

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2006-524913

(P2006-524913A)

(43) 公表日 平成18年11月2日(2006.11.2)

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)
HO 1 G 9/038 (2006.01)		HO 1 G 9/00	3 O 1 D	5 HO 2 9
HO 1 M 10/36 (2006.01)		HO 1 M 10/36	A	
HO 1 M 10/40 (2006.01)		HO 1 M 10/40	A	
HO 1 G 9/035 (2006.01)		HO 1 G 9/02	3 1 1	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 26 頁)

(21) 出願番号 特願2006-507206 (P2006-507206) (86) (22) 出願日 平成16年3月16日 (2004.3.16) (85) 翻訳文提出日 平成17年10月12日 (2005.10.12) (86) 国際出願番号 PCT/US2004/007869 (87) 国際公開番号 W02004/084335 (87) 国際公開日 平成16年9月30日 (2004.9.30) (31) 優先権主張番号 60/455,256 (32) 優先日 平成15年3月17日 (2003.3.17) (33) 優先権主張国 米国 (US) (31) 優先権主張番号 60/549,083 (32) 優先日 平成16年3月1日 (2004.3.1) (33) 優先権主張国 米国 (US)	(71) 出願人 500575824 ハネウェル・インターナショナル・インコーポレーテッド アメリカ合衆国・07962-2245・ ニュージャージー・モーリスタウン・ピー オー・ボックス・2245・コロンビア・ ロード・101 (74) 代理人 100089705 弁理士 社本 一夫 (74) 代理人 100076691 弁理士 増井 忠次 (74) 代理人 100075270 弁理士 小林 泰 (74) 代理人 100080137 弁理士 千葉 昭男 最終頁に続く
---	---

(54) 【発明の名称】 非水性電解液

(57) 【要約】

非水性溶媒、前記非水性溶媒に溶解している塩、及び前記非水性溶媒の粘度以下に電解液の粘度を実質的に低下するに十分な量の液体粘度低下剤を含む蓄電装置のための非水性電解液。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

非水性溶媒、前記非水性溶媒に溶解している塩、及び前記非水性溶媒の粘度以下に電解液の粘度を実質的に低下するに十分な量の液体粘度低下剤を含む、蓄電装置のための非水性電解液。

【請求項 2】

前記液体粘度低下剤が前記有機溶媒の粘度の半分より小さい粘度を有する、請求項 1 に記載の電解液。

【請求項 3】

前記液体粘度低下剤が前記有機溶媒の粘度の四分の一より小さい粘度を有する、請求項 2 に記載の電解液。 10

【請求項 4】

前記液体粘度低下剤が室温で約 0.6 cP より小さい粘度を有する、請求項 1 に記載の電解液。

【請求項 5】

前記液体粘度低下剤が前記有機溶媒の密度より小さい密度を有する、請求項 1 に記載の電解液。

【請求項 6】

前記液体粘度低下剤が約 1 より小さい比重を有する、請求項 1 に記載の電解液。

【請求項 7】

前記液体粘度低下剤が C3 乃至 C10 のケトンである、請求項 1 に記載の電解液。 20

【請求項 8】

前記液体粘度低下剤が C4 乃至 C8 のケトンである、請求項 7 に記載の電解液。

【請求項 9】

前記液体粘度低下剤がペンタノンである、請求項 8 に記載の電解液。

【請求項 10】

前記液体粘度低下剤が 2 - ペンタノンである、請求項 9 に記載の電解液。

【請求項 11】

前記粘度低下剤が純粋でない 2 - ペンタノンを含む、請求項 10 に記載の電解液。

【請求項 12】

前記粘度低下剤が 1 乃至 45 体積 % のメチルイソブチルケトン (MIBK) 不純物を含む、請求項 11 に記載の電解液。 30

【請求項 13】

前記粘度低下剤が約 5 乃至 10 体積 % の MIBK を含む、請求項 12 に記載の電解液。

【請求項 14】

前記液体粘度低下剤が前記電解液の少なくとも 25 体積 % を構成する、請求項 1 に記載の電解液。

【請求項 15】

前記液体粘度低下剤が前記電解液の最大約 50 体積 % を構成する、請求項 1 に記載の電解液。 40

【請求項 16】

前記電解液が室温で 0.6 cP より小さい粘度を有する、請求項 13 に記載の電解液。

【請求項 17】

前記電解液が 10 mS/cm より大きい伝導率を有する、請求項 16 に記載の電解液。

【請求項 18】

前記塩がパーフルオロアニオン及びパーフルオロ有機スルホネートから選択されるアニオンと、テトラエチルアンモニウムまたはメチルトリエチルアンモニウム、またはピリジニウムから選択されるカチオンとの組合せである、請求項 1 に記載の電解液。

【請求項 19】

前記塩がテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレートまたはメチルトリエチルア 50

ンモニウムテトラフルオロボレートまたはピリジニウムテトラフルオロボレートである、請求項 18 に記載の電解液。

【請求項 20】

前記有機溶媒が線状エーテル、環状エーテル、エステル、カーボネート、ギ酸エステル、ラクトン、ニトリル、ジニトリル、アミド、スルホン及びスルホランからなる群から選択される、請求項 18 に記載の電解液。

【請求項 21】

前記有機溶媒が PC 及び GBL からなる群から選択される、請求項 19 に記載の電解液。

【請求項 22】

前記塩が前記有機溶媒に 0.5 mol/l より大きい濃度で溶解している、請求項 1 に記載の電解液。

【請求項 23】

前記塩が前記有機溶媒に 1 mol/l より大きい濃度で溶解している、請求項 22 に記載の電解液。

【請求項 24】

前記電解液が少なくとも 3 ボルトの電位窓を有する、請求項 1 に記載の電解液。

【請求項 25】

前記電解液が少なくとも 3.8 ボルトの電位窓を有する、請求項 24 に記載の電解液。

【請求項 26】

前記電解液が付加的な塩を含む、請求項 1 に記載の電解液。

【請求項 27】

前記付加的な塩がテトラアルキルアンモニウムまたはテトラアルキルホスホニウムである、請求項 26 に記載の電解液。

【請求項 28】

前記液体粘度低下剤がメチルイソブチルケトンである、請求項 9 に記載の電解液。

【請求項 29】

請求項 1 の電解液を含む電気エネルギー蓄積装置。

【請求項 30】

さらに炭素ベースの電極を含む、請求項 28 に記載の電気エネルギー蓄積装置。

【請求項 31】

非水性溶媒、前記非水性溶媒に溶解している塩、及び前記非水性溶媒の粘度以下に電解液の粘度を実質的に低下するに十分な量の純粋でない 2 - ペンタノンを含む粘度低下剤、を含む、蓄電装置のための非水性電解液。

【請求項 32】

前記粘度低下剤が約 1 乃至約 45 体積%のメチルイソブチルケトン (MIBK) 不純物を含む、請求項 30 に記載の電解液。

【請求項 33】

前記粘度低下剤が約 5 乃至約 10 体積%の MIBK を含む、請求項 32 に記載の電解液。

【請求項 34】

前記塩がパーフルオロアニオン及びパーフルオロ有機スルホネートから選択されるアニオンと、エチル化若しくはメチル化アンモニウム、またはピリジニウムから選択されるカチオンとの組合せである、請求項 33 に記載の電解液。

【請求項 35】

前記塩がテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート、ピリジニウムテトラフルオロボレートまたはメチルトリエチルアンモニウムテトラフルオロボレートである、請求項 34 に記載の電解液。

【請求項 36】

前記塩がテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレートである、請求項 35 に記載

10

20

30

40

50

の電解液。

【請求項 37】

前記有機溶媒が線状エーテル、環状エーテル、エステル、カーボネート、ギ酸エステル、ラクトン、ニトリル、ジニトリル、アミド、スルホン及びスルホランからなる群から選択される、請求項 36 に記載の電解液。

【請求項 38】

前記有機溶媒が PC 及び GBL からなる群から選択される、請求項 37 に記載の電解液。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

10

【0001】

関連する出願への言及

本出願は、2003年3月17日に出願された米国仮出願 No. 60/455,256 及び 2004年3月1日に出願された仮出願 No. 60/549,083 の優先権を主張する。また、それら両方の出願は、参考文献として本出願に取り込まれる。

【0002】

発明の分野

本発明は一般に、電気エネルギー蓄積装置において有用な非水性電解液に関し、特に、スーパーキャパシタにおいて使用するための非水性電解液に関する。

【0003】

20

発明の背景

キャパシタやバッテリー等の電気エネルギー蓄積装置のエネルギーとパワーの改良に対して、長年にわたって多大な努力が投じられてきている。ここでの特別な関心はスーパーキャパシタである。これらのエネルギー蓄積装置は、短期的には、電気自動車及び移動体通信などの高いエネルギー変化速度の用途において特に有用である。典型的なスーパーキャパシタは炭素ベースの電極、及び電極間に電位を生じるように電極について調整されることのできる荷電イオンを含む電解液を有している。それゆえ、スーパーキャパシタの全体的な性能に重要なことはその電解液である。

【0004】

電解液は典型的には溶媒に溶解したイオン性塩を含む。そのような使用のために多数の溶媒及び塩が入手可能であり、考えられる用途（例えば、低温対高温）に応じて個別の利点を提供している。一般的に、電気化学的安定性の観点から非水性電解液が好ましく、そして、ここで詳細に検討される。一般的な非水性電解液は有機溶媒、例えばアセトニトリル（AN）、プロピレンカーボネート（PC）またはガンマブチロラクトン（GBL）等に溶解した塩、例えばテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート（TEABF4）、を含んでいる。

30

【0005】

性能の観点から、ANに溶解したTEABF4が最も好ましい電解液である。しかしながら、火がついた場合に危険なシアン化水素ガスを発生する可能性があるため、一般的には受け入れられていない。この理由から、PCまたはGBLのような他の安全な溶媒に溶解したTEABF4の電解液が一般に好まれている。残念ながら、低い伝導率のために、特に低温において、これらの電解液の性能は低下する傾向にある。

40

【0006】

スーパーキャパシタが低い内部抵抗または等価直列抵抗を有するためには、電解液の良好な伝導率が重要である。伝導率は通例、塩と溶媒の両方の特性、主に溶解限度及びイオンの移動性に影響を及ぼす特性、に影響される。誘電率、粘度、凝固点、沸点及び密度は、性能に影響を与える溶媒の重要な性質のいくつかである。凝固点及び粘度は、低温での性能に影響するであろう。出願人は、多くの電解液において、伝導率は溶媒の粘度に反比例することを発見した。例えば、1モル濃度において、TEABF4/PCは約12 mS/cmの伝導率を有しているが、これに対して、同じ塩を使用したアセトニトリルの場合

50

は 50 mS / cm を超えており、G B L の場合には 18 mS / cm である。この関係を調査して、出願人は、電解液の粘度を低下させれば電解液の伝導率を改善することができるであろうということを認識した。

【0007】

米国特許 No. 5,965,054 は、性能、特に低温での性能、を改善するために低粘度物質、特にガス (CO₂、NO₂、N₂O 等) を使用することを開示している。しかしながら、出願人は、粘度低下剤 (viscosity reducing agents) としてガスを使用することに伴う多くの欠点を確認した。おそらく最も重要な問題は、電解液が加熱された場合に、溶液から出てくるというガスの性質である。すなわち、電解液が典型的な熱サイクルにさらされると、ガスは高温で溶液から出て行く傾向にあり、そのため、電解液が低温を繰り返す場合にガスは粘度低下剤として利用できなくなる。その意味でガスの粘度低下剤は強固なものではない。また、電解液でのガスの使用は、蓄電装置のパッケージに複雑さをもたらす。このことは、ガスが高温で溶液から出て、装置内に圧力の上昇を生じる場合に特に問題である。さらに、'054 特許に開示されたガスは不活性ではない。したがって、装置内で電解液または電極と副反応を起こすことが予期される。そのような副反応は、装置内での電解液の性能を低下させる傾向にあるので望ましくない。

10

【0008】

そのため、低温での良好な性能を有し、そして広い熱作動範囲において強固である電解液に対する要望がある。本発明は、特にこの要望を満たす。

20

発明の要旨

本発明は、広い温度範囲で安定であり、低温において電解液の性能を改善する液体粘度低下剤を含む電解液を提供する。

【0009】

液体粘度低下剤の使用は、ガスの粘度低下剤に対して多くの利点を提供する。第一に、液体粘度低下剤はガス物質に比べて溶液から出て行くことがはるかに少ない。したがって、そのような液体粘度低下剤を含む電解液は広い温度範囲を通して安定である傾向にある。第二に、液体粘度低下剤は取扱い易く、ガス物質に比べて、エネルギー蓄積装置に容易にパッケージすることができる。取扱い及びパッケージの容易さはコストを低下させ、そして、単純で強固なエネルギー蓄積装置を提供する。第三に、液体粘度低下剤は性能を犠牲にすることなく電解液の体積を増すので、実質的にコストを低下させる。コストの利点は、電解液の一定の体積に使用される塩の量を削減できることに主に起因する。なぜなら、塩 (TEABF₄ 等) の費用が電解液の費用の大部分を占めるからである (TEABF₄ の場合に 90%)。

30

【0010】

したがって、本発明の一つの態様は液体粘度低下剤を含む電解液である。好ましい実施態様において、電解液は非水性溶媒、前記非水性溶媒に溶解している塩、及び前記非水性溶媒の粘度以下に電解液の粘度を実質的に低下するに十分な量の液体粘度低下剤を含む。好ましくは、液体粘度低下剤は C₃ 乃至 C₁₀ のケトンであり、より好ましくはペンタノンであり、特に好ましくは 2 - ペンタノンである。

40

【0011】

2 - ペンタノンの使用は、電解液系の性能を改善するという観点からだけでなく経済性の観点からも好ましい。すなわち、高価でなく市販されている 2 - ペンタノンは、不純物として典型的には最大約 15% のメチルイソブチルケトン (MIBK) を含む。そして、意外にも、MIBK の存在が電解液の粘度低下剤としての 2 - ペンタノンの効果を低下させないということが判った。実際、MIBK は電解液系の全体の性能に対してほぼ同程度に有益なようである。電解液系は相対的にわずかな化学物質の変動に対して性能が大きく影響される傾向にあるので、このことは全く予想外である。そのため、市販の 2 - ペンタノンは、MIBK を除去するための精製を行うことなく添加剤として使用することができる。純粋でない 2 - ペンタノンのコストはその純粋なものよりかなり低いので、このこと

50

は重要である。

【 0 0 1 2 】

それゆえ、本発明の他の態様は、純粋でない 2 - ペンタノンを含む電解液である。好ましい実施態様において、電解液は非水性溶媒、前記非水性溶媒に溶解している塩、及び粘度低下剤を含み、そしてその粘度低下剤は前記非水性溶媒の粘度以下に電解液の粘度を実質的に低下するに十分な量の純粋でない 2 - ペンタノンを含む。好ましくは、粘度低下剤の主な不純物は M I B K であり、そしてそれは最大 4 5 体積 % の濃度まで存在することができる。

【 0 0 1 3 】

本発明の非水性電解液は電気エネルギー蓄積装置、特に電気化学的キャパシタノスーパーキャパシタにおいて有用である。これらの電解液は、ポテンチオメトリック (p o t e n t i o m e t r i c) 及びボルタメトリック (v o l t a m e t r i c) の電気化学センサー、光起電装置、燃料電池において使用することができ、また、電解液がアルカリまたはアルカリ土類アノード物質を含んでいる限りは、アルカリ及びアルカリ土類アノード物質を用いた一次及び二次電池においても使用することができる。さらに、本発明の電解液は、触媒反応または電気分解の媒体としての使用もできるであろう。

【 0 0 1 4 】

したがって、本発明の別の態様は、上述の電解液を含んでいる電気エネルギー蓄積装置である。

本発明の他の特徴と利点は、付随する図面と共に、以下の発明の詳細な説明から明らかであろう。

【 0 0 1 5 】

好ましい実施態様の詳細な説明

本発明は、広い温度範囲において電解液伝導率を改善する液体粘度低下剤を加えることによって改良された電解液を提供する。好ましい実施態様において、電解液は非水性溶媒、前記非水性溶媒に溶解している塩、及び前記非水性溶媒の粘度以下に電解液の粘度を実質的に低下するに十分な量の液体粘度低下剤を含む。また好ましい実施態様において、粘度低下剤は純粋でない 2 - ペンタノンである。これらの成分については、以下でより詳細に検討する。理解を容易にするために、ここでは P C 系及び G B L 系に関連して液体粘度低下剤について記述する。しかし、本発明はこれらの系に限定されるものではないことが理解されるべきである。そして、本発明は、従来の電解液系及び、2002年12月31日出願の仮出願 No. 60 / 437321 及びそれに基づいて2003年12月19日に出版された P C T 出願 (これらは参考文献として本出願に取り込まれる。) に記載されているような新規な電解液系において実施することができるということが理解されるべきである。

【 0 0 1 6 】

電解液はイオンと溶媒の系であるので、溶媒は重要であり電解液の性能に直接影響を及ぼす。好ましくは、非水性溶媒は有機溶媒である。より好ましくは、有機溶媒は線状エーテル、環状エーテル、エステル、カーボネート、ギ酸エステル、ラクトン、ニトリル、ジニトリル、アミド、スルホンまたはスルホランであり、そしてさらに好ましくは、アルキルカーボネート、アルキルニトリルまたはアルキルラクトンである。特に好ましい実施態様において、溶媒はプロピレンカーボネート (P C)、アセトニトリル (A N) またはガンマブチロラクトン (G B L) である。室温で 0 . 6 センチポアズより高い粘度を有するこれらの溶媒は、本発明の粘度低下剤から特に恩恵を受ける位置にある。適切な溶媒の例は、プロピレンカーボネート (P C)、アセトニトリル (A N)、ガンマブチロラクトン (G B L)、ガンマバレロラクトン、プロピオニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、メトキシアセトニトリル、3 - メトキシプロピオニトリル、スルホランを含む。上述したように、A N は火がついた場合に危険なシアン化水素ガスを発生することがあるという事実は、その使用を不利にし、そして、多くの国では禁止されている。それゆえ、電解液の性能の観点からは A N は優れた性質を有しているようであるが、安全性の問題から

10

20

30

40

50

、P C 及び G B L より好ましくない。ある適用においては、P C、A N 及び G B L の組合せを使用することが好ましい場合もある。同様に、ある適用においては、上述した非水性溶媒の二つ以上の組合せを使用することが好ましいこともあるであろう。

【0017】

エネルギー蓄積装置内で、塩のカチオンとアニオンが溶媒中をそれぞれの電極のほうに移動できるように、塩は溶媒中で解離できなければならない。適切な塩は、パーフルオロアニオンまたはパーフルオロ有機スルホネート（P F 6 -、B F 4 -、A s F 6 - 及びトリフレート等）等のアニオンと、テトラエチルアンモニウムまたはメチルトリエチルアンモニウム、またはピリジニウム等のカチオンとの組合せを含む。好ましい塩は、例えば、テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート（T E A B F 4）、メチルトリエチルアンモニウムテトラフルオロボレート（M T E A B F 4）、ピリジニウムテトラフルオロボレート（P y H B F 4）、テトラエチルアンモニウムヘキサフルオロホスフェート、テトラメチルアンモニウムヘキサフルオロホスフェート、テトラエチルアンモニウムトリフルオロメチルスルホネート、テトラメチルアンモニウムトリフルオロメチルスルホネートを含む。好ましくは、塩は T E A B F 4、M T E A B F 4 または P y H B F 4 である。

10

【0018】

適切な電解液は、高い伝導率と良好な電気化学的安定性を有さなければならない。エネルギー蓄積装置の出力能力は、電極と連携した電解液の作動電圧と最大電流出力能力に依存する。作動電圧は電解液の電気化学的安定性に直接関係している。一方、最大電流出力は（少なくとも二層型スーパーキャパシタにおいては）、主に電解液の伝導率によって決定される。

20

【0019】

電解液の電気化学的安定性を評価するために、電解液をサイクリックボルタンメトリーによって、その“電位窓（v o l t a g e w i n d o w）”を測定した。ここで使用されるように、“電位窓”という語は、実質的に反応すること（すなわち還元または酸化すること）なく電解液が耐えることができる電圧の範囲を示す。電位窓を測定するために、作動電極、カウンター電極及び参照電極（これは作動電極に近接しているが接触はしていない）を有するセル中に電解液をセットする。セル中の電極をサイクリックボルタンメトリー装置（ポテンシオスタットと呼ばれる）に連結する。その装置は、作動電極と参照電極間の“所望の電圧”を維持するために作動電極とカウンター電極間の電流を調節するように設定されている。参照電極と作動電極間の電圧は、プログラムの様式に応じて時間の関数として変化させることができる（例えば、20 m V / s の直線的变化速度を用いて適切な結果が得られた）。所望の電圧を維持するために作動電極とカウンター電極を駆動するために要求される電流の急激な増加が生じるまで、所望の電圧を連続的に増加（正及び負の双方向に）することによって電位窓を測定する。末端電圧（e n d v o l t a g e）での電流の鋭い上昇は電解液の破壊電圧を示している。これは、塩または溶媒が負の末端電圧において還元反応を起こすこと、または正の末端電圧において酸化反応を起こすことを意味する。そのような反応は、ガスの発生または単純な酸化／還元反応を含み得る。電流が規定の値（例えば、100 m A / c m 2）に達したところでのこれら二つ末端電圧の電圧差が電気化学窓または“電位窓”と呼ばれる。ここで使用されるように、“電気化学窓”または“電位窓”という語は、実質的に反応すること（すなわち還元または酸化すること）なく電解液が耐えることができる電圧の範囲を示す。電位窓は塩濃度の広い範囲において相対的に一定である傾向にあるが、伝導率は最高の濃度において最大である。それゆえ、相対的に高い塩濃度（例えば飽和点付近）が性能の観点からは一般に好ましい。しかしながら、最も好ましい最適濃度に達するには、塩のコストも考慮することが必要であろう。

30

40

【0020】

溶媒中の塩濃度は、出願人の特定の必要に応じて調整することができる。スーパーキャパシタ用途のための電解液塩の好ましい濃度は、伝導率と電気化学窓が最大になる濃度である。一般に、多様な濃度に対して電位窓は一定であるので、最適化は典型的には伝導率

50

を最適化することの関数になるであろう。さらに、高い表面面積の活性炭素電極が非水性系の標準であるので、出力能力は主に電解液の伝導率に依存する。より高い電解液の伝導率がキャパシタにおいてより低い内部電圧降下を導く。一般に、溶媒中の塩濃度を増加することは電解液の伝導率を改善し、そして電解液としてのその性能を改良することになる。したがって、伝導率を最大にすることが目的ならば、電解液組成物を塩で飽和することが好ましい。しかしながら、低い塩濃度によって目的の伝導率を満たすことができるのであれば、コストの考慮によって、飽和レベルより低い塩を使用することになるであろう。TEABF₄/PC電解液において、適切な結果は、約0.5乃至約1.2 mol/lの塩濃度において得られた。

【0021】

10

出願人は、相対的に低い粘度を有する溶媒が、その中に溶解したイオンの移動性を高めるのに、特に低温において、好ましいことを発見した。この目的のため、本発明によれば、溶媒の電気的特性を大きく減じることなくその粘度を低下させるように設計された添加剤によって、溶媒は増強される。これらの添加剤を、ここでは“液体粘度低下剤”と呼ぶ。

【0022】

液体粘度低下剤は、何らかの有害な作用によってスーパーキャパシタの性能に影響を及ぼすことなく、電解液の伝導率を改良するためのいくつかの基準を満たさなければならない。第一に、それらは非水性溶媒よりかなり小さい粘度を有していなければならない。第二に、それらは電解液の電位窓において電気化学的に安定でなければならない。第三に、それらは非水性溶媒より低い凝固点を有していなければならない。第四に、液体粘度低下剤は、ある程度塩に対して溶媒として作用しなければならない。液体粘度低下剤は電解液の非水性溶媒と同等の良い溶媒である必要はないが、ある程度の溶媒としての性質が望ましい。最後に、それらは非水性溶媒より小さい密度を有していなければならない。小さい密度は、スーパーキャパシタのパワー及びエネルギー密度能力を改良するのに有益な傾向がある。より好ましい液体粘度低下剤は、これらの基準の二つまたは三つを満たしている。

20

【0023】

好ましい実施態様において、液体粘度低下剤は非水性溶媒の粘度の半分より小さい粘度を、より好ましくは非水性溶媒の粘度の四分の一より小さい粘度を有する。好ましくは、液体粘度低下剤は室温で、約1.0 cPより大きくない粘度を有し、より好ましくは約0.6 cPより大きくない、さらに好ましくは約0.5 cPより大きくない粘度を有する。他の表現をすれば、粘度低下剤は、室温で溶媒の粘度を約10%、より好ましくは約20%、さらに好ましくは約25%、低下させなければならない。

30

【0024】

低い粘度をもたらすことに加えて、液体粘度低下剤は電解液の電位窓において安定でなければならない。例えば、PC中のPyHBF₄の濃度1.02 mol/lの電解液は4ボルトの電位窓を有し、AN中のPyHBF₄の濃度0.59 mol/l溶液の電解液は3.5ボルトの電位窓を有し、そしてGBL中のPyHBF₄の濃度1.62 mol/l溶液の電解液は4ボルトの電位窓を有する。そのような系で使用される液体粘度低下剤は同様な範囲において安定でなければならない。好ましい実施態様において、液体粘度低下剤は、少なくとも約2.5 V、より好ましくは少なくとも約3 V、さらに好ましくは少なくとも約3.5 Vの電位窓において安定である。

40

【0025】

液体粘度低下剤は、非水性溶媒の凝固点よりも低い凝固点を有していなければならない。好ましい実施態様において、液体粘度低下剤は0より低い、より好ましくは-10より低い凝固点を有する。

【0026】

液体粘度低下剤は、いくらかは塩の溶媒でなければならない。そうでなければ、電解液の非水性溶媒の液体粘度低下剤での置き換えは、電解液に溶解することのできる塩の量を

50

紛れもなく減少させることになるであろう。好ましい実施態様において、液体粘度低下剤は、少なくとも約 0.01 mol/l で、より好ましくは 0.03 mol/l で塩を溶解することができる。

【0027】

液体粘度低下剤は、非水性溶媒より小さい密度を有していなければならない。好ましい実施態様において、液体粘度低下剤は、1より小さい比重を有する。

ケトンが上記の基準を満たすことを発見した。特に、 C_3 乃至 C_{10} のケトンが適した液体粘度低下剤であることを確認した。より好ましくは、液体粘度低下剤は C_4 乃至 C_8 のケトンである。より好ましくは、ケトンはペンタノンである。最も好ましい実施態様において、ケトンは2-ペンタノンである。

10

【0028】

2-ペンタノンは上記の基準を満たすだけでなく、それが純粋でない状態で使用された場合でも許容できる性能を提供するということが判った。ここで使用されるように、“純粋でない”の語は99.5%より小さい純度を意味する。市販されている2-ペンタノンは純粋でなく、かなりの濃度のMIBKを含んでいることが判った。例えば、ガスクロマトグラフィー分析は、市販等級の2-ペンタノンに存在している主な混入物は6乃至7体積%濃度のMIBKであることを示している。この濃度は、しばしば15体積%またはそれ以上に達することがある。全く予期していなかったが、2-ペンタノン中の不純物としてのMIBKの存在は、電解液の性能にほとんど有害な影響を与えないということが判った。実際、電解液の性能をほとんど減じることなく、MIBK不純物は、粘度低下剤中に約45体積%まで、そしてそれより大きい濃度で存在することができる。PC/2-ペンタノンによる電解液において2-ペンタノンがMIBKで置き換えられた場合でも、その性能はPC/2-ペンタノンによる電解液の性能に匹敵するものである。好ましくは、MIBKは粘度低下剤中に約1乃至約45体積%、より好ましくは約1乃至約15体積%、さらに好ましくは約5乃至約10体積%、の量で存在している。それゆえ、MIBKを除去する精製を行うことなく、市販されている純粋でない2-ペンタノンを従来の電解液系の添加剤として使用することができる。

20

【0029】

一般に、電気的性能基準を維持しながら、液体粘度低下剤の濃度はできるだけ高くすべきである。この選択にはいくつかの理由がある。第一に、液体粘度低下剤の濃度を増加することは電解液の粘度を低下させるであろう。低い粘度は、低温においてだけでなく、熱作動範囲の全体において、電解液の性能を改良する傾向にあるであろう。第二に、液体粘度低下剤によって与えられた増加した伝導率のため、同等の性能を達成するために電解液に使用される塩をより少なくすることができる。塩が電解液の最も高価な成分である傾向があるので、かなりのコスト削減を実現することができる。第三に、液体粘度低下剤は、溶媒に比較して安価である傾向がある。そのため、電解液に対する有害な影響なく電解液の溶媒を置き換えるために使用することができる範囲で、コストを下げることができるであろう。

30

【0030】

液体粘度低下剤の濃度は、塩の溶媒として作用するその能力によって制限されるであろうということが判った。特に、ケトンは塩の特に良い溶媒ではないということが判った。例えば、純粋な2-ペンタノンは 0.035 mol/l の最大濃度でTEABF₄を溶解する能力を有している。したがって、電解液中で液体粘度低下剤の濃度を増加すると、溶液中で塩を維持する電解液の能力が低下するであろう。上述したように、塩の高い濃度は一般に高い伝導率をもたらす、反対に、塩の低い濃度は一般に低い伝導率をもたらす。例えば、純粋な2-ペンタノン中での 0.035 mol/l というTEABF₄の相対的に低い濃度では、伝導率は室温でわずか 0.404 mS/cm であった。これはPC中のTEABF₄の値より大幅に小さい。そのため、電解液中の液体粘度低下剤の濃度は、コスト、低下した粘度による伝導率の増加、及び塩の低下した濃度による伝導率の決定因子、の最適化に基づくであろう。当業者は、この出願をふまえて、この最適化を容易に行うこ

40

50

とができる。

【0031】

一つの好ましい実施態様において、伝導率が約 9 mS/cm 、より好ましくは約 10 mS/cm より小さくならないような濃度で、液体粘度低下剤が電解液に添加される。他の好ましい実施態様において、電解液の粘度が室温で 2 cP 、より好ましくは室温で約 1.75 cP より小さくなる濃度で、液体粘度低下剤が電解液に添加される。

【0032】

液体粘度低下剤の濃度は、好ましくは最大で電解液の約 50 体積%、より好ましくは最大で電解液の約 25 体積%、さらに好ましくは最大で電解液の約 15 体積%である。

液体粘度低下剤に加えて、 CO_2 、 NO_2 及び N_2O 等のガスの粘度低下剤を添加することが好ましいであろう。特に、低温での電解液の性能を改善するために添加することが好ましいであろう。

【0033】

この電解液と炭素電極を使用したスーパーキャパシタの出力能力は作動電圧と最大電流出力能力に依存する。作動電圧は上記で議論した電位窓によって決定される。最大電流出力能力は（少なくとも二層型スーパーキャパシタにおいては）、伝導率計を用いて上記で測定されたように、電解液の電気伝導率によって主に制御される。本発明の液体粘度低下剤は電解液の電位窓において安定であり、その伝導率を改善するということが判った。

【0034】

これらの電解液に対して得ることができる高い濃度と増加された伝導率が他の非水性系に対しても可能であるので、本発明の液体粘度低下剤を有する電解液の優れた性能と相対的に低いコストは、それを、電池、並びにシングルセル及びマルチ-セルキャパシタ装置を含むキャパシタ、そして、タイプ I II 酸化還元ポリマー系等 (Ren et al. in *Electrochemical Capacitors*, F.M. Delnic k and M. Tomkiewicz, Editors, PV95-29, p.15, The Electrochemical Society Proceeding Service, Pennington, N.J. (1996); Arbizzani et al., *Adv. Mater.* 8:331, 1996) の他の非水性電気化学キャパシタにおける電解液系の用途に最適なものとする。

【0035】

本発明を説明するために以下の実施例を提供する。そして、そこで記載された特定の実施態様に限定して本発明を解釈すべきではない。

実施例

実施例 1

この実施例は PC - ベースの電解液での液体粘度低下剤の使用を示している。これらの電解液における具体的な塩は TEABF₄ 及び PyBF₄ であった。

【0036】

PC とそれぞれの塩を混合することによって電解液を形成する。具体的には、高純度プロピレンカーボネート溶媒 (Honeywell Digirena 等級またはその同等物) 及び、TEABF₄ と PyBF₄ の高純度塩を、封印されたそれらのオリジナル容器の状態グローブボックスに移動する。グローブボックスの水分レベルと酸素レベルを 1 または 2 ppm 以下に維持する。これは好ましいレベルであるが、両方のケースにおいて 10 ppm 以下でも適当であろう。高純度プロピレンカーボネート溶媒の一定量を、カップまたはふたのあるガラス容器に移す。特定の塩の一定量をその容器に加え、固形の塩のすべてが溶解するまで混ぜ合わせる。溶解を容易にするために、磁気攪拌子を溶液に入れ、マグネチックスターラー装置上に設置してよく攪拌する。加えた塩が溶解したら、さらに一定量の少量の塩を加え、そして、痕跡量の溶解していない塩が観察できるまでその操作を繰り返す。プロピレンカーボネートへの塩の溶解度を計算するために、塩と溶媒の量を使用する。飽和濃度より小さい濃度の他の濃度の溶液を、必要量の溶媒に必要な量の塩を溶解することによって調製する。それは、必要量の溶媒で飽和溶液を希釈することによ

10

20

30

40

50

って調製することもできる。

【0037】

図1は、様々な濃度の液体粘度低下剤2-ペンタノンを含んだ、TEABF₄濃度が1.60、1.40、1.00及び0.30 mol/lのPC/TEABF₄電解液の伝導率を示している。各溶液の伝導率をVWR、NIST-Traceable伝導率測定器を用いて測定した。電解液の総ての濃度において、添加剤の20体積%まで、伝導率が実質的に増加していることが明らかである。TEABF₄/PC電解液のほぼ総ての濃度において、添加剤の38体積%に至るまで、伝導率は純粋な電解液の伝導率より高い状態である。溶液全体としては純粋な2-ペンタノンの添加によって希釈されているが(TEABF₄をそこに溶解していないので)、伝導率は、増加しまたは高い状態を保っている。混合溶媒電解液は、添加剤による電解液(濃度1.6 mol/l)のほぼ60%希釈に至るまで、9 mS/cmレベルを超えた許容可能な伝導率を有している。このことは、主に、電解液の粘度の低下によるものと考えている。他の物質の添加による凝固点の低下はよく知られている。それで、2-ペンタノン添加剤によって電解液の凝固点が純粋な電解液の凝固点より低くなっていることが予想できる。すなわち、低温において、より優れた伝導率とキャパシタ性能を示すであろう。

10

【0038】

電気化学的安定性は、混合電解液系のサイクリックボルタンメトリーによって示される。約15 mlの実験用溶液を電気化学マイクロセルに移す。そしてセル電極をセルの上に設置する。3 mm直径の磨かれたガラス質(glassy)炭素棒を作動電極として使用する(発明者の実験では、炭素棒の円筒形の表面をプラスチックの覆いで覆った)。銀線を参照電極として使用する。銀線の先端を、接触しない範囲で作動電極のできるだけ近くに設置する。白金箔をカウンター電極として使用する。電極を、EG&G Princeton Applied Research Corp M273A Potentiostatに取り付ける。ポテンシオスタットの操作はPARC M270 Research Electrochemicalソフトウェアを用いたデスクトップ/パーソナルコンピュータで制御する。サイクリックボルタンメトリー実験を上記の設備及び電極を用いて行った。この方法において、初期電圧(電圧はポテンシャルとも呼ばれる)を測定する。これは残留電圧または開放回路電圧として知られている。この時点で、電流は実質的にゼロである。作動電極と参照電極間の電圧を、一定の速度で電圧を変化させることによって、正の電圧限界と負の電圧限界の間を連続的にスキャンする。電圧は、残留電圧から一つの電圧限界に、次いで他方の電圧限界に、そして最後に出発点の残留電圧へと変化する。この電圧変化に応答して作動電極とカウンター電極の間に流れる電流を測定する。電圧-電流データをグラフ形状にプロットし、それはサイクリックボルタモグラフと呼ばれる。電解液が反応をはじめる点は、一般に、相対的に小さな電圧変化に対する電解液を通じる電流の急激な変化より明らかとなる。一般に、グラフのトップハーフ(top half)またはボトムハーフ(bottom half)での電流ピークの存在は、それぞれ、ピーク位置に対応する電圧において起こる電気化学的還元または酸化過程を示している。ボルタンメトリーの正及び負の双方でのピークの不存在は、電流の増加が観測される極の間において電解液が安定であることを示している。電流が鋭く増加を始めるこれらの末端電圧間の電圧差は、通例、電解液の電気化学窓(electrochemical window)と呼ばれる。末端電圧における電流の増加は、塩及び/または溶媒の破壊によるものである。

20

30

40

【0039】

図3、4及び5は、初期の純粋な電解液濃度レベルが1、1.4及び1.6 mol/lである混合電解液系で実施されたサイクリックボルタンメトリーを示している。電解液中の対応する2-ペンタノンの体積割合は図に示してある。グラフ中にピークが存在しないことと結びついて、純粋な電解液(図2)のサイクリックボルタンメトリーと図3乃至5のサイクリックボルタンメトリーの類似性は、混合電解液が電気化学的に安定であり、スーパーキャパシタにおいて使用できるということをはっきりと示している。

50

【0040】

ビリジニウムテトラフルオロボレート (PyHBF_4) を用いた同様な研究は、この電解液もまた、2 - ペンタノンの添加によってより優れた性能と同様の利点につながることを示している。具体的には、異なった濃度の 2 - ペンタノンの添加による $\text{PyHBF}_4 / \text{PC}$ 溶液の伝導率の挙動を図 6 に示している。 $\text{TEABF}_4 / \text{PC}$ 電解液のように、オリジナルの純粋な電解液の三つの濃度、すなわち 0.51、0.75 及び 1.00 mol/l、における 2 - ペンタノンの少なくとも 10% に至るまでの添加において、わずかではあるが伝導率は増加している。このことは、塩が何であっても、性能を改良しコストを低下するために 2 - ペンタノンを PC ベースの電解液に添加することができるであろうことを示している。実のところ、一般に、より優れた性能を得るために、高い粘度の溶媒をベースとした電解液に低い粘度の溶媒を添加することができるであろうということを示している。しかしながら、低い粘度の溶媒は、電気化学的安定性、及び高性能溶媒の望ましい他の性質をできる限り有しているべきである。

10

【0041】

純粋な、そして 2 - ペンタノンを添加した、 $\text{PyHBF}_4 / \text{PC}$ 電解液の電気化学的安定性を図 7 乃至 10 に示している。図 8 乃至 10 は、2 - ペンタノンを添加された、異なったオリジナル濃度 (すなわち 0.51、0.75 及び 1.00 mol/l) の電解液の安定性を示している。それら総ての図の類似性から明らかなように、それらは 2 - ペンタノンが添加されても電気化学的に影響を受けない。すなわち、これらの図は、スーパーキャパシタ用途に対するこれらの混合溶媒電解液の安定性を示している。

20

【0042】

実施例 2

この実施例は GBL - ベースの電解液での液体粘度低下剤の使用を示している。これらの電解液における具体的な塩は TEABF_4 及び PyBF_4 であった。

【0043】

この実施例の電解液は、PC - ベースの電解液について上述した方法と同様にして調製した。明らかなことであるが、このケースでは、PC の代わりに高純度のガンマブチロラクトン溶媒 (Honeywell Digirena 等級またはその同等物) を使用した。

【0044】

図 11 は、様々な濃度の液体粘度低下剤 2 - ペンタノンを含んだ、塩濃度が 1.00 及び 0.55 mol/l の $\text{PyHBF}_4 / \text{GBL}$ 電解液の伝導率を示している。図 11 に示しているように、1 mol/l 溶液の伝導率は、希釈範囲の全体において通常要求される 10 mS/cm のレベルより高い状態にある。0.55 mol/l の低い濃度の電解液の伝導率は、2 - ペンタノンの 25 体積% に至るまで、要求される 10 mS/cm のレベルより高い状態にある。すなわち、キャパシタまたは他の電気化学装置において、2 - ペンタノンが 50 体積% に至るまで 1 モル濃度の $\text{PyHBF}_4 / \text{GBL}$ 電解液を希釈して使用することができる。同様に、0.55 モル濃度溶液の場合では、2 - ペンタノンの 25 体積% まで希釈することができ、そして、電気化学装置において使用することができる。高い伝導率が重要でない場合では、この溶媒でさらに希釈することができる。このことは、主に、電解液の粘度の低下によるものと考えている。他の物質の添加による凝固点の低下はよく知られている。それで、2 - ペンタノン添加剤によって電解液の凝固点が純粋な電解液の凝固点より低くなっていることが予想できる。すなわち、低温において、より優れた伝導率とキャパシタ性能を示すであろう。

30

40

【0045】

電気化学的安定性は、混合溶媒電解液系のサイクリックボルタンメトリーによって示される。図 12 及び 13 は、それぞれ 37.5% 及び 44.4% の 2 - ペンタノン添加剤を含む、初期濃度 0.55 及び 1 mol/l の $\text{PyHBF}_4 / \text{GBL}$ 電解液について実施されたサイクリックボルタンメトリーを示している。そして、これらの図は、スーパーキャパシタ用途に対するこの混合溶媒電解液の適合性を示している。

50

【 0 0 4 6 】

図 1 4 は、様々な濃度の液体粘度低下剤 2 - ペンタノンを含んだ、塩濃度が 1 . 0 0、1 . 4 3、及び 1 . 4 7 m o l / リットルの T E A B F 4 / G B L 電解液の伝導率データを示している。最後の溶液は飽和限界に非常に近い溶液である。図に見られるように、伝導率は純粋な電解液の伝導率からわずかに変化しているだけである。このことは、2 - ペンタノンで希釈された T E A B F 4 / G B L 電解液もまた、スーパーキャパシタを含む電気化学装置に適しているということを示している。ここで開示された発明は、同じ塩を使用したプロピレンカーボネートベースの電解液において観測されたことに類似している。それらの共通性は、低粘度の第二の溶媒は伝導率を改良するであろうということ、または少なくとも実質的に伝導率を低下させないであろうということ、を推論させる。粘度の低下と組み合わせさせた混合溶媒系の伝導率のこの挙動は、電解液の低温での性能を改善することを期待させる。

10

【 0 0 4 7 】

実施例 3

この実施例は、テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート (T E A B F 4) / プロピレンカーボネート (P C) 電解液への、不純物メチルイソブチルケトン (M I B K) を含む 2 - ペンタノンの添加が電解液の効力を低下させないことを示している。この研究は、スキャン速度 2 0 m V / s の標準的なボルタンメトリーと伝導率の測定、1 m V / s のスロースキャンボルタンメトリーとクロノアンペロメトリー (C A) 研究を含む。各電圧の“ 滞留時間 ” を増加し、それによって隠れた小さな電気化学反応を増強するためにスロースキャンを使用した。完全に荷電した電位のキャパシタにおける延長された時間が電解液の質を低下されるか否かを判断するために、非水性キャパシタに対する定格電圧である 3 V 窓の片側での C A 実験を行う。新しい物質が生成しているか否かを測定するために、G C によって電気化学試験の終了時に電解液を再度分析した。M I B K の存在は電解液の性能に影響しないことが判明し、このことは、塩として T E A B F 4 (またはメチルトリエチルアンモニウムテトラフルオロボレート (M T E A B F 4) 等の類似の塩) を用いたプロピレンカーボネート (P C) (またはガンマブチロラクトン (G B L) 等の類似の溶媒) ベースの電解液に対して添加剤として市販の 2 - ペンタノンが使用できることを示している。それゆえ、第二の溶媒として市販の 2 - ペンタノンを使用するという本発明が、P C、G B L 等の単一溶媒またはそれらの溶媒の任意の比率の混合物中での T E A B F 4 若しくは M T E A B F 4、または任意の比率のこれらの塩の混合物を使用した電解液に対しても同様に有効であるということ、を、当業者は理解することができる。

20

30

【 0 0 4 8 】

この実験を詳細に考察する。三つの異なる電解液組成、すなわち、H o n e y w e l l D i g i r e n a の塩と溶媒を使用した 1 m o l / l の T E A B F 4 / P C 溶液の第一の電解液、0 . 8 5 m o l / l の T E A B F 4 / P C / 2 - ペンタノン溶液の第二の電解液、及び 0 . 8 5 m o l / l の T E A B F 4 / P C / 7 % のメチルイソブチルケトン (M I B K) を含む 2 - ペンタノンの第三の電解液、に対して試験を実施した。2 - ペンタノン (純度 9 9 . 5 %、水分 4 5 0 p p m) は S i g m a A l d r i c h から入手し、高純度メチルイソブチルケトン (M I B K) も S i g m a A l d r i c h から入手した。1 m o l の第一の電解液とその性能が同程度であるので、二溶媒系において低い濃度 (0 . 8 5 m o l / l 対 1 m o l / l i t e r) を選択した。M I B K の濃度はガスクロマトグラフィー分析に基づいた。その分析は、市販等級の 2 - ペンタノンに存在する主な混入物質は 6 乃至 7 体積 % 濃度の (M I B K) であることを示した。

40

【 0 0 4 9 】

P C / 2 - ペンタノン溶媒を 8 0 / 2 0 の比率で混合した。この目的のために、5 0 m l の容量フラスコに 9 . 2 2 6 グラムの T E A B F 4 を入れ、溶媒混合物を加えて塩を溶解し、そして 5 0 m l の印に合わせた。第三の電解液に対する溶媒は、2 - ペンタノンに 7 % の M I B K を混合し、次いでこの混合溶媒を 2 0 / 8 0 の比で P C と混合することによって調製した。上述したように、容量フラスコ中で、9 . 2 2 6 グラムの T E A B F 4

50

とこの最後の混合溶媒を用いて第三の電解液を調製した。

【0050】

作動電極としてのガラス質炭素マイクロ (glassy carbon micro) 電極、銀線の参照電極、及び白金箔のカウンター電極の電気化学セルを使用した。伝導率を測定した後、スキャン速度 20 mV/s でのサイクリックボルタンメトリー (CV) 試験、引き続きスキャン速度 1 mV/s での CV 試験を行った。CV 曲線の最も直線的な三つの電圧部分に基づいて、クロノアンペロメトリー試験の電圧として 1.5 V 及び -1.5 V を選択した。最初の CA 試験を、銀参照電極について 1.5 V で実施した。三時間の間、時間の関数として電流を測定した。同じ順序で二つの CV 試験を繰り返した。これに次いで、負末端 (銀電極について -1.5 V) でのクロノアンペロメトリー試験を行った。再び二つの CV 試験を繰り返した。実験終了後、変化があるかどうかを確認するために電解液の伝導率を再測定した。

10

【0051】

比較のために、各カテゴリーにおいて初期の電解液のアリコート (aliquot) についても伝導率を測定した。スキャン速度 20 mV/s で、総ての電解液について三サイクル実施し、一回目と三回目のサイクルを記録した。

【0052】

図 15 は、クロノアンペロメトリーまたはスロースキャンボルタンメトリー試験前の、スキャン速度 20 mV/s での三つ総ての電解液についての電流 - 電圧データを示している。これらの三つの電解液の曲線間に差は無く、このことは、2 - ペンタノン及び MIBK が電解液の性能に影響しないことを示している。具体的には、図 15 A は標準 (1 モル濃度 TEABF₄/PC) 電解液のサイクリックボルタンメトリーのスキャンを示している。総ての場合において、同じ電解液の異なったサイクル間に実質的な差を観測しなかった。いずれにおいても、未知の酸化還元ピークは無い。純粋な電解液は 1 V 付近に酸化ピークを示す。これは標準電解液 (図 15 A) における酸素混入の典型的なものである。図 15 B 及び C は、TEABF₄/PC/2 - ペンタノン及び TEABF₄/PC/2 - ペンタノン/MIBK 電解液の曲線が 0 V から 1 V にかけて少し膨らんでいることを示している。これは、水及び酸素の混入によるものと思われる。複数回のサイクルにおいてこの膨らみは消失したが、おそらく、水/酸素が電解によって尽きた時であろう。存在している水の量が少ないので (ppm レベル)、電極表面でのガス泡を観測することはなかった。標準電解液においても 0 付近から 0.7 V にかけてごくわずかな膨らみがある。

20

30

【0053】

スキャン速度 20 mV/s の実験の後、副反応を明らかにするために、各電圧での“滞留時間”を増加した 1 mV/s のスロースキャンでのサイクリックボルタンメトリー実験を行った。その挙動は速いスキャンでの結果によく似ており、三つ総ての電解液の記録された曲線間に、2 - ペンタノンまたは MIBK に帰属されるであろう差は無かった。

【0054】

クロノアンペロメトリー (CA) 試験を銀電極について 1.5 V で実施した。 1.5 V での時間の関数としての CA 電流データを記録し、三つの電解液総てについて比較した。三つ総ての電解液において、概略の挙動は同じである。到達した瞬間電流は、総てのケースにおいて、ほぼ $4 \text{ E} - 06 \text{ A}$ であった。それらは、互いにほぼ重ね合わせることができる。混合溶媒において TEABF₄ の濃度は低いのであるが (B 及び C における 0.85 モル濃度と A における 1 モル濃度の比較)、このことは荷電蓄積の速度が類似していることを示している。

40

【0055】

銀電極についての 1.5 V でのクロノアンペロメトリー試験の結果として新しい物質が形成されているか否かを判断するために、三つ総ての電解液について、速い (20 mV/s) 及びスロースキャン (1 mV/s) 速度で新たに CV 試験を実施した。三つ総ての電解液について、速いスキャンでの電流 - 電圧データを図 16 に示している。これらは、実際のところ、図 15 に示されたものと同じである。クロノアンペロメトリー試験によって

50

変化はもたらされていない。純粋な電解液は酸素について浅いピークを示している。そして、混合電解液はクロノアンペロメトリーを行う前のものに類似した広い膨らみを示している。スロースキャンの曲線もまた、互いによく類似している。

【0056】

正末端電圧と同じように、クロノアンペロメトリー試験を銀電極について負末端、 -1.5 V で実施した。事実上、三つ総てにおいて電流対時間のデータに差は無く、このことは溶媒添加剤が電気化学的に干渉しないことを示している。瞬間電流 ($2.5 \times 10^{-6}\text{ A}$) と三時間終了時の最終電流 (約 $3 \times 10^{-7}\text{ A}$) は、三つ総てにおいて互いに類似している。TEABF₄の濃度が、B及びC (MI BKを含む混合溶媒及び含まない混合溶媒) において 0.85 モル濃度であるのに対しA (純粋な電解液) では 1 モル濃度であることを考慮する価値がある。

10

【0057】

上述の銀電極についての -1.5 V でのクロノアンペロメトリー実験の後に収集された速いスキャン及びスロースキャンボルタンメトリーデータ (図17) は、図15及び16に示したものに非常に類似しており、このことは、クロノアンペロメトリー試験は電解液の電気化学的特性を変化させないことを示している。図17Aには小さな差がある。このケースでは、純粋な電解液は、負末端の肩が正の側に少し移動しているようである。スロースキャン曲線は互いに類似している。

【0058】

図18は異なった時間において測定された伝導率データを示している。第一の伝導率の測定を電解液の調製後、速やかに行う。それは図中で“フレッシュ”で示してある。総ての電気化学実験の完了後に、実験用の電解液について第二の測定を行った。総ての実験に使用されたものと同一ロットの電解液の別の部分を用いたことを除いて、第二の測定と同時に第三の伝導率の測定を行った。第二の測定を“試験後”で、そして第三の測定を“熟成”で示している。電解液がフレッシュな場合、双方の混合溶媒電解液は 0.85 モル濃度において、純粋な 1 モル濃度標準電解液よりわずかに高い伝導率を示している。三つ総ての場合において、熟成は伝導率に大きな影響を与えていない。

20

【0059】

試験後の電解液の伝導率が、三つ総ての対応するケースのフレッシュな電解液より低くなっていることは少し驚くべきことである。しかしながら、純粋な電解液が熟成または使用によって被る以上に、2-ペンタノンまたはMI BKの存在が熟成または使用の結果による伝導率に大きな影響を与えることは無いようである。

30

【0060】

これら総ての試験の前後に、三つ総ての電解液についてガスクロマトグラフィー分析を行った。それらの分析は新しい化合物の存在を示しておらず、このことは、添加剤の2-ペンタノン及びMI BKが電気化学反応を起こさず、また電解液の品質低下を起こさないということを示している。

【0061】

要約すれば、PCベースの電解液において、MI BKの存在による悪い効果を観測しなかった。 1.5 ボルトまたは -1.5 ボルトでのクロノアンペロメトリー試験は、純粋な電解液自体以上に、混合電解液の質を低下させていない。総てのケースにおいて、使用によって伝導率はわずかに低下するようである。手短に言えば、それらの異なった電解液間に認識できる差はなく、このことは、市販の2-ペンタノンが、低濃度の塩の二溶媒系 (PC/2-ペンタノン) において使用することができるということを示している。

40

【0062】

実施例4

この実施例は、MI BK自体が粘度低下剤として使用できるということを示している。PCまたは他の一般に使用される溶媒中での、メチルトリエチルアンモニウムテトラフルオロボレートまたはピリジニウムテトラフルオロボレート等の塩、または他の通常使用される塩を使用した他の電解液に対してもこの概念は同様に適用できるが、ここでの詳細な

50

実施例はMIBKを含むTEABF₄/PC電解液の使用を説明している。

【0063】

粘度低下剤としてMIBKを用い、90/10及び75/25パーセントの割合のPC/MIBKによって、1モル濃度及び0.75モル濃度のTEABF₄/PCベースの電解液を調製した。比較目的のために、MIBKを含まない1モル濃度の純粋なTEABF₄/PC電解液を調製した。上述したようにして、これら総ての電解液の伝導率を測定した。その値を表1に示している。

【0064】

TEABF₄/PC(80%)/MIBK(20%)の1モル濃度溶液の伝導率は、粘度低下剤を含まない同濃度の電解液の伝導率より高い。電解液が10%のMIBKを含む場合は、伝導率は一層高くなっている。TEABF₄の0.75モル濃度においてでも、伝導率の値は、MIBKを含まない1モル濃度の標準電解液の値よりわずかに低くなっているだけである。すなわち、電解液にMIBKを添加することはスーパーキャパシタに対してより高い伝導率と性能を提供する。

【0065】

【表1】

表1

PC/MIBK 中の TEABF ₄			
濃度(mol/l)	PC 割合	MIBK 割合	伝導率(mS/cm)
0.75	0.8	0.2	11.36
0.75	0.9	0.1	11.59
1	0.8	0.2	12.34
1	0.9	0.1	13.57
1	100	0	12.26

【0066】

PC/MIBKベースの電解液の安定性は、0.75モル濃度のTEABF₄/PC(90%)/MIBK(10%)電解液を使用した図19において明らかにされている。酸化または還元のパークは無く、純粋なTEABF₄/PC電解液に非常に類似した電気化学的安定性窓(electrochemical stability window)である。

【0067】

要約すると、テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート、メチルトリエチルアンモニウムテトラフルオロボレート、ピリジニウムテトラフルオロボレート等の塩と、PC、GBL、バレロニトリル等の溶媒とを使用した、通例使用されている電解液の性能を増強する粘度低下剤としてMIBKを使用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0068】

【図1】図1は、2-ペンタノンの様々な濃度での各種のTEABF₄/PC電解液の伝導率を示す。

【図2】図2は、2-ペンタノンの様々な濃度での各種のTEABF₄/PC電解液のサイクリックボルタンメトリーを示す。

【図3】図3は、2-ペンタノンの様々な濃度での各種のTEABF₄/PC電解液のサイクリックボルタンメトリーを示す。

【図4】図4は、2-ペンタノンの様々な濃度での各種のTEABF₄/PC電解液のサイクリックボルタンメトリーを示す。

【図5】図5は、2-ペンタノンの様々な濃度での各種のTEABF₄/PC電解液のサイクリックボルタンメトリーを示す。

【図 6】図 6 は、2 - ペンタノンの様々な濃度での各種の $\text{PyHBF}_4 / \text{PC}$ 電解液の伝導率を示す。

【図 7】図 7 は、2 - ペンタノンの様々な濃度での各種の $\text{PyHBF}_4 / \text{PC}$ 電解液のサイクリックボルタンメトリーを示す。

【図 8】図 8 は、2 - ペンタノンの様々な濃度での各種の $\text{PyHBF}_4 / \text{PC}$ 電解液のサイクリックボルタンメトリーを示す。

【図 9】図 9 は、2 - ペンタノンの様々な濃度での各種の $\text{PyHBF}_4 / \text{PC}$ 電解液のサイクリックボルタンメトリーを示す。

【図 10】図 10 は、2 - ペンタノンの様々な濃度での各種の $\text{PyHBF}_4 / \text{PC}$ 電解液のサイクリックボルタンメトリーを示す。

10

【図 11】図 11 は、2 - ペンタノンの様々な濃度での各種の $\text{TEABF}_4 / \text{GBL}$ 電解液の伝導率を示す。

【図 12】図 12 は、2 - ペンタノンの様々な濃度での各種の $\text{TEABF}_4 / \text{GBL}$ 電解液のサイクリックボルタンメトリーを示す。

【図 13】図 13 は、2 - ペンタノンの様々な濃度での各種の $\text{TEABF}_4 / \text{GBL}$ 電解液のサイクリックボルタンメトリーを示す。

【図 14】図 14 は、2 - ペンタノンの様々な濃度での各種の $\text{PyHBF}_4 / \text{GBL}$ 電解液の伝導率を示す。

【図 15】図 15 A 乃至 15 C は、 $\text{TEABF}_4 / \text{PC}$ 電解液、純粋な 2 - ペンタノンを含む $\text{TEABF}_4 / \text{PC}$ 電解液、及び 6 % の MIBK を含む純粋でない 2 - ペンタノンを含む $\text{TEABF}_4 / \text{PC}$ 電解液のサイクリックボルタンメトリーを示す。

20

【図 16】図 16 A 乃至 16 C は、1.5 V の CA 試験後の図 15 A 乃至 15 B の電解液のサイクリックボルタンメトリーを示す。

【図 17】図 17 A 乃至 17 C は、- 1.5 V の CA 試験後の図 15 A 乃至 15 B の電解液のサイクリックボルタンメトリーを示す。

【図 18】図 18 は、様々な濃度の MIBK を含む 2 - ペンタノンを含む PC 中での TEABF_4 の伝導率の比較を示す。

【図 19】図 19 は、比率 90 : 10 の PC / MIBK 中の 0.75 mol / l の TEABF_4 を含む電解液のサイクリックボルタンメトリーを示す。

【図 1】

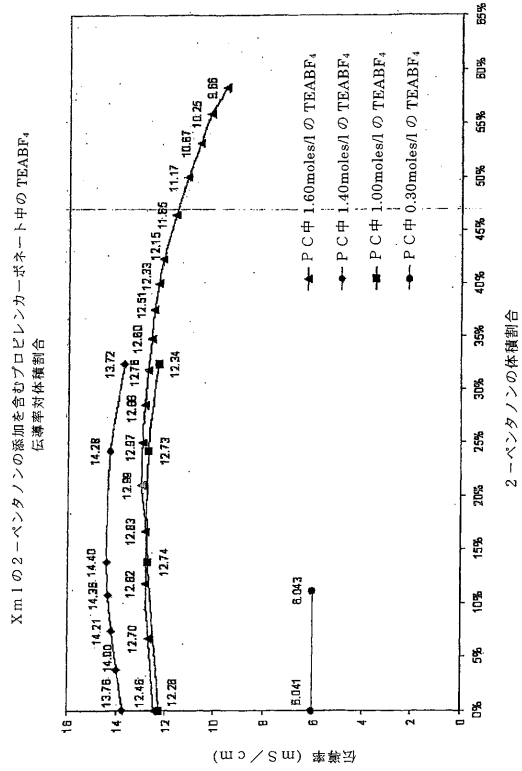


図 1

【図 2】

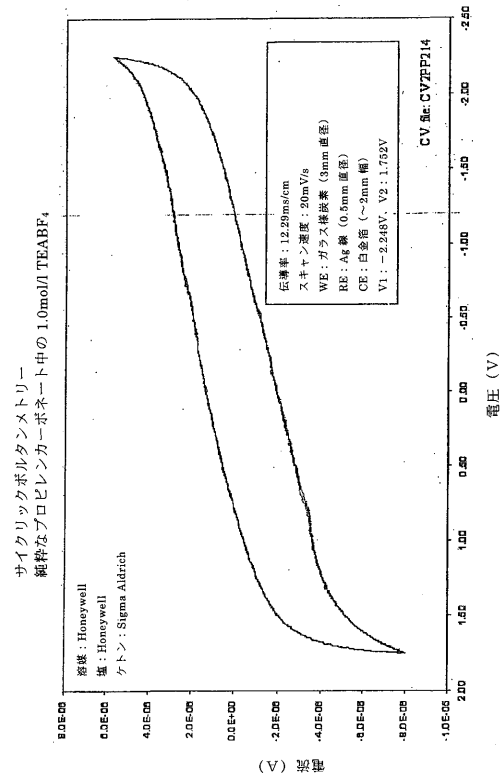


図 2

【図 3】

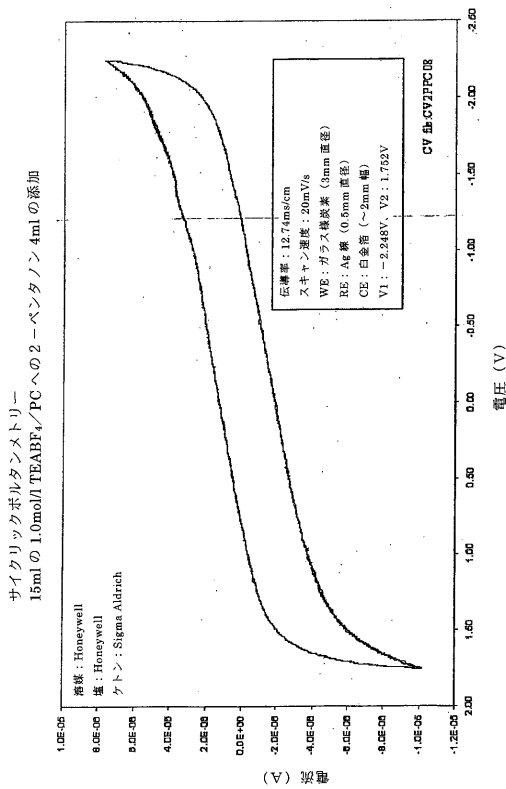


図 3 2-ベンタノンの体積割合 13.8%

【図 4】

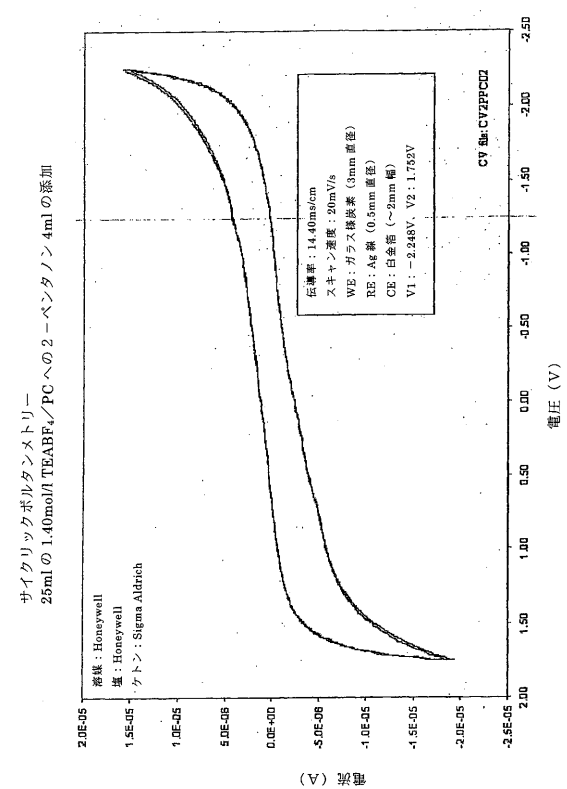


図 4 2-ベンタノンの体積割合 13.8%

【 図 5 】

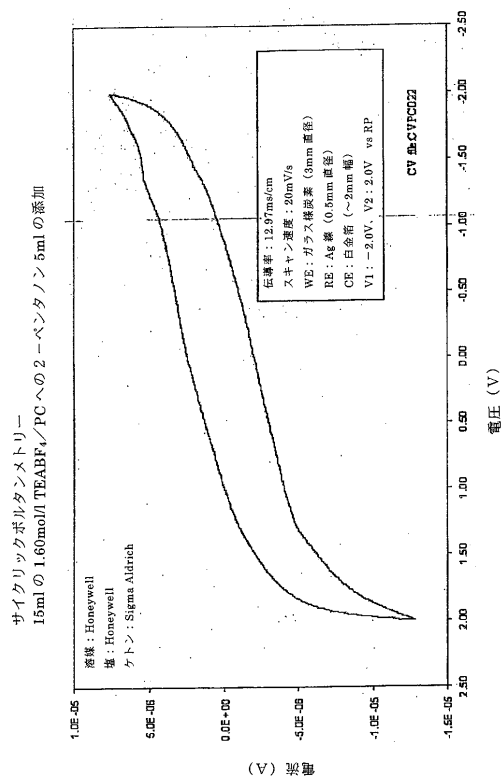


図 5 2-ペンタンノンの体積割合 2.5%

【 図 6 】

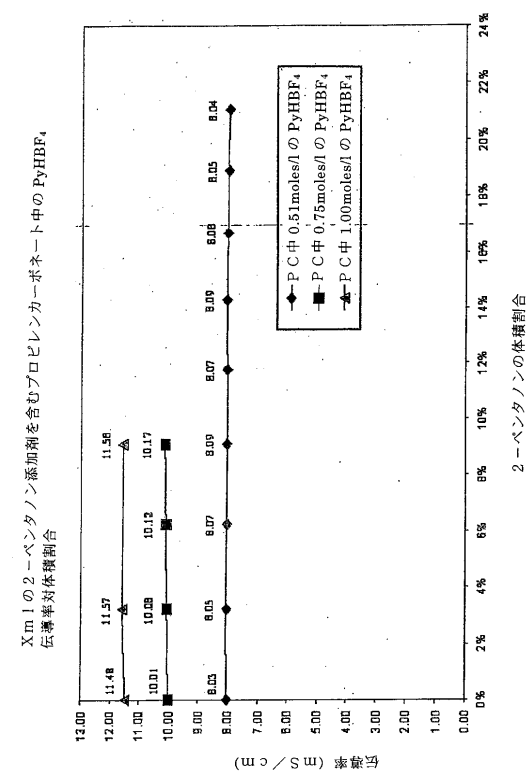


図 6

【 図 7 】

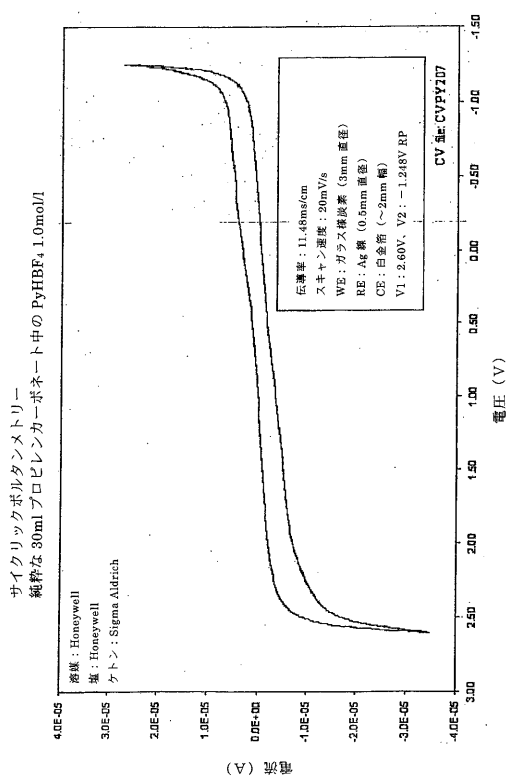


図 7

【 図 8 】

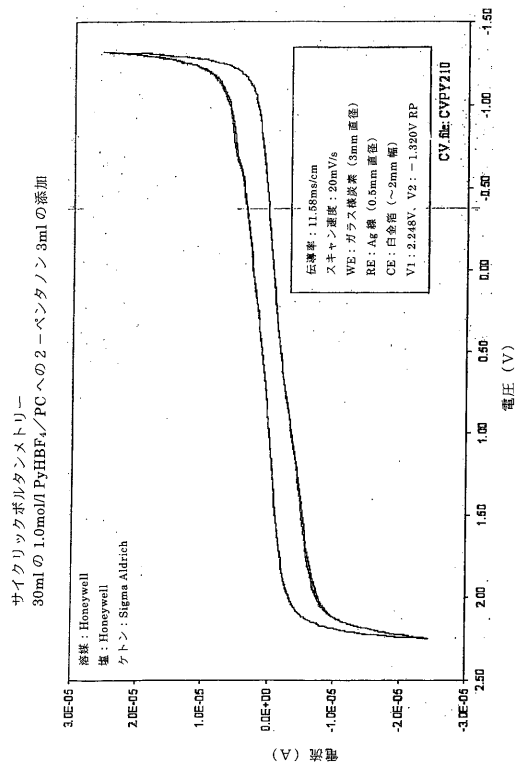


図 8 2-ペンタンノンの体積割合 9.1%

【 図 9 】

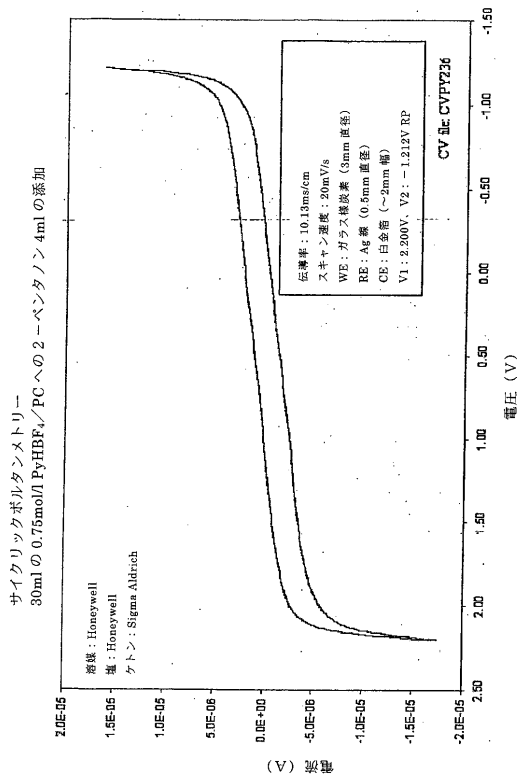


図 9 2-ベンタンノンの体積割合 11.8 %

【 図 10 】

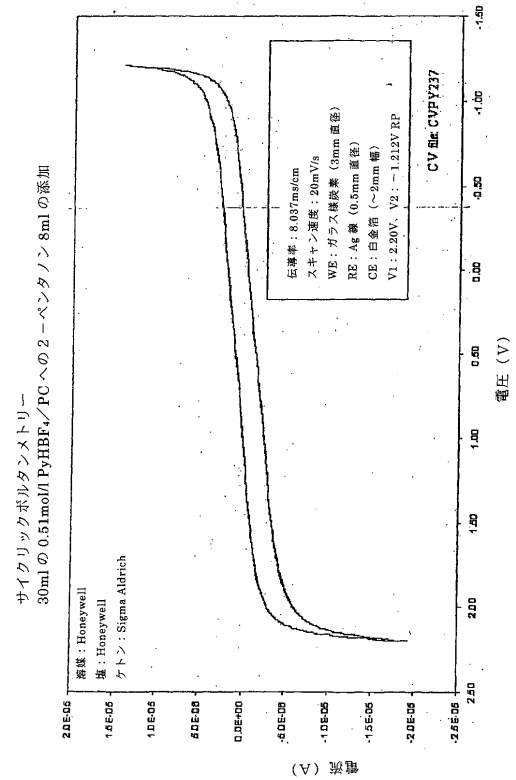
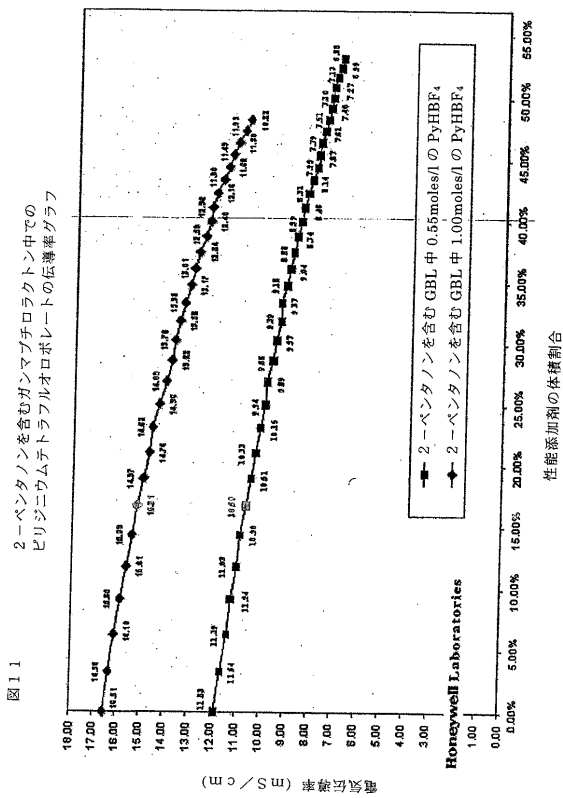
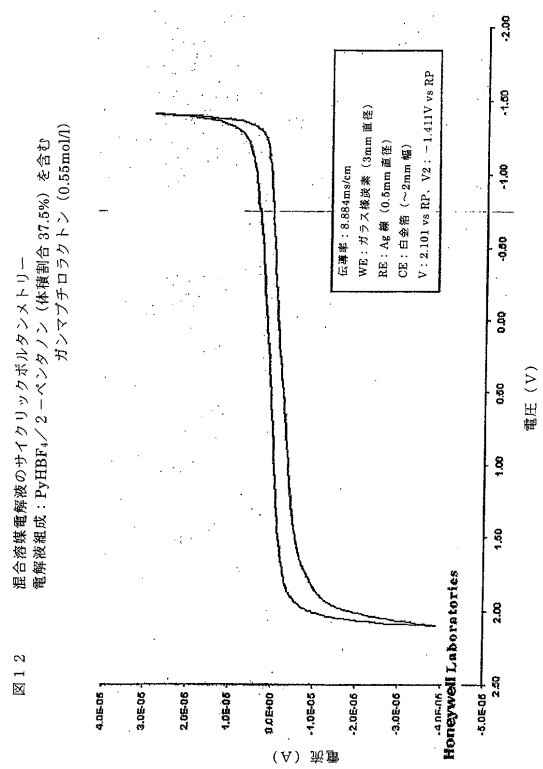


図 10 2-ベンタンノンの体積割合 21.1 %

【 図 11 】



【 図 12 】



【図 13】

混合液電解液のサイクリックボルタンストリー
電解液組成: PyHBF₄/2-ベンタンノン (体積割合 44.44%) を含む
ガンマブチロラクトン (1.0mol/l)

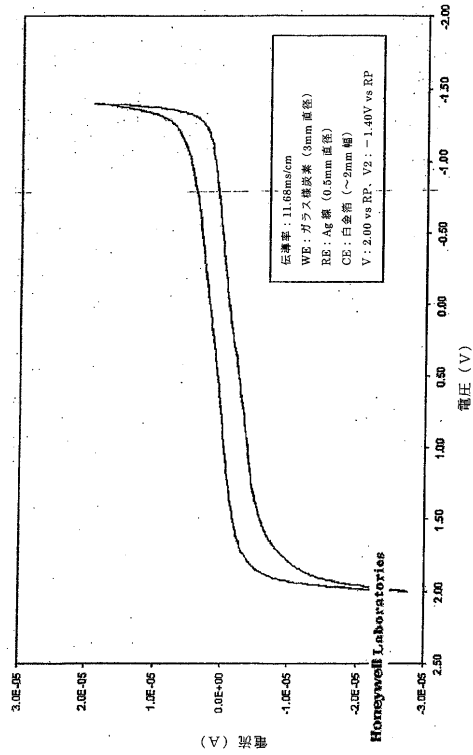


図 13

【図 14】

2-ベンタンノンを含むガンマブチロラクトン中での
テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレーの伝導率グラフ

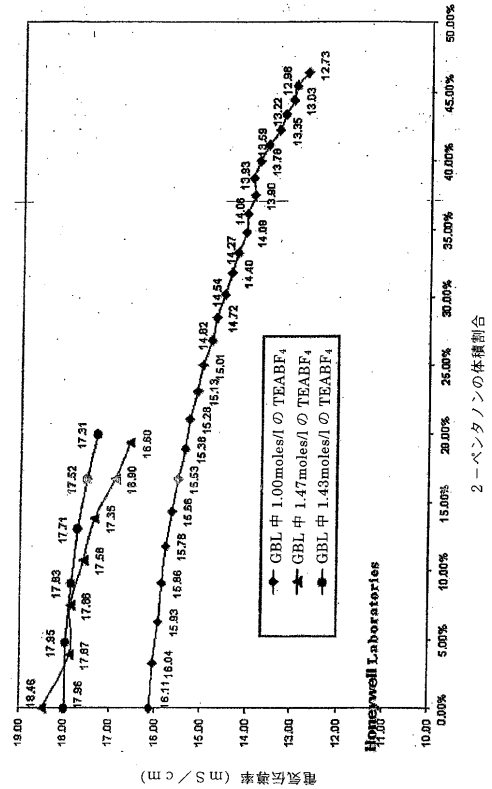
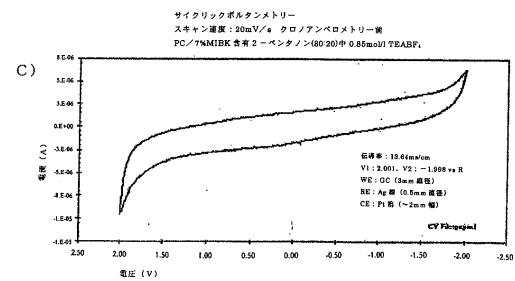
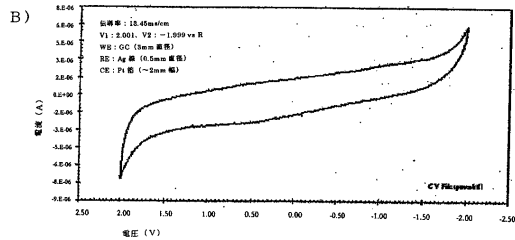
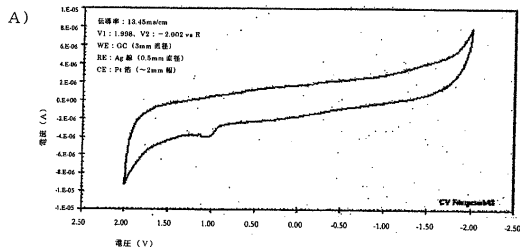


図 14

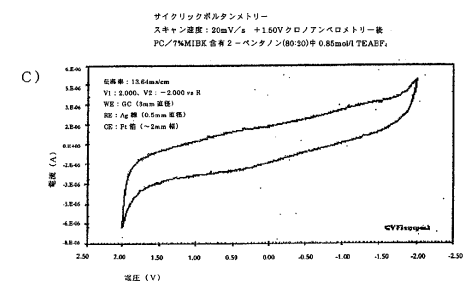
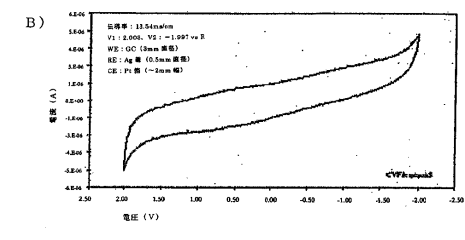
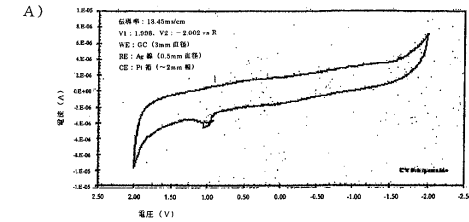
【図 15】

サイクリックボルタンストリー
スキャン速度: 20mV/s クロノアンペロメトリー 後 PC 中 1.0mol/l TEABF₄



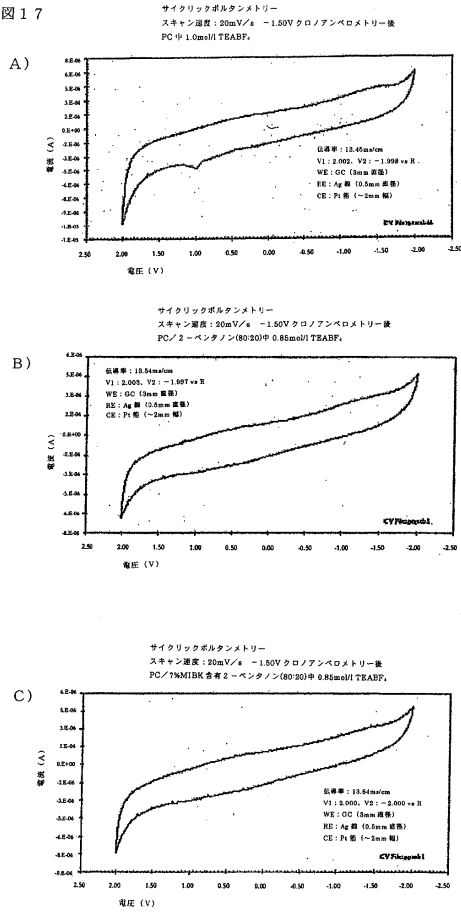
【図 16】

サイクリックボルタンストリー
スキャン速度: 20mV/s +1.60V クロノアンペロメトリー 後 PC 中 1.0mol/l TEABF₄



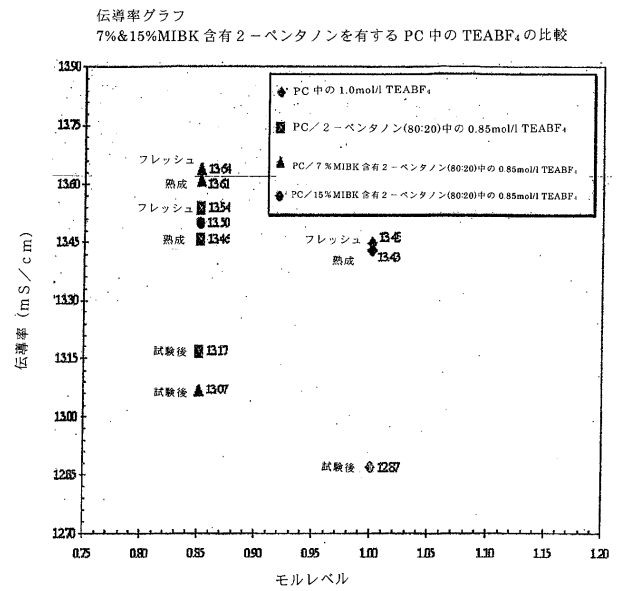
【図 17】

図 17



【図 18】

図 18



【図 19】

図 19
サイクリックボルタンメトリー
プロピレンカーボネート: メチルイソブチルケトン(90:10) 中の 0.75mol/l TEABF₄

伝導率: 11.59mS/cm
スキャン速度: 10mV/s
WE: ガラス電極 (3mm 露出)
RE: Ag 棒 (3.5mm 露出)
CE: Pt 棒 (-2mm 露出)
V1: -2.10V, V2: 1.80V vs R

電流 (A)

電圧 (V)

CV file: pmbk15

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/US2004/007869
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 H01M10/40 H01M6/16 H01G9/02 H01G9/00		
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) IPC 7 H01M H01G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02/061776 A (EPCOS AG; SCHWAKE, ANDREE) 8 August 2002 (2002-08-08) page 2, line 25 - page 3, line 31 page 4, line 18 - page 5, line 19 page 6; table 1	1-8,14, 15, 17-23, 29-38
X	US 4 107 761 A (OYAMA ET AL) 15 August 1978 (1978-08-15) column 1, line 34 - line 41 column 2, line 5 - line 21 column 2, line 35 - line 64 examples 1,6,7 column 6, line 61 - line 68 ----- -/-	1-9,14, 22,29-31
☒ Further documents are listed in the continuation of box C. ☒ Patent family members are listed in 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 document 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 "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 12 May 2005		Date of mailing of the international search report 07-06-2005
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 851 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Gamez, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US2004/007869

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 161 (E-0909), 28 March 1990 (1990-03-28) -& JP 02 018918 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD; others: 01), 23 January 1990 (1990-01-23) abstract -----	1-3,7,8, 29,30
X	EP 1 176 659 A (SAMSUNG SDI CO. LTD) 30 January 2002 (2002-01-30) -----	1,2,7,8, 14,15, 20-23,29
A	page 3, paragraph 19 - paragraph 25 -----	31-38

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.
PCT/US2004/007869

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 02061776	A	08-08-2002	DE 10103994 A1	31-10-2002
			CN 1489773 A	14-04-2004
			WO 02061776 A2	08-08-2002
			EP 1356483 A2	29-10-2003
			JP 2004518300 T	17-06-2004
			US 2004096747 A1	20-05-2004
US 4107761	A	15-08-1978	CA 1098300 A1	31-03-1981
			JP 1263879 C	16-05-1985
			JP 53120168 A	20-10-1978
			JP 59038727 B	19-09-1984
JP 02018918	A	23-01-1990	NONE	
EP 1176659	A	30-01-2002	KR 2002008704 A	31-01-2002
			KR 2002008705 A	31-01-2002
			CN 1335653 A	13-02-2002
			EP 1176659 A2	30-01-2002
			JP 2002075447 A	15-03-2002
			US 2002102466 A1	01-08-2002

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100096013

弁理士 富田 博行

(74)代理人 100102727

弁理士 細川 伸哉

(72)発明者 パラニサミー, チルマライ・ジー

アメリカ合衆国ニュージャージー州 07960, モーリスタウン, カンタベリー・ウェイ 14

(72)発明者 ヴォルフ, ディーテル

ドイツ連邦共和国 30926 ゼールツェ エルエス, エアイカヴェーク 19

(72)発明者 フーケン, ミヒャエル

ドイツ連邦共和国 30926 ゼールツェ, アム・ヴェールグラヴェン 18

(72)発明者 ズィゲル, アルフレッド・アー・エス

ドイツ連邦共和国 30926 ハノーヴァー エルエス, ラエルヒェンヴェーク 1

(72)発明者 ラクロワ, スティーブン・イー

アメリカ合衆国ニュージャージー州 07960, モーリスタウン, ワシントン・ストリート 179

F ターム(参考) 5H029 AJ02 AJ06 AK01 AL01 AM01 HJ07 HJ08 HJ10 HJ18 HJ20