



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103891033 B

(45) 授权公告日 2016. 02. 10

(21) 申请号 201280051067. 7

H01G 11/54(2006. 01)

(22) 申请日 2012. 10. 16

H01M 4/485(2006. 01)

(30) 优先权数据

H01M 4/58(2006. 01)

2011-227658 2011. 10. 17 JP

H01M 10/052(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

H01M 10/0568(2006. 01)

2014. 04. 17

H01M 10/0569(2006. 01)

(86) PCT国际申请的申请数据

(56) 对比文件

PCT/JP2012/076660 2012. 10. 16

JP 特开 2001-229730 A, 2001. 08. 24,

(87) PCT国际申请的公布数据

JP 特开 2002-33015 A, 2002. 01. 31,

W02013/058224 JA 2013. 04. 25

JP 特开 2009-245923 A, 2009. 10. 22,

(73) 专利权人 宇部兴产株式会社

CN 102005560 A, 2011. 04. 06,

地址 日本山口市

审查员 张红万

(72) 发明人 安部浩司 三好和弘 近藤正英

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 白丽 陈建全

(51) Int. Cl.

H01M 10/0567(2006. 01)

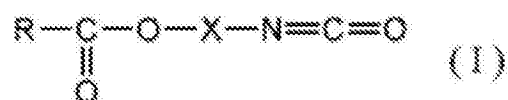
权利要求书2页 说明书16页

(54) 发明名称

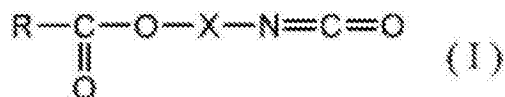
非水电解液及使用了该非水电解液的蓄电设备

(57) 摘要

本发明提供一种非水电解液,其是在非水溶剂中溶解有电解质盐的非水电解液,其特征在于,在非水电解液中含有1种以上的下述通式(I)所示的具有酯结构的异氰酸酯化合物,式中,R表示至少一个氢原子可被卤素原子取代的烷基、链烯基、碳数为6~12的芳基、烷氧基、链烯氧基、异氰酸基烷氧基或者芳氧基;X表示至少一个氢原子可被卤素原子取代的亚烷基、或者含有至少一个醚键的2价连接基团。



1. 一种非水电解液,其是在非水溶剂中溶解有电解质盐的非水电解液,其特征在于,在非水电解液中含有 1 种以上的下述通式 (I) 所示的具有酯结构的异氰酸酯化合物,



式中, R 表示至少一个氢原子可被卤素原子取代的碳数为 1 ~ 6 的烷基、碳数为 2 ~ 6 的链烯基、碳数为 6 ~ 12 的芳基、碳数为 1 ~ 6 的烷氧基、碳数为 2 ~ 6 的链烯氧基、碳数为 2 ~ 6 的异氰酸基烷氧基或者碳数为 6 ~ 12 的芳氧基; X 表示至少一个氢原子可被卤素原子取代的碳数为 1 ~ 6 的直链或支链的亚烷基、或者含有至少一个醚键的碳数为 2 ~ 6 的 2 价连接基团。

2. 根据权利要求 1 所述的非水电解液,其中,所述通式 (I) 所示的化合物的含量在非水电解液中为 0.001 ~ 10 质量%。

3. 根据权利要求 1 所述的非水电解液,其中,所述通式 (I) 所示的化合物中的 R 是至少一个氢原子可被卤素原子取代的碳数为 1 ~ 6 的烷基或者碳数为 2 ~ 6 的链烯基。

4. 根据权利要求 1 所述的非水电解液,其中,所述通式 (I) 所示的化合物中的 X 是至少一个氢原子可被卤素原子取代的碳数为 1 ~ 6 的直链或支链的亚烷基。

5. 根据权利要求 3 所述的非水电解液,其中,所述通式 (I) 所示的化合物中的 R 是至少一个氢原子可被卤素原子取代的碳数为 2 ~ 6 的链烯基或者碳数为 2 ~ 6 的异氰酸基烷氧基。

6. 根据权利要求 1 所述的非水电解液,其中,所述通式 (I) 所示的化合物为选自丙烯酸 2-异氰酸基乙酯、甲基丙烯酸 2-异氰酸基乙酯、丁烯酸 2-异氰酸基乙酯、丙烯酸 2-(2-异氰酸基乙氧基)乙酯、甲基丙烯酸 2-(2-异氰酸基乙氧基)乙酯、丁烯酸 2-(2-异氰酸基乙氧基)乙酯、碳酸双(2-异氰酸基乙基)酯中的 1 种或 2 种以上。

7. 根据权利要求 1 所述的非水电解液,其中,所述非水溶剂含有环状碳酸酯和链状酯。

8. 根据权利要求 7 所述的非水电解液,其中,所述环状碳酸酯为具有不饱和键的环状碳酸酯、具有氟原子的环状碳酸酯、碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸 1,2-亚丁酯以及碳酸 2,3-亚丁酯中的任意 1 种以上,所述具有不饱和键的环状碳酸酯选自碳酸亚乙烯酯、碳酸乙烯基亚乙酯以及 4-乙炔基-1,3-二氧杂环戊烷-2-酮,所述具有氟原子的环状碳酸酯选自 4-氟-1,3-二氧杂环戊烷-2-酮以及反式或顺式-4,5-二氟-1,3-二氧杂环戊烷-2-酮。

9. 根据权利要求 7 所述的非水电解液,其特征在于,所述环状碳酸酯含有具有碳-碳双键或碳-碳三键的不饱和键的环状碳酸酯以及具有氟原子的环状碳酸酯中的各 1 种以上。

10. 根据权利要求 7 所述的非水电解液,其中,所述链状酯为选自非对称链状碳酸酯、对称链状碳酸酯以及链状羧酸酯中的 1 种或 2 种以上,所述非对称链状碳酸酯选自碳酸甲乙酯、碳酸甲丙酯、碳酸甲异丙酯、碳酸甲丁酯以及碳酸乙丙酯,所述对称链状碳酸酯选自碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯以及碳酸二丁酯。

11. 根据权利要求 1 所述的非水电解液,其特征在于,所述非水电解液中进一步含有选自腈化合物及磺内酯化合物中的至少 1 种。

12. 根据权利要求 1 所述的非水电解液,其中,所述电解质盐为锂盐或者镧盐。

13. 根据权利要求 1 所述的非水电解液,其中,电解质盐含有选自 LiPF_6 、 LiPO_2F_2 、

$\text{Li}_2\text{PO}_3\text{F}$ 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、二氟双[草酸根 -0, 0'] 磷酸锂以及四氟[草酸根 -0, 0'] 磷酸锂中的 1 种或 2 种以上。

14. 根据权利要求 1 所述的非水电解液, 其中, 电解质盐的浓度相对于非水溶剂为 0.3 ~ 2.5M。

15. 一种蓄电设备, 其是具备正极、负极以及在非水溶剂中溶解有电解质盐的非水电解液, 其特征在于, 所述非水电解液为权利要求 1 ~ 14 中任一项所述的非水电解液。

16. 根据权利要求 15 所述的蓄电设备, 其中, 所述正极含有选自锂复合金属氧化物以及含锂橄榄石型磷酸盐中的至少 1 种作为正极活性物质。

17. 根据权利要求 15 所述的蓄电设备, 其中, 所述负极含有选自锂金属、锂合金、可嵌入及脱嵌锂的碳材料以及可嵌入及脱嵌锂的金属化合物中的至少 1 种作为负极活性物质。

18. 根据权利要求 16 所述的蓄电设备, 其中, 所述负极含有选自锂金属、锂合金、可嵌入及脱嵌锂的碳材料以及可嵌入及脱嵌锂的金属化合物中的至少 1 种作为负极活性物质。

非水电解液及使用了该非水电解液的蓄电设备

技术领域

[0001] 本发明涉及可以提高宽温度范围内的电化特性的非水电解液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、特别是锂二次电池作为手机和笔记本型个人电脑等小型电子设备、电汽车及电力储存用途而被广泛使用。在这些电子设备或汽车、电力储存用途中,有可能要在盛夏的高温下或极寒的低温下等宽的温度范围内使用,因此需要在宽温度范围内平衡性良好地提高电化特性。

[0003] 特别是为了防止地球温室化,削减 CO₂排放量成为当务之急,在搭载有由锂二次电池或电容器等蓄电设备构成的蓄电装置的环保车中,期待混合动力电汽车(HEV)、插电式混合动力电汽车(PHEV)、电池电汽车(BEV)的迅速普及。由于汽车的移动距离长,因此有可能要在从热带的非常炎热的地域到极寒的地域这样宽的温度范围的地域使用。因此,特别是对这些车载用的蓄电设备要求即使在从高温到低温的宽温度范围内使用电化特性也不会劣化。

[0004] 需要说明的是,在本说明书中,锂二次电池这样的用语是作为还包括所谓的锂离子二次电池在内的概念而使用的。

[0005] 锂二次电池主要由包含可嵌入及脱嵌锂的材料正极和负极、以及包含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。

[0006] 另外,作为负极,已知金属锂、可嵌入及脱嵌锂的金属化合物(金属单质、氧化物、与锂的合金等)或碳材料,特别是使用了可嵌入及脱嵌锂的焦炭、人造石墨、天然石墨等碳材料的锂二次电池得到广泛的实用化。

[0007] 例如,对于将天然石墨或人造石墨等经高结晶化的碳材料用作负极材料的锂二次电池,可知:由于非水电解液中的溶剂在充电时在负极表面发生还原分解所产生的分解物或气体会阻碍电池所期望的电化学反应,因此会发生循环特性的降低。另外,如果非水溶剂的分解物蓄积,则锂向负极的嵌入和脱嵌变得不顺利,宽温度范围内的电化特性容易降低。

[0008] 另外,对于将锂金属或其合金、锡或硅等金属单质或者氧化物用作负极材料的锂二次电池,已知:虽然初始容量高,但循环中会发生微粉化,因此与碳材料的负极相比,非水溶剂的还原分解加速发生,电池容量或循环特性等电池性能大大降低。另外,如果这些负极材料发生微粉化或非水溶剂的分解物蓄积,则锂向负极的嵌入和脱嵌变得不顺利,宽温度范围内的电化特性容易降低。

[0009] 另一方面,对于使用例如 LiCoO₂、LiMn₂O₄、LiNiO₂、LiFePO₄等作为正极的锂二次电池,可知:非水电解液中的非水溶剂在充电状态下在正极材料与非水电解液的界面上局部地发生部分氧化分解所产生的分解物或气体会阻碍电池所期望的电化学反应,因此还是会

发生宽温度范围内的电化学特性的降低。

[0010] 如以上所述,由于正极上或负极上非水电解液发生分解时的分解物或气体,锂离子的移动受到阻碍,或者电池发生膨胀,由此电池性能降低。尽管是这样的状况,但现在的趋势是搭载锂二次电池的电子设备的多功能化越来越发展,电消耗量日益增大。为此,锂二次电池的高容量化越来越发展,提高电极的密度,减少电池内的无用的空间容积等,电池内的非水电解液所占的体积减小。因此现在的状况是非水电解液的一点点分解就容易使宽温度范围内的电化学特性降低。

[0011] 专利文献 1 中提出了在含有具有不饱和键或卤素原子的碳酸酯的同时还含有具有异氰酸酯基的特定化合物的非水电解液,教示了循环特性的提高。

[0012] 另外,在专利文献 2 中提出了含有 1,6-二异氰酸基己烷、异氰酸乙酯等二异氰酸基化合物或者单异氰酸基化合物的非水电解液,记载了循环特性的提高。

[0013] 现有技术文献

[0014] 专利文献

[0015] 专利文献 1:日本特开 2007-035616 号公报

[0016] 专利文献 2:日本特开 2006-164759 号公报

发明内容

[0017] 发明要解决的课题

[0018] 本发明的目的在于提供可以提高宽温度范围内的电化学特性的非水电解液及使用了该非水电解液的蓄电设备。

[0019] 用于解决课题的手段

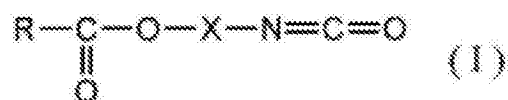
[0020] 本发明人们对上述现有技术的非水电解液的性能进行了详细研究。其结果是现在的实际情况是,上述专利文献的非水电解液对于提高高温保存后的低温放电特性等宽温度范围内的电化学特性的课题来说不能充分令人满意。

[0021] 于是,本发明人们为了解决上述课题反复进行了深入研究发现了,对于在非水溶剂中溶解有电解质盐的非水电解液,通过使非水电解液中含有 1 种以上的具有特定酯结构的异氰酸酯,可以改善宽温度范围内的电化学特性、特别是锂电池的电化学特性,从而完成了本发明。

[0022] 即本发明提供下述的(1)~(17)。

[0023] (1) 一种非水电解液,其是在非水溶剂中溶解有电解质盐的非水电解液,其特征在于,在非水电解液中含有 1 种以上的下述通式(I)所示的具有酯结构的异氰酸酯化合物。

[0024]



[0025] (式中, R 表示至少一个氢原子可被卤素原子取代的碳数为 1~6 的烷基、碳数为 2~6 的链烯基、碳数为 6~12 的芳基、碳数为 1~6 的烷氧基、碳数为 2~6 的链烯氧基、碳数为 2~6 的异氰酸基(isocyanato)烷氧基或者碳数为 6~12 的芳氧基。X 表示至少一个氢原子可被卤素原子取代的碳数为 1~6 的直链或支链的亚烷基、或者含有至少一个醚键的碳数为 2~6 的 2 价连接基团。)

[0026] (2) 上述(1)所述的非水电解液,其中,上述通式(I)所示的化合物的含量在非水电解液中为 0.001 ~ 10 质量 %。

[0027] (3) 上述(1)或(2)所述的非水电解液,其中,上述通式(I)所示的化合物中的 R 是至少一个氢原子可被卤素原子取代的碳数为 1 ~ 6 的烷基或者碳数为 2 ~ 6 的链烯基。

[0028] (4) 上述(1) ~ (3) 中任一项所述的非水电解液,其中,上述通式(I)所示的化合物中的 X 是至少一个氢原子可被卤素原子取代的碳数为 1 ~ 6 的直链或支链的亚烷基。

[0029] (5) 上述(3)或(4)所述的非水电解液,其中,上述通式(I)所示的化合物中的 R 是碳数为 2 ~ 6 的链烯基, X 是碳数为 1 ~ 6 的直链的亚烷基。

[0030] (6) 上述(1)所述的非水电解液,其中,上述通式(I)所示的化合物为选自丙烯酸 2- 异氰酸基乙酯、甲基丙烯酸 2- 异氰酸基乙酯、丁烯酸 2- 异氰酸基乙酯、丙烯酸 2-(2- 异氰酸基乙氧基) 乙酯、甲基丙烯酸 2-(2- 异氰酸基乙氧基) 乙酯、丁烯酸 2-(2- 异氰酸基乙氧基) 乙酯、碳酸双(2- 异氰酸基乙基) 酯中的 1 种或 2 种以上。

[0031] (7) 上述(1) ~ (6) 中任一项所述的非水电解液,其中,上述非水溶剂含有环状碳酸酯和链状酯。

[0032] (8) 上述(7)所述的非水电解液,其中,上述环状碳酸酯为具有不饱和键的环状碳酸酯、具有氟原子的环状碳酸酯、碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸 1, 2- 亚丁酯以及碳酸 2, 3- 亚丁酯中的任一种以上,所述具有不饱和键的环状碳酸酯选自碳酸亚乙烯酯、碳酸乙烯基亚乙酯以及 4- 乙炔基 -1, 3- 二氧杂环戊烷 -2- 酮,所述具有氟原子的环状碳酸酯选自 4- 氟 -1, 3- 二氧杂环戊烷 -2- 酮以及反式或顺式 -4, 5- 二氟 -1, 3- 二氧杂环戊烷 -2- 酮。

[0033] (9) 上述(7)所述的非水电解液,其特征在于,上述环状碳酸酯含有具有碳 - 碳双键或碳 - 碳三键的不饱和键的环状碳酸酯以及具有氟原子的环状碳酸酯中的各 1 种以上。

[0034] (10) 上述(7)所述的非水电解液,其中,上述链状酯为选自非对称链状碳酸酯、对称链状碳酸酯以及链状羧酸酯中的 1 种或 2 种以上,所述非对称链状碳酸酯选自碳酸甲乙酯、碳酸甲丙酯、碳酸甲异丙酯、碳酸甲丁酯以及碳酸乙丙酯,所述对称链状碳酸酯选自碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯以及碳酸二丁酯。

[0035] (11) 上述(1) ~ (10) 中任一项所述的非水电解液,其特征在于,上述非水电解液中进一步含有选自腈化合物以及磺内酯化合物中的至少 1 种。

[0036] (12) 上述(1) ~ (11) 中任一项所述的非水电解液,其中,上述电解质盐为锂盐或者鎇盐。

[0037] (13) 上述(1) ~ (12) 中任一项所述的非水电解液,其中,电解质盐含有选自 LiPF_6 、 LiPO_2F_2 、 $\text{Li}_2\text{PO}_3\text{F}$ 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、二氟双[草酸根 -0, 0'] 磷酸锂以及四氟[草酸根 -0, 0'] 磷酸锂中的 1 种或 2 种以上。

[0038] (14) 上述(1) ~ (13) 中任一项所述的非水电解液,其中,电解质盐的浓度相对于非水溶剂为 0.3 ~ 2.5M。

[0039] (15) 一种蓄电设备,其是具备正极、负极以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,其特征在于,该非水电解液为上述(1) ~ (14) 中任一项所述的非水电解液。

[0040] (16) 上述(15)所述的蓄电设备,其中,上述正极含有选自锂复合金属氧化物以及含锂橄榄石型磷酸盐中的至少 1 种作为正极活性物质。

[0041] (17)上述(15)或(16)所述的蓄电设备,其中,上述负极含有选自锂金属、锂合金、可嵌入及脱嵌锂的碳材料以及可嵌入及脱嵌锂的金属化合物中的至少1种作为负极活性物质。

[0042] 发明效果

[0043] 根据本发明,能够提供可以提高宽温度范围内的电化学特性、特别是低温循环特性和高温保存后的低温放电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

[0044] 本发明涉及非水电解液及使用了该非水电解液的蓄电设备。

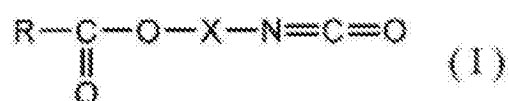
[0045] (非水电解液)

[0046] 本发明的非水电解液是在非水溶剂中溶解有电解质盐的非水电解液,其特征在于,在非水电解液中含有1种以上的上述通式(I)所示的具有酯结构(R-C(=O)-O-)的异氰酸酯。

[0047] 本发明的非水电解液可以大幅改善宽温度范围内的电化学特性的理由尚不明确,但可如下认为。本申请发明的上述通式(I)所示的化合物中异氰酸酯基(-N=C=O)与酯结构(R-C(=O)-O-)通过包括亚烷基或醚键的2价连接基团而键合在一起。异氰酸酯基的亲电子性高,容易被还原分解,因此在初次充电时在负极表面上发生还原分解,形成高电阻的被膜。另一方面,本申请发明的上述通式(I)所示的化合物除了异氰酸酯基以外还具有亲电子性低的酯结构,该异氰酸酯基通过包括亚烷基或醚键的2价连接基团与亲电子性低的酯结构键合,因此还原分解的速度被缓和,在负极表面缓和地发生反应。因此,通过使用本发明的非水电解液,可以在负极表面上不过度致密化地形成耐热性高且低电阻的被膜,从而带来从低温到高温的宽温度范围内的电化学特性显著提高这一特异性效果。

[0048] 本发明的非水电解液中所含的具有酯结构的异氰酸酯化合物由下述通式(I)表示。

[0049]



[0050] (式中,R表示至少一个氢原子可被卤素原子取代的碳数为1~6的烷基、碳数为2~6的链烯基、碳数为6~12的芳基、碳数为1~6的烷氧基、碳数为2~6的链烯氧基、碳数为2~6的异氰酸基烷氧基或者碳数为6~12的芳氧基。X表示至少一个氢原子可被卤素原子取代的碳数为1~6的直链或支链的亚烷基、或者含有至少一个醚键的碳数为2~6的2价连接基团。)

[0051] 作为上述通式(I)的R,更优选碳数为1~6的烷基、碳数为2~6的链烯基、碳数为6~12的芳基,进一步优选碳数为1~6的烷基、碳数为2~6的链烯基。

[0052] 作为上述R的具体例,可以优选地举出甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、异丙基、仲丁基、叔丁基等烷基、乙烯基、烯丙基、1-丙烯-1-基、2-丁烯-1-基、3-丁烯-1-基、4-戊烯-1-基、5-己烯-1-基、1-丙烯-2-基、3-甲基-2-丁烯-1-基等链烯基、甲氧基、乙氧基、丙氧基等烷氧基、乙烯氧基、烯丙基氧基等链烯氧基、异氰酸基乙氧基

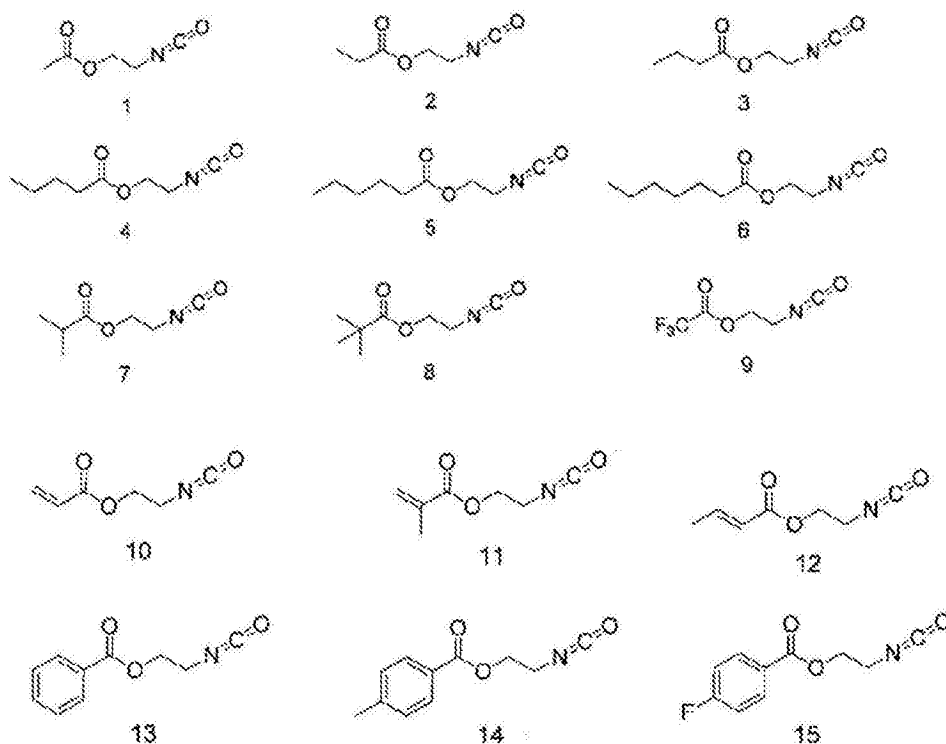
等异氰酸基烷基、苯基、2-甲基苯基、3-甲基苯基、4-甲基苯基、4-叔丁基苯基、2,4,6-三甲基苯基、2-氟苯基、3-氟苯基、4-氟苯基、2,4-二氟苯基、2,6-二氟苯基、3,4-二氟苯基、2,4,6-三氟苯基、五氟苯基、4-三氟甲基苯基等芳基,其中优选甲基、乙基、乙烯基、1-丙烯-2-基、苯基,更优选甲基、乙烯基、1-丙烯-2-基。

[0053] 上述通式(I)的X表示至少一个氢原子可被卤素原子取代的碳数为1~6的直链或支链的亚烷基、或者含有至少一个醚键的碳数为2~6的2价连接基团,更优选亚烷基。

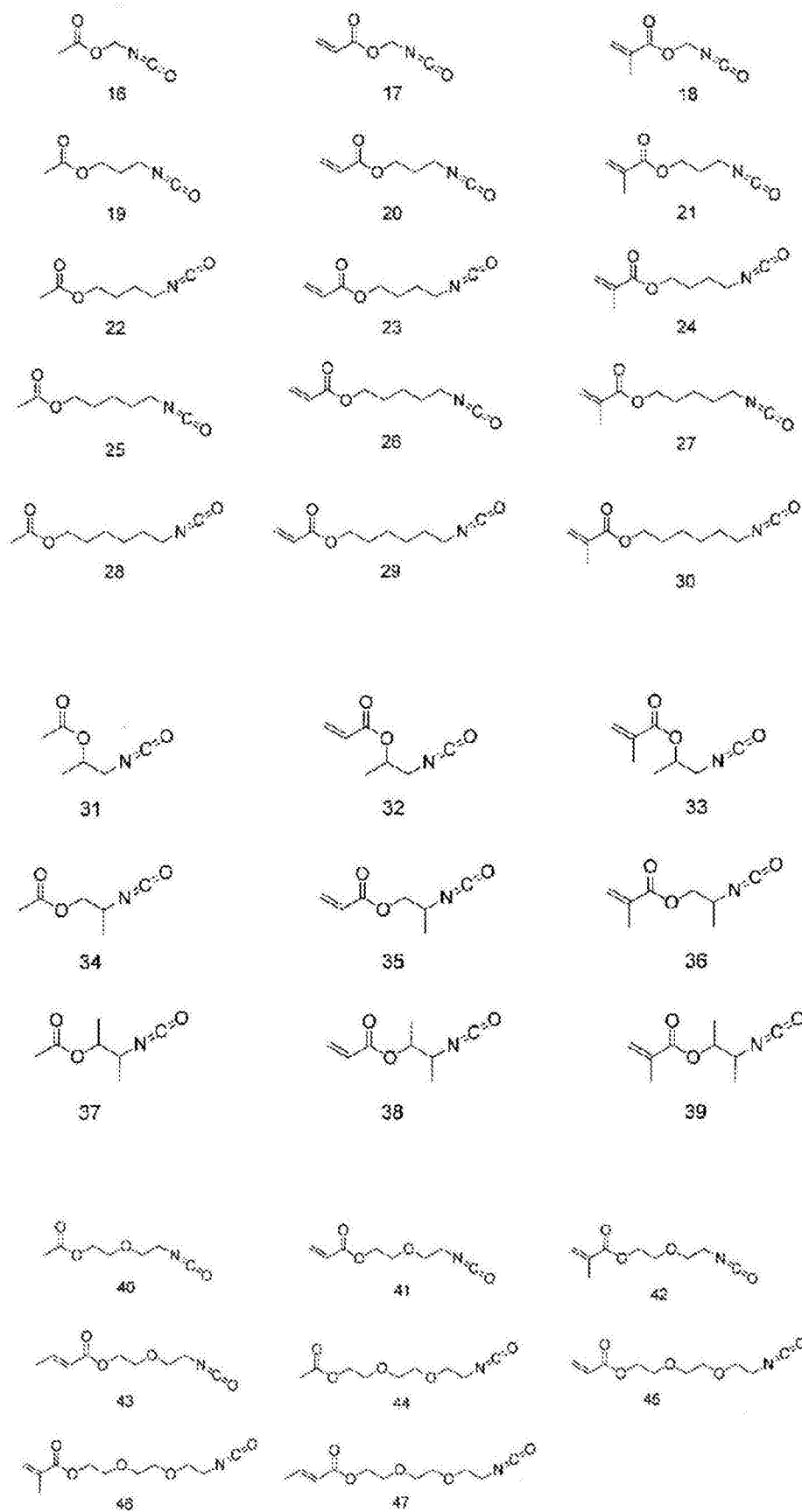
[0054] 上述X的具体例可以优选地举出亚甲基、乙烷-1,2-二基、乙烷-1,1-二基、丙烷-1,3-二基、丙烷-1,2-二基、丙烷-1,1-二基、丁烷-1,4-二基、丁烷-1,3-二基、2-甲基丙烷-1,2-二基、戊烷-1,5-二基、己烷-1,6-二基等亚烷基、单氟亚甲基、二氟亚甲基、1,2-二氟乙烷-1,2-二基、1,1-二氟乙烷-1,2-二基、1,3-二氟丙烷-1,3-二基、2,2-二氟丙烷-1,3-二基等卤代亚烷基、3-氧戊烷-1,5-二基、4-氧庚烷-2,6-二基、3,6-二氧辛烷-1,8-二基等含有醚键的亚烷基,其中优选亚甲基、乙烷-1,2-二基、乙烷-1,1-二基、丙烷-1,3-二基、丙烷-1,2-二基、丙烷-1,1-二基、丁烷-1,4-二基、丁烷-1,3-二基、2-甲基丙烷-1,2-二基、单氟亚甲基、二氟亚甲基、3-氧戊烷-1,5-二基、3,6-二氧辛烷-1,8-二基,更优选乙烷-1,2-二基、丙烷-1,3-二基、丙烷-1,2-二基。

[0055] 作为上述通式(I)所示的具有酯结构的异氰酸酯,具体来说可以优选地举出以下的化合物。

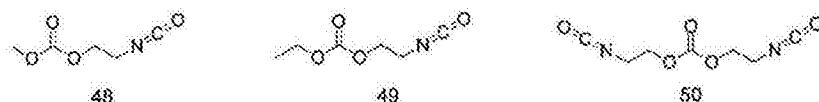
[0056]



[0057]



[0058]



[0059] 上述通式(I)所示的具有酯结构的异氰酸酯中,优选选自具有上述 1、10 ~ 12、14、15、31 ~ 36、40 ~ 43 的结构化合物中的一种或者二种以上,更优选选自丙烯酸 2-异氰酸基乙酯(结构式 10)、甲基丙烯酸 2-异氰酸基乙酯(结构式 11)、丁烯酸 2-异氰酸基乙酯(结构式 12)、丙烯酸 2-(2-异氰酸基乙氧基)乙酯(结构式 41)、甲基丙烯酸 2-(2-异氰酸基乙氧基)乙酯(结构式 42)以及丁烯酸 2-(2-异氰酸基乙氧基)乙酯(结构式 43)中的 1 种或 2 种以上。

[0060] 在为上述取代基的范围时,宽温度范围内的电化学特性进一步提高,因此优选。

[0061] 本发明的非水电解液中,非水电解液中含有的上述通式(I)所示的具有酯结构的异氰酸酯化合物的含量优选在非水电解液中为 0.001 ~ 10 质量%。如果该含量为 10 质量%以下,则在电极上过度形成被膜、低温特性降低的可能性减少,如果该含量为 0.001 质量%以上,则被膜的形成充分,高温保存特性的改善效果提高。该含量优选在非水电解液中为 0.05 质量%以上,更优选为 0.2 质量%以上。另外,其上限优选为 8 质量%以下,更优选为 5 质量%以下,特别优选为 2 质量%以下。

[0062] 本发明的非水电解液中,通过将上述通式(I)所示的具有酯结构的异氰酸酯化合物与以下所述的非水溶剂、电解质盐、以及其它的添加剂组合,表现出宽温度范围内的电化学特性协同地提高这一特异性的效果。

[0063] (非水溶剂)

[0064] 作为本发明的非水电解液中使用的非水溶剂,可以举出环状碳酸酯、链状酯、内酯、醚、酰胺,优选仅含有环状碳酸酯或者含有环状碳酸酯和链状酯这两者。

[0065] 需要说明的是,链状酯这一用语是作为包含链状碳酸酯及链状羧酸酯的概念来使用的。

[0066] 作为环状碳酸酯,可以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)、碳酸乙氧基亚乙酯(VEC)以及 4-乙炔基-1,3-二氧杂环戊烷-2-酮(EEC)中的一种或二种以上。更优选选自碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、4-氟-1,3-二氧杂环戊烷-2-酮、碳酸亚乙烯酯以及 4-乙炔基-1,3-二氧杂环戊烷-2-酮(EEC)中的一种或者二种以上。

[0067] 其中,如果使用具有碳-碳双键、碳-碳三键等不饱和键或具有氟原子的环状碳酸酯中的至少一种,则高温充电保存后的低温负荷特性进一步提高,因此优选,更优选含有具有碳-碳双键、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、碳-碳三键等不饱和键的环状碳酸酯,进一步优选 VC、VEC、EEC,作为具有氟原子的环状碳酸酯,进一步优选 FEC、DFEC。

[0068] 在具有碳-碳双键、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、并且作为其上限优选为 7 体积%以下、更优选为 4 体积%以下、进一步优选为 2.5 体积%以下时,可以在无损低温下 Li 离子通过性的情况下进一步增加高温保存时的被膜的稳定

性,因此优选。

[0069] 在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、并且作为其上限优选为 35 体积 % 以下、更优选为 25 体积 % 以下、进一步优选为 15 体积 % 以下时,可以在无损低温下 Li 离子通过性的情况下进一步增加高温保存时的被膜的稳定性,因此优选。

[0070] 另外,在非水溶剂含有碳酸亚乙酯和 / 或碳酸亚丙酯时,电极上形成的被膜的电阻变小,因此优选。碳酸亚乙酯和 / 或碳酸亚丙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,另外,作为其上限,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。

[0071] 这些溶剂可以使用 1 种,但在组合使用 2 种以上时,由于宽温度范围内的电化学特性进一步提高,因此优选,特别优选组合 3 种以上使用。作为这些环状碳酸酯的优选组合,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、EC 和 PC 和 VC 和 DFEC 等。上述组合中,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、EC 和 PC 和 VC 和 FEC 等组合。

[0072] 作为链状酯,可以优选地举出碳酸甲乙酯(MEC)、碳酸甲丙酯(MPC)、碳酸甲异丙酯(MIPC)、碳酸甲丁酯、碳酸乙丙酯等非对称链状碳酸酯、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二丙酯、碳酸二丁酯等对称链状碳酸酯、三甲基乙酸甲酯、三甲基乙酸乙酯、三甲基乙酸丙酯等三甲基乙酸酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、乙酸甲酯、及乙酸乙酯等链状羧酸酯。

[0073] 链状酯的含量没有特别限制,优选在相对于非水溶剂的总体积为 60 ~ 90 体积 % 的范围内使用。如果该含量为 60 体积 % 以上,则可充分获得降低非水电解液的粘度的效果,如果为 90 体积 % 以下,则非水电解液的电导率充分提高、宽温度范围内的电化学特性提高,因此优选为上述范围。

[0074] 上述链状酯中,优选选自碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸甲丙酯、碳酸甲异丙酯、碳酸甲丁酯、丙酸甲酯、乙酸甲酯及乙酸乙酯中的具有甲基的链状酯,特别优选具有甲基的链状碳酸酯。

[0075] 另外,在使用链状碳酸酯时,优选使用 2 种以上。进而更优选含有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。

[0076] 链状碳酸酯中对称链状碳酸酯所占的体积比例优选为 51 体积 % 以上,更优选为 55 体积 % 以上。作为上限,更优选为 95 体积 % 以下,进一步优选为 85 体积 % 以下。特别优选对称链状碳酸酯含有碳酸二甲酯。另外,非对称链状碳酸酯更优选具有甲基,特别优选碳酸甲乙酯。

[0077] 在为上述情况时,宽温度范围内的电化学特性进一步提高,因此优选。

[0078] 环状碳酸酯与链状酯的比例从宽温度范围内的电化学特性提高的观点出发,优选环状碳酸酯 : 链状酯(体积比)为 10 : 90 ~ 70 : 30,更优选为 15 : 85 ~ 50 : 50,特别优选为 20 : 80 ~ 35 : 65。

[0079] 作为其它非水溶剂,可以优选地举出四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、1,3-二氧杂环戊烷、1,3-二噁烷、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、 γ -丁内酯、 γ -戊内酯、 α -当归内酯等内酯等。

[0080] 上述的非水溶剂通常为了实现适当的物性而混合地使用。作为其组合,例如可以优选地举出环状碳酸酯和链状碳酸酯的组合、环状碳酸酯和链状羧酸酯的组合、环状碳酸酯和链状碳酸酯和内酯的组合、环状碳酸酯和链状碳酸酯和醚的组合、环状碳酸酯和链状碳酸酯和链状羧酸酯的组合等。

[0081] 为了进一步提高宽温度范围内的电化学特性,优选在非水电解液中进一步添加其它的添加剂。

[0082] 作为其它的添加剂的具体例,可以优选地举出磷酸三甲酯、磷酸三丁酯及磷酸三辛酯等磷酸酯、乙腈、丙腈、丁二腈、戊二腈、己二腈及庚二腈等腈、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等上述通式(I)所示的具有酯结构的异氰酸酯化合物以外的异氰酸酯、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-丁烷磺内酯等磺内酯化合物、亚硫酸亚乙酯、六氢苯并[1,3,2]二氧硫杂环戊烷-2-氧化物(也称作1,2-环己二醇环亚硫酸酯)、5-乙烯基-六氢1,3,2-苯并二氧硫醇-2-氧化物等环状亚硫酸酯、甲磺酸2-丙炔酯、丁烷-1,4-二基二甲磺酸酯、2-丁炔-1,4-二基二甲磺酸酯、戊烷-1,5-二基二甲磺酸酯、丙烷-1,2-二基二甲磺酸酯、丁烷-2,3-二基二甲磺酸酯、亚甲基甲烷二磺酸酯、2-三氟甲基苯基甲磺酸酯、五氟苯基甲磺酸酯、亚甲基甲烷二磺酸酯等磺酸酯、二乙烯基砜、1,2-双(乙烯基磺酰基)乙烷、双(2-乙烯基磺酰基乙基)醚等乙烯基砜等中的含有S=O键的化合物、乙酸酐、丙酸酐等链状羧酸酐、琥珀酸酐、马来酸酐、戊二酸酐、衣康酸酐、3-磺基-丙酸酐等环状酸酐、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、乙氧基七氟环四磷腈等环状磷腈化合物、环己基苯、氟代环己基苯(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、联三苯(邻位、间位、对位体)、二苯基醚、氟代苯、二氟苯(邻位、间位、对位体)、茴香醚、2,4-二氟茴香醚、联三苯的部分氢化物(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。

[0083] 上述中,如果含有腈和/或芳香族化合物,则宽温度范围内的电池特性进一步提高,因此优选。腈中,更优选琥珀腈、戊二腈、己二腈、庚二腈。另外,芳香族化合物中,更优选联苯、环己基苯、叔丁基苯、叔戊基苯。腈和/或芳香族化合物的含量在非水电解液中优选为0.001~5质量%。在为该范围时,被膜不会过厚而充分地形成,宽温度范围内的电化学特性的改善效果提高。该含量在非水电解液中更优选为0.005质量%以上,进一步优选为0.01质量%以上,特别优选为0.03质量%以上,其上限更优选为3质量%以下,进一步优选为1质量%以下,特别优选为0.4质量%以下。

[0084] 另外,在含有选自磺内酯化合物、环状亚硫酸酯、磺酸酯、乙烯基砜中的环状或者链状的含S=O基的化合物时,宽温度范围内的电化学特性进一步提高,因此优选。环状的含S=O基的化合物中,优选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、亚硫酸亚乙酯、4-(甲基磺酰基甲基)-1,3,2-二氧硫杂环戊烷-2-氧化物,进

一步优选 1, 3- 丙烷磺内酯、1, 4- 丁烷磺内酯。链状的含 $S = O$ 基的化合物中, 优选甲磺酸 2- 丙炔酯、丁烷 -2, 3- 二基二甲磺酸酯、丁烷 -1, 4- 二基二甲磺酸酯、2- 丁炔 -1, 4- 二基二甲磺酸酯、亚甲基甲烷二磺酸酯、二乙烯基砜、双(2- 乙烯基磺酰基乙基) 醚, 进一步优选选自 1, 3- 丙烷磺内酯、2, 4- 丁烷磺内酯、1, 4- 丁烷磺内酯、甲磺酸 2- 丙炔酯、丁烷 -2, 3- 二基二甲磺酸酯、2- 丁炔 -1, 4- 二基二甲磺酸酯中的至少一种磺酸酯, 特别优选选自 1, 3- 丙烷磺内酯、2, 4- 丁烷磺内酯、甲磺酸 2- 丙炔酯、2- 丁炔 -1, 4- 二基二甲磺酸酯、丁烷 -2, 3- 二基二甲磺酸酯中的至少一种环状及链状的磺酸酯。含 $S = O$ 基的化合物的含量在非水电解液中优选为 0.001 ~ 5 质量 %。在为该范围时, 被膜不会过厚而充分地形成, 宽温度范围内的电化学特性的改善效果提高。该含量在非水电解液中更优选为 0.005 质量 % 以上, 进一步优选为 0.01 质量 % 以上, 特别优选为 0.03 质量 % 以上, 其上限更优选为 3 质量 % 以下, 进一步优选为 1 质量 % 以下, 特别优选为 0.4 质量 % 以下。

[0085] (电解质盐)

[0086] 作为本发明中使用的电解质盐, 可以优选地举出下述的锂盐、鎗盐。

[0087] (锂盐)

[0088] 作为锂盐, 可以优选地举出 $LiPF_6$ 、 $LiPO_2F_2$ 、 Li_2PO_3F 、 $LiBF_4$ 、 $LiClO_4$ 等无机锂盐、 $LiN(SO_2CF_3)_2$ 、 $LiN(SO_2C_2F_5)_2$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiC(SO_2CF_3)_3$ 、 $LiPF_4(CF_3)_2$ 、 $LiPF_3(C_2F_5)_3$ 、 $LiPF_3(CF_3)_3$ 、 $LiPF_3$ (异 $-C_3F_7$)₃、 $LiPF_5$ (异 $-C_3F_7$) 等含有链状氟代烷基的锂盐、 $(CF_2)_2(SO_2)_2NLi$ 、 $(CF_2)_3(SO_2)_2NLi$ 等含有环状氟代亚烷基链的锂盐、双[草酸根 -0, 0'] 硼酸锂或二氟[草酸根 -0, 0'] 硼酸锂、二氟双[草酸根 -0, 0'] 磷酸锂及四氟[草酸根 -0, 0'] 磷酸锂等以草酸根络合物为阴离子的锂盐, 可以使用它们中的一种或将二种以上混合使用。其中, 优选选自 $LiPF_6$ 、 $LiPO_2F_2$ 、 Li_2PO_3F 、 $LiBF_4$ 、 $LiN(SO_2CF_3)_2$ 、 $LiN(SO_2C_2F_5)_2$ 、双[草酸根 -0, 0'] 硼酸锂、二氟[草酸根 -0, 0'] 硼酸锂及二氟双[草酸根 -0, 0'] 磷酸锂中的至少一种, 更优选选自 $LiPF_6$ 、 $LiPO_2F_2$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiN(SO_2CF_3)_2$ 、双[草酸根 -0, 0'] 硼酸锂及二氟双[草酸根 -0, 0'] 磷酸锂中的至少一种。锂盐的浓度相对于上述的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。另外, 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。

[0089] 另外, 作为这些锂盐的优选组合, 优选在非水电解液中含有 $LiPF_6$ 时还含有选自 $LiPO_2F_2$ 、 $LiBF_4$ 及 $LiN(SO_2CF_3)_2$ 中的至少一种锂盐的情形, $LiPF_6$ 以外的锂盐在非水溶剂中所占的比例为 0.001M 以上时, 可以容易地发挥高温下的电化学特性的提高效果, 为 0.5M 以下时, 高温下的电化学特性的提高效果降低的可能性小, 因此优选。优选为 0.01M 以上, 特别优选为 0.03M 以上, 最优选为 0.04M 以上。其上限优选为 0.4M 以下, 特别优选为 0.2M 以下。

[0090] (鎗盐)

[0091] 另外, 作为鎗盐, 可以优选地举出以下所示的鎗阳离子和阴离子组合而成的各种盐。

[0092] 作为鎗阳离子的具体例, 可以优选地举出四甲基铵阳离子、乙基三甲基铵阳离子、二乙基二甲基铵阳离子、三乙基甲基铵阳离子、四乙基铵阳离子、N, N- 二甲基吡咯烷鎗阳离子、N- 乙基 -N- 甲基吡咯烷鎗阳离子、N, N- 二乙基吡咯烷鎗阳离子、螺 - (N, N') - 二吡咯烷鎗阳离子、N, N' - 二甲基咪唑啉鎗阳离子、N- 乙基 -N' - 甲基咪唑啉鎗阳离子、N, N' - 二乙

基咪唑鎓阳离子、N,N'-二甲基咪唑鎓阳离子、N-乙基-N'-甲基咪唑鎓阳离子、N,N'-二乙基咪唑鎓阳离子等。

[0093] 作为阴离子的具体例,可以优选地举出 PF_6^- 阴离子、 BF_4^- 阴离子、 ClO_4^- 阴离子、 AsF_6^- 阴离子、 CF_3SO_3^- 阴离子、 $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ 阴离子、 $\text{N}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2^-$ 阴离子等。

[0094] 这些电解质盐可单独使用 1 种或者组合使用 2 种以上。

[0095] (非水电解液的制造)

[0096] 本发明的非水电解液例如可以如下得到:混合上述的非水溶剂,在其中溶解上述的电解质盐以及相对于该非水电解液的上述通式(I)所示的化合物,由此得到。

[0097] 此时,所用的非水溶剂以及非水电解液中加入的化合物优选使用在不显著降低生产率范围内预先纯化以使杂质尽可能地少的物质。

[0098] 本发明的非水电解液可以用于下述的第 1~第 4 蓄电设备中,作为非水电解质,不仅可以使液体状的非水电解质,而且也可以使用凝胶化的非水电解质。而且,本发明的非水电解液还可以作为固体高分子电解质用来使用。其中,本发明的非水电解液优选作为电解质盐中使用锂盐的第 1 蓄电设备用(即锂电池用)或者第 4 蓄电设备用(即锂离子电容器用)来使用,更优选作为锂电池用来使用,最适合作为锂二次电池用来使用。

[0099] (第 1 蓄电设备(锂电池))

[0100] 本说明书中的锂电池是锂一次电池以及锂二次电池的统称。另外,本说明书中,锂二次电池这一用语是作为还包括所谓的锂离子二次电池在内的概念而使用的。本发明的锂电池包含正极、负极以及在非水溶剂中溶解有电解质盐的上述非水电解液。对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。

[0101] 例如作为锂二次电池用正极活性物质,可以使用含有钴、锰及镍中的 1 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 1 种,或者组合使用 2 种以上。

[0102] 作为这样的锂复合金属氧化物,例如可以举出 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($0.01 < x < 1$)、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ 、 $\text{LiCo}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$ 等。另外,还可以并用 LiCoO_2 和 LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 和 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 和 LiNiO_2 。

[0103] 另外,为了提高过充电时的安全性和循环特性,或使以 Li 基准计为 4.3V 以上的充电电位下的使用成为可能,还可以将锂复合金属氧化物的一部分用其它元素置换。例如可以将钴、锰、镍的一部分用 Sn、Mg、Fe、Ti、Al、Zr、Cr、V、Ga、Zn、Cu、Bi、Mo、La 等中的至少 1 种以上的元素置换、将 O 的一部分用 S 或 F 置换、或者被覆含有这些其它元素的化合物。

[0104] 其中,优选 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 这样的在满充电状态下的正极充电电位以 Li 基准计为 4.3V 以上能够使用的锂复合金属氧化物,更优选 $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (其中, M 表示选自 Sn、Mg、Fe、Ti、Al、Zr、Cr、V、Ga、Zn、Cu 中的至少 1 种以上的元素, $0.001 \leq x \leq 0.05$)、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ 、 Li_2MnO_3 和 LiMO_2 (M 为 Co、Ni、Mn、Fe 等过渡金属)的固溶体这样的在以 Li 基准计为 4.4V 以上能够使用的锂复合金属氧化物。当使用在高充电电压下工作的锂复合金属氧化物时,由于充电时与非水电解液的反应,特别是宽温度范围内的电化学特性易于降低,但本发明的锂二次电池中可以抑制这些电化学特性的降低。

[0105] 特别是为含有 Mn 的正极时,由于有伴随 Mn 离子从正极洗脱、电池的电阻容易增加的倾向,因此有宽温度范围内的电化学特性容易降低的倾向,但本发明的锂二次电池中可以抑制这些电化学特性的降低,因此优选。

[0106] 另外,作为正极活性物质,还可以使用含锂橄榄石型磷酸盐。特别优选含有选自铁、钴、镍及锰中的至少1种以上的含锂橄榄石型磷酸盐。作为其具体例,可以举出 LiFePO_4 、 LiCoPO_4 、 LiNiPO_4 、 LiMnPO_4 等。

[0107] 这些含锂橄榄石型磷酸盐的一部分可被其他元素置换,可以用选自Co、Mn、Ni、Mg、Al、B、Ti、V、Nb、Cu、Zn、Mo、Ca、Sr、W及Zr等中的1种以上的元素将铁、钴、镍、锰的一部分置换,或者还可以用含有这些其他元素的化合物或碳材料进行覆盖。其中,优选 LiFePO_4 或 LiMnPO_4 。

[0108] 另外,含锂橄榄石型磷酸盐例如还可与上述的正极活性物质混合使用。

[0109] 另外,作为锂一次电池用的正极,可以举出 CuO 、 Cu_2O 、 Ag_2O 、 Ag_2CrO_4 、 CuS 、 CuSO_4 、 TiO_2 、 TiS_2 、 SiO_2 、 SnO 、 V_2O_5 、 V_6O_{12} 、 VO_x 、 Nb_2O_5 、 Bi_2O_3 、 $\text{Bi}_2\text{Pb}_2\text{O}_5$ 、 Sb_2O_3 、 CrO_3 、 Cr_2O_3 、 MoO_3 、 WO_3 、 SeO_2 、 MnO_2 、 Mn_2O_3 、 Fe_2O_3 、 FeO 、 Fe_3O_4 、 Ni_2O_3 、 NiO 、 CoO_3 、 CoO 等中一种或二种以上的金属元素的氧化物或硫属化合物, SO_2 、 SOCl_2 等硫化合物,通式 $(\text{CF}_x)_n$ 所示的氟化碳(氟化石墨)等。其中优选 MnO_2 、 V_2O_5 、氟化石墨等。

[0110] 正极的导电剂只要是不引起化学变化的电子传导材料则无特别限定。例如可以举出天然石墨(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、热裂法炭黑等炭黑等。另外,还可适当混合石墨和炭黑进行使用。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%。

[0111] 正极可以通过如下方法来制作:将上述正极活性物质与乙炔黑、炭黑等导电剂、以及聚四氟乙烯(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)、乙丙三元共聚物等粘结剂混合,在其中加入1-甲基-2-吡咯烷酮等高沸点溶剂,混炼制成正极合剂后,将该正极合剂涂布在集电体的铝箔或不锈钢制的条板等上,干燥、加压成型后,在 50°C ~ 250°C 左右的温度下于真空下加热处理2小时左右,从而制作正极。

[0112] 正极的除去集电极以外的部分的密度通常为 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 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,作为上限,优选为 $4\text{g}/\text{cm}^3$ 以下。

[0113] 作为锂二次电池用负极活性物质,可以将锂金属或锂合金、以及可嵌入及脱嵌锂的碳材料(易石墨化碳、(002)面的面间隔为 0.37nm 以上的难石墨化碳、(002)面的面间隔为 0.34nm 以下的石墨等)、锡(单质)、锡化合物、硅(单质)、硅化合物、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 等钛酸锂化合物等中的1种单独使用或者组合使用2种以上。

[0114] 其中,就嵌入及脱嵌锂离子的能力而言,更优选使用人造石墨或天然石墨等高结晶性的碳材料,特别优选使用具有晶格面(002)的面间隔(d_{002})为 0.340nm (纳米级)以下、特别为 $0.335\sim 0.337\text{nm}$ 的石墨型晶体结构的碳材料。

[0115] 在通过使用具有大量扁平状的石墨质微粒相互不平行地集合或结合而成的块状结构的人造石墨粒子、或者例如对鳞片状天然石墨反复施以压缩力、摩擦力、剪切力等机械作用而实施了球形化处理的石墨粒子、从而使负极的除去集电极以外的部分的密度达到 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以上的密度进行了加压成型后的负极片材的由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 $I(004)$ 之比 $I(110)/I(004)$ 达到0.01以上时,宽温度范围内的电化学特性进一步提高,因此优选,更优选上述 $I(110)/I(004)$

达到 0.05 以上,进一步优选达到 0.1 以上。另外,过度地进行处理有时结晶性会降低、电池的放电容量降低,因而上述 $I(110)/I(004)$ 的上限优选为 0.5 以下,更优选为 0.3 以下。

[0116] 另外,高结晶性的碳材料(芯材)被比该芯材结晶性低的碳材料被覆时,宽温度范围内的电化学特性变得更加良好,因此优选。被覆的碳材料的结晶性可以通过 TEM 确认。

[0117] 使用高结晶性的碳材料时,具有充电时容易与非水电解液反应、因界面阻力的增加而使低温或高温下的电化学特性降低的倾向,但本发明的锂二次电池中宽温度范围内的电化学特性变得良好。

[0118] 另外,关于作为负极活性物质的可嵌入及脱嵌锂的金属化合物,可以举出含有 Si、Ge、Sn、Pb、P、Sb、Bi、Al、Ga、In、Ti、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ag、Mg、Sr、Ba 等金属元素中的至少 1 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、与锂的合金等任一形态使用,但单质、合金、氧化物、与锂的合金中的任一种均能实现高容量化,因而优选。其中,优选含有选自 Si、Ge 及 Sn 中的至少 1 种元素的金属化合物,特别优选含有选自 Si 和 Sn 中的至少 1 种元素的金属化合物,因为其能使电池高容量化。

[0119] 负极可以通过如下方法来制作:使用与上述正极的制作相同的导电剂、粘结剂、高沸点溶剂,混炼制成负极合剂后,将该负极合剂涂布在集电体的铜箔等上,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中加热处理 2 小时左右,从而制作负极。

[0120] 负极的除去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,作为上限,优选为 $2\text{g}/\text{cm}^3$ 以下。

[0121] 另外,作为锂一次电池用的负极活性物质,可以举出锂金属或锂合金。

[0122] 锂电池的结构没有特殊限定,可以采用具有单层或多层隔膜的硬币型电池、圆筒型电池、方形电池、层压式电池等。

[0123] 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膜、织布、无纺布等。

[0124] 本发明的锂二次电池即使在充电终止电压为 4.2V 以上、特别是为 4.3V 以上时,宽温度范围内的电化学特性也优异,进而在 4.4V 以上时特性也良好。放电终止电压通常为 2.8V 以上、进一步可以为 2.5V 以上,而本发明申请的锂二次电池可以达到 2.0V 以上。对于电流值并无特别限定,通常在 $0.1 \sim 30\text{C}$ 的范围内使用。另外,本发明的锂电池可在 $-40 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 、优选在 $-10 \sim 80^{\circ}\text{C}$ 下进行充放电。

[0125] 本发明中,作为锂电池的内压上升的对策,还可采用在电池盖中设置安全阀、在电池罐或垫圈等部件中刻入切口的方法。另外,作为防止过充电的安全对策,还可在电池盖上设置感知电池内压、阻断电流的电流阻断机构。

[0126] (第 2 蓄电设备(双电荷层电容器))

[0127] 本发明的第 2 蓄电设备是利用电解液和电极界面的双电荷层容量来储存能量的蓄电设备。本发明的一个例子是双电荷层电容器。该蓄电设备中使用的最典型的电极活性物质是活性炭。双电荷层容量大致与表面积成比例地增加。

[0128] (第 3 蓄电设备)

[0129] 本发明的第 3 蓄电设备是利用电极的掺杂/脱掺杂反应来储存能量的蓄电设备。作为该蓄电设备中使用的电极活性物质,可以举出氧化钨、氧化铌、氧化钨、氧化钼、氧化铜

等金属氧化物、聚并苯、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可以随着电极的掺杂 / 脱掺杂反应进行能量的储存。

[0130] (第 4 蓄电设备(锂离子电容器))

[0131] 本发明的第 4 蓄电设备是利用锂离子向作为负极的石墨等碳材料中的嵌入来储存能量的蓄电设备。被称为锂离子电容器(LIC)。作为正极,可以举出例如利用了活性炭电极和电解液之间的双电荷层的正极、利用了 π 共轭高分子电极的掺杂 / 脱掺杂反应的正极等。电解液中至少含有 LiPF_6 等锂盐。

[0132] 以下示出使用了本发明的化合物的电解液的实施例,但本发明并不限于这些实施例。

[0133] 实施例 1 ~ 16、比较例 1 ~ 4

[0134] (锂离子二次电池的制作)

[0135] 将 LiCoO_2 94 质量 %、乙炔黑(导电剂) 3 质量 % 混合,加入到预先使聚偏氟乙烯(粘结剂) 3 质量 % 溶解在 1- 甲基 -2- 吡咯烷酮中得到的溶液中并混合,制备了正极合剂糊剂。将该正极合剂糊剂涂布在铝箔(集电体)的单面上,进行干燥、加压处理,并冲裁成规定的大小,制作了正极片材。正极的除集电体以外的部分的密度为 $3.6\text{g}/\text{cm}^3$ 。另外,将人造石墨($d_{002}=0.335\text{nm}$ 、负极活性物质) 95 质量 % 加入到预先使聚偏氟乙烯(粘结剂) 5 质量 % 溶解在 1- 甲基 -2- 吡咯烷酮中得到的溶液中并混合,制备了负极合剂糊剂。将该负极合剂糊剂涂布在铜箔(集电体)的单面上,进行干燥、加压处理,并冲裁成规定的大小,制作了负极片材。负极的除集电体以外的部分的密度为 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 。另外,使用该电极片材进行 X 射线衍射测定的结果是石墨结晶的(110) 面的峰强度 $I(110)$ 与(004) 面的峰强度 $I(004)$ 之比 $[I(110)/I(004)]$ 为 0.1。然后,按正极片材、微多孔性聚乙烯薄膜制隔膜、负极片材的顺序进行层叠,加入表 1 ~ 3 所述组成的非水电解液,制作了 2032 型硬币电池。

[0136] (高温充电保存后的低温特性的评价)

[0137] <初始的放电容量>

[0138] 使用利用上述方法制作的硬币电池,在 25°C 的恒温槽中以 1C 的恒电流及恒电压充电 3 小时至终止电压 4.2V,将恒温槽的温度降至 0°C ,在 1C 的恒电流下放电至终止电压 2.75V,求出初始的 0°C 的放电容量。

[0139] <高温充电保存试验>

[0140] 接着,将该硬币电池在 85°C 的恒温槽中以 1C 的恒电流及恒电压充电 3 小时至终止电压 4.2V,在保持在 4.2V 的状态下在 85°C 的恒温槽中保存 3 天。之后放入 25°C 的恒温槽中,先在 1C 的恒电流下放电至终止电压 2.75V。

[0141] <高温充电保存后的放电容量>

[0142] 然后与初始的放电容量的测定同样地操作,求出高温充电保存后的 0°C 的放电容量。

[0143] <高温充电保存后的低温特性>

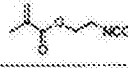
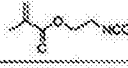
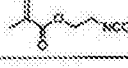
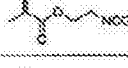
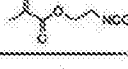
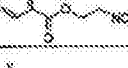
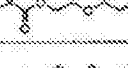
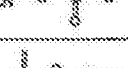
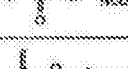
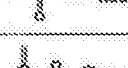
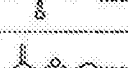
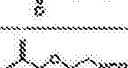
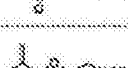
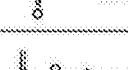
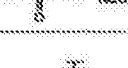
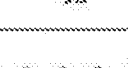
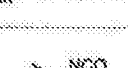
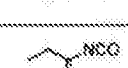
[0144] 由下述的 0°C 放电容量的维持率来求出高温充电保存后的低温特性。

[0145] 高温充电保存后的 0°C 放电容量维持率(%) = (高温充电保存后的 0°C 的放电容量 / 初始的 0°C 的放电容量) $\times 100$

[0146] 将电池特性示于表 1。

[0147] 表 1

[0148]

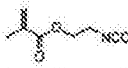
	电解质盐的组成 非水电解液的组成 (溶剂的体积比)	化合物	添加量 (非水电解液中的 含量(质量%))	85℃高温充电保 存后的0℃放电 容量维持率(%)
实施例 1	1M LiPF ₆ EC/MEC/DEC(20/20/50)		1	74
实施例 2	1M LiPF ₆ EC/VC/MEC/DEC(28/2/20/50)		0.1	74
实施例 3	1M LiPF ₆ EC/VC/MEC/DEC(28/2/20/50)		1	79
实施例 4	1M LiPF ₆ EC/VC/MEC/DEC(28/2/20/50)		3	78
实施例 5	1M LiPF ₆ EC/VC/MEC/DEC(28/2/20/50)		7	77
实施例 6	1M LiPF ₆ EC/VC/MEC/DEC(28/2/20/50)		1	73
实施例 7	1M LiPF ₆ EC/VC/MEC/DEC(28/2/20/50)		1	71
实施例 8	1M LiPF ₆ EC/VC/MEC/DEC(28/2/20/50)		1	76
实施例 9	1M LiPF ₆ EC/VC/MEC/DEC(28/2/20/50)		1	77
实施例 10	1M LiPF ₆ EC/PC/VC/MEC/DEC(25/3/2/20/50)		1	81
实施例 11	1M LiPF ₆ EC/VO/EEC/MEC/DEC(26/2/2/20/50)		1	83
实施例 12	1M LiPF ₆ + 0.05M LiN(SO ₂ CF ₃) ₂ EC/VO/FEC/MEC/DEC(16/2/10/20/50)		1	84
实施例 13	1M LiPF ₆ + 0.1M LiPO ₂ F ₂ EC/VO/FEC/MEC/DEC(18/2/10/20/50)		1	85
实施例 14	1M LiPF ₆ + 0.1M 二氯双[草酸根-0,0']磷酸锂 EC/VO/FEC/MEC/DEC(18/2/10/20/50)		1	83
实施例 15	1M LiPF ₆ EC/VO/MEC/DEC(28/2/20/50) + 己二腈: 1质量%		1	84
实施例 16	1M LiPF ₆ EC/VO/MEC/DEC(28/2/20/50) + 1,3-丙烷硫内酯: 0.5质量%		1	83
比较例 1	1M LiPF ₆ EC/VO/MEC/DEC(28/2/20/50)	无	-	61
比较例 2	1M LiPF ₆ EC/VO/MEC/DEC(28/2/20/50)		1	62
比较例 3	1M LiPF ₆ EC/VO/MEC/DEC(28/2/20/50)		1	61
比较例 4	1M LiPF ₆ EC/VO/MEC/DEC(28/2/20/50)		1	64

[0149] 实施例 17 以及比较例 5

[0150] 使用硅(单质)(负极活性物质)代替实施例 3 及比较例 1 中使用的负极活性物质, 制作了负极片材。将硅(单质)80 质量%、乙炔黑(导电剂)15 质量%混合, 加入到预先使聚

偏氟乙烯(粘结剂)5质量%溶解在1-甲基-2-吡咯烷酮中得到的溶液中并混合,制备了负极合剂糊剂。将该负极合剂糊剂涂布在铜箔(集电体)上,进行干燥、加压处理,并冲裁成规定的大小,制作了负极片材,另外作为非水电解液中的VC的替代而使用了FEC,除此以外与实施例3及比较例1同样地操作,制作了硬币电池并进行了电池评价。将结果示于表2。

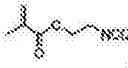
[0151] 表2

	电解质盐的组成 非水电解液的组成(溶剂的体积比)	化合物	添加量 (非水电解液中的 含量(质量%))	85℃高温充电保 存后的0℃放电 容量维持率(%)
[0152] 实施例 17	1M LiPF ₆ EC/FEC/MEC/DEC(28/2/20/50)		1	72
比较例 5	1M LiPF ₆ EC/FEC/MEC/DEC(28/2/20/50)	无	~	46

[0153] 实施例18以及比较例6

[0154] 使用被非晶质碳覆盖的LiFePO₄(正极活性物质)代替实施例3及比较例1中使用的正极活性物质,制作了正极片材。将被非晶质碳覆盖的LiFePO₄90质量%、乙炔黑(导电剂)5质量%混合,加入到预先使聚偏氟乙烯(粘结剂)5质量%溶解在1-甲基-2-吡咯烷酮中得到的溶液中并混合,制备了正极合剂糊剂。将该正极合剂糊剂涂布在铝箔(集电体)上,进行干燥、加压处理,并冲裁成规定的大小,制作了正极片材,另外将电池评价时的充电终止电压设为3.6V、将放电终止电压设为2.0V,除此以外与实施例3及比较例1同样地操作,制作了硬币电池并进行了电池评价。将结果示于表3。

[0155] 表3

	电解质盐的组成 非水电解液的组成(溶剂的体积比)	化合物	添加量 (非水电解液中的 含量(质量%))	85℃高温充电保 存后的0℃放电 容量维持率(%)
[0156] 实施例 18	1M LiPF ₆ EC/VC/MEC/DEC(28/2/20/50)		1	75
比较例 6	1M LiPF ₆ EC/VC/MEC/DEC(28/2/20/50)	无	~	50

[0157] 上述实施例1~16的锂二次电池与未添加本申请发明的非水电解液中的化合物的比较例1、添加了专利文献1、专利文献2中记载的具有异氰酸酯基的化合物的非水电解液的比较例2~4的锂二次电池相比,宽温度范围内的电化学特性均显著地提高。由以上可知,本发明的效果是在非水溶剂中溶解有电解质盐的非水电解液中含有0.001~10质量%的本申请发明的特定化合物时所特有的效果。

[0158] 另外,由实施例17与比较例5的对比、实施例18与比较例6的对比可知,在负极使用硅(单质)Si时或正极使用含锂橄榄石型磷酸铁盐(LiFePO₄)的情况下均可见同样的效果。因此可知,本发明的效果是并不依赖于特定的正极或负极的效果。

[0159] 进而,本发明的非水电解液还具有改善锂一次电池的宽温度范围内的的放电特性的效果。

[0160] 产业上的可利用性

[0161] 如果使用本发明的非水电解液,可以获得在宽温度范围内的电化学特性优异的蓄电设备。特别是作为混合动力电汽车、插电式混合动力电汽车、电池电汽车等中搭载的蓄电设备用的非水电解液使用时,能够获得可以提高宽温度范围内的电化学特性的蓄电设备。