(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
2014 年 5 月 30 日(30.05.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/080752 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 10/0567 (2010.01) *H01M 10/058* (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/079861

(22) 国際出願日: 2013 年 11 月 5 日(05.11.2013)

(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 2012-253884 2012 年 11 月 20 日(20.11.2012) JP

(71) 出願人: ＪＸ日鉱日石エネルギー株式会社(JX NIPPON OIL & ENERGY CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008162 東京都千代田区大手町二丁目６番３号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 西澤 剛(NISHIZAWA, Takeshi); 〒1008162 東京都千代田区大手町二丁目６番３号 ＪＸ日鉱日石エネルギー株式会社内 Tokyo (JP). 小丸 篤雄(OMARU, Atsuo); 〒1008162 東京都千代田区大手町二丁目６番３号 ＪＸ日鉱日石エネルギー株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 森田 順之(MORITA, Nobuyuki); 〒1050003 東京都港区西新橋三丁目５番８号渡瀬ビル 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, BN, 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, IR, IS, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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.

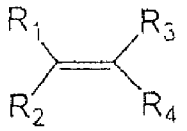
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ

[続葉有]

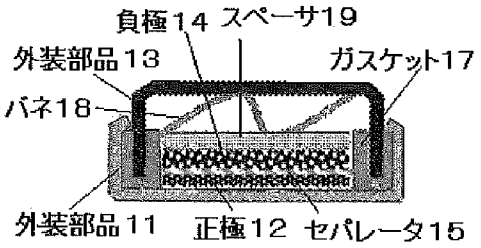
WO 2014/080752 A1

(54) **Title**: ORGANIC ELECTROLYTE AND ORGANIC ELECTROLYTE STORAGE BATTERY

(54) 発明の名称 : 有機系電解質および有機系電解質蓄電池



(1)



11, 13 Outer package component
12 Positive electrode
14 Negative electrode
15 Separator
17 Gasket
18 Spring
19 Spacer

(57) **Abstract**: An organic electrolyte which is characterized by containing a compound represented by formula (1) is provided as an organic electrolyte that is capable of providing a battery which has improved initial storage capacity, while being suppressed in increase in the internal resistance after storage at high temperatures, thereby maintaining output and high electrical capacity. (In formula (1), each of R_1, R_2 ad R_3 independently represents a hydrogen atom, a halogen atom, an alkyl group or halogenated alkyl group having 1-4 carbon atoms, an unsubstituted or substituted phenyl group or a cyclohexyl group; and R_4 represents an unsubstituted or substituted phenyl group or a cyclohexyl group.)

(57) 要約: 初期蓄電容量を向上し、且つ高温保存後において、内部抵抗の上昇を抑制し、出力および高い電気容量を維持することができる電池を提供できる有機系電解質として、下記式（１）で示される化合物を含有することを特徴とする有機系電解質を提供する。（式（１）において、R_1、R_2およびR_3はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン、炭素数１～４のアルキル基もしくはハロゲン化アルキル基、無置換もしくは置換基のついたフェニル基またはシクロヘキシル基であり、R_4は無置換もしくは置換基のついたフェニル基またはシクロヘキシル基である。）

ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, 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 ： 有機系電解質および有機系電解質蓄電池

技術分野

［0001］　本発明は、有機系電解質およびそれを用いた有機系電解質蓄電池に関する。

背景技術

［0002］　近年、持続可能な社会の構築を目指し、風力発電、太陽光発電などをはじめとする再生可能エネルギーを活用する試みが世界中でなされている。大規模な風力発電所、太陽光発電所から、各家庭の屋根への太陽光パネルの設置等まで規模は様々であるが、再生可能エネルギーは次世代のエネルギー源の一つと考えられており、今後さらに普及が進むことが予測されている。これら再生可能エネルギーはＣＯ２の排出がなく、クリーンなエネルギーであるといえるが、一方で、天候などによってその発電量が左右されやすく、現状、安定した電力源とは言いがたい。これらの不安定な電力源を現在の集中発電型の系統電源に組み込み、かつ無駄がなく有効に活用するためには、蓄電池の導入が必須と考えられている。蓄電池としては種々のものが検討されているが、有機系蓄電池はエネルギー密度が高いという特徴を有しており、注目を集めている。例えば、リチウムイオン電池は、ハイブリッド電気自動車（ＨＥＶ）、プラグインハイブリッド電気自動車（ＰＨＥＶ）、蓄電池駆動式電気自動車（ＢＥＶ）へ搭載され、先行して実用化が進んでいる。これら有機系蓄電池、特に大型のものが、実用化されるに当たっては、先ず安全性が重要視され、そのための検討が行われてきている。例えば、特許文献１～３に示されるように、電池が過充電状態になった場合、すなわち最大駆動電圧以上になった場合において、非水系電解質中に含まれる添加剤（モノマー、芳香族化合物など）が反応し、電池を保護することが提案されている。

　また、自動車用／定置用蓄電池においては、初期蓄電容量を向上させることが求められている。例えば、電気自動車の中でもＢＥＶは、蓄電池のみを

エネルギー源としたモーター駆動であり、その電池容量の大きさに応じて走行距離が決まる。定置用途においても、高容量化できれば、設置面積が小さく済み、設置コスト削減につながる可能性がある。そのような観点から、初期蓄電容量を向上させる添加剤が検討されており、例えば、ビニレンカーボネートを含有する電解液が提案されている（特許文献４参照）。

一方、自動車用／定置用蓄電池においては、長期の使用や、場合によっては４０℃以上の高温地帯での使用などの過酷な環境下で使用する可能性もあり、そういった条件下での性能の劣化を抑制する技術も重要視される。特許文献４で提案されたビニレンカーボネートを含有する電解液を用いた場合、初期蓄電容量は改善されるものの、高温保存後には抵抗が上昇し、出力特性が劣化してしまうなど、満足いく性能は得られていなかった。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開平９－１０６８３５号公報

特許文献2：特開平９－１７１８４０号公報

特許文献3：特開平１１－１６２５１２号公報

特許文献4：特開平８－４５５４５号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

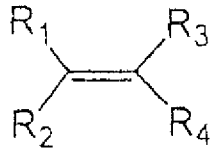
[0004] 従って、本発明の目的は、初期蓄電容量を向上し、且つ高温保存後において、内部抵抗の上昇を抑制し、出力および高い電気容量を維持することができる電池を提供できる有機系電解質、及び該有機系電解質を用いた有機系電解質蓄電池を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明者らは、前記課題について鋭意検討を行った結果、特定の化合物を有機系電解質に含有させることにより、初期蓄電容量、および高温保存後での電池特性を向上できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0006] すなわち、本発明は、下記式（１）で示される化合物を含有することを特徴とする有機系電解質に関する。

[化1]



（1）

（式（１）において、R_1、R_2およびR_3はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン、炭素数１～４のアルキル基もしくはハロゲン化アルキル基、無置換もしくは置換基のついたフェニル基またはシクロヘキシル基であり、R_4は無置換もしくは置換基のついたフェニル基またはシクロヘキシル基である。）

[0007] また、本発明は、式（１）で示される化合物が、有機系電解質中に０．０５～５重量%配合されていることを特徴とする前記記載の有機系電解質に関する。

また、本発明は、式（１）で示される化合物が１，１－ジフェニルエチレンであることを特徴とする前記のいずれかに記載の有機系電解質に関する。

[0008] また、本発明は、前記のいずれかに記載の有機系電解質を用いたことを特徴とする有機系電解質蓄電池に関する。

また、本発明は、パウチ型蓄電池であることを特徴とする前記記載の有機系電解質蓄電池に関する。

発明の効果

[0009] 式（１）で示される化合物を含有させた本発明の有機系電解質を用いることにより、蓄電池の初期蓄電容量、および高温保存後の蓄電容量を増加させることができる。したがって、本発明の有機系電解質を用いた蓄電池を電気自動車へ搭載、もしくは定置型蓄電池として利用することにより、高温などの環境下での利用による劣化を抑制することができ、蓄電池の利用期間を延ばすことが可能となる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]コイン型の有機系電解質蓄電池の構造を示す模式断面図である。

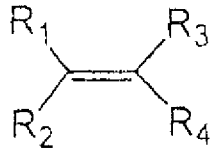
[図2]パウチ型蓄電池の概略図である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明について詳述する。

本発明は、下記式（１）で示される化合物で示される化合物を含有することを特徴とする有機系電解質である。

[0012] [化2]



(1)

[0013] 式（１）において、R_1、R_2およびR_3はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン、炭素数１～４のアルキル基もしくはハロゲン化アルキル基、無置換もしくは置換基のついたフェニル基またはシクロヘキシル基であり、R_4は無置換もしくは置換基のついたフェニル基またはシクロヘキシル基である。

[0014] かかる式（１）で示される化合物としては、具体的には１，１－ジフェニルエチレン、シス－１，２－ジフェニルエチレン、トランス－１，２－ジフェニルエチレン、１－フェニル－１－（３、４－ジメチルフェニル）エチレン、１－フェニル－１－（２、４－ジメチルフェニル）エチレン、１－フェニル－１－（２、５－ジメチルフェニル）エチレン、１－フェニル－１－（２－エチルフェニル）エチレン、１－フェニル－１－（３－エチルフェニル）エチレン、１－フェニル－１－（４－エチルフェニル）エチレン、１－フェニル－１－（２－メチルフェニル）エチレン、１－フェニル－１－（３－メチルフェニル）エチレン、１－フェニル－１－（４－メチルフェニル）エタン、１－（２－メチルフェニル）－１－（４－メチルフェニル）エチレン、１－（２－メチルフェニル）－１－（３－メチルフェニル）エチレン、１－（３－メチルフェニル）－１－（４－メチルフェニル）エチレン、１－フェニル－１－（４－イソブチルフェニル）エチレン、１－フェニル－１－（２－イソブチルフェニル）エチレン、１－フェニル－１－（３－イソブチルフェニル）エチレン、１－フェニル－１－（４－イソプロピルフェニル）エ

チレン、１－フェニル－１－（２－イソプロピルフェニル）エチレン、１－フェニル－１－（３－イソプロピルフェニル）エチレン、シス－１－（３、４－ジメチルフェニル）－２－フェニルエチレン、トランス－１－（３、４－ジメチルフェニル）－２－フェニルエチレン、シス－１－（２、４－ジメチルフェニル）－２－フェニルエチレン、トランス－１－（２、４－ジメチルフェニル）－２－フェニルエチレン、シス－１－（２、５－ジメチルフェニル）－２－フェニルエチレン、トランス－１－（２、５－ジメチルフェニル）－２－フェニルエチレン、シス－１－（２－エチルフェニル）－２－フェニルエチレン、トランス－１－（２－エチルフェニル）－２－フェニルエチレン、シス－１－（３－エチルフェニル）－２－フェニルエチレン、トランス－１－（３－エチルフェニル）－２－フェニルエチレン、シス－１－（４－エチルフェニル）－２－フェニルエチレン、トランス－１－（４－エチルフェニル）－２－フェニルエチレン、シス－１－（２－メチルフェニル）－２－フェニルエチレン、トランス－１－（２－メチルフェニル）－２－フェニルエチレン、シス－１－（３－メチルフェニル）－２－フェニルエチレン、トランス－１－（３－メチルフェニル）－２－フェニルエチレン、シス－１－（４－メチルフェニル）－２－フェニルエチレン、トランス－１－（４－メチルフェニル）－２－フェニルエチレン、シス－１－（２－メチルフェニル）－２－（４－メチルフェニル）エチレン、トランス－１－（２－メチルフェニル）－２－（４－メチルフェニル）エチレン、シス－１－（２－メチルフェニル）－２－（３－メチルフェニル）エチレン、トランス－１－（２－メチルフェニル）－２－（３－メチルフェニル）エチレン、シス－１－（３－メチルフェニル）－２－（４－メチルフェニル）エチレン、トランス－１－（３－メチルフェニル）－２－（４－メチルフェニル）エチレン、シス－１－（４－イソブチルフェニル）－２－フェニルエチレン、トランス－１－（４－イソブチルフェニル）－２－フェニルエチレン、シス－１－（２－イソブチルフェニル）－２－フェニルエチレン、トランス－１－（２－イソブチルフェニル）－２－フェニルエチレン、シス－１－（３－イソブチ

ルフェニル）－２－フェニルエチレン、トランス－１－（３－イソブチルフェニル）－２－フェニルエチレン、シス－１－（４－イソプロピルフェニル）－２－フェニルエチレン、トランス－１－（４－イソプロピルフェニル）－２－フェニルエチレン、シス－１－（２－イソプロピルフェニル）－２－フェニルエチレン、トランス－１－（２－イソプロピルフェニル）－２－フェニルエチレン、シス－１－（３－イソプロピルフェニル）－２－フェニルエチレン、トランス－１－（３－イソプロピルフェニル）－２－フェニルエチレン、１，１－ジシクロヘキシルエチレン、シス－１，２－ジシクロヘキシルエチレン、トランス－１，２－ジシクロヘキシルエチレンなどが挙げられる。

[0015] 本発明においては、有機系電解質に前記式（１）で示される化合物を１種以上含有する。

[0016] 式（１）で示される化合物の含有量は、有機系電解質中に０．０５重量％以上、好ましくは０．１重量％以上、より好ましくは０．５重量％以上であり、上限は５重量％以下、好ましくは３重量％以下、より好ましくは２重量％以下である。式（１）で示される化合物の含有量が０．０５重量％より少ないと、本発明による効果が得られず、一方５重量％より多いと電極と過剰に反応するなどし、蓄電池の容量が低下する可能性がある。

なお、式（１）で示される化合物が１，１－ジフェニルエチレンの場合、その含有量の上限は１重量％未満であることが好ましい。

[0017] なお、式 （１）で示される化合物の純度は、それぞれ９５％以上であることが好ましく、より好ましくは９７％以上、さらに好ましくは９９％以上である。純度が９５％より低い場合には、本発明の効果が得られないおそれがある。

[0018] 有機系電解質は、主として有機溶媒と電解質塩から構成され、該有機溶媒としては高誘電率溶媒および低粘度溶媒が用いられる。

有機系電解質における高誘電率溶媒の含有割合は５～４５容量％であることが好ましく、より好ましくは１０～４０容量％、さらに好ましくは１５～

３８容量％である。

また有機系電解質における低粘度溶媒の含有割合は５５～９５容量％であることが好ましく、より好ましくは６０～９０容量％、さらに好ましくは６２～８５容量％である。

[0019] 前記高誘電率溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートの他に、例えば、ブチレンカーボネート、γ－ブチルラクトン、γ－バレロラクトン、テトラヒドロフラン、１，４－ジオキサン、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、Ｎ－メチル－２－オキサゾリジノン、スルホラン、２－メチルスルホランなどが挙げられる。

[0020] 前記低粘度溶媒としては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートの他に例えば、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、ジプロピルカーボネート、メチルブチルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジメトキシエタン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、ギ酸メチル、ギ酸エチル、酪酸メチル、イソ酪酸メチルなどが挙げられる。

[0021] 電解質塩としては、例えば、六フッ化リン酸リチウム（ＬｉＰＦ$_6$）、四フッ化ホウ酸リチウム（ＬｉＢＦ$_4$）、六フッ化ヒ酸リチウム（ＬｉＡｓＦ$_6$）、六フッ化アンチモン酸リチウム（ＬｉＳｂＦ$_6$）、過塩素酸リチウム（ＬｉＣｌＯ$_4$）および四塩化アルミニウム酸リチウム（ＬｉＡｌＣｌ$_4$）などの無機リチウム塩、並びにトリフルオロメタンスルホン酸リチウム（ＣＦ$_3$ＳＯ$_3$Ｌｉ）、リチウムビス（トリフルオロメタンスルホン）イミド［（ＣＦ$_3$ＳＯ$_2$）$_2$ＮＬｉ］、リチウムビス（ペンタフルオロエタンスルホン）イミド［（Ｃ$_2$Ｆ$_5$ＳＯ$_2$）$_2$ＮＬｉ］およびリチウムトリス（トリフルオロメタンスルホン）メチド［（ＣＦ$_3$ＳＯ$_2$）$_3$ＣＬｉ］などのパーフルオロアルカンスルホン酸誘導体のリチウム塩が挙げられる。電解質塩は１種を単独で用いてもよく、複数種を混合して用いてもよい。

電解質塩は、通常、０．５～３モル／リットル、好ましくは０．８～２モル／リットル、より好ましくは１．０～１．６モル／リットルの濃度で有機系電解質中に含まれていることが望ましい。

[0022] また、本発明は、式（１）で示される化合物を含有する有機系電解質を用いた有機系電解質蓄電池を提供する。

[0023] 本発明の有機系電解質蓄電池において、正極活物質としてはリチウムを吸蔵、放出可能な材料であれば用いることができる。例えば、リチウム含有複合酸化物$LiMO_2$（MはＭｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉなどの金属より選ばれる１種のみ、または２種以上の混合物であり、一部をＭｇ、Ａｌ、Ｔｉなどその他カチオンで置換してもよい）、$LiMn_2O_4$、$LiMn_{0.5}Ni_{1.5}O_4$などや、$LiFePO_4$、$LiMnPO_4$などに代表されるオリビン型材料を用いることもできる。その他、Li_2MnO_3、Li_2MSiO_4（Mは金属）などのリチウム過剰系材料も用いることができる。

正極としては、リチウムと遷移金属が含まれるものが好ましく、特にコバルトを含む層状酸化物が含まれることが好ましい。

[0024] 負極には、人造黒鉛または天然黒鉛を含む炭素系負極材料が用いられる。

負極活物質としては、リチウムが挿入可能なもしくはリチウムと反応する負極活物質が用いられる。かかる負極活物質としては、黒鉛を主体とするが、非晶質炭素などの炭素材料、あるいはＬｉ金属、Ｓｉ、Ｓｎ、Ａｌ、などのＬｉと合金を形成する材料、Ｓｉ酸化物、ＳｉとＳｉ以外の他金属元素を含むＳｉ複合酸化物、Ｓｎ酸化物、ＳｎとＳｎ以外の他金属元素を含むＳｎ複合酸化物、$Li_4Ti_5O_{12}$などを混合して用いてもよい。

[0025] セパレータは、電気絶縁性の多孔体から形成されていればよく、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリエステル、ポリエチレンテレフタレート、ポリイミドなどのポリマー製の膜または繊維不織布が挙げられる。材質は、単独でもよく複数種を用いてもよい。また、セパレータは単層でも良く、多層（複合化膜）であっても良い。また、セラミックなどの無機材料ナノ粒子を含有しても良い。

また、セパレータの両面にポリフッ化ビニリデン等の高分子化合物を塗布して用いても良い。

[0026] 本発明の有機系電解質蓄電池では、有機溶媒により膨潤して有機系電解質を保持する保持体となる高分子化合物を含むことによりゲル状となった電解質を用いてもよい。有機溶媒により膨潤する高分子化合物を含むことにより高いイオン伝導率を得ることができ、優れた充放電効率が得られると共に、電池の漏液を防止することができるからである。有機系電解質に高分子化合物が含有されている場合、高分子化合物の含有量は、０．１質量％以上１０質量％以下の範囲内とすることが好ましい。

[0027] また、セパレータの両面にポリフッ化ビニリデン等の高分子化合物を塗布して用いる場合は、有機系電解質と高分子化合物の質量比を５０：１～１０：１の範囲内とすることが好ましい。この範囲内とすることにより、より高い充放電効率が得られる。

[0028] 前記高分子化合物としては、例えば、ポリビニルホルマール、ポリエチレンオキサイド並びにポリエチレンオキサイドを含む架橋体などのエーテル系高分子化合物、ポリメタクリレートなどのエステル系高分子化合物、アクリレート系高分子化合物、およびポリフッ化ビニリデン、並びにフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体などのフッ化ビニリデンの重合体が挙げられる。高分子化合物は１種を単独で用いてもよく、複数種を混合して用いてもよい。特に、高温保存時の膨潤防止効果の観点からは、ポリフッ化ビニリデンなどのフッ素系高分子化合物を用いることが望ましい。

実施例

[0029] 以下、実施例、比較例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

なお、ここでは図１を用いてコイン型の有機系電解質蓄電池について説明するが、本発明の有機系電解質蓄電池のタイプはコイン型に限定されるものではなく、例えば、ボタン型、パウチ型、角型、あるいはスパイラル構造を有する筒型などの有機系電解質蓄電池に適用することもできる。また、有機

系電解質蓄電池の大きさも任意であり、大型、小型または薄型としてもよい。

[0030] （実施例１）

図１は、コイン型の有機系電解質蓄電池の構造を示す模式断面図である。この電池は、正極１２と負極１４とがセパレータ１５を介して積層されたものである。正極１２、負極１４およびセパレータ１５はいずれも円板状であり、金属製の外装部品１１および外装部品１３によって画成される空間内に収容されている。外装部品１１，１３の内部は有機系電解質が満たされており、外装部品１１，１３の周縁部はシールガスケット１７を介してかしめられることにより密閉されている。なお、外装部品１３と負極１４の間には金属製のバネ１８とスペーサ１９が配置されている。

[0031] 正極は以下のように作製した。活物質：コバルト酸リチウム８５重量パーセント、導電助剤：アセチレンブラック５重量パーセント、結着材：ポリ（フッ化ビニリデン）（以下、ＰＶＤＦと略す）１０重量パーセントの混合物にＮ－メチルピロリドン（以下、ＮＭＰと略す）を加え、混練し、スラリーを作製した。作製したスラリーをアルミニウム集電体上に滴下し、マイクロメーター付フィルムアプリケーターおよび自動塗工機を用いて製膜し、オーブン中１１０℃、窒素雰囲気下にて乾燥させた。作製した正極を直径１５ｍｍの円形に打ち抜いた後、プレスを行った。正極活物質量は約２３ｍｇであった。

[0032] 負極は以下のように作製した。活物質：人造黒鉛９４重量パーセント、導電助剤：アセチレンブラック１重量パーセント、結着材：ＰＶＤＦ５重量パーセントの混合物にＮＭＰを加え、混練し、スラリーを作製した。作製したスラリーを銅集電体上に滴下し、マイクロメーター付フィルムアプリケーターおよび自動塗工機を用いて製膜し、オーブン中１１０℃、窒素雰囲気下にて乾燥させた。作製した負極を直径１５ｍｍの円形に打ち抜いた後、プレスを行った。負極活物質量は約１４ｍｇであった。

[0033] 上述の方法で作製した正極、負極と円形に打ち抜いた、厚さ２５マイクロ

メートルのポリプロピレン製のセパレータ、および種々調製した有機系電解質を用いてコイン型蓄電池を作製した。有機溶媒には、高誘電率溶媒としてエチレンカーボネート（以下、ＥＣと略す）、低粘度溶媒としてジメチルカーボネート（以下、ＤＭＣと略す）を使用し、これらをそれぞれ体積比３：７で混合した溶媒にＬｉＰＦ$_6$を１モル／リットルの割合で溶解させた。また化合物の純度は全て９９％以上とした。

[0034] 以下の表１に示すように化合物を混合して有機系電解質を調製し、前記記載のようにコイン型蓄電池を作製した。

[0035] [表1]

電池	化合物名	添加量
電池１－１	１，１－ジフェニルエチレン	０．１重量％
電池１－２	１，１－ジフェニルエチレン	０．５重量％

[0036] （実施例２）

負極活物質に天然黒鉛を用い、活物質：天然黒鉛９１重量パーセント、導電助剤：アセチレンブラック１重量パーセント、結着材：ＰＶＤＦ８重量パーセントとして、その他は実施例１と同様にコイン型蓄電池を作製した。負極活物質量は約１２ｍｇであった。

[0037] 以下の表２に示すように化合物を混合し、前記記載のようにコイン型蓄電池を作製した。

[0038] [表2]

電池	化合物名	添加量
電池２－１	１，１－ジフェニルエチレン	０．１重量％
電池２－２	１，１－ジフェニルエチレン	０．７重量％

[0039] （実施例３）

上記記載の方法と同様に塗布、乾燥し、作製した正極および負極（負極活物質は人造黒鉛）をロールプレスによりプレス成形し、正極端子２２（図２）、負極端子２１（図２）となる電極集電体部（未塗布部）も残し、電極塗布部が約３０ｍｍ×約４０ｍｍになるようにカットすることにより正極シー

ト、負極シートをそれぞれ作製した。正極および負極の活物質量はそれぞれ約１６０ｍｇ、約１００ｍｇであった。同正極、負極シート、厚さ２５マイクロメートルのポリプロピレン製のセパレータを積層し、これを厚さ約１００マイクロメートルのアルミラミネートフィルムで包み、内部に種々調製した有機系電解質を注入、減圧下で熱融着封止することによりパウチ型蓄電池を作製した。本パウチ型蓄電池の概略図を図２に示した。なお、有機溶媒には、高誘電率溶媒としてＥＣ、低粘度溶媒としてＤＭＣを使用し、これらをそれぞれ体積比３：７で混合した溶媒に$LiPF_6$を１モル／リットルの割合で溶解させた。また化合物の純度は全て９９％以上とした。

[0040] 以下の表３に示すように化合物を混合し、前記記載のようにパウチ型蓄電池を作製した。

[0041] [表3]

電池	化合物名	添加量
電池３－１	１，１－ジフェニルエチレン	０．１重量％
電池３－２	１，１－ジフェニルエチレン	０．５重量％

[0042] （比較例１）

以下の表４に示すように１、１－ジフェニルエタンを加えたコイン型蓄電池および化合物を加えないものを実施例１と同様に作製した。

[表4]

電池	化合物名	添加量
比較１－１	１，１－ジフェニルエタン	０．５重量％
比較１－２	なし	－

[0043] （比較例２）

以下の表５に示すように１、１－ジフェニルエタンを加えたコイン型蓄電池および化合物を加えないものを実施例２と同様に作製した。

[表5]

電池	化合物名	添加量
比較２－１	１，１－ジフェニルエタン	０．５重量%
比較２－２	なし	－

[0044] （比較例３）

以下の表６に示すように１、1－ジフェニルエタンを加えたパウチ型蓄電池および化合物を加えないものを実施例３と同様に作製した。

[0045] [表6]

電池	化合物名	添加量
比較３－１	１、１－ジフェニルエタン	０．５重量%
比較３－２	なし	－

[0046] （比較例４）

以下の表７に示すようにビニレンカーボネートを加えたコイン型蓄電池および化合物を加えないものを実施例１と同様に作製した。

[0047] [表7]

電池	化合物名	添加量
比較４－１	ビニレンカーボネート	０．５重量%
比較４－２	なし	－

[0048] （比較例５）

以下の表８に示すようにビニレンカーボネートを加えたコイン型蓄電池および化合物を加えないものを実施例２と同様に作製した。

[0049] [表8]

電池	化合物名	添加量
比較５－１	ビニレンカーボネート	０．５重量%
比較５－２	なし	－

[0050] （比較例６）

以下の表９に示すようにビニレンカーボネートを加えたパウチ型蓄電池および化合物を加えないものを実施例３と同様に作製した。

[0051] [表9]

電池	化合物名	添加量
比較６－１	ビニレンカーボネート	０．５重量%
比較６－２	なし	－

[0052] 上述の方法で作製したコイン型蓄電池およびパウチ型蓄電池を２５℃の恒温器内に設置し、充放電試験を行った。まず０．８７５ｍＡの定電流、４．２０Ｖの定電圧にて８時間充電を行った後、０．８７５ｍＡの定電流で３．００Ｖまで放電を行った。この時の放電容量を初期蓄電容量とする。電池１－１、１－２、２－１、２－２、３－１、３－２、および比較例４～６の各電池に関しては高温保存試験を実施した。すなわち、初期充放電後、再び１．７５ｍＡの定電流、４．２０Ｖの定電圧にて４時間充電を行った後、電池を６０℃の恒温器内に設置した。１３日間放置した後、電池を取り出し、２５℃の恒温器に設置し、充放電試験を行った。先ず、１．７５ｍＡの定電流で３．００Ｖまで放電を行い、その後１．７５ｍＡの定電流、４．２０Ｖの定電圧にて４時間充電を行い、再度１．７５ｍＡの定電流で３．００Ｖまで放電を行った。この時の放電容量、平均電圧をそれぞれ保存後蓄電容量、保存後放電平均電圧とする。パウチ型蓄電池の場合には、０．８７５ｍＡの代わりに６．００ｍＡ、１．７５ｍＡの代わりに１２．０ｍＡの定電流を用いた。

[0053] 各電池における初期蓄電容量および比較例（添加なし）の容量を１００としたときの各電池の容量比を表１０にまとめた（実施例１に対しては比較１－２、実施例２に対しては比較２－２、実施例３に対しては比較３－２の容量をそれぞれ１００とした）。

[0054]

[表10]

電池	初期蓄電容量、ｍＡｈ（容量比）
電池１－１	２．７９０（１０１）
電池１－２	２．９０１（１０５）
電池２－１	２．６８２（１００）
電池２－２	２．７９４（１０５）
電池３－１	１９．００（１０１）
電池３－２	１９．７３（１０５）
比較１－１	２．７６８（１００）
比較１－２	２．７５６（１００）
比較２－１	２．６７５（１００）
比較２－２	２．６６９（１００）
比較３－１	１８．８７．（１００）
比較３－２	１８．７９（１００）

[0055] また、電池１－１、１－２、２－１、２－２、３－１、３－２、比較例の保存後蓄電容量、保存後放電平均電圧、および比較例（添加なし）の容量（保存後）を１００としたときの各電池の容量比を表１１にまとめた（電池１－１および１－２に対しては比較４－２、電池２－１および２－２に対しては比較５－２、電池３－１および電池３－２に対しては比較６－２の保存後蓄電容量をそれぞれ１００とした）。

[0056] [表11]

電池	保存後蓄電容量、ｍＡｈ（容量比）	保存後放電平均電圧（Ｖ）
電池１－１	２．２３５（１１０）	３．６８
電池１－２	２．４９５（１２２）	３．７４
電池２－１	２．１４３（１１１）	３．６８
電池２－２	２．３９７（１２４）	３．７４
電池３－１	１５．１９（１１１）	３．６８
電池３－２	１６．８５（１２３）	３．７４
比較４－１	２．２３０（１０９）	３．６４
比較４－２	２．０４０（１００）	３．６６
比較５－１	２．１３７（１１０）	３．６３
比較５－２	１．９３９（１００）	３．６５
比較６－１	１５．１３（１１１）	３．６３
比較６－２	１３．６４（１００）	３．６５

[0057] 以上の結果より、本発明に係る化合物を有機溶媒に適切な量加えることに

より、初期蓄電容量を増加させ、高温保存後の蓄電容量および平均電圧の低下（出力の低下）を抑制する効果があることが明らかである。

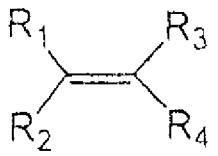
産業上の利用可能性

[0058] 本発明の有機系電解質は蓄電池の初期蓄電容量の増加、高温保存後の蓄電容量および平均電圧（出力）を低下を抑制させることができため、本発明の有機系電解質を用いた蓄電池を電気自動車に搭載すれば走行可能距離を伸ばすことが可能であるし、定置型蓄電池に搭載すれば、高温下などの過酷な状況下でも劣化を抑制することが可能である。

請求の範囲

[請求項1] 下記式（１）で示される化合物を含有することを特徴とする有機系電解質。

[化1]



（1）

（式（１）において、R_1、R_2およびR_3はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン、炭素数１～４のアルキル基もしくはハロゲン化アルキル基、無置換もしくは置換基のついたフェニル基またはシクロヘキシル基であり、R_4は無置換もしくは置換基のついたフェニル基またはシクロヘキシル基である。）

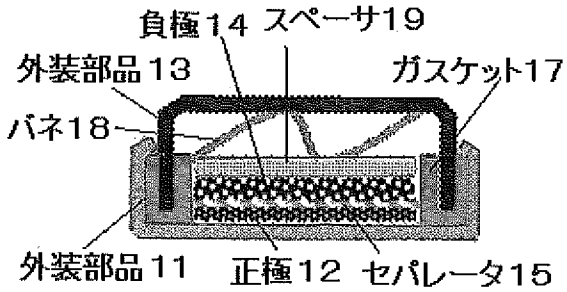
[請求項2] 式（１）で示される化合物が、有機系電解質中に０．０５～５重量％配合されていることを特徴とする請求項１に記載の有機系電解質。

[請求項3] 式（１）で示される化合物が１，１－ジフェニルエチレンであることを特徴とする請求項１～２のいずれかに記載の有機系電解質。

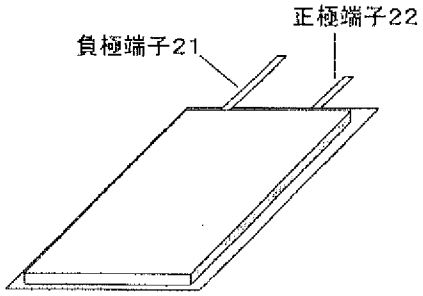
[請求項4] 請求項１～３のいずれかに記載の有機系電解質を用いたことを特徴とする有機系電解質蓄電池。

[請求項5] パウチ型蓄電池であることを特徴とする請求項４に記載の有機系電解質蓄電池。

[図1]


負極14
スペーサ19
外装部品13
ガスケット17
バネ18
外装部品11
正極12
セパレータ15

[図2]


正極端子22
負極端子21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/079861

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M10/0567(2010.01)i, *H01M10/058*(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, H01M10/058

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 1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013

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.
X Y	JP 2009-272170 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 19 November 2009 (19.11.2009), claim 2; paragraph [0029]; examples 6, 9 to 11; table 1 (Family: none)	1-4 5
X Y	JP 2005-142157 A (Samsung SDI Co., Ltd.), 02 June 2005 (02.06.2005), paragraphs [0116], [0128], [0131], [0137], [0140], [0178], [0181] & US 2005/0142448 A1 & US 2010/0227227 A1 & EP 1528616 A2 & KR 10-0709206 B1 & CN 1770541 A	1-5 5

☒ 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	Date of mailing of the international search report
25 November, 2013 (25.11.13)	03 December, 2013 (03.12.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/079861

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2009-211941 A (Sony Corp.), 17 September 2009 (17.09.2009), paragraphs [0063] to [0065]; examples 1 to 15 (Family: none)	1,2,4 5
P,X	WO 2013/094602 A1 (JX Nippon Oil & Energy Corp.), 27 June 2013 (27.06.2013), paragraphs [0038], [0053]; batteries 1 to 12 (Family: none)	1-5
P,X	WO 2013/094603 A1 (JX Nippon Oil & Energy Corp.), 27 June 2013 (27.06.2013), paragraphs [0044], [0060]; batteries 1 to 17 (Family: none)	1-5

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０７９８６１

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M10/0567(2010.01)i, H01M10/058(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M10/0567, H01M10/058

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	１９７１－２０１３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１３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	関連する請求項の番号
X Y	JP 2009-272170 A（三洋電機株式会社）2009.11.19, 請求項2, 【0029】, 実施例6, 9-11, 表1（ファミリーなし）	1-4 5
X Y	JP 2005-142157 A（三星エスディアイ株式会社）2005.06.02, 【0116】, 【0128】, 【0131】, 【0137】, 【0140】, 【0178】, 【0181】 & US 2005/0142448 A1 & US 2010/0227227 A1 & EP 1528616 A2 & KR 10-0709206 B1 & CN 1770541 A	1-5 5

☑　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	国際調査報告の発送日
２５．１１．２０１３	０３．１２．２０１３

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）　４Ｘ　９８３６
松嶋　秀忠
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７

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
X Y	JP 2009-211941 A (ソニー株式会社) 2009.09.17, 【0063】-【0065】, 実施例 1-15（ファミリーなし）	1,2,4 5
P，X	WO 2013/094602 A1 (ＪＸ日鉱日石エネルギー株式会社) 2013.06.27, ［0038］，［0053］,電池 1-12（ファミリーなし）	1-5
P，X	WO 2013/094603 A1 (ＪＸ日鉱日石エネルギー株式会社) 2013.06.27, ［0044］，［0060］,電池 1-17（ファミリーなし）	1-5