

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

H01G 9/035

[12] 发明专利申请公开说明书

H01G 9/038 H01G 9/04

H01M 10/40

[21] 申请号 98119167.3

[43]公开日 1999 年 3 月 17 日

[11]公开号 CN 1211053A

[22]申请日 98.9.11 [21]申请号 98119167.3

[30]优先权

[32]97.9.11 [33]JP [31]247145/97

[32]97.9.11 [33]JP [31]247146/97

[32]97.9.11 [33]JP [31]247147/97

[32]97.12.1 [33]JP [31]330493/97

[32]97.12.25 [33]JP [31]356883/97

[32]98.4.6 [33]JP [31]92969/98

[32]98.4.6 [33]JP [31]92970/98

[32]98.4.6 [33]JP [31]92971/98

[71]申请人 三井化学株式会社

地址 日本东京

[72]发明人 三田 聪子 小池恒明 石德武

石田达丽 高向芳典 岛本秀树

丹弘明

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

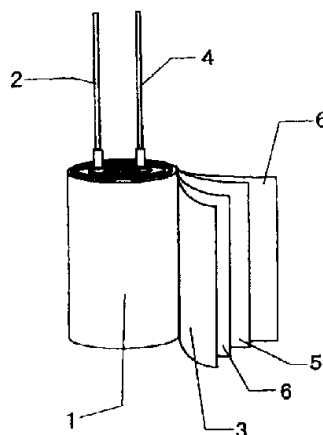
代理人 白益华

权利要求书 4 页 说明书 17 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 用于电容器的非水电解溶液和含非水电解溶液的电容器

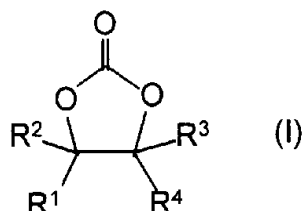
[57]摘要

公开了一种用于电容器的非水电解溶液,它释放较少的气体,电化学稳定性的电势窗优良,并且使得电容器显示优良的充电/放电循环性能和安全性能,并公开了含有该非水电解溶液的电容器。该用于电容器的非水电解溶液包括一种含有选自特定化合物中的至少一种环状碳酸酯和一种电解质的电解溶液。



1. 一种用于电容器的非水电解溶液，它包含一种非水溶剂，该非水溶剂含有选自以下化合物(1)、(2)和(3)中的至少一种环状碳酸酯，以及一种电解质：

5 (1)由式(I)表示的化合物：



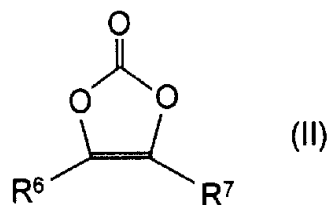
其中， R^1 至 R^4 可以相同或不同，是氢、烷基、不饱和烃基、芳基或由 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{A}$ 表示的基团，其中A代表 R^5 、 $\text{CO}-R^5$ 或 $\text{CO}-\text{O}-R^6$ ，其中 R^6 是烷基或不饱和烃基；所述化合物如下：

10 (i) 在式(I)中， R^1 至 R^4 中至少一个是由 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{A}$ 表示的所述基团，其余的基团选自氢、烷基和不饱和烃基；

(ii) 在式(I)中， R^1 至 R^4 中至少一个是不饱和烃基，其余的基团选自氢、烷基、芳基和不饱和烃基；

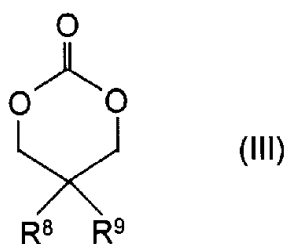
(iii) 在式(I)中， R^1 至 R^4 选自烷基和芳基；

15 (2) 用式(II)表示的化合物：



其中 R^6 和 R^7 可以相同或不同，是氢原子、烷基或不饱和烃基；以及

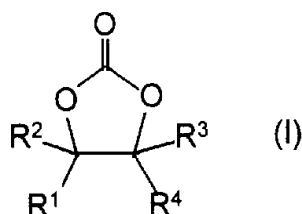
(3) 由式(III)表示的化合物：



20 其中， R^8 和 R^9 可以相同或不同，是烷基、芳基或不饱和烃基。

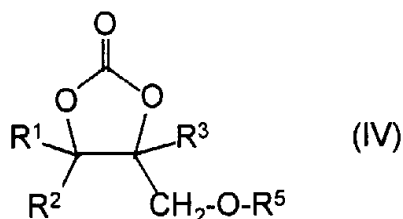
2. 如权利要求 1 所述的用于电容器的非水电解溶液, 其特征在于在所述式 (I)、(II)和(III)的 R^1 至 R^4 中, 烷基、不饱和烃基和芳基分别为含 1 至 6 个碳原子的烷基、含 2 至 6 个碳原子的不饱和烃基和含 6 至 12 个碳原子的芳基。

3. 如权利要求 1 所述的用于电容器的非水电解溶液, 其特征在于所述环状碳酸酯是由下式(I)所示的化合物:



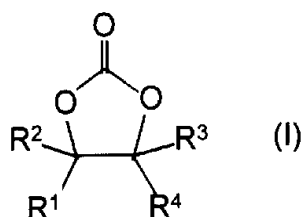
其中, R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 可以相同或不同, 是氢原子、含 1 至 4 个碳原子的烷基、含 2 至 4 个碳原子的不饱和烃基或含 6 至 12 个碳原子的芳基, R^1 至 R^4 中的至少一个是含 2 至 4 个碳原子的不饱和烃基。

4. 如权利要求 1 所述的用于电容器的非水电解溶液, 其特征在于所述环状碳酸酯是由式(IV)所示的化合物:



其中 R^1 至 R^3 可以相同或不同, 是氢原子、含 1 至 6 个碳原子的烷基、含 2 至 6 个碳原子的不饱和烃基、含 1 至 7 个碳原子并含有烷氧基的烃基或含 2 至 7 个碳原子并含有烷氧基的不饱和烃基, R^5 表示含 1 至 6 个碳原子的烷基, 或含 2 至 6 个碳原子的不饱和烃基, 两者都可以含有氧或不含氧。

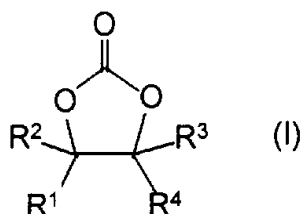
5. 如权利要求 1 所述的用于电容器的非水电解溶液, 其特征在于所述环状碳酸酯是由下式(I)所示的化合物:



其中, R^1 至 R^4 中的至少一个是由 $-CH_2-O-CO-X$ 表示的基团, 其中 X 是氢原

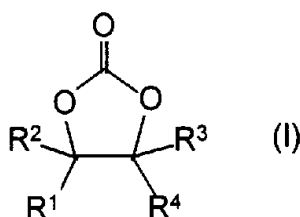
子、含 1 至 6 个碳原子的烷基或含 2 至 6 个碳原子的不饱和烃基，其余基团可以相同或不同，是氢原子、含 1 至 6 个碳原子的烷基、含 2 至 6 个碳原子的不饱和烃基、含 1 至 6 个碳原子并含有烷氧基、链烷酰氧基或链烯酰氧基的烃基以及含 2 至 6 个碳原子并含有烷氧基、链烷酰氧基或链烯酰氧基的不饱和烃基中的任一种。

6. 如权利要求 1 所述的用于电容器的非水电解溶液，其特征在于所述环状碳酸酯是由下式(I)所示的化合物：



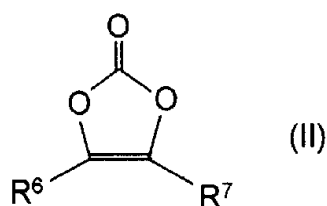
其中， R^1 至 R^4 中的至少一个是由 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{COO}-\text{X}$ 表示的基团，其中 X 是氢原子、含 1 至 6 个碳原子的烷基或含 2 至 6 个碳原子的不饱和烃基，其余基团可以相同或不同，是氢原子、含 1 至 6 个碳原子的烷基、含 2 至 6 个碳原子的不饱和烃基、含 1 至 6 个碳原子并含有烷氧基的烃基以及含 2 至 6 个碳原子并含有烷氧基的不饱和烃基中的任一种。

7. 如权利要求 1 所述的用于电容器的非水电解溶液，其特征在于所述环状碳酸酯是由下式(I)所示的化合物：



其中， R^1 至 R^4 选自含 1 至 4 个碳原子的烷基和含 6 至 12 个碳原子的芳基。

8. 如权利要求 1 所述的用于电容器的非水电解溶液，其特征在于所述环状碳酸酯是由下式(II)所示的化合物：



其中， R^6 和 R^7 可以相同或不同，是氢原子、含 1 至 4 个碳原子的烷基或含

用于电容器的非水电解溶液和含非水电解溶液的电容器

5 本发明涉及用于电容器的非水电解溶液，它主要含有环状碳酸酯，本发明具体是用于电偶层电容器(electric double layer capacitors)的非水电解溶液，更具体的是能量密度高、耐电压性和充电/放电循环性能优良的电容器，尤其是能够形成电偶层电容器的非水电解溶液。

10 迄今为止，作为集成电路和存储器的备用电源和蓄电池的补充或替代品的电容器，特别是电容介于电池和电容器之间的电偶层电容器，已经被广泛用作低功率直流电源。然而，近年来新型便携式电子设备接踵而至，如配有内置式照相机的 VTR，蜂窝式电话和便携式计算机。在这种趋势中，日益增长地需要那些用作备用电源和蓄电池的补充或替代品的电偶层电容器具有更高的能量密度。

15 与电池不同的是，这些电偶层电容器并非将化学变化转化成电能。它们利用的是电极和电解溶液之间存在的电偶层的大电容来加入或放出电荷，就象电池的充电和放电一样。这些电偶层电容器的结构通常如下：所用的电解溶液是非腐蚀性的，它不会腐蚀电容器的盛器和用铝、铜等制得的集电极(collector)，两个电极通过由聚乙烯或聚丙烯制得的多孔分隔件互相面对面地放置，这两个电极是由表面积大的材料形成的，如活性炭和粘合剂(如氟树脂)。

20 水溶液基电解溶液和有机溶剂基电解溶液(非水电解溶液)作用于这些电偶层电容器的电解溶液。然而，水溶液基电解溶液的电化学稳定性的电势窗(potential window) 低(约 1.2V)，这很难形成高能量密度的电偶层电容器。

25 相反地，与水溶液基电解溶液相比，有机溶剂基电解溶液(非水电解溶液)电化学稳定性的电势窗高，因此有可能形成高能量密度的电容器。正因为如此，使用非水电解溶液的电偶层电容器正开始迅速地用作非军用电子设备的备用电源。

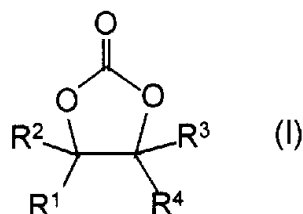
 作为这些非水电解溶液，例如可以使用介电常数高的非水溶剂(如环状碳酸酯)和电解质(如四氟硼酸四乙铵)的混合物。

30 然而，上述这种电解溶液存在的问题是，由于其电导率低，因此电容器的内部电阻升高，使其难以得到高输出的电容器。而且，随着将来电容器的能量密度提高，上述电解溶液电化学稳定性的电势窗可能会不够。正因为如此，希望有一种充电/放电循环性能更好的非水电解质诞生。

本本发明的发明人找到了解决上述常规技术中的问题的途径。本发明就是要提供非水电解溶液，它释放很少的气体、电化学稳定性的电势窗优良、能使电容器显示优良的充电/放电循环性能和安全性能，本发明还提供含有该非水电解溶液的电容器。

- 5 本发明用于电容器的非水电解溶液包含一种含有选自以下(1)、(2)和(3)的化合物中的至少一种环状碳酸酯和一种电解质的电解溶液：

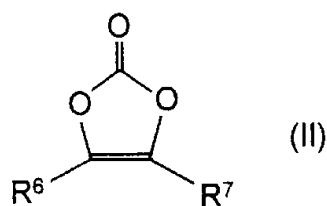
(1)由式(I)表示的化合物：



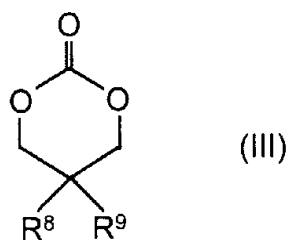
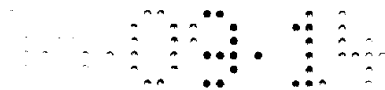
- 10 (其中， R^1 至 R^4 可以相同或不同，是氢、烷基、不饱和烃基或芳基或由 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{A}$ 表示的基团，其中A代表 R^5 、 $\text{CO}-R^5$ 或 $\text{CO}-\text{O}-R^6$ [其中 R^6 是烷基或不饱和烃基])；所述化合物是：

- 15 (i) 在式I中， R^1 至 R^4 中至少一个是上述由 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{A}$ 表示的基团，其余的基团选自氢、烷基和不饱和烃基。
 (ii) 在式I中， R^1 至 R^4 中至少一个是不饱和烃基，其余的基团选自氢、烷基、芳基和不饱和烃基。
 (iii) 在式I中， R^1 至 R^4 选自烷基和芳基。

(2) 由式(II)表示的化合物：



- 20 (其中 R^6 和 R^7 可以相同或不同，是氢原子、烷基或不饱和烃基)；以及
 (3) 由式(III)表示的化合物：



(其中, R^8 和 R^9 可以相同或不同, 是烷基、芳基或不饱和烃基)。

本发明还提供了含电解溶液的电容器, 所述电解溶液包含本发明的电解质溶剂和一种电解质, 所述电解质溶剂含有环状碳酸酯。

5 本发明的用于电容器的非水电解溶液释放很少气体、电化学稳定性的电势窗高、安全性能和充电/放电循环性能优良。

尤其是将本发明用于电容器的非水电解溶液用于形成电容器, 能够得到产生高电压、释放很少气体、充电/放电循环性能和能量密度优良的电容器。特别是当该电解溶液用于电偶层电容器时, 这一效应尤其显著。

10 图 1 表示本发明缠绕式(wound-type)电偶层电容器的电容器组件结构的透视图。

图 2 表示上述电容器组件作为一构件插入金属外壳中与密封件形成整体时的状态的透视图。

以下是本发明非水电解溶液和电容器的具体描述。

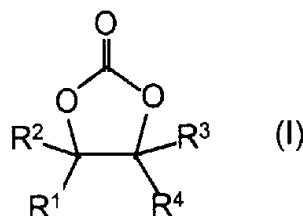
15 用于电容器的非水电解溶液:

本发明的非水溶液包括含有环状碳酸酯的非水溶剂和一种电解质。

环状碳酸酯:

以下是环状碳酸酯的具体描述。

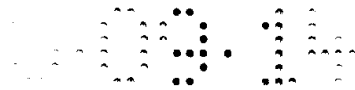
首先, 说明由式(I)表示的化合物(1):



20

(其中, R^1 至 R^4 可以相同或不同, 是氢、烷基、不饱和烃基或芳基或由 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{A}$ 表示的基团, 其中 A 代表 R^5 、 $\text{CO}-R^5$ 或 $\text{CO}-\text{O}-R^6$ [其中 R^6 是烷基或不饱和烃基]); 所述化合物如下:

(i) 在式 I 中, R^1 至 R^4 中至少一个是上述由 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{A}$ 表示的基团, 其余



的基团选自氢、烷基和不饱和烃基。

(ii) 在式 I 中, R^1 至 R^4 中至少一个是不饱和烃基, 其余的基团选自氢、烷基、芳基和不饱和烃基。

(iii) 在式 I 中, R^1 至 R^4 选自烷基和芳基。

5 在式(I)中, 作为烷基的例子可以提及的有含 1 至 20 个碳原子的直链或支链烷基, 较好的是含 1 至 6 个碳原子的烷基, 更好的是含 1 至 4 个碳原子的烷基。例子包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、新戊基和正己基。这其中最好的是甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基。作为不饱和烃基的例子可以提及的有含 2 至 20 个碳原子的直链或支链不饱和烃基, 较好的是含 2 至 6 个碳原子的不饱和烃基、更好的是含 2 至 4 个碳原子的不饱和烃基。具体的例子包括直链或支链的链烯基, 如乙烯基、烯丙基和异丙烯基, 以及直链或支链的链炔基, 如乙炔基和炔丙基。作为芳基的例子可以提及的有含 6 至 30 个碳原子的芳基、较好的是含 6 至 12 个碳原子的芳基, 如苯基、苄基、萘基、联苯基、三联苯基(terphenyl)、菲基和蒽基。

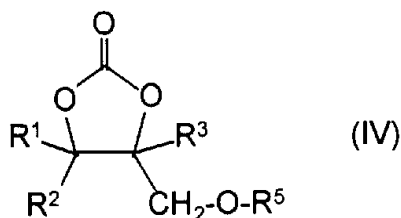
10 上述烷基、不饱和烃基和芳基可以具有取代基。这些取代基可以例如是上述烷基、芳基和不饱和烃基。换句话说烷基、不饱和烃基和芳基可以是例如烷基取代的不饱和烃基、烷基取代的芳基、芳基取代的烷基和芳基取代的不饱和烃基。含氧基团也可以作为这些取代基中另一个较好的例子。

 这些含氧基团的例子包括烷氧基、芳氧基、链烷酰氧基(alkanoyloxy group)、链烯酰氧基(alkenoyloxy group)、酯基、酰基、酰氧基、羧基、碳酸酯基(carbonate group)、羟基、过氧基和羧酸酐基。其中, 较好的例子是烷氧基、芳氧基、酰基(特别是链烷酰基(alkanoyl group)和链烯酰基(alkenoyl group))、酰氧基(特别是链烷酰氧基和链烯酰氧基)。

25 可提及的烷氧基的例子, 较好的是含 1 至 30 个碳原子的烷氧基、更好的是含 1 至 6 个碳原子的烷氧基。具体例子包括甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基和叔丁氧基。可提及的芳氧基的例子有含 6 至 30 个碳原子的芳氧基, 较好的是含 6 至 12 个碳原子的芳氧基。具体例子包括苯氧基、2,6-二甲基苯氧基和 2,4,6-三甲基苯氧基。

 以下说明化合物(i), 它是由式(I)表示的化合物, 其中 R^1 至 R^4 中的至少一个是由上述 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{A}$ 表示的上述基团, 其余基团选自氢、烷基和不饱和烃基, 可提及的有下列化合物(A)、(B)和(C):

(A) 由以下通式(IV)表示的环状碳酸酯:



其中 R^1 至 R^3 可以相同或不同，是氢原子、含 1 至 6 个碳原子的烷基、含 2 至 6 个碳原子的不饱和烃基、含 1 至 7 个碳原子并含有烷氧基的烃基、或含 2 至 7 个碳原子并含有烷氧基的不饱和烃基， R^5 表示含 1 至 6 个碳原子的烷基，或含 2 至 6 个碳原子的不饱和烃基，两者都可以含有氧或不含氧。

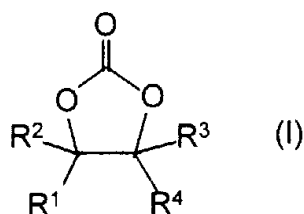
特别地， R^1 至 R^3 较好的是 H、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、含 1 至 7 个碳原子并含有烷氧基的烃基，或含 2 至 7 个碳原子并含有烷氧基的不饱和烃基，特别好的是 H 或 $-\text{CH}_3$ 。

R^5 是含 1 至 6 个碳原子的烷基，或含 2 至 6 个碳原子的不饱和烃基，两者都可以含有氧或不含氧。其中，较好的是含氧或不含氧的不饱和烃基。特别地，优选使用的是芳氧基甲基和 1-丙烯氧基甲基(1-propenyloxymethyl)。

对于 R^1 至 R^3 和 R^5 的结合， R^1 至 R^3 较好的是 H 或 $-\text{CH}_3$ ， R^5 较好的是不饱和和烃基。

这些环状碳酸酯的例子包括 4-丙氧基甲基-1,3-二氧环戊-2-酮、4-烯丙氧基甲基-1,3-二氧环戊-2-酮、4-烯丙氧基甲基-5-甲基-1,3-二氧环戊-2-酮、4-烯丙氧基甲基-4-乙基-1,3-二氧环戊-2-酮、4-烯丙氧基甲基-5-乙基-1,3-二氧环戊-2-酮、4-烯丙氧基甲基-5-烯丙基亚乙基-1,3-二氧环戊-2-酮、4-烯丙氧基甲基-5-(2'-甲氧基乙基)-1,3-二氧环戊-2-酮、4-(1'-丙烯氧基甲基)-1,3-二氧环戊-2-酮、4-(1'-丙烯氧基甲基)-5-乙基-1,3-二氧环戊-2-酮、4-烯丙氧基-1,3-二氧环戊-2-酮、4-(3'-丁烯氧基甲基)-1,3-二氧环戊-2-酮、4-(2'-丁烯氧基甲基)-1,3-二氧环戊-2-酮、4,5-二甲氧基甲基-1,3-二氧环戊-2-酮、4-甲氧基甲基-5-乙基-1,3-二氧环戊-2-酮、4-甲氧基甲基-4,5-二乙基-1,3-二氧环戊-2-酮和 4-乙氧基甲基-4-乙基-1,3-二氧环戊-2-酮。其中，特别好的是 4-烯丙氧基甲基-1,3-二氧环戊-2-酮、4-(1'-丙烯氧基甲基)-1,3-二氧环戊-2-酮、4-烯丙氧基甲基-5-乙基-1,3-二氧环戊-2-酮和 4-(1'-丙烯氧基甲基)-5-乙基-1,3-二氧环戊-2-酮。

(B) 由式(I)表示的环状碳酸酯：



其中， R^1 至 R^4 中的至少一个是由 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{X}$ 表示的基团（其中 X 是氢原子、含 1 至 6 个碳原子的烷基、或含 2 至 6 个碳原子的不饱和烃基），其余基团可以相同或不同，是氢原子、含 1 至 6 个碳原子的烷基、含 2 至 6 个碳原子的不饱
5 和烃基、含 1 至 6 个碳原子并含有烷氧基、链烷酰氧基或链烯酰氧基的烃基、以及含 2 至 6 个碳原子并含有烷氧基、链烷酰氧基或链烯酰氧基的不饱和烃基中的任一种。

在上式(I)中，X 较好的是含 2 至 6 个碳原子的不饱和烃基，特别好的是使用乙烯基或异丙烯基。

10 而且，由上式(I)表示的环状碳酸酯(B)中 R^1 至 R^4 中的至少一个是 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{X}$ (其中 X 是氢原子、含 1 至 6 个碳原子的烷基、或含 2 至 6 个碳原子的不饱和和烃基)，其余基团可以相同或不同，较好的是 H、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 或 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 。

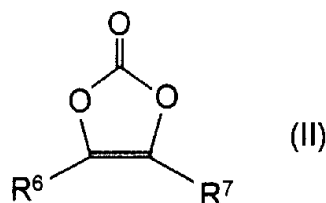
这些环状碳酸酯(B)的例子包括

- 4-乙酰氧基甲基-1,3-二氧环戊-2-酮、
- 15 4-丙酰氧基甲基-5-乙烯基-1,3-二氧环戊-2-酮、
- 4-丙烯酰氧基甲基-1,3-二氧环戊-2-酮、
- 4-丙烯酰氧基甲基-5-甲基-1,3-二氧环戊-2-酮、
- 4-丙烯酰氧基甲基-4-乙烯基-1,3-二氧环戊-2-酮、
- 4-甲基丙烯酰氧基甲基-1,3-二氧环戊-2-酮、
- 20 4-甲基丙烯酰氧基甲基-5-乙烯基-1,3-二氧环戊-2-酮、
- 4-甲基丙烯酰氧基甲基-4-乙烯基-1,3-二氧环戊-2-酮、
- 4-甲基丙烯酰氧基甲基-4,5-二甲基-1,3-二氧环戊-2-酮、
- 4-(3'-丁烯酰氧基甲基)-1,3-二氧环戊-2-酮、
- 4-(3'-丁烯酰氧基甲基)-5-烯丙基-1,3-二氧环戊-2-酮、
- 25 4-(3'-丁烯酰氧基甲基)-5-甲氧基甲基-1,3-二氧环戊-2-酮、
- 4-(2'-丁烯酰氧基甲基)-5-烯丙氧基甲基-1,3-二氧环戊-2-酮、
- 4-(2'-丁烯酰氧基甲基)-4-乙基-5-甲基-1,3-二氧环戊-2-酮，以及
- 4-(3'-丁炔酰氧基甲基)-1,3-二氧环戊-2-酮。

其中，特别好的是使用 4-丙烯酰氧基甲基-1,3-二氧环戊-2-酮和 4-甲基丙烯酰

这些碳酸酯(iii)的例子包括 4,4,5,5-四甲基-1,3-二氧环戊-2-酮、 4-乙基-4,5,5-三甲基-1,3-二氧环戊-2-酮、 4-苯基-4,5,5-三甲基-1,3-二氧环戊-2-酮和 4,4-二乙基-5,5-二甲基-1,3-二氧环戊-2-酮。

接着说明由式(II)表示的化合物(2):



在该式中， R^6 和 R^7 可以相同或不同，较好的是含1至4个碳原子的烷基或含2至4个碳原子的不饱和烃基。

环状碳酸酯(3)较好的例子是碳酸亚乙烯酯, 4-甲基碳酸亚乙烯酯和 4,5-二甲基碳酸亚乙烯酯, 它们的 R^6 和 R^7 是氢原子或甲基。

O=C1OCC(R8)(R9)CO1 (III)

这些环状碳酸酯(3)的例子包括 5,5-二甲基-1,3-二氧杂环己-2-酮、 5,5-二乙基-1,3-二氧杂环己-2-酮、 5,5-二乙烯基-1,3-二氧杂环己-2-酮、 5-乙烯基-5-甲基-1,3-二氧杂环己-2-酮和 5-乙基-5-甲基-1,3-二氧杂环己-2-酮。

环状碳酸酯(3)特别好的例子是 5,5-二甲基-1,3-二氧杂环己-2-酮和 5,5-二乙基-1,3-二氧杂环己-2-酮, 它们的 R^8 和 R^9 是 CH_3 或 C_2H_5 。

上述这些用(1)、(2)和(3)表示的环状碳酸酯显示了优良的耐酸性, 放置在大气中不会氧化, 化学稳定而不会在正常的贮存条件下与水反应, 也不会与高度反应性的物质(如金属锂)反应。而且, 这些环状碳酸酯具有物理性安全、不易热分解、阻燃和抗电化学氧化或还原的性能。

因此, 这些环状碳酸酯适用作电容器、电池和电化学反应中所用电解溶液的溶剂。而且, 这些环状碳酸酯可适用于药物、农用化学品、丙烯酸类纤维加工剂、聚合物化合物的溶剂和有机中间体。

10 用于电解溶液的非水溶剂:

在本发明中, 含有上述环状碳酸酯的非水溶剂被用作用于电解溶液的溶剂。这些溶剂可以是上述环状碳酸酯的一种或多种溶剂, 或者是一种溶剂与另一种溶剂的混合溶剂。

这另一种溶剂的例子包括环状碳酸酯, 如碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯和碳酸亚乙烯酯; 链状碳酸酯, 如碳酸二甲酯、碳酸甲·乙酯、碳酸二乙酯、碳酸甲·丙酯和碳酸甲·异丙酯; 环状酯, 如 γ -丁内酯、3-甲基- γ -丁内酯和2-甲基- γ -丁内酯; 链状酯, 如甲酸甲酯、甲酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、丙酸甲酯、丁酸甲酯和戊酸甲酯; 环状醚, 如1,4-二氧杂环己烷、1,3-二氧戊环、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃和3-甲基-1,3-二氧戊环; 链状醚, 如1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、二乙醚、二甲醚、甲基乙基醚和二丙醚; 以及含硫化合物, 如四氢噻吩砜。

此外, 除了作为例子给出的上述环状碳酸酯之外, 日本公开专利平 9-63644 中所述的含被卤素原子所取代的烷基的环状碳酸酯也可以用作环状碳酸酯。这些环状碳酸酯的例子包括碳酸单氟亚甲酯(monofluoromethylene carbonate)、碳酸二氟亚甲酯和三氟甲基碳酸亚乙酯(trifluoromethyl-ethylene carbonate)。

这些溶剂可以单独使用, 或者与它们中的一种或不少于两种结合使用。

在本发明中, 如果将以上(1)、(2)和(3)表示的环状碳酸酯和另一种溶剂混合, 则该电解质溶剂中所含的以上(1)、(2)和(3)表示的环状碳酸酯较好的是电解质溶剂重量的至少 0.1%(重量), 再好的为不低于 0.5%(重量), 更好的是 1-100%(重量)。

30 电解质:

本发明所涉及的电容器的非水电解溶液中所含电解质的具体例子包括铵盐, 如四氟硼酸四丁铵($(C_4H_9)_4NBF_4$)、四氟硼酸四乙铵($(C_2H_5)_4NBF_4$)、四氟硼酸

三乙基一甲基铵 $((C_2H_5)_3(CH_3)NBF_4)$ 、六氟磷酸四丁铵 $((C_4H_9)_4NPF_6)$ 、六氟磷酸四乙铵 $((C_2H_5)_4NPF_6)$ 和六氟磷酸三乙基一甲基铵 $((C_2H_5)_3(CH_3)NPF_6)$ ；磷盐，如四氟硼酸四丁磷 $((C_4H_9)_4PBF_4)$ 、四氟硼酸四乙磷 $((C_2H_5)_4PBF_4)$ 、六氟磷酸四丁磷 $((C_4H_9)_4PPF_6)$ 、六氟磷酸四乙磷 $((C_2H_5)_4PPF_6)$ ；以及通常用于电偶层电容器的电

5 解溶液的电解质，如国际公开号为 WO95/15572 的国际申请中所述的电解质。

其中，较好的是使用 $(C_4H_9)_4NBF_4$ 、 $(C_2H_5)_4NBF_4$ 和 $(C_2H_5)_3(CH_3)NBF_4$ 。

在这些用于电容器的非水电解溶液中的电解质的含量通常为 0.1-3 摩尔/升，较好的是 0.4-1.5 摩尔/升，更好的是 0.5-1.5 摩尔/升。由于本发明用于电偶层电容器的非水电解溶液含有(1)、(2)和(3)所示的环状碳酸酯，因此非水电解溶液的

10 化学稳定性的电势窗高、充电/放电循环性能优良。而且，与常规的用于电解溶液的溶剂(如 1,3-二氧戊环、四氢呋喃和 1,2-二乙氧基乙烯)相比，本发明非水电解溶液的闪点(flash point)高、安全性能优良。正因为如此，使用本发明用于电偶层电容器的非水电解质溶液能够得到安全性能高、耐电压高和充电/放电循环性能优良的电偶层电容器。

15 电容器：

电偶层电容器由两个电极、分隔件和通常为耐腐蚀的电解溶液组成。两个电极由表面积大的材料(如活性炭和粘合剂(如氟树脂))形成，它们通过由聚乙烯或聚丙烯制得的多孔分隔件互相面对面地放置，这两个电极和多孔分隔件之间的空间以及多孔分隔件内部充满着电解溶液。

20 作为电极，较好的是使用由表面积大的材料(如活性炭和粘合剂(如氟树脂))形成的电极。

作为电极材料，活性炭是较好的。活性炭的例子可提及的有多孔活性炭或粉末活性炭，如苯酚基、沥青基、聚丙烯腈基和椰子壳基的活性炭。通常较好的是比表面积不小于 1,000 米²/克的活性炭。此外，活性炭的制备方法可提及的有蒸

25 气活化法和碱活化法。

粘合剂的例子有羧甲基纤维素、聚偏二氯乙烯、聚乙烯吡咯烷酮、聚酰亚胺、聚乙烯醇和聚丙烯酸。此外，上述电极材料(活性材料)和集电极结合用于电极通常是较好的。

作为集电极，例如铝箔是较好的。

30 作为较好的分隔件的例子可提及的有由聚烯烃(如聚乙烯和聚丙烯)制得的多孔膜和非织造织物。

以下通过附图说明电偶层电容器的具体例子。

图 1 和图 2 说明了缠绕式电偶层电容器的电容器组件的结构，上述缠绕式电偶层电容器是一种类型的电偶层电容器，以及说明了上述电容器组件时作为一构件插入金属外壳中与密封件形成整体时之状态。在图 1 和图 2 中，1 表示电容器组件，该电容器组件 1 形成如下：在与阳极端导线 2 连接的阳极端上缠绕可极化的电极 3，在与阴极端导线 4 连接的阴极端上缠绕可极化的电极 5，它们之间放置分隔件 6。由橡胶制得的密封件 7 与电容器组件 1 的阳极端导线 2 和阴极端导线 4 连接。此外，电容器组件 1 预先经驱动电解溶液(driving electrolytic solution)浸渍，放入由铝制成的有底的圆筒形(bottomed cylindrical form)的金属外壳 8 中。电容器组件 1 放入金属外壳 8 后，将密封件 7 放在金属外壳 8 的开口处，通过使金属外壳 8 经历侧面挤压和卷曲的处理来密封该外壳的开口。结果使得密封件 7 装入金属外壳 8 的开口内。

以上说明了缠绕式的电偶层电容器。然而，将本发明电解溶液用于结构不同于缠绕式电偶层电容器的其它电偶层电容器，也可以得到相同的效果。所述其它电偶层电容器例如，日本公开专利平 3-51284 所述的硬币型(coin type)电偶层电容器和日本公开专利平 8-78291 所述的层压型电偶层电容器。

在以下实施例中描述了数种较佳实施方案以说明本发明。然而，应该理解本发明并不受到这些具体实施方案的限制。

在本专利申请中，电解溶液的电化学稳定性的电势窗的评价和充电/放电试验按如下所述进行。

结果见表 1。

电化学稳定性的电势窗：

将上述电解溶液放入三极的电化学稳定性电势窗的测定电池中，该测定电池使用玻璃化炭黑电极作为工作电极和反电极，用 Ag/Ag^+ 电极作为参考电极，用电势电流恒定器以 10 毫伏/秒(mV/sec)对电势进行扫描。 Ag/Ag^+ 电极用作参考，不流过不小于 $1\ \mu\text{A}$ 的氧化还原分解电流的范围被认为是电化学稳定性的电势窗。

充电/放电试验：

充电/放电试验按如下方法进行：在 $70\ ^\circ\text{C}$ 的环境下、以 3A 的充电电流将电容器充电至最终充电电压为 3.5V，然后以 3A 的放电电流将电容器放电至最终放电电压为 1.5V，这一过程定为一个循环。在这些条件下，测定缠绕式电偶层电容器在 10,000 次循环后的电容变化量。

实施例 1

将 2.17 克(0.01 摩尔)的四氟硼酸四乙铵($(C_2H_5)_4NBF_4$)溶解在 4-甲基丙烯酰氧基甲基-1,3-二氧环戊-2-酮中制得 25 毫升的非水电解溶液, 电解质浓度为 0.5 摩尔/升。测定如此得到的电解溶液的电化学稳定性的电势窗。

5 而且, 按下法制备额定电容为 2.3V30F (18 毫米直径 × 40 毫米长度)的如图 1 和图 2 所述的缠绕式电偶层电容器: 用如上得到的非水电解溶液作为电解溶液, 将表面弄成粗糙的铝箔用椰子壳制成的活性炭末、乙炔黑和羧甲基纤维素的混合粉末在水中的预定稠度的浆液涂覆并干燥, 作为可极化的电极, 用由聚丙烯制得的非织造的织物作为分隔件。对缠绕式电偶层电容器进行充电/放电试验。

10 此外, 在以下实施例中, 制备类似于实施例 1 的缠绕式电偶层电容器, 对这些缠绕式电偶层电容器进行充电/放电试验。

实施例 2

15 将 2.71 克(0.0125 摩尔)的四氟硼酸四乙铵($(C_2H_5)_4NBF_4$)溶解在 4-丙烯酰氧基甲基-1,3-二氧环戊-2-酮中制得 25 毫升的非水电解溶液, 电解质浓度为 0.5 摩尔/升。如此制得的电解溶液以实施例 1 所述相同的方式进行评定。而且, 如实施例 1 所述制备缠绕式电偶层电容器, 不同的是用本实施例得到的电解溶液。对缠绕式电偶层电容器用实施例 1 所用相同的条件进行充电/放电试验。

结果见表 1。

20

比较例 1

如实施例 1 制备电解溶液, 不同的是用碳酸亚丙酯代替实施例 1 中的 4-甲基丙烯酰氧基甲基-1,3-二氧环戊-2-酮。

25 而且, 如实施例 1 所述制备缠绕式电偶层电容器, 不同的是用比较例 1 的电解溶液。对缠绕式电偶层电容器用实施例 1 和 2 相同的条件进行充电/放电试验。结果见表 1。

表 1

	溶剂	电化学稳定性的电势窗(对 Ag/Ag^+ 的伏特)			电容的变化量 (%)
		氧化电势 (对 Ag/Ag^+ 的伏特)	还原电势 (对 Ag/Ag^+ 的伏特)	电势差 (伏特)	
实施例 1	4-甲基丙烯酰氧基甲基-1,3-二氧环戊-2-酮	3.8	-3.3	7.1	-4
实施例 2	4-丙烯酰氧基甲基-1,3-二氧环戊-2-酮	4.8	-3.5	8.3	-3
比较例 1	碳酸亚丙酯	2.4	-3.1	5.5	-12

由表 1 可见, 与比较例 1 相比, 由于实施例 1 和 2 的氧化电势高, 氧化电势和还原电势间的电势差显著, 因此实施例 1 和 2 的电化学稳定性的电势窗高。而且还可以看出, 因为与使用比较例 1 电解溶液的缠绕式电偶层电容器相比, 使用实施例 1 和 2 电解溶液的缠绕式电偶层电容器在充电/放电试验后电容只是稍有变化, 所以使用本发明的电解溶液能够形成耐电压高、充电/放电循环性能优良的电偶层电容器。

10 实施例 3

将 2.17 克(0.01 摩尔)的四氟硼酸四乙铵($(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$)溶解在 4-烯丙氧基碳酰氧基甲基-1,3-二氧环戊-2-酮中制得 25 毫升的非水电解溶液, 电解质浓度为 0.5 摩尔/升。测定如此制得的电解溶液的电化学稳定性的电势窗。对如此制得的缠绕式电偶层电容器如实施例 1 所述进行充电/放电试验。

15 结果见表 2。

实施例 4

将 2.71 克(0.0125 摩尔)的四氟硼酸四乙铵($(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$)溶解在 4-甲氧基碳酰氧基甲基-1,3-二氧环戊-2-酮和碳酸亚丙酯以 1:4 的重量比混合的混合溶剂中, 制得 25 毫升的非水电解溶液, 电解质浓度为 0.5 摩尔/升。测定如此制得的电解溶液的电化学稳定性的电势窗。

对如此制得的缠绕式电偶层电容器如实施例 1 所述进行充电/放电试验。

结果见表 2。



实施例 5

将 2.71 克(0.0125 摩尔)的四氟硼酸四乙铵($(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$)溶解在 4-烯丙氧基甲基-1,3-二氧环戊-2-酮中制得 25 毫升的非水电解溶液, 电解质浓度为 0.5 摩尔/升。测定如此制得的电解溶液的电化学稳定性的电势窗。对如此制得的缠绕式电偶层电容器如实施例 1 所述进行充电/放电试验。

结果见表 2。

实施例 6

如实施例 5 所述制备非水电解溶液, 不同的是用 4-(1'-丙烯氧基甲基)-1,3-二氧环戊-2-酮代替 4-烯丙氧基甲基-1,3-二氧环戊-2-酮。测定如此制得的电解溶液的电化学稳定性的电势窗。对如此制得的缠绕式电偶层电容器如实施例 1 所述进行充电/放电试验。

结果见表 2。

实施例 7

将 2.71 克(0.0125 摩尔)的四氟硼酸四乙铵($(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$)溶解在 4-乙基碳酸亚乙酯中制备非水电解溶液, 电解质浓度为 0.5 摩尔/升。测定如此制得的电解溶液的电化学稳定性的电势窗。对如此制得的缠绕式电偶层电容器如实施例 1 所述进行充电/放电试验。

结果见表 2。

实施例 8

如实施例 7 所述制备非水电解溶液, 不同的是用 4,5-二乙基碳酸亚乙酯代替 4-乙基碳酸亚乙酯。测定如此制得的电解溶液的电化学稳定性的电势窗。对如此制得的缠绕式电偶层电容器如实施例 1 所述进行充电/放电试验。

结果见表 2。

实施例 9

将 2.71 克(0.0125 摩尔)的四氟硼酸四乙铵($(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$)溶解在 4-乙基碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯以 5:95 的重量比混合的混合溶剂中, 制得 25 毫升的非水电解溶液, 电解质浓度为 0.5 摩尔/升。如实施例 1 测定如此制得的电解溶液的电化学稳定性的电势窗。对如此制得的缠绕式电偶层电容器如实施例 1 所述进行充电

/放电试验。

结果见表 2。

实施例 10

- 5 将 2.71 克(0.0125 摩尔)的四氟硼酸四乙铵($(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$)溶解在碳酸亚乙烯酯中, 制得 25 毫升的非水电解溶液, 电解质浓度为 0.5 摩尔/升。测定如此制得的电解溶液的电化学稳定性的电势窗。对如此制得的缠绕式电偶层电容器如实施例 1 所述进行充电/放电试验。

结果见表 2。

10

实施例 11

- 将 2.71 克(0.0125 摩尔)的四氟硼酸四乙铵($(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$)溶解在碳酸亚丙酯和碳酸亚乙烯酯以 95:5 的重量比混合的混合溶剂中, 制得 25 毫升的非水电解溶液, 电解质浓度为 0.5 摩尔/升。测定如此制得的电解溶液的电化学稳定性的电势窗。
15 对如此制得的缠绕式电偶层电容器如实施例 1 所述进行充电/放电试验。

结果见表 2。

实施例 12

- 将 2.71 克(0.0125 摩尔)的四氟硼酸四乙铵($(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$)溶解在 5,5-二甲基-
20 1,3-二氧杂环己-2-酮和碳酸亚丙酯以 1:1 的重量比混合的混合溶剂中, 制得 25 毫升的非水电解溶液, 电解质浓度为 0.5 摩尔/升。测定如此制得的电解溶液的电化学稳定性的电势窗。对如此制得的缠绕式电偶层电容器如实施例 1 所述进行充电/放电试验。

结果见表 2。

表 2

	溶剂	电化学稳定性的电势窗 (对 Ag/Ag^+ 的伏特)			电容 的变 化量 (%)
		氧化电势 (对 Ag/Ag^+ 的伏特)	还原电势 (对 Ag/Ag^+ 的伏特)	电势差 (伏特)	
实施例 3	4-烯丙氧基碳酰氧基甲 基-1,3-二氧环戊-2-酮	4.2	-3.1	7.3	-2
实施例 4	4-甲氧基碳酰氧基甲基 -1,3-二氧环戊-2-酮/ 碳酸亚丙酯 (1/4)	3.0	-3.1	6.1	-3
实施例 5	4-烯丙氧基甲基-1,3-二 氧环戊-2-酮	3.6	-3.1	6.7	-6
实施例 6	4-(1'-丙烯氧基甲基)- 1,3-二氧环戊-2-酮	5.3	-2.2	7.5	-5
实施例 7	4-乙烯基碳酸亚乙酯	2.8	-2.1	4.9	-7
实施例 8	4,5-二乙烯基碳酸亚乙 酯	3.1	-2.2	5.3	-8
实施例 9	4-乙烯基碳酸亚乙酯/ 碳酸亚丙酯 (5/95)	3.1	-2.3	5.4	-9
实施例 10	碳酸亚乙酯	3.6	-2.6	6.2	-4
实施例 11	碳酸亚乙酯/ 碳酸亚丙酯 (5/95)	3.0	-2.7	5.7	-5
实施例 12	5,5-二甲基-1,3-二氧杂 环己-2-酮/ 碳酸亚丙酯 (1/1)	3.6	-2.6	6.2	-6

以上用电偶层电容器作为实施例说明了用于电容器的非水电解溶液。然而，
本发明并不限于此，即使是在将电解溶液用于铝电解电容器的情况下，也可以得

5 到相同的效果。

说明书附图

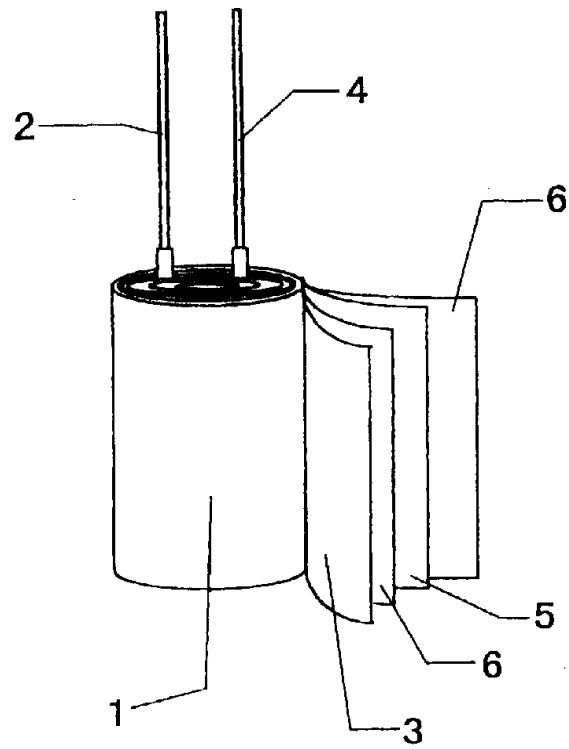


图 1

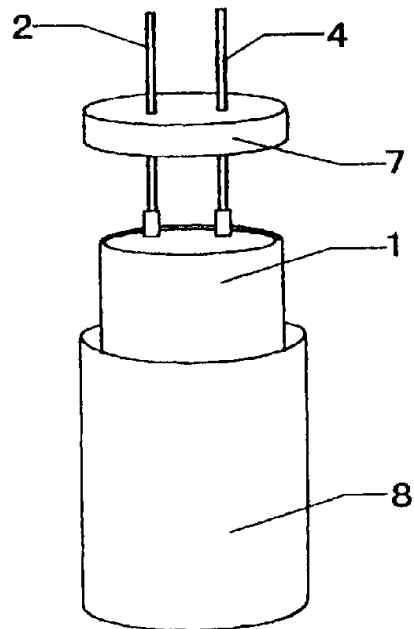


图 2