



(21)申請案號：103132953

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 09 月 24 日

(51)Int. Cl. : H01M10/0568(2010.01)

H01M10/052 (2010.01)

(30)優先權：2013/09/25 日本

2013-198670

(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：宮里將敬 MIYASATO, MASATAKA (JP)；藤山聰子 FUJIYAMA, SATOKO (JP)；

林剛史 HAYASHI, TAKASHI (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：15 項 圖式數：1 共 53 頁

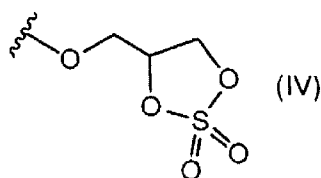
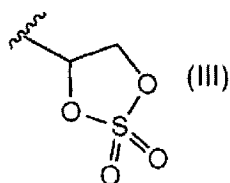
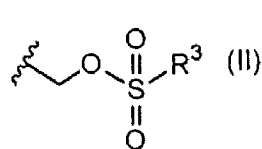
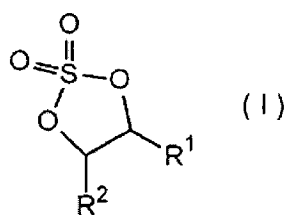
(54)名稱

電池用非水電解液，及鋰二次電池

NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SOLUTION FOR BATTERY, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY

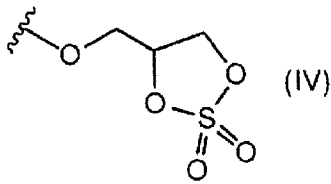
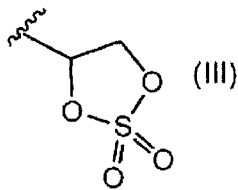
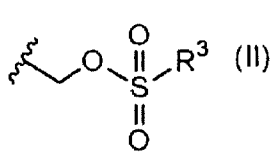
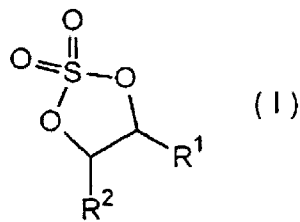
(57)摘要

本發明的電池用非水電解液，係含有添加劑 A 及添加劑 B。該添加劑 A 係下述式(I)所示化合物。該添加劑 B 係從具有鹵原子及烷基中之至少其中一者的芳香族化合物、以及胺甲酸酯化合物所構成群組中選擇至少 1 種，且為碳酸酯化合物及環狀硫酸酯化合物以外的化合物。〔式(I)中， R^1 係表示式(II)所示基或式(III)所示基，且 R^2 係表示 H、C1~6 烷基、式(II)所示基、或式(III)所示基，或者由 R^1 與 R^2 形成一體，且形成苯環或環己環的基。式(II)中， R^3 係表示鹵原子、C1~6 烷基、C1~6 鹵化烷基、C1~6 烷氧基、或式(IV)所示基〕。

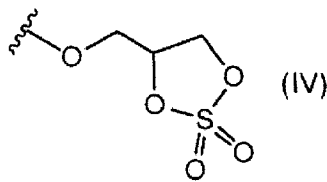
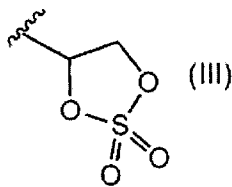
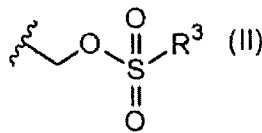
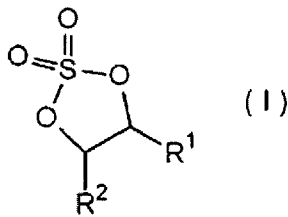


A non-aqueous electrolyte solution for a battery includes: an additive A which is a compound represented by formula (I); and an additive B which is at least one selected from the group consisting of a carbamate and an aromatic compound having at least one of a halogen atom or an alkyl group, and which is a compound other than carbonate or cyclic sulfate. In formula (I), R^1 represents a group represented by formula (II) or a group represented by formula (III) and R^2 represents H, a C1-6 alkyl group a group represented by formula

(II), or a group represented by formula (III); or R¹ and R² represent groups bonded to each other to form a benzene ring or cyclohexyl ring. In formula (II), R³ represents a halogen atom, a C1-6 alkyl group, a C1-6 alkyl halide group, a C1-6 alkoxy group, or a group represented by formula (IV).



[化1]



發明摘要

※ 申請案號：103132953

※ 申請日：103/09/24

※IPC 分類：

【發明名稱】(中文/英文)

H01M 10/0568 (2010.01)

電池用非水電解液，及鋰二次電池

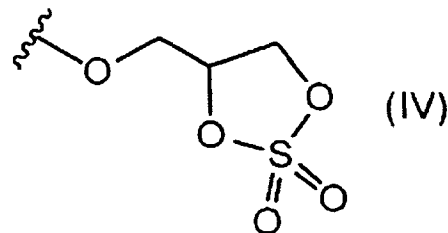
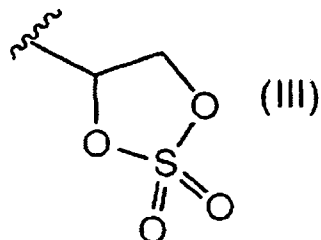
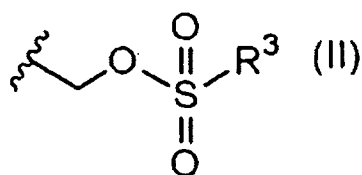
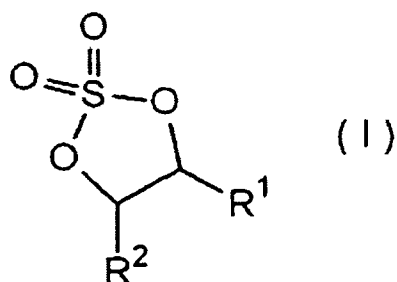
H01M 10/052 (2010.01)

NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SOLUTION FOR BATTERY,
AND LITHIUM SECONDARY BATTERY

【中文】

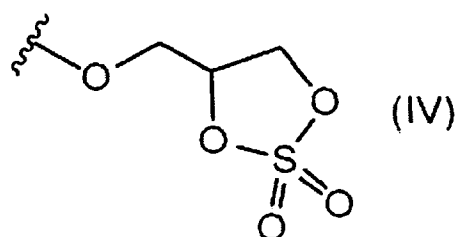
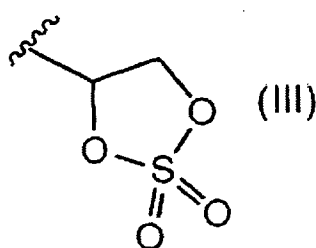
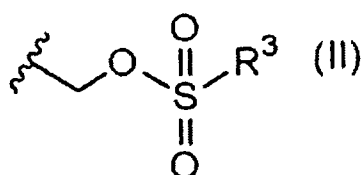
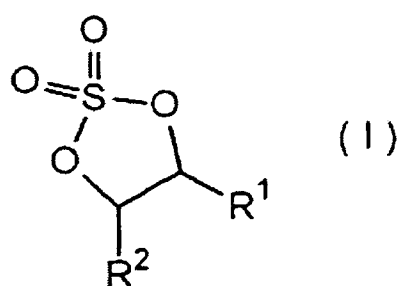
本發明的電池用非水電解液，係含有添加劑 A 及添加劑 B。該添加劑 A 係下述式(I)所示化合物。該添加劑 B 係從具有鹵原子及烷基中之至少其中一者的芳香族化合物、以及胺甲酸酯化合物所構成群組中選擇至少 1 種，且為碳酸酯化合物及環狀硫酸酯化合物以外的化合物。

[式(I)中， R^1 係表示式(II)所示基或式(III)所示基，且 R^2 係表示 H、C1~6 烷基、式(II)所示基、或式(III)所示基，或者由 R^1 與 R^2 形成一體，且形成苯環或環己環的基。式(II)中， R^3 係表示鹵原子、C1~6 烷基、C1~6 鹵化烷基、C1~6 烷氧基、或式(IV)所示基]。



【英文】

A non-aqueous electrolyte solution for a battery includes: an additive A which is a compound represented by formula (I); and an additive B which is at least one selected from the group consisting of a carbamate and an aromatic compound having at least one of a halogen atom or an alkyl group, and which is a compound other than carbonate or cyclic sulfate. In formula (I), R^1 represents a group represented by formula (II) or a group represented by formula (III) and R^2 represents H, a C1-6 alkyl group a group represented by formula (II), or a group represented by formula (III); or R^1 and R^2 represent groups bonded to each other to form a benzene ring or cyclohexyl ring. In formula (II), R^3 represents a halogen atom, a C1-6 alkyl group, a C1-6 alkyl halide group, a C1-6 alkoxy group, or a group represented by formula (IV).



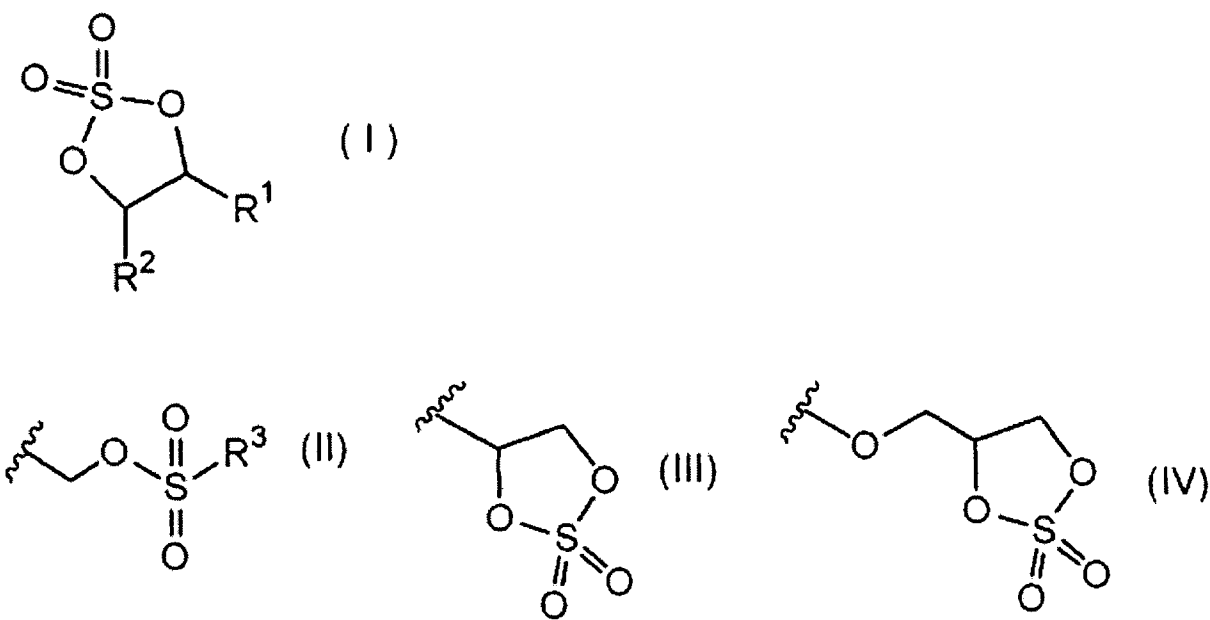
【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：
無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

[化1]



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)

電池用非水電解液，及鋰二次電池

NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SOLUTION FOR BATTERY,
AND LITHIUM SECONDARY BATTERY

【技術領域】

【0001】

本發明係關於電池用非水電解液，以及利用於行動電子機器的電源、車載、及電力儲存等可充放電的鋰二次電池。

【先前技術】

【0002】

近年來，鋰二次電池廣泛使用為例如行動電話、筆記型電腦等電子機器、或電動汽車、電力儲存用的電源。特別係最近就能搭載於油電混合車、電動汽車的高容量、高輸出且高能量密度的電池需求正急遽擴大中。

鋰二次電池主要係由含有可吸藏釋放鋰的材料之正極及負極、以及含有鋰鹽與非水溶劑的非水電解液構成。

正極所使用的正極活性物質係可使用例如 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiNiO_2 、 LiFePO_4 之類的鋰金屬氧化物。

再者，非水電解液係可使用在例如碳酸伸乙酯、碳酸伸丙酯、碳酸二甲酯、碳酸乙基甲基酯等碳酸酯類的混合溶劑(非水溶劑)中，經混合入 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ 之類 Li 電解質之溶液。

另一方面，負極所使用的負極用活性物質已知有如：金屬鋰、能

吸藏及釋放鋰的金屬化合物(金屬單體、氧化物、以及與鋰的合金等)、碳材料，特別係採用能吸藏、釋放鋰的焦炭(coke)、人造石墨、天然石墨之鋰二次電池已然實用化。

【0003】

作為改善電池性能之嘗試，有提案使非水電解液含有各種添加劑。已知有例如含有添加劑之環狀硫酸酯的非水電解液(例如參照國際公開第 2012/053644 號)。

【發明內容】

(發明所欲解決之問題)

【0004】

但是，要求更進一步改善電池的電阻特性(即，更加降低初期(保存前)與保存後的電池電阻)。

【0005】

本發明係因應上述問題而完成，本發明目的在於提供：能明顯改善電池之電阻特性的電池用非水電解液、及電阻特性獲明顯改善的鋰二次電池。

(解決問題之技術手段)

【0006】

本發明者針對上述問題經深入鑽研，結果發現藉由對電池用非水電解液添加特定化合物，可明顯改善電池的電阻特性，遂完成本發明。

即，供解決上述問題的手段，係如下。

【0007】

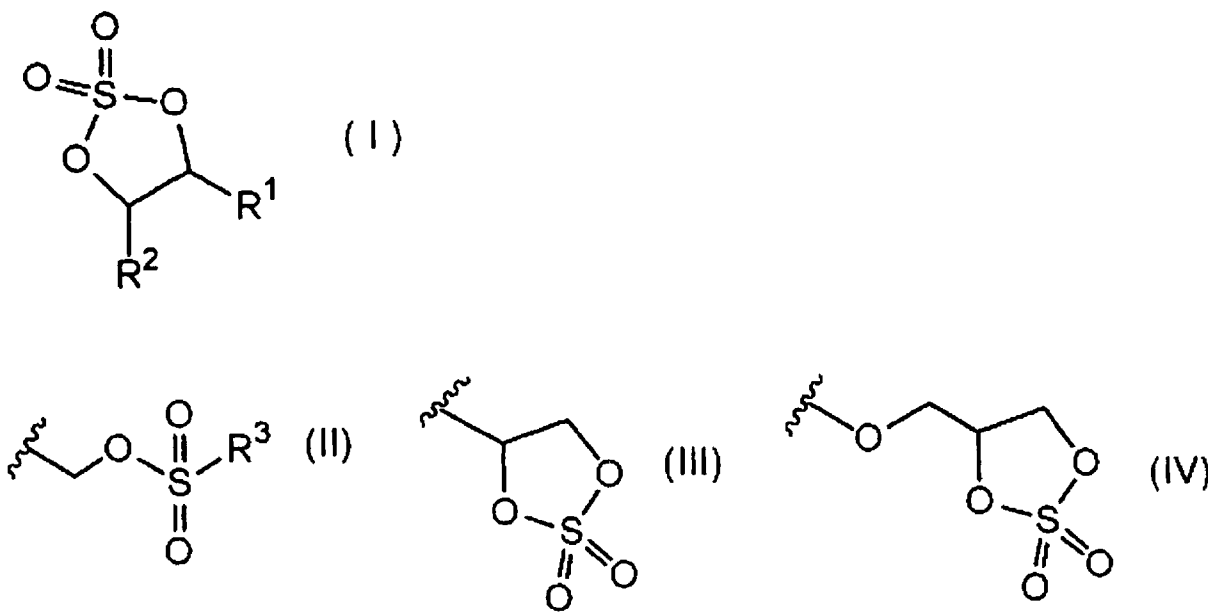
<1> 一種電池用非水電解液，係含有：

添加劑 A，其係下述一般式(I)所示環狀硫酸酯化合物；以及

添加劑 B，其係從具有鹵原子及烷基中之至少其中一者的芳香族化合物、以及胺甲酸酯化合物所構成群組中選擇至少 1 種，且碳酸酯化合物及環狀硫酸酯化合物以外的化合物。

【0008】

[化 1]



【0009】

一般式(I)中，R¹ 係表示一般式(II)所示基或式(III)所示基，且 R² 係表示氫原子、碳數 1~6 之烷基、一般式(II)所示基、或式(III)所示基，或者由 R¹ 與 R² 形成一體，且 R¹ 所鍵結的碳原子及 R² 所鍵結的碳原子一起形成苯環或環己環的基。

一般式(II)中，R³ 係表示鹵原子、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)所示基。一般式(II)、式(III)、及式(IV)中的波浪線係表示鍵結位置。

一般式(I)所示環狀硫酸酯化合物中，當一般式(II)所示基係含有 2 個的情況，2 個一般式(II)所示基係可為相同亦互為不同。

【0010】

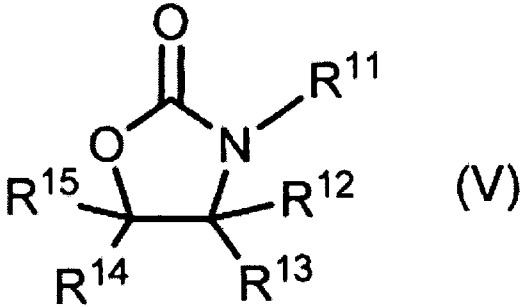
<2> 如<1>所記載的電池用非水電解液，其中，上述一般式(I)中，上述 R^1 係上述一般式(II)所示基(但是，上述一般式(II)中，上述 R^3 係表示氟原子、碳數 1~3 之烷基、碳數 1~3 之鹵化烷基、碳數 1~3 之烷氧基、或上述式(IV)所示基)、或上述式(III)所示基；上述 R^2 係氫原子、碳數 1~3 之烷基、上述一般式(II)所示基(但是，上述一般式(II)中、上述 R^3 係表示氟原子、碳數 1~3 之烷基、碳數 1~3 之鹵化烷基、碳數 1~3 之烷氧基、或上述式(IV)所示基)、或上述式(III)所示基。

<3> 如<1>所記載的電池用非水電解液，其中，上述一般式(I)中，上述 R^1 係上述一般式(II)所示基(但是，上述一般式(II)中，上述 R^3 係表示氟原子、甲基、乙基、三氟甲基、甲氧基、乙氧基、或上述式(IV)所示基)、或上述式(III)所示基；上述 R^2 係氫原子或甲基。

<4> 如<1>至<3>中之任一項所記載的電池用非水電解液，其中，上述添加劑 B 係被從氟原子、氯原子、及碳數 1~6 之烷基所構成群組中選擇至少 1 種所取代的芳香族烴化合物、以及從下述一般式(V)所示環狀胺甲酸酯化合物所構成群組中選擇至少 1 種。

【0011】

[化 2]



【0012】

一般式(V)中， R^{11} 係表示氫原子或碳數 1~6 之烷基； $R^{12} \sim R^{15}$ 係各自獨立地表示氫原子、鹵原子、或碳數 1~6 之烷基。

【0013】

<5> 如<4>所記載的電池用非水電解液，其中，上述一般式(V)中，上述 R^{11} ~上述 R^{15} 係各自獨立的氫原子或碳數 1~3 之烷基。

<6> 如<1>至<5>中之任一項所記載的電池用非水電解液，其中，更進一步含有從具有碳-碳不飽和鍵的碳酸酯化合物、具有氟原子的碳酸酯化合物、氟磷酸化合物、環狀磺內酯化合物、及具有氟原子的脂肪族環狀化合物所構成群組中選擇至少 1 種的添加劑 C。

<7> 如<6>所記載的電池用非水電解液，其中，上述添加劑 C 係從碳酸亞乙烯酯、碳酸乙烯基伸乙酯、碳酸-4-氟伸乙酯、碳酸-4,4-二氟伸乙酯、碳酸-4,5-二氟伸乙酯、單氟磷酸鋰、二氟磷酸鋰、二氟雙(乙二酸)磷酸鋰、雙乙二酸硼酸鋰、1,3-丙烷磺內酯、1,3-丙烯磺內酯、及 1,1,2,2,3,3,4-七氟環戊烷所構成群組中選擇至少 1 種。

<8> 如<1>至<7>中之任一項所記載的電池用非水電解液，其中，上述添加劑 A 的含量，相對於電池用非水電解液總量係 0.001 質量%~10 質量%。

<9> 如<1>至<7>中之任一項所記載的電池用非水電解液，其中，上述添加劑 B 的含量，相對於電池用非水電解液總量係 0.001 質量%~20 質量%。

<10> 如<1>至<8>中之任一項所記載的電池用非水電解液，其中，上述添加劑 A 的含量，相對於電池用非水電解液總量係 0.001 質量%~10 質量%，且上述添加劑 B 的含量，相對於電池用非水電解液總量係 0.001 質量%~20 質量%。

<11> 如<1>至<10>中之任一項所記載的電池用非水電解液，其中，上述添加劑 B 相對於上述添加劑 A 的含有質量比〔添加劑

B/添加劑 A] 係 1.0~20.0。

<12> 如<6>或<7>所記載的電池用非水電解液，其中，上述添加劑 C 的含量，相對於電池用非水電解液總量係 0.001 質量%~10 質量%。

【0014】

<13> 一種鋰二次電池，係含有正極、負極、及<1>至<12>中之任一項所記載的電池用非水電解液；而該負極係含有以從金屬鋰、含鋰之合金、能與鋰合金化的金屬或合金、能摻雜/去摻雜鋰離子的氧化物、能摻雜/去摻雜鋰離子的過渡金屬氮化物、及能摻雜/去摻雜鋰離子的碳材料所構成群組中選擇至少 1 種為負極活性物質。

<14> 一種鋰二次電池，係使鋰二次電池進行充放電而獲得，該鋰二次電池係含有正極、負極、及<1>至<12>中之任一項所記載的電池用非水電解液；而該負極係含有以從金屬鋰、含鋰之合金、能與鋰合金化的金屬或合金、能摻雜/去摻雜鋰離子的氧化物、能摻雜/去摻雜鋰離子的過渡金屬氮化物、及能摻雜/去摻雜鋰離子的碳材料所構成群組中選擇至少 1 種為負極活性物質。

(對照先前技術之功效)

【0015】

根據本發明，可提供能明顯改善電池之電阻特性的電池用非水電解液、及電阻特性獲明顯改善的鋰二次電池。

【圖式簡單說明】

【0016】

圖 1 係本發明鋰二次電池一例的硬幣形電池示意式剖視圖。

【實施方式】

【0017】

以下，針對本發明電池用非水電解液及鋰二次電池進行詳細說明。

【0018】

〔電池用非水電解液〕

本發明的電池用非水電解液(以下亦簡稱「非水電解液」)係含有添加劑 A 與添加劑 B。該添加劑 A 係後述一般式(I)所示環狀硫酸酯化合物。該添加劑 B 係從具有鹵原子及烷基中之至少其中一者的芳香族化合物、以及胺甲酸酯化合物所構成群組中選擇至少 1 種，且為碳酸酯化合物及環狀硫酸酯化合物以外的化合物。

本發明的非水電解液係藉由設為上述構成，便可明顯改善電池的電阻特性。詳細而言，可明顯降低初期的電池電阻及經保存後的電池電阻。

獲得此項效果的理由推測如下。

【0019】

即，電池電阻上升的要因之一，認為係負極表面的溶劑分解。具體而言，可認為因為在負極表面因充電條件而導致負極活性物質中存在有鋰金屬，因而引發溶劑的還原分解反應。若此種還原分解反應持續性產生，便會導致電池的電阻上升。

【0020】

關於上述電池電阻的上升，當使用本發明的非水電解液時，首先可認為在初期充電時會因源自添加劑 A(環狀硫酸酯化合物)的成分，而在負極表面上形成皮膜。藉由該皮膜，便會抑制負極表面與溶劑間之接觸、以及在負極表面處的溶劑分解，而認為電池的電阻上升會受抑制。

【0021】

再者，將使用本發明非水電解液的情況，相較於使用含有添加劑 A 但未含有添加劑 B 的非水電解液之情況下，得知能更有效抑制電池的電阻上升。

其理由雖尚未明確，但推測當使用不僅含有添加劑 A 亦含有添加劑 B 的本發明非水電解液之情況，因為首先在負極表面所形成源自添加劑 A 的被膜成分，能與添加劑 B 間產生反應或相互作用，因而可形成更良質的被膜。

源自添加劑 A 的被膜成分、能與添加劑 B 間產生反應或相互作用的理由，可推測因為從具有鹵原子及烷基中之至少其中一者的芳香族化合物、以及胺甲酸酯化合物所構成群組中選擇至少 1 種的添加劑 B，具有碳-碳不飽和鍵及碳-氧不飽和鍵中之至少其中一者的緣故所致。

【0022】

但是，已知屬於添加劑 B 的具有鹵原子及烷基中之至少其中一者的芳香族化合物、以及胺甲酸酯化合物，特別係有使用於高容量電池、高電壓電池，以及賦預防過充電功能時亦有使用(例如日本專利第 4212301 號公報、日本專利第 4205863 號公報、日本專利第 3113652 號公報、日本專利第 4492023 號公報、日本專利第 4259789 號公報)。

但是，經本發明者的檢討，得知該等化合物在通常電池作動條件(例如充電電壓 4.6V 以下等的條件、特別係充電電壓 4.2V 以下等的條件)時，反會有導致使原本的電池性能(例如初期或保存後的電池電阻等性能)降低之情況。

關於此現象，得知不僅含有添加劑 B 亦含有添加劑 A 的本發明非水電解液，在通常的電池作動條件下不會造成電池性能降低，能抑制

電池的電阻上升。其理由雖尚未明確，但可認為因在負極表面上所形成源自添加劑 A 的成分所形成皮膜，會抑制負極表面與添加劑 B 間之接觸、並抑制負極表面的添加劑 B 發生分解之緣故所致。

【0023】

因為本發明的非水電解液能明顯降低保存後的電池電阻，因而能期待延長電池壽命的效果(即，提升電池保存性能的效果)。

再者，因為本發明的非水電解液係含有添加劑 B，因而可期待賦予防過充電功能。

【0024】

以下，針對本發明非水電解液的成分進行具體說明。

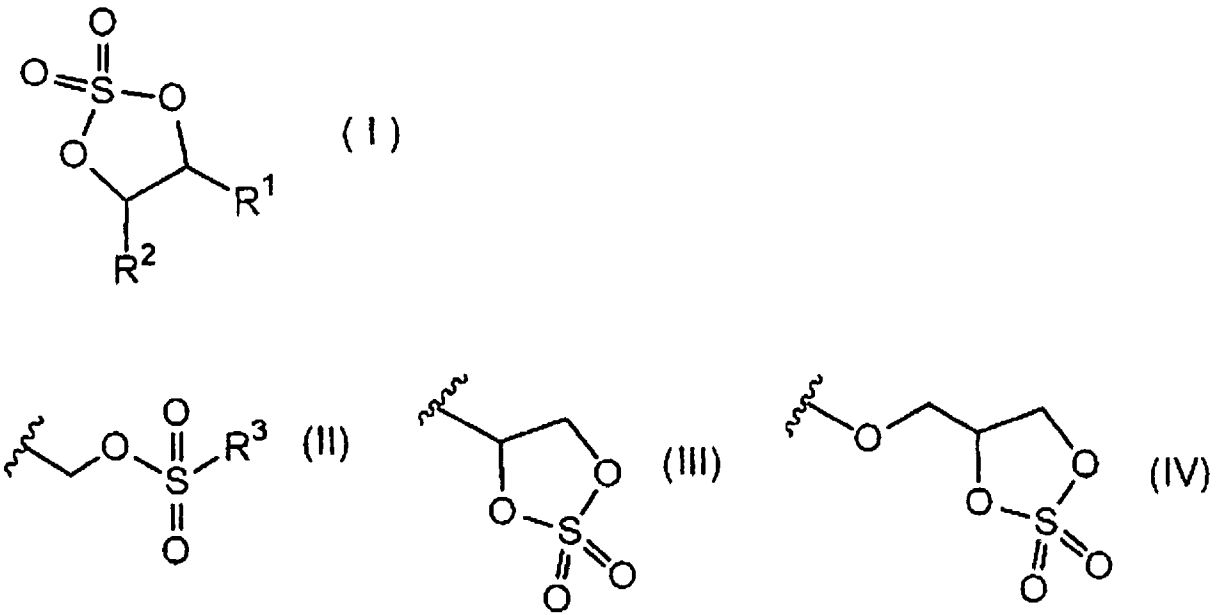
【0025】

<添加劑 A(環狀硫酸酯化合物)>

本發明的非水電解液係含有下述一般式(I)所示環狀硫酸酯化合物的添加劑 A。

【0026】

[化 3]



【0027】

一般式(I)中， R^1 係表示一般式(II)所示基或式(III)所示基，且 R^2 係表示氫原子、碳數 1~6 之烷基、一般式(II)所示基、或式(III)所示基，或者由 R^1 與 R^2 形成一體，且 R^1 所鍵結的碳原子及 R^2 所鍵結的碳原子一起形成苯環或環己環的基。

一般式(II)中， R^3 係表示鹵原子、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)所示基。一般式(II)、式(III)、及式(IV)中的波浪線係表示鍵結位置。

一般式(I)所示環狀硫酸酯化合物中，當一般式(II)所示基係含有 2 個的情況，2 個一般式(II)所示基係可為相同亦互為不同。

【0028】

上述一般式(II)中，「鹵原子」的具體例係可例如：氟原子、氯原子、溴原子、碘原子。

鹵原子較佳係氟原子。

【0029】

上述一般式(I)及(II)中，所謂「碳數 1~6 之烷基」係指碳數 1 以上且 6 以下的直鏈或分支鏈烷基，具體例係可例如：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。碳數 1~6 之烷基更佳係碳數 1~3 之烷基。

【0030】

上述一般式(II)中，所謂「碳數 1~6 之鹵化烷基」係指碳數 1~6 的直鏈或分支鏈鹵化烷基，具體例係可例如：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。

碳數 1~6 之鹵化烷基更佳係碳數 1~3 之鹵化烷基。

【0031】

上述一般式(II)中，所謂「碳數 1~6 之烷氧基」係指碳數 1 以上且 6 以下的直鏈或分支鏈烷氧基，具體例係可例如：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。

碳數 1~6 之烷氧基更佳係碳數 1~3 之烷氧基。

【0032】

上述一般式(I)的較佳態樣係 R^1 為一般式(II)所示基(一般式(II)中， R^3 較佳係氟原子、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)所示基)、或式(III)所示基，且 R^2 為氫原子、碳數 1~3 之烷基、一般式(II)所示基、或式(III)所示基，或者 R^1 及 R^2 形成一體，且由 R^1 所鍵結的碳原子及 R^2 所鍵結的碳原子一起形成苯環或環己環的基之態樣。

【0033】

上述一般式(I)中的 R^1 更佳係上述一般式(II)所示基(特佳係一般式(II)中， R^3 係氟原子、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)所示基)、或上述式(III)所示基。

上述一般式(I)中的 R^2 更佳係氫原子、碳數 1~3 之烷基、上述一般式(II)所示基(特佳係一般式(II)中， R^3 係氟原子、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)所示基)、或上述式

(III)所示基，更佳係氫原子或甲基，特佳係氫原子。

【0034】

當上述一般式(I)中的 R^1 係上述一般式(II)所示基的情況，上述一般式(II)中的 R^3 如前述，係鹵原子、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)所示基， R^3 更佳係氟原子、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)所示基，特佳係氟原子、甲基、乙基、三氟甲基、甲氧基、乙氧基、或式(IV)所示基。

當上述一般式(I)中的 R^2 係上述一般式(II)所示基的情況，關於一般式(II)中的 R^3 較佳範圍，係與當上述一般式(I)中， R^1 為上述一般式(II)所示基情況時的 R^3 較佳範圍相同。

【0035】

上述一般式(I)中的 R^1 及 R^2 較佳組合，係 R^1 為上述一般式(II)所示基(上述一般式(II)中， R^3 較佳係氟原子、碳數 1~3 之烷基、碳數 1~3 之鹵化烷基、碳數 1~3 之烷氧基、或上述式(IV)所示基)、或上述式(III)所示基，且 R^2 係氫原子、碳數 1~3 之烷基、上述一般式(II)所示基(上述一般式(II)中， R^3 較佳係氟原子、碳數 1~3 之烷基、碳數 1~3 之鹵化烷基、碳數 1~3 之烷氧基、或上述式(IV)所示基)、或上述式(III)所示基的組合。

上述一般式(I)中的 R^1 及 R^2 更佳組合，係 R^1 為上述一般式(II)所示基(上述一般式(II)中， R^3 較佳係氟原子、甲基、乙基、三氟甲基、甲氧基、乙氧基、或上述式(IV)所示基)、或上述式(III)所示基，且 R^2 為氫原子或甲基的組合。

上述一般式(I)中的 R^1 及 R^2 特佳組合，係上述一般式(I)中， R^1 係

上述式(III)所示基，且 R^2 係氫原子的組合(最佳係 1,2:3,4-二-O-磺醯基-內消旋赤藻糖醇)。

【0036】

一般式(I)所示環狀硫酸酯化合物係可例如：鄰苯二酚硫酸酯、硫酸-1,2-環己酯、及下述例示化合物 1~30 所示化合物。惟，一般式(I)所示環狀硫酸酯化合物並不僅侷限於該等。

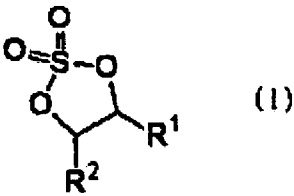
下述例示化合物的構造中，「Me」係表示甲基，「Et」係表示乙基，「Pr」係表示丙基，「iPr」係表示異丙基，「Bu」係表示丁基，「tBu」係表示第三丁基，「Pent」係表示戊基，「Hex」係表示己基，「OMe」係表示甲氧基，「OEt」係表示乙氧基，「OPr」係表示丙氧基，「OBu」係表示丁氧基，「OPent」係表示戊氧基，「OHex」係表示己氧基。又， $R^1 \sim R^3$ 中的「波浪線」係表示鍵結位置。

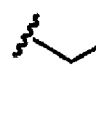
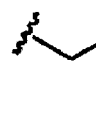
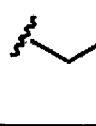
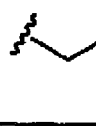
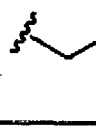
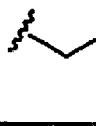
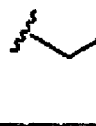
另外，會有產生源自 2,2-二側氧基-1,3,2-二噁硫雜環戊烷環之 4 位及 5 位取代基的立體異構物情況，二者均屬於包含於本發明的化合物。

再者，上述一般式(I)所示硫酸酯化合物中，當分子內存在有 2 個以上掌性碳的情況，分別存在有立體異構物(非鏡像異構物)，但在無特別記載前提下，係對應非鏡像異構物的混合物。

【0037】

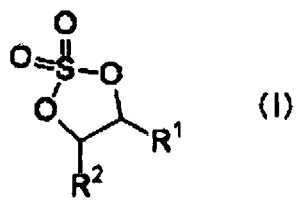
[化 4]

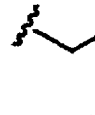
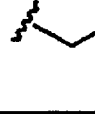
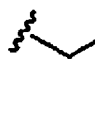
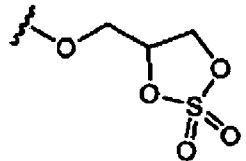
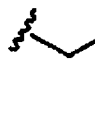
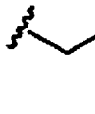
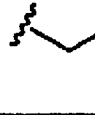
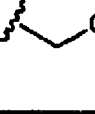


例示化合物 編號	R ¹	R ²	R ³
1		H	Me
2		H	Et
3		H	Pr
4		H	iPr
5		H	Bu
6		H	tBu
7		H	Pent
8		H	Hex
9		H	CF ₃
10		H	CHF ₂

【0038】

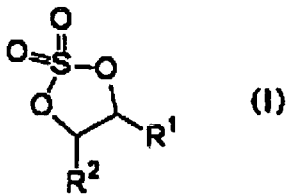
[化 5]

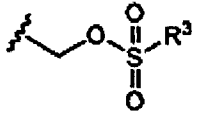
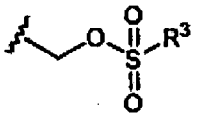
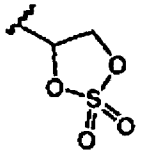
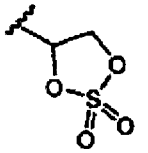
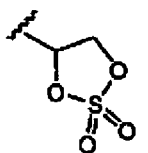
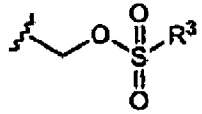
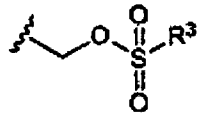
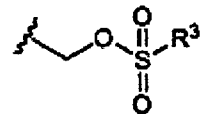
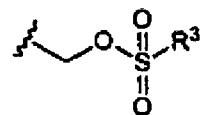
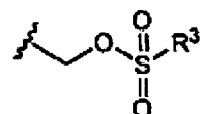
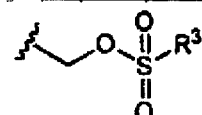
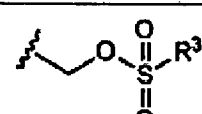


例示化合物 編號	R ¹	R ²	R ³
11		H	CH ₂ CF ₃
12		H	CH ₂ CH ₂ CF ₃
13		H	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CF ₃
14		H	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CF ₃
15		H	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CF ₃
16		H	
17		Me	Me
18		Et	Me
19		Hex	Me
20			Me

【0039】

[化 6]



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

【0040】

上述一般式(I)所示環狀硫酸酯化合物較佳係鄰苯二酚硫酸酯、例示化合物 1、例示化合物 2、例示化合物 16、例示化合物 22、例示化合物 23、例示化合物 24~28，更佳係鄰苯二酚硫酸酯、例示化合物 1、例示化合物 2、例示化合物 16、例示化合物 22。

【0041】

本發明的非水電解液中的添加劑 A(即一般式(I)所示環狀硫酸酯化合物)係可僅含有 1 種，亦可含有 2 種以上。

本發明非水電解液中的添加劑 A 含量(有 2 種以上的情況便為總含量；以下亦同)並無特別的限制，就從更有效達本發明效果的觀點，較佳係 0.001 質量%~10 質量%、更佳係 0.05 質量%~5 質量%、特佳係 0.1 質量%~4 質量%、最佳係 0.1 質量%~2 質量%、最最佳係 0.5 質量%~2 質量%。

【0042】

另外，本說明書中，「添加劑含量」用詞及「添加劑添加量」用語均係指相對於非水電解液總量的添加劑含量。

【0043】**<添加劑 B>**

本發明非水電解液係含有添加劑 B。

添加劑 B 係從具有鹵原子及烷基中之至少其中一者的芳香族化合物、以及胺甲酸酯化合物所構成群組中選擇至少 1 種，且碳酸酯化合物及環狀硫酸酯化合物以外的化合物(即，非屬於碳酸酯化合物、亦非屬於環狀硫酸酯化合物的化合物)。

其中，具有鹵原子及烷基中之至少其中一者的芳香族化合物係具

有碳-碳不飽和鍵的化合物；胺甲酸酯化合物係具有碳-氧不飽和鍵的化合物。

【0044】

(具有鹵原子及烷基中之至少其中一者的芳香族化合物)

具有鹵原子及烷基中之至少其中一者的芳香族化合物中，鹵原子係可例如：氟原子、氯原子、溴原子、碘原子，較佳係氟原子、氯原子，更佳係氟原子。

具有鹵原子及烷基中之至少其中一者的芳香族化合物中，烷基係可例如碳數 1~10 之烷基，較佳係碳數 1~6 之烷基。

【0045】

具有鹵原子及烷基中之至少其中一者的芳香族化合物，較佳係經利用從鹵原子、烷基、及鹵化烷基所構成群組中選擇至少 1 個取代基進行取代的芳香族化合物(換言之，未取代芳香族化合物被從鹵原子、烷基、及鹵化烷基所構成群組中選擇至少 1 個取代基，進行取代的取代芳香族化合物)。

鹵化烷基係可例如被至少 1 個鹵原子取代的碳數 1~10(較佳係碳數 1~6)烷基。

上述未取代芳香族化合物係可例如：苯、萘、蒽、聯苯、聯三苯等芳香族烴化合物；吡啶等雜芳香族化合物等。

上述未取代芳香族化合物的碳數較佳係 1~12。

上述未取代芳香族化合物較佳係碳數 1~12 的未取代芳香族化合物、更佳係碳數 1~12 的未取代芳香族烴化合物、特佳係苯、聯苯。

【0046】

具有鹵原子及烷基中之至少其中一者的芳香族化合物，特佳係被

從氟原子、氯原子、及碳數 1~6 之烷基所構成群組中選擇至少 1 種取代的芳香族烴化合物。

【0047】

具有鹵原子及烷基中之至少其中一者的芳香族化合物，係可例如：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 -三氟甲苯等鹵化甲苯類；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'-二氟聯苯等鹵化聯苯類；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、戊基苯、第三戊基苯、己基苯等鏈狀烷基苯類；環戊苯、環己苯等環狀烷基苯類等。

其中，較佳係氟苯、氯苯、2-氟甲苯、2-氯甲苯、3-氟甲苯、3-氯甲苯、2-氟聯苯、環己苯，更佳係氟苯、2-氟甲苯、2-氟聯苯、環己苯。

【0048】

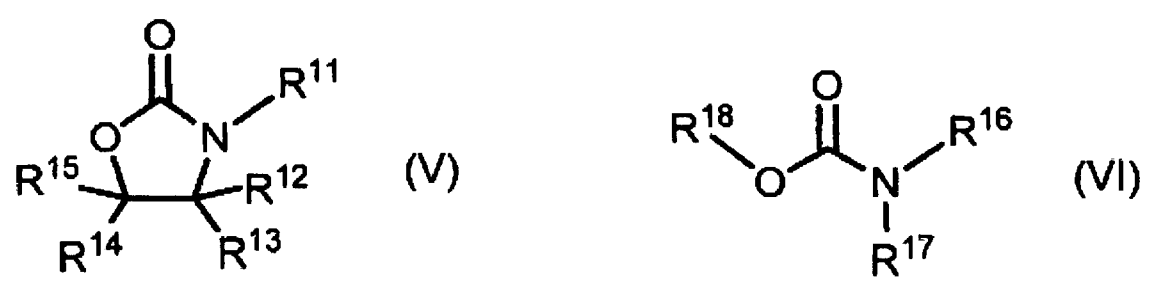
(胺甲酸酯化合物)

胺甲酸酯化合物係可例如：下述一般式(V)所示環狀胺甲酸酯化合物、下述一般式(VI)所示鏈狀胺甲酸酯化合物。

其中，較佳係一般式(V)所示環狀胺甲酸酯化合物。

【0049】

[化 7]



【0050】

一般式(V)中， R^{11} 係表示氫原子、或亦可被取代的碳數 1~10 之烷基； $R^{12} \sim R^{15}$ 係表示各自獨立的氫原子、鹵原子、或亦可被取代的碳數 1~10 之烷基。

一般式(VI)中， R^{16} 及 R^{17} 係各自獨立地表示氫原子、或亦可被取代的碳數 1~10 之烷基； R^{18} 係表示氫原子、鹵原子、或亦可被取代的碳數 1~10 之烷基。

【0051】

一般式(V)及一般式(VI)中，「亦可被取代的碳數 1~10 之烷基」之取代基係可例如：鹵原子、烷氧基(較佳係碳數 1~10 之烷氧基、更佳係碳數 1~6 之烷氧基、特佳係碳數 1~3 之烷氧基)、苯基、苯氧基、胺基等。

再者，「亦可被取代的碳數 1~10 之烷基」中，「碳數 1~10 之烷基」係碳數 1 以上且 10 以下的直鏈、分支鏈、或環狀烷基，具體例係可例如：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、環己基、3,3-二甲基丁基、庚基、辛基、壬基、癸基等。

碳數 1~10 之烷基較佳係碳數 1~6 之烷基。

【0052】

一般式(V)中， R^{11} 較佳係氫原子或碳數 1~6 之烷基(即無取代的碳

數 1~6 之烷基。以下亦同。), 更佳係氫原子或碳數 1~3 之烷基(即無取代的碳數 1~3 之烷基。以下亦同。)

一般式(V)中, $R^{12} \sim R^{15}$ 較佳係各自獨立為氫原子、鹵原子、或碳數 1~6 之烷基, 更佳係各自獨立為氫原子、鹵原子、或碳數 1~3 之烷基, 特佳係各自獨立的氫原子或碳數 1~3 之烷基。

【0053】

一般式(V)中, $R^{11} \sim R^{15}$ 較佳係各自獨立的氫原子或碳數 1~3 之烷基。

【0054】

再者, 一般式(VI)中, R^{16} 及 R^{17} 較佳係各自獨立的氫原子或碳數 1~6 之烷基, 更佳係各自獨立的氫原子或碳數 1~3 之烷基。

【0055】

一般式(V)所示環狀胺甲酸酯化合物, 特佳係 N-甲基嘮唑啉酮、N-乙基嘮唑啉酮。

一般式(VI)所示鏈狀胺甲酸酯化合物, 特佳係胺基甲酸-N,N-二甲基環己酯、胺基甲酸-N,N-二乙基環己酯。

【0056】

上述添加劑 B 就從更有效達成本發明效果的觀點, 特佳係被從氟原子、氯原子、及碳數 1~6 之烷基所構成群組中選擇至少 1 種取代的芳香族烴化合物, 以及從一般式(V)所示環狀胺甲酸酯化合物所構成群組中選擇至少 1 種。

芳香族烴化合物及一般式(V)所示環狀胺甲酸酯化合物的較佳態樣分別如前述。

【0057】

其中，就添加劑 B 而言，

較佳係從氟苯、氯苯、2-氟甲苯、2-氯甲苯、3-氟甲苯、3-氯甲苯、2-氟聯苯、環己苯、N-甲基嘮唑啉酮、及 N-乙基嘮唑啉酮所構成群組中選擇至少 1 種；

更佳係從氟苯、2-氟甲苯、2-氟聯苯、環己苯、N-甲基嘮唑啉酮、及 N-乙基嘮唑啉酮所構成群組中選擇至少 1 種；

特佳係從氟苯、2-氟甲苯、2-氟聯苯、及環己苯所構成群組中選擇至少 1 種。

【0058】

本發明非水電解液的添加劑 B 係可僅含有 1 種、亦可含有 2 種以上。

本發明非水電解液中的添加劑 B 含量(當 2 種以上的情況便為總含量；以下亦同)並無特別的限制，就從更有效達成本發明效果的觀點，較佳係 0.001 質量%~20 質量%、更佳係 0.001 質量%~15 質量%、特佳係 0.001 質量%~10 質量%、最佳係 0.1 質量%~8 質量%、最最佳係 0.5 質量%~8 質量%。又，上述添加劑 B 的含量更最佳係 2 質量%~10 質量%。

【0059】

再者，就從更有效達成本發明效果(由添加劑 A 與添加劑 B 的組合所造成效果)的觀點，特佳係添加劑 A 含量為 0.001 質量%~10 質量%，且添加劑 B 含量為 0.001 質量%~20 質量%(更佳係 0.001 質量%~10 質量%)。

【0060】

再者，就從更有效達成本發明效果(由添加劑 A 與添加劑 B 的組合

所造成效果)觀點，添加劑 B 相對於添加劑 A 的含有質量比〔添加劑 B/添加劑 A〕較佳係 1.0~20.0、更佳係超過 1.0 且 20.0 以下、特佳係 2.0~20.0、最佳係 4.0~20.0、最最佳係 4.0~10.0。

若含有質量比〔添加劑 B/添加劑 A〕為 1.0~20.0，便可更有效發揮添加劑 A 與添加劑 B 的組合效果。

【0061】

再者，本發明的非水電解液中，添加劑 A 與添加劑 B 的較佳組合，係添加劑 A 的上述較佳形態、與添加劑 B 的上述較佳形態，依任意組合而形成的組合。

其中，就從特別明顯達成本發明效果的觀點，添加劑 A 與添加劑 B 的較佳組合，

較佳，添加劑 A 係使用一般式(I)中， R^1 為一般式(II)所示基(其中，一般式(II)中， R^3 係表示氟原子、甲基、乙基、三氟甲基、甲氧基、乙氧基、或上述式(IV)所示基)、或式(III)所示基，而 R^2 為氫原子或甲基的環狀硫酸酯化合物，且

添加劑 B 係使用被從氟原子、氯原子、及碳數 1~6 之烷基所構成群組中選擇至少 1 種取代的芳香族烴化合物、以及從一般式(V)所示環狀胺甲酸酯化合物(其中，一般式(V)中， $R^{11} \sim R^{15}$ 係表示各自獨立的氫原子或碳數 1~3 之烷基)所構成群組中選擇至少 1 種的組合；

更佳，添加劑 A 係使用一般式(I)中， R^1 為一般式(II)所示基(其中，一般式(II)中， R^3 係表示氟原子、甲基、乙基、三氟甲基、甲氧基、乙氧基、或上述式(IV)所示基)、或式(III)所示基，而 R^2 為氫原子或甲基的環狀硫酸酯化合物，且

添加劑 B 係使用從氟苯、氯苯、2-氟甲苯、2-氯甲苯、3-氟甲苯、

3-氯甲苯、2-氟聯苯、環己苯、N-甲基嘮唑啉酮、及 N-乙基嘮唑啉酮所構成群組中選擇至少 1 種的組合；

特佳，添加劑 A 係使用一般式(I)中， R^1 為一般式(II)所示基(其中，一般式(II)中， R^3 係表示氟原子、甲基、乙基、三氟甲基、甲氧基、乙氧基、或上述式(IV)所示基)、或式(III)所示基，而 R^2 為氫原子或甲基的環狀硫酸酯化合物，且

添加劑 B 係使用從氟苯、2-氟甲苯、2-氟聯苯及環己苯所構成群組中選擇至少 1 種的組合。

【0062】

<添加劑 C>

本發明的非水電解液較佳係更進一步含有從具有碳-碳不飽和鍵的碳酸酯化合物、被氟原子取代的碳酸酯化合物、氟磷酸化合物、乙二酸化合物、環狀磺內酯化合物、及具有氟原子的脂肪族環狀化合物所構成群組中選擇至少 1 種的添加劑 C。

【0063】

(具有碳-碳不飽和鍵的碳酸酯化合物)

具有碳-碳不飽和鍵的碳酸酯化合物係可例如：碳酸甲基乙烯酯、碳酸乙基乙烯酯、碳酸二乙烯酯、碳酸甲基丙炔酯、碳酸乙基丙炔酯、碳酸二丙炔酯、碳酸甲基苯酯、碳酸乙基苯酯、碳酸二苯酯等鏈狀碳酸酯類；碳酸亞乙烯酯、碳酸甲基亞乙烯酯、碳酸-4,4-二甲基亞乙烯酯、碳酸-4,5-二甲基亞乙烯酯、碳酸乙烯基伸乙酯、碳酸-4,4-二乙烯基伸乙酯、碳酸-4,5-二乙烯基伸乙酯、碳酸乙炔基伸乙酯、碳酸-4,4-二乙炔基伸乙酯、碳酸-4,5-二乙炔基伸乙酯、碳酸丙炔基伸乙酯、碳酸-4,4-二丙炔基伸乙酯、碳酸-4,5-二丙炔基伸乙酯等環狀碳酸酯類等

等。該等之中，特佳係碳酸甲基苯酯、碳酸乙基苯酯、碳酸二苯酯、碳酸亞乙烯酯、碳酸乙烯基伸乙酯、碳酸-4,4-二乙烯基伸乙酯、碳酸-4,5-二乙烯基伸乙酯。

【0064】

(具有氟原子的碳酸酯化合物)

具有氟原子的碳酸酯化合物係可例如：碳酸甲基三氟甲酯、碳酸乙基三氟甲酯、雙(三氟甲基)碳酸酯、甲基(2,2,2-三氟乙基)碳酸酯、乙基(2,2,2-三氟乙基)碳酸酯、雙(2,2,2-三氟乙基)碳酸酯等鏈狀碳酸酯類；碳酸-4-氟伸乙酯、碳酸-4,4-二氟伸乙酯、碳酸-4,5-二氟伸乙酯、碳酸-4-三氟甲基伸乙酯等環狀碳酸酯類等等。該等之中，特佳係碳酸-4-氟伸乙酯、碳酸-4,4-二氟伸乙酯、碳酸-4,5-二氟伸乙酯。

【0065】

(氟磷酸化合物)

氟磷酸化合物係可例如：二氟磷酸鋰、單氟磷酸鋰、二氟磷酸、單氟磷酸、二氟磷酸甲酯、二氟磷酸乙酯、氟磷酸二甲酯、氟磷酸二乙酯等。該等之中，特佳係二氟磷酸鋰、單氟磷酸鋰。

【0066】

(乙二酸化合物)

可例如：二氟雙(乙二酸)磷酸鋰、四氟(乙二酸)磷酸鋰、三(乙二酸)磷酸鋰、二氟(乙二酸)硼酸鋰、雙乙二酸硼酸鋰等。該等之中，較佳係二氟雙(乙二酸)磷酸鋰、四氟(乙二酸)磷酸鋰、雙乙二酸硼酸鋰，更佳係二氟雙(乙二酸)磷酸鋰、雙乙二酸硼酸鋰。

【0067】

(環狀磺內酯化合物)

環狀磺內酯化合物係可例如：1,3-丙烷磺內酯、1,4-丁烷磺內酯、1,3-丙烯磺內酯、1-甲基-1,3-丙烯磺內酯、2-甲基-1,3-丙烯磺內酯、3-甲基-1,3-丙烯磺內酯等磺內酯類。該等之中，特佳係 1,3-丙烷磺內酯、1,3-丙烯磺內酯。

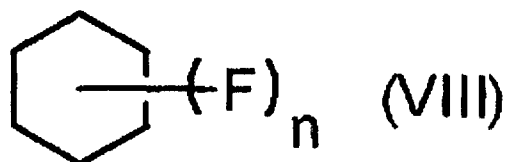
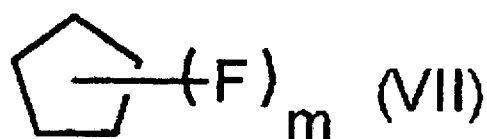
【0068】

(具有氟原子的脂肪族環狀化合物)

具有氟原子的脂肪族環狀化合物係可例如下述一般式(VII)或下述一般式(VIII)所示化合物。

【0069】

[化 8]



【0070】

一般式(VII)中，m 係 1~8 的整數；一般式(VIII)中，n 係 1~10 的整數。

【0071】

一般式(VII)或一般式(VIII)所示化合物中，特佳係 1,1,2,2,3,3,4-七氟環戊烷、1,1,2,2,3,3,4,5-八氟環戊烷、1,2,3,4,5,6-六氟環己烷、1,1,2,2,3,4,5,6-八氟環己烷、1,1,2,2,3,3,4,4,5,6-十氟環己烷。

【0072】

上述添加劑 C 特佳係從碳酸亞乙烯酯、碳酸乙烯基伸乙酯、碳酸-4-氟伸乙酯、碳酸-4,4-二氟伸乙酯、碳酸-4,5-二氟伸乙酯、單氟磷酸鋰、二氟磷酸鋰、二氟雙(乙二酸)磷酸鋰、雙乙二酸硼酸鋰、1,3-丙烷磺內酯、1,3-丙烯磺內酯、及 1,1,2,2,3,3,4-七氟環戊烷所構成群組中選

擇至少 1 種。

當本發明非水電解液係含有添加劑 C 的情況，所含有的添加劑 C 係可僅為 1 種、亦可為 2 種以上。

當本發明非水電解液係含有添加劑 C 的情況，含量(當 2 種以上的情況便為總含量)並無特別的限制，就從更有效達成本發明效果的觀點，較佳係 0.001 質量%~10 質量%、更佳係 0.05 質量%~5 質量%的範圍、特佳係 0.1 質量%~4 質量%的範圍、最佳係 0.1 質量%~2 質量%的範圍、最最佳係 0.1 質量%~1 質量%的範圍。

【0073】

其次，針對非水電解液的其他成分進行說明。

非水電解液一般係含有電解質與非水溶劑。

【0074】

<非水溶劑>

本發明的非水溶劑係可適當選擇各種公知物，較佳係使用環狀非質子性溶劑及/或鏈狀非質子性溶劑。

為提升電池的安全性，當意圖提升溶劑引火點的情況，非水溶劑較佳係使用環狀非質子性溶劑。

【0075】

(環狀非質子性溶劑)

環狀非質子性溶劑係可使用環狀碳酸酯、環狀羧酸酯、環狀砜、環狀醚。

環狀非質子性溶劑係可單獨使用、亦可混合使用複數種。

環狀非質子性溶劑在非水溶劑中的混合比例，較佳係 10 質量%~100 質量%、更佳係 20 質量%~90 質量%、特佳係 30 質量%~80 質

量%。藉由設為如此比率，便可提高與電池充放電特性相關之電解液導電度。

環狀碳酸酯例具體係可例如：碳酸仲乙酯、碳酸仲丙酯、1,2-丁烯碳酸酯、2,3-丁烯碳酸酯、1,2-戊烯碳酸酯、2,3-戊烯碳酸酯等。該等之中，最好使用介電常數較高的碳酸仲乙酯與碳酸仲丙酯。當負極活性物質係使用石墨的電池時，更佳係碳酸仲乙酯。又，該等環狀碳酸酯亦可混合使用 2 種以上。

【0076】

環狀羧酸酯具體係可例示如： 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等。

環狀羧酸酯係蒸氣壓低、黏度低、且介電常數高，能在不致降低電解液引火點與電解質解離度情況下降低電解液黏度。所以，具有能在不會提高電解液引火性情況下，提高電池放電特性關聯指標的電解液導電度之特徵，因而當意在於提升溶劑引火點的情況，上述環狀非質子性溶劑較佳係使用環狀羧酸酯。環狀羧酸酯之中，更佳係 γ -丁內酯。

再者，環狀羧酸酯較佳係與其他環狀非質子性溶劑混合使用。例如環狀羧酸酯、與環狀碳酸酯及/或鏈狀碳酸酯的混合物。

【0077】

環狀礬例係可列舉如：環丁礬、2-甲基環丁礬、3-甲基環丁礬、二甲礬、二乙礬、二丙礬、甲基乙基礬、甲基丙基礬等。

環狀醚例係可例如二氧雜戊環烷。

【0078】

(鏈狀非質子性溶劑)

本發明的鏈狀非質子性溶劑係可使用鏈狀碳酸酯、鏈狀羧酸酯、鏈狀醚、鏈狀磷酸酯等。

鏈狀非質子性溶劑在非水溶劑中的混合比例，較佳係 10 質量%~100 質量%、更佳係 20 質量%~90 質量%、特佳係 30 質量%~80 質量%。

鏈狀碳酸酯具體係可例如：碳酸二甲酯、碳酸甲基乙酯、碳酸二乙酯、碳酸甲基丙酯、碳酸甲基異丙酯、碳酸乙基丙酯、碳酸二丙酯、碳酸甲基丁酯、碳酸乙基丁酯、碳酸二丁酯、碳酸甲基戊酯、碳酸乙基戊酯、碳酸二戊酯、碳酸甲基庚酯、碳酸乙基庚酯、碳酸二庚酯、碳酸甲基己酯、碳酸乙基己酯、碳酸二己酯、碳酸甲基辛酯、碳酸乙基辛酯、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使用 2 種以上。

【0079】

鏈狀羧酸酯具體係可例如三甲基乙酸甲酯等。

鏈狀醚具體係可例如二甲氧基乙烷等。

鏈狀磷酸酯具體係可例如磷酸三甲酯等。

【0080】

(溶劑組合)

本發明非水電解液所使用的非水溶劑係可使用 1 種、亦可混合使用複數種。又，環狀非質子性溶劑可僅使用 1 種或使用複數種，鏈狀非質子性溶劑可僅使用 1 種或使用複數種，或者亦可混合使用環狀非質子性溶劑及鏈狀質子性溶劑。當特別企圖提升電池的負荷特性、低溫特性時，最好非水溶劑係組合使用環狀非質子性溶劑與鏈狀非質子性溶劑。

再者，就從電解液的電化學安定性觀點，環狀非質子性溶劑較佳係使用環狀碳酸酯，且鏈狀非質子性溶劑更佳係使用鏈狀碳酸酯。又，即便環狀羧酸酯與環狀碳酸酯及/或鏈狀碳酸酯的組合，亦可提高相關電池充放電特性的電解液導電度。

【0081】

環狀碳酸酯與鏈狀碳酸酯的組合，具體係可例如：碳酸仲乙酯與碳酸二甲酯、碳酸仲乙酯與碳酸甲基乙酯、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基乙酯、碳酸仲丙酯與碳酸二乙酯、碳酸仲乙酯與碳酸仲丙酯及碳酸甲基乙酯、碳酸仲乙酯與碳酸仲丙酯及碳酸二乙酯、碳酸仲乙酯與碳酸二甲酯及碳酸甲基乙酯、碳酸仲乙酯與碳酸二甲酯及碳酸二乙酯、碳酸仲乙酯與碳酸甲基乙酯及碳酸二乙酯、碳酸仲乙酯與碳酸二甲酯及碳酸甲基乙酯與碳酸二乙酯、碳酸仲乙酯與碳酸仲丙酯與碳酸二甲酯及碳酸甲基乙酯、碳酸仲乙酯與碳酸仲丙酯與碳酸二甲酯及碳酸二乙酯、碳酸仲乙酯與碳酸仲丙酯與碳酸甲基乙酯及碳酸二乙酯、碳酸仲乙酯與碳酸仲丙酯與碳酸二甲酯與碳酸甲基乙酯及碳酸二乙酯等。

環狀碳酸酯與鏈狀碳酸酯的混合比例，依質量比表示，環狀碳酸酯：鏈狀碳酸酯較佳係 5：95~80~20、更佳係 10：90~70：30、特佳係 15：85~55：45。藉由設為如此比率，便可抑制電解液的黏度上升，並提高電解質的解離度，因而可提高相關電池充放電特性的電解液導電度。又，可更加提高電解質的溶解度。所以，因為可成為常溫或低溫下的導電性優異之電解液，因而可改善從常溫至低溫的電池負荷特性。

【0082】

環狀羧酸酯與環狀碳酸酯及/或鏈狀碳酸酯的組合例，具體係可例

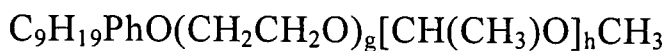
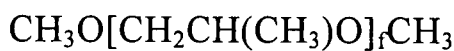
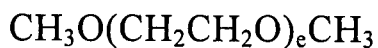
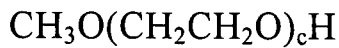
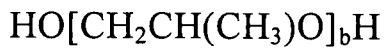
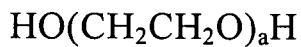
如： γ -丁內酯與碳酸仲乙酯、 γ -丁內酯與碳酸仲乙酯與碳酸二甲酯、 γ -丁內酯與碳酸仲乙酯與碳酸甲基乙酯、 γ -丁內酯與碳酸仲乙酯及碳酸二乙酯、 γ -丁內酯與碳酸仲丙酯、 γ -丁內酯與碳酸仲丙酯及碳酸二甲酯、 γ -丁內酯與碳酸仲丙酯及碳酸甲基乙酯、 γ -丁內酯與碳酸仲丙酯及碳酸二乙酯、 γ -丁內酯與碳酸仲乙酯及碳酸仲丙酯、 γ -丁內酯與碳酸仲乙酯與碳酸仲丙酯及碳酸二甲酯、 γ -丁內酯與碳酸仲乙酯與碳酸仲丙酯及碳酸甲基乙酯、 γ -丁內酯與碳酸仲乙酯與碳酸仲丙酯及碳酸二乙酯、 γ -丁內酯與碳酸仲乙酯與碳酸二甲酯及碳酸甲基乙酯、 γ -丁內酯與碳酸仲乙酯與碳酸二甲酯及碳酸二乙酯、 γ -丁內酯與碳酸仲乙酯與碳酸二甲酯與碳酸甲基乙酯及碳酸二乙酯、 γ -丁內酯與碳酸仲乙酯與碳酸仲丙酯與碳酸二甲酯及碳酸甲基乙酯、 γ -丁內酯與碳酸仲乙酯與碳酸仲丙酯與碳酸二甲酯及碳酸二乙酯、 γ -丁內酯與碳酸仲乙酯與碳酸仲丙酯與碳酸甲基乙酯及碳酸二乙酯、 γ -丁內酯與碳酸仲乙酯與碳酸仲丙酯與碳酸二甲酯與碳酸甲基乙酯及碳酸二乙酯、 γ -丁內酯與環丁砜、 γ -丁內酯與碳酸仲乙酯及環丁砜、 γ -丁內酯與碳酸仲丙酯及環丁砜、 γ -丁內酯與碳酸仲乙酯與碳酸仲丙酯及環丁砜、 γ -丁內酯與環丁砜及碳酸二甲酯等。

【0083】

(其他溶劑)

本發明的非水電解液中，就非水溶劑亦可含有上述以外的其他溶劑。其他溶劑具體係可例如：二甲基甲醯胺等醯胺；甲基-N,N-二甲基胺甲酸酯等鏈狀胺甲酸酯；N-甲基吡咯啉酮等環狀醯胺；N,N-二甲基咪唑啉二酮等環狀脲；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；及下述一般式所示聚乙二醇衍生物等。



(Ph 係苯基)



上式中，a~f 係 5~250 的整數、g~j 係 2~249 的整數、 $5 \leq g+h \leq 250$ 、 $5 \leq i+j \leq 250$ 。

【0084】

< 電解質 >

本發明的非水電解液係可含有各種公知電解質。電解質係在屬於通常使用為非水電解液用電解質者的前提下，可使用任何者。

本發明的電解質具體例係可例如： $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NPF}_6$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NAsF}_6$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}_2\text{SiF}_6$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NOSO}_2\text{C}_k\text{F}_{(2k+1)}$ (k=1~8 的整數)、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NPF}_n[\text{C}_k\text{F}_{(2k+1)}]_{(6-n)}$ (n=1~5、k=1~8 的整數)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=1~8 的整數)、 $\text{LiPF}_n[\text{C}_k\text{F}_{(2k+1)}]_{(6-n)}$ (n=1~5、k=1~8 的整數)等鋰鹽。又，亦可使用下述一般式所示鋰鹽。

【0085】

$\text{LiC}(\text{SO}_2\text{R}^{27})(\text{SO}_2\text{R}^{28})(\text{SO}_2\text{R}^{29})$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{OR}^{30})(\text{SO}_2\text{OR}^{31})$ 、
 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{R}^{32})(\text{SO}_2\text{R}^{33})$ (其中， $\text{R}^{27}\sim\text{R}^{33}$ 係相互可為相同亦可為不同的碳數
 1~8 之全氟烷基)。該等電解質係可單獨使用、又亦可混合使用 2 種以
 上。

該等之中，特別較佳係鋰鹽，更佳係 LiPF_6 、 LiBF_4 、
 $\text{LiOSO}_2\text{C}_k\text{F}_{(2k+1)}$ ($k=1\sim 8$ 的整數)、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、
 $\text{LiNSO}_2[\text{C}_k\text{F}_{(2k+1)}]_2$ ($k=1\sim 8$ 的整數)、 $\text{LiPF}_n[\text{C}_k\text{F}_{(2k+1)}]_{(6-n)}$ ($n=1\sim 5$ 、 $k=1\sim 8$ 的
 整數)。

本發明的電解質通常在非水電解液中較佳係含有
 0.1mol/L~3mol/L、更佳係 0.5mol/L~2mol/L 的濃度。

【0086】

本發明的非水電解液中，當非水溶劑係併用 γ -丁內酯等環狀羧酸
 酯的情況，特別較佳係含有 LiPF_6 。因為 LiPF_6 的解離度較高，因而可
 提高電解液的導電度，更有抑制負極上的電解液還原分解反應作用。
 LiPF_6 係可單獨使用，亦可使用 LiPF_6 與此外的其他電解質。此外的其
 他電解質係在通常使用為非水電解液用電解質的前提下，可使用任何
 者，較佳係前述鋰鹽具體例中 LiPF_6 以外的鋰鹽。

具體例係可例示如： LiPF_6 與 LiBF_4 、 LiPF_6 與
 $\text{LiN}[\text{SO}_2\text{C}_k\text{F}_{(2k+1)}]_2$ ($k=1\sim 8$ 的整數)、 LiPF_6 與 LiBF_4 及
 $\text{LiN}[\text{SO}_2\text{C}_k\text{F}_{(2k+1)}]$ ($k=1\sim 8$ 的整數)等。

【0087】

鋰鹽中所佔的 LiPF_6 比率較佳係 1 質量%~100 質量%、更佳係 10
 質量%~100 質量%、特佳係 50 質量%~100 質量%。此種電解質較佳係
 依 0.1mol/L~3mol/L、更佳係 0.5mol/L~2mol/L 的濃度含於非水電解液

中。

【0088】

本發明的非水電解液在不妨礙本發明目的範圍內，亦可將上述化合物以外的其他化合物係作為添加劑而至少含有 1 種。

其他化合物具體係可例如：硫酸二甲酯、硫酸二乙酯、硫酸仲乙酯、硫酸仲丙酯、硫酸丁烯酯、硫酸戊烯酯、硫酸亞乙烯酯等硫酸酯類；以及環丁砜、3-環丁烯砜、二乙烯砜(divinyl sulfone)等硫系化合物。

該等化合物係可單獨使用、亦可併用 2 種以上。

該等之中，較佳係硫酸仲乙酯、硫酸仲丙酯、硫酸丁烯酯、硫酸戊烯酯。

【0089】

本發明的非水電解液不僅頗適用為鋰二次電池用的非水電解液，亦可使用為一次電池用的非水電解液、電化學電容器用的非水電解液、以及雙電荷層電容器、鋁電解電容器用的電解液。

【0090】

〔鋰二次電池〕

本發明的鋰二次電池係含有負極、正極、及上述本發明非水電解液構成。

通常在負極與正極之間設有隔板。

【0091】

(負極)

構成上述負極的負極活性物質係可使用從金屬鋰、含鋰之合金、能與鋰合金化的金屬或合金、能摻雜/去摻雜鋰離子的氧化物、能摻雜/去摻雜鋰離子的過渡金屬氮化物、及能摻雜/去摻雜鋰離子的碳材料所

構成群組中選擇至少 1 種(可單獨使用、亦可使用含有該等 2 種以上的混合物)。

能與鋰(或鋰離子)合金化的金屬或合金係可例如：矽、矽合金、錫、錫合金等。又，亦可為鈦酸鋰。

該等之中，較佳係能摻雜/去摻雜鋰離子的碳材料。此種碳材料係可例如：碳黑、活性炭、石墨材料(人造石墨、天然石墨)、非晶質碳材料等。上述碳材料的形態係可為纖維狀、球狀、洋芋狀、碎片狀中之任一形態。

【0092】

上述非晶質碳材料具體係可例示如：硬碳、焦炭、經在 1500℃ 以下煅燒過的介相碳微球(MCMB)、中間相碳纖維(MCF, mesophase pitch carbon fiber)等。

上述石墨材料係可例如天然石墨、人造石墨。人造石墨係可使用石墨化 MCMB、石墨化 MCF 等。又，石墨材料亦可使用含硼者等。又，石墨材料亦可使用：經金、白金、銀、銅、錫等金屬被覆者、經非晶質碳被覆者、以及由非晶質碳與石墨混合者。

【0093】

該等碳材料係可使用 1 種、亦可混合使用 2 種以上。上述碳材料特別較佳係經 X 射線解析測定的(002)面之面間隔 $d(002)$ 在 0.340nm 以下的碳材料。又，碳材料亦較佳係真密度達 1.70g/cm^3 以上的石墨或具有接近性質的高結晶性碳材料。若使用如上述碳材料，便可更加提高電池的能量密度。

【0094】

(正極)

構成上述正極的正極活性物質係可例如： MoS_2 、 TiS_2 、 MnO_2 、 V_2O_5 等過渡金屬氧化物或過渡金屬硫化物； LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{(1-x)}\text{O}_2$ [$0 < x < 1$]、具有 α - NaFeO_2 型結晶構造的 $\text{Li}_{1+\alpha}\text{Me}_{1-\alpha}\text{O}_2$ (Me 係含 Mn、Ni 及 Co 的過渡金屬元素， $1.0 \leq (1+\alpha)/(1-\alpha) \leq 1.6$)、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ [$x+y+z=1$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$] (例如 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 等)、 LiFePO_4 、 LiMnPO_4 等由鋰與過渡金屬構成的複合氧化物；聚苯胺、聚噻吩、聚吡咯、聚乙炔、多并苯、二硫醇基噻二唑、聚苯胺複合體等導電性高分子材料等。該等之中，特別較佳係由鋰與過渡金屬構成的複合氧化物。當負極係鋰金屬或鋰合金的情況，正極亦可使用碳材料。又，正極亦可使用由鋰與過渡金屬的複合氧化物、及碳材料所構成的混合物。

上述正極活性物質係可使用 1 種、亦可混合使用 2 種以上。當正極活性物質的導電性不足的情況，亦可與導電性助劑一起使用構成正極。導電性助劑係可例示如碳黑、非晶質晶鬚、石墨等碳材料。

【0095】

(隔板)

上述隔板係將正極與負極予以電氣性絕緣，且鋰離子能穿透的膜，可例示如多孔性膜、高分子電解質。

上述多孔性膜最好使用微多孔性高分子薄膜，材質係可例示如：聚烯烴、聚醯亞胺、聚偏氟乙烯、聚酯等。

特別較佳係多孔性聚烯烴，具體係可例示如：多孔性聚乙烯薄膜、多孔性聚丙烯薄膜、或多孔性聚乙烯薄膜與聚丙烯薄膜的多層薄膜。亦可在多孔性聚烯烴薄膜上塗佈熱安定性優異的其他樹脂。

上述高分子電解質係可例如：已溶解鋰鹽的高分子、經電解液膨

潤過的高分子等。

本發明的非水電解液亦可在使高分子膨潤而獲得高分子電解質目的下使用。

【0096】

(電池構成)

本發明實施形態的鋰二次電池係包含有：上述負極活性物質、正極活性物質及隔板。

本發明的鋰二次電池係可設為各種公知形狀，可形成圓筒形、硬幣形、方形、薄膜形、及其他任意形狀。但是，電池的基本構造係不論形狀均為相同，可配合目的實施設計變更。

本發明鋰二次電池(非水電解液二次電池)例係可例如圖 1 所示硬幣形電池。

圖 1 所示硬幣形電池係由圓盤狀負極 2、已注入非水電解液的隔板 5、圓盤狀正極 1、及視需要的不銹鋼或鋁等間隔板 7、8 依此順序積層狀態下，收納於正極罐 3(以下亦稱「電池罐」)與封口板 4(以下亦稱「電池罐蓋」)之間。正極罐 3 與封口板 4 係隔著墊片 6 進行咬合密封。

該一例中，在隔板 5 中注入的非水電解液係可使用本發明的非水電解液。

【0097】

另外，本發明的鋰二次電池亦可為使含有負極、正極、及上述本發明非水電解液的鋰二次電池(充放電前的鋰二次電池)，進行充放電而獲得的鋰二次電池。

即，本發明的鋰二次電池，首先製作含有負極、正極、及上述本發明非水電解液的充放電前之鋰二次電池，接著藉由使該充放電前的

鋰二次電池進行 1 次以上充放電而製作的鋰二次電池(經充放電過的鋰二次電池)。

【0098】

本發明的鋰二次電池用途並無特別的限定，可使用於各種公知用途。例如：筆記型電腦、行動個人電腦(mobile personal computer)、行動電話、立體音耳機、錄影機(video movie)、液晶電視、手持式吸塵器(handy cleaner)、電子記事簿、計算機、收音機、備用電源用途(backup power supply)、馬達、汽車、電動汽車、摩托車、電動摩托車、腳踏車、電動腳踏車、照明器具、遊戲機、鐘錶、電動工具、照相機等，不論小型行動機器、大型機器均可廣泛利用。

[實施例]

【0099】

以下利用實施例針對本發明進行更具體說明，惟本發明並不因該等實施例而受限制。

另外，以下實施例中，「wt%」係表示「質量%」。

再者，以下實施例中，「添加量」係表示在最終所獲得非水電解液中的含量。

【0100】

[實施例 1]

依照以下順序製作鋰二次電池。

<負極之製作>

將人造石墨 20 質量份、天然石墨系石墨 80 質量份、羧甲基纖維素 1 質量份及 SBR 乳膠 2 質量份，利用水溶劑進行混練而製備得糊膏狀負極混合劑漿料。

其次，將該負極混合劑漿料塗佈於厚 $18\mu\text{m}$ 帶狀銅箔製負極集電體上，經乾燥後，利用輥壓機施行壓縮，獲得由負極集電體與負極活性物質層構成的薄片狀負極。此時的負極活性物質層塗佈密度係 $10\text{mg}/\text{cm}^2$ 、填充密度係 $1.5\text{g}/\text{ml}$ 。

【0101】

<正極之製作>

將 LiCoO_2 (90 質量份)、乙炔黑 5 質量份、及聚偏氟乙烯 5 質量份，以 N-甲基吡咯啉酮為溶劑進行混練，製備得糊膏狀正極混合劑漿料。

其次，將該正極混合劑漿料塗佈於厚 $20\mu\text{m}$ 帶狀鋁箔的正極集電體上，經乾燥後，利用輥壓機施行壓縮，獲得由正極集電體與正極活性物質構成的薄片狀正極。此時的正極活性物質層塗佈密度係 $30\text{mg}/\text{cm}^2$ 、填充密度係 $2.5\text{g}/\text{ml}$ 。

【0102】

<非水電解液之製備>

將非水溶劑的碳酸仲乙酯(EC)、碳酸二甲酯(DMC)及碳酸甲基乙酯(EMC)，分別依 30：35：35(質量比)比例進行混合，獲得混合溶劑。

所獲得混合溶劑中，使電解質的 LiPF_6 ，依最終獲得非水電解液中的電解質濃度成為 1 莫耳/升方式溶解。

對依上述所獲得溶液，分別添加添加劑 A 的上述例示化合物 1(添加量 0.5wt%)及添加劑 B 的環己苯(添加量 2wt%)，獲得非水電解液。

【0103】

<硬幣形電池之製作>

將上述負極依直徑 14mm 衝孔為圓盤狀，且將上述正極依直徑 13mm 衝孔為圓盤狀，獲得硬幣狀電極(負極及正極)。又，將厚 $20\mu\text{m}$

微多孔性聚乙烯薄膜衝孔為直徑 17mm 圓盤狀，獲得隔板。

將所獲得硬幣狀負極、隔板及硬幣狀正極，依此順序積層於不銹鋼製電池罐(2032 尺寸)內，注入上述非水電解液 20 μ l，而含漬隔板、正極及負極。

再者，在正極上搭載鋁製板(厚 1.2mm、直徑 16mm)及彈簧，並隔著聚丙烯製墊片，藉由咬合電池罐蓋而將電池予以密封，便製得直徑 20mm、高 3.2mm 之具有圖 1 所示構成的硬幣形鋰二次電池(以下稱「試驗用電池」)。

針對所獲得硬幣形電池(試驗用電池)實施各項測定。

【0104】

[評價方法]

<電池之電阻特性：初期電池電阻測定>

依定電壓 4.2V 充電上述硬幣形電池，接著將該充電後的硬幣形電池在恆溫槽內冷卻至-20℃，於-20℃下依 0.2mA 定電流施行放電，藉由測定從開始放電起經 10 秒鐘的電位降，而測得硬幣形電池的直流電阻[Ω](-20℃)，所獲得數值射設為初期電阻值[Ω](-20℃)。

針對後述比較例 1 的硬幣形電池亦同樣地測定初期電阻值[Ω](-20℃)。

由該等結果，利用下式求取當將比較例 1 的初期電阻值[Ω](-20℃)設為 100%時，實施例 1 的初期電阻值(相對值，%)，並設為「初期電池電阻[%]」。

所獲得結果如表 1 所示。

【0105】

初期電池電阻[%]

$$=(\text{實施例 1 的初期電阻值}[\Omega]/\text{比較例 1 的初期電阻值}[\Omega])\times 100[\%]$$

【0106】

＜電池的電阻特性：保存後電池電阻測定＞

依定電壓 4.2V 充電上述硬幣形電池，接著將該充電後的硬幣形電池在 80℃ 恆溫槽內保存 2 日後，依照與初期電池電阻同樣的方法測定硬幣形電池的直流電阻 $[\Omega]$ (-20℃)，將所獲得數值設為「保存後電阻值 $[\Omega]$ (-20℃)」。

針對後述比較例 1 的硬幣形電池亦同樣地測定保存後電阻值 $[\Omega]$ (-20℃)。

由該等結果，利用下式求取當將比較例 1 的保存後電阻值 $[\Omega]$ (-20℃)設為 100%時，實施例 1 的保存後電阻值(相對值，%)，並設為「保存後電池電阻[%]」。

所獲得結果如表 1 所示。

【0107】

保存後電池電阻[%]

$$=(\text{實施例 1 的保存後電阻值}[\Omega]/\text{比較例 1 的保存後電阻值}[\Omega])\times 100[\%]$$

【0108】

[實施例 2~27、比較例 1~10]

除將添加劑 A 的種類、添加劑 A 的添加量、添加劑 B 的種類、添加劑 B 的添加量、添加劑 C 的種類、及添加劑 C 的添加量中之至少 1 項，依下述表 1 所示變更之外，其餘均施行與實施例 1 同樣的操作。結果如下表 1 所示。

表 1 中，添加劑 A 欄位、添加劑 B 欄位、及添加劑 C 欄位中的「—」，

係表示沒有添加該添加劑。

例如比較例 1 係添加劑 A、添加劑 B、及添加劑 C 均沒有添加的例子。

【0109】

[表 1]

	非水電解液中的添加劑			電池電阻特性 (-20℃)	
	添加劑A (添加量)	添加劑B (添加量)	添加劑C (添加量)	初期 (%)	保存後 (%)
比較例1	—	—	—	100	100
比較例2	例示化合物1 (0.5wt%)	—	—	113	94
實施例1		環己苯(2wt%)	—	99	81
實施例2		氟苯(2wt%)	—	95	81
實施例3		氟苯(10wt%)	—	98	84
實施例4		2-氟甲苯(2wt%)	—	97	79
實施例5		2-氟聯苯(2wt%)	—	98	82
實施例6		N-甲基嘔唑啉酮(2wt%)	—	98	81
實施例7		環己苯(2wt%)	二氟磷酸鋰(0.5wt%)	97	78
實施例8		2-氟甲苯(2wt%)	二氟磷酸鋰(0.5wt%)	95	79
實施例9		2-氟甲苯(2wt%)	碳酸亞乙烯酯(0.5wt%)	97	81
實施例10		N-甲基嘔唑啉酮(2wt%)	二氟磷酸鋰(0.5wt%)	95	80
比較例3	例示化合物22 (0.5wt%)	—	—	77	92
實施例11		環己苯(2wt%)	—	71	78
實施例12		氟苯(2wt%)	—	70	76
實施例13		氟苯(10wt%)	—	73	78
實施例14		2-氟甲苯(2wt%)	—	68	79
實施例15		2-氟甲苯(5wt%)	—	68	79
實施例16		2-氟聯苯(2wt%)	—	69	77
實施例17		N-甲基嘔唑啉酮(2wt%)	—	68	73
實施例18		N-甲基嘔唑啉酮(5wt%)	—	68	78
實施例19		環己苯(2wt%)	二氟磷酸鋰(0.5wt%)	69	72
實施例20		2-氟甲苯(2wt%)	二氟磷酸鋰(0.5wt%)	68	78
實施例21		2-氟甲苯(2wt%)	碳酸亞乙烯酯(0.5wt%)	70	80
實施例22		N-甲基嘔唑啉酮(2wt%)	二氟磷酸鋰(0.5wt%)	68	75
實施例23	例示化合物22 (1wt%)	環己苯(2wt%)	—	68	77
實施例24		2-氟甲苯(2wt%)	—	68	78
實施例25	例示化合物22 (2wt%)	環己苯(2wt%)	—	70	76
實施例26		2-氟甲苯(2wt%)	—	70	78
實施例27		N-甲基嘔唑啉酮(2wt%)	—	68	78
比較例4	例示化合物1 (2.5wt%)	—	—	138	91
比較例5	例示化合物22 (2.5wt%)	—	—	93	106
比較例6	—	環己苯(2.5wt%)	—	104	82
比較例7	—	氟苯(2.5wt%)	—	102	95
比較例8	—	2-氟甲苯(2.5wt%)	—	100	103
比較例9	—	2-氟聯苯(2.5wt%)	—	100	96
比較例10	—	N-甲基嘔唑啉酮(2.5wt%)	—	111	120

【0110】

—表 1 之說明—

- 例示化合物 1 及 22 係添加劑 A(詳言之，係一般式(I)所示環狀硫酸酯化合物)的具體例。
- 環己苯氟苯、2-氟甲苯及 2-氟聯苯係添加劑 B(詳言之，係經利用鹵原子及烷基中至少其中一者取代的芳香族化合物)的具體例。
- N-甲基嘮唑啉酮係添加劑 B(詳言之，係胺甲酸酯化合物)的具體例。
- 二氟磷酸鋰係添加劑 C(詳言之，係氟磷酸化合物)的具體例。
- 碳酸亞乙烯酯係添加劑 C(詳言之，係具有碳-碳不飽和鍵的碳酸酯化合物)的具體例。

【0111】

由表 1 所示結果可確認到藉由使用含有添加劑 A 及添加劑 B 的電池用非水電解液，便可明顯降低初期(保存前)及保存後的電池電阻(即，電阻特性獲改善)。

【0112】

參照 2013 年 9 月 25 日提出申請的日本出願 2013-198670 所揭示內容全體，並爰引於本說明書中。

本說明書所記載的所有文獻、專利申請案及技術規格，均係參照各個文獻、專利申請案及技術規格並爰引，參照其具體個別記載情況相同程度爰引於本說明書中。

【符號說明】

【0113】

1 正極

2	負極
3	正極罐
4	封口板
5	隔板
6	墊片
7、8	間隔板

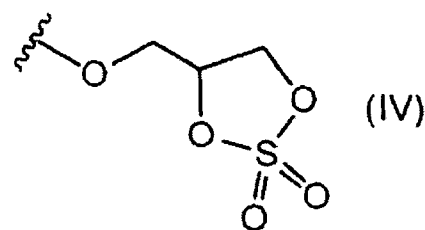
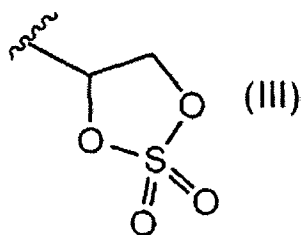
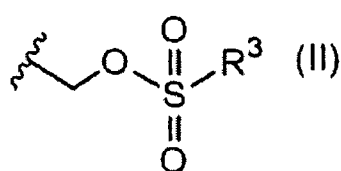
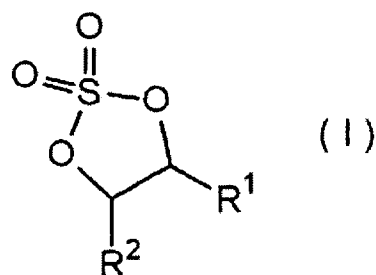
申請專利範圍

1. 一種電池用非水電解液，係含有：

添加劑 A，其係下述一般式(I)所示環狀硫酸酯化合物；以及

添加劑 B，其係從具有鹵原子及烷基中之至少其中一者的芳香族化合物、以及胺甲酸酯化合物所構成群組中選擇至少 1 種，且為碳酸酯化合物及環狀硫酸酯化合物以外的化合物；

[化 1]



(一般式(I)中， R^1 係表示一般式(II)所示基或式(III)所示基，且 R^2 係表示氫原子、碳數 1~6 之烷基、一般式(II)所示基、或式(III)所示基，或者由 R^1 與 R^2 形成一體，且 R^1 所鍵結的碳原子及 R^2 所鍵結的碳原子一起形成苯環或環己環的基；

一般式(II)中， R^3 係表示鹵原子、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)所示基；一般式(II)、式(III)、及式(IV)中的波浪線係表示鍵結位置；

一般式(I)所示環狀硫酸酯化合物中，當一般式(II)所示基係含有 2 個的情況，2 個一般式(II)所示基係可為相同亦可互為不同)。

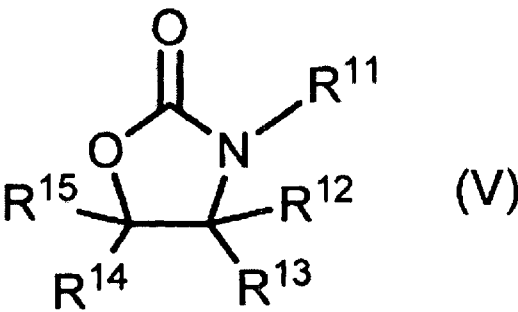
2. 如申請專利範圍第 1 項之電池用非水電解液，其中，上述一般式

(I)中，上述 R^1 係上述一般式(II)所示基(但是，上述一般式(II)中，上述 R^3 係表示氟原子、碳數 1~3 之烷基、碳數 1~3 之鹵化烷基、碳數 1~3 之烷氧基、或上述式(IV)所示基)、或上述式(III)所示基；上述 R^2 係氫原子、碳數 1~3 之烷基、上述一般式(II)所示基(但是，上述一般式(II)中、上述 R^3 係表示氟原子、碳數 1~3 之烷基、碳數 1~3 之鹵化烷基、碳數 1~3 之烷氧基、或上述式(IV)所示基)、或上述式(III)所示基。

3. 如申請專利範圍第 1 項之電池用非水電解液，其中，上述一般式(I)中，上述 R^1 係上述一般式(II)所示基(但是，上述一般式(II)中，上述 R^3 係表示氟原子、甲基、乙基、三氟甲基、甲氧基、乙氧基、或上述式(IV)所示基)、或上述式(III)所示基；上述 R^2 係氫原子或甲基。

4. 如申請專利範圍第 1 項之電池用非水電解液，其中，上述添加劑 B 係被從氟原子、氯原子、及碳數 1~6 之烷基所構成群組中選擇至少 1 種所取代的芳香族烴化合物、以及從下述一般式(V)所示環狀胺甲酸酯化合物所構成群組中選擇至少 1 種；

[化 2]



(一般式(V)中， R^{11} 係表示氫原子或碳數 1~6 之烷基； $R^{12} \sim R^{15}$ 係表示各自獨立的氫原子、鹵原子、或碳數 1~6 之烷基)。

5. 如申請專利範圍第 4 項之電池用非水電解液，其中，上述一般式(V)中，上述 $R^{11} \sim$ 上述 R^{15} 係各自獨立的氫原子或碳數 1~3 之烷基。

6. 如申請專利範圍第 1 項之電池用非水電解液，其中，更進一步含

有從具有碳-碳不飽和鍵的碳酸酯化合物、具有氟原子的碳酸酯化合物、氟磷酸化合物、乙二酸化合物、環狀磺內酯化合物、及具有氟原子的脂肪族環狀化合物所構成群組中選擇至少 1 種的添加劑 C。

7. 如申請專利範圍第 6 項之電池用非水電解液，其中，上述添加劑 C 係從碳酸亞乙烯酯、碳酸乙烯基伸乙酯、碳酸-4-氟伸乙酯、碳酸-4,4-二氟伸乙酯、碳酸-4,5-二氟伸乙酯、單氟磷酸鋰、二氟磷酸鋰、二氟雙(乙二酸)磷酸鋰、雙乙二酸硼酸鋰、1,3-丙烷磺內酯、1,3-丙烯磺內酯、及 1,1,2,2,3,3,4-七氟環戊烷所構成群組中選擇至少 1 種。

8. 如申請專利範圍第 1 至 7 項中任一項之電池用非水電解液，其中，上述添加劑 A 的含量，相對於電池用非水電解液總量係 0.001 質量%~10 質量%。

9. 如申請專利範圍第 1 至 7 項中任一項之電池用非水電解液，其中，上述添加劑 B 的含量，相對於電池用非水電解液總量係 0.001 質量%~20 質量%。

10. 如申請專利範圍第 1 至 7 項中任一項之電池用非水電解液，其中，上述添加劑 A 的含量，相對於電池用非水電解液總量係 0.001 質量%~10 質量%，且上述添加劑 B 的含量，相對於電池用非水電解液總量係 0.001 質量%~20 質量%。

11. 如申請專利範圍第 1 至 7 項中任一項之電池用非水電解液，其中，上述添加劑 B 相對於上述添加劑 A 的含有質量比〔添加劑 B/添加劑 A〕係 1.0~20.0。

12. 如申請專利範圍第 8 項之電池用非水電解液，其中，上述添加劑 B 相對於上述添加劑 A 的含有質量比〔添加劑 B/添加劑 A〕係 1.0~20.0。

13. 如申請專利範圍第 6 或 7 項之電池用非水電解液，其中，上述添

加劑 C 的含量，相對於電池用非水電解液總量係 0.001 質量%~10 質量%。

14. 一種鋰二次電池，係含有正極、負極、及申請專利範圍第 1 至 13 項中任一項之電池用非水電解液；而該負極係含有以從金屬鋰、含鋰之合金、能與鋰合金化的金屬或合金、能摻雜/去摻雜鋰離子的氧化物、能摻雜/去摻雜鋰離子的過渡金屬氮化物、及能摻雜/去摻雜鋰離子的碳材料所構成群組中選擇至少 1 種為負極活性物質。

15. 一種鋰二次電池，係使鋰二次電池進行充放電而獲得，該鋰二次電池係含有正極、負極、及申請專利範圍第 1 至 13 項中任一項之電池用非水電解液；而該負極係含有以從金屬鋰、含鋰之合金、能與鋰合金化的金屬或合金、能摻雜/去摻雜鋰離子的氧化物、能摻雜/去摻雜鋰離子的過渡金屬氮化物、及能摻雜/去摻雜鋰離子的碳材料所構成群組中選擇至少 1 種為負極活性物質。

圖式

圖 1

