



(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 201225374 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 06 月 16 日

(21)申請案號：100139298

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 10 月 28 日

(51)Int. Cl.：

H01M10/0566(2010.01)

H01M10/0569(2010.01)

H01M10/058 (2010.01)

H01M10/44 (2006.01)

(30)優先權：2010/10/29 日本

2010-244503

2010/10/29 日本

2010-244513

(71)申請人：旭化成電子材料股份有限公司 (日本) ASAHI KASEI E-MATERIALS CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：松岡直樹 MATSUOKA, NAOKI (JP)；古賀健裕 KOGA, TAKEHIRO (JP)；菖蒲川仁 SHOBUKAWA, HITOSHI (JP)；吉野彰 YOSHINO, AKIRA (JP)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：40 項 圖式數：1 共 83 頁

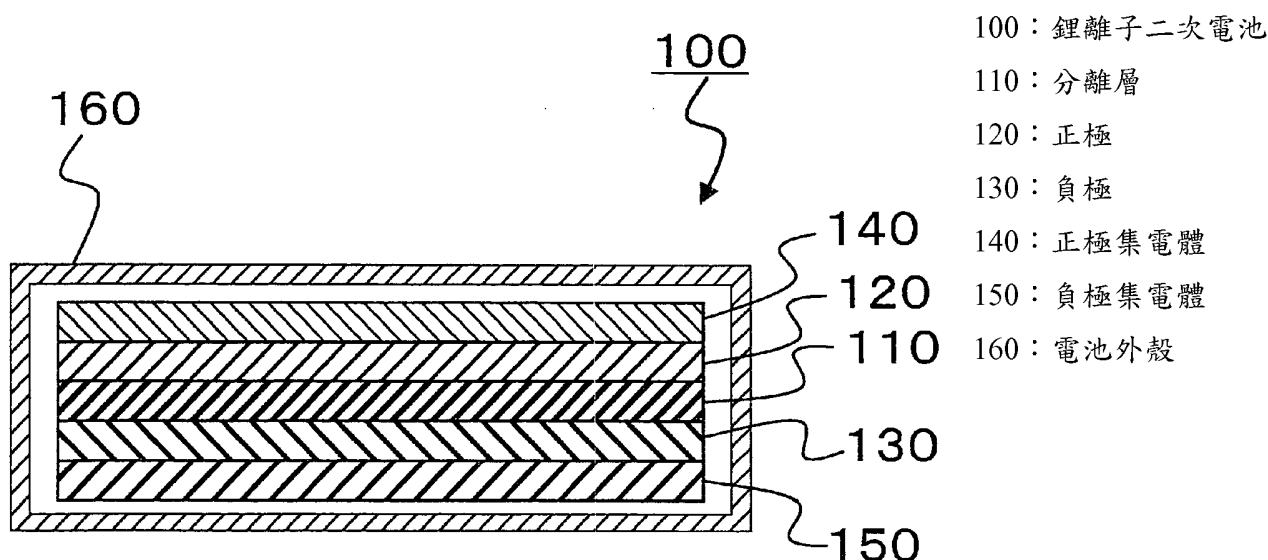
(54)名稱

非水系電解液及非水系二次電池

NON-AQUEOUS ELECTROLYTIC LIQUID AND NON-AQUEOUS SECONDARY CELL

(57)摘要

一種非水系電解液，其為含有乙腈與鋰鹽之非水系電解液，前述鋰鹽之陰離子具有在-2.00 至 4.35eV 範圍內之 LUMO(最低空軌域)能，且具有在-5.35 至-2.90eV 範圍內之 HOMO(最高佔有軌域)能。





(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 201225374 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 06 月 16 日

(21)申請案號：100139298

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 10 月 28 日

(51)Int. Cl.：

H01M10/0566(2010.01)

H01M10/0569(2010.01)

H01M10/058 (2010.01)

H01M10/44 (2006.01)

(30)優先權：2010/10/29 日本

2010-244503

2010/10/29 日本

2010-244513

(71)申請人：旭化成電子材料股份有限公司 (日本) ASAHI KASEI E-MATERIALS CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：松岡直樹 MATSUOKA, NAOKI (JP)；古賀健裕 KOGA, TAKEHIRO (JP)；菖蒲川仁 SHOBUKAWA, HITOSHI (JP)；吉野彰 YOSHINO, AKIRA (JP)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：40 項 圖式數：1 共 83 頁

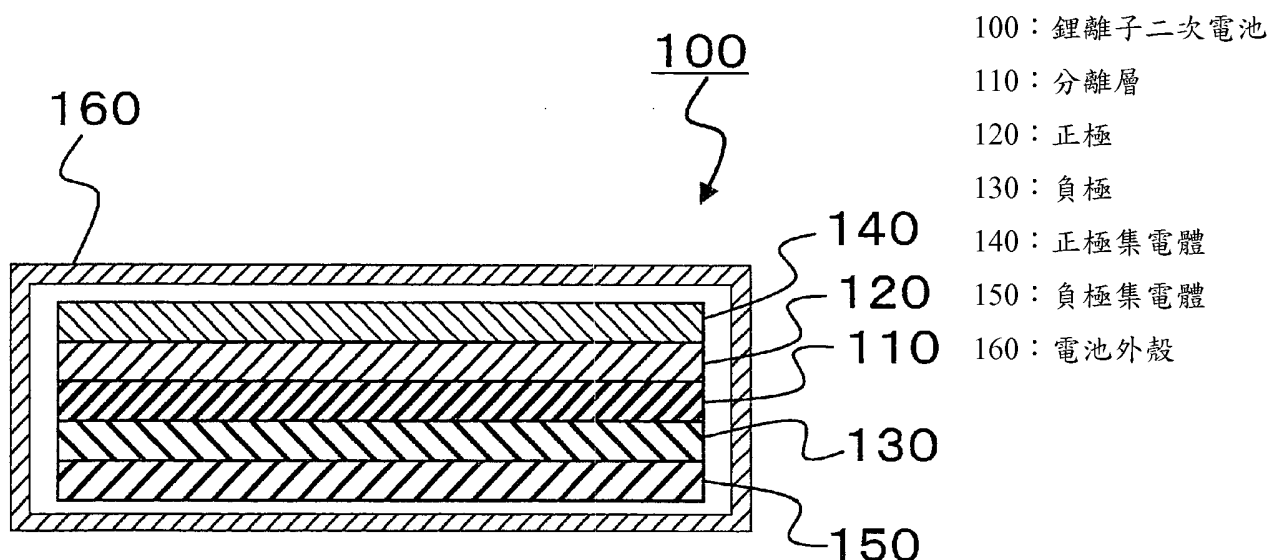
(54)名稱

非水系電解液及非水系二次電池

NON-AQUEOUS ELECTROLYTIC LIQUID AND NON-AQUEOUS SECONDARY CELL

(57)摘要

一種非水系電解液，其為含有乙腈與鋰鹽之非水系電解液，前述鋰鹽之陰離子具有在-2.00 至 4.35eV 範圍內之 LUMO(最低空軌域)能，且具有在-5.35 至-2.90eV 範圍內之 HOMO(最高佔有軌域)能。



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種非水系電解液及非水系二次電池。

【先前技術】

含有非水系電解液之非水系二次電池其主要特徵為輕量、高能量及壽命長，且廣泛的使用作為筆記型電腦、行動電話、數位相機、錄影機等之攜帶用電子機器電源。此外，隨著社會對低環境負荷的要求漸深，混合動力汽車（hybrid electric vehicle，以下簡稱為「HEV」）及插電式混合動力汽車（plug-in hybrid electric vehicle，以下簡稱為「PHEV」）之電源，復在住宅用蓄電系統等電力儲藏領域中備受矚目。

汽車等車輛及住宅用蓄電系統搭載非水系二次電池時，從在高溫環境下之循環性能及長期信賴性等觀點來看，電池的構成材料要求是化學、電化學之安定性、強度、耐腐蝕性等優異的材料。再者，非水系二次電池係與攜帶用電子機器電源之使用條件大為不同，即使在寒冷處也必須能運作，故要求在低溫環境下之高輸出性能及壽命長性能為其必要物性。

但是由實用的觀點來看，期望常溫運作型鋰離子二次電池之電解液係使用非水系電解液，例如將環狀碳酸酯等高介電性溶媒與低級鏈狀碳酸酯等低黏性溶媒之組合作為一般的溶媒。另一方面，通常高介電率溶媒的熔點高，且根據所用電解質種類不同亦會成為使該等之低溫特性劣化

的原因。提出黏度與相對電容率之平衡性優異之腈系溶媒作為克服上述課題之溶媒之一。其中，雖然已知乙腈係具有突出性能之溶媒，但因含有腈基之該等溶媒其電化學的還原分解等致命的缺點，故已提出有數個改善方法。

例如專利文獻 1 及專利文獻 2 中提出一電解液，其係將碳酸仲乙酯（ethylene carbonate）等環狀碳酸酯類與乙腈等腈系溶媒混合且稀釋，藉此降低還原分解之影響。此外，專利文獻 2 至 4 中提出一電池，其係藉由使用還原電位高於腈系溶媒之負極，而抑制腈系溶媒之還原分解。再者，專利文獻 5 中提出一非水系電解液，其係以在負極形成保護皮膜為目的，而在腈系溶媒添加二氧化硫與一種以上之其他非質子性極性溶媒。

[參考文獻]

（專利文獻）

專利文獻 1：日本特許第 3154719 號公報

專利文獻 2：日本特開 2009-21134 號公報

專利文獻 3：日本特許第 3239267 號公報

專利文獻 4：日本特開 2007-273405 號公報

專利文獻 5：日本特表 2010-528431 號公報

【發明內容】

（發明欲解決之課題）

但是，專利文獻 1 及 2 所記載之電解液中，必須將乙腈等腈系溶媒稀釋至無法充分發揮其性能的程度，若使用專利文獻 2 至 4 所記載之負極，則會犧牲鋰離子二次電池

等之高電壓特徵。至於專利文獻 5，因使用反應性極高之氣體作為添加劑，故除了添加本身非常困難，且氣體若揮發會使電池內成為加壓狀態，造成電池膨脹、依情形甚至會破裂，在實用上留有重大問題。

另一方面，此等公知技術共通地將焦點放在負極中腈系溶媒之還原分解，且認為即使留有許多問題，只要可解決負極反應即可作為二次電池實用。但是，例如使用專利文獻 2 及 4 所記載之負極時，即在負極中不發生還原分解之環境下重複充放電循環時，與以往鋰離子二次電池比較其內部電阻係大幅增加，但卻一概未論及此事實。此等內部電阻增加係除了負極中之還原分解以外必定另有原因，但其所提供之非水系電解液係非最適合者，希望能再作改良。

本發明係鑑於上述情事而研究者，以提供非水系電解液及非水系二次電池為目的，其可實現具有高輸出性能之非水系二次電池。

（解決課題之手段）

本發明者等為了解決上述問題而精心重複研究之結果，發現至少含有乙腈與特定鋰鹽之非水系電解液，其係可實現具有高輸出性能之非水系二次電池，從而完成本發明。亦即，本發明係如下述。

[1]. 一種非水系電解液，其為含有乙腈與有機鋰鹽之非水系電解液，其中，前述有機鋰鹽具有在 -2.00 至 4.35eV 範圍內之陰離子其 LUMO（最低空軌域）能，且具有在 -5.35

至-2.90eV 範圍內之 HOMO (最高佔有軌域) 能。

[2]. 如[1]所述之非水系電解液，其中，前述有機鋰鹽之陰離子具有在-1.00 至 2.70eV 範圍內之 LUMO (最低空軌域) 能，且具有在-4.50 至-3.00eV 範圍內之 HOMO (最高佔有軌域) 能。

[3]. 如[1]或[2]所述之非水系電解液，其中，相對於前述非水系電解液的總量，前述有機鋰鹽的含量為 0.1 至 30 質量%。

[4]. 如[1]至[3]中任一項所述之非水系電解液，其中，相對於除了前述有機鋰鹽以外之前述非水系電解液所含成份的總量，前述乙腈的含量為 70 至 100 體積%。

[5]. 如[1]至[3]中任一項所述之非水系電解液，其中，復含有無機鋰鹽。

[6]. 如[5]所述之非水系電解液，其中，前述無機鋰鹽係具有氟原子之化合物。

[7]. 如[5]或[6]所述之非水系電解液，其中，相對於前述非水系電解液的總量，前述無機鋰鹽的含量為 0.1 至 40 質量%。

[8]. 如[5]至[7]中任一項所述之非水系電解液，其中，相對於除了前述有機鋰鹽與前述無機鋰鹽以外之前述非水系電解液中所含成份的總量，前述乙腈的含量為 70 至 100 體積%。

[9]. 如[5]至[8]中任一項所述之非水系電解液，其中，前述無機鋰鹽係具有磷原子之化合物。

[10]. 如[5]至[9]中任一項所述之非水系電解液，其中，前述無機鋰鹽係 LiPF_6 。

[11]. 如[5]至[10]中任一項所述之非水系電解液，其中，前述有機鋰鹽與前述無機鋰鹽係滿足下述式(1)所表示之條件，

$$0.05 \leq X \leq 1 \quad \dots\dots (1)$$

(式中，X 係前述無機鋰鹽相對於前述有機鋰鹽之含有莫耳比)。

[12]. 如[1]至[11]中任一項所述之非水系電解液，其中，復含有非腈系添加劑，此非腈系添加劑具有在-3.00 至 0.90eV 範圍內之 LUMO (最低空軌域) 能。

[13]. 如[12]所述之非水系電解液，其中，前述具有在-3.00 至 0.90eV 範圍內之 LUMO (最低空軌域) 能之非腈系添加劑，係具有在-9.55 至-6.00eV 範圍內之 HOMO (最高佔有軌域) 能。

[14]. 如[12]所述之非水系電解液，其中，前述具有在-3.00 至 0.90eV 範圍內之 LUMO (最低空軌域) 能之非腈系添加劑，係具有在-8.50 至-7.25eV 範圍內之 HOMO (最高佔有軌域) 能。

[15]. 如[12]至[14]中任一項所述之非水系電解液，其中，相對於前述非水系電解液的總量，前述非腈系添加劑之含量為 0.1 至 30 質量%。

[16]. 如[12]至[15]中任一項所述之非水系電解液，其中，相對於前述非水系電解液的總量，前述非腈系添加劑之含

量為 0.1 至 10 質量％。

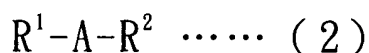
[17]如[12]至[16]中任一項所述之非水系電解液，其中，復含有 2 種以上之前述非腈系添加劑。

[18]. 如[12]至[17]中任一項所述之非水系電解液，其中，前述非腈系添加劑係含有由碳酸酯類所成群組所選出 1 種以上之化合物。

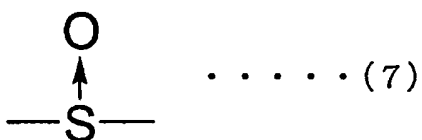
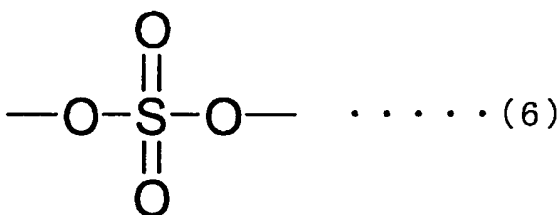
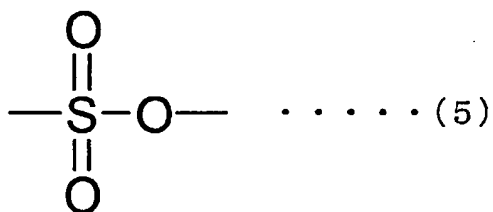
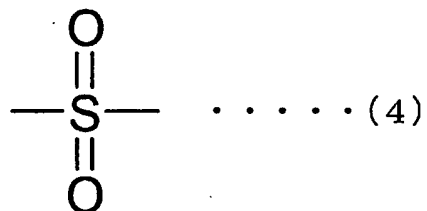
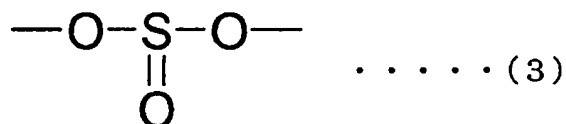
[19]. 如[18]所述之非水系電解液，其中，前述碳酸酯類係環狀碳酸酯。

[20]. 如[18]或[19]所述之非水系電解液，其中，前述碳酸酯類係具有碳間不飽和雙鍵之化合物。

[21]. 如[12]至[20]中任一項所述之非水系電解液，其中，前述非腈系添加劑係含有由下述通式(2)所表示化合物所成群組所選出 1 種以上之化合物，



(式中， R^1 及 R^2 各自獨立地表示可經芳基或鹵原子取代之烷基、或是可經烷基或鹵原子取代之芳基，又或是 R^1 與 R^2 互相鍵結並與 A 一起形成可具有不飽和鍵結之環狀構造，且 A 係表示具有下述式(3)至(7)任一者所示構造之 2 價基)。



[22]. 如[21]所述之非水系電解液，其中，前述式(2)中， R^1 及 R^2 各自獨立地表示可經苯基或鹵原子取代之碳數1至4之烷基、或是可經鹵原子取代之苯基，又或是 R^1 與 R^2 互相鍵結並與A一起形成可具有不飽和鍵結之環狀構造。

[23]. 如[21]或[22]所述之非水系電解液，其中，前述式(2)所表示化合物係含有由亞硫酸伸乙酯(ethylene sulfite)、亞硫酸伸丙酯、亞硫酸伸丁酯、亞硫酸伸戊酯、環丁砜(sulfolane)、3-甲基環丁砜、3-環丁烯砜

(3-sulfolene) 、 1,3- 丙 烷 磺 內 酯 (1,3-propanesultone)、1,4-丁烷磺內酯、1,3-丙二醇硫酸酯、及四亞甲基亞砜 (tetramethylene sulfoxide) 所成群組所選出 1 種以上之化合物。

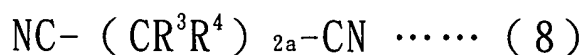
[24]. 如 [1] 至 [23] 中任一項所述之非水系電解液，其中，前述有機鋰鹽係具有硼原子之有機鋰鹽。

[25]. 如 [1] 至 [24] 中任一項所述之非水系電解液，其中，前述有機鋰鹽係具有有機配體之有機鋰鹽。

[26]. 如 [1] 至 [25] 中任一項所述之非水系電解液，其中，前述有機鋰鹽係由二草酸硼酸鋰 (lithium bis(oxalate)borate) 及二氟草酸硼酸鋰 (lithium oxalatodifluoroborate) 所成群組所選出 1 種以上之有機鋰鹽。

[27]. 如 [1] 至 [26] 中任一項所述之非水系電解液，其中，復含有二腈化合物。

[28]. 如 [27] 所述之非水系電解液，其中，前述二腈化合物係含有由下述通式 (8) 所表示化合物所成群組所選出 1 種以上之化合物，



(式中， R^3 及 R^4 各自獨立地表示氫原子或烷基， a 表示 1 至 6 之整數)。

[29]. 如 [1] 至 [28] 中任一項所述之非水系電解液，其中，復含有離子性化合物。

[30]. 如 [29] 所述之非水系電解液，其中，前述離子性化合

物之陽離子係含有氮原子之陽離子。

[31]. 如[30]所述之非水系電解液，其中，前述含有氮原子之陽離子為吡啶（pyridinium）陽離子。

[32]. 如[29]至[31]中任一項所述之非水系電解液，其中，前述離子性化合物之陰離子係 PF_6^- 。

[33]. 一種非水系二次電池，其具有[1]至[32]中任一項所述之非水系電解液、正極及負極。

[34]. 如[33]所述之非水系二次電池，其中，前述正極係含有由可吸收及釋出鋰離子之材料所成群組所選出 1 種以上材料作為正極活性物質，且前述負極係含有由可吸收及釋出鋰離子之材料及金屬鋰所成群組所選出 1 種以上材料作為負極活性物質。

[35]. 如[34]所述之非水系二次電池，其中，前述正極係含有含鋰化合物作為前述正極活性物質。

[36]. 如[35]所述之非水系二次電池，其中，前述含鋰化合物係含有由具有鋰之金屬氧化物、及具有鋰之金屬硫屬化物（metal chalcogenide）所成群組所選出 1 種以上之化合物。

[37]. 如[34]至[36]中任一項所述之非水系二次電池，其中，前述負極係含有由金屬鋰、碳材料、及含有可與鋰形成合金之元素的材料所成群組所選出 1 種以上之材料作為前述負極活性物質。

[38]. 如[34]至[37]中任一項所述之非水系二次電池，其中，前述負極係含有將鋰離子以低於 0.4V vs. Li/Li^+ 之

電位而吸收之材料作為前述負極活性物質。

[39]. 一種非水系二次電池之製造方法，其係[33]至[38]中任一項所述之非水系二次電池之製造方法，其中，具有進行 0.001 至 0.3C 之初次充電的步驟。

[40]. 如[39]所述之非水系二次電池之製造方法，其中，前述第一次充電係在過程中經由定電壓充電而進行。

(發明之效果)

根據本發明可提供一種可實現具有高輸出性能之非水系二次電池之非水系電解液及非水系二次電池。

【實施方式】

以下詳細說明實施本發明之型態（以下簡稱為「本實施型態」）。此外，本說明書中使用「至」所述範圍係包括其前後所記載之數值。本實施型態之非水系電解液（以下簡稱為「電解液」）係含有乙腈與鋰鹽。此外，本實施型態之非水系二次電池係具有正極與負極、以及上述電解液之二次電池，例如可列舉一具有正極與負極之鋰離子二次電池，其正極含有由可吸收及釋出鋰離子之材料所成群組所選出 1 種以上材料作為正極活性物質，負極係含有由可吸收及釋出鋰離子之材料及金屬鋰所成群組所選出 1 種以上材料作為負極活性物質。

本實施型態之非水系二次電池係例如第 1 圖之截面圖所概略表示之鋰離子二次電池。第 1 圖所示鋰離子二次電池 100 係具有：分離層 110 及自兩側夾著分離層 110 之正極 120 與負極 130；復夾著該積層體之正極集電體 140（配

置於正極外側)、負極集電體 150 (配置於負極外側); 以及收納該等之電池外殼 160。正極 120、分離層 110 與負極 130 所積層之積層體係含浸於本實施型態之電解液。除了電解液以外, 該等各構件係可使用以往鋰離子電池所具有者, 例如可為後述者。

< 電解液 >

本實施型態之電解液係含有乙腈與有機鋰鹽。在此, 「有機鋰鹽」係陰離子中含有碳原子且可溶於乙腈之鋰鹽, 後述之「無機鋰鹽」係陰離子中不含碳原子且可溶於乙腈之鋰鹽。本發明者等藉由計算化學手法詳細解析有機鋰鹽之電化學反應性, 並新發現可抑制乙腈還原分解及內部電阻增加之陰離子的 LUMO (最低空軌域) 能範圍及 HOMO (最高佔有軌域) 能範圍。在此, 本實施型態中之計算化學手法是指藉由密度泛函理論 (density functional theory: DFT) 之量子化學計算 (以下簡稱為「DFT 計算」)。具體來說, 使用量子化學計算程式 Gaussian03 (GAUSSIAN 公司製), 藉由 B3LYP 密度泛函數與 6-31+G* 基底函數之組合 (以下將密度泛函數與基底函數之組合標示為「B3LYP/6-31+G*」) 而進行構造最佳化與能量計算。有機鋰鹽之陰離子帶有負電荷, 由於相較於中性分子其電子分佈擴大至離原子核更遠的區域, 故藉由加上擴散(diffuse)函數而進行高精度計算。此外, 有機鋰鹽之陰離子其電子排佈 (electron configuration) 為閉殼系統 (closed-shell system), α 自旋與 β 自旋之分子軌道係相同, 故適

用 RHF 法 (spin-Restricted Hartree-Fock)。

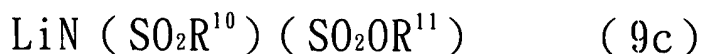
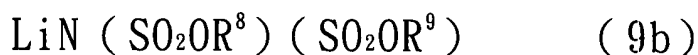
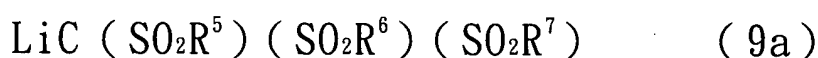
藉由 DFT 計算之構造最佳化的收斂係會對陰離子初期構造造成很大的影響，故藉由以下操作順序而提高精度。首先，以分子模擬軟體 GaussView3.0 (GAUSSIAN 公司製) 組合陰離子之分子構造後，按下 Edit 之 Clean 而得初始座標。其後使用小的基底函數進行精度低之計算，並將所得構造作為初始構造，復以精度高之基底函數進行構造之最佳化。本實施型態中，低精度之小的基底函數通常依序使用 STO-3G、3-21G。但是例如考慮到如超價化合物之類至 d 軌域為止，容易收斂之化合物，則由一開始即使用精度高之基底函數將構造最佳化。此外，最佳化此等構造之操作順序係用以收斂所有計算之手段，構造最佳化不會對收斂後之最終能量計算結果有任何影響。

本實施型態中之有機鋰鹽的陰離子，其如上述方式算出之 LUMO 能係在 -2.00 至 4.35eV 範圍內，並且，如上述方式算出之 HOMO 能係在 -5.35 至 -2.90eV 範圍內。電子加入 LUMO 之反應係還原反應，電子由 HOMO 脫離之反應係氧化反應，故 LUMO 能及 HOMO 能係與有機鋰鹽之電化學反應性有相關關係。藉由 DFT 計算所算出乙腈之 HOMO 能係 -8.87eV，故表示本實施型態中有機鋰鹽之氧化反應性高於乙腈。藉由使陰離子之 LUMO 能與 HOMO 能在上述範圍內，不僅可在負極形成保護皮膜，也可以抑制非電化學之副反應。此外，反應生成物不是僅堅固的固定化於負極，且以各種形式給予正極及分離層等負極以外之構件良好的效

果，故可抑制重複充放電循環時內部電阻的增加。

陰離子具有在 -2.00 至 4.35eV 範圍內之 LUMO 能，且具有在 -5.35 至 -2.90eV 範圍內之 HOMO 能之有機鋰鹽的具體例可列舉： $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ (LUMO 能 $=2.99\text{eV}$ 、HOMO 能 $=-4.14\text{eV}$)、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ (LUMO 能 $=3.02\text{eV}$ 、HOMO 能 $=-4.35\text{eV}$) 等 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_m\text{F}_{2m+1})_2$ (m 為 1 至 8 之整數) 所表示之有機鋰鹽； $\text{LiPF}_5(\text{CF}_3)$ (LUMO 能 $=3.78\text{eV}$ 、HOMO 能 $=-5.06\text{eV}$) 等 $\text{LiPF}_n(\text{C}_p\text{F}_{2p+1})_{6-n}$ (n 為 1 至 5 之整數、 p 為 1 至 8 之整數) 所表示之有機鋰鹽； $\text{LiBF}_3(\text{CF}_3)$ (LUMO 能 $=3.73\text{eV}$ 、HOMO 能 $=-4.11\text{eV}$) 等 $\text{LiBF}_q(\text{C}_s\text{F}_{2s+1})_{4-q}$ (q 為 1 至 3 之整數、 s 為 1 至 8 之整數) 所表示之有機鋰鹽； $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 所表示二草酸硼酸鋰 (LiBOB) (LUMO 能 $=0.57\text{eV}$ 、HOMO 能 $=-4.03\text{eV}$)；鹵化 LiBOB ； $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ 所表示二氟草酸硼酸鋰 (LiODFB) (LUMO 能 $=2.01\text{eV}$ 、HOMO 能 $=-3.29\text{eV}$)； $\text{LiB}(\text{C}_3\text{O}_4\text{H}_2)_2$ 所表示二丙二酸硼酸鋰 (lithium bis(malonato)borate) (LiBMB) (LUMO 能 $=2.48\text{eV}$ 、HOMO 能 $=-4.27\text{eV}$)； $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{O}_2)$ 所表示三氟草酸磷酸鋰 (LUMO 能 $=1.52\text{eV}$ 、HOMO 能 $=-4.19\text{eV}$) 等有機鋰鹽。

此外，可使用下述通式 (9a)、(9b) 及 (9c) 所表示有機鋰鹽。



此處，式中之 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 及 R^{11} 可互相相同或相異，表示碳數 1 至 8 之全氟烷基。

此等有機鋰鹽可單獨使用 1 種或組合 2 種以上使用，但為求構造上安定故較佳為具有硼原子之有機鋰鹽。此外，具有有機配體之有機鋰鹽其有機配體於電極表面形成有關於電化學反應，稱為固態電解液界面 (solid electrolyte interface, SEI) 之保護皮膜，故從抑制包括正極之內部電阻之增加的觀點來看為較佳。作為此種有機鋰鹽，具體來說，較佳為 LiBOB、鹵化 LiBOB、LiODFB 及 LiBMB，特佳為 LiBOB 及 LiODFB。

此外，本實施型態中有機鋰鹽之陰離子只要其 LUMO 能及 HOMO 能在上述範圍內即無特別限制，但為了使還原反應後之生成物不是僅堅固的固定化於負極，且以各種形式給予正極及分離層等負極以外之構件良好的效果，故較佳為具有在 -1.00 至 2.70eV 範圍內之 LUMO 能且具有在 -4.50 至 -3.00eV 範圍內之 HOMO 能，更佳為具有在 0.00 至 1.50eV 範圍內之 LUMO 能且具有在 -4.40 至 -3.50eV 範圍內 HOMO 能。

鋰鹽較佳為在本施型態非水系電解液中含有 0.1 至 3mol/L 之濃度，更佳為含有 0.5 至 2mol/L 之濃度。藉由使鋰鹽之濃度在此範圍內，可保持電解液之導電率在高的狀態，同時保持非水系二次電池之充放電效率亦在高的狀態。此外，相對於本實施型態之非水電解液的總量，有機鋰鹽之含量較佳為 0.1 至 30 質量%、更佳為 0.5 至 25 質

量%、又更佳為 1 至 20 質量%。藉由使有機鋰鹽之含量在此範圍，可確保作為電解液之功能與溶解性的平衡。

本實施型態中非水系電解液可復含有無機鋰鹽。無機鋰鹽只要為通常非水系電解質所使用者即無特別限制，可為任意者。此等無機鋰鹽之具體例可列舉如： LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 Li_2SiF_6 、 LiSbF_6 、 LiAlO_4 、 LiAlCl_4 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_b\text{H}_{12-b}$ （ b 為 0 至 3 之整數）、與多價陰離子結合之鋰鹽等。

此等無機鋰鹽可單獨使用 1 種或組合 2 種以上使用。其中，若使用具有氟原子之化合物作為無機鋰鹽，游離的離子促進由鋰鹽引起的 SEI 形成效果，同時在正極集電箔之表面形成鈍態(passive state)皮膜，故從抑制內部電阻增加之觀點來看較佳。此外，若使用具有磷原子之化合物作為無機鋰鹽，則游離的氟原子釋出會變容易故為較佳，特佳為 LiPF_6 。

相對於本實施型態之非水系電解液的總量，無機鋰鹽之含量較佳為 0.1 至 40 質量%，更佳為 0.2 至 10 質量%，又更佳為 0.5 至 5 質量%。另一方面，使用無機鋰鹽必須在不妨礙由有機鋰鹽引起的 SEI 形成效果的範圍內，其莫耳量較佳為不超過有機鋰鹽的含有莫耳量。具體來說，較佳為滿足下述式（1）所表示條件：

$$0.05 \leq X \leq 1 \quad \cdots \cdots (1)$$

此處，上式（1）中， X 係表示非水系電解液所含無機鋰鹽相對於有機鋰鹽之莫耳比。藉由使非水系電解液體所

含無機鋰鹽之相對於有機鋰鹽之莫耳比在此範圍，可兼顧有機鋰鹽之功能與無機鋰鹽之功能。

本實施型態之非水系電解液中可至少含有乙腈與有機鋰鹽，但也可含有乙腈以外之非水系溶媒或非腈系添加劑。

乙腈以外之非水系溶媒並無特別限制，可列舉如非質子性溶媒，較佳為非質子性極性溶媒。此等非水系溶媒之具體例子可列舉如：碳酸仲乙酯、碳酸仲丙酯、碳酸 1,2-伸丁酯、碳酸反-2,3-伸丁酯、碳酸順-2,3-伸丁酯、碳酸 1,2-伸戊酯、碳酸反-2,3-伸戊酯、碳酸順-2,3-伸戊酯為代表之環狀碳酸酯； γ -丁內酯 (γ -butyrolactone)、 δ -戊內酯 (δ -valerolactone) 為代表之內酯；二甲亞碲為代表之硫化合物；四氫呋喃、1,4-二噁烷 (1,4-dioxane)、1,3-噁二烷為代表之環狀醚；碳酸甲基乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲基丙酯、碳酸甲基異丙酯 (methyl isopropyl carbonate)、碳酸二丙酯、碳酸甲基丁酯、碳酸二丁酯、碳酸乙基丙酯、碳酸甲基三氟乙酯為代表之鏈狀碳酸酯；丙腈、丁腈、戊腈、丙烯腈等單腈；甲氧基乙腈、3-甲氧基丙腈為代表之烷氧基取代腈；苯腈為代表之環狀腈；二甲醚為代表之醚；丙酸甲酯為代表之鏈狀羧酸酯；二甲氧基乙烷為代表之鏈狀醚碳酸酯化合物。此外，可列舉如此等之氟化物為代表的鹵化物等。此等可單獨使用 1 種或組合 2 種以上使用。

作為本實施型態中非腈系添加劑，只要為不妨礙本發明所解決課題、且不具有腈基之化合物即無特別限制，且

其係擔任作為溶解鋰鹽之溶媒的物質，亦即，可與上述非水系溶媒實質上重複。此外，非腈系添加劑較佳為有助於本實施型態非水系電解液及非水系二次電池性能之物質，但亦包含與電化學反應無直接關係之物質，且可單獨使用 1 成份或組合 2 種成份以上使用。從 SEI 之耐久性的觀點來看，本實施型態之非水系電解液較佳為含有 2 種以上非腈系添加劑。

非腈系添加劑較佳為含有 LUMO 能在 -3.00 至 0.90eV 範圍內的化合物(以下稱為「特定添加劑」)，更佳為此 LUMO 能為 -2.10 至 0.80eV ，又更佳為 -2.00 至 0.60eV 。電子進入 LUMO 之反應係還原反應，故 LUMO 能與添加劑的還原性質有相關關係，LUMO 能越低還原電位越高，亦即代表容易還原。藉由 DFT 計算所算出之乙腈的 LUMO 能係 0.98eV ，故表示本實施型態中特定添加劑與乙腈比較係非常容易還原的化合物，在乙腈之還原分解前會先進行電化學反應。藉由特定添加劑之 LUMO 能在上述範圍內，不僅可有效在負極形成保護皮膜，因還原性過高故可抑制非電化學之副反應。此外，與 LUMO 能極端低的情形不同，還原反應後之生成物不僅堅固的固定化於負極，也以各種形式給予正極及分離層等負極以外之構件良好的效果，故可抑制重複充放電循環時內部電阻的增加。

此外，非腈系添加劑之構造最佳化與能量計算係除了不加上擴散函數以外，以與有機鋰鹽時相同，藉由 B3LYP/6-31G*進行。但是，當非腈系添加劑為帶有負電荷

之陰離子以及藉由官能基之分極效果而顯示高極性之化合物時，相較於中性分子，其電子分佈擴大至離原子核更遠的區域，故 B3LYP/6-31G* 之計算無法收斂，且振動分析之結果中具有虛數的振動數，此時復藉由追加擴散函數之 B3LYP/6-31+G* 而進行構造最佳化及能量計算。此外，如過渡金屬錯合物之類存在有不成對電子之開殼系時，適用對於各自旋指定各別分子軌域之 UHF 法 (spin-Unrestricted Hartree-Fock)。此外，幾乎所有的有機化合物其電子配置皆為閉殼系，其 α 自旋與 β 自旋之分子軌道相同，故與有機鋰鹽時相同，適用 RHF 法。

LUMO 能在 -3.00 至 0.90eV 範圍內之化合物其具體例，例如可列舉：4-氟-1,3-雙環氧乙烷-2-酮 (4-fluoro-1,3-dioxirane-2-one) (0.52eV)、4,4-二氟-1,3-雙環氧乙烷-2-酮 (0.22eV)、順-4,5-二氟-1,3-雙環氧乙烷-2-酮 (0.08eV)、反-4,5-二氟-1,3-雙環氧乙烷-2-酮 (0.00eV)、4,4,5-三氟-1,3-雙環氧乙烷-2-酮 (-0.27eV)、4,4,5,5-四氟-1,3-雙環氧乙烷-2-酮 (-0.52eV)、4,4,5-三氟-5-甲基-1,3-雙環氧乙烷-2-酮 (-0.11eV) 為代表之碳酸伸氟乙酯；碳酸伸乙烯酯 (0.00eV)、碳酸 4,5-二甲基伸乙烯酯 (0.44eV)、碳酸乙烯基伸乙酯 (-0.52eV) 為代表之含有不飽和鍵結之環狀碳酸酯； γ -丁內酯 (0.33eV)、 γ -戊內酯 (0.38eV)、 γ -己內酯 (0.38eV)、 δ -戊內酯 (0.30eV)、 δ -己內酯 (0.35eV)、 ε -己內酯 (0.38eV) 為代表之內酯；1,2-二

呋喃 (0.84eV) 為代表之環狀醚；甲酸甲酯 (methyl formate) (0.14eV)、乙酸甲酯 (0.35eV)、丙酸甲酯 (0.41eV)、丁酸甲酯 (0.41eV)、甲酸乙酯 (0.16eV)、乙酸乙酯 (0.41eV)、丙酸乙酯 (0.46eV)、丁酸乙酯 (0.46eV)、甲酸正丙酯 (0.19eV)、乙酸正丙酯 (0.44eV)、丙酸正丙酯 (0.49eV)、丁酸正丙酯 (0.49eV)、甲酸異丙酯 (0.24eV)、乙酸異丙酯 (0.44eV)、丙酸異丙酯 (0.49eV)、丁酸異丙酯 (0.49eV)、甲酸正丁酯 (0.19eV)、乙酸正丁酯 (0.44eV)、丙酸正丁酯 (0.49eV)、丁酸正丁酯 (0.49eV)、甲酸異丁酯 (0.22eV)、乙酸異丁酯 (0.41eV)、丙酸異丁酯 (0.46eV)、丁酸異丁酯 (0.49eV)、甲酸第二丁酯 (0.24eV)、乙酸第二丁酯 (0.46eV)、丙酸第二丁酯 (0.49eV)、丁酸第二丁酯 (0.52eV)、甲酸第三丁酯 (0.27eV)、乙酸第三丁酯 (0.46eV)、丙酸第三丁酯 (0.44eV)、丁酸第三丁酯 (0.44eV)、三甲基乙酸甲酯 (methyl pivalate) (0.41eV)、三甲基乙酸正丁酯 (0.49eV)、三甲基乙酸正己酯 (0.49eV)、三甲基乙酸正辛酯 (0.49eV)、草酸二甲酯 (-1.58eV)、草酸甲基乙酯 (-1.52eV)、草酸二乙酯 (-1.47eV)、草酸二苯酯 (-1.99eV)、丙二酸酯、反丁烯二酸酯、順丁烯二酸酯為代表之羧酸酯；N-甲基甲醯胺 (0.90eV)、N,N-二甲基甲醯胺 (0.87eV)、N,N-二甲基乙醯胺 (0.90eV) 為代表之醯胺；亞硫酸伸乙酯 (-0.60eV)、亞硫酸伸丙酯 (0.00eV)、亞硫酸伸丁酯 (-0.16eV)、亞硫酸伸戊酯 (0.14eV)、環丁砜 (-0.30eV)、3-甲基環丁砜

(-0.33eV)、3-環丁烯砜(-0.33eV)、1,3-丙烷磺內酯(-0.33eV)、1,4-丁烷磺內酯(-0.35eV)、1,3-丙二醇硫酸酯(0.68eV)、四亞甲基亞砜(-0.14eV)、噻吩 1-氧化物(thiophene1-oxide)(-2.37eV)為代表之環狀硫化合物；單氟苯(-0.22eV)、聯苯(-0.90eV)、氟化聯苯(-2.07eV)為代表之芳香族化合物；硝基甲烷(-1.88eV)為代表之硝基化合物；希夫鹼(Schiff base)；希夫鹼錯合物；草酸錯合物。此等可單獨使用 1 種或組合 2 種以上使用。

非腈系添加劑之 HOMO (最高佔有軌域) 能並無特別限制，但為了使還原反應後之生成物不僅堅固的固定化於負極，且以各種形式給予正極及分離層等負極以外之構件良好的效果，以可抑制重複充放電循環時內部電阻的增加，故 HOMO 較佳為在 -9.55 至 -6.00eV 範圍內，更佳為在 -9.00 至 -6.25eV 範圍內，又更佳為在 -8.50 至 -7.25eV 範圍內。

HOMO 能在 -9.55 至 -6.00eV 範圍內之非腈系添加劑的具體例，例如可列舉：4-氟-1,3-雙環氧乙烷-2-酮(-8.44eV)、4,4-二氟-1,3-雙環氧乙烷-2-酮(-8.82eV)、順-4,5-二氟-1,3-雙環氧乙烷-2-酮(-8.82eV)、反-4,5-二氟-1,3-雙環氧乙烷-2-酮(-8.87eV)、4,4,5-三氟-1,3-雙環氧乙烷-2-酮(-9.17eV)、4,4,5,5-四氟-1,3-雙環氧乙烷-2-酮(-9.52eV)、4,4,5-三氟-5-甲基-1,3-雙環氧乙烷-2-酮(-8.98eV)為代表之碳酸伸氟乙酯；碳酸伸乙烯酯(-6.91eV)、碳酸 4,5-二甲基伸乙烯酯(-6.34eV)、碳酸乙烯伸乙酯(-7.73eV)為代表之含有不飽和鍵結之環狀

碳酸酯； γ -丁內酯 (-7.21eV)、 γ -戊內酯 (-7.13eV)、 γ -己內酯 (-7.13eV)、 δ -戊內酯 (-7.02eV)、 δ -己內酯 (-6.97eV)、 ε -己內酯 (-6.99eV) 為代表之內酯；1,2-二噁烷 (-6.99eV) 為代表之環狀醚；甲酸甲酯 (-7.70eV)、乙酸甲酯 (-7.21eV)、丙酸甲酯 (-7.18eV)、丁酸甲酯 (-7.18eV)、甲酸乙酯 (-7.56eV)、乙酸乙酯 (-7.13eV)、丙酸乙酯 (-7.13eV)、丁酸乙酯 (-7.10eV)、甲酸正丙酯 (-7.54eV)、乙酸正丙酯 (-7.10eV)、丙酸正丙酯 (-7.10eV)、丁酸正丙酯 (-7.10eV)、甲酸異丙酯 (-7.48eV)、乙酸異丙酯 (-7.07eV)、丙酸異丙酯 (-7.07eV)、丁酸異丙酯 (-7.05eV)、甲酸正丁酯 (-7.54eV)、乙酸正丁酯 (-7.10eV)、丙酸正丁酯 (-7.10eV)、丁酸正丁酯 (-7.07eV)、甲酸異丁酯 (-7.54eV)、乙酸異丁酯 (-7.13V)、丙酸異丁酯 (-7.13eV)、丁酸異丁酯 (-7.10eV)、甲酸第二丁酯 (-7.46eV)、乙酸第二丁酯 (-7.05eV)、丙酸第二丁酯 (-7.05eV)、丁酸第二丁酯 (-7.05eV)、甲酸第三丁酯 (-7.27eV)、乙酸第三丁酯 (-7.05eV)、丙酸第三丁酯 (-6.97eV)、丁酸第三丁酯 (-6.94eV)、三甲基乙酸甲酯 (-7.16eV)、三甲基乙酸正丁酯 (-7.05eV)、異三甲基乙酸正己酯 (-7.05eV)、三甲基乙酸正辛酯 (-7.05eV)、草酸二甲酯 (-7.29eV)、草酸甲基乙酯 (-7.62eV)、草酸二乙酯 (-7.16eV)、草酸二苯酯 (-6.69eV)、丙二酸酯、反丁烯二酸酯、順丁烯二酸酯為代表之羧酸酯；N-甲基甲醯

胺 (-6.80eV)、N,N-二甲基甲醯胺 (-6.59eV)、N,N-二甲基乙醯胺 (-6.34eV) 為代表之醯胺；亞硫酸伸乙酯 (-7.73eV)、亞硫酸伸丙酯 (-7.29eV)、亞硫酸伸丁酯 (-7.10eV)、亞硫酸伸戊酯 (-7.07eV)、環丁砜 (-7.84eV)、3-甲基環丁砜 (-7.78eV)、3-環丁烯砜 (-7.67eV)、1,3-丙烷磺內酯 (-8.30eV)、1,4-丁烷磺內酯 (-8.54eV)、1,3-丙二醇硫酸酯 (-8.49eV)、四亞甲基亞砜 (-6.26eV)、噻吩 1-氧化物 (-6.64eV) 為代表之環狀硫化合物；單氟苯 (-6.61eV)、氟化聯苯 (-7.02eV) 為代表之芳香族化合物；硝基甲烷 (-8.00eV) 為代表之硝基化合物。

本實施型態之非水系電解液中非腈系添加劑之含量並無特別限制，但較佳為相對於非水系電解液的總量為 0.1 至 30 質量%，更佳為 0.1 至 10 質量%。本實施型態中，非腈系添加劑係有助於表現高循環性能，但另一方面無助於低溫環境下之高輸出性能。非腈系添加劑越多則越能抑制本實施型態電解液的劣化，但非腈係添加劑越少則在低溫環境下之高輸出性能越會提升。因此，藉由使非腈系添加劑的含量在上述範圍內，而可不妨礙非水系二次電池其基本功能且充分發揮乙腈之優異性能。因以此等組成製作電解液，故可使電解液之循環性能、在低溫環境下之高輸出性能及其他電池特性全部更為良好。

本實施型態中非腈系添加劑之沸點並無特別限制，但較佳為沸點高於乙腈之化合物。此等非腈系添加劑係沸點高於乙腈之化合物，且因常溫下可作為液體或固體操作，

故添加本身非常容易，此外可避免因非腈系添加劑之揮發而造成電池內的加壓或膨脹、依情形甚至會破裂等在實用上重大之問題。

本實施型態非水系電解液中乙腈之含量並無特別限制，但乙腈相對於除去有機鋰鹽之非水系電解液體所含成份的總量（在非水系電解液亦含有無機鹽時，相對於除去有機鋰鹽與無機鋰鹽之非水系電解液體所含成份總量）較佳為 10 至 100 體積%，更佳為 70 至 100 體積%，又更佳為 90 至 100 體積%。藉由使乙腈的含量在上述範圍內，而可不妨礙作為非水系二次電池之基本功能且充分發揮乙腈之優異性能，可使循環性能、在低溫環境下之高輸出性能及其他電池特性全部更為良好。

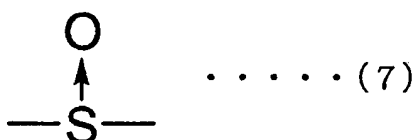
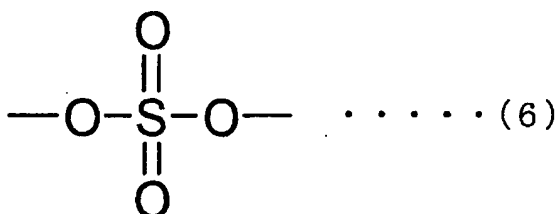
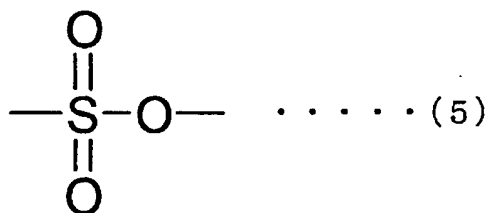
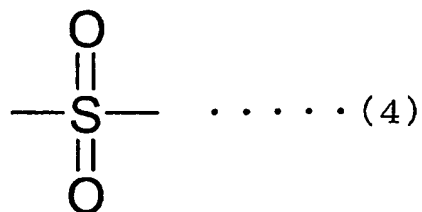
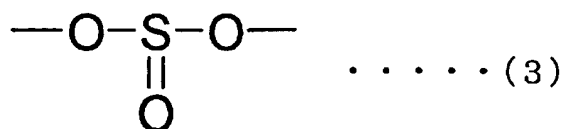
在本實施形態中，從提升 SEI 耐久性之觀點來看，特別是組合 2 種以上非腈系添加劑使用時，非腈系添加劑較佳為含有由碳酸酯類（即分子內具有 CO_3 之化合物）所成群組中所選出 1 種以上之化合物。此外，碳酸酯類較佳為有機碳酸酯，更佳為環狀碳酸酯，再者，較佳為具有碳間不飽和雙鍵之化合物。其中，非腈系添加劑以碳酸乙烯酯為主成份（亦即含量最多）之非腈系添加劑時，相較於單獨使用此碳酸乙烯酯 1 種時可大幅提升 SEI 之耐久性。認為此原因係此等碳酸酯類易產生共聚合之分解反應（即與其他非腈系添加劑形成共聚合物），故可提高 SEI 之柔軟性及難溶性。但原因並不限於此。

在本實施形態中，從提升 SEI 之耐久性的觀點來看，

特別是組合 2 種以上非腈系添加劑使用時，非腈系添加劑較佳為含有由下述式 (2) 所示化合物 (以下稱為「化合物 (2)」) 所成群組所選出 1 種以上之化合物。



此式 (2) 中， R^1 及 R^2 各自獨立地表示可經芳基或鹵原子取代之烷基、或是可經烷基或鹵原子取代之芳基，又或是 R^1 與 R^2 互相鍵結並與 A 一起形成具有不飽和鍵結之環狀構造，且 A 係表示具有下述式 (3) 至 (7) 任一者所示構造之 2 價基)



R^1 及 R^2 表示可經芳基或鹵原子取代之烷基，較佳為可經芳基或鹵原子取代之碳數 1 至 4 之烷基，更佳為可經苯基或鹵原子取代之碳數 1 至 4 之烷基。烷基具體可舉出甲基、乙基、丙基、異丙基及丁基。此外，作為取代基之芳基例如可舉出苯基、萘基及蒽基 (anthranyl)，其中較佳為苯基。作為烷基的取代基之鹵原子，較佳為氟原子、氯原子及溴原子。於烷基此等取代基係可複數個取代，亦可經芳基及鹵原子兩者取代。

R^1 及 R^2 表示可經烷基或鹵原子取代之芳基，其較佳可列舉如可經烷基或鹵原子取代之苯基、萘基及蒽基，更佳為可經烷基或鹵原子取代之苯基，又更佳為可經鹵原子取代之苯基。芳基例如可列舉出苯基、萘基及蒽基，較佳為苯基。此外，作為芳基的取代基之烷基較佳為碳數 1 至 4 之烷基，例如可列舉出甲基、乙基、丙基、異丙基及丁基。作為芳基的取代基之鹵原子較佳為氟原子、氯原子及溴原子。於芳基此等取代基係可複數個取代，也可經烷基及鹵原子兩者取代。

R^1 與 R^2 互相鍵結並與 A 一起形成之環狀構造，較佳為 4 員環以上，可具有 1 個以上之雙鍵及三鍵之任一者。互相鍵結之 R^1 及 R^2 其分別較佳為 2 價烴基，其碳數較佳為 1 至 6。具體來說，例如可列舉： $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CHCH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2-$ 。此外，該等基所具有的 1 個以上之氫原子係可

藉由 1 個以上之烷基（例如甲基及乙基）、鹵原子（例如氟原子、氯原子及溴原子）及芳基（例如苯基）之任一者取代。 R^1 及 R^2 可互相相同或相異。

具有 A 為上述式 (3) 所表示構造之 2 價基的化合物 (2)，其具體例可列舉如：亞硫酸二甲酯 (dimethyl sulfide)、亞硫酸二乙酯、亞硫酸甲乙酯、亞硫酸甲丙酯、亞硫酸乙丙酯、亞硫酸二苯酯、亞硫酸甲基苯基酯、亞硫酸乙酯、亞硫酸二苄酯、亞硫酸苄基甲基酯、亞硫酸苄基乙基酯等鏈狀亞硫酸酯；亞硫酸伸乙酯、亞硫酸伸丙酯、亞硫酸伸丁酯、亞硫酸伸戊酯、亞硫酸伸乙烯酯亞硫酸苯基伸乙酯、亞硫酸 1-甲基-2-苯基伸乙酯、亞硫酸 1-乙基-2-苯基伸乙酯等環狀亞硫酸酯；及此等鏈狀亞硫酸酯及環狀亞硫酸酯之鹵化物。

具有 A 為上述式 (4) 所表示構造之 2 價基的化合物 (2)，其具體例可列舉：二甲磺 (dimethyl sulfone)、二乙磺、乙基甲基磺、甲基丙基磺、乙基丙基磺、二苯磺、甲基苯基磺、乙基苯基磺、二苄磺、苄基甲基磺、苄基乙基磺等鏈狀磺；環丁磺、2-甲基環丁磺、3-甲基環丁磺、2-乙基環丁磺、3-乙基環丁磺、2,4-二甲基環丁磺、3-環丁烯磺、3-甲基環丁烯磺、2-苯基環丁磺、3-苯基環丁磺等環狀磺；及上述鏈狀磺及環狀磺之鹵化物。

具有 A 為上述式 (5) 所表示構造之 2 價基的化合物 (2)，其具體例可列舉：甲磺酸甲酯 (methyl methanesulfonate)、甲磺酸乙酯、甲磺酸丙酯、乙磺酸甲

酯、乙磺酸乙酯、乙磺酸丙酯、苯磺酸甲酯、苯磺酸乙酯、苯磺酸丙酯、甲磺酸苯酯、乙磺酸苯酯、丙磺酸苯酯、甲磺酸苄酯、乙磺酸苄酯、丙磺酸苄酯等鏈狀磺酸酯；1,3-丙烷磺內酯、1,4-丁烷磺內酯、3-苯基-1,3-丙烷磺內酯、4-苯基-1,4-丁烷磺內酯等環狀磺酸酯；及上述鏈狀磺酸酯及環狀磺酸酯之鹵化物。

具有 A 為上述式 (6) 所表示構造之 2 價基的化合物 (2)，其具體例可列舉：硫酸二甲酯(dimethyl sulfate)、硫酸二乙酯、硫酸乙基甲酯、硫酸甲基丙酯、硫酸乙基丙酯、硫酸甲基苯酯、硫酸乙基苯酯、硫酸苯基丙酯、硫酸苄基甲酯、硫酸苄基乙酯等鏈狀硫酸酯；乙二醇硫酸酯、1,2-丙二醇硫酸酯、1,3-丙二醇硫酸酯、1,2-丁二醇硫酸酯、1,3-丁二醇硫酸酯、2,3-丁二醇硫酸酯、苯乙二醇硫酸酯、甲基苯乙二醇硫酸酯、乙基苯乙二醇硫酸酯等環狀硫酸酯；及上述鏈狀硫酸酯及環狀硫酸酯之鹵化物。

具有 A 為上述式 (7) 所表示構造之 2 價基的化合物 (2)，其具體例可列舉：二甲基亞砷(dimethyl sulfoxide)、二乙基亞砷、乙基甲基亞砷、甲基丙基亞砷、乙基丙基亞砷、二苯基亞砷、甲基苯基亞砷、乙基苯基亞砷、二苄基亞砷、苄基甲基亞砷、苄基乙基亞砷等鏈狀亞砷；四亞甲基亞砷、噻吩 1-氧化物等環狀亞砷；及上述鏈狀亞砷及環狀亞砷之鹵化物。

化合物 (2) 可單獨使用 1 種或組合 2 種以上使用。組合 2 種以上化合物 (2) 時，化合物 (2) 其各自中之 A 構

造可互相相同或相異。

化合物(2)在非水系電解液中之含量並無特別限制，但化合物(2)相對於除去有機鋰鹽之非水系電解液體所含成份的總量(當非水系電解液亦含有無機鹽時，相對於除去有機鋰鹽與無機鋰鹽之非水系電解液體所含成份的總量)較佳為0.05至30體積%，更佳為0.1至20體積%，又更佳為0.5至10體積%。在室溫(25℃)下化合物(2)為固體，但此時使用量之範圍為對乙腈之飽和溶解量以下，較佳為飽和溶解量之60質量%以下，更佳為飽和溶解量之30質量%以下。藉由使化合物(2)的含量於上述範圍內，則組合2種以上作為本實施型態中之非腈系添加劑時效果顯著，且較單獨使用1種時，其SEI之耐久性可大幅的提升。

認為藉由將化合物(2)作為非腈系添加劑的一成份添加，而可達到在共聚合分解反應中作為共單體的任務，有助於使SEI耐久性大幅的提升。但原因並不限於此等。假設此等反應機制時，從開環聚合之觀點來看，化合物(2)較佳為形成環狀構造。其中，將由亞硫酸伸乙酯、亞硫酸伸丙酯、亞硫酸伸丁酯、亞硫酸伸戊酯、環丁砜、3-甲基環丁砜、3-環丁烯砜、1,3-丙烷磺內酯、1,4-丁烷磺內酯、1,3-丙二醇硫酸酯及四亞甲基亞砜所成群組中選出1種以上之化合物作為非腈系添加劑之一成份而添加，藉此，即使在高溫充放電及充電保存等嚴苛使用環境下，也可持續發揮高性能。

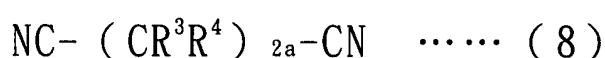
本實施型態之非水系電解液復可含有二腈化合物（即分子內具有 2 個腈基之化合物）。二腈化合物具有降低電池罐及電極等金屬部分之腐蝕的效果。此原因係認為是藉由使用二腈化合物，可在降低腐蝕之金屬部分的表面形成抑制腐蝕之保護皮膜。但是原因並不限於此。

二腈化合物只要不妨礙本發明所解決課題即無特別限制，但較佳為具有亞甲基鏈者，更佳為此亞甲基鏈中碳數為 2 至 12，可為直鏈狀或分支狀之任一者。二腈化合物例如可列舉：琥珀腈（succinonitrile）、戊二腈、己二腈、1,5-二氰戊烷、1,6-二氰己烷、1,7-二氰庚烷、1,8-二氰辛烷、1,9-二氰壬烷、1,10-二氰基癸烷、1,11-二氰基十一烷、1,12-二氰基十二烷等直鏈狀二腈化合物；四甲基琥珀腈、2-甲基戊二腈、2,4-二甲基戊二腈、2,2,4,4-四甲基戊二腈、1,4-二氰基戊烷、2,5-二甲基-2,5-己烷二腈（2,5-dimethyl-2,5-hexanedicarbonitrile）、2,6-二氰基庚烷、2,7-二氰基辛烷、2,8-二氰基壬烷、1,6-二氰基癸烷等分支狀二腈化合物；1,2-二氰基苯、1,3-二氰基苯、1,4-二氰基苯等芳香族系二腈化合物。此等可單獨使用 1 種或組合 2 種以上使用。

本實施型態非水系電解液中二腈化合物之含量並無特別限制，但相對於除去有機鋰鹽之非水系電解液體所含成份的總量（當非水系電解液亦含有無機鹽時，相對於除去有機鋰鹽與無機鋰鹽之非水系電解液體所含成份的總量）較佳為 0.01 至 1mol/L，更佳為 0.02 至 0.5mol/L，又更佳

為 0.05 至 0.3mol/L。藉由使二氰化合物的含量於上述範圍內，可在不妨礙作為非水系二次電池之基本機能下使循環性能更為良好。

此外，二氰化合物當亞甲基鏈為偶數個時，偶極距 (dipole moment) 會有較低的傾向，但令人驚訝的是實驗上確認其添加效果高於奇數個。因此二氰化合物較佳為含有由下述通式 (8) 所表示化合物所選出 1 種以上化合物。



在此，式 (8) 中 R^3 及 R^4 各自獨立地表示氫原子或烷基， a 表示 1 至 6 的整數。烷基較佳為碳數 1 至 10。

本實施型態非水系電解液可復含有離子性化合物。離子性化合物係鋰離子以外之有機陽離子種類與陰離子種類所形成的鹽，若本實施型態非水系電解液中含有此離子性化合物，則更有抑制電池內部電阻增加的效果。

離子性化合物之陽離子例如可列舉：四乙基銨、四丁基銨、三乙基甲基銨、三甲基乙基銨、二甲基二乙基銨、三甲基丙基銨、三甲基丁基銨、三甲基戊基銨、三甲基己基銨、三甲基辛基銨、二乙基甲基甲氧基乙基銨等四級銨陽離子；1-乙基-3-甲基咪唑鎗 (1-ethyl-3-methylidazolium)、1-丁基-3-甲基咪唑鎗、1,2-二甲基-3-丙基咪唑鎗、1-己基-3-甲基咪唑鎗、1-乙基-2,3-二甲基咪唑鎗、1-甲基-3-丙基咪唑鎗等咪唑鎗；1-乙基吡啶鎗 (1-ethyl pyridinium)、1-丁基吡啶鎗、1-己基吡啶等吡啶鎗；1-甲基-1-丙基哌啶鎗、1-丁基-1-甲基哌啶鎗等哌

啖鎗 (piperidinium)；1-乙基-1-甲基吡咯烷陽離子 (1-ethyl-1-methyl pyrrolidinium)、1-甲基-1-丙基吡咯烷陽離子、1-丁基-1-甲基吡咯烷陽離子等吡咯烷陽離子；二乙基甲基鎢、三乙基鎢等鎢 (sulfonium)；四級磷 (phosphonium)。此等陽離子中，以電化學的安定性之觀點來看，較佳為具有氮原子之陽離子，更佳為吡啶鎗。

離子性化合物之陰離子通常採用上述陽離子之相對離子，例如可列舉： BF_4^- 、 PF_6^- 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2^-$ 、 SO_3CF_3^- 。此等陰離子中，以離子之解離性及抑制內部電阻增加而言，較佳為 PF_6^- 。

本實施型態非水系電解液較佳為不含水份，在不妨礙本發明所解決課題的範圍內，可含有極微量之水份。相對於電解液的總量，此等水份的含量可為 0 至 100ppm。

<正極>

正極只要為具有非水系二次電池正極之作用者即無特別限制，可使用公知者。正極較佳為含有由可吸收及釋出鋰離子之材料所成群組所選出 1 種以上材料作為正極活性物質。此等材料例如可列舉：下述通式 (10a) 及 (10b) 所示之複合氧化物、隧道構造 (tunnel structure) 及層狀構造之金屬硫屬化物及金屬氧化物。



在此，式中 M 係表示由過渡金屬選出 1 種以上之金屬，x 表示 0 至 1 之數，y 表示 0 至 2 之數。

更具體而言，例如可列舉：以 LiCoO_2 為代表之鋰鈷氧化物；以 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 為代表之鋰錳氧化物；以 LiNiO_2 為代表之鋰鎳氧化物； Li_zMO_2 (M 表示由 Ni 、 Mn 、 Co 、 Al 及 Mg 所成群組所選出 2 種以上之元素， z 表示超過 0.9 且未滿 1.2 之數) 所表示之含有鋰之複合金屬氧化物； LiFePO_4 所表示之磷酸鐵橄欖石 (olivine)。此外，正極活性物質例如亦可例示： S 、 MnO_2 、 FeO_2 、 FeS_2 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 TiO_2 、 TiS_2 、 MoS_2 及 NbSe_2 為代表之鋰以外金屬的氧化物。再者，正極活性物質亦可例示以聚苯胺、聚噻吩、聚乙炔及聚吡咯為代表之導電性高分子。

此外，若使用含有鋰之化合物作為正極活性物質，則傾向於可得高電壓及高能量密度，故為較佳。此等含有鋰之化合物只要含有鋰即可，例如可列舉：含有鋰及過渡金屬元素之複合氧化物、含有鋰及過渡金屬元素之磷酸化合物、以及含有鋰及過渡金屬元素之矽酸金屬化合物（例如 $\text{Li}_t\text{M}_u\text{SiO}_4$ ， M 係與上述式 (10a) 同義， t 表示 0 至 1 之數、 u 表示 0 至 2 之數）。從獲得更高電壓之觀點來看，較佳為含有鋰與由鈷 (Co)、鎳 (Ni)、錳 (Mn)、鐵 (Fe)、銅 (Cu)、鋅 (Zn)、鉻 (Cr)、鈮 (V) 及鈦 (Ti) 所成群組選出 1 種以上過渡金屬元素之複合氧化物及磷酸化合物。

更具體來說，較佳為以具有鋰之金屬氧化物、具有鋰之金屬硫屬化物及具有鋰之磷酸金屬化合物作為含有鋰之化合物，例如可舉出下述通式 (11a)、(11b) 各自所表示之化合物。其中更佳為具有鋰之金屬氧化物、具有鋰之金

屬硫屬化合物。



在此，式中 M^{I} 及 M^{II} 各自表示 1 種以上之過渡金屬元素， v 及 w 之值根據電池之充放電狀態而異，但通常 v 表示 0.05 至 1.10 之數， w 表示 0.05 至 1.10 之數。

上述通式 (11a) 所表示化合物一般具有層狀構造，且上述通式 (11b) 所表示化合物一般具有橄欖石構造。以使構造安定化等為目的，亦可舉出此等化合物中，過渡金屬元素一部分以 Al、Mg、其他過渡金屬元素取代並附於晶粒界面 (grain boundary) 者、氧原子一部分以氟等取代者。再者，可舉出正極活性物質表面至少一部份披覆著其他正極活性物質者。

正極活性物質可單獨使用 1 種或組合 2 種以上使用。

正極活性物質之數目平均粒徑 (一次粒徑 (primary particle size)) 較佳為 $0.05\mu\text{m}$ 至 $100\mu\text{m}$ ，更佳為 $1\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ 。正極活性物質之數目平均粒徑可藉由濕式粒徑測定裝置 (例如雷射繞射/散射式粒度分佈機、動態光散射式粒度分佈機) 測定。或是可隨機取出 100 個粒子，以穿透式電子顯微鏡觀察並以影像解析軟體 (例如 Asahi-kasei engineering 股份公司製影像解析軟體，商品名「Azokun」) 解析而算出其算數平均。此時，不同測定方法對於相同試樣其數目平均粒徑相異時，可使用以標準試樣為對象所作成之檢量線。

可例如以如下方式而得正極。亦即，首先依其必要對於上述正極活性物質加入導電助劑或黏合劑(binder)等，且將混合為正極混合劑，並將其分散在溶媒中而調製為含有正極混合劑之膏(paste)。接著將此含有正極混合劑之膏塗佈於正極集電體並乾燥，而形成正極混合劑層，並依其必要加壓調整厚度，而製作為正極。

在此，含有正極混合劑之膏中的固形份濃度，較佳為30至80質量%，更佳為40至70質量%。

正極集電體係藉由例如鋁箔、或不鏽鋼箔等金屬箔所構成。

< 負極 >

負極只要為具有非水系二次電池之負極之作用者即無特別限制，可使用公知者。負極較佳為含有由可吸收及釋出鋰離子之材料、以及金屬鋰所成群組所選出1種以上材料作為負極活性物質。此等材料除了金屬鋰以外，例如可列舉：以非晶碳(amorphous carbon)(硬質碳)、人造石墨、天然石墨、石墨、熱分解碳、焦炭(cokes)、玻璃狀碳、有機高分子化合物之燒成體、介相碳微珠粒(mesocarbon microbeads)、碳纖維、活性碳、石墨、碳膠體、碳黑為代表之碳材料。其中，焦炭可列舉瀝青焦炭(pitch coke)、針狀焦炭(needle coke)及石油焦炭。此外，有機高分子化合物之燒成體係酚樹脂及呋喃樹脂等高分子材料以適當溫度燒成且碳化者。碳材料中除了碳以外尚可含O、B、P、N、S、SiC、B₄C等異化合物。異化合

物含量較佳為 0 至 10 質量%。此外，本實施型態中，非水系二次電池可包括負極活性物質採用金屬鋰之電池。

再者，可吸收及釋出鋰離子之材料可舉出含有可與鋰形成合金之元素的材料。此材料可為金屬或類金屬之單體、合金、或化合物，或者是至少一部分具有此等之 1 種或 2 種以上相者。

此外，本說明書中，「合金」除了為 2 種以上金屬元素所成者以外，亦包括具有 1 種以上金屬元素與 1 種以上類金屬元素者。此外，只要合金整體具有金屬性質，則具有非金屬元素亦可。此合金組織為固溶體 (solid solution)、共晶 (eutectic) (共融混合物)、金屬間化合物或此等中 2 種以上共存。

此等金屬元素及類金屬元素例如可列舉：鈦 (Ti)、錫 (Sn)、鉛 (Pb)、鋁、銦 (In)、矽 (Si)、鋅 (Zn)、銻 (Sb)、鉍 (Bi)、鎵 (Ga)、鍺 (Ge)、砷 (As)、銀 (Ag)、鈪 (Hf)、銩 (Zr) 及釔 (Y)。

此等之中較佳為長周期型週期表中 4 族或 14 族之金屬元素及類金屬元素，特佳為吸收及釋出鋰離子能力大、且可得高能量密度之鈦、矽及錫。

錫合金具有例如作為錫以外的第 2 構成元素，可列舉由矽、鎂 (Mg)、鎳、銅、鐵、鈷、錳、鋅、銦、銀、鈦 (Ti)、鍺、鉍、銻及鉻 (Cr) 所成群組中所選出之 1 種以上之元素。

矽合金具有例如作為矽以外的第 2 構成元素，可列舉

由錫、鎂、鎳、銅、鐵、鈷、錳、鋅、銮、銀、鈦、鋳、鈹、銻及鉻所成群組中所選出之 1 種以上之元素。

作為鈦化合物、錫化合物及矽化合物，可列舉出具有例如氧 (O) 或碳 (C) 者，除了鈦、錫或矽以外亦可具有上述第 2 構成元素。

負極只要含有在 0.4 至 3V vs. Li/Li⁺ 範圍之可吸收鋰離子之金屬化合物作為負極活性物質即可。此等金屬化合物例如可列舉出金屬氧化物、金屬硫化物及金屬氮化物。

金屬氧化物例如可列舉：鈦氧化物、鋰鈦氧化物（含有鋰鈦之複合氧化物）、鎢氧化物（例如 WO₃）、非晶錫氧化物（例如 SnB_{0.4}P_{0.6}O_{3.1}）、錫矽氧化物（例如 SnSiO₃）及氧化矽 (SiO₂)。其中較佳為鈦氧化物及鋰鈦氧化物。

鋰鈦氧化物例如可舉出尖晶石 (spinel) 結構之鈦酸鋰 { (例如 Li_{4+a}Ti₅O₁₂ (藉由充放電反應 a 可在 1- ≤ a ≤ 3 之範圍變化)) }、直錳礦 (ramsdellite) 結構之鈦酸鋰 { (例如 Li_{2+b}Ti₃O₇ (藉由充放電反應 b 可在 1- ≤ b ≤ 3 之範圍變化)) }。

鈦氧化物可使用充放電前含有 Li 或不含 Li 任一者。充放電前（即合成時）不含 Li 之鈦氧化物，例如可列舉出含有由氧化鈦（例如 TiO₂、H₂Ti₁₂O₂₅）、Ti 與 P、V、Sn、Cu、Ni 及 Fe 所成群組所選出之至少 1 種元素之鈦複合氧化物。TiO₂ 較佳為以銳鈦礦 (anatase) 型、熱處理溫度為 300 至 500℃ 之低結晶性者。鈦複合氧化物可列舉：TiO₂-P₂O₅、TiO₂-V₂O₅、TiO₂-P₂O₅-SnO₂、TiO₂-P₂O₅-MeO (Me

係由 Cu、Ni 及 Fe 所成群組選出之至少 1 種元素)。鈦複合氧化物較佳為結晶性低且結晶相與非晶相共存、或是非晶相單獨存在之微結構(microstructure)。藉由此等微結構可大幅提升循環性能。

充放電前含有 Li 者(即合成時即含有鋰之鈦氧化物)例如可列舉出 Li_cTiO_2 (c 為 $0 \leq c \leq 1.1$)。

金屬硫化物例如可列舉：硫化鈦(例如 TiS_2)、硫化鉬(例如 MoS_2)及硫化鐵(例如 FeS 、 FeS_2 、 Li_gFeS_2 (g 為 $0 \leq g \leq 1$))。金屬氮化物例如可列舉出鋰鈷氮化物(例如 $\text{Li}_d\text{Co}_e\text{N}$, $0 < d < 4$ 、 $0 < e < 0.5$)。

本實施型態非水系電解液係有效地抑制負極中乙腈的還原分解，且負極之負極活性物質並無特別限制，但從提高電池電壓之觀點來看，負極較佳為含有以低於 0.4 vs. Li/Li^+ 的電位吸收鋰離子之材料作為負極活性物質。此等材料除了以非晶碳(硬質碳)、人造石墨、天然石墨、石墨、熱分解碳、焦碳、玻璃狀碳、有機高分子化合物之燒成體、介相碳微珠粒、碳纖維、活性碳、石墨、碳膠體、碳黑為代表之碳材料以外，例如可列舉：金屬鋰、金屬氧化物、金屬氮化物、鋰合金、錫合金、矽合金、金屬間化合物、有機化合物、無機化合物、金屬錯合物、有機高分子化合物。

負極活性物質可單獨使用 1 種或組合 2 種以上使用。

負極活性物質之數目平均粒徑(一次粒徑)較佳為 0.1 μm 至 100 μm ，更佳為 1 μm 至 10 μm 。負極活性物質之數

目平均粒徑係以與正極活性物質之數目平均粒徑同樣方式測定。

可例如以如下方式而得負極。亦即，首先依其必要對於上述負極活性物質加入導電助劑及黏合劑等，且將混合之負極混合劑分散在溶媒中而調製為含有負極混合劑之膏。接著，將此含有負極混合劑之膏塗佈於負極集電體並乾燥，而形成負極混合劑層，並依其必要加壓調整厚度，而製作為負極。

在此，含有負極混合劑之膏中的固形份濃度，較佳為30至80質量%，更佳為40至70質量%。

負極集電體係藉由例如銅箔、鎳箔、或不鏽鋼箔等金屬箔所構成。

製作正極及負極時，依其必要所使用之導電助劑例如可列舉：以石墨、乙炔黑（acetylene black）及科琴導電碳黑（Ketjen black）為代表之碳黑以及碳纖維。導電助劑之數目平均粒徑（一次粒徑）較佳為 $0.1\mu\text{m}$ 至 $100\mu\text{m}$ ，更佳為 $1\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ 。藉由與正極活性物質之數目平均粒徑同樣方式測定。此外，黏合劑例如可列舉：PVDF、PTFE、聚丙烯酸、苯乙烯-丁二烯橡膠及氟橡膠。

< 分離層 >

從賦予防止正負極短路、停止運作（shutdown）等安全性之觀點來看，本實施型態非水系二次電池較佳為在正極與負極間具有分離層。分離層可使用與公知非水系二次電池所具有之分離層相同者，較佳為離子穿透性大且機械

強度優異之絕緣性薄膜。分離層例如可列舉出織布、不織布、合成樹脂製微多孔膜，其中較佳為合成樹脂製微多孔膜。合成樹脂製微多孔膜適合使用例如含有聚乙烯或聚丙烯作為主成份之微多孔膜、或是一同含有此等聚烯烴之微多孔膜等聚烯烴系微多孔膜。不織布可使用陶瓷製、聚烯烴製、聚酯製、聚醯胺製、液晶聚酯製、醯胺（aramid）製等耐熱樹脂製多孔膜。

分離層可為 1 種微多孔膜單層或積層複數層者，亦可為 2 種以上微多孔膜積層者。

<電池的製作方法>

本實施型態非水系二次電池係使用上述非水系電解液、正極、負極及必要時之分離層，並藉由公知方法製作。例如將正極與負極在其之間隔著分離層之積層狀態捲曲成形為捲曲構造之積層體，並藉由將其曲折或積層複數層等，而成形為正極與負極交互積層在其間隔著分離層之積層體。接著，將此積層體收容至電池盒（外殼）內且於盒內部注入本實施型態電解液，並且將上述積層體浸漬於電解液且密封，藉此可製作本實施型態非水系二次電池。或是，預先製作含有膠化的電解液之電解質膜，並將正極、負極、電解質膜以及必要時之分離層如上述般藉由曲折或積層而形成積層體後，收容至電池盒內而可製作非水系二次電池。本實施型態非水系二次電池之形狀並無特別限制，例如適合採用圓筒型、橢圓形、方筒形、鈕扣型、硬幣型、扁平形及積層型等。

本實施型態非水系二次電池雖然可藉由初次充電而得到作為電池的功能，但初次充電時藉由分解一部分電解液而安定化。本實施型態中初次充電方法並無特別限制，但初次充電較佳為以 0.001 至 0.3C 進行，更佳為以 0.002 至 0.25C 進行，特佳為以 0.003 至 0.2C 進行。此外，初次充電以經由在定電壓充電過程中進行可賦予較佳的結果。此外，將額定容量（rated capacity）以定電流 1C 放電 1 小時。設定使與鋰鹽電化學反應相關之電壓範圍較長，藉此可在電極表面形成 SEI，並有抑制正極所含內部電阻的增加之效果。此外，為了使反應生成物不僅是堅固的固定化於負極，且以各種形式給予正極及分離層等負極以外之構件良好的效果，考慮溶解於乙腈的鋰鹽之電化學反應，進行初次充電係非常有效的。

根據本實施型態，可提供能夠實現具有高輸出性能之非水系二次電池之非水系電解液，以及非水系二次電池。此外，根據本發明之非水系二次電池可具有高循環性能及低溫環境下之高輸出性能。

以上說明實施本發明之型態，但本發明並不限定於此。在不脫離本發明主旨範圍內可做各種變化。

（實施例）

以下，根據實施例更詳細說明本發明，但本發明並不限於此等實施例。此外，非水系電解液及非水系二次電池之各種特性係以下述方式測定、評估。非水系二次電池之充放電係使用 ASKA Electronic 股份有限公司製的充放電

裝置 ACD-01(商品名)及二葉科學公司製的恆溫槽 PLM-63S
(商品名)進行。

< 鋰鹽 >

實施例及比較例中所使用之鋰鹽種類、及關於此等藉由上述計算法所得之 LUMO 能及 HOMO 能係表示於表 1 之 L1 至 L9。

表1

No.	有機鋰鹽	LUMO [eV]	HOMO [eV]
L1	LiBOB	1.28	-4.38
L2	$\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$	3.02	-4.35
L3	$\text{LiOSO}_2\text{CF}_3$	3.78	-2.88
L4	$\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$	2.72	-4.24
L5	LiODFB	2.15	-3.59
L6	$\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{O}_2)$	1.52	-4.19
No.	無機鋰鹽	LUMO [eV]	HOMO [eV]
L7	LiPF_6	4.05	-5.39
L8	LiBF_4	4.38	-4.52
L9	LiAsF_6	3.16	-5.74

< 添加劑 >

實施例及比較例中所使用之添加劑種類、及關於此等藉由上述計算法所得之 LUMO 能及 HOMO 能係表示於表 2 之 A1 至 A20。

表2

No.	添加劑	LUMO [eV]	HOMO [eV]
A1	4-氟-1,3-雙環氧乙烷-2-酮	0.52	-8.44
A2	亞硫酸伸乙酯	-0.60	-7.73
A3	碳酸乙烯酯	0.00	-6.91
A4	γ -丁內酯	0.33	-7.21
A5	硝基甲烷	-1.88	-8.00
A6	草酸二甲酯	-1.58	-7.29
A7	碳酸二乙酯	1.25	-7.56
A8	3-甲氧基丙腈	0.82	-7.46
A9	草酸二苯酯	-1.99	-6.69
A10	碳酸伸乙酯	0.93	-8.00
A11	碳酸乙烯基伸乙酯	-0.52	-7.73
A12	碳酸4,5-二甲基伸乙烯酯	0.44	-6.34
A13	乙酸乙酯	0.41	-7.13
A14	1,3-丙烷磺內酯	-0.33	-8.30
A15	1,4-丁烷磺內酯	-0.35	-8.54
A16	環丁砜	-0.30	-7.84
A17	3-環丁烯砜	-0.33	-7.67
A18	亞硫酸伸丙酯	0.00	-7.29
A19	亞硫酸伸戊酯	0.14	-7.07
A20	四亞甲基亞砜	-0.14	-6.26

< 電解液的調製 1 >

於溶媒中添加鋰鹽使其成為預定的濃度，製作為電解液(D) (以下將添加添加劑前之電解液(D)稱為「母電解液(D)」)。於此母電解液(D)中添加添加劑使其成為預定的濃度，而得到電解液(d)。藉此調製方法所得之電解液係表示於表3之S1至S22及表4之S23至S45。

表3

No.	電解液(d)								
	母電解液(D)					添加劑			
	溶媒	有機鋰鹽		無機鋰鹽		添加劑1		添加劑2	
		No.	濃度 [mol/L]	No.	濃度 [mol/L]	No.	濃度 [質量%]	No.	濃度 [質量%]
S1	乙腈	L1	1	—	—	—	—	—	—
S2	乙腈	—	—	L7	1	—	—	—	—
S3	乙腈	L1	1	—	—	A1	10	—	—
S4	乙腈	L2	1	—	—	—	—	—	—
S5	乙腈	—	—	L8	1	—	—	—	—
S6	乙腈	L3	1	—	—	—	—	—	—
S7	乙腈	L1	1	—	—	A2	5	—	—
S8	乙腈	L1	1	—	—	A3	10	—	—
S9	乙腈	L1	1	—	—	A3	1	—	—
S10	乙腈	L1	1	—	—	A4	30	—	—
S11	乙腈	L1	1	—	—	A5	5	—	—
S12	乙腈	L1	1	—	—	A6	5	A7	20
S13	乙腈	L1	1	—	—	A8	5	A9	5
S14	乙腈	L4	1	—	—	A3	3	—	—
S15	乙腈	L2	1	—	—	A1	10	—	—
S16	乙腈	L4	1	—	—	—	—	—	—
S17	乙腈	L1	1	—	—	A10	5	—	—
S18	乙腈	L1	1	—	—	A1	30	—	—
S19	乙腈/ 碳酸仲乙酯/ 碳酸甲基乙酯 (質量比=30/21/49)	L1	1	—	—	A3	5	—	—
S20	乙腈/ 碳酸仲乙酯/ 碳酸甲基乙酯 (質量比=13/29/58)	L1	1	—	—	A4	5	—	—
S21	碳酸仲乙酯/ 碳酸甲基乙酯 (體積比=3/7)	—	—	L7	1	—	—	—	—
S22	碳酸仲乙酯/ 碳酸甲基乙酯 (體積比=1/2)	—	—	L7	1	A1	10	—	—

表4

No.	電解液(d)										
	母電解液(D)						添加劑				
	溶媒	有機鋰鹽		無機鋰鹽		添加劑1		添加劑2		添加劑3	
		No.	濃度 [mol/L]	No.	濃度 [mol/L]	No.	濃度 [質量%]	No.	濃度 [質量%]	化合物	濃度 [質量%]
S23	乙腈	L1	0.9	L7	0.1	A1	10	—	—	—	—
S24	乙腈	L1	0.9	L7	0.1	A1	10	—	—	1-乙基吡啶 PF ₆	1.5
S25	乙腈	L1	0.9	L7	0.1	A1	10	—	—	丁二腈	1.5
S26	乙腈	L1	0.9	L7	0.1	A1	10	—	—	戊二腈	1.5
S27	乙腈	L1	0.9	L7	0.1	A1	10	—	—	己二腈	10
S28	乙腈	L1	0.9	L7	0.1	A3	10	A2	3	丁二腈	1.5
S29	乙腈	L5	0.9	L7	0.1	A3	5	—	—	—	—
S30	乙腈	L5	0.7	L8	0.3	A3	5	—	—	—	—
S31	乙腈	L1	0.4	L7	0.4	A3	10	A2	3	—	—
S32	乙腈	L6	0.7	L7	0.03	A1	15	—	—	—	—
S33	乙腈	L1	0.8	L9	0.7	A1	10	—	—	—	—
S34	乙腈	L1	0.9	L7	0.1	A11	15	—	—	—	—
S35	乙腈	L1	0.9	L7	0.1	A12	15	—	—	—	—
S36	乙腈	L1	0.9	L7	0.1	A13	20	—	—	—	—
S37	乙腈	L1	1	L7	0.5	A3	10	A14	6	—	—
S38	乙腈	L1	1	L7	0.5	A3	10	A15	6	—	—
S39	乙腈	L1	1	L7	0.5	A3	10	A16	5	—	—
S40	乙腈	L1	1	L7	0.5	A3	5	A17	5	—	—
S41	乙腈	L1	1	L7	0.5	A3	5	A18	6	—	—
S42	乙腈	L1	1	L7	0.5	A3	8	A19	4	—	—
S43	乙腈	L1	1	L7	0.5	A3	15	A20	8	—	—
S44	乙腈	L1	0.9	L7	0.1	A3	10	A2	3	丁二腈	1.5
S45	乙腈	L1	0.9	L7	0.1	A3	10	A2	3	—	—

< 電解液的調製 2 >

以期望的體積分率混合使溶媒與添加劑合計為 100 體積%，復添加鋰鹽使其成為預定濃度，而製作電解液(e)。藉此調製方法所得之電解液係表示於表 5 之 S46 及 S47。

表5

No.	電解液(e)									
	鋰鹽以外之成份						鋰鹽			
	溶媒	濃度 [體積%]	添加劑				有機鋰鹽		無機鋰鹽	
			No.	濃度 [體積%]	No.	濃度 [體積%]	No.	濃度 [mol/L]	No.	濃度 [mol/L]
S46	乙腈	87	A3	11	A2	2	L1	0.9	L7	0.1
S47	乙腈	85	A3	11	A2	4	L1	0.9	L7	0.1

<組裝單層積層型電池 (SL1) >

將作為正極活性物質且數目平均粒徑為 $7.4\ \mu\text{m}$ 之鈷酸鋰 (LiCoO_2)、作為導電助劑之數目平均粒徑為 48nm 之乙炔黑、作為黏合劑之聚偏二氟乙烯 (PVdF) 以 $89.3:5.2:5.5$ 之質量比混合。於所得之混合物中混合作為溶媒之 N-甲基-2-吡咯烷酮 (N-methylpyrrolidone) 而調製為漿狀溶液。將此漿狀溶液塗佈於厚 $30\ \mu\text{m}$ 、寬 200nm 之鋁箔上且將溶媒乾燥去除，其後以輥壓機 (roll press) 壓延，復在 150°C 進行 10 小時真空乾燥，切取 $14\text{mm}\times 20\text{mm}$ 而得到正極 (α)。此外，調整溶媒量使所得電極真空乾燥後之混合材每一單面的塗佈量為 $24.6\text{mg}/\text{cm}^2\pm 3\%$ 、單面厚度為 $82\ \mu\text{m}\pm 3\%$ 、密度為 $3.00\text{g}/\text{cm}^3\pm 3\%$ 、相對於鋁箔寬 200mm 塗佈寬為 150mm ，同時調製為上述漿狀溶液。

將作為負極活性物質且數目平均粒徑為 $25\ \mu\text{m}$ 之石墨碳粉末 (商品名「MCMB25-28」、Osaka Gas Chemicals 股份有限公司製)、作為導電助劑之數目平均粒徑為 48nm 之乙炔黑、作為黏合劑之聚偏二氟乙烯 (PVdF) 以 $93.0:2.0:5.0$ 之質量比混合。於所得之混合物中混合作為溶媒之 N-甲基-2-吡咯烷酮而調製為漿狀溶液。將此漿狀溶液塗佈於厚 $18\ \mu\text{m}$ 、寬 200nm 之鋁箔上且將溶媒乾燥去除後，以輥壓機壓延，復在 150°C 進行 10 小時真空乾燥，切取 $15\text{mm}\times 21\text{mm}$ 而得到負極 (α)。此外，調整溶媒量使所得電極真空乾燥後之混合材每一單面的塗佈量為 $11.8\text{mg}/\text{cm}^2\pm 3\%$ 、單面厚度為 $83\ \mu\text{m}\pm 3\%$ 、密度為 $1.42\text{g}/\text{cm}^3\pm 3\%$ 、相對於鋁

箔寬 200 mm 塗佈寬為 150 mm，同時調製為上述漿狀溶液。

將 2 片鋁層與樹脂層積層之積層膜（無壓製加工，厚度 $120\ \mu\text{m}$ 、 $31\ \text{mm}\times 37\ \text{mm}$ ），以鋁層在外側之方式重疊，並將三邊密封而製作為積層槽外殼。接著，準備作為分離層之聚乙烯製微多孔膜（膜厚 $20\ \mu\text{m}$ 、 $16\ \text{mm}\times 22\ \text{mm}$ ），並將如上所述製作之正極（ α ）與負極（ α ）貼合在分離層兩側形成積層體，並且將此積層體配置於積層槽外殼內。接著於該槽的外殼內注入電解液，並將積層體浸漬於電解液。此外，重複進行電解液體之注入直到在大氣壓與 100 mm Hg 減壓下都不會產生氣泡。在 100 mm Hg 減壓環境下將積層槽外殼剩下的一邊密封而製作為非水系二次電池（單層積層型電池）。將其維持在 25°C 24 小時使電解液充分融合至積層體，藉此可得 $1\text{C}=9\text{mA}$ 之單層積層型電池（SL1）。在此，1C 係指將充滿電狀態之電池進行 1 小時定電流放電其放電結束之電流值。

<組裝單層積層型低電壓電池（SL2）>

將作為正極活性物質且數目平均粒徑為 $7.4\ \mu\text{m}$ 之鈷酸鋰（ LiCoO_2 ）、作為導電助劑之數目平均粒徑為 48nm 之乙炔黑、作為黏合劑之聚偏二氟乙烯（PVdF）以 89.3:5.2:5.5 之質量比混合。於所得混合物中混合 N-甲基-2-吡咯烷酮而調製為漿狀溶液。將此漿狀溶液塗佈於厚 $30\ \mu\text{m}$ 、寬 200nm 之鋁箔上且將溶媒乾燥去除後，以輥壓機壓延，復在 150°C 進行 10 小時真空乾燥，切取 $14\ \text{mm}\times 20\ \text{mm}$ 而得正極（ β ）。此外，調整溶媒量使所得電極真空乾燥後之混合材

每一單面的塗佈量為 $12.0\text{mg}/\text{cm}^2 \pm 3\%$ 、單面厚度為 $40\text{ }\mu\text{m} \pm 3\%$ 、密度為 $3.00\text{g}/\text{cm}^3 \pm 3\%$ 、相對於鋁箔寬 200 mm 塗佈寬為 150 mm，同時調製為上述漿狀溶液。

將作為負極活性物質之數目平均粒徑為 $7.4\text{ }\mu\text{m}$ 之 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、作為導電助劑之數目平均粒徑為 48nm 之乙炔黑、作為黏合劑之聚偏二氟乙烯 (PVdF) 以 82.0 : 8.0 : 10.0 之質量比混合。於所得混合物中混合 N-甲基-2-吡咯烷酮而調製為漿狀溶液。將此漿狀溶液塗佈於厚 $18\text{ }\mu\text{m}$ 、寬 200nm 之鋁箔上且將溶媒乾燥去除後，以輥壓機壓延，復在 150°C 進行 10 小時真空乾燥，切取 $15\text{ mm} \times 21\text{ mm}$ 而得負極 (β)。此外，調整溶媒量使所得電極真空乾燥後之混合材每一單面的塗佈量為 $14.7\text{mg}/\text{cm}^2 \pm 3\%$ 、單面厚度為 $79\text{ }\mu\text{m} \pm 3\%$ 、密度為 $1.86\text{g}/\text{cm}^3 \pm 3\%$ 、相對於鋁箔寬 200 mm 塗佈寬為 150 mm，同時調製為上述漿狀溶液。

將 2 片鋁層與樹脂層積層之積層膜 (無壓製加工，厚度 $120\text{ }\mu\text{m}$ 、 $31\text{ mm} \times 37\text{ mm}$)，以鋁層在外側之方式重疊，並將三邊密封而製作為積層槽外殼。接著，準備作為分離層之聚乙烯製微多孔膜 (膜厚 $20\text{ }\mu\text{m}$ 、 $16\text{ mm} \times 22\text{ mm}$)，並將如上所述製作之正極 (β) 與負極 (β) 貼合在分離層兩側形成積層體，並且將此積層體配置於積層槽外殼內。接著於該槽的外殼內注入電解液，並將積層體浸漬於電解液。此外，重複進行電解液體之注入直到在大氣壓與 100 mm Hg 減壓下都不會產生氣泡。在 100 mm Hg 減壓環境下將積層槽外殼剩下的一邊密封而製作為非水系二次電池 (單層積層

型低電壓電池)。將其維持在 25℃ 24 小時使電解液充分融合至積層體，藉此可得 $1C=4.5\text{mA}$ 之單層積層型低電壓電池 (SL2)。

<組裝小型電池 (SC1) >

將作為正極活性物質之數目平均粒徑為 $11\mu\text{m}$ 之鋰與鎳、錳及鈷 (元素比 1:1:1) 之複合氧化物；作為導電助劑之數目平均粒徑為 6.5nm 之石墨碳粉及數目平均粒徑為 48nm 之乙炔黑粉末；作為黏合劑之聚偏二氟乙烯(PVdF) 以 100:4.2:1.8:4.6 之質量比混合。於所得混合物中混合 N-甲基-2-吡咯烷酮使固形份為 68 質量%，而調製為漿狀溶液。將此漿狀溶液塗佈於厚 $20\mu\text{mm}$ 鋁箔之單面上且將溶媒乾燥去除後，以輥壓機壓延。經壓延後切取直徑 16 mm 之圓盤狀而得到正極 (γ)。此外，調整溶媒量使所得電極真空乾燥後之混合材每一單面的塗佈量為 $12.0\text{mg}/\text{cm}^2\pm 3\%$ 、單面厚度為 $45\mu\text{m}\pm 3\%$ 、密度為 $2.43\text{g}/\text{cm}^3\pm 3\%$ 、相對於鋁箔寬 200 mm 塗佈寬為 150 mm，同時調製為上述漿狀溶液。

將作為負極活性物質之數目平均粒徑為 $12.7\mu\text{m}$ 之石墨碳粉及數目平均粒徑為 $6.5\mu\text{m}$ 之石墨碳粉、作為黏合劑之羧甲基纖維素 (carboxymethylcellulose) 溶液 (固形份濃度 1.83 質量%)、二烯系橡膠 (玻璃轉移溫度： -5°C 、乾燥時數目平均粒徑： 120nm 、分散媒：水、固形份濃度 40 質量%) 以 90:10:1.44:1.76 之固形份質量比，且使其整體固形份濃度成為 45 質量%之方式混合，而調製為

漿狀溶液。將此漿狀溶液塗佈於厚 $10\ \mu\text{m}$ 銅箔之單面上且將溶媒乾燥去除後，以輥壓機壓延。壓延後切取直徑 $16\ \text{mm}$ 之圓盤狀而得到負極 (γ)。此外，調整溶媒量使所得電極真空乾燥後之混合材每一單面的塗佈量為 $5.0\text{mg}/\text{cm}^2 \pm 3\%$ 、單面厚度為 $40\ \mu\text{m} \pm 3\%$ 、密度為 $1.25\text{g}/\text{cm}^3 \pm 3\%$ 、相對於銅箔寬 $200\ \text{mm}$ 塗佈寬為 $150\ \text{mm}$ ，同時調製為上述漿狀溶液。

將以上述方式製作之正極 (γ) 與負極 (γ) 貼合在由聚乙烯所成之分離層 (膜厚 $25\ \mu\text{m}$ 、空隙率 (porosity) 50% 、孔徑 $0.1\ \mu\text{m}$ 至 $1\ \mu\text{m}$) 兩側形成積層體，並且將此積層體插入 SUS 製圓形盤電池盒內。接著，於此電池盒內注入 0.5mL 電解液並將積層體浸漬於電解液，將電池盒密閉而製作為非水系二次電池 (小型電池)。將其維持在 25°C 24 小時使電解液充分融合至積層體，藉此可得到 $1\text{C} = 3\text{mA}$ 之小型電池 (SC1)。

<組裝小型電池 (SC2)>

將作為正極活性物質之數目平均粒徑為 $11\ \mu\text{m}$ 之鋰與鎳、錳及鈷 (元素比 $1:1:1$) 之複合氧化物；作為導電助劑之數目平均粒徑為 6.5nm 之石墨碳粉及數目平均粒徑為 48nm 之乙炔黑粉末；作為黏合劑之聚偏二氟乙烯 (PVdF) 以 $100:4.2:1.8:4.6$ 之質量比混合。於所得混合物中混合 N-甲基-2-吡咯烷酮使固形份為 68% 質量%，而調製為漿狀溶液。將此漿狀溶液塗佈於厚 $20\ \mu\text{m}$ 鋁箔之單面上且將溶媒乾燥去除後，以輥壓機壓延。壓延後切取直徑 $16\ \text{mm}$ 之

圓盤狀而得到正極 (δ)。此外，調整溶媒量使所得電極真空乾燥後之混合材每一單面的塗佈量為 $24.0\text{mg}/\text{cm}^2 \pm 3\%$ 、單面厚度為 $83\mu\text{m} \pm 3\%$ 、密度為 $2.86\text{g}/\text{cm}^3 \pm 3\%$ 、相對於鋁箔寬 200 mm 塗佈寬為 150 mm，同時調製為上述漿狀溶液。

將作為負極活性物質之數目平均粒徑為 $12.7\mu\text{m}$ 之石墨碳粉及數目平均粒徑為 $6.5\mu\text{m}$ 之石墨碳粉、作為黏合劑之羧甲基纖維素溶液（固形份濃度 1.83 質量%）、二烯系橡膠（玻璃轉移溫度： -5°C 、乾燥時數目平均粒徑： 120nm 、分散媒：水、固形份濃度 40 質量%），以 90：10：1.44：1.76 之固形份質量比，且使其整體固形份濃度為 45 質量%之方式混合，而調製為漿狀溶液。將此漿狀溶液塗佈於厚 $10\mu\text{m}$ 銅箔之單面上且將溶媒乾燥去除後，以輥壓機壓延。壓延後切取直徑 16 mm 之圓盤狀而得到負極 (δ)。此外，調整溶媒量使所得電極真空乾燥後之混合材每一單面的塗佈量為 $10.0\text{mg}/\text{cm}^2 \pm 3\%$ 、單面厚度為 $70\mu\text{m} \pm 3\%$ 、密度為 $1.50\text{g}/\text{cm}^3 \pm 3\%$ 、相對於銅箔寬 200 mm 塗佈寬為 150 mm，同時調製為上述漿狀溶液。

將以上述方式製作之正極 (δ) 與負極 (δ) 貼合在由聚乙烯所成之分離層（膜厚 $25\mu\text{m}$ 、空隙率 50%、孔徑 $0.1\mu\text{m}$ 至 $1\mu\text{m}$ ）兩側形成積層體，並且將此積層體插入 SUS 製圓形盤電池盒內。接著，於此電池盒內注入 0.5mL 電解液並將積層體浸漬於電解液後，將電池盒密閉而製作為非水系二次電池（小型電池）。將其維持在 25°C 24 小時使電解液充分融合至積層體，藉此可得到 $1\text{C}=6\text{mA}$ 之小型

電池 (SC2)。

<評估電池>

首先，將上述所得之評估用電池依照 (1-1) 至 (1-7) 進行初次充電且進行放電容量測定。接著，依照下述 (2-1) 至 (2-3)、(3-1) 至 (3-3)、(4-1) 至 (4-4)、(5-1) 至 (5-2) 及 (6-1) 分別對電池進行評估。

(1-1) 單層積層型電池 (SL1) 之放電容量測定 1

將電池 (SL1) 以 0.045mA 定電流充電到達 3.0V 後，以 3.0V 定電壓進行合計 30 小時之充電，復以 1.8mA 定電流充電到達 4.2V 後，以 4.2V 定電壓進行合計 8 小時之充電。其後以 1.8mA 定電流放電，且測定放電至 2.75V 為止時之放電容量。測定時電池周圍溫度設定為 25°C。

(1-2) 單層積層型電池 (SL1) 之放電容量測定 2

將電池 (SL1) 以 1.8mA 定電流充電到達 4.2V 後，以 4.2V 定電壓進行合計 8 小時之充電。其後以 1.8mA 定電流放電，且測定放電至 2.75V 為止時之放電容量。測定時電池周圍溫度設定為 25°C。

(1-3) 單層積層型低電壓電池 (SL2) 之放電容量測定

將電池 (SL2) 以 0.9mA 定電流充電到達 2.7V 後，以 2.7V 定電壓進行合計 8 小時之充電。其後以 0.9mA 定電流放電，且測定放電至 1.5V 為止時之放電容量。測定時電池周圍溫度設定為 25°C。

(1-4) 小型電池 (SC1) 之放電容量測定 1

將電池 (SC1) 以 0.6mA 定電流充電到達 4.2V 後，以

4. 2V 定電壓進行合計 8 小時之充電。其後以 0.6mA 定電流放電，且測定放電至 2.75V 為止時之放電容量。測定時電池周圍溫度設定為 25℃。

(1-5) 小型電池 (SC2) 之放電容量測定

將電池 (SC2) 以 0.03mA 定電流充電到達 4.2V 後，以 3.0V 定電壓進行合計 30 小時之充電，復以 1.2mA 定電流充電到達 4.2V 後，以 4.2V 定電壓進行合計 8 小時之充電。其後以 2mA 定電流放電，且測定放電至 3.0V 為止時之放電容量。測定時電池周圍溫度設定為 25℃。

(1-6) 小型電池 (SC1) 之放電容量測定 2

將電池 (SC1) 以 0.015mA 定電流充電到達 4.2V 後，以 3.0V 定電壓進行合計 30 小時之充電，復以 0.6mA 定電流充電到達 4.2V 後，以 4.2V 定電壓進行合計 8 小時之充電。其後以 1mA 定電流放電，且測定放電至 3.0V 為止時之放電容量。測定時電池周圍溫度設定為 25℃。

(1-7) 單層積層型電池 (SL1) 之放電容量測定 3

將電池 (SL1) 以 0.45mA 定電流進行 2 小時充電，復以 2.7mA 定電流充電到達 4.2V 後，以 4.2V 定電壓進行合計 8 小時之充電。其後以 2.7mA 定電流放電，且測定放電至 3.0V 為止時之放電容量。測定時電池周圍溫度設定為 25℃。

(2-1) 單層積層型電池 (SL1) 在低溫之放電容量測定 1

設定充電時電池周圍溫度為 25℃，將電池 (SL1) 以 1.8mA 定電流充電到達 4.2V 後，以 4.2V 定電壓進行合計 8

小時之充電。其後分別將放電時電池周圍溫度設定為 -30°C 、 -20°C 、 25°C ，且以 4.5mA 定電流放電，且測定放電至 2.75V 為止時之放電容量。

(2-2) 小型電池 (SC1) 在低溫之放電容量測定

設定充電時電池周圍溫度為 25°C ，將電池 (SC1) 以 0.6mA 定電流充電到達 4.2V 後，以 4.2V 定電壓進行合計 8 小時之充電。其後分別將放電時電池周圍溫度設定為 -30°C 、 -20°C 、 25°C ，且以 1.5mA 定電流放電，且測定放電至 2.75V 為止時之放電容量。

(2-3) 單層積層型電池 (SL1) 在低溫之放電容量測定 2

設定充電時電池周圍溫度為 25°C ，將電池 (SL1) 以 2.7mA 定電流充電到達 4.2V 後，以 4.2V 定電壓進行合計 8 小時之充電。分別將放電時電池周圍溫度設定為 -30°C 、 -20°C 、 25°C ，且以 2.7mA 定電流放電，且測定放電至 3.0V 為止時之放電容量。

(3-1) 單層積層型電池 (SL1) 在高速 (high rate) 之放電容量測定 (速率試驗)

將電池 (SL1) 以 1.8mA 定電流充電到達 4.2V 後，以 4.2V 定電壓進行合計 8 小時之充電。其後以 18mA 、 45mA 定電流放電，且分別測定放電至 2.75V 為止時之放電容量。測定時電池周圍溫度設定為 25°C 。

(3-2) 小型電池 (SC1) 在高速之放電容量測定 (速率試驗)

將電池 (SC1) 以 0.6mA 定電流充電到達 4.2V 後，以

4. 2V 定電壓進行合計 8 小時之充電。其後以 15mA、30mA 定電流放電，且分別測定放電至 2.75V 為止時之放電容量。測定時電池周圍溫度設定為 25℃。

(3-3) 小型電池 (SC2) 在高速之放電容量測定 (速率試驗)

將電池(SC2)以 6mA 定電流充電到達 4.2V 後，以 4.2V 定電壓進行合計 3 小時之充電。其後以 6mA、30mA 定電流放電，且分別測定放電至 3.0V 為止時之放電容量。測定時電池周圍溫度設定為 25℃。

(4-1) 單層積層型電池 (SL1) 之容量維持率測定 (循環試驗)

將單層積層型電池 (SL1) 進行上述 (1-1) 所述測定後，接著進行下述測定。首先以 1.8mA 定電流充電到達 4.2V 後，以 4.2V 定電壓進行合計 8 小時之充電。其後以 1.8mA 定電流放電至 2.75V 為止。將分別各進行 1 次充電與放電之步驟作為 1 循環，以上述 (1-1) 所述測定作為第 1 循環且進行 10 循環之充放電。以第 1 循環之放電容量作為 100% 時，第 10 循環之放電容量的比例即為容量維持率。測定時電池周圍溫度設定為 25℃。

(4-2) 單層積層型電池 (SL1) 之容量維持率測定 (循環試驗)

將單層積層型電池 (SL1) 進行上述 (1-2) 所述測定後，接著進行下述測定。首先以 1.8mA 定電流充電到達 4.2V 後，以 4.2V 定電壓進行合計 8 小時之充電。其後以 1.8mA

定電流放電至 2.75V 為止。將各進行 1 次充電與放電之步驟作為 1 循環，以上述 (1-2) 所述測定作為第 1 循環且進行 10 循環之充放電。以第 1 循環之放電容量作為 100% 時，第 10 循環之放電容量的比例即為容量維持率。測定時電池周圍溫度設定為 25°C。

(4-3) 小型電池 (SC1) 在 25°C 之長期循環試驗

將小型電池 (SC1) 進行上述 (1-6) 所述測定後，接著進行下述測定。首先以 3mA 定電流充電到達 4.2V 後，以 4.2V 定電壓進行合計 3 小時之充電。其後以 3mA 定電流放電至 3.0V 為止。將各進行 1 次充電與放電之步驟作為 1 循環，重複進行充放電至最多 90 循環為止。上述 (1-6) 所述測定不計數為 1 循環，以第 1 循環之放電容量作為 100% 時，放電容量的比例即為容量維持率，確認第 10 循環、第 45 循環及第 90 循環之容量維持率。此外，測定在容量維持率未達 10% 時即終止。測定時電池周圍溫度設定為 25°C。

(4-4) 小型電池 (SC2) 在 25°C 之長期循環試驗

將小型電池 (SC2) 進行上述 (1-5) 所述測定後，接著進行下述測定。首先以 6mA 定電流充電到達 4.2V 後，以 4.2V 定電壓進行合計 3 小時之充電。其後以 6mA 定電流放電至 3.0V 為止。將各進行 1 次充電與放電之步驟作為 1 循環，重複進行充放電至最多 90 循環為止。上述 (1-5) 所述測定不計數為 1 循環，以第 1 循環之放電容量作為 100% 時，放電容量的比例即為容量維持率，確認第 10 循環、

第 45 循環及第 90 循環之容量維持率。此外，測定在容量維持率未達 10% 時即終止。測定時電池周圍溫度設定為 25℃。

(5-1) 小型電池 (SC1) 50℃ 下之循環試驗

將小型電池 (SC1) 進行上述 (1-6) 所述測定後，接著進行下述測定。首先以 3mA 定電流充電到達 4.2V 後，以 4.2V 定電壓進行合計 3 小時之充電。其後以 3mA 定電流放電至 3.0V 為止。將各進行 1 次充電與放電之步驟作為 1 循環，重複進行充放電至第 15 循環為止。上述 (1-6) 所述測定不計數為 1 循環，以第 1 循環之放電容量作為 100% 時，放電容量的比例即為容量維持率，確認第 15 循環之容量維持率。此外，測定在容量維持率未達 10% 時即終止。測定時電池周圍溫度設定為 25℃。

(5-2) 小型電池 (SC2) 在 50℃ 之循環試驗

將小型電池 (SC2) 進行上述 (1-5) 所述測定後，接著進行下述測定。首先以 6mA 定電流充電到達 4.2V 後，以 4.2V 定電壓進行合計 3 小時之充電。其後以 6mA 定電流放電至 3.0V 為止。將各進行 1 次充電與放電之步驟作為 1 循環，重複進行充放電至第 15 循環為止。上述 (1-5) 所述測定不計數為 1 循環，以第 1 循環之放電容量作為 100% 時，放電容量的比例即為容量維持率，確認第 15 循環之容量維持率。此外，測定在容量維持率未達 10% 時即終止。測定時電池周圍溫度設定為 25℃。

(6-1) 測定交流阻抗 (AC impedance)

使用 Solartron 公司製 frequency response analyzers 1400 (商品名) 與 Solartron 公司製 potentio/galvanostat 1470E (商品名) 進行交流阻抗之測定。測定條件為振幅 $\pm 5\text{mV}$ 、頻率 0.1 至 20kHz。

[實施例 1]

<調製電解液>

使用表 3 所示電解液 (S1) 而組裝為單層積層型電池 (SL1)，並且進行上述 (1-1) 所述測定。其結果示於表 6。

[比較例 1]

使用表 3 所示電解液 (S2) 而組裝為單層積層型電池 (SL1)，並且進行上述 (1-1) 所述測定。其結果示於表 6。

[實施例 2]

使用表 3 所示電解液 (S3) 而組裝為單層積層型電池 (SL1)，並且進行上述 (1-1) 所述測定。其結果示於表 6。

[實施例 3]

使用表 3 所示電解液 (S4) 而組裝為單層積層型電池 (SL1)，並且進行上述 (1-1) 所述測定。其結果示於表 6。

[比較例 2]

使用表 3 所示電解液 (S5) 而組裝為單層積層型電池 (SL1)，並且進行上述 (1-1) 所述測定。其結果示於表 6。

[比較例 3]

使用表 3 所示電解液 (S6) 而組裝為單層積層型電池 (SL1)，並且進行上述 (1-1) 所述測定。其結果示於表 6。

[實施例 4]

除了進行上述(1-2)所述測定以取代上述(1-1)以外，以與實施例2同樣方式評估電池。其結果示於表6。

[實施例5]

使用表3所示電解液(S7)而組裝為單層積層型電池(SL1)，並且進行上述(1-2)所述測定。其結果示於表6。

[實施例6]

使用表3所示電解液(S8)而組裝為單層積層型電池(SL1)，並且進行上述(1-2)所述測定。其結果示於表6。

[實施例7]

使用表3所示電解液(S9)而組裝為單層積層型電池(SL1)，並且進行上述(1-2)所述測定。其結果示於表6。

[實施例8]

使用表3所示電解液(S10)而組裝為單層積層型電池(SL1)，並且進行上述(1-2)所述測定。其結果示於表6。

[實施例9]

使用表3所示電解液(S11)而組裝為單層積層型電池(SL1)，並且進行上述(1-2)所述測定。其結果示於表6。

[實施例10]

使用表3所示電解液(S12)而組裝為單層積層型電池(SL1)，並且進行上述(1-2)所述測定。其結果示於表6。

[實施例11]

使用表3所示電解液(S13)而組裝為單層積層型電池(SL1)，並且進行上述(1-2)所述測定。其結果示於表6。

[實施例12]

使用表 3 所示電解液 (S14) 而組裝為單層積層型電池 (SL1)，並且進行上述 (1-2) 所述測定。其結果示於表 6。
[比較例 4]

除了進行上述 (1-2) 所述測定以取代上述 (1-1) 以外，以與比較例 1 同樣方式評估電池。其結果示於表 6。
[比較例 5]

除了進行上述 (1-2) 所述測定以取代上述 (1-1) 以外，以與比較例 2 同樣方式評估電池。其結果示於表 6。
[實施例 13]

使用表 3 所示電解液 (S3) 而組裝為小型電池 (SC1)，並且進行上述 (1-4) 所述測定。其結果示於表 6。
[實施例 14]

使用表 3 所示電解液 (S15) 而組裝為小型電池 (SC1)，並且進行上述 (1-4) 所述測定。其結果示於表 6。
[比較例 6]

使用表 3 所示電解液 (S6) 而組裝為小型電池 (SC1)，並且進行上述 (1-4) 所述測定。其結果示於表 6。

表6

	電解液	電池	電池評估	放電容量 [mAh]
實施例1	S1	SL1	1-1	7.86
比較例1	S2	SL1	1-1	0.07
實施例2	S3	SL1	1-1	8.73
實施例3	S4	SL1	1-1	7.79
比較例2	S5	SL1	1-1	0.01
比較例3	S6	SL1	1-1	0.03
實施例4	S3	SL1	1-2	8.44
實施例5	S7	SL1	1-2	8.49
實施例6	S8	SL1	1-2	8.30
實施例7	S9	SL1	1-2	8.21
實施例8	S10	SL1	1-2	8.36
實施例9	S11	SL1	1-2	8.54
實施例10	S12	SL1	1-2	8.25
實施例11	S13	SL1	1-2	8.33
實施例12	S14	SL1	1-2	8.99
比較例4	S2	SL1	1-2	0.07
比較例5	S5	SL1	1-2	0.01
實施例13	S3	SC1	1-4	3.10
實施例14	S15	SC1	1-4	3.11
比較例6	S6	SC1	1-4	0.01

[實施例 15]

使用表3所示電解液(S16)而組裝為單層積層型低電壓電池(SL2)並進行上述(1-3)所述測定後，接著進行下述測定。首先以0.9mA定電流充電到達2.7V後，以2.7V定電壓進行合計8小時之充電。其後以0.9mA定電流放電

至 1.5V 為止。將各進行 1 次充電與放電之步驟作為 1 循環，且以上述 (1-3) 所記載測定作為第 1 循環而進行 2 次循環之充放電。以第 1 循環之放電容量作為 100% 時，第 2 循環之放電容量的比例即為容量維持率。測定時電池周圍溫度設定為 25°C。此外，使用 2 次循環充電後之上述電池進行上述 (6-1) 所述測定。其結果示於表 7。

[比較例 7]

除了使用電解液 (S2) 取代電解液 (S16) 以外，以與實施例 15 同樣方式評估電池。其結果示於表 7。

表7

	電解液	電池	電池評估	放電容量 [mAh]	容量維持率 [%]	交流阻抗 [Ω]	
						20kHz	0.1kHz
實施例15	S16	SL2	1-3	4.44	96.2	1.06	7.83
比較例 7	S2	SL2	1-3	4.18	83.3	1.33	31.23

[實施例 16]

使用表 3 所示電解液 (S3) 而組裝為單層積層型電池 (SL1)，並進行上述 (4-1) 所述測定。此外，使用 10 次循環充電後之上述電池進行上述 (6-1) 所述測定。其結果示於表 8。

[實施例 17]

使用表 3 所示電解液 (S3) 而組裝為單層積層型電池 (SL1)，並進行上述 (4-2) 所述測定。此外，使用 10 次循環充電後之上述電池進行上述 (6-1) 所述測定。其結果示於表 8。

[實施例 18]

使用表 3 所示電解液 (S8) 而組裝為單層積層型電池 (SL1)，並進行上述 (4-2) 所述測定。此外，使用 10 次循環充電後之上述電池進行上述 (6-1) 所述測定。其結果示於表 8。

[實施例 19]

使用表 3 所示電解液 (S10) 而組裝為單層積層型電池 (SL1)，並進行上述 (4-2) 所述測定。此外，使用 10 次循環充電後之上述電池進行上述 (6-1) 所述測定。其結果示於表 8。

[實施例 20]

使用表 3 所示電解液 (S17) 而組裝為單層積層型電池 (SL1)，並進行上述 (4-2) 所述測定。但因容量維持率降低，故不以第 10 次循環而是以第 7 次循環確認容量維持率。此外，使用 7 次循環充電後之上述電池進行上述 (6-1) 所述測定。其結果示於表 8。

表8

	電解液	電池	電池評估		容量維持率 [%]	交流阻抗 [Ω]	
						20kHz	0.1kHz
實施例16	S3	SL1	4-1	6-1	97.3	0.89	4.76
實施例17	S3	SL1	4-2	6-1	96.8	0.91	5.42
實施例18	S8	SL1	4-2	6-1	95.7	1.07	9.61
實施例19	S10	SL1	4-2	6-1	97.9	1.06	12.08
實施例20 注1)	S17	SL1	4-2	6-1	82.4	1.30	24.65

注1) 測定第7循環之容量維持率及交流阻抗

[實施例 21]

進行實施例 2 之電池評估後，接著進行上述 (2-1) 所

述測定。其結果示於表 9。

[實施例 22]

除了使用電解液 (S18) 取代電解液 (S3) 以外，以與實施例 21 同樣方式評估電池。其結果示於表 9。

[實施例 23]

除了使用電解液 (S19) 取代電解液 (S3) 以外，以與實施例 21 同樣方式評估電池。其結果示於表 9。

[實施例 24]

除了使用電解液 (S20) 取代電解液 (S3) 以外，以與實施例 21 同樣方式評估電池。其結果示於表 9。

[比較例 8]

除了使用電解液 (S21) 取代電解液 (S3) 以外，以與實施例 21 同樣方式評估電池。其結果示於表 9。

[實施例 25]

進行實施例 13 之電池評估後，接著進行上述 (2-2) 所述測定。其結果示於表 9。

[比較例 9]

除了使用電解液 (S22) 取代電解液 (S3) 以外，以與實施例 21 同樣方式評估電池。其結果示於表 9。

表9

	電解液	電池	電池評估	放電容量 [mAh]		
				-30°C	-20°C	25°C
實施例 21	S3	SL1	2-1	5.37	7.36	8.40
實施例 22	S18	SL1	2-1	4.73	7.21	8.42
實施例 23	S19	SL1	2-1	3.61	6.73	8.50
實施例 24	S20	SL1	2-1	2.80	6.45	8.31
比較例 8	S21	SL1	2-1	1.32	6.33	8.50
實施例 25	S3	SC1	2-2	2.11	2.34	3.20
比較例 9	S22	SC1	2-2	1.53	2.08	3.13

[實施例 26]

進行實施例 2 之電池評估後，接著進行上述 (3-1) 所述測定。其結果示於表 10。

[比較例 10]

除了使用電解液 (S21) 取代電解液 (S3) 以外，以與實施例 26 同樣方式評估電池。其結果示於表 10。

[實施例 27]

進行實施例 13 之電池評估後，接著進行上述 (3-2) 所述測定。其結果示於表 10。

[比較例 11]

除了使用電解液 (S22) 取代電解液 (S3) 以外，以與實施例 27 同樣方式評估電池。其結果示於表 10。

表10

	電解液	電池	電池評估	放電容量 [mAh]	
				18mA	45mA
實施例26	S3	SL1	3-1	8.24	7.86
比較例10	S21	SL1	3-1	7.29	1.38
	電解液	電池	電池評估	放電容量 [mAh]	
				15mA	30mA
實施例27	S3	SC1	3-2	2.81	2.57
比較例11	S22	SC1	3-2	2.49	1.28

[實施例 28]

使用表 4 所示電解液 (S23) 而組裝為小型電池 (SC1)，並進行上述 (4-3) 所述測定。此外，使用 50 次循環充電後之上述電池進行上述 (6-1) 所述測定。其結果示於表 11。

[實施例 29]

除了使用電解液 (S24) 取代電解液 (S23) 以外，以與實施例 28 同樣方式評估電池。其結果示於表 11。

[實施例 30]

除了使用電解液 (S25) 取代電解液 (S23) 以外，以與實施例 28 同樣方式評估電池。其結果示於表 11。

表11

No.	電解液	電池	電池評估	電池維持率 [%]			交流阻抗 [Ω]	
				10循環	45循環	90循環	20kHz	0.1kHz
實施例28	S23	SC1	4-3	98	89	75	3.2	6.4
實施例29	S24	SC1	4-3	99	89	77	1.7	4.8
實施例30	S25	SC1	4-3	100	93	81	2.3	4.9

[實施例 31]

使用表 4 所示電解液 (S26) 而組裝為小型電池 (SC1)，

並進行上述（4-3）所述測定。其結果示於表 12。

[實施例 32]

除了使用電解液（S27）取代電解液（S26）以外，以與實施例 31 同樣方式評估電池。其結果示於表 12。

[實施例 33]

除了使用電解液（S28）取代電解液（S26）以外，以與實施例 31 同樣方式評估電池。其結果示於表 12。

[實施例 34]

使用表 4 所示電解液（S23）而組裝為小型電池（SC2），並進行上述（4-4）所述測定。其結果示於表 12。

[實施例 35]

除了使用電解液（S24）取代電解液（S23）以外，以與實施例 34 同樣方式評估電池。其結果示於表 12。

[實施例 36]

除了使用電解液（S25）取代電解液（S23）以外，以與實施例 34 同樣方式評估電池。其結果示於表 12。

[實施例 37]

除了使用電解液（S29）取代電解液（S23）以外，以與實施例 34 同樣方式評估電池。其結果示於表 12。

[實施例 38]

除了使用電解液（S30）取代電解液（S23）以外，以與實施例 34 同樣方式評估電池。其結果示於表 12。

[實施例 39]

除了使用電解液（S31）取代電解液（S23）以外，以

與實施例 34 同樣方式評估電池。其結果示於表 12。

[實施例 40]

除了使用電解液 (S32) 取代電解液 (S23) 以外，以與實施例 34 同樣方式評估電池。其結果示於表 12。

[實施例 41]

除了使用電解液 (S33) 取代電解液 (S23) 以外，以與實施例 34 同樣方式評估電池。其結果示於表 12。

[實施例 42]

除了使用電解液 (S34) 取代電解液 (S23) 以外，以與實施例 34 同樣方式評估電池。其結果示於表 12。

[實施例 43]

除了使用電解液 (S35) 取代電解液 (S23) 以外，以與實施例 34 同樣方式評估電池。其結果示於表 12。

[實施例 44]

除了使用電解液 (S36) 取代電解液 (S23) 以外，以與實施例 34 同樣方式評估電池。其結果示於表 12。

[實施例 45]

除了使用電解液 (S37) 取代電解液 (S23) 以外，以與實施例 34 同樣方式評估電池。其結果示於表 12。

[實施例 46]

除了使用電解液 (S38) 取代電解液 (S23) 以外，以與實施例 34 同樣方式評估電池。其結果示於表 12。

[實施例 47]

除了使用電解液 (S39) 取代電解液 (S23) 以外，以

與實施例 34 同樣方式評估電池。其結果示於表 12。

[實施例 48]

除了使用電解液 (S40) 取代電解液 (S23) 以外，以與實施例 34 同樣方式評估電池。其結果示於表 12。

[實施例 49]

除了使用電解液 (S41) 取代電解液 (S23) 以外，以與實施例 34 同樣方式評估電池。其結果示於表 12。

[實施例 50]

除了使用電解液 (S42) 取代電解液 (S23) 以外，以與實施例 34 同樣方式評估電池。其結果示於表 12。

[實施例 51]

除了使用電解液 (S43) 取代電解液 (S23) 以外，以與實施例 34 同樣方式評估電池。其結果示於表 12。

表12

No.	電解液	電池	電池評估	電池維持率[%]		
				10循環	45循環	90循環
實施例31	S26	SC1	4-3	98	89	72
實施例32	S27	SC1	4-3	99	93	86
實施例33	S28	SC1	4-3	99	94	88
實施例34	S23	SC2	4-4	97	93	78
實施例35	S24	SC2	4-4	98	93	84
實施例36	S25	SC2	4-4	94	86	72
實施例37	S29	SC2	4-4	95	90	77
實施例38	S30	SC2	4-4	96	90	72
實施例39	S31	SC2	4-4	93	82	68
實施例40	S32	SC2	4-4	98	94	80
實施例41	S33	SC2	4-4	92	82	70
實施例42	S34	SC2	4-4	92	83	72
實施例43	S35	SC2	4-4	95	90	77
實施例44	S36	SC2	4-4	99	92	78
實施例45	S37	SC2	4-4	99	90	74
實施例46	S38	SC2	4-4	99	92	77
實施例47	S39	SC2	4-4	98	91	80
實施例48	S40	SC2	4-4	98	88	75
實施例49	S41	SC2	4-4	98	90	78
實施例50	S42	SC2	4-4	97	90	80
實施例51	S43	SC2	4-4	99	92	80

[實施例 52]

使用表 4 所示電解液(S44)而組裝為小型電池(SC2)，並進行上述(5-2)所述測定。此外，組裝相同電池且進行上述(1-5)所述測定後，接著進行上述(3-3)所述測定。其結果示於表 13。

[實施例 53]

除了使用電解液(S45)取代電解液(S44)以外，以

與實施例 52 同樣方式評估電池。其結果示於表 13。

表13

	電解液	電池	電池評估		容量維持率 [%]	放電容量 [mAh]	
						6mA	30mA
實施例52	S44	SC2	5-2	3-3	90	6.02	4.84
實施例53	S45	SC2	5-2	3-3	90	6.1	5.18

[實施例 54]

使用表 5 所示電解液(S46)而組裝為小型電池(SC1)，並進行上述(5-1)所述測定。其結果示於表 14。

[實施例 55]

除了使用電解液(S47)取代電解液(S46)以外，以與實施例 54 同樣方式評估電池。其結果示於表 14。

表14

	電解液	電池	電池評估	容量維持率 [%]
實施例54	S46	SC1	5-1	86
實施例55	S47	SC1	5-1	88

[實施例 56]

使用表 5 所示電解液(S47)而組裝為小型電池(SL1)並進行上述(1-7)所述測定後，接著進行前述(2-3)所述測定。其結果示於表 15。

表15

	電解液	電池	電池評估	放電容量 [mAh]		
				-30°C	-20°C	25°C
實施例56	S47	SL1	2-3	3.30	6.30	8.86

本案發明係以 2010 年 10 月 29 日申請的 2 件日本專利申請（日本特願 2010-244503、日本特願 2010-244513）為基礎者，其內容作為參照並涵蓋於本發明書中。

（產業上之可利用性）

本發明非水系二次電池除了行動電話、隨身聽、電腦、電子標籤（IC tag）等攜帶型機器以外，亦可使用於混合動力汽車及插電式混合動力汽車、電動汽車等汽車用充電電池，再者，於住宅用蓄電系統之利用亦備受期待。

【圖式簡單說明】

第 1 圖係概略表示本實施型態之非水系二次電池之一例的截面圖。

【主要元件符號說明】

- 100 鋰離子二次電池
- 110 分離層
- 120 正極
- 130 負極
- 140 正極集電體
- 150 負極集電體
- 160 電池外殼

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：100139298

H01M 10/0566 (2010.01)

※ 申請日：

(00.10.28)

※IPC 分類：

H01M 10/0569 (2010.01)

H01M 10/058 (2010.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

H01M 10/44 (2006.01)

非水系電解液及非水系二次電池

NON-AQUEOUS ELECTROLYTIC LIQUID AND NON-AQUEOUS
SECONDARY CELL

二、中文發明摘要：

一種非水系電解液，其為含有乙腈與鋰鹽之非水系電解液，前述鋰鹽之陰離子具有在-2.00 至 4.35eV 範圍內之 LUMO (最低空軌域) 能，且具有在-5.35 至-2.90eV 範圍內之 HOMO (最高佔有軌域) 能。

三、英文發明摘要：

A non-aqueous electrolytic liquid of this invention contains acetonitrile and lithium salt, wherein the anion of the lithium salt has an LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) energy within an range of -2.00~4.35eV, and an HOMO (highest occupied molecular orbital) energy within an range of -5.35~-2.90eV.

七、申請專利範圍：

1. 一種非水系電解液，其為含有乙腈與有機鋰鹽之非水系電解液，前述有機鋰鹽之陰離子具有在 -2.00 至 4.35eV 範圍內之 LUMO(最低空軌域)能，且具有在 -5.35 至 -2.90eV 範圍內之 HOMO(最高佔有軌域)能。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之非水系電解液，其中，前述有機鋰鹽之陰離子具有在 -1.00 至 2.70eV 範圍內之 LUMO(最低空軌域)能，且具有在 -4.50 至 -3.00eV 範圍內之 HOMO(最高佔有軌域)能。
3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之非水系電解液，其中，相對於前述非水系電解液的總量，前述有機鋰鹽的含量為 0.1 至 30 質量%。
4. 如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項所述之非水系電解液，其中，相對於除了前述有機鋰鹽以外之前述非水系電解液所含成份的總量，前述乙腈的含量為 70 至 100 體積%。
5. 如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項所述之非水系電解液，其中，復含有無機鋰鹽。
6. 如申請專利範圍第 5 項所述之非水系電解液，其中，前述無機鋰鹽係具有氟原子之化合物。
7. 如申請專利範圍第 5 項或第 6 項所述之非水系電解液，其中，相對於前述非水系電解液的總量，前述無機鋰鹽的含量為 0.1 至 40 質量%。
8. 如申請專利範圍第 5 項至第 7 項中任一項所述之非水

系電解液，其中，相對於除了前述有機鋰鹽與前述無機鋰鹽以外之前述非水系電解液中所含成份的總量，前述乙腈的含量為 70 至 100 體積％。

9. 如申請專利範圍第 5 項至第 8 項中任一項所述之非水系電解液，其中，前述無機鋰鹽係具有磷原子之化合物。
10. 如申請專利範圍第 5 項至第 9 項中任一項所述之非水系電解液，其中，前述無機鋰鹽係 LiPF_6 。
11. 如申請專利範圍第 5 項至第 10 項中任一項所述之非水系電解液，其中，前述有機鋰鹽與前述無機鋰鹽係滿足下述式 (1) 所表示之條件，

$$0.05 \leq X \leq 1 \quad \dots\dots (1)$$

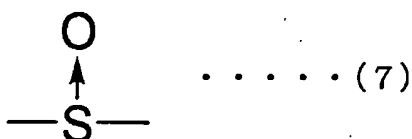
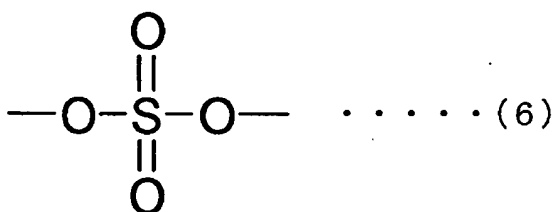
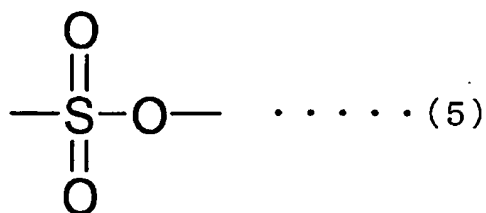
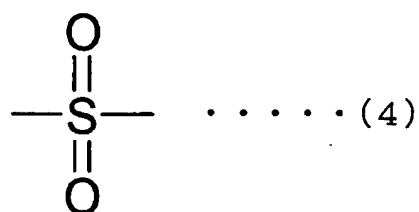
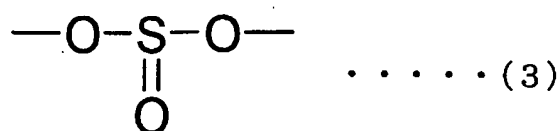
(式中，X 係前述無機鋰鹽相對於前述有機鋰鹽之含有莫耳比)。

12. 如申請專利範圍第 1 項至第 11 項中任一項所述之非水系電解液，其中，復含有非腈系添加劑，此非腈系添加劑具有在 -3.00 至 0.90eV 範圍內之 LUMO (最低空軌域) 能。
13. 如申請專利範圍第 12 項所述之非水系電解液，其中，前述具有在 -3.00 至 0.90eV 範圍內之 LUMO (最低空軌域) 能之非腈系添加劑，係具有在 -9.55 至 -6.00eV 範圍內之 HOMO (最高佔有軌域) 能。
14. 如申請專利範圍第 12 項所述之非水系電解液，其中，前述具有在 -3.00 至 0.90eV 範圍內之 LUMO (最低空軌

- 域)能之非腈系添加劑，係具有在 -8.50 至 -7.25eV 範圍內之 HOMO (最高佔有軌域) 能。
15. 如申請專利範圍第 12 項至第 14 項中任一項所述之非水系電解液，其中，相對於前述非水系電解液的總量，前述非腈系添加劑之含量為 0.1 至 30 質量%。
 16. 如申請專利範圍第 12 項至第 15 項中任一項所述之非水系電解液，其中，相對於前述非水系電解液的總量，前述非腈系添加劑之含量為 0.1 至 10 質量%。
 17. 如申請專利範圍第 12 項至第 16 項中任一項所述之非水系電解液，其中，復含有 2 種以上之前述非腈系添加劑。
 18. 如申請專利範圍第 12 項至第 17 項中任一項所述之非水系電解液，其中，前述非腈系添加劑係含有由碳酸酯類所成群組所選出 1 種以上之化合物。
 19. 如申請專利範圍第 18 項所述之非水系電解液，其中，前述碳酸酯類係環狀碳酸酯。
 20. 如申請專利範圍第 18 項或第 19 項所述之非水系電解液，其中，前述碳酸酯類係具有碳間不飽和雙鍵之化合物。
 21. 如申請專利範圍第 12 項至第 20 項中任一項所述之非水系電解液，其中，前述非腈系添加劑係含有由下述通式 (2) 所表示化合物所成群組所選出 1 種以上之化合物，



(式中， R^1 及 R^2 各自獨立地表示可經芳基或鹵原子取代之烷基、或是可經烷基或鹵原子取代之芳基，又或是 R^1 與 R^2 互相鍵結並與 A 一起形成可具有不飽和鍵結之環狀構造，且 A 係表示具有下述式 (3) 至 (7) 任一者所示構造之 2 價基)

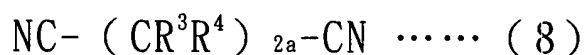


22. 如申請專利範圍第 21 項所述之非水系電解液，其中，前述式 (2) 中， R^1 及 R^2 各自獨立地表示可經苯基或鹵原子取代之碳數 1 至 4 之烷基、或是可經鹵原子取代之苯基，又或是 R^1 與 R^2 互相鍵結並與 A 一起形成可具

有不飽和鍵結之環狀構造。

23. 如申請專利範圍第 21 項或第 22 項所述之非水系電解液，其中，前述式 (2) 所表示化合物係含有由亞硫酸伸乙酯 (ethylene sulfite)、亞硫酸伸丙酯、亞硫酸伸丁酯、亞硫酸伸戊酯、環丁砜 (sulfolane)、3-甲基環丁砜、3-環丁烯砜 (3-sulfolene)、1,3-丙烷磺內酯 (1,3-propanesultone)、1,4-丁烷磺內酯、1,3-丙二醇硫酸酯、及四亞甲基亞砜 (tetramethylene sulfoxide) 所成群組所選出 1 種以上之化合物。
24. 如申請專利範圍第 1 項至第 23 項中任一項所述之非水系電解液，其中，前述有機鋰鹽係具有硼原子之有機鋰鹽。
25. 如申請專利範圍第 1 項至第 24 項中任一項所述之非水系電解液，其中，前述有機鋰鹽係具有有機配體之有機鋰鹽。
26. 如申請專利範圍第 1 項至第 25 項中任一項所述之非水系電解液，其中，前述有機鋰鹽係由二草酸硼酸鋰 (lithium bis(oxalate)borate) 及二氟草酸硼酸鋰 (lithium oxalatodifluoroborate) 所成群組所選出 1 種以上之有機鋰鹽。
27. 如申請專利範圍第 1 項至第 26 項中任一項所述之非水系電解液，其中，復含有二腈化合物。
28. 如申請專利範圍第 27 項所述之非水系電解液，其中，前述二腈化合物係含有由下述通式 (8) 所表示化合物

所成群組所選出 1 種以上之化合物，



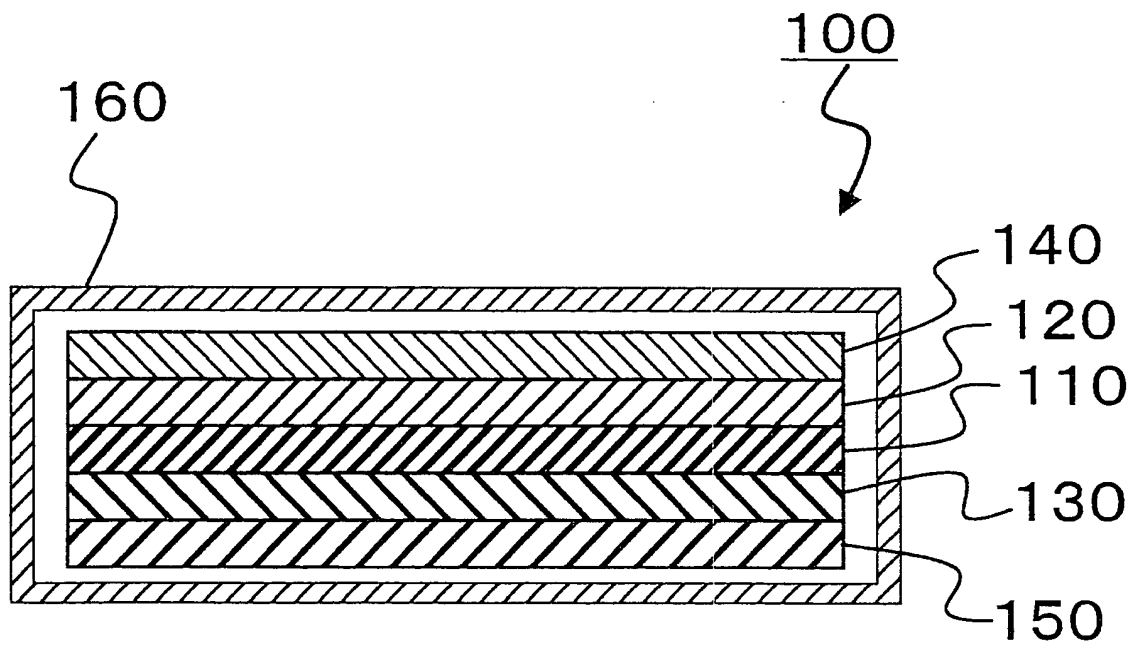
(式中， R^3 及 R^4 各自獨立地表示氫原子或烷基， a 表示 1 至 6 之整數)。

29. 如申請專利範圍第 1 項至第 28 項中任一項所述之非水系電解液，其中，復含有離子性化合物。
30. 如申請專利範圍第 29 項所述之非水系電解液，其中，前述離子性化合物之陽離子係含有氮原子之陽離子。
31. 如申請專利範圍第 30 項所述之非水系電解液，其中，前述含有氮原子之陽離子為吡啶(pyridinium)陽離子。
32. 如申請專利範圍第 29 項至第 31 項中任一項所述之非水系電解液，其中，前述離子性化合物之陰離子係 PF_6^- 。
33. 一種非水系二次電池，其具有申請專利範圍第 1 項至第 32 項中任一項所述之非水系電解液、正極及負極。
34. 如申請專利範圍第 33 項所述之非水系二次電池，其中，前述正極係含有由可吸收及釋出鋰離子之材料所成群組所選出 1 種以上材料作為正極活性物質，且前述負極係含有由可吸收及釋出鋰離子之材料及金屬鋰所成群組所選出 1 種以上材料作為負極活性物質。
35. 如申請專利範圍第 34 項所述之非水系二次電池，其中，前述正極係含有含鋰化合物作為前述正極活性物質。
36. 如申請專利範圍第 35 項所述之非水系二次電池，其

中，前述含鋰化合物係含有由具有鋰之金屬氧化物、及具有鋰之金屬硫屬化物 (metal chalcogenide) 所成群組所選出 1 種以上之化合物。

37. 如申請專利範圍第 34 項至第 36 項中任一項所述之非水系二次電池，其中，前述負極係含有由金屬鋰、碳材料、及含有可與鋰形成合金之元素的材料所成群組所選出 1 種以上之材料作為前述負極活性物質。
38. 如申請專利範圍第 34 項至第 37 項中任一項所述之非水系二次電池，其中，前述負極係含有將鋰離子以低於 0.4V vs. Li/Li^+ 之電位而吸收之材料作為前述負極活性物質。
39. 一種非水系二次電池之製造方法，其係申請專利範圍第 33 項至第 38 項中任一項所述之非水系二次電池之製造方法，其中，具有進行 0.001 至 0.3C 之初次充電的步驟。
40. 如申請專利範圍第 39 項所述之非水系二次電池之製造方法，其中，前述初次充電係在過程中經由定電壓充電而進行。

八、圖式：



第1圖

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

100 鋰離子二次電池

110 分離層

120 正極

130 負極

140 正極集電體

150 負極集電體

160 電池外殼

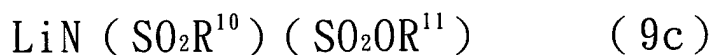
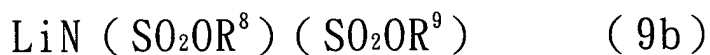
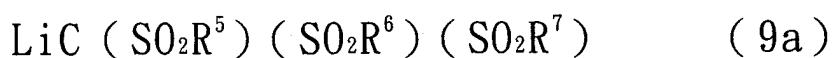
五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

本案無化學式。

果，故可抑制重複充放電循環時內部電阻的增加。

陰離子具有在 -2.00 至 4.35eV 範圍內之 LUMO 能，且具有在 -5.35 至 -2.90eV 範圍內之 HOMO 能之有機鋰鹽的具體例可列舉： $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ (LUMO 能 $=2.99\text{eV}$ 、HOMO 能 $=-4.14\text{eV}$)、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ (LUMO 能 $=3.02\text{eV}$ 、HOMO 能 $=-4.35\text{eV}$) 等 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_m\text{F}_{2m+1})_2$ (m 為 1 至 8 之整數) 所表示之有機鋰鹽； $\text{LiPF}_5(\text{CF}_3)$ (LUMO 能 $=3.78\text{eV}$ 、HOMO 能 $=-5.06\text{eV}$) 等 $\text{LiPF}_n(\text{C}_p\text{F}_{2p+1})_{6-n}$ (n 為 1 至 5 之整數、 p 為 1 至 8 之整數) 所表示之有機鋰鹽； $\text{LiBF}_3(\text{CF}_3)$ (LUMO 能 $=3.73\text{eV}$ 、HOMO 能 $=-4.11\text{eV}$) 等 $\text{LiBF}_q(\text{C}_s\text{F}_{2s+1})_{4-q}$ (q 為 1 至 3 之整數、 s 為 1 至 8 之整數) 所表示之有機鋰鹽； $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 所表示二草酸硼酸鋰 (LiBOB) (LUMO 能 $=0.57\text{eV}$ 、HOMO 能 $=-4.03\text{eV}$)；鹵化 LiBOB ； $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ 所表示二氟草酸硼酸鋰 (LiODFB) (LUMO 能 $=2.01\text{eV}$ 、HOMO 能 $=-3.29\text{eV}$)； $\text{LiB}(\text{C}_3\text{O}_4\text{H}_2)_2$ 所表示二丙二酸硼酸鋰 (lithium bis(malonato)borate) (LiBMB) (LUMO 能 $=2.48\text{eV}$ 、HOMO 能 $=-4.27\text{eV}$)； $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{O}_2)$ 所表示四氟草酸磷酸鋰 (LUMO 能 $=1.52\text{eV}$ 、HOMO 能 $=-4.19\text{eV}$) 等有機鋰鹽。

此外，可使用下述通式 (9a)、(9b) 及 (9c) 所表示有機鋰鹽。



4. 2V 定電壓進行合計 8 小時之充電。其後以 0.6mA 定電流放電，且測定放電至 2.75V 為止時之放電容量。測定時電池周圍溫度設定為 25°C。

(1-5) 小型電池 (SC2) 之放電容量測定

將電池 (SC2) 以 0.03mA 定電流充電到達 3.0V 後，以 3.0V 定電壓進行合計 30 小時之充電，復以 1.2mA 定電流充電到達 4.2V 後，以 4.2V 定電壓進行合計 8 小時之充電。其後以 2mA 定電流放電，且測定放電至 3.0V 為止時之放電容量。測定時電池周圍溫度設定為 25°C。

(1-6) 小型電池 (SC1) 之放電容量測定 2

將電池 (SC1) 以 0.015mA 定電流充電到達 3.0V 後，以 3.0V 定電壓進行合計 30 小時之充電，復以 0.6mA 定電流充電到達 4.2V 後，以 4.2V 定電壓進行合計 8 小時之充電。其後以 1mA 定電流放電，且測定放電至 3.0V 為止時之放電容量。測定時電池周圍溫度設定為 25°C。

(1-7) 單層積層型電池 (SL1) 之放電容量測定 3

將電池 (SL1) 以 0.45mA 定電流進行 2 小時充電，復以 2.7mA 定電流充電到達 4.2V 後，以 4.2V 定電壓進行合計 8 小時之充電。其後以 2.7mA 定電流放電，且測定放電至 3.0V 為止時之放電容量。測定時電池周圍溫度設定為 25°C。

(2-1) 單層積層型電池 (SL1) 在低溫之放電容量測定 1

設定充電時電池周圍溫度為 25°C，將電池 (SL1) 以 1.8mA 定電流充電到達 4.2V 後，以 4.2V 定電壓進行合計 8