



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102696142 B

(45) 授权公告日 2015. 06. 03

(21) 申请号 201180005516. X

(22) 申请日 2011. 02. 02

(30) 优先权数据

2010-022461 2010. 02. 03 JP

2010-082495 2010. 03. 31 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 07. 06

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2011/052177 2011. 02. 02

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/096450 JA 2011. 08. 11

(73) 专利权人 宇部兴产株式会社

地址 日本山口县

(72) 发明人 安部浩司 三好和弘 近藤正英

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
72002

代理人 吴倩 张楠

(51) Int. Cl.

H01M 10/0567(2006. 01)

H01M 6/16(2006. 01)

H01M 10/052(2006. 01)

(56) 对比文件

JP 2000-195545 A, 2000. 07. 14,

JP 昭 54-122727 A, 1979. 09. 22,

JP 昭 56-71059 A, 1981. 06. 13,

CN 1989647 A, 2007. 06. 27,

CN 1989647 A, 2007. 06. 27,

Alexandre Le Flohic, et al., Unsaturated

Sultones from Unsaturated Sulfonates:

Synthesis by Ring-Closing Metathesis

and Reactivity. 《Synlett》. 2003, (第 5

期), 667-670.

审查员 见姬

权利要求书1页 说明书31页

(54) 发明名称

非水电解液、使用其的电化学元件以及非水电解液中使用的炔基化合物

(57) 摘要

本发明提供能够提高低温和高温循环特性及高温充电保存后的负荷特性的优良的非水电解液、使用其的电化学元件、以及非水电解液中使用的炔基化合物。本发明的非水电解液的特征在于，在非水电解液中含有 0.01~10 质量 % 的下述通式 (I) 表示的炔基化合物中的至少一种。(式中， X^1 表示 $-C(=O)-$ 基、 $-C(=O)-C(=O)-$ 基、 $-S(=O)_2-$ 基、 $-P(=O)(-R^3)-$ 基或 $-X^3-S(=O)_2O-$ 基。 R^1 表示链烯基、甲酰基、烷基、酰基、芳基羰基、链烷磺酰基、炔基氧基磺酰基、芳基磺酰基、二烷基磷酰基、烷基(烷氧基)磷酰基、二烷氧基磷酰基， R^2 表示炔基或炔基氧基， R^3 表示烷基、链烯基、炔基、芳基、烷氧基、链烯基氧基、炔基氧基或芳基氧基。 n 表示 0 或 1。) $R^1(O)_n-X^1-R^2$ (I)。

1. 一种非水电解液,其是在非水溶剂中溶解有电解质盐的非水电解液,其特征在于,在非水电解液中含有 0.01 ~ 10 质量%的磺酸炔基酯化合物,所述磺酸炔基酯化合物选自乙烷-1,2-二磺酸二(2-丙炔基)酯、丙烷-1,3-二磺酸二(2-丙炔基)酯、2-甲氧基乙烷磺酸 2-丙炔酯、2-(乙酰基氧基)乙烷磺酸 2-丙炔酯、3-(乙酰基氧基)丙烷磺酸 2-丙炔酯、2-(甲烷磺酰基氧基)乙烷磺酸 2-丙炔酯和 3-(甲烷磺酰基氧基)丙烷磺酸 2-丙炔酯中的至少 1 种。

2. 根据权利要求 1 所述的非水电解液,其中,非水溶剂含有环状碳酸酯。

3. 根据权利要求 2 所述的非水电解液,其中,环状碳酸酯选自碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯和含有双键或氟原子的环状碳酸酯中的至少一种。

4. 根据权利要求 3 所述的非水电解液,其中,含有双键或氟原子的环状碳酸酯选自碳酸亚乙烯酯、碳酸乙烯基亚乙酯、4-氟-1,3-二氧杂环戊烷-2-酮及 4,5-二氟-1,3-二氧杂环戊烷-2-酮中的至少一种。

5. 根据权利要求 1 所述的非水电解液,其中,非水溶剂包含从选自碳酸甲乙酯、碳酸甲丙酯、碳酸甲异丙酯、碳酸甲丁酯及碳酸乙丙酯的非对称链状碳酸酯、以及选自碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯及碳酸二丁酯的对称链状碳酸酯中选择的至少一种链状碳酸酯。

6. 根据权利要求 1 所述的非水电解液,其中,非水溶剂包含选自丙酸甲酯、丙酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、三甲基乙酸甲酯、三甲基乙酸丁酯、三甲基乙酸己酯、三甲基乙酸辛酯、草酸二甲酯、草酸乙甲酯及草酸二乙酯中的至少一种链状酯。

7. 根据权利要求 1 所述的非水电解液,其中,非水溶剂包含环状碳酸酯和链状碳酸酯,环状碳酸酯:链状碳酸酯的体积比为 10:90 ~ 40:60。

8. 根据权利要求 1 所述的非水电解液,其中,电解质盐包含选自 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 及 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 中的一种以上。

9. 根据权利要求 1 所述的非水电解液,其中,电解质盐的浓度相对于非水溶剂为 0.3 ~ 2.5M。

10. 一种电化学元件,其具有正极、负极以及非水溶剂中溶解有电解质盐的非水电解液,其特征在于,在所述非水电解液中含有 0.01 ~ 10 质量%的磺酸炔基酯化合物,所述磺酸炔基酯化合物选自乙烷-1,2-二磺酸二(2-丙炔基)酯、丙烷-1,3-二磺酸二(2-丙炔基)酯、2-甲氧基乙烷磺酸 2-丙炔酯、2-(乙酰基氧基)乙烷磺酸 2-丙炔酯、3-(乙酰基氧基)丙烷磺酸 2-丙炔酯、2-(甲烷磺酰基氧基)乙烷磺酸 2-丙炔酯和 3-(甲烷磺酰基氧基)丙烷磺酸 2-丙炔酯中的至少 1 种。

11. 根据权利要求 10 所述的电化学元件,其中,正极包含选自锂复合金属氧化物和含锂橄榄石型磷酸盐中的至少一种作为正极活性物质。

12. 根据权利要求 10 所述的电化学元件,其中,负极包含选自锂金属、锂合金、可嵌入和脱嵌锂的碳材料、锡、锡化合物、硅及硅化合物中的至少一种作为负极活性物质。

非水电解液、使用其的电化学元件以及非水电解液中使用的炔基化合物

技术领域

[0001] 本发明涉及非水电解液、使用其的电化学元件、以及电化学元件等中使用的新型炔基化合物。

背景技术

[0002] 近年来,锂二次电池作为手机和笔记本型个人电脑等小型电子设备的电源、电动汽车或电力储存用途等的电源而被广泛使用。这些电子设备或汽车有可能要在盛夏的高温下和极寒的低温下等较宽的温度范围内使用,因此要求在较宽温度范围内平衡性良好地提高循环特性和 / 或高温充电保存特性等电池性能。

[0003] 锂二次电池主要由包含可嵌入脱嵌锂的材料正极和负极、以及包含锂盐和非水溶剂的非水电解液构成,作为非水溶剂,使用碳酸亚乙酯 (EC)、碳酸亚丙酯 (PC) 等碳酸酯类。

[0004] 另外,作为负极,已知金属锂、可嵌入和脱嵌锂的金属化合物 (金属单质、氧化物、与锂的合金等) 或碳材料,特别是使用了可嵌入及脱嵌锂的焦炭、人造石墨、天然石墨等碳材料的锂二次电池得到广泛的实用化。

[0005] 例如,对于将天然石墨或人造石墨等经高结晶化的碳材料用作负极材料的锂二次电池,可知:由于非水电解液中的溶剂在充电时在负极表面发生还原分解所产生的分解物或气体会阻碍发生电池所期望的电化学反应,因此会发生循环特性和 / 或高温充电保存特性的降低。另外,如果非水溶剂的分解物蓄积,则锂向负极的嵌入和脱嵌变得不顺利,特别是在低温及高温下的循环特性和 / 或高温充电保存后的负荷特性容易降低。

[0006] 另外,对于将锂金属或其合金、锡或硅等金属单质或者氧化物用作负极材料的锂二次电池,已知:虽然初期容量高,但循环中会进行微粉化,因此与碳材料的负极相比,非水溶剂的还原分解加速发生,循环特性和 / 或高温充电保存后的负荷特性等电池性能大幅度降低。另外,如果这些负极材料微粉化或非水溶剂的分解物蓄积,则锂向负极的嵌入和脱嵌变得不顺利,特别是低温及高温下的循环特性容易降低。

[0007] 另一方面,对于使用例如 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 LiFePO_4 作为正极的锂二次电池,已知:在非水电解液中的非水溶剂在充电状态下成为高温时,在正极材料与非水电解液的界面,由局部地发生部分氧化分解所产生的分解物或气体会阻碍电池所期望的电化学反应,因此还是会发生循环特性和 / 或高温充电保存后的负荷特性等电池性能的降低。

[0008] 如以上所述,由于正极上或负极上非水电解液发生分解时的分解物或气体,锂离子的移动受到阻碍,或者电池发生膨胀,由此导致电池性能降低。尽管是这样的状况,但现在的潮流是搭载有锂二次电池的电子设备的多功能化越来越发展,电力消耗量增大。因此,锂二次电池的高容量化越来越发展,电极的密度提高,或电池内的无用的空间容积减少等,电池内的非水电解液所占的体积减小。因此,现在的状况是少量的非水电解液的分解就使低温及高温下的循环特性和 / 或高温充电保存后的负荷特性等电池性能容易降低。

[0009] 另外,作为锂一次电池,例如已知将二氧化锰或氟化石墨作为正极、将锂金属作为负极的锂一次电池,由于其能量密度高而被广泛使用,但期望抑制内部电阻的增加、提高低温及高温循环特性,或抑制长期保存中的内部电阻的增加、提高高温下的长期保存性能。

[0010] 此外,近年来,作为电动汽车用或者混合动力电动汽车用的新型电源,从输出密度的方面考虑,进行了将活性炭等用于电极的双电荷层电容器的开发,从兼顾能量密度和输出密度的观点出发,进行了将锂离子二次电池和双电荷层电容器的蓄电原理组合而成的被称为混合动力电容器(将锂的嵌入、脱嵌所产生的容量和双电荷层容量这两者有效利用的非对称型电容器)的蓄电装置的开发,期望提高低温及高温循环特性和/或高温充电保存后的负荷特性等电池性能。

[0011] 专利文献1中公开了一种使用了含有碳酸酯化合物的电解液的锂离子二次电池,该碳酸酯化合物在分子内兼具碳-碳三键和非芳香族系的碳-碳双键,该锂离子二次电池的循环特性及高温保存特性优异。

[0012] 专利文献2中公开了一种相对于电解液添加了1重量%的2-丁炔-1,4-二醇二甲烷磺酸酯的锂离子二次电池,其能够提高20℃时的循环特性。

[0013] 现有技术文献

[0014] 专利文献

[0015] 专利文献1:日本特开2009-193836号

[0016] 专利文献2:日本特开2000-195545号

发明内容

[0017] 发明所要解决的问题

[0018] 本发明的课题为:提供能够提高低温及高温循环特性、以及高温充电保存后的负荷特性的优良的非水电解液、使用其的电化学元件、以及非水电解液中使用的炔基化合物。

[0019] 用于解决问题的手段

[0020] 本发明人等对上述现有技术的非水电解液的性能进行了详细的研究。结果实际情况是,上述专利文献1等的非水电解液无法实现低温和高温的宽范围下的良好的循环特性。另外,实际情况是,专利文献2等的非水电解液不能说是能够充分满足高温充电保存后的负荷特性。

[0021] 因此,本发明人等为了解决上述课题反复进行了深入研究,结果发现:通过将炔基化合物添加到非水电解液中,所述炔基化合物具有经由特定基团键合了炔基的特定结构,能够改善低温和高温下的循环特性及高温充电保存后的负荷特性,从而完成了本发明。

[0022] 即,本发明提供下述的(1)~(5)。

[0023] (1)一种非水电解液,其是在非水溶剂中溶解有电解质盐的非水电解液,其特征在于,在非水电解液中含有0.01~10质量%的下述通式(I)表示的炔基化合物中的至少一种。

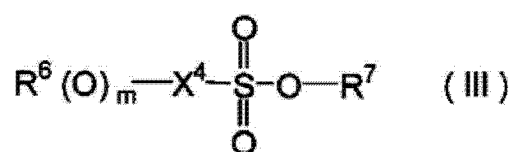
[0024]
$$R^1(O)_n-X^1-R^2 \quad (I)$$

[0025] (式中, X^1 表示 $-C(=O)-$ 基、 $-C(=O)-C(=O)-$ 基、 $-S(=O)_2-$ 基、 $-P(=O)(-R^3)-$ 基或 $-X^3-S(=O)_2O-$ 基,其中, X^3 表示碳原子数为1~8的亚烷基、或包含至少一个醚键的碳原子数为2~8的二价的连接基团; R^1 表示碳原子数为2~8的链烯基、甲酰基、碳原子数为1~8的烷基、碳原子数为2~8的酰基、碳原子数为7~15的芳基羰基、碳原子数为1~8的链烷磺酰

基、碳原子数为 3~8 的炔基氧基磺酰基、碳原子数为 6~15 的芳基磺酰基、碳原子数为 2~16 的二烷基磺酰基、碳原子数为 2~16 的烷基(烷氧基)磺酰基或碳原子数为 2~16 的二烷氧基磺酰基, R^2 表示碳原子数为 3~8 的炔基或碳原子数为 3~8 的炔基氧基, R^3 表示碳原子数为 1~8 的烷基、碳原子数为 2~8 的链烯基、碳原子数为 3~8 的炔基、碳原子数为 6~18 的芳基、碳原子数为 1~8 的烷氧基、碳原子数为 2~8 的链烯基氧基、碳原子数为 3~8 的炔基氧基或碳原子数为 6~18 的芳基氧基, n 表示 0 或 1; 其中, X^1 为 $-C(=O)-$ 基时, n 为 1, R^1 为碳原子数为 2~8 的链烯基, R^2 为碳原子数为 3~8 的炔基; X^1 为 $-C(=O)-C(=O)-$ 基、 $-S(=O)_2-$ 基或 $-P(=O)(-R^3)-$ 基时, n 为 1, R^1 为碳原子数为 2~8 的链烯基, R^2 为碳原子数为 3~8 的炔基氧基; X^1 为 $-X^3-S(=O)_2O-$ 基时, R^2 为碳原子数为 3~8 的炔基。)

[0026] (2) 上述(1)的非水电解液, 其中, 通式(I)表示的炔基化合物是下述通式(III)表示的磺酸炔基酯化合物。

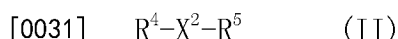
[0027]



[0028] (式中, X^4 表示碳原子数为 1~8 的亚烷基、或包含至少一个醚键的碳原子数为 2~8 的二价的连接基团, R^6 表示甲酰基、碳原子数为 1~8 的烷基、碳原子数为 2~8 的酰基、碳原子数为 7~15 的芳基羰基、碳原子数为 1~8 的链烷磺酰基、碳原子数为 3~8 的炔基氧基磺酰基、碳原子数为 6~15 的芳基磺酰基、碳原子数为 2~16 的二烷基磺酰基、碳原子数为 2~16 的烷基(烷氧基)磺酰基或碳原子数为 2~16 的二烷氧基磺酰基, R^7 表示碳原子数为 3~8 的炔基, m 表示 0 或 1; 其中, m 为 1 时, R^6 表示甲酰基、碳原子数为 1~8 的烷基、碳原子数为 2~8 的酰基、碳原子数为 7~15 的芳基羰基、碳原子数为 1~8 的链烷磺酰基、碳原子数为 6~15 的芳基磺酰基、碳原子数为 2~16 的二烷基磺酰基、碳原子数为 2~16 的烷基(烷氧基)磺酰基或碳原子数为 2~16 的二烷氧基磺酰基; 而且, 所述 R^6 、 X^4 、 R^7 的碳原子上的至少一个氢原子可以被卤素原子取代。)

[0029] (3) 一种电化学元件, 其具有正极、负极以及在非水溶剂中溶解有电解质盐的非水电解液, 其特征在于, 在所述非水电解液中含有 0.01~10 质量%的由所述通式(I)表示的炔基化合物中的至少 1 种。

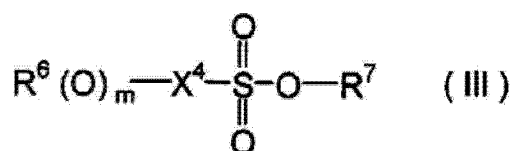
[0030] (4) 一种炔基化合物, 其由下述通式(II)表示。



[0032] (式中, X^2 表示 $-S(=O)_2-$ 基或 $-X^3-S(=O)_2O-$ 基, 其中, X^3 表示碳原子数为 1~8 的亚烷基、或包含至少一个醚键的碳原子数为 2~8 的二价的连接基团; R^4 表示碳原子数为 2~8 的链烯基或碳原子数为 2~8 的链烯基氧基, R^5 表示碳原子数为 3~8 的炔基或碳原子数为 3~8 的炔基氧基。)

[0033] (5) 一种磺酸炔基酯化合物, 其由下述通式(III)表示。

[0034]



[0035] (式中, X^4 、 R^6 和 R^7 的含义与前述相同。)

[0036] 发明的效果

[0037] 根据本发明,能够提供能提高低温和高温循环特性及高温充电保存后的负荷特性等电池性能的优异的非水电解液、使用其的电化学元件、以及非水电解液中使用的炔基化合物。

具体实施方式

[0038] (非水电解液)

[0039] 本发明的非水电解液是在非水溶剂中溶解有电解质的非水电解液,其特征在于,在非水电解液中含有 0.01~10 质量 % 的下述通式(I) 表示的炔基化合物中的至少一种。

[0040] $R^1(O)_n-X^1-R^2$ (I)

[0041] (式中, X^1 、 R^1 、 R^2 和 n 的含义与前述相同。)

[0042] 本发明的非水电解液能够改善低温和高温循环特性及高温充电保存后的负荷特性等电池性能的原因尚未明确,但认为如下。

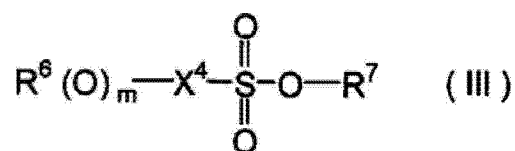
[0043] 本发明的通式(I)表示的炔基化合物具有特定的电子吸引性基团和包含碳-碳三键的基团,还具有另一个官能团,因此形成耐热性高的低电阻的覆膜,特别地改善低温和高温循环特性及高温充电保存后的负荷特性。

[0044] 本发明的通式(I)表示的炔基化合物中, X^1 为 $-C(=O)-$ 基、 $-C(=O)-C(=O)-$ 基、 $-S(=O)_2-$ 基或 $-P(=O)(-R^3)-$ 基的情况下,具有包含不饱和键或醚键的基团与包含碳-碳三键的基团(炔基或炔基氧基)经由上述特定的官能团而键合的结构,因此两者在多重键部位等处的还原分解容易进行。因此,在使用上述专利文献 1 记载的碳酸酯化合物的情况下,通过形成预想不到的优质的混合覆膜,体现出特别地改善上述电池性能的效果。

[0045] 其中, X^1 为 $-S(=O)_2-$ 基的情况下,形成特别优质的混合覆膜,低温和高温下的循环特性及高温充电保存后的负荷特性的改善效果提高。这是因为由于 $-S(=O)_2-$ 基的电子吸引性,多重键部位的还原分解容易进一步进行,来源于上述多重键的聚合覆膜容易形成。

[0046] 另外,通式(I)表示的炔基化合物为下述通式(III)表示的磺酸炔基酯化合物的情况下,与上述同样,能够改善低温和高温循环特性及高温充电保存后的负荷特性。

[0047]



[0048] (式中, X^4 、 R^6 和 R^7 的含义与前述相同。)

[0049] 含有通式(III)表示的磺酸炔基酯化合物的非水电解液能够改善低温和高温循环特性及高温充电保存后的负荷特性的原因尚未明确,但认为如下。

[0050] 即,通式(III)表示的磺酸炔基酯化合物通过可以在末端和 / 或中间含有氧原子的烃基,将选自特定的醚基($-O-$)、甲酰基($-C(=O)H$)、酰基($-C(=O)R$)、磺酰基($-S(=O)_2R$)及磷酰基($-P(=O)RR'$)中的一种取代基与具有三键的特定的磺酸酯基($-S(=O)_2OR^7$)这两种不同的取代基键合,因此,与上述专利文献 2 中记载的在连接两个取代基的连接链上具

有三键的 2-丁炔-1,4-二醇二甲烷磺酸酯这样的化合物具有完全不同的还原电位。通式(III)表示的磺酸炔基酯化合物在末端具有含有三键的特定的磺酸酯基($-\text{S}(=\text{O})_2\text{OR}^7$),因此包含来源于上述 2 个取代基的成分的覆膜不会在电极上过剩地形成,因此,在使用专利文献 2 中记载的化合物的情况下,形成预想不到的耐热性高的低电阻的覆膜,体现出特别地改善低温和高温循环特性及高温充电保存后的负荷特性的效果。

[0051] (通式(I)表示的炔基化合物)

[0052] $\text{R}^1(\text{O})_n-\text{X}^1-\text{R}^2$ (I)

[0053] 通式(I)中, X^1 表示 $-\text{C}(=\text{O})-$ 基、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(=\text{O})-$ 基、 $-\text{S}(=\text{O})_2-$ 基、 $-\text{P}(=\text{O})(-\text{R}^3)-$ 基或 $-\text{X}^3-\text{S}(=\text{O})_2\text{O}-$ 基(X^3 表示碳原子数为 1~8 的亚烷基、或包含至少一个醚键的碳原子数为 2~8 的二价的连接基团)。

[0054] $-\text{X}^3-\text{S}(=\text{O})_2\text{O}-$ 基中,作为 X^3 即碳原子数为 1~8 的亚烷基,优选碳原子数为 1~4、更优选碳原子数为 1~3 个、进一步优选碳原子数为 2~3、特别优选碳原子数为 2 的亚烷基。另外,作为包含至少一个醚键的碳原子数为 2~8 的二价的连接基团,优选 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4-$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4-$,更优选 $-\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4-$ 。

[0055] 关于 X^3 即碳原子数为 1~8 的亚烷基、或包含至少一个醚键的碳原子数为 2~8 的二价的连接基团,在后述的通式(III)表示的磺酸炔基酯化合物一栏进行详细描述。

[0056] 通式(I)中,作为 R^1 表示的碳原子数为 2~8 的直链或支链的链烯基,可优选列举出乙烯基、2-丙烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、4-戊烯基、5-己烯基等直链的链烯基,以及 1-甲基-2-丙烯基、1-甲基-2-丁烯基、1,1-二甲基-2-丙烯基等支链的链烯基。

[0057] 其中,作为 R^1 表示的链烯基,优选乙烯基、2-丙烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、1-甲基-2-丙烯基及 1,1-二甲基-2-丙烯基,更优选乙烯基、2-丙烯基及 3-丁烯基,特别优选乙烯基及 2-丙烯基。

[0058] 通式(I)中,关于 R^1 表示的甲酰基、碳原子数为 1~8 的烷基、碳原子数为 2~8 的酰基、碳原子数为 7~15 的芳基羰基、碳原子数为 1~8 的链烷磺酰基、碳原子数为 3~8 的炔基氧基磺酰基、碳原子数为 6~15 的芳基磺酰基、碳原子数为 2~16 的二烷基磷酰基、碳原子数为 2~16 的烷基(烷氧基)磷酰基、碳原子数为 2~16 的二烷氧基磷酰基,在后述的通式(III)表示的磺酸炔基酯化合物一栏进行详细描述。

[0059] 通式(I)中,作为 R^2 表示的碳原子数为 3~8 的直链或支链的炔基,可优选列举出 2-丙炔基、2-丁炔基、3-丁炔基、4-戊炔基、5-己炔基等直链炔基,以及 1-甲基-2-丙炔基、1-甲基-2-丁炔基、1,1-二甲基-2-丙炔基等支链炔基。

[0060] 其中,作为 R^2 表示的炔基,优选碳原子数为 3~5 的炔基,更优选 2-丙炔基、3-丁炔基、1-甲基-2-丙炔基及 1,1-二甲基-2-丙炔基,特别优选 2-丙炔基及 1,1-二甲基-2-丙炔基。

[0061] 通式(I)中,作为 R^2 表示的碳原子数为 3~8 的直链或支链的炔基氧基,可优选列举出 2-丙炔基氧基、2-丁炔基氧基、3-丁炔基氧基、4-戊炔基氧基及 5-己炔基氧基等直链的炔基氧基,以及 1-甲基-2-丙炔基氧基、1-甲基-2-丁炔基氧基及 1,1-二甲基-2-丙炔基氧基等支链的炔基氧基。

[0062] 其中作为 R^2 表示的炔基氧基,优选碳原子数为 3~5 的炔基氧基,更优选 2-丙炔基氧基、3-丁炔基氧基、1-甲基-2-丁炔基氧基及 1,1-二甲基-2-丙炔基氧基,特别优选

2-丙炔基氧基及 1,1-二甲基-2-丙炔基氧基。

[0063] 通式(I)中,作为 R^3 表示的碳原子数为 1~8 的直链或支链的烷基,可优选列举出甲基、乙基、丙基、丁基、戊基及己基等直链的烷基,或异丙基、仲丁基、叔丁基及叔戊基等支链的烷基。

[0064] 其中作为 R^3 表示的烷基,优选甲基及乙基,更优选甲基。

[0065] 通式(I)中,作为 R^3 表示的碳原子数为 2~8 的直链或支链的链烯基,可优选列举出乙烯基、2-丙烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、4-戊烯基及 5-己烯基等直链的链烯基,或 1-甲基-2-丙烯基、1-甲基-2-丁烯基及 1,1-二甲基-2-丙烯基等支链的链烯基。

[0066] 其中,作为 R^3 表示的链烯基,优选乙烯基、2-丙烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、1-甲基-2-丙烯基及 1,1-二甲基-2-丙烯基,更优选乙烯基、2-丙烯基及 3-丁烯基,最优选乙烯基及 2-丙烯基。

[0067] 通式(I)中,作为 R^3 表示的碳原子数为 3~8 的直链或支链的炔基,可优选列举出 2-丙炔基、2-丁炔基、3-丁炔基、4-戊炔基及 5-己炔基等直链炔基,以及 1-甲基-2-丙炔基、1-甲基-2-丁炔基、1,1-二甲基-2-丙炔基等支链炔基。

[0068] 其中,作为 R^3 表示的炔基,优选碳原子数为 3~5 的炔基,更优选 2-丙炔基、3-丁炔基、1-甲基-2-丙炔基及 1,1-二甲基-2-丙炔基,进一步优选 2-丙炔基及 1,1-二甲基-2-丙炔基。

[0069] 通式(I)中,作为 R^3 表示的碳原子数为 6~18 的芳基,可优选列举出苯基、甲苯基、二甲苯基及萘基。

[0070] 其中作为 R^3 表示的芳基,优选苯基或甲苯基,更优选苯基。

[0071] 通式(I)中,作为 R^3 表示的碳原子数为 1~8 的直链或支链的烷氧基,可优选列举出甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基及己氧基等直链的烷氧基,异丙氧基、仲丁氧基、叔丁氧基及叔戊氧基等支链的烷氧基。

[0072] 其中作为 R^3 表示的烷氧基,优选甲氧基及乙氧基,更优选乙氧基。

[0073] 通式(I)中,作为 R^3 表示的碳原子数为 2~8 的直链或支链的链烯基氧基,可优选列举出乙烯基氧基、2-丙烯基氧基、2-丁烯基氧基、3-丁烯基氧基及 4-戊烯基氧基等直链的链烯基氧基,2-甲基-2-丙烯基氧基、2-甲基-2-丁烯基氧基及 3-甲基-2-丁烯基氧基等支链的链烯基氧基。

[0074] 其中作为 R^3 表示的链烯基氧基,优选乙烯基氧基及 2-丙烯基氧基,更优选 2-丙烯基氧基。

[0075] 通式(I)中,作为 R^3 表示的碳原子数为 3~8 的直链或支链的炔基氧基,可优选列举出 2-丙炔基氧基、2-丁炔基氧基、3-丁炔基氧基、4-戊炔基氧基及 5-己炔基氧基等直链的炔基氧基,1-甲基-2-丙炔基氧基、1-甲基-2-丁炔基氧基及 1,1-二甲基-2-丙炔基氧基等支链的炔基氧基。

[0076] 其中作为 R^3 表示的炔基氧基,优选碳原子数为 3~5 的炔基氧基,更优选 2-丙炔基氧基、3-丁炔基氧基、1-甲基-2-丁炔基氧基及 1,1-二甲基-2-丙炔基氧基,特别优选 2-丙炔基氧基及 1,1-二甲基-2-丙炔基氧基。

[0077] 通式(I)中,作为 R^3 表示的碳原子数为 6~18 的芳基氧基,可优选列举出苯基氧基、甲苯基氧基、二甲苯基氧基及萘基氧基。

[0078] 其中作为 R^3 表示的芳基氧基, 优选苯基氧基或甲苯基氧基, 更优选苯基氧基。

[0079] 在通式(I)中的 X^1 为 $-S(=O)_2-$ 基的情况时, 作为 $R^1(O)_n$ 基和 R^2 基的组合, 可举出下述的(a)~(d)。

[0080] (a) 链烯基(即 $n=0$ 的情况)和炔基的组合

[0081] (b) 链烯基(即 $n=0$ 的情况)和炔基氧基的组合

[0082] (c) 链烯基氧基(即 $n=1$ 的情况)和炔基的组合

[0083] (d) 链烯基氧基(即 $n=1$ 的情况)和炔基氧基的组合

[0084] 其中, 优选组合的取代基($R^1(O)_n$ 基、 R^2 基)中含有 1 个氧原子的情况, 特别是在 R^2 为炔基氧基的情况下, 低温和高温循环特性及高温充电保存后的负荷特性进一步改善, 因而优选。

[0085] 此外, 在 X^1 为 $-P(=O)(-R^3)-$ 基时, 优选在 $R^1(O)_n$ 、 R^2 和 R^3 的组合的取代基中含有 1~3 个氧原子的情况, 在氧原子为 3 个的情况下, 低温和高温循环特性及高温充电保存后的负荷特性进一步改善, 因而优选。

[0086] 在通式(I)中的 X^1 为 $-P(=O)(-R^3)-$ 基的情况时, 作为具有不饱和键的取代基即 $R^1(O)_n$ 、 R^2 和 R^3 的组合, 可举出下述的(x)~(z)。

[0087] (x) 1 个具有碳-碳双键的基团(链烯基或链烯基氧基)和 1 个具有碳-碳三键的基团(炔基或炔基氧基)的组合

[0088] (y) 1 个具有碳-碳双键的基团(链烯基或链烯基氧基)和 2 个具有碳-碳三键的基团(炔基或炔基氧基)的组合

[0089] (z) 2 个具有碳-碳双键的基团(链烯基或链烯基氧基)和 1 个具有碳-碳三键的基团(炔基或炔基氧基)的组合

[0090] 其中, 优选(x)或(y)的组合, (x)的组合进一步改善低温和高温循环特性及高温充电保存后的负荷特性, 因而优选。

[0091] 作为通式(I)表示的化合物的具体例, 可优选列举出以下的化合物。

[0092] 作为 X^1 为 $-C(=O)-$ 基、 R^2 为炔基、 n 为 1 的情况, 可优选列举出 3-丁炔酸乙烯酯、3-丁炔酸 2-丙烯酯、3-丁炔酸 3-丁烯酯、4-戊炔酸乙烯酯、4-戊炔酸 2-丙烯酯及 4-戊炔酸 3-丁烯酯等炔羧酸酯。

[0093] 其中, 优选 3-丁炔酸乙烯酯及 3-丁炔酸 2-丙烯酯, 更优选 3-丁炔酸 2-丙烯酯。

[0094] 作为 X^1 为 $-C(=O)-C(=O)-$ 基、 R^2 为炔基氧基、 n 为 1 的情况, 可优选列举出草酸 2-丙炔基乙烯酯、草酸 3-丁炔基乙烯酯、草酸 2-丙炔基 2-丙炔酯、草酸 3-丁炔基 2-丙炔酯、草酸 3-丁炔基 2-丙炔酯及草酸 3-丁炔基 3-丁炔酯等草酸二酯等。

[0095] 其中, 优选草酸 2-丙炔基乙烯酯及草酸 2-丙炔基 2-丙炔酯, 更优选草酸 2-丙炔基 2-丙炔酯。

[0096] 作为 X^1 为 $-S(=O)_2-$ 基、 R^2 为炔基、 n 为 0 的情况, 可优选列举出 2-丙炔基乙烯基磺、2-丙炔基 2-丙炔基磺、3-丁炔基 2-丙炔基磺、3-丁炔基 2-丙炔基磺、1,1-二甲基-2-丙炔基乙烯基磺及 1,1-二甲基-2-丙炔基 2-丙炔基磺等磺酰基化合物。

[0097] 其中, 优选 2-丙炔基乙烯基磺及 2-丙炔基 2-丙炔基磺, 更优选 2-丙炔基 2-丙炔基磺。

[0098] 作为 X^1 为 $-S(=O)_2-$ 基、 R^2 为炔基氧基、 n 为 0 的情况, 可优选列举出乙烯基磺酸

2-丙炔酯、乙烯基磺酸 3-丁炔酯、乙烯基磺酸 1,1-二甲基-2-丙炔酯、2-丙烯-1-磺酸 2-丙炔酯、2-丙烯-1-磺酸 3-丁炔酯、2-丙烯-1-磺酸 1-甲基-2-丙炔酯及 2-丙烯-1-磺酸 1,1-二甲基-2-丙炔酯等磺酸酯。

[0099] 其中,优选乙烯基磺酸 2-丙炔酯及乙烯基磺酸 1,1-二甲基-2-丙炔酯,更优选乙烯基磺酸 2-丙炔酯。

[0100] 作为 X^1 为 $-S(=O)_2-$ 基、 R^2 为炔基、 n 为 1 的情况,可优选列举出 2-丙炔-1-磺酸乙烯酯、1,1-二甲基-2-丙炔-1-磺酸乙烯酯、2-丙炔-1-磺酸 2-丙烯酯、1,1-二甲基-2-丙炔-1-磺酸 2-丙烯酯、2-丙炔-1-磺酸 3-丁炔酯及 1,1-二甲基-2-丙炔-1-磺酸 3-丁炔酯等磺酸酯。

[0101] 其中,优选 2-丙炔-1-磺酸乙烯酯及 2-丙炔-1-磺酸 2-丙烯酯,更优选 2-丙炔-1-磺酸 2-丙烯酯。

[0102] 作为 X^1 为 $-S(=O)_2-$ 基、 R^2 为炔基氧基、 n 为 1 的情况,可优选列举出硫酸 2-丙烯基 2-丙炔酯、硫酸 2-丙烯基 1,1-二甲基-2-丙炔酯、硫酸 3-丁炔基 2-丙炔酯及硫酸 3-丁炔基 1,1-二甲基-2-丙炔酯等硫酸酯。

[0103] 其中,优选硫酸 2-丙烯基 2-丙炔酯及硫酸 2-丙烯基 1,1-二甲基-2-丙炔酯,更优选硫酸 2-丙烯基 2-丙炔酯。

[0104] 作为 X^1 为 $-P(=O)(-R^3)-$ 基、 R^2 为炔基、 n 为 0 的情况,可优选列举出甲基(2-丙炔基)(乙烯基)氧化膦、二乙烯基(2-丙炔基)氧化膦、二(2-丙炔基)(乙烯基)氧化膦、二(2-丙烯基)(2-丙炔基)氧化膦、二(2-丙炔基)(2-丙烯基)氧化膦、二(3-丁炔基)(2-丙炔基)氧化膦及二(2-丙炔基)(3-丁炔基)氧化膦等氧化膦。

[0105] 其中,优选二乙烯基(2-丙炔基)氧化膦及二(2-丙炔基)(乙烯基)氧化膦,更优选二乙烯基(2-丙炔基)氧化膦。

[0106] 作为 X^1 为 $-P(=O)(-R^3)-$ 基、 R^2 为炔基氧基、 n 为 0 的情况,可优选列举出甲基(2-丙烯基)次膦酸 2-丙炔酯、2-丁炔基(甲基)次膦酸 2-丙炔酯、二(2-丙烯基)次膦酸 2-丙炔酯、二(3-丁炔基)次膦酸 2-丙炔酯、甲基(2-丙烯基)次膦酸 1,1-二甲基-2-丙炔酯、2-丁炔基(甲基)次膦酸 1,1-二甲基-2-丙炔酯、二(2-丙烯基)次膦酸 1,1-二甲基-2-丙炔酯及二(3-丁炔基)次膦酸 1,1-二甲基-2-丙炔酯等次膦酸酯。

[0107] 其中,优选二(2-丙烯基)次膦酸 2-丙炔酯及二(2-丙烯基)次膦酸 1,1-二甲基-2-丙炔酯,更优选二(2-丙烯基)次膦酸 2-丙炔酯。

[0108] 另外,可优选列举出 2-丙烯基膦酸甲基 2-丙炔酯、2-丁炔基膦酸甲基 2-丙炔酯、2-丙烯基膦酸 2-丙炔基 2-丙烯酯、3-丁炔基膦酸 3-丁炔基 2-丙炔酯、2-丙烯基膦酸 1,1-二甲基-2-丙炔基甲酯、2-丁炔基膦酸 1,1-二甲基-2-丙炔基甲酯、2-丙烯基膦酸 1,1-二甲基-2-丙炔基 2-丙烯酯及 3-丁炔基膦酸 3-丁炔基 1,1-二甲基-2-丙炔酯等膦酸酯。

[0109] 其中,优选 2-丙烯基膦酸 2-丙炔基 2-丙烯酯及 2-丙烯基膦酸 1,1-二甲基-2-丙炔基 2-丙烯酯,更优选 2-丙烯基膦酸 2-丙炔基 2-丙烯酯。

[0110] 作为 X^1 为 $-P(=O)(-R^3)-$ 基、 R^2 为炔基、 n 为 1 的情况,可优选列举出甲基(2-丙炔基)次膦酸 2-丙烯酯、甲基(2-丙炔基)次膦酸 3-丁炔酯、二(2-丙炔基)次膦酸 2-丙烯酯、二(2-丙炔基)次膦酸 3-丁炔酯、2-丙炔基(2-丙烯基)次膦酸 2-丙烯酯及 2-丙炔基

(2-丙烯基)次膦酸 3-丁烯酯等次膦酸酯。

[0111] 其中,优选二(2-丙炔基)次膦酸 2-丙烯酯或 2-丙炔基(2-丙烯基)次膦酸 2-丙烯酯,更优选 2-丙炔基(2-丙烯基)次膦酸 2-丙烯酯。

[0112] 另外,可优选列举出甲基膦酸 2-丙炔基 2-丙烯酯、甲基膦酸 3-丁烯基 2-丙炔酯、甲基膦酸 1,1-二甲基-2-丙炔基 2-丙烯酯、甲基膦酸 3-丁烯基 1,1-二甲基-2-丙炔酯、乙基膦酸 2-丙炔基 2-丙烯酯、乙基膦酸 3-丁烯基 2-丙炔酯、乙基膦酸 1,1-二甲基-2-丙炔基 2-丙烯酯、乙基膦酸 3-丁烯基 1,1-二甲基-2-丙炔酯等膦酸酯。

[0113] 其中,更优选甲基膦酸 2-丙炔基 2-丙烯酯及乙基膦酸 2-丙炔基 2-丙烯酯,特别优选甲基膦酸 2-丙炔基 2-丙烯酯。

[0114] 作为 X^1 为 $-P(=O)(-R^3)-$ 基、 R^2 为炔基氧基、 n 为 1 的情况,可优选列举出磷酸甲基 2-丙烯基 2-丙炔酯、磷酸乙基 2-丙烯基 2-丙炔酯、磷酸 2-丁烯基甲基 2-丙炔酯、磷酸 2-丁烯基乙基 2-丙炔酯、磷酸 1,1-二甲基-2-丙炔基甲基 2-丙烯酯、磷酸 1,1-二甲基-2-丙炔基乙基 2-丙烯酯、磷酸 2-丁烯基 1,1-二甲基-2-丙炔基甲酯及磷酸 2-丁烯基乙基 1,1-二甲基-2-丙炔酯等磷酸酯。

[0115] 其中,优选磷酸甲基 2-丙烯基 2-丙炔酯及磷酸乙基 2-丙烯基 2-丙炔酯,更优选磷酸乙基 2-丙烯基 2-丙炔酯。

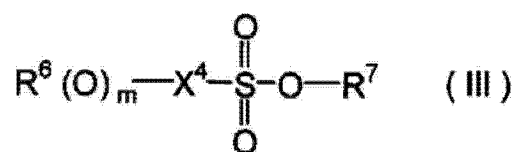
[0116] 从改善低温和高温下的循环特性、以及改善高温充电保存后的负荷特性的观点出发,上述通式(I)表示的化合物中, X^1 优选为 $-C(=O)-$ 基、 $-C(=O)-C(=O)-$ 基、 $-S(=O)_2-$ 基,更优选为 $-C(=O)-C(=O)-$ 基或 $-S(=O)_2-$ 基,特别优选为 $-S(=O)_2-$ 基。其中,优选 3-丁炔酸 2-丙烯酯、草酸 2-丙烯基 2-丙炔酯、乙烯基磺酸 2-丙炔酯、乙烯基磺酸 1,1-二甲基-2-丙炔酯、2-丙炔-1-磺酸乙酯或 2-丙炔-1-磺酸 2-丙烯酯,更优选草酸 2-丙烯基 2-丙炔酯、乙烯基磺酸 2-丙炔酯及 2-丙炔-1-磺酸 2-丙烯酯,特别优选乙烯基磺酸 2-丙炔酯。

[0117] 本发明的非水电解液中,非水电解液中所含有的通式(I)所表示的炔基化合物中至少 1 种化合物的含量在非水电解液中为 0.01~10 质量%。该含量超过 10 质量%时,由于在电极上过度形成覆膜,因此有时低温循环特性降低,而该含量低于 0.01 质量%时,由于覆膜的形成不充分,因此有时无法获得改善高温循环特性的效果。该含量在非水电解液中优选为 0.05 质量%以上、更优选为 0.1 质量%以上、进一步优选为 0.3 质量%以上,其上限优选为 7 质量%以下、更优选为 5 质量%以下、进一步优选为 3 质量%以下。

[0118] 通式(I)所表示的化合物即使单独使用,也可使低温和高温循环特性及高温充电保存后的负荷特性提高,但通过组合以下所述的非水溶剂、电解质盐,会表现出协同地提高低温和高温循环特性及高温充电保存后的负荷特性的特异的效果。其理由尚不明确,但认为是由于形成了含有通式(I)所表示的炔基化合物与这些非水溶剂、电解质盐的构成元素的离子传导性高的混合覆膜的缘故。

[0119] (通式(III)表示的磺酸炔基酯化合物)

[0120]



[0121] 通式(III)中, R^7 表示碳原子数为 3~8 的直链或支链的炔基, X^4 表示碳原子数为

1~8 的亚烷基、或包含至少一个醚键的碳原子数为 2~8 的二价的连接基团, m 表示 0 或 1。

[0122] m 为 0 时, R^6 表示甲酰基、碳原子数为 2~8 的直链或支链的酰基、碳原子数为 7~15 的芳基羰基、碳原子数为 1~8 的直链或支链的链烷磺酰基、碳原子数为 3~8 的直链或支链的炔基氧基磺酰基、碳原子数为 6~15 的芳基磺酰基、碳原子数为 2~16 的直链或支链的二烷基磷酰基、碳原子数为 2~16 的直链或支链的烷基(烷氧基)磷酰基或碳原子数为 2~16 的直链或支链的二烷氧基磷酰基。

[0123] m 为 1 时, R^6 表示甲酰基、碳原子数为 1~8 的直链或支链的烷基、碳原子数为 2~8 的直链或支链的酰基、碳原子数为 7~15 的芳基羰基、碳原子数为 1~8 的直链或支链的链烷磺酰基、碳原子数为 6~15 的芳基磺酰基、碳原子数为 2~16 的直链或支链的二烷基磷酰基、碳原子数为 2~16 的直链或支链的烷基(烷氧基)磷酰基或碳原子数为 2~16 的直链或支链的二烷氧基磷酰基。其中, 上述 R^7 、 X^4 、 R^6 的碳原子上的至少一个氢原子可以被卤素原子取代。

[0124] 通式(III)中, 作为 R^7 表示的炔基, 优选 2-丙炔基、2-丁炔基、3-丁炔基、4-戊炔基、5-己炔基等直链炔基, 以及 1-甲基-2-丙炔基、1-甲基-2-丁炔基、1,1-二甲基-2-丙炔基等支链炔基。

[0125] 其中, 作为 R^7 表示的炔基, 更优选 2-丙炔基、2-丁炔基、3-丁炔基、1-甲基-2-丙炔基及 1,1-二甲基-2-丙炔基, 进一步优选 2-丙炔基、3-丁炔基及 1,1-二甲基-2-丙炔基, 最优选 2-丙炔基。

[0126] 通式(III)中, 作为 X^4 即碳原子数为 1~8 的直链或支链的亚烷基, 可举出亚甲基、乙撑基、三亚甲基、四亚甲基、五亚甲基、六亚甲基等无取代的亚烷基, 及亚乙基、丙烷-1,2-二基、亚丙基、亚异丙基、丁烷-1,3-二基、2-甲基丙烷-1,2-二基、亚丁基等取代亚烷基。其中, 优选碳原子数为 1~4 的亚烷基, 更优选碳原子数为 1~3 的亚烷基, 进一步优选碳原子数为 2~3 的亚烷基, 特别优选碳原子数为 2 的亚烷基。具体而言, 优选亚甲基、乙撑基、三亚甲基、四亚甲基、五亚甲基等无取代的亚烷基, 及亚乙基、丙烷-1,2-二基、亚丙基、亚异丙基等取代亚烷基, 更优选亚甲基、乙撑基、三亚甲基、亚乙基、丙烷-1,2-二基、亚丙基、亚异丙基, 进一步优选乙撑基、亚乙基、三亚甲基, 特别优选乙撑基。

[0127] 作为包含至少一个醚键的碳原子数为 2~8 的二价的连接基团, 优选 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4-$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4-$, 更优选 $-\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4-$ 。醚键的数目为 1~3 个, 但优选为 1 个的情况, 进而, 醚氧的两个相邻的亚烷基的碳原子数可以为非对称也可以为对称, 但优选为对称。另外, 醚氧的两个相邻的亚烷基也可以有支链。

[0128] 通式(III)中, m 为 0 或 1, 但更优选 m 为 1 的情况。

[0129] m 为 0 时, R^6 更优选甲酰基、碳原子数为 2~8 的直链或支链的酰基、碳原子数为 7~15 的芳基羰基、碳原子数为 1~8 的直链或支链的链烷磺酰基、碳原子数为 3~8 的直链或支链的炔基氧基磺酰基、碳原子数为 6~15 的芳基磺酰基, 进一步优选碳原子数为 2~8 的直链或支链的酰基、碳原子数为 3~8 的直链或支链的炔基氧基磺酰基, 特别优选碳原子数为 3~8 的直链或支链的炔基氧基磺酰基。

[0130] m 为 1 时, R^6 更优选甲酰基、碳原子数为 1~8 的直链或支链的烷基、碳原子数为 2~8 的直链或支链的酰基、碳原子数为 7~15 的芳基羰基、碳原子数为 1~8 的直链或支链的链烷磺酰基、碳原子数为 6~15 的芳基磺酰基, 进一步优选碳原子数为 2~8 的直链或支链的酰基、

碳原子数为 1~8 的直链或支链的链烷磺酰基。

[0131] 作为 R^6 表示的碳原子数为 2~8 的直链的酰基, 优选乙酰基、丙酰基、丁酰基、异丁酰基、三甲基乙酰基, 更优选乙酰基、丙酰基, 进一步优选乙酰基。

[0132] 作为 R^6 表示的碳原子数为 7~15 的芳基羰基, 优选苯甲酰基、甲苯甲酰羰基、萘甲酰基, 更优选苯甲酰基。

[0133] 作为 R^6 表示的碳原子数为 1~8 的直链或支链的链烷磺酰基, 优选甲烷磺酰基、乙烷磺酰基、丙烷磺酰基、丁烷磺酰基、戊烷磺酰基、己烷磺酰基、庚烷磺酰基、辛烷磺酰基等直链的链烷磺酰基, 2-丙烷磺酰基、2-丁烷磺酰基、叔丁烷磺酰基等支链的链烷磺酰基, 氟代甲烷磺酰基、三氟甲烷磺酰基、三氟乙烷磺酰基、五氟丙烷磺酰基等卤代链烷磺酰基等。它们当中, 更优选直链的链烷磺酰基或卤代链烷磺酰基, 进一步优选甲烷磺酰基、乙烷磺酰基及三氟甲烷磺酰基, 特别优选甲烷磺酰基。

[0134] 作为 R^6 表示的碳原子数为 3~8 的直链或支链的炔基氧基磺酰基, 优选 2-丙炔基氧基磺酰基、2-丁炔基氧基磺酰基、3-丁炔基氧基磺酰基、4-戊炔基氧基磺酰基、5-己炔基氧基磺酰基、1-甲基-2-丙炔基氧基磺酰基、1-甲基-2-丁炔基氧基磺酰基、1,1-二甲基-2-丙炔基氧基磺酰基, 更优选 2-丙炔基氧基磺酰基、1-甲基-2-丙炔基氧基磺酰基, 进一步优选 2-丙炔基氧基磺酰基。

[0135] 作为 R^6 表示的碳原子数为 6~15 的芳基磺酰基, 优选苯磺酰基、甲苯磺酰基、1-萘磺酰基、2-萘磺酰基, 更优选苯磺酰基及甲苯磺酰基。

[0136] 作为 R^6 表示的碳原子数为 2~16 的直链或支链的二烷基磷酰基, 优选二甲基磷酰基、二乙基磷酰基、二丙基磷酰基、二丁基磷酰基, 更优选二甲基磷酰基及二乙基磷酰基。

[0137] 作为 R^6 表示的碳原子数为 2~16 的直链或支链的烷基(烷氧基)磷酰基, 优选甲基(甲氧基)磷酰基、乙基(乙氧基)磷酰基、丙基(丙氧基)磷酰基、丁基(丁氧基)磷酰基, 更优选甲基(甲氧基)磷酰基及乙基(乙氧基)磷酰基。

[0138] 作为 R^6 表示的碳原子数为 2~16 的直链或支链的二烷氧基磷酰基, 优选二甲氧基磷酰基、二乙氧基磷酰基、二丙氧基磷酰基、二丁氧基磷酰基, 更优选二甲氧基磷酰基及二乙氧基磷酰基。

[0139] 在取代基 R^7 、 R^6 及 X^2 为上述的优选取代基的情况下, 低温和高温循环特性及高温充电保存后的负荷特性进一步提高, 因此优选。

[0140] 作为上述通式(III)表示的磺酸炔基酯化合物的具体例, 在 R^7 为 2-丙炔基的情况下, 可优选列举出以下化合物。

[0141] (A-1) 作为 m 为 0 且 R^6 为甲酰基的情况, 可优选列举出 2-氧代乙烷磺酸 2-丙炔酯、3-氧代丙烷磺酸 2-丙炔酯、4-氧代丁烷磺酸 2-丙炔酯、5-氧代戊烷磺酸 2-丙炔酯、6-氧代己烷磺酸 2-丙炔酯、7-氧代庚烷磺酸 2-丙炔酯、3-氧代丙氧基甲烷磺酸 2-丙炔酯等。

[0142] (A-2) 作为 m 为 0 且 R^6 为酰基的情况, 可优选列举出 2-氧代丙烷磺酸 2-丙炔酯、3-氧代丁烷磺酸 2-丙炔酯、4-氧代戊烷磺酸 2-丙炔酯、5-氧代己烷磺酸 2-丙炔酯、6-氧代庚烷磺酸 2-丙炔酯、7-氧代辛烷磺酸 2-丙炔酯、2-氧代丁烷磺酸 2-丙炔酯、3-氧代戊烷磺酸 2-丙炔酯、4-氧代己烷磺酸 2-丙炔酯、5-氧代庚烷磺酸 2-丙炔酯、6-氧代辛烷磺酸 2-丙炔酯、7-氧代壬烷磺酸 2-丙炔酯、2-(3-氧代丁氧基)乙烷磺酸 2-丙炔酯等。

[0143] (A-3) 作为 m 为 0 且 R⁶为磺酰基的情况,可优选列举出下述(A-3-1)、(A-3-2)、(A-3-3)、(A-3-4)、(A-3-5) 等的化合物。

[0144] (A-3-1): 甲烷磺酰基甲烷磺酸 2- 丙炔酯、2- (甲烷磺酰基) 乙烷磺酸 2- 丙炔酯、3- (甲烷磺酰基) 丙烷磺酸 2- 丙炔酯、4- (甲烷磺酰基) 丁烷磺酸 2- 丙炔酯、5- (甲烷磺酰基) 戊烷磺酸 2- 丙炔酯、6- (甲烷磺酰基) 己烷磺酸 2- 丙炔酯、乙烷磺酰基甲烷磺酸 2- 丙炔酯、2- (乙烷磺酰基) 乙烷磺酸 2- 丙炔酯、3- (乙烷磺酰基) 丙烷磺酸 2- 丙炔酯、4- (乙烷磺酰基) 丁烷磺酸 2- 丙炔酯、5- (乙烷磺酰基) 戊烷磺酸 2- 丙炔酯、6- (乙烷磺酰基) 己烷磺酸 2- 丙炔酯、三氟甲烷磺酰基甲烷磺酸 2- 丙炔酯、2- (三氟甲烷磺酰基) 乙烷磺酸 2- 丙炔酯、3- (三氟甲烷磺酰基) 丙烷磺酸 2- 丙炔酯、4- (三氟甲烷磺酰基) 丁烷磺酸 2- 丙炔酯、5- (三氟甲烷磺酰基) 戊烷磺酸 2- 丙炔酯、6- (三氟甲烷磺酰基) 己烷磺酸 2- 丙炔酯、2- (2- (甲烷磺酰基) 乙氧基) 乙烷磺酸 2- 丙炔酯。

[0145] (A-3-2): 苯磺酰基甲烷磺酸 2- 丙炔酯、2- (苯磺酰基) 乙烷磺酸 2- 丙炔酯、3- (苯磺酰基) 丙烷磺酸 2- 丙炔酯、4- (苯磺酰基) 丁烷磺酸 2- 丙炔酯、5- (苯磺酰基) 戊烷磺酸 2- 丙炔酯、6- (苯磺酰基) 己烷磺酸 2- 丙炔酯、4- 甲基苯磺酰基甲烷磺酸 2- 丙炔酯、2- (4- 甲基苯磺酰基) 乙烷磺酸 2- 丙炔酯、3- (4- 甲基苯磺酰基) 丙烷磺酸 2- 丙炔酯、4- (4- 甲基苯磺酰基) 丁烷磺酸 2- 丙炔酯、5- (4- 甲基苯磺酰基) 戊烷磺酸 2- 丙炔酯、6- (4- 甲基苯磺酰基) 己烷磺酸 2- 丙炔酯、4- 氟苯磺酰基甲烷磺酸 2- 丙炔酯、2- (4- 氟苯磺酰基) 乙烷磺酸 2- 丙炔酯、3- (4- 氟苯磺酰基) 丙烷磺酸 2- 丙炔酯、4- (4- 氟苯磺酰基) 丁烷磺酸 2- 丙炔酯、5- (4- 氟苯磺酰基) 戊烷磺酸 2- 丙炔酯、6- (4- 氟苯磺酰基) 己烷磺酸 2- 丙炔酯、2- (2- 苯磺酰基乙氧基) 乙烷磺酸 2- 丙炔酯。

[0146] (A-3-3): 甲氧基磺酰基甲烷磺酸 2- 丙炔酯、2- (甲氧基磺酰基) 乙烷磺酸 2- 丙炔酯、3- (甲氧基磺酰基) 丙烷磺酸 2- 丙炔酯、4- (甲氧基磺酰基) 丁烷磺酸 2- 丙炔酯、5- (甲氧基磺酰基) 戊烷磺酸 2- 丙炔酯、6- (甲氧基磺酰基) 己烷磺酸 2- 丙炔酯、乙氧基磺酰基甲烷磺酸 2- 丙炔酯、2- (乙氧基磺酰基) 乙烷磺酸 2- 丙炔酯、3- (乙氧基磺酰基) 丙烷磺酸 2- 丙炔酯、4- (乙氧基磺酰基) 丁烷磺酸 2- 丙炔酯、5- (乙氧基磺酰基) 戊烷磺酸 2- 丙炔酯、6- (乙氧基磺酰基) 己烷磺酸 2- 丙炔酯、2- (2- (甲氧基磺酰基) 乙氧基) 乙烷磺酸 2- 丙炔酯。

[0147] (A-3-4): 2- 丙烯基氧基磺酰基甲烷磺酸 2- 丙炔酯、2- (2- 丙烯基氧基磺酰基) 乙烷磺酸 2- 丙炔酯、3- (2- 丙烯基氧基磺酰基) 丙烷磺酸 2- 丙炔酯、4- (2- 丙烯基氧基磺酰基) 丁烷磺酸 2- 丙炔酯、5- (2- 丙烯基氧基磺酰基) 戊烷磺酸 2- 丙炔酯、6- (2- 丙烯基氧基磺酰基) 己烷磺酸 2- 丙炔酯、2- (2- (2- 丙烯基氧基磺酰基) 乙氧基) 乙烷磺酸 2- 丙炔酯。

[0148] (A-3-5): 甲烷 -1, 1- 二磺酸二(2- 丙炔基) 酯、乙烷 -1, 2- 二磺酸二(2- 丙炔基) 酯、丙烷 -1, 3- 二磺酸二(2- 丙炔基) 酯、丁烷 -1, 4- 二磺酸二(2- 丙炔基) 酯、戊烷 -1, 5- 二磺酸二(2- 丙炔基) 酯、己烷 -1, 6- 二磺酸二(2- 丙炔基) 酯、2, 2'- 氧基二乙烷磺酸二(2- 丙炔基) 酯。

[0149] (A-4) 作为 m 为 0 且 R⁶为磷酰基的情况,可优选列举出下述(A-4-1)、(A-4-2)、(A-4-3) 等的化合物。

[0150] (A-4-1): 二甲氧基磷酰基甲烷磺酸 2- 丙炔酯、2- (二甲氧基磷酰基) 乙烷磺酸

2- 丙炔酯、3- (二甲氧基磷酰基)丙烷磺酸 2- 丙炔酯、4- (二甲氧基磷酰基)丁烷磺酸 2- 丙炔酯、5- (二甲氧基磷酰基)戊烷磺酸 2- 丙炔酯、6- (二甲氧基磷酰基)己烷磺酸 2- 丙炔酯、二乙氧基磷酰基甲烷磺酸 2- 丙炔酯、2- (二乙氧基磷酰基)乙烷磺酸 2- 丙炔酯、3- (二乙氧基磷酰基)丙烷磺酸 2- 丙炔酯、4- (二乙氧基磷酰基)丁烷磺酸 2- 丙炔酯、5- (二乙氧基磷酰基)戊烷磺酸 2- 丙炔酯、6- (二乙氧基磷酰基)己烷磺酸 2- 丙炔酯、2- (2- (二甲氧基磷酰基)乙氧基)乙烷磺酸 2- 丙炔酯。

[0151] (A-4-2):甲氧基(甲基)磷酰基甲烷磺酸 2- 丙炔酯、2- (甲氧基(甲基)磷酰基)乙烷磺酸 2- 丙炔酯、3- (甲氧基(甲基)磷酰基)丙烷磺酸 2- 丙炔酯、4- (甲氧基(甲基)磷酰基)丁烷磺酸 2- 丙炔酯、5- (甲氧基(甲基)磷酰基)戊烷磺酸 2- 丙炔酯、6- (甲氧基(甲基)磷酰基)己烷磺酸 2- 丙炔酯、2- (2- (甲氧基(甲基)磷酰基)乙氧基)乙烷磺酸 2- 丙炔酯、乙氧基(甲基)磷酰基甲烷磺酸 2- 丙炔酯、2- (乙氧基(甲基)磷酰基)乙烷磺酸 2- 丙炔酯、3- (乙氧基(甲基)磷酰基)丙烷磺酸 2- 丙炔酯、乙基(甲氧基)磷酰基甲烷磺酸 2- 丙炔酯、2- (乙基(甲氧基)磷酰基)乙烷磺酸 2- 丙炔酯、3- (乙基(甲氧基)磷酰基)丙烷磺酸 2- 丙炔酯。

[0152] (A-4-3):二甲基磷酰基甲烷磺酸 2- 丙炔酯、2- (二甲基磷酰基)乙烷磺酸 2- 丙炔酯、3- (二甲基磷酰基)丙烷磺酸 2- 丙炔酯、4- (二甲基磷酰基)丁烷磺酸 2- 丙炔酯、5- (二甲基磷酰基)戊烷磺酸 2- 丙炔酯、6- (二甲基磷酰基)己烷磺酸 2- 丙炔酯、2- (2- (二甲基磷酰基)乙氧基)乙烷磺酸 2- 丙炔酯。

[0153] (B-1) 作为 m 为 1 且 R⁶为炔基的情况,可优选列举出甲氧基甲烷磺酸 2- 丙炔酯、2- 甲氧基乙烷磺酸 2- 丙炔酯、3- 甲氧基丙烷磺酸 2- 丙炔酯、4- 甲氧基丁烷磺酸 2- 丙炔酯、5- 甲氧基戊烷磺酸 2- 丙炔酯、6- 甲氧基己烷磺酸 2- 丙炔酯、乙氧基甲烷磺酸 2- 丙炔酯、2- 乙氧基乙烷磺酸 2- 丙炔酯、3- 乙氧基丙烷磺酸 2- 丙炔酯、4- 乙氧基丁烷磺酸 2- 丙炔酯、5- 乙氧基戊烷磺酸 2- 丙炔酯、6- 乙氧基己烷磺酸 2- 丙炔酯、2- (2- 甲氧基乙氧基)乙烷磺酸 2- 丙炔酯等。

[0154] (B-2)作为 m 为 1 且 R⁶为甲酰基的情况,可优选列举出甲酰基氧基甲烷磺酸 2- 丙炔酯、2- (甲酰基氧基)乙烷磺酸 2- 丙炔酯、3- (甲酰基氧基)丙烷磺酸 2- 丙炔酯、4- (甲酰基氧基)丁烷磺酸 2- 丙炔酯、5- (甲酰基氧基)戊烷磺酸 2- 丙炔酯、6- (甲酰基氧基)己烷磺酸 2- 丙炔酯、2- (2- (甲酰基氧基)乙氧基)乙烷磺酸 2- 丙炔酯等。

[0155] (B-3) 作为 m 为 1 且 R⁶为酰基的情况,可优选列举出乙酰基氧基甲烷磺酸 2- 丙炔酯、2- (乙酰基氧基)乙烷磺酸 2- 丙炔酯、3- (乙酰基氧基)丙烷磺酸 2- 丙炔酯、4- (乙酰基氧基)丁烷磺酸 2- 丙炔酯、5- (乙酰基氧基)戊烷磺酸 2- 丙炔酯、6- (乙酰基氧基)己烷磺酸 2- 丙炔酯、丙酰基氧基甲烷磺酸 2- 丙炔酯、2- (丙酰基氧基)乙烷磺酸 2- 丙炔酯、3- (丙酰基氧基)丙烷磺酸 2- 丙炔酯、4- (丙酰基氧基)丁烷磺酸 2- 丙炔酯、5- (丙酰基氧基)戊烷磺酸 2- 丙炔酯、6- (丙酰基氧基)己烷磺酸 2- 丙炔酯、2- (2- (乙酰基氧基)乙氧基)乙烷磺酸 2- 丙炔酯等。

[0156] (B-4) 作为 m 为 1 且 R⁶为磺酰基的情况,可优选列举出甲烷磺酰基氧基甲烷磺酸 2- 丙炔酯、2- (甲烷磺酰基氧基)乙烷磺酸 2- 丙炔酯、3- (甲烷磺酰基氧基)丙烷磺酸 2- 丙炔酯、4- (甲烷磺酰基氧基)丁烷磺酸 2- 丙炔酯、5- (甲烷磺酰基氧基)戊烷磺酸 2- 丙炔酯、6- (甲烷磺酰基氧基)己烷磺酸 2- 丙炔酯、乙烷磺酰基氧基甲烷磺酸 2- 丙炔酯、2- (乙

烷磺酰基氧基)乙烷磺酸 2- 丙炔酯、3- (乙烷磺酰基氧基)丙烷磺酸 2- 丙炔酯、4- (乙烷磺酰基氧基)丁烷磺酸 2- 丙炔酯、5- (乙烷磺酰基氧基)戊烷磺酸 2- 丙炔酯、5- (乙烷磺酰基氧基)己烷磺酸 2- 丙炔酯、三氟甲烷磺酰基氧基甲烷磺酸 2- 丙炔酯、2- (三氟甲烷磺酰基氧基)乙烷磺酸 2- 丙炔酯、3- (三氟甲烷磺酰基氧基)丙烷磺酸 2- 丙炔酯、4- (三氟甲烷磺酰基氧基)丁烷磺酸 2- 丙炔酯、5- (三氟甲烷磺酰基氧基)戊烷磺酸 2- 丙炔酯、6- (三氟甲烷磺酰基氧基)己烷磺酸 2- 丙炔酯、2- (2- (甲烷磺酰基氧基)乙氧基)乙烷磺酸 2- 丙炔酯等。

[0157] (B-5) 作为 m 为 1 且 R⁶为磷酰基的情况,可优选列举出下述(B-5-1)、(B-5-2)、(B-5-3)等的化合物。

[0158] (B-5-1):二甲氧基磷酰基氧基甲烷磺酸 2- 丙炔酯、2- (二甲氧基磷酰基氧基)乙烷磺酸 2- 丙炔酯、3- (二甲氧基磷酰基氧基)丙烷磺酸 2- 丙炔酯、4- (二甲氧基磷酰基氧基)丁烷磺酸 2- 丙炔酯、5- (二甲氧基磷酰基氧基)戊烷磺酸 2- 丙炔酯、6- (二甲氧基磷酰基氧基)己烷磺酸 2- 丙炔酯、二乙氧基磷酰基氧基甲烷磺酸 2- 丙炔酯、2- (二乙氧基磷酰基氧基)乙烷磺酸 2- 丙炔酯、3- (二乙氧基磷酰基氧基)丙烷磺酸 2- 丙炔酯、4- (二乙氧基磷酰基氧基)丁烷磺酸 2- 丙炔酯、5- (二乙氧基磷酰基氧基)戊烷磺酸 2- 丙炔酯、6- (二乙氧基磷酰基氧基)己烷磺酸 2- 丙炔酯、2- (2- (二甲氧基磷酰基氧基)乙氧基)乙烷磺酸 2- 丙炔酯。

[0159] (B-5-2):甲氧基(甲基)磷酰基氧基甲烷磺酸 2- 丙炔酯、2- (甲氧基(甲基)磷酰基氧基)乙烷磺酸 2- 丙炔酯、3- (甲氧基(甲基)磷酰基氧基)丙烷磺酸 2- 丙炔酯、4- (甲氧基(甲基)磷酰基氧基)丁烷磺酸 2- 丙炔酯、5- (甲氧基(甲基)磷酰基氧基)戊烷磺酸 2- 丙炔酯、6- (甲氧基(甲基)磷酰基氧基)己烷磺酸 2- 丙炔酯、2- (2- (甲氧基(甲基)磷酰基氧基)乙氧基)乙烷磺酸 2- 丙炔酯、乙氧基(甲基)磷酰基氧基甲烷磺酸 2- 丙炔酯、2- (乙氧基(甲基)磷酰基氧基)乙烷磺酸 2- 丙炔酯、3- (乙氧基(甲基)磷酰基氧基)丙烷磺酸 2- 丙炔酯、乙基(甲氧基)磷酰基氧基甲烷磺酸 2- 丙炔酯、2- (乙基(甲氧基)磷酰基氧基)乙烷磺酸 2- 丙炔酯、3- (乙基(甲氧基)磷酰基氧基)丙烷磺酸 2- 丙炔酯。

[0160] (B-5-3):二甲基磷酰基氧基甲烷磺酸 2- 丙炔酯、2- (二甲基磷酰基氧基)乙烷磺酸 2- 丙炔酯、3- (二甲基磷酰基氧基)丙烷磺酸 2- 丙炔酯、4- (二甲基磷酰基氧基)丁烷磺酸 2- 丙炔酯、5- (二甲基磷酰基氧基)戊烷磺酸 2- 丙炔酯、6- (二甲基磷酰基氧基)己烷磺酸 2- 丙炔酯、2- (2- (二甲基磷酰基氧基)乙氧基)乙烷磺酸 2- 丙炔酯。

[0161] 从提高高温充电保存后的负荷特性的观点出发,通式(III)表示的磺酸炔基酯化合物中,优选(A-1):2- 氧代乙烷磺酸 2- 丙炔酯、3- 氧代丙烷磺酸 2- 丙炔酯、4- 氧代丁烷磺酸 2- 丙炔酯,(A-2):2- 氧代丙烷磺酸 2- 丙炔酯、3- 氧代丁烷磺酸 2- 丙炔酯、4- 氧代戊烷磺酸 2- 丙炔酯、5- 氧代己烷磺酸 2- 丙炔酯,(A-3-1):甲烷磺酰基甲烷磺酸 2- 丙炔酯、2- (甲烷磺酰基)乙烷磺酸 2- 丙炔酯、3- (甲烷磺酰基)丙烷磺酸 2- 丙炔酯,(A-3-3):甲氧基磺酰基甲烷磺酸 2- 丙炔酯、2- (甲氧基磺酰基)乙烷磺酸 2- 丙炔酯、3- (甲氧基磺酰基)丙烷磺酸 2- 丙炔酯,(A-3-4):2- 丙烯基氧基磺酰基甲烷磺酸 2- 丙炔酯、2- (2- 丙烯基氧基磺酰基)乙烷磺酸 2- 丙炔酯、3- (2- 丙烯基氧基磺酰基)丙烷磺酸 2- 丙炔酯,(A-3-5):甲烷-1,1-二磺酸二(2- 丙炔基)酯、乙烷-1,2-二磺酸二(2- 丙炔基)酯、丙烷-1,3-二磺酸二(2- 丙炔基)酯、2,2'-氧基二乙烷磺酸二(2- 丙炔基)酯,(B-1):甲氧基甲烷磺酸 2- 丙

炔酯、2-甲氧基乙烷磺酸 2-丙炔酯、3-甲氧基丙烷磺酸 2-丙炔酯, (B-2): 甲酰基氧基甲烷磺酸 2-丙炔酯、2-(甲酰基氧基)乙烷磺酸 2-丙炔酯、3-(甲酰基氧基)丙烷磺酸 2-丙炔酯, (B-3): 乙酰基氧基甲烷磺酸 2-丙炔酯、2-(乙酰基氧基)乙烷磺酸 2-丙炔酯、3-(乙酰基氧基)丙烷磺酸 2-丙炔酯, (B-4): 甲烷磺酰基氧基甲烷磺酸 2-丙炔酯、2-(甲烷磺酰基氧基)乙烷磺酸 2-丙炔酯、3-(甲烷磺酰基氧基)丙烷磺酸 2-丙炔酯, (B-5): 二甲氧基磷酰基氧基甲烷磺酸 2-丙炔酯、2-(二甲氧基磷酰基氧基)乙烷磺酸 2-丙炔酯、3-(二甲氧基磷酰基氧基)丙烷磺酸 2-丙炔酯。

[0162] 另外, 通式(III)表示的磺酸炔基酯化合物中, 更优选(A-3-5): 乙烷-1, 2-二磺酸二(2-丙炔基)酯、丙烷-1, 3-二磺酸二(2-丙炔基)酯、2, 2'-氧基二乙烷磺酸二(2-丙炔基)酯, (B-1): 2-甲氧基乙烷磺酸 2-丙炔酯、3-甲氧基丙烷磺酸 2-丙炔酯, (B-2): 2-(甲酰基氧基)乙烷磺酸 2-丙炔酯、3-(甲酰基氧基)丙烷磺酸 2-丙炔酯, (B-3): 2-(乙酰基氧基)乙烷磺酸 2-丙炔酯、3-(乙酰基氧基)丙烷磺酸 2-丙炔酯, (B-4): 2-(甲烷磺酰基氧基)乙烷磺酸 2-丙炔酯、3-(甲烷磺酰基氧基)丙烷磺酸 2-丙炔酯, 进一步优选(A-3-5): 乙烷-1, 2-二磺酸二(2-丙炔基)酯、丙烷-1, 3-二磺酸二(2-丙炔基)酯, (B-1): 2-甲氧基乙烷磺酸 2-丙炔酯, (B-3): 2-(乙酰基氧基)乙烷磺酸 2-丙炔酯、3-(乙酰基氧基)丙烷磺酸 2-丙炔酯, (B-4): 2-(甲烷磺酰基氧基)乙烷磺酸 2-丙炔酯、3-(甲烷磺酰基氧基)丙烷磺酸 2-丙炔酯。

[0163] 本发明的非水电解液中, 非水电解液中所含有的通式(III)所表示的磺酸炔基酯化合物中至少 1 种化合物的含量在非水电解液中为 0.01~10 质量%。该含量超过 10 质量%时, 由于在电极上过度形成覆膜, 因此有时低温和高温循环特性及高温充电保存后的负荷特性降低, 而该含量不足 0.01 质量%时, 由于覆膜的形成不充分, 因此有时无法获得低温和高温循环特性及高温充电保存后的负荷特性的改善效果。该含量在非水电解液中优选为 0.1 质量%以上、更优选为 0.5 质量%以上、进一步优选为 1 质量%以上, 其上限优选为 7 质量%以下、更优选为 5 质量%以下、进一步优选为 3 质量%以下。

[0164] 通式(III)所表示的磺酸炔基酯化合物即使单独使用, 也可使低温和高温循环特性及高温充电保存后的负荷特性提高, 但通过组合以下所述的非水溶剂、电解质盐以及其它添加剂, 会表现出协同地提高低温和高温循环特性及高温充电保存后的负荷特性的特异的效果。其理由尚不明确, 但认为是由于形成了含有通式(III)所表示的磺酸炔基酯化合物与这些非水溶剂、电解质盐以及其它添加剂的构成元素的离子传导性高的混合覆膜的缘故。

[0165] (非水溶剂)

[0166] 作为本发明的非水电解液中使用的非水溶剂, 可以列举出环状碳酸酯、链状碳酸酯、链状酯、内酯、醚、酰胺、磷酸酯、砒、腈、含 S=O 键的化合物(通式(III)所表示的磺酸炔基酯化合物除外)等。

[0167] (环状碳酸酯)

[0168] 作为环状碳酸酯, 可以列举出碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚丙酯(PC)、碳酸亚丁酯(BC)、4-氟-1, 3-二氧杂环戊烷-2-酮(FEC)、反式或顺式-4, 5-二氟-1, 3-二氧杂环戊烷-2-酮(以下将两者统称为“DFEC”)、碳酸亚乙烯酯(VC)、碳酸乙烯基亚乙酯(VEC)等。其中, 如果使用至少 1 种含有双键或氟原子的环状碳酸酯, 则高温循环特性及高温充电保

存后的负荷特性进一步提高,因此优选,特别优选包含含有双键的环状碳酸酯和含有氟原子的环状碳酸酯这两者。作为含有双键的环状碳酸酯,更优选 VC、VEC,作为含有氟原子的环状碳酸酯,更优选 FEC、DFEC。

[0169] 从提高低温和高温循环特性及提高高温充电保存后的负荷特性的观点出发,含有氟原子的环状碳酸酯的含量相对于非水溶剂的总体积,优选为 0.07 体积%以上,更优选为 4 体积%以上,进一步优选为 7 体积%以上,其上限优选为 35 体积%以下,更优选为 25 体积%以下,进一步优选为 15 体积%以下。另外,从与上述同样的观点出发,优选含有 PC。PC 的含量相对于非水溶剂的总体积,优选为 0.03 体积%以上,更优选为 1 体积%以上,进一步优选为 3 体积%以上,其上限优选为 25 体积%以下,更优选为 15 体积%以下,进一步优选为 10 体积%以下。

[0170] 这些溶剂可以单独使用 1 种,但在组合使用 2 种以上时,由于上述电池性能进一步提高,因此优选,特别优选使用 3 种以上。

[0171] 作为这些环状碳酸酯的优选组合,可以列举出 EC 和 VC、PC 和 VC、FEC 和 VC、FEC 和 EC、FEC 和 PC、DFEC 和 EC、DFEC 和 PC、DFEC 和 VC、DFEC 和 VEC、EC 和 PC 和 VC、EC 和 FEC 和 VC、EC 和 VC 和 VEC、FEC 和 PC 和 VC、DFEC 和 PC 和 VC、DFEC 和 EC 和 VC、FEC 和 EC 和 PC 和 VC、DFEC 和 EC 和 PC 和 VC 等。上述组合中,更优选的组合是 EC 和 VC、FEC 和 EC、DFEC 和 PC、FEC 和 EC 和 PC、EC 和 FEC 和 VC、EC 和 VC 和 VEC、FEC 和 PC 和 VC、FEC 和 EC 和 PC 和 VC 的组合。

[0172] 环状碳酸酯的含量没有特别限制,优选相对于非水溶剂的总体积在 10~40 体积%的范围内使用。该含量不足 10 体积%时,有非水电解液的电导率下降、低温和高温循环特性降低的倾向,该含量超过 40 体积%时,由于非水电解液的粘性增高,因此有低温和高温循环特性及高温充电保存后的负荷特性降低的倾向,因而优选为上述范围。

[0173] 作为链状碳酸酯,可以列举出碳酸甲乙酯 (MEC)、碳酸甲丙酯、碳酸甲异丙酯、碳酸甲丁酯、碳酸乙丙酯等非对称链状碳酸酯,碳酸二甲酯 (DMC)、碳酸二乙酯 (DEC)、碳酸二丙酯及碳酸二丁酯等对称链状碳酸酯,从提高低温循环特性及提高高温充电保存后的负荷特性的观点出发,优选包含含有甲基的链状碳酸酯,特别优选包含 DMC。另外,从提高高温循环特性及高温充电保存后的负荷特性的观点出发,优选包含非对称碳酸酯,特别优选包含 MEC。

[0174] 链状碳酸酯的含量没有特别限制,优选相对于非水溶剂的总体积在 60~90 体积%的范围内使用。该含量不足 60 体积%时,有非水电解液的粘度上升、低温循环特性及高温充电保存后的负荷特性降低的倾向。另外,该含量超过 90 体积%时,有非水电解液的电导率下降、上述电池性能下降的倾向,因此优选为上述范围。

[0175] 另外,作为链状酯,可以列举出丙酸甲酯、丙酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、三甲基乙酸甲酯、三甲基乙酸丁酯、三甲基乙酸己酯、三甲基乙酸辛酯、草酸二甲酯、草酸乙甲酯、草酸二乙酯等;作为内酯,可以列举出 γ -丁内酯、 γ -戊内酯及 α -当归内酯等;作为醚,可以列举出四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、1,3-二氧杂戊环、1,3-二噁烷及 1,4-二噁烷等环状醚,1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷及 1,2-二丁氧基乙烷等链状醚等。

[0176] 作为酰胺,可以列举出二甲基甲酰胺等;作为磷酸酯,可以列举出磷酸三甲酯、磷酸三丁酯及磷酸三辛酯等;作为砜,可以列举出环丁砜等;作为腈,可以列举出乙腈、丙腈、

琥珀腈、戊二腈、己二腈及庚二腈等。

[0177] 作为含 $S=O$ 键的化合物,可以列举出 1,3-丙烷磺内酯、1,3-丁烷磺内酯及 1,4-丁烷磺内酯等磺内酯化合物,亚硫酸亚乙酯、六氢苯并[1,3,2]二氧硫杂环戊烷-2-氧化物(也称作 1,2-环己二醇环状亚硫酸酯)、5-乙烯基-六氢-1,3,2-苯并二氧硫醇-2-氧化物等环状亚硫酸酯化合物,1,2-乙二醇二甲烷磺酸酯、1,2-丙二醇二甲烷磺酸酯、1,3-丙二醇二甲烷磺酸酯、1,4-丁二醇二甲烷磺酸酯、1,5-戊二醇二甲烷磺酸酯、甲烷磺酸 2-丙炔酯及亚甲基甲烷二磺酸酯等磺酸酯化合物、二乙烯基砜、1,2-双(乙烯基磺酰基)乙烷及双(2-乙烯基磺酰基乙基)醚等乙烯基砜化合物等。

[0178] 作为其他的非水溶剂,可优选列举出乙酸酐及丙酸酐等链状羧酸酐;琥珀酸酐、马来酸酐、戊二酸酐、衣康酸酐及 3-硫代-丙酸酐等环状酸酐;甲氧基五氟环三磷腈、乙氧基五氟环三磷腈、苯氧基五氟环三磷腈及乙氧基七氟环四磷腈等环状磷腈化合物;环己基苯、氟环己基苯化合物(1-氟-2-环己基苯、1-氟-3-环己基苯、1-氟-4-环己基苯)、叔丁基苯、叔戊基苯及 1-氟-4-叔丁基苯等具有支链烷基的芳香族化合物;联苯、联三苯(邻-、间-、对-体)、二苯基醚、氟苯、二氟苯(邻-、间-、对-体)、苯甲醚、2,4-二氟苯甲醚、联三苯的部分氢化物(1,2-二环己基苯、2-苯基二环己基、1,2-二苯基环己烷、邻-环己基联苯)等芳香族化合物。

[0179] 上述的非水溶剂通常为了实现适当的物性而混合地使用。作为其组合,例如可以列举出环状碳酸酯和链状碳酸酯的组合、环状碳酸酯和链状碳酸酯和内酯的组合、环状碳酸酯和链状碳酸酯和醚的组合、环状碳酸酯和链状碳酸酯和链状酯的组合、环状碳酸酯和链状碳酸酯和腈的组合、环状碳酸酯和链状碳酸酯和含 $S=O$ 键的化合物的组合等。

[0180] 其中,如果使用至少组合有环状碳酸酯和链状碳酸酯的非水溶剂,则由于低温和高温循环特性及高温充电保存后的负荷特性提高,因此优选。此时的环状碳酸酯和链状碳酸酯的比例没有特别限制,优选环状碳酸酯:链状碳酸酯(体积比)为 10:90~40:60、更优选为 15:85~35:65、进一步优选为 20:80~30:70。

[0181] (电解质盐)

[0182] 作为本发明中使用的电解质盐,可举出 $LiPF_6$ 、 $LiPO_2F_2$ 、 $LiBF_4$ 及 $LiClO_4$ 等锂盐, $LiN(SO_2CF_3)_2$ 、 $LiN(SO_2C_2F_5)_2$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiC(SO_2CF_3)_3$ 、 $LiPF_4(CF_3)_2$ 、 $LiPF_3(C_2F_5)_3$ 、 $LiPF_3(CF_3)_3$ 、 $LiPF_3$ (异 C_3F_7)₃ 及 $LiPF_5$ (异 C_3F_7) 等含有链状氟代烷基的锂盐,或者 $(CF_2)_2(SO_2)_2NLi$ 、 $(CF_2)_3(SO_2)_2NLi$ 等含有环状氟代亚烷基链的锂盐,双[草酸根-0,0']硼酸锂或二氟[草酸根-0,0']硼酸锂等以草酸根络合物为阴离子的锂盐等。其中,特别优选的电解质盐为 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiN(SO_2CF_3)_2$ 及 $LiN(SO_2C_2F_5)_2$ 。这些电解质盐可单独使用 1 种或者组合使用 2 种以上。

[0183] 作为这些电解质盐的优选组合,可列举出包含 $LiPF_6$ 、且包含选自 $LiBF_4$ 、 $LiN(SO_2CF_3)_2$ 及 $LiN(SO_2C_2F_5)_2$ 中的至少 1 种的组合。优选地列举出 $LiPF_6$ 与 $LiBF_4$ 的组合、 $LiPF_6$ 与 $LiN(SO_2CF_3)_2$ 的组合、 $LiPF_6$ 与 $LiN(SO_2C_2F_5)_2$ 的组合等。

[0184] 当 $LiPF_6$ 的比例即 $LiPF_6:[LiBF_4 \text{ 或 } LiN(SO_2CF_3)_2 \text{ 或 } LiN(SO_2C_2F_5)_2]$ (摩尔比)低于 70:30 时以及高于 99:1 时,有时低温和高温循环特性及高温充电保存后的负荷特性降低。因而, $LiPF_6:[LiBF_4 \text{ 或 } LiN(SO_2CF_3)_2 \text{ 或 } LiN(SO_2C_2F_5)_2]$ (摩尔比)优选为 70:30~99:1 的范围、更优选为 80:20~98:2 的范围。通过以上述范围的组合进行使用,能够进一步提

高低温和高温循环特性及高温充电保存后的负荷特性等电池特性。

[0185] 将这些全部电解质盐溶解后使用的浓度相对于上述的非水溶剂通常优选为 0.3M 以上、更优选为 0.5M 以上、进一步优选为 0.7M 以上、更进一步优选为 1.0M 以上。另外其上限优选为 2.5M 以下、更优选为 2.0M 以下、进一步优选为 1.5M 以下。

[0186] 作为双电荷层电容器(condenser)用电解质,可以使用四氟硼酸四乙基铵、四氟硼酸三乙基甲基铵及六氟硼酸四乙基铵等公知的季铵盐。

[0187] (非水电解液的制造)

[0188] 本发明的非水电解液例如可以如下得到:混合上述非水溶剂,在其中溶解上述电解质盐以及相对于该非水电解液的质量为 0.01~10 质量%的上述通式(I)表示的炔基化合物中的至少 1 种。

[0189] 此时,所用的非水溶剂、以及非水电解液中加入的化合物优选使用在不显著降低生产率范围内预先纯化以使杂质尽可能地少的物质。

[0190] (电化学元件)

[0191] 本发明的电化学元件是包含正极、负极以及在非水溶剂中溶解有电解质盐的非水电解液的电化学元件,其特征在于,该非水电解液是上述本发明的非水电解液。作为电化学元件,可列举出下述第 1~第 4 的电化学元件。

[0192] 作为非水电解质,不仅可以使液体状的非水电解质,而且也可以使用凝胶化的非水电解质。而且,本发明的非水电解液还可以作为固体高分子电解质用来使用。其中,优选用作使用锂盐作为电解质盐的第 1 电化学元件用(即锂电池用)或第 4 电化学元件用(即锂离子电容器用),更优选用作锂电池用,最优选用作锂二次电池用。

[0193] (第 1 电化学元件(锂电池))

[0194] 本发明的锂电池是锂一次电池以及锂二次电池的总称。本发明的锂电池包含正极、负极以及非水溶剂中溶解有电解质盐的上述非水电解液。除非水电解液以外的正极、负极等构成部件可以没有特别限制地使用。

[0195] (锂二次电池)

[0196] 作为锂二次电池用正极活性物质,使用含有选自钴、锰及镍中的一种以上的与锂构成的复合金属氧化物。这些正极活性物质可以单独使用一种,也可以二种以上组合使用。

[0197] 作为这样的锂复合金属氧化物,例如可以列举出 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($0.01 < x < 1$)、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ 或 $\text{LiCo}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$ 等。另外,还可以并用 LiCoO_2 和 LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 和 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 和 LiNiO_2 。

[0198] 另外,为了提高过充电时的安全性和循环特性,或使 4.3V 以上的充电电位下的使用成为可能,还可以将锂复合金属氧化物的一部分用其它元素置换。例如可以将钴、锰、镍的一部分用 Sn、Mg、Fe、Ti、Al、Zr、Cr、V、Ga、Zn、Cu、Bi、Mo、La 等中的至少 1 种以上的元素置换、或将 O 的一部分用 S 或 F 置换、或者也可以被覆含有上述其它元素的化合物。

[0199] 其中,优选 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 这样的在满充电状态的正极的充电电位以 Li 为基准计的 4.3V 以上时能够使用的锂复合金属氧化物,更优选 $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (其中, M 为选自 Sn、Mg、Fe、Ti、Al、Zr、Cr、V、Ga、Zn、Cu 表示的至少一种以上的元素, $0.001 \leq x \leq 0.05$)、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ 、 Li_2MnO_3 和 LiMO_2 (M 为 Co、Ni、Mn、Fe 等过渡金属)的固溶体等在 4.4V 以上能够使用的锂复合金属氧化物。如果使用在高充电电压下工作的锂复合

金属氧化物,则因充电时与电解液的反应,容易使改善低温和高温循环特性及 / 或高温充电保存后的负荷特性的效果降低,但本发明的锂二次电池能够抑制这些电池特性的下降。

[0200] 另外,作为正极活性物质,还可以使用含锂橄榄石型磷酸盐。特别优选含有选自铁、钴、镍及锰中的至少 1 种以上的含锂橄榄石型磷酸盐。作为其具体例,可以列举出 LiFePO_4 、 LiCoPO_4 、 LiNiPO_4 、 LiMnPO_4 等。

[0201] 这些含锂橄榄石型磷酸盐的一部分可被其他元素置换,可以用选自 Co、Mn、Ni、Mg、Al、B、Ti、V、Nb、Cu、Zn、Mo、Ca、Sr、W 及 Zr 等中的 1 种以上的元素将铁、钴、镍、锰的一部分置换,或者用含有上述其他元素的化合物或碳材料进行被覆。其中,优选 LiFePO_4 或 LiMnPO_4 。

[0202] 另外,含锂橄榄石型磷酸盐例如还可与上述的正极活性物质混合使用。

[0203] 另外,作为锂一次电池用正极,可以列举出 CuO 、 Cu_2O 、 Ag_2O 、 Ag_2CrO_4 、 CuS 、 CuSO_4 、 TiO_2 、 TiS_2 、 SiO_2 、 SnO 、 V_2O_5 、 V_6O_{12} 、 VO_x 、 Nb_2O_5 、 Bi_2O_3 、 $\text{Bi}_2\text{Pb}_2\text{O}_5$ 、 Sb_2O_3 、 CrO_3 、 Cr_2O_3 、 MoO_3 、 WO_3 、 SeO_2 、 MnO_2 、 Mn_2O_3 、 Fe_2O_3 、 FeO 、 Fe_3O_4 、 Ni_2O_3 、 NiO 、 CoO_3 、 CoO 等一种或二种以上的金属元素的氧化物或硫属化合物、 SO_2 、 SOCl_2 等硫化物、通式 $(\text{CF}_x)_n$ 表示的氟化碳(氟化石墨)等。其中,优选 MnO_2 、 V_2O_5 、氟化石墨等。

[0204] 正极的导电剂只要是不引起化学变化的电子传导材料则无特别限定。例如可以列举出天然石墨(鳞片状石墨等)、人造石墨等石墨类,乙炔黑、科琴黑、槽法炭黑、炉黑、灯黑及热裂法炭黑等炭黑类等。另外,还可适当混合石墨类和炭黑类进行使用。导电剂在正极合剂中的添加量优选为 1~10 质量%、特别优选为 2~5 质量%。

[0205] 正极可以通过如下方法来制作:将上述正极活性物质与乙炔黑、炭黑等导电剂、以及聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏氟乙烯(PVDF)、苯乙烯与丁二烯的共聚物(SBR)、丙烯腈与丁二烯的共聚物(NBR)、羧甲基纤维素(CMC)、乙烯-丙烯-双烯三元共聚物等粘结剂混合,在其中加入 1-甲基-2-吡咯烷酮等高沸点溶剂,混炼制成正极合剂后,将该正极合剂涂布在集电体的铝箔或不锈钢制的条板等上,干燥、加压成形后,在 50°C ~ 250°C 左右的温度下于真空下加热处理 2 小时左右,从而制作正极。

[0206] 正极的除去集电体以外的部分的密度通常为 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以上,为了进一步提高电池的容量,优选为 $2\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、更优选为 $3\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、特别优选为 $3.6\text{g}/\text{cm}^3$ 以上。此外,作为上限,优选为 $4\text{g}/\text{cm}^3$ 以下。

[0207] 作为锂二次电池用负极活性物质,可以单独使用 1 种或组合使用 2 种以上的锂金属或锂合金、以及可嵌入和脱嵌锂的碳材料(易石墨化碳、(002)面的晶面距离为 0.37nm 以上的难石墨化碳、(002)面的晶面距离为 0.34nm 以下的石墨等)、锡、锡化合物、硅、硅化合物等。

[0208] 其中,从使锂离子的嵌入和脱嵌提高的观点出发,更优选使用人造石墨或天然石墨等高结晶性的碳材料,特别优选使用具有晶格面(002)的晶面距离(d_{002})为 0.340nm 以下、特别为 $0.335\sim 0.337\text{nm}$ 的石墨型晶体结构的碳材料。

[0209] 通过使用具有由多个扁平状的石墨质微粒相互不平行地集合或结合而成的块状结构的人造石墨粒子、或者对鳞片状天然石墨粒子反复施以压缩力、摩擦力、剪切力等机械作用而实施了球形化处理的石墨粒子,如果按照负极的除去集电体以外的部分的密度达到 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以上的密度的方式进行加压成形时的负极片材的由 X 射线衍射测定得到的石墨晶体的(110)面的峰强度 $I(110)$ 与(004)面的峰强度 $I(004)$ 之比 $I(110)/I(004)$ 达到

0.01 以上,则低温和高温循环特性提高,因而优选,更优选上述 $I(110)/I(004)$ 为 0.05 以上、特别优选为 0.1 以上。另外,过度地进行处理有时结晶性会降低、电池的放电容量降低,因而上述 $I(110)/I(004)$ 的上限优选为 0.5 以下、更优选为 0.3 以下。

[0210] 另外,当高结晶性的碳材料被低结晶性的碳材料覆膜时,低温和高温循环特性变得良好,因而优选。使用高结晶性的碳材料时,具有充电时与非水电解液反应、由于界面电阻的增加使低温和高温循环特性降低的倾向,但本发明的锂二次电池低温和高温循环特性为良好。

[0211] 另外,作为负极活性物质的能够嵌入和脱嵌锂的金属化合物,可以列举出含有 Si、Ge、Sn、Pb、P、Sb、Bi、Al、Ga、In、Ti、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ag、Mg、Sr、Ba 等金属元素中的至少 1 种的化合物。这些金属化合物可以以单质、合金、氧化物、氮化物、硫化物、硼化物、与锂形成的合金等任一形态使用,但单质、合金、氧化物、与锂形成的合金中的任一种均能实现高容量化,因而优选。其中,优选含有选自 Si、Ge 及 Sn 中的至少 1 种元素的金属化合物,特别优选含有选自 Si 和 Sn 中的至少 1 种元素的金属化合物,因为它们能使电池高容量化。

[0212] 负极可以通过如下方法来制作:使用与上述正极的制作相同的导电剂、粘结剂、高沸点溶剂,混炼制成负极合剂后,将该负极合剂涂布在集电体的铜箔等上,干燥、加压成形后,在 $50^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ 左右的温度下于真空中加热处理 2 小时左右,从而制作负极。

[0213] 负极的除去集电体以外的部分的密度通常为 $1.1\text{g}/\text{cm}^3$ 以上,为了进一步提高电池的容量,优选为 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、特别优选为 $1.7\text{g}/\text{cm}^3$ 以上。此外,作为上限,优选为 $2\text{g}/\text{cm}^3$ 以下。

[0214] 另外,作为锂一次电池用的负极活性物质,可以列举出锂金属或锂合金。

[0215] 锂电池的结构没有特殊限定,可以采用具有单层或多层隔膜的硬币型电池、圆筒型电池、方形电池、层压式电池等。

[0216] 作为电池用隔膜,没有特别限制,可以使用聚丙烯、聚乙烯等聚烯烃的单层或层叠的微多孔性薄膜、织布、无纺布等。

[0217] 本发明的锂二次电池即使在充电终止电压为 4.2V 以上、特别是为 4.3V 以上时,高温充电保存后的低温和高温循环特性也优异,而且在 4.4V 以上时特性也良好。放电终止电压通常可以设为 2.8V 以上、进一步可以设为 2.5V 以上,但本发明中的锂二次电池可以设为 2.0V 以上。对于电流值并无特别限定,通常在 0.1~3C 的范围内使用。另外,本发明的锂电池能够在 $-40 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 、优选在 $-10 \sim 80^{\circ}\text{C}$ 下进行充放电。

[0218] 本发明中,作为锂电池的内压上升的对策,还可采用在电池盖中设置安全阀、在电池罐或垫圈等部件中刻入切口的方法。另外,作为防止过充电的安全对策,还可在电池盖上设置感知电池内压、阻断电流的电流阻断机构。

[0219] (锂一次电池)

[0220] 锂一次电池的构成没有特别限定,除了锂一次电池所特有的构成以外,能够与上述的锂二次电池的构成同样地进行。

[0221] 作为锂一次电池用正极,可以列举出 CuO 、 Cu_2O 、 Ag_2O 、 Ag_2CrO_4 、 CuS 、 CuSO_4 、 TiO_2 、 TiS_2 、 SiO_2 、 SnO 、 V_2O_5 、 V_6O_{12} 、 VO_x 、 Nb_2O_5 、 Bi_2O_3 、 $\text{Bi}_2\text{Pb}_2\text{O}_5$ 、 Sb_2O_3 、 CrO_3 、 Cr_2O_3 、 MoO_3 、 WO_3 、 SeO_2 、 MnO_2 、 Mn_2O_3 、 Fe_2O_3 、 FeO 、 Fe_3O_4 、 Ni_2O_3 、 NiO 、 CoO_3 、 CoO 等一种或二种以上的金属元素的氧化物或硫属化合物、 SO_2 、 SOCl_2 等硫化合物、通式 $(\text{CF}_x)_n$ 表示的氟化碳(氟化石墨)等。其中,优选 MnO_2 、

V₂O₅、氟化石墨等。

[0222] 作为锂一次电池用负极活性物质,可以使用锂金属、锂合金等。

[0223] (第2电化学元件(双电荷层电容器))

[0224] 其是利用电解液和电极界面的双电荷层容量来储存能量的电化学元件。本发明的一个例子是双电荷层电容器。该电化学元件中使用的最典型的电极活性物质是活性炭。

[0225] (第3电化学元件)

[0226] 其是利用电极的掺杂/脱掺杂反应来储存能量的电化学元件。作为该电化学元件中使用的电极活性物质,可以列举出氧化钨、氧化铈、氧化钨、氧化钼、氧化铜等金属氧化物、聚并苯、聚噻吩衍生物等 π 共轭高分子。

[0227] (第4电化学元件(锂离子电容器))

[0228] 其是利用锂离子向作为负极的石墨等碳材料中的嵌入来储存能量的电化学元件。被称为锂离子电容器(LIC)。作为正极,可以列举出例如利用了活性炭电极和电解液之间的双电荷层的正极、利用了 π 共轭高分子电极的掺杂/脱掺杂反应的正极等。电解液中至少含有 LiPF₆ 等锂盐。

[0229] (炔基化合物)

[0230] 本发明的炔基化合物由下述通式(II)表示。

[0231] $R^4-X^2-R^5$ (II)

[0232] (式中, X²表示 -S(=O)₂- 基或 -X³-S(=O)₂O- 基(X³表示碳原子数为1~8的亚烷基、或包含至少一个醚键的碳原子数为2~8的二价的连接基团), R⁴表示碳原子数为2~8的链烯基或碳原子数为2~8的链烯基氧基, R⁵表示碳原子数为3~8的炔基或碳原子数为3~8的炔基氧基。)

[0233] 通式(II)中, X²、R⁴及 R⁵的具体例和优选例与通式(I)中的前述例子相同。

[0234] 通式(II)表示的炔基化合物能够通过下述方法合成,但并不限于本制法。此外,作为原料的1,2-乙烷二磺酰二氯可以通过现有的常用的方法来合成,例如可以应用 Journal of Fluorine Chemistry, 1995, vol. 75(1), p. 61-66 中记载的方法。

[0235] 作为上述炔基化合物的合成法,可以列举出在溶剂中或无溶剂下、在碱存在下,将1,2-乙烷二磺酰二氯与醇类反应的方法。

[0236] 关于上述炔基化合物的合成,与1,2-乙烷二磺酰二氯反应的醇类的使用量相对于1摩尔1,2-乙烷二磺酰二氯,优选为1.8~20摩尔,更优选为2~6摩尔,最优选为2~3摩尔。

[0237] 作为所使用的醇类,可列举出2-丙炔-1-醇、1-甲基-2-丙炔-1-醇、1,1-二甲基-2-丙炔-1-醇、2-丁炔-1-醇、3-丁炔-1-醇等。其中,优选工业上廉价的2-丙炔-1-醇、1-甲基-2-丙炔-1-醇、1,1-二甲基-2-丙炔-1-醇。

[0238] 作为上述合成中使用的溶剂,只要对反应来说是惰性的,则没有特别限定,可以列举出己烷、庚烷等脂肪族烃,二氯乙烷、二氯丙烷等卤代烃,甲苯、二甲苯等芳香族烃,氯苯、氟苯等卤代芳香族烃,二乙基醚等醚,乙腈、丙腈等腈, N, N-二甲基甲酰胺等酰胺,二甲基亚砜等亚砜,硝基甲烷、硝基乙烷等硝基链烷烃,乙酸乙酯、碳酸二甲酯等酯,以及它们的混合物。特别可以优选使用甲苯、二甲苯、乙酸乙酯。上述溶剂的使用量相对于1质量份1,2-乙烷二磺酰二氯优选为0~30质量份、更优选为1~15质量份。

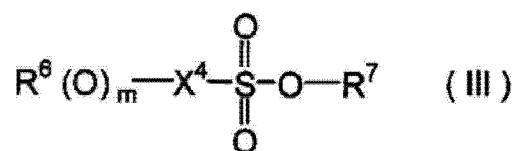
[0239] 作为上述合成中使用的碱,可以使用无机碱以及有机碱的任一种。而且可以将它们单独使用或混合使用。作为所使用的无机碱,可以列举出碳酸钾、碳酸钠、氢氧化钙、以及氧化钙。作为所使用的有机碱,可以列举出直链或者支链的脂肪族叔胺、未取代或取代的咪唑、吡啶、嘧啶,特别是更优选三甲基胺、三乙基胺、三丙基胺、三丁基胺及乙基二异丙基胺等三烷基胺类、吡啶、N,N-二甲基氨基吡啶等吡啶类。从可以抑制副产物的生成的方面出发,上述碱的使用量相对于1摩尔1,2-乙烷二磺酰二氯为1.6~20摩尔、更优选为2~10摩尔、特别优选为2~6摩尔。

[0240] 在醇类与1,2-乙烷二磺酰二氯的反应中,反应温度的下限优选为-20℃以上,为了不降低反应性,更优选为-10℃以上。另外,反应温度的上限优选为80℃以下,超过该温度时容易进行副反应或产物的分解,因此更优选为60℃以下。另外,反应时间根据上述反应温度或规模的不同而不同,但如果反应时间过短则未反应物残留,相反如果反应时间过长则有可能发生产物的分解或副反应,因此反应时间优选为0.1~12小时、更优选为0.2~6小时。

[0241] (磺酸烷基酯化合物)

[0242] 本发明的磺酸烷基酯化合物由下述通式(III)表示。

[0243]



[0244] (式中, X^4 、 R^6 和 R^7 的含义与前述相同。)

[0245] 通式(III)中, X^4 、 R^6 和 R^7 的具体例和优选例与通式(III)中的前述例子相同。

[0246] 通式(III)表示的磺酸烷基酯化合物可以通过下述(i)~(vi)等方法来合成,但并不限于这些方法。

[0247] (i) 在溶剂的存在下或不存在下、在酸催化剂的存在下或不存在下、或者根据需要在脱水剂的存在下,使羟基磺酸酯与甲酸缩合的方法。

[0248] (ii) 在溶剂的存在下或不存在下、在酸催化剂的存在下,使羟基磺酸酯与甲酸酯进行酯交换的方法。

[0249] (iii) 在溶剂的存在下或不存在下,使羟基磺酸酯与酸酐或混合酸酐进行酯化反应的方法。

[0250] (iv) 在溶剂的存在下或不存在下、在碱存在下,使酰氧基磺酰卤与丙炔醇进行酯化的方法。

[0251] (v) 在溶剂的存在下或不存在下,使磺酸盐与丙炔基卤化物进行酯化的方法。

[0252] (vi) 在溶剂的存在下或不存在下、在碱存在下,使酰氧基磺酸酯与醇反应的方法。

[0253] 实施例

[0254] 以下示出本发明的化合物的合成例、以及使用了本发明的非水电解液的锂离子二次电池的实施例,但本发明并不限于这些合成例、实施例。

[0255] 合成例 I-1 (乙烯基磺酸 2-丙炔酯的合成)

[0256] 将 8.14g (34.8mmol) 1,2-乙烷二磺酸二钠盐、17.38g (83.5mmol) 五氯化磷在 90℃下搅拌 3 小时。反应结束后,冷却至 5℃,在反应物中非常小心地加入 30ml 水后过滤,

将滤液减压浓缩,得到 8.31g 的 1,2-乙烷二磺酐二氯。

[0257] 将 3.08g (54.9mmol) 丙炔醇和 4.95g (48.9mmol) 三乙基胺溶解在 30ml 乙酸乙酯中,冷却到 6℃。在 0~6℃ 下经 30 分钟向该溶液中滴加 5.00g (22.0mmol) 1,2-乙烷二磺酐二氯,在室温下搅拌 1 小时 30 分钟。反应结束后,加入 30ml 水后分液,用 60ml 饱和食盐水清洗有机层,减压蒸馏除去溶剂。将残渣用硅胶柱色谱(乙酸乙酯:己烷=1:1 溶出)提纯,得到 1.47g (收率:29%) 乙烯基磺酸 2-丙炔酯。

[0258] 对得到的乙烯基磺酸 2-丙炔酯进行 $^1\text{H-NMR}$ 和质量分析,测定结果如下所示。

[0259] (1) $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3): δ = 6.67-6.59 (m, 1H), 6.48-6.43 (m, 1H), 6.21-6.17 (m, 1H), 4.78 (s, 2H), 2.68 (s, 1H)

[0260] (2) 质量分析:MS(CI)m/z [M+1] = 147

[0261] 实施例 I-1~I-10 及比较例 I-1~I-2

[0262] (1) 锂离子二次电池的制作

[0263] 将 LiCoO_2 (正极活性物质) 93 质量%、乙炔黑 (导电剂) 3 质量% 混合,添加到预先使聚偏氟乙烯 (粘结剂) 4 质量% 溶解在 1-甲基-2-吡咯烷酮中得到的溶液中并混合,制备了正极合剂糊剂。将该正极合剂糊剂涂布在铝箔 (集电体) 上的两面,干燥、加压处理后切断成规定的大小,制作了带状的正极片材。正极的除集电体以外的部分的密度为 $3.6\text{g}/\text{cm}^3$ 。

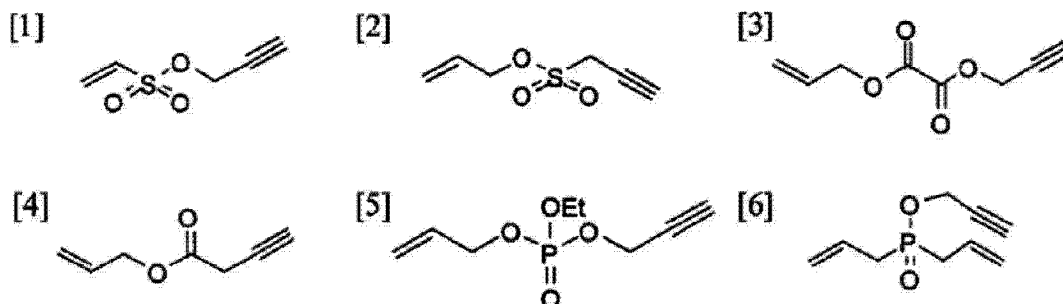
[0264] 另一方面,将覆膜了低结晶性碳的人造石墨 ($d_{002}=0.335\text{nm}$ 、负极活性物质) 95 质量% 添加到预先使聚偏氟乙烯 (粘结剂) 5 质量% 溶解在 1-甲基-2-吡咯烷酮中得到的溶液中并混合,制备了负极合剂糊剂。将该负极合剂糊剂涂布在铜箔 (集电体) 上的两面,干燥、加压处理后切断成规定的大小,制作了带状的负极片材。负极的除集电体以外的部分的密度为 $1.7\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0265] 然后,按照由上述得到的正极片材、微孔性聚乙烯薄膜制隔膜、由上述得到的负极片材、以及隔膜的顺序进行层叠,将其卷绕成涡卷状。将该卷绕体收纳在兼作负极端子的实施了镍镀覆的铁制的圆筒型电池罐中。

[0266] 接着,将通过添加规定量的表 1 记载的化合物而制备的非水电解液注入电池罐中,通过垫圈将具有正极端子的电池盖敛缝,制作了 18650 型圆筒电池。此外,正极端子使用正极片材和铝的极耳预先在电池内部连接,负极罐使用负极片材和镍的极耳预先在电池内部连接。

[0267] 表 1 中记载的化合物的结构如下所示。

[0268]



[0269] (2) 低温循环特性的评价

[0270] 使用通过上述方法制作的电池,在 25℃ 的恒温槽中以 1C 的恒电流充电至 4.2V (充

电终止电压)后,以 4.2V 的恒电压充电 2.5 小时,接着在 1C 的恒电流下放电至放电电压为 3.0V(放电终止电压)。接着在 0℃的恒温槽中以 1C 的恒电流充电至 4.2V 后,以 4.2V 的恒电压充电 2.5 小时,接着在 1C 的恒电流下放电至放电电压为 3.0V。将该操作重复进行直至达到 50 个循环。然后通过下式求得 0℃下 50 个循环后的放电容量维持率(%)。结果示于表 1。

[0271] 0℃下 50 个循环后的放电容量维持率 (%) = $\left(\frac{0℃\text{下第 } 50 \text{ 个循环的放电容量}}{0℃\text{下第 } 1 \text{ 个循环的放电容量}} \right) \times 100$

[0272] (3) 高温循环特性的评价

[0273] 使用通过上述方法制作的电池,在 60℃的恒温槽中以 1C 的恒电流充电至 4.2V(充电终止电压)后,以 4.2V 的恒电压充电 2.5 小时,接着在 1C 的恒电流下放电至放电电压为 3.0V(放电终止电压)。将该操作重复进行直至达到 100 个循环。然后通过下式求得 60℃下 100 个循环后的放电容量维持率(%)。

[0274] 60℃下 100 个循环后的放电容量维持率 (%) = $\left(\frac{60℃\text{下第 } 100 \text{ 个循环的放电容量}}{60℃\text{下第 } 1 \text{ 个循环的放电容量}} \right) \times 100$

[0275] (4) 保存特性的评价

[0276] 使用通过上述方法制作的圆筒型电池,在 25℃的恒温槽中以 1C 的恒电流及恒电压充电 3 小时至终止电压为 4.3V,接着在 1C 的恒电流下放电至终止电压为 3.0V。将该放电时的平均放电电压作为保存前的平均放电电压。再在 1C 的恒电流及恒电压下充电 3 小时至终止电压为 4.3V,放入 60℃的恒温槽中,在保持为 4.3V 的状态下进行 3 天保存。然后,放入 25℃的恒温槽中,暂时在 1C 的恒电流下放电至终止电压为 3.0V,再在 1C 的恒电流及恒电压下充电 3 小时至终止电压为 4.3V,接着在 1C 的恒电流下放电至终止电压为 3.0V。将该放电时的平均放电电压作为保存后的平均放电电压。然后,将除了在非水电解液中不加入通式(I)表示的炔基化合物以外、与实施例 I-1 同样地制作圆筒型电池并评价了电池特性的比较例 I-1 作为基准,通过下式求得保存后的平均放电电压降低率。

[0277] 平均放电电压降低率(相对值)(%) = $\frac{\text{保存前的平均放电电压} - \text{保存后的平均放电电压}}{\text{比较例 I-1 的保存前的平均放电电压} - \text{比较例 I-1 的保存后的平均放电电压}} \times 100$

[0278] 圆筒型电池的制作条件以及电池特性示于表 1。

[0279] 表 1

[0280]

	电解质盐的组成 非水电解液的组成 (溶剂的体积比)	化合物 [化合物编号]	添加量*1 (质量%)	0℃、50 个循环 后的放电容量 维持率 (%)	60℃、100 个循环 后的放电容量 维持率 (%)	高温保存后的 平均放电电压 降低率*2 (%)
实施例 I-1	1.1M LiPF ₆ EC/FEC/MEC/DMC (15/15/30/40)	乙烯基磺酸 2-丙炔酯[1]	0.1	75	78	79
实施例 I-2	1.1M LiPF ₆ EC/FEC/MEC/DMC (15/15/30/40)		1	81	88	70
实施例 I-3	1.1M LiPF ₆ EC/FEC/MEC/DMC (15/15/30/40)		3	80	86	71
实施例 I-4	1.1M LiPF ₆ EC/FEC/MEC/DMC (15/15/30/40)		7	77	84	75
实施例 I-5	1.1M LiPF ₆ EC/FEC/MEC/DMC (15/15/30/40)	2-丙炔-1-磺酸 2-丙烯酯[2]	1	80	86	72
实施例 I-6	1.1M LiPF ₆ EC/FEC/MEC/DMC (15/15/30/40)	草酸 2-丙烯基 2-丙炔酯[3]	1	80	85	73
实施例 I-7	1.1M LiPF ₆ EC/FEC/MEC/DMC (15/15/30/40)	3-丁炔酸 2-丙烯酯[4]	1	78	85	75
实施例 I-8	1.1M LiPF ₆ EC/FEC/MEC/DMC (15/15/30/40)	磷酸乙基 2-丙烯基 2-丙炔酯[5]	1	76	86	77
实施例 I-9	1.1M LiPF ₆ EC/FEC/MEC/DMC (15/15/30/40)	二(2-丙烯基)次膦酸 2-丙炔酯[6]	1	75	85	78
实施例 I-10	1.1M LiPF ₆ FEC /PC /VC/DMC (20/8/2/70)	乙烯基磺酸 2-丙炔酯[1]	1	83	89	68
比较例 I-1	1.1M LiPF ₆ EC/FEC/MEC/DMC (15/15/30/40)	无	-	65	68	100
比较例 I-2	1.1M LiPF ₆ EC/FEC/MEC/DMC (15/15/30/40)	碳酸 2-丙烯基 2-丙炔酯	1	68	70	101

[0281] *1 非水电解液中的含有率

[0282] *2 相对值

[0283] 实施例 I-11、比较例 I-3

[0284] 使用被非晶质碳被覆的 LiFePO₄ (正极活性物质) 来代替实施例 I-1 中使用的正极活性物质, 制作了正极片材。将被非晶质碳被覆的 LiFePO₄ 90 质量 %、乙炔黑 (导电剂) 5 质量 % 混合, 添加到预先使聚偏氟乙烯 (粘结剂) 5 质量 % 溶解在 1-甲基-2-吡咯烷酮中得到的溶液中并混合, 制备了正极合剂糊剂。

[0285] 将该正极合剂糊剂涂布在铝箔 (集电体) 上, 干燥、加压处理后切断成规定的大小, 制作了带状的正极片材, 另外将充电终止电压设为 3.6V、将放电终止电压设为 2.0V, 除此以外, 使用表 2 中记载的组成的非水电解液, 与实施例 I-1 同样地操作, 制作圆筒电池并

进行了电池评价。结果示于表 2。

[0286] 表 2

[0287]

	电解质盐的组成 非水电解液的组成 (溶剂的体积比)	化合物 [化合物编号]	添加量*1 (质量%)	0℃、50 个循环 后的放电容量 维持率 (%)	60℃、100 个循环 后的放电容量 维持率 (%)	高温保存后的 平均放电电压 降低率*2 (%)
实施例 I-11	1.1M LiPF ₆ EC/FEC/MEC/DMC (15/15/30/40)	乙烯基磺酸 2-丙炔酯[1]	1	85	87	70
比较例 I-3	1.1M LiPF ₆ EC/FEC/MEC/DMC (15/15/30/40)	无	-	67	74	100

[0288] *1 非水电解液中的含有率

[0289] *2 相对值

[0290] 实施例 I-12、比较例 I-4

[0291] 使用 Si (负极活性物质) 代替实施例 I-1 中使用的负极活性物质, 制作了负极片材。将 Si 80 质量 %、乙炔黑 (导电剂) 15 质量 % 混合, 添加到预先使聚偏氟乙烯 (粘结剂) 5 质量 % 溶解在 1- 甲基 -2- 吡咯烷酮中得到的溶液中并混合, 制备了负极合剂糊剂。

[0292] 将该负极合剂糊剂涂布在铜箔 (集电体) 上, 干燥、加压处理后切断成规定的大小, 制作了带状的负极片材, 除此以外, 使用表 3 中记载的组成的非水电解液, 与实施例 I-1 同样地操作, 制作圆筒电池并进行了电池评价。结果示于表 3。

[0293] 表 3

[0294]

	电解质盐的组成 非水电解液的组成 (溶剂的体积比)	化合物 [化合物编号]	添加量*1 (质量%)	0℃、50 个循环 后的放电容量 维持率 (%)	60℃、100 个循环 后的放电容量 维持率 (%)	高温保存后的 平均放电电压 降低率*2 (%)
实施例 I-12	1.1M LiPF ₆ EC/FEC/MEC/DMC (15/15/30/40)	乙烯基磺酸 2-丙炔酯[1]	1	78	65	72
比较例 I-4	1.1M LiPF ₆ EC/FEC/MEC/DMC (15/15/30/40)	无	-	65	43	100

[0295] *1 非水电解液中的含有率

[0296] *2 相对值

[0297] 上述实施例 I-1~I-10 的锂二次电池与比较例 I-1 (未添加本发明的化合物的例子)、比较例 2 (使用碳酸酯化合物的例子) 的锂二次电池相比, 低温及高温循环特性都大幅度提高。由该结果可知, 通过具有经由选自 -C(=O)- 基、-C(=O)-C(=O)- 基、-S(=O)₂- 基及 -P(=O)(-R³)- 基的特定的基团键合了链烯基和炔基的结构, 可以带来预想不到的特别的效果。

[0298] 另外, 由实施例 I-11 和比较例 I-3 的对比、实施例 I-12 和比较例 I-4 的对比可知, 在正极使用含锂橄榄石型磷酸铁盐的情况下、负极使用 Si 的情况下均可具有同样的效果。因此可知, 本发明的效果是并不依赖于特定的正极或负极的效果。

[0299] 合成例 II-1 (2-(乙酰基氧基) 乙烷磺酸 2- 丙炔酯)

[0300] 将 45.65g (299mmol) 纯度为 97% 的 2-羟基乙烷磺酸钠悬浮在 70ml 醋酸酐中, 加热回流 5 小时。反应结束后, 冷却至室温减压浓缩, 然后将析出的晶体用 100ml 二乙醚清洗, 得到 52.0g 的 2-(乙酰基氧基)乙烷磺酸钠(收率为 91%)。

[0301] 将得到的 52.00g (273mmol) 2-(乙酰基氧基)乙烷磺酸钠悬浮在 51.23g (409mmol) 亚硫酸氯中, 在 60~64℃ 下过热搅拌 5 小时。反应结束后, 过滤析出的氯化钠, 将滤液减压浓缩, 得到 32.63g (收率为 64%) 2-(乙酰基氧基)乙烷磺酰氯。

[0302] 将得到的 2-(乙酰基氧基)乙烷磺酰氯 24.89g (133mmol) 和丙炔醇 7.45g (133mmol) 溶解在 100ml 碳酸二甲酯中, 冷却到 0℃。在 0~5℃ 下经 30 分钟向该溶液中滴加 13.45g (133mmol) 三乙基胺, 在室温下搅拌一小时。反应结束后, 加入 50ml 水, 用 100ml 碳酸二甲酯提取。将有机层用硫酸镁干燥, 减压蒸馏除去溶剂。将得到的残渣用柱色谱 (Wakogel C-200、乙酸乙酯/己烷=1/2 (v/v) 溶出) 进行提纯, 得到 13.16g (收率为 48%) 2-乙酰基氧基乙烷磺酸 2-丙炔酯。

[0303] 得到的 2-(乙酰基氧基)乙烷磺酸 2-丙炔酯的 $^1\text{H-NMR}$ (测定设备: 日本电子株式会社制, “AL300”) 数据示于以下。

[0304] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3): δ = 4.88 (d, J = 2.69Hz, 2H), 4.52 (t, J = 6.10Hz, 2H), 3.57 (t, J = 6.10Hz, 2H), 2.75 (m, 1H), 2.11 (s, 3H)

[0305] 合成例 II-2 (2-甲氧基乙烷磺酸 2-丙炔酯)

[0306] 将通过与合成例 II-1 同样的制法得到的 2-(乙酰基氧基)乙烷磺酸 2-丙炔酯 3.30g (16mmol) 溶解在 10ml 甲醇中, 加入 2.20g (16mmol) 碳酸钾, 在室温下搅拌 1 小时。反应结束后, 减压蒸馏除去甲醇, 加入 10ml 水, 用 20ml 乙酸乙酯提取。将有机层用硫酸镁干燥, 减压蒸馏除去溶剂。将得到的残渣用柱色谱 (Wakogel C-200、乙酸乙酯/己烷=1/2 (v/v) 溶出) 进行提纯, 得到 2.59g (收率为 91%) 2-甲氧基乙烷磺酸 2-丙炔酯。

[0307] 得到的 2-甲氧基乙烷磺酸 2-丙炔酯的 $^1\text{H-NMR}$ 数据示于以下。

[0308] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3): δ = 4.86 (d, J = 2.68Hz, 2H), 3.84 (t, J = 6.22Hz, 2H), 3.49 (t, J = 6.22Hz, 2H), 3.40 (s, 3H), 2.69 (t, J = 2.40Hz, 1H)

[0309] 合成例 II-3 (3-(甲烷磺酰基氧基)丙烷磺酸 2-丙炔酯的合成)

[0310] 将通过与合成例 II-1 同样的制法得到的 3-(乙酰基氧基)丙烷磺酰氯 5.61g (28mmol) 和丙炔醇 1.57g (28mmol) 溶解在 50ml 碳酸二甲酯中, 冷却到 0℃。在 0~5℃ 下经 30 分钟向该溶液中滴加 2.83g (28mmol) 三乙基胺后, 在室温下搅拌 1.5 小时。反应结束后, 加入 20g 水, 用乙酸乙酯提取, 将有机层用硫酸镁干燥, 减压蒸馏除去溶剂, 得到 5.37g (收率为 87%) 3-(乙酰基氧基)丙烷磺酸 2-丙炔酯。

[0311] 将得到的 3-(乙酰基氧基)丙烷磺酸 2-丙炔酯 8.59g (39mmol) 溶解在甲醇中, 加入 5.36g (39mmol) 碳酸钾, 在室温下搅拌 1 小时。反应结束后, 加入 20ml 水, 用 40ml 乙酸乙酯提取。将有机层用硫酸镁干燥, 减压蒸馏除去溶剂, 得到 2.43g (收率为 35%) 3-羟基丙烷磺酸 2-丙炔酯。

[0312] 将得到的 1.80g (110mmol) 3-羟基丙烷磺酸 2-丙炔酯和 0.98g (12mmol) 吡啶溶解在 15ml 乙酸乙酯中, 冷却到 0℃。在 0~5℃ 下经 10 分钟向该溶液中滴加 1.39g (12mmol) 甲烷磺酰氯, 在 0℃ 下搅拌 15 分钟。反应结束后, 加入 10ml 水, 用乙酸乙酯提取, 将有机层用硫酸镁干燥, 减压蒸馏除去溶剂。将得到的残渣用柱色谱 (Wakogel C-200、乙酸乙酯/

己烷 =3/4 (v/v) 溶出) 进行提纯, 得到 0.64g (收率为 25%) 目标的 3-(甲烷磺酰基氧基) 丙烷磺酸 2- 丙炔酯。

[0313] 得到的 3-(甲烷磺酰基氧基) 丙烷磺酸 2- 丙炔酯的 $^1\text{H-NMR}$ 数据示于以下。

[0314] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3) : δ = 4.88 (d, J = 2.44Hz, 2H), 4.39 (t, J = 6.10Hz, 2H), 3.41 (t, J = 7.07, 2H), 3.05 (s, 3H), 2.74 (t, J = 2.44Hz, 1H), 2.41-2.32 (m, 2H)

[0315] 合成例 II-4 (乙烷 -1, 2- 二磺酸二 (2- 丙炔基) 酯的合成)

[0316] 将 7.54g (40mmol) 乙烷 -1, 2- 二磺酸溶解在 90ml 二噁烷和 60ml 乙腈的混合溶剂中, 向该溶液中加入 20.20g (87mmol) 氧化银 (II), 在室温下搅拌 12 小时。将反应液过滤, 用 50ml 水清洗过滤物, 减压浓缩滤液。将残渣溶解在 60ml 水中, 加入 120ml 丙酮, 滤取析出的沉淀, 得到 9.88g (25mmol、收率 62%) 乙烷 -1, 2- 二磺酸二银盐。

[0317] 将得到的乙烷 -1, 2- 二磺酸二银盐 9.88g (25mmol) 悬浮在 100ml 乙腈中, 加入 7.00g (59mmol) 丙炔基溴化物, 在 82℃ 下回流 6 小时。反应结束后, 将反应液过滤, 减压浓缩滤液。将残渣用碳酸二甲酯和己烷重结晶, 得到 3.88g (55% 收率) 乙烷 -1, 2- 二磺酸二 (2- 丙炔基) 酯。

[0318] 得到的乙烷 -1, 2- 二磺酸二 (2- 丙炔基) 酯的 $^1\text{H-NMR}$ 数据示于以下。

[0319] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3) : δ = 4.91 (d, J = 2.4Hz, 4H), 3.76 (s, 4H), 2.81 (t, J = 2.4Hz, 2H)

[0320] 实施例 II-1~II-9 及比较例 II-1~II-2

[0321] (1) 锂离子二次电池的制作

[0322] 将 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (正极活性物质) 94 质量 %、乙炔黑 (导电剂) 3 质量 % 混合, 添加到预先使聚偏氟乙烯 (粘结剂) 3 质量 % 溶解在 1- 甲基 -2- 吡咯烷酮中得到的溶液中并混合, 制备了正极合剂糊剂。将该正极合剂糊剂涂布在铝箔 (集电体) 上的单面, 干燥、加压处理后冲裁成规定的大小, 制作了正极片材。正极的除集电体以外的部分的密度为 $3.6\text{g}/\text{cm}^3$ 。另外, 将人造石墨 ($d_{002}=0.335\text{nm}$ 、负极活性物质) 95 质量 % 添加到预先使聚偏氟乙烯 (粘结剂) 5 质量 % 溶解在 1- 甲基 -2- 吡咯烷酮中得到的溶液中并混合, 制备了负极合剂糊剂。将该负极合剂糊剂涂布在铜箔 (集电体) 上的单面, 干燥、加压处理后冲裁成规定的大小, 制作了负极片材。负极的除集电体以外的部分的密度为 $1.7\text{g}/\text{cm}^3$ 。然后, 按照正极片材、微孔性聚乙烯薄膜制隔膜、负极片材的顺序进行层叠, 在表 4 所记载的组成的非水电解液中, 加入添加了规定量的同样记载在表 4 中的磺酸炔基酯化合物而制备的非水电解液, 分别制作了实施例 II-1~II-9 及比较例 II-1~II-2 的 2032 型硬币电池。

[0323] (2) 低温循环特性的评价、(3) 高温循环特性的评价按照与实施例 I-1 中记载的方法同样地进行。

[0324] (4) 保存特性的评价

[0325] 使用通过上述方法制作的硬币电池, 在 25℃ 的恒温槽中以 1C 的恒电流及恒电压充电 3 小时至终止电压为 4.3V, 接着在 1C 的恒电流下放电至终止电压为 3.0V。将该放电时的平均放电电压作为保存前的平均放电电压。再在 1C 的恒电流及恒电压下充电 3 小时至终止电压为 4.3V, 放入 60℃ 的恒温槽中, 在保持为 4.3V 的状态下进行 3 天保存。然后, 放入 25℃ 的恒温槽中, 暂时在 1C 的恒电流下放电至终止电压为 3.0V, 再在 1C 的恒电流及恒电压下充电 3 小时至终止电压为 4.3V, 接着在 1C 的恒电流下放电至终止电压为 3.0V。将

该放电时的平均放电电压作为保存后的平均放电电压。然后,将除了在非水电解液中不加入通式(III)表示的磺酸烷基酯化合物以外、与实施例 II-1 同样地制作硬币电池并评价了电池特性的比较例 II-1 作为基准,通过下式求得保存后的平均放电电压降低率。

[0326] 平均放电电压降低率(相对值)(%) = (保存前的平均放电电压 - 保存后的平均放电电压) / (比较例 II-1 的保存前的平均放电电压 - 比较例 II-1 的保存后的平均放电电压) × 100

[0327] 电池的制作条件以及电池特性示于表 4。

[0328] 表 4

[0329]

	电解质盐的组成 非水电解液的组成 (溶剂的体积比)	通式(III)表示的 磺酸烷基酯化合物 或比较化合物	添加量*1 (质量%)	0℃、50 个循环 后的放电容量 维持率(%)	60℃、100 个循 环后的放电容 量维持率(%)	高温保存后的 平均放电电压 降低率*2(%)
实施例 II-1	1M LiPF ₆ EC/MEC/DMC (30/50/20)	2-(乙酰氧基)乙烷磺 酸 2-丙炔酯	0.05	72	77	72
实施例 II-2	1M LiPF ₆ EC/MEC/DMC (30/50/20)	2-(乙酰氧基)乙烷磺 酸 2-丙炔酯	1	79	87	65
实施例 II-3	1M LiPF ₆ EC/MEC/DMC (30/50/20)	2-(乙酰氧基)乙烷磺 酸 2-丙炔酯	8	77	85	74
实施例 II-4	1M LiPF ₆ EC/MEC/DMC (30/50/20)	3-(甲磺酰基氧基) 丙烷磺酸 2-丙炔酯	1	75	86	64
实施例 II-5	1M LiPF ₆ EC/MEC/DMC (30/50/20)	3-(甲磺基氧基)丙烷 磺酸 2-丙炔酯	1	74	84	66
实施例 II-6	1M LiPF ₆ EC/MEC/DMC (30/50/20)	2-甲氧基乙烷磺酸 2- 丙炔酯	1	72	84	68
实施例 II-7	1M LiPF ₆ EC/MEC/DMC (30/50/20)	3-(二甲氧基磺酰基氧 基)丙烷磺酸 2-丙炔酯	1	71	83	70
实施例 II-8	1M LiPF ₆ EC/MEC/DMC (30/50/20)	乙烷-1,2-二磺酸二(2- 丙炔基)酯	1	70	82	66
实施例 II-9	1M LiPF ₆ FEC/VC/MEC/DMC (28/2/50/20)	2-(乙酰氧基)乙烷磺 酸 2-丙炔酯	1	82	89	61
比较例 II-1	1M LiPF ₆ EC/MEC/DMC (30/50/20)	无	-	64	66	100
比较例 II-2	1M LiPF ₆ EC/MEC/DMC (30/50/20)	2-丁炔-1,4-二醇二甲烷 磺酸酯	1	62	65	91

[0330] *1 非水电解液中的含有率

[0331] *2 相对值

[0332] 实施例 II-10、比较例 II-3

[0333] 使用被非晶质碳被覆的 LiFePO_4 (正极活性物质) 来代替实施例 II-1 中使用的正极活性物质, 制作了正极片材。将被非晶质碳被覆的 LiFePO_4 90 质量 %、乙炔黑 (导电剂) 5 质量 % 混合, 添加到预先使聚偏氟乙烯 (粘结剂) 5 质量 % 溶解在 1-甲基-2-吡咯烷酮中得到的溶液中并混合, 制备了正极合剂糊剂。

[0334] 将该正极合剂糊剂涂布在铝箔 (集电体) 上, 干燥、加压处理后冲裁成规定的大小, 制作了正极片材, 另外将充电终止电压设为 3.6V、将放电终止电压设为 2.0V, 并且使用表 5 中记载的组成的非水电解液, 除此以外, 与实施例 II-1 同样地操作, 制作硬币电池并进行了电池评价。结果示于表 5。

[0335] 表 5

[0336]

	电解质盐的组成 非水电解液的组成 (溶剂的体积比)	通式 (III) 表示的 磺酸烷基酯化合物	添加量*1 (质量%)	0℃、50 个循环 后的放电容量 维持率 (%)	60℃、100 个循环 后的放电容量 维持率 (%)	高温保存后的 平均放电电压 降低率*2 (%)
实施例 II-10	1M LiPF_6 EC/MEC/DMC (30/50/20)	2-(乙酰氧基) 乙烷磺 酸 2-丙炔酯	1	82	85	59
比较例 II-3	1M LiPF_6 EC/MEC/DMC (30/50/20)	无	1	67	72	100

[0337] *1 非水电解液中的含有率

[0338] *2 相对值

[0339] 实施例 II-17、比较例 II-5

[0340] 使用 Si (负极活性物质) 代替实施例 II-1 中使用的负极活性物质, 制作了负极片材。将 Si 80 质量 %、乙炔黑 (导电剂) 15 质量 % 混合, 添加到预先使聚偏氟乙烯 (粘结剂) 5 质量 % 溶解在 1-甲基-2-吡咯烷酮中得到的溶液中并混合, 制备了负极合剂糊剂。

[0341] 将该负极合剂糊剂涂布在铜箔 (集电体) 上, 干燥、加压处理后冲裁成规定的大小, 制作了负极片材, 并且使用表 6 中记载的组成的非水电解液, 除此以外, 与实施例 II-1 同样地操作, 制作硬币电池并进行了电池评价。结果示于表 6。

[0342] 表 6

[0343]

	电解质盐的组成 非水电解液的组成 (溶剂的体积比)	通式 (III) 表示的 磺酸烷基酯化合物	添加量*1 (质量%)	0℃、50 个循环 后的放电容量 维持率 (%)	60℃、100 个循环 后的放电容量 维持率 (%)	高温保存后的 平均放电电压 降低率*2 (%)
实施例 II-11	1M LiPF_6 EC/MEC/DMC (30/50/20)	2-(乙酰氧基) 乙烷磺 酸 2-丙炔酯	1	72	63	56
比较例 II-4	1M LiPF_6 EC/MEC/DMC (30/50/20)	无	1	62	35	100

[0344] *1 非水电解液中的含有率

[0345] *2 相对值

[0346] 上述实施例 II-1~II-9 的锂二次电池与比较例 II-1 (未添加本发明的化合物的例子)、比较例 II-2 (在连接两个取代基的连接链上具有三键的化合物的例子) 的锂二次电池

相比,高温保存后的平均放电电压的降低较小,因而高温充电保存后的负荷特性大幅度提高。由该结果可知,通过具有由在末端和 / 或中间可以含有氧原子的烃基、将选自特定的醚基(-O-)、甲酰基(-C(=O)H)、酰基(-C(=O)R)、磺酰基(-S(=O)₂R)及磷酰基(-P(=O)RR')中的一种取代基与具有三键的特定的磺酸酯基(-S(=O)₂OR)这两种不同的取代基键合而得到的结构,可以带来预想不到的特别的效果。

[0347] 另外,由实施例 II-10 和比较例 II-3 的对比、实施例 II-11 和比较例 II-4 的对比可知,在正极使用含锂橄榄石型磷酸铁盐的情况下、负极使用 Si 的情况下均可具有同样的效果。因此可知,本发明的效果是并不依赖于特定的正极或负极的效果。

[0348] 而且,本发明的非水电解液还具有改善锂一次电池的高温保存后的负荷特性的效果。

[0349] 产业上的可利用性

[0350] 使用了本发明的非水电解液的锂二次电池作为低温和高温循环特性和 / 或高温充电保存特性优良的锂二次电池等的电化学元件是有用的。

[0351] 另外,通式(II)表示的炔基化合物作为电化学元件用添加剂是有用的,此外还可以用作医药、农药、电子材料、高分子材料等的中间原料。