

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4804488号
(P4804488)

(45) 発行日 平成23年11月2日(2011.11.2)

(24) 登録日 平成23年8月19日(2011.8.19)

(51) Int.Cl. F I
H O 1 G 9/038 (2006.01) H O 1 G 9/00 3 O 1 D

請求項の数 3 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2008-25983 (P2008-25983)	(73) 特許権者	000002288
(22) 出願日	平成20年2月6日(2008.2.6)		三洋化成工業株式会社
(62) 分割の表示	特願2004-345410 (P2004-345410) の分割		京都府京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1
原出願日	平成16年11月30日(2004.11.30)	(73) 特許権者	000005821
(65) 公開番号	特開2008-172261 (P2008-172261A)		パナソニック株式会社
(43) 公開日	平成20年7月24日(2008.7.24)		大阪府門真市大字門真 1 〇 〇 6 番地
審査請求日	平成20年2月6日(2008.2.6)	(74) 代理人	100112438
(31) 優先権主張番号	特願2003-411396 (P2003-411396)		弁理士 櫻井 健一
(32) 優先日	平成15年12月10日(2003.12.10)	(72) 発明者	藤岡 幸治
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		京都府京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 三洋化成工業株式会社内
		(72) 発明者	向井 孝夫
			京都府京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 三洋化成工業株式会社内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気化学キャパシタ用電解液及びこれを用いた電気化学キャパシタ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、並びにスルホランを含有してなることを特徴とする電気化学キャパシタ用電解液（ニトリル溶媒、ニトロアルカン溶媒又はアミド系溶媒を含むものを除く。）。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の電解液で含浸された分極性電極を有する電気化学キャパシタ。

【請求項 3】

請求項 1 に記載の電解液を用いて構成される電気二重層コンデンサ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は電気化学キャパシタ用電解液及びこれを用いた電気化学キャパシタに関する。さらに詳しくは、各種電子機器のメモリーバックアップ用、および大電流を必要とする電気自動車などの電力用として用いられる好適な電気化学キャパシタ、並びにこれに好適な電解液に関する。

【背景技術】

【0002】

プロピレンカーボネート溶媒に環状アミジニウム塩を溶解させた電気化学キャパシタ用非水電解液が知られている（特許文献 1）。

【特許文献1】国際公開WO95/15572パンフレット

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

従来の非水電解液は、耐電圧が十分でない場合があるため、この電解液を用いる電気化学キャパシタには経時的な性能劣化が著しい場合がある。

すなわち、本発明の目的は、電気化学キャパシタの経時的な性能劣化を飛躍的に改善する電解液を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明の電気化学キャパシタ用電解液の特徴は、1-エチル-2,3-ジメチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、並びにスルホランを含有してなる点（ニトリル溶媒、ニトロアルカン溶媒又はアミド系溶媒を含むものを除く。）を要旨とする。

【発明の効果】

【0005】

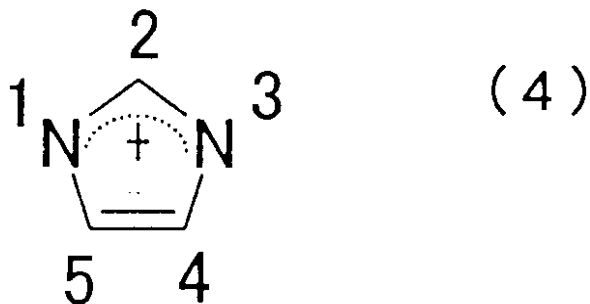
本発明の電気化学キャパシタ用電解液は、耐電圧が極めて高いので、経時的な性能劣化が極めてわずかな電気化学キャパシタを製造し得る。したがって、本発明の電解液を用いることにより、電気化学キャパシタのエネルギー密度を著しく向上させることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0006】

一般式（1）、（2）および（3）において、イミダゾリウム塩の名称は有機化学で通常使用される命名法によるものとし、環の位置を示す数字は、下記一般式（4）に示したとおりである。置換基 $R^1 \sim R^5$ の数字は化合物名の置換基の位置を示す数字とは異なる。

【化2】



【0007】

一般式（1）で表される電解質塩（A）としては、次のカチオンからなる塩等が含まれる。

（i） R^1 、 R^2 及び R^3 が炭素数1～3のアルキル基であって、 R^4 及び R^5 が水素原子であるカチオン

1, 2, 3-トリメチルイミダゾリウム、1-エチル-2, 3-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、1, 2-ジエチル-3-メチルイミダゾリウム、1, 3-ジエチル-2-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-プロピル-2, 3-ジメチルイミダゾリウム及び1-イソプロピル-2, 3-ジメチルイミダゾリウムなど。

【0008】

（ii） R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^5 が炭素数1～3のアルキル基であって、 R^4 が水素原子であるカチオン

1, 2, 3, 4-テトラメチルイミダゾリウム、1-エチル-2, 3, 4-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、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, 2, 3-トリエチル-4-メチルイミダゾリウム、1, 2, 3-トリメチル-4-エチルイミダゾリウム、1, 4-ジエチル-2, 3-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、1, 2, 4-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, 2, 3, 4-テトラエチルイミダゾリウム、1-プロピル-2, 3, 4-トリメチルイミダゾリウム及び1-イソプロピル-2, 3, 4-トリメチルイミダゾリウムなど。

【0009】

(i i i) R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 が炭素数1～3のアルキル基であって、 R^5 が水素原子であるカチオン

10

1-エチル-2, 3, 5-トリメチルイミダゾリウム、1, 2-ジエチル-3, 5-ジメチルイミダゾリウム、1, 5-ジエチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウム、1, 2, 5-トリエチル-3-メチルイミダゾリウム、1-プロピル-2, 3, 5-トリメチルイミダゾリウム及び1-イソプロピル-2, 3, 5-トリメチルイミダゾリウムなど。

【0010】

(i v) R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 が炭素数1～3のアルキル基であるカチオン

1, 2, 3, 4, 5-ペンタメチルイミダゾリウム、1-エチル-2, 3, 4, 5-テトラメチルイミダゾリウム、2-エチル-1, 3, 4, 5-テトラメチルイミダゾリウム、3-エチル-1, 2, 4, 5-テトラメチルイミダゾリウム、4-エチル-1, 2, 3, 5-テトラメチルイミダゾリウム、1, 2, 3, 4, 5-ペンタエチルイミダゾリウム、1-プロピル-2, 3, 4, 5-テトラメチルイミダゾリウム及び1-イソプロピル-2, 3, 4, 5-テトラメチルイミダゾリウムなど。

20

【0011】

これらのカチオンのうち、耐電圧および溶解度の観点等から、(i) R^1 、 R^2 及び R^3 が炭素数1～3のアルキル基であって、 R^4 及び R^5 が水素原子であるカチオン、(i i) R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^5 が炭素数1～3のアルキル基であって、 R^4 が水素原子であるカチオン、並びに(i i i) R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 が炭素数1～3のアルキル基であって、 R^5 が水素原子であるカチオンが好ましく、さらに好ましくは(i)及び(i i)である。

(i)及び(i i)のうちで特に好ましいものは2位にメチル基を有するものであり、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及び1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウムがさらに好ましく、次に特に好ましくは1, 2, 3-トリメチルイミダゾリウム及び1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウム、最も好ましくは1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウムである。

30

【0012】

対アニオン(X^-)は、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 $N(RfSO_3)_2^-$ 、 $C(RfSO_3)_3^-$ 、 $RfSO_3^-$ (Rf は炭素数1～12のフルオロアルキル基)、 F^- 、 ClO_4^- 、 AlF_4^- 、 $AlCl_4^-$ 、 TaF_6^- 、 NbF_6^- 、 SiF_6^- 、 CN^- 又は $F(HF)_n^-$ (n は1～4の数を表す)で表されるアニオンが好ましく、さらに好ましくは、耐電圧の観点等から、 PF_6^- 、 BF_4^- 又は $N(RfSO_3)_2^-$ で表されるアニオン、特に好ましくは PF_6^- 又は BF_4^- で表されるアニオン、最も好ましくは BF_4^- で表されるアニオンである。なお、 $N(RfSO_3)_2^-$ 、 $C(RfSO_3)_3^-$ 又は $RfSO_3^-$ で表されるアニオンに含まれる Rf は、炭素数1～12のフルオロアルキル基を表し、トリフルオロメチル、ペンタフルオロエチル、ヘプタフルオロプロピル及びノナフルオロブチルなどが挙げられる。これらのうち、トリフルオロメチル、ペンタフルオロエチル及びヘプタフルオロプロピルが好ましく、さらに好ましくはトリフルオロメチル及びペンタフルオロエチル、特に好ましくはトリフルオロメチルである。

40

【0013】

電解質塩(A)の好ましい例としては、1, 2, 3-トリメチルイミダゾリウム BF_4^- 塩、1, 2, 3, 4-テトラメチルイミダゾリウム BF_4^- 塩、1-エチル-2, 3-ジメチル

50

ルイミダゾリウム BF_4^- 塩、1, 2, 3-トリメチルイミダゾリウム PF_6^- 塩、1, 2, 3, 4-テトラメチルイミダゾリウム PF_6^- 塩、1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウム PF_6^- 塩等があげられる。

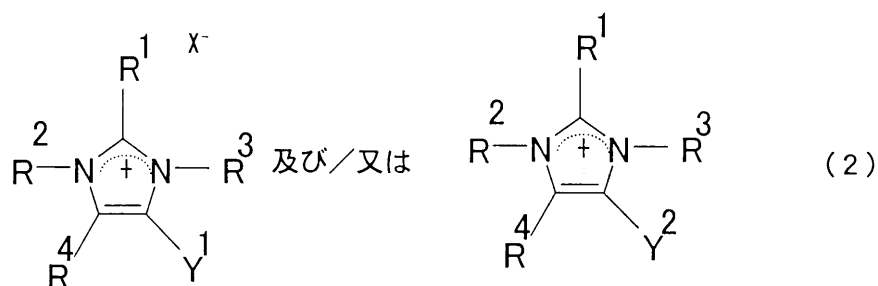
【0014】

電解質塩 (A) は、通常第3級環状アミジンをジアルキル炭酸のような炭酸エステルで4級化し、得られた炭酸エステル塩を対アニオン (X^-) に塩交換することによって得られる。この4級化反応の過程で反応系内に炭酸ガスが混在するため、環状アミジニウム塩と炭酸ガスが反応し、一般式 (2) で表されるイミダゾリウム塩 (B1) や一般式 (3) で表されるイミダゾリウム塩 (B2) が副生する。従って、電解質塩 (A) を用いてなる電解液にも (B1) や (B2) が不純物として含まれることになる。そしてこれらの不純物が耐電圧に影響を及ぼし、電気化学キャパシタの経時的な性能劣化に大きく関係するから、これらの不純物の含有量は少ないことが好ましい。

10

【0015】

【化3】

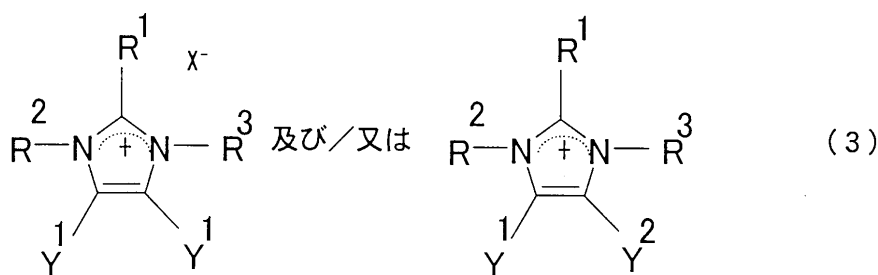


20

式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び X^- は一般式 (1) と同じであり、 Y^1 はカルボキシ ($-\text{CO}_2\text{H}$) 基又はカルボキシオキシ ($-\text{OCO}_2\text{H}$) 基、 Y^2 はカルボキシレート ($-\text{CO}_2^-$) 基又はカルボキシレートオキシ ($-\text{OCO}_2^-$) 基である。

【0016】

【化4】



30

式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び X^- は一般式 (1) と同じであり、 Y^1 及び Y^2 は式 (2) と同じである。

40

【0017】

なお、(B1) 及び (B2) には、 X^- がある場合とない場合があり、ない場合は、 Y^2 が存在するために分子内で電荷が釣り合っている。

(B1) 及び (B2) としては、次の化合物等が挙げられる。

< X^- がある場合 >

(i) イミダゾリウム塩 (B1)

1, 2, 3-トリメチル-4-カルボキシイミダゾリウム、1-エチル-2, 3-ジメチル-4-カルボキシイミダゾリウム、2-エチル-1, 3-ジメチル-4-カルボキシイミダゾリウム、1, 2-ジエチル-3-メチル-4-カルボキシイミダゾリウム、1, 3

50

ージエチルー2ーメチルー4ーカルボキシイミダゾリウム、1, 2, 3ートリエチルー4ーカルボキシイミダゾリウム、1ーエチルー2, 3ージメチルー5ーカルボキシイミダゾリウム、1, 2ージエチルー3ーメチルー5ーカルボキシイミダゾリウム、1, 2, 3, 4ーテトラメチルー5ーカルボキシイミダゾリウム、1ーエチルー2, 3, 4ートリメチルー5ーカルボキシイミダゾリウム、2ーエチルー1, 3, 4ートリメチルー5ーカルボキシイミダゾリウム、1, 2ージエチルー3, 4ージメチルー5ーカルボキシイミダゾリウム、1, 3ージエチルー2, 4ージメチルー5ーカルボキシイミダゾリウム、1, 2, 3ートリエチルー4ーメチルー5ーカルボキシイミダゾリウム、1, 2, 3ートリメチルー4ーエチルー5ーカルボキシイミダゾリウム、1, 4ージエチルー2, 3ージメチルー5ーカルボキシイミダゾリウム、2, 4ージエチルー1, 3ージメチルー5ーカルボキシイミダゾリウム、1, 2, 4ートリエチルー3ーメチルー5ーカルボキシイミダゾリウム、1, 3, 4ートリエチルー2ーメチルー5ーカルボキシイミダゾリウム、1, 2, 3, 4ーテトラエチルー5ーカルボキシイミダゾリウム、1ーエチルー2, 3, 5ートリメチルー4ーカルボキシイミダゾリウム、1, 2ージエチルー3, 5ージメチルー4ーカルボキシイミダゾリウム、1, 5ージエチルー2, 3ージメチルー4ーカルボキシイミダゾリウム、1, 2, 5ートリエチルー3ーメチルー4ーカルボキシイミダゾリウム、1ープロピルー2, 3ージメチルー4ーカルボキシイミダゾリウム、1ーイソプロピルー2, 3ージメチルー4ーカルボキシイミダゾリウム又はこれらの化合物のカルボキシ基をカルボキシオキシ基に置き換えた化合物等と対アニオン (X^-) との塩。

10

これらのなかで、1, 2, 3ートリメチルー4ーカルボキシイミダゾリウム BF_4^- 塩、1ーエチルー2, 3ージメチルー4ーカルボキシイミダゾリウム BF_4^- 塩、1ーエチルー2, 3ージメチルー5ーカルボキシイミダゾリウム BF_4^- 塩、1, 2, 3, 4ーテトラメチルー5ーカルボキシイミダゾリウム BF_4^- 塩、1, 2, 3ートリメチルー4ーカルボキシイミダゾリウム PF_6^- 塩、1ーエチルー2, 3ージメチルー4ーカルボキシイミダゾリウム PF_6^- 塩、1ーエチルー2, 3ージメチルー5ーカルボキシイミダゾリウム PF_6^- 塩、1, 2, 3, 4ーテトラメチルー5ーカルボキシイミダゾリウム PF_6^- 塩及びこれらの化合物のカルボキシ基をカルボキシオキシ基に置き換えた化合物等がイミダゾリウム塩 (B1) の対象となりやすい。

20

【0018】

(i i) イミダゾリウム塩 (B2)

30

1, 2, 3ートリメチルー4, 5ージカルボキシイミダゾリウム、1ーエチルー2, 3ージメチルー4, 5ージカルボキシイミダゾリウム、2ーエチルー1, 3ージメチルー4, 5ージカルボキシイミダゾリウム、1, 2ージエチルー3ーメチルー4, 5ージカルボキシイミダゾリウム、1, 3ージエチルー2ーメチルー4, 5ージカルボキシイミダゾリウム、1, 2, 3ートリエチルー4, 5ージカルボキシイミダゾリウム、1ープロピルー2, 3ージメチルー4, 5ージカルボキシイミダゾリウム、1ーイソプロピルー2, 3ージメチルー4, 5ージカルボキシイミダゾリウム又はこれらの化合物のカルボキシ基をカルボキシオキシ基に置き換えた化合物等と対アニオン (X^-) との塩。

これらのなかで、1, 2, 3ートリメチルー4, 5ージカルボキシイミダゾリウム BF_4^- 塩、1ーエチルー2, 3ージメチルー4, 5ージカルボキシイミダゾリウム BF_4^- 塩、1, 2, 3ートリメチルー4, 5ージカルボキシイミダゾリウム PF_6^- 塩、1ーエチルー2, 3ージメチルー4, 5ージカルボキシイミダゾリウム PF_6^- 塩及びこれらの化合物のカルボキシ基をカルボキシオキシ基に置き換えた化合物等がイミダゾリウム塩 (B2) の対象となりやすい。

40

【0019】

< X^- がいない場合 >

(i) イミダゾリウム塩 (B1)

1, 2, 3ートリメチルー4ーカルボキシレートイミダゾリウム、1ーエチルー2, 3ージメチルー4ーカルボキシレートイミダゾリウム、2ーエチルー1, 3ージメチルー4ーカルボキシレートイミダゾリウム、1, 2ージエチルー3ーメチルー4ーカルボキシレー

50

トイミダゾリウム、1, 3-ジエチル-2-メチル-4-カルボキシレートイミダゾリウム、1, 2, 3-トリエチル-4-カルボキシレートイミダゾリウム、1-エチル-2, 3-ジメチル-5-カルボキシレートイミダゾリウム、1, 2-ジエチル-3-メチル-5-カルボキシレートイミダゾリウム、1, 2, 3, 4-テトラメチル-5-カルボキシレートイミダゾリウム、1-エチル-2, 3, 4-トリメチル-5-カルボキシレートイミダゾリウム、2-エチル-1, 3, 4-トリメチル-5-カルボキシレートイミダゾリウム、1, 2-ジエチル-3, 4-ジメチル-5-カルボキシレートイミダゾリウム、1, 3-ジエチル-2, 4-ジメチル-5-カルボキシレートイミダゾリウム、1, 2, 3-トリエチル-4-メチル-5-カルボキシレートイミダゾリウム、1, 2, 3-トリメチル-4-エチル-5-カルボキシレートイミダゾリウム、1, 4-ジエチル-2, 3-ジメチル-5-カルボキシレートイミダゾリウム、2, 4-ジエチル-1, 3-ジメチル-5-カルボキシレートイミダゾリウム、1, 2, 4-トリエチル-3-メチル-5-カルボキシレートイミダゾリウム、1, 3, 4-トリエチル-2-メチル-5-カルボキシレートイミダゾリウムおよび1, 2, 3, 4-テトラエチル-5-カルボキシレートイミダゾリウム、1-エチル-2, 3, 5-トリメチル-4-カルボキシイミダゾリウム、1, 2-ジエチル-3, 5-ジメチル-4-カルボキシイミダゾリウム、1, 5-ジエチル-2, 3-ジメチル-4-カルボキシイミダゾリウム、1, 2, 5-トリエチル-3-メチル-4-カルボキシレートイミダゾリウム、1-プロピル-2, 3-ジメチル-4-カルボキシレートイミダゾリウム、1-イソプロピル-2, 3-ジメチル-4-カルボキシレートイミダゾリウム及びこれらの化合物のカルボキシレート基をカルボキシレートオキシ基に置き換えた化合物等。

10

20

【0020】

(i i) イミダゾリウム塩 (B2)

1, 2, 3-トリメチル-4-ジカルボキシ-5-カルボキシレートイミダゾリウム、1-エチル-2, 3-ジメチル-4-ジカルボキシ-5-カルボキシレートイミダゾリウム、1-エチル-2, 3-ジメチル-4-カルボキシレート-5-ジカルボキシイミダゾリウム、2-エチル-1, 3-ジメチル-4-カルボキシ-5-カルボキシレートイミダゾリウム、1, 2-ジエチル-3-メチル-4-カルボキシ-5-カルボキシレートイミダゾリウム、1, 2-ジエチル-3-メチル-4-カルボキシレート-5-カルボキシイミダゾリウム、1, 3-ジエチル-2-メチル-4-カルボキシ-5-カルボキシレートイミダゾリウム、1, 2, 3-トリエチル-4-カルボキシ-5-カルボキシレートイミダゾリウム、1-エチル-2, 3-ジメチル-4-ジカルボキシ-5-カルボキシレートイミダゾリウム、1-プロピル-2, 3-ジメチル-4-ジカルボキシ-5-カルボキシレートイミダゾリウム、1-イソプロピル-2, 3-ジメチル-4-ジカルボキシ-5-カルボキシレートイミダゾリウム及びこれらの化合物のカルボキシ基をカルボキシオキシ基に置き換えた化合物及びこれらの化合物のカルボキシレート基をカルボキシレートオキシ基に置き換えた化合物等。

30

【0021】

(B1) 及び (B2) の含有量は少ないことが好ましいけれども、耐電圧を飛躍的に向上させるために、これらの含有量 (モル%) は、(A)、(B1) 及び (B2) の合計モル数に対して、10モル%以下であることが好ましく、さらに好ましくは2モル%以下、特に好ましくは1モル%以下、極めて好ましくは0.1モル%以下である。この範囲であると、耐電圧がさらに向上し、電気化学キャパシタの経時的な性能劣化がさらに改善される。

40

【0022】

(B1) 及び (B2) の含有量は、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) により定量できる。HPLCの条件は、カラム：ポリマーコート型充填剤、移動相：リン酸緩衝液 (pH 2~3)、流速：0.8 ml/min、検出器：UV、温度：40℃である (例えば、機器：型名 (LC-10A)、メーカー (島津製作所)、カラム：CAPCELL PAK UG120C₁₈ (4.6 mmφ×25 cm) メーカー (資生堂)、移動相：リン酸

50

の濃度 10 mmol/l 、過塩素酸ナトリウムの濃度 100 mmol/l の水溶液、流速： 0.8 ml/min 、検出器：UV (210 nm)、注入量： $20 \mu\text{l}$ 、カラム温度： 40°C 。検量線は、電解質塩 (A) を製造した際に副生する (B1) 及び (B2) を分取 HPLC によって (HPLC と同条件) 分取して用いてもよいし、オートクレーブ中で (A) と二酸化炭素を反応させて合成してもよい (Henkel&Cie:D.A.S 1033667(1958年))。

なお、(B1) 及び (B2) の化学構造は、通常の有機化学的手法で特定することができ、例えば、 $^1\text{H-NMR}$ (例えば機器：AVANCE 300 (日本ブルカー株式会社製)、溶媒：重水素化ジメチルスルホキシド、周波数： 300 MHz)、 $^{19}\text{F-NMR}$ (例えば機器：XL-300 (バリアン製)、溶媒：重水素化ジメチルスルホキシド、周波数： 300 MHz) 及び $^{13}\text{C-NMR}$ (例えば機器：AL-300 (日本電子製)、溶媒：重水素化ジメチルスルホキシド、周波数： 300 MHz) 等によって特定することができる {電解質塩 (A) の化学構造も同様である}。

【0023】

(B1) 及び (B2) の含有量を低減する方法としては、電解質塩 (A) の製造時に (B1) 及び (B2) の副生を抑制する方法と、(A) の製造後に (B1) 及び (B2) を除去する方法とがある。

電解質塩 (A) の製造時に (B1) 及び (B2) の副生を抑制する方法としては、反応時に系中の炭酸ガスの濃度を低減する方法等が適用できる。

電解質塩 (A) は、通常、N-アルキルイミダゾール {市場より入手するか、又はイミダゾールをアルキル化剤 (ジメチル炭酸、ジエチル炭酸、ジプロピル炭酸、ジイソプロピル炭酸、メチルハライド、エチルハライド、プロピルハライド、イソプロピルハライド、ジメチル硫酸、ジエチル硫酸、ジプロピル硫酸及びジイソプロピル硫酸等) でアルキル化することによって得られる} をプロトン性極性溶媒 (メタノール、エタノール、1-プロパノール及び2-プロパノール等の炭素数1~3のアルコール等) 中でジアルキル炭酸 (ジメチル炭酸、ジエチル炭酸、ジプロピル炭酸及びジイソプロピル炭酸等) と $100 \sim 180^\circ\text{C}$ の温度で加圧条件下で反応させる方法 (特許第2140853号公報) 等によって得られる。電解質塩 (A) は、ジアルキル炭酸塩以外のアルキル化剤 (メチルハライド、エチルハライド、プロピルハライド、ジメチル硫酸、ジエチル硫酸、ジプロピル硫酸及びジイソプロピル硫酸等) でN-アルキルイミダゾールをアルキル化することによっても得ることができるが、イオン残渣 (ハロゲンイオン及び硫酸イオン等) の観点等からジアルキル炭酸でアルキル化する方法が好ましい。

【0024】

反応系中の炭酸ガスの濃度を低減するには、ジメチル炭酸、ジエチル炭酸、ジプロピル炭酸、ジイソプロピル炭酸、プロトン性極性溶媒の使用量を増して反応系中の炭酸ガス濃度を低減する方法、及び反応系中の炭酸ガスを系外に除去しながら反応を行う方法等が挙げられる。

プロトン性極性溶媒の使用量 (重量%) としては、N-アルキルイミダゾールの重量に基づいて、 $10 \sim 1000$ が好ましく、さらに好ましくは $50 \sim 800$ 、特に好ましくは $100 \sim 600$ 、最も好ましくは $200 \sim 400$ である。

反応系中の炭酸ガスを系外に除去する方法としては、反応中に発生するガスによって上昇する圧力を、バルブの調整で抜くことで行われ、通常冷却コンデンサを経由してメタノール等の溶媒は凝縮させて槽に戻すことで、炭酸ガス等のガスだけを除去することができる。この場合、圧力 (MPa) は、 $1 \sim 10$ が好ましく、さらに好ましくは $2 \sim 9$ 、特に好ましくは $3 \sim 8$ 、最も好ましくは $3.5 \sim 7$ である。このときに、さらに多くの炭酸ガスを系外に排出するため、窒素ガスやアルゴンガス等の不活性ガスを圧入してもよい。反応系中の炭酸ガスを系外に除去する方法としては、炭酸ガスを吸収する化学物資 (酸化カルシウム等) を系内に添加する方法も適用できるが、イオン残渣の観点等からバルブ調整で発生するガスの圧力を抜く方法が好ましい。

反応系中の炭酸ガスのモル数は、N-アルキルイミダゾールのモル数に基づいて、 0.0

10

20

30

40

50

1～3が好ましく、さらに好ましくは0.02～2、特に好ましくは0.03～1、最も好ましくは0.04～0.1である。

【0025】

また、製造後に(B1)及び(B2)を除去する方法としては、吸着剤(シリカゲル、活性炭、活性アルミナ及びモレキュラーシーブ(ナカライテスク製、3A 1/16等))で吸着処理する方法、再結晶によって取り除く方法、溶剤によって洗浄する方法及び溶剤によって抽出する方法等が適用できる。なお、これらの方法は、それぞれ単独で行ってもよい、組み合わせて行ってもよい。

再結晶は、溶媒に溶解させた後、温度を下げて結晶を析出させるか、溶媒を徐々に蒸発させて結晶を析出させるか、貧溶媒を徐々に添加して結晶を析出させる方法のいずれでもよい。

10

洗浄及び抽出は、分液ロートを用いて溶媒中で結晶を懸濁させてから溶媒を分離するか、マグネチックスターラーで溶媒中に結晶を懸濁させてから溶媒を分離する方法のいずれでもよい。

再結晶、洗浄及び抽出に使用する溶媒としては、炭素数1～3のアルコール(メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、及びイソプロパノール等)；炭素数3～6のケトン(アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン及びメチルイソブチルケトン等)；炭素数4～6のエーテル(ジエチルエーテル、エチル-*n*-プロピルエーテル、エチルイソプロピルエーテル、ジ-*n*-プロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、*n*-プロピルイソプロピルエーテル、ジメトキシエタン、メトキシエトキシエタン及びジエトキシエタン等)が使用できる。これらは単独で用いても、2種以上を混合して用いてよい。再結晶、洗浄及び抽出に使用する溶媒の量は、溶媒の種類にもよるが、不純物である(B1)及び(B2)を溶解させ、かつ電解質塩(A)の損失が少ないことから、電解質塩(A)の重量の0.5～10倍量が好ましく、さらに好ましくは1～8倍量、特に好ましくは1.5～6倍量、最も好ましくは2～5倍量である。また、洗浄及び抽出に使用する溶媒の温度は、溶媒の種類にもよるが、不純物である(B1)及び(B2)を溶解させ、かつ電解質塩(A)の損失が少ないことから、30℃以下が好ましく、さらに好ましくは20℃以下、特に好ましくは10℃以下、最も好ましくは0℃以下である。

20

貧溶媒としては、電解質の溶解性が低く極性の低い溶媒等が使用でき、ヘキサン、ヘプタン、トルエン及びキシレン等が用いられる。

30

【0026】

本発明の電解液には非水溶媒を含んでもよい。非水溶媒としては公知のものが使用され、電解質塩(A)の溶解性と電気化学的安定性とを考慮して適宜選択でき、例えば、以下のものが含まれる。これらのうち2種以上を併用することも可能である。

【0027】

・エーテル：炭素数4～12の鎖状エーテル(ジエチルエーテル、メチルイソプロピルエーテル、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メチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、テトラ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エチルエーテル及びトリエチレングリコールジメチルエーテル等)、及び炭素数4～12の環状エーテル{テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、1,4-ジオキサン、4-ブチルジオキソラン及びクラウンエーテル(1,4,7,10,13,16-ヘキサオキサシクロオクタデカン等)等}等。

40

【0028】

・アミド：炭素数3～6の鎖状アミド(N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルプロピオンアミド及びヘキサメチルホスホリルアミド等)、及び炭素数4～6の環状アミド(ピロリジノン、N-メチルピロリジノン及びN-ビニルピロリジノン等)。

・カルボン酸エステル：炭素数3～8の鎖状エステル(酢酸メチル、プロピオン酸メチル及びアジピン酸ジメチル等)、及び炭素数4～5の環状エステル(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 -バレロラクトン及び δ -

50

バレロラクトン等)。

・ニトリル：炭素数2～5のニトリル（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、3-エトキシプロピオニトリル及びアクリロニトリル等）。

・カーボネート：炭素数3～4の鎖状カーボネート（ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート及びジエチルカーボネート等）、及び炭素数3～4の環状カーボネート（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及びビニレンカーボネート等）。

・スルホキシド：炭素数2～6の鎖状スルホキシド（ジメチルスルホキシド及びジプロピルスルホキシド等）。

・スルホン：炭素数4～6の環状スルホン（スルホラン、3-メチルスルホラン及び2,4-ジメチルスルホラン等）。

・ニトロ化合物：ニトロメタン及びニトロエタン等。

・他の環状化合物：N-メチル-2-オキサゾリジノン、3,5-ジメチル-2-オキサゾリジノン及び1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等。

【0029】

これらのうち、カーボネート、スルホン、カルボン酸エステル及びニトリルが好ましく、さらに好ましくはカーボネート、スルホン及びニトリル、特に好ましくはエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート及びスルホラン、最も好ましくはプロピレンカーボネート及びスルホランである。これらの非水溶媒は、2種以上の混合物であってもよいが、混合物の場合、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、メチルスルホラン、アセトニトリル、 γ -ブチロラクトン、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート及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種を主成分とすることが好ましく、さらに好ましくはプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、スルホラン、アセトニトリル、 γ -ブチロラクトンからなる群より選ばれた少なくとも1種を主成分とすること、特に好ましくはプロピレンカーボネート、スルホラン、アセトニトリルからなる群より選ばれた少なくとも1種を主成分とすることである。ここで「主成分とする」とは、非水溶媒のうち、50～99重量%、好ましくは70～90重量%を含有することを意味する。

上記のように、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、スルホラン、アセトニトリル及び γ -ブチロラクトンからなる群より選ばれる少なくとも1種を主成分とする場合は、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート及びジエチルカーボネートからなる群より選ばれる少なくとも1種を副溶媒とすることが好ましい。副溶媒として、さらに好ましくは、ジメチルカーボネートおよびエチルメチルカーボネート、特に好ましくはジメチルカーボネートである。ここで、「副溶媒とする」とは、非水溶媒のうち、1～50重量%、好ましくは10～30重量%を含有することを意味する。

【0030】

電解液中に占める非水溶媒の含有量（重量%）は、電解液の重量に基づいて、30～95が好ましく、さらに好ましくは40～90、特に好ましくは50～85、最も好ましくは60～80である。すなわち、電解液中に占める非水溶媒の含有量（重量%）の下限は、電解液の重量に基づいて、30が好ましく、さらに好ましくは40、特に好ましくは50、最も好ましくは60であり、また同様に上限は95が好ましく、さらに好ましくは90、特に好ましくは85、最も好ましくは80である。この範囲であると、低温での塩析出が起こりにくくなり電気化学キャパシタの経時的な性能劣化をさらに改善しうる。

【0031】

本発明の電解液中の含水量（ppm）は、電気化学的安定性の観点から、電解液の容量に基づいて、300以下が好ましく、さらに好ましくは100以下、特に好ましくは50以下である。この範囲であると、電気化学キャパシタの経時的な性能低下を抑制できる。電解液中の含水量はカールフィッシャー法（JIS K0113-1997、電量滴定方法）で測定することができる。

10

20

30

40

50

電解液中の水分を上記の範囲にする方法としては、あらかじめ十分に乾燥した電解質塩（A）と、あらかじめ十分に脱水した非水溶媒とを使用する方法等が挙げられる。

乾燥方法としては、減圧下加熱乾燥（例えば20 Torr減圧下で150℃で加熱）して、含有されている微量の水を蒸発させて除去する方法等が挙げられる。

脱水方法としては、減圧下加熱脱水（例えば100 Torrで加熱）して、含有されている微量の水を蒸発させて除去する方法、モレキュラーシーブ（ナカライテスク製、3A 1／16等）、活性アルミナ粉末などの除水剤を使用する方法等が挙げられる。

また、これらの他に、電解液を減圧下加熱脱水（例えば100 Torr減圧下で100℃で加熱）して、含有されている微量の水を蒸発させて除去する方法、モレキュラーシーブ、活性アルミナ粉末などの除水剤を使用する方法等が挙げられる。これらの方法は、それぞれ単独で行ってもよいし、組み合わせて行ってもよい。これらのうち、（A）を減圧下加熱乾燥する方法、電解液にモレキュラーシーブを加える方法が好ましい。

10

【0032】

本発明の電解液は電気化学キャパシタに用いることができる。電気化学キャパシタは、基本構成物品として、電極、集電体、セパレーターを備えるとともに、キャパシタに通常用いられるケース、ガasketなどを任意に備えるものである。電解液は、アルゴンガス雰囲気（露点−50℃）のグローブボックス内等で電極及びセパレーターに含浸される。本発明の電解液は、電気化学キャパシタのうち、電気二重層コンデンサ（電極に分極性電極、例えば活性炭等を使用するもの）に好適である。

【0033】

電気二重層コンデンサの基本構造としては、2つの分極性電極の間にセパレーターを挟み、電解液を含浸させたものである。分極性電極の主成分は、電解液に対して電気化学的に不活性で、かつ、適度な電気伝導度を有することから活性炭、グラファイト、ポリアセン系有機半導体などの炭素質物質が好ましく、上記のように、正極と負極の少なくとも一方は炭素質物質である。電荷が蓄積する電極界面が大きい点から、窒素吸着法によるBET法により求めた比表面積が10 m²/g以上の多孔性炭素質物質（例えば活性炭）がさらに好ましい。多孔性炭素質物質の比表面積は、目的とする単位面積あたりの静電容量（F/m²）と、高比表面積化に伴う嵩密度の低下を勘案して選択されるが、窒素吸着法によるBET法により求めた比表面積が30～2,500 m²/gのものが好ましく、体積あたりの静電容量が大きいことから、比表面積が300～2,300 m²/gの活性炭が特に好ましい。

20

30

【0034】

本発明の電気化学キャパシタ用電解液は、アルミ電解コンデンサにも用いることができる。アルミ電解コンデンサの基本構造としては、電極となるアルミ箔の表面に電気化学処理で酸化膜をつくってこれを誘電体とし、もう一方の電極となるアルミ箔との間に電解液を含浸させた電解紙を挟んだものである。

【0035】

本発明の電気化学キャパシタの態様としては、コイン型、捲回型、角形のものがあげられる。本発明の電気化学キャパシタ用電解液は、いずれの電気二重層コンデンサ又はいずれのアルミ電解コンデンサにも適用できる。

40

実施例

【0036】

以下、実施例および比較例により本発明を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。以下、特に記載のないかぎり、「部」は「重量部」を意味する。

【0037】

<実施例1>

2-メチルイミダゾール（キュアゾール2MZ（四国化成工業（株）製））82部、テトラヒドロフラン144部、水酸化カリウム56部を冷却コンデンサ付きステンレス製オートクレープに仕込み均一に溶解させた。ついで70℃まで昇温し、エチルクロライド71部を徐々に滴下した。反応に伴い温度上昇がみられたので、温度を70℃±5℃に保ちな

50

がらエチルクロライドを約2時間かけて滴下し、滴下終了後、約2時間熟成を行った。この反応物を蒸留して1-エチル-2-メチルイミダゾール50部を得た。得られた1-エチル-2-メチルイミダゾール110部、ジメチル炭酸135部及びメタノール192部を冷却コンデンサ付きステンレス製オートクレーブに仕込み均一に溶解させた。次いで窒素置換後、密閉下で130℃まで昇温し反応を開始した。圧力は最初約4.5 kg/cm²であったが、炭酸ガスの発生で徐々に上昇したので、適宜冷却コンデンサの上部からガス抜きを行い、圧力を約7 kg/cm²以下に調節した。60時間後30℃まで冷却して、反応液を¹H-NMR分析した結果、1-エチル-2-メチルイミダゾールが消失し、1-エチル-2,3-ジメチルイミダゾリウムモノメチル炭酸塩がほぼ定量的に生成していることがわかった。得られた1-エチル-2,3-ジメチルイミダゾリウムモノメチル炭酸塩/メタノール/ジメチル炭酸からなる溶液428部に、攪拌下に42重量%のホウフッ化水素酸水溶液205部を25℃で約30分かけて徐々に滴下した。滴下に伴い、炭酸ガスの泡が発生した。滴下が終了して、泡の発生がおさまった後、20 Torr、150℃で、溶媒を全量留去して、白色の固体(1)が208部得られた。この固体(1)を¹H-NMR、¹⁹F-NMR、¹³C-NMR及びHPLC分析した結果、1-エチル-2,3-ジメチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート(以下EDMI・BF₄と略記する。)98mol%、1-エチル-2,3-ジメチル-4-カルボキシレートイミダゾリウム、1-エチル-2,3-ジメチル-5-カルボキシレートイミダゾリウム、1-エチル-2,3-ジメチル-4-カルボキシレート-5-カルボキシイミダゾリウム、1-エチル-2,3-ジメチル-4-カルボキシ-5-カルボキシレートイミダゾリウムの総量が2mol%であった。HPLC分析の測定条件は上記に記載したとおりである。以下の合成例についても同じである。

【0038】

得られた白色固体(1)212gを全量プロピレンカーボネートに溶解し全体を1リットルとし、電解液を調製した。この電解液100部に対してモレキュラーシーブ(ナカライテスク製、3A 1/16)を3部を加えて25℃で60時間放置して乾燥して電解液1を得た。この電解液の水分5ppmであった。

【0039】

<実施例2>

実施例1で得られた白色固体(1)400gをメタノール2000mlに投入し、60℃に加熱して溶解させたのち、熱時濾過した。濾液を15℃まで徐冷し、析出した結晶を濾取した。これを15℃のメタノールで洗浄したのちに減圧乾燥し、白色の固体(2)を得た。この固体(2)を¹H-NMR、¹⁹F-NMR、¹³C-NMR及びHPLC分析した結果、EDMI・BF₄、99.95mol%、1-エチル-2,3-ジメチル-4-カルボキシレートイミダゾリウム、1-エチル-2,3-ジメチル-5-カルボキシレートイミダゾリウム、1-エチル-2,3-ジメチル-4-カルボキシレート-5-カルボキシイミダゾリウム、1-エチル-2,3-ジメチル-4-カルボキシ-5-カルボキシレートイミダゾリウムの総量が0.05mol%であった。

【0040】

得られた白色固体(2)212gを全量プロピレンカーボネートに溶解し全体を1リットルとし、電解液を調製した。この電解液100部に対してモレキュラーシーブを3部を加えて25℃で60時間放置して乾燥して電解液2を得た。この電解液の水分5ppmであった。

【0041】

<実施例3>

実施例2で得られた白色固体(2)212gを全量プロピレンカーボネートとエチレンカーボネートの混合溶媒(重量比で1:1)に溶解し全体を1リットルとし、電解液を調製した。この電解液100部に対してモレキュラーシーブを3部を加えて25℃で60時間放置して乾燥して電解液3を得た。この電解液の水分3ppmであった。

【0042】

<実施例 4>

1, 2-ジメチルイミダゾール (キュアゾール 1, 2 DMZ (四国化成工業 (株) 製)) 96 部、ジメチル炭酸 135 部及びメタノール 192 部を冷却コンデンサ付きステンレス製オートクレーブに仕込み均一に溶解させた。次いで窒素置換後、密閉下で 130℃まで昇温し反応を開始した。圧力は最初約 4.5 kg/cm²であったが、炭酸ガスの発生で徐々に上昇したので、適宜冷却コンデンサの上部からガス抜きを行い、圧力を約 7 kg/cm²以下に調節した。60 時間後 30℃まで冷却して、反応液を¹H-NMR 分析した結果、1, 2-ジメチルイミダゾールが消失し、1, 2, 3-トリメチルイミダゾリウムモノメチル炭酸塩がほぼ定量的に生成していることがわかった。得られた 1, 2, 3-トリメチルイミダゾリウムモノメチル炭酸塩/メタノール/ジメチル炭酸からなる溶液 415 部に、攪拌下に 42 重量%のホウフッ化水素酸水溶液 205 部を 25℃で約 30 分かけて徐々に滴下した。滴下に伴い、炭酸ガスの泡が発生した。滴下が終了して、泡の発生がおさまった後、20 Torr、150℃で、溶媒を全量留去して、白色の固体 (3) が 194 部得られた。この固体 (3) を¹H-NMR、¹⁹F-NMR、¹³C-NMR 及び HPLC 分析した結果、1, 2, 3-トリメチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート (以下 TMI・BF₄ と略記する。) 98 mol%、1, 2, 3-トリメチル-4-カルボキシレートイミダゾリウム、1, 2, 3-トリメチル-4-カルボキシ-5-カルボキシレートイミダゾリウムの総量が 2 mol%であった。

10

【0043】

得られた白色固体 (3) 198 g を全量プロピレンカーボネートに溶解し全体を 1 リットルとし、電解液を調製した。この電解液 100 部に対してモレキュラーシーブを 3 部を加えて 25℃で 60 時間放置して乾燥して電解液 4 を得た。この電解液の水分 5 ppm であった。

20

【0044】

<実施例 5>

実施例 4 で得られた白色固体 (3) 400 g をメタノール 2000 ml に投入し、60℃に加熱して溶解させたのち、熱時濾過した。濾液を 15℃まで徐冷し、析出した結晶を濾取した。これを 15℃のメタノールで洗浄したのちに減圧乾燥し、白色の固体 (4) を得た。この固体 (4) を¹H-NMR、¹⁹F-NMR、¹³C-NMR 及び HPLC 分析した結果、TMI・BF₄ 99.95 mol%、1, 2, 3-トリメチル-4-カルボキシレートイミダゾリウム、1, 2, 3-トリメチル-4-カルボキシ-5-カルボキシレートイミダゾリウムの総量が 0.05 mol%であった。

30

【0045】

得られた白色固体 (4) 198 g を全量プロピレンカーボネートに溶解し全体を 1 リットルとし、電解液を調製した。この電解液 100 部に対してモレキュラーシーブを 3 部を加えて 25℃で 60 時間放置して乾燥して電解液 5 を得た。この電解液の水分 2 ppm であった。

【0046】

<実施例 6>

実施例 4 で得られた白色固体 (3) 400 g をアセトン 500 ml に投入し、白色固体をアセトン中で 25℃で 5 時間懸濁させたのち、ガラスフィルターで濾過した。ガラスフィルター上の固体を 15℃のメタノールで洗浄したのちに減圧乾燥し、白色の固体 (5) を得た。この固体 (5) を¹H-NMR、¹⁹F-NMR、¹³C-NMR 及び HPLC 分析した結果、TMI・BF₄ 99.9 mol%、1, 2, 3-トリメチル-4-カルボキシレートイミダゾリウム、1, 2, 3-トリメチル-4-カルボキシ-5-カルボキシレートイミダゾリウムの総量が 0.1 mol%であった。

40

【0047】

得られた白色固体 (5) 198 g を全量プロピレンカーボネートに溶解し全体を 1 リットルとし、電解液を調製した。この電解液 100 部に対してモレキュラーシーブを 3 部を加えて 25℃で 60 時間放置して乾燥して電解液 6 を得た。この電解液の水分 2 ppm であ

50

った。

【0048】

＜実施例7＞

実施例6で得られた白色固体(5) 212 gを全量プロピレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合溶媒(重量比で7:3)に溶解し全体を1リットルとし、電解液を調製した。この電解液100部に対してモレキュラーシーブを3部を加えて25℃で60時間放置して乾燥して電解液7を得た。この電解液の水分3 ppmであった。

【0049】

＜実施例8＞

実施例2で得られた白色固体(2) 212 gを全量プロピレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合溶媒(重量比で1:1)に溶解し全体を1リットルとし、電解液を調製した。この電解液100部に対してモレキュラーシーブを3部を加えて25℃で60時間放置して乾燥して電解液8を得た。この電解液の水分3 ppmであった。

10

【0050】

＜実施例9＞

実施例2で得られた白色固体(2) 212 gを全量プロピレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの混合溶媒(重量比で1:1)に溶解し全体を1リットルとし、電解液を調製した。この電解液100部に対してモレキュラーシーブを3部を加えて25℃で60時間放置して乾燥して電解液9を得た。この電解液の水分3 ppmであった。

【0051】

＜実施例10＞

実施例1で得られた白色固体(1) 212 gを全量スルホランに溶解し全体を1リットルとし、電解液を調製した。この電解液100部に対してモレキュラーシーブを3部を加えて25℃で60時間放置して乾燥して電解液10を得た。この電解液の水分3 ppmであった。

20

【0052】

＜実施例11＞

実施例4で得られた白色固体(3) 198 gを全量スルホランに溶解し全体を1リットルとし、電解液を調製した。この電解液100部に対してモレキュラーシーブを3部を加えて25℃で60時間放置して乾燥して電解液11を得た。この電解液の水分3 ppmであった。

30

【0053】

＜実施例12＞

実施例6で得られた白色固体(5) 212 gを全量スルホランとジメチルカーボネートの混合溶媒(重量比で7:3)に溶解し全体を1リットルとし、電解液を調製した。この電解液100部に対してモレキュラーシーブを3部を加えて25℃で60時間放置して乾燥して電解液12を得た。この電解液の水分3 ppmであった。

【0054】

＜実施例13＞

実施例2で得られた白色固体(2) 212 gを全量スルホランとジメチルカーボネートの混合溶媒(重量比で1:1)に溶解し全体を1リットルとし、電解液を調製した。この電解液100部に対してモレキュラーシーブを3部を加えて25℃で60時間放置して乾燥して電解液13を得た。この電解液の水分3 ppmであった。

40

【0055】

＜実施例14＞

実施例2で得られた白色固体(2) 212 gを全量スルホランとエチルメチルカーボネートの混合溶媒(重量比で1:1)に溶解し全体を1リットルとし、電解液を調製した。この電解液100部に対してモレキュラーシーブを3部を加えて25℃で60時間放置して乾燥して電解液14を得た。この電解液の水分3 ppmであった。

【0056】

50

<比較例 1>

1-エチルイミダゾール 96 部、ジメチル炭酸 135 部及びメタノール 192 部を冷却コンデンサ付きステンレス製オートクレーブに仕込み均一に溶解させた。次いで窒素置換後密閉下で 130℃まで昇温し反応を開始した。圧力は最初約 4.5 kg/cm²であったが、炭酸ガスの発生で徐々に上昇したので、適宜冷却コンデンサの上部からガス抜きを行い、圧力を約 7 kg/cm²以下に調節した。60 時間後 30℃まで冷却して、反応液を¹H-NMR 分析した結果、1-エチルイミダゾールが消失し、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムモノメチル炭酸塩がほぼ定量的に生成していることがわかった。得られた 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムモノメチル炭酸塩/メタノール/ジメチル炭酸からなる溶液 415 部に、攪拌下に 42 重量%のホウフッ化水素酸水溶液 205 部を 25℃で約 30 分かけて徐々に滴下した。滴下に伴い、炭酸ガスの泡が発生した。滴下が終了して、泡の発生がおさまった後、20 Torr、150℃で、溶媒を全量留去して、無色透明の液体 (1) が 194 部得られた。この液体 (1) を¹H-NMR、¹⁹F-NMR、¹³C-NMR 及び HPLC 分析した結果、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート (以下 EMI・BF₄ と略記する。) 98 mol%、1-エチル-3-メチル-4-カルボキシレートイミダゾリウム、1-エチル-3-メチル-5-カルボキシレートイミダゾリウム、1-エチル-3-メチル-4-カルボキシレート-5-カルボキシイミダゾリウム、1-エチル-3-メチル-4-カルボキシ-5-カルボキシレートイミダゾリウムの総量が 2 mol% であった。

10

【0057】

20

得られた液体 (1) 198 g を全量プロピレンカーボネートに溶解し全体を 1 リットルとし、電解液を調製した。この電解液 100 部に対してモレキュラーシーブを 3 部を加え 25℃で 60 時間放置して乾燥して比較電解液 1 を得た。電解液中の水分 10 ppm であった。

【0058】

<比較例 2>

1-メチルイミダゾール 82 部、ジメチル炭酸 135 部及びメタノール 192 部を冷却コンデンサ付きステンレス製オートクレーブに仕込み均一に溶解させた。次いで窒素置換後密閉下で 130℃まで昇温し反応を開始した。圧力は最初約 4.5 kg/cm²であったが、炭酸ガスの発生で徐々に上昇したので、適宜冷却コンデンサの上部からガス抜きを行い、圧力を約 7 kg/cm²以下に調節した。60 時間後 30℃まで冷却して、反応液を¹H-NMR 分析した結果、1-メチルイミダゾールが消失し、1,3-ジメチルイミダゾリウムモノメチル炭酸塩がほぼ定量的に生成していることがわかった。得られた 1,3-ジメチルイミダゾリウムモノメチル炭酸塩/メタノール/ジメチル炭酸からなる溶液 401 部に、攪拌下に 42 重量%のホウフッ化水素酸水溶液 205 部を室温下約 30 分かけて徐々に滴下した。滴下に伴い、炭酸ガスの泡が発生した。滴下が終了して、泡の発生がおさまった後、20 Torr、150℃で、溶媒を全量留去して、白色の固体 (6) が 180 部得られた。この固体 (6) を¹H-NMR、¹⁹F-NMR、¹³C-NMR 及び HPLC 分析した結果、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート (以下 DMI・BF₄ と略記する。) 98 mol%、1,3-ジメチル-4-カルボキシレートイミダゾリウム、1,3-ジメチル-4-カルボキシ-5-カルボキシレートイミダゾリウム酸の総量が 2 mol% であった。

30

40

【0059】

得られた白色固体 (6) 184 g を全量プロピレンカーボネートに溶解し全体を 1 リットルとし、電解液を調製した。この電解液 100 部に対してモレキュラーシーブを 3 部を加え 25℃で 60 時間放置して乾燥して比較電解液 2 を得た。電解液中の水分 10 ppm であった。

【0060】

<比較例 3>

得られた液体 (1) 198 g を全量スルホランに溶解し全体を 1 リットルとし、電解液を

50

調製した。この電解液 100 部に対してモレキュラーシーブを 3 部を加え 25℃で 60 時間放置して乾燥して比較電解液 3 を得た。電解液中の水分 10 ppm であった。

【0061】

<比較例 4>

得られた白色固体 (6) 184 g を全量スルホランに溶解し全体を 1 リットルとし、電解液を調製した。この電解液 100 部に対してモレキュラーシーブを 3 部を加え 25℃で 60 時間放置して乾燥して比較電解液 4 を得た。電解液中の水分 10 ppm であった。

【0062】

本発明の電解液 1～14 及び比較電解液 1～4 を使用して、捲回形の電気化学キャパシタを作製し、自己放電特性及び容量保持率について評価し、これらの結果を表 1 に示した。

10

(1) 自己放電特性実施例 1～14 の電解液と比較例 1～4 の電解液を用いて、18 種類の捲回形電気化学キャパシタ (サイズ; $\phi 18\text{ mm} \times L 50\text{ mm}$, 定格電圧; 2.3 V、正極及び負極; 活性炭) を作製し、この捲回形電気化学キャパシタを使用して、自己放電特性を測定し、これを電解液の耐電圧とした。

<自己放電特性の測定方法>

捲回形電気化学キャパシタを 25℃で 2.5 V で 24 時間充電した後、25℃で 50 時間放置した。その後、この捲回形電気化学キャパシタの端子間電圧を測定した。この測定で得られた端子間電圧 (残存電圧) を自己放電特性とした。残存電圧が高いほど自己放電特性 (耐電圧) が良好 (高い) であり、低いほど自己放電特性 (耐電圧) が悪い (低い) ことになる。

20

【0063】

(2) 容量保持率

(1) で作製した捲回形電気化学キャパシタを用いて、70℃、2.0 V の高温負荷試験を行い、1000 時間経過後の容量保持率を以下の式で算出した。

$$\text{容量保持率 (\%)} = [(1,000 \text{ 時間後の容量}) / (\text{初期の容量})] \times 100$$

<容量測定方法>

捲回形電気化学キャパシタを 25℃で 2.0 V で 1 時間充電した後、定電流負荷装置を用いて 1 A で定電流放電を行い、捲回形電気化学キャパシタの端子間電圧が 1.7 V から 1.3 V へ変化する間の時間を測定し、次式から容量を算出した。

$$C = i \times \Delta t / \Delta V$$

30

なお、この式は $Q = i \times t = C \times V$ の関係から導き出され、 Q は放電電荷量 (C), i は放電電流 (A), t は放電時間 (sec), C は容量 (F), V は電圧 (V) であり、 $i = 1$ (A), $\Delta V = 1.7 - 1.3 = 0.4$ (V) である。

【0064】

【表 1】

	電解質	(B 1) 及び (B 2) の含有量 (モル%)	溶媒	自己放電特性 (V)	容量保持率 (%)
実施例 1	EDMI・BF ₄	2	PC	2. 3 8	9 4
実施例 2	EDMI・BF ₄	0. 0 5	PC	2. 4 2	9 6
実施例 3	EDMI・BF ₄	0. 0 5	PC/EC	2. 4 3	9 7
実施例 4	TMI・BF ₄	2	PC	2. 3 8	9 5
実施例 5	TMI・BF ₄	0. 0 5	PC	2. 4 5	9 7
実施例 6	TMI・BF ₄	0. 1	PC	2. 4 3	9 6
実施例 7	TMI・BF ₄	0. 1	PC/DMC	2. 4 4	9 7
実施例 8	EDMI・BF ₄	0. 0 5	PC/DMC	2. 4 3	9 7
実施例 9	EDMI・BF ₄	0. 0 5	PC/EMC	2. 4 3	9 7
実施例 1 0	EDMI・BF ₄	2	SL	2. 3 9	9 5
実施例 1 1	TMI・BF ₄	2	SL	2. 4 0	9 6
実施例 1 2	TMI・BF ₄	0. 1	SL/DMC	2. 4 4	9 7
実施例 1 3	EDMI・BF ₄	0. 0 5	SL/DMC	2. 4 4	9 7
実施例 1 4	EDMI・BF ₄	0. 0 5	SL/EMC	2. 4 4	9 7
比較例 1	EMI・BF ₄	2	PC	2. 1 6	8 7
比較例 2	DMI・BF ₄	2	PC	2. 1 6	8 7
比較例 3	EMI・BF ₄	2	SL	2. 2 6	8 9
比較例 4	DMI・BF ₄	2	SL	2. 2 6	8 9

10

20

EDMI・BF₄ : 1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート

TMI・BF₄ : 1, 2, 3-トリメチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート

EMI・BF₄ : 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート

DMI・BF₄ : 1, 3-ジメチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート

PC : プロピレンカーボネート

EC : エチレンカーボネート

30

DMC : ジメチルカーボネート

EMC : エチルメチルカーボネート

SL : スルホラン

【0065】

表 1 から明らかなように、本発明の実施例 1～14 の電解液を使用した電気化学キャパシタは、比較例 1～4 の電解液を使用した電気化学キャパシタに比べて自己放電特性及び容量保持率が高い。よって、本発明の電解液は、電気化学キャパシタの経時的な性能劣化を飛躍的に改善し、高信頼性の電気化学キャパシタを構成できることが明かである。なお、本発明の実施例 1～14 の電解液は、電気化学キャパシタに用いた場合で、電圧を継続的に印加した時にも、例えば、液漏れ防止用として用いるゴムパッキングを劣化させる程のアルカリ性を示すものとはならず、液漏れに対する信頼性の高いものとなる。

40

【産業上の利用可能性】

【0066】

本発明の電解液は、耐電圧に優れていることから、この電解液を用いて作成した電気化学キャパシタは従来の電気化学キャパシタと比較して、経時的な性能劣化がごくわずかであるため、各種電子機器のメモリーバックアップ用、各種電源のバックアップ電源、太陽電池との組み合わせで使用される蓄電素子等の 2 次電池を代替する蓄電装置としてや大電流を必要とするモーター駆動用電源、電動工具等のパワーツール用電源、電気自動車用のパワー用電源用途に適用できる。

フロントページの続き

- (72)発明者 伊藤 靖幸
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電子部品株式会社内
- (72)発明者 前嶋 宏行
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電子部品株式会社内

審査官 竹口 泰裕

- (56)参考文献 特開2001-338846 (JP, A)
特開2002-008948 (JP, A)
特開2002-334815 (JP, A)
特開2003-324039 (JP, A)
特開2003-243260 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01G 9/00、 9/016- 9/02、 9/025、
9/038、 9/058、 9/07、 9/10、
9/155、 9/21、 9/26- 9/28