



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I877109 B

(45)公告日：中華民國 114 (2025) 年 03 月 21 日

(21)申請案號：108112076

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 04 月 08 日

(51)Int. Cl. : *H01M10/0567(2010.01)**H01M10/0525(2010.01)*

(30)優先權：2018/04/09 日本

2018-074781

(71)申請人：日商日產化學股份有限公司 (日本) NISSAN CHEMICAL CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：柴野佑紀 SHIBANO, YUKI (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW I252846B

審查人員：林偉

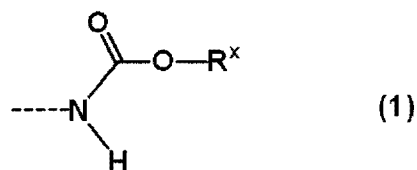
申請專利範圍項數：16 項 圖式數：0 共 35 頁

(54)名稱

非水電解液用添加劑、非水電解液及鋰離子二次電池

(57)摘要

本發明係提供一種非水電解液用添加劑，其係由具有至少 1 個芳香環，且不具有胺基之化合物，該化合物的芳香環的碳原子所鍵結之氫原子之至少 1 個為被下述式(1)表示之基取代的化合物所成，及使用前述非水電解液用添加劑之鋰離子二次電池，



(式中， R^x 為可被取代之碳數 1~60 之 1 價脂肪族烴基、可被取代之碳數 6~60 之 1 價芳香族烴基、或可被取代之碳數 2~60 之 1 價含雜環之基，虛線為鍵結鍵)。



I877109

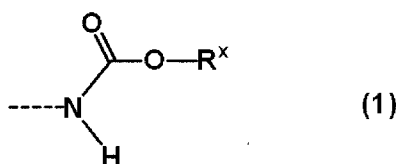
【發明摘要】

【中文發明名稱】

非水電解液用添加劑、非水電解液及鋰離子二次電池

【中文】

本發明係提供一種非水電解液用添加劑，其係由具有至少1個芳香環，且不具有胺基之化合物，該化合物的芳香環的碳原子所鍵結之氫原子之至少1個為被下述式(1)表示之基取代的化合物所成，及使用前述非水電解液用添加劑之鋰離子二次電池，



(式中， R^x 為可被取代之碳數1~60之1價脂肪族烴基、可被取代之碳數6~60之1價芳香族烴基、或可被取代之碳數2~60之1價含雜環之基，虛線為鍵結鍵)。

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

非水電解液用添加劑、非水電解液及鋰離子二次電池

【技術領域】

【0001】本發明係有關非水電解液用添加劑、非水電解液、及鋰離子二次電池。

【先前技術】

【0002】伴隨智慧型手機、數位相機、攜帶式遊戲機等之攜帶式電子機器小型輕量化或高機能化之需求，近年積極地開發高性能電池，可重複充電使用之二次電池的需求大幅提高。其中，鋰離子二次電池由具有高能量密度、高電壓，而且，充放電時沒有記憶效應等來看，為目前最積極開發的二次電池。又，因為近年對於環境問題的配套措施積極開發電動汽車，而對於作為動力來源之鋰離子二次電池，要求更高性能。

【0003】對於適合如電動汽車或插電式混合動力車(plug-in hybrid car)之環境的車電源，及更大型之能量儲存用蓄電系統等的基礎設備，應用二次電池時，要求提高性能，同時要求目前為止以上之高可靠性與安全性。但是若為了提高電池的性能，而進行電池之高能量密度化或高輸出化，則必然地，電池之異常加熱時或短路時等的狀況下，容易產生電池的熱失控，而有降低安全性的傾向。

【0004】鋰離子二次電池具有在容器內收納可吸收、釋放鋰的正極及負極與、介於此等之間的分隔件，其中充滿電解液(鋰離子聚合物二次電池時，取代液狀電解液而為凝膠狀或全固體型的電解質)的構造。作為正極活物質使用 LiCoO_2 等之鋰複合氧化物，作為負極活物質使用石墨等之碳材料。這種鋰離子二次電池，一般係以作動電壓 $2.5\sim 4.2\text{V}$ 來使用。

【0005】如前述，鋰離子二次電池之應用範圍持續擴大，以進一步提高性能為目的，而檢討使充電電壓高於 4.2V ，將正極活物質進行高能量密度化。

【0006】但是因充電電壓進行高電壓化時，則特別是高溫下之正極的表面附近與電解液的反應被加速等之重要原因，如電池之內部短路時之異常的狀況下，變得容易產生電池的熱失控，而顯著降低電池之安全性。

【0007】雖進行各種嘗試提高鋰離子二次電池短路的安全性。例如，專利文獻1或2中，在電解液中添加磷系的材料，專利文獻3或4中在電解液中添加離子液體，藉由使電解液進行難燃化，嘗試提高電池的安全性。但是僅此等之材料時，因離子導電性低，電池性能降低，故必須與一般在鋰離子二次電池作為主溶劑使用之碳酸酯系溶劑併用。此等碳酸酯系溶劑為可燃性，故為了將非水電解液進行難燃化時，必須大量地添加磷系之材料或離子液體，結果相較於僅使用碳酸酯系溶劑的情形，電池性能更惡化，且成本也昇高。

【0008】因此，為了克服以往有機電解質與添加劑的缺點，而積極嘗試改質電極物質，或開發包含添加劑之新的電解質。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0009】

[專利文獻1] 日本特開平4-184870號公報

[專利文獻2] 日本特開2005-116424號公報

[專利文獻3] 日本特開平11-297355號公報

[專利文獻4] 日本特開2006-19070號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0010】本發明係有鑑於這種情形而完成者，本發明之目的係提供可製作充電至高電壓而使用的鋰離子二次電池，且提高了短路時之安全性的鋰離子二次電池之非水電解液用添加劑、非水電解液、及使用其之鋰離子二次電池。

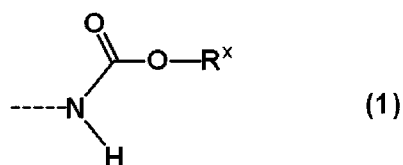
[用以解決課題之手段]

【0011】本發明人為了達成前述目的而精心檢討的結果，發現藉由使用包含具有特定結構之添加劑的非水電解液，而提高充電至高電壓而使用之鋰離子電池之短路時的安全性，遂完成本發明。

【0012】亦即，本發明係提供下述非水電解液用添加劑、非水電解液、及鋰離子二次電池。

1.一種非水電解液用添加劑，其係由具有至少1個芳香環，且不具有胺基之化合物之該芳香環的碳原子所鍵結之氫原子之至少1個為由下述式(1)表示之基取代的化合物所成，

[化1]



(式中， R^x 為可被 Z^1 取代之碳數1~60之1價脂肪族烴基、可被 Z^2 取代之碳數6~60之1價芳香族烴基、或可被 Z^2 取代之碳數2~60之1價含雜環之基；

Z^1 為鹵素原子、胺基、羥基、硝基、氰基、側氧基、羧基、磺酸基、磷酸基、硫醇基、矽基、或可被 Z^3 取代之碳數6~60之1價芳香族烴基或碳數2~60之1價含雜環之基；

Z^2 為鹵素原子、胺基、羥基、硝基、氰基、側氧基、羧基、磺酸基、磷酸基、硫醇基、矽基、或可被 Z^3 取代之碳數1~60之1價脂肪族烴基；

Z^3 為鹵素原子、胺基、羥基、硝基、氰基、側氧基、羧基、磺酸基、磷酸基、矽基、或硫醇基；

虛線為鍵結鍵)。

2.如前述1之非水電解液用添加劑，其中前述芳香環之碳原子所鍵結之剩餘之氫原子之至少1個進一步被下述

式(2)表示之基取代，

[化2]



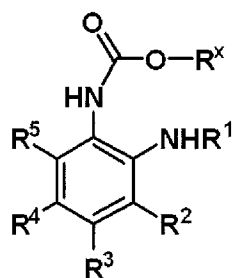
(式中， R^y 為氫原子、可被 Z^1 取代之碳數1~60之1價脂肪族烴基、可被 Z^2 取代之碳數6~60之1價芳香族烴基、或可被 Z^2 取代之碳數2~60之1價含雜環之基；

 Z^1 、 Z^2 及虛線為與前述相同)。

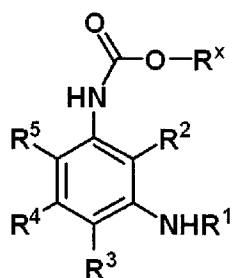
3.如前述2之非水電解液用添加劑，其中 R^y 為氫原子。

4.如前述1~3中任一項之非水電解液用添加劑，其係由下述式(3)~(5)之任一表示之化合物所成，

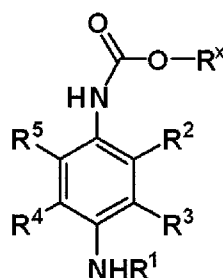
[化3]



(3)



(4)



(5)

(式中， R^1 為 $-C(=O)-O-R^x$ 、氫原子、可被 Z^1 取代之碳數1~60之1價脂肪族烴基、可被 Z^2 取代之碳數6~60之1價芳香族烴基、或可被 Z^2 取代之碳數2~60之1價含雜環之基；

$R^2 \sim R^5$ 各自獨立為氫原子、可被 Z^1 取代之碳數1~60之1價脂肪族烴基、可被 Z^2 取代之碳數6~60之1價芳香族烴基、可被 Z^2 取代之碳數2~60之1價含雜環之基、鹵素原

子、羥基、硝基、氰基、硼酸基、磺酸基、磷酸基、矽基、硫醇基、 $-O-R^A$ 、 $-O-C(=O)-R^B$ 、或 $-C(=O)-O-R^C$ ， R^A 、 R^B 及 R^C 各自獨立為可被 Z^1 取代之碳數1~60之1價脂肪族烴基、可被 Z^2 取代之碳數6~60之1價芳香族烴基、或可被 Z^2 取代之碳數2~60之1價含雜環之基；

R^x 、 Z^1 及 Z^2 為與前述相同)。

5.如前述4之非水電解液用添加劑，其中 R^1 為 $-C(=O)-O-R^x$ 或氫原子。

6.如前述4或5之非水電解液用添加劑，其中 $R^2 \sim R^5$ 全部為氫原子。

7.一種非水電解液，其係包含如前述1~6中任一項之非水電解液用添加劑。

8.如前述7之非水電解液，其中前述添加劑之含量為0.01~10質量%。

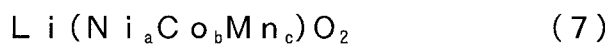
9.如前述8之非水電解液，其中前述添加劑之含量為0.1~1質量%。

10.一種鋰離子二次電池，其係具備如前述7~9中任一項之非水電解液、及可吸收、釋放鋰的正極及負極。

11.如前述10之鋰離子二次電池，其係在4.35~5V之範圍充電使用。

12.如前述10或11之鋰離子二次電池，其中前述正極所含有之正極活物質為鋰複合層狀氧化物。

13.如前述12之鋰離子二次電池，其中前述鋰複合層狀氧化物為下述式(7)表示之化合物，



(式中， a 、 b 及 c 為滿足 $0 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、 $0 \leq c \leq 1$ 及 $a+b+c=1$ 之數)。

14.如前述13之鋰離子二次電池，其中式(7)表示之化合物為 LiCoO_2 。

[發明效果]

【0013】使用了本發明之添加劑的鋰離子二次電池，即使充電至高電壓，藉由使用包含具有特定結構之添加劑的非水電解液，而可提高對短路之安全性。因此，藉由使用了本發明之添加劑的鋰離子二次電池，可實現安全性高之適合電動汽車或插電式混合動力車之環境車的電源、更大型之能量儲存用蓄電系統等的基礎設備。

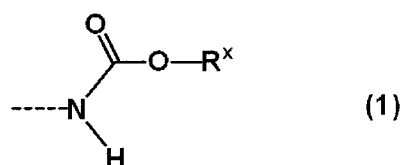
[實施發明之形態]

【0014】

[非水電解液用添加劑]

本發明之非水電解液用添加劑，其係具有至少1個芳香環，且不具有胺基之化合物之該芳香環的碳原子所鍵結之氫原子之至少1個為由下述式(1)表示之基取代的化合物所成者。

[化4]



【0015】式(1)中，虛線為鍵結鍵。 R^x 為可被 Z^1 取代之碳數1~60之1價脂肪族烴基、可被 Z^2 取代之碳數6~60之1價芳香族烴基、或可被 Z^2 取代之碳數2~60之1價含雜環之基。前述化合物具有2個以上之式(1)表示之基時，各 R^x 彼此可相同或相異。

【0016】 Z^1 為鹵素原子、胺基、羥基、硝基、氰基、側氧基、羧基、磺酸基、磷酸基、硫醇基、矽基、或可被 Z^3 取代之碳數6~60之1價芳香族烴基或碳數2~60之1價含雜環之基。 Z^2 為鹵素原子、胺基、羥基、硝基、氰基、側氧基、羧基、磺酸基、磷酸基、硫醇基、矽基、或可被 Z^3 取代之碳數1~60之1價脂肪族烴基。 Z^3 為鹵素原子、胺基、羥基、硝基、氰基、側氧基、羧基、磺酸基、磷酸基、矽基、或硫醇基。

【0017】前述1價脂肪族烴基係脂肪族烴之1個的氫原子脫離而得之基，其具體例，可列舉烷基、烯基、炔基等。又，此等之基可為直鏈狀、分枝狀、環狀之任一者。

【0018】前述烷基，可列舉甲基、乙基、*n*-丙基、異丙基、*n*-丁基、異丁基、*sec*-丁基、*tert*-丁基、*n*-戊基、*n*-己基、*n*-庚基、*n*-辛基、*n*-壬基、*n*-癸基等之直鏈狀或分枝狀烷基；環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、

環辛基、環壬基、環癸基、雙環丁基、雙環戊基、雙環己基、雙環庚基、雙環辛基、雙環壬基、雙環癸基等之環狀烷基。

【0019】前述烯基，可列舉乙烯基、1-丙烯基、2-丙烯基、1-甲基乙烯基、1-丁烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、2-甲基-1-丙烯基、2-甲基-2-丙烯基、1-乙基乙烯基、1-甲基-1-丙烯基、1-甲基-2-丙烯基、1-戊烯基、1-癸烯基、1-二十烯基等。

【0020】前述炔基，可列舉乙炔基、1-丙炔基、2-丙炔基、*n*-1-丁炔基、2-丁炔基、3-丁炔基、1-甲基-2-丙炔基、1-戊炔基、2-戊炔基、3-戊炔基、4-戊炔基、1-甲基-3-丁炔基、2-甲基-3-丁炔基、3-甲基-1-丁炔基、1,1-二甲基-2-丙炔基、1-己炔基、1-癸炔基、1-十五炔基、1-二十炔基等。

【0021】前述1價芳香族烴基為芳香族烴之1個氫原子脫離而得之基，可列舉芳基、芳烷基等。

【0022】前述芳基，可列舉苯基、甲基苯基、乙基苯基、*n*-丙基苯基、異丙基苯基、二甲基苯基、聯苯基、萘基、蒽基、菲基等。

【0023】前述芳烷基，可列舉苄基、甲基苯基甲基、乙基苯基甲基、*n*-丙基苯基甲基、異丙基苯基甲基、丁基苯基甲基、異丁基苯基甲基、苯基乙基、萘基甲基、苯基環己基等。

【0024】前述1價含雜環之基為雜環式化合物之1個氫

原子脫離而得之基。前述1價含雜環之基，可列舉2-噻吩基、3-噻吩基、2-呋喃基、3-呋喃基、2-噁唑基、4-噁唑基、5-噁唑基、3-異噁唑基、4-異噁唑基、5-異噁唑基、2-噻唑基、4-噻唑基、5-噻唑基、3-異噻唑基、4-異噻唑基、5-異噻唑基、2-咪唑基、4-咪唑基、2-吡啶基、3-吡啶基、4-吡啶基等。

【0025】此等之中，作為 R^x ，較佳為可被 Z^1 取代之碳數1~12之烷基、可被 Z^1 取代之碳數2~12之烯基、可被 Z^1 取代之碳數2~12之炔基、可被 Z^2 取代之碳數7~20之芳烷基，更佳為作為以往胺基之保護基使用之取代基，例如tert-丁基、烯丙基、苄基、甲基、2,2,2-三氯乙基、苈基甲基、苈基乙基、2-三甲基矽基乙基等，最佳為tert-丁基。

【0026】前述化合物係進一步前述芳香環之碳原子所鍵結之剩餘之氫原子之至少1個可被下述式(2)表示之基被取代。

[化5]



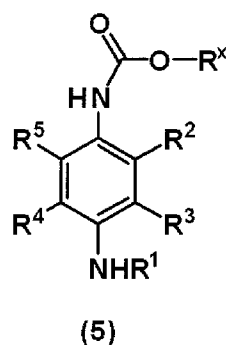
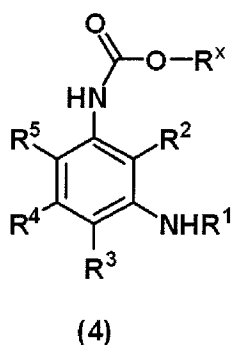
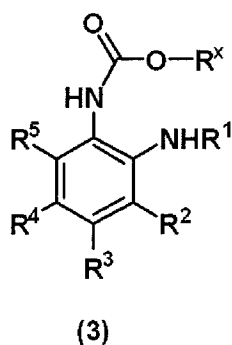
【0027】式(2)中，虛線為鍵結鍵。 R^y 為氫原子、可被 Z^1 取代之碳數1~60之1價脂肪族烴基、可被 Z^2 取代之碳數6~60之1價芳香族烴基、或可被 Z^2 取代之碳數2~60之1價含雜環之基。 Z^1 、 Z^2 及鍵結鍵係與前述相同。前述化合物具有2個以上之式(2)表示之基時，各 R^y 彼此可相同或相異。

【0028】前述1價脂肪族烴基、1價芳香族烴基及1價含雜環之基，可列舉與前述者相同者。此等之中， R^y 較佳為氫原子、碳數1~20之烷基、碳數2~20之烯基、碳數2~20之炔基、碳數7~20之芳烷基，更佳為氫原子、碳數1~12之烷基、碳數7~12之芳烷基，又更佳為氫原子、碳數1~4之烷基，最佳為氫原子。

【0029】前述化合物包含至少2個式(1)表示之基，或包含至少1個式(1)表示之基與至少1個式(2)表示之基較佳。藉此，可作為提高安全性，且不會使電池特性惡化的非水電解液。又，式(1)表示之基及式(2)表示之基之數的上限，只要是可能的取代數時，即無特別限定，但是就製造的觀點，通常為6左右。

【0030】前述化合物，較佳為下述式(3)~(5)之任一表示者。

[化6]



【0031】式(3)~(5)中， R^1 為 $-C(=O)-O-R^x$ 、氫原子、可被 Z^1 取代之碳數1~60之1價脂肪族烴基、可被 Z^2 取代之碳數6~60之1價芳香族烴基、或可被 Z^2 取代之碳數2~60之1價含雜環之基。 $R^2 \sim R^5$ 各自獨立為氫原子、可被 Z^1 取代之

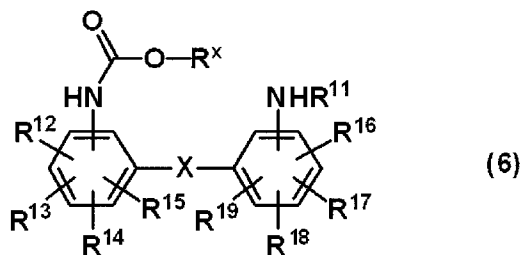
碳數 1~60 之 1 價脂肪族烴基、可被 Z^2 取代之碳數 6~60 之 1 價芳香族烴基、可被 Z^2 取代之碳數 2~60 之 1 價含雜環之基、鹵素原子、羥基、硝基、氰基、硼酸基、磺酸基、磷酸基、矽基、硫醇基、 $-O-R^A$ 、 $-O-C(=O)-R^B$ 、或 $-C(=O)-O-R^C$ ， R^A 、 R^B 及 R^C 各自獨立為可被 Z^1 取代之碳數 1~60 之 1 價脂肪族烴基、可被 Z^2 取代之碳數 6~60 之 1 價芳香族烴基、或可被 Z^2 取代之碳數 2~60 之 1 價含雜環之基。又， R^x 、 Z^1 及 Z^2 係與前述相同。

【0032】前述 1 價脂肪族烴基、芳香族烴基及含雜環之基，可列舉與前述者相同者。

【0033】作為 R^1 ，較佳為 $-C(=O)-O-R^x$ 、氫原子、碳數 1~20 之烷基、碳數 2~20 之烯基、碳數 2~20 之炔基、碳數 7~20 之芳烷基，更佳為 $-C(=O)-O-R^x$ 、氫原子、碳數 1~12 之烷基、碳數 7~12 之芳烷基，又更佳為 $-C(=O)-O-R^x$ 、氫原子、碳數 7~20 之烷基，又更佳為 $-C(=O)-O-R^x$ 或氫原子。作為 $R^2 \sim R^5$ ，較佳為氫原子、碳數 1~20 之烷基、碳數 2~20 之烯基、碳數 2~20 之炔基、碳數 7~20 之芳烷基、 $-O-R^A$ 、 $-O-C(=O)-R^B$ 、 $-C(=O)-O-R^C$ ，更佳為氫原子、碳數 1~12 之烷基、碳數 7~12 之芳烷基、碳數 1~12 之烷氧基、碳數 2~12 之烷氧基羰基、碳數 7~12 之烷基羰氧基，又更佳為氫原子、碳數 1~4 之烷基，最佳為氫原子。特別是 $R^2 \sim R^5$ 之全部為氫原子較佳。

【0034】前述化合物較佳為下述式(6)表示者。

[化7]



【0035】式(6)中， R^{11} 為 $-C(=O)-O-R^x$ 、氫原子、可被 Z^1 取代之碳數1~60之1價脂肪族烴基、可被 Z^2 取代之碳數6~60之1價芳香族烴基、或可被 Z^2 取代之碳數2~60之1價含雜環之基。 $R^{12} \sim R^{19}$ 各自獨立為氫原子、可被 Z^1 取代之碳數1~60之1價脂肪族烴基、可被 Z^2 取代之碳數6~60之1價芳香族烴基、或可被 Z^2 取代之碳數2~60之1價含雜環之基、鹵素原子、羥基、硝基、氰基、硼酸基、磺酸基、磷酸基、矽基、硫醇基、 $-O-R^A$ 、 $-O-C(=O)-R^B$ 、或 $-C(=O)-O-R^C$ 。又， R^A 、 R^B 、 R^C 、 Z^1 及 Z^2 係與前述相同。

【0036】式(6)中，X為單鍵、酯鍵、醯胺鍵、胺基甲酸酯鍵、尿素鍵、醚鍵、硫醚鍵、 $-N(R^D)-$ (式中， R^D 為氫原子、碳數1~60之1價脂肪族烴基或碳數6~60之1價芳香族烴基)、碳酸酯基、羰基、磺醯基、可被 Z^1 取代之碳數1~60之2價脂肪族烴基、可被 Z^2 取代之碳數6~60之2價芳香族烴基、或可被 Z^2 取代之碳數2~60之2價含雜環之基。

【0037】前述2價脂肪族烴基係自前述1價脂肪族烴基，再脫離1個氫原子而成之基，其具體例，可列舉亞甲基、乙烷-1,1-二基、乙烷-1,2-二基、丙烷-1,2-二基、丙烷-1,3-二基、丁烷-1,4-二基、戊烷-1,5-二基、己烷-1,6-二基

等之烷二基；環己烷-1,1-二基、環己烷-1,2-二基、環己烷-1,4-二基等之環烷二基；乙烯(ethene)-1,1-二基、乙烯-1,2-二基、2-丁烯-1,4-二基等之烯烴二基；乙炔(ethyne)-1,2-二基等之炔二基等。

【0038】前述2價芳香族烴基係自前述1價芳香族烴基，再脫離1個氫原子而成之基，其具體例，可列舉伸苯基、甲基伸苯基、乙基伸苯基、*n*-丙基伸苯基、異丙基伸苯基、蔡二基、聯苯二基、三聯苯基二基等。

【0039】前述2價含雜環之基係自前述1價含雜環之基，再脫離1個氫原子而成之基，其具體例，可列舉噻吩二基、呋喃二基、噁唑二基、異噁唑二基、噻唑二基、異噻唑二基、咪唑二基、吡啶二基等。

【0040】 R^{11} 較佳為 $-C(=O)-O-R^x$ 、氫原子、碳數1~20之烷基、碳數2~20之烯基、碳數2~20之炔基、碳數7~20之芳烷基，更佳為 $-C(=O)-O-R^x$ 、氫原子、碳數1~12之烷基、碳數7~12之芳烷基，又更佳為 $-C(=O)-O-R^x$ 、氫原子、碳數1~4之烷基，又更佳為 $-C(=O)-O-R^x$ 或氫原子。 $R^{12} \sim R^{19}$ 較佳為氫原子、碳數1~20之烷基、碳數2~20之烯基、碳數2~20之炔基、碳數2~20之芳烷基、 $-O-R^A$ 、 $-O-C(=O)-R^B$ 、 $-C(=O)-O-R^C$ ，更佳為氫原子、碳數1~12之烷基、碳數2~12之芳烷基、碳數1~12之烷氧基、碳數2~12之烷氧基羰基、碳數2~12之烷基羰氧基，又更佳為氫原子、碳數1~4之烷基，最佳為氫原子。特別是 $R^{12} \sim R^{19}$ 之全部為氫原子較佳。

【0041】又，X較佳為單鍵、酯鍵、醯胺鍵、胺基甲酸酯鍵、尿素鍵、醚鍵、硫醚鍵、 $-N(R^E)-$ (式中， R^E 為氫原子、碳數1~6之1價脂肪族烴基或碳數6~12之1價芳香族烴基)、碳酸酯基、羰基、磺醯基、可被 Z^1 取代之碳數1~6之2價脂肪族烴基、可被 Z^2 取代之碳數6~12之2價芳香族烴基、或可被 Z^2 取代之碳數2~12之2價含雜環之基，更佳為單鍵、酯鍵、醯胺鍵、胺基甲酸酯鍵、尿素鍵、醚鍵、硫醚鍵、 $-N(R^F)-$ (式中， R^F 為氫原子、或碳數1~6之1價脂肪族烴基)、碳酸酯基、羰基、磺醯基，又更佳為單鍵、醚鍵、硫醚鍵、 $-NH-$ ，最佳為單鍵。

【0042】

[非水電解液]

本發明之非水電解液包含電解質、非水系有機溶劑、及前述添加劑。

【0043】前述電解質，作為鋰離子二次電池用，可使用以往公知者。其具體例，可列舉例如四氟硼酸鋰(Lithium tetrafluoroborate)、六氟磷酸鋰(Lithium Hexafluorophosphate)、過氯酸鋰、三氟甲磺酸鋰等之鋰鹽；四甲銨六氟磷酸酯、四乙銨六氟磷酸酯、四丙銨六氟磷酸酯、甲基三乙基銨六氟磷酸酯、四乙銨四氟硼酸鹽、四乙銨高氯酸鹽(tetraethylammonium Perchlorate)等之四級銨鹽、鋰雙(三氟甲烷磺醯基)醯亞胺、鋰雙(氟磺醯基)醯亞胺等之鋰醯亞胺；二草酸硼酸鋰(Lithium bis(oxalate)borate)等之鋰硼酸鹽等。前述非水電解液中，

前述電解質之含量，較佳為 0.01~5mol/L，更佳為 0.1~3mol/L。

【0044】前述非水系有機溶劑，作為鋰離子二次電池用，可使用以往公知者。其具體例，可列舉碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯、碳酸丁烯酯等之碳酸亞烴酯 (alkylene carbonate)；二甲基碳酸酯、甲基乙基碳酸酯、碳酸二乙酯等之二烷基碳酸酯；乙腈等之腈類；二甲基甲醯胺等之醯胺類。

【0045】前述非水電解液中，前述添加劑之含量，較佳為 0.01~10質量%，更佳為 0.1~1質量%。前述添加劑之含量在前述範圍時，可成為提高安全性，且不會使電池特性惡化的非水電解液。

【0046】前述非水電解液，也可進一步含有作為鋰離子二次電池用之以往公知的添加劑(以下也稱為其他的添加劑)。其他的添加劑，可列舉碳酸亞乙烯酯、乙烯基碳酸乙烯酯、氟碳酸乙烯酯等之碳酸酯；1-丙烯-1,3-磺內酯等之含硫化合物；三甲基磷酸酯、三乙基磷酸酯等之磷酸酯；三甲基亞磷酸酯、三乙基亞磷酸酯等之亞磷酸酯；單乙氧基五氟環三磷腈等之環狀磷腈化合物；環己基苯、聯苯等之芳香族化合物等。其他之添加劑之含量，在不損及本發明效果時，無特別限定。

【0047】

[鋰離子二次電池]

本發明之鋰離子二次電池係具備前述非水電解液、及

可吸收、釋放鋰之正極及負極者。

【0048】

[正極及負極]

正極及負極(以下，此等統稱為電極)係在集電體之上具備電極合材層者。又，在前述集電體與電極合材層之間，為了提高此等之間之密著力，或降低接觸界面之阻抗，必要時可形成底塗層(undercoat)。

【0049】 前述集電體，作為鋰離子二次電池用，可使用以往公知者。其具體例，可列舉銅、鋁、鈦、不銹鋼、鎳、金、銀、此等之合金、碳材料、金屬氧化物、導電性高分子等之薄膜。前述集電體之厚度，無特別限定，本發明中，較佳為 $1\sim 100\mu\text{m}$ 。

【0050】 前述電極合材層係可將包含活物質、黏結劑聚合物及必要時之溶劑的電極漿料，塗佈於集電體(形成底塗層時為底塗層)上，經自然或加熱乾燥而形成。

【0051】 作為前述活物質，可使用鋰離子二次電池所使用之各種活物質。例如，作為正極活物質，可使用可吸附、脫離鋰離子的硫族化物或鋰離子含有硫族化物、聚陰離子系化合物、硫單體及其化合物等。

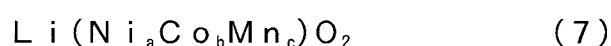
【0052】 這種可吸附脫離鋰離子的硫族化物，可列舉例如 FeS_2 、 TiS_2 、 MoS_2 、 V_2O_6 、 V_6O_{13} 、 MnO_2 等。

【0053】 含鋰離子之硫族化物，可列舉例如 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$ (但是M為選自Co、Mn、Ti、Cr、V、Al、Sn、Pb、及Zn之至少1種以上的金屬元素， $0.05\leq x\leq 1.10$ 、 $0.5\leq y\leq 1.0$)

表示的化合物。這種化合物可列舉 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiMo_2O_4 、 LiV_3O_8 、 LiNiO_2 等。

【0054】聚陰離子系化合物，可列舉例如磷酸鐵鋰 (LiFePO_4)等。硫化物，可列舉例如 Li_2S 、二硫代草醯胺 (Rubeanic Acid)等。

【0055】此等之中，正極活物質較佳為含鋰離子之硫族化物、特別是鋰複合層狀氧化物為佳。前述鋰複合層狀氧化物，較佳為下述式(7)表示之化合物。



(式中， a 、 b 及 c 為滿足 $0 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、 $0 \leq c \leq 1$ 及 $a+b+c=1$ 之數)

【0056】式(7)表示之化合物，較佳為 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiNiO_2 、式(7)中， $a=1/3$ 、 $b=1/3$ 及 $c=1/3$ 的化合物、式(7)中， $a=0.5$ 、 $b=0.2$ 及 $c=0.3$ 的化合物、式(7)中， $a=0.6$ 、 $b=0.2$ 及 $c=0.2$ 的化合物、式(7)中， $a=0.8$ 、 $b=0.1$ 及 $c=0.1$ 的化合物等，更佳為 LiCoO_2 。

【0057】另外，構成前述負極之負極活物質，可使用鹼金屬、鹼合金、選自吸收、釋放鋰離子之週期表4~15族之元素之至少1種的單體、氧化物、硫化物、氮化物、或可逆地可吸收、釋放鋰離子之碳材料。

【0058】鹼金屬可列舉 Li 、 Na 、 K 等，鹼金屬合金可列舉例如 Li-Al 、 Li-Mg 、 Li-Al-Ni 、 Na-Hg 、 Na-Zn 等。

【0059】選自吸收、釋放鋰離子之週期表4~15族之元素之至少1種的單體，可列舉例如矽或錫、鋁、鋅、砷

等。

【0060】相同地氧化物，可列舉例如錫矽氧化物(SnSiO_3)、鋰氧化鉍(Li_3BiO_4)、鋰氧化鋅(Li_2ZnO_2)、鋰氧化鈦($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)、氧化鈦等。

【0061】相同地硫化物，可列舉鋰硫化鐵($\text{Li}_x\text{FeS}_2(0 \leq x \leq 3)$)、鋰硫化銅($\text{Li}_x\text{CuS}(0 \leq x \leq 3)$)等。

【0062】相同地氮化物，可列舉含鋰之過渡金屬氮化物，具體而言，可列舉 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{N}(M=\text{Co}、\text{Ni}、\text{Cu}、0 \leq x \leq 3、0 \leq y \leq 0.5)$ 、鋰鐵氮化物(Li_3FeN_4)等。

【0063】可逆地可吸收、釋放鋰離子之碳材料，可列舉石墨、碳黑、焦炭、玻璃狀碳、碳纖維、奈米碳管、此等之燒結體等。

【0064】作為黏結劑聚合物，可適宜選擇使用公知的材料，可列舉例如聚偏二氟乙烯(PVdF)、聚乙烯基吡咯烷酮、聚四氟乙烯、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(P(VDF-HFP))、偏二氟乙烯-氯化3氟化乙烯共聚物(P(VDF-CTFE))、聚乙烯醇、聚醯亞胺、乙烯-丙烯-二烯三元共聚物、苯乙烯-丁二烯橡膠、CMC、聚丙烯酸(PAA)、聚苯胺等之導電性高分子等。此等之黏結劑聚合物，可單獨使用1種或組合2種以上使用。

【0065】又，黏結劑聚合物之添加量係相對於活物質100質量份，較佳為0.1~20質量份，特別是以1~10質量份為佳。

【0066】作為溶劑可使用公知者，可列舉例如水；四

氫呋喃(THF)、二乙醚、1,2-二甲氧基乙烷(DME)等之醚類；二氯甲烷、氯仿、1,2-二氯乙烷等之鹵化烴類；N,N-二甲基甲醯胺(DMF)、N,N-二甲基乙醯胺(DMAc)、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)等之醯胺類；丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、環己酮等之酮類；甲醇、乙醇、異丙醇、n-丙醇、丁醇等之醇類；n-庚烷、n-己烷、環己烷等之脂肪族烴類；苯、甲苯、二甲苯、乙基苯等之芳香族烴類；乙二醇單乙醚、乙二醇單丁醚、丙二醇單甲醚等之乙二醇醚類；乙二醇、丙二醇等之乙二醇類等之有機溶劑。此等之溶劑可單獨使用1種或混合2種以上使用。

【0067】若自此等之溶劑配合黏結劑的種類適宜選擇即可，但是PVdF等之非水溶性之黏結劑時，較佳為NMP，而PAA等之水溶性的黏結劑時，較佳為水。

【0068】又，前述電極漿料可含有導電助劑。導電助劑可列舉例如碳黑、導電碳黑、乙炔黑、碳鬚晶(Carbon Whisker)、奈米碳管、碳纖維、天然石墨、人造石墨、氧化鈦、氧化鈮、鋁、鎳等。

【0069】電極漿料之塗佈方法，可列舉例如旋轉塗佈法、浸漬塗佈法、淋塗法、噴墨法、噴霧塗佈法、棒塗法、凹版塗佈法、狹縫塗佈法、輥塗法、凸版印刷法、轉印印刷法、刷毛塗佈、刮刀塗佈法、空氣刮刀塗佈法等。此等之中，就作業效率等的觀點來看，較佳為浸漬塗佈法、棒塗法、刮刀塗佈法、狹縫塗佈法、輥塗法、凹版塗佈法、凸版印刷法。

【0070】又，將電極漿料加熱乾燥時之溫度也為任意，但是較佳為 $50\sim 400^{\circ}\text{C}$ 左右，更佳為 $80\sim 150^{\circ}\text{C}$ 左右。

【0071】前述底塗層，作為電極用可使用公知者，例如可使用國際公開第2016/194747號等所記載者。

【0072】電極合材層之形成部位係配合使用之鋰離子二次電池之電池形態等適宜設定即可，可在集電體(或底塗層)之表面全部或其一部分，但是用於積層電池等之目的，作為藉由超音波焊接等之焊接接合金屬端子(tab)與電極的電極構造物使用時，因殘留焊接部，故在集電體(或底塗層)之表面之一部分塗佈電極漿料，以形成電極合材層為佳。特別是積層電池用途時，在殘留集電體(或底塗層)之周緣之其以外的部分，塗佈電極漿料，形成電極合材層較佳。

【0073】前述電極合材層之厚度，考慮電池之容量與電阻之平衡時，較佳為 $10\sim 500\mu\text{m}$ ，更佳為 $10\sim 300\mu\text{m}$ ，又更佳為 $20\sim 100\mu\text{m}$ 。

【0074】又，電極必要時可進行壓製。壓製法可使用一般採用的方法，特別是以模具壓製法或輥壓製法為佳。輥壓製法之壓製壓，無特別限定，較佳為 $0.2\sim 3\text{ton/cm}$ 。

【0075】本發明之鋰離子二次電池，具備前述正極及負極、及非水電解液，作為其他之構成構件可使用以往公知者。例如，分隔件可列舉纖維素系分隔件、聚烯烴系分隔件等。

【0076】本發明之鋰離子二次電池的形態無特別限

定，可採用圓筒型、扁平捲繞方型、積層角型、硬幣型、扁平捲繞積層型、積層層壓型等之以往公知之各種形態的電池。

【0077】應用於硬幣型時，將前述電極打穿成特定圓盤狀使用即可。例如，鋰離子二次電池係在硬幣型電池之焊接有墊片與間隔件的蓋子上，設置特定片數之打穿成特性形狀的鋰箔，其上重疊含浸電解液之同形狀的分隔件，使電極合材層為下，再自上方重疊前述電極，載置外殼與墊圈，以硬幣型電池鉚合加工機(caulking machine)密封製作。

【0078】應用於積層層壓型時，若在未形成電極合材層的部分(焊接部)，使用與金屬端子焊接所得之電極構造物即可。此時，構成電極構造物之電極可為一片或複數片，但是一般而言，正負極皆可使用複數片。形成正極用之複數片的電極係與形成負極用之複數片的電極，每一片交互重疊為佳，此時，於正極與負極之間，夾雜前述分隔件為佳。

【0079】金屬端子可在複數片電極之最外側之電極的焊接部進行焊接，也可在複數片之電極之中，任意相鄰之2片電極之焊接部間，挾著金屬端子進行焊接。金屬端子之材質，只要是一般的鋰離子二次電池所使用者時，無特別限定，可列舉例如鎳、鋁、鈦、銅等之金屬；不銹鋼、鎳合金、鋁合金、鈦合金、銅合金等之合金等。此等之中，考慮焊接效率時，以包含選自鋁、銅及鎳之至少1種

金屬所構成者為佳。金屬端子的形狀，較佳為箔狀，其厚度係以0.05~1mm左右為佳。

【0080】焊接方法可使用金屬彼此之焊接所使用之習知的方法，其具體例可列舉TIG焊接、點焊接、雷射焊接、超音波焊接等，以超音波焊接接合電極與金屬端子為佳。

【0081】超音波焊接的方法，可列舉例如將複數片之電極配置於焊頭與底模之間，焊接部配置金屬端子，施加超音波，進行一次焊接的方法或、先焊接電極彼此，然後，焊接金屬端子的方法等。

【0082】本發明中，任一方法不僅在前述焊接部焊接金屬端子與電極，且複數片之電極彼此互相也被超音波焊接。焊接時之壓力、頻率、輸出、處理時間等，無特別限定，若考慮使用之材料等，適宜設定即可。

【0083】將如以上製作的電極構造物收納於積層包(pack)中，注入前述電解液後，藉由熱封可得到積層電池。

【0084】本發明之鋰離子二次電池可充電至高電壓，例如高於4.2V的電壓來使用。充電電壓較佳為4.35~5V之範圍，更佳為4.35~4.7V。藉由在非水電解液中添加前述添加劑使用，成為可在這種高電壓充電下之使用。

【實施方式】

[實施例]

【0085】以下，舉調製例、實施例及比較例，更具體說明本發明，但是本發明不限定於下述實施例。

【0086】

[實施例1]

於在碳酸酯混合溶劑(碳酸乙烯：碳酸乙基甲酯=1：3(體積比))中使 LiPF_6 溶解成為 1mol/L 所得之溶液中，添加碳酸亞乙烯酯2質量%及1-丙烯-1,3-磺內酯0.5質量%，再加入作為添加劑之N-(tert-丁氧基羰基)-1,2-苯二胺0.72質量%，調製非水電解液。

【0087】混合正極活物質(LiCoO_2 、cellseed(註冊商標)C20F、日本化學工業(股)製)100質量份、導電劑(乙炔黑、denka黑粉狀品、denka(股)製)3質量份、黏著劑(聚偏二氟乙烯：PVdF、#7208(8%NMP溶液)、(股)Kureha製)37.5質量份、及NMP((股)Mitsubishi Chemical製)13.2質量份，調製膏狀的正極混合物漿料。接著，使用塗覆裝置，在正極集電體(鋁箔、厚度 $20\mu\text{m}$ 、(股)UACJ製箔製)之兩面均勻地塗佈正極混合物漿料，使乾燥，最後藉由使用輥壓機進行壓縮，製作單面合材單位重量 $18.0\text{mg}/\text{cm}^2$ 、單面合材厚度 $55\mu\text{m}$ 之正極。

【0088】混合負極活物質(石墨、MAG-E、日立化成(股)製)100質量份、增黏劑(CMC、編號2200、DAICEL Finechem(股)製)1.1質量份、黏著劑(SBR、TRD2001(48.5%水分散液)、JSR(股)製)3.1質量份、及純水131質量份，調製膏狀的負極混合物漿料。接著，使用塗覆裝置，

在負極集電體(銅箔、厚度 $16.5\mu\text{m}$ 、(股)UACJ製箔製)之兩面均勻地塗佈負極混合物漿料，使乾燥，最後藉由使用輥壓機進行壓縮，製作單面合材單位重量 $12.5\text{mg}/\text{cm}^2$ 、單面合材厚度 $96\mu\text{m}$ 之負極。

【0089】於正極之鋁箔之露出部焊接鋁製之正極端子，負極之銅箔之露出部焊接鎳製之負極端子，形成導線部，經由分隔件(厚度 $25\mu\text{m}$ 、旭化成(股)製)重疊，捲繞成渦卷狀，製作捲繞電極體。再將捲繞電極體壓碎，成型成扁平狀，得到扁平型捲繞電極體。將扁平型捲繞電極體收納於由鋁積層薄膜(EL408PH、大日本印刷(股)製)所成之外裝體內，相對於正負極與分隔件之空孔體積成為130體積%，注入前述非水電解液後進行封閉，製作扁平型鋰離子二次電池。此電池之作動電壓 $3\sim 4.5\text{V}$ 的容量為 1.2Ah 。

最後，將製作後的電池由 400mA (相當 $1/3$ 之速度)至 40mA (相當 $1/30$ 之速度)，以 4.5V 之定電流定電壓充電，作為短路試驗用試料A。

【0090】

[比較例1]

除了未使用添加劑外，以與實施例1相同的方法製作短路試驗用試料B。

【0091】

[比較例2]

除了使用作為添加劑之1,2-苯二胺外，以與實施例1相同的方法製作短路試驗用試料C。

【 0092】

[短路試驗]

於短路試驗用試料A~C之中央部設置電池溫度監視用的熱電偶。在設置有熱電偶之面之另一側之短路試驗用試料的中央部，由上部將直徑10mm之二氧化鋯球邊監視電池電壓，邊以0.1mm/秒的速度降下，壓迫電池中央部。在電池之電壓成為試驗開始前之1/3以下的時點，視為產生短路，停止二氧化鋯球降下。本試驗中，電池溫度上昇至400℃以上，電池冒煙時，評價為不安全，而電池溫度停留在110℃以下，未看見電池冒煙時，評價為安全。對於短路試驗用試料A~C，各自試驗3次時的試驗結果如表1所示。

【 0093】

[表 1]

	添加劑	成為不安全之電池之比例	電池最大溫度(℃)
實施例1	N-(tert-丁氧基羰基)-1,2-苯二胺	0/3	105
比較例1	無	3/3	512
比較例2	1,2-苯二胺	1/3	108

【 0094】如表1所示，比較例1之使用不含添加劑之非水電解液的電池，試驗次數3次中，3次皆在短路後，電池之溫度上昇至512℃，產生激烈冒煙。另外，由比較例2之使用包含作為添加劑之1,2-苯二胺之非水電解液的電池，試驗次數3次中，2次在短路後之電池溫度上昇被抑制在110℃以下，但是有1次，電池之溫度上昇至400℃以上，

產生激烈冒煙，故提高短路時之安全性的效果不足。相對於此，實施例1之使用包含作為添加劑之N-(tert-丁氧基羰基)-1,2-苯二胺之非水電解液的電池，以0.72質量%之少量的添加量，得知試驗次數3次中，3次在短路後之電池溫度上昇被抑制在110℃以下，且在未見冒煙，提高短路時之安全性的效果極高。

【0095】

[實施例2]

於在碳酸酯混合溶劑(碳酸乙烯：碳酸乙基甲酯=1：3(體積比))中使LiPF₆溶解成為1mol/L所得之溶液中，添加碳酸亞乙烯酯2質量%及1-丙烯-1,3-磺內酯0.5質量%，再加入作為添加劑之N-(tert-丁氧基羰基)-1,3-苯二胺0.72質量%，調製非水電解液。

【0096】混合正極活物質(LiCoO₂、cellseed(註冊商標)C8hV、日本化學工業(股)製)100質量份、導電劑(乙炔黑、denka黑粉狀品、denka(股)製)3質量份、黏著劑(聚偏二氟乙烯：PVdF、#7208(8%NMP溶液)、(股)Kureha製)37.5質量份、及NMP((股)Mitsubishi Chemical製)13.2質量份，調製膏狀的正極混合物漿料。接著，使用塗覆裝置，在正極集電體(鋁箔、厚度20μm、(股)UACJ製箔製)之兩面均勻地塗佈正極混合物漿料，使乾燥，最後藉由使用輥壓機進行壓縮，製作單面合材單位重量17.3mg/cm²、單面合材厚度52μm之正極。

【0097】混合負極活物質(石墨、MAG-E、日立化成

(股)製)100質量份、增黏劑(CMC、編號2200、DAICEL Finechem(股)製)1.1質量份、黏著劑(SBR、TRD2001(48.5%水分散液)、JSR(股)製)3.1質量份、及純水131質量份，調製膏狀的負極混合物漿料。接著，使用塗覆裝置，在負極集電體(銅箔、厚度 $16.5\mu\text{m}$ 、(股)UACJ製箔製)之兩面均勻地塗佈負極混合物漿料，使乾燥，最後藉由使用輥壓機進行壓縮，製作單面合材單位重量 $12.5\text{mg}/\text{cm}^2$ 、單面合材厚度 $96\mu\text{m}$ 之負極。

【0098】於正極之鋁箔之露出部焊接鋁製之正極端子，於負極之銅箔之露出部焊接鎳製之負極端子，形成導線部，經由分隔件(厚度 $25\mu\text{m}$ 、旭化成(股)製)重疊，捲繞成渦卷狀，製作捲繞電極體。再將捲繞電極體壓碎，成型成扁平狀，得到扁平型捲繞電極體。將扁平型捲繞電極體收納於由鋁積層薄膜(EL408PH、大日本印刷(股)製)所成之外裝體內，相對於正負極與分隔件之空孔體積成為130體積%，注入前述非水電解液後進行封閉，製作扁平型鋰離子二次電池。此電池之作動電壓3~4.5V的容量為1.2Ah。

最後，將製作後的電池由400mA(相當1/3之速度)至40mA(相當1/30之速度)，以4.5V之定電流定電壓充電，作為短路試驗用試料D。

【0099】

[實施例3]

除了使用作為添加劑之N-(tert-丁氧基羰基)-1,4-苯二

胺外，以與實施例2相同的方法製作短路試驗用試料E。

【0100】

[實施例4]

除了使用作為添加劑之N-(tert-丁氧基羰基)-苯胺外，以與實施例2相同的方法製作短路試驗用試料F。

【0101】

[比較例3]

除了未使用添加劑外，以與實施例2相同的方法製作短路試驗用試料G。

【0102】

[短路試驗]

於短路試驗用試料D~G之中央部設置電池溫度監視用的熱電偶。在設置有熱電偶之面之另一側之短路試驗用試料的中央部，由上部將直徑10mm之二氧化鋯球邊監視電池電壓，邊以0.1mm/秒的速度降下，壓迫電池中央部。在電池之電壓成為試驗開始前之1/3以下的時點，視為產生短路，停止二氧化鋯球降下。本試驗中，電池溫度上昇至400℃以上，電池冒煙時，評價為不安全，而電池溫度停留在110℃以下，未看見電池冒煙時，評價為安全。對於短路試驗用試料D~G，各自試驗3次時的試驗結果如表2所示。

【0103】

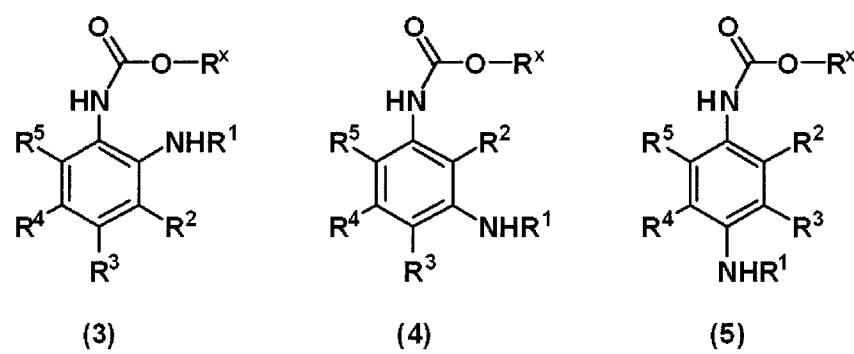
[表 2]

	添加劑	成為不安全之電池之比例	電池最大溫度(°C)
實施例2	N-(tert-丁氧基羰基)-1,3-苯二胺	1/3	109
實施例3	N-(tert-丁氧基羰基)-1,4-苯二胺	2/3	106
實施例4	N-(tert-丁氧基羰基)-苯胺	1/3	105
比較例2	無	3/3	497

【 0104 】 如表 2 所示得知，即使使用表面積更大，危險性高之 LCO(C8hV) 的情形，使用含有作為添加劑之 N-(tert-丁氧基羰基)-1,3-苯二胺、N-(tert-丁氧基羰基)-1,4-苯二胺或 N-(tert-丁氧基羰基)-苯胺之非水電解液的電池，以 0.72 質量 % 之少量的添加量，試驗次數 3 次中一部分的電池，在短路後之電池溫度上昇被抑制在 110℃ 以下，且亦未見冒煙，得到提高短路時之安全性的效果。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種包含由下述式(3)~(5)之任一表示之化合物所成之非水電解液用添加劑的非水電解液，



(式中， R^1 為 $-C(=O)-O-R^x$ 、氫原子或碳數7~20之烷基； $R^2\sim R^5$ 為氫原子或碳數1~4之烷基； R^x 為tert-丁基、烯丙基、苄基、甲基、2,2,2-三氯乙基、苄基甲基、苄基乙基、2-三甲基矽基乙基)。

【請求項2】如請求項1之非水電解液，其中前述芳香環之碳原子所鍵結之剩餘之氫原子之至少1個進一步被下述式(2)表示之基取代，



(式中， R^y 為氫原子、可被 Z^1 取代之碳數1~60之1價脂肪族烴基、可被 Z^2 取代之碳數6~60之1價芳香族烴基、或可被 Z^2 取代之碳數2~60之1價含雜環之基；
虛線為鍵結鍵)。

【請求項3】如請求項2之非水電解液，其中 R^y 為氫原子。

【請求項4】如請求項3之非水電解液，其中 R^1 為

-C(=O)-O-R^x或氫原子。

【請求項5】如請求項3之非水電解液，其中R²~R⁵全部為氫原子。

【請求項6】如請求項4之非水電解液，其中R²~R⁵全部為氫原子。

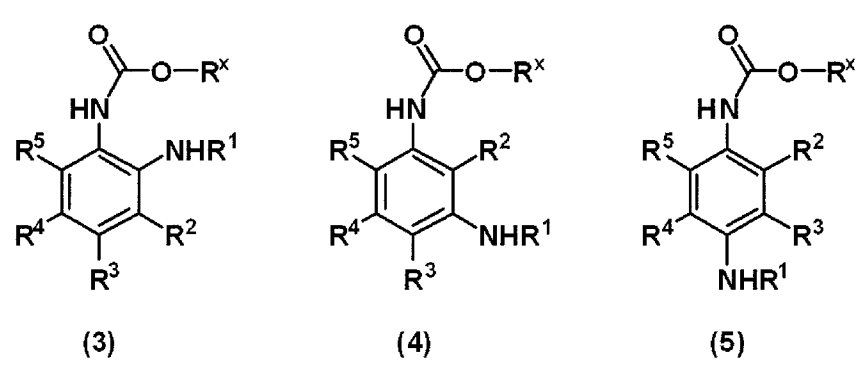
【請求項7】如請求項1之非水電解液，其中前述添加劑之含量為0.01~10質量%。

【請求項8】如請求項1之非水電解液，其中前述添加劑之含量為0.1~1質量%。

【請求項9】如請求項1之非水電解液，其中R^x為可被Z¹取代之碳數1~12之烷基、可被Z¹取代之碳數2~12之烯基、可被Z¹取代之碳數2~12之炔基、可被Z²取代之碳數7~20之芳烷基。

【請求項10】如請求項1之非水電解液，其中R^x為作為胺基之保護基使用的取代基。

【請求項11】一種下述式(3)~(5)之任一表示之化合物作為非水電解液用添加劑之使用，



(式中，R¹為-C(=O)-O-R^x、氫原子或碳數7~20之烷基；R²~R⁵為氫原子或碳數1~4之烷基；R^x為tert-丁基、烯

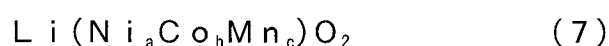
丙基、苄基、甲基、2,2,2-三氯乙基、苄基甲基、苄基乙基、2-三甲基矽基乙基)。

【請求項12】一種鋰離子二次電池，其係具備如請求項1~10中任一項之非水電解液，及可吸收、釋放鋰的正極及負極。

【請求項13】如請求項12之鋰離子二次電池，其係在4.35~5V之範圍內充電使用。

【請求項14】如請求項12或13之鋰離子二次電池，其中前述正極所含有之正極活物質為鋰複合層狀氧化物。

【請求項15】如請求項14之鋰離子二次電池，其中前述鋰複合層狀氧化物為下述式(7)表示之化合物，



(式中，a、b及c為滿足 $0 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、 $0 \leq c \leq 1$ 及 $a+b+c=1$ 之數)。

【請求項16】如請求項15之之鋰離子二次電池，其中式(7)表示之化合物為 LiCoO_2 。