

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5083577号

(P5083577)

(45) 発行日 平成24年11月28日 (2012.11.28)

(24) 登録日 平成24年9月14日 (2012.9.14)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 G 9/038 (2006.01)

H O 1 G 9/00 3 O 1 D

H O 1 M 10/0568 (2010.01)

H O 1 M 10/00 1 1 3

H O 1 M 10/052 (2010.01)

H O 1 M 10/00 1 O 2

H O 1 M 10/0569 (2010.01)

H O 1 M 10/00 1 1 4

請求項の数 21 (全 35 頁)

(21) 出願番号 特願2010-193279 (P2010-193279)
 (22) 出願日 平成22年8月31日 (2010.8.31)
 (62) 分割の表示 特願2009-230196 (P2009-230196)
 の分割
 原出願日 平成14年3月25日 (2002.3.25)
 (65) 公開番号 特開2011-18919 (P2011-18919A)
 (43) 公開日 平成23年1月27日 (2011.1.27)
 審査請求日 平成22年8月31日 (2010.8.31)
 (31) 優先権主張番号 特願2001-87221 (P2001-87221)
 (32) 優先日 平成13年3月26日 (2001.3.26)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2001-272834 (P2001-272834)
 (32) 優先日 平成13年9月10日 (2001.9.10)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000004374
 日清紡ホールディングス株式会社
 東京都中央区日本橋人形町二丁目3番1
 1号
 (74) 代理人 100079304
 弁理士 小島 隆司
 (74) 代理人 100114513
 弁理士 重松 沙織
 (74) 代理人 100120721
 弁理士 小林 克成
 (74) 代理人 100124590
 弁理士 石川 武史
 (72) 発明者 佐藤 貴哉
 山形県鶴岡市井岡字沢田104 鶴岡工業
 高等専門学校 物質工学科内
 最終頁に続く

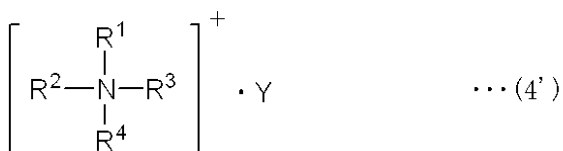
(54) 【発明の名称】 蓄電デバイス用電解液および電気二重層キャパシタ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(4')で示され、融点が50以下であるイオン性液体のみからなることを特徴とする蓄電デバイス用電解液。

【化1】

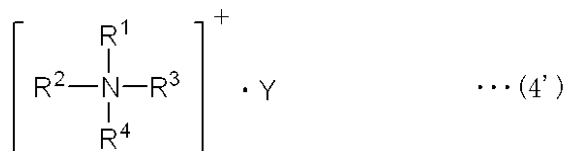


〔式中、 $R^1 \sim R^4$ は互いに同一もしくは異種の炭素数1～5のアルキル基、または $R' - O - (CH_2)_n -$ で表されるアルコキシアルキル基(R' はメチル基またはエチル基を示し、 n は1～4の整数である。)を示す。ただし、 R^1 および R^2 は環を形成し、 R^3 および R^4 の内少なくとも1つは上記アルコキシアルキル基である。 Y は一価のアニオンを示す。〕

【請求項2】

下記一般式(4')で示され、融点が50以下であるイオン性液体の少なくとも1種と、非水系有機溶媒とを含んでなることを特徴とする蓄電デバイス用電解液。

【化 2】



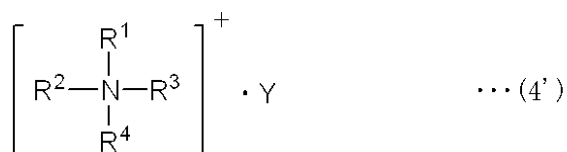
〔式中、 $R^1 \sim R^4$ は互いに同一もしくは異種の炭素数 1 ～ 5 のアルキル基、または $R' - O - (CH_2)_n -$ で表されるアルコキシアルキル基 (R' はメチル基またはエチル基を示し、 n は 1 ～ 4 の整数である。)を示す。ただし、 R^1 および R^2 は環を形成し、 R^3 および R^4 の内少なくとも 1 つは上記アルコキシアルキル基である。 Y は一価のアニオンを示す。〕

10

【請求項 3】

下記一般式 (4') で示され、融点が 50 以下であるイオン性液体の少なくとも 1 種と、常温で固体のイオン導電性塩とを含んでなることを特徴とする蓄電デバイス用電解液。

【化 3】



20

〔式中、 $R^1 \sim R^4$ は互いに同一もしくは異種の炭素数 1 ～ 5 のアルキル基、または $R' - O - (CH_2)_n -$ で表されるアルコキシアルキル基 (R' はメチル基またはエチル基を示し、 n は 1 ～ 4 の整数である。)を示す。ただし、 R^1 および R^2 は環を形成し、 R^3 および R^4 の内少なくとも 1 つは上記アルコキシアルキル基である。 Y は一価のアニオンを示す。〕

【請求項 4】

前記 n が、1 または 2 である請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項記載の蓄電デバイス用電解液。

【請求項 5】

前記環が、ピロリジン環である請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項記載の蓄電デバイス用電解液。

30

【請求項 6】

前記 R' が、メチル基である請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項記載の蓄電デバイス用電解液。

【請求項 7】

前記 Y が、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、または $CF_3CO_2^-$ である請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項記載の蓄電デバイス用電解液。

【請求項 8】

前記 Y が、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 $CF_3SO_3^-$ 、または $CF_3CO_2^-$ である請求項 7 記載の蓄電デバイス用電解液。

40

【請求項 9】

前記イオン性液体の融点が、25 以下である請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項記載の蓄電デバイス用電解液。

【請求項 10】

前記非水系有機溶媒が、エチレンカーボネートまたはプロピレンカーボネートを主成分として含む混合溶媒である請求項 2 記載の蓄電デバイス用電解液。

【請求項 11】

前記非水系有機溶媒が、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、およびジエチルカーボ

50

ネットから選ばれる 1 種または 2 種以上の混合溶媒である請求項 10 記載の蓄電デバイス用電解液。

【請求項 12】

前記イオン導電性塩が、リチウム塩である請求項 3 記載の蓄電デバイス用電解液。

【請求項 13】

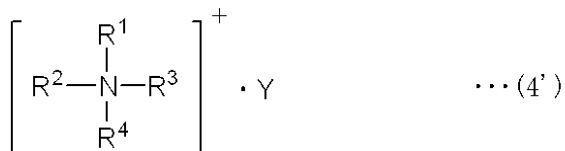
さらに非水系有機溶媒を含む請求項 3 記載の蓄電デバイス用電解液。

【請求項 14】

一対の分極性電極と、これら分極性電極間に介在させたセパレータと、電解液とを含む電気二重層キャパシタにおいて、

前記電解液が、下記式 (4') で表され、融点が 50 以下のイオン性液体のみからなる、または下記式 (4') で表され、融点が 50 以下のイオン性液体と非水系有機溶媒とを含んでなることを特徴とする電気二重層キャパシタ。

【化 4】



〔式中、 $R^1 \sim R^4$ は互いに同一もしくは異種の炭素数 1 ～ 5 のアルキル基、または $R' - O - (CH_2)_n -$ で表されるアルコキシアルキル基 (R' はメチル基またはエチル基を示し、 n は 1 ～ 4 の整数である。)を示す。ただし、 R^1 および R^2 は環を形成し、 R^3 および R^4 の内少なくとも 1 つは上記アルコキシアルキル基である。 Y は一価のアニオンを示す。〕

【請求項 15】

前記 n が、1 または 2 である請求項 14 記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項 16】

前記環が、ピロリジン環である請求項 14 または 15 記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項 17】

前記 R' が、メチル基である請求項 14 ～ 16 のいずれか 1 項記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項 18】

前記 Y が、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、または $CF_3CO_2^-$ である請求項 14 ～ 17 のいずれか 1 項記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項 19】

前記 Y が、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 $CF_3SO_3^-$ 、または $CF_3CO_2^-$ である請求項 18 記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項 20】

前記イオン性液体の融点が、25 以下である請求項 14 ～ 19 のいずれか 1 項記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項 21】

前記電解液が、さらに常温で固体のイオン導電性塩を含む請求項 14 ～ 20 のいずれか 1 項記載の電気二重層キャパシタ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、蓄電デバイス用電解液および電気二重層キャパシタに関する。

【背景技術】

【0002】

イオン性化合物は、通常、プラスに帯電したカチオンとマイナスに帯電したアニオンとが静電的に引き合って結晶を構成している。このイオン性化合物は、水をはじめとする

10

20

30

40

50

種々の液体に溶解し、電気を流す液体、すなわち、電解質溶液を与え、例えば、非水電解質電池、キャパシタにおいては、一般的に有機溶媒にイオン性化合物を溶かした電解液が用いられている。

ところで、イオン性化合物の中には、温度を上げてイオン間の相互作用に打ち勝つ程に熱運動を活発化させることで、そのもの自体が液体となり電気を通すようになるものがあり、このような状態の塩は、通常、熔融塩と呼ばれる。

【 0 0 0 3 】

この熔融塩中に存在する化学種は、全て電荷を帯びたカチオンまたはアニオンであり、中性の原子や分子は存在しない。したがって、熔融塩中では、水に対する還元力や酸化力が強すぎるために電解質水溶液からでは得ることのできない元素、すなわち、アルカリ金属、アルミニウム、希土類元素といった金属、またはフッ素などの非金属等を電気分解して単体の形で得ることができ、これが熔融塩の主な工業的用途となっている。

10

【 0 0 0 4 】

さらに、上記熔融塩の中には、室温においても液体状態を保ち、極低温で固化しないものもあり、このような室温以下で液体状態を保つ熔融塩は、特に室温熔融塩またはイオン性液体と呼ばれている。イオン性液体を構成するカチオンとアニオンとは、その間の静電的相互作用が小さくなるように、どちらか一方または両方が、ある程度の大きさを有する分子イオンであるとともに、電荷もまた静電的相互作用を小さくする理由で1価である。

上記イオン性液体を用いた電解による電析や、電池等の電解質への応用研究が精力的に進められているが、一般的に、イオン性液体は、吸湿性が高く、空気中での取り扱いが困難であるという欠点があり、その応用が十分になされているとはいえない。

20

【 0 0 0 5 】

このような状況下、1992年にWilkesらによって報告された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は、空気中でも取り扱うことができる画期的なイオン性液体で、これをきっかけにして側鎖の異なる多数のアルキルイミダゾリウムカチオンと、種々のアニオンとを組み合わせたイオン性液体が多数合成されるようになり、これらについて、その物性や応用に関する研究が盛んに行われているものの、より簡単に製造でき、かつ、取り扱い易い種々のイオン性液体の開発が望まれているのが現状である。

【 0 0 0 6 】

30

一方、非水電解液系電気二重層キャパシタは、大電流で充放電可能という特徴を有しているため、電気自動車、補助電源等のエネルギー貯蔵装置として有望である。

従来の非水電解液系電気二重層キャパシタは、活性炭などの炭素質材料を主体とする正、負極の分極性電極および非水電解液から構成されるが、キャパシタの耐電圧や、静電容量には非水系電解液の組成が大きな影響を及ぼすことが知られている。

【 0 0 0 7 】

上記非水電解液は、電解質塩と非水系有機溶媒とから構成され、これら電解質塩および非水系有機溶媒の組み合わせについては、現在まで種々検討されてきている。

例えば、電解質塩としては、第4級アンモニウム塩（特開昭61-32509号公報、特開昭63-173312号公報、特開平10-55717号公報等）や、第4級ホスホニウム塩（特開昭62-252927号公報等）等が、有機溶媒への溶解性および解離度、ならびに電気化学的安定域が広いことからよく用いられている。一方、有機溶媒としては、高誘電率で電気化学的安定域が広く、高沸点であるものが望まれており、一般的には、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、アセトニトリル、スルホラン等がよく用いられている。

40

【 0 0 0 8 】

しかしながら、現在用いられている非水電解液系電気二重層キャパシタでは、通常用いられている有機溶媒に対する電解質塩（4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩等）の溶解性が十分であるといえず、その添加量には限界がある。その結果、非水電解液のイオ

50

ン伝導度が低くなるとともに、電気二重層キャパシタの静電容量も低くなるという問題があった。

また、電解質塩の溶解性が低いことから、低温時に電解質塩が結晶化し易いため、電気二重層キャパシタの低温特性にも問題があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開昭61-32509号公報

【特許文献2】特開昭63-173312号公報

【特許文献3】特開平10-55717号公報

【特許文献4】特開昭62-252927号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、このような事情に鑑みなされたもので、イオン性液体を含む蓄電デバイス用電解液、およびこの電解液を用いて構成される、低温特性に優れた電気二重層キャパシタを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、置換基としてアルコキシアルキル基を少なくとも1つ有する4級アンモニウム塩の中に低融点でイオン性液体として優れた性質を有するものがあることを見いだした。

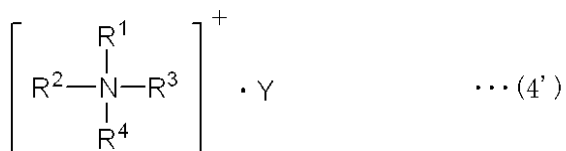
また、置換基としてアルコキシアルキル基を有する4級アンモニウム塩が、蓄電デバイスに用いられる非水系有機溶媒への溶解性に優れ、しかも低融点を有しているため、これらの4級塩を用いて電解液を調製した場合に、従来よりも高濃度にすることができ、かつ、低温時における電解質塩の析出が起こりにくいことを見いだすとともに、この電解液を用いて作製された電気二重層キャパシタが、高静電容量を有し、低温特性に優れることを見だし、本発明を完成した。

【0012】

従って、本発明は、

1. 下記一般式(4')で示され、融点が50以下であるイオン性液体のみからなることを特徴とする蓄電デバイス用電解液、

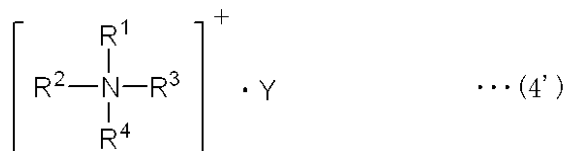
【化1】



〔式中、 $R^1 \sim R^4$ は互いに同一もしくは異種の炭素数1～5のアルキル基、または $R' - O - (CH_2)_n -$ で表されるアルコキシアルキル基(R' はメチル基またはエチル基を示し、 n は1～4の整数である。)を示す。ただし、 R^1 および R^2 は環を形成し、 R^3 および R^4 の内少なくとも1つは上記アルコキシアルキル基である。 Y は一価のアニオンを示す。〕

2. 下記一般式(4')で示され、融点が50以下であるイオン性液体の少なくとも1種と、非水系有機溶媒とを含んでなることを特徴とする蓄電デバイス用電解液、

【化 2】

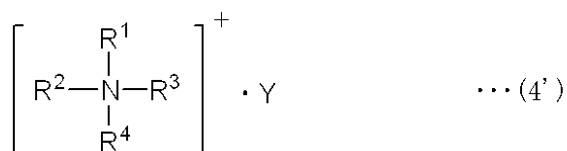


〔式中、 $R^1 \sim R^4$ は互いに同一もしくは異種の炭素数 1 ～ 5 のアルキル基、または $R' - O - (CH_2)_n -$ で表されるアルコキシアルキル基 (R' はメチル基またはエチル基を示し、 n は 1 ～ 4 の整数である。)を示す。ただし、 R^1 および R^2 は環を形成し、 R^3 および R^4 の内少なくとも 1 つは上記アルコキシアルキル基である。 Y は一価のアニオンを示す。〕

10

3. 下記一般式 (4') で示され、融点が 50 以下であるイオン性液体の少なくとも 1 種と、常温で固体のイオン導電性塩とを含んでなることを特徴とする蓄電デバイス用電解液、

【化 3】



20

〔式中、 $R^1 \sim R^4$ は互いに同一もしくは異種の炭素数 1 ～ 5 のアルキル基、または $R' - O - (CH_2)_n -$ で表されるアルコキシアルキル基 (R' はメチル基またはエチル基を示し、 n は 1 ～ 4 の整数である。)を示す。ただし、 R^1 および R^2 は環を形成し、 R^3 および R^4 の内少なくとも 1 つは上記アルコキシアルキル基である。 Y は一価のアニオンを示す。〕

4. 前記 n が、1 または 2 である 1 ～ 3 のいずれかの蓄電デバイス用電解液、
5. 前記環が、ピロリジン環である 1 ～ 4 のいずれかの蓄電デバイス用電解液、
6. 前記 R' が、メチル基である 1 ～ 4 のいずれかの蓄電デバイス用電解液、
7. 前記 Y が、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、または $CF_3CO_2^-$ である 1 ～ 6 のいずれかの蓄電デバイス用電解液、
8. 前記 Y が、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 $CF_3SO_3^-$ 、または $CF_3CO_2^-$ である 7 の蓄電デバイス用電解液、
9. 前記イオン性液体の融点が、25 以下である 1 ～ 8 のいずれかの蓄電デバイス用電解液、

30

10. 前記非水系有機溶媒が、エチレンカーボネートまたはプロピレンカーボネートを主成分として含む混合溶媒である 2 の蓄電デバイス用電解液、

11. 前記非水系有機溶媒が、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、およびジエチルカーボネートから選ばれる 1 種または 2 種以上の混合溶媒である 10 の蓄電デバイス用電解液、

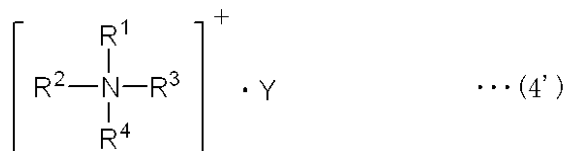
40

12. 前記イオン導電性塩が、リチウム塩である 3 の蓄電デバイス用電解液、

13. さらに非水系有機溶媒を含む 3 の蓄電デバイス用電解液、

14. 一対の分極性電極と、これら分極性電極間に介在させたセパレータと、電解液とを含む電気二重層キャパシタにおいて、前記電解液が、下記式 (4') で表され、融点が 50 以下のイオン性液体のみからなる、または下記式 (4') で表され、融点が 50 以下のイオン性液体と非水系有機溶媒とを含んでなることを特徴とする電気二重層キャパシタ。

【化 4】



〔式中、 $R^1 \sim R^4$ は互いに同一もしくは異種の炭素数 1 ～ 5 のアルキル基、または $R' - O - (CH_2)_n -$ で表されるアルコキシアルキル基 (R' はメチル基またはエチル基を示し、 n は 1 ～ 4 の整数である。)を示す。ただし、 R^1 および R^2 は環を形成し、 R^3 および R^4 の内少なくとも 1 つは上記アルコキシアルキル基である。 Y は一価のアニオンを示す。〕

- 15 . 前記 n が、1 または 2 である 14 の電気二重層キャパシタ、
 16 . 前記環が、ピロリジン環である 14 または 15 の電気二重層キャパシタ、
 17 . 前記 R' が、メチル基である 14 ～ 16 のいずれかの電気二重層キャパシタ、
 18 . 前記 Y が、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、または $CF_3CO_2^-$ である 14 ～ 17 のいずれかの電気二重層キャパシタ、
 19 . 前記 Y が、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 $CF_3SO_3^-$ 、または $CF_3CO_2^-$ である 18 の電気二重層キャパシタ、
 20 . 前記イオン性液体の融点が、25 以下である 14 ～ 19 のいずれかの電気二重層キャパシタ、
 21 . 前記電解液が、さらに常温で固体のイオン導電性塩を含む 14 ～ 20 のいずれかの電気二重層キャパシタ

を提供する。

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、置換基としてアルコキシアルキル基を少なくとも 1 つ有する 4 級アンモニウム塩からなる蓄電デバイス用電解質塩であるから、低融点を有するとともに、非水系有機溶媒への溶解性に優れている。したがって、これらの 4 級塩を用いて蓄電デバイス用電解液を調製した場合に、従来よりも電解液濃度を高濃度にする事ができ、かつ、低温時に電解質塩が析出することがないため、低温特性に優れるとともに、高い充放電容量、静電容量を有する蓄電デバイス（電気二重層キャパシタ、二次電池、コンデンサ等）を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図 1】第 1 図は、化合物 (3) の NMR スペクトルを示すチャートである。

【図 2】第 2 図は、化合物 (4) の NMR スペクトルを示すチャートである。

【図 3】第 3 図は、化合物 (5) の NMR スペクトルを示すチャートである。

【図 4】第 4 図は、化合物 (6) の NMR スペクトルを示すチャートである。

【図 5】第 5 図は、化合物 (8) の NMR スペクトルを示すチャートである。

【図 6】第 6 図は、化合物 (9) の NMR スペクトルを示すチャートである。

【図 7】第 7 図は、化合物 (10) の NMR スペクトルを示すチャートである。

【図 8】第 8 図は、化合物 (11) の NMR スペクトルを示すチャートである。

【図 9】第 9 図は、参考例 6 および比較例 3 で得られた電気二重層キャパシタの初期充放電における放電容量の推移（室温）を示すグラフである。

【図 10】第 10 図は、参考例 6 および比較例 3 で得られた電気二重層キャパシタの放電性能の温度依存性を示すグラフである。

【図 11】第 11 図は、参考例 6 および比較例 3 で得られた電気二重層キャパシタの初期充電後の電圧経時変化（室温）を示すグラフである。

【図 12】第 12 図は、参考例 7 で得られた二次電池の充放電特性を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

10

20

30

40

50

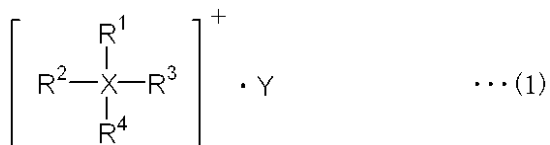
【 0 0 1 5 】

以下、本発明について更に詳しく説明する。

[蓄電デバイス用電解質塩]

本発明に係る蓄電デバイス用電解質塩は、下記一般式 (1) で示される 4 級塩からなるものである。

【 化 5 】



〔 式中、 $R^1 \sim R^4$ は互いに同一もしくは異種の炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、または $R' - O - (CH_2)_n -$ で表されるアルコキシアルキル基 (R' はメチル基またはエチル基を示し、 n は 1 ~ 4 の整数である。) を示し、これら R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 のいずれか 2 個の基が環を形成していても構わない。ただし、 $R^1 \sim R^4$ の内少なくとも 1 つは上記アルコキシアルキル基である。 X は窒素原子またはリン原子を示し、 Y は一価のアニオンを示す。〕

【 0 0 1 6 】

本発明における蓄電デバイスとは、化学的、物理的または物理化学的に電気を蓄える装置、素子等をいい、例えば、電気二重層キャパシタ、二次電池、コンデンサ等の充放電可能なデバイスが挙げられる。

上記炭素数 1 ~ 5 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、2 - プロピル基、ブチル基、ペンチル基等が挙げられる。 $R' - O - (CH_2)_n -$ で表されるアルコキシアルキル基としては、メトキシまたはエトキシメチル基、メトキシまたはエトキシエチル基、メトキシまたはエトキシプロピル基、メトキシまたはエトキシブチル基等が挙げられる。

【 0 0 1 7 】

また、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 のいずれか 2 個の基が環を形成している化合物としては、 X に窒素原子を採用した場合には、アジリジン環、アゼチジン環、ピロリジン環、ピペリジン環等を有する 4 級アンモニウム塩、一方、 X にリン原子を採用した場合には、ペンタメチレンホスフィン (ホスホリナン) 環等を有する 4 級ホスホニウム塩等が挙げられる。

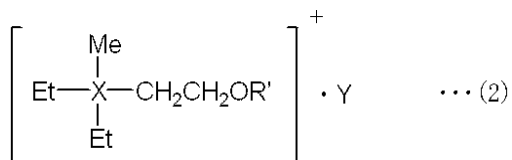
【 0 0 1 8 】

特に、置換基として、上記 R' がメチル基であり、 n が 2 のメトキシエチル基を少なくとも 1 つ有する 4 級アンモニウム塩が好適である。

また、置換基として、メチル基、2 つのエチル基、およびアルコキシエチル基を有する下記一般式 (2) で示される 4 級塩も好適に用いることができる。

【 0 0 1 9 】

【 化 6 】



〔 式中、 R' はメチル基またはエチル基を示し、 X は窒素原子またはリン原子を示し、 Y は一価のアニオンを示す。また、 Me はメチル基を、 Et はエチル基を意味する。〕

【 0 0 2 0 】

上記一般式 (1)、(2) における一価のアニオン Y としては、特に限定されるものではなく、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 $AlCl_4^-$ 、 NbF_6^- 、 HSO_4^- 、 ClO_4^- 、 $CH_3SO_3^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $CF_3CO_2^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 等のアニオンを用いることができるが、非水系有機溶媒中での解離度、安定性および

10

20

30

40

50

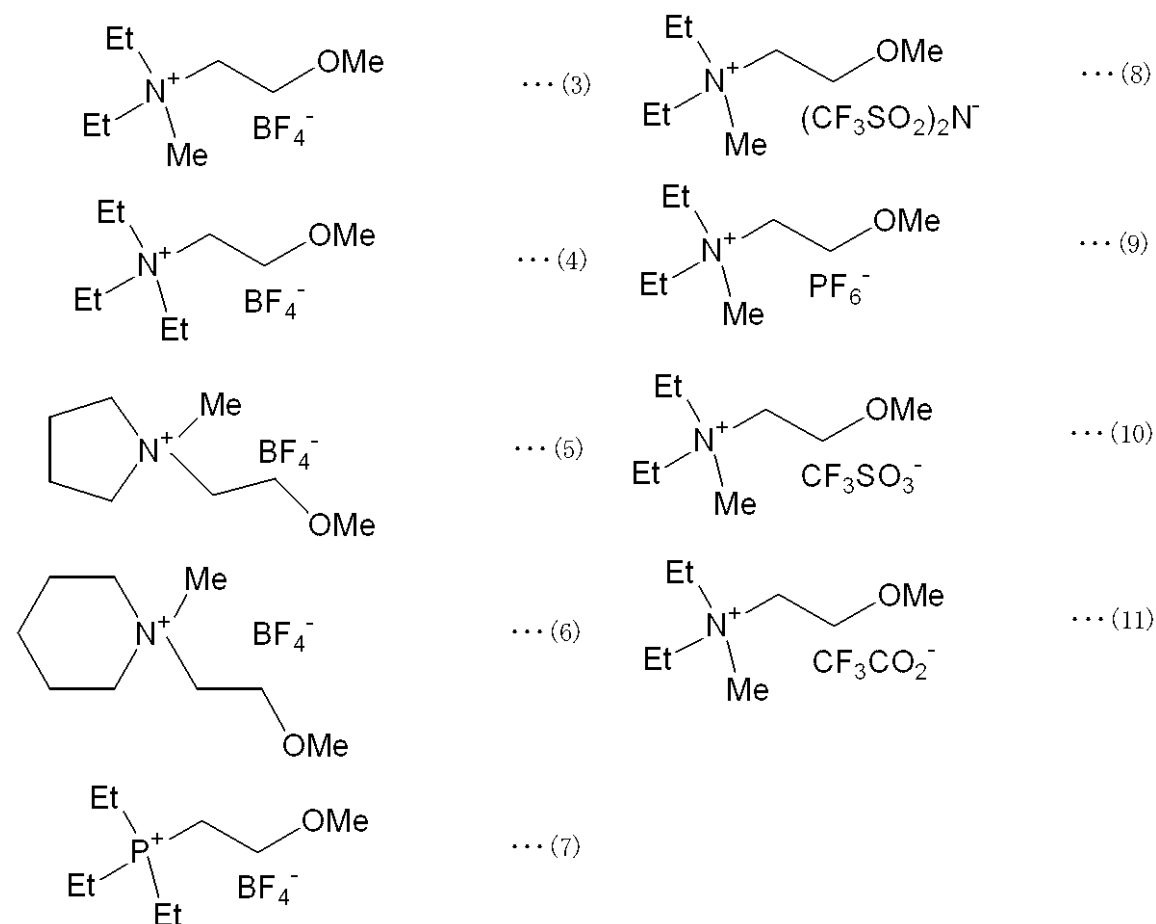
移動度等を考慮すると、特に、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 CF_3SO_3^- 、または CF_3CO_2^- であることが好適である。

【0021】

本発明において、上記一般式(1)、(2)で示される4級塩のうち、好適に用いられる4級アンモニウム塩および4級ホスホニウム塩の具体例としては、以下の化合物(3)~(11)が挙げられ(Meはメチル基、Etはエチル基を示す)、特に、低温特性等に優れた蓄電デバイスを得ることを考慮すると、下記式(3)または(8)で示される4級アンモニウム塩を用いることがより好ましい。

【0022】

【化7】



【0023】

上記4級アンモニウム塩の一般的な合成法は、次の通りである。まず、3級アミン類と、アルキルハライドまたはジアルキル硫酸等とを混合し、必要に応じて加熱を行うことで4級アンモニウムハライド塩とする。なお、アルコキシエチルハライド、アルコキシメチルハライド等の反応性の低い化合物を用いる場合、オートクレーブ等を用いて加圧下で反応させることが好適である。

【0024】

上述のようにして得られた4級アンモニウムハライド塩を、水等の水性媒体中に溶解し、ホウフッ化水素酸や、テトラフルオロリン酸等の、必要とするアニオン種を発生させる試薬と反応させてアニオン交換反応を行い、本発明の4級アンモニウム塩を得ることができる。

具体例として、4級アンモニウムテトラフルオロボレーートの合成法を挙げると、4級アンモニウムハライドを水に溶解させ、酸化銀を加えて塩交換を行い、4級アンモニウム水酸化物塩とした後、ホウフッ化水素酸と反応させて目的物を得ることができる。この方法は、4級アンモニウム水酸化物塩生成の際に、塩交換により生じるハロゲン化銀の除去が容易に行えるため、純度の高い4級アンモニウムテトラフルオロボレーートを合成するのに

10

20

30

40

50

有効である。

【 0 0 2 5 】

また、4級ホスホニウム塩は、4級アンモニウム塩と同様、3級ホスフィン類と、アルキルハライドまたはジアルキル硫酸等とを混合し、必要に応じて加熱を行うことで、一般的に合成することができる。

【 0 0 2 6 】

また、陰イオンを種々に変化させた4級ホスホニウム塩を製造する場合には、4級アンモニウム塩同様、4級ホスホニウムハライド（塩化物、臭化物、ヨウ化物）を、水性媒体中に溶解し、必要とするアニオン種を発生させる試薬と反応させて、アニオン交換反応を行えばよい。

10

【 0 0 2 7 】

なお、上記電解質塩を非水系有機溶媒に溶解させた電解液を低温下においた場合に、当該電解質塩の析出が生じにくいことを考慮すると、電解質塩の融点は25以下であることが好ましく、15以下であることがより好ましい。融点が25より高い電解質塩の場合、低温下において溶媒中で析出し、その結果、電解液のイオン電導率が低下し、取り出せる電流量が低下する可能性が高くなる。この場合、融点は低いほどよく、その下限値は特に限定されない。

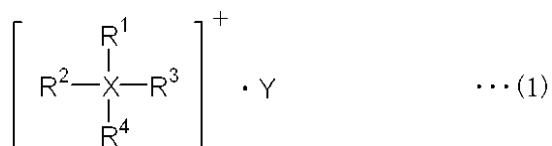
【 0 0 2 8 】

[イオン性液体]

本発明に係るイオン性液体は、下記一般式（1）で示され、融点が50以下、好ましくは25以下であることを特徴とする。

20

【化8】



〔式中、 $R^1 \sim R^4$ は互いに同一もしくは異種の炭素数1～5のアルキル基、または $R' - O - (CH_2)_n -$ で表されるアルコキシアルキル基（ R' はメチル基またはエチル基を示し、 n は1～4の整数である。）を示し、これら R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 のいずれか2個の基が環を形成していても構わない。ただし、 $R^1 \sim R^4$ の内少なくとも1つは上記アルコキシアルキル基である。 X は窒素原子またはリン原子を示し、 Y は一価のアニオンを示す。〕

30

【 0 0 2 9 】

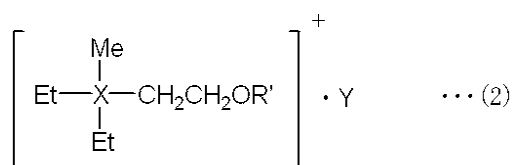
ここで、炭素数1～5のアルキル基、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 のいずれか2個の基が環を形成している化合物については、上記電解質塩で説明したのと同様である。

このイオン性液体の場合にも、置換基として、上記 R' がメチル基であり、 n が2のメトキシエチル基を少なくとも1つ有する4級アンモニウム塩が好適である。

また、置換基として、メチル基、2つのエチル基、およびアルコキシエチル基を有する下記一般式（2）で示される4級塩も好適に用いることができる。

【 0 0 3 0 】

【化9】



〔式中、 R' はメチル基またはエチル基を示し、 X は窒素原子またはリン原子を示し、 Y は一価のアニオンを示す。また、 Me はメチル基を、 Et はエチル基を意味する。〕

【 0 0 3 1 】

上記一般式（1）、（2）で示されるイオン性液体における一価のアニオン Y について

50

は、上記電解質塩で説明したのと同様である。

具体的なイオン性液体としては、上記式(3)～(11)で示されるものが挙げられるが、特に式(3)または式(8)で示されるものが、取り扱いやすく、しかも低温特性に優れた蓄電デバイスを得ることができて好適である。

なお、イオン性液体の製造法については、上記電解質塩で述べた通りである。

【0032】

本発明のイオン性液体は、1)蒸気圧が全くないか、極めて小さい、2)不燃または難燃である、3)イオン導電性を有する、4)水よりも分解電圧が高い、5)水よりも液体温度領域が広い、6)大気中で取り扱いが可能、7)従来知られている有機系イオン性液体より広い電位窓を有する、といった種々の利点を有している。特に、イオン性液体を蓄電デバイスに用いる場合、電位窓が狭いと、充放電に伴い、電解質や電解液が酸化分解されたり、還元分解される虞がある。イミダゾリウム系のイオン性液体は、電位窓が狭いため、リチウムイオン二次電池系では使用できないが、本発明のイオン性液体は、上述のように電位窓が広いためリチウムイオン二次電池にも使用することができる。

【0033】

したがって、室温以下の温度で使用可能な新しい電解質として、金属や合金の電析、めっき用電解浴、各種の電池やキャパシタ等のエネルギー貯蔵用の電気化学デバイス用電解質として好適に用いることができる。

また、有機合成で広く用いられるベンゼン、塩化メチレン、エーテル等の反応溶媒は、そのほとんどが発ガン性を有する揮発性物質であるが、本発明のイオン性液体は、揮発性が極めて小さく、繰り返し利用可能な有機合成用反応溶媒としても好適に用いることができ、これにより環境負荷の低減を目的とした新しい合成プロセスを開拓するグリーンケミストリーの分野にも貢献し得るものである。

【0034】

[蓄電デバイス用電解液]

本発明に係る蓄電デバイス用電解液は、(1)上記イオン性液体または低融点の蓄電デバイス用電解質塩を単独で用いた電解液(すなわち、非水系有機溶媒を使用しない電解液)、(2)(1)の電解液にイオン導電性塩を添加した電解液(この場合も非水系有機溶媒を使用しない電解液)、(3)(2)の電解液にさらに非水系有機溶媒を加えた電解液、(4)上記イオン性液体または蓄電デバイス用電解質の少なくとも1種と、非水系有機溶媒とを含む電解液、のいずれかの形態で用いるものである。

【0035】

ここで、非水系有機溶媒としては、上記イオン性液体または電解質塩を溶解することができ、二次電池、電気二重層キャパシタ等の蓄電デバイスの作動電圧範囲で安定なものであれば、特に限定はないが、誘電率が大きく、電気化学的安定範囲が広いものであるとともに、使用温度範囲が広く安全性に優れているものが好ましい。

【0036】

具体的には、ジブチルエーテル、1,2-ジメトキシエタン、1,2-エトキシメトキシエタン、メチルジグリム、メチルトリグリム、メチルテトラグリム、エチルグリム、エチルジグリム、ブチルジグリム、グリコールエーテル類(エチルセルソルブ、エチルカルピトール、ブチルセルソルブ、ブチルカルピトール等)などの鎖状エーテル類、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、4,4-ジメチル-1,3-ジオキサン等の環状エーテル、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトン、3-メチル-1,3-オキサゾリジン-2-オン、3-エチル-1,3-オキサゾリジン-2-オン等のブチロラクトン類、電気化学素子に一般に使用される溶剤であるアミド溶剤(N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N-メチルピロリジノン等)、カーボネート溶剤(ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、スチレンカーボネート等)、イミダゾリジノン溶剤(1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等)などが挙げられ、これらの溶媒の中から

1 種を単独でまたは 2 種以上を混合して用いることもできる。

【0037】

特に、エチレンカーボネートまたはプロピレンカーボネートを主成分として含む混合溶媒、またはエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、およびジエチルカーボネートから選ばれる 1 種または 2 種以上の混合溶媒を用いることが好ましい。

【0038】

上記電解液において、蓄電デバイス用電解液として用いる場合、先の(1)に示した場合は、当然にイオン性液体 100%となる。一方、(2)、(3)、(4)の場合は、溶媒中のイオン性液体、電解質塩の濃度は、特に限定はないが、0.1~5.0 mol/L、好ましくは 1.0~4.0 mol/L である。これらの濃度が 0.1 mol/L 未満であると、内部抵抗が増大することにより損失が増大する虞があり、一方、5.0 mol/L を超えると、溶解度が低く、かつ、融点の比較的高い電解質塩の場合、低温時に析出して安定性の低下を招く等の不具合が生じる虞がある。

【0039】

ただし、本発明の蓄電デバイス用電解質塩は、通常用いられる電解質塩よりも非水系有機溶媒に対する溶解性に優れ、しかも、融点が 25 以下のものが多いため、電解質塩濃度を通常よりも濃くして使用しても低温時において電解質塩の析出が生じにくい。

【0040】

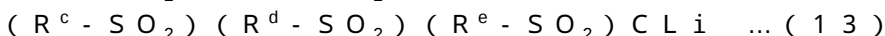
また、上述したように電解液にさらに、イオン導電性塩を添加することもできる。

この場合、イオン導電性塩としては、リチウム二次電池、リチウムイオン二次電池、電気二重層キャパシタ等の蓄電デバイスに使用できるものであれば特に限定はなく、例えば、アルカリ金属塩、第 4 級アンモニウム塩等を用いることができる。

【0041】

アルカリ金属塩としては、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩が好ましい。具体的には、[1] 4 フッ化硼酸リチウム、6 フッ化リン酸リチウム、過塩素酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、下記一般式(12)で示されるスルホニルイミドのリチウム塩、下記一般式(13)で示されるスルホニルメチドのリチウム塩、酢酸リチウム、トリフルオロ酢酸リチウム、安息香酸リチウム、p-トルエンスルホン酸リチウム、硝酸リチウム、臭化リチウム、ヨウ化リチウム、4 フェニル硼酸リチウム等のリチウム塩、[2] 過塩素酸ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、4 フッ化硼酸ナトリウム、6 フッ化リン酸ナトリウム、トリフルオロメタンスルホン酸ナトリウム、臭化ナトリウム等のナトリウム塩、[3] ヨウ化カリウム、4 フッ化硼酸カリウム、6 フッ化リン酸カリウム、トリフルオロメタンスルホン酸カリウム等のカリウム塩が挙げられる。

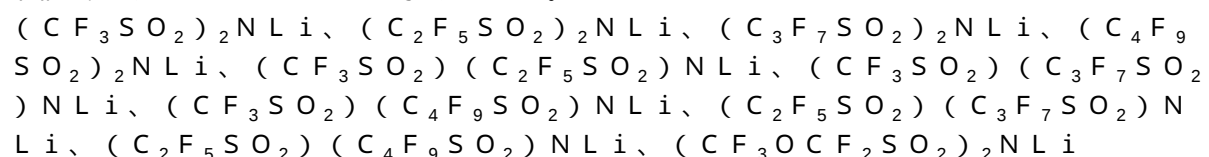
【0042】



〔式(12)、(13)中、 $R^a \sim R^e$ は、それぞれエーテル基を 1 個または 2 個含有してもよい炭素数 1~4 のパーフルオロアルキル基を示す。〕

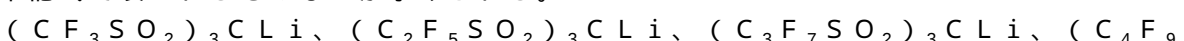
【0043】

上記一般式(12)で示されるスルホニルイミドのリチウム塩としては、具体的には、下記式で表されるものなどが挙げられる。



【0044】

上記一般式(13)で示されるスルホニルメチドのリチウム塩としては、具体的には、下記式で表されるものなどが挙げられる。



10

20

30

40

50

$\text{SO}_2)_3\text{CLi}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)\text{CLi}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2(\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_2)\text{CLi}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)\text{CLi}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{CLi}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_2)_2\text{CLi}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2\text{CLi}$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2(\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_2)\text{CLi}$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)\text{CLi}$ 、 $(\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{SO}_2)_3\text{CLi}$

【0045】

これらの中でも、4フッ化硼酸リチウム、6フッ化リン酸リチウム、上記一般式(12)、および上記一般式(13)で示されるスルホニルメチドのリチウム塩が特に高いイオン伝導度を示し、かつ、熱安定性にも優れたイオン導電性塩であるため好ましい。なお、これらのイオン導電性塩は1種を単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。

10

【0046】

また、電気二重層キャパシタに用いられる第4級アンモニウム塩としては、例えば、テトラメチルアンモニウム/6フッ化磷酸塩、テトラエチルアンモニウム/6フッ化磷酸塩、テトラプロピルアンモニウム/6フッ化磷酸塩、メチルトリエチルアンモニウム/6フッ化磷酸塩、テトラエチルアンモニウム/4フッ化硼酸塩、テトラエチルアンモニウム/過塩素酸塩等、もしくは鎖状アミジン類、環状アミジン類(イミダゾール類、イミダゾリン類、ピリミジン類、1,5-ジアザピシクロ[4,3,0]ノネン-5(DBN)、1,8-ジアザピシクロ[5,4,0]ウンデセン-7(DBU)等)、ピロール類、ピラゾール類、オキサゾール類、チアゾール類、オキサジアゾール類、チアジアゾール類、トリアゾール類、ピリジン類、ピラジン類およびトリアジン類、ピロリジン類、モルフォリン類、ペリリジン類、ピペラジン類等の4級塩などが挙げられる。

20

【0047】

なお、電解液中のイオン導電性塩の濃度は、通常0.05~3mol/L、好ましくは0.1~2mol/Lである。イオン導電性塩の濃度が低すぎると十分なイオン導電性を得ることができない場合がある。一方、高すぎると電解液に完全に溶解できない場合がある。

【0048】

[電気二重層キャパシタ]

本発明に係る電気二重層キャパシタは、一对の分極性電極と、これら分極性電極間に介在させたセパレータと、電解液とを含む電気二重層キャパシタにおいて、前記電解液として上記蓄電デバイス用電解液を用いるものである。

30

ここで、上記分極性電極としては、炭素質材料とバインダーポリマーとを含んでなる分極性電極組成物を集電体上に塗布してなるものを用いることができる。

【0049】

上記炭素質材料としては、特に限定されるものではなく、植物系の木材、のこくず、ヤシ殻、パルプ廃液、化石燃料系の石炭、石油重質油、もしくはこれらを熱分解した石炭、または石油系ピッチ、タールピッチを紡糸した繊維、合成高分子、フェノール樹脂、フラン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカルボジイミド樹脂、液晶高分子、プラスチック廃棄物、廃タイヤ等を原料とし、これらを炭化したもの、これらをさらに賦活化して製造した活性炭等が挙げられる。

40

【0050】

これらの中でも、原料のバラツキや原料中の不純物による性能の低下を防止することを考慮すると、樹脂から得られた炭素質材料を主成分として含むものが好ましく、特に、フェノール樹脂またはポリカルボジイミド樹脂を炭化後、賦活処理して得られた炭素質材料を用いることが好適である。

【0051】

上記フェノール樹脂としては、特に限定はなく、公知の種々のフェノール樹脂を用いることができ、例えば、レゾール樹脂、ノボラック樹脂、その他の特殊フェノール樹脂等を用いることができる。

50

【 0 0 5 2 】

一方、ポリカルボジイミド樹脂としては、特に限定はなく、公知の種々の方法で製造したポリカルボジイミド樹脂を用いることができ（米国特許第 2, 9 4 1, 9 6 6 号明細書、特公昭 4 7 - 3 3 2 9 7 号公報、J. Org. Chem. 20, 2 0 6 3 - 2 0 7 5 (1 9 6 3) 等参照）、例えば、有機ジイソシアネートの脱二酸化炭素を伴う縮合反応により製造したポリカルボジイミド樹脂を用いることができる。

【 0 0 5 3 】

なお、上記賦活処理の方法としては特に限定はなく、薬品賦活、水蒸気賦活法等の種々の方法を用いることができるが、KOHを用いた薬品賦活で得られる活性炭は、水蒸気賦活品と比べて容量が大きい傾向にあることから好ましい。

また、炭素質材料の形状としては、破砕、造粒、顆粒、繊維、フェルト、織物、シート状等各種の形状があるが、いずれも本発明に使用することができる。

【 0 0 5 4 】

さらに、上記炭素質材料には導電材を添加することもできる。導電材としては、炭素質材料に導電性を付与できるものであれば特に制限されず、例えば、カーボンブラック、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、カーボンウイスキー、炭素繊維、天然黒鉛、人造黒鉛、酸化チタン、酸化ルテニウム、アルミニウム、ニッケル等の金属ファイバなどが挙げられ、これらの 1 種を単独でまたは 2 種以上を組み合わせ用いることができる。これらの中でも、カーボンブラックの一種であるケッチェンブラック、アセチレンブラックが好ましい。

【 0 0 5 5 】

ここで、導電材の平均粒径は、特に限定されるものではないが、10 nm ~ 10 μm、好ましくは 10 ~ 100 nm、より好ましくは 20 ~ 40 nm であり、特に、炭素質材料の平均粒径の 1 / 5000 ~ 1 / 2、特に 1 / 1000 ~ 1 / 10 であることが好ましい。

また、その添加量も、特に限定されるものではないが、静電容量および導電性付与効果等を考慮すると、炭素質材料 100 重量部に対して 0.1 ~ 20 重量部、好ましくは 0.5 ~ 10 重量部である。

【 0 0 5 6 】

次に、上記バインダーポリマーとしては、当該用途に使用できるポリマーであれば特に限定はないが、例えば、(I) 不飽和ポリウレタン化合物、(II) 相互侵入網目構造または半相互侵入網目構造を有する高分子材料、(III) 下記一般式 (14) で表わされる単位を含む熱可塑性樹脂、(IV) フッ素系高分子材料などを用いることが好ましい。上記バインダーポリマーのうち (I) ~ (III) の高分子材料を用いると高い接着性を有するため、電極の物理強度を向上させることができる。また、(IV) のフッ素系高分子材料は、熱的、電氣的安定性に優れたものである。

【 0 0 5 7 】

【 化 10 】



(式中、r は 3 ~ 5、s は 5 以上の整数を示す。)

【 0 0 5 8 】

具体的には、上記 (I) の不飽和ポリウレタン化合物としては、(A) 分子中に少なくとも 1 個の (メタ) アクリロイル基とヒドロキシル基とを有する不飽和アルコールと、(B) 下記一般式 (15) で示されるポリオール化合物と、(C) ポリイソシアネート化合物と、必要に応じて (D) 鎖延長剤とを反応させてなるものが好ましい。

【 0 0 5 9 】

$\text{HO} - [(R^5)_h - (Z)_i - (R^6)_j]_q - \text{OH} \quad \dots (15)$

〔式中、 R^5 および R^6 は同一または異種のアミノ基、ニトロ基、カルボニル基またはエーテル基を含有していてもよい炭素数1～10の二価炭化水素基を示し、 Z は $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCOO}-$ 、 $-\text{NR}^7\text{CO}-$ (R^7 は水素原子または炭素数1～4のアルキル基を示す)、 $-\text{O}-$ またはアリーレン基を示し、 h, i, j は0または1～10の整数、 q は1以上の整数を示す。〕

【 0 0 6 0 】

(A)成分の不飽和アルコールとしては、分子中に少なくとも1個の(メタ)アクリロイル基とヒドロキシル基とを有するものであれば特に限定されず、例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、ジエチレングリコールモノアクリレート、ジエチレングリコールモノメタクリレート、トリエチレングリコールモノアクリレート、トリエチレングリコールモノメタクリレート等が挙げられる。

10

【 0 0 6 1 】

(B)成分のポリオール化合物としては、ポリエチレングリコール等のポリエーテルポリオール、ポリカプロラクトン等のポリエステルポリオール等を用いることができるが、特に、上記一般式(15)で示されるものが好ましい。

【 0 0 6 2 】

上記式(15)中、 R^5 および R^6 は、同一もしくは異種のアミノ基、ニトロ基、カルボニル基、またはエーテル基を含有していてもよい炭素数1～10、好ましくは1～6の二価炭化水素基、特にアルキレン基を示し、例えばメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、エチレンオキシド基、プロピレンオキシド基等が挙げられる。

20

また、上記 q は1以上、好ましくは5以上、より好ましくは10～200の数を示す。

【 0 0 6 3 】

なお、(B)成分のポリオール化合物の数平均分子量は、好ましくは400～10,000、より好ましくは1,000～5,000の範囲である。

【 0 0 6 4 】

(C)成分のポリイソシアネート化合物としては、例えば、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、 p -フェレンジイソシアネート、1,5-ナフチレンジイソシアネート、3,3'-ジクロロ-4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート類；ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、水添化キシリレンジイソシアネート等の脂肪族または脂環式ジイソシアネート類等が挙げられる。

30

【 0 0 6 5 】

上記不飽和ポリウレタン化合物には、上記(A)～(C)成分以外にも、(D)鎖延長剤を配合することが好ましい。このような鎖延長剤としては、熱可塑性ポリウレタン樹脂の合成に一般的に用いられているものを採用することができる。例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール等のグリコール類；1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール等の脂肪族ジオール；1,4-ビス(β -ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1,4-シクロヘキサジオール、キシリレングリコール等の芳香族ジオールまたは脂環式ジオール；ヒドラジン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、キシリレンジアミン、ピペラジン等のジアミン；アジピン酸ヒドラジド、イソフタル酸ヒドラジド等のアミノアルコール等が挙げられ、これらの1種を単独でまたは2種以上を組合わせて用いることができる。

40

【 0 0 6 6 】

なお、上記(B)成分のポリオール化合物と(C)成分のポリイソシアネート化合物とを予め反応させて得られるウレタンプレポリマーを用いてもよい。

【 0 0 6 7 】

50

上記各成分の使用量は、(A)成分100重量部に対して(B)成分を100~20,000重量部、好ましくは1,000~10,000重量部、(C)成分を80~5,000重量部、好ましくは300~2,000重量部、さらに必要に応じて(D)成分を5~1,000重量部、好ましくは10~500重量部添加することが望ましい。

【0068】

得られる不飽和ポリウレタン化合物の数平均分子量は、好ましくは1,000~50,000、より好ましくは3,000~30,000の範囲である。数平均分子量が小さすぎると、硬化ゲルの架橋点間分子量が小さくなるため、バインダーポリマーとしての可撓性が低くなりすぎる場合がある。一方、大きすぎると、硬化前の電極組成物の粘度が大きくなるため、均一な塗膜厚の電極作成が困難になる場合がある。

10

【0069】

上記(II)の相互侵入網目構造または半相互侵入網目構造を有する高分子材料としては、互いに相互侵入網目構造または半相互侵入網目構造を形成することが可能な2種以上の化合物(ポリマー、反応性モノマー等)を用いることができる。

【0070】

このような2種以上の化合物としては、(イ)(a)ヒドロキシアルキル多糖類誘導体と(d)架橋可能な官能基を有する化合物とを組み合わせた高分子マトリックス、(ロ)(b)ポリビニルアルコール誘導体と(d)架橋可能な官能基を有する化合物とを組み合わせた高分子マトリックス、または(ハ)(c)ポリグリシドール誘導体と(d)架橋可能な官能基を有する化合物とを組み合わせた高分子マトリックスなどが挙げられる。

20

【0071】

この場合、(d)成分の架橋可能な官能基を有する化合物の一部または全部として上記(I)の不飽和ポリウレタン化合物を用いることが物理強度向上などの点から好ましい。

【0072】

(a)成分のヒドロキシアルキル多糖類誘導体としては、(1)セルロース、デンプン、プルランなどの天然に産出される多糖類にエチレンオキシドを反応させることによって得られるヒドロキシエチル多糖類、(2)上記多糖類にプロピレンオキシドを反応させることによって得られるヒドロキシプロピル多糖類、(3)上記多糖類にグリシドールまたは3-クロロ-1,2-プロパンジオールを反応させることによって得られるジヒドロキシプロピル多糖類等が挙げられ、これらヒドロキシアルキル多糖類の水酸基の一部または全てがエステル結合もしくはエーテル結合を介した置換基で封鎖されたものである。

30

【0073】

なお、上記ヒドロキシアルキル多糖類は、モル置換度が2~30、好ましくは2~20のものである。モル置換度が2より小さい場合、電解質塩類を溶解する能力が低すぎて使用に適さない。

【0074】

ヒドロキシアルキル多糖類の水酸基の一部または全てがエステル結合もしくはエーテル結合を介した置換基で封鎖されたものとしては、分子鎖末端OH基の10%以上がハロゲン原子、非置換または置換一価炭化水素基、 R^8CO -基(R^8 は非置換または置換一価炭化水素基)、 R^8_3Si -基(R^8 は上記と同じ)、アミノ基、アルキルアミノ基、 $H(O-R^9)_m$ -基(R^9 は炭素数2~5のアルキレン基、 m は1~100の整数)、およびリン原子を含む基から選ばれる1種または2種以上の一価の基によって封鎖されたヒドロキシアルキル多糖類誘導体を用いることができる。

40

【0075】

上記非置換または置換の一価炭化水素基としては、同一または異種の炭素数1~10、好ましくは1~8の非置換または置換の一価炭化水素基を示し、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、ペンチル基等のアルキル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、ベンジル基等のアラルキル基、ビニル基等のアルケニル基、これらの基の水素原子の一部または全部をハロゲン原子、シアノ基、水酸基、アミノ基等で置換したもの等が挙げられ、これらの1種を単独でまたは2種以上を組み合わせ

50

用いることができる。

【 0 0 7 6 】

(b) 成分のポリビニルアルコール誘導体は、オキシアルキレン鎖を持つポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物の水酸基（ポリビニルアルコール単位由来の残存水酸基、および導入されたオキシアルキレン含有基由来の水酸基の合計）の一部または全部が置換されたものである。

【 0 0 7 7 】

ここで、ポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物は、分子中にポリビニルアルコール単位を有する数平均重合度 20 以上、好ましくは 30 以上、さらに好ましくは 50 以上の高分子化合物において、上記ポリビニルアルコール単位中の水酸基の一部または全部がオキシアルキレン含有基によって置換されたものである。この場合、数平均重合度の上限は、取り扱い性等を考慮すると、2,000 以下、より好ましくは 500 以下、特に 200 以下であることが好ましい。

【 0 0 7 8 】

上記ポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物は、上記数平均重合度範囲を満たし、かつ、分子中のポリビニルアルコール単位の分率が 98 モル%以上のホモポリマーが最適であるが、これに限定されるものではなく、上記数平均重合度範囲を満たし、かつ、ポリビニルアルコール分率が好ましくは 60 モル%以上、より好ましくは 70 モル%以上のポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物、例えば、ポリビニルアルコールの水酸基の一部がホルマール化されたポリビニルホルマール、ポリビニルアルコールの水酸基の一部がアルキル化された変性ポリビニルアルコール、ポリ（エチレンビニルアルコール）、部分ケン化ポリ酢酸ビニル、その他の変性ポリビニルアルコール等を用いることができる。

【 0 0 7 9 】

この高分子化合物は、上記ポリビニルアルコール単位中の水酸基の一部または全部が平均モル置換度 0.3 以上のオキシアルキレン含有基（なお、このオキシアルキレン基は、その水素原子の一部が水酸基によって置換されていてよい）で置換されているものであり、好ましくは 30 モル%以上、より好ましくは 50 モル%以上置換されているものである。ここで、平均のモル置換度（MS）は、仕込み質量と反応生成物の質量を正確に測定することで算出できる。

【 0 0 8 0 】

(c) 成分のポリグリシドール誘導体は、下記式（16）で示される単位（以下、A 単位という）と、下記式（17）で示される単位（以下、B 単位という）とを有し、分子鎖の各末端が分子鎖の末端が所定の置換基により封鎖されたものである。

【 0 0 8 1 】

【 化 1 1 】



【 0 0 8 2 】

ここで、上記ポリグリシドールは、グリシドールまたは 3 - クロロ - 1, 2 - プロパンジオールを重合させることにより得ることができるが、一般的には、グリシドールを原料とし、塩基性触媒またはルイス酸触媒を用いて重合を行うことが好ましい。

【 0 0 8 3 】

上記ポリグリシドールは、分子中に A , B 二つの単位を両者合わせて 2 個以上、好ましくは 6 個以上、より好ましくは 10 個以上有するものである。この場合、上限は特に制限されないが、通常 10 , 000 個以下程度である。これら各単位の合計数は、必要とするポリグリシドールの流動性および粘性等を考慮して適宜設定すればよい。また、分子中の A 単位と B 単位の比率は、モル比で $A : B = 1 / 9 \sim 9 / 1$ 、好ましくは $3 / 7 \sim 7 / 3$ である。なお、A , B 単位の出現には規則性はなく、任意の組み合わせが可能である。

【0084】

さらに、上記ポリグリシドールにおけるゲル濾過クロマトグラフィー (GPC) を用いたポリエチレングリコール換算の重量平均分子量 (Mw) が好ましくは 200 ~ 730 , 000、より好ましくは 200 ~ 100 , 000、さらに好ましくは 600 ~ 20 , 000 のものである。また、平均分子量比 (Mw / Mn) が 1 . 1 ~ 20、より好ましくは 1 . 1 ~ 10 である。

10

【0085】

分子鎖の末端が置換基で封鎖されたポリグリシドールとしては、分子鎖末端の OH 基の 10 % 以上がハロゲン原子、非置換または置換一価炭化水素基、 $R^{10}CO-$ 基 (R^{10} は炭素数 1 ~ 10 の非置換または置換一価炭化水素基)、 R^{10}_3Si- 基 (R^{10} は上記と同じ)、アミノ基、アルキルアミノ基、 $H(OR^{11})_u-$ 基 (R^{11} は炭素数 2 ~ 5 のアルキレン基、u は 1 ~ 100 の整数)、およびリン原子を含む基から選ばれる 1 種または 2 種以上の一価の基によって封鎖されたポリグリシドール誘導体を用いる。

【0086】

20

上記炭素数 1 ~ 10 の非置換または置換の一価炭化水素基としては、上記 R^8 および R^9 と同じものを用いることができ、特に炭素数 1 ~ 8 のものが好ましい。なお、置換基は末端 OH 基に各種基を導入する公知の手法を用いて導入することができる。

【0087】

(d) 成分の架橋可能な官能基を有する化合物としては、(1) 分子中にエポキシ基を有する化合物と、このエポキシ基と反応可能な 2 つ以上の活性水素基とを有する化合物、(2) 分子中にイソシアネート基を有する化合物と、このイソシアネート基と反応可能な 2 つ以上の活性水素基とを有する化合物、(3) 分子中に反応性二重結合を 2 つ以上有する化合物を用いることができる。

【0088】

30

(1) 分子中にエポキシ基を有する化合物としては、分子中に 2 個以上のエポキシ基を有する化合物が好ましく、例えば、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ソルビタンポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、トリグリシジル・トリス (2 - ヒドロキシエチル) イソシアヌレート等を用いることができる。

【0089】

上記エポキシ基を有する化合物に、2 つ以上の活性水素基を有する化合物、例えば、アミン化合物、アルコール化合物、カルボン酸化合物、フェノール化合物を反応させて、三次元網目構造を形成することができる。具体的には、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレングリコール・プロピレングリコール共重合体等の高分子ポリオール、エチレングリコール、1 , 2 - プロピレングリコール、1 , 3 - プロピレングリコール、1 , 3 - ブタンジオール、1 , 4 - ブタンジオール、1 , 5 - ペンタンジオール、2 , 2 - ジメチル - 1 , 3 - プロパンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1 , 4 - シクロヘキサジメタノール、1 , 4 - ビス (β ヒドロキシエトキシ) ベンゼン、p - キシリレンジオール、フェニルジエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、ポリエチレンジイミン、その他の多官能アミン、多官能カルボン酸等が挙げられる。

40

【0090】

(2) 分子中にイソシアネート基を有する化合物としては、例えば、トリレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、ナフチレンジイソシアネート、ジフェニルメタ

50

ンジイソシアネート、ピフェニレンジイソシアネート、ジフェニルエーテルジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等の分子中に２個以上のイソシアネート基を有する化合物を用いることができる。

【００９１】

なお、上記イソシアネート化合物と多価ポリオール化合物とを反応させたイソシアネート末端のポリオール化合物も使用できる。

この場合、イソシアネート化合物の〔ＮＣＯ〕と、ポリオール化合物の〔ＯＨ〕との化学量論比は〔ＮＣＯ〕＞〔ＯＨ〕であり、具体的には〔ＮＣＯ〕：〔ＯＨ〕＝１．０３／１～１０／１の範囲、好ましくは１．１０／１～５／１の範囲である。

10

【００９２】

また、ポリオール化合物の代わりに、２つ以上の活性水素基を有するアミン化合物をイソシアネート化合物と反応させてもよい。アミン化合物としては、１級、２級のアミノ基を有するものを使用することができるが、１級アミノ基を有する化合物がより好ましい。例えば、エチレンジアミン、１，６－ジアミノヘキサン、１，４－ジアミノブタン、ピペラジン等のジアミン類、ポリエチレンジアミン等のポリアミン類、Ｎ－メチルジエタノールアミン、アミノエタノール等のアミノアルコールなどが挙げられ、これらの中でもより好ましいものは官能基の反応性が等しいジアミン類である。この場合もイソシアネート化合物の〔ＮＣＯ〕と、アミン化合物の〔ＮＨ_２〕または〔ＮＨ〕と、の化学量論比は〔ＮＣＯ〕＞〔ＮＨ_２〕＋〔ＮＨ〕である。

20

【００９３】

これらイソシアネート基を有する化合物のみでは、三次元網目構造を形成することができないため、これらの化合物に２つ以上の活性水素基を有する化合物、例えば、アミン化合物、アルコール化合物、カルボン酸化合物、フェノール化合物を反応させる必要があり、これにより、三次元網目構造を形成することができる。

なお、２つ以上の活性水素基を有する化合物としては、上述と同様のものを用いることができる。

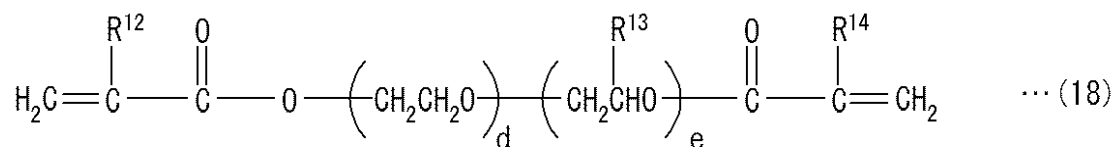
【００９４】

上記（３）反応性二重結合を有する化合物としては、特に限定されるものではないが、上記（Ⅰ）の不飽和ポリウレタン化合物、または下記一般式（１８）で示されるポリオキシアルキレン成分を含有するジエステル化合物等を用いることが好ましく、これらと下記一般式（１９）で示されるポリオキシアルキレン成分を含有するモノエステル化合物、およびトリエステル化合物とを組み合わせる用いることが推奨される。

30

【００９５】

【化１２】



40

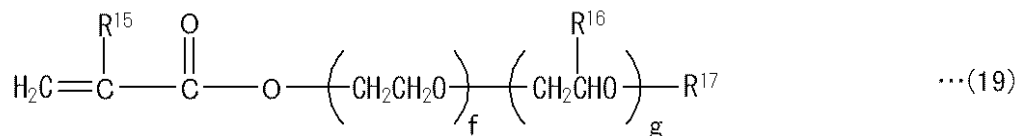
【００９６】

ただし、式中、Ｒ^{１２}、Ｒ^{１３}、Ｒ^{１４}は水素原子、またはメチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｉ－ブチル基、ｓ－ブチル基、ｔ－ブチル基等の炭素数１～６、特に１～４のアルキル基を示し、ｄ＝１かつｅ＝０の条件を満足するものか、またはｄ＝０かつｅ＝１の条件を満足するものであり、ｅ＋ｄは１００以下、特に１～３０であることが好ましい。特にＲ^{１２}、Ｒ^{１３}、Ｒ^{１４}はメチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｉ－ブチル基、ｓ－ブチル基、ｔ－ブチル基が好ましい。

50

【 0 0 9 7 】

【 化 1 3 】



【 0 0 9 8 】

ただし、式中、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} は水素原子、またはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基等の炭素数1～6、特に1～4のアルキル基を示し、 $f \geq 1$ かつ $g \geq 0$ の条件を満足するものか、または $f \geq 0$ かつ $g \geq 1$ の条件を満足するものであり、 $f + g$ は100以下、特に1～30であることが好ましい。特に R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} はメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基が好ましい。

10

【 0 0 9 9 】

なお、必要に応じて、例えば、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、メタクリル酸テトラヒドロフルフルル等のアクリル酸またはメタクリル酸エステル、メタクリロイルイソシアネート、2-ヒドロキシメチルメタクリル酸、*N,N*-ジメチルアミノエチルメタクリル酸等の分子中にアクリル酸基またはメタクリル酸基を1つ有する化合物を添加することができる。さらに、*N*-メチロールアクリルアミド、メチレンビスアクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド等のアクリルアミド化合物、ビニルオキサゾリン類、炭酸ビニレン等のビニル化合物等、またはその他の反応性の二重結合を有する化合物を添加することもできる。

20

この場合にも、三次元網目構造を形成するためには、上述のような分子中に反応性二重結合を2つ以上有する化合物を添加する必要がある。

【 0 1 0 0 】

上記(I)の不飽和ポリウレタン化合物、またはポリオキシアルキレン成分を含有するジエステル化合物とポリオキシアルキレン成分を含有するモノエステル化合物とを、電極組成物中で加熱または電子線、マイクロ波、高周波などを照射することによって、または混合物を加熱することにより三次元網目構造を形成することができる。

30

【 0 1 0 1 】

この場合、不飽和ポリウレタン化合物またはポリオキシアルキレン成分を含有するジエステル化合物に、さらに一官能性モノマーであるポリオキシアルキレン成分を含有するモノエステル化合物を添加することが好ましい。このようなモノエステル化合物を添加することで、三次元網目上にポリオキシアルキレン分岐鎖を導入することができる。

なお、不飽和ポリウレタン化合物またはポリオキシアルキレン成分を含有するジエステル化合物と、ポリオキシアルキレン成分を含有するモノエステル化合物との組成比は、特に限定されるものではない。

40

【 0 1 0 2 】

これら(a)～(c)、(d)成分を含むバインダーポリマーを、加熱する、または電子線、マイクロ波、高周波等を照射することによって、(d)成分の架橋可能な官能基を有する化合物を反応(重合)させて得られるポリマーの三次元網目構造に、上記(a)～(c)成分のポリマーの分子鎖が相互に絡みついた半相互侵入高分子網目構造を形成するものである。

【 0 1 0 3 】

次に、上記(III)のバインダーポリマーとしては、下記一般式(14)で表わされる単位を含む熱可塑性樹脂を用いることが好ましい。

【 0 1 0 4 】

50

【化 1 4】



(式中、 r は 3 ~ 5、 s は 5 以上の整数を示す。)

【0105】

このような熱可塑性樹脂としては、(E) ポリオール化合物と、(F) ポリイソシアネート化合物と、(G) 鎖伸長剤とを反応させてなる熱可塑性ポリウレタン系樹脂を用いることが好ましい。

10

なお、熱可塑性ポリウレタン系樹脂には、ウレタン結合を有するポリウレタン樹脂以外にも、ウレタン結合とウレア結合とを有するポリウレタンウレア樹脂も含まれる。

(E) 成分のポリオール化合物としては、ポリエステルポリオール、ポリエステルポリエーテルポリオール、ポリエステルポリカーボネートポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、またはこれらの混合物を用いることが好ましい。

【0106】

このような(E)成分のポリオール化合物の数平均分子量は1,000~5,000であることが好ましく、より好ましくは1,500~3,000である。ポリオール化合物の数平均分子量が小さすぎると、得られる熱可塑性ポリウレタン系樹脂フィルムの耐熱性、引張り伸び率などの物理特性が低下する場合がある。一方、大きすぎると、合成時の粘度が上昇し、得られる熱可塑性ポリウレタン系樹脂の製造安定性が低下する場合がある。なお、ここでいうポリオール化合物の数平均分子量は、いずれもJIS K1577に準拠して測定した水酸基価に基づいて算出した数平均分子量を意味する。

20

【0107】

(F)成分のポリイソシアネート化合物としては、例えば、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、p-フェレンジイソシアネート、1,5-ナフチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート類；ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、水添化キシリレンジイソシアネート等の脂肪族または脂環式ジイソシアネート類等が挙げられる。

30

【0108】

(G)成分の鎖伸長剤としては、イソシアネート基および反応性の活性水素原子を分子中に2個有し、かつ分子量が300以下である低分子量化合物を用いることが好ましい。

このような低分子量化合物としては、公知の種々の化合物を使用でき、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール等の脂肪族ジオール；1,4-ビス(β-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1,4-シクロヘキサジオール、ビス(β-ヒドロキシエチル)テレフタレート等の芳香族ジオールまたは脂環式ジオール；ヒドラジン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、キシリレンジアミン等のジアミン；アジピン酸ヒドラジド等のアミノアルコール等が挙げられ、これらの1種を単独でまたは2種以上を組合わせて用いることができる。

40

【0109】

なお、上記熱可塑性ポリウレタン系樹脂においては、(E)成分のポリオール化合物100重量部に対して(F)成分のポリイソシアネート化合物を5~200重量部、好ましくは20~100重量部添加し、(G)成分の鎖伸長剤を1~200重量部、好ましくは5~100重量部添加する。

【0110】

また、上記熱可塑性樹脂は、下記式から求めた膨潤率が150~800重量%の範囲であることが好ましく、より好ましくは250~500重量%、さらに好ましくは250~

50

400重量%である。

【0111】

【数1】

$$\text{膨潤率 (\%)} = \frac{\text{20℃で電解質溶液に24時間浸漬した後の膨潤熱可塑性樹脂の重量 (g)}}{\text{20℃で電解質溶液に浸漬前の熱可塑性樹脂の重量 (g)}} \times 100$$

【0112】

10

次に、上記(IV)のバインダーポリマーであるフッ素系高分子材料としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体[P(VDF-HFP)]、フッ化ビニリデンと塩化3フッ化エチレンとの共重合体[P(VDF-CTFE)]等が好ましく用いられる。これらの内でも、フッ化ビニリデンが50重量%以上、特に70重量%以上(上限値は97重量%程度である)であるものが好適である。

【0113】

この場合、フッ素系ポリマーの重量平均分子量は、特に限定はないが、500,000~2,000,000が好ましく、より好ましくは500,000~1,500,000である。重量平均分子量が小さすぎると物理的強度が著しく低下する場合がある。

20

【0114】

上記分極性電極組成物は、以上で説明した炭素質材料(必要に応じて導電材を含む)、およびバインダーポリマーを溶液状に調製したバインダー溶液と、必要に応じて溶媒とを混合容器に収容し、湿式混合して得ることができる。

なお、バインダーポリマーの添加量は、炭素質材料100重量部に対して、0.5~20重量部、特に、1~10重量部であることが好ましい。

【0115】

このようにして得られた分極性電極組成物を集電体上に塗布することにより、分極性電極が得られることとなる。集電体を構成する正・負極としては、通常電気二重層キャパシタに用いられるものを任意に選択して使用できるが、正極集電体としてアルミニウム箔または酸化アルミニウムを用いることが好ましく、一方、負極集電体として銅箔、ニッケル箔または表面が銅めっき膜もしくはニッケルめっき膜にて形成された金属箔を用いることが好ましい。

30

【0116】

上記各集電体を構成する箔の形状としては、薄い箔状、平面に広がったシート状、孔が形成されたスタンプ箔シート状等を採用できる。また、箔の厚さとしては、通常、1~200μm程度であるが、電極全体に占める炭素質材料の密度および電極の強度等を考慮すると、8~100μmが好ましく、特に8~30μmがより好ましい。

なお、分極性電極は、分極性電極組成物を溶融混練した後、押出し、フィルム成形することにより形成することもできる。

40

【0117】

上記セパレータとしては、通常電気二重層キャパシタ用のセパレータとして用いられているものを使用することができる。例えば、(1)セパレータ基材に電解液を含浸させるもの、(2)分極性電極に用いたポリマーバインダーをフィルム状に形成したもの、(3)上式から求めた膨潤率が150~800重量%の範囲である熱可塑性樹脂を成形した後、電解液に浸漬し、膨潤させて得られるゲル電解質膜からなるもの、等を用いることができる。この場合、電解液としては上記蓄電デバイス用電解液で述べた各種電解液を用いる。

【0118】

上記(1)のセパレータ基材としては、通常電気二重層キャパシタ用のセパレータ基材

50

として用いられているものを使用することができる。例えば、ポリオレフィン不織布、PTFE多孔体フィルム、クラフト紙、レーヨン繊維・サイザル麻繊維混抄シート、マニラ麻シート、ガラス繊維シート、セルロース系電解紙、レーヨン繊維からなる抄紙、セルロースとガラス繊維の混抄紙、またはこれらを組み合わせて複数層に構成したものなどを使用することができる。

【0119】

また、セパレータとして、(2)分極性電極に用いたポリマーバインダーをフィルム状に形成したものをを用いることもでき、(3)上述の式から求めた膨潤率が150~800重量%の範囲である熱可塑性樹脂を成形した後、電解液に浸漬し、膨潤させて得られるゲル電解質膜からなるものをを用いることもできる。

10

これらのセパレータを用いた場合、電極用ポリマーバインダー(熱可塑性樹脂)と組成が共通し、電極-セパレータ間の界面を一体化制御できるので、さらに内部抵抗を下げるることができる。

【0120】

本発明の電気二重層キャパシタは、上記のようにして得られる一对の分極性電極間にセパレータを介在させてなる電気二重層キャパシタ構造体を積層、折畳、または捲回させて、さらにコイン型に形成し、これを電池缶またはラミネートパック等の電池容器に収容した後、電解液を充填し、電池缶であれば封缶することにより、一方、ラミネートパックであればヒートシールすることにより、組み立てることができる。

【0121】

20

本発明の電気二重層キャパシタは、上記一般式(1)で示される4級アンモニウム塩または4級ホスホニウム塩を電解質として用いているため、従来のものよりもイオン伝導度が高く、高い静電容量を有するとともに、低温特性に優れ、かつ、広い電位窓を有している。しかも、上述のような低インピーダンスの分極性電極を使用することにより、高いパワー密度とエネルギー密度を付与することもできる。

以上のような特性を有する本発明の電気二重層キャパシタは、携帯電話、ノート型パソコンや携帯用端末等のメモリーバックアップ電源用途、携帯電話、携帯用音響機器等の電源、パソコン等の瞬時停電対策用電源、太陽光発電、風力発電等と組み合わせることによるロードレベリング電源等の種々の小電流用の蓄電デバイスに好適に使用することができる。また、大電流で充放電可能な電気二重層キャパシタは、電気自動車、電動工具等の大電流を必要とする大電流蓄電デバイスとして好適に使用することができる。

30

【0122】

[二次電池]

本発明に係る二次電池は、正極および負極と、これら正負極間に介在させたセパレータと、電解液とを含む二次電池において、前記電解液として上述したイオン導電性塩を添加した蓄電デバイス用電解液([蓄電デバイス用電解液]で説明した(2)、(3)の電解液)を用いるものである。

ここで、正極を構成する正極活物質としては、電極の用途、電池の種類等に応じて適宜選定されるが、例えば、リチウム二次電池やリチウムイオン二次電池の正極とする場合、リチウムイオンを吸着・離脱可能なカルコゲン化合物またはリチウムイオン含有カルコゲン化合物等を用いることができる。

40

【0123】

このようなリチウムイオンを吸着離脱可能なカルコゲン化合物としては、例えば FeS_2 、 TiS_2 、 MoS_2 、 V_2O_6 、 V_6O_{13} 、 MnO_2 等が挙げられる。

上記リチウムイオン含有カルコゲン化合物としては、例えば LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiMo_2O_4 、 LiV_3O_8 、 LiNiO_2 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$ (但し、Mは、Co、Mn、Ti、Cr、V、Al、Sn、Pb、およびZnから選ばれる少なくとも1種以上の金属元素を表し、 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.5 \leq y \leq 1.0$)などが挙げられる。

【0124】

50

一方、上記負極を構成する負極活物質としては、電極の用途、電池の種類などに応じて適宜選定されるが、例えば、リチウム二次電池やリチウムイオン二次電池の負極とする場合、アルカリ金属、アルカリ合金、リチウムイオンを吸蔵・放出する周期表 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, および 15 族の元素から選ばれる少なくとも 1 種の酸化物、硫化物、窒化物、またはリチウムイオンを可逆的に吸蔵・放出可能な炭素材料を使用することができる。

【0125】

この場合、アルカリ金属としては、Li、Na、K 等が挙げられ、アルカリ金属合金としては、例えば金属 Li、Li-Al、Li-Mg、Li-Al-Ni、Na、Na-Hg、Na-Zn 等が挙げられる。

10

また、リチウムイオンを吸蔵放出する周期表 8 ~ 15 族の元素から選ばれる少なくとも 1 種の元素の酸化物としては、例えば、スズケイ素酸化物 (SnSiO_3)、リチウム酸化ビスマス (Li_3BiO_4)、リチウム酸化亜鉛 (Li_2ZnO_2) 等が挙げられる。

同じく硫化物としては、リチウム硫化鉄 (Li_xFeS_2 ($0 < x < 3$))、リチウム硫化銅 (Li_xCuS ($0 < x < 3$)) 等が挙げられる。

同じく窒化物としては、リチウム含有遷移金属窒化物が挙げられ、具体的には、 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{N}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, 0 < x < 3, 0 < y < 0.5$)、リチウム鉄窒化物 (Li_3FeN_4) 等が挙げられる。

さらに、リチウムイオンを可逆的に吸蔵・放出可能な炭素材料としては、グラファイト、カーボンブラック、コークス、ガラス状炭素、炭素繊維、またはこれらの焼結体等が挙げられる。

20

【0126】

なお、正負極を構成するバインダーポリマー、セパレータについては、電気二重層キャパシタで説明したのと同様である。また、イオン導電性塩については、蓄電デバイス用電解液で説明した導電性塩を用いることができる。

【0127】

以上のような二次電池は、正極と負極との間にセパレータを介在させてなる電池構造体を、積層、折畳、または捲回させて、さらにコイン型に形成し、これを電池缶またはラミネートパック等の電池容器に収容し、上述した電解液を充填し、電池缶であれば封缶、ラミネートパックであればヒートシールすることにより、得ることができる。

30

なお、電解液には、必要に応じて、(メタ)アクリレート、エポキシ基含有化合物、熱硬化性ウレタン等の反応硬化性物質を添加し、反応硬化させることもできる。

さらに、正負極どちらか一方の電極として電気二重層キャパシタに通常用いられる分極性電極を用い、対する他方の電極として、通常リチウムイオン二次電池で使用するような、リチウムイオンを挿入、脱離できる物質を活物質とする電極を使用したハイブリッド型の蓄電デバイスにも上記電解液で説明した(2)、(3)の電解液を使用することができる。

【実施例】

【0128】

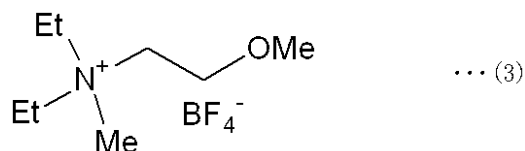
以下、合成例、実施例および比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

40

【0129】

[合成例1] 化合物(3)の合成

【化15】



【0130】

ジエチルアミン(関東化学(株)製)100mlと2-メトキシエチルクロライド(関

50

東化学（株）製）85 ml とを混合し、得られた混合溶液をオートクレーブ中に入れ、100 で24時間反応させた。この時、内圧は、1.3 kgf/cm²であった。24時間後、析出した結晶と反応液との混合物に水酸化カリウム（片山化学工業（株）製）56 gを溶解した水溶液200 mlを加え、2層に別れた有機層を分液ポートで分液した。さらに、塩化メチレン（和光純薬工業（株）製）100 mlを加え抽出する操作を2回行った。分液した有機層をまとめ、飽和食塩水で洗浄した後、炭酸カリウム（和光純薬工業（株）製）を加えて乾燥し、減圧濾過した。得られた有機層の溶媒をロータリーエバポレーターを用いて留去し、残留分について常圧蒸留を行い、沸点135 付近の留分を18.9 g得た。この化合物が2-メトキシエチルジエチルアミンであることを¹H-核磁気共鳴スペクトル（以下、NMRという）により確認した。

10

得られた2-メトキシエチルジエチルアミン8.24 gをテトラヒドロフラン（和光純薬工業（株）製）10 mlに溶解し、氷冷下、ヨウ化メチル（和光純薬工業（株）製）4.0 mlを加えた。30分後、アイスバスを外し、室温にて一晚攪拌した。この反応溶液の溶媒を減圧留去し、得られた固形分をエタノール（和光純薬工業（株）製）-テトラヒドロフラン系で再結晶し、2-メトキシエチルジエチルメチルアンモニウムヨウ素塩を16 g得た。

続いて、2-メトキシエチルジエチルメチルアンモニウムヨウ素塩15.0 gを蒸留水100 mlに溶解し、酸化銀（関東化学（株）製）6.37 gを加え、3時間攪拌した。この反応混合物を減圧濾過して、沈殿物を取り除いた後、攪拌下、42%テトラフルオロホウ酸（関東化学（株）製）を反応液がpH5~6付近になるまで少量ずつ加えた。この反応溶液を凍結乾燥し、さらに真空ポンプで水を十分留去し、室温（25 ）で液体状の化合物（3）を12.39 g得た。

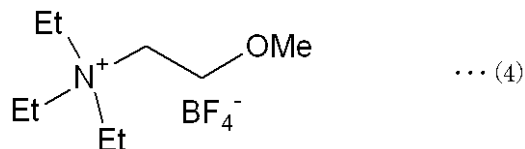
20

化合物（3）のNMRチャート（溶媒：重クロロホルム）を第1図に示す。

【0131】

〔合成例2〕 化合物（4）の合成

【化16】



30

【0132】

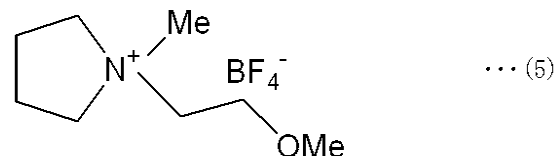
ヨウ化メチルをヨウ化エチルに変えた以外は、合成例1と同様の方法で上式に示される化合物（4）を合成した。凍結乾燥後、得られた白色結晶をエタノールから再結晶し、純品を得た。

化合物（4）のNMRチャート（溶媒：重クロロホルム）を第2図に示す。

【0133】

〔合成例3〕 化合物（5）の合成

【化17】



40

【0134】

ジエチルアミンの代わりにピロリジンを用い、オートクレーブでの反応温度を90 とした以外は、合成例1と同様にして、上式に示される化合物（5）を合成した。目的物は常温（25 ）で液体であった。

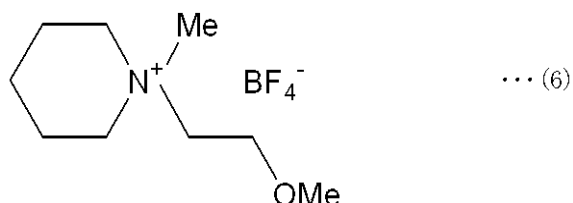
化合物（5）のNMRチャート（溶媒：重クロロホルム）を第3図に示す。

【0135】

〔合成例4〕 化合物（6）の合成

50

【化 18】



【0136】

ジエチルアミンの代わりにピペラジンをうい、オートクレーブでの反応温度を100とした以外は、合成例1と同様にして、上式に示される化合物(6)を合成した。目的物は常温(25)で液体であった。

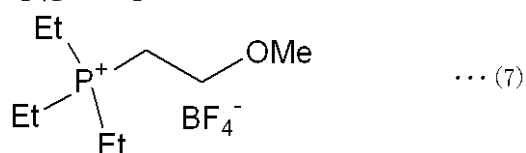
10

化合物(6)のNMRチャート(溶媒:重クロロホルム)を第4図に示す。

【0137】

[合成例5] 化合物(7)の合成

【化 19】



【0138】

トリエチルホスフィン溶液(トリエチルホスフィン約20%含有、関東化学(株)製)200mlと、2-メトキシエチルクロライド(関東化学(株)製)50mlを混合し、還流下で24時間反応させた。その後、溶媒を留去し、さらに真空ポンプを用いて溶媒および未反応試薬を完全に留去した。この残留物をエタノール-THF系で再結晶し、45gの2-メトキシエチルトリエチルホスホニウム塩化物塩を得た。

20

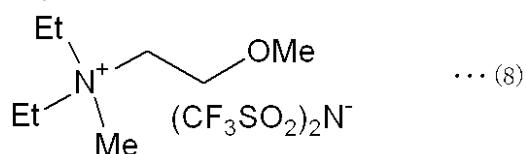
得られた2-メトキシエチルトリエチルホスホニウム塩化物塩20.0gを蒸留水100mlに溶解し、酸化銀(関東化学(株)製)10.89gを加え2時間攪拌した。減圧濾過により沈殿物を取り除いた後、攪拌下、4.2%テトラフルオロホウ酸(関東化学(株)製)を反応液がpH5~6付近になるまで、少量ずつ加えた。この反応溶液を凍結乾燥し、さらに真空ポンプで水を十分に留去し、室温(25)で液体状の化合物(7)を23.87g得た。

30

【0139】

[合成例6] 化合物(8)の合成

【化 20】



【0140】

合成例1と同様の方法で得られた2-メトキシエチルジエチルメチルアンモニウムヨウ素塩10.0gをアセトニトリル(関東化学(株)製)50mlに溶解した。これにトリフルオロメタンスルホン酸イミドリチウム(キシダ化学(株)製)9.5gを加え、これが完全に溶解した後、さらに15分間攪拌した。

40

アセトニトリルを減圧留去し、残留分に水を加え、2層に分離した有機層を分液し、水で5回洗浄し、有機層中の不純物を取り除いた。

洗浄後の有機層を真空ポンプにて減圧にし、水を十分に留去し、室温で液体状の化合物(8)を6.8g得た。

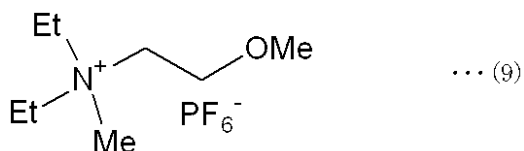
化合物(8)のNMRチャート(溶媒:重クロロホルム)を第5図に示す。

【0141】

[合成例7] 化合物(9)の合成

50

【化 2 1】



【0 1 4 2】

合成例 1 と同様の方法で得られた 2 - メトキシエチルジエチルメチルアンモニウムヨウ素塩 10 . 0 g をアセトニトリル (関東化学 (株) 製) 50 mL に溶解した。これにヘキサフルオロりん酸銀 (アルドリッチ社製) 9 . 26 g を加え、1 時間攪拌した。

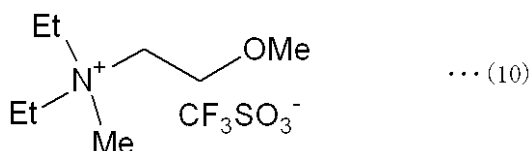
反応液をセライト濾過し、反応液中の固体分を取り除き、溶媒留去後、さらに真空下で充分乾燥させ、常温 (25) で液体の化合物 (9) を 10 . 1 g 得た。

化合物 (9) の NMR チャート (溶媒: 重ジメチルスルホキシド) を第 6 図に示す。

【0 1 4 3】

[合成例 8] 化合物 (10) の合成

【化 2 2】



【0 1 4 4】

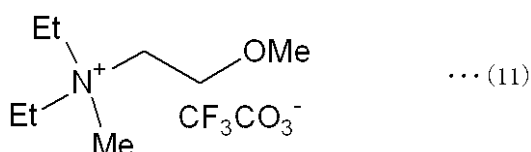
ヘキサフルオロりん酸銀をトリフルオロメタンスルホン酸銀 (アルドリッチ社製) に代え、これを 2 - メトキシエチルジエチルメチルアンモニウムヨウ素塩に対して等モル加えた以外は、合成例 7 と同様の方法により、常温 (25) で液体の化合物 (10) を得た。

化合物 (10) の NMR チャート (溶媒: 重ジメチルスルホキシド) を第 7 図に示す。

【0 1 4 5】

[合成例 9] 化合物 (11) の合成

【化 2 3】



【0 1 4 6】

溶媒をアセトニトリルからクロロホルム (和光純薬工業 (株) 製) に代えるとともに、ヘキサフルオロりん酸銀をトリフルオロ酢酸銀 (アルドリッチ社製) に代え、これを 2 - メトキシエチルジエチルメチルアンモニウムヨウ素塩に対して等モル加えた以外は、合成例 7 と同様の方法により、常温 (25) で液体の化合物 (11) を得た。

化合物 (11) の NMR チャート (溶媒: 重ジメチルスルホキシド) を第 8 図に示す。

【0 1 4 7】

[実施例 1, 2、参考例 1 ~ 3] 電気二重層キャパシタ

合成例 1 ~ 5 で得られた各電解質塩を、それぞれプロピレンカーボネート (以下、PC という) に 2 . 0 M 溶解させた溶液を電解液とし、以下のような手順で電気二重層キャパシタを作製した。

まず、フェノール樹脂原料のアルカリ賦活品からなる活性炭 (MSP - 20、関西熱化学 (株) 製)、導電性カーボン、ポリウレタン樹脂、N - メチルピロリドン (以下、NMP という) を、活性炭: 導電性カーボン: ポリウレタン樹脂: NMP = 41 . 9 : 3 . 7 : 2 . 2 : 52 . 2 の割合で混合してペースト状にし、電気二重層キャパシタの正負極の分極性電極組成物を調製した。得られたペースト状の分極性電極組成物をアルミニウム基板に、乾燥膜厚が 100 μm となるようにドクターブレードにより塗布し、80 で 4 時間乾燥させた後、圧延して分極性電極を得た。この分極性電極を用い、セルロース系のセ

10

20

30

40

50

パレータを一对の分極性電極間に介在させてセルを組み立て、上記各電解液を注液して電気二重層キャパシタとした。

【0148】

[比較例1]

非水系電気二重層キャパシタ用電解質塩として一般に普及しているテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート（以下、TEAという）を用い、この電解質塩のPC飽和溶液（濃度約1.5M）を電解液として用いた以外は、上記実施例と同様にして電気二重層キャパシタを作製した。

【0149】

[比較例2]

電解液として、TEAをPCに1M溶解させた溶液を用いた以外は、上記実施例と同様にして電気二重層キャパシタを作製した。

【0150】

[静電容量、イオン電導率]

上記各実施例および比較例で得られた電気二重層キャパシタについて、下記条件にて電流密度充放電試験を行い、静電容量を測定するとともに、-20℃におけるイオン電導率を測定した。

（静電容量測定条件）

各電気二重層キャパシタを電流密度1.59mA/cm²、2.0～2.5Vの設定で充放電を行った。定電流で充電し、電圧が設定電圧に達してから2時間以上定電圧充電を行った後に、1.59mA/cm²の電流密度で放電を行い、電気エネルギーの積算値から静電容量を算出した。結果を表1に示す。

【0151】

【表1】

	電解質塩	電解質塩濃度(M)	静電容量(F/g)	イオン電導率(-20℃)(mS/cm)
参考例1	化合物(3)	2.0	32.1	7.3
参考例2	化合物(4)	2.0	31.0	6.2
実施例1	化合物(5)	2.0	33.5	6.8
実施例2	化合物(6)	2.0	31.8	5.8
参考例3	化合物(7)	2.0	30.5	5.6
比較例1	TEA	飽和(1.5)	27.0	—
比較例2	TEA	1.0	24.0	3.5

【0152】

表1に示されるように、本発明の4級塩を電解質塩として用いた実施例1, 2では、各比較例よりも高い静電容量を示していることがわかる。

また、実施例1, 2、参考例1～3では、各比較例よりも高濃度であるにも拘わらず、電解質塩の析出がないため、比較例2のイオン電導率よりも高くなり、低温時においてより多くの電流量が取り出せ有用であることがわかる。なお、比較例1の電解液では、電解質塩が析出してイオン電導率の測定が不可能であった。

【0153】

[参考例4] 電気二重層キャパシタ

合成例1で得られた電解質塩を、PCとエチレンカーボネート（以下、ECという）との混合溶媒（PC：EC＝9：1）に溶かし、濃度2.0Mの電解液とした後、両面塗りの分極性電極（8cm×16cm）2枚、片面塗りの分極性電極（8cm×16cm）2枚を作製し、Niタブ端子を溶接した。

これらの分極性電極を両面塗り2枚の外側両側に片面塗り各々1枚を正負極となるように組み合わせ、ラミネートでバックして電気二重層キャパシタを試作した。得られた電気二重層キャパシタについて、充放電試験を行い、放電カーブを用いてエネルギー換算法で静電容量を求めたところ、180Fであった。

【0154】

[参考例5] 電気二重層キャパシタ

[1] 活性炭の製造(ポリカルボジイミドを原料とするもの)

2,4-トリレンジイソシアネート/2,6-トリレンジイソシアネート(80/20)の混合物54重量部をテトラクロロエチレン500重量部中で、カルボジイミド化触媒(1-フェニル-3-メチルホスフォレンオキサイド)0.12重量部とともに、120

10

で4時間反応させ、ポリカルボジイミド溶液を得た。溶媒を減圧留去により除去し、粘性の高い液体状のポリカルボジイミド樹脂を得た。

続いて、得られたカルボジイミド樹脂を300で5時間処理して完全に固化させた後、800で1時間加熱処理して炭化させた。この炭化物を900で1時間当たり炭化物1重量部に対し、水5重量部の割合で水を導入する水蒸気賦活処理を2時間行い、目的の活性炭を6.2重量部得た。

[2] 電気二重層キャパシタの製造

合成例1で得られた電解質塩をPCに溶かして濃度2.0Mの電解液とし、分極性電極に用いる活性炭をMSP-20から上記方法で作製した活性炭に代えた以外は、参考例4と同様の方法で電気二重層キャパシタを作製した。

20

得られた電気二重層キャパシタについて、充放電試験を行い、放電カーブを用いてエネルギー換算法で静電容量を求めたところ、178Fであった。

【0155】

[参考例6] 電気二重層キャパシタ

活性炭(MSP-20、関西熱化学(株)製)、導電材(デンカブラック HS100、電気化学工業(株)製)、結着剤(PVdF900、呉羽化学(株)製)を用い、配合比(活性炭100に対する配合比(質量比))を活性炭:導電剤:結着剤=100:3:5とした充填物質およびN-メチル-2-ピロリドン(NMP)(一級品、片山化学工業(株)製)を、充填物質:NMP=100:212.5(質量比)の割合で混合したスラリーを、Al/AlO_xシート(30CB、日本蓄電器工業(株)製)(250mm×150mm×0.030mm)に幅90mmで塗布後、乾燥(80)、圧延(充填密度、約0.7g/cm³)し、50.0mm(内、塗布部40.0mm)×20mmに裁断したものを電極とした。

30

この際、正極は約0.092g、負極は約0.096gの質量を持つ電極を選び、正極には幅3.0mmのAlテープ、負極には幅3.0mmのNiテープを溶接した。

セルロースセパレータ(厚さ0.035mm、FT40-35、日本高度紙工業(株)製)を54.0×22.0mmに裁断したものを2枚を介して、上述のようにして作製した正極2枚、負極2枚を対向させて組み、上記30CB(t=30μm、50.0mm×20.0mm)にAlテープを溶接したものをAl/AlO_x参照電極としてセパレータに介して電極群を得た。

40

合成例6で得られた4級塩(イオン性液体)を電解液とし、これを上記電極群の空間体積に対して100.0vol%注液した後、約76Torrで30分間減圧し、ラミネートバックングして電気二重層キャパシタを得た。

【0156】

[比較例3]

TEA(テトラエチルアンモニウム)-BF₄の1.0Mプロピレンカーボネート溶液(LIPASTE-P/EAFIN、富山化学工業(株)製)を電解液とし、これを上記参考例6と同様にして得られた電極群に、参考例6と同様にして注液し、電気二重層キャパシタを得た。

【0157】

50

上記参考例 6 および比較例 3 で得られた電気二重層キャパシタについて、以下の [1] ~ [3] の電氣的試験を行い、初期容量、放電性能の温度依存性、自己放電性能を評価した。

[1] 初期容量

下記サイクルを 3 回行った。

充電：10 mA , 2.5 V、1 mA 終止 (25)

休止：1 時間 (25)

放電：10 mA , 0.0 V 終止 (25)

[2] 温度別放電性能

充電：10 mA , 2.5 V、1 mA 終止 (x)

休止：6 時間 (x)

放電：10 mA , 0.0 V 終止 (x)

x = - 20.0、0.0、25.0、40.0、60.0

[3] 自己放電性能

下記条件で充電後 60.0 にて放置。

充電：10 mA , 2.5 V、1 mA 終止 (25)

【 0 1 5 8 】

上記電氣的試験の結果を第 9 ~ 11 図に示した。

第 9 図に示されるように、参考例 6 で得られた電気二重層キャパシタは、比較例とほぼ同等の電氣量が得られていることがわかる。

第 10 図に示されるように、参考例 6 で得られた電気二重層キャパシタは、低温側において放電容量を得ることが難しいものの、高温側において良好な放電容量が得られていることがわかる。

第 11 図に示されるように、自己放電性能においても、参考例 6 と比較例 3 で得られた電気二重層キャパシタは同等であることがわかる。

このように、イオン性液体のみを電解液として用いた場合にも、通常の有機電解液と同等の性能の電気二重層キャパシタを得ることができ、コスト面、安全面を考慮すれば、イオン性液体のみからなる電解液は、有用な蓄電デバイス用電解液となり得ることがわかる。

【 0 1 5 9 】

[参考例 7] 二次電池

[1] 電解液の調製

合成例 6 で得られた 4 級塩 (イオン性液体) 70.8 重量部にトリフルオロスルホン酸イミドリチウム 29.2 重量部を混合・溶解することで電解液を調製した。

[2] 正極の作製

正極活物質である LiCoO_2 91 重量部と、導電剤であるケッチェンブラック 3 重量部と、N - メチル - 2 - ピロリドン 90 重量部にポリフッ化ビニリデン (PVDF) 10 重量部を溶解した溶液を 60 重量部と、N - メチル - 2 - ピロリドン 15 重量部と、を攪拌・混合し、ペースト状の正極合剤を調製した。

この正極合剤をアルミ箔上に乾燥膜厚 100 μm となるようにドクターブレードにより塗布した後、80 で 2 時間乾燥し、圧延することによって LiCoO_2 正極を作製した。

[3] リチウム二次電池の作製

上記で得られた正極および負極である金属リチウムをそれぞれ 12 ϕ の大きさに切り取り、セパレータであるポリオレフィン多孔膜 (E25 MMS、東燃タピルス (株) 製) を、切り取った各正負極の間に挟み、上記にて調製した電解液を注液・含浸させることによって、コイン型のリチウム二次電池を作製した。

【 0 1 6 0 】

[参考例 8] 二次電池

電解液として、合成例 1 で得られた 4 級塩 (イオン性液体) 90.6 重量部と、テトラ

10

20

30

40

50

フルオロホウ酸リチウム 9.4 重量部とを混合・溶解したものを用いた以外は、参考例 7 と同様にしてコイン型のリチウム二次電池を作製した。

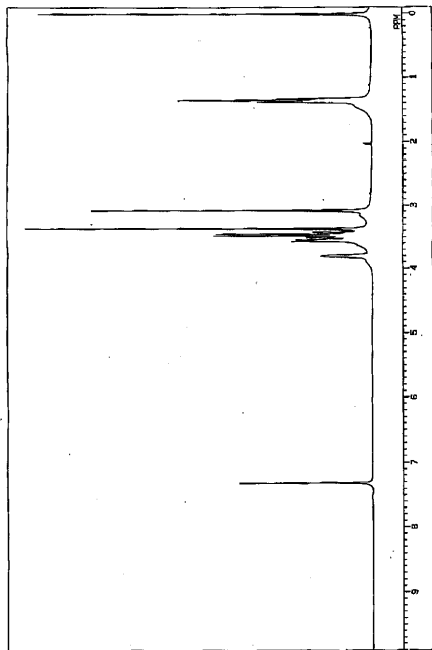
【0161】

上記参考例 7, 8 で得られた各二次電池について、充電時の上限電圧を 4.2 V、放電時の終止電圧を 3 V とし、電流密度 $0.025 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の電流で、充電時は定電流低電圧充電、放電時は定電流放電により充放電試験を行った。

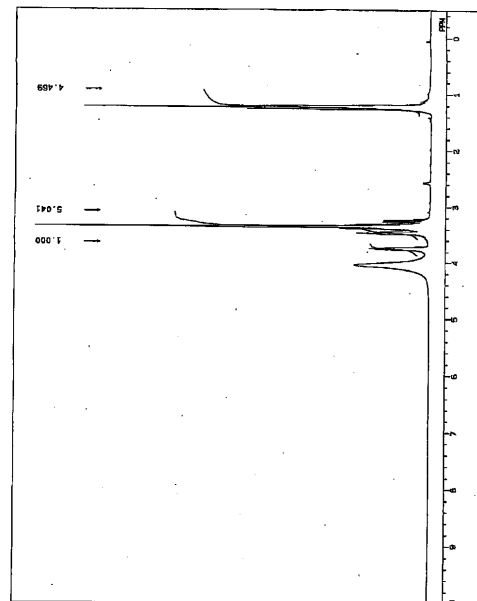
その結果、参考例 7 の二次電池における LiCoO_2 当たりの放電容量は $117.8 \text{ mAh} / \text{g}$ であり、参考例 8 における LiCoO_2 当たりの放電容量は $115.4 \text{ mAh} / \text{g}$ であり、いずれもリチウム二次電池として十分な値を示した。参考例 7 の二次電池における充放電特性のグラフを第 12 図に示す。

10

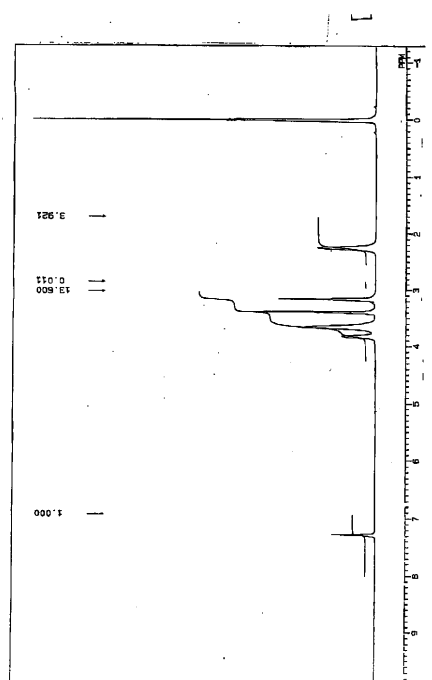
【図 1】



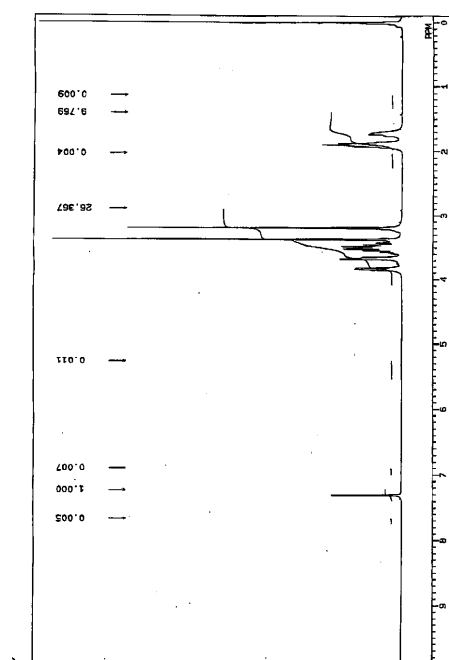
【図 2】



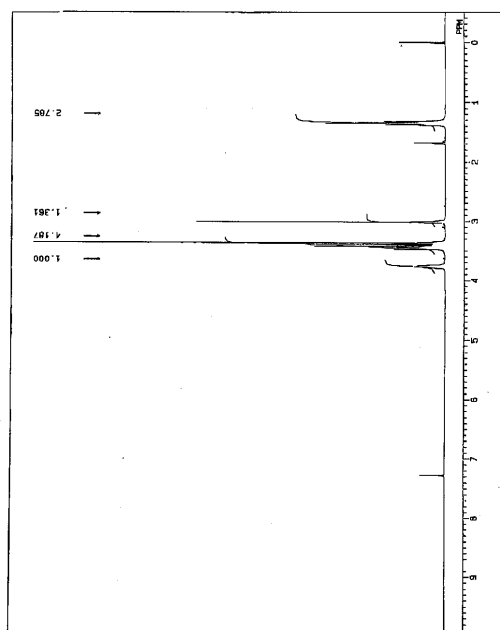
【図 3】



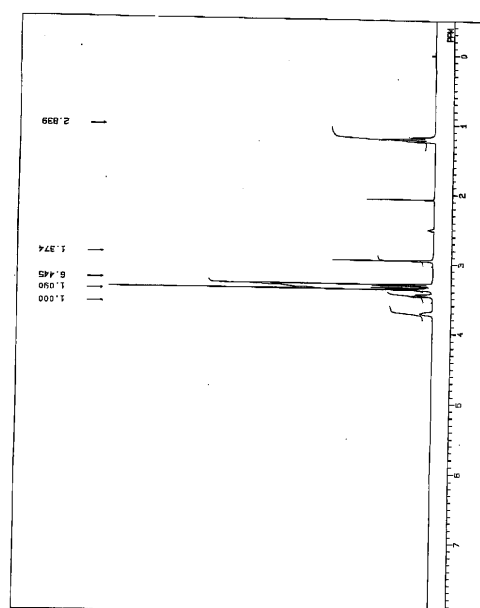
【図 4】



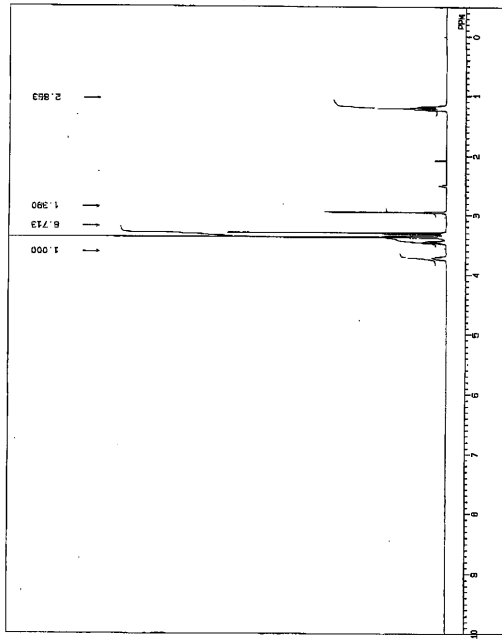
【図 5】



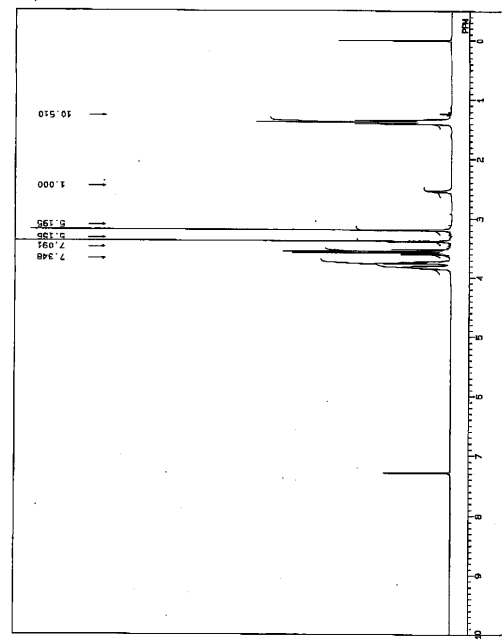
【図 6】



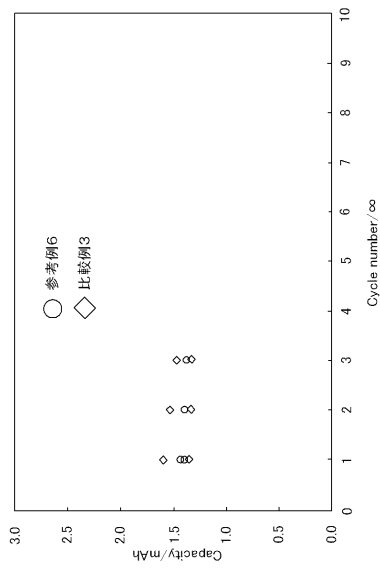
【図 7】



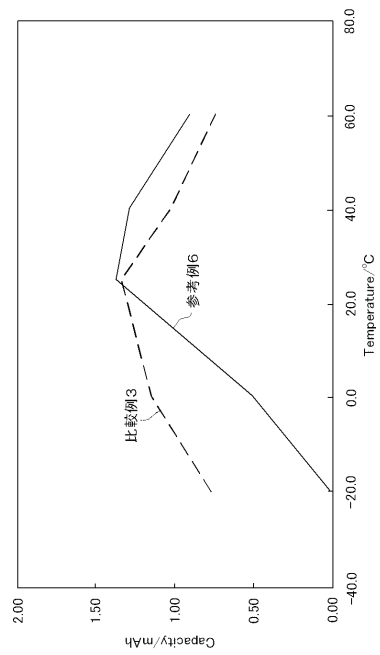
【図 8】



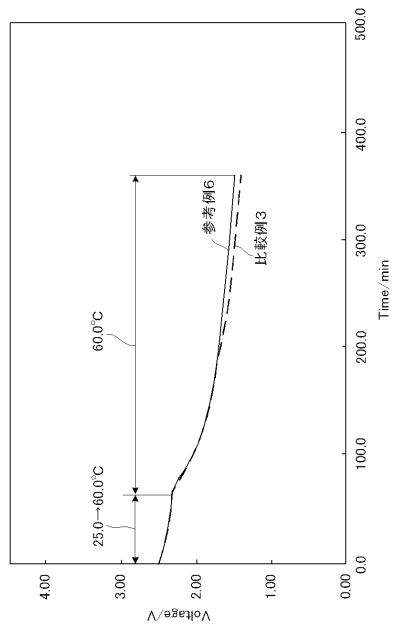
【図 9】



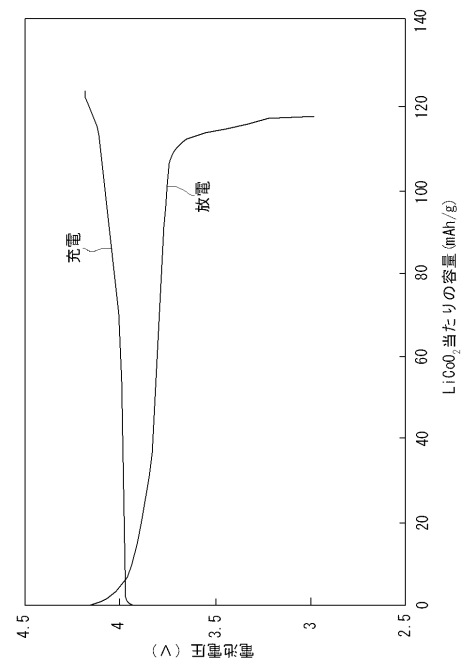
【図 10】



【図 1 1】



【図 1 2】



フロントページの続き

- (72)発明者 増田 現
千葉県千葉市緑区大野台 1 - 2 - 3 日清紡ホールディングス株式会社内
- (72)発明者 野津 龍太郎
千葉県千葉市緑区大野台 1 - 2 - 3 日清紡ホールディングス株式会社内
- (72)発明者 圓尾 龍哉
東京都江戸川区北葛西一丁目 1 2 - 1 2 フェスタル 2 2 0 2 号

審査官 小池 秀介

- (56)参考文献 特開平 0 9 - 0 5 5 3 4 1 (J P , A)
特開昭 5 8 - 0 1 0 5 4 2 (J P , A)
特開昭 6 3 - 2 1 5 0 3 1 (J P , A)
COOPER, E. I. , SOLID STATE IONICS , NL , 1 9 8 6 年 , V18,19 , P570-576

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 G 9 / 0 0
9 / 0 1 6 - 9 / 0 2
9 / 0 2 5
9 / 0 3 8
9 / 0 5 8
9 / 0 7
9 / 1 0
9 / 1 5 5
9 / 2 1
9 / 2 6 - 9 / 2 8
H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2
1 0 / 3 6 - 1 0 / 4 0