



(10) 申请公布号 CN 115336070 A

(43) 申请公布日 2022. 11. 11

(21) 申请号 202180022333.2

(22) 申请日 2021.03.19

(30) 优先权数据

2020-049533 2020.03.19 JP

2020-049552 2020.03.19 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.09.19

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/011554 2021.03.19

(87) PCT国际申请的公布数据

W02021/187625 JA 2021.09.23

(71) 申请人 三菱化学株式会社

地址 日本东京都

申请人 MU电解液株式会社

(72) 发明人 西尾晃一 泽脩平

(74) 专利代理机构 北京魏启学律师事务所

11398

专利代理师 魏启学

(51) Int.Cl.

H01M 10/0567 (2006.01)

H01M 4/131 (2006.01)

H01M 4/505 (2006.01)

H01M 4/525 (2006.01)

H01M 10/052 (2006.01)

H01M 10/0568 (2006.01)

(54) 发明名称

非水系电解液二次电池及非水系电解液

(57) 摘要

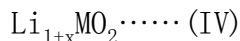
提供能够同时实现抑制自放电、抑制膨胀、降低内阻及降低连续充电时的容量损失的非水系电解液二次电池。通过以下非水系电解液二次电池来解决课题,即其具备:具有能吸藏和释放金属离子的正极活性物质的正极、具有能吸藏和释放金属离子的负极活性物质的负极以及非水系电解液,使用Ni含量多的金属复合氧化物作为该正极活性物质,在非水系电解液中含有特定的化合物。

权利要求书2页 说明书52页

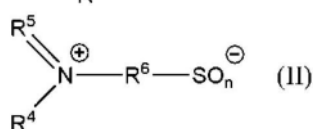
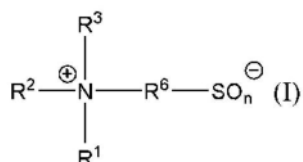
1. 一种非水系电解液二次电池, 其特征在于, 其具备: 具有能吸藏和释放金属离子的正极活性物质的正极、具有能吸藏和释放金属离子的负极活性物质的负极以及非水系电解液,

该非水系电解液含有下述式 (I) 和/或式 (II) 所示的化合物,

该正极活性物质包含下述组成式 (IV) 所示的锂过渡金属系化合物,



上述组成式 (IV) 中, x 为 -0.1 以上且 0.5 以下, M 为至少包含 Ni 的多个元素, Ni/M 摩尔比为 0.40 以上且 1.0 以下,



式 (I) 和式 (II) 中, $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ 为相互独立或相互键合的碳数 $1 \sim 18$ 的有机基团, R^6 为碳数 $1 \sim 4$ 的烃基, n 为 $2 \sim 4$ 的整数。

2. 根据权利要求 1 所述的非水系电解液二次电池, 其中, 还含有选自由具有 $\text{P}=\text{O}$ 键的氟磷酸盐、具有 FSO_2 骨架的盐、草酸盐及具有 $\text{S}=\text{O}$ 键的有机化合物组成的组中的至少 1 种以上的化合物, 且该化合物的含量为 $0.001 \sim 5$ 质量%。

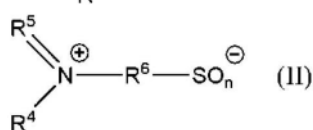
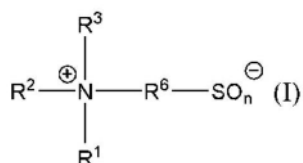
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的非水系电解液二次电池, 其中, 所述具有 $\text{S}=\text{O}$ 键的有机化合物为磺酸酯或硫酸酯。

4. 根据权利要求 1 \sim 3 中任一项所述的非水系电解液二次电池, 其中, 所述式 (I) 中, $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 为相互独立或相互键合的碳数 $1 \sim 15$ 的烃基。

5. 根据权利要求 1 \sim 4 中任一项所述的非水系电解液二次电池, 其中, 所述式 (I) 中, $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 为甲基或乙基。

6. 根据权利要求 1 \sim 5 中任一项所述的非水系电解液二次电池, 其中, 所述正极活性物质包含 $10 \mu\text{mol/g}$ 以上的碳酸盐。

7. 一种非水系电解液, 其特征在于, 其含有前述式 (I) 和/或式 (II) 所示的化合物 (X) 和选自由具有 $\text{P}=\text{O}$ 键的氟磷酸盐、具有 FSO_2 骨架的盐、草酸盐及具有 $\text{S}=\text{O}$ 键的有机化合物组成的组中的至少 1 种以上的化合物 (Y), 该化合物 (Y) 的含量为 $0.001 \sim 5$ 质量%, 该非水系电解液中所含的该化合物 (X) 的含量 (质量) 为该化合物 (Y) 的含量 (质量) 以下,



式 (I) 和式 (II) 中, $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ 为相互独立或相互键合的碳数 $1 \sim 18$ 的有机基团, R^6 为碳数 1

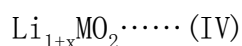
~4的烃基,n为2~4的整数。

8.根据权利要求7所述的非水系电解液,其中,所述具有P=O键的氟磷酸盐、所述具有FSO₂骨架的盐及所述草酸盐为具有P=O键的氟磷酸锂盐、具有FSO₂骨架的锂盐及具有草酸骨架的锂盐。

9.根据权利要求7或8所述的非水系电解液,其中,所述非水系电解液含有除所述化合物(Y)以外的电解质(C),电解质(C)与化合物(X)的含量比(C)/(X)为2以上且10000以下。

10.一种非水系电解液二次电池,其具备:具有能吸藏和释放金属离子的正极活性物质的正极、具有能吸藏和释放金属离子的负极活性物质的负极以及权利要求7~9中任一项所述的非水系电解液。

11.根据权利要求10所述的非水系电解液二次电池,其中,该非水系电解液二次电池包含下述组成式(IV)所示的锂过渡金属系化合物,



上述组成式(IV)中,x为-0.1以上且0.5以下,M为至少包含Ni的多个元素,Ni/M摩尔比为0.40以上且1.0以下。

12.根据权利要求9或10所述的非水系电解液二次电池,其中,所述式(IV)中,M包含Mn。

非水系电解液二次电池及非水系电解液

技术领域

[0001] 本发明涉及非水系电解液二次电池及非水系电解液。

背景技术

[0002] 由于将含锂过渡金属氧化物用于正极、将非水溶剂用于电解液的锂非水系电解液二次电池能够实现高能量密度,因此被应用于从手机、笔记本电脑等的小型电源到汽车、铁路、负载均衡用的大型电源的广泛用途。但是,近年来对非水系电解液二次电池的高性能化的要求日益增加,对各种特性的改善提出强烈需求。

[0003] 例如,专利文献1公开了一种含有特定的两性离子的非水电解液,公开了该非水电解液能够提高蓄电装置的高温充电保存特性。

[0004] 例如,专利文献2公开了一种含有分子内具有阳离子和阴离子的化合物的非水系电解液,公开了具备该电解液的非水系电解液二次电池能够抑制高温下保存导致的特性劣化、伴随充放电循环的劣化。

[0005] 专利文献3公开了一种含有特定的鎓阳离子作为添加剂的电解液,公开了其能够提高高电压下的放电维持率,抑制气体的产生,提高防过充电性能。

[0006] 专利文献4中公开了一种非水系电解液用添加剂,该添加剂含有包含 SO_2^- 、 SO_3^- 或 SO_4^- 且包含N或O杂原子的化合物,并公开了其能够提高过充电稳定性。

[0007] 专利文献5公开了一种含有丙烷磺酸吡啶鎓盐类的电解液,公开了能够改善电池的高温保存特性,降低内阻。

[0008] 专利文献6公开了一种使用镍含量多的正极和含有单氟磷酸盐和/二氟磷酸盐的电解液的非水系电解质二次电池,公开了高温保存后的容量维持率高、高温保存后的保存气体量少,高温保存后的电阻低,从正极溶出的金属少,高温时的发热量少。

[0009] 现有技术文献

[0010] 专利文献

[0011] 专利文献1:国际公开第2020/017318号

[0012] 专利文献2:特开2012-204100号公报

[0013] 专利文献3:韩国专利公开公报20150024225号

[0014] 专利文献4:美国专利公开公报2017/0125847号

[0015] 专利文献5:中国专利公开公报106099183号

[0016] 专利文献6:国际公开第2019/031508号

发明内容

[0017] 发明要解决的问题

[0018] 近年来,对于非水系电解液二次电池,尤其是搭载电池的汽车所要求的需求特性日益增高,要求高水平地提高电池的耐久性。但是,在上述技术中,尚未实现高水平地兼具非水系电解液二次电池的各种性能。例如,专利文献1~5的非水系电解液二次电池需要进

一步提高电池容量,另外专利文献1~4的非水系电解液二次电池存在自放电大的问题。另外,专利文献5、6的非水系电解液二次电池存在自放电、膨胀、内阻增加大的问题。并且,以往的非水电解液二次电池还存在连续充电时的容量损失大的问题。

[0019] 本发明的第1课题是在非水系电解液二次电池中,解决上述问题,提供能同时实现抑制自放电、抑制膨胀、降低内阻以及降低连续充电时的容量损失的非水系电解液二次电池。

[0020] 另外,专利文献1~3所述非水系电解液二次电池的自放电大,而且高温保存时的容量维持率不充分。另外,专利文献4所述非水系电解液二次电池的低温下的放电特性维持性能仍不充分。

[0021] 本发明的第2课题是在非水系电解液二次电池中,解决上述问题,提供能够抑制自放电并且能够协同改善高温保存时的容量维持率和低温下的放电特性维持性能的非水系电解液。

[0022] 用于解决问题的方案

[0023] 本发明人为解决上述第1课题进行了深入研究,结果发现,通过制成使用特定的正极并使用含有特定的两性离子化合物的非水系电解液的非水系电解液二次电池,能够解决上述问题,从而完成了本发明。

[0024] 即,本发明的第1方案为以下所示的[A1]~[A6]。

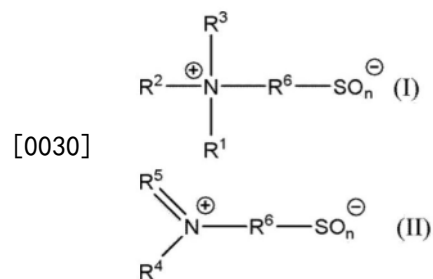
[0025] [A1]一种非水系电解液二次电池,其特征在于,其具备:具有能吸藏和释放金属离子的正极活性物质的正极、具有能吸藏和释放金属离子的负极活性物质的负极以及非水系电解液,

[0026] 该非水系电解液含有下述式(I)和/或式(II)所示的化合物,

[0027] 该正极活性物质包含下述组成式(IV)所示的锂过渡金属系化合物。

[0028] $\text{Li}_{1+x}\text{MO}_2 \cdots \cdots \text{(IV)}$

[0029] (上述组成式(IV)中,x为-0.1以上且0.5以下,M为至少包含Ni的多个元素,Ni/M摩尔比为0.40以上且1.0以下。)



[0031] (式(I)和式(II)中, $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ 为相互独立或相互键合的碳数1~18的有机基团, R^6 为碳数1~4的烃基,n为2~4的整数。)

[0032] [A2]根据[A1]所述的非水系电解液二次电池,其中,还含有选自由具有 $\text{P}=\text{O}$ 键的氟磷酸盐、具有 FSO_2 骨架的盐、草酸盐及具有 $\text{S}=\text{O}$ 键的有机化合物组成的组中的至少1种以上的化合物,且该化合物的含量为0.001~5质量%。

[0033] [A3]根据[A1]或[A2]所述的非水系电解液二次电池,其中,所述具有 $\text{S}=\text{O}$ 键的有机化合物为磺酸酯或硫酸酯。

[0034] [A4]根据[A1]~[A3]中任一项所述的非水系电解液二次电池,其中,所述式(I)

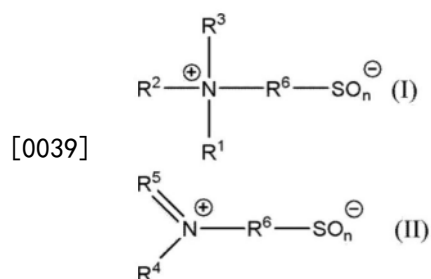
中, $R^1 \sim R^3$ 为相互独立或相互键合的碳数1~15的烃基。

[0035] [A5] 根据[A1]~[A4]中任一项所述的非水系电解液二次电池, 其中, 所述式(I)中, $R^1 \sim R^3$ 为甲基或乙基。

[0036] [A6] 根据[A1]~[A5]中任一项所述的非水系电解液二次电池, 其中, 所述正极活性物质包含 $10 \mu\text{mol/g}$ 以上的碳酸盐。

[0037] 本发明人为解决上述第2课题进行了深入研究, 结果发现, 通过使非水系电解液以特定范围的质量比含有特定的添加剂和特定的两性离子化合物, 能够解决上述课题, 从而完成了本发明。即, 本发明的第2方案为以下所示的[B1]~[B6]。

[0038] [B1] 一种非水系电解液, 其特征在于, 其含有前述式(I)和/或式(II)所示的化合物(X)和选自由具有 $\text{P}=\text{O}$ 键的氟磷酸盐、具有 FSO_2 骨架的盐、草酸盐及具有 $\text{S}=\text{O}$ 键的有机化合物组成的组中的至少1种以上的化合物(Y), 该化合物(Y)的含量为0.001~5质量%, 该非水系电解液中所含的该化合物(X)的含量(质量)为该化合物(Y)的含量(质量)以下。



[0040] (式(I)和式(II)中, $R^1 \sim R^5$ 为相互独立或相互键合的碳数1~18的有机基团, R^6 为碳数1~4的烃基, n 为2~4的整数。)

[0041] [B2] 根据[B2]所述的非水系电解液, 其中, 所述具有 $\text{P}=\text{O}$ 键的氟磷酸盐、所述具有 FSO_2 骨架的盐及所述草酸盐为具有 $\text{P}=\text{O}$ 键的氟磷酸锂盐、具有 FSO_2 骨架的锂盐及具有草酸骨架的锂盐。

[0042] [B3] 根据[B1]或[B2]所述的非水系电解液, 其中, 所述非水系电解液含有除所述化合物(Y)以外的电解质(C), 电解质(C)与化合物(X)的含量比(C)/(X)为2以上且10000以下。

[0043] [B4] 一种非水系电解液二次电池, 其具备: 具有能吸藏和释放金属离子的正极活性物质的正极、具有能吸藏和释放金属离子的负极活性物质的负极以及[B1]~[B3]中任一项所述的非水系电解液。

[0044] [B5] 根据[B4]所述的非水系电解液二次电池, 其中, 该非水系电解液二次电池包含下述组成式(IV)所示的锂过渡金属系化合物。

[0045] $\text{Li}_{1+x}\text{MO}_2 \cdots \cdots (\text{IV})$

[0046] (上述组成式(IV)中, x 为-0.1以上且0.5以下, M 为至少包含Ni的多个元素, Ni/M摩尔比为0.40以上且1.0以下。)

[0047] [B6] 根据[B4]或[B5]所述的非水系电解液二次电池, 其中, 所述式(IV)中, M 包含Mn。

[0048] 发明的效果

[0049] 根据本发明的第1方案, 可以提供能同时实现抑制自放电、抑制膨胀、降低内阻以及降低连续充电时的容量损失的非水系电解液二次电池。

[0050] 对于具有本发明的构成的非水系电解液二次电池发挥该优异效果的理由,本发明人推测如下。即,为了电池容量的高容量化,使用Ni比率大的正极是有效的,但是Ni比率大的正极在提高电池容量的同时,存在以下课题,即与以往使用的Co比率大的正极相比正极氧原子不稳定,容易引起与电解液之间的副反应。虽然作为公知的添加剂的单氟磷酸锂、二氟磷酸锂等化合物具有使正极中大量含有的Ni原子稳定化的效果,但正极氧原子的稳定化效果不充分。

[0051] 另一方面,本发明的特征是在用于具备Ni比率大的正极的非水系电解液二次电池的电解液中具有上述(I)和/或(II)的化合物。不仅(I)和/或(II)的化合物中的 SO_3 阴离子部位可以作用于正极Ni原子使其稳定化,而且分子内的氮阳离子能够作用于正极氧原子使其稳定化,与现有技术相比能够进一步抑制正极与电解液的副反应。由此,本发明人推测能够以高水平实现维持非水系电解液二次电池的内阻、抑制膨胀、抑制自放电,同时能够改善连续充电特性。

[0052] 根据本发明的第2方案,可以提供能够抑制自放电并且能够协同改善高温保存时的容量维持率和低温下的放电特性维持性能的非水系电解液。另外,可以提供具备该非水系电解液的非水系电解液二次电池。

[0053] 对于具有本发明的第2方案的构成的非水系电解液发挥该优异效果的理由,本发明人推测如下。即,认为专利文献1~3所述的技术添加了两性离子化合物,通过添加两性离子化合物,正极上的电解液副反应得到抑制,因此能够提高高温保存时、充放电循环时的电池特性,但另一方面,两性离子化合物的阳离子部分会阻碍负极上的碳酸酯覆膜的形成,因此会加快负极的劣化,促进电池的自放电,加快容量特性、放电特性的劣化。

[0054] 另一方面,通过在电解液中以特定量比含有特定的锂盐添加剂和特定的两性离子化合物,锂盐添加剂中所含的锂阳离子向负极上的吸附能力高于两性离子化合物的阳离子部位,因此能够优先于甜菜碱化合物作用于负极,保护负极。本发明人认为两性离子化合物的含量少于锂盐添加剂时,该效果显著,负极和正极都得到保护,由此能够抑制非水系电解液二次电池的自放电,能够将高温保存时的容量维持率和低温下的放电特性维持性能改善至比以往更高的水平。

具体实施方式

[0055] <A. 第1实施方式>

[0056] 下面,对用于实施本发明的方式进行详细说明。不过,下面记载的说明是本发明的实施方式的1个例子(代表例),本发明只要不超过权利要求所述的主旨,就不受这些内容的限定。

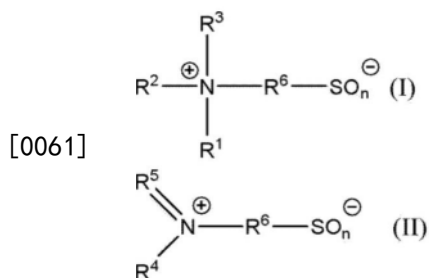
[0057] 本发明的第1方案涉及的一实施方式涉及非水系电解液二次电池,其具备具有能吸藏和释放金属离子的正极活性物质的正极、具有能吸藏和释放金属离子的负极活性物质的负极以及非水系电解液。下面,对各构成进行说明。

[0058] [A1. 非水系电解液]

[0059] [A1-1. 式(I)和/或式(II)所示的化合物]

[0060] 与常规非水系电解液同样地,本发明的实施方式涉及的用于非水系电解液二次电池的非水系电解液含有电解质和溶解其的非水溶剂,特别是含有下述式(I)和/或式(II)所

示的化合物。



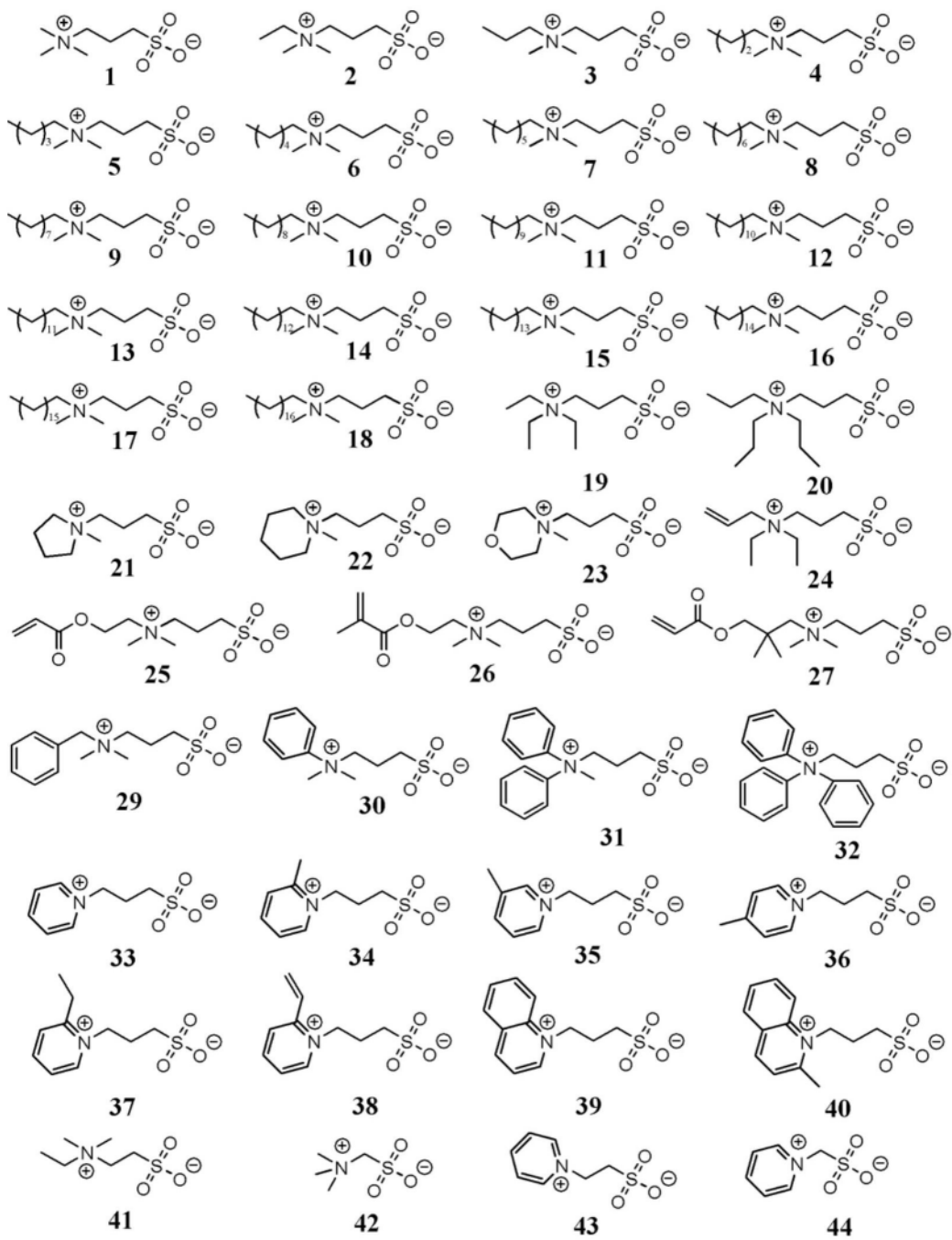
[0062] 上述式 (I) 和式 (II) 中, $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ 为相互独立或相互键合的碳数 1~18 的有机基团。该有机基团为以碳原子为骨架的基团, 该以碳原子为骨架的基团任选具有烷基、烯基、炔基、芳基或烷氧基作为取代基, 与该以碳原子为骨架的基团的碳原子键合的氢原子任选被卤素原子取代, 该以碳原子为骨架的基团的部分碳原子任选被替换为氧原子而具有醚键或酯键, 该以碳原子为骨架的基团的部分碳原子任选被替换为氮原子。 $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ (特别是 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$) 优选为相互独立或相互键合的碳数 1~15 的烃基, 更优选相互独立地为烷基, 从抑制内阻增加的观点出发, 进一步优选为甲基或乙基。另外, $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 及 $\text{R}^4 \sim \text{R}^5$ 分别任选相互键合而形成环。形成的环的个数可以为 1 或 2 以上。另外, 优选的是, 上述式 (I) 中, R^1 和 R^2 为甲基的化合物。

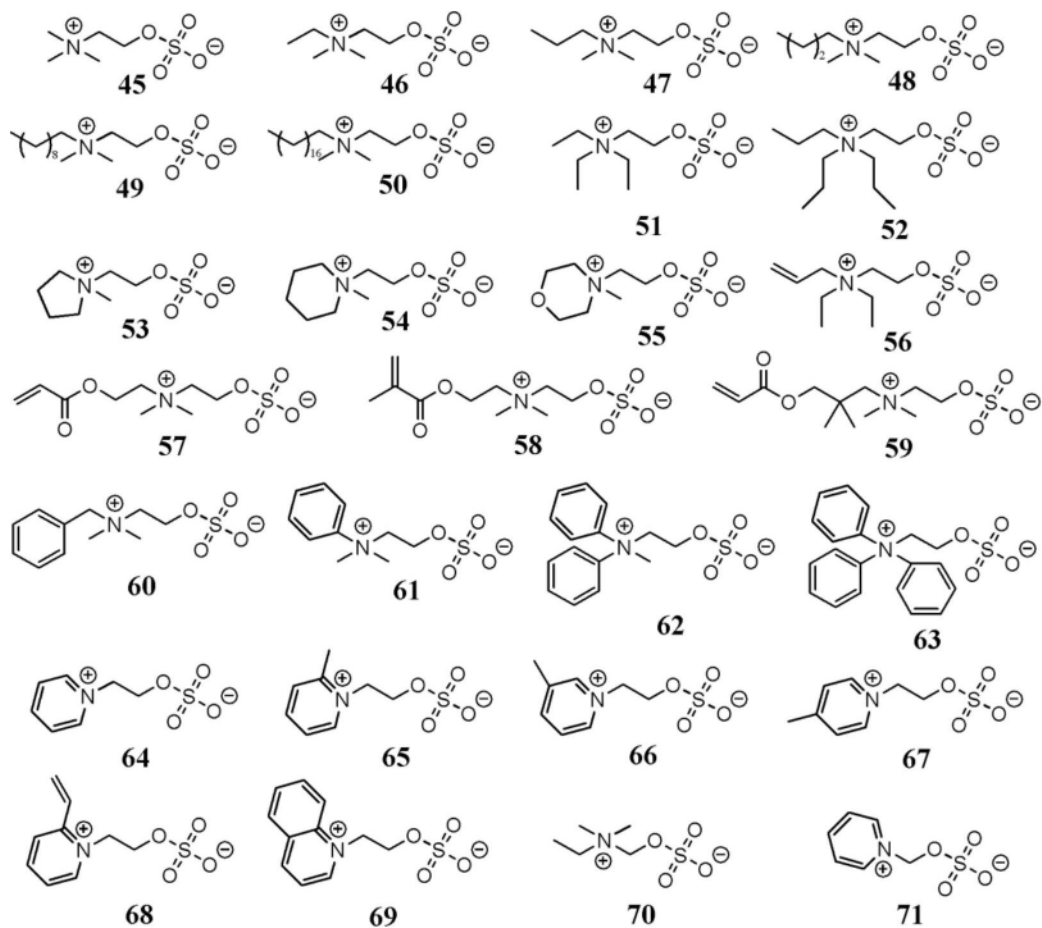
[0063] R^6 为间隔基团, 为碳数 1~4 的 2 价烃基, 优选为碳数 1~3 的 2 价烃基。

[0064] n 为 2~4, 优选为 3 或 4, 更优选为 3。

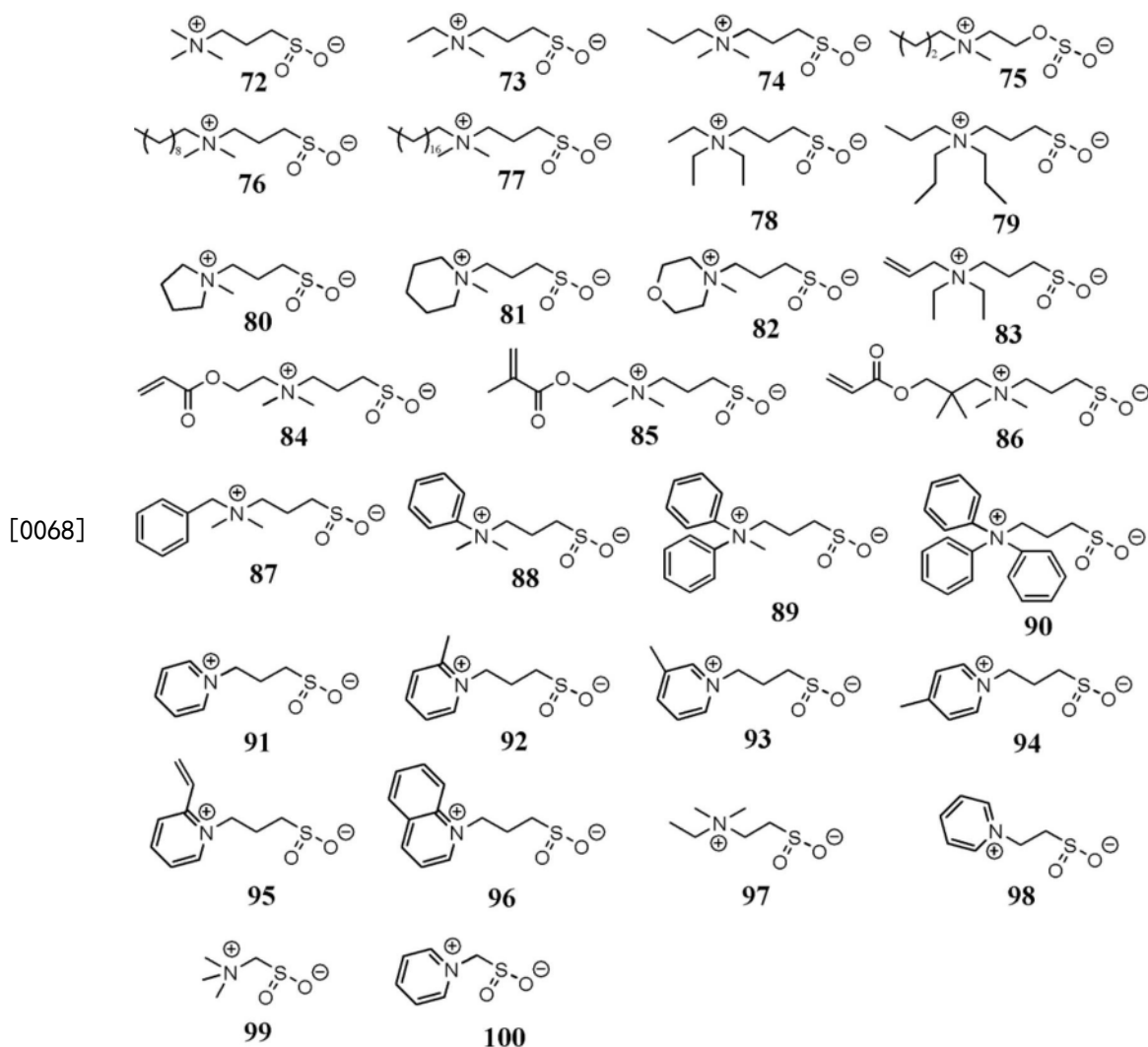
[0065] 作为上述式 (I)、以及式 (II) 所示的化合物, 可列举出以下化合物那样的在氮原子上存在正电荷、在与硫原子键合的氧原子上存在负电荷的化合物。

[0066]





[0067]

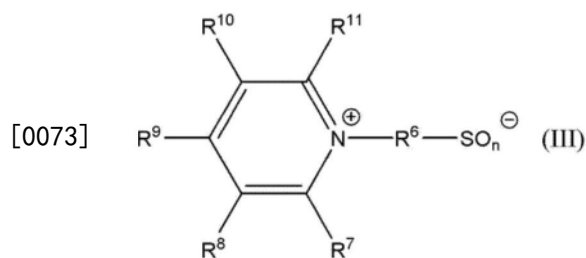


[0069] 其中,优选的是,上述式(I)中, R^1 和 R^2 为甲基的化合物。另外,式(I)和式(II)中, $R^1 \sim R^3$ 及 $R^4 \sim R^5$ 分别相互键合而形成环时,形成的环优选为作为5或6员环的任选具有取代基的含氮杂环,更优选为作为6员环的任选具有取代基的含氮杂环。形成的环上可以进一步缩合1或2个以上的环,形成的环可以进一步具有氧原子。

[0070] 关于作为5或6员环的含氮杂环,可列举出吡咯烷鎓、哌啶鎓、吡啶鎓、咪唑鎓、吡唑鎓、嘧啶鎓、三嗪鎓、三唑鎓。其中,从可抑制与负极之间的副反应的观点出发,优选哌啶鎓、吡啶鎓。

[0071] 关于上述环中任选具有的取代基,可列举出烷基、烯基、炔基,也可以包含氟原子和/或氧原子。其中,从向正极上的吸附性的观点出发,优选烷基、烯基。

[0072] 上述式(II)中,特别优选为以下式(III)所示的化合物。



[0074] 需要说明的是,上述式(III)中, R^6 的定义与上述式(II)中的 R^6 相同。

[0075] $R^7 \sim R^{11}$ 可以彼此相同也可以彼此不同,为氢原子、卤素原子或烃基。

[0076] n的定义与上述式(II)中的n相同。

[0077] 关于卤素原子,可列举出氯原子、氟原子。优选为氟原子。

[0078] 关于烃基,可列举出烷基、烯基、炔基,也可以包含氟原子和/或氧原子。优选为烷基、烯基。

[0079] 作为烷基的具体例子,可列举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、正戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基等。其中,优选甲基、乙基、正丙基、正丁基、叔丁基、正戊基、己基,进一步优选甲基、乙基、正丙基、正丁基、叔丁基、正戊基,特别优选甲基、乙基、正丁基、叔丁基。为上述烷基时,存在式(III)所示的化合物局部存在于正极活性物质的表面附近的倾向,故优选。

[0080] 作为烯基的具体例子,可列举出乙烯基、烯丙基、甲代烯丙基、2-丁烯基、3-甲基2-丁烯基、3-丁烯基、4-戊烯基等。其中,优选乙烯基、烯丙基、甲代烯丙基、2-丁烯基,进一步优选乙烯基、烯丙基、甲代烯丙基,特别优选乙烯基或烯丙基。为上述烯基时,存在式(III)所示的化合物局部存在于正极活性物质的表面附近的倾向,故优选。

[0081] 作为炔基的具体例子,可列举出乙炔基、2-丙炔基、2-丁炔基、3-丁炔基、4-戊炔基、5-己炔基等。其中,优选乙炔基、2-丙炔基、2-丁炔基、3-丁炔基,进一步优选2-丙炔基、3-丁炔基,特别优选2-丙炔基。为上述炔基时,存在式(III)所示的化合物局部存在于正极活性物质的表面附近的倾向,故优选。

[0082] 式(I)和式(II)所示的化合物可以仅含有1种,也可以含有2种以上。

[0083] 上述式(I)和式(II)所示的化合物的分子量没有特别限定,但通常为100以上,另外,通常为2000以下,优选为1000以下,更优选为500以下,特别优选为300以下。通过为上述范围,化合物容易处理,另外可以使含有该化合物时的电解液的粘度适中。

[0084] 非水系电解液中的上述式(I)和式(II)所示的化合物的含量没有特别限定,但通常为0.001质量%以上,优选为0.01质量%以上,进一步优选为0.1质量%以上,另外,通常为8质量%以下,更优选为4质量%以下,进一步优选为2质量%以下,最优选为1质量%以下。

[0085] (I)和/或(II)的化合物的含量使用磁共振波谱法等进行测定。

[0086] [A1-2.电解质]

[0087] <锂盐>

[0088] 作为非水系电解液中的电解质,通常使用锂盐。作为锂盐,只要是已知用于该用途的锂盐就没有特别限制,可以使用任意的锂盐,具体而言可列举出以下锂盐。

[0089] 例如,可列举出氟化无机锂盐、氟磷酸锂盐、钨酸锂盐、羧酸锂盐、磺酸锂盐、酰亚胺锂盐、甲基锂盐、草酸锂盐及含氟有机锂盐等。

[0090] 其中,从具有提高低温输出特性、高速充放电特性、阻抗特性、高温保存特性、循环特性等的效果的观点出发,作为氟化无机锂盐,更优选 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiTaF_6 ;作为氟磷酸锂盐,更优选 LiPF_6 、 $\text{Li}_2\text{PO}_3\text{F}$ 、 LiPO_2F_2 ;作为磺酸锂盐,更优选 LiFSO_3 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$;作为酰亚胺锂盐,更优选 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、环状1,2-全氟乙二磺酰亚胺锂、环状1,3-全氟丙二磺酰亚胺锂;作为甲基锂盐,更优选 $\text{LiC}(\text{FSO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$;作为草酸锂盐,更优选二氟草酸硼酸锂、二(草酸)硼酸锂、四氟草

酸磷酸锂、二氟二(草酸)磷酸锂、三(草酸)磷酸锂等。特别优选为 LiPF_6 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、二(草酸)硼酸锂及 LiFSO_3 。另外,上述电解质盐可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0091] 作为2种以上电解质盐的组合,没有特别限制,可列举出 LiPF_6 与 LiFSO_3 、 LiPF_6 与 LiPO_2F_2 、以及、 LiPF_6 与二(草酸)硼酸锂、 LiPF_6 与二氟二(草酸)磷酸锂、 LiPF_6 与二氟草酸硼酸锂、 LiPF_6 与 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 LiBF_4 与 LiPF_6 与 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 。其中,优选 LiPF_6 与 LiFSO_3 、 LiPF_6 与 LiPO_2F_2 、以及、 LiPF_6 与二(草酸)硼酸锂。

[0092] 非水系电解液中的这些电解质的总浓度没有特别限制,但相对于非水系电解液的总量,通常为8质量%以上,优选为8.5质量%以上,更优选为9质量%以上,另外,通常为18质量%以下,优选为17质量%以下,更优选为16质量%以下。电解质的总浓度为上述范围内时,电导率适合电池工作,因此存在可得到充分的输出特性的倾向。

[0093] [A1-3.非水系溶剂]

[0094] 与常规非水系电解液同样地,非水系电解液通常含有溶解上述电解质的非水系溶剂作为其主要成分。此处使用的非水系溶剂没有特别限制,可以使用公知的有机溶剂。作为有机溶剂,可列举出饱和环状碳酸酯、链状碳酸酯、链状羧酸酯、环状羧酸酯、醚系化合物及砜系化合物等,但不限于这些物质。这些物质可以单独使用1种,或组合使用2种以上。

[0095] 作为2种以上有机溶剂的组合,没有特别限制,可列举出饱和环状碳酸酯与链状羧酸酯、环状羧酸酯与链状碳酸酯、以及、饱和环状碳酸酯与链状碳酸酯与链状羧酸酯。其中,优选饱和环状碳酸酯与链状碳酸酯、以及、饱和环状碳酸酯与链状碳酸酯与链状羧酸酯。

[0096] [A1-3-1.饱和环状碳酸酯]

[0097] 作为饱和环状碳酸酯,通常可列举出具有碳数2~4的亚烷基的饱和环状碳酸酯,从锂离子离解度提高从而电池特性提高的观点出发,优选使用碳数2~3的饱和环状碳酸酯。

[0098] 作为饱和环状碳酸酯,可列举出碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯等。其中,优选碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯,更优选不易氧化/还原的碳酸亚乙酯。饱和环状碳酸酯可以单独使用1种,也可以以任意的组合及比率组合使用两种以上。

[0099] 饱和环状碳酸酯的含量没有特别限制,在不显著破坏本实施方式涉及的发明的效果的范围内是任意的,但单独使用1种时的含量的下限相对于非水系电解液的溶剂总量,通常为3体积%以上,优选为5体积%以上,另一方面,通常为90体积%以下,优选为85体积%以下,更优选为80体积%以下。通过设为该范围,可避免由于非水系电解液的介电常数降低而导致的电导率降低,易于使非水系电解液二次电池的大电流放电特性、针对负极的稳定性、循环特性达到良好的范围,存在非水系电解液的氧化/还原耐性提高,高温保存时的稳定性提高的倾向。

[0100] 需要说明的是,本实施方式中的体积%是指25℃、1个大气压下的体积。

[0101] [A1-3-2.链状碳酸酯]

[0102] 作为链状碳酸酯,通常使用碳数3~7的链状碳酸酯,为了将电解液的粘度调整至合适的范围,优选使用碳数3~5的链状碳酸酯。

[0103] 具体而言,作为链状碳酸酯,可列举出碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二正丙酯、碳酸二异丙酯、正丙基异丙基碳酸酯、碳酸甲乙酯、甲基正丙基碳酸酯。特别优选为碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯。

[0104] 另外,也优选使用具有氟原子的链状碳酸酯(以下,有时简称为“氟化链状碳酸酯”)。对于氟化链状碳酸酯具有的氟原子的个数,只要为1以上就没有特别限制,通常为6以下,优选为4以下。氟化链状碳酸酯具有多个氟原子时,这些氟原子彼此可以键合在相同的碳上,也可以键合在不同的碳上。作为氟化链状碳酸酯,可列举出氟甲基甲基碳酸酯等氟化碳酸二甲酯衍生物、2-氟乙基甲基碳酸酯等氟化碳酸甲乙酯衍生物、乙基(2-氟乙基)碳酸酯等氟化碳酸二乙酯衍生物等。

[0105] 链状碳酸酯可以单独使用1种,也可以以任意的组合及比率组合使用2种以上。

[0106] 链状碳酸酯的含量没有特别限定,相对于非水系电解液的溶剂总量,通常为15体积%以上,优选为20体积%以上,更优选为25体积%以上,另外,通常为90体积%以下,优选为85体积%以下,更优选为80体积%以下。通过使链状碳酸酯的含量为上述范围,容易使非水系电解液的粘度为合适的范围,抑制离子电导率的降低,进而使非水系电解液二次电池的输出特性为良好的范围。

[0107] 进而,相对于特定的链状碳酸酯,以特定的含量组合碳酸亚乙酯,能够显著提高电池性能。

[0108] 例如,作为特定的链状碳酸酯选择碳酸二甲酯和碳酸甲乙酯时,碳酸亚乙酯的含量没有特别限制,在不显著破坏本实施方式涉及的发明的效果的范围内是任意的,但相对于非水系电解液的溶剂总量,通常为15体积%以上,优选为20体积%以上,另外,通常为45体积%以下,优选为40体积%以下,碳酸二甲酯的含量相对于非水系电解液的溶剂总量,通常为20体积%以上,优选为30体积%以上,另外,通常为50体积%以下,优选为45体积%以下,碳酸甲乙酯的含量通常为20体积%以上,优选为30体积%以上,另外,通常为50体积%以下,优选为45体积%以下。通过使含量为上述范围内,存在高温稳定性优异,抑制气体产生的倾向。

[0109] [A1-3-3.链状羧酸酯]

[0110] 作为链状羧酸酯,可列举出乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、戊酸甲酯、异丁酸甲酯、异丁酸乙酯及特戊酸甲酯。其中,提高电池特性的观点出发,优选乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯。也优选使用用氟取代上述化合物的部分氢而得到的链状羧酸酯(例如,三氟乙酸甲酯、三氟乙酸乙酯等)。

[0111] [A1-3-4.环状羧酸酯]

[0112] 作为环状羧酸酯,可列举出 γ -丁内酯及 γ -戊内酯。其中,更优选 γ -丁内酯。也优选使用用氟取代上述化合物的部分氢而得到的环状羧酸酯。

[0113] [A1-3-5.醚系化合物]

[0114] 作为醚系化合物,优选二甲氧基甲烷、二乙氧基甲烷、乙氧基甲氧基甲烷、乙二醇二正丙醚、乙二醇二正丁醚、二乙二醇二甲醚等碳数3~10的链状醚、以及四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、3-甲基四氢呋喃、1,3-二噁烷、2-甲基-1,3-二噁烷、4-甲基-1,3-二噁烷、1,4-二噁烷等碳数3~6的环状醚。

[0115] 其中,作为碳数3~10的链状醚,从与锂离子的溶剂化能力高,提高离子离解性,粘性低,赋予高离子电导率的方面出发,优选二甲氧基甲烷、二乙氧基甲烷、乙氧基甲氧基甲烷。作为碳数3~6的环状醚,从赋予高离子电导率的方面出发,优选四氢呋喃、1,3-二噁烷、

1,4-二噁烷等。

[0116] 醚系化合物的含量没有特别限制,在不显著破坏本实施方式涉及的发明的效果的范围内是任意的,但在非水系溶剂100体积%中,通常为1体积%以上,优选为2体积%以上,更优选为3体积%以上,另外,通常为30体积%以下,优选为25体积%以下,更优选为20体积%以下。醚系化合物的含量在所述优选范围内时,容易确保醚的锂离子离解度的提高和由粘度下降带来的离子电导率的提高效果。另外,负极活性物质为碳质材料时,可抑制链状醚与锂离子一同嵌入的现象,因此可以使输入输出特性、充放电倍率特性为合适的范围。

[0117] [A1-3-6. 砜系化合物]

[0118] 作为砜系化合物,即使为环状砜、链状砜也没有特别限制,环状砜的情况下,通常为碳数3~6,优选为碳数3~5。链状砜的情况下,通常为碳数2~6,优选为碳数2~5的化合物。另外,砜系化合物1分子中的磺酰基的个数没有特别限制,通常为1或2。

[0119] 作为环状砜,可列举出作为单砜化合物的三亚甲基砜(trimethylene sulfone)类、四亚甲基砜(tetramethylene sulfone)类、六亚甲基砜(hexamethylene sulfone)类;作为二砜化合物的三亚甲基二砜(trimethylene disulfone)类、四亚甲基二砜(tetramethylene disulfone)类、六亚甲基二砜(hexamethylene disulfone)类等。其中,从介电常数和粘性的观点出发,更优选四亚甲基砜类、四亚甲基二砜类、六亚甲基砜类、六亚甲基二砜类,特别优选四亚甲基砜类(环丁砜类)。

[0120] 作为环丁砜类,优选为环丁砜和/或环丁砜衍生物(以下,包括环丁砜在内,有时简称为“环丁砜类”)。作为环丁砜衍生物,优选键合在构成环丁砜环的碳原子上的1个以上氢原子被氟原子、烷基取代而得到的化合物。

[0121] 其中,从离子电导率高、输入输出高的观点出发,优选2-甲基环丁砜、3-甲基环丁砜、2-氟环丁砜、3-氟环丁砜、2,3-二氟环丁砜、2-三氟甲基环丁砜、3-三氟甲基环丁砜等。

[0122] 另外,作为链状砜,可列举出二甲基砜、乙基甲基砜、二乙基砜、单氟甲基甲基砜、二氟甲基甲基砜、三氟甲基甲基砜、五氟乙基甲基砜等。其中,从电解液的高温保存稳定性提高的观点出发,优选二甲基砜、乙基甲基砜、单氟甲基甲基砜。

[0123] 砜系化合物的含量没有特别限制,在不显著破坏本实施方式涉及的发明的效果的范围内是任意的,相对于非水系电解液的溶剂总量,通常为0.3体积%以上,优选为0.5体积%以上,更优选为1体积%以上,另外,通常为40体积%以下,优选为35体积%以下,更优选为30体积%以下。砜系化合物的含量在所述范围内时,存在可得到高温保存稳定性优异的电解液的倾向。

[0124] [A1-4. 添加剂]

[0125] 非水系电解液中,在不显著破坏本发明的效果的范围内,可以含有各种添加剂。作为添加剂,可以任意使用以往公知的添加剂。需要说明的是,添加剂可以单独使用1种,也可以以任意的组合及比率组合使用2种以上。

[0126] 作为非水系电解液可含有的以往公知的添加剂(以下,也称为并用添加剂),可列举出:具有碳-碳不饱和键的环状碳酸酯、含氟环状碳酸酯、具有异氰酸酯基的化合物、具有异氰脲酸骨架的化合物、具有S=O键的有机化合物、含磷有机化合物、具有氰基的有机化合物、含硅化合物、芳香族化合物、不含氟的羧酸酯、具有多个醚键的环状化合物、具有异氰脲酸骨架的化合物、具有P=O键的氟磷酸盐、硼酸盐、草酸盐、具有FSO₂骨架的盐等。例如,可

列举出国际公开公报第2015/111676号中记载的化合物等。

[0127] 其中,优选含有至少1种以上选自由具有 $S=O$ 键的有机化合物、具有 $P=O$ 键的氟磷酸盐、草酸盐、具有 FSO_2 骨架的盐组成的组中的化合物。

[0128] 从抑制连续充电容量损失率的观点出发,更优选含有至少1种以上选自由具有 $S=O$ 键的有机化合物、草酸盐及具有 FSO_2 骨架的盐组成的组中的化合物,进一步优选含有具有 FSO_2 骨架的盐,特别优选含有氟磺酸盐,最优选含有氟磺酸锂。

[0129] 另外,从抑制内阻增加及膨胀的观点出发,更优选含有至少1种以上选自由具有 $S=O$ 键的有机化合物、具有 $P=O$ 键的氟磷酸盐及具有 FSO_2 骨架的盐组成的组中的化合物,

[0130] 更优选含有至少1种以上选自由硫酸酯或磺酸酯、二氟磷酸盐及氟磺酸盐组成的组中的化合物,

[0131] 更优选含有2种以上选自由硫酸酯或磺酸酯、二氟磷酸盐及氟磺酸盐组成的组中的化合物,

[0132] 更优选二氟磷酸盐和硫酸酯或磺酸酯、或者二氟磷酸盐和氟磺酸盐,

[0133] 最优选二氟磷酸锂和1,2-亚乙基硫酸酯(1,2-ethylene sulfate)或甲烷二磺酸亚甲酯、或者二氟磷酸锂和氟磺酸锂。

[0134] 添加剂可以单独使用1种,也可以以任意的组合和比率组合使用2种以上。添加剂的含量(2种以上时,为总量)在非水系电解液100质量%中可以为0.001质量%以上,优选为0.01质量%以上,更优选为0.1质量%以上,另外,可以为10质量%以下,优选为5质量%以下,更优选为3质量%以下。添加剂的含量为该范围内时,能够显著提高非水系电解液二次电池的特性、特别是耐久特性或保存特性。虽然其原理尚不明确,但认为通过以该比率混合,能够将电极上的添加剂的副反应抑制为最低限度。

[0135] 关于上述式(I)和/或式(II)所示的化合物与添加剂(2种以上时,为总量)的质量比,式(I)和/或式(II)所示的化合物/添加剂通常为1/100以上,优选为10/100以上,更优选为20/100以上,进一步优选为25/100以上,通常为10000/100以下,优选为500/100以下,更优选为100/100以下,特别优选为80/100以下,最优选为40/100以下。该质量比为该范围时,能够显著提高非水系电解液二次电池特性、特别是耐久特性或保存特性。虽然其原理尚不明确,但认为通过以该比率混合,能够将电极上的添加剂的副反应抑制为最低限度。

[0136] 非水系电解液中具有 $LiPF_6$ 时,添加剂(2种以上时,为总量)相对于 $LiPF_6$ 含量的质量比通常为0.00005以上,优选为0.001以上,更优选为0.01以上,进一步优选为0.02以上,特别优选为0.025以上,通常为1.0以下,优选为0.5以下,更优选为0.4以下,进一步优选为0.35以下。该质量比为该范围时,能够显著提高非水系电解液二次电池特性、特别是耐久特性或连续充电特性。虽然其原理尚不明确,但认为通过以该比率混合,能够将非水系电解液二次电池内的 $LiPF_6$ 的分解副反应抑制为最低限度。

[0137] [A1-4-1.具有 $S=O$ 键的有机化合物]

[0138] 作为具有 $S=O$ 键的有机化合物,只要为分子内具有至少一个 $S=O$ 键的有机化合物就没有特别限制。优选为具有 $S=O$ 键的有机化合物,更优选为选自由磺酸酯(链状磺酸酯或环状磺酸酯)、硫酸酯(链状硫酸酯或环状硫酸酯)或亚硫酸酯(链状亚硫酸酯或环状亚硫酸酯)组成的组中的至少1种以上的化合物。具体例子如下。不过,属于具有 FSO_2 骨架的盐的物质包含在后文的“具有 FSO_2 骨架的盐”中,而非包含在“具有 $S=O$ 键的有机化合物”中,另外,

不包括上述式(I)所示的化合物。

[0139] 氟磺酸甲酯、甲磺酸甲酯、甲磺酸乙酯、白消安、甲磺酰氧基乙酸甲酯、乙烯基磺酸甲酯、乙烯基磺酸烯丙酯、烯丙基磺酸炔丙酯、甲烷二磺酸甲氧基羰基甲酯、甲烷二磺酸乙氧基羰基甲酯、1,3-丁烷二磺酸甲氧基羰基甲酯、1,3-丁烷二磺酸乙氧基羰基甲酯、1,3-丁烷二磺酸1-甲氧基羰基乙酯、1,3-丁烷二磺酸1-乙氧基羰基乙酯等烷基二磺酸酯等链状磺酸酯；

[0140] 1,3-丙磺酸内酯、1-氟-1,3-丙磺酸内酯、1-甲基-1,3-丙磺酸内酯、1-丙烯基-1,3-磺酸内酯、2-丙烯基-1,3-磺酸内酯、1-氟-1-丙烯基-1,3-磺酸内酯、1-甲基-1-丙烯基-1,3-磺酸内酯、1,4-丁磺酸内酯、1,5-戊磺酸内酯、甲烷二磺酸亚甲酯、甲烷二磺酸亚乙酯等环状磺酸酯；

[0141] 硫酸二甲酯、硫酸甲乙酯、硫酸二乙酯等链状硫酸酯；

[0142] 1,2-亚乙基硫酸酯、1,2-亚丙基硫酸酯、1,3-亚丙基硫酸酯、1,2-亚丁基硫酸酯等环状硫酸酯；

[0143] 亚硫酸二甲酯、亚硫酸甲乙酯、亚硫酸二乙酯等链状亚硫酸酯；

[0144] 1,2-亚乙基亚硫酸酯、1,2-亚丙基亚硫酸酯、1,3-亚丙基亚硫酸酯、1,2-亚丁基亚硫酸酯等环状亚硫酸酯。

[0145] 特别是,从不仅提高高温保存时的气体抑制效果,还提高充放电倍率特性、阻抗特性的提高效果的观点出发,优选磺酸(链状磺酸酯或环状磺酸酯)或硫酸酯(链状硫酸酯或环状硫酸酯),更优选链状磺酸酯、环状磺酸酯、环状硫酸酯,进一步优选1,3-丙磺酸内酯、甲烷二磺酸亚甲酯、1,2-亚乙基硫酸酯。

[0146] 具有 $S=O$ 键的有机化合物可以单独使用1种,也可以以任意的组合和比率组合使用2种以上。非水系电解液100质量%中,具有 $S=O$ 键的有机化合物的含量(2种以上时,为总量)可以为0.001质量%以上,优选为0.01质量%以上,更优选为0.1质量%以上,另外,可以为10质量%以下,优选为5质量%以下,更优选为3质量%以下。具有 $S=O$ 键的有机化合物的含量为该范围内时,能够显著提高非水系电解液二次电池特性、特别是耐久特性或连续充电特性。虽然其原理尚不明确,但认为通过以该比率混合,能够将电极上的添加剂的副反应抑制为最低限度。

[0147] 上述式(I)所示的化合物与具有 $S=O$ 键的有机化合物(2种以上时,为总量)的质量比以式(I)所示的化合物/具有 $S=O$ 键的有机化合物计,通常为1/100以上,优选为10/100以上,更优选为20/100以上,进一步优选为25/100以上,通常为10000/100以下,优选为500/100以下,更优选为100/100,特别优选为80/100以下,最优选为40/100以下。该质量比为该范围时,能够显著提高非水系电解液二次电池特性、特别是耐久特性或连续充电特性。虽然其原理尚不明确,但认为通过以该比率混合,能够将电极上的添加剂的副反应抑制为最低限度。

[0148] 非水系电解液中具有 $LiPF_6$ 时,具有 $S=O$ 键的有机化合物(2种以上时,为总量)相对于 $LiPF_6$ 含量的质量比(具有 $S=O$ 键的有机化合物/ $LiPF_6$)通常为0.00005以上,优选为0.001以上,更优选为0.01以上,进一步优选为0.02以上,特别优选为0.025以上,通常为1.0以下,优选为0.5以下,更优选为0.4以下,进一步优选为0.35以下。该质量比为该范围时,能够显著提高非水系电解液二次电池特性、特别是耐久特性或连续充电特性。虽然其原理尚

不明确,但认为通过以该比率混合,能够将非水系电解液二次电池内的 LiPF_6 的分解副反应抑制为最低限度。

[0149] 需要说明的是,具有 $\text{S}=\text{O}$ 键的有机化合物的含量通过核磁共振(NMR)分析来确定。通常是进行NMR分析,但在因溶剂峰而难以归属其它化合物时,也进行气相色谱(GC)分析或离子色谱(IC)分析。

[0150] [A1-4-2.具有 $\text{P}=\text{O}$ 键的氟磷酸盐]

[0151] 作为本实施方式中使用的氟磷酸盐,只要为分子内具 $\text{P}=\text{O}$ 键和 $\text{P}-\text{F}$ 键的磷酸盐就没有特别限制。

[0152] 作为具有 $\text{P}-\text{F}$ 键的磷酸盐的抗衡阳离子,可列举出锂、钠、钾等碱金属,其中,优选锂。

[0153] 作为具有 $\text{P}=\text{O}$ 键的氟磷酸盐,可列举出:

[0154] $\text{Li}_2\text{PO}_3\text{F}$ 等单氟磷酸盐;

[0155] LiPO_2F_2 、 NaPO_2F_2 、 KPO_2F_2 等二氟磷酸盐;等。

[0156] 特别是,从不仅提高高温保存时的气体抑制效果,还提高充放电倍率特性、阻抗特性的提高效果的观点出发,优选二氟磷酸盐,更优选二氟磷酸锂。

[0157] 具有 $\text{P}=\text{O}$ 键的氟磷酸盐可以单独使用1种,也可以以任意的组合和比率组合使用2种以上。非水系电解液100质量%中,具有 $\text{P}=\text{O}$ 键的氟磷酸盐的含量(2种以上时,为总量)可以为0.001质量%以上,优选为0.01质量%以上,更优选为0.1质量%以上,另外,可以为10质量%以下,优选为5质量%以下,更优选为3质量%以下。具有 $\text{P}=\text{O}$ 键的氟磷酸盐的含量为该范围内时,能够显著提高非水系电解液二次电池特性、特别是耐久特性或连续充电特性。虽然其原理尚不明确,但认为通过以该比率混合,能够将电极上的添加剂的副反应抑制为最低限度。

[0158] 上述式(I)所示的化合物与具有 $\text{P}=\text{O}$ 键的氟磷酸盐(2种以上时,为总量)的质量比以式(I)所示的化合物/具有 $\text{P}=\text{O}$ 键的氟磷酸盐计,通常为1/100以上,优选为10/100以上,更优选为20/100以上,进一步优选为25/100以上,通常为10000/100以下,优选为500/100以下,更优选为100/100,特别优选为80/100以下,最优选为40/100以下。该质量比为该范围时,能够显著提高非水系电解液二次电池特性、特别是耐久特性或连续充电特性。虽然其原理尚不明确,但认为通过以该比率混合,能够将电极上的添加剂的副反应抑制为最低限度。

[0159] 非水系电解液中具有 LiPF_6 时,具有 $\text{P}=\text{O}$ 键的氟磷酸盐(2种以上时,为总量)相对于 LiPF_6 含量的质量比(氟磷酸盐/ LiPF_6)通常为0.00005以上,优选为0.001以上,更优选为0.01以上,进一步优选为0.02以上,特别优选为0.025以上,通常为1.0以下,优选为0.5以下,更优选为0.4以下,进一步优选为0.35以下。该质量比为该范围时,能够显著提高非水系电解液二次电池特性、特别是耐久特性或连续充电特性。虽然其原理尚不明确,但认为通过以该比率混合,能够将非水系电解液二次电池内的 LiPF_6 的分解副反应抑制为最低限度。

[0160] 需要说明的是,具有 $\text{P}=\text{O}$ 键的氟磷酸盐的含量通过核磁共振(NMR)分析来确定。通常是进行NMR分析,但在因溶剂峰而难以归属其它化合物时,也进行离子色谱(IC)分析。

[0161] [A1-4-3.具有 FSO_2 骨架的盐]

[0162] 作为本实施方式中使用的具有 FSO_2 骨架的盐,只要为分子内具有 FSO_2 骨架的盐就没有特别限制。

[0163] 作为具有 FSO_2 骨架的盐的抗衡阳离子,可列举出锂、钠、钾等碱金属,其中,优选锂。

[0164] 例如,可列举出 FSO_3Li 、 FSO_3Na 、 FSO_3K 、 $\text{FSO}_3(\text{CH}_3)_4\text{N}$ 、 $\text{FSO}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}$ 、 $\text{FSO}_3(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}$ 等氟磺酸盐类;

[0165] $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 等氟磺酰亚胺盐类;

[0166] $\text{LiC}(\text{FSO}_2)_3$ 等氟磺酰基甲基锂盐类;等。

[0167] 特别是,从不仅提高高温保存时的气体抑制效果,还提高充放电倍率特性、阻抗特性的提高效果的观点出发,优选氟磺酸盐,更优选氟磺酸锂。

[0168] 具有 FSO_2 骨架的盐可以单独使用1种,也可以以任意的组合和比率组合使用2种以上。非水系电解液100质量%中,具有 FSO_2 骨架的盐的含量(2种以上时,为总量)可以为0.001质量%以上,优选为0.01质量%以上,更优选为0.1质量%以上,另外,可以为10质量%以下,优选为5质量%以下,更优选为3质量%以下。具有 FSO_2 骨架的盐的含量为该范围内时,能够显著提高非水系电解液二次电池特性、特别是耐久特性或连续充电特性。虽然其原理尚不明确,但认为通过以该比率混合,能够将电极上的添加剂的副反应抑制为最低限度。

[0169] 上述式(I)所示的化合物与具有 FSO_2 骨架的盐(2种以上时,为总量)的质量比以式(I)所示的化合物/具有 FSO_2 骨架的盐计,通常为1/100以上,优选为10/100以上,更优选为20/100以上,进一步优选为25/100以上,通常为10000/100以下,优选为500/100以下,更优选为100/100,特别优选为80/100以下,最优选为40/100以下。该质量比为该范围时,能够显著提高非水系电解液二次电池特性、特别是耐久特性或连续充电特性。虽然其原理尚不明确,但认为通过以该比率混合,能够将电极上的添加剂的副反应抑制为最低限度。

[0170] 非水系电解液中具有 LiPF_6 时,具有 FSO_2 骨架的盐(2种以上时,为总量)相对于 LiPF_6 含量的质量比(具有 FSO_2 骨架的盐/ LiPF_6)通常为0.00005以上,优选为0.001以上,更优选为0.01以上,进一步优选为0.02以上,特别优选为0.025以上,通常为1.0以下,优选为0.5以下,更优选为0.4以下,进一步优选为0.35以下。该质量比为该范围时,能够显著提高非水系电解液二次电池特性、特别是耐久特性或连续充电特性。虽然其原理尚不明确,但认为通过以该比率混合,能够将非水系电解液二次电池内的 LiPF_6 的分解副反应抑制为最低限度。

[0171] 需要说明的是,具有 FSO_2 骨架的盐的含量通过核磁共振(NMR)分析来确定。通常是进行NMR分析,但在因溶剂峰而难以归属其它化合物时,也进行离子色谱(IC)分析。

[0172] [A1-4-4.草酸盐]

[0173] 作为草酸盐,只要为分子内具有至少一个草酸骨架的化合物就没有特别限制。

[0174] 作为草酸盐的抗衡阳离子,可列举出锂、钠、钾等碱金属,其中,优选锂。

[0175] 例如,可列举出二(草酸)硼酸锂、二氟草酸硼酸锂等草酸硼酸盐类;

[0176] 四氟草酸磷酸锂、二氟二(草酸)磷酸锂、三(草酸)磷酸锂等草酸磷酸盐类;等。

[0177] 特别是,从不仅提高高温保存时的气体抑制效果,还提高充放电倍率特性、阻抗特性的提高效果的观点出发,优选草酸硼酸盐类,更优选二(草酸)硼酸锂。

[0178] 草酸盐可以单独使用1种,也可以以任意的组合和比率组合使用2种以上。非水系电解液100质量%中,草酸盐的含量(2种以上时,为总量)可以为0.001质量%以上,优选为

0.01质量%以上,更优选为0.1质量%以上,另外,可以为10质量%以下,优选为5质量%以下,更优选为3质量%以下。草酸盐的含量为该范围内时,能够显著提高非水系电解液二次电池特性、特别是耐久特性或连续充电特性。虽然其原理尚不明确,但认为通过以该比率混合,能够将电极上的添加剂的副反应抑制为最低限度。

[0179] 上述式(I)所示的化合物与草酸盐(2种以上时,为总量)的质量比以式(I)所示的化合物/草酸盐计,通常为1/100以上,优选为10/100以上,更优选为20/100以上,进一步优选为25/100以上,通常为10000/100以下,优选为500/100以下,更优选为100/100,特别优选为80/100以下,最优选为40/100以下。该质量比为该范围时,能够显著提高非水系电解液二次电池特性、特别是耐久特性或连续充电特性。虽然其原理尚不明确,但认为通过以该比率混合,能够将电极上的添加剂的副反应抑制为最低限度。

[0180] 非水系电解液中具有 LiPF_6 时,草酸盐(2种以上时,为总量)相对于 LiPF_6 含量的质量比(草酸盐/ LiPF_6)通常为0.00005以上,优选为0.001以上,更优选为0.01以上,进一步优选为0.02以上,特别优选为0.025以上,通常为1.0以下,优选为0.5以下,更优选为0.4以下,进一步优选为0.35以下。该质量比为该范围时,能够显著提高非水系电解液二次电池特性、特别是耐久特性或连续充电特性。虽然其原理尚不明确,但认为通过以该比率混合,能够将非水系电解液二次电池内的 LiPF_6 的分解副反应抑制为最低限度。

[0181] 需要说明的是,草酸盐的含量通过核磁共振(NMR)分析来确定。通常是进行NMR分析,但在因溶剂峰而难以归属其它化合物时,也进行离子色谱(IC)分析。

[0182] 需要说明的是,添加剂中也有作为电解质的盐而列举的物质,该情况下,可以通过浓度范围来判别。举一个例子,非水系电解液中含有10质量%的某种氟化无机盐时,可判别为电解质,含有0.5质量%的某种具有草酸骨架的盐时,可判别为添加剂。

[0183] [A2.非水系电解液二次电池]

[0184] 作为本发明的一实施方案的非水系电解液二次电池为具备具有能吸藏和释放金属离子的正极活性物质的正极、具有能吸藏和释放金属离子的负极活性物质的负极的非水系电解液二次电池,其包含非水系电解液。

[0185] [A2-1.非水系电解液]

[0186] 作为非水系电解液,使用上述非水系电解液。需要说明的是,作为非水系电解液,可以仅使用上述非水系电解液,但在不脱离本发明主旨的范围内,也可以向上述非水系电解液中混合其它非水系电解液来使用。

[0187] [A2-2.负极]

[0188] 负极是指在集电体表面的至少一部分具有负极活性物质的物体。

[0189] [A2-2-1.负极活性物质]

[0190] 作为负极中使用的负极活性物质,只要是能以电化学方式吸藏和释放金属离子的物质就没有特别限制。作为具体例子,可列举出碳质材料、能与Li形成合金的金属颗粒、含锂金属复合氧化物材料及它们的混合物等。其中,从循环特性及安全性良好并且连续充电特性也优异的观点出发,优选使用碳质材料、能与Li形成合金的金属颗粒、以及能与Li形成合金的金属颗粒和石墨颗粒的混合物。这些材料可以单独使用1种,另外也可以任意组合并用2种以上。

[0191] [A2-2-2.碳系材料]

[0192] 作为碳系材料,可列举出天然石墨、人造石墨、无定形碳、碳包覆石墨、石墨包覆石墨及树脂包覆石墨等。其中,优选天然石墨。碳质材料可以单独使用1种,也可以以任意的组合及比率组合使用2种以上。

[0193] 作为天然石墨,可列举出鳞状石墨、鳞片状石墨和/或以这些石墨为原料实施球形化、致密化等处理而得到的石墨颗粒等。其中,从颗粒的填充性、充放电倍率特性的观点出发,特别优选实施了球形化处理的球状或椭圆形体的石墨颗粒。

[0194] 石墨颗粒的平均粒径(d_{50})通常为 $1\mu\text{m}$ 以上且通常为 $100\mu\text{m}$ 以下。

[0195] [A2-2-3.碳系材料的物性]

[0196] 作为负极活性物质的碳系材料优选满足以下(1)~(5)所示物性及形状等特征中的至少1项,特别优选同时满足多项。

[0197] (1) X射线参数

[0198] 碳质材料的依据日本学术振兴会方法的X射线衍射所求得的晶格面(002面)的 d 值(层间距离)通常为 0.335nm 以上且 0.360nm 以下。另外,依据日本学术振兴会方法的X射线衍射所求得的碳质材料的晶胞尺寸(L_c)为 1.0nm 以上。

[0199] (2) 体积基准平均粒径

[0200] 碳质材料的体积基准平均粒径为通过激光衍射/散射法求得的体积基准的平均粒径(中值粒径),通常为 $1\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下。

[0201] (3) 拉曼R值、拉曼半值宽度

[0202] 碳质材料的拉曼R值为使用氩离子激光拉曼光谱法测定的值,通常为 0.01 以上且 1.5 以下。

[0203] 另外,碳质材料的 1580cm^{-1} 附近的拉曼半值宽度没有特别限制,通常为 10cm^{-1} 以上且 100cm^{-1} 以下。

[0204] (4) BET比表面积

[0205] 碳质材料的BET比表面积为使用BET法测定的比表面积的值,通常为 $0.1\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以上且 $100\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以下。

[0206] 负极活性物质中可以含有性质不同的2种以上碳质材料。此处的性质是指选自由X射线衍射参数、中值粒径、拉曼R值及BET比表面积组成的组中的1种以上特性。

[0207] 作为优选的例子,可列举出:以中值粒径为中心时体积基准粒度分布左右不对称、含有拉曼R值不同的2种以上碳质材料、及X射线参数不同等。

[0208] [A2-2-4.能与Li形成合金的金属颗粒]

[0209] 对于能与Li形成合金的金属颗粒,可以使用以往公知的任意金属颗粒,但从容量和循环寿命的观点出发,金属颗粒优选为例如选自由Sb、Si、Sn、Al、As及Zn组成的组中的金属或其化合物。另外,也可以使用由2种以上金属组成的合金,金属颗粒也可以为由2种以上金属元素形成的合金颗粒。

[0210] 作为金属化合物,可列举出金属氧化物、金属氮化物、金属碳化物等。另外,也可以使用由2种以上金属组成的合金。其中,从高容量化的观点出发,优选金属Si(以下,有时记作Si)或含Si的化合物。

[0211] 本说明书中,将Si或含Si的化合物统称为Si化合物。作为Si化合物,具体而言,可列举出 SiO_x 、 SiN_x 、 SiC_x 、 SiZ_xO_y ($Z=\text{C}, \text{N}$)等。作为Si化合物,从理论容量比石墨大的观点出

发,优选Si氧化物(SiO_x),或从锂离子等碱离子容易出入,可获得高容量的观点出发,优选非晶Si或纳米尺寸的Si晶体。

[0212] 该通式 SiO_x 可以二氧化硅(SiO_2)和Si为原料来获得,其x值通常为 $0 \leq x < 2$ 。

[0213] 从循环寿命的观点出发,能与Li形成合金的金属颗粒的平均粒径(d_{50})通常为 $0.01\mu\text{m}$ 以上且通常为 $10\mu\text{m}$ 以下。

[0214] [A2-2-5.能与Li形成合金的金属颗粒和石墨颗粒的混合物]

[0215] 关于用作负极活性物质的能与Li形成合金的金属颗粒和石墨颗粒的混合物,其可以是上述能与Li形成合金的金属颗粒和上述石墨颗粒以相互独立的颗粒的状态混合的混合物,也可以是能与Li形成合金的金属颗粒存在于石墨颗粒的表面或内部的复合体。

[0216] 相对于能与Li形成合金的金属颗粒和石墨颗粒的总和,能与Li形成合金的金属颗粒的含有比例通常为1质量%以上且99质量%以下。

[0217] [A2-2-6.含锂金属复合氧化物材料]

[0218] 作为用作负极活性物质的含锂金属复合氧化物材料,只要能吸藏和释放锂就没有特别限制,但从高电流密度充放电特性的观点出发,优选包含钛的含锂复合金属氧化物材料,更优选锂和钛的复合氧化物(以下,有时简称为“锂钛复合氧化物”),具有尖晶石结构的锂钛复合氧化物能够大幅降低输出电阻,故特别优选。

[0219] 另外,锂钛复合氧化物的锂、钛可以置换为其它金属元素、例如选自Al、Ga、Cu及Zn组成的组中的至少1种元素。

[0220] 作为锂钛复合氧化物,优选 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_1\text{Ti}_2\text{O}_4$ 及 $\text{Li}_{4/5}\text{Ti}_{11/5}\text{O}_4$ 。另外,作为锂/钛的一部分置换为其它元素而得到的锂钛复合氧化物,例如优选 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{4/3}\text{Al}_{1/3}\text{O}_4$ 。

[0221] [A2-2-7.负极的构成与制作方法]

[0222] 关于负极的制造,在不显著破坏本发明的效果的范围内,可以使用公知的任意方法。例如,可以通过在负极活性物质中加入粘合剂、溶剂、根据需要而加入的增稠剂、导电材料、填充材料等制成浆料,将其涂布在集电体上,干燥后进行压制来形成。

[0223] [A2-2-7-1.集电体]

[0224] 作为保持负极活性物质的集电体,可任意使用公知的材料。作为负极的集电体,例如可列举出铝、铜、镍、不锈钢、镀镍钢等金属材料,但从加工容易度和成本的观点出发,特别优选铜。

[0225] [A2-2-7-2.粘合剂]

[0226] 作为粘结负极活性物质的粘合剂,只要是对于非水系电解液、电极制造时使用的溶剂而言稳定的材料,就没有特别限制。

[0227] 作为具体例子,可列举出SBR(苯乙烯/丁二烯橡胶)、异戊二烯橡胶、丁二烯橡胶、氟橡胶、NBR(丙烯腈/丁二烯橡胶)、乙烯/丙烯橡胶等橡胶状高分子、聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯、聚四氟乙烯/乙烯共聚物等氟系高分子等。这些物质可以单独使用1种,也可以以任意的组合和比率组合使用2种以上。

[0228] 粘合剂相对于负极活性物质的比例通常为0.1质量%以上且20质量%以下。

[0229] 特别是,主要成分中含有以SBR为代表的橡胶状高分子时,粘合剂相对于负极活性物质的比例通常为0.1质量%以上且5质量%以下。另外,主要成分中含有以聚偏氟乙烯为代表的氟系高分子时,相对于负极活性物质的比例通常为1质量%以上且15质量%以下。

[0230] [A2-2-7-3.增稠剂]

[0231] 增稠剂通常用于调整浆料的粘度。作为增稠剂,没有特别限制,具体而言,可列举出羧甲基纤维素、甲基纤维素、羟甲基纤维素、乙基纤维素、聚乙烯醇等。这些物质可以单独使用1种,也可以以任意的组合和比率组合使用2种以上。

[0232] 进一步使用增稠剂时,增稠剂相对于负极活性物质的比例通常为0.1质量%以上且5质量%以下。

[0233] [A2-2-8.电极密度]

[0234] 将负极活性物质制成电极时的电极结构没有特别限制,但集电体上存在的负极活性物质的密度通常为 $1\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上且 $2.2\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以下。

[0235] [A2-2-9.负极板的厚度]

[0236] 负极板的厚度根据使用的正极板来设计,没有特别限制,但减去芯材的金属箔厚度后的复合材料层的厚度通常为 $15\mu\text{m}$ 以上且 $300\mu\text{m}$ 以下。

[0237] [A2-2-10.负极板的表面包覆]

[0238] 另外,也可以使用在上述负极板的表面附着有组成与其不同的物质(表面附着物质)的负极板。作为表面附着物质,可列举出氧化铝等氧化物、硫酸锂等硫酸盐、碳酸锂等碳酸盐等。

[0239] [A2-3.正极]

[0240] 正极是指在集电体表面的至少一部分具有正极活性物质的物体。

[0241] [A2-3-1.正极活性物质]

[0242] 本发明的实施方式中,正极中使用的正极活性物质包含以下组成式(IV)所示的锂过渡金属系化合物。

[0243] $\text{Li}_{1+x}\text{MO}_2 \cdots \cdots$ (IV)

[0244] 组成式(IV)中,x为-0.1以上且0.5以下。其中,x的下限值优选为-0.05以上,更优选为-0.03以上,特别优选为-0.02以上,最优选为-0.01以上。另外,x的上限值可以为0.1以下,优选为0.06以下,更优选为0.028以下,进一步优选为0.020以下,特别优选为0.010以下,最优选为0.005以下。x为上述范围内时,容易充分表现出与电解液中含有的式(I)和/或式(II)所示的化合物的组合所带来的抑制自放电、抑制膨胀、降低内阻、以及降低连续充电时的容量损失的效果,故优选。

[0245] 组成式(IV)中,M为至少包含Ni的多个元素,除此以外,也可以包含Co或/和Mn。Ni/M摩尔比为0.40以上且1.0以下。摩尔比的下限优选为0.45以上,更优选为0.50以上,特别优选为0.55以上。另外,摩尔比的上限可以为0.95以下,优选0.90以下,进一步优选0.85以下。

[0246] Ni/M摩尔比为上述范围内时,参与充放电的Ni的比率足够大,电池变为高容量,故优选。

[0247] M包含Co时,组成式(IV)中,Co/M摩尔比没有特别限定,优选0.05以上,更优选0.08以上,进一步优选0.10以上。另外,优选0.35以下,更优选0.30以下,进一步优选0.25以下,特别优选0.20以下,最优选0.15以下。上述Co/M摩尔比为上述范围内时,充放电容量增大,故优选。

[0248] M包含Mn时,Mn/M摩尔比没有特别限定,但大于0,优选0.05以上,更优选0.08以上,进一步优选0.10以上。另外,可以为0.35以下,优选0.30以下,更优选0.25以下,进一步优选

0.20以下,特别优选0.15以下。

[0249] 上述Mn/M摩尔比为上述范围内时,不参与充放电的Mn的比率足够小,电池变为高容量,故优选。

[0250] 其中,优选具有层状结构的锂过渡金属复合氧化物,更优选为下述组成式(1)所示的过渡金属氧化物。

[0251] $\text{Li}_{a1}\text{Ni}_{b1}\text{Co}_{c1}\text{M}_{d1}\text{O}_2\cdots\cdots$ (V)

[0252] 组成式(V)中, a_1 、 b_1 、 c_1 及 d_1 分别表示满足 $0.90 \leq a_1 \leq 1.10$ 、 $0.40 \leq b_1 \leq 0.98$ 、 $0.01 \leq c_1 \leq 0.5$ 、 $0.00 \leq d_1 \leq 0.50$ 的数值,并且满足 $0.50 \leq b_1 + c_1$ 且 $b_1 + c_1 + d_1 = 1$ 。M表示选自由Mn、Al、Mg、Zr、Fe、Ti及Er组成的组中的至少1种元素。

[0253] 组成式(V)中,优选表示 $0.01 \leq d_1 \leq 0.50$ 的数值。

[0254] 特别优选为下述组成式(2)所示的过渡金属氧化物。

[0255] $\text{Li}_{a2}\text{Ni}_{b2}\text{Co}_{c2}\text{M}_{d2}\text{O}_2\cdots\cdots$ (VI)

[0256] 式(VI)中, a_2 、 b_2 、 c_2 及 d_2 分别表示满足 $0.90 \leq a_2 \leq 1.10$ 、 $0.60 \leq b_2 \leq 0.98$ 、 $0.01 \leq c_2 < 0.50$ 、 $0.01 \leq d_2 < 0.50$ 的数值,并且满足 $b_2 + c_2 + d_2 = 1$ 。M表示选自由Mn、Al、Mg、Zr、Fe、Ti及Er组成的组中的至少1种元素。

[0257] 作为组成式(VI)所示的锂过渡金属氧化物的优选的具体例子,例如,可列举出 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.50}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.30}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 等。

[0258] 上述的各组成式中,M优选包含Mn或Al,更优选包含Mn,进一步优选为Mn或Al。因为锂过渡金属氧化物的结构稳定性提高,重复进行充放电时的结构劣化得到抑制。

[0259] [A2-3-1-1.不同元素的引入]

[0260] 锂过渡金属系化合物也可以引入除上述组成式(I)中规定的元素以外的不同元素。

[0261] [A2-3-1-2.表面包覆]

[0262] 也可以使用在上述正极活性物质的表面附着有组成与其不同的物质(表面附着物质)的物质。该表面附着物质视为正极活性物质中所含的物质。作为表面附着物质,可列举出氧化铝等氧化物、硫酸锂等硫酸盐、碳酸锂等碳酸盐等,为碳酸盐时,上述式(I)及式(II)所示的化合物与正极的亲水性提高,故优选。

[0263] 对于这些表面附着物质,例如可以通过使其溶解或悬浮于溶剂中而浸渗添加到该正极活性物质并进行干燥的方法等,使其附着在该正极活性物质表面。

[0264] 作为表面附着物质的量,相对于该正极活性物质,以质量计,作为下限,优选为 $1\mu\text{mol/g}$ 以上,优选 $10\mu\text{mol/g}$ 以上,更优选 $15\mu\text{mol/g}$ 以上,进一步优选 $20\mu\text{mol/g}$ 以上,通常以 1mmol/g 以下的量来使用。

[0265] 本说明书中,在正极活性物质的表面附着有组成与其不同的物质的物质也称为“正极活性物质”。

[0266] 需要说明的是,以上列举的正极活性物质中的表面附着物质的附着量的测定通过离子色谱仪来进行。

[0267] [A2-3-1-3.共混]

[0268] 需要说明的是,这些正极活性物质可以单独使用1种,也可以以任意的组合及比率

组合使用2种以上。

[0269] [A2-3-2. 正极的构成和制作方法]

[0270] 下面,对正极的构成进行说明。本实施方式中,正极可通过在集电体上形成含有正极活性物质和粘结剂的正极活性物质层来制作。使用正极活性物质的正极的制造可通过常规方法来进行。即,可以将正极活性物质和粘结剂、以及根据需要使用的导电材料及增稠剂等进行干式混合并制成片状,再将所得到的片状物压接于正极集电体上;或者,将这些材料溶解或分散在液体介质中制成浆料,将其涂布在正极集电体上并进行干燥,由此在集电体上形成正极活性物质层,从而得到正极。另外,例如也可以对上述正极活性物质进行辊成型来制成片电极,或者通过压缩成型制成颗粒电极。

[0271] 下面,对在正极集电体涂布浆料并进行干燥的情况进行说明。

[0272] [A2-3-2-1. 活性物质含量]

[0273] 正极活性物质层中的正极活性物质的含量通常为80质量%以上且98质量%以下。

[0274] [A2-3-2-2. 正极活性物质层的密度]

[0275] 为了提高正极活性物质的填充密度,优选利用手压机、辊压机等对通过涂布、干燥得到的正极活性物质层进行压实化。正极活性物质层的密度通常为 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以上,优选为 $3.0\text{g}/\text{cm}^3$ 以上,进一步优选为 $3.3\text{g}/\text{cm}^3$ 以上,另外通常为 $3.8\text{g}/\text{cm}^3$ 以下。

[0276] [A2-3-2-3. 导电材料]

[0277] 作为导电材料,可以任意使用公知的导电材料。作为具体例子,可列举出铜、镍等金属材料等。需要说明的是,这些材料可以单独使用1种,也可以以任意的组合及比率组合使用2种以上。导电材料通常以正极活性物质层中含有0.01质量%以上且50质量%以下的方式使用。

[0278] [A2-3-2-4. 粘结剂]

[0279] 作为用于制造正极活性物质层的粘结剂,没有特别限定,涂布法的情况下,只要是可溶解或分散在电极制造时使用的液体介质中的材料,其种类没有特别限制,从耐候性、耐化学药品性、耐热性、难燃性等出发,优选聚氟乙烯、聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯等氟系树脂;聚丙烯腈、聚偏氰乙烯等含CN基的聚合物等。

[0280] 另外,也可以使用上述聚合物等的混合物、改性物、衍生物、无规共聚物、交替共聚物、接枝共聚物、嵌段共聚物等。需要说明的是,粘结剂可以单独使用1种,也可以以任意的组合及比率组合使用2种以上。

[0281] 另外,作为粘结剂使用树脂时,该树脂的重均分子量在不显著破坏本发明的效果的范围内是任意的,但通常为1万以上且300万以下。分子量为该范围时,电极的强度提高,能够适当地形成电极。

[0282] 正极活性物质层中的粘结剂的比例通常为0.1质量%以上且80质量%以下。

[0283] [A2-3-2-5. 溶剂]

[0284] 作为用于形成浆料的溶剂,只要是能够溶解或分散正极活性物质、导电材料、粘结剂、以及根据需要使用的增稠剂的溶剂,其种类没有特别限制,可以使用水系溶剂和有机系溶剂中的任一者。

[0285] [A2-3-2-6. 集电体]

[0286] 作为正极集电体的材质,没有特别限制,可以任意使用公知的材质。作为具体例

子,可列举出铝、不锈钢、镀镍材料、钛、钽等金属材料。其中,优选铝。

[0287] 作为集电体的形状,可列举出金属箔、金属圆柱、金属线圈、金属板、金属薄膜、金属拉伸网(expand metal)、金属冲孔网(punch metal)、泡沫金属等。其中,优选金属薄膜。需要说明的是,薄膜也可适当地形成为网状。

[0288] [A2-3-2-7.正极板的厚度]

[0289] 正极板的厚度没有特别限定,从大容量且高输出的观点出发,减去芯材的金属箔厚度后的复合材料层的厚度相对于集电体的单面通常为 $10\mu\text{m}$ 以上且 $500\mu\text{m}$ 以下。

[0290] [A2-3-2-7.正极板的表面包覆]

[0291] 另外,也可以使用在上述正极板的表面附着有组成与其不同的物质的正极板,可以使用与上述表面附着物质相同的物质。

[0292] [A2-4.分隔件]

[0293] 为了防止短路,通常在正极和负极之间插入分隔件。此时,通常使非水系电解液浸渗于该分隔件来使用。

[0294] 分隔件的材料、形状没有特别限制,在不显著破坏本发明的效果的范围内,可以任意采用公知的材料、形状。其中,优选使用由对于非水系电解液而言稳定的材料形成的、采用了树脂、玻璃纤维、无机物等并且保液性优异的多孔性片材或无纺布状形态的分隔件等。

[0295] [A2-4-1.材料]

[0296] 作为分隔件的材料,例如为玻璃过滤器、聚烯烃,优选为聚烯烃,特别优选为聚乙烯和聚丙烯。这些材料可以单独使用1种,也可以以任意的组合及比率组合使用2种以上。另外,也可以将上述材料层叠使用。

[0297] [A2-4-2.厚度]

[0298] 分隔件的厚度是任意的,但通常为 $1\mu\text{m}$ 以上且 $5\mu\text{m}$ 以下。

[0299] [A2-4-3.孔隙率]

[0300] 作为分隔件,使用多孔性片材、无纺布等多孔材料时,分隔件的孔隙率是任意的,但通常为20%以上且90%以下。

[0301] [A2-4-4.形态]

[0302] 作为形态,可以使用无纺布、织布、微多孔膜等薄膜形状的物体。薄膜形状中,优选使用孔径为 $0.01\sim 1\mu\text{m}$ 、厚度为 $5\sim 50\mu\text{m}$ 者。除了上述独立的薄膜形状以外,也可以使用采用树脂制的粘结材料在正极和/或负极的表层形成含有上述无机物的颗粒的复合多孔层而成的分隔件。

[0303] [A2-4-5.透气度]

[0304] 分隔件在非水系电解液二次电池中的特性可通过Gurley值来把握。Gurley值表示薄膜厚度方向上的空气穿过的困难程度,用100ml的空气通过该薄膜所需要的秒数来表示。分隔件的Gurley值可以是任意的,但通常为 $10\sim 1000$ 秒/100ml。

[0305] [A2-5.电池设计]

[0306] [A2-5-1.电极组]

[0307] 电极组可为上述正极板和负极板隔着上述分隔件形成的层叠结构、以及上述正极板和负极板隔着上述分隔件卷绕为螺旋状的结构中的任意一种。电极组的体积在电池内容积中所占的比例(以下称为电极组占比)通常为40%以上且90%以下。

[0308] [A2-5-2.集电结构]

[0309] 电极组为上述层叠结构时,优选采用将各电极层的金属芯部分捆在一起并焊接在端子上而形成的结构。也优选在电极内设置多个端子来降低电阻。电极组为上述卷绕结构时,可以通过在正极和负极上分别设置多个引线结构并捆在端子上来降低内阻。

[0310] [A2-5-3.保护元件]

[0311] 作为保护元件,可使用:在异常发热、过大电流流经时阻抗增大的PTC(正温度系数,Positive Temperature Coefficient)、热熔断路器、热敏电阻、因异常发热时电池内部压力和/或内部温度剧烈上升而切断在电路中流动的电流的阀(电流截止阀)等。上述保护元件优选选择有在高电流的通常使用中不会启动的条件的元件,更优选设计为即使没有保护元件也不会发生异常发热、热失控。

[0312] [A2-5-4.外壳体]

[0313] 非水系电解液二次电池通常是将上述非水系电解液、负极、正极、分隔件等收纳于外壳体(外壳)内而构成的。该外壳体没有限制,在不显著破坏本发明的效果的范围内可以任意采用公知的材料、形状。

[0314] 关于外壳的材质,只要是对于使用的非水系电解液而言稳定的物质,就没有特别限定,但从轻量化的观点出发,优选使用铝或铝合金的金属、层压膜。

[0315] 使用上述金属类的外壳中,可列举出通过激光焊接、电阻焊接、超声波焊接将金属彼此焊接形成密封密闭结构的外壳,或者借由树脂制垫片使用上述金属类形成铆接结构的外壳。

[0316] [A2-5-5.形状]

[0317] 另外,外壳的形状也是任意的,例如可以为圆筒型、方形、层压型、硬币型、大型等中的任意形状。

[0318] <B.第2实施方式>

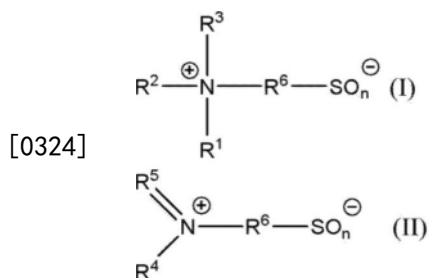
[0319] 下面,对用于实施本发明的方式进行详细说明。不过,下面记载的说明是本发明的实施方式的1个例子(代表例),本发明只要不超过权利要求所述的主旨,就不受这些内容的限定。

[0320] 本发明的第2实施方式涉及非水系电解液及具备该非水电解液的非水系电解液二次电池,具备具有能吸藏和释放金属离子的正极活性物质的正极、具有能吸藏和释放金属离子的负极活性物质的负极以及非水系电解液。下面,对各构成进行说明。

[0321] [B1.非水系电解液]

[0322] [B1-1-1.式(I)和/或式(II)所示的化合物]

[0323] 与常规非水系电解液同样地,本发明的实施方式涉及的用于非水系电解液二次电池的非水系电解液含有电解质和溶解其的非水溶剂,特别是含有下述式(I)和/或式(II)所示的化合物。



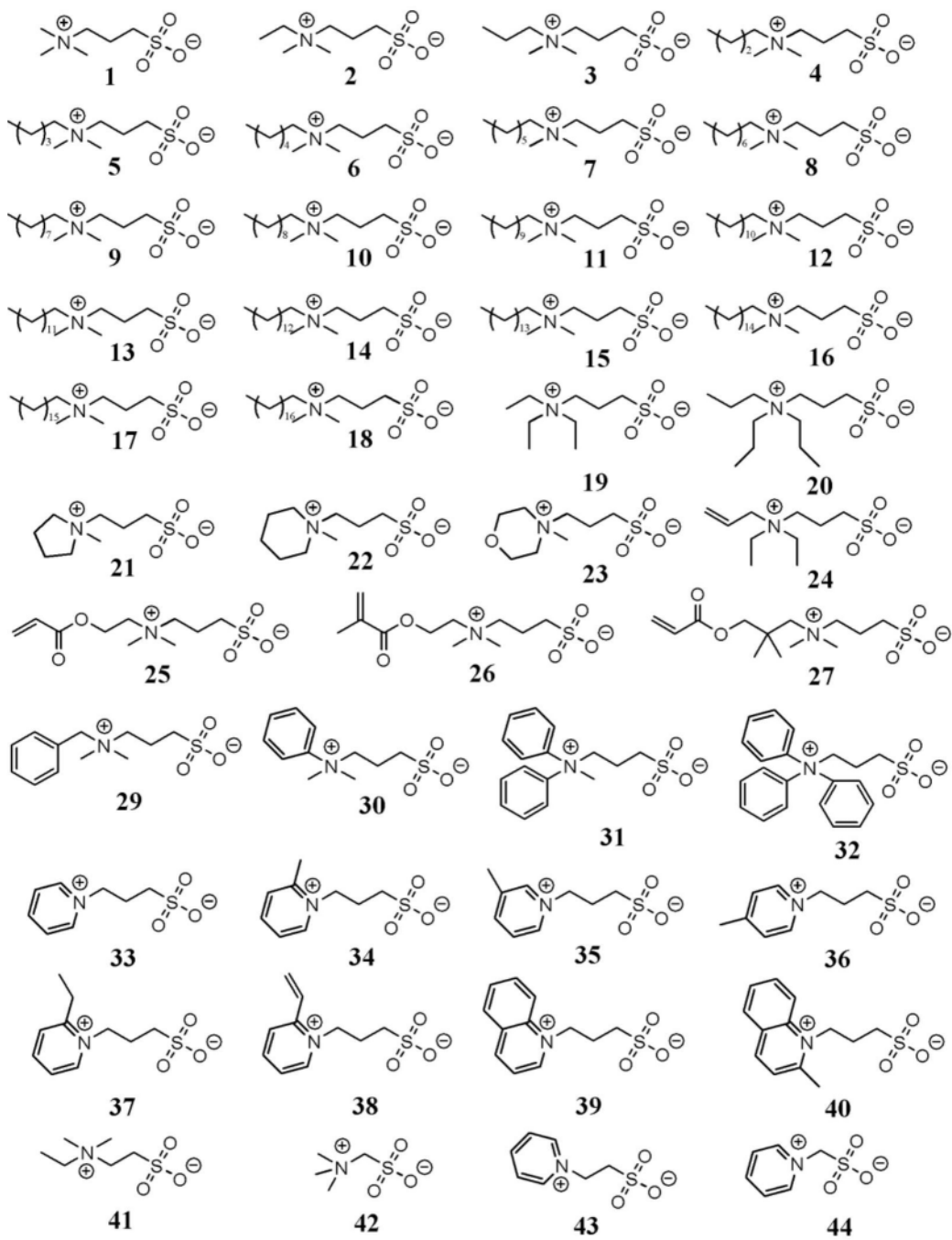
[0325] 上述式(I)和式(II)中, $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ 为相互独立或相互键合的碳数1~18的有机基团。该有机基团为以碳原子为骨架的基团, 该以碳原子为骨架的基团任选具有烷基、烯基、炔基、芳基或烷氧基作为取代基, 与该以碳原子为骨架的基团的碳原子键合的氢原子任选被卤素原子取代, 该以碳原子为骨架的基团的部分碳原子任选被替换为氧原子而具有醚键或酯键, 该以碳原子为骨架的基团的部分碳原子任选被替换为氮原子。 $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ (特别是 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$) 优选为相互独立或相互键合的碳数1~15的烃基, 更优选相互独立地为烷基, 从抑制内阻增加的观点出发, 进一步优选为甲基或乙基。另外, $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 及 $\text{R}^4 \sim \text{R}^5$ 分别任选相互键合而形成环。形成的环的个数可以为1或2以上。另外, 优选的是, 上述式(I)中, R^1 和 R^2 为甲基的化合物。

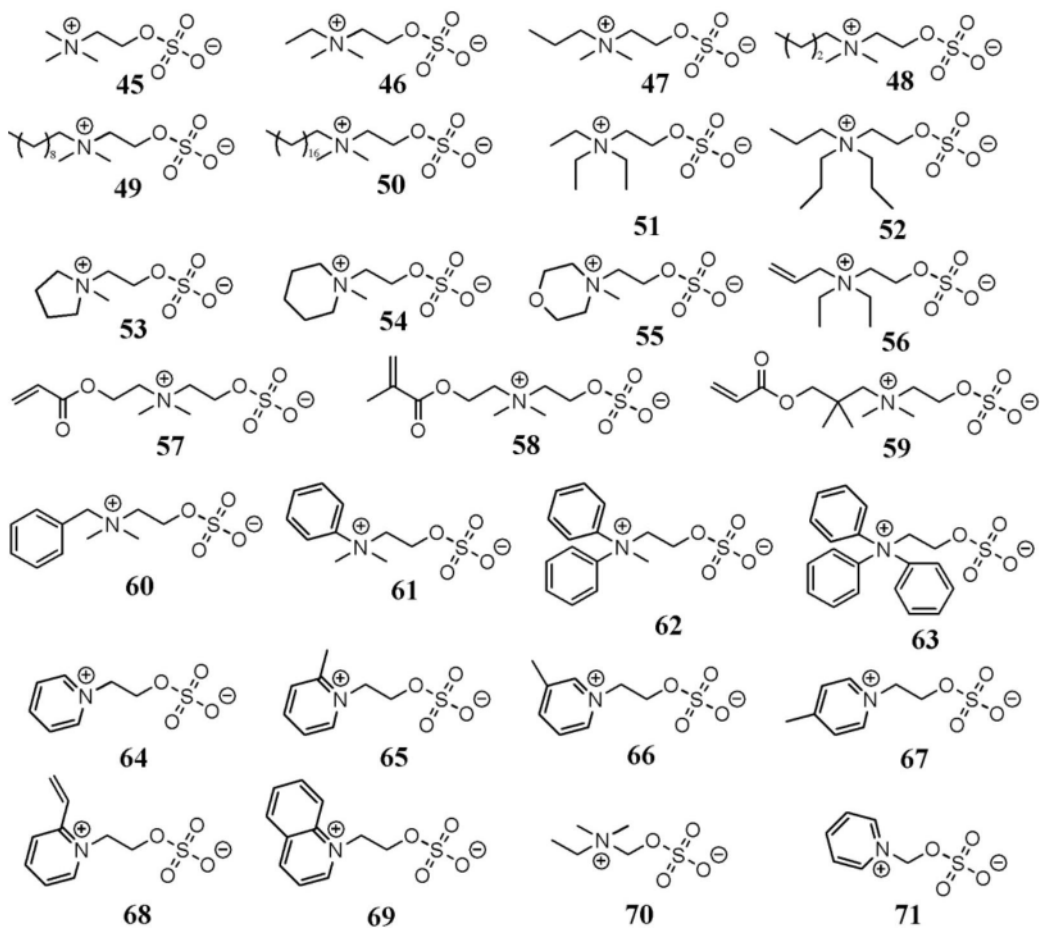
[0326] R^6 为间隔基团, 为碳数1~4的2价烃基, 优选为碳数1~3的2价烃基。

[0327] n 为2~4, 优选为3或4, 更优选为3。

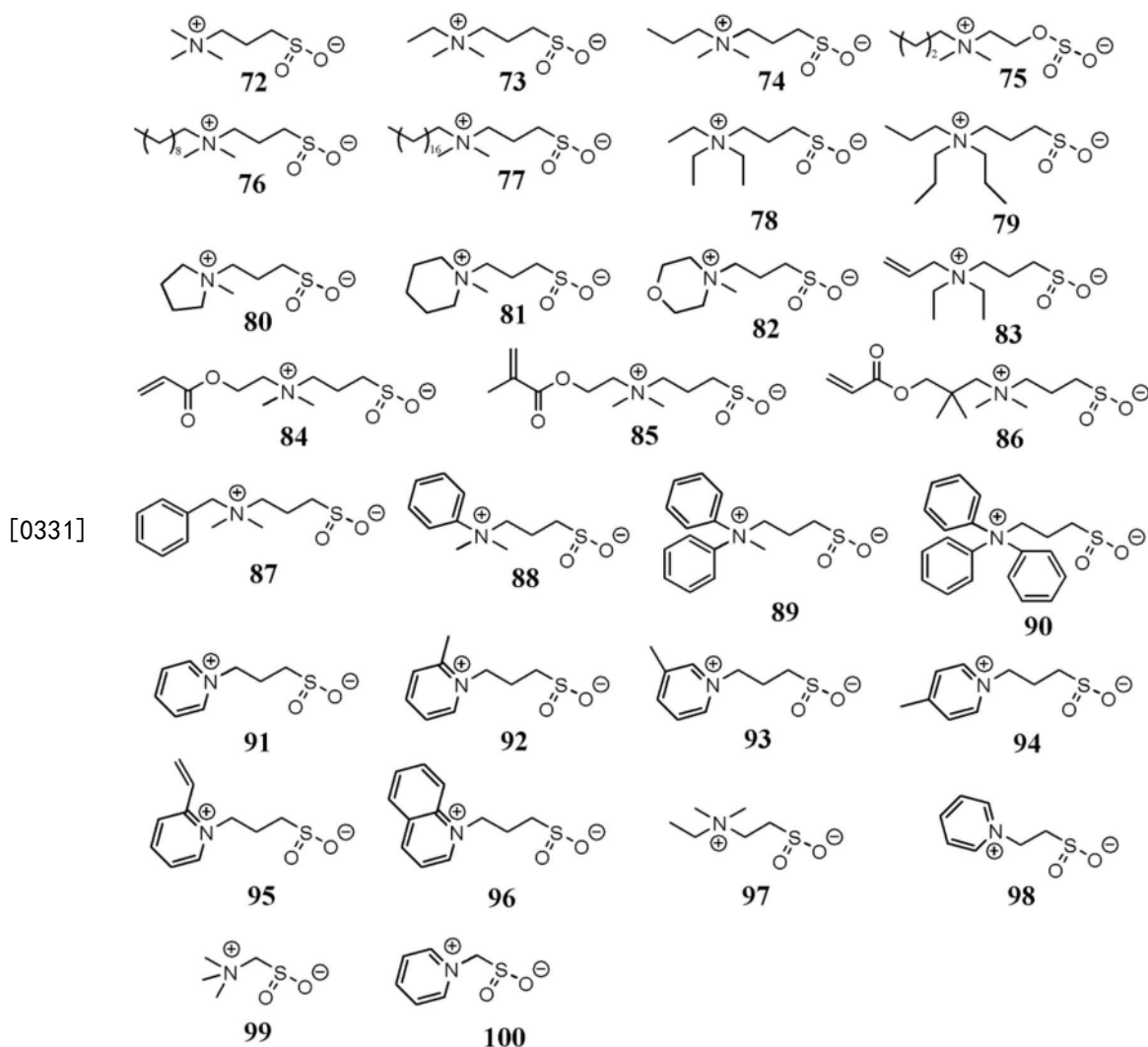
[0328] 作为上述式(I)、以及式(II)所示的化合物, 可列举出以下化合物那样的在氮原子上存在正电荷、在与硫原子键合的氧原子上存在负电荷的化合物。

[0329]





[0330]

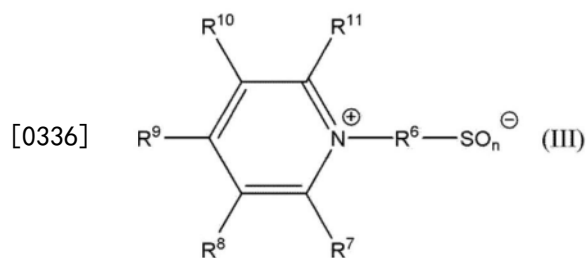


[0332] 其中,优选的是,上述式(I)中, R^1 和 R^2 为甲基的化合物。另外,式(I)和式(II)中, $R^1 \sim R^3$ 及 $R^4 \sim R^5$ 分别相互键合而形成环时,形成的环优选为作为5或6员环的任选具有取代基的含氮杂环,更优选为作为6员环的任选具有取代基的含氮杂环。形成的环上可以进一步缩合1或2个以上的环,形成的环可以进一步具有氧原子。

[0333] 关于作为5或6员环的含氮杂环,可列举出吡咯烷鎓、哌啶鎓、吡啶鎓、咪唑鎓、吡唑鎓、嘧啶鎓、三嗪鎓、三唑鎓。其中,从可抑制与负极之间的副反应的观点出发,优选哌啶鎓、吡啶鎓。

[0334] 关于上述环中任选具有的取代基,可列举出烷基、烯基、炔基,也可以包含氟原子和/或氧原子。其中,从向正极上的吸附性的观点出发,优选烷基、烯基。

[0335] 上述式(II)中,特别优选为以下式(III)所示的化合物。



[0337] 需要说明的是,上述式(III)中, R^6 的定义与上述式(II)中的 R^6 相同。

[0338] $R^7 \sim R^{11}$ 可以彼此相同也可以彼此不同,为氢原子、卤素原子或烃基。

[0339] n的定义与上述式(II)中的n相同。

[0340] 关于卤素原子,可列举出氯原子、氟原子。优选为氟原子。

[0341] 关于烃基,可列举出烷基、烯基、炔基,也可以包含氟原子和/或氧原子。优选为烷基、烯基。

[0342] 作为烷基的具体例子,可列举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、正戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基等。其中,优选甲基、乙基、正丙基、正丁基、叔丁基、正戊基、己基,进一步优选甲基、乙基、正丙基、正丁基、叔丁基、正戊基,特别优选甲基、乙基、正丁基、叔丁基。为上述烷基时,存在式(III)所示的化合物局部存在于正极活性物质的表面附近的倾向,故优选。

[0343] 作为烯基的具体例子,可列举出乙烯基、烯丙基、甲代烯丙基、2-丁烯基、3-甲基2-丁烯基、3-丁烯基、4-戊烯基等。其中,优选乙烯基、烯丙基、甲代烯丙基、2-丁烯基,进一步优选乙烯基、烯丙基、甲代烯丙基,特别优选乙烯基或烯丙基。为上述烯基时,存在式(III)所示的化合物局部存在于正极活性物质的表面附近的倾向,故优选。

[0344] 作为炔基的具体例子,可列举出乙炔基、2-丙炔基、2-丁炔基、3-丁炔基、4-戊炔基、5-己炔基等。其中,优选乙炔基、2-丙炔基、2-丁炔基、3-丁炔基,进一步优选2-丙炔基、3-丁炔基,特别优选2-丙炔基。为上述炔基时,存在式(III)所示的化合物局部存在于正极活性物质的表面附近的倾向,故优选。

[0345] 式(I)和式(II)所示的化合物可以仅含有1种,也可以含有2种以上。

[0346] 上述式(I)和式(II)所示的化合物的分子量没有特别限定,但通常为100以上,另外,通常为2000以下,优选为1000以下,更优选为500以下,特别优选为300以下。通过为上述范围,化合物容易处理,另外可以使含有该化合物时的电解液的粘度适中。

[0347] 非水系电解液中的上述式(I)和式(II)所示的化合物的含量没有特别限定,但通常为0.001质量%以上,优选为0.01质量%以上,进一步优选为0.1质量%以上,另外,通常为8质量%以下,更优选为4质量%以下,进一步优选为2质量%以下,最优选为1质量%以下。

[0348] (I)和/或(II)的化合物的含量使用磁共振波谱法等进行测定。

[0349] [B1-1-2.特定的添加剂]

[0350] 本发明的实施方式涉及的用于非水系电解液二次电池的非水系电解液进一步含有选自具有 $P=O$ 键的氟磷酸盐、具有 FSO_2 骨架的盐、草酸盐及具有 $S=O$ 键的有机化合物组成的组中的至少1种以上的化合物(以下,也称为并用添加剂)(Y),该化合物的含量为0.001~5质量%。其中,从低温放电特性的观点出发,优选含有选自具有 $P=O$ 键的氟磷酸盐、具有 FSO_2 骨架的盐及草酸盐组成的组中的至少1种以上的化合物。

[0351] 非水系电解液中,上述化合物(Y)的含量通常为0.001质量%以上,优选为0.01质量%以上,另外通常为10质量%以下,优选为5质量%以下,更优选为3质量%以下,进一步优选为2质量%以下,特别优选为1质量%以下。

[0352] 本实施方式中非水系电解液中所含的上述式(I)和/或式(II)所示的化合物(X)的含量(质量)为上述化合物(X)的含量(质量)以下。另外,非水系电解液中所含的上述化合物(X)的含量(质量)可以为上述化合物(Y)的含量(质量)的80%以下,优选60%以下,更优选

40%以下。通过上述化合物(X)的含量与上述化合物(Y)的含量相比为特定的范围,采用本实施方式的构成得到的效果更显著。

[0353] [B1-1-2-1.具有S=O键的有机化合物]

[0354] 作为具有S=O键的有机化合物,只要为分子内具有至少一个S=O键的有机化合物就没有特别限制。优选为具有S=O键的酯化合物,更优选为选自自由磺酸酯(链状磺酸酯或环状磺酸酯)、硫酸酯(链状硫酸酯或环状硫酸酯)或亚硫酸酯(链状亚硫酸酯或环状亚硫酸酯)组成的组中的化合物。具体例子如下。不过,属于具有FSO₂骨架的盐的物质包含在后文的“具有FSO₂骨架的盐”中,而非包含在“具有S=O键的有机化合物”中,另外,不包括上述式(I)所示的化合物。

[0355] 氟磺酸甲酯、甲磺酸甲酯、甲磺酸乙酯、白消安、甲磺酰氧基乙酸甲酯、乙烯基磺酸甲酯、乙烯基磺酸烯丙酯、烯丙基磺酸炔丙酯、甲烷二磺酸甲氧基羰基甲酯、甲烷二磺酸乙氧基羰基甲酯、1,3-丁烷二磺酸甲氧基羰基甲酯、1,3-丁烷二磺酸乙氧基羰基甲酯、1,3-丁烷二磺酸1-甲氧基羰基乙酯、1,3-丁烷二磺酸1-乙氧基羰基乙酯等烷基二磺酸酯等链状磺酸酯;

[0356] 1,3-丙磺酸内酯、1-氟-1,3-丙磺酸内酯、1-甲基-1,3-丙磺酸内酯、1-丙烯基-1,3-磺酸内酯、2-丙烯基-1,3-磺酸内酯、1-氟-1-丙烯基-1,3-磺酸内酯、1-甲基-1-丙烯基-1,3-磺酸内酯、1,4-丁磺酸内酯、1,5-戊磺酸内酯、甲烷二磺酸亚甲酯、甲烷二磺酸亚乙酯等环状磺酸酯;

[0357] 硫酸二甲酯、硫酸甲乙酯、硫酸二乙酯等链状硫酸酯;

[0358] 1,2-亚乙基硫酸酯、1,2-亚丙基硫酸酯、1,3-亚丙基硫酸酯、1,2-亚丁基硫酸酯等环状硫酸酯;

[0359] 亚硫酸二甲酯、亚硫酸甲乙酯、亚硫酸二乙酯等链状亚硫酸酯;

[0360] 1,2-亚乙基亚硫酸酯、1,2-亚丙基亚硫酸酯、1,3-亚丙基亚硫酸酯、1,2-亚丁基亚硫酸酯等环状亚硫酸酯。

[0361] 特别是,从不仅提高高温保存时的气体抑制效果,还提高充放电倍率特性、阻抗特性的提高效果的观点出发,优选磺酸(链状磺酸酯或环状磺酸酯)或硫酸酯(链状硫酸酯或环状硫酸酯),更优选链状磺酸酯、环状磺酸酯、环状硫酸酯,进一步优选1,3-丙磺酸内酯、甲烷二磺酸亚甲酯、1,2-亚乙基硫酸酯。

[0362] 具有S=O键的有机化合物可以单独使用1种,也可以以任意的组合和比率组合使用2种以上。非水系电解液100质量%中,具有S=O键的有机化合物的含量(2种以上时,为总量)为0.001质量%以上,优选为0.01质量%以上,更优选为0.1质量%以上,另外,为5质量%以下,优选为3质量%以下。具有S=O键的有机化合物的含量为该范围内时,能够显著提高非水系电解液二次电池特性、特别是耐久特性或连续充电特性。虽然其原理尚不明确,但认为通过以该比率混合,能够将电极上的添加剂的副反应抑制为最低限度。

[0363] 上述式(I)所示的化合物与具有S=O键的有机化合物(2种以上时,为总量)的质量比以式(I)所示的化合物/具有S=O键的有机化合物计,通常为1/100以上,优选为10/100以上,更优选为20/100以上,进一步优选为25/100以上,通常为10000/100以下,优选为500/100以下,更优选为100/100,特别优选为80/100以下,最优选为40/100以下。该质量比为该范围时,能够显著提高非水系电解液二次电池特性、特别是耐久特性或连续充电特性。虽然

其原理尚不明确,但认为通过以该比率混合,能够将电极上的添加剂的副反应抑制为最低限度。

[0364] 非水系电解液中具有 LiPF_6 时,具有 $\text{S}=\text{O}$ 键的有机化合物(2种以上时,为总量)相对于 LiPF_6 含量的质量比(具有 $\text{S}=\text{O}$ 键的有机化合物/ LiPF_6)通常为0.00005以上,优选为0.001以上,更优选为0.01以上,进一步优选为0.02以上,特别优选为0.025以上,通常为1.0以下,优选为0.5以下,更优选为0.4以下,进一步优选为0.35以下。该质量比为该范围时,能够显著提高非水系电解液二次电池特性、特别是耐久特性或连续充电特性。虽然其原理尚不明确,但认为通过以该比率混合,能够将非水系电解液二次电池内的 LiPF_6 的分解副反应抑制为最低限度。

[0365] [B1-1-2-2.具有 $\text{P}=\text{O}$ 键的氟磷酸盐]

[0366] 作为本实施方式中使用的具有 $\text{P}=\text{O}$ 键的氟磷酸盐,只要为分子内具 $\text{P}=\text{O}$ 键和 $\text{P}-\text{F}$ 键的磷酸盐就没有特别限制。

[0367] 作为具有 $\text{P}=\text{O}$ 键和 $\text{P}-\text{F}$ 键的磷酸盐的抗衡阳离子,可列举出锂、钠、钾等碱金属,其中,优选锂。

[0368] 作为具有 $\text{P}=\text{O}$ 键的氟磷酸盐,可列举出:

[0369] $\text{Li}_2\text{PO}_3\text{F}$ 等单氟磷酸盐;

[0370] LiPO_2F_2 、 NaPO_2F_2 、 KPO_2F_2 等二氟磷酸盐;等。

[0371] 特别是,从不仅提高高温保存时的气体抑制效果,还提高充放电倍率特性、阻抗特性的提高效果的观点出发,优选二氟磷酸盐,更优选二氟磷酸锂。

[0372] 具有 $\text{P}=\text{O}$ 键的氟磷酸盐可以单独使用1种,也可以以任意的组合和比率组合使用2种以上。非水系电解液100质量%中,具有 $\text{P}=\text{O}$ 键的氟磷酸盐的含量(2种以上时,为总量)为0.001质量%以上,优选为0.01质量%以上,更优选为0.1质量%以上,另外,为5质量%以下,优选为3质量%以下。具有 $\text{P}=\text{O}$ 键的氟磷酸盐的含量为该范围内时,能够显著提高非水系电解液二次电池特性、特别是耐久特性或连续充电特性。虽然其原理尚不明确,但认为通过以该比率混合,能够将电极上的添加剂的副反应抑制为最低限度。

[0373] 上述式(I)所示的化合物与具有 $\text{P}=\text{O}$ 键的氟磷酸盐(2种以上时,为总量)的质量比以式(I)所示的化合物/具有 $\text{P}=\text{O}$ 键的氟磷酸盐计,通常为1/100以上,优选为10/100以上,更优选为20/100以上,进一步优选为25/100以上,通常为10000/100以下,优选为500/100以下,更优选为100/100,特别优选为80/100以下,最优选为40/100以下。该质量比为该范围时,能够显著提高非水系电解液二次电池特性、特别是耐久特性或连续充电特性。虽然其原理尚不明确,但认为通过以该比率混合,能够将电极上的添加剂的副反应抑制为最低限度。

[0374] 非水系电解液中具有 LiPF_6 时,具有 $\text{P}=\text{O}$ 键的氟磷酸盐(2种以上时,为总量)相对于 LiPF_6 含量的质量比(具有 $\text{P}=\text{O}$ 键的氟磷酸盐/ LiPF_6)通常为0.00005以上,优选为0.001以上,更优选为0.01以上,进一步优选为0.02以上,特别优选为0.025以上,通常为1.0以下,优选为0.5以下,更优选为0.4以下,进一步优选为0.35以下。该质量比为该范围时,能够显著提高非水系电解液二次电池特性、特别是耐久特性或连续充电特性。虽然其原理尚不明确,但认为通过以该比率混合,能够将非水系电解液二次电池内的 LiPF_6 的分解副反应抑制为最低限度。

[0375] [B1-1-2-3.具有 FSO_2 骨架的盐]

[0376] 作为本实施方式中使用的具有 FSO_2 骨架的盐,只要为分子内具有 FSO_2 骨架的盐就没有特别限制。

[0377] 作为具有 FSO_2 骨架的盐的抗衡阳离子,可列举出锂、钠、钾等碱金属,其中,优选锂。

[0378] 例如,可列举出 FSO_3Li 、 FSO_3Na 、 FSO_3K 、 $\text{FSO}_3(\text{CH}_3)_4\text{N}$ 、 $\text{FSO}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}$ 、 $\text{FSO}_3(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}$ 等氟磺酸盐类;

[0379] $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 等氟磺酰亚胺盐类;

[0380] $\text{LiC}(\text{FSO}_2)_3$ 等氟磺酰基甲基锂盐类;等。

[0381] 特别是,从不仅提高高温保存时的气体抑制效果,还提高充放电倍率特性、阻抗特性的提高效果的观点出发,优选氟磺酸盐,更优选氟磺酸锂。

[0382] 具有 FSO_2 骨架的盐可以单独使用1种,也可以以任意的组合和比率组合使用2种以上。非水系电解液100质量%中,具有 FSO_2 骨架的盐的含量(2种以上时,为总量)可以为0.001质量%以上,优选为0.01质量%以上,更优选为0.1质量%以上,另外,为5质量%以下,优选为3质量%以下。具有 FSO_2 骨架的盐的含量为该范围内时,能够显著提高非水系电解液二次电池特性、特别是耐久特性或连续充电特性。虽然其原理尚不明确,但认为通过以该比率混合,能够将电极上的添加剂的副反应抑制为最低限度。

[0383] 上述式(I)所示的化合物与具有 FSO_2 骨架的盐(2种以上时,为总量)的质量比以式(I)所示的化合物/具有 FSO_2 骨架的盐计,通常为1/100以上,优选为10/100以上,更优选为20/100以上,进一步优选为25/100以上,通常为10000/100以下,优选为500/100以下,更优选为100/100,特别优选为80/100以下,最优选为40/100以下。该质量比为该范围时,能够显著提高非水系电解液二次电池特性、特别是耐久特性或连续充电特性。虽然其原理尚不明确,但认为通过以该比率混合,能够将电极上的添加剂的副反应抑制为最低限度。

[0384] 非水系电解液中具有 LiPF_6 时,具有 FSO_2 骨架的盐(2种以上时,为总量)相对于 LiPF_6 含量的质量比(具有 FSO_2 骨架的盐/ LiPF_6)通常为0.00005以上,优选为0.001以上,更优选为0.01以上,进一步优选为0.02以上,特别优选为0.025以上,通常为1.0以下,优选为0.5以下,更优选为0.4以下,进一步优选为0.35以下。该质量比为该范围时,能够显著提高非水系电解液二次电池特性、特别是耐久特性或连续充电特性。虽然其原理尚不明确,但认为通过以该比率混合,能够将非水系电解液二次电池内的 LiPF_6 的分解副反应抑制为最低限度。

[0385] [B1-1-2-4.草酸盐]

[0386] 作为草酸盐,只要为分子内具有至少一个草酸骨架的化合物就没有特别限制。

[0387] 作为草酸盐的抗衡阳离子,可列举出锂、钠、钾等碱金属,其中,优选锂。

[0388] 例如,可列举出二(草酸)硼酸锂、二氟草酸硼酸锂等草酸硼酸盐类;

[0389] 四氟草酸磷酸锂、二氟二(草酸)磷酸锂、三(草酸)磷酸锂等草酸磷酸盐类;等。

[0390] 特别是,从不仅提高高温保存时的气体抑制效果,还提高充放电倍率特性、阻抗特性的提高效果的观点出发,优选草酸硼酸盐类,更优选二(草酸)硼酸锂。

[0391] 草酸盐可以单独使用1种,也可以以任意的组合和比率组合使用2种以上。非水系电解液100质量%中,草酸盐的含量(2种以上时,为总量)可以为0.001质量%以上,优选为0.01质量%以上,更优选为0.1质量%以上,另外,为5质量%以下,优选为3质量%以下。草

酸盐的含量为该范围内时,能够显著提高非水系电解液二次电池特性、特别是耐久特性或连续充电特性。虽然其原理尚不明确,但认为通过以该比率混合,能够将电极上的添加剂的副反应抑制为最低限度。

[0392] 上述式(I)所示的化合物与草酸盐(2种以上时,为总量)的质量比以式(I)所示的化合物/草酸盐计,通常为1/100以上,优选为10/100以上,更优选为20/100以上,进一步优选为25/100以上,通常为10000/100以下,优选为500/100以下,更优选为100/100,特别优选为80/100以下,最优选为40/100以下。该质量比为该范围时,能够显著提高非水系电解液二次电池特性、特别是耐久特性或连续充电特性。虽然其原理尚不明确,但认为通过以该比率混合,能够将电极上的添加剂的副反应抑制为最低限度。

[0393] 非水系电解液中具有 LiPF_6 时,草酸盐(2种以上时,为总量)相对于 LiPF_6 含量的质量比(草酸盐/ LiPF_6)通常为0.00005以上,优选为0.001以上,更优选为0.01以上,进一步优选为0.02以上,特别优选为0.025以上,通常为1.0以下,优选为0.5以下,更优选为0.4以下,进一步优选为0.35以下。该质量比为该范围时,能够显著提高非水系电解液二次电池特性、特别是耐久特性或连续充电特性。虽然其原理尚不明确,但认为通过以该比率混合,能够将非水系电解液二次电池内的 LiPF_6 的分解副反应抑制为最低限度。

[0394] 需要说明的是,以上列举的添加剂的含量通过磁共振波谱法进行测定。

[0395] 需要说明的是,添加剂中也有作为电解质的盐而列举的物质,该情况下,可以通过浓度范围来判别。举一个例子,非水系电解液中含有10质量%的某种氟化无机盐时,可判别为电解质,含有0.5质量%的某种具有草酸骨架的盐时,可判别为添加剂。

[0396] [B1-2.电解质]

[0397] 电解质可与第1实施方式相同,其中,可以含有作为除上述化合物Y以外的电解质的电解质(C)。含有该电解质(C)时,电解质(C)与化合物(X)的质量比(C)/(X)优选为2以上,更优选为3以上,进一步优选为4以上,特别优选为5以上。另外,优选为10000以下,优选为2000以下,进一步优选为1000以下,特别优选为200以下。通过(C)/(X)在上述范围,化合物(X)可以在电极上适度地发挥作用,充分抑制自放电,协同改善高温保存时的容量维持率和低温下的放电特性维持性。

[0398] [B1-3.非水系溶剂]

[0399] 非水系溶剂可与第1实施方式相同。

[0400] [B1-4.添加剂]

[0401] 在不显著破坏本发明的效果的范围内,非水系电解液中也可以含有各种添加剂(以下,也称为并用添加剂)。作为添加剂,可以任意使用以往公知的添加剂。需要说明的是,添加剂可以单独使用1种,也可以以任意的组合及比率组合使用2种以上。

[0402] 作为非水系电解液可含有的以往公知的添加剂,可列举出具有碳-碳不饱和键的环状碳酸酯、含氟环状碳酸酯、具有异氰酸酯基的化合物、具有异氰脲酸骨架的化合物、含磷有机化合物、具有氰基的有机化合物、含硅化合物、芳香族化合物、不含氟的羧酸酯、具有多个醚键的环状化合物、具有异氰脲酸骨架的化合物、硼酸盐等。例如,可列举出国际公开公报第2015/111676号中记载的化合物等。

[0403] 添加剂可以单独使用1种,也可以以任意的组合和比率组合使用2种以上。添加剂的含量(2种以上时,为总量)在非水系电解液100质量%中可以为0.001质量%以上,优选为

0.01质量%以上,更优选为0.1质量%以上,另外,可以为10质量%以下,优选为5质量%以下,更优选为3质量%以下。添加剂的含量为该范围内时,能够显著提高非水系电解液二次电池的特性、特别是耐久特性或连续充电特性。虽然其原理尚不明确,但认为通过以该比率混合,能够将电极上的添加剂的副反应抑制为最低限度。

[0404] 关于上述式(I)和/或式(II)所示的化合物与添加剂(2种以上时,为总量)的质量比,式(I)和/或式(II)所示的化合物/添加剂通常为1/100以上,优选为10/100以上,更优选为20/100以上,进一步优选为25/100以上,通常为10000/100以下,优选为500/100以下,更优选为100/100以下,特别优选为80/100以下,最优选为40/100以下。该质量比为该范围时,能够显著提高非水系电解液二次电池特性、特别是耐久特性或保存特性。虽然其原理尚不明确,但认为通过以该比率混合,能够将电极上的添加剂的副反应抑制为最低限度。

[0405] 非水系电解液中具有 LiPF_6 时,添加剂(2种以上时,为总量)相对于 LiPF_6 含量的质量比通常为0.00005以上,优选为0.001以上,更优选为0.01以上,进一步优选为0.02以上,特别优选为0.025以上,通常为1.0以下,优选为0.5以下,更优选为0.4以下,进一步优选为0.35以下。该质量比为该范围时,能够显著提高非水系电解液二次电池特性、特别是耐久特性或连续充电特性。虽然其原理尚不明确,但认为通过以该比率混合,能够将非水系电解液二次电池内的 LiPF_6 的分解副反应抑制为最低限度。

[0406] [B2.非水系电解液二次电池]

[0407] 作为本发明的一实施方案的非水系电解液二次电池为具备具有能吸藏和释放金属离子的正极活性物质的正极、具有能吸藏和释放金属离子的负极活性物质的负极的非水系电解液二次电池,其包含非水系电解液。

[0408] [B2-1.非水系电解液]

[0409] 非水系电解液可与第1实施方式相同。

[0410] [B2-2.负极]

[0411] 负极可与第1实施方式相同。

[0412] [B2-3.正极]

[0413] 正极是指在集电体表面的至少一部分具有正极活性物质的物体。

[0414] [B2-3-1.正极活性物质]

[0415] 本发明的实施方式中,正极中使用的正极活性物质没有特别限制,但优选包含锂过渡金属系化合物。

[0416] 锂过渡金属系化合物为具有可使锂离子脱离、嵌入的结构化合物,例如,可列举出硫化物、磷酸盐化合物、硅酸化合物、硼酸化合物、锂过渡金属复合氧化物等。其中,优选锂过渡金属复合氧化物。

[0417] 作为锂过渡金属复合氧化物,可列举出属于可三维扩散的尖晶石结构、可实现锂离子的二维扩散的层状结构的物质。具有尖晶石结构的物质一般表示为 $\text{Li}_x\text{M}'_2\text{O}_4$ (M' 为至少1种以上的过渡金属),具体而言,可列举出 LiMn_2O_4 、 LiCoMnO_4 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 LiCoVO_4 等。具有层状结构的物质一般表示为 Li_xMO_2 (M 为至少1种以上的过渡金属)。具体而言,可列举出 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.29}\text{Co}_{0.21}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 等。

[0418] 其中,正极活性物质优选包含以下组成式(IV)所示的锂过渡金属系化合物。

[0419] $\text{Li}_{1+x}\text{MO}_2 \cdots \cdots$ (IV)

[0420] 组成式(IV)中,x为-0.1以上且0.5以下。其中,x的下限值优选为-0.05以上,更优选为-0.03以上,特别优选为-0.02以上,最优选为-0.01以上。另外,x的上限值可以为0.1以下,优选为0.06以下,更优选为0.028以下,进一步优选为0.020以下,特别优选为0.010以下,最优选为0.005以下。x为上述范围内时,容易充分表现出与电解液中含有的式(I)和/或式(II)所示的化合物的组合所带来的抑制自放电、抑制膨胀、降低内阻、以及降低连续充电时的容量损失的效果,故优选。

[0421] 组成式(IV)中,M为至少包含Ni的多个元素,除此以外,也可以包含Co和Mn,优选包含Mn。Ni/M摩尔比为0.40以上且1.0以下。Ni/M摩尔比为0.2以上且1.0以下。摩尔比的下限优选为0.30以上,更优选为0.40以上,更优选为0.45以上,更优选为0.55以上,更优选为0.65以上,更优选为0.75以上。另外,摩尔比的上限可以为0.95以下,优选0.85以下,更优选0.80以下。

[0422] Ni/M摩尔比为上述范围内时,参与充放电的Ni的比率足够大,电池变为高容量,故优选。

[0423] M包含Co时,组成式(IV)中,Co/M摩尔比没有特别限定,优选0.05以上,更优选0.08以上,进一步优选0.10以上。另外,优选0.35以下,更优选0.30以下,进一步优选0.25以下,特别优选0.20以下,最优选0.15以下。上述Co/M摩尔比为上述范围内时,充放电容量增大,故优选。

[0424] M包含Mn时,Mn/M摩尔比没有特别限定,但大于0,优选0.05以上,更优选0.08以上,进一步优选0.10以上。另外,可以为0.35以下,优选0.30以下,更优选0.25以下,进一步优选0.20以下,特别优选0.15以下。

[0425] 上述Mn/M摩尔比为上述范围内时,不参与充放电的Mn的比率足够小,电池变为高容量,故优选。

[0426] 其中,优选具有层状结构的锂过渡金属复合氧化物,更优选为下述组成式(V)所示的过渡金属氧化物。

[0427] $\text{Li}_{a1}\text{Ni}_{b1}\text{Co}_{c1}\text{M}_{d1}\text{O}_2 \cdots \cdots$ (V)

[0428] 组成式(V)中,a₁、b₁、c₁及d₁分别表示满足 $0.90 \leq a_1 \leq 1.10$ 、 $0.40 \leq b_1 \leq 0.98$ 、 $0.01 \leq c_1 \leq 0.5$ 、 $0.00 \leq d_1 \leq 0.50$ 的数值,并且满足 $0.50 \leq b_1 + c_1$ 且 $b_1 + c_1 + d_1 = 1$ 。M表示选自Mn、Al、Mg、Zr、Fe、Ti及Er组成的组中的至少1种元素。

[0429] 组成式(V)中,优选表示 $0.01 \leq d_1 \leq 0.50$ 的数值。

[0430] 特别优选为下述组成式(2)所示的过渡金属氧化物。

[0431] $\text{Li}_{a2}\text{Ni}_{b2}\text{Co}_{c2}\text{M}_{d2}\text{O}_2 \cdots \cdots$ (VI)

[0432] 式(VI)中,a₂、b₂、c₂及d₂分别表示满足 $0.90 \leq a_2 \leq 1.10$ 、 $0.60 \leq b_2 \leq 0.98$ 、 $0.01 \leq c_2 < 0.50$ 、 $0.01 \leq d_2 < 0.50$ 的数值,并且满足 $b_2 + c_2 + d_2 = 1$ 。M表示选自Mn、Al、Mg、Zr、Fe、Ti及Er组成的组中的至少1种元素。

[0433] 作为组成式(VI)所示的锂过渡金属氧化物的优选的具体例子,例如,可列举出 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.50}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.30}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 等。

[0434] 上述的各组成式中,M优选包含Mn或Al,更优选包含Mn,进一步优选为Mn或Al。因为锂过渡金属氧化物的结构稳定性提高,重复进行充放电时的结构劣化得到抑制。

[0435] [B2-3-1-1.不同元素的引入]

[0436] 锂过渡金属系化合物也可以引入除上述组成式(IV)中规定的元素以外的不同元素。

[0437] [B2-3-1-2.表面包覆]

[0438] 也可以使用在上述正极活性物质的表面附着有组成与其不同的物质(表面附着物质)的物质。作为表面附着物质,可列举出氧化铝等氧化物、硫酸锂等硫酸盐、碳酸锂等碳酸盐等,为碳酸盐时,上述式(II)及式(III)所示的化合物与正极的亲水性提高,故优选。

[0439] 对于这些表面附着物质,例如可以通过使其溶解或悬浮于溶剂中而浸渗添加到该正极活性物质并进行干燥的方法等,使其附着在该正极活性物质表面。

[0440] 作为表面附着物质的量,相对于该正极活性物质,以质量计,作为下限,优选为 $1\mu\text{mol/g}$ 以上,优选 $10\mu\text{mol/g}$ 以上,更优选 $15\mu\text{mol/g}$ 以上,进一步优选 $20\mu\text{mol/g}$ 以上,通常以 1mmol/g 以下的量来使用。

[0441] 本说明书中,在正极活性物质的表面附着有组成与其不同的物质的物质也称为“正极活性物质”。

[0442] [B2-3-1-3.共混]

[0443] 需要说明的是,这些正极活性物质可以单独使用1种,也可以以任意的组合及比率组合使用2种以上。

[0444] [B2-3-2.正极的构成和制作方法]

[0445] 下面,对正极的构成进行说明。本实施方式中,正极可通过在集电体上形成含有正极活性物质和粘结剂的正极活性物质层来制作。使用正极活性物质的正极的制造可通过常规方法来进行。即,可以将正极活性物质和粘结剂、以及根据需要使用的导电材料及增稠剂等进行干式混合并制成片状,再将所得到的片状物压接于正极集电体上;或者,将这些材料溶解或分散在液体介质中制成浆料,将其涂布在正极集电体上并进行干燥,由此在集电体上形成正极活性物质层,从而得到正极。另外,例如也可以对上述正极活性物质进行辊成型来制成片电极,或者通过压缩成型制成颗粒电极。

[0446] 下面,对在正极集电体涂布浆料并进行干燥的情况进行说明。

[0447] [B2-3-2-1.活性物质含量]

[0448] 正极活性物质层中的正极活性物质的含量通常为80质量%以上且98质量%以下。

[0449] [B2-3-2-2.正极活性物质层的密度]

[0450] 为了提高正极活性物质的填充密度,优选利用手压机、辊压机等对通过涂布、干燥得到的正极活性物质层进行压实化。正极活性物质层的密度通常为 1.5g/cm^3 以上,优选为 3.0g/cm^3 以上,进一步优选为 3.3g/cm^3 以上,另外通常为 3.8g/cm^3 以下。

[0451] [B2-3-2-3.导电材料]

[0452] 作为导电材料,可以任意使用公知的导电材料。作为具体例子,可列举出铜、镍等金属材料等。需要说明的是,这些材料可以单独使用1种,也可以以任意的组合及比率组合使用2种以上。导电材料通常以正极活性物质层中含有0.01质量%以上且50质量%以下的方式使用。

[0453] [B2-3-2-4. 粘结剂]

[0454] 作为用于制造正极活性物质层的粘结剂,没有特别限定,涂布法的情况下,只要是可溶解或分散在电极制造时使用的液体介质中的材料,其种类没有特别限制,从耐候性、耐化学药品性、耐热性、难燃性等出发,优选聚氟乙烯、聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯等氟系树脂;聚丙烯腈、聚偏氰乙烯等含CN基的聚合物等。

[0455] 另外,也可以使用上述聚合物等的混合物、改性物、衍生物、无规共聚物、交替共聚物、接枝共聚物、嵌段共聚物等。需要说明的是,粘结剂可以单独使用1种,也可以以任意的组合及比率组合使用2种以上。

[0456] 另外,作为粘结剂使用树脂时,该树脂的重均分子量在不显著破坏本发明的效果的范围内是任意的,但通常为1万以上且300万以下。分子量为该范围时,电极的强度提高,能够适当地形成电极。

[0457] 正极活性物质层中的粘结剂的比例通常为0.1质量%以上且80质量%以下。

[0458] [B2-3-2-5. 溶剂]

[0459] 作为用于形成浆料的溶剂,只要是能够溶解或分散正极活性物质、导电材料、粘结剂、以及根据需要使用的增稠剂的溶剂,其种类没有特别限制,可以使用水系溶剂和有机系溶剂中的任一者。

[0460] [B2-3-2-6. 集电体]

[0461] 作为正极集电体的材质,没有特别限制,可以任意使用公知的材质。作为具体例子,可列举出铝、不锈钢、镀镍材料、钛、钽等金属材料。其中,优选铝。

[0462] 作为集电体的形状,可列举出金属箔、金属圆柱、金属线圈、金属板、金属薄膜、金属拉伸网、金属冲孔网、泡沫金属等。其中,优选金属薄膜。需要说明的是,薄膜也可适当地形成为网状。

[0463] [B2-3-2-7. 正极板的厚度]

[0464] 正极板的厚度没有特别限定,从高容量且高输出的观点出发,减去芯材的金属箔厚度后的复合材料层的厚度相对于集电体的单面通常为10 μ m以上且500 μ m以下。

[0465] [B2-3-2-7. 正极板的表面包覆]

[0466] 另外,也可以使用在上述正极板的表面附着有组成与其不同的物质的正极板,可以使用与上述表面附着物质相同的物质。

[0467] [B2-4. 分隔件]

[0468] 分隔件可与第1实施方式相同。

[0469] [B2-5. 电池设计]

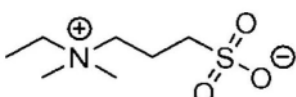
[0470] 电池设计可与第1实施方式相同。

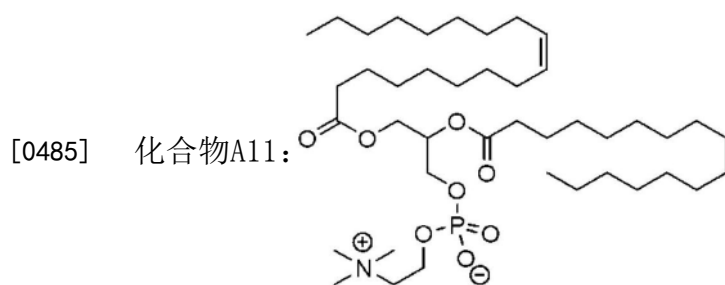
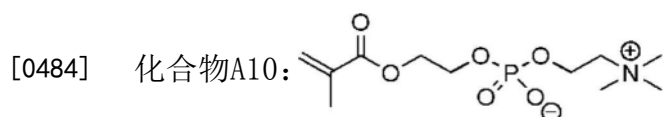
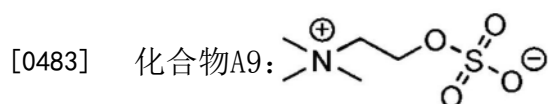
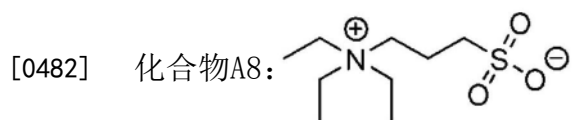
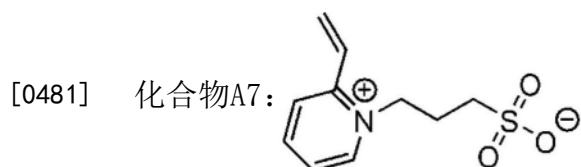
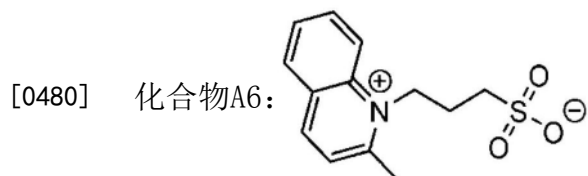
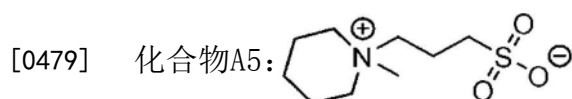
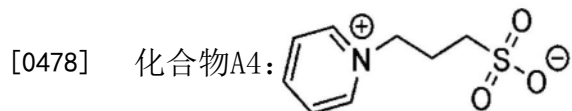
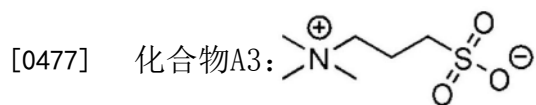
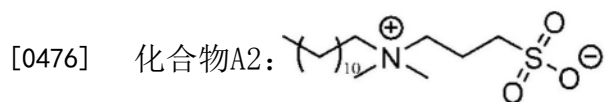
[0471] 实施例

[0472] [实验A1]

[0473] 接下来,通过实施例对本发明的具体方案进行更详细的说明,但本发明不受这些例子的限定。

[0474] 本实施例中使用的化合物A1~A11及并用添加剂如下。

[0475] 化合物A1: 



[0486] (以下称为并用添加剂)

[0487] 二氟磷酸锂 (F₂PO₂Li)

[0488] 双(氟磺酰)亚胺锂 (LiFSI)

[0489] 氟磺酸锂、(FSO₃Li)

[0490] 二草酸硼酸锂 (LiBOB)

[0491] 1,2-亚乙基硫酸酯、(ESA)

[0492] 甲磺酸乙酯、(EMS)

[0493] 1,3-丙磺酸内酯(PS)

[0494] 甲烷二磺酸亚甲酯(MMDS)

[0495] (实施例A2~A11,比较例A2~A11)

[0496] [非水系电解液二次电池的制作]

[0497] <非水系电解液的制备>

[0498] 以在干燥氩气氛下,在碳酸亚乙酯与碳酸甲乙酯与碳酸二甲酯的混合物(容量比3:4:3)中溶解1.2mol/L(以非水系电解液中的浓度计)的经充分干燥的 LiPF_6 ,并溶解1质量%的碳酸亚乙烯酯而得到的非水系电解液作为基准,进一步以表A1所述组合溶解添加剂,由此制备非水系电解液。

[0499] 使用该非水系电解液采用下述方法制作非水系电解液二次电池,实施上述评价。

[0500] <正极1的制作>

[0501] 将作为正极活性物质的 $\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.61}\text{Mn}_{0.19}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$ (Ni/M摩尔比=0.61,碳酸盐浓度 $91\mu\text{mol/g}$)94质量份、作为导电材料的乙炔黑3质量份、作为粘结剂的聚偏氟乙烯(PVdF)3质量份在N-甲基-2-吡咯烷酮中进行混合并浆料化,将其均匀涂布在厚度 $15\mu\text{m}$ 的铝箔上,干燥后,进行辊压形成正极(以下,有时将该正极记作正极1。)。需要说明的是,正极的极板密度为 3.3g/cm^3 。

[0502] <正极2的制作>

[0503] 使用作为正极活性物质的 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.52}\text{Mn}_{0.29}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$ (Ni/M摩尔比=0.52,碳酸盐浓度 $16\mu\text{mol/g}$)90质量份、作为导电材料的乙炔黑7质量份、作为粘结剂的聚偏氟乙烯(PVdF)3质量份,以与正极1同样的方法形成正极2。需要说明的是,正极2的极板密度为 3.3g/cm^3 。

[0504] <正极3的制作>

[0505] 使用作为正极活性物质的 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.34}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ (Ni/M摩尔比=0.34,碳酸盐浓度 $12\mu\text{mol/g}$)85质量份、作为导电材料的乙炔黑10质量份、作为粘结剂的聚偏氟乙烯(PVdF)5质量份,以与正极1同样的方法形成正极3。需要说明的是,正极3的极板密度为 2.6g/cm^3 。

[0506] <正极4的制作>

[0507] 使用作为正极活性物质的 LiCoO_2 (Ni/M摩尔比=0,碳酸盐浓度 $6\mu\text{mol/g}$)97质量份、作为导电材料的乙炔黑1.5质量份、作为粘结剂的聚偏氟乙烯(PVdF)1.5质量份,以与正极1同样的方法形成正极4。需要说明的是,正极4的极板密度为 3.6g/cm^3 。

[0508] <负极的制作>

[0509] 在石墨粉末49质量份中加入作为增稠剂的羧甲基纤维素钠的水性分散体(羧甲基纤维素钠的浓度1质量%)50质量份、作为粘合剂的苯乙烯-丁二烯橡胶的水性分散体(苯乙烯-丁二烯橡胶的浓度50质量%)1质量份,用分散机进行混合而浆料化。将所得浆料均匀地涂布在厚度 $10\mu\text{m}$ 的铜箔上并进行干燥,进行辊压形成负极。

[0510] <非水系电解液二次电池的制造>

[0511] 以负极、分隔件、正极的顺序层叠上述正极、负极及聚烯烃制分隔件。用铝层压膜包裹由此得到的电池元件,注入前述的非水系电解液后,进行真空密封,制作片状的非水系电解液二次电池。使用表A1所述的电解液制作非水系电解液二次电池,形成实施例A2~A11及比较例A2~A11的非水系电解液二次电池。

[0512] 表1

[0513] 表A1

[0514]

电解液组成	添加剂1	含量 (质量%)	添加剂2	含量 (质量%)
A1-1	化合物A1	0.2	—	—
A1-2	化合物A1	0.5	—	—
A1-3	化合物A1	0.8	—	—
A2-1	化合物A2	0.2	—	—
A3-1	化合物A3	0.2	—	—
A4-1	化合物A4	0.2	—	—
A4-2	化合物A4	0.3	—	—
A4-3	化合物A4	0.5	—	—
A4-4	化合物A4	1	—	—
A4-5	化合物A4	1.5	—	—
A5-1	化合物A5	0.2	—	—
A6-1	化合物A6	0.2	—	—
A7-1	化合物A7	0.2	—	—
A8-1	化合物A8	0.2	—	—
A9-1	化合物A9	0.5	—	—
A10-1	化合物A10	0.2	—	—
A11-1	化合物A11	0.2	—	—
A1-11	化合物A1	0.2	F ₂ PO ₂ Li	1
A1-12	化合物A1	0.2	LiFSI	0.5
A1-13	化合物A1	0.2	LiFSI	7.4
A1-14	化合物A1	0.2	FSO ₃ Li	0.5
A1-15	化合物A1	0.2	ESA	1
A1-16	化合物A1	0.2	EMS	0.5
A1-17	化合物A1	0.2	MMDS	0.5
A1-18	化合物A1	0.8	PS	0.5
A1-19	化合物A1	0.8	MMDS	1
A1-20	化合物A1	0.2	F ₂ PO ₂ Li FSO ₃ Li	1
A1-21	化合物A1	0.2	F ₂ PO ₂ Li ESA	1
A1-22	化合物A1	0.2	F ₂ PO ₂ Li EMS	1
A3-11	化合物A3	0.2	F ₂ PO ₂ Li	1
A4-11	化合物A4	0.3	F ₂ PO ₂ Li	0.5
A4-12	化合物A4	0.3	LiBOB	0.5
A4-13	化合物A4	0.3	F ₂ PO ₂ Li FSO ₃ Li	0.5
A21-1	—	—	F ₂ PO ₂ Li	0.5
A21-2	—	—	F ₂ PO ₂ Li	1
A21-3	—	—	F ₂ PO ₂ Li FSO ₃ Li	0.5
A22-1	—	—	LiFSI	0.5
A22-1	—	—	LiFSI	0.5
A24-1	—	—	LiBOB	0.5
A31-1	—	—	—	—

[0515] [非水系电解液二次电池的评价]

[0516] 如下述那样对实施例中制作的非水系电解液二次电池进行评价。

[0517] • 初始充放电

[0518] 在25℃的恒温槽中,将片状的非水系电解液二次电池以0.05C(将1小时率的放电

容量的额定容量以1小时进行放电的电流值设为1C。下同。)恒流充电至3.7V,接着以0.2C恒流-恒压充电至电压4.2V,之后,以0.2C进行恒流放电至2.5V。

[0519] 进一步地,以0.2C恒流-恒压充电至4.1V后,通过在60℃下保管24小时使非水系电解液二次电池稳定。之后在25℃下恒流放电至2.5V,接着以0.2C实施恒流-恒压充电直至电压4.2V。之后,以0.2C进行恒流放电至2.5V,将此时的放电容量作为初始容量(A)。

[0520] 之后,在25℃下以0.2C实施恒流-恒压充电直至电压3.7V。将其在-20℃下分别以0.05C、0.1C、0.25C、0.5C、0.75C、1C进行放电,测定其10秒时的电压。通过该电流-电压直线求出内阻,作为初始电阻(R1)。

[0521] 接着,以0.2C实施恒流-恒压充电直至电压4.2V,结束初始充放电。

[0522] • 膨胀、自放电及内阻增加的评价

[0523] 将上述初始充放电后的非水系电解液二次电池在60℃、14天的条件下进行放置。此时,在放置前后将非水系电解液二次电池在常温状态下浸渍在乙醇浴中,测定体积,将放置过程中的体积变化作为电池的“膨胀”,将由添加剂带来的膨胀减少量的比例作为“膨胀抑制率”(例如,实施例1的膨胀抑制率(%)) = { (比较例1的膨胀 - 实施例1的膨胀) / 比较例1的膨胀 } × 100)。

[0524] 将在25℃的恒温槽中以0.2C对该非水系电解液二次电池进行恒流放电直至2.5V时的放电容量作为放置后容量(B),将初始容量(A)与放置后容量(B)的差的比例((A-B)/A × 100)作为“自放电率”。

[0525] 之后,在25℃下以0.2C实施恒流-恒压充电直至电压3.7V。将其在-20℃下分别以0.05C、0.1C、0.25C、0.5C、0.75C、1C进行放电,测定其10秒时的电压。通过该电流-电压直线求出内阻,作为放置后电阻(R2),将R1与R2的变化率[(R2-R1)/R1 × 100-100]作为“内阻增加率”。另外,将由添加剂带来的内阻增加率的减少量的比例作为“内阻增加抑制率”(例如,实施例1的内阻增加抑制率(%)) = { (比较例1的内阻增加率 - 实施例1的内阻增加率) / 比较例1的内阻增加率 } × 100)。

[0526] 需要说明的是,可以说膨胀、自放电率、内阻增加率越小越好,膨胀抑制率、内阻增加抑制率的值越大越好。

[0527] • 连续充电容量损失率的评价

[0528] 将上述初始充放电的条件由4.2V变为4.3V进行初始充放电,将初始充放电后的该非水系电解液二次电池在60℃的条件下恒压充电7天直至4.3V。将恒压充电期间流过的电量作为连续充电容量损失(C),将与初始容量(A)之间的比例(C/A)作为“连续充电容量损失率”。另外,将由添加剂带来的连续充电容量损失率的减少量的比例作为“连续充电容量损失抑制率”(例如,实施例1的连续充电容量损失抑制率(%)) = { (比较例1的连续充电容量损失率 - 实施例1的连续充电容量损失率) / 比较例1的连续充电容量损失率 } × 100)。

[0529] 需要说明的是,可以说连续充电容量损失率越小越好,连续充电容量损失抑制率的值越大越好。

[0530] 表A2中给出了正极1相同并使用了各种组成的电解液的实施例A2-1~A2-15和比较例A2-1~A2-3的内阻增加率及膨胀。

[0531] 表A3中给出了电解液组成相同并使用了正极1~4的实施例A3-1~A3-2和比较例A3-1~A3-2的内阻抑制率。

[0532] 表A4中给出了电解液组成相同并使用了正极1、3及4的实施例A4-1和比较例A4-1~A4-2的膨胀抑制率。

[0533] 表A5中给出了正极1相同并使用了各种组成的电解液的实施例A5-1~A5-3和比较例A5-1的膨胀。

[0534] 由表A2可知,与不含化合物A1~A7时(比较例A2-1)相比,包含特定组成的正极活性物质的非水系电解液二次电池的非水系电解液中含有化合物A1~A7(实施例A2-1~A2-8)时,内阻增加率及膨胀得到抑制。而含有现有技术(专利文献2)中使用的化合物A11的电解液(比较例A2-2)存在内阻增加及膨胀大的倾向。

[0535] 含有二氟磷酸锂(F_2PO_2Li)、1,2-亚乙基硫酸酯(ESA)或甲烷二磺酸亚甲酯(MMDS)时,通过含有化合物A1或A3,能够高水平地抑制内阻增加及膨胀(实施例A2-9~A2-12)。进而,组合使用具有P=O键的氟磷酸盐和氟磺酸锂、甲磺酸乙酯(EMS)或1,2-亚乙基硫酸酯(ESA)时,通过含有化合物A1,能够更高水平地抑制内阻增加(实施例A2-13~A2-15)。

[0536] 另外,由表A3可知,使用了包含特定组成的正极活性物质的正极1及2的非水系电解液二次电池(实施例A3-1以及A3-2)中表现出了化合物A4的内阻增加抑制效果。另一方面,使用了包含不具有特定组成的正极活性物质的正极3及4的非水系电解液二次电池(比较例A3-3以及A3-4)中,由化合物A4带来的内阻增加抑制效果小且差。

[0537] 另外,由表A4可知,使用了包含具有特定组成的正极活性物质的正极1的非水系电解液二次电池(实施例A4-1)中表现出了化合物A4的膨胀抑制效果。而使用了包含不具有特定组成的正极活性物质的正极3及4的非水系电解液二次电池(比较例A4-2以及A4-3)中未观察到由化合物A4带来的膨胀抑制效果。

[0538] 另外,由表A5可知,不论非水系电解液中含有的 SO_n 甜菜碱化合物的结构,使用了包含具有特定组成的正极活性物质的正极1的非水系电解液二次电池(实施例A5-1~A5-3)中都表现出了膨胀抑制效果。

[0539] 表2

[0540] 表A2

[0541]

	正极	电解液组成	内阻增加率 (%)	膨胀 (相对值)
实施例A2-1	正极1	A1-1	27	46
实施例A2-2	正极1	A1-3	31	32
实施例A2-3	正极1	A2-1	25	59
实施例A2-4	正极1	A3-1	26	47
实施例A2-5	正极1	A4-1	18	75
实施例A2-6	正极1	A5-1	18	60
实施例A2-7	正极1	A6-1	16	89
实施例A2-8	正极1	A7-1	14	83
实施例A2-9	正极1	A1-11	19	28
实施例A2-10	正极1	A3-11	18	27
实施例A2-11	正极1	A1-15	12	20
实施例A2-12	正极1	A1-19	4	28
实施例A2-13	正极1	A1-20	-3	25
实施例A2-14	正极1	A1-21	1	10
实施例A2-15	正极1	A1-22	-8	27
比较例A2-1	正极1	A31-1	37	100
比较例A2-2	正极1	A11-1	33	97
比较例A2-3	正极1	A21-2	26	28

[0542] 表3

[0543] 表A3

[0544]

	正极	电解液组成	内阻增加 抑制率
实施例A3-1	正极1	A4-1	51
实施例A3-2	正极2	A4-1	27
比较例A3-1	正极3	A4-1	-27
比较例A3-2	正极4	A4-1	3

[0545] 表4

[0546] 表A4

[0547]

	正极	电解液组成	膨胀抑制率
实施例A4-1	正极1	A4-1	25
比较例A4-1	正极3	A4-1	-17
比较例A4-2	正极4	A4-1	-360

[0548] 表5

[0549] 表A5

[0550]

	正极	电解液组成	膨胀 (相对值)
实施例A5-1	正极1	A1-2	76
实施例A5-2	正极1	A4-3	80
实施例A5-3	正极1	A9-1	93
比较例A5-1	正极1	A31-1	100

[0551] 表A6中给出了实施例A6-1~A6-4及比较例A6-1~A6-8的自放电率(将比较例A6-1设为100的相对值)。由表A6可知,与不含化合物A1~A4时以及使用包含不具有特定组成的正极活性物质的非水系电解液二次电池时相比,包含特定组成的正极活性物质的非水系电解液二次电池的非水系电解液中含有化合物A1~A4(实施例A6-1~A6-4)时,改善了自放电率。另一方面,含有现有技术(专利文献2)中使用的化合物A10或化合物A11的电解液(比较例A6-2及A6-3)与不包含这些物质时(比较例A6-1)相比自放电率变大变差。另外,对于包含不具有特定组成的正极活性物质的非水系电解液二次电池,即使非水系电解液中含有化合物A4也未观察到自放电率的改善(比较例A6-5~A6-8)。

[0552] 表6

[0553] 表A6

[0554]

	正极	电解液组成	自放电率 (相对值)
实施例A6-1	正极1	A1-1	93
实施例A6-2	正极1	A2-1	86
实施例A6-3	正极1	A3-1	89
实施例A6-4	正极1	A4-1	94
比较例A6-1	正极1	A31-1	100
比较例A6-2	正极1	A10-1	103
比较例A6-3	正极1	A11-1	111
比较例A6-4	正极2	A31-1	122
比较例A6-5	正极3	A4-1	208
比较例A6-6	正极3	A31-1	207
比较例A6-7	正极4	A4-1	205
比较例A6-8	正极4	A31-1	204

[0555] 表A7中给出了实施例A7-1~A7-5及比较例A7-1~A7-8的连续充电容量损失率。

[0556] 表A8中给出了使用了正极1、3及4的实施例A8-1~A8-2及比较例A8-1~A8-3的连续充电容量损失率。

[0557] 表A9中给出了使用了正极1、3及4的实施例A9-1及比较例A9-1~A9-2的连续充电容量损失抑制率。

[0558] 由表A7及表A8可知,与不含化合物A1及A4时(比较例A7-1)相比,包含特定组成的

正极活性物质的非水系电解液二次电池的非水系电解液中含有化合物A1及A4时(实施例A7-1及A7-2),连续充电容量损失率得到改善。另一方面,与含有化合物A1及A4时(实施例A8-1以及A8-2)相比,含有现有技术(专利文献2)中使用的化合物A10或化合物A11的电解液(比较例A8-2及A8-3)的连续充电容量损失率变大变差。

[0559] 与以主盐量组合使用现有技术(专利文献1)中使用的添加剂时相比,以副盐量组合使用添加剂时,连续充电容量损失率得到改善。

[0560] 关于LiFSI,不论正极的种类,单独含有时都存在连续充电容量损失率增大的倾向(比较例A7-2及比较例A7-7)。使用正极3的情况下,即使LiFSI中进一步含有化合物A1,与分别单独含有时相比,连续充电容量损失率也增大(比较例A7-8)。

[0561] 但是,使用正极1的情况下,在LiFSI中进一步含有化合物A1时,可知与单独含有LiFSI时相比连续充电容量损失率减小(实施例A7-4)。即确认到了组合使用正极1和副盐量的LiFSI及化合物A1的协同效果。

[0562] 另外,使用正极1,并且在LiBOB或FSO₃Li基础上进一步含有化合物A1时,与仅含有化合物A1时相比,抑制连续充电容量损失率的效果进一步增大(实施例A7-2以及A7-3),即确认到了组合使用正极1与副盐量的LiBOB或FSO₃Li以及化合物A1的协同效果。

[0563] 由表A9可知,使用了包含具有特定组成的正极活性物质的正极1的非水系电解液二次电池(实施例A9-1)中表现出了化合物A4的连续充电容量损失抑制效果。另一方面,使用了包含不具有特定组成的正极活性物质的正极3及4的非水系电解液二次电池(比较例A9-1以及A9-2)中未观察到由化合物A4带来的连续充电容量损失抑制效果。

[0564] 表7

[0565] 表A7

[0566]

	正极	电解液组成	连续充电容量 损失率(相对值)
实施例A7-1	正极1	A1-1	85
实施例A7-2	正极1	A8-1	81
实施例A7-3	正极1	A1-12	92
实施例A7-4	正极1	A1-14	57
实施例A7-5	正极1	A1-16	84
比较例A7-1	正极1	A31-1	100
比较例A7-2	正极1	A22-1	99
比较例A7-3	正极1	A1-13	99
比较例A7-4	正极3	A31-1	100
比较例A7-5	正极3	A1-1	104
比较例A7-6	正极3	A4-1	98
比较例A7-7	正极3	A22-1	101
比较例A7-8	正极3	A1-12	207

[0567] 表8

[0568] 表A8

[0569]

	正极	电解液组成	连续充电容量损失率
实施例A8-1	正极1	A1-1	9.3
实施例A8-2	正极1	A4-1	7.6
比较例A8-1	正极1	A31-1	9.7
比较例A8-2	正极1	A10-1	10.2
比较例A8-3	正极1	A11-1	9.7

[0570] 表9

[0571] 表A9

[0572]

	正极	电解液组成	连续充电容量损失抑制率
实施例A9-1	正极1	A4-1	21
比较例A9-1	正极3	A4-1	2
比较例A9-2	正极4	A4-1	-3

[0573] [实验A2]

[0574] [非水系电解液二次电池的评价]

[0575] • 初始充放电、以及自放电和内阻增加的评价

[0576] 将与实验A同样进行了初始充放电的非水系电解液二次电池在85℃, 24小时的条件下进行放置,除此以外,与实验A相同的定义设定“自放电率”及“内阻增加率”。

[0577] 需要说明的是,可以说自放电率、内阻增加率越小越好。

[0578] 表A10中给出了实施例A10-1~A10-4及比较例A10-1~A10-2的自放电率(将比较例A10-1设为100的相对值)。

[0579] 由表A10可知,与不含化合物A4时(比较例A10-1)相比,包含特定组成的正极活性物质的非水系电解液二次电池的非水系电解液中含有规定量的化合物A4时(实施例10-1~A10-3),自放电率变小,得到改善。与不含化合物A4时(比较例A10-2)相比,包含在实施例A10-1的电解液中进一步含有二(草酸)硼酸锂而得到的非水系电解液的非水系二次电池(实施例A10-4)中,更高水平地抑制了自放电。

[0580] 表10

[0581] 表A10

[0582]

	正极	电解液组成	自放电率(相对值)
实施例A10-1	正极1	A4-2	80
实施例A10-2	正极1	A4-4	72
实施例A10-3	正极1	A4-5	73
实施例A10-4	正极1	A4-12	70
比较例A10-1	正极1	A31-1	100
比较例A10-2	正极1	A24-1	90

[0583] 表A11中给出了实施例A11-1~A11-4及比较例A11-1~A11-3的内阻增加率。

[0584] 由表A11可知,与不含化合物A4时(比较例A11-1)相比,本发明涉及的包含特定组成的正极活性物质的非水系电解液二次电池的非水系电解液中含有规定量的本发明涉及的化合物A4时(实施例A11-1~A11-2),内阻增加率变小,得到改善。包含在实施例A11-1的电解液中进一步含有二氟磷酸锂、氟磺酸锂而得到的非水系电解液的非水系二次电池(实施例A11-3以及A11-4)中,更高水平地抑制了内阻增加。

[0585] 表11

[0586] 表A11

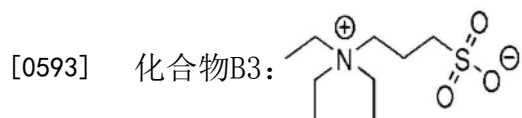
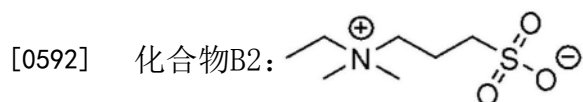
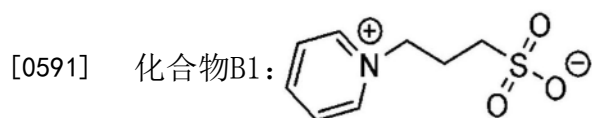
[0587]

	正极	电解液组成	内阻增加率 (%)
实施例A11-1	正极1	A4-2	26
实施例A11-2	正极1	A4-4	22
实施例A11-3	正极1	A4-11	17
实施例A11-4	正极1	A4-13	10
比较例A11-1	正极1	A31-1	32
比较例A11-2	正极1	A21-1	25
比较例A11-3	正极1	A21-3	14

[0588] [实验B]

[0589] 接下来,通过实施例对本发明的具体方案进行更详细的说明,本发明不受这些例子的限定。

[0590] 本实施例中使用的化合物B1~B3及并用添加剂如下。



[0594] (以下称为并用添加剂)

[0595] 二氟磷酸锂 ($\text{F}_2\text{PO}_2\text{Li}$)

[0596] 氟磺酸锂 (FSO_3Li)

[0597] 二草酸硼酸锂 (LiBOB)

[0598] 二氟二(草酸)磷酸锂 (LiF_2OP)

[0599] 双(氟磺酰)亚胺锂 (LiFSI)

[0600] 碳酸亚乙烯酯 (VC)

[0601] 氟碳酸亚乙酯 (FEC)

[0602] 四氟硼酸锂 (LiBF_4)

- [0603] 1,3-二噁烷(13D0)
- [0604] 膦酰基乙酸三乙酯(EDPA)
- [0605] (实施例B1~B3,比较例B1~B3)
- [0606] [非水系电解液二次电池的制作]
- [0607] <非水系电解液的制备>
- [0608] 以在干燥氩气氛下,在碳酸亚乙酯与碳酸甲乙酯与碳酸二甲酯的混合物(容量比3:4:3)中溶解1.2mol/L(以非水系电解液中的浓度计)的经充分干燥的 LiPF_6 而得到的非水系电解液作为基准,进一步以表B1所述组合溶解添加剂,由此制备非水系电解液。
- [0609] 使用该非水系电解液采用下述方法制作非水系电解液二次电池并进行评价。
- [0610] <正极的制作>
- [0611] 将作为正极活性物质的 $\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.61}\text{Mn}_{0.19}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$ (Ni/M摩尔比=0.61)94质量份、作为导电材料的乙炔黑3质量份、作为粘结剂的聚偏氟乙烯(PVdF)3质量份在N-甲基-2-吡咯烷酮中进行混合并浆料化,将其均匀涂布在厚度15 μm 的铝箔上,干燥后,进行辊压形成正极(以下,将该正极记作正极1。)。需要说明的是,正极的极板密度为3.3g/cm³。
- [0612] <负极的制作>
- [0613] 在石墨粉末49质量份中加入作为增稠剂的羧甲基纤维素钠的水性分散体(羧甲基纤维素钠的浓度1质量%)50质量份、作为粘合剂的苯乙烯-丁二烯橡胶的水性分散体(苯乙烯-丁二烯橡胶的浓度50质量%)1质量份,用分散机进行混合而浆料化。将所得浆料均匀地涂布在厚度10 μm 的铜箔上并进行干燥,进行辊压形成负极。
- [0614] <非水系电解液二次电池的制造>
- [0615] 以负极、分隔件、正极的顺序层叠上述正极、负极及聚烯烃制分隔件。用铝层压膜包裹由此得到的电池元件,注入前述的非水系电解液后,进行真空密封,制作片状的非水系电解液二次电池。电解液采用各表中记载的组成。
- [0616] [非水系电解液二次电池的评价]
- [0617] 如下述那样对实施例中制作的非水系电解液二次电池进行评价。
- [0618] • 初始充放电
- [0619] 在25℃的恒温槽中,将片状的非水系电解液二次电池以0.05C(将1小时率的放电容量的额定容量以1小时进行放电的电流值设为1C。下同。)恒流充电至3.7V,接着以0.2C恒流-恒压充电至电压4.2V,之后,以0.2C进行恒流放电至2.5V。
- [0620] 进一步地,以0.2C恒流-恒压充电至4.1V后,通过在60℃下保管24小时使非水系电解液二次电池稳定。之后在25℃下恒流放电至2.5V,接着以0.2C实施恒流-恒压充电直至电压4.2V。之后,以0.2C进行恒流放电至2.5V,将此时的放电容量作为初始容量(A)。
- [0621] 之后,在25℃下以0.2C实施恒流-恒压充电直至电压3.7V。将其在-20℃下分别以0.05C、0.1C、0.25C、0.5C、0.75C、1C进行放电,测定其10秒时的电压。通过该电流-电压直线求出内阻(R_{1A})。将以非水系电解液中不含添加剂的非水系电解液二次电池(比较例1)的内阻(R_{1B})为基准的相对值($R_{1A}/R_{1B} \times 100$)作为初始低温放电特性(R_1')。
- [0622] 接着,以0.2C实施恒流-恒压充电直至电压4.2V,结束初始充放电。
- [0623] • 自放电、容量维持率及低温放电特性维持率的评价
- [0624] 将上述初始充放电后的非水系电解液二次电池在85℃,24小时的条件下进行放

置。将在25℃的恒温槽中以0.2C对该非水系电解液二次电池进行恒流放电直至2.5V时的放电容量作为放置后容量(B)，将初始容量(A)与放置后容量(B)的差的比例 $((A-B)/A \times 100)$ 作为“自放电率”。将接着以0.2C实施恒流-恒压充电直至电压4.2V后以0.2C进行恒流放电直至2.5V时的放电容量作为放置后恢复容量(C)。将初始容量(A)与放置后恢复容量(C)的比例 $(C/A \times 100)$ 作为“容量维持率”。

[0625] 之后,在25℃下以0.2C实施恒流-恒压充电直至电压3.7V。将其在-20℃下分别以0.05C、0.1C、0.25C、0.5C、0.75C、1C进行放电,测定其10秒时的电压。通过该电流-电压直线求出内阻(R_{2A})。将以非水系电解液中不含添加剂的非水系电解液二次电池(比较例1)的内阻(R_{2B})为基准的相对值 $(R_{2A}/R_{2B} \times 100)$ 作为初始低温放电特性(R_2')。将内阻的值作为放置后低温放电特性(R_2),将 R_1 与 R_2 的变化率 $[R_2/R_1 \times 100]$ 作为“低温放电特性维持率”。

[0626] 需要说明的是,可以说自放电率、低温放电特性维持率越小越好,容量维持率的值越大越好。

[0627] 表B1中给出了低温放电特性维持率(将比较例B1-1设为100的相对值)。由表B1可知,本发明涉及的特定的两性离子化合物(化合物B1或B2)的质量为特定的盐添加剂的总量的质量以下时,两性离子化合物(化合物B1或B2)降低了低温放电特性维持率,提高了作为电池的性能。另一方面,本发明涉及的特定的两性离子化合物(化合物B1或B2)的质量超过盐添加剂的总量的质量时,未观察到由两性离子化合物(化合物B1或B2)带来的低温放电特性维持率的降低效果。

[0628] 另外,即使添加现有技术(专利文献1、2或5)中使用的碳酸亚乙烯酯、氟碳酸亚乙酯、四氟硼酸锂、乙炔基碳酸亚乙酯、1,3-二噁烷、膦酰基乙酸三乙酯、琥珀酸酐,也未观察到低温放电特性维持率的降低效果。

[0629] 表12

[0630] 表B1

[0631]

	添加剂1 (质量%)	添加剂2 (质量%)	低温放电特性维持率
实施例B1-1	二氟磷酸锂 (0.5)	化合物B1 (0.3)	88
实施例B1-2	二氟磷酸锂 (0.5) 氟磺酸 (0.5)	化合物B1 (0.3)	83
实施例B1-3	二(草酸)硼酸锂 (0.5)	化合物B1 (0.3)	89
实施例B1-4	双(氟磺酰)亚胺锂 (0.5)	化合物B3 (0.3)	95
实施例B1-5	二(草酸)硼酸锂 (0.5)	化合物B3 (0.3)	83
比较例B1-1	—	—	100
比较例B1-2	—	化合物B2 (0.3)	93
比较例B1-3	—	化合物B1 (0.3)	96
比较例B1-4	—	化合物B1 (1)	93
比较例B1-5	—	化合物B1 (1.5)	96
比较例B1-6	二氟磷酸锂 (0.5)	—	95
比较例B1-7	二氟磷酸锂 (0.5)	化合物B1 (1)	98
比较例B1-8	二氟磷酸 (0.5) 氟磺酸锂 (0.5)	化合物B1 (1.5)	100
比较例B1-9	碳酸亚乙烯酯 (0.5)	—	95
比较例B1-10	碳酸亚乙烯酯 (0.5)	化合物B1 (0.3)	97
比较例B1-11	碳酸亚乙烯酯 (0.5)	化合物B1 (1)	95
比较例B1-12	氟碳酸亚乙酯 (0.5)	—	96
比较例B1-13	氟碳酸亚乙酯 (0.5)	化合物B1 (0.3)	97
比较例B1-14	氟碳酸亚乙酯 (0.5)	化合物B1 (1)	93
比较例B1-15	四氟硼酸锂 (0.5)	—	100
比较例B1-16	四氟硼酸锂 (0.5)	化合物B1 (0.3)	103
比较例B1-17	四氟硼酸锂 (0.5)	化合物B1 (1)	101
比较例B1-18	双(氟磺酰)亚胺锂 (7.4)	化合物B2 (0.3)	99
比较例B1-19	1,3-二噁烷 (0.5)	化合物B2 (0.3)	97
比较例B1-20	膦酰基乙酸三乙酯 (0.5)	化合物B2 (0.3)	100

[0632] 表B2中给出了自放电率(将比较例B2-1设为100的相对值)。由表B2可知,本发明涉及的特定的两性离子化合物(化合物B1或B2)的质量为锂盐添加剂的总量的质量以下时,两性离子化合物(化合物B1或B2)降低了自放电率,提高了作为电池的性能。另一方面,本发明涉及的特定的两性离子化合物(化合物B1或B2)的质量超过盐添加剂的总量的质量时,未观察到由两性离子化合物(化合物B1或B2)带来的自放电率的降低效果。

[0633] 另外,即使添加现有技术(专利文献2或5)中使用的碳酸亚乙烯酯、氟碳酸亚乙酯、四氟硼酸锂,也未观察到自放电率的降低效果。

[0634] 表13

[0635] 表B2

[0636]

	添加剂1 (质量%)	添加剂2 (质量%)	自放电率 (相对值)
实施例B2-1	二(草酸)硼酸锂(0.5)	化合物B1 (0.3)	68
实施例B2-2	氟磺酸锂 (0.5)	化合物B2 (0.3)	74
比较例B2-1	—	—	100
比较例B2-2	—	化合物B1 (0.3)	84
比较例B2-3	—	化合物B2 (0.3)	79
比较例B2-4	氟磺酸锂 (0.5)	—	97
比较例B2-5	氟磺酸锂 (0.5)	化合物B2 (1)	105
比较例B2-6	二(草酸)硼酸锂(0.5)	—	89
比较例B2-7	二(草酸)硼酸锂(0.5)	化合物B1 (1)	89
比较例B2-8	氟碳酸亚乙酯 (0.5)	—	84
比较例B2-9	氟碳酸亚乙酯 (0.5)	化合物B1 (0.3)	105
比较例B2-10	四氟硼酸锂 (0.5)	—	116
比较例B2-11	四氟硼酸锂 (0.5)	化合物B1 (0.3)	139
比较例B2-12	四氟硼酸锂 (0.5)	化合物B1 (1)	118

[0637] 表B3中给出了容量维持率(将比较例B3-1设为100的相对值)。由表B3可知,本实施方式涉及的特定的两性离子化合物(化合物B1)的质量为盐添加剂的总量的质量以下时,两性离子化合物(化合物B1)提高了容量维持率,提高了作为电池的寿命。另一方面,本发明涉及的特定的两性离子化合物(化合物B1)的质量超过盐添加剂的总量的质量时,未观察到由两性离子化合物(化合物B1)带来的容量维持率的改善。

[0638] 另外,即使添加现有技术(专利文献2或5)中使用的氟碳酸亚乙酯、四氟硼酸锂,也未观察到容量维持率的提高效果。

[0639] 表14

[0640] 表B3

[0641]

	添加剂1	添加剂2	容量维持率
实施例B3-1	二(草酸)硼酸锂(0.5)	化合物B1(0.3)	100.8
实施例B3-2	二氟二(草酸)磷酸锂(0.5)	化合物B1(0.3)	100.4
比较例B3-1	—	—	100.0
比较例B3-2	—	化合物B1(0.3)	100.3
比较例B3-3	—	化合物B1(1)	100.1
比较例B3-4	二(草酸)硼酸锂(0.5)	—	100.3
比较例B3-5	二(草酸)硼酸锂(0.5)	化合物B1(1)	99.9
比较例B3-6	—	—	100.1
比较例B3-7	二氟二(草酸)磷酸锂(0.5)	化合物B1(1)	99.9
比较例B3-8	氟碳酸亚乙酯(0.5)	—	100.3
比较例B3-9	氟碳酸亚乙酯(0.5)	化合物B1(0.3)	99.7
比较例B3-10	氟碳酸亚乙酯(0.5)	化合物B1(1)	100.1
比较例B3-11	四氟硼酸锂(0.5)	—	99.2

比较例B3-12	四氟硼酸锂 (0.5)	化合物B1 (0.3)	98.6
比较例B3-13	四氟硼酸锂 (0.5)	化合物B1 (1)	98.8