

(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 12 月 31 日(31.12.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/208474 A1

- (51) 国際特許分類:  
H01G 11/64 (2013.01) H01M 10/0567 (2010.01)  
H01G 11/62 (2013.01) H01M 10/0568 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/066478
- (22) 国際出願日: 2014 年 6 月 20 日(20.06.2014)
- (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 2013-134334 2013 年 6 月 26 日(26.06.2013) JP  
特願 2013-134335 2013 年 6 月 26 日(26.06.2013) JP
- (71) 出願人: 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: 高橋 謙三(TAKAHASHI Kenzou).
- (74) 代理人: 特許業務法人 安富国際特許事務所(YASUTOMI & ASSOCIATES); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原 3 丁目 5 番 3 6 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, 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, JP, 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))

(54) Title: ELECTROLYTE SOLUTION AND ELECTROCHEMICAL DEVICE

(54) 発明の名称: 電解液、及び、電気化学デバイス

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide an electrolyte solution which enables an electrochemical device to achieve a high capacitance retention rate even after long-time use at a high voltage. The present invention is an electrolyte solution which is characterized by containing a mononitrile compound (I), at least one compound (II) that is selected from the group consisting of dinitrile compounds and trinitrile compounds, and a quaternary ammonium salt (III), and which is also characterized in that the content of the compound (II) is 0.05-5% by mass in the electrolyte solution.

(57) 要約: 本発明は、高電圧で長時間使用しても、高い静電容量維持率を実現できる電気化学デバイスとすることができる電解液を提供することを目的とする。本発明は、モノニトリル化合物 (I) と、ジニトリル化合物及びトリニトリル化合物からなる群より選択される少なくとも 1 種の化合物 (II) と、第 4 級アンモニウム塩 (III) とを含み、化合物 (II) の含有量は、電解液中 0.05~5 質量%であることを特徴とする電解液である。



WO 2014/208474 A1

## 明 細 書

発明の名称：電解液、及び、電気化学デバイス

### 技術分野

[0001] 本発明は、電解液及び当該電解液を備える電気化学デバイスに関する。

### 背景技術

[0002] 近年、ハイブリッド自動車や電気自動車等に適用可能な電気化学デバイスとして、大電流による急速充放電ができることから、電気二重層キャパシタの実用化が進められている。

電気二重層キャパシタは、分極性電極と電解液を備え、分極性電極と電解液の界面に形成される電気二重層に電荷を蓄積することを原理としたものである。

[0003] 電気二重層キャパシタ等の電気化学デバイスに用いられる電解液としては、プロピレンカーボネート等の環状カーボネートやニトリル化合物（例えば、特許文献1参照。）等の有機溶媒に、第4級アンモニウム塩等を溶解したものがしばしば用いられる。

[0004] このような電解液において、電気化学デバイスの特性を向上させるために、種々の方法が検討されている。

例えば、電気化学デバイスの耐電圧や容量の低下の抑制を目的として、電解液中の特定の不純物を低減させたり（例えば、特許文献2～3参照）、耐電圧の向上を目的として、スルホランまたはその誘導体と特定鎖状炭酸エステルを含む非水系溶媒を用いたり（例えば、特許文献4参照）、安全性の改良を目的として、特定の電解質と含フッ素有機溶媒を組み合わせた電解液等が提案されている（例えば、特許文献5参照）。

[0005] 電気二重層キャパシタの分極性電極としては、界面が大きく、かつ導電性に優れる点から、通常、活性炭が用いられる。

例えば、特許文献6には、やしがらを炭化してなる活性炭であって、BET比表面積が $2000\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $2500\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、平均細孔径が

1. 95 nm以上2. 20 nm以下であり、かつクランストンインクレー法で算出した細孔直径5. 0 nmから30. 0 nm間の細孔容積が0. 05 cm<sup>3</sup>/g以上0. 15 cm<sup>3</sup>/g以下であることを特徴とする電気二重層キャパシタ用活性炭を用いた電極が開示されている。

## 先行技術文献

## 特許文献

- [0006] 特許文献1：特開2000-124077号公報  
特許文献2：特開2004-186246号公報  
特許文献3：特開2000-311839号公報  
特許文献4：特開平08-306591号公報  
特許文献5：特開2001-143750号公報  
特許文献6：特開2002-33249号公報

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

- [0007] このように、従来から電気二重層キャパシタの特性を向上させる技術が種々知られているが、近年は、より高電圧下においても、電気化学デバイスの特性を高いレベルで維持することができる技術が求められている。
- [0008] 本発明は、上記現状に鑑みてなされたものであり、高電圧で長時間使用しても、高い静電容量維持率を実現できる電気化学デバイスとすることができる電解液を提供することを目的とするものである。

## 課題を解決するための手段

- [0009] 本発明者は、第4級アンモニウム塩を含む電解液において、少なくとも2種の特定のニトリル化合物を含有させることにより、上記電解液を用いた電気化学デバイスにおいて、3V以上の高電圧で長時間使用しても高い静電容量維持率を維持することができることを見出し、本発明に到達した。
- [0010] すなわち本発明は、モノニトリル化合物(Ⅰ)と、ジニトリル化合物及びトリニトリル化合物からなる群より選択される少なくとも1種の化合物(ⅠⅠ

）と、第4級アンモニウム塩（ⅠⅠⅠ）とを含み、上記化合物（ⅠⅠ）の含有量は、電解液中0.05～5質量%であることを特徴とする電解液である。

上記ジニトリル化合物は、一般式（ⅠⅠ-a）：

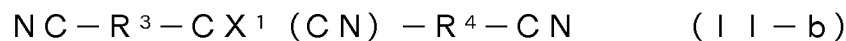


（式中、 $\text{R}^2$ は、炭素数1～8のフッ素原子を含んでもよいアルキレン基である。）

で表される化合物であることが好ましい。

上記モノニトリル化合物（Ⅰ）は、アセトニトリル、及び、プロピオニトリルからなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

上記トリニトリル化合物は、一般式（ⅠⅠ-b）：



（式中、 $\text{X}^1$ は水素原子又はフッ素原子であり、 $\text{R}^3$ 及び $\text{R}^4$ は、同一又は異なってもよく、炭素数1～5のフッ素原子を含んでもよいアルキレン基である。）

で表される化合物であることが好ましい。

上記第4級アンモニウム塩は、テトラアルキル4級アンモニウム塩、又は、スピロビピロリジニウム塩であることが好ましい。

上記第4級アンモニウム塩は、スピロビピロリジニウム塩であることが好ましい。

上記第4級アンモニウム塩の含有量は、0.1～2.5モル／リットルであることが好ましい。

本発明の電解液は、電気化学デバイス用であることが好ましい。

本発明の電解液は、電気二重層キャパシタ用であることが好ましい。

本発明はまた、上述の電解液、並びに、正極及び負極を備える電気化学デバイスでもある。

本発明の電気化学デバイスは、電気二重層キャパシタであることが好ましい。

上記電気二重層キャパシタは、やしがらを炭化してなる活性炭を含む分極性電極を備えることが好ましい。

### 発明の効果

[0011] 本発明によれば、3 V以上の高電圧で使用しても長時間にわたり電気容量を高く維持することができる電解液及び電気化学デバイスを提供することができる。

### 発明を実施するための形態

[0012] 本発明は、モノニトリル化合物(Ⅰ)と、ジニトリル化合物及びトリニトリル化合物からなる群より選択される少なくとも1種の化合物(ⅠⅠ)と、第4級アンモニウム塩(ⅠⅠⅠ)とを含み、化合物(ⅠⅠ)の含有量は、電解液中0.05～5質量%であることを特徴とする電解液である。

このため、本発明の電解液を用いた電気化学デバイスは、高電圧で長時間使用しても、高い容量維持率を有することができる。

[0013] 上記モノニトリル化合物(Ⅰ)としては、例えば、下記式(Ⅰ)：



(式中、 $R^1$ は炭素数が1～10のアルキル基であり、 $n$ は1の整数である。

)で示されるモノニトリル化合物を挙げることができる。

[0014] 上記式(Ⅰ)において、 $n$ が1の場合、 $R^1$ は炭素数が1～10のアルキル基である。

[0015] 上記アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等の炭素数が1～10のアルキル基が挙げられ、これらの中でも、メチル基、エチル基が好ましい。

[0016] なかでも、モノニトリル化合物としては、低抵抗の点から、アセトニトリル( $CH_3-CN$ )、及び、プロピオニトリル( $CH_3-CH_2-CN$ )からなる群より選択される少なくとも1種が好ましい。

[0017] モノニトリル化合物(Ⅰ)の含有量は、電解液中40～95質量%であるこ

とが好ましい。モノニトリル化合物の含有量は、45質量%以上がより好ましく、50質量%以上が更に好ましく、90質量%以下がより好ましく、85質量%以下が更に好ましい。

[0018] 本発明の電解液は、ジニトリル化合物及びトリニトリル化合物からなる群より選択される少なくとも1種の化合物(11)を含む。

モノニトリル化合物(1)と、化合物(11)とを併用することにより、本発明の電解液を備えた電気化学デバイスは、高電圧で長時間使用した際、より高い静電容量維持率を有することができる。

[0019] 上記ジニトリル化合物は、一般式(11-a)：



(式中、 $\text{R}^2$ は、炭素数1～8のフッ素原子を含んでもよいアルキレン基である。)

で表される化合物であることが好ましい。

[0020] 一般式(11-a)で表されるジニトリル化合物において、式中、 $\text{R}^2$ は、炭素数1～8のフッ素原子を含んでもよいアルキレン基である。上記アルキレン基は、炭素数が1～3であることが好ましい。

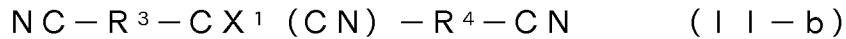
$\text{R}^2$ は、炭素数1～8のアルキレン基、又は、炭素数1～7の含フッ素アルキレン基であることが好ましい。上記含フッ素アルキレン基は、アルキレン基の水素原子の一部または全部がフッ素原子に置換されたものである。

$\text{R}^2$ としては、炭素数1～7のアルキレン基、又は、炭素数1～5の含フッ素アルキレン基であることがより好ましく、炭素数1～3のアルキレン基が更に好ましい。

[0021]  $\text{R}^2$ としては、高出力を維持できる観点で、具体的には、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ が好ましい。

[0022] 上記ジニトリル化合物としては、スクシノニトリル、グルタロニトリル、及び、アジポニトリルからなる群より選択される少なくとも1種が好ましい。なかでも、高出力を維持できる観点で、スクシノニトリル、及び、アジポニトリルからなる群より選択される少なくとも1種がより好ましい。

[0023] 上記トリニトリル化合物は、一般式 (I I - b) :



(式中、 $\text{X}^1$ は水素原子又はフッ素原子であり、 $\text{R}^3$ 及び $\text{R}^4$ は、同一又は異なってもよく、炭素数1～5のフッ素原子を含んでもよいアルキレン基である。)

で表される化合物であることが好ましい。

[0024] 一般式 (I I - b) で表されるトリニトリル化合物において、式中の $\text{X}^1$ は、水素原子又はフッ素原子である。

[0025] また、 $\text{R}^3$ 及び $\text{R}^4$ は、同一又は異なってもよく、炭素数1～5のフッ素原子を含んでいてもよいアルキレン基である。上記アルキレン基は、炭素数が1～3であることが好ましい。

$\text{R}^3$ 及び $\text{R}^4$ は、炭素数1～5のアルキレン基、又は、炭素数1～4の含フッ素アルキレン基であることが好ましい。上記含フッ素アルキレン基は、アルキレン基の水素原子の一部または全部がフッ素原子に置換されたものである。

$\text{R}^3$ 及び $\text{R}^4$ は、炭素数1～3のアルキレン基であることがより好ましい。

[0026]  $\text{R}^3$ 及び $\text{R}^4$ としては、高出力を維持できる点で、具体的には、それぞれ炭素数が2であるアルキレン基であることが更に好ましい。

[0027] 上記トリニトリル化合物としては、4-シアノペンタンジニトリルがより好ましい。

[0028] 化合物 (I I) の含有量は、電解液中0.05～5質量%である。含有量が上述の範囲であると、静電容量維持率を高く保持できる。

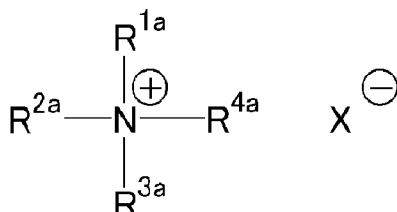
上記含有量は、電解液中0.1質量%以上が好ましく、0.2質量%以上がより好ましく、4質量%以下が好ましく、3質量%以下がより好ましい。

[0029] 第4級アンモニウム塩 (I I I) としては、テトラアルキル4級アンモニウム塩 (I I I A)、スピロビピロリジニウム塩 (I I I B)、イミダゾリウム塩 (I I I C)、N-アルキルピリジニウム塩 (I I I D)、及び、N,N-ジアルキルピロリジニウム塩 (I I I E) が挙げられる。

[0030] (I I I A) テトラアルキル 4 級アンモニウム塩としては、

式 (I I I A) :

[0031] [化1]

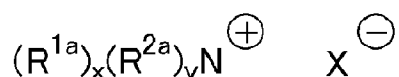


[0032] (式中、 $\text{R}^{1a}$ 、 $\text{R}^{2a}$ 、 $\text{R}^{3a}$ 及び $\text{R}^{4a}$ は、同じか又は異なり、いずれも炭素数 1～6 のエーテル結合を含んでもよいアルキル基； $\text{X}^-$ はアニオン) で示されるテトラアルキル 4 級アンモニウム塩が好ましく例示できる。また、このアンモニウム塩の水素原子の一部又は全部がフッ素原子及び／又は炭素数 1～4 の含フッ素アルキル基で置換されているものも、耐酸化性が向上する点から好ましい。

[0033] 具体例としては、

式 (I I I A-1) :

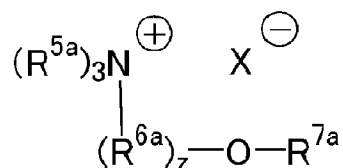
[0034] [化2]



[0035] (式中、 $\text{R}^{1a}$ 、 $\text{R}^{2a}$ 及び $\text{X}^-$ は、式 (I I I A) と同じ； $x$ 及び $y$ は同じか又は異なり 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 (I I I A-2) :

[0036] [化3]



(式中、 $\text{R}^{5a}$ は炭素数 1～6 のアルキル基； $\text{R}^{6a}$ は炭素数 1～6 の 2 価の炭化水素基； $\text{R}^{7a}$ は炭素数 1～4 のアルキル基； $z$ は 1 又は 2； $\text{X}^-$ 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、等が挙げられる。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。

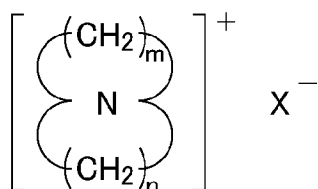
[0037] アニオン $X^-$ としては、無機アニオンでも有機アニオンでもよい。無機アニオンとしては、例えば $AlCl_4^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $AsF_6^-$ 、 $TaF_6^-$ 、 $I^-$ 、 $SbF_6^-$ が挙げられる。有機アニオンとしては、例えば $CF_3COO^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $(C_2F_5SO_2)_2N^-$ 等が挙げられる。

[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（ⅠⅠⅠA）の好適な具体例としては、 $Et_4NBF_4$ 、 $Et_4NClO_4$ 、 $Et_4NPF_6$ 、 $Et_4NAsF_6$ 、 $Et_4NSbF_6$ 、 $Et_4NCF_3SO_3$ 、 $Et_4N(CF_3SO_2)_2N$ 、 $Et_4NC_4F_9SO_3$ 、 $Et_3MeNBF_4$ 、 $Et_3MeNClO_4$ 、 $Et_3MeNPF_6$ 、 $Et_3MeNAsF_6$ 、 $Et_3MeNSbF_6$ 、 $Et_3MeNCF_3SO_3$ 、 $Et_3MeN(CF_3SO_2)_2N$ 、 $Et_3MeNC_4F_9SO_3$ 等が挙げられ、特に、 $Et_4NBF_4$ 、 $Et_4NPF_6$ 、 $Et_4NSbF_6$ 、 $Et_4NAsF_6$ 、 $Et_3MeNBF_4$ 、 $N,N$ -ジエチル- $N$ -メチル- $N$ -(2-メトキシエチル)アンモニウム塩等が好ましい。

[0040] （ⅠⅠⅠB）スピロビピロリジニウム塩としては、式（ⅠⅠⅠB）：

[0041] [化4]



（式中、 $m$ 及び $n$ は、同一又は異なってもよい3～7の整数を示し、 $X^-$ はアニオンを示す。）で示される化合物を挙げることができる。

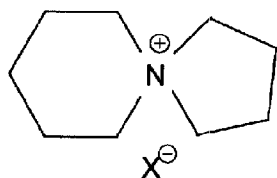
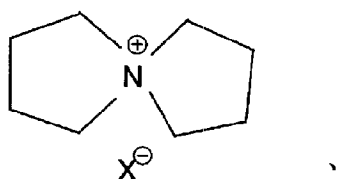
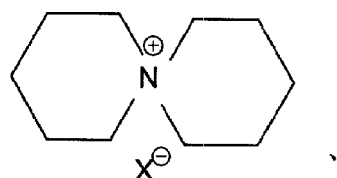
[0042] 式中の $m$ 及び $n$ は、同一又は異なってもよい3～7の整数であり、塩の溶解性の観点から、4～5の整数であることがより好ましい。

[0043] 式中の $X^-$ は、アニオンである。アニオン $X^-$ の好ましい具体例は、（ⅠⅠⅠ

A)と同じである。

[0044] 上記スピロビピロリジニウム塩としては、塩の溶解性の観点で、具体的には、以下が好ましい。

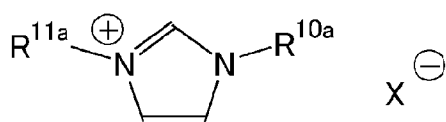
[0045] [化5]



[0046] (式中、 $X^-$ は、 $BF_4^-$ 、又は、 $PF_6^-$ である。)

[0047] (I I I C) イミダゾリウム塩としては、式 (I I I C) :

[0048] [化6]



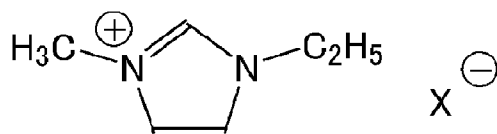
[0049] (式中、 $R^{10a}$ 及び $R^{11a}$ は同じか又は異なり、いずれも炭素数1～6のアルキル基； $X^-$ はアニオン)

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又は全部がフッ素原子及び／又は炭素数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。

[0050] アニオン $X^-$ の好ましい具体例は、(I I I A)と同じである。

[0051] 好ましい具体例としては、例えば、

[0052] [化7]

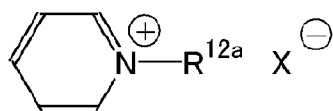


[0053] 等が挙げられる。

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。

[0054] (I I I D) N-アルキルピリジニウム塩としては、式 (I I I D) :

[0055] [化8]

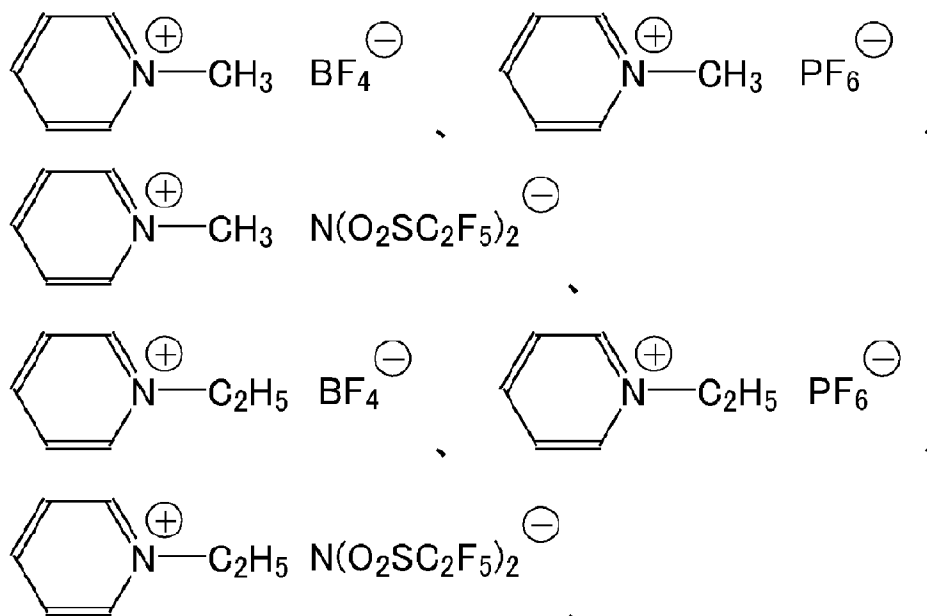
[0056] (式中、 $R^{12a}$ は炭素数1～6のアルキル基； $X^-$ はアニオンである。)

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又は全部がフッ素原子及び／又は炭素数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。

[0057] アニオン $X^-$ の好ましい具体例は、(I I I A)と同じである。

[0058] 好ましい具体例としては、例えば、

[0059] [化9]

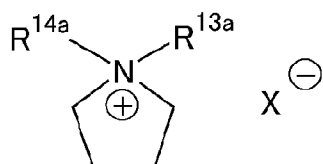


[0060] 等が挙げられる。

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。

[0061] ( I I I E ) N, N-ジアルキルピロリジニウム塩としては、式 ( I I I E ) :

[0062] [化10]



[0063] (式中、R<sup>13a</sup>及びR<sup>14a</sup>は同じか又は異なり、いずれも炭素数1～6のアルキル基；X<sup>-</sup>はアニオン)

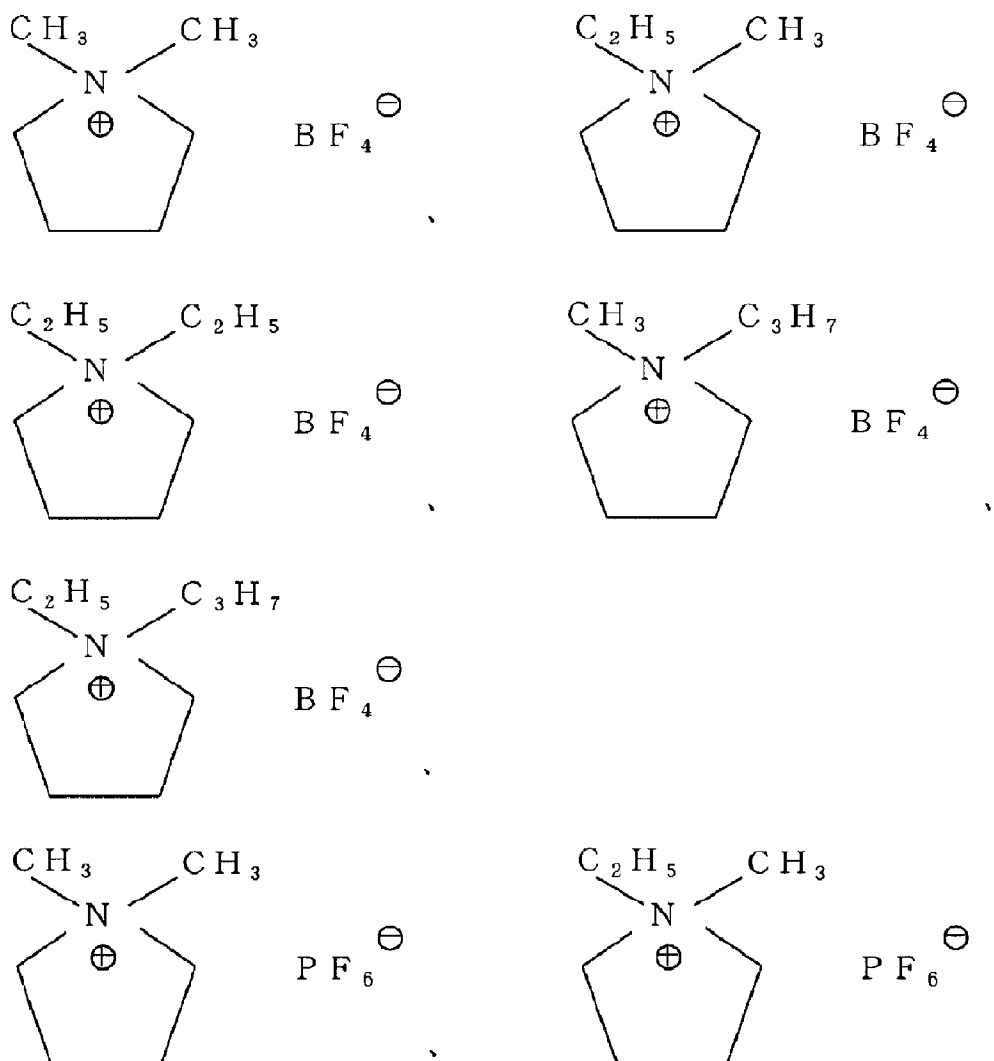
で示されるN, N-ジアルキルピロリジニウム塩が好ましく例示できる。また、このN, N-ジアルキルピロリジニウム塩の水素原子の一部又は全部がフッ素原子及び／又は炭素数1～4の含フッ素アルキル基で置換されているものも、耐酸化性が向上する点から好ましい。

[0064] アニオンX<sup>-</sup>の好ましい具体例は、( I I I A ) と同じである。

[0065] 好ましい具体例としては、例えば、

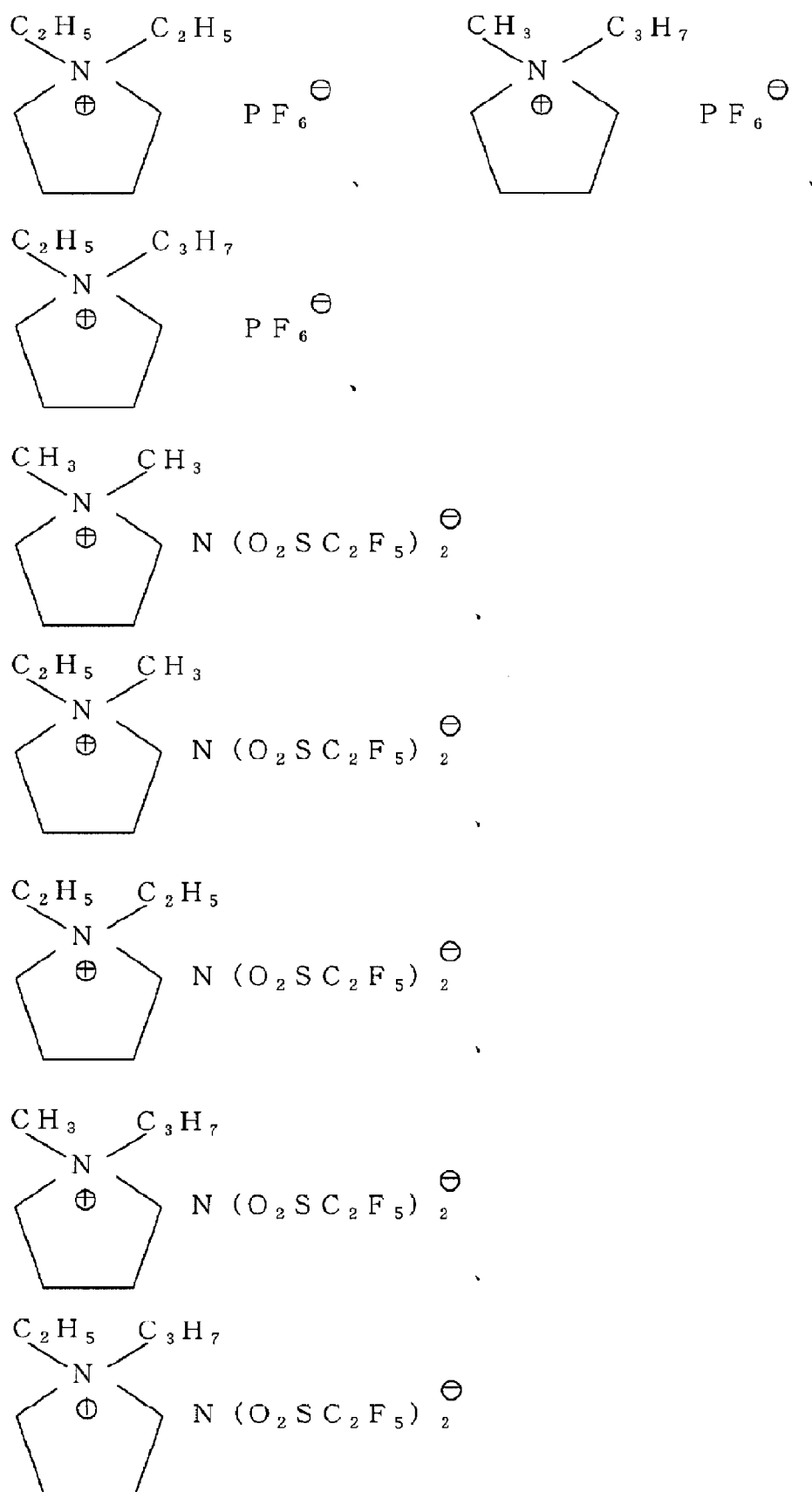
[0066]

[化11]



[0067]

[化12]

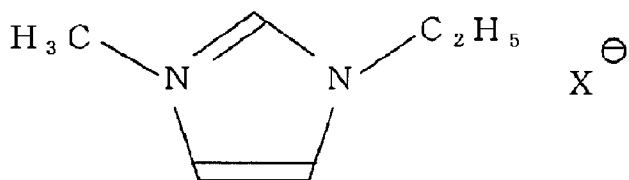
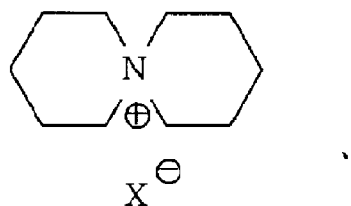
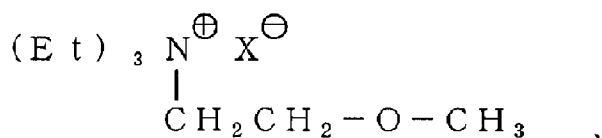
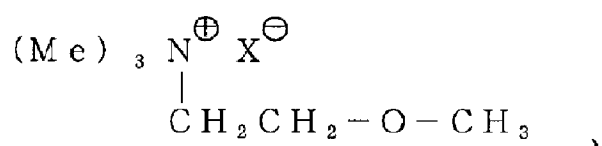
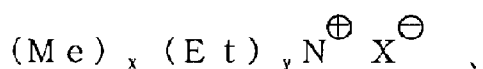


[0068] 等が挙げられる。

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。

[0069] これらの第4級アンモニウム塩のうち、(ⅠⅠⅠA)、(ⅠⅠⅠB)及び(ⅠⅠⅠC)が溶解性、耐酸化性、イオン伝導性が良好な点で好ましく、更には、

[0070] [化13]



[0071] (式中、Meはメチル基；Etはエチル基；X<sup>-</sup>、x、yは式(ⅠⅠⅠA-1)と同じ)が好ましい。

[0072] なかでも、第4級アンモニウム塩(ⅠⅠⅠ)としては、テトラアルキル4級アンモニウム塩、又は、スピロピロリジニウム塩であることがより好ましい。

また、第4級アンモニウム塩（ⅠⅠⅠ）としては、テトラフルオロホウ酸スピロピロリジニウム、テトラフルオロホウ酸ピペリジンスピロピロリジニウム、テトラフルオロホウ酸トリエチルメチルアンモニウム、又は、テトラフルオロホウ酸テトラエチルアンモニウムであることが更に好ましい。

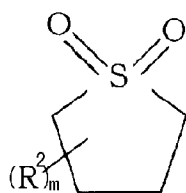
[0073] 第4級アンモニウム塩（ⅠⅠⅠ）の電解液中の濃度は要求される電流密度、用途、第4級アンモニウム塩の種類等によって異なるが、0.1～2.5モル／リットルであることが好ましい。より好ましくは0.5～2.5モル／リットルであり、更に好ましくは1.0～2.5モル／リットルである。

[0074] 本発明の電解液は、更に、スルホラン化合物を含むことが好ましい。スルホラン化合物を含むことにより、本発明の電気化学デバイスが高電圧下での耐久性により優れたものとなる。

[0075] 上記スルホラン化合物としては、非フッ素スルホラン化合物でも含フッ素スルホラン化合物であってもよい。

[0076] 非フッ素スルホラン化合物としては、スルホランのほか、例えば、

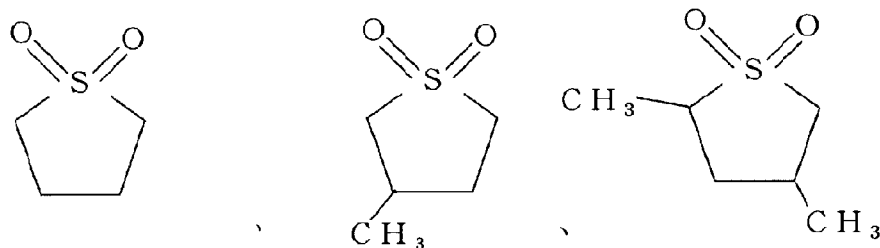
[0077] [化14]



[0078] （式中、 $R^2$ は炭素数1～4のアルキル基であり、 $m$ は1又は2の整数である。）で示される非フッ素系スルホラン誘導体等が挙げられる。

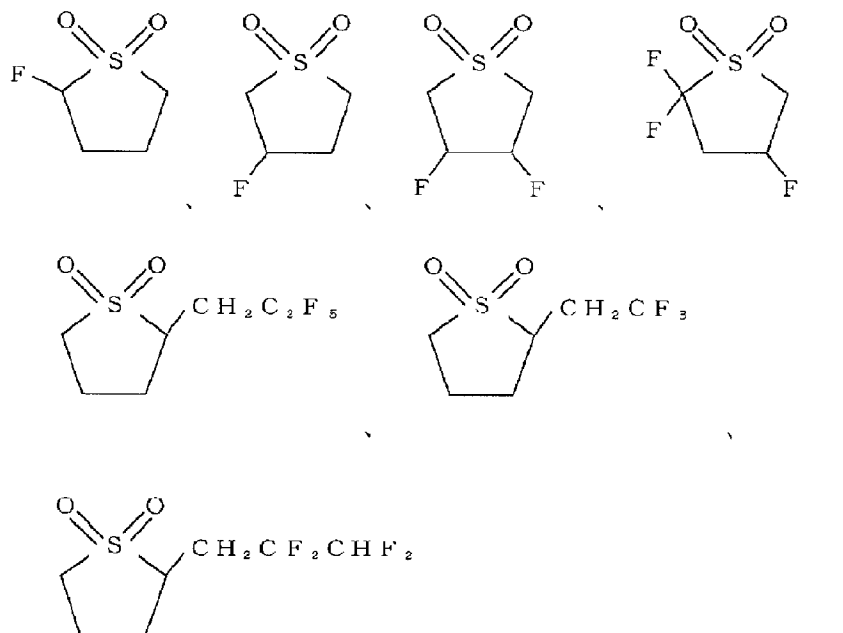
[0079] これらの中でも、以下のスルホラン及びスルホラン誘導体が好ましい。

[0080] [化15]



[0081] 上記含フッ素スルホラン化合物としては、特開 2003-132944 号公報に記載された含フッ素スルホラン化合物が例示でき、これらの中でも、

[0082] [化16]



[0083] が好ましく挙げられる。

これらの中でも、上記スルホラン化合物としては、スルホラン、3-メチルスルホラン、2,4-ジメチルスルホランが好ましく、特にスルホラン、3-メチルスルホランが好ましい。

[0084] 本発明の電解液は、また、含フッ素エーテルを含むことができる。

上記含フッ素エーテルとしては、含フッ素鎖状エーテル、及び、含フッ素環状エーテルを挙げることができる。

[0085] 上記含フッ素鎖状エーテルとしては、例えば、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 号公報等に記載された化合物を挙げることができる。

[0086] これらの中でも含フッ素鎖状エーテルとしては、下記式 (IV) :



(式中、 $Rf^1$ は、炭素数が 1~10 のフルオロアルキル基、 $Rf^2$ は炭素数

1～4のフッ素原子を含んでもよいアルキル基である。)で示される含フッ素鎖状エーテルが好ましい。

[0087] 上記式(ⅠV)において、 $Rf^2$ が非フッ素系のアルキル基である場合に比して、 $Rf^2$ が含フッ素アルキル基である場合、耐酸化性、及び、電解質塩との相溶性に特に優れているほか、高い分解電圧をもつ点、凝固点が低いことから低温特性の維持ができる点で好ましい。

[0088]  $Rf^1$ としては、例えば、 $HCF_2CF_2CH_2-$ 、 $HCF_2CF_2CF_2CH_2-$ 、 $HCF_2CF_2CF_2CF_2CH_2-$ 、 $C_2F_5CH_2-$ 、 $CF_3CFHCF_2CH_2-$ 、 $HCF_2CF(CF_3)CH_2-$ 、 $C_2F_5CH_2CH_2-$ 、 $CF_3CH_2CH_2-$ 等の炭素数1～10のフルオロアルキル基を挙げることができる。これらの中でも、炭素数3～6のフルオロアルキル基が好ましい。

[0089]  $Rf^2$ としては、例えば、炭素数1～4の非フッ素アルキル基、 $-CF_2CF_2H$ 、 $-CF_2CFHCF_3$ 、 $-CF_2CF_2CF_2H$ 、 $-CH_2CH_2CF_3$ 、 $-CH_2CFHCF_3$ 、 $-CH_2CH_2C_2F_5$ 等を挙げることができ、これらの中でも、炭素数2～4の含フッ素アルキル基が好ましい。

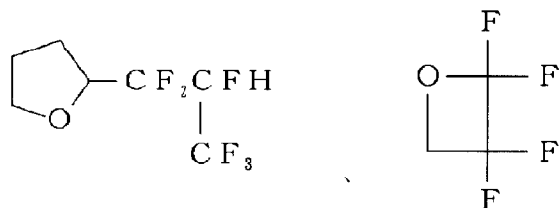
[0090] これらの中でも、 $Rf^1$ が炭素数3～4の含フッ素アルキル基であり、 $Rf^2$ が炭素数2～3の含フッ素アルキル基であることが、イオン伝導性が良好な点から特に好ましい。

[0091] 上記含フッ素鎖状エーテルの具体例としては、例えば、 $HCF_2CF_2CH_2OCF_2CF_2H$ 、 $CF_3CF_2CH_2OCF_2CF_2H$ 、 $HCF_2CF_2CH_2OCF_2CFHCF_3$ 、 $CF_3CF_2CH_2OCF_2CFHCF_3$ 、 $HCF_2CF_2CH_2OCH_2CFHCF_3$ 、 $CF_3CF_2CH_2OCH_2CFHCF_3$ 等の1種又は2種以上を挙げることができ、これらの中でも、 $HCF_2CF_2CH_2OCF_2CF_2H$ 、 $HCF_2CF_2CH_2OCF_2CFHCF_3$ 、 $CF_3CF_2CH_2OCF_2CFHCF_3$ 、 $CF_3CF_2CH_2OCF_2CF_2H$ が、高い分解電圧と低温特性の維持の点から特に好ましい。

[0092] 上記含フッ素環状エーテルとしては、例えば、

[0093]

[化17]



[0094] 等を挙げることができる。

[0095] 本発明の電解液は、更に必要に応じて、環状カーボネート、鎖状カーボネート等の他の溶媒を含んでいてもよい。

環状カーボネートとしては、非フッ素環状カーボネートでも含フッ素環状カーボネートでもよい。

[0096] 上記非フッ素環状カーボネートとしては、例えば、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ビニレンカーボネート等が例示できる。なかでも、内部抵抗の低減効果及び低温特性の維持の点からプロピレンカーボネート（PC）が好ましい。

[0097] 上記含フッ素環状カーボネートとしては、例えばモノー、ジー、トリー又はテトラフルオロエチレンカーボネート、トリフルオロメチルエチレンカーボネート等が例示できる。これらの中でも、電気化学デバイスの耐電圧向上の点からトリフルオロメチルエチレンカーボネートが好ましい。

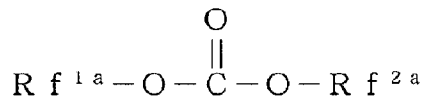
[0098] 上記鎖状カーボネートとしては、非フッ素鎖状カーボネートでも含フッ素鎖状カーボネートでもよい。

[0099] 上記非フッ素鎖状カーボネートとしては、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、メチルイソプロピルカーボネート（MIPC）、エチルイソプロピルカーボネート（EIPC）、2, 2, 2-トリフルオロエチルメチルカーボネート（TFEMC）等が例示できる。なかでも内部抵抗の低減効果、低温特性の維持の点からジメチルカーボネート（DMC）が好ましい。

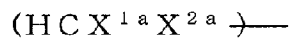
[0100] 上記含フッ素鎖状カーボネートとしては、例えば、下記式（V-1）：

[0101]

[化18]

[0102] (式中、R f<sup>1a</sup>は、式：

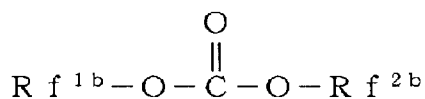
[0103] [化19]



[0104] (式中、X<sup>1a</sup>及びX<sup>2a</sup>は、同じか又は異なり水素原子又はフッ素原子である。)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又はアルキル基、好ましくは炭素数1～3のアルキル基；R f<sup>2a</sup>は前記式で示される部位又はCF<sub>3</sub>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)で示される含フッ素鎖状カーボネート；

下記式(V-2)：

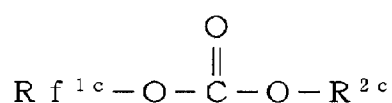
[0105] [化20]



[0106] (式中、R f<sup>1b</sup>は-CF<sub>3</sub>を末端に有しかつフッ素含有率が10～76質量%である、エーテル結合を有する含フッ素アルキル基；R f<sup>2b</sup>はフッ素含有率が10～76質量%である、エーテル結合を有する含フッ素アルキル基又は含フッ素アルキル基)で示される含フッ素鎖状カーボネート；

下記式(V-3)：

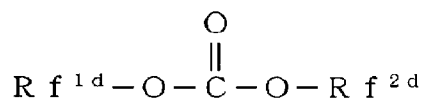
[0107] [化21]

[0108] (式中、R f<sup>1c</sup>は式：

(式中、 $X^{1\circ}$ は水素原子又はフッ素原子)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、エーテル結合を有する含フッ素アルキル基； $R^{2\circ}$ 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)で示される含フッ素鎖状カーボネート等が挙げられる。

[0109] 使用可能な含フッ素鎖状カーボネートの具体例としては、例えば下記式(V-4)：

[0110] [化22]

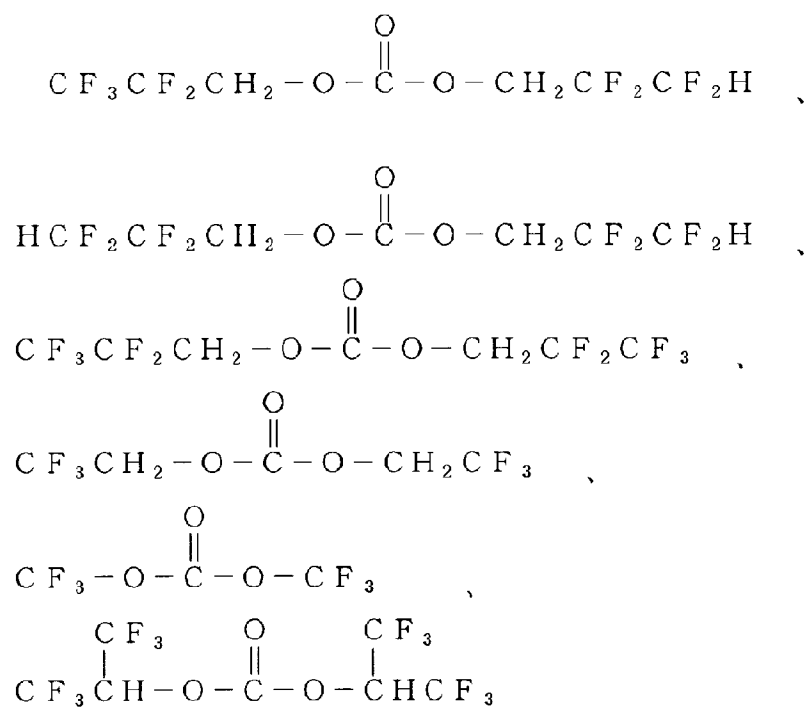


[0111] において、 $Rf^{1d}$ 及び $Rf^{2d}$ が、 $H(CF_2)_2CH_2-$ 、 $FCH_2CF_2CH_2-$ 、 $H(CF_2)_2CH_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CH_2-$ 、 $CF_3CH_2CH_2-$ 、 $CF_3CF(CF_3)CH_2CH_2-$ 、 $C_3F_7OCF(CF_3)CH_2-$ 、 $CF_3OCF(CF_3)CH_2-$ 、 $CF_3OCF_2-$ 等である、含フッ素基を組み合わせた鎖状カーボネートが好適である。

[0112] 含フッ素鎖状カーボネートのなかでも、内部抵抗の低減効果、低温特性の維持の点から、次のものが好ましい。

[0113]

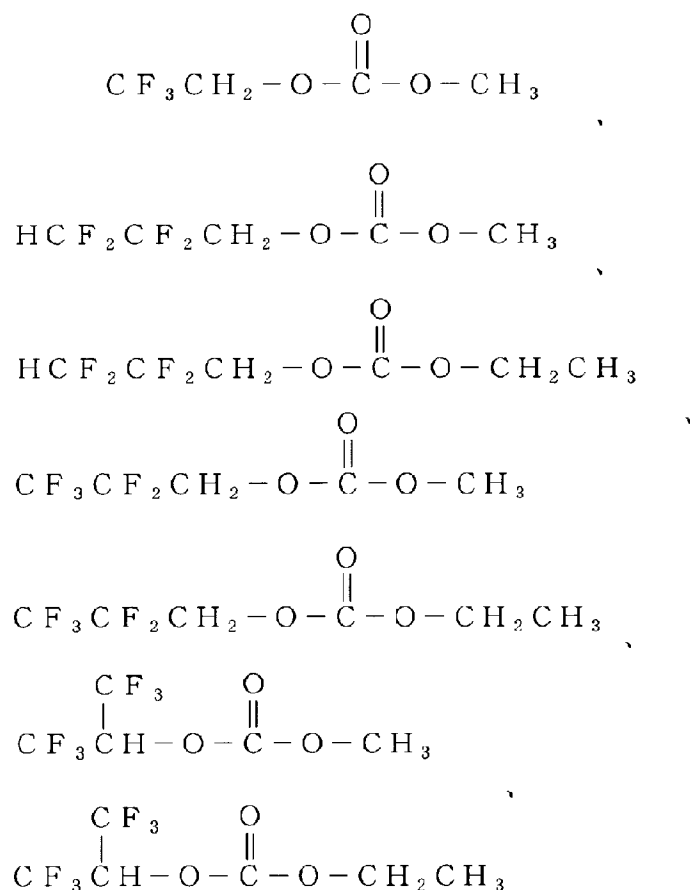
[化23]



[0114] その他、含フッ素鎖状カーボネートとしては、次のものも使用できる。

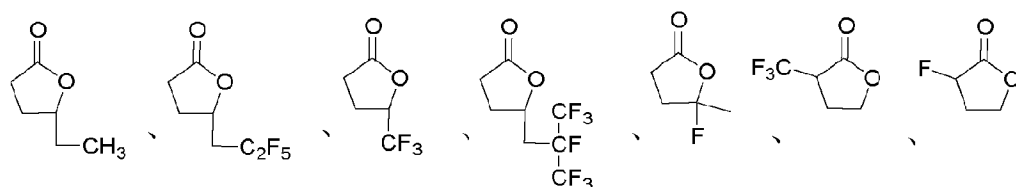
[0115]

[化24]



[0116] その他、上記電解液に配合可能な他の溶媒としては、例えば、

[0117] [化25]



[0118] 等の非フッ素ラクトンや含フッ素ラクトン；フラン類、オキソラン類等が挙げられる。

[0119] 本発明の電解液がニトリル化合物以外の他の溶媒を含む場合、その他の溶媒の配合量は、上記電解液中50体積%未満であることが好ましく、40体積%未満であることがより好ましく、30体積%未満であることが更に好ましい。

[0120] 本発明の電解液に上記スルホラン化合物を添加する場合、当該スルホラン化合物の配合量は、上記電解液中50体積%未満であることが好ましく、40体積%未満であることがより好ましく、30体積%未満であることが更に好ましく、20体積%未満であることが特に好ましい。また、スルホラン化合物の配合量は、上記電解液中1体積%以上であることが好ましく、5体積%以上であることがより好ましい。スルホラン化合物を上記範囲内で添加することにより、長期信頼性特性を向上することができる点で好ましい。

[0121] 本発明の電解液に上記含フッ素エーテルを添加する場合、当該含フッ素エーテルと上記ニトリル化合物との体積比は、90/10～1/99であることが好ましく、40/60～1/99であることがより好ましく、30/70～1/99であることが更に好ましい。体積比がこの範囲にあるときに、耐電圧を保持し、内部抵抗の低減効果を向上することができる。

[0122] 本発明の電解液は、上述の第4級アンモニウム塩とともに、他の電解質塩を含んでいてもよい。

上記他の電解質塩として、リチウム塩を用いてもよい。リチウム塩としては、例えば $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ が好ましい。

また、他の4級アンモニウム塩を用いてもよい。上記他の4級アンモニウム塩としては、例えば、 $\text{TEMABF}_4$ 、 $\text{TEABF}_4$ が好ましい。

[0123] 更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、例えば $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OOC}_2\text{H}_5)_2$ 等が好ましい。

[0124] 本発明の電解液は、第4級アンモニウム塩(ⅠⅠⅠ)を、モノニトリル化合物(Ⅰ)及び化合物(ⅠⅠ)と必要に応じて他の成分と混合して溶解させることで調製される。混合、および、溶解は、従来公知の方法を採用するとよい。

[0125] また、本発明の電解液は、上記ニトリル化合物に溶解又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。

[0126] 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

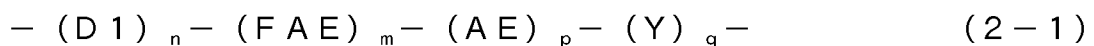
レンオキシド、それらの変性体（特開平 8-222270 号公報、特開 2002-100405 号公報）；ポリアクリレート系ポリマー、ポリアクリロニトリルや、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体等のフッ素樹脂（特表平 4-506726 号公報、特表平 8-507407 号公報、特開平 10-294131 号公報）；それらフッ素樹脂と炭化水素系樹脂との複合体（特開平 11-35765 号公報、特開平 11-86630 号公報）等が挙げられる。特に、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体をゲル電解液用高分子材料として用いることが望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

[0127] 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。

[0128] このイオン伝導性化合物は、式（1-1）：

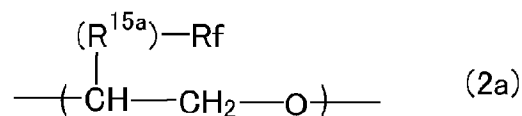


[式中、D は式（2-1）：



[式中、D1 は、式（2a）：

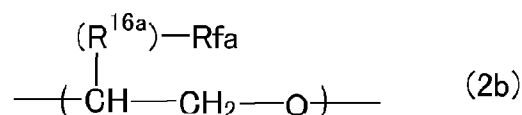
[0129] [化26]



[0130] （式中、R f は架橋性官能基を有していてもよいエーテル結合を有する含フッ素有機基；R<sup>15a</sup>は R f と主鎖を結合する基又は結合手）で示される、側鎖にエーテル結合を有する含フッ素有機基をもつエーテル単位；

FAE は、式（2b）：

[0131] [化27]

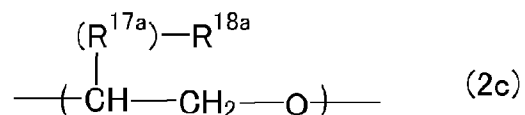


[0132] （式中、R f a は水素原子、架橋性官能基を有していてもよい含フッ素アル

キル基； $R^{16a}$ は $R^{fa}$ と主鎖を結合する基又は結合手）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）：

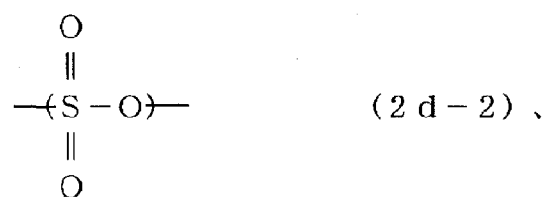
[0133] [化28]



[0134] （式中、 $R^{18a}$ 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、又は、架橋性官能基を有していてもよい芳香族炭化水素基； $R^{17a}$ は $R^{18a}$ と主鎖を結合する基又は結合手）で示されるエーテル単位；

Yは、式（2d-1）～（2d-3）：

[0135] [化29]



[0136] 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及びYの結合順序は特定されない。）；

P及びQは同じか又は異なり、水素原子、フッ素原子及び／又は架橋性官能

基を含んでいてもよいアルキル基、フッ素原子及び／又は架橋性官能基を含んでいてもよいフェニル基、 $-\text{COOH}$ 基、 $-\text{OR}^{19a}$  ( $\text{R}^{19a}$ は水素原子、又は、フッ素原子及び／又は架橋性官能基を含んでいてもよいアルキル基)、エステル基又はカーボネート基(ただし、Dの末端が酸素原子の場合は $-\text{COOH}$ 基、 $-\text{OR}^{19a}$ 、エステル基及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。

[0137] 本発明の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、例えば金属酸化物、ガラス等が挙げられ、これらを本発明の効果を損なわない範囲で添加することができる。

[0138] 本発明の電解液は、低温(例えば $0^{\circ}\text{C}$ や $-20^{\circ}\text{C}$ )で凍ったり、電解質塩が析出したりしないことが好ましい。具体的には、 $0^{\circ}\text{C}$ での粘度が $100\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下であることが好ましく、 $30\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下であることがより好ましく、 $15\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下であることが特に好ましい。更にまた、具体的には、 $-20^{\circ}\text{C}$ での粘度が $100\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下であることが好ましく、 $40\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下であることがより好ましく、 $15\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下であることが特に好ましい。

[0139] 本発明の電解液は、非水系電解液であることが好ましい。

[0140] 本発明の電解液は、各種の電解液を備えた電気化学デバイスの電解液に有用である。電気化学デバイスとしては、電気二重層キャパシタ、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、等が挙げられ、中でも電気二重層キャパシタ、リチウム二次電池が好適であり、電気二重層キャパシタが特に好適である。そのほか、帯電防止用コーティング材のイオン伝導体等としても使用できる。

このように、本発明の電解液は、電気化学デバイス用であることが好ましく、電気二重層キャパシタ用であることが特に好ましい。

- [0141] 本発明の電解液、並びに、正極及び負極を備える電気化学デバイスもまた、本発明の1つである。電気化学デバイスとしては、上述したものを挙げることができるが、中でも、電気二重層キャパシタが好ましい。
- [0142] 以下に、本発明の電気化学デバイスが電気二重層キャパシタである場合の構成について詳述する。
- [0143] 上記電気二重層キャパシタでは、正極及び負極の少なくとも一方は分極性電極であることが好ましく、分極性電極及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。
- [0144] 上記分極性電極としては、活性炭を主体とする分極性電極を用いることができるが、好ましくは比表面積の大きい不活性炭と電子伝導性を付与するカーボンプ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。例えば、活性炭粉末とカーボンプ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及び水蒸気雰囲気中で焼成、賦活することにより、活性炭とカーボンプラックと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等で接合する。
- [0145] また、活性炭粉末、カーボンプラック及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、例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、カーボンプラック等の導電剤、結合剤及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。
- [0146] 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、例えば、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。
- [0147] また、活性炭に代えて又は併用して、カーボンプラック、グラファイト、膨

張黒鉛、ポラスカーボン、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等の炭素質材料を用いてもよい。

[0148] 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、ブタノール又は水が適宜選択される。

[0149] 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等がある。これらのうち大きい容量を得られる点でやしがら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賦活処理法等があり、より大きな容量が得られる点で水蒸気賦活処理法による活性炭を使用するのが好ましい。

[0150] 上記電気二重層キャパシタは、電極として、やしがらを炭化してなる活性炭を用いてなる電極を備えることが好ましい。

[0151] やしがらを炭化して得られる活性炭は、やしがらを炭化後、賦活することにより得ることができる。

やしがらを炭化する方法は、特に限定されず、一般に公知の方法が挙げられる。

[0152] 賦活法としては、ガス賦活法と薬品賦活法が挙げられる。

ガス賦活法は、炭化された原料を高温で水蒸気、炭酸ガス、酸素、その他の酸化ガス等と接触反応させることにより活性炭を生成する方法である。

薬品賦活法は、原料に賦活薬品を含侵させて、不活性ガス雰囲気中で加熱し、薬品の脱水及び酸化反応により活性炭を生成する方法である。上記賦活薬品としては、塩化亜鉛、リン酸、リン酸ナトリウム、塩化カルシウム、硫化カリウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、炭酸カルシウム等が挙げられる。

上記賦活法としては、なかでも、耐久性に優れた活性炭が得られる点で、水蒸気賦活法が好ましい。

- [0153] やしがらを炭化して得られる活性炭の調製方法として、より具体的には、例えば、やしがらを粉碎・調粒したものを不活性雰囲気中で炭化処理してやしがらチャーを調製し、得られたやしがらチャーを800～1300℃で、30体積%以上100体積%以下の水蒸気ガス雰囲気を含む窒素、アルゴン等の不活性ガス中で熱処理する方法が挙げられる。
- [0154] 賦活前のやしがら、やしがらチャー、及び、賦活処理して得られた活性炭は、塩酸、硝酸、硫酸等の酸水溶液中で洗浄して、炭素中に含まれる金属不純物、灰分等を除去したものでもよい。
- [0155] 上記やしがらを炭化して得られる活性炭の形状は、破碎状、粒状、顆粒、繊維、フェルト、織物、シート状等、各種の形状であってよい。  
粒状の活性炭の場合、電極嵩密度の向上、内部抵抗の低減という点で、平均粒子径は30  $\mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは7～20  $\mu\text{m}$ である。
- [0156] 上記やしがらを炭化して得られる活性炭は、比表面積が1500～2500  $\text{m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。比表面積が上述の範囲内であると、電気容量を十分に得ることができ、かつ、経済的に活性炭を得ることができる。  
上記比表面積は、1600  $\text{m}^2/\text{g}$ 以上がより好ましく、2100  $\text{m}^2/\text{g}$ 以下がより好ましい。  
上記比表面積は、BET法で測定して得られる値である。
- [0157] 上記やしがらを炭化して得られる活性炭は、含酸素量が活性炭1gあたり100mg以下であることが好ましい。含酸素量が上述の範囲であると、セル内部でのガス発生を抑制できる。
- [0158] 上記活性炭を主体とする電極は、特に限定されず公知の方法で形成することができる。例えば、上記活性炭の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及び水蒸気雰囲気中で焼成、賦活することにより、上記活性炭とカーボンブラックと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等で接合する。
- [0159] 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、酸化ルテニウムが挙げられる。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。

[0160] 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 $1500\sim 3000\text{m}^2/\text{g}$ の活性炭を使用するのが好ましい。

[0161] 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、チタン又はタンタルが好ましく使用できる。これらのうち、ステンレス又はアルミニウムが、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。

[0162] 電気二重層キャパシタとしては、捲回型電気二重層キャパシタ、ラミネート型電気二重層キャパシタ、コイン型電気二重層キャパシタ等が一般に知られており、本発明の電気二重層キャパシタもこれらの形式とすることができる。

[0163] 例えば捲回型電気二重層キャパシタは、集電体と電極層の積層体（電極）からなる正極及び負極を、セパレータを介して捲回して捲回素子を作製し、この捲回素子をアルミニウム製等のケースに入れ、電解液を満たしたのち、ゴム製の封口体で封止して密封することにより組み立てられる。

[0164] セパレータとしては、従来公知の材料と構成のものが本発明においても使用できる。例えば、ポリエチレン多孔質膜、ポリプロピレン繊維やガラス繊維、セルロース繊維の不織布等が挙げられる。

[0165] また、公知の方法により、電解液とセパレータを介してシート状の正極及び負極を積層したラミネート型電気二重層キャパシタや、ガasketで固定して電解液とセパレータを介して正極及び負極をコイン型に構成したコイン型電気二重層キャパシタとすることもできる。

[0166] 本発明の電気化学デバイスが電気二重層キャパシタ以外である場合、電解液に本発明の電解液を用いる限り、それ以外の構成は特に限定されず、例えば、従来公知の構成を採用してもよい。

[0167] また、スピロビピロリジニウム塩を含む電解液（A）、及び、やしがらを炭化してなる活性炭を含む分極性電極（B）を備えることを特徴とする電気二重層キャパシタも、本発明者らが完成させた発明の一つである。

[0168] 従来、電気二重層キャパシタの特性を向上させる技術が種々知られているが、近年は、より高電圧下においても、電気化学デバイスの特性を高いレベルで維持することができる技術が求められている。

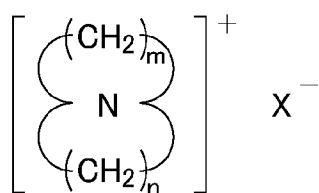
[0169] 上記の電気二重層キャパシタに関する発明は、上記現状に鑑みてなされたものであり、高電圧で長時間使用しても、抵抗が上昇しにくく、高い静電容量維持率を実現できる電気二重層キャパシタを提供することを目的とするものである。

[0170] 本発明者らは、電気二重層キャパシタにおいて、スピロビピロリジニウム塩を含む電解液と、特定の活性炭からなる電極とを備えることにより、3 V以上の高電圧で長時間使用しても高い静電容量維持率を有することができることを見出し、上記の発明に到達した。

[0171] すなわち、本発明者らが完成させたもう一つの発明は、スピロビピロリジニウム塩を含む電解液（A）、及び、やしがらを炭化してなる活性炭を含む分極性電極（B）を備えることを特徴とする電気二重層キャパシタである。

[0172] 上記スピロビピロリジニウム塩は、一般式（1）で表される化合物であることが好ましい。

[化30]



（式中、m及びnは、同一又は異なってもよい3～7の整数を示し、X<sup>-</sup>はアニオンを示す。）

上記電解液は、ニトリル化合物を更に含むことが好ましい。

上記活性炭の比表面積は  $1500 \sim 2500 \text{ m}^2/\text{g}$  であることが好ましい。

上記活性炭は、水蒸気賦活してなることが好ましい。

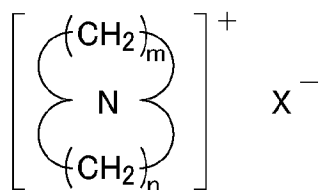
[0173] 上記の発明によれば、3 V 以上の高電圧で使用しても長時間にわたり電気容量を高く維持することができる電気二重層キャパシタを提供することができる。

[0174] スピロビピロリジニウム塩を含む電解液 (A)、及び、やしがらを炭化して得られる活性炭を含む分極性電極 (B) を備えることで、電気二重層キャパシタは、高電圧でも長時間にわたり電気容量を高く維持することができる。以下に、電気二重層キャパシタの電解液 (A)、及び、分極性電極 (B) について詳述する。

[0175] 電解液 (A) は、スピロビピロリジニウム塩を含む。

上記スピロビピロリジニウム塩は、下記一般式 (1) で表される化合物である第4級アンモニウム塩であることが好ましい。

[0176] [化31]



(式中、m 及び n は、同一又は異なってもよい 3～7 の整数を示し、X<sup>-</sup> はアニオンを示す。)

[0177] 上記一般式 (1) 中の m 及び n は、同一又は異なってもよい 3～7 の整数である。

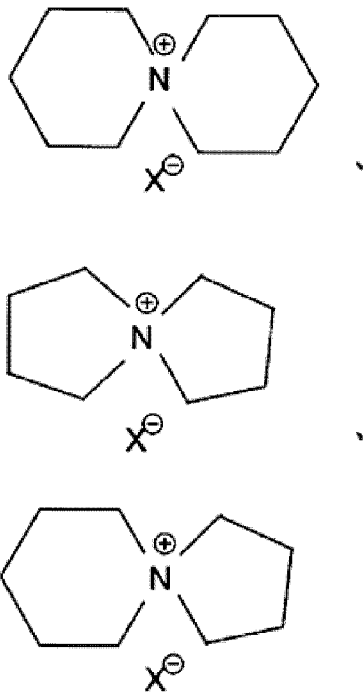
塩の溶解性の観点から、m 及び n は 4～5 の整数であることが好ましい。

[0178] 上記一般式 (1) 中の X<sup>-</sup> は、アニオンである。上記 X<sup>-</sup> としては、非金属元素のみからなるアニオンが好ましく、例えば、 $\text{AlCl}_4^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{TaF}_6^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$  等の無機アニオン、 $\text{CF}_3\text{COO}^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-$  等の有機アニオンが挙げられる。

なかでも、塩の溶解性の観点で、 $\text{BF}_4^-$ 、又は、 $\text{PF}_6^-$ が好ましい。

[0179] 上記スピロビピロリジニウム塩としては、塩の溶解性の観点で、具体的には、以下が好ましい。

[化32]



[0180] (式中、 $\text{X}^-$ は、 $\text{BF}_4^-$ 、又は、 $\text{PF}_6^-$ である。)

[0181] 上記スピロビピロリジニウム塩の電解液中の濃度は、0.5～2.0モル／リットルが好ましい。上述の濃度範囲であると、所定の出力を有し、かつ、経済的である電解液を得ることができる。

上記スピロビピロリジニウム塩の濃度は、0.7モル／リットル以上がより好ましく、0.8モル／リットル以上が更に好ましい。また、上記濃度は1.7モル／リットル以下がより好ましく、1.5モル／リットル以下が更に好ましい。

[0182] 上記電解液は、ニトリル化合物を更に含むことが好ましい。

上記ニトリル化合物としては、下記式(2)：



(式中、 $\text{R}^1$ は炭素数が1～10のアルキル基、又は、炭素数1～10のアル

キレン基であり、 $n$ は1又は2の整数である。)で示されるニトリル化合物を挙げることができる。

[0183] 上記式(2)において、 $n$ が1の場合、 $R^1$ は炭素数が1～10のアルキル基であり、 $n$ が2の場合、 $R^1$ は炭素数1～10のアルキレン基である。

[0184] 上記アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等の炭素数が1～10のアルキル基が挙げられ、これらの中でも、メチル基、エチル基が好ましい。

[0185] また、アルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基、ノニレン基、デシレン基等の炭素原子数1～10のアルキレン基が挙げられ、これらの中でも、プロピレン基、エチレン基が好ましい。

[0186] 上記ニトリル化合物の具体例としては、例えば、アセトニトリル( $\text{CH}_3-\text{CN}$ )、プロピオニトリル( $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CN}$ )、グルタロニトリル( $\text{NC}-(\text{CH}_2)_3-\text{CN}$ )等を挙げることができ、これらの中でも、アセトニトリル、及び、プロピオニトリルが低抵抗の点から好ましい。

[0187] 上記ニトリル化合物の含有量は、電解液を構成する溶媒中50～100体積%であることが好ましい。含有量が上述の範囲であると、耐電圧に優れた電気二重層キャパシタとすることができる。

上記ニトリル化合物の含有量は、電解液を構成する溶媒中60体積%以上がより好ましく、80体積%以上が更に好ましい。

[0188] 上記電気二重層キャパシタの電解液(A)中には、上述の本発明の電解液及び電気化学デバイスで説明した各化合物を含んでいてもよく、上記で好ましいとされた条件が同様に好ましく適用される。

[0189] 本発明者らが完成させたもう一つの発明である電気二重層キャパシタは、上述した電解液(A)と、やしがらを炭化してなる活性炭を含む分極性電極(B)を備える。上記電気二重層キャパシタは、上記電解液、正極及び負極を

備え、正極及び負極の少なくとも一方は分極性電極である。

[0190] 上記電気二重層キャパシタでは、電極として、やしがらを炭化してなる活性炭を用いてなる電極を備える。

[0191] やしがらを炭化して得られる活性炭は、やしがらを炭化後、賦活することにより得ることができる。

やしがらを炭化する方法は、特に限定されず、一般に公知の方法が挙げられる。

[0192] 賦活法としては、ガス賦活法と薬品賦活法が挙げられる。

ガス賦活法は、炭化された原料を高温で水蒸気、炭酸ガス、酸素、その他の酸化ガス等と接触反応させることにより活性炭を生成する方法である。

薬品賦活法は、原料に賦活薬品を含侵させて、不活性ガス雰囲気中で加熱し、薬品の脱水及び酸化反応により活性炭を生成する方法である。上記賦活薬品としては、塩化亜鉛、リン酸、リン酸ナトリウム、塩化カルシウム、硫化カリウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、炭酸カルシウム等が挙げられる。

上記賦活法としては、なかでも、耐久性に優れた活性炭が得られる点で、水蒸気賦活法が好ましい。

[0193] やしがらを炭化して得られる活性炭の調製方法として、より具体的には、例えば、やしがらを粉碎・調粒したものを不活性雰囲気中で炭化処理してやしがらチャーを調製し、得られたやしがらチャーを800～1300℃で、30体積%以上100体積%以下の水蒸気ガス雰囲気を含む窒素、アルゴン等の不活性ガス中で熱処理する方法が挙げられる。

[0194] 賦活前のやしがら、やしがらチャー、及び、賦活処理して得られた活性炭は、塩酸、硝酸、硫酸等の酸水溶液中で洗浄して、炭素中に含まれる金属不純物、灰分等を除去したものでよい。

[0195] 上記やしがらを炭化して得られる活性炭の形状は、破碎状、粒状、顆粒、繊維、フェルト、織物、シート状等、各種の形状であってよい。

粒状の活性炭の場合、電極嵩密度の向上、内部抵抗の低減という点で、平均

粒子径は $30\mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは $7\sim 20\mu\text{m}$ である。

[0196] 上記やしがらを炭化して得られる活性炭は、比表面積が $1500\sim 2500\text{m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。比表面積が上述の範囲内であると、電気容量を十分に得ることができ、かつ、経済的に活性炭を得ることができる。

上記比表面積は、 $1600\text{m}^2/\text{g}$ 以上がより好ましく、 $2100\text{m}^2/\text{g}$ 以下がより好ましい。

上記比表面積は、BET法で測定して得られる値である。

[0197] 上記やしがらを炭化して得られる活性炭は、含酸素量が活性炭 $1\text{g}$ あたり $100\text{mg}$ 以下であることが好ましい。含酸素量が上述の範囲であると、セル内部でのガス発生を抑制できる。

[0198] 上記活性炭を主体とする電極は、特に限定されず公知の方法で形成することができる。例えば、上記活性炭の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及び水蒸気雰囲気中で焼成、賦活することにより、上記活性炭とカーボンブラックと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等で接合する。

[0199] また、上記活性炭粉末、カーボンブラック及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、例えばポリテトラフルオロエチレンが用いられる。また、上記活性炭粉末、カーボンブラック等の導電剤、結合剤及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。

[0200] 上記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、例えば、金属酸化物等の電池活物質を主体とする正極と、上記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、リチウム金属やリチウム合金の負極と、上記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。

[0201] また、上記活性炭と併用して、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等の炭素質材料を用いてもよい。

[0202] 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、ブタノール又は水が適宜選択される。

[0203] 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、酸化ルテニウムが挙げられる。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。

[0204] 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、チタン又はタンタルが好ましく使用できる。これらのうち、ステンレス又はアルミニウムが、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。

[0205] 電気二重層キャパシタとしては、捲回型電気二重層キャパシタ、ラミネート型電気二重層キャパシタ、コイン型電気二重層キャパシタ等が一般に知られており、本発明の電気二重層キャパシタもこれらの形式とすることができる。

[0206] 例えば捲回型電気二重層キャパシタは、集電体と電極層の積層体（電極）からなる正極及び負極を、セパレータを介して捲回して捲回素子を作製し、この捲回素子をアルミニウム製等のケースに入れ、電解液を満たしたのち、ゴム製の封口体で封止して密封することにより組み立てられる。

[0207] セパレータとしては、従来公知の材料と構成のものが本発明においても使用できる。例えば、ポリエチレン多孔質膜、ポリプロピレン繊維やガラス繊維

、セルロース繊維の不織布等が挙げられる。

[0208] また、公知の方法により、電解液とセパレータを介してシート状の正極及び負極を積層したラミネート型電気二重層キャパシタや、ガスケットで固定して電解液とセパレータを介して正極及び負極をコイン型に構成したコイン型電気二重層キャパシタとすることもできる。

[0209] このように上記電気二重層キャパシタは、特定の電解液（A）と、特定の活性炭を含む分極性電極（B）とを備えたものであるので、高電圧で長時間印加しても高い電気容量を維持することができる。

[0210] 本発明者らが完成させたもう一つの発明を以下にまとめる。

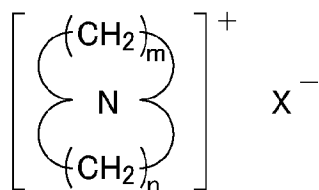
[0211] （付記 1）

スピロビピロリジニウム塩を含む電解液（A）、及び、やしがらを炭化してなる活性炭を含む分極性電極（B）を備えることを特徴とする電気二重層キャパシタ。

[0212] （付記 2）

スピロビピロリジニウム塩は、一般式（1）で表される化合物である付記 1 記載の電気二重層キャパシタ。

[化33]



（式中、m 及び n は、同一又は異なってもよい 3～7 の整数を示し、X<sup>-</sup> はアニオンを示す。）

[0213] （付記 3）

電解液は、ニトリル化合物を更に含む付記 1 又は 2 記載の電気二重層キャパシタ。

[0214] （付記 4）

活性炭の比表面積は 1 5 0 0～2 5 0 0 m<sup>2</sup>/g である付記 1、2 又は 3 記載の電気二重層キャパシタ。

[0215] (付記5)

活性炭は、水蒸気賦活してなる付記1、2、3又は4記載の電気二重層キャパシタ。

### 実施例

[0216] 次に本発明を実施例及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。

[0217] 実施例1

アセトニトリルに、4フッ化ホウ酸ピペリジンスピロピロリジニウムを電解液中1.0モル／リットル濃度となるように添加し、アジポニトリルを電解液中0.05質量％となるように添加して、電解液を調製した。

得られた電解液を用いて、下記の方法で、電気二重層キャパシタを作製し、得られた電気二重層キャパシタについて、耐電圧（3Vで長期信頼性評価）について評価した。結果を表1に示す。

[0218] (電極の作製)

(電極用スラリーの調製)

水蒸気賦活されたやしがら活性炭（クラレケミカル（株）製のYP50F、比表面積：1600m<sup>2</sup>/g）を100重量部、導電剤としてアセチレンブラック（電気化学工業（株）製のデンカブラック）を3重量部、ケッチェンブラック（ライオン（株）製のカーボンECP600JD）を2重量部、エラストマーバインダーを4重量部、PTFE（ダイキン工業（株）製のポリフロンプTFE D-210C）を2重量部と界面活性剤（商品名DN-800H、ダイセル化学工業社製）を混合して電極用スラリーを調製した。

集電体としてエッジドアルミニウム（日本蓄電器工業（株）製の20CB、厚さ約20μm）を用意し、この集電体の片面に、塗装装置を用いて上記電極スラリーを塗装し電極層（厚さ：100μm）を形成し、電極を作製した。

[0219] (ラミネートセル電気二重層キャパシタの作製)

上記電極を所定の大きさ（20×72mm）に切断して、集電体のアルミ面

に電極引出しリードを溶接で接着し、セパレータ（ニッポン高度紙工業（株）のTF45-30）を電極間に挟み、ラミネート外装（品番：D-E L 40 H、製造元：大日本印刷（株））に収納した後に、ドライチャンバー中で電解液を注入・含浸させ、その後封止してラミネートセル電気二重層キャパシタを作製した。

[0220] （１）耐電圧（長期信頼性試験）

ラミネートセル電気二重層キャパシタを温度 65℃の恒温槽中に入れ、電圧 3.0 V で 500 時間印加して静電容量を測定した。測定時期は、初期（0 時間後）、250 時間後、500 時間後とした。得られた測定値から、つぎの計算式に従って静電容量保持率（％）を算出した。

静電容量保持率（％）

＝（各時間での静電容量／評価開始前（初期）の静電容量）× 100

500 時間後の静電容量保持率が 80％以上のものが、耐久性として、優れたものである。

[0221] 実施例 2

アセトニトリルに、4 フッ化ホウ酸ピペリジンスピロピロリジニウムを電解液中 1.0 モル／リットル濃度となるように添加し、アジポニトリルを電解液中に 0.5 質量％となるように添加して電解液を調製した。得られた電解液を用いて、実施例 1 と同様に、ラミネートセル電気二重層キャパシタを作製し、その耐電圧について評価した。結果を表 1 に示す。

[0222] 実施例 3

アセトニトリルに、4 フッ化ホウ酸ピペリジンスピロピロリジニウムを電解液中 1.0 モル／リットル濃度となるように添加し、アジポニトリルを電解液中 1.0 質量％となるように添加して、電解液を調製した。得られた電解液を用いて、実施例 1 と同様に、ラミネートセル電気二重層キャパシタを作製し、その耐電圧について評価した。結果を表 1 に示す。

[0223] 実施例 4

アセトニトリルに、4 フッ化ホウ酸ピペリジンスピロピロリジニウムを電解

液中 1.0 モル／リットル濃度となるように添加し、アジポニトリルを電解液中 5.0 質量％となるように添加して、電解液を調製した。得られた電解液を用いて、実施例 1 と同様に、ラミネートセル電気二重層キャパシタを作製し、その耐電圧について評価した。結果を表 1 に示す。

[0224] 参考例 1

アセトニトリルに、4 フッ化ホウ酸ピペリジンスピロピロリジニウムを電解液中 1.0 モル／リットル濃度となるように加え、均一な溶液とし、電解液を調製した。得られた電解液を用いて、実施例 1 と同様に、ラミネートセル電気二重層キャパシタを作製し、その耐電圧について評価した。結果を表 1 に示す。

[0225] 比較例 2

アセトニトリルに、4 フッ化ホウ酸ピペリジンスピロピロリジニウムを電解液中 1.0 モル／リットル濃度となるように添加し、アジポニトリルを電解液中 7.5 質量％となるように添加して、電解液を調製した。得られた電解液を用いて、実施例 1 と同様に、ラミネートセル電気二重層キャパシタを作製し、その耐電圧について評価した。結果を表 1 に示す。

[0226] 実施例 5

アセトニトリルに、4 フッ化ホウ酸ピペリジンスピロピロリジニウムを電解液中 1.0 モル／リットル濃度となるように添加し、スクシノニトリルを電解液中 0.05 質量％となるように添加して、電解液を調製した。得られた電解液を用いて、実施例 1 と同様に、ラミネートセル電気二重層キャパシタを作製し、その耐電圧について評価した。結果を表 2 に示す。

[0227] 実施例 6

アセトニトリルに、4 フッ化ホウ酸ピペリジンスピロピロリジニウムを電解液中 1.0 モル／リットル濃度となるように添加し、スクシノニトリルを電解液中 0.5 質量％となるように添加して、電解液を調製した。得られた電解液を用いて、実施例 1 と同様に、ラミネートセル電気二重層キャパシタを作製し、その耐電圧について評価した。結果を表 2 に示す。

## [0228] 実施例 7

アセトニトリルに、4 フッ化ホウ酸ピペリジンスピロピロリジニウムを電解液中 1.0 モル／リットル濃度となるように添加し、スクシノニトリルを電解液中 1.0 質量％となるように添加して、電解液を調製した。得られた電解液を用いて、実施例 1 と同様に、ラミネートセル電気二重層キャパシタを作製し、その耐電圧について評価した。結果を表 2 に示す。

## [0229] 実施例 8

アセトニトリルに、4 フッ化ホウ酸ピペリジンスピロピロリジニウムを電解液中 1.0 モル／リットル濃度となるように添加し、スクシノニトリルを電解液中 5.0 質量％となるように添加して、電解液を調製した。得られた電解液を用いて、実施例 1 と同様に、ラミネートセル電気二重層キャパシタを作製し、その耐電圧について評価した。結果を表 2 に示す。

## [0230] 比較例 3

アセトニトリルに、4 フッ化ホウ酸ピペリジンスピロピロリジニウムを電解液中 1.0 モル／リットル濃度となるように添加し、スクシノニトリルを電解液中 7.5 質量％となるように添加して、電解液を調製した。得られた電解液を用いて、実施例 1 と同様に、ラミネートセル電気二重層キャパシタを作製し、その耐電圧について評価した。結果を表 2 に示す。

## [0231] 実施例 9

アセトニトリルに、4 フッ化ホウ酸ピペリジンスピロピロリジニウムを電解液中 1.0 モル／リットル濃度となるように添加し、グルタロニトリルを電解液中 0.05 質量％となるように添加して、電解液を調製した。得られた電解液を用いて、実施例 1 と同様に、ラミネートセル電気二重層キャパシタを作製し、その耐電圧について評価した。結果を表 3 に示す。

## [0232] 実施例 10

アセトニトリルに、4 フッ化ホウ酸ピペリジンスピロピロリジニウムを電解液中 1.0 モル／リットル濃度となるように添加し、グルタロニトリルを電解液中 0.5 質量％となるように添加して、電解液を調製した。得られた電

解液を用いて、実施例 1 と同様に、ラミネートセル電気二重層キャパシタを作製し、その耐電圧について評価した。結果を表 3 に示す。

[0233] 実施例 1 1

アセトニトリルに、4 フッ化ホウ酸ピペリジンスピロピロリジニウムを電解液中 1.0 モル／リットル濃度となるように添加し、グルタロニトリルを電解液中 1.0 質量％となるように添加して、電解液を調製した。得られた電解液を用いて、実施例 1 と同様に、ラミネートセル電気二重層キャパシタを作製し、その耐電圧について評価した。結果を表 3 に示す。

[0234] 実施例 1 2

アセトニトリルに、4 フッ化ホウ酸ピペリジンスピロピロリジニウムを電解液中 1.0 モル／リットル濃度となるように添加し、グルタロニトリルを電解液中 5.0 質量％となるように添加して、電解液を調製した。得られた電解液を用いて、実施例 1 と同様に、ラミネートセル電気二重層キャパシタを作製し、その耐電圧について評価した。結果を表 3 に示す。

[0235] 比較例 4

アセトニトリルに、4 フッ化ホウ酸ピペリジンスピロピロリジニウムを電解液中 1.0 モル／リットル濃度となるように添加し、グルタロニトリルを電解液中 7.5 質量％となるように添加して、電解液を調製した。得られた電解液を用いて、実施例 1 と同様に、ラミネートセル電気二重層キャパシタを作製し、その耐電圧について評価した。結果を表 3 に示す。

[0236] 実施例 1 3

アセトニトリルに、4 フッ化ホウ酸ピペリジンスピロピロリジニウムを電解液中 1.0 モル／リットル濃度となるように添加し、4 -シアノペンタンジニトリルを電解液中 0.05 質量％となるように添加して、電解液を調製した。得られた電解液を用いて、実施例 1 と同様に、ラミネートセル電気二重層キャパシタを作製し、その耐電圧について評価した。結果を表 4 に示す。

[0237] 実施例 1 4

アセトニトリルに、4 フッ化ホウ酸ピペリジンスピロピロリジニウムを電解

液中 1.0 モル／リットル濃度となるように添加し、4-シアノペンタンジニトリルを電解液中 0.5 質量％となるように添加して、電解液を調製した。得られた電解液を用いて、実施例 1 と同様に、ラミネートセル電気二重層キャパシタを作製し、その耐電圧について評価した。結果を表 4 に示す。

[0238] 実施例 1 5

アセトニトリルに、4-フッ化ホウ酸ピペリジンスピロピロリジニウムを電解液中 1.0 モル／リットル濃度となるように添加し、4-シアノペンタンジニトリルを電解液中 1.0 質量％となるように添加して、電解液を調製した。得られた電解液を用いて、実施例 1 と同様に、ラミネートセル電気二重層キャパシタを作製し、その耐電圧について評価した。結果を表 4 に示す。

[0239] 実施例 1 6

アセトニトリルに、4-フッ化ホウ酸ピペリジンスピロピロリジニウムを電解液中 1.0 モル／リットル濃度となるように添加し、4-シアノペンタンジニトリルを電解液中 5.0 質量％となるように添加して、電解液を調製した。得られた電解液を用いて、実施例 1 と同様に、ラミネートセル電気二重層キャパシタを作製し、その耐電圧について評価した。結果を表 4 に示す。

[0240] 比較例 5

アセトニトリルに、4-フッ化ホウ酸ピペリジンスピロピロリジニウムを電解液中 1.0 モル／リットル濃度となるように添加し、4-シアノペンタンジニトリルを電解液中 7.5 質量％となるように添加して、電解液を調製した。得られた電解液を用いて、実施例 1 と同様に、ラミネートセル電気二重層キャパシタを作製し、その耐電圧について評価した。結果を表 4 に示す。

[0241] 比較例 6

アセトニトリルに、4-フッ化ホウ酸テトラエチルアンモニウムを電解液中 1.0 モル／リットル濃度となるように添加して、電解液を調製した。得られた電解液を用いて、実施例 1 と同様に、ラミネートセル電気二重層キャパシタを作製し、その耐電圧について下記の方法で、評価した。

[0242] (2) 耐電圧（長期信頼性試験）

ラミネートセル電気二重層キャパシタを温度 60℃の恒温槽中に入れ、電圧 2.7 V で 500 時間印加して静電容量を測定した。測定時期は、初期（0 時間）、250 時間後、500 時間後とした。得られた測定値から、つぎの計算式に従って静電容量保持率（%）を算出した。

静電容量保持率（%）

＝（各時間での静電容量／評価開始前（初期）の静電容量）× 100

結果を表 5 に示す。

[0243] 実施例 17

アセトニトリルに、4 フッ化ホウ酸テトラエチルアンモニウムを電解液中 1.0 モル／リットル濃度となるように添加し、アジポニトリルを電解液中 0.05 質量％となるように添加して、電解液を調製した。得られた電解液を用いて、比較例 6 と同様に、ラミネートセル電気二重層キャパシタを作製し、その耐電圧について評価した。結果を表 5 に示す。

[0244] 実施例 18

アセトニトリルに、4 フッ化ホウ酸テトラエチルアンモニウムを電解液中 1.0 モル／リットル濃度となるように添加し、アジポニトリルを電解液中 0.5 質量％となるように添加して、電解液を調製した。得られた電解液を用いて、比較例 6 と同様に、ラミネートセル電気二重層キャパシタを作製し、その耐電圧について評価した。結果を表 5 に示す。

[0245] 実施例 19

アセトニトリルに、4 フッ化ホウ酸テトラエチルアンモニウムを電解液中 1.0 モル／リットル濃度となるように添加し、アジポニトリルを電解液中 1.0 質量％となるように添加して、電解液を調製した。得られた電解液を用いて、比較例 6 と同様に、ラミネートセル電気二重層キャパシタを作製し、その耐電圧について評価した。結果を表 5 に示す。

[0246] 実施例 20

アセトニトリルに、4 フッ化ホウ酸テトラエチルアンモニウムを電解液中 1.0 モル／リットル濃度となるように添加し、アジポニトリルを電解液中 5

． 0 質量％となるように添加して、電解液を調製した。得られた電解液を用いて、比較例 6 と同様に、ラミネートセル電気二重層キャパシタを作製し、その耐電圧について評価した。結果を表 5 に示す。

[0247] 比較例 7

アセトニトリルに、4 フッ化ホウ酸テトラエチルアンモニウムを電解液中 1 ． 0 モル／リットル濃度となるように添加し、アジポニトリルを電解液中 7 ． 5 質量％となるように添加して、電解液を調製した。得られた電解液を用いて、比較例 6 と同様に、ラミネートセル電気二重層キャパシタを作製し、その耐電圧について評価した。結果を表 5 に示す。

[0248] 実施例 2 1

アセトニトリルに、4 フッ化ホウ酸テトラエチルアンモニウムを電解液中 1 ． 0 モル／リットル濃度となるように添加し、スクシノニトリルを電解液中 0 ． 0 5 質量％となるように添加して、電解液を調製した。得られた電解液を用いて、比較例 6 と同様に、ラミネートセル電気二重層キャパシタを作製し、その耐電圧について評価した。結果を表 6 に示す。

[0249] 実施例 2 2

アセトニトリルに、4 フッ化ホウ酸テトラエチルアンモニウムを電解液中 1 ． 0 モル／リットル濃度となるように添加し、スクシノニトリルを電解液中 0 ． 5 質量％となるように添加して、電解液を調製した。得られた電解液を用いて、比較例 6 と同様に、ラミネートセル電気二重層キャパシタを作製し、その耐電圧について評価した。結果を表 6 に示す。

[0250] 実施例 2 3

アセトニトリルに、4 フッ化ホウ酸テトラエチルアンモニウムを電解液中 1 ． 0 モル／リットル濃度となるように添加し、スクシノニトリルを電解液中 1 ． 0 質量％となるように添加して、電解液を調製した。得られた電解液を用いて、比較例 6 と同様に、ラミネートセル電気二重層キャパシタを作製し、その耐電圧について評価した。結果を表 6 に示す。

[0251] 実施例 2 4

アセトニトリルに、4フッ化ホウ酸テトラエチルアンモニウムを電解液中1.0モル／リットル濃度となるように添加し、スクシノニトリルを電解液中5.0質量%となるように添加して、電解液を調製した。得られた電解液を用いて、比較例6と同様に、ラミネートセル電気二重層キャパシタを作製し、その耐電圧について評価した。結果を表6に示す。

[0252] 比較例8

アセトニトリルに、4フッ化ホウ酸テトラエチルアンモニウムを電解液中1.0モル／リットル濃度となるように添加し、スクシノニトリルを電解液中7.5質量%となるように添加して、電解液を調製した。得られた電解液を用いて、比較例6と同様に、ラミネートセル電気二重層キャパシタを作製し、その耐電圧について評価した。結果を表6に示す。

[0253] 実施例25

アセトニトリルに、4フッ化ホウ酸テトラエチルアンモニウムを電解液中1.0モル／リットル濃度となるように添加し、グルタロニトリルを電解液中0.05質量%となるように添加して、電解液を調製した。得られた電解液を用いて、比較例6と同様に、ラミネートセル電気二重層キャパシタを作製し、その耐電圧について評価した。結果を表7に示す。

[0254] 実施例26

アセトニトリルに、4フッ化ホウ酸テトラエチルアンモニウムを電解液中1.0モル／リットル濃度となるように添加し、グルタロニトリルを電解液中0.5質量%となるように添加して、電解液を調製した。得られた電解液を用いて、比較例6と同様に、ラミネートセル電気二重層キャパシタを作製し、その耐電圧について評価した。結果を表7に示す。

[0255] 実施例27

アセトニトリルに、4フッ化ホウ酸テトラエチルアンモニウムを電解液中1.0モル／リットル濃度となるように添加し、グルタロニトリルを電解液中1.0質量%となるように添加して、電解液を調製した。得られた電解液を用いて、比較例6と同様に、ラミネートセル電気二重層キャパシタを作製し

、その耐電圧について評価した。結果を表 7 に示す。

[0256] 実施例 28

アセトニトリルに、4 フッ化ホウ酸テトラエチルアンモニウムを電解液中 1 . 0 モル／リットル濃度となるように添加し、グルタロニトリルを電解液中 5 . 0 質量％となるように添加して、電解液を調製した。得られた電解液を用いて、比較例 6 と同様に、ラミネートセル電気二重層キャパシタを作製し、その耐電圧について評価した。結果を表 7 に示す。

[0257] 比較例 9

アセトニトリルに、4 フッ化ホウ酸テトラエチルアンモニウムを電解液中 1 . 0 モル／リットル濃度となるように添加し、グルタロニトリルを電解液中 7 . 5 質量％となるように添加して、電解液を調製した。得られた電解液を用いて、比較例 6 と同様に、ラミネートセル電気二重層キャパシタを作製し、その耐電圧について評価した。結果を表 7 に示す。

[0258] [表1]

|            | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 参考例1 | 比較例2 |
|------------|------|------|------|------|------|------|
| 静電容量保持率(%) |      |      |      |      |      |      |
| 0h         | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  |
| 250h       | 94   | 95   | 95   | 94   | 93   | 74   |
| 500h       | 89   | 94   | 94   | 89   | 87   | 62   |

[0259] [表2]

|            | 実施例5 | 実施例6 | 実施例7 | 実施例8 | 比較例3 |
|------------|------|------|------|------|------|
| 静電容量保持率(%) |      |      |      |      |      |
| 0h         | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  |
| 250h       | 93   | 94   | 94   | 93   | 70   |
| 500h       | 88   | 93   | 92   | 87   | 58   |

[0260] [表3]

|            | 実施例9 | 実施例10 | 実施例11 | 実施例12 | 比較例4 |
|------------|------|-------|-------|-------|------|
| 静電容量保持率(%) |      |       |       |       |      |
| 0h         | 100  | 100   | 100   | 100   | 100  |
| 250h       | 93   | 93    | 93    | 92    | 67   |
| 500h       | 87   | 92    | 91    | 87    | 56   |

[0261] [表4]

|            | 実施例13 | 実施例14 | 実施例15 | 実施例16 | 比較例5 |
|------------|-------|-------|-------|-------|------|
| 静電容量保持率(%) |       |       |       |       |      |
| 0h         | 100   | 100   | 100   | 100   | 100  |
| 250h       | 94    | 95    | 94    | 92    | 71   |
| 500h       | 89    | 94    | 93    | 89    | 60   |

[0262] [表5]

|            | 実施例17 | 実施例18 | 実施例19 | 実施例20 | 比較例6 | 比較例7 |
|------------|-------|-------|-------|-------|------|------|
| 静電容量保持率(%) |       |       |       |       |      |      |
| 0h         | 100   | 100   | 100   | 100   | 100  | 100  |
| 250h       | 95    | 96    | 96    | 95    | 90   | 71   |
| 500h       | 90    | 93    | 93    | 93    | 85   | 63   |

[0263] [表6]

|            | 実施例21 | 実施例22 | 実施例23 | 実施例24 | 比較例8 |
|------------|-------|-------|-------|-------|------|
| 静電容量保持率(%) |       |       |       |       |      |
| 0h         | 100   | 100   | 100   | 100   | 100  |
| 250h       | 92    | 92    | 92    | 91    | 70   |
| 500h       | 89    | 91    | 90    | 88    | 56   |

[0264] [表7]

|            | 実施例25 | 実施例26 | 実施例27 | 実施例28 | 比較例9 |
|------------|-------|-------|-------|-------|------|
| 静電容量保持率(%) |       |       |       |       |      |
| 0h         | 100   | 100   | 100   | 100   | 100  |
| 250h       | 90    | 91    | 91    | 91    | 68   |
| 500h       | 87    | 89    | 90    | 87    | 53   |

[0265] 次に、上記電気二重層キャパシタに関する実験例について説明する。

[0266] 実験例 1

(電極の作製)

(電極用スラリーの調製)

水蒸気賦活されたやしがら活性炭（クラレケミカル（株）製のYP50F、比表面積：1600m<sup>2</sup>/g）を100重量部、導電剤としてアセチレンブラック（電気化学工業（株）製のデンカブラック）を3重量部、ケッチェンブラック（ライオン（株）製のカーボンECP600JD）を2重量部、エラ

ストマーバインダーを4重量部、PTFE（ダイキン工業（株）製のポリフロ  
ン PTFE D-210C）を2重量部と界面活性剤（商品名 DN-  
800H ダイセル化学工業社製）を混合して電極用スラリーを調製した。  
集電体としてエッジドアルミニウム（日本蓄電器工業（株）製の20CB、  
厚さ約20 $\mu$ m）を用意し、この集電体の片面に、塗装装置を用いて上記電  
極用スラリーを塗装し、電極層（厚さ：100 $\mu$ m）を形成して、電極を作  
製した。

[0267] （ラミネートセル電気二重層キャパシタの作製）

得られた上記電極を所定の大きさ（20×72mm）に切断して、集電体の  
アルミ面に電極引出しリードを溶接で接着し、セパレータ（ニッポン高度紙  
工業（株）のTF45-30）を電極間に挟み、ラミネート外装（品番：D  
-EL40H、製造元：大日本印刷（株））に収納した後に、ドライチャン  
バー中で電解液を注入・含浸させ、その後封止してラミネートセル電気二重  
層キャパシタを作製した。

[0268] （電解液の調製）

アセトニトリルに、4フッ化ホウ酸スピロビピロリジニウムを1.2モル／  
リットル濃度となるように加えたところ、均一な溶液となり、この溶液を電  
解液として用いた。

[0269] 作製した電気二重層キャパシタについて、以下の方法で初期特性（静電容量  
（F）、内部抵抗（m $\Omega$ ））、および、耐電圧（3Vでの長期信頼性評価）  
を調べた。結果を表8に示す。

[0270] （1）初期特性

ラミネートセル電気二重層キャパシタに電子電源を接続した後、捲回セルに  
定電流充電しながら規定電圧まで充電電圧を上昇させる。充電電圧が規定電  
圧に到達してから10分間定電圧状態を維持し、充電電流が十分に低下しか  
つ飽和状態になったことを確認した後、定電流放電を開始し、0.1秒毎に  
セル電圧を計測する。キャパシタの静電容量（F）および内部抵抗（m $\Omega$ ）  
は、社団法人電子情報技術産業協会（JEITA）のRC2377の計測方

法に従って計測する。

(J E I T A の R C 2 3 7 7 での計測条件)

電源電圧：3.0V

放電電流：40mA

[0271] (2) 耐電圧 (長期信頼性試験)

ラミネートセル電気二重層キャパシタを温度65℃の恒温槽中に入れ、電圧3.0Vで500時間印加して静電容量と内部抵抗を測定する。測定時期は、初期(0時間後)、500時間後とする。得られた測定値から、つぎの計算式に従って静電容量保持率(%)および内部抵抗増加率を算出する。

静電容量保持率(%) = (各時間での静電容量 / 評価開始前(初期)の静電容量) × 100

内部抵抗増加率 = (各時間での内部抵抗 / 評価開始前(初期)の内部抵抗)  
500時間後の静電容量保持率が80%以上で、かつ、内部抵抗増加率が2倍以内のものが、耐久性として、優れたものである。

[0272] 実験例2

水蒸気賦活されたやしがら活性炭(クラレケミカル(株)製のYP80F、比表面積: 2100m<sup>2</sup>/g)を100重量部、導電剤としてアセチレンブラック(電気化学工業(株)製のデンカブラック)を3重量部、ケッチェンブラック(ライオン(株)製のカーボンECP600JD)を2重量部、エラストマーバインダーを4重量部、PTFE(ダイキン工業(株)製のポリフロンプTFE D-210C)を2重量部と界面活性剤(商品名 DN-800H ダイセル化学工業社製)を混合して電極用スラリーを調製した。得られた電極用スラリーを用いた以外は、実験例1と同様にして、ラミネートセル電気二重層キャパシタを作成し、初期特性、および耐電圧を測定した。結果を表8に示す。

[0273] 実験例3

水蒸気賦活されたフェノール樹脂活性炭(比表面積: 1800m<sup>2</sup>/g)を100重量部、導電剤としてアセチレンブラック(電気化学工業(株)製のデ

ンカブラック)を3重量部、ケッチェンブラック(ライオン(株)製のカーボンECP600JD)を2重量部、エラストマーバインダーを4重量部、PTFE(ダイキン工業(株)製のポリフロン PTFE D-210C)を2重量部と界面活性剤(商品名 DN-800H ダイセル化学工業社製)を混合して電極用スラリーを調製した。得られた電極用スラリーを用いた以外は、実験例1と同様にして、ラミネートセル電気二重層キャパシタを作成し、初期特性、および耐電圧を測定した。結果を表8に示す。

[0274] 実験例4

アルカリ賦活された石油コークス活性炭(比表面積:  $2100\text{ m}^2/\text{g}$ )を100重量部、導電剤としてアセチレンブラック(電気化学工業(株)製のデンカブラック)を3重量部、ケッチェンブラック(ライオン(株)製のカーボンECP600JD)を2重量部、エラストマーバインダーを4重量部、PTFE(ダイキン工業(株)製のポリフロン PTFE D-210C)を2重量部と界面活性剤(商品名 DN-800H ダイセル化学工業社製)を混合して電極用スラリーを調製した。得られた電極用スラリーを用いた以外は、実験例1と同様にして、ラミネートセル電気二重層キャパシタを作成し、初期特性、および耐電圧を測定した。結果を表8に示す。

[0275] 実験例5

電解液として、アセトニトリルに、4フッ化ホウ酸ピペリジンスピロピロリジニウムを1.2モル/リットル濃度となるように溶解させた電解液を用いた以外は、実験例1と同様にして、ラミネートセル電気二重層キャパシタを作製し、初期特性、及び耐電圧を測定した。その試験結果を表9に示す。

[0276] 実験例6

水蒸気賦活されたやしがら活性炭(クラレケミカル(株)製のYP80F、比表面積:  $2100\text{ m}^2/\text{g}$ )を100重量部、導電剤としてアセチレンブラック(電気化学工業(株)製のデンカブラック)を3重量部、ケッチェンブラック(ライオン(株)製のカーボンECP600JD)を2重量部、エラストマーバインダーを4重量部、PTFE(ダイキン工業(株)製のポリフ

ロン PTFE D-210C) を2重量部と界面活性剤(商品名 DN-800H ダイセル化学工業社製)を混合して電極用スラリーを調製した。得られた電極用スラリーと、実験例5と同様の電解液を用いた以外は、実験例1と同様にして、ラミネートセル電気二重層キャパシタを作成し、初期特性、および耐電圧を測定した。結果を表9に示す。

[0277] 実験例7

水蒸気賦活されたフェノール樹脂活性炭(比表面積:  $1800 \text{ m}^2/\text{g}$ ) を100重量部、導電剤としてアセチレンブラック(電気化学工業(株)製のデンカブラック)を3重量部、ケッチェンブラック(ライオン(株)製のカーボン ECP600JD) を2重量部、エラストマーバインダーを4重量部、PTFE(ダイキン工業(株)製のポリフロン PTFE D-210C) を2重量部と界面活性剤(商品名 DN-800H ダイセル化学工業社製)を混合して電極用スラリーを調製した。得られた電極用スラリーと、実験例5と同様の電解液を用いた以外は、実験例1と同様にして、ラミネートセル電気二重層キャパシタを作成し、初期特性、および耐電圧を測定した。結果を表9に示す。

[0278] 実験例8

アルカリ賦活された石油コークス活性炭(比表面積:  $2100 \text{ m}^2/\text{g}$ ) を100重量部、導電剤としてアセチレンブラック(電気化学工業(株)製のデンカブラック)を3重量部、ケッチェンブラック(ライオン(株)製のカーボン ECP600JD) を2重量部、エラストマーバインダーを4重量部、PTFE(ダイキン工業(株)製のポリフロン PTFE D-210C) を2重量部と界面活性剤(商品名 DN-800H ダイセル化学工業社製)を混合して電極用スラリーを調製した。得られた電極用スラリーと、実験例5と同様の電解液を用いた以外は、実験例1と同様にして、ラミネートセル電気二重層キャパシタを作成し、初期特性、および耐電圧を測定した。結果を表9に示す。

[0279]

[表8]

|            | 実験例1 | 実験例2 | 実験例3 | 実験例4 |
|------------|------|------|------|------|
| 静電容量(F)    | 3.7  | 3.4  | 3.9  | 4.1  |
| 内部抵抗(mΩ)   | 132  | 138  | 130  | 128  |
| 静電容量保持率(%) |      |      |      |      |
| 0h後        | 100  | 100  | 100  | 100  |
| 500h後      | 86   | 88   | 65   | 40   |
| 内部抵抗増加率    |      |      |      |      |
| 0h後        | 1.0  | 1.0  | 1.0  | 1.0  |
| 500h後      | 1.5  | 1.2  | 4.0  | 6.0  |

[0280] [表9]

|            | 実験例5 | 実験例6 | 実験例7 | 実験例8 |
|------------|------|------|------|------|
| 静電容量(F)    | 3.7  | 3.4  | 3.9  | 4.1  |
| 内部抵抗(mΩ)   | 135  | 140  | 132  | 125  |
| 静電容量保持率(%) |      |      |      |      |
| 0h後        | 100  | 100  | 100  | 100  |
| 500h後      | 84   | 86   | 60   | 35   |
| 内部抵抗増加率    |      |      |      |      |
| 0h後        | 1.0  | 1.0  | 1.0  | 1.0  |
| 500h後      | 1.6  | 1.3  | 5.4  | 8.2  |

### 産業上の利用可能性

[0281] 本発明の電解液は、電気二重層キャパシタ等の電気化学デバイス用電解液として用いることができる。

## 請求の範囲

- [請求項1] モノニトリル化合物 (I) と、  
ジニトリル化合物及びトリニトリル化合物からなる群より選択される  
少なくとも1種の化合物 (II) と、  
第4級アンモニウム塩 (III) とを含み、  
化合物 (II) の含有量は、電解液中0.05～5質量%である  
ことを特徴とする電解液。
- [請求項2] ジニトリル化合物は、一般式 (II-a) :  

$$\text{NC}-\text{R}^2-\text{CN} \quad (\text{II-a})$$
(式中、 $\text{R}^2$ は、炭素数1～8のフッ素原子を含んでもよいアルキレン基である。)  
で表される化合物である請求項1記載の電解液。
- [請求項3] モノニトリル化合物 (I) は、アセトニトリル、及び、プロピオニトリルからなる群より選択される少なくとも1種である請求項1又は2記載の電解液。
- [請求項4] トリニトリル化合物は、一般式 (II-b) :  

$$\text{NC}-\text{R}^3-\text{CX}^1(\text{CN})-\text{R}^4-\text{CN} \quad (\text{II-b})$$
(式中、 $\text{X}^1$ は水素原子又はフッ素原子であり、 $\text{R}^3$ 及び $\text{R}^4$ は、同一又は異なってもよく、炭素数1～5のフッ素原子を含んでもよいアルキレン基である。)  
で表される化合物である請求項1、2又は3記載の電解液。
- [請求項5] 第4級アンモニウム塩は、テトラアルキル4級アンモニウム塩、又は、スピロビピロリジニウム塩である請求項1、2、3又は4記載の電解液。
- [請求項6] 第4級アンモニウム塩は、スピロビピロリジニウム塩である請求項1、2、3又は4記載の電解液。
- [請求項7] 第4級アンモニウム塩の含有量は、0.1～2.5モル／リットルである請求項1、2、3、4、5又は6記載の電解液。

- [請求項8] 電気化学デバイス用である請求項1、2、3、4、5、6又は7記載の電解液。
- [請求項9] 電気二重層キャパシタ用である請求項1、2、3、4、5、6又は7記載の電解液。
- [請求項10] 請求項1、2、3、4、5、6、7、8又は9記載の電解液、並びに、正極及び負極を備える電気化学デバイス。
- [請求項11] 電気二重層キャパシタである請求項10記載の電気化学デバイス。
- [請求項12] 電気二重層キャパシタは、やしがらを炭化してなる活性炭を含む分極性電極を備える請求項11記載の電気化学デバイス。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/066478

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01G11/64(2013.01)i, H01G11/62(2013.01)i, H01M10/0567(2010.01)i,  
H01M10/0568(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)

H01G11/64, H01G11/62, H01M10/0567, H01M10/0568

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 | 1996-2014 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2014 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2014 |

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. |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | JP 2013-520805 A (Shanghai Aowei Technology Development Co., Ltd.),<br>06 June 2013 (06.06.2013),<br>paragraphs [0004] to [0019]<br>& US 2012/0321913 A1 & EP 2541566 A1<br>& WO 2011/103705 A & CN 101847513 A | 1-12                  |
| Y         | JP 2006-073513 A (Samsung SDI Co., Ltd.),<br>16 March 2006 (16.03.2006),<br>paragraphs [0007] to [0009], [0017] to [0021]<br>& US 2006/0035144 A1 & KR 10-2006-0044919 A                                        | 1-12                  |
| Y         | JP 2012-009805 A (Samsung Electro-Mechanics Co., Ltd.),<br>12 January 2012 (12.01.2012),<br>paragraphs [0006] to [0011]<br>& US 2011/0317330 A1 & KR 10-2012-0000720 A                                          | 6                     |

☐ 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  
09 September, 2014 (09.09.14)

Date of mailing of the international search report  
22 September, 2014 (22.09.14)

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. H01G11/64(2013.01)i, H01G11/62(2013.01)i, H01M10/0567(2010.01)i, H01M10/0568(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. H01G11/64, H01G11/62, H01M10/0567, H01M10/0568

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 4 年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1 9 9 6 - 2 0 1 4 年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1 9 9 4 - 2 0 1 4 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<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| Y               | JP 2013-520805 A（上海奥威科技開発有限公司）2013.06.06,<br>段落【0004】－【0019】 & US 2012/0321913 A1 & EP 2541566 A1<br>& WO 2011/103705 A & CN 101847513 A | 1-12           |
| Y               | JP 2006-073513 A（三星エスディアイ株式会社）2006.03.16,<br>段落【0007】－【0009】，【0017】－【0021】 & US 2006/0035144 A1<br>& KR 10-2006-0044919 A                | 1-12           |

☒ 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 9 . 0 9 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 2 . 0 9 . 2 0 1 4

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）

田中 晃洋

5 D

3 8 0 0

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

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                                                |                |
|-----------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
| Y                     | JP 2012-009805 A (サムソン エレクトロメカニックス<br>カンパニーリミテッド. ) 2012.01.12, 段落【0006】－【0011】<br>& US 2011/0317330 A1 & KR 10-2012-0000720 A | 6              |