳。

以通式[5]表示之化合物的具體例者，如鄰苯二甲酸酐(phthalic anhydride)、3-氟鄰苯二甲酸酐、4-氟鄰苯二甲酸酐、四氟鄰苯二甲酸酐等為較佳。

負極被覆膜形成劑者，可以使用選自上述通式[2]至[5]所表示化合物之至少 1 種，亦可將 2 種以上適當組合使用。

負極被覆膜形成劑當係使用選自上述通式[2]至[5]所表示化合物之 2 種以上時，其較佳組合可列舉例如通式[2]表示之碳酸伸乙烯酯衍生物與通式[4]表示之化合物的組合、通式[3]表示之環狀碳酸酯與通式[4]表示之化合物的組合、通式[2]表示之碳酸伸乙烯酯衍生物與通式[3]表示之環狀碳酸酯與通式[4]表示之化合物的組合、通式[2]表示之碳酸伸乙烯酯衍生物與通式[3]表示之環狀碳酸酯與通式[5]表示之化合物的組合等。

通式[2]表示之碳酸伸乙烯酯衍生物與通式[4]表示之化合物的組合之較佳具體例，可列舉例如碳酸伸乙烯酯與三氟醋酸酐的組合、碳酸伸乙烯酯及六氟戊二酸酐的組合

等。

以通式[3]表示之環狀碳酸酯與通式[4]表示之化合物的組合其較佳具體例者，可列舉例如碳酸伸氟乙烯酯與四氟琥珀酸酐的組合、二碳酸伸氟乙烯酯與六氟戊二酸酐的組合等。

以通式[2]表示之碳酸伸乙烯酯衍生物與通式[3]表示之環狀碳酸酯與通式[4]表示之化合物的組合其較佳具體例，可列舉例如碳酸伸乙烯酯與碳酸伸氟乙烯酯與四氟琥珀酸酐的組合等。

以通式[2]表示之碳酸伸乙烯酯衍生物與通式[3]表示之環狀碳酸酯與通式[5]表示之化合物的組合之較佳具體例，可列舉例如碳酸伸乙烯酯與碳酸伸氟乙烯酯與四氟苯二甲酸酐的組合等。

在本發明之非水系電解液中所溶解該負極被覆膜形成劑之含量，不論單獨或混合使用時，其濃度，相對於該非水系電解液為 0.1 至 15 重量%之範圍。

再者，使用以通式[2]表示之碳酸伸乙烯酯衍生物作為負極被覆膜形成劑時，該碳酸伸乙烯酯的較佳含量相對於本發明之非水系電解液，通常為 0.1 至 5 重量%，較佳為 0.1 至 3 重量%之範圍。

更且，使用通式[3]表示之環狀碳酸酯時，該環狀碳酸酯的較佳含量相對於本發明之非水系電解液，通常為 0.1 至 15 重量%，較佳為 0.5 至 15 重量%。

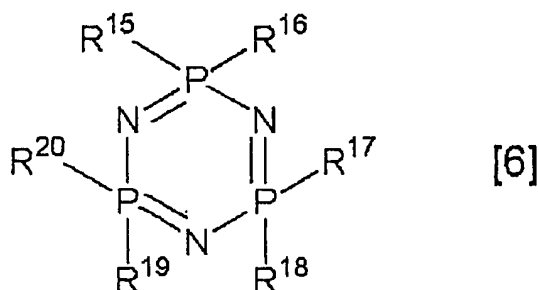
又再者，使用通式[4]表示之化合物或通式[5]表示之化

合物時，該化合物的較佳含量，相對於本發明之非水系電解液，通常為 0.1 至 2 重量%，較佳為 0.1 至 1 重量%。

5.膨脹抑制劑

本發明之非水系電解液，可復含有膨脹抑制劑。膨脹抑制劑，藉由非水系電解液中含有該物，而可在例如 4.2V 至 4.3V 充滿電狀態於 60°C 以上的高溫保存時抑制氣體產生，並可改善高溫貯藏特性。

該膨脹抑制劑，可列舉例如選自 γ -丁內酯、 γ -戊內酯、 γ -己內酯、 ϵ -己內酯及下列通式[6]表示之環狀磷腈（phosphazene）衍生物所成群之至少 1 種者（以下，亦有略稱為本發明之膨脹抑制劑之情形）。此等係可單獨使用亦可將 2 種以上適當組合使用。



（式中， R^{15} 至 R^{20} 各自獨立地為氫原子、鹵原子、碳數 1 至 10 之烷基、碳數 1 至 10 之鹵化烷基、碳數 1 至 10 之烷氧基、碳數 1 至 10 之鹵烷氧基、或可含有鹵原子之碳數 6 至 12 之芳基。）

通式[6]中，以 R^{15} 至 R^{20} 表示之鹵原子，可列舉例如氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等，其中以氟原子較佳。

以 R^{15} 至 R^{20} 表示之碳數 1 至 10 之烷基係直鏈狀、分

枝狀或環狀之任一種皆可，可舉通常碳數為 1 至 10，較佳為 1 至 6，更佳為 1 至 3 者，具體而言，可列舉例如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基、異戊基、第二戊基、第三戊基、新戊基、1-甲基戊基、正己基、異己基、第二己基、第三己基、新己基、正庚基、異庚基、第二庚基、第三庚基、新庚基、正辛基、異辛基、第二辛基、第三辛基、新辛基、正壬基、異壬基、第二壬基、第三壬基、新壬基、正癸基、異癸基、第二癸基、第三癸基、新癸基、環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基等。

以 R^{15} 至 R^{20} 表示碳數 1 至 10 之鹵化烷基，可舉通常碳數為 1 至 10，較佳為 1 至 6，更佳為 1 至 4 之烷基之氫原子的一部分或全部經鹵原子（例如氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等）取代者，具體而言，可列舉例如氟甲基、氯甲基、溴甲基、碘甲基、三氟甲基、三氯甲基、三溴甲基、2-氟乙基、2-氯乙基、2-溴乙基、五氟乙基、五氯乙基、五溴乙基、五碘乙基、3-氟丙基、3-氯丙基、3-溴丙基、三氟丙基、三氯丙基、三溴丙基、二（三氟甲基）甲基、二（三氯甲基）甲基、二（三溴甲基）甲基、七氟丙基、七氯丙基、4-氟丁基、4-氯丁基、4-溴丁基、九氟丁基、九氯丁基、九溴丁基、5-氟戊基、5-氯戊基、5-溴戊基、2,2,3,3,4,4,5,5-八氟戊基($\text{CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{H}$)、2,2,3,3,4,4,5,5-八氯戊基($\text{CH}_2(\text{CCl}_2)_4\text{H}$)、2,2,3,3,4,4,5,5-八溴戊基($\text{CH}_2(\text{CBr}_2)_4\text{H}$)、全氟戊基、全氯戊基、全溴戊基、6-氟己基、

6-氟己基、6-溴己基、全氟己基、全氯己基、全溴己基、全氟庚基、全氯庚基、全溴庚基、全氟辛基、全氯辛基、全溴辛基、全氟壬基、全氯壬基、全溴壬基、3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-十七氟癸基 $((\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_7\text{CF}_3)$ 、3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-十七氯癸基 $((\text{CH}_2)_2(\text{CCl}_2)_7\text{CCl}_3)$ 、3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-十七溴癸基 $((\text{CH}_2)_2(\text{CBr}_2)_7\text{CBr}_3)$ 、全氟癸基、全氯癸基、全溴癸基等。

R^{15} 至 R^{20} 表示碳數 1 至 10 之烷氧基係直鏈狀、分枝狀或環狀之任一種皆可，可舉通常碳數為 1 至 10，較佳為 1 至 6，更佳為 1 至 3 者，具體而言，可列舉例如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、異丁氧基、第二丁氧基、第三丁氧基、正戊氧基、異戊氧基、第二戊氧基、第三戊氧基、新戊氧基、正己氧基、異己氧基、第二己氧基、第三己氧基、新己氧基、正庚氧基、異庚氧基、第二庚氧基、第三庚氧基、新庚氧基、正辛氧基、異辛氧基、第二辛氧基、第三辛氧基、新辛氧基、正壬氧基、異壬氧基、第二壬氧基、第三壬氧基、新壬氧基、正癸氧基、異癸氧基、第二癸氧基、第三癸氧基、新癸氧基、環丙氧基、環丁氧基、環戊氧基、環己氧基、環庚氧基、環辛氧基、環壬氧基、環癸氧基等。

以 R^{15} 至 R^{20} 表示碳數 1 至 10 之鹵烷氧基 (haloalkoxy)，可舉通常碳數為 1 至 10，較佳為 1 至 6，更佳為 1 至 3 之烷氧基之氫原子的一部分或全部經鹵原子

(例如氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等)取代者,具體而言,可列舉例如氟甲氧基、氯甲氧基、溴甲氧基、碘甲氧基、三氟甲氧基、三氯甲氧基、三溴甲氧基、2-氟乙氧基、2-氯乙氧基、2-溴乙氧基、五氟乙氧基、五氯乙氧基、五溴乙氧基、五碘乙氧基、3-氟丙氧基、3-氯丙氧基、3-溴丙氧基、三氟丙氧基、三氯丙氧基、三溴丙氧基、二(三氟甲基)甲氧基、二(三氯甲基)甲氧基、二(三溴甲基)甲氧基、七氟丙氧基、七氯丙氧基、4-氟丁氧基、4-氯丁氧基、4-溴丁氧基、九氟丁氧基、九氯丁氧基、九溴丁氧基、5-氟戊氧基、5-氯戊氧基、5-溴戊氧基、2,2,3,3,4,4,5,5-八氟戊氧基($\text{CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{H}$)、2,2,3,3,4,4,5,5-八氯戊氧基($\text{CH}_2(\text{CCl}_2)_4\text{H}$)、2,2,3,3,4,4,5,5-八溴戊氧基($\text{CH}_2(\text{CBr}_2)_4\text{H}$)、全氟戊氧基、全氯戊氧基、全溴戊氧基、6-氟己氧基、6-氯己氧基、6-溴己氧基、全氟己氧基、全氯己氧基、全溴己氧基、全氟庚氧基、全氯庚氧基、全溴庚氧基、全氟辛氧基、全氯辛氧基、全溴辛氧基、全氟壬氧基、全氯壬氧基、全溴壬氧基、3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-十七氟癸氧基($(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_7\text{CF}_3$)、3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-十七氯癸氧基($(\text{CH}_2)_2(\text{CCl}_2)_7\text{CCl}_3$)、3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-十七溴癸氧基($(\text{CH}_2)_2(\text{CBr}_2)_7\text{CBr}_3$)、全氟癸氧基、全氯癸氧基、全溴癸氧基等。

以 R^{15} 至 R^{20} 表示可含有鹵原子之碳數 6 至 12 的芳

基，其芳基以碳數 6 至 10 者較佳，可列舉如苯基、萘基等。

含有鹵原子碳數 6 至 12 之芳基，可舉該芳基中之氫原子的一部分或全部經鹵原子（例如氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等）取代者，具體而言，可列舉例如氟苯基、二氟苯基、三氟苯基、全氟苯基、氯苯基、二氯苯基、三氯苯基、全氯苯基、溴苯基、二溴苯基、三溴苯基、全溴苯基、碘苯基、二碘苯基、三碘苯基、全碘苯基、氟萘基、全氟萘基、氯萘基、全氯萘基、溴萘基、全溴萘基、碘萘基、全碘萘基等。

舉作膨脹抑制劑之通式[6]表示之環狀磷腈衍生物之具體例，可列舉例如六甲氧基三環磷腈（hexamethoxytricyclopophosphazene）、六乙氧基三環磷腈、六丙氧基三環磷腈等烷氧基取代環磷腈類；例如六氟環三磷腈、六氯環三磷腈、六溴環三磷腈等鹵素取代環磷腈類；例如乙氧基五氟環三磷腈、二乙氧基四氟環三磷腈、苯氧基五氟環三磷腈、甲氧基五氟環三磷腈、丙氧基五氟環三磷腈、丁氧基五氟環三磷腈等烷氧基及鹵取代環狀磷腈類等，其中以鹵取代環狀磷腈類、烷氧基及鹵取代環狀磷腈類為較佳，特別是例如六氟環三磷腈、乙氧基五氟環三磷腈、苯氧基五氟環三磷腈等為更佳。

本發明之膨脹抑制劑之中，以 γ -丁內酯、 γ -戊內酯、六氟環三磷腈、乙氧基五氟環三磷腈、苯氧基五氟環三磷腈為更佳。

膨脹抑制劑，只要是使用選自 γ -丁內酯、 γ -戊內酯、

γ -己內酯、 ε -己內酯及上述通式[6]表示之環狀磷腈衍生物之至少 1 種即可，惟使用 2 種以上時，其較佳組合可列舉例如 γ -丁內酯與六氟環三磷腈之組合、 γ -丁內酯與 γ -戊內酯與六氟環三磷腈之組合、 γ -丁內酯與六氟環三磷腈與乙氧基五氟環三磷腈之組合、 γ -丁內酯與乙氧基五氟環三磷腈與苯氧基五氟環三磷腈之組合等，其中，以 γ -丁內酯與六氟環三磷腈之組合、 γ -丁內酯與六氟環三磷腈與乙氧基五氟環三磷腈之組合、 γ -丁內酯與乙氧基五氟環三磷腈與苯氧基五氟環三磷腈之組合為更佳。

溶解在本發明之非水系電解液中該膨脹抑制劑的濃度，不論係將該膨脹抑制劑單獨或混合使用時，其濃度相對於該非水系電解液，通常為 0.1 至 3 重量%，較佳為 0.2 至 2 重量%之範圍。該濃度未達 0.1 重量%時，例如在 4.2V 至 4.3V 充滿電的狀態於 60°C 以上高溫保存時之氣體產生的抑制，高溫貯藏特性等改善效果並不充分，特別是會發生對氣體產生的抑制之改善效果不充分的問題之情形。

以本發明之非水系電解液中含有本發明之負極被覆膜形成劑及膨脹抑制劑之情形而言，係有例如僅單獨含有負極被覆膜形成劑之情形，僅單獨含有膨脹抑制劑之情形，共同含有負極被覆膜形成劑及膨脹抑制劑之情形，其中，以共同含有負極被覆膜形成劑及膨脹抑制劑之情形為較佳。

6. 本發明之非水系電解液

本發明之非水系電解液的較佳組合者，可列舉例如下列（I）至（IV）。

[非水系電解液（I）]

包含（1）本發明之亞甲基雙磺酸酯衍生物、（2）非水系溶媒、及（3）鋰鹽（電解質鹽）所成之非水系電解液、

[非水系電解液（II）]

包含（1）本發明之亞甲基雙磺酸酯衍生物、（2）至少含有環狀碳酸酯之非水系溶媒、（3）鋰鹽（電解質鹽）、及（4）負極被覆膜形成劑所成之非水系電解液

[非水系電解液（III）]

包含（1）本發明之亞甲基雙磺酸酯衍生物、（2）含有至少環狀碳酸酯之非水系溶媒、（3）鋰鹽（電解質鹽）、及（4）膨脹抑制劑所成之非水系電解液

[非水系電解液（IV）]

包含（1）本發明之亞甲基雙磺酸酯衍生物、（2）至少含有環狀碳酸酯之非水系溶媒、（3）鋰鹽（電解質鹽）、（4）負極被覆膜形成劑、及（5）膨脹抑制劑之非水系電解液

本發明之非水系電解液（I）係顯示充放電特性等改善效果，特別是循環特性之改善效果、或高溫保存特性改善等效果。

本發明之非水系電解液（II）係顯示充放電特性等改善效果，特別是初期不可逆容量之減低、循環特性之改善，或高溫保存特性改善等效果。

本發明之非水系電解液 (III)，除了顯示對循環特性之改善效果，或高溫保存特性改善以外，係顯示在 4.2V 至 4.3V 充滿電狀態以 60°C 以上高溫保存時抑制氣體產生，抑制電池膨脹等效果。

本發明之非水系電解液 (IV)，除了充放電特性等改善效果，特別是初期不可逆容量之減低及循環特性之改善效果、或高溫保存特性改善加上以外，顯示在 4.2V 至 4.3V 充滿電狀態於 60°C 以上高溫保存時抑制氣體產生，抑制電池膨脹等效果。

本發明之非水系電解液中，只要是不對本發明的效果造成壞影響者，可以例如以提升過充電特性，提升非水系電解液潤濕性等為目的，而適當添加一般電解液所添加者。

可添加至本發明之非水系電解液者，可列舉例如二苯二硫醚 (diphenyldisulfide)、二甲砜 (dimethylsulfone)、二乙烯砜、二甲基硫醚、乙烯硫醚、甲磺酸甲酯、甲磺酸 2-丙酯、2-硫安息香酸酐等含硫化合物；例如第三丁基苯、第三戊基苯 (tert-amylbenzene)、聯苯 (biphenyl)、鄰聯三苯 (o-terphenyl)、4-氟聯苯、氟苯、2,4-二氟苯、環己基苯、二苯醚、2,4-二氟大茴香醚 (2,4-difluoro anisole)、三氟甲基苯等芳香族化合物或其經氟原子取代之化合物等。此等化合物可單獨使用，亦可將 2 種以上適當組合使用。

再者，本發明之非水系電解液以促進對電極或隔膜之浸漬為目的，亦可添加例如磷酸酯（例如磷酸三乙酯、磷酸三丁酯、磷酸三辛酯等）等界面活性劑；例如含有氟烷

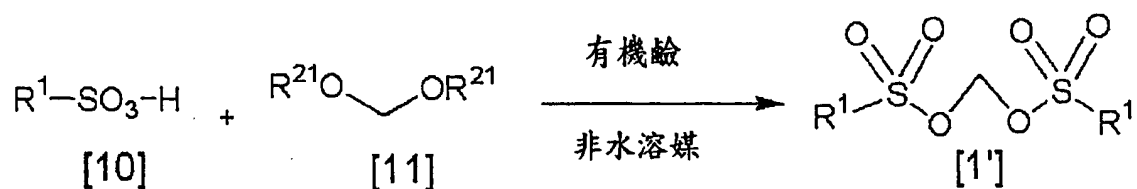
基之氟系非離子界面活性劑（例如 Ftergent、FT-250、FT-251、FT-222F（NEOS 製）等）。

7. 亞甲基雙磺酸酯衍生物之合成

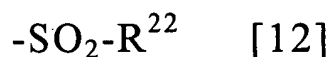
本發明以通式[1]表示之亞甲基雙磺酸酯衍生物，可根據下述方法合成之，但不限定於本製法。

通式[1]所表示之化合物，只要依照常法（例如國際公開 W02008/032463 號公報等）進行適當合成即可，具體而言例如可依照以下進行製造。

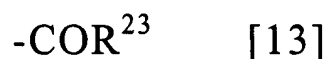
以通式[1]所表示亞甲基雙磺酸酯衍生物之製造法而言，可以通式[1]中之 R^1 及 R^2 為相同時之化合物，亦即舉下列通式[1']所表示亞甲基雙磺酸酯衍生物作為一例進行以下說明。



（式中，2 個 R^{21} 係各自獨立地為通式[12]



（式中， R^{22} 表示鹵原子、鹵化烷基、烷氧基、或可具有取代基之烷基或芳基。）之磺醯基或通式[13]



（式中， R^{23} 表示可具有取代基之烷基或芳基。）表示之醯基，2 個 R^1 同於前述。）

通式[12]中，以 R^{22} 表示之鹵原子可列舉例如氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。

以 R^{22} 表示之鹵化烷基係直鏈狀、分枝狀或環狀之任一種皆可，可舉通常碳數為 1 至 12，較佳為 1 至 6，更佳為 1 至 3 之烷基中之氫原子的一部分或全部經鹵原子（可舉例如氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等）取代者，具體而言，可列舉例如氟甲基、氯甲基、溴甲基、碘甲基、三氟甲基、三氯甲基、三溴甲基、2-氟乙基、2-氯乙基、2-溴乙基、五氟乙基、五氯乙基、五溴乙基、五碘乙基、3-氟丙基、3-氯丙基、3-溴丙基、三氟丙基、三氯丙基、三溴丙基、二（三氟甲基）甲基、二（三氯甲基）甲基、二（三溴甲基）甲基、七氟丙基、七氯丙基、4-氟丁基、4-氯丁基、4-溴丁基、九氟丁基、九氯丁基、九溴丁基、5-氟戊基、5-氯戊基、5-溴戊基、2,2,3,3,4,4,5,5-八氟戊基（ $\text{CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{H}$ ）、2,2,3,3,4,4,5,5-八氯戊基（ $\text{CH}_2(\text{CCl}_2)_4\text{H}$ ）、2,2,3,3,4,4,5,5-八溴戊基（ $\text{CH}_2(\text{CBr}_2)_4\text{H}$ ）、全氟戊基、全氯戊基、全溴戊基、6-氟己基、6-氯己基、6-溴己基、全氟己基、全氯己基、全溴己基、全氟庚基、全氯庚基、全溴庚基、全氟辛基、全氯辛基、全溴辛基、全氟壬基、全氯壬基、全溴壬基、3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-十七氟癸基（ $(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_7\text{CF}_3$ ）、3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-十七氯癸基（ $(\text{CH}_2)_2(\text{CCl}_2)_7\text{CCl}_3$ ）、3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-十七溴癸基（ $(\text{CH}_2)_2(\text{CBr}_2)_7\text{CBr}_3$ ）、全氟癸基、全氯癸基、全溴癸基、全氟十一基、全氯十一基、全溴十一基、全氟十二基、全氯十

二基、全溴十二基等。

以 R^{22} 表示之烷氧基係直鏈狀、分枝狀或環狀之任一種皆可，可舉通常碳數為 1 至 12，較佳為 1 至 6，更佳為 1 至 3 者，具體而言，可列舉例如與通式[6]中以 R^{15} 至 R^{20} 所表示碳數 1 至 10 之烷氧基之例示相同者，正十一氧基、異十一氧基、第二(十一氧基)、第三(十一氧基)、新十一氧基、正十二氧基、異十二氧基、第二(十二氧基)、第三(十二氧基)、新十二氧基等。

通式[12]及[13]中，以 R^{22} 及 R^{23} 表示可具有取代基之烷基，其烷基係直鏈狀、分枝狀或環狀之任一種皆可，可舉通常碳數為 1 至 12，較佳為 1 至 6，更佳為 1 至 3 者，具體而言，可列舉例如通式[2]至[5]中以 R^3 至 R^{14} 所表示碳數 1 至 12 之烷基之例示相同者。

以 R^{22} 及 R^{23} 表示之可具有取代基之芳基之芳基而言，可舉通常碳數為 6 至 14，較佳為 6 至 10 者，具體而言，可列舉例如苯基、萘基、菲基 (phenanthryl)、蒽基 (anthryl) 等。

以 R^{22} 表示可具有取代基之烷基的取代基而言，可列舉例如碳數為 1 至 12 之烷氧基、鹽基、硝基、羥基、羧基、氰基、甲鹽基等。

以 R^{23} 表示之可具有取代基之烷基的取代基而言，可列舉例如鹵原子、碳數為 1 至 12 之烷氧基、鹽基、硝基、羥基、羧基、氰基、甲鹽基等。

以 R^{22} 及 R^{23} 表示可具有取代基之芳基的取代基而

言，可列舉例如鹵原子、碳數為 1 至 12 之烷基、碳數為 1 至 12 之烷氧基、醯基、硝基、羥基、羧基、氰基、甲醯基等。

作為取代基之鹵原子，可列舉例如氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。

以舉作取代基之碳數為 1 至 12 之烷氧基而言，係直鏈狀、分枝狀或環狀之任一種皆可，可舉通常碳數為 1 至 12，較佳為 1 至 6，更佳為 1 至 3 者，具體而言，可列舉例如與通式[12]中以 R^{22} 所表示碳數 1 至 12 之烷氧基之例示相同者。

以舉作取代基之醯基而言，可列舉脂肪族羧酸來源及芳香族羧酸來源者。

脂肪族羧酸來源之醯基係直鏈狀、分枝狀或環狀皆可，且亦可於鏈中具有雙鍵，可舉通常碳數為 1 至 20，較佳為 1 至 15 者，具體而言，可列舉例如甲醯基、乙醯基、丙醯基、丁醯基、異丁醯基、戊醯基、異戊醯基、三甲基乙醯基(pivaloyl)、己醯基、庚醯基、辛醯基、壬醯基、癸醯基、十一醯基、十二醯基(lauroyl)、十四醯基(myristoyl)、十六醯基(palmitoyl)、十八醯基(stearoyl)、二十醯基(icosanoyl)、環己羧基等飽和脂肪族羧酸來源的醯基；例如丙烯醯基(acryloyl)、甲基丙烯醯基(methacryloyl)、巴豆醯基(crotonoyl)、油醯基(oleoyl)等不飽和脂肪族羧酸來源的醯基等。

芳香族羧酸來源之醯基，可舉通常碳數為 7 至 15，較

佳為 7 至 11 者，具體而言，可列舉例如苯醯基 (benzoyl)、萘醯基、甲苯醯基 (toluoyl)、蒽醯基 (anthroyl) 等。

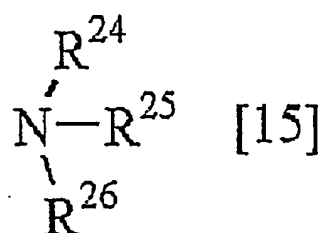
舉作取代基之碳數為 1 至 12 烷基係直鏈狀、分枝狀或環狀之任一種皆可，可舉通常碳數為 1 至 12，較佳為 1 至 6，更佳為 1 至 3 者，具體而言，可列舉如與通式[2]至[5]中以 R^3 至 R^{14} 所表示碳數 1 至 12 之烷基例示之相同者。

以通式[1']表示之化合物的製造法而言，例如，在適當溶媒中，將通式[10]表示之磺酸與相對於該磺酸為 1 至 4 倍莫耳之有機鹼與 0.2 至 0.5 倍莫耳的通式[11]表示之化合物於 0 至 150°C 進行添加後，藉由使攪拌反應 0.5 至 12 小時，得到目的之通式[1']所表示的亞甲基雙磺酸酯衍生物。

尚且，亦可將通式[10]表示之磺酸與該有機鹼在適當溶媒中預先混合，視需要予以濃縮等以去除溶媒之後，再視需要添加不良溶媒 (poor solvent) 使鹽析出，其次對於藉由將之過濾而在所分離之通式[10]表示之磺酸與有機鹼所形成的鹽中，使通式[11]表示之化合物反應。

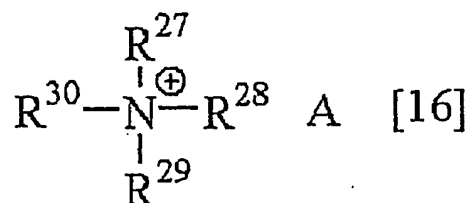
於此使用之有機鹼係可舉能與通式[10]表示之磺酸形成鹽者，具體而言，可列舉例如二級胺、三級胺、四級銨鹽等。

二級胺及三級胺者，可舉例如以通式[15]



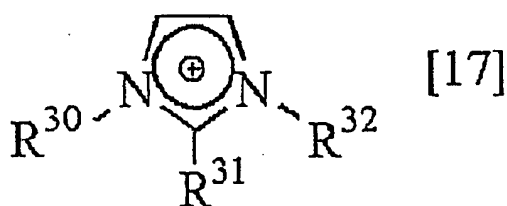
(式中， R^{24} 至 R^{26} 係各自獨立地表示之氫原子、烷基、芳基或芳烷基。再者， R^{24} 至 R^{26} 及與其等結合之氮原子亦可形成雜環。但是， R^{24} 至 R^{26} 中之 2 個為氫原子之情形及全部氫原子之情形除外。) 表示之化合物。

四級銨鹽，例如可舉以通式[16]

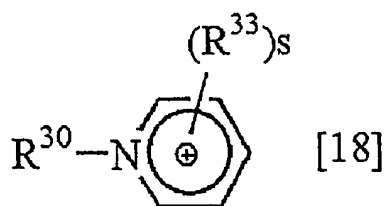


(式中， R^{27} 至 R^{30} 係各自獨立地表示烷基或芳烷基，A 表示相對陰離子(counter-anion)。再者，亦可以 R^{27} 至 R^{30} 中之 2 個或 3 個與結合其等之氮原子形成雜環。) 表示者等。

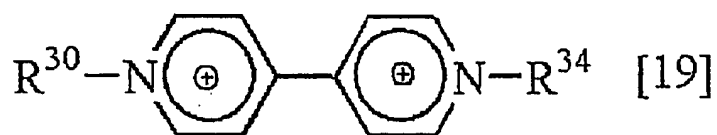
該四級銨鹽陽離子部分之中以，通式[16]中 R^{27} 至 R^{30} 之中的 3 個與結合其等之氮原子形成雜環時，具體例可舉例如以通式[17]



(式中， R^{31} 表示氫原子、烷基或芳烷基； R^{32} 表示烷基或芳烷基； R^{30} 同於前述。) 表示之咪唑離子(imidazolium ion)，以通式[18]



(式中， s 個 R^{33} 各自獨立地表示烷基， s 表示 0 至 5 之整數， R^{30} 同於前述。) 表示之吡啶離子 (pyridinium ion)，以通式[19]



(式中， R^{34} 表示烷基或芳烷基， R^{30} 同於前述。尚且，此時，相對陰離子 A 為 2 個。) 表示之聯吡啶離子 (bipyridinium ion) 等，其中以通式[18]表示之吡啶離子較佳。

通式[15]至 [19]中，以 R^{24} 至 R^{34} 表示之烷基係直鏈狀、分枝狀或環狀之任一種皆可，可舉通常碳數為 1 至 12，較佳為 1 至 4 者，具體而言，可列舉例如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基、異戊基、第二戊基、第三戊基、新戊基、1-甲基戊基、正己基、異己基、第二己基、第三己基、新己基、正庚基、異庚基、第二庚基、第三庚基、新庚基、正辛基、異辛基、第二辛基、第三辛基、新辛基、正壬基、異壬基、第二壬基、第三壬基、新壬基、正癸基、異癸基、第二癸基、第三癸基、新癸基、正十一基、異十一基、第二(十一

基)、第三(十一基)、新十一基、正十二基、異十二基、第二(十二基)、第三(十二基)、新十二基、環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基、環壬基、環癸基、環十一基、環十二基等，其中，以例如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基等為較佳。

通式[15]中，以 R^{24} 至 R^{26} 表示之芳基而言，可舉通常碳數為 6 至 14，較佳為 6 至 10 者，具體而言，可列舉例如苯基、萘基、菲基、蒽基等。

通式[15]至[19]中，以 R^{24} 至 R^{34} 表示之芳烷基而言，可舉通常碳數為 7 至 15 者，具體而言，可列舉例如苄基(benzyl)基、苯乙(phenethyl)基、1-苯基乙(1-phenylethyl)基、2-苯基丙基、3-苯基丙基、苯基丁基、1-甲基-3-苯基丙基、萘基甲基等。

通式[15]中 R^{24} 至 R^{26} 與結合其等之氮原子所形成的雜環以及通式[16]中 R^{27} 至 R^{30} 內 2 個或 3 個與結合其等之氮原子所形成的雜環而言，例如為 5 員環或 6 員環，可於 1 個氮原子以外含有 1 至 2 個雜原子(例如氮原子、氧原子、硫原子等)，具體而言，可列舉例如 2H-吡咯(2H-pyrrole)環、咪唑啉(imidazoline)環、吡唑啉(pyrazoline)環、吡咯啉(pyrroline)環、哌啶(piperidine)環、哌嗪(piperazine)環、嗎啉(morpholine)環、噻唑啉(thiazoline)環等脂肪族雜環；例如吡啶(pyridine)環、咪唑(imidazole)環、吡唑(pyrazole)環、噻唑(thiazole)環、呋喃(furan)環、哌喃(pyran)環、吡咯(pyrrole)環、吡咯啉(pyrrolidine)

環、喹啉 (quinoline) 環、吲哚 (indole) 環、異吲哚環、
 咔唑 (carbazole) 環等芳香族雜環等。

該芳香族雜環亦可復具有例如甲基、乙基、正丙基、
 異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基等碳數 1 至 4 之烷
 基以作為取代基，具有如此取代基之芳香族雜環化合物的
 具體例，可列舉例如 2-甲吡啶 (2-picoline)、3-甲吡啶、
 4-甲吡啶、2,3-二甲吡啶 (2,3-lutidine)、2,4-二甲吡啶、2,5-
 二甲吡啶、2,6-二甲吡啶、 α -柯林鹼 (α -collidine)、 β -
 柯林鹼、 γ -柯林鹼、2-異丁基吡啶、2,6-二第三吡啶、3-
 異丁基吡啶、2-異丙基吡啶、2-乙-6-異丙基吡啶、2-正丙
 基吡啶等。

有機鹼之中以三級胺較佳，其中尤以例如吡啶、二甲
 吡啶、柯林鹼 (三甲吡啶) 等為更佳。

以通式[15]表示之二級胺的較佳具體例，可列舉例如
 二甲基胺、二乙基胺、二正丙基胺、二異丙基胺、二正丁
 基胺、二異丁基胺、二第二丁基胺、二第三丁基胺、二正
 戊基胺、二異戊基胺、二第二戊基胺、二第三戊基胺、二
 新戊基胺、二正己基胺、二異己基胺、二第二己基胺、二
 第三己基胺、二新己基胺、二庚基胺、二辛基胺、雙 (2-
 乙基己基) 胺 (bis (2-ethylhexyl) amine)、二癸基胺、二
 (十六基) 胺 (dicetylamine)、二環丙基胺、二環丁基胺、二
 環戊基胺、二環己基胺、甲基乙基胺、異丙基乙基胺等二
 級烷基胺類；例如二苯基胺、二萘基胺等二級芳基胺類；
 例如二苄基胺等二級芳烷基胺類；例如嗎啉、哌啶、吡咯

啉、哌啉等二級環狀胺類等，其中以二級芳基胺類較佳，其中尤以二苯基胺為更佳。

以通式[15]表示之三級胺的較佳具體例，可列舉例如三甲基胺、三乙基胺、三正丙基胺、三異丙基胺、三正丁基胺、三異丁基胺、三第二丁基胺、三第三丁基胺、三正戊基胺、三異戊基胺、三第二戊基胺、三第三戊基胺、三新戊基胺、三己基胺、三異己基胺、三第二己基胺、三第三己基胺、三新己基胺、三環丙基胺、三環丁基胺、三環戊基胺、三環己基胺、二甲基乙基胺、二異丙基乙基胺等三級烷基胺類；例如三苯基胺、三萘基胺等三級芳基胺類；例如三苄基胺等三級芳烷基胺類；例如吡啉、2,3-二甲吡啉、2,4-二甲吡啉、2,5-二甲吡啉、2,6-二甲吡啉、3,4-二甲吡啉、3,5-二甲吡啉、2,4,6-柯林鹼、 α -柯林鹼（4-乙基-2-甲基吡啉）、 β -柯林鹼（3-乙基-4-甲基吡啉）、 γ -柯林鹼（2,4,6-柯林鹼）等三級環狀胺類等；其中以三級環狀胺類為較佳，而其中尤以吡啉、二甲吡啉、柯林鹼為較佳。

以通式[16]表示之四級銨鹽之陽離子部份的較佳具體例者，可列舉例如四乙基銨離子、四正丙基銨離子、四正丁基銨離子、四正戊基銨離子、四正己基銨離子、四正庚基銨離子、四正辛基銨離子、四正壬基銨離子、四正癸基銨離子、四正十一基銨離子、四月桂基(十二基;dodecyl)銨離子、四正十四基銨離子、四肉豆蔻基(十四基;myristyl)銨離子、四正十五基銨離子、四(十六基)銨離子、四正十七基銨離子、三(十八基)甲基銨離子、三癸基甲基銨離子、

三壬基甲基鉍離子、三辛基乙基鉍離子、三庚基戊基鉍離子、三庚基丙基鉍離子、三庚基甲基鉍離子、三己基丁基鉍離子、三己基乙基鉍離子、壬基三戊基鉍離子、己基三戊基鉍離子、三戊基丁基鉍離子、三戊基甲基鉍離子、辛基三丁基鉍離子、己基三丁基鉍離子、癸基三丙基鉍離子、十一基三丙基鉍離子、庚基三丙基鉍離子、己基三丙基鉍離子、三丙基甲基鉍離子、癸基三乙基鉍離子、辛基三乙基鉍離子、十八基三甲基鉍離子、十七基三甲基鉍離子、十六基三甲基鉍離子、十二基三甲基鉍離子、癸基三甲基鉍離子、壬基三甲基鉍離子、辛基三甲基鉍離子、己基三甲基鉍離子、乙基三甲基鉍離子、十一基丁基二丙基鉍離子、十一基丁基二乙基鉍離子、十一基丙基二乙基鉍離子、壬基辛基二乙基鉍離子、壬基辛基二甲基鉍離子、壬基己基二丁基鉍離子、壬基己基二甲基鉍離子、壬基戊基二甲基鉍離子、壬基丁基二甲基鉍離子、辛基己基二戊基鉍離子、辛基己基二丙基鉍離子、辛基己基二甲基鉍離子、辛基戊基二丁基鉍離子、辛基戊基二丙基鉍離子、辛基戊基二甲基鉍離子、辛基丁基二丙基鉍離子、辛基乙基二甲基鉍離子、庚基戊基二甲基鉍離子、己基戊基二丁基鉍離子、己基戊基二甲基鉍離子、己基丁基二甲基鉍離子、戊基丁基二丙基鉍離子等四烷基鉍離子；例如苳基三甲基鉍離子、苳基三乙基鉍離子、苳基三丙基鉍離子、苳基三正丙基鉍離子等芳烷基三烷基鉍離子等。

以通式[17]表示之咪唑離子的較佳具體例可列舉例如

1,3-二甲基咪唑離子、1-甲基-3-乙基咪唑離子、1-甲基-3-丁基咪唑離子、1-甲基-3-戊基咪唑離子、1-甲基-3-己基咪唑離子、1-甲基-3-辛基咪唑離子、1-甲基-3-癸基咪唑離子、1-甲基-3-十二基咪唑離子、1-甲基-3-十四基咪唑離子、1-甲基-3-十六基咪唑離子、1-甲基-3-十八基咪唑離子、1,3-二乙基咪唑離子、1-乙基-3-丁基咪唑離子、1-乙基-3-戊基咪唑離子、1-乙基-3-己基咪唑離子、1-乙基-3-辛基咪唑離子、1-乙基-3-癸基咪唑離子、1-乙基-3-十二基咪唑離子、1-乙基-3-十四基咪唑離子、1-乙基-3-十六基咪唑離子、1-乙基-3-十八基咪唑離子等烷基取代咪唑離子；例如 1-甲基-3-苄基咪唑離子、1-甲基-3-苯基丙基咪唑離子等芳烷基取代咪唑離子；例如 1,2,3-三甲基咪唑離子、1,2-二甲基-3-乙基咪唑離子、1,2-二甲基-3-丁基咪唑離子、1,2-二甲基-3-丙基咪唑離子、1,2-二甲基-3-己基咪唑離子、1,2-二甲基-3-十六基咪唑離子等 3 位烷基取代咪唑離子等。

以通式[18]表示之吡啶離子的較佳具體例可列舉例如 1-甲基吡啶離子、1-乙基吡啶離子、1,3-二甲基吡啶離子、1-甲基-3-乙基吡啶離子、1,3,5-三甲基吡啶離子、1-甲基-3,5-二乙基吡啶離子等，其中，以例如 1-甲基吡啶離子等為較佳。

以通式[19]表示之聯吡啶離子的較佳具體例可列舉例如 1,1'-二甲基-4,4'-聯吡啶離子、1,1'-二乙基-4,4'-聯吡啶離子、1,1'-二丙基-4,4'-聯吡啶離子、1,1'-二丁基-4,4'-聯吡啶離子、1,1'-二戊基-4,4'-聯吡啶離子、1,1'-二己基-4,4'-

聯吡啶離子、1,1'-二庚基-4,4'-聯吡啶離子、1,1'-二辛基-4,4'-聯吡啶離子、1,1'-二壬基-4,4'-聯吡啶離子、1,1'-二癸基-4,4'-聯吡啶離子、1,1'-二(十一基)-4,4'-聯吡啶離子、1,1'-二(十二基)-4,4'-聯吡啶離子、1,1'-二(十三基)-4,4'-聯吡啶離子、1,1'-二(十四基)-4,4'-聯吡啶離子、1,1'-二(十五基)-4,4'-聯吡啶離子、1,1'-二-十六基-4,4'-聯吡啶離子、1,1'-二(十七基)-4,4'-聯吡啶離子、1,1'-二(十八基)-4,4'-聯吡啶離子、1,1'-二(十九基)-4,4'-聯吡啶離子、1,1'-二(二十基)-4,4'-聯吡啶離子、1-甲基-1'-乙基-4,4'-聯吡啶離子、1-甲基-1'-丙基-4,4'-聯吡啶離子、1-甲基-1'-丁基-4,4'-聯吡啶離子、1-甲基-1'-戊基-4,4'-聯吡啶離子、1-甲基-1'-己基-4,4'-聯吡啶離子、1-甲基-1'-庚基-4,4'-聯吡啶離子、1-甲基-1'-辛基-4,4'-聯吡啶離子、1-甲基-1'-壬基-4,4'-聯吡啶離子、1-甲基-1'-癸基-4,4'-聯吡啶離子、1-甲基-1'-十一基-4,4'-聯吡啶離子、1-甲基-1'-十二基-4,4'-聯吡啶離子、1-乙基-1'-丙基-4,4'-聯吡啶離子、1-乙基-1'-丁基-4,4'-聯吡啶離子、1-乙基-1'-戊基-4,4'-聯吡啶離子、1-乙基-1'-己基-4,4'-聯吡啶離子、1-乙基-1'-庚基-4,4'-聯吡啶離子、1-乙基-1'-辛基-4,4'-聯吡啶離子、1-乙基-1'-壬基-4,4'-聯吡啶離子、1-乙基-1'-癸基-4,4'-聯吡啶離子、1-乙基-1'-十一基-4,4'-聯吡啶離子、1-乙基-1'-十二基-4,4'-聯吡啶離子等 N,N'-二烷基-4,4'-聯吡啶離子；例如 1-甲基-1'-苄基-4,4'-聯吡啶離子等 N-甲基-N'-芳烷基-4,4'-聯吡啶離子等。

以通式[16]表示之四級銨鹽之相對陰離子的較佳具體

例可列舉例如碘化物離子、溴化物離子、氯化物離子等鹵化物離子；例如碘酸離子、溴酸離子、氯酸離子等鹵酸離子；例如過碘酸離子、過溴酸離子、過氯酸離子等過鹵酸離子；例如亞氯酸離子、亞碘酸離子、亞溴酸離子等亞鹵酸離子；例如次亞氯酸離子、次亞碘酸離子、次亞溴酸離子等次亞鹵酸離子；例如硝酸離子、亞硝酸離子、硫酸離子、亞硫酸離子、硫酸氫離子、亞硫酸氫離子、磷酸離子、亞磷酸離子、磷酸氫離子、亞磷酸氫離子、碳酸離子、碳酸氫離子、硼酸離子、硼酸氫離子、六氟磷酸離子、四氟硼酸離子、氫氧化物離子等無機酸來源的陰離子；例如甲酸、醋酸、丙酸、丁酸、異丁酸、戊酸、異戊酸、三甲基醋酸 (pivalic acid)、己酸、環己羧酸等碳數為 2 至 7 的脂肪族飽和羧酸；例如三氟醋酸、三氯醋酸、三溴醋酸、三碘醋酸、3,3,3-三氟丙酸、3,3,3-三氯丙酸、五氟丙酸、五氯丙酸、五溴丙酸、五碘丙酸、3,3,4,4,4-五氟丁酸、七氯丁酸、七氟丁酸、七溴丁酸、七碘丁酸、七氟異丁酸、七氯異丁酸、七溴異丁酸、七碘異丁酸、九氟戊酸、九氯戊酸、九溴戊酸、九碘戊酸、6,6,6-三氟己酸、6,6,6-三氯己酸、全氟己酸、全氯己酸、全溴己酸、全碘己酸、全氟環己羧酸等碳數為 2 至 7 的鹵化飽和脂肪族羧酸；例如苯甲酸 (benzoic acid)、萘甲酸 (naphthoic acid) 等碳數為 7 至 11 的芳香族羧酸；例如五氟苯甲酸、五氯苯甲酸、五溴苯甲酸、五碘苯甲酸、全氟萘甲酸、全氯萘甲酸、全溴萘甲酸、全碘萘甲酸等碳數為 7 至 11 的鹵化芳香族羧酸等羧酸

來源的陰離子；例如甲磺酸、乙磺酸、丙磺酸、丁磺酸、戊磺酸、己磺酸等碳數為 1 至 6 的烷磺酸；例如三氟甲磺酸、三氯甲磺酸、三溴甲磺酸、五氟乙磺酸、五氯乙磺酸、五溴乙磺酸、五碘乙磺酸、七氟丙磺酸、七氯丙磺酸、七溴丙磺酸、七碘丙磺酸、九氟丁磺酸、九氯丁磺酸、九溴丁磺酸、九碘丁磺酸、全氟戊磺酸、全氯戊磺酸、全溴戊磺酸、全碘戊磺酸、全氟己磺酸、全氯己磺酸、全碘己磺酸等碳數為 1 至 6 的鹵化烷磺酸；例如環己磺酸等環烷磺酸；例如苯磺酸、萘磺酸、對-甲苯磺酸、對-甲氧基苯磺酸等碳數為 6 至 10 的芳香族磺酸；例如五氟苯磺酸、五氯苯磺酸、五溴苯磺酸、五碘苯磺酸、全氟萘磺酸、全氯萘磺酸、全溴萘磺酸、全碘萘磺酸等碳數為 6 至 10 的鹵化芳香族磺酸等磺酸來源的陰離子等。

在此所使用反應溶媒係以非水溶媒較佳，具體而言，可列舉例如己烷、庚烷、辛烷、異辛烷、壬烷、癸烷、十一烷、十二烷、十三烷、十四烷、十五烷、十六烷、十七烷、十八烷、環己烷、甲基環己烷、乙基環己烷等脂肪族烴類或此等之混合物（例如石蠟、礦油精（minneral spirit）等）；例如二氯甲烷（methylene chloride）、二溴甲烷、1,2-二氯乙烷、氯仿等鹵化烴類；例如苯、甲苯、二甲苯等芳香族烴類；例如碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸伸乙酯（ethylene carbonate）、碳酸伸丙酯等碳酸鹽類；例如醋酸甲酯、醋酸乙酯、醋酸丁酯等酯類；例如丙酮、丁酮等酮類；例如二乙基醚、異丙基醚、環戊基甲基醚（cyclopentyl

methyl ether)、四氫呋喃、二噁烷等醚類；例如乙腈、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、二甲亞砷等。此等物可單獨使用亦可將 2 種以上適當組合使用。

將混合溶媒使用作為反應溶媒時之較佳組合，可列舉例如乙腈與環己烷、乙腈與甲苯等組合。

反應溫度通常為 0 至 150℃，較佳為 20 至 100℃。

反應時間通常為 0.5 至 24 小時，較佳為 0.5 至 12 小時。

再者，使藉由磺酸及有機鹼所形成以通式[15]表示之鹽預先析出時所使用的不良溶媒，係使該鹽之溶解度降低的溶媒，亦即只要是使該鹽析出者皆可，具體而言，可列舉例如己烷、庚烷、辛烷、異辛烷、壬烷、癸烷、十一烷、十二烷、十三烷、十四烷、十五烷、十六烷、十七烷、十八烷、環己烷、甲基環己烷、乙基環己烷等脂肪族烴類或此等之混合物（如石蠟、礦油精等）；例如二氯甲烷、二溴甲烷、1,2-二氯乙烷、氯仿等鹵化烴類；例如苯、甲苯、二甲苯等芳香族烴類；例如碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸仲乙酯、碳酸仲丙酯等碳酸鹽類；例如醋酸甲酯、醋酸乙酯、醋酸丁酯等酯類；例如丙酮、丁酮等酮類；例如二乙基醚、異丙基醚、環戊基甲基醚、四氫呋喃、二噁烷等醚類；例如甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇等醇類，乙腈等。此等物可單獨使用亦可將 2 種以上適當組合使用。

反應後之後處理，依照此領域一般所使用之後處理法進行即可。

8. 本發明之非水系電解液之製造法

本發明之非水系電解液，理想者係將本發明之鋰鹽(電解質鹽)溶解於本發明之非水系溶媒，其次，調製為於所得溶液中含有較佳之 0.01 至 1 重量%通式[1]表示之亞甲基雙磺酸酯衍生物。此時，在不使生產性顯著降低範圍內，對所使用之非水系溶媒、及加至非水系電解液之亞甲基雙磺酸酯衍生物進行預先精製，以使用不純物極少者較佳。

當使用 2 種以上本發明之非水系溶媒時，本發明之非水系電解液的製造法具體例，係例如經下述(A)、(B)、(C)之順序所構成之步驟即可。

(A) 例如將至少 1 種之環狀碳酸酯與「其他之非水系溶媒」的 2 種以上之非水系溶媒進行組合，以此調製非水系混合溶媒之非水系混合溶媒調製步驟

(B) 將該鋰鹽溶解於該非水混合溶媒之鋰鹽溶解步驟

(C) 將該通式[1]表示之亞甲基雙磺酸酯衍生物，溶解於該步驟(B)所得溶液中之步驟

當上述步驟(A)中所混合之 2 種以上的非水系溶媒之中，含有在 30°C 以下為固體之非水系溶媒(如碳酸仲乙酯等)時，以含有至少 1 種在 30°C 以下為液體之非水系溶媒為較佳。此種情況之在 30°C 以下為液體之非水系溶媒，可為本發明之非水系溶媒(亦即環狀碳酸酯、鏈狀碳酸酯、環狀羧酸酯等)或前述之其他非水系溶媒的任一種。於上述步驟(A)所混合之 2 種以上非水系溶媒者，較佳係例

如環狀碳酸酯（含有至少碳酸伸乙酯）與鏈狀碳酸酯（含有選自碳酸二乙酯、碳酸二甲酯及碳酸甲酯乙酯之至少 1 種以上）之組合。

再者，上述之製造法，係以（A1）、（B1）、（C1）之順序所構成的步驟進行為更佳。

（A1）鏈狀碳酸酯為選自碳酸二乙酯、碳酸二甲酯及碳酸甲酯乙酯之至少 1 種以上，且加入至少含有碳酸伸乙酯之環狀碳酸酯，在液溫不超過 30°C 情形下調製非水混合溶媒之非水系混合溶媒調製步驟

（B1）於該非水混合溶媒在液溫不超過 30°C 情形下重複少量加入該鋰鹽，使得相對於非水系溶媒中溶解有該鋰鹽的非水系電解液 1 公升，全部鋰鹽達到 0.5 至 3 莫耳濃度之鋰鹽溶解步驟

（C1）重複少量加入該通式[1]表示之亞甲基雙磺酸酯衍生物，成為於該非水系電解液中含有 0.01 質量%以上、1 質量%以下之範圍之溶解步驟

本發明之製造方法，可復包含測定水分及游離酸份之步驟。其係於上述步驟（C）或（C1）進行後，例如進行下述各種測定即可。

水分值之測定，例如使用微量水分測定儀器（Karl Fischer 電量滴定儀器）[製品名「CA-200; 三菱化學 Analytech 公司製」]即可。

游離酸份之測定，例如使用氫氧化鈉水溶液進行中和滴定即可。具體而言，例如於露點 -40°C 以下之乾燥箱中，

採取各非水系電解液，經密栓而由乾燥箱取出後，立即投入冰水中，在添加溴瑞香草酚藍 (bromothymolblue; BTB) 指示劑後，藉由於進行攪拌同時使用氫氧化鈉水溶液中和滴定，以進行測定等操作即可。

含有本發明之負極被覆膜形成劑及/或膨脹抑制劑之非水系電解液的製造法係如以下所述。亦即，以下述 (A2)、(B2)、(C2) 之順序所構成步驟進行者較佳。

(A2) 將選自碳酸二乙酯、碳酸二甲酯及碳酸甲酯乙酯之至少 1 種以上作為鏈狀碳酸酯，且加入至少含有碳酸伸乙酯之環狀碳酸酯，在液溫不超過 30°C 情形下調製非水系混合溶媒之非水系混合溶媒調製步驟

(B2) 於該非水系混合溶媒在液溫不超過 30°C 情形下重複少量加入將該鋰鹽，使成為相對於該非水系溶媒中溶解有該鋰鹽的非水系電解液 1 公升，全部鋰鹽為 0.5 至 3 莫耳的濃度之鋰鹽溶解步驟

(C2) 重複少量加入該通式[1]表示之亞甲基雙磺酸酯衍生物至該非水系電解液中並溶解，成為含有 0.01 質量%以上、1 質量%以下之範圍，其次，重複少量加入負極被覆膜形成劑及/或膨脹抑制劑並溶解，使於該非水系電解液中係成為含有上述範圍內之溶解步驟

上述步驟 (C2) 中，當共同添加負極被覆膜形成劑及膨脹抑制劑時，可先添加負極被覆膜形成劑，亦可先添加膨脹抑制劑。

尚且，使用含有本發明之亞甲基雙磺酸酯衍生物之非

水系電解液進行調製電池時，視需要，亦可在乾燥環境下對未封口狀態之非水系電解液電池進行預備充電，從電池內去除初期充電時產生的氣體。藉此，可提供較安定品質之非水系電解液電池，藉由使用此者，可防止高溫放置時之電池特性降低。

在非水系電解液之製造方法方面，將鋰鹽溶解時，例如藉由使混合碳酸伸乙酯等環狀碳酸酯與鏈狀碳酸酯得到的非水系混合溶媒之液溫為不超過 30°C，可抑制非水系電解液中的鋰鹽與系內水分進行反應，分解生成氫氟酸(HF)等游離酸。因此，由於結果亦可抑制非水系溶媒的分解，故有效於防止非水系電解液的劣化。再者，於鋰鹽溶解步驟，只要重複少量加入將鋰鹽並溶解、調合，達到全部鋰鹽為 0.5 至 3 莫耳之濃度，即可同樣地抑制生成氫氟酸(HF)等游離酸。

特別是在調合含有本發明之亞甲基雙磺酸酯衍生物之非水系電解液時，由於調合時之非水系電解液的液溫上升，變得易進行前述副反應，故藉由抑止溫度上升使非水系電解液液溫不超過 30°C，則可防止非水系電解液之劣化，能維持其品質。

在該非水系溶媒混合步驟(A)中，理想係在液溫不超過 30°C 情形下使碳酸伸乙酯等環狀碳酸酯加熱、融解，於液體狀態下與鏈狀碳酸酯混合時，重複少量加入該環狀碳酸酯。使系內液溫為不超過 30°C，不僅可解決上述問題，亦可抑制非水混合溶媒在混合時鏈狀碳酸酯之揮發，

結果係不會使非水系混合溶媒的組成變化，故為適當。

在該鋰鹽溶解步驟（B）中，在不使液溫超過 30°C 的情形下將重複少量加入的前述鋰鹽溶解、調合之方法，例如，首先在混合溶媒中加入全部鋰鹽之 10 至 35 重量%範圍並溶解後，其次，再加入全部鋰鹽之 10 至 35 重量%範圍，實施溶解操作 2 至 9 次，最後，將殘餘鋰鹽緩慢加入並溶解，以液溫不超過 30°C 進行為較佳。

再者，當該鋰鹽溶解步驟（B）中，將鋰鹽 2 種以上組合使用時，例如，表示上述的適當組合之 LiPF_6 與 LiBF_4 之組合、 LiPF_6 與 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 之組合、 LiPF_6 與雙[草酸根-O,O']硼酸鋰之組合等，以先重複少量加入比例多的 LiPF_6 後，重複少量加入比率低的鋰鹽，液溫不超過 30°C 進行為較佳。

9. 本發明之非水系電解液電池

本發明之非水系電解液電池，係具備（i）本發明之非水系電解液、（ii）負極、（iii）正極、及（iv）隔膜，其中以具備下列（i）至（iv）者為較佳。

（i）本發明之非水系電解液，

（ii）含有選自下述（a）至（d）之至少 1 種之負極活性物質作為主成分，可以吸藏、放出鋰之負極：

（a）X 光繞射之格子面（002 面）的 d 值為 0.340nm

以下之碳質材料

（b）選自錫、矽、鉛及鋁的 1 種以上之金屬的氧化物

(c) 選自錫、矽、鉛及鋁的 1 種以上之金屬與鋰的合金

(d) 鋰鈦氧化物

(iii) 含有選自下述 (e) 至 (h) 至少 1 種之氧化物及/或多價陰離子化合物(polyanion compound)作為正極活性物質之主成分的正極:

(e) 鈷酸鋰 (LiCoO_2)

(f) 具有尖晶石 (spinel) 結構之鋰錳複合氧化物

(g) 具有內含錳、鎳、鈷層狀結構之鋰過渡金屬複合氧化物

(h) 含有鋰之橄欖石 (olivine) 型磷酸鹽

(iv) 使用聚乙烯作為主成分之隔膜

構成負極之負極活性物質，係可進行鋰離子之以摻雜 (doping)、去摻雜 (dedoping) 者，可列舉例如 (a) X 光繞射之格子面 (002 面) 之 d 值為 0.340nm 以下之碳質材料，(b) 選自錫、矽、鉛及鋁之 1 種以上之金屬的氧化物，(c) 選自錫、矽、鉛及鋁 1 種以上之金屬與鋰的合金等。

以舉作負極活性物質之 (a) X 光繞射之格子面 (002 面) 的 d 值為 0.340nm 以下之碳質材料的碳材料而言，可列舉例如熱分解碳類，焦炭類 (例如瀝青焦炭 (pitch coke)、針狀焦炭 (needle coke)、石油焦炭等)、石墨類、有機高分子化合物燒成物 (例如將苯酚樹脂、呋喃樹脂等以適當溫度燒成碳化物)、碳纖維、活性碳等，亦可為此等之石墨化

物。

再者，該碳材料以 X 光繞射法測定之 (002) 面之面間格 (d002) 為 0.340nm 以下者，其中以，以其真密度為 1.70g/cm^3 以上之石墨或具有與其相近性質之高結晶性碳材料較佳。若使用此種碳材料，例如可使非水系電解液電池之能量密度提高。負極活性物質之市售品係可列舉例如，MCMB-25-28、OMAC(大阪 Chemical 製)、KMFC-HAG (JFE Chemical 製)、LB-BG(日本黑鉛工業製)、MAG-V、MAG-D (日立化成工業製) 等。

更且，就該碳材料而言，例如更含有硼者，例如以金、鉑、銀、銅、錫、矽等金屬被覆者，例如以非晶質碳被覆者等，皆可合併使用。該等碳材料可單獨使用亦可將 2 種類以上適當組合使用。

以負極活性物質所舉 (b) 選自錫、矽、鉛及鋁之 1 種以上之金屬的氧化物而言，可進行鋰離子之摻雜、去摻雜者，可列舉例如氧化錫、氧化矽(oxide silicon)等。

負極活性物質所舉 (c) 選自錫、矽、鉛及鋁的 1 種以上之金屬或該金屬與鋰之合金，可列舉例如矽、錫、鉛等金屬；例如矽合金、錫合金、鉛合金等金屬與鋰的合金化合物等。

此等特佳之具體例，被敘述於國際公開 WO2004/100293 號及日本特開 2008-016424 號等，可舉如矽 (Si)、錫 (Sn) 等金屬單體 (例如粉末狀物)、該金屬合金、含有該金屬之化合物、該金屬中含有錫 (Sn) 與鈷

(Co) 之合金等。

所述該金屬，被使用於電極時，可表現高的充電容量，而且，因在充放電伴隨比較少的體積膨脹/收縮故較佳。再者，此等金屬，將其使用於鋰二次電池之負極時，因為在充電時與鋰進行合金化，故已知可表現高的充電容量，此點亦較佳。

更且，例如國際公開 WO2004/042851 號、國際公開 WO2007/083155 號等所記載，亦可使用以次微米(submicron)直徑矽柱(silicon pillar)所形成的負極活性物質，以矽構成之纖維所成負極活性物質等。

負極活性物質所舉 (d) 鋰鈦氧化物，可列舉例如，具有尖晶石結構之鋰鈦氧化物、具有直錳礦結構(Ramsdellite structure)之鋰鈦氧化物等。具有尖晶石結構之鋰鈦氧化物，可列舉例如 $\text{Li}_{4+\alpha}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (α 藉由充放電反應在 $0 \leq \alpha \leq 3$ 範圍內變化)。再者，具有直錳礦結構之鋰鈦氧化物，可列舉例如 $\text{Li}_{2+\beta}\text{Ti}_3\text{O}_7$ (β 係藉由充放電反應在 $0 \leq \beta \leq 3$ 範圍內變化)。

此等負極活性物質，只要依照例如日本特開 2007-018883 號公報、日本特開 2009-176752 號公報等所記載之製造方法等進行調製即可

負極一般係在銅製箔及多孔金屬(expand metal)等集電器上，前述負極活性物質所形成構成。為求提升負極活性物質對集電器之接著性，可使用例如聚四氟乙烯(polytetrafluoroethylene; PTFE)、聚偏二氟乙烯

(polyvinylidene fluoride ; PVDF)、苯乙烯與丁二烯之共聚物 (SBR)、丙烯腈 (acrylonitrile) 與丁二烯之共聚物 (NBR)、羧甲基纖維素 (CMC)、乙烯丙烯雙烯三元共聚物(ethylene-propylene-diene terpolymer)等黏著劑，或是亦可加入碳黑、非晶質碳晶鬚 (amorphous whisker carbon) 等以作為導電助劑使用。

藉由將負極活性物質與上述黏著劑與導電助劑進行混合，於之加入 1-甲基-2-吡咯烷酮等高沸點溶劑混揉成複合負極材料後，將此複合負極材料於集電器之銅箔等進行塗佈、乾燥、加壓成形後，以 50 至 250°C 左右之溫度約 2 至 8 小時在真空下進行加熱處理而可製作出。

再者，負極活性物質使用石墨時，，為了提高電池之容量，負極之不包括集電器之部份的密度之下限，通常為 1.4 g/cm^3 以上，較佳為 1.5 g/cm^3 以上，更佳為 1.7 g/cm^3 以上。再者，上限方面，通常為 2.1 g/cm^3 以下，較佳為 1.9 g/cm^3 以下。

構成正極之正極活性物質可由可以充放電之各種材料形成，可列舉例如 (e) 鈷酸鋰 (LiCoO_2)、(f) 具有尖晶石結構之鋰錳複合氧化物、(g) 具有內含錳、鎳、鈷層狀結構之鋰過渡金屬複合氧化物、及 (h) 具有內含鋰之橄欖石型磷酸鹽中之至少 1 種者。

正極活性物質所舉 (f) 具有尖晶石結構之鋰錳複合氧化物可列舉例如以通式[20]



(式中，M 為選自鎳、鈷、鐵、鎂、鉻、銅、鋁及鈦之群中至少 1 種的金屬元素；b 為 $1.05 \leq b \leq 1.15$ ，c 為 $0.05 \leq c \leq 0.20$ 。) 所表示之尖晶石型鋰錳複合氧化物，具體而言，可列舉例如 LiMn_2O_4 、 $\text{LiMn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ 等。

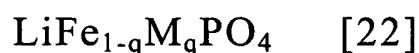
正極活性物質所舉 (g) 具有內含錳、鎳及鈷層狀結構之鋰過渡金屬複合氧化物者，可列舉例如通式[21]



(式中，滿足條件:d 為 $0 \leq d \leq 1.2$ ；x、y 及 z 為 $x + y + z = 1$ ， $0 < x \leq 0.5$ ， $0 < y \leq 0.5$ 及 $z \geq 0$) 所表示之含有鋰的複合氧化物，具體而言，可列舉例如 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiCo}_{1-a}\text{Ni}_a\text{O}_2$ ($0.01 < a < 1$)、 LiMnO_2 、 $\text{Li}[\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$ 、 $\text{Li}[\text{Mn}_{0.3}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ 、 $\text{Li}[\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ 等。其中，為提高其結構安定性，使鋰二次電池在高溫之安全性提升，以含有錳者較佳，特別是為提高鋰二次電池之高率特性，以復含有鈷者為更佳，如此之較佳具體例，可列舉例如具有 4.3V 以上之充放電範圍， $\text{Li}[\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$ 、 $\text{Li}[\text{Mn}_{0.3}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ 、 $\text{Li}[\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ 等。

再者，含有該鋰之複合氧化物，以復含有少量選自例如硼等半金屬元素；例如鎂等鹼土金屬元素；例如鋁、鋅、錫等金屬元素；例如鈦、鉻、鈇、鐵、銅、鈮、釷、鈾等至少 1 種元素為較佳，其中以硼、鎂、鋁、錫等為更佳。

正極活性物質所舉 (h) 含有鋰之橄欖石型磷酸鹽可列舉如以通式[22]



(式中，M 為選自鈷、鎳、錳、銅、鋅、鈮、鎂、鋁、鈦、鎢、銨及鎘之至少 1 種； q 為 $0 \leq q \leq 0.5$ 。) 所表示者，可列舉如 LiFePO_4 、 LiCoPO_4 、 LiNiPO_4 、 LiMnPO_4 等，其中以 LiFePO_4 或 LiMnPO_4 為較佳。

正極活性物質係含有選自上述 (e) 至 (h) 之至少 1 種作為主成分即可，惟其外之所含有者可列舉例如 FeS_2 、 TiS_2 、 V_2O_5 、 MoO_3 、 MoS_2 等硫屬過渡元素(chalcogenide)，例如聚乙炔、聚吡咯等聚合物等。

當充電終止電壓設定在電池電壓 4.25V 以上時，正極活性物質之中以 (g) 具有內含錳、鎳及鈷層狀結構之鋰過渡金屬複合氧化物為更佳。

正極係藉由將前述正極活性物質與例如乙炔黑 (acetylene black)、碳黑等導電劑；以及例如聚四氟乙烯 (PTFE)、聚偏二氟乙烯 (PVDF)、苯乙烯與丁二烯之共聚物 (SBR)、丙烯腈與丁二烯之共聚物 (NBR)、羧甲基纖維素 (CMC)、乙烯丙烯雙烯三元共聚物等黏著劑進行混合，於之加入 1-甲基-2-吡咯烷酮等高沸點溶劑混揉成複合正極材料後，將此複合正極材料於集電器之鋁或鈦或是不鏽鋼製的箔、多孔金屬等集電器上進行塗佈、乾燥、加壓成形後，以約 50 至 250°C 約 2 至 8 小時在真空下進行加熱處理，而可製作出。

為了提高電池之容量，正極之不包括集電器之部份的密度，下限通常為 2 g/cm^3 以上，較佳為 3 g/cm^3 以上，更

佳為 3.4 g/cm^3 以上。上限通常為 4 g/cm^3 以下。

以聚乙烯作為主成分之隔膜係將正極與負極為電氣絕緣，而且鋰離子可以透過的膜，具體而言，可列舉例如多孔性聚烯烴薄膜 (polyolefin film) 等微多孔性高分子薄膜。多孔性聚烯烴薄膜之具體例，係例單獨使用多孔性聚乙烯薄膜，或將多孔性聚乙烯薄膜與多孔性聚丙烯薄膜疊為複層使用亦可。再者，可舉如多孔性聚乙烯薄膜與聚丙烯薄膜之複合化薄膜等。

使用於多孔性聚烯烴薄膜之聚烯烴樹脂可列舉例如密度超過 0.94 g/cm^3 之高密度聚乙烯、密度在 0.93 至 0.94 g/cm^3 範圍之中密度聚乙烯、密度較 0.93 g/cm^3 低之低密度聚乙烯、直鏈狀低密度聚乙烯等。其中，由提高微多孔膜之膜強度的觀點來看，以使用高密度聚乙烯及中密度聚乙烯較佳。該等可以單獨使用，或使用混合物。

此等薄膜，以經微多孔化而電解液為離子容易經由滲透通過者較佳。此等薄膜的微多孔化方法可列舉例如一面使高分子化合物與溶劑之溶液進行微相分離、一面進行製膜，將溶劑抽出去除使多孔化之「相分離法」；例如將熔融之高分子化合物以強通風 (high draft) 擠塑製膜後進行熱處理，使結晶向一方向排列，且藉由延伸在結晶間形成間隙以求多孔化之「延伸法」等，而適當選擇可使用該方法之薄膜。

而且，隔膜亦可使用高分子電解質。高分子電解質亦可使用例如溶解有鋰鹽之高分子物質、或以電解液而膨潤

之高分子物質等，但未限定於此等。

本發明之非水系電解液，可以使高分子物質膨潤而得到高分子電解質為目的使用，或者，亦可使非水系電解液浸溢於併用多孔性聚烯烴薄膜與高分子電解質之形式的隔膜。

本發明之非水系電解液電池的較佳組合可列舉如下述 (V) 至 (XII)。

[非水系電解液電池 (V)]

(i) 非水系電解液：含有 (1) 本發明之亞甲基雙磺酸酯衍生物、(2) 非水系溶媒、及 (3) 鋰鹽 (電解質液) 所成的非水系電解液 (相當於本發明之非水系電解液 (I))

(ii) 負極：含有 (a) X 光繞射之格子面 (002 面) 的 d 值為 0.340nm 以下之碳質材料作為負極活性物質之主成份的負極

(iii) 正極：含有 (e) 鈷酸鋰作為正極活性物質之主成份的正極

(iv) 隔膜：微多孔性聚乙烯製隔膜

[非水系電解液電池 (VI)]

(i) 非水系電解液：含有 (1) 本發明之亞甲基雙磺酸酯衍生物、(2) 非水系溶媒、(3) 鋰鹽 (電解質液) 及 (4) 負極被覆膜形成劑所成的非水系電解液 (相當於本發明之非水電解液 (II))

(ii) 負極：含有 (a) X 光繞射之格子面 (002 面) 之 d 值為 0.340nm 以下之碳質材料作為負極活性物質主成

份的負極

(iii) 含有正極：(e) 鈷酸鋰作為正極活性物質主成份的正極

(iv) 隔膜：微多孔性聚乙烯製隔膜

[非水系電解液電池 (VII)]

(i) 非水系電解液：含有 (1) 本發明之亞甲基雙磺酸酯衍生物、(2) 非水系溶媒、(3) 鋰鹽 (電解質液)、及 (4) 膨脹抑制劑所成的非水系電解液 (相當於本發明之非水系電解液 (III))

(ii) 負極：含有 (a) X 光繞射之格子面 (002 面) 之 d 值為 0.340nm 以下之碳質材料以作為負極活性物質主成份的負極

(iii) 正極：含有 (e) 鈷酸鋰作為正極活性物質主成份的正極

(iv) 隔膜：微多孔性聚乙烯製隔膜

[非水系電解液電池 (VIII)]

(i) 非水系電解液：含有 (1) 本發明之亞甲基雙磺酸酯衍生物、(2) 非水系溶媒、(3) 鋰鹽 (電解質液)、(4) 負極被覆膜形成劑、及 (5) 膨脹抑制劑所成的非水系電解液 (相當於本發明之非水系電解液 (IV))

(ii) 負極：含有 (a) X 光繞射之格子面 (002 面) 之 d 值為 0.340nm 以下之碳質材料及/或 (c) 選自錫、矽、鉛及鋁之 1 種以上之金屬與鋰的合金作為負極活性物質主成份的負極

(iii) 正極：含有 (e) 鈷酸鋰作為正極活性物質主成份的正極

(iv) 隔膜：微多孔性聚乙烯製隔膜

[非水系電解液電池 (IX)]

(i) 非水系電解液：含有 (1) 本發明之亞甲基雙磺酸酯衍生物、(2) 非水系溶媒、(3) 鋰鹽 (電解質液)、(4) 負極被覆膜形成劑及 (5) 膨脹抑制劑所成的非水系電解液 (相當於本發明之非水系電解液 (IV))

(ii) 負極：含有 (a) X 光繞射之格子面 (002 面) 之 d 值為 0.340nm 以下之碳質材料及/或 (c) 選自錫、矽、鉛及鋁 1 種以上之金屬與鋰的合金作為負極活性物質主成份的負極

(iii) 正極：含有 (f) 具有尖晶石結構之鋰錳複合氧化物及/或 (g) 內含鋰之橄欖石型磷酸鹽作為正極活性物質主成份的正極

(iv) 隔膜：微多孔性聚乙烯製隔膜

[非水系電解液電池 (X)]

(i) 非水系電解液：含有 (1) 本發明之亞甲基雙磺酸酯衍生物、(2) 非水系溶媒、(3) 鋰鹽 (電解質液)、(4) 負極被覆膜形成劑、及 (5) 膨脹抑制劑所成的非水系電解液 (相當於本發明之非水系電解液 (IV))

(ii) 負極：含有 (a) X 光繞射之格子面 (002 面) 之 d 值為 0.340nm 以下之碳質材料及/或 (c) 選自錫、矽、鉛及鋁 1 種以上之金屬與鋰合金的作為負極活性物質主成

份的負極

(iii) 正極：(g) 含有具有內含錳、鎳、鈷之層狀結構之鋰過渡金屬複合氧化物作為正極活性物質主成份的正極

(iv) 隔膜：微多孔性聚乙烯製隔膜/微多孔性聚丙烯製之 2 層隔膜

[非水系電解液電池 (XI)]

(i) 非水系電解液：含有 (1) 本發明之亞甲基雙磺酸酯衍生物、(2) 非水系溶媒、(3) 鋰鹽 (電解質液)、(4) 負極被覆膜形成劑、及 (5) 膨脹抑制劑所成的非水系電解液 (相當於本發明之非水系電解液 (IV))

(ii) 負極：含有 (d) 鋰鈦氧化物作為負極活性物質之主成份的負極

(iii) 正極：含有 (e) 鈷酸鋰作為正極活性物質之主成份的正極

(iv) 隔膜：微多孔性聚乙烯製隔膜

[非水系電解液電池 (XII)]

(i) 非水系電解液：含有 (1) 本發明之亞甲基雙磺酸酯衍生物、(2) 非水系溶媒、(3) 鋰鹽 (電解質液)、(4) 負極被覆膜形成劑、及 (5) 膨脹抑制劑所成的非水系電解液 (相當於本發明之非水系電解液 (IV))

(ii) 負極：含有 (d) 鋰鈦氧化物作為負極活性物質之主成份的負極

(iii) 正極：含有 (f) 具有尖晶石結構之鋰錳複合氧

化物及/或 (g) 具有內含錳、鎳、鈷層狀結構之鋰過渡金屬複合氧化物作為正極活性物質主成份的正極

(iv) 隔膜：微多孔性聚乙烯/微多孔性聚丙烯製之 2 層隔膜

使用本發明之非水系電解液的二次電池在形狀上並無特別限定，可製成圓筒型、角型、鋁積層板 (aluminum-laminated) 型、硬幣型、鈕扣型等各種形狀。

使用本發明之非水系電解液製作非水系電解液電池時，其電池之外裝物材質係可採用金屬材料或金屬樹脂積層物薄膜（在兩面有樹脂被覆膜之鋁箔等鋁積層板）。金屬材料可列舉例如經施予鍍鎳之鋼鐵板、不銹鋼板、經施予鍍鎳之不銹鋼板、鋁或其合金、鎳、鈦等。

視電池用途，可適當係圓筒狀、方筒狀、薄箱狀等形狀。考慮生產性、密封性之點，將金屬加工成此等形狀以罐形態使用為較佳。

此等金屬外裝物之密封方法只要是通常可使用於此領域之方法皆可，可列舉如雷射溶接、斂縫 (caulking)、電溶接等方法。

再者，亦可於此金屬外裝物一併設置：在內壓上升時具有氣體放出機能之釋壓 (rupture) 構造、電極端子之電流遮斷機構、在溫度上升時具有電流遮斷機能之 PTC (positive temperature coefficient；正溫度係數) 元件。

使用金屬樹脂積層物薄膜以製作外裝物之方法只要是通常可使用於此領域之方法皆可，可列舉如濕式複膜

(wet lamination)、擠出塗層、共擠出複膜、乾式複膜等方法。

當使用金屬樹脂積層物薄膜，包裝於外裝物配置有電極端子之電池要件積層物時，只要包裝順序在最後係以外裝物進行密封即可，惟以留著電極端子之突出部分而先成為筒狀或袋狀，待將電池要件積層物投入外裝物之後，在電極端子突出之情形下將外裝物開口部進行密封之方法為較佳。

密封方法可舉藉由瞬間密封(impulse seal)、熱密封、高頻波密封(high-frequency wave seal)等將最內側的相對方向之熱可塑性樹脂層進行熱熔融接合之方法等，但並不特別限定於此等方法。

再者，於外裝物之電極端子取出部位，以絕緣材料包覆外裝物之端頭，而且於構成外裝物之金屬層一部份設以缺損區域，當電極端子彎折之情形下可以防止通過金屬層的短路，有提高電池之安全性、可靠性的效果。

若要對本案中所揭示發明之中，藉由代表性者所能得到的效果加以簡單說明，則如同下述。

亦即，根據本發明，非水系電解液係依照在本發明所示，藉由使用將以往的體系完全未見之新穎亞甲基雙磺酸酯衍生物以本發明所定範圍之添加量調製成的非水系電解液，因為非水系電解液具有於高溫下之安定性或良好之被覆膜形成效果，故不僅第一循環充放電效率、初期特性及高溫保存特性皆為良好，且可提供能抑制電池內部之氣體

產生的非水系電解液電池。尚，可提供即使重複充放電循環亦可維持電池製作時初期之容量，具有良好循環特性的非水系電解液電池。

再者，本發明之非水系電解液的製作方法，可抑制游離酸之生成，防止非水系電解液之劣化，藉由維持其品質，可實現提供良好的非水系電解液。

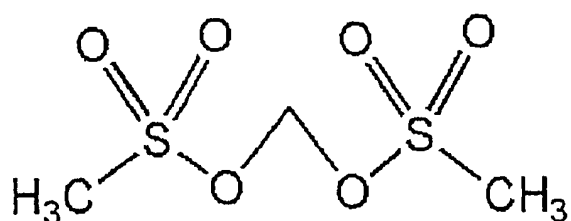
(實施例)

藉由以下所示合成例、實驗例、比較實驗例、比較例及實施例，更詳細說明本發明，但本發明不限定於此等實施例。

合成例 (本發明之亞甲基雙磺酸酯衍生物及比較化合物)

[本發明之亞甲基雙磺酸酯]

合成例 1. 化合物 No.1[亞甲基雙(甲烷磺酸酯)](methylene bis (methane sulfonate))之合成

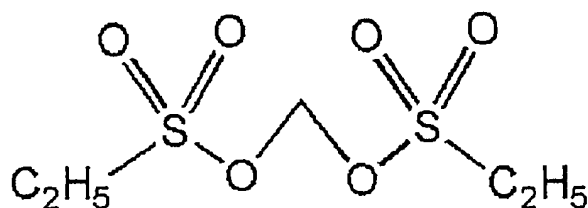


碳酸二甲酯 (10mL) 中，將依照美國專利第 4649209 號公報所述方法合成之亞甲基雙 (氯硫酸) $[ClSO_2OCH_2OSO_2Cl]$ (1.5g, 6.1mmol) 及甲烷磺酸吡啶鹽 (2.1g, 12.0 mmol) 在 $55^{\circ}C$ 使攪拌反應 3 小時。反應結束後，將析出之氯磺酸吡啶鹽濾除，進行減壓濃縮得到淡茶

褐色固體。藉由在活性碳吸附處理後進行再結晶精製，以收率 48% 得到目的物亞甲基雙（甲烷磺酸酯）（0.6g, 2.9 mmol）。將 ^1H NMR 之測定結果於以下表示。

^1H NMR (CD_3CN) ; $\delta = 5.80$ (s, 2H) , 3.19 (s, 6H)

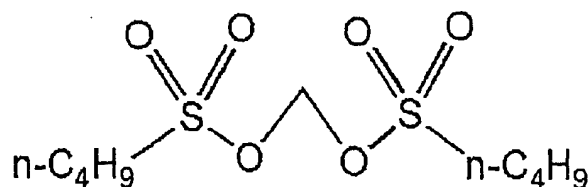
合成例 2. 化合物 No.2[亞甲基雙（乙烷磺酸酯）]之合成



除了使用乙烷磺酸吡啶鹽（2.3g, 12.0 mmol）代替合成例 1 之甲烷磺酸吡啶鹽（2.1g, 12.0 mmol）以外，其他與合成例 1 進行相同處理，以收率 41% 得到亞甲基雙（乙基磺酸酯）（0.6g, 2.5 mmol）。將 ^1H NMR 之測定結果於以下表示。

^1H NMR (CDCl_3) ; $\delta = 5.82$ (s, 2H) , 3.31-3.26 (q, 4H) , 1.50-1.46 (t, 6H)

合成例 3. 化合物 No.4[亞甲基雙（正丁烷磺酸酯）]之合成

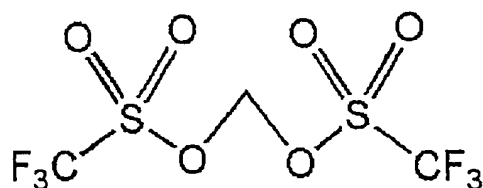


除了使用正丁烷磺酸吡啶鹽（2.6g, 12.0 mmol）代替合成例 1 之甲烷磺酸吡啶鹽（2.1g, 12.0 mmol）以外，其他與合成例 1 進行相同處理，以收率 55% 得到亞甲基雙（正丁烷磺酸酯）（1.0g, 3.3 mmol）。將 ^1H NMR 之測定結果於

以下表示。

$^1\text{H NMR}$ (DMSO); $\delta = 5.86$ (s, 2H), 3.44-3.49 (m, 4H),
1.68-1.73 (m, 4H), 1.37-1.44 (m, 4H), 0.87-0.92
(t, 6H),

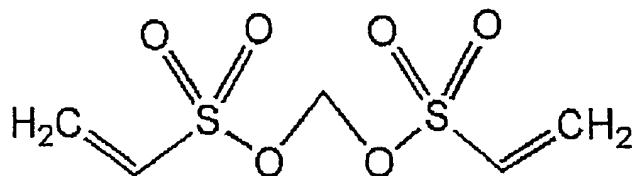
合成例 4. 化合物 No.6[亞甲基雙(三氟甲烷磺酸酯)]之合成



在正己烷 (10mL) 中，使二碘甲烷 (1.0g, 3.7 mmol) 及三氟甲烷磺酸銀 (2.0g, 7.8 mmol) 於加熱回流下反應 4 小時。反應結束後，將析出之碘化銀濾除，進行減壓濃縮得到淡褐色油狀物。以活性碳進行吸附處理後濾除活性碳，進行減壓濃縮以收率 76% 得到目的物亞甲基雙(三氟甲烷磺酸酯) (0.9g, 2.9 mmol)。將 $^1\text{H NMR}$ 之測定結果於以下表示。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3); $\delta = 6.06$ (s, 2H)

合成例 5. 化合物 No.7[亞甲基雙(乙烯基磺酸酯)]之合成

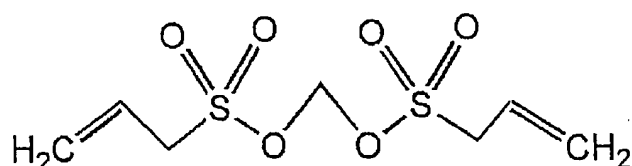


除了使用乙烯基磺酸吡啶鹽 (2.2g, 12.0 mmol) 代替合成例 1 之甲烷磺酸吡啶鹽 (2.1g, 12.0 mmol) 以外，其他與合成例 1 進行相同處理，以收率 61% 得到亞甲基雙(乙

烯基磺酸酯) (0.8g, 3.7 mmol)。將 ^1H NMR 之測定結果於以下表示。

^1H NMR (CD_3CN); $\delta = 6.77\text{-}6.72$ (q, 2H), $6.47\text{-}6.43$ (d, 2H), $6.29\text{-}6.27$ (d, 2H), 5.73 (s, 2H)

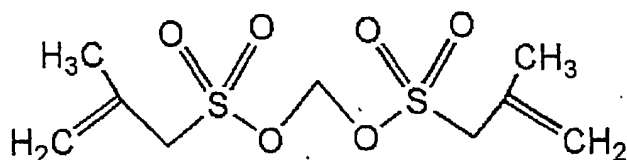
合成例 6. 化合物 No.12[亞甲基雙(烯丙基磺酸酯)]之合成



，使用烯丙基磺酸吡啶鹽 (2.4g, 12.0 mmol) 代替合成例 1 之甲烷磺酸吡啶鹽 (2.1g, 12.0 mmol) 以外，其他與合成例 1 進行相同處理，以收率 43% 得到亞甲基雙(烯丙基磺酸酯) (0.7g, 2.6 mmol)。將 ^1H NMR 之測定結果於以下表示。

^1H NMR (CD_3CN); $\delta = 5.93\text{-}5.82$ (m, 2H), 5.76 (s, 2H), $5.55\text{-}5.49$ (m, 4H), $4.06\text{-}4.04$ (d, 4H)

合成例 7. 化合物 No.13[亞甲基雙(2-甲基烯丙基磺酸酯)]之合成

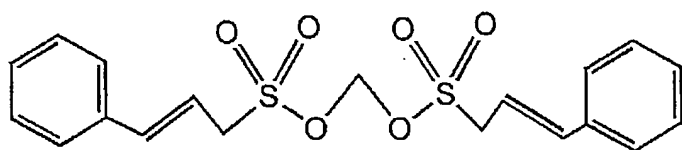


除了使用 2-甲基烯丙基磺酸吡啶鹽 (2.6g, 12.0 mmol) 代替合成例 1 之甲烷磺酸吡啶鹽 (2.1g, 12.0 mmol) 以外，其他與合成例 1 進行相同處理，以收率 35% 得到亞甲基雙

(2-甲基烯丙基磺酸酯)(0.6g,2.1 mmol)。將 ^1H NMR 之測定結果於以下表示。

^1H NMR(CD_3CN); $\delta = 5.78(\text{s}, 2\text{H}), 5.26-5.20(\text{d}, 4\text{H}), 4.04(\text{s}, 4\text{H}), 1.93(\text{s}, 6\text{H})$

合成例 8. 化合物 No.15[亞甲基雙(桂皮基磺酸酯)]之合成

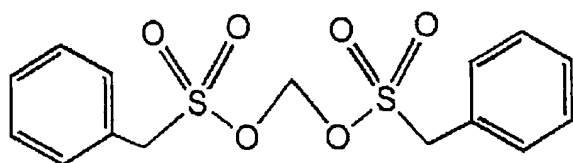


除了使用桂皮基磺酸吡啶鹽(3.3g,12.0 mmol)代替合成例 1 之甲烷磺酸吡啶鹽(2.1g,12.0 mmol)以外,其他與合成例 1 進行相同處理,以收率 40%得到亞甲基雙(桂皮基磺酸酯)(1.0g,2.4 mmol)。將 ^1H NMR 之測定結果於以下表示。

^1H NMR($\text{DMSO}-d_6$); $\delta = 7.48(\text{d}, 4\text{H}), 7.38-7.30(\text{m}, 6\text{H}),$

$6.83(\text{d}, 2\text{H}), 6.29-6.22(\text{m}, 2\text{H}), 5.95(\text{s}, 2\text{H}), 4.47(\text{d}, 4\text{H})$

合成例 9. 化合物 No.16[亞甲基雙(苄基磺酸酯)]之合成

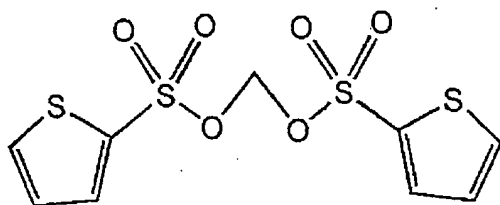


除了使用苄基磺酸吡啶鹽(3.0g,12.0 mmol)代替合

成例 1 之甲烷磺酸吡啶鹽 (2.1g, 12.0 mmol) 以外，其他與合成例 1 進行相同處理，以收率 31% 得到亞甲基雙 (苄基磺酸酯) (0.7g, 1.9 mmol)。將 ^1H NMR 之測定結果於以下表示。

^1H NMR (CD_3CN) ; $\delta = 7.43$ (s, 10H), 5.58 (s, 2H), 4.56 (s, 4H)

合成例 10. 化合物 No.17 [亞甲基雙 (2-噻吩基磺酸酯)] 之合成



除了使用 2-噻吩基磺酸銀 (2.1g, 7.8 mmol) 代替合成例 4 之三氟甲烷磺酸銀 (2.0g, 7.8 mmol) 以外，其他與合成例 4 進行相同處理，以收率 52% 得到亞甲基雙 (2-噻吩基磺酸酯) (0.7g, 2.0 mmol)。將 ^1H NMR 之測定結果於以下表示。

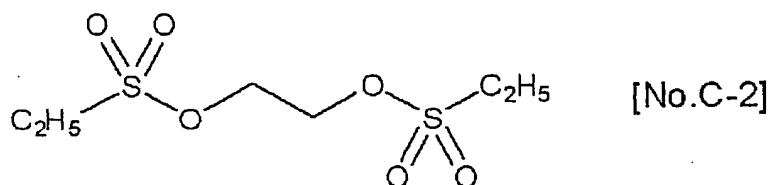
^1H NMR (DMSO) ; $\delta = 8.19$ -8.21 (m, 2H), 7.81 - 7.83 (m, 2H),

7.27-7.30 (m, 2H), 6.00 (s, 2H)

[比較化合物]

本發明之亞甲基雙磺酸酯衍生物之比較化合物係以下述二磺酸酯衍生物表示。

比較化合物 No.C-2 [亞乙基雙 (乙基磺酸酯)]

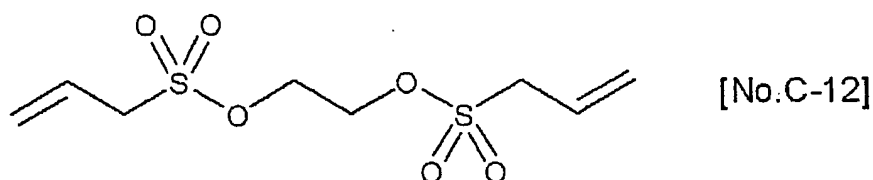


進行如以下操作，合成比較化合物 No.C-2。

於乙腈（190 mL）中，使乙烷磺醯氯（25.7g, 200mmol）、乙二醇（6.2g, 100mmol）及三乙胺（20.2g, 200mmol）在 25°C 攪拌反應 2 小時。反應結束後，以醋酸乙酯稀釋並用水進行分液洗淨。將醋酸乙酯層以活性碳吸附處理後濾除活性碳，進行減壓濃縮，而以收率 18% 得到目的物之亞乙基雙（乙烷磺酸酯）（4.5g, 18 mmol）。將 ^1H NMR 之測定結果於以下表示。

^1H NMR (CDCl_3) ; $\delta = 4.46$ (s, 4H), 3.24 - 3.16 (q, 4H), 1.48 - 1.43 (t, 6H)

比較化合物 No.C-12[亞乙基雙（烯丙基磺酸酯）]



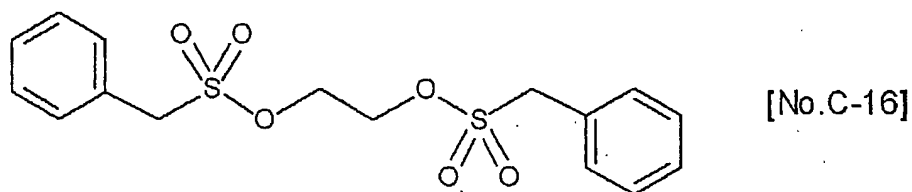
進行如以下操作，合成比較化合物 No.C-12。

除了使用烯丙基磺醯氯（18.1g, 200mmol）代替比較化合物 No.C-2 之合成中之乙基磺醯氯（25.7g, 200 mmol）以外，其他與比較化合物 No.C-2 進行相同處理，以收率 48% 得到亞乙基雙（烯丙基磺酸酯）（13.0g, 48 mmol）。將 ^1H NMR 之測定結果於以下表示。

^1H NMR (CDCl_3) ; $\delta = 5.95$ -5.85 (m, 2H), 5.53 - 5.47

(m,4H), 4.47-4.43 (t,4H), 3.92 -3.90 (d,4H)

比較化合物 No.C-16[亞乙基雙(苄基磺酸酯)]

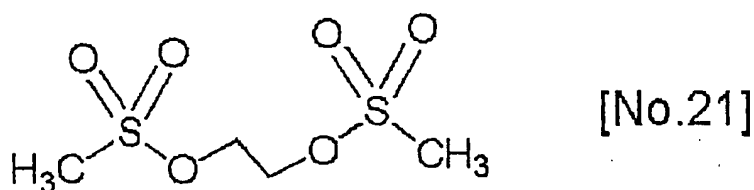


進行如以下操作，合成比較化合物 No.C-16。

除了使用苄基磺醯氯 (38.0g,200mmol) 代替比較化合物 No.C-2 之合成之乙烷磺醯氯 (25.7g,200 mmol) 以外，其他與比較化合物 No.C-2 進行相同處理，以收率 51% 得到亞乙基雙(苄基磺酸酯)(19.0g,51 mmol)。將 ^1H NMR 之測定結果於以下表示。

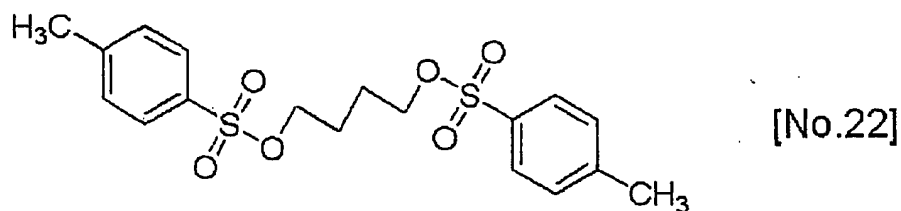
^1H NMR (DMSO- d_6) ; δ = 7.43 -7.36 (m,10H), 4.75-4.70 (t,2H), 4.46 (s,4H)

比較化合物 No.21：乙二醇二甲烷磺酸酯 比較化合物 No.21 係藉由常法 (例如，J Reprod Fertil.1988 Sep;84 (1):63-9 等) 進行合成。



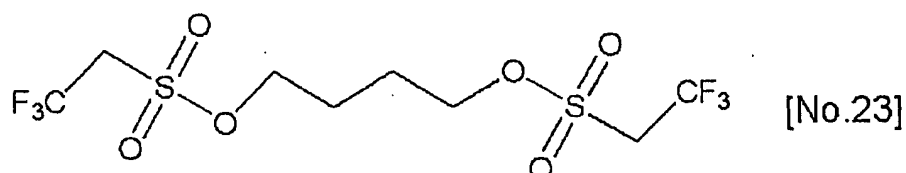
比較化合物 No.22：1,4-丁二醇二對甲苯基磺酸酯 (1,4-butanediol di-p-toluene sulfonate)

比較化合物 No.22 係使用市售品 (新成化學股份有限公司製)。



比較化合物 No.23：1,4-丁二醇雙（2,2,2-三氟乙烷磺酸酯）

比較化合物 No.23 係使用市售品（德國 Chemos GmbH 製）。



實驗例 1 至 3 及比較實驗例 1 至 4

[非水系電解液之調製]

i) 基準電解液 1 之調製

首先，於露點 -50°C 以下之乾燥箱中，預先加熱，調製溶解之碳酸伸乙酯（EC）與碳酸二乙酯（DEC）的混合溶媒（容量比 3：7），其次，添加鋰鹽之 LiPF_6 達到濃度為 1 莫耳/公升，調製基準電解液 1。

又，此調製時係將液溫冷卻為不超過 30°C ， LiPF_6 之添加，係首先將全部 LiPF_6 之 30 重量%加入預先混合的混合溶媒中溶解後，其次將全 LiPF_6 之 30 重量%加入，並重複溶解操作 2 次，最後將剩餘 10 重量%之 LiPF_6 加入溶解，依此操作調製基準電解液 1。於基準電解液 1 之調製時之非水系溶媒混合步驟（A）、鋰鹽溶解步驟（B）之最大液

溫，分別為 20°C、26°C。

ii) 非水系電解液 1 之調製

其次，依下述表 1 所述的特定量，將下述表 1 所述的本發明之亞甲基雙磺酸酯衍生物添加至 i) 所得基準電解液 1 中，調製非水系電解液 a-1 至 a-3。

再者，將未添加本發明之亞甲基雙磺酸酯衍生物的非水系電解液 b-1（對照：基準電解液 1），以及依下述表 1 所述的特定量於基準電解液 1 中添加下述表 1 所述的比較化合物 No.C-12、C-16 或 C-2 之非水系電解液 b-2 至 b-4 作為比較例。

更且，將各種非水系電解液調製後之水分值及游離酸值一併示於表 1。

又，非水系電解液之調製後之水分值係使用微量水分值測定儀器（Karl Fischer 電量滴定儀器 三菱化學 Analytech 公司製 CA-200）進行測定。

游離酸之測定係藉由於露點 -40°C 以下之乾燥箱中，採取各非水系電解液 20 克，經密栓而由乾燥箱取出後，將該 20.0 克者立即投入冰水 100 克（冰 50 克 + 水 50 克）中，添加溴瑞香草酚藍指示劑 3 滴後，一面攪拌一面使用 0.1 莫耳/公升氫氧化鈉水溶液中和滴定而進行。

[表1]

非水系 電解液 No.	化合物No.	同添加量 (%)	在化合物溶解步 驟(C)之非水系電 解液最大液溫	調整後之非水系電解 液之水分及游離酸	
				水分	游離酸
a-1	化合物 No. 12	0.1	25°C	2 ppm	23 ppm
a-2	化合物 No. 16	0.1	25°C	3 ppm	22 ppm
a-3	化合物 No. 2	0.1	26°C	3 ppm	24 ppm
b-1	無	—	25°C	3 ppm	23 ppm
b-2	比較化合物 No. C-12	0.1	26°C	3 ppm	23 ppm
b-3	比較化合物 No. C-16	0.1	26°C	3 ppm	24 ppm
b-4	比較化合物 No. C-2	0.1	26°C	3 ppm	26 ppm

[負極之製作]]

將負極活性物質之碳材料[MCMB25-28 (大阪 GasChemical 製)] 93 重量份，加至已預先溶解黏著劑之聚偏二氟乙烯 (PVDF) 7 質量份於 1-甲基-2-吡咯烷酮的溶液中，均一地分散、混合，調製成複合負極材料漿液。將所得複合負極材料漿液塗佈於厚度 $18\ \mu\text{m}$ 之銅箔製負極集電器，使之乾燥後，進行壓縮成型，將此打孔成直徑 17.5mm 之圓盤狀，得到硬幣狀的負極。

[正極之製作]

將正極活性物質之 LiCoO_2 (日本化學工業製 C-5H) 94 重量份，及導電劑之乙炔黑 3 重量份混合，加至已預先溶解黏著劑之聚偏二氟乙烯 (PVDF) 3 質量份於 1-甲基-2-吡咯烷酮的溶液中，均一地分散、混合，調製成 LiCoO_2 複合材料漿液。將所得之 LiCoO_2 複合材料漿液塗佈於厚度 $20\ \mu\text{m}$ 之鋁箔，使乾燥，進行壓縮成型後，將此打孔成直徑 16.0mm ，製作成正極。

[硬幣型電池(coin battery)之製作]

於不鏽鋼製之 2032 尺寸電池罐內，將直徑 17.5mm 之負極、直徑 16.0mm 之正極、由厚度 $25\mu\text{m}$ 直徑 18.0mm 之微多孔性聚乙烯薄膜製成之隔膜（東燃化學那須製 E25MMS），依負極、隔膜、正極之順序進行積層，配置。

其後，於真空中對負極、隔膜及正極注入 $900\mu\text{L}$ 非水系電解液後，將鋁製板（厚度 1.1mm、直徑 16.0mm）及彈簧收納。最後，經由聚丙烯製之墊片，使用專用之硬幣型電池(coin cell)斂縫機將電池罐蓋進行斂縫，藉由斂縫保持電池內氣密性，製作成直徑 20mm、高度 3.2 mm 之硬幣型電池。

[硬幣型電池之充放電特性之測定條件]

使用以上述方法製作之硬幣型電池，測定如以下之充放電特性。

a)第 1 循環之充電：

於 25°C ，以 0.6mA 充電至 3.0V，其次以 1.2mA 充電至 4.2V 後，從 4.2V 進行定電壓充電，全部經過 6 小時之時間點為充電結束。

b)第 1 循環之放電：

上述充電後，以 1.2mA 放電至 3.0V。

c)第 2 循環之充電放電條件：

以 1.2mA 充電至 4.2V，從 4.2V 進行定電壓充電，全部經過 6 小時之時間點為充電結束。其後，以 1.2mA 放電至 3.0V。

關於硬幣型電池之第 1 循環之充放電效率、放電容

量，以及第 2 循環之放電容量，係藉由下式計算出。

· 第 1 循環之充放電效率 = (第 1 循環之充電容量 / 第 1 循環之放電容量) × 100 (%)

· 第 1 循環之放電容量 (mAh/g) = 各硬幣電池之第 1 循環放電容量 / 各硬幣電池正極活性物質之重量

· 第 2 循環之放電容量 (mAh/g) = 各硬幣電池之第 2 循環放電容量 / 各硬幣電池正極活性物質之重量

所得第 1 循環充放電效率、第 1 循環放電容量及第 2 循環放電容量之結果示於表 2。

[表2]

	非水系 電解液 No.	化合物No.	同添加量 (%)	第1循環 充放電效率 (%)	第1循環 放電容量 (mAh/g)	第2循環 放電容量 (mAh/g)
實驗例 1	a-1	化合物 No. 12	0.1	94.0	139	136
實驗例 2	a-2	化合物 No. 16	0.1	91.0	135	134
實驗例 3	a-3	化合物 No. 2	0.1	91.0	134	137
比較實驗例1	b-1	無	—	90.0	127	129
比較實驗例2	b-2	比較化合物 No. C-12	0.1	90.0	129	129
比較實驗例3	b-3	比較化合物 No. C-16	0.1	90.0	125	124
比較實驗例4	b-4	比較化合物 No. C-2	0.1	90.0	129	129

根據表 2 之結果，了解到與化合物 No.12、16 及 2 之化合物（實驗例 1 至 3：本發明之亞甲基雙磺酸酯衍生物）相比，比較實驗例 No.C-12、C-16 及 C-2 之化合物（比較實驗例 2 至 4：亞乙基雙磺酸酯衍生物）由於第一循環之充放電效率降低而有初期不可逆容量增加的傾向。換言之，藉由使用本發明之亞甲基雙磺酸酯衍生物，乃達到降低電池之初期不可逆容量的效果。

實施例 1-1 至 1-14 及比較例 1-1 至 1-4

[非水系電解液之調製]

i) 基準電解液 1 之調製

首先，於露點 -50°C 以下之乾燥箱中，預先加熱，調製溶解之碳酸伸乙酯（EC）與碳酸甲酯乙酯（EMC）的混合溶媒（容量比 1：1），其次，添加鋰鹽之 LiPF_6 達到濃度為 1 莫耳/公升，調製成基準電解液 1。

又，此調製時，係將液溫冷卻為不超過 30°C ， LiPF_6 之添加，係首先將全部 LiPF_6 之 30 重量%加入預先混合的混合溶媒中溶解後，其次將全 LiPF_6 之 30 重量%加入，並重複溶解操作 2 次，最後將剩餘 10 重量%之 LiPF_6 加入溶解，依此操作調製基準電解液 1。於基準電解液 1 之調製時之非水系溶媒混合步驟（A）、鋰鹽溶解步驟（B）之最大液溫，分別為 21°C 、 27°C 。

ii) 非水系電解液 1 之調製

其次，依下述表 3 所述的特定量，將下述表 3 所述的本發明之亞甲基雙磺酸酯衍生物添加至 i) 所得基準電解液 1 中，，調製非水系電解液 1-1 至 1-14。

再者，將未添加本發明之亞甲基雙磺酸酯衍生物的非水系電解液 1-15（對照：基準電解液 1），以及依下述表 3 所述的特定量於基準電解液 1 中添加有下述表 3 所述的比較化合物 No.21 至 23 之非水系電解液 1-16 至 1-18 作為比較例。更且，將各種非水系電解液調製後之水分值及游離酸值一併示於表 3。

又，非水系電解液調製後之水分值係使用微量水分值

測定儀器 (Karl Fischer 電量滴定儀器 三菱化學 Analytech 公司製 CA-200) 進行測定。

游離酸之測定係藉由於露點 -40°C 以下之乾燥箱中，採取各非水系電解液 20 克，經密栓而由乾燥箱取出後，將該同 20.0 克者立即投入冰水 100 克(冰 50 克 + 水 50 克)中，添加溴瑞香草酚藍指示劑 3 滴後，一面攪拌一面使用 0.1 莫耳/公升氫氧化鈉水溶液中中和滴定而進行。

[表3]

非水系 電解液 No.	化合物No.	同添加量 (%)	在化合物溶解步驟(C)之 非水系電解液最大液溫	調合後之非水系電解液 之水分、游離酸	
				水分	游離酸
1-1	化合物 No. 1	0.2	25°C	4 ppm	24 ppm
1-2	化合物 No. 2	0.2	25°C	3 ppm	22 ppm
1-3	化合物 No. 4	0.2	26°C	3 ppm	25 ppm
1-4	化合物 No. 7	0.2	25°C	5 ppm	24 ppm
1-5	化合物 No. 12	0.2	26°C	4 ppm	23 ppm
1-6	化合物 No. 13	0.2	26°C	3 ppm	26 ppm
1-7	化合物 No. 15	0.2	26°C	3 ppm	26 ppm
1-8	化合物 No. 17	0.2	26°C	4 ppm	24 ppm
1-9	化合物 No. 1+No. 4 (1 : 2 重量比)	0.2	25°C	3 ppm	25 ppm
1-10	化合物 No. 1+No. 7 (1 : 2 重量比)	0.2	25°C	4 ppm	23 ppm
1-11	化合物 No. 1+No. 12 (1 : 2 重量比)	0.2	26°C	5 ppm	25 ppm
1-12	化合物 No. 1+No. 13 (1 : 2 重量比)	0.2	25°C	4 ppm	24 ppm
1-13	化合物 No. 1+No. 15 (1 : 2 重量比)	0.2	25°C	4 ppm	23 ppm
1-14	化合物 No. 1+No. 17 (1 : 2 重量比)	0.2	25°C	3 ppm	25 ppm
1-15	無	—	—	4 ppm	19 ppm
1-16	比較化合物 No. 21	0.2	25°C	4 ppm	24 ppm
1-17	比較化合物 No. 22	0.2	25°C	4 ppm	26 ppm
1-18	比較化合物 No. 23	0.2	25°C	4 ppm	26 ppm

[負極之製作]

將負極活性物質之碳材料 [MCMB25-28 (大阪 GasChemical 製)] 93 重量份，加至已預先溶解黏著劑之聚偏二氟乙烯 (PVDF) 7 質量份於 1-甲基-2-吡咯烷酮的溶液中，均一地分散、混合，調製成複合負極材料漿液。將

所得複合負極材料漿液塗佈於厚度 $18\mu\text{m}$ 之銅箔製負極集電器，使乾燥後，進行壓縮成型，將此打孔成直徑 18mm 之圓盤狀，得到硬幣狀的負極。

此複合負極材料之厚度為 $95\mu\text{m}$ ，重量以 18mm 之圓盤狀計為 71mg 。

[正極之製作]

將正極活性物質之 LiCoO_2 （日本化學工業製 C-5H）94 重量份，及導電劑之乙炔黑 3 重量份混合，加至已預先溶解黏著劑之聚偏二氟乙烯（PVDF）3 質量份於 1-甲基-2-吡咯烷酮的溶液中，均一地分散、混合，調製成 LiCoO_2 複合材料漿液。將所得 LiCoO_2 複合材料漿液塗佈於厚度 $20\mu\text{m}$ 之鋁箔，使乾燥，進行壓縮成型後，將此打孔成直徑 16.5mm ，製作成正極。

此 LiCoO_2 複合材料之厚度為 $105\mu\text{m}$ ，重量以 16.5mm 之圓計為 65mg 。

[硬幣型電池之製作]

於不鏽鋼製之 2032 尺寸電池罐內，將直徑 18mm 之負極、直徑 16.5mm 之正極、由厚度 $25\mu\text{m}$ 直徑 18.5mm 之微多孔性聚乙烯薄膜製成之隔膜（東燃化學那須製 E25MMS），依負極、隔膜、正極之順序進行積層、配置。其後，於真空中對負極、隔膜及正極注入 $1000\mu\text{L}$ 非水系電解液後，將鋁製板（厚度 1.1mm 、直徑 16.5mm ）及彈簧收納。最後，經由聚丙烯製之墊片，使用專用之錢幣型電池斂縫機將電池罐蓋進行斂縫，藉由斂縫保持電池內氣

密性，製作成直徑 20mm、高度 3.2 mm 之硬幣型電池。

[積層板電池之製作]

使用與上述硬幣型電池相同電極，切出尺寸為 55mm×100mm 之負極，尺寸為 50mm×90mm 之正極，經插入由微多孔性聚乙烯薄膜製成之隔膜使為相對方向成為電極群。將此電極群，以將正極、負極之兩引線端子由一邊的開放部引出之方式收納至用鋁積層板薄膜（住友電工製）製作之筒狀袋中。其後，首先將引出引線端子之側邊以熱融著進行封閉。其次，將剩餘的開口部置於上方，注入非水系電解液 1.2 克至電極群使浸含後，以 15mA 的定電流進行充電 90 分鐘。其後，於剩餘的開口部為上方之狀態下，再注入非水系電解液 0.3 克，使浸含後，將該剩餘的開口部進行熱融著使電極群密封於袋中，製作成積層板電池。

[硬幣型電池及積層板電池之電池特性比較]

於上述表 3 所示之使用各種非水系電解液之硬幣型電池在高溫保存後之特性評估結果，與積層板電池於 25℃ 之循環特性結果一併示於表 4。

又，硬幣型電池及積層板電池之充放電特性的測定條件示於以下。

[硬幣型電池之充放電特性之測定條件]

使用以上述方法製作之硬幣型電池，如以下進行測定充放電特性。

a) 第 1 循環之充電；

於 25℃，以 0.7mA 充電至 3.0V，其次以 1.4mA 充電

至 4.2V 後，從 4.2V 進行定電壓充電，全部經過 6 小時之時間點為充電結束。

b)第 1 循環之放電；

上述充電後，以 1.4mA 放電至 3.0V。

c)第 2 循環、第 3 循環及第 4 循環之充電放電條件；

以 1.4mA 充電至 4.2V，從 4.2V 進行定電壓充電，全部經過 6 小時之時間點為充電結束。其後，以 1.4mA 放電至 3.0V。重複此操作 3 次。

d)高溫保存後之特性（第 5 循環及第 6 循環之充電放電條件）；

關於硬幣型電池之高溫保存後的特性（第 5 循環之充電放電條件），以與上述 c)相同的充電條件進行充電後，於 85℃ 保存 24 小時後，於 25℃ 以與 c)之放電相同的放電條件進行放電，藉由次式算出容量維持率。

· 容量維持率 = (第 5 循環之放電容量 / 第 4 循環之放電容量) × 100(%)

更且，於常溫以與第 2 至 4 循環相同的條件進行 1 循環充放電，並藉由下式算出容量回復率。

· 容量回復率 = (第 6 循環之放電容量 / 第 4 循環之放電容量) × 100(%)

[積層板電池之充放電特性之測定條件]

將以上述方法製作之積層板電池於室溫放置 1 週後，測定如以下之充放電特性。

a) 於室溫放置 1 週後之充電（第 1 循環之充電）；該

充電係以 30mA 充電至 4.2V，從 4.2V 進行定電壓充電，全部經過 5 小時之時間點為充電結束。

b)第 1 循環之放電；上述充電後，以 30mA 放電至 3.0V。

c)第 2 循環以後之充電；上述 b)之放電結束後，該充電係以 30mA 充電至 4.2V，從 4.2V 進行定電壓充電，全部經過 6 小時之時間點為充電結束。

d)第 2 循環以後之放電；上述 c)之充電後，以 30mA 放電至 3.0V。

藉由同樣方法，重複進行 3.0 至 4.2V 間之充放電（亦即，上述 c)與 d)步驟）計 3 次。

關於 25°C 循環特性，實施上述之充放電試驗至第 4 循環後，實施以下之充放電試驗條件。亦即，於 25°C 以以下的充放電條件，係藉由下式算出實施 100 循環後的容量維持率。

- 充電；以 120mA 充電至 4.2V，從 4.2V 進行定電壓充電，全部經過 2.5 小時之時間點為充電結束。

- 放電；上述之充電後，以 120mA 放電至 3.0V。

- 25°C 100 循環後之容量維持率 = $(25^{\circ}\text{C}$ 第 100 循環之放電容量 / 第 4 循環之放電容量) $\times 100(\%)$

[表4]

	非水系 電解液 No.	硬幣型電池之評估結果 (85°C24h保存後)		積層板電池之評估結果
		容量維持率(%)	容量回復率(%)	25°C100 循環後之 容量維持率(%)
實施例1-1	1-1	79.2	91.1	90.5
實施例1-2	1-2	79.1	91.0	90.4
實施例1-3	1-3	79.3	91.2	90.6
實施例1-4	1-4	79.1	91.3	90.7
實施例1-5	1-5	79.3	91.4	90.3
實施例1-6	1-6	79.1	91.2	90.2
實施例1-7	1-7	79.2	91.3	90.2
實施例1-8	1-8	79.0	91.1	90.3
實施例1-9	1-9	79.2	91.4	90.4
實施例1-10	1-10	79.2	91.2	90.2
實施例1-11	1-11	79.1	91.3	90.5
實施例1-12	1-12	79.2	91.2	90.3
實施例1-13	1-13	79.2	91.3	90.2
實施例1-14	1-14	79.0	90.9	90.1
比較例1-1	1-15	65.1	72.2	79.4
比較例1-2	1-16	70.9	79.7	81.4
比較例1-3	1-17	70.7	81.0	81.3
比較例1-4	1-18	71.1	81.1	81.5

從表 4 之實施例 1-1 至 1-14 及比較例 1-1 的結果顯示，了解到使用了含有特定量之本發明之亞甲基雙磺酸酯衍生物之非水系電解液的硬幣型電池，與基準電解液 1 單獨（比較例 1-1）比較，於 85°C、24 小時保存後，皆顯示對該電池之容量維持率、及容量回復率之明顯改善效果。再者，積層板電池之循環特性結果，使用本發明之非水系電解液時，亦確認得到良好的特性。

另一方面，當代替該亞甲基雙磺酸酯衍生物而使用依特定量含有其類似化合物的比較化合物 No.21 至 23，之非水系電解液時，與實施例 1-1 至 1-14 相比，由於容量維持率及容量回復率皆為降低，故確認高溫保存特性係傾向劣化。

實施例 1-15 至 1-17 及比較例 1-5

[硬幣型電池之 0°C 循環特性之比較]

(實施例 1-15 至 1-17)

與實施例 1-1 (使用非水系電解液 No.1-1 (含有 0.2 重量%化合物 No.1))，實施例 1-2 (使用非水系電解液 No.1-2 (含有 0.2 重量%化合物 No.2)) 及實施例 1-3 (使用非水系電解液 No.1-3 (含有 0.2 重量%化合物 No.4)) 進行相同操作，製作硬幣型電池，進行 0°C 循環特性評估。其結果於表 5 表示。

又，硬幣型電池之 0°C 循環特性的測定條件示於以下。

[0°C 低溫循環試驗]

使用以上述方法製作之硬幣型電池，測定如以下之充放電特性。

a) 第 1 循環之充電；

於 25°C，以 0.7mA 充電至 3.0V，其次以 1.4mA 充電至 4.2V 後，從 4.2V 進行定電壓充電，全部經過 6 小時之時間點為充電結束。

b) 第 1 循環之放電；

上述充電後，以 1.4mA 放電至 3.0V。

c) 第 2 循環至第 11 循環之充放電條件；

於 25°C，以 1.4mA 充電至 4.2V，從 4.2V 進行定電壓充電，全部經過 6 小時之時間點為充電結束。其後，於 25°C 以 1.4mA 放電至 3.0V。重複此操作 10 次。

d) 第 12 循環至第 21 循環之充放電條件；

於 0°C，以 1.4mA 充電至 4.2V，從 4.2V 進行定電壓

充電，全部經過 6 小時之時間點為充電結束。其後，於 0℃ 以 1.4mA 放電至 3.0V。重複此操作 10 次。

再者，關於硬幣型電池之 0℃ 低溫循環特性，充電後放電係於 25℃ 以相同的放電條件進行放電，並藉由下式算出容量維持率。

· 容量維持率 = (第 21 循環之放電容量 / 第 3 循環之放電容量) × 100(%)

(比較例 1-5)

除了使用未添加本發明之亞甲基雙磺酸酯衍生物至非水系電解液者[非水系電解液 No.1-15 (未添加化合物)]以外，與實施例 1-15 相同的進行製作硬幣型電池，進行 0℃ 循環特性評估。再者，將硬幣型電池解體並觀察負極表面。其結果亦一併示於表 5。

[表5]

	非水系電解液 No.	0℃10 循環後之 容量維持率 (%)	0℃10 循環後之 於負極表面之樹枝狀結晶鋰的產生
實施例 1-15	1-1	94.4	樹枝狀結晶鋰未產生
實施例 1-16	1-2	94.3	樹枝狀結晶鋰未產生
實施例 1-17	1-3	94.5	樹枝狀結晶鋰未產生
比較例 1-5	1-15	84.6	樹枝狀結晶鋰有產生

如表 5 所示，使用本發明之非水系電解液的硬幣型電池（實施例 1-15 至 1-17），與未添加本發明之亞甲基雙磺酸酯衍生物至非水系電解液者[比較例 1-5：非水系電解液 No.1-15（基準電解液 1 單獨）]比較，了解到係顯示對 0℃ 循環後之容量維持率有明顯改善效果。再者，相對於比較例 1-5 之硬幣型電池之負極表面產生多量樹枝狀結晶鋰（Li-dendrite），在實施例 1-15 至 1-17 之硬幣型電池之負

極表面並未產生樹枝狀結晶鋰，了解到本發明之非水系電解液係顯示良好的特性。

實施例 2-1 至 2-30 及比較例 2-1

i) 基準電解液 2 之調製

於露點 -50°C 以下之乾燥箱中，將碳酸伸乙酯 (EC)、碳酸甲酯乙酯 (EMC) 與碳酸二乙酯 (DEC) 的混合溶媒 (容量比 1:1:1) 預先進行混合，其次，添加各鋰鹽，使鋰鹽之 LiPF_6 的濃度達到 1.1 莫耳/公升， $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 的濃度達到 0.1 莫耳/公升，調製基準電解液 2。

又，此調製時，為液溫不超過 30°C ， LiPF_6 之添加，係首先將全部 LiPF_6 之 30 重量%加入預先混合的混合溶媒中溶解後，其次將全 LiPF_6 之 30 重量%加入，並重複溶解操作 2 次，最後將剩餘 10 重量%之 LiPF_6 加入溶解。其後，再加入特定量之 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 進行溶解，調製基準電解液 2。基準電解液 2 之調製時的非水系溶媒混合步驟 (A)、鋰鹽溶解步驟 (B) 之最大液溫，分別為 21°C 、 26°C 。

ii) 非水系電解液 2 之調製

其次，將下述表 6 所述的本發明之亞甲基雙磺酸酯衍生物依特定量添加至 i) 所得基準電解液 2，調製非水系電解液 2-1 至 2-30。

再者，將未添加本發明之亞甲基雙磺酸酯衍生物的非水系電解液 2-31 (對照：基準電解液 2) 作為比較例。調製後之非水系電解液的水分值及游離酸分值結果係一併示

於表 6。

[表6]

非水系 電解液 No.	化合物No.	同添加量 (%)	化合物溶解步驟(C)之 非水系電解液之 最大液溫	調合後之非水系電解液 之水分、游離酸	
				水分	游離酸
2-1	化合物 No. 1	0.05	24°C	4 ppm	23 ppm
2-2		0.1	23°C	3 ppm	24 ppm
2-3		0.2	24°C	3 ppm	25 ppm
2-4		0.5	25°C	5 ppm	25 ppm
2-5		1.0	25°C	4 ppm	26 ppm
2-6		2.0	25°C	4 ppm	29 ppm
2-7	化合物 No. 4	0.05	23°C	4 ppm	22 ppm
2-8		0.1	23°C	3 ppm	24 ppm
2-9		0.2	24°C	3 ppm	25 ppm
2-10		0.5	25°C	5 ppm	23 ppm
2-11		1.0	24°C	4 ppm	26 ppm
2-12		2.0	25°C	3 ppm	36 ppm
2-13	化合物 No. 12	0.05	23°C	4 ppm	21 ppm
2-14		0.1	23°C	3 ppm	24 ppm
2-15		0.2	24°C	3 ppm	25 ppm
2-16		0.5	25°C	5 ppm	24 ppm
2-17		1.0	25°C	4 ppm	27 ppm
2-18		2.0	25°C	4 ppm	30 ppm
2-19	化合物 No. 15	0.05	23°C	4 ppm	22 ppm
2-20		0.1	23°C	3 ppm	25 ppm
2-21		0.2	24°C	3 ppm	25 ppm
2-22		0.5	25°C	5 ppm	23 ppm
2-23		1.0	24°C	4 ppm	24 ppm
2-24		2.0	25°C	3 ppm	36 ppm
2-25	化合物 No. 17	0.05	23°C	4 ppm	22 ppm
2-26		0.1	23°C	3 ppm	25 ppm
2-27		0.2	24°C	3 ppm	25 ppm
2-28		0.5	25°C	5 ppm	23 ppm
2-29		1.0	24°C	4 ppm	24 ppm
2-30		2.0	25°C	3 ppm	36 ppm
2-31	無	—	23°C	3 ppm	20 ppm

[積層板電池之電池特性比較]

使用表 6 所示之各非水系電解液，進行與實施例 1-1 至 1-14 進行相同的操作所製作之積層板電池的高溫保存後之特性評估，與 25°C 循環特性評估。該等結果一併顯示於表 7。

又，積層板電池之高溫保存後特性的測定條件示於以下。

a) 將使用上述之各非水系電解液製作之積層板電池

於室溫放置 1 週後之充電(第 1 循環之充電);該充電係以 30mA 充電至 4.2V, 從 4.2V 進行定電壓充電, 全部經過 5 小時之時間點為充電結束。

b)第 1 循環之放電;上述充電後,以 30mA 放電至 3.0V。

c)第 2 循環、第 3 循環及第 4 循環之充電放電條件;以 30mA 充電至 4.2V, 從 4.2V 進行定電壓充電, 全部經過 6 小時之時間點為充電結束。其後, 以 30mA 放電至 3.0V。此操作計重複 3 次。

d)高溫保存後之特性(第 5 循環及第 6 循環之充電放電條件);關於積層板電池之高溫保存後特性(第 5 循環之充電放電條件), 係以與上述 c)相同的充電條件進行充電後, 於 85°C 保存 24 小時, 於 25°C 以與 c)之放電相同的放電條件進行放電, 藉由下式算出容量維持率。

· 容量維持率 = (第 5 循環之放電容量 / 第 4 循環之放電容量) × 100(%)

再者, 於常溫以與第 2 至 4 循環相同的條件進行 1 循環充放電, 並藉由下式算出容量回復率。

· 容量回復率 = (第 6 循環之放電容量 / 第 4 循環之放電容量) × 100(%)

[高溫保存中的電池(cell)之膨脹評估]

積層板電池之電池(cell)膨脹的測定方法, 係藉由將該電池浸漬至矽油時的體積變化所測計。積層板電池之體積係於高溫保存試驗之前後將之冷卻至室溫狀態後進行測定, 將其體積變化率作為保存中的電池之膨脹。其結果一

併示於表 7。

[表7]

	非水系 電解液 No.	亞甲基雙磺 酸酯/EC (重量比)	積層板電池之評估結果			
			容量維持率(%)	容量回復率(%)	電池(cell)之 膨脹(%)	25°C100循環後之 容量維持率(%)
實施例2-1	2-1	0.001	80.8	90.3	123.4	89.4
實施例2-2	2-2	0.003	81.3	91.3	121.2	90.4
實施例2-3	2-3	0.006	82.1	91.9	121.0	91.0
實施例2-4	2-4	0.015	81.7	91.4	122.3	90.8
實施例2-5	2-5	0.029	81.1	91.2	123.2	90.5
實施例2-6	2-6	0.059	80.9	90.8	126.4	89.3
實施例2-7	2-7	0.001	80.7	90.2	123.6	89.4
實施例2-8	2-8	0.003	81.2	91.1	121.5	90.3
實施例2-9	2-9	0.006	81.9	91.7	121.1	91.1
實施例2-10	2-10	0.015	81.5	91.3	122.5	90.9
實施例2-11	2-11	0.029	81.0	91.0	123.4	90.6
實施例2-12	2-12	0.059	80.8	90.4	125.8	89.3
實施例2-13	2-13	0.001	80.8	90.3	123.4	89.4
實施例2-14	2-14	0.003	81.3	91.3	121.2	90.4
實施例2-15	2-15	0.006	82.0	91.9	121.0	90.9
實施例2-16	2-16	0.015	81.6	91.4	122.3	90.7
實施例2-17	2-17	0.029	81.1	91.2	123.2	90.5
實施例2-18	2-18	0.059	80.9	90.8	126.4	89.3
實施例2-19	2-19	0.001	80.6	90.1	123.7	89.2
實施例2-20	2-20	0.003	81.1	91.2	121.7	90.2
實施例2-21	2-21	0.006	81.7	91.6	120.9	90.7
實施例2-22	2-22	0.015	81.2	91.1	122.2	90.4
實施例2-23	2-23	0.029	80.8	90.7	123.2	90.2
實施例2-24	2-24	0.059	80.3	90.2	126.9	89.2
實施例2-25	2-25	0.001	80.5	90.1	123.7	89.0
實施例2-26	2-26	0.003	81.1	91.2	121.7	90.0
實施例2-27	2-27	0.006	81.7	91.4	121.4	90.3
實施例2-28	2-28	0.015	81.8	91.6	121.0	90.6
實施例2-29	2-29	0.029	80.8	90.7	123.2	90.2
實施例2-30	2-30	0.059	80.3	90.2	126.9	89.2
比較例2-1	2-31	-	74.7	87.0	133.7	79.7

※EC=碳酸仲乙酯

如表 7 所示，使用本發明之非水系電解液的積層板電池(實施例 2-1 至 2-30)，與比較例 2-1 之積層板電池比較，於 85°C、24 小時保存後，了解到顯示對該電池之容量維持率、容量回復率及電池之膨脹有良好效果。

再者，循環特性之結果，亦明瞭本發明之非水系電解液係顯示良好的特性。

實施例 2-31 至 2-38 及比較例 2-2 至 2-5

(實施例 2-31 至 2-32)

使用負極活性物質原料之錫粉末代替實施例 2-4 及實施例 2-16 所使用之負極活性物質，製作成負極。將錫粉末

78 質量份混合導電劑之乙炔黑 15 質量份，將此物加至已預先溶解黏著劑之聚偏二氟乙烯 (PVDF) 7 質量份於 1-甲基-2-吡咯烷酮的溶液中，均一地分散、混合，調製複合負極材料漿液。除了將此複合負極材料漿液塗佈於銅箔製之負極集電器上，使乾燥後進行加壓/壓縮成型，並裁斷為特定大小，製作成帶狀之負極以外，藉由與實施例 2-4 進行相同操作而製作成積層板電池，進行電池評估（非水系電解液係使用非水系電解液 No.2-4（含有 0.5 重量%化合物 No.1）、No.2-16（含有 0.5 重量%化合物 No.12））。

又，該電池之評估條件，除了充電終止電壓為 4.2V，放電終止電壓為 2.5V 以外，進行與實施例 2-4 相同的電池評估。該積層板電池之 25°C 循環特性結果一併示於表 8。
（比較例 2-2）

除了使用未添加本發明之亞甲基雙磺酸酯衍生物（非水系電解液 No.2-31（未添加化合物））作為非水系電解液以外，與實施例 2-31 進行相同的操作而製作積層板電池，進行電池評估。將該積層板電池之 25°C 循環特性結果一併示於表 8。

[表8]

	非水系電解液No.	積層板電池之評估結果 25°C100 循環後之容量維持率(%)
實施例 2-31	2-4	86.6
實施例 2-32	2-16	86.3
比較例2-2	2-31	69.6

（實施例 2-33 至 2-34）

使用 LiFePO_4 代替實施例 2-3 及 2-15 使用之正極活性

物質，製作成正極。將 LiFePO_4 粉末 90 質量份與導電劑之乙炔黑 5 質量份進行混合，將此物加至已預先溶解黏著劑之聚偏二氟乙烯 (PVDF) 5 質量份於 1-甲基-2-吡咯烷酮的溶液中，均一地分散、混合，調製複合正極材料漿液。將此複合正極材料漿液塗佈於鋁箔製之正極集電器上，乾燥、加壓/壓縮成型並裁斷為特定大小，製作成帶狀之正極以外，與實施例 2-3 進行相同的操作而製作積層板電池，進行電池評估（非水系電解液係使用非水系電解液 No.2-3（含有 0.2 重量%化合物 No.1）、No.2-15（含有 0.2 重量%化合物 No.12））。

又，該電池之評估條件，除了充電終止電壓為 3.6V，放電終止電壓為 2.0V 以外，進行與實施例 2-3 相同的電池評估。其結果示於表 9。

（比較例 2-3）

除了使用未添加本發明之亞甲基雙磺酸酯衍生物者（非水系電解液 No.2-31（未添加化合物））作為非水系電解液以外，與實施例 2-33 進行相同的操作而製作積層板電池，進行電池評估。將該積層板電池之 25°C 循環特性結果一併示於表 9。

[表9]

	非水系電解液No.	使用了 LiFePO_4 正極之積層板電池之評估結果 25°C100 循環後的容量維持率(%)
實施例 2-33	2-3	87.3
實施例 2-34	2-15	87.4
比較例2-3	2-31	69.6

(實施例 2-35 至 2-36)

使用 $\text{Li}[\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ 代替實施例 2-3 及 2-15 所使用之正極活性物質， $[\]$ ，製作正極。將 $\text{Li}[\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ 粉末 92 質量份與導電劑之乙炔黑 4 質量份進行混合，將此物加至已預先溶解黏著劑之聚偏二氟乙烯 (PVDF) 4 質量份於 1-甲基-2-吡咯烷酮的溶液中，均一地分散，調製複合正極材料漿液。將此複合正極材料漿液塗佈於鋁箔製之正極集電器上，乾燥、加壓/壓縮成型並裁斷為特定大小，製作成帶狀之正極。而且，除了將由微多孔性聚丙烯-聚乙烯 2 層薄膜形成之隔膜隔為其聚丙烯側配置在正極側，使正極、負極為相對方向作成電極群以外，與實施例 2-3 進行相同的操作而製作積層板電池，進行電池評估（非水系電解液使用非水系電解液 No.2-3（含有 0.2 重量%化合物 No.1）、No.2-15（含有 0.2 重量%化合物 No.12））。

又，該電池之評估條件，除了充電終止電壓為 4.3V，放電終止電壓為 3.0V 以外，進行與實施例 2-3 相同的電池評估。其結果示於表 10 一併。

(比較例 2-4)

除了使用未添加本發明之亞甲基雙磺酸酯衍生物者（非水系電解液 No.2-31（未添加化合物））作為非水系電解液以外，與實施例 2-35 進行相同的操作而製作積層板電池，進行電池評估。將該積層板電池之 25°C 循環特性結果一併示於表 10。

[表10]

	非水系電解液No.	使用了 $\text{Li}[\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ 正極之積層板電池之評估結果 25°C100 循環後之容量維持率(%)
實施例 2-35	2-3	86.2
實施例 2-36	2-15	86.4
比較例 2-4	2-31	69.1

(實施例 2-37 至 2-38)

使用 $\text{LiMn}_{1.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ 代替實施例 2-3 及 2-15 所使用之正極活性物質，製作正極。將 $\text{LiMn}_{1.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ 粉末 92 質量份與導電劑之乙炔黑 4 質量份進行混合，將此物加至已預先溶解黏著劑之聚偏二氟乙烯 (PVDF) 4 質量份於 1-甲基-2-吡咯烷酮的溶液中，均一地分散，調製複合正極材料漿液。除了將此複合正極材料漿液塗佈於鋁箔製之正極集電器上，乾燥、加壓/壓縮成型並並裁斷為特定大小，製作成帶狀之正極以外，與實施例 2-3 進行相同的操作而製作積層板電池，進行電池評估(非水系電解液係使用 No.2-3 (含有 0.2 重量%化合物 No.1)、No.2-15 (含有 0.2 重量%化合物 No.12))。

又，該電池之評估條件，除了充電終止電壓為 4.2V，放電終止電壓為 3.0V 以外，進行與實施例 2-3 相同的電池評估。其結果示於表 11。

(比較例 2-5)

除了使用未添加本發明之亞甲基雙磺酸酯衍生物者(非水系電解液 No.2-31 (未添加化合物))作為非水系電解液以外，與實施例 2-35 進行相同的操作而製作積層板電池，進行電池評估。將該積層板電池之 25°C 循環特性結果

一併示於表 11。

[表11]

	非水系電解液No.	使用了 $\text{LiMn}_{1.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ 正極之積層板電池之評估結果 25°C100 循環後之容量維持率(%)
實施例 2-37	2-3	88.4
實施例 2-38	2-15	88.6
比較例 2-5	2-31	70.3

由表 8 至 11 之結果，明瞭到使用本發明之非水系電解液的積層板電池（實施例 2-31 至實施例 2-38），比起使用比較例 2-1 至 2-5 的各電池時，顯示出有顯著的 25°C 100 循環後之容量維持率。

再者，從實施例 2-31 至 2-32 與比較例 2-1 之結果，實施例 2-33 至 2-34 與比較例 2-2 之結果，實施例 2-35 至 2-36 與比較例 2-3 之結果，實施例 2-37 至 2-38 與比較例 2-5 之結果了解到，當負極使用錫，或正極使用含有鋰橄欖石型磷酸鐵鹽、具有內含錳-鎳-鈷層狀結構之鋰過渡金屬複合氧化物、具有尖晶石結構之鋰錳複合氧化物的任一種時，本發明之非水系電解液係顯示出與實施例 2-1 至 2-30 相同的效果。換言之，本發明之非水系電解液以及使用此物之電池，明顯地不依賴特定之正極及負極而產生循環特性的改善效果。

本發明之非水系電解液的製造方法係以上述（A）、（B）、（C）之順序進行調合步驟，例如，即使係將碳酸仲乙酯加熱，使融解，在液體狀況下與其他低黏度溶媒混合時，亦可抑制溫度上升為非水系電解液之液溫不超過 30

°C，故可抑制氫氟酸（HF）等游離酸之生成，可防止非水系電解液之劣化，而可以維持其品質，提供良好的非水系電解液。

實施例 3-1 至 3-45

i) 非水系電解液 3 之調製

將下述表 12 所述的本發明之亞甲基雙磺酸酯，與負極被覆膜形成劑依特定量添加至上述之基準電解液 1，調製非水系電解液 3-1 至 3-45。調製後非水系電解液之水分值及游離酸分值的結果一併示於表 12。

[表12]

非水系 電解液 No.	化合物 No.	同添加量 (%)	負極被覆 膜形成劑	同添加量 (%)	化合物溶解步驟(C) 之非水系電解液 之最大液溫	調合後之非水系電解 液之水分、游離酸	
						水分	游離酸
3-1	化合物 No. 1	0.2	無	0.0	25℃	4 ppm	24 ppm
3-2			碳酸伸 乙烯酯	0.5	24℃	3 ppm	21 ppm
3-3				1.0	25℃	3 ppm	23 ppm
3-4				1.5	24℃	5 ppm	22 ppm
3-5				2.0	23℃	4 ppm	22 ppm
3-6	化合物 No. 4	0.2	無	0.0	23℃	4 ppm	22 ppm
3-7			碳酸伸 乙烯酯	0.5	24℃	3 ppm	20 ppm
3-8				1.0	25℃	3 ppm	21 ppm
3-9				1.5	24℃	4 ppm	20 ppm
3-10				2.0	23℃	4 ppm	24 ppm
3-11	化合物 No. 12	0.2	無	0.0	22℃	4 ppm	24 ppm
3-12			碳酸伸 乙烯酯	0.5	24℃	3 ppm	20 ppm
3-13				1.0	22℃	3 ppm	21 ppm
3-14				1.5	23℃	4 ppm	22 ppm
3-15				2.0	22℃	3 ppm	23 ppm
3-16	化合物 No. 13	0.2	無	0.0	22℃	4 ppm	24 ppm
3-17			碳酸伸 乙烯酯	0.5	24℃	3 ppm	23 ppm
3-18				1.0	23℃	4 ppm	21 ppm
3-19				1.5	24℃	5 ppm	23 ppm
3-20				2.0	22℃	3 ppm	25 ppm
3-21	化合物 No. 15	0.2	無	0.0	22℃	4 ppm	24 ppm
3-22			碳酸伸 乙烯酯	0.5	24℃	3 ppm	23 ppm
3-23				1.0	23℃	4 ppm	21 ppm
3-24				1.5	24℃	5 ppm	23 ppm
3-25				2.0	22℃	3 ppm	25 ppm
3-26	化合物 No. 1	0.2	氟碳酸 伸乙酯	1.0	22℃	4 ppm	32 ppm
3-27				2.0	24℃	3 ppm	33 ppm
3-28				3.0	23℃	4 ppm	34 ppm
3-29				4.0	24℃	5 ppm	36 ppm
3-30				化合物 No. 4	0.2	氟碳酸 伸乙酯	1.0
3-31	2.0	24℃	5 ppm				33 ppm
3-32	3.0	25℃	4 ppm				36 ppm
3-33	4.0	24℃	5 ppm				35 ppm
3-34	化合物 No. 12	0.2	氟碳酸 伸乙酯				1.0
3-35				2.0	24℃	3 ppm	31 ppm
3-36				3.0	23℃	4 ppm	35 ppm
3-37				4.0	24℃	5 ppm	34 ppm
3-38				化合物 No. 13	0.2	氟碳酸 伸乙酯	1.0
3-39	2.0	25℃	5 ppm				34 ppm
3-40	3.0	26℃	4 ppm				36 ppm
3-41	4.0	25℃	6 ppm				35 ppm
3-42	化合物 No. 15	0.2	氟碳酸 伸乙酯				1.0
3-43				2.0	25℃	5 ppm	32 ppm
3-44				3.0	26℃	4 ppm	32 ppm
3-45				4.0	25℃	6 ppm	31 ppm

[積層板電池的電池特性之比較]

與前述之實施例 2-1 至 2-30 同樣地，使用表 12 所示之各非水系電解液製作積層板電池。將該積層板電池之第 1 循環之充放電效率，高溫保存後之特性評估結果，與 25

°C 循環特性結果一併示於表 13 至 14。

又，積層板電池之高溫保存後特性的測定條件示於以下。

a) 將使用上述之各非水系電解液所製作之積層板電池於室溫放置 1 週後之充電(第 1 循環之充電);該充電，係以 30mA 充電至 4.2V，從 4.2V 進行定電壓充電，全部經過 5 小時之時間點為充電結束。

b)第 1 循環之放電;上述充電後，以 30mA 放電至 3.0V。

c)第 2 循環、第 3 循環及第 4 循環之充電放電條件;以 30mA 充電至 4.2V，從 4.2V 進行定電壓充電，全部經過 6 小時之時間點為充電結束。其後，以 30mA 放電至 3.0V。此操作計重複 3 次。

d)高溫保存後之特性(第 5 循環及第 6 循環之充電放電條件);關於積層板電池之高溫保存後的特性(第 5 循環之充電放電條件)，以與上述 c)相同的充電條件進行充電後，於 85°C 保存 24 小時，於 25°C 以與 c)之放電相同的放電條件放電。

又，關於所製作之積層板電池的第 1 循環之充放電效率，係藉由下式算出。

· 第 1 循環之充放電效率 = (第 1 循環之放電容量 / 第 1 循環之充電容量) × 100 (%)

再者，第 1 循環之充電容量，藉由下式算出。

· 第 1 循環之充電容量 = (於積層板電池試作時，在注入、浸含非水電解液後進行定電流充電 90 分鐘時之充電

容量 + 於室溫放置 1 週後之充電容量)

關於積層板電池之高溫保存後的特性，係藉由下式算出。

· 容量維持率 = (第 5 循環之放電容量 / 第 4 循環之放電容量) × 100(%)

又，於常溫以與第 5 循環相同的條件進行充放電 1 循環，並藉由下式算出容量回復率。

· 容量回復率 = (第 6 循環之放電容量 / 第 4 循環之放電容量) × 100%

[表13]

	非水系 電解液 No.	亞甲基雙 磷酸酯/EC (重量比)	積層板電池之評估結果				25°C 100 循環後 之容量維持率(%)
			第1循環 充放電效率 (%)	85°C 24h 保存後		電池(cell) 之膨脹(%)	
實施例 3-1	3-1	0.006	92.6	82.2	91.9	119.4	91.0
實施例 3-2	3-2		93.6	83.0	93.2	121.0	92.2
實施例 3-3	3-3		94.1	83.6	93.7	121.6	93.0
實施例 3-4	3-4		93.4	83.1	93.1	123.0	92.6
實施例 3-5	3-5		93.1	82.2	92.1	124.2	92.2
實施例 3-6	3-6	0.006	92.4	81.8	91.6	120.9	90.7
實施例 3-7	3-7		93.5	82.6	92.7	121.9	91.8
實施例 3-8	3-8		93.9	83.1	93.4	122.5	92.6
實施例 3-9	3-9		93.1	82.7	92.9	123.8	92.3
實施例 3-10	3-10		92.8	82.0	91.7	124.5	91.8
實施例 3-11	3-11	0.006	92.5	82.1	91.8	119.6	90.9
實施例 3-12	3-12		93.6	82.8	92.9	121.9	92.3
實施例 3-13	3-13		93.9	83.4	93.7	121.7	92.9
實施例 3-14	3-14		93.2	82.9	93.0	123.1	92.6
實施例 3-15	3-15		92.9	82.0	92.0	124.3	92.4
實施例 3-16	3-16	0.006	92.1	82.1	91.8	120.8	90.8
實施例 3-17	3-17		93.1	82.7	93.0	121.7	91.9
實施例 3-18	3-18		93.7	83.3	93.6	122.2	92.7
實施例 3-19	3-19		93.1	82.8	93.1	123.6	92.5
實施例 3-20	3-20		92.7	82.1	91.9	124.7	92.1
實施例 3-21	3-21	0.006	92.3	82.2	91.8	119.6	90.9
實施例 3-22	3-22		93.3	82.7	93.1	121.0	92.2
實施例 3-23	3-23		93.8	83.2	93.6	121.7	92.9
實施例 3-24	3-24		93.2	83.0	93.1	123.1	92.6
實施例 3-25	3-25		92.8	82.1	92.2	124.3	92.3

[表14]

	非水系 電解液 No.	亞甲基雙 磺酸酯/EC (重量比)	積層板電池之評估結果				
			第1循環之 充放電效率 (%)	85°C24h保存後			25°C100 循環後 之容量維持率(%)
				容量維持率 (%)	容量回復率 (%)	電池(cell) 之膨脹(%)	
實施例3-26	3-26	0.006	93.1	82.6	92.7	122.0	91.7
實施例3-27	3-27		93.8	83.2	93.4	122.6	92.4
實施例3-28	3-28		93.3	82.9	92.9	123.9	92.1
實施例3-29	3-29		92.9	82.3	91.7	124.6	91.7
實施例3-30	3-30	0.006	93.0	82.5	92.8	122.0	91.7
實施例3-31	3-31		93.7	83.1	93.5	122.6	92.4
實施例3-32	3-32		93.1	82.7	93.1	123.9	92.1
實施例3-33	3-33		92.9	82.0	91.9	124.6	91.7
實施例3-34	3-34	0.006	93.4	82.6	92.9	121.0	92.1
實施例3-35	3-35		94.0	83.5	93.7	121.7	92.8
實施例3-36	3-36		93.3	82.9	92.9	123.2	92.5
實施例3-37	3-37		93.0	82.2	92.0	124.8	92.0
實施例3-38	3-38	0.006	93.2	82.5	92.7	121.9	91.8
實施例3-39	3-39		93.8	83.0	93.4	122.5	92.7
實施例3-40	3-40		93.1	82.6	92.9	123.6	92.4
實施例3-41	3-41		92.8	81.9	91.7	125.2	92.1
實施例3-42	3-42	0.006	93.2	82.4	92.9	121.0	92.1
實施例3-43	3-43		93.9	83.3	93.6	121.7	92.8
實施例3-44	3-44		93.4	83.0	93.0	123.3	92.5
實施例3-45	3-45		92.8	82.1	92.0	124.7	92.1

由表 13 至 14 之結果，明瞭到使用本發明之非水系電解液的積層板電池（實施例 3-1 至 3-45），第 1 循環之充放電效率係屬良好。

再者，於 85°C、24 小時保存後，由該電池之容量維持率、容量回復率及電池之膨脹來看，係顯示良好的特性。再者，在循環特性結果方面，亦明顯表示本發明之非水系電解液的良好特性。

更且，了解到本發明之非水系電解液，添加負極被覆膜形成劑者較未添加者循環特性效果提高。根據此項結果，如果將循環次數增加數百次，未添加負極被覆膜形成劑之情形與添加有負極被覆膜形成劑之情形進行比較時，指出其循環特性效果有所差異。

實施例 4-1 至 4-62

i) 基準電解液 4 之調製

在上述基準電解液 2 中，除了添加各鋰鹽，使作為鋰

鹽之 LiPF_6 的濃度達到 1.15 莫耳/公升， $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 的濃度達到 0.05 莫耳/公升以外，與基準電解液 2 相同，調製時以使液溫不超過 30°C 情形之操作、步驟、順序進行調製基準電解液 4。

ii) 非水系電解液 4 之調製

以與上述非水系電解液 2 同樣之操作、步驟、順序進行，將下述表 15 至 17 所述的本發明之亞甲基雙磺酸酯衍生物，及負極被覆膜形成劑依特定量添加至上述基準電解液 4，調製非水系電解液 4-1 至 4-62。

[積層板電池之電池特性比較]

與前述之實施例 3-1 至 3-45 同樣地，使用於下述表 15 至 17 顯示之各非水系電解液製作積層板電池，藉由與實施例 3-1 至 3-45 進行相同的操作，將該積層板電池之第 1 循環的充放電效率、高溫保存後之特性評估結果、與 25°C 循環特性結果一併示於表 15 至 17。

又，關於所製作之積層板電池的第 1 循環之充放電效率、積層板電池在高溫保存後之特性（容量維持率/容量回復率），亦以與實施例 3-1 至 3-45 相同的進行算出。

[表 15]

	非水系 電解液 Na	化 合 物 Na	同添加 量 (%)	負極被覆 膜形成劑 1	同添加 量 (%)	積層板電池之評估結果				
						第一循環之充 放電效率(%)	85°C 24h 保存後			25°C 100循環後之 容量維持率(%)
							容量維持 率(%)	容量回復 率(%)	電池(cdl) 之膨脹(%)	
實施例 4-1	4-1	化合物 Na1	0.2	無	-	91.8	81.3	91.3	121.3	90.7
實施例 4-2	4-2			三氟醋酸 酐	0.1	92.9	82.1	92.1	122.1	91.4
實施例 4-3	4-3				0.2	93.5	82.6	92.8	122.7	92.1
實施例 4-4	4-4				1.0	92.9	82.3	92.3	124.1	91.8
實施例 4-5	4-5				1.5	92.7	81.6	91.3	126.0	91.1
實施例 4-6	4-6	化合物 Na4	0.2	無	-	91.6	81.3	91.0	121.2	90.6
實施例 4-7	4-7			三氟醋酸 酐	0.1	92.8	81.7	91.8	122.3	91.2
實施例 4-8	4-8				0.2	93.3	82.4	92.5	122.9	91.9
實施例 4-9	4-9				1.0	92.6	82.0	91.9	124.2	91.8
實施例 4-10	4-10				1.5	92.4	81.4	91.1	126.3	91.1
實施例 4-11	4-11	化合物 Na12	0.2	無	-	91.7	81.3	91.2	121.1	90.6
實施例 4-12	4-12			三氟醋酸 酐	0.1	92.9	82.0	92.0	122.1	91.3
實施例 4-13	4-13				0.2	93.3	82.5	92.6	122.8	92.0
實施例 4-14	4-14				1.0	92.7	82.2	92.2	124.1	91.8
實施例 4-15	4-15				1.5	92.5	81.5	91.2	126.2	91.2
實施例 4-16	4-16	化合物 Na1	0.2	六氟戊二 酸酐	0.1	93.1	82.3	92.3	121.9	91.6
實施例 4-17	4-17				0.2	93.7	82.8	93.0	122.5	92.3
實施例 4-18	4-18				1.0	93.1	82.4	92.4	124.0	91.9
實施例 4-19	4-19				1.5	92.9	81.8	91.5	125.8	91.3
實施例 4-20	4-20	化合物 Na12	0.2	六氟戊二 酸酐	0.1	93.1	82.2	92.2	121.9	91.5
實施例 4-21	4-21				0.2	93.5	82.7	92.8	122.6	92.2
實施例 4-22	4-22				1.0	92.9	82.4	92.4	123.9	92.0
實施例 4-23	4-23				1.5	92.7	81.6	91.3	126.1	91.3
實施例 4-24	4-24	化合物 Na1	0.2	四氯苯二 甲酸酐	0.1	93.2	82.4	92.4	121.8	91.7
實施例 4-25	4-25				0.2	93.8	82.9	93.1	122.4	92.4
實施例 4-26	4-26				1.0	93.2	82.6	92.6	123.8	92.1
實施例 4-27	4-27				1.5	93.0	81.8	91.5	125.8	91.3

[表 16]

	非水系 電解液 No.	化合物 No.	同添加 量 (%)	負極被覆 膜形成劑 1	同添加 量 (%)	積層板電池之評估結果				
						第一循環之充 放電效率(%)	85°C 24h保存後			25°C 100循環後之 容量維持率(%)
							容量維持 率(%)	容量回復 率(%)	電池(cell) 之膨脹(%)	
實施例 4-28	4-28	化合物 No.12	0.2	四氯苯二 甲酸酐	0.1	93.2	82.3	92.3	121.8	91.6
實施例 4-29	4-29				0.2	93.6	82.8	92.9	122.5	92.3
實施例 4-30	4-30				1.0	93.0	82.5	92.5	123.8	92.1
實施例 4-31	4-31				1.5	92.8	81.7	91.4	126.0	91.4
實施例 4-32	4-32	化合物 No.1	0.2	3-氟苯二 甲酸酐	0.1	93.0	82.2	92.2	122.0	91.5
實施例 4-33	4-33				0.2	93.6	82.7	92.9	122.6	92.2
實施例 4-34	4-34				1.0	93.0	82.4	92.4	124.0	91.9
實施例 4-35	4-35				1.5	92.8	81.7	91.4	125.9	91.2
實施例 4-36	4-36	化合物 No.12	0.2	3-氟苯二 甲酸酐	0.1	93.0	82.1	92.1	122.0	91.4
實施例 4-37	4-37				0.2	93.4	82.6	92.7	122.7	92.1
實施例 4-38	4-38				1.0	92.8	82.3	92.3	124.0	91.9
實施例 4-39	4-39				1.5	92.6	81.6	91.3	126.1	91.3
實施例 4-40	4-40	化合物 No.1	0.2	琥珀酸酐	0.1	93.1	82.3	92.3	121.9	91.6
實施例 4-41	4-41				0.2	93.8	82.9	93.1	122.4	92.4
實施例 4-42	4-42				1.0	93.1	82.5	92.5	123.9	92.0
實施例 4-43	4-43				1.5	93.0	81.9	91.6	125.7	91.4
實施例 4-44	4-44	化合物 No.12	0.2	琥珀酸酐	0.1	93.1	82.2	92.2	121.9	91.5
實施例 4-45	4-45				0.2	93.6	82.8	92.9	122.5	92.3
實施例 4-46	4-46				1.0	92.9	82.4	92.4	123.9	92.0
實施例 4-47	4-47				1.5	92.8	81.8	91.5	125.9	91.5

[表 17]

	非水 系電 解液 No.	化 合 物 No.	同 添 加 量 (%)	負極被覆膜 形成劑 1	同 添 加 量 (%)	負極被覆膜 形成劑 2	同 添 加 量 (%)	負極被覆膜 形成劑 3	同 添 加 量 (%)	積層板電池之評估結果				
										第一循環 之充放電 效率(%)	85°C 24h 保存後			25°C 100 循環後之 容量維持 率(%)
											容量 維持 率(%)	容量回 復率(%)	電池 (cell)之 膨脹(%)	
實施例 4-48	4-48	化 合 物 No.1	0.2	碳酸仲乙酯	1.0	六氟戊二 酸酐	0.2	-	-	93.8	83.5	93.7	122.2	92.9
實施例 4-49	4-49			碳酸仲乙酯	1.0	四氟苯二 甲酸酐	0.2	-	-	94.1	83.7	93.8	122.1	93.1
實施例 4-50	4-50			碳酸仲乙酯	1.0	琥珀酸酐	0.2	-	-	94.0	83.6	93.8	122.5	92.9
實施例 4-51	4-51			碳酸仲乙酯	1.0	碳酸仲氟 乙烯酯	1.0	四氟苯二 甲酸酐	0.2	94.7	83.8	93.9	123.0	93.2
實施例 4-52	4-52			碳酸仲氟 乙烯酯	2.0	四氟苯二 甲酸酐	0.2	-	-	94.5	83.6	93.6	122.6	92.8
實施例 4-53	4-53	化 合 物 No.4	0.2	碳酸仲乙酯	1.0	六氟戊二 酸酐	0.2	-	-	93.6	83.3	93.5	122.3	92.6
實施例 4-54	4-54			碳酸仲乙酯	1.0	四氟苯二 甲酸酐	0.2	-	-	93.9	83.4	93.6	122.2	92.9
實施例 4-55	4-55			碳酸仲乙酯	1.0	琥珀酸酐	0.2	-	-	93.8	63.2	93.5	122.6	92.7
實施例 4-56	4-56			碳酸仲乙酯	1.0	碳酸仲氟 乙烯酯	1.0	四氟苯二 甲酸酐	0.2	94.5	83.6	93.7	123.2	93.0
實施例 4-57	4-57			碳酸仲氟 乙烯酯	2.0	四氟苯二 甲酸酐	0.2	-	-	94.3	83.3	93.4	122.7	92.6
實施例 4-58	4-58	化 合 物 No.12	0.2	碳酸仲乙酯	1.0	六氟戊二 酸酐	0.2	-	-	93.7	83.4	93.6	122.3	92.7
實施例 4-59	4-59			碳酸仲乙酯	1.0	四氟苯二 甲酸酐	0.2	-	-	94.0	83.5	93.7	122.2	92.9
實施例 4-60	4-60			碳酸仲乙酯	1.0	琥珀酸酐	0.2	-	-	93.9	83.5	93.6	122.6	92.6
實施例 4-61	4-61			碳酸仲乙酯	1.0	碳酸仲氟 乙烯酯	1.0	四氟苯二 甲酸酐	0.2	94.6	83.7	93.8	123.1	93.1
實施例 4-62	4-62			碳酸仲氟 乙烯酯	2.0	四氟苯二 甲酸酐	0.2	-	-	94.4	83.5	93.4	122.5	92.7

由表 15 至 17 之結果，明瞭到使用本發明之非水系電解液的積層板電池（實施例 4-1 至 4-62）第 1 循環之充放電效率係屬良好。再者，於 85°C、24 小時保存後，由該電池之容量維持率、容量回復率及電池之膨脹來看，了解到顯示良好的特性。再者，在循環特性結果方面，明顯表示本發明之非水系電解液的良好特性。

可改善上述電池特性之理由，係依據以下者進行推測。

亦即，本發明之亞甲基雙磺酸酯衍生物，係伴同負極被覆膜形成劑，於非水系電解液與負極之界面處進行分

解，形成更低電阻之反應被覆膜層。

本發明之非水系電解液，因係藉由使含有本發明之亞甲基雙磺酸酯衍生物與負極被覆膜形成劑，更加抑制對第 1 循環之充電時的溶媒分解等副反應，故顯示減低初期不可逆容量，提高第 1 循環之充放電效率的效果。再者，因為顯示循環特性的改善效果，故如果將循環數增至數百次，係指出其特性效果差異為大。

實施例 5-1 至 5-87

i) 基準電解液 5 之調製

在上述基準電解液 2 中，除了添加各鋰鹽，使作為鋰鹽之 LiPF_6 的濃度達到 1.2 莫耳/公升， LiBF_4 的濃度達到 0.02 莫耳/公升，以外，與基準電解液 2 相同，以調製時為使液溫不超過 30°C 之操作、步驟、順序進行調製基準電解液 5。

ii) 非水系電解液 5 之調製

進行與上述非水系電解液 2 相同的操作、步驟、順序，將下述表 18 至 21 所述的本發明之亞甲基雙磺酸酯衍生物，與負極被覆膜形成劑、膨脹抑制劑依特定量添加至上述基準電解液 5，調製非水系電解液 5-1 至 5-87。

[積層板電池之電池特性比較]

與前述之實施例 3-1 至 3-45 同樣地，使用於下述表 18 至 21 所示之各非水系電解液製作積層板電池。藉由進行與實施例 3-1 至 3-45 相同的操作，將該積層板電池之第 1 循環之充放電效率、高溫保存後之特性評估結果、與 25°C 循

環特性結果一併示於表 18 至 21。

又，關於所製作之積層板電池的第 1 循環之充放電效率，積層板電池之高溫保存後的特性（容量維持率/容量回復率）亦係以與實施例 3-1 至 3-45 相同的進行算出。

[表 18]

	非水系電解液 No.	化合物 No.	同添加量 (%)	負極被覆膜形成劑	同添加量 (%)	膨脹抑制劑	同添加量 (%)	積層板電池之評估結果				
								第一循環之充放電效率(%)	85°C 24h 保存後			25°C 100 循環後之容量維持率(%)
									容量維持率(%)	容量回復率(%)	電池(cell)的膨脹(%)	
實施例 5-1	5-1	化合物 No.1	0.2	碳酸伸乙烯酯	1.0	無	-	93.7	82.6	92.9	123.4	92.4
實施例 5-2	5-2					γ -丁內酯	0.5	94.2	83.4	93.5	118.9	92.6
實施例 5-3	5-3						1.0	94.1	83.6	93.7	118.5	92.7
實施例 5-4	5-4						1.5	94.1	83.8	93.6	118.6	92.6
實施例 5-5	5-5						2.0	94.0	83.5	93.5	118.8	92.4
實施例 5-6	5-6						3.0	93.9	83.3	93.3	119.0	92.1
實施例 5-7	5-7	化合物 No.4	0.2	碳酸伸乙烯酯	1.0	無	-	93.7	82.4	92.6	123.6	92.1
實施例 5-8	5-8					γ -丁內酯	0.5	93.9	83.0	93.4	119.0	92.2
實施例 5-9	5-9						1.0	93.8	83.4	93.6	118.4	92.4
實施例 5-10	5-10						1.5	93.7	83.3	93.5	118.7	92.2
實施例 5-11	5-11						2.0	93.6	83.1	93.3	118.9	92.0
實施例 5-12	5-12						3.0	93.4	82.9	93.1	119.2	91.9
實施例 5-13	5-13	化合物 No.12	0.2	碳酸伸乙烯酯	1.0	無	-	93.8	82.5	92.8	123.5	92.4
實施例 5-14	5-14					γ -丁內酯	0.5	94.1	83.3	93.5	118.8	92.7
實施例 5-15	5-15						1.0	94.0	83.7	93.8	118.3	92.9
實施例 5-16	5-16						1.5	94.0	83.6	93.6	118.5	92.8
實施例 5-17	5-17						2.0	93.9	83.4	93.5	118.7	92.5
實施例 5-18	5-18						3.0	93.8	83.2	93.3	119.0	92.0
實施例 5-19	5-19	化合物 No.1	0.2	碳酸伸乙烯酯	1.0	γ -戊內酯	0.5	94.1	83.2	93.4	119.0	92.5
實施例 5-20	5-20						1.0	94.0	83.4	93.6	118.6	92.6
實施例 5-21	5-21						1.5	93.9	83.6	93.5	118.7	92.5
實施例 5-22	5-22						2.0	93.9	83.3	93.4	118.9	92.2
實施例 5-23	5-23						3.0	93.8	83.1	93.1	119.2	91.9
實施例 5-24	5-24	化合物 No.4	0.2	碳酸伸乙烯酯	1.0	γ -戊內酯	0.5	93.8	82.8	93.3	119.1	92.1
實施例 5-25	5-25						1.0	93.7	83.2	93.5	118.5	92.3
實施例 5-26	5-26						1.5	93.6	83.1	93.4	118.8	92.1
實施例 5-27	5-27						2.0	93.5	82.9	93.2	119.0	91.8
實施例 5-28	5-28						3.0	93.3	82.7	92.9	119.4	91.7
實施例 5-29	5-29	化合物 No.12	0.2	碳酸伸乙烯酯	1.0	γ -戊內酯	0.5	94.0	83.1	93.4	118.9	92.6
實施例 5-30	5-30						1.0	93.9	83.5	93.7	118.4	92.8
實施例 5-31	5-31						1.5	93.9	83.4	93.5	118.6	92.7
實施例 5-32	5-32						2.0	93.8	83.2	93.4	118.8	92.3
實施例 5-33	5-33						3.0	93.7	83.0	93.1	119.2	91.8

[表 19]

	非水系電解液 No.	化合物 No.	同添加量 (%)	負極被覆膜形成劑	同添加量 (%)	膨脹抑制劑	同添加量 (%)	積層板電池之評估結果				
								第一循環之充放電效率(%)	85°C 24h 保存後			25°C 100 循環後之容量維持率(%)
									容量維持率(%)	容量回復率(%)	電池(cell)的膨脹(%)	
實施例 5-34	5-34	化合物 No.1	0.2	碳酸伸 乙烯酯	1.0	六氟環 三磷腈	0.5	94.0	83.5	93.6	118.8	92.7
實施例 5-35	5-35						1.0	93.9	83.7	93.8	118.4	92.8
實施例 5-36	5-36						1.5	94.0	93.9	93.7	118.5	92.7
實施例 5-37	5-37						2.0	93.9	83.6	93.6	118.7	92.5
實施例 5-38	5-38						3.0	93.8	83.4	93.4	118.9	92.1
實施例 5-39	5-39	化合物 No.4	0.2	碳酸伸 乙烯酯	1.0	六氟環 三磷腈	0.5	94.0	83.1	93.5	118.9	92.3
實施例 5-40	5-40						1.0	93.9	83.5	93.7	118.3	92.5
實施例 5-41	5-41						1.5	93.8	83.4	93.6	118.6	92.3
實施例 5-42	5-42						2.0	93.7	83.2	93.4	118.8	92.1
實施例 5-43	5-43						3.0	93.6	83.0	93.1	119.1	91.9
實施例 5-44	5-44	化合物 No.12	0.2	碳酸伸 乙烯酯	1.0	六氟環 三磷腈	0.5	94.0	83.4	93.6	118.7	92.8
實施例 5-45	5-45						1.0	93.9	83.8	93.9	118.2	93.0
實施例 5-46	5-46						1.5	94.1	83.7	93.7	118.4	92.9
實施例 5-47	5-47						2.0	93.8	83.5	93.6	118.6	92.6
實施例 5-48	5-48						3.0	93.8	83.3	93.3	118.9	92.0
實施例 5-49	5-49	化合物 No.1	0.2	碳酸伸 乙烯酯	1.0	乙氧基 五氟環 三磷腈	0.5	94.1	83.6	93.7	118.7	92.8
實施例 5-50	5-50						1.0	94.2	83.8	93.9	118.3	92.9
實施例 5-51	5-51						1.5	94.1	84.0	93.8	118.4	92.8
實施例 5-52	5-52						2.0	94.0	83.7	93.7	118.6	92.5
實施例 5-53	5-53						3.0	93.8	83.5	93.4	118.8	92.2
實施例 5-54	5-54	化合物 No.4	0.2	碳酸伸 乙烯酯	1.0	乙氧基 五氟環 三磷腈	0.5	93.8	83.2	93.6	118.8	92.4
實施例 5-55	5-55						1.0	93.9	83.6	93.8	118.2	92.6
實施例 5-56	5-56						1.5	93.8	83.5	93.7	118.5	92.4
實施例 5-57	5-57						2.0	93.7	83.3	93.5	118.7	92.1
實施例 5-58	5-58						3.0	93.5	83.1	93.2	119.0	92.0
實施例 5-59	5-59	化合物 No.12	0.2	碳酸伸 乙烯酯	1.0	乙氧基 五氟環 三磷腈	0.5	94.0	83.5	93.7	118.6	92.9
實施例 5-60	5-60						1.0	93.9	83.9	94.0	118.1	93.1
實施例 5-61	5-61						1.5	94.1	83.8	93.8	118.3	93.0
實施例 5-62	5-62						2.0	94.0	83.6	93.7	118.5	92.6
實施例 5-63	5-63						3.0	93.9	83.4	93.4	118.8	92.1

[表 20]

	非水系電解液 No.	化合物 No.	同添加量 (%)	負極被覆膜形成劑	同添加量 (%)	膨脹抑制劑 1	同添加量 (%)	膨脹抑制劑 2	同添加量 (%)	積層板電池之評估結果				
										第一循環之充放電效率(%)	85°C 24h 保存後			25°C 100循環後之容量維持率(%)
											容量維持率(%)	容量回復率(%)	電池(cell)的膨脹(%)	
實施例 5-64	5-64	化合物 No.1	0.2	碳酸仲 氯乙酯	1.0	γ -丁內酯	0.5	六氟環三磷腈	0.5	94.1	83.5	93.7	117.9	92.7
實施例 5-65	5-65							乙氧基五氟環三磷腈	0.5	94.0	83.7	93.8	117.8	92.8
實施例 5-66	5-66							苯氧基五氟環三磷腈	0.5	93.9	83.6	93.7	117.9	92.7
實施例 5-67	5-67							乙氧基五氟環三磷腈	0.5	94.2	83.7	94.0	117.5	93.1
實施例 5-68	5-68							γ -戊內酯	0.5	93.9	83.5	93.6	118.1	92.6
實施例 5-69	5-69							乙氧基五氟環三磷腈	0.5	94.1	83.6	93.9	117.6	93.0
實施例 5-70	5-70			碳酸仲 氯乙酯	2.0	γ -丁內酯	0.5	六氟環三磷腈	0.5	93.9	83.7	93.7	117.8	92.7
實施例 5-71	5-71							乙氧基五氟環三磷腈	0.5	94.0	83.7	93.8	117.7	92.8
實施例 5-72	5-72	化合物 No.4	0.2	碳酸仲 氯乙酯	1.0	γ -丁內酯	0.5	六氟環三磷腈	0.5	93.8	83.4	93.6	118.2	92.4
實施例 5-73	5-73							乙氧基五氟環三磷腈	0.5	93.9	83.5	93.7	118.1	92.5
實施例 5-74	5-74							苯氧基五氟環三磷腈	0.5	93.8	83.5	93.7	118.0	92.6
實施例 5-75	5-75							乙氧基五氟環三磷腈	0.5	94.0	83.6	93.9	117.8	92.7
實施例 5-76	5-76							γ -戊內酯	0.5	93.8	83.4	93.5	118.4	92.3
實施例 5-77	5-77							苯氧基五氟環三磷腈	0.5	93.9	83.5	93.8	117.9	92.6
實施例 5-78	5-78			碳酸仲 氯乙酯	2.0	γ -丁內酯	0.5	六氟環三磷腈	0.5	93.8	83.6	93.6	118.1	92.4
實施例 5-79	5-79							乙氧基五氟環三磷腈	0.5	93.9	83.7	93.7	118.2	92.5

[表 21]

	非水系電解液 No.	化合物 No.	同添加量 (%)	負極被覆膜形成劑	同添加量 (%)	膨脹抑制劑 1	同添加量 (%)	膨脹抑制劑 2	同添加量 (%)	積層板電池之評估結果				
										第一循環之充放電效率(%)	85°C 24h 保存後			25°C 100循環後之容量維持率(%)
											容量維持率(%)	容量回復率(%)	電池(cell)的膨脹(%)	
實施例 5-80	5-80	化合物 No.12	0.2	碳酸仲 氯乙酯	1.0	γ -丁內酯	0.5	六氟環三磷腈	0.5	93.9	83.8	93.8	118.0	92.8
實施例 5-81	5-81						0.5	乙氧基五氟環三磷腈	0.5	94.0	83.9	93.9	117.9	92.8
實施例 5-82	5-82						0.5	苯氧基五氟環三磷腈	0.5	93.9	83.7	93.8	118.0	92.9
實施例 5-83	5-83					六氟環三磷腈	0.5	乙氧基五氟環三磷腈	0.5	94.0	84.0	94.0	117.9	93.2
實施例 5-84	5-84					γ -戊內酯	0.5	六氟環三磷腈	0.5	93.9	83.7	93.7	118.3	92.7
實施例 5-85	5-85					乙氧基五氟環三磷腈	0.5	苯氧基五氟環三磷腈	0.5	94.1	84.0	94.1	117.9	93.1
實施例 5-86	5-86			碳酸仲 氯乙酯	2.0	γ -丁內酯	0.5	六氟環三磷腈	0.5	94.0	84.0	93.8	117.9	92.9
實施例 5-87	5-87						0.5	乙氧基五氟環三磷腈	0.5	93.9	83.9	93.6	118.1	92.7

由表 18 至 21 之結果，明瞭到使用本發明之非水系電解液的積層板電池（實施例 5-1 至 5-87）第 1 循環之充放電效率係屬良好。於 85°C、24 小時保存後，由該電池之容

量維持率、容量回復率及電池之膨脹來看亦顯示良好的特性。特別是顯著表現出對保存後電池膨脹之抑制效果。再者，循環特性結果亦明顯表示本發明之非水系電解液的良好特性。

更且，本發明之非水系電解液，藉由添加例如 γ -丁內酯等膨脹抑制劑，可抑制例如在高溫保存下負極之碳質物氫氟酸所引起之分解反應，結果係了解到顯示為抑制高溫保存下二氧化碳氣體等產生，而抑制高溫保存後電池之膨脹的效果。另一方面，膨脹抑制劑係使用通式[6]表示之環狀磷腈衍生物時，本發明之非水系電解液中的膨脹抑制劑，係推測為較非水系溶媒及充電初期殘存之負極被覆膜形成劑等先行氧化分解，於正極形成保護被覆膜者，因為在正極表面之非水系溶媒或負極被覆膜形成劑的氧化分解受到抑制，故其結果，被認為是高溫保存後的電池之膨脹特別受到抑制者。

再者，本發明之非水系電解液，從本發明之亞甲基雙磺酸酯衍生物之最高占有分子軌道（HOMO Highest Occupied Molecular Orbital）能量判斷，在正極側亦分解，而被認為是使正極與電解液界面電阻降低且形成良好的反應被覆膜者，其結果係被認為可有助於電池之內部電阻減低、高溫保存後之特性改善、電池之膨脹抑制者。

由以上事項，藉由併用本發明之亞甲基雙磺酸酯衍生物與負極被覆膜形成劑、與上述膨脹抑制劑，和單獨添加亞甲基雙磺酸酯衍生物時相同，係可得到良好的 25°C 循環

特性，及高溫時保存後之特性。因此，可良好地抑制高溫放置時電池之膨脹。

實施例 6-1 至實施例 6-54 及比較例 6-1 至 6-6

i) 基準電解液 6 之調製

在上述基準電解液 3 中，除了添加各鋰鹽，使鋰鹽之 LiPF_6 濃度達到 1.2 莫耳/公升，雙[草酸根-O,O']硼酸鋰濃度達到 0.01 莫耳/公升以外，與基準電解液 2 相同，係以調製時為了使液溫不超過 30°C 之操作、步驟、順序進行調製基準電解液 6。

ii) 非水系電解液 6 之調製

進行與上述非水系電解液 2 同樣之操作、步驟、順序，於上述基準電解液 6 依特定量添加下述表 22 所述的本發明之亞甲基雙磺酸酯衍生物、負極被覆膜形成劑、與膨脹抑制劑，調製非水系電解液 6-1 至 6-30。

[表 22]

非水系 電解液 No.	化合 物 No.	同添加 量 (%)	負極被覆膜 形成劑	同添加 量 (%)	膨脹抑制劑 1	同添加 量 (%)	膨脹抑制劑 2	同添加 量 (%)
6-1	化合物 No.1	0.2	7	1.0	γ -丁內酯	0.5	六氟環三磷腈	0.5
6-2				1.0	六氟環三磷腈	0.5	乙氧基五氟環三磷腈	0.5
6-3				1.0	乙氧基五氟環三磷腈	0.5	苯氧基五氟環三磷腈	0.5
6-4				3.0	六氟環三磷腈	0.5	乙氧基五氟環三磷腈	0.5
6-5				3.0	乙氧基五氟環三磷腈	0.5	苯氧基五氟環三磷腈	0.5
6-6	化合物 No.1	0.5	13	5.0	γ -丁內酯	0.5	六氟環三磷腈	0.5
6-7				5.0	六氟環三磷腈	0.5	乙氧基五氟環三磷腈	0.5
6-8				5.0	乙氧基五氟環三磷腈	0.5	苯氧基五氟環三磷腈	0.5
6-9				10.0	六氟環三磷腈	0.5	乙氧基五氟環三磷腈	0.5
6-10				10.0	乙氧基五氟環三磷腈	0.5	苯氧基五氟環三磷腈	0.5
6-11	化合物 No.4	0.2	7	1.0	γ -丁內酯	0.5	六氟環三磷腈	0.5
6-12				1.0	六氟環三磷腈	0.5	乙氧基五氟環三磷腈	0.5
6-13				1.0	乙氧基五氟環三磷腈	0.5	苯氧基五氟環三磷腈	0.5
6-14				3.0	六氟環三磷腈	0.5	乙氧基五氟環三磷腈	0.5
6-15				3.0	乙氧基五氟環三磷腈	0.5	苯氧基五氟環三磷腈	0.5
6-16		0.5	13	5.0	γ -丁內酯	0.5	六氟環三磷腈	0.5
6-17				5.0	六氟環三磷腈	0.5	乙氧基五氟環三磷腈	0.5
6-18				5.0	乙氧基五氟環三磷腈	0.5	苯氧基五氟環三磷腈	0.5
6-19				10.0	六氟環三磷腈	0.5	乙氧基五氟環三磷腈	0.5
6-20				10.0	乙氧基五氟環三磷腈	0.5	苯氧基五氟環三磷腈	0.5
6-21	化合物 No.12	0.2	7	1.0	γ -丁內酯	0.5	六氟環三磷腈	0.5
6-22				1.0	六氟環三磷腈	0.5	乙氧基五氟環三磷腈	0.5
6-23				1.0	乙氧基五氟環三磷腈	0.5	苯氧基五氟環三磷腈	0.5
6-24				3.0	六氟環三磷腈	0.5	乙氧基五氟環三磷腈	0.5
6-25				3.0	乙氧基五氟環三磷腈	0.5	苯氧基五氟環三磷腈	0.5
6-26		0.5	13	5.0	γ -丁內酯	0.5	六氟環三磷腈	0.5
6-27				5.0	六氟環三磷腈	0.5	乙氧基五氟環三磷腈	0.5
6-28				5.0	乙氧基五氟環三磷腈	0.5	苯氧基五氟環三磷腈	0.5
6-29				10.0	六氟環三磷腈	0.5	乙氧基五氟環三磷腈	0.5
6-30				10.0	乙氧基五氟環三磷腈	0.5	苯氧基五氟環三磷腈	0.5
6-31	無	-	無	-	無	-	無	-

(實施例 6-1 至 6-9)

使用 LiFePO_4 代替實施例 2-3 所用之正極活性物質，製作正極。將 LiFePO_4 粉末 90 質量份與導電劑之乙炔黑 5 質量份進行混合，將此物加至已預先溶解黏著劑之聚偏二氟乙烯 (PVDF) 5 質量份於 1-甲基-2-吡咯烷酮的溶液中，均一地分散，調製成複合正極材料漿液。除了將此複合正極材料漿液塗佈於鋁箔製之正極集電器上，乾燥、加壓/壓縮成型並裁斷為特定大小，製作成帶狀之正極以外，與實施例 2-3 進行相同的操作而製作成積層板電池，進行電池評估（所使用之非水系電解液 No.6-1 至 6-3、6-11 至 6-13、6-21 至 6-23 係如表 22 及表 23 所述）。

又，該電池與實施例 2-33 相同，係以充電終止電壓為 3.6V，放電終止電壓為 2.0V 進行電池評估。其結果顯示於表 23。

（比較例 6-1）

除了使用未添加本發明之亞甲基雙磺酸酯衍生物或負極被覆膜形成劑、膨脹抑制劑者（非水系電解液 No.6-31（未添加化合物））作為非水系電解液以外，與實施例 6-1 進行相同的操作而製作積層板電池，進行電池評估。將該積層板電池之 25°C 循環特性結果一併示於表 23。

（實施例 6-10 至 6-18）

使用 $\text{LiMn}_{1.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ 代替於實施例 2-3 所用之正極活性物質，製作成正極。將 $\text{LiMn}_{1.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ 粉末 92 質量份與導電劑之乙炔黑 4 質量份進行混合，將此加至已預先溶解黏著劑之聚偏二氟乙烯 (PVDF) 4 質量份於 1-甲基-2-

吡咯烷酮的溶液中，均一地分散，調製成複合正極材料漿液。除了將此複合正極材料漿液塗佈於鋁箔製之正極集電器上，乾燥、加壓/壓縮成型並裁斷為特定大小，製作成帶狀之正極以外，與實施例 2-3 進行相同的操作而製作積層板電池，進行電池評估（使用之非水系電解液與上述相同。如表 22、表 23 所述）。

又，該電池與實施例 2-37 相同，係以充電終止電壓為 4.2V，放電終止電壓為 3.0V，進行電池評估。其結果示於表 23。

（比較例 6-2）

除了使用未添加本發明之亞甲基雙磺酸酯衍生物或負極被覆膜形成劑、膨脹抑制劑者（非水系電解液 No.6-31（未添加化合物））作為非水系電解液以外，與實施例 6-10 進行相同的操作而製作積層板電池，進行電池評估。將該積層板電池之 25°C 循環特性結果一併示於表 23。

（實施例 6-19 至 6-27）

使用 $\text{Li}[\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ 代替實施例 2-3 所用之正極活性物質，製作正極。將 $\text{Li}[\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ 粉末 92 質量份與導電劑之乙炔黑 4 質量份進行混合，將此加至已預先溶解黏著劑之聚偏二氟乙烯（PVDF）4 質量份於 1-甲基-2-吡咯烷酮的溶液中，均一地分散，調製成複合正極材料漿液。將此複合正極材料漿液塗佈於鋁箔製之正極集電器上，乾燥、加壓/壓縮成型並裁斷為特定大小，製作成帶狀之正極。而且，除了將由微多孔性聚丙烯-聚乙烯 2 層薄膜

形成之隔膜隔為其聚丙烯側配置在正極側，使正極、負極為相對方向而作成電極群以外，與實施例 2-3 進行相同的操作而製作積層板電池，進行電池評估（使用之非水系電解液係與上述相同樣。如表 22、表 23 所述）。

又，該電池與實施例 2-35 相同，係以充電終止電壓為 4.3V，放電終止電壓為 3.0V 進行電池評估。其結果示於表 23。

（比較例 6-3）

除了使用未添加本發明之亞甲基雙磺酸酯衍生物及負極被覆膜形成劑、膨脹抑制劑者（非水系電解液 No.6-31（未添加化合物））作為非水系電解液以外，與實施例 6-19 進行相同的操作而製作積層板電池，進行電池評估。將該積層板電池之 25℃循環特性結果一併示於表 23。

[表 23]

	非水系 電解液 No.	正極活物質/隔膜/負極活物質	積層板電池之評估結果 25°C 100 循環後之容量維持率 (%)
實施例 6-1	6-1	LiFePO_4 /微多孔性聚乙烯製隔膜 /MCMB25-28	87.9
實施例 6-2	6-2		88.2
實施例 6-3	6-3		87.9
實施例 6-4	6-11		88.5
實施例 6-5	6-12		88.7
實施例 6-6	6-13		88.6
實施例 6-7	6-21		89.3
實施例 6-8	6-22		89.5
實施例 6-9	6-23		89.2
比較例 6-1	6-31		71.5
實施例 6-10	6-1	$\text{LiMn}_{1.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ /微多孔性聚乙烯製隔膜 /MCMB25-28	88.6
實施例 6-11	6-2		88.9
實施例 6-12	6-3		88.7
實施例 6-13	6-11		88.2
實施例 6-14	6-12		88.3
實施例 6-15	6-13		88.2
實施例 6-16	6-21		89.0
實施例 6-17	6-22		89.3
實施例 6-18	6-23		89.1
比較例 6-2	6-31		70.9
實施例 6-19	6-1	$\text{Li}[\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ /微多孔性聚丙烯-聚乙烯 2 層隔膜 /MCMB25-28	87.6
實施例 6-20	6-2		87.9
實施例 6-21	6-3		87.7
實施例 6-22	6-11		87.1
實施例 6-23	6-12		87.3
實施例 6-24	6-13		87.2
實施例 6-25	6-21		88.1
實施例 6-26	6-22		88.3
實施例 6-27	6-23		88.2
比較例 6-3	6-31		70.1

由表 23 之結果，明瞭到使用本發明之非水系電解液的積層板電池（實施例 6-1 至 6-27），各自較使用比較例 6-1 至 6-3 之電池時，顯示顯著的循環後之容量維持率。

無論正極係使用含有鋰之橄欖石型磷酸鐵鹽，具有尖晶石結構之鋰錳複合氧化物，具有內含錳-鎳-鈷層狀結構之鋰過渡金屬複合氧化物之任一情形，皆了解到本發明之非水系電解液係可得見良好的效果。換言之，係了解到本發明之非水系電解液以及使用此者之電池係明顯地不依賴特定之正極或負極而顯示高的循環特性。

(實施例 6-28 至 6-42)

使用球形化石墨(三井礦山株式會公司製 GDR)代替實施例 2-3 所用之負極活性物質，製作成負極。於球形化石墨粉末 95 質量份加入增黏劑之羧甲基纖維素 2 重量份、黏著劑之苯乙烯-丁二烯橡膠 3 重量份、與溶劑之適量的水並進行混合，均一地分散，混合，調製成複合負極材料漿液。除了將此複合負極材料漿液塗佈於銅箔製之負極集電器上，乾燥、加壓/壓縮成型並裁斷為特定大小，製作成帶狀之負極以外，藉由與實施例 2-3 進行相同操作製作成積層板電池，進行電池評估(所使用之非水系電解液 No.6-4 至 6-8、6-14 至 6-18、6-24 至 6-28 如表 22 所述)。

又，該電池之評估條件，除了充電終止電壓為 4.2V，放電終止電壓為 3.0V 以外，與實施例 2-3 相同的電池評估。將該積層板電池之第 1 循環之充放電效率，高溫保存後之特性評估結果，與 25℃ 循環特性結果一併表示於表 24。

(比較例 6-4)

除了使用未添加本發明之亞甲基雙磺酸酯衍生物或

負極被覆膜形成劑、膨脹抑制劑者(非水系電解液 No.6-31 (未添加化合物))作為非水系電解液以外，與實施例 6-28 進行相同的操作而製作積層板電池，進行電池評估。將該積層板電池之第 1 循環之充放電效率、高溫保存後之特性評估結果、與 25°C 循環特性結果於表 24 一併表示。

[表 24]

	非水系電解液 No.	正極活物質/隔膜/負極活物質	積層板電池之評估結果				
			第一循環之充放電效率(%)	85°C 24h 保存後			25°C 100 循環後之容量維持率
				容量維持率(%)	容量回復率(%)	電池(cell)的膨脹(%)	
實施例 6-28	6-4	LiCoO ₂ /微多孔性聚乙烯製隔膜 /球型化石墨 GDR	93.2	89.1	94.3	117.0	93.0
實施例 6-29	6-5		93.5	89.3	94.8	116.9	93.3
實施例 6-30	6-6		93.9	89.2	94.1	117.9	93.8
實施例 6-31	6-7		94.1	89.0	94.0	117.8	94.1
實施例 6-32	6-8		94.0	88.9	93.8	118.1	93.8
實施例 6-33	6-14		92.9	89.0	94.2	117.6	92.9
實施例 6-34	6-15		93.1	89.1	94.5	117.1	93.1
實施例 6-35	6-16		93.4	89.0	94.0	117.9	93.5
實施例 6-36	6-17		93.7	88.9	93.9	118.2	93.6
實施例 6-37	6-18		93.6	88.8	93.8	118.5	93.2
實施例 6-38	6-24		93.1	88.9	94.1	116.9	92.9
實施例 6-39	6-25		93.4	89.2	94.6	116.8	93.1
實施例 6-40	6-26		93.7	89.1	94.0	117.7	93.6
實施例 6-41	6-27		94.0	88.9	93.8	117.9	94.0
實施例 6-42	6-28		93.9	88.7	93.7	118.2	93.7
比較例 6-4	6-31		90.4	75.4	82.1	148.2	71.5

由表 24 之結果，明瞭到使用本發明之非水系電解液的積層板電池（實施例 6-28 至 6-42）與使用比較例 6-4 之電池時比較，係顯示顯著的循環後之容量維持率。

即使係使用含有鈷酸鋰正極活性物質之正極、與含有

球型化石墨作為負極活性物質之負極之情形，亦了解到本發明之非水系電解液係得見良好的效果。

(實施例 6-43 至 6-48 及比較例 6-5)

使用負極活性物質原料之錫粉末代替實施例 2-3 所用之負極活性物質，製作負極。將錫粉末 78 質量份與導電劑之乙炔黑 15 質量份進行混合，將此加至已預先溶解黏著劑之聚偏二氟乙烯 (PVDF) 7 質量份於 1-甲基-2-吡咯烷酮的溶液中，均一地分散，混合，調製成複合負極材料漿液。除了將此複合負極材料漿液塗佈於銅箔製之負極集電器上，使乾燥後，加壓/壓縮成型並裁斷為特定大小，製作成帶狀之負極以外，藉由與實施例 2-3 進行相同操作而製作成積層板電池，進行電池評估 (所使用之非水系電解液 No.6-9 至 6-10、6-19 至 6-20、6-29 至 6-30 係如表 22 所述)。

又，該電池之評估條件，除了充電終止電壓為 4.2V，放電終止電壓為 2.5V 以外，與實施例 2-3 進行相同的電池評估。將該積層板電池之 25°C 循環特性結果示於表 25。

(比較例 6-5)

除了未添加本發明之亞甲基雙磺酸酯衍生物或負極被覆膜形成劑、膨脹抑制劑至非水系電解液(非水系電解液 No.6-31 (未添加化合物))以外，與實施例 6-28 至 6-42 進行相同的操作而製作積層板電池，進行電池評估。將該積層板電池之 25°C 循環特性結果一併示於表 25。

(實施例 6-49 至 6-54)

使用 $\text{Li}[\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ 代替實施例 6-43 至 6-48 所

用之正極活性物質，製作正極。將 $\text{Li}[\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ 粉末 92 質量份與導電劑之乙炔黑 4 質量份進行混合，將此加至已預先溶解黏著劑之聚偏二氟乙烯 (PVDF) 4 質量份於 1-甲基-2-吡咯烷酮的溶液中，均一地分散，調製成複合正極材料漿液。將此複合正極材料漿液塗佈於鋁箔製之正極集電器上，乾燥、加壓/壓縮成型並裁斷為特定大小，製作成帶狀之正極。而且，除了將由微多孔性聚丙烯-聚乙烯 2 層薄膜所成之隔膜隔為其聚丙烯側配置在正極側，使正極、負極為相對方向作成電極群以外，與實施例 6-43 至 6-48 進行相同的操作而製作積層板電池，進行電池評估(使用之非水系電解液 No.6-9 至 6-10、6-19 至 6-20、6-29 至 6-30 係如表 22 所述)。

又，該電池之評估條件，除了充電終止電壓為 4.25V，放電終止電壓為 2.5V 以外，與實施例 6-43 至 6-48 進行相同的電池評估。將該積層板電池之 25°C 循環特性結果示於表 25。

(比較例 6-6)

除了未添加本發明之亞甲基雙磺酸酯衍生物及負極被覆膜形成劑、膨脹抑制劑至非水系電解液(非水系電解液 No.6-31 (未添加化合物))以外，與實施例 6-49 至 6-54 進行相同的操作而製作積層板電池，進行電池評估。將該積層板電池之 25°C 循環特性結果一併示於表 25。

[表 25]

	非水系 電解液 No.	正極活物質/隔膜/負極活物質	積層板電池之評估結果 25°C 100 循環後之容量維持率 (%)
實施例 6-43	6-9	LiCoO_2 /微多孔性聚乙烯製隔膜 / Sn	88.5
實施例 6-44	6-10		88.8
實施例 6-45	6-19		88.3
實施例 6-46	6-20		88.4
實施例 6-47	6-29		88.7
實施例 6-48	6-30		88.9
比較例 6-5	6-31		70.9
實施例 6-49	6-9	$\text{Li}[\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ /微多孔性聚丙烯-聚乙烯 2 層隔膜 / Sn	87.5
實施例 6-50	6-10		87.4
實施例 6-51	6-19		87.1
實施例 6-52	6-20		87.4
實施例 6-53	6-29		87.7
實施例 6-54	6-30		87.5
比較例 6-6	6-31		69.8

由表 25 之結果，明瞭到使用本發明之非水系電解液的積層板電池（實施例 6-43 至 6-54），與使用比較例 6-5 及 6-6 之電池時比較，係顯示顯著的循環後之容量維持率。

再者，了解到使用本發明之非水系電解液的電池係不依賴正極活性物質之種類，而顯示高的電池特性。

實施例 7-1 至 7-18 及比較例 7-1 至 7-3

i) 基準電解液 7 之調製

於露點 -50°C 以下之乾燥箱中，調製預先加熱、溶解之碳酸伸乙酯（EC）、碳酸伸丙酯（PC）、 γ -丁內酯之混合溶媒（容量比 1：1：4），其次，添加各鋰鹽，使 LiBF_4 的濃度達到 2.0 莫耳/公升，雙[草酸根-O,O']硼酸鋰的濃度達到 0.01 莫耳/公升，調製成基準電解液 7。

又，此調製時於基準電解液 7 之液溫不超過 30°C，LiBF₄之添加，首先係將全部 LiBF₄之 30 重量%加入預先混合的混合溶媒中進行溶解後，其次，加入全部 LiBF₄之 30 重量%，重複溶解操作 2 次，最後加入剩餘 10 重量%之 LiBF₄進行溶解。其後，再依特定量加入雙[草酸根-O,O']硼酸鋰進行溶解，調製成基準電解液 7。基準電解液 7 之調製時之非水系溶媒混合步驟 (A)、鋰鹽溶解步驟 (B) 之最大液溫，分別為 22°C、26°C。

ii) 非水系電解液 7 之調製

以與上述非水系電解液 2 相同的操作、步驟、順序進行，於上述基準電解液 7 依特定量添加下述表 26 所述的本發明之亞甲基雙磺酸酯衍生物、負極被覆膜形成劑與膨脹抑制劑，調製非水系電解液 7-1 至 7-6。再者，將未添加本發明之亞甲基雙磺酸酯衍生物、負極被覆膜形成劑及膨脹抑制劑的非水系電解液 7-7 (對照：基準電解液 7) 作為比較例。

[表 26]

非水系 電解液 No.	化 合 物 No.	同添 加量 (%)	負極被 覆膜形 成劑	同添 加量 (%)	膨脹抑制劑 1	同添 加量 (%)	膨脹抑制劑 2	同添 加量 (%)
7-1	化合物 No.1	0.2	碳酸仲 氟乙烯 酯	1.0	六氟環三磷腈	0.5	乙氧基五氟環三磷腈	0.5
7-2				1.0	乙氧基五氟環三磷腈	0.5	苯氧基五氟環三磷腈	0.5
7-3	化合物 No.4	0.2		1.0	六氟環三磷腈	0.5	乙氧基五氟環三磷腈	0.5
7-4				1.0	乙氧基五氟環三磷腈	0.5	苯氧基五氟環三磷腈	0.5
7-5	化合物 No.12	0.2		1.0	六氟環三磷腈	0.5	乙氧基五氟環三磷腈	0.5
7-6				1.0	乙氧基五氟環三磷腈	0.5	苯氧基五氟環三磷腈	0.5
7-7	無	-	無	-	無	-	無	-

(實施例 7-1 至 7-6)

使用負極活性物質原料之 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粉末，代替於實施例 2-3 使用之負極活性物質，製作成負極。將 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (平均粒徑 $0.90\ \mu\text{m}$) 85 重量份與 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (平均粒徑 $3.40\ \mu\text{m}$) 5 重量份進行混合，將此加至已預先溶解黏著劑之聚偏二氟乙烯 (PVDF) 10 質量份於 1-甲基-2-吡咯烷酮的溶液中，均一地分散、混合，調製成複合負極材料漿液。除了將此複合負極材料漿液塗佈於銅箔製之負極集電器上，使乾燥後，加壓/壓縮成型並裁斷為特定大小，製作成帶狀之負極以外，與實施例 2-3 進行相同操作而製作成積層板電池，進行電池評估 (所使用之非水系電解液 No.7-1 至 7-6 如表 26 所述)。

又，該電池之評估條件，除了充電終止電壓為 2.7V，放電終止電壓為 1.5V，循環特性評估之溫度為 45°C 以外，係進行與實施例 2-3 相同的電池評估。將該積層板電池之

45°C 循環特性結果示於表 27。

(比較例 7-1)

除了未添加本發明之亞甲基雙磺酸酯衍生物及負極被覆膜形成劑、膨脹抑制劑至非水系電解液(非水系電解液 No. 7-7 (未添加化合物))以外，與實施例 7-1 至 7-6 進行相同的操作而製作積層板電池，進行電池評估。將該積層板電池之 45°C 循環特性結果一併示於表 27。

(實施例 7-7 至 7-12)

使用 $\text{LiMn}_{1.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ 代替實施例 7-1 至 7-6 所用之正極活性物質，製作正極。將 $\text{LiMn}_{1.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ 粉末 92 質量份與導電劑之乙炔黑 4 質量份進行混合，將此加至已預先溶解黏著劑之聚偏二氟乙烯(PVDF) 4 質量份於 1-甲基-2-吡咯烷酮的溶液中，均一地分散，調製複合正極材料漿液。除了將此複合正極材料漿液塗佈於鋁箔製之正極集電器上，乾燥、加壓/壓縮成型並裁斷為特定大小，製作成帶狀之正極以外，與實施例 7-1 至 7-6 進行相同的操作而製作成積層板電池，進行電池評估(所使用之非水系電解液 No.7-1 至 7-6 如表 26 所述)。

(比較例 7-2)

除了未添加本發明之亞甲基雙磺酸酯衍生物或負極被覆膜形成劑、膨脹抑制劑至非水系電解液(非水系電解液 No.7-7 (未添加化合物))以外，與實施例 7-7 至 7-12 進行相同的操作而製作積層板電池，進行電池評估。將該積層板電池之 45°C 循環特性結果一併示於表 27。

(實施例 7-13 至 7-18)

使用 $\text{Li}[\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ 代替實施例 7-1 至 7-6 所用之正極活性物質，製作正極。將 $\text{Li}[\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ 粉末 92 質量份與導電劑之乙炔黑 4 質量份進行混合，將此加至已預先溶解黏著劑之聚偏二氟乙烯 (PVDF) 4 質量份於 1-甲基-2-吡咯烷酮的溶液中，均一地分散，調製成複合正極材料漿液。將此複合正極材料漿液塗佈於鋁箔製之正極集電器上，乾燥、加壓/壓縮成型並裁斷為特定大小，製作成帶狀之正極。而且，除了將由微多孔性聚丙烯-聚乙烯 2 層薄膜形成之隔膜隔為其聚丙烯側配置在正極側，使正極、負極為相對方向作成電極群以外，與實施例 7-1 至 7-6 進行相同的操作而製作積層板電池，進行電池評估（所使用之非水系電解液 No.7-1 至 7-6 如表 26 所述）。

(比較例 7-3)

除了未添加本發明之亞甲基雙磺酸酯衍生物或負極被覆膜形成劑、膨脹抑制劑至非水系電解液(非水系電解液 No. 7-7 (未添加化合物))以外，與實施例 7-13 至 7-18 進行相同的操作而製作積層板電池，進行電池評估。將該積層板電池之 45°C 循環特性結果一併示於表 27。

[表 27]

	非水系 電解液 No.	亞甲基雙磺酸酯 /EC+PC (重量比)	正極活物質/隔膜/負極活物 質	積層板電池之評估結果
				45°C100循環後之容量維持率 (%)
實施例 7-1	7-1	0.007	LiCoO ₂ /微多孔性聚乙烯製隔膜 /Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	88.9
實施例 7-2	7-2	0.007		89.1
實施例 7-3	7-3	0.007		89.0
實施例 7-4	7-4	0.007		89.4
實施例 7-5	7-5	0.007		89.5
實施例 7-6	7-6	0.007		89.6
比較例 7-1	7-7	0.007		72.9
實施例 7-7	7-1	-	LiMn _{1.95} Al _{0.05} O ₄ /微多孔性聚乙烯製隔膜 /Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	87.8
實施例 7-8	7-2	0.007		88.1
實施例 7-9	7-3	0.007		88.0
實施例 7-10	7-4	0.007		88.4
實施例 7-11	7-5	0.007		88.2
實施例 7-12	7-6	0.007		88.4
比較例 7-2	7-7	-		71.8
實施例 7-13	7-1	0.007	Li[Mn _{0.2} Ni _{0.6} Co _{0.2}]O ₂ /微多孔性聚丙烯-聚乙烯 2 層隔膜 /Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	87.9
實施例 7-14	7-2	0.007		88.1
實施例 7-15	7-3	0.007		88.0
實施例 7-16	7-4	0.007		88.4
實施例 7-17	7-5	0.007		88.3
實施例 7-18	7-6	0.007		88.5
比較例 7-3	7-7	-		71.8

由表 27 之結果，明瞭到使用本發明之非水系電解液的積層板電池（實施例 7-1 至 7-18），與使用比較例 7-1 至 7-3 之電池時比較，顯示顯著的循環後之容量維持率。

再者，了解到使用本發明之非水系電解液的電池，即使將鋰鈦氧化物使用作負極活性物質時亦不依賴正極活性物質之種類，顯示高的電池特性。

本發明之非水系電解液，係以添加本發明之亞甲基雙磺酸酯衍生物為其特徵，將此使用於電池時，可提升循環特性。此種效果為長期循環，亦即，當循環數達數百次以

上時為顯著，其結果係指出電池之容量維持率提高。

【圖式簡單說明】

無。

【主要元件符號說明】

無。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：100127523

H01M 10/056 (2010.01)

※ 申請日：100. 8. 03

※IPC 分類：H01M 10/052 (2010.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

非水系電解液及使用該電解液之非水系電解液電池
 NON-AQUEOUS ELECTROLYTE, AND NON-AQUEOUS
 ELECTROLYTE CELL USING THE SAME

二、中文發明摘要：

本發明之課題在於提供一種新穎的非水系電解液，其製造方法，及使用該電解液之電池。該非水系電解液係使用亞甲基雙磺酸酯衍生物，減低電池之初期不可逆容量，更且改善循環特性、電氣容量、保存特性等電池特性。

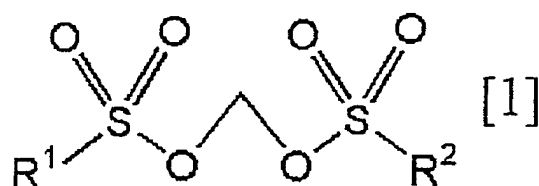
本發明為解決上述課題，為下列<1>至<3>之發明：

<1> 包含下列(1)至(3)之非水系電解液：

(1) 含有選自環狀碳酸酯、鏈狀碳酸酯及環狀羧酸酯之至少1種的非水系溶媒

(2) 電解質鹽，係可溶解至該非水系溶媒之鋰鹽

(3) 以下列通式[1]表示之亞甲基雙磺酸酯衍生物



<2> 特徵為將鋰鹽溶解至非水系溶媒中，其次，使前述之亞甲基雙磺酸酯衍生物溶解之非水系電解液的製造方法

<3> 具備 (i) 上述<1>所述之非水系電解液、(ii) 負極、(iii) 正極、及 (iv) 隔膜之非水系電解液電池。

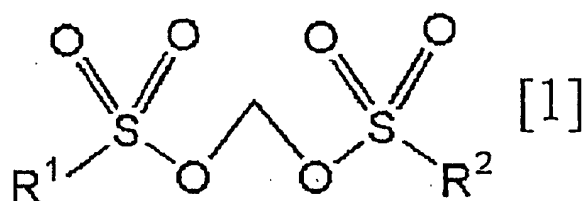
七、申請專利範圍：

1. 一種非水系電解液，其係包含下列（1）至（3）：

（1）非水系溶媒，係含有選自環狀碳酸酯、鏈狀碳酸酯及環狀羧酸酯之至少一種；

（2）電解質鹽，係可溶解至該非水系溶媒之鋰鹽；

（3）以下述通式[1]表示之亞甲基雙磺酸酯衍生物；

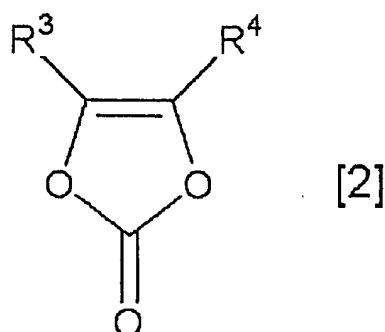


（式中， R^1 及 R^2 係各自獨立地表示可具有取代基之碳數 1 至 6 之烷基，碳數 1 至 6 之鹵化烷基，可具有取代基之碳數 2 至 8 之烯基，碳數 2 至 8 之炔基，碳數 1 至 6 之烷氧基，碳數 7 至 15 之芳烷基，或可具有取代基之雜環基）。

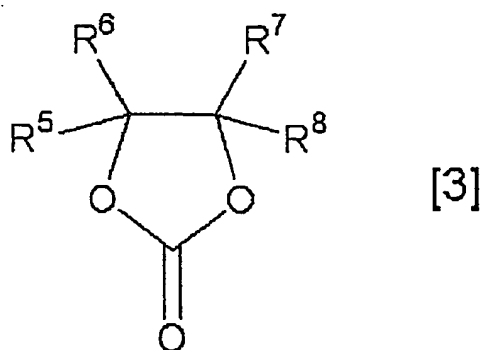
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之非水系電解液，復含有選自負極被覆膜形成劑及膨脹抑制劑之至少 1 種。
3. 如申請專利範圍第 1 項所述之非水系電解液，其中，該非水系電解液中，以 0.01 至 1 重量%之範圍含有通式[1]表示之亞甲基雙磺酸酯衍生物。
4. 如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項所述之非水系電解液，其中，該非水系溶媒係含有選自碳酸仲乙酯及碳酸仲丙酯之至少 1 種之環狀碳酸酯者。
5. 如申請專利範圍第 4 項所述之非水系電解液，其中，

該亞甲基雙磺酸酯衍生物/該環狀碳酸酯之比(重量比)為 0.001 至 0.05 之範圍。

6. 如申請專利範圍第 1 項至第 5 項中任一項所述之非水系電解液，其中，該鋰鹽為選自 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、雙[草酸根-O,O']硼酸鋰、二氟[草酸根-O,O']硼酸鋰之群之至少 1 種鋰鹽。
7. 如申請專利範圍第 2 項所述之非水系電解液，其中，該負極被覆膜形成劑，為選自以下述通式[2]表示之碳酸伸乙烯酯衍生物、以通式[3]表示之環狀碳酸酯、以通式[4]表示之化合物、以通式[4']表示化合物及以通式[5]表示之化合物所成群之至少 1 種；

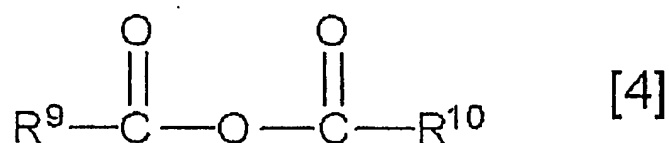


(式中， R^3 及 R^4 係各自獨立地表示之氫原子、鹵原子、碳數 1 至 12 之烷基或碳數 1 至 12 之鹵化烷基)

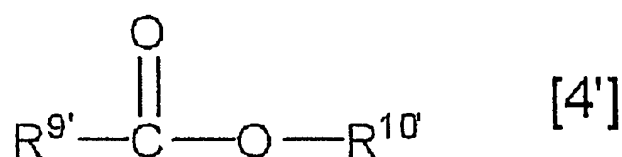


(式中， R^5 至 R^8 各自獨立地為氫原子、鹵原子、碳數

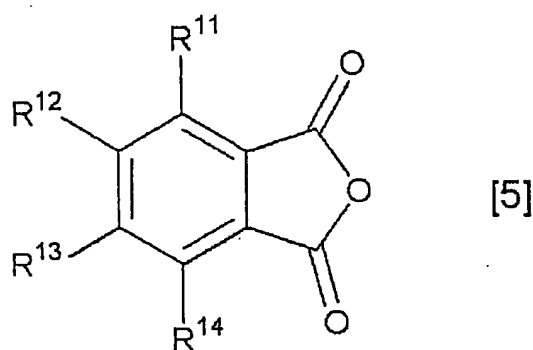
1 至 12 之烷基、碳數 1 至 12 之鹵化烷基或碳數 2 至 12 之烯基；但是， R^5 至 R^8 之至少 1 者為鹵化烷基)



(式中， R^9 及 R^{10} 各自獨立地為氫原子、鹵原子、碳數 1 至 12 之烷基、碳數 1 至 12 之鹵化烷基、或碳數 2 至 12 之烯基； R^9 及 R^{10} 之中任一者為鹵原子、碳數 1 至 12 之烷基或碳數 1 至 12 之鹵化烷基；再者，亦可以 R^9 與 R^{10} 與鍵結於其等之碳原子形成環狀脂肪族酸酐)

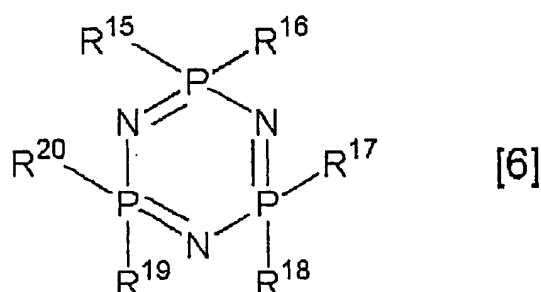


(式中， $R^{9'}$ 為鹵原子、碳數 1 至 12 之烷基、碳數 1 至 12 之鹵化烷基、或碳數 2 至 12 之烯基； $R^{10'}$ 為碳數 1 至 12 之烷基、碳數 1 至 12 之鹵化烷基、或碳數 2 至 12 之烯基； $R^{9'}$ 及 $R^{10'}$ 中之任一者為鹵原子、碳數 1 至 12 之烷基或碳數 1 至 12 之鹵化烷基)



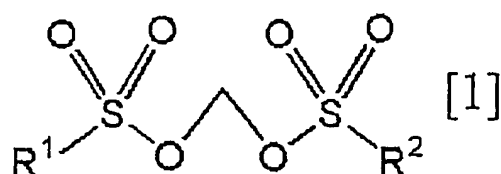
(式中， R^{11} 至 R^{14} 各自獨立地為氫原子、鹵原子、碳數 1 至 12 之烷基、碳數 1 至 12 之鹵化烷基、或碳數 2 至 12 之烯基； R^{11} 至 R^{14} 之至少 1 者為鹵原子、碳數 1 至 12 之烷基或碳數 1 至 12 之鹵化烷基)。

8. 如申請專利範圍第 2 項所述之非水系電解液，其中，該膨脹抑制劑為選自 γ -丁內酯、 γ -戊內酯、 γ -己內酯、 ϵ -己內酯及以下述通式[6]表示之環狀磷腈衍生物所成群之至少 1 種；



(式中， R^{15} 至 R^{20} 各自獨立地為氫原子、鹵原子、碳數 1 至 10 之烷基、碳數 1 至 10 之鹵化烷基、碳數 1 至 10 之烷氧基、碳數 1 至 10 之鹵烷氧基、或可含有鹵原子之碳數 6 至 12 之芳基)。

9. 一種非水系電解液之製造方法，其係將做為電解質鹽之鋰鹽溶解至非水系溶媒，其次，使以下述通式[1]表示之亞甲基雙磺酸酯衍生物溶解；



(式中， R^1 及 R^2 係各自獨立地表示可具有取代基之碳

數 1 至 6 之烷基、碳數 1 至 6 之鹵化烷基、可具有取代基之碳數 2 至 8 之烯基、碳數 2 至 8 之炔基、碳數 1 至 6 之烷氧基、碳數 7 至 15 之芳烷基、或可具有取代基之雜環基)。

10. 如申請專利範圍第 9 項所述之非水系電解液之製造方法，其中，非水系溶媒為含有至少 1 種環狀碳酸酯與「其外之非水系溶媒」者。
11. 一種非水系電解液電池，其係具備：(i) 如申請專利範圍第 1 項至第 8 項之任一項所述之非水系電解液、(ii) 負極、(iii) 正極、及 (iv) 隔膜。
12. 如申請專利範圍第 11 項所述之非水系電解液電池，其係具備下述 (i) 至 (iv)：

(i) 申請專利範圍第 1 項至第 8 項之任一項所述之非水系電解液；

(ii) 含有選自下列 (a) 至 (d) 之至少 1 種的負極活性物質作為主成分，可吸藏/放出鋰之負極：

(a) X 光繞射之格子面 (002 面) 的 d 值為 0.340nm 以下之碳質材料，

(b) 選自錫、矽、鉛及鋁之 1 種以上的金屬的氧化物，

(c) 選自錫、矽、鉛及鋁之 1 種以上的金屬與鋰的合金，

(d) 鋰鈦氧化物；

(iii) 含有選自下列 (e) 至 (h) 之至少 1 種的氧

化物及/或多價陰離子化合物作為正極活性物質主成分之正極，

(e) 鈷酸鋰，

(f) 具有尖晶石結構之鋰錳複合氧化物，

(g) 具有內含錳、鎳、鈷之層狀結構之鋰過渡金屬複合氧化物，

(h) 含有鋰之橄欖石型磷酸鹽；

(iv) 以聚乙烯為主成分之隔膜。

四、指定代表圖：本案無圖式。

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：無。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

本案無化學式。