[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
H01M 10/40

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01817158.3

[45] 授权公告日 2005 年 11 月 16 日

[11] 授权公告号 CN 1227766C

[22] 申请日 2001.8.13 [21] 申请号 01817158.3
[30] 优先权
[32] 2000. 8.11 [33] JP [31] 244131/00
[86] 国际申请 PCT/JP2001/006975 2001.8.13
[87] 国际公布 WO2002/015319 日 2002.2.21
[85] 进入国家阶段日期 2003.4.10
[71] 专利权人 宇部兴产株式会社
地址 日本山口县
[72] 发明人 浜本俊一 安部浩司 牛越由浩
松森保男
审查员 田 宏

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 钟守期 孟凡宏

权利要求书 2 页 说明书 14 页

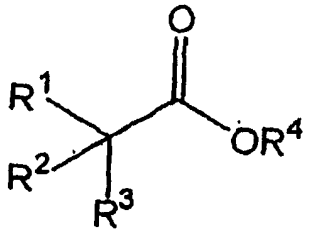
[54] 发明名称 非水电解液和锂二次电池

[57] 摘要

作为锂二次电池用非水电解液的非水溶剂，将叔羧酸酯与碳酸亚丙酯和碳酸亚乙酯等环状碳酸酯组合而使用的场合，作为电解质盐，优选使用具有氟原子的锂盐，且该叔羧酸酯，以较少的量、特别是在非水溶剂中占 0.5 ~ 35 重量%的范围左右的量使用为好。

ISSN1008-4274

1. 一种锂二次电池，其特征在于，该电池是配备有由含锂复合氧化物的材料构成的正极、由含碳的材料构成的负极、隔板、和电解质盐溶于非水溶剂而成的非水电解液的锂二次电池，该电解质盐是具有氟原子的锂盐，该非水溶剂含环状碳酸酯，且该非水溶剂中含有0.5～35重量%含量的用下述通式（I）：



--（I）

表示的叔羧酸酯，其中，R^1、R^2、和 R^3，分别独立地表示甲基、乙基、氟原子、或氯原子，而 R^4 表示碳原子数1～20的烃基。

2. 按照权利要求1记载的锂二次电池，其中，电解质盐是选自 $LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiN(SO_2CF_3)_2$、$LiN(SO_2C_2F_5)_2$、$LiC(SO_2CF_3)_3$、$LiPF_4(CF_3)_2$、$LiPF_3(C_2F_5)_3$、$LiPF_3(CF_3)_3$、$LiPF_3(iso\text{-}C_3F_7)_3$ 和 $LiPF_5(iso\text{-}C_3F_7)$ 的盐。

3. 按照权利要求1记载的锂二次电池，其中，非水溶剂中的环状碳酸酯的含量在10～80重量%的范围。

4. 按照权利要求1记载的锂二次电池，其中，环状碳酸酯是选自碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯和碳酸亚乙烯基酯的化合物。

5. 按照权利要求1记载的锂二次电池，其中，非水溶剂中还含有80重量%以内的量的链状碳酸酯。

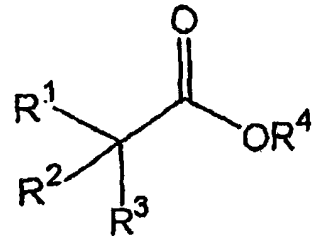
6. 按照权利要求1记载的锂二次电池，其中，非水溶剂中的叔羧酸酯的含量在1～20重量%的范围。

7. 按照权利要求1记载的锂二次电池，其中，负极由天然或人造的石墨构成。

8. 按照权利要求1记载的锂二次电池，其中，在通式（I）中，R^4 是碳原子数4～20的烃基。

9. 一种锂二次电池用非水电解液，其特征在于，该电解液是，含有氟原子的锂盐作为电解质盐溶解在含有环状碳酸酯的非水溶剂中

而成的非水电解液，该非水溶剂还含有 0.5～35 重量%含量的用下述通式（I）：



--（I）

表示的叔羧酸酯，其中，R^1、R^2、R^3 分别独立地表示甲基、乙基、氟原子、或氯原子，而 R^4 表示碳原子数 1～20 的烃基。

10. 按照权利要求 9 记载的非水电解液，其中，电解质盐是选自 $LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiN(SO_2CF_3)_2$、$LiN(SO_2C_2F_5)_2$、$LiC(SO_2CF_3)_3$、$LiPF_4(CF_3)_2$、$LiPF_3(C_2F_5)_3$、$LiPF_3(CF_3)_3$、$LiPF_3(iso\text{-}C_3F_7)_3$ 和 $LiPF_5(iso\text{-}C_3F_7)$ 的盐。

11. 按照权利要求 9 记载的非水电解液，其中，非水溶剂中的环状碳酸酯的含量在 10～80 重量%的范围。

12. 按照权利要求 9 记载的非水电解液，其中，环状碳酸酯是选自碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯和碳酸亚乙烯基酯的化合物。

13. 按照权利要求 9 记载的非水电解液，其中，非水溶剂中还含有 80 重量%以内的量的链状碳酸酯。

14. 按照权利要求 9 记载的非水电解液，其中，非水溶剂中的叔羧酸酯的含量在 1～20 重量%的范围。

15. 按照权利要求 9 记载的非水电解液，其中，在通式（I）中，R^4 是碳原子数 4～20 的烃基。

非水电解液和锂二次电池

【技术领域】

本发明涉及赋予锂二次电池优异电池特性的非水电解液，所说的优异电池特性，是关于电池的循环特性、电容、保存特性等，还涉及使用该非水电解液的锂二次电池。

【背景技术】

近年来，锂二次电池，作为小型电子机器等的驱动电源，被广泛地使用着。锂二次电池，主要由正极、非水电解液、隔板、和负极构成。特别是，以 $LiCoO_2$ 等的锂复合氧化物作为正极，以碳材料或金属锂作为负极的锂二次电池适合使用。而且，作为这样的锂二次电池用的电解液，碳酸亚乙酯（EC）、碳酸亚丙酯（PC）等环状碳酸酯类适合使用。

在这样的状况下，特开平 7-37613 号公报中提出的方案是，作为电解液，通过在一般的非水溶剂（例如，EC、PC）中，组合三氟乙酸甲酯（MTFA）或三甲基乙酸甲酯（MPA）等叔羧酸酯系的非水溶剂来使用，即可作成即使超过 4V 的电压范围也是稳定的、0℃以下的温度区域的导电性高的、而且，与锂的反应性低、充放电循环寿命长的锂二次电池用电解液。

特开平 7-37613 号公报中记载的具体例是，作为负极，使用玻璃碳，作为非水溶剂，使用 PC 和 MTFA 的混合溶剂、EC 和 MTFA 的混合溶剂、或者 PC 和 MPA 的混合溶剂。

但是，根据本发明人的研究了解到，使用这些混合溶剂作为非水溶剂，作为负极，使用是普通负极材料的天然石墨和人造石墨等碳材料，尤其高结晶化的天然石墨和人造石墨等碳材料的锂二次电池的场合，电解液，在负极分解不可逆容量增大，有时可以看到碳材料发生剥离。该不可逆容量的增大和碳材料的剥离，是由于电解液中的溶剂在充电时分解而发生的，这是起因于碳材料和电解液的界面上的溶剂的电化学还原。尤其了解到，熔点低、介电常数高的 PC（碳酸亚丙酯），在低温下也具有高导电性，但是在使用石墨负极的场合发生 PC 的分解，则存在锂二次电池用途中不能使用之类的问题。另外还了解到，

在 EC（碳酸亚乙酯）的场合，在反复充放电间，产生部分分解，发生电池性能的下降。另外也了解到，三甲基乙酸甲酯，沸点是 101℃，所以非水溶剂中的三甲基乙酸甲酯的量约达到 50 重量%以上时，在高温时，电池膨胀、也存在电池性能下降的现象。

另外也了解到，使用上述特开平 7-37613 号公报中具体记载的 $LiClO_4$ 作为电解液中的电解质盐的场合，在高温下的电池工作中分解发生气体，或对于 20℃以上的循环特性容易产生不良影响的问题。

另一方面，在特开平 12-182670 号公报中提出，使用含乙酸乙酯、丙酸甲酯、丁酸甲酯等化合物的非水电解液的、可在低温下使用的锂电池。但是，特开平 12-182670 号公报中提出的非水电池中，虽有低温特性优良之类的特征，但是作为负极例如使用天然石墨和人造石墨等高结晶化的碳材料的锂二次电池的场合，由于金属锂在负极上电析出，所以在电解液中如乙酸乙酯、丙酸甲酯、丁酸甲酯等，在与羰基相邻的碳原子上具有氢原子键合的结构的羧酸酯，有与金属锂反应发生气体、或发生循环特性和保存特性下降的问题。另外，关于丙酸甲酯，由于沸点是 79℃，所以在非水溶剂中的含量达到 20 重量%以上的高温时，具有电池膨胀、电池性能下降的问题。

另外，在特开平 9-27328 号公报中记载了如下内容，使用含癸酸甲酯和乙酸月桂酯等化合物的非水电解液的非水电池，对于隔板的非水电解液的含浸性优良，电池容量和电池电压大，没有性能偏差。但是，特开平 9-27328 号公报中记载的非水电池，虽然具有含浸性优异、电池容量和电池电压大的特征，但是作为负极，使用例如天然石墨和人造石墨等的高结晶化的碳材料的锂二次电池的场合，电解液在负极分解不可逆容量增大，有时存在发生碳材料的剥离现象。该不可逆容量的增大或碳材料的剥离，是由于电解液中的溶剂在充电时分解引起的，并且是起因于碳材料与电解液的界面上的溶剂的电化学还原。特别是，像癸酸甲酯和乙酸月桂酯等，与羰基邻接的碳原子具有氢原子键合结构的羧酸酯的场合，在低温下也显示高导电性，但是使用石墨负极的场合，在反复充放电间，发生部分羧酸酯的分解，故有发生循环特性下降的问题。

【发明的内容】

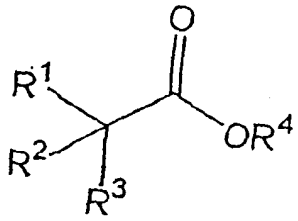
本发明的目的在于，解决有关上述以往公知的锂二次电池用电解

液的课题，提供一种电池循环特性优异，进而电容和充电状态下的保存特性等电池特性也优异的、可控制高温使用时的电池膨胀的锂二次电池，以及适用于锂二次电池的非水电解液。

通过本发明人的研究弄清楚了如下事实，作为锂二次电池用非水电解液的非水溶剂，将如上述特开平 7-37613 号公报中记载的叔羧酸酯与碳酸亚丙酯和碳酸亚乙酯等环状碳酸酯组合使用的场合，作为电解质盐，优选使用有氟原子的锂盐，而且该叔羧酸酯，量较少，特别优选的用量是，在非水溶剂中约占 0.5～35 重量%范围的量。

本发明人进一步发现，在该酯的醇残基是碳原子数 4 以上的烷基的场合，该叔羧酸酯，与由聚丙烯和聚乙烯等聚烯烃材料构成的隔板的亲合性高，因此，可以有利地用作锂二次电池用非水溶剂的构成成分。

因此，本发明提供一种锂二次电池，其特征在于，该电池是备有，由含锂复合氧化物的材料构成的正极、由含碳的材料构成的负极、隔板、和电解质盐溶于非水溶剂中构成的非水电解液的锂二次电池，该电解质盐是有氟原子的锂盐，该非水溶剂含环状碳酸酯，而且该非水溶剂中还含有 0.5～35 重量%含量的用下述通式（I）：



——（I）

表示的叔羧酸酯（式中，R^1、R^2、和 R^3，分别独立地，表示甲基、乙基、氟原子、或氯原子，而且 R^4 表示碳原子数 1～20 的烃基）。

本发明提供一种锂二次电池，其特征在于，该电池是备有，由含锂复合氧化物的材料构成的正极、由含碳的材料构成的负极、隔板、和电解质盐溶于非水溶剂中构成的非水电解液的锂二次电池，该电解质盐是有氟原子的锂盐，该非水溶剂含环状碳酸酯，而且该非水溶剂中还含有 0.5 重量%以上含量的用上述通式（I）表示的叔羧酸酯（但是，式中，R^1、R^2、和 R^3，分别独立地，表示甲基、乙基、氟原子、

或氟原子，R^4，表示碳原子数 4～20 的烃基）。

本发明还提供一种锂二次电池用非水电解液，其特征在于，该电解液是含氟原子的锂盐作为电解质盐溶于含环状碳酸酯的非水溶剂中构成的非水电解液，该非水溶剂还含有 0.5～35 重量%含量的用上述通式（I）表示的叔羧酸酯（式中，R^1、R^2、R^3，分别独立地，表示甲基、乙基、氟原子、或氯原子，而 R^4，表示碳原子数 1～20 的烃基）。

本发明还提供一种锂二次电池用非水电解液，其特征在于，该电解液是含氟原子的锂盐作为电解质盐溶于含环状碳酸酯的非水溶剂中构成的非水电解液，该非水溶剂还含有 0.5 重量%以上含量的用上述通式（I）表示的叔羧酸酯（但是，式中 R^1、R^2 和 R^3，分别独立地，表示甲基、乙基、氟原子、或氯原子，R^4，表示碳原子数 4～20，优选 4～12、特别优选 4～8 的烃基）。

【发明的详细说明】

在向将电解质盐溶于非水溶剂的电解液中导入的用上述通式（I）表示的叔羧酸酯中，优选 R^1、R^2 和 R^3，分别独立地，表示甲基或乙基。R^4，优选的是像甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一（烷）基、十二（烷）基、十三（烷）基、十四（烷）基、十五（烷）基、十六（烷）基、十七（烷）基、十八（烷）基、还有二十（烷）基（エイコサニル基）那样的碳原子数 1～20 的烷基。烷基，像异丙基、异丁基、异戊基、异丁基、仲丁基、叔丁基、异辛基、仲辛基、2-乙基己基、异壬基、异癸基、异十八（烷）基那样的支链烷基也可以。另外，像乙烯基、烯丙基、炔丙基那样的不饱和烃基、苯基、甲苯基、联苯基那样的芳基或苄基也可以。

作为通式（I）的叔羧酸酯的具体例，可举出，例如，三甲基乙酸甲酯（R^1=R^2=R^3=R^4=甲基）、三甲基乙酸乙酯（R^1=R^2=R^3=甲基、R^4=乙基）、三甲基乙酸丙酯（R^1=R^2=R^3=甲基、R^4=正丙基）、三甲基乙酸异丙酯（R^1=R^2=R^3=甲基、R^4=异丙基）、三甲基乙酸丁酯（R^1=R^2=R^3=甲基、R^4=正丁基）、三甲基乙酸仲丁酯（R^1=R^2=R^3=甲基、R^4=仲丁基）、三甲基乙酸异丁酯（R^1=R^2=R^3=甲基、R^4=异丁基）、三甲基乙酸叔丁酯（R^1=R^2=R^3=甲基、R^4=叔丁基）、三甲基乙酸辛酯（R^1=R^2=R^3=甲基、R^4=正辛基）、三甲基乙酸仲辛酯（R^1=R^2=R^3=甲基、R^4=仲辛基）、三甲基乙酸壬酯（R^1=R^2=R^3=甲基、R^4=正壬基）、三甲基乙酸癸酯（R^1=R^2=R^3=甲基、R^4=正

癸基)、 三甲基乙酸十一（烷）基酯(R^1=R^2=R^3=甲基、R^4=正十一（烷）基)、 三甲基乙酸月桂酯(R^1=R^2=R^3=甲基、R^4=正月桂基)、 三甲基乙酸乙烯酯(R^1=R^2=R^3=甲基、R^4=乙烯基) 、三甲基乙酸烯丙酯(R^1=R^2=R^3=甲基、R^4=烯丙基) 、三甲基乙酸炔丙酯(R^1=R^2=R^3=甲基、R^4=炔丙基)、三甲基乙酸苯酯(R^1=R^2=R^3=甲基、R^4=苯基)、三甲基乙酸对甲苯酯(R^1=R^2=R^3=甲基、R^4=对甲苯基)、三甲基乙酸联苯酯(R^1=R^2=R^3=甲基、R^4=联苯基)、三甲基乙酸苄酯(R^1=R^2=R^3=甲基、R^4=苄基)、2，2-二甲基丁酸甲酯(R^1=R^2=R^4=甲基、R^3=乙基)、2-乙基-2-甲基丁酸甲酯(R^1=R^4=甲基、R^2=R^3=乙基)、2，2-二乙基丁酸甲酯(R^1=R^2=R^3=乙基、R^4=甲基)等，但是，本发明中使用的叔羧酸酯，并不限定于上述的具体化合物，从本发明的宗旨可以容易类推的各种组合都是可能的。

用通式（I）表示的叔羧酸酯，如上所述，在电解液中含量过多时，存在电解液的传导率等改变、电池性能下降的问题。另外，过少时，得不到所期待的电池性能，所以在非水溶剂中的含量，是 0.5～35 重量%的范围，特别优选的是 1～20 重量%的范围。

本发明的非水溶剂，是以叔羧酸酯和环状碳酸酯作为必要构成成分。而且，也优选加入链状碳酸酯。

作为环状碳酸酯，可以优选举出碳酸亚乙酯（EC）、碳酸亚丙酯（PC）、碳酸亚丁酯（BC）、碳酸亚乙烯酯（VC）。这些环状碳酸酯，可以使用 1 种，还可以 2 种以上组合使用。

作为链状碳酸酯，可以优选举出碳酸二甲酯（DMC）、碳酸二乙酯（DEC）、碳酸乙基·甲基酯（EMC）、碳酸甲基·丙基酯（MPC）、碳酸异丙基·甲基酯（IPMC）、碳酸丁基·甲基酯（BMC）、碳酸异丁基·甲基酯（IBMC）、碳酸仲丁基·甲基酯（SBMC）、碳酸叔丁基·甲基酯（TBMC）。这些链状碳酸酯可以使用 1 种，也可以 2 种以上组合使用。

环状碳酸酯和链状碳酸酯可以分别任意地选择，可以将这些任意地组合使用。非水溶剂中环状碳酸酯的含量，优选为 10～80 重量%范围的量。在并用链状碳酸酯的场合，该非水溶剂中的含量，优选为 80 重量%以下的量。

而且，本发明的非水溶剂还可以含有环状酯。作为环状酯，可以优选举出γ-丁内酯（GBL）、还有γ-戊内酯（GVL）。环状酯，可以使用 1 种，也可以 2 种以上组合使用。非水溶剂中含有环状酯的场合，优

选其含量为 70 重量%以下，特别优选为 30～70 重量%范围的量。再者，环状酯着火点高，因此将其含在电解液的非水溶剂中时，还可以提供安全性优良的锂二次电池。

作为导入到本发明电解液中的电解质盐，可以使用含氟原子的锂盐。作为合适的含氟原子的锂盐的例子，可以举出，$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiAsF_6$、$LiN(SO_2CF_3)_2$、$LiN(SO_2C_2F_5)_2$、$LiC(SO_2CF_3)_3$、$LiPF_4(CF_3)_2$、$LiPF_3(C_2F_5)_3$、$LiPF_3(CF_3)_3$、$LiPF_3(iso\text{-}C_3F_7)_3$、$LiPF_5(iso\text{-}C_3F_7)$等。这些电解质盐，可以使用 1 种，也可以 2 种以上组合使用。这些电解质盐，可溶于上述非水溶剂中，通常按 0.1～3M，优选按 0.5～2M 的浓度使用。

本发明的电解液，例如，可以通过混合上述环状碳酸酯和链状碳酸酯，根据需要再混合环状酯，然后向其中溶解通式（I）的叔羧酸酯，再向其中溶解作为上述含氟的锂盐的电解质盐得到的。

本发明的电解液，作为锂二次电池的构成材料可有利地使用。

作为本发明的锂二次电池的正极，可使用含锂复合氧化物的材料。作为正极材料（正极活性物质），例如，可以使用选自钴、锰、镍、铬、铁和钒中的至少 1 种金属与锂的复合金属氧化物。作为这样的复合金属氧化物的具体例，可以举出，$LiCoO_2$、$LiMn_2O_4$、和 $LiNiO_2$等，还可以是钴与混合了锰的锂的复合金属氧化物，钴与混合了镍的锂的复合金属氧化物。

正极，是通过将上述正极材料，和将乙炔黑、炭黑等的导电剂，与聚四氟乙烯（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）等粘合剂混炼制成正极合剂后，将该正极材料涂覆到作为集电体的铝或不锈钢制的箔或板条上，干燥、加压成型后，在 50℃～250℃左右的温度下和真空下加热处理 2 小时左右制作的。

作为负极活性物质，可使用具有能进行吸留、放出锂的石墨型晶体结构的碳材料[热分解碳类、焦炭类、石墨类（人造石墨、天然石墨等）、有机高分子化合物燃烧体、碳纤维]。特别优选使用，具有晶面（002）的面间距（d_{002}）是 0.335～0.340nm（纳米）的石墨型晶体结构的碳材料。再者，像碳材料那样的粉末材料与乙烯-丙烯-双烯三元共聚物（EPDM）、聚四氟乙烯（PTFE）、聚偏氟乙烯（PVDF）、苯乙

烯和丁二烯的共聚物（SBR）、丙烯腈与丁二烯的共聚物（NBR）、羧甲基纤维素（CMC）等粘合剂混炼制成负极合剂使用。

作为隔板，优选使用由多微孔膜构成的隔板，所说的多微孔膜是由聚丙烯和聚乙烯等聚烯烃材料形成的，但是也可以使用由其它材料形成的隔板（例如，织物、无纺织物）。

本发明的锂二次电池的结构，没有特别地限定，可以举出，具有正极、负极、和单层或多层隔板的硬币型电池，另外，具有正极、负极和卷状隔板的圆筒型电池和方型电池等。

下面，示出实施例和比较例。

[实施例 1]

[电解液的配制]

配制 EC（碳酸亚乙酯）:DEC（碳酸二乙酯）:三甲基乙酸甲酯[上述式（I）中 $R^1=R^2=R^3=R^4=$甲基，重量比=30:60:10]的非水溶剂，然后向其中溶解 $LiPF_6$ 并使其达到 1M 的浓度，配制电解液。

[锂二次电池的制作和电池特性的测定]

将 $LiCoO_2$（正极活性物质）80 重量%、乙炔黑（导电剂）10 重量%、聚偏氟乙烯（粘合剂）10 重量%进行混合，再向其中添加 1-甲基-2 吡咯烷酮制成淤浆状涂覆到铝箔上。然后，将其干燥、加压成型制成正极。将天然石墨（负极活性物质）90 重量%、聚偏氟乙烯（粘合剂）10 重量%进行混合，再向其中添加 1-甲基-2 吡咯烷酮制成淤浆状涂覆到铜箔上。然后，将其干燥、加压成型、加热处理制成负极。而且，使用聚丙烯多微孔性膜的隔板，注入上述电解液制作出硬币电池（直径 20mm，厚度 3.2mm）。

使用该硬币电池，在室温（20℃）下，0.8mA 的恒电流恒电压下，充电 5 小时到终止电压 4.2V，接着，在 0.8mA 的恒电流下，放电到终止电压 2.7V，反复进行该充放电。初期充放电容量，与使用 1M 的 $LiPF_6$+EC:DEC（重量比）=30:70 作为电解液（无添加剂）的场合（比较例 3）大致是等同的，测定 50 循环后的电池特性时，将初期放电容量定为 100%时的放电容量维持率是 90.7%。另外，低温和高温工作时的诸特性也良好。硬币电池的制作条件和电池特性示于表 1 中。

[实施例 2～11]

除将硬币电池的制作条件改变成表 1 中记载的那样以外，其余与

实施例 1 相同地制作硬币电池，并测定 50 循环后的放电容量维持率。其测定结果示于表 1 中。

[比较例 1～5]

除将硬币电池的制作条件改变成表 1 中记载的那样以外，其余与实施例 1 相同地制作硬币电池，并测定 50 循环后的放电容量维持率。其测定结果示于表 1 中。

[实施例 12]

除了配制 EC:PC（碳酸亚丙酯）:DEC:三甲基乙酸辛酯（重量比）=35:35:25:5 的非水溶剂，并将负极作成焦炭的以外，其余与实施例 1 同样地制作硬币电池。测定该硬币电池的 50 循环后的放电容量维持率时，初期放电容量定为 100%时的放电容量维持率是 86.5%。硬币电池的制作条件和电池特性示于表 1 中。

[比较例 6]

除了配制 EC: PC:辛酸甲酯（重量比）=49:49:2 的非水溶剂使用以外，其余与实施例 12 同样地制作硬币电池。测定该硬币电池的 50 循环的放电容量维持率时，将初期放电容量定为 100%时的放电容量维持率是 71.3%。硬币电池的制作条件和电池特性示于表 1 中。

[实施例 13]

配制 EC: GBL（γ-丁内酯）:IBMC（碳酸异丁基·甲基酯）:三甲基乙酸辛酯（重量比）=25:50:20:5 的非水溶剂，再向其中溶解 $LiBF_4$ 并使其达到 1.2M 的浓度，制备非水电解液。使用该非水电解液，作为正极使用 $LiMn_2O_4$，除此之外，其余与实施例 1 同样地制作硬币电池。测定该硬币电池的 50 循环后的放电容量维持率时，将初期放电容量定为 100%时的放电容量维持率是 83.4%。该硬币电池的制作条件和电池特性示于表 1 中。

[实施例 14]

除了配制 EC:GBL:IBMC:三甲基乙酸癸酯（重量比）=25:50:20:5 的非水溶剂使用之外，其余与实施例 13 同样地制作硬币电池。测定该硬币电池的 50 循环后的放电容量维持率时，将初期放电容量定为 100%时的放电容量维持率是 82.1%。该硬币电池的制作条件和电池特性示于表 1 中。

[实施例 15]

除了配制 EC:GBL:IBMC:三甲基乙酸月桂酯（重量比）=25:50:20:5 的非水溶剂使用之外，其余与实施例 13 同样地制作硬币电池。测定该硬币电池的 50 循环后的放电容量维持率时，将初期放电容量定为 100%时的放电容量维持率是 81.7%。该硬币电池的制作条件和电池特性示于表 1 中。

[比较例 7]

除配制 EC:GBL（重量比）=30:70 的非水溶剂使用之外，其余与实施例 13 同样地制作硬币电池。测定该硬币电池的 50 循环后的放电容量维持率时，将初期放电容量定为 100%时的放电容量维持率是 67.4%。该硬币电池的制作条件和电池特性示于表 1 中。

表 1

	正极	负极	Li 盐 (M)	环状碳酸酯或环状酯 (重量%)	链状碳酸酯 (重量%)	叔羧酸酯或其它的酯 (重量%)	50 循环放电容量维持率 %
实施例 1	$LiCoO_2$	人造石墨	$LiPF_6$ 1M	EC 30	DEC 60	三甲基乙酸甲酯 10	90.7
实施例 2	$LiCoO_2$	人造石墨	$LiPF_6$ 1M	EC 30	DEC 50	三甲基乙酸甲酯 20	91.8
实施例 3	$LiCoO_2$	人造石墨	$LiPF_6$ 1M	EC 30	DEC 40	三甲基乙酸甲酯 30	91.4
实施例 4	$LiCoO_2$	人造石墨	$LiPF_6$ 1M	EC 30	DEC 30	三甲基乙酸甲酯 40	85.9
比较例 1	$LiCoO_2$	人造石墨	$LiClO_4$ 1M	EC 50	无	三甲基乙酸甲酯 50	65.5
比较例 2	$LiCoO_2$	人造石墨	$LiClO_4$ 1M	PC 50	无	三甲基乙酸甲酯 50	未充放电
比较例 3	$LiCoO_2$	人造石墨	$LiPF_6$ 1M	EC 30	DEC 70	无	81.7
实施例 5	$LiCoO_2$	人造石墨	$LiPF_6$ 1M	EC/PC 30/5	DEC 50	三甲基乙酸乙酯 15	91.6

实施例 6	$LiCoO_2$	人造石墨	$LiPF_6$ 1M	EC/PC/VC 27/5/3	DMC/EMC 15/40	三甲基乙酸甲酯 10	92.1
实施例 7	$LiCoO_2$	人造石墨	$LiPF_6$ 1M	EC/PC/VC 27/5/3	DMC/IPMC 15/40	三甲基乙酸甲酯 10	91.9
实施例 8	$LiMn_2O_4$	人造石墨	$LiPF_6$ 1M	EC/PC 30/5	DEC 50	三甲基乙酸甲酯 15	92.1
比较例 4	$LiCoO_2$	人造石墨	$LiPF_6$ 1M	EC/VC 15/5	DMC 23	乙酸乙酯 57	81.1
实施例 9	$LiCoO_2$	人造石墨	$LiPF_6/LiBF_4$ 0.9M/0.1M	EC/PC/VC 27/5/3	DEC 45	三甲基乙酸甲酯 20	91.3
实施例 10	$LiCoO_2$	人造石墨	LiPF6/LiN$(SO_2CF_3)_2$ 0.9M/0.1M	EC/PC/VC 27/5/3	DEC 45	三甲基乙酸甲酯 20	91.6
实施例 11	$LiCoO_2$	人造石墨	$LiPF_6$ 1M	EC/PC/VC 35/35/5	DEC 20	三甲基乙酸辛酯 5	90.4
比较例 5	$LiCoO_2$	人造石墨	$LiPF_6$ 1M	EC/PC 49/49	无	辛酸甲酯 2	未充放电
实施例 12	$LiCoO_2$	焦炭	$LiPF_6$ 1M	EC/PC 35/35	DEC 25	三甲基乙酸辛酯 5	86.5
比较例 6	$LiCoO_2$	焦炭	$LiPF_6$ 1M	EC/PC 49/49	无	辛酸甲酯 2	71.3
实施例 13	$LiMn_2O_4$	人造石墨	$LiBF_4$ 1.2M	EC/GBL 25/50	IBMC 20	三甲基乙酸辛酯 5	83.4
实施例 14	$LiMn_2O_4$	人造石墨	$LiBF_4$ 1.2M	EC/GBL 25/50	IBMC 20	三甲基乙酸癸酯 5	82.1
实施例 15	$LiMn_2O_4$	人造石墨	$LiBF_4$ 1.2M	EC/GBL 25/50	IBMC 20	三甲基乙酸月桂酯 5	81.7
比较例 7	$LiMn_2O_4$	人造石墨	$LiBF_4$ 1.2M	EC/GBL 30/70	无	无	67.4

从表 1 中记载的结果看到，对于正极是由含锂复合氧化物的材料形成、负极由含碳的材料形成、而且作为电解质盐使用含氟原子的锂盐的锂二次电池，将通式（I）的叔羧酸酯，特别是三甲基乙酸酯，以非水溶剂总量的 35 重量%以下的少量添加到由环状碳酸酯和链状碳酸酯构成的非水溶剂中的场合，可以呈现高的放电容量维持率。

[比较例 8]

除由不含链状碳酸酯的多种环状碳酸酯配制非水溶剂（EC:PC:VC）使用之外，其余与实施例 1 同样地制作硬币电池。在测定该硬币电池的初期放电容量和 50 循环后的放电容量维持率时，初期放电容量，作为将上述比较例 3 的初期放电容量定为 1 时的相对值是 0.45，而放电容量维持率是 15.2%，该硬币电池的制作条件和电池特性示于表 2 中。

[实施例 16]

除了配制由多种环状碳酸酯和三甲基乙酸酯构成、且不含链状碳酸酯的非水溶剂（EC:PC:VC:三甲基乙酸甲酯（重量比）=45:45:5:5）使用之外，其余与实施例 1 同样地制作硬币电池。在测定该硬币电池的初期放电容量和 50 循环后的放电维持率时，初期容量，作为将上述比较例 3 的初期放电容量定为 1 时的相对值是 0.91，而放电容量维持率是 89.1%，该硬币电池的制作条件和电池特性示于表 2 中。

[实施例 17～21]

除将实施例 16 的非水溶剂成分中的三甲基乙酸甲酯，改换为相同含量的三甲基乙酸乙酯(实施例 17)、三甲基乙酸丁酯(实施例 18)、三甲基乙酸己酯(实施例 19)、三甲基乙酸辛酯(实施例 20)、三甲基乙酸癸酯(实施例 21)、或者三甲基乙酸月桂酯(实施例 22)之外，其余与实施例 16 同样地制作硬币电池，测定这些硬币电池的初期放电容量（将上述比较例 3 的初期放电容量定为 1 时的相对值）和 50 循环后的放电容量维持率。结果示于表 2 中。

表 2

	正极	负极	Li 盐 (M)	环状碳酸酯或环状酯 (重量%)	链状碳酸酯 (重量%)	叔羧酸酯或其它的酯 (重量%)	初期容量	50 循环放电容量维持率 %
实施例 16	$LiCoO_2$	人造石墨	$LiPF_6$ 1M	EC/PC/VC 45/45/5	无	三甲基乙酸甲酯 5	0.91	89.1
实施例 17	$LiCoO_2$	人造石墨	$LiPF_6$ 1M	EC/PC/VC 45/45/5	无	三甲基乙酸乙酯 5	0.95	89.5
实施例 18	$LiCoO_2$	人造石墨	$LiPF_6$ 1M	EC/PC/VC 45/45/5	无	三甲基乙酸丁酯 5	1.00	90.4
实施例 19	$LiCoO_2$	人造石墨	$LiPF_6$ 1M	EC/PC/VC 45/45/5	无	三甲基乙酸己酯 5	1.01	90.8
实施例 20	$LiCoO_2$	人造石墨	$LiPF_6$ 1M	EC/PC/VC 45/45/5	无	三甲基乙酸辛酯 5	1.00	90.5
实施例 21	$LiCoO_2$	人造石墨	$LiPF_6$ 1M	EC/PC/VC 45/45/5	无	三甲基乙酸癸酯 5	1.00	90.4
实施例 22	$LiCoO_2$	人造石墨	$LiPF_6$ 1M	EC/PC/VC 45/45/5	无	三甲基乙酸月桂酯 5	0.99	90.1
比较例 8	$LiCoO_2$	人造石墨	$LiPF_6$ 1M	EC/PC/VC 47.5/47.5/5	无	无	0.45	15.2

从表 2 中记载的测定结果看到，对于正极由含锂复合氧化物的材料形成、负极由含碳的材料形成、而且作为电解质盐使用含氟原子的锂盐的锂二次电池，通式（I）的叔羧酸酯，特别是三甲基乙酸酯，以占非水溶剂总量的 35 重量%以下的少量添加到由环状碳酸酯构成的非水溶剂中的场合，可呈现高的放电容量维持率。再者，由于非水溶剂中不添加链状碳酸酯，通常，初期放电容量大大地降低（比较例 8），但是通过少量添加通式（I）的叔羧酸酯，特别是三甲基乙酸酯来代替链状碳酸酯，初期放电容量的下降会显著地减少，另一方面看到，实现了放电容量维持率明显的提高。

进一步还弄清楚了，通式（I）的叔羧酸酯中的醇残基（R^4）是碳原子数 4 以上的烷基的场合，初期放电容量，与添加链状碳酸酯的场合成为同等水平，另外还呈现高的放电容量维持率。

[实施例 22]

用下述方法评价电解液向用于锂二次电池的多微孔性隔板的孔部的浸透性。

往 1M 的 $LiPF_6$/PC 的电解质溶液中，添加相对于电解质溶液 100 重量份为 2 重量份或 4 重量份的量的三甲基乙酸酯，配制电解液。在该电解液中，将由聚丙烯制多微孔膜构成的隔板（商标名：セルガード#2500、CELGARD Inc.制）浸渍 20 秒钟，然后取出，通过目视评价隔板的透光性。其结果示于表 3 中。

表 3

添加量	三甲基乙酸乙酯	三甲基乙酸丁酯	三甲基乙酸己酯	三甲基乙酸辛酯	三甲基乙酸月桂酯
2 份	不透明	半透明	大致透明	完全透明	完全透明
4 份	半透明	大致透明	完全透明	完全透明	完全透明

从表 3 的结果了解到，醇残基的烷基的碳原子数 4 以上的三甲基乙酸酯，对隔板的亲和性，比醇残基的烷基的碳原子数 2 的三甲基乙酸酯高，因此，在与多微孔隔板接触情况下放置时，迅速地浸透到隔板的多孔结构中。这一点，关系到锂二次电池的制造工序的制造时间的缩短。即，在锂二次电池的制造工序中，将正极板、隔板、负极板构成的叠层体装到电池容器内之后，填充电解液，然后进行安装电池容器盖的操作，但是该盖的安装，必须在填充了的电解液置换掉隔板的多微孔结构内存在的空气，并充满该多微孔结构内之后进行实施。因此，通过使用在短时间内浸透到隔板的多微孔结构中的电解液，即可实现缩短锂二次电池的制造时间。

再者，本发明并不限于所记载的实施例，从发明的宗旨可容易类推的各种组合都是可能的，特别是，上述实施例的溶剂的组合并不被限定。另外，上述实施例是关于硬币电池的，但是本发明也适用于圆筒形、棱柱形的电池和叠层形的聚合物电池。

[工业适用性]

在锂二次电池的制造时，通过使用本发明的非水电解液，能够提供，电池的循环特性、电容、以及充电保存特性等的电池特性优良的、并可抑制高温使用时的电池膨胀的锂二次电池。