



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115380416 A

(43) 申请公布日 2022. 11. 22

(21) 申请号 202280003084.7

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所  
11256

(22) 申请日 2022.02.07

专利代理师 焦成美

(30) 优先权数据

2021-045217 2021.03.18 JP

2021-137178 2021.08.25 JP

(51) Int.Cl.

H01M 10/0567 (2006.01)

H01M 4/505 (2006.01)

H01M 4/525 (2006.01)

H01M 10/052 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.09.08

H01M 10/0568 (2006.01)

H01M 10/058 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/004642 2022.02.07

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/196176 JA 2022.09.22

(71) 申请人 三井化学株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 清水雄介

权利要求书3页 说明书24页 附图1页

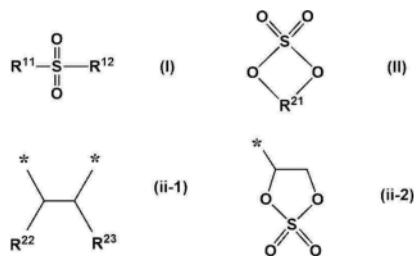
(54) 发明名称

非水电解液、电化学设备前体、电化学设备、  
及电化学设备的制造方法

(57) 摘要

非水电解液含有通式 (I) 表示的链状砷化合物 (I)、和通式 (II) 表示的环状砷化合物 (II)。相对于非水电解液的总量而言,链状砷化合物 (I) 的含量为0.01质量%~10质量%。式 (I) 中,R<sup>11</sup> 及R<sup>12</sup>各自独立地表示碳原子数1~6的烷基或碳原子数1~6的氟代烷基。式 (II) 中,R<sup>21</sup>为碳原子数3~6的亚烷基、碳原子数2~6的亚烯基、或式 (ii-1) 表示的基团,\*表示键合位置,式 (ii-1) 中,R<sup>22</sup>为氢原子、碳原子数1~6的烷基、或式 (ii-2) 表示的基团,R<sup>23</sup>为碳原子数1~2的烷基、或式 (ii-2) 表示的基团。

CN 115380416 A



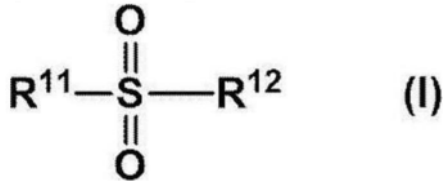
1. 非水电解液, 其含有:

下述通式 (I) 表示的链状砷化合物 (I); 和

下述通式 (II) 表示的环状砷化合物 (II),

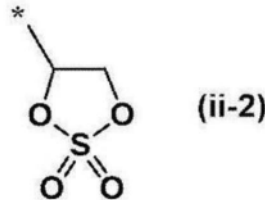
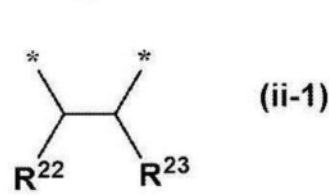
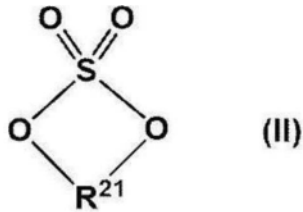
相对于非水电解液的总量而言, 所述链状砷化合物 (I) 的含量为 0.01 质量% ~ 10 质量%,

[化学式 1]



式 (I) 中,  $\text{R}^{11}$  及  $\text{R}^{12}$  各自独立地表示碳原子数 1~6 的烷基或碳原子数 1~6 的氟代烷基;

[化学式 2]



式 (II) 中,  $\text{R}^{21}$  为碳原子数 3~6 的亚烷基、碳原子数 2~6 的亚烯基、或式 (ii-1) 表示的基团,

\* 表示键合位置,

式 (ii-1) 中,  $\text{R}^{22}$  为氢原子、碳原子数 1~6 的烷基、或式 (ii-2) 表示的基团,

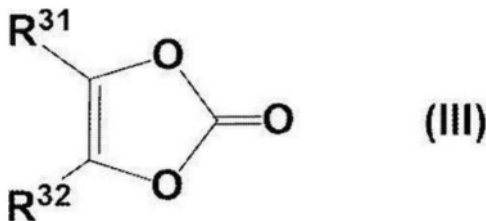
$\text{R}^{23}$  为碳原子数 1~2 的烷基、或式 (ii-2) 表示的基团。

2. 如权利要求 1 所述的非水电解液, 其中, 所述  $\text{R}^{11}$  为碳原子数 1~6 的氟代烷基。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的非水电解液, 其中, 所述  $\text{R}^{21}$  为所述式 (ii-1) 表示的基团, 所述  $\text{R}^{22}$  及所述  $\text{R}^{23}$  中的至少一者为所述式 (ii-2) 表示的基团。

4. 如权利要求 1~3 中任一项所述的非水电解液, 其含有下述式 (III) 表示的具有不饱和键的环状碳酸酯化合物 (III),

[化学式 3]

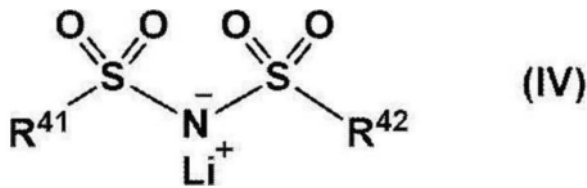


式 (III) 中,  $\text{R}^{31}$  及  $\text{R}^{32}$  各自独立地表示氢原子、甲基、乙基、或丙基。

5. 如权利要求 1~4 中任一项所述的非水电解液, 其含有下述式 (IV) 表示的磺酰亚胺锂

盐化合物 (IV),

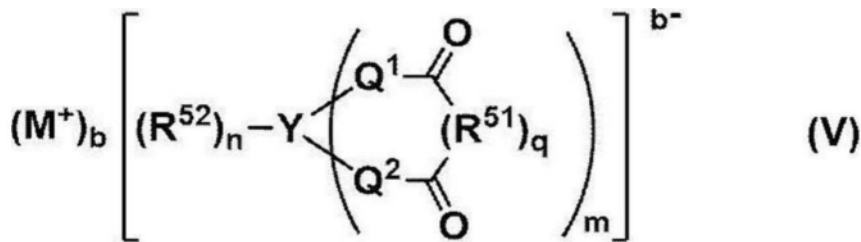
[化学式4]



式 (IV) 中,  $\text{R}^{41}$  及  $\text{R}^{42}$  各自独立地表示氟原子、三氟甲基或五氟乙基。

6. 如权利要求1~5中任一项所述的非水电解液, 其含有下述式 (V) 表示的环状二羰基化合物 (V),

[化学式5]



式 (V) 中,

M为碱金属,

Y为过渡元素、周期表的13族元素、14族元素、或15族元素,

b为1~3的整数,

m为1~4的整数,

n为0~8的整数,

q为0或1,

$\text{R}^{51}$ 为碳原子数1~10的亚烷基、碳原子数1~10的卤代亚烷基、碳原子数6~20的亚芳基、或碳原子数6~20的卤代亚芳基(这些基团可以在结构中含有取代基或杂原子, q为1且m为2~4时, m个 $\text{R}^{51}$ 可以各自键合);

$\text{R}^{52}$ 为卤素原子、碳原子数1~10的烷基、碳原子数1~10的卤代烷基、碳原子数6~20的芳基、或碳原子数6~20的卤代芳基(这些基团可以在结构中含有取代基或杂原子, n为2~8时, n个 $\text{R}^{52}$ 可以各自键合而形成环);

$\text{Q}^1$ 、及 $\text{Q}^2$ 各自独立地为氧原子、或碳原子。

7. 如权利要求1~6的中任一项所述的非水电解液, 其含有选自由单氟磷酸锂及二氟磷酸锂组成的组中的至少1种化合物 (VI)。

8. 电化学设备前体, 其具备:

壳体; 和

容纳于所述壳体中的、正极、负极、隔膜及电解液,

所述正极为能够吸藏及释放锂离子的正极,

所述负极为能够吸藏及释放锂离子的负极,

所述电解液为权利要求1~7中任一项所述的非水电解液。

9. 如权利要求8所述的电化学设备前体, 其中, 所述正极包含下述式 (X) 表示的含锂复

合氧化物作为正极活性物质，

$\text{LiNi}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ ···式(X)

式(X)中,a、b及c各自独立地超过0且小于1,并且a、b及c的合计为0.99~1.00。

10. 电化学设备的制造方法,其包括:

准备权利要求8所述的电化学设备前体的工序;和,

对所述电化学设备前体实施充电及放电的工序。

11. 电化学设备,其是对权利要求8或9所述的电化学设备前体实施充电及放电而得到的。

## 非水电解液、电化学设备前体、电化学设备、及电化学设备的 制造方法

### 技术领域

[0001] 本公开文本涉及非水电解液、电化学设备前体、电化学设备、及电化学设备的制造方法。

### 背景技术

[0002] 锂离子二次电池作为高能量密度的电池而受到关注。

[0003] 专利文献1中公开锂离子二次电池用的非水电解液。专利文献1中具体公开的非水电解液包含非水溶剂和锂盐。非水溶剂包含(三氟甲基)甲基砜( $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{SO}_2$ )、碳酸甲乙酯、及碳酸亚乙酯。锂盐包含 $\text{LiPF}_6$ 及 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 。

[0004] 专利文献1:国际公开第2020/063882号

### 发明内容

[0005] 发明所要解决的课题

[0006] 然而,使用了专利文献1中公开的非水系电解液的锂离子二次电池在高温环境下实施充电或放电时,容量下降,并且直流电阻可能增加。

[0007] 鉴于上述情况,本公开文本的课题在于提供即使电化学设备在高温环境下长期保存也能够抑制容量的下降及直流电阻的增加了的非水电解液、电化学设备前体、电化学设备、及电化学设备的制造方法。

[0008] 用于解决课题的手段

[0009] 用于解决上述课题的手段包括以下的实施方式。

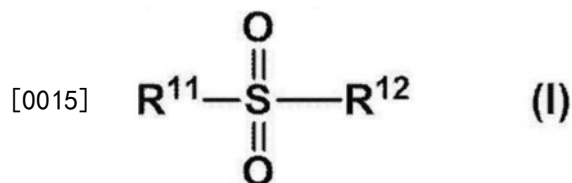
[0010] <1>非水电解液,其含有:

[0011] 下述通式(I)表示的链状砜化合物(I);和

[0012] 下述通式(II)表示的环状砜化合物(II),

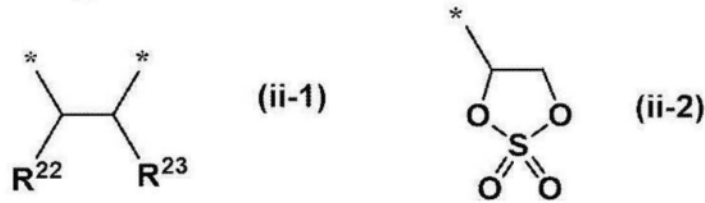
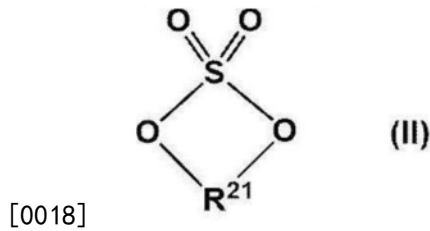
[0013] 相对于非水电解液的总量而言,上述链状砜化合物(I)的含量为0.01质量%~10质量%。

[0014] [化学式1]



[0016] (式(I)中, $\text{R}^{11}$ 及 $\text{R}^{12}$ 各自独立地表示碳原子数1~6的烷基或碳原子数1~6的氟代烷基。)

[0017] [化学式2]



[0019] (式(II)中,  $R^{21}$ 为碳原子数3~6的亚烷基、碳原子数2~6的亚烯基、或式(ii-1)表示的基团,

[0020] \*表示键合位置,

[0021] 式(ii-1)中,  $R^{22}$ 为氢原子、碳原子数1~6的烷基、或式(ii-2)表示的基团,

[0022]  $R^{23}$ 为碳原子数1~2的烷基、或式(ii-2)表示的基团。)

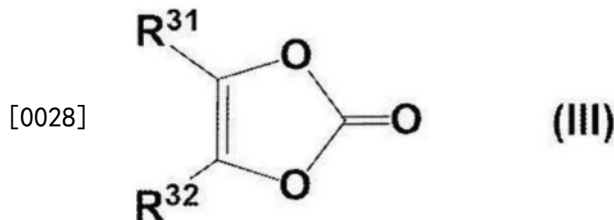
[0023] <2>如上述<1>所述的非水电解液,其中,上述 $R^{11}$ 为碳原子数1~6的氟代烷基。

[0024] <3>如上述<1>或<2>所述的非水电解液,其中,上述 $R^{21}$ 为上述式(ii-1)表示的基团,

[0025] 上述 $R^{22}$ 及上述 $R^{23}$ 中的至少一者为上述式(ii-2)表示的基团。

[0026] <4>如上述<1>~<3>中任一项所述的非水电解液,其含有下述式(III)表示的具有不饱和键的环状碳酸酯化合物(III)。

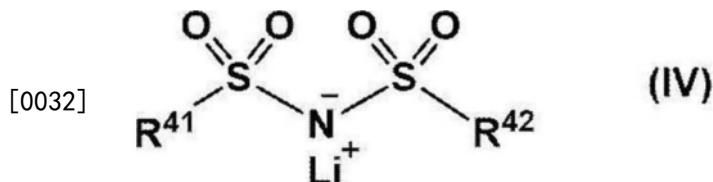
[0027] [化学式3]



[0029] (式(III)中,  $R^{31}$ 及 $R^{32}$ 各自独立地表示氢原子、甲基、乙基、或丙基。)

[0030] <5>如上述<1>~<4>中任一项所述的非水电解液,其含有下述式(IV)表示的磺酰亚胺锂盐化合物(IV)。

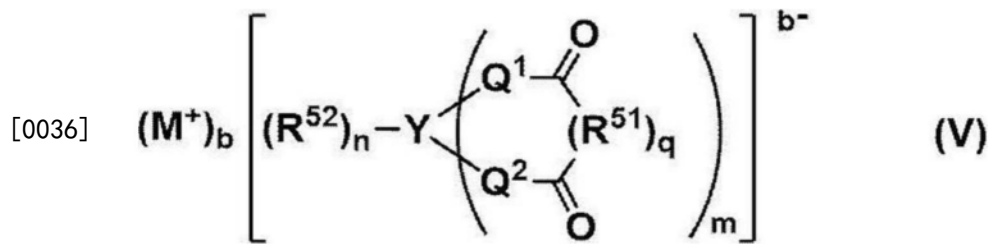
[0031] [化学式4]



[0033] (式(IV)中,  $R^{41}$ 及 $R^{42}$ 各自独立地表示氟原子、三氟甲基或五氟乙基。)

[0034] <6>如上述<1>~<5>中任一项所述的非水电解液,其含有下述式(V)表示的环状二羰基化合物(V)。

[0035] [化学式5]



[0037] (式(V)中,

[0038] M为碱金属,

[0039] Y为过渡元素、周期表的13族元素、14族元素、或15族元素,

[0040] b为1~3的整数,

[0041] m为1~4的整数,

[0042] n为0~8的整数,

[0043] q为0或1,

[0044]  $R^{51}$ 为碳原子数1~10的亚烷基、碳原子数1~10的卤代亚烷基、碳原子数6~20的亚芳基、或碳原子数6~20的卤代亚芳基(这些基团可以在结构中含有取代基或杂原子,q为1且m为2~4时,m个 $R^{51}$ 可以各自键合。),

[0045]  $R^{52}$ 为卤素原子、碳原子数1~10的烷基、碳原子数1~10的卤代烷基、碳原子数6~20的芳基、或碳原子数6~20的卤代芳基(这些基团可以在结构中含有取代基或杂原子,n为2~8时,n个 $R^{52}$ 可以各自键合而形成环。),

[0046]  $Q^1$ 、及 $Q^2$ 各自独立地为氧原子、或碳原子。)

[0047] <7>如上述<1>~<6>中任一项所述的非水电解液,其含有选自由单氟磷酸锂及二氟磷酸锂组成的组中的至少1种化合物(VI)。

[0048] <8>电化学设备前体,其具备:

[0049] 壳体;和

[0050] 收纳于上述壳体中的、正极、负极、隔膜及电解液,

[0051] 上述正极为能够吸藏及释放锂离子的正极,

[0052] 上述负极为能够吸藏及释放锂离子的负极,

[0053] 上述电解液为上述<1>~<7>中任一项所述的非水电解液。

[0054] <9>如上述<8>所述的电化学设备前体,其中,上述正极包含下述式(X)表示的含锂复合氧化物作为正极活性物质。

[0055]  $LiNi_aCo_bMn_cO_2$ …式(X)

[0056] (式(X)中,a、b及c各自独立地超过0且小于1,并且a、b及c的合计为0.99~1.00。)

[0057] <10>电化学设备的制造方法,其包括:

[0058] 准备上述<8>所述的电化学设备前体的工序;和

[0059] 对上述电化学设备前体实施充电及放电的工序。

[0060] <11>电化学设备,其是对上述<8>或<9>所述的电化学设备前体实施充电及放电而得到的。

[0061] 发明的效果

[0062] 根据本公开文本,可提供即使电化学设备在高温环境下长期保存也能够抑制容量的下降及直流电阻的增加的非水电解液、电化学设备前体、电化学设备、及电化学设备的制

造方法。

### 附图说明

[0063] [图1]为本公开文本的实施方式涉及的电化学设备前体的截面图。

### 具体实施方式

[0064] 本说明书中,使用“~”表示的数值范围是指包含“~”的前后所记载的数值作为下限值及上限值的范围。

[0065] 本说明书中,在组合物中属于各成分的物质存在多种的情况下,只要没有特别说明,组合物中的各成分的量是指组合物中存在的该多种物质的总量。

[0066] 本说明书中,就“工序”这一术语而言,不仅指独立的工序,在无法与其他工序明确区分的情况下,只要可实现该工序所期望的目的,则也包括在本术语中。

[0067] (非水电解液)

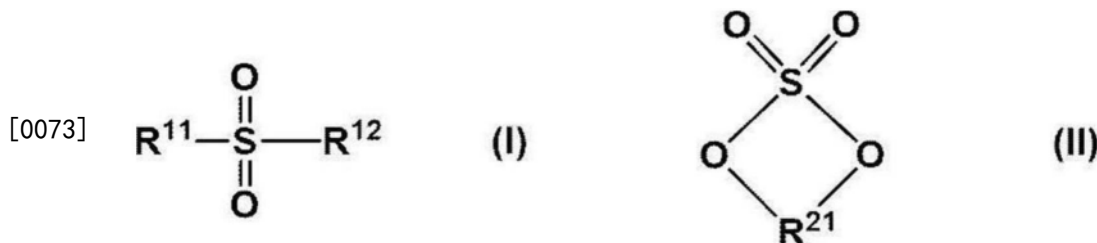
[0068] 对本实施方式涉及的非水电解液进行说明。

[0069] 非水电解液可合适地用作电化学设备的电解液。电化学设备包含锂离子二次电池。关于电化学设备的详细情况,参照图1而在后文中陈述。

[0070] 非水电解液含有下述通式(I)表示的链状砷化合物(I)、和下述通式(II)表示的环状砷化合物(II)。相对于非水电解液的总量而言,链状砷化合物(I)的含量为0.01质量%~10质量%。

[0071] 关于链状砷化合物(I)及环状砷化合物(II)各自的详细内容,如后文所述。

[0072] [化学式6]



[0074] 非水电解液含有链状砷化合物(I)、和环状砷化合物(II),相对于非水电解液的总量而言,链状砷化合物(I)的含量为0.01质量%~10质量%,因此,即使电化学设备在高温环境下长期保存,也可抑制容量的下降及直流电阻的增加。

[0075] 之所以即使电化学设备在高温环境下长期保存也可抑制容量的下降及直流电阻的增加,推测主要是由于以下的原因。

[0076] 认为对本公开文本的电化学设备进行充电或放电(以下,称为“充放电”)时,在负极的表面及正极的表面形成固体电解质界面层(SEI:Solid Electrolyte Interphase)膜(以下,称为“SEI膜”)。

[0077] 以下,在不区分负极的SEI膜、和正极的SEI膜的情况下,有时将负极的SEI膜及正极的SEI膜简称为“SEI膜”。

[0078] 认为SEI膜主要由非水电解液中的锂离子、和通过电化学设备的充放电而分解的非水电解液的分解物形成。

[0079] 认为若形成SEI膜,则即使电化学设备在高温环境下长期保存,在电化学设备的充

放电循环中也不易发生并非本来的电池反应的副反应。电池反应表示锂离子进出(插入)正极和负极的反应。副反应包括:由负极引起的非水电解液的还原分解反应;由正极引起的非水电解液的氧化分解反应;正极活性物质中的金属元素的溶出;等等。

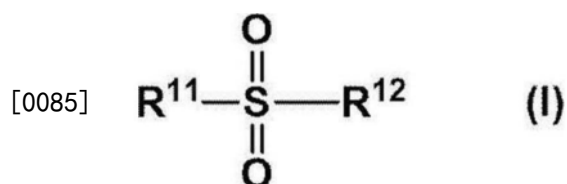
[0080] 就使用了本实施方式涉及的非水电解液的电化学设备而言,即使在高温环境下保存后的充放电循环中,SEI膜也不易厚膜化。因此,非水电解液中的锂离子不易被消耗。

[0081] 基于以上的原因,就本实施方式涉及的非水电解液而言,即使电化学设备在高温环境下长期保存,也能够抑制容量的下降及直流电阻的增加。

[0082] <链状砷化合物(I)>

[0083] 非水电解液含有下述式(I)表示的链状砷化合物(I)。

[0084] [化学式7]



[0086] 式(I)中, $\text{R}^{11}$ 及 $\text{R}^{12}$ 各自独立地表示碳原子数1~6的烷基或碳原子数1~6的氟代烷基。

[0087] 式(I)中, $\text{R}^{11}$ 及 $\text{R}^{12}$ 表示的碳原子数1~6的烃基可以为直链的烃基,也可以为具有支链及/或环结构的烃基。

[0088] 式(I)中,作为 $\text{R}^{11}$ 及 $\text{R}^{12}$ 表示的碳原子数1~6的烃基,可举出碳原子数1~6的烷基、碳原子数1~6的烯基等。作为碳原子数1~6的烷基,可举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、1-乙基丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、2-甲基丁基、3,3-二甲基丁基、正戊基、异戊基、新戊基、1-甲基戊基、正己基、异己基、仲己基、叔己基等。作为碳原子数1~6的烯基,可举出乙烯基、1-丙烯基、烯丙基、1-丁烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、戊烯基、己烯基、异丙烯基、2-甲基-2-丙烯基、1-甲基-2-丙烯基、2-甲基-1-丙烯基等。

[0089] 式(I)中,作为 $\text{R}^{11}$ 及 $\text{R}^{12}$ 表示的碳原子数1~6的烃基,优选为烷基、烯基、或炔基,更优选为烷基或烯基,特别优选为烷基。

[0090] 式(I)中,作为 $\text{R}^{11}$ 及 $\text{R}^{12}$ 表示的碳原子数1~6的烃基的碳原子数,优选为1~3,更优选为1或2,进一步优选为1。

[0091] 式(I)中, $\text{R}^{11}$ 及 $\text{R}^{12}$ 表示的碳原子数1~6的氟代烃基可以为直链的氟代烃基,也可以为具有支链及/或环结构的氟代烃基。

[0092] 式(I)中,作为 $\text{R}^{11}$ 及 $\text{R}^{12}$ 表示的碳原子数1~6的氟代烃基,可举出碳原子数1~6的氟烷基、碳原子数1~6的氟烯基等。作为碳原子数1~6的氟烷基,可举出氟甲基、二氟甲基、三氟甲基、2,2,2-三氟乙基、1,1,2,2-四氟乙基、全氟乙基、2,2,3,3-四氟丙基、全氟丙基、全氟丁基、全氟戊基、全氟己基、全氟异丙基、全氟异丁基等。作为碳原子数1~6的氟烯基,可举出2-氟乙烯基、2,2-二氟乙烯基、2-氟-2-丙烯基、3,3-二氟-2-丙烯基、2,3-二氟-2-丙烯基、3,3-二氟-2-甲基-2-丙烯基、3-氟-2-丁烯基、全氟乙烯基、全氟丙烯基、全氟丁烯基等。

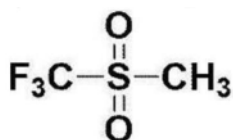
[0093] 式(I)中,作为 $\text{R}^{11}$ 及 $\text{R}^{12}$ 表示的碳原子数1~6的氟代烃基,优选为氟代烷基、氟代烯基、或氟代炔基,更优选为氟代烷基或氟代烯基,特别优选为氟代烷基。

[0094] 式(I)中,作为 $R^{11}$ 及 $R^{12}$ 表示的碳原子数1~6的氟代烃基的碳原子数,优选为1~3,更优选为1或2,进一步优选为1。

[0095] 式(I)中, $R^{11}$ 优选表示碳原子数1~6的氟代烷基。由此,即使电化学设备在高温环境下长期保存,也能够进一步抑制容量的下降及直流电阻的增加。

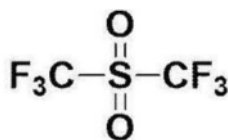
[0096] 作为链状砷化合物(I)的具体例,可举出下述式(I-1)~(I-2)表示的化合物。

[0097] [化学式8]



[0098]

(I-1)



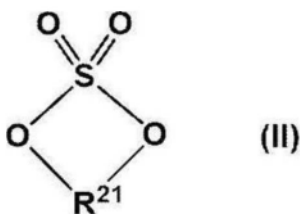
(I-2)

[0099] 相对于非水电解液的总量而言,链状砷化合物(I)的含量的上限为0.01质量%~10质量%,优选为0.1质量%~5质量%,更优选为0.3质量%~3质量%。链状砷化合物(I)的含量在上述范围内时,能够抑制正极上或负极上的非水溶剂的分解,同时能够抑制SEI膜的膜厚的增加。关于非水溶剂,在后文中陈述。链状砷化合物(I)的含量在上述范围内时,形成能够抑制非水电解液中的非水溶剂分解的膜厚的SEI膜。结果,电化学设备的高温保存后特性提高。

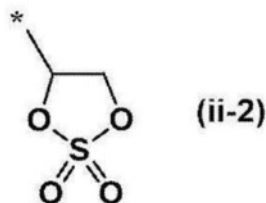
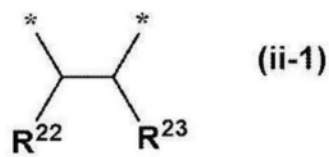
[0100] <环状砷化合物(II)>

[0101] 非水电解液含有下述式(II)表示的环状砷化合物(II)。

[0102] [化学式9]



[0103]



[0104] 式(II)中, $R^{21}$ 为碳原子数3~6的亚烷基、碳原子数2~6的亚烯基、或式(ii-1)表示的基团,

[0105] \*表示键合位置,

[0106] 式(ii-1)中, $R^{22}$ 为氢原子、碳原子数1~6的烷基、或式(ii-2)表示的基团,

[0107]  $R^{23}$ 为碳原子数1~2的烷基、或式(ii-2)表示的基团。

[0108] 式(II)中, $R^{21}$ 优选为式(ii-1)表示的基团。

[0109] 式(II)中,作为 $R^{22}$ 及 $R^{23}$ 表示的碳原子数1~2的烷基的碳原子数,进一步优选为1。

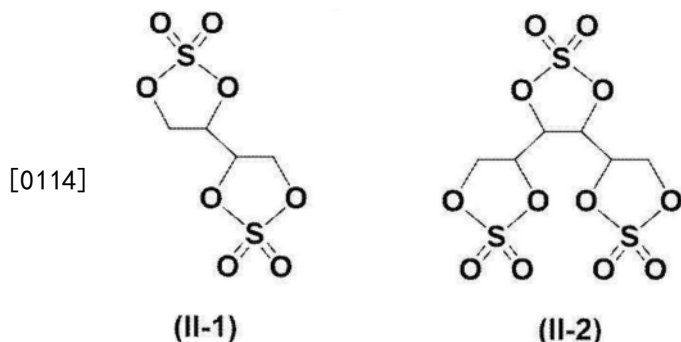
[0110] 其中,优选的是,式(II)中, $R^{21}$ 为式(ii-1)表示的基团,

[0111]  $R^{22}$ 及 $R^{23}$ 中的至少一者为式(ii-2)表示的基团。由此,即使电化学设备在高温环境

下长期保存,也能够进一步抑制容量的下降及直流电阻的增加。

[0112] 作为环状砜化合物(II)的具体例,可举出下述式(II-1)~(II-2)表示的化合物。

[0113] [化学式10]

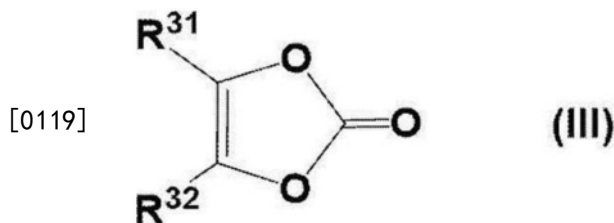


[0115] 相对于非水电解液的总量而言,环状砜化合物(II)的含量优选为0.10质量%~10.0质量%,更优选为0.20质量%~5.0质量%,进一步优选为0.30质量%~3.0质量%。环状砜化合物(II)的含量在上述范围内时,能够抑制正极上或负极上的非水溶剂的分解,同时能够抑制SEI膜的膜厚的增加。环状砜化合物(II)的含量在上述范围内时,形成能够抑制非水电解液中的非水溶剂分解的膜厚的SEI膜。结果,电化学设备的高温保存后特性提高。

[0116] <环状碳酸酯化合物(III)>

[0117] 非水电解液优选含有下述式(III)表示的具有不饱和键的环状碳酸酯化合物(III)。

[0118] [化学式11]



[0120] 式(III)中, $R^{31}$ 及 $R^{32}$ 各自独立地表示氢原子、甲基、乙基、或丙基。

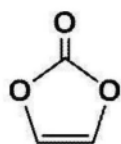
[0121] 通过使非水电解液除了含有链状砜化合物(I)及环状砜化合物(II)以外还含有环状碳酸酯化合物(III),从而即使电化学设备在高温环境下长期保存,也能够进一步抑制容量的下降及直流电阻的增加。

[0122] 推测该效果是基于以下的原因。

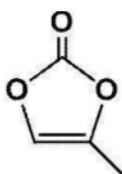
[0123] 即使在高温环境下保存后的充放电循环中,环状碳酸酯化合物(III)也在非水电解液于负极上发生还原分解之前被负极还原分解,容易形成SEI膜。由此,非水电解液在负极的分解得以抑制。结果,电化学设备的直流电阻的增加被进一步抑制。

[0124] 作为环状碳酸酯化合物(III)的具体例,可举出下述式(III-1)~(III-7)表示的化合物。

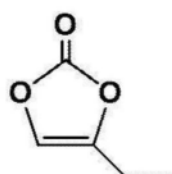
[0125] [化学式12]



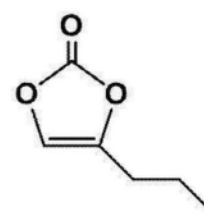
(III-1)



(III-2)

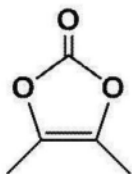


(III-3)

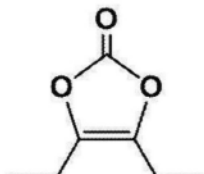


(III-4)

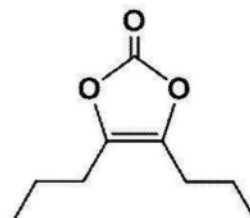
[0126]



(III-5)



(III-6)



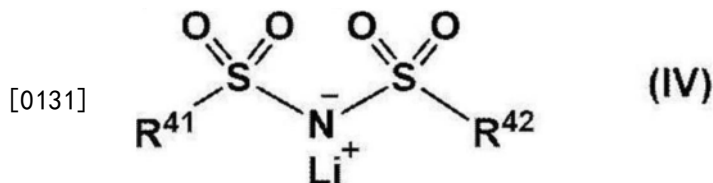
(III-7)

[0127] 非水电解液含有环状碳酸酯化合物(III)的情况下,相对于非水电解液的总量而言,环状碳酸酯化合物(III)的含量优选为0.10质量%~10.0质量%,更优选为0.20质量%~5.0质量%,进一步优选为0.30质量%~3.0质量%。环状碳酸酯化合物(III)的含量在上述范围内时,能够抑制正极上或负极上的非水溶剂的分解,同时能够抑制SEI膜的膜厚的增加。结果,电化学设备的高温保存后特性提高。环状碳酸酯化合物(III)的含量在上述范围内时,形成能够抑制非水电解液中的非水溶剂分解的膜厚的SEI膜。结果,电化学设备的高温保存后特性提高。

[0128] <磺酰亚胺锂盐化合物(IV)>

[0129] 非水电解液优选含有下述式(IV)表示的磺酰亚胺锂盐化合物(IV)。

[0130] [化学式13]



[0132] 式(IV)中, $R^{41}$ 及 $R^{42}$ 各自独立地表示氟原子、三氟甲基或五氟乙基。

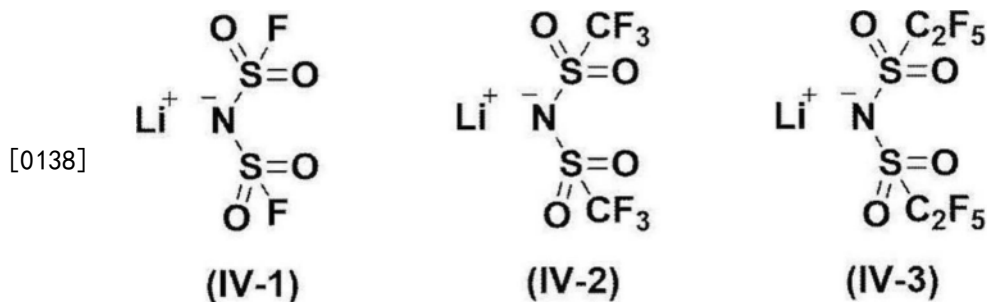
[0133] 通过使非水电解液除了含有链状砜化合物(I)及环状砜化合物(II)以外还含有磺酰亚胺锂盐化合物(IV),从而即使电化学设备在高温环境下长期保存,也能够进一步抑制容量的下降及直流电阻的增加。

[0134] 推测该效果是基于以下的原因。

[0135] 在电化学设备于高温环境下保存后,磺酰亚胺锂盐化合物(IV)在非水电解液于负极上发生还原分解之前被正极氧化分解,容易形成SEI膜。由此,正极上的非水电解液的分解被抑制。结果,即使电化学设备于高温长期保存,也可进一步抑制电化学设备的直流电阻的增加。

[0136] 关于作为添加剂的磺酰亚胺锂盐化合物(IV)的具体例,可举出下述式(IV-1)~(IV-3)表示的化合物。

[0137] [化学式14]

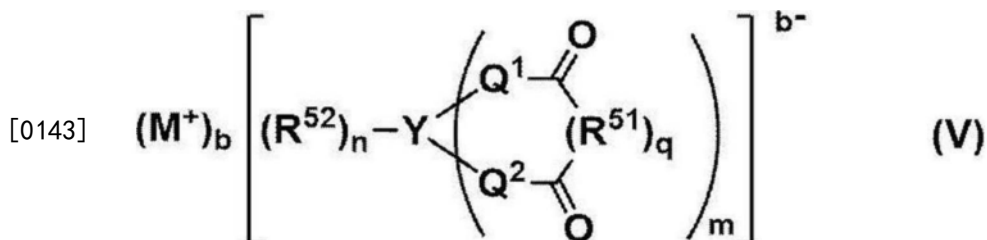


[0139] 非水电解液含有磺酰亚胺锂盐化合物(IV)的情况下,相对于非水电解液的总量而言,磺酰亚胺锂盐化合物(IV)的含量优选为0.10质量%~10.0质量%,更优选为0.20质量%~5.0质量%,进一步优选为0.30质量%~3.0质量%。磺酰亚胺锂盐化合物(IV)的含量在上述范围内时,电化学设备能够在SEI膜不损害锂离子电导率的情况下工作。此外,与SEI膜包含以磺酰亚胺为主体的结构相伴,电化学设备的电池特性提高。磺酰亚胺锂盐化合物(IV)的含量在上述范围内时,SEI膜包含充分量的以磺酰亚胺为主体的结构。由此,容易形成热稳定及化学稳定的高分子结构。因此,高温下,损害SEI膜的耐久性的SEI膜的成分的溶出、及SEI膜的变质等不易发生。结果,SEI膜的耐久性提高。此外,即使在高温环境下长期保存,也可进一步抑制电化学设备的直流电阻的上升。

[0140] <环状二羰基化合物(V)>

[0141] 非水电解液优选含有下述式(V)表示的环状二羰基化合物(V)。

[0142] [化学式15]



[0144] 式(V)中,

[0145] M为碱金属,

[0146] Y为过渡元素、周期表的13族元素、14族元素、或15族元素,

[0147] b为1~3的整数,

[0148] m为1~4的整数,

[0149] n为0~8的整数,

[0150] q为0或1,

[0151]  $\text{R}^{51}$ 为碳原子数1~10的亚烷基、碳原子数1~10的卤代亚烷基、碳原子数6~20的亚芳基、或碳原子数6~20的卤代亚芳基(这些基团可以在结构中含有取代基或杂原子,q为1且m为2~4时,m个 $\text{R}^{51}$ 可以各自键合。),

[0152]  $\text{R}^{52}$ 为卤素原子、碳原子数1~10的烷基、碳原子数1~10的卤代烷基、碳原子数6~20的芳基、或碳原子数6~20的卤代芳基(这些基团可以在结构中含有取代基或杂原子,n为2~8时,n个 $\text{R}^{52}$ 可以各自键合而形成环。),

[0153]  $\text{Q}^1$ 、及 $\text{Q}^2$ 各自独立地为氧原子、或碳原子。

[0154] 通过使非水电解液除了含有链状砜化合物(I)及环状砜化合物(II)以外还含有环

状二羰基化合物(V),从而即使在高温保存后的充放电循环中,也进一步抑制电化学设备的容量的下降及直流电阻的增加。

[0155] 推测该效果是基于以下的原因。

[0156] 通过使非水电解液除了含有链状硼化合物(I)及环状硼化合物(II)以外还含有环状二羰基化合物(V),从而SEI膜能够在其内部除了包含上述的反应生成物等以外还包含来自环状二羰基化合物(V)的键。由此,容易形成热稳定及化学稳定的高分子结构。因此,高温下,损害SEI膜的耐久性的SEI膜的成分的溶出、及SEI膜的变质等不易发生。结果,即使在高温环境下长期保存后的充放电循环中,也进一步抑制电化学设备的容量的下降及直流电阻的增加。

[0157] M为碱金属。作为碱金属,可举出锂、钠、钾等。其中,M优选为锂。

[0158] Y为过渡元素、周期表的13族元素、14族元素、或15族元素。作为Y,优选为Al、B、V、Ti、Si、Zr、Ge、Sn、Cu、Y、Zn、Ga、Nb、Ta、Bi、P、As、Sc、Hf或Sb,更优选为Al、B或P。Y为Al、B或P时,阴离子化合物的合成变得较容易,能够抑制制造成本。

[0159] b表示阴离子的价数及阳离子的个数。b为1~3的整数,优选为1。b为3以下时,阴离子化合物的盐容易溶解于混合有机溶剂中。

[0160] m及n各自为与配体的数目有关的值。m及n各自由M的种类决定。m为1~4的整数。n为0~8的整数。

[0161] q为0或1。q为0时,螯合物成为五元环,q为1时,螯合物成为六元环。

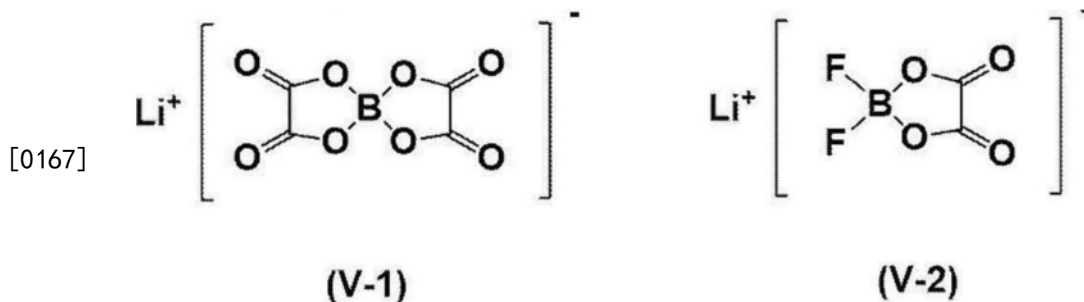
[0162]  $R^{51}$ 表示碳原子数1~10的亚烷基、碳原子数1~10的卤代亚烷基、碳原子数6~20的亚芳基、或碳原子数6~20的卤代亚芳基。这些亚烷基、卤代亚烷基、亚芳基或卤代亚芳基可以在其结构中包含取代基、杂原子。具体而言,可以替换这些基团的氢原子而包含取代基。作为取代基,可举出卤素原子、链状或环状的烷基、芳基、烯基、烷氧基、芳氧基、磺酰基、氨基、氰基、羰基、酰基、酰胺基、或羟基。可以为导入氮原子、硫原子、或氧原子来替换上述基团的碳元素而成的结构。q为1且m为2~4时,m个 $R^{51}$ 可以各自键合。作为这样的例子,可举出乙二胺四乙酸这样的配体。

[0163]  $R^{52}$ 表示卤素原子、碳原子数1~10的烷基、碳原子数1~10的卤代烷基、碳原子数6~20的芳基、碳原子数6~20的卤代芳基。这些烷基、卤代烷基、芳基或卤代芳基可以与 $R^{51}$ 同样在其结构中包含取代基、杂原子,n为2~8时,n个 $R^{52}$ 可以各自键合而形成环。作为 $R^{52}$ ,优选吸电子性的基团,尤其优选氟原子。

[0164]  $Q^1$ 、及 $Q^2$ 各自独立地表示O、或S。即,配体介由这些杂原子与Y键合。

[0165] 作为环状二羰基化合物(V)的具体例,可举出下述式(V-1)~(V-2)表示的化合物。

[0166] [化学式16]



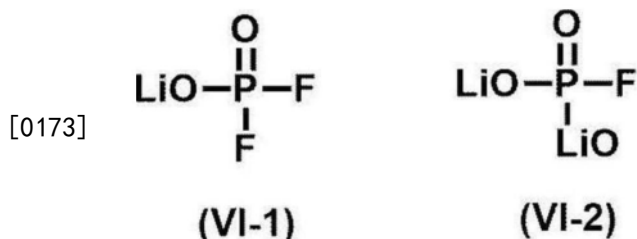
[0168] 非水电解液含有环状二羰基化合物(V)的情况下,相对于非水电解液的总量而言,环状二羰基化合物(V)的含量优选为0.01质量%~10质量%,更优选为0.05质量%~5.0质量%,进一步优选为0.10质量%~3.0质量%,特别优选为0.10质量%~2.0质量%。环状二羰基化合物(V)的含量在上述范围内时,电化学设备能够在SEI膜不损害锂离子电导率的情况下工作。此外,与SEI膜包含环状二羰基结构相伴,电化学设备的电池特性提高。环状二羰基化合物(V)的含量在上述范围内时,SEI膜包含充分量的以环状二羰基为主体的结构。由此,容易形成热稳定及化学稳定的无机盐或高分子结构。因此,高温下,损害SEI膜的耐久性的SEI膜的成分的溶出、及SEI膜的变质等不易发生。结果,SEI膜的耐久性、及电化学设备的高温保存后特性提高。

[0169] <氟磷酸锂化合物(VI)>

[0170] 非水电解液优选含有选自单氟磷酸锂及二氟磷酸锂组成的组中的至少1种化合物(以下,有时称为“氟磷酸锂化合物(VI)”)。

[0171] 二氟磷酸锂由下述式(VI-1)表示,单氟磷酸锂由下述式(VI-2)表示。

[0172] [化学式17]



[0174] 通过使本公开文本的非水电解液除了含有链状砷化合物(I)及环状砷化合物(II)以外还含有氟磷酸锂化合物(VI),从而即使在高温环境下保存后的充放电循环中,也可进一步抑制电化学设备的容量的下降及直流电阻的增加。

[0175] 非水电解液含有氟磷酸锂化合物(VI)的情况下,相对于非水电解液的总量而言,氟磷酸锂化合物(VI)的含量优选为0.001质量%~5质量%,更优选为0.01质量%~3质量%,进一步优选为0.1质量%~2质量%。氟磷酸锂化合物(VI)的含量在上述范围内时,能够确保氟磷酸锂化合物(VI)在非水溶剂中的溶解性。氟磷酸锂化合物(VI)的含量在上述范围内时,能够使电化学设备的直流电阻进一步降低。

[0176] <非水溶剂>

[0177] 非水电解液通常含有非水溶剂。作为非水溶剂,可以适当选择各种已知的溶剂。非水溶剂可以为仅一种,也可以为2种以上。

[0178] 作为非水溶剂,例如,可举出环状碳酸酯类、含氟环状碳酸酯类、链状碳酸酯类、含氟链状碳酸酯类、脂肪族羧酸酯类、含氟脂肪族羧酸酯类、 $\gamma$ -内酯类、含氟 $\gamma$ -内酯类、环状醚类、含氟环状醚类、链状醚类、含氟链状醚类、腈类、酰胺类、内酰胺类、硝基甲烷、硝基乙烷、环丁砷、磷酸三甲酯、二甲基亚砷、二甲基亚砷磷酸酯等。

[0179] 作为环状碳酸酯类,例如,可举出碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚丙酯(PC)、碳酸亚丁酯(BC)等。

[0180] 作为含氟环状碳酸酯类,例如,可举出碳酸氟亚乙酯(FEC)、碳酸二氟亚乙酯(DFEC)、碳酸三氟亚丙酯等。

[0181] 作为链状碳酸酯类,例如,可举出碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲乙

酯(EMC)、碳酸甲丙酯(MPC)、碳酸乙丙酯(EPC)、碳酸二丙酯(DPC)等。

[0182] 作为含氟链状碳酸酯类,例如,可举出碳酸甲基2,2,2-三氟乙基酯等。

[0183] 作为脂肪族羧酸酯类,例如,可举出甲酸甲酯、乙酸甲酯、丙酸甲酯、丁酸甲酯、异丁酸甲酯、三甲基丁酸甲酯、甲酸乙酯、乙酸乙酯、丙酸乙酯、丁酸乙酯、异丁酸乙酯、三甲基丁酸乙酯等。

[0184] 作为含氟脂肪族羧酸酯类,例如,可举出二氟乙酸甲酯、3,3,3-三氟丙酸甲酯、二氟乙酸乙酯、乙酸2,2,2-三氟乙酯等。

[0185] 作为 $\gamma$ -内酯类,例如,可举出 $\gamma$ -丁内酯、 $\gamma$ -戊内酯等。

[0186] 作为环状醚类,例如,可举出四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、四氢吡喃、1,3-二氧杂环戊烷、4-甲基-1,3-二氧杂环戊烷、1,3-二氧杂环己烷、1,4-二氧杂环己烷等。

[0187] 作为链状醚类,例如,可举出1,2-乙氧基乙烷(DEE)、乙氧基甲氧基乙烷(EME)、乙醚、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二丁氧基乙烷、等。

[0188] 作为含氟链状醚类,例如,可举出 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ 、 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{OCH}_3$ 、 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{OCH}_3$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{OCH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{OC}_4\text{H}_9$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 等。

[0189] 作为腈类,例如,可举出乙腈、戊二腈、己二腈、甲氧基乙腈、3-甲氧基丙腈等。

[0190] 作为酰胺类,例如,可举出N,N-二甲基甲酰胺等。

[0191] 作为内酰胺类,例如,可举出N-甲基吡咯烷酮、N-甲基噁唑烷酮、N,N'-二甲基咪唑啉酮等。

[0192] 非水溶剂优选包含选自自由环状碳酸酯类、含氟环状碳酸酯类、链状碳酸酯类、及含氟链状碳酸酯类组成的组中的至少1种。该情况下,相对于非水溶剂的总量而言,环状碳酸酯类、含氟环状碳酸酯类、链状碳酸酯类、及含氟链状碳酸酯类的总比例优选为50质量%~100质量%,更优选为60质量%~100质量%,进一步优选为80质量%~100质量%。

[0193] 非水溶剂优选包含选自自由环状碳酸酯类及链状碳酸酯类组成的组中的至少1种。该情况下,相对于非水溶剂的总量而言,环状碳酸酯类及链状碳酸酯类在非水溶剂中所占的总比例优选为50质量%~100质量%,更优选为60质量%~100质量%,进一步优选为80质量%~100质量%。

[0194] 相对于非水电解液的总量而言,非水溶剂的含量优选为60质量%~99质量%,更优选为70质量%~97质量%,进一步优选为70质量%~90质量%。

[0195] 从进一步提高电解质的解离性及离子的迁移率的观点考虑,非水溶剂的特性粘度于25℃时优选为10.0mPa·s以下。

[0196] <电解质>

[0197] 非水电解液通常含有电解质。

[0198] 电解质优选含有含氟的锂盐(以下,有时称为“含氟锂盐”)、及不含氟的锂盐中的至少1种。

[0199] 作为含氟锂盐,例如,可举出无机酸阴离子盐、有机酸阴离子盐等。

[0200] 作为无机酸阴离子盐,例如,可举出六氟磷酸锂( $\text{LiPF}_6$ )、四氟硼酸锂( $\text{LiBF}_4$ )、六氟砷酸锂( $\text{LiAsF}_6$ )、六氟钽酸锂( $\text{LiTaF}_6$ )等。

[0201] 作为有机酸阴离子盐,例如,可举出三氟甲磺酸锂( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ )等。其中,作为含氟锂盐,特别优选为 $\text{LiPF}_6$ 。

[0202] 作为不含氟的锂盐,可举出高氯酸锂( $\text{LiClO}_4$ )、四氯化铝酸锂( $\text{LiAlCl}_4$ )、十氯十硼酸锂( $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ )等。

[0203] 电解质包含含氟锂盐的情况下,相对于电解质的总量而言,含氟锂盐的含有比例优选为50质量%~100质量%,更优选为60质量%~100质量%,进一步优选为80质量%~100质量%。

[0204] 含氟锂盐包含六氟磷酸锂( $\text{LiPF}_6$ )的情况下,相对于电解质的总量而言,六氟磷酸锂( $\text{LiPF}_6$ )的含有比例优选为50质量%~100质量%,更优选为60质量%~100质量%,进一步优选为80质量%~100质量%。

[0205] 非水电解液包含电解质的情况下,非水电解液中的电解质的浓度优选为0.1mol/L~3mol/L,更优选为0.5mol/L~2mol/L。

[0206] 非水电解液包含六氟磷酸锂( $\text{LiPF}_6$ )的情况下,非水电解液中的六氟磷酸锂( $\text{LiPF}_6$ )的浓度优选为0.1mol/L~3mol/L,更优选为0.5mol/L~2mol/L。

[0207] <其他成分>

[0208] 非水电解液可以根据需要含有其他成分。

[0209] 作为其他成分,可举出酸酐等。

[0210] (电化学设备前体)

[0211] 接着,对本公开文本的实施方式涉及的电化学设备前体进行说明。

[0212] 本实施方式涉及的电化学设备前体具备壳体、正极、负极、隔膜和电解液。壳体收纳正极、负极、隔膜、及电解液。正极能够吸藏及释放锂离子。负极能够吸藏及释放锂离子。隔膜将正极与负极隔离。电解液为本实施方式涉及的非水电解液。

[0213] 电化学设备前体表示实施充电及放电之前的电化学设备。即,电化学设备前体中,负极不含SEI膜,正极不含SEI膜。

[0214] <壳体>

[0215] 壳体的形状等没有特别限定,可根据本实施方式涉及的电化学设备前体的用途等而适当选择。作为壳体,可举出包含层压膜的壳体、由电池罐和电池罐盖构成的壳体等。

[0216] <正极>

[0217] 正极优选包含至少1种正极活性物质。正极活性物质能够吸藏及释放锂离子。

[0218] 本实施方式涉及的正极具备正极集电体和正极合材层。正极合材层设置于正极集电体的表面的至少一部分。

[0219] 作为正极集电体的材质,例如,可举出金属或合金。详细而言,作为正极集电体的材质,可举出铝、镍、不锈钢材(SUS)、铜等。其中,从导电性的高度与成本的均衡性的观点考虑,正极集电体的材质优选为铝。此处,“铝”是指纯铝或铝合金。作为正极集电体,优选铝箔。铝箔的材质没有特别限定,可举出A1085材、A3003材等。

[0220] 正极合材层含有正极活性物质及粘结剂。

[0221] 作为正极活性物质,只要为能够吸藏及释放锂离子的物质即可,没有特别限定,可根据电化学设备前体的用途等而适当调整。

[0222] 作为正极活性物质,例如,可举出第1氧化物、第2氧化物等。

[0223] 第1氧化物以锂(Li)和镍(Ni)作为构成金属元素。

[0224] 第2氧化物包含Li、Ni、和除Li及Ni以外的金属元素中的至少1种作为构成金属元素。作为除Li及Ni以外的金属元素,例如,可举出过渡金属元素、典型金属元素等。第2氧化物优选按原子数换算计以与Ni同等程度、或少于Ni的比例包含除Li及Ni以外的金属元素。除Li及Ni以外的金属元素例如可以为选自Co、Mn、Al、Cr、Fe、V、Mg、Ca、Na、Ti、Zr、Nb、Mo、W、Cu、Zn、Ga、In、Sn、La及Ce组成的组中的至少1种。这些正极活性物质可以单独使用,也可以混合多种而使用。

[0225] 正极活性物质优选包含下述式(X)表示的含锂复合氧化物(以下,有时称为“NCM”)。含锂复合氧化物(X)具有每单位体积的能量密度高、热稳定性也优异这样的优点。

[0226]  $\text{LiNi}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ …式(X)

[0227] 式(X)中,a、b及c各自独立地超过0且小于1,a、b及c的合计为0.99~1.00。

[0228] 作为NCM的具体例,可举出 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 等。

[0229] 正极活性物质可以包含下述式(Y)表示的含锂复合氧化物(以下,有时称为“NCA”)。

[0230]  $\text{Li}_t\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ …式(Y)

[0231] 式(Y)中,t为0.95~1.15,x为0~0.3,y为0.1~0.2,x及y的合计小于0.5。

[0232] 作为NCA的具体例,可举出 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 等。

[0233] 本实施方式涉及的电化学设备前体中的正极具备正极集电体、和含有正极活性物质及粘结剂的正极合材层的情况下,相对于正极合材层的总量而言,正极合材层中的正极活性物质的含量优选为10质量%~99.9质量%,更优选为30质量%~99质量%,进一步优选为50质量%~99质量%,特别优选为70质量%~99质量%。

[0234] 作为粘结剂,例如,可举出聚乙酸乙烯酯、聚甲基丙烯酸甲酯、硝基纤维素、氟树脂、橡胶粒子等。

[0235] 作为氟树脂,可举出聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物(FEP)、偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物等。

[0236] 作为橡胶粒子,可举出苯乙烯-丁二烯橡胶粒子、丙烯腈橡胶粒子等。

[0237] 这些之中,从提高正极合材层的抗氧化性的观点考虑,粘结剂优选为氟树脂。粘结剂可以单独使用1种,也可以根据需要组合2种以上而使用。

[0238] 从同时实现正极合材层的物性(例如,电解液渗透性、剥离强度等)和电池性能的观点考虑,相对于正极合材层的总量而言,正极合材层中的粘结剂的含量优选为0.1质量%~4质量%。粘结剂的含量在上述范围内时,正极合材层与正极集电体的粘接性、以及正极活性物质彼此的粘结性进一步提高。粘结剂的含量在上述范围内时,能够使正极合材层中的正极活性物质的量更多,因此容量进一步提高。

[0239] 本实施方式涉及的正极合材层优选包含导电助剂。

[0240] 作为导电助剂的材质,可以使用已知的导电助剂。作为已知的导电助剂,优选具有导电性的碳材料。作为具有导电性的碳材料,可举出石墨、炭黑、导电性碳纤维、富勒烯等。这些可以单独使用、或合并使用2种以上。作为导电性碳纤维,可举出碳纳米管、碳纳米纤维、碳纤维等。作为石墨,例如,可举出人造石墨、天然石墨等。作为天然石墨,例如,可举出

鳞片状石墨、块状石墨、土状石墨等。

[0241] 导电助剂的材质可以为市售品。作为炭黑的市售品,例如,可举出Tokablack#4300、#4400、#4500、#5500等(Tokai Carbon Co.,Ltd.制,炉黑)、PRINTEX L等(Degussa公司制,炉黑)、Raven7000、5750、5250、5000ULTRAIII、5000ULTRA等、Conductex SC ULTRA、Conductex 975ULTRA等、PUER BLACK100、115、205等(Columbian公司制,炉黑)、#2350、#2400B、#2600B、#30050B、#3030B、#3230B、#3350B、#3400B、#5400B等(三菱化学公司制,炉黑)、MONARCH1400、1300、900、VulcanXC-72R、BlackPearls2000、LITX-50、LITX-200等(Cabot公司制,炉黑)、Ensaco250G、Ensaco260G、Ensaco350G、Super-P(TIMCAL公司制)、Ketjen Black EC-300J、EC-600JD(Akzo公司制)、Denka Black、Denka Black HS-100、FX-35(Denka公司制,乙炔黑)等。

[0242] 本实施方式涉及的正极合材层可以包含其他成分。作为其他成分,可举出增粘剂、表面活性剂、分散剂、润湿剂、消泡剂等。

[0243] <负极>

[0244] 负极包含至少1种负极活性物质。负极活性物质能够吸藏及释放锂离子。

[0245] 本实施方式涉及的负极更优选具备负极集电体和负极合材层。负极合材层设置于负极集电体的表面的至少一部分。

[0246] 作为负极集电体的材质,没有特别限制,可以任意地使用已知的物质,例如,可举出金属或合金。详细而言,作为负极集电体的材质,可举出铝、镍、不锈钢材(SUS)、镀镍钢材、铜等。其中,作为负极集电体的材质,从加工性的观点考虑,优选铜。作为负极集电体,优选铜箔。

[0247] 本实施方式涉及的负极合材层含有负极活性物质及粘结剂。

[0248] 负极活性物质只要为能够吸藏及释放锂离子的物质即可,没有特别限制。负极活性物质例如优选为选自由金属锂、含锂合金、能够与锂进行合金化的金属或合金、能够掺杂及脱掺杂锂离子的氧化物、能够掺杂及脱掺杂锂离子的过渡金属氮化物、以及能够掺杂及脱掺杂锂离子的碳材料组成的组中的至少1种。这些之中,负极活性物质优选为能够掺杂及脱掺杂锂离子的碳材料(以下,称为“碳材料”)。

[0249] 作为碳材料,可举出炭黑、活性炭、石墨材料、非晶质碳材料等。这些碳材料可以使用1种,也可以混合两种以上而使用。碳材料的形态没有特别限定,例如,可举出纤维状、球状、薄片状等。碳材料的粒径没有特别限定,优选为 $5\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ ,更优选为 $20\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ 。

[0250] 作为非晶质碳材料,例如,可举出硬碳、焦炭、于 $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 以下烧成的中间相碳微球(MCMB)、中间相沥青碳纤维(MCF)等。

[0251] 作为石墨材料,可举出天然石墨、人造石墨。作为人造石墨,可举出石墨化MCMB、石墨化MCF等。石墨材料可以含有硼。石墨材料可以由金属或非晶质碳被覆。作为将石墨材料被覆的金属的材质,可举出金、铂、银、铜、锡等。石墨材料可以为非晶质碳与石墨的混合物。

[0252] 本实施方式涉及的负极合材层优选含有导电助剂。作为导电助剂,可举出与作为正极合材层中可包含的导电助剂示例的导电助剂同样的导电助剂。

[0253] 本实施方式涉及的负极合材层可以除了包含上述各成分以外还包含其他成分。作为其他成分,可举出增粘剂、表面活性剂、分散剂、润湿剂、消泡剂等。

[0254] <隔膜>

[0255] 作为隔膜,例如,可举出多孔质的树脂平板。作为多孔质的树脂平板的材质,可举出树脂、包含该树脂的无纺布等。作为树脂,可举出聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚甲基戊烯(PMP)、聚酯、纤维素、聚酰胺等。

[0256] 其中,隔膜优选为单层或多层结构的多孔性树脂片。多孔性树脂片的材质以一种或二种以上的聚烯烃树脂为主体。隔膜的厚度优选为 $5\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ 。隔膜优选配置于正极与负极之间。

[0257] (电化学设备前体的一例)

[0258] 参考图1对本公开文本的实施方式涉及的电化学设备前体1的一例具体地进行说明。图1为本公开文本的实施方式涉及的电化学设备前体1的截面图。

[0259] 电化学设备前体1为层叠型。如图1所示,电化学设备前体1具备电池元件10、正极引线21、负极引线22、和外装体30。电池元件10被封入外装体30的内部。外装体30由层压膜形成。正极引线21及负极引线22各自安装于电池元件10。正极引线21及负极引线22的各自从外装体30的内部朝向外外部而向相反方向导出。

[0260] 如图1所示,本实施方式涉及的电池元件10是正极11、隔膜13、与负极12层叠而成的。正极11是在正极集电体11A的两个主面上形成正极合材层11B而成的。负极12是在负极集电体12A的两个主面上形成负极合材层12B而成的。形成于正极11的正极集电体11A的一个主面上的正极合材层11B、与同正极11相邻的负极12的负极集电体12A的一个主面上所形成的负极合材层12B隔着隔膜13相对。

[0261] 本实施方式涉及的非水电解液被注入至电化学设备前体1的外装体30的内部。本实施方式涉及的非水电解液渗透至正极合材层11B、隔膜13、及负极合材层12B。电化学设备前体1中,由相邻的正极合材层11B、隔膜13及负极合材层12B形成1个单电池层14。需要说明的是,正极11可以是在正极集电体11A的一个主面上形成正极合材层11B而成的,负极12可以是在负极集电体12A的一个主面上形成负极合材层12B而成的。

[0262] 需要说明的是,本实施方式中,电化学设备前体1为层叠型,但本公开文本不限于此,电化学设备前体1例如可以为卷绕型。卷绕型是将正极、隔膜、负极、及隔膜以该顺序的配置重叠并卷绕成层状而成的。卷绕型包括圆筒型、或方形。

[0263] 本实施方式中,如图1所示,正极引线21及负极引线22的各自从外装体30的内部朝向外外部突出的方向是与外装体30相反的方向,但本公开文本不限于此。例如,正极引线及负极引线的各自从外装体30的内部朝向外外部突出的方向也可以为与外装体30相同的方向。

[0264] 作为以下说明的本公开文本的实施方式涉及的电化学设备的一例,可举出下述形态的电化学设备:在电化学设备前体1中的正极合材层11B及负极合材层12B的各自的表面上,通过对电化学设备前体1进行充电及放电而形成SEI膜。

[0265] (电化学设备)

[0266] 接着,对本公开文本的实施方式涉及的电化学设备进行说明。

[0267] 本实施方式涉及的电化学设备是对电化学设备前体实施充电及放电而得到的。

[0268] 详细而言,本实施方式涉及的电化学设备具备壳体、正极、负极、隔膜、和电解液。正极、负极、隔膜、及电解液收纳于壳体中。正极能够吸藏及释放锂离子。负极能够吸藏及释放锂离子。电解液为本实施方式涉及的非水电解液。负极包含SEI膜。正极包含SEI膜。

[0269] 本实施方式涉及的电化学设备主要在负极包含SEI膜这样的第1点、及正极包含

SEI膜这样的第2点方面与本实施方式涉及的电化学设备前体不同。即,除了第1点及第2点以外,本实施方式涉及的电化学设备与本实施方式涉及的电化学设备前体同样。因此,以下,关于本实施方式的电化学设备,将第1点及第2点以外的构成部件的说明省略。

[0270] 关于第1点,所谓“负极包含SEI膜”,在负极具备负极集电体及负极合材层的情况下,包括第1负极形态及第2负极形态。第1负极形态表示在负极合材层的表面的至少一部分形成有SEI膜的形态。第2负极形态表示在作为负极合材层的构成材料的负极活性物质的表面形成有SEI膜的形态。

[0271] 关于第2点,所谓“正极包含SEI膜”,在正极具备正极集电体及正极合材层的情况下,包括第1正极形态及第2正极形态。第1正极形态表示在正极合材层的表面的至少一部分形成有SEI膜的形态。第2正极形态表示在作为正极合材层的构成材料的正极活性物质的表面形成有SEI膜的形态。

[0272] SEI膜例如包含选自由链状砷化合物(I)的分解物、环状砷化合物(II)的分解物、链状砷化合物(I)或环状砷化合物(II)与电解质的反应物、以及该反应物的分解物组成的组中的至少一种。

[0273] 正极的SEI膜的成分与负极的SEI膜的成分可以相同,也可以不同。正极的SEI膜的膜厚与负极的SEI膜的膜厚可以相同,也可以不同。

[0274] (电化学设备前体的制造方法)

[0275] 接着,对本公开文本的实施方式涉及的电化学设备前体的制造方法进行说明。

[0276] 本实施方式涉及的电化学设备前体的制造方法包括第1准备工序、第2准备工序、第3准备工序、收纳工序和注入工序。依次执行收纳工序、及注入工序。第1准备工序、第2准备工序、及第3准备工序的各自在收纳工序之前执行。

[0277] 第1准备工序中,准备正极。

[0278] 作为准备正极的方法,例如,可举出将正极合材浆料涂布于正极集电体的表面并使其干燥的方法等。正极合材浆料包含正极活性物质及粘结剂。

[0279] 作为正极合材浆料中包含的溶剂,优选有机溶剂。作为有机溶剂,可举出N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)等。

[0280] 正极合材浆料的涂布方法没有特别限定,例如,可举出缝模涂布、滑动涂布、帘式涂布、凹版涂布等。正极合材浆料的干燥方法没有特别限定,可举出利用温风、热风、低湿风进行的干燥;真空干燥;利用红外线(例如远红外线)照射进行的干燥;等等。干燥时间没有特别限定,优选为1分钟~30分钟。干燥温度没有特别限定,优选为40℃~80℃。

[0281] 在正极集电体上涂布正极合材浆料并使其干燥而得的干燥物优选实施加压处理。由此,正极活性物质层的空隙率降低。作为加压处理的方法,例如,可举出模具压制、辊压制等。

[0282] 第2准备工序中,准备负极。

[0283] 作为准备负极的方法,例如,可举出将负极合材浆料涂布于负极集电体的表面并使其干燥的方法等。负极合材浆料包含负极活性物质及粘结剂。

[0284] 作为负极合材浆料中包含的溶剂,例如,可举出水、与水相容的液状介质等。负极合材浆料中包含的溶剂包含与水相容的液状介质时,能够提高向负极集电体的涂布性。作为与水相容的液状介质,可举出醇类、二醇类、溶纤剂类、氨基醇类、胺类、酮类、羧酸酰胺

类、磷酸酰胺类、亚砷类、羧酸酯类、磷酸酯类、醚类、腈类等。

[0285] 负极合材浆料的涂布方法、干燥方法、及加压处理可举出与作为正极合材浆料的涂布方法、干燥方法、及加压处理示例的方法同样的方法。

[0286] 第3准备工序中,准备非水电解液。

[0287] 作为准备非水电解液的方法,例如,包括:使电解质溶解于非水溶剂而得到溶液的工序;和向得到的溶液添加链状砷化合物(I)及环状砷化合物(II)并混合,得到非水电解液的工序。

[0288] 收纳工序中,在壳体中收纳正极、负极、及隔膜。

[0289] 例如,收纳工序中,由正极、负极、及隔膜制作电池元件。接着,将正极的正极集电体与正极引线进行电连接,并且将负极的负极集电体与负极引线进行电连接。接着,将电池元件收纳于壳体内并固定。

[0290] 将正极集电体与正极引线进行电连接的方法没有特别限定,例如,可举出超声波焊接、电阻焊接等。将负极集电体与负极引线进行电连接的方法没有特别限定,例如,可举出超声波焊接、电阻焊接等。

[0291] 以下,将正极、负极、及隔膜收纳于壳体的状态称为“组装体”。

[0292] 注入工序中,将本实施方式涉及的非水电解液注入至组装体的内部。由此,使非水电解液渗透至正极合材层、隔膜、及负极合材层。结果,得到电化学设备前体。

[0293] (电化学设备的制造方法)

[0294] 接着,对本公开文本的实施方式涉及的电化学设备的制造方法进行说明。

[0295] 本实施方式涉及的电化学设备的制造方法包括第4准备工序和老化工序。第4准备工序及老化工序依次执行。

[0296] 第4准备工序中,准备电化学设备前体。准备电化学设备前体的方法与在电化学设备前体的制造方法中说明的方法同样。

[0297] 老化工序中,对电化学设备前体实施充电及放电。由此,形成SEI膜。即,得到电化学设备。

[0298] 以下,将对电化学设备前体实施充电及放电的处理称为“老化处理”。

[0299] 老化处理可以在25℃~70℃的环境下进行。

[0300] 老化处理可以包含第1充电阶段、第1保持阶段、第2充电阶段、第2保持阶段、和充放电阶段。

[0301] 第1充电阶段中,将电化学设备前体在25℃~70℃的环境下充电。第1保持阶段中,将第1充电阶段后的电化学设备前体在25℃~70℃的环境下保持。第2充电阶段中,将第1保持阶段后的电化学设备前体在25℃~70℃的环境下充电。第2保持阶段中,将第2充电阶段后的电化学设备前体在25℃~70℃的环境下保持。充放电阶段中,针对第2保持阶段后的电化学设备前体,在25℃~70℃的环境下,实施充电及放电的组合1次以上。

[0302] 通过本实施方式涉及的电化学设备的制造方法得到的电化学设备即使在高温环境下长期保存,也能够更有效地发挥抑制电化学设备的容量的下降及直流电阻的增加的效果。

[0303] 实施例

[0304] 以下,参照实施例对本公开文本涉及的实施方式详细地进行说明。需要说明的是,

本公开文本不受这些实施例记载的任何限定。

[0305] (实施例1)

[0306] 以下述方式操作,得到非水电解液。

[0307] (非水电解液的准备)

[0308] 将碳酸亚乙酯(EC)、碳酸二甲酯(DMC)、与碳酸甲乙酯(EMC)以EC:DMC:EMC=30:35:35(体积比)进行混合。由此,得到作为非水溶剂的混合溶剂(非水溶剂)。

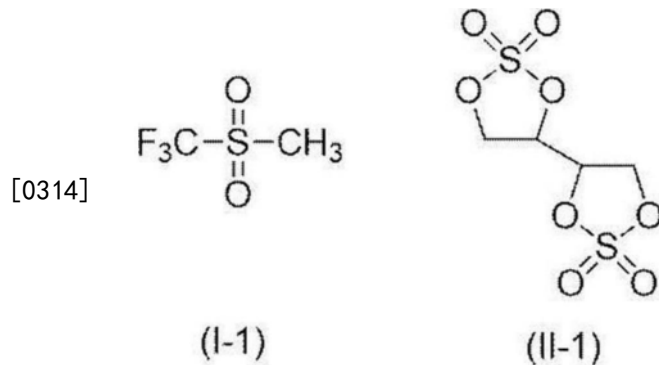
[0309] 使LiPF<sub>6</sub>(电解质)以最终得到的非水电解液中的浓度成为1摩尔/升的方式溶解于得到的混合溶剂中,得到电解液。

[0310] 以下,将得到的电解液称为“基本电解液”。

[0311] 将作为添加剂的链状砜化合物(I-1)和环状砜化合物(II-1)以相对于最终得到的非水电解液的总量而言的含量成为表1中记载的含量(质量%)的方式添加于基本电解液中。由此,得到非水电解液。

[0312] 链状砜化合物(I-1)由下述式(I-1)表示。环状砜化合物(II-1)由下述式(II-1)表示。

[0313] [化学式18]



[0315] <电化学设备前体的制作>

[0316] 以下述方式操作,制作了作为电化学设备前体的铝层压型电池。

[0317] (第1准备工序)

[0318] 以下述方式操作,准备正极。

[0319] 得到添加有作为正极活性物质的Li(Ni<sub>0.5</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub>) (94质量%)、作为导电助剂的炭黑(3质量%)、及作为粘结材料的聚偏二氟乙烯(PVDF) (3质量%)的混合物。将得到的混合物分散于N-甲基吡咯烷酮溶剂中,得到正极合材浆料。

[0320] 作为正极集电体,准备了厚度20μm的铝箔。

[0321] 将得到的正极合材浆料涂布于铝箔(正极集电体)上,干燥后,利用压制机进行压延,得到正极坯料。该正极坯料包含:形成有正极的活性物质合材层(以下,称为“正极合材层”)的区域;和未形成正极合材层的区域(以下,称为“接头粘接用未涂布部”)。接头粘接用未涂布部是成为余白的未涂布部。

[0322] 将得到的正极坯料分切(slit),得到正极。正极具有正极合材层、和接头粘接用未涂布部。正极合材层的尺寸为宽度29mm、长度40mm。接头粘接用未涂布部的尺寸为宽度5mm、长度11mm。

[0323] (第2准备工序)

[0324] 以下述方式操作,准备负极。

[0325] 将作为负极活性物质的石墨(96质量%)、作为导电助剂的炭黑(1质量%)、作为增粘剂的分散于纯水中的羧甲基纤维素钠(以固态成分计1质量%)、以及作为粘结材料的分散于纯水中的苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)(以固态成分计2质量%)混合,得到负极合材浆料。

[0326] 作为负极集电体,准备厚度10 $\mu$ m的铜箔。

[0327] 将得到的负极合材浆料涂布于铜箔(负极集电体)上,进行干燥后,利用压制机进行压延,得到负极坯料。该负极坯料包含:形成有负极的活性物质合材层(以下,称为“负极合材层”)的区域;和未形成负极合材层的区域(以下,称为“接头粘接用未涂布部”)。接头粘接用未涂布部是成为余白的未涂布部。

[0328] 将得到的负极坯料分切,得到负极。负极具有负极合材层、和接头粘接用未涂布部。负极合材层的尺寸为宽度30mm、长度41mm。接头粘接用未涂布部的尺寸为宽度5mm、长度11mm。

[0329] (第3准备工序)

[0330] 准备通过上述非水电解液的制造得到的非水电解液。

[0331] (收纳工序)

[0332] 作为隔膜,准备多孔性聚丙烯膜。

[0333] 将正极、负极、及隔膜以负极的涂布面与隔膜相接、并且正极的涂布面与隔膜相接的朝向进行重叠,得到层叠体。接着,利用超声波接合机,将铝制的正极接头(正极引线)接合于得到的层叠体的正极的接头粘接用未涂布部。利用超声波接合机,将镍制的负极接头(负极引线)接合于得到的层叠体的负极的接头粘接用未涂布部。利用以树脂层将铝的两面被覆而得的一对层压膜(壳体)将接合有正极接头及负极接头的层叠体夹入,接着将三条边加热密封,得到层压体(组装体)。此时,正极接头及负极接头从层压体的经密封的三条边中的与未密封的开口部相接的一条边露出。

[0334] (注入工序)

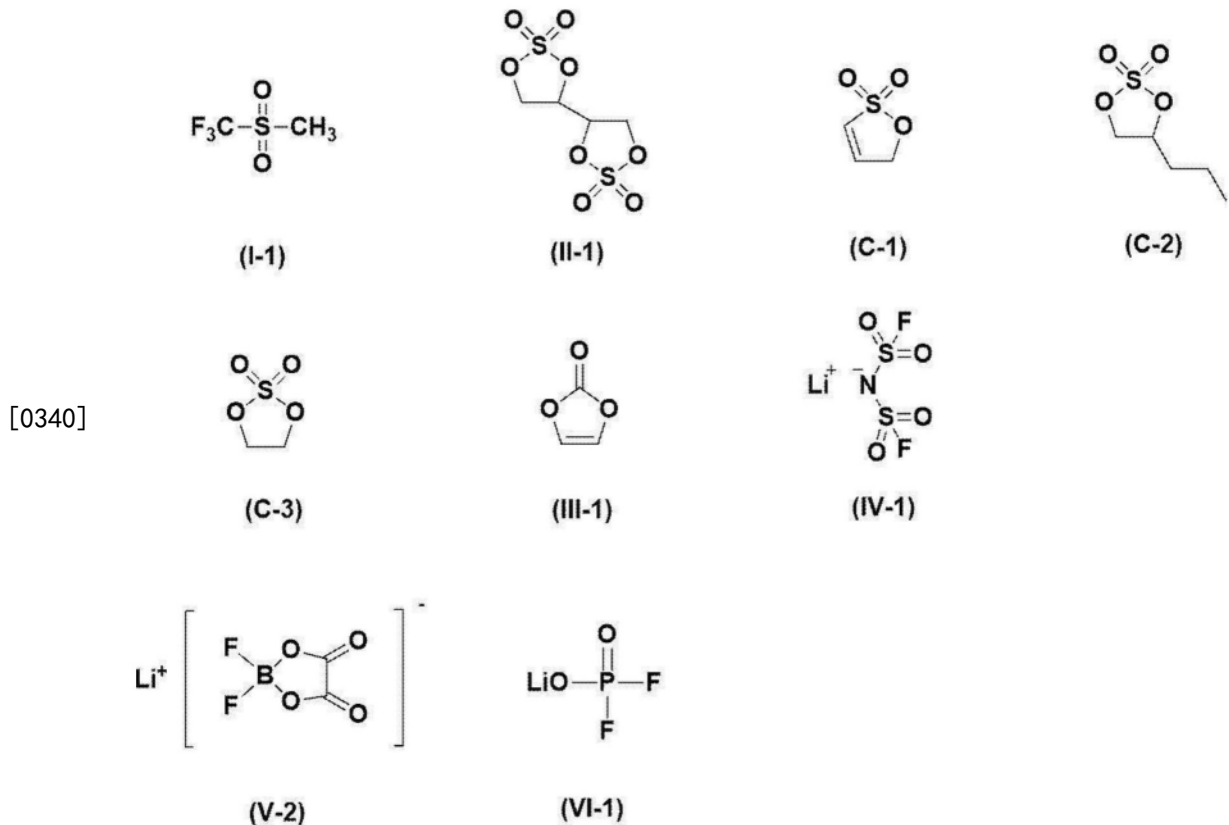
[0335] 从层压体的开口部,注入0.25mL的上述中得到的非水电解液,将层压体的开口部密封。由此,得到铝层压型电池(电化学设备前体)。

[0336] (实施例2~实施例8、比较例1~比较例7)

[0337] 以相对于最终得到的非水电解液的总量而言的含量成为表1中记载的含量(质量%)的方式,将作为添加剂的链状砷化合物(I-1)、环状砷化合物(II-1)、环状砷化合物(C-1)、环状砷化合物(C-2)、环状砷化合物(C-3)、碳酸亚乙烯酯(III-1)、锂双(氟磺酰基)酰亚胺(IV-1)、环状二羰基化合物(V-2)、和二氟磷酸锂(VI-1)添加于基本电解液中,除此以外,与实施例1同样地操作,得到铝层压型电池(电化学设备前体)。

[0338] 需要说明的是,链状砷化合物(I-1)由下述式(I-1)表示。环状砷化合物(II-1)由下述式(II-1)表示。环状砷化合物(C-1)由下述式(C-1)表示。环状砷化合物(C-2)由下述式(C-2)表示。环状砷化合物(C-3)由下述式(C-3)表示。碳酸亚乙烯酯(III-1)由下述式(III-1)表示。锂双(氟磺酰基)酰亚胺(IV-1)由下述式(IV-1)表示。环状二羰基化合物(V-2)由下述式(V-2)表示。二氟磷酸锂(VI-1)由下述式(VI-1)表示。

[0339] [化学式19]



[0341] (评价试验)

[0342] 对得到的铝层压型电池实施下述的老化处理,得到第1电池。对得到的第1电池实施下述的初始充放电处理,得到第2电池。对得到的第2电池实施下述的直流电阻评价用处理,得到第3电池。对得到的第3电池实施高温保存处理,得到第4电池。对得到的第4电池实施下述的后期充放电处理,得到第5电池。

[0343] 使用得到的第1电池~第5电池,利用下述的测定方法,分别测定高温保存后电阻、及容量维持率。将它们的测定结果示于表1。

[0344] <老化处理>

[0345] 对铝层压型电池(电化学设备电池前体)实施下述的老化处理,得到第1电池。

[0346] 将铝层压型电池(电化学设备电池前体)在25℃~70℃的温度范围下以终止电压1.5V~3.5V的范围进行充电后,在5小时~50小时的范围内使其停止。接着,在25℃~70℃的温度范围下,以终止电压3.5V~4.2V的范围将电池前体充电,以5小时~50小时的范围保持。接着,在25℃~70℃的温度范围下将电池前体充电至4.2V,然后放电至2.5V。由此,得到第1电池。

[0347] <初始充放电处理>

[0348] 对第1电池实施下述的初始充放电处理,得到第2电池。

[0349] 将第1电池在25℃的温度环境下保持12小时。接着,将第1电池以0.2C的充电速率进行恒定电流恒定电压充电(0.2C-CCCV)至4.2V(SOC(State of Charge)100%),接着使其停止30分钟,接着,以0.2C的放电速率进行恒定电流放电(0.2C-CC)至2.5V。将其进行3个循环而使第1电池稳定。然后,以0.2C的充电速率进行恒定电流恒定电压充电(0.5C-CCCV)至4.2V,接着使其停止30分钟,接着以1C的放电速率进行恒定电流放电(1C-CC)至2.5V。由此,

得到第2电池。

[0350] <直流电阻评价用处理>

[0351] 对第2电池实施下述的直流电阻评价用处理,得到第3电池。

[0352] 将第2电池在25℃的温度环境下以0.2C的充电速率CCCV充电至3.7V。“CCCV充电”是指以恒定电流恒定电压(Constant Current Constant Voltage)充电。

[0353] 接着,针对第2电池,在-10℃的温度环境下静置3小时以上,使电池充分冷却。然后,在-10℃的温度环境下,以0.1C的放电速率实施CC10s放电,以0.1C的充电速率实施CC10s充电。“CC10s放电”是指以恒定电流(Constant Current)放电10秒。“CC10s充电”是指以恒定电流(Constant Current)充电10秒。

[0354] 接着,针对第2电池,以0.2C的放电速率实施CC10s放电,以0.1C的充电速率实施CC20s充电。

[0355] 接着,针对第2电池,以0.4C的放电速率实施CC10s放电,以0.1C的充电速率实施CC40s充电。

[0356] 接着,针对第2电池,以0.6C的放电速率进行CC10s放电,以0.1C的充电速率实施CC60s充电。由此,得到第3电池。

[0357] <高温保存处理>

[0358] 对第3电池实施下述的高温保存处理,得到第4电池。

[0359] 将第3电池在25℃的温度环境下以0.2C的充电速率进行恒定电流充电至4.2V。接着,将充电状态的第3电池在60℃的气氛下静置28天。由此,得到第4电池。

[0360] <后期充放电处理>

[0361] 对第4电池实施下述的后期充放电处理,得到第5电池。

[0362] 将第4电池在25℃的温度环境下放热,进行第1放电后,进行第1充电,并进行第2放电。第1放电表示以1C的放电速率进行恒定电流放电(1C-CC)至2.5V。第1充电表示以0.2C的充电速率进行恒定电流恒定电压充电(0.2C-CCCV)至4.2V。第2放电表示以1C的放电速率进行恒定电流放电(1C-CC)至2.5V。由此,得到第5电池。

[0363] <高温保存后电阻的测定方法>

[0364] 如下述式(X1)所示,将相对于比较例1的第5电池的直流电阻(DCIR:Direct current internal resistance)而言的比较例2~比较例7、及实施例1~实施例8的第5电池的直流电阻的相对值设为“高温保存后电阻[%]”(参照表1)。

[0365] 高温保存后电阻[相对值; %] = (第5电池的直流电阻[Ω]/比较例1的第5电池的直流电阻[Ω]) × 100... (X1)

[0366] 直流电阻利用下述方法测定。对第5电池实施与上述的直流电阻评价用处理同样的直流电阻评价用处理。

[0367] 基于由放电速率0.1C~0.6C各自的“CC10s放电”带来的各电压下降量(=放电开始前的电压-放电开始后第10秒的电压)、和各电流值(即,与放电速率0.1C~0.6C相当各电流值),求出第5电池的直流电阻(Ω)。

[0368] <容量维持率的测定方法>

[0369] 如下述式(X2)所示,将相对于比较例1的第4电池的容量维持率而言的比较例2~比较例7、实施例1~实施例8的第4电池的容量维持率的相对值设为“容量维持率[%]”(参

照表1)。

[0370] 容量维持率[相对值; %] = (容量维持率/比较例1的容量维持率) × 100… (X2)

[0371] 式(X2)中,容量维持率是将进行上述的后期充放电处理中的第2放电时得到的第4电池的放电容量(mAh/g)除以在上述的初始充放电处理中的第1电池的最后放电所得到的放电容量(mAh/g)而得的。

[0372] 作为高温保存试验后的第4电池的放电容量的上述相对值相当于由保存导致的放电容量的减少率(%) (以下,也简称为“容量减少率”)。此处所称的减少率是将未增加也未减少的情况表示为100%、将减少的情况表示为少于100%、将增加的情况表示为超过100%的方式的减少率。

[0373] 关注容量维持率的原因在于,在电池性能中,尽管容量值本身大是重要的性能,但降低因保存期间中的劣化等引起的容量减少也是极重要的性能。

[0374] [表1]

	非水电解液									电化学设备	
	各添加剂的含量									高温保存 后电阻	容量 维持率
	(I)	(II)	(C-1)	(C-2)	(C-3)	(III)	(IV)	(V)	(VI)		
	(I-1) (质量%)	(II-1) (质量%)	(质量%)	(质量%)	(质量%)	(III-1) (质量%)	(IV-1) (质量%)	(V-2) (质量%)	(VI-1) (质量%)		
比较例1	0.5	—	—	—	—	—	—	—	—	100	100
比较例2	—	0.5	—	—	—	—	—	—	—	109	97
比较例3	0.5	—	0.5	—	—	—	—	—	—	98	97
比较例4	0.5	—	—	0.5	—	—	—	—	—	97	100
比较例5	0.5	—	—	—	0.5	—	—	—	—	98	97
[0375] 实施例1	0.5	0.5	—	—	—	—	—	—	—	92	101
实施例2	1.0	0.5	—	—	—	—	—	—	—	91	105
实施例3	0.5	1.0	—	—	—	—	—	—	—	89	105
实施例4	1.0	1.0	—	—	—	—	—	—	—	89	105
实施例5	0.5	0.5	—	—	—	0.2	—	—	—	84	102
实施例6	0.5	1.0	—	—	—	—	1.0	—	—	88	106
实施例7	1.0	1.0	—	—	—	—	—	0.5	—	94	104
实施例8	1.0	1.0	—	—	—	—	—	—	0.5	88	105
比较例6	10	—	—	—	—	—	—	—	—	220	65
比较例7	30	—	—	—	—	—	—	—	—	358	30

[0376] 表1中,“各添加剂的含量”表示相对于非水电解液的总量而言的各添加剂的含量[质量%]。表1中,“—”是指不含有对应的成分。

[0377] 比较例2的非水电解液单独含有环状砷化合物(II-1)。因此,相对于使用了单独含有链状砷化合物(I-1)的比较例1的非水电解液的电化学设备而言,比较例2的电化学设备的高温保存后电阻为109%、容量维持率为97%。即,可知就比较例2的电化学设备而言,在高温环境下长期保存时,电化学设备的容量的下降及直流电阻的增加没有得到抑制。

[0378] 比较例3~比较例5的非水电解液含有环状砷化合物(C-1)、环状砷化合物(C-2)、或环状砷化合物(C-3),不含有环状砷化合物(II)。因此,相对于比较例1的电化学设备而言,比较例3~比较例5的电化学设备的容量维持率为100%以下。即,可知比较例3~比较例5的电化学设备在高温环境下长期保存时,电化学设备的容量的下降没有得到抑制。

[0379] 比较例6及比较例7的非水电解液单独含有链状砷化合物(I-1),并且链状砷化合物(I-1)的含量相对于比较例1的链状砷化合物(I-1)的含量而言为20倍以上。因此,相对于使用了比较例1的非水电解液的电化学设备而言,比较例6及比较例7的电化学设备的高温保存后电阻为220%以上,容量维持率为65%以下。即,可知比较例6及比较例7的电化学设备在高温环境下长期保存时,电化学设备的容量的下降及直流电阻的增加没有得到抑制。

[0380] 与此相对,实施例1~实施例8的非水电解液含有链状砷化合物(I-1)和环状砷化合物(II-1)。因此,相对于比较例1的电化学设备而言,实施例1~实施例8的电化学设备的高温保存后电阻为94%以下,容量维持率为101%以上。即,可知实施例1~实施例8的电化学设备即使在高温环境下长期保存,也可抑制电化学设备的容量的下降及直流电阻的增加。

[0381] 根据实施例1与实施例3的对比、以及实施例2与实施例4的对比可知,通过使环状砷化合物(II-1)的含量超过0.5质量%,高温保存后电阻下降。即可知,通过使环状砷化合物(II-1)的含量超过0.5质量%,从而即使在高温环境下长期保存,也能够进一步抑制电化学设备的直流电阻的增加。

[0382] 于2021年3月18日提出申请的日本专利申请2021-045217的公开内容、及于2021年8月25日提出申请的日本专利申请2021-137178的公开内容全部通过参照而并入本说明书中。

[0383] 本说明书中记载的所有文献、专利申请、及技术标准通过参照被并入本说明书中,各文献、专利申请、及技术标准通过参照被并入的程度与具体且分别地记载的情况的程度相同。

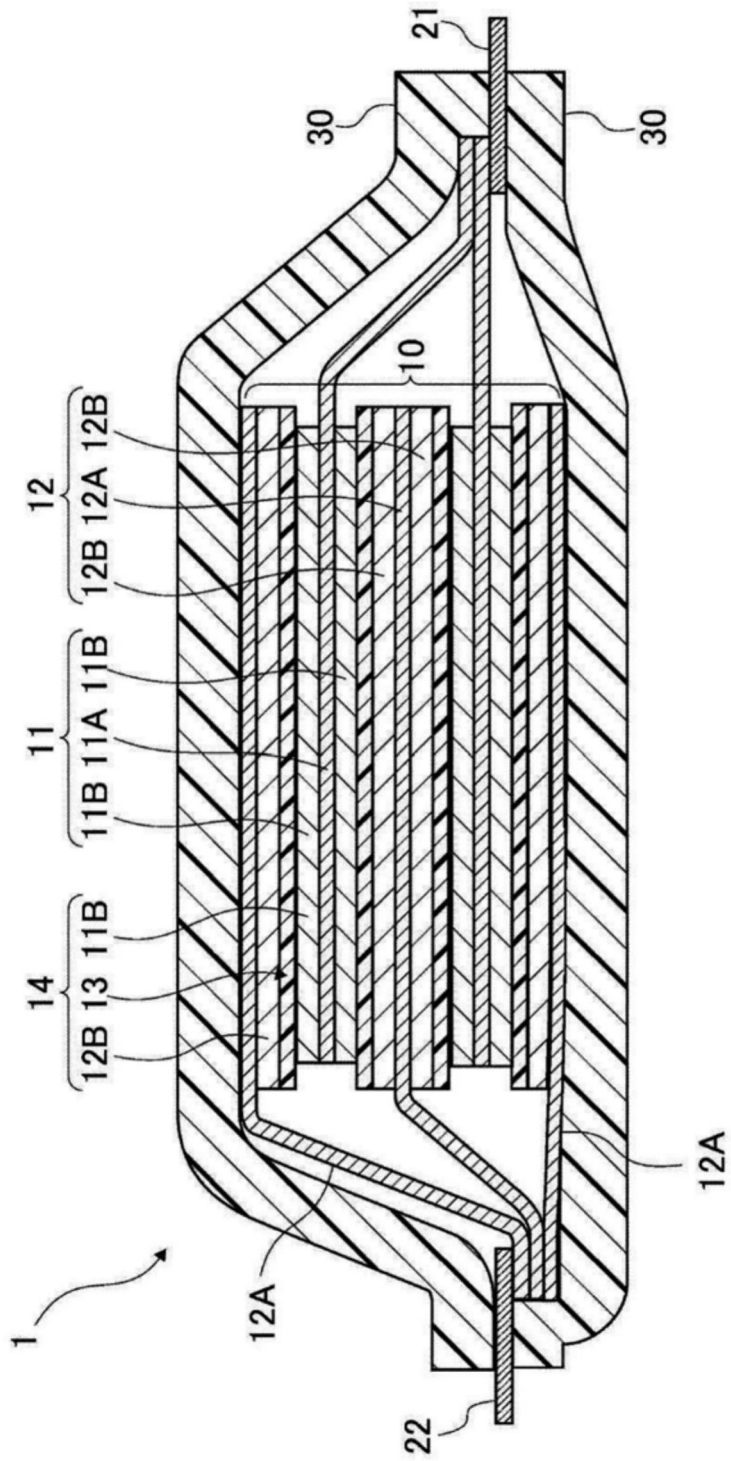


图1