

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 10 月 4 日(04.10.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/133556 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 10/0567 (2010.01) H01M 4/505 (2010.01)
H01M 4/133 (2010.01) H01M 4/525 (2010.01)
H01M 4/134 (2010.01) H01M 4/58 (2010.01)
H01M 4/136 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/40 (2006.01) H01M 10/0568 (2010.01)
H01M 4/485 (2010.01) H01M 10/0569 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2012/058189

(22) 国際出願日: 2012 年 3 月 28 日(28.03.2012)

(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 2011-071248 2011 年 3 月 28 日(28.03.2011) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 国立
大学法人静岡大学(NATIONAL UNIVERSITY
CORPORATION SHIZUOKA UNIVERSITY) [JP/JP];
〒4228529 静岡県静岡市駿河区大谷 8 3 6
Shizuoka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 藤波 達雄
(FUJINAMI, Tatsuo) [JP/JP]; 〒4328561 静岡県浜松

市中区城北 3 丁目 5-1 国立大学法人静岡大学
工学部内 Shizuoka (JP). 田中 康隆(TANAKA,
Yasutaka) [JP/JP]; 〒4328561 静岡県浜松市中区城
北 3 丁目 5-1 国立大学法人静岡大学工学部
内 Shizuoka (JP). 入山 恭寿(IRIYAMA, Yasutoshi)
[JP/JP]; 〒4328561 静岡県浜松市中区城北 3 丁目
5-1 国立大学法人静岡大学工学部内
Shizuoka (JP).

(74) 代理人: 中島 淳, 外(NAKAJIMA, Jun et al.); 〒
1600022 東京都新宿区新宿 4 丁目 3 番 1 7 号
HK 新宿ビル 7 階 太陽国際特許事務所 Tokyo
(JP).

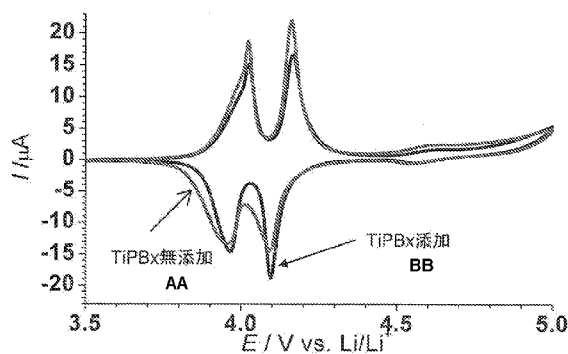
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS,
JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG,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

[続葉有]

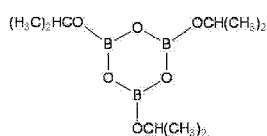
(54) Title: ELECTROLYTE SOLUTION FOR LITHIUM SECONDARY BATTERIES, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: リチウム二次電池用電解液及びリチウム二次電池

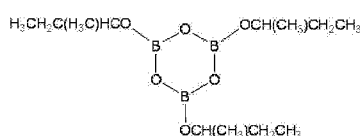
[図1]



AA TIPBx is not added
BB TIPBx is added



(I)



(I I)

(57) Abstract: Provided are: an electrolyte solution for lithium secondary batteries, which enables repeated charging at high voltage; an electrode for lithium secondary batteries; and a lithium secondary battery. An electrolyte solution for lithium secondary batteries, which is obtained by mixing at least one solvent selected from among carbonic acid ester solvents and boric acid ester solvents, LiBF₄ and a boroxine compound represented by formula (I) or (II).

(57) 要約: 高電圧で繰り返し充電することができるリチウム二次電池用電解液、リチウム二次電池用電極及びリチウム二次電池を提供する。炭酸エステル溶媒及びホウ酸エステル溶媒から選ばれる少なくとも1種の溶媒と、LiBF₄と、下記式(I)又は(II)で表されるボロキシン化合物と、を混合したリチウム二次電池用電解液。



(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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

SM, 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 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： リチウム二次電池用電解液及びリチウム二次電池 技術分野

[0001] 本発明は、リチウム二次電池用電解液及びリチウム二次電池に関する。

背景技術

[0002] リチウム二次電池は放電電圧及びエネルギー密度が高いことから、ノートパソコンや携帯電話などの携帯電子機器として広く普及している。

一方、環境問題、エネルギー問題を背景として、車載用の大型蓄電池の開発が進められている。プラグインハイブリッド車や電気自動車では一充電あたりの走行距離を伸ばすこと、および急速充電できることが重要課題となっている。

[0003] 車載用リチウム電池のエネルギー密度 ($Wh/kg = VAh/kg$) を大きくするためには、電極活物質の容量 (Ah/kg) を大きくすることと、放電電圧 (V) を高電位化することの二つの方法があり、高容量、高電位の正極の開発が進められている。

また、急速充電するためには、より高電圧での充電も望まれている。

[0004] また、電気自動車では、リチウム二次電池を満充電に近い状態の高い充電深度で保持する時間が長い。高い充電深度では、高電位の正極上で電解液の分解が起こりやすく、電池の劣化を招きやすい。高電圧で電解液の分解を抑制できると、高電圧で充電可能な電池は、高充電深度での劣化が起こりにくくなるため、リチウム二次電池の長寿命化にも有効である。

[0005] 従来のリチウムイオン二次電池の電解液としては、一般的に、炭酸エステル溶媒にリチウム塩を溶解させた液体電解質が用いられ、通常、 $4.2V$ で充電が行われている。これは、 $4.2V$ を超える電圧では電解液が正極上で酸化分解してしまうためである。

[0006] 良好な充電サイクル特性を得ることなどを目的として、ボロキシン化合物を用いたリチウム電池が提案されている。

例えば、特開平 1 1 - 1 2 1 0 3 3 号公報及び特表 2 0 0 9 - 5 1 2 1 3 7 号公報には、電解液にボロキシン化合物を添加したリチウムイオン二次電池が開示されている。

特開 2 0 0 4 - 6 2 3 7 号公報には、ポリマー電解質にボロキシン化合物を添加したポリマーリチウム電池が開示され、特開平 1 1 - 5 4 1 5 1 号公報には、ボロキシン化合物をアニオン捕捉型ポリマー電解質として利用することが開示されている。

また、Journal of Electrochemical Society, 157, A677(2010)には、嵩高いイソプロピル基を含むボロキシン化合物を LiCF_3SO_3 と等量加えた電解液は高電圧での分解を抑制できることが報告されている。

[0007] 一方、Electrochemistry, 78, 397(2010)にはホウ酸トリシアノエチルと他のホウ酸エステルとの混合電解液、第51回電池討論会、講演要旨集 2 G 1 7 (2010) にはホウ酸トリシアノエチルと炭酸エステルとの混合溶媒を用いた電解液が報告されている。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

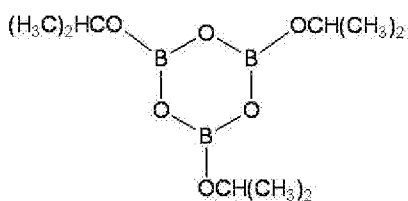
[0008] 本発明は、高電圧で繰り返し充電することができるリチウム二次電池用電解液及びリチウム二次電池を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

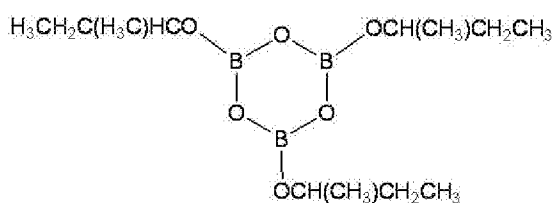
[0009] 前記目的を達成するため以下の発明が提供される。

< 1 > 炭酸エステル及びホウ酸エステルから選ばれる少なくとも 1 種の溶媒と、 LiBF_4 と、下記式 (I) 又は (II) で表されるボロキシン化合物と、を混合したリチウム二次電池用電解液。

[化1]



(I)



(11)

＜2＞ 正極と、負極と、＜1＞に記載のリチウム二次電池用電解液と、を含むリチウム二次電池。

＜3＞ 前記正極が、金属酸化物又は金属リン酸化物である＜2＞に記載のリチウム二次電池。

＜４＞ 前記正極が、Ｌｉと、Ｍｎ若しくはＡｌ、Ｃｏ若しくはＣｒ、及び
 Ｎｉから選ばれる一種乃至三種と、Ｏ若しくはＰＯ_４とからなる金属酸化物及
 び金属リン酸化物、並びに、Ｌｉと、Ｍｎと、Ｃｏと、Ｆｅと、Ｏ若しくは
 ＰＯ_４とからなる金属酸化物及び金属リン酸化物からなる群より選ばれる化合
 物である＜３＞に記載のリチウム二次電池。

<5> 前記正極が、Liと、Mnと、O若しくはPO₄とからなるLi-Mn系金属酸化物及び金属リン酸化物、Liと、Mnと、Coと、Niと、O若しくはPO₄とからなるLi-Mn-Co-Ni系金属酸化物及び金属リン酸化物、並びに、Liと、Mnと、Crと、Niと、O若しくはPO₄とからなるLi-Mn-Cr-Ni系金属酸化物及び金属リン酸化物からなる群より選ばれる化合物である<3>に記載のリチウム二次電池。

<6> L iと、M n若しくはA l、C o若しくはC r、及びN iから選ばれる一種乃至三種と、O若しくはP O₄とからなる金属酸化物及び金属リン酸化物、並びに、L iと、M nと、C oと、F eと、O若しくはP O₄とからなる金属酸化物及び金属リン酸化物からなる群より選ばれる化合物を、<1>に記載のリチウム二次電池用電解液中で電圧を印加して表面処理した正極と、負極と、ホウ酸エステルにL i B F₄を溶解した電解液を含むリチウム二次

電池。

<7> 前記負極が、テトラエトキシシランで表面処理した金属リチウムからなる負極、合金系負極又は炭素系負極である<2>～<6>のいずれかに記載のリチウム二次電池。

<8> Liと、Mn若しくはAl、Co若しくはCr、及びNiから選ばれる一種乃至三種と、O若しくは PO_4 とからなる金属酸化物及び金属リン酸化物、並びに、Liと、Mnと、Coと、Feと、O若しくは PO_4 とからなる金属酸化物及び金属リン酸化物からなる群より選ばれる正極と、

金属リチウムを<1>に記載のリチウム二次電池用電解液で表面処理した負極と、

ホウ酸エステルにLiBF₄を溶解した電解液と、
を含むリチウム二次電池。

<9> 前記ホウ酸エステルにLiBF₄を溶解した電解液が、前記ホウ酸エステルとして、ホウ酸トリイソプロピル($\text{B}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$)とホウ酸トリシアノエチル($\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CN})_3$)を含む<8>に記載のリチウム二次電池。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、高電圧で繰り返し充電することができるリチウム二次電池用電解液及びリチウム二次電池が提供される。

図面の簡単な説明

[0011] [図1] 1 mol kg^{-1} LiBF₄/EC-EMC (1:1 v/v) 中でのLiMn₂O₄薄膜のサイクリックボルタモグラムを示す図である。

[図2] LiMn₂O₄正極とTiPB_x添加LiBF₄炭酸エステル電解液を用いた充放電試験結果を示す図である。

[図3] LiMn₂O₄薄膜正極とリチウム金属負極を用いた60℃での充放電サイクルを示す図である。

[図4] 1 mol kg^{-1} LiBF₄/EC-EMC (1:1 v/v) 中でのLiCr_{0.05}Ni_{0.45}Mn_{1.5}O₂薄膜のサイクリックボルタモグラムを示す

図である。

[図5] $1 \text{ mol kg}^{-1} \text{ LiBF}_4 / \text{EC-EMC} (1:1 \text{ v/v})$ 中での $\text{LiCr}_{0.05}\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_2$ 薄膜のコールコールプロットを示す図である。

[図6] $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 正極のホウ酸エステル混合電解液中でのサイクリックボルタモグラムを示す図である。

[図7] テトラエトキシシラン (TEOS) で表面処理したリチウム金属負極、 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 正極および $\text{LiBF}_4 (1 \text{ mol kg}^{-1}) / \text{BCN-EC-EMC} (1:1:1 \text{ v/v/v})$ 電解液で構成したリチウム二次電池の充放電結果を示す図である。

[図8] 炭酸エステル電解液を用いた $3.0 - 5.0 \text{ V}$ 充放電特性の測定結果を示す図である。

[図9] ホウ酸イソプロピルを混合したホウ酸エステル電解液を用いた $3.0 - 5.0 \text{ V}$ 充放電特性の測定結果を示す図である。

[図10] TiPBx を添加した炭酸エステル電解液で前処理した金属リチウム負極と TiPBx を添加したホウ酸エステル電解液を用いた $3.0 - 5.0 \text{ V}$ 充放電特性の測定結果を示す図である。

[図11] LiMn_2O_4 正極と炭酸エステル電解液を用いた充放電カーブを示す図である。

[図12] LiMn_2O_4 正極と TiPBx を添加した炭酸エステル電解液を用いた充放電カーブを示す図である。

[図13] $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正極 - Li 負極 / 炭酸エステル電池における TiPBx を添加した場合と添加しない場合の充放電サイクル特性の測定結果を示す図である。

[図14] 炭酸エステル電解液と $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正極 - Li 負極を用いた充放電カーブを示す図である。

[図15] TiPBx を添加した炭酸エステル電解液と $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正極 - Li 負極を用いた充放電カーブを示す図である。

発明を実施するための形態

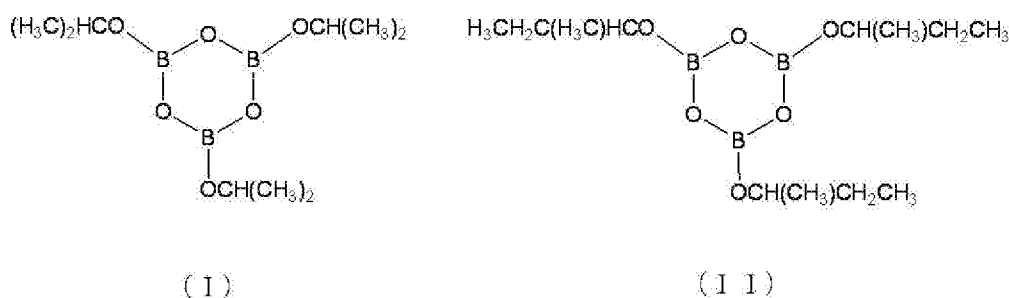
[0012] Journal of Electrochemical Society, 157, A677(2010)には、嵩高いイソプロピル基を含むボロキシン化合物を LiCF_3SO_3 と等量加えた電解液は高電圧での分解を抑制できることが報告されているが、本発明者らが研究を重ねたところ、この電解液を電池に適用して充放電試験した場合、4.4 V 以上の高電圧では分解を抑制する効果が不十分であることが判明した。

[0013] そこで、本発明者らは、高電圧で充電可能なリチウム二次電池を開発すべく鋭意研究を重ねたところ、炭酸エステル系溶媒又はホウ酸エステル系溶媒に、支持塩として LiBF_4 を用い、さらに特定のボロキシン化合物を添加して得た電解液と、高電位まで安定な正極を用いることにより、4.4 V 以上の高電圧でも充電可能なリチウム二次電池が得られることを見出した。

[0014] <リチウム二次電池用電解液>

本発明に係るリチウム二次電池用電解液は、炭酸エステル及びホウ酸エステルから選ばれる少なくとも1種の溶媒と、 LiBF_4 と、下記式 (I) 又は (I I) で表されるボロキシン化合物と、を混合したものである。

[0015] [化2]



[0016] 以下、式 (I) で表されるボロキシン化合物を「 TiPB_x 」(トリイソプロポキシボロキシン)、式 (I I) で表されるボロキシン化合物を「 TsbB_x 」(トリsec-ブトキシボロキシン)と記す場合がある。

[0017] - 溶媒 -

本発明のリチウム二次電池用電解液を構成する溶媒としては、炭酸エステル系溶媒及びホウ酸エステル系溶媒から選ばれる少なくとも1種を用いる。

[0018] 炭酸エステル系溶媒の具体例としては、炭酸エチレン（EC）と炭酸エチルメチル（EMC）との混合溶媒、炭酸エチレンと炭酸ジエチル（DEC）との混合溶媒、炭酸プロピレンなどが挙げられる。

炭酸エステル系溶媒として、炭酸エチレン（EC）と炭酸エチルメチル（EMC）との混合溶媒を用いる場合、ECとEMCとの混合比（体積比）は、1～3：3～1であることが好ましい。

[0019] ホウ酸エステル系溶媒の具体例としては、トリイソプロピルホウ酸、トリフルオロエチルホウ酸およびトリシアノエチルホウ酸の混合溶媒が挙げられる。トリイソプロピルホウ酸、トリフルオロエチルホウ酸、トリシアノエチルホウ酸の混合比（モル比）は1～5：0～5：1～5であることが好ましい。

[0020] 炭酸エステル系溶媒とホウ酸エステル系溶媒を混合して用いてもよい。例えば、炭酸エチレン（EC）、炭酸エチルメチル（EMC）、ホウ酸トリシアノエチル（BCN）を、EC：EMC：BCN＝1～3：1～3：1～3の混合比（体積比）で混合した混合溶媒を用いることができる。

[0021] - 支持塩 -

本発明のリチウム二次電池用電解液は、支持塩として LiBF_4 を用いる。

支持塩として LiCF_3SO_3 塩や LiPF_6 塩を添加した炭酸エステル溶液からなる電解液に TiPB_x を添加しても、 LiCF_3SO_3 塩ではアルミニウム集電体を腐食し、また、 TiPB_x は LiPF_6 塩と反応して効果を失うため、良好な充放電特性が得られない。

一方、支持塩として LiBF_4 を用い、 TiPB_x の添加量を最適化することにより、高電圧充電に耐えられる特性を発揮することができる。

[0022] 電解液中の LiBF_4 の添加量は、0.2～3.0質量%であることが好ましく、0.5～1.5質量%であることがより好ましい。

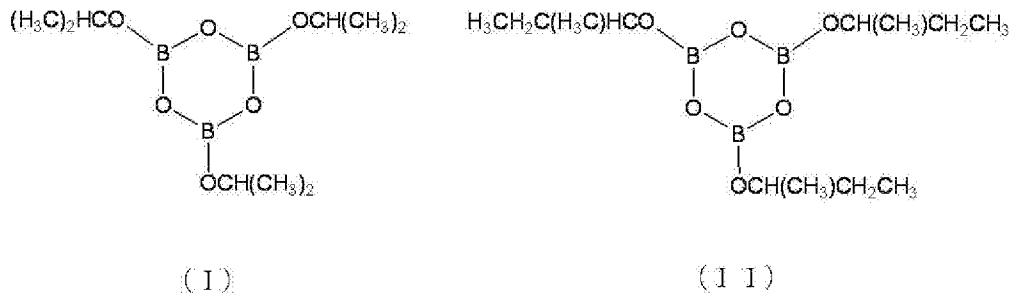
[0023] 支持塩として、 LiBF_4 のほか、少量であれば他のリチウム塩を添加してもよいが、例えば、 LiCF_3SO_3 塩を添加すると充電サイクル特性（放電容量）が低下するため、支持塩としては、 LiBF_4 のみを添加することが好

ましい。

[0024] - ボロキシン化合物 -

本発明に係るリチウム二次電池用電解液には、下記式 (I) 又は (I I) で表されるボロキシン化合物が添加される。

[0025] [化3]



[0026] 本発明に係る電解液中の上記ボロキシン化合物 (T i P B x、T s B B x) の添加量は、0. 0 1 ~ 3. 0 質量%であることが好ましく、0. 1 ~ 1. 0 質量%であることがより好ましい。

[0027] - その他の添加剤 -

本発明に係るリチウム二次電池用電解液は、他の添加剤を含んでもよい。
例えば、炭酸ビニレンが挙げられる。

[0028] <リチウム二次電池>

(第 1 実施形態)

本発明の第 1 実施形態に係るリチウム二次電池は、正極と、負極と、前述した本発明に係るリチウム二次電池用電解液と、を含んで構成される。

[0029] - 正極 -

正極としては、高電位で構造変化しない正極を使用することができ、高電位での分解を抑制する観点から、金属酸化物又は金属リン酸化物を好適に用いることができる。

具体的には、(a) L i と、M n 若しくは A l、C o 若しくは C r、及び N i から選ばれる一種乃至三種と、O 若しくは P O₄ とからなる金属酸化物及び金属リン酸化物、(b) L i と、M n と、C o と、F e と、O 若しくは P

O_4 とからなる金属酸化物及び金属リン酸化物、並びに (c) Li と、Fe と、Ni とからなる金属酸化物及び金属リン酸化物からなる群から選ばれる化合物が好ましく、特に、Li、Mn 及びO からなるLi-Mn 系金属酸化物 ($LiMn_2O_4$)、Li、Mn、Co 若しくはCr、Ni 及びO からなるLi-Mn-Co-Ni 系金属酸化物、Li-Mn-Cr-Ni 系金属酸化物 (例えば、 $LiCr_{0.05}Ni_{0.45}Mn_{1.5}O_2$) が好適である。

「(a) Li と、Mn 若しくはAl、Co 若しくはCr、及びNi から選ばれる一種乃至三種と、O 若しくは PO_4 とからなる金属酸化物又は金属リン酸化物」及び「(c) Li と、Fe と、Ni とからなる金属酸化物及び金属リン酸化物」としては、例えば、以下のものが挙げられる。

- (1) Li-Mn-Co-Ni 系金属酸化物又は金属リン酸化物
- (2) Li-Mn-Cr-Ni 系金属酸化物又は金属リン酸化物
- (3) Li-Mn-Co 系金属酸化物又は金属リン酸化物
- (4) Li-Mn-Cr 系金属酸化物又は金属リン酸化物
- (5) Li-Mn-Ni 系金属酸化物又は金属リン酸化物
- (6) Li-Al-Co-Ni 系金属酸化物又は金属リン酸化物
- (7) Li-Al-Co 系金属酸化物又は金属リン酸化物
- (8) Li-Al-Ni 系金属酸化物又は金属リン酸化物
- (9) Li-Co-Ni 系金属酸化物又は金属リン酸化物
- (10) Li-Fe-Ni 系金属酸化物又は金属リン酸化物
- (11) Li-Mn 系金属酸化物又は金属リン酸化物

[0030] - 負極 -

負極としては、金属リチウム、合金系負極、又は、炭素系負極を使用することができ、還元分解を抑制する観点から、テトラエトキシシラン (TEOS) で表面処理した金属リチウムからなる負極、合金系負極、又は、炭素系負極を好適に用いることができる。

[0031] 耐酸化性ホウ酸エステルは、電気化学的特性はよくてもリチウム金属負極と反応してしまうため、負極対策が必要である。そこで、金属リチウム負極

をTEOS等のオルト珪酸エステル溶液で前処理することにより、耐酸化性
ホウ酸エステル電解液の負極耐性を持たせることができる。例えば、1質量
%のテトラエトキシシラン（TEOS）のEC-EMC（1：1 v/v）
溶液中に、リチウム金属を室温で1時間浸した後、EC-EMCで洗浄し、
TEOS処理リチウム金属負極を得ることができる。

[0032] 合金系負極としては、リチウムとスズ又はシリコンとの合金が挙げられる。
。

[0033] 炭素系負極としては、天然球状黒鉛、塊状人工黒鉛、メゾフェーズカーボ
ンマイクロビーズが挙げられる。

[0034] - 電解液 -

電解液は、本発明に係るリチウム二次電池用電解液について前述した成分
及び添加量を採用することができる。

[0035] （第2実施形態）

本発明の第2実施形態に係るリチウム二次電池は、Liと、Mn若しくは
Al、Co若しくはCr、及びNiから選ばれる一種乃至三種と、O若しく
はPO₄とからなる金属酸化物及び金属リン酸化物、並びに、Liと、Mnと
、Coと、Feと、O若しくはPO₄とからなる金属酸化物及び金属リン酸化
物からなる群より選ばれる化合物を、前述した本発明に係るリチウム二次電
池用電解液中で電圧を印加して表面処理した正極と、負極と、ホウ酸エステ
ルにLiBF₄を溶解した電解液と、を含んで構成される。

[0036] - 正極 -

正極として用いる前記金属酸化物を表面処理する際に用いる電解液の構成
（各成分の添加量等）は、第1実施形態のリチウム二次電池を構成する電解
液と同様のものを採用することができるが、特に、Li-Mn-Co-Ni
系金属酸化物又はLi-Mn-Ni系金属酸化物を、TiPB_x（前記式（
I）で表されるボロキシン化合物）と、LiBF₄と、炭酸エステルとを混合
した電解液中で電圧を印加して表面処理することが好ましい。

正極として用いる前記金属酸化物を表面処理する際に印加する電圧は、4

、6 V以上であることが好ましく、4.8 V以上5.2 V以下であることがより好ましい。また、表面処理する時間は、3～120分であることが好ましく、5～60分であることがより好ましい。

[0037] - 負極 -

負極としては、第1実施形態と同様、金属リチウム、合金系負極、又は、炭素系負極を使用することができ、還元分解を抑制する観点から、テトラエトキシシラン（TEOS）で表面処理した金属リチウムからなる負極、合金系負極、又は、炭素系負極を好適に用いることができる。

[0038] - 電解液 -

第2実施形態に係るリチウム二次電池では、ホウ酸エステルに LiBF_4 を溶解した電解液が用いられる。

ホウ酸エステルの具体例及び LiBF_4 の添加量は、第1実施形態、すなわち、前述した本発明に係るリチウム二次電池用電解液と同様である。

[0039] （第3実施形態）

本発明の第3実施形態に係るリチウム二次電池は、正極と、テトラエトキシシランで表面処理した金属リチウムからなる負極、合金系負極又は炭素系負極と、ホウ酸トリシアノエチルと炭酸エステルとの混合溶媒に LiBF_4 を溶解した電解液を含んで構成される。

[0040] - 正極 -

第3実施形態に係るリチウム二次電池を構成する正極は、特に限定されないが、 LiMn_2O_4 又は $\text{LiMn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ を好適に用いることができる。

[0041] - 負極 -

第3実施形態に係るリチウム二次電池を構成する負極は、第1、第2実施形態と同様であり、テトラエトキシシランで表面処理した金属リチウムからなる負極、合金系負極又は炭素系負極が用いられる。

[0042] - 電解液 -

第3実施形態に係るリチウム二次電池を構成する電解液としては、ホウ酸

トリシアノエチルと炭酸エステルとの混合溶媒に LiBF_4 を溶解した電解液が用いられる。

炭酸エステルの具体例及び LiBF_4 の添加量は、第1実施形態と同様である。

ホウ酸トリシアノエチルと炭酸エステルとの混合比（体積比）は2～1：1～4であることが好ましい。

[0043]（第4実施形態）

本発明の第4実施形態に係るリチウム二次電池は、 Li と、 Mn 若しくは Al 、 Co 若しくは Cr 、及び Ni から選ばれる一種乃至三種と、 O 若しくは PO_4 とからなる金属酸化物及び金属リン酸化物、並びに、 Li と、 Mn と、 Co と、 Fe と、 O 若しくは PO_4 とからなる金属酸化物及び金属リン酸化物からなる群より選ばれる正極と、金属リチウムを前述した本発明に係るリチウム二次電池用電解液、すなわち、炭酸エステル及びホウ酸エステルから選ばれる少なくとも1種の溶媒と、 LiBF_4 と、前記式（I）又は（II）で表されるボロキシン化合物と、を混合した電解液で表面処理した負極と、ホウ酸エステルに LiBF_4 を溶解した電解液と、を含んで構成される。

[0044] - 正極 -

第4実施形態に係るリチウム二次電池を構成する正極は、第2実施形態で挙げた金属酸化物又は金属リン酸化物が用いられ、例えば、 $\text{Li}-\text{Ni}-\text{Mn}-\text{O}$ 系の正極が好適に用いられる。

[0045] - 負極 -

負極として金属リチウムを表面処理する際に用いる電解液の構成（各成分の添加量等）は、第1実施形態のリチウム二次電池を構成する電解液と同様のものを採用することができる。特に、金属リチウムを、 TiPB_x （前記式（I）で表されるボロキシン化合物）と、 LiBF_4 と、炭酸エステルとを混合した電解液中に浸して表面に被膜を形成することが好ましい。

[0046] - 電解液 -

第4実施形態に係るリチウム二次電池を構成する電解液としては、ホウ酸

エステルに LiBF_4 を溶解した電解液、特に、ホウ酸トリイソプロピル ($\text{B}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$) とホウ酸トリシアノエチル ($\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CN})_3$) を含むホウ酸エステルに LiBF_4 を溶解した電解液が好ましい。

実施例

[0047] 以下、本発明の実施例及び比較例に係る実験例について説明するが、本発明はこれらの実験例に限定されるものではない。

[0048] <実験例 1>

高温、高電圧において正極内の炭素導電剤やバインダーの酸化の影響を排除するため、レーザーアブレーション法で作製した LiMn_2O_4 薄膜を用いて高電圧充電のための基礎評価を行った。

炭酸エチレン (EC) と炭酸エチルメチル (EMC) の体積比 1 対 1 (適宜、「EC-EMC (1 : 1 v/v)」と記す。) の混合溶媒に 1 mol kg^{-1} の濃度で LiBF_4 塩を溶かした電解液に 0.01 mol kg^{-1} の濃度でトリイソプロポキシボロキシン (TIPBx) を添加した。

[0049] 対極および標準電極にリチウム金属を用いて、 30°C で 5 V まで掃引したサイクリックボルタンメトリー (CV) を測定した。比較のため TIPBx を添加しなかった電解液を用いた場合とともに測定結果を図 1 に示す。

TIPBx 無添加では、5 V まで電位を上げた後、リチウムイオンの正極への挿入反応の波形が脱離反応のピークと非対称になり、挿入反応が起こりにくくなったことが示された。これは、界面に分解性生物が生成したためと思われる。

一方、1 モルのリチウム塩 (LiBF_4) に対して、TIPBx を 0.01 モル相当量添加すると、5 V に印加した後も、リチウムイオンの正極への挿入反応と脱離反応の波形の対称性が良好となり、挿入反応がスムーズに起こったことが示された。

この測定結果は、炭酸エステル系溶媒にリチウム塩として LiBF_4 を添加するとともに TIPBx を添加した電解液を用いることで高電圧充電リチウム二次電池が得られることを示している。

[0050] <実験例 2>

EC-EMC (1 : 1 v/v) の混合溶媒に 1 mol kg^{-1} 濃度の LiBF_4 塩を溶かして得た電解液に、0.2 質量%濃度に相当する TiPBx を添加して溶かした。この電解液をセパレータのセルガードに浸み込ませ、二極セル内で LiMn_2O_4 シート正極とリチウム金属板負極の間に挟んだ後、1 日放置した。その後、 30°C の恒温槽内で、充電電圧 4.7 V、放電電圧 3.5 V で、0.5 C のレートで充放電試験を行った。

[0051] 充放電試験の結果を、 LiBF_4 電解液に LiCF_3SO_3 (LiTf) と TiPBx をそれぞれ 0.2 質量%添加した電解液を用いたリチウム二次電池と比較して図 2 に示す。

TiPBx 無添加電解液を用いた場合、4.7 V の高圧充電では、サイクルを重ねると急激に放電容量が低下した (図 2 中の◆)。これは電解液の分解によると思われる。

一方、 TiPBx 添加電解液を用いたリチウム二次電池では、急激な容量低下はなく (図 2 中の■)、高電圧充電が可能であった。

なお、支持塩として LiBF_4 のほかに LiTf を少量添加すると、サイクル特性は低下した (図 2 中の▲)。

また、図示していないが、支持塩として LiTf のみ用いると充放電不可能であった。

[0052] <実験例 3>

LiMn_2O_4 薄膜電極 (正極) と、リチウム金属電極 (負極) と、実験例 2 の電解液を用い、 60°C での充放電による容量維持率の変化を測定した結果を図 3 に示す。

TiPBx 無添加電解液では、 60°C の高温では急速に充放電容量が低下したが、 TiPBx を少量添加しただけで顕著な改善が認められ、高温、高電圧での充電も可能になることが示された。

なお、サイクル数と共に徐々に容量低下が起こるのは、 60°C における LiMn_2O_4 の溶解およびリチウム金属負極上での電解液の分解が原因と考え

られ、これらの溶解及び分解を抑制することで、さらなる高温、高電圧での充電も可能と考えられる。

[0053] <実験例 4>

$\text{LiCr}_{0.05}\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_2$ 薄膜を作用電極に、参照電極および標準電極に金属リチウムを用いて、 LiBF_4 / EC-EMC 電解液中での CV 測定を 5 V まで掃引して行った。また、 LiBF_4 を 1 モル / kg 添加した電解液に TiPBx を 0.01 モル / kg 添加した電解液と TiPBx 無添加電解液を比較した。結果を図 4 に示す。

TiPBx 添加電解液を用いることにより、正極へのリチウムイオンの挿入脱離反応が起こりやすくなり、高電位正極に適用できることが明らかとなった。

[0054] また、5 V に掃引後、4.68 V で測定したコールコールプロットを図 5 に示す。二つ目の円弧の大きさは界面抵抗であり、 TiPBx 添加によって 5 V 掃引後の界面抵抗が小さくなり、高電圧充電電池のサイクル寿命の改善が可能であることが示された。

[0055] <実験例 5>

5 V 正極の $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 薄膜をレーザーアブレーション法で作製し、 TiPBx を 0.01 mol kg⁻¹ 添加した 1 mol / kg の LiBF_4 の EC-EMC (1 : 1 v / v) 溶液で 5 V まで印加して、正極の表面処理を行った。

[0056] 次に、上記のようにして表面処理した $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 薄膜を、トリイソプロピルホウ酸、トリフルオロエチルホウ酸およびトリシアノエチルホウ酸の 2 : 1 : 6 (モル比) の混合溶媒に 0.7 mol kg⁻¹ の LiBF_4 を溶かした電解液中に入れ替え、サイクリックボルタンメトリーを測定した。結果を図 6 に示す。

未処理の $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 正極では、5 V まで掃引すると、波形がブロード化し、リチウムイオンの挿入脱離反応が起こりにくくなった。

一方、 TiPBx 添加電解液で予め表面処理した $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$

正極を用いると、波形が明確になり、リチウムイオンの挿入脱離反応が起こりやすくなり、高電圧充電リチウム二次電池が可能となることが示された。

[0057] <実験例 6>

1 質量%のテトラエトキシシラン (TEOS) の EC-EMC (1 : 1 v / v) 溶液中に、リチウム金属薄膜を室温で 1 時間浸した後、EC-EMC で洗浄し、TEOS 処理リチウム金属負極を得た。

[0058] 電解液は、ホウ酸トリシアノエチル ($\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CN})_3 : \text{BCN}$) と EC-EMC (1 : 1 v / v) を等量混合した溶媒に LiBF_4 を 1 mol / l 溶かして調製した。

$\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 粉末を導電剤の炭素材料と共にアルミニウム集電体上に塗布したシート正極および TEOS 処理リチウム金属負極を用い、実験例 1 と同様の方法でセルを組み、室温、カットオフ電圧 3.0 V - 4.5 V、0.2 C のレートで充放電試験を行った。結果を図 7 に示す。

[0059] リチウム金属負極を用いると、ホウ酸エステル含有電解液は不安定のため、放電容量はサイクルを重ねると急激に低下した。

一方、TEOS 処理リチウム金属負極を用いることによって、容量低下を抑えることが可能となり、高電圧充電リチウムイオン電池を構成できることがわかった。

[0060] <実験例 7>

ー薄膜正極を用いた炭酸エステル電解液の評価ー

以下の炭酸エステル電解液、電池構成、及び充放電条件により充放電測定を行った。なお、シート電極では、正極に用いるバインダーや導電助剤が 5 V で酸化されて影響が出ることが懸念されるため薄膜正極を用いた。

電解液 : 1.0 mol kg⁻¹ LiBF_4 / EC : EMC (1 / 1 (v / v))

正極 : $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 薄膜

負極 : Li 箔

充放電条件 : 定電流値 : 1 μA 、Cut-off 電位 : 3.0 - 5.0 V

[0061] 図8に3.0-5.0V充放電の測定結果を示す。炭酸エステル電解液では1回目の充放電から急速に劣化が起こり2回目の充放電はできなくなった。これは炭酸エステル電解液の5Vでの分解によると考えられる。

[0062] ー薄膜正極を用いたホウ酸エステル電解液の評価ー

上記「薄膜正極を用いた炭酸エステル電解液の評価」における炭酸エステル電解液を下記構成のホウ酸エステル電解液に代えたこと以外は上記と同様にして充放電測定を行った。

電解液：0.7 mol/kg LiBF_4 / BIP : BCN (1 : 2 (mol/mol))

なお、ホウ酸エステル電解液として、ホウ酸トリメチルは金属リチウム負極に不安定であるため、比較的安定なホウ酸トリイソプロピル ($\text{B}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$: BIP) をホウ酸トリシアノエチル ($\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CN})_3$: BCN) に加えて用いた。

[0063] 図9に3.0-5.0V充放電の測定結果を示す。5V充電で、炭酸エステル電解液に比べかなりの改善がなされたが、金属リチウム負極への安定性が不十分なため、サイクルを重ねると劣化が見られた。

[0064] ー前処理した金属リチウム負極を用いたホウ酸エステル電解液の評価ー

上記「薄膜正極を用いたホウ酸エステル電解液の評価」において、金属リチウム負極 (Li箔) に代えて、下記のTiPBx含有炭酸エステル電解液で前処理した金属リチウム負極を用いたこと以外は同様にして充放電試験を行った。

負極：1.0 mol/kg LiBF_4 / EC : EMC (1 : 1 (v/v)) + 0.01 mol/kg TiPBxにLi箔を浸して前処理を行った。

[0065] 図10に3.0-5.0V充放電の測定結果を示す。金属リチウム負極をTiPBx含有炭酸エステル電解液で前処理すると、リチウム表面に安定な被膜が形成され、電解液の分解をある程度抑制できると考えられる。そのため、図9に示す結果に比べ充放電サイクルの改善がなされた。

[0066] 上記測定結果により、炭酸エステル電解液では5Vで正極で分解が起こり

、すぐに劣化してしまうのに対し、ホウ酸トリイソプロピルを添加したホウ酸エステル電解液は大幅に改善でき、5 Vで充放電可能なことが解った。金属リチウム負極より還元電位の高い合金等の負極（現在開発が進められている）に対しては、ホウ酸トリイソプロピルを混合したホウ酸エステル電解液はより安定になると予想され、さらに、電解液へのTiPBxの添加、または、第2実施形態で説明したTiPBx含有電解液による正極の表面処理を併用することによって、高電圧での充放電特性が向上すると考えられ、今後開発される高電圧作動、高エネルギー密度の蓄電池に適した電解液となることが期待される。

[0067] <実験例8>

—LiMn₂O₄正極を用いた充放電試験—

炭酸エステル電解液にTiPBxを添加した場合と添加しない場合とで充放電特性を評価した。電極構成、充放電条件、電界液の構成は以下の通りである。

正極：LiMn₂O₄

負極：金属Li

セパレータ：セルガード#3501：セルガード（株）製

充放電：Cut-off voltage：3.5-4.7 V、0.5 C、30℃

電解液：下記（A）TiPBx無添加電解液又は（B）TiPBx添加電解液

（A）TiPBx無添加炭酸エステル電解液：1.0 mol/kg LiBF₄/EC：EMC（1：1（v/v））

（B）TiPBx添加炭酸エステル電解液：1.0 mol/kg LiBF₄/EC：EMC（1：1（v/v））+0.2 wt% TiPBx

[0068] 図11にTiPBx無添加炭酸エステル電解液を用いた充放電カーブを示し、図12にTiPBx添加炭酸エステル電解液を用いた充放電カーブを示す。TiPBxの添加により4.7 V充電での充放電サイクル特性がかなり

改善された。なお、30回目では放電容量の低下が見られたが、4.7Vでは炭酸エステルの分解を完全に抑制できないか、あるいは LiMn_2O_4 の溶解による影響があると思われる。

[0069] <実験例9>

— $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正極を用いた充放電試験—

三元系正極を用い、4.5V充電で TiPBx の添加効果（充放電サイクル特性）を評価した。電極構成、充放電条件、電界液の構成は以下の通りである。

正極： $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$

負極：金属リチウム

セパレータ：セルガード#3501：セルガード（株）製

充放電：0.5C、Cut-off voltage：3.5–4.5V、30℃

電解液：下記（A） TiPBx 無添加電解液又は（B） TiPBx 添加電解液

（A） TiPBx 無添加炭酸エステル電解液：1.0mol/kg LiBF_4 /EC：EMC（1：1（v/v））

（B） TiPBx 添加炭酸エステル電解液：1.0mol/kg LiBF_4 /EC：EMC（1：1（v/v））+0.2wt% TiPBx

[0070] TiPBx を添加した場合と、添加しない場合とで充放電サイクル特性を測定した結果を図13に示した。 TiPBx を0.2wt%添加するだけで放電容量の増大とサイクル特性の改善が認められ、高電圧充電における TiPBx の添加効果が認められた。

[0071] また、図14に TiPBx 無添加炭酸エステル電解液を用いた場合の充放電カーブを示し、図15に TiPBx 添加炭酸エステル電解液を用いた場合の充放電カーブを示した。両充放電カーブに大きな違いはないが、放電容量が TiPBx の添加によって増大し、サイクル後の低下も抑制された。これは TiPBx によって正極表面上に良好な被膜が形成され、正極上での酸化

分解が抑制されたためと考えられる。

産業上の利用可能性

[0072] LiBF_4 電解液は炭素系負極に適さないが、今後実用化が期待されている合金などの高容量負極には還元電位が高いためより安定になると思われる。なお、自動車用では長期の寿命を得るために、充電電圧を低めに設定しているが、 TiPBx の添加によって充電電圧を高くすることが可能となる。

TiPBx の炭酸エステル電解液への添加によって、充電電圧向上が可能となり、正極内のリチウムの利用率向上による容量増大、放電電圧の向上、さらには、充電状態の劣化抑制や電圧を上げた急速充電がしやすくなる等、少量の添加剤で実現できることは、構成材料や電池製造プロセスを変えずに実現できるため実用的に有効と考えられる。

[0073] 以上、本発明について説明したが、本発明に係るリチウム二次電池は、高エネルギー密度を有し、電解液の組成並びに正極及び負極の表面処理法を最適化することで、4.5V以上の高電圧で充電することも可能であり、例えば、急速充電可能な車載用蓄電池にも適用することができる。

[0074] 日本出願2011-071248の開示はその全体が参照により本明細書に取り込まれる。本明細書に記載された全ての文献、特許出願、および技術規格は、個々の文献、特許出願、および技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

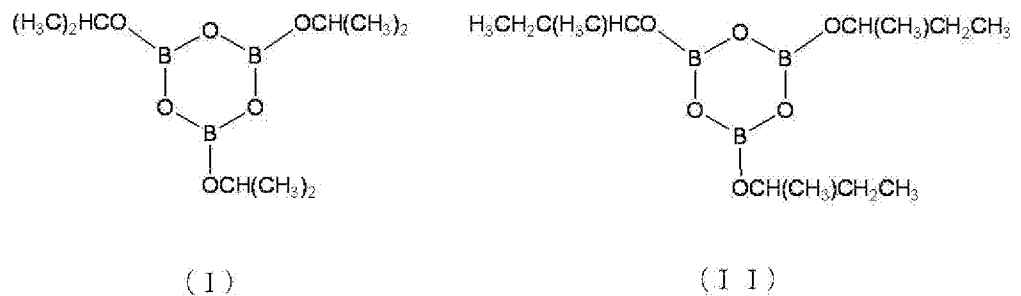
請求の範囲

[請求項1] 炭酸エステル及びホウ酸エステルから選ばれる少なくとも1種の溶媒と、

LiBF_4 と、

下記式(1)又は(11)で表されるボロキシン化合物と、
を混合したリチウム二次電池用電解液。

[化1]



[請求項2] 正極と、負極と、請求項1に記載のリチウム二次電池用電解液と、
を含むリチウム二次電池。

[請求項3] 前記正極が、金属酸化物又は金属リン酸化物である請求項2に記載
のリチウム二次電池。

[請求項4] 前記正極が、 Li と、 Mn 若しくは Al 、 Co 若しくは Cr 、及び
 Ni から選ばれる一種乃至三種と、 O 若しくは PO_4 とからなる金属
酸化物及び金属リン酸化物、並びに、 Li と、 Mn と、 Co と、 Fe
と、 O 若しくは PO_4 とからなる金属酸化物及び金属リン酸化物から
なる群より選ばれる化合物である請求項3に記載のリチウム二次電池
。

[請求項5] 前記正極が、 Li と、 Mn と、 O 若しくは PO_4 とからなる $\text{Li}-$
 Mn 系金属酸化物及び金属リン酸化物、 Li と、 Mn と、 Co と、 Ni
 $\text{}$ と、 O 若しくは PO_4 とからなる $\text{Li}-\text{Mn}-\text{Co}-\text{Ni}$ 系金属酸
化物及び金属リン酸化物、並びに、 Li と、 Mn と、 Cr と、 Ni と
、 O 若しくは PO_4 とからなる $\text{Li}-\text{Mn}-\text{Cr}-\text{Ni}$ 系金属酸化物

及び金属リン酸化物からなる群より選ばれる化合物である請求項3に記載のリチウム二次電池。

[請求項6] Li と、 Mn 若しくは Al 、 Co 若しくは Cr 、及び Ni から選ばれる一種乃至三種と、 O 若しくは PO_4 とからなる金属酸化物及び金属リン酸化物、並びに、 Li と、 Mn と、 Co と、 Fe と、 O 若しくは PO_4 とからなる金属酸化物及び金属リン酸化物からなる群より選ばれる化合物を、請求項1に記載のリチウム二次電池用電解液中で電圧を印加して表面処理した正極と、

負極と、

ホウ酸エステルに LiBF_4 を溶解した電解液と、

を含むリチウム二次電池。

[請求項7] 前記負極が、テトラエトキシシランで表面処理した金属リチウムからなる負極、合金系負極又は炭素系負極である請求項2～請求項6のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

[請求項8] Li と、 Mn 若しくは Al 、 Co 若しくは Cr 、及び Ni から選ばれる一種乃至三種と、 O 若しくは PO_4 とからなる金属酸化物及び金属リン酸化物、並びに、 Li と、 Mn と、 Co と、 Fe と、 O 若しくは PO_4 とからなる金属酸化物及び金属リン酸化物からなる群より選ばれる正極と、

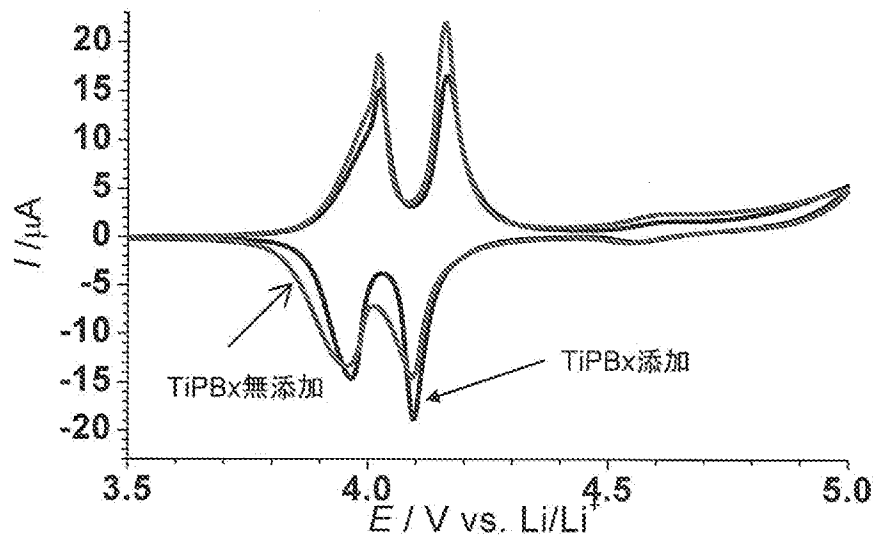
金属リチウムを請求項1に記載のリチウム二次電池用電解液で表面処理した負極と、

ホウ酸エステルに LiBF_4 を溶解した電解液と、

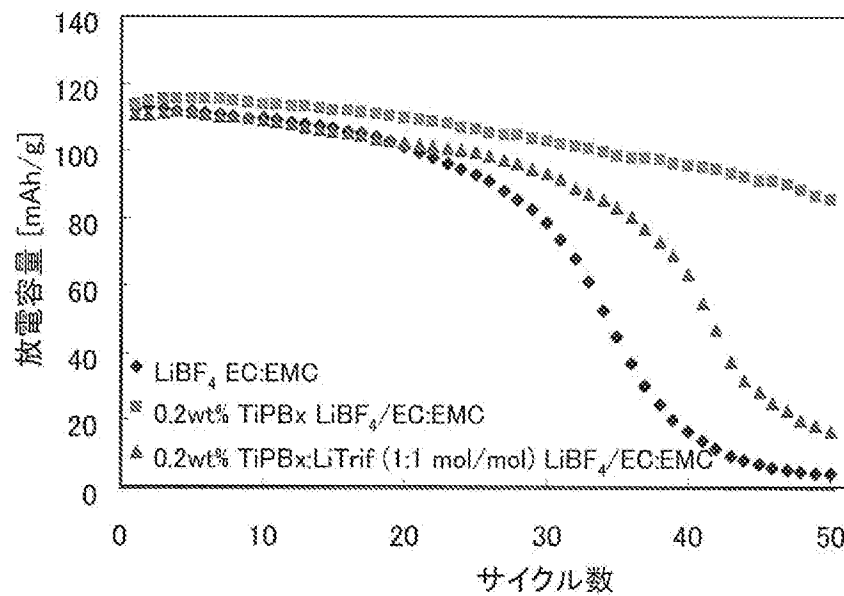
を含むリチウム二次電池。

[請求項9] 前記ホウ酸エステルに LiBF_4 を溶解した電解液が、前記ホウ酸エステルとして、ホウ酸トリイソプロピル ($\text{B}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$) とホウ酸トリシアノエチル ($\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CN})_3$) を含む請求項8に記載のリチウム二次電池。

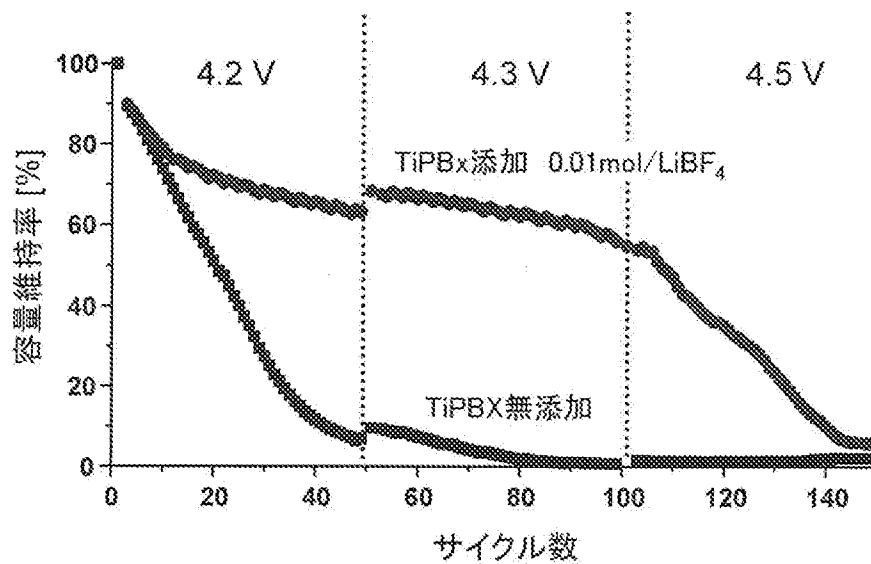
[図1]



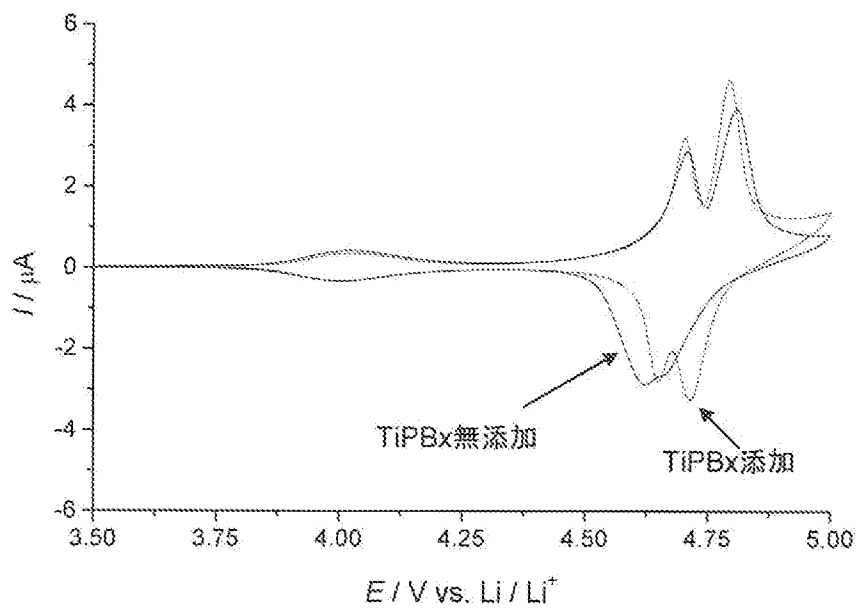
[図2]



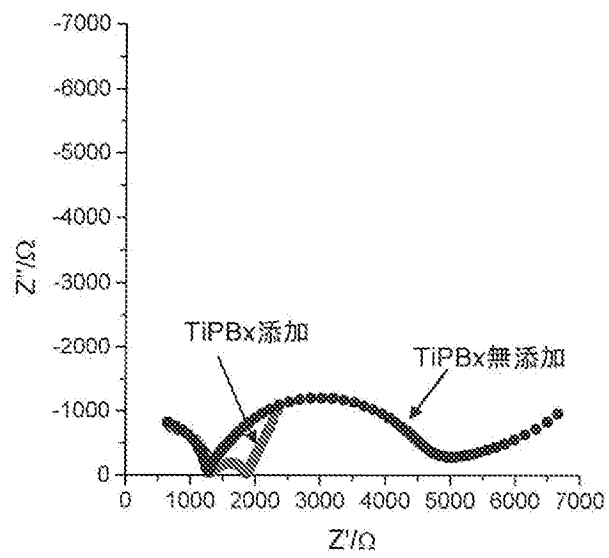
[図3]



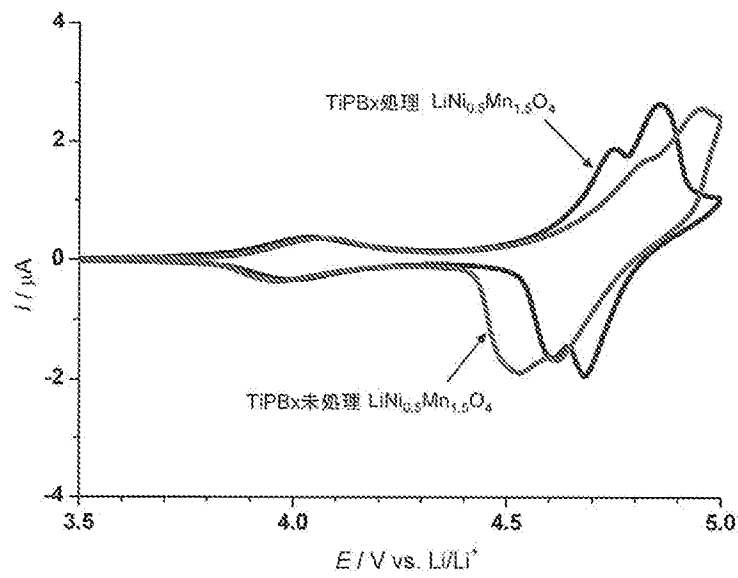
[図4]



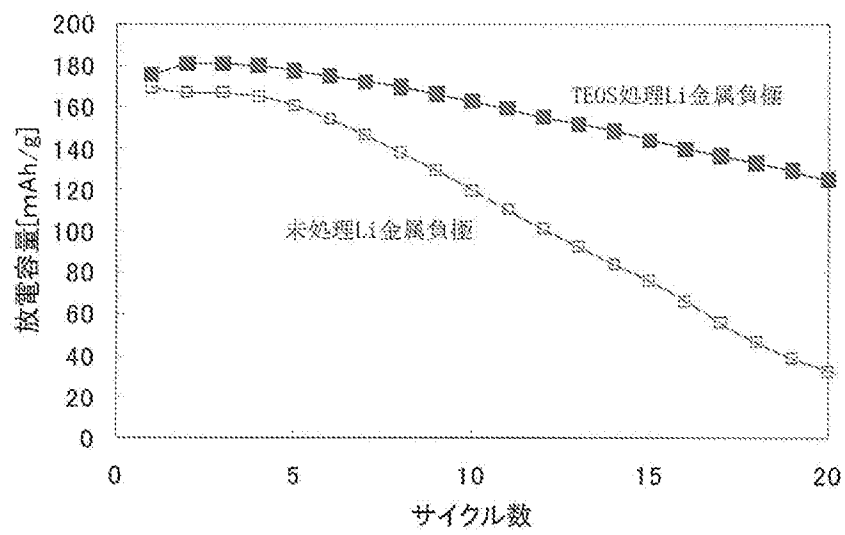
[図5]



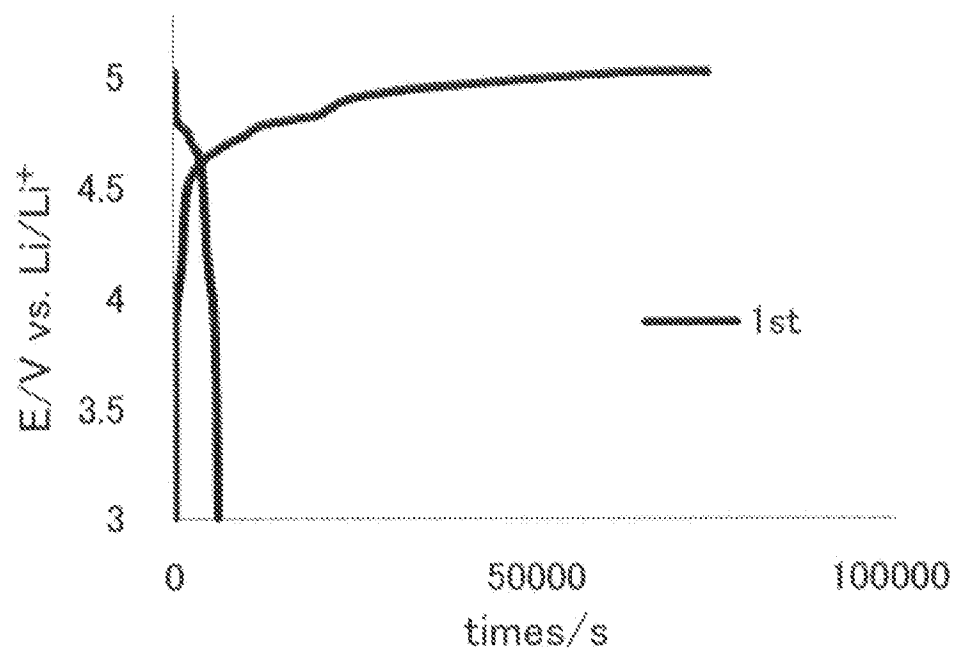
[図6]



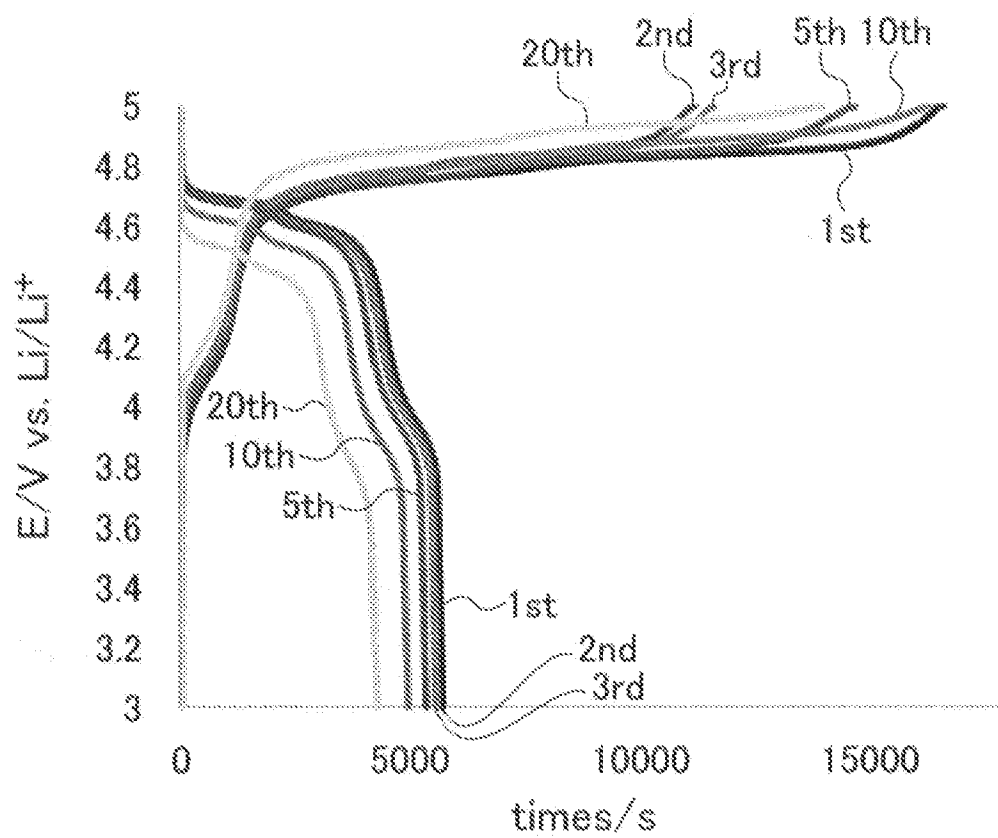
[図7]



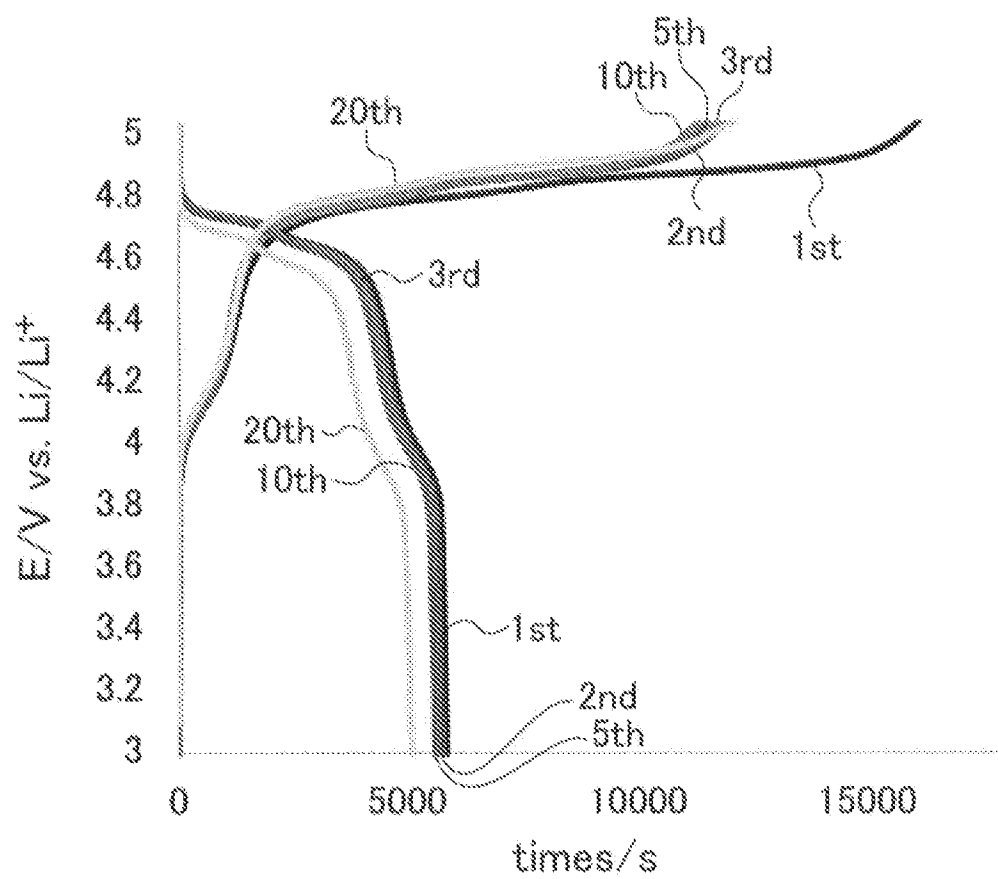
[図8]



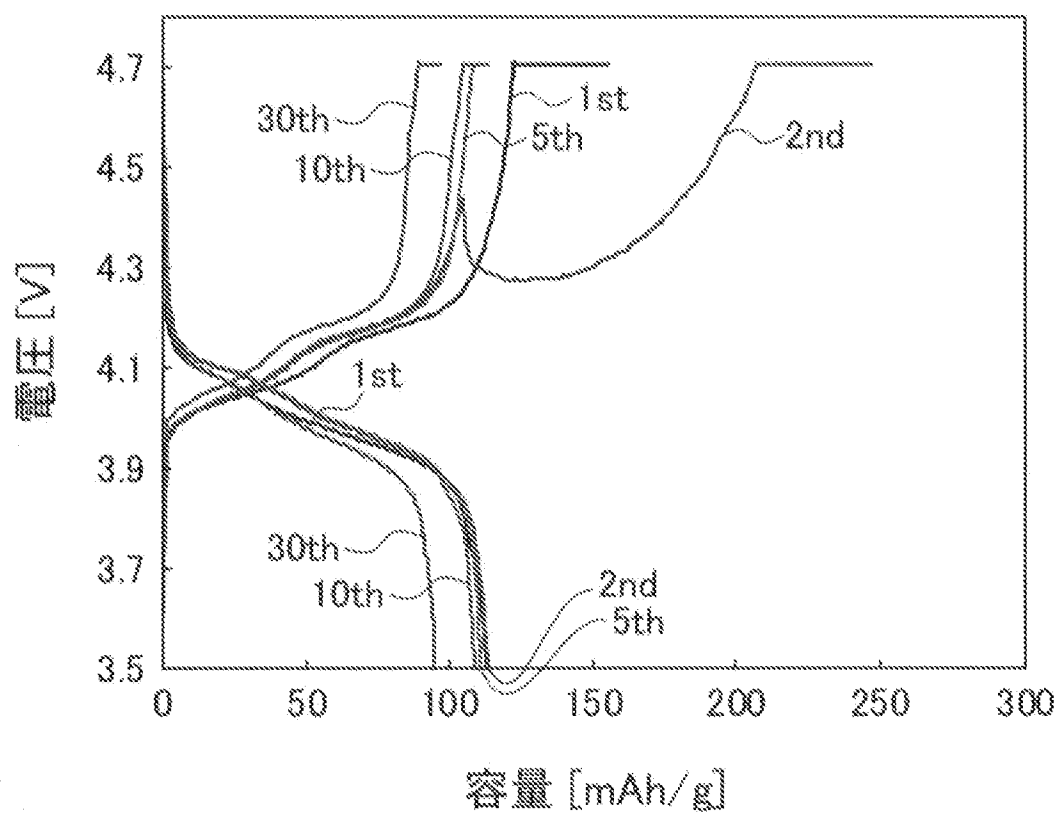
[図9]



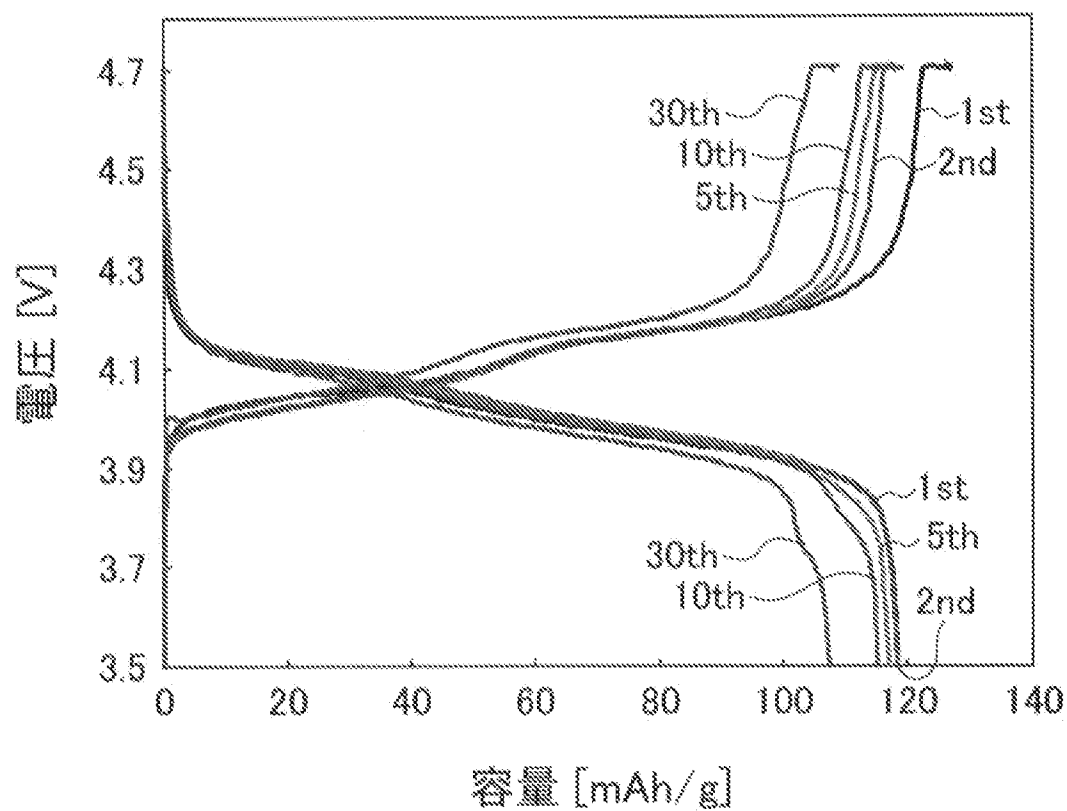
[図10]



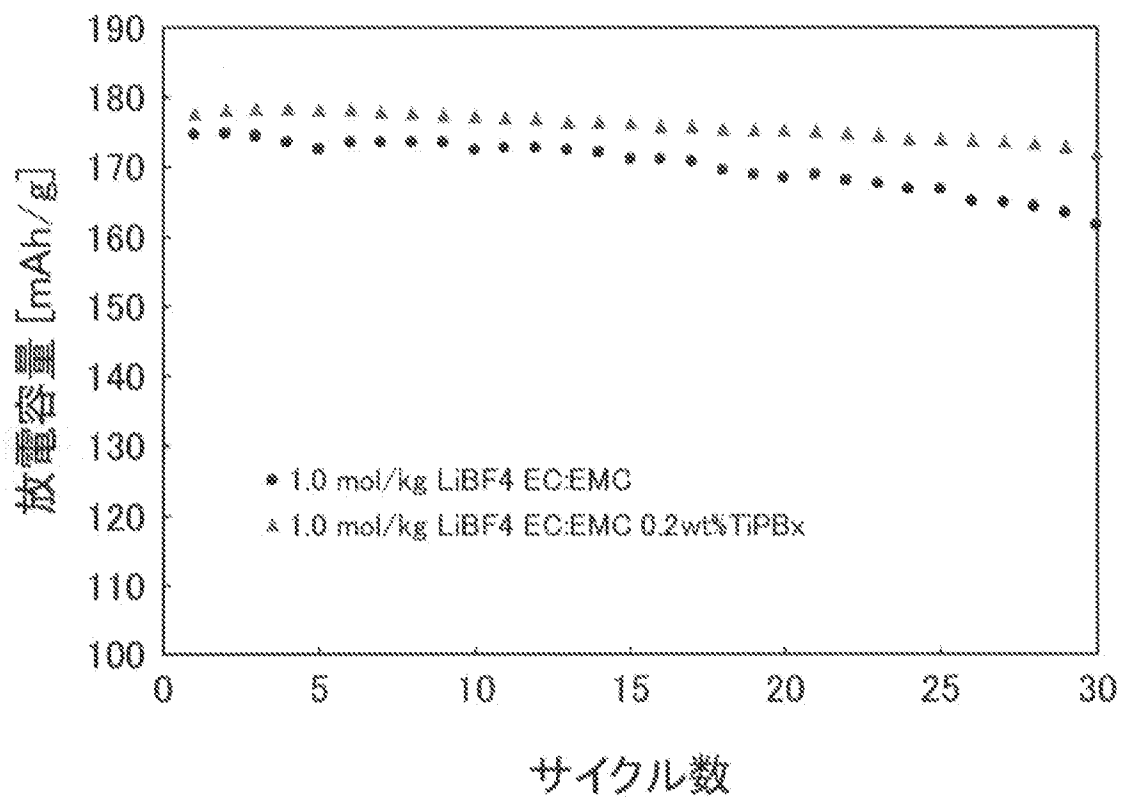
[図11]



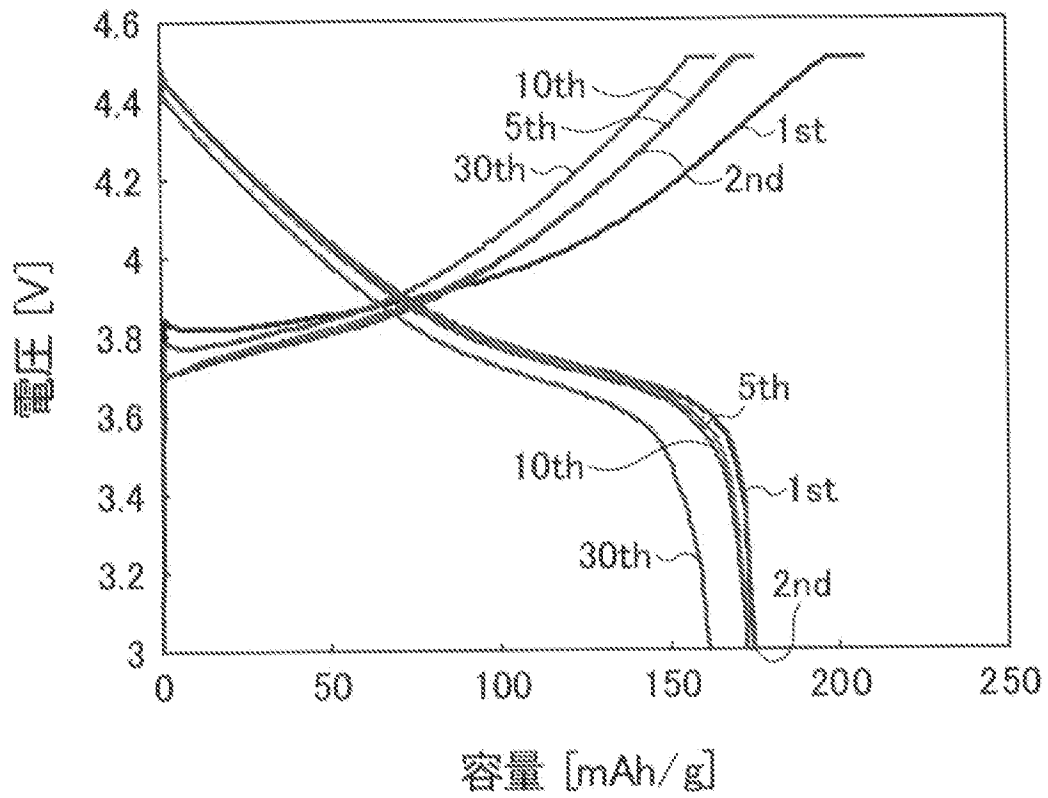
[図12]



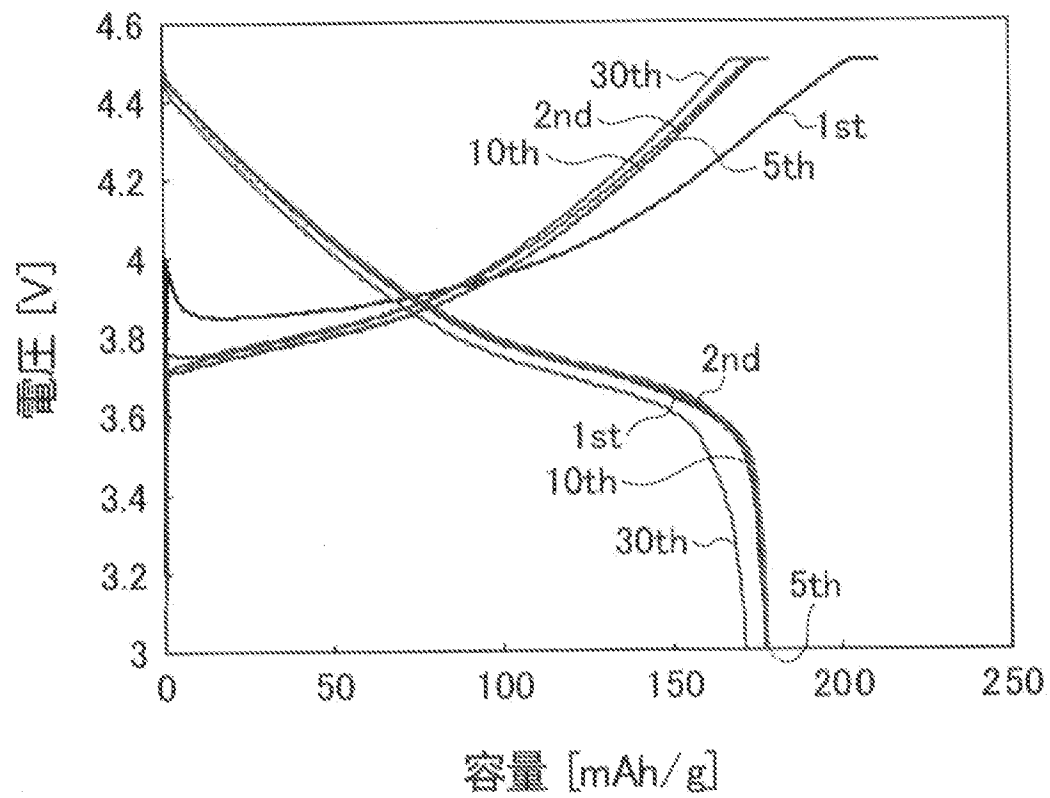
[図13]



[図14]



[図15]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/058189

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/0567(2010.01)i, H01M4/133(2010.01)i, H01M4/134(2010.01)i,
H01M4/136(2010.01)i, H01M4/40(2006.01)i, H01M4/485(2010.01)i,
H01M4/505(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i, H01M4/58(2010.01)i,
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)

H01M10/0567, H01M4/133, H01M4/134, H01M4/136, H01M4/40, H01M4/485,
H01M4/505, H01M4/525, H01M4/58, H01M10/052, H01M10/0568, H01M10/0569

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

JSTPlus (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Akira KISHIMOTO et al., "Koden'i Seikyoku o Mochiita Hosan Ester - Tansan Ester Kongo Denkaieki no Tokusei Hyoka", Abstracts, Battery Symposium in Japan, 08 November 2010 (08.11.2010), vol.51st, page 492	1-9
Y	Atsuya KANEKO et al., "Taisankasei o Yusuru Zen Hoso-kei Denkaieki", Abstracts, Battery Symposium in Japan, 08 November 2010 (08.11.2010), vol.51st, page 493	1-9
Y	Tomohiro HORINO et al., "Tri-isopropoxy boroxine o Tenka shita Ekitai Denkaishitsu no Taisankasei Kojo Kiko no Kento", Abstracts, Battery Symposium in Japan, 08 November 2010 (08.11.2010), vol.51st, page 491	1-9

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

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"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

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07 June, 2012 (07.06.12)Date of mailing of the international search report
19 June, 2012 (19.06.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/058189

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Tomohiro HORINO et al., "tri-isopropoxy boroxine o Fukumu Ekitai Denkaishitsu-chu deno LiMn ₂ O ₄ Usumaku Denkyoku no Kaimen Hanno", The Electrochemical Society of Japan Taikai Koen Yoshishu, 26 March 2010 (26.03.2010), vol.77th, page 30	1-9
Y	JP 2003-123757 A (Samsung SDI Co., Ltd.), 25 April 2003 (25.04.2003), claim 1; paragraph [0047] & US 2003/0096167 A1 & KR 10-2003-0032220 A & CN 1412871 A	7
Y	JP 2001-6683 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 12 January 2001 (12.01.2001), claim 1; paragraph [0025] (Family: none)	7
Y	Atsuya KANEKO et al., "Kongo Hosan Ester Denkaieki to Denkyoku Katsubusshitsu tono Kaimen Hanno", Abstracts, Battery Symposium in Japan, 30 November 2009 (30.11.2009), vol.50th, page 159	9
P,X	Shikito ONODA et al., "Boroxin Kagobutsu Tenka Denkaieki o Mochiita Li-ion Denchi no Juhoden Kyodo", The Electrochemical Society of Japan Taikai Koen Yoshishu, 29 March 2011 (29.03.2011), vol.78th, page 356	1-5
A	Tatsuo FUJINAMI, "Hoso Kagobutsu o Mochiiru Kodenshitsu Chikudenchu-yo Denkaieki", 91st Annual Meeting of the Chemical Society of Japan in Spring (2011) Koen Yokoshu I, 11 March 2011 (11.03.2011), page 71	1-9
A	T.Horino et al., High Voltage Stability of Interfacial Reaction at the LiMn ₂ O ₄ Thin-Film Electrodes/Liquid Electrolytes with Boroxine Compounds, Journal of The Electrochemical Society, 2010, Vol.157, No.6, A677-A681	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/058189

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

(International Patent Classification (IPC))

H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0568(2010.01)i, H01M10/0569(2010.01)i

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

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01M10/0567 (2010.01) i, H01M4/133 (2010.01) i, H01M4/134 (2010.01) i, H01M4/136 (2010.01) i, H01M4/40 (2006.01) i, H01M4/485 (2010.01) i, H01M4/505 (2010.01) i, H01M4/525 (2010.01) i, H01M4/58 (2010.01) i, H01M10/052 (2010.01) i, H01M10/0568 (2010.01) i, H01M10/0569 (2010.01) i

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 (I P C))

Int.Cl. H01M10/0567, H01M4/133, H01M4/134, H01M4/136, H01M4/40, H01M4/485, H01M4/505, H01M4/525, H01M4/58, H01M10/052, H01M10/0568, H01M10/0569

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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)

JSTPlus (JDreamII)

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 請求項の番号
Y	岸本顕 他, 高電位正極を用いたホウ酸エステル-炭酸エステル混合電解液の特性評価, 電池討論会講演要旨集, 2010.11.08, Vol.51st, p.492	1-9
Y	金子敦哉 他, 耐酸化性を有する全ホウ素系電解液, 電池討論会講演要旨集, 2010.11.08, Vol.51st, p.493	1-9

☒ 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

0 7 . 0 6 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 9 . 0 6 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

松嶋 秀忠

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

4 X

9 8 3 6

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 請求項の番号
Y	堀野友博 他, Tri-isopropoxy boroxine を添加した液体電解質の耐酸化性向上機構の検討, 電池討論会講演要旨集, 2010. 11. 08, Vol. 51st, p. 491	1-9
Y	堀野友博 他, tri-isopropoxy boroxine を含む液体電解質中での LiMn_2O_4 薄膜電極の界面反応, 電気化学会大会講演要旨集, 2010. 03. 26, Vol. 77th, p. 30	1-9
Y	JP 2003-123757 A (三星エスディアイ株式会社) 2003. 04. 25, 請求項 1, 【0047】 & US 2003/0096167 A1 & KR 10-2003-0032220 A & CN 1412871 A	7
Y	JP 2001-6683 A (株式会社豊田中央研究所) 2001. 01. 12, 請求項 1, 【0025】 (ファミリーなし)	7
Y	金子敦哉 他, 混合ホウ酸エステル電解液と電極活物質との界面反応, 電池討論会講演要旨集, 2009. 11. 30, Vol. 50th, p. 159	9
P, X	小野田識十 他, ボロキシン化合物添加電解液を用いたリチウムイオン電池の充放電挙動, 電気化学会大会講演要旨集, 2011. 03. 29, Vol. 78th, p. 356	1-5
A	藤波達雄, ホウ素化合物を用いる高電圧蓄電池用電解液, 日本化学会第 9 1 春季年会 (2 0 1 1) 講演予稿集 I, 2011. 03. 11, p. 71	1-9
A	T. Horino et al., High Voltage Stability of Interfacial Reaction at the LiMn_2O_4 Thin-Film Electrodes/Liquid Electrolytes with Boroxine Compounds, Journal of The Electrochemical Society, 2010, Vol. 157, No. 6, A677-A681	1-9