



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108352572 B

(45) 授权公告日 2021.02.02

(21) 申请号 201680062669.0
 (22) 申请日 2016.11.04
 (65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 108352572 A
 (43) 申请公布日 2018.07.31
 (30) 优先权数据
 2015-218718 2015.11.06 JP
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日
 2018.04.26
 (86) PCT国际申请的申请数据
 PCT/JP2016/082832 2016.11.04
 (87) PCT国际申请的公布数据
 W02017/078149 JA 2017.05.11
 (73) 专利权人 住友精化株式会社
 地址 日本兵库县
 (72) 发明人 藤本翔平 河野佑轨 藤田浩司
 (74) 专利代理机构 北京路浩知识产权代理有限公司 11002
 代理人 张晶 谢顺星

(51) Int.Cl.
 H01M 10/0567 (2006.01)
 C07C 311/09 (2006.01)
 C07D 295/26 (2006.01)
 H01G 11/06 (2006.01)
 H01G 11/60 (2006.01)
 H01G 11/62 (2006.01)
 H01G 11/64 (2006.01)
 H01M 10/052 (2006.01)
 H01M 10/0568 (2006.01)
 H01M 10/0569 (2006.01)

(56) 对比文件
 CN 103004006 A, 2013.03.27
 CN 1412883 A, 2003.04.23
 CN 1290408 A, 2001.04.04
 WO 2012115119 A1, 2012.08.30
 CN 108352572 A, 2018.07.31
 JP 2014194872 A, 2014.10.09

审查员 焦思佳

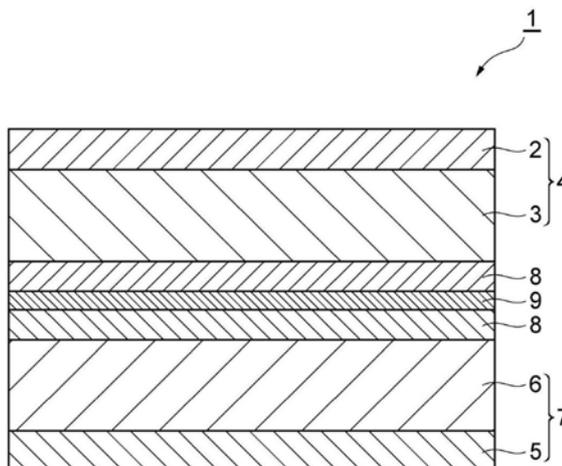
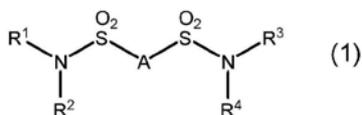
权利要求书2页 说明书21页 附图1页

(54) 发明名称

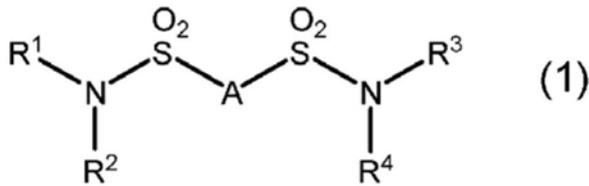
非水电解液用添加剂、非水电解液及蓄电装置

(57) 摘要

本发明提供一种非水电解液用添加剂,其包括下述式(1)所表示的二磺酰胺化合物。式(1)中,A表示 $C_mH_{(2m-n)}Z_n$,m表示1~6的整数,n表示1~12的整数,2m-n为0以上,Z表示卤素原子, R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 表示经可具有取代基的苯基取代的碳原子数为1~6的烷基等, R^1 及 R^2 、以及 R^3 及 R^4 可为分别进行连结并与氮原子一同形成环状结构的总碳原子数为2~5的亚烷基。[化学式1]



1. 一种非水电解液用添加剂,其包括下述式(1)所表示的二磺酰胺化合物,
[化学式1]



式(1)中,

A表示 $\text{C}_m\text{H}_{(2m-n)}\text{Z}_n$,m表示1~6的整数,n表示1~12的整数,2m-n为0以上,Z表示卤素原子,

R^1 表示可具有取代基的苯基、可具有取代基的苯硫基、可具有取代基的苯氧基、可具有取代基的苯氨基、或经可具有取代基的苯基取代的碳原子数为1~6的烷基,在该烷基中的2个碳原子之间、该烷基中的1个碳原子与所述可具有取代基的苯基之间、或该烷基中的1个碳原子与键合有 R^1 的氮原子之间,可存在硫原子、氧原子、或可具有取代基的氨基,

R^2 、 R^3 及 R^4 分别独立地表示氢原子、可具有取代基的苯基、可具有取代基的苯硫基、可具有取代基的苯氧基、可具有取代基的苯氨基、或可经可具有取代基的苯基取代的碳原子数为1~6的烷基,在该烷基中的2个碳原子之间、该烷基中的1个碳原子与所述可具有取代基的苯基之间、或该烷基中的1个碳原子与键合有 R^2 、 R^3 或 R^4 的氮原子之间,可存在硫原子、氧原子、或可具有取代基的氨基,

R^1 及 R^2 可为进行连结并与键合有它们的氮原子一同形成环状结构的总碳原子数为2~5的亚烷基,在该亚烷基中的2个碳原子之间、或该亚烷基中的1个碳原子与键合有 R^1 及 R^2 的氮原子之间,可存在硫原子、氧原子、或可具有取代基的氨基,

R^3 及 R^4 可为进行连结并与键合有它们的氮原子一同形成环状结构的总碳原子数为2~5的亚烷基,在该亚烷基中的2个碳原子之间、或该亚烷基中的1个碳原子与键合有 R^3 及 R^4 的氮原子之间,可存在硫原子、氧原子、或可具有取代基的氨基。

2. 根据权利要求1所述的非水电解液用添加剂,其中,式(1)中的Z为氟原子。

3. 根据权利要求1或2所述的非水电解液用添加剂,其中,式(1)中, R^3 与 R^1 为相同的基团,且 R^2 与 R^4 为相同的基团。

4. 根据权利要求1或2所述的非水电解液用添加剂,其中,

式(1)中,

R^1 及 R^2 为进行连结并与键合有它们的氮原子一同形成环状结构的总碳原子数为2~5的亚烷基,在该亚烷基中的2个碳原子之间、或该亚烷基中的1个碳原子与键合有 R^1 及 R^2 的氮原子之间,可存在硫原子、氧原子、或可具有取代基的氨基,

R^3 及 R^4 为进行连结并与键合有它们的氮原子一同形成环状结构的总碳原子数为2~5的亚烷基,在该亚烷基中的2个碳原子之间、或该亚烷基中的1个碳原子与键合有 R^3 及 R^4 的氮原子之间,可存在硫原子、氧原子、或可具有取代基的氨基。

5. 一种非水电解液,其含有权利要求1至4中任一项所述的非水电解液用添加剂、非水溶剂及电解质。

6. 根据权利要求5所述的非水电解液,其中,所述非水溶剂包含非质子性溶剂。

7. 根据权利要求6所述的非水电解液,其中,非质子性溶剂为选自由环状碳酸酯、链状

碳酸酯、脂肪族羧酸酯、内酯、内酰胺、环状醚、链状醚、砜及它们的卤素衍生物组成的组中的至少一种。

8. 根据权利要求5至7中任一项所述的非水电解液,其中,所述电解质包含锂盐。

9. 根据权利要求8所述的非水电解液,其中,所述锂盐为选自由 LiAlCl_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 及 LiSbF_6 组成的组中的至少一种。

10. 一种蓄电装置,其具备权利要求5至9中任一项所述的非水电解液、正极及负极。

11. 根据权利要求10所述的蓄电装置,其中,蓄电装置为锂离子电池。

12. 根据权利要求10所述的蓄电装置,其中,蓄电装置为锂离子电容器。

非水电解液用添加剂、非水电解液及蓄电装置

技术领域

[0001] 本发明涉及一种非水电解液用添加剂。此外,本发明涉及一种使用了该非水电解液用添加剂的非水电解液及使用了该非水电解液的蓄电装置。

背景技术

[0002] 近年来,随着对于环境问题的解决、可持续的循环型社会的实现的关注与日俱增,正广泛地进行以锂离子电池为代表的非水电解液二次电池及电气双层电容器等蓄电装置的研究。其中,锂离子电池因工作电压与能量密度高,因此用作笔记本电脑、移动电话等的电源。与铅电池或镍镉电池相比,这些锂离子电池因能量密度高且可实现高容量化而受到期待。

[0003] 但是,锂离子电池存在电池的容量伴随充放电循环的过程而下降的问题。

[0004] 作为抑制伴随充放电循环的过程的电池容量的下降的方法,正研究向电解液中添加各种添加剂的方法。添加剂在初期的充放电时分解,并在电极表面上形成被称为固体电解质界面(SEI)的覆膜。由于SEI是在充放电循环的初期的循环中形成,因此电解液中的溶剂等的分解不会耗电,锂离子能够经由SEI在电极中往返。即,认为SEI的形成对于防止重复充放电循环时的非水电解液二次电池等蓄电装置的劣化,提高电池特性、保存特性或负载特性等发挥较大的作用。

[0005] 作为形成SEI的电解液用添加剂,例如在专利文献1~专利文献3中公开有环状单磺酸酯。在专利文献4中公开有含硫芳香族化合物,在专利文献5中公开有二硫化合物。在专利文献6~专利文献9中公开有二磺酸酯。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开昭63-102173号公报

[0009] 专利文献2:日本特开2000-003724号公报

[0010] 专利文献3:日本特开平11-339850号公报

[0011] 专利文献4:日本特开平05-258753号公报

[0012] 专利文献5:日本特开2001-052735号公报

[0013] 专利文献6:日本特开2009-038018号公报

[0014] 专利文献7:日本特开2005-203341号公报

[0015] 专利文献8:日本特开2004-281325号公报

[0016] 专利文献9:日本特开2005-228631号公报

[0017] 专利文献10:日本特开平05-74486号公报

[0018] 专利文献11:日本特开2014-013728号公报

发明内容

[0019] 本发明要解决的技术问题

[0020] 作为非水电解液用添加剂对非水电解液二次电池的电极中的电化学还原的适应性的指标,例如在“Geun-Chang, Hyung-Jin kim, Seung-II Yu, Song-Hui Jun, Jong-Wook Choi, Myung-Hwan Kim. Journal of The Electrochemical Society, 147, 12, 4391 (2000)”中,报告有使用构成非水电解液用添加剂的化合物的LUMO(最低未占分子轨道)能量的能级的方法。在该文献中,LUMO能量越低的化合物越是优异的电子接受体,并成为能够在非水电解液二次电池等的电极表面上形成稳定的SEI的非水电解液用添加剂。因此,通过测定化合物的LUMO能量,能够容易地评价该化合物是否具有在非水电解液二次电池等蓄电装置的电极表面上形成稳定的SEI的性能,目前该方法成为非常有用的方法。

[0021] 另一方面,专利文献1~专利文献9中所公开的化合物存在如下的问题:LUMO能量高,作为非水电解液用添加剂的性能未必充分,或者即便LUMO能量低,化学稳定性也不足。特别是二磺酸酯虽然显示出低LUMO能量,但对水分的稳定性低且容易劣化,因此在保管时需要严格的水分含量及温度的管理。

[0022] 将专利文献10中所记载的碳酸亚乙烯酯类的化合物用作非水电解液用添加剂的电解液具有如下问题:碳酸亚乙烯酯在电极上分解时产生二氧化碳等气体,而导致电池性能的下降。关于气体产生,在高温、或经长期重复充放电循环时特别显著。

[0023] 专利文献11中所记载的二磺酰胺化合物虽然稳定性高,在维持放电容量、内部电阻比等电池特性方面带来比较良好的效果,但抑制气体产生的效果并不充分。

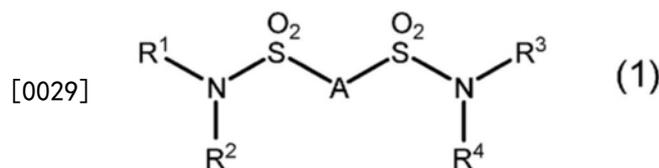
[0024] 如此,现有的非水电解液用添加剂无法获得充分的性能,因而期望开发一种提高蓄电装置的电池特性的新型的非水电解液用添加剂。

[0025] 因此,本发明的目的在于提供一种非水电解液用添加剂,其保存稳定性优异,并且当用于非水电解液二次电池等蓄电装置时,形成稳定的SEI并改善循环特性,而且能够抑制气体产生。此外,本发明的目的在于提供一种使用了该非水电解液用添加剂的非水电解液及使用了该非水电解液的蓄电装置。

[0026] 解决技术问题的技术手段

[0027] 本发明的一个方式提供一种非水电解液用添加剂,其包括下述式(1)所表示的二磺酰胺化合物。

[0028] [化学式1]



[0030] 式(1)中,A表示 $C_mH_{(2m-n)}Z_n$,m表示1~6的整数,n表示1~12的整数, $2m-n$ 为0以上,Z表示卤素原子。

[0031] R^1 表示可具有取代基的苯基、可具有取代基的苯硫基、可具有取代基的苯氧基、可具有取代基的苯氨基、或经可具有取代基的苯基取代的碳原子数为1~6的烷基,在该烷基中的2个碳原子之间、该烷基中的1个碳原子与可具有取代基的苯基之间、或该烷基中的1个碳原子与键合有 R^1 的氮原子之间,可存在硫原子、氧原子、或可具有取代基的氨基。换言之, R^1 表示可具有取代基的苯基,或者在碳链中或侧链上具有苯基,且在碳链中或侧链上可具有硫原子、氧原子或氮原子的碳原子数为1~6的烷基。

[0032] R^2 、 R^3 及 R^4 分别独立地表示氢原子、可具有取代基的苯基、可具有取代基的苯硫基、可具有取代基的苯氧基、可具有取代基的苯氨基、或可经可具有取代基的苯基取代的碳原子数为1~6的烷基,在该烷基中的2个碳原子之间、该烷基中的1个碳原子与可具有取代基的苯基之间、或者该烷基中的1个碳原子与键合有 R^2 、 R^3 或 R^4 的氮原子之间,可存在硫原子、氧原子、或可具有取代基的氨基。换言之, R^2 、 R^3 及 R^4 分别独立地表示氢原子,可具有取代基的苯基,或者在碳链中或侧链上可具有硫原子、氧原子、氮原子或苯基的碳原子数为1~6的烷基。

[0033] R^1 及 R^2 可为进行连结并与键合有它们的氮原子一同形成环状结构的总碳原子数为2~5的亚烷基,在该亚烷基中的2个碳原子之间、或该亚烷基中的1个碳原子与键合有 R^1 及 R^2 的氮原子之间,可存在硫原子、氧原子、或可具有取代基的氨基。换言之, R^1 及 R^2 可进行连结并与键合有它们的氮原子一同形成环状结构,该情况下的 R^1 及 R^2 为总碳原子数为2~5的亚烷基,在碳链中或碳链端可具有硫原子、氧原子或氮原子。

[0034] R^3 及 R^4 可为进行连结并与键合有它们的氮原子一同形成环状结构的总碳原子数为2~5的亚烷基,在该亚烷基中的2个碳原子之间、或该亚烷基中的1个碳原子与键合有 R^3 及 R^4 的氮原子之间,可存在硫原子、氧原子、或可具有取代基的氨基。换言之, R^3 及 R^4 可进行连结并与键合有它们的氮原子一同形成环状结构,该情况下的 R^3 及 R^4 为总碳原子数为2~5的亚烷基,在碳链中或侧链上可具有硫原子、氧原子或氮原子。

[0035] 发明效果

[0036] 根据本发明的一个方式,能够提供一种非水电解液用添加剂,其保存稳定性优异,并且当用于非水电解液二次电池等蓄电装置时,在电极表面上形成稳定的SEI,在充放电容量、内部电阻等方面改善循环特性,而且能够抑制气体产生。另外,根据本发明的一个方式,能够提供一种使用了该非水电解液用添加剂的非水电解液及使用了该非水电解液的蓄电装置。

附图说明

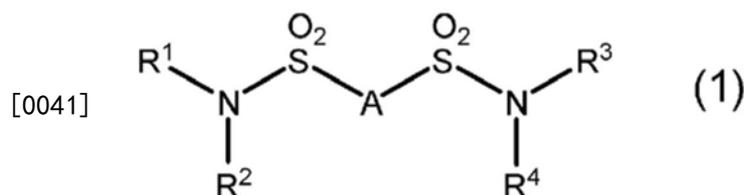
[0037] 图1是示意性地表示作为蓄电装置的一个例子的非水电解液二次电池的一个实施方式的剖面图。

具体实施方式

[0038] 以下对本发明的实施方式进行详细说明。但是,本发明并不限于以下的实施方式。

[0039] 一个实施方式所涉及的非水电解液用添加剂包含式(1)所表示的二磺酰胺化合物。

[0040] [化学式2]



[0042] 式(1)中,A表示 $C_mH_{(2m-n)}Z_n$,m表示1~6的整数,n表示1~12的整数, $2m-n$ 为0以上,Z

表示卤素原子。

[0043] 本申请的发明人发现,式(1)所表示的二磺酰胺化合物显示出容易受到电化学还原的低LUMO能量,且化学性质稳定。本申请的发明人还发现,将含有该二磺酰胺化合物的非水电解液用添加剂用于非水电解液,并将该非水电解液用于非水电解液二次电池等蓄电装置时,该二磺酰胺化合物在初期的充放电时分解,在电极表面上形成稳定的SEI而改善循环特性,而且抑制气体产生。

[0044] 含有式(1)所表示的二磺酰胺化合物的非水电解液用添加剂不仅改善循环特性,而且抑制气体产生,其理由虽然并不清楚,但认为如下。可认为式(1)所表示的二磺酰胺化合物在受到电化学还原时,形成含有许多包含N、S、O、卤素原子等的极性基团的SEI。可认为这种含有许多包含N、S、O、卤素原子等的极性基团的SEI能够显示出优异的离子传导率,特别是通过卤素原子的效果而能够抑制气体产生。

[0045] 作为式(1)中的A的基团“ $C_mH_{(2m-n)}Z_n$ ”具有m个碳原子连结成直链状或分支状的结构,其两端的碳原子键合于砜基上。n个卤素原子Z分别键合于m个碳原子中的任一个上。m的优选的上限为4,更优选的上限为2,m的优选的下限为1。A优选为具有2个以上卤素原子的亚甲基或亚乙基。

[0046] 作为Z所表示的卤素原子,可列举氟原子、氯原子、碘原子。其中,从显示出更低的LUMO值的角度出发,优选为氟原子。

[0047] 式(1)中, R^1 表示可具有取代基的苯基、可具有取代基的苯硫基、可具有取代基的苯氧基、可具有取代基的苯氨基、或经可具有取代基的苯基取代的碳原子数为1~6的烷基。

[0048] 式(1)中, R^2 、 R^3 及 R^4 分别独立地表示氢原子、可具有取代基的苯基、可具有取代基的苯硫基、可具有取代基的苯氧基、可具有取代基的苯氨基、或可经可具有取代基的苯基取代的碳原子数为1~6的烷基。

[0049] 在作为式(1)中的 R^1 、 R^2 、 R^3 或 R^4 的“经可具有取代基的苯基取代的碳原子数为1~6的烷基”、或“可经可具有取代基的苯基取代的碳原子数为1~6的烷基”中,在2个碳原子之间、1个碳原子与可具有取代基的苯基之间、或1个碳原子与键合有 R^1 、 R^2 、 R^3 或 R^4 的氮原子之间,可存在硫原子、氧原子、或可具有取代基的氨基。此处,在2个碳原子之间存在硫原子等是指2个碳原子经由利用共价键键合于所述2个碳原子上的硫原子(-S-)等而连结。例如,“-CH₂-S-CH₃”(甲硫基甲基)中所含有的硫原子存在于碳原子数为2的烷基中的2个碳原子之间。存在于1个碳原子与可具有取代基的苯基之间、或1个碳原子与键合有 R^1 、 R^2 、 R^3 或 R^4 的氮原子之间的硫原子等也可进行同样的解释。

[0050] 作为式(1)中的 R^1 、 R^2 、 R^3 或 R^4 的“可具有取代基的苯基”的例子,可列举出苯基、2-甲基苯基、3-甲基苯基、4-甲基苯基、2-乙基苯基、3-乙基苯基、4-乙基苯基、2-氟苯基、3-氟苯基、4-氟苯基、2-氯苯基、3-氯苯基、4-氯苯基、2-溴苯基、3-溴苯基、4-溴苯基、2,3-二甲基苯基、2,3-二氟苯基、2-甲基-4-氟苯基、2-氨基-5-氟苯基、2-乙基-6-氟苯基、3-乙基-4-甲氧基苯基、3-乙基-5-氟苯基、2,3,5-三甲基苯基、2,4,6-三氟苯基、2,3-二甲基-4-氟苯基、2-溴-3-氟-5-甲基苯基、2-甲氧基-3-氟-6-(二甲基氨基)苯基、2-(甲基氨基)-4-氟-6-甲基苯基、2,3,4,5-四甲基苯基、2,3,4,6-四氟苯基、2,3-二甲基-4,5-二氟苯基、2-乙氧基-3-甲基-4-氟-6-(二甲基氨基)苯基、2-溴-3,5-二氟-6-(二甲基氨基)苯基及2,3,4,5,6-五氟苯基。其中,从形成牢固的SEI的角度出发, R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 可分别独立地为苯基、2-氟

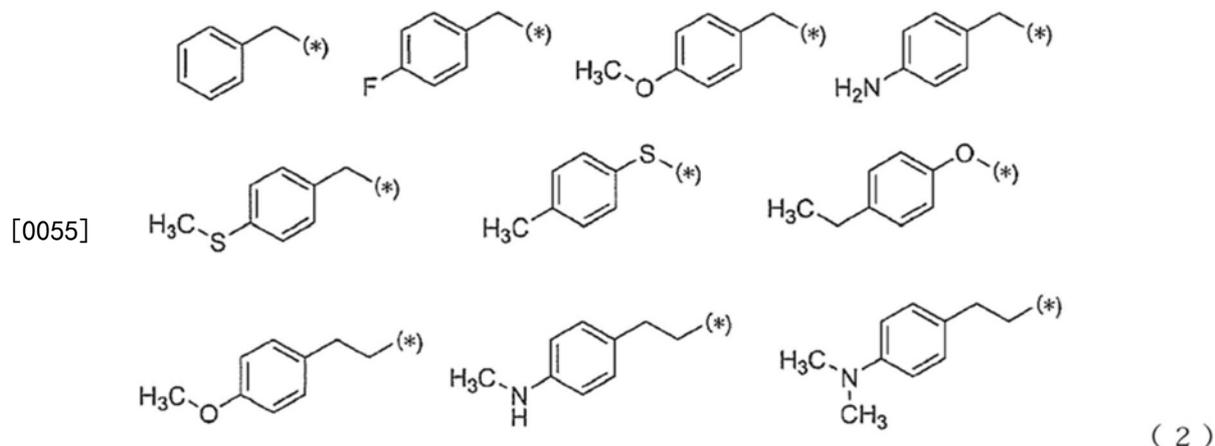
苯基、3-氟苯基或4-氟苯基。

[0051] 作为 R^1 、 R^2 、 R^3 或 R^4 的“经可具有取代基的苯基取代的碳原子数为1~6的烷基”，例如可列举出 $-\text{CH}_2\text{Ph}$ （苄基）、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$ （苯乙基）、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Ph}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$ （3-苯基丙基）、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Ph}$ 、 $-\text{CH}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Ph}$ 、 $-\text{CH}_2(2\text{-FPh})$ 、 $-\text{CH}_2(2,3\text{-F}_2\text{Ph})$ 、 $-\text{CH}_2(2,4,6\text{-F}_3\text{Ph})$ 、 $-\text{CH}_2(2,3,4,5\text{-F}_4\text{Ph})$ 、 $-\text{CH}_2(2,3,4,5,6\text{-F}_5\text{Ph})$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2(4\text{-FPh})$ 、 $-\text{CH}(3\text{-FPh})\text{CH}_2\text{CH}_2(3\text{-FPh})$ 、 $-\text{CHCH}_3(4\text{-FPh})$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(2\text{-FPh})$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)(3\text{-FPh})$ 、 $-\text{CH}_2(3\text{-CH}_3\text{Ph})$ 、 $-\text{CH}_2[2,3\text{-(CH}_3)_2\text{Ph}]$ 、 $-\text{CH}_2[2,3,4\text{-(CH}_3)_3\text{Ph}]$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2(4\text{-CH}_3\text{Ph})$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2[2,4\text{-(CH}_3)_2\text{Ph}]$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2[2,4,6\text{-(CH}_3)_3\text{Ph}]$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)(2\text{-CH}_3\text{Ph})$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(3\text{-CH}_3\text{Ph})$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2(3\text{-CH}_3\text{Ph})$ 、 $-\text{CH}(2\text{-CH}_3\text{Ph})\text{CH}_2\text{CH}_3$ 及 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)(4\text{-CH}_3\text{Ph})$ 等苯基烷基。这些基团的表述中，“2-FPh”是指2-氟苯基，“2,3-F₂Ph”是指2,3-二氟苯基，“2,4,6-F₃Ph”是指2,4,6-三氟苯基，“2,3,4,5-F₄Ph”是指2,3,4,5-四氟苯基，“2,3,4,5,6-F₅Ph”是指2,3,4,5,6-五氟苯基。另外，“4-FPh”、“3-CH₃Ph”等也同样地是指4-氟苯基、3-甲基苯基等。

[0052] 在作为式(1)中的 R_1 、 R_2 、 R_3 或 R_4 的“经可具有取代基的苯基取代的碳原子数为1~6的烷基”中，作为“可具有取代基的苯基”可具有的取代基的例子，可列举卤素原子、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{SCH}_3$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 NHCH_3 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 。苯基可具有的取代基优选为卤素原子、甲基及乙基。若苯基的取代基的碳原子数变多，则存在对电解液的溶解性下降的可能性。

[0053] 尤其， R^1 也可选自下述式(2)所表示的基团中的基团。式(2)中，(*)表示与氮原子键合的一侧。其中，从反应的难易度或性能的角度出发，更优选为苄基。

[0054] [化学式3]



[0056] 为作为 R^2 、 R^3 或 R^4 的“可经可具有取代基的苯基取代的碳原子数为1~6的烷基”，且在烷基中的2个碳原子之间、或者烷基中的1个碳原子与键合有 R^2 、 R^3 或 R^4 的氮原子之间存在硫原子的基团，例如可列举出 $-\text{SCH}_3$ 、 $-\text{SCH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{SCH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{CH}(\text{SCH}_3)_2$ 、 $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{SCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ 及 $-\text{SCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 等烷硫基，以及 $-\text{CH}_2\text{SCH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{SCH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SCH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{SCH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{SCH}(\text{CH}_3)_2$ 及 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{SCH}_3)_2$ 等烷硫基烷基。

[0057] 为作为 R^2 、 R^3 或 R^4 的“可经可具有取代基的苯基取代的碳原子数为1~6的烷基”，且在烷基中的2个碳原子之间、或者烷基中的1个碳原子与键合有 R^2 、 R^3 或 R^4 的氮原子之间存在氧原子的基团，例如可列举出 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ 及 $-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 等烷氧基，以及 $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ 、 $-\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{CH}$

(OCH₃)₂、-CH₂OCH₂CH₂CH₃、-CH₂CH₂OCH₂CH₃、-CH₂CH₂CH₂OCH₃、-CH(OCH₃)CH₂CH₃、-CH(CH₃)OCH₂CH₃、-CH(CH₃)CH₂OCH₃、-CH₂OCH(CH₃)₂及-CH₂CH(OCH₃)₂等烷氧基烷基。

[0058] 为作为R²、R³或R⁴的“可经可具有取代基的苯基取代的碳原子数为1~6的烷基”，且在烷基中的2个碳原子之间、或者烷基中的1个碳原子与键合有R²、R³或R⁴的氮原子之间存在可具有取代基(苯基等)的氨基的基团，例如可列举出-NHCH₃、-NHCH₂CH₃、-NHCH₂CH₂CH₃、-NHCH(CH₃)₂、-NHCH₂CH₂CH₂CH₃、-NHCH(CH₃)CH₂CH₃、-NHCH₂CH(CH₃)₂、-N(CH₃)CH₃、-N(CH₃)CH₂CH₃、-N(CH₃)CH₂CH₂CH₃、-N(CH₃)CH(CH₃)₂、-N(CH₃)CH₂CH₂CH₂CH₃、-N(CH₃)CH(CH₃)CH₂CH₃及-N(CH₃)CH₂CH(CH₃)₂等N-烷基氨基；-CH₂NHCH₃、-CH₂NHCH₂CH₃、-CH₂CH₂NHCH₃、-CH(NHCH₃)₂、-CH₂NHCH₂CH₂CH₃、-CH₂CH₂NHCH₂CH₃、-CH₂CH₂CH₂NHCH₃、-CH(CH₃)NHCH₂CH₃、-CH(CH₃)CH₂NHCH₃、-CH₂NHCH(CH₃)₂、-CH₂CH(NHCH₃)₂、-CH₂N(CH₃)CH₃、-CH₂N(CH₃)CH₂CH₃、-CH₂CH₂N(CH₃)CH₃、-CH(N(CH₃)CH₃)₂、-CH₂N(CH₃)CH₂CH₂CH₃、-CH₂CH₂N(CH₃)CH₂CH₃、-CH₂CH₂CH₂N(CH₃)CH₃、-CH(N(CH₃)CH₃)CH₂CH₃、-CH(CH₃)N(CH₃)CH₂CH₃、-CH(CH₃)CH₂N(CH₃)CH₃、-CH₂N(CH₃)CH(CH₃)₂、-CH₂CH(N(CH₃)CH₃)₂等烷基氨基烷基；-N(Ph)CH₃、-N(Ph)CH₂CH₃、-N(Ph)CH₂CH₂CH₃、-N(Ph)CH(CH₃)₂、-N(Ph)CH₂CH₂CH₂CH₃、-N(Ph)CH(CH₃)CH₂CH₃、-N(Ph)CH₂CH(CH₃)₂等N-苯基-N-烷基氨基；以及-CH₂N(Ph)CH₃、-CH₂N(Ph)CH₂CH₃、-CH₂CH₂N(Ph)CH₃、-CH(N(Ph)CH₃)₂、-CH₂N(Ph)CH₂CH₂CH₃、-CH₂CH₂N(Ph)CH₂CH₃、-CH₂CH₂CH₂N(Ph)CH₃、-CH(N(Ph)CH₃)CH₂CH₃、-CH(CH₃)N(Ph)CH₂CH₃、-CH(CH₃)CH₂N(Ph)CH₃、-CH₂N(Ph)CH(CH₃)₂、-CH₂CH(N(Ph)CH₃)₂等苯氨基烷基。优选选自苯基、卤素原子、甲基及乙基中的基团键合于氨基上。若键合于氨基上的基团的碳原子数变多，则存在对电解液的溶解性下降的可能性。

[0059] 作为式(1)中的R²、R³或R⁴的未经取代的碳原子数为1~6的烷基，例如可列举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、1-甲基乙基、正戊基及正己基。

[0060] 式(1)中，R²、R³及R⁴优选分别独立地为苯基、苄基、苯乙基、3-苯基丙基、单氟苯基、二氟苯基、单氟苄基、二氟苄基、甲基苯基、二甲基苯基、甲基苄基或二甲基苄基，更优选分别独立地为苯基、苄基、单氟苯基或单氟苄基。

[0061] 式(1)中，特别优选R³与R¹为相同的基团且R²与R⁴为相同的基团。从二磺酰胺化合物的溶解性的角度出发，更优选R¹及R³均为可具有取代基的苯基且该取代基为碳原子数为1~2的烷基或卤素原子，或者R¹及R³均为可经苯基取代的碳原子数为1~6的烷基。进一步优选R¹及R³均为苯基且R²及R⁴均为氢原子，R¹及R³均为苯基且R²及R⁴均为甲基，R¹及R³均为苄基且R²及R⁴均为甲基，R¹及R³均为苄基且R²及R⁴均为苄基，或者R¹及R³均为氟苯基且R²及R⁴均为氢原子。

[0062] 式(1)中，R¹及R²可为进行连结并与键合有它们的氮原子一同形成环状结构的总碳原子数为2~5的亚烷基。式(1)中，R³及R⁴也可为进行连结并与键合有它们的氮原子一同形成环状结构的总碳原子数为2~5的亚烷基。在作为R¹及R²、或R³及R⁴的亚烷基中，在2个碳原子之间、或者1个碳原子与键合有R¹及R²、或R³及R⁴的氮原子之间，可存在硫原子、氧原子、或可具有取代基的氨基。

[0063] 作为式(1)中的R¹及R²可进行连结而形成的“总碳原子数为2~5的亚烷基”，例如可列举出-O-(CH₂)₂-、-O-(CH₂)₃-、-O-(CH₂)₄-、-O-(CH₂)₅-、-CH₂-O-CH₂-、-CH₂-O-(CH₂)₂-、-CH₂-O-(CH₂)₃-、-CH₂-O-(CH₂)₄-、-(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-、-(CH₂)₂-O-(CH₂)₃-、-N-(CH₂)₂-、-N-(CH₂)₃-、-N-(CH₂)₄-、-N-(CH₂)₅-、-CH₂-N-CH₂-、-CH₂-N-(CH₂)₂-、-CH₂-N-(CH₂)₃-、-CH₂-N-

(CH₂)₄-、-(CH₂)₂-N-(CH₂)₂-、-(CH₂)₂-N-(CH₂)₃-、-N(CH₃)-(CH₂)₂-、-N(CH₃)-(CH₂)₃-、-N(CH₃)-(CH₂)₄-、-N(CH₃)-(CH₂)₅-、-CH₂-N(CH₃)-CH₂-、-CH₂-N(CH₃)-(CH₂)₂-、-CH₂-N(CH₃)-(CH₂)₃-、-CH₂-N(CH₃)-(CH₂)₄-、-(CH₂)₂-N(CH₃)-(CH₂)₂-、-(CH₂)₂-N(CH₃)-(CH₂)₃-、-S-(CH₂)₂-、-S-(CH₂)₃-、-S-(CH₂)₄-、-S-(CH₂)₅-、-CH₂-S-CH₂-、-CH₂-S-(CH₂)₂-、-CH₂-S-(CH₂)₃-、-CH₂-S-(CH₂)₄-、-(CH₂)₂-S-(CH₂)₂-、-(CH₂)₂-S-(CH₂)₃-、-(CH₂)₂-、-(CH₂)₃-、-(CH₂)₄-及-(CH₂)₅-。亚烷基的碳原子数更优选为3~5。在该情况下，“总碳原子数为2~5的亚烷基”更优选为-(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-、-(CH₂)₂-NH-(CH₂)₂-、-(CH₂)₂-N(CH₃)-(CH₂)₂-、-(CH₂)₂-S-(CH₂)₂-、-(CH₂)₄-或-(CH₂)₅-。

[0064] 式(1)中,R¹及R²、或R³及R⁴可进行连结并与键合有它们的氮原子一同形成的环状结构优选为5元环或6元环。若该环状结构为4元环以下,则存在难以制造的情况。该环状结构优选为哌啶环、吗啉环、硫代吗啉环或甲基哌啶环。

[0065] 作为式(1)所表示的二磺酰胺化合物,例如可列举出二氟甲烷二磺酸双苯基酰胺、二氟甲烷二磺酸双甲基苯基酰胺、二氟甲烷二磺酸双苄基酰胺、二氟甲烷二磺酸双二苄基酰胺、二氟甲烷二磺酸双甲基苄基酰胺、二氟甲烷二磺酸双苄基苯基酰胺、二氟甲烷二磺酸双(2-氟苯基酰胺)、二氟甲烷二磺酸双(2-氟苯基酰胺)、二氟甲烷二磺酸双(2-氟苯基酰胺)、二氟甲烷二磺酸双吡咯烷、二氟甲烷二磺酸双哌啶、二氟甲烷二磺酸双吗啉、二氟甲烷二磺酸双硫代吗啉、1,2-二氟乙烷二磺酸双吗啉、二氟甲烷二磺酸双(1-甲基哌啶)、1,1-二氟乙烷二磺酸双吗啉、1,1,2-三氟乙烷二磺酸双吗啉、1,1,2,2-四氟乙烷二磺酸双吗啉、氟甲烷二磺酸双苯基酰胺、氟甲烷二磺酸双甲基苯基酰胺、氟甲烷二磺酸双苄基酰胺、氟甲烷二磺酸双二苄基酰胺、氟甲烷二磺酸双甲基苄基酰胺、氟甲烷二磺酸双苄基苯基酰胺、氟甲烷二磺酸双(2-氟苯基酰胺)、氟甲烷二磺酸双(2-氟苯基酰胺)、二氟甲烷二磺酸双(4-氟苯基酰胺)、氟甲烷二磺酸双吡咯烷、氟甲烷二磺酸双哌啶、氟甲烷二磺酸双吗啉、氟甲烷二磺酸双硫代吗啉、1-氟乙烷二磺酸双吗啉、氟甲烷二磺酸双(1-甲基哌啶)及1,1-氟乙烷二磺酸双吗啉。

[0066] 其中,从进一步抑制气体产生的角度出发,优选具有2个以上氟原子的化合物。作为其例子,可列举出二氟甲烷二磺酸双苯基酰胺、二氟甲烷二磺酸双甲基苯基酰胺、二氟甲烷二磺酸双苄基酰胺、二氟甲烷二磺酸双二苄基酰胺、二氟甲烷二磺酸双甲基苄基酰胺、二氟甲烷二磺酸双苄基苯基酰胺、二氟甲烷二磺酸双(2-氟苯基酰胺)、二氟甲烷二磺酸双(4-氟苯基酰胺)、二氟甲烷二磺酸双吡咯烷、二氟甲烷二磺酸双哌啶、二氟甲烷二磺酸双吗啉、二氟甲烷二磺酸双硫代吗啉、1,2-二氟乙烷二磺酸双吗啉、二氟甲烷二磺酸双(1-甲基哌啶)、1,1-二氟乙烷二磺酸双吗啉、1,1,2-三氟乙烷二磺酸双吗啉及1,1,2,2-四氟乙烷二磺酸双吗啉。

[0067] 作为式(1)所表示的二磺酰胺化合物的制造方法,例如可列举出如下方法,该方法包括下述步骤:使甲烷二磺酰氯与伯胺或仲胺进行反应而获得二磺酰胺;以及在氢化钠存在下,通过卤化剂来将卤素原子导入至所获得的二磺酰胺的亚烷基中。另外,例如作为二氟甲烷二磺酸双吗啉的制造方法,可列举出如下方法,该方法包括下述步骤:使吗啉与甲烷二磺酰氯进行反应,接着滴加三乙基胺来进行反应,而获得甲烷二磺酸双吗啉;以及之后在氢化钠存在下,通过卤化剂来将卤素原子导入至该甲烷二磺酸双吗啉中。在这些制造方法中,根据需要也能够使用1,2-二甲氧基乙烷、四氢呋喃等反应溶剂。

[0068] 由于式(1)所表示的二磺酰胺化合物显示出容易受到电化学还原的低LUMO能量,因此当在非水电解液中含有包含该化合物的非水电解液用添加剂并用于非水电解液二次电池等蓄电装置时,能够在电极表面上形成稳定的SEI并改善循环特性、充放电容量、内部电阻、气体产生等电池特性。此外,式(1)所表示的二磺酰胺化合物对水分及温度变化稳定,因此包含该化合物的非水电解液用添加剂能够在室温下长时间保存。因此,含有该非水电解液用添加剂的非水电解液也能够经受长时间的保存及使用。

[0069] 一个实施方式所涉及的非水电解液含有上述非水电解液用添加剂、非水溶剂及电解质。

[0070] 关于本实施方式的非水电解液中的非水电解液用添加剂的含量(即,式(1)所表示的二磺酰胺化合物的含量),优选的下限为0.005质量%,优选的上限为10质量%。此处的含量是将非水溶剂及电解质的总质量设为100质量%时的比例。若非水电解液用添加剂的含量小于0.005质量%,则存在非水电解液二次电池等中通过电极表面上的电化学还原反应来形成稳定的SEI的效果相对变小的倾向。若非水电解液用添加剂的含量超过10质量%,则存在非水电解液的粘度上升,难以确保离子的迁移率的倾向。因此,存在难以充分地确保电解液的导电性等,在非水电解液二次电池等蓄电装置中充放电特性等相对下降的可能性。非水电解液用添加剂的含量的更优选的下限为0.01质量%。非水电解液用添加剂(即,式(1)所表示的二磺酰胺化合物)可单独使用,也可同时使用两种以上。当同时使用两种以上的该化合物时,关于这些化合物的总含量,优选的下限为0.005质量%,优选的上限为10质量%。

[0071] 在非水电解液中,式(1)所表示的二磺酰胺化合物根据需要可与碳酸亚乙烯酯(VC)、氟代碳酸乙烯酯(FEC)、1,3-丙烷磺酸内酯(PS)等一般的添加剂组合使用。

[0072] 作为构成非水电解液的非水溶剂,从将所获得的非水电解液的粘度抑制得低等角度出发,优选为非质子性溶剂。其中,非水溶剂优选为选自自由环状碳酸酯、链状碳酸酯、脂肪族羧酸酯、内酯、内酰胺、环状醚、链状醚、砜及它们的卤素衍生物组成的组中的至少一种。其中,可进一步优选使用环状碳酸酯、链状碳酸酯或它们的组合。

[0073] 作为环状碳酸酯,例如可列举出碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯及碳酸亚丁酯。

[0074] 作为链状碳酸酯,例如可列举出碳酸二甲酯、碳酸二乙酯及碳酸甲乙酯。

[0075] 作为脂肪族羧酸酯,例如可列举出乙酸甲酯、乙酸乙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丁酸甲酯、异丁酸甲酯及三甲基乙酸甲酯。

[0076] 作为内酯,例如可列举出 γ -丁内酯。

[0077] 作为内酰胺,例如可列举出 ϵ -己内酰胺及N-甲基吡咯烷酮。

[0078] 作为环状醚,例如可列举出四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、四氢吡喃、1,3-二氧戊环等。

[0079] 作为链状醚,例如可列举出1,2-二乙氧基乙烷及乙氧基甲氧基乙烷。

[0080] 作为砜,例如可列举出环丁砜。

[0081] 作为卤素衍生物,例如可列举出4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮、4-氯-1,3-二氧戊环-2-酮及4,5-二氟-1,3-二氧戊环-2-酮。

[0082] 这些非水溶剂可单独使用,也可混合多种。

[0083] 这些非水溶剂例如可优选用于锂离子电池等非水电解液二次电池、或锂离子电容

器等电气双层电容器。

[0084] 作为构成非水电解液的电解质,优选成为锂离子的离子源的锂盐。其中,电解质优选为选自 LiAlCl_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 及 LiSbF_6 组成的组中的至少一种。从离解度高,能够提高电解液的离子传导率,进而具有通过耐氧化还原特性来抑制由长时间的使用所引起的蓄电装置的性能劣化的作用等角度出发,电解质更优选为 LiBF_4 和/或 LiPF_6 。这些电解质可单独使用,也可同时使用两种以上。

[0085] 关于非水电解液中的电解质的浓度,优选的下限为 0.1mol/L ,优选的上限为 2.0mol/L 。此处的电解质的浓度是将非水溶剂的体积作为基准的值。若电解质的浓度小于 0.1mol/L ,则存在难以充分地确保非水电解液的导电性等,非水电解液二次电池等蓄电装置中的放电特性及充电特性等相对下降的可能性。若电解质的浓度超过 2.0mol/L ,则存在粘度上升,难以充分地确保离子的迁移率的倾向。因此,存在难以充分地确保非水电解液的导电性等,非水电解液二次电池等蓄电装置中的放电特性及充电特性等相对下降的可能性。关于电解质的浓度,更优选的下限为 0.5mol/L ,更优选的上限为 1.5mol/L 。

[0086] 一个实施方式所涉及到的蓄电装置具备非水电解液、正极及负极。作为蓄电装置的例子,有非水电解液二次电池及电气双层电容器。其中,优选锂离子电池及锂离子电容器。

[0087] 图1是示意性地表示作为蓄电装置的一个例子的非水电解液二次电池的一个实施方式的剖面图。图1中所示的非水电解液二次电池1包括:正极板4,具有正极集电体2及设置于其一面侧的正极活性物质层3;以及负极板7,具有负极集电体5及设置于其一面侧的负极活性物质层6。正极板4与负极板7经由非水电解液8及设置于非水电解液8中的隔板9而对置配置。作为非水电解液8,能够使用上述实施方式所涉及到的非水电解液。

[0088] 作为正极集电体2及负极集电体5,例如能够使用由选自铝、铜、镍及不锈钢中的金属而形成的金属箔。

[0089] 作为用于正极活性物质层3的正极活性物质,优选含有锂的复合氧化物。作为其例子,可列举出 LiMnO_2 、 LiFeO_2 、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 及 LiFePO_4 等含有锂的复合氧化物。

[0090] 作为用于负极活性物质层6的负极活性物质,例如可列举出能够吸留、释放锂的材料。作为这种材料,可列举出石墨、无定形碳等碳材料,或氧化铟、氧化硅、氧化锡、氧化锌及氧化锂等氧化物材料等。作为负极活性物质,也能够使用锂金属及能够与锂形成合金的金属材料。作为能够与锂形成合金的金属,例如可列举出Cu、Sn、Si、Co、Mn、Fe、Sb及Ag。也能够将含有这些金属与锂的二元合金或三元合金用作负极活性物质。这些负极活性物质可单独使用一种,也可混合使用两种以上。

[0091] 作为隔板9,例如能够使用由聚乙烯、聚丙烯、氟树脂等构成的多孔膜。

[0092] 实施例

[0093] 以下列举实施例来更详细地说明本发明,但本发明并不限定于这些实施例。

[0094] <非水电解液>

[0095] (实施例1)

[0096] 二氟甲烷二磺酸双苯基酰胺(化合物1)的制备

[0097] 向安装有搅拌机、冷却管、温度计及滴液漏斗的 200mL 容量的四口烧瓶中加入了苯胺 10.2g (0.11 摩尔)及1,2-二甲氧基乙烷 100g 。一边将反应液维持成 0°C ,一边经20分钟向

其中滴加了溶解于1,2-二甲氧基乙烷10g中的甲烷二磺酰氯10.7g (0.05摩尔)。接着,一边将反应液维持成相同温度,一边经1小时滴加了溶解于1,2-二甲氧基乙烷10g中的三乙基胺11.1g (0.11摩尔)。之后,一边将反应液维持成相同温度,一边搅拌8小时,使其进行了反应。

[0098] 反应结束后,对反应液进行了过滤。向所获得的滤液中添加甲苯100.0g及水50.0g并进行了分液。在25℃下从所获得的有机层中减压蒸馏除去溶剂的一部分,并通过过滤来取出了所析出的结晶。对所获得的结晶进行干燥,由此获取了甲烷二磺酸双苯基酰胺(化合物11) 11.1g (0.034摩尔)。相对于甲烷二磺酰氯,甲烷二磺酸双苯基酰胺的产率为68.0%。

[0099] 接着,向安装有搅拌机、冷却管、温度计及滴液漏斗的500mL容量的四口烧瓶中加入了氢化钠2.6g (0.07摩尔)及四氢呋喃150g。一边将反应液维持成5℃,一边经20分钟向其中滴加了溶解于四氢呋喃50g中的甲烷二磺酸双苯基酰胺9.8g (0.03摩尔)。接着,一边将反应液维持成相同温度,一边经10分钟添加了N-氟-N'-(氯甲基)三乙二胺双(四氟硼酸盐)23.4g (0.07摩尔)。进一步,一边将反应液维持成相同温度,一边搅拌1小时后,升温至25℃并搅拌10小时,使其进行了反应。

[0100] 反应结束后,添加乙酸乙酯100g及饱和氯化铵水溶液60g并进行分液,向所获得的有机层中添加饱和食盐水50g后进行分液而获得了有机层。向该有机层中添加硫酸镁5g并在室温下搅拌30分钟后,通过过滤来去除了硫酸镁。在30℃下从所获得的滤液中减压蒸馏除去溶剂的一部分后,滴加庚烷,由此使结晶析出。通过过滤来取出结晶后进行干燥,由此获取了二氟甲烷二磺酸双苯基酰胺(化合物1) 8.0g (0.022摩尔)。相对于甲烷二磺酰氯,二氟甲烷二磺酸双苯基酰胺的产率为73.3%。

[0101] 非水电解液的制备

[0102] 以浓度成为1.0mol/L的方式,使作为电解质的LiPF₆溶解于将碳酸亚乙酯(EC)与碳酸二乙酯(DEC)以EC:DEC=30:70的体积比混合而获得的混合非水溶剂中。以含量相对于混合非水溶剂与电解质的总质量成为0.5质量%的方式,将作为非水电解液用添加剂的化合物1添加至所获得的溶液中,从而制备了非水电解液。

[0103] (实施例2)

[0104] 在“非水电解液的制备”中,将化合物1的含量设为1.0质量%,除此以外,以与实施例1相同的方式制备了非水电解液。

[0105] (实施例3)

[0106] 二氟甲烷二磺酸双甲基苯基酰胺(化合物2)的制备

[0107] 将苯胺10.2g (0.11摩尔)变更成N-甲基-N-苯基胺11.8g (0.11摩尔),除此以外,通过与实施例1相同的方法获取了甲烷二磺酸双甲基苯基酰胺(化合物12) 13.5g (0.038摩尔)。相对于甲烷二磺酰氯,甲烷二磺酸双甲基苯基酰胺的产率为76.1%。

[0108] 接着,将甲烷二磺酸双苯基酰胺9.8g (0.03摩尔)变更成甲烷二磺酸双甲基苯基酰胺10.6g (0.03摩尔),除此以外,通过与实施例1相同的方法获取了二氟甲烷二磺酸双甲基苯基酰胺(化合物2) 7.4g (0.019摩尔)。相对于甲烷二磺酸双甲基苯基酰胺,二氟甲烷二磺酸双甲基苯基酰胺的产率为63.3%。

[0109] (非水电解液的制备)

[0110] 在“非水电解液的制备”中,使用化合物2来代替化合物1,并将其含量设为1.0质量%,除此以外,以与实施例1相同的方式制备了非水电解液。

[0111] (实施例4)

[0112] 二氟甲烷二磺酸双甲基苄基酰胺(化合物3)的制备

[0113] 将苯胺10.2g (0.11摩尔) 变更成N-甲基-N-苄基胺13.3g (0.11摩尔), 除此以外, 通过与实施例1相同的方法获取了甲烷二磺酸双甲基苄基酰胺(化合物13) 12.9g (0.034摩尔)。相对于甲烷二磺酰氯, 甲烷二磺酸双甲基苄基酰胺的产率为67.5%。

[0114] 接着, 将甲烷二磺酸双苄基酰胺9.8g (0.03摩尔) 变更成甲烷二磺酸双甲基苄基酰胺11.5g (0.03摩尔), 除此以外, 通过与实施例1相同的方法获取了二氟甲烷二磺酸双甲基苄基酰胺(化合物3) 7.9g (0.021摩尔)。相对于甲烷二磺酸双甲基苄基酰胺, 二氟甲烷二磺酸双甲基苄基酰胺的产率为68.8%。

[0115] 非水电解液的制备

[0116] 使用化合物3来代替化合物1, 并将其含量设为1.0质量%, 除此以外, 以与实施例1的“非水电解液的制备”相同的方式制备了非水电解液。

[0117] (实施例5)

[0118] 二氟甲烷二磺酸双二苄基酰胺(化合物4)的制备

[0119] 将苯胺10.2g (0.11摩尔) 变更成N,N-二苄基胺21.7g (0.11摩尔), 除此以外, 通过与实施例1相同的方法获取了甲烷二磺酸双二苄基酰胺(化合物14) 16.9g (0.032摩尔)。相对于甲烷二磺酰氯, 甲烷二磺酸双二苄基酰胺的产率为63.2%。

[0120] 接着, 将甲烷二磺酸双苄基酰胺9.8g (0.03摩尔) 变更成甲烷二磺酸双二苄基酰胺16.0g (0.03摩尔), 除此以外, 通过与实施例1相同的方法获取了二氟甲烷二磺酸双二苄基酰胺(化合物4) 9.8g (0.018摩尔)。相对于甲烷二磺酸双二苄基酰胺, 二氟甲烷二磺酸双二苄基酰胺的产率为61.1%。

[0121] 非水电解液的制备

[0122] 使用化合物4来代替化合物1, 并将其含量设为1.0质量%, 除此以外, 以与实施例1的“非水电解液的制备”相同的方式制备了非水电解液。

[0123] (实施例6)

[0124] 二氟甲烷二磺酸双(4-氟苄基酰胺)(化合物5)的制备

[0125] 将苯胺10.2g (0.11摩尔) 变更成N-4-氟苄基胺12.2g (0.11摩尔), 除此以外, 通过与实施例1相同的方法获取了甲烷二磺酸双(4-氟苄基酰胺)(化合物15) 11.5g (0.032摩尔)。相对于甲烷二磺酰氯, 甲烷二磺酸双(4-氟苄基酰胺)的产率为63.5%。

[0126] 接着, 将甲烷二磺酸双苄基酰胺9.8g (0.03摩尔) 变更成甲烷二磺酸双(4-氟苄基酰胺) 10.9g (0.03摩尔), 除此以外, 通过与实施例1相同的方法获取了二氟甲烷二磺酸双(4-氟苄基酰胺)(化合物5) 7.5g (0.021摩尔)。相对于甲烷二磺酸双(4-氟苄基酰胺), 二氟甲烷二磺酸双(4-氟苄基酰胺)的产率为69.0%。

[0127] 非水电解液的制备

[0128] 使用化合物5来代替化合物1, 并将其含量设为1.0质量%, 除此以外, 以与实施例1的“非水电解液的制备”相同的方式制备了非水电解液。

[0129] (实施例7)

[0130] 二氟甲烷二磺酸双吗啉(化合物6)的制备

[0131] 将苯胺10.2g (0.11摩尔) 变更成吗啉9.6g (0.11摩尔), 除此以外, 通过与实施例1

相同的方法获取了甲烷二磺酸双吗啉(化合物16) 12.9g (0.041摩尔)。相对于甲烷二磺酰氯,甲烷二磺酸双吗啉的产率为82.1%。

[0132] 接着,将甲烷二磺酸双苯基酰胺9.8g (0.03摩尔) 变更成甲烷二磺酸双吗啉9.4g (0.03摩尔),除此以外,通过与实施例1相同的方法获取了二氟甲烷二磺酸双吗啉(化合物6) 5.3g (0.015摩尔)。相对于甲烷二磺酸双吗啉,二氟甲烷二磺酸双吗啉的产率为50.0%。

[0133] 非水电解液的制备

[0134] 使用化合物6来代替化合物1,并将其含量设为1.0质量%,除此以外,以与实施例1的“非水电解液的制备”相同的方式制备了非水电解液。

[0135] (实施例8)

[0136] 二氟甲烷二磺酸双哌啶(化合物7)的制备

[0137] 将苯胺10.2g (0.11摩尔) 变更成哌啶9.4g (0.11摩尔),除此以外,通过与实施例1相同的方法获取了甲烷二磺酸双哌啶(化合物17) 10.9g (0.035摩尔)。相对于甲烷二磺酰氯,甲烷二磺酸双哌啶的产率为70.2%。

[0138] 将甲烷二磺酸双苯基酰胺9.8g (0.03摩尔) 变更成甲烷二磺酸双哌啶9.3g (0.03摩尔),除此以外,通过与实施例1相同的方法获取了二氟甲烷二磺酸双哌啶(化合物7) 5.9g (0.019摩尔)。相对于甲烷二磺酸双哌啶,二氟甲烷二磺酸双哌啶的产率为63.4%。

[0139] 非水电解液的制备

[0140] 使用化合物7来代替化合物1,并将其含量设为1.0质量%,除此以外,以与实施例1的“非水电解液的制备”相同的方式制备了非水电解液。

[0141] (实施例9)

[0142] 二氟甲烷二磺酸双吡咯烷(化合物8)的制备

[0143] 将苯胺10.2g (0.11摩尔) 变更成吡咯烷7.8g (0.11摩尔),除此以外,通过与实施例1相同的方法获取了甲烷二磺酸双吡咯烷(化合物18) 9.2g (0.033摩尔)。相对于甲烷二磺酰氯,甲烷二磺酸双吡咯烷的产率为65.2%。

[0144] 接着,将甲烷二磺酸双苯基酰胺9.8g (0.03摩尔) 变更成甲烷二磺酸双吡咯烷8.5g (0.03摩尔),除此以外,通过与实施例1相同的方法获取了二氟甲烷二磺酸双吡咯烷(化合物8) 5.1g (0.018摩尔)。相对于甲烷二磺酸双吡咯烷,二氟甲烷二磺酸双吡咯烷的产率为60.2%。

[0145] 非水电解液的制备

[0146] 使用化合物8来代替化合物1,并将其含量设为1.0质量%,除此以外,以与实施例1的“非水电解液的制备”相同的方式制备了非水电解液。

[0147] (实施例10)

[0148] 1,2-二氟乙烷二磺酸双吗啉(化合物9)的制备

[0149] 将苯胺10.2g (0.11摩尔) 变更成吗啉9.6g (0.11摩尔),并将甲烷二磺酰氯10.7g (0.05摩尔) 变更成乙烷二磺酰氯11.4g (0.05摩尔),除此以外,通过与实施例1相同的方法获取了乙烷二磺酸双吗啉(化合物19) 10.2g (0.031摩尔)。相对于乙烷二磺酰氯,乙烷二磺酸双吗啉的产率为62.1%。

[0150] 接着,将甲烷二磺酸双苯基酰胺9.8g (0.03摩尔) 变更成乙烷二磺酸双吗啉9.9g (0.03摩尔),除此以外,通过与实施例1相同的方法获取了1,2-二氟乙烷二磺酸双吗啉(化

合物9) 6.0g (0.016摩尔)。相对于乙烷二磺酸双吗啉, 1,2-二氟乙烷二磺酸双吗啉的产率为54.9%。

[0151] 非水电解液的制备

[0152] 使用化合物9来代替化合物1, 并将其含量设为1.0质量%, 除此以外, 以与实施例1的“非水电解液的制备”相同的方式制备了非水电解液。

[0153] (实施例11)

[0154] 1,1,2,2-四氟乙烷二磺酸双吗啉(化合物10)的制备

[0155] 将苯胺10.2g (0.11摩尔) 变更成吗啉9.6g (0.11摩尔), 并将甲烷二磺酰氯10.7g (0.05摩尔) 变更成乙烷二磺酰氯11.4g (0.05摩尔), 除此以外, 通过与实施例1相同的方法获取了乙烷二磺酸双吗啉(化合物19) 10.6g (0.032摩尔)。相对于乙烷二磺酰氯, 乙烷二磺酸双吗啉的产率为64.6%。

[0156] 接着, 将甲烷二磺酸双苯基酰胺9.8g (0.03摩尔) 变更成乙烷二磺酸双吗啉9.9g (0.03摩尔), 并将N-氟-N'-(氯甲基)三乙二胺双(四氟硼酸盐) 23.4g (0.07摩尔) 变更成46.8g (0.13摩尔), 除此以外, 通过与实施例1相同的方法获取了1,1,2,2-四氟乙烷二磺酸双吗啉(化合物10) 6.9g (0.017摩尔)。相对于乙烷二磺酸双吗啉, 1,1,2,2-四氟乙烷二磺酸双吗啉的产率为57.4%。

[0157] 非水电解液的制备

[0158] 使用化合物10来代替化合物1, 并将其含量设为1.0质量%, 除此以外, 以与实施例1的“非水电解液的制备”相同的方式制备了非水电解液。

[0159] (比较例1)

[0160] 在“非水电解液的制备”中未添加化合物1, 除此以外, 以与实施例1相同的方式制备了非水电解液。

[0161] (比较例2)

[0162] 通过与实施例1相同的方法获取了甲烷二磺酸双苯基酰胺(化合物11)。

[0163] 在“非水电解液的制备”中, 使用甲烷二磺酸双苯基酰胺(化合物11)来代替化合物1, 并将其含量设为1.0质量%, 除此以外, 以与实施例1相同的方式制备了非水电解液。

[0164] (比较例3)

[0165] 通过与实施例3相同的方法获取了甲烷二磺酸双甲基苯基酰胺(化合物12)。

[0166] 在“非水电解液的制备”中, 使用甲烷二磺酸双甲基苯基酰胺(化合物12)来代替化合物1, 并将其含量设为1.0质量%, 除此以外, 以与实施例1相同的方式制备了非水电解液。

[0167] (比较例4)

[0168] 通过与实施例4相同的方法获取了甲烷二磺酸双甲基苄基酰胺(化合物13)。

[0169] 在“非水电解液的制备”中, 使用甲烷二磺酸双甲基苄基酰胺(化合物13)来代替化合物1, 并将其含量设为1.0质量%, 除此以外, 以与实施例1相同的方式制备了非水电解液。

[0170] (比较例5)

[0171] 通过与实施例5相同的方法获取了甲烷二磺酸双二苄基酰胺(化合物14)。

[0172] 在“非水电解液的制备”中, 使用甲烷二磺酸双二苄基酰胺(化合物14)来代替化合物1, 并将其含量设为1.0质量%, 除此以外, 以与实施例1相同的方式制备了非水电解液。

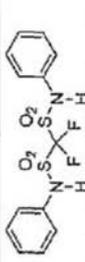
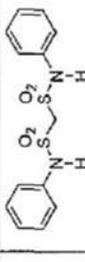
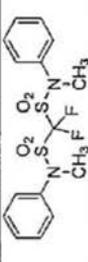
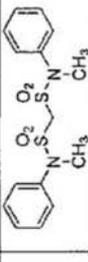
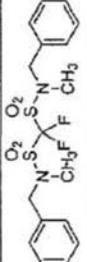
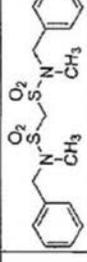
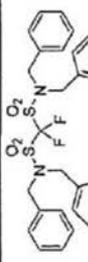
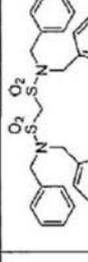
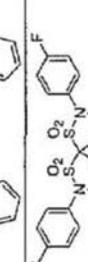
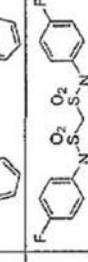
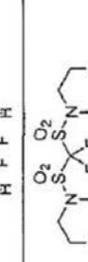
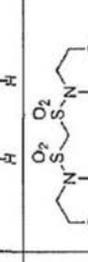
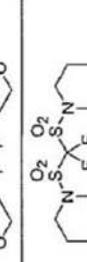
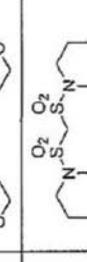
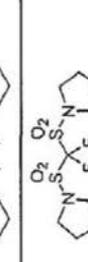
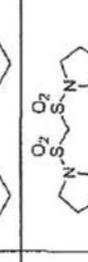
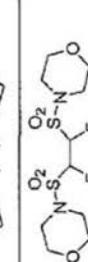
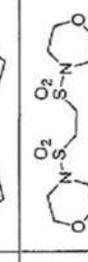
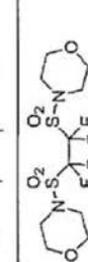
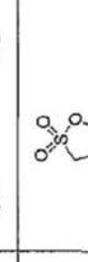
[0173] (比较例6)

- [0174] 通过与实施例6相同的方法获取了甲烷二磺酸双(4-氟苯基酰胺) (化合物15)。
- [0175] 在“非水电解液的制备”中,使用甲烷二磺酸双(4-氟苯基酰胺) (化合物15) 来代替化合物1,并将其含量设为1.0质量%,除此以外,以与实施例1相同的方式制备了非水电解液。
- [0176] (比较例7)
- [0177] 通过与实施例7相同的方法获取了甲烷二磺酸双吗啉 (化合物16)。
- [0178] 在“非水电解液的制备”中,使用甲烷二磺酸双吗啉 (化合物16) 来代替化合物1,并将其含量设为1.0质量%,除此以外,以与实施例1相同的方式制备了非水电解液。
- [0179] (比较例8)
- [0180] 通过与实施例8相同的方法获取了甲烷二磺酸双哌啶 (化合物17)。
- [0181] 在“非水电解液的制备”中,使用甲烷二磺酸双哌啶 (化合物17) 来代替化合物1,并将其含量设为1.0质量%,除此以外,以与实施例1相同的方式制备了非水电解液。
- [0182] (比较例9)
- [0183] 通过与实施例9相同的方法获取了甲烷二磺酸双吡咯烷 (化合物18)。
- [0184] 在“非水电解液的制备”中,使用甲烷二磺酸双吡咯烷 (化合物18) 来代替化合物1,并将其含量设为1.0质量%,除此以外,以与实施例1相同的方式制备了非水电解液。
- [0185] (比较例10)
- [0186] 通过与实施例10记载的方法相同的方法获取了乙烷二磺酸双吗啉 (化合物19)。
- [0187] 在“非水电解液的制备”中,使用乙烷二磺酸双吗啉 (化合物19) 来代替化合物1,并将其含量设为1.0质量%,除此以外,以与实施例1相同的方式制备了非水电解液。
- [0188] (比较例11)
- [0189] 准备了Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.制造的1,3-丙烷磺酸内酯(PS) (化合物20)。
- [0190] 在“非水电解液的制备”中,使用1,3-丙烷磺酸内酯(PS) (化合物20) 来代替化合物1,并将其含量设为1.0质量%,除此以外,以与实施例1相同的方式制备了非水电解液。
- [0191] (比较例12)
- [0192] 准备了Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.制造的碳酸亚乙烯酯(VC) (化合物21)。
- [0193] 在“非水电解液的制备”中,使用碳酸亚乙烯酯(VC) (化合物21) 来代替化合物1,并将其含量设为1.0质量%,除此以外,以与实施例1相同的方式制备了非水电解液。
- [0194] (比较例13)
- [0195] 氟代碳酸乙烯酯(FEC) (化合物22) 使用了Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.的产品。
- [0196] 在“非水电解液的制备”中,使用氟代碳酸乙烯酯(FEC) (化合物22) 来代替化合物1,并将其含量设为1.0质量%,除此以外,以与实施例1相同的方式制备了非水电解液。
- [0197] <评价>
- [0198] 对实施例及比较例中所获得的化合物1~化合物22及含有这些化合物的非水电解液进行了以下的评价。
- [0199] (LUMO能量)

[0200] 通过使用了高斯(Gaussian) 03软件的半经验分子轨道计算来求出了实施例中所使用的化合物1~化合物10及比较例中所使用的化合物11~化合物22的LUMO(最低未占分子轨道)能量。将通过轨道计算所获得的化合物1~化合物22的LUMO能量示于表1中。

[0201]

[表 1]

化合物	结构	LUMO 能量 (eV)	化合物	结构	LUMO 能量 (eV)
1		-0.77	11		-0.62
2		-0.75	12		-0.63
3		-0.81	13		-0.45
4		-0.74	14		-0.65
5		-0.88	15		-0.71
6		-0.01	16		0.19
7		0.04	17		0.27
8		0.05	18		0.29
9		0.07	19		0.36
10		0.02	20		1.13
			21		1.24
			22		1.01

[0202] 根据表1,式(1)所表示的二磺酰胺化合物(化合物1~化合物10)的LUMO能量为-0.88eV~0.07eV,其与比较例中所使用的不具有氟原子的二磺酰胺化合物(化合物11~化合物19)的-0.71eV~0.36eV相比,为整体上低的值。

[0203] 以化合物1~化合物10为代表的式(1)所表示的二磺酰胺化合物的LUMO能量低于作为非水电解液的一般的溶剂的LUMO能量的约1.0eV~约2.0eV(例如,环状碳酸酯及链状碳酸酯的LUMO能量约为1.2eV)。因此,当将含有式(1)所表示的二磺酰胺化合物作为添加剂的非水电解液用于非水电解液二次电池等蓄电装置时,化合物1~化合物10的电化学还原

比非水电解液的溶剂先发生,而在电极上形成SEI,因此能够抑制电解液中的溶剂分子的分解。其结果,难以在电极上形成显示出高电阻的溶剂的分解覆膜,能够提高电池特性。

[0204] (稳定性的评价)

[0205] 针对实施例中所使用的化合物1~化合物10及比较例中所使用的化合物20~化合物22,以添加至非水电解液中之前的结晶的状态,在温度 $40\pm 2^{\circ}\text{C}$ 、湿度 $75\pm 5\%$ 的恒温恒湿下进行了90天的保存试验。通过高效液相色谱法(HPLC)来分析保存前后的各化合物,将所获得的色谱图中的各化合物的峰值面积率视为纯度,并根据保存试验前后的纯度变化(保存试验前后的纯度的差)来评价了保存试验后的稳定性。纯度变化小表示化合物的分解率小。通过以下的标准来评价了各化合物的稳定性。将结果示于表2中。

[0206] A: 保存试验前后的纯度变化小于2.0%

[0207] B: 保存试验前后的纯度变化为2.0%以上且小于5.0%

[0208] C: 保存试验前后的纯度变化为5.0%以上

[0209] [表2]

	添加剂	峰值面积率(Area%)		稳定性
		保存试验前	保存试验后	
实施例 1、2	化合物 1	99.3	98.6	A
实施例 3	化合物 2	99.5	98.9	A
实施例 4	化合物 3	99.5	98.6	A
实施例 5	化合物 4	99.3	98.2	A
实施例 6	化合物 5	99.7	99.4	A
[0210] 实施例 7	化合物 6	99.2	99.1	A
实施例 8	化合物 7	99.6	98.4	A
实施例 9	化合物 8	99.4	98.3	A
实施例 10	化合物 9	99.3	98.0	A
实施例 11	化合物 10	99.5	97.8	A
比较例 11	化合物 20 (PS)	99.6	94.8	B
比较例 12	化合物 21 (VC)	99.4	84.6	C
比较例 13	化合物 22 (FEC)	99.6	87.3	C

[0211] 如表2所示,可认为在保存试验中,比较例中所使用的1,3-丙烷磺酸内酯(PS)、碳酸亚乙烯酯(VC)及氟代碳酸乙烯酯(FEC)的一部分分解,稳定性差。另一方面,实施例中所使用的化合物1~化合物10几乎无变化,对水分及温度变化稳定。

[0212] (电池的制作)

[0213] 将作为正极活性物质的 LiMn_2O_4 及作为导电性赋予剂的碳黑进行了干式混合。使混合物均匀地分散于溶解有作为粘结剂的聚偏二氟乙烯(PVDF)的N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中,制作了浆料。将所获得的浆料涂布于成为正极集电体的铝金属箔(方形,厚度为 $20\mu\text{m}$)上。使NMP从涂膜中蒸发,由此制作了正极片。所获得的正极片中的固体成分比例以质量比计,设为了正极活性物质:导电性赋予剂:PVDF=80:10:10。

[0214] 作为负极片,使用了市售的涂布有石墨的电极片(宝泉公司制造,商品名称:电极片负极单层)。

[0215] 在各实施例及各比较例中所获得的非水电解液中,使负极片与正极片经由由聚乙烯构成的隔板而层叠,从而制作了圆筒型二次电池。

[0216] (放电容量维持率及内部电阻比的测定)

[0217] 针对所获得的各圆筒型二次电池,在25℃下,将充电速率设为0.3C、将放电速率设为0.3C、将充电终止电压设为4.2V及将放电终止电压设为2.5V来进行了充放电循环试验。将200次循环后的放电容量维持率(%)及内部电阻比示于表3中。

[0218] 所谓200次循环后的“放电容量维持率(%)”是指将200次循环试验后的放电容量(mAh)除以10次循环试验后的放电容量(mAh)所得的值乘以100而算出的值。所谓200次循环后的“内部电阻比”是指以相对值表示的将循环试验前的电阻设为1时的200次循环试验后的电阻。

[0219] [表3]

	添加剂	放电容量维持率 (%)	内部电阻比
实施例 1	化合物 1(0.5 质量%)	93	1.17
实施例 2	化合物 1(1.0 质量%)	95	1.12
实施例 3	化合物 2(1.0 质量%)	94	1.07
实施例 4	化合物 3(1.0 质量%)	96	1.08
实施例 5	化合物 4(1.0 质量%)	94	1.11
实施例 6	化合物 5(1.0 质量%)	95	1.05
实施例 7	化合物 6(1.0 质量%)	95	1.06
实施例 8	化合物 7(1.0 质量%)	94	1.10
实施例 9	化合物 8(1.0 质量%)	96	1.15
实施例 10	化合物 9(1.0 质量%)	97	1.11
实施例 11	化合物 10(1.0 质量%)	96	1.08
[0220] 比较例 1	无	74	1.83
比较例 2	化合物 11(1.0 质量%)	90	1.29
比较例 3	化合物 12(1.0 质量%)	91	1.24
比较例 4	化合物 13(1.0 质量%)	92	1.34
比较例 5	化合物 14(1.0 质量%)	91	1.31
比较例 6	化合物 15(1.0 质量%)	89	1.25
比较例 7	化合物 16(1.0 质量%)	92	1.27
比较例 8	化合物 17(1.0 质量%)	92	1.33
比较例 9	化合物 18(1.0 质量%)	91	1.26
比较例 10	化合物 19(1.0 质量%)	92	1.24
比较例 11	化合物 20(PS)(1.0 质量%)	81	1.68
比较例 12	化合物 21(VC)(1.0 质量%)	81	1.69
比较例 13	化合物 22(FEC)(1.0 质量%)	84	1.66

[0221] 根据表3可知,在循环试验时,与使用了比较例1或比较例11~比较例13的非水电解液的圆筒型二次电池相比,使用了含有化合物1~化合物10作为非水电解液用添加剂的实施例1~实施例11的非水电解液的圆筒型二次电池显示出高放电容量维持率。进一步可知,与使用了含有不具有氟原子的化合物11~化合物19的二磺酰胺化合物的非水电解液的二次电池相比,使用了实施例1~实施例11的非水电解液的圆筒型二次电池也显示出高放电容量维持率。根据这些结果可知,当将含有实施例的化合物1~化合物10作为非水电解液用添加剂的非水电解液用于非水电解液二次电池等时,与含有通常所使用的环状碳酸酯或链状碳酸酯等的非水电解液相比,在非水电解液二次电池等的电极表面上形成对充放电循环的稳定性高的SEI。此外,实施例1~实施例11的内部电阻比小,因此可知化合物1~化合物10能够抑制由循环试验所引起的内部电阻的增加。

[0222] (气体产生试验)

[0223] 准备了与循环试验中所使用的电池不同的、含有实施例及比较例的各非水电解液的相同结构的非水电解液二次电池。对该电池重复2个循环的如下操作来使电池稳定：在25℃下，以相当于0.2C的电流充电至4.2V为止，之后，以相当于0.2C的电流放电至3V为止。

[0224] 接着，将充电速率设为0.3C而再次将电池充电至4.2V为止后，在60℃的环境下将电池放置了168小时。之后，将电池冷却至室温。通过阿基米德 (archimedes) 法来测定了放置后的电池中的气体产生量。将结果示于表4中。

[0225] [表4]

[0226]

	添加剂	气体产生量(ml)
实施例 1	化合物 1 0.5 质量%	0.78
实施例 2	化合物 1 1.0 质量%	0.59
实施例 3	化合物 2 1.0 质量%	0.55
实施例 4	化合物 3 1.0 质量%	0.61
实施例 5	化合物 4 1.0 质量%	0.46
实施例 6	化合物 5 1.0 质量%	0.49
实施例 7	化合物 6 1.0 质量%	0.54
实施例 8	化合物 7 1.0 质量%	0.65
实施例 9	化合物 8 1.0 质量%	0.72
实施例 10	化合物 9 1.0 质量%	0.46
实施例 11	化合物 10 1.0 质量%	0.44
比较例 1	无	1.50
比较例 2	化合物 11 1.0 质量%	0.98
比较例 3	化合物 12 1.0 质量%	1.05
比较例 4	化合物 13 1.0 质量%	1.02
比较例 5	化合物 14 1.0 质量%	0.99
比较例 6	化合物 15 1.0 质量%	0.94
比较例 7	化合物 16 1.0 质量%	0.88
比较例 8	化合物 17 1.0 质量%	1.05
比较例 9	化合物 18 1.0 质量%	1.06
比较例 10	化合物 19 1.0 质量%	0.91
比较例 11	化合物 20(PS) 1.0 质量%	1.25
比较例 12	化合物 21(VC) 1.0 质量%	1.64
比较例 13	化合物 22(FEC) 1.0 质量%	1.69

[0227] 根据表4的结果可知,在气体产生抑制效果方面,式(1)所表示的二磺酰胺(化合物1~化合物10)优于比较例的化合物(化合物11~化合物19)。

[0228] 根据表1~表4的结果可知,化合物1~化合物10的保存稳定性优异,并且当用于非水电解液二次电池等蓄电装置时,在电极表面上形成稳定的SEI,在循环特性及气体产生方面能够改善电池特性。

[0229] 工业实用性

[0230] 本发明能够提供一种能够改善寿命及容量等电池特性的非水电解液用添加剂。另外,根据本发明,能够提供一种使用了该非水电解液用添加剂的非水电解液及使用了该非水电解液的蓄电装置。

[0231] 附图标记说明

[0232] 1...非水电解液二次电池、2...正极集电体、3...正极活性物质层、4...正极板、5...负极集电体、6...负极活性物质层、7...负极板、8...非水电解液、9...隔板。

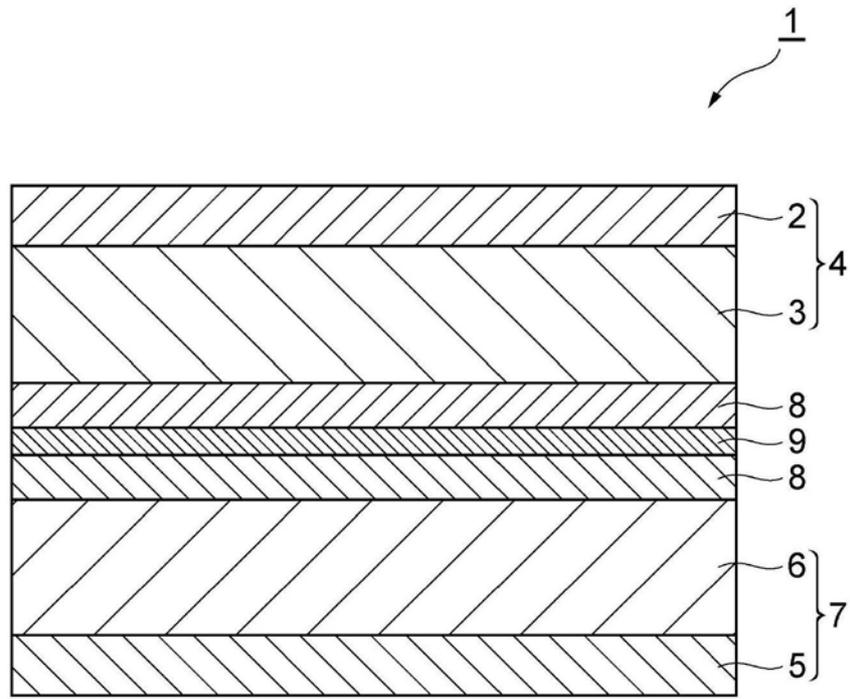


图1