

(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
2010 年 5 月 20 日(20.05.2010)

(10) 国際公開番号
WO 2010/055762 A1

PCT

- (51) 国際特許分類:
H01G 9/038 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/068328
- (22) 国際出願日: 2009 年 10 月 26 日(26.10.2009)
- (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 2008-292500 2008 年 11 月 14 日(14.11.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西二丁目 4 番 1 2 号 梅田センタービル Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高橋 謙三 (TAKAHASHI, Kenzou) [JP/JP]; 〒5918511 大阪府堺市北区金岡町 1 3 0 4 番地 ダイキン工業株式会社 堺製作所 金岡工場内 Osaka (JP). 高明天 (KOH, Meiten) [KR/JP]; 〒5668585 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP). 小山 舞 (KOYAMA, Mai) [JP/JP]; 〒5668585 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 朝日奈 宗太 (ASAHINA, Sohta); 〒5400012 大阪府大阪市中央区谷町二丁目 2 番 2 号 NSビル 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, 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, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, 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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, 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))

(54) Title: ELECTRICAL DOUBLE LAYER CAPACITOR

(54) 発明の名称: 電気二重層キャパシタ

(57) Abstract: Disclosed is an electrical double layer capacitor with a high withstand voltage, little degradation, and an excellent cycle characteristic. Disclosed is an electrolytic solution for an electrical double layer capacitor characterized by containing a solvent (I) for dissolution of an electrolytic salt, and an electrolytic salt (II), and in that the solvent (I) for dissolution of the electrolytic salt contains propylene carbonate and at least one type selected from a group comprised of a fluorine-containing chain carbonate and a fluorine-containing chain ether; further disclosed is an electrical double layer capacitor using said electrolytic solution.

(57) 要約: 高い耐電圧でかつ劣化が少なく、しかもサイクル特性が良好である電気二重層キャパシタを提供する。電解質塩溶解用溶媒 (I) と電解質塩 (II) とを含み、電解質塩溶解用溶媒 (I) が含フッ素鎖状カーボネートおよび含フッ素鎖状エーテルよりなる群から選ばれる少なくとも 1 種とプロピレンカーボネートとを含むことを特徴とする電気二重層キャパシタ用電解液、および該電解液を用いた電気二重層キャパシタ。



WO 2010/055762 A1

明 細 書

発明の名称：電気二重層キャパシタ

技術分野

[0001] 本発明は、電気二重層キャパシタ用電解液およびそれを用いた電気二重層キャパシタに関する。

背景技術

[0002] 正極または負極の少なくとも一方が分極性電極である電気二重層キャパシタの電解質塩溶解用溶媒は、耐電圧が3 V以上で安定して使用できることが望ましく、その観点からエチレンカーボネートと酸化電位（耐電圧）の高い環状カーボネートであるプロピレンカーボネートとの併用が提案されている（特許文献1）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2000-208372号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、上記のような従来技術においては、高耐電圧と長寿命という電気二重層キャパシタに求められる特性が、必ずしもバランスよく達成されているとは言えない。

[0005] 本発明の目的は、高い耐電圧でかつ劣化が少ない電気二重層キャパシタを提供することを目的としている。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、電気二重層キャパシタの電解質塩溶解用溶媒として、電解質塩溶解性に優れかつ粘性が低い点から汎用されているプロピレンカーボネートをベースにし、フッ素系溶媒として鎖状のカーボネートまたはエーテルを併用することで、上記の課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

- [0007] すなわち本発明は、電解質塩溶解用溶媒（I）と電解質塩（II）とを含み、電解質塩溶解用溶媒（I）が含フッ素鎖状カーボネートおよび含フッ素鎖状エーテルよりなる群から選ばれる少なくとも１種とプロピレンカーボネートとを含むことを特徴とする電気二重層キャパシタ用電解液に関する。
- [0008] 前記含フッ素鎖状カーボネートとしては、 $\text{CH}_3\text{OCCOOCH}_2\text{CF}_3$ および／または $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCCOOCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ が好ましく、また含フッ素鎖状エーテルとしては $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ が好ましい。
- [0009] プロピレンカーボネートと含フッ素鎖状カーボネートおよび／または含フッ素鎖状エーテルとの体積比は、 $30/70 \sim 70/30$ であることが好ましい。
- [0010] 電解質塩（II）としては、テトラアルキルアンモニウム塩、スピロビピリジニウム塩、またはイミダゾリウム塩であることが好ましい。
- [0011] 本発明はまた、本発明の電解液を含む電気二重層キャパシタにも関する。

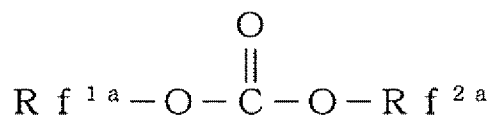
発明の効果

- [0012] 本発明によれば、長寿命（サイクル特性の向上）でかつ高容量（高耐電圧）の電気二重層キャパシタを提供することができる。

発明を実施するための形態

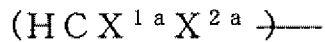
- [0013] 本発明の電気二重層キャパシタ用電解液は、特定の電解質塩溶解用混合溶媒（I）と電解質塩（II）とを含む。
- [0014] 本発明で用いる特定の電解質塩溶解用混合溶媒は、含フッ素鎖状カーボネート（I a）および含フッ素鎖状エーテル（I b）の少なくとも１種とプロピレンカーボネートとを含む。
- [0015] 含フッ素鎖状カーボネート（I a）としては、たとえば式（I a 1）：

[化1]



（式中、 Rf^{1a} は、式：

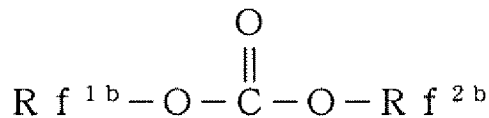
[化2]



(式中、 X^{1a} および X^{2a} は同じかまたは異なりHまたはF)で示される部位を末端に有しかつ好ましくはフッ素含有率が10～76質量%であるフルオロアルキル基またはアルキル基、好ましくは炭素数1～3のアルキル基； R^{f2a} は前記式で示される部位または —CF_3 を末端に有しかつ好ましくはフッ素含有率が10～76質量%であるフルオロアルキル基)で示される鎖状カーボネート；

式(I a 2)：

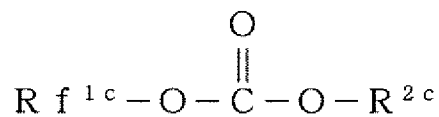
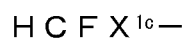
[化3]



(式中、 R^{f1b} は CF_3 を末端に有しかつフッ素含有率が10～76質量%である含フッ素エーテル基； R^{f2b} はフッ素含有率が10～76質量%である含フッ素エーテル基または含フッ素アルキル基)で示される鎖状カーボネート；

式(I a 3)：

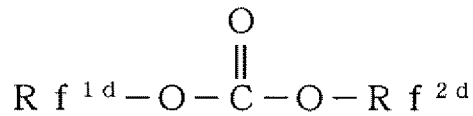
[化4]

(式中、 R^{f1c} は式：

(式中、 X^{1c} はHまたはF)で示される部位を末端に有しかつフッ素含有率が10～76質量%である含フッ素エーテル基； R^{2c} は水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよく、ヘテロ原子を鎖中に含んでいてもよいアルキル基)で示される鎖状カーボネートなどがあげられる。なかでも式(I a 1)の含フッ素鎖状カーボネートが好ましい。

[0016] 使用可能な含フッ素鎖状カーボネート（I a）の具体例としては、たとえば式：

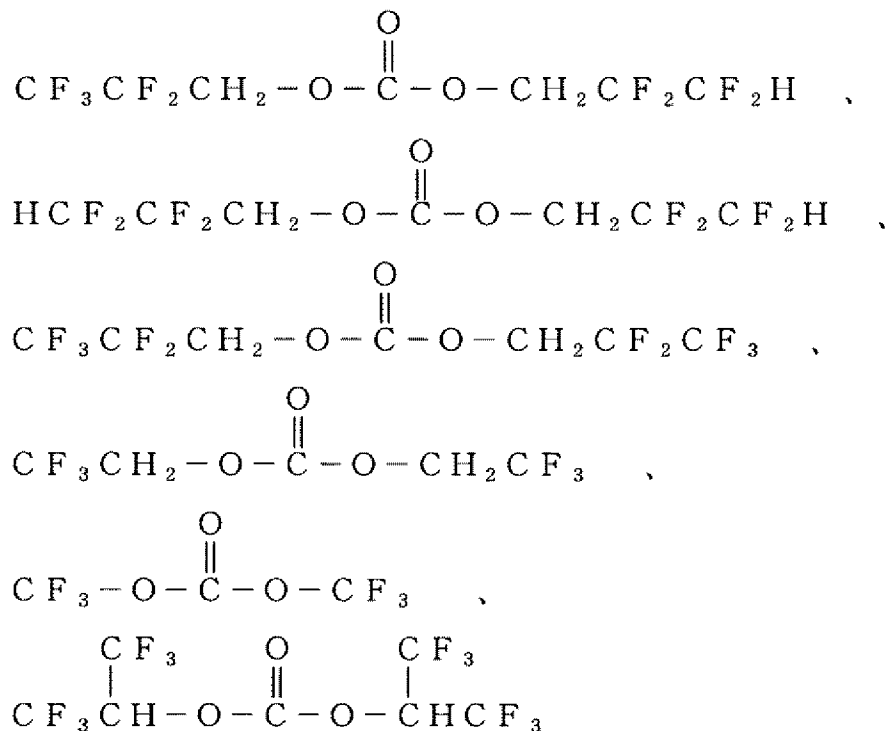
[化5]



において、R f^{1d}およびR f^{2d}が、H(CF₂)₂CH₂—、FCH₂CF₂CH₂—、H(CF₂)₂CH₂CH₂—、CF₃CH₂—、CF₃CF₂CH₂—、CF₃CH₂CH₂—、CF₃CF(CF₃)CH₂CH₂—、C₃F₇OCF(CF₃)CH₂—、CF₃OCF(CF₃)CH₂—、CF₃OCF₂—などの含フッ素基を組み合わせた鎖状カーボネートであることが好ましい。

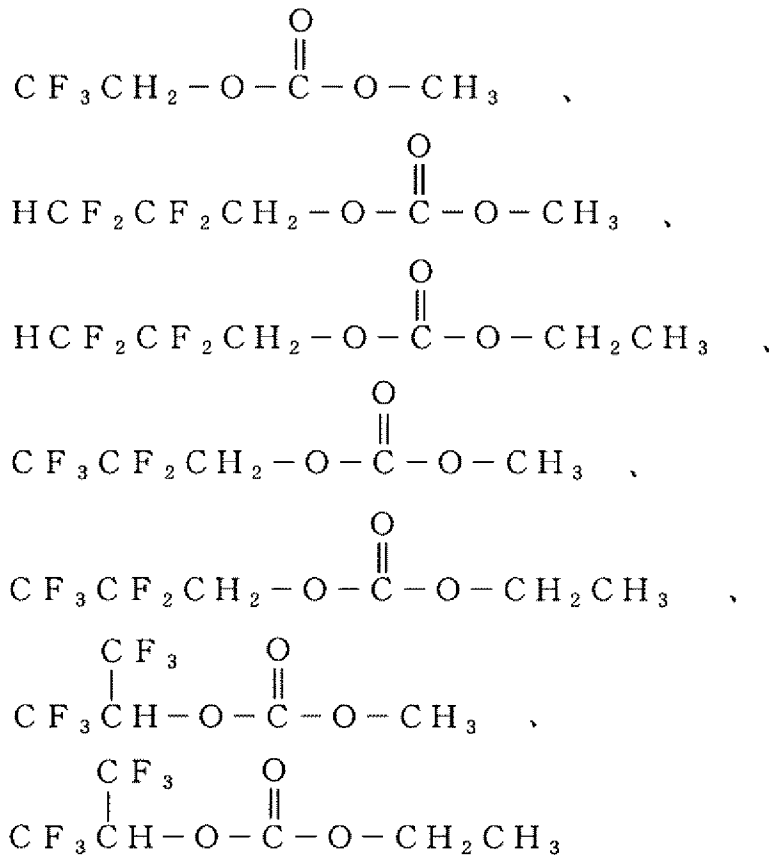
[0017] 鎖状カーボネートのなかでも、プロピレンカーボネートとの相溶性が良好な点から、つぎのものが好ましい。

[0018] [化6]



[0019] その他、含フッ素鎖状カーボネート（I a）としては、つぎのものも使用できる。

[0020] [化7]



[0021] プロピレンカーボネート（PC）に対する含フッ素鎖状カーボネート（I a）の配合量は、含フッ素鎖状カーボネートの種類、必要とする電気特性、電解質塩の種類などによって異なるが、通常、（PC）／（I a）（体積比）として5／95～95／5が好ましい。さらに好ましくは、（PC）／（I a）（体積比）として20／80～80／20、特に30／70～70／30である。

[0022] 含フッ素鎖状エーテル（I b）としては、たとえば特開平8-37024号公報、特開平9-97627号公報、特開平11-26015号公報、特開2000-294281号公報、特開2001-52737号公報、特開平11-307123号公報などに記載された化合物が例示できる。

[0023] なかでも、式（I b）：



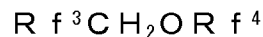
（式中、Rf^{1e}は炭素数3～6の含フッ素アルキル基；Rf^{2e}は炭素数2～6

の含フッ素アルキル基である)

で示される含フッ素鎖状エーテルが、プロピレンカーボネートとの相溶性が良好で適切な沸点を有する点から好ましい。

- [0024] 特に Rf^{1e} としては、たとえば、 $HCF_2CF_2CH_2-$ 、 $HCF_2CF_2CF_2CH_2-$ 、 $HCF_2CF_2CF_2CF_2CH_2-$ 、 $C_2F_5CH_2-$ 、 $CF_3CFHCF_2CH_2-$ 、 $HCF_2CF(CF_3)CH_2-$ 、 $C_2F_5CH_2CH_2-$ 、 $CF_3CH_2CH_2-$ などの炭素数3～6の含フッ素アルキル基が例示でき、また、 Rf^{2e} としては、たとえば、 $-CF_2CF_2H$ 、 $-CF_2CFHCF_3$ 、 $-CF_2CF_2CF_2H$ 、 $-CH_2CH_2CF_3$ 、 $-CH_2CFHCF_3$ 、 $-CH_2CH_2C_2F_5$ などの炭素数2～6の含フッ素アルキル基が例示できる。なかでも、 Rf^{1e} が炭素数3～4の含フッ素アルキル基であり、 Rf^{2e} が炭素数2～3の含フッ素アルキル基であることが、イオン伝導性が良好な点から特に好ましい。

- [0025] さらに、式 (I b 1) :



(式中、 Rf^3 は炭素数2～5の含フッ素アルキル基； Rf^4 は炭素数1～5の含フッ素アルキル基である)で示される含フッ素鎖状エーテルが、イオン伝導性と塩の溶解性、低温特性が良好な点から好ましい。

- [0026] 含フッ素鎖状エーテル (I b) の具体例としては、たとえば $HCF_2CF_2CH_2OCF_2CF_2H$ 、 $C_2F_5CH_2OCF_2CF_2H$ 、 $HCF_2CF_2CH_2OCF_2CFHCF_3$ 、 $C_2F_5CH_2OCF_2CFHCF_3$ 、 $HCF_2CF_2CH_2OCH_2CFHCF_3$ 、 $C_2F_5CH_2OCH_2CFHCF_3$ などの1種または2種以上が例示でき、なかでも、 $HCF_2CF_2CH_2OCF_2CF_2H$ 、 $C_2F_5CH_2OCF_2CF_2H$ 、 $HCF_2CF_2CH_2OCF_2CFHCF_3$ 、 $C_2F_5CH_2OCF_2CFHCF_3$ が、プロピレンカーボネートとの相溶性が良好でサイクル特性も良好な点から特に好ましい。

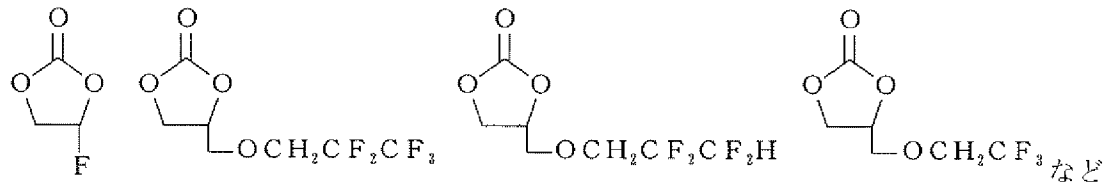
- [0027] プロピレンカーボネート (PC) に対する含フッ素鎖状エーテル (I b) の配合量は、含フッ素鎖状エーテルの種類、必要とする電気特性、電解質塩の種類などによって異なるが、通常、(PC) / (I b) (体積比) として

5／95～95／5が好ましい。さらに好ましくは、(PC)／(Ib) (体積比)として20／80～80／20、特に30／70～70／30である。

[0028] 本発明の電気二重層キャパシタに用いる電解質塩溶解用溶媒(I)は、プロピレンカーボネートと含フッ素鎖状カーボネート(Ia)および／または含フッ素鎖状エーテル(Ib)の組合せのみで、耐電圧を高め、かつサイクル特性を向上させる(電解液の劣化を抑える)ことができるが、必要に応じて、つぎの溶媒を配合してもよい。

[0029] 配合可能な他の溶媒(III)としては、たとえば

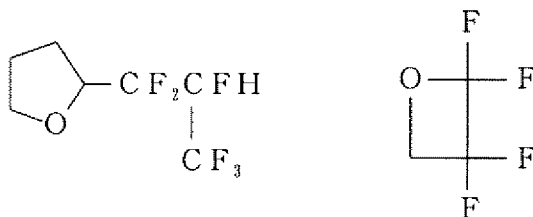
[化8]



の含フッ素環状カーボネート；

たとえば

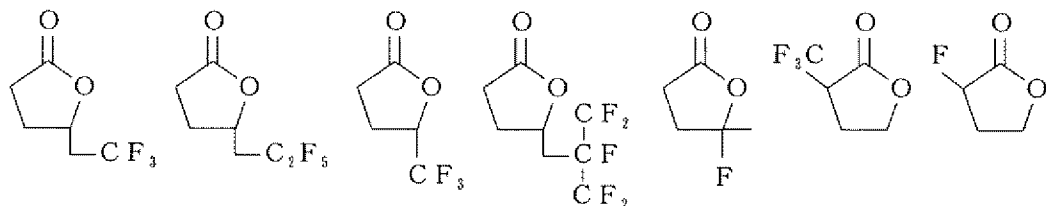
[化9]



などの含フッ素環状エーテル；

たとえば

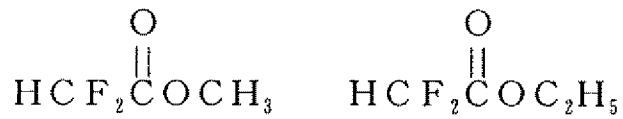
[化10]



などの含フッ素ラクトン；

たとえば

[化11]



などの含フッ素エステルなどのフッ素系溶媒のほか、プロピレンカーボネート以外の非フッ素系環状カーボネート（たとえばエチレンカーボネート、ビニレンカーボネートなど）、非フッ素系鎖状カーボネート（たとえばエチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなど）従来より電解質塩溶解用溶媒として使用されている非フッ素系のエステル系溶媒、ニトリル系溶媒、フラン類、オキサラン類などが例示できる。

[0030] これらの他の溶媒（III）の配合量は、30体積%以下、好ましくは、5体積%以下、もしくは、含まなくてもよい。

[0031] つぎに本発明で用いる電解液の他方の成分である電解質塩（II）について説明する。

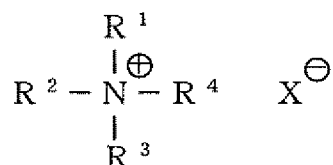
[0032] 本発明で使用可能な電解質塩（II）は従来公知のアンモニウム塩、金属塩のほか、液体状の塩（イオン性液体）、無機高分子型の塩、有機高分子型の塩などがあげられる。

[0033] これらの電解質塩は電解液の使用目的によって特に好適な化合物がある。キャパシタ用に好適な電解質塩としてはアンモニウム塩があげられるが、アンモニウム塩を含め、例示した具体例に限定されるものではない。なお、キャパシタ以外の用途においては、その用途で公知の電解質塩を適宜使用することができる。

[0034] つぎにキャパシタ用の電解質塩として好適なアンモニウム塩を例示する。

[0035] (IIA) テトラアルキル4級アンモニウム塩
式（IIA）：

[化12]

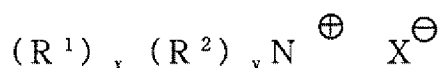


(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は同じかまたは異なり、いずれも炭素数1～6のエーテル結合を含んでいてもよいアルキル基； X はアニオン)で示されるテトラアルキル4級アンモニウム塩が好ましく例示できる。また、このアンモニウム塩の水素原子の一部または全部がフッ素原子および／または炭素数1～4の含フッ素アルキル基で置換されているものも、耐酸化性が向上する点から好ましい。

[0036] 具体例としては、

式(IIA-1)：

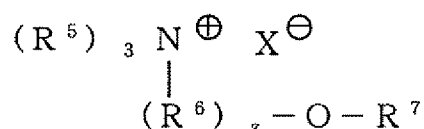
[化13]



(式中、 R^1 、 R^2 および X は前記と同じ； x および y は同じかまたは異なり0～4の整数で、かつ $x + y = 4$)で示されるテトラアルキル4級アンモニウム塩、

式(IIA-2)：

[化14]

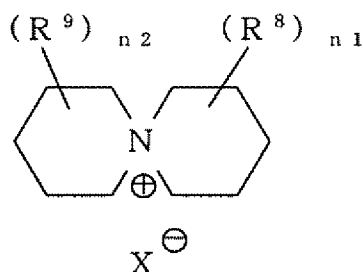


(式中、 R^5 は炭素数1～6のアルキル基； R^6 は炭素数1～6の2価の炭化水素基； R^7 は炭素数1～4のアルキル基； z は1または2； X はアニオン)で示されるアルキルエーテル基含有トリアルキルアンモニウム塩、などがあげられる。アルキルエーテル基を導入することにより、粘性の低下が図れる。

- [0037] アニオン X^- としては、無機アニオンでも有機アニオンでもよい。無機アニオンとしては、たとえば $AlCl_4^-$ 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 TaF_6^- 、 I^- 、 SbF_6^- があげられる。有機アニオンとしては、たとえば CF_3COO^- 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $(C_2F_5SO_2)_2N^-$ などがあげられる。
- [0038] これらのうち、耐酸化性やイオン解離性が良好な点から、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- が好ましい。
- [0039] テトラアルキル4級アンモニウム塩の好適な具体例としては、 Et_4NBF_4 、 Et_4NClO_4 、 Et_4NPF_6 、 Et_4NAsF_6 、 Et_4NSbF_6 、 $Et_4NCF_3SO_3$ 、 $Et_4N(CF_3SO_2)_2N$ 、 $Et_4NC_4F_9SO_3$ 、 Et_3MeBF_4 、 Et_3MeClO_4 、 Et_3MePF_6 、 Et_3MeAsF_6 、 Et_3MeSbF_6 、 $Et_3MeCF_3SO_3$ 、 $Et_3Me(CF_3SO_2)_2N$ 、 $Et_3MeC_4F_9SO_3$ を用いればよく、特に、 Et_4NBF_4 、 Et_4NPF_6 、 Et_4NSbF_6 、 Et_4NAsF_6 、 Et_3MeBF_4 、 N,N -ジエチル- N -メチル- N -(2-メトキシエチル)アンモニウム塩などがあげられる。なかでも、トリエチルメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩が好ましい。
- [0040] (II B) スピロビピリジニウム塩

式 (II B) :

[化15]



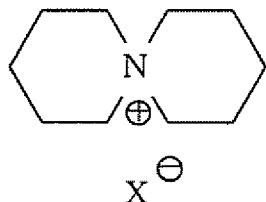
(式中、 R^8 および R^9 は同じかまたは異なり、いずれも炭素数1~4のアルキル基； X はアニオン； n_1 は0~5の整数； n_2 は0~5の整数)で示されるスピロビピリジニウム塩が好ましく例示できる。また、このスピロビピリジニウム塩の水素原子の一部または全部がフッ素原子および／または炭素数1~4の含フッ素アルキル基で置換されているものも、耐酸化性が向上する

点から好ましい。

[0041] アニオン X^- の好ましい具体例は、(IIA)と同じである。

[0042] 好ましい具体例としては、たとえば

[化16]



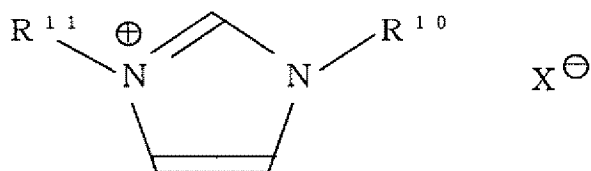
などがあげられる。

[0043] このスピロビピリジニウム塩は溶解性、耐酸化性、イオン伝導性の点で優れている。

[0044] (IIC) : イミダゾリウム塩

式 (IIC) :

[化17]

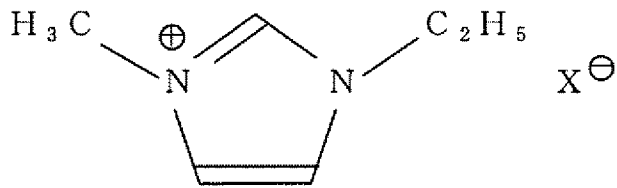


(式中、 R^{10} および R^{11} は同じかまたは異なり、いずれも炭素数1～6のアルキル基； X はアニオン)で示されるイミダゾリウム塩が好ましく例示できる。また、このイミダゾリウム塩の水素原子の一部または全部がフッ素原子および／または炭素数1～4の含フッ素アルキル基で置換されているものも、耐酸化性が向上する点から好ましい。

[0045] アニオン X^- の好ましい具体例は、(IIA)と同じである。

[0046] 好ましい具体例としては、たとえばエチルメチルイミダゾリウム塩：

[化18]



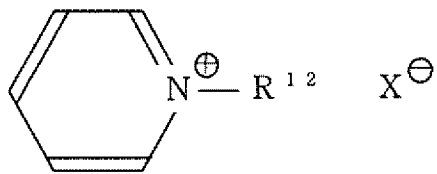
などがあげられる。

[0047] このイミダゾリウム塩は粘性が低く、また溶解性が良好な点で優れている。

[0048] (IID) : N-アルキルピリジニウム塩

式 (IID) :

[化19]

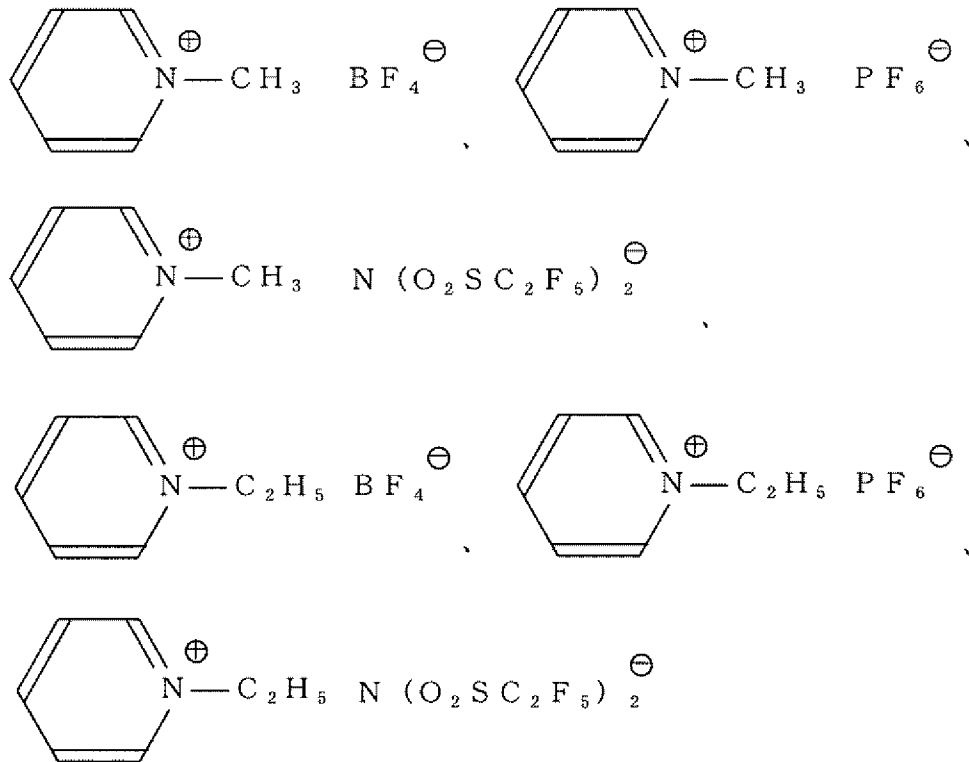


(式中、R¹²は炭素数1～6のアルキル基；Xはアニオン)で示されるN-アルキルピリジニウム塩が好ましく例示できる。また、このN-アルキルピリジニウム塩の水素原子の一部または全部がフッ素原子および／または炭素数1～4の含フッ素アルキル基で置換されているものも、耐酸化性が向上する点から好ましい。

[0049] アニオンX⁻の好ましい具体例は、(IIA)と同じである。

[0050] 好ましい具体例としては、たとえば

[化20]

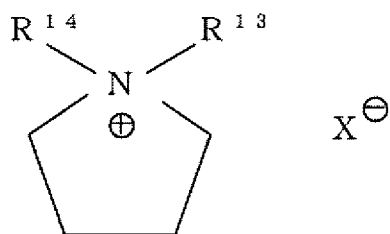


などがあげられる。

[0051] このN-アルキルピリジニウム塩は粘性が低く、また溶解性が良好な点で優れている。

[0052] (II E) N, N-ジアルキルピロリジニウム塩

[化21]



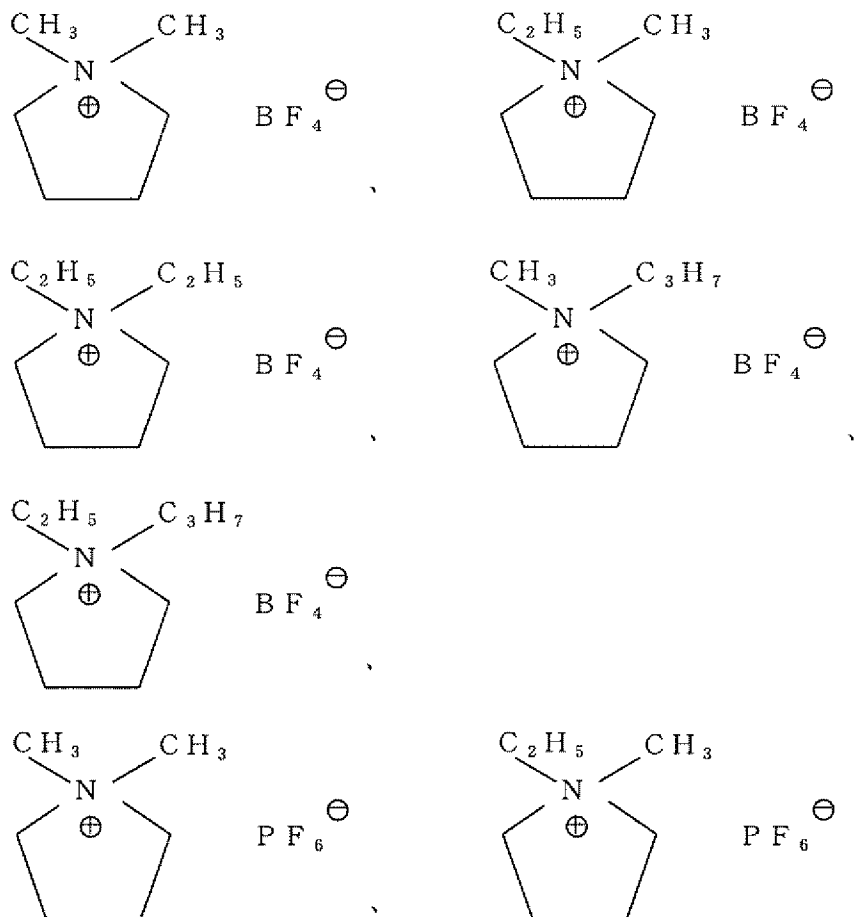
(式中、 R^{13} および R^{14} は同じかまたは異なり、いずれも炭素数1～6のアルキル基； X はアニオン)で示されるN, N-ジアルキルピロリジニウム塩が好ましく例示できる。また、このN, N-ジアルキルピロリジニウム塩の水素原子の一部または全部がフッ素原子および／または炭素数1～4の含フッ素アルキル基で置換されているものも、耐酸化性が向上する点から好ましい

。

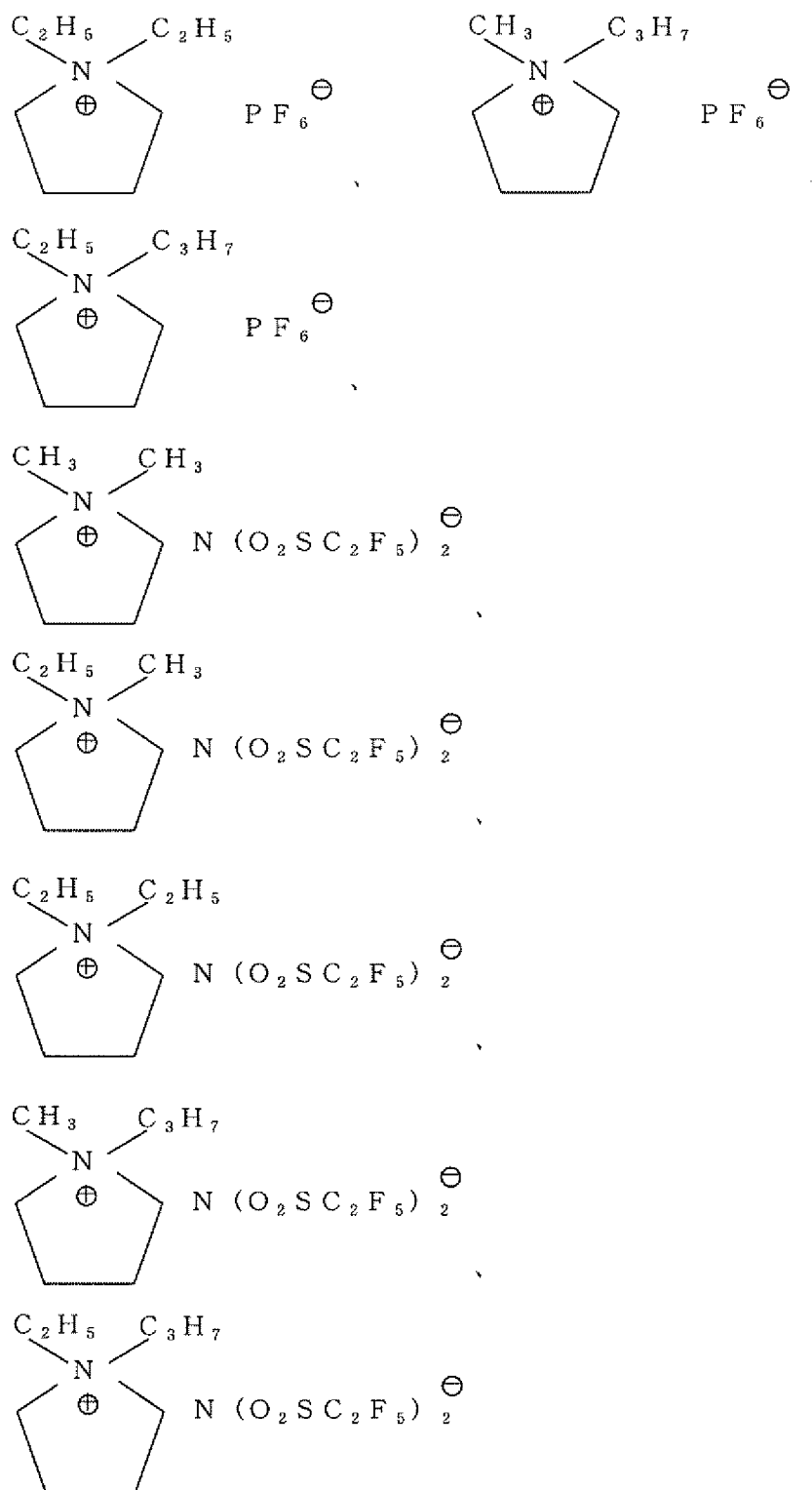
[0053] アニオン X^- の好ましい具体例は、(IIA)と同じである。

[0054] 好ましい具体例としては、たとえば

[0055] [化22]



[化23]



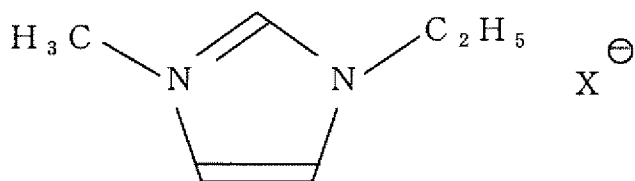
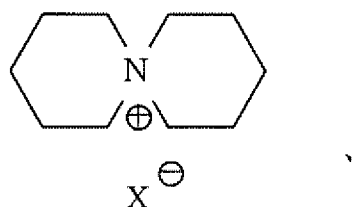
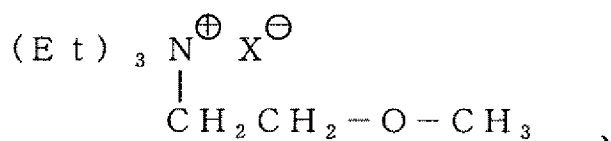
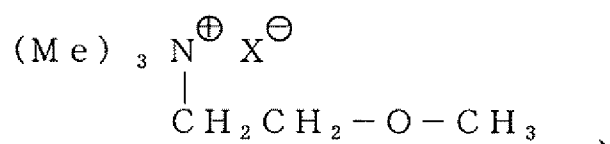
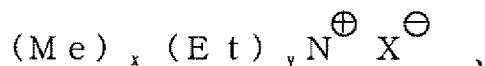
などがあげられる。

[0056] このN, N-ジアルキルピロリジニウム塩は粘性が低く、また溶解性が良

好な点で優れている。

[0057] これらのアンモニウム塩のうち、(IIA)、(IIB)、(IIC)が溶解性、耐酸化性、イオン伝導性が良好な点で好ましく、さらには

[化24]



(式中、Meはメチル基；Etはエチル基；X、x、yは式(IIA-1)と同じ)

が好ましい。

[0058] また、電解質塩としてリチウム塩を用いてもよい。リチウム塩としては、たとえばLiPF₆、LiBF₄、LiAsF₆、LiSbF₆、LiN(SO₂C₂H₅)₂が好ましい。

[0059] さらに容量を向上させるためにマグネシウム塩を用いてもよい。マグネシウム塩としては、たとえばMg(ClO₄)₂、Mg(OOC₂H₅)₂などが好ましい。

[0060] 電解質塩 (II) の配合量は要求される電流密度、用途、電解質塩の種類などによって異なるが、電解質塩溶解用溶媒 (I) 100質量部に対し0.1質量部以上、さらには1質量部以上、特に5質量部以上で、200質量部以下、さらには100質量部以下、特に50質量部以下とすることが好ましい。

[0061] 本発明で用いる電解液は、電解質塩 (II) を電解質塩溶解用溶媒 (I) に溶解させることで調製される。

[0062] また、本発明において電解液は、本発明の電解液に使用する溶媒に溶解または膨潤する高分子材料と組み合わせてゲル状（可塑化された）のゲル電解液としてもよい。

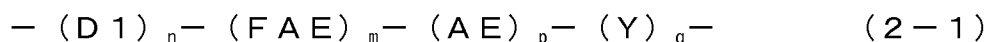
[0063] かかる高分子材料としては、従来公知のポリエチレンオキシドやポリプロピレンオキシド、それらの変性体（特開平8-222270号公報、特開2002-100405号公報）；ポリアクリレート系ポリマー、ポリアクリロニトリルや、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体などのフッ素樹脂（特表平4-506726号公報、特表平8-507407号公報、特開平10-294131号公報）；それらフッ素樹脂と炭化水素系樹脂との複合体（特開平11-35765号公報、特開平11-86630号公報）などがあげられる。特に、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体をゲル電解液用高分子材料として用いることが望ましい。

[0064] そのほか、特開2006-114401号公報に記載されているイオン伝導性化合物も使用できる。

[0065] このイオン伝導性化合物は、式 (1-1)：

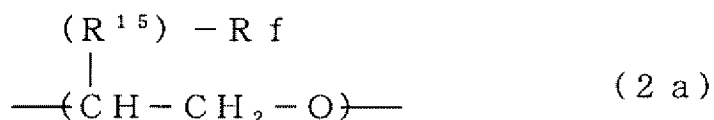


[式中、Dは式 (2-1)：



(式中、D1は、式 (2a)：

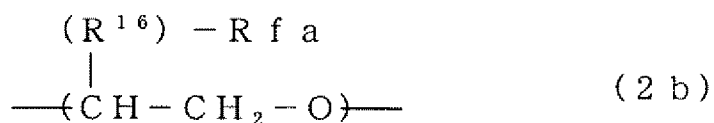
[化25]



(式中、 R_f は架橋性官能基を有していてもよい含フッ素エーテル基； R^{15} は R_f と主鎖を結合する基または結合手) で示される側鎖に含フッ素エーテル基を有するエーテル単位；

FAE は、式 (2b)：

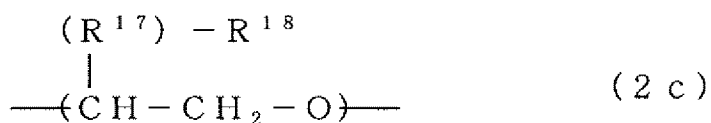
[化26]



(式中、 R_{fa} は水素原子、架橋性官能基を有していてもよい含フッ素アルキル基； R^{16} は R_{fa} と主鎖を結合する基または結合手) で示される側鎖に含フッ素アルキル基を有するエーテル単位；

AE は、式 (2c)：

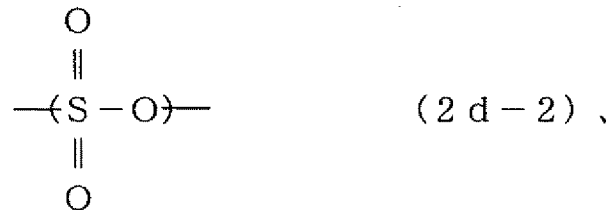
[化27]



(式中、 R^{17} は水素原子、架橋性官能基を有していてもよいアルキル基、架橋性官能基を有していてもよい脂肪族環式炭化水素基または架橋性官能基を有していてもよい芳香族炭化水素基； R^{18} は R^{17} と主鎖を結合する基または結合手) で示されるエーテル単位；

Y は、式 (2d-1) ~ (2d-3)：

[化28]



の少なくとも1種を含む単位；

n は0～200の整数； m は0～200の整数； p は0～10000の整数； q は1～100の整数；ただし $n+m$ は0ではなく、D1、FAE、AEおよびYの結合順序は特定されない）；

PおよびQは同じかまたは異なり、水素原子、フッ素原子および／または架橋性官能基を含んでもよいアルキル基、フッ素原子および／または架橋性官能基を含んでもよいフェニル基、 $-\text{COOH}$ 基、 $-\text{OR}^{19}$ (R^{19} は水素原子またはフッ素原子および／または架橋性官能基を含んでもよいアルキル基)、エステル基またはカーボネート基（ただし、Dの末端が酸素原子の場合は $-\text{COOH}$ 基、 $-\text{OR}^{19}$ 、エステル基およびカーボネート基ではない）で表される側鎖に含フッ素基を有する非晶性含フッ素ポリエーテル化合物である。

[0066] 本発明で用いる電解液には必要に応じて、他の添加剤を配合してもよい。

他の添加剤としては、たとえば金属酸化物、ガラスなどがあげられる。

[0067] なお、本発明で用いる電解液は低温（たとえば 0°C や -20°C ）で凍ったり、電解質塩が析出しないことが好ましい。具体的には、 0°C での粘度が1

00 mPa・秒以下であることが好ましく、30 mPa・秒以下であることがより好ましく、15 mPa・秒以下であることが特に好ましい。さらにまた、具体的には、-20℃での粘度が100 mPa・秒以下であることが好ましく、40 mPa・秒以下であることがより好ましく、15 mPa・秒以下であることが特に好ましい。

[0068] こうした電解液は、難燃性、低温特性、電解質塩の溶解性および炭化水素系溶媒との相溶性を同時に向上させることができ、さらに3.5 Vを超える、さらには4.0 Vを超える耐電圧で安定した特性が得られるので、電気二重層キャパシタの電解液として優れている。

[0069] 本発明の電気二重層キャパシタでは、正極および負極の少なくとも一方は分極性電極であり、分極性電極および非分極性電極としては特開平9-7896号公報に詳しく記載されている以下の電極が使用できる。

[0070] 本発明で用いる活性炭を主体とする分極性電極は、好ましくは大比表面積の不活性炭と電子伝導性を付与するカーボンブラック等の導電剤とを含むものである。分極性電極は種々の方法で形成することができる。たとえば、活性炭粉末とカーボンブラックとフェノール系樹脂を混合し、プレス成形後不活性ガス雰囲気中および水蒸気雰囲気中で焼成、賦活することにより、活性炭とカーボンブラックからなる分極性電極を形成できる。好ましくは、この分極性電極は集電体と導電性接着剤などで接合する。

[0071] また、活性炭粉末、カーボンブラックおよび結合剤をアルコールの存在下で混練してシート状に成形し、乾燥して分極性電極とすることもできる。この結合剤には、たとえばポリテトラフルオロエチレンが用いられる。また、活性炭粉末、カーボンブラック、結合剤および溶媒を混合してスラリーとし、このスラリーを集電体の金属箔にコートし、乾燥して集電体と一体化された分極性電極とすることもできる。

[0072] 活性炭を主体とする分極性電極を両極に用いて電気二重層キャパシタとしてもよいが、片側に非分極性電極を用いる構成、たとえば、金属酸化物等の電池活物質を主体とする正極と、活性炭を主体とする分極性電極の負極とを

組合せた構成、リチウムイオンを可逆的に吸蔵、離脱しうる炭素材料を主体とする負極、またはリチウム金属やリチウム合金の負極と、活性炭を主体とする分極性電極とを組合せた構成も可能である。

[0073] また、活性炭に代えてまたは併用して、カーボンブラック、グラファイト、膨張黒鉛、ポーラスカーボン、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン、ケッチェンブラックなどの炭素質材料を用いてもよい。

[0074] 非分極性電極としては、好ましくはリチウムイオンを可逆的に吸蔵、離脱しうる炭素材料を主体とするものとし、この炭素材料にリチウムイオンを吸蔵させたものを電極に使用する。この場合、電解質にはリチウム塩が使用される。この構成の電気二重層キャパシタによれば、さらに高い4 Vを超える耐電圧が得られる。

[0075] 電極の作製におけるスラリーの調製に用いる溶媒は結合剤を溶解するものが好ましく、結合剤の種類に合わせ、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、トルエン、キシレン、イソホロン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、酢酸メチル、フタル酸ジメチル、エタノール、メタノール、ブタノールまたは水が適宜選択される。

[0076] 分極性電極に用いる活性炭としては、フェノール樹脂系活性炭、やしがら系活性炭、石油コークス系活性炭などがある。これらのうち大きい容量を得られる点で石油コークス系活性炭またはフェノール樹脂系活性炭を使用するのが好ましい。また、活性炭の賦活処理法には、水蒸気賦活処理法、熔融KOH賦活処理法などがあり、より大きな容量が得られる点で熔融KOH賦活処理法による活性炭を使用するのが好ましい。

[0077] 分極性電極に用いる好ましい導電剤としては、カーボンブラック、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、天然黒鉛、人造黒鉛、金属ファイバ、導電性酸化チタン、酸化ルテニウムがあげられる。分極性電極に使用するカーボンブラック等の導電剤の混合量は、良好な導電性（低い内部抵抗）を得るように、また多すぎると製品の容量が減るため、活性炭との合計量中1～50質量%とするのが好ましい。

- [0078] また、分極性電極に用いる活性炭としては、大容量で低内部抵抗の電気二重層キャパシタが得られるように、平均粒径が $20\mu\text{m}$ 以下で比表面積が $1500\sim3000\text{m}^2/\text{g}$ の活性炭を使用するのが好ましい。また、リチウムイオンを可逆的に吸蔵、離脱しうる炭素材料を主体とする電極を構成するための好ましい炭素材料としては、天然黒鉛、人造黒鉛、黒鉛化メソカーボン小球体、黒鉛化ウイスカ、気層成長炭素繊維、フルフリルアルコール樹脂の焼成品またはノボラック樹脂の焼成品があげられる。
- [0079] 集電体は化学的、電気化学的に耐食性のあるものであればよい。活性炭を主体とする分極性電極の集電体としては、ステンレス、アルミニウム、チタンまたはタンタルが好ましく使用できる。これらのうち、ステンレスまたはアルミニウムが、得られる電気二重層キャパシタの特性と価格の両面において特に好ましい材料である。リチウムイオンを可逆的に吸蔵、離脱しうる炭素材料を主体とする電極の集電体としては、好ましくはステンレス、銅またはニッケルが使用される。
- [0080] また、リチウムイオンを可逆的に吸蔵、離脱しうる炭素材料にあらかじめリチウムイオンを吸蔵させるには、（１）粉末状のリチウムをリチウムイオンを可逆的に吸蔵、離脱しうる炭素材料に混ぜておく方法、（２）リチウムイオンを可逆的に吸蔵、離脱しうる炭素材料と結合剤により形成された電極上にリチウム箔を載せ、電極と電氣的に接触させた状態で、この電極をリチウム塩を溶かした電解液中に浸漬することによりリチウムをイオン化させ、リチウムイオンを炭素材料中に取り込ませる方法、（３）リチウムイオンを可逆的に吸蔵、離脱しうる炭素材料と結合剤により形成された電極をマイナス側に置き、リチウム金属をプラス側に置いてリチウム塩を電解質とする非水系電解液中に浸漬し、電流を流して電気化学的に炭素材料中にリチウムをイオン化した状態で取り込ませる方法がある。
- [0081] そのほか本発明における電解液は電気二重層キャパシタ以外に、各種の電解液を備えた電気化学デバイスの電解液にも有用である。電気化学デバイスとしては、リチウム二次電池、ラジカル電池、太陽電池（特に色素増感型太

陽電池)、燃料電池、各種電気化学センサー、エレクトロクロミック素子、電気化学スイッチング素子、アルミニウム電解コンデンサ、タンタル電解コンデンサ、などがあげられ、特にリチウム二次電池が好適である。そのほか、帯電防止用コーティング材のイオン伝導体などとしても使用できる。

実施例

[0082] つぎに本発明を実施例および比較例に基づいて説明するが、本発明はかかる例のみに限定されるものではない。

[0083] なお、本発明で採用した評価法は以下のとおりである。

[0084] (耐電圧)

3電極式電圧測定セル(作用極、対極:白金(なお、対極と作用極の面積比を5:1とする)、参照極:Pt。宝泉(株)製のHSセル)に実施例および比較例で調製した電解液を入れ、ポテンシオスタットで5mV/secで電位走引し、分解電流を測定する。

[0085] (サイクル特性)

比表面積が1800~2300m²/gの活性炭100質量部、アセチレンブラック3質量部、ケッチェンブラック2質量部、エラストマー系バインダ4質量部(固形分)、分散剤2質量部、および水を適宜加え、攪拌機で混練し、電極用スラリーを調製する。

[0086] この電極用スラリーを導電ペースト塗布アルミニウム集電体上に塗布し、110℃で乾燥させて厚さ80μmの電極とし、長方形電極を作製する。

[0087] この長方形の電極とラミネートの外装を減圧下加熱処理して水分を除き、乾燥雰囲気下で、ラミネートセルを作製した。なお、セパレータは、ポリプロピレン繊維不織布製のものを用了。

[0088] このラミネートセルについて、30mAで3.3Vまで充電し、その電圧に5分間保持した後、30mAで放電する操作を1サイクルとし、この充放電サイクルを繰り返す。

[0089] 初期(5サイクル目)および150サイクル目の静電容量および内部抵抗を社団法人電子情報技術産業協会(JEITA)のRC2377の計測方法

に従って測定し、150サイクル目の静電容量劣化率および内部抵抗上昇率をつぎの式より算出する。

[0090] 静電容量劣化率 = (150サイクル目の静電容量 / 5サイクル目の静電容量)

内部抵抗上昇率 = (150サイクル目の内部抵抗 / 5サイクル目の内部抵抗)

(J E I T A の R C 2 3 7 7 での計測条件)

電源電圧 : 3.3 V

放電電流 : 容量 (F) × 10 mA

[0091] 実施例 1

プロピレンカーボネートと $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCOOCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ とを体積比 50 / 50 で混合して電解質塩溶解用溶媒を調製した。この電解質塩溶解用溶媒に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 (TEMABF_4) を 1 M / リットル濃度となるように加えたところ、均一に溶解した。得られた溶液を電解液として、各種の試験を行った。結果を表 1 に示す。

[0092] 実施例 2

プロピレンカーボネートと $\text{CH}_3\text{OCOOCH}_2\text{CF}_3$ とを体積比 50 / 50 で混合して電解質塩溶解用溶媒を調製した。この電解質塩溶解用溶媒に TEMABF_4 を 1 M / リットル濃度となるように加えたところ、均一に溶解した。得られた溶液を電解液として、各種の試験を行った。結果を表 1 に示す。

[0093] 実施例 3

プロピレンカーボネートと $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ とを体積比 50 / 50 で混合して電解質塩溶解用溶媒を調製した。この電解質塩溶解用溶媒に 4 フッ化ホウ酸スピロビピリジニウムを 1 M / リットル濃度となるように加えたところ、均一に溶解した。得られた溶液を電解液として、各種の試験を行った。結果を表 1 に示す。

[0094] 実施例 4

プロピレンカーボネートと $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ とを体積比

50/50で混合して電解質塩溶解用溶媒を調製した。この電解質塩溶解用溶媒に4フッ化ホウ酸スピロビピリジニウムを1M/リットル濃度となるように加えたところ、均一に溶解した。得られた溶液を電解液として、各種の試験を行った。結果を表1に示す。

[0095] 実施例 5

プロピレンカーボネートと $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ とを体積比30/70で混合して電解質塩溶解用溶媒を調製した。この電解質塩溶解用溶媒に4フッ化ホウ酸スピロビピリジニウムを1M/リットル濃度となるように加えたところ、均一に溶解した。得られた溶液を電解液として、各種の試験を行った。結果を表1に示す。

[0096] 実施例 6

プロピレンカーボネートと $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ とを体積比70/30で混合して電解質塩溶解用溶媒を調製した。この電解質塩溶解用溶媒に4フッ化ホウ酸スピロビピリジニウムを1M/リットル濃度となるように加えたところ、均一に溶解した。得られた溶液を電解液として、各種の試験を行った。結果を表1に示す。

[0097] 実施例 7

プロピレンカーボネートと $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ とを体積比30/70で混合して電解質塩溶解用溶媒を調製した。この電解質塩溶解用溶媒に TEMABF_4 を1M/リットル濃度となるように加えたところ、均一に溶解した。得られた溶液を電解液として、各種の試験を行った。結果を表1に示す。

[0098] 実施例 8

プロピレンカーボネートと $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ とを体積比70/30で混合して電解質塩溶解用溶媒を調製した。この電解質塩溶解用溶媒に TEMABF_4 を1M/リットル濃度となるように加えたところ、均一に溶解した。得られた溶液を電解液として、各種の試験を行った。結果を表1に示す。

[0099] 実施例 9

プロピレンカーボネートと $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ とを体積比 30 / 70 で混合して電解質塩溶解用溶媒を調製した。この電解質塩溶解用溶媒にテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート (TEABF_4) を 1 M / リットル濃度となるように加えたところ、均一に溶解した。得られた溶液を電解液として、各種の試験を行った。結果を表 1 に示す。

[0100] 実施例 10

プロピレンカーボネートと $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ とを体積比 70 / 30 で混合して電解質塩溶解用溶媒を調製した。この電解質塩溶解用溶媒に TEABF_4 を 1 M / リットル濃度となるように加えたところ、均一に溶解した。得られた溶液を電解液として、各種の試験を行った。結果を表 1 に示す。

[0101] 比較例 1

プロピレンカーボネートに TEABF_4 を 1 M / リットル濃度となるように加えたところ、均一に溶解した。得られた溶液を電解液として、各種の試験を行った。結果を表 1 に示す。

[0102]

[表1]

表 1

	実施例										比較例
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
電解液											
溶媒 (I) (体積%)											
PC	50	50	50	50	30	70	30	70	30	70	100
$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCOOCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$	50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$\text{CH}_3\text{OCOOCH}_2\text{CF}_3$	—	50	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$	—	—	50	—	70	30	70	30	—	—	—
$\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$	—	—	—	50	—	—	—	—	70	30	—
電解質塩 (II) (M/リットル)											
TEMABF ₄	1	1	—	—	—	—	1	1	—	—	1
4フッ化ホウ酸スビロピロジニウム	—	—	1	1	1	1	—	—	—	—	—
TEABF ₄	—	—	—	—	—	—	—	—	1	1	—
耐電圧 (V)	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3
サイクル特性 (容量劣化率)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
サイクル特性 (抵抗上昇率)	1.1	1.3	1.3	1.3	1.3	1.5	1.1	1.2	1.2	1.2	1.8

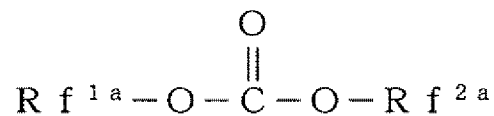
[0103] 表1の結果から、高容量（高耐電圧）を維持したまま、長寿命（サイクル特性の向上）が達成できていることが分かる。

請求の範囲

[請求項1] 電解質塩溶解用溶媒 (I) と電解質塩 (II) とを含み、電解質塩溶解用溶媒 (I) が含フッ素鎖状カーボネート (I a) および含フッ素鎖状エーテル (I b) よりなる群から選ばれる少なくとも1種とプロピレンカーボネートとを含むことを特徴とする電気二重層キャパシタ用電解液。

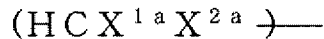
[請求項2] 前記含フッ素鎖状カーボネート (I a) が、
式 (I a 1) :

[化1]



(式中、R f^{1a}は、式 :

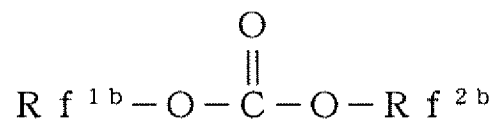
[化2]



(式中、X^{1a}およびX^{2a}は同じかまたは異なりHまたはF) で示される部位を末端に有しかつ好ましくはフッ素含有率が10～76質量%であるフルオロアルキル基またはアルキル基、好ましくは炭素数1～3のアルキル基 ; R f^{2a}は前記式で示される部位または-CF₃を末端に有しかつ好ましくはフッ素含有率が10～76質量%であるフルオロアルキル基) で示される鎖状カーボネート、

式 (I a 2) :

[化3]

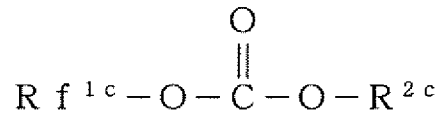


(式中、R f^{1b}はCF₃を末端に有しかつフッ素含有率が10～76質量%である含フッ素エーテル基 ; R f^{2b}はフッ素含有率が10～76

質量%である含フッ素エーテル基または含フッ素アルキル基)で示される鎖状カーボネート、および

式 (I a 3) :

[化4]



(式中、 $\text{R}^{\text{f}1\text{c}}$ は式 :

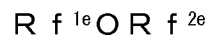


(式中、 $\text{X}^{\text{f}1\text{c}}$ はHまたはF)で示される部位を末端に有しかつフッ素含有率が10~76質量%である含フッ素エーテル基 ; $\text{R}^{\text{f}2\text{c}}$ は水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよく、ヘテロ原子を鎖中に含んでもよいアルキル基)で示される鎖状カーボネート

よりなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項1記載の電気二重層キャパシタ用電解液。

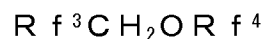
[請求項3] 前記含フッ素鎖状カーボネート (I a) が、 $\text{CH}_3\text{OCCOOCH}_2\text{CF}_3$ および/または $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCCOOCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ である請求項2記載の電気二重層キャパシタ用電解液。

[請求項4] 前記含フッ素鎖状エーテル (I b) が、式 (I b) :



(式中、 $\text{R}^{\text{f}1\text{e}}$ は炭素数3~6の含フッ素アルキル基 ; $\text{R}^{\text{f}2\text{e}}$ は炭素数2~6の含フッ素アルキル基である)で示される含フッ素鎖状エーテルである請求項1~3のいずれかに記載の電気二重層キャパシタ用電解液。

[請求項5] 前記含フッ素鎖状エーテル (I b) が、式 (I b 1) :



(式中、 $\text{R}^{\text{f}3}$ は炭素数2~5の含フッ素アルキル基 ; $\text{R}^{\text{f}4}$ は炭素数1~5の含フッ素アルキル基である)で示される含フッ素鎖状エーテ

ルである請求項4記載の電気二重層キャパシタ用電解液。

[請求項6] 前記含フッ素鎖状エーテル (I b) が、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ および／または $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ である請求項5記載の電気二重層キャパシタ用電解液。

[請求項7] 前記プロピレンカーボネートと含フッ素鎖状カーボネートおよび／または含フッ素鎖状エーテルとの体積比が、 $30/70 \sim 70/30$ である請求項1～6のいずれかに記載の電気二重層キャパシタ用電解液。

[請求項8] 前記電解質塩 (II) が、テトラアルキルアンモニウム塩、スピロビピリジニウム塩、またはイミダゾリウム塩である請求項1～7のいずれかに記載の電気二重層キャパシタ用電解液。

[請求項9] 請求項1～8のいずれかに記載の電解液、ならびに正極および負極を備える電気二重層キャパシタ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/068328

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01G9/038 (2006.01) 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)

H01G9/038

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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	WO 2008/078626 A1 (Daikin Industries, Ltd.), 03 July 2008 (03.07.2008), claims 1 to 4; paragraphs [0026], [0033], [0060] & KR 2009-0102821 A & CN 101584075 A	1-7, 9 8
Y	JP 2001-143750 A (Central Glass Co., Ltd.), 25 May 2001 (25.05.2001), claims 1, 4; paragraphs [0001], [0017] to [0020], [0025] (Family: none)	8

☐ 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
15 January, 2010 (15.01.10)

Date of mailing of the international search report
26 January, 2010 (26.01.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01G9/038 (2006.01)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. H01G9/038

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 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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	WO 2008/078626 A1 (ダイキン工業株式会社) 2008.07.03, 請求の範囲 1-4, 段落 [0026], [0033], [0060] & KR 2009-0102821 A & CN 101584075 A	1-7, 9 8
Y	JP 2001-143750 A (セントラル硝子株式会社) 2001.05.25, 請求項 1, 4, 段落 【0001】, 【0017】 - 【0020】, 【0025】 (ファミリーなし)	8

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

1 5 . 0 1 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

2 6 . 0 1 . 2 0 1 0

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)

小池 秀介

5 R

3 6 6 2

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 5 6 5