

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：96127634

※ 申請日期：96/07/27

※IPC 分類：

C07C 255/05,

H01B 1/20,

H01M 10/40

一、發明名稱：(中文/英文)

離子性化合物

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

力吉可股份有限公司 / NICHICON CORPORATION (ニチコン株式会社)

代表人：(中文/英文)

荒木幸彦 / (荒木幸彦)

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國京都府京都市中京區烏丸通御池上る二条殿町 551 番地

551, Nijoden-cho, Karasumadori Oike-agaru, Nakagyo-ku, Kyoto-shi,
Kyoto 6040845 Japan

國 籍：(中文/英文)

日本 / Japan

三、發明人：(共 6 人)

姓 名：(中文/英文)

(1) 久保大輔 / KUBO Daisuke

(2) 上田隆之 / UEDA Takayuki (上田隆之)

(3) 田原秀行 / TAHARA Hideyuki

(4) 水田圭一郎 / MIZUTA Keiichiro

(5) 橋本浩伸 / HASHIMOTO Hironobu

(6) 笠原泰祐 / KASAHARA Taisuke

國 籍：(中文/英文)

(1)~(6) 日本 / Japan

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實
發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本；2006/07/27；2006-204837
2. 日本；2006/07/27；2006-204838
3. 日本；2006/12/25；2006-347413
4. 日本；2006/12/25；2006-347414
- 5.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

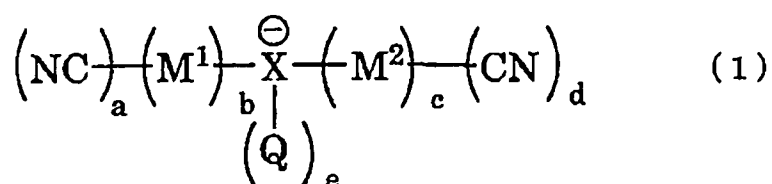
所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明係具有優越離子傳導度等可發揮電化學穩定性等之優越基本性能，且 pH 穩定性優良，可適用於各種用途的離子性化合物，以及提供含有該離子性化合物之電解質材料、電解液、電解電容器。

本發明之離子性化合物，係具有：一般式(1)所示之陰離子與一般式(2)所示之陽離子。

[化 1]



(一般式(1)中，X 表示 B、C、N、O、Al、Si、P、S、As、Se 之元素， M^1 及 M^2 表示連結基。Q 表示 1 價元素或有機基。a 為 1 以上之整數，b、c、d 及 e 為 0 以上之整數。)

[化 2]



(一般式(2)中，L 為 C、Si、N、P、S 及 O 之元素；R 為 1 價元素、官能基或有機基。s 為 2、3 或 4 之整數。)

六、英文發明摘要：

七、指定代表圖：

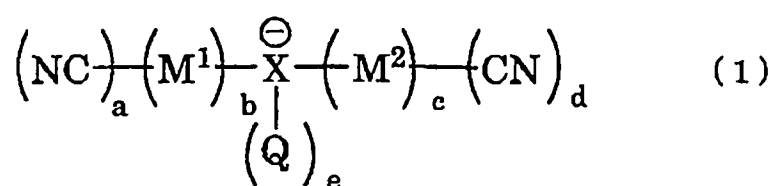
(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

[化 1]



九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於離子性化合物。更詳言之，係關於適合作為構成電化學裝置之離子傳導體材料的離子性化合物，以及含有該離子性化合物之電解質材料、電解液、電解電容器。

【先前技術】

離子性化合物係必須為含有由陽離子與陰離子所構成之化合物的離子性物質，並廣泛使用於各種用途。離子性化合物中，具有離子傳導性者，係適合使用作為離子傳導性材料。具體而言，係適合使用作為離子傳導之各種電池等中所必須使用的離子傳導體之構成材料。離子傳導體之構成材料係於構成離子傳導體之電解液中，可發揮作為電解質及/或溶媒的功能。又，離子傳導體之構成材料，可發揮作為固體電解質之功能。離子傳導體之構成材料的用途，可舉例如一次電池、鋰(離子)二次電池和燃料電池等之具有充電及放電機構的電池、電解電容器、電氣雙層電容器、太陽電池、電色顯示元件等之電化學裝置。此等電化學裝置中，一般係由一對電極與充滿於其之間之傳導體構成電池。

作為離子傳導體，通常係使用於 γ -丁內酯、N,N-二甲基甲醯胺、碳酸丙烯酯、四氫呋喃等之有機溶媒中，溶解了過氯酸鋰、 LiPF_6 、 LiBF_4 、硼氟化四乙基銨、酞酸四甲基銨等之電解質的電解液。藉由電解質溶解於有機溶媒

中，解離為陽離子與陰離子，而可於電解液中進行離子傳導。又，可依固體狀態進行離子傳導之固體電解質亦可使用作為離子傳導體。

圖 1 表示一般之鋰(離子)二次電池之一形態的剖面概略圖。於鋰(離子)二次電池中，係具有由活性物質所形成之正極與負極，藉由由溶解了 LiPF_6 等鋰鹽作為溶質之有機溶媒所構成的電解液，而於正極與負極之間形成離子傳導體。充電時，於負極發生 $\text{C}_6\text{Li} \rightarrow 6\text{C} + \text{Li} + \text{e}^-$ 之反應，於負極表面所產生之電子(e^-)將於電解液中進行離子傳導而移動至正極表面，於正極表面將發生 $\text{CoO}_2 + \text{Li} + \text{e}^- \rightarrow \text{LiCoO}_2$ 之反應，電流自負極流向正極。放電時，將發生充電時之逆反應，電流自正極流向負極。

然而，於構成此種電化學裝置之電解液中，存在有下述問題：有機溶媒易揮發且起火點低；容易發生漏液，欠缺長時間可靠性；於低溫下電解液將凝固，無法發揮作為電解液之性能。因此，需要有可改善此等問題之材料。

已揭示有一種離子性化合物，係依保證整體電子中性之充分的數量含有結合於至少 1 個陽離子部分 M 之至少 1 個陰離子部者，M 為銦、亞硝酸基正離子(nitrosonium) NO^+ 、銨 NH_4^+ 、具有原子價 m 之金屬陽離子、具有原子價 m 之有機陽離子或具有原子價 m 之有機金屬陽離子；陰離子部分為相當於式 $\text{R}_0-\text{Y}-\text{C}(\text{C}\equiv\text{N})_2^-$ 或 $\text{Z}-\text{C}(\text{C}\equiv\text{N})_2^-$ 中之一者；此離子性化合物可使用於離子傳導性材料(例如，參照專利文獻 1)。陰離子部分為五員環狀或四氮雜戊烯之

衍生物，實施例中，作為陰離子部分則記載有三唑、咪唑、環戊二烯之衍生物。具體而言，揭示有三氰基甲基金屬化合物(tricyano methide)。然而，為了作適合構成可發揮優越基本性能之電解液的材料，尚有改進之餘地。

揭示有一種電解電容器驅動用電解液，係於作為有機極性溶媒之 γ -丁內酯中，溶解作為溶質之五烷基胍類之羧酸鹽而成(例如，參照專利文獻2)。然而，相較於四級銨鹽系電解液，三級銨鹽系電解液之電傳導率不充分。因此，於開發作為電解質之可靠性高、且電傳導率較高之電解液方面，尚有改進之餘地。

使用於鋰二次電池、電解電容器、電氣雙層電容器等之電化學裝置的電解液，期望為離子傳導度優良，且於高電位中呈現電化學性穩定。具體而言，作為電解電容器用電解液，有如使用於 γ -丁內酯、N,N-二甲基甲醯胺、乙二醇等之溶媒中，溶解了三乙基胺等與順丁烯二酸、酞酸等之鹽(三級鹽)者(例如，參照專利文獻3)。然而，於如此使用三級鹽的情況下，將有導電度較低的問題。

因此，使用有於溶媒中使四烷基銨與順丁烯二酸、酞酸等之鹽(四級鹽)溶解者(例如，參照專利文獻4)。於使用四級鹽的情況下，相較於使用三級鹽，其導電度雖變高，但有系統內pH上升之問題。結果，將有電容器之密封橡膠劣化，自陰極部漏出液體，並附著於印刷基板表面，而引起腐蝕、斷線等不良情況的問題。又，於使用四級鹽的情況下，相較於使用三級鹽，其導電度雖有改善，但仍期

盼更進一步的改善。

專利文獻 1：日本專利特表 2000-508676 號公報(第 2-13、39-67 頁)

專利文獻 2：日本專利特開平 9-97749 號公報(第 1-2 頁)

專利文獻 3：日本專利特開昭 54-7564 號公報

專利文獻 4：日本專利特開昭 62-264615 號公報

【發明內容】

(發明所欲解決之問題)

本發明係有鑑於上述現況而形成者，其目的在於提供具有優越離子傳導度等可發揮電化學穩定性等之優越基本性能，且 pH 穩定性優良，可適合使用於各種用途的離子性化合物，以及含有該離子性化合物之電解質材料、電解液、電解電容器。

(解決問題之手段)

本發明者等人針對離子性化合物進行各種研討。結果著眼於在由陽離子與陰離子所構成之離子性化合物中，具有離子傳導性者將適合作為離子傳導性材料而使用於各種用途。

例如，在陽離子為具有氫原子者的情況下，陽離子可與氫氧化物進行反應而生成水。以此為起因，即使在例如氫氧化物離子濃度變高的環境下，變成強鹼之顧慮亦低，故可使用於鹼環境下易劣化的橡膠等，而可適合使用於各種用途。又，發現了此種離子性化合物、含有該離子性化合

物之電解質材料，可適合應用於電化學裝置之材料等各種用途上。

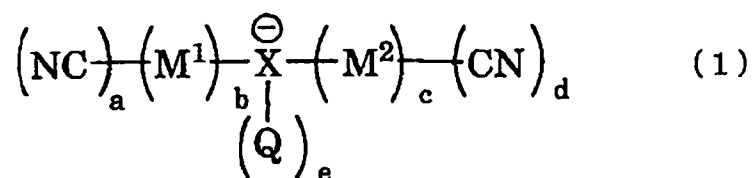
習知之電解電容器中，係使用在以 γ -丁內酯為主體之溶媒中，使用四級銨鹽作為溶質之電傳導率較高的電解液。若使用此種四級銨鹽系電解液，其鹼成分將自陰極部漏出。因此，研討著使用不發生漏液之三級銨鹽系電解液。

例如，發現了藉由將離子性化合物之陽離子作為特定三級鹽構造者，則可解決相較於四級銨鹽系電解液其電傳導率不充分之習知三級銨鹽系電解液所具有的問題。藉此，可兼顧長時間的可靠性與充分之電傳導率，而可適合使用於具有充電及放電機構之電池和電化學裝置等各種用途上。又，亦發現了此種離子性化合物、含有該離子性化合物之電解質材料，可適合應用於電化學裝置之材料等各種用途上。

本發明之離子性化合物，係具有：

一般式(1)所示之陰離子；

[化 1]



(一般式(1)中，X 為從由 B、C、N、O、Al、Si、P、S、As 及 Se 所組成群選出之至少 1 種元素， M^1 及 M^2 為相同或相異，表示連結基，於複數之情況下，可為相同或相異；Q 表示 1 價元素或有機基；a 為 1 以上之整數，b、c、d 及

e 為 0 以上之整數；)

一般式(2)所示之陽離子：

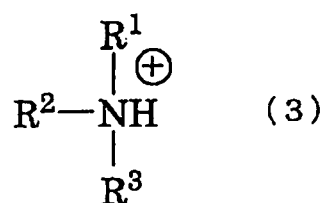
[化 2]



(一般式(2)中，L 表示從由 C、Si、N、P、S 及 O 所組成群選出之 1 種元素；R 為相同或相異，係 1 價元素、官能基或有機基，亦可為互相結合之元素；s 為 2、3 或 4 之整數，係視 L 之元素價數而決定之值。)

於較佳之實施形態中，上述陽離子係由一般式(3)所示；

[化 3]

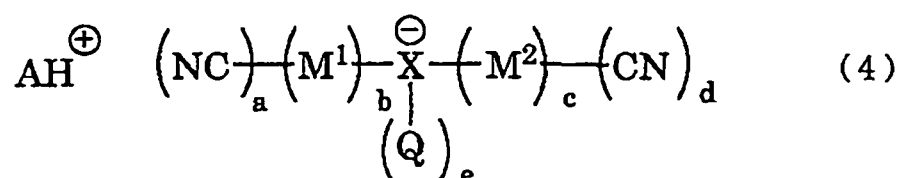


(一般式(3)中， R^1 、 R^2 及 R^3 為相同或相異，表示氫元素或碳數 1~8 之烴基；在 R^1 、 R^2 及 R^3 中之至少 2 個為烴基的情況下，該等烴基亦可直接結合，或為經由自 O、S 及 N 中選出之至少 1 種元素而結合之構造。)

於較佳之實施形態中，上述一般式(1)中之 X 為 C 或 N。

本發明之離子性化合物，又為由一般式(4)所示：

[化 4]



(一般式(4)中，A 表示含有從由 C、Si、N、P、S 及 O 所組成群選出之 1 種元素的化合物；X 為從由 B、C、N、O、Al、Si、P、S、As 及 Se 所組成群選出之至少 1 種元素， M^1 及 M^2 為相同或相異，表示連結基，於複數之情況下，可為相同或相異；Q 表示 1 價元素或有機基；a 為 1 以上之整數，b、c、d 及 e 為 0 以上之整數；)

且具有沸點為 250°C 以下之化合物。

較佳之實施形態中，上述一般式(4)中之 A 為胺化合物。

較佳之實施形態中，上述一般式(4)中之 X 為 C 或 N。

本發明之離子性化合物，又為具有一般式(2)所示之陽離子與共軛陰離子(counter anion)；

[化 5]



(一般式(2)中，L 表示從由 C、Si、N、P、S 及 O 所組成群選出之 1 種元素；R 為相同或相異，係 1 價元素、官能基或有機基，亦可為互相結合之元素；s 為 2、3 或 4 之整數，係視 L 之元素價數而決定之值；)

且 25°C 下之離子傳導度為 10mS/cm 以上。

本發明之離子性化合物，又為含有：一般式(5)所示之電解質鹽；

[化 6]



(一般式(5)中，Z 表示 C、Si、N、P、S 或 O；R' 表示鹵原子、官能基或有機基；t 為 3、4 或 5；)

與一般式(6)所示之電解質鹽；

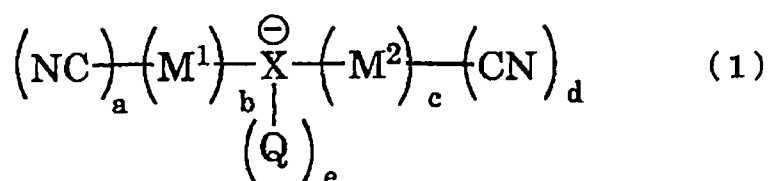
[化 7]



(一般式(6)中，Y 表示 C、Si、N、P、S 或 O；R'' 表示氫原子、鹵原子、官能基或有機基；u 為 2、3 或 4；)

該一般式(5)中之 C⁻ 及/或該一般式(6)中之 B⁻ 為由一般式(1)所示；

[化 8]



(一般式(1)中，X 為從由 B、C、N、O、Al、Si、P、S、As 及 Se 所組成群選出之至少 1 種元素，M¹ 及 M² 為相同或相異，表示連結基，於複數之情況下，可為相同或相異；Q 表示 1 價元素或有機基；a 為 1 以上之整數，b、c、d 及 e 為 0 以上之整數。)

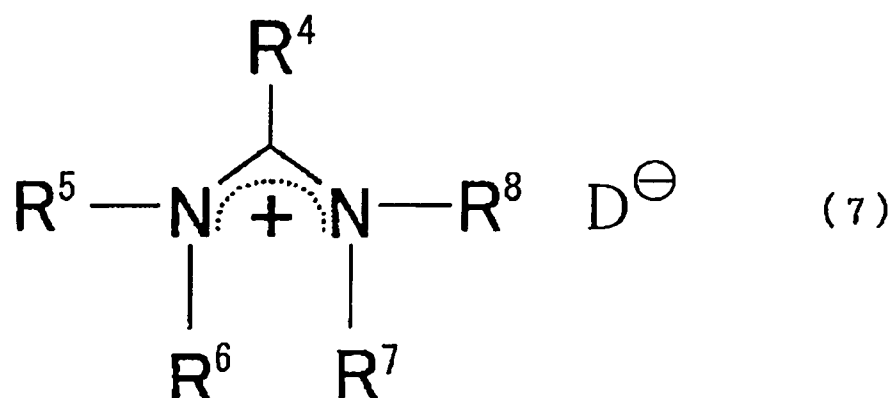
較佳之實施形態中，上述一般式(5)中之 Z 及/或上述一般式(6)中之 Y 為 N。

較佳之實施形態中，上述一般式(6)中之陽離子為第三級銨陽離子。

本發明之離子性化合物，又為含有：一般式(7)所示之

電解質鹽；

[化 9]



(一般式(7)中， R^4 為氫原子或碳數 1~12 之有機基； $\text{R}^5 \sim \text{R}^8$ 為碳數 1~12 之有機基；)

與一般式(6)所示之電解質鹽；

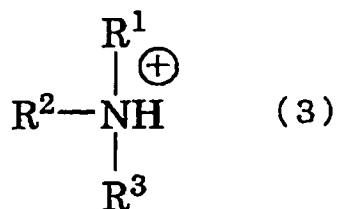
[化 10]



(一般式(6)中，Y 表示 C、Si、N、P、S 或 O； R'' 表示氫原子、鹵原子、官能基或有機基；u 為 2、3 或 4。)

較佳之實施形態中，上述一般式(6)中之陽離子為由一般式(3)所示；

[化 11]

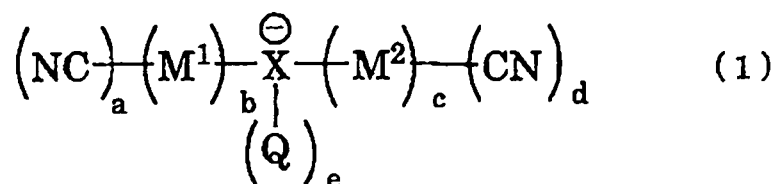


(一般式(3)中， R^1 、 R^2 及 R^3 為相同或相異，表示氫元素或碳數 1~8 之烴基；在 R^1 、 R^2 及 R^3 中之至少 2 個為烴基的情

況下，該等烴基亦可直接結合，或為經由自 O、S 及 N 中選出之至少 1 種元素而結合之構造。)

較佳之實施形態中，上述一般式(7)中之 D^- 及/或該一般式(6)中之 B^- 為由一般式(1)所示；

[化 12]



(一般式(1)中，X 為從由 B、C、N、O、Al、Si、P、S、As 及 Se 所組成群選出之至少 1 種元素， M^1 及 M^2 為相同或相異，表示連結基，於複數之情況下，可為相同或相異；Q 表示 1 價元素或有機基；a 為 1 以上之整數，b、c、d 及 e 為 0 以上之整數。)

本發明之另一方面係提供電解質材料。本發明之電解質材料係含有上述離子性化合物。

較佳之實施形態中，上述電解質材料係含有複合材料(matrix material)。

本發明之另一方面係提供電解液。本發明之電解液係含有上述離子性化合物。

本發明之另一方面係提供一種電解電容器。本發明之電解電容器係使用上述電解液而成。

(發明效果)

根據本發明，可提供一種能發揮具有優越離子傳導度等電化學穩定性等之優良基本性能，且 pH 穩定性優越，可

適合使用於各種用途之離子性化合物，以及含有該離子性化合物之電解質材料、電解液、電解電容器。

【實施方式】

本說明書中，離子性化合物係具有陰離子與陽離子者。本說明書中，離子性化合物亦可為含有陰離子與陽離子以外者之離子性化合物含有組成物（離子性組成物）的形態。本說明書中，「離子性化合物」亦指「離子性化合物含有組成物（離子性組成物）」。

本說明書中，「有機基」係指具有至少 1 個碳原子之基。亦即，本說明書中之「有機基」係具有至少 1 個碳原子之基，亦可具有胺基、亞胺基、醯胺基、具有醚鍵結之基、具有硫醚鍵結之基、酯基、羥基、羧基、胺甲醯基、氰基、硫離子基等之官能基，和鹵原子等之其他基和原子。

《A-1. 本發明之離子性化合物之第 1 態樣》

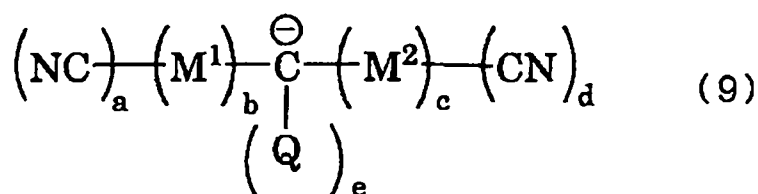
本發明之離子性化合物係以上述一般式(1)所示陰離子為必須者，藉由可作成離子傳導度更優越，且充分抑制對於電極等之腐蝕性，而經時性穩定之材料。

上述一般式(1)中，X 為從由 B、C、N、O、Al、Si、P、S、As 及 Se 所組成群選出之至少 1 種元素，較佳為 C、N 或 O，更佳為 C 或 N，再更佳為 C。M¹ 及 M² 為相同或相異，表示連結基，適合分別獨立為從由 —S—、—O—、—SO₂— 及 —CO— 所組成物群選出之至少 1 種連結基。更佳為 —SO₂—、—CO—。Q 表示 1 價元素或有機基，適合為從由氫元素，鹵元素，烷基、烯丙基、醯基、其等之取代衍生物，

$C_pF_{(2p+1-q)}H_q$ 、 $OC_pF_{(2p+1-q)}H_q$ 、 $SO_2C_pF_{(2p+1-q)}H_q$ 、 $CO_2C_pF_{(2p+1-q)}H_q$ 、 $SO_3C_pF_{5-r}H_r$ 、 NO_2 (式中， $1 \leq p \leq 6$ 、 $0 < q \leq 13$ 、 $0 < r \leq 5$)所組成群選出之至少 1 種的 1 價元素或有機基。更佳為氟元素、氯元素、 $C_pF_{(2p+1-q)}H_q$ 、 $SO_2C_pF_{(2p+1-q)}H_q$ 。a 為 1 以上之整數，b、c、d 及 e 為 0 以上之整數。a、d 及 e 係由元素 X 之價數而決定。例如，於 X 為氧元素時， $a=1$ 、 $d=0$ 、 $e=0$ ；於 X 為氮元素時，係(1) $a=2$ 、 $d=0$ 、 $e=0$ ，(2) $a=1$ 、 $d=1$ 、 $e=0$ ，或(3) $a=1$ 、 $d=0$ 、 $e=1$ 之任一者。又，b 及 c 最好為 0。亦即，較佳為氰基直接鍵結於 X 之形態，於此情況下，不具有 M^1 及 M^2 所示之基。

上述一般式(1)所示之陰離子中，X 較佳為 N 或 C，更佳為 C。亦即，上述一般式(1)中之 X 為碳元素之離子性化合物亦為本發明之較佳形態之一。此情況下，作為上述一般式(1)所示之陰離子，為一般式(1)中之 X 為 C 之下述一般式(9)所示的陰離子；

[化 13]

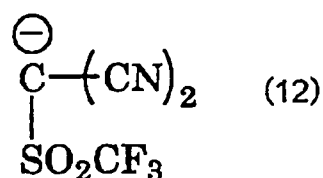
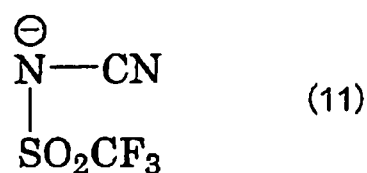
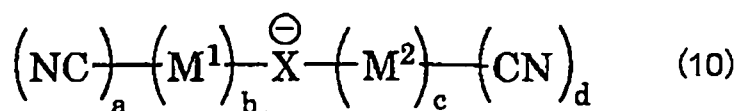


(一般式(9)中， M^1 、 M^2 、Q、a、b、c、d 及 e 如上述。)

作為上述一般式(1)所示之陰離子，較佳為 e 為 0 之下述一般式(10)所示之陰離子。更佳為三氰基甲基金屬化合物陰離子、二氰基醯胺陰離子、硫異氰酸酯陰離子、氰基氧基陰離子，更佳為二氰基醯胺陰離子、三氰基甲基金屬

化合物陰離子。此係因為未含氟，並對於電極等之腐蝕性優越。特佳為三氟基甲基金屬化合物陰離子。下述一般式(11)和(12)所示之陰離子亦較佳。

[化 14]



上述離子性化合物中，陰離子之存在量係相對於離子性化合物 100 質量%，較佳為成為陰離子來源之化合物的含量下限值為 1 質量%，更佳為 5 質量%，再更佳為 10 質量%。成為陰離子來源之化合物含量的上限值為 99.5 質量%，更佳為 95 質量%，再更佳為 90 質量%。

上述一般式(2)中，L 表示從由 C、Si、N、P、S 及 O 所組成群選出之 1 種元素，較佳為 N、P、S，更佳為 N。在 L 為 N 時，則化學性、電化學性穩定。

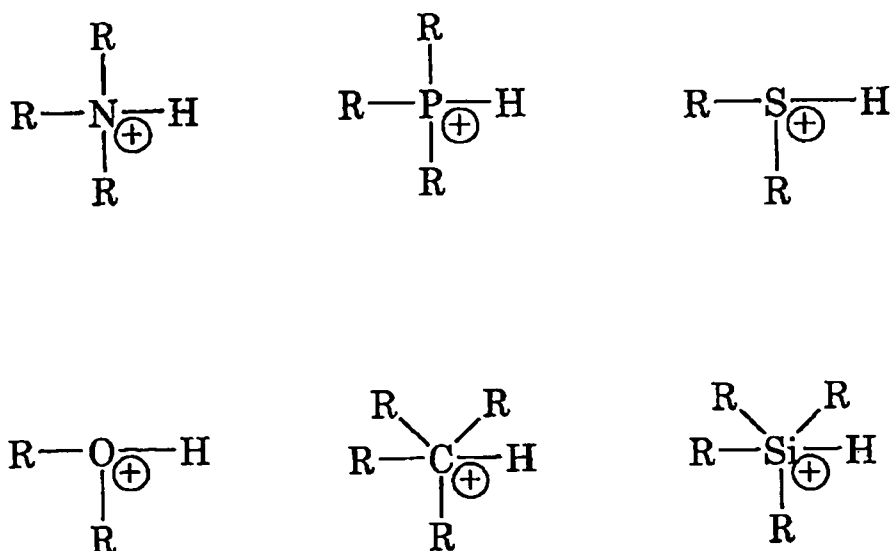
上述一般式(2)中，R 為相同或相異，係 1 價元素、官能基或有機基，亦可為互相結合之元素。作為上述 1 價元素、官能基或有機基，較佳為氫元素、氟元素、胺基、亞胺基、醯胺基、醚基、酯基、羥基、羧基、胺甲醯基、氰基、磺酸基、硫離子基、乙烯基、碳數 1~18 之烴基、碳

數 1~18 之碳化氟基等。上述碳數 1~18 之烴基、碳數 1~18 之碳化氟基可為直鏈、分枝鏈或環狀，亦可含有氮元素、氧元素、硫元素。另外，作為此等碳數，較佳為 1~18，更佳為 1~8。

作為上述 1 價元素、官能基或有機基，更佳為氫元素、氟元素、氰基、磺酸基、碳數 1~8 之烴基、含有氧或氮元素之碳數 1~8 之烴基、碳數 1~8 之碳化氟基，更佳為碳數 1~8 之烴基、含有氧或氮元素之碳數 1~8 之飽和烴基。又，於含有氮元素的情況下，較佳係該氮元素不具有氫元素（於氮元素上未結合或配位著氫）者。

上述一般式(2)中，s 為 2、3 或 4 之整數，係視 L 元素之價數而決定的值。L 為 C 或 Si 時，s 為 4；為 N 或 P 時，s 為 3；為 S 或 O 時，s 為 2。亦即，作為上述一般式(2)所示之陽離子，較佳為下述一般式所示者；

[化 15]



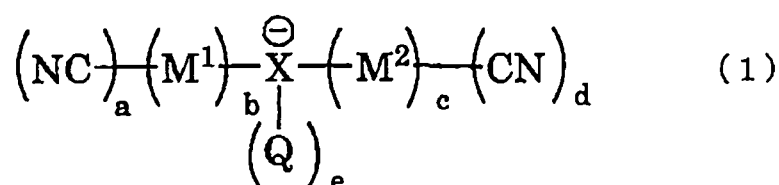
（式中，R 與上述一般式(2)中之 R 相同。）R 若為上述者則均適合使用，但較佳為氫元素以外者。

作為陽離子，若為滿足上述一般式(2)者則可採用任意適合的陽離子。其中，較佳係 L 為氮元素之形態、為鎗陽離子(onium cation)之形態。

亦即，較佳係具有下述者之離子性化合物：

下述一般式(1)所示之陰離子；

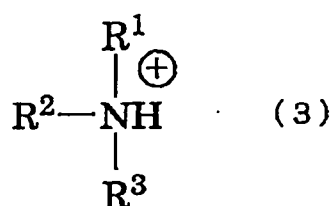
[化 16]



(一般式(1)中，X 為從由 B、C、N、O、Al、Si、P、S、As 及 Se 所組成群選出之至少 1 種元素，M¹ 及 M² 為相同或相異，表示連結基，於複數之情況下，可為相同或相異；Q 表示 1 價元素或有機基；a 為 1 以上之整數，b、c、d 及 e 為 0 以上之整數；)

與下述一般式(3)所示之陽離子；

[化 17]



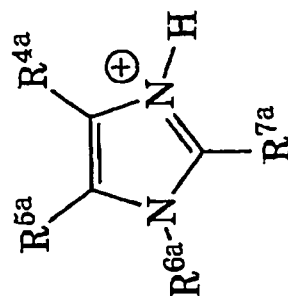
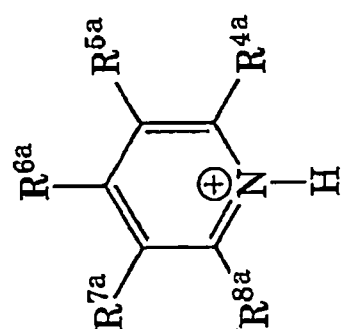
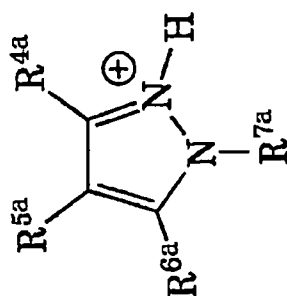
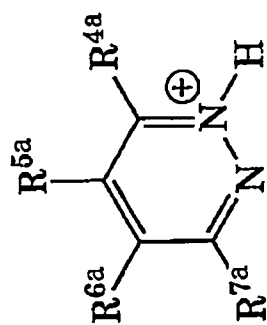
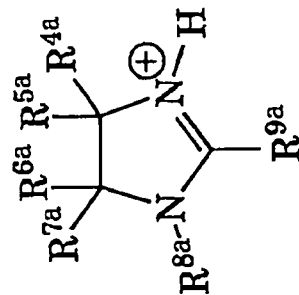
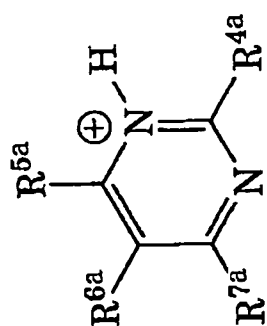
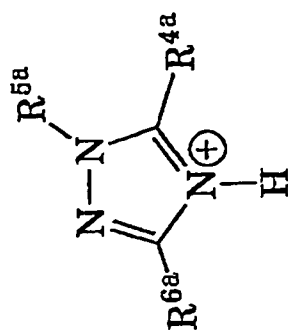
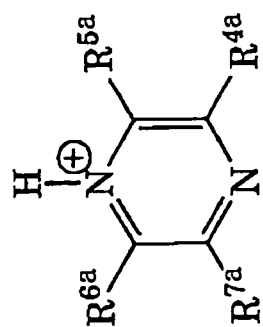
(一般式(3)中，R¹、R² 及 R³ 為相同或相異，表示氫元素或碳數 1~8 之烴基；在 R¹、R² 及 R³ 中之至少 2 個為烴基的情況下，該等烴基亦可直接結合，或為經由自 O、S 及 N 中選出之至少 1 種元素而結合之構造。)

如上述般，上述一般式(1)中之 X 為 C 或 N。

作為上述鎗陽離子，適合為下述(I)~(IV)者。又，鎗陽離子係指具有 O、N、S、P 等之非金屬原子或半金屬原子之陽離子的有機基。

(I)下述一般式所示之 8 種雜環鎗陽離子：

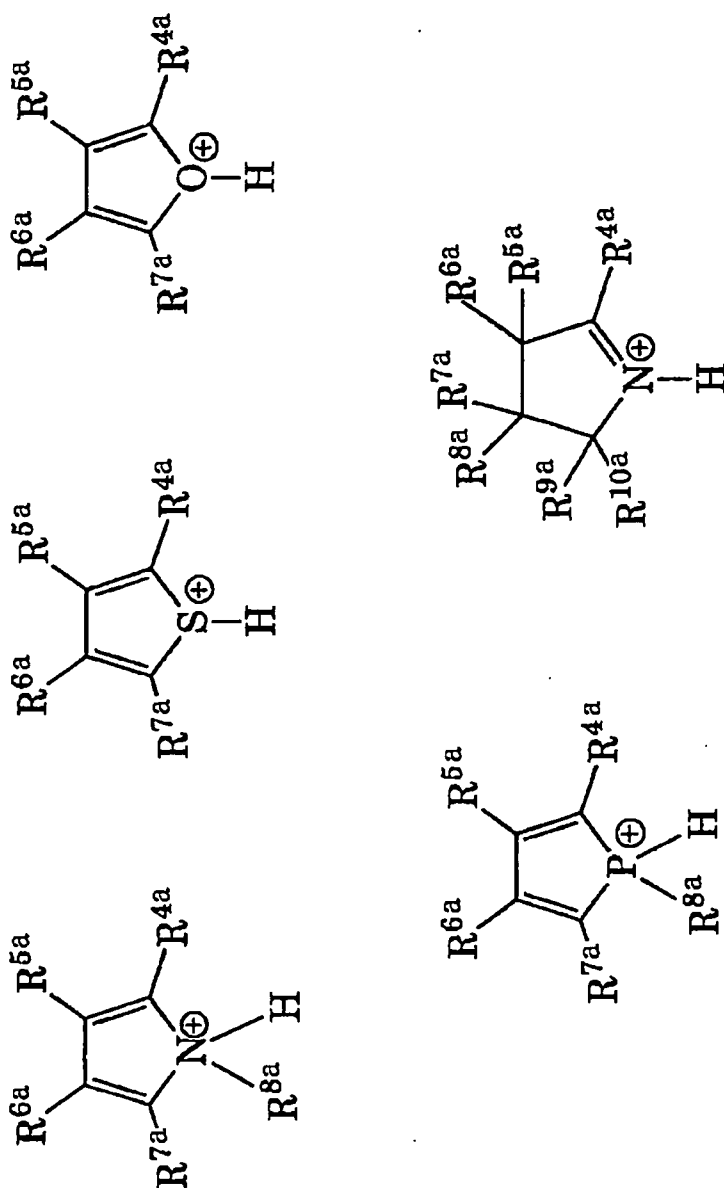
[化 18]



上述一般式中， $R^{4a} \sim R^{9a}$ 為相同或相異，表示 1 價元素、官能基或有機基，亦可互相結合；O、N、S、P 陽離子上之 R 若為 1 價元素、官能基或有機基則適合使用任一者，但較佳為氫元素以外者。

(II)下述一般式所示之 5 種不飽和鎔陽離子；

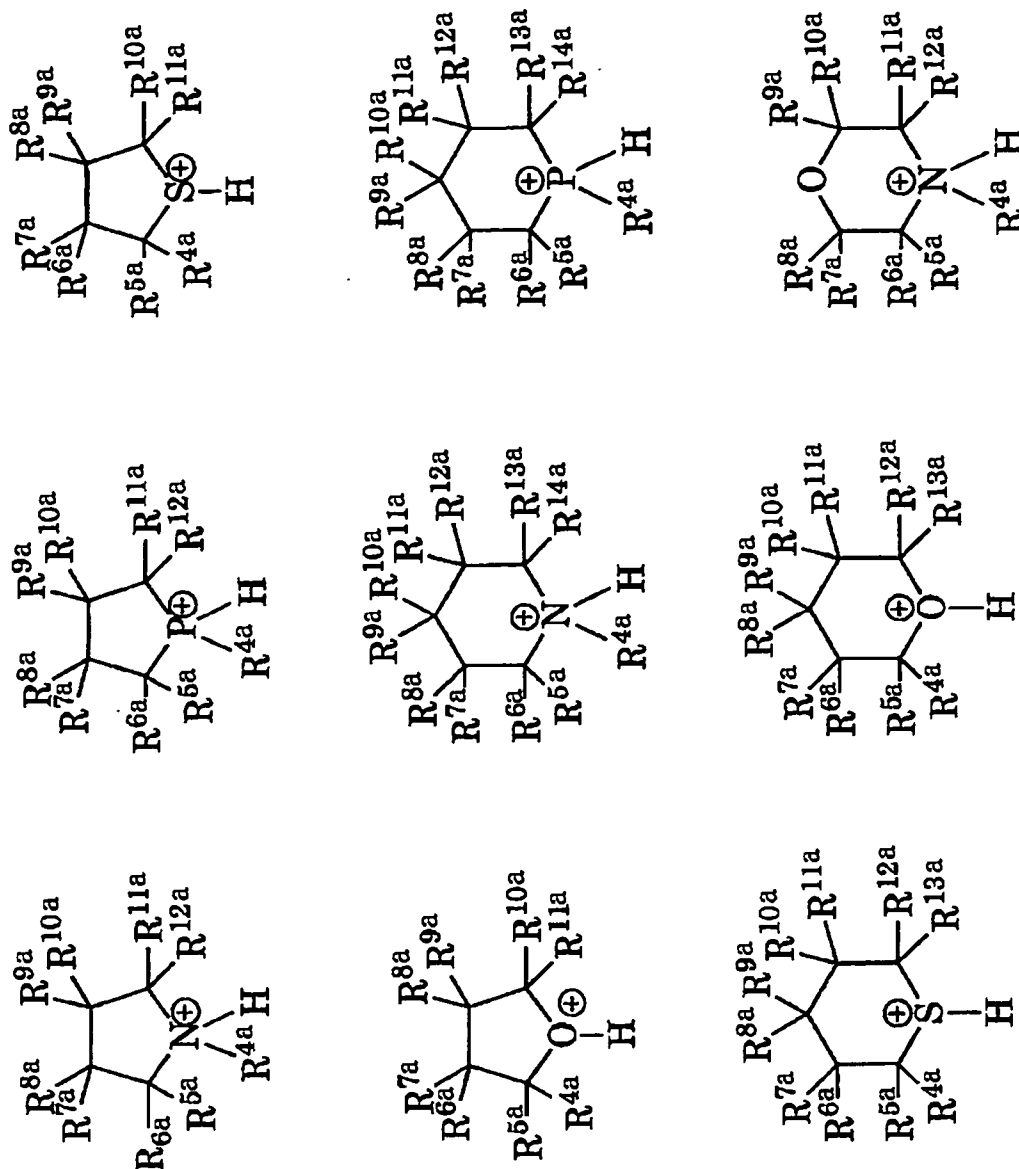
[化 19]



上述一般式中， $R^{4a} \sim R^{10a}$ 為相同或相異，表示 1 價元素、官能基或有機基，亦可互相結合；O、N、S、P 陽離子上之 R 若為 1 價元素、官能基或有機基則適合使用任一者，但較佳為氫元素以外者。

(III)下述一般式所示之 9 種飽和環鎔陽離子；

[化 20]



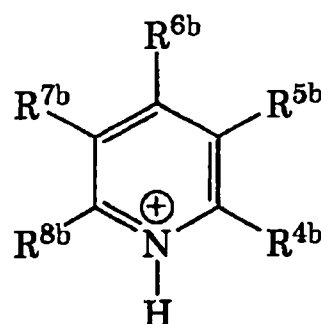
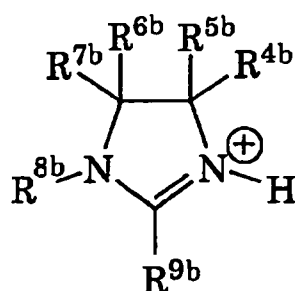
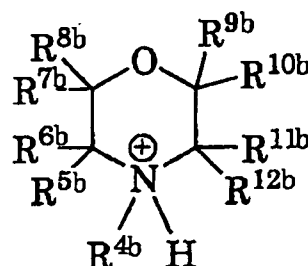
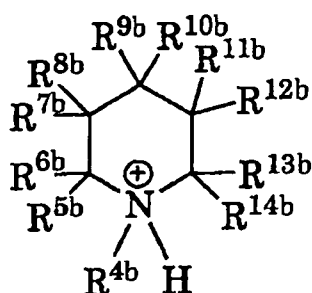
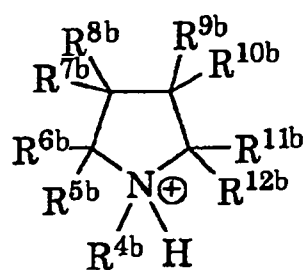
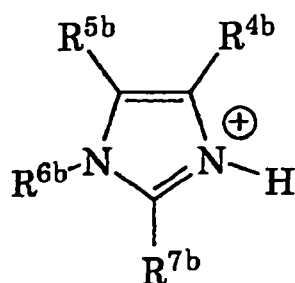
上述一般式中， $R^{4a} \sim R^{14a}$ 為相同或相異，表示 1 價元素、官能基或有機基，亦可互相結合；O、N、S、P 陽離子上之 R 若為 1 價元素、官能基或有機基則適合使用任一者，但較佳為氫元素以外者。

(IV) 上述一般式(2)中，R 之 1 個以上為氫元素、R 之 1 個以上為 $C_1 \sim C_8$ 之烷基的鏈狀鎗陽離子。

此種鎗陽離子中，更佳為上述一般式(2)中之 L 為氮原子者。

作為上述 L 為氮原子之鎗陽離子，較佳為下述一般式：

[化 21]



(上述一般式中， $R^{4b} \sim R^{14b}$ 為相同或相異，表示 1 價元素、官能基或有機基，亦可互相結合；O、N、S、P 陽離子上之 R 若為 1 價元素、官能基或有機基則適合使用任一者，但較佳為氫元素以外者。) 所示之 6 種鎗陽離子；三甲基銨、三乙基銨、三丙基銨、三丁基銨、二甲基乙基銨、二乙基甲基銨等之烷基銨類；四甲基伸乙基二胺、二氮雜聯環辛烷、二伸乙基三胺、六伸乙基四胺等之分子內具有 2 個以上第 3 級胺之化合物的銨類；胍及其烷基取代物；等。

上述 $R^{4b} \sim R^{14b}$ 之 1 價元素、官能基或有機基，較佳為氫

元素、氟元素、胺基、亞胺基、鹽胺基、醚基、酯基、羥基、羧基、胺甲鹽基、氰基、磺酸基、硫離子基、乙烯基、碳數 1~18 之烴基、碳數 1~18 之碳化氟基等。上述碳數 1~18 之烴基、碳數 1~18 之碳化氟基可為直鏈、分枝鏈或環狀，亦可含有氮元素、氧元素、硫元素。另外，作為此等碳數，較佳為 1~18，更佳為 1~8。

作為上述 1 價元素、官能基或有機基，更佳為氫元素、氟元素、氰基、磺酸基、碳數 1~8 之烴基、含有氧或氮元素之碳數 1~8 之烴基、碳數 1~8 之碳化氟基，更佳為碳數 1~8 之烴基、含有氧或氮元素之碳數 1~8 之飽和烴基。又，於含有氮元素的情況下，較佳係該氮元素不具有氫元素（於氮元素上未結合或配位著氫元素）者。

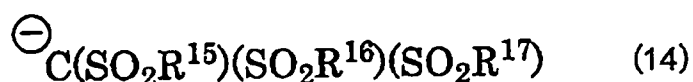
上述離子性化合物中，基於耐熱性優良之理由，較佳係：(1)以不具有共軛雙鍵之氮陽離子為必須的形態；(2)上述一般式(2)中，L 為 N 元素、R 之 1 個為氫元素，其他為相同或相異之亦可含有氮的碳數 1~8 之烴，該氮元素較佳為第三級胺。

上述離子性化合物在能發揮本發明作用效果之前提下，除了上述以鎘陽離子為必須之陰離子的有機鹽之外，亦可含有其他陰離子。

作為上述以鎘陽離子為必須之有機鹽（有機化合物），可舉例如具有下述陰離子與鎘陽離子的有機鹽：鹵陰離子（氟陰離子、氯陰離子、溴陰離子、碘陰離子）、4 氟化硼酸陰離子、6 氟化磷酸陰離子、4 氟化鋁酸陰離子、6 氟

化砷酸陰離子、以下述一般式(13)所示之磺鹽亞胺陰離子、以下述一般式(14)所示之磺鹽基甲基金屬化合物陰離子、有機羧酸(醋酸、三氟醋酸、酞酸、順丁烯二酸、苯甲酸等之陰離子)；六氟磷酸離子、六氟砷酸離子、六氟銻酸離子、六氟鉍酸離子、六氟鉬酸離子、六氟釧酸離子等之含氟無機離子；酞酸氫離子、順丁烯二酸氫離子、水楊酸離子、苯甲酸離子、己二酸離子等之羧酸離子；苯磺酸離子、甲苯磺酸離子、十二烷基苯磺酸離子、三氟甲烷磺酸離子、全氟丁烷磺酸離子等之磺酸離子；硼酸離子、磷酸離子等之無機氧酸離子；雙(三氟甲烷磺鹽基)鹽亞胺離子、雙(五氟乙烷磺鹽基)鹽亞胺離子、三(三氟甲烷磺鹽基)甲基金屬化合物離子、全氟烷基氟硼酸離子、全氟烷基氟磷酸離子、硼二兒茶酚酸、硼二羥乙酸、硼二水楊酸、硼肆(三氟乙酸)、雙(草酸)硼酸等之四配位硼酸離子等。

[化 22]



上述一般式(13)、(14)中， R^{15} 、 R^{16} 及 R^{17} 為相同或相異，表示亦可具有1個或2個醚基之碳數1~4的全氟烷基。

上述離子性化合物中，上述鎢陽離子之存在量係相對於上述陰離子1莫耳，下限值較佳為0.5莫耳，更佳為0.8莫耳。又，上限值為2.0莫耳，更佳為1.2莫耳。

上述離子性化合物亦可再含有鹼金屬鹽及/或鹼土類金屬鹽。此種含有鹼金屬鹽及/或鹼土類金屬鹽之離子性化合物，將成為含有鹼金屬鹽及/或鹼土類金屬鹽作為電解質者，而更適合作為電化學裝置之離子傳導體的材料。作為鹼金屬鹽，適合為鋰鹽、鈉鹽、鉀鹽，作為鹼土類金屬鹽，適合為鈣鹽、鎂鹽。更佳為鋰鹽。

上述鹼金屬鹽及/或鹼土類金屬鹽中，亦可為以上述陰離子為必須之離子性物質，亦可為其以外之化合物。

在上述鹼金屬鹽及/或鹼土類金屬鹽為以上述陰離子為必須之離子性物質時，較佳為以上述一般式(1)所示之陰離子的鹼金屬鹽及/或鹼土類金屬鹽。例如可作為鋰鹽之形態而使用。作為其他之鹼金屬鹽及/或鹼土類金屬鹽，例如可使用鋰鹽，作為此等鋰鹽，較佳為 $\text{LiC}(\text{CN})_3$ 、 $\text{LiSi}(\text{CN})_3$ 、 $\text{LiB}(\text{CN})_4$ 、 $\text{LiAl}(\text{CN})_4$ 、 $\text{LiP}(\text{CN})_2$ 、 $\text{LiP}(\text{CN})_6$ 、 $\text{LiAs}(\text{CN})_6$ 、 LiOCN 、 LiSCN 等。

在上述鹼金屬鹽及/或鹼土類金屬鹽為上述離子性物質以外之化合物時，較佳係電解液中和高分子固體電解質中之解離常數較大的電解質鹽。適合為例如： LiCF_3SO_3 、 NaCF_3SO_3 、 KCF_3SO_3 等之三氟甲烷磺酸之鹼金屬鹽和鹼土類金屬鹽； $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ 等之全氟烷烴磺酸鹽亞胺之鹼金屬鹽和鹼土類金屬鹽； LiPF_6 、 NaPF_6 、 KPF_6 等之六氟磷酸之鹼金屬鹽和鹼土類金屬鹽； LiClO_4 、 NaClO_4 等之過氯酸鹼金屬鹽和鹼土類金屬鹽； LiBF_4 、 NaBF_4 等之四氟硼酸鹽； LiAsF_6 、 LiI 、 NaI 、 NaAsF_6 、 KI 等之鹼金屬

鹽；等。其中，由溶解性和離子傳導度之觀點而言，較佳為 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、全氟烷烴磺酸鹽亞胺之鹼金屬鹽和鹼土類金屬鹽。

上述離子性化合物係藉由含有聚合體，而適合使用作為固體化之高分子固體電解質。

作為上述聚合體，較佳為例如。聚丙烯腈、聚(甲基)丙烯酸酯類、聚氯化乙烯、聚偏二氟乙烯等之聚乙烯系聚合體；聚氧亞甲基、聚環氧乙烷、聚環氧丙烷等之聚醚系聚合體；尼龍 6、尼龍 66 等之聚醯胺系聚合體；聚對苯二甲酸乙二酯等之聚酯系聚合體；聚苯乙烯；聚磷氮基類；聚矽氧烷；聚矽烷；聚偏二氟乙烯；聚四氟乙烯；聚碳酸酯系聚合體；離子聚體(ionene)系聚合體；等之 1 種或 2 種以上。

在將上述離子性化合物作成高分子固體電解質時，聚合體之存在量係相對於離子性化合物 100 質量%，較佳係下限值為 0.1 質量%，上限值為 5000 質量%。若未滿 0.1 質量%，則有固體化之效果無法充分得到之虞，若超過 5000 質量%，則有離子傳導度降低之虞。更佳之下限值為 1 質量%，更佳之上限值為 1000 質量%。

上述離子性化合物係藉由含有溶媒，而更加提升離子傳導度。

作為上述溶媒，若為可提升離子傳導度者則可採用任意適當的溶媒。較佳為例如水和有機溶媒等。作為上述有機溶媒，較佳係與上述離子性化合物中之構成要素的相溶性

良好，介電系數較大，電解質鹽之溶解性高，沸點為 60℃ 以上，且電化學性穩定範圍較廣的化合物。更佳為含水量低之有機溶媒（非水系溶媒）。作為此種有機溶媒，可舉例如：1, 2-二甲氧基乙烷、四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃、冠醚、三乙二醇甲基醚、四乙二醇二甲基醚、二噁烷等之醚類；碳酸伸乙酯、碳酸伸丙酯、碳酸二乙酯、碳酸甲基乙酯等之碳酸酯類；碳酸二甲酯、碳酸乙基甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二苯酯、碳酸甲基苯酯等之鏈狀碳酸酯類；碳酸伸乙酯、碳酸伸丙酯、2, 3-二甲基碳酸伸乙酯、碳酸伸丁酯、碳酸乙烯酯、2-乙烯基碳酸伸乙酯等之環狀碳酸酯類；甲酸甲酯、醋酸甲酯、丙酸、丙酸甲酯、醋酸乙酯、醋酸丙酯、醋酸丁酯、醋酸戊酯等之脂肪族羧酸酯類；苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯等之芳香族羧酸酯類； γ -丁內酯、 γ -戊內酯、 δ -戊內酯等之羧酸酯類。磷酸三甲酯、磷酸乙基二甲酯、磷酸二乙基甲酯、磷酸三乙酯等之磷酸酯類；乙腈、丙腈、甲氧基丙腈、戊二腈、己二腈、2-甲基戊二腈等之腈類；N-甲基甲醯胺、N-乙基甲醯胺、N, N-二甲基甲醯胺、N, N-二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯酮、N-甲基吡咯啉酮、N-乙烯基吡咯啉酮等之醯胺類；二甲基磺酸、乙基甲基磺酸、二乙基磺酸、環丁砜、3-甲基環丁砜、2, 4-二甲基環丁砜等之硫化合物類；乙二醇、丙二醇、乙二醇單甲基醚、乙二醇單乙基醚等之醇類；乙二醇二甲基醚、乙二醇二乙基醚、1, 4-二噁烷、1, 3-二茂烷、四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃、2, 6-二甲基四氫呋喃、四氫吡喃等

之醚類；二甲基亞砷、甲基乙基亞砷、二乙基亞砷等之亞砷類；苯腈、甲苯腈等之芳香族腈類；硝基甲烷；1,3-二甲基-2-咪唑啉酮；1,3-二甲基-3,4,5,6-二氫-2(1H)-嘧啶酮；3-甲基-2-噁唑啉酮；等，此等之1種或2種以上較佳。此等之中，較佳為碳酸酯類、脂肪族酯類、醚類，更佳為碳酸仲乙酯、碳酸仲丙酯等之碳酸酯類，最佳為 γ -丁內酯、 γ -戊內酯等之環狀酯類。

作為上述溶媒含量，係於離子性化合物含有組成物100質量%中，較佳為1~99質量%。亦即，在將離子性化合物與溶媒之質量總和設為100質量%時，溶媒含量較佳為1~99質量%。若上述溶媒含量未滿1質量%，則無法充分提升離子傳導度，若超過99質量%，則因溶媒的揮發等而無法充分提升穩定性。作為下限值，較佳為1.5質量%，更佳為20質量%，再更佳為50質量%。作為上限值，較佳為85質量%，更佳為75質量%，再更佳為65質量%。以範圍計，較佳係溶媒量50~85質量%。

上述離子性化合物較佳係使揮發份減低者，且於例如-55℃之低溫下亦不結凍，離子傳導度優越。於使用此種離子性化合物作為電解液時，將可發揮優越的電特性。

上述離子性化合物亦可含有各種添加劑。添加添加劑的目的很多，可舉例如提升電傳導率、提升熱穩定性、抑制水合和溶解所造成之電極劣化、抑制氣體發生、提升耐電壓、改善濕潤性等。作為此種添加劑，可使用例如：對硝基苯、間硝基苯乙酮、對硝基苯甲酸等之硝基化合物；磷

酸二丁酯、磷酸單丁酯、磷酸二辛酯、辛基膦酸單辛酯、磷酸、亞磷酸、次亞磷酸等之磷化合物；硼酸或硼酸與多元醇(乙二醇、甘油、甘露醇、聚乙烯醇等)和多糖類的錯化合物等之硼化合物；亞硝基化合物；尿素化合物；砷化合物；鈦化合物；矽酸化合物；鋁酸化合物；硝酸及亞硝酸化合物；2-羥基-N-甲基苯甲酸、二(三)羥基苯甲酸等之苯甲酸類；葡萄糖酸、重鉻酸、山梨酸、二羧酸、EDTA、氟羧酸、苦酸、辛二酸、己二酸、癸二酸、異種多重酸(鎢酸、鉬酸)、龍膽酸(gentisic acid)、硼二龍膽酸、水楊酸、N-胺基水楊酸、硼二兒茶酸、硼二兒茶酚、bamononic acid、bonic acid、硼二間苯二酚基酸、間苯二酚基酸、borodiprotocachueric acid、戊二酸、二硫鹽甲胺酸等之酸類、其之酯類、其之鹽胺及其鹽；矽烷偶合劑；二氧化矽、胺基矽酸等之矽酸化合物；三乙基胺、六亞甲基四胺等之胺化合物；L-胺基酸類；石碳酸(benzenol)；多元酚；8-氧喹啉、氫醌、N-甲基兒茶酚、喹啉及硫苯甲醚、硫甲酚、硫苯甲酸等之硫化合物；山梨糖醇；L-組胺酸；等之1種或2種以上。

上述添加劑之含量可用任意適當之量。例如，相對於離子性化合物100質量%，較佳為0.1~20質量%之範圍，更佳為0.5~10質量%之範圍。

於上述離子性化合物中，雜質含量係於離子性化合物100質量%中，較佳為0.1質量%(1000ppm)以下。若超過0.1質量%，則有無法得到充分之電化學穩定性之虞。更

佳為 0.05 質量%以下，再更佳為 0.01 質量%以下。

上述雜質係指不含水者，可舉例如於製造離子性化合物時和輸送時所混入者。具體而言，於製造以上述一般式(1)所示之陰離子為必須的離子性化合物時，例如在使用鹵化合物以衍生得到該離子性化合物時，將有鹵化合物以雜質型式混入的可能性，又，於使用銀鹽以衍生得到該離子性化合物時，將有銀鹽以雜質型式混入的可能性。又，亦有製造原料和副產物等以雜質型式混入的可能性。

本發明中，藉由將離子性化合物中之雜質含量設定為如上述，則例如可充分抑制鹵化合物毒化了電化學裝置之電極而使性能低下的情況，或可充分抑制銀離子和鐵離子等影響離子傳導性而使性能低下的情況。又，雜質含量之測定，較佳係依下述測定方法所進行。

(雜質之測定方法)

(1)ICP(銀離子、鐵離子等陽離子類測定)

機器：ICP 發光分光分析裝置 SPS4000(精工電子工業公司製)

方法：將樣本 0.3g 以離子交換水稀釋為 10 倍，測定該溶液

(2)離子層析(硝酸離子、溴離子、氯離子、硫酸離子等之陰離子類測定)

機器：離子層析系統 DX-500(日本 DIONEX 公司製)

分離模式：離子交換

測檢器：電傳導度檢測器 CD-20

管柱：AS4A-SC

方法：將樣本 0.3g 以離子交換水稀釋為 100 倍，測定該溶液。

上述離子性化合物中，水分含量係於離子性化合物 100 質量%中，較佳為 0.05~10 質量%。若未滿 0.05 質量%，則水分管理變得困難，將有造成成本增加之虞。又，若超過 10 質量%，則有無法充分發揮電穩定性之虞。較佳之下限為 0.1 質量%，上限為 5 質量%，更佳之下限為 0.5 質量%，上限為 3 質量%。

尚且，水分含量之測定最好藉下述測定方法所進行。

(水分測定方法)

於樣本調製時，在露點 -80°C 以下之生長箱(grow box)中混合測定樣本 0.25g、脫水乙腈 0.75g，於生長箱中以充分乾燥之 TERUMO SYRINGE(商品名，2.5ml)採取混合溶液 0.5g 而進行。其後，以卡費雪水分計 AQ-7(商品名，平沼產業公司製)進行水分測定。

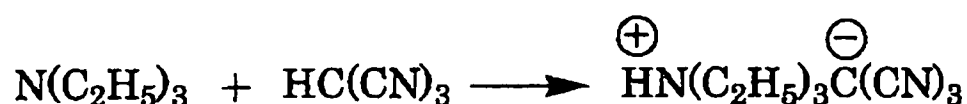
作為上述離子性化合物之製造方法並無特別限定，較佳為包括自具有上述一般式(1)所示之陰離子的化合物衍生離子性物質之步驟的製造方法。藉此，可將離子性物質作為構成熔融鹽和固體電解質之鹽的較佳形態。作為此種製造方法，較佳為包括使用鹵化物、碳酸化物而自具有上述一般式(1)所示陰離子構造之化合物衍生離子性物質的步驟而成，例如，包括使具有上述一般式(1)所示之陰離子的化合物、與鹵化物或碳酸化合物進行反應的步驟而

成，該鹵化物或碳酸化合物較佳係以鎘陽離子、或自鹼金屬原子、鹼土類金屬原子、過渡金屬原子及稀土類金屬原子選出之至少 1 種金屬原子為必須之具有陽離子者。此等製造原料可分別使用 1 種或 2 種以上。尚且，本發明中，作為上述製造方法，亦可使用陰離子交換樹脂。

作為上述製造方法，亦可包括製造於自具有上述一般式(1)所示陰離子之化合物衍生離子性物質之步驟中所使用之具有上述一般式(1)所示陰離子之化合物的步驟，此情況下，較佳係藉由使上述之具有上述一般式(1)所示陰離子之化合物與鹵化物或碳酸化合物進行反應，而製造具有上述一般式(1)所示陰離子之化合物。藉此，可配合離子性化合物所要求之性能等而適當設定離子性物質中之上述一般式(1)所示之陰離子的構造，此情況下，製造具有上述一般式(1)所示陰離子之化合物的步驟中之屬於製造原料的該具有陰離子之化合物所具有的陰離子，與離子性物質中之上述一般式(1)所示之陰離子，並不為同一者。又，使三級胺等之化合物與上述一般式(1)之酸型化合物進行反應的步驟亦為較佳之製造方法之一。

上述步驟中，自具有上述一般式(1)所示之陰離子之化合物衍生離子性物質之步驟中，化學反應式之 1 形態係如下式所示。

[化 23]



上述步驟中，若將具有上述一般式(1)所示之陰離子之化合物的莫耳數設為 x 、將鹵化物之莫耳數設為 y ，則反應中之莫耳比(x/y)較佳為 $100/1 \sim 0.1/1$ 。若具有陰離子之化合物未滿 0.1 ，則有鹵化物過剩而無法有效率地得到生成物之虞，又，將有於離子性化合物中混入鹵素、而使電極等被毒化之虞。若超過 100 ，則有具有陰離子之化合物過剩而無法期待產率更加提升之虞，又，將有金屬離子混入至離子性化合物中而使電化學裝置性能低下之虞。更佳為 $10/1 \sim 0.5/1$ 。

作為上述步驟之反應條件，可根據製造原料和其他反應條件等而予以適當設定，反應溫度較佳為 $-20 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、更佳 $0 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 、再更佳 $10 \sim 60^{\circ}\text{C}$ 。反應壓力較佳為 $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^8 \text{ Pa}$ 、更佳為 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^7 \text{ Pa}$ 、再更佳 $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6 \text{ Pa}$ 。反應時間較佳為 48 小時以下、更佳 24 小時以下、再更佳 12 小時以下。

於上述步驟中，通常係使用反應溶媒，作為反應溶媒，較佳為：(1)己烷、辛烷等脂肪族烴系；(2)環己烷等脂環式飽和烴系；(3)環己烯等脂環式不飽和烴系；(4)苯、甲苯、二甲苯等芳香族烴系；(5)丙酮、甲基乙基酮等酮類；(6)醋酸甲酯、醋酸乙酯、醋酸丁酯、 γ -丁內酯等之酯類；(7)二氯乙烷、氯仿、四氯化碳等鹵化烴類；(8)二乙基醚、二噁烷、二茂烷等醚類；(9)丙二醇單甲基醚醋酸酯、二乙二醇單甲基醚醋酸酯等烷二醇之醚類；(10)甲醇、乙醇、丁醇、異丙醇、乙二醇、丙二醇單甲基醚等之醇類；

(11)二甲基甲醯胺、N-甲基吡咯啉酮等醯胺類；(12)二甲基亞砷等磺酸酯類；(13)碳酸二甲酯、碳酸二乙酯等碳酸酯類；(14)碳酸仲乙酯、碳酸仲丙酯等脂環式碳酸酯類；(15)乙腈等之腈類；(16)水等。此等可使用 1 種或 2 種以上。其中，較佳為(5)、(6)、(10)、(11)、(12)、(13)、(14)、(15)、(16)。更佳為(5)、(6)、(10)、(14)、(15)、(16)。

於上述離子性化合物之製造方法中，在上述步驟後，亦可進行沉澱物等之過濾、溶媒去除、脫水、減壓乾燥等之處理，例如，可在使所生成之沉澱物過濾，並自含有離子性物質之溶媒於真空等條件下將溶媒去除後，藉由溶解於二氯甲烷等溶劑中進行洗淨，再添加 MgSO_4 等之具有脫水效果之物質以進行脫水，於溶媒去除後藉由減壓乾燥而得到離子性化合物。作為以溶劑所進行之洗淨處理的次數，予以適當設定即可，作為溶劑，較佳為：二氯甲烷，氯仿、四氫呋喃、丙酮等之酮類；乙二醇二甲基醚等之醚類；乙腈；水；等。又，作為具有脫水效果之物質，較佳為： MgSO_4 ，分子篩， CaCl_2 、 CaO 、 CaSO_4 、 K_2CO_3 、活性氧化鋁、二氧化矽凝膠等，添加量可視生成物和溶劑種類等而予以適當設定。

《A-2. 本發明之離子性化合物之第 2 態樣》

本發明之離子性化合物係以上述一般式(4)所示之陽離子(AH^+)與陰離子為必須，藉由成為離子傳導度優越，且沸點 250°C 以下之化合物，故可作成充分抑制漏液、充分

抑制對於電極等之腐蝕性，經時性穩定的材料。以上述一般式(4)所示之化合物的沸點，較佳為 200℃ 以下，更佳為 150℃ 以下。

上述一般式(4)中，A 表示含有從由 C、Si、N、P、S 及 O 所組成群選出之 1 種元素的化合物。含有此種 A 之陽離子中所含之元素為 C、Si、N、P、S、O，較佳為 N、P、S，更佳為 N。於 L 為 N 時，化學性、電化學性穩定。如此，上述一般式(4)中之 A 為胺化合物的離子性化合物，亦為本發明之較佳形態之一。

作為由上述 A 與氫原子所構成之(AH⁺)，較佳為下述一般式(2)所示者。

[化 24]

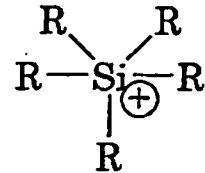
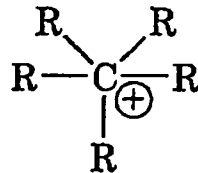
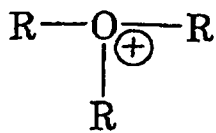
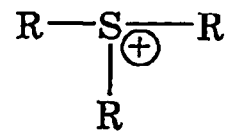
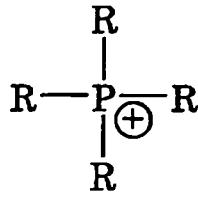
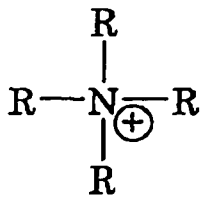


上述 R、L，係援用項目 A-1 中之說明。

上述離子性化合物之耐熱性優越的理由在於：(1)以不具有共軛雙鍵結之氮陽離子為必須的形態；和(2)於上述一般式(2)中，L 為 N 元素，其他為相同或相異之亦可含有氮之碳數 1~8 之烴，該氮元素較佳為第 3 級胺。

上述 s 為 1、2 或 3 之整數，為視 L 元素之價數所決定之值。L 為 C 或 Si 時，s 為 3；為 N 或 P 時，s 為 2；為 S 或 O 時，s 為 1。亦即，作為上述一般式(2)所示之陽離子，較佳為下述一般式所示者。

[化 25]

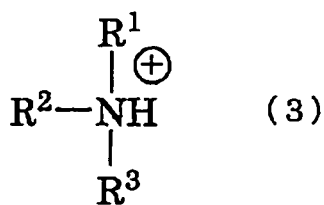


(式中，R 為與上述一般式(2)相同，至少一個為氫元素。)

作為上述陽離子，若為滿足上述一般式(2)者則可採用任意適當者。其中，更佳為 L 為氮元素之形態、為鎢陽離子之形態。作為上述鎢陽離子，係援用項目 A-1 中之說明。

由上述 A 與氫原子所成之陽離子 (AH^+)，較佳係以下述一般式(3)所示者。

[化 26]



上述一般式(3)中，作為 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 之 1 價元素、官能基或有機基，較佳為氫元素、氟元素、胺基、亞胺基、醯胺基、醚基、酯基、羥基、羧基、胺甲醯基、氰基、磺酸基、硫離子基、乙烯基、碳數 1~18 之烴基、碳數 1~18 之碳化氟基等。上述碳數 1~18 之烴基、碳數 1~18 之碳化氟基可為

直鏈、分枝鏈或環狀，亦可含有氮元素、氧元素、硫元素。另外，作為此等碳數，較佳為 1~18，更佳為 1~8。

作為上述 1 價元素、官能基或有機基，更佳為氫元素、氟元素、氰基、磺酸基、碳數 1~8 之烴基、含有氧元素之碳數 1~8 之烴基、碳數 1~8 之碳化氟基，更佳為碳數 1~8 之烴基、含有氧或氮元素之碳數 1~8 之烴基。

作為上述 A，較佳為例如：甲基胺、乙基胺、丙基胺、丁基胺、己基胺、二甲基胺、二乙基胺、二丙基胺、二丁基胺、二己基胺、乙基甲基胺、丁基甲基胺、三甲基胺、三乙基胺、三丙基胺、三丁基胺、二甲基乙基胺、二乙基甲基胺、環己基胺、己基胺、吡咯啉、甲基吡咯啉、甲基咪啉、甲基哌啉等脂肪族胺類；苯胺、二甲基苯胺、硝基苯胺、二甲基甲苯胺、萘基胺、吡啉、甲基吡啉、喹啉、甲基吡咯等芳香族胺類；四甲基伸乙基二胺、二氮雜聯環辛烷、二伸乙基三胺、甲基咪唑、嘧啉等之分子內具有 2 個以上氮元素的胺類；胍及其烷基取代體。

作為上述離子性化合物，在可發揮本發明作用效果之下，另外可含有以上述鎗陽離子為必須之陰離子有機鹽以外之其他陰離子。

作為以上述鎗陽離子為必須之有機鹽，係援用項目 A-1 中之說明。

上述離子性化合物中，關於上述鎗陽離子之存在量，係援用項目 A-1 中之說明。

上述一般式(4)中，作為形成陽離子(AH^+)之對的陰離

子，較佳為上述一般式(1)所示之陰離子。關於上述一般式(1)所示之陰離子，係援用項目 A-1 中之說明。

上述離子性化合物中，關於上述陰離子之存在量，係援用項目 A-1 中之說明。

上述離子性化合物亦可再含有鹼金屬鹽及/或鹼土類金屬鹽。作為此種態樣，係援用項目 A-1 中之說明。

上述離子性化合物係藉由含有聚合體，而適合予以固體化並使用作為高分子固體電解質。上述離子性化合物係藉由含有溶媒，而可提升離子傳導度。

關於上述聚合體、將上述離子性化合物作成為高分子固體電解質時之聚合體的存在量、上述溶媒，係援用項目 A-1 中之說明。

上述離子性化合物較佳係使揮發份減低者，且於例如 -55°C 之低溫下亦不結凍，離子傳導度優越。於使用此種離子性化合物作為電解液時，將可發揮優越的電特性。

上述離子性化合物亦可含有各種添加劑。關於此種態樣，係援用項目 A-1 中之說明。

關於上述離子性化合物中之雜質，係援用項目 A-1 中之說明。

關於上述離子性化合物中之水分含量，係援用項目 A-1 中之說明。

關於上述離子性化合物之製造方法，係援用項目 A-1 中之說明。

《A-3. 本發明之離子性化合物之第 3 態樣》

本發明之離子性化合物係具有上述一般式(2)所示之陽離子與共軛陰離子，且 25℃ 下之離子傳導度為 10mS/cm 以上。

目前為止，相較於 4 級鹽，3 級鹽在使用作為電容器之電解液時，雖不發生來自陰極部之漏液的問題，但屬於難以解離的構造，故至今為止的 3 級鹽無法達成 10mS/cm 以上之離子傳導度(25℃)。本發明中，係藉由設計解離度優越之陰離子並予以最佳化，而達成了此課題。

關於上述一般式(2)所示之陽離子，係援用項目 A-1 中之說明。

作為上述之共軛陰離子，可採用任意適當之陰離子。較佳可舉例如項目 A-1 中所說明之一般式(1)所示的陰離子、項目 A-1 中所說明之其他陰離子。

上述 25℃ 下之離子傳導度為 10mS/cm 以上，較佳為 15mS/cm 以上，更佳為 20mS/cm 以上，再更佳為 25mS/cm 以上。在上述 25℃ 下之離子傳導度未滿 10mS/cm 時，將無法發揮優良之離子傳導度，而有無法提供可適合使用於各種用途的離子性化合物之虞。

上述離子性化合物中，由抑制漏液、抑制對電極之腐蝕等觀點而言，最好含有上述項目 A-2 所示之一般式(4)所示之陽離子(AH⁺)。

《A-4. 本發明之離子性化合物之第 4 態樣》

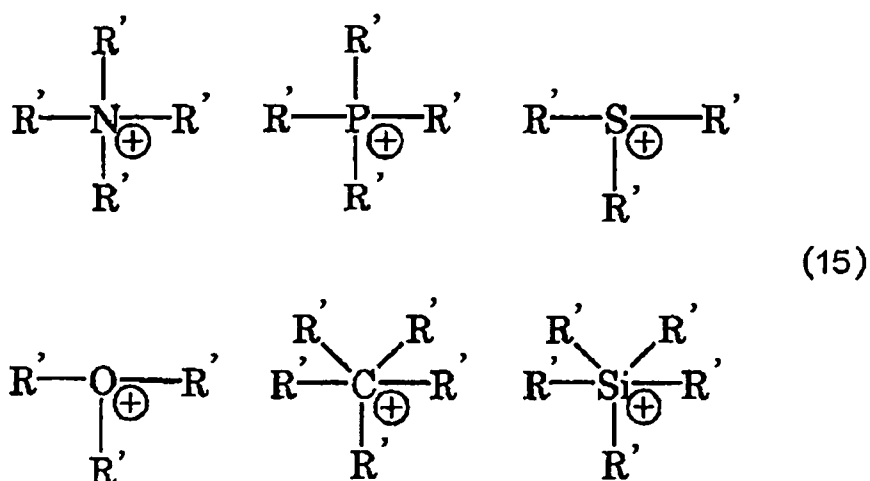
本發明之離子性化合物係含有上述一般式(5)所示之電解質鹽、與上述一般式(6)所示之電解質鹽，該一般式(5)

中之 C^- 及 / 或該一般式(6)中之 B^- 係以上述一般式(1)所表示。

上述一般式(5)中之 Z 表示 C 、 Si 、 N 、 P 、 S 或 O 。上述一般式(5)中， R' 表示鹵原子、官能基或有機基。該 R' 可為相同或相異。 t 為 3、4 或 5。又， t 為視上述 X 之價數所決定之值。

上述一般式(5)中之陽離子的較佳具體例，可舉例如下述一般式(15)所示之鎗陽離子。

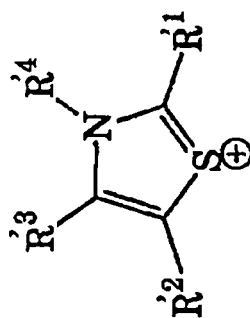
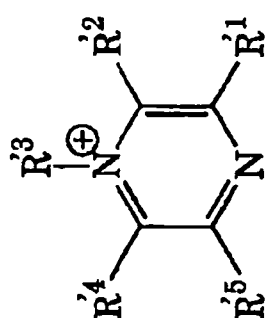
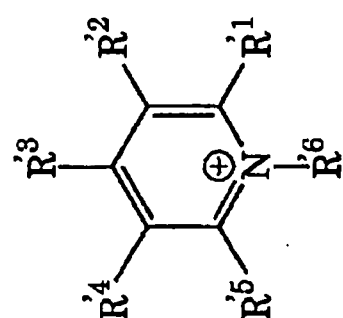
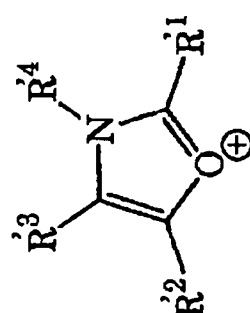
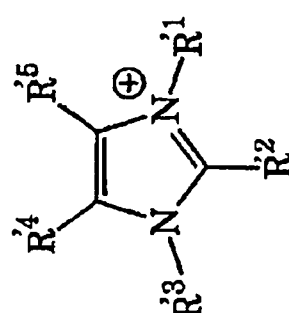
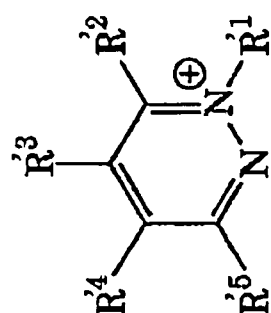
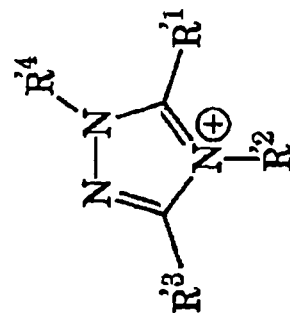
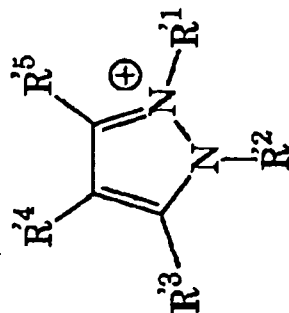
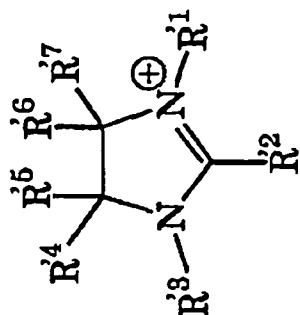
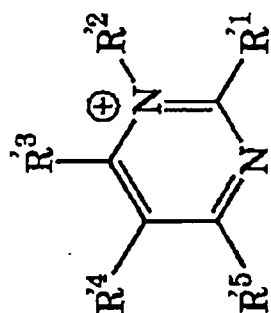
[化 27]



上述鎗陽離子中，較佳係：

(I) 下述一般式所示之雜環鎗陽離子；

[化 28]

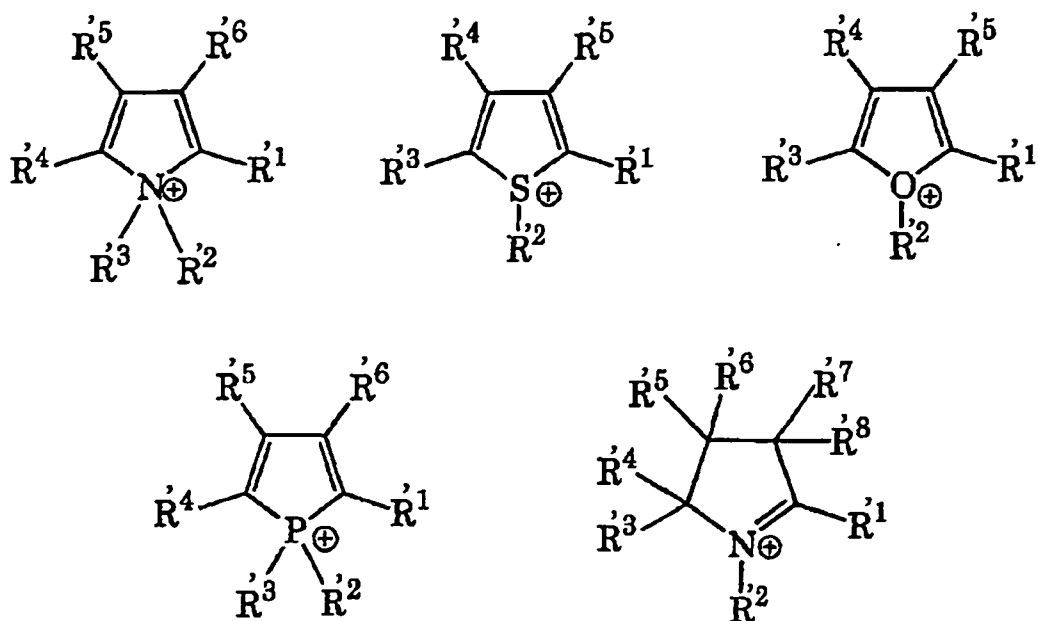


($R'^1 \sim R'^7$ 表示氫原子、鹵原子、官能基、烴基或取代烴基。

$R'^1 \sim R'^7$ 可相同或相異。 $R'^1 \sim R'^7$ 亦可互相結合。)

(II) 下述一般式所示之不飽和鎗陽離子；

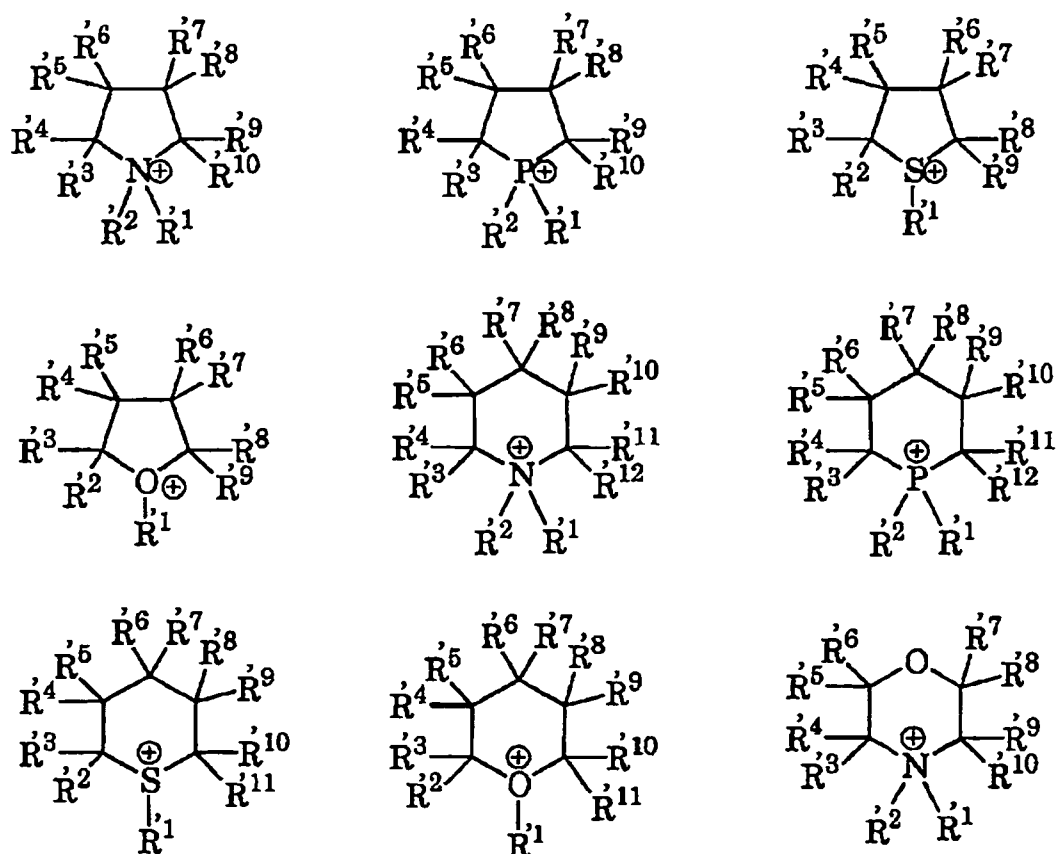
[化 29]



($R'^1 \sim R'^8$ 表示氫原子、鹵原子、官能基、烴基或取代烴基。
 $R'^1 \sim R'^8$ 可相同或相異。 $R'^1 \sim R'^8$ 亦可互相結合。)

(III) 下述一般式所示之飽和環鎗陽離子；

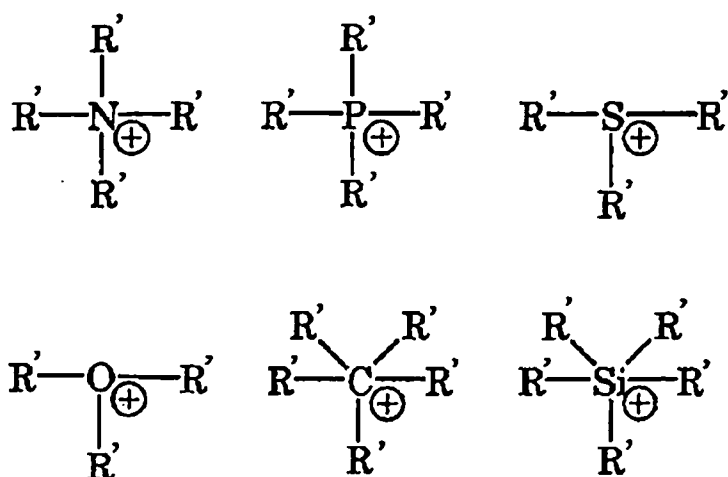
[化 30]



($R'^1 \sim R'^{12}$ 表示氫原子、鹵原子、官能基、烴基或取代烴基。
 $R'^1 \sim R'^{12}$ 可相同或相異。 $R'^1 \sim R'^{12}$ 亦可互相結合。)

(IV) 下述一般式所示之鏈狀鎗陽離子；

[化 31]

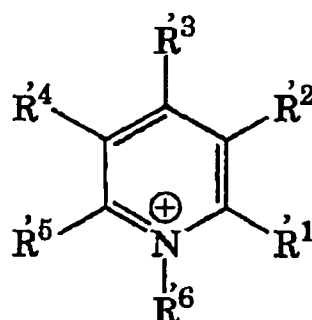
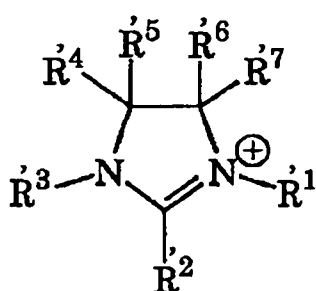
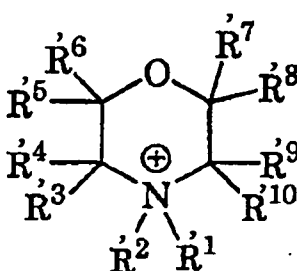
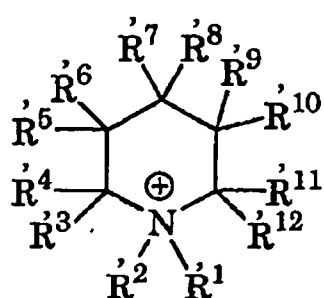
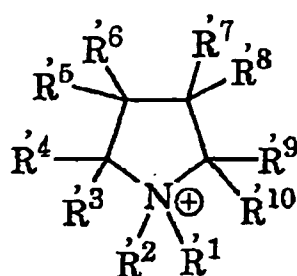
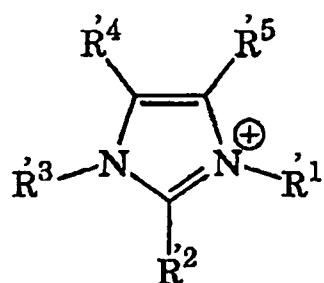


(R' 表示 $C_1 \sim C_8$ 之烷基。)

上述(I)~(III)中， $R'^1 \sim R'^{12}$ 較佳為氫原子、氟原子、胺基、亞胺基、鹽胺基、醚基、酯基、羥基、羧基、胺甲鹽基、氰基、磺酸基、硫離子基，直鏈、分枝鏈或環狀之可含有氮原子、氧原子、硫原子等之碳數 1~18 之烴基、碳化氟基等。其中，更佳為氫原子、氟原子、氰基、磺酸基、碳數 1~8 之烴基、碳化氟基。

上述鎗陽離子中，特佳係上述一般式(5)中之 Z 為 N 的鎗陽離子，最佳係下述一般式所示之鎗陽離子；

[化 32]



以及，三乙基甲基銨、二甲基乙基丙基銨、二乙基甲基甲氧基乙基銨、三甲基丙基銨、三甲基丁基銨、三甲基己基銨等之鏈狀鎗陽離子；等。

上述一般式(6)，Y表示C、Si、N、P、S或O。較佳Y為N。上述一般式(6)中之R''表示氫原子、鹵原子、官能基或有機基。該R''可為相同或相異。該R''亦可互相結合。u為2、3或4。又，u為視Y之價數所決定之值。

上述一般式(6)中之陽離子的較佳具體例，可舉例如：上述(I)~(III)所示之陽離子(將上述一般式(15)中之R'置換為R''之陽離子)；甲基銨、乙基銨、丙基銨、丁基銨、己基銨、二甲基銨、二乙基銨、二丙基銨、二丁基銨、

二己基銨、乙基甲基銨、丁基甲基銨三甲基銨、三甲基銨、三乙基銨、三丙基銨、三丁基銨、二甲基乙基銨、二乙基甲基銨等之烷基銨陽離子；三甲基乙二胺、二氮雜聯環辛烷、二伸乙基三胺、六伸乙基四胺等之分子內具有 2 個以上第三級胺之銨陽離子；胍及其之烷基取代物；等。此等之中，較佳為三甲基銨、三乙基銨、三丙基銨、三丁基銨、二甲基乙基銨、二乙基甲基銨等之第三級銨陽離子。

上述一般式(5)中之 C^- 及/或上述一般式(6)中之 B^- 係以上述一般式(1)所示。藉由此種構成，可達成優越之離子傳導度，且 pH 穩定性可優良。

上述一般式(1)所示之陰離子，係援用項目 A-1 中之說明。

上述一般式(5)中之 C^- 及/或上述一般式(6)中之 B^- ，可為上述一般式(1)所示之陰離子以外的陰離子。作為該陰離子之具體例，可舉例如：酞酸、順丁烯二酸等之二羧酸陰離子(單或二陰離子)；硫酸甲酯、硫酸乙酯等之硫酸酯陰離子；六氟磷酸離子、六氟砷酸離子、六氟銻酸離子、六氟銨酸離子、六氟鉍酸離子等之含氟無機離子；水楊酸離子、苯甲酸離子、己二酸離子等之羧酸離子；苯磺酸離子、甲苯磺酸離子、十二烷基苯磺酸離子、三氟甲烷磺酸離子、全氟丁烷磺酸離子等之磺酸離子；硼酸離子、磷酸離子等之無機氧酸離子；雙(三氟甲烷磺醯基)醯亞胺離子(TFSI)、雙(五氟乙烷磺醯基)醯亞胺離子等之醯亞胺離子；參(三氟甲烷磺醯基)甲基金屬化合物離子等之甲基金

屬化合物離子；四氟硼酸陰離子、全氟烷基氟硼酸離子、硼二兒茶酚酸、硼二羥乙酸、硼二水楊酸、硼肆(三氟乙酸)、雙(草酸)硼酸等之硼系離子；全氟烷基氟磷酸酯離子等之磷酸酯離子；等。

上述離子性化合物中，可含有鹼金屬鹽及/或鹼土類金屬鹽。藉由含有此種金屬鹽，尤其可適合作為電池用電解液。作為鹼金屬鹽，較佳為鋰鹽、鈉鹽、鉀鹽。作為鹼土類金屬鹽，較佳為鈣鹽、鎂鹽。於使用在後述之鋰二次電池時，特佳為使用鋰鹽。

作為上述鹼金屬鹽及/或鹼土類金屬鹽之陰離子，可採用任意適當之陰離子。從而，可為上述一般式(1)所示之陰離子，亦可為其以外之陰離子。關於此種陰離子之具體例，係援用項目 A-1 中之說明。

上述離子性化合物係可含有其他之電解質鹽。作為具體例，較佳為過氯酸四乙基銨等之過氯酸之四級銨鹽； $(C_2H_5)_4NBF_4$ 等之四氟硼酸之四級銨鹽； $(C_2H_5)_4NPF_6$ 等之四級銨鹽； $(CH_3)_4P \cdot BF_4$ 、 $(C_2H_5)_4P \cdot BF_4$ 等之四級磷鹽等，由溶解性和離子傳導度之觀點而言，較佳為四級銨鹽。

《A-5. 本發明之離子性化合物之第 5 態樣》

本發明之離子性化合物，係含有上述一般式(7)所示之電解質鹽、與上述一般式(6)所示之電解質鹽。藉由此種構成，將可達成優越之離子傳導度，且可使 pH 穩定性優良。

上述一般式(7)中之 R^4 ，為氫原子或碳數 1~12 之有機

基。上述一般式(7)中之 $R^5 \sim R^8$ 為碳數 1~12 之有機基。 $R^4 \sim R^8$ 亦可一部分或全部結合形成環。

在上述一般式(7)中之 R^4 為不與 $R^5 \sim R^8$ 形成環時，作為 R^4 ，可舉例如：直鏈脂肪族烴基、分枝脂肪族烴基、環式烴基、芳香族烴基等。作為直鏈脂肪族烴基，可舉例如：甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、正癸基、正十八烷基、正二十烷基、羥基甲基、1-羥基乙基、2-羥基乙基等。作為分枝脂肪族烴基，可舉例如：異丙基、2-甲基丙基、1-甲基丙基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、1-乙基丙基、2-乙基丙基、1-甲基戊基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、4-甲基戊基、1-乙基丁基、2-乙基丁基、3-乙基丁基、4-乙基丁基、2-乙基己基、1,2-二甲基丁基、1,3-二甲基丁基、2,3-二甲基丁基、2-乙基正辛基、2-乙基正十六烷基、2-乙基正十八烷基、2-羥基異丙基、1-羥基-2-甲基丙基等。作為環式烴基，可舉例如環己基、1-甲基己基、2-甲基己基、3-甲基己基、4-甲基己基、1-羥基己基、2-羥基己基、3-羥基己基、4-羥基己基等。作為芳香族烴基，可舉例如苯基、甲苯基、苄基等。 R^4 較佳為氫原子、直鏈脂肪族烴基、芳香族烴基，更佳為氫原子、甲基、乙基、正丁基、苯基、苄基，特佳為氫原子、甲基。

上述一般式(7)中之 $R^5 \sim R^8$ 為未形成環時，可舉例如直鏈脂肪族烴基、分枝脂肪族烴基、環式羥基、芳香族烴基等。作為直鏈脂肪族烴基，可舉例如：甲基、乙基、正丙

基、正丁基、正戊基、正己基、正癸基、胺基甲基、胺基乙基、硝基甲基、硝基乙基、氰基甲基、氰基乙基、羧基甲基、羧基乙基、甲氧基甲基、甲氧基乙基、甲醯基甲基、甲醯基乙基等。作為分枝脂肪族烴基，可舉例如：異丙基、2-甲基丙基、1-甲基丙基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、1-乙基丙基、2-乙基丙基、1-甲基戊基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、4-甲基戊基、1-乙基丁基、2-乙基丁基、3-乙基丁基、4-乙基丁基、1,2-二甲基丁基、1,3-二甲基丁基、2,3-二甲基丁基、2-乙基正辛基、2-胺基異丙基、1-胺基-2-甲基丙基、2-硝基異丙基、1-硝基-2-甲基丙基、2-氰基異丙基、1-氰基-2-甲基丙基、2-羧基異丙基、1-羧基-2-甲基丙基、2-甲氧基異丙基、1-甲氧基-2-甲基丙基、2-甲醯基異丙基、1-甲醯基-2-甲基丙基等。作為環式烴基，可舉例如環己基、1-甲基己基、2-甲基己基、3-甲基己基、4-甲基己基、1-胺基己基、2-胺基己基、3-胺基己基、4-胺基己基、1-氰基己基、2-氰基己基、3-氰基己基、4-氰基己基、1-羧基己基、2-羧基己基、3-羧基己基、4-羧基己基、1-甲氧基己基、2-甲氧基己基、3-甲氧基己基、4-甲氧基己基、1-甲醯基己基、2-甲醯基己基、3-甲醯基己基、4-甲醯基己基等。作為芳香族烴基，可舉例如苯基、甲苯基、苄基等。此等之中，較佳為直鏈脂肪族烴基，更佳為甲基、甲氧基乙基、乙基，特佳為甲基、乙基。

在上述一般式(7)中之 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及 R^8 之一部分或

全部為結合形成環等時，作為該構造，可舉例如伸烷基、伸芳基、伸烯基等。作為伸烷基，可舉例如亞甲基、伸乙基、伸正丙基、伸異丙基、伸正丁基、1,2-二甲基伸乙基、伸正戊基、伸正己基等。作為伸芳基，可舉例如伸苯基等。作為伸烯基，可舉例如伸乙烯基、伸正丙烯基、伸異丙烯基、伸正丁烯基、1,2-二甲基伸乙烯基等。此等之中，較佳為伸烷基、伸烯基，更佳為伸乙基、伸異丙基、1,2-二甲基伸乙基、伸乙烯基、伸異丙烯基、1,2-二甲基伸乙烯基。

上述一般式(7)中，較佳係 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及 R^8 之一部分或全部為結合形成環。作為該環構造，可舉例如：咪唑啉環、咪唑環、四氫嘧啶環等。此等之中，較佳為咪唑啉環、咪唑環，更佳為咪唑環。

作為上述一般式(7)中之陽離子的具體例，可舉例如：
 1,2,3-三甲基咪唑鎗、1,2,3,4-四甲基咪唑鎗、1,3,4-三甲基-2-乙基咪唑鎗、1,3-二甲基-2,4-二乙基咪唑鎗、1,2-二甲基-3,4-二乙基咪唑鎗、1-甲基-2,3,4-三乙基咪唑鎗、1,2,3,4-四乙基咪唑鎗、1,3-二甲基-2-乙基咪唑鎗、1-乙基-2,3-二甲基咪唑鎗、1,2,3-三乙基咪唑鎗、1,1-二甲基-2-庚基咪唑鎗、1,1-二甲基-2-(2'-庚基)咪唑鎗、1,1-二甲基-2-(3'-庚基)咪唑鎗、1,1-二甲基-2-(4'-庚基)咪唑鎗、1,1-二甲基-2-十二烷基咪唑鎗、1,1-二甲基咪唑鎗、1,1,2-三甲基咪唑鎗、1,1,2,4-四甲基咪唑鎗、1,1,2,5-四甲基咪唑鎗、1,1,2,4,5-五甲

基咪唑鎗等之咪唑鎗陽離子；1,3-二甲基咪唑鎗、1-乙基-3-甲基咪唑鎗、1,3-二乙基咪唑鎗、1,2,3-三甲基咪唑鎗、1,2,3,4-四甲基咪唑鎗、1,3,4-三甲基-2-乙基咪唑鎗、1,3-二甲基-2,4-二乙基咪唑鎗、1,2-二甲基-3,4-二乙基咪唑鎗、1-甲基-2,3,4-三乙基咪唑鎗、1,2,3,4-四乙基咪唑鎗、1,3-二甲基-2-乙基咪唑鎗、1-乙基-2,3-二甲基咪唑鎗、1,2,3-三乙基咪唑鎗、1,1-二甲基-2-庚基咪唑鎗、1,1-二甲基-2-(2'-庚基)咪唑鎗、1,1-二甲基-2-(3'-庚基)咪唑鎗、1,1-二甲基-2-(4'-庚基)咪唑鎗、1,1-二甲基-2-十二烷基咪唑鎗、1,1-二甲基咪唑鎗、1,1,2-三甲基咪唑鎗、1,1,2,4-四甲基咪唑鎗、1,1,2,5-四甲基咪唑鎗、1,1,2,4,5-五甲基咪唑鎗等之咪唑鎗陽離子；1,3-二甲基-1,4,5,6-四氫嘧啶鎗、1,2,3-三甲基-1,4,5,6-四氫嘧啶鎗、1,2,3,4-四甲基-1,4,5,6-四氫嘧啶鎗、1,2,3,5-四甲基-1,4,5,6-四氫嘧啶鎗、8-甲基-1,8-二氮雜聯環[5.4.0]-7-十一烷鎗、5-甲基-1,5-二氮雜聯環[4.3.0]-5-壬烷鎗、8-乙基-1,8-二氮雜聯環[5.4.0]-7-十一烷鎗、5-乙基-1,5-二氮雜聯環[4.3.0]-5-壬烷鎗等之四氫嘧啶鎗等陽離子；此等之中，較佳為咪唑鎗陽離子，更佳為1-乙基-3-甲基咪唑鎗、1,3-二甲基咪唑鎗、1,3-二乙基咪唑鎗、1,2,3-三甲基咪唑鎗、1-乙基-2,3-二甲基咪唑鎗、1,2,3,4-四甲基咪唑鎗，特佳為1-乙基-3-甲基咪唑鎗、1,2,3-三甲基咪唑鎗、1-乙基-2,3-二甲基咪唑鎗，最佳為1-乙基-3-甲基咪唑鎗、

1, 2, 3-三甲基咪唑鎧。

關於上述一般式(6)所示之陽離子，係援用項目 A-4 中之說明。

上述一般式(6)所示之陽離子，較佳為上述一般式(3)所示之陽離子。

上述一般式(3)中， R^1 、 R^2 及 R^3 為相同或相異，表示氫元素或碳數 1~8 之烴基；在 R^1 、 R^2 及 R^3 中之至少 2 個為烴基的情況下，該等烴基亦可直接結合，或為經由自 O、S 及 N 中選出之至少 1 種元素而結合之構造。

上述一般式(3)所示之陽離子中，較佳為三甲基銨、三乙基銨、三丙基銨、三丁基銨、二甲基乙基銨、二乙基甲基銨等之第三級銨陽離子。

較佳係上述一般式(7)中之 D^- 及/或上述一般式(6)中之 B^- 為上述一般式(1)所示。藉由此種構成，將可達成極優越之離子傳導度，且使 pH 穩定性優越。

關於上述一般式(1)所示之陰離子，係援用項目 A-1 中之說明。

上述一般式(7)中之 D^- 及/或上述一般式(6)中之 B^- ，可為上述一般式(1)所示之陰離子以外的陰離子。該陰離子之具體例，係援用項目 A-4 中之說明。

上述離子性化合物中，可含有鹼金屬鹽及/或鹼土類金屬鹽。藉由含有此種金屬鹽，尤其可適合作為電池用電解液。作為鹼金屬鹽，較佳為鋰鹽、鈉鹽、鉀鹽。作為鹼土類金屬鹽，較佳為鈣鹽、鎂鹽。於使用在後述之鋰二次電

池時，特佳為使用鋰鹽。

作為上述鹼金屬鹽及/或鹼土類金屬鹽之陰離子，可採用任意適當之陰離子。從而，可為上述一般式(1)所示之陰離子，亦可為其以外之陰離子。關於此種陰離子之具體例，係援用項目 A-1 中之說明。

上述離子性化合物可含有其他電解質鹽。作為具體例，係援用項目 A-4 中之說明。

《B. 電解質材料》

本發明之電解質材料，係含有上述項目 A-1~A-5 所說明之本發明的離子性化合物。又，上述離子性化合物較佳係用於電解質材料，但亦可使用於電解質材料以外之材料。

上述電解質材料較佳係含有複合材料。上述複合材料較佳係以有機溶媒為必須之電解質。作為此種有機溶媒，可舉例如上述項目 A-1 所說明之有機溶媒。

本發明之電解質材料，亦可為上述項目 A-1~A-5 所說明之本發明之離子性化合物本身。又，本發明之電解質材料亦可直接使用作為電解質。上述電解質係意指電解液用材料或電解質用材料，可作為(1)構成電解液之溶媒及/或(2)電解質之材料(離子傳導體用材料)，又，作為(3)固體電解質之材料(電解質用材料)而適合使用於電化學裝置之離子傳導體。例如，於(1)之情況下，藉由與上述電解質一起含有於溶媒中顯示離子傳導性之物質，而構成電解液(或固體電解質)。於(2)之情況下，藉由使上述電解質含有於溶媒中，而構成電解質之材料。於(3)之情況下，使

上述電解質直接、或再含有其他成分而作成固體電解質。

本發明之電解質材料，係構成一次電池、鋰(離子)二次電池和燃料電池等之具有充電/放電機構的電池、電解電容器之驅動用電解液、電解電容器、電雙層電容器、太陽電池・電色顯示元件等之電化學裝置。

《C. 電解液》

本發明之電解液，係含有上述項目 A-1~A-5 所說明之本發明的離子性化合物。較佳可使上述項目 A-1~A-5 所說明之本發明之離子性化合物溶解於溶媒而獲得。作為此種溶媒，可採用任意適當之溶媒。較佳係溶媒中含有有機溶媒。其理由在於可更加提升離子傳導度。有機溶媒之具體例，係援用項目 A-1 中之說明。

於調製上述電解液時，上述一般式(5)所示之電解質鹽及上述一般式(6)所示之電解質鹽的調配量、或上述一般式(7)所示之電解質鹽及上述一般式(6)所示之電解質鹽的調配量，可配合目的而設定為任意適當之值。較佳係相對於上述溶媒 100 質量份為 1~900 質量份、更佳 10~400 質量份、特佳 30~100 質量份。藉由使電解質鹽之調配量設為此種範圍，則可達成優越之離子傳導度。再者，可抑制電解質鹽的析出。

上述一般式(5)所示之電解質鹽及上述一般式(6)所示之電解質鹽的調配比例、或上述一般式(7)所示之電解質鹽及上述一般式(6)所示之電解質鹽的調配比例，可設定為任意適當之值。較佳為 95：5~5：95、更佳 90：10~50：

50、特佳 90：10~55：45。又，該比例為質量比例。

本發明之電解液可含有水。電解液中之含水量較佳為 0.01~10 質量%、更佳 0.01~5 質量%、特佳 0.01~2 質量%。藉由將含水量設為此種範圍，則可使電化學裝置之耐電壓性、耐熱性、壽命穩定。再者，可使修復陽極氧化被膜時之化成性優良。

本發明之電解液中，除了上述之外，可含有其他任意成分。作為其他任意成分，可舉例如無機氧化物微粒子、添加劑。

作為上述無機氧化物微粒子，較佳係非電子傳導性、電化學性穩定者，更佳為具有離子傳導性者。作為此種無機氧化物微粒子，可舉例如 α ， β ， γ -氧化鋁、二氧化矽、氧化鈦、氧化鋯、氧化鎂、鈦酸鋇、水滑石等之陶瓷微粒子。

作為上述添加劑，可配合目的採用任意適當的添加劑。作為添加添加劑之目的，可舉例如提升電傳導率、提升熱穩定性、抑制水合和溶解所造成之電極劣化、抑制氣體發生、提升耐電壓、改善濕潤性等。作為此種添加劑，可使用例如：對硝基苯、間硝基苯乙酮、對硝基苯甲酸等之硝基化合物；磷酸二丁酯、磷酸單丁酯、磷酸二辛酯、辛基膦酸單辛酯、磷酸等之磷化合物；硼酸或硼酸與多元醇（乙二醇、甘油、甘露醇、聚乙烯醇等）和多糖類的錯化合物等之硼化合物；亞硝基化合物；尿素化合物；砷化合物；鈦化合物；矽酸化合物；鋁酸化合物；硝酸及亞硝酸化合

物；2-羥基-N-甲基苯甲酸、二(三)羥基苯甲酸等之苯甲酸類；葡萄糖酸、重鉻酸、山梨酸、二羧酸、EDTA、氟羧酸、苦酸、辛二酸、己二酸、癸二酸、異種多重酸(鎢酸、鉬酸)、龍膽酸(gentisic acid)、硼二龍膽酸、水楊酸、N-胺基水楊酸、硼二兒茶酸、硼二兒茶酚、bamonic acid、bonic acid、硼二間苯二酚基酸、間苯二酚基酸、borodiprotocachueric acid、戊二酸、二硫鹽甲胺酸等之酸類、其之酯類、其之鹽胺及其鹽；矽烷偶合劑；二氧化矽、胺基矽酸等之矽酸化合物；三乙基胺、六亞甲基四胺等之胺化合物；L-胺基酸類；石碳酸(benzenol)；多元酚；8-氧喹啉、氫醌、N-甲基兒茶酚、喹啉及硫苯甲醚、硫甲酚、硫苯甲酸等之硫化合物；山梨糖醇；L-組胺酸等。

本發明之電解液之離子傳導度，代表者為 10mS/cm 以上、較佳 15mS/cm 以上、更佳 20mS/cm 以上。又，本說明書中「離子傳導度」係指 25°C 下所測定之值。

本發明之電解液之 pH 變化量，代表者為 6 以下、較佳 5.5 以下、更佳 5 以下。藉由具備此種 pH 穩定性，則可抑制電化學裝置之各種零件的腐蝕。又，關於 pH 變化量之測定方法將於後述。

如此，本發明之電解液可同時達成優越之離子傳導度與優越之 pH 穩定性。本發明之電解液係可充分抑制漏液，充分抑制對電極等之腐蝕性，並作成經時性穩定之材料。又，上述項目 A-1~A-3 所說明之離子性化合物，陽離子係具有氫原子者，故即使在例如氫氧化物離子濃度變高的環

境下，亦不變成強鹼，因此可使性能和耐久性和品質充分優良，並可適用於電化學裝置之材料等各種用途上。

《D. 電化學裝置》

本發明之離子性化合物、本發明之電解質材料、本發明之電解液，可使用作為電化學裝置之構成要素。作為電化學裝置之較佳形態，係具有離子傳導體、負極、正極、集電體、分離器及容器作為基本構成要素者。

作為上述離子傳導體，適合為電解質與有機溶媒或與聚合體的混合物。若使用有機溶媒，則一般係將此離子傳導體稱為電解液，若使用聚合體，則稱為高分子固體電解質。高分子固體電解質亦包括含有有機溶媒作為可塑劑者。上述電解質係於此種離子傳導體中，可適合應用作為電解液中之電解質和有機溶媒的替代，或作為高分子固體電解質，於將上述電解質使用作為離子傳導體之材料而成的電化學裝置中，此等之至少一者將藉由上述電解質所構成。此等之中，較佳係使用作為電解液中之有機溶媒的替代、或高分子固體電解質。

作為上述有機溶媒，若為可使上述電解質溶解之非質子性溶媒即可，適合為與上述有機溶媒為相同者。其中，於設為2種以上之混合溶媒時，在電解質為含有鋰離子的情況下，較佳係藉由溶解於由此等有機溶媒中介電係數為20以上之非質子性溶媒與介電係數為10以下之非質子性溶媒所形成之混合溶媒中，而調製電解液。尤其是於使用鋰鹽的情況下，電解質對於二乙基醚、碳酸二甲酯等之介

電係數為 10 以下之非質子性溶媒的溶解度較低，而無法單獨地使用而得到充分之離子傳導度，或者相反地，單獨以介電係數 20 以上之非質子性溶媒雖具有高溶解度，但其黏度亦較高，故離子移動困難，仍然無法得到充分的離子傳導度。若混合此等，則可確保適當之溶解度與移動度，可得到充分的離子傳導度。

作為溶解上述電解質之聚合體，可適合使用上述聚合體之 1 種或 2 種以上。此等之中，較佳為於主鏈或側鏈具有聚環乙烷之聚合體或共聚合體、聚亞乙烯基氟化物之單獨聚合體或共聚合體、甲基丙烯酸酯聚合體、聚丙烯腈。於此等聚合體中添加可塑劑時，可使用上述之非質子性有機溶媒。

作為上述離子傳導體中之電解質濃度，較佳為 0.01mol/dm^3 以上，又，較佳為飽和濃度以下。若未滿 0.01mol/dm^3 ，離子傳導度較低故不佳。更佳係 0.1mol/dm^3 以上，又， 1.5mol/dm^3 以下。

作為上述負極材料，於鋰電池的情況下，較佳為鋰金屬和鋰與其他金屬之合金。又，於鋰離子電池的情況下，較佳為聚合體、有機物、將瀝青等進行燒成所得之碳和天然黑鉛、金屬氧化物等之利用了所謂插層 (intercalation) 現象的材料。於電雙層電容器之情況下，較佳為活性碳、多孔質金屬氧化物、多孔質金屬、導電性聚合體。

作為上述正極材料，於鋰電池及鋰離子電池的情況下，較佳為 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 等之含鋰氧化物； TiO_2 、

V_2O_5 、 MoO_3 等之氧化物； TiS_2 、 FeS 等之硫化物；聚乙炔、聚對伸苯基、聚苯胺、聚吡咯等之導電性高分子。於電雙層電容器的情況下，較佳為活性碳、多孔質金屬氧化物、多孔質金屬、導電性聚合體。

以下，作為電化學裝置，針對(1)鋰二次電池、(2)電解電容器、及(3)電雙層電容器進行更詳細的說明。

(1) 鋰二次電池

鋰二次電池係以正極、負極、介存於正極與負極之間之分離器、及使用本發明之電解質而成之離子傳導體作為基本構成要素所構成者。此情況下，上述電解質中係含有鋰鹽作為顯示離子傳導性的物質。作為此種鋰二次電池，較佳係屬於水電解質以外之鋰二次電池的非水電解質鋰二次電池。圖 1 表示鋰二次電池之一形態的剖面概略圖。此鋰二次電池係使用焦炭作為後述之負極活性物質、使用含 Co 之化合物作為正極活性物質者，而於此種鋰二次電池中，在充電時，於負極發生 $C_6Li \rightarrow 6C + Li + e^-$ 之反應，於負極表面所產生之電子(e^-)將於電解液中進行離子傳導而移動至正極表面，於正極表面將發生 $CoC_2 + Li + e^- \rightarrow LiCoO_2$ 之反應，電流自負極流向正極。放電時，將發生充電時之逆反應，電流自正極流向負極。如此，可藉由離子所進行之化學反應而蓄存或供給電。

作為上述負極，較佳係將含負極活性物質、負極用導電劑、負極用黏著劑等之負極合劑塗佈於負極用集電體之表面而予以製作。負極合劑亦可含有導電劑和黏著劑以外之

各種添加劑。

作為上述負極活性物質，較佳係金屬鋰、可吸藏・釋出鋰離子之材料等。作為可吸藏・釋出鋰離子之材料，較佳係：金屬鋰；熱分解碳；瀝青焦炭、針狀焦炭、石油焦炭等之焦炭；石墨；玻璃狀碳；將苯酚樹脂、呋喃樹脂等以適當溫度進行燒成而碳化者之有機高分子化合物燒成體；碳纖維；活性碳等之碳材料；聚乙炔、聚吡咯、聚并苯(polyacene)等之聚合物； $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 、 TiS_2 等之含鋰過度金屬氧化物或過渡金屬硫化物；與鹼金屬進行合金化之Al、Pb、Sn、Bi、Si等之金屬；可將鹼金屬插入至格子間之AlSb、 Mg_2Si 、 NiSi_2 等之立方晶系金屬間化合物，和 $\text{Li}_{3-f}\text{G}_f\text{N}$ (G：過渡金屬)等之鋰氮化合物等。此等可使用1種或2種以上。此等之中，更佳為可吸藏・釋出鹼金屬離子之金屬鋰和碳材料。

上述負極用導電劑，若為電子傳導性材料即可，較佳為鱗片狀黑鉛等之天然黑鉛、人造黑鉛等之石墨；乙炔黑、科琴碳黑(Ketjen black)、槽黑、爐黑、燈黑、熱碳黑等之碳黑；碳纖維、金屬纖維等之導電性纖維；氟化碳、銅、鎳等之金屬粉末；聚伸苯基衍生體等之有機導電性材料等。此等可使用1種或2種以上。此等之中，更佳為人造黑鉛、乙炔黑、碳纖維。作為負極用導電劑之使用量，係相對於負極活性物質100質量份，較佳為1~50質量份、更佳1~30質量份。又，由於負極活性物質具有電子傳導性，故可不使用負極用導電劑。

作為上述負極用黏著劑，可為熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂之任一者，較佳係：聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯、苯乙烯丁二烯橡膠、四氟乙烯-六氟丙烯共聚合體、四氟乙烯-全氟烷基乙烯醚共聚合體、偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚合體、偏二氟乙烯-氯三氟乙烯共聚合體、乙烯-四氟乙烯共聚合體、聚氯三氟乙烯、偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚合體、丙烯-四氟乙烯共聚合體、乙烯-氯三氟乙烯共聚合體、偏二氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯共聚合體、偏二氟乙烯-全氟甲基乙烯醚-四氟乙烯共聚合體、乙烯-丙烯酸共聚合體、乙烯-甲基丙烯酸共聚合體、乙烯-丙烯酸甲酯共聚合體、乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚合體、聚醯胺、聚胺基甲酸酯、聚醯亞胺、聚乙烯基吡咯啉酮及其之共聚合體等。此等可使用 1 種或 2 種以上。此等之中，更佳為苯乙烯丁二烯橡膠、聚偏二氟乙烯、乙烯-丙烯酸共聚合體、乙烯-甲基丙烯酸共聚合體、乙烯-丙烯酸甲酯共聚合體、乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚合體、聚醯胺、聚胺基甲酸酯、聚醯亞胺、聚乙烯基吡咯啉酮及其之共聚合體。

作為上述負極用集電體，若為於電池內部不發生化學變化之電子傳導體即可，較佳為不銹鋼、鎳、銅、鈦、碳、導電性樹脂、於銅和不銹鋼表面附著或被膜了碳、鎳、鈦等者等。此等之中，更佳為銅和含銅之合金。此等可使用 1 種或 2 種以上。又，亦可使此等之負極用集電體之表面氧化而使用。再者，最好於集電體表面施加凹凸。作為負

極用集電體之形狀，較佳為箔、薄膜、片材、網、被穿孔者、條體、多孔質體、發泡體、纖維群之成形體等。作為集電體之厚度，較佳為 $1\sim 500\ \mu\text{m}$ 。

作為上述正極，較佳係將含有正極活性物質、正極用導電劑、正極用黏著劑等之正極合劑塗佈於正極用集電體表面而予以製作。正極合劑亦可含有導電劑和黏著劑以外之其他各種添加劑。

作為上述正極活性物質，較佳為金屬 Li 、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{J}_{1-y}\text{O}_z$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{J}_y\text{O}_z$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{J}_y\text{O}_4$ 、 MnO_2 、 V_gO_h 、 Cr_gO_h (g 及 h 為 1 以上之整數) 等之不含鋰的氧化物等。此等可使用 1 種或 2 種以上。

上述 J 表示選自 Na 、 Mg 、 Sc 、 Y 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Al 、 Cr 、 Pb 、 Sb 及 B 之至少 1 種元素。又， x 為 $0 \leq x \leq 1.2$ ， y 為 $0 \leq y \leq 0.9$ ， z 為 $2.0 \leq z \leq 2.3$ ， x 係視電池之充放電而進行增減。又，作為正極活性物質，亦可使用過渡金屬硫屬(chalcogen)化物、可含有鋰之釩氧化物和鈮氧化物、由共軛系聚合物所形成之有機導電性物質、謝夫爾(Chevrel)相化合物等。作為正極活性物質粒子之平均粒徑，較佳為 $1\sim 30\ \mu\text{m}$ 。

作為上述正極用導電劑，係於所使用之正極活性物質之充放電電位中，不發生化學變化之電子傳導性材料即可，較佳為：與上述負極用導電劑為相同者；鋁、銀等之金屬粉末；氧化鋅、鈦酸鉀等之導電性鬚(whisker)；氧化鈦

等之導電性金屬氧化物等。此等可使用 1 種或 2 種以上。此等之中，較佳為人造黑鉛、乙炔黑、鎳粉末。作為正極用導電劑之使用量，係相對於正極活性物質 100 質量份，較佳為 1~50 質量份、更佳 1~30 質量份。於使用碳黑和石墨時，係相對於正極活性物質 100 質量份，較佳係設為 2~15 質量份。

作為上述正極用黏著劑，可為熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂之任一者，較佳為上述負極用黏著劑中之苯乙烯丁二烯橡膠以外者，和四氟乙烯-六氟乙烯共聚合體等。此等可使用 1 種或 2 種以上。此等之中，更佳為聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯。

作為上述正極用集電體，係於所使用之正極活性物質之充放電電位中，不發生化學變化之電子傳導體即可，較佳為不銹鋼、鋁、鈦、碳、導電性樹脂、於鋁和不銹鋼表面附著或被膜了碳、鈦等者等。此等可使用 1 種或 2 種以上。此等之中，較佳為鋁或含鋁之合金。又，亦可使此等之正極用集電體之表面氧化而使用。再者，最好於集電體表面施加凹凸。作為正極用集電體之形狀及厚度，係與上述負極用集電體相同。

作為上述分離器，較佳係於使用電解液作為離子傳導體的情況下，具有較大離子穿透度、與既定機械強度之絕緣性的微多孔性薄膜，且較佳為於一定溫度以上使孔閉塞、具有給予電阻之功能者。作為材質，係由耐有機溶劑性與疏水性之觀點而言，較佳為聚乙烯、聚丙烯等之聚烯烴系

聚合物的多孔性合成樹脂薄膜，聚丙烯、氟化聚烯烴等之有機材料所形成之織布或不織布，由玻璃纖維、無機材料所形成之織布或不織布等。作為分離器所具有之細孔的孔徑，較佳為自電極所脫離正極活性物質和負極活性物質、黏著劑、導電劑所不穿透的範圍，最好為 $0.01\sim 1\mu\text{m}$ 。作為分離器之厚度，較佳為 $10\sim 300\mu\text{m}$ 。又，作為空隙率，較佳為 $30\sim 80\%$ 。

另外，於分離器表面，較佳係預先藉由電暈放電處理、電漿放電處理、使用其他界面活性劑之濕式處理，進行改質以減低其之疏水性。藉此，將提升分離器表面及空孔內部的濕潤性，並可極力抑制電池內部電阻之增加。

作為上述鋰二次電池，可為使於聚合物材料中保持電解液之凝膠被含於正極合劑或負極合劑的構成，或使由保持電解液之聚合物材料所構成之多孔性分離器與正極或負極一體化的構成。作為上述聚合物材料，若為可保持電解液者即可，較佳為偏二氟乙烯與六氟丙烯之共聚合體。

作為上述鋰二次電池之形狀，可舉例如硬幣形、鈕扣形、片材形、層合形、圓筒形、扁平形、角形、使用於電動車等之梯形等。

(2) 電解電容器

作為電解電容器，係適合使用本發明之電解液。此種形態為本發明之較佳形態之一。

電解電容器係以陽極箔、陰極箔、由挾持於陽極箔與陰極箔之間之分離器的電解紙及導線所構成的電容器元

件、使用上述電解質而成之離子傳導體、有底筒狀之外裝箱體、與密封外裝箱體之封口體作為基本構成要素而構成者。電容器之一形態的立體圖係示於圖 2(a)。本發明之電解電容器係藉由於電容器元件中浸含使用上述電解質材料所形成之離子傳導體的電解液，將該電容器元件收納於有底筒狀之外裝箱體，並將封口體安裝於外裝箱體之開口部，同時對外裝箱體之端部實施扭轉加工以密封外裝箱體而獲得。作為此種電解電容器，較佳為鋁電解電容器、鈦電解電容器、鈮電解電容器。鋁電解電容器之一形態的剖面概略圖係示於圖 2(b)。作為此種鋁電解電容器，較佳係於藉由電解蝕刻或蒸鍍而作成了細微凹凸之粗面化鋁箔表面上，將藉由陽極氧化所形成之薄氧化皮膜(氧化鋁)作為介電質者。

另外，鋁電解電容器之主要部位切剖剖面係示於圖 2(c)。圖 2(c)係將經粗面化處理及氧化皮膜形成處理之陽極箔 1 與陰極箔 2 經由分離器 3 形成經粗捲的電容器元件 6，將電容器元件浸含於驅動用電解液(以下稱為電解液)後，收納於有底筒狀之外裝箱體 8。將陽極及陰極引出導線 4、5 插入至形成於彈性封口體 7 上之貫通孔並拉出，於外裝箱體之開口部安裝彈性封口體 7，藉由扭轉加工作為密閉之構造。

鋁電解電容器一般係含有圖 3、圖 4 所示之構造。將經蝕刻處理及氧化皮膜形成處理之陽極箔 1 與陰極箔 2 經由分離器 3 形成經粗捲的電容器元件 6，將此電容器元件浸

含於電解液後，收納於有底筒狀之外裝箱體 8。於外裝箱體 8 之開口部安裝封口體 9，藉由扭轉加工作為密閉之構造。於外裝箱體 8 可具有固定電容器元件 6 之元件固定劑 17。於封口體 9 之外端面構成有陽極端子 13 及陰極端子 14，此等端子 13、14 之下端部係作為陽極內部端子 15 及陰極內部端子 16，並將自電容器 6 引出之陽極連接端子 11 及陰極連接端子 12 電性連接。於此，關於陽極連接端子 11 係使用經實施化成處理者，但陰極連接端子 12 係使用未實施化成處理者。任一連接端子 11、12 均使用未實施表面加工之鋁箔。

伴隨著電子零件之小型化、薄型化、高密度面安裝技術的進步，對於鋁電解電容器亦要求片形，片形鋁電解電容器係含有圖 5 所示構造。將經粗面化處理及氧化皮膜形成處理之陽極箔與陰極箔經由分離器形成經粗捲的電容器元件 6，將此電容器元件浸含於電解液後，收納於有底筒狀之外裝箱體 8，並使用彈性封口體 7 將開口部進行封口，而構成鋁電解電容器。將此鋁電解電容器之引線端子 18 配設成抵接於所拉出之端面上，且安裝具備有該引線端子 18 所貫通之貫通孔的絕緣板 19，構成為具有基板安裝上的穩定性。

使用了提供上述項目 A-1、上述項目 A-2 或上述項目 A-3 所說明之離子性化合物之電解液的鋁電解電容器之構造，可使用於新提案之鋁電解電容器的構造，可舉例如，由經蝕刻處理及氧化皮膜形成處理之陽極箔與陰極箔經

由分離器而層合之構造所形成之鋁電解電容器等。

作為上述陽極箔，可使用將純度 99% 以上之鋁箔於酸性溶液中進行化學性或電化學性蝕刻而進行擴面處理後，於硼酸銨、磷酸銨或己二酸銨等之水溶液中進行化成處理，於其表面上形成陽極氧化皮膜層者。

作為上述陰極箔，可使用於經化學或電化學蝕刻而進行擴面處理之鋁箔的一部分或全部上，形成由選自氮化鈦、氮化鋯、氮化鈮及氮化鈮之 1 種以上的金屬氧化物，及 / 或選自鈦、鋯、鈮及鈮之 1 種以上的金屬所構成之皮膜的鋁箔。

作為上述皮膜之形成方法，可舉例如蒸鍍法、鍍敷法、塗佈法等，作為形成皮膜之部分，可被覆陰極箔之整面，視需要亦可於陰極箔之一部分、例如僅於陰極箔之單面上被覆金屬氮化物或金屬。

上述導線較佳係由連接於陽極箔及陰極箔之連接部、圓棒部及外部連接部所構成者。此導線係於連接部中分別藉由綴縫(stitch)和超音波熔接等手段而電性連接於陽極箔及陰極箔。又，導線中之連接部及圓棒部較佳係由高純度之鋁所形成，外部連接部較佳係由經焊料鍍敷之鍍銅鐵鋼線所構成。又，於與陰極箔之連接部及圓棒部之表面的一部分或全部，可形成藉由硼酸銨水溶液、磷酸銨水溶液或己二酸銨水溶液等之陽極氧化處理所形成之鋁層，或形成由 Al_2O_3 、 SiO_2 、 ZrO_2 等所構成之陶瓷塗敷層等之絕緣層。

上述外裝箱體，較佳係由鋁或鋁合金所構成者。

上述封口體係具備將導線分別導出之貫通孔，例如，較佳係由丁基橡膠等之彈性橡膠所構成者，作為丁基橡膠，可使用例如於異丁烯與異戊二烯之共聚合體所形成之生橡膠中添加補強劑（碳黑等）、增量劑（黏土、滑石、碳酸鈣等）、加工助劑（硬脂酸、氧化鋅等）、加硫劑等而予以混練後，再壓軋、成形之橡膠彈性體。作為加硫劑，可使用烷基苯味啉樹脂；過氧化物（二異丙苯基過氧化物、1,1-二-(第三丁基過氧基)-3,3,5-三甲基環己烷、2,5-二甲基-2,5-二-(第三丁基過氧基)己烷等）；類醌（對醌二肟、p, p'-二苄甲醯基醌二肟等）；硫等。又，若將封口體表面以鐵氟龍（註冊商標）等樹脂進行塗敷、或貼附電木等之板，則由於使溶媒蒸氣之穿透性減低，故更佳。

作為上述分離器，通常使用馬尼拉紙或牛皮紙等之紙，至亦可使用玻璃纖維、聚丙烯、聚乙烯等之不織布。

作為上述電解電容器，亦可為密封(hermetic seal)構造和密閉於樹脂箱體之構造（例如記載於日本專利特開平8-148384號公報）者。於橡膠密封構造之鋁電解電容器的情況下，由於氣體以某種程度穿透過橡膠，故有於高溫環境下溶媒將自電容器內部揮發至大氣中，或於高溫高濕環境下水分將自大氣中混入至電容器內部之虞，而於此種嚴苛環境下，將有發生電容器之電容量減少等之不良特性變化之虞。另一方面，於密封構造和密閉於樹脂箱體之構造的電容器中，由於氣體穿透量極小，故於此種嚴苛環境下仍顯示穩定特性。

(3)電雙層電容器

電雙層電容器係以負極、正極及使用上述電解質而成之離子傳導體作為基本構成要素而構成者，較佳形態係於由經對向配置之正極及負極所構成之電極元件中，含有屬於離子傳導體之電解液者。此種電雙層電容器之一形態的剖面概略圖及電極表面之擴大概略圖係示於圖 6。

上述正極及負極為分極性電極，作為電極活性物質，適合使用活性碳纖維、活性碳粒子之成形體，以及活性碳粒子等之活性碳與導電劑與黏結劑物質所構成之作成薄塗佈膜、片材狀或板狀的成形體。於具有此種構成之電雙層電容器中，如圖 6 之擴大圖所示般，藉由離子之物理性吸・脫著，而在分極性電極與電解液之界面所生成之電雙層上，將蓄存電荷。

作為上述活性碳，較佳為平均細孔徑 2.5nm 以下者。此活性碳之平均細孔徑，較佳係藉由氮吸著之 BET 法所測定。作為活性碳之比表面積，係藉碳質種之每單位面積之電容量(F/m^2)、高比表面積化所伴隨之體積密度之降低等而異，藉由氮吸著之 BET 法所求得之比表面積，較佳為 $500\sim 2500m^2/g$ 、更佳 $1000\sim 2000m^2/g$ 。

作為上述活性碳之製造方法，較佳可使用下述方法：將植物系之木材、鋸屑、椰子殼、紙漿廢液、化石燃料系之碳、石油重質油、或將其等熱分解之碳及石油系瀝青、石油焦炭、碳氣凝膠、中間相碳、將油瀝青(tar pitch)紡織化之纖維、合成高分子、苯樹脂、呋喃樹脂、聚氯乙烯

樹脂、聚偏二氯乙烯樹脂、聚醯亞胺樹脂、聚醯胺樹脂、離子交換樹脂、液晶高分子、塑膠廢棄物、廢輪胎等之原料，予以碳化後，進行賦活而製造之賦活法。

作為上述賦活法，可舉例如：(1)將經碳化之原料於高溫下與水蒸氣、碳酸氣體、氧、其他之氧化氣體等進行接觸反應之氣體賦活法；(2)於經碳化之原料中，均等地浸含氯化鋅、磷酸、磷酸鈉、氯化鈣、硫化鉀、氫氧化鉀、氫氧化鈉、碳酸鉀、碳酸鈉、硫酸鈉、硫酸鉀、碳酸鈣、硼酸、硝酸等，於惰性氣體環境中進行加熱，藉由藥品之脫水及氧化反應而得到活性碳之藥品賦活法；此等可使用任一種。

藉由上述賦活法所得之活性碳，係於氮、氫、氬、氦等之惰性氣體環境下，最好依較佳 $500\sim 2500^{\circ}\text{C}$ 、更佳 $700\sim 1500^{\circ}\text{C}$ 進行熱處理，以去除不需之表面官能基，或可使碳之結晶性發達而增加電子傳導性。作為活性碳之形狀，可舉例如：破碎、造粒、顆粒、纖維、氈、織物、片材狀等。於粒狀時，由提升電極之體積密度、減低內部電阻之觀點而言，較佳係平均粒子徑為 $30\mu\text{m}$ 以下。

作為上述電極活性物質，除了活性碳以外，亦可使用具有上述高比表面積之碳材料，例如亦可使用藉由碳奈米管和電漿 CVD 所製作之鑽石等。

作為上述導電劑，較佳為乙炔黑、科琴碳黑等之碳黑；天然黑鉛、熱膨脹黑鉛、碳纖維、氧化釷、氧化鈦、鋁、鎳等之金屬纖維等。此等可使用 1 種或 2 種以上。此等之

中，由以少量即有效提升導電性之觀點而言，較佳為乙炔黑及科琴碳黑。作為導電劑之調配量，係視活性碳之體積密度等而異，若將活性碳設為 100 質量%，則較佳為 5~50 質量%、更佳 10~30 質量%。

作為上述黏結劑物質，較佳為聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯、羧基甲基纖維素、氟烯烴共聚合體交聯聚合物、聚乙烯醇、聚丙烯酸、聚醯亞胺、石油瀝青、碳瀝青、苯樹脂等。此等可使用 1 種或 2 種以上。作為黏結劑物質之調配量，係視活性碳之種類與形狀等而異，若將活性碳設為 100 質量%，則較佳為 0.5~30 質量%、更佳 2~30 質量%。

作為上述正極及負極之成形方法，較佳為：(1)於活性碳與乙炔黑之混合物中，添加混合聚四氟乙烯後，進行壓製成形的方法；(2)將活性碳與瀝青、焦油、苯樹脂等之黏結劑物質予以混合、成形後，於惰性氣體環境下進行熱處理以得到燒結體之方法；(3)將活性碳與黏結劑物質或僅將活性碳進行燒結而作成電極之方法等。於使用將碳纖維布進行賦活處理而得到之活性碳纖維布時，亦可不使用黏結劑物質而直接使用作為電極。

上述電雙層電容器中，較佳係藉由將分離器挾持於極性電極中之方法，和使用保持手段使分極性電極隔著間隔相對向之方法等，以防止分極性電極接觸和短路。作為分離器，較佳係使用於使用溫度區域中不與熔融鹽等發生化學反應之多孔性薄膜。作為分離器之材質，較佳為紙、聚丙烯、聚乙烯、玻璃纖維等。

作為上述電雙層電容器之形狀，可舉例如硬幣型、捲繞型、角型、鋁層合型等，並可為任意形狀。

[實施例]

以下揭示實施例更詳細說明本發明，但本發明並不限定於此等實施例。又，在未特別限制之下，「份」係指「質量份」，「%」係指「質量%」。

[實施例 1]

於具備溫度計、氮氣導入管、迴流冷卻管、攪拌裝置及滴下漏斗之燒瓶中，加入硝酸銀 41.2g(0.24mol)、離子交換水 250ml 並予以攪拌，使硝酸銀完全溶解。其次，於滴下漏斗裝入三氰基甲基鉀（以下記為 KTCM）26.1g(0.20mol)之 30%水溶液，對於硝酸銀溶液於室溫以 1 小時進行滴下。過濾所得之白色固體，以離子交換水 300ml 洗淨。重覆 5 次此洗淨步驟。

其次，於白色固體中加入離子交換水 300ml，裝入至分離燒瓶中進行攪拌，藉此形成漿料狀，於此將裝入於滴下漏斗之溴化三乙基銨 27.3g(0.15mol)50%水溶液於室溫下歷時 1 小時進行滴下。再於室溫下攪拌 1 小時後，將所得反應液以薄膜過濾器（親水型，孔徑 $0.2\mu\text{m}$ ）進行過濾。將所得水溶液以蒸發器進行濃縮，得到三氰基甲基三乙基銨（以下記為 TEATCM）27.0g(0.14mol)。產率為 94%。

[實施例 2]

將以離子交換水充分洗淨之離子交換樹脂（製品名：Amberlite IR120-H(120ml)）充填於管柱中，於此使

KTCM19.3g(0.15mol)0.2mol/l 水溶液歷時 4 小時進行通液。將所得之水溶液裝入於燒杯中，在室溫下於其添加三乙基胺 30.2g(0.30mol)之 50%甲醇溶液。攪拌 30 分鐘後，將所得水溶液以蒸發器進行濃縮，得到 TEATCM28.5g(0.15ml)。產率為 99%。

[實施例 3]

於實施例 2 中，除了將三乙基胺變更為吡啶以外，其餘使用相同方法，得到三氰基甲基吡啶鎢(pyridinium tricyanomethide)。產率為 93%。

[實施例 4]

於實施例 2 中，除了將三乙基胺變更為甲基吡咯啶以外，其餘使用相同方法，得到三氰基甲基 1-甲基吡咯啶鎢。產率為 95%。

[實施例 5]

於實施例 2 中，除了將三乙基胺變更為 N,N-二甲基己基胺以外，其餘使用相同方法，得到三氰基甲基 N,N-二甲基己基鎢。產率為 93%。

[實施例 6]

於實施例 2 中，除了將三乙基胺變更為 4-氮雜-1-氮鎢-[2,2,2]-聯環辛烷以外，其餘使用相同方法，得到三氰基甲基 4-氮雜-1-氮鎢-[2,2,2]-聯環辛烷。產率為 92%。

[實施例 7]

於實施例 1 中，除了將溴化三乙基鎢變更為溴化 8-氮雜-1-氮鎢聯環[5,4,0]十一-7-烯以外，其餘使用相同方

法，得到三氘基甲基 8-氮雜-1-氮鎗聯環[5, 4, 0]十一-7-烯。產率為 90%。

[實施例 8]

於實施例 1 中，除了將溴化三乙基胺變更為溴化 5-氮雜-1-氮鎗聯環[4, 3, 0]壬-5-烯以外，其餘使用相同方法，得到三氘基甲基 5-氮雜-1-氮鎗聯環[4, 3, 0]壬-5-烯。產率為 88%。

[實施例 9]

於實施例 2 中，除了將三乙基胺變更為 N, N, N' N' -四甲基胍以外，其餘使用相同方法，得到三氘基甲基 N, N, N' N' -四甲基胍。產率為 91%。

[實施例 10]

於實施例 2 中，除了將三乙基胺變更為二甲基苯基胺以外，其餘使用相同方法，得到三氘基甲基二甲基苯基胺。產率為 95%。

[實施例 11]

於實施例 2 中，除了將三乙基胺變更為 N-甲基咪唑以外，其餘使用相同方法，得到三氘基甲基 N-甲基咪唑鎗。產率為 98%。

[實施例 12]

於實施例 2 中，除了將三乙基胺變更為三甲基胺以外，其餘使用相同方法，得到三氘基甲基三甲基胺。產率為 97%。

[實施例 13]

於實施例 2 中，除了將三乙基胺變更為二甲基乙基胺以外，其餘使用相同方法，得到三氰基甲基二甲基乙基銨。產率為 97%。

[實施例 14]

於實施例 2 中，除了將三乙基胺變更為 3, 5, 7-三氮雜-1-氮鎗-三環[3, 3, 1, 1]癸烷以外，其餘使用相同方法，得到三氰基甲基 3, 5, 7-三氮雜-1-氮鎗-三環[3, 3, 1, 1]癸烷。產率為 97%。

[實施例 15]

於實施例 1 中，除了將三氰基甲基鉀變更為二氰基醯胺鈉以外，其餘使用相同方法，得到三乙基銨二氰基醯胺。產率為 88%。

[實施例 16]

於實施例 2 中，除了將三乙基胺變更為 1-丁基吡咯啶以外，其餘使用相同方法，得到三氰基甲基 1-丁基吡咯啶鎗。產率為 90%。

[實施例 17]

於實施例 1 中，除了將溴化三乙基銨變更為溴化二乙基銨以外，其餘使用相同方法，得到三氰基甲基二乙基銨。產率為 90%。

[實施例 18]

於實施例 2 中，除了將三乙基胺變更為二丁基胺以外，其餘使用相同方法，得到三氰基甲基二丁基銨。產率為 95%。

[實施例 19]

於實施例 2 中，除了將三乙基胺變更為正辛基胺以外，其餘使用相同方法，得到三氟基甲基正辛基銨。產率為 97%。

[比較例 1]

直接使用三乙基銨酞酸酯。

[比較例 2]

直接使用四乙基銨酞酸酯。

[比較例 3]

直接使用三氟基甲基咪唑鎧。

<評價>

表 1、2 表示實施例 2~19、比較例 1~3 之於 25°C 下之離子傳導度、 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR 之光譜資料，及沸點(b. p.)。又，離子傳導度、 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR 之測定條件係如下述。
(離子傳導度)

測定裝置：阻抗分析器 SI1260(Solartron 公司製)

方法：SUS 電極，複阻抗法

(^1H -NMR 測定條件)

溶媒：DMSO

溫度：室溫

裝置：GEMINI-200BB gemini2000

脈衝序列：

緩弛延遲(relaxation delay)：1.254 秒

脈衝：45.4 度

攝取時間：2.741 秒

光譜範圍：3000.3Hz

累積次數：16 次

觀測 H1, 199.9329029MHz

資料處理

資料點數 32768

測定時間 1 分鐘

(^{13}C -NMR)

溶媒：DMSO

溫度：室溫

裝置：GEMINI-200BB gemini2000

脈衝序列：

緩弛延遲：1.000 秒

脈衝：44.6 度

攝取時間：1.498 秒

光譜範圍：12500.0Hz

累積次數：13712 次

觀測 C13, 50.2732453MHz

去偶(decouple) H1, 199.9339080MHz

Power 41dB

Continuously on

WALTZ-16 modulated

資料處理

線寬：1.0Hz

資料點數 65536

測定時間 9.5 小時

(表1)

	離子傳 導度 (mS/cm)	¹ H-NMR (δ)	¹³ C-NMR (δ)	沸點 (°C)
實施例 2	50.7	8.7[bs, 1H], 3.08[q, 6H], 1.18[t, 9H]	121.9, 47.2, 9.9, 5.3	89
實施例 3	45.3	8.94[d, 2H], 8.61[dd, 1H], 8.07[dd, 2H]	145.1, 142.6, 126.6, 120.1, 39.3	115
實施例 4	56.6	9.4[bs, 1H], 3.5[bs, 2H], 2.9[bs, 2H], 2.82[s, 3H], 2.0[bs, 2H], 1.8[bs, 2H]	120.2, 54.7, 54.5, 44.7, 22.6, 22.5, 4.5	80
實施例 5	37.6	9.14[bs, 1H], 3.02[q, 2H], 2.76[s, 6H], 1.59[dd, 2H], 1.3[m, 6H], 0.88[t, 3H]	120.6, 56.7, 42.19, 40.6, 25.4, 23.6, 21.8, 13.8, 4.8	150
實施例 6	34	9.42[s, 1H], 3.04[s, 12H]	120.5, 42.9, 5.1	—
實施例 7	34.6	9.49[s, 1H], 3.56[m, 2H], 3.47[t, 2H], 3.24[m, 2H], 2.64[m, 2H], 1.91[qui, 2H], 1.6[m, 6H]	166.1, 121.1, 54.1, 48.5, 38.3, 32.4, 28.9, 26.6, 23.9, 19.5, 5.1	—
實施例 8	41.2	9.61[s, 1H], 3.61[t, 2H], 3.38[t, 2H], 3.30[m, 2H], 2.81[t, 2H], 2.04[qui, 2H], 1.92[qui, 2H]	164.0, 120.5, 53.0, 41.9, 37.5, 29.7, 18.2, 18.1, 5.0	—
實施例 9	36	7.76[s, 2H], 2.89[s, 12H]	161.1, 120.6, 39.5, 4.9	—
實施例 10	24.5	7.5[bs, 4H], 7.4[bs, 1H], 3.15[s, 6H]	154.8, 144.2, 129.6, 126.6, 120.2, 118.7, 44.3, 5.1	193

(表 2)

	離子傳 導度 (mS/cm)	¹ H-NMR (δ)	¹³ C-NMR (δ)	沸點 (°C)
實施例 11	49.2	14.0[bs, 1H], 9.04[s, 1H], 7.68[d, 2H], 3.87[s, 3H]	135.8, 123.1, 120.5, 119.8, 35.4, 4.8	198
實施例 12	64.3	9.92[bs, 1H], 2.77[s, 9H]	120.5, 44.2, 4.7	3
實施例 13	54.6	9.17[bs, 1H], 3.08[q, 6H], 2.75[s, 6H], 1.19[t, 9H]	120.5, 51.9, 41.6, 9.3, 4.8	38
實施例 14	20.5	8.0[bs, 1H], 4.82[s, 12H]	120.6, 71.2, 4.8	—
實施例 15	34.6	8.9[bs, 1H], 3.09[q, 6H], 1.18[t, 9H]	123.5, 47.2, 9.9	89
實施例 16	46.6	9.3[bs, 1H], 3.5[m, 2H], 3.1[m, 2H], 3.0[m, 2H], 2.0[m, 2H], 1.9[m, 2H], 1.6[m, 2H], 1.3[m, 2H], 0.9[t, 3H]	120.4, 53.6, 27.2, 22.5, 19.2, 13.3, 4.7	160
實施例 17	56.4	8.18[m, 2H], 2.9[q, 4H], 1.16[t, 6H]	119.9, 40.7, 10.3, 4.1	55
實施例 18	29.6	8.1[bs, 2H], 2.88[t, 4H], 1.5[m, 4H], 1.4[m, 4H], 0.92[t, 6H]	120.5, 46.5, 27.5, 19.2, 13.4, 4.8	159
實施例 19	24.5	7.6[bs, 3H], 2.75[t, 2H], 1.5[m, 2H], 1.3[m, 10H], 0.86[t, 3H]	120.5, 44.0, 31.1, 28.4, 27.0, 25.7, 22.0, 13.9, 4.8	177
比較例 1	4.1	8.2[m, 2H], 7.5[m, 2H], 3.10[q, 6H], 1.17[q, 9H]	167.9, 135.0, 132.4, 130.2, 47.2, 9.9	89
比較例 2	6.5	8.2[m, 2H], 7.5[m, 2H], 3.3[q, 12H], 1.2[t, 8H]	167.9, 135.0, 132.4, 130.2, 51.4, 7.1	—
比較例 3	30	9.04[s, 1H], 7.65[m, 2H]	173.4, 134.5, 120.6, 4.7	256

[實施例 20~56、比較例 4~6]

以表 3~5 所示之調配，調製供給了上述實施例 2、11、12、比較例 1~3 所示之物質的鋁電解電容器中所使用的電解液，測定 30℃ 下之比電阻。比電阻之測定條件係如下所述。結果示於表 3~5。

(比電阻)

裝置：HIOKI 3522 LCR HiTESTER

測定頻率：1kHz

測定溫度：30℃

(表 3)

	電解液組成	重量 (%)	比電阻 ($\Omega \cdot \text{cm}$)
實施例 20	γ -丁內酯	97.0	98
	三氟基甲基三乙基銨	3.0	
實施例 21	γ -丁內酯	95.0	83
	三氟基甲基三乙基銨	5.0	
實施例 22	γ -丁內酯	85.0	59
	三氟基甲基三乙基銨	15.0	
實施例 23	γ -丁內酯	75.0	45
	三氟基甲基三乙基銨	25.0	
實施例 24	γ -丁內酯	65.0	42
	三氟基甲基三乙基銨	35.0	
實施例 25	γ -丁內酯	55.0	38
	三氟基甲基三乙基銨	45.0	
實施例 26	γ -丁內酯	50.0	31
	三氟基甲基三乙基銨	50.0	
實施例 27	γ -丁內酯	20.0	23
	三氟基甲基三乙基銨	80.0	
實施例 28	γ -丁內酯	0.0	19
	三氟基甲基三乙基銨	100.0	
實施例 29	γ -丁內酯	97.0	96
	三氟基甲基三乙基銨	3.0	
實施例 30	γ -丁內酯	95.0	79
	三氟基甲基三乙基銨	5.0	
實施例 31	γ -丁內酯	85.0	56
	三氟基甲基三乙基銨	15.0	
實施例 32	γ -丁內酯	75.0	42
	三氟基甲基三乙基銨	25.0	
實施例 33	γ -丁內酯	65.0	38
	三氟基甲基三乙基銨	35.0	

(表 4)

	電解液組成	重量 (%)	比電阻 ($\Omega \cdot \text{cm}$)
實施例 34	γ -丁內酯	55.0	30
	三氟基甲基三甲基銨	45.0	
實施例 35	γ -丁內酯	50.0	24
	三氟基甲基三甲基銨	50.0	
實施例 36	γ -丁內酯	20.0	20
	三氟基甲基三甲基銨	80.0	
實施例 37	γ -丁內酯	97.0	101
	三氟基甲基 N-甲基咪唑鎧	3.0	
實施例 38	γ -丁內酯	95.0	86
	三氟基甲基 N-甲基咪唑鎧	5.0	
實施例 39	γ -丁內酯	85.0	65
	三氟基甲基 N-甲基咪唑鎧	15.0	
實施例 40	γ -丁內酯	75.0	46
	三氟基甲基 N-甲基咪唑鎧	25.0	
實施例 41	γ -丁內酯	65.0	44
	三氟基甲基 N-甲基咪唑鎧	35.0	
實施例 42	γ -丁內酯	55.0	39
	三氟基甲基 N-甲基咪唑鎧	45.0	
實施例 43	γ -丁內酯	50.0	32
	三氟基甲基 N-甲基咪唑鎧	50.0	
實施例 44	γ -丁內酯	20.0	25
	三氟基甲基 N-甲基咪唑鎧	80.0	
實施例 45	γ -丁內酯	0.0	95
	環丁砜	65.0	
	三氟基甲基三乙基銨	35.0	
實施例 46	γ -丁內酯	0.0	97
	3-甲基環丁砜	65.0	
	三氟基甲基三乙基銨	35.0	
實施例 47	γ -丁內酯	20.0	63
	環丁砜	45.0	
	三氟基甲基三乙基銨	35.0	
實施例 48	γ -丁內酯	55.0	50
	乙二醇	10.0	
	三氟基甲基三乙基銨	35.0	

(表 5)

	電解液組成	重量 (%)	比電阻 ($\Omega \cdot \text{cm}$)
實施例 49	γ -丁內酯	64.0	42
	對硝基苯甲酸	1.0	
	三氟基甲基三乙基銨	35.0	
實施例 50	γ -丁內酯	63.0	43
	對硝基苯甲酸	2.0	
	三氟基甲基三乙基銨	35.0	
實施例 51	γ -丁內酯	64.0	42
	對硝基苄基醇	1.0	
	三氟基甲基三乙基銨	35.0	
實施例 52	γ -丁內酯	64.0	43
	對硝基甲酚	1.0	
	三氟基甲基三乙基銨	35.0	
實施例 53	γ -丁內酯	64.0	42
	間硝基二苯乙酮	1.0	
	三氟基甲基三乙基銨	35.0	
實施例 54	γ -丁內酯	64.0	42
	鄰磷酸	1.0	
	三氟基甲基三乙基銨	35.0	
實施例 55	γ -丁內酯	64.0	42
	次亞磷酸	1.0	
	三氟基甲基三乙基銨	35.0	
實施例 56	γ -丁內酯	64.0	43
	磷酸異丙酯	1.0	
	三氟基甲基三乙基銨	35.0	
比較例 4	γ -丁內酯	65.0	150
	三乙基銨酞酸酯	35.0	
比較例 5	γ -丁內酯	65.0	80
	四甲基銨酞酸酯	35.0	
比較例 6	γ -丁內酯	65.0	45
	三氟基甲基咪唑鎧	35.0	

由表 3~5 明顯可知，使用了本發明之離子性化合物之電解質的實施例，係相較於比較例，為低比電阻化。使用了本發明之離子性化合物的電解液，係溶質濃度減少，同時比電阻值變高，即使於溶質濃度 3 質量%之實施例 20 中，亦較比較例 4 為低比電阻化，相較於相同溶質濃度之實施例 24，實現了可滿足之程度的低比電阻化。

使用了本發明之離子性化合物之電解液的實施例，相較於相同溶質濃度之比較例 5 所示之四級銨鹽電解液與實施例 24 及 33，係無關於溶質是否為三級鹽，充分實現了低比電阻化。

表 3~5 中，於溶媒使用環丁砜類之實施例 45~47，係較比較例 4 為低比電阻化。

表 3~5 中，於溶媒使用乙二醇之實施例 48，係較比較例 4 及 5 為低比電阻化。

表 3~5 中，含有硝基化合物作為添加劑之情況的實施例 49~53，係未見到急遽之比電阻上升，較比較例 4~6 為低比電阻化。

表 3~5 中，含有磷化合物作為添加劑之情況的實施例 54~56，係未見到急遽之比電阻上升，較比較例 4~6 為低比電阻化。

其次，依下述順序製造鋁電解電容器。

將經蝕刻處理及氧化皮膜形成處理之陽極箔與陰極箔經由馬尼拉麻系之分離器形成經捲繞的電容器元件，將此電容器元件浸含於上述電解液後，收納於由鋁所形成之有

底筒狀的外裝箱體。將形成了化成皮膜之陽極引出導線與陰極引出導線，擠入至形成於由丁基橡膠所形成之彈性封口體的貫通孔並予以拉出，於外裝箱體之開口部安裝由丁基橡膠所形成之彈性封口體，藉由扭轉加工予以密閉，製成鋁電解電容器。作為所製成之鋁電解電容器的構造，可舉例如圖 2(c)所示構造為代表。

使用表 3~5 之電解液(實施例 22~26、31~35、39~43、比較例 4~6)，製作電容器元素之規格 6.3V-1000 μ F(ϕ 10 $\times$ 12.5mmL)的鋁電解電容器各 20 個。

針對實施例 22~26、31~35、39~43、比較例 4~6，以 HEWLETT PACKARD 4284A PRECISION LCR METER(Hewlett-Packard Company 製)測定 20 $^{\circ}$ C、100kHz 下之阻抗值，及 20 $^{\circ}$ C、100kHz 下之等價串聯電阻值。結果示於表 6。

(表 6)

	阻抗值 20 $^{\circ}$ C 100kHz(m Ω)	等價串聯電阻值 20 $^{\circ}$ C 100kHz(m Ω)
實施例 22	46	46
實施例 23	35	33
實施例 24	33	31
實施例 25	29	29
實施例 26	22	22
實施例 31	44	44
實施例 32	33	32
實施例 33	31	30
實施例 34	27	27
實施例 35	21	20
實施例 39	46	45
實施例 40	36	36
實施例 41	30	29
實施例 42	24	24
實施例 43	21	20
比較例 4	139	139
比較例 5	67	64
比較例 6	49	49

由表 6 明顯可知，相較於比較例，本發明之實施例係低阻抗化、低等價串聯電阻化。從而，本發明可使用作為需要低阻抗之鋁電解電容器。

其次，針對實施例 22~26、31~35、比較例 4~5，於 20℃、120Hz 下之電容量、 $\tan \delta$ 之初期特性測定後，進行高溫施加試驟(105℃、1000 小時，DC6.3V 施加)。又，將初期特性測定後與高溫施加試驗後之鋁電解電容器各分解 5 個，取出電解液，測定製品中電解液之水分量。將電容量、 $\tan \delta$ 、製品中電解液水分量之結果示於表 7。又，電容量、 $\tan \delta$ 、水分量之測定方法係如下述。

(電容量、 $\tan \delta$)

測定裝置：Agilent 4263B LCR METER(Agilent Technologies, Inc 製)

(水分測定方法)

於樣本調製時，於露點 -80℃ 以下之生長箱中混合測定樣本 0.25g、脫水乙腈 0.75g，於生長箱中以充分乾燥之 TERUMO SYRINGE(商品名，2.5ml)採取混合溶液 0.5g 而進行。其後，以卡費雪水分計 AQ-7(商品名，平沼產業公司製)進行水分測定。

(表 7)

	初期特性			105℃、DC6.3V 施加 1000 小時後		
	電容量 (μF)	$\tan \delta$	製品中電解液水 分量(%)	電容量 (μF)	$\tan \delta$	製品中電解液水 分量(%)
實施例 22	998	0.056	0.72	978	0.063	1.01
實施例 23	993	0.049	0.85	977	0.060	1.23
實施例 24	996	0.045	0.69	977	0.052	1.04
實施例 25	996	0.039	0.72	980	0.046	1.09
實施例 26	994	0.022	0.84	971	0.027	1.11
實施例 31	994	0.052	0.77	979	0.061	1.06
實施例 32	997	0.046	0.80	980	0.054	1.03
實施例 33	998	0.044	0.76	979	0.053	1.21
實施例 34	993	0.036	0.73	977	0.044	1.18
實施例 35	996	0.021	0.88	966	0.025	1.24
比較例 4	970	0.102	0.81	951	0.163	1.15
比較例 5	977	0.062	0.83	945	0.088	1.12

由表 7 明顯可知，相較於比較例，本發明之實施例係於高溫施加試驗中抑制了 $\tan \delta$ 之增大，並顯示優良的特性。

於 1 個之實施形態中，鋁電解電容器中之電解液中之水分含量，較佳為於電解液 100 質量%中之 0.05~3 質量%。若未滿 0.05 質量%，則水分管理困難，將有造成成本增加之虞。又，若超過 3 質量%，則有無法充分發揮電穩定性之虞。較佳之下限為 0.07 質量%，上限為 2.5 質量%，更佳之下限為 0.1 質量%，上限為 2.0 質量%。

接著，使用表 3~5 之電解液(22~26、31~35、39~43、比較例 5~6)，製作電容器元素之規格 6.3V-1000 μ F(ϕ 10 $\times$ 12.5mmL)的鋁電解電容器各 10 個，並於溫度 85℃、相對濕度 85%之高溫高濕條件下施加 2000 小時、DC6.3V，調查有無自封口部之導線孔部的漏液。結果示於表 8。

(表 8)

	漏液確認評價			
	溫度 85℃、相對濕度 85%、施加 DC6.3V			
	250 小時後	500 小時後	1000 小時後	2000 小時後
實施例 22	至 2000 小時為止無異常			
實施例 23	至 2000 小時為止無異常			
實施例 24	至 2000 小時為止無異常			
實施例 25	至 2000 小時為止無異常			
實施例 26	至 2000 小時為止無異常			
實施例 31	至 2000 小時為止無異常			
實施例 32	至 2000 小時為止無異常			
實施例 33	至 2000 小時為止無異常			
實施例 34	至 2000 小時為止無異常			
實施例 35	至 2000 小時為止無異常			
實施例 39	至 2000 小時為止無異常			
實施例 40	至 2000 小時為止無異常			
實施例 41	至 2000 小時為止無異常			
實施例 42	至 2000 小時為止無異常			
實施例 43	至 2000 小時為止無異常			
比較例 5	無異常	無異常	漏液品 3 個	漏液品 7 個
比較例 6	無異常	無異常	漏液品 4 個	漏液品 7 個

由表 8 明顯可知，相較於使用四級銨鹽作為溶質之比較例 5，本發明之實施例即使於高濕度條件下亦不發生漏液，顯示優越之信賴性。

[實施例 57]

混合三氟基甲基 N-乙基-N'-甲基咪唑鎗(以下記為 EMImTCM)30 份、三氟基甲基三乙基銨(以下記為 TEATCM)5 份、 γ -丁內酯(以下記為 GBL)65 份、及水 2 份，得到電解液。

[實施例 58]

混合 EMImTCM25 份、TEATCM10 份、GBL65 份、及水 2 份，得到電解液。

[實施例 59]

混合 EMImTCM20 份、TEATCM15 份、GBL65 份、及水 2 份，得到電解液。

[實施例 60]

混合 EMImTCM30 份、三乙基銨酞酸酯(以下記為 TEAPh)5 份、GBL65 份、及水 2 份，得到電解液。

[實施例 61]

混合 N-乙基-N'-甲基咪唑鎗酞酸酯 30 份、TEATCM5 份、GBL65 份、及水 2 份，得到電解液。

[實施例 62]

混合三氟基甲基三乙基甲基銨 30 份、TEATCM5 份、GBL65 份、及水 2 份，得到電解液。

[實施例 63]

混合 1,2,3-三甲基咪唑鎧酞酸酯 25 份、TEATCM10 份、GBL65 份、及水 2 份，得到電解液。

[比較例 7]

混合 EMImTCM35 份、GBL65 份、及水 2 份，得到電解液。

[比較例 8]

混合 TEAPh20 份、GBL65 份、及水 0.5 份，得到電解液。

測定所得之電解液之 pH 及離子傳導度。測定結果整合示於表 9。

(pH 測定)

將上述所得之電解液 30ml 裝入附玻璃隔膜之 H 型槽，將白金電極浸漬入，使用直流電源裝置(松定 Precision 公司製，型號：PL-650-0.1)以 20mA 進行電分解 4 小時。以 pH 計(IQ Scientific Instruments Inc 製，型號：IQ150)測定電分解前後之電解液的 pH。自所得值算出 pH 變化量。

(表 9)

	pH			離子傳導度(mS/cm)
	初期	4 小時後	pH 變化	
實施例 57	6.0	10.7	4.7	26
實施例 58	6.0	10.1	4.1	28
實施例 59	5.7	10.0	4.3	25
實施例 60	6.2	11.2	5.0	24
實施例 61	7.0	10.3	3.3	20
實施例 62	6.0	10.5	4.5	20
實施例 63	6.0	10.5	4.5	16
比較例 7	6.5	14.0	7.5	30
比較例 8	5.5	9.1	3.6	2

由表 9 明顯可知，本發明實施例之電解液係離子傳導度優越，且 pH 穩定性亦優越。另一方面，比較例 7 之電解液雖然離子傳導度優良，但 pH 穩定性差劣。又，比較例

8 之電解液雖然 pH 穩定性優良，但離子傳導度差劣。基於此等事實，藉由將具有上述一般式(1)所示之陰離子的 2 種電解質鹽溶解於溶媒中，則可得到能夠同時達成優越離子傳導度與優越 pH 穩定性的電解液。又，藉由使具有上述一般式(7)及(6)所示之陽離子的 2 種電解質鹽溶解於溶媒中，則可得到能夠同時達成優越之離子傳導度與優越之 pH 穩定性的電解液。

[實施例 64]

於具備攪拌裝置、滴下漏斗之燒瓶中，於室溫下加入三氟甲磺醯亞胺 3.7g(13mmol)、甲醇 15ml 並予以攪拌，在室溫下將三乙基胺 1.6g(16mmol)之 20ml 甲醇溶液歷時 1 小時滴下於此。滴下結束後，再攪拌 1 小時後，將溶液濃縮、乾燥，得到膚色固體 4.9g(三乙基銨(雙(三氟甲磺醯亞胺)))：TEATFSI)。產率為 98%。

其次，將 TEATFSI 35 份溶解於 γ -丁內酯 65 份中，測定離子傳導度，結果為 29.8mS/cm。

TEATFSI 之 $^1\text{H-NMR}$ 係如下述。

$^1\text{H-NMR}$ (溶媒：d6-DMSO)： δ 8.82(bs、1H)、 δ 3.10(q、 $\Delta J=5.2\text{Hz}$ 、6H)、 δ 1.17(t、 $\Delta J=5.2\text{Hz}$ 、9H)

另外，本發明並不限定於實施例，亦可應用在使用將上述所記載之各種化合物予以單獨或複數溶解之電解液，由任一材料、構造所形成之電解電容器上，又，於任一構造之電解電容器中均可得到與實施例同等的效果。

(產業上之可利用性)

本發明之離子性化合物、電解質材料、電解液，可適合使用於一次電池、二次電池和燃料電池等之具有充電/放電機構的電池、電解電容器、電雙層電容器、太陽電池、電色顯示元件等之電化學裝置。此等之中，特別適合使用於鋰二次電池、電解電容器及電雙層電容器。

【圖式簡單說明】

圖 1 為表示鋰二次電池之一形態的剖面概略圖。

圖 2(a)為表示電解電容器之一形態的立體圖；(b)為表示鋁電解電容器之一形態的剖面概略圖；(c)為鋁電解電容器之主要部位切剖前視圖。

圖 3 為其他形態之鋁電解電容器元件之分解立體圖。

圖 4 為其他形態之鋁電解電容器之主要部位切剖前視圖。

圖 5 為片形鋁電解電容器之主要部位切剖前視圖。

圖 6 為表示電雙層電容器之一形態的剖面概略圖及電極表面的擴大概略圖。

【主要元件符號說明】

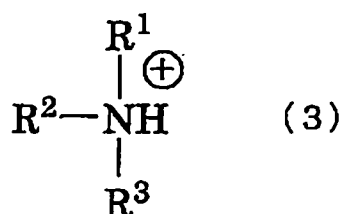
- | | |
|---|--------|
| 1 | 陽極箔 |
| 2 | 陰極箔 |
| 3 | 分離器 |
| 4 | 陽極引出導線 |
| 5 | 陰極引出導線 |
| 6 | 電容器元件 |
| 7 | 彈性封口體 |

- 8 外裝箱體
- 9 封口體
- 10 填隙(或熔接)
- 11 陽極連接端子
- 12 陰極連接端子
- 13 陽極端子
- 14 陰極端子
- 15 陽極內部端子
- 16 陰極內部端子
- 17 元件固定劑
- 18 導線端子
- 19 絕緣板

十、申請專利範圍：

1. 一種離子性化合物，其特徵為具有三氰基甲基金屬化合物(tricyano methide)陰離子；及

由一般式(3)所示之陽離子：



(一般式(3)中， R^1 、 R^2 及 R^3 為相同或相異，表示氫元素或碳數1~8之烴基)。

2. 如申請專利範圍第1項之離子性化合物，其沸點為250°C以下。

3. 如申請專利範圍第1或2項之離子性化合物，其中，25°C下之離子傳導度為10mS/cm以上。

4. 一種離子性化合物，其係具有2種電解質鹽者，上述2種電解質鹽中之其一者含有三氰基甲基金屬化合物陰離子與第三級銨陽離子，上述2種電解質鹽中之另一者含有三氰基甲基金屬化合物陰離子及二羧酸陰離子之任一陰離子與含有氮原子之鎘陽離子。

5. 一種電解液，其特徵為含有申請專利範圍第1至4項中任一項之離子性化合物。

6. 一種電解電容器，其特徵為使用申請專利範圍第5項之電解液而形成。

十一、圖式：

圖 1

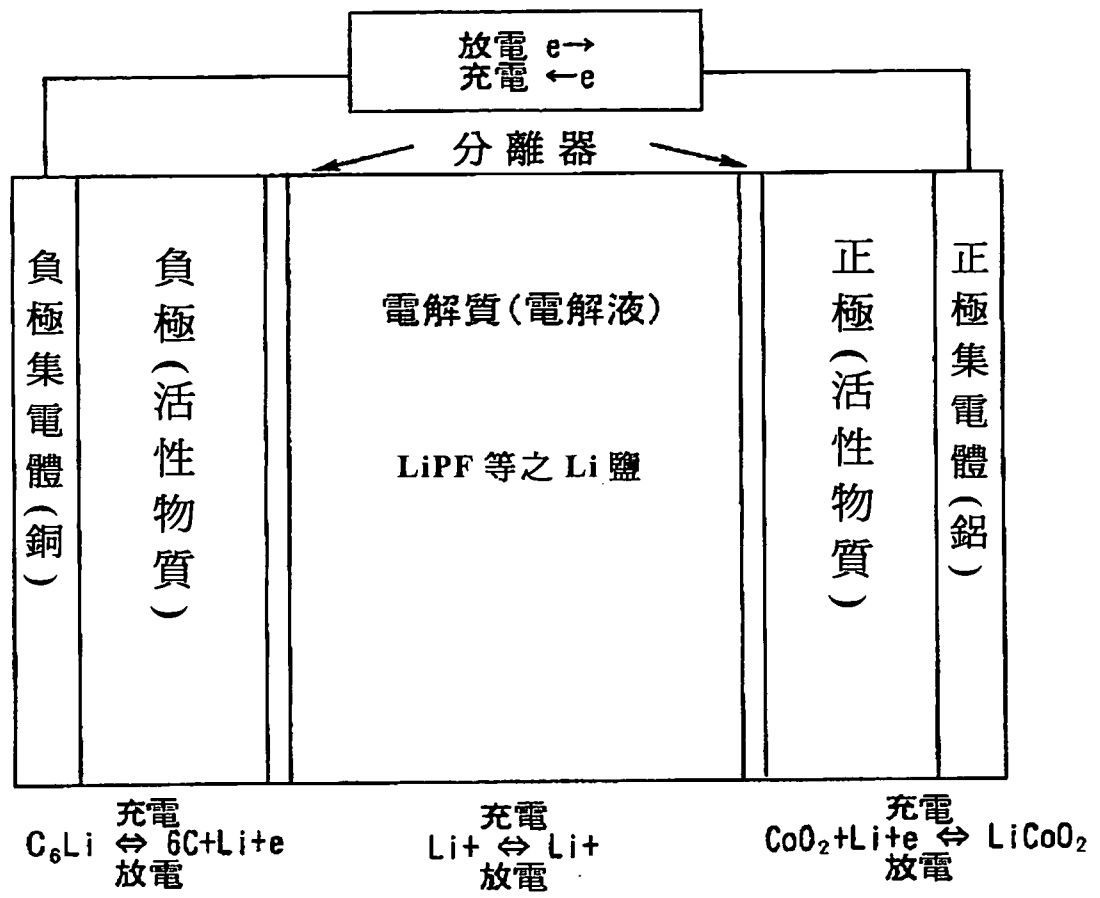


圖 2 a

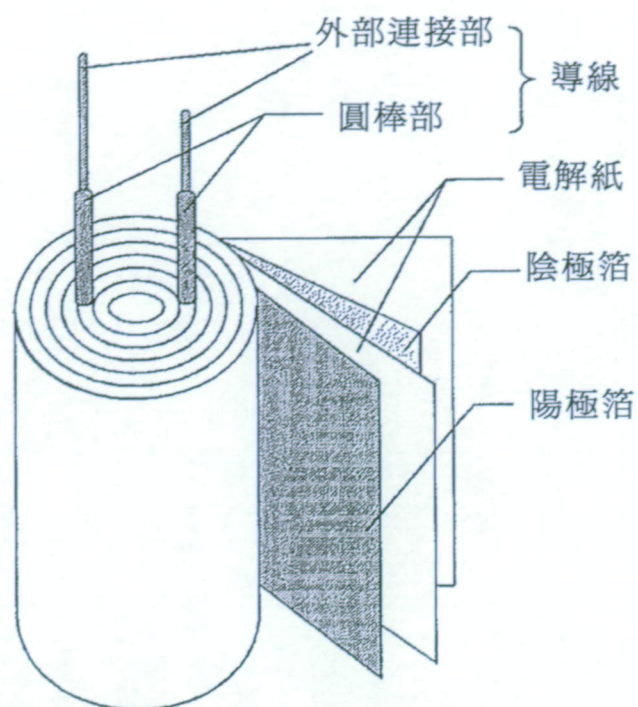


圖 2 b

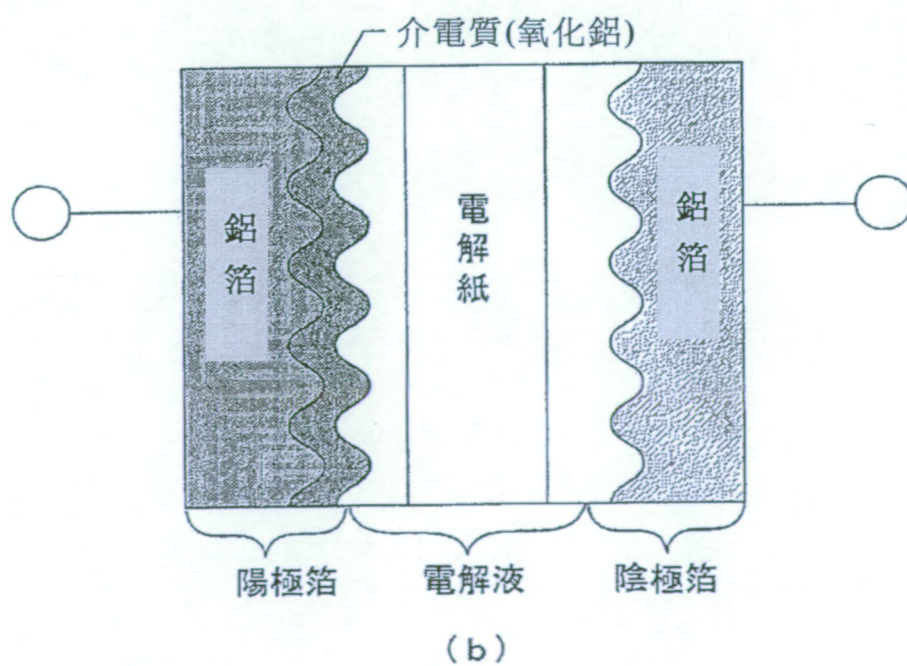
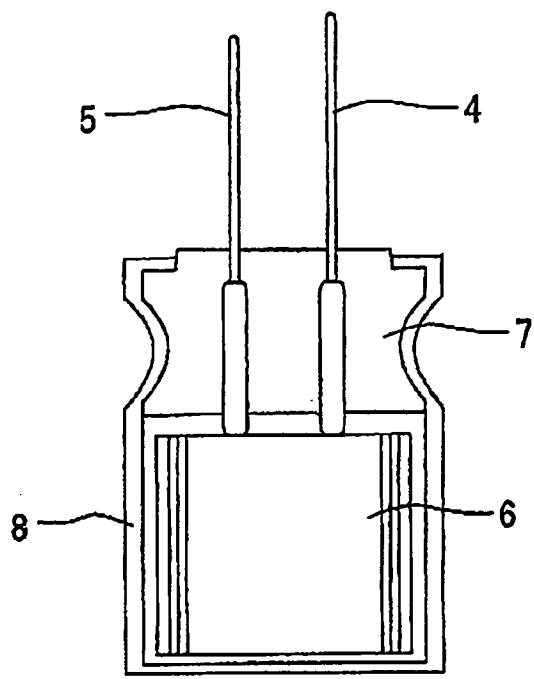


圖 2c



(c)

圖 3

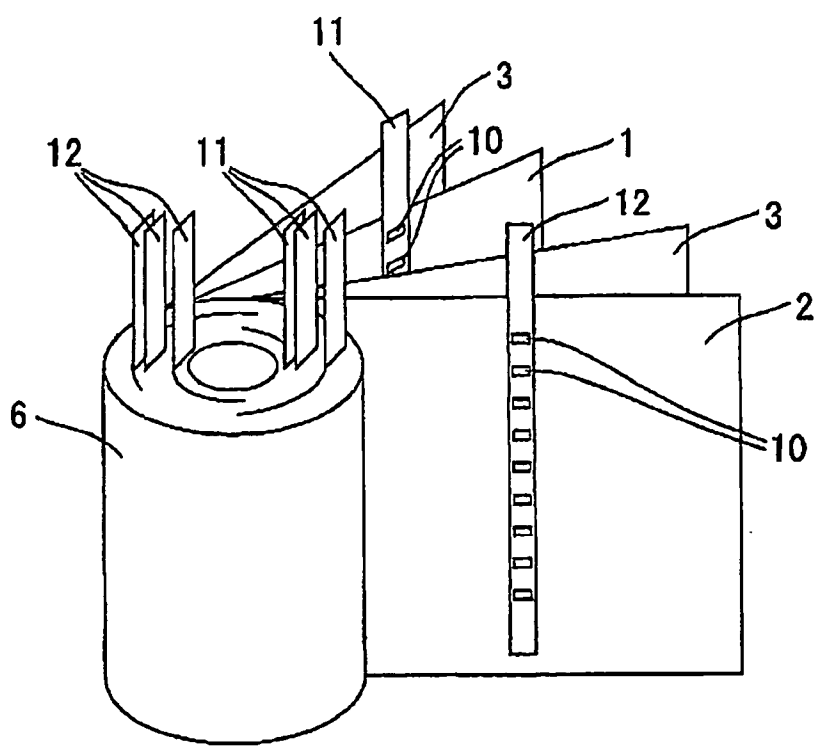


圖 4

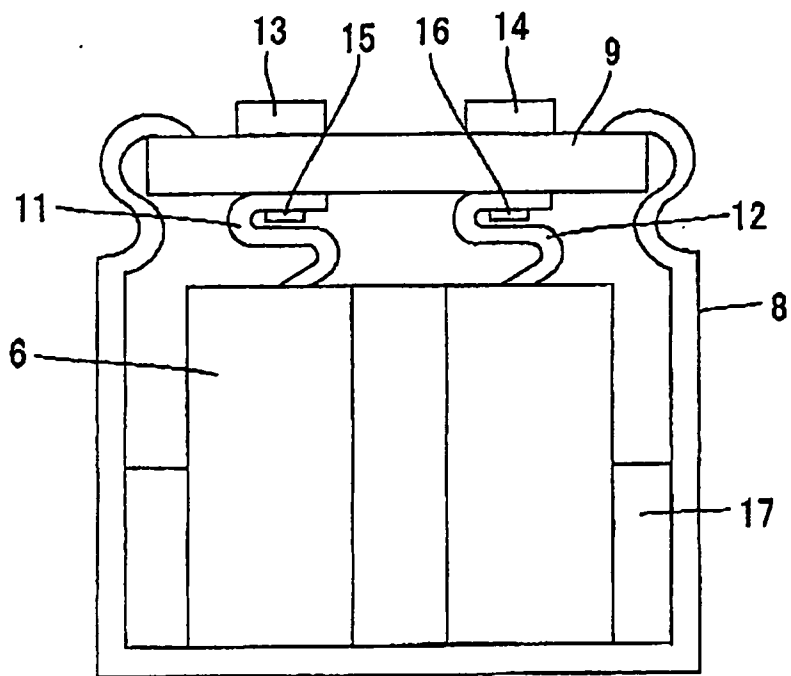


圖 5

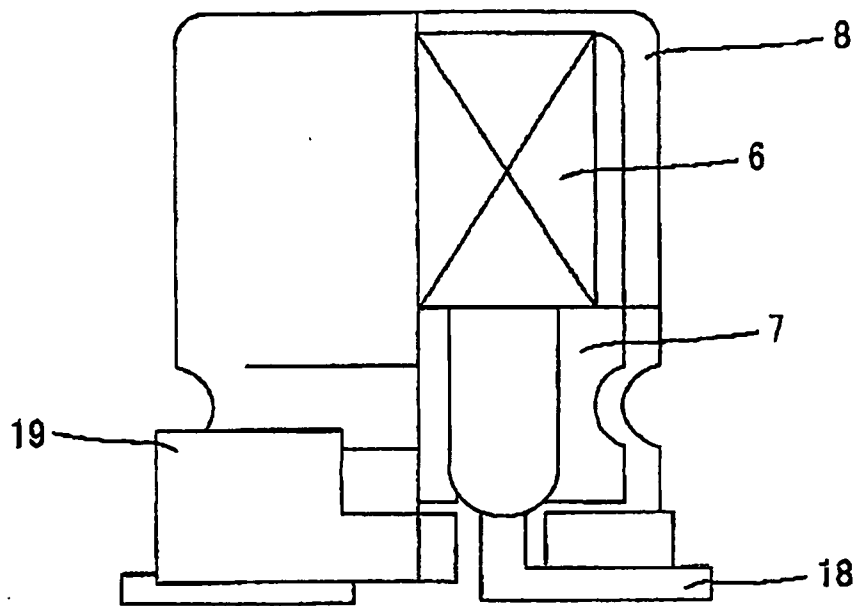


圖 6

