

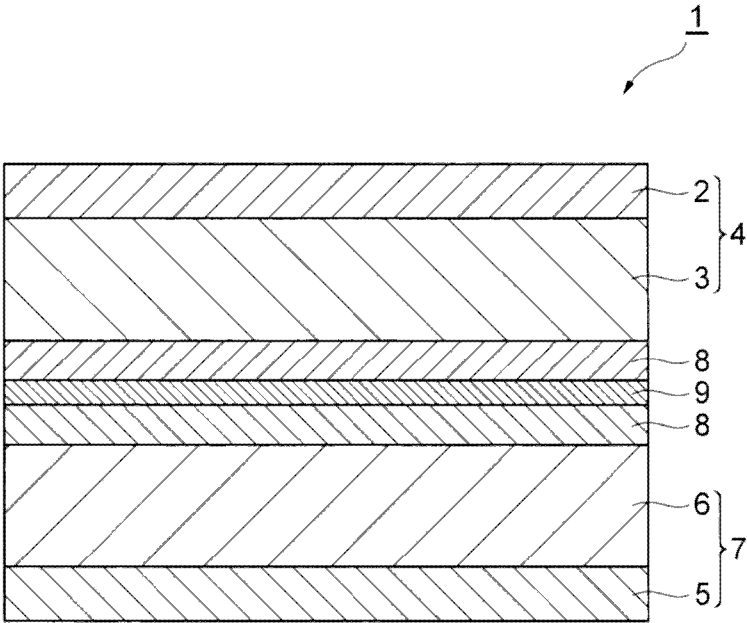


申請專利範圍項數：7 項 圖式數：1 共 30 頁



指定代表圖：

- 符號簡單說明：
- 1:非水電解液二次電池
 - 2:正極集電體
 - 3:正極活性物質層
 - 4:正極板
 - 5:負極集電體
 - 6:負極活性物質層
 - 7:負極板
 - 8:非水電解液
 - 9:間隔件



【圖 1】



I772486

【發明摘要】

【中文發明名稱】添加劑的用途及鋰離子電池

【中文】

本發明揭示一種非水電解液用添加劑，其包含下述式（1）所表示的化合物。

[化 1]



式（1）中，A 表示可經鹵素原子取代的碳數 1～3 的二價烴基，n 表示 1～5 的整數。

【指定代表圖】圖 1。

【代表圖之符號簡單說明】

1：非水電解液二次電池

2：正極集電體

3：正極活性物質層

4：正極板

5：負極集電體

6：負極活性物質層

7：負極板

8：非水電解液

9：間隔件

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 添加劑的用途及鋰離子電池

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種非水電解液用添加劑、非水電解液及蓄電裝置。

【先前技術】

【0002】 近年來，隨著對於環境問題的解決、可持續的循環型社會的實現的越發關注，正廣泛地進行以鋰離子電池為代表的非水電解液二次電池的研究。鋰離子電池由於具有高的使用電壓及能量密度，故用作筆記型個人電腦、行動電話等的電源。與鉛電池及鎳鎘電池相比，鋰離子電池具有高能量密度，因此期待實現電池的高容量化。

【0003】 但，鋰離子電池具有電池的容量伴隨充放電循環的過程而下降的問題。認為容量下降的因素在於：例如伴隨長期的充放電循環，會產生由電極反應所引起的電解液的分解、電解質於電極活性物質層中的含浸性的下降，進而產生鋰離子的嵌入（intercalation）效率的下降。

【0004】 作為抑制伴隨充放電循環的電池的容量下降的方法，正研究向電解液中放入各種添加劑的方法。添加劑通常於最初的充放電時分解，而在電極表面上形成被稱為固體電解質界面（Solid Electrolyte Interphase，SEI）的被膜。由於在最初的充放電循環中形成 SEI，故於其後的充放電中，可抑制電解液的分解消耗電力的

情況，並且鋰離子可經由 SEI 而於電極中往返。即，認為 SEI 的形成對於抑制重覆充放電循環時的二次電池的劣化，提昇電池特性、保存特性及負荷特性等發揮大的作用。

【0005】 作為電解液用添加劑，例如於專利文獻 1～專利文獻 3 中揭示環狀單磺酸酯，於專利文獻 4 中揭示含硫芳香族化合物，於專利文獻 5～專利文獻 8 中揭示二磺酸酯。另外，專利文獻 9～專利文獻 13 揭示含有環狀碳酸酯或環狀磺的電解液。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0006】 [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 2000-003724 號公報

[專利文獻 3]日本專利特開平 11-339850 號公報

[專利文獻 4]日本專利特開平 05-258753 號公報

[專利文獻 5]日本專利特開 2009-038018 號公報

[專利文獻 6]日本專利特開 2005-203341 號公報

[專利文獻 7]日本專利特開 2004-281325 號公報

[專利文獻 8]日本專利特開 2005-228631 號公報

[專利文獻 9]日本專利特開平 04-87156 號公報

[專利文獻 10]日本專利特開平 08-45545 號公報

[專利文獻 11]日本專利特開 2001-6729 號公報

[專利文獻 12]日本專利特開平 05-074486 號公報

[專利文獻 13]國際公開第 2017/043576 號手冊

[非專利文獻]

【0007】 [非專利文獻 1]Geun-Chang, Hyung-Jin kim, Seung-Il Yu, Song-Hui Jun, Jong-Wook Choi, Myung-Hwan Kim. 「電化學學會雜誌 (Journal of The Electrochemical Society)」, 147, 12, 4391 (2000)

【發明內容】

【0008】 [發明所欲解決之課題]

認為最低未佔用分子軌域 (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO) 能量低的化合物是優異的電子受體，可在非水電解液二次電池等的電極表面上形成穩定的 SEI (例如，非專利文獻 1)。

【0009】 專利文獻 1～專利文獻 8 中所揭示的現有的添加劑的若干雖然顯示低的 LUMO 能量，但於容易因水分及溫度的影響而劣化等化學穩定性的方面存在改善的餘地。例如，二磺酸酯雖顯示出低的 LUMO 能量，但對於水分的穩定性低而容易劣化，因此於長期保管的情況下，必須嚴格管理水分含量及溫度。另外，通常鋰離子電池中要求約 60℃ 的耐熱溫度，鋰離子電容器中要求約 80℃ 的耐熱溫度，因此蓄電裝置中使用的非水電解液用添加劑的高溫下的穩定性的提高為重要課題之一。

【0010】 於含有現有的添加劑的電解液的情況下，在反覆進行充放電循環而長期使用蓄電裝置時，蓄電裝置的電池特性容易降低。因此於循環特性的方面要求進一步的改善。

【0011】 專利文獻 9～專利文獻 11 中所記載的電解液利用藉由電化學性還原分解而生成於負極表面上的 SEI，可某程度地抑制不可逆的容量下降。但，由該些添加劑所形成的 SEI 雖然保護電極的性能優異，但就用以耐受長期使用的強度的方面而言並不充分。因此，存在如下問題：於蓄電裝置的使用過程中 SEI 會分解，或因在 SEI 上產生龜裂而露出負極表面，產生電解液的分解而電池特性下降。專利文獻 12 中所記載的使用碳酸仲乙酯系化合物作為添加劑的電解液具有如下問題：於碳酸仲乙酯於電極上分解時，產生以二氧化碳為代表的氣體，導致電池性能的下降。於反覆進行高溫、或長期的充放電循環時，氣體產生特別顯著。

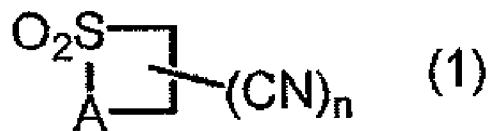
【0012】 如上所述，關於非水電解液用添加劑，就保存穩定性、維持反覆進行充放電循環時的性能的循環特性、或者抑制氣體產生的方面而言，存在進一步改善的餘地。

【0013】 因此，本發明的主要目的在於提供一種非水電解液用添加劑，其具有高的保存穩定性，並且關於蓄電裝置而言可改善循環特性及抑制氣體產生。

[解決課題之手段]

【0014】 本發明的一方面提供一種非水電解液用添加劑，其包含下述式（1）所表示的化合物。

[化 1]



式(1)中，A表示可經鹵素原子取代的碳數1~3的二價烴基。n表示1~5的整數。本說明書中所謂「可經鹵素原子取代」是指各基中所含的氫原子可被取代為鹵素原子。

【0015】 本發明的另一方面提供一種非水電解液，其含有所述非水電解液用添加劑、非水溶媒、及電解質。本發明進而亦提供一種包括所述非水電解液、正極及負極的蓄電裝置、鋰離子電池及鋰離子電容器。

[發明的效果]

【0016】 根據本發明，可提供一種具有高的保存穩定性，並且關於蓄電裝置而言可改善循環特性及抑制氣體產生的非水電解液用添加劑。另外，本發明的非水電解液用添加劑於用於非水電解液二次電池、電雙層電容器等蓄電裝置中的情況下，可於電極表面上形成穩定的固體電解質界面(SEI)而改善循環特性、充放電容量、內部電阻等電池特性。

【圖式簡單說明】

【0017】

圖1是表示作為蓄電裝置的一例的非水電解液二次電池的一實施形態的剖面圖。

【實施方式】

【0018】 以下，對本發明的若干實施形態進行詳細說明。其中，本發明並不限定於以下的實施形態。

【0019】 一實施形態的非水電解液用添加劑包含一種或兩種以上的下述式（1）所表示的化合物。

[化 2]



式（1）中，A 表示可經鹵素原子取代的碳數 1～3 的二價烴基。n 表示 1～5 的整數。即，式（1）的化合物具有包含磺醯基（ $-\text{S}(=\text{O})_2-$ ）、伸乙基（ $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ）及 A 的 4 員環～6 員環的環狀基，以及鍵結於該環狀基的 n 個腈基。n 亦可為 1～4 或 1～3 的整數。腈基只要鍵結於環狀基中構成 A 的烴基或伸乙基的任意的碳原子即可。2 個腈基亦可鍵結於 1 個碳原子。

【0020】 式（1）的化合物顯示出低的 LUMO 能量，故容易接受電化學性還原。因此，含有該些化合物作為非水電解液用添加劑的非水電解液於用於非水電解液二次電池等蓄電裝置中時，可於電極表面上形成穩定的 SEI 而改善循環特性、充放電容量、內部電阻等電池特性。另外，式（1）的化合物對於水分及溫度變化而穩定，因此包含該些化合物的非水電解液用添加劑及非水電解液可長期於室溫下進行保存。

【0021】 式(1)所表示的化合物的最低未佔用分子軌域(LUMO)能量可為-3.0 eV 以上，且可為 0.0 eV 以下。若 LUMO 能量為-3.0 eV 以上，則化合物不會過剩分解，結果有時不易形成顯示出高電阻的 SEI。若 LUMO 能量為 0.0 eV 以下，則可於負極表面上更容易地形成更穩定的 SEI。就同樣的觀點而言，LUMO 能量可為-2.0 eV 以上，且可為-0.1 eV 以下。若為式(1)所定義的化合物的範圍內，則本領域技術人員可於無過度的試誤的情況下發現顯示出該些數值範圍內的 LUMO 能量的化合物。

【0022】 本說明書中，「最低未佔用分子軌域(LUMO)能量」是組合作為半經驗分子軌域計算法的 PM3 與作為密度泛函數法的 B3LYP 法而算出的值。具體而言，LUMO 能量可使用高斯(Gaussian) 03 (修改版本(Revision) B.03、美國高斯公司製造的軟體)而算出。

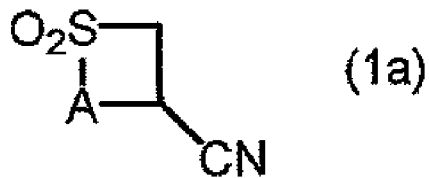
【0023】 式(1)中的 A 亦可為經鹵素原子取代的碳數 1~3 的伸烷基。A 中所含的烴基(特別是伸烷基)的碳數亦可為 1~3、或者 2 或 3。作為 A 的具體例，可列舉： $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CFHCH}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、及 $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。

【0024】 作為所述鹵素原子，例如可列舉：碘原子、溴原子、氟原子。就電池電阻變得更小的觀點而言，鹵素原子可選擇氟原子。

【0025】 式(1)的化合物亦可為下述式(1a)所表示的化合物。式(1a)所表示的化合物顯示出特別低的 LUMO 能量，存在發揮更優異的離子傳導度的傾向。式(1a)中的 A 與式(1)中的 A

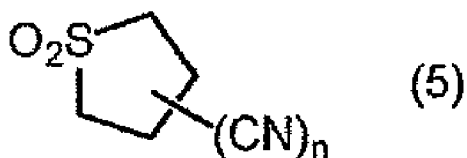
為相同含義。

[化 3]



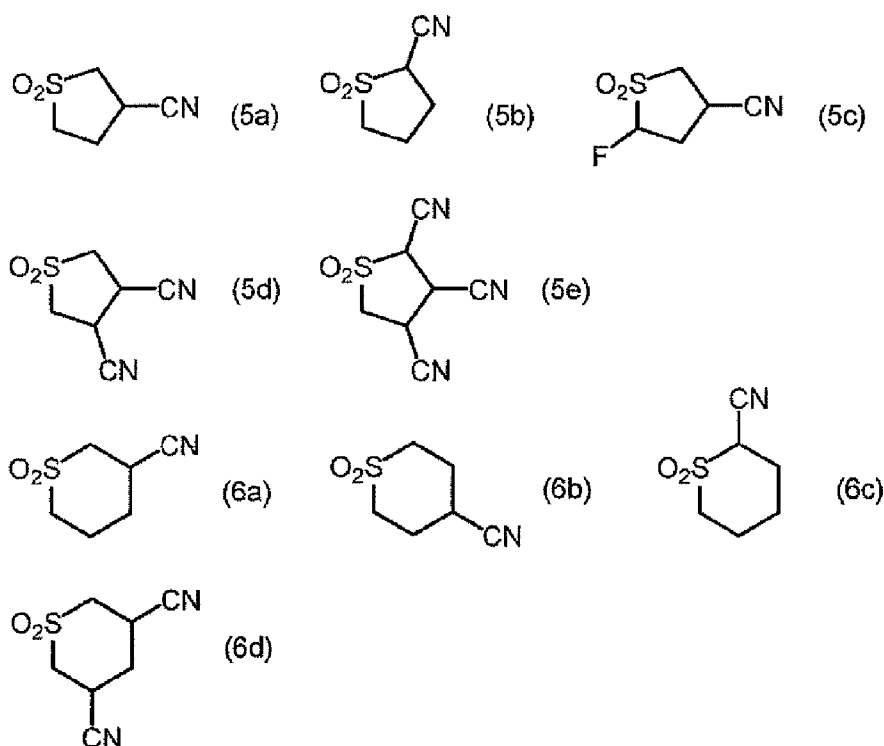
【0026】 就電池電阻容易變得更低的觀點而言，式（1）的化合物亦可為下述式（5）所表示的化合物。式（5）中的 n 表示 1~4 的整數，亦可為 1~3 的整數。式（5）中，亦可如式（1a）般，將磺醯基設為 1 位而使 1 個腈基鍵結於 3 位的碳原子。

[化 4]



【0027】 非水電解液用添加劑亦可包含下述式（5a）、式（5b）、式（5c）、式（5d）、式（5e）、式（6a）、式（6b）、式（6c）或式（6d）所表示的化合物中的至少一種化合物作為式（1）所表示的化合物。該些中可特別選擇式（5a）的化合物。

【0028】 [化 5]



【0029】 式（1）所表示的化合物可使用能夠獲取的原料，並組合通常的反應來合成。例如，作為具體例之一的式（5a）的化合物可利用使氰化鉀等金屬氰化物或丙酮氰醇等氰化劑與環丁烯砜進行反應的方法來合成。

【0030】 以下示出製造式（5a）的化合物的情況下的具體例。首先，使 3-環丁烯砜與三乙胺溶解於異丙醇等有機溶媒中，向所獲得的反應液中滴加丙酮氰醇，於室溫下將反應液攪拌 2 小時。其後，將水放入至所獲得的反應物中後進行分液，並將油層濃縮，藉此可獲得目標化合物。

式（1）中的 A 為經鹵素原子取代的碳數 1~3 的伸烷基的化合物可藉由使利用所述製造方法而獲得的化合物與 N-氟-N'-(氯甲基)-三乙二胺雙(四氟硼酸酯)等氟化劑進行反應來製造。

【0031】 一實施形態的非水電解液用添加劑除式(1)的化合物以外，亦可包含可有助於 SEI 形成的化合物等其他通常的成分。或者亦可僅將式(1)的化合物用作非水電解液用添加劑。作為其他通常的成分，例如可列舉：碳酸亞乙烯酯(vinylene carbonate, VC)、氟代碳酸仲乙酯(fluoroethylene carbonate, FEC)、1,3-丙烷磺內酯(1,3-propane sultone, PS)、負極保護劑、正極保護劑、阻燃劑、及過充電防止劑。

【0032】 一實施形態的非水電解液含有所述實施形態的非水電解液用添加劑、非水溶媒、及電解質。以非水電解液的總質量為基準，該非水電解液中的非水電解液用添加劑(或式(1)的化合物)的含量可為 0.005 質量%以上，且可為 10 質量%以下。若該含量為 0.005 質量%以上，則藉由電極表面的電化學反應而容易充分地形成穩定的 SEI。若該含量為 10 質量%以下，則可使非水電解液用添加劑容易地溶解於非水溶媒中。另外，藉由使非水電解液用添加劑的含量不過度地增多，可抑制非水電解液的黏度上昇，容易確保離子的遷移率。若離子的遷移率未得到充分確保，則無法充分確保非水電解液的導電性等，存在對蓄電裝置的充放電特性等造成阻礙的顧慮。就同樣的觀點而言，非水電解液用添加劑(或式(1)的化合物)的含量可為 0.01 質量%以上，亦可為 0.1 質量%以上，抑或可為 0.5 質量%以上。就同樣的觀點而言，非水電解液用添加劑(或式(1)的化合物)的含量可為 5 質量%以下，亦可為 2.0 質量%以下。

【0033】 非水電解液亦可包含形成 SEI 的兩種以上的化合物。所述情況下，以非水電解液的總質量為基準，該些的合計含量可為 0.005 質量%以上，且可為 10 質量%以下。作為形成 SEI 的其他化合物，例如可列舉 VC、FEC、及 PS。

【0034】 就將所獲得的非水電解液的黏度抑制得低等觀點而言，所述非水溶媒可選擇非質子性溶媒。非質子性溶媒可為選自由環狀碳酸酯、鏈狀碳酸酯、脂肪族羧酸酯、內酯、內醯胺、環狀醚、鏈狀醚、砜、腈、及該些的鹵素衍生物所組成的群組中的至少一種。其中，非質子性溶媒可選擇環狀碳酸酯或鏈狀碳酸酯，亦可選擇環狀碳酸酯及鏈狀碳酸酯的組合。

【0035】 作為所述環狀碳酸酯，例如可列舉：碳酸伸乙酯、碳酸伸丙酯、碳酸伸丁酯。作為所述鏈狀碳酸酯，例如可列舉：碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸乙基甲酯。作為所述脂肪族羧酸酯，例如可列舉：乙酸甲酯、乙酸乙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丁酸甲酯、異丁酸甲酯、三甲基乙酸甲酯。作為所述內酯，例如可列舉 γ -丁內酯。作為所述內醯胺，例如可列舉 ϵ -己內醯胺、N-甲基吡咯啉酮。作為所述環狀醚，例如可列舉：四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃、四氫吡喃、1,3-二氧雜環戊烷。作為所述鏈狀醚，例如可列舉 1,2-二乙氧基乙烷、乙氧基甲氧基乙烷。作為砜，例如可列舉環丁砜。作為所述腈，例如可列舉乙腈。作為所述鹵素衍生物，例如可列舉：4-氟-1,3-二氧雜環戊烷-2-酮、4-氯-1,3-二氧雜環戊烷-2-酮、4,5-二氟-1,3-二氧雜環戊烷-2-酮。該些非水溶媒可單獨

使用，亦可組合使用兩種以上。該些非水溶媒例如特別適於鋰離子電池等非水電解液二次電池、鋰離子電容器等電雙層電容器的用途。

【0036】 構成非水電解液的電解質可為成為鋰離子的離子源的鋰鹽。其中，電解質可為選自由 LiAlCl_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、及 LiSbF_6 所組成的群組中的至少一種。就解離度高，可提高電解液的離子傳導度，進而具有藉由耐氧化還原特性來抑制因長期使用所引起的蓄電裝置的性能劣化的作用等觀點而言，可選擇 LiBF_4 、 LiPF_6 或該些的組合作為電解質。該些電解質可單獨使用，亦可組合使用兩種以上。 LiBF_4 及 LiPF_6 可作為非水溶媒而與環狀碳酸酯及鏈狀碳酸酯的各一種以上進行組合。特別是可將作為電解質的 LiBF_4 、 LiPF_6 或該些兩者與作為非水溶媒的碳酸仲乙酯及碳酸二乙酯組合。

【0037】 非水電解液中的電解質的濃度可為 0.1 mol/L 以上，且可為 2.0 mol/L 以下。若電解質的濃度為 0.1 mol/L 以上，則容易充分地確保非水電解液的導電性等。結果容易獲得蓄電裝置的穩定的放電特性及充電特性。若電解質的濃度為 2.0 mol/L 以下，則可抑制非水電解液的黏度上昇，特別容易確保離子的遷移率。若離子的遷移率未得到充分確保，則無法充分確保電解液的導電性等，存在對蓄電裝置的充放電特性等造成阻礙的可能性。就同樣的觀點而言，電解質的濃度可為 0.5 mol/L 以上，且可為 1.5 mol/L 以下。

【0038】 本實施形態的蓄電裝置主要包括所述非水電解液、及正極及負極。蓄電裝置的具體例包含非水電解液二次電池（鋰離子電池等）以及電雙層電容器（鋰離子電容器等）。本實施形態的非水電解液於鋰離子電池及鋰離子電容器的用途中特別有效。

【0039】 圖 1 是示意性地表示作為蓄電裝置的一例的非水電解液二次電池的一實施形態的剖面圖。圖 1 中所示的非水電解液二次電池 1 包括：正極板 4（正極）、與正極板 4 相向的負極板 7（負極）、配置於正極板 4 與負極板 7 之間的非水電解液 8、以及設於非水電解液 8 中的間隔件 9。正極板 4 具有正極集電體 2 以及設於正極集電體 2 的非水電解液 8 側的面上的正極活性物質層 3。負極板 7 具有負極集電體 5 以及設於負極集電體 5 的非水電解液 8 側的面上的負極活性物質層 6。非水電解液 8 可為所述實施形態的非水電解液。

【0040】 正極集電體 2 及負極集電體 5 例如可為包含鋁、銅、鎳、不鏽鋼等金屬的金屬箔。

【0041】 正極活性物質層 3 包含正極活性物質。正極活性物質可為含鋰的複合氧化物。含鋰的複合氧化物的具體例包含 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 LiFePO_4 、及 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$ （ x 、 y 、 z 為 0~3 的整數或分數， M 表示 Fe 、 Mn 或 Si ）所表示的化合物。 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$ 所表示的化合物例如亦可為 LiCoO_2 或 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 。

【0042】 負極活性物質層 6 包含負極活性物質。負極活性物質可為例如可吸留、釋放鋰的材料。此種材料的具體例包含石墨及非

晶質碳等碳材料、氧化銦、氧化矽、氧化錫、氧化鋅及氧化鋰等氧化物材料。負極活性物質亦可為鋰金屬、或可與鋰形成合金的金屬材料。可與鋰形成合金的金屬的具體例包含 Cu、Sn、Si、Co、Mn、Fe、Sb、及 Ag。亦可使用包含含有該些金屬與鋰的二元或三元的合金來作為負極活性物質。該些負極活性物質可單獨使用，亦可組合使用兩種以上。

【0043】 間隔件 9 例如可為包含聚乙烯、聚丙烯、氟樹脂等的多孔質膜。

[實施例]

【0044】 以下，列舉實施例來對本發明進行更具體的說明。其中，本發明並不限定於該些實施例。

【0045】 1.非水電解液的製備

(實施例 1)

將碳酸仲乙酯(ethylene carbonate, EC)與碳酸二乙酯(diethyl carbonate, DEC)以 EC:DEC=30:70 的體積比加以混合而獲得混合非水溶媒。於所獲得的混合非水溶媒中，以成為 1.0 mol/L 的濃度的方式溶解作為電解質的 LiPF_6 。於所獲得的溶液中以相對於溶液總質量的含有比例成為 0.5 質量%的方式添加作為非水電解液用添加劑的表 1 所示的化合物 (5a)，從而製備非水電解液。

【0046】 (實施例 2)

除將化合物 (5a) 的含有比例設為 1.0 質量%以外，與實施例 1 同樣地進行來製備非水電解液。

【0047】（實施例 3）

除代替化合物（5a）而使用表 1 所示的化合物（5b）以外，
與實施例 2 同樣地進行來製備非水電解液。

【0048】（實施例 4）

除代替化合物（5a）而使用表 1 所示的化合物（5c）以外，
與實施例 2 同樣地進行來製備非水電解液。

【0049】（實施例 5）

除代替化合物（5a）而使用表 1 所示的化合物（5d）以外，
與實施例 2 同樣地進行來製備非水電解液。

【0050】（實施例 6）

除代替化合物（5a）而使用表 1 所示的化合物（6a）以外，
與實施例 2 同樣地進行來製備非水電解液。

【0051】（實施例 7）

除代替化合物（5a）而使用表 1 所示的化合物（6b）以外，
與實施例 2 同樣地進行來製備非水電解液。

【0052】（實施例 8）

除代替化合物（5a）而使用表 1 所示的化合物（6c）以外，
與實施例 2 同樣地進行來製備非水電解液。

【0053】（比較例 1）

除不添加化合物（5a）以外，與實施例 1 同樣地進行來製備
非水電解液。

【0054】（比較例 2）

除代替化合物（5a）而使用 1,3-丙烷磺內酯（PS）[岸田化學（Kishida Chemical）股份有限公司製造]以外，與實施例 2 同樣地進行來製備非水電解液。

【0055】 （比較例 3）

除代替化合物（5a）而使用碳酸亞乙烯酯（VC）[岸田化學（Kishida Chemical）股份有限公司製造]以外，與實施例 2 同樣地進行來製備非水電解液。

【0056】 （比較例 4）

除將 VC 的含有比例設為 2.0 質量%以外，與比較例 3 同樣地進行來製備非水電解液。

【0057】 （比較例 5）

除代替化合物（5a）而使用氟代碳酸仲乙酯（FEC）[岸田化學（Kishida Chemical）股份有限公司製造]以外，與實施例 2 同樣地進行來製備非水電解液。

【0058】 （比較例 6）

除將 FEC 的含有比例設為 2.0 質量%以外，與比較例 5 同樣地進行來製備非水電解液。

【0059】 （比較例 7）

除代替化合物（5a）而使用環丁砜（住友精化股份有限公司製造）以外，與實施例 2 同樣地進行來製備非水電解液。

【0060】 （比較例 8）

甲烷磺酸 1,1-二氧代四氫-1-噻吩-3-基酯（化合物 A）的合成

於配備有攪拌機、冷卻管、溫度計及滴加漏斗的 500 mL 容量的四口燒瓶中放入羥基環丁砜 27.2 g (0.20 莫耳)、吡啶 34.5 g (0.44 莫耳) 來製備混合溶液。將混合溶液的溫度維持為 0°C，並花費 20 分鐘向該混合溶液中滴加甲磺醯氯 25.1 g (0.44 莫耳)。繼而，維持為相同溫度並將混合溶液攪拌 3 小時。

其次，對混合溶液進行過濾並向濾液中添加 50.0 g 的乙腈。向其中進而滴加 200.0 g 的水來使結晶析出。藉由過濾取出結晶，使所獲得的結晶進行乾燥，藉此獲取化合物 A (35.5 g、0.17 莫耳)。化合物 A 的產率相對於羥基環丁砜而為 82.9%。

非水電解液的製備

除代替化合物 (5a) 而使用化合物 A 以外，與實施例 2 同樣地進行來製備非水電解液。

【0061】 (比較例 9)

苯磺酸 1,1-二氧代四氫-1-噻吩-3-基酯 (化合物 B) 的合成

除代替甲磺醯氯而使用苯磺醯氯 38.8 g (0.44 莫耳) 以外，與比較例 8 同樣地進行來獲取化合物 B (44.2 g、0.16 莫耳)。

非水電解液的製備

除代替化合物 (5a) 而使用化合物 B 以外，與實施例 2 同樣地進行來製備非水電解液。

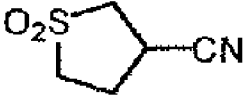
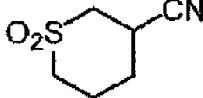
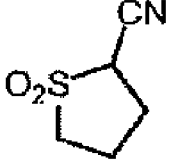
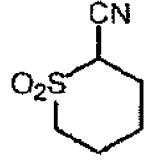
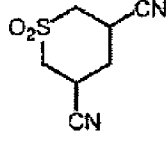
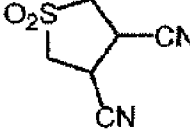
【0062】 2.化合物的評價

(LUMO 能量)

利用高斯 (Gaussian) 03 軟體，藉由半經驗分子軌域計算而

求出實施例中使用的化合物的最低未佔用分子軌域（LUMO）能量。將算出的 LUMO 能量示於表 1 中。

【0063】 [表 1]

化合物	結構式	LUMO 能量 (eV)	化合物	結構式	LUMO 能量 (eV)
5a		-0.49	6a		-0.46
5b		-0.55	6b		-0.51
5c		-0.69	6c		-0.54
5d		-0.62			

【0064】 （穩定性）

將實施例中使用的化合物以及比較例 5 及比較例 6 中使用的 FEC 供至在溫度 40℃±2℃、濕度 75%±5%的恆溫恆濕環境下放置 90 天的保存試驗。測定保存試驗前後的各非水電解液用添加劑的氫譜核磁共振光譜（¹H-nuclear magnetic resonance，¹H-NMR），利用以下的基準來評價各化合物的穩定性。表 2 表示穩定性的評價結果。

- A：於保存試驗前後不存在 ¹H-NMR 光譜的峰值變化。
- B：於保存試驗前後確認到 ¹H-NMR 光譜的略微的峰值變化。
- C：於保存試驗前後確認到 ¹H-NMR 光譜的明顯的峰值變化。

【0065】 [表 2]

添加劑	穩定性
化合物 5a	A
化合物 5b	A
化合物 5c	A
化合物 5d	A
化合物 6a	A
化合物 6b	A
化合物 6c	A
FEC	C

【0066】 如表 2 所示，認為比較例 5、比較例 6 中使用的 FEC 部分水解，穩定性差。另一方面，實施例中使用的化合物（5a）～化合物（5d）及化合物（6a）～化合物（6c）中於 ¹H-NMR 光譜的峰值上未看到變化，穩定性優異。

【0067】 3.非水電解液二次電池的製作

對作為正極活性物質的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、及作為導電性賦予劑的碳黑進行乾式混合。將所獲得的混合物均勻地分散於溶解有作為黏合劑的聚偏二氟乙烯（PVDF）的 N-甲基-2-吡咯啉酮（N-methyl-2-pyrrolidone，NMP）中，製作漿料。將所獲得的漿料塗佈於鋁金屬箔（方型，厚度 20 μm）的兩面。將塗膜乾燥並去除 NMP 後，將整體進行壓製，獲得具有作為正極集電體的鋁金屬箔、以及形成於該鋁金屬箔的兩面上的正極活性物質層的正極片。所獲得的正極片的正極活性物質層中的固體成分比率以質量比計設為正極活性物質：導電性賦予劑：PVDF=92：4：4。

作為負極片，使用市售的石墨塗佈電極片（寶泉公司製造，商品名：電極片負極單層）。

於實施例及比較例中所獲得的各非水電解液中，依序積層負極片、聚乙烯製間隔件、正極片、聚乙烯製間隔件及負極片而製作電池元件。將該電池元件以正極片及負極片的端部自袋中突出的方式，插入至由具有鋁（厚度 40 μm）以及被覆其兩面的樹脂層的層壓膜所形成的袋中。繼而，將實施例及比較例中所獲得的各非水電解液注入至袋內。對袋進行真空密封，進而為了提高電極間的密接性，用玻璃板夾持袋而進行加壓，從而獲得片狀的非水電解液二次電池。

【0068】 4.非水電解液二次電池的評價

（放電容量維持率及內部電阻比）

對於所獲得的非水電解液二次電池，於 25℃ 下，將充電速率設為 0.3 C、將放電速率設為 0.3 C、將充電終止電壓設為 4.2 V、及將放電終止電壓設為 2.5 V 而進行充放電循環試驗。將 200 循環後的放電容量維持率（%）及 200 循環後的內部電阻比示於表 3 中。

所謂 200 循環後的「放電容量維持率（%）」是 200 循環試驗後的放電容量（mAh）相對於 10 循環試驗後的放電容量（mAh）的比例（百分率）。所謂 200 循環後的「內部電阻比」是以相對值來表示將循環試驗前的電阻設為 1 時的、200 循環試驗後的電阻的值。

【0069】 [表 3]

	電解質	溶媒	添加劑	放電容量維持率	內部電阻比
--	-----	----	-----	---------	-------

				(%)	
實施例 1	LiPF ₆ 1.0 mol/L	EC/DEC (30/70) vol%	化合物 5a 0.5 質量%	82	1.52
實施例 2	LiPF ₆ 1.0 mol/L	EC/DEC (30/70) vol%	化合物 5a 1.0 質量%	87	1.44
實施例 3	LiPF ₆ 1.0 mol/L	EC/DEC (30/70) vol%	化合物 5b 1.0 質量%	84	1.51
實施例 4	LiPF ₆ 1.0 mol/L	EC/DEC (30/70) vol%	化合物 5c 1.0 質量%	90	1.48
實施例 5	LiPF ₆ 1.0 mol/L	EC/DEC (30/70) vol%	化合物 5d 1.0 質量%	88	1.52
實施例 6	LiPF ₆ 1.0 mol/L	EC/DEC (30/70) vol%	化合物 6a 1.0 質量%	85	1.56
實施例 7	LiPF ₆ 1.0 mol/L	EC/DEC (30/70) vol%	化合物 6b 1.0 質量%	88	1.49
實施例 8	LiPF ₆ 1.0 mol/L	EC/DEC (30/70) vol%	化合物 6c 1.0 質量%	86	1.48
比較例 1	LiPF ₆ 1.0 mol/L	EC/DEC (30/70) vol%	無	68	1.83
比較例 2	LiPF ₆ 1.0 mol/L	EC/DEC (30/70) vol%	PS 1.0 質量%	71	1.68
比較例 3	LiPF ₆ 1.0 mol/L	EC/DEC (30/70) vol%	VC 1.0 質量%	78	1.59
比較例 4	LiPF ₆ 1.0 mol/L	EC/DEC (30/70) vol%	VC 2.0 質量%	77	1.67
比較例 5	LiPF ₆ 1.0 mol/L	EC/DEC (30/70) vol%	FEC 1.0 質量%	84	1.66
比較例 6	LiPF ₆ 1.0 mol/L	EC/DEC (30/70) vol%	FEC 2.0 質量%	85	1.67
比較例 7	LiPF ₆ 1.0 mol/L	EC/DEC (30/70) vol%	環丁砜 1.0 質量%	76	1.77
比較例 8	LiPF ₆ 1.0 mol/L	EC/DEC (30/70) vol%	化合物 A 1.0 質量%	87	1.46
比較例 9	LiPF ₆ 1.0 mol/L	EC/DEC (30/70) vol%	化合物 B 1.0 質量%	84	1.49

【0070】（氣體產生量的測定）

與循環試驗中使用的電池分開地準備包含實施例及比較例的各電解液的相同構成的非水電解液二次電池。將該電池於 25℃ 下，以相當於 0.2 C 的電流充電至 4.2 V 後，以相當於 0.2 C 的電

流放電至 3 V 為止，進行 3 循環該操作而使電池穩定。繼而，將充電速率設為 0.3 C 而再次對電池進行充電至 4.2 V 後，於 60℃、168 小時的高溫下保存電池。其後，冷卻至室溫，利用阿基米德法（Archimedes method）來測定電池的體積，根據保存前後的體積變化來求出氣體產生量。將結果示於表 4 中。

【0071】 [表 4]

	電解質	溶媒	添加劑	氣體產生量 (cm ³)
實施例 2	LiPF ₆ 1.0 mol/L	EC/DEC (30/70) vol%	化合物 5a 1.0 質量%	0.32
實施例 3	LiPF ₆ 1.0 mol/L	EC/DEC (30/70) vol%	化合物 5b 1.0 質量%	0.39
實施例 4	LiPF ₆ 1.0 mol/L	EC/DEC (30/70) vol%	化合物 5c 1.0 質量%	0.41
實施例 5	LiPF ₆ 1.0 mol/L	EC/DEC (30/70) vol%	化合物 5d 1.0 質量%	0.36
實施例 6	LiPF ₆ 1.0 mol/L	EC/DEC (30/70) vol%	化合物 6a 1.0 質量%	0.39
實施例 7	LiPF ₆ 1.0 mol/L	EC/DEC (30/70) vol%	化合物 6b 1.0 質量%	0.41
實施例 8	LiPF ₆ 1.0 mol/L	EC/DEC (30/70) vol%	化合物 6c 1.0 質量%	0.37
比較例 1	LiPF ₆ 1.0 mol/L	EC/DEC (30/70) vol%	無	0.54
比較例 3	LiPF ₆ 1.0 mol/L	EC/DEC (30/70) vol%	VC 1.0 質量%	0.58
比較例 5	LiPF ₆ 1.0 mol/L	EC/DEC (30/70) vol%	FEC 1.0 質量%	0.59
比較例 8	LiPF ₆ 1.0 mol/L	EC/DEC (30/70) vol%	化合物 A 1.0 質量%	0.37
比較例 9	LiPF ₆ 1.0 mol/L	EC/DEC (30/70) vol%	化合物 B 1.0 質量%	0.38

【0072】 （保存後恢復容量）

與循環試驗、氣體產生試驗中使用的電池分開地準備包含實

施例及比較例的各電解液的相同構成的非水電解液二次電池。將該電池充電至 4.2 V 為止。將充電的電池於 75℃ 下保存 72 小時，再次充電至 4.2 V 為止。花費合計 216 小時進行 3 循環的該操作。其後，測定非水電解液二次電池的放電容量，並將所述值設為保存後恢復容量。將結果示於表 5 中。

【0073】 [表 5]

	電解質	溶媒	添加劑	保存後恢復容量 (mAh)
實施例 2	LiPF ₆ 1.0 mol/L	EC/DEC (30/70) vol%	化合物 5a 1.0 質量%	304
實施例 3	LiPF ₆ 1.0 mol/L	EC/DEC (30/70) vol%	化合物 5b 1.0 質量%	299
實施例 4	LiPF ₆ 1.0 mol/L	EC/DEC (30/70) vol%	化合物 5c 1.0 質量%	302
實施例 5	LiPF ₆ 1.0 mol/L	EC/DEC (30/70) vol%	化合物 5d 1.0 質量%	305
實施例 6	LiPF ₆ 1.0 mol/L	EC/DEC (30/70) vol%	化合物 6a 1.0 質量%	302
實施例 7	LiPF ₆ 1.0 mol/L	EC/DEC (30/70) vol%	化合物 6b 1.0 質量%	298
實施例 8	LiPF ₆ 1.0 mol/L	EC/DEC (30/70) vol%	化合物 6c 1.0 質量%	300
比較例 1	LiPF ₆ 1.0 mol/L	EC/DEC (30/70) vol%	無 1.0 質量%	279
比較例 2	LiPF ₆ 1.0 mol/L	EC/DEC (30/70) vol%	PS 1.0 質量%	278
比較例 3	LiPF ₆ 1.0 mol/L	EC/DEC (30/70) vol%	VC 1.0 質量%	284
比較例 8	LiPF ₆ 1.0 mol/L	EC/DEC (30/70) vol%	化合物 A 1.0 質量%	292
比較例 9	LiPF ₆ 1.0 mol/L	EC/DEC (30/70) vol%	化合物 B 1.0 質量%	286

【符號說明】

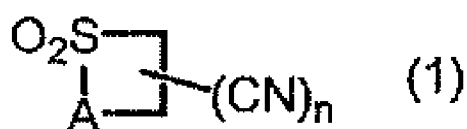
【0074】

1：非水電解液二次電池

- 2：正極集電體
- 3：正極活性物質層
- 4：正極板
- 5：負極集電體
- 6：負極活性物質層
- 7：負極板
- 8：非水電解液
- 9：間隔件

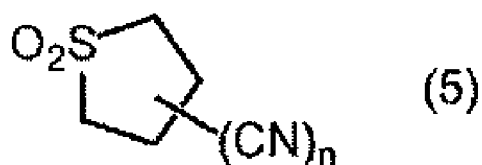
【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種添加劑的用途，所述添加劑包含下述式（1）所表示的化合物，且用於鋰離子電池的非水電解液，



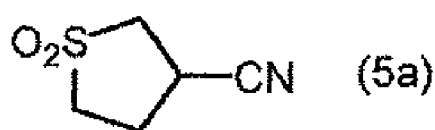
[式（1）中，A 表示可經鹵素原子取代的碳數 1~3 的二價烴基，n 表示 1~5 的整數]。

【第2項】 如申請專利範圍第 1 項所述的添加劑的用途，其中式（1）所表示的所述化合物為下述式（5）所表示的化合物，



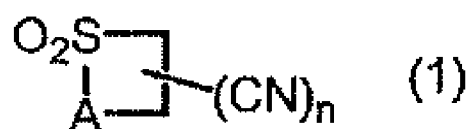
[式（5）中，n 表示 1~4 的整數]。

【第3項】 如申請專利範圍第 2 項所述的添加劑的用途，其中式（1）所表示的所述化合物為下述式（5a）所表示的化合物，



【第4項】 一種鋰離子電池，其包括非水電解液、正極及負極，

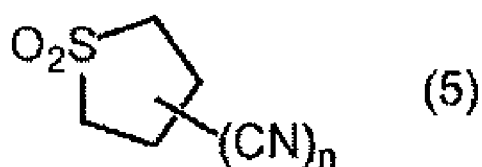
所述非水電解液含有包含下述式（1）所表示的化合物的添加劑、非水溶媒、及電解質，



[式（1）中，A 表示可經鹵素原子取代的碳數 1~3 的二價烴基，n 表示 1~5 的整數]；

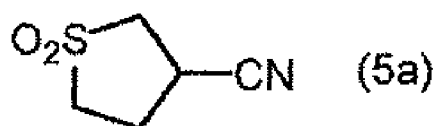
所述電解質包含鋰鹽。

【第5項】 如申請專利範圍第 4 項所述的鋰離子電池，其中式（1）所表示的所述化合物為下述式（5）所表示的化合物，



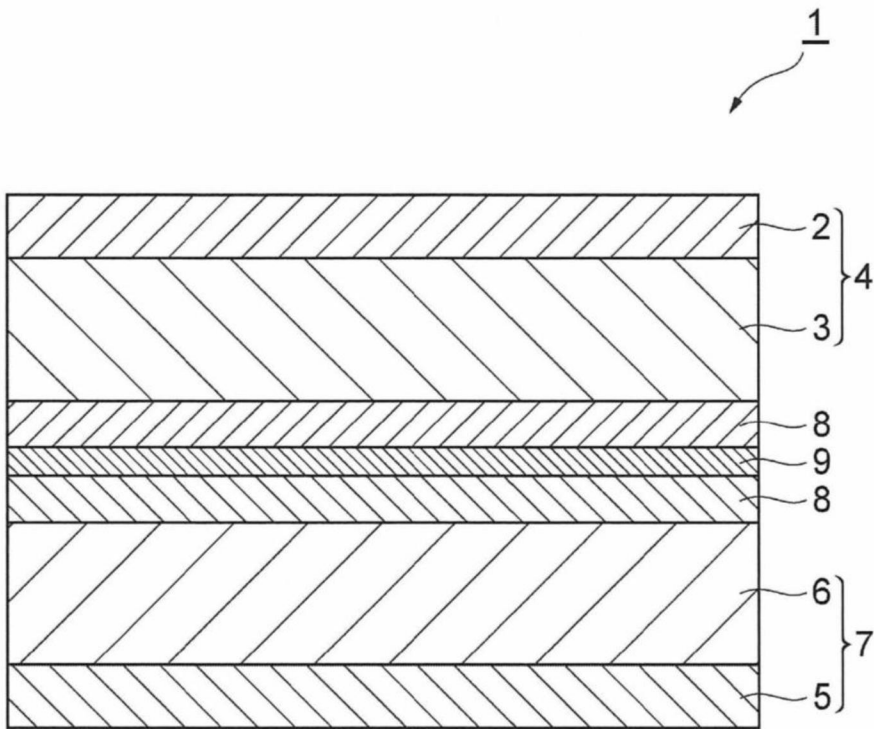
[式（5）中，n 表示 1~4 的整數]。

【第6項】 如申請專利範圍第 5 項所述的鋰離子電池，其中式（1）所表示的所述化合物為下述式（5a）所表示的化合物，



【第7項】 如申請專利範圍第4項至第6項中任一項所述的鋰離子電池，其中所述非水溶媒包含環狀碳酸酯及鏈狀碳酸酯。

【發明圖式】



【圖 1】