



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106471664 B

(45)授权公告日 2020.01.21

(21)申请号 201580036910.8

(22)申请日 2015.07.13

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106471664 A

(43)申请公布日 2017.03.01

(30)优先权数据
2014-144782 2014.07.15 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2017.01.06

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2015/070052 2015.07.13

(87)PCT国际申请的公布数据
W02016/009994 JA 2016.01.21

(73)专利权人 宇部兴产株式会社
地址 日本山口市

(72)发明人 安部浩司 岛本圭

(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
72002

代理人 张楠

(51)Int.Cl.
H01M 10/0568(2006.01)
H01G 11/06(2006.01)
H01G 11/62(2006.01)
H01M 6/16(2006.01)
H01M 10/052(2006.01)
H01M 10/0569(2006.01)

(56)对比文件
JP 2012043627 A,2012.03.01,
JP 2012043627 A,2012.03.01,
WO 2014021272 A1,2014.02.06,
US 2014045018 A1,2014.02.13,
CN 102754268 A,2012.10.24,
CN 102725903 A,2012.10.10,

审查员 王雪

权利要求书2页 说明书17页

(54)发明名称

非水电解液以及使用了该非水电解液的蓄电设备

(57)摘要

一种非水电解液及蓄电设备,非水电解液的特征在于,其是在非水溶剂中溶解有电解质盐的非水电解液,其中,上述电解质盐包含选自LiPF₆、LiBF₄、LiN(SO₂F)₂、LiN(SO₂CF₃)₂和LiN(SO₂C₂F₅)₂中的至少一种的第1锂盐以及选自具有草酸骨架的锂盐、具有磷酸骨架的锂盐和具有S=O基的锂盐中的至少一种的第2锂盐,上述第1锂盐及第2锂盐合计为四种以上。该非水电解液对高密度电极不仅能够使高温下的电化特性提高,进而能够更进一步改善高温保存试验后的放电容量维持率、低温输出特性,还能够改善低温输入特性。

1. 一种非水电解液,其特征在於,其是在非水溶剂中溶解有电解质盐的非水电解液,其中,所述电解质盐包含由LiPF₆以及选自LiBF₄、LiN(SO₂F)₂、LiN(SO₂CF₃)₂和LiN(SO₂C₂F₅)₂中的至少一种锂盐构成的第1锂盐(I)、来自具有草酸骨架的锂盐的一种以上(IIa)、以及选自具有磷酸骨架的锂盐和具有S=O基的锂盐中的一种以上(IIb)的第2锂盐(II),所述第1锂盐及第2锂盐合计为四种以上。

2. 根据权利要求1所述的非水电解液,其中,非水电解液包含具有2个草酸骨架的锂盐和具有1个草酸骨架的锂盐这两种作为第2锂盐。

3. 根据权利要求1所述的非水电解液,其中,非水电解液包含具有2个草酸骨架的锂盐、具有1个草酸骨架的锂盐及具有磷酸骨架的锂盐这三种作为第2锂盐。

4. 根据权利要求1所述的非水电解液,其中,非水电解液包含两种以上具有SO₄基的锂盐作为用作第2锂盐的具有S=O基的锂盐。

5. 根据权利要求1所述的非水电解液,其中,非水电解液包含来自具有草酸骨架的锂盐的一种以上、以及选自具有磷酸骨架的锂盐和具有S=O基的锂盐中的两种以上的锂盐作为第2锂盐。

6. 根据权利要求5所述的非水电解液,其中,非水电解液包含来自具有草酸骨架的锂盐的一种以上、来自具有磷酸骨架的锂盐的一种以上和来自具有S=O基的锂盐的一种以上。

7. 根据权利要求1所述的非水电解液,其中,非水电解液含有0.001M~0.2M的具有草酸骨架的锂盐作为第2锂盐。

8. 根据权利要求1所述的非水电解液,其中,非水电解液含有0.001M~0.3M的具有磷酸骨架的锂盐作为第2锂盐。

9. 根据权利要求1所述的非水电解液,其中,非水电解液含有0.001M~0.3M的具有S=O基的锂盐作为第2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,所述第1锂盐的合计摩尔浓度与所述第2锂盐的合计摩尔浓度的比即第1锂盐浓度/第2锂盐浓度为1以上。

11. 根据权利要求1~9中任一项所述的非水电解液,其中,具有草酸骨架的锂盐为选自双(草酸根)硼酸锂、二氟(草酸根)硼酸锂、四氟(草酸根)磷酸锂及二氟双(草酸根)磷酸锂中的一种以上。

12. 根据权利要求1~9中任一项所述的非水电解液,其中,具有磷酸骨架的锂盐为选自二氟磷酸锂及氟磷酸锂中的一种以上。

13. 根据权利要求1~9中任一项所述的非水电解液,其中,具有S=O基的锂盐为选自氟磺酸锂、甲基硫酸锂、乙基硫酸锂、2,2,2-三氟乙基硫酸锂、三氟((甲磺酰基)氧基)硼酸锂及五氟((甲磺酰基)氧基)磷酸锂中的一种以上。

14. 根据权利要求1~9中任一项所述的非水电解液,其中,非水溶剂包含环状碳酸酯及链状酯。

15. 根据权利要求14所述的非水电解液,其中,环状碳酸酯包含选自碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、4-氟-1,3-二氧杂环戊烷-2-酮、碳酸亚乙烯酯及4-乙炔基-1,3-二氧杂环戊烷-2-酮中的一种或两种以上。

16. 根据权利要求14所述的非水电解液,其中,链状酯包含链状羧酸酯。

17. 根据权利要求1所述的非水电解液,其中,第2锂盐为选自LiBOB和LiPO₂F₂和LMS的组

合、LiDFOB和LiPO₂F₂和LMS的组合、LiDFOP和LiPO₂F₂和FSO₃Li的组合、LiDFOP和LMS和LES的组合、LiTFOP和LMS和FSO₃Li的组合、以及LiTFOP和LiDFOP和LiPO₂F₂的组合中的一种以上的组合。

18. 根据权利要求1所述的非水电解液,其中,第1锂盐为LiPF₆和LiBF₄,第2锂盐为LiBOB和LiPO₂F₂和LMS的组合。

19. 根据权利要求1所述的非水电解液,其中,第1锂盐为LiPF₆和LiFSI,第2锂盐为LiBOB和LiPO₂F₂和LMS的组合。

20. 一种蓄电设备,其特征在于,其是具备正极、负极及在非水溶剂中溶解有电解质盐的非水电解液的蓄电设备,其中,所述电解质盐包含由LiPF₆以及选自LiBF₄、LiN(SO₂F)₂、LiN(SO₂CF₃)₂和LiN(SO₂C₂F₅)₂中的至少一种锂盐构成的第1锂盐(I)、来自具有草酸骨架的锂盐的一种以上(IIa)、以及选自具有磷酸骨架的锂盐和具有S=O基的锂盐中的一种以上(IIb)的第2锂盐(II),所述第1锂盐及第2锂盐合计为四种以上。

21. 根据权利要求20所述的蓄电设备,其中,正极的活性物质为含有选自钴、锰及镍中的一种或两种以上的与锂的复合金属氧化物、或者为包含选自铁、钴、镍及锰中的一种或两种以上的含锂的橄榄石型磷酸盐。

22. 根据权利要求20或21所述的蓄电设备,其中,负极的活性物质含有选自锂金属、锂合金、能够嵌入及脱嵌锂的碳材料、锡、锡化合物、硅、硅化合物及钛酸锂化合物中的一种或两种以上。

非水电解液以及使用了该非水电解液的蓄电设备

技术领域

[0001] 本发明涉及高温下的电化学特性优异的非水电解液以及使用了该非水电解液的蓄电设备。

背景技术

[0002] 近年来,蓄电设备、特别是锂二次电池被广泛用作手机和笔记本型电脑等小型电子设备的电源、电动汽车或电力储藏用的电源。

[0003] 搭载于这些电子设备或汽车上的电池很有可能在盛夏的高温下或因电子设备的放热而变热的环境下使用。此外,在平板电脑终端或超极本(ultrabook)等薄型电子设备中,大多利用外包装部件使用铝层压膜等层压膜的层叠型电池或方型电池,但这些电池由于是薄型的,所以容易发生因外包装部件的稍微膨胀等而容易变形的问题,具有其变形对电子设备的影响非常大的问题。

[0004] 锂二次电池主要由含有可嵌入和脱嵌锂的材料正极及负极、含有锂盐和非水溶剂的非水电解液构成,作为非水溶剂,使用碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚丙酯(PC)等碳酸酯类。

[0005] 此外,作为锂二次电池的负极,已知有金属锂、可嵌入和脱嵌锂的金属化合物(金属单质、金属氧化物、与锂的合金等)及碳材料。特别是,碳材料中,使用了例如焦炭、石墨(人造石墨、天然石墨)等可嵌入和脱嵌锂的碳材料的非水系电解液二次电池已经被广泛实用化。

[0006] 上述的负极材料由于在与锂金属同等的极低的电位下嵌入和脱嵌锂以及电子,所以特别是在高温下,许多溶剂具有受到还原分解的可能性,无论负极材料的种类如何,在负极上电解液中的溶剂发生部分还原分解,因分解物的沉积、气体的产生、电极的膨胀,锂离子的移动受到妨碍,存在着使特别是高温下的循环特性等电池特性下降的问题以及因电极的膨胀而引起电池变形等问题。进而,对于使用锂金属或其合金、锡或硅等金属单质或氧化物作为负极材料的锂二次电池,已知的是:尽管初期的容量高,但由于在循环中不断微粉化,所以与碳材料的负极相比,非水溶剂的还原分解加速进行,特别是在高温下存在着电池容量或循环特性等电池性能大幅下降以及因电极的膨胀而引起电池变形等问题。

[0007] 另一方面,作为正极材料使用的 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 LiFePO_4 等能够嵌入和脱嵌锂的材料由于在锂基准计为3.5V以上的高电压下嵌入和脱嵌锂以及电子,所以特别是在高温下,许多溶剂有受到氧化分解的可能性,无论正极材料的种类如何,在正极上电解液中的溶剂发生部分氧化分解,因分解物的沉积、气体的产生,锂离子的移动受到妨碍,存在着使循环特性等电池特性下降的问题。

[0008] 尽管是以上的状况,搭载有锂二次电池的电子设备的多功能化在不断发展,电力消耗量有增大的趋势。为此,锂二次电池的高容量化在不断发展,通过提高电极的密度或减少电池内的浪费的空间容积等,电池内的非水电解液所占的体积在不断变小。因此,其状况是因少量的非水电解液的分解使得高温下的电池性能容易下降。

[0009] 在专利文献1中,公开了一种在非水溶剂中溶解锂盐而成的二次电池用非水系电

解液,其中,作为锂盐,含有双(草酸根)硼酸锂,进而,在非水系电解液整体中含有10ppm以上的选自具有S-F键的化合物、单氟磷酸盐、二氟磷酸盐等中的1种以上的化合物,进一步含有LiPF₆,并记载了输出特性、高温保存特性、循环特性优异。

[0010] 在专利文献2中,公开了一种由非水有机溶剂和溶质构成的非水电解液电池用电解液,其中,作为添加剂,包含选自由二氟(草酸根)硼酸盐、二氟(双草酸根)磷酸盐等构成的具有草酸骨架的第一化合物组中的至少一种化合物和选自由单氟磷酸盐、二氟磷酸盐构成的第二化合物组中的至少一种化合物,并记载了能够提高循环特性、耐久性。

[0011] 在专利文献3中,公开了一种含有非水溶剂、LiPF₆及特定的氟磺酸盐的非水系电解液,其中,非水电解液中的FSO₃的摩尔含量相对于PF₆的摩尔含量的比为0.001~1.2,且记载了进一步含有0.0005~0.5mol/L的氟磷酸锂盐,并记载了初期的放电容量、阻抗特性、输出特性优异。

[0012] 在专利文献4中,公开了一种含有非水有机溶剂和溶质的非水电解液电池用电解液,其中,作为添加剂,同时含有二氟(双草酸根)磷酸盐和四氟(草酸根)磷酸盐,并记载了能够提高循环特性、高温保存性、低温特性。

[0013] 现有技术文献

[0014] 专利文献

[0015] 专利文献1:日本特开2007-180015号

[0016] 专利文献2:日本特开2007-165125号

[0017] 专利文献3:日本特开2011-187440号

[0018] 专利文献4:日本特开2011-222193号

发明内容

[0019] 发明所要解决的问题

[0020] 以往的车载用的蓄电设备的电极为了提高输入输出特性,通常以低密度进行薄涂,但为了提高能量密度,需要更加增大电极密度或电极厚度,对于这样的电池,存在高温保存后的极低温下的性能显著下降的问题。

[0021] 本发明人们对上述专利文献1~4的非水电解液的性能进行了详细研究。其结果是,就专利文献1~4的非水电解液而言,虽然能够改善高温循环特性及高温循环后的低温输出特性,但是在今后的谋求进一步的高容量化的情况下,并不能够充分令人满意。此外,对于高温保存后的低温输入特性的改善,未作任何公开。

[0022] 本发明的课题是提供对于高密度电极不仅能够使高温下的电化学反应特性提高、进而能够更进一步改善高温保存试验后的放电容量维持率、低温输出特性、还能够改善低温输入特性的非水电解液及使用了该非水电解液的蓄电设备。

[0023] 用于解决问题的手段

[0024] 本发明人们为了解决上述课题反复进行了深入研究,结果发现:通过使非水电解液中包含含有主电解质盐进而含有至少三种特定的锂盐、即合计四种以上的锂盐,从而能够提高高温保存后的放电容量维持率、高温保存后的低温输出特性,并且能够改善高温保存后的低温输入特性,从而完成了本发明。

[0025] 即,本发明提供下述的(1)及(2)。

[0026] (1) 一种非水电解液,其特征在於,其是在非水溶剂中溶解有电解质盐的非水电解液,其中,上述电解质盐包含选自 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 和 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 中的至少一种的第1锂盐、以及选自具有草酸骨架的锂盐、具有磷酸骨架的锂盐和具有 $\text{S}=\text{O}$ 基的锂盐中的至少一种的第2锂盐,上述第1锂盐及第2锂盐合计为四种以上。

[0027] (2) 一种蓄电设备,其特征在於,其是具备正极、负极及在非水溶剂中溶解有电解质盐的非水电解液的蓄电设备,其中,上述电解质盐包含选自 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 和 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 中的至少一种的第1锂盐、以及选自具有草酸骨架的锂盐、具有磷酸骨架的锂盐和具有 $\text{S}=\text{O}$ 基的锂盐中的至少一种的第2锂盐,上述第1锂盐及第2锂盐合计为四种以上。

[0028] 发明效果

[0029] 根据本发明,可以提供能够提高高温保存后的放电容量维持率、高温保存后的低温输出特性、并且能够改善高温保存后的低温输入特性的非水电解液以及使用了该非水电解液的锂电池等蓄电设备。

具体实施方式

[0030] (非水电解液)

[0031] 本发明的非水电解液的特征在於,其是在非水溶剂中溶解有电解质盐的非水电解液,其中,上述电解质盐包含选自 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 和 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 中的至少一种的第1锂盐以及具有草酸骨架的锂盐、具有磷酸骨架的锂盐和具有 $\text{S}=\text{O}$ 基的锂盐中的第2锂盐,上述第1锂盐与第2锂盐合计为四种以上。

[0032] 本发明的非水电解液能够提高高温保存后的放电容量维持率、高温保存后的低温输出特性、且能够改善高温保存后的低温输入特性的理由并不清楚,但可以如下考虑。

[0033] 本发明中作为主电解质盐使用的 LiPF_6 等第1锂盐是优异的锂盐,但在高温下在负极上分解而主电解质盐浓度下降,因分解物的堆积而导致高温保存后的低温下的输入输出特性、特别是输入特性下降。

[0034] 另一方面,发现通过将三种以上的选自具有草酸骨架的锂盐、具有磷酸骨架的锂盐及具有 $\text{S}=\text{O}$ 基的锂盐中的第2锂盐并用,能够抑制 LiPF_6 等在负极上的分解,同时这些第2锂盐能够提高 PF_6 阴离子等的热稳定性。

[0035] 因此认为,通过将两者并用,抑制 LiPF_6 等第1锂盐的在负极上的分解,在负极上形成牢固且锂透过性优异的复合被膜(SEI膜)而提高高温保存特性,同时由于高温保存中的被膜的生长受到抑制,所以能够更进一步提高低温下的输入输出特性。此外认为,由于通过非水电解液中包含四种以上离子半径不同的阴离子,从而锂离子的溶剂化状态发生变化,非水电解液中的锂离子的扩散得到促进,所以即使在高温下保存后也能够显示高的输入输出特性。

[0036] <第1锂盐>

[0037] 本发明的非水电解液中包含的第1锂盐为选自 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ [LiFSI]、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ [LiTFSI]、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 及 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 中的至少一种,其作为主电解质盐使用。

[0038] 第1锂盐中,最优选 LiPF_6 。

[0039] 作为第1锂盐的适宜的组合,可列举出在非水电解液中包含 LiPF_6 、且进一步包含选自 LiBF_4 、 LiFSI 及 LiTFSI 中的至少一种锂盐的情况。

[0040] (第1锂盐的浓度)

[0041] 第1锂盐的浓度相对于非水溶剂通常优选为0.3M以上,更优选为0.7M以上,进一步优选为1.1M以上。此外其上限优选为2.5M以下,更优选为2.0M以下,进一步优选为1.6M以下。

[0042] 作为第1锂盐,在将 LiPF_6 与选自 LiBF_4 、 LiFSI 及 LiTFSI 中的至少一种锂盐并用的情况下,若除 LiPF_6 以外的锂盐在非水溶剂中所占的比例为0.001M以上,则容易发挥高温下的电化学特性的提高效果,若为0.8M以下,则由于高温下的电化学特性的提高效果下降的可能小,所以优选。除 LiPF_6 以外的锂盐在非水溶剂中的比例优选为0.01M以上,更优选为0.03M以上,进一步优选为0.04M以上,其上限优选为0.7M以下,更优选为0.5M以下。

[0043] <第2锂盐>

[0044] 本发明的非水电解液中包含的第2锂盐为选自具有草酸骨架的锂盐、具有磷酸骨架的锂盐及具有 $\text{S}=\text{O}$ 基的锂盐中的至少一种。

[0045] 它们中,由于若包含来自具有草酸骨架的锂盐的一种以上和选自具有磷酸骨架的锂盐及具有 $\text{S}=\text{O}$ 基的锂盐中的两种以上的锂盐,则能够进一步提高高温保存后的放电容量维持率、高温保存后的低温输出特性,并且能够改善高温保存后的低温输入特性,所以优选。

[0046] 此外,非水电解液更优选包含来自具有草酸骨架的锂盐的一种以上、来自具有磷酸骨架的锂盐的一种以上和来自具有 $\text{S}=\text{O}$ 基的锂盐的一种以上的合计三种以上的锂盐。

[0047] 选自第1锂盐和第2锂盐中的锂盐进一步优选合计为5种以上。

[0048] 作为本发明的非水电解液中包含的具有草酸骨架的锂盐,可适当列举出选自双(草酸根)硼酸锂、二氟(草酸根)硼酸锂、四氟(草酸根)磷酸锂、及二氟双(草酸根)磷酸锂中的一种以上。它们中,更优选选自双(草酸根)硼酸锂(LiBOB)、二氟(草酸根)硼酸锂(LiDFOB)、及二氟双(草酸根)磷酸锂(LiDFOP)中的一种以上。

[0049] 具有草酸骨架的锂盐在非水电解液中包含两种以上的情况下,更优选包含具有2个草酸骨架的锂盐和具有1个草酸骨架的锂盐这两者,进一步优选具有2个草酸骨架的锂盐的含量多于具有1个草酸骨架的锂盐的含量。

[0050] 作为具有磷酸骨架的锂盐,可适当列举出选自二氟磷酸锂(LiPO_2F_2)、及氟磷酸锂($\text{Li}_2\text{PO}_3\text{F}$)中的一种以上,其中,优选 LiPO_2F_2 。

[0051] 作为具有 $\text{S}=\text{O}$ 基的锂盐,可适当列举出选自氟磺酸锂(FSO_3Li)、甲基硫酸锂、乙基硫酸锂、2,2,2-三氟乙基硫酸锂、三氟((甲磺酰基)氧基)硼酸锂及五氟((甲磺酰基)氧基)磷酸锂中的一种以上。它们中,优选选自甲基硫酸锂(LMS)、乙基硫酸锂(LES)、 FSO_3Li 及三氟((甲磺酰基)氧基)硼酸锂(LiTFMSB)中的一种以上,更优选具有 SO_4 基的锂盐,进一步优选选自LMS及LES中的一种以上。

[0052] 本发明的非水电解液中包含的具有 $\text{S}=\text{O}$ 基的锂盐为具有 SO_4 基的锂盐时,由于能够进一步提高高温保存后的低温输出特性,并且能够改善高温保存后的低温输入特性、高温保存后的放电容量维持率,所以优选,进一步优选包含两种以上具有 SO_4 基的锂盐。

[0053] (第2锂盐的浓度)

[0054] 从提高高温下的电化学特性、高温保存试验后的放电容量维持率、低温输出特性的观点出发,第2锂盐的浓度相对于非水溶剂通常优选为0.002M以上,更优选为0.005M以上,进一步优选为0.01M以上。此外其上限优选为0.5M以下,更优选为0.4M以下,进一步优选为0.3M以下。

[0055] 在本发明的非水电解液中,具有草酸骨架的锂盐的含量在非水电解液中优选为0.001~0.2M。若该含量为0.2M以下,则在电极上过度地形成被膜而高温保存后的低温输入特性下降的可能性小,此外若为0.001M以上,则提高第1锂盐的稳定性的效果充分,高温保存后的放电容量维持率的改善效果提高。该含量在非水电解液中优选为0.005M以上,更优选为0.01M以上,其上限优选为0.15M以下,更优选为0.12M以下。

[0056] 具有磷酸骨架的锂盐及具有S=O基的锂盐的含量在非水电解液中分别优选为0.001~0.3M,两者的合计量在非水电解液中也优选为0.001~0.3M。若该含量为0.3M以下,则在电极上过度地形成被膜而高温保存后的低温输入特性下降的可能性小,若为0.001M以上,则提高第1锂盐的稳定性的效果充分,高温保存后的放电容量维持率的改善效果提高。该含量在非水电解液中优选为0.01M以上,更优选为0.03M以上,其上限优选为0.15M以下,更优选为0.12M以下。

[0057] 第1锂盐的合计摩尔浓度与第2锂盐的合计摩尔浓度的比(第1锂盐浓度/第2锂盐浓度)优选为1以上,更优选为2以上,进一步优选为3以上,进一步优选为4以上,进一步优选为5以上。

[0058] 由于若第2锂盐的合计摩尔浓度比第1锂盐的摩尔浓度少,则不会发生因在电极上过度地形成皮膜而导致高温保存后的低温输入特性下降,能够提高第1锂盐的稳定性,所以优选。

[0059] (第2锂盐的含量比)

[0060] 上述第2锂盐为具有2个草酸骨架的锂盐、具有1个草酸骨架的锂盐及具有磷酸骨架的锂盐这3种的情况下,由于当具有2个草酸骨架的锂盐的含量(O2)与具有1个草酸骨架的锂盐的含量(O1)的比(O2/O1)优选为99/1~51/49,且包含草酸骨架的锂盐两种的合计含量(O1+O2)与具有磷酸骨架的锂盐的含量(P)的比[(O1+O2)/P]为25/75~50/50时,能够提高高温保存后的低温输入特性,输入特性能够被大幅地改善,所以优选。

[0061] 此外,进一步优选具有2个草酸骨架的锂盐的含量(O2)与具有1个草酸骨架的锂盐的含量(O1)的比(O2/O1)为99/1~75/25,且包含草酸骨架的锂盐两种的合计含量(O2/O1)与具有磷酸骨架的锂盐的含量(P)的比[(O1+O2)/P]为25/75~40/60,特别优选比[(O1+O2)/P]为99/1~90/10,且为25/75~30/70。

[0062] (HF浓度)

[0063] 本发明的非水电解液中包含的HF浓度的下限适宜为1ppm以上,优选为2ppm。由于若为上述下限值以上,则能够进一步提高高温保存后的放电容量维持率、高温保存后的低温输出特性,并且改善高温保存后的低温输入特性,所以优选。此外,由于若HF浓度的上限适宜为50ppm以下,优选为20ppm以下,更优选为8ppm以下,则能够进一步提高高温保存后的放电容量维持率、高温保存后的低温输出特性,并且改善高温保存后的低温输入特性,所以优选。

[0064] 上述第2锂盐中的含有氟的锂盐浓度的总和与HF浓度的比率(HF浓度/第2锂盐浓

度的总和)适宜为1/10000~1/20。上述比率的上限优选为1/220以下,更优选为1/500以下。

[0065] (非水溶剂)

[0066] 作为本发明的非水电解液中使用的非水溶剂,可适当列举出选自环状碳酸酯、链状酯、内酯、醚及酰胺中的一种或两种以上。为了高温下电化学特性协同地提高,优选包含链状酯,最优选包含环状碳酸酯和链状酯这两者。

[0067] 另外,“链状酯”的用语是作为包括链状碳酸酯及链状羧酸酯在内的概念来使用。

[0068] <环状碳酸酯>

[0069] 作为环状碳酸酯,可列举出选自碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚丙酯(PC)、碳酸1,2-亚丁酯、碳酸2,3-亚丁酯、4-氟-1,3-二氧杂环戊烷-2-酮(FEC)、反式或顺式-4,5-二氟-1,3-二氧杂环戊烷-2-酮(以下将两者统称为“DFEC”)、碳酸亚乙烯酯(VC)、碳酸乙烯基亚乙酯(VEC)及4-乙炔基-1,3-二氧杂环戊烷-2-酮(EEC)中的一种或两种以上,更适宜为选自碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、4-氟-1,3-二氧杂环戊烷-2-酮、碳酸亚乙烯酯及4-乙炔基-1,3-二氧杂环戊烷-2-酮(EEC)中的一种或两种以上。

[0070] 此外,由于若使用具有碳-碳双键或碳-碳三键等不饱和键或氟原子的环状碳酸酯中的至少一种,则高温下的电化学特性进一步提高,所以优选,更优选包含含有碳-碳双键或碳-碳三键等不饱和键的环状碳酸酯和具有氟原子的环状碳酸酯这两者。作为具有碳-碳双键或碳-碳三键等不饱和键的环状碳酸酯,进一步优选VC、VEC或EEC,作为具有氟原子的环状碳酸酯,进一步优选FEC或DFEC。

[0071] (环状碳酸酯的含量)

[0072] 由于若具有碳-碳双键或碳-碳三键等不饱和键的环状碳酸酯的含量相对于非水溶剂的总体积优选为0.07体积%以上,更优选为0.2体积%以上,进一步优选为0.7体积%以上,此外,其上限优选为7体积%以下,更优选为4体积%以下,进一步优选为2.5体积%以下,则能够在不损害Li离子透过性的情况下进一步增加高温下的被膜的稳定性,所以优选。

[0073] 由于若具有氟原子的环状碳酸酯的含量相对于非水溶剂的总体积优选为0.07体积%以上,更优选为4体积%以上,进一步优选为7体积%以上,此外,其上限优选为35体积%以下,更优选为25体积%以下,进一步为15体积%以下,则能够在不损害Li离子透过性的情况下进一步增加高温下的被膜的稳定性,所以优选。

[0074] 非水溶剂包含具有碳-碳双键或碳-碳三键等不饱和键的环状碳酸酯和具有氟原子的环状碳酸酯这两者时,由于若具有碳-碳双键或碳-碳三键等不饱和键的环状碳酸酯的含量相对于具有氟原子的环状碳酸酯的含量优选为0.2体积%以上,更优选为3体积%以上,进一步优选为7体积%以上,其上限优选为40体积%以下,更优选为30体积%以下,进一步为15体积%以下,则能够在不损害Li离子透过性的情况下进一步增加高温下的被膜的稳定性,所以特别优选。

[0075] 此外,由于若非水溶剂包含碳酸亚乙酯和具有碳-碳双键或碳-碳三键等不饱和键的环状碳酸酯这两者,则在电极上形成的被膜的高温下的稳定性增加,所以优选,碳酸亚乙酯及具有碳-碳双键或碳-碳三键等不饱和键的环状碳酸酯的含量相对于非水溶剂的总体积优选为3体积%以上,更优选为5体积%以上,进一步优选为7体积%以上,此外,其上限优选为45体积%以下,更优选为35体积%以下,进一步优选为25体积%以下。

[0076] 这些溶剂可以使用一种,此外将两种以上组合使用时,由于高温下的电化学特性

进一步提高,所以优选,特别优选将3种以上组合使用。作为这些环状碳酸酯的合适的组合,优选EC和PC、EC和VC、PC和VC、VC和FEC、EC和FEC、PC和FEC、FEC和DFEC、EC和DFEC、PC和DFEC、VC和DFEC、VEC和DFEC、VC和EEC、EC和EEC、EC和PC和VC、EC和PC和FEC、EC和VC和FEC、EC和VC和VEC、EC和VC和EEC、EC和EEC和FEC、PC和VC和FEC、EC和VC和DFEC、PC和VC和DFEC、EC和PC和VC和FEC、或EC和PC和VC和DFEC等。上述的组合中,更优选EC和VC、EC和FEC、PC和FEC、EC和PC和VC、EC和PC和FEC、EC和VC和FEC、EC和VC和EEC、EC和EEC和FEC、PC和VC和FEC、或EC和PC和VC和FEC等组合。

[0077] <链状酯>

[0078] 作为链状酯,可适当列举出选自碳酸甲乙酯(MEC)、碳酸甲丙酯(MPC)、碳酸甲基异丙酯(MIPC)、碳酸甲丁酯及碳酸乙丙酯中的一种或两种以上的非对称链状碳酸酯、选自碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二丙酯及碳酸二丁酯中的一种或两种以上的对称链状碳酸酯、选自丙酸甲酯(MP)、丙酸乙酯(EP)、丙酸丙酯(PP)、乙酸甲酯(MA)、乙酸乙酯(EA)及乙酸丙酯(PA)中的一种或两种以上的链状羧酸酯。

[0079] 链状酯中,优选选自碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸甲丙酯、碳酸甲基异丙酯、碳酸甲丁酯中的具有甲基的链状碳酸酯、或选自丙酸甲酯(MP)、丙酸乙酯(EP)及丙酸丙酯(PP)中的链状羧酸酯,特别优选含有链状羧酸酯。

[0080] 此外,在使用链状碳酸酯的情况下,优选使用两种以上。进一步更优选包含对称链状碳酸酯和非对称链状碳酸酯这两者,进一步优选对称链状碳酸酯的含量多于非对称链状碳酸酯的含量。

[0081] (链状酯的含量)

[0082] 链状酯的含量没有特别限制,但相对于非水溶剂的总体积,优选在60~90体积%的范围内使用。由于若该含量为60体积%以上则非水电解液的粘度不会过于变高,若为90体积%以下则非水电解液的电导率下降而高温下的电化学特性下降的可能性小,所以优选为上述范围。

[0083] 对称链状碳酸酯在链状碳酸酯中所占的体积的比例优选为51体积%以上,更优选为55体积%以上。其上限更优选为95体积%以下,进一步优选为85体积%以下。特别优选在对称链状碳酸酯中包含碳酸二甲酯。此外,非对称链状碳酸酯更优选具有甲基,特别优选碳酸甲乙酯。在上述的情况下,由于高温下的电化学特性进一步提高,所以优选。

[0084] 关于环状碳酸酯与链状酯的比例,从高温下的电化学特性提高的观点出发,环状碳酸酯:链状酯(体积比)优选为10:90~45:55,更优选为15:85~40:60,特别优选为20:80~35:65。

[0085] (其他的非水溶剂)

[0086] 作为其他的非水溶剂,可适当列举出选自四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、1,4-二噁烷等环状醚、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、1,2-二丁氧基乙烷等链状醚、二甲基甲酰胺等酰胺、环丁砜等砜及 γ -丁内酯、 γ -戊内酯、 α -当归内酯等内酯中的一种或两种以上。

[0087] 非水溶剂通常为了达成适当的物性而混合使用。其组合可适当列举出例如环状碳酸酯与链状碳酸酯的组合、环状碳酸酯与链状羧酸酯的组合、环状碳酸酯与链状碳酸酯与内酯的组合、环状碳酸酯与链状碳酸酯与醚的组合、或环状碳酸酯与链状碳酸酯与链状羧

酸酯的组合等。

[0088] (其他的添加剂)

[0089] 出于进一步提高高温下的被膜的稳定性的目的,优选在非水电解液中进一步加入其他的添加剂。

[0090] 作为其他的添加剂的具体例子,可列举出以下的(A)~(I)的化合物。

[0091] (A)选自乙腈、丙腈、丁二腈、戊二腈、己二腈、庚二腈、辛二腈及癸二腈中的一种或两种以上的腈。

[0092] (B)环己基苯、氟代环己基苯化合物(1-氟-2-环己基苯、1-氟-3-环己基苯、1-氟-4-环己基苯)、叔丁基苯、叔戊基苯、1-氟-4-叔丁基苯等具有支链烷基的芳香族化合物、联苯、三联苯(邻位体、间位体、对位体)、二苯基醚、氟代苯、二氟苯(邻位体、间位体、对位体)、茴香醚、2,4-二氟茴香醚、三联苯的部分氢化物(1,2-二环己基苯、2-苯基双环己基、1,2-二苯基环己烷、邻环己基联苯)等芳香族化合物。

[0093] (C)选自甲基异氰酸酯、乙基异氰酸酯、丁基异氰酸酯、苯基异氰酸酯、四亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、八亚甲基二异氰酸酯、1,4-亚苯基二异氰酸酯、丙烯酸2-异氰酸根合乙酯及甲基丙烯酸2-异氰酸根合乙酯中的一种或两种以上的异氰酸酯化合物。

[0094] (D)选自碳酸2-丙炔基甲酯、乙酸2-丙炔酯、甲酸2-丙炔酯、甲基丙烯酸2-丙炔酯、甲磺酸2-丙炔酯、乙烯基磺酸2-丙炔酯、2-(甲磺酰氧基)丙酸2-丙炔酯、二(2-丙炔基)草酸酯、2-丙炔基草酸甲基酯、2-丙炔基草酸乙基酯、戊二酸二(2-丙炔基)酯、2-丁炔-1,4-二基二甲磺酸酯、2-丁炔-1,4-二基二甲酸酯及2,4-己二炔-1,6-二基二甲磺酸酯中的一种或两种以上的含有三键的化合物。

[0095] (E)选自1,3-丙烷磺内酯、1,3-丁烷磺内酯、2,4-丁烷磺内酯、1,4-丁烷磺内酯、1,3-丙烯磺内酯、2,2-二氧化-1,2-氧硫杂环戊烷-4-基醋酸酯、或5,5-二甲基-1,2-氧硫杂环戊烷-4-酮2,2-二氧化物等磺内酯、亚硫酸亚乙酯、六氢苯并[1,3,2]二氧硫杂环戊烷-2-氧化物(也称为1,2-环己二醇环亚硫酸酯)、或5-乙烯基-六氢-1,3,2-苯并二氧杂硫醇-2-氧化物等环状亚硫酸酯、硫酸亚乙酯、硫酸亚丙酯、[4,4'-二(1,3,2-二氧硫杂环戊烷)]2,2',2'-四氧化物、(2,2-二氧化-1,3,2-二氧硫杂环戊烷-4-基)甲基甲磺酸酯、或4-((甲基磺酰基)甲基)-1,3,2-二氧硫杂环戊烷2,2-二氧化物等环状硫酸酯、丁烷-2,3-二醇二甲磺酸酯、丁烷-1,4-二醇二甲磺酸酯、二甲基甲烷二磺酸酯、五氟苯基甲磺酸酯等磺酸酯、二乙烯基砷、1,2-双(乙烯基磺酰基)乙烷、或双(2-乙烯基磺酰基乙基)醚等乙烯基砷化合物中的一种或两种以上的含有S=O基的化合物。

[0096] (F)1,3-二氧杂环戊烷、1,3-二噁烷、1,3,5-三噁烷等环状缩醛化合物。

[0097] (G)选自磷酸三甲酯、磷酸三丁酯、及磷酸三辛酯、磷酸三(2,2,2-三氟乙基)酯、磷酸双(2,2,2-三氟乙基)甲酯、磷酸双(2,2,2-三氟乙基)乙酯、磷酸双(2,2,2-三氟乙基)2,2-二氟乙酯、磷酸双(2,2,2-三氟乙基)2,2,3,3-四氟丙酯、磷酸双(2,2-二氟乙基)2,2,2-三氟乙酯、磷酸双(2,2,3,3-四氟丙基)2,2,2-三氟乙酯及磷酸(2,2,2-三氟乙基)(2,2,3,3-四氟丙基)甲酯、磷酸三(1,1,1,3,3,3-六氟丙烷-2-基)酯、亚甲基双磷酸甲酯、亚甲基双磷酸乙酯、亚乙基双磷酸甲酯、亚乙基双磷酸乙酯、亚丁基双磷酸甲酯、亚丁基双磷酸乙酯、2-(二甲基磷酰基)醋酸甲酯、2-(二甲基磷酰基)醋酸乙酯、2-(二乙基磷酰基)醋酸甲酯、2-(二乙基磷酰基)醋酸乙酯、2-(二甲基磷酰基)醋酸2-丙炔酯、2-(二乙基磷酰基)醋酸2-丙

炔酯、2-(二甲氧基膦酰基)醋酸甲酯、2-(二甲氧基膦酰基)醋酸乙酯、2-(二乙氧基膦酰基)醋酸甲酯、2-(二乙氧基膦酰基)醋酸乙酯、2-(二甲氧基膦酰基)醋酸2-丙炔酯、2-(二乙氧基膦酰基)醋酸2-丙炔酯、及焦磷酸甲酯、焦磷酸乙酯中的一种或两种以上的含有磷的化合物。

[0098] (H) 乙酸酐、丙酸酐等链状的羧酸酐、琥珀酸酐、马来酸酐、3-烯丙基琥珀酸酐、戊二酸酐、衣康酸酐、或3-磺基-丙酸酐等环状酸酐。

[0099] (I) 甲氧基五氟环三磷腈、乙氧基五氟环三磷腈、苯氧基五氟环三磷腈、或乙氧基七氟环四磷腈等环状磷腈化合物。

[0100] 上述中,由于若包含选自(A)腈、(B)芳香族化合物及(C)异氰酸酯化合物中的至少一种以上,则高温保存后的低温输入特性进一步提高,所以优选。

[0101] (A) 腈中,更优选选自丁二腈、戊二腈、己二腈及庚二腈中的一种或两种以上。

[0102] (B) 芳香族化合物中,更优选选自联苯、三联苯(邻位体、间位体、对位体)、氟苯、环己基苯、叔丁基苯及叔戊基苯中的一种或两种以上,特别优选选自联苯、邻三联苯、氟苯、环己基苯及叔戊基苯中的一种或两种以上。

[0103] (C) 异氰酸酯化合物中,更优选选自六亚甲基二异氰酸酯、八亚甲基二异氰酸酯、丙烯酸2-异氰酸根合乙酯及甲基丙烯酸2-异氰酸根合乙酯中的一种或两种以上。

[0104] 上述(A)~(C)的化合物的含量在非水电解液中优选为0.01~7质量%。在该范围内时,被膜不会过于变厚而充分形成,高温下的被膜的稳定性进一步提高。该含量在非水电解液中更优选为0.05质量%以上,进一步优选为0.1质量%以上,其上限更优选为5质量%以下,进一步优选为3质量%以下。

[0105] 此外,由于若包含(D)含有三键的化合物、(E)选自磺内酯、环状亚硫酸酯、环状硫酸酯、磺酸酯、乙烯基砜中的环状或链状的含有S=O基的化合物、(F)环状缩醛化合物、(G)含有磷的化合物、(H)环状酸酐及(I)环状磷腈化合物,则高温下的被膜的稳定性进一步提高,所以优选。

[0106] 作为(D)含有三键的化合物,进一步优选选自甲磺酸2-丙炔酯、乙烯基磺酸2-丙炔酯、2-(甲磺酰氧基)丙酸2-丙炔酯、二(2-丙炔基)草酸酯及2-丁炔-1,4-二醇二甲磺酸酯中的一种或两种以上。

[0107] 作为(E)环状或链状的含有S=O基的化合物,进一步优选选自1,3-丙烷磺内酯、1,4-丁烷磺内酯、2,4-丁烷磺内酯、2,2-二氧化-1,2-氧硫杂环戊烷-4-基醋酸酯及5,5-二甲基-1,2-氧硫杂环戊烷-4-酮2,2-二氧化物、丁烷-2,3-二醇二甲磺酸酯、五氟苯基甲磺酸酯及二乙烯基砜中的一种或两种以上。

[0108] 作为(F)环状缩醛化合物,优选1,3-二氧杂环戊烷、或1,3-二噁烷,进一步优选1,3-二噁烷。

[0109] 作为(G)含有磷的化合物,进一步优选磷酸三(2,2,2-三氟乙基)酯、磷酸三(1,1,1,3,3,3-六氟丙烷-2-基)酯、2-(二乙基膦酰基)醋酸乙酯、2-(二甲基膦酰基)醋酸2-丙炔酯、2-(二乙基膦酰基)醋酸2-丙炔酯、2-(二乙氧基膦酰基)醋酸乙酯、2-(二甲氧基膦酰基)醋酸2-丙炔酯、或2-(二乙氧基膦酰基)醋酸2-丙炔酯。

[0110] 作为(H)环状酸酐,优选琥珀酸酐、马来酸酐、或3-烯丙基琥珀酸酐,进一步优选琥珀酸酐或3-烯丙基琥珀酸酐。

[0111] 作为(I)环状磷腈化合物,优选甲氧基五氟环三磷腈、乙氧基五氟环三磷腈、或苯氧基五氟环三磷腈等环状磷腈化合物,进一步优选甲氧基五氟环三磷腈、或乙氧基五氟环三磷腈。

[0112] 上述(D)~(I)的化合物的含量在非水电解液中优选为0.001~5质量%。在该范围内时,被膜不会过于变厚而充分形成,高温下的被膜的稳定性进一步提高。该含量在非水电解液中更优选为0.01质量%以上,进一步优选为0.1质量%以上,其上限更优选为3质量%以下,进一步优选为2质量%以下。

[0113] (非水电解液的制造)

[0114] 本发明的非水电解液可以通过例如将上述的非水溶剂混合,并向其中添加上述的电解质盐来获得。

[0115] 此时,对于所使用的非水溶剂及加入到非水电解液中的化合物,优选在不使生产率显著降低的范围内使用预先精制而使杂质尽可能少的化合物。

[0116] (蓄电设备)

[0117] 本发明的蓄电设备的特征在于,其是具备正极、负极及在非水溶剂中溶解有电解质盐的非水电解液的蓄电设备,上述电解质盐包含选自 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 和 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 中的至少一种的第1锂盐以及选自具有草酸骨架的锂盐、具有磷酸骨架的锂盐和具有 $\text{S}=\text{O}$ 基的锂盐中的至少一种的第2锂盐,上述第1锂盐及第2锂盐合计为四种以上。

[0118] 本发明的非水电解液可以在下述的第1~第4蓄电设备中使用,作为非水电解质盐,不仅可以使液体状的非水电解质盐,也可以使用凝胶化的非水电解质盐。进而本发明的非水电解液也可以作为固体高分子电解质盐用途来使用。其中优选在电解质盐中使用锂盐的第1蓄电设备用(即,锂电池用途)或第4蓄电设备用(即,锂离子电容器用途)来使用,更优选作为锂电池用途来使用,进一步优选作为锂二次电池用途来使用。

[0119] (第1蓄电设备(锂电池))

[0120] 本说明书中,锂电池是锂一次电池及锂二次电池的总称。此外,本说明书中,所谓锂二次电池这一用语作为也包含所谓的锂离子二次电池的概念来使用。本发明的锂电池包括正极、负极及在非水溶剂中溶解有电解质盐的上述非水电解液。非水电解液以外的正极、负极等构成部件可以没有特别限制地使用。

[0121] 例如,作为锂二次电池用正极活性物质,可使用含有选自钴、锰及镍中的一种或两种以上的与锂的复合金属氧化物。这些正极活性物质可以单独使用一种或将两种以上组合使用。

[0122] 作为这样的锂复合金属氧化物,可列举出例如选自 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($0.01 < x < 1$)、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ 及 $\text{LiCo}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$ 中的一种或两种以上。此外,也可以按照 LiCoO_2 与 LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 与 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 与 LiNiO_2 的方式并用。

[0123] 此外,为了提高过充电时的安全性或循环特性,或者能够在4.3V以上的充电电位下使用,锂复合金属氧化物的一部分也可以用其它元素置换。例如,也可以将钴、锰、镍的一部分用 Sn 、 Mg 、 Fe 、 Ti 、 Al 、 Zr 、 Cr 、 V 、 Ga 、 Zn 、 Cu 、 Bi 、 Mo 或 La 的至少一种以上的元素置换,或者将O的一部分用 S 或 F 置换,或者覆盖含有这些其他元素的化合物。

[0124] 它们中,优选像LiCoO₂、LiMn₂O₄、LiNiO₂那样的在满充电状态下的正极的充电电位以Li基准计为4.3V以上时能够使用的锂复合金属氧化物,更优选LiCo_{1-x}M_xO₂(其中,M为选自Sn、Mg、Fe、Ti、Al、Zr、Cr、V、Ga、Zn及Cu中的一种或两种以上的元素、0.001≤x≤0.05)、LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂、LiNi_{1/2}Mn_{3/2}O₄、Li₂MnO₃与LiMO₂(M为Co、Ni、Mn、Fe等过渡金属)的固溶体这样的能够在4.4V以上时使用的锂复合金属氧化物。若使用在高充电电压下工作的锂复合金属氧化物,则因充电时的与电解液的反应而在特别高温下使用时的电化学特性容易降低,但本发明所述的锂二次电池能够抑制这些电化学特性的降低。特别是在包含Mn的正极的情况下,由于存在随着Mn离子从正极的溶出而电池的电阻容易增加的倾向,所以存在在高温下使用时的电化学特性容易降低的倾向,但由于本发明所述的锂二次电池能够抑制这些电化学特性的降低,所以优选。

[0125] 进而,作为正极活性物质,也可以使用含锂的橄榄石型磷酸盐。特别优选包含选自铁、钴、镍及锰中的一种或两种以上的含锂的橄榄石型磷酸盐。作为其具体例子,可列举出选自LiFePO₄、LiCoPO₄、LiNiPO₄及LiMnPO₄中的一种或两种以上。这些含锂的橄榄石型磷酸盐的一部分也可以用其它元素置换,可以将铁、钴、镍、锰的一部分用选自Co、Mn、Ni、Mg、Al、B、Ti、V、Nb、Cu、Zn、Mo、Ca、Sr、W及Zr等中的一种或两种以上的元素置换,或用含有这些其它元素的化合物或碳材料覆盖。它们中,优选LiFePO₄或LiMnPO₄。此外,含锂的橄榄石型磷酸盐也可以与例如上述的正极活性物质混合使用。

[0126] 作为锂一次电池用正极,可列举出CuO、Cu₂O、Ag₂O、Ag₂CrO₄、CuS、CuSO₄、TiO₂、TiS₂、SiO₂、SnO、V₂O₅、V₆O₁₂、VO_x、Nb₂O₅、Bi₂O₃、Bi₂Pb₂O₅、Sb₂O₃、CrO₃、Cr₂O₃、MoO₃、WO₃、SeO₂、MnO₂、Mn₂O₃、Fe₂O₃、FeO、Fe₃O₄、Ni₂O₃、NiO、CoO₃或CoO等一种或两种以上的金属元素的氧化物或硫属化合物、SO₂、SOCl₂等硫化合物、通式(CF_x)_n表示的氟化碳(氟化石墨)等。它们中,优选MnO₂、V₂O₅、氟化石墨等。

[0127] 使上述的正极活性物质10g分散到蒸馏水100ml中时的上清液的pH为10.0~12.5时,由于进一步容易得到高温下的电化学特性的改善效果,所以优选,进一步优选为10.5~12.0的情况。

[0128] 此外,正极中作为元素包含Ni时,由于存在正极活性物质中的LiOH等杂质增加的倾向,所以进一步容易得到高温下的电化学特性的改善效果,因此优选,正极活性物质中的Ni的原子浓度进一步优选为5~25atomic%的情况,特别优选为8~21atomic%的情况。

[0129] 正极的导电剂只要是不引起化学变化的电子传导材料,就没有特别限制。可列举出例如选自天然石墨(鳞片状石墨等)、人造石墨等石墨、乙炔黑、科琴黑、槽法炭黑、炉黑、灯黑及热裂解炭黑中的一种或两种以上的炭黑等。此外,也可以将石墨与炭黑适当混合使用。导电剂在正极合剂中的添加量优选为1~10质量%,特别优选为2~5质量%。

[0130] 正极可以通过下述方法制作:将上述的正极活性物质与乙炔黑、炭黑等导电剂、及聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏氟乙烯(PVDF)、苯乙烯与丁二烯的共聚物(SBR)、丙烯腈与丁二烯的共聚物(NBR)、羧甲基纤维素(CMC)、或乙丙三元共聚物等粘结剂混合,向其中加入1-甲基-2-吡咯烷酮等高沸点溶剂并混炼而制成正极合剂,然后将该正极合剂涂布于集电体的铝箔或不锈钢制的条板上,干燥、加压成型后,在50℃~250℃左右的温度下于真空下加热处理2小时左右。

[0131] 正极的除集电体以外的部分的密度通常为1.5g/cm³以上,为了进一步提高电池的

容量,优选为 $2\text{g}/\text{cm}^3$ 以上,更优选为 $3\text{g}/\text{cm}^3$ 以上,进一步优选为 $3.6\text{g}/\text{cm}^3$ 以上。另外,其上限优选为 $4\text{g}/\text{cm}^3$ 以下。

[0132] 作为锂二次电池用负极活性物质,可以将锂金属、锂合金及能够嵌入和脱嵌锂的碳材料(易石墨化碳、(002)面的晶面间距为 0.37nm 以上的难石墨化碳、(002)面的晶面间距为 0.34nm 以下的石墨等)、锡(单质)、锡化合物、硅(单质)、硅化合物或 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 等钛酸锂化合物单独使用一种或将两种以上组合使用。

[0133] 上述负极活性物质中,在锂离子的嵌入和脱嵌能力方面,更优选使用人造石墨或天然石墨等高结晶性的碳材料,进一步优选使用晶格面(002)的晶面间距(d_{002})为 0.340nm (纳米)以下、特别是 $0.335\sim 0.337\text{nm}$ 的具有石墨型晶体结构的碳材料。特别优选使用具有多个扁平状的石墨质微粒相互非平行地集合或结合而成的块状结构的人造石墨粒子、或反复给予压缩力、摩擦力、剪切力等机械作用而将鳞片状天然石墨进行球形化处理而得到的粒子。

[0134] 由于若将负极的除集电体以外的部分的密度加压成形为 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以上的密度时的由负极片材的X射线衍射测定得到的石墨晶体的(110)面的峰强度 $I(110)$ 与(004)面的峰强度 $I(004)$ 的比 $I(110)/I(004)$ 达到 0.01 以上,则高温下的电化学特性进一步提高,所以优选,更优选达到 0.05 以上,进一步优选达到 0.1 以上。此外,由于过度处理有时结晶性下降而电池的放电容量下降,所以峰强度的比 $I(110)/I(004)$ 的上限优选为 0.5 以下,更优选为 0.3 以下。

[0135] 此外,由于若高结晶性的碳材料(芯材)被结晶性比芯材低的碳材料覆盖,则高温下的电化学特性进一步变得良好,所以优选。覆盖的碳材料的结晶性可以通过TEM进行确认。

[0136] 若使用高结晶性的碳材料,则存在在充电时与非水电解液反应,通过界面电阻的增加使低温或高温下的电化学特性降低的倾向,但本发明所述的锂二次电池在高温下的电化学特性变得良好。

[0137] 作为负极活性物质的可嵌入和脱嵌锂的金属化合物,可适当列举出含有Si、Ge、Sn、Pb、P、Sb、Bi、Al、Ga、In、Ti、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ag、Mg、Sr或Ba等金属元素中的至少一种的化合物。这些金属化合物可以以单质、合金、氧化物、氮化物、硫化物、硼化物、或与锂的合金等中的任一形态使用,单质、合金、氧化物、与锂的合金中的任一种由于能够高容量化,所以优选。其中,优选为含有选自Si、Ge及Sn中的至少一种元素的金属化合物,包含选自Si及Sn中的至少一种元素的金属化合物由于能够将电池高容量化,所以更优选。

[0138] 负极可以通过下述方法制作:使用与上述的正极的制作同样的导电剂、粘结剂、高沸点溶剂进行混炼而制成负极合剂,然后将负极合剂涂布于集电体的铜箔等上,干燥、加压成型后,在 $50^\circ\text{C}\sim 250^\circ\text{C}$ 左右的温度下于真空下加热处理2小时左右。

[0139] 负极的除集电体以外的部分的密度通常为 $1.1\text{g}/\text{cm}^3$ 以上,为了进一步提高电池的容量,优选为 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以上,更优选为 $1.7\text{g}/\text{cm}^3$ 以上。另外,其上限优选为 $2\text{g}/\text{cm}^3$ 以下。

[0140] 作为锂一次电池用的负极活性物质,可列举出锂金属或锂合金。

[0141] 对于锂电池的结构没有特别限定,可以适用具有单层或多层的隔膜的硬币型电池、圆筒型电池、方型电池或层叠型电池等。

[0142] 作为电池用隔膜,没有特别限制,可以使用聚丙烯、聚乙烯等聚烯烃的单层或层叠

的微多孔性薄膜、织布或无纺布等。

[0143] 本发明中的锂二次电池在充电终止电压为4.2V以上、特别是4.3V以上的情况下,高温下的电化学特性也优异,进而,在4.4V以上的情况下,特性也良好。放电终止电压通常为2.8V以上,进而可以设为2.5V以上,但本发明中的锂二次电池可以设为2.0V以上。对于电流值没有特别限定,通常在0.1~30C的范围内使用。此外,本发明中的锂电池可以在-40~100℃、优选在-10~80℃下进行充放电。

[0144] 在本发明中,作为锂电池的内压上升的对策,也可以采用在电池盖上设置安全阀、在电池罐或垫片等部件上刻入切口的方法。此外,作为防止过充电的安全对策,可以在电池盖上设置感知电池的内压而阻断电流的电流阻断机构。

[0145] (第2蓄电设备(双电层电容器))

[0146] 本发明的第2蓄电设备是一种蓄电设备,其包含本发明的非水电解液,且利用电解液与电极界面的双电层容量来储藏能量。本发明的一个例子为双电层电容器。该蓄电设备中使用的最典型的电极活性物质为活性炭。双层容量大致与表面积成正比地增加。

[0147] (第3蓄电设备)

[0148] 本发明的第3蓄电设备是一种蓄电设备,其包含本发明的非水电解液,且利用电极的掺杂/脱掺杂反应来储藏能量。作为该蓄电设备中使用的电极活性物质,可列举出氧化钪、氧化铌、氧化钨、氧化钼、氧化铜等金属氧化物、或多并苯、聚噻吩衍生物等 π 共轭高分子。使用了这些电极活性物质的电容器能够进行实现伴随电极的掺杂/脱掺杂反应的能量储藏。

[0149] (第4蓄电设备(锂离子电容器))

[0150] 本发明的第4蓄电设备是一种蓄电设备,其包含本发明的非水电解液,且利用锂离子在作为负极的石墨等碳材料中的嵌入来储藏能量。被称为锂离子电容器(LIC)。正极可列举出例如利用了活性炭电极与电解液之间的双电层的正极、或利用了 π 共轭高分子电极的掺杂/脱掺杂反应的正极等。电解液中至少包含LiPF₆等锂盐。

[0151] 实施例1~12、比较例1~5

[0152] (锂离子二次电池的制作)

[0153] 将94质量%的LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂、3质量%的乙炔黑(导电剂)混合,加入到预先使3质量%的聚偏氟乙烯(粘结剂)溶解到1-甲基-2-吡咯烷酮中而得到的溶液中并混合,调制正极合剂糊剂。将该正极合剂糊剂涂布到铝箔(集电体)上的一面上,干燥、加压处理后裁断成规定的大小,制作带状的正极片材。正极的除集电体以外的部分的密度为3.6g/cm³。

[0154] 此外,将10质量%的硅(单质)、80质量%的人造石墨($d_{002}=0.335\text{nm}$ 、负极活性物质)、5质量%的乙炔黑(导电剂)混合,加入到预先使5质量%的聚偏氟乙烯(粘结剂)溶解到1-甲基-2-吡咯烷酮中而得到的溶液中并混合,调制负极合剂糊剂。将该负极合剂糊剂涂布到铜箔(集电体)上的一面上,干燥、加压处理后裁断成规定的大小,制作负极片材。负极的除集电体以外的部分的密度为1.5g/cm³。此外,使用该电极片材进行X射线衍射测定,结果石墨晶体的(110)面的峰强度I(110)与(004)面的峰强度I(004)的比(I(110)/I(004))为0.1。

[0155] 进而,将上述得到的正极片材、微多孔性聚乙烯薄膜制隔膜、上述得到的负极片材依次层叠,加入表1及表2中记载的组成的非水电解液,制作层叠型电池。

[0156] 另外,表1的“非水电解液的组成”中的MP是指丙酸甲酯。

[0157] 此外,实施例1及2的非水电解液中包含的HF的浓度按照分别达到38ppm (HF浓度/含有氟的第2锂盐浓度的总和 $\approx 1/284$)、7ppm (HF浓度/含有氟的第2锂盐浓度的总和 $\approx 1/1542$)的方式调整。

[0158] (高温充电保存后的放电容量维持率的评价)

[0159] <初期的放电容量>

[0160] 使用通过上述的方法制作的层叠型电池,在25℃的恒温槽中,以1C的恒流及恒压,充电3小时至终止电压为4.2V,在1C的恒流下放电至终止电压为2.75V,求出初期的25℃的放电容量。

[0161] <高温充电保存试验>

[0162] 接着,将该层叠型电池在60℃的恒温槽中,以1C的恒流及恒压充电3小时至终止电压为4.3V,以保持在4.3V的状态进行6个月保存。之后,放入25℃的恒温槽中,暂且在1C的恒流下放电至终止电压为2.75V。

[0163] <高温充电保存后的放电容量>

[0164] 进而之后,与初期的放电容量的测定同样地操作,求出高温充电保存后的25℃的放电容量。

[0165] <高温充电保存后的放电容量维持率>

[0166] 由下述的25℃放电容量的维持率求出高温充电保存后的放电容量维持率。

[0167] 高温充电保存后的放电容量维持率(%) = (高温充电保存后的25℃的放电容量/初期的25℃的放电容量) $\times 100$

[0168] (高温充电保存后的输入输出特性的评价)

[0169] <高温保存后的输出特性试验>

[0170] 电池的输出特性试验在充电状态(State of Charge: SOC)为50%、-30℃下进行。将进行了上述高温充电保存试验的层叠型电池充电至SOC50%后在-30℃的环境下放置10小时以上,首先进行10秒钟1C放电,接着经由无负荷状态30秒钟,以与放电相同的电流值进行10秒钟充电。进一步在充电结束后设定为30秒钟无负荷,接着以电流值2C、5C、10C的顺序与上述同样交互地进行放电和充电。上限电压设定为4.3V,下限电压设定为2.0V。其中在放电的下限电压设定为2.0V且在放电中低于该电压的情况下,在此结束试验。读取以各电流值放电中的5秒后的电压,制作电流-电压特性图,使用该电流-电压特性图读取任意的电压(V)下的电流值(I),该积($V \times I$)作为该电池的初期输出。

[0171] <高温保存后的输入特性试验>

[0172] 进行与上述的输出特性试验同样的充放电,读取以各电流值充电中的5秒后的电压,制作电流-电压特性图。作为电池的输入特性,使用该电流-电压特性图读取任意的电压(V)下的电流值(I),将其积($V \times I$)作为该电池的输入特性。

[0173] 输出特性、输入特性以将比较例1的输出特性、输入特性设为100%时为基准,评价相对的输出特性、输入特性。

[0174] 表1

[0175]

	电解质盐的组成 非水电解液的组成 (溶剂的体积比)	含有草酸骨架的锂盐 (非水电解液中的含量) (M)	含有磷酸骨架 的锂盐(非水 电解液中的含 量)(M)	含有 S=O 骨 架的锂盐(非 水电解液中 的含量)(M)	60℃高温充 电保存后的 放电容量维 持率(%)	60℃高温 充电保存 后的输出 特性(%)	60℃高温 充电保存 后的输入 特性(%)
实施例 1	1.2M LiPF ₆ EC/DMC/MEC (30/65/5)	LiBOB (0.03)	LiPO ₂ F ₂ (0.1)	LMS (0.04)	76	123	120
实施例 2	1.2M LiPF ₆ EC/DMC/MEC (30/65/5)	LiBOB (0.03)	LiPO ₂ F ₂ (0.1)	LMS (0.04)	77	125	122
实施例 3	1.2M LiPF ₆ EC/PC/DMC/MEC (25/5/65/5)	LiBOB (0.03)	LiPO ₂ F ₂ (0.1)	LMS (0.04)	76	126	123
实施例 4	1.2M LiPF ₆ EC/PC/MP/DMC/MEC (25/5/5/60/5)	LiBOB (0.03)	LiPO ₂ F ₂ (0.1)	LMS (0.04)	78	129	127
实施例 5	1.2M LiPF ₆ EC/PC/VC/MP/DMC/MEC (23/5/2/5/60/5)	LiDFOB (0.03)	LiPO ₂ F ₂ (0.1)	LMS (0.04)	76	131	130
实施例 6	1.2M LiPF ₆ EC/PC/VC/MP/DMC/MEC (23/5/2/5/60/5)	LiDFOP (0.03)	LiPO ₂ F ₂ (0.1)	FSO ₃ Li (0.08)	72	123	125
实施例 7	1.2M LiPF ₆ EC/PC/VC/MP/DMC/MEC (23/5/2/5/60/5)	LiDFOP (0.03)	-	LMS (0.04) + LES (0.08)	78	125	127
实施例 8	1.2M LiPF ₆ EC/PC/VC/MP/DMC/MEC (23/5/2/5/60/5)	-	LiPO ₂ F ₂ (0.1)	LMS (0.04) + LES (0.08)	74	130	135
实施例 9	1.2M LiPF ₆ EC/PC/VC/MP/DMC/MEC (23/5/2/5/60/5)	LiTFOP (0.03)	-	LMS (0.04) + FSO ₃ Li (0.08)	75	122	126
实施例 10	1.2M LiPF ₆ EC/PC/VC/MP/DMC/MEC (23/5/2/5/60/5)	LiTFOP (0.003) + LiDFOP (0.027)	LiPO ₂ F ₂ (0.1)	-	72	125	121
实施例 11	1.1M LiPF ₆ + 0.1M LiBF ₄ EC/PC/VC/MP/DMC/MEC (23/5/2/5/60/5)	LiBOB (0.03)	LiPO ₂ F ₂ (0.1)	LMS (0.04)	78	131	131
实施例 12	0.75M LiPF ₆ 0.45M LiFSI EC/PC/VC/MP/DMC/MEC (23/5/2/5/60/5)	LiBOB (0.03)	LiPO ₂ F ₂ (0.1)	LMS (0.04)	80	133	138
比较例 1	1.2M LiPF ₆ EC/DMC/MEC (30/65/5)	-	-	-	48	100	100
比较例 2	1.2M LiPF ₆ EC/DMC/MEC (30/65/5)	LiBOB (0.03)	LiPO ₂ F ₂ (0.1)	-	70	115	105
比较例 3	1.2M LiPF ₆ EC/DMC/MEC (30/65/5)	LiDFOP (0.03)	LiPO ₂ F ₂ (0.1)	-	68	118	111
比较例 4	1.2M LiPF ₆ EC/DMC/MEC (30/65/5)	-	LiPO ₂ F ₂ (0.1)	FSO ₃ Li (0.08)	62	116	109
比较例 5	1.2M LiPF ₆ EC/DMC/MEC (30/65/5)	LiTFOP (0.003) + LiDFOP (0.027)	-	-	68	112	103

[0176] 表1中的缩写的意思如下所述。在表2、表3中也相同。

[0177] LiBOB: 双(草酸根)硼酸锂

[0178] LiDFOB:二氟(草酸根)硼酸锂

[0179] LiTFOP:四氟(草酸根)磷酸锂

[0180] LiDFOP:二氟双(草酸根)磷酸锂

[0181] LMS:甲基硫酸锂

[0182] LES:乙基硫酸锂

[0183] 实施例13及比较例6、7

[0184] 使用锰酸锂镍盐($\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$) (正极活性物质)来代替实施例1及比较例1、2中使用的正极活性物质,制作正极片材。

[0185] 将94质量%的锰酸锂镍盐、3质量%的乙炔黑(导电剂)混合,加入到预先使聚偏氟乙烯(粘结剂)3质量%溶解到1-甲基-2-吡咯烷酮中而得到的溶液中并混合,调制正极合剂糊剂。

[0186] 将该正极合剂糊剂涂布到铝箔(集电体)上的一面上,干燥、加压处理后裁断成规定的大小,制作正极片材,并将电池评价时的充电终止电压设定为4.9V,将放电终止电压设定为2.7V,除此以外,与实施例1及比较例1同样地制作层叠型电池,进行电池评价。将结果示于表2中。

[0187] 表2

[0188]

	电解质盐的组成 非水电解液的组成 (溶剂的体积比)	含有草酸骨架的 锂盐 (非水电解液 中的含量) (M)	含有磷酸骨架的 锂盐 (非水电解液 中的含量) (M)	含有 S=O 骨架的 锂盐 (非水电解液 中的含量) (M)	60°C 高温 充电保存 后的放电 容量维持 率 (%)	60°C 高温 充电保存 后的输出 特性 (%)	60°C 高温 充电保存 后的输入 特性 (%)
实施例 13	0.75M LiPF_6 0.45M LiFSI EC/DMC/MEC (30/65/5)	-	LiPO_2F_2 (0.1)	LMS (0.04) + LES (0.08)	72	129	132
比较例 6	1.2M LiPF_6 EC/DMC/MEC (30/65/5)	-	-	-	38	100	100
比较例 7	1.2M LiPF_6 EC/DMC/MEC (30/65/5)	LiBOB (0.025)	LiPO_2F_2 (0.08)	-	65	112	106

[0189] 实施例14及比较例8、9

[0190] 使用钛酸锂($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) (负极活性物质)来代替实施例1及比较例1、2中使用的负极活性物质,制作负极片材。

[0191] 将80质量%的钛酸锂、15质量%的乙炔黑(导电剂)混合,加入到预先使聚偏氟乙烯(粘结剂)5质量%溶解到1-甲基-2-吡咯烷酮中而得到的溶液中并混合,调制负极合剂糊剂。

[0192] 将该负极合剂糊剂涂布到铜箔(集电体)上的一面上,干燥、加压处理后裁断成规定的大小,制作负极片材,并将电池评价时的充电终止电压设定为2.8V,将放电终止电压设定为1.2V,将非水电解液的组成变更为规定的组成,除此以外,与实施例1及比较例1同样地制作层叠型电池,进行电池评价。将结果示于表3中。

[0193] 另外,表3中的LiTFMSB是指三氟((甲磺酰基)氧基)硼酸锂。

[0194] 表3

[0195]

	电解质盐的组成 非水电解液的组成 (溶剂的体积比)	含有草酸骨 架的锂盐 (非水电解液 中的含量) (M)	含有磷酸骨 架的锂盐 (非水电解液 中的含量) (M)	含有 S=O 骨 架的锂盐 (非水电解液 中的含量) (M)	60℃高温 充电保存 后的放电 容量维持 率 (%)	60℃高温 充电保存 后的输出 特性 (%)	60℃高温 充电保存 后的输入 特性 (%)
实施例 14	1.1M LiPF ₆ + 0.1M LiBF ₄ PC/DMC/MEC (30/65/5)	-	LiPO ₂ F ₂ (0.08)	LiTFMSB (0.08)	89	118	123
比较例 8	1.2M LiPF ₆ PC/DMC/MEC (30/65/5)	-	-	-	71	100	100
比较例 9	1.2M LiPF ₆ PC/DMC/MEC (30/65/5)	LiBOB (0.025)	LiPO ₂ F ₂ (0.08)	-	85	108	102

[0196] 上述实施例1~12的锂二次电池与在本发明的非水电解液中不添加本发明所述的锂盐时的比较例1、添加专利文献1记载的化合物时的比较例2、添加专利文献2记载的化合物时的比较例3、添加专利文献3记载的化合物时的比较例4、添加专利文献4记载的化合物时的比较例5的锂二次电池等选自第1锂盐和第2锂盐中的锂盐为3种的情况相比,高温保存后的放电容量维持率、高温保存后的低温输出特性、且高温保存后的低温输入特性均明显得到改善。

[0197] 由以上获知,本发明的高温保存后的放电容量维持率、高温保存后的低温输出特性、高温保存后的低温输入特性为在非水电解液中含有第1锂盐和选自第2锂盐中的三种以上的锂盐即合计四种以上时的特有的效果。

[0198] 此外,由实施例13与比较例6、7的对比、由正极中使用锰酸锂镍盐的情况或实施例14与比较例8、9的对比,在负极中使用钛酸锂(Li₄Ti₅O₁₂)的情况下也见到同样的效果。因此,显然本发明的效果不是依赖于特定的正极或负极的效果。

[0199] 进而,本发明的非水电解液还具有改善在高温下使用锂一次电池时的放电特性的效果。

[0200] 产业上的可利用性

[0201] 本发明的非水电解液由于即使相对于高密度电极不仅能够使高温下的电化学特性提高,进而能够更进一步改善高温保存试验后的放电容量维持率、低温输出特性,还能够改善低温输入特性,所以作为锂二次电池等蓄电设备是有用的。