



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118302884 A

(43) 申请公布日 2024. 07. 05

(21) 申请号 202280077337.5

(22) 申请日 2022.08.25

(30) 优先权数据

2021-189319 2021.11.22 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.05.21

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/031990 2022.08.25

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/089894 JA 2023.05.25

(71) 申请人 松下知识产权经营株式会社

地址 日本

(72) 发明人 西谷仁志

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021

专利代理师 张毅群

(51) Int.Cl.

H01M 6/16 (2006.01)

H01G 11/06 (2006.01)

H01G 11/64 (2006.01)

H01M 4/06 (2006.01)

H01M 4/131 (2006.01)

H01M 4/133 (2006.01)

H01M 4/134 (2006.01)

H01M 10/052 (2006.01)

H01M 10/0567 (2006.01)

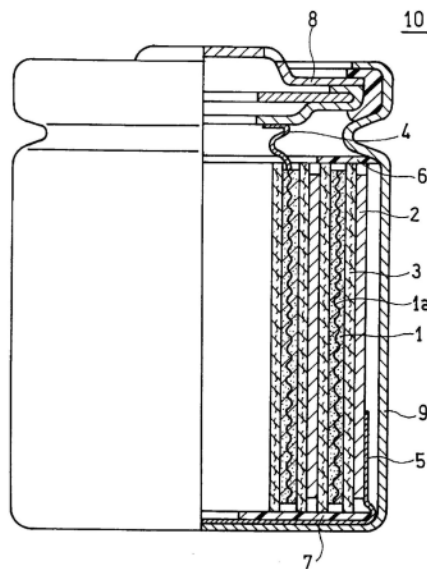
权利要求书2页 说明书17页 附图1页

(54) 发明名称

蓄电器件用非水电解液和蓄电器件

(57) 摘要

非水电解液包含溶质、非水溶剂、异氰酸酯成分和酚成分。非水电解液用于蓄电器件。



1. 一种非水电解液,其用于蓄电器件,所述非水电解液包含:  
溶质;  
非水溶剂;  
异氰酸酯成分;以及  
酚成分。
2. 根据权利要求1所述的非水电解液,其中,所述酚成分相对于所述异氰酸酯成分的质量比即酚成分/异氰酸酯成分为 $2 \times 10^{-3}$ 以下。
3. 根据权利要求1或2所述的非水电解液,其中,所述酚成分的浓度以质量为基准计为10ppm以下。
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的非水电解液,其中,所述异氰酸酯成分的浓度为10质量%以下。
5. 根据权利要求1~4中任一项所述的非水电解液,其中,所述异氰酸酯成分包含具有2个以上异氰酸酯基的异氰酸酯化合物。
6. 根据权利要求1~5中任一项所述的非水电解液,其中,所述异氰酸酯成分包含含有环结构的异氰酸酯化合物。
7. 根据权利要求1~6中任一项所述的非水电解液,其中,所述酚成分包含酚化合物,所述酚化合物具有芳香环、与所述芳香环直接键合的至少1个酚羟基、以及与所述芳香环直接键合的选自烷基和烷氧基中的至少1个。
8. 根据权利要求7所述的非水电解液,其中,所述酚化合物至少具有烷基作为所述烷基。
9. 根据权利要求1~8中任一项所述的非水电解液,其中,所述溶质包含锂盐。
10. 根据权利要求1~9中任一项所述的非水电解液,其中,所述蓄电器件是包含一对电极的锂一次电池,  
所述一对电极中的一个电极包含金属锂和锂合金中的至少一者,  
另一个电极包含含有二氧化锰的正极合剂。
11. 一种蓄电器件,其包含一对电极和非水电解液,  
所述非水电解液包含:  
溶质;  
非水溶剂;  
异氰酸酯成分;以及  
酚成分。
12. 根据权利要求11所述的蓄电器件,其中,所述一对电极中的一个电极能够电化学地溶解或释放锂离子,另一个电极能够电化学地析出或吸储锂离子,  
所述非水电解液包含锂盐。
13. 根据权利要求12所述的蓄电器件,其中,所述一个电极包含选自锂元素、硅元素和碳质材料中的至少一种,  
所述另一个电极包含选自锰、镍和钴中的至少一种元素。
14. 根据权利要求12或13所述的蓄电器件,其为锂一次电池,所述一个电极包含金属锂和锂合金中的至少一者,

所述另一个电极包含含有二氧化锰的正极合剂。

15. 根据权利要求11~14中任一项所述的蓄电器件,其中,所述非水电解液中的所述酚成分相对于所述异氰酸酯成分的质量比即酚成分/异氰酸酯成分为 $2 \times 10^{-3}$ 以下。

## 蓄电器件用非水电解液和蓄电器件

### 技术领域

[0001] 本发明涉及蓄电器件用非水电解液和蓄电器件。

### 背景技术

[0002] 锂一次电池、锂离子二次电池、锂二次电池(有时也称为锂金属二次电池等)等蓄电器件在室外使用的机会正在增加。因此,对于蓄电器件,要求即使暴露于高温环境或冰点下等极低温的环境等各种环境下也维持稳定的特性。

[0003] 专利文献1提出了一种锂一次电池用非水系有机电解液,其以二氧化锰为正极活性物质,以锂金属或锂合金为负极活性物质,在包含有机溶剂和支持盐的基础电解液中添加有作为添加剂的属于具有链状结构的二羧酸酯的有机化合物。

[0004] 专利文献2提出了一种非水系电解液,其是在非水系有机溶剂中溶解有锂盐的非水系电解液,该非水系电解液含有相对于该非水系电解液的质量为5~70质量%的链状羧酸酯,还含有具有2个以上异氰酸酯基的化合物。

[0005] 专利文献3提出了一种非水系电解液,其是在非水系有机溶剂中溶解有锂盐的非水系电解液,该非水系电解液含有相对于该非水电解液的质量以总量计为20~80质量%的选自特定的式所示的化合物中的至少1种以上的链状酯,还含有特定的式所示的烷烃磺酸酐,还含有具有不饱和键或氟原子的环状碳酸酯。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2016-46027号公报

[0009] 专利文献2:日本特开2013-175369号公报

[0010] 专利文献3:日本特开2013-211224号公报

### 发明内容

[0011] 发明要解决的课题

[0012] 在蓄电器件中,有时在低温环境下输出电压降低。如果蓄电器件的输出电压降低,则存在搭载有蓄电器件的设备无法适当地工作的情况。

[0013] 用于解决课题的手段

[0014] 本发明的第1方面涉及一种非水电解液,其用于蓄电器件,所述非水电解液包含:

[0015] 溶质;

[0016] 非水溶剂;

[0017] 异氰酸酯成分;以及

[0018] 酚成分。

[0019] 本发明的第2方面涉及一种蓄电器件,其包含一对电极和非水电解液,

[0020] 上述非水电解液包含:

[0021] 溶质;

- [0022] 非水溶剂；
- [0023] 异氰酸酯成分；以及
- [0024] 酚成分。
- [0025] 发明效果
- [0026] 能够提供在低温环境下能够确保高输出电压的蓄电器件用非水电解液和蓄电器件。

#### 附图说明

- [0027] 图1是将一部分表现为截面的本发明的一个实施方式的蓄电器件的主视图。

#### 具体实施方式

[0028] 在所附的技术方案中记述了本发明的新的特征,但关于本发明的构成和内容这两者,与本发明的其他目的和特征一起,通过对照附图的以下的详细的说明能够更好地理解。

[0029] 蓄电器件的输出功率受到电极与非水电解液的界面处的电池反应的进行的较大影响。特别是在低温环境下,非水电解液中的离子的扩散性降低,电极与非水电解液的界面处的电池反应变得难以进行。因此,在低温环境下,蓄电器件的输出特性降低,输出电压的降低容易变得显著。在输出电压的降低较大的情况下,有时无法确保足以使搭载蓄电器件的设备工作的电压。作为蓄电器件,例如可举出利用非水电解液的电池和电容器。作为蓄电器件,例如可举出利用锂离子作为成为电荷的载体的离子(也称为载体离子)的非水电解液电池或电容器。作为这样的蓄电器件,可举出锂一次电池、锂离子二次电池、锂二次电池、锂离子电容器等。

[0030] 近年来,包括DX(数字转换)等在内,ICT(Information and Communication Technology:信息与通信技术)化正在加速。作为在ICT中先行普及的设备,例如可举出智能电表。智能电表是发送与燃气或电的使用量等相关的数据的设备。用于这样的用途的设备要求长期不进行维护地持续工作。例如,锂一次电池为高能量密度且自放电少,因此适合长期使用。

[0031] 用于上述那样的用途的设备大多在室外使用,大多暴露于高温环境和低温环境等各种环境。因此,对于搭载于这样的设备的锂一次电池等蓄电设备,即使在暴露于高温或低温这样的严酷环境的情况下,也要求稳定的输出电压。

[0032] 如果蓄电器件中使用包含异氰酸酯成分的非水电解液,则由于异氰酸酯基的高反应活性而作用于电极表面,形成来自异氰酸酯成分的被膜。由于电极表面由被膜保护,所以认为容易抑制电极与非水溶剂等的副反应,但电阻增加。电阻的增加据认为是由于被膜的成长快,因此即使在电池的组装时或组装后的初始阶段,也可在电极上形成厚度大的被膜。通过这样的被膜,充放电反应受到阻碍,因此在低温环境下输出功率的提高效果有限。

[0033] 鉴于上述情况,(1)本发明的第1方面的非水电解液包含溶质、非水溶剂、异氰酸酯成分和酚成分。这样的非水电解液用于蓄电器件。

[0034] 本发明还包含(2)包含一对电极和非水电解液的蓄电器件。在蓄电器件中,非水电解液包含溶质、非水溶剂、异氰酸酯成分和酚成分。

[0035] 在本发明中,通过将异氰酸酯成分与酚成分组合而用于非水电解液,从而利用异

氰酸酯成分与酚成分的反应,能够抑制在电极表面的急剧的被膜形成。据推测通过在电极表面适度地形成来自异氰酸酯成分和酚成分这两者的膜质优异的被膜,能够确保保护电极表面的效果,并且能够将被膜的电阻抑制得较低,能够确保高离子传导性。通过在电极上形成膜质优异的被膜,例如,即使在-20°C以下的低温环境下(例如,-30°C),也能够确保蓄电器件的高输出电压。酚羟基相当于叔醇,与伯醇或仲醇相比,由于芳香环的空间位阻,对异氰酸酯基的反应性较低。因此,酚成分与异氰酸酯成分的反应比较平稳地进行。因此,据认为通过使用酚成分,能够在一定程度上确保电极上的异氰酸酯基的反应性的同时形成膜质优异的保护被膜。

[0036] 需要说明的是,与使用不含异氰酸酯成分和酚成分的任一者的非水电解液(电解液B1)的情况相比,在使用包含异氰酸酯成分而不含酚成分的非水电解液(电解液B2)的情况下,低温环境下的输出电压提高,但其效果极小。另一方面,据认为酚成分在电极上的被膜形成能力较低,在使用包含酚成分而不含异氰酸酯成分的非水电解液(电解液B3)的情况下,与使用电解液B1的情况相比,低温环境下的输出电压较低。换言之,可以说酚成分本身没有提高低温环境下的输出电压的效果。由此可预测,即使将异氰酸酯成分与酚成分组合,也几乎得不到提高低温环境下的输出电压的效果。然而,实际上如果将异氰酸酯成分与酚成分组合,则低温环境下的输出电压大幅提高。据认为这是由于,通过异氰酸酯成分与酚成分的适度的相互作用,在电极表面形成来自两成分的膜质优异的保护被膜,输出电压协同地提高。

[0037] 通常,如果蓄电器件暴露于高温环境,则非水电解液与电极的反应变得显著,因此被膜容易在电极上生长,被膜的电阻容易变大。如果在高温环境下在电极上形成高电阻的被膜后在低温环境下使用蓄电器件,则输出电压的降低变得显著。在本发明的非水电解液中,由于将异氰酸酯成分与酚成分组合,所以能够将蓄电器件暴露于高温环境的情况下(例如,高温保存时)所形成的被膜的电阻抑制得较低,并且容易确保被膜的高离子传导性。因此,能够减轻蓄电器件暴露于高温环境后(例如,高温保存后)在低温环境下使用时的蓄电器件的输出电压的降低。

[0038] (3) 在上述(1)或(2)中,非水电解液中的酚成分相对于异氰酸酯成分的质量比(=酚成分/异氰酸酯成分)可以为 $2 \times 10^{-3}$ 以下。

[0039] (4) 在上述(1)~(3)中的任一个中,非水电解液中的酚成分的浓度以质量为准计可以为10ppm以下。

[0040] (5) 在上述(1)~(4)中的任一个中,非水电解液中的异氰酸酯成分的浓度可以为10质量%以下。

[0041] (6) 在上述(1)~(5)中的任一个中,异氰酸酯成分可以包含具有2个以上异氰酸酯基的异氰酸酯化合物。

[0042] (7) 在上述(1)~(6)中的任一个中,异氰酸酯成分可以包含含有环结构的异氰酸酯化合物。

[0043] (8) 在上述(1)~(7)中的任一个中,酚成分可以包含酚化合物,所述酚化合物具有芳香环、与上述芳香环直接键合的至少1个酚羟基、以及与上述芳香环直接键合的选自烷基和烷氧基中的至少1个。

[0044] (9) 在上述(8)中,酚化合物可以至少具有烷基作为烷基。

[0045] (10) 上述(1)~(9)中的任一个中,溶质可以包含锂盐。

[0046] (11) 上述(1)~(10)中的任一个中,蓄电器件可以是包含一对电极的锂一次电池。一对电极中的一个电极可以包含金属锂和锂合金中的至少一者,另一个电极可以包含含有二氧化锰的正极合剂。

[0047] 以下,包括上述(1)~(11)在内,对本发明的非水电解液和蓄电器件更具体地进行说明。在技术上不矛盾的范围内,也可以将上述(1)~(11)中的至少1个与以下记载的要素中的至少1个进行组合。

[0048] [非水电解液]

[0049] (异氰酸酯成分)

[0050] 作为异氰酸酯成分,可举出具有异氰酸酯基的异氰酸酯化合物。作为异氰酸酯化合物,通常使用溶解于非水溶剂的化合物。

[0051] 异氰酸酯化合物可以是具有1个异氰酸酯基的异氰酸酯化合物(有时称为单异氰酸酯化合物)和具有2个以上异氰酸酯基的异氰酸酯化合物(有时称为多异氰酸酯化合物)中的任一种。多异氰酸酯化合物的异氰酸酯基的一部分与酚成分反应,剩余的异氰酸酯基作用于电极,由此容易在电极表面形成来自异氰酸酯成分和酚成分的保护被膜。因此,异氰酸酯成分优选至少包含多异氰酸酯化合物。也可以将多异氰酸酯化合物与单异氰酸酯化合物组合使用。

[0052] 多异氰酸酯化合物中的异氰酸酯基的数量的上限例如为5以下,可以为4以下或3以下。异氰酸酯成分可以包含选自具有2个异氰酸酯基的二异氰酸酯化合物和具有3个异氰酸酯基的三异氰酸酯化合物(特别是二异氰酸酯化合物)中的至少一种。在本发明中,即使非水电解液中的酚成分为极低浓度,也能够提高低温环境下的输出电压。因此,如果使用二异氰酸酯化合物和三异氰酸酯化合物中的至少一种(特别是二异氰酸酯化合物),则容易取得与酚成分的反应和对电极的作用的平衡,能够更容易地形成膜质优异的保护被膜。例如,二异氰酸酯化合物在异氰酸酯成分中所占的比率例如可以为50质量%以上,也可以为75质量%以上或90质量%以上。二异氰酸酯化合物在异氰酸酯成分中所占的比率为100质量%以下。

[0053] 异氰酸酯化合物可以为链状,也可以包含环结构。链状异氰酸酯化合物可以为直链状,也可以为支链状。环结构可以为烃环,也可以为杂环。环结构可以为芳香环,也可以为非芳香族性环。

[0054] 芳香环例如为6元以上且20元以下,可以为6元以上且10元以下。芳香环也包括联苯、二苯基烷烃、二苯基醚等多个芳香环通过单键或第1连接基团(亚烷基(也包括烷叉基)、醚键(-O-)等)连接而成的结构(也称为双芳烃结构)。另外,包含芳香环的环结构还包括具有芳香环和与该芳香环稠合的非芳香族性环的环结构。非芳香族性环包括脂肪族烃环、非芳香族性杂环等。在环结构中,非芳香族性环可以为桥环。脂肪族烃环也包括相当于双芳烃结构的氢化物的环结构。

[0055] 从相对廉价且容易获得、不易发生副反应的观点出发,可以使用包含芳香族或脂肪族的烃环的异氰酸酯化合物、链状异氰酸酯化合物等。

[0056] 在包含环结构的异氰酸酯化合物中,异氰酸酯基可以直接键合于环上,也可以经由第2连接基团而键合于环上。作为第2连接基团,可举出亚烷基(包括烷叉基)、氧基二亚烷

基、-NH-R-基(R为亚烷基)等。在-NH-R-基中,异氰酸酯基与R键合。

[0057] 第1连接基团和第2连接基团的亚烷基、构成第2连接基团的氧基二亚烷基的各亚烷基、以及R所示的亚烷基的碳原子数分别为例如1~12,可以为1~10或1~6。

[0058] 需要说明的是,本说明书中,杂环是指包含杂原子(例如,选自氮原子、氧原子和硫原子中的至少1个)作为环的构成原子的环。杂环可以为芳香族性和非芳香族性中的任一种。

[0059] 芳香族异氰酸酯化合物通过芳香环的共振结构而引起异氰酸酯基的反应性提高,因此存在被膜的形成速度提高的趋势。因此,异氰酸酯成分优选包含选自链状的异氰酸酯化合物(脂肪族异氰酸酯化合物等)和具有脂肪族环(脂肪族烃环等)的异氰酸酯化合物中的至少一种。

[0060] 包含环结构的异氰酸酯化合物与链状异氰酸酯化合物相比,存在在低温环境下能够得到更高的输出电压的趋势。因此,异氰酸酯成分至少包含含有环结构的异氰酸酯化合物的情况也是优选的。异氰酸酯成分可以包含含有环结构的异氰酸酯化合物和链状异氰酸酯化合物。作为包含环结构的异氰酸酯化合物,如上所述,优选选自具有脂肪族环(脂肪族烃环等)的异氰酸酯化合物中的至少一种。包含环结构(例如,脂肪族烃环等脂肪族环)的异氰酸酯化合物在异氰酸酯成分中所占的比率可以为30质量%以上或50质量%以上,也可以为70质量%以上。包含环结构(例如,脂肪族烃环等脂肪族环)的异氰酸酯化合物在异氰酸酯成分中所占的比率为100质量%以下。

[0061] 异氰酸酯化合物也包括具有取代基的异氰酸酯化合物。异氰酸酯化合物可以在主链上具有取代基,也可以在侧链上具有取代基,还可以在环结构上具有取代基。作为这样的取代基,例如可举出烃基(烷基等饱和烃基等)、烷氧基、烷氧基羰基、氧代基(=O)、卤素原子(氟原子、氯原子等)。烷基和烷氧基各自的碳原子数可以为1~6,也可以为1~4,还可以为1或2。烷氧基羰基的碳原子数可以为2~7,也可以为2~5,还可以为2~4。异氰酸酯化合物可以具有1个取代基,也可以具有2个以上取代基。在异氰酸酯化合物具有2个以上取代基的情况下,至少2个取代基可以相同,也可以全部不同。

[0062] 作为单异氰酸酯化合物,例如可举出链状单异氰酸酯化合物(烷基异氰酸酯、烷氧基羰基异氰酸酯等)、包含脂肪族烃环的单异氰酸酯化合物(环己基异氰酸酯、环己基甲基异氰酸酯等)、包含芳香族烃环的单异氰酸酯化合物(苯基异氰酸酯、氟苯基异氰酸酯、苄基异氰酸酯等)。作为烷基异氰酸酯,可举出烷基的碳原子数为1~10的烷基异氰酸酯(例如,甲基异氰酸酯、乙基异氰酸酯、丙基异氰酸酯、丁基异氰酸酯、戊基异氰酸酯、己基异氰酸酯、庚基异氰酸酯、辛基异氰酸酯)、包含杂环的单异氰酸酯化合物等。作为烷氧基羰基异氰酸酯,可举出烷氧基羰基的碳原子数为2~10(例如,2~6)的烷氧基羰基异氰酸酯(例如,甲氧基羰基异氰酸酯)等。作为二异氰酸酯化合物,可举出链状二异氰酸酯化合物(例如,亚烷基二异氰酸酯、具有烷氧基羰基的亚烷基二异氰酸酯(赖氨酸二异氰酸酯等))、包含脂肪族烃环的二异氰酸酯化合物、包含芳香族烃环的二异氰酸酯化合物等。作为亚烷基二异氰酸酯,可举出亚烷基的碳原子数为2~12(优选为4~10)的亚烷基二异氰酸酯(例如,四亚甲基二异氰酸酯、五亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、七亚甲基二异氰酸酯、八亚甲基二异氰酸酯、2,2,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯、2,4,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯)等。作为包含脂肪族烃环的二异氰酸酯化合物,可举出异佛尔酮二异氰酸酯、双异氰酸根合烷

基环己烷[例如,1,2-双(异氰酸根合甲基)环己烷、1,3-双(异氰酸根合甲基)环己烷、1,4-双(异氰酸根合甲基)环己烷、1,2-双(异氰酸根合乙基)环己烷、1,3-双(异氰酸根合乙基)环己烷、1,4-双(异氰酸根合乙基)环己烷]、二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、双环[2.2.1]庚烷-2,5-二基双(甲基异氰酸酯)、双环[2.2.1]庚烷-2,6-二基双(甲基异氰酸酯)等。作为包含芳香族烃环的二异氰酸酯化合物,可举出二异氰酸根合芳烃[例如,苯二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯(2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯等)、二异氰酸根合萘]、二异氰酸根合烷基芳烃(例如,苯二亚甲基二异氰酸酯)、异氰酸根合双芳烃[例如,双(4-异氰酸根合苯基)甲烷、4,4'-二异氰酸根合-3,3'-二甲基联苯]等。作为三异氰酸酯化合物,可举出链状三异氰酸酯化合物(1,6,11-三异氰酸根合十一烷、赖氨酸三异氰酸酯、三(异氰酸根合己基)缩二脲等)、包含脂肪族烃环的三异氰酸酯化合物、包含非芳香族性的杂环的三异氰酸酯化合物等。作为包含非芳香族性的杂环的三异氰酸酯化合物,例如,可举出具有来自异氰脲酸的骨架的三异氰酸酯化合物(异氰脲酸的氮原子键合有异氰酸根合烷基的化合物等)。需要说明的是,异氰酸根合烷基的烷基相当于第2连接基团的亚烷基。作为这样的化合物的具体例,可举出1,3,5-三(6-异氰酸根合己-1-基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮、1,3,5-三(6-异氰酸根合丁-1-基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮、1,3,5-三(6-异氰酸根合戊-1-基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮、1,3,5-三(6-异氰酸根合丁-1-基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮、1,3,5-三(6-异氰酸根合庚-1-基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮。

[0063] 异氰酸酯成分可以包含一种异氰酸酯化合物,也可以包含两种以上。

[0064] 非水电解液中的异氰酸酯成分的浓度例如为15质量%以下,可以为12质量%以下。从容易确保低温环境下的更高的输出电压的观点出发,异氰酸酯成分的浓度优选为11质量%以下或10质量%以下。在异氰酸酯成分的浓度为这样的范围的情况下,高温保存后也容易确保低温环境下的更高的输出电压。非水电解液中的异氰酸酯成分的浓度可以为0.1质量%以上,也可以为0.2质量%以上。从容易确保低温环境下的更高的输出电压的观点出发,非水电解液中的异氰酸酯成分的浓度优选为0.5质量%以上或1质量%以上,可以为2质量%以上或3质量%以上。这些上限值和下限值可以任意组合。例如,非水电解液中的异氰酸酯成分的浓度可以为0.1质量%以上(或0.2质量%以上)15质量%以下,也可以为0.5质量%以上且11质量%以下(或10质量%以下),还可以为2质量%以上且11质量%以下(或10质量%以下)。这样的异氰酸酯成分的浓度为用于组装蓄电器件的非水电解液中的值(换言之为初始值)。对于从蓄电器件采集的非水电解液所要求的异氰酸酯成分的浓度可以为上述范围。在蓄电器件中,由于异氰酸酯成分在被膜形成中被消耗,所以例如在保存期间中或随着使用,非水电解液中的异氰酸酯成分的浓度发生变化。因此,在对于从蓄电器件采集的非水电解液进行分析的情况下,在非水电解液中,异氰酸酯成分以检测限以上的浓度残留即可。因此,异氰酸酯成分的浓度的上限值为上述范围,下限值可以为检测限以上。

[0065] 异氰酸酯成分的定性分析和定量分析可以使用非水电解液,利用气相色谱质谱法(GC-MS),在下述条件下进行。

[0066] 装置:GC(Agilent公司制7890B)、MS(Agilent公司制5977B)

[0067] 柱:Agilent公司制Agilent J&W HP-1(1 $\mu$ m $\times$ 60m)

[0068] 柱温:以5 $^{\circ}$ C/min.从50 $^{\circ}$ C升温至110 $^{\circ}$ C,在110 $^{\circ}$ C保持12分钟。以5 $^{\circ}$ C/min.从110 $^{\circ}$ C

升温至250°C,在250°C保持7分钟。以10°C/min.从250°C升温至300°C,在300°C保持20分钟。

[0069] 分流比:1/50

[0070] 线速度:25.3cm/sec.

[0071] 注入口温度:270°C

[0072] 接口温度:230°C

[0073] 注入量:0.5 $\mu$ L

[0074] 质量范围:m/z=30~400

[0075] (酚成分)

[0076] 作为酚成分,可举出包含芳香环和与芳香环直接键合的至少1个酚羟基的酚化合物(换言之,芳香族羟基化合物)。作为酚化合物,通常使用溶解于非水溶剂中的化合物。

[0077] 芳香环可以为芳香族性的杂环,优选芳香族烃环。芳香族烃环包括芳烃环、双芳烃环等。作为芳烃环,例如可举出碳原子数6~20的芳烃环(苯环、萘环、蒽环、菲环等)。作为双芳烃环,例如可举出上述芳烃环(尤其是苯环、萘环等)经由单键或第3连接基团键合而成的环结构。第3连接基团例如可选自针对第2连接基团而例示的基团。另外,芳香环还包括芳香环与非芳香族性环(脂环式烃环、杂环等)的稠环。从容易确保与异氰酸酯成分的适度的反应性的观点出发,酚成分优选包含具有苯环作为芳香环的酚化合物。换言之,酚成分优选包含酚或其衍生物(具有取代基的酚等)作为酚化合物。

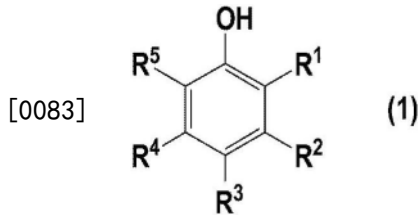
[0078] 酚化合物可以具有1个酚羟基,也可以具有2个以上。酚羟基也取决于芳香环的元数,可以为4以下,也可以为3以下。酚成分可以包含具有1个或2个酚羟基的酚化合物。

[0079] 酚化合物可以具有与芳香环直接键合的取代基。作为这样的取代基,可举出烷基、烷氧基、烷氧基羰基等。作为烷基,优选不具有烯属不饱和键的脂肪族烷基(烷基或环烷基等)、苯基烷基等芳烷基等。烷基和烷氧基各自的碳原子数例如为1~10,可以为1~6或1~5。烷氧基羰基的碳原子数例如为2~12,可以为2~7。环烷基的碳原子数例如为5~10,可以为5~8。作为烷基的具体例,可举出甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、新戊基、仲戊基、3-戊基、叔戊基。作为烷氧基的具体例,可举出甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、叔丁氧基。作为烷氧基羰基的具体例,可举出甲氧基羰基、乙氧基羰基、丙氧基羰基、丁氧基羰基。作为芳烷基,可举出烷基的碳原子数为1~4的苯基烷基(苄基、苯乙基、 $\alpha$ -甲基苄基、 $\alpha,\alpha$ -二甲基苄基等)。酚成分优选包含具有芳香环、与芳香环直接键合的至少1个酚羟基、以及与芳香环直接键合的选自烷基和烷氧基中的至少1个的酚化合物。在酚成分包含这样的酚化合物的情况下,容易得到与异氰酸酯成分的适度的反应性,容易在电极表面形成膜质优异的保护被膜。这样的酚化合物在酚成分中所占的比率例如为50质量%以上,可以为75质量%以上。酚成分所示的上述酚化合物的比率为100质量%以下。上述酚化合物优选至少具有烷基作为烷基。

[0080] 酚化合物例如可以具有受阻烷基、烷基为支链烷基的苯基烷基等受阻基等。作为受阻烷基,例如可举出碳原子数4~10或4~6的受阻烷基(叔丁基、叔戊基等)。作为苯基烷基,可举出烷基为碳原子数2~4的支链烷基的苯基烷基( $\alpha$ -甲基苄基、 $\alpha,\alpha$ -二甲基苄基等)等。酚化合物可以具有受阻基和其他取代基(例如,选自直链状烷基和烷氧基中的至少1个)。

[0081] 优选的酚化合物例如由下述式(1)表示。

[0082] [化学式1]



[0084] (式中,  $R^1 \sim R^5$ 各自独立地为氢原子、羟基或取代基。)

[0085] 式(1)中的取代基相当于上述取代基。 $R^1 \sim R^5$ 中的至少2个可以相同,也可以全部不同。 $R^1 \sim R^5$ 中的至少1个优选为取代基(选自烷基和烷氧基中的取代基等)。其中, $R^1 \sim R^5$ 中的至少1个优选为受阻烷基。 $R^1 \sim R^5$ 的其余的4个中,至少1个可以为选自直链状烷基和烷氧基中的至少1个。直链状烷基的碳原子数可以从对取代基的烷基记载的碳原子数的范围中选择,优选为1~4,可以为1~3。直链状烷基可以为甲基和乙基中的至少1个。烷氧基的碳原子数可以从对取代基的烷氧基记载的碳原子数的范围中选择,优选为1~4,可以为1~3。烷氧基可以为甲氧基和乙氧基中的至少1种。式(1)中,羟基的个数例如为1~4,可以为1~3,也可以为1或2。

[0086] 作为酚化合物的具体例,例如可举出具有1个酚羟基的单酚化合物[例如,二叔丁基羟基甲苯(也称为2,6-二叔丁基-对甲酚)、丁基羟基苯甲醚(2-叔丁基-4-甲氧基苯酚、3-叔丁基-4-甲氧基苯酚、或它们的混合物)、单、二或三( $\alpha$ -甲基苄基)苯酚、芝麻酚等]、具有2个以上酚羟基的酚化合物(双酚化合物、在1个芳香环上具有多个羟基的多酚化合物等)。作为双酚化合物,可举出2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、4,4'-亚丁基双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)等。作为多酚化合物,可举出对苯二酚、间苯二酚、邻苯二酚、邻苯三酚、2,5-二叔丁基对苯二酚、2,5-二叔戊基对苯二酚、没食子酸丙酯等。

[0087] 酚成分可以包含一种酚化合物,也可以包含两种以上。

[0088] 从容易得到与异氰酸酯成分的适度的反应性、容易在电极表面形成膜质优异的保护被膜的观点出发,酚成分优选至少包含单酚化合物。具体而言,这样的单酚化合物是芳香环为苯环的单酚化合物,其中,优选式(1)中 $R^1 \sim R^5$ 分别为氢原子或取代基这样的单酚化合物。单酚化合物在酚成分中所占的比率例如为30质量%以上,可以为50质量%以上,也可以为75质量%以上。单酚化合物在酚成分中所占的比率为100质量%以下。

[0089] 酚成分即使在非水电解液中以极低浓度包含的情况下也会作用于异氰酸酯成分,在电极表面形成膜质优异的保护被膜。非水电解液中的酚成分的浓度以质量为准计例如为200ppm以下,可以为150ppm以下。从容易确保低温环境下的更高的输出电压的观点出发,酚成分的浓度以质量为准计优选为30ppm以下或20ppm以下,更优选为10ppm以下,可以为8ppm以下。在酚成分的浓度为这样的范围的情况下,高温保存后也容易确保低温环境下的更高的输出电压。非水电解液中的酚成分的浓度以质量为准计可以为0.001ppm以上,也可以为0.01ppm以上。这些上限值和下限值可以任意组合。例如,非水电解液中的酚成分的浓度以质量为准计可以为0.001ppm以上且200ppm以下(或150ppm以下)、0.001ppm以上且10ppm以下(或8ppm以下)、或0.01ppm以上且10ppm以下(或8ppm以下)。这样的酚成分的浓度是用于组装蓄电器件的非水电解液中的值(换言之为初始值)。对于从蓄电器件采集的非水电解液所要求的酚成分的浓度可以为上述范围。在蓄电器件中,由于酚成分与异氰酸酯成

分一起在被膜形成中被消耗,因此,例如在保存期间中或随着使用,非水电解液中的酚成分的浓度发生变化。因此,在对从蓄电器件采集的非水电解液进行分析的情况下,只要酚成分以检测限以上的浓度残留在非水电解液中即可。因此,酚成分的浓度的上限值为上述范围,下限值可以为检测限以上。

[0090] 酚成分相对于异氰酸酯成分的质量比(=酚成分/异氰酸酯成分)为 $2 \times 10^{-3}$ 以下,可以为 $1.5 \times 10^{-3}$ 以下。从容易确保低温环境下的更高的输出电压的观点出发,酚成分/异氰酸酯成分的质量比优选为 $1 \times 10^{-3}$ 以下,更优选为 $0.7 \times 10^{-3}$ 以下或 $0.5 \times 10^{-3}$ 以下。酚成分/异氰酸酯成分的质量比可以为 $0.3 \times 10^{-3}$ 以下。在该情况下,在高温保存后也容易确保低温环境下的更高的输出电压。酚成分/异氰酸酯成分的质量比例如可以为 $0.001 \times 10^{-3}$ 以上,也可以为 $0.002 \times 10^{-3}$ 以上。这些上限值和下限值可以任意组合。酚成分/异氰酸酯成分的质量比例如可以为 $0.001 \times 10^{-3}$ 以上且 $2 \times 10^{-3}$ 以下(或 $1.5 \times 10^{-3}$ 以下)、 $0.001 \times 10^{-3}$ 以上且 $1 \times 10^{-3}$ 以下(或 $0.5 \times 10^{-3}$ 以下)、或 $0.001 \times 10^{-3}$ 以上且 $0.3 \times 10^{-3}$ 以下。

[0091] 酚成分的定性分析和定量分析可以使用非水电解液,利用GC-MS,在与异氰酸酯成分的分析的情况同样的条件下进行。

[0092] (非水溶剂)

[0093] 作为非水溶剂,可举出醚、酯(羧酸酯等)、碳酸酯等。它们可以为链状化合物,也可以为环状化合物。作为链状醚,可举出二甲醚、1,2-二甲氧基乙烷(DME)等。作为环状醚,可举出1,3-二氧戊环、4-甲基-1,3-二氧戊环、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃等。作为链状羧酸酯,可举出甲酸酯(甲酸乙酯等)、乙酸酯(乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯等)、丙酸酯(丙酸甲酯、丙酸乙酯、氟代丙酸甲酯等)等。作为环状羧酸酯,可举出 $\gamma$ -丁内酯、 $\gamma$ -戊内酯等。作为链状碳酸酯,可举出碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸二甲酯等。作为环状碳酸酯,可举出碳酸亚丙酯(PC)、碳酸亚乙酯(EC)等。非水电解液可以包含一种非水溶剂,也可以组合包含两种以上的非水溶剂。

[0094] 从提高蓄电器件的放电特性的观点出发,非水溶剂优选包含沸点高的环状碳酸酯和在低温下为低粘度的链状醚。环状碳酸酯优选包含选自PC和EC中的至少一种。链状醚例如优选包含DME。

[0095] (溶质)

[0096] 作为溶质,例如可举出在非水电解液中成为电荷的载体的阳离子(载体离子)与作为阳离子的抗衡离子的阴离子的盐。例如,在锂离子成为载体离子的蓄电器件(锂一次电池、锂离子二次电池、锂二次电池、锂离子电容器等)中,使用锂盐作为溶质。非水电解液的溶质可以包含锂盐。

[0097] 作为锂盐,例如可举出 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiR}^a\text{SO}_3$ ( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 等)、 $\text{LiFSO}_3$ 、酰亚胺盐( $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{R}^b)(\text{SO}_2\text{R}^c)$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 等)、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{R}^d)(\text{SO}_2\text{R}^e)(\text{SO}_2\text{R}^f)$ 、 $\text{LiPO}_2\text{F}_2$ 、草酸盐络合物盐。 $\text{R}^a \sim \text{R}^f$ 分别为氟代烷基。氟代烷基的碳原子数例如为1~12,可以为1~6或1~4。 $\text{R}^b$ 与 $\text{R}^c$ 可以相同(例如, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ ),也可以不同(例如, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ )。 $\text{R}^d \sim \text{R}^f$ 中的至少2个可以相同,也可以全部不同。作为草酸盐络合物盐,例如可举出双草酸盐硼酸锂( $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ )、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{O}_4)$ 、 $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 。另外,作为锂盐,可以使用 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiAlF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiTaF}_6$ 、 $\text{LiNbF}_6$ 、 $\text{LiSiF}_6$ 、 $\text{LiCH}_3\text{BF}_3$ 、 $\text{LiCN}$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{LiNO}_3$ 、 $\text{LiNO}_2$ 、低级脂肪族羧酸锂、卤化锂( $\text{LiCl}$ 等)、硼酸盐(双(1,2-苯二油酸酯

(2-)-0,0') 硼酸锂等)。非水电解液可以包含1种锂盐,也可以组合包含2种以上。锂盐例如根据蓄电器件的种类、电极中所含的成分等来选择。

[0098] (其他)

[0099] 非水电解液中所含的溶质(或载体离子)的浓度例如可以为0.1mol/L以上且3.5mol/L以下。溶质的浓度例如根据蓄电器件的种类、容量等来选择。例如,在锂一次电池中,溶质的浓度可以为上述范围,也可以为0.2mol/L以上且2.0mol/L以下。

[0100] 非水电解液可以根据需要包含异氰酸酯成分和酚成分以外的添加剂。作为添加剂,可举出丙烷磺内酯、丙烯磺内酯、硫酸亚乙酯、三(三甲基甲硅烷基)亚磷酸酯、三(三甲基甲硅烷基)磷酸酯、碳酸亚乙烯酯、氟代碳酸亚乙酯、碳酸乙烯亚乙酯、己二腈、丁二腈等。非水电解液中所含的这样的添加剂的合计浓度例如为5mol/L以下。添加剂的合计浓度可以为0.003mol/L以上。需要说明的是,非水电解液即使在不含有烷烃磺酸酐、或浓度小于0.001质量%的情况下也能够确保高输出电压。烷烃磺酸酐例如包括可以具有氟原子的烷烃磺酸酐和可以具有氟原子的烷烃二磺酸酐。

[0101] 根据蓄电器件的种类,非水电解液根据需要可以为凝胶化剂或基质材料与非水电解液复合化而成的无流动性的凝胶电解质等。

[0102] [蓄电器件]

[0103] 蓄电器件包含一对电极和非水电解液。非水电解液使用上述的非水电解液。以下,更具体地说明蓄电器件的构成中的非水电解液以外的构成。

[0104] 一对电极中的一个电极能够电化学地溶解或释放载体离子(锂离子等),另一个电极能够电化学地析出或吸储载体离子(锂离子等)。本说明书中,能够吸储载体离子的情况也包括能够吸附载体离子的情况。在二次电池或电容器中,各电极能够电化学地溶解和析出载体离子,或者能够电化学地释放和吸储(或者能够脱附和吸附)载体离子。各电极可以包含具有这样的功能的活性物质。

[0105] 异氰酸酯成分具有作用于电极中所含的活性物质或导电剂等而形成被膜的趋势。特别是在电极包含选自锂(Li)元素、硅(Si)元素和碳质材料中的至少一种的情况下,非水电解液中所含的异氰酸酯成分作用于电极中的Li元素、Si元素或碳质材料,容易形成来自异氰酸酯成分和酚成分的膜质优异的被膜。另外,在电极包含氧化数为2以上的多价金属(选自锰(Mn)、镍(Ni)和钴(Co)中的至少一种等)的元素的情况下,异氰酸酯基作用于电极中所含的这些元素,容易得到保护效果。因此,使用包含选自Li元素、Si元素和碳质材料中的至少一种的电极的蓄电器件;使用包含选自Mn、Ni和Co中的至少一种元素的电极的蓄电器件;或者,一个电极包含选自Li元素、Si元素和碳质材料中的至少一种、且另一个电极包含选自Mn、Ni和Co中的至少一种元素的蓄电器件中,特别能够显著地得到抑制使用上述非水电解液时的低温环境下的输出电压的降低的效果。作为碳质材料,例如可举出石墨质材料、炭黑、活性炭。作为使用这样的电极的蓄电器件,可举出锂一次电池、锂离子二次电池、锂二次电池、锂离子电容器等。本发明的非水电解液特别适合用于这些蓄电器件。需要说明的是,在锂二次电池中,负极有时在初始阶段仅包含集电体,但在充电时异氰酸酯成分作用于在集电体上析出的金属锂,形成来自异氰酸酯成分和酚成分的膜质优异的被膜。

[0106] (一个电极)

[0107] 在蓄电器件中,一个电极例如可以为负极。另一个电极例如可以为正极。各电极的

构成例如根据蓄电器件的种类来决定。

[0108] (负极)

[0109] 在锂一次电池中,负极包含金属锂或锂合金即可,也可以包含金属锂和锂金属这两者。也可以使用金属锂与锂合金的复合物。

[0110] 锂合金除了锂以外,还可以包含铝、锡、硅、镁、铟、铅、锌等元素。作为锂合金,可举出Li-Al合金、Li-Sn合金、Li-Ni-Si合金、Li-Pb合金、Li-Mg合金、Li-Zn合金、Li-In合金、Li-Al-Mg合金等。从放电容量的确保、内部电阻的稳定化的观点出发,锂合金中所含的锂以外的金属元素的含有率可以为0.05质量%以上且15质量%以下。

[0111] 金属锂、锂合金或它们的复合物根据锂一次电池的形状、尺寸、规格性能等而形成任意的形状和厚度。

[0112] 在硬币形电池的情况下,可以将环箍状的金属锂、锂合金等冲裁成圆板状而用于负极。在圆筒形电池的情况下,可以将金属锂、锂合金等的片材用于负极。片材例如是通过挤出成形而得到的。

[0113] 在锂离子二次电池和锂离子电容器各自中,负极包含能够吸储和释放锂离子或者能够溶解或析出锂离子的负极活性物质。负极可以包含保持负极活性物质的负极集电体。负极例如可以包含含有负极活性物质的负极合剂和保持负极合剂的负极集电体。作为负极活性物质,可举出锂金属、锂合金、碳质材料(石墨质材料、软碳、硬碳、非晶碳等)、含Si材料(Si单质、Si合金和Si化合物(氧化物、氮化物、碳化物等)等)、含Sn材料(Sn单质、Sn合金和Sn化合物等)等。负极可以包含一种负极活性物质,也可以包含两种以上。从容易形成来自异氰酸酯成分和酚成分的膜质优异的被膜的观点出发,可以使用包含负极活性物质的负极,所述负极活性物质包含选自Li元素、Si元素(含Si材料等)和碳质材料中的至少一种。负极合剂除了负极活性物质以外还可以包含粘结剂(氟树脂、烯炔树脂、聚酰胺树脂、聚酰亚胺树脂、丙烯酸树脂、橡胶状聚合物等)、增稠剂(羧甲基纤维素或其盐等)、导电剂(炭黑、碳纤维等)等。负极例如可以通过将包含负极合剂的材料糊剂涂布于负极集电体而形成。负极可以通过在负极集电体上堆积负极活性物质而形成。

[0114] 在锂二次电池中,负极包含集电体。作为集电体,可举出由锂金属和锂合金以外的导电性材料形成的导电性片。在集电体的表面可以形成负极合材层和含有锂的层(也称为基底层)中的至少一者。负极合材层例如通过将包含负极活性物质的糊剂涂布于负极集电体的表面的至少一部分而形成。基底层是预先设置的包含金属锂或锂合金的层。锂合金除了锂以外,例如还可以包含选自铝、镁、铟和锌中的至少一种元素。从容易形成来自异氰酸酯成分和酚成分的膜质优异的被膜的观点出发,可以使用包含含有锂的基底层的负极。

[0115] (正极)

[0116] 正极包含正极合剂。正极可以包含正极合剂和保持正极合剂的正极集电体。正极合剂包含正极活性物质。正极合剂可以进一步包含粘结剂、导电剂等。

[0117] 在锂一次电池中,正极活性物质例如包含二氧化锰。包含二氧化锰作为正极活性物质的正极表现出相对高的电压,脉冲放电特性优异。二氧化锰可以是包含多种结晶状态的混晶状态。正极中可以包含二氧化锰以外的锰氧化物。作为二氧化锰以外的锰氧化物,可举出 $MnO$ 、 $Mn_3O_4$ 、 $Mn_2O_3$ 、 $Mn_2O_7$ 等。正极中所含的锰氧化物的主成分(例如50质量%以上)为二氧化锰即可。

[0118] 可以在正极中所含的二氧化锰的一部分中掺杂锂。如果锂的掺杂量为少量,则能够确保高容量。二氧化锰和掺杂有少量锂的二氧化锰可以由 $\text{Li}_x\text{MnO}_2$  ( $0 \leq x \leq 0.05$ )表示。二氧化锰也包括这样的式所示的锰氧化物。正极中所含的锰氧化物整体的平均组成为 $\text{Li}_x\text{MnO}_2$  ( $0 \leq x \leq 0.05$ )即可。Li的比率 $x$ 在锂一次电池的放电初始的状态下为0.05以下即可。Li的比率 $x$ 随着锂一次电池的放电的进行而增加。二氧化锰中所含的锰的氧化数理论上为4价,但锰的平均氧化数允许从4价稍微增减。

[0119] 正极除了二氧化锰以外,还可以包含锂一次电池中使用的其他正极活性物质。作为其他正极活性物质,可举出氟化石墨等。然而,二氧化锰在正极活性物质整体中所占的比例优选为90质量%以上。

[0120] 作为粘结剂,例如可举出氟树脂、橡胶粒子、丙烯酸树脂。

[0121] 作为导电剂,例如可举出导电性碳质材料。作为导电性碳质材料,例如可举出天然石墨、人造石墨、炭黑、碳纤维。

[0122] 作为正极集电体的材质,例如可举出不锈钢、铝、钛等。

[0123] 在硬币形电池的情况下,可以将截面为L字型的环状的正极集电体安装于正极合剂粒料而构成正极,也可以仅由正极合剂粒料构成正极。正极合剂粒料例如通过将正极活性物质和添加剂中加入适量的水而制备的湿润状态的正极合剂压缩成形并进行干燥而得到。

[0124] 在圆筒形电池的情况下,可以使用具备片状的正极集电体和保持于正极集电体的正极合剂层正极。作为片状的正极集电体,可以使用金属箔,也可以使用有孔的集电体。作为有孔的集电体,可举出膨胀金属、网、冲孔金属等。正极合剂层例如通过将上述湿润状态的正极合剂涂布于片状的正极集电体的表面或填充于正极集电体,沿厚度方向加压并进行干燥而得到。

[0125] 在锂离子二次电池中,作为正极活性物质,例如可举出包含锂和过渡金属的复合氧化物。作为过渡金属,例如可举出Ni、Co、Mn等。作为复合氧化物,例如可举出 $\text{Li}_a\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_a\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_a\text{MnO}_2$ 、 $\text{Li}_a\text{Co}_{b1}\text{Ni}_{1-b1}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_a\text{Co}_{b1}\text{M}_{1-b1}\text{O}_{c1}$ 、 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b1}\text{M}_{b1}\text{O}_{c1}$ 、 $\text{Li}_a\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_a\text{Mn}_{2-b1}\text{M}_{b1}\text{O}_4$ 。在此, $a=0 \sim 1.2$ 、 $b1=0 \sim 0.9$ 、 $c1=2.0 \sim 2.3$ 。M为选自Na、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、Sb和B中的至少1种。需要说明的是,表示锂的摩尔比的 $a$ 值因充放电而增减。作为复合氧化物,可以使用 $\text{Li}_a\text{Ni}_{b2}\text{M}_{1-b2}\text{O}_2$  ( $0 < a \leq 1.2$ ,  $0.3 \leq b2 \leq 1$ , M为选自Mn、Co和Al中的至少1种)。可以包含一种正极活性物质,也可以包含两种以上。从容易形成来自异氰酸酯成分和酚成分的膜质优异的被膜的观点出发,可以使用包含含有多价金属(其中,选自Mn、Ni和Co中的至少一种)的正极活性物质的正极。

[0126] 在锂二次电池中,作为正极活性物质,例如可举出含锂的过渡金属氧化物、过渡金属氟化物、聚阴离子、氟化聚阴离子、过渡金属硫化物。作为含锂的过渡金属氧化物中所含的过渡金属元素,例如可举出选自Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Y、Zr和W中的至少一种。从容易形成来自异氰酸酯成分和酚成分的膜质优异的被膜的观点出发,含锂的过渡金属氧化物可以包含选自Mn、Ni和Co中的至少一种作为过渡金属元素。含锂的过渡金属氧化物可以包含典型金属(例如,选自Mg、Al、Ca、Zn、Ga、Ge、Sn、Sb、Pb和Bi等中的至少一种(特别是至少Al))。

[0127] 在锂离子电容器中,正极例如包含作为活性物质的碳质材料作为必须成分,也可

以包含粘结剂、导电剂等作为任意成分。作为碳质材料,例如使用活性炭、碳纳米管、石墨、石墨烯等。

[0128] 作为锂离子二次电池、锂二次电池、锂离子电容器的正极中使用的粘结剂和导电剂,例如分别可举出针对锂一次电池而例示的成分。在这些蓄电器件的情况下,也按照锂一次电池的情况来制作正极。例如,正极通过在正极集电体的表面涂布包含正极合剂的成分的糊剂或浆料,将涂膜干燥和压缩而制作。

[0129] (隔膜)

[0130] 蓄电器件可以具备介于一对电极间的隔膜。作为隔膜,例如可举出无纺布、微多孔膜或它们的层叠体等。隔膜的厚度例如为 $5\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下。

[0131] 无纺布例如由包含聚丙烯、聚苯硫醚、聚对苯二甲酸丁二醇酯等的纤维构成。微多孔膜例如包含聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物等聚烯烃树脂。

[0132] (其他)

[0133] 蓄电器件的结构没有特别限定。可以根据蓄电器件的种类来选择结构。例如,蓄电器件可以是将圆板状的正极和圆板状的负极隔着隔膜层叠而构成的硬币形。蓄电器件也可以是具备将带状的正极和带状的负极隔着隔膜卷绕成螺旋状而构成的电极组的圆筒形。

[0134] 在图1中示出将一部分表现为截面的一个实施方式的圆筒形的蓄电器件的主视图。蓄电器件10中,正极1和负极2隔着隔膜3卷绕而成的电极组与非水电解液(未图示)一起收纳于电池壳体9。在电池壳体9的开口部安装有封口板8。在封口板8连接有与正极1的集电体1a连接的正极引线4。与负极2连接的负极引线5与电池壳体9连接。在电极组的上部、下部分别配置有上部绝缘板6、下部绝缘板7。

[0135] [实施例]

[0136] 以下,基于实施例和比较例具体地说明本发明,但本发明并不限定于以下的实施例。

[0137] 《实施例1~10和比较例1~3》

[0138] 按照下述步骤制作作为蓄电器件的锂一次电池。

[0139] (正极的制作)

[0140] 作为正极,在电解二氧化锰100质量份中加入作为导电剂的科琴黑5质量份、作为粘结剂的聚四氟乙烯5质量份和适量的纯水并进行混炼,制备湿润状态的正极合剂。

[0141] 接下来,将正极合剂填充到由不锈钢(SUS444)制的厚度 $0.1\text{mm}$ 的膨胀金属形成的正极集电体中,制作正极前体。然后,使正极前体干燥,通过辊压机压延至厚度变为 $0.4\text{mm}$ ,裁切成纵 $3.5\text{cm}$ 和横 $20\text{cm}$ 的片状,由此得到了正极。接下来,将填充的正极合剂的一部分剥离,在使正极集电体露出的部分电阻焊接SUS444制的引线。

[0142] (负极的制作)

[0143] 将厚度 $300\mu\text{m}$ 的金属锂箔裁切成纵 $3.7\text{cm}$ 和横 $22\text{cm}$ 的尺寸,由此得到了负极。在负极的规定部位通过焊接连接镍制的引线。

[0144] (电极组的制作)

[0145] 以正极和负极隔着隔膜对置的方式进行卷绕,制作电极组。隔膜使用厚度 $25\mu\text{m}$ 的聚丙烯制的微多孔膜。

[0146] (非水电解液的制备)

[0147] 将PC、EC和DME以体积比3:2:5混合。在混合溶剂中以成为0.5mol/L的浓度的方式溶解 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,并且以分别成为表1所示的浓度的方式溶解表1所示的异氰酸酯成分和酚成分,制备非水电解液。在比较例1中均未使用异氰酸酯成分和酚成分。在比较例2中使用异氰酸酯成分,在比较例3中使用酚成分。

[0148] (蓄电器件的组装)

[0149] 在兼作负极端子的圆筒形状的电池壳体中收纳电极组。电池壳体使用铁制壳体(外径17mm,高度45.5mm)。接下来,向电池壳体内注入非水电解液后,使用兼作正极端子的金属制的封口体封闭电池壳体的开口部。将正极引线的另一端部与封口体连接,将负极引线的另一端部与电池壳体的内底面连接。这样,制作试验用的蓄电器件(锂一次电池)。锂一次电池的设计容量为2000mAh。

[0150] (评价)

[0151] 将刚组装后的蓄电器件在25°C下以2.5mA进行恒流放电直至放电深度(Depth of discharge:DOD)成为75%。将该放电后的电池放置于-30°C的环境。然后,使电池以200mA、1秒的脉冲电流放电,对脉冲放电中的电池电压(开路电压)V进行测定,将1秒的电流通电中的最低的开路电压作为低温环境下的初始的输出电压。

[0152] 将刚组装后的蓄电器件在70°C下保存120天。使用保存后的蓄电器件,将与上述初始的输出电压的情况同样的步骤,在低温环境下测定脉冲放电后的电池电压(开路电压)V。将该电压作为高温保存后的低温环境下的输出电压。各蓄电器件的输出电压用将比较例1的蓄电器件的初始的输出电压设为100时的相对值表示。

[0153] 将结果示于表1。在表1中,E1~E10为实施例1~10的电池,C1~C3为比较例1~3的电池。

[0154] [表1]

[0155]

	异氰酸酯成分		酚成分		酚成分/异氰酸酯成分 (质量比) $\times 10^{-3}$	输出电压(相对值)	
	种类	浓度 (质量%)	种类	浓度 (质量ppm)		初始	高温保存后
C1	-	-	-	-	-	100.0	90.1
C2	六亚甲基二异氰酸酯	3	-	-	-	101.7	93.5
C3	-	-	2,6-二叔丁基-对甲酚	8	-	95.4	81.6
E1	六亚甲基二异氰酸酯	3	2,6-二叔丁基-对甲酚	8	0.2667	103.6	99.3
E2	1,3-双(异氰酸根合甲基)环己烷	3			0.0167	104.1	99.6
E3	异佛尔酮二异氰酸酯	3	丁基羟基苯甲醚	0.1	0.0033	104.8	99.6
E4	1,3-双(异氰酸根合甲基)环己烷	3			0.0167	103.0	98.1
E5	六亚甲基二异氰酸酯	0.5	2,6-二叔丁基-对甲酚	0.1	0.0020	103.1	98.0
E6	1,3-双(异氰酸根合甲基)环己烷	5			0.0020	104.3	100.1
E7	异佛尔酮二异氰酸酯	10	2,6-二叔丁基-对甲酚	0.4	0.0020	104.5	99.0
E8	六亚甲基二异氰酸酯	12			0.0033	103.2	95.7
E9	六亚甲基二异氰酸酯	0.2	150	150	0.5000	102.9	95.9
E10	异佛尔酮二异氰酸酯	10			1.5000	102.0	95.2

[0156] 如表1所示,与使用了不含异氰酸酯成分和酚成分的任一者的非水电解液的C1相比,使用了异氰酸酯成分的C2在低温环境下的初始的输出电压增加1.7%。另一方面,使用

了酚成分的C3与C1相比,低温环境下的初始的输出电压降低4.6%。即,仅通过酚成分,不仅无法得到提高低温环境下的输出电压的效果,而且输出电压大幅降低。由于酚成分所致的输出电压的降低大,因此,根据C1~C3的结果,预测在使用包含异氰酸酯成分和酚成分这两者的非水电解液的情况下,低温环境下的初始的输出电压低于不包含任一成分的C1(为 $100+1.7-4.6=97.1\%$ 左右)。然而,实际上,在使用包含异氰酸酯成分和酚成分这两者的非水电解液的情况下,低温环境下的初始的输出电压为103.6%(E1),与C1相比提高,与预想值相比增加6.5%。另外,高温保存后的低温环境下的输出电压也观察到与初始的输出电压相同的趋势。具体而言,根据C1~C3,预测在使用包含异氰酸酯成分和酚成分这两者的非水电解液的情况下,高温保存后的低温环境下的输出电压为 $90.1+(93.5-90.1)+(81.6-90.1)=85\%$ 左右。然而,实际上在E1中,为99.3%,与C1相比增加了9.2%,与预想值相比增加14.3%。据认为这样的优异的效果是由于通过异氰酸酯成分与酚成分相互作用,从而得到了在各自单独使用的情况下无法得到的协同效果。

[0157] 从在低温环境下容易确保更高的初始的输出电压的观点出发,非水电解液中的酚成分/异氰酸酯成分的质量比优选为 $1\times 10^{-3}$ 以下,更优选为 $0.7\times 10^{-3}$ 以下或 $0.5\times 10^{-3}$ 以下,进一步优选为 $0.3\times 10^{-3}$ 以下(E1与E10的比较)。从同样的观点出发,非水电解液中的酚成分的浓度优选为30ppm以下或20ppm以下,更优选为10ppm以下(E1与E10的比较)。

[0158] 从高温保存后容易确保低温环境下的更高的输出电压的观点出发,非水电解液中的异氰酸酯成分的浓度优选为10质量%以下(E7与E8的比较)。

[0159] 另外,与链状的异氰酸酯化合物相比,观察到使用包含环结构的异氰酸酯化合物在低温环境下能够得到更高的初始的输出电压的趋势(E1和E5与E2、E3、E6和E7的比较)。

[0160] 需要说明的是,在实施例,示出了使用锂一次电池作为蓄电器件的例子,但对于其他蓄电器件(例如,锂离子二次电池、锂二次电池、锂离子电容器)也能够得到与上述同样或类似的效果。

[0161] 关于目前优选的实施方式对本发明进行了说明,但不对这样的公开进行限定性解释。通过阅读上述公开,各种变形和改变对于本发明所属技术领域的本领域技术人员而言无疑是显而易见的。因此,所附的技术方案应解释为在不脱离本发明的真正的精神和范围的情况下包括所有的变形和改变。

[0162] 产业上的可利用性

[0163] 本发明的非水电解液作为蓄电器件用的非水电解液是有用的。使用了本发明的非水电解液的蓄电器件适合用作例如各种仪表的主电源、存储器备用电源。作为蓄电器件,例如可举出锂一次电池、锂离子二次电池、锂二次电池、锂离子电容器。然而,非水电解液和蓄电器件的用途并不限定于这些。

[0164] 附图标记说明

[0165] 1:正极

[0166] 1a:正极集电体

[0167] 2:负极

[0168] 3:隔膜

[0169] 4:正极引线

[0170] 5:负极引线

- [0171] 6:上部绝缘板
- [0172] 7:下部绝缘板
- [0173] 8:封口板
- [0174] 9:电池壳体
- [0175] 10:蓄电器件

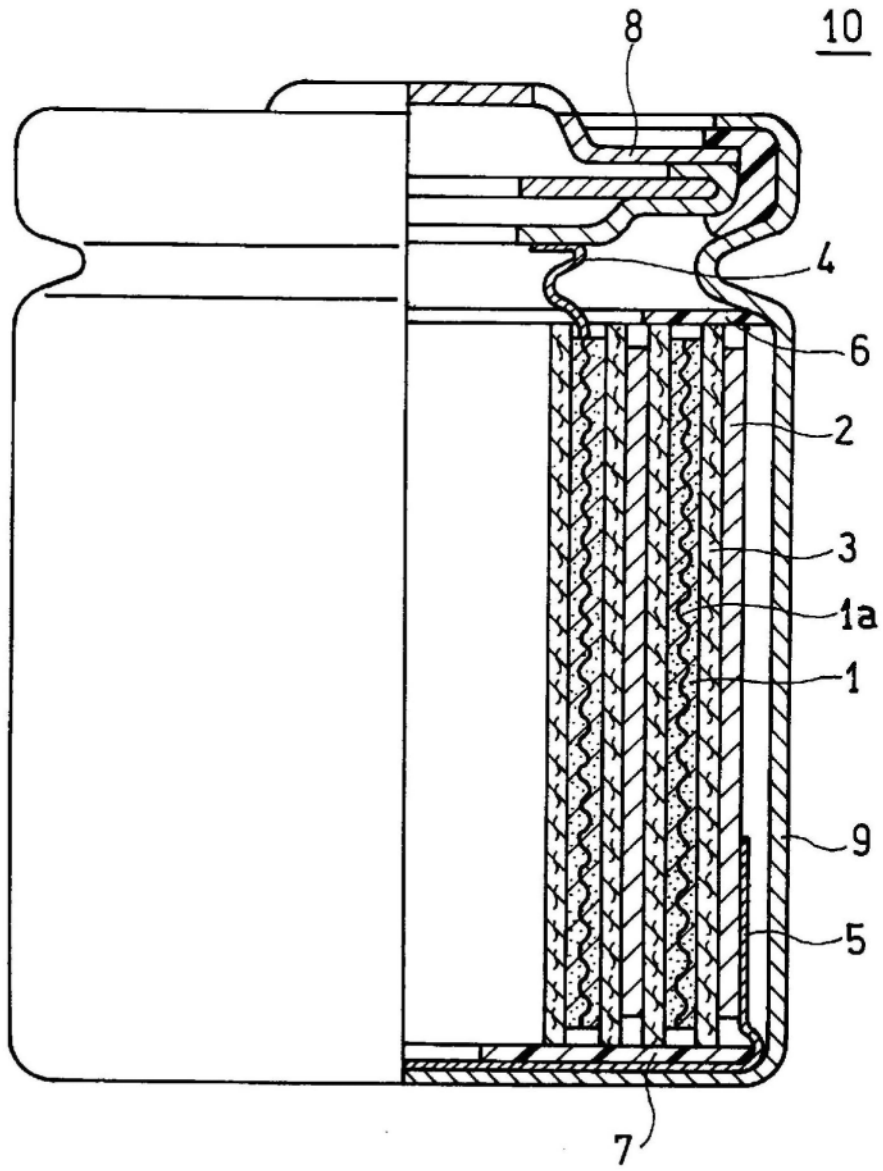


图1