

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006年11月30日 (30.11.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/126721 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 31/08 (2006.01) H01G 9/00 (2006.01)
C08G 8/22 (2006.01) H01G 9/058 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/310832
- (22) 国際出願日: 2006年5月24日 (24.05.2006)
- (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2005-155167 2005年5月27日 (27.05.2005) JP
特願2005-194143 2005年7月1日 (01.07.2005) JP
特願2005-194144 2005年7月1日 (01.07.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友化学株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目2番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 菊池 武利 (KIKUCHI, Taketoshi) [JP/JP]; 〒5670841 大阪府茨木市桑田町2-1-135 Osaka (JP). 板橋 太門 (ITAHASHI, Tamon) [JP/JP]; 〒5670826 大阪府茨木市大池2-29-7-2408 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 榎本 雅之, 外 (ENOMOTO, Masayuki et al.); 〒5418550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 住友化学知的財産センター株式会社内 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, 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, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。



WO 2006/126721 A1

(54) Title: ELECTRIC DOUBLE LAYER CAPACITOR

(54) 発明の名称: 電気二重層キャパシタ

(57) Abstract: Disclosed is an activated carbon obtained by carbonizing a cyclic polymer of a resorcinol and an aldehyde compound. Also disclosed is an electric double layer capacitor comprising an electrode containing such an activated carbon.

(57) 要約: レゾルシノール類とアルデヒド化合物との環状重合体を炭化して得られる活性炭、およびその活性炭を含む電極を有する電気二重層キャパシタ。

明 細 書

電気二重層キャパシタ

5 技術分野

本発明は、電気二重層キャパシタに関する。

背景技術

10 現在、深夜電力貯蔵、停電対策用補助電源などの分野では多くの電気エネルギーを貯蔵することのできる電気エネルギー貯蔵デバイスが求められており、電気自動車、ハイブリッド自動車などの充電式の輸送機器の分野や、携帯パソコン、携帯電話、携帯オーディオ機器などの携帯電子端末の分野などでは、小さな体積でも長時間稼動するように、単位体積あたりに貯蔵される電気エネルギーが大きい電気エネルギー貯蔵デバイスが求められている。

15 電気二重層キャパシタは、電極、セパレータ、及び電解液からなり、電解液に溶解している電解質が電極に吸着され、電解質と電極との間に形成される界面（電気二重層）に電気エネルギーを貯蔵するデバイスとして期待されている。貯蔵されるエネルギーは、 $(1/2) \cdot C \cdot V^2$ （但し、Cは静電容量（F）、Vは電位）で表され、多くのエネルギーを貯蔵するためには、電気エネルギー貯蔵デバイスの静電容量を大きくする必要があり、コンパクトで多くの電気エネルギーを貯蔵するためには、単位体積あたりの静電容量を向上させることが求められている。

20 電気二重層キャパシタの電極としては、活性炭が汎用され、具体的には、ヤシ殻などの原料を炭化、賦活することにより得られるミクロ孔（細孔直径20 Å以下）主体の細孔を有する活性炭が用いられる。

25 近年、レゾルシノールとホルムアルデヒドを塩基性触媒の存在下に重合して、メソ孔（細孔直径20 Å以上）を均一に有する有機エアロゲルを得、次いで炭化及び賦活することにより得られるメソ孔主体の活性炭が知られており、電気二重層キャパシタの電極として使用し得ることが開示されている（米国特許第4873218号公報）。しかしながら、その静電容量は、十分なものとは言えなかった。

30 また、レゾルシノールとアルデヒド化合物との重合物の一種である環状4量体が炭化できることは、Chemistry Express, Vol.5, No.8, pp.606-608(1990)（村田和久、増田隆志、上田寿）に報告されているが、かかる炭化物の静電容量も十分なものとは言えなかった。

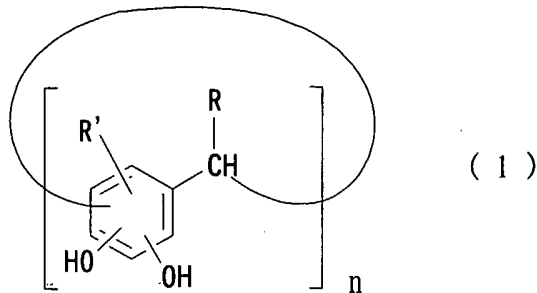
35 本発明者らは、静電容量が大きい電気二重層キャパシタを与える活性炭を見出すべく検討したところ、レゾルシノール類とアルデヒド化合物との環状重合体を炭化して得られる活性炭を含む電極を有する電気二重層キャパシタが、十分な静電容量を示すことを見出した。

40 本発明の目的は、静電容量が高められた電気二重層キャパシタに好適な電極を与える活性炭提供することにある。

発明の開示

45 本発明の目的は、静電容量が高められた電気二重層キャパシタに好適な電極を提供することにある。

即ち、本発明は、以下の〔1〕～〔20〕を提供するものである。
〔1〕．式（1）で表される化合物を炭化及び賦活してなる活性炭。



〔式中、Rは炭素数1～12の炭化水素基を表し、該炭化水素基は、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、スルホン基、ハロゲン原子、ニトロ基、チオアルキル基、シアノ基、カルボキシ基、アミノ基又はアミド基で置換されていてもよく、R'は水素原子又はメチル基を表し、nは4、6又は8を表す。〕

〔2〕．化合物のR'が、水素原子である〔1〕記載の活性炭。

〔3〕．全細孔容積が0.95ml/g未満である〔1〕又は〔2〕記載の活性炭。

〔4〕．アルカリ金属分及びアルカリ土類金属分の含有量が100ppm以下である〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の活性炭。

〔5〕．〔1〕記載の式（1）で表される化合物を炭化及び賦活する活性炭の製造方法。

〔6〕．酸化性ガス存在下に、200～1500℃で焼成する〔5〕記載の製造方法。

〔7〕．炭素に不活性な気体の雰囲気下、200～1500℃にて焼成したのち、さらに、酸化性ガス存在下に、200～1500℃にて焼成する〔5〕又は〔6〕記載の製造方法。

〔8〕．酸化性ガス存在下に400℃以下で焼成したのち、炭素に不活性な気体の雰囲気下、1500℃以下で焼成したのち、さらに、H₂OまたはCO₂の存在下に、200～1500℃にて焼成する〔5〕～〔7〕のいずれかに記載の製造方法。

〔9〕．〔1〕～〔4〕のいずれかに記載の活性炭を含有する電極。

〔10〕．化合物のR'が、水素原子である〔9〕記載の電極。

〔11〕．全細孔容積が0.95ml/g未満である〔9〕又は〔10〕記載の電極。

〔12〕．アルカリ金属分及びアルカリ土類金属分の含有量が100ppm以下である〔9〕～〔11〕のいずれかに記載の電極。

〔13〕．〔9〕～〔12〕のいずれかに記載の電極を有する電気二重層キャパシタ。

〔14〕．さらに、セパレータ、電解液を有する〔13〕記載の電気二重層キャパシタ。

〔15〕．セパレータが、抄紙、電解紙、クラフト紙、マニラ紙、混抄紙、ポリエチレン不織布、ポリプロピレン不織布、ポリエステル不織布、マニラ麻シート及びガラス繊維シートからなる群から選ばれる少なくとも1種のセパレータである〔14〕記載の電気二重層キャパシタ。

〔16〕．電解液が、硫酸水溶液である〔14〕又は〔15〕記載の電気二重

層キャパシタ。

[17] . 電解液が、有機4級カチオンと無機アニオンと有機極性溶媒とを含む[14]～[16]のいずれかに記載の電気二重層キャパシタ。

5 [18] . アルカリ金属分及びアルカリ土類金属分の含有量が100ppm以下であり、全細孔容積が0.95ml/g未満である活性炭を含む電極と、有機4級カチオンと無機アニオンと有機極性溶媒とを含む電解液からなる電気二重層キャパシタであって、活性炭の単位体積あたりの静電容量が15F/ml以上である電気二重層キャパシタ。

10 [19] . 活性炭の単位重量あたりの静電容量が18F/g以上である[18]記載の電気二重層キャパシタ。

[20] . 活性炭の単位重量あたりの静電容量が19F/g以上である[18]又は[19]記載の電気二重層キャパシタ。

図面の簡単な説明

15 [図1] コイン型電気二重層の一例(概略図)
 [図2] 捲回型電気二重層の一例(概略図)
 [図3] 積層型電気二重層の一例(概略図)
 [図4] 図3とは異なる積層型電気二重層の一例(概略図)
 [図5] 本発明の実施例及び比較例で用いられた積層型電気二重層の一例

20 (概略図)

[符号の説明]

11 : 金属製容器
 12 : 集電体
 13 : 電極
 25 14 : セパレータ
 15 : 金属製蓋
 16 : ガスケット
 21 : 金属製容器
 22 : 集電体
 30 23 : 電極
 24 : セパレータ
 25 : 電極封口板
 26 : リード
 31 : 金属製容器
 35 32 : 集電体
 33 : 電極
 34 : セパレータ
 35 : リード
 36 : 端子
 40 37 : 安全弁
 41 : 加圧板及び端子
 42 : 集電体
 43 : 電極
 44 : セパレータ
 45 46 : ガスケット
 51 : 加圧板

- 5 2 : 集電体
- 5 3 ; 電極
- 5 4 : セパレータ
- 5 5 : 絶縁材料

5

発明を実施するための形態

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明に用いられる活性炭は、式(1)で表される化合物を炭化してなる、又は炭化及び賦活してなる活性炭である。

10 式(1)中、Rは炭素数1~12の炭化水素基を表し、該炭化水素基は、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、スルホン基、ハロゲン原子、ニトロ基、チオアルキル基、シアノ基、カルボキシ基、アミノ基又はアミド基によって置換されていてもよい。

15 炭素数1~12の炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、ブチル基などのアルキル基；シクロヘキシル基などのシクロアルキル基；フェニル基、ナフチル基などの芳香族基などが挙げられる。また、前記置換基が結合した炭化水素基としては、例えば、2-トリル基、3-トリル基、4-トリル基などのアルキル基によって置換された芳香族基；2-ヒドロキシベンジル基、3-ヒドロキシベンジル基、4-ヒドロキシベンジル基などの水酸基によって置換された芳香族基などが挙げられる。中でも、炭化における収率の観点から、前記の基によって置換されていてもよい芳香族基が好ましく、水酸基、アルキル基によって置換されていてもよい芳香族基がより好ましい。

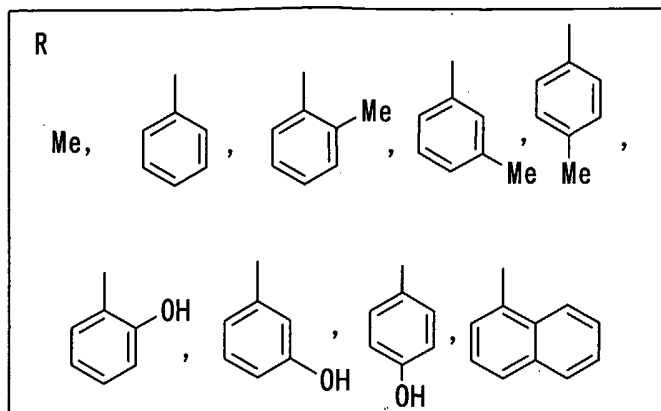
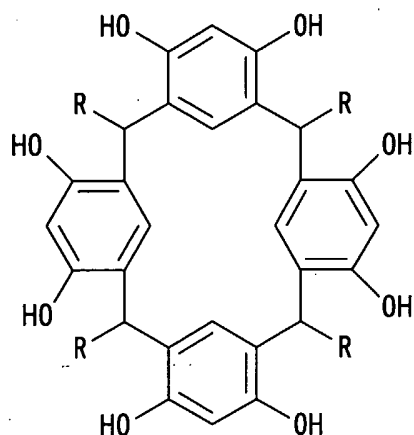
25 式(1)中のR'は、水素原子又はメチル基を表わし、製造が容易であることから、水素原子であることが好ましい。

式(1)中のnは4、6又は8であるが、製造の容易さの観点からnは4であることが好ましい。

R'とともに式(1)のベンゼン環に結合する水酸基は、通常、-CH(R)-のオルト位及びパラ位に結合している。

30 化合物(1)は立体異性体を有するが、いずれか一方のみの立体異性体であっても立体異性体の混合物であってもよい。化合物(1)を後述するように酸触媒を用いて製造すれば、通常、立体異性体の混合物が得られる。

35 化合物(1)の具体例としては、下記式の化合物などが挙げられる。ここで、Rは右に示した基などが例示される。



化合物(1)の製造方法としては、例えば、P.Timmermanら、Tetrahedron, 52, (1996) p2663-2704に記載のように、水系溶媒存在下、メチル基を有していてもよいレゾルシノール(以下、レゾルシノール類という場合がある。)とアルデヒドとを酸触媒を用いて、脱水縮重合する方法などが挙げられる。

化合物(1)の製造に用いられるレゾルシノール類としては、例えば、レゾルシノール、2-メチルレゾルシノール、5-メチルレゾルシノールなどが挙げられ、入手の容易さの観点としては、レゾルシノールが好ましく用いられる。

化合物(1)の製造に用いられるアルデヒドとしては、例えば、アセトアルデヒド、n-ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、n-ヘキシルアルデヒド、n-ドデシルアルデヒド、3-フェニルプロピオンアルデヒド、5-ヒドロキシペンタナールなどの脂肪族アルデヒド；ベンズアルデヒド、1-ナフトアルデヒド、2-メチルベンズアルデヒド、3-メチルベンズアルデヒド、4-メチルベンズアルデヒド、2-ヒドロキシベンズアルデヒド、3-ヒドロキシベンズアルデヒド、4-ヒドロキシベンズアルデヒド、4-t-ブチルベンズアルデヒド、4-フェニルベンズアルデヒド、2-メトキシベンズアルデヒド、3-メトキシベンズアルデヒド、4-メトキシベンズアルデヒド、2-クロロベンズアルデヒド、3-クロロベンズアルデヒド、4-クロロベンズアルデヒド、2-ブロモベンズアルデヒド、3-ブロモベンズアルデヒド、4-ブロモベンズアルデヒド、2-フルオロベンズアルデヒド、3-フルオロベンズアルデヒド、4-フルオロベンズアルデヒド、2-メチルチオベンズアルデヒド、3-メチルチオベンズアルデヒド、4-メチルチオベンズアルデヒド、2-カルボキシベンズアルデヒド、3-カルボキシベンズアルデヒド、4-カルボキシベンズアルデヒド、3-ニトロベンズアルデヒド、4-アミノベンズアルデヒド、4-アセチルアミノベンズアルデヒド、4-シアノベンズアルデヒドなどの芳香族アルデヒドなどが挙げられる。

アルデヒドの使用量は、レゾルシノール類1モルに対して、通常、1~3モル程度であり、好ましくは1.2~2.5モル程度である。

化合物(1)の製造に用いられる酸触媒としては、例えば、塩酸、硫酸、リン酸、硝酸、酢酸などが挙げられる。中でも塩酸、硫酸が好ましく用いられる。酸触媒の使用量は、レゾルシノール類1モルに対して、通常、0.001~

3 モル程度である。

5 化合物（1）の製造に用いられる水系溶媒とは、水と、水と任意の割合で混合し得る有機溶媒との混合溶媒である。該有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、i-プロピルアルコールなどのアルコール系溶媒； テトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒などが挙げられる。これらの溶媒を用いる場合には、単独でも2種以上を混合して用いてもよい。

10 水系溶媒としては、炭素数3以下のアルコール溶媒、又は水と炭素数3以下のアルコールとの混合溶媒が好ましく用いられ、炭素数3以下のアルコール溶媒が好ましく用いられる。

水系溶媒とレゾルシノール類との使用量の比は、水系溶媒1重量部に対して、通常、レゾルシノール類0.5～5重量部であり、好ましくは1～2重量部である。

15 化合物（1）の製造方法としては、例えば、レゾルシノール類、アルデヒド、酸触媒及び水系溶媒を一括で混合し、通常、0～100℃、好ましくは30～90℃にて攪拌し、化合物（1）を析出させて濾別する方法； レゾルシノール類、酸触媒及び水系溶媒からなる混合物にアルデヒドを、通常、0～100℃、好ましくは30～90℃にて混合させ、化合物（1）を析出させて濾別する
20 方法； アルデヒド、酸触媒及び水系溶媒からなる混合物にレゾルシノール類を、通常、0～100℃、好ましくは30～90℃にて混合させ、化合物（1）を析出させて濾別する方法； レゾルシノール類、アルデヒド及び水系溶媒からなる混合物に酸触媒を、通常、0～100℃、好ましくは30～90℃にて混合させ、化合物（1）を析出させて濾別する方法などが挙げられる。

25 これらの製造方法においては、化合物（1）を濾別する前に水などの貧溶媒を加えてもよい。

30 濾別された化合物（1）は、通常、室温～100℃程度で通風乾燥、減圧乾燥などの方法で乾燥する。また、濾別された化合物（1）を親水性有機溶媒で置換した後、乾燥してもよい。ここで、親水性有機溶媒としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、t-ブチルアルコール等のアルコール類； アセトニトリル等の脂肪族ニトリル類； アセトン等の脂肪族ケトン類； ジメチルスルホキシド等の脂肪族スルホキシド類； 酢酸等の脂肪族カルボン酸類などが挙げられる。

35 本発明に用いられる活性炭は、乾燥して得られた化合物（1）を炭化する、炭化及び賦活することにより得ることができる。

40 本発明に用いられる活性炭の具体的な製造方法としては、例えば、(I)窒素、アルゴン、ヘリウム、水素等の炭素に不活性な気体雰囲気下、通常、200～1500℃の範囲、好ましくは600～1100℃の範囲にて、通常、1分間～24時間程度焼成（炭化）したのち、H₂O、CO₂、O₂等の酸化性ガスの存在下に、通常、200～1500℃の範囲、好ましくは600～1100℃の範囲にて、通常、1分間～10時間程度焼成（賦活）する方法；

45 (II)酸化性ガス存在下に、通常、200～1500℃の範囲、好ましくは600～1100℃の範囲にて、通常、1分間～24時間程度焼成（炭化及び賦活）する方法；

(III) 化合物(1)を空気などの酸化性ガスの存在下に、通常、400℃以下、好ましくは200~300℃で、通常、1分間~24時間程度焼成(炭化)したのち、炭素に不活性な気体雰囲気下、通常、200~1500℃の範囲、好ましくは600~1100℃の範囲にて、通常、1分間~24時間程度焼成(炭化)し、さらに、酸化性ガス存在下に、通常、200~1500℃の範囲、好ましくは600~1100℃の範囲にて、通常、1分間~10時間程度焼成(賦活)する方法;

(IV) 化合物(1)を空気などの酸化性ガスの存在下に、通常、400℃以下、好ましくは200~300℃で、通常、1分間~24時間程度焼成(炭化)したのち、 H_2O または CO_2 の存在下に、通常、200~1500℃の範囲、好ましくは600~1100℃の範囲にて、通常、1分間~1.0時間程度焼成(賦活)する方法;

(V) 化合物(1)を真空下にて、通常、200~1500℃の範囲、好ましくは600~1100℃の範囲の範囲にて、通常、1分間~2.4時間程度焼成(炭化)したのち、酸化性ガスの存在下に、通常、200~1500℃の範囲、好ましくは600~1100℃の範囲にて、通常、1分間~10時間程度焼成(賦活)する方法が挙げられる。

上記の方法によれば、金属が混入しないことから好ましい。また、酸化性ガスとしては、 H_2O 、 CO_2 が好ましく用いられる。

焼成温度が200℃以上であると細孔容積が向上する傾向があることから好ましく、1500℃以下であると活性炭の収率が向上する傾向があることから好ましい。また、焼成時間が1分以上であると細孔容積が向上する傾向があることから好ましく、24時間以下であると活性炭の収率が向上する傾向があることから好ましい。

かくして得られた活性炭の全細孔容積は、通常、0.95ml/g未満であり、好ましくは、0.5ml/g以上0.93ml/g以下である。全細孔容積が0.95ml/g未満であると単位体積あたりの静電容量が向上することから好ましい。

かかる全細孔容積を与えるためには、焼成時間、焼成温度を適宜設定すればよい。

ここで、全細孔容積は、ユアサイオニクス社製、AUTOSORBを用い、液体窒素温度での窒素吸着等温線における相対圧0.95付近の窒素吸着量から算出される。

電極として用いる場合、得られた活性炭は、通常、50 μ m以下、好ましくは30 μ m以下、より好ましくは10 μ m以下の平均粒径に粉碎される。活性炭を微細に粉碎することにより電極の嵩密度が向上し、内部抵抗を低減させることができる。

ここで平均粒径とは、活性炭を中性洗剤含有水溶液で分散させ、レーザー回折式粒度分布測定装置SALD2000J(登録商標、島津製作所製)を用いて測定された体積平均粒径を意味する。

粉碎方法としては、例えば、衝撃摩擦粉碎機、遠心力粉碎機、ボールミル(チューブミル、コンパウンドミル、円錐形ボールミル、ロッドミル)、振動ミル、コロイドミル、摩擦円盤ミル、ジェットミルなどの微粉碎用の粉碎機が好適に用いられる。

粉碎方法としては、ボールミルが一般的であるが、ボールミルを用いる場合、金属粉の混入を避けるために、ボールや粉碎容器は、アルミナ、メノウなどの非金属製であることが好ましい。

5 このようにして得られる、全細孔面積が 0.95 ml/g 未満であり、アルカリ金属分及びアルカリ土類金属分が 100 ppm 以下である活性炭は、該金属分による分極がなく、多くの電気二重層を与えることから、電極として好適に用いられる。

10 本発明の電極は、前記活性炭を含む電極であり、通常、電極として成形しやすいように、電極には、さらに結合剤、導電剤などが含有される。

15 電極の製造方法としては、通常、集電体の上に活性炭、結合剤、導電剤等を含む混合物を成形する。具体的には、活性炭、結合剤、導電剤等に溶剤を添加した混合スラリーを集電体に、ドクターブレード法などで塗布または浸漬し乾燥する方法；活性炭、結合剤、導電剤等に溶剤を添加して混練、成形し、乾燥して得たシートを集電体表面に導電性接着剤等を介して接合した後にプレスおよび熱処理乾燥する方法；活性炭、結合剤、導電剤及び液状潤滑剤等からなる混合物を集電体上に成形した後、液状潤滑剤を除去し、次いで、得られたシート状の成形物を一軸又は多軸方向に延伸処理する方法などが挙げられる。

20 電極をシート状とする場合、その厚みは、通常、 $50 \sim 1000 \mu\text{m}$ 程度である。

25 集電体の材料としては、例えば、ニッケル、アルミニウム、チタン、銅、金、銀、白金、アルミニウム合金、ステンレス等の金属；炭素素材、活性炭繊維にニッケル、アルミニウム、亜鉛、銅、スズ、鉛またはこれらの合金をプラズマ溶射、アーク溶射することによって形成されたもの；ゴム、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン共重合体（SEBS）など樹脂に導電剤を分散させた導電性フィルムなどが挙げられる。特に軽量で導電性に優れ、電気化学的に安定なアルミニウムが好ましい。

30 集電体の形状としては、例えば、箔、平板状、メッシュ状、ネット状、ラス状、パンチング状、エンボス状、これらを組み合わせたもの（例えば、メッシュ状平板など）等が挙げられる。

 なお、集電体表面にエッチング処理により凹凸を形成させてもよい。

35 導電剤としては、例えば、グラファイト、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、本発明の活性炭以外の活性炭などの導電性カーボン；天然黒鉛、熱膨張黒鉛、鱗状黒鉛、膨張黒鉛等の黒鉛系導電剤；気相成長炭素繊維等の炭素繊維；アルミニウム、ニッケル、銅、銀、金、白金等の金属微粒子又は金属繊維；酸化ルテニウム又は酸化チタン等の導電性金属酸化物；ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリアセン等の導電性高分子などが挙げられる。

40 少量で効果的に導電性が向上する点で、カーボンブラック、アセチレンブラック及びケッチェンブラックが特に好ましい。

45 電極における導電剤の配合量は、本発明の活性炭 100 重量部に対して、通常、 $5 \sim 50$ 重量部程度、好ましくは、 $10 \sim 30$ 重量部程度である。

結合剤としては、例えば、フッ素化合物の重合体などが挙げられる。

ここで、フッ素化合物としては、例えば、フッ素化アルキル（炭素数 1～18）（メタ）アクリレート、パーフルオロアルキル（メタ）アクリレート [例えば、パーフルオロドデシル（メタ）アクリレート、パーフルオロn-オクチル（メタ）アクリレート、パーフルオロn-ブチル（メタ）アクリレートなど]、パーフルオロアルキル置換アルキル（メタ）アクリレート [例えば、パーフルオロヘキシルエチル（メタ）アクリレート、パーフルオロオクチルエチル（メタ）アクリレートなど]、パーフルオロオキシアルキル（メタ）アクリレート [例えば、パーフルオロドデシルオキシエチル（メタ）アクリレート、パーフルオロデシルオキシエチル（メタ）アクリレートなど]、フッ素化アルキル（炭素数 1～18）クロトネート、フッ素化アルキル（炭素数 1～18）マレートおよびフマレート、フッ素化アルキル（炭素数 1～18）イタコネート、フッ素化アルキル置換オレフィン（炭素数 2～10 程度、フッ素原子数 1～17 程度）、 [例えば、パーフルオロヘキシルエチレン、炭素数 2～10 程度およびフッ素原子の数 1～20 程度の二重結合炭素にフッ素原子が結合したフッ素化オレフィン、テトラフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレンなどが挙げられる。

結合剤のその他の例示としては、フッ素原子を含まないエチレン性二重結合を含む単量体の付加重合体などが挙げられる。

かかる単量体としては、例えば、（シクロ）アルキル（炭素数 1～22）（メタ）アクリレート [例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、iso-ブチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、オクタデシル（メタ）アクリレート等]； 芳香環含有（メタ）アクリレート [例えば、ベンジル（メタ）アクリレート、フェニルエチル（メタ）アクリレート等]； アルキレングリコール又はジアルキレングリコール（アルキレン基の炭素数 2～4）のモノ（メタ）アクリレート [例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート]； （ポリ）グリセリン（重合度 1～4）モノ（メタ）アクリレート； 多官能（メタ）アクリレート [例えば、（ポリ）エチレングリコール（重合度 1～100）ジ（メタ）アクリレート、（ポリ）プロピレングリコール（重合度 1～100）ジ（メタ）アクリレート、2, 2-ビス（4-ヒドロキシエチルフェニル）プロパンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート等] などの（メタ）アクリル酸エステル系単量体； （メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリルアミド系誘導体 [例えば、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド等] などの（メタ）アクリルアミド系単量体； （メタ）アクリロニトリル、2-シアノエチル（メタ）アクリレート、2-シアノエチルアクリルアミド等のシアノ基含有単量体； スチレンおよび炭素数 7～18 のスチレン誘導体 [例えば、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、p-ヒドロキシスチレンおよびジビニルベンゼン等] などのスチレン系単量体； 炭素数 4～12 のアルカジエン [例えば、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等] などのジエン系単量体； カルボン酸（炭素数 2～12）ビニルエステル [例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、

オクタン酸ビニル等]、カルボン酸（炭素数2～12）（メタ）アリルエステル〔例えば、酢酸（メタ）アリル、プロピオン酸（メタ）アリル、オクタン酸（メタ）アリル等〕などのアルケニルエステル系単量体；グリシジル（メタ）アクリレート、（メタ）アリルグリシジルエーテル等のエポキシ基含有単量体；炭素数2～12のモノオレフィン〔例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-オクテンおよび1-ドデセン等〕のモノオレフィン類；塩素、臭素またはヨウ素原子含有単量体；塩化ビニルおよび塩化ビニリデンなどのフッ素以外のハロゲン原子含有単量体；アクリル酸、メタクリル酸などの（メタ）アクリル酸；ブタジエン、イソプレンなどの共役二重結合含有単量体などが挙げられる。

また、付加重合体としては、例えば、エチレン・酢酸ビニル共重合体、スチレン・ブタジエン共重合体、エチレン・プロピレン共重合体などの複数種の単量体からなる共重合体を用いてもよい。また、カルボン酸ビニルエステル重合体は、ポリビニルアルコールなどのように、部分的又は完全にケン化されていてもよい。

結合体は、フッ素化合物とフッ素原子を含まないエチレン性二重結合を含む単量体との共重合体であってもよい。

その他の結合剤としては、例えば、デンプン、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルヒドロキシエチルセルロース、ニトロセルロースなどの多糖類及びその誘導體；フェノール樹脂；メラミン樹脂；ポリウレタン樹脂；尿素樹脂；ポリイミド樹脂；ポリアミドイミド樹脂；石油ピッチ；石炭ピッチなどが挙げられる。

中でも、結合剤としては、フッ素化合物の重合体が好ましく用いられ、テトラフルオロエチレンの重合体であるポリテトラフルオロエチレンがより好ましく用いられる。

結合剤としては複数種の結合剤を使用してもよい。

電極における結合剤の配合量としては、活性炭100重量部に対して、通常、0.5～30重量部程度、好ましくは2～30重量部程度である。

結合剤に用いられる溶剤としては、例えば、IPA（イソプロピルアルコール）、エタノール、メタノールなどのアルコール類、エーテル類、ケトン類などが挙げられる。結合剤が増粘する場合には、集電体への塗布を容易にするために、可塑剤を使用してもよい。

導電性接着剤は、通常、前記導電剤と前記結合剤との混合物である。中でも、カーボンブラックとポリビニルアルコールとの混合物が有機溶媒を用いる必要もなく、調製が容易であり、さらに保存性にも優れることから好適に用いられる。

本発明の電極は、例えば、乾電池、レドックスキャパシタ、ハイブリッドキャパシタ、電気二重層キャパシタなどの電極に用いられる。

ここでレドックスキャパシタとは、例えば「大容量電気二重層キャパシタの最前線（監修 田村 英雄、発行所 エヌ・ティー・エス）」の第3章（p141～）に記載があるように、電極に活物質を含有させ、酸化還元反応により

蓄電するデバイスである。2枚の電極の間に、後述する電気二重層キャパシタに用いられるのと同様のセパレータを挟み、電解液を満たす構成となっている。

本発明においては、電解液とは電解質と溶媒との混合物を意味する。

5 レドックスキャパシタに用いられる活物質としては、ルテニウム等の遷移金属酸化物、遷移金属水酸化物、導電性高分子等が挙げられる。電極には、本発明の活性炭単独、又は本発明の活性炭と上記に例示された導電剤との混合物を1～60重量%と、上記に例示された結合剤を2～30重量%含む混合物などが挙げられる。

10 レドックスキャパシタ用の電解液としては、ルテニウム等の遷移金属酸化物または遷移金属水酸化物を活物質として使用する場合では、例えば、特開2002-359155号公報に記載の条件における硫酸水溶液などが挙げられる。また、電解質として有機酸を用い、有機系溶媒に溶解した電解液を使用する場合には、例えば、特開2002-267860号公報に記載の条件の適用などが挙げられる。導電性高分子を活物質として使用する場合には、電解質としては、有機溶媒に溶解し、かつ解離するものを用いればよく、例えば、LiBF₄、LiPF₆、LiClO₄等のリチウム塩等が挙げられる。特に、電離度が大きく、溶解性も良好であるという理由からLiPF₆を用いることが好ましい。なお、これらの電解質は、それぞれ単独で用いてもよく、また、これら

15 のうち2種以上を併用してもよい。なお、電解液中の電解質の濃度はイオン伝導度が良好であるという理由から、0.5～1.5mol/Lとすることが好ましい。電解質の濃度が0.5mol/L以上であると、静電容量が向上する傾向があることから好ましく、1.5mol/L以下であると電解液の粘度が低下してイオン伝導度が向上する傾向があることから好ましい。

25 レドックスキャパシタ用の電解液に含まれる溶媒は、後述する電気二重層キャパシタで例示される有機極性溶媒が好ましく使用される。中でも、非プロトン性の有機溶媒を用いることが好ましく、例えば、環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、環状エステル等の1種または2種以上からなる混合溶媒などが好ましく用いられる。環状炭酸エステルとしては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等が、鎖状炭酸エステルとしては、例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート等が、環状エステルとしては、例えば、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン等

30 がそれぞれ挙げられる。これらは単独で用いることも、また2種以上を混合して用いることもできる。なお、電解液は、電解質の解離を助長するために高誘電率であって、かつ、イオンの移動を妨げないために低粘度であること、さらに、電気化学的な耐酸化還元性が高いことが好ましい。したがって、炭酸エステル類が溶媒として好適であり、例えば、高誘電率溶媒としてエチレンカーボネート等を、低粘性溶媒としてジエチルカーボネート等をそれぞれ混合して用

35 いることが好ましい。

40 ハイブリッドキャパシタとは、充電時に、負極においてリチウムイオンが黒鉛等のカーボンの層間に挿入され、正極では電極表面に電解質のアニオンが引き寄せられて電気二重層を構成することにより、蓄電されるデバイスである。負極にはリチウムイオン二次電池の負極と同様の電極を使用し、正極は上記に記載された本発明の電極を使用し、正極と負極の間に後述する電気二重層キャ

45 パシタと同様のセパレータを挟み、電解液を満たす構成となっている。負極は

、具体的には「次世代型リチウム二次電池（監修 田村 英雄、発行所 エヌ・ティー・エス）」の第1章第3節（p 25～）に記載があるようなものが使用できる。

5 ハイブリッドキャパシタ用の電解質として、通常、無機アニオンとリチウムカチオンとの組み合わせが用いられ、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 ClO_4^- からなる群から選ばれる少なくとも1種の無機アニオンとリチウムカチオンとの組み合わせが好ましい。

10 ハイブリッドキャパシタの電解液に含まれる有機極性溶媒としては、通常、カーボネート類及びラクトン類からなる群より選ばれた少なくとも1種を主成分とする溶媒が用いられる。具体的には、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート等の環状カーボネート類、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の鎖状カーボネート類、 γ -ブチロラクトン等の溶媒が挙げられ、エチレンカーボネートと1種以上の鎖状カーボネート類との混合溶媒、 γ -ブチロラクトン単独、 γ -ブチロラクトンと1種以上の鎖状カーボネート類との混合溶媒等の溶媒が好ましく用いられる。

15 添加剤として、後述する電気二重層キャパシタの項で例示する添加剤を用いてもよい。

20 本発明の電極は、静電容量に優れることから電気二重層キャパシタの電極に好適に用いられる。以下、電気二重層キャパシタについて、詳細に説明する。

本発明の電気二重層キャパシタは、本発明の活性炭を含む前記電極を有することを特徴とするキャパシタである。具体的には、前記電極である正極と負極の2つの間に、独立してセパレータがあり、セパレータと電極の間に電解液が充填されたキャパシタ；前記電極である正極と負極の2つの間に固体電解質（ゲル電解質）が充填されたキャパシタなどが挙げられる。

25 充電することによって、正極は+に帯電し、正極の界面に負の電解質が電気二重層を形成し、同時に負極が-に帯電し、負極の界面に正の電解質が電気二重層を形成することによって電気エネルギーが蓄えられる。充電を中止しても30 電気二重層は保持されるが、放電させると、電気二重層は解消されて電気エネルギーが放出される。

電気二重層キャパシタは、正極及び負極を含む1つのセルでもよいが、さらに複数のセルを組み合わせたキャパシタであってもよい。

35 ここで、固体電解質とは、樹脂に後述する電解質を分散させたものであり、後述する有機極性溶媒によりさらに分散されてもよい。具体的には「大容量電気二重層キャパシタの最前線（監修 田村 英雄、発行所 エヌ・ティー・エス）」のp.79に記載のあるゲル電解質、特開2004-172346号公報及びその引用文献、特開2004-303567号及びその引用文献、特開2003-68580号公報及びその引用文献、特開2003-257240号公報等に記載の固体電解質が挙げられる。

40 本発明の電気二重層キャパシタは、前記電極である正極と負極の2つの間に、独立してセパレータがあり、セパレータと電極の間に電解液が充填された電気二重層キャパシタが好適であることから、以下はこの電気二重層キャパシタ45 について詳細に説明する。

電気二重層キャパシタの形状としては、例えば、コイン型、捲回型、積層型、蛇腹型等が挙げられる。

コイン型の製造例としては、図1に示したように、ステンレスなどの金属製容器(11)に、集電体(12)、電極(13)、セパレータ(14)、電極(13)及び集電体(12)を順次積層し、電解液で充填したのち金属製蓋(15)及びガスケット(16)で封止する方法などが挙げられる。

捲回型の製造例としては、図2に示したように、集電体(22)に前記活性炭を含む混合スラリーを塗布、乾燥し、集電体(22)及び電極(23)の積層シートを調製し、このシート2枚をセパレータ(24)を介して捲回し、円筒型のアルミニウム、ステンレス等の金属製容器(21)に電極封口板(25)とともにハウジングする方法などが挙げられる。

尚、集電体には予めリードが具備されており、一方の積層シートのリード(26)が正極とし、他方の積層シートのリード(26)を負極として電気を充電及び放電される。

積層型としては、図3に示したように、集電体(32)及び電極(33)の積層シートとセパレータ(34)を交互に積層したのち、アルミニウム、ステンレス等の金属製容器(31)に入れ、電解液を充填し、集電体は交互にリード(35)と接続され、封止する方法；図4のように、集電体(42)及び電極(43)の積層シート並びにセパレータ(44)を交互に圧接し、外層をゴム材料等でシーリングし、電解液を充填したのち、封止する方法などが挙げられる。また、ガスケット(46)を適宜含むパイポラ構造として、使用電圧を任意に設定できる構造であってもよい。

本発明の実施例は図5に示したように加圧板(51)の間に、シート状に成形した電極(53)、セパレータ(54)、電極(53)、集電体(52)及び絶縁材料(55)を積層し、セパレータ(54)と電極(53)の間に電解液を充填し、外層をフッ素樹脂でシーリングし、ボルトで圧縮めた電気二重層キャパシタで実施した。尚、ボルトは集電体(52)から絶縁されている。

蛇腹型は、電極及び集電体のシート2枚をセパレータを介して蛇腹状に折り返しながらか積層したのち、積層型と同様に調製する方法である。

電気二重層キャパシタに用いられるセパレータは、正極と負極とを分離し、電解液を保持する役割を担うもので、大きなイオン透過度を持ち、所定の機械的強度を持ち絶縁性の膜が用いられる。

セパレータとしては、例えば、ビスコースレーヨン、天然セルロースなどの抄紙、電解紙、クラフト紙、マニラ紙、セルロースやポリエステル等の繊維を抄紙して得られる混抄紙、ポリエチレン不織布、ポリプロピレン不織布、ポリエステル不織布、ガラス繊維、多孔質ポリエチレン、多孔質ポリプロピレン、多孔質ポリエステル、アラミド繊維、ポリブチレンテレフタレート不織布、パラ系全芳香族ポリアミド、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデンと6フッ化プロピレンとの共重合体、フッ素ゴム等の含フッ素樹脂などの不織布または多孔質膜等が挙げられる。

セパレータとしては、シリカなどのセラミック粉末粒子と前記結合剤とからなる成形物であってもよい。該成形物は通常、正極及び負極と一体成形される。また、ポリエチレンやポリプロピレンなどを用いたセパレータについては、親水性を向上させるために界面活性剤やシリカ粒子を混合させてもよい。さらに、セパレータには、アセトン等の有機溶媒、ジブチルフタレート(DBP)

等の可塑剤等が含有されていてもよい。

セパレータとして、プロトン伝導型ポリマーを用いてもよい。

5 セパレータとしては、中でも、電解紙、ビスコースレーヨン又は天然セルロースの抄紙、クラフト紙、マニラ紙、セルロース又はポリエステル繊維を抄紙して得られる混抄紙、ポリエチレン不織布、ポリプロピレン不織布、ポリエステル不織布、マニラ麻シート、ガラス繊維シート等が好ましい。

セパレータの孔径は、通常、 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度である。セパレータの厚さは、通常、 $1 \sim 300 \mu\text{m}$ 程度、好ましくは $5 \sim 30 \mu\text{m}$ 程度である。

10 セパレータは空孔率の異なるセパレータを積層したものであってもよい。

電気二重層キャパシタに用いられる電解質としては、無機系電解質、有機系電解質が挙げられる。無機系電解質としては、例えば、硫酸、塩酸、過塩素酸などの酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化テトラアルキルアンモニウムなどの塩基、塩化ナトリウム、硫酸ナトリウムなどの塩などが挙げられる。無機系電解質としては、硫酸水溶液が、安定性に優れ、電気二重層キャパシタを構成する材料に対する腐食性が低いことから好ましい。

20 無機系電解質の濃度は、通常、 $0.2 \sim 5 \text{mol/L}$ (電解質) / L (電解液) 程度であり、好ましくは、 $1 \sim 2 \text{mol/L}$ (電解質) / L (電解液) 程度である。濃度が $0.2 \sim 5 \text{mol/L}$ であると、電解液中のイオン伝導性を確保することができる。

無機系電解質は、通常、水と混合して電解液として用いる。

25 有機系電解質としては、例えば、 BO_3^{3-} 、 F^- 、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 ClO_4^- 、 AlF_4^- 、 AlCl_4^- 、 TaF_6^- 、 NbF_6^- 、 SiF_6^{2-} 、 CN^- 、 $\text{F}(\text{HF})^n^-$ (当該式中、 n は1以上4以下の数値を表す) などの無機アニオンと後述する有機カチオンとの組み合わせ、後述する有機アニオンと有機カチオンとの組み合わせ、有機アニオンとリチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、水素イオンなどの無機カチオンとの組み合わせが挙げられる。

有機カチオンとは、カチオン性有機化合物であり、例えば、有機4級アンモニウムカチオン、有機4級ホスホニウムカチオンなどが挙げられる。

35 有機4級アンモニウムカチオンとは、アルキル基 (炭素数 $1 \sim 20$)、シクロアルキル基 (炭素数 $6 \sim 20$)、アリール基 (炭素数 $6 \sim 20$) 及びアラルキル基 (炭素数 $7 \sim 20$) からなる群から選ばれる炭化水素基が窒素原子に置換された4級のアンモニウムカチオンであり、有機第4級ホスホニウムカチオンとは前記と同様の炭化水素基がリン原子に置換された4級のホスホニウムカチオンである。

40 置換される炭化水素基には、水酸基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、カルボキシル基、エーテル基、アルデヒド基などが結合されていてもよい。

主な有機4級アンモニウムカチオン、有機4級ホスホニウムカチオンとして以下の化合物が例示される。

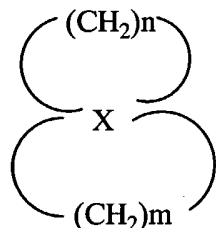
45 (テトラアルキルアンモニウムカチオン)

テトラメチルアンモニウム、エチルトリメチルアンモニウム、トリエチルメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラ n -プロピルアンモニウム、テトラ n -ブチルアンモニウム、ジエチルジメチルアンモニウム、メチルトリー n -プロピルアンモニウム、トリー n -ブチルメチルアンモニウム、エチルトリー n -ブチルアンモニウム、トリー n -オクチルメチルアンモニウム、エチルトリー n -オクチルアンモニウム、ジエチルメチル- i -プロピルアンモニウム、ジエチルメチル- n -プロピルアンモニウム、エチルジメチル- i -プロピルアンモニウム、エチルジメチル- n -プロピルアンモニウム、ジエチルメチルメトキシエチルアンモニウム、ジメチルエチルメトキシエチルアンモニウム、ベンジルトリメチルアンモニウム、 $(CF_3CH_2)(CH_3)_3N^+$ 、 $(CF_3CH_2)_2(CH_3)_2N^+$ など

(エチレンジアンモニウムカチオン)

N, N, N, N', N', N' -ヘキサメチルエチレンジアンモニウム、 N, N', N' -ジエチル- N, N, N', N' -テトラメチルエチレンジアンモニウムなど

(下記式で表されるビシクロ型アンモニウムカチオン)



(式中、Xは窒素原子又はリン原子を表し、 n, m はそれぞれ独立に、4~6の整数を表す。)

20

(イミダゾリニウム骨格を有するグアニジニウムカチオン)

2-ジメチルアミノ-1, 3, 4-トリメチルイミダゾリニウム、2-ジエチルアミノ-1, 3, 4-トリメチルイミダゾリニウム、2-ジエチルアミノ-1, 3-ジメチル-4-エチルイミダゾリニウム、2-ジメチルアミノ-1-メチル-3, 4-ジエチルイミダゾリニウム、2-ジエチルアミノ-1-メチル-3, 4-ジエチルイミダゾリニウム、2-ジエチルアミノ-1, 3, 4-テトラエチルイミダゾリニウム、2-ジメチルアミノ-1, 3-ジメチルイミダゾリニウム、2-ジメチルアミノ-1-エチル-3-メチルイミダゾリニウム、2-ジエチルアミノ-1, 3-ジエチルイミダゾリニウム、1, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1, 2-ジメチル-1, 2H-0イミド [1, 2a] イミダゾリニウム、1, 5-ジヒドロ-1, 2-ジメチル-2H-イミド [1, 2a] イミダゾリニウム、1, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1, 2-ジメチル-2H-ピリミド [1, 2a] イミダゾリニウム、1, 5-ジヒドロ-1, 2-ジメチル-2H-ピリミド [1, 2a] イミダゾリニウム、2-ジメチルアミノ-4-シアノ-1, 3-ジメチルイミダゾリニウム、2-ジメチルアミノ-3-シアノメチル-1-メチルイミダゾリニウム、2-ジメチルアミノ-4-アセチル-1, 3-ジメチルイミダゾリニウム、2-ジメチルアミノ-3-アセチルメチル-1-メチルイミダゾリニウム、2-ジメチルアミノ-4-メチルカルボオキシメチ

35

ル-1, 3-ジメチルイミダゾリニウム、2-ジメチルアミノ-3-メチルカルボオキシメチル-1-メチルイミダゾリニウム、2-ジメチルアミノ-4-メトキシ-1, 3-ジメチルイミダゾリニウム、2-ジメチルアミノ-3-メトキシメチル-1-メチルイミダゾリニウム、2-ジメチルアミノ-4-ホルミル-1, 3-ジメチルイミダゾリニウム、2-ジメチルアミノ-3-ホルミルメチル-1-メチルイミダゾリニウム、2-ジメチルアミノ-3-ヒドロキシエチル-1-メチルイミダゾリニウム、2-ジメチルアミノ-4-ヒドロキシメチル-1, 3-ジメチルイミダゾリニウムなど。

- 10 (イミダゾリウム骨格を有するグアニジニウムカチオン)
- 2-ジメチルアミノ-1, 3, 4-トリメチルイミダゾリウム、2-ジエチルアミノ-1, 3, 4-トリメチルイミダゾリウム、2-ジエチルアミノ-1, 3-ジメチル-4-エチルイミダゾリウム、2-ジメチルアミノ-1-メチル-3, 4-ジエチルイミダゾリウム、2-ジエチルアミノ-1-メチル-3, 4-ジエチルイミダゾリウム、2-ジエチルアミノ-1, 3, 4-テトラエチルイミダゾリウム、2-ジメチルアミノ-1, 3-ジメチルイミダゾリウム、2-ジエチルアミノ-1, 3-ジメチルイミダゾリウム、2-ジメチルアミノ-1-エチル-3-メチルイミダゾリウム、2-ジエチルアミノ-1, 3-ジエチルイミダゾリウム、1, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1, 2-ジメチル-2H-イミド [1, 2 a] イミダゾリウム、1, 5-ジヒドロ-1, 2-ジメチル-2H-イミド [1, 2 a] イミダゾリウム、1, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1, 2-ジメチル-2H-ピリミド [1, 2 a] イミダゾリウム、1, 5-ジヒドロ-1, 2-ジメチル-2H-ピリミド [1, 2 a] イミダゾリウム、2-ジメチルアミノ-4-シアノ-1, 3-ジメチルイミダゾリウム、2-ジメチルアミノ-3-シアノメチル-1-メチルイミダゾリウム、2-ジメチルアミノ-4-アセチル-1, 3-ジメチルイミダゾリニウム、2-ジメチルアミノ-3-アセチルメチル-1-メチルイミダゾリウム、2-ジメチルアミノ-4-メチルカルボオキシメチル-1, 3-ジメチルイミダゾリウム、2-ジメチルアミノ-3-メチルカルボオキシメチル-1-メチルイミダゾリウム、2-ジメチルアミノ-4-メトキシ-1, 3-ジメチルイミダゾリウム、2-ジメチルアミノ-3-メトキシメチル-1-メチルイミダゾリウム、2-ジメチルアミノ-4-ホルミル-1, 3-ジメチルイミダゾリウム、2-ジメチルアミノ-3-ホルミルメチル-1-メチルイミダゾリウム、2-ジメチルアミノ-3-ヒドロキシエチル-1-メチルイミダゾリウム、2-ジメチルアミノ-4-ヒドロキシメチル-1, 3-ジメチルイミダゾリウムなど。

- (テトラヒドロピリミジニウム骨格を有するグアニジニウムカチオン)
- 2-ジメチルアミノ-1, 3, 4-トリメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、2-ジエチルアミノ-1, 3, 4-トリメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、2-ジエチルアミノ-1, 3-ジメチル-4-エチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-1-メチル-3, 4-ジエチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、2-ジエチルアミノ-1-メチル-3, 4-ジエチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、2-ジエチルアミノ-1, 3, 4-テトラエチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-1, 3-ジメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、

2-ジエチルアミノ-1, 3-ジメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリ
 ミジニウム、2-ジメチルアミノ-1-エチル-3-メチル-1, 4, 5, 6
 -テトラヒドロピリミジニウム、2-ジエチルアミノ-1, 3-ジエチル-1
 , 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、1, 3, 4, 6, 7, 8-ヘキ
 5 サヒドロ-1, 2-ジメチル-2H-イミド [1, 2 a] ピリミジニウム、1
 , 3, 4, 6-テトラヒドロ-1, 2-ジメチル-2H-イミド [1, 2 a]
 ピリミジニウム、1, 3, 4, 6, 7, 8-ヘキサヒドロ-1, 2-ジメチル
 -2H-ピリミド [1, 2 a] ピリミジニウム、1, 3, 4, 6-テトラヒド
 10 ロ-1, 2-ジメチル-2H-ピリミド [1, 2 a] ピリミジニウム、2-ジ
 メチルアミノ-4-シアノ-1, 3-ジメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒド
 ロピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-3-シアノメチル-1-メチル-1
 , 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-4-アセ
 チル-1, 3-ジメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、2-
 15 ラヒドロピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-4-メチルカルボオキシメチ
 ル-1, 3-ジメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、2-
 ジメチルアミノ-3-メチルカルボオキシメチル-1-メチル-1, 4, 5,
 6-テトラヒドロピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-4-メトキシ-1,
 3-ジメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、2-ジメチル
 20 アミノ-3-メトキシメチル-1-メチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピ
 リミジニウム、2-ジメチルアミノ-4-ホルミル-1, 3-ジメチル-1,
 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-3-ホルミ
 ルメチル-1-メチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、2-
 ジメチルアミノ-3-ヒドロキシエチル-1-メチル-1, 4, 5, 6-テト
 25 ラヒドロピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-4-ヒドロキシメチル-1,
 3-ジメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウムなど。

(ジヒドロピリミジニウム骨格を有するグアニジニウムカチオン)

2-ジメチルアミノ-1, 3, 4-トリメチル-1, 4 (6)-ジヒドロピリ
 30 ミジニウム、2-ジエチルアミノ-1, 3, 4-トリメチル-1, 4 (6)-
 ジヒドロピリミジニウム、2-ジエチルアミノ-1, 3-ジメチル-4-エチ
 ル-1, 4 (6)-ジヒドロピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-1-メチ
 ル-3, 4-ジエチル-1, 4 (6)-ジヒドロピリミジニウム、2-ジエチ
 ルアミノ-1-メチル-3, 4-ジエチル-1, 4 (6)-ジヒドロピリミジ
 35 ニウム、2-ジエチルアミノ-1, 3, 4-テトラエチル-1, 4 (6)-ジ
 ヒドロピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-1, 3-ジメチル-1, 4 (6)
)-ジヒドロピリミジニウム、2-ジエチルアミノ-1, 3-ジメチル-1,
 4 (6)-ジヒドロピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-1-エチル-3-
 メチル-1, 4 (6)-ジヒドロピリミジニウム、2-ジエチルアミノ-1,
 40 3-ジエチル-1, 4 (6)-ジヒドロピリミジニウム、1, 6, 7, 8-テ
 トラヒドロ-1, 2-ジメチル-2H-イミド [1, 2 a] ピリミジニウム、
 1, 6-ジヒドロ-1, 2-ジメチル-2H-イミド [1, 2 a] ピリミジニ
 ウム、1, 6, 7, 8-テトラヒドロ-1, 2-ジメチル-2H-ピリミド [1,
 2 a] ピリミジニウム、1, 6-ジヒドロ-1, 2-ジメチル-2H-ピ
 45 リミド [1, 2 a] ピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-4-シアノ-1,
 3-ジメチル-1, 4 (6)-ジヒドロピリミジニウム、2-ジメチルアミノ

5 -3-シアノメチル-1-メチル-1, 4(6)-ジヒドロピリミジニウム、
 2-ジメチルアミノ-4-アセチル-1, 3-ジメチル-1, 4(6)-ジヒ
 ドロピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-3-アセチルメチル-1-メチル
 -1, 4(6)-ジヒドロピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-4-メチル
 10 カルボオキシメチル-1, 3-ジメチル-1, 4(6)-ジヒドロピリミジニ
 ウム、2-ジメチルアミノ-3-メチルカルボオキシメチル-1-メチル-1
 , 4(6)-ジヒドロピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-4-メトキシ-
 1, 3-ジメチル-1, 4(6)-ジヒドロピリミジニウム、2-ジメチルア
 ミノ-3-メトキシメチル-1-メチル-1, 4(6)-ジヒドロピリミジニ
 15 ウム、2-ジメチルアミノ-4-ホルミル-1, 3-ジメチル-1, 4, 5,
 6-テトラヒドロピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-3-ホルミルメチル
 -1-メチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、2-ジメチル
 アミノ-3-ヒドロキシエチル-1-メチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロ
 ピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-4-ヒドロキシメチル-1, 3-ジメ
 チル-1, 4(6)-ジヒドロピリミジニウムなど。

(ピロリジニウムカチオン)

N, N-ジメチルピロリジニウム、N-エチル-N-メチルピロリジニウム、
 N-n-プロピル-N-メチルピロリジニウム、N-n-ブチル-N-メチル
 20 ピロリジニウム、N, N-ジエチルピロリジニウムなど。

(ピペリジニウムカチオン)

N, N-ジメチルピペリジニウム、N-エチル-N-メチルピペリジニウム、
 N, N-ジエチルピペリジニウム、N-n-プロピル-N-メチルピペリジニ
 ウム、N-n-ブチル-N-メチルピペリジニウム、N-エチル-N-n-ブ
 25 チルピペリジニウムなど。

(ヘキサメチレンイミニウムカチオン)

N, N-ジメチルヘキサメチレンイミニウム、N-エチル-N-メチルヘキサ
 メチレンイミニウム、N, N-ジエチルヘキサメチレンイミニウムなど。

(モルホリニウムカチオン)

30 N, N-ジメチルモルホリニウム、N-エチル-N-メチルモルホリニウム、
 N-ブチル-N-メチルモルホリニウム、N-エチル-N-ブチルモルホリニ
 ウムなど。

(ピペラジニウムカチオン)

35 N, N, N', N'-テトラメチルピペラジニウム、N-エチル-N, N',
 N'-トリメチルピペラジニウム、N, N'-ジエチル-N, N'-ジメチル
 ピペラジニウム、N, N, N'-トリエチル-N'-メチルピペラジニウム、
 N, N, N', N'-テトラエチルピペラジニウムなど。

(テトラヒドロピリミジニウムカチオン)

40 1, 3-ジメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、1, 2,
 3-トリメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、1, 3, 4
 -トリメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、1, 3, 5-
 トリメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、1-エチル-2
 , 3-ジメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、1-エチル
 45 -3, 4-ジメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、1-エ
 チル-3, 5-ジメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、1

- エチル-3, 6-ジメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム
 、2-エチル-1, 3-ジメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニ
 ウム、4-エチル-1, 3-ジメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミ
 ジニウム、5-エチル-1, 3-ジメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピ
 5 リミジニウム、1, 2, 3, 4-テトラメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒド
 ロピリミジニウム、1, 2, 3, 5-テトラメチル-1, 4, 5, 6-テトラ
 ヒドロピリミジニウム、8-メチル-1, 8-ジアザピシクロ [5. 4. 0]
 -7-ウンデセニウム、5-メチル-1, 5-ジアザピシクロ [4. 3. 0]
 -5-ノネニウム、8-エチル-1, 8-ジアザピシクロ [5. 4. 0] -7
 10 -ウンデセニウム、5-エチル-1, 5-ジアザピシクロ [4. 3. 0] -5
 -ノネニウム、5-メチル-1, 5-ジアザピシクロ [5. 4. 0] -5-ウ
 ンデセニウム、5-エチル-1, 5-ジアザピシクロ [5. 4. 0] -5-ウ
 ンデセニウム、1, 2, 3, 4-テトラメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒド
 ロピリミジニウム、1, 2, 3, 5-テトラメチル-1, 4, 5, 6-テトラ
 15 ヒドロピリミジニウム、1-エチル-2, 3, 4-トリメチル-1, 4, 5,
 6-テトラヒドロピリミジニウム、1-エチル-2, 3, 5-トリメチル-1
 , 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、1-エチル-2, 3, 6-トリ
 メチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、2-エチル-1, 3
 , 4-トリメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、2-エチ
 20 ル-1, 3, 5-トリメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム
 、4-エチル-1, 2, 3-トリメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリ
 ミジニウム、4-エチル-1, 3, 5-トリメチル-1, 4, 5, 6-テトラ
 ヒドロピリミジニウム、4-エチル-1, 3, 6-トリメチル-1, 4, 5,
 6-テトラヒドロピリミジニウム、5-エチル-1, 2, 3-トリメチル-1
 25 , 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、5-エチル-1, 3, 4-トリ
 メチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、1, 2-ジエチル-
 3, 4-ジメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、1, 2-
 ジエチル-3, 5-ジメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム
 、1, 2-ジエチル-3, 6-ジメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリ
 30 ミジニウム、1, 3-ジエチル-2, 4-ジメチル-1, 4, 5, 6-テトラ
 ヒドロピリミジニウム、1, 3-ジエチル-2, 5-ジメチル-1, 4, 5,
 6-テトラヒドロピリミジニウム、1, 4-ジエチル-2, 3-ジメチル-1
 , 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、1, 4-ジエチル-3, 5-ジ
 メチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、1, 4-ジエチル-
 35 3, 6-ジメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、1, 5-
 ジエチル-2, 3-ジメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム
 、1, 5-ジエチル-3, 4-ジメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリ
 ミジニウム、1, 5-ジエチル-3, 6-ジメチル-1, 4, 5, 6-テトラ
 ヒドロピリミジニウム、2, 4-ジエチル-1, 3-ジメチル-1, 4, 5,
 40 6-テトラヒドロピリミジニウム、2, 5-ジエチル-1, 3-ジメチル-1
 , 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、4, 5-ジエチル-1, 3-ジ
 メチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、4, 6-ジエチル-
 1, 3-ジメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、1, 2,
 3, 4, 5-ペンタメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、
 45 1, 2, 3, 4, 6-ペンタメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジ
 ニウム、1, 2, 3, 4, 5, 6-ヘキサメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒ

ドロピリミジニウム、4-シアノー-1, 2, 3-トリメチル-1, 4, 5, 6-
 テトラヒドロピリミジニウム、3-シアノメチル-1, 2-ジメチル-1,
 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、2-シアノメチル-1, 3-ジメ
 チル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、4-アセチル-1, 2
 5 , 3-トリメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、3-アセ
 チルメチル-1, 2-ジメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウ
 ム、4-メチルカルボオキシメチル-1, 2, 3-トリメチル-1, 4, 5,
 6-テトラヒドロピリミジニウム、3-メチルカルボオキシメチル-1, 2-
 ジメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、4-メトキシ-1
 10 , 2, 3-トリメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、3-
 メトキシメチル-1, 2-ジメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジ
 ニウム、4-ホルミル-1, 2, 3-トリメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒ
 ドロピリミジニウム、3-ホルミルメチル-1, 2-ジメチル-1, 4, 5,
 6-テトラヒドロピリミジニウム、3-ヒドロキシエチル-1, 2-ジメチル
 15 -1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、4-ヒドロキシメチル-1
 , 2, 3-トリメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、2-
 ヒドロキシエチル-1, 3-ジメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミ
 ジニウムなど。

20 (ジヒドロピリミジニウムカチオン)

1, 3-ジメチル-1, 4-もしくは-1, 6-ジヒドロピリミジニウム、[
 これらを1, 3-ジメチル-1, 4(6)-ジヒドロピリミジニウムと表記し
 、以下同様の表現を用いる。] 1, 2, 3-トリメチル-1, 4(6)-ジヒ
 25 ドロピリミジニウム、1, 2, 3, 4-テトラメチル-1, 4(6)-ジヒド
 ロピリミジニウム、1, 2, 3, 5-テトラメチル-1, 4(6)-ジヒドロ
 ピリミジニウム、8-メチル-1, 8-ジアザピシクロ[5, 4, 0]-7,
 9(10)-ウンデカジエニウム、5-メチル-1, 5-ジアザピシクロ[4
 , 3, 0]-5, 7(8)-ノナジエニウム、4-シアノー-1, 2, 3-トリ
 30 メチル-1, 4(6)-ジヒドロピリミジニウム、3-シアノメチル-1, 2-
 ジメチル-1, 4(6)-ジヒドロピリミジニウム、2-シアノメチル-1
 , 3-ジメチル-1, 4(6)-ジヒドロピリミジニウム、4-アセチル-1
 , 2, 3-トリメチル-1, 4(6)-ジヒドロピリミジニウム、3-アセチ
 ルメチル-1, 2-ジメチル-1, 4(6)-ジヒドロピリミジニウム、4-
 メチルカルボオキシメチル-1, 2, 3-トリメチル-1, 4(6)-ジヒド
 35 ロピリミジニウム、3-メチルカルボオキシメチル-1, 2-ジメチル-1,
 4(6)-ジヒドロピリミジニウム、4-メトキシ-1, 2, 3-トリメチル
 -1, 4(6)-ジヒドロピリミジニウム、3-メトキシメチル-1, 2-ジ
 メチル-1, 4(6)-ジヒドロピリミジニウム、4-ホルミル-1, 2, 3-
 40 -トリメチル-1, 4(6)-ジヒドロピリミジニウム、3-ホルミルメチル
 -1, 2-ジメチル-1, 4(6)-ジヒドロピリミジニウム、3-ヒドロキシ
 エチル-1, 2-ジメチル-1, 4(6)-ジヒドロピリミジニウム、4-
 ヒドロキシメチル-1, 2, 3-トリメチル-1, 4(6)-ジヒドロピリミ
 45 ジニウム、2-ヒドロキシエチル-1, 3-ジメチル-1, 4(6)-ヒドロ
 ピリミジニウム、及び上記ジヒドロピリミジニウム系カチオンの2位の水素原
 子をフッ素原子で置換したカチオンなど。

1, 3, 4, 6, 7, 8-ヘキサヒドロ-1, 2-ジメチル-2H-ピリミド
[1, 2 a] ピリミジニウム

(ピリジニウムカチオン)

- 5 N-メチルピリジニウム、N-エチルピリジニウム、N-n-プロピルピリジ
ニウム、N-n-ブチルピリジニウム、N-メチル-4-メチルピリジニウム
、N-エチル-4-メチルピリジニウム、N-n-プロピル-4-メチルピリ
ジニウム、N-n-ブチル-4-メチルピリジニウム、N-メチル-3-メチ
10 3-メチルピリジニウム、N-エチル-3-メチルピリジニウム、N-n-プロピル-
3-メチルピリジニウム、N-n-ブチル-3-メチルピリジニウム、N-メ
チル-2-メチルピリジニウム、N-エチル-2-メチルピリジニウム、N-
n-プロピル-2-メチルピリジニウム、N-n-ブチル-2-メチルピリジ
ニウム、N-メチル-2, 4-ジメチルピリジニウム、N-エチル-2, 4-
15 ジメチルピリジニウム、N-n-プロピル-2, 4-ジメチルピリジニウム、
N-n-ブチル-2, 4-ジメチルピリジニウム、N-メチル-3, 5-ジメ
チルピリジニウム、N-エチル-3, 5-ジメチルピリジニウム、N-n-プ
ロピル-3, 5-ジメチルピリジニウム、N-n-ブチル-3, 5-ジメチル
ピリジニウム、N-メチル-4-ジメチルアミノピリジニウム、N-エチル-
4-ジメチルアミノピリジニウム、N-n-プロピル-4-ジメチルアミノピ
20 リジニウム、N-n-ブチル-4-ジメチルアミノピリジニウムなど。

(ピコリニウムカチオン)

N-メチルピコリニウム、N-エチルピコリニウムなど

(イミダゾリニウム系カチオン)

- 25 1, 2, 3-トリメチルイミダゾリニウム、1, 2, 3, 4-テトラメチルイ
ミダゾリニウム、1, 3, 4-トリメチル-2-エチルイミダゾリニウム、1
、3-ジメチル-2, 4-ジエチルイミダゾリニウム、1, 2-ジメチル-3
、4-ジエチルイミダゾリニウム、1-メチル-2, 3, 4-トリエチルイミ
ダゾリニウム、1, 2, 3, 4-テトラエチルイミダゾリニウム、1, 3-ジ
30 メチル-2-エチルイミダゾリニウム、1-エチル-2, 3-ジメチルイミダ
ゾリニウム、1, 2, 3-トリエチルイミダゾリニウム、1, 1-ジメチル-
2-ヘプチルイミダゾリニウム、1, 1-ジメチル-2-(2'-ヘプチル)
イミダゾリニウム、1, 1-ジメチル-2-(3'-ヘプチル)イミダゾリニ
ウム、1, 1-ジメチル-2-(4'-ヘプチル)イミダゾリニウム、1, 1-
35 ジメチル-2-ドデシルイミダゾリニウム、1, 1-ジメチルイミダゾリニ
ウム、1, 1, 2-トリメチルイミダゾリニウム、1, 1, 2, 4-テトラメ
チルイミダゾリニウム、1, 1, 2, 5-テトラメチルイミダゾリニウム、1
、1, 2, 4, 5-ペンタメチルイミダゾリニウム、1, 2, 3-トリメチル
イミダゾリニウム、1, 3, 4-トリメチルイミダゾリニウム、1, 2, 3,
40 4-テトラメチルイミダゾリニウム、1, 2, 3, 4-テトラエチルイミダゾ
リニウム、1, 2, 3, 5-ペンタメチルイミダゾリニウム、1, 3-ジメチ
ル-2-エチルイミダゾリニウム、1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリ
ニウム、1-エチル-3, 4-ジメチルイミダゾリニウム、1-エチル-3,
5-ジメチルイミダゾリニウム、4-エチル-1, 3-ジメチルイミダゾリニ
45 ウム、1, 2-ジエチル-3-メチルイミダゾリニウム、1, 4-ジエチル-
3-メチルイミダゾリニウム、1, 5-ジエチル-3-メチルイミダゾリニウ

ム、1, 3-ジエチル-2-メチルイミダゾリニウム、1, 3-ジエチル-4-
 -メチルイミダゾリニウム、1, 2, 3-トリエチルイミダゾリニウム、1-
 エチル-2, 3, 4-トリメチルイミダゾリニウム、1-エチル-2, 3, 5-
 5 トリメチルイミダゾリニウム、1-エチル-3, 4, 5-トリメチルイミダ
 ゾリニウム、2-エチル-1, 3, 4-トリメチルイミダゾリニウム、4-エ
 チル-1, 2, 3-トリメチルイミダゾリニウム、1, 2-ジエチル-3, 4-
 ジメチルイミダゾリニウム、1, 3-ジエチル-2, 4-ジメチルイミダゾ
 リニウム、1, 4-ジエチル-2, 3-ジメチルイミダゾリニウム、2, 4-
 ジエチル-1, 3-ジメチルイミダゾリニウム、4, 5-ジエチル-1, 3-
 10 ジメチルイミダゾリニウム、3, 4-ジエチル-1, 2-ジメチルイミダゾリ
 ニウム、1, 2, 3-トリエチル-4-メチルイミダゾリニウム、1, 2, 4-
 トリエチル-3-メチルイミダゾリニウム、1, 2, 5-トリエチル-3-
 メチルイミダゾリニウム、1, 3, 4-トリエチル-2-メチルイミダゾリニ
 ウム、1, 3, 4-トリエチル-5-メチルイミダゾリニウム、1, 4, 5-
 15 トリエチル-3-メチルイミダゾリニウム、2, 3, 4-トリエチル-1-メ
 チルイミダゾリニウム、4-シアノ-1, 2, 3-トリメチルイミダゾリニウ
 ム、3-シアノメチル-1, 2-ジメチルイミダゾリニウム、2-シアノメチ
 ル-1, 3-ジメチルイミダゾリニウム、4-アセチル-1, 2, 3-トリメ
 チルイミダゾリニウム、3-アセチルメチル-1, 2-ジメチルイミダゾリニ
 20 ウム、4-メチルカルボオキシメチル-1, 2, 3-トリメチルイミダゾリニ
 ウム、3-メチルカルボオキシメチル-1, 2-ジメチルイミダゾリニウム、
 4-メトキシ-1, 2, 3-トリメチルイミダゾリニウム、3-メトキシメチ
 ル-1, 2-ジメチルイミダゾリニウム、4-ホルミル-1, 2, 3-トリメ
 チルイミダゾリニウム、3-ホルミルメチル-1, 2-ジメチルイミダゾリニ
 25 ウム、3-ヒドロキシエチル-1, 2-ジメチルイミダゾリニウム、4-ヒド
 ロキシメチル-1, 2, 3-トリメチルイミダゾリニウム、2-ヒドロキシエ
 チル-1, 3-ジメチルイミダゾリニウム、及び上記イミダゾリニウム系カチ
 オン²の水素原子をフッ素原子で置換した化合物など。

30 (イミダゾリウムカチオン)

1, 3-ジメチルイミダゾリウム、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム、
 1-n-プロピル-3-メチルイミダゾリウム、1-n-ブチル-3-メチル
 イミダゾリウム、1, 3-ジエチルイミダゾリウム、1, 2, 3-トリメチル
 イミダゾリウム、1, 2, 3, 4-テトラメチルイミダゾリウム、1, 3, 4-
 35 トリメチルイミダゾリウム、1, 3, 4-トリメチル-2-エチルイミダゾ
 リウム、1, 3-ジメチル-2, 4-ジエチルイミダゾリウム、1, 2-ジメ
 チル-3, 4-ジエチルイミダゾリウム、1-メチル-2, 3, 4-トリエチ
 ルイミダゾリウム、1, 2, 3, 4-テトラエチルイミダゾリウム、1, 3-
 ジメチル-2-エチルイミダゾリウム、1-エチル-2, 3-ジメチルイミダ
 40 ゾリウム、1-n-プロピル-2, 3-ジメチルイミダゾリウム、1-n-ブ
 チル-2, 3-ジメチルイミダゾリウム、1, 2, 3-トリエチルイミダゾリ
 ウム、1, 1-ジメチル-2-ヘプチルイミダゾリウム、1, 1-ジメチル-
 2-(2'-ヘプチル)イミダゾリウム、1, 1-ジメチル-2-(3'-ヘ
 プチル)イミダゾリウム、1, 1-ジメチル-2-(4'-ヘプチル)イミダ
 45 ゾリウム、1, 1-ジメチル-2-ドデシルイミダゾリウム、1, 1-ジメチ
 ルイミダゾリウム、1, 1, 2-トリメチルイミダゾリウム、1, 1, 2, 4

ーテトラメチルイミダゾリウム、1, 1, 2, 5-テトラメチルイミダゾリウ
 ム、1, 1, 2, 4, 5-ペンタメチルイミダゾリウム、1-エチル-3, 4
 -ジメチルイミダゾリウム、1-エチル-3, 5-ジメチルイミダゾリウム、
 2-エチル-1, 3-ジメチルイミダゾリウム、4-エチル-1, 3-ジメチ
 5 ルイミダゾリウム、1, 2-ジエチル-3-メチルイミダゾリウム、1, 4-
 ジエチル-3-メチルイミダゾリウム、1, 5-ジエチル-3-メチルイミダ
 ザゾリウム、1, 3-ジエチル-2-メチルイミダゾリウム、1, 3-ジエチル
 -4-メチルイミダゾリウム、1, 2, 3-トリエチルイミダゾリウム、1,
 3, 4-トリエチルイミダゾリウム、1-エチル-2, 3, 4-トリメチルイ
 10 ミダゾリウム、1-エチル-2, 3, 5-トリメチルイミダゾリウム、1-エ
 チル-3, 4, 5-トリメチルイミダゾリウム、2-エチル-1, 3, 4-ト
 リメチルイミダゾリウム、4-エチル-1, 2, 3-トリメチルイミダゾリウ
 ム、1, 2-ジエチル-3, 4-ジメチルイミダゾリウム、1, 3-ジエチル
 -2, 4-ジメチルイミダゾリウム、1, 4-ジエチル-2, 3-ジメチルイ
 15 ミダゾリウム、1, 4-ジエチル-2, 5-ジメチルイミダゾリウム、2, 4-
 ジエチル-1, 3-ジメチルイミダゾリウム、4, 5-ジエチル-1, 3-
 ジメチルイミダゾリウム、3, 4-ジエチル-1, 2-ジメチルイミダゾリウ
 ム、2, 3, 4-トリエチル-1-メチルイミダゾリウム、1, 2, 3-ト
 リエチル-4-メチルイミダゾリウム、1, 2, 4-トリエチル-3-メチル
 20 イミダゾリウム、1, 2, 5-トリエチル-3-メチルイミダゾリウム、1,
 3, 4-トリエチル-2-メチルイミダゾリウム、1, 3, 4-トリエチル-
 5-メチルイミダゾリウム、1, 4, 5-トリエチル-3-メチルイミダゾリ
 ム、1, 2, 3, 4-テトラエチルイミダゾリウム、1, 2, 3, 4, 5-
 ペンタメチルイミダゾリウム、1-フェニル-3-メチルイミダゾリウム、1
 25 -フェニル-3-エチルイミダゾリウム、1-ベンジル-3-メチルイミダゾ
 リウム、1-ベンジル-3-エチルイミダゾリウム、1-フェニル-2, 3-
 ジメチルイミダゾリウム、1-フェニル-2, 3-ジエチルイミダゾリウム、
 1-フェニル-2-メチル-3-エチルイミダゾリウム、1-フェニル-2-
 エチル-3-メチルイミダゾリウム、1-ベンジル-2, 3-ジメチルイミダ
 30 ザゾリウム、1-ベンジル-2, 3-ジエチルイミダゾリウム、1-ベンジル-
 2-メチル-3-エチルイミダゾリウム、1, 3-ジメチル-2-フェニルイ
 ミダゾリウム、1, 3-ジエチル-2-フェニルイミダゾリウム、1-メチル
 -2-フェニル-3-エチルイミダゾリウム、1, 3-ジメチル-2-ベン
 ジルイミダゾリウム、1, 3-ジエチル-2-ベンジルイミダゾリウム、1,
 35 3-ジメチル-2-エトキシメチルイミダゾリウム、1, 3-ジエチル-2-
 エトキシメチルイミダゾリウム、1-メチル-2-エトキシメチル-3-エチ
 ルイミダゾリウム、1-エトキシメチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウム、
 1-エトキシメチル-2, 3-ジエチルイミダゾリウム、1-エトキシメチル
 -2-メチル-3-エチルイミダゾリウム、1, 3-ジメチル-2-メトキシ
 40 メチルイミダゾリウム、1, 3-ジエチル-2-メトキシメチルイミダゾリウ
 ム、1-メチル-2-メトキシメチル-3-エチルイミダゾリウム、1-メト
 キシメチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウム、1-メトキシメチル-2, 3-
 ジエチルイミダゾリウム、1-メトキシメチル-2-メチル-3-エチルイ
 ミダゾリウム、1, 3-ジメチル-2-メトキシエチルイミダゾリウム、1,
 45 3-ジエチル-2-メトキシエチルイミダゾリウム、1-メチル-2-メトキ
 シエチル-3-エチルイミダゾリウム、1-メトキシエチル-2, 3-ジメチ

ルイミダゾリウム、1-メトキエチル-2,3-ジエチルイミダゾリウム、
 1-メトキシエチル-2-メチル-3-エチルイミダゾリウム、1,3-ジメ
 チルベンゾイミダゾリウム、1,3-ジエチルベンゾイミダゾリウム、1-メ
 チル-3-エチルベンゾイミダゾリウム、1,2,3-トリメチルベンゾイミ
 5 ダゾリウム、1,2-ジメチル-3-エチルベンゾイミダゾリウム、2-シア
 ノメチル-1,3-ジメチル-イミダゾリウム、4-アセチル-1,2,3-
 トリメチルイミダゾリウム、3-アセチルメチル-1,2-ジメチルイミダゾ
 リウム、4-メチルカルボオキシメチル-1,2,3-トリメチルイミダゾリ
 ウム、3-メチルカルボオキシメチル-1,2-ジメチルイミダゾリウム、4
 10 -メトキシ-1,2,3-トリメチルイミダゾリウム、3-メトキシメチル-
 1,2-ジメチルイミダゾリウム、4-ホルミル-1,2,3-トリメチルイ
 ミダゾリウム、3-ホルミルメチル-1,2-ジメチルイミダゾリウム、3-
 ヒドロキシエチル-1,2-ジメチルイミダゾリウム、4-ヒドロキシメチル
 -1,2,3-トリメチルイミダゾリウム、2-ヒドロキシエチル-1,3-
 15 ジメチルイミダゾリウム、及び上記イミダゾリウム系カチオンの2位の水素原
 子をフッ素原子で置換したカチオンなど。

(キノリニウムカチオン)

N-メチルキノリニウム、N-エチルキノリニウムなど。

20 (ピピリジニウムカチオン)

N-メチル-2,2'-ピピリジニウム、N-エチル-2,2'-ピピリジニ
 ウムなどイオンを表す。)

(その他のアンモニウムカチオン)

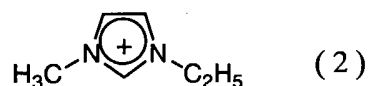
25 N-メチルチアゾリウム、N-エチルチアゾリウム、N-メチルオキサゾリウム、N-
 エチルオキサゾリウム、N-メチル-4-メチルチアゾリウム、N-エチル-4-
 メチルチアゾリウム、N-エチル-イソチアゾリウム、1,4-ジメチル-1,
 2,4-トリアゾリウム、1,4-ジエチル-1,2,4-トリアゾリウム、
 1-メチル-4-エチル-1,2,4-トリアゾリウム、1-エチル-4-メ
 30 チル-1,2,4-トリアゾリウム、1,2-ジメチルピラゾリウム、1,2-
 ジエチルピラゾリウム、1-メチル-2-エチルピラゾリウム、N-メチル
 ピラジニウム、N-エチルピラジニウム、N-メチルピリダジニウム、N-エ
 チルピリダジニウムなどが挙げられる。

35 (テトラアルキルホスホニウムカチオン)

テトラメチルホスホニウム、エチルトリメチルホスホニウム、トリエチルメチ
 ルホスホニウム、テトラエチルホスホニウム、ジエチルジメチルホスホニウム
 、トリメチル-n-プロピルホスホニウム、トリメチルイソプロピルホスホニ
 ウム、エチルジメチル-n-プロピルホスホニウム、エチルジメチルイソプロ
 40 ピルホスホニウム、ジエチルメチル-n-プロピルホスホニウム、ジエチルメ
 チルイソプロピルホスホニウム、ジメチルジ-n-プロピルホスホニウム、ジ
 メチル-n-プロピルイソプロピルホスホニウム、ジメチルジイソプロピルホ
 スホニウム、トリエチル-n-プロピルホスホニウム、n-ブチルトリメチル
 ホスホニウム、イソブチルトリメチルホスホニウム、t-ブチルトリメチルホ
 45 スホニウム、トリエチルイソプロピルホスホニウム、エチルメチルジ-n-ブ
 ロピルホスホニウム、エチルメチル-n-プロピルイソプロピルホスホニウム

- 、エチルメチルジイソプロピルホスホニウム、*n*-ブチルエチルジメチルホスホニウム、イソブチルエチルジメチルホスホニウム、*t*-ブチルエチルジメチルホスホニウム、ジエチルジ-*n*-プロピルホスホニウム、ジエチル-*n*-プロピルイソプロピルホスホニウム、ジエチルジイソプロピルイソプロピルホスホニウム、メチルトリ-*n*-プロピルホスホニウム、メチルジ-*n*-プロピルイソプロピルホスホニウム、メチル-*n*-プロピルジイソプロピルホスホニウム、*n*-ブチルトリエチルホスホニウム、イソブチルトリエチルホスホニウム、*t*-ブチルトリエチルホスホニウム、ジ-*n*-ブチルジメチルホスホニウム、ジイソブチルジメチルホスホニウム、ジ-*t*-ブチルジメチルホスホニウム、*n*-ブチルイソブチルジメチルホスホニウム、*n*-ブチル-*t*-ブチルジメチルホスホニウム、イソブチル-*t*-ブチルジメチルホスホニウム、トリ-*n*-オクチルメチルホスホニウム、エチルトリ-*n*-オクチルホスホニウムなど。

- 15 有機カチオンとしては、中でも、有機4級アンモニウムカチオンが好ましく、中でも、イミダゾリウムカチオンが好ましく、とりわけ、式(2)



で表される1-エチル-3-メチルイミダゾリウム(EMI⁺)であると、単位体積あたりの静電容量が増加する傾向があることから好ましい。

- 20 有機アニオンとは、置換基を有していてもよい炭化水素基を含むアニオンであり、例えば、N(SO₂R_f)²⁻、C(SO₂R_f)³⁻、R_fCOO⁻、およびR_fSO³⁻(R_fは炭素数1~12のパーフルオロアルキル基を表す)からなる群より選ばれたアニオン、及び、次に示す有機酸(カルボン酸、有機スルホン酸、有機リン酸)又はフェノールから活性水素原子を除いたアニオンなどが挙げられる。

(カルボン酸)

- ・炭素数2~15の2~4価のポリカルボン酸：脂肪族ポリカルボン酸〔飽和ポリカルボン酸(シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバチン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、トリデカン二酸、テトラデカン二酸、ペンタデカン二酸、ヘキサデカン二酸、メチルマロン酸、エチルマロン酸、プロピルマロン酸、ブチルマロン酸、ペンチルマロン酸、ヘキシルマロン酸、ジメチルマロン酸、ジエチルマロン酸、メチルプロピルマロン酸、メチルブチルマロン酸、エチルプロピルマロン酸、ジプロピルマロン酸、メチルコハク酸、エチルコハク酸、2,2-ジメチルコハク酸、2,3-ジメチルコハク酸、2-メチルグルタル酸、3-メチルグルタル酸、3-メチル-3-エチルグルタル酸、3,3-ジエチルグルタル酸、メチルコハク酸、2-メチルグルタル酸、3-メチルグルタル酸、3,3-ジメチルグルタル酸、3-メチルアジピン酸など)、不飽和ポリカルボン酸(シクロブテン-1,2-ジカルボン酸、4-メチル-シクロブテン-1,2-ジカルボン酸、シクロペンテン-1,2-ジカルボン酸、5-メチル-シクロペンテン-1,2-ジカルボン酸、ビスクロ[2,2,1]ヘプタ-2-エン-2,3-ジカ

ルボン酸、1-メチル-ピシクロ[2, 2, 1]ヘプター-2-エン-2, 3-ジカルボン酸、6-メチル-ピシクロ[2, 2, 1]ヘプター-2-エン-2, 3-ジカルボン酸、ピシクロ[2, 2, 1]ヘプター-2, 5-ジエン-2, 3-ジカルボン酸、1-メチル-ピシクロ[2, 2, 1]ヘプター-2, 5-ジエン-2, 3-ジカルボン酸、6-メチル-ピシクロ[2, 2, 1]ヘプター-2, 5-ジエン-2, 3-ジカルボン酸、フラン-2, 3-ジカルボン酸、5-メチル-フラン-2, 3-ジカルボン酸、4-メチル-フラン-2, 3-ジカルボン酸、4, 5-ジヒドロキシ-フラン-2, 3-ジカルボン酸、4, 5-ジヒドロキシ-4-メチル-フラン-2, 3-ジカルボン酸、4, 5-ジヒドロキシ-5-メチル-フラン-2, 3-ジカルボン酸、2, 5-ジヒドロキシ-フラン-3, 4-ジカルボン酸、2, 5-ジヒドロキシ-2-メチル-フラン-3, 4-ジカルボン酸など。これらのうち好ましいものは、シクロブテン-1, 2-ジカルボン酸、4-メチル-シクロブテン-1, 2-ジカルボン酸、シクロペンテン-1, 2-ジカルボン酸、5-メチル-シクロペンテン-1, 2-ジカルボン酸、ピシクロ[2, 2, 1]ヘプター-2-エン-2, 3-ジカルボン酸、ピシクロ[2, 2, 1]ヘプター-2, 5-ジエン-2, 3-ジカルボン酸、フラン-2, 3-ジカルボン酸、5-メチル-フラン-2, 3-ジカルボン酸、4-メチル-フラン-2, 3-ジカルボン酸、5-メチル-2, 3-フラン-ジカルボン酸、4, 5-ジヒドロキシ-フラン-2, 3-ジカルボン酸、2, 5-ジヒドロキシ-フラン-3, 4-ジカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、1, 2-シクロブタジエン-1, 2-ジカルボン酸、4-メチル-1, 2-シクロブタジエン-1, 2-ジカルボン酸、1, 2-シクロペンタジエン-1, 2-ジカルボン酸、5-メチル-1, 2-シクロペンタジエン-1, 2-ジカルボン酸、1, 2-シクロヘキサジエン-1, 2-ジカルボン酸、6-メチル-1, 2-シクロヘキサジエン-1, 2-ジカルボン酸、5-メチル-1, 2-シクロヘキサジエン-1, 2-ジカルボン酸、フラン-3, 4-ジカルボン酸、2-メチル-フラン-3, 4-ジカルボン酸など。これらのうち好ましいものは、1, 2-シクロブタジエン-1, 2-ジカルボン酸、4-メチル-1, 2-シクロブタジエン-1, 2-ジカルボン酸、1, 2-シクロペンタジエン-1, 2-ジカルボン酸、5-メチル-1, 2-シクロペンタジエン-1, 2-ジカルボン酸、フラン-3, 4-ジカルボン酸、2-メチル-3, 4-フラン-ジカルボン酸など)]、芳香族ポリカルボン酸 [フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸など]、S含有ポリカルボン酸 [チオジプロピオン酸など] ;

・炭素数2~20のオキシカルボン酸：脂肪族オキシカルボン酸 [グリコール酸、乳酸、酒石酸、ひまし油脂肪酸など] ; 芳香族オキシカルボン酸 [サリチル酸、マンデル酸、4-ヒドロキシ安息香酸、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸など] ;

・炭素数1~30のモノカルボン酸：脂肪族モノカルボン酸 [飽和モノカルボン酸 (ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナン酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、ウラル酸、ミリスチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、ウンデンカン酸など)、不飽和モノカルボン酸 (アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、オレイン酸、スクアリン酸、4, 5-ジヒドロ

キシ-4-シクロペンテン-1, 3-ジオン、2, 3-ジヒドロキシ-2-シクロヘキセン-1, 4-ジオンなど)] ; 芳香族モノカルボン酸 [安息香酸、ケイ皮酸、ナフトエ酸、トルイル酸、エチル安息香酸、プロピル安息香酸、イソプロピル安息香酸、ブチル安息香酸、イソブチル安息香酸、第2ブチル安息香酸、第3ブチル安息香酸、ヒドロキシ安息香酸、エトキシ安息香酸、プロポキシ安息香酸、イソプロポキシ安息香酸、ブトキシ安息香酸、イソブトキシ安息香酸、第2ブトキシ安息香酸、第3ブトキシ安息香酸、アミノ安息香酸、N-メチルアミノ安息香酸、N-エチルアミノ安息香酸、N-プロピルアミノ安息香酸、N-イソプロピルアミノ安息香酸、N-ブチルアミノ安息香酸、N-イソブチルアミノ安息香酸、N-第2ブチルアミノ安息香酸、N-第3ブチルアミノ安息香酸、N, N-ジメチルアミノ安息香酸、N, N-ジエチルアミノ安息香酸、ニトロ安息香酸、フロロ安息香酸など]

(フェノール)

- 15 ・ 1 価フェノール (フェノール類、ナフトール類を含む) : フェノール、アルキル (炭素数 1 ~ 15) フェノール類 (クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、*n*-もしくはイソプロピルフェノール、イソドデシルフェノールなど)、メトキシフェノール類 (オイゲノール、グアヤコールなど)、 α -ナフトール、 β -ナフトール、シクロヘキシルフェノールなど ;
- 20 ・ 多価フェノール : カテコール、レゾルシン、ピロガロール、フロログルシン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなど。

(分子内に炭素数 1 ~ 15 であるアルキル基を 1 ないし 2 個有するリン酸エステル)

- 25 モノおよびジメチルリン酸エステル、モノおよびジイソプロピルリン酸エステル、モノおよびジブチルリン酸エステル、モノおよびジ- (2-エチルヘキシル) リン酸エステル、モノおよびジイソデシルリン酸エステルなど。

(有機スルホン酸)

- 30 アルキル (炭素数 1 ~ 15) ベンゼンスルホン酸 (p-トルエンスルホン酸、ノニルベンゼンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸など)、スルホサリチル酸、メタンスルホン酸、三フッ化メタンスルホン酸など。

(トリアゾール、テトラゾール骨格を有する有機酸)

- 35 1-H-1, 2, 4-トリアゾール、1, 2, 3-トリアゾール、1, 2, 3-ベンゾトリアゾール、カルボキシベンゾトリアゾール、3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール、1, 2, 3-トリアゾール-4, 5-ジカルボン酸、3-メルカプト-5-メチル-1, 2, 4-トリアゾール、1, 2, 3, 4-テトラゾールなど

- 40 (ホウ素含有有機酸)

ボロジシュウ酸、ボロジグリコール酸、ボロジ (2-ヒドロキシイソ酪酸)、アルカンホウ酸、アリールホウ酸、メタンホウ酸、エタンホウ酸、フェニルホウ酸など

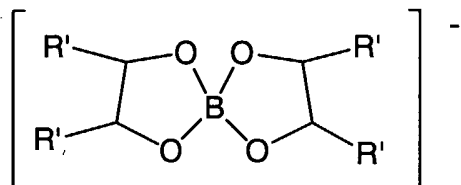
- 45 下記式で表されるアニオン



(式中、 k は1～4の整数を表す。 R_f は前記と同じ意味を表す)

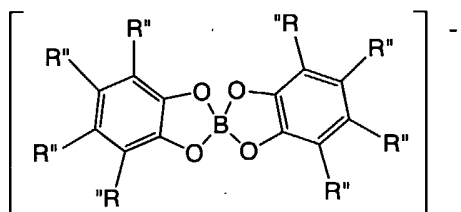
トリフルオロメチルトリフルオロボレート、ビス(トリフルオロメチル)ジフルオロボレート、トリス(トリフルオロメチル)フルオロボレート、テトラキス(トリフルオロメチル)ボレート、ペンタフルオロエチルトリフルオロボレート、ビス(ペンタフルオロエチル)ジフルオロボレート、トリス(ペンタフルオロエチル)フルオロボレート、テトラキス(ペンタフルオロエチル)ボレートなど。

10 下記式で表されるアニオン



15 (式中、 R' は、水酸基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、クロル基、フルオロ基、ホルミル基もしくはエーテル結合を有する基を有していてもよい炭素数1～10の炭化水素基または水素原子かフッ素原子である。 R' は、互いに同一でも異なってもよい。 R' の相互がアルキレン基として結合して環を形成してもよい。)

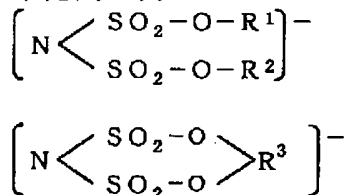
下記式で表されるアニオン



20 (式中、 R'' は R' と同じ意味を表す。 R'' は、互いに同一でも異なってもよい。 R'' の相互が炭化水素基として結合して環を形成してもよい。)

20

下記式で表されるアニオン



25

(式中、 R^1 及び R^2 は炭素数1～4でフッ素を含有する1価の有機基である。 R^1 及び R^2 は互いに同一でも異なってもよい。 R^3 は炭素数2～8でフッ素を含有する2価の有機基である。)

アニオンとしては、無機アニオンが好ましく、とりわけ、 BF_4^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- が好ましく、中でもとりわけ、 BF_4^- が、静電容量が向上する傾向があることから好ましい。

電解質を含む電解液に用いられる溶媒としては、水及び／又は有機極性溶媒が挙げられる。無機系電解質を含む電解液は、通常は水のみが用いられるが、水を主成分とする溶媒を用いてもよく、水とともに前記に例示された親水性有機溶媒を用いてもよい。有機系電解質を含む電解液は、有機極性溶媒を主成分とする溶媒が用いられ、有機極性溶媒を含む電解液中に含まれる水分の含有量としては、通常、200 ppm以下、好ましくは50 ppm以下、より好ましくは20 ppm以下である。有機極性溶媒を含む電解液における水分の含有量を抑制することにより、水の電気分解による電極への影響、特に耐電圧の低下を抑制することができる。

ここで、有機極性溶媒の具体例としては、以下のものが例示される。

(エーテル)

モノエーテル (エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、テトラヒドロフラン、3-メチルテトラヒドロフランなど)、ジエーテル (エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチルエーテル、メチルイソプロピルエーテルなど)、トリエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、環状エーテル [炭素数2~4の環状エーテル (テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 3-ジオキサラン、1, 4-ジオキサラン、2-メチル-1, 3-ジオキサランなど) ; 4-ブチルジオキサラン、炭素数5~18のクラウンエーテル] など。

(フッ素化されたジオキサラン)

2, 2-ジ (トリフルオロメチル) -1, 3-ジオキサラン、2, 2-ジ (トリフルオロメチル) -4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキサラン、2, 2-ジ (トリフルオロメチル) -4, 4, 5, 5-テトラフルオロ-1, 3-ジオキサラン、2, 2-ジメチル-4, 4, 5, 5-テトラフルオロ-1, 3-ジオキサラン又は2, 2-ジメチル-4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキサラン

(アミド)

ホルムアミド類 (N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミドなど)、アセトアミド類 (N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-エチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミドなど)、プロピオンアミド類 (N, N-ジメチルプロピオンアミドなど)、ヘキサメチルホスホリルアミドなど、オキサゾリジノン類 (N-メチル-2-オキサゾリジノン、3, 5-ジメチル-2-オキサゾリジノンなど)、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-メチルピロリドンなど。

(ニトリル)

アセトニトリル、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、アクリロニトリル、プロピオニトリルの水素原子1個以上をフッ素原子に置換した含フッ素プロピオニトリルなど。

(カルボン酸エステル)

蟻酸メチル、蟻酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル、酪酸メチル、吉草酸メチル、プロピオン酸エチル、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチルなど、無水マレイン酸およびその誘導體、

5 (ラクトン)

γ -ブチロラクトン、3-メチル- γ -ブチロラクトン、2-メチル- γ -ブチロラクトン、 α -アセチル- γ -ブチロラクトン、 β -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、3-メチル- γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトンなど。

10

(カーボネート)

エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート、ジエチルカーボネート、4-アリルオキシメチル-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4-(1'-プロペニルオキシメチル)-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4-アリルオキシメチル-5-ビニル-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4-(1'-プロペニルオキシメチル)-5-ビニル-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4-メタクリロイルオキシメチル-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4-メタクリロイルオキシメチル-5-ビニル-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4-メトキシカルボニルオキシメチル-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4-アリルオキシカルボニルオキシメチル-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4-(1'-プロペニルオキシカルボニルオキシメチル)-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4-ビニルエチレンカーボネート、4,5-ジビニルエチレンカーボネート、4,4,5,5-テトラメチル-1,3-ジオキサラン-2-オン、4,4,5,5-テトラエチル-1,3-ジオキサラン-2-オン、ビニレンカーボネート、4-メチルビニレンカーボネート、4,5-ジメチルビニレンカーボネート、5, 5-ジメチル-1, 3-ジオキサラン-2-オンおよび5, 5-ジエチル-1,3-ジオキサラン-2-オン、ジプロピルカーボネート、メチルブチルカーボネート、エチルブチルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、ブチルプロピルカーボネート、及び、上記化合物の水素原子1個以上をフッ素原子に置換した化合物など。

20

25

30

(スルホキシド)

35 ジメチルスルホキシド、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、及び、スルホランの水素原子1以上をフッ素原子に置換した含フッ素スルホランなど。

1, 3-プロパンスルトン、1, 4-ブタンスルトン、および1つ以上の水素原子をフッ素原子で置換した化合物など

40

(スルホン)

ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ジ n -プロピルスルホン、ジイソプロピルスルホン、ジ n -ブチルスルホン、ジ sec -ブチルスルホン、ジ $tert$ -ブチルスルホンなど。

45

(ニトロ化合物)

ニトロメタン、ニトロエタンなど

(その他の複素環式化合物)

N-メチル-2-オキサゾリジノン、3,5-ジメチル-2-オキサゾリジノン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-メチルピロリジノンなど

5

(1価アルコール)

炭素数1~6の1価アルコール(メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、ジアセトンアルコール、フルフリルアルコールなど)、炭素数7以上の1価アルコール(ベンジルアルコール、オクチルアルコールなど)

10

(多価アルコール)

炭素数1~6の2価アルコール(エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ヘキシレングリコールなど)、炭素数7以上の2価アルコール(オクチレングリコールなど)、3価のアルコール(グリセリンなど)、6価のアルコール(ヘキシトールなど)など。

15

(炭化水素)

芳香族系溶剤(トルエン、キシレン、エチルフルオロベンゼン、ベンゼンの水素原子がフッ素原子に1~6個置換されたフルオロベンゼンなど)、パラフィン系溶剤(ノルマルパラフィン、イソパラフィンなど)など。

20

(ケイ素化合物)

ケイ素原子を分子内に有する 3-トリメチルシリル-2-オキサゾリジノン、3-トリメチルシリル-4-トリフルオロメチル-2-オキサゾリジノン、3-トリエチルシリル-2-オキサゾリジノンなどオキサゾリジノン化合物； N-トリメチルシリルイミダゾール、N-トリメチルシリル-4-メチルイミダゾール、N-トリエチルシリルイミダゾール等のイミダゾール化合物； トリス(トリメチルシリル)ホスフェート、トリス(トリエチルシリル)ホスフェート、トリメチルシリルジメチルホスフェート、トリメチルシリルジアリルホスフェート等のホスフェート化合物； 4-トリメチルシリル-1,3-ジオキサラン-2-オン、4-トリメチルシリル-5-ビニル-1,3-ジオキサラン-2-オン、4-トリメチルシリルメチル-1,3-ジオキサラン-2-オン等の環状カーボネート化合物； フェニルトリメチルシラン、フェニルトリエチルシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルチオトリメチルシラン、フェニルチオトリエチルシラン等のフェニル化合物； メチル-N-トリメチルシリルカーバメート、メチル-N,N-ビストリメチルシリルカーバメート、エチル-N-トリメチルシリルカーバメート、メチル-N-トリエチルシリルカーバメート、ビニル-N-トリメチルシリルカーバメート等のカーバメート化合物； メチルトリメチルシリルカーボネート、アリルトリメチルシリルカーボネート、エチルトリメチルシリルカーボネート等のカーボネート化合物、メトキシトリメチルシラン、ヘキサメチルジシロキサン、ペンタメチルジシロキサン； メトキシメチルトリメチルシラン、トリメチルクロロシラン、ブチルジフェニルクロロシラン、トリフルオロメチルトリメチルシラン、アセチルトリメチルシラン、3-トリメチルシリルシクロペンテン、アリルトリメチルシラン、ビニルトリメチルシラン、ヘキサメチルジシラザンなど

25

30

35

40

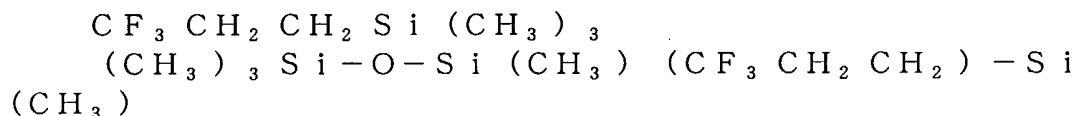
45

電解質を溶解する有機極性溶媒は、異なる2種類以上の溶媒の混合物であってもよい。

電解液に含まれる有機極性溶媒としては、中でも、カーボネート類、ラクトン類およびスルホキシド類からなる群より選ばれた少なくとも1種を主成分とする溶媒が好ましく、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、スルホラン、3-メチルスルホラン、アセトニトリル、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン、エチレングリコールおよびジエチルカーボネートからなる群より選ばれた少なくとも1種を主成分とする溶媒がより好ましく、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、及びスルホランからなる群より選ばれた少なくとも1種を主成分とする溶媒がさらに好ましい。

ここで「主成分とする」とは、溶媒のうち、通常、50重量%以上、好ましくは70重量%以上、当該化合物が占めることをいい、このように有機極性溶媒の含有量が高いほどキャパシタの長期耐久性や作動電圧を向上させることができる。

電解液には必要により、種々の添加剤を添加することができる。具体的には、ガス発生抑制、耐電圧向上のためのリン酸エステル（リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリアリルなど）やホスホン酸類など、高容量高出力化のために下記式で表される含フッ素有機ケイ素化合物などが挙げられる。



リン酸エステルの添加量は、通常、電解質の電気伝導度と電解液溶剤への溶解度の観点から、電解質の10重量%以下程度であり、含フッ素有機ケイ素化合物の添加量としては、電解液中に0.1~5重量%程度である。

有機極性溶媒の1種である安息香酸類〔安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピルなどの安息香酸アルキルエステル、安息香酸など〕は集電体からの金属溶出防止の添加剤として使用することができる。添加剤として安息香酸類を用いる場合には、通常、電解質の0.001~10.0重量%程度であり、好ましくは0.005~5重量%、より好ましくは0.1~1重量%である。

有機系電解質を含む電解液における有機系電解質の濃度は、通常、0.5~5.0mol（電解質）/L（電解液）、好ましくは、0.7~3.0mol（電解質）/L（電解液）程度の濃度である。電解質が0.5mol/L以上溶解すると、静電容量が増加する傾向があることから好ましく、5.0mol/L以下であると粘度が低くなる傾向があることから好ましい。

電気二重層キャパシタは、通常、5mA/g~10A/g、好ましくは10mA/g~5A/g程度の電流を印加して充電される。5mA/g以上印加すると充電速度が向上する傾向があることから好ましく、10A/g以下であると静電容量の低下が抑制される傾向があることから好ましい。

また、本発明の電気二重層キャパシタは、 1 A/g 以上の急速充放電を繰り返しても、静電容量の低下は少ない。

5 本発明の電気二重層キャパシタは、活性炭の単位体積あたりの静電容量が、通常、 15 F/ml 以上、好ましくは、 18 F/ml 以上という、静電容量が優れた電気二重層キャパシタである。

また、活性炭の単位重量あたりの静電容量も、通常、 19 F/g 以上、好ましくは 24 F/g 以上という優れた電気特性を有する。

10 さらに、本発明の電気二重層キャパシタは、定電流（ 300 mA 、 $0\sim 2.3\text{ V}$ ）の充放電時における静電容量を 100 とした場合、急速充放電しても静電容量の低下は少なく、電解液が 3 mol/L の1-エチル-3-メチルイミダゾリウム BF_4 塩のプロピレンカーボネート溶液にすれば、 4000 mA/g の急速充放電しても静電容量の低下が、通常、 5% 未満、好ましくは 3% 以下にとどまるといふ優れた電気特性を有する。

15

本発明の電気二重層キャパシタとしては、例えば、活性炭の全細孔容積が 0.95 ml/g 未満である活性炭 80 重量部、アセチレンブラック 10 重量部、及びポリテトラフルオロエチレン 10 重量部の混合物を混練した後、 0.28 mm のシート状に成形、乾燥して得られた電極を正極及び負極とし、電解液として 1 mol/L のテトラエチルアンモニウム BF_4 塩のプロピレンカーボネート溶液を充填した2極式電気二重層キャパシタなどが挙げられる。該2極式電気二重層キャパシタでは、単位体積あたりの静電容量が 15 F/ml 以上を与える活性炭を用いることが好ましい。

20

25 本発明の活性炭を含む電極を有する電気二重層キャパシタは、単位体積あたりの静電容量及び単位重量あたりの静電容量がいずれも著しく向上する。また、該キャパシタは、放電時の抵抗値が低く、発熱が抑えられ、急速充放電を繰り返しても静電容量がほとんど低下しない。さらに、十分に充電したのちに 70°C 程度の高温で保存しても、放電時に静電容量がほとんど低下しない。

30

実施例

以下、本発明を実施例に基づいてより詳細に説明するが、本発明が実施例により限定されるものでないことは言うまでもない。

35

実施例 1

（化合物（1）の合成例）

テトラメチルカリックス[4]レゾルシナレーン（化合物（1）：MCRA）の製造

40 四つ口フラスコに、窒素気流下でレゾルシノール 30.0 g 、エタノール 120 ml 、アセトアルデヒド 12.1 g を入れ氷冷し、攪拌しながら 36% 塩酸 53.7 g を滴下した。滴下終了後 65°C に昇温し、その後同温度で5時間保温した。得られた反応混合物に水 320 g を加え、生成した沈殿を濾取し、濾液が中性になるまで水で洗浄し、乾燥後、水-エタノールの混合溶媒から再結晶してテトラメチルカリックス[4]レゾルシナレーン（MCRA） 13.1 g を得た。

45

MCRAの質量分析値 (FD-MS) m/z 544

MCRAの¹H NMR (DMSO-d⁶) : δ 1.29 (s, 12H)、4.45 (q, 4H)、6.14 (s, 4H)、6.77 (s, 4H)、8.53 (s, 8H)

(活性炭の製造例)

MCRAをアルゴン雰囲気下に1000℃で4時間焼成(炭化)して、次いで二酸化炭素存在下に1000℃で2時間焼成(賦活)を行った。次いで、ボールミル(メノウ製ボール、28rpm、5分間)で粉碎した。この活性炭には金属と接触していないことから金属イオンを含めて金属分はほとんど含まれない。

得られた活性炭の全細孔容積は0.68ml/g、ミクロ孔容積は0.43ml/gであり、メソ孔容積は0.25ml/gであることが算出された。

ここで、全細孔容積は、ユアサアイオニクス社製、AUTOSORBを用い、液体窒素温度での窒素吸着等温線における相対圧0.95付近の窒素吸着量から算出され、ミクロ孔容積は相対圧0.30付近から算出される。

(電極及び電気二重層キャパシタの製造例)

上記活性炭80重量部、アセチレンブラック(電気化学(株)デンカブラック50%プレス品)10重量部、及びポリテトラフルオロエチレン(約60重量%含有水性ディスパーション)10重量部(固形分)の混合物を混錬した後、0.28mmのシート状に成形、乾燥して電極を得た。得られた電極2枚の間に、コンデンサー用セルロース(厚さ50 μ m)をセパレータとして入れた後、1mol/LのテトラエチルアンモニウムBF₄塩(有機系電解質)のプロピレンカーボネート溶液を充填した2極式電気二重層キャパシタ(図5)を作成した。








該キャパシタを用いた定電流充放電測定(300mA/g、0~2.8V)により活性炭の単位体積あたりの静電容量が16.3F/ml、活性炭の単位重量あたりの静電容量が24.7F/gであった。

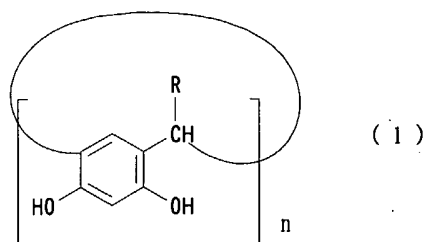
なお、活性炭の体積あたりの静電容量は、上記活性炭80重量部、ポリテトラフルオロエチレン(約60重量%含有水性ディスパーション)10重量部(固形分)の混合物を混錬した後、直径13mmの容器に入れて、162kgf/cm²で加圧して成型し、成型品の密度(g/cc)を求めた。また、東洋システム(株)TOSCAT-3100充放電評価装置にて、該成型品について300mA/gの定電流で2.8Vまで充電し、次いで放電する際の放電曲線から求めた単位重量あたりの静電容量に、前記密度を乗じて算出した。以下、同様である。

実施例2~9

化合物(1)の種類、賦活の焼成時間及び定電流充放電測定の電気量を表1に記載にする以外は実施例1に準じて実施した。結果を実施例1とともに表1に示した。

表 1

実施例	化合物 (1)				賦活時間 (h)	細孔容積 (ml/g)	ミクロ孔容積 (ml/g)	電流値 (mA/g)	静電容量	
	n	R	m/z	¹ H NMR (δ)					(F/ml)	(F/g)
1	4	—CH ₃	544	1. 29 (s, 12H)、4. 45 (q, 4H)、6. 14 (s, 4H)、6. 77 (s, 4H)、8. 53 (s, 8H)	2	0.68	0.49	300	16.3	24.7
2 ^{*1}	4	—CH ₃	544	0. 73~1. 40 (m, 12H)、4. 31~4. 79 (m, 4H)、6. 10~6. 80 (m, 4H)、6. 77~6. 80 (m, 4H)、8. 40~8. 91 (m, 8H)	2	0.74	0.53	300	18.6	24.2
3	4		792	5. 52~5. 63 (m, 4H)、6. 11~6. 96 (m, 24H)、8. 43~8. 54 (m, 8H)	4	0.8	0.68	100	19.1	28.9
4	4		792		6	0.88	0.72	100	17.9	32
5 ^{*2}	4		792		4	0.76	0.62	300	24.3	28.2
6	4		856	5. 47~5. 52 (m, 4H)、5. 85~6. 79 (m, 28H)、8. 43~8. 45 (m, 8H)、8. 63~8. 70 (m, 4H)	2	0.75	0.69	100	16.3	25.1
7 ^{*3}	4		856		2	0.51	0.47	30	15.9	19.1
8	4		856	5. 42~5. 51 (m, 4H)、5. 91~6. 63 (m, 28H)、8. 33~8. 41 (m, 8H)、8. 64~8. 81 (m, 4H)	2	0.9	0.58	100	未測定	26.1
9 ^{*4}	4		992	5. 16~7. 52 (m, 40H)、8. 38~8. 75 (m, 8H)	4	0.64	0.60	300	23.8	26.1



* 1 : 化合物 (1) の製造において、実施例 1 のエタノール 120 ml の代わりにメタノール 60 ml、水 60 ml の混合溶媒を用い再結晶を実施しなかつた。化合物 (1) として立体異性体の混合物を用いた。

* 2 : レーザー回折式粒度分布測定装置 SALD 2000 J (登録商標、島津製作所製) を用いて測定された体積平均粒径は約 5 μm であった。当該活性炭の累積粒子径分布は表 2 に示した。また、フレーム原子吸光光度計 AA-220 FS (登録商標: バリアン) を用いて測定されたアルカリ金属含有量は、0

ppmであった。

* 3 : 化合物 (1) を空气中で 300℃にて1時間、炭化したのち、アルゴン雰囲気下に1000℃で4時間焼成 (炭化) して、次いで二酸化炭素存在下に1000℃で2時間焼成 (賦活) を行い活性炭を得た。

5 * 4 : 活性炭の製造において、二酸化炭素存在下において、4時間焼成 (炭化及び賦活) を行なった。


表 2

μm以下	1	2	3	4	5	6	7	8	10	13	15	19	23	28
累積粒子量 (vol%)	6	14	27	34	43	52	61	70	78	86	92	96	98	100

実施例 10 ~ 11 : 無機系電解質を含む電気二重層キャパシタの製造例

10 化合物 (1) の種類を表 2 に記載する化合物に代え、電解液を 1mol/L のテトラエチルアンモニウム BF₄ 塩のプロピレンカーボネート溶液の代わりに 1mol/L の硫酸水を用いる以外は実施例 1 に準拠して実施した。結果を表 3 に示した。

15 表 3

実施例	化合物 (1)				賦活時間 (h)	細孔容積 (ml/g)	電流値 (mA/g)	静電容量	
	n	R	m/z	¹ H NMR (δ)				(F/ml)	(F/g)
10	4	—CH ₃	544	0.73~1.40 (m, 12H), 4.31~4.79 (m, 4H), 6.10~6.80 (m, 4H), 6.77~6.80 (m, 4H), 8.40~8.91 (m, 8H)	2	0.62	300	26.1	39.6
11	4		792	5.52~5.63 (m, 4H), 6.11~6.96 (m, 24H), 8.43~8.54 (m, 8H)	4	0.65	300	26.5	40.1

実施例 12 : 急速充放電による静電容量の低下

20 実施例 3 で得られた電極を 2 枚の間に、コンデンサー用セルロースをセパレータとして入れた後、3mol/L の 1-エチル-3-メチルイミダゾリウム BF₄ 塩 (有機系電解質) のプロピレンカーボネート溶液を充填した 2 極式電気二重層キャパシタ (B) を作成した。

25 該キャパシタに 3000 mA/g の定電流を 1 分間充電し、1 分間放電した。1 回目における該キャパシタの貯蔵電気量は 32 F/g であった。この操作をさらに 4 回繰り返し、通算 5 回目における該キャパシタの貯蔵電気量は 32 F/g であり、5 回の急速充放電を繰り返しても貯蔵電気量の低下は見られなかった。

また、上記電気二重層キャパシタ (B) について定電流充放電測定 (100

- 0～8000 mA/g)により単位体積あたりの静電容量を測定し、定電流充放電測定値300 mA/gの静電容量を100%とした場合の静電容量の比率を表4に示した。電解質として1 mol/LのテトラエチルアンモニウムBF₄塩(有機系電解質)のプロピレンカーボネート溶液が充填された以外は同じ電気二重層キャパシタ(A)についても同様の比率を調べ表4に併せて示した。急速充放電であっても、定電流充放電と同等程度の静電容量が得られることがわかる。

- さらに、電気二重層キャパシタ(B)において、印加特性試験((B)を70℃の温度下300時間静置した後、定電流充放電測定(300 mA/g、0～2.3 V))を行った結果、定電流充放電測定値300 mA/gの時から単位重量及び単位体積あたりの静電容量の保持率は、86%であった。

表4

定電流値(mA/g)	電気二重層キャパシタ	
	(A)	(B)
1000	98%	97%
2000	97%	98%
4000	87%	98%
8000	79%	89%

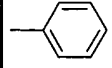
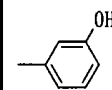
- 15 電極は実施例3と同じ活性炭で得られた電極を用いた。
 (A)の電解液：1 mol/LのテトラエチルアンモニウムBF₄塩(有機系電解質)のプロピレンカーボネート溶液
 (B)の電解液：3 mol/Lの1-エチル-3-メチルイミダゾリウムBF₄塩(有機系電解質)のプロピレンカーボネート溶液

- 20 比較例1～4

比較例1～3は、化合物(1)の種類を表5に記載のものを用い、賦活しない以外は実施例1に準じて実施した。結果を表5に示した。

- 25 比較例4は特許文献1に準じてレゾルシン-ホルムアルデヒド樹脂を調製してこれを炭化及び賦活させて得られた活性炭を用いた。この結果も表5に記載した。

表 5

比較例	化合物 (1)				賦活時間 (h)	細孔容積 (ml/g)	電流値 (mA/g)	静電容量	
	n	R	m/z	¹ H NMR (δ)				(F/ml)	(F/g)
1	4	—CH ₃	544	1. 29 (s, 12 H)、4. 45 (q, 4 H)、6. 14 (s, 4 H)、6. 77 (s, 4 H)、8. 53 (s, 8 H)	実施せず	0.38	10	0.8	0.8
2	4		792	5. 52~5. 63 (m, 4 H)、6. 11~6. 96 (m, 24 H)、8. 43~8. 54 (m, 8 H)	実施せず	0.36	10	0.9	0.9
3	4		856	5. 47~5. 52 (m, 4 H)、5. 85~6. 79 (m, 28 H)、8. 43~8. 45 (m, 8 H)、8. 63~8. 70 (m, 4 H)	実施せず	0.27	10	1.3	1.7
4	レゾルシノールホルムアルデヒド樹脂				4	2.29	30	7.4	22.5

(レゾルシノールホルムアルデヒド樹脂及び該樹脂の活性炭の合成例)

- 5 反応容器に、レゾルシノール 33.0 g、37重量%ホルマリン 48.7 g、炭酸ナトリウム 0.03 g 及び蒸留水 66 g を混合し、50℃で24時間保温させて、水で湿潤された有機エアロゲルを得た。

- 10 得られたゲルに t-ブチルアルコールを加えて洗浄し、上記ゲル中の水を t-ブチルアルコールに置換した。t-ブチルアルコールで置換されたゲルを-30℃で24時間、真空下で凍結乾燥した後、アルゴン雰囲気下に1000℃で焼成し、次いで二酸化炭素雰囲気下に1000℃で4時間賦活を行い活性炭を得た。得られた活性炭の、細孔容積は2.39 ml/gであった。

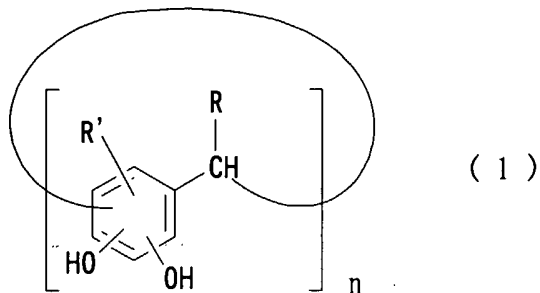
産業上の利用可能性

- 15 本発明の活性炭は、例えば、乾電池、レドックスキャパシタ、ハイブリッドキャパシタ、電気二重層キャパシタなどの電極に用いられ、中でも、静電容量に優れることから電気二重層キャパシタの電極に好適に用いられる。

- 20 本発明の電気二重層キャパシタはエネルギー源の貯蔵に利用できる。特にその優れた特性から、携帯電子端末分野や充電機能を有する輸送機器分野におけるエネルギー源の貯蔵に利用できる。

請求の範囲

1. 式(1)で表される化合物を炭化及び賦活してなる活性炭。



(式中、Rは炭素数1～12の炭化水素基を表し、該炭化水素基は、水酸基、
5 アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、スルホニル基、
ハロゲン原子、ニトロ基、チオアルキル基、シアノ基、カルボキシ基、ア
ミノ基又はアミド基で置換されていてもよく、R'は水素原子又はメチル基を
表し、nは4、6又は8を表す。)

10 2. 化合物のR'が、水素原子であるクレーム1記載の活性炭。

3. 全細孔容積が0.95 ml/g未満であるクレーム1又は2記載の活性炭。

15 4. アルカリ金属分及びアルカリ土類金属分の含有量が100 ppm以下である
クレーム1～3のいずれかに記載の活性炭。

5. クレーム1記載の式(1)で表される化合物を炭化及び賦活する活性炭の
製造方法。

20

6. 酸化性ガス存在下に、200～1500℃で焼成するクレーム5記載の製
造方法。

25 7. 炭素に不活性な気体の雰囲気下、200～1500℃にて焼成したのち、
さらに、酸化性ガス存在下に、200～1500℃にて焼成するクレーム5又
は6記載の製造方法。

30 8. 酸化性ガス存在下に400℃以下で焼成したのち、炭素に不活性な気体の
雰囲気下、1500℃以下で焼成したのち、さらに、H₂OまたはCO₂の存在
下に、200～1500℃にて焼成するクレーム5～7のいずれかに記載の製
造方法。

9. クレーム1～4のいずれかに記載の活性炭を含有する電極。

35 10. 化合物のR'が、水素原子であるクレーム9記載の電極。

11. 全細孔容積が0.95 ml/g未満であるクレーム9又は10記載の電
極。

12. アルカリ金属分及びアルカリ土類金属分の含有量が100ppm以下であるクレーム9～11のいずれかに記載の電極。

5 13. クレーム9～12のいずれかに記載の電極を有する電気二重層キャパシタ。

14. さらに、セパレータ、電解液を有するクレーム13記載の電気二重層キャパシタ。

10

15. セパレータが、抄紙、電解紙、クラフト紙、マニラ紙、混抄紙、ポリエチレン不織布、ポリプロピレン不織布、ポリエステル不織布、マニラ麻シート及びガラス繊維シートからなる群から選ばれる少なくとも1種のセパレータであるクレーム14記載の電気二重層キャパシタ。

15

16. 電解液が、硫酸水溶液であるクレーム14又は15記載の電気二重層キャパシタ。

20 17. 電解液が、有機4級カチオンと無機アニオンと有機極性溶媒とを含むクレーム14～16のいずれかに記載の電気二重層キャパシタ。

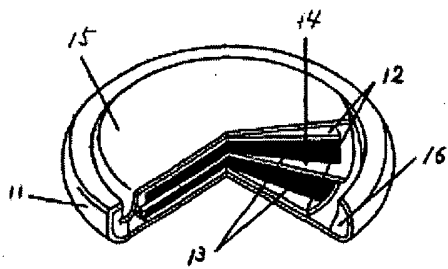
25 18. アルカリ金属分及びアルカリ土類金属分の含有量が100ppm以下であり、全細孔容積が0.95ml/g未満である活性炭を含む電極と、有機4級カチオンと無機アニオンと有機極性溶媒とを含む電解液からなる電気二重層キャパシタであって、活性炭の単位体積あたりの静電容量が15F/ml以上である電気二重層キャパシタ。

19. 活性炭の単位重量あたりの静電容量が18F/g以上であるクレーム18記載の電気二重層キャパシタ。

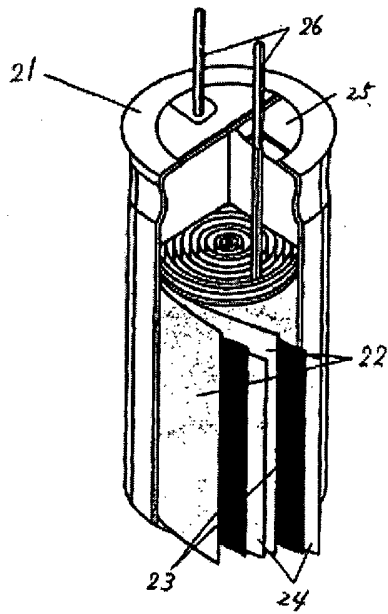
30

20. 活性炭の単位重量あたりの静電容量が19F/g以上であるクレーム18又は19記載の電気二重層キャパシタ。

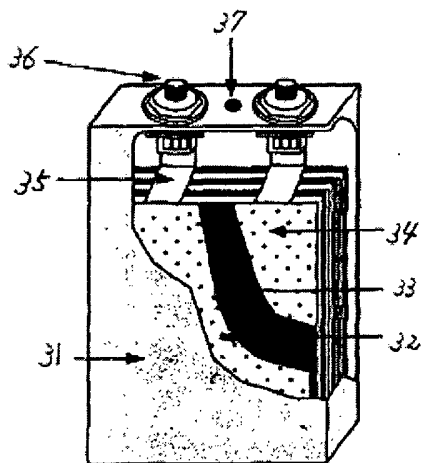
[図 1]



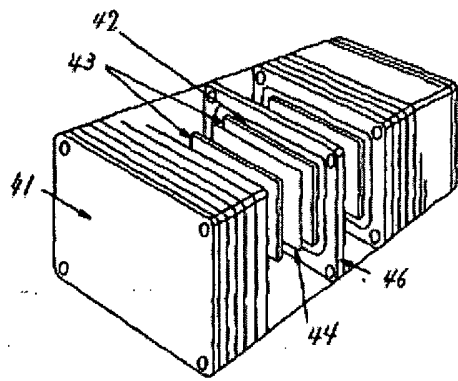
[図 2]



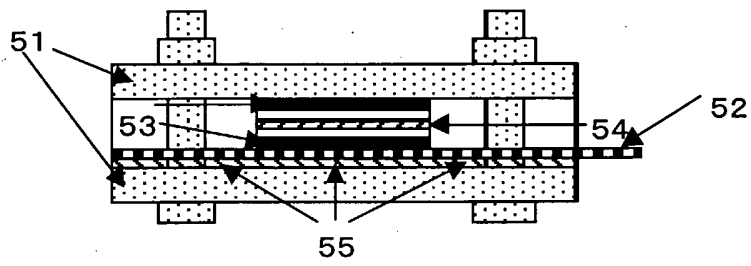
[図 3]



[4]



[5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/310832

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C01B31/08(2006.01)i, C08G8/22(2006.01)i, H01G9/00(2006.01)i, H01G9/058(2006.01)i</i></p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>														
<p>B. FIELDS SEARCHED</p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) <i>C01B31/08, C08G8/22, H01G9/00, H01G9/058</i></p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched <i>Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2006 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006</i></p> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) <i>CAplus (STN), REGISTRY (STN), WPI (DIALOG), JMEDPlus (JDream2), JST7580 (JDream2)</i></p>														
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X A</td> <td>JP 2003-203829 A (Futamura Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 18 July, 2003 (18.07.03), Par. Nos. [0017] to [0031] (Family: none)</td> <td>18-20 1-17</td> </tr> <tr> <td>X A</td> <td>Feng-Chin WU et al., Physical and electrochemical characterization of activated carbons prepared from firwoods for supercapacitors, Journal of Power Sources, 138, 2004, pages 351 to 359</td> <td>18 1-17, 19, 20</td> </tr> <tr> <td>P, X</td> <td>JP 2006-160597 A (Rohm and Haas Co.), 22 June, 2006 (22.06.06), Example 3 (Family: none)</td> <td>18-20</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X A	JP 2003-203829 A (Futamura Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 18 July, 2003 (18.07.03), Par. Nos. [0017] to [0031] (Family: none)	18-20 1-17	X A	Feng-Chin WU et al., Physical and electrochemical characterization of activated carbons prepared from firwoods for supercapacitors, Journal of Power Sources, 138, 2004, pages 351 to 359	18 1-17, 19, 20	P, X	JP 2006-160597 A (Rohm and Haas Co.), 22 June, 2006 (22.06.06), Example 3 (Family: none)	18-20
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
X A	JP 2003-203829 A (Futamura Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 18 July, 2003 (18.07.03), Par. Nos. [0017] to [0031] (Family: none)	18-20 1-17												
X A	Feng-Chin WU et al., Physical and electrochemical characterization of activated carbons prepared from firwoods for supercapacitors, Journal of Power Sources, 138, 2004, pages 351 to 359	18 1-17, 19, 20												
P, X	JP 2006-160597 A (Rohm and Haas Co.), 22 June, 2006 (22.06.06), Example 3 (Family: none)	18-20												
<p><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p>														
<p>* Special categories of cited documents:</p> <table border="0"> <tr> <td>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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)</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td>“&” document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> </tr> </table>			“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“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	“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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	“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)	“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	“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	“&” document member of the same patent family	“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed			
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“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													
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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													
“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)	“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													
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	“&” document member of the same patent family													
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed														
<p>Date of the actual completion of the international search 03 August, 2006 (03.08.06)</p>		<p>Date of mailing of the international search report 15 August, 2006 (15.08.06)</p>												
<p>Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office</p>		<p>Authorized officer</p>												
<p>Facsimile No.</p>		<p>Telephone No.</p>												

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/310832

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2006-188366 A (Lignite Kabushiki Kaisha), 20 July, 2006 (20.07.06), Examples 1 to 3, 12 to 17 (Family: none)	18-20
A	WO 1993/014511 A1 (THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA), 22 July, 1993 (22.07.93), Examples & US 5789338 A	1-20
A	JP 2001-284188 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 12 October, 2001 (12.10.01), Example 2 & US 2002/0096661 A1 & EP 1142831 A1	18-20

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C01B31/08(2006.01)i, C08G8/22(2006.01)i, H01G9/00(2006.01)i, H01G9/058(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C01B31/08, C08G8/22, H01G9/00, H01G9/058		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2006年 日本国実用新案登録公報 1996-2006年 日本国登録実用新案公報 1994-2006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) CAplus(STN), REGISTRY(STN), WPI(DIALOG), JMEDPlus(JDream2), JST7580(JDream2)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 2003-203829 A (二村化学工業株式会社) 2003.07.18, 段落【0017】 - 【0031】 (ファミリーなし)	18-20 1-17
X A	Feng-Chin WU et al., Physical and electrochemical characterization of activated carbons prepared from firwoods for supercapacitors, Journal of Power Sources, 138, 2004, pp. 351-359	18 1-17, 19, 20
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 03.08.2006	国際調査報告の発送日 15.08.2006	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 大工原 大二 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	4G 3442

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, X	JP 2006-160597 A (ローム アンド ハース カンパニー) 2006.06.22, 実施例 3 (ファミリーなし)	18-20
P, X	JP 2006-188366 A (リグナイト株式会社) 2006.07.20, 実施例 1-3, 12-17 (ファミリーなし)	18-20
A	WO 1993/014511 A1 (THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA) 1993.07.22, 実施例 & US 5789338 A	1-20
A	JP 2001-284188 A (旭硝子株式会社) 2001.10.12, 実施例 2 & US 2002/0096661 A1 & EP 1142831 A1	18-20