

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006 年 6 月 1 日 (01.06.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/057447 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 10/40 (2006.01) H01M 4/40 (2006.01)
H01M 4/02 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/022131

(22) 国際出願日: 2005 年 11 月 25 日 (25.11.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2004-343146
2004 年 11 月 26 日 (26.11.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 大塚化学株式会社 (OTSUKA CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒540-0021 大阪府 大阪市 中央区大手通 3 丁目 2 番 27 号 Osaka (JP). ステラケミファ株式会社 (STELLA CHEMIFA CORPORATION) [JP/JP]; 〒541-0047 大阪府 大阪市 中央区淡路町 3 丁目 6 番 3 号 NM プラザ 御堂筋 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 西田 哲郎 (NISHIDA, Tetsuo) [JP/JP]; 〒595-0075 大阪府 泉大津市 臨海町 1 丁目 4 1 番地 ステラケミファ株式会社内 Osaka (JP). 平野 一孝 (HIRANO, Kazutaka) [JP/JP]; 〒595-0075 大阪府 泉大津市 臨海町 1 丁目 4 1 番地 ステラケミファ株式会社内 Osaka (JP). 富崎 恵 (TOMISAKI, Megumi) [JP/JP]; 〒595-0075 大阪府 泉大津市 臨海町 1 丁目 4 1 番地 ステラケミファ株式会社内 Osaka (JP). 鍋島 亮浩 (NABESHIMA, Akihiro) [JP/JP]; 〒771-0193 徳島県 徳島市 川内町加賀須野

463 大塚化学株式会社内 Tokushima (JP). 阿部 吉伸 (ABE, Yoshinobu) [JP/JP]; 〒771-0193 徳島県 徳島市 川内町加賀須野 463 大塚化学株式会社内 Tokushima (JP). 徳田 弘晃 (TOKUDA, Hiroaki) [JP/JP]; 〒771-0193 徳島県 徳島市 川内町加賀須野 463 大塚化学株式会社内 Tokushima (JP).

(74) 代理人: 田村 巖 (TAMURA, Iwao); 〒561-0872 大阪府 豊中市 寺内 1 丁目 9 番 22 号 Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ELECTROLYTE SOLUTION FOR NONAQUEOUS LITHIUM SECONDARY BATTERY AND NONAQUEOUS LITHIUM SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水系リチウム二次電池用電解液および非水系リチウム二次電池

(57) Abstract: Disclosed is an electrolyte solution for nonaqueous lithium secondary batteries which is excellent in electrochemical stability. Also disclosed is a nonaqueous lithium secondary battery with extremely good battery characteristics which uses such an electrolyte solution. Specifically disclosed is an electrolyte solution for nonaqueous lithium secondary batteries which is composed of a room temperature molten salt, a lithium salt and a compound with a hydroxyl group. Also specifically disclosed is a nonaqueous lithium secondary battery using such an electrolyte solution.

(57) 要約:

本発明は、電気化学的な安定性に優れた非水系リチウム二次電池用電解液、及びこれを用いた電池特性が極めて良好な非水系リチウム二次電池を提供することを目的とする。

本発明は、常温熔融塩、リチウム塩、水酸基を有する化合物とからなる非水系リチウム二次電池用電解液、及びこれを用いた非水系リチウム二次電池に関する。

WO 2006/057447 A1

明 細 書

非水系リチウム二次電池用電解液および非水系リチウム二次電池

5 技術分野

本発明は非水系リチウム二次電池用電解液およびそれを用いた非水系リチウム二次電池に関するものである。

背景技術

- 10 近年、モバイル機器用電源としてリチウムイオン二次電池の性能が高められてきた。さらに今後も電力平準化電源・自動車用補助電源などの分野では、そのエネルギー密度の観点からリチウム二次電池の適用が期待されており高寿命化・高信頼性が望まれる。現状のリチウム二次電池は一般に正極活物質としてリチウムイオンが挿入脱離可能なセラミック酸化物、負極としてリチウム金属、またはリ
- 15 チウム合金、またはリチウムイオンを吸蔵放出する炭素材料、ケイ素材料、電解液としてリチウム塩を有機溶媒に溶解した溶液から構成される。

従来より、有機溶媒を使用した電解液は、鉛蓄電池などに使用されている水溶液系の電解液に比べると電気化学的な酸化・還元には耐性があるものの、揮発しやすく燃えやすい点が問題であった。

- 20 こうした問題点を背景とし、常温溶融塩のリチウム二次電池用電解液への応用が期待されている。常温溶融塩はイオンのみから形成される液体で、不揮発性、難燃性などの特徴を有している。

- 常温溶融塩の代表的な例として1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート ($\text{EMI} \cdot \text{BF}_4$) 等が挙げられる。しかし、イミダゾリウム
- 25 塩はリチウムよりも貴な電位で分解してしまう為リチウム二次電池への応用は困難であるとされてきた。近年、より広い電位範囲で安定な常温溶融塩が検討され

ている。

例えば、非特許文献1により、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドアニオンと脂肪族アンモニウムカチオンからなる塩の中には融点が常温以下の化合物が存在し、電気化学的な安定性が改善されることが明らかにされている。

5 特許文献1では、脂肪族4級アンモニウム系の常温溶融塩はリチウム二次電池への適用が可能であるとしているが、リチウム二次電池に応用する技術に関しては具体的な言及がない。

一方、非特許文献2には脂肪族4級アンモニウム系の常温溶融塩を電解液に用いたリチウム二次電池の特性について報告されているが、その電池特性は十分に
10 満足のゆくものではない。

リチウムのように酸化還元電位が著しく低い金属を電極材料に使用する際、強い還元雰囲気に対する電解液の安定性の向上が課題となってきた。

【特許文献1】特許第2981545号

【非特許文献1】I o n i c s , v o l . 3 , p 3 5 6 (1 9 9 7)

15 【非特許文献2】第44回電池討論会要旨集、3D07

本発明の目的は電気化学的な安定性に優れた非水系リチウム二次電池用電解液を提供することにある。

また本発明の目的は電池特性が極めて良好な非水系リチウム二次電池を提供することにある。

20

発明の開示

本発明は、以下の発明に係る。

1. 常温溶融塩、リチウム塩、水酸基を有する化合物とからなる非水系リチウム二次電池用電解液。

25 2. 常温溶融塩が、テトラアルキルアンモニウムカチオン、テトラアルキルホスホニウムカチオン、イミダゾリウムカチオン、ピラゾリウムカチオン、ピリジ

ニウムカチオン、トリアゾリウムカチオン、ピリダジニウムカチオン、チアゾリウムカチオン、オキサゾリウムカチオン、ピリミジニウムカチオン、ピラジニウムカチオンから選ばれるカチオンと、含フッ素アニオンから構成される塩である非水系リチウム二次電池用電解液。

5 3. 水酸基を有する化合物がホウ酸化合物又はアルコールである非水系リチウム二次電池用電解液。

4. 常温熔融塩が1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビストリフルオロメタンスルホニルイミドの少なくとも1種以上である非水系リチウム二次電池用電解液。

10 5. 常温熔融塩が1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレートである非水系リチウム二次電池用電解液。

6. 上記のいずれかに記載の非水系リチウム二次電池用電解液を用いた非水系リチウム二次電池。

7. 非水系リチウム二次電池の負極がリチウムアルミニウム合金である非水系
15 リチウム二次電池。

本発明者等は、常温熔融塩とリチウム塩とからなる非水系リチウム二次電池用電解液に水酸基を有する化合物を微量添加することにより、常温熔融塩を含有した非水系リチウム二次電池の効率が極めて良好であることを見出した。

本発明の非水系リチウム二次電池用電解液および非水電解液リチウム二次電池
20 は、安全性に優れ、安定した充放電特性が得られる。

本発明において使用する常温熔融塩は種々カチオンとアニオンとの組み合わせから形成される常温で熔融する塩である。ここで常温とは地域により異なるので25℃とする。本発明で使用する常温熔融塩を構成するカチオンとしてはテトラアルキルアンモニウムカチオン、テトラアルキルホスホニウムカチオン、イミダ
25 ゾリウムカチオン、ピラゾリウムカチオン、ピリジニウムカチオン、トリアゾリウムカチオン、ピリダジニウムカチオン、チアゾリウムカチオン、オキサゾリウ

ムカチオン、ピリミジニウムカチオン、ピラジニウムカチオンなどが挙げられるがこの限りではない。

テトラアルキルアンモニウムカチオンとしては、テトラエチルアンモニウム、
テトラメチルアンモニウム、テトラプロピルアンモニウム、テトラブチルアンモ
5 ニウム、トリエチルメチルアンモニウム、トリメチルエチルアンモニウム、ジメ
チルジエチルアンモニウム、トリメチルプロピルアンモニウム、トリメチルブチ
ルアンモニウム、ジメチルエチルプロピルアンモニウム、メチルエチルプロピル
ブチルアンモニウム、N, N-ジメチルピロリジニウム、N-エチル-N-メチ
ルピロリジニウム、N-メチル-N-プロピルピロリジニウム、N-エチル-N
10 -プロピルピロリジニウム、N, N-ジメチルピペリジニウム、N-メチル-N
-エチルピペリジニウム、N-メチル-N-プロピルピペリジニウム、N-エチ
ル-N-プロピルピペリジニウム、N, N-ジメチルモルホリニウム、N-メチ
ル-N-エチルモルホリニウム、N-メチル-N-プロピルモルホリニウム、N
-エチル-N-プロピルモルホリニウム、トリメチルメトキシメチルアンモニウ
15 ム、ジメチルエチルメトキシメチルアンモニウム、ジメチルプロピルメトキシメ
チルアンモニウム、ジメチルブチルメトキシメチルアンモニウム、ジエチルメチ
ルメトキシメチルアンモニウム、メチルエチルプロピルメトキシメチルアンモニ
ウム、

トリエチルメトキシメチルアンモニウム、ジエチルプロピルメトキシメチルア
20 ンモニウム、ジエチルブチルメトキシメチルアンモニウム、ジプロピルメチルメ
トキシメチルアンモニウム、ジプロピルエチルメトキシメチルアンモニウム、ト
リプロピルメトキシメチルアンモニウム、トリブチルメトキシメチルアンモニウ
ム、トリメチルエトキシメチルアンモニウム、ジメチルエチルエトキシメチルア
ンモニウム、ジメチルプロピルエトキシメチルアンモニウム、ジメチルブチルエ
25 トキシメチルアンモニウム、ジエチルメチルエトキシメチルアンモニウム、トリ
エチルエトキシメチルアンモニウム、ジエチルプロピルエトキシメチルアンモニ

ウム、ジエチルブチルエトキシメチルアンモニウム、ジプロピルメチルエトキシメチルアンモニウム、ジプロピルエチルエトキシメチルアンモニウム、トリプロピルエトキシメチルアンモニウム、トリブチルエトキシメチルアンモニウム、N-メチル-N-メトキシメチルピロリジニウム、N-エチル-N-メトキシメチルピロリジニウム、N-プロピル-N-メトキシメチルピロリジニウム、N-ブチル-N-メトキシメチルピロリジニウム、N-メチル-N-エトキシメチルピロリジニウム、N-メチル-N-プロポキシメチルピロリジニウム、N-メチル-N-ブトキシメチルピロリジニウム、N-メチル-N-メトキシメチルピペリジニウム、N-エチル-N-メトキシメチルピロリジニウム、N-メチル-N-エトキシメチルピロリジニウム、N-プロピル-N-メトキシメチルピロリジニウム、N-メチル-N-プロポキシメチルピロリジニウムなどが挙げられるがこれらの限りではない。

テトラアルキルホスホニウムカチオンとしては、テトラエチルホスホニウム、テトラメチルホスホニウム、テトラプロピルホスホニウム、テトラブチルホスホニウム、トリエチルメチルホスホニウム、トリメチルエチルホスホニウム、ジメチルジエチルホスホニウム、トリメチルプロピルホスホニウム、トリメチルブチルホスホニウム、ジメチルエチルプロピルホスホニウム、メチルエチルプロピルブチルホスホニウムなどが挙げられる。

イミダゾリウムカチオンとしては、1, 3-ジメチルイミダゾリウム、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム、1, 3-ジエチルイミダゾリウム、1, 2-ジメチル-3-エチルイミダゾリウム、1, 2-ジメチル-3-プロピルイミダゾリウムなどが挙げられるがこれらの限りではない。ピラゾリウムカチオンとしては1, 2-ジメチルピラゾリウム、1-メチル-2-エチルピラゾリウム、1-プロピル-2-メチルピラゾリウム、1-メチル-2-ブチルピラゾリウムなどが挙げられるがこれらの限りではない。ピリジニウムカチオンとしてはN-メチルピリジニウム、N-エチルピリジニウム、N-プロピルピリジニウム、N-ブ

チルピリジニウムなどが挙げられるがこれらの限りではない。トリアゾリウムカチオンとしては、1-メチルトリアゾリウム、1-エチルトリアゾリウム、1-プロピルトリアゾリウム、1-ブチルトリアゾリウムなどが挙げられるがこれらの限りではない。

- 5 ピリダジニウムカチオンとしては1-メチルピリダジニウム、1-エチルピリダジニウム、1-プロピルピリダジニウム、1-ブチルピリダジニウムなどが挙げられるがこれらの限りではない。チアゾリウムカチオンとしては、1,2-ジメチルチアゾリウム、1,2-ジメチル-3-プロピルチアゾリウムなどが挙げられるがこれらの限りではない。オキサゾリウムカチオンとしては、1-エチル
10 -2-メチルオキサゾリウム、1,3-ジメチルオキサゾリウムなどが挙げられるがこれらの限りではない。ピリミジニウムカチオンとしては、1,2-ジメチルピリミジニウム、1-メチル-3-プロピルピリミジニウムなどが挙げられるがこれらの限りではない。ピラジニウムカチオンとしては、1-エチル-2-メチルピラジニウム、1-ブチルピラジニウムなどが挙げられるがこれらに限定さ
15 れるものではない。これらは1種でも2種以上を併用してもよい。

本発明で使用する常温溶融塩を構成するアニオンとしては公知の各種のアニオンを挙げることができるが、特に含フッ素アニオンが好ましい。含フッ素アニオンの具体例としては、例えば、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 CF_3SO_3^- 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3^-$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_3^-$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$ 、 $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2^-$ 、
20 $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{CO})^-$ 、 $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)^-$ などが挙げられる。好ましくは、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ が挙げられる。より好ましくは、 BF_4^- 、 $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ が挙げられる。

上記カチオンとアニオンの組み合わせから構成される常温溶融塩の例としては、テトラアルキルアンモニウムテトラフルオロボレート、テトラアルキルホスホニウムテトラフルオロボレート、イミダゾリウムテトラフルオロボレート、ピラゾ
25 リウムテトラフルオロボレート、ピリジニウムテトラフルオロボレート、トリア

ゾリウムテトラフルオロボレート、ピリダジニウムテトラフルオロボレート、チアゾリウムテトラフルオロボレート、オキサゾリウムテトラフルオロボレート、ピリミジニウムテトラフルオロボレート、ピラジニウムテトラフルオロボレートなどが挙げられるがこの限りではない。

- 5 テトラアルキルアンモニウム塩としては、テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート、テトラメチルアンモニウムテトラフルオロボレート、テトラプロピルアンモニウムテトラフルオロボレート、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート、トリエチルメチルアンモニウムテトラフルオロボレート、トリメチルエチルアンモニウムテトラフルオロボレート、ジメチルジエチルアンモニウムテトラフルオロボレート、トリメチルプロピルアンモニウムテトラフルオロボレート、トリメチルブチルアンモニウムテトラフルオロボレート、ジメチルエチルプロピルアンモニウムテトラフルオロボレート、メチルエチルプロピルブチルアンモニウムテトラフルオロボレート、N, N-ジメチルピロリジニウムテトラフルオロボレート、N-エチル-N-メチルピロリジニウムテトラフルオロボレート、N-メチル-N-プロピルピロリジニウムテトラフルオロボレート、N-エチル-N-プロピルピロリジニウムテトラフルオロボレート、N, N-ジメチルピペリジニウムテトラフルオロボレート、N-メチル-N-エチルピペリジニウムテトラフルオロボレート、N-メチル-N-プロピルピペリジニウムテトラフルオロボレート、N-エチル-N-プロピルピペリジニウムテトラフルオロボレート、N, N-ジメチルモルホリニウムテトラフルオロボレート、N-メチル-N-エチルモルホリニウムテトラフルオロボレート、N-メチル-N-プロピルモルホリニウムテトラフルオロボレート、N-エチル-N-プロピルモルホリニウムテトラフルオロボレート、
- 10 トリメチルメトキシメチルアンモニウムテトラフルオロボレート、ジメチルエチルメトキシメチルアンモニウムテトラフルオロボレート、ジメチルプロピルメトキシメチルアンモニウムテトラフルオロボレート、ジメチルブチルメトキシメチル
- 15 20 25

ルアンモニウムテトラフルオロボレート、ジエチルメチルメトキシメチルアンモニウムテトラフルオロボレート、メチルエチルプロピルメトキシメチルアンモニウムテトラフルオロボレート、トリエチルメトキシメチルアンモニウムテトラフルオロボレート、ジエチルプロピルメトキシメチルアンモニウムテトラフルオロボレート、ジエチルブチルメトキシメチルアンモニウムテトラフルオロボレート、ジプロピルメチルメトキシメチルアンモニウムテトラフルオロボレート、ジプロピルエチルメトキシメチルアンモニウムテトラフルオロボレート、トリプロピルメトキシメチルアンモニウムテトラフルオロボレート、トリブチルメトキシメチルアンモニウムテトラフルオロボレート、トリメチルエトキシメチルアンモニウムテトラフルオロボレート、ジメチルエチルエトキシメチルアンモニウムテトラフルオロボレート、ジメチルプロピルエトキシメチルアンモニウムテトラフルオロボレート、ジメチルブチルエトキシメチルアンモニウムテトラフルオロボレート、

ジエチルメチルエトキシメチルアンモニウムテトラフルオロボレート、トリエチルエトキシメチルアンモニウムテトラフルオロボレート、ジエチルプロピルエトキシメチルアンモニウムテトラフルオロボレート、ジエチルブチルエトキシメチルアンモニウムテトラフルオロボレート、ジプロピルメチルエトキシメチルアンモニウムテトラフルオロボレート、ジプロピルエチルエトキシメチルアンモニウムテトラフルオロボレート、トリプロピルエトキシメチルアンモニウムテトラフルオロボレート、トリブチルエトキシメチルアンモニウムテトラフルオロボレート、N-メチル-N-メトキシメチルピロリジニウムテトラフルオロボレート、N-エチル-N-メトキシメチルピロリジニウムテトラフルオロボレート、N-プロピル-N-メトキシメチルピロリジニウムテトラフルオロボレート、N-ブチル-N-メトキシメチルピロリジニウムテトラフルオロボレート、N-メチル-N-エトキシメチルピロリジニウムテトラフルオロボレート、N-メチル-N-プロポキシメチルピロリジニウムテトラフルオロボレート、N-メチル-N-

ブトキシメチルピロリジニウムテトラフルオロボレート、N-メチル-N-メトキシメチルピペリジニウムテトラフルオロボレート、N-エチル-N-メトキシメチルピロリジニウムテトラフルオロボレート、N-メチル-N-エトキシメチルピロリジニウムテトラフルオロボレート、N-プロピル-N-メトキシメチル
5 ピロリジニウムテトラフルオロボレート、N-メチル-N-プロポキシメチルピロリジニウムテトラフルオロボレートなどが挙げられるがこれらの限りではない。

テトラアルキルホスホニウム塩としては、テトラエチルホスホニウムテトラフルオロボレート、テトラメチルホスホニウムテトラフルオロボレート、テトラプロピルホスホニウムテトラフルオロボレート、テトラブチルホスホニウムテトラフルオロボレート、トリエチルメチルホスホニウムテトラフルオロボレート、トリメチルエチルホスホニウムテトラフルオロボレート、ジメチルジエチルホスホニウムテトラフルオロボレート、トリメチルプロピルホスホニウムテトラフルオロボレート、トリメチルブチルホスホニウムテトラフルオロボレート、ジメチルエチルプロピルホスホニウムテトラフルオロボレート、メチルエチルプロピルブ
10 チルホスホニウムテトラフルオロボレートなどが挙げられる。

イミダゾリウム塩としては、1, 3-ジメチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1, 3-ジエチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1, 2-ジメチル-3-エチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1, 2-ジメチル-3-プロピルイミダゾリウムテトラフルオロボレートなどが挙げられるがこれらの限りでは
20 ない。ピラゾリウム塩としては1, 2-ジメチルピラゾリウムテトラフルオロボレート、1-メチル-2-エチルピラゾリウムテトラフルオロボレート、1-プロピル-2-メチルピラゾリウムテトラフルオロボレート、1-メチル-2-ブチルピラゾリウムテトラフルオロボレートなどが挙げられるがこれらの限りでは
25 ない。ピリジニウム塩としてはN-メチルピリジニウムテトラフルオロボレート、N-エチルピリジニウムテトラフルオロボレート、N-プロピルピリジニウムテ

トラフルオロボレート、N-ブチルピリジニウムテトラフルオロボレートなどが挙げられるがこれらの限りではない。

トリアゾリウム塩としては、1-メチルトリアゾリウムテトラフルオロボレート、1-エチルトリアゾリウムテトラフルオロボレート、1-プロピルトリアゾリウムテトラフルオロボレート、1-ブチルトリアゾリウムテトラフルオロボレートなどが挙げられるがこれらの限りではない。ピリダジニウム塩としては1-メチルピリダジニウムテトラフルオロボレート、1-エチルピリダジニウムテトラフルオロボレート、1-プロピルピリダジニウムテトラフルオロボレート、1-ブチルピリダジニウムテトラフルオロボレートなどが挙げられるがこれらの限りではない。チアゾリウム塩としては、1,2-ジメチルチアゾリウムテトラフルオロボレート、1,2-ジメチル-3-プロピルチアゾリウムテトラフルオロボレートなどが挙げられるがこれらの限りではない。オキサゾリウム塩としては、1-エチル-2-メチルオキサゾリウムテトラフルオロボレート、1,3-ジメチルオキサゾリウムテトラフルオロボレートなどが挙げられるがこれらの限りではない。ピリミジニウム塩としては、1,2-ジメチルピリミジニウムテトラフルオロボレート、1-メチル-3-プロピルピリミジニウムテトラフルオロボレートなどが挙げられるがこれらの限りではない。ピラジニウム塩としては、1-エチル-2-メチルピラジニウムテトラフルオロボレート、1-ブチルピラジニウムテトラフルオロボレートなどが挙げられるがこれらに限定するものではない。これらは1種でも2種以上を併用してもよい。

本発明において使用するリチウム塩はリチウムとアニオンから構成される種々のものを使用できる。アニオンとしては公知の各種のアニオンを挙げることができるが、特に含フッ素アニオンが好ましい。含フッ素アニオンの具体例としては、上記常温溶融塩を構成するアニオンで述べたと同様のアニオンを例示することができる。リチウム塩の具体例としては例えば、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_2\text{F}_5\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}_3\text{F}_7\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 LiN

$(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{CO})$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)$ 、 Li_2SiF_6 、 Li_2TiF_6 などが挙げられるがこれらに限られるわけではない。

リチウム塩濃度は、通常0.1～2.0 M、好ましくは0.15～1.5 M、より
5 好ましくは0.2～1.2 M、特に好ましいは0.3～1.0 Mである。リチウム塩濃度が0.1 Mに満たない場合には、電流が大きい場合に電極近傍においてリチウムイオンの枯渇が生じ、十分に電析することができない。またリチウムイオン濃度が2.0 Mを超えると電解液の粘度が高くなるため好ましくない。

本発明において水酸基を有する化合物としては種々のものを使用できる。例え
10 ば、ホウ酸化合物、リン酸化合物、珪酸化合物、アルミン酸化合物、アルコール、カルボン酸類、スルホン酸類、フェノール類、アルカリ金属やアルカリ土類金属の水酸化物、鉄やニッケルなど遷移金属の水酸化物などが挙げられるがこれらの限りではない。なお、ホウ酸化合物やリン酸化合物、珪酸化合物、アルミン酸化合物は、含有する水酸基が互いに脱水してそれぞれポリホウ酸、ポリリン酸、ポリ珪
15 酸、ポリアルミン酸を形成している場合もある。また水酸基を有する化合物が塩形成可能である場合にはリチウムイオンやアンモニウムイオンとの組み合わせからなる塩類も含む。好ましくは、ホウ酸化合物、リン酸化合物およびアルコールを挙げることができる。

ホウ酸化合物としては、例えば、ホウ酸、メタホウ酸、四ホウ酸など、ホウ酸
20 モノメチル、ホウ酸ジメチルなどのホウ酸エステル、 BF_3OH などの水酸基の一部をフッ素で置換した化合物などを挙げることができる。また、上記化合物のリチウム、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属塩、マグネシウム、カルシウムなどのアルカリ土類金属塩、アンモニウム塩などを挙げることができる。好ましくは、ホウ酸、四ホウ酸、 BF_3OH およびこれらのリチウム塩を挙げること
25 とができる。より好ましくは、ホウ酸、四ホウ酸リチウムを挙げることができる。

リン酸化合物としては、例えば、リン酸、二リン酸、三リン酸、四リン酸など、リン酸モノ

メチル、燐酸ジメチルなどの燐酸エステル、 PF_5OH などの水酸基の一部をフッ素で置換した化合物などを挙げることができる。また、上記化合物のリチウム、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属塩、マグネシウム、カルシウムなどのアルカリ土類金属塩、アンモニウム塩などを挙げることができる。好ましくは、
5 燐酸、 PF_5OH およびこれらのリチウム塩を挙げることができる。

珪酸化合物としては、例えば、珪酸、メタ珪酸、メソ二珪酸、メソ三珪酸、メソ四珪酸等を挙げることができる。また、上記化合物のリチウム、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属塩、マグネシウム、カルシウムなどのアルカリ土類金属塩、アンモニウム塩などを挙げることができる。好ましくは、珪酸および珪
10 酸リチウムを挙げることができる。

アルミン酸化合物としては、例えば、アルミン酸、そのリチウム、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属塩、マグネシウム、カルシウムなどのアルカリ土類金属塩、アンモニウム塩などを挙げることができる。好ましくは、アルミン酸およびアルミン酸リチウムを挙げることができる。

15 アルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*i*s*o*-プロパノール、*n*-ブタノール、*i*s*o*-ブタノール、*tert*-ブタノールなどの炭素数1～6のモノアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコールなどの炭素数2～4のグリコールなどを挙げることができる。好ましくは、メタノール、エタノール、*n*-プロパノールおよび*n*-ブタノールを挙げ
20 ることができる。

カルボン酸類としては、例えば、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリル酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレイン酸などの炭素数1～18の脂肪族モノカルボン酸、フマル酸、マレイン酸、マロン酸、コハク酸、イソ
25 ニコチン酸、シュウ酸、グルタル酸、アジピン酸などの炭素数2～8の脂肪族ジカルボン酸、ベンジル酸、アントラニル酸、サリチル酸、フタル酸、イソフタル

酸、テレフタル酸などの炭素数 7 ～ 14 の芳香族カルボン酸、グリコール酸、乳酸、グリセリン酸、酒石酸、クエン酸などの炭素数 2 ～ 6 の脂肪族ヒドロキシカルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸、ピルビン酸などを挙げることができる。

スルホン酸類としては、例えば、硫酸、メチル硫酸、ベンゼンスルホン酸、トルエン
5 スルホン酸、メタンスルホン酸などを挙げることができる。

フェノール類としては、例えば、フェノール、o, m, p, -クレゾール、カテコール、レゾルシン、ハイドロキノン、キシレノール、グアヤコール、サリチル酸などを挙げることができる。

水酸基を有する化合物の使用量としては電解液重量に対して 30 ～ 10000
10 ppm がよい。さらには 100 ～ 2000 ppm が好ましく、特に好ましいのは 200 ～ 1000 ppm である。30 ppm より少ない場合には、添加する効果が十分に得られない。また 10000 ppm を超える場合には逆に電池特性の低下につながる。

上記で得られる本発明の電解液を用いて非水系リチウム二次電池を好適に作成
15 できる。本発明の非水電解液リチウム二次電池の形状は、コイン型、円筒型、角型、ラミネート型等が挙げられるが、これらの形状に限定されるものではない。本発明の非水系リチウム二次電池の一例としては、例えば、図 1 に示すコイン型セルを挙げることができる。

以下、図 1 に基づいて非水系リチウム二次電池を説明する。

20 正極缶 4 と負極缶 5 とで形成される内部空間に、正極缶 4 側から正極 1、セパレータ 3、負極 2、スペーサー 7 の順に積層された積層体が収納されている。負極缶 5 とスペーサー 7 との間にスプリング 8 を介在させることによって、正極 1 と負極 2 を適度に圧着固定している。電解液は、正極 1、セパレーター 3 及び負極 2 の間に含浸されている。正極缶 4 及び負極缶 5 の間にガスケット 6 を介在
25 させた状態で、正極缶 4 及び負極缶 5 をかしめることによって両者を結合し、上記積層体を密閉状態にしている。

正極活物質としては、例えば LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 等のリチウムと遷移金属との複合酸化物； TiO_2 、 V_2O_5 等の酸化物； TiS_2 、 FeS 等の硫化物などが挙げられる。

電池容量・エネルギー密度の観点からリチウムと遷移金属との複合酸化物が好ましい。

上記において、 $1 > x > 0$ 、 $1 > y > 0$ 、 $1 > z > 0$ 、 $y + z < 1$ である。

正極は、これらの正極活物質を、公知の導電助剤や結着剤と共に加圧成型することにより、又は正極活物質を公知の導電助剤や結着剤と共にピロリドン等の有機溶剤に混合し、ペースト状にしたものをアルミニウム箔等の集電体に塗工後、乾燥することにより得ることができる。

負極活物質としては、リチウム金属、リチウム金属と他金属との合金が使用される。リチウム金属と他金属との合金としては Li-Al 、 Li-Sn 、 Li-Zn 、 Li-Si 、 Li-Cu 、 Li-Fe 等が挙げられる。これらの負極材料は、1 種単独で、又は 2 種以上を混合して使用される。

負極は、上記電極材料の箔状のものや粉末状のものを使用できる。粉末状の場合は、公知の導電助剤及び結着剤と共に加圧成型することにより、又は公知の導電助剤及び結着剤と共にピロリドン等の有機溶剤に混合し、ペースト状にしたものを箔等の集電体に塗工後、乾燥することにより得ることができる。

セパレータとしては、電解液が通過しやすく、絶縁体で、化学的に安定な材質である限り特に限定はない。

本発明の電解液は、非水系リチウム二次電池の電解液として好適である。

本発明の電解液を用いた非水電解液リチウム二次電池は、燃えにくく、安定した充放電特性が得られる。

図面の簡単な説明

図 1 はリチウム二次電池の断面図である。

図 2 は負極充放電試験の試験装置の概略図である。

符号の説明

- 5 1 正極、2 負極、3 多孔質セパレーター、4 正極缶、5 負極缶、
6 ガasket、7 スペーサー、8 スプリング、9 電解液、10 対極、
11 参照極、12 作用極、13 容器、14 電気化学測定装置

発明を実施するための最良の形態

- 10 以下に実施例を挙げて、本発明をさらに詳しく説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されるものではない。

電解液の調製

実施例 1 ～ 5 および比較例 1

- 15 常温溶融塩として 1-エチル-3-メチルイミダゾリウム ($\text{EMI} \cdot \text{BF}_4$) を用い、リチウム塩としてリチウムテトラフルオロボレート (LiBF_4) を用い、 LiBF_4 濃度が 0.5 M/L になるように調製した。得られた溶液にホウ酸、メタノール、n-ブタノール、四ホウ酸リチウムを表 1 に記載した量でそれぞれ配合して本発明の電解液を調製した。また比較例 1 として $\text{EMI} \cdot \text{BF}_4$ と LiBF_4 からなる電解液を調製した。

20 試験例 1

- 負極充放電試験について三電極式セルを用いて評価をおこなった。図 2 に試験装置の概略図を示す。作用極には厚さ $25 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔、対極、参照極には $200 \mu\text{m}$ のリチウム箔を用いた。電気化学測定装置 (HZ-3000, 北斗電工製) により、 Li/Li^+ に対して電位を 10 mV s^{-1} で卑な方向にスキャンし、リチウムが析出・溶解する際の還元電流に対する酸化電流の比を効率として計算した。結果を表 1 に示した。
- 25

【表 1】

	LiBF_4 (モル/L)	添加剤	添加量 (ppm)	電流効率 (%)
実施例 1	0.5	ホウ酸	200	95
実施例 2	0.5	ホウ酸	1500	98
実施例 3	0.5	メタノール	800	92
実施例 4	0.5	n-ブタノール	800	93
実施例 5	0.5	四ホウ酸リチウム	2000	93
比較例 1	0.5	なし	—	5

産業上の利用可能性

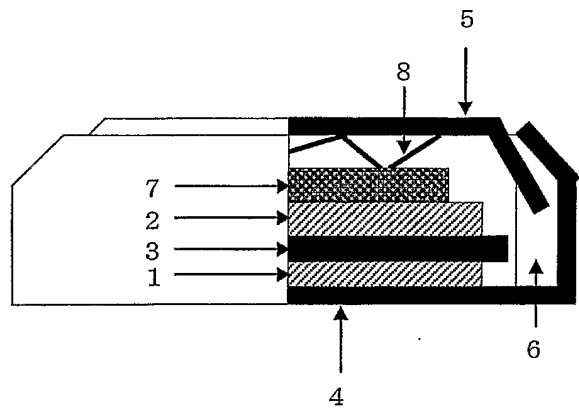
本発明の非水系リチウム二次電池用電解液および非水電解液リチウム二次電池

5 は、安全性に優れ、安定した充放電特性が得られる。

請求の範囲

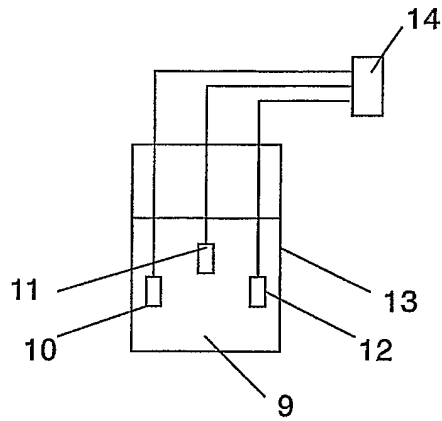
1. 常温溶融塩、リチウム塩、水酸基を有する化合物とからなる非水系リチウム二次電池用電解液。
- 5 2. 常温溶融塩が、テトラアルキルアンモニウムカチオン、テトラアルキルホスホニウムカチオン、イミダゾリウムカチオン、ピラゾリウムカチオン、ピリジニウムカチオン、トリアゾリウムカチオン、ピリダジニウムカチオン、チアゾリウムカチオン、オキサゾリウムカチオン、ピリミジニウムカチオン、ピラジニウムカチオンから選ばれるカチオンと、含フッ素アニオンから構成される塩である
- 10 請求の範囲第1項に記載の非水系リチウム二次電池用電解液。
3. 水酸基を有する化合物がホウ酸化合物、磷酸化合物又はアルコールである請求の範囲第1～2項のいずれかに記載の非水系リチウム二次電池用電解液。
4. 常温溶融塩が1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビストリフルオロメタンズルホン
- 15 ルイミドの少なくとも1種以上である請求の範囲第1～3項のいずれかに記載の非水系リチウム二次電池用電解液。
5. 常温溶融塩が1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレートである請求の範囲第1～4項のいずれかに記載の非水系リチウム二次電池用電解液。
- 20 6. 請求の範囲第1～5項のいずれかに記載の非水系リチウム二次電池用電解液を用いた非水系リチウム二次電池。
7. 非水系リチウム二次電池の負極がリチウムアルミニウム合金である請求の範囲第6項に記載の非水系リチウム二次電池。

【図 1】



5

【図 2】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/022131

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/40 (2006.01), **H01M4/02** (2006.01), **H01M4/40** (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/02, H01M4/40, H01M10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-303642 A (Yuasa Corp.), 28 October, 2004 (28.10.04), Par. Nos. [0036] to [0039], [0068], [0079] (Family: none)	1-7
A	JP 2004-71245 A (Yuasa Corp.), 04 March, 2004 (04.03.04), Par. Nos. [0057] to [0064], [0069] (Family: none)	1-7
A	JP 2004-319817 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 11 November, 2004 (11.11.04), Par. Nos. [0027] to [0030] (Family: none)	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
21 February, 2006 (21.02.06)

Date of mailing of the international search report
28 February, 2006 (28.02.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/022131

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2005-44685 A (Yuasa Corp.), 17 February, 2005 (17.02.05), Full text (Family: none)	1 - 7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M10/40 (2006.01), H01M4/02 (2006.01), H01M4/40 (2006.01)

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M 4/02, H01M 4/40, H01M 10/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2006年
日本国実用新案登録公報	1996-2006年
日本国登録実用新案公報	1994-2006年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2004-303642 A (株式会社ユアサコーポレーション) 2004. 10. 28, 【0036】 - 【0039】, 【0068】, 【0079】 (ファミリーなし)	1 - 7
A	JP 2004-71245 A (株式会社ユアサコーポレーション) 2004. 03. 04, 【0057】 - 【0064】, 【0069】 (ファミリーなし)	1 - 7
A	JP 2004-319817 A (三洋化成工業株式会社) 2004. 11. 11, 【0027】 - 【0030】 (ファミリーなし)	1 - 7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21. 02. 2006

国際調査報告の発送日

28. 02. 2006

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

青木 千歌子

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4X

9351

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P X	JP 2005-44685 A(株式会社ユアサコーポレーション) 2005.02.17, 全文(ファミリーなし)	1 - 7