



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201719960 A

(43)公開日：中華民國 106 (2017) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：105130003

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 09 月 14 日

(51)Int. Cl. : *H01M10/0567(2010.01)*
C07F7/18 (2006.01)

H01M10/052 (2010.01)

(30)優先權：2015/09/17 日本

特願 2015-183903

(71)申請人：艾迪科股份有限公司 (日本) ADEKA CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：野原雄太 NOHARA, YUTA (JP)；攪上健二 KAKIAGE, KENJI (JP)；橫溝智史 YOKOMIZO, TOMOFUMI (JP)；渡辺裕知 WATANABE, HIROAKI (JP)；青山洋平 AOYAMA, YOHEI (JP)；矢野亨 YANO, TORU (JP)

(74)代理人：陳長文

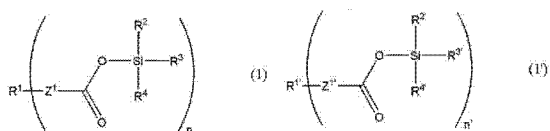
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：6 項 圖式數：3 共 44 頁

(54)名稱

非水電解液及非水電解液二次電池

(57)摘要

本發明之非水電解液二次電池包含鋰鹽溶解於有機溶劑中而成之非水電解液。陰極活性物質係含有錳之含鋰過渡金屬氧化物之鹽。本發明之非水電解液包含下述通式(1)所表示之化合物、較佳為下述通式(1')所表示之化合物之至少 1 種。通式(1)及通式(1')所表示之化合物之含量為 0.001 ~ 10 質量%。關於通式(1)及通式(1')之具體內容，如本說明書所記載。





201719960

【發明摘要】

申請日: 105. 9. 14

IPC分類:

H01M 10/0567 (2010.01)

H01M 10/052 (2010.01)

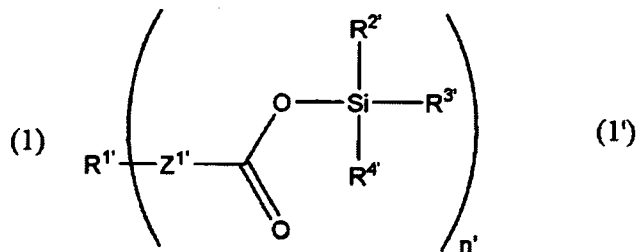
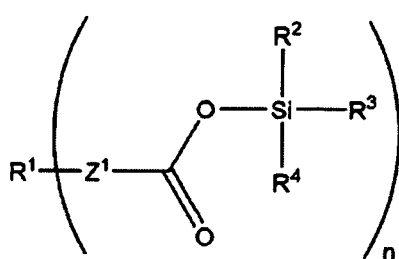
C07F 7/18 (2006.01)

【中文發明名稱】

非水電解液及非水電解液二次電池

【中文】

本發明之非水電解液二次電池包含鋰鹽溶解於有機溶劑中而成之非水電解液。陰極活性物質係含有錳之含鋰過渡金屬氧化物之鹽。本發明之非水電解液包含下述通式(1)所表示之化合物、較佳為下述通式(1')所表示之化合物之至少1種。通式(1)及通式(1')所表示之化合物之含量為0.001~10質量%。關於通式(1)及通式(1')之具體內容，如本說明書所記載。



【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

非水電解液及非水電解液二次電池

【技術領域】

本發明係關於一種非水電解液二次電池，詳細而言，係關於一種具有含有特定化合物之非水電解液之非水電解液二次電池。

【先前技術】

隨著近年來之攜帶用電腦、手持攝錄影機、資訊終端等行動電子機器之普及，具有高電壓、高能量密度之非水電解液二次電池作為電源而被廣泛使用。又，就環境問題之觀點而言，進行電池汽車或將電力用作動力之一部分之混合車之實用化。

於非水電解液二次電池中，為了提高非水電解液二次電池之穩定性或電特性，提出有非水電解液用之各種添加劑。作為此種添加劑，提出有1,3-丙烷磺內酯(例如參照專利文獻1)、碳酸乙烯基伸乙酯(例如參照專利文獻2)、碳酸伸乙酯(例如參照專利文獻3)、1,3-丙烷磺內酯、丁烷磺內酯(例如參照專利文獻4)、碳酸伸乙酯(例如參照專利文獻5)、碳酸乙烯基伸乙酯(例如參照專利文獻6)等，其中，碳酸伸乙酯因效果較大而被廣泛使用。該等添加劑於陽極之表面形成被稱為SEI(Solid Electrolyte Interface：固體電解質膜)之穩定之覆膜，認為藉由使該覆膜覆蓋陽極之表面而抑制電解液之還原分解。

近年來，鈷或鎳等稀有金屬之價格高漲，並且使用錳或鐵等低價金屬材料之陰極活性物質之使用及開發急速滲透。其中，含有錳之含鋰過渡金屬氧化物之鹽係因於非水電解液二次電池之電容或輸出之方面性能優異

而受到關注之陰極活性物質之一種。然而，得知於將含有錳之含鋰過渡金屬氧化物之鹽用作陰極活性物質之非水電解二次電池中，尤其是於在高溫下保存之情形時或於高溫下反覆進行充放電之情形時，錳容易自陰極溶出，因該溶出後之錳而引起產生副反應，引起電池之劣化，從而導致內部電阻增加、電容或輸出降低。

作為抑制來自陰極之錳之溶出之方法，提出有非水電解液用之各種添加劑。作為此種添加劑，提出有二磺酸酯等(例如參照專利文獻7)，但要求進一步之改良。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

專利文獻1：日本專利特開昭63-102173號公報

專利文獻2：日本專利特開平4-87156號公報

專利文獻3：日本專利特開平5-74486號公報

專利文獻4：日本專利特開平10-50342號公報

專利文獻5：美國專利5626981號說明書

專利文獻6：美國專利6241596號說明書

專利文獻7：美國專利申請公開2004/043300號說明書

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

因此，本發明之目的在於在使用鋰鹽溶解於有機溶劑中而成之非水電解液之非水電解液二次電池中，不僅於使用鈷或鎳等稀有金屬之鹽作為陰極活性物質之情形時，亦於使用含有錳之含鋰過渡金屬氧化物之鹽作為陰極活性物質之情形時，即便經過高溫下之保存或高溫下之充放電，亦可

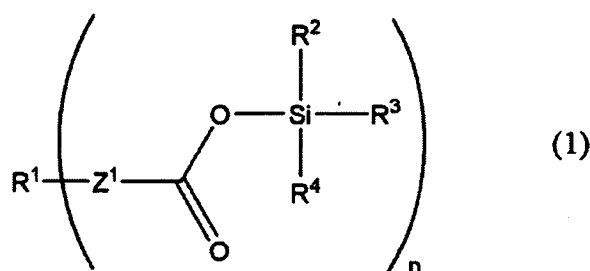
維持較小之內部電阻與較高之電容。

[解決問題之技術手段]

本發明者等人進行努力研究，結果發現藉由使用含有特定結構之化合物之非水電解液，可達成上述目的，從而完成本發明。

本發明提供一種非水電解液，其係鋰鹽溶解於有機溶劑中而成者，且含有下述通式(1)所表示之化合物之至少1種。

[化1]



(式中，n表示1~6之整數，

於n為1或3~6之情形時，R¹表示具有氧原子或者硫原子之至少1個之碳原子數1~20之基，

於n為2之情形時，R¹表示具有-O-、-S-或氧原子或者硫原子之至少1個之碳原子數1~20之基，

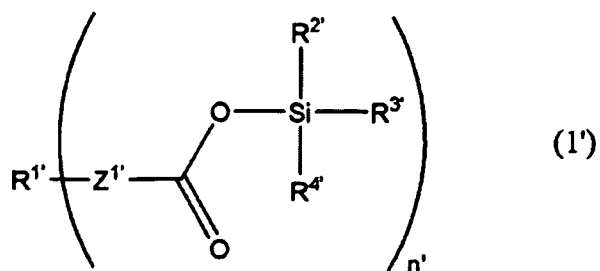
R²、R³及R⁴分別獨立地表示碳原子數1~20之飽和脂肪族烷基或碳原子數6~20之芳香族烷基，

Z¹表示直接鍵或具有取代基或者未經取代之碳原子數1~20之2價脂肪族烷基)

又，本發明提供一種包含上述非水電解液之非水電解液二次電池。

又，本發明提供一種下述通式(1')所表示之化合物。

[化1A]



(式中， n' 表示2~6之整數，

$R^{1'}$ 係具有取代基或者未經取代之噻吩環或至少包含1個噻吩環之2~4環之縮合雜環，該縮合雜環具有取代基或者未經取代，

$R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 及 $R^{4'}$ 分別獨立地表示碳原子數1~20之飽和脂肪族烴基或碳原子數6~20之芳香族烴基，

$Z^{1'}$ 表示直接鍵或具有取代基或者未經取代之碳原子數1~20之2價脂肪族烴基)

【圖式簡單說明】

圖1係概略性地表示作為本發明之非水電解液二次電池之一實施形態之硬幣型電池之結構之一例之縱剖視圖。

圖2係表示作為本發明之非水電解液二次電池之另一實施形態之圓筒型電池之基本構成之概略圖。

圖3係表示使圖2所示之圓筒型電池斷裂後表示其內部結構之立體圖。

【實施方式】

以下，關於本發明之非水電解液及非水電解液二次電池，基於該等之較佳之實施形態詳細地進行說明。

<非水電解液>

對本發明之非水電解液進行說明。本發明之非水電解液係於使鋰鹽

溶解於有機溶劑中而成者，且至少含有一種上述通式(1)所表示之化合物。

首先，對上述通式(1)所表示之化合物進行說明。

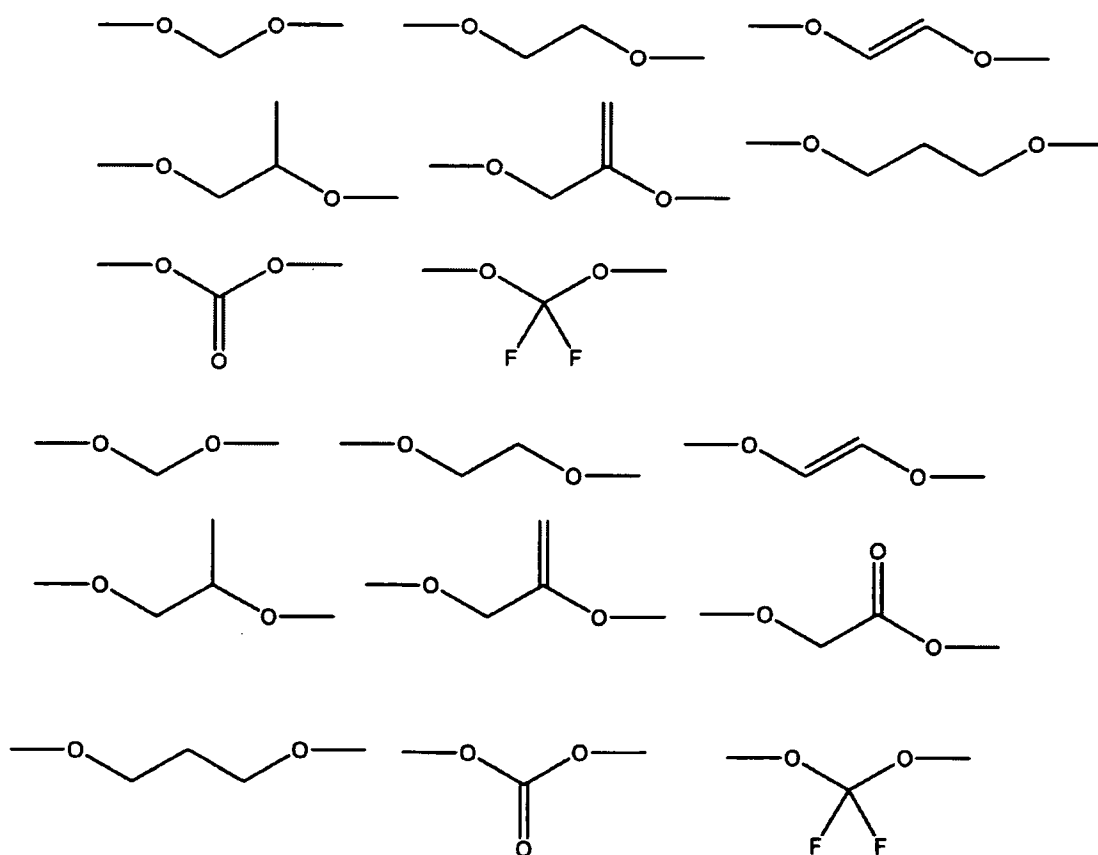
於通式(1)中， n 表示1~6之整數，於 n 為1或3~6之情形時， R^1 表示具有氧原子或者硫原子之至少1個之碳原子數1~20之基，於 n 為2之情形時，表示具有-O-、-S-或氧原子或者硫原子之至少1個之碳原子數1~20之基， R^2 、 R^3 及 R^4 分別獨立地表示碳原子數1~20之飽和脂肪族烴基或碳原子數6~20之芳香族烴基。 R^1 所表示之具有氧原子或硫原子之至少1個之碳原子數1~20之基可為鏈狀，亦可為環狀，只要為具有 n 個取代(n 價)者，則並無特別限定。作為 R^1 所表示之基，較佳為具有至少1個硫原子。於 R^1 為鏈狀之情形時，較佳為鏈狀之末端(與 Z^1 之鍵結原子)為氧原子或硫原子之基，於為環狀之情形時，較佳為具有氧原子或硫原子之至少一個之作為芳香族雜環之基。該情形時之芳香族雜環既可为單環雜環，亦可为縮合雜環，於縮合雜環之情形時，較佳為2~4環之縮合環。

於 R^1 為鏈狀之情形時，通式(1)中之 n 為2~6，較佳為2~3，進而較佳為2。於 $n=2$ 之情形時， R^1 為-O- Z^2 -O-或-S- $Z^{2'}$ -S-， Z^2 表示具有取代基或未經取代之碳原子數1~5之2價脂肪族烴基， Z^3 表示直接鍵或具有取代基或者未經取代之碳原子數1~5之2價脂肪族烴基。作為碳原子數1~5之2價脂肪族烴基，可列舉：甲二基、1,1-乙二基、1,2-乙二基、1,1-丙二基、1,2-丙二基、1,3-丙二基、1,2-丁二基、1,3-丁二基、1,4-丁二基、2-甲基-1,2-丙二基、2-甲基-1,3-丙二基、1,1-戊二基、1,2-戊二基、1,3-戊二基、1,4-戊二基、1,5-戊二基、2,3-戊二基、2,4-戊二基、2-甲基-1,2-丁二基、2-甲基-1,3-丁二基、2-甲基-1,4-丁二基、2-甲基-1,5-丁二基、2-甲

基-2,3-丁二基、2-甲基-2,4-丁二基、2,2-二甲基-1,3-丙二基等，該等中之C-C鍵亦可成為C=C或C≡C。又，碳原子數1~5之2價脂肪族烴基亦可於-O-、-C(=O)-、-C(=O)-O-、-O-C(=O)-、-O-C(=O)-O-、-S-、-C(=S)-或-S-S-不相鄰之條件下中斷1~3次(於該情形時，於中斷之基包含碳原子之情形時，包含中斷之基之碳原子數成為 Z^2 之規定之範圍內)。作為取代該等基之基，可列舉：鹵素原子、硝基、羥基、氰基等。

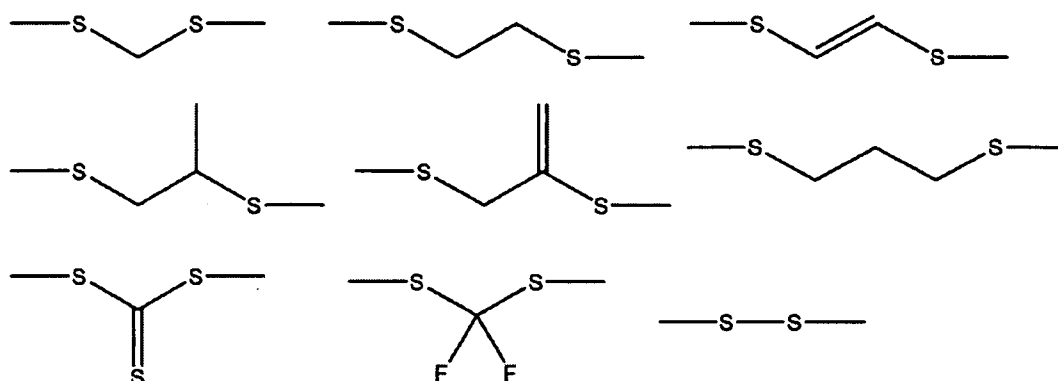
作為-O- Z^2 -O-所表示之具體例，可列舉如下者。

[化2]



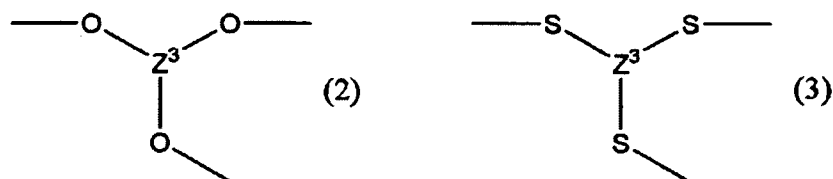
作為-S- Z^2 -S-所表示之具體例，可列舉如下者。

[化3]



於 n 為3之情形時， R^1 係由下述通式(2)或(3)表示。

[化4]

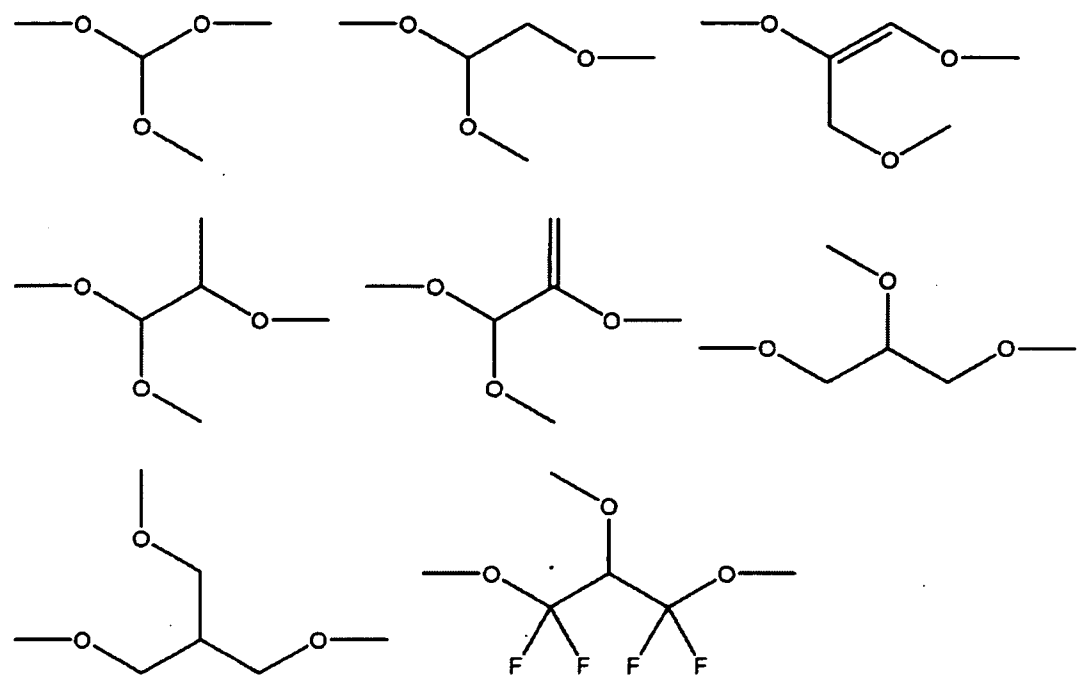


(Z^3 表示具有取代基或未經取代之碳原子數1~5之3價脂肪族烴基)

作為 Z^3 所表示之碳原子數1~5之3價脂肪族烴基，可列舉：甲三基、1,1,2-乙三基、1,2,3-丙三基、1,1,2-丙三基、1,2,3-丁三基、1,2,4-丁三基、1,2,3-戊三基、1,2,4-戊三基、1,2,5戊三基，該等中之C-C鍵亦可成為C=C或C≡C。又，碳原子數1~5之3價脂肪族烴基亦可於-O-、-C(=O)-、-C(=O)-O-、-O-C(=O)-、-O-C(=O)-O-、-S-、-C(=S)-或-S-S-不相鄰之條件下中斷1~3次(於該情形時，於中斷之基包含碳原子之情形時，包含中斷之基之碳原子數成為 Z^3 之規定之範圍內)。作為取代該等基之基，可列舉：鹵素原子、硝基、烴基、氰基等。

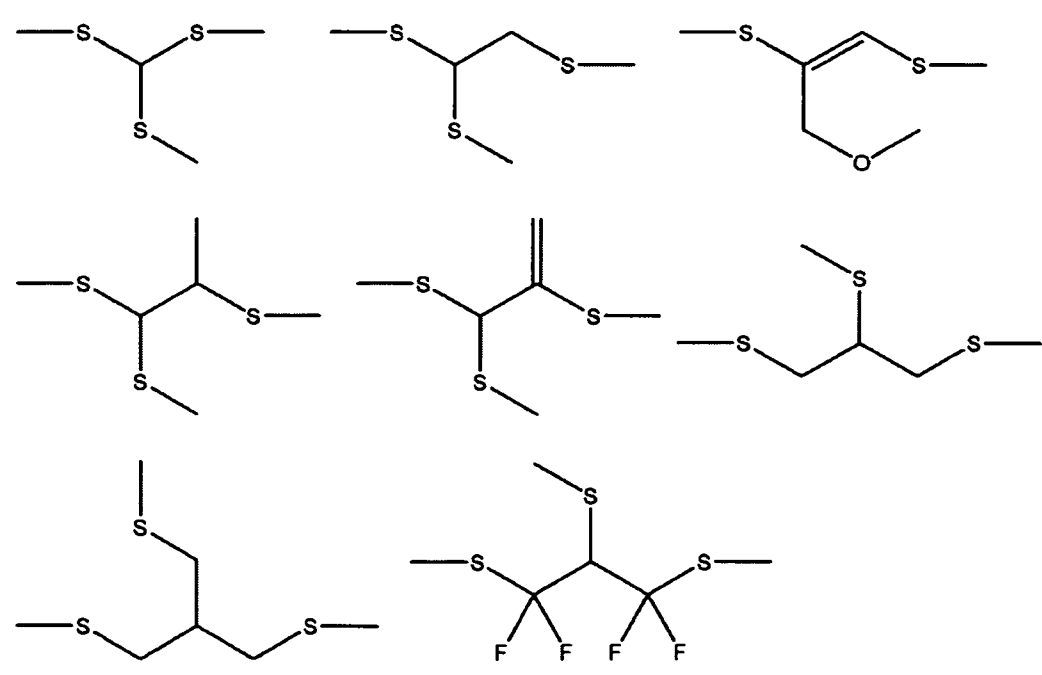
作為通式(2)所表示之具體例，可列舉如下者。

[化5]



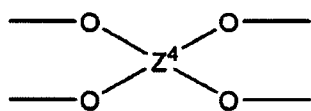
作為通式(3)所表示之具體例，可列舉如下者。

[化6]

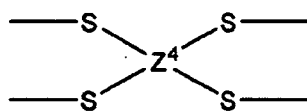


於n為4之情形時，R¹係由下述通式(4)或(5)表示。

[化7]



(4)



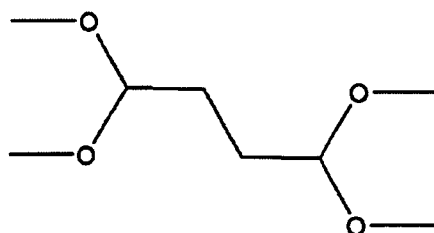
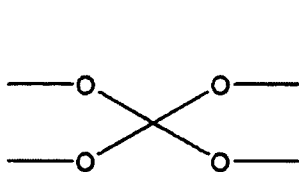
(5)

(Z^4 表示具有取代基或未經取代之碳原子數1~5之4價脂肪族烴基)

作為 Z^4 所表示之碳原子數1~5之4價脂肪族烴基，可列舉：甲四基、1,1,2,2-乙四基、1,1,1,2-乙四基、1,1,2,3-丙四基、1,1,2,3,3-丙四基、1,1,1,2-丙四基、1,1,1,3-丙四基、1,1,2,2-丙四基、1,2,2,3-丙四基、1,2,3,4-丁四基、1,1,2,3-丁四基、1,1,3,4-丁四基、1,1,2,2-丁四基、1,1,3,3-丁四基、1,1,4,4-丁四基、1,1,1,2-丁四基、1,1,1,3-丁四基、1,1,1,4-丁四基、1,2,2,3-丁四基、1,2,2,4-丁四基、1,2,3,4-戊四基、1,2,3,5-戊四基、1,2,4,5-戊四基等，該等中之C-C鍵亦可成為C=C或C≡C。又，碳原子數1~5之4價脂肪族烴基亦可於-O-、-C(=O)-、-C(=O)-O-、-O-C(=O)-、-O-C(=O)-O-、-S-、-C(=S)-、-S-S-不相鄰之條件下中斷1~3次(於該情形時，於中斷之基包含碳原子之情形時，包含中斷之基之碳原子數成為 Z^2 之規定之範圍內)。作為取代該等基之基，可列舉：鹵素原子、硝基、羥基、氰基等。

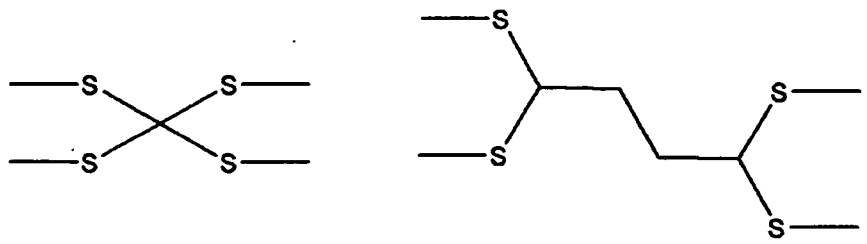
作為通式(4)所表示之具體例，可列舉如下者。

[化8]



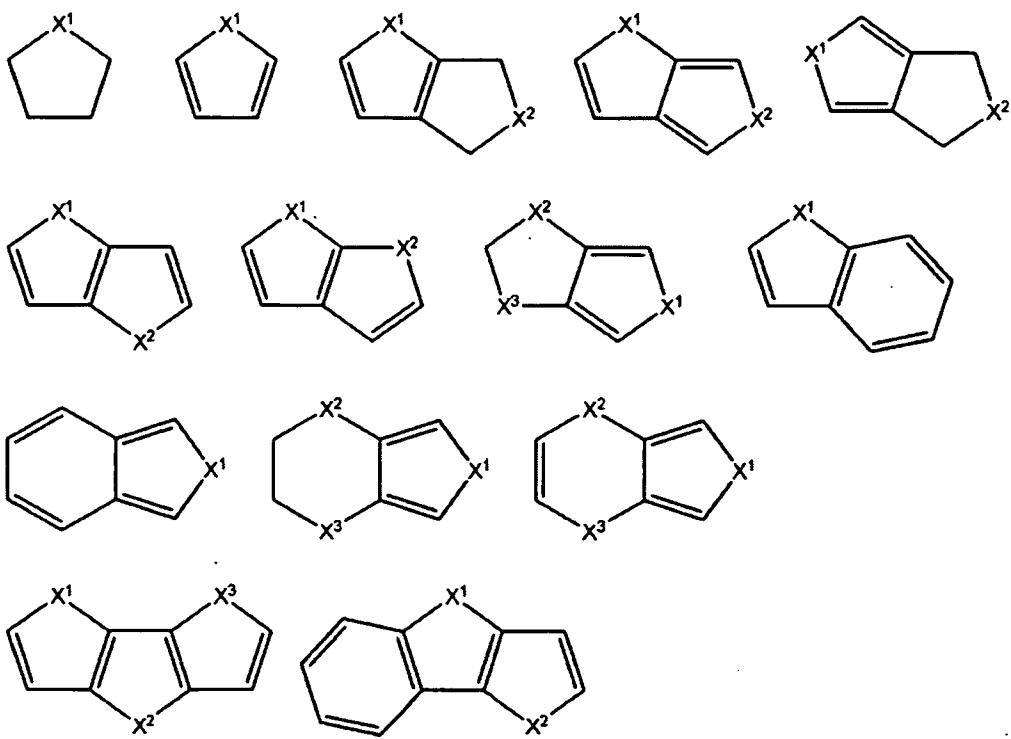
作為通式(5)所表示之具體例，可列舉如下者。

[化9]



於R¹為環狀之情形時，該環為雜環，作為具體例，如下所述。該等之中，較佳為具有呋喃環或噻吩環之至少一個者，更佳為具有至少一個噻吩環者。

[化10]



(式中，X¹、X²、X³分別獨立地表示氧原子或硫原子)

又，上述雜環中之氫原子亦可經鹵素原子、硝基、氰基、或碳原子數1~6之烴基、烴氧基或烴硫基取代，作為碳原子數1~6之烴基，可列舉：甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、第三丁基、戊基、己基、環己

基、苯基等，作為碳原子數1~6之烴氧基，可列舉上述烴基與雜環之鍵經氧原子中斷者，作為碳原子數1~6之烴硫基，可列舉上述烴基與雜環之鍵經硫原子中斷者。

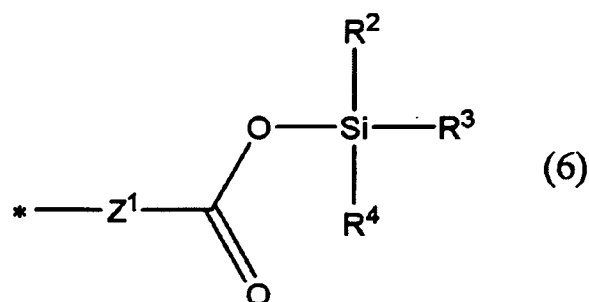
作為通式(1)中之 $R^2 \sim R^4$ 所表示之碳原子數1~20之烴基，可列舉：碳原子數1~20之飽和或不飽和之脂肪族烴基、碳原子數6~20之芳香族烴基。作為碳原子數1~20之飽和或不飽和之烴基，可列舉：甲基、乙基、丙基、2-丙炔基、丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、異戊基、己基、癸基、十二烷基、十八烷基、乙烯基、乙炔基、烯丙基、炔丙基、3-丁烯基、異丁烯基、3-丁炔基、4-戊烯基、5-己烯基等。作為碳原子數6~20之芳香族烴基，可列舉：苯基、萘基、環己基苯基、聯苯基、萸基、2'-苯基-丙基苯基、苺基、萘基甲基等。

通式(1)中所存在之 n 個 $R^2 \sim R^4$ 之基既可分別為相同之基，亦可為不同之基，由於所存在之 n 個 $R^2 \sim R^4$ 之基分別為相同之基之化合物容易製造，故而較佳。

作為通式(1)中之 Z^1 所表示之碳原子數1~20之2價脂肪族烴基，可列舉：甲二基、1,1-乙二基、1,2-乙二基、1,1-丙二基、1,2-丙二基、1,3-丙二基、1,2-丁二基、1,3-丁二基、1,4-丁二基、2-甲基-1,2-丙二基、2-甲基-1,3-丙二基、1,1-戊二基、1,2-戊二基、1,3-戊二基、1,4-戊二基、1,5-戊二基、2,3-戊二基、2,4-戊二基、2-甲基-1,2-丁二基、2-甲基-1,3-丁二基、2-甲基-1,4-丁二基、2-甲基-1,5-丁二基、2-甲基-2,3-丁二基、2-甲基-2,4-丁二基、2,2-二甲基-1,3-丙二基、己二基、庚二基、辛二基、壬二基、癸二基等，該等中之C-C鍵亦可成為C=C或C≡C。又，碳原子數1~20之2價脂肪族烴基亦可於-O-、-C(=O)-、-C(=O)-O-、-O-C(=O)-、-O-

C(=O)-O-、-S-、-C(=S)-或-S-S-不相鄰之條件下中斷1~3次。作為取代該等基之基，可列舉：鹵素原子、硝基、羥基、氰基或下述通式(6)所表示之基。

[化11]



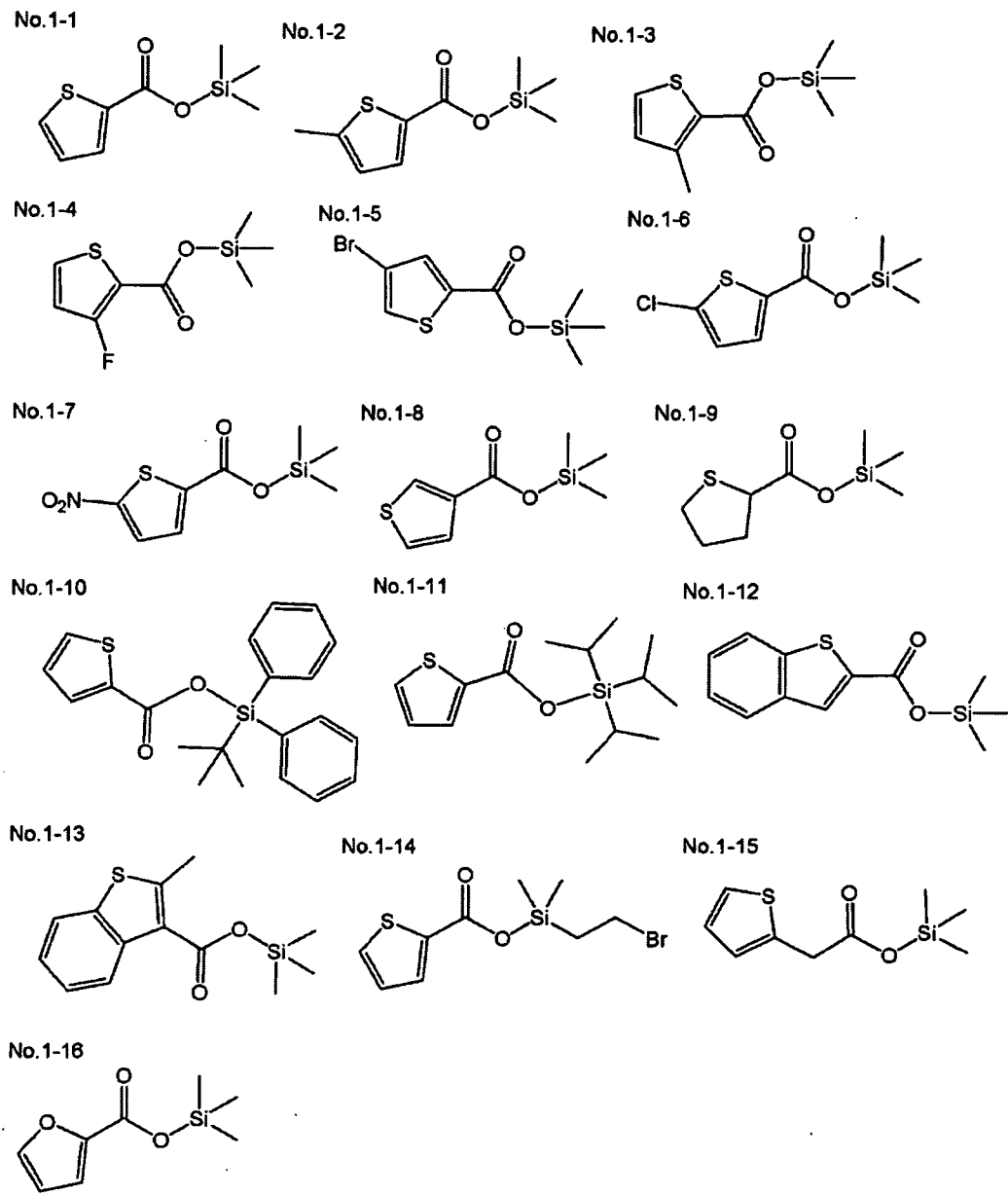
(式中， R^2 、 R^3 、 R^4 及 Z^1 係與上述者相同之基，* 表示於* 所表示之部位進行取代)

於中斷或取代之基包含碳原子之情形時，包含中斷或取代之基之碳原子數成為 Z^1 之規定之範圍內。

於通式(1)中， n 為1~6之整數，於 n 處於該範圍之情形時，發揮本發明之效果，但較佳為1~4。於 n 大於6之情形時，化合物之沸點增高而難以精製，故而欠佳。

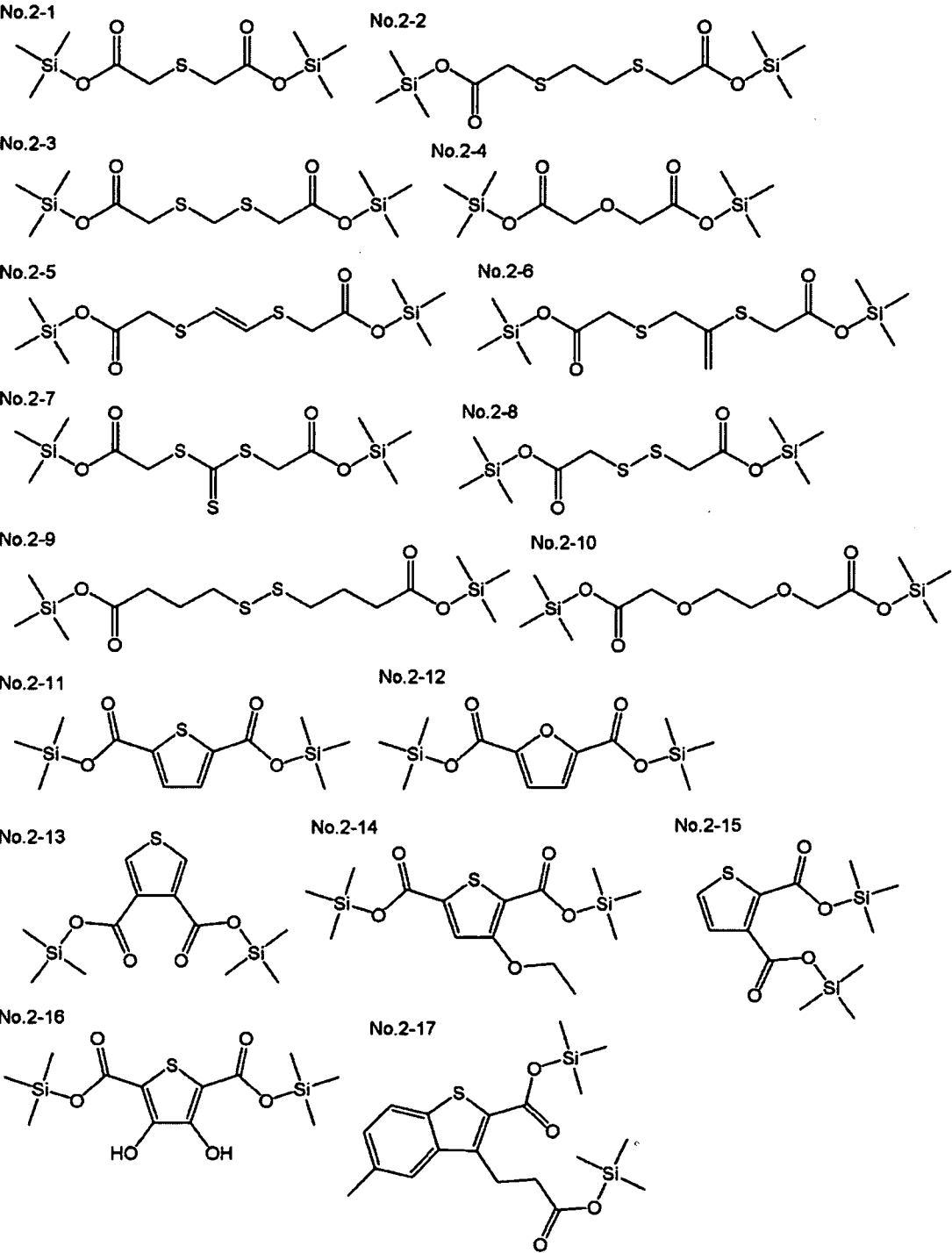
作為 n 為1之情形時之上述通式(1)所表示之化合物之具體例，可列舉以下之No.1-1~1-16。

[化12]

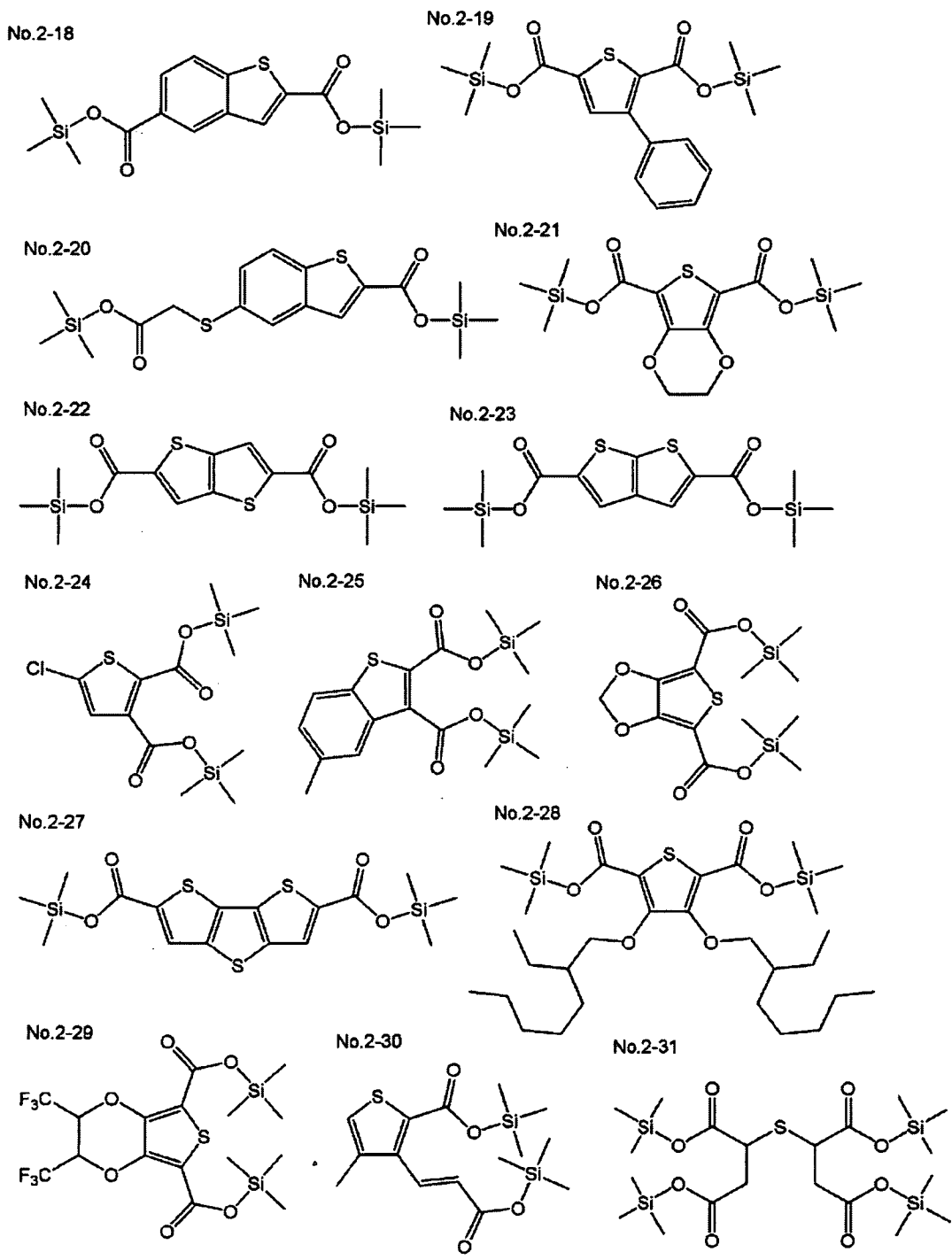


作為n為2之情形時之上述通式(1)所表示之化合物之具體例，可列舉以下之No.2-1~2-31。

[化13]



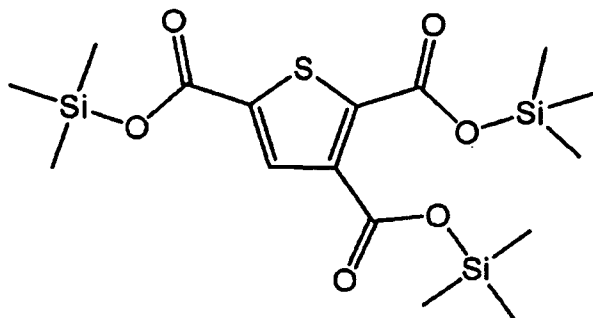
[化14]



作為n為3之情形時之上述通式(1)所表示之化合物之具體例，可列舉以下之No.3-1。

[化15]

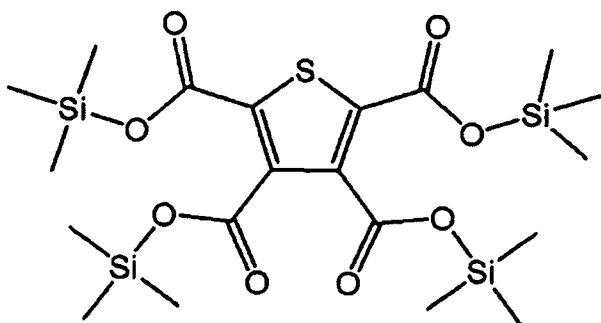
No.3-1



作為 n 為4之情形時之上述通式(1)所表示之化合物之具體例，可列舉以下之No.4-1。

[化16]

No.4-1



於上述通式(1)所表示之化合物中，關於 R^1 以外之取代基，較佳為以下者。

- R^2 、 R^3 及 R^4 係碳原子數1～10之飽和脂肪族烴基或苯基，尤其係碳原子數1～5之飽和脂肪族烴基或苯基。

- Z^1 係直接鍵或未經取代之碳原子數1～10之2價脂肪族烴基，尤其係直接鍵或未經取代之碳原子數1～5之2價脂肪族烴基者。

於本發明之非水電解液中，上述通式(1)所表示之化合物既可僅使用1種，亦可將2種以上組合使用。

又，於本發明之非水電解液中，存在於上述通式(1)所表示之化合物之含量過少之情形時無法發揮充分之效果，於過多之情形時，不僅無法獲得與調配量相應之增量效果，反而會對非水電解液之特性造成不良影響之情況，因此通式(1)所表示之化合物之含量於非水電解液中較佳為0.001～10質量%，進而較佳為0.01～8質量%，最佳為0.1～5質量%。

本發明之非水電解液進而較佳為添加氟矽烷化合物、具有不飽和基之環狀碳酸酯化合物、鏈狀碳酸酯化合物、上述通式(1)以外所表示之不飽和二酯化合物(尤其是不飽和雙羧酸烷氧基矽烷基酯)、環狀硫酸酯、環狀亞硫酸酯、磺內酯、或鹵化環狀碳酸酯化合物。

作為上述氟矽烷化合物，可列舉雙(氟二甲基矽烷基)甲烷、雙(二氟甲基矽烷基)甲烷、1,2-雙(氟二甲基矽烷基)乙烷、1,2-雙(二氟甲基矽烷基)乙烷、1,3-雙(氟二甲基矽烷基)丙烷、1,3-雙(二氟甲基矽烷基)丙烷、1,4-雙(氟二甲基矽烷基)丁烷、1,4-雙(二氟甲基矽烷基)丁烷、1,4-(雙氟二甲基矽烷基)苯、1,4-(雙二氟甲基矽烷基)苯、三(氟二甲基矽烷基)甲烷、三(二氟甲基矽烷基)甲烷、四(氟二甲基矽烷基)甲烷、四(二氟甲基矽烷基)甲烷等，較佳為1,2-雙(二氟甲基矽烷基)乙烷、1,3-雙(二氟甲基矽烷基)丙烷、1,4-雙(二氟甲基矽烷基)丁烷、及三(二氟甲基矽烷基)甲烷，

作為上述具有不飽和基之環狀碳酸酯化合物，可列舉：碳酸伸乙烯酯、碳酸乙烯基伸乙酯、碳酸亞丙酯、碳酸伸乙基亞乙酯、碳酸伸乙基亞異丙酯等，較佳為碳酸伸乙烯酯及碳酸乙烯基伸乙酯，

作為上述鏈狀碳酸酯化合物，可列舉：碳酸二炔丙酯、碳酸炔丙基甲酯、碳酸乙基炔丙酯、碳酸雙(1-甲基炔丙基)酯、碳酸雙(1-二甲基炔丙基)酯等。

作為上述不飽和二酯化合物，可列舉：順丁烯二酸二甲酯、順丁烯二酸二乙酯、順丁烯二酸二丙酯、順丁烯二酸二丁酯、順丁烯二酸二戊酯、順丁烯二酸二己酯、順丁烯二酸二庚酯、順丁烯二酸二辛酯、反丁烯二酸二甲酯、反丁烯二酸二乙酯、反丁烯二酸二丙酯、反丁烯二酸二丁酯、反丁烯二酸二戊酯、反丁烯二酸二己酯、反丁烯二酸二庚酯、反丁烯二酸二辛酯、乙炔二羧酸二甲酯、乙炔二羧酸二乙酯、乙炔二羧酸二丙酯、乙炔二羧酸二丁酯、乙炔二羧酸二戊酯、乙炔二羧酸二己酯、乙炔二羧酸二庚酯、乙炔二羧酸二辛酯、乙炔二甲酸雙(三甲基矽烷基)酯、乙炔二甲酸雙(乙基二甲基矽烷基)酯、乙炔二甲酸雙(二甲基丙基矽烷基)酯、乙炔二甲酸雙(二甲基丁基矽烷基)酯、乙炔二甲酸雙(二甲基乙基矽烷基)酯、反丁烯二酸雙(三甲基矽烷基)酯、順丁烯二酸雙(三甲基矽烷基)酯、鄰苯二甲酸雙(三甲基矽烷基)酯、間苯二甲酸雙(三甲基矽烷基)酯、對苯二甲酸雙(三甲基矽烷基)酯、丙二酸雙(三甲基矽烷基)酯、琥珀酸雙(三甲基矽烷基)酯、戊二酸雙(三甲基矽烷基)酯、己二酸雙(三甲基矽烷基)酯等，

作為上述環狀硫酸酯，可列舉：1,3,2-二氧硫雜環戊烷-2,2-二氧化物、1,3-丙二醇環狀硫酸鹽、丙烷-1,2-環狀硫酸鹽等，

作為上述環狀亞硫酸酯，可列舉：亞硫酸乙二酯、亞硫酸丙二酯等，作為上述磺內酯，可列舉：丙烷磺內酯、丁烷磺內酯、1,5,2,4-二氧二硫戊環-2,2,4,4-四氧化物等，

作為上述鹵化環狀碳酸酯化合物，可列舉：碳酸氯乙二酯、碳酸二氯乙二酯、碳酸氟乙二酯、碳酸二氟乙二酯等。

該等添加劑之中，較佳為1,2-雙(二氟甲基矽烷基)乙烷、1,4-雙(二氟

甲基矽烷基)丁烷、三(二氟甲基矽烷基)甲烷、碳酸伸乙烯酯、碳酸乙烯基伸乙酯、碳酸二炔丙酯、乙炔二羧酸二甲酯、乙炔二羧酸二乙酯、乙炔二甲酸雙(三甲基矽烷基)酯、反丁烯二酸雙(三甲基矽烷基)酯、順丁烯二酸雙(三甲基矽烷基)酯、丙烷磺內酯、丁烷磺內酯、碳酸氯乙二酯、碳酸二氯乙二酯、及碳酸氟乙二酯，進而較佳為1,2-雙(二氟甲基矽烷基)乙烷、1,4-雙(二氟甲基矽烷基)丁烷、三(二氟甲基矽烷基)甲烷、碳酸伸乙烯酯、碳酸二炔丙酯、乙炔二羧酸二甲酯、反丁烯二酸雙(三甲基矽烷基)酯、順丁烯二酸雙(三甲基矽烷基)酯、丙烷磺內酯、及碳酸氟乙二酯，最佳為1,2-雙(二氟甲基矽烷基)乙烷、1,4-雙(二氟甲基矽烷基)丁烷、三(二氟甲基矽烷基)甲烷、碳酸伸乙烯酯、反丁烯二酸雙(三甲基矽烷基)酯、順丁烯二酸雙(三甲基矽烷基)酯及碳酸氟乙二酯。

該等添加劑可僅使用1種，亦可將2種以上組合使用。於本發明之非水電解液中，存在於該等添加劑之含量過少之情形時，無法發揮充分之效果，於過多之情形時，不僅無法獲得與調配量相應之增量效果，反而會對非水電解液之特性造成不良影響之情況，因此該等添加劑之含量於非水電解液中，較佳為合計為0.005～10質量%，進而較佳為0.02～5質量%，最佳為0.05～3質量%。

本發明之非水電解液使用有機溶劑。作為有機溶劑，可將非水電解液通常使用之1種或將2種以上組合使用。具體而言，可列舉：飽和環狀碳酸酯化合物、飽和環狀酯化合物、亞磺化合物、磺化合物、醯胺化合物、飽和鏈狀碳酸酯化合物、鏈狀醚化合物、環狀醚化合物、飽和鏈狀酯化合物等。

上述有機溶劑中，飽和環狀碳酸酯化合物、飽和環狀酯化合物、亞

碇化合物、碇化合物及鹽胺化合物由於相對介電常數較高，故而發揮提高非水電解液之介電常數之功能，尤佳為飽和環狀碳酸酯化合物。作為該飽和環狀碳酸酯化合物，例如可列舉：碳酸乙二酯、碳酸1-氟伸乙酯、碳酸1,2-伸丙酯、碳酸1,3-伸丙酯、碳酸1,2-伸丁酯、碳酸1,3-伸丁酯、碳酸1,1,-二甲基伸乙酯等。

作為上述飽和環狀酯化合物，可列舉： γ -丁內酯、 γ -戊內酯、 γ -己內酯、 δ -己內酯、 δ -辛內酯等。

作為上述亞碇化合物，可列舉：二甲基亞碇、二乙基亞碇、二丙基亞碇、二苯基亞碇、噻吩等。

作為上述碇化合物，可列舉：二甲基碇、二乙基碇、二丙基碇、二苯基碇、環丁碇(亦稱為四亞甲基碇)、3-甲基環丁碇、3,4-二甲基環丁碇、3,4-二苯基甲基環丁碇、環丁烯碇、3-甲基環丁烯碇、3-乙基環丁烯碇、3-溴甲基環丁烯碇等，較佳為環丁碇、四甲基環丁碇。

作為上述鹽胺化合物，可列舉：N-甲基吡咯啉酮、二甲基甲鹽胺、二甲基乙鹽胺等。

上述有機溶劑中，飽和鏈狀碳酸酯化合物、鏈狀醚化合物、環狀醚化合物及飽和鏈狀酯化合物可降低非水電解液之黏度，可提高電解質離子之遷移性等，從而使輸出密度等電池特性優異。又，由於為低黏度，故而可提高低溫下之非水電解液之性能，其中，較佳為飽和鏈狀碳酸酯化合物。作為該飽和鏈狀碳酸酯化合物，例如可列舉：碳酸二甲酯(DMC)、碳酸乙基甲酯(EMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸乙基丁酯、碳酸甲基第三丁酯、碳酸二異丙酯、碳酸第三丁基丙酯等。

作為上述鏈狀醚化合物或環狀醚化合物，例如可列舉：二甲氧基乙烷

(DME)、乙氧基甲氧基乙烷、二乙氧基乙烷、四氫呋喃、二氧戊環、二噁烷、1,2-雙(甲氧基羰氧基)乙烷、1,2-雙(乙氧基羰氧基)乙烷、1,2-雙(乙氧基羰氧基)丙烷、乙二醇雙(三氟乙基)醚、丙二醇雙(三氟乙基)醚、乙二醇雙(三氟甲基)醚、二乙二醇雙(三氟乙基)醚等，該等之中，較佳為二氧戊環。

作為上述飽和鏈狀酯化合物，較佳為分子中之碳數之合計為2~8之單酯化合物及二酯化合物，作為具體之化合物，可列舉：甲酸甲酯、甲酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸異丁酯、乙酸丁酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丁酸甲酯、異丁酸甲酯、三甲基乙酸甲酯、三甲基乙酸乙酯、丙二酸甲酯、丙二酸乙酯、琥珀酸甲酯、琥珀酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、乙二醇二乙醯、丙二醇二乙醯等，較佳為甲酸甲酯、甲酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸異丁酯、乙酸丁酯、丙酸甲酯、及丙酸乙酯。

此外，作為有機溶劑，亦可使用乙腈、丙腈、硝基甲烷或該等之衍生物。

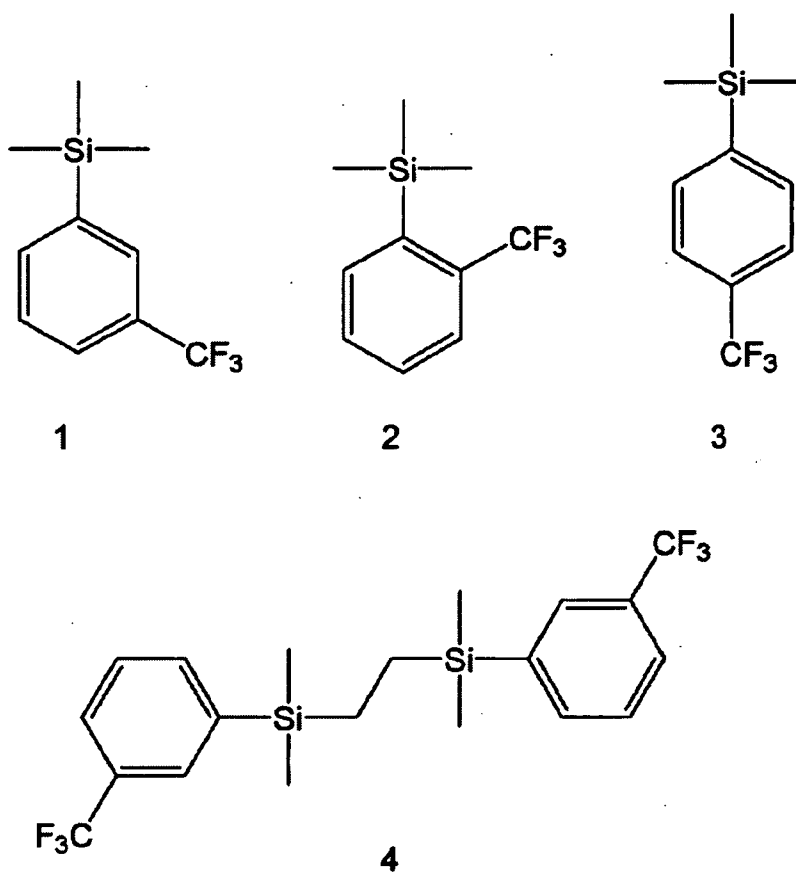
作為本發明之非水電解液所使用之鋰鹽，使用先前公知之鋰鹽，例如可列舉： LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiB}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ 、 LiSbF_6 、 LiSiF_5 、 LiAlF_4 、 LiSCN 、 LiClO_4 、 LiCl 、 LiF 、 LiBr 、 LiI 、 LiAlF_4 、 LiAlCl_4 、及該等之衍生物等，該等之中，使用選自由 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、及 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 以及 LiCF_3SO_3 之衍生物、及 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 之衍生物所組成之群中之1種以上之情況時電特性優異，因此較佳。

上述鋰鹽較佳為以本發明之非水電解液中之濃度成為0.1～3.0 mol/L、尤其成為0.5～2.0 mol/L之方式溶解於上述有機溶劑中。若該鋰鹽之濃度小於0.1 mol/L，則存在無法獲得充分之電流密度之情況，若大於3.0 mol/L，則有損害非水電解液之穩定性之虞。關於上述鋰鹽，亦可將2種以上之鋰鹽組合使用。

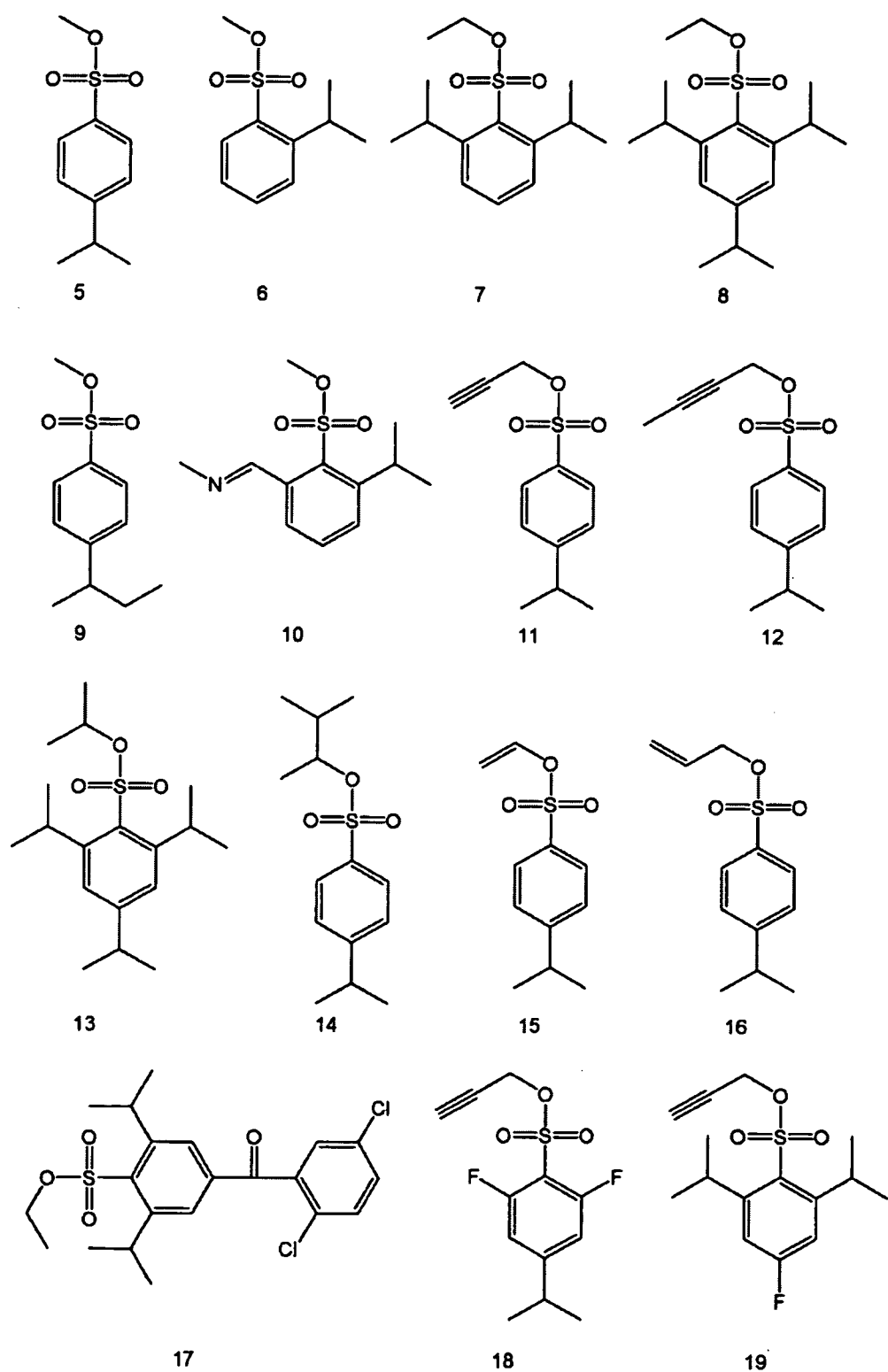
亦可於本發明之非水電解液中進而添加其他過度充電防止劑。作為過度充電防止劑，可列舉：聯苯、烷基聯苯、聯三苯、聯三苯之局部氫化體、環己基苯、第三丁基苯、第三戊基苯、二苯醚、二苯并呋喃等芳香族化合物；2-氟聯苯、鄰環己基氟苯、對環己基氟苯等上述芳香族化合物之局部氟化物；及2,4-二氟苯甲醚、2,5-二氟苯甲醚、2,6-二氟苯甲醚、3,5-二氟苯甲醚等含氟苯甲醚化合物等。其中，較佳為聯苯、烷基聯苯、聯三苯、聯三苯之局部氫化體、環己基苯、第三丁基苯、第三戊基苯、二苯醚、二苯并呋喃等芳香族化合物。

又，亦可較佳地使用下述1～25之化合物。

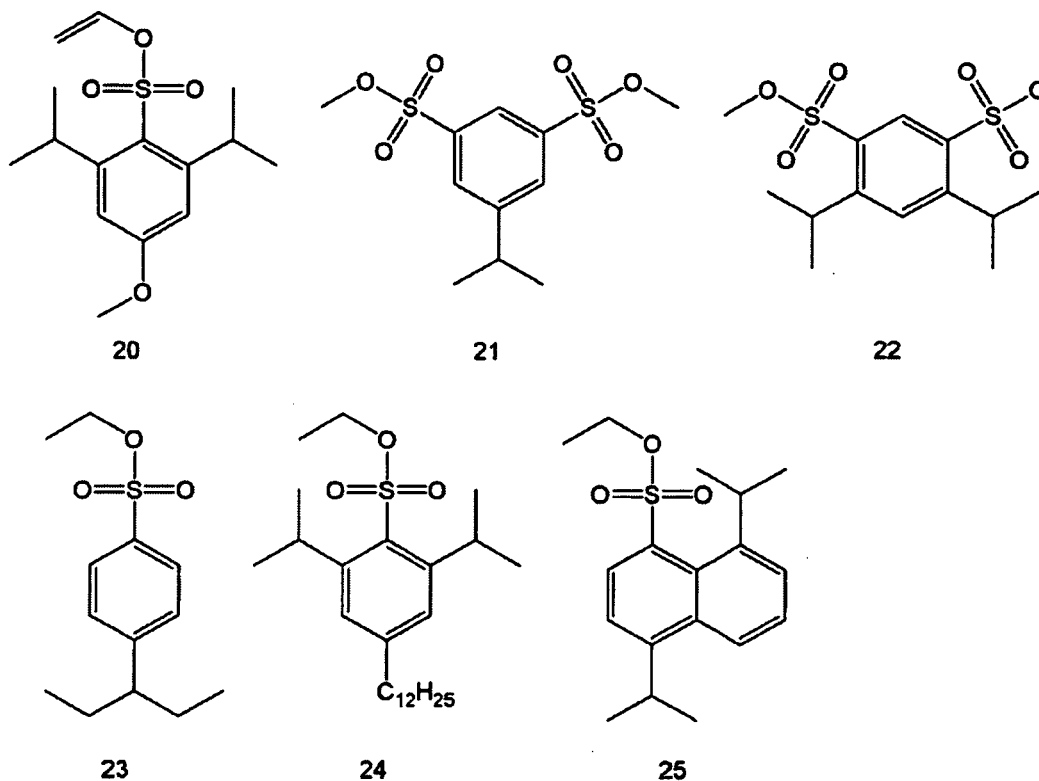
[化17]



[化18]



[化18A]



於添加過度充電防止劑之情形時，其添加量並無特別限制，於非水電解液中，較佳為0.001～10質量%，進而較佳為0.01～8質量%，最佳為0.1～5質量%。

又，為了賦予阻燃性，亦可於本發明之非水電解液中適當添加鹵素系、磷系、其他阻燃劑。存在於阻燃劑之添加量過少之情形時無法發揮充分之阻燃化效果，於過多之情形時，不僅無法獲得與調配量相應之增量效果，反而會對非水電解液之特性造成不良影響之情況，因此相對於構成本發明之非水電解液之有機溶劑，較佳為1～50質量%，進而較佳為3～10質量%。

本發明之非水電解液亦可用作一次電池或二次電池之任一電池之非水電解液，藉由用作構成如本發明之非水電解液二次電池尤其是鋰離子二

次電池之非水電解液而發揮上述效果。

<非水電解液二次電池>

本發明之非水電解液二次電池只要使用上述本發明之非水電解液，則並無特別限定，尤佳為具有可將鋰遷出/嵌入之陽極、含有過渡金屬與鋰之陰極、及使鋰鹽溶解於有機溶劑中而成之非水電解液之非水電解液二次電池。

<陽極>

本發明中所使用之可將鋰遷出/嵌入之陽極只要可將鋰遷出/嵌入，則並無特別限定，較佳為如下所述。即，作為本發明之非水電解液二次電池之陽極，使用將利用有機溶劑或水使陽極活性物質與黏合劑漿料化而成者塗佈於集電體，並使之乾燥而製成片狀者，視需要調配導電材。

作為陽極活性物質，使用天然石墨、人造石墨、難石墨化碳、易石墨化碳、鋰、鋰合金、錫合金、矽合金、氧化矽、氧化鈦等，但並不限定於該等，就本發明之效果(過度充電防止能力優異，即便經過充放電亦可維持較小之內部電阻與高電容)優異之方面而言，較佳為包含碳原子之陽極活性物質即天然石墨、人造石墨、難石墨化碳、易石墨化碳。本發明之陽極可將上述陽極活性物質混合使用，於該情形時，較佳為將包含碳原子之陽極活性物質用作其中之一。

作為陽極之黏合劑，例如可列舉：聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯、EPDM(Ethylene-Propylene-Diene Monomer，三元乙丙橡膠)、SBR(Styrene Butadiene Rubber，苯乙烯-丁二烯橡膠)、NBR(Nitrile Butadiene Rubber，丁腈橡膠)、氟橡膠、聚丙烯酸等，但並不限定於該等。關於陽極之黏合劑之使用量，相對於陽極活性物質100質量份，較佳

為0.001~5質量份，進而較佳為0.05~3質量份，最佳為0.01~2質量份。

作為陽極之進行漿料化之溶劑，例如可列舉：N-甲基吡咯啉酮、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、甲基乙基酮、環己酮、乙酸甲酯、丙烯酸甲酯、二乙基三胺、N,N-二甲胺基丙胺、聚環氧乙烷、四氫呋喃等，但並不限定於此。關於溶劑之使用量，相對於陽極活性物質100質量份，較佳為30~300質量份，進而較佳為50~200質量份。

陽極之集電體通常使用銅、鎳、不鏽鋼、鍍鎳鋼等。

又，作為視需要調配之導電材，使用石墨烯、石墨之微粒子、乙炔黑、科琴黑等碳黑、針狀焦等無定形碳之微粒子等、碳奈米纖維等，但並不限定於該等。

<陰極>

作為本發明中所使用之含有過渡金屬與鋰之陰極，使用與通常之二次電池同樣地將利用有機溶劑或水使陰極活性物質、黏合劑、導電材等漿料化而成者塗佈於集電體，並使之乾燥而製成片狀者。

陰極活性物質係含有過渡金屬與鋰者，較佳為含有1種過渡金屬與鋰之物質，例如可列舉：鋰過渡金屬複合氧化物、含鋰之過渡金屬磷氧化物等，亦可將該等混合使用。作為上述鋰過渡金屬複合氧化物之過渡金屬，較佳為鈮、鈦、鉻、錳、鐵、鈷、鎳、銅等。作為鋰過渡金屬複合氧化物之具體例，可列舉：LiCoO₂等鋰鈷複合氧化物、LiNiO₂等鋰鎳複合氧化物、LiMnO₂、LiMn₂O₄、Li₂MnO₃等鋰錳複合氧化物、利用鋁、鈦、鈮、鉻、錳、鐵、鈷、鋰、鎳、銅、鋅、鎂、鎵、鋅等其他金屬取代成為該等鋰過渡金屬複合氧化物之主體之過渡金屬原子之一部分而成者等。作為經取代者之具體例，例如可列舉：Li_{1.1}Mn_{1.8}Mg_{0.1}O₄、

$\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.85}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、
 $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.17}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_{1.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_4$ 、
 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 等。作為上述含鋰之過渡金屬磷氧化合物之過渡金屬，較佳為鈮、鈦、錳、鐵、鈷、鎳等，作為具體例，例如可列舉： LiFePO_4 等磷酸鐵類、 LiCoPO_4 等磷酸鈷類、利用鋁、鈦、鈮、鉻、錳、鐵、鈷、鋰、鎳、銅、鋅、鎂、鎵、鋅、鋁、鈮等其他金屬取代成為該等鋰過渡金屬磷氧化合物之主體之過渡金屬原子之一部分而成者等。該等之中，就本發明之效果(過度充電防止能力優異，即便經過充放電亦可維持較小之內部電阻與高電容)優異之方面而言，較佳為含有錳之鋰過渡金屬複合氧化物，其中，更佳為 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.8}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.85}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 。認為其原因在於藉由本發明之非水電解液中之通式(1)所表示之化合物抑制來自陰極之錳溶出。

作為陰極之黏合劑及進行漿料化之溶劑，與上述陽極所使用者相同。關於陰極之黏合劑之使用量，相對於陰極活性物質100質量份，較佳為0.001～20質量份，進而較佳為0.01～10質量份，最佳為0.02～8質量份。關於陰極之溶劑之使用量，相對於陰極活性物質100質量份，較佳為30～300質量份，進而較佳為50～200質量份。

作為陰極之導電材，使用石墨烯、石墨之微粒子、乙炔黑、科琴黑等碳黑、針狀焦等無定形碳之微粒子等、碳奈米纖維等，但並不限定於該等。關於陰極之導電材之使用量，相對於陰極活性物質100質量份，較佳為0.01～20質量份，進而較佳為0.1～10質量份。

作為陰極之集電體，通常使用鋁、不鏽鋼、鍍鎳鋼等。

於本發明之非水電解液二次電池中，較佳為於陰極與陽極之間使用

隔離膜，作為該隔離膜，可並無特別限定地使用通常使用之高分子之微多孔膜。作為該膜，例如可列舉：包含聚乙烯、聚丙烯、聚偏二氟乙烯、聚偏二氯乙烯、聚丙烯腈、聚丙烯醯胺、聚四氟乙烯、聚砵、聚醚砵、聚碳酸酯、聚醯胺、聚醯亞胺、聚環氧乙烷或聚環氧丙烷等聚醚類、羧甲基纖維素或羥丙基纖維素等各種纖維素類、將聚(甲基)丙烯酸及其各種酯類等作為主體之高分子化合物或其衍生物、該等之共聚物或混合物之膜等。該等膜可單獨使用，亦可將該等膜重合後以複數層膜之形式使用。進而，該等膜亦可使用各種添加劑，其種類或含量並無特別限制。該等膜之中，本發明之非水電解液二次電池可較佳地使用包含聚乙烯或聚丙烯、聚偏二氟乙烯、聚砵之膜。

該等膜係以使電解液滲入並使離子容易透過之方式進行微多孔化。作為該微多孔化之方法，可列舉：一面使高分子化合物與溶劑之溶液微相分離一面製膜，並將溶劑萃取去除而進行多孔化之「相分離法」，於以高拉伸比將熔融後之高分子化合物擠出並製膜後進行熱處理，使結晶沿一方向排列，進而藉由延伸於結晶間形成間隙而實現多孔化之「延伸法」等，根據所使用之膜而適當選擇。

於本發明之非水電解液二次電池中，為了進一步提高安全性，亦可於陰極材料、非水電解液及隔離膜中添加酚系抗氧化劑、磷系抗氧化劑、硫醚系抗氧化劑、受阻胺化合物等。

關於包含上述構成之本發明之非水電解液二次電池，其形狀並不受特別限制，可製成硬幣型、圓筒型、方型等各種形狀。圖1係表示本發明之非水電解液二次電池之硬幣型電池之一例之圖，圖2及圖3係分別表示圓筒型電池之一例之圖。

於圖1所示之硬幣型之非水電解液二次電池10中，1係可釋放鋰離子之陰極，1a係陰極集電體，2係可吸藏、釋放自陰極釋放之鋰離子之包含碳質材料之陽極，2a係陽極集電體，3係本發明之非水電解液，4係不鏽鋼製之陰極箱，5係不鏽鋼製之陽極箱，6係聚丙烯製之襯墊，7係聚乙烯製之隔離膜。

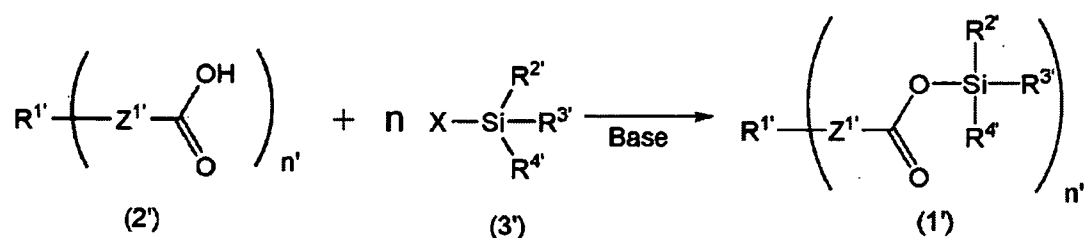
又，於圖2及圖3所示之圓筒型之非水電解液二次電池10'中，11係陽極，12係陽極集電體，13係陰極，14係陰極集電體，15係本發明之非水電解液，16係隔離膜，17係陰極端子，18係陽極端子，19係陽極板，20係陽極引線，21係陰極板，22係陰極引線，23係箱，24係絕緣板，25係襯墊，26係安全閥，27係PTC(Positive Temperature Coefficient，正溫度係數)元件。

繼而，針對本發明之新穎化合物詳細地進行說明。本發明之新穎化合物係通式(1')所表示之化合物，且係上述通式(1)所表示之化合物中， R^1 、式(1')中所謂之 R^1 為具有取代基或者未經取代之噻吩環、或至少包含1個噻吩環之2~4之縮合雜環，縮合雜環具有取代基或者未經取代，式(1)中之 n 、式(1')中所謂之 n' 為2~6之整數之化合物。

上述通式(1')中之 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $Z^{1'}$ 表示與上述通式(1)之 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 Z^1 相同之基。

本發明之新穎化合物並無特別限定，例如，可藉由利用鹵化矽烷化合物或二矽氮烷化合物將與通式(1')對應之羧酸(2')之羧基製成矽烷基酯而製造。以下表示使 n 價之羧酸(2')於鹼性條件下與 n 當量之鹵化矽烷化合物(3')反應而製造之情形時之反應式。

[化19]



本發明之新穎化合物除上述非水電解液用之添加劑以外，亦可用作防污劑、脫模劑等。

[實施例]

以下，藉由實施例及比較例對本發明更詳細地進行說明。但是，本發明並不受以下實施例等任何限制。再者，關於實施例中之「份」或「%」，只要未特別說明，則係與質量相關。

合成例1～4係上述通式(1)所表示之化合物之合成例，其中，合成例4係本發明之新穎化合物之合成例。實施例1～6以及比較例1及2係本發明之非水電解液及非水電解液二次電池之實施例以及其比較例。

[合成例1]化合物No.1-1之合成

向燒瓶中添加2-噻吩羧酸(6.397 g, 49.9 mmol)，並於減壓乾燥後進行氫氣置換。添加30.0 mL乙酸丁酯，並加熱至80℃。其後，緩慢滴加1,1,1,3,3,3-六甲基矽氮烷(6.75 mL, 32.5 mmol)。其後，於100℃下攪拌3小時。繼而，進行蒸發，對粗成物進行蒸餾(1.0 mmHg、油浴90℃、氣體64℃)而獲得無色液體之目標物3.06 g(產率31%)。使用¹H-NMR(Nuclear Magnetic Resonance，核磁共振)、IR(Infrared Radiation，紅外線放射)確認所獲得之液體為目標物。將資料示於[表1]。

[合成例2]化合物No.2-1之合成

向燒瓶中添加2,2'-硫代雙乙醇酸(5.098 g、34.0 mmol)，並於減壓乾燥後進行氫氣置換。添加30.0 mL乙酸丁酯並加熱至80℃。其後，緩慢滴加1,1,1,3,3,3-六甲基二矽氮烷(9.18 mL、44.1 mmol)。其後，於100℃下攪拌3小時。繼而，進行蒸發，對粗產物進行蒸餾(5.4 mmHg、油浴150℃、氣體129℃)而獲得無色液體之目標物5.759 g(產率57.6%)。使用¹H-NMR、IR確認所獲得之液體為目標物。將資料示於[表1]。

[合成例3]化合物No.2-2之合成

向燒瓶中添加(伸乙基二硫代)二乙酸(5.929 g、28.2 mmol)，並於減壓乾燥後進行氫氣置換。添加30.0 mL乙酸丁酯並加熱至100℃。其後，緩慢滴加1,1,1,3,3,3-六甲基二矽氮烷(7.63 mL、36.7 mmol)。其後，於100℃下攪拌3小時。繼而，進行蒸發，並對粗產物進行蒸餾(0.6 mmHg、油浴180℃、氣體150℃)而獲得白色固體之目標物3.908 g(產率39.1%)。使用¹H-NMR、IR確認所獲得之固體為目標物。將資料示於[表1]。

[合成例4]化合物No.2-11之合成

向燒瓶中添加2,5-噻吩二羧酸(5.438 g、31.6 mmol)，並於減壓乾燥後進行氫氣置換。添加50.0 mL乙酸丁酯並加熱至100℃。其後，緩慢滴加1,1,1,3,3,3-六甲基二矽氮烷(8.54 mL、41.1 mmol)。其後，於100℃下攪拌3小時。繼而，進行蒸發，並對粗產物進行蒸餾(0.8 mmHg、油浴180℃、氣體150℃)而獲得白色固體之目標物4.360 g(產率43.6%)。使用¹H-NMR、IR確認所獲得之固體為目標物。將資料示於[表1]。

[表1]

化合物		
1-1	¹ H-NMR	7.76(dd, 1 H), 7.54(dd, 1 H), 7.08(dd, 1 H), 0.39(s, 12 H)
	IR	1684, 1524, 1416, 1360, 1296, 1272, 1252, 1229, 1095, 1076, 1034, 843, 800, 767, 715, 654
2-1	¹ H-NMR	3.37(s, 4 H), 0.31(s, 18 H).
	IR	2960, 1709, 1411, 1283, 1252, 1173, 1124, 940, 841, 761, 719.
2-2	¹ H-NMR	3.25(s, 4 H), 2.88(s, 4 H), 0.32(s, 18 H).
	IR	2963, 1684, 1425, 1298, 1249, 1206, 1139, 1121, 941, 913, 841, 763, 720, 705, 667, 620, 569.
2-11	¹ H-NMR	7.68(s, 2 H), 0.41(s, 18 H).
	IR	2960, 1699, 1681, 1528, 1344, 1300, 1251, 1092, 1022, 839, 801, 767, 749, 726, 711, 662.

¹H-NMR: 600 MHz、CDCl₃、rtFT-IR(Fourier Transform Infrared Radiation, 傅立葉轉換紅外線光譜): KBr、cm⁻¹

[實施例1~8及比較例1~4]

[非水電解液之製作]

將LiPF₆以1 mol/L之濃度溶解於包含碳酸乙二酯30體積%、碳酸乙基甲酯40體積%、碳酸二甲酯30體積%之混合溶劑中而製備電解質溶液。

使作為電解液添加劑之[表2]所記載之化合物以成為[表2]所記載之含量之方式溶解於上述電解質溶液中，製備本發明之非水電解液及比較例之非水電解液。再者，[表2]中之()內之數字表示非水電解液中之含量(質量%)。

[非水電解液二次電池之製作及評價]

於實施例及比較例中，非水電解液二次電池(鋰二次電池)係根據以下製作順序而製作。

<製作順序>

[陰極A之製作]

於將作為活性物質之 LiMn_2O_4 90質量份、作為導電材之乙炔黑5質量份、及作為黏合劑之聚偏二氟乙烯(PVDF)5質量份進行混合後，使其分散於N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)140質量份中而製成漿料狀。將該漿料塗佈於鋁製之集電體，並於乾燥後進行壓製成型。其後，將該陰極裁切為特定之大小而製作圓盤狀陰極A。

[陰極B之製作]

於將作為活性物質之 $\text{LiNi}_{1/3}\text{CO}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 90質量份、作為導電材之乙炔黑5質量份、及作為黏合劑之聚偏二氟乙烯(PVDF)5質量份進行混合後，使其分散於N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)140質量份中而製成漿料狀。將該漿料塗佈於鋁製之集電體，並於乾燥後進行壓製成型。其後，將該陰極裁切為特定之大小而製作圓盤狀陰極B。

[陽極之製作]

將作為活性物質之人造石墨97.0質量份、作為黏合劑之苯乙烯丁二烯橡膠1.5質量份、及作為增黏劑之羧甲基纖維素1.5質量份進行混合，並使其分散於水120質量份中而製成漿料狀。將該漿料塗佈於銅製之陽極集電體，並於乾燥後進行壓製成型。其後，將該陽極裁切為特定之大小而製作圓盤狀陽極。

[電池之組裝]

將所獲得之圓盤狀陰極與圓盤狀陽極隔著厚度25 μm 之聚乙烯製之微多孔膜保持於箱內。其後，將上述所製備之各非水電解液注入至箱內，對箱進行密閉、密封，製作實施例及比較例之非水電解液二次電池(ϕ 20 mm、厚度3.2 mm之硬幣型)。

利用下述試驗法對實施例及比較例之鋰二次電池進行評價。將該等

之試驗結果示於下述[表2]。

<放電電容比試驗法(初始特性)>

將鋰二次電池放入20℃之恆溫槽內，並進行5次以充電電流0.3 mA/cm²(相當於0.2 C之電流值)進行定電流定電壓充電直至4.3 V、以放電電流0.3 mA/cm²(相當於0.2 C之電流值)進行定電流放電直至3.0 V之操作。其後，以充電電流0.3 mA/cm²進行定電流定電壓充電直至4.3 V，以放電電流0.3 mA/cm²進行定電流放電直至3.0 V。將該第6次所測定之放電電容設為電池之初始放電電容，如下述式所示，將比較例1(未添加電解液添加劑)之初始放電電容作為100算出放電電容比(%)，將該放電電容比設為初始特性。

$$\text{放電電容比(\%)} = [(\text{初始放電電容})/(\text{比較例1中之初始放電電容})] \times 100$$

<初始內部電阻之測定方法>

關於放電電容比試驗後之鋰二次電池，首先，以充電電流1.5 mA/cm²(相當於1 C之電流值)以成為SOC60%之方式進行定電流充電，使用交流阻抗測定裝置(IVIUM TECHNOLOGIES製造，商品名：移動型恆電位器CompactStat)，以頻率100 kHz~0.02 Hz進行掃描，製作縱軸表示虛部、橫軸表示實部之Cole-Cole圖。繼而，於該Cole-Cole圖中，以圓擬合圓弧部分，將與該圓之實數部分交叉之兩點中較大者之值設為電池之初始內部電阻。

<放電電容比試驗法(循環特性)>

將初始特性試驗後之鋰二次電池放入60℃之恆溫槽內，反覆進行100次以充電電流1.5 mA/cm²(相當於1 C之電流值，1 C係將電池電容於1小時

內放電之電流值)進行定電流充電直至4.3 V、以放電電流1.5 mA/cm²進行定電流放電直至3.0 V之循環。將該第100次之放電電容設為循環試驗後之放電電容，如下述式所示，求出放電電容比(%)作為將比較例1之循環試驗後之放電電容設為100之情形時之循環試驗後之放電電容之比率。再者，將該循環試驗後之放電電容比設為循環特性。

放電電容比(%)=[(循環試驗後之放電電容)/(比較例1中之循環特性試驗後之放電電容)]×100

<內部電阻增加率之測定方法>

於循環試驗後，使環境溫度返回至20℃，與上述內部電阻比之測定方法同樣地測定20℃下之內部電阻，將此時之內部電阻設為循環試驗後之內部電阻。使用初始內部電阻與循環試驗後之內部電阻之值，並根據下述式求出內部電阻增加率(%)。

內部電阻增加率(%)=[(循環試驗後之內部電阻－初始內部電阻)/(初始內部電阻)]×100

[表2]

	陰極	電解液添加劑	放電電容比(%)		內部電阻增加率(%)
			初始特性	循環特性	
實施例1	A	化合物N0.2-11(1.0)	99	118	22
實施例2	A	化合物N0.2-11(0.5)	100	115	24
實施例3	A	化合物N0.2-11(0.3)	100	112	30
實施例4	A	化合物N0.1-1(1.0)	99	108	23
實施例5	A	化合物N0.1-1(0.5)	100	111	27
實施例6	A	化合物N0.1-1(0.3)	100	110	31
實施例7	B	化合物N0.2-11(1.0)	100	121	23
實施例8	B	化合物N0.1-1(1.0)	99	118	24
比較例1	A	-	100	100	95
比較例2	A	比較化合物1(1.0)	98	103	68
比較例3	B	-	101	102	45
比較例4	B	比較化合物1(1.0)	100	104	48

比較化合物1：間苯二甲酸雙三甲基矽烷基酯

根據上述結果，若對使用上述通式(1)所表示之化合物之實施例1～8之非水電解液二次電池與未使用該化合物之比較例1～4之非水電解液二次電池進行對比，則兩者於常溫(25℃)下使用之情形時之初始之放電電容比表示同等之結果。

然而，關於在高溫(60℃)下反覆進行充放電之情形時之放電電容比，使用上述通式(1)所表示之化合物之實施例1～8之非水電解液二次電池較未使用該化合物之比較例1～4之非水電解液二次電池優異。因此該化合物作為非水電解液之添加劑有用。

[產業上之可利用性]

根據本發明，於使用鋰鹽溶解於有機溶劑中而成之非水電解液之非水電解液二次電池中，不僅於使用鈷或鎳等稀有金屬之鹽作為陰極活性物質之情形時，亦於使用含有錳之含鋰過渡金屬氧化物之鹽作為陰極活性物質之情形時，即便經過高溫下之保存或高溫下之充放電，亦可維持較小之內部電阻與較高之電容。

【符號說明】

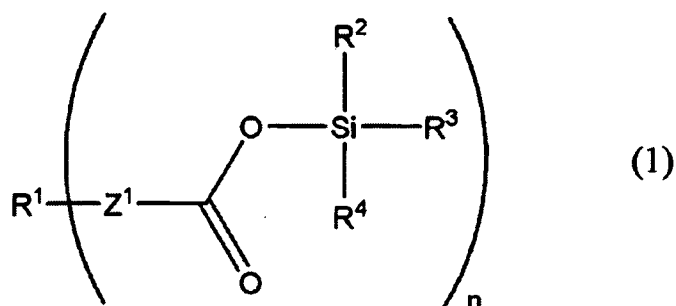
- 1 陰極
- 1a 陰極集電體
- 2 陽極
- 2a 陽極集電體
- 3 電解液
- 4 陰極箱
- 5 陽極箱

6	襯墊
7	隔離膜
10	硬幣型之非水電解液二次電池
10'	圓筒型之非水電解液二次電池
11	陽極
12	陽極集電體
13	陰極
14	陰極集電體
15	電解液
16	隔離膜
17	陰極端子
18	陽極端子
19	陽極板
20	陽極引線
21	陰極
22	陰極引線
23	箱
24	絕緣板
25	襯墊
26	安全閥
27	PTC元件

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種非水電解液，其係鋰鹽溶解於有機溶劑中而成者，且含有下述通式(1)所表示之化合物之至少1種，



(式中，n表示1~6之整數，

於n為1或3~6之情形時，R¹表示具有氧原子或者硫原子之至少1個之碳原子數1~20之基，

於n為2之情形時，R¹表示具有-O-、-S-或氧原子或者硫原子之至少1個之碳原子數1~20之基，

R²、R³及R⁴分別獨立地表示碳原子數1~20之飽和脂肪族烴基或碳原子數6~20之芳香族烴基，

Z¹表示直接鍵或具有取代基或者未經取代之碳原子數1~20之2價脂肪族烴基)。

【第2項】

如請求項1之非水電解液，其中上述通式(1)中之R¹所表示之具有氧原子或者硫原子之至少一個之碳原子數1~20之基係-O-Z²-O-、-S-Z³-S-、具有取代基或者未經取代之呋喃環、具有取代基或者未經取代之噻吩環或至少包含一個呋喃環或者噻吩環之2~4環之縮合雜環，該縮合雜環具有

取代基或者未經取代， Z^2 表示具有取代基或未經取代之碳原子數1~5之2價脂肪族烴基， Z^3 表示直接鍵或具有取代基或未經取代之碳原子數1~5之2價脂肪族烴基。

【第3項】

如請求項1之非水電解液，其中上述通式(1)所表示之化合物之含量為0.001~10質量%。

【第4項】

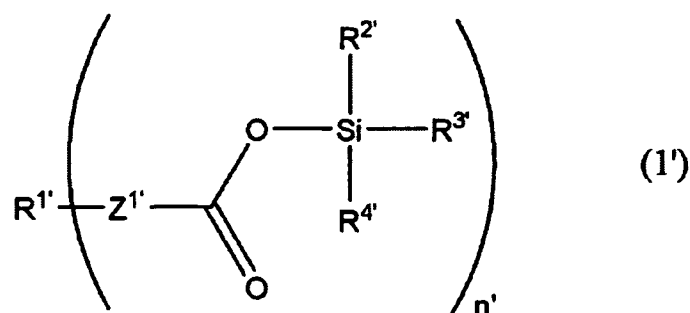
一種非水電解液二次電池，其包含如請求項1至3中任一項之非水電解液。

【第5項】

一種非水電解液二次電池，其具有可將鋰遷出/嵌入之陽極、具有含有錳之鋰過渡金屬複合氧化物之陰極及如請求項1至3中任一項之非水電解液。

【第6項】

一種下述通式(1')所表示之化合物，



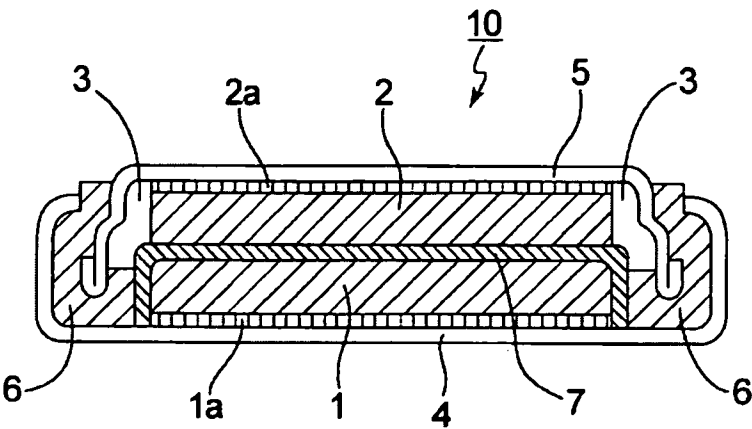
(式中， n' 表示2~6之整數，

R^1 係具有取代基或者未經取代之噻吩環或至少包含1個噻吩環之2~4環之縮合雜環，該縮合雜環具有取代基或者未經取代，

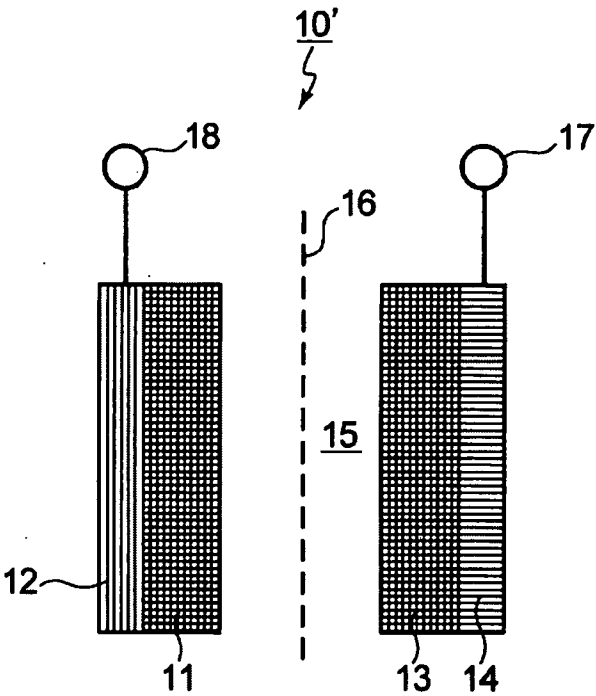
$R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 及 $R^{4'}$ 分別獨立地表示碳原子數1~20之飽和脂肪族烴基或碳原子數6~20之芳香族烴基，

$Z^{1'}$ 表示直接鍵或具有取代基或者未經取代之碳原子數1~20之2價脂肪族烴基)。

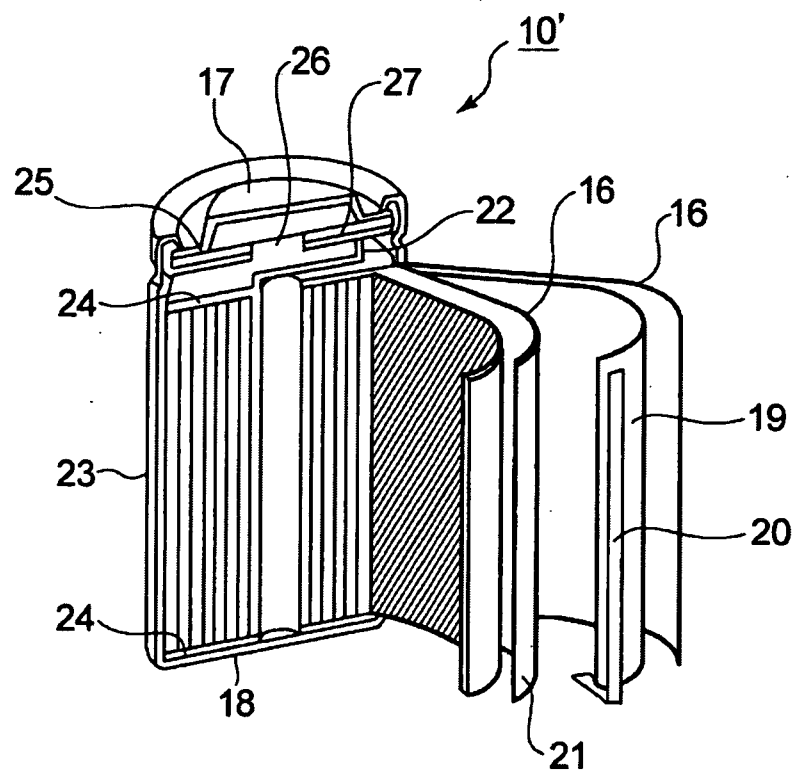
【發明圖式】



【圖1】



【圖2】



【圖3】