



(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 201624816 A

(43)公開日：中華民國 105 (2016) 年 07 月 01 日

(21)申請案號：104134821

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 10 月 22 日

(51)Int. Cl.：

*H01M10/052 (2010.01)**H01M4/62 (2006.01)**H01M10/0567(2010.01)*

(30)優先權：2014/10/22

日本

2014-215007

2014/11/18

日本

2014-234052

2014/11/18

日本

2014-234053

2014/11/18

日本

2014-234054

2014/11/18

日本

2014-234055

(71)申請人：三井化學股份有限公司 (日本) MITSUI CHEMICALS, INC. (JP)

日本

(72)發明人：張涵 ZHANG, HAN (CN)；森步 MORI, AYUMI (JP)；重松明仁 SHIGEMATSU,

AKIHITO (JP)；飯室優 IIMURO, YU (JP)；永川桂大 NAGAKAWA, KEITA

(JP)；千田光昭 CHIDA, MITSUAKI (JP)；林貴臣 HAYASHI, TAKAOMI (JP)；大

西仁志 ONISHI, HITOSHI (JP)；宮里將敬 MIYASATO, MASATAKA (JP)；藤山

聰子 FUJIYAMA, SATOKO (JP)

(74)代理人：賴經臣；宿希成

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：17 項 圖式數：1 共 117 頁

(54)名稱

鋰二次電池

LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)摘要

本發明係一種鋰二次電池，其係具備包含可吸藏、釋出鋰之正極活性物質之正極、包含可吸藏、釋出鋰之負極活性物質之負極、及非水電解液者，並且上述正極及上述負極中之至少一者含有化合物(A)與化合物(B)之反應生成物之聚合物，上述非水電解液則含有添加劑(X)。添加劑(X)為選自由具有碳-碳不飽和鍵之碳酸酯化合物；具有鹵素原子之碳酸酯化合物；鹼金屬鹽；磺酸酯化合物；硫酸酯化合物；腈化合物；二^𠄎𠄎烷化合物；以及經取代之芳香族烴化合物所組成之群組中之至少 1 種化合物。化合物(A)為選自由胺化合物、醯胺化合物、醯亞胺化合物、馬來醯亞胺化合物及亞胺化合物所組成之群組中之至少 1 種化合物。化合物(B)為一分子內具有 2 個以上之羰基的化合物(A)以外之化合物。

A lithium secondary battery includes: a positive electrode containing a positive electrode active material capable of absorption and desorption of lithium; a negative electrode containing a negative electrode active material capable of absorption and desorption of lithium; and a non-aqueous electrolyte solution, in which at least one of the positive electrode or the negative electrode contains a polymer that is a reaction product between a compound (A) and a compound (B), and in which the non-aqueous electrolyte solution contains an additive (X). The additive (X) is at least one kind of compound selected from the group consisting of: a carbonate compound having a carbon-carbon unsaturated bond; a carbonate compound having a halogen

atom; an alkali metal salt; a sulfonic acid ester compound; a sulfuric acid ester compound; a nitril compound; a dioxane compound; and a substituted aromatic hydrocarbon compound. The compound (A) is at least one kind of compound selected from the group consisting of an amine compound , an amide compound, an imide compound, a maleimide compound and an imine compound. The compound (B) is a compound other than the compound (A) and has two or more carbonyl groups in one molecule.

指定代表圖：

符號簡單說明：

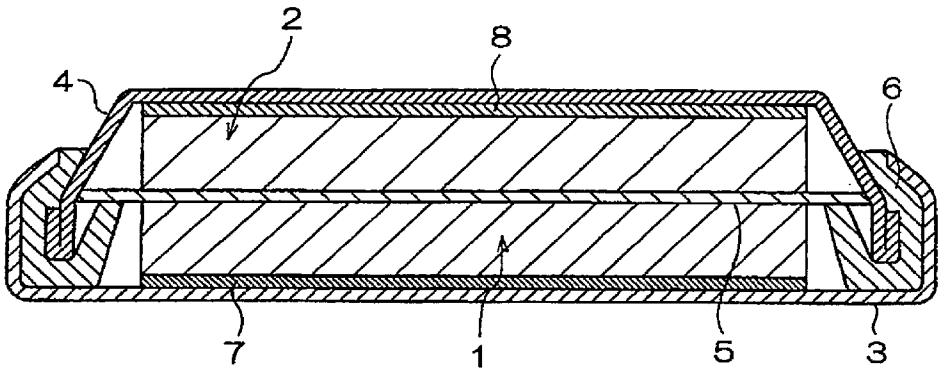


圖1

- 1 . . . 圓盤狀正極
- 2 . . . 圓盤狀負極
- 3 . . . 正極罐
- 4 . . . 封口板
- 5 . . . 分隔件
- 6 . . . 墊片
- 7 . . . 分隔板
- 8 . . . 分隔板

發明摘要

※ 申請案號：104134821

※ 申請日：104/10/22

※ I P C 分類：
H01M10/052(2010.01)
H01M4/62(2006.01)
H01M10/0567(2010.01)

【發明名稱】(中文/英文)

鋰二次電池 / LITHIUM SECONDARY BATTERY

【中文】

本發明係一種鋰二次電池，其係具備包含可吸藏、釋出鋰之正極活性物質之正極、包含可吸藏、釋出鋰之負極活性物質之負極、及非水電解液者，並且上述正極及上述負極中之至少一者含有化合物(A)與化合物(B)之反應生成物之聚合物，上述非水電解液則含有添加劑(X)。添加劑(X)為選自由具有碳-碳不飽和鍵之碳酸酯化合物；具有鹵素原子之碳酸酯化合物；鹼金屬鹽；磺酸酯化合物；硫酸酯化合物；腈化合物；二噁烷化合物；以及經取代之芳香族烴化合物所組成之群組中之至少1種化合物。化合物(A)為選自由胺化合物、醯胺化合物、醯亞胺化合物、馬來醯亞胺化合物及亞胺化合物所組成之群組中之至少1種化合物。化合物(B)為一分子內具有2個以上之羰基的化合物(A)以外之化合物。

【英文】

A lithium secondary battery includes : a positive electrode containing a positive electrode active material capable of absorption and desorption of lithium ; a negative electrode containing a negative electrode active material capable of absorption and desorption of lithium ; and a non-aqueous electrolyte solution, in which at least one of the positive electrode or the negative electrode contains a polymer that is a reaction product between a compound (A) and a compound (B), and in which the non-aqueous electrolyte solution contains an additive (X). The additive (X) is at least one kind of compound selected from the group consisting of : a carbonate compound having a carbon-carbon unsaturated bond ; a carbonate compound having a halogen atom ; an alkali metal salt ; a sulfonic acid ester compound ; a sulfuric acid ester compound ; a nitril compound ; a dioxane compound ; and a substituted aromatic hydrocarbon compound. The compound (A) is at least one kind of compound selected from the group consisting of an amine compound , an amide compound, an imide compound, a maleimide compound and an imine compound. The compound (B) is a compound other than the compound (A) and has two or more carbonyl groups in one molecule.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

- 1 圓盤狀正極
- 2 圓盤狀負極
- 3 正極罐
- 4 封口板
- 5 分隔件
- 6 墊片
- 7 分隔板
- 8 分隔板

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

鋰二次電池 / LITHIUM SECONDARY BATTERY

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種應用於可攜式電子機器之電源、車載、及蓄電等之可充放電之鋰二次電池。

【先前技術】

【0002】 近年來，鋰二次電池被廣泛用作行動電話或筆記型電腦等電子機器、或者電動汽車或蓄電用之電源。尤其是最近，可搭載於油電混合車或電動汽車之高電容且高輸出並且能量密度較高之電池的需求急劇擴大。

【0003】 該鋰二次電池主要由包含可吸藏、釋出鋰之材料之正極及包含可吸藏、釋出鋰之材料之負極，以及包含鋰鹽與非水溶劑之非水電解液所構成。

【0004】 作為正極所使用之正極活性物質，例如可使用 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiNiO_2 、 LiFePO_4 之類的鋰金屬氧化物。

【0005】 又，作為非水電解液，係使用於碳酸仲乙酯、碳酸仲丙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯等碳酸酯類之混合溶劑(非水溶劑)中混合有如 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ 之Li電解質的溶液。

【0006】 另一方面，作為負極所使用之負極用活性物質，已知有金屬鋰、可吸藏及釋出鋰之金屬化合物(金屬單質、氧化物、與鋰之合金等)或碳材料，尤其是採用有可吸藏、釋出鋰之焦炭、人造石墨、天然石墨之鋰二次電池已實用化。

【0007】 作為改善鋰二次電池之電池性能之嘗試，提出有使各種添加劑含於非水電解液中。例如，已知有含有碳酸伸乙烯酯(VC)、碳酸乙烯伸乙酯(VEC)、碳酸氟化伸乙酯(FEC)等環狀碳酸酯類作為添加劑之非水電解液(例如，參照下述專利文獻1及2)。

【0008】 又，已知有含有二氟磷酸鋰、二氟草酸硼酸鋰、或二氟雙(草酸)磷酸鋰等鋰鹽型化合物類作為添加劑之非水電解液(例如，參照下述專利文獻3及4)。

【0009】 又，已知有含有環狀硫酸酯作為添加劑之非水電解液(例如，參照下述專利文獻5)。

【0010】 又，作為可抑制正極與非水電解質之反應，且低溫環境下具優異循環特性之電池，已知有於非水電解液中包含具有特定結構之螯合化合物、與腈化合物之非水電解質二次電池(例如，參照下述專利文獻6)。又，作為可提高電池之循環特性、電池電容、保存特性等電池特性之鋰二次電池用非水電解液，已知有於非水溶劑中溶解有電解質，進而含有腈化合物與含S=O基化合物之鋰二次電池用非水電解液(例如，參照下述專利文獻7)。

【0011】 又，作為可供於電池容器中不會對低溫特性或保存特性等電池特性造成不良影響，且確保電池之安全性之電池容器備有電流斷路封口體之鋰二次電池的非水系電解液，已知主要包含有作為電解質之鋰鹽與溶解其之非水溶劑，且含有具有與苯基鄰接之三級碳之烷基苯衍生物或環烷基苯衍生物之非水系電解液(例如，參照下述專利文獻8)。

【0012】 另一方面，高電容、高輸出且具有高能量密度之鋰二次電池之安全性成為一大課題。作為提高安全性之方法，揭示有於正極活性物質上被覆含氮聚合物之技術(例如，參照下述專利文獻9)。該含氮聚合物

於鋰二次電池產生異常而鋰二次電池之溫度上升時，藉由引起交聯反應而抑制熱失控。

【0013】

專利文獻1：日本專利第3573521號公報

專利文獻2：日本專利第4489207號公報

專利文獻3：日本專利第3439085號公報

專利文獻4：日本專利第3722685號公報

專利文獻5：日本專利第3978881號公報

專利文獻6：日本專利第5289091號公報

專利文獻7：日本專利特開2004-179146號公報

專利文獻8：日本專利第3113652號公報

專利文獻9：日本專利特開2010-157512號公報

【發明內容】

(發明所欲解決之問題)

【0014】 然而，尋求提供一種反覆充放電後之放電容量維持率得到改善，且電池電阻之上升得到抑制之鋰二次電池。因此，本發明之一態樣之目的在於提供一種反覆充放電後之放電容量維持率得到改善，且電池電阻之上升得到抑制之鋰二次電池。

(解決問題之技術手段)

【0015】 用以解決上述問題之具體手段係如下所述。

【0016】

<1>一種鋰二次電池，其係具備包含可吸藏、釋出鋰之正極活性物質之正極、包含可吸藏、釋出鋰之負極活性物質之負極、及非水電解液者，並且上述正極及上述負極中之至少一者含有作為選自由胺化合物、醯胺化

合物、醯亞胺化合物、馬來醯亞胺化合物及亞胺化合物所組成之群組中之至少1種化合物(A)、與上述化合物(A)以外且一分子內具有2個以上羰基的化合物(B)之反應生成物的聚合物，上述非水電解液含有添加劑(X)，該添加劑(X)為選自由具有碳-碳不飽和鍵之碳酸酯化合物；具有鹵素原子且不具有碳-碳不飽和鍵之碳酸酯化合物；鹼金屬鹽；磺酸酯化合物；硫酸酯化合物；腈化合物；二噁烷化合物；以及經選自由鹵素原子、烷基、鹵化烷基、烷氧基、鹵化烷氧基、芳基、及鹵化芳基所組成之群組中的至少1種取代基取代之芳香族烴化合物；所組成之群組中的至少1種化合物。

【0017】

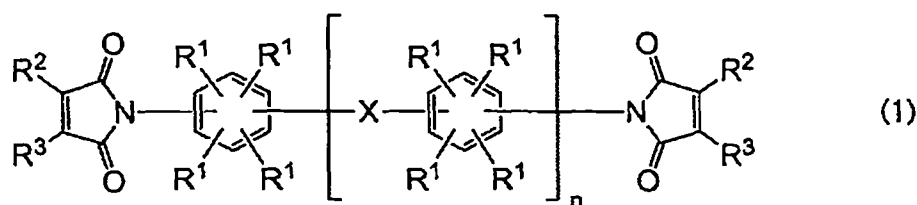
<2>如<1>記載之鋰二次電池，其中，上述聚合物為上述馬來醯亞胺化合物與上述化合物(B)之反應生成物。

<3>如<1>或<2>記載之鋰二次電池，其中，上述化合物(B)為選自由巴比妥酸及其衍生物所組成之群組中之至少1種化合物。

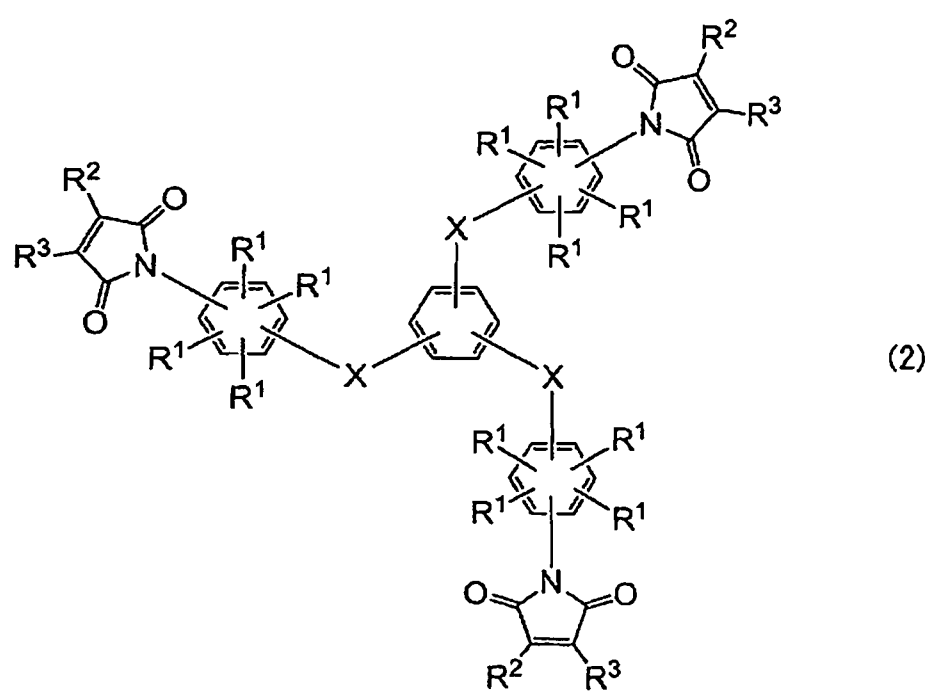
<4>如<1>至<3>中任一項記載之鋰二次電池，其中，上述聚合物具有反應性雙鍵。

<5>如<1>至<4>中任一項記載之鋰二次電池，其中，上述馬來醯亞胺化合物為選自由通式(1)~(4)中之任一者所表示之化合物所組成之群組中之至少1種化合物。

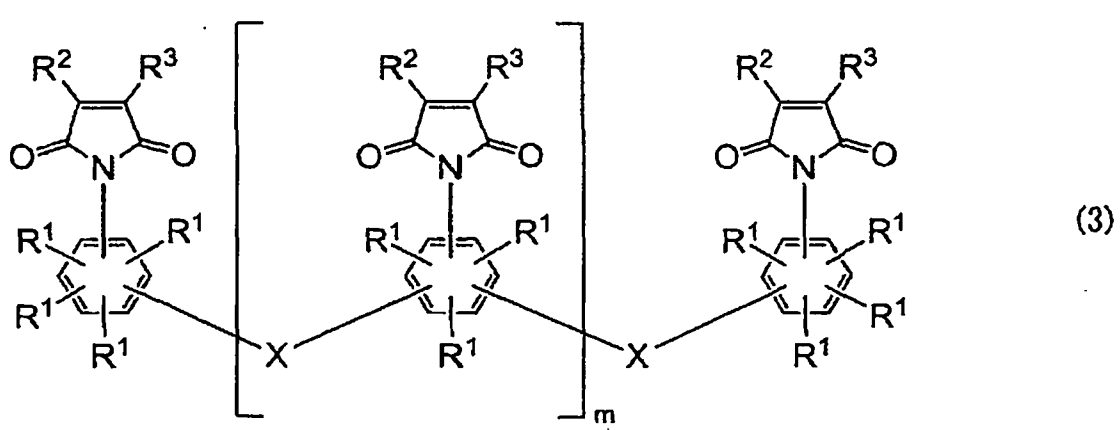
【0018】 [化1]



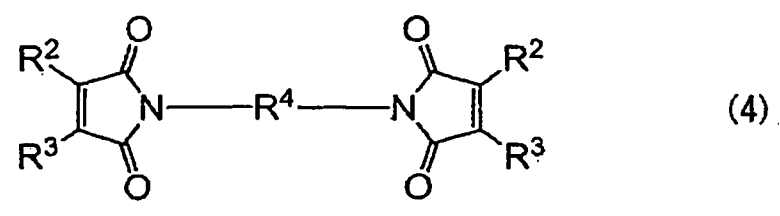
【0019】 [化2]



【0020】 [化3]



【0021】 [化4]



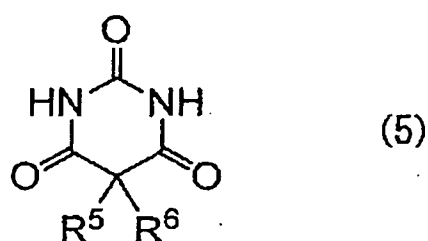
【0022】 通式(1)中，n為0以上之整數。通式(3)中，m表示1以上且1000以下之實數。通式(1)~(3)中，X表示-O-、-SO₂-、-S-、-CO-、-CH₂-、-C(CH₃)₂-、-C(CF₃)₂-、-CR=CR-(R為氫原子或烷基)、或單鍵。通式(1)~(3)中，一分子內存在數個X時，數個X可相同亦可不同。通式(1)~(3)中，

R^1 表示氫原子、鹵素原子或烴基。通式(1)~(3)中，存在於一分子內之數個 R^1 可相同亦可不同。通式(1)~(3)中， R^2 及 R^3 分別獨立地表示氫原子、鹵素原子或碳數1~3之烷基。通式(4)中， R^4 表示可具有支鏈之碳數1~10之伸烷基、 $-NR^3-$ 、 $-C(O)CH_2-$ 、 $-CH_2OCH_2-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-O-$ 、 $-O-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S-S-$ 、 $-S(O)-$ 、 $-CH_2S(O)CH_2-$ 、或 $-SO_2-$ 。通式(4)中， R^2 及 R^3 分別獨立地表示氫原子、鹵素原子或碳數1~3之烷基。

【0023】

<6>如<3>記載之鋰二次電池，其中，上述選自由巴比妥酸及其衍生物所組成之群組中之至少1種化合物為通式(5)所表示之化合物。

【0024】 [化5]



【0025】 通式(5)中， R^5 及 R^6 分別獨立地表示氫原子、甲基、乙基、苯基、異丙基、異丁基、異戊基或2-戊基。

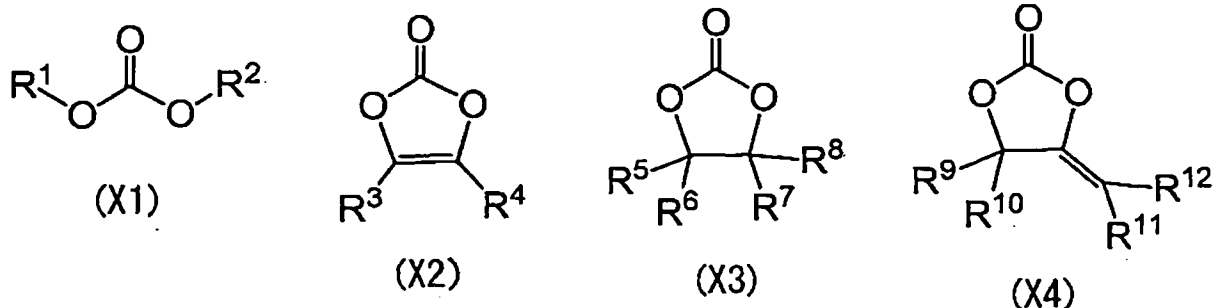
【0026】

<7>如<1>至<6>中任一項記載之鋰二次電池，其中，上述正極及上述負極中之至少一者包含含有上述聚合物之複合材料層，上述複合材料層中之上述聚合物之含量為0.01質量%~5質量%。

<8>如<1>至<7>中任一項記載之鋰二次電池，其中，上述具有碳-碳不飽和鍵之碳酸酯化合物為選自由通式(X1)所表示之鏈狀碳酸酯化合物、通式(X2)所表示之環狀碳酸酯化合物、通式(X3)所表示之環狀碳酸酯化合物、及通式(X4)所表示之環狀碳酸酯化合物所組成之群組中之至少1

種。

【0027】 [化6]



【0028】 通式(X1)中， R^1 及 R^2 分別獨立地表示碳數1～12之基，該碳數1～12之基亦可具有碳-碳不飽和鍵、醚鍵或碳-鹵素鍵。 R^1 及 R^2 中之至少1個具有碳-碳不飽和鍵。通式(X2)中， R^3 及 R^4 分別獨立地表示氫原子或碳數1～12之基，該碳數1～12之基亦可具有碳-碳不飽和鍵、醚鍵或碳-鹵素鍵。通式(X3)中， $R^5 \sim R^8$ 分別獨立地表示氫原子或碳數1～12之基，該碳數1～12之基亦可具有碳-碳不飽和鍵、醚鍵或碳-鹵素鍵。 $R^5 \sim R^8$ 中之至少1個具有碳-碳不飽和鍵。亦可 R^5 或 R^6 與 R^7 或 R^8 成為一體而與各自所鍵結之碳原子一併形成苯環結構或環己基環狀結構。通式(X4)中， $R^9 \sim R^{12}$ 分別獨立地表示氫原子或碳數1～12之基，該碳數1～12之基亦可具有碳-碳不飽和鍵、醚鍵或碳-鹵素鍵。

【0029】

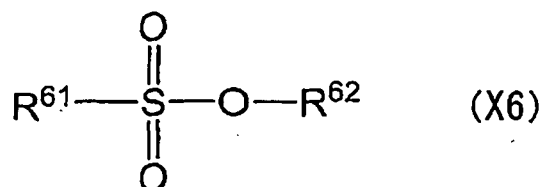
<9>如<1>至<8>中任一項記載之鋰二次電池，其中，上述鹼金屬鹽為選自由單氟磷酸鹽、二氟磷酸鹽、草酸鹽、磺酸鹽、羧酸鹽、鹽亞胺鹽及甲基化物鹽所組成之群組中之至少1種。

<10>如<9>記載之鋰二次電池，其中，上述鹼金屬鹽為選自由單氟磷酸鹽、二氟磷酸鹽、草酸鹽及氟磺酸鹽所組成之群組中之至少1種。

<11>如<1>至<10>中任一項記載之鋰二次電池，其中，上述磺酸酯化合物為選自由通式(X6)所表示之鏈狀磺酸酯化合物、通式(X7)所表示之環

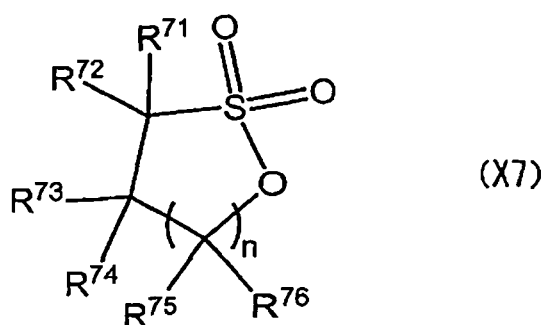
狀磺酸酯化合物、通式(X8)所表示之環狀磺酸酯化合物、及通式(X9)所表示之二磺酸酯化合物所組成之群組中之至少1種化合物。

【0030】 [化7]



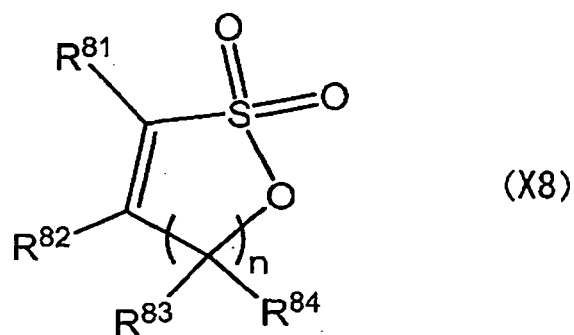
【0031】 通式(X6)中， R^{61} 及 R^{62} 分別獨立地表示碳數1~12之直鏈或支鏈之脂肪族烴基、碳數6~12之芳基、或碳數6~12之雜環基。任一種基均可經鹵素原子取代。

【0032】 [化8]



【0033】 通式(X7)中， $\text{R}^{71} \sim \text{R}^{76}$ 分別獨立地表示氫原子、鹵素原子、或碳數為1~6之烷基， n 為0~3之整數。

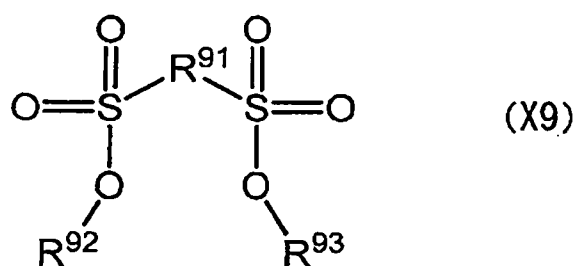
【0034】 [化9]



【0035】 通式(X8)中， $\text{R}^{81} \sim \text{R}^{84}$ 分別獨立地表示氫原子、鹵素原子、

或碳數為1~6之烷基，n為0~3之整數。

【0036】 [化10]

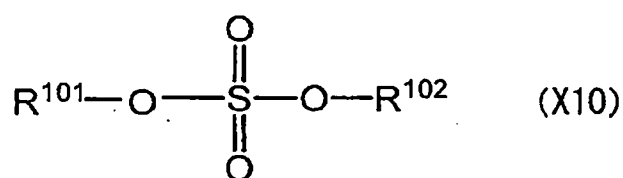


【0037】 通式(X9)中， R^{91} 表示碳數1~10之脂肪族烴基、或碳數1~3之鹵化伸烷基。通式(X9)中， R^{92} 及 R^{93} 分別獨立地表示碳數1~6之烷基、或芳基，或者作為一體而表示碳數1~10之伸烷基、或1,2-伸苯基，上述1,2-伸苯基亦可經鹵素原子、碳數1~12之烷基、或氰基取代。

【0038】

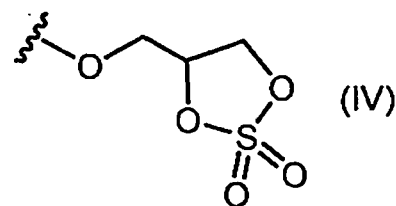
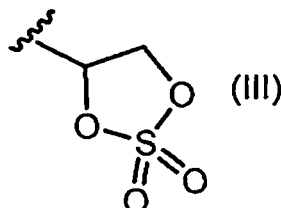
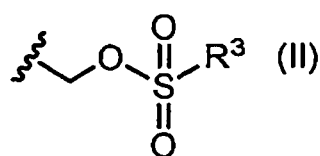
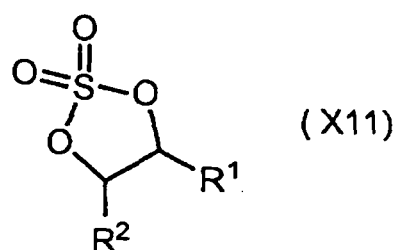
<12>如<1>至<11>中任一項記載之鋰二次電池，其中，上述硫酸酯化合物為選自由通式(X10)所表示之鏈狀硫酸酯化合物及通式(X11)所表示之環狀硫酸酯化合物所組成之群組中之至少1種化合物。

【0039】 [化11]



【0040】 通式(X10)中， R^{101} 及 R^{102} 分別獨立地表示碳數1~12之直鏈或支鏈之脂肪族烴基、碳數6~12之芳基、或碳數6~12之雜環基。任一種基均可經鹵素原子取代。

【0041】 [化12]



【0042】 通式(X11)中， R^1 及 R^2 分別獨立地表示氫原子、碳數1～6之烷基、苯基、通式(II)所表示之基或式(III)所表示之基，或者 R^1 及 R^2 作為一體而表示與 R^1 所鍵結之碳原子及 R^2 所鍵結之碳原子一併形成苯環或環己基環之基。通式(II)中， R^3 表示鹵素原子、碳數1～6之烷基、碳數1～6之鹵化烷基、碳數1～6之烷氧基、或式(IV)所表示之基。通式(II)、式(III)、及式(IV)中之波形線表示鍵結位置。於通式(X11)所表示之環狀硫酸酯化合物中包含2個通式(II)所表示之基之情形時，2個通式(II)所表示之基可相同亦可互不相同。

【0043】

<13>如<1>至<12>中任一項記載之鋰二次電池，其中，上述腈化合物為通式(X12)所表示之腈化合物。

【0044】 [化13]



【0045】 通式(X12)中，A表示氫原子或腈基。通式(X12)中，X表示 $-CH_2-$ 、 $-CFH-$ 、 $-CF_2-$ 、 $-CHR^{11}-$ 、 $-CFR^{12}-$ 、 $-CR^{13}R^{14}-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、或 $-NR^{15}-$ 。 $R^{11} \sim R^{15}$ 分別獨立地表示可具有取代基之碳數1～5之烴基或腈基。通式(X12)中，n表示1以上之整數。通式(X12)中，n為2以上之

整數時，數個X可相同亦可不同。

【0046】

<14>如<1>至<13>中任一項記載之鋰二次電池，其中，上述芳香族烴化合物為經選自由氟原子、氯原子、碳數1~6之烷基、碳數1~6之鹵化烷基、碳數1~6之烷氧基、碳數1~6之鹵化烷氧基、碳數6~12之芳基、及碳數6~12之鹵化芳基所組成之群組中之至少1種取代基取代者。

<15>如<1>至<14>中任一項記載之鋰二次電池，其中，150℃下之電池電阻值R1相對於30℃下之電池電阻值R0之比 $[R1/R0]$ 為3.8以上。

【0047】

<16>一種鋰二次電池，其係具備包含可吸藏、釋出鋰之正極活性物質之正極、包含可吸藏、釋出鋰之負極活性物質之負極、及非水電解液者，並且150℃下之電池電阻值R1相對於30℃下之電池電阻值R0之比 $[R1/R0]$ 為3.8以上；上述非水電解液含有添加劑(X)，該添加劑(X)為選自由具有碳-碳不飽和鍵之碳酸酯化合物；具有鹵素原子且不具有碳-碳不飽和鍵之碳酸酯化合物；鹼金屬鹽；磺酸酯化合物；硫酸酯化合物；腈化合物；二噁烷化合物；以及經選自由鹵素原子、烷基、鹵化烷基、烷氧基、鹵化烷氧基、芳基、及鹵化芳基所組成之群組中的至少1種取代基取代之芳香族烴化合物所組成之群組中的至少1種化合物。

【0048】

<17>一種鋰二次電池，其係使<1>至<16>中任一項記載之鋰二次電池進行充放電而獲得者。

(對照先前技術之功效)

【0049】 根據本發明之一態樣，提供一種反覆充放電後之放電容量維持率得到改善，且電池電阻之上升得到抑制之鋰二次電池。

【圖式簡單說明】

【0050】

圖1係表示本發明之一態樣相關之鋰二次電池之一例的硬幣型電池模式剖面圖。

【實施方式】

【0051】 以下，對本發明之第1態樣～第9態樣進行說明。第1態樣～第9態樣之中至少2個態樣亦可具有概念性重複之部分。

【0052】

[第1態樣]

第1態樣之鋰二次電池包括：包含可吸藏、釋出鋰之正極活性物質之正極、包含可吸藏、釋出鋰之負極活性物質之負極、及非水電解液者，並且上述正極及上述負極中之至少一者含有作為選自由胺化合物、醯胺化合物、醯亞胺化合物、馬來醯亞胺化合物及亞胺化合物所組成之群組中之至少1種化合物(A)、與一分子內具有2個以上之羰基的上述化合物(A)以外之化合物(B)之反應生成物的聚合物(以下，亦稱為「特定聚合物」)，上述非水電解液含有添加劑(X)。此處，添加劑(X)為選自由具有碳-碳不飽和鍵之碳酸酯化合物；具有鹵素原子且不具有碳-碳不飽和鍵之碳酸酯化合物；鹼金屬鹽；磺酸酯化合物；硫酸酯化合物；腈化合物；二噁烷化合物；以及經選自由鹵素原子、烷基、鹵化烷基、烷氧基、鹵化烷氧基、芳基、及鹵化芳基所組成之群組中的至少1種取代基取代之芳香族烴化合物所組成之群組中的至少1種化合物。

【0053】 根據第1態樣，藉由正極及負極中之至少一者含有上述特定聚合物，與非水電解液含有添加劑(X)之組合，則反覆充放電後之放電容量維持率得到改善。進而，根據第1態樣，藉由上述之組合，電池電阻

之上升(尤其是由反覆充放電導致之電池電阻之上升)得到抑制。

【0054】 本說明書中，「反覆充放電」之概念亦包含下述之實施例中「涓流充電」之概念。此處，所謂「涓流充電」，係指為了彌補鋰二次電池之自然放電，而藉由微小電流連續地進行充電之情況。

【0055】 藉由上述之組合，反覆充放電後之放電容量維持率得到改善，且電池電阻之上升得到抑制之原因並未確定，但推測原因如下。即，添加劑(X)於充放電初期於正極活性物質及負極活性物質中的至少一者(以下，亦稱為「活性物質」)之表面上進行反應，而在表面形成活性物質被覆之保護膜。該保護膜抑制由反覆充放電引起之活性物質之劣化，而有助於維持良好之容量維持率或抑制電阻上升。然而，若僅僅含有添加劑(X)，則有如下情形：於活性物質之表面存在未被保護膜被覆之部分(例如，保護膜之邊界區域)，於該部分進行活性物質之劣化。另一方面，關於正極及負極中之至少一者所含有之上述特定聚合物，雖量極少，但由於實施反覆充放電而逐漸與活性物質進行反應。於包含添加劑(X)與特定聚合物之組合的第1態樣中，首先於充放電初期，添加劑(X)在表面形成活性物質被覆之保護膜。其次，於反覆充放電時，特定聚合物與活性物質進行反應，而強化活性物質表面之未被保護膜被覆之部分(例如，保護膜之邊界區域)。如上所述，可認為第1態樣中，添加劑(X)與特定聚合物協動，而改善反覆充放電後之放電容量維持率，且抑制電池電阻之上升。

【0056】 上述特定聚合物與活性物質之反應，可認為於特定聚合物具有反應性雙鍵之情形時將變得更容易進行。特定聚合物之較佳範圍係於下文進行說明。

【0057】 又，第1態樣之鋰二次電池較佳為150℃下之電池電阻值R1相對於30℃下之電池電阻值R0之比 $[R1/R0]$ 為3.8以上。藉由上述比 $[R1/R0]$

為3.8以上，而更有效地改善反覆充放電後之放電容量維持率，且更為抑制電池電阻之上升(尤其是由反覆充放電引起之電池電阻之上升)。其原因並未明確，但推測原因如下。上述比 $[R1/R0]$ 為3.8以上，即於鋰二次電池的溫度上升之情形時該鋰二次電池的電池電阻上升之情況，意指於反覆充放電時，上述之特定聚合物與活性物質之反應有效地進行。因此，可認為若上述比 $[R1/R0]$ 為3.8以上，則更有效地發揮上述添加劑(X)與特定聚合物的組合之效果，其結果為，更有效地改善反覆充放電後之放電容量維持率，且更為抑制電池電阻之上升(尤其是由反覆充放電引起之電池電阻之上升)。

【0058】 上述比 $[R1/R0]$ 為3.8以上，但較佳為3.9以上，更佳為4.0以上。又，上述比 $[R1/R0]$ 之上限並無特別限制，上限較佳為1000，更佳為100。

【0059】 以下，對第1態樣之鋰二次電池中之正極及負極(以下，有將該等總稱為「鋰二次電池用電極」之情況)進行說明，其次對非水電解液進行說明。

【0060】

《鋰二次電池用電極(正極及負極)》

第1態樣之鋰二次電池包括鋰二次電池用電極(正極及負極)。

【0061】

<正極活性物質>

正極包含可吸藏、釋出鋰之正極活性物質。作為正極活性物質，只要為可吸藏釋出鋰之材料，並無特別限定，可使用鋰離子二次電池通常所使用之正極活性物質。作為正極活性物質，具體而言，可列舉：鋰-錳複合氧化物(LiMn_2O_4 等)、鋰-鎳複合氧化物(LiNiO_2 等)、鋰-鈷複合氧化物

(LiCoO_2 等)、鋰-鐵複合氧化物(LiFeO_2 等)、鋰-鎳-錳複合氧化物($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 等)、鋰-鎳-鈷複合氧化物($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 等)、鋰-鎳-鈷-錳複合氧化物、鋰-過渡金屬磷酸化合物(LiFePO_4 等)、鋰-過渡金屬硫酸化合物($\text{Li}_x\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 等)、固溶體化合物(Li_2MO_3 - LiMO_2 (此處，M為Ni、Co、或Mn))、氧化釩系化合物、矽酸鹽系化合物、硫系化合物等。

【0062】 正極所包含之正極活性物質可僅為1種，亦可為2種以上。於正極包括包含正極活性物質之複合材料層之情形時，關於複合材料層中之正極活性物質之含有比例，相對於複合材料層總量，例如為10質量%以上，較佳為30質量%以上，進而較佳為50質量%以上。又，關於正極活性物質之含有比例，相對於複合材料層總量，例如為99.9質量%以下，較佳為99質量%以下。針對複合材料層，於下文進行說明。

【0063】

<負極活性物質>

負極包含可吸藏、釋出鋰之負極活性物質。作為負極活性物質，可使用選自由金屬鋰、含鋰合金、可與鋰合金化之金屬或合金、可摻雜、脫摻雜鋰離子之氧化物、可摻雜、脫摻雜鋰離子之過渡金屬氮化物、及可摻雜、脫摻雜鋰離子之碳材料所組成之群組中之至少1種(可單獨使用，亦可使用包含該等2種以上之混合物)。

【0064】 作為可與鋰(或鋰離子)合金化之金屬或合金，可列舉：矽、矽合金、錫、錫合金、鈦酸鋰等。

【0065】 作為負極活性物質，較佳為可摻雜、脫摻雜鋰離子之碳材料。作為此種碳材料，可列舉：碳黑、活性碳、石墨材料(人造石墨、天然石墨)、非晶質碳材料等。上述碳材料之形態亦可為纖維狀、球狀、馬鈴薯狀、薄片狀中之任一種形態。

【0066】 作為上述非晶質碳材料，具體而言，例示有硬碳、焦碳、於1500℃以下煅燒而成之中間相碳微球(MCMB)、中間相瀝青碳纖維(MCF)等。

【0067】 作為上述石墨材料，可列舉：天然石墨、人造石墨。作為人造石墨，可使用石墨化MCMB、石墨化MCF等。又，作為石墨材料，亦可使用含有硼者等。又，作為石墨材料，亦可使用由金、鉑、銀、銅、錫等金屬被覆者、由非晶質碳被覆者、混合非晶質碳與石墨而成者。

【0068】 該等碳材料可使用1種，亦可混合2種以上使用。作為上述碳材料，尤佳為利用X射線解析所測得之(002)面其面間隔 $d(002)$ 為0.340 nm以下之碳材料。又，作為碳材料，真密度在1.70 g/cm³以上之石墨或具有接近其性質之高晶質碳材料亦較佳。若使用如上述之碳材料，則可使電池之能量密度提高。

【0069】

<特定聚合物>

第1態樣中，正極及負極中之至少一者含有作為選自由胺化合物、醯胺化合物、醯亞胺化合物、馬來醯亞胺化合物及亞胺化合物所組成之群組中之至少1種化合物(A)、與上述化合物(A)以外且一分子內具有2個以上羰基的化合物(B)之反應生成物的聚合物(「特定聚合物」)。

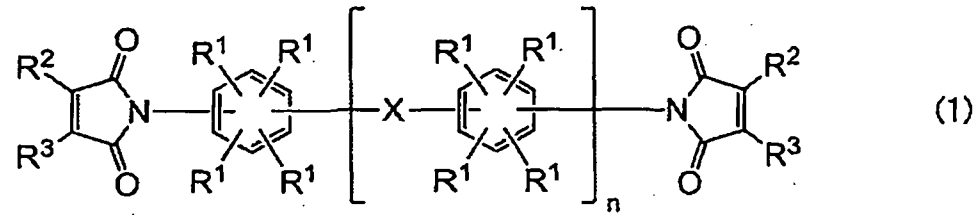
【0070】 特定聚合物可僅含於正極中，亦可僅含於負極中，亦可為正極及負極兩者皆含有。特定聚合物較佳為至少含於正極中。

【0071】 又，製造特定聚合物時，化合物(A)及化合物(B)可各自僅使用1種，亦可各自使用2種以上。

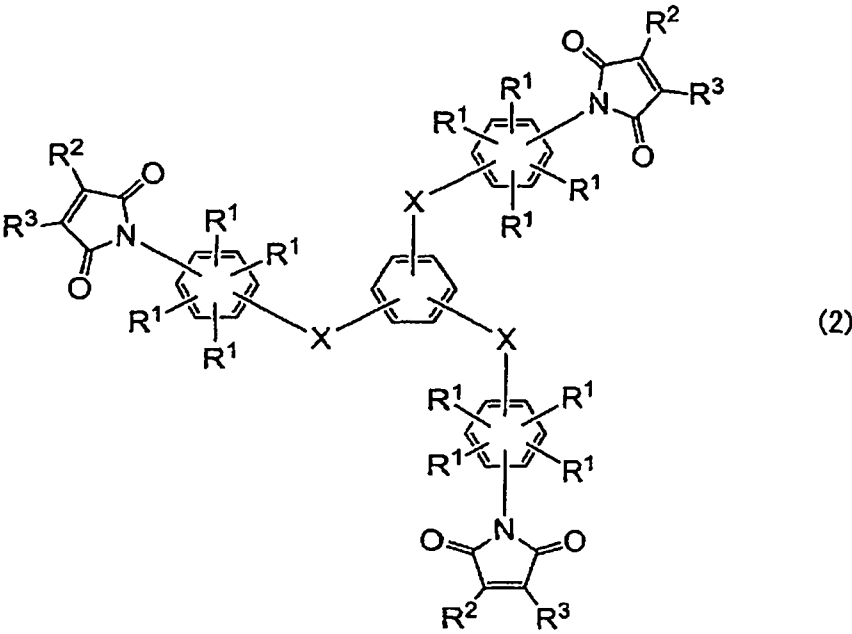
【0072】 作為化合物(A)，較佳為選自馬來醯亞胺化合物中之至少1種化合物。作為化合物(A)，較佳為選自由通式(1)~(4)中之任一者所表示

的化合物所組成之群組中的至少1種化合物。

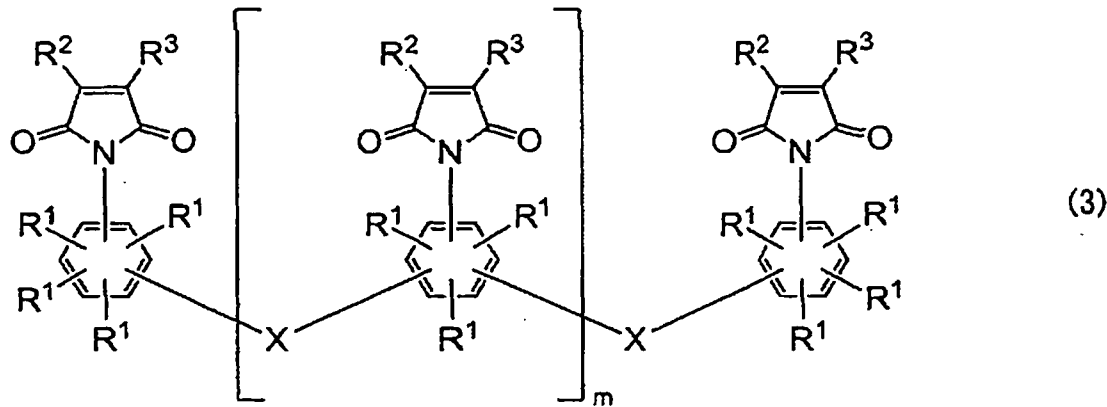
【0073】 [化14]



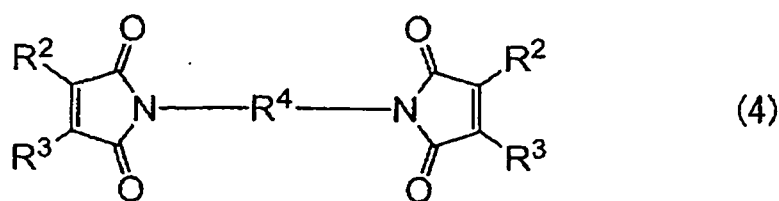
【0074】 [化15]



【0075】 [化16]



【0076】 [化17]



【0077】 通式(1)中， n 為0以上之整數。通式(1)中， n 較佳為1至10。
通式(3)中， m 表示1以上且1000以下之實數。

【0078】 於使用通式(3)所表示之化合物作為馬來醯亞胺化合物之情形時，亦可使用通式(3)中之 m 值不同的數種化合物。

【0079】 通式(1)~(3)中， X 表示 $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-CR=CR-$ (R 為氫原子或烷基)、或單鍵。通式(1)~(3)中，一分子內存在數個 X 時，數個 X 可相同亦可不同。通式(1)~(3)中， R^1 表示氫原子、鹵素原子或烴基。通式(1)~(3)中，存在於一分子內之數個 R^1 可相同亦可不同。通式(1)~(3)中， R^2 及 R^3 分別獨立地表示氫原子、鹵素原子或碳數1~3之烷基。通式(4)中， R^4 表示可具有支鏈之碳數1~10之伸烷基、 $-NR^3-$ 、 $-C(O)CH_2-$ 、 $-CH_2OCH_2-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-O-$ 、 $-O-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S-S-$ 、 $-S(O)-$ 、 $-CH_2S(O)CH_2-$ 、或 $-SO_2-$ 。通式(4)中， R^2 及 R^3 分別獨立地表示氫原子、鹵素原子或碳數1~3之烷基。

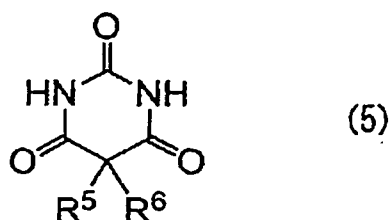
【0080】 作為通式(3)所表示之化合物， m 為1以上且100以下、 R^1 及 R^2 為氫原子、 X 為 $-CH_2-$ 之化合物為較佳。

【0081】 作為馬來醯亞胺化合物，尤佳為選自以下的具體例之至少1種雙馬來醯亞胺化合物。即，作為尤佳之雙馬來醯亞胺化合物之具體例，可列舉：1,1'-(亞甲基二-4,1-伸苯基)雙馬來醯亞胺、 N,N' -(1,1'-聯苯-4,4'-二基)雙馬來醯亞胺、 N,N' -(4-甲基-1,3-伸苯基)雙馬來醯亞胺、1,1'-(3,3'-二甲基1,1'-聯苯-4,4'-二基)雙馬來醯亞胺、 N,N' -伸乙基二馬來醯亞胺、 N,N' -(1,2-伸苯基)二馬來醯亞胺、 N,N' -(1,3-伸苯基)二馬來醯亞胺、 N,N' -

酮二馬來醯亞胺、N,N'-亞甲基雙馬來醯亞胺、雙馬來醯亞胺甲醚、1,2-雙-(馬來醯亞胺)-1,2-乙二醇、N,N'-4,4'-二苯醚雙馬來醯亞胺、及4,4'-雙(馬來醯亞胺)-二苯基砜。

【0082】 化合物(B)較佳為選自由巴比妥酸及其衍生物所組成之群組中之至少1種化合物。作為巴比妥酸及其衍生物，更佳為通式(5)所表示之化合物。

【0083】 [化18]



【0084】 通式(5)中， R^5 及 R^6 分別獨立地表示氫原子、甲基、乙基、苯基、異丙基、異丁基、異戊基或2-戊基。

【0085】 又，特定聚合物較佳為馬來醯亞胺化合物與化合物(B)之反應生成物。

【0086】 又，特定聚合物較佳為包含氮原子(即，為含氮聚合物)。

【0087】 又，如上所述，特定聚合物較佳為具有反應性雙鍵。藉此，特定聚合物與活性物質之反應變得更容易進行，因此反覆充放電後之放電容量維持率更為改善，且電池電阻之上升更為抑制。

【0088】 特定聚合物更佳為具有數個反應性雙鍵。又，於使用馬來醯亞胺化合物作為特定聚合物之原料時，反應性雙鍵較佳為馬來醯亞胺骨架所包含之反應性雙鍵。

【0089】 又，於使用馬來醯亞胺化合物與通式(5)所表示之化合物作為特定聚合物之原料時，生成特定聚合物之反應較佳為包含：馬來醯亞胺化合物之馬來醯亞胺骨架中之雙鍵、與通式(5)所表示之化合物的環狀結

構中之-NH-及- CR^5R^6 -中的至少一者的反應。於該情形時，更佳為於生成特定聚合物之反應中，與馬來醯亞胺化合物整體中複數個雙鍵的部分進行反應，剩餘部分作為反應性雙鍵殘留。

【0090】 又，特定聚合物之重量平均分子量(Mw)並無特別限制，較佳為1000~500000，更佳為2000~200000，進而較佳為10000~100000，尤佳為10000~50000。又，作為重量平均分子量(Mw)與數量平均分子量(Mn)之比，分子量分佈[Mw/Mn]較佳為200以下，更佳為100以下，尤佳為70以下。分子量分佈[Mw/Mn]較理想為1，但亦可為5以上，又亦可為10以上。此處，Mw及Mn均意指藉由凝膠滲透層析法(GPC)而測得之PEG/PEO換算之值。

【0091】 正極及負極中之至少一者可含有之特定聚合物可僅為1種，亦可為2種以上。又，特定聚合物較佳為含於正極及負極中之至少一者之複合材料層中。針對複合材料層，於下文進行說明。

【0092】 第1態樣之鋰二次電池用電極(即，正極及負極各自)可包括集電體與複合材料層。較佳為集電體之至少一部分與複合材料層之至少一部分有接觸。

【0093】

<集電體>

作為集電體，可使用各種者，例如可使用金屬或合金。作為正極中之集電體，可列舉：鋁、鎳、SUS等。作為負極中之集電體，可列舉：銅、鎳、SUS等。

【0094】

<複合材料層>

複合材料層可包含活性物質(正極活性物質或負極活性物質)及黏合

劑。複合材料層亦可進而包含導電助劑。尤佳為正極中之複合材料層包含導電助劑。

【0095】 正極中複合材料層及負極中複合材料層中之至少一者較佳為含有上述之特定聚合物。特定聚合物更佳為至少含於正極中之複合材料層中。複合材料層可含有之特定聚合物可僅為1種，亦可為2種以上。複合材料層中特定聚合物之含量(於2種以上之情形時為總含量)並無特別限制，就更有效地發揮第1態樣之效果的觀點而言，相對於複合材料層之總量，較佳為0.001質量%～20質量%，更佳為0.01質量%～5質量%之範圍。

【0096】

(活性物質)

正極可包括之複合材料層可包含正極活性物質作為活性物質。負極可包括之複合材料層可包含負極活性物質作為活性物質。正極活性物質及負極活性物質各自之較佳態樣係如上所述。

【0097】

(黏合劑)

作為黏合劑，可使用水系黏合劑，亦可使用非水系黏合劑。作為非水系黏合劑，例如可列舉：「最新鋰離子二次電池～適於安全性提高及高功能化之材料開發～」(235頁，出版社 資訊機構，出版年 2008)所記載之非水系黏合劑。作為非水系黏合劑，尤佳為聚偏二氟乙烯。作為水系黏合劑，尤佳為SBR乳膠。

【0098】

(導電助劑)

作為導電助劑，例如可將乙炔黑、與作為公知之導電助劑之碳材料組合使用。作為公知之導電助劑，只要為具有導電性之碳材料，則無特別限

定，可將石墨、碳黑、導電性碳纖維(奈米碳管、碳奈米纖維、碳纖維)、富勒烯等單獨或組合2種以上使用。作為市售之碳黑，例如可列舉：TokaBlack#4300、#4400、#4500、#5500等(Tokai Carbon公司製造，爐黑)、Printex L等(Degussa公司製造，爐黑)、Raven7000、5750、5250、5000ULTRAIII、5000ULTRA等、Conductex SC ULTRA、Conductex 975ULTRA等、PUER BLACK100、115、205等(Columbian公司製造，爐黑)、#2350、#2400B、#2600B、#30050B、#3030B、#3230B、#3350B、#3400B、#5400B等(三菱化學公司製造，爐黑)、MONARCH1400、1300、900、VulcanXC-72R、BlackPearls2000等(Cabot公司製造，爐黑)、Ensaco250G、Ensaco260G、Ensaco350G、SuperP-Li(TIMCAL公司製造)、Ketjen Black EC-300J、EC-600JD(Akzo公司製造)、DENKABLACK、DENKABLACK HS-100、FX-35(電氣化學工業公司製造，乙炔黑)等。作為石墨，例如可列舉：人造石墨、磷片狀石墨、塊狀石墨、土狀石墨等天然石墨，但並不限定於該等。導電助劑中所包含之乙炔黑之含量較佳為5質量%以上。

【0099】

(其他成分)

複合材料層亦可含有上述之成分以外之其他成分。例如於複合材料層由複合材料漿體形成之情形時，亦可於複合材料層含有源自其複合材料漿體之各種調配成分。作為源自複合材料漿體之各種調配成分之例，可列舉：增黏劑、界面活性劑、分散劑、潤濕劑、消泡劑等。各種調配成分之具體例係記載於下述之「複合材料層之形成方法」之項中。

【0100】

(複合材料層之形成方法)

複合材料層可藉由例如在製作複合材料漿體後，於集電體上塗佈該複

合材料漿體並進行乾燥而製造。於形成包含特定聚合物之複合材料層(以下，設為「特定複合材料層」)之情形時，例如可塗佈包含活性物質、黏合劑、導電助劑、及特定聚合物之複合材料漿體而形成特定複合材料層；亦可先塗佈包含活性物質、黏合劑、及導電助劑之複合材料漿體來獲得塗膜，再於所獲得之塗膜上塗佈包含特定聚合物之溶液而形成特定複合材料層。

【0101】 複合材料漿體較佳為包含溶劑。作為溶劑，可選擇N-甲基吡咯啉酮、二甲基亞砷、碳酸伸丙酯、二甲基甲醯胺、 γ -丁內酯等所代表之非質子性極性溶劑或該等之混合液。又，作為溶劑，亦可選擇水等質子性極性溶劑。於使用非質子性極性溶劑作為溶劑之情形時，作為黏合劑較佳為使用非水系黏合劑。於使用質子性極性溶劑作為溶劑之情形時，作為黏合劑較佳為使用水系黏合劑。

【0102】 複合材料漿體亦可含有增黏劑。作為增黏劑，可使用可用作電化學單元用之公知者，例如可列舉：羧甲基纖維素、甲基纖維素、羥丙基纖維素等纖維素系聚合物及該等之銨鹽以及鹼金屬鹽；(改質)聚(甲基)丙烯酸及該等之銨鹽以及鹼金屬鹽；(改質)聚乙醇醇、丙烯酸或丙烯酸鹽與乙醇醇之共聚合體、馬來酸酐或馬來酸或者富馬酸與乙醇醇之共聚合體等聚乙醇醇類；聚乙二醇；聚環氧乙烷；聚乙炔吡咯啉酮；改質聚丙烯酸；氧化澱粉；磷酸澱粉；酪蛋白；各種改質澱粉等。

【0103】 複合材料漿體亦可視需要含有添加劑。作為添加劑，並無特別限制，例如可列舉界面活性劑、分散劑、潤濕劑、消泡劑等作為添加劑。

【0104】 複合材料漿體例如可將活性物質及黏合劑(及視需要之導電助劑、特定聚合物、溶劑等其他成分)添加於攪拌機中並進行攪拌而製

作。製作複合材料漿體時，攪拌機之種類並無限制。作為攪拌機之例，可列舉：球磨機、砂磨機、顏料分散機、搗潰機、超音波分散機、均質器、行星式混合機、霍巴特混合機、高速攪拌機等。

【0105】 於集電體上塗佈複合材料漿體並進行乾燥時，塗佈方法及乾燥方法並無特別限定。作為塗佈方法，例如可列舉：狹縫式模嘴塗佈、斜板式塗佈、簾幕式塗佈、凹版塗佈等方法。作為乾燥方法，可列舉：利用溫風、熱風、或低濕風之乾燥法；真空乾燥；利用(遠)紅外線之乾燥法等方法。關於乾燥時間或乾燥溫度，並無特別限定，乾燥時間例如為1分鐘～30分鐘，乾燥溫度例如為40℃～180℃。

【0106】 第1態樣之鋰二次電池用電極之製造方法並無特別限制，製造方法較佳為具有藉由上述之複合材料層之形成方法而有於集電體上形成複合材料層之步驟。該較佳之製造方法更佳為進而具有如下步驟：形成上述複合材料層之步驟後，使用模具加壓或輥加壓等，藉由加壓處理而降低複合材料層之空隙率。

【0107】

<正極(正極板)>

作為第1態樣之正極，較佳為板狀之正極(以下，亦稱為「正極板」)。正極(例如正極板)較佳為使用正極活性物質作為活性物質，並藉由上述之複合材料層之形成方法而獲得。正極(例如正極板)係藉由包含如下步驟而獲得，即製備至少包含正極活性物質及黏合劑之複合材料漿體後，將該複合材料漿體塗佈於集電體而形成複合材料層。再者，作為黏合劑，可使用水系黏合劑及非水系黏合劑中之任一者。其中，於形成包含特定聚合物之複合材料層之情形時，較佳為使用聚偏二氟乙烯等非水系黏合劑作為黏合劑。

【0108】

<負極(負極板)>

作為第1態樣之負極，較佳為板狀之負極(以下，亦稱為「負極板」)。作為負極(例如負極板)，可使用先前公知構成之負極，亦可使用作為上述之鋰二次電池用電極的負極。負極(例如負極板)例如可藉由在製備包含負極活性物質之複合材料漿體後，於集電體之表面塗佈該複合材料漿體並進行乾燥而製造。複合材料漿體之製備方法、塗佈方法、及乾燥方法可參照上述之複合材料層之形成方法。再者，製備複合材料漿體時，可使用水系黏合劑及非水系黏合劑中之任一者，較佳為使用SBR乳膠等水系黏合劑。又，複合材料漿體亦可包含碳黑等導電助劑。

【0109】

《非水電解液》

第1態樣之鋰二次電池中之非水電解液包含添加劑(X)。添加劑(X)為選自由具有碳-碳不飽和鍵之碳酸酯化合物；具有鹵素原子且不具有碳-碳不飽和鍵之碳酸酯化合物；鹼金屬鹽；磺酸酯化合物；硫酸酯化合物；腈化合物；二噁烷化合物；以及經選自由鹵素原子、烷基、鹵化烷基、烷氧基、鹵化烷氧基、芳基、及鹵化芳基所組成之群組中的至少1種取代基取代之芳香族烴化合物所組成之群組中的至少1種化合物。

【0110】 藉由非水電解液含有添加材(X)，而改善反覆充放電後(尤其是涓流充電後)之放電容量維持率。詳細而言，減少相對於初期之放電容量在反覆充放電後(尤其是涓流充電後)之容量下降。推測獲得該效果之原因如下。

【0111】 即，認為導致放電容量降低的主要原因之一為負極表面溶劑之分解。具體而言，認為由於在充電條件下負極活性物質中存在鋰金

屬，故於負極表面產生溶劑之還原分解反應。若連續地引起此種還原分解反應，則放電容量將降低。關於該方面，根據第1態樣之鋰二次電池，藉由非水電解液所包含之添加劑(X)、與正極及負極中之至少一者所包含之特定聚合物的組合，而有效地抑制反覆充放電後的放電容量之降低。因此，期待第1態樣之鋰二次電池具有延長電池壽命之效果(即，於反覆進行充放電之實際使用條件下使電池壽命提高之效果)。

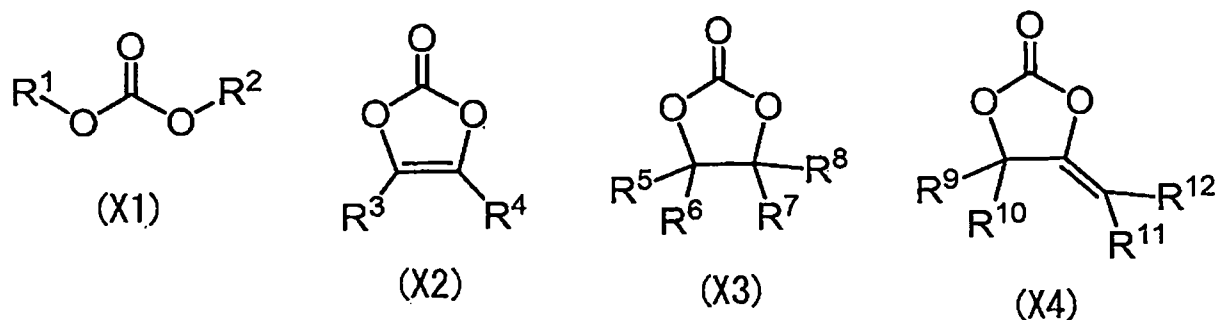
【0112】 非水電解液中之添加劑(X)之含量(為2種以上之情形時為總含量)並無特別限制，就更有效地維持反覆充放電後之放電容量的觀點而言，相對於非水電解液之總量，較佳為0.001質量%~20質量%，更佳為0.05質量%~10質量%，尤佳為0.1質量%~5質量%。

【0113】

<具有碳-碳不飽和鍵之碳酸酯化合物>

非水電解液可包含具有碳-碳不飽和鍵之碳酸酯化合物作為添加劑(X)。作為具有碳-碳不飽和鍵之碳酸酯化合物，較佳為選自由通式(X1)所表示之鏈狀碳酸酯化合物、通式(X2)所表示之環狀碳酸酯化合物、通式(X3)所表示之環狀碳酸酯化合物、及通式(X4)所表示之環狀碳酸酯化合物所組成之群組中之至少1種。

【0114】 [化19]



【0115】 通式(X1)中， R^1 及 R^2 分別獨立地表示碳數1~12之基，該碳

數1~12之基亦可具有碳-碳不飽和鍵、醚鍵或碳-鹵素鍵。 R^1 及 R^2 中之至少1個具有碳-碳不飽和鍵。通式(X2)中， R^3 及 R^4 分別獨立地表示氫原子或碳數1~12之基，該碳數1~12之基亦可具有碳-碳不飽和鍵、醚鍵或碳-鹵素鍵。通式(X3)中， $R^5 \sim R^8$ 分別獨立地表示氫原子或碳數1~12之基，該碳數1~12之基亦可具有碳-碳不飽和鍵、醚鍵或碳-鹵素鍵。 $R^5 \sim R^8$ 中之至少1個具有碳-碳不飽和鍵。亦可 R^5 或 R^6 與 R^7 或 R^8 成為一體並與各自所鍵結之碳原子一併形成苯環結構或環己基環結構。通式(X4)中， $R^9 \sim R^{12}$ 分別獨立地表示氫原子或碳數1~12之基，該碳數1~12之基亦可具有碳-碳不飽和鍵、醚鍵或碳-鹵素鍵。

【0116】 作為具有碳-碳不飽和鍵之碳酸酯化合物，具體而言，可列舉：碳酸甲乙烯酯、碳酸乙乙烯酯、碳酸二乙烯酯、碳酸甲烯丙酯、碳酸乙烯丙酯、碳酸二烯丙酯、碳酸甲丙炔酯、碳酸乙丙炔酯、碳酸二丙炔酯、碳酸甲苯酯、碳酸乙苯酯、碳酸二苯酯等鏈狀碳酸酯類；碳酸伸乙烯酯、碳酸甲基伸乙烯酯、碳酸4,4-二甲基伸乙烯酯、碳酸4,5-二甲基伸乙烯酯、碳酸乙烯伸乙酯、碳酸4,4-二乙炔基伸乙酯、碳酸4,5-二乙炔基伸乙酯、碳酸烯丙基伸乙酯、碳酸4,4-二烯丙基伸乙酯、碳酸4,5-二烯丙基伸乙酯、碳酸亞甲基伸乙酯、碳酸4,4-二甲基-5-亞甲基伸乙酯、碳酸乙炔伸乙酯、碳酸4,4-二乙炔伸乙酯、碳酸4,5-二乙炔伸乙酯、碳酸丙炔伸乙酯、碳酸4,4-二丙炔基伸乙酯、碳酸4,5-二丙炔基伸乙酯、碳酸苯基伸乙酯、碳酸4,5-二苯基伸乙酯、碳酸伸苯酯等環狀碳酸酯類等。

【0117】 該等中，較佳為碳酸甲苯酯、碳酸乙苯酯、碳酸二苯酯、碳酸伸乙烯酯、碳酸乙烯伸乙酯、碳酸4,4-二乙炔伸乙酯、碳酸4,5-二乙炔伸乙酯、碳酸乙炔伸乙酯、或碳酸伸苯酯，進而較佳為碳酸伸乙烯酯、碳酸乙烯伸乙酯、碳酸乙炔伸乙酯、或碳酸伸苯酯。

【0118】 非水電解液可僅含有具有碳-碳不飽和鍵之碳酸酯化合物1種，亦可含有2種以上。

【0119】 於非水電解液含有具有碳-碳不飽和鍵之碳酸酯化合物作為添加劑(X)之情形時，具有碳-碳不飽和鍵之碳酸酯化合物之含量(2種以上之情形時為總含量)並無特別限制，就於反覆充放電後亦更有效地維持放電容量之觀點而言，相對於非水電解液之總量，較佳為0.001質量%~20質量%，更佳為0.05質量%~10質量%，尤佳為0.1質量%~5質量%。

【0120】

<具有鹵素原子且不具有碳-碳不飽和鍵之碳酸酯化合物>

非水電解液可包含具有鹵素原子且不具有碳-碳不飽和鍵之碳酸酯化合物作為添加劑(X)。作為上述碳酸酯化合物中之鹵素原子，較佳為氟原子、氯原子、或溴原子，更佳為氟原子或氯原子，尤佳為氟原子。

【0121】 作為具有鹵素原子且不具有碳-碳不飽和鍵之碳酸酯化合物，較佳為經至少1個鹵素原子(較佳為氟原子或氯原子，更佳為氟原子)取代之碳酸伸乙酯。作為具有鹵素原子且不具有碳-碳不飽和鍵之碳酸酯化合物，尤佳為4-氟碳酸伸乙酯(FEC)、4,4-二氟碳酸伸乙酯、或4,5-二氟碳酸伸乙酯。

【0122】 非水電解液可含有具有鹵素原子且不具有碳-碳不飽和鍵之碳酸酯化合物僅1種，亦可含有2種以上。

【0123】 於非水電解液含有具有鹵素原子且不具有碳-碳不飽和鍵之碳酸酯化合物作為添加劑(X)之情形時，該碳酸酯化合物之含量(2種以上之情形時為總含量)並無特別限制，就於反覆充放電後亦更有效地維持放電容量之觀點而言，相對於非水電解液之總量，較佳為0.001質量%~20質量%，更佳為0.05質量%~10質量%，尤佳為0.1質量%~5質量%。

【0124】

<鹼金屬鹽>

非水電解液可包含鹼金屬鹽作為添加劑(X)。作為上述鹼金屬鹽，較佳為作為選自由單氟磷酸鹽、二氟磷酸鹽、草酸鹽、磺酸鹽、羧酸鹽、醯亞胺鹽及甲基化物鹽所組成之群組中之至少1種的鹼金屬鹽。此處所謂單氟磷酸鹽、二氟磷酸鹽、草酸鹽、磺酸鹽、羧酸鹽、醯亞胺鹽及甲基化物鹽均為鹼金屬鹽。作為鹼金屬鹽中之鹼金屬，可列舉：Li、Na、K、Rb、或Cs，就更有效地發揮第1態樣之效果的觀點而言，較佳為Li、Na、或K，更佳為Li。

【0125】 鹼金屬鹽中，就更有效地發揮第1態樣之效果的觀點而言，較佳為選自由單氟磷酸鹽、二氟磷酸鹽、草酸鹽及氟磺酸鹽所組成之群組中之至少1種。該等鹽可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

【0126】

(單氟磷酸鹽、二氟磷酸鹽)

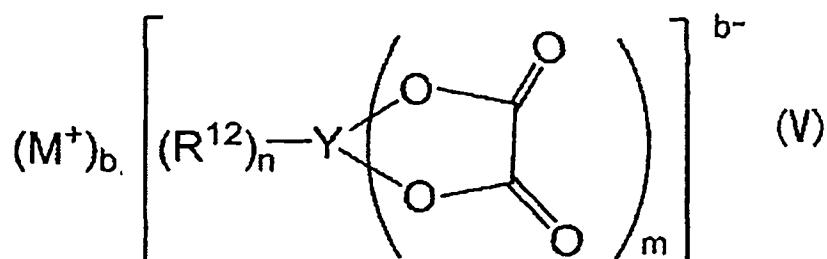
作為單氟磷酸鹽，較佳為單氟磷酸鋰(LiPO_3F)。作為二氟磷酸鹽，較佳為二氟磷酸鋰(LiPO_2F_2)。

【0127】

(草酸鹽)

作為草酸鹽，可列舉：下述通式(V)所表示之草酸鹽。

【0128】 [化20]



【0129】 通式(V)中，M表示鹼金屬，Y表示週期表之13族元素、14族元素、15族元素或16族元素，b表示1~3之整數。又，通式(V)中之m表示1~4之整數，通式(V)中之n表示0~8之整數。 R^{12} 表示鹵素原子、碳數1~10之烷基、碳數1~10之鹵化烷基、碳數6~20之芳基、碳數6~20之鹵化芳基(該等基亦可於結構中包含取代基、或雜原子，又，於通式(V)中之n為2~8之情形時，n個 R^{12} 亦可各自鍵結而形成環)、或 $-Q^3R^{13}$ 。 Q^3 表示O、S或 NR^{14} 。 R^{13} 及 R^{14} 分別獨立地表示氫原子、碳數1~10之烷基、碳數1~10之鹵化烷基、碳數6~20之芳基、或碳數6~20之鹵化芳基(該等基亦可於結構中包含取代基、或雜原子，於存在數個 R^{13} 及/或 R^{14} 之情形，各自鍵結而形成環)。

【0130】 通式(V)所表示之鹽中，M為鹼金屬，Y為週期表之13族元素、14族元素、15族元素或16族元素。作為Y，其中較佳為Al、B、Ti、Si、Ge、Sn、Ga、Bi、P、As、Sb、或S，更佳為Al、B、P、或S。於Y為Al、B或P之情形時，陰離子化合物之合成變得相對容易，而可抑制製造成本。b表示陰離子之價數及陽離子之個數並為1~3之整數，較佳為1。於b大於3之情形時，有陰離子化合物之鹽變得難以溶解於混合有機溶劑中之傾向，故而欠佳。又，通式(V)中之常數m、n係關係到配位基之數之值，且係由Y之種類所決定者，但通式(V)中之m為1~4之整數，通式(V)中之n為0~8之整數。

【0131】 R^{12} 表示鹵素原子、碳數1~10之烷基、碳數1~10之鹵化烷基、碳數6~20之芳基、碳數6~20之鹵化芳基或 $-Q^3R^{13}$ (關於 Q^3 、 R^{13} ，於下文進行說明)。 R^{12} 中之該等烷基、鹵化烷基、芳基或鹵化芳基亦可於其結構中含有取代基、雜原子，又，通式(V)中之n為2~8時，n個 R^{12} 亦可各自鍵結而形成環。作為 R^{12} ，較佳為電子吸引性之基，尤佳為氟原子。

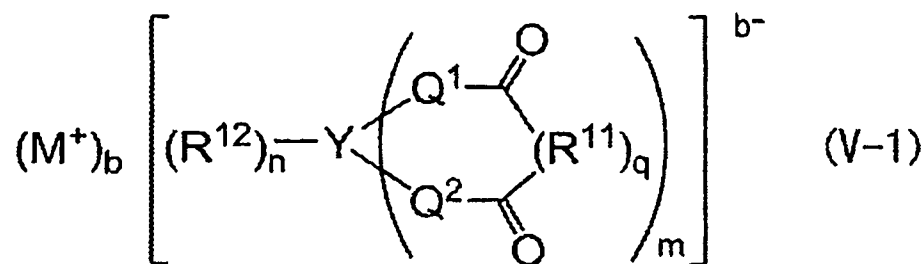
【0132】 Q^3 表示O、S或 NR^{14} 。即，配位基係經由該等雜原子而與Y鍵結。

【0133】 R^{13} 及 R^{14} 分別獨立地表示氫原子、碳數1~10之烷基、碳數1~10之鹵化烷基、碳數6~20之芳基、或碳數6~20之鹵化芳基。該等烷基、鹵化烷基、芳基、或鹵化芳基亦可於其結構中含有取代基、雜原子。又， R^{13} 及 R^{14} 有複數個存在之情形時，亦可各自鍵結而形成環。

【0134】 作為M中之鹼金屬，例如可列舉：Li、Na、K、Rb、或Cs。其中，就更有效地發揮第1態樣之效果的觀點而言，較佳為Li、Na或K，更佳為Li。作為通式(V)中之n，較佳為0~4之整數。

【0135】 關於第1態樣之非水電解液，亦可在發揮本申請案之效果的基礎上，代替草酸鹽、或除草酸鹽外使用下述通式(V-1)所表示之鹼金屬鹽。

【0136】 [化21]



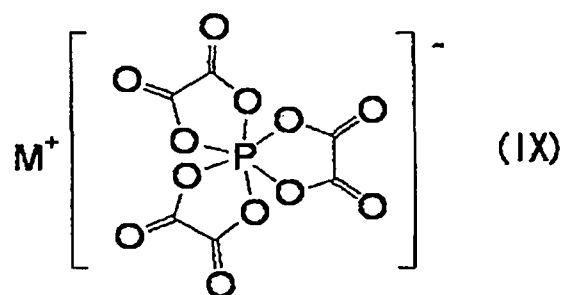
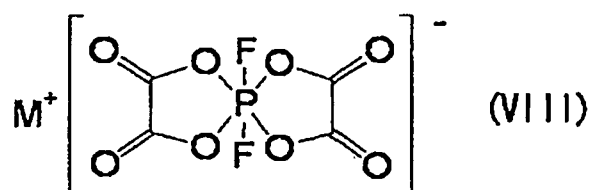
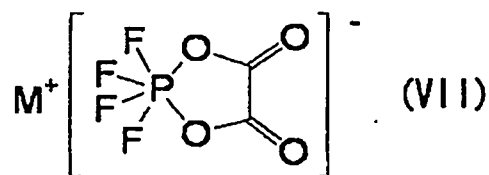
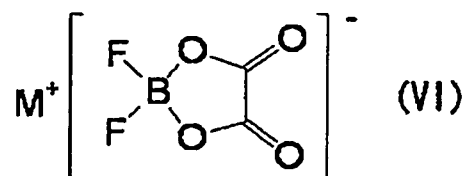
【0137】 通式(V-1)中，M、Y、m、n、 R^{12} 、 R^{13} 及 R^{14} 係與通式(V)中之M、Y、m、n、 R^{12} 、 R^{13} 及 R^{14} 含義相同。又，b表示1~3之整數，q表示0或1。 R^{11} 表示碳數1~10之伸烷基、碳數1~10之鹵化伸烷基、碳數6~20之伸芳基、或碳數6~20之鹵化伸芳基(該等基亦可於結構中包含取代基、或雜原子，又，於通式(V-1)中之q為1且通式(V-1)中之m為2~4之情形時，m個 R^{11} 亦可各自鍵結)。通式(V-1)中， Q^1 、 Q^2 係與通式(V)中之 Q^3 含義相同。

【0138】 通式(V-1)所表示之鹽中，常數 q 為1之情形時，螯合環為六員環。通式(V-1)中之 R^{11} 表示碳數1~10之伸烷基、碳數1~10之鹵化伸烷基、碳數6~20之伸芳基或碳數6~20之鹵化伸芳基。該等伸烷基、鹵化伸烷基、伸芳基或鹵化伸芳基亦可於其結構中包含取代基、雜原子。具體而言，該等基之氫原子亦可被取代，以包含鹵素原子、鏈狀或環狀之烷基、芳基、烯基、烷氧基、芳氧基、磺醯基、胺基、氰基、羰基、醯基、醯胺基、或羥基等作為取代基。又，亦可為導入氮原子、硫原子、或氧原子代替該等基之碳元素之結構。又，通式(V)中之 q 為1且通式(V)中之 m 為2~4時， m 個 R^{11} 亦可各自鍵結。作為此種例，可列舉：如乙二胺四乙酸之配位基。

【0139】 Q^1 、 Q^2 及 Q^3 分別獨立地表示O、S或 NR^{14} 。即，配位基係經由該等雜原子而與Y鍵結。

【0140】 於第1態樣之非水電解液包含通式(V)所表示之草酸鹽之情形時，非水電解液可含有上述通式(V)所表示之草酸鹽僅1種，亦可含有2種以上。關於通式(V-1)所表示之電解質化合物亦相同。作為草酸鹽，可列舉：選自由下述通式(VI)所表示之草酸鹽、下述通式(VII)所表示之草酸鹽、下述通式(VIII)所表示之草酸鹽、及下述通式(IX)所表示之草酸鹽所組成之群組中之至少1種鹽或雙草酸硼酸鋰，較佳為通式(VI)~(IX)所表示之草酸鹽。又，通式(VI)~(IX)所表示之草酸鹽中，可列舉M為鋰、鈉、或鉀之鹽作為通式(V)所表示之草酸鹽之較佳鹽。作為通式(VI)~(IX)所表示之草酸鹽，具體而言，例如可列舉：通式(VI)中之M為鋰之二氟(草酸)硼酸鋰；通式(VII)中之M為鋰之四氟(草酸)磷酸鋰；通式(VIII)中之M為鋰之二氟雙(草酸)磷酸鋰；通式(IX)中之M為鋰之三(草酸)磷酸鋰。

【0141】 [化22]



【0142】 又，草酸鹽中，進而較佳為一分子內具有一個以上之氟原子之草酸鹽，進而較佳為通式(VI)~(VIII)所表示之草酸鹽。該等草酸鹽中，尤佳為二氟(草酸)硼酸鋰、二氟雙(草酸)磷酸鋰、四氟(草酸)磷酸鋰。

【0143】 通式(VI)~(IX)中，M係與通式(V)中之M含義相同。

【0144】

(磺酸鹽)

作為磺酸鹽，可列舉： $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CH}_2\text{FSO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CHF}_2\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Li}$ 、 LiFSO_3 、 NaFSO_3 、 KFSO_3 、 CsFSO_3 等。該等中，較佳為氟磺酸鹽。作為氟磺酸鹽，可列舉：式(F1)： $\text{M}(\text{FSO}_3)$ 所表示之氟磺酸鹽。式(F1)中，M為鹼金屬。作為鹼金屬，例如可列舉： Li 、 Na 、 K 、 Rb 、或 Cs 。作為較佳之氟磺酸鹽，可列舉： LiFSO_3 、

NaFSO₃、KFSO₃、CsFSO₃等。其中，尤佳為LiFSO₃、NaFSO₃、KFSO₃，就對電解液之溶解性之觀點而言，最佳為LiFSO₃。

【0145】

(羧酸鹽)

作為羧酸鹽，可列舉：HCO₂Li、CH₃CO₂Li、CH₂FCO₂Li、CHF₂CO₂Li、CF₃CO₂Li、CF₃CH₂CO₂Li、CF₃CF₂CO₂Li、CF₃CF₂CF₂CO₂Li、CF₃CF₂CF₂CF₂CO₂Li等。

【0146】

(醯亞胺鹽)

作為醯亞胺鹽，可列舉：LiN(FCO₂)₂、LiN(FCO)(FSO₂)、LiN(FSO₂)₂、LiN(FSO₂)(CF₃SO₂)、LiN(CF₃SO₂)₂、LiN(C₂F₅SO₂)₂、鋰環狀1,2-全氟乙烷二磺醯亞胺、鋰環狀1,3-全氟丙烷二磺醯亞胺、LiN(CF₃SO₂)(C₄F₉SO₂)等。

【0147】

(甲基化物鹽)

作為甲基化物鹽，可列舉：LiC(FSO₂)₃、LiC(CF₃SO₂)₃、LiC(C₂F₅SO₂)₃等。

【0148】

(其他鹼金屬鹽)

作為添加劑(X)，亦可使用上述以外之其他鹼金屬鹽。作為其他鹼金屬鹽，可列舉：LiAlF₄、LiSbF₆等。

【0149】 於非水電解液含有鹼金屬鹽作為添加劑(X)之情形時，鹼金屬鹽之含量(2種以上之情形時為總含量)並無特別限制，就更有效地維持反覆充放電後放電容量之觀點而言，相對於非水電解液之總量，較佳為0.001質量%～20質量%，更佳為0.05質量%～10質量%，尤佳為0.1質量%

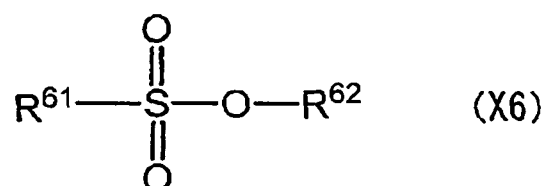
～5質量％。

【0150】

<磺酸酯化合物>

非水電解液可包含磺酸酯化合物作為添加劑(X)。磺酸酯化合物較佳為選自由通式(X6)所表示之鏈狀磺酸酯化合物、通式(X7)所表示之環狀磺酸酯化合物、通式(X8)所表示之環狀磺酸酯化合物、及通式(X9)所表示之二磺酸酯化合物所組成之群組中之至少1種化合物。

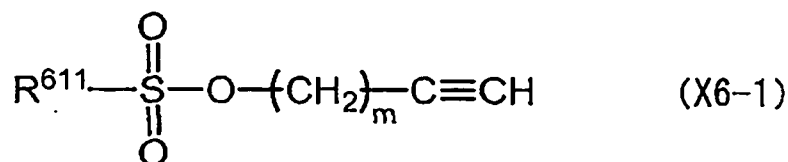
【0151】 [化23]



【0152】 通式(X6)中， R^{61} 及 R^{62} 分別獨立地表示碳數1～12之直鏈或支鏈之脂肪族烴基、碳數6～12之芳基、或碳數6～12之雜環基。任一種基均可經鹵素原子取代。脂肪族烴基亦可經烷氧基、烯氧基及炔氧基中之至少一者取代。又，雜環所包含之雜原子較佳為氧原子或氮原子。

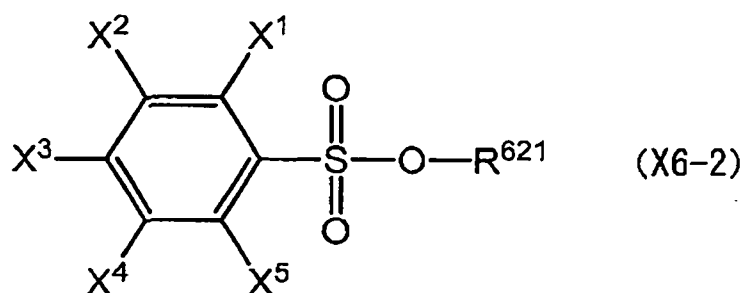
【0153】 作為通式(X6)所表示之鏈狀磺酸酯化合物，具體而言，可列舉：通式(X6-1)～(X6-3)所表示之鏈狀磺酸酯化合物。

【0154】 [化24]



【0155】 通式(X6-1)中， R^{611} 表示碳數1～12之烷基、碳數1～12之鹵化烷基、或碳數6～12之芳基；通式(X6-1)中， m 為1或2。通式(X6-1)中， R^{611} 較佳為碳數1～6之烷基、碳數1～6之鹵化烷基、或碳數6～12之芳基。

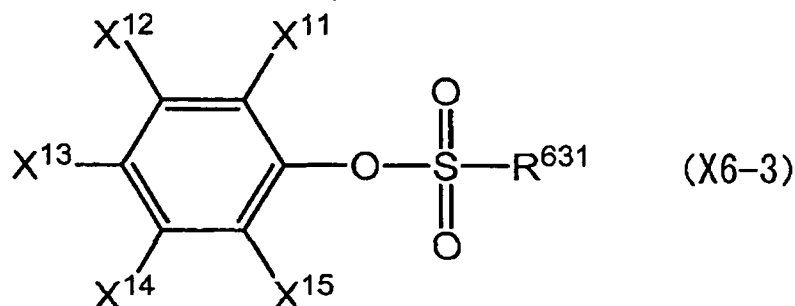
【0156】 [化25]



【0157】 通式(X6-2)中， $X^1 \sim X^5$ 分別獨立地表示氟原子或氫原子。
 通式(X6-2)中， R^{621} 表示碳數3~6之炔基、或碳數6~12之芳基。作為碳數3~6之炔基，可列舉：2-丙炔基(與炔丙基含義相同)、2-丁炔基、3-丁炔基、4-戊炔基、5-己炔基、1-甲基-2-丙炔基、1-甲基-2-丁炔基、1,1-二甲基-2-丙炔基等。又，作為芳基，可列舉：苯基、聯苯基等。

【0158】 作為通式(X6-2)所表示之磺酸酯化合物，具體而言，於 X^1 = 氟原子、 $X^2 = X^3 = X^4 = X^5$ = 氫原子之情形時，可列舉：2-氟苯磺酸炔丙酯、2-氟苯磺酸2-丁炔酯、2-氟苯磺酸3-丁炔酯、2-氟苯磺酸4-戊炔酯、2-氟苯磺酸5-己炔酯、2-氟苯磺酸1-甲基-2-丙炔酯、2-氟苯磺酸1-甲基-2-丁炔酯、2-氟苯磺酸1,1-二甲基-2-丙炔酯、2-氟苯磺酸苯酯、2-氟苯磺酸聯苯酯等。又，關於3-氟苯磺酸酯、4-氟苯磺酸酯、2,4-二氟苯磺酸酯、2,6-二氟苯磺酸酯、2,4,6-三氟苯磺酸酯、及2,3,4,5,6-五氟苯磺酸酯之情形時，亦可與上述同樣地列舉所對應之磺酸酯化合物。

【0159】 [化26]

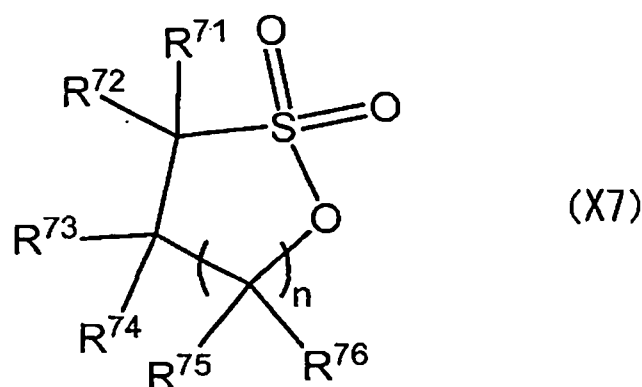


【0160】 通式(X6-3)中， $X^{11} \sim X^{15}$ 分別獨立地表示氟原子或氫原

子，其中2~4個為氟原子； R^{631} 表示碳數1~6之直鏈或支鏈之烷基、氫原子中至少1個經鹵素原子取代之碳數1~6之直鏈或支鏈之烷基、或碳數6~9之芳基。作為通式(X6-3)中 R^{631} 之碳數1~6之直鏈或支鏈的烷基，可列舉：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、新戊基、第二戊基、第三戊基、正己基、2-己基等。作為通式(X6-3)中之 R^{631} ，其中至少1個氫原子經鹵素原子取代的碳數1~6之直鏈或支鏈的烷基，可列舉：上述之烷基所具有之氫原子中至少1個經鹵素原子取代之取代基，作為其具體例，可列舉：三氟甲基、2,2,2-三氟乙基。作為通式(X6-3)中之為 R^{631} 之碳數6~9之芳基，可列舉：苯基、甲苯磺醯基、2,4,6-三甲苯基等。

【0161】 作為通式(X6-3)所表示之磺酸酯化合物之較佳例，於 R^{631} 為甲基之情形時，可列舉：2,3-二氟苯基甲磺酸酯、2,4-二氟苯基甲磺酸酯、2,5-二氟苯基甲磺酸酯、2,6-二氟苯基甲磺酸酯、3,4-二氟苯基甲磺酸酯、3,5-二氟苯基甲磺酸酯、2,3,4-三氟苯基甲磺酸酯、2,3,5-三氟苯基甲磺酸酯、2,3,6-三氟苯基甲磺酸酯、2,4,5-三氟苯基甲磺酸酯、2,4,6-三氟苯基甲磺酸酯、3,4,5-三氟苯基甲磺酸酯、2,3,5,6-四氟苯基甲磺酸酯等。又，於 R^{631} 為乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基、新戊基、第二戊基、第三戊基、正己基、2-己基等之情形時，可與上述同樣地，較佳地列舉所對應之磺酸酯化合物。

【0162】 [化27]



【0163】通式(X7)中， $R^{71} \sim R^{76}$ 分別獨立地表示氫原子、鹵素原子、或碳數為1~6之烷基， n 為0~3之整數。

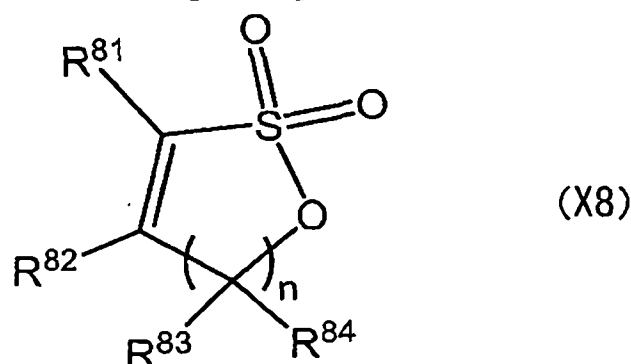
【0164】通式(X7)中，碳數為1~6之烷基亦可為經鹵素原子取代之烷基。通式(X7)中，所謂「鹵素原子」，可列舉氟原子、氯原子、溴原子、碘原子作為具體例。作為鹵素原子，較佳為氟原子。

【0165】通式(X7)中，所謂「碳數1~6之烷基」，係碳數為1以上且6以下之直鏈或支鏈之烷基，可列舉：甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、2-甲基丁基、1-甲基戊基、新戊基、1-乙基丙基、己基、3,3-二甲基丁基等作為具體例。作為碳數1~6之烷基，更佳為碳數1~3之烷基。通式(X7)中，所謂「可經碳數1~6之鹵素原子取代之烷基」，係碳數為1以上且6以下之直鏈或支鏈之鹵化烷基，可列舉：氟甲基、二氟甲基、三氟甲基、2,2,2-三氟乙基、全氟乙基、全氟丙基、全氟丁基、全氟戊基、全氟己基、全氟異丙基、全氟異丁基、氯甲基、氯乙基、氯丙基、溴甲基、溴乙基、溴丙基、碘化甲基、碘化乙基、碘化丙基等作為具體例。作為碳數1~6之鹵化烷基，更佳為碳數1~3之鹵化烷基。

【0166】作為 $R^{71} \sim R^{76}$ 之較佳組合，可列舉： R^{71} 及 R^{72} 分別獨立為氫原子、氟原子、或碳原子數為1~2之可包含氟原子之烷基，

R^{73} 及 R^{74} 分別獨立為氫原子、氟原子、或碳原子數1~2之烷基， R^{75} 為氫原子、氟原子、或碳原子數1~2之可包含氟原子之烷基， R^{76} 為氫原子、氟原子、或碳原子數為1~2之可包含氟原子之烷基，且通式(7)中 n 為1~3之組合。通式(X7)中， n 較佳為1~3，更佳為1~2，尤佳為1。

【0167】 [化28]



【0168】 通式(X8)中， $R^{81} \sim R^{84}$ 分別獨立地表示氫原子、鹵素原子、或碳數為1~6之烷基， n 為0~3之整數。碳數為1~6之烷基亦可為可經鹵素原子取代之烷基。

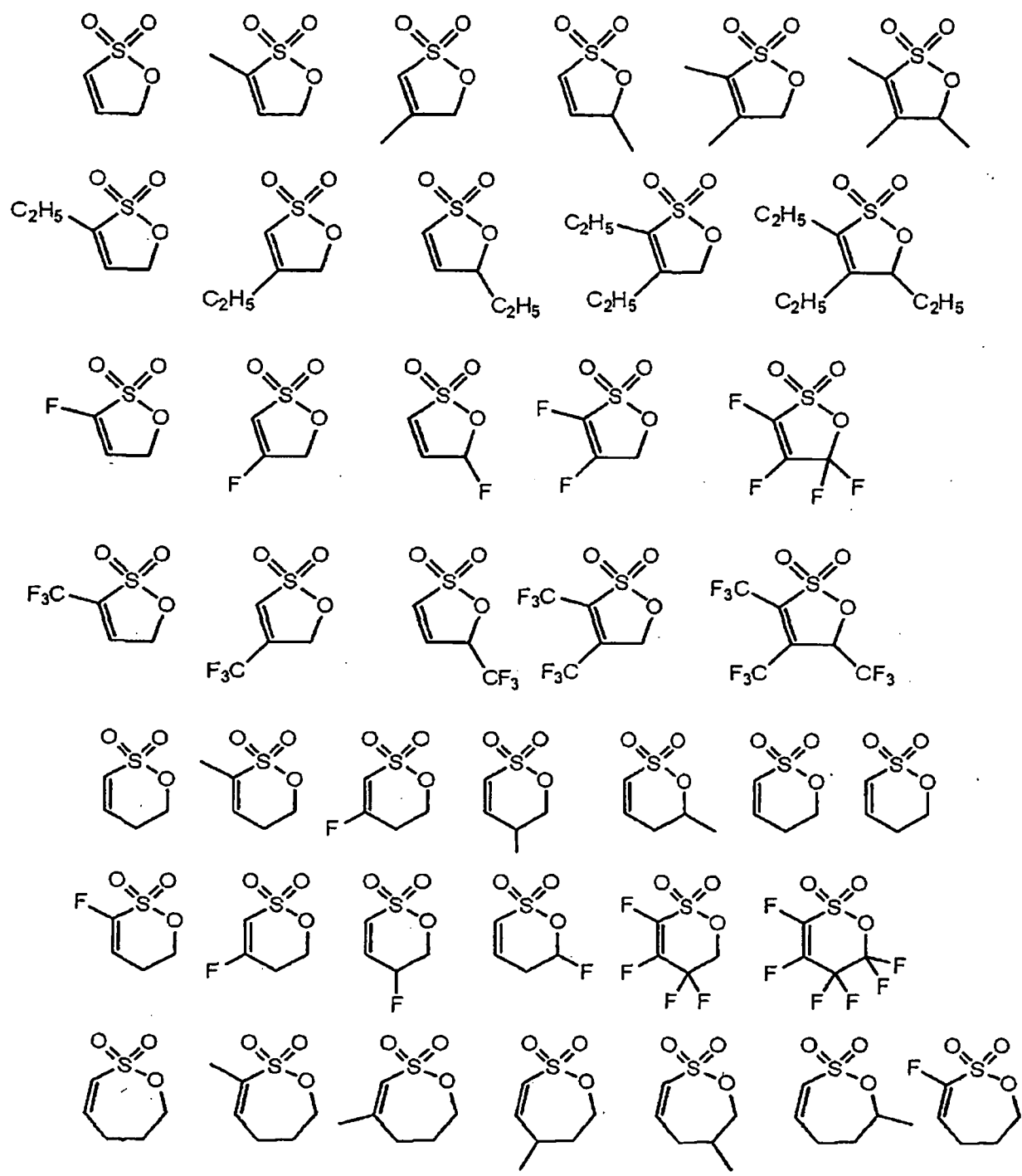
【0169】 通式(X8)中，「鹵素原子」係與通式(X7)中之「鹵素原子」含義相同，通式(X8)中之「鹵素原子」之具體例及較佳範圍係與通式(7)中的具體例及較佳範圍相同。通式(X8)中，「碳數1~6之烷基」係與通式(X7)中之「碳數1~6之烷基」含義相同，通式(X8)中之「碳數1~6之烷基」之具體例係與通式(X7)中之具體例相同。通式(X8)中，「可經碳數1~6之鹵素原子取代之烷基」係與通式(X7)中的「可經碳數1~6之鹵素原子取代之烷基」含義相同，通式(X8)中之「可經碳數1~6之鹵素原子取代之烷基」之具體例係與通式(X7)中之具體例相同。

【0170】 作為 $R^{81} \sim R^{84}$ 之較佳組合，可列舉： R^{81} 為氫原子、氟

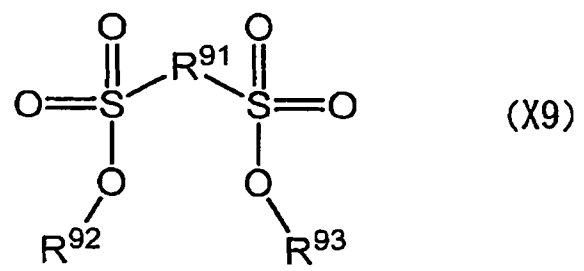
原子、或碳原子數為1~2之可包含氟原子之烷基， R^{82} 為氫原子、氟原子、或碳原子數為1~2之烷基， R^{83} 為氫原子、氟原子、或碳原子數為1~2之可包含氟原子之烷基， R^{84} 為氫原子、氟原子、或碳原子數為1~2之可包含氟原子之烷基，且通式(X8)中n為1~3之組合。通式(X8)中，n較佳為1~3，更佳為1~2，尤佳為1。

【0171】作為通式(X8)所表示之環狀磺酸酯化合物(不飽和磺內酯化合物)，具體而言，例如可列舉：如下述之化合物。其中，通式(X8)所表示之環狀磺酸酯化合物(不飽和磺內酯化合物)並不限於以下之化合物。

【0172】 [化29]



【0173】 [化30]



【0174】 通式(X9)中，R⁹¹表示碳數1~10之脂肪族烴基、或碳

數1~3之鹵化伸烷基。通式(X9)中， R^{92} 及 R^{93} 分別獨立地表示碳數1~6之烷基、或芳基，或者成為一體而表示碳數1~10之伸烷基、或1,2-伸苯基，上述1,2-伸苯基亦可經鹵素原子、碳數1~12之烷基、或氰基取代。

【0175】通式(X9)中， R^{91} 中，碳數1~10之脂肪族烴基係碳數為1~10個之直鏈或支鏈之脂肪族烴基(較佳為碳數為1~10個之直鏈或支鏈之伸烷基)。作為碳數1~10之脂肪族烴基，例如可列舉：亞甲基(-CH₂-基)、二亞甲基(-(CH₂)₂-基)、三亞甲基(-(CH₂)₃-基)、四亞甲基(-(CH₂)₄-基)、五亞甲基(-(CH₂)₅-基)、六亞甲基(-(CH₂)₆-基)、七亞甲基(-(CH₂)₇-基)、八亞甲基(-(CH₂)₈-基)、九亞甲基(-(CH₂)₉-基)、十亞甲基(-(CH₂)₁₀-基)。又，作為碳數1~10之脂肪族烴基，亦可列舉：甲基亞甲基(-CH(CH₃)-基)、二甲基亞甲基(-C(CH₃)₂-基)、乙烯基亞甲基、二乙烯基亞甲基、烯丙基亞甲基、二烯丙基亞甲基等經取代亞甲基。作為碳數1~10之脂肪族烴基，更佳為碳數1~3之伸烷基，進而較佳為亞甲基、二亞甲基、三亞甲基、二甲基亞甲基，進而較佳為亞甲基、二亞甲基。

【0176】通式(X9)中， R^{91} 中，碳數1~3之鹵化伸烷基係碳數為1~3個之直鏈或支鏈之鹵化伸烷基，例如可列舉：氟亞甲基(-CHF-基)、二氟亞甲基(-CF₂-基)、四氟二亞甲基(-CF₂CF₂-基)等。

【0177】通式(X9)中， R^{92} 及 R^{93} 分別獨立地表示碳數1~6之烷基、或苯基。或者，通式(9)中， R^{92} 及 R^{93} 成為一體而表示碳數1~10之伸烷基、或1,2-伸苯基，上述1,2-伸苯基亦可經鹵素原子、碳數1~12之烷基、或氰基取代。

【0178】通式(X9)中， R^{92} 及 R^{93} 中，碳數1~6之烷基係碳數為1

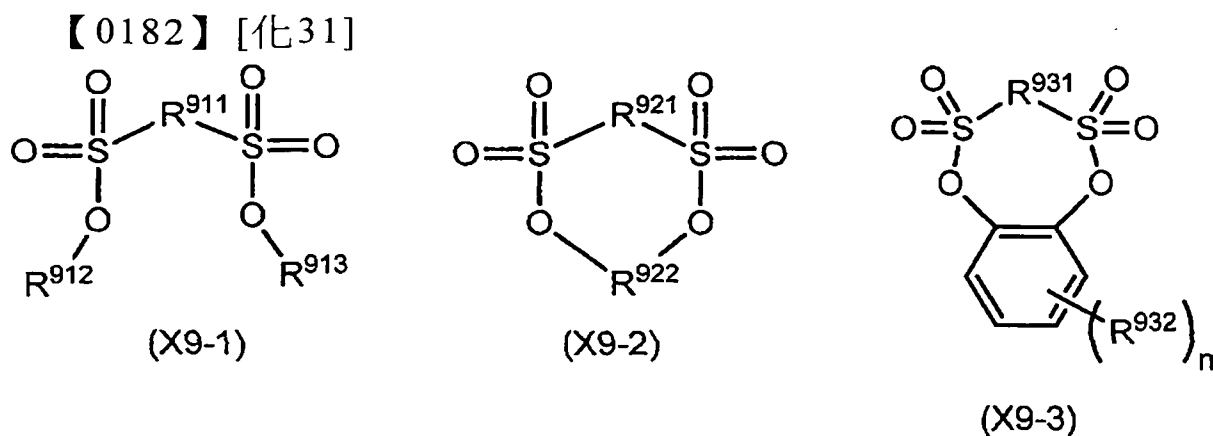
~6個之直鏈或支鏈之烷基，可列舉：甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、2-甲基丁基、1-甲基戊基、新戊基、1-乙基丙基、己基、3,3-二甲基丁基等作為具體例。通式(X9)中， R^{92} 及 R^{93} 中，作為鹵素原子，可列舉氟原子、氯原子、溴原子、碘原子作為具體例。

【0179】於通式(X9)中， R^{92} 及 R^{93} 成為一體而表示碳數1~10之伸烷基之情形時，碳數1~10之伸烷基係碳數為1~10個之直鏈或支鏈之伸烷基。 R^{92} 及 R^{93} 成為一體而表示碳數1~10之伸烷基的情形，碳數1~10之伸烷基的例及較佳範圍係與 R^{91} 中之碳數1~10之脂肪族烴基的例及較佳範圍相同。

【0180】通式(X9)中， R^{92} 及 R^{93} 中，碳數1~12之烷基係碳數為1~12個之直鏈或支鏈之烷基，例如可列舉：甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、2-甲基丁基、1-甲基戊基、新戊基、1-乙基丙基、己基、3,3-二甲基丁基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基。作為碳數1~12之烷基，較佳為碳數1~6之烷基，更佳為碳數1~4之烷基，尤佳為碳數1~3之烷基。

【0181】通式(X9)所表示之二磺酸酯化合物中， R^{92} 及 R^{93} 分別獨立地表示碳數1~6之烷基、或苯基之形態之化合物，係下述通式(X9-1)所表示的化合物。通式(X9)所表示之二磺酸酯化合物中， R^{92} 及 R^{93} 成為一體而表示碳數1~10之伸烷基形態之化合物，係下述通式(X9-2)所表示的化合物。又，通式(X9)所表示之二磺酸酯化合物中， R^{92} 及 R^{93} 成為一體而表示1,2-伸苯基，且上述1,2-伸苯基可經鹵素原子、碳數1~12之烷基、或氰基取代之形態之化合物係下述通

式(X9-3)所表示的化合物。



【0183】 通式(X9-1)~(X9-3)中， R^{911} 、 R^{921} 及 R^{931} 係與通式(X9)中之 R^{91} 含義相同。通式(X9-1)中， R^{912} 及 R^{913} 分別獨立地表示碳數1~6之烷基、或苯基。通式(X9-2)中， R^{922} 表示碳數1~10之伸烷基。通式(X9-3)中， R^{932} 表示鹵素原子、碳數1~12之烷基、或氰基， n 表示0~4之整數(較佳為0、1或2，尤佳為0)。

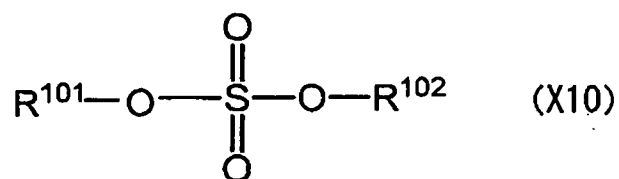
【0184】 於非水電解液含有磺酸酯化合物作為添加劑(X)之情形時，磺酸酯化合物之含量(2種以上之情形時為總含量)並無特別限制，就更有效地維持反覆充放電後放電容量之觀點而言，相對於非水電解液之總量，較佳為0.001質量%~20質量%，更佳為0.05質量%~10質量%，尤佳為0.1質量%~5質量%。

【0185】

<硫酸酯化合物>

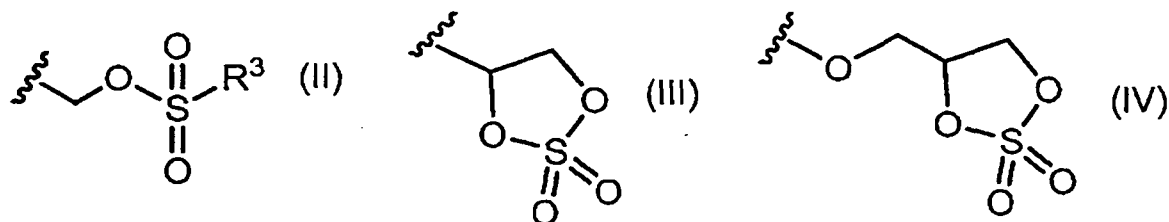
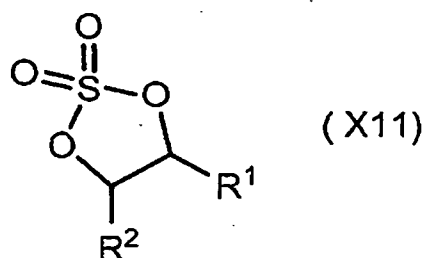
非水電解液可包含作為添加劑(X)之硫酸酯化合物。硫酸酯化合物較佳為選自由通式(X10)所表示之鏈狀硫酸酯化合物及通式(X11)所表示之環狀硫酸酯化合物所組成之群組中之至少1種化合物。

【0186】 [化32]



【0187】通式(X10)中， R^{101} 及 R^{102} 分別獨立地表示碳數1~12之直鏈或支鏈之脂肪族烴基、碳數6~12之芳基、或碳數6~12之雜環基。任一種基均可經鹵素原子取代。脂肪族烴基亦可經烷氧基、烯氧基及炔氧基中之至少1者取代。又，雜環所包含之雜原子較佳為氧原子或氮原子。

【0188】[化33]



【0189】通式(X11)中， R^1 及 R^2 分別獨立地表示氫原子、碳數1~6之烷基、苯基、通式(II)所表示之基或式(III)所表示之基，或者 R^1 及 R^2 成為一體而表示為與 R^1 所鍵結之碳原子及 R^2 所鍵結之碳原子一併形成苯環或環己基環之基。通式(II)中， R^3 表示鹵素原子、碳數1~6之烷基、碳數1~6之鹵化烷基、碳數1~6之烷氧基、或式(IV)所表示之基。通式(II)、式(III)、及式(IV)中之波形線表示鍵結位置。於通式(X11)所表示之環狀硫酸酯化合物中包含2個通式(II)所表示之基之情形時，2個通式(II)所表示之基可為相同亦可互不相同。

【0190】通式(II)中，作為「鹵素原子」，可列舉氟原子、氯原子、溴原子、碘原子作為具體例。作為鹵素原子，較佳為氟原子。

【0191】通式(X11)及(II)中，所謂「碳數1~6之烷基」，為碳數1以上且6以下之直鏈或支鏈之烷基，可列舉：甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、2-甲基丁基、1-甲基戊基、新戊基、1-乙基丙基、己基、3,3-二甲基丁基等作為具體例。作為碳數1~6之烷基，更佳為碳數1~3之烷基。

【0192】通式(II)中，所謂「碳數1~6之鹵化烷基」，係碳數為1~6之直鏈或支鏈之鹵化烷基，可列舉：氟甲基、二氟甲基、三氟甲基、2,2,2-三氟乙基、全氟乙基、全氟丙基、全氟丁基、全氟戊基、全氟己基、全氟異丙基、全氟異丁基、氯甲基、氯乙基、氯丙基、溴甲基、溴乙基、溴丙基、碘化甲基、碘化乙基、碘化丙基等作為具體例。作為碳數1~6之鹵化烷基，更佳為碳數1~3之鹵化烷基。

【0193】通式(II)中，所謂「碳數1~6之烷氧基」，係碳數為1以上且6以下之直鏈或支鏈之烷氧基，可列舉：甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、丁氧基、異丁氧基、第二丁氧基、第三丁氧基、戊氧基、2-甲基丁氧基、1-甲基戊氧基、新戊氧基、1-乙基丙氧基、己氧基、3,3-二甲基丁氧基等作為具體例。作為碳數1~6之烷氧基，更佳為碳數1~3之烷氧基。

【0194】通式(X11)中之較佳態樣係如下態樣： R^1 為通式(II)所表示之基(通式(II)中， R^3 較佳為氟原子、碳數1~3之烷基、碳數1~3之鹵化烷基、碳數1~3之烷氧基、或式(IV)所表示之基)或式(III)所表示之基，且 R^2 為氫原子、碳數1~3之烷基、通式(II)所表示之

基、或式(III)所表示之基，或者 R^1 及 R^2 成為一體而為與 R^1 所鍵結之碳原子及 R^2 所鍵結之碳原子一併形成苯環或環己基環之基。

【0195】作為通式(X11)中之 R^2 ，更佳為氫原子、碳數1~3之烷基、上述通式(II)所表示之基(通式(II)中， R^3 進而較佳為氟原子、碳數1~3之烷基、碳數1~3之鹵化烷基、碳數1~3之烷氧基、或式(IV)所表示之基)、或上述式(III)所表示之基，進而較佳為氫原子或甲基。

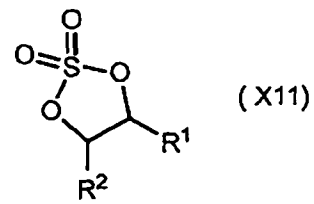
【0196】於通式(X11)中之 R^1 為通式(II)所表示之基之情形時，通式(II)中之 R^3 係如上所述，為鹵素原子、碳數1~6之烷基、碳數1~6之鹵化烷基、碳數1~6之烷氧基、或式(IV)所表示之基；但作為 R^3 ，更佳為氟原子、碳數1~3之烷基、碳數1~3之鹵化烷基、碳數1~3之烷氧基、或式(IV)所表示之基，進而較佳為氟原子、甲基、乙基、三氟甲基、甲氧基、乙氧基、或式(IV)所表示之基。於通式(X11)中之 R^2 為通式(II)所表示之基之情形時，關於通式(II)中之 R^3 之較佳範圍，係與通式(I)中之 R^1 為通式(II)所表示之基之情形時之 R^3 的較佳範圍相同。

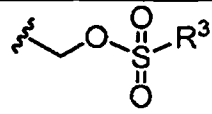
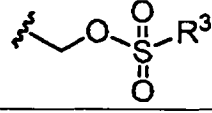
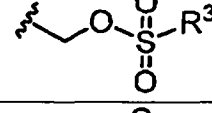
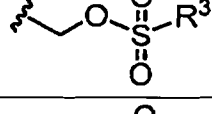
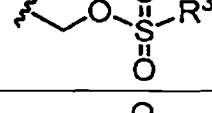
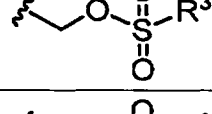
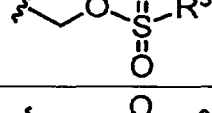
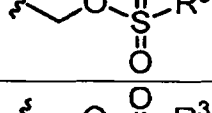
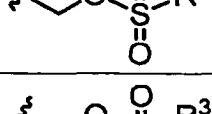
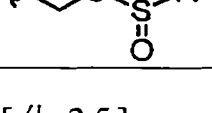
【0197】作為通式(X11)中之 R^1 及 R^2 之較佳組合，係 R^1 為通式(II)所表示之基(通式(II)中， R^3 較佳為氟原子、碳數1~3之烷基、碳數1~3之鹵化烷基、碳數1~3之烷氧基、或式(IV)所表示之基)、或式(III)所表示之基， R^2 為氫原子、碳數1~3之烷基、通式(II)所表示之基(通式(II)中， R^3 較佳為氟原子、碳數1~3之烷基、碳數1~3之鹵化烷基、碳數1~3之烷氧基、或式(IV)所表示之基)、或式(III)所表示之基之組合。作為通式(X11)中之 R^1 及 R^2 之更佳組合，係 R^1 為通式(II)所表示之基(通式(II)中， R^3 較佳為氟原子、甲基、乙基、三

氟甲基、甲氧基、乙氧基、或式(IV)所表示之基)或式(III)所表示之基， R^2 為氫原子或甲基之組合。

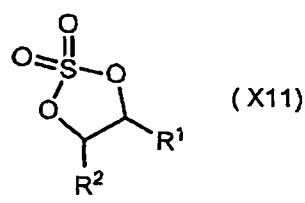
【0198】作為通式(X11)所表示之環狀硫酸酯化合物，例如可列舉：鄰苯二酚硫酸酯、硫酸1,2-環己酯、及下述例示化合物1~30所示之化合物。其中，通式(X11)所表示之環狀硫酸酯化合物並不限定於該等。下述例示化合物之結構中，「Me」表示甲基，「Et」表示乙基，「Pr」表示丙基，「iPr」表示異丙基，「Bu」表示丁基，「tBu」表示第三丁基，「Pent」表示戊基，「Hex」表示己基，「OMe」表示甲氧基，「OEt」表示乙氧基，「OPr」表示丙氧基，「OBu」表示丁氧基，「OPent」表示戊氧基，「OHex」表示己氧基。又， $R^1 \sim R^3$ 中之「波形線」表示鍵結位置。再者，存在產生源自2,2-二側氧-1,3,2-二氧硫雜環戊烷環之4位及5位之取代基之立體異構物之情形，但兩者均為符合通式(X11)所表示之硫酸酯化合物之化合物。又，通式(X11)所表示之硫酸酯化合物中，於分子內存在2個以上之不對稱碳之情形時，雖分別存在立體異構物(非鏡像異構物)，但只要沒有特別記載，則為對應之非鏡像異構物之混合物。

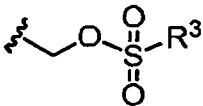
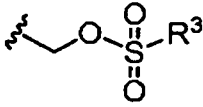
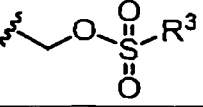
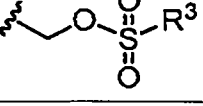
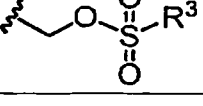
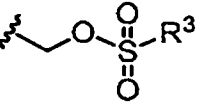
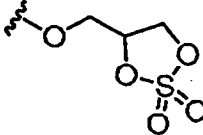
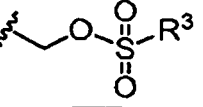
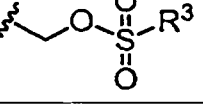
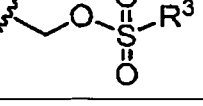
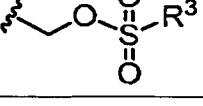
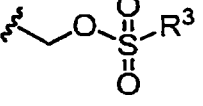
【 0199 】 [化34]



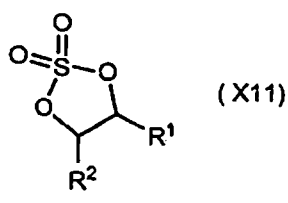
例示化合物 編號	R ¹	R ²	R ³
1		H	Me
2		H	Et
3		H	Pr
4		H	iPr
5		H	Bu
6		H	tBu
7		H	Pent
8		H	Hex
9		H	CF ₃
10		H	CHF ₂

【 0200 】 [化35]



例示化合物 編號	R ¹	R ²	R ³
11		H	CH ₂ CF ₃
12		H	CH ₂ CH ₂ CF ₃
13		H	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CF ₃
14		H	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CF ₃
15		H	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CF ₃
16		H	
17		Me	Me
18		Et	Me
19		Hex	Me
20			Me

【0201】 [化36]



例示化合物 編號	R ¹	R ²	R ³
21			Et
22		H	-
23			-
24		H	F
25		H	OMe
26		H	OEt
27		H	OPr
28		H	OBu
29		H	OPent
30		H	OHex

【0202】 於非水電解液含有硫酸酯化合物作為添加劑(X)之情形時，硫酸酯化合物之含量(2種以上之情形時為總含量)並無特別限制，就更有效地維持反覆充放電後放電容量之觀點而言，相對於非

水電解液之總量，較佳為0.001質量%～20質量%，更佳為0.05質量%～10質量%，尤佳為0.1質量%～5質量%。

【0203】

<腈化合物>

非水電解液可包含腈化合物作為添加劑(X)。作為腈化合物，只要為一分子中至少包含一個腈基之化合物，則無特別限定。本說明書中，腈基係指-CN基(即，氰基)。

【0204】作為上述腈化合物，例如可使用日本專利第5289091號公報、特開2004-179146號公報、特開平7-176322號公報、特開2009-32653號公報、特開2010-15968號公報所記載之公知之腈化合物，並無特別限制。

【0205】腈化合物一分子中所包含之腈基數量並無特別限制，較佳為1個～4個，更佳為1個～3個，進而較佳為1個或2個，尤佳為2個。

【0206】作為腈化合物，更具體而言，可列舉：乙腈、丙腈、丁腈、戊腈、己腈、辛腈、十一腈、癸腈、環己甲腈、苯甲腈、苯乙腈等一分子中包含1個腈基(氰基)之化合物(單腈化合物)；丙二腈、丁二腈、戊二腈、己二腈、庚二腈、辛二腈、壬二腈、癸二腈、十一烷二腈、十二烷二腈、甲基丙二腈、乙基丙二腈、異丙基丙二腈、第三丁基丙二腈、甲基丁二腈、2,2-二甲基丁二腈、2,3-二甲基丁二腈、三甲基丁二腈、四甲基丁二腈、3,3'-氧二丙腈、3,3'-硫代二丙腈、3,3'-(伸乙二氧基)二丙腈、3,3'-(伸乙二硫)二丙腈、1,2-苯并二腈、1,3-苯并二腈、1,4-苯并二腈、1,2-二氰基環丁烷、1,1-二氰基乙基乙酸酯、2,3-二氰基對苯二酚、4,5-二氰基咪唑、2,4-二氰

基-3-甲基戊二醯胺、9-二氰基亞甲基-2,4,7-三硝基萘、2,6-二氰基甲苯等一分子中包含2個腈基(氰基)之化合物(二腈化合物)；1,2,3-丙烷三腈、1,3,5-戊烷三腈、1,2,3-三(2-氰基乙氧基)丙烷、1,3,5-苯三腈等一分子中包含3個腈基(氰基)之化合物(三腈化合物)；四氰乙烯、四氰基環氧乙烷、7,7,8,8-四氰基對醌二甲烷、1,1,3,3-四氰基丙烷等一分子中包含4個腈基(氰基)之化合物(四腈化合物)等。

【0207】就更有效地發揮第1態樣之效果的觀點而言，腈化合物較佳為通式(X12)所表示之腈化合物。

【0208】[化37]



【0209】通式(X12)中，A表示氫原子或腈基。通式(X12)中，X表示-CH₂-、-CFH-、-CF₂-、-CHR¹¹-、-CFR¹²-、-CR¹³R¹⁴-、-C(=O)-、-O-、-S-、-NH-、或-NR¹⁵-。通式(X12)中，R¹¹~R¹⁵分別獨立地表示可具有取代基之碳數1~5之烴基或腈基。通式(X12)中，n表示1以上之整數。通式(X12)中，n為2以上之整數時，複數個X可相同亦可不同。通式(X12)中，於存在數個R¹¹~R¹⁵時，數個R¹¹~R¹⁵可相同亦可不同。

【0210】通式(X12)中，n之上限並無特別限制，作為n，較佳為1~12之整數，更佳為1~8之整數，尤佳為1~6之整數。

【0211】通式(X12)中，R¹¹~R¹⁵中，作為「可具有取代基之碳數1~5之烴基」中之取代基，可列舉：鹵素原子(較佳為氟原子)、烷氧基(較佳為碳數1~3之烷氧基、更佳為甲氧基、乙氧基)、腈基。

【0212】通式(X12)中，R¹¹~R¹⁵中，作為「可具有取代基之碳

數1~5之烴基」，可列舉：甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、1-甲基丙基、2-甲基丁基、第三丁基、戊基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、新戊基等碳數1~5之烷基作為未經取代之碳數1~5之烴基。作為碳數1~5之烴基，更佳為碳數1~3之烷基。

【0213】通式(X12)中， $R^{11} \sim R^{15}$ 中，作為「可具有取代基之碳數1~5之烴基」，可列舉：氟甲基、二氟甲基、三氟甲基、2-氟乙基、2,2-二氟乙基、2,2,2-三氟乙基、1,1,2,2,2-五氟乙基、甲氧基甲基、乙氧基甲基、2-甲氧基乙基、氰基甲基、2-氰基乙基、3-氰基丙基、甲氧基羰基甲基、乙氧基羰基甲基、2-甲氧基羰基乙基等作為具有取代基之碳數1~5之烴基。

【0214】通式(X12)中，作為X，就電池內部之穩定性之方面而言，較佳為 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CFH}-$ 、 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CHR}^{11}-$ 、 $-\text{CFR}^{12}-$ 、 $-\text{CR}^{13}\text{R}^{14}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}^{15}-$ ，更佳為 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CFH}-$ 、 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CHR}^{11}-$ 、 $-\text{CFR}^{12}-$ 、 $-\text{CR}^{13}\text{R}^{14}-$ 、 $-\text{O}-$ ，進而較佳為 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CFH}-$ 、 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CHR}^{11}-$ 、 $-\text{CFR}^{12}-$ 、 $-\text{CR}^{13}\text{R}^{14}-$ ，最佳為 $-\text{CH}_2-$ 。

【0215】又，通式(X12)中之A係如上所述，為氫原子或腈基，但較佳為腈基。

【0216】通式(X12)中之進而較佳之形態係n為1~8之整數，X為 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CFH}-$ 、 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CHR}^{11}-$ 、 $-\text{CFR}^{12}-$ 、或 $-\text{CR}^{13}\text{R}^{14}-$ ， $R^{11} \sim R^{15}$ 分別獨立地為碳數1~5之烷基之形態。通式(X12)中之進而較佳之形態係n為1~6之整數，X為 $-\text{CH}_2-$ 之形態。通式(X12)中之尤佳之形態係n為1~6之整數，X為 $-\text{CH}_2-$ ，A為腈基之形態。

【0217】於非水電解液含有腈化合物作為添加劑(X)之情形時，腈化合物之含量(2種以上之情形時為總含量)並無特別限制，就

更有效地維持反覆充放電後放電容量之觀點而言，相對於非水電解液之總量，較佳為0.001質量%～20質量%，更佳為0.05質量%～10質量%，尤佳為0.1質量%～5質量%。

【0218】

<二噁烷化合物>

非水電解液可包含二噁烷化合物作為添加劑(X)。作為二噁烷化合物，可列舉：經取代或未經取代之1,3-二噁烷、經取代或未經取代之1,4-二噁烷等。作為經取代之1,3-二噁烷及經取代之1,4-二噁烷中之取代基，可列舉碳數1～6之烷基。作為二噁烷化合物，尤佳為未經取代之1,3-二噁烷(以下，亦簡稱為「1,3-二噁烷」或「13DOX」)。

【0219】 非水電解液可僅含有二噁烷化合物1種，亦可含有2種以上。

【0220】 於非水電解液含有二噁烷化合物作為添加劑(X)之情形時，二噁烷化合物之含量(2種以上之情形時為總含量)並無特別限制，就更有效地維持反覆充放電後放電容量之觀點而言，相對於非水電解液之總量，較佳為0.001質量%～20質量%，更佳為0.05質量%～10質量%，尤佳為0.1質量%～5質量%。

【0221】

<經取代之芳香族烴化合物>

非水電解液可包含經選自由鹵素原子、烷基、鹵化烷基、烷氧基、鹵化烷氧基、芳基、及鹵化芳基所組成之群組中之至少1種取代基取代之芳香族烴化合物(以下，亦稱為「特定芳香族烴化合物」)作為添加劑(X)。

【0222】作為特定芳香族烴化合物中之「鹵素原子」，可列舉：氟原子、氯原子、溴原子、碘原子，較佳為氟原子、氯原子，更佳為氟原子。作為特定芳香族烴化合物中之「烷基」，可列舉：碳數1～10之直鏈或支鏈之烷基，較佳為碳數1～6之烷基。作為碳數1～6之烷基，更佳為碳數1～3之烷基。所謂鹵化烷基，表示經至少1個鹵素原子取代之烷基。作為特定芳香族烴化合物中之「鹵化烷基」，可列舉：碳數1～10之直鏈或支鏈之鹵化烷基，較佳為碳數1～6之鹵化烷基。作為碳數1～6之鹵化烷基，更佳為碳數1～3之鹵化烷基。作為特定芳香族烴化合物中之「烷氧基」，可列舉：碳數1～10之直鏈或支鏈之烷氧基，較佳為碳數1～6之烷氧基。作為碳數1～6之烷氧基，更佳為碳數1～3之烷氧基。所謂鹵化烷氧基，表示經至少1個鹵素原子取代之烷氧基。作為特定芳香族烴化合物中之「鹵化烷氧基」，可列舉：碳數1～10之直鏈或支鏈之鹵化烷氧基，較佳為碳數1～6之鹵化烷氧基。作為碳數1～6之鹵化烷氧基，更佳為碳數1～3之鹵化烷氧基。作為特定芳香族烴化合物中之「芳基」，可列舉：碳數6～20之芳基，較佳為碳數6～12之芳基。所謂鹵化芳基，表示經至少1個鹵素原子取代之芳基。作為特定芳香族烴化合物中之「鹵化芳基」，可列舉：碳數6～20之鹵化芳基，較佳為碳數6～12之鹵化芳基。

【0223】特定芳香族烴化合物係經選自由鹵素原子、烷基、鹵化烷基、烷氧基、鹵化烷氧基、芳基、及鹵化芳基所組成之群組中之至少1種取代基取代之芳香族烴化合物(換言之，未經取代之芳香族烴化合物經選自由鹵素原子、烷基、鹵化烷基、烷氧基、鹵化烷氧基、芳基、及鹵化芳基所組成之群組中之至少1種取代基取代而

成為經取代之芳香族烴化合物)，較佳為經選自由氟原子、氯原子、碳數1～6之烷基、碳數1～6之鹵化烷基、碳數1～6之烷氧基、碳數1～6之鹵化烷氧基、碳數6～12之芳基、及碳數6～12之鹵化芳基所組成之群組中之至少1種取代基取代之芳香族烴化合物。作為上述未經取代芳香族化合物，可列舉：苯、萘、蒽、聯苯、聯三苯等芳香族烴化合物；吡啶、二苯并呋喃等雜芳香族化合物等。作為上述未經取代芳香族烴化合物，較佳為碳數6～20之未經取代芳香族烴化合物，更佳為碳數6～12之未經取代芳香族烴化合物，尤佳為苯、聯苯。

【0224】作為特定芳香族烴化合物，例如可列舉：氟苯、氯苯、1,2-二氟苯、1,2-二氯苯、1,3-二氟苯、1,3-二氯苯、1,4-二氟苯、1,4-二氯苯、1,2,3-三氟苯、1,2,4-三氟苯、1,3,5-三氟苯、1,2,4,5-四氟苯、五氟苯、六氟苯等鹵化苯類；2-氟甲苯、2-氯甲苯、3-氟甲苯、3-氯甲苯、4-氟甲苯、4-氯甲苯、2,3-二氟甲苯、2,4-二氟甲苯、2,5-二氟甲苯、2,6-二氟甲苯、 α -氟甲苯、 α,α -二氟甲苯、 α,α,α -三氟甲苯、四氟甲苯、五氟甲苯、1-氟-4-第三丁基苯等鹵化甲苯類；甲苯、二甲苯、乙基苯、丙基苯、異丙基苯、丁基苯、第二丁基苯、第三丁基苯、1,3-二-第三丁基苯、戊基苯、第三戊基苯、己基苯等鏈狀烷基苯類；環戊基苯、環己基苯、1-氟-4-第三丁基苯、1-氟-2-環己基苯、1-氟-3-環己基苯、1-氟-4-環己基苯等環狀烷基苯類、及鹵化烷基苯類；聯苯、4-甲基聯苯、4,4-二甲基聯苯、2-氟聯苯、2-氯聯苯、3-氟聯苯、3-氯聯苯、4-氟聯苯、4-氯聯苯、2,2'-二氟聯苯、3,3'-二氟聯苯、4,4'-二氟聯苯等聯苯、烷基聯苯類、及鹵化聯苯類；鄰聯三苯、間聯三苯、對聯三苯、1,2-二環己基苯、2-苯基聯環己烷、

1,2-二苯基環己烷、鄰環己基聯苯等聯三苯類及其部分氫化體；二苯醚、2,4-二氟大茴香醚、2,5-二氟大茴香醚、2,6-二氟大茴香醚、3,5-二氟大茴香醚等含氟大茴香醚化合物等烷氧基苯類、及鹵化烷氧基苯類；二苯并呋喃等雜環芳香族烴化合物等。其中，較佳為氟苯、2-氟甲苯、3-氟甲苯、聯苯、2-氟聯苯、環己基苯、第三丁基苯、第三戊基苯。

【0225】於非水電解液含有特定芳香族烴化合物之情形時，特定芳香族烴化合物之含量(2種以上之情形時為總含量)並無特別限制，就更有效地維持反覆充放電後放電容量之觀點而言，相對於非水電解液之總量，較佳為0.001質量%～20質量%，更佳為0.05質量%～10質量%，尤佳為0.1質量%～5質量%。

【0226】其次，對非水電解液之其他成分進行說明。非水電解液通常含有電解質與非水溶劑。

【0227】

<非水溶劑>

作為非水溶劑，可適當選擇各種公知者，較佳為使用選自環狀之非質子性溶劑及鏈狀之非質子性溶劑中之至少一者。

【0228】於為了提高電池之安全性，而目標在提高溶劑之燃點之情形時，較佳為使用環狀之非質子性溶劑作為非水溶劑。

【0229】

(環狀之非質子性溶劑)

作為環狀之非質子性溶劑，可使用環狀碳酸酯、環狀羧酸酯、環狀磺、環狀醚。

【0230】環狀之非質子性溶劑可單獨使用，亦可混合數種使

用。環狀之非質子性溶劑於非水溶劑中之混合比率係10質量%~100質量%，進而較佳為20質量%~90質量%，尤佳為30質量%~80質量%。藉由設為此種比率，可提高關係到電池之充放電特性之電解液之傳導度。

【0231】作為環狀碳酸酯之例，具體而言，可列舉：碳酸伸乙酯、碳酸伸丙酯、碳酸1,2-丁烯酯、碳酸2,3-丁烯酯、碳酸1,2-伸戊酯、碳酸2,3-伸戊酯等。該等中，較佳為使用介電係數較高之碳酸伸乙酯與碳酸伸丙酯。於負極活性物質使用石墨之電池之情形時，更佳為碳酸伸乙酯。又，該等環狀碳酸酯亦可將2種以上混合使用。

【0232】作為環狀羧酸酯，具體而言，可例示： γ -丁內酯、 δ -戊內酯、或甲基 γ -丁內酯、乙基 γ -丁內酯、乙基 δ -戊內酯等烷基取代體等。

【0233】環狀羧酸酯係蒸氣壓較低，黏度較低，且介電係數較高、不會降低電解液之燃點與電解質之解離度而可降低電解液之黏度。因此，具有不會提高電解液之易燃性，且可提高關係到電池之放電特性之指標，即電解液之傳導度之特徵，因此於目標在提高溶劑之燃點之情形時，較佳為使用環狀羧酸酯作為上述環狀之非質子性溶劑。環狀羧酸酯中，最佳為 γ -丁內酯。

【0234】又，環狀羧酸酯較佳為與其他環狀之非質子性溶劑混合使用。例如可列舉：環狀羧酸酯、與環狀碳酸酯及/或鏈狀碳酸酯之混合物。

【0235】作為環狀醚之例，可列舉：環丁醚、2-甲基環丁醚、3-甲基環丁醚、二甲基醚、二乙基醚、二丙基醚、甲基乙基醚、甲基丙基醚等。作為環狀醚之例，可列舉：二氧雜環戊烷。

【0236】

(鏈狀之非質子性溶劑)

作為鏈狀之非質子性溶劑，可使用鏈狀碳酸酯、鏈狀羧酸酯、鏈狀醚、鏈狀磷酸酯等。

【0237】鏈狀之非質子性溶劑於非水溶劑中之混合比率為10質量%～100質量%，較佳為20質量%～90質量%，尤佳為30質量%～80質量%。

【0238】作為鏈狀碳酸酯，具體而言，可列舉：碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、碳酸甲丙酯、碳酸甲異丙酯、碳酸乙丙酯、碳酸二丙酯、碳酸甲丁酯、碳酸乙丁酯、碳酸二丁酯、碳酸甲戊酯、碳酸乙戊酯、碳酸二戊酯、碳酸甲庚酯、碳酸乙庚酯、碳酸二庚酯、碳酸甲己酯、碳酸乙己酯、碳酸二己酯、碳酸甲辛酯、碳酸乙辛酯、碳酸二辛酯、碳酸甲基三氟乙酯等。該等鏈狀碳酸酯亦可混合2種以上使用。

【0239】作為鏈狀羧酸酯，具體而言，可列舉特戊酸甲酯等。作為鏈狀醚，具體而言，可列舉二甲氧基乙烷等。作為鏈狀磷酸酯，具體而言，可列舉磷酸三甲酯等。

【0240】

(溶劑之組合)

非水電解液中所使用之非水溶劑可僅使用1種，亦可混合數種使用。又，可僅使用環狀之非質子性溶劑之1種或數種，亦可僅使用鏈狀之非質子性溶劑之1種或數種，或者亦可將環狀之非質子性溶劑及鏈狀之質子溶劑混合使用。尤其是在意圖提高電池之負荷特性、低溫特性之情形時，較佳為將環狀之非質子性溶劑與鏈狀之非

質子性溶劑組合而用作非水溶劑。

【0241】進而，就電解液之電化學穩定性而言，環狀之非質子性溶劑最佳為應用環狀碳酸酯，鏈狀之非質子性溶劑最佳為應用鏈狀碳酸酯。又，亦可藉由環狀羧酸酯與環狀碳酸酯及/或鏈狀碳酸酯之組合而提高與電池之充放電特性有關之電解液的傳導度。

【0242】作為環狀碳酸酯與鏈狀碳酸酯之組合，具體而言，可列舉：碳酸仲乙酯與碳酸二甲酯、碳酸仲乙酯與碳酸甲乙酯、碳酸仲乙酯與碳酸二乙酯、碳酸仲丙酯與碳酸二甲酯、碳酸仲丙酯與碳酸甲乙酯、碳酸仲丙酯與碳酸二乙酯、碳酸仲乙酯與碳酸仲丙酯與碳酸甲乙酯、碳酸仲乙酯與碳酸仲丙酯與碳酸二乙酯、碳酸仲乙酯與碳酸二甲酯與碳酸甲乙酯、碳酸仲乙酯與碳酸二甲酯與碳酸二乙酯、碳酸仲乙酯與碳酸甲乙酯與碳酸二乙酯、碳酸仲乙酯與碳酸二甲酯與碳酸甲乙酯與碳酸二乙酯、碳酸仲乙酯與碳酸仲丙酯與碳酸二甲酯與碳酸甲乙酯、碳酸仲乙酯與碳酸仲丙酯與碳酸二甲酯與碳酸二乙酯、碳酸仲乙酯與碳酸仲丙酯與碳酸甲乙酯與碳酸二乙酯、碳酸仲乙酯與碳酸仲丙酯與碳酸二甲酯與碳酸甲乙酯與碳酸二乙酯等。

【0243】環狀碳酸酯與鏈狀碳酸酯之混合比率以質量比表示，環狀碳酸酯：鏈狀碳酸酯為5：95～80：20，進而較佳為10：90～70：30，尤佳為15：85～55：45。藉由設為此種比率，可抑制電解液之黏度上升，提高電解質之離解度，因此可提高與電池之充放電特性有關之電解液的傳導度。又，可進一步提高電解質之溶解度。因此，可製成常溫或低溫下之導電性優異之電解液，因此可改善自常溫至低溫下之電池之負荷特性。

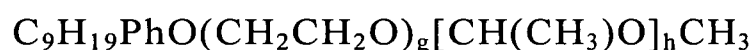
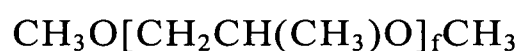
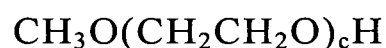
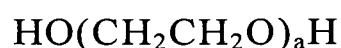
【0244】作為環狀羧酸酯與環狀碳酸酯及/或鏈狀碳酸酯之組合例，具體而言，可列舉： γ -丁內酯與碳酸伸乙酯、 γ -丁內酯與碳酸伸乙酯與碳酸二甲酯、 γ -丁內酯與碳酸伸乙酯與碳酸甲乙酯、 γ -丁內酯與碳酸伸乙酯與碳酸二乙酯、 γ -丁內酯與碳酸伸丙酯、 γ -丁內酯與碳酸伸丙酯與碳酸二甲酯、 γ -丁內酯與碳酸伸丙酯與碳酸甲乙酯、 γ -丁內酯與碳酸伸丙酯與碳酸二乙酯、 γ -丁內酯與碳酸伸乙酯與碳酸伸丙酯與碳酸二甲酯、 γ -丁內酯與碳酸伸乙酯與碳酸伸丙酯與碳酸甲乙酯、 γ -丁內酯與碳酸伸乙酯與碳酸伸丙酯與碳酸二乙酯、 γ -丁內酯與碳酸伸乙酯與碳酸二甲酯與碳酸甲乙酯、 γ -丁內酯與碳酸伸乙酯與碳酸二甲酯與碳酸二乙酯、 γ -丁內酯與碳酸伸乙酯與碳酸甲乙酯與碳酸二乙酯、 γ -丁內酯與碳酸伸乙酯與碳酸二甲酯與碳酸甲乙酯與碳酸二乙酯、 γ -丁內酯與碳酸伸乙酯與碳酸伸丙酯與碳酸二甲酯與碳酸甲乙酯、 γ -丁內酯與碳酸伸乙酯與碳酸伸丙酯與碳酸二甲酯與碳酸二乙酯、 γ -丁內酯與碳酸伸乙酯與碳酸伸丙酯與碳酸甲乙酯與碳酸二乙酯、 γ -丁內酯與碳酸伸乙酯與碳酸伸丙酯與碳酸二甲酯與碳酸甲乙酯與碳酸二乙酯、 γ -丁內酯與環丁砜、 γ -丁內酯與碳酸伸乙酯與環丁砜、 γ -丁內酯與碳酸伸丙酯與環丁砜、 γ -丁內酯與碳酸伸乙酯與碳酸伸丙酯與環丁砜、 γ -丁內酯與環丁砜與碳酸二甲酯等。

【0245】

(其他溶劑)

非水電解液亦可包含上述以外之其他溶劑作為非水溶劑。作為其他溶劑，具體而言，可列舉：二甲基甲醯胺等醯胺；胺基甲酸甲基-N,N-二甲基酯等鏈狀胺基甲酸酯；N-甲基吡咯啉酮等環狀醯

胺；N,N-二甲基咪唑啉酮等環狀脲；硼酸三甲酯、硼酸三乙酯、硼酸三丁酯、硼酸三辛酯、硼酸三甲基矽烷酯等硼化合物；及下述之通式所表示之聚乙二醇衍生物等。



(Ph為苯基)



上述式中， $a \sim f$ 為5～250之整數， $g \sim j$ 為2～249之整數，且 $5 \leq g + h \leq 250$ 、 $5 \leq i + j \leq 250$ 。

【0246】

<電解質>

非水電解液可含有各種公知之電解質。作為電解質，只要為通常用作非水電解液用電解質者，則可使用任意者。

【0247】作為電解質之具體例，可列舉上述之鹼金屬鹽。進而，作為電解質之具體例，可列舉： $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NPF}_6$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NAsF}_6$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}_2\text{SiF}_6$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NOSO}_2\text{C}_k\text{F}_{(2k+1)}$ ($k=1 \sim 8$ 之整數)、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NPF}_n[\text{C}_k\text{F}_{(2k+1)}]_{(6-n)}$ ($n=1 \sim 5$ ， $k=1 \sim 8$ 之整數)等四烷基銨鹽、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 Li_2SiF_6 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_k\text{F}_{(2k+1)}$ ($k=1 \sim 8$ 之整數)、 $\text{LiPF}_n[\text{C}_k\text{F}_{(2k+1)}]_{(6-n)}$ ($n=1 \sim 5$ ， k

= 1~8之整數)等鋰鹽。又，亦可使用以下之通式所表示之鋰鹽。

【0248】 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{R}^{27})(\text{SO}_2\text{R}^{28})(\text{SO}_2\text{R}^{29})$ 、
 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{OR}^{30})(\text{SO}_2\text{OR}^{31})$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{R}^{32})(\text{SO}_2\text{R}^{33})$ (此處， $\text{R}^{27} \sim \text{R}^{33}$ 相互
 可相同亦可不同，為碳數1~8之全氟烷基)。該等電解質可單獨使
 用，又亦可混合2種以上。

【0249】 該等中，尤其是鋰鹽較理想，進而較佳為 LiPF_6 、
 LiBF_4 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_k\text{F}_{(2k+1)}$ ($k = 1 \sim 8$ 之整數)、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、
 $\text{LiNSO}_2[\text{C}_k\text{F}_{(2k+1)}]_2$ ($k = 1 \sim 8$ 之整數)、 $\text{LiPF}_n[\text{C}_k\text{F}_{(2k+1)}]_{(6-n)}$ ($n = 1 \sim 5$ ，
 $k = 1 \sim 8$ 之整數)。

【0250】 電解質通常以0.1 mol/L~3 mol/L、較佳為0.5 mol/L
 ~2 mol/L之濃度含於非水電解液中為較佳。

【0251】 非水電解液中，於併用 γ -丁內酯等環狀羧酸酯作為非
 水溶劑之情形時，尤其是含有 LiPF_6 較理想。 LiPF_6 因離解度較高，
 故而可提高電解液之傳導度，進而有抑制負極上之電解液的還原分
 解反應之作用。 LiPF_6 可單獨使用，亦可將 LiPF_6 與其以外之電解質
 一同使用。作為其以外之電解質，只要為通常用作非水電解液用電
 解質者，則可使用任意，但較佳為上述之鋰鹽之具體例中 LiPF_6 以
 外之鋰鹽。

【0252】 作為具體例，例示 LiPF_6 與 LiBF_4 、 LiPF_6 與
 $\text{LiN}[\text{SO}_2\text{C}_k\text{F}_{(2k+1)}]_2$ ($k = 1 \sim 8$ 之整數)、 LiPF_6 與 LiBF_4 與 $\text{LiN}[\text{SO}_2\text{C}_k\text{F}_{(2k+1)}]_2$ ($k = 1 \sim 8$ 之整數)等。

【0253】 LiPF_6 占鋰鹽中之比率較理想如下：1質量%~100質量
 %、較佳為10質量%~100質量%、進而較佳為50質量%~100質量
 %。此種電解質以0.1 mol/L~3 mol/L、較佳為0.5 mol/L~2 mol/L

之濃度含於非水電解液中為較佳。

【0254】

《鋰二次電池之較佳形態》

如上所述，第1態樣之鋰二次電池具備：包含可吸藏、釋出鋰之正極活性物質之正極、包含可吸藏、釋出鋰之負極活性物質之負極、及非水電解液。作為第1態樣之鋰二次電池之較佳形態，可列舉如下形態：包含作為正極之正極板、作為負極之負極板、分隔件、非水電解液、及包裝材，且正極板與負極板隔著分隔件而對向，且整個電池充滿非水電解液。於上述之較佳形態中，正極板及負極板之較佳範圍各自如上所述。

【0255】

<分隔件>

於上述之較佳形態中，於正極板與負極板之間配置有分隔件。作為分隔件之材質，有(微)多孔性聚乙烯、(微)多孔性聚丙烯、鐵氟龍(註冊商標)薄膜、聚醯胺薄膜、聚氯乙烯薄膜、聚偏二氟乙烯薄膜、聚苯胺薄膜、聚醯亞胺薄膜、不織布、聚對苯二甲酸乙二酯、聚苯乙烯纖維素、或將2種以上之該等聚合物組合而成之多層複合構造體。亦可於該多層複合構造體上塗佈熱穩定性優異之其他樹脂。又，上述之例中，亦可於負極板與分隔件之間存在包含耐熱性填料及黏合劑之多孔質耐熱層。作為耐熱性填料，可使用氧化鋁、二氧化矽、氧化鈦、氧化鋯、氧化鎂、氧化釔等無機氧化物、陶瓷、玻璃等。該等可單獨使用1種，亦可組合2種以上使用。作為黏合劑，亦可使用上述複合材料層之製造方法所記載之水系及非水系中之任一種黏合劑，較佳為使用聚偏二氟乙烯等非水系黏合劑。相對於

耐熱性填料100質量份，黏合劑較佳為0.5質量份～20質量份(固形份換算)。

【0256】

<包裝材>

於上述之較佳形態中，使用包裝材。作為包裝材，較佳為金屬製之罐，例如包含鐵、不鏽鋼、鋁等之罐。又，作為包裝材，亦可使用以樹脂將極薄之鋁加以層壓而成之薄膜狀之袋。包裝材之形狀亦可為圓筒型、方型、薄型、硬幣型等中之任一形狀。

【0257】第1態樣之鋰二次電池可採用各種公知之形狀，可形成為圓筒型、硬幣型、方型、薄膜型及其他任意之形狀。但是，不論形狀如何，電池之基本構造均相同，可視目的而實施設計變更。作為第1態樣之鋰二次電池之例，可列舉：圖1所示之硬幣型電池。

【0258】於圖1所示之硬幣型電池中，將圓盤狀負極2、注入有非水電解液之分隔件5、圓盤狀正極1、及視需要之不鏽鋼、或鋁等分隔板7、8於依序積層之狀態下收容於正極罐3(以下，亦稱為「電池罐」)與封口板4(以下，亦稱為「電池罐蓋」)之間。正極罐3與封口板4係隔著墊片6進行填縫密封。

【0259】於該一例中，作為對分隔件5所注入之非水電解液，可使用第1態樣之非水電解液。

【0260】再者，第1態樣之鋰二次電池亦可為使包含負極、正極、及非水電解液之鋰二次電池(充放電前之鋰二次電池)充放電而獲得之鋰二次電池。即，第1態樣之鋰二次電池亦可為藉由先製作包含負極、正極、及非水電解液之充放電前之鋰二次電池，繼而使該充放電前之鋰二次電池充放電1次以上而製作之鋰二次電池(經

充放電之鋰二次電池)。

【0261】

[第2態樣]

第2態樣之鋰二次電池係具備包含可吸藏、釋出鋰之正極活性物質之正極、負極、及非水電解液者，並且上述正極或上述負極中之至少一者含有作為選自由胺化合物、醯胺化合物、醯亞胺化合物、馬來醯亞胺化合物及亞胺化合物所組成之群組中之至少1種化合物(A)、與上述化合物(A)以外且一分子內具有2個以上羰基的化合物(B)之反應生成物的聚合物，上述非水電解液含有作為具有碳-碳不飽和鍵之碳酸酯化合物之添加劑(X)。

【0262】 先前，使具有不飽和鍵結構之環狀碳酸酯類之添加劑含於非水電解液中(參照上述專利文獻1及2)。但是，根據本發明者等人之研究，於非水電解液中含有具不飽和鍵結構之環狀碳酸酯類添加劑之情形時，伴隨有電池電阻上升之情況。又，若將上述專利文獻9所記載之含氮聚合物添加於正極，則可見容量維持率降低之情況。

【0263】 關於該方面，根據第2態樣之鋰二次電池，反覆充放電後之放電容量維持率得到改善，且電池電阻之上升得到抑制。

【0264】 第2態樣之鋰二次電池除以下方面外，與第1態樣之鋰二次電池含義相同，且較佳之範圍亦相同。即，第2態樣之鋰二次電池於添加劑(X)為具有碳-碳不飽和鍵之碳酸酯化合物之方面，與添加劑(X)不限定為具有碳-碳不飽和鍵之碳酸酯化合物之第1態樣之鋰二次電池不同。第2態樣之具有碳-碳不飽和鍵之碳酸酯化合物之較佳範圍係與第1態樣中的具有碳-碳不飽和鍵之碳酸酯化合物

之較佳範圍相同。

【0265】

[第3態樣]

關於第3態樣之鋰二次電池，係一種鋰二次電池，其係具備包含可吸藏、釋出鋰之正極活性物質之正極、負極、及非水電解液者，並且上述正極或上述負極中之至少一者含有選自由胺化合物、醯胺化合物、醯亞胺化合物、馬來醯亞胺化合物及亞胺化合物所組成之群組中之至少1種化合物(A)、與上述化合物(A)以外且一分子內具有2個以上羰基的化合物(B)之反應生成物的聚合物，上述非水電解液含有作為具有鹵素原子且不具有碳-碳不飽和鍵之碳酸酯化合物之添加劑(X)。

【0266】 根據第3態樣之鋰二次電池，電池電阻之上升(尤其是由反覆充放電(包括涓流充電)引起之電池電阻之上升)得到抑制。進而，亦期待有改善反覆充放電後之放電容量維持率之效果。

【0267】 第3態樣之鋰二次電池除以下方面外，係與第1態樣之鋰二次電池含義相同，且較佳之範圍亦相同。即，第3態樣之鋰二次電池於添加劑(X)為具有鹵素原子且不具有碳-碳不飽和鍵之碳酸酯化合物之方面上，與並不限定添加劑(X)為具有鹵素原子且不具有碳-碳不飽和鍵之碳酸酯化合物之第1態樣之鋰二次電池不同。第3態樣之具有鹵素原子且不具有碳-碳不飽和鍵之碳酸酯化合物之較佳範圍係與第1態樣中的具有鹵素原子且不具有碳-碳不飽和鍵之碳酸酯化合物之較佳範圍相同。

【0268】

[第4態樣]

關於第4態樣之鋰二次電池，係一種鋰二次電池，其係具備包含可吸藏、釋出鋰之正極活性物質之正極、包含可吸藏、釋出鋰之負極活性物質之負極、及非水電解液者，並且上述正極或上述負極中之至少一者含有作為選自由胺化合物、醯胺化合物、醯亞胺化合物、馬來醯亞胺化合物及亞胺化合物所組成之群組中之至少1種化合物(A)、與一分子內具有2個以上羰基的上述化合物(A)以外之化合物(B)之反應生成物的聚合物，上述非水電解液含有添加劑(X)，該添加劑(X)為選自由單氟磷酸鹽、二氟磷酸鹽、草酸鹽、磺酸鹽、羧酸鹽、醯亞胺鹽及甲基化物鹽所組成之群組中之至少1種之鹼金屬鹽。

【0269】根據第4態樣之鋰二次電池，由涓流充電引起之電池電阻之變化得到抑制，且涓流充電後之容量維持率得到改善。

【0270】第4態樣之鋰二次電池除以下方面外，係與第1態樣之鋰二次電池含義相同，且較佳之範圍亦相同。即，第4態樣之鋰二次電池於添加劑(X)為選自由單氟磷酸鹽、二氟磷酸鹽、草酸鹽、磺酸鹽、羧酸鹽、醯亞胺鹽及甲基化物鹽所組成之群組中之至少1種鹼金屬鹽的方面上，與添加劑(X)並不限定為鹼金屬鹽之第1態樣之鋰二次電池不同。第4態樣之鹼金屬鹽之較佳範圍係與第1態樣之鹼金屬鹽之較佳範圍相同。

【0271】

[第5態樣]

關於第5態樣之鋰二次電池，係一種鋰二次電池，其係具備包含可吸藏、釋出鋰之正極活性物質之正極、包含可吸藏、釋出鋰之負極活性物質之負極、及非水電解液者，並且上述正極或上述負極

中之至少一者含有作為選自由胺化合物、醯胺化合物、醯亞胺化合物、馬來醯亞胺化合物及亞胺化合物所組成之群組中之至少1種化合物(A)、與上述化合物(A)以外且一分子內具有2個以上羰基的化合物(B)之反應生成物的聚合物，上述非水電解液含有添加劑(X)，該添加劑(X)為選自由磺酸酯化合物及硫酸酯化合物所組成之群組中之至少1種化合物。

【0272】根據第5態樣之鋰二次電池，由涓流充電引起之電池電阻之變化得到抑制，且涓流充電後之容量維持率得到改善。

【0273】第5態樣之鋰二次電池除以下方面外，係與第1態樣之鋰二次電池含義相同，且較佳之範圍亦相同。即，第5態樣之鋰二次電池於添加劑(X)為選自由磺酸酯化合物及硫酸酯化合物所組成之群組中之至少1種化合物的方面上，與並不限定添加劑(X)為該類化合物之第1態樣之鋰二次電池不同。第5態樣之磺酸酯化合物及硫酸酯化合物之較佳範圍係分別與第1態樣之磺酸酯化合物及硫酸酯化合物的較佳範圍相同。

【0274】

[第6態樣]

關於第6態樣之鋰二次電池，係一種鋰二次電池，其係具備包含可吸藏、釋出鋰之正極活性物質之正極、包含可吸藏、釋出鋰之負極活性物質之負極、及非水電解液者，並且上述正極或上述負極中之至少一者含有作為選自由胺化合物、醯胺化合物、醯亞胺化合物、馬來醯亞胺化合物及亞胺化合物所組成之群組中之至少1種化合物(A)、與上述化合物(A)以外且一分子內具有2個以上羰基的化合物(B)之反應生成物的聚合物，上述非水電解液含有為腈化合物之

添加劑(X)。

【0275】根據第6態樣之鋰二次電池，電池之容量維持率得到改善。例如即便於經過充放電循環後，放電容量亦不會降低而初期電容得到維持。

【0276】第6態樣之鋰二次電池除以下方面外，係與第1態樣之鋰二次電池含義相同，且較佳之範圍亦相同。即，第6態樣之鋰二次電池於添加劑(X)為腈化合物之方面上，與並不限定添加劑(X)為腈化合物之第1態樣之鋰二次電池不同。第6態樣之腈化合物的較佳範圍係與第1態樣之腈化合物的較佳範圍相同。

【0277】

[第7態樣]

關於第7態樣之鋰二次電池，係一種鋰二次電池，其係具備包含可吸藏、釋出鋰之正極活性物質之正極、包含可吸藏、釋出鋰之負極活性物質之負極、及非水電解液者，並且上述正極或上述負極中之至少一者含有作為選自由胺化合物、醯胺化合物、醯亞胺化合物、馬來醯亞胺化合物及亞胺化合物所組成之群組中之至少1種化合物(A)、與上述化合物(A)以外且一分子內具有2個以上羰基的化合物(B)之反應生成物的聚合物，上述非水電解液含有為二噁烷化合物之添加劑(X)。

【0278】根據第7態樣之鋰二次電池，電池電阻之上升(尤其是由反覆充放電(包括涓流充電)引起之電池電阻之上升)得到抑制。進而，亦期待有改善反覆充放電後之放電容量維持率之效果。

【0279】第7態樣之鋰二次電池除以下方面外，係與第1態樣之鋰二次電池含義相同，且較佳之範圍亦相同。即，第7態樣之鋰二

次電池於添加劑(X)為二噁烷化合物之方面上，與並不限定添加劑(X)為二噁烷化合物之第1態樣之鋰二次電池不同。第7態樣之二噁烷化合物的較佳範圍係與第1態樣之二噁烷化合物的較佳範圍相同。

【0280】

[第8態樣]

關於第8態樣之鋰二次電池，係一種鋰二次電池，其係具備包含可吸藏、釋出鋰之正極活性物質之正極、包含可吸藏、釋出鋰之負極活性物質之負極、及非水電解液者，並且上述正極或上述負極中之至少一者含有作為選自由胺化合物、醯胺化合物、醯亞胺化合物、馬來醯亞胺化合物及亞胺化合物所組成之群組中之至少1種化合物(A)、與上述化合物(A)以外且一分子內具有2個以上羰基的化合物(B)之反應生成物的聚合物，上述非水電解液含有添加劑(X)，該添加劑(X)為經選自由鹵素原子、烷基、鹵化烷基、烷氧基、鹵化烷氧基、芳基、及鹵化芳基所組成之群組中之至少1種取代基取代之芳香族烴化合物。

【0281】根據第8態樣之鋰二次電池，電池之容量維持率得到改善。例如即便於經過充放電循環後，放電容量亦不會降低而初期電容得到維持。

【0282】第8態樣之鋰二次電池除以下方面外，係與第1態樣之鋰二次電池含義相同，且較佳之範圍亦相同。即，第8態樣之鋰二次電池於添加劑(X)為上述芳香族烴化合物之方面上，與並不限定添加劑(X)為上述芳香族烴化合物之第1態樣之鋰二次電池不同。第8態樣之上述芳香族烴化合物的較佳範圍係與第1態樣之特定芳香

族烴化合物的較佳範圍相同。

【0283】

[第9態樣]

關於第9態樣之鋰二次電池，係一種鋰二次電池，其係具備包含可吸藏、釋出鋰之正極活性物質之正極、包含可吸藏、釋出鋰之負極活性物質之負極、及非水電解液者，並且150℃下之電池電阻值R1相對於30℃下之電池電阻值R0之比 $[R1/R0]$ 為3.8以上，上述非水電解液含有添加劑(X)，該添加劑(X)為選自由具有碳-碳不飽和鍵之碳酸酯化合物；具有鹵素原子且不具有碳-碳不飽和鍵之碳酸酯化合物；鹼金屬鹽；磺酸酯化合物；硫酸酯化合物；腈化合物；二噁烷化合物；以及經選自由鹵素原子、烷基、鹵化烷基、烷氧基、鹵化烷氧基、芳基、及鹵化芳基所組成之群組中的至少1種取代基取代之芳香族烴化合物所組成之群組中的至少1種化合物。

【0284】 根據第9態樣之鋰二次電池，反覆充放電後之放電容量維持率得到改善，且電池電阻之上升得到抑制。其原因並未明確，但推測原因如下。上述比 $[R1/R0]$ 為3.8以上，即於鋰二次電池之溫度上升之情形時該鋰二次電池之電池電阻上升的情況，意指於反覆充放電時，有效地形成被覆活性物質之保護膜。進而，如關於第1態樣之記載中所說明般，添加劑(X)具有於充放電初期，形成被覆在活性物質表面之保護膜之作用。因此，可認為藉由上述比 $[R1/R0]$ 為3.8以上、與非水電解液含有添加劑(X)之組合，則反覆充放電後之放電容量維持率得到改善，且電池電阻之上升得到抑制。

【0285】 第9態樣之比 $[R1/R0]$ 之較佳範圍係與第1態樣之比 $[R1/R0]$ 之較佳範圍相同。

【0286】第9態樣中，作為達成「上述比[R1/R0]為3.8以上」之手段，於正極及負極中之至少一者含有第1態樣中所說明之特定聚合物之手段尤其有效。然而，第9態樣中，並不限定於上述手段，亦可採用如下手段：於正極及負極中之至少一者含有於反覆充放電時與活性物質進行反應之特定聚合物以外的物質。

【0287】如上所述，第9態樣之鋰二次電池並不限定於正極及負極中之至少一者含有特定聚合物之情況。除該方面外，第9態樣之鋰二次電池係與第1態樣之鋰二次電池含義相同，且較佳範圍亦相同。

[實施例]

【0288】以下，藉由實施例及比較例而對本發明具體地進行說明，但本發明並不限定於該等實施例。再者，於以下之實施例中，只要沒有特別說明，則「份」表示質量份，「wt%」表示質量%。又，於以下之實施例中，「添加量」係表示最終所獲得之非水電解液中之含量(即，相對於最終所獲得之非水電解液總量之量)。

【0289】

[聚合物P1溶液之製作]

首先，製作作為聚合物P1的NMP溶液之聚合物P1溶液。此處，聚合物P1係上述之特定聚合物(作為選自由胺化合物、醯胺化合物、醯亞胺化合物、馬來醯亞胺化合物及亞胺化合物所組成之群組中之至少1種化合物(A)、與上述化合物(A)以外且一分子內具有2個以上羰基的化合物(B)之反應生成物的聚合物)之一例。

【0290】使內容積190 mL之SUS高壓釜與攪拌子充分乾燥。向乾燥後之高壓釜之容器內加入N,N'-二苯甲烷雙馬來醯亞胺(大和化

成工業(股))(以下，亦簡稱為「馬來醯亞胺」)5.82 g、與巴比妥酸(Ruicheng County Xinyu chemical plant公司製造)1.01 g(馬來醯亞胺：巴比妥酸=2：1(mol))。此處，N,N'-二苯甲烷雙馬來醯亞胺係上述之通式(1)中，全部 R^1 為氫原子，全部 R^2 為氫原子，全部 R^3 為氫原子，X為 $-CH_2-$ ，n為1之化合物。又，巴比妥酸係上述之通式(5)中， R^5 及 R^6 均為氫原子之化合物。

【0291】其次，向上述容器內(加入了馬來醯亞胺及巴比妥酸之容器內)加入N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)129.82 g，將容器密閉(總質量136.65 g，固形份濃度5質量%，容器內之佔有率70體積%)。向密閉之容器導入氮氣直至容器內之壓力成為5.0 MPa，其次將容器內之壓力恢復至常壓並反覆操作5次。藉此對容器內進行氮氣置換。其次，將高壓釜設置於加熱槽上，一面以120 rpm進行攪拌一面進行加熱直至內溫成為100℃。將內溫達到100℃之時點設為反應起點，於將內溫保持為100℃之狀態下持續攪拌24小時(以下，將該操作設為「反應」)。反應結束後，將容器進行冷卻，而獲得茶褐色之聚合物P1溶液。

【0292】

[聚合物P1溶液之HPLC分析]

利用水(0.1質量%磷酸水溶液)/乙腈混合系之高效液相層析法(HPLC)對聚合物P1溶液進行分析。作為HPLC之樣品溶液，使用將聚合物P1溶液600 mg與內部標準物質稀釋溶液(N-苯基琥珀醯亞胺/乙腈=10 mg/g)800 mg之混合液，以乙腈稀釋至體積成為50 mL之溶液。作為HPLC之管柱，使用Japan Water股份有限公司之「Atlantis T3」(5 μ m，4.6×250 mm)。作為HPLC之溶離液，使用0.1質量%磷

酸水溶液(以下，簡稱為「水」)與乙腈。關於HPLC之梯度條件，係設為如下條件：歷時25分鐘，使體積比(水/乙腈)自99/1連續地變化至20/80，其次於體積比(水/乙腈)20/80之狀態下保持10分鐘，其次歷時3分鐘，使體積比(水/乙腈)自20/80變化至99/1。作為檢測器，使用島津製作所股份有限公司之UV檢測器。關於檢測波長，自分析開始至4.83分鐘時為止，設為210 nm，4.83分鐘以後設為230 nm。以上之HPLC之結果為，分別檢測出馬來醯亞胺(25.5 min)、巴比妥酸(4.6 min)、及內部標準物質(17.2 min)。定量之結果為，轉化率分別為馬來醯亞胺94 mol%、巴比妥酸99 mol%。藉此，於上述聚合物P1溶液之製造中，確認到作為馬來醯亞胺與巴比妥酸之反應生成物之聚合物P1被製造出。

【0293】

[聚合物P1之重量平均分子量(Mw)及分子量分佈(Mw/Mn)]

使用凝膠滲透層析法(GPC)，以下述方式對聚合物P1之重量平均分子量(Mw)及分子量分佈(Mw/Mn)進行測定。首先，利用展開溶劑對聚合物P1溶液(600 mg)進行稀釋，藉此準備聚合物P1之濃度成為10 mg/mL之樣品溶液(3 g)。將所獲得之樣品溶液0.1 mL於溶劑(二甲基甲醯胺(溴化鋰30 mM及磷酸1 wt%))、溫度40℃、0.8 mL/min之流速條件下導入管柱，利用示差折射計對管柱中所分離之樣品溶液中之樣品濃度進行測定。另外以PEG/PEO標準試樣製作泛用校準曲線，基於泛用校準曲線及樣品濃度之測定結果，算出聚合物P1之重量平均分子量(Mw)及分子量分佈(Mw/Mn)。此處，作為GPC測定裝置及管柱，使用以下者。

-GPC測定裝置-

Shimadzu Science公司製造之GPC

-管柱-

PLgel 5 μ m MIXED-D 300 $\times$ 7.5 mm及PLgel 5 μ m MIXED-C 300 $\times$ 7.5 mm(均為Agilent Technologies公司製造)

【0294】以上之測定結果為，聚合物P1之 M_w 為17000～23000，聚合物P1之 M_w/M_n 為10～70。

【0295】

[聚合物P1之氫化實驗]

向70 mL高壓釜之容器內加入鈀觸媒(N.E.CHEMCAT E1533 xRSA/W 5%Pd)(107.7 mg)及聚合物P1溶液(10.183 g)，再將容器密閉。藉由氫氣，對所密閉之容器內進行加壓直至0.3 MPa，確認到沒有漏氣。其次，利用氫氣對容器內進行氫氣置換，進而利用氫氣進行加壓直至0.248 MPa。於該狀態下，一面將容器浸於20℃之水浴中一面於容器內進行攪拌(氫化反應)。持續攪拌1小時，將確認了容器內之壓力變化穩定之時點設為氫化反應之終點。該時點(氫化反應之終點)之壓力為0.232 MPa，自攪拌開始時之壓力變化為0.016 MPa。根據上述壓力變化，計算出氫化反應中之消耗氫量為0.39 mmol。根據以上之結果，確認到聚合物P1具有反應性雙鍵。

【0296】

-對照實驗-

不使用N,N'-二苯甲烷雙馬來醯亞胺，除此以外，以與聚合物P1溶液之製作相同之方式製作對照溶液A。又，不使用巴比妥酸，除此以外，以與聚合物P1溶液之製作相同之方式製作對照溶液B。針對對照溶液A及對照溶液B，分別進行與聚合物P1之氫化實驗相同

之氫化實驗。該等之結果為，氫化反應中之消耗氫量分別為0 mmol(對照溶液A)及2.4 mmol(對照溶液B)。

【0297】根據以上之氫化實驗之結果可知，存在於聚合物P1中之反應性雙鍵係源自N,N'-二苯甲烷雙馬來醯亞胺之反應性雙鍵。進而，可知聚合物P1中的反應性雙鍵之量相對於用作聚合物P1之原料的N,N'-二苯甲烷雙馬來醯亞胺中之反應性雙鍵的量，為16 mol%[算出式： $(0.39 \text{ mmol}/2.4 \text{ mmol}) \times 100$]。

【0298】根據以上之結果可知，於生成聚合物P1之反應中，包含馬來醯亞胺中之反應性雙鍵、與巴比妥酸之反應。又，可知於生成聚合物P1之反應中，作為原料之馬來醯亞胺中的反應性雙鍵中之一部分進行反應，剩餘部分作為反應性雙鍵殘留於聚合物P1中。

【0299】

[實施例1-1]

以下述順序製作硬幣型之鋰二次電池(硬幣型電池)。

【0300】

<負極之製作>

將人造石墨100份、羧甲基纖維素1.1份及SBR乳膠1.5份於水溶劑中進行混練而製備糊狀之負極複合材料漿體。其次，將該負極複合材料漿體塗佈於厚度18 μm 之帶狀銅箔製之負極集電體上並進行乾燥後，利用輥加壓進行壓縮，而獲得包含負極集電體與負極活性物質層之片狀負極。此時之負極活性物質層之塗佈密度為10.8 mg/cm^2 ，填充密度為1.3 g/mL 。

【0301】

<正極之製作>

將 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (90份)、乙炔黑SP(4份)、石墨KS6(2份)、聚偏二氟乙烯(2份)、上述聚合物P1溶液(相當於固形份量0.5份之量)、及作為溶劑之N-甲基吡咯啉酮進行混練而製備糊狀之正極複合材料漿體。其次，將該正極複合材料漿體塗佈於厚度20 μm 之帶狀鋁箔正極集電體上並進行乾燥後，利用輥加壓進行壓縮，而獲得包含正極集電體與正極活性物質之片狀正極。此時之正極活性物質層之塗佈密度為20 mg/cm^2 ，填充密度為2.9 g/mL 。

【0302】

<非水電解液之製備>

將碳酸伸乙酯(EC)與碳酸甲乙酯(EMC)以各自30：70(體積比)之比率進行混合，獲得之混合溶劑作為非水溶劑。使作為電解質之 LiPF_6 以最終所獲得的非水電解液中之電解質濃度成為1 mol/L 之方式溶解於所獲得的混合溶劑中。向上述所獲得之溶液中添加作為添加劑(X)之碳酸伸乙烯酯(以下，稱為「VC」)(添加量2 wt%)，而獲得非水電解液。VC係作為添加劑(X)之具有碳-碳不飽和鍵的碳酸酯化合物之一例。

【0303】

<硬幣型電池之製作>

將上述之負極沖裁成直徑14.5 mm之圓盤狀，將上述之正極沖裁成直徑13 mm之圓盤狀，而獲得硬幣狀之電極(負極及正極)。又，將厚度20 μm 之微多孔性聚乙烯薄膜沖裁成直徑16 mm之圓盤狀而獲得分隔件。將所獲得之硬幣狀之負極、分隔件及硬幣狀之正極依序積層於不鏽鋼製之電池罐(2032尺寸)內，注入上述非水電解液40 μL 並使之浸泡分隔件、正極、及負極。進而，於正極上載置鋁製之

板(厚度1.2 mm、直徑16 mm)及彈簧，藉著聚丙烯製之墊片，將電池罐蓋進行填縫密封，藉此將電池進行密封，而製作直徑20 mm、高度3.2 mm之具有圖1所示構成之硬幣型電池(硬幣型之鋰二次電池)。

【0304】

[比較例1-1]

於正極之製作中，不使用聚合物P1溶液，除此以外，以與實施例1-1相同之方式製作硬幣型電池。

【0305】

[比較例1-2]

於非水電解液之製備中，不使用VC，除此以外，以與實施例1-1相同之方式製作硬幣型電池。

【0306】

[比較例1-3]

於正極之製作中，不使用聚合物P1溶液，且於非水電解液之製備中不使用VC，除此以外，以與實施例1-1相同之方式製作硬幣型電池。

【0307】

[電壓4.2 V下之評價]

針對實施例1-1及比較例1-1～1-3中所製作之硬幣型電池，分別實施電壓4.2 V下之評價。以下，對內容進行詳細說明。電壓4.2 V下之評價係使用ASKA充放電裝置(ASKA CHARGE DISCHARGE SYSTEM ACD-M01A, ASKA Electronic Co., Ltd., Japan)、Bio-Logic公司標準型恆電位器/恆流器(VMP3，VSP，SP-150，HOKUTO

DENKO CORP., Japan)、及恆溫槽(LU-113, ESPEC CORP., Japan)進行。

【0308】

<調節、及涓流充電前之電容之確認>

將於恆溫槽內(25℃)，以電流值0.2 C、CC-CV對硬幣型電池進行充電直至4.2 V後，以電流值0.2 C進行CC放電之步驟反覆4次(調節)。確認此時之第4次之放電容量，設為涓流充電前之電容。將結果示於表1。將該涓流充電前之電容設為下述之容量維持率之基準值。此處，「CC」意指恆定電流(Constant Current)，「CV」意指恆定電壓(Constant Voltage)，「CC-CV」意指恆定電流恆定電壓(以下，皆相同)。

【0309】

<涓流充電>

針對已確認涓流充電前之電容之硬幣型電池，於55℃下進行涓流充電。涓流充電係如上所述，為了彌補二次電池之自然放電而藉由微小電流連續地進行充電之操作。詳細而言，針對已確認涓流充電前之電容之硬幣型電池，在恆溫槽內(55℃)，於設為電流值0.2 C及電壓4.2 V之CC-CV之條件下進行7天涓流充電。

【0310】

<涓流充電後之殘存電容之確認>

針對上述實施過7天涓流充電之硬幣型電池，於25℃下以電流值0.2 C進行CC放電。將此時之放電容量確認為涓流充電後之殘存電容。將結果示於表1。

【0311】

<殘存之容量維持率>

將涓流充電後之殘存電容除以基準值(涓流充電前之電容，即以電流值0.2 C之第4次之放電容量)並乘以100而獲得之值設為殘存之容量維持率(%)。將結果示於表1。

【0312】 [表1]

	硬幣型電池		電壓4.2 V下之評價結果		
	聚合物 P 1	VC	涓流充電前之 電容[mAhg ⁻¹]	涓流充電後之殘 存電容[mAhg ⁻¹]	殘存之容量維持率 [%]
實施例1-1	有	有	162.3	151.8	93.5
比較例1-1	無	有	159.8	147.4	92.2
比較例1-2	有	無	162.5	145.9	89.7
比較例1-3	無	無	160.1	147.8	92.3

【0313】 如表1所示，包含聚合物P1及VC兩者之實施例1-1之硬幣型電池顯示93.5%之較高容量維持率。相對於此，可知不包含聚合物P1及VC中之任一者、或兩者皆不包含之比較例1-1～1-3之硬幣型電池之容量維持率降低。於實施例1-1與各比較例中，發現於7天之涓流充電中，容量維持率有1%以上之差。由此預測，在實用下經過數年後，容量維持率將表現出更大之差距。因此，可知聚合物P1及VC之組合對電池壽命之提高有較大幫助。

【0314】

[電壓4.3 V下之評價]

針對實施例1-1及比較例1-1～1-3中所製作之各硬幣型電池，分別實施電壓4.3 V下之評價。以下對內容進行詳細說明。其中，以下關於直流電阻之評價係針對實施例1-1、比較例1-1、及比較例1-3中所製作之各硬幣型電池進行。再者，電壓4.3 V下之評價係使用與電壓4.2 V下之評價中所使用之裝置相同之裝置進行。

【0315】

<調節、及涓流充電前之容量維持率之確認>

將於恆溫槽內(25℃)，以電流值0.2 C、CC-CV對硬幣型電池進行充電直至4.3 V後，以電流值0.2 C進行CC放電之步驟反覆4次(調節)。將此時之第4次的放電容量設為下述之各容量維持率之基準值。其後，以電流值0.2 C、CC-CV進行充電直至4.3 V後，以電流值1 C進行CC放電，再次以電流值0.2 C、CC-CV進行充電直至4.3 V後，以電流值2 C進行CC放電。將上述以電流值1 C進行CC放電時之放電容量除以上述「第4次之放電容量」並乘以100而獲得之值設為涓流充電前之1 C的容量維持率(%)。將結果示於表2。又，將上述以電流值2 C進行CC放電時之放電容量除以上述「第4次之放電容量」並乘以100而獲得之值設為涓流充電前之2 C的容量維持率(%)。將結果示於表2。再者，於表2中，為了對比，亦將「第4次之放電容量」(基準值)除以「第4次之放電容量」(基準值)並乘以100而獲得之值(即，100%)表示為涓流充電前之0.2 C的容量維持率(%)。

【0316】

<涓流充電前之直流電阻測定>

其次，針對進行過涓流充電前之容量維持率的確認之硬幣型電池，進行涓流充電前之直流電阻測定。以下之操作係於恆溫槽內(25℃)進行。詳細而言，首先將進行過涓流充電前之容量維持率的確認之硬幣型電池的SOC(State of Charge，荷電狀態)調整為50%。其次，針對該SOC50%之硬幣型電池，依序實施以電流值0.2 C之CC10 s放電；以電流值0.2 C之CC-CV10 s充電；以電流值1 C之CC10 s放電；以電流值1 C之CC-CV10 s充電；以電流值2 C之CC10 s放電；

以電流值2 C之CC-CV10 s充電；以電流值5 C之CC10 s放電；及以電流值5 C之CC-CV10 s充電。此處，所謂「CC10 s放電」，意指10秒鐘之CC放電，所謂「CC-CV10 s充電」，意指10秒鐘之CC-CV充電(以下係相同)。其次，對上述之各充電電流中之電流(以下，亦稱為「休止電流」)與放電開始後第10秒鐘之電壓(以下，亦稱為「休止電壓」)的關係進行繪圖，根據此點所獲得直線之斜率求出直流電阻。將所獲得之結果示於表3。

【0317】

<涓流充電>

針對已確認涓流充電前之電容之硬幣型電池，在恆溫槽內(55℃)，於電流值設為0.2 C及電壓設為4.3 V之CC-CV條件下進行7天涓流充電。

【0318】

<涓流充電後之容量維持率之確認>

針對上述實施過7天涓流充電之硬幣型電池，於25℃下以電流值0.2 C進行CC放電。將此時之放電容量確認為涓流充電後之殘存電容。其後，以電流值0.2 C、CC-CV進行充電直至4.3 V後，以電流值1 C進行CC放電，再次以電流值0.2 C、CC-CV進行充電直至4.3 V後，以電流值2 C進行CC放電。將上述涓流充電後之殘存電容除以基準值(0.2 C第4次之放電容量)並乘以100而獲得之值設為涓流充電後之殘存容量維持率(%)。將上述以電流值1 C之放電容量除以上述基準值並乘以100而獲得之值設為涓流充電後之1 C的容量維持率(%)。將上述以電流值2 C之放電容量除以上述基準值並乘以100而獲得之值設為涓流充電後之2 C的容量維持率(%)。將以上之

結果示於表2。

【0319】

<涓流充電後之直流電阻測定>

針對已確認涓流充電後之容量維持率之硬幣型電池，以與涓流充電前測定直流電阻相同之方式對涓流充電後之直流電阻進行測定。將結果示於表3。

【0320】

<基於涓流充電之直流電阻變化率>

根據下述式，求出基於涓流充電之直流電阻變化率。將結果示於表3。直流電阻變化率(%)=((涓流充電後之直流電阻－涓流充電前之直流電阻)/涓流充電前之直流電阻)×100

【0321】 [表2]

	硬幣型電池		電壓4.3 V下之評價結果					
	聚合物P 1	VC	容量維持率(%)					
			涓流充電前			涓流充電後		
			0.2 C	1 C	2 C	殘存	1 C	2 C
實施例1-1	有	有	100	93	78	96	88	48
比較例1-1	無	有	100	93	83	94	83	43
比較例1-2	有	無	100	93	76	95	78	48
比較例1-3	無	無	100	93	81	95	75	40

【0322】 如表2所示，與電壓4.2 V下之評價同樣地，於電壓4.3 V下之評價中，包含聚合物P1及VC之實施例1-1之硬幣型電池即便於涓流充電後亦顯示96%之較高的殘存容量維持率。相對於此，可知不包含聚合物P1及VC中之任一者、或兩者皆不包含之比較例1-1～1-3之硬幣型電池的殘存之容量維持率降低。進而，包含聚合物P1及VC之實施例1-1之硬幣型電池，其涓流充電後之1 C的容量維持率顯示88%之較高值。相對於此，可知不包含聚合物P1及VC中之任

一者、或兩者皆不包含之比較例1-1～1-3之硬幣型電池，其涓流充電後之1 C之容量維持率較低。根據以上情況可知，藉由將聚合物P1與VC進行組合，可提高涓流充電後之容量維持率、及可提高電池壽命。

【0323】 [表3]

	硬幣型電池		電壓4.3 V下之評價結果		
	聚合物P 1	VC	直流電阻[Ω]		直流電阻變化率 (%)
			涓流充電前	涓流充電後	
實施例1-1	有	有	17	23	36
比較例1-1	無	有	14	24	71
比較例1-3	無	無	15	22	47

【0324】 如表3所示，與不包含聚合物P1及VC兩者之比較例1-3之硬幣型電池進行比較，不包含聚合物P1而包含VC之比較例1-1之硬幣型電池之直流電阻變化率上升至71%。如上所述，若僅添加VC，則發現直流電阻增大。相對於比較例1-1之硬幣型電池，包含聚合物P1及VC兩者之實施例1-1之硬幣型電池可將直流電阻變化率抑制到36%。根據以上情況，確認到預期外之如下效果：藉由將聚合物P1及VC進行組合，而抑制涓流充電後之直流電阻。

【0325】

[實施例1-2]

於非水電解液之製備中，使用碳酸乙烯伸乙酯(VEC)代替VC，除此以外，以與實施例1-1相同之方式製作硬幣型電池。VEC係作為添加劑(X)之具有碳-碳不飽和鍵的碳酸酯化合物之一例。

[比較例1-4]

於正極之製作中，不使用聚合物P1溶液，除此以外，以與實施例1-2相同之方式製作硬幣型電池。

[實施例1-3]

於非水電解液之製備中，使用4-氟碳酸伸乙酯(FEC)代替VC，除此以外，以與實施例1-1相同之方式製作硬幣型電池。FEC係作為添加劑(X)之具有鹵素原子且不具有碳-碳不飽和鍵的碳酸酯化合物之一例。

[比較例1-5]

於正極之製作中，不使用聚合物P1溶液，除此以外，以與實施例1-3相同之方式製作硬幣型電池。

【0326】針對實施例1-2、比較例1-4、實施例1-3、及比較例1-5之硬幣型電池，分別以與實施例1-1相同之方式實施「電壓4.3 V下之評價」中之關於直流電阻之評價。將結果示於表4及表5。

【0327】 [表4]

	硬幣型電池		電壓4.3 V下之評價結果		
	聚合物P 1	VEC	直流電阻[Ω]		直流電阻變化率 (%)
			涓流充電前	涓流充電後	
實施例1-2	有	有	17	23	36
比較例1-4	無	有	18	26	44
比較例1-3	無	無	15	22	47

【0328】 [表5]

	硬幣型電池		電壓4.3 V下之評價結果		
	聚合物P 1	FEC	直流電阻[Ω]		直流電阻變化率 (%)
			涓流充電前	涓流充電後	
實施例1-3	有	有	15	21	40
比較例1-5	無	有	16	24	50
比較例1-3	無	無	15	22	47

【0329】 如表4所示，於聚合物P1及VEC之組合中，確認到抑制涓流充電後之直流電阻之效果。如表5所示，於聚合物P1及FEC之組合中，確認到抑制涓流充電後之直流電阻之效果。

【 0330】

[比[R1/R0]之測定]

針對實施例 1-1 及比較例 1-1 中所製作之硬幣型電池，分別自 30℃ 以 4℃/min 進行升溫直至 165℃，於升溫之過程中連續地對 1 kHz 下之電池電阻進行測定。該期間，讀取 30℃ 下之電池電阻值 R0 及 150℃ 下之電池電阻值 R1 而求出上述比 [R1/R0]。將結果示於表 6。

【 0331】 [表 6]

	硬幣型電池		電壓 4.3 V 下之評價結果		
	聚合物 P1	VC	直流電阻[Ω]		比 [R1/R0]
			R0(30℃)	R1(150℃)	
實施例 1-1	有	有	0.453	2.656	5.9
比較例 1-1	無	有	0.336	1.251	3.7

【 0332】 如表 6 所示，包含聚合物 P1 及 VC 之實施例 1-1 之硬幣型電池滿足比 [R1/R0] 為 3.8 以上。

【 0333】

[實施例 2-1]

將非水電解液的製備所使用之作為添加劑(X)之 VC(添加量 2 wt%)，變更為作為添加劑(X)之二氟雙(草酸)磷酸鋰(以下，稱為「LiFOP」)(添加量 0.5 wt%)，除此以外，以與實施例 1-1 相同之方式製作硬幣型電池。針對所獲得之硬幣型電池，進行與實施例 1-1 中之「電壓 4.3 V 下之評價」相同之評價。將結果示於表 7 及表 8。再者，LiFOP 係作為添加劑(X)之鹼金屬鹽之一例。

【 0334】

[實施例 2-2]

將作為添加劑(X)之 LiFOP(添加量 0.5 wt%)變更為作為添加劑(X)之雙(草酸)硼酸鋰(以下，稱為「LiBOB」)(添加量 0.5 wt%)，除

此以外，以與實施例2-1相同之方式製作硬幣型電池。針對所獲得之硬幣型電池，進行與實施例2-1中之「電壓4.3 V下之評價」中關於直流電阻之評價相同的評價。將結果示於表9。再者，LiBOB係作為添加劑(X)之鹼金屬鹽之一例。

【0335】

[比較例2-1]

於正極之製作中，不使用聚合物P1溶液，除此以外，進行與實施例2-1相同之操作。將結果示於表7及表8。

【0336】

[比較例2-2]

於正極之製作中，不使用聚合物P1溶液，且於非水電解液之製備中，不使用LiFOP，除此以外，進行與實施例2-1相同之操作。將結果示於表7及表8。

【0337】

[比較例2-3]

於非水電解液之製備中，不使用LiFOP，除此以外，進行與實施例2-1相同之操作。將結果示於表7及表8。

【0338】

[比較例2-4]

於正極之製作中，不使用聚合物P1溶液，除此以外，進行與實施例2-2相同之操作。將結果示於表9。

【0339】[表7]

	硬幣型電池		電壓4.3 V下之評價結果					
	聚合物P 1	LiFOP	容量維持率(%)					
			涓流充電前			涓流充電後		
			0.2 C	1 C	2 C	殘存	1 C	2 C
實施例2-1	有	有	100	93	78	94	82	57
比較例2-1	無	有	100	94	85	92	69	37
比較例2-2	無	無	100	93	82	90	64	32
比較例2-3	有	無	100	93	76	92	75	45

【0340】如表7所示，包含聚合物P1及LiFOP兩者之實施例2-1的硬幣型電池之涓流充電後的容量維持率(殘存、1 C、2 C)較高。相對於此，不包含聚合物P1而包含LiFOP之比較例2-1之硬幣型電池、包含聚合物P1而不包含LiFOP之比較例2-3之硬幣型電池、及不包含聚合物P1及LiFOP兩者之比較例2-2之硬幣型電池其涓流充電後的容量維持率均低於實施例2-1。根據以上情況可知，藉由聚合物P1與LiFOP之組合而獲得涓流充電後的容量維持率之改善效果。

【0341】[表8]

	硬幣型電池		電壓4.3 V下之評價結果		
	聚合物P 1	LiFOP	直流電阻[Ω]		直流電阻變化率 (%)
			涓流充電前	涓流充電後	
實施例2-1	有	有	15.0	18.0	20.0
比較例2-1	無	有	14.7	19.9	35.4
比較例2-2	無	無	14.8	22.3	50.7
比較例2-3	有	無	16.6	22.2	33.7

【0342】如表8所示，包含聚合物P1及LiFOP兩者之實施例2-1的硬幣型電池之涓流充電後的直流電阻變化率較低。相對於此，不包含聚合物P1而包含LiFOP之比較例2-1之硬幣型電池、包含聚合物P1而不包含LiFOP之比較例2-3之硬幣型電池、及不包含聚合物P1及LiFOP兩者之比較例2-2之硬幣型電池其涓流充電後的直流電阻

變化率的均高於實施例2-1之硬幣型電池。根據以上情況可知，藉由組合聚合物P1及LiFOP，而獲得抑制涓流充電後之直流電阻變化率之效果，即抑制由涓流充電引起之電池電阻的變化之效果。

【0343】[表9]

	硬幣型電池		電壓4.3 V下之評價結果		
	聚合物P1	LiBOB	直流電阻[Ω]		直流電阻變化率(%)
			涓流充電前	涓流充電後	
實施例2-2	有	有	16.4	19.6	19.5
比較例2-4	無	有	15.0	21.2	41.3
比較例2-2	無	無	14.8	22.3	50.7
比較例2-3	有	無	16.6	22.2	33.7

【0344】如表9所示，包含聚合物P1及LiBOB兩者之實施例2-2的硬幣型電池之涓流充電後的直流電阻變化率較低。相對於此，不包含聚合物P1而包含LiBOB之比較例2-4之硬幣型電池、包含聚合物P1而不包含LiBOB之比較例2-3之硬幣型電池、及不包含聚合物P1及LiBOB兩者之比較例2-2之硬幣型電池其涓流充電後的直流電阻變化率均高於實施例2-2之硬幣型電池。根據以上情況可知，藉由組合聚合物P1及LiBOB，而獲得抑制涓流充電後之直流電阻變化率之效果，即抑制由涓流充電引起之電池電阻的變化之效果。

【0345】

[實施例2-3]

將作為添加劑(X)之LiFOP(添加量0.5 wt%)變更為作為添加劑(X)之二氟磷酸鋰(以下，稱為「LiDFP」)(添加量0.5 wt%)，除此以外，以與實施例2-1相同之方式製作硬幣型電池。針對所獲得之硬幣型電池，進行與實施例2-1中之「電壓4.3 V下之評價」中關於直流電阻之評價相同的評價。將結果示於表10。

[比較例2-5]

於正極之製作中，不使用聚合物P1溶液，除此以外，進行與實施例2-3相同之操作。將結果示於表10。

【0346】 [表10]

	硬幣型電池		電壓4.3 V下之評價結果		
	聚合物P1	LiDFP	直流電阻[Ω]		直流電阻變化率(%)
			涓流充電前	涓流充電後	
實施例2-3	有	有	16.0	16.0	0.0
比較例2-5	無	有	14.0	18.0	29.0
比較例2-2	無	無	14.8	22.3	50.7
比較例2-3	有	無	16.6	22.2	33.7

【0347】 如表10所示，於聚合物P1與LiDFP之組合中，確認到抑制由涓流充電引起之電池電阻的變化之效果。

【0348】

[實施例2-4]

將作為添加劑(X)之LiFOP(添加量0.5 wt%)變更為作為添加劑(X)之四氟硼酸鋰(以下，稱為「LiBF₄」)(添加量0.5 wt%)，除此以外，以與實施例1-1相同之方式製作硬幣型電池。針對所獲得之硬幣型電池，進行與實施例1-1中之「電壓4.3 V下之評價」相同之評價。將結果示於表11及表12。

[比較例2-6]

於正極之製作中，不使用聚合物P1溶液，除此以外，進行與實施例2-4相同之操作。將結果示於表11及表12。

【0349】 [表11]

	硬幣型電池		電壓4.3 V下之評價結果					
	聚合物P 1	LiBF ₄	容量維持率(%)					
			涓流充電前			涓流充電後		
			0.2 C	1 C	2 C	殘存	1 C	2 C
實施例2-4	有	有	100	93	87	89	87	74
比較例2-6	無	有	100	93	87	89	83	64
比較例2-2	無	無	100	93	82	90	64	32
比較例2-3	有	無	100	93	76	92	75	45

【0350】 [表12]

	硬幣型電池		電壓4.3 V下之評價結果		
	聚合物P 1	LiBF ₄	直流電阻[Ω]		直流電阻變化率(%)
			涓流充電前	涓流充電後	
實施例2-4	有	有	15.0	18.0	20.0
比較例2-6	無	有	16.0	20.0	25.0
比較例2-2	無	無	14.8	22.3	50.7
比較例2-3	有	無	16.6	22.2	33.7

【0351】 如表11及表12所示，於聚合物P1及LiBF₄之組合中，確認到涓流充電後之容量維持率之改善效果、及抑制由涓流充電引起之電池電阻的變化之效果。

【0352】

[實施例3-1]

將非水電解液的製備所使用之作為添加劑(X)之VC(添加量2 wt%)變更為作為添加劑(X)之1,3-丙烷磺內酯(以下，稱為「PS」)(添加量0.5 wt%)，除此以外，以與實施例1-1相同之方式製作硬幣型電池。針對所獲得之硬幣型電池，進行與實施例1-1中之「電壓4.3 V下之評價」相同之評價。將結果示於表13及表14。再者，PS係作為添加劑(X)之磺酸酯之一例。

【0353】

[比較例3-1]

於正極之製作中，不使用聚合物P1溶液，除此以外，進行與實施例3-1相同之操作。將結果示於表13及表14。

【0354】

[比較例3-2]

於正極之製作中，不使用聚合物P1溶液，且於非水電解液之製備中，不使用PS，除此以外，進行與實施例3-1相同之操作。將結果示於表13及表14。

【0355】

[比較例3-3]

於非水電解液之製備中，不使用PS，除此以外，進行與實施例3-1相同之操作。將結果示於表13及表14。

【0356】 [表13]

	硬幣型電池		電壓4.3 V下之評價結果					
	聚合物P 1	PS	容量維持率(%)					
			涓流充電前			涓流充電後		
			0.2 C	1 C	2 C	殘存	1 C	2 C
實施例3-1	有	有	100	93	76	93	77	48
比較例3-1	無	有	100	94	85	91	61	27
比較例3-2	無	無	100	93	82	90	64	32
比較例3-3	有	無	100	93	76	92	75	45

【0357】 如表13所示，包含聚合物P1及PS兩者之實施例3-1的硬幣型電池之涓流充電後的容量維持率(殘存、1 C、2 C)較高。相對於此，不包含聚合物P1而包含PS之比較例3-1之硬幣型電池、包含聚合物P1而不包含PS之比較例3-3之硬幣型電池、及不包含聚合物P1及PS兩者之比較例3-2之硬幣型電池其涓流充電後的容量維持率均低於實施例3-1。根據以上情況可知，藉由聚合物P1與PS之組

合，而獲得涓流充電後之容量維持率之改善效果。

【0358】 [表14]

	硬幣型電池		電壓4.3 V下之評價結果		
	聚合物 P 1	PS	直流電阻[Ω]		直流電阻變化率 (%)
			涓流充電前	涓流充電後	
實施例3-1	有	有	16.2	20.5	26.5
比較例3-1	無	有	15.5	20.7	33.5
比較例3-2	無	無	14.8	22.3	50.7
比較例3-3	有	無	16.6	22.2	33.7

【0359】 如表14所示，包含聚合物P1及PS兩者之實施例3-1的硬幣型電池之涓流充電後的直流電阻變化率較低。相對於此，不包含聚合物P1而包含PS之比較例3-1之硬幣型電池、包含聚合物P1而不包含PS之比較例3-3之硬幣型電池、及不包含聚合物P1及PS兩者之比較例3-2之硬幣型電池其涓流充電後的直流電阻變化率均高於實施例3-1之硬幣型電池。根據以上情況可知，藉由聚合物P1與PS之組合，獲得抑制涓流充電後之直流電阻變化率之效果，即抑制由涓流充電引起之電池電阻的變化之效果。

【0360】

[實施例3-2]

將非水電解液的製備中所使用之作為添加劑(X)之VC(添加量2 wt%)變更為作為添加劑(X)之亞甲基甲烷二磺酸酯(以下稱為「MMDS」)(添加量0.5 wt%)，除此以外，以與實施例1-1相同之方式製作硬幣型電池。針對所獲得之硬幣型電池，進行與實施例1-1中之「電壓4.3 V下之評價」中關於直流電阻之評價相同的評價。將結果示於表15。再者，MMDS係作為添加劑(X)之磺酸酯之一例。

[比較例3-4]

於正極之製作中，不使用聚合物P1溶液，除此以外，進行與實施例3-2相同之操作。將結果示於表15。

【0361】 [表15]

	硬幣型電池		電壓4.3 V下之評價結果		
	聚合物P 1	MMDS	直流電阻[Ω]		直流電阻變化率 (%)
			涓流充電前	涓流充電後	
實施例3-2	有	有	16.0	16.0	0.0
比較例3-4	無	有	15.0	15.0	0.0
比較例3-2	無	無	14.8	22.3	50.7
比較例3-3	有	無	16.6	22.2	33.7

【0362】 如表15所示，於聚合物P1與MMDS之組合中，確認到抑制由涓流充電引起之電池電阻的變化之效果。

【0363】

[實施例3-3]

將非水電解液的製備所使用之作為添加劑(X)之VC(添加量2 wt%)變更為作為添加劑(X)之1,3-丙烯磺內酯(以下稱為「PRS」)(添加量0.5 wt%)，除此以外，以與實施例1-1相同之方式製作硬幣型電池。針對所獲得之硬幣型電池，進行與實施例1-1中之「電壓4.3 V下之評價」相同之評價。將結果示於表16及表17。再者，PRS係作為添加劑(X)之磺酸酯之一例。

[比較例3-5]

於正極之製作中，不使用聚合物P1溶液，除此以外，進行與實施例3-3相同之操作。將結果示於表16及表17。

【0364】[表16]

	硬幣型電池		電壓4.3 V下之評價結果					
	聚合物P1	PRS	容量維持率(%)					
			涓流充電前			涓流充電後		
			0.2 C	1 C	2 C	殘存	1 C	2 C
實施例3-3	有	有	100	93	86	95	91	79
比較例3-5	無	有	100	94	85	94	90	74
比較例3-2	無	無	100	93	82	90	64	32
比較例3-3	有	無	100	93	76	92	75	45

【0365】[表17]

	硬幣型電池		電壓4.3 V下之評價結果		
	聚合物P1	PRS	直流電阻[Ω]		直流電阻變化率(%)
			涓流充電前	涓流充電後	
實施例3-3	有	有	18.0	18.0	0.0
比較例3-5	無	有	18.0	18.0	0.0
比較例3-2	無	無	14.8	22.3	50.7
比較例3-3	有	無	16.6	22.2	33.7

【0366】如表16所示，於聚合物P1與PRS之組合中，確認到涓流充電後之容量維持率之改善效果。如表17所示，於聚合物P1與PRS之組合中，確認到抑制由涓流充電引起之電池電阻的變化之效果。

【0367】

[實施例3-4]

將非水電解液的製備所使用之作為添加劑(X)之VC(添加量2 wt%)變更為作為添加劑(X)之4,4'-雙(2-側氧基-1,3,2-二氧硫雜環戊烷)(以下稱為「HT-7986」)(添加量0.5 wt%)，除此以外，以與實施例1-1相同之方式製作硬幣型電池。針對所獲得之硬幣型電池，進行與實施例1-1中之「電壓4.3 V下之評價」相同之評價。將結果示於表18及表19。再者，HT-7986係作為添加劑(X)之磺酸酯之一例。

[比較例3-6]

於正極之製作中，不使用聚合物P1溶液，除此以外，進行與實施例3-4相同之操作。將結果示於表18及表19。

【0368】 [表18]

	硬幣型電池		電壓4.3 V下之評價結果					
	聚合物P1	HT-7986	容量維持率(%)					
			涓流充電前			涓流充電後		
			0.2 C	1 C	2 C	殘存	1 C	2 C
實施例3-4	有	有	100	93	87	95	69	44
比較例3-6	無	有	100	93	86	93	63	22
比較例3-2	無	無	100	93	82	90	64	32
比較例3-3	有	無	100	93	76	92	75	45

【0369】 [表19]

	硬幣型電池		電壓4.3 V下之評價結果		
	聚合物P1	HT-7986	直流電阻[Ω]		直流電阻變化率(%)
			涓流充電前	涓流充電後	
實施例3-4	有	有	16.0	18.0	12.5
比較例3-6	無	有	16.0	22.0	37.5
比較例3-2	無	無	14.8	22.3	50.7
比較例3-3	有	無	16.6	22.2	33.7

【0370】 如表18所示，於聚合物P1與HT-7986之組合中，確認到涓流充電後之容量維持率之改善效果。又，如表19所示，於聚合物P1與HT-7986之組合中，確認到抑制由涓流充電引起之電池電阻的變化之效果。

【0371】

[實施例3-5]

將非水電解液的製備所使用之作為添加劑(X)之VC(添加量2 wt%)變更為作為添加劑(X)之4-丙基-1,3,2-二氧硫雜環戊烷-2,2-二氧化物(以下稱為「PEGLST」)(添加量0.5 wt%)，除此以外，以與實施例1-1相同之方式製作硬幣型電池。針對所獲得之硬幣型電

池，進行與實施例1-1中之「電壓4.3 V下之評價」相同之評價。將結果示於表20及表21。再者，PEGLST係作為添加劑(X)之磺酸酯之一例。

[比較例3-7]

於正極之製作中，不使用聚合物P1溶液，除此以外，進行與實施例3-5相同之操作。將結果示於表20及表21。

【0372】 [表20]

	硬幣型電池		電壓4.3 V下之評價結果					
	聚合物P1	PEGLST	容量維持率(%)					
			涓流充電前			涓流充電後		
			0.2 C	1 C	2 C	殘存	1 C	2 C
實施例3-5	有	有	100	93	86	93	64	35
比較例3-7	無	有	100	93	87	89	31	9
比較例3-2	無	無	100	93	82	90	64	32
比較例3-3	有	無	100	93	76	92	75	45

【0373】 [表21]

	硬幣型電池		電壓4.3 V下之評價結果		
	聚合物P1	PEGLST	直流電阻[Ω]		直流電阻變化率(%)
			涓流充電前	涓流充電後	
實施例3-5	有	有	17.0	21.0	23.5
比較例3-7	無	有	17.0	25.0	47.1
比較例3-2	無	無	14.8	22.3	50.7
比較例3-3	有	無	16.6	22.2	33.7

【0374】 如表20所示，於聚合物P1與PEGLST之組合中，確認到涓流充電後之容量維持率之改善效果。如表21所示，於聚合物P1與PEGLST之組合中，確認到抑制由涓流充電引起之電池電阻的變化之效果。

【0375】

[實施例4-1]

將非水電解液的製備所使用之作為添加劑(X)之VC(添加量2 wt%)變更為作為添加劑(X)之己二腈(以下稱為「ADPN」)(添加量0.5 wt%)，除此以外，以與實施例1-1相同之方式製作硬幣型電池。針對所獲得之硬幣型電池，進行與實施例1-1中之「電壓4.3 V下之評價」相同之評價。將結果示於表22及表23。再者，ADPN係作為添加劑(X)之腈化合物之一例。

[比較例4-1]

於正極之製作中，不使用聚合物P1溶液，除此以外，進行與實施例4-1相同之操作。將結果示於表22及表23。

[比較例4-2]

於正極之製作中，不使用聚合物P1溶液，且於非水電解液之製備中不使用ADPN，除此以外，進行與實施例4-1相同之操作。將結果示於表22及表23。

[比較例4-3]

於非水電解液之製備中，不使用ADPN，除此以外，進行與實施例4-1相同之操作。將結果示於表22及表23。

【0376】 [表22]

	硬幣型電池		電壓4.3 V下之評價結果					
	聚合物P1	ADPN	容量維持率(%)					
			涓流充電前			涓流充電後		
			0.2 C	1 C	2 C	殘存	1 C	2 C
實施例4-1	有	有	100	93	77	93	88	60
比較例4-1	無	有	100	94	81	92	70	38
比較例4-2	無	無	100	93	82	90	64	32
比較例4-3	有	無	100	93	76	92	75	45

【0377】 [表 23]

	硬幣型電池		電壓4.3 V下之評價結果		
	聚合物P1	ADPN	直流電阻[Ω]		直流電阻變化率(%)
			涓流充電前	涓流充電後	
實施例4-1	有	有	16.0	20.0	25.0
比較例4-1	無	有	17.0	27.0	58.8
比較例4-2	無	無	14.8	22.3	50.7
比較例4-3	有	無	16.6	22.2	33.7

【0378】 如表22所示，於聚合物P1與ADPN之組合中，確認到涓流充電後之容量維持率之改善效果。又，如表23所示，於聚合物P1與ADPN之組合中，確認到抑制由涓流充電引起之電池電阻的變化之效果。

【0379】

[實施例5-1]

將非水電解液的製備所使用之作為添加劑(X)之VC(添加量2 wt%)變更為作為添加劑(X)之鄰氟甲苯(以下稱為「OFT」)(添加量0.5 wt%)，除此以外，以與實施例1-1相同之方式製作硬幣型電池。針對所獲得之硬幣型電池，進行與實施例1-1中之「電壓4.3 V下之評價」中關於直流電阻之評價相同的評價。將結果示於表24。再者，OFT係作為添加劑(X)之經選自由鹵素原子、烷基、鹵化烷基、烷氧基、鹵化烷氧基、芳基、及鹵化芳基所組成之群組中的至少1種取代基取代之芳香族烴化合物的一例。

[比較例5-1]

於正極之製作中，不使用聚合物P1溶液，除此以外，進行與實施例5-1相同之操作。將結果示於表24。

[比較例5-2]

於正極之製作中，不使用聚合物P1溶液，且於非水電解液之製備中，不使用OFT，除此以外，進行與實施例5-1相同之操作。將結果示於表24。

[比較例5-3]

於非水電解液之製備中，不使用OFT，除此以外，進行與實施例5-1相同之操作。將結果示於表24。

【0380】 [表24]

	硬幣型電池		電壓4.3 V下之評價結果		
	聚合物P1	OFT	直流電阻[Ω]		直流電阻變化率 (%)
			涓流充電前	涓流充電後	
實施例5-1	有	有	16.0	18.0	12.5
比較例5-1	無	有	16.0	27.0	68.8
比較例5-2	無	無	14.8	22.3	50.7
比較例5-3	有	無	16.6	22.2	33.7

【0381】 如表24所示，於聚合物P1與OFT之組合中，確認到抑制由涓流充電引起之電池電阻的變化之效果。

【0382】

[實施例5-2]

將非水電解液的製備所使用之作為添加劑(X)之VC(添加量2 wt%)變更為作為添加劑(X)之鄰氯甲苯(以下稱為「OCT」)(添加量0.5 wt%)，除此以外，以與實施例1-1相同之方式製作硬幣型電池。針對所獲得之硬幣型電池，進行與實施例1-1中之「電壓4.3 V下之評價」相同之評價。將結果示於表25。再者，OCT係作為添加劑(X)之經選自由鹵素原子、烷基、鹵化烷基、烷氧基、鹵化烷氧基、芳基、及鹵化芳基所組成之群組中的至少1種取代基取代之芳香族烴化合物的一例。

[比較例5-4]

於正極之製作中，不使用聚合物P1溶液，除此以外，進行與實施例5-1相同之操作。將結果示於表25。

【0383】 [表25]

	硬幣型電池		電壓4.3 V下之評價結果		
	聚合物P 1	OCT	直流電阻[Ω]		直流電阻變化率(%)
			涓流充電前	涓流充電後	
實施例5-2	有	有	16.0	18.0	12.5
比較例5-4	無	有	19.0	26.0	36.8
比較例5-2	無	無	14.8	22.3	50.7
比較例5-3	有	無	16.6	22.2	33.7

【0384】 如表25所示，於聚合物P1與OCT之組合中，確認到抑制由涓流充電引起之電池電阻的變化之效果。

【0385】

[實施例5-3]

將非水電解液的製備所使用之作為添加劑(X)之VC(添加量2 wt%)變更為作為添加劑(X)之1,3-二噁烷(以下稱為「13DOX」)(添加量0.5 wt%)，除此以外，以與實施例1-1相同之方式製作硬幣型電池。針對所獲得之硬幣型電池，進行與實施例1-1中之「電壓4.3 V下之評價」相同之評價。將結果示於表26。再者，13DOX係作為添加劑(X)之二噁烷化合物之一例。

[比較例5-5]

於正極之製作中，不使用聚合物P1溶液，除此以外，進行與實施例5-3相同之操作。將結果示於表26。

【0386】 [表26]

	硬幣型電池		電壓4.3 V下之評價結果		
	聚合物P1	13DOX	直流電阻[Ω]		直流電阻變化率 (%)
			涓流充電前	涓流充電後	
實施例5-3	有	有	17.0	22.0	29.4
比較例5-5	無	有	17.0	31.0	82.4
比較例5-2	無	無	14.8	22.3	50.7
比較例5-3	有	無	16.6	22.2	33.7

【0387】 如表26所示，於聚合物P1與13DOX之組合中，確認到抑制由涓流充電引起之電池電阻的變化之效果。

【0388】 日本專利申請 2014-215007、日本專利申請 2014-234052、日本專利申請 2014-234053、日本專利申請 2014-234054、及日本專利申請2014-234055之揭示係藉由參照其整體而被引入本說明書中。本說明書所記載的全部之文獻、日本專利申請、及技術標準以藉由參照上述文件具體且個別地被引入各文獻、日本專利申請、及技術標準之記載情況相同程度地，參照引入本說明書中。

【符號說明】

【0389】

- 1 圓盤狀正極
- 2 圓盤狀負極
- 3 正極罐
- 4 封口板
- 5 分隔件
- 6 墊片
- 7 分隔板
- 8 分隔板

申請專利範圍

1. 一種鋰二次電池，其係具備包含可吸藏、釋出鋰之正極活性物質之正極、包含可吸藏、釋出鋰之負極活性物質之負極、及非水電解液者；

上述正極及上述負極中之至少一者含有屬於化合物(A)與化合物(B)之反應生成物的聚合物；該化合物(A)為選自由胺化合物、醯胺化合物、醯亞胺化合物、馬來醯亞胺化合物及亞胺化合物所組成之群組中之至少1種化合物，該化合物(B)為一分子內具有2個以上之羰基的上述化合物(A)以外之化合物，

上述非水電解液含有添加劑(X)，該添加劑(X)為選自由具有碳-碳不飽和鍵之碳酸酯化合物；

具有鹵素原子且不具有碳-碳不飽和鍵之碳酸酯化合物；

鹼金屬鹽；

磺酸酯化合物；

硫酸酯化合物；

腈化合物；

二噁烷化合物；以及

經選自由鹵素原子、烷基、鹵化烷基、烷氧基、鹵化烷氧基、芳基、及鹵化芳基所組成之群組中的至少1種取代基取代之芳香族烴化合物；

所組成之群組中的至少1種化合物。

2. 如請求項1之鋰二次電池，其中，上述聚合物為上述馬來醯亞胺化合物與上述化合物(B)之反應生成物。

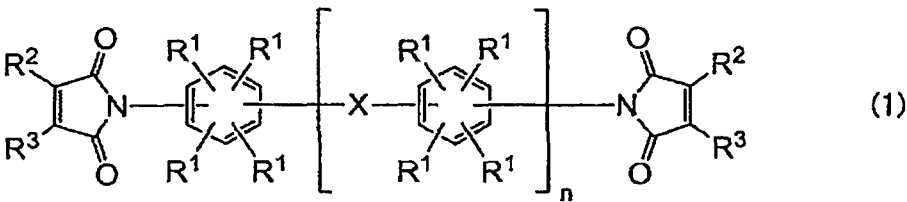
3. 如請求項1或2之鋰二次電池，其中，上述化合物(B)為選自由

巴比妥酸及其衍生物所組成之群組中之至少1種化合物。

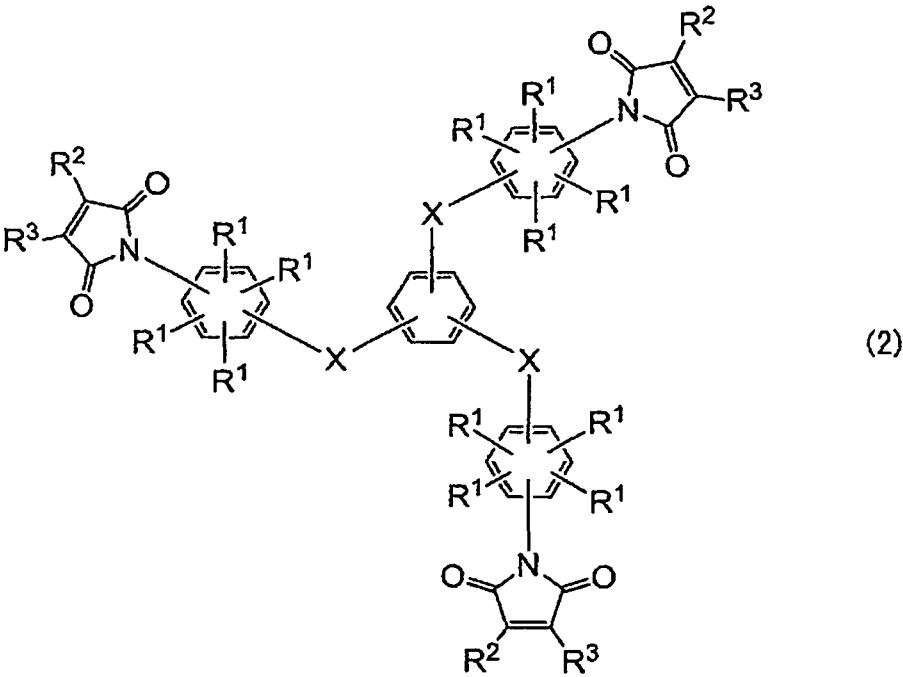
4. 如請求項1或2之鋰二次電池，其中，上述聚合物具有反應性雙鍵。

5. 如請求項1或2之鋰二次電池，其中，上述馬來醯亞胺化合物為選自由通式(1)~(4)中之任一者所表示的化合物所組成之群組中的至少1種化合物，

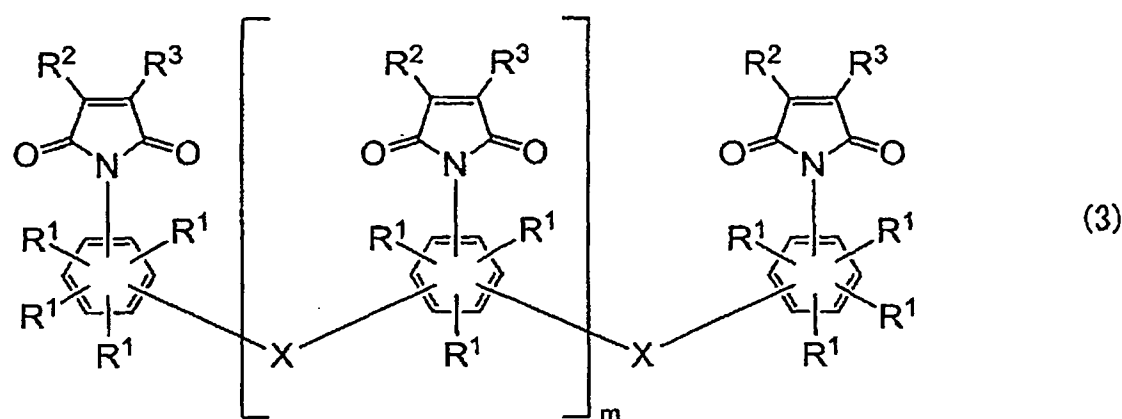
[化1]



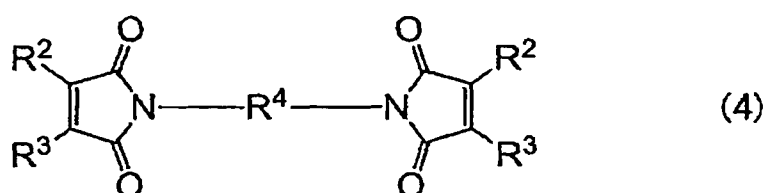
[化2]



[化3]



[化4]



[通式(1)中， n 為0以上之整數；

通式(3)中， m 表示1以上且1000以下之實數；

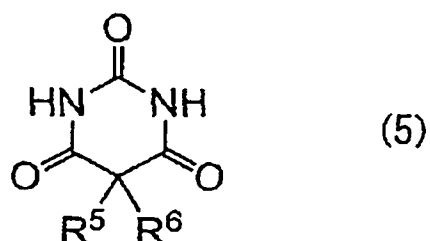
通式(1)~(3)中， X 表示 $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-CR=CR-$ (R 表示氫原子或烷基)、或單鍵；通式(1)~(3)中，一分子內存在數個 X 時，數個 X 可相同亦可不同；

通式(1)~(3)中， R^1 表示氫原子、鹵素原子或烴基；通式(1)~(3)中，存在於一分子內之數個 R^1 可相同亦可不同；通式(1)~(3)中， R^2 及 R^3 分別獨立地表示氫原子、鹵素原子或碳數1~3之烷基；

通式(4)中， R^4 表示可具有支鏈之碳數1~10之伸烷基、 $-NR^3-$ 、 $-C(O)CH_2-$ 、 $-CH_2OCH_2-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-O-$ 、 $-O-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S-S-$ 、 $-S(O)-$ 、 $-CH_2S(O)CH_2-$ 、或 $-SO_2-$ ；通式(4)中， R^2 及 R^3 分別獨立地表示氫原子、鹵素原子或碳數1~3之烷基]。

6. 如請求項3之鋰二次電池，其中，上述選自由巴比妥酸及其衍生物所組成之群組中之至少1種化合物為通式(5)所表示之化合物，

[化5]

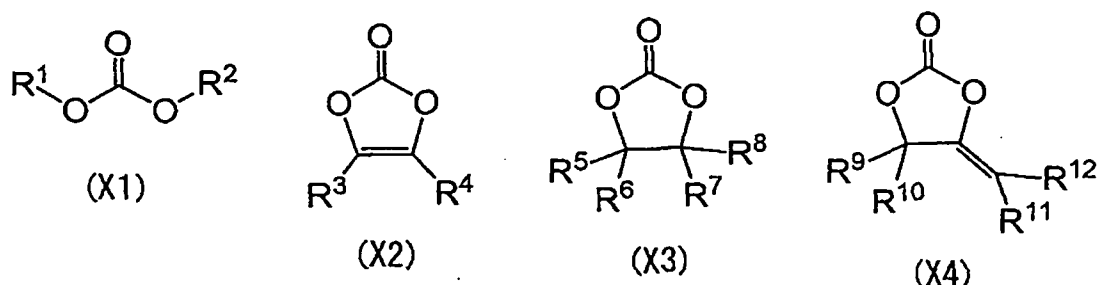


[通式(5)中， R^5 及 R^6 分別獨立地表示氫原子、甲基、乙基、苯基、異丙基、異丁基、異戊基或2-戊基]。

7. 如請求項1或2之鋰二次電池，其中，上述正極及上述負極中之至少一者包含含有上述聚合物之複合材料層，且上述複合材料層中之上述聚合物之含量為0.01質量%～5質量%。

8. 如請求項1或2之鋰二次電池，其中，上述具有碳-碳不飽和鍵之碳酸酯化合物為選自由通式(X1)所表示之鏈狀碳酸酯化合物、通式(X2)所表示之環狀碳酸酯化合物、通式(X3)所表示之環狀碳酸酯化合物、及通式(X4)所表示之環狀碳酸酯化合物所組成之群組中之至少1種，

[化6]



[通式(X1)中， R^1 及 R^2 分別獨立地表示碳數1～12之基，該碳數1～12之基亦可具有碳-碳不飽和鍵、醚鍵或碳-鹵素鍵； R^1 及 R^2 中之至少1者具有碳-碳不飽和鍵；

通式(X2)中， R^3 及 R^4 分別獨立地表示氫原子或碳數1～12之基，

該碳數1~12之基亦可具有碳-碳不飽和鍵、醚鍵或碳-鹵素鍵；

通式(X3)中， $R^5 \sim R^8$ 分別獨立地表示氫原子或碳數1~12之基，該碳數1~12之基亦可具有碳-碳不飽和鍵、醚鍵或碳-鹵素鍵； $R^5 \sim R^8$ 中之至少1者具有碳-碳不飽和鍵；亦可 R^5 或 R^6 與 R^7 或 R^8 成為一體，與各自所鍵結之碳原子一併形成苯環結構或環己基環結構；

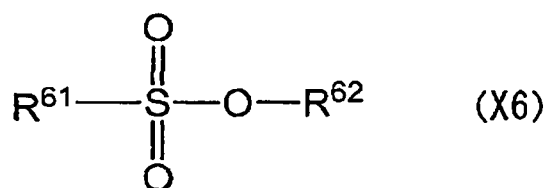
通式(X4)中， $R^9 \sim R^{12}$ 分別獨立地表示氫原子或碳數1~12之基，該碳數1~12之基亦可具有碳-碳不飽和鍵、醚鍵或碳-鹵素鍵]。

9. 如請求項1或2之鋰二次電池，其中，上述鹼金屬鹽為選自由單氟磷酸鹽、二氟磷酸鹽、草酸鹽、磺酸鹽、羧酸鹽、鹽亞胺鹽及甲基化物鹽所組成之群組中之至少1種。

10. 如請求項9之鋰二次電池，其中，上述鹼金屬鹽為選自由單氟磷酸鹽、二氟磷酸鹽、草酸鹽及氟磺酸鹽所組成之群組中之至少1種。

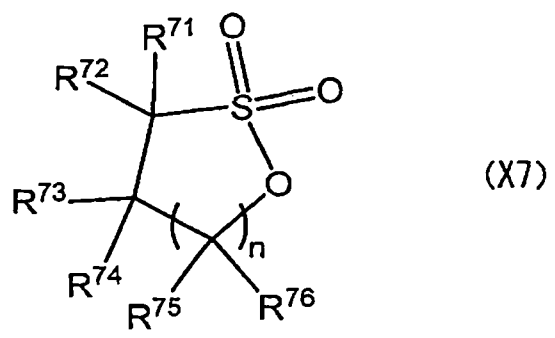
11. 如請求項1或2之鋰二次電池，其中，上述磺酸酯化合物為選自由通式(X6)所表示之鏈狀磺酸酯化合物、通式(X7)所表示之環狀磺酸酯化合物、通式(X8)所表示之環狀磺酸酯化合物、及通式(X9)所表示之二磺酸酯化合物所組成之群組中之至少1種化合物，

[化7]



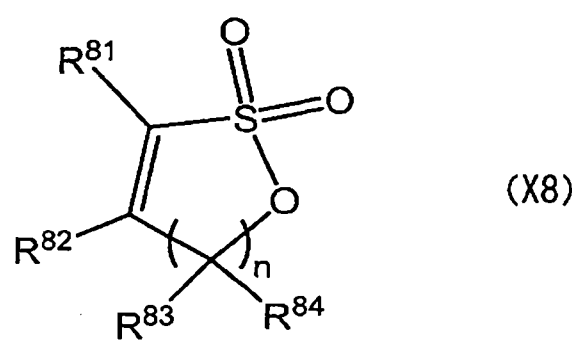
[通式(X6)中， R^{61} 及 R^{62} 分別獨立地表示碳數1~12之直鏈或支鏈之脂肪族烴基、碳數6~12之芳基、或碳數6~12之雜環基；任一種基均可經鹵素原子取代]

[化8]



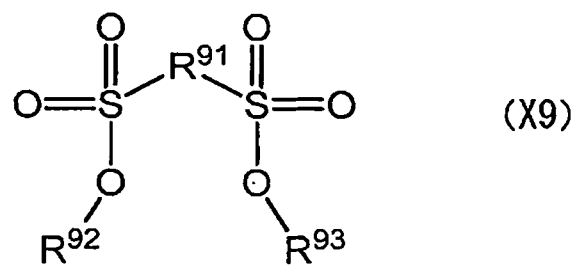
[通式(X7)中， $R^{71} \sim R^{76}$ 分別獨立地表示氫原子、鹵素原子、或碳數為1~6之烷基， n 為0~3之整數]

[化9]



[通式(X8)中， $R^{81} \sim R^{84}$ 分別獨立地表示氫原子、鹵素原子、或碳數為1~6之烷基， n 為0~3之整數]

[化10]



[通式(X9)中， R^{91} 表示碳數1~10之脂肪族烴基、或碳數1~3之鹵化伸烷基；

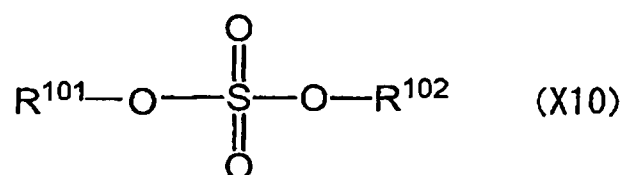
通式(X9)中， R^{92} 及 R^{93} 分別獨立地表示碳數1~6之烷基、或芳基，

或者

成為一體而表示碳數1~10之伸烷基、或1,2-伸苯基，上述1,2-伸苯基亦可經鹵素原子、碳數1~12之烷基、或氰基取代]。

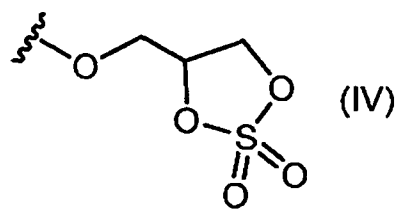
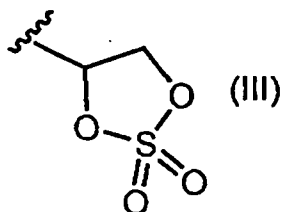
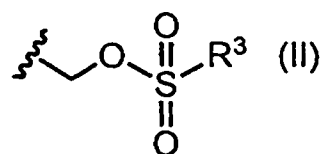
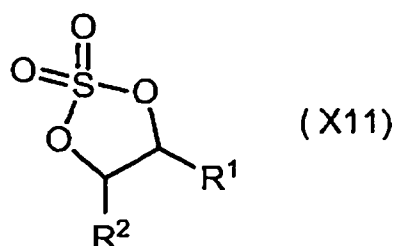
12. 如請求項1或2之鋰二次電池，其中，上述硫酸酯化合物為選自由通式(X10)所表示之鏈狀硫酸酯化合物及通式(X11)所表示之環狀硫酸酯化合物所組成之群組中之至少1種化合物，

[化11]



[通式(X10)中， R^{101} 及 R^{102} 分別獨立地表示碳數1~12之直鏈或支鏈之脂肪族烴基、碳數6~12之芳基、或碳數6~12之雜環基；任一種基均可經鹵素原子取代]

[化 12]



[通式(X11)中，R¹及R²分別獨立地表示氫原子、碳數1~6之烷基、苯基、通式(II)所表示之基或式(III)所表示之基，或者R¹及R²成為一體而表示為與R¹所鍵結之碳原子及R²所鍵結之碳原子一併形成苯

環或環己基環之基；

通式(II)中， R^3 表示鹵素原子、碳數1～6之烷基、碳數1～6之鹵化烷基、碳數1～6之烷氧基、或式(IV)所表示之基；通式(II)、式(III)、及式(IV)中之波形線表示鍵結位置；

於通式(X11)所表示之環狀硫酸酯化合物中包含2個通式(II)所表示之基之情形時，2個通式(II)所表示之基可相同亦可互不相同]。

13. 如請求項1或2之鋰二次電池，其中，上述腈化合物為通式(X12)所表示之腈化合物，

[化13]



[通式(X12)中，A表示氫原子或腈基；

通式(X12)中，X表示 $-CH_2-$ 、 $-CFH-$ 、 $-CF_2-$ 、 $-CHR^{11}-$ 、 $-CFR^{12}-$ 、 $-CR^{13}R^{14}-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、或 $-NR^{15}-$ ；

$R^{11} \sim R^{15}$ 分別獨立地表示可具有取代基之碳數1～5之烴基或腈基；

通式(X12)中，n表示1以上之整數；

通式(X12)中，n為2以上之整數時，數個X可相同亦可不同]。

14. 如請求項1或2之鋰二次電池，其中，上述芳香族烴化合物為經選自由氟原子、氯原子、碳數1～6之烷基、碳數1～6之鹵化烷基、碳數1～6之烷氧基、碳數1～6之鹵化烷氧基、碳數6～12之芳基、及碳數6～12之鹵化芳基所組成之群組中之至少1種取代基取代者。

15. 如請求項1或2之鋰二次電池，其於150℃下之電池電阻值 R_1 相對於30℃下之電池電阻值 R_0 之比 $[R_1/R_0]$ 為3.8以上。

16. 一種鋰二次電池，其係具備包含可吸藏、釋出鋰之正極活性

物質之正極、包含可吸藏、釋出鋰之負極活性物質之負極、及非水電解液者；

150℃下之電池電阻值R1相對於30℃下之電池電阻值R0之比[R1/R0]為3.8以上，

上述非水電解液含有添加劑(X)，該添加劑(X)為選自由

具有碳-碳不飽和鍵之碳酸酯化合物；

具有鹵素原子且不具有碳-碳不飽和鍵之碳酸酯化合物；

鹼金屬鹽；

磺酸酯化合物；

硫酸酯化合物；

腈化合物；

二噁烷化合物；以及

經選自由鹵素原子、烷基、鹵化烷基、烷氧基、鹵化烷氧基、芳基、及鹵化芳基所組成之群組中的至少1種取代基取代之芳香族烴化合物；

所組成之群組中的至少1種化合物。

17. 一種鋰二次電池，其係使請求項1或2之鋰二次電池進行充放電而獲得。

圖式

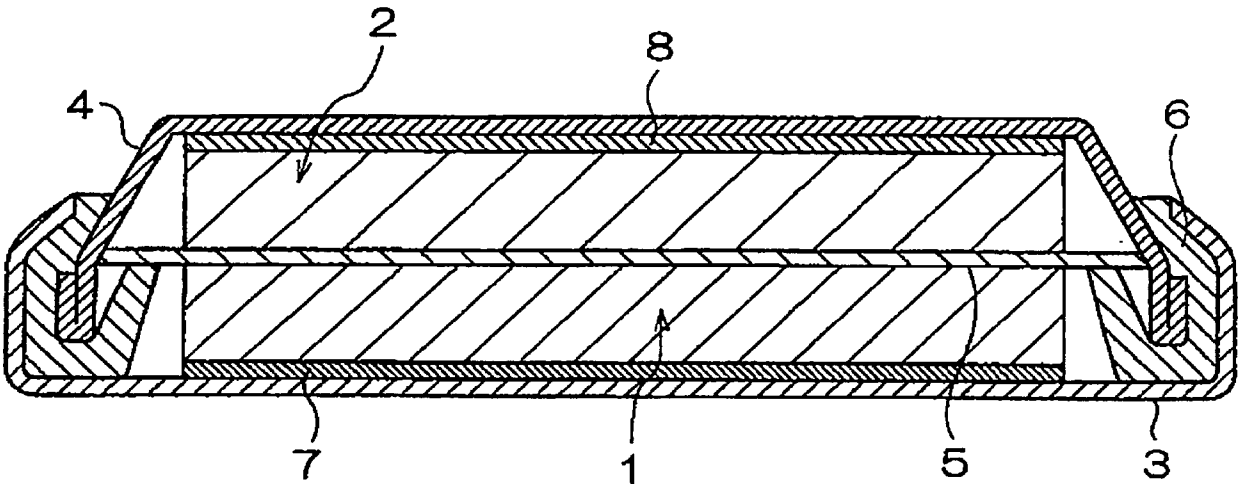


圖1