



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 104251862 B

(45)授权公告日 2017.04.12

(21)申请号 201410283029.5

(22)申请日 2014.06.23

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104251862 A

(43)申请公布日 2014.12.31

(30)优先权数据

2013-133721 2013.06.26 JP

2014-098727 2014.05.12 JP

(73)专利权人 中央硝子株式会社

地址 日本山口市

(72)发明人 中原启太 西村夏哉

(74)专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司

11243

代理人 钟晶 於毓桢

(51)Int.Cl.

G01N 21/78(2006.01)

H01M 10/058(2010.01)

(56)对比文件

CN 101405912 A, 2009.04.08, 全文.

赵季飞等. 亚磷酸三苯酯——一种锂离子电池
电解液稳定剂.《化学试剂》.2011, 第33卷(第1
期), 第69页左栏第2段, 第1.2.1节.

章炜等. 用气相色谱法测定碳酸二甲酯的纯
度及其杂质.《分析测试学报》.2000, 第19卷(第3
期), 摘要, 第58页第1-3段.

庄全超等. 锂离子电池电解液杂质的影响及
去除技术.《电池工业》.2006, 第11卷(第1期), 第
48-52页.

审查员 李重阳

权利要求书1页 说明书8页

(54)发明名称

电解液用溶剂中杂质含量的判定方法、使用
其的电解液的制造方法及电解液

(57)摘要

本发明提供电解液用溶剂中杂质含量的判
定方法、使用其的电解液的制造方法及电解液,
从而能够以比以往简便的方式来判定使电池性
能恶化的多种杂质在电解液用溶剂中的含量。本
发明的非水电解液电池中使用的电解液用溶剂
中杂质含量的判定方法,包括:向电解液用溶剂
中添加路易斯酸来得到反应液的反应工序、测定
上述反应液的海森值的海森值测定工序和判定
上述海森值是否在规定临界值以下的判定工序。
本发明的电解液的制造方法包括将依据上述判
定方法判定的海森值在临界值以下的电解液用
溶剂与电解质盐混合的混合工序。本发明的电解
液包含依据上述判定方法判定的海森值在临界
值以下的电解液用溶剂和电解质盐。

1. 一种在非水电解液电池中使用的电解液用溶剂中杂质含量的判定方法, 所述判定方法包括:

向所述电解液用溶剂中添加路易斯酸来得到反应液的反应工序,
测定所述反应液的海森值的海森值测定工序, 和
判定所述海森值是否在规定临界值以下的判定工序,
相对于所述电解液用溶剂, 所述路易斯酸的添加量是1~20质量%,
所述反应工序中的反应时间为1小时以上。

2. 如权利要求1所述的判定方法, 所述电解液用溶剂选自由碳酸亚乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯以及碳酸亚丙酯组成的组中的至少1种, 所述临界值以下式表示:

$$200 \times a + 60 \times b + 60 \times c + 80 \times d + 160 \times e$$

式中, a是碳酸亚乙酯的体积百分比, b是碳酸甲乙酯的体积百分比, c是碳酸二乙酯的体积百分比, d是碳酸二甲酯的体积百分比, e是碳酸亚丙酯的体积百分比。

3. 如权利要求1或2所述的判定方法, 在所述反应工序中, 向所述电解液用溶剂中添加路易斯酸是通过向所述电解液用溶剂中添加从PF₅、BF₃、BF₃的二乙醚络合物中选择的至少一种来进行的。

4. 一种电解液的制造方法, 包括将依据如权利要求1所述的判定方法判定的所述海森值在所述临界值以下的所述电解液用溶剂与电解质盐混合的混合工序。

5. 如权利要求4所述的电解液的制造方法, 所述电解质盐包含选自由LiPF₆、LiBF₄、LiN(SO₂CF₃)₂以及LiN(SO₂C₂F₅)₂组成的组中的至少1种。

6. 一种电解液, 包含依据如权利要求1所述的判定方法判定的所述海森值在所述临界值以下的所述电解液用溶剂和电解质盐。

7. 如权利要求6所述的电解液, 所述电解质盐包含选自由LiPF₆、LiBF₄、LiN(SO₂CF₃)₂以及LiN(SO₂C₂F₅)₂组成的组中的至少1种。

电解液用溶剂中杂质含量的判定方法、使用其的电解液的制造方法及电解液

技术领域

[0001] 本发明涉及在非水电解液电池中使用的电解液用溶剂中杂质含量的判定方法、使用该判定方法的电解液的制造方法以及电解液。

背景技术

[0002] 在进行锂二次电池以及锂离子电池的制造过程中,存在由从电解液带入的杂质引起的性能恶化的问题。由于使电池性能恶化的电解液中的大部分杂质多数是由作为上述电解液的原料的溶剂带入,因此管理这样的溶剂中的杂质含量是否达到对电池性能产生恶性影响的水平是重要的。杂质不是特定的单一化合物,而是由多种化合物组成。因此,需要一一找出溶剂中的杂质,确认该杂质对电池性能产生的影响的同时,进行该杂质的定性分析以及/或者定量分析,确立与各杂质有关的溶剂的分析方法以及精炼方法,从而进行杂质的管理。

[0003] 例如,专利文献1公开了如下方法:从³¹P-NMR光谱测定锂二次电池用有机电解液中含有的含磷杂质的含量。专利文献2公开如下:作为对电池性能产生恶性影响的已知的电解液中的微量杂质,可以举出水分以及氟化氢,通过卡尔费休法来测定水分含量,通过将溴麝香草酚蓝用作指示剂的酸碱滴定来测定氟化氢。专利文献3公开如下:在含有具有不饱和键的碳酸酯的非水系电解液中,作为杂质含有具有不饱和键的特定含氯链状醚,进而使用气相色谱法来检测该含氯链状醚。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开平10-144344号公报

[0007] 专利文献2:日本特开2000-299126号公报

[0008] 专利文献3:日本特开2010-282760号公报

发明内容

[0009] 发明所要解决的课题

[0010] 然而,以往判定在非水电解液电池中使用的电解液用溶剂中杂质含量的方法存在分析时必要工作繁琐、判定时所需时间长的情况。并且,由溶剂混入电解液中的杂质可能会因溶剂制造批次的不同而不同。以往,由于对全部杂质没有共同定量方法,因此难以综合判定非水电解液电池中使用的电解液用溶剂中的杂质含量。结果还可能引起原因不明的性能恶化(容易使循环特性降低、容易使内部电阻增大、容易使所得电解液着色等)。

[0011] 鉴于上述这样的以往的实际情况,本发明的目的是提供如下非水电解液电池中使用的电解液用溶剂中杂质含量的判定方法、使用该判定方法的电解液的制造方法以及电解液,能够以比以往简便的方式来判定使电池性能恶化的多种杂质在电解液用溶剂中的含量。

[0012] 解决课题的方法

[0013] 本发明人为了实现上述目的进行了反复深入研究。其结果是发现了不用对电解液用溶剂中各杂质进行所谓定性分析或者定量分析的庞大工作,只要评价向电解液用溶剂中添加路易斯酸并使其反应时该溶剂的色相,就能够判定电解液用溶剂中的杂质含量是否达到对电池性能产生恶性影响的水平,从而完成了本发明。本发明具体提供如下。

[0014] 本发明的第一方式是非水电解液电池中使用的电解液用溶剂中杂质含量的判定方法,其包括向上述电解液用溶剂中添加路易斯酸来得到反应液的反应工序、测定上述反应液的海森值的海森值测定工序和判定上述海森值是否在规定临界值以下的判定工序。

[0015] 本发明的第二方式是电解液的制造方法,其包括将依据上述判定方法判定的上述海森值在上述临界值以下的上述电解液用溶剂与电解质盐混合的混合工序。

[0016] 本发明的第三方式是电解液,其包含依据上述判定方法判定的上述海森值在上述临界值以下的上述电解液用溶剂和电解质盐。

[0017] 发明效果

[0018] 根据本发明能够提供在非水电解液电池中使用的电解液用溶剂中杂质含量的判定方法、使用该判定方法的电解液的制造方法以及电解液,从而能够以比以往简便的方式来判定使电池性能恶化的多种杂质在电解液用溶剂中的含量。

具体实施方式

[0019] 1.在非水电解液电池中使用的电解液用溶剂中杂质含量的判定方法

[0020] 根据本发明的判定方法是非水电解液电池中使用的电解液用溶剂中杂质含量的判定方法,其包括向上述电解液用溶剂中添加路易斯酸来获得反应液的反应工序、测定上述反应液的海森值的海森值测定工序和判定上述海森值是否在规定临界值以下的判定工序。

[0021] 向电解液用溶剂中添加的路易斯酸与电解液用溶剂中的杂质反应,从而使该电解液用溶剂显色。由于显色的程度反映杂质含量,因此能够以海森(Hazen)值测定该程度,通过与规定的临界值比较来判定电解液用溶剂中的杂质含量。

[0022] 1.1反应工序

[0023] 在反应工序中,向电解液用溶剂中添加路易斯酸来获得反应液。

[0024] 作为电解液用溶剂,只要能够在非水电解液电池中使用,就没有特别限制,可以列举碳酸亚乙酯(以下也称为EC)、碳酸亚丙酯(以下也称为PC)、碳酸亚丁酯等环状碳酸酯,碳酸甲乙酯(以下也称为EMC)、碳酸二甲酯(以下也称为DMC)、碳酸二乙酯(以下也称为DEC)等链状碳酸酯, γ -丁内酯、 γ -戊内酯等环状酯,乙酸甲酯、丙酸甲酯等链状酯,四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、二氧杂环己烷等环状醚,二甲氧基乙烷、二乙醚等链状醚,二甲亚砜、环丁砜等含硫非水有机溶剂。此外,碳酸亚乙烯酯、碳酸乙炔亚乙酯、碳酸氟代亚乙酯等也可以用作上述溶剂。电解液用溶剂可以单独使用一种,也可以根据用途按比例任意组合两种以上来混合使用。

[0025] 作为路易斯酸,只要是接受电子对的物质(电子对接受体),就没有特别限制,可以列举 BX_3 (其中,X是氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等卤素原子。以下相同)、 AlX_3 、 NF_3 、 PF_5 、 H^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 、 SO_3 、 CO_2 等。此外,也可以使用含有上述路易斯酸的络合物(例如, BF_3 的二乙醚络

合物等)来添加路易斯酸。在该情况中,含于络合物中的接受电子对的物质(电子对接受体)是路易斯酸(在BF₃的二乙醚络合物的情况中BF₃是路易斯酸)。

[0026] 在上述例举中,由于获得、处理容易,因此优选使用PF₅、BF₃、BF₃的二乙醚络合物等来添加路易斯酸。

[0027] 路易斯酸的添加量没有特别限制,相对于电解液用溶剂,优选为1~20质量%。如果路易斯酸的添加量在该范围内,则由路易斯酸的添加引起的电解液用溶剂的显色反应会十分迅速且容易进行,而且,得到的海森值的重复性容易变高。相对于电解液用溶剂,更优选的路易斯酸的添加量是2~5质量%。

[0028] 反应工序中的反应温度没有特别限制,优选50~55℃。由于如果上述反应温度在该范围内,则电解液用溶媒的显色所需要的时间不会变得过长,因此从效率方面来讲是优选的,而且,由于电解液用溶剂的挥发量不会变得过多,在安全方面上是优选的。

[0029] 反应工序中的反应时间没有特别限制,优选1小时以上。由于如果上述反应时间在1小时以上,则反应非常容易进行,在后述海森值测定工序中测定的海森值就容易稳定,因此在判定工序中容易进行恰当的判定。上述反应时间更优选1~2小时。

[0030] 为了消除由大气中的水分引起的水解、由大气中的氧引起的氧化的影响,反应工序中的反应优选在非活性氛围中进行。

[0031] 1.2海森值测定工序

[0032] 在海森值测定工序中测定在上述反应工序中得到的上述反应液的海森值。海森值依据JIS K0071-1来测定。

[0033] 1.3判定工序

[0034] 在判定工序中判定在上述海森值测定工序中测定的上述海森值是否在规定临界值以下。上述海森值在上述临界值以下时,判定电解液用溶剂中的杂质含量少。

[0035] 上述临界值是使用电解液用溶剂调制的电解液、使用该电解液制作的非水电解液电池是否满足所期望特性的边界值。例如,如果上述海森值在规定的临界值以下,则后述实施例中的循环特性、内部电阻特性以及/或者耐着色性会评价为良好,从而选定了上述临界值。

[0036] 更具体地,分别使用EC、EMC、DEC、DMC或PC来作为电解液用溶剂时的临界值如下:

[0037] EC:200、EMC:60、DEC:60、DMC:80、PC:160。

[0038] 此外,使用由这些溶剂混合而得的混合溶剂来作为电解液用溶剂时的临界值可以依据将上述电解液用溶剂中各溶剂的体积百分比作为权重,通过加权平均来算出分别使用各溶剂时的临界值。因此,对EC、EMC、DEC、DMC、PC或由这些2种以上构成的电解液用溶剂可以用下式表示:

[0039] $200 \times a + 60 \times b + 60 \times c + 80 \times d + 160 \times e$

[0040] 式中,a是EC的体积百分比,b是EMC的体积百分比,c是DEC的体积百分比,d是DMC的体积百分比,e是PC的体积百分比。

[0041] 2.电解液的制造方法

[0042] 根据本发明的电解液的制造方法包括将依据上述判定方法判定的上述海森值在上述临界值以下的上述电解液用溶剂与电解质盐混合的混合工序。电解液用溶剂和电解质盐的混合可以依据公知方法来进行。

[0043] 作为电解质盐,只要能够在非水电解液电池中使用,就没有特别限制,例如,可以使用锂盐。作为锂盐的具体例可以举出 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3$ 、 $\text{LiB}(\text{CF}_3)_4$ 、 $\text{LiBF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)$ 等。可以单独使用一种,也可以根据用途按比例任意组合两种以上来混合使用。其中,从电池的能量密度、输出特性、寿命方面考虑,优选 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$,特别优选 LiPF_6 。

[0044] 对电解质盐的浓度没有特别限制,最低是 0.5mol/L 以上,优选 0.7mol/L 以上,更优选 0.9mol/L 以上,并且,最高是 2.5mol/L 以下,优选 2.2mol/L 以下,更优选 2.0mol/L 以下的范围。由于如果电解质盐的浓度是 $0.5\sim 2.5\text{mol/L}$,则电解液的粘度难以上升,离子传导率难以降低,因此非水电解液电池的循环特性难以降低。

[0045] 在根据本发明的电解液的制造方法中,只要不损害本发明的效果,在将电解液用溶剂与电解质盐混合前、在将电解液用溶剂与电解质盐混合的同时或在将电解液用溶剂与电解质盐混合后,可以包括向电解液以任意比例添加通常使用的其他添加剂的工序。作为其他添加剂的具体例,可以举出环己苯、联苯、叔丁基苯、碳酸亚乙烯酯、碳酸乙炔亚乙酯、二氟苯甲醚、碳酸氟代亚乙酯、丙磺酸内酯、碳酸二甲基亚乙烯酯等具有过充电防止效果、负极皮膜形成效果以及/或者正极保护效果的化合物。此外,为了能够在称为锂聚合物电池的非水电解液电池中使用,可以借助凝胶化剂、交联聚合物将电解液类固体化后使用。

[0046] 3. 电解液

[0047] 根据本发明的电解液包含依据上述判定方法判定的上述海森值在上述临界值以下的上述电解液用溶剂和电解质盐。根据本发明的电解液也可以含有能够在电解液中通常使用的其他添加剂。电解液用溶剂、电解质盐以及其他添加剂是如上所述的电解液用溶剂、电解质盐以及其他添加剂。根据本发明的电解液,例如,能够通过根据本发明的电解液的制造方法得到。

[0048] 实施例

[0049] 以下,将依据试验例具体说明本发明,本发明不限制于这些试验例中。另外,对本试验例中使用的原料溶剂得到的电解液以及使用该电解液制作的锂离子电池元件,依据以下所示方法进行了品质评价。

[0050] 将通常获得的溶剂(EC、EMC、DEC、DMC或者PC)进行预蒸馏,将初馏分用作含有较多多种杂质的溶剂,将主馏分用作杂质较少的溶剂。蒸馏的方法及条件如下所示。另外,段数全部为30~40段。

[0051] • EC

[0052] 釜温度: 150°C 左右,减压蒸馏: $3\sim 10\text{kPa}$,环流比: $10:1\sim 30:1$

[0053] • EMC

[0054] 釜温度: 40°C 左右,减压蒸馏: $3\sim 10\text{kPa}$,环流比: $30:1$

[0055] • DMC

[0056] 釜温度: $90\sim 110^\circ\text{C}$ 左右,常压蒸馏: $3\sim 10\text{kPa}$,环流比: $1:1$

[0057] • DEC

[0058] 釜温度: $80\sim 90^\circ\text{C}$ 左右,减压蒸馏: 20kPa ,环流比: $1:1$

[0059] • PC

[0060] 釜温度:130~140℃左右,减压蒸馏:1~5kPa,环流比:10:1

[0061] 试验例1

[0062] 在露点-50℃的手套箱内,在密闭式PFA容器中称量100g EC(主馏分)作为原料溶剂。将上述PFA容器从手套箱中取出,将减压管和气体导入管连接至容器的气相侧阀门上。将容器内减压(-0.09MPaG)后,导入105mmol的路易斯酸(五氟化磷气体)。另外,相对于电解液用溶剂(EC(主馏分)),路易斯酸(五氟化磷气体)的添加量是11.7质量%。然后,浸渍于50℃的油浴中,用搅拌器进行了15分钟的搅拌。然后,静置且经过1小时后,将PFA容器移动至手套箱内,将13g上述PFA容器内的液体加入玻璃制海森容器中进行海森测定(使用日本电色工业(株)制色试验器(型号:0ME-2000)),从而评价了原料溶剂的着色。其结果是,在添加路易斯酸(五氟化磷气体)后,该液体的海森值是50。将结果表示在表1中。

[0063] 使用与上述进行色相判定的同一批次的溶剂(EC主馏分),以1.0mol/L的浓度溶解LiPF₆来调制电解液。

[0064] 电解液的电化学特性评价

[0065] 使用通过上述方法调制的电解液,将LiCoO₂作为正极材料,将石墨作为负极材料,制作了锂离子电池单元,从而评价了实际电池的初期电容量、循环特性以及内部电阻特性。试验用单元根据如下所示制作。

[0066] 向90质量份的LiCoO₂粉末中,混合5质量份作为粘合剂的聚偏氟乙烯(PVDF)、5质量份作为导电材料的乙炔黑,进一步添加N-甲基吡咯烷酮,将其制成糊状。通过将该糊涂布于铝箔上并使之干燥,从而制成试验用正极体。此外,向90质量份的石墨粉中,混合10质量份聚偏氟乙烯(PVDF),进一步添加N-甲基吡咯烷酮,将其制成浆料状。通过将该浆料涂布于铜箔上并在150℃下使之干燥12小时,从而制成试验用负极体。然后,将聚乙烯制隔膜浸入电解液中,组装铝层压板外装的50mAh单元。使用该单元评价了如下循环特性以及内部电阻特性。

[0067] • 循环特性

[0068] 使用上述单元在30℃的环境温度下实施了充放电试验,从而评价了循环特性。充电、放电都以0.35mA/cm²的电流密度进行。就充电而言,在电压达到4.3V后,使电压维持4.3V1小时来进行充电。就放电而言,进行放电直至变为3.0V。反复进行500循环这样的充放电循环。然后,以500循环后的放电容量维持率评价了单元的恶化程度(循环特性评价)。放电容量维持率由下式求得。放电容量维持率是80%以上时,循环特性评价为良好,放电容量维持率小于80%时,循环特性评价为不良。结果表示在表1中。

[0069] 500循环后的放电容量维持率(%)=(500循环后的放电容量/初放电容量)×100

[0070] • 内部电阻特性(25℃)

[0071] 将循环试验后的单元在25℃的环境温度下、以0.35mA/cm²的电流密度充电至4.2V后,测定了电池内部电阻。将测定的内部电阻换算为将单元的初期内部电阻作为100的相对值。上述相对值在110以下时,内部电阻特性评价为良好,上述相对值大于110时,内部电阻特性评价为不良。结果表示在表1中。

[0072] 电解液的着色评价

[0073] 调制与电化学特性评价中使用的相同的电解液,测定了在45℃下保持90天后的海森值。海森值的测定以与上述相同的方法进行。测定的海森值在100以下时,难以使电解液

着色,耐着色性评价为良好,上述海森值大于100时,容易使电解液着色,耐着色性评价为不良。结果表示在表1中。

[0074] 试验例2

[0075] 导入56.2mmol三氟化硼气体作为路易斯酸,除此之外,进行与试验例1相同的操作而得到的原料溶剂的着色评价结果是,添加路易斯酸(三氟化硼气体)后的该液体的海森值为40。另外,相对于电解液用溶剂(EC(主馏分)),路易斯酸(三氟化硼气体)的添加量是3.7重量%。结果表示在表1中。

[0076] 使用与上述进行了色相判定相同批次的溶剂(EC主馏分),与试验例1相同,调制电解液后进行了电解液的电化学特性评价以及着色评价。结果表示在表1中。

[0077] 试验例3

[0078] 在露点-50℃的手套箱内,在玻璃制海森容器中称量12g EC(主馏分)作为原料溶剂。将1g含有路易斯酸的络合物(三氟化硼二乙醚络合物)添加至容器中,并进行手动混合。另外,相对于电解液用溶剂(EC(主馏分)),路易斯酸(三氟化硼)的添加量是3.5重量%。然后,将该容器从手套箱中取出,在温度为55℃的恒温槽内静置保温。在保温1小时后,进行海森测定(使用日本电色工业(株)制色试验器(型号:OME-2000)),从而进行了原料溶剂的着色评价。其结果是,添加含有路易斯酸的络合物(三氟化硼二乙醚络合物)后的该液体的海森值是40。结果表示在表1中。

[0079] 使用与上述进行了色相判定相同批次的溶剂(EC主馏分),与试验例1相同,调制电解液后进行了电解液的电化学特性评价以及着色评价。结果表示在表1中。

[0080] 试验例4~6

[0081] 使用EMC(主馏分)作为原料溶剂,除此之外,以与各试验例1~3相同的操作进行色相判定,调制电解液后进行了电解液的电化学特性评价以及着色评价。结果表示在表1中。

[0082] 试验例7~9

[0083] 使用DMC(主馏分)作为原料溶剂,除此之外,以与各试验例1~3相同的操作进行色相判定,调制电解液后进行了电解液的电化学特性评价以及着色评价。结果表示在表1中。

[0084] 试验例10~12

[0085] 使用DEC(主馏分)作为原料溶剂,除此之外,以与各试验例1~3相同的操作进行色相判定,调制电解液后进行了电解液的电化学特性评价以及着色评价。结果表示在表1中。

[0086] 试验例13~15

[0087] 使用PC(主馏分)作为原料溶剂,除此之外,以与各试验例1~3相同的操作进行色相判定,调制电解液后进行了电解液的电化学特性评价以及着色评价。结果表示在表1中。

[0088] 试验例16~19

[0089] 使用不同批次的EC(主馏分),以与试验例3相同的操作进行色相判定,调制电解液后进行了电解液的电化学特性评价以及着色评价。结果表示在表1中。

[0090] 试验例20~22

[0091] 使用EC(初馏分)作为原料溶剂,除此之外,以与各试验例1~3相同的操作进行色相判定,调制电解液后进行了电解液的电化学特性评价以及着色评价。结果表示在表1中。

[0092] 试验例23~25

[0093] 使用EMC(初馏分)作为原料溶剂,除此之外,以与各试验例1~3相同的操作进行色

相判定,调制电解液后进行了电解液的电化特性评价以及着色评价。结果表示在表1中。

[0094] 试验例26~28

[0095] 使用DMC(初馏分)作为原料溶剂,除此之外,以与各试验例1~3相同的操作进行色相判定,调制电解液后进行了电解液的电化特性评价以及着色评价。结果表示在表1中。

[0096] 试验例29~31

[0097] 使用DEC(初馏分)作为原料溶剂,除此之外,以与各试验例1~3相同的操作进行色相判定,调制电解液后进行了电解液的电化特性评价以及着色评价。结果表示在表1中。

[0098] 试验例32~34

[0099] 使用PC(初馏分)作为原料溶剂,除此之外,以与各试验例1~3相同的操作进行色相判定,调制电解液后进行了电解液的电化特性评价以及着色评价。结果表示在表1中。

[0100] 表1

[0101]

	原料溶剂	临界值	原料溶剂的 着色评价 (海森值)	500 循环后放电 容量维持率* (%)	内部电阻*	电解液的 着色评价 (海森值)
试验例 1	EC(主馏分)	200	50	87	103	22
试验例 2	EC(主馏分)	200	40	88	101	17
试验例 3	EC(主馏分)	200	40	88	101	18
试验例 4	EMC(主馏分)	60	20	90	101	10
试验例 5	EMC(主馏分)	60	20	91	101	10
试验例 6	EMC(主馏分)	60	15	90	101	8
试验例 7	DMC(主馏分)	80	25	90	101	11
试验例 8	DMC(主馏分)	80	25	89	101	11
试验例 9	DMC(主馏分)	80	25	89	101	11
试验例 10	DEC(主馏分)	60	30	88	102	13
试验例 11	DEC(主馏分)	60	25	88	101	11
试验例 12	DEC(主馏分)	60	25	89	101	11
试验例 13	PC(主馏分)	160	55	87	102	24
试验例 14	PC(主馏分)	160	50	86	103	22
试验例 15	PC(主馏分)	160	45	88	102	20
试验例 16	EC(主馏分)	200	101	84	104	49
试验例 17	EC(主馏分)	200	110	83	104	53
试验例 18	EC(主馏分)	200	190	80	106	78
试验例 19	EC(主馏分)	200	180	81	105	77
试验例 20	EC(初馏分)	200	490	48	115	210
试验例 21	EC(初馏分)	200	470	50	113	204
试验例 22	EC(初馏分)	200	480	50	113	208
试验例 23	EMC(初馏分)	60	350	55	110	152
试验例 24	EMC(初馏分)	60	350	53	111	154
试验例 25	EMC(初馏分)	60	345	55	109	154
试验例 26	DMC(初馏分)	80	340	53	112	152
试验例 27	DMC(初馏分)	80	335	50	111	145
试验例 28	DMC(初馏分)	80	330	55	112	145
试验例 29	DEC(初馏分)	60	335	56	114	145
试验例 30	DEC(初馏分)	60	335	57	115	145
试验例 31	DEC(初馏分)	60	330	55	112	145
试验例 32	PC(初馏分)	160	420	50	115	182
试验例 33	PC(初馏分)	160	425	51	115	178
试验例 34	PC(初馏分)	160	420	50	116	180

[0102] *将试验例中制作的单元的初期性能作为100的相对值

[0103] 如表1所示,通过原料溶剂的着色评价中海森值为临界值以下的试验例1~19确认了循环特性低、内部电阻增大、得到的电解液的着色非常小,原料溶剂中的杂质含量没有达到对电池性能产生恶性影响的水平。

[0104] 另一方面,通过原料溶剂的着色评价中海森值大于临界值的试验例20~34确认了循环特性低、内部电阻增大、得到的电解液的着色大,原料溶剂中的杂质含量达到对电池性能产生恶性影响的水平。