



- (21)申請案號：104139634 (22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 11 月 27 日
- (51)Int. Cl. : *H01M10/0568(2010.01)* *H01M10/05 (2010.01)*
C07F7/18 (2006.01)
- (30)優先權：2014/11/28 日本 2014-240753
- (71)申請人：和光純藥工業股份有限公司 (日本) WAKO PURE CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.
 (JP)
 日本
- (72)發明人：里和彦 SATO, KAZUHIKO (JP)；清洲高広 KIYOSU, TAKAHIRO (JP)；水田浩
 德 MIZUTA, HIRONORI (JP)；森悟郎 MORI, GORO (JP)；岡本訓明 OKAMOTO,
 KUNIAKI (JP)
- (74)代理人：洪武雄；陳昭誠
- 申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：7 共 60 頁

(54)名稱

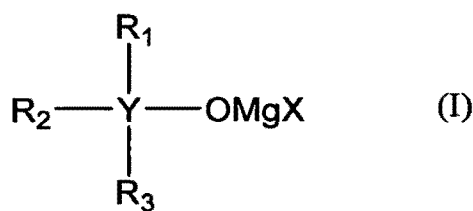
含有鎂之電解液

MAGNESIUM-CONTAINING ELECTROLYTE SOLUTION

(57)摘要

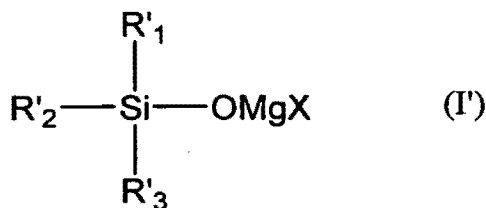
本發明的目的是提供一種電解液，其係使用非求核性的烷氧化物系鎂鹽，且氧化降解電位高，並可重覆安定地進行鎂的溶解析出。

本發明是有關：(1)一種鎂電池用電解液，係將下述通式(I)所示之化合物與路易斯酸與溶媒混合而成者：



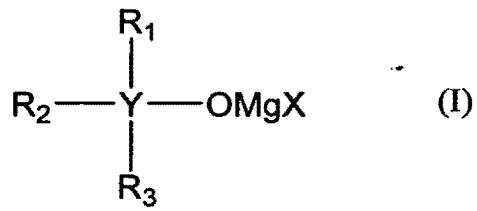
；

(2)含有上述電解液、正極及負極之電化學裝置；以及(3)下述通式(I')所示之化合物。



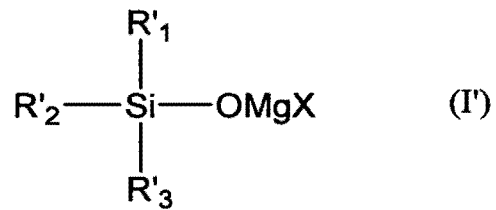
An objective of this invention is to provide an electrolyte solution using non-nucleophilic alkylxide magnesium salt, having high oxidation degeneration voltage and capable of stably and repeatably conducting the dissolve-precipitation of magnesium.

The present invention provides: (1) An electrolyte solution for magnesium cell obtained by mixing a compound represented by the following general formula (I), a lous acid and a solvent:

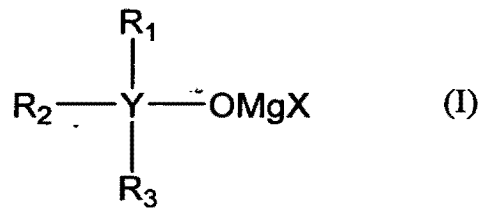


(2) An electrochemical device containing the electrolyte solution, an anode and a cathode.

(3) A compound represented by the following general formula (I').



特徵化學式：



201628251

發明摘要

※ 申請案號：104139634

※ 申請日：104.11.27

※ IPC 分類：H01M10/0568(2010.01)
H01M10/05(2010.01)
C07F7/18(2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

含有鎂之電解液

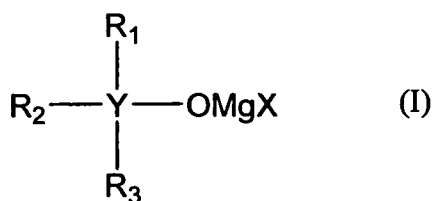
MAGNESIUM-CONTAINING ELECTROLYTE SOLUTION

【中文】

本發明的目的是提供一種電解液，其係使用非求核性的烷氧化物系鎂鹽，且氧化降解電位高，並可重覆安定地進行鎂的溶解析出。

本發明是有關：

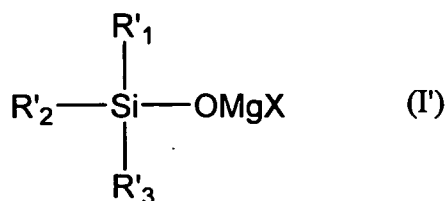
(1)一種鎂電池用電解液，係將下述通式(I)所示之化合物與路易斯酸與溶媒混合而成者：



;

(2)含有上述電解液、正極及負極之電化學裝置；以及

(3)下述通式(I')所示之化合物。

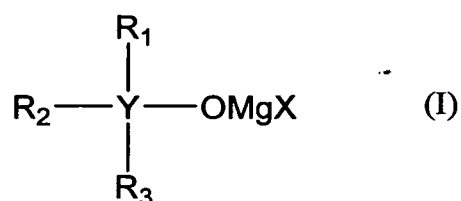


【英文】

An objective of this invention is to provide an electrolyte solution using non-nucleophilic alkyloxy magnesium salt, having high oxidation degeneration voltage and capable of stably and repeatably conducting the dissolve-precipitation of magnesium.

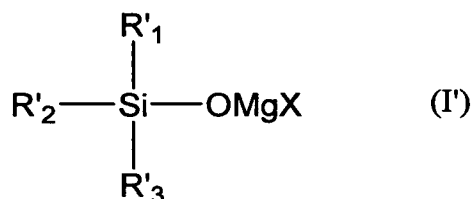
The present invention provides:

(1) An electrolyte solution for magnesium cell obtained by mixing a compound represented by the following general formula (I), a lous acid and a solvent:



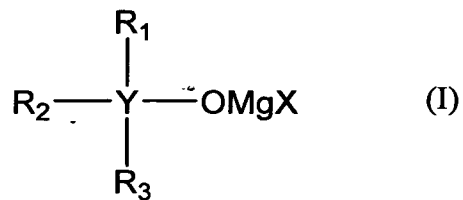
(2) An electrochemical device containing the electrolyte solution, an anode and a cathode.

(3) A compound represented by the following general formula (I').



【代表圖】**【本案指定代表圖】：**無**【本代表圖之符號簡單說明】：**

本案之第 1 圖至第 7 圖皆為實施例中各電解液的氧化降解電位結果圖，並非用以表示本案申請專利範圍所請發明的圖，故本案無指定代表圖。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

含有鎂之電解液

MAGNESIUM-CONTAINING ELECTROLYTE SOLUTION

【技術領域】

【0001】 本發明是有關含有鎂離子之電解液、以及含有該電解液之電化學裝置。

【先前技術】

【0002】 鎂係由於其離子是多價離子，故每單位體積之電容量大。又，鎂在與鋰相比較時，鎂的熔點高且較有安全性，除此之外，其也有在地球上的資源分布的偏差小，資源量豐富且廉價之優點。因此，將金屬鎂當作負極之鎂離子電池係以作為取代鋰離子電池之次世代電池而受到注目。

【0003】 然而，在將金屬鎂當作負極之鎂離子電池中，鎂由於其高還原性而會與電解液反應，故會在電極表面形成鈍化皮膜。結果，阻礙鎂的可逆性溶解、析出，而難以進行負極反應。

【0004】 就不形成此種鈍化皮膜的電解液而言，已知有將格林氏試劑(Grignard reagent)RMgX(R 為烷基或芳基，X 為氯或溴)溶解於四氫呋喃之電解液，且已確認有鎂的可逆性溶解、析出。

【0005】 另一方面，Aurbach 等人係已報告使用二丁

基鎂 Bu_2Mg 與乙基二氯化鋁 EtAlCl_2 而調製 $\text{Mg}(\text{AlCl}_2\text{BuEt})_2$ 的 THF 溶液，並對於鎂可使用到 2.4V 左右的電位(非專利文獻 1)。

【0006】 然而，使用此等格林氏試劑或烷基鎂的電解液，係由於具有求核的性質，故有與在正極中所使用的化學活性高的活性物質或硫黃直接反應之虞，在實用電池中使用會受到限制。

【0007】 針對於此，Wang 等人係已報告藉由將非求核性的苯氧化物系鎂鹽與氯化鋁混合，而對於鎂可使用到 2.6V 左右的電解液(非專利文獻 2)。

【0008】 此外，Liao 等人係已報告藉由將非求核性的烷氧化物系鎂鹽與氯化鋁混合，而對於鎂具有 2.5V 左右之抗氧化性的電解液(非專利文獻 3)。

[先前技術文獻]

(非專利文獻)

【0009】

[非專利文獻 1] Nature, 407, p.724-727 (2000)

[非專利文獻 2] Chem.Comm, 2012, 48, 10763-10765

[非專利文獻 3] J.Mater.Chem.A, 2014, 2,581-584

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0010】 非專利文獻 2 或非專利文獻 3 中記載的電解液，雖已報告如上述般使用非求核性的鎂鹽且有廣電位窗 (potential window) 之電解液，但目前是要求可在更高電位

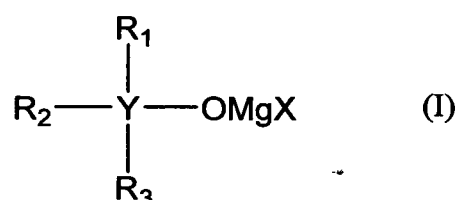
中運作之電解液。

亦即，本發明的目的是提供一種電解液，其係使用非求核性的烷氧化物系鎂鹽，且氧化降解電位高，並能重覆安定地進行鎂的溶解、析出。

[解決課題之手段]

【0011】 本發明是有關：

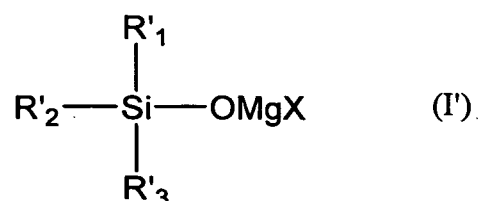
「一種鎂電池用電解液，係將下述通式(I)所示之化合物與路易斯酸與溶媒混合而成者：



(式中，Y 表示碳原子或矽原子；X 表示氯原子或溴原子；R₁ 表示可具有鹵基、烷基、鹵烷基或烷氧基作為取代基之碳數 6 至 10 的芳基；R₂ 及 R₃ 分別獨立地表示氯化鎂氧基 (-OMgCl)，溴化鎂氧基 (-OMgBr)，碳數 1 至 6 的烯基，可具有鹵基或烷氧基作為取代基之碳數 1 至 6 的烷基，或是可具有鹵基、烷基、鹵烷基或烷氧基作為取代基之碳數 6 至 10 的芳基)；

「含有上述電解液、正極及負極之電化學裝置」；以及

「下述通式(I')所示之化合物：



(式中，X 表示氯原子或溴原子；R'₁ 表示可具有鹵基、烷

基、鹵烷基或烷氧基作為取代基之碳數 6 至 10 的芳基； R'_2 及 R'_3 各自獨立地表示氫原子， $-OMgCl$ ， $-OMgBr$ ，碳數 1 至 6 的烯基，可具有鹵基或烷氧基作為取代基之碳數 1 至 6 的烷基，或是可具有鹵基、烷基、鹵烷基或烷氧基作為取代基之碳數 6 至 10 的芳基)」。]

[發明效果]

【0012】 本發明的電解液，與以往的電解液相比係由於氧化降解電位高，故可當作高電壓的鎂電池之電解液使用。此外，本發明的電解液在當作鎂二次電池的電解液使用時，會發揮能重覆安定地進行鎂的溶解析出的效果。再者，本發明的電解液也具有優良的保存安定性。

【圖式簡單說明】

【0013】

第 1 圖係表示在實施例 7 中，於使用電解液 1[三苯基甲氧基氯化鎂-氯化鋁/四氫呋喃(THF)溶液]之 CV 測定中進行 10 次循環的結果的圖。

第 2 圖係表示在實施例 7 中，於使用電解液 2[三苯基甲氧基氯化鎂-氯化鋁/三甘醇二甲醚(triglyme)溶液]之 CV 測定中進行 10 次循環的結果的圖。

第 3 圖係表示在實施例 7 中，於使用電解液 2[三苯基甲氧基氯化鎂-氯化鋁/三甘醇二甲醚溶液]之 CV 測定中進行 40 次循環的結果的圖。

第 4 圖係表示在比較例 3 中，於使用比較電解液 1 [(t-BuOMgCl)₆-AlCl₃/THF 溶液]之 CV 測定中進行 10 次循環

的結果的圖。

第 5 圖係表示在比較例 3 中，於使用比較電解液 2 [MgCl₂-Me₂AlCl-Bu₄NCl/THF 溶液]之 CV 測定中進行 10 次循環的結果的圖。

第 6 圖係表示在實施例 16 中，於使用電解液 7[三苯基矽氧基氯化鎂-氯化鋁/THF 溶液]之 CV 測定中進行 10 次循環的結果的圖。

第 7 圖係表示在比較例 5 中，於使用比較電解液 3 [(Me₃SiOMgCl)₆-AlCl₃/THF 溶液]之 CV 測定中進行 10 次循環的結果的圖。

【實施方式】

【0014】

[通式(I)所示的化合物]

通式(I)所示化合物中的 Y 係表示碳原子或矽原子，而以矽原子為佳。Y 為矽原子的通式(I)所示之化合物，係相較於 Y 為碳原子的情形而顯示更優良之保存安定性。

【0015】 通式(I)所示化合物中的 X 係表示氯原子或溴原子，而以氯原子為佳。

【0016】 通式(I)所示化合物的 R₁至 R₃中，碳數 6 至 10 的芳基可列舉苯基或萘基，而以苯基為佳。

【0017】 R₁至 R₃中，作為碳數 6 至 10 的芳基之取代基的鹵基，係可列舉氟基、氯基、溴基、碘基等，而以氟基為佳。

【0018】 R₁至 R₃中，作為碳數 6 至 10 的芳基之取代

基的烷基，通常是碳數 1 至 6 的烷基，而以碳數 1 至 4 為佳，可以是直鏈狀、分枝狀、或環狀。具體而言，例如可列舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、二級丁基、三級丁基、正戊基、異戊基、二級戊基、三級戊基、新戊基、正己基、異己基、二級己基、三級己基、3-甲基戊基、2-甲基戊基、1,2-二甲基丁基、環戊基、環己基等，而以甲基、乙基、正丙基、正丁基為佳，以甲基為更佳。

【0019】 R_1 至 R_3 中，作為碳數 6 至 10 的芳基的取代基的鹵烷基，可為直鏈狀、分枝狀、或環狀，而以直鏈狀為佳，碳數通常是 1 至 6，較佳為 1 至 3。具體而言，可列舉氟烷基、氯烷基、溴烷基等，而以氟烷基為佳，其中以全氟烷基為特佳。更具體而言，例如可列舉：氟甲基、全氟甲基、氟乙基、全氟乙基、氟正丙基、全氟正丙基、氟正丁基、全氟正丁基、氟正戊基、全氟正戊基、氟正己基、全氟正己基、氯甲基、全氯甲基、氯乙基、全氯乙基、氯正丙基、全氯正丙基、氯正丁基、全氯正丁基、氯正戊基、全氯正戊基、氯正己基、全氯正己基、溴甲基、全溴甲基、溴乙基、全溴乙基、溴正丙基、全溴正丙基、溴正丁基、全溴正丁基、溴正戊基、全溴正戊基、溴正己基、全溴正己基等，其中以全氟甲基、全氟乙基、全氟正丙基、全氟正丁基、全氟正戊基、全氟正己基為佳，以全氟甲基、全氟乙基、全氟正丙基為更佳。

【0020】 R_1 至 R_3 中，作為碳數 6 至 10 的芳基之取代

基的烷氧基，通常碳數是 1 至 6，以碳數 1 至 4 為佳，具體而言，例如可以列舉：甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、異丁氧基、二級丁氧基、三級丁氧基、正戊氧基、正己氧基等，而以甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、三級丁氧基等為佳。

【0021】 R_1 至 R_3 中，可具有鹵基、烷基、鹵烷基或烷氧基作為取代基之碳數 6 至 10 的芳基，較佳係具有鹵基作為取代基之芳基、具有烷基作為取代基之芳基、具有烷氧基作為取代基之芳基、無取代的芳基等。又， R_1 至 R_3 中，具有鹵基、烷基、鹵烷基或烷氧基作為取代基之碳數 6 至 10 的芳基中之取代基個數，通常是 1 至 7 個，較佳為 1 至 5 個，更佳為 1 至 2 個。

【0022】 R_1 至 R_3 中，可具有鹵基、烷基、鹵烷基或烷氧基作為取代基之碳數 6 至 10 的芳基，具體上例如可列舉：苯基、萘基；氟苯基、氯苯基、溴苯基、碘苯基、全氟苯基、全氯苯基、全溴苯基、全碘苯基；甲基苯基、乙基苯基、正丙基苯基、異丙基苯基、正丁基苯基、異丁基苯基、二級丁基苯基、三級丁基苯基、正戊基苯基、異戊基苯基、二級戊基苯基、三級戊基苯基、新戊基苯基、正己基苯基、異己基苯基、二級己基苯基、三級己基苯基、3-甲基戊基苯基、2-甲基戊基苯基、1,2-二甲基丁基苯基、環丙基苯基、環戊基苯基、環己基苯基；氟甲基苯基、全氟甲基苯基、氟乙基苯基、全氟乙基苯基、氟正丙基苯基、全氟正丙基苯基、氟異丙基苯基、全氟異丙基苯基、氟正

丁基苯基、全氟正丁基苯基、氟異丁基苯基、全氟異丁基苯基、氟二級丁基苯基、全氟二級丁基苯基、氟三級丁基苯基、全氟三級丁基苯基、氟正戊基苯基、全氟正戊基苯基、氟異戊基苯基、全氟異戊基苯基、氟二級戊基苯基、全氟二級戊基苯基、氟三級戊基苯基、全氟三級戊基苯基、全氟三級丁基苯基、氟新戊基苯基、全氟新戊基苯基、氟正己基苯基、全氟正己基苯基、氟異己基苯基、全氟異己基苯基、氟二級己基苯基、全氟二級己基苯基、氟三級己基苯基、全氟三級己基苯基、氟-3-甲基戊基苯基、全氟-3-甲基戊基苯基、氟-2-甲基戊基苯基、全氟-2-甲基戊基苯基、氟-1,2-二甲基丁基苯基、全氟-1,2-二甲基丁基苯基、氟環丙基苯基、全氟環丙基苯基、氟環丁基苯基、全氟環丁基苯基、氟環戊基苯基、全氟環戊基苯基、氟環己基苯基、全氟環己基苯基、氟甲基苯基、全氟甲基苯基、氟乙基苯基、全氟乙基苯基、氟正丙基苯基、全氟正丙基苯基、氟異丙基苯基、全氟異丙基苯基、氟正丁基苯基、全氟正丁基苯基、氟異丁基苯基、全氟異丁基苯基、氟二級丁基苯基、全氟二級丁基苯基、氟三級丁基苯基、全氟三級丁基苯基、氟正戊基苯基、全氟正戊基苯基、氟異戊基苯基、全氟異戊基苯基、氟二級戊基苯基、全氟二級戊基苯基、氟三級戊基苯基、全氟三級戊基苯基、氟三級丁基苯基、氟新戊基苯基、全氟新戊基苯基、氟正己基苯基、全氟正己基苯基、氟異己基苯基、全氟異己基苯基、氟二級己基苯基、全氟二級己基苯基、氟三級己基苯基、全氟三級己基苯基、氟-3-甲基戊基苯基、全氟-3-甲基

戊基苯基、氯-2-甲基戊基苯基、全氯-2-甲基戊基苯基、氯-1,2-二甲基丁基苯基、全氯-1,2-二甲基丁基苯基、氯環丙基苯基、全氯環丙基苯基、氯環丁基苯基、全氯環丁基苯基、氯環戊基苯基、全氯環戊基苯基、氯環己基苯基、全氯環己基苯基、溴甲基苯基、全溴甲基苯基、溴乙基苯基、全溴乙基苯基、溴正丙基苯基、全溴正丙基苯基、溴異丙基苯基、全溴異丙基苯基、溴正丁基苯基、全溴正丁基苯基、溴異丁基苯基、全溴異丁基苯基、溴二級丁基苯基、全溴二級丁基苯基、溴三級丁基苯基、全溴三級丁基苯基、溴正戊基苯基、全溴正戊基苯基、溴異戊基苯基、全溴異戊基苯基、溴二級戊基苯基、全溴二級戊基苯基、溴三級戊基苯基、全溴三級戊基苯基、溴新戊基苯基、全溴新戊基苯基、溴正己基苯基、全溴正己基苯基、溴異己基苯基、全溴異己基苯基、溴二級己基苯基、全溴二級己基苯基、溴三級己基苯基、全溴三級己基苯基、溴-3-甲基戊基苯基、全溴-3-甲基戊基苯基、溴-2-甲基戊基苯基、全溴-2-甲基戊基苯基、溴-1,2-二甲基丁基苯基、全溴-1,2-二甲基丁基苯基、溴環丙基苯基、全溴環丙基苯基、溴環丁基苯基、全溴環丁基苯基、溴環戊基苯基、全溴環戊基苯基、溴環己基苯基、全溴環己基苯基；甲氧基苯基、乙氧基苯基、正丙氧基苯基、異丙氧基苯基、正丁氧基苯基、異丁氧基苯基、二級丁氧基苯基、三級丁氧基苯基、正戊氧基苯基、異戊氧基苯基、二級戊氧基苯基、三級戊氧基苯基、新戊氧基苯基、正己氧基苯基、異己氧基苯基、二級己氧

基苯基、三級己氧基苯基、3-甲基戊氧基苯基、2-甲基戊氧基苯基、1,2-二甲基丁氧基苯基、環丙氧基苯基、環丁氧基苯基、環戊氧基苯基、環己氧基苯基等。

【0023】 上述具體例之中，以苯基、甲基苯基、乙基苯基、正丙基苯基、異丙基苯基、正丁基苯基、異丁基苯基、二級丁基苯基、三級丁基苯基、正戊基苯基、異戊基苯基、二級戊基苯基、三級戊基苯基、新戊基苯基、正己基苯基、異己基苯基、二級己基苯基、三級己基苯基、3-甲基戊基苯基、2-甲基戊基苯基、1,2-二甲基丁基苯基、環丙基苯基、環戊基苯基、環己基苯基；氟甲基苯基、全氟甲基苯基、氟乙基苯基、全氟乙基苯基、氟正丙基苯基、全氟正丙基苯基、氟正丁基苯基、全氟正丁基苯基、氟正戊基苯基、全氟正戊基苯基、氟正己基苯基、全氟正己基苯基、氯甲基苯基、全氯甲基苯基、氯乙基苯基、全氯乙基苯基、氯正丙基苯基、全氯正丙基苯基、氯正丁基苯基、全氯正丁基苯基、氯正戊基苯基、全氯正戊基苯基、氯正己基苯基、全氯正己基苯基、溴甲基苯基、全溴甲基苯基、溴乙基苯基、全溴乙基苯基、溴正丙基苯基、全溴正丙基苯基、溴正丁基苯基、全溴正丁基苯基、溴正戊基苯基、全溴正戊基苯基、溴正己基苯基、全溴正己基苯基；甲氧基苯基、乙氧基苯基、正丙氧基苯基、異丙氧基苯基、正丁氧基苯基、異丁氧基苯基、二級丁氧基苯基、三級丁氧基苯基、正戊氧基苯基、正己氧基苯基等為佳，以苯基、甲基苯基、乙基苯基、正丙基苯基、異丙基苯基；氟甲基

苯基、氯甲基苯基、溴甲基苯基、碘甲基苯基；甲氧基苯基、乙氧基苯基、正丙氧基苯基、異丙氧基苯基、三級丁氧基苯基等為更佳。

【0024】 通式(I)所示化合物的 R_2 及 R_3 中，碳數 1 至 6 的烯基可為直鏈狀、分枝狀、或環狀，以碳數 1 至 3 者為佳。具體而言，例如可列舉乙烯基、烯丙基、1-丙烯基、異丙烯基、3-丁烯基、2-丁烯基、1-丁烯基、1,3-丁二烯基、4-戊烯基、3-戊烯基、2-戊烯基、1-戊烯基、1-甲基-1-丁烯基、5-己烯基、4-己烯基、3-己烯基、2-己烯基、1-己烯基等，其中以乙烯基、烯丙基、1-丙烯基、異丙烯基為佳，以烯丙基為更佳。

【0025】 通式(I)所示化合物的 R_2 及 R_3 中，碳數 1 至 6 的烷基係以碳數 1 至 4 者為佳，可為直鏈狀、分枝狀或環狀。具體而言，例如可列舉甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、二級丁基、三級丁基、正戊基、異戊基、二級戊基、三級戊基、新戊基、正己基、異己基、二級己基、三級己基、3-甲基戊基、2-甲基戊基、1,2-二甲基丁基、環戊基、環己基等，而以甲基、乙基、正丙基、正丁基為佳。

【0026】 R_2 及 R_3 中，作為碳數 1 至 6 的烷基之取代基的鹵基，可列舉氟基、氯基、溴基、碘基等，而以氟基為佳。

【0027】 R_1 至 R_3 中，作為碳數 1 至 6 的烷基之取代基的烷氧基，通常是碳數 1 至 6 者，而以碳數 1 至 3 者為

佳，具體而言，例如可列舉甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、異丁氧基、二級丁氧基、三級丁氧基、正戊氧基、正己氧基等，而以甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基等為佳。

【0028】 R_1 至 R_3 中，可具有鹵基或烷氧基作為取代基之碳數 1 至 6 的烷基，具體上例如可列舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、二級丁基、三級丁基、正戊基、異戊基、二級戊基、三級戊基、新戊基、正己基、異己基、二級己基、三級己基、3-甲基戊基、2-甲基戊基、1,2-二甲基丁基、環戊基、環己基；全氟甲基、全氟乙基、全氟正丙基、全氟異丙基、全氟正丁基、全氟異丁基、全氟二級丁基、全氟三級丁基、全氟正戊基、全氟異戊基、全氟二級戊基、全氟三級戊基、全氟新戊基、全氟正己基、全氟異己基、全氟二級己基、全氟三級己基、全氟-3-甲基戊基、全氟-2-甲基戊基、全氟-1,2-二甲基丁基、全氟環戊基、全氟環己基、氟甲基、氟乙基、氟正丙基、氟異丙基、氟正丁基、氟異丁基、氟二級丁基、氟三級丁基、氟正戊基、氟異戊基、氟二級戊基、氟三級戊基、氟新戊基、氟正己基、氟異己基、氟二級己基、氟三級己基、氟-3-甲基戊基、氟-2-甲基戊基、氟-1,2-二甲基丁基、氟環戊基、氟環己基；全氯甲基、全氯乙基、全氯正丙基、全氯異丙基、全氯正丁基、全氯二級丁基、全氯三級丁基、全氯正戊基、全氯異戊基、全氯二級戊基、全氯三級戊基、全氯新戊基、全氯正己基、全氯異己基、全氯二級己基、全氯三級己基、

全氯-3-甲基戊基、全氯-2-甲基戊基、全氯-1,2-二甲基丁基、全氯環戊基、全氯環己基、氯甲基、氯乙基、氯正丙基、氯異丙基、氯正丁基、氯異丁基、氯二級丁基、氯三級丁基、氯正戊基、氯異戊基、氯二級戊基、氯三級戊基、氯新戊基、氯正己基、氯異己基、氯二級己基、氯三級己基、氯-3-甲基戊基、氯-2-甲基戊基、氯-1,2-二甲基丁基、氯環戊基、氯環己基；全溴甲基、全溴乙基、全溴正丙基、全溴異丙基、全溴正丁基、全溴二級丁基、全溴三級丁基、全溴正戊基、全溴異戊基、全溴二級戊基、全溴三級戊基、全溴新戊基、全溴正己基、全溴異己基、全溴二級己基、全溴三級己基、全溴-3-甲基戊基、全溴-2-甲基戊基、全溴-1,2-二甲基丁基、全溴環戊基、全溴環己基、溴甲基、溴乙基、溴正丙基、溴異丙基、溴正丁基、溴異丁基、溴二級丁基、溴三級丁基、溴正戊基、溴異戊基、溴二級戊基、溴三級戊基、溴新戊基、溴正己基、溴異己基、溴二級己基、溴三級己基、溴-3-甲基戊基、溴-2-甲基戊基、溴-1,2-二甲基丁基、溴環戊基、溴環己基；全碘甲基、全碘乙基、全碘正丙基、全碘異丙基、全碘正丁基、全碘二級丁基、全碘三級丁基、全碘正戊基、全碘異戊基、全碘二級戊基、全碘三級戊基、全碘新戊基、全碘正己基、全碘異己基、全碘二級己基、全碘三級己基、全碘-3-甲基戊基、全碘-2-甲基戊基、全碘-1,2-二甲基丁基、全碘環戊基、全碘環己基、碘甲基、碘乙基、碘正丙基、碘異丙基、碘正丁基、碘異丁基、碘二級丁基、碘三級丁基、碘正戊基、碘異戊

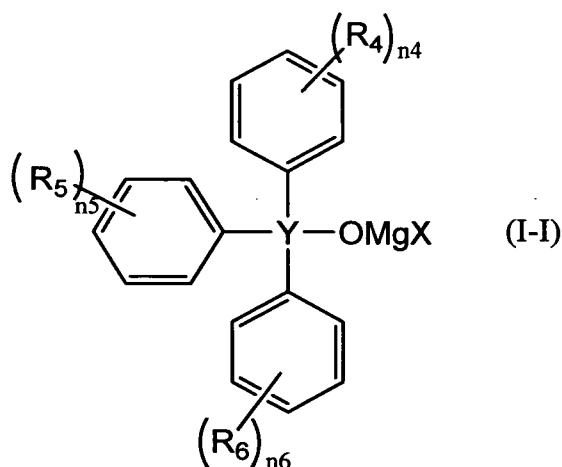
基、碘二級戊基、碘三級戊基、碘新戊基、碘正己基、碘異己基、碘二級己基、碘三級己基、碘-3-甲基戊基、碘-2-甲基戊基、碘-1,2-二甲基丁基、碘環戊基、碘環己基；甲氧基甲基、乙氧基甲基、正丙氧基甲基、異丙氧基甲基、正丁氧基甲基、異丁氧基甲基、二級丁氧基甲基、三級丁氧基甲基、正戊氧基甲基、新戊氧基甲基、正己氧基甲基、甲氧基乙基、乙氧基乙基、正丙氧基乙基、異丙氧基乙基、正丁氧基乙基、異丁氧基乙基、二級丁氧基乙基、三級丁氧基乙基、正戊氧基乙基、新戊氧基乙基、正己氧基乙基、甲氧基正丙基、乙氧基正丙基、正丙氧基正丙基、異丙氧基正丙基、正丁氧基正丙基、異丁氧基正丙基、二級丁氧基正丙基、三級丁氧基正丙基、正戊氧基正丙基、新戊氧基正丙基、正己氧基正丙基、甲氧基正丁基、乙氧基正丁基、正丙氧基正丁基、異丙氧基正丁基、正丁氧基正丁基、異丁氧基正丁基、二級丁氧基正丁基、三級丁氧基正丁基、正戊氧基正丁基、新戊氧基正丁基、正己氧基正丁基等。

【0029】 其中，以全氟甲基、全氟乙基、全氟正丙基、全氟異丙基、全氟正丁基、全氟二級丁基、全氟三級丁基、甲氧基甲基、乙氧基甲基、甲氧基乙基、乙氧基乙基等為佳。

【0030】 通式(I)所示化合物中， R_2 及 R_3 較佳係：氯化鎂氧基(-OMgCl)；碳數1至6的烯基；碳數1至6的烷基；或是可具有鹵基、烷基、鹵烷基或烷氧基作為取代基之碳數6至10的芳基。更佳係：氯化鎂氧基(-OMgCl)；碳

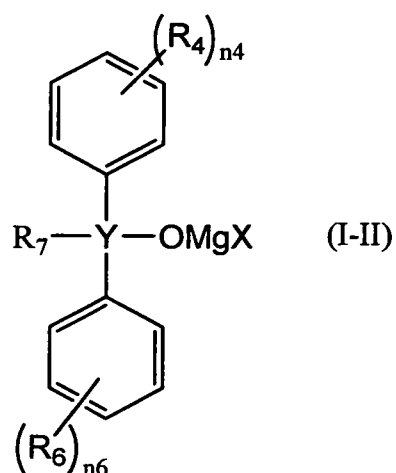
數 1 至 6 的烯基；碳數 1 至 6 的烷基；或是可具有烷基作為取代基之碳數 6 至 10 的芳基。此等之理想具體例可以列舉：氯化鎂氧基 (-OMgCl)、乙烯基、烯丙基、1-丙烯基、異丙烯基、甲基、乙基、正丙基、正丁基、苯基、甲基苯基、乙基苯基、正丙基苯基、異丙基苯基；氟甲基苯基、氯甲基苯基、溴甲基苯基、碘甲基苯基；甲氧基苯基、乙氧基苯基、正丙氧基苯基、異丙氧基苯基、三級丁氧基苯基等，而以氯化鎂氧基 (-OMgCl)、乙烯基、烯丙基、1-丙烯基、異丙烯基、甲基、乙基、正丙基、正丁基、苯基、甲基苯基、乙基苯基、正丙基苯基、異丙基苯基等為更佳。

【0031】 通式 (I) 所示化合物的理想具體例可列舉：下述通式 (I-I)、(I-II) 或是 (I-III) 所示的化合物。



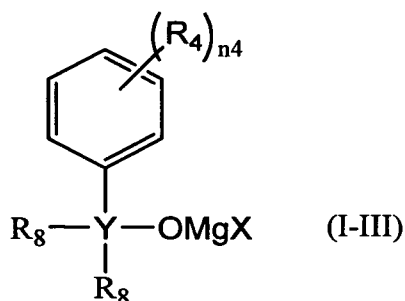
(式中， R_4 、 R_5 及 R_6 各自獨立地表示鹵基、烷基、鹵烷基、或烷氧基， n_4 、 n_5 及 n_6 各自獨立地表示 0 至 5 的整數。X、Y 是與上述相同)

【0032】



(式中， R_7 表示氯化鎂氧基 (-OMgCl)、碳數 1 至 6 的烯基、或碳數 1 至 6 的烷基； R_4 、 R_6 、 n_4 、 n_6 及 X、Y 是與上述相同)

【0033】



(式中，2 個 R_8 各自獨立地表示氯化鎂氧基 (-OMgCl)、碳數 1 至 6 的烯基、或碳數 1 至 6 的烷基； R_4 、 n_4 、X 及 Y 是與上述相同)

【0034】 (I-I)、(I-II)或(I-III)所示化合物中，Y 是以矽原子為佳。又，X 是以氯原子為佳。

【0035】 上述 R_4 、 R_5 及 R_6 中，鹵基、烷基、鹵烷基或烷氧基，係以鹵基、烷基或烷氧基為佳。其具體例可列舉與上述 R_1 至 R_3 中作為碳數 6 至 10 的芳基之取代基所記載者相同者，較佳例也是相同。

【0036】 上述 n_4 、 n_5 及 n_6 是以 0 至 2 為佳。

【0037】 在上述 R_7 及 R_8 中，碳數 1 至 6 的烯基及碳數 1 至 6 的烷基之具體例，係分別可列舉與 R_2 及 R_3 中之碳數 1 至 6 的烯基及碳數 1 至 6 的烷基相同者，較佳例也是相同。

【0038】 R_7 是以氯化鎂氧基 (-OMgCl) 或碳數 1 至 6 的烯基為佳。 R_8 是以碳數 1 至 6 的烷基為佳。

【0039】

[路易斯酸]

本發明的路易斯酸，係含有鈹(Be)、硼(B)、鋁(Al)、矽(Si)、錫(Sn)、鈦(Ti)、鉻(Cr)、鐵(Fe)、鈷(Co)作為元素者。具體上可列舉：氟化鈹(II)、氯化鈹(II)、溴化鈹(II)等鈹化合物；氯化硼(III)、氟化硼(III)、溴化硼(III)、三苯氧基硼烷、苯基二氯硼烷、三苯基硼烷等硼化合物；氯化鋁(III)、溴化鋁(III)、碘化鋁(III)、二甲基氯化鋁、二乙基氯化鋁、甲基二氯化鋁、乙基二氯化鋁、三甲基鋁、三乙基鋁等鋁化合物；三甲基矽烷基三氟甲磺酸、三甲基矽烷基碘、三級丁基二甲基矽烷基三氟甲磺酸或是三異丙基矽烷基三氟甲磺酸等矽烷基化合物；氯化錫(IV)、溴化錫(IV)、氯化錫(II)、三氟甲磺酸錫(II)等錫化合物；氯化鈦(IV)、氟化鈦(IV)、溴化鈦(IV)、碘化鈦(IV)等鈦化合物；氟化鉻(II)、氟化鉻(III)、氯化鉻(II)、氯化鉻(III)、溴化鉻(II)、溴化鉻(III)、碘化鉻(II)、碘化鉻(III)等鉻化合物；氟化鐵(II)、氯化鐵(II)、氯化鐵(III)、溴化鐵(II)、碘化鐵(II)等鐵化合物；或是氟化鈷(II)、氯化鈷(II)、溴化鈷(II)，碘

化鈷(II)等鈷化合物。

【0040】 其中，以硼化合物或鋁化合物為佳，以鋁化合物為更佳。具體而言，以氯化鋁(III)、甲基二氯化鋁、二甲基氯化鋁、氯化硼(III)等為佳，以氯化鋁(III)為特佳。

【0041】

[溶媒]

本發明之溶媒，係以可溶解上述本發明的通式(I)所示化合物者為佳。如此之溶媒係例如可列舉：醚系溶媒、鹵化烴系溶媒、碳酸酯系溶媒、腈系溶媒、礬系溶媒等。

【0042】 上述醚系溶媒係例如可列舉：二乙基醚、二甘醇二甲醚(diglyme)、三甘醇二甲醚、四甘醇二甲醚、四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃、二異丙基醚、1,2-二甲氧基乙烷、二乙二醇二甲基醚、三乙二醇二甲基醚、環戊基甲基醚、三級丁基甲基醚、1,4-二噁烷等；鹵化烴系溶媒係例如可列舉：二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、1,2-二氯乙烷等；碳酸酯系溶媒係例如可列舉：碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸乙酯甲酯、碳酸伸丙酯等；腈系溶媒係例如可列舉：乙腈、丙腈、丁腈、丁二腈、庚二腈(Pimelonitrile)、甲氧基丙腈等；礬系溶媒係例如可列舉：環丁礬、二甲基礬、乙基甲基礬、甲基正丙基礬、甲基異丙基礬、正丁基-甲基礬、異丁基甲基礬、二級丁基甲基礬、三級丁基甲基礬、二乙基礬、乙基正丙基礬、乙基異丙基礬、正丁基乙基礬、異丁基乙基礬、二級丁基乙基礬、三級丁基乙基礬、二正丙基礬、二異丙基礬、正丁基正丙基礬、二正丁基礬等。

上述具體例之中，係以醚系溶媒、礬系溶媒等為佳，具體而言，係以 1,2-二甲氧基乙烷、二甘醇二甲醚、三甘醇二甲醚、四甘醇二甲醚、四氫呋喃、環丁礬為佳，以二甘醇二甲醚、三甘醇二甲醚、四甘醇二甲醚、四氫呋喃為特佳。

本發明的溶媒，也可為混合上述溶媒 2 種以上者。

【0043】

[電解液]

本發明的電解液，係將本發明的通式(I)所示化合物與本發明的路易斯酸在本發明的溶媒中混合而成者。

【0044】 該電解液中的通式(I)所示化合物的濃度，通常是 0.1 至 5mol/mL，較佳是 0.1 至 3mol/mL，更佳是 0.2 至 2mol/mL。

【0045】 本發明的電解液中所使用的路易斯酸之量，通常是本發明的通式(I)所示化合物的 0.1 至 5mol 倍，較佳是 0.1 至 3mol 倍。

【0046】 本發明的電解液也可含有在此領域所通常使用的皮膜形成劑、防止過充電劑、脫氧劑、脫水劑、難燃劑等添加劑及冠狀醚等配位性添加劑。

【0047】 如此之本發明的電解液，可以使用在鎂電池中，若為鎂二次電池，則可呈現高的氧化降解電位並安定地重覆使用。

【0048】 本發明的電解液，係將上述本發明的通式(I)所示化合物與本發明的路易斯酸藉由溶解(混合)於本發明

的溶媒中而製造。更具體而言，相對於上述本發明的通式(I)所示化合物 1mol，使用本發明的路易斯酸 0.1 至 5mol，並以使此等成為上述濃度的方式，添加到本發明的溶媒中，藉由混合而製造。此外，混合時可因應必要而在 -78 至 300°C 的範圍中加熱或冷卻，較佳是 0 至 70°C。

【0049】

[電化學裝置]

本發明的電化學裝置，係指有正極與負極與本發明的電解液者。具體而言，可列舉一次電池、二次電池、電雙層電容器(electric double-layer capacitor)等，其中以二次電池為佳。

【0050】 在本發明的電化學裝置中之正極，只要是在其內部、或表面及其附近含有鎂或鎂離子者，即無特別限定。具體而言，例如可列舉：以含有鈷、錳、釩、鋁、鐵、矽、磷、鎳、鉬、鈦等的氧化物或硫化物當作活性物質而含有之電極等。

【0051】 又，在該正極中，也可含有能吸附貯藏硫黃等的鎂或鎂離子的活性物質、氧化力高的有機化學物質、形成多孔質碳或活性碳等的電雙層之材料，也可以經氧化之形態含有鎂。

【0052】 在本發明的電化學裝置中之負極，只要是在其內部、或表面及其附近含有鎂或是鎂離子者，即無特別限定。具體而言，例如可列舉：可溶解析出鎂的金屬鎂、鎂合金、或可與鎂進行合金化的金屬、可插入

(Intercalation)鎂或鎂離子的碳材料等。

【0053】 又，本發明的電化學裝置，除了具有正極、負極及本發明的電解液之外，也可更具有隔板(separator)。該隔板只要是將正極與負極予以電性絕緣且可使鎂離子透過的物質即可，例如可列舉多孔性聚烯烴薄膜等微多孔性高分子薄膜。多孔性聚烯烴薄膜的具體例，係例如可列舉：單獨的多孔性聚乙烯薄膜、或是將多孔性聚乙烯薄膜與多孔性聚丙烯薄膜重疊而作成複數層薄膜者等。

【0054】

[通式(I')所示之化合物]

通式(I')所示化合物的 X，係表示氯原子或溴原子，而以氯原子為佳。

【0055】 通式(I')所示化合物的 R'₁，係表示可具有鹵基、烷基、鹵烷基或烷氧基作為取代基之碳數 6 至 10 的芳基，該可具有鹵基、烷基、鹵烷基或烷氧基作為取代基之碳數 6 至 10 的芳基之具體例及較佳例係可列舉如與通式(I)所示化合物的 R₁ 相同者。

【0056】 通式(I')所示化合物的 R'₂ 及 R'₃，係各自獨立地表示：氯化鎂氧基(-OMgCl)；碳數 1 至 6 的烯基；可具有鹵基或烷氧基作為取代基之碳數 1 至 6 的烷基；或是可具有鹵基、烷基、鹵烷基或烷氧基作為取代基之碳數 6 至 10 的芳基。該碳數 1 至 6 的烯基；可具有鹵基或烷氧基作為取代基之碳數 1 至 6 的烷基；以及可具有鹵基、烷基、鹵烷基或烷氧基作為取代基之碳數 6 至 10 的芳基之具體例

及較佳例，係可列舉如與通式(I)所示化合物的 R_2 及 R_3 相同者。

R'_2 及 R'_3 的較佳具體例，係可列舉如與通式(I)所示化合物的 R_2 及 R_3 相同者。

【0057】 通式(I')所示化合物的具體例係例如可列舉溴化鎂化合物，具體而言，可列舉：三苯基矽氧基溴化鎂；參(2-甲基苯基)矽氧基溴化鎂、參(3-甲基苯基)矽氧基溴化鎂、參(4-甲基苯基)矽氧基溴化鎂、參(2,2-二甲基苯基)矽氧基溴化鎂、參(3,3-二甲基苯基)矽氧基溴化鎂、參(2,3-二甲基苯基)矽氧基溴化鎂、參(2,4-二甲基苯基)矽氧基溴化鎂、參(3,4-二甲基苯基)矽氧基溴化鎂、參(2,4,6-三甲基苯基)矽氧基溴化鎂、參(2,3,4,5-四甲基苯基)矽氧基溴化鎂、參(2,3,4,6-四甲基苯基)矽氧基溴化鎂、參(2,3,5,6-四甲基苯基)矽氧基溴化鎂、參(2,3,4,5,6-五甲基苯基)矽氧基溴化鎂；參(2-氟苯基)矽氧基溴化鎂、參(3-氟苯基)矽氧基溴化鎂、參(4-氟苯基)矽氧基溴化鎂、參(2,2-二氟苯基)矽氧基溴化鎂、參(3,3-二氟苯基)矽氧基溴化鎂、參(2,3-二氟苯基)矽氧基溴化鎂、參(2,4-二氟苯基)矽氧基溴化鎂、參(3,4-二氟苯基)矽氧基溴化鎂、參(2,4,6-三氟苯基)矽氧基溴化鎂、參(2,3,4,5-四氟苯基)矽氧基溴化鎂、參(2,3,4,6-四氟苯基)矽氧基溴化鎂、參(2,3,5,6-四氟苯基)矽氧基溴化鎂、參(2,3,4,5,6-五氟苯基)矽氧基溴化鎂；參(2-甲氧基苯基)矽氧基溴化鎂、參(3-甲氧基苯基)矽氧基溴化鎂、參(4-甲氧基苯基)矽氧基溴化鎂、參(2,2-二甲氧基苯基)矽氧基溴化

鎂、參(3,3-二甲氧基苯基)矽氧基溴化鎂、參(2,3-二甲氧基苯基)矽氧基溴化鎂、參(2,4-二甲氧基苯基)矽氧基溴化鎂、參(3,4-二甲氧基苯基)矽氧基溴化鎂、參(2,4,6-三甲氧基苯基)矽氧基溴化鎂、參(2,3,4,5-四甲氧基苯基)矽氧基溴化鎂、參(2,3,4,6-四甲氧基苯基)矽氧基溴化鎂、參(2,3,5,6-四甲氧基苯基)矽氧基溴化鎂、參(2,3,4,5,6-五甲氧基苯基)矽氧基溴化鎂；二甲基苯基矽氧基溴化鎂、甲基二苯基矽氧基溴化鎂、二乙基苯基矽氧基溴化鎂、乙基二苯基矽氧基溴化鎂、二(三級丁基)苯基矽氧基溴化鎂、三級丁基二苯基矽氧基溴化鎂；二甲基(甲基苯基)矽氧基溴化鎂、甲基二(甲基苯基)矽氧基溴化鎂、二甲基(二甲基苯基)矽氧基溴化鎂、甲基二(二甲基苯基)矽氧基溴化鎂、二甲基(三甲基苯基)矽氧基溴化鎂、甲基二(三甲基苯基)矽氧基溴化鎂、二甲基(四甲基苯基)矽氧基溴化鎂、甲基二(四甲基苯基)矽氧基溴化鎂、二甲基(五甲基苯基)矽氧基溴化鎂、甲基二(五甲基苯基)矽氧基溴化鎂；二甲基(氟苯基)矽氧基溴化鎂、甲基二(氟苯基)矽氧基溴化鎂、二甲基(二氟苯基)矽氧基溴化鎂、甲基二(二氟苯基)矽氧基溴化鎂、二甲基(三氟苯基)矽氧基溴化鎂、甲基二(三氟苯基)矽氧基溴化鎂、二甲基(四氟苯基)矽氧基溴化鎂、甲基二(四氟苯基)矽氧基溴化鎂、二甲基(五氟苯基)矽氧基溴化鎂、甲基二(五氟苯基)矽氧基溴化鎂；二甲基(甲氧基苯基)矽氧基溴化鎂、甲基二(甲氧基苯基)矽氧基溴化鎂、二甲基(二甲氧基苯基)矽氧基溴化鎂、甲基二(二甲氧基苯基)矽氧基溴化

鎂、二甲基(三甲氧基苯基)矽氧基溴化鎂、甲基二(三甲氧基苯基)矽氧基溴化鎂、二甲基(四甲氧基苯基)矽氧基溴化鎂、甲基二(四甲氧基苯基)矽氧基溴化鎂、二甲基(五甲氧基苯基)矽氧基溴化鎂、甲基二(五甲氧基苯基)矽氧基溴化鎂；二甲基(三氟甲基苯基)矽氧基溴化鎂、甲基二(三氟甲基苯基)矽氧基溴化鎂、二甲基(二(三氟甲基)苯基)矽氧基溴化鎂、甲基二(二(三氟甲基)苯基)矽氧基溴化鎂、二甲基(三(三氟甲基)苯基)矽氧基溴化鎂、甲基二(三(三氟甲基)苯基)矽氧基溴化鎂、二甲基(四(三氟甲基)苯基)矽氧基氯化鎂、甲基二(四(三氟甲基)苯基)矽氧基溴化鎂、二甲基(五(三氟甲基)苯基)矽氧基溴化鎂、甲基二(五(三氟甲基)苯基)矽氧基溴化鎂、二(三級丁基)(三氟甲基苯基)矽氧基溴化鎂、甲基二(三氟甲基苯基)矽氧基溴化鎂、二甲基(二(三氟甲基)苯基)矽氧基溴化鎂、甲基二(二(三氟甲基)苯基)矽氧基溴化鎂、二甲基(三(三氟甲基)苯基)矽氧基溴化鎂、甲基二(三(三氟甲基)苯基)矽氧基溴化鎂、二甲基(四(三氟甲基)苯基)矽氧基溴化鎂、甲基二(四(三氟甲基)苯基)矽氧基溴化鎂、二甲基(五(三氟甲基)苯基)矽氧基溴化鎂、甲基二(五(三氟甲基)苯基)矽氧基溴化鎂；二苯基矽烷二氧雙(溴化鎂)、二(甲基苯基)矽烷二氧雙(溴化鎂)、二(二甲基苯基)矽烷二氧雙(溴化鎂)、二(三甲基苯基)矽烷二氧雙(溴化鎂)、二(四甲基苯基)矽烷二氧雙(溴化鎂)、二(五甲基苯基)矽烷二氧雙(溴化鎂)；二(氟苯基)矽烷二氧雙(溴化鎂)、二(二氟苯基)矽烷二氧雙(溴化鎂)、二(三氟苯基)矽烷二氧雙

(溴化鎂)、二(四氟苯基)矽烷二氧雙(溴化鎂)、二(五氟苯基)矽烷二氧雙(溴化鎂)；二(甲氧基苯基)矽烷二氧雙(溴化鎂)、二(二甲氧基苯基)矽烷二氧雙(溴化鎂)、二(三甲氧基苯基)矽烷二氧雙(溴化鎂)、二(四甲氧基苯基)矽烷二氧雙(溴化鎂)、二(五甲氧基苯基)矽烷二氧雙(溴化鎂)；二(三氟甲基苯基)矽烷二氧雙(溴化鎂)、二(二(三氟甲基)苯基)矽烷二氧雙(溴化鎂)、二(三(三氟甲基)苯基)矽烷二氧雙(溴化鎂)、二(四(三氟甲基)苯基)矽烷二氧雙(溴化鎂)、二(五(三氟甲基)苯基)矽烷二氧雙(溴化鎂)等。

【0058】 又，通式(I')所示化合物的具體例，係例如可列舉氯化鎂化合物；具體而言，可列舉：三苯基矽氧基氯化鎂；參(2-甲基苯基)矽氧基氯化鎂、參(3-甲基苯基)矽氧基氯化鎂、參(4-甲基苯基)矽氧基氯化鎂、參(2,2-二甲基苯基)矽氧基氯化鎂、參(3,3-二甲基苯基)矽氧基氯化鎂、參(2,3-二甲基苯基)矽氧基氯化鎂、參(2,4-二甲基苯基)矽氧基氯化鎂、參(3,4-二甲基苯基)矽氧基氯化鎂、參(2,4,6-三甲基苯基)矽氧基氯化鎂、參(2,3,4,5-四甲基苯基)矽氧基氯化鎂、參(2,3,4,6-四甲基苯基)矽氧基氯化鎂、參(2,3,5,6-四甲基苯基)矽氧基氯化鎂、參(2,3,4,5,6-五甲基苯基)矽氧基氯化鎂；參(2-氟苯基)矽氧基氯化鎂、參(3-氟苯基)矽氧基氯化鎂、參(4-氟苯基)矽氧基氯化鎂、參(2,2-二氟苯基)矽氧基氯化鎂、參(3,3-二氟苯基)矽氧基氯化鎂、參(2,3-二氟苯基)矽氧基氯化鎂、參(2,4-二氟苯基)矽氧基氯化鎂、參(3,4-二氟苯基)矽氧基氯化鎂、參(2,4,6-三氟苯

基)矽氧基氯化鎂、參(2,3,4,5-四氟苯基)矽氧基氯化鎂、參(2,3,4,6-四氟苯基)矽氧基氯化鎂、參(2,3,5,6-四氟苯基)矽氧基氯化鎂、參(2,3,4,5,6-五氟苯基)矽氧基氯化鎂；參(2-甲氧基苯基)矽氧基氯化鎂、參(3-甲氧基苯基)矽氧基氯化鎂、參(4-甲氧基苯基)矽氧基氯化鎂、參(2,2-二甲氧基苯基)矽氧基氯化鎂、參(3,3-二甲氧基苯基)矽氧基氯化鎂、參(2,3-二甲氧基苯基)矽氧基氯化鎂、參(2,4-二甲氧基苯基)矽氧基氯化鎂、參(3,4-二甲氧基苯基)矽氧基氯化鎂、參(2,4,6-三甲氧基苯基)矽氧基氯化鎂、參(2,3,4,5-四甲氧基苯基)矽氧基氯化鎂、參(2,3,4,6-四甲氧基苯基)矽氧基氯化鎂、參(2,3,5,6-四甲氧基苯基)矽氧基氯化鎂、參(2,3,4,5,6-五甲氧基苯基)矽氧基氯化鎂；二甲基苯基矽氧基氯化鎂、甲基二苯基矽氧基氯化鎂、二乙基苯基矽氧基氯化鎂、乙基二苯基矽氧基氯化鎂、二(三級丁基)苯基矽氧基氯化鎂、三級丁基二苯基矽氧基氯化鎂；二甲基(甲基苯基)矽氧基氯化鎂、甲基二(甲基苯基)矽氧基氯化鎂、二甲基(二甲基苯基)矽氧基氯化鎂、甲基二(二甲基苯基)矽氧基氯化鎂、二甲基(三甲基苯基)矽氧基氯化鎂、甲基二(三甲基苯基)矽氧基氯化鎂、二甲基(四甲基苯基)矽氧基氯化鎂、甲基二(四甲基苯基)矽氧基氯化鎂、二甲基(五甲基苯基)矽氧基氯化鎂、甲基二(五甲基苯基)矽氧基氯化鎂；二甲基(氟苯基)矽氧基氯化鎂、甲基二(氟苯基)矽氧基氯化鎂、二甲基(二氟苯基)矽氧基氯化鎂、甲基二(二氟苯基)矽氧基氯化鎂、二甲基(三氟苯基)矽氧基氯化鎂、甲基二(三氟苯基)

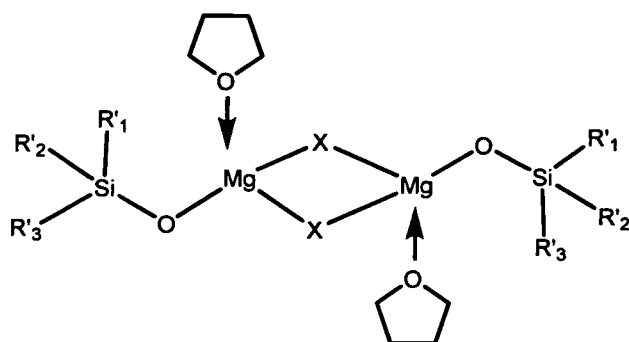
矽氧基氯化鎂、二甲基(四氟苯基)矽氧基氯化鎂、甲基二(四氟苯基)矽氧基氯化鎂、二甲基(五氟苯基)矽氧基氯化鎂、甲基二(五氟苯基)矽氧基氯化鎂；二甲基(甲氧基苯基)矽氧基氯化鎂、甲基二(甲氧基苯基)矽氧基氯化鎂、二甲基(二甲氧基苯基)矽氧基氯化鎂、甲基二(二甲氧基苯基)矽氧基氯化鎂、二甲基(三甲氧基苯基)矽氧基氯化鎂、甲基二(三甲氧基苯基)矽氧基氯化鎂、二甲基(四甲氧基苯基)矽氧基氯化鎂、甲基二(四甲氧基苯基)矽氧基氯化鎂、二甲基(五甲氧基苯基)矽氧基氯化鎂、甲基二(五甲氧基苯基)矽氧基氯化鎂；二甲基(三氟甲基苯基)矽氧基氯化鎂、甲基二(三氟甲基苯基)矽氧基氯化鎂、二甲基(二(三氟甲基)苯基)矽氧基氯化鎂、甲基二(二(三氟甲基)苯基)矽氧基氯化鎂、二甲基(三(三氟甲基)苯基)矽氧基氯化鎂、甲基二(三(三氟甲基)苯基)矽氧基氯化鎂、二甲基(四(三氟甲基)苯基)矽氧基氯化鎂、甲基二(四(三氟甲基)苯基)矽氧基氯化鎂、二甲基(五(三氟甲基)苯基)矽氧基氯化鎂、甲基二(五(三氟甲基)苯基)矽氧基氯化鎂、二(三級丁基)(三氟甲基苯基)矽氧基氯化鎂、甲基二(三氟甲基苯基)矽氧基氯化鎂、二甲基(二(三氟甲基)苯基)矽氧基氯化鎂、甲基二(二(三氟甲基)苯基)矽氧基氯化鎂、二甲基(三(三氟甲基)苯基)矽氧基氯化鎂、甲基二(三(三氟甲基)苯基)矽氧基氯化鎂、二甲基(四(三氟甲基)苯基)矽氧基氯化鎂、甲基二(四(三氟甲基)苯基)矽氧基氯化鎂、二甲基(五(三氟甲基)苯基)矽氧基氯化鎂、甲基二(五(三氟甲基)苯基)矽氧基氯化鎂；二苯基矽烷二氧

雙(氯化鎂)、二(甲基苯基)矽烷二氧雙(氯化鎂)、二(二甲基苯基)矽烷二氧雙(氯化鎂)、二(三甲基苯基)矽烷二氧雙(氯化鎂)、二(四甲基苯基)矽烷二氧雙(氯化鎂)、二(五甲基苯基)矽烷二氧雙(氯化鎂)；二(氟苯基)矽烷二氧雙(氯化鎂)、二(二氟苯基)矽烷二氧雙(氯化鎂)、二(三氟苯基)矽烷二氧雙(氯化鎂)、二(四氟苯基)矽烷二氧雙(氯化鎂)、二(五氟苯基)矽烷二氧雙(氯化鎂)；二(甲氧基苯基)矽烷二氧雙(氯化鎂)、二(二甲氧基苯基)矽烷二氧雙(氯化鎂)、二(三甲氧基苯基)矽烷二氧雙(氯化鎂)、二(四甲氧基苯基)矽烷二氧雙(氯化鎂)、二(五甲氧基苯基)矽烷二氧雙(氯化鎂)；二(三氟甲基苯基)矽烷二氧雙(氯化鎂)、二(二(三氟甲基)苯基)矽烷二氧雙(氯化鎂)、二(三(三氟甲基)苯基)矽烷二氧雙(氯化鎂)、二(四(三氟甲基)苯基)矽烷二氧雙(氯化鎂)、二(五(三氟甲基)苯基)矽烷二氧雙(氯化鎂)等。

【0059】 通式(I')所示化合物是以上述氯化鎂化合物為佳，其中，以三苯基矽氧基氯化鎂、參(2-甲基苯基)矽氧基氯化鎂、參(3-甲基苯基)矽氧基氯化鎂、參(4-甲基苯基)矽氧基氯化鎂、參(2-氟苯基)矽氧基氯化鎂、參(3-氟苯基)矽氧基氯化鎂、參(4-氟苯基)矽氧基氯化鎂、參(2-甲氧基苯基)矽氧基氯化鎂、參(3-甲氧基苯基)矽氧基氯化鎂、參(4-甲氧基苯基)矽氧基氯化鎂、二甲基苯基矽氧基氯化鎂、二苯基矽烷二氧雙(氯化鎂)等為較佳。

【0060】 上述通式(I')所示的化合物可為配位體，例如也可為與上述本發明的溶媒形成之配位體。例如，與 THF

形成配位體時，可推定是形成如下述的二聚物的配位體。

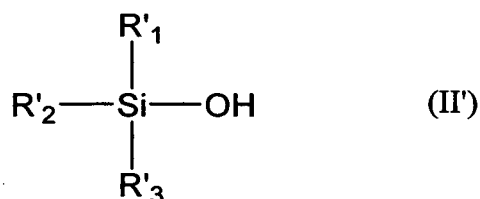


(式中，X、R₁、R₂及 R₃係與上述相同)。

【0061】

[通式(I')所示化合物的製造方法]

通式(I')所示化合物，係例如可藉由將下述通式(II')所示矽烷醇(silanol)化合物與格林氏試劑在適當的溶媒中反應而得到。

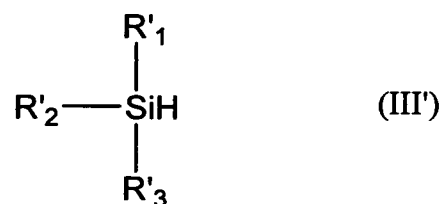


(式中，R₁至 R₃是與上述相同)。

通式(II')所示化合物的具體例，可列舉根據上述通式(I')所示化合物的具體例者，較佳者可列舉根據通式(I')所示化合物的較佳例。

【0062】 通式(II')所示化合物，係可使用市售品，亦可使用依據本身公知的方法而製造者。本身公知的方法，係例如根據 Paul D. Price et al, Dalton Transactions, (2), 271-282, 2008 記載的方法製造下述通式(III')所示化合物之後，藉由將該化合物施行本身公知的氧化方法而成。

【0063】



(式中， R'_1 至 R'_3 是與上述相同)。

通式(III')所示化合物的具體例，可列舉根據上述通式(I')所示化合物的具體例，較佳者也可列舉根據通式(I')所示化合物的較佳者。

【0064】 上述格林氏試劑係例如可列舉： RMgX 所示化合物(R表示具有取代基之碳數1至6的烷基或具有取代基之苯基，X是與上述相同)。

R中之碳數1至6的烷基，係可列舉與 R_2 及 R_3 中之碳數1至6的烷基相同者。R中之烷基與苯基的取代基係例如可列舉鹵基、烷基、鹵烷基、或烷氧基等，其具體例可列舉與在 R_1 之芳基的取代基的項目中說明者相同者。

在通式(II')所示矽烷醇化合物與格林氏試劑的反應中使用之格林氏試劑的使用量，相對於通式(II')所示化合物1莫耳，通常是0.5至2莫耳，較佳是0.5至1莫耳。

【0065】 通式(II')所示矽烷醇化合物與格林氏試劑的反應溫度，通常是 -78 至 80°C ，其反應時間通常是5秒至5小時。又，該反應係以在氬氣、氮氣等惰性氣體環境下進行為佳，以在氬氣環境下進行為更佳。此時所使用的溶媒，只要是會使通式(II')所示矽烷醇化合物或格林氏試劑的至少一方溶解者即可，以溶解兩者為佳。具體而言，

例如可列舉與上述本發明的溶媒相同者，其中，可列舉二乙基醚、二甘醇二甲醚、三甘醇二甲醚、四甘醇二甲醚、四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃、二異丙基醚、1,2-二甲氧基乙烷、二乙二醇二甲基醚、三乙二醇二甲基醚、環戊基甲基醚、三級丁基甲基醚、1,4-二噁烷等醚系溶媒，較佳是四氫呋喃。

又，得到的反應物，於濃縮乾燥後，亦可因應必要而用二異丙基醚等溶媒來洗淨。

【0066】 通式(I')所示的化合物，具體而言，係例如以下述方式而製造。

亦即，於氫氣環境下，將上述通式(II')所示矽烷醇化合物溶解於四氫呋喃等溶媒中。更進一步，相對於矽烷醇化合物 1 莫耳，將溶解有 0.1 至 2 莫耳的苯基氯化鎂之四氫呋喃溶液等滴下，進行反應 5 秒鐘至 5 小時。因應必要而進行將反應溶液濃縮乾燥等會得到固體的操作，得到的固體以二異丙基醚等溶媒洗淨，藉由乾燥，而製造通式(I')所示化合物。

【0067】 以下雖列舉實施例及比較例來更具體說明本發明，但本發明並不侷限於此等。

[實施例]

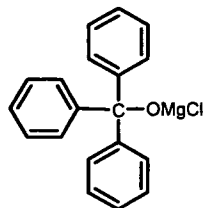
【0068】

實施例 1 電解液 1 的調製

(1)鎂鹽的合成

於氫氣環境下，將二苯基酮(benzophenone)(和光純藥工

業股份有限公司製)7.29g(40mmol)溶解於 20ml 之四氫呋喃 (THF)(和光純藥工業股份有限公司製)中，滴下濃度 2M 的 苯基氯化鎂(PhMgCl)的 THF 溶液(東京化成工業股份有限公司製)20ml(40mmol)。攪拌 4 小時之後，濾取結晶並乾燥之，得到三苯基甲氧基氯化鎂(Ph₃COMgCl)。



【0069】

(2)電解液的調製

於氫氣環境下，將上述三苯基甲氧基氯化鎂(Ph₃COMgCl)1.60g(5mmol)混合於 THF 20ml，加熱至 50°C 之後，添加氯化鋁(AlCl₃)0.67g(5mmol)。在 50°C 維持 5 分鐘之後，冷卻過濾而得到電解液 1[三苯基甲氧基氯化鎂-氯化鋁/THF 溶液]。

【0070】

實施例 2 電解液 2 的調液

於氫氣環境下，將實施例 1 之(1)得到的三苯基甲氧基氯化鎂(Ph₃COMgCl)1.60g(5mmol)混合於三甘醇二甲醚 20ml 中，加熱至 50°C 之後，添加氯化鋁(AlCl₃)0.17g(1.25mmol)。在 50°C 中維持 5 分鐘之後，冷卻過濾而得到電解液 2 [三苯基甲氧基氯化鎂-氯化鋁/三甘醇二甲醚溶液]。

【0071】

實施例 3 電解液 3 的調液

於氬氣環境，將實施例 1 之(1)得到的三苯基甲氧基氯化鎂(Ph_3COMgCl)1.60g(5mmol)混合於 THF 20ml 中，加熱至 35°C 之後，添加二甲基氯化鋁(Me_2AlCl)(將關東化學股份有限公司製己烷溶液予以濃縮者)0.48g(5mmol)。在 50°C 中維持 5 分鐘之後，冷卻而得到電解液 3[三苯基甲氧基氯化鎂-二甲基氯化鋁/THF 溶液]。

【0072】

實施例 4 電解液 4 的調液

(1)鎂鹽的合成

於氬氣環境下，在濃度 2M 的苯基氯化鎂(PhMgCl)的 THF 溶液(東京化成工業股份有限公司製)10ml(20mmol)中加入 30ml THF(和光純藥工業股份有限公司製)，滴下丙酮(和光純藥工業股份有限公司製)1.28g(22mmol)。攪拌 2 小時之後，濾取結晶並乾燥之，得到二甲基苯基甲氧基氯化鎂($\text{Me}_2\text{PhCOMgCl}$)。

【0073】

(2)電解液的調製

於氬氣環境下，對於二甲基苯基甲氧基氯化鎂($\text{Me}_2\text{PhCOMgCl}$)0.97g(5mmol)混合 THF，加熱至 50°C 之後，添加氯化鋁(AlCl_3)0.17g(1.25mmol)。於 50°C 中維持 5 分鐘之後，冷卻而得到電解液 4 [二甲基苯基甲氧基氯化鎂-氯化鋁/THF 溶液]。

【0074】

實施例 5 電解液 5 的調液

於氬氣環境下，將二苯基酮(和光純藥工業股份有限公司製)7.29g(40mmol)溶解於 THF(和光純藥工業股份有限公司製)20ml 之後，滴下濃度 1M 的烯丙基氯化鎂($(C_3H_5)MgCl$)的 THF 溶液(東京化成工業股份有限公司製)40ml(40mmol)並攪拌 4 小時。相對於得到的溶液 12ml(8mmol)，於室溫下添加氯化鋁($AlCl_3$) 0.17g(2mmol)並攪拌 1 小時，得到電解液 5[1,1-二苯基-1-(2-丙烯基)甲氧基氯化鎂-氯化鋁/THF 溶液]。

【0075】

實施例 6 電解液 6 的調液

於氬氣環境下，將 4,4-二氟二苯基酮(和光純藥工業股份有限公司製)4.36g(20mmol)溶解於 15ml 的四氫呋喃(THF)(和光純藥工業股份有限公司製)中，滴下濃度 2M 的苯基氯化鎂($PhMgCl$)之 THF 溶液(東京化成工業股份有限公司製)10ml(20mmol)並攪拌 4 小時。將得到的溶液 6.8ml(5mmol)加熱至 40°C 之後，添加氯化鋁($AlCl_3$)0.67g(5mmol)並使冷卻，得到電解液 6[1,1-二(4-氟苯基)-1-苯基甲氧基氯化鎂-氯化鋁/THF 溶液]。

【0076】

比較例 1 比較電解液 1 的調液

於氬氣環境下，將濃度 2M 的乙基氯化鎂($EtMgCl$)之 THF 溶液(東京化成工業股份有限公司製)10ml(20mmol)與 THF(和光純藥工業股份有限公司製)10ml 混合，滴下三級丁醇(和光純藥工業股份有限公司製)1.48g(20mmol)。之

後，添加氯化鋁(和光純藥工業股份有限公司製)0.44g (3.3 mmol)並攪拌之，得到比較例電解液 1 [(t-BuOMgCl)₆-AlCl₃/THF 溶液]。

【0077】

比較例 2 比較電解液 2 的調液

於氬氣環境下，將氯化鎂(和光純藥工業股份有限公司製)0.5g(5.3mmol)溶解於 21ml 之 THF(和光純藥工業股份有限公司製)中，滴下二甲基氯化鋁(Me₂AlCl)(將關東化學股份有限公司製己烷溶液予以濃縮者)0.97g(10.5mmol)之後，加入四丁基氯化銨(Bu₄NCl)(東京化成工業股份有限公司製)1.46g(5.3mmol)。於 60°C 中攪拌 2 天之後，冷卻而得到比較電解液 2[MgCl₂-Me₂AlCl-Bu₄NCl/THF 溶液]。

【0078】

實施例 7 / 比較例 3 各種電解液的循環伏安法(CV)測定

使用電解液 1 至 6，進行循環伏安法(CV)(cyclic voltammetry)測定(實施例 7)。又，同樣地使用比較電解液 1 及 2 而進行 CV 測定(比較例 3)。

CV 測定，具體而言是如以下般進行。亦即，使用 3 極式的燒杯電池(beaker cell)，工作電極係使用白金電極(直徑 3mm; BAS 公司製)，相對電極係使用 Mg 棒(直徑 1.6mm; Nilaco 公司製)，參考電極係使用 Mg 棒(直徑 1.6mm; Nilaco 公司製)。在燒杯中加入電解液 2ml，於室溫下(25°C)，以 5mV/s 的掃描速度進行 -1.5 至 3.5V 範圍之測定。在該測定中，使用電化學測定系統(BioLogic 公司製)。

【0079】 將各電解液的氧化降解電位(第 10 次循環)之結果表示在下述表中。

又，將電解液 1 的第 10 次循環的結果表示在第 1 圖中，將電解液 2 的第 10 次循環與第 40 次循環的結果分別表示在第 2 圖及第 3 圖中，比較電解液 1 及 2 的第 10 次循環的結果表示在第 4 圖及第 5 圖中。又，圖中的橫軸係表示以參考電極的電位作為基準時之工作電極的電位，縱軸(mA/cm²)則是表示將各電位中所觀測到之電流值除以工作電極的表面積而得之電流密度。

【0080】 [表 1]

電解液	鎂鹽	溶媒	路易斯酸	氧化降解電位
電解液 1	Ph ₃ COMgCl	THF	AlCl ₃	+3.4V
電解液 2	Ph ₃ COMgCl	三甘醇二甲醚	AlCl ₃	+3.2V
電解液 3	Ph ₃ COMgCl	THF	Me ₂ AlCl	+2.8V
電解液 4	Me ₂ PhCOMgCl	THF	AlCl ₃	+3.1V
電解液 5	(C ₃ H ₅)Ph ₂ COMgCl	THF	AlCl ₃	+3.4V
電解液 6	(C ₆ H ₄ F) ₂ PhCOMgCl	THF	AlCl ₃	+2.8V
比較電解液 1	t-BuOMgCl	THF	AlCl ₃	+2.4V
比較電解液 2	MgCl ₂	THF	Me ₂ AlCl	+2.8V

【0081】 由表 1 的結果可知，本案發明的電解液係氧化降解電位為+2.8V 至+3.4V，可在與以往方法同等或是其以上的高電壓中使用。更進一步，由第 3 圖的結果可知，電解液 2 即使重覆 40 次鎂的溶解析出也不會劣化，而可安定地使用。

【0082】 另一方面，比較電解液 2[(t-BuOMgCl)₆-AlCl₃ 的 THF 溶液]係在 J.Mater.Chem.A, 2014,2,581-584(非專利文獻 3)中記載的電解液。使用該電解液進行 CV 測定之結果，確認到其氧化降解電位係幾乎如文獻值的 +2.4V。

【0083】

實驗例 1 藉由掃描電子顯微鏡(SEM)確認銅板表面

在電解液 1 的循環伏安法(CV)測定中，以 SEM(日立高科技公司製)確認電流是否為伴隨 Mg 的溶解析出之結果。

具體而言，使用 3 極式的燒杯電池，工作電極係使用銅板(厚度 0.1mm；Nilaco 公司製)，相對電極係使用 Mg 棒(直徑 1.6mm；Nilaco 公司製)，參考電極係使用 Mg 棒(直徑 1.6 mm；Nilaco 公司製)。在燒杯中加入實施例 1 的電解液 2ml，於室溫下(25℃)以電流值 0.1mA 花費 5 小時在銅板上析出鎂。在該實驗中，使用電化學測定系統(BioLogic 公司製)。

【0084】 析出之後，以 SEM 確認銅板表面的結果，確認到鎂的析出。又，鎂、鋁、銅、氯、碳、氧的元素分析係以 EDS(能量分散型 X 線分析)進行，也確認到析出物是鎂。

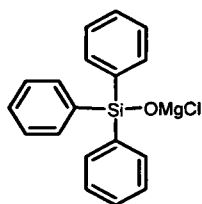
【0085】

實施例 8 電解液 7 的調製

(1)鎂鹽的合成

於氬氣環境下，將三苯基矽烷醇(東京化成工業股份有限公司製)11.1g(40mmol)溶解於 20ml 的四氫呋喃(THF)(和

光純藥工業股份有限公司製)中，滴下濃度 2M 的苯基氯化鎂(PhMgCl)的 THF 溶液(東京化成工業股份有限公司製) 20ml(40mmol)並攪拌 1 小時。之後，將溶液經濃縮乾燥所產生的粉體，以二異丙基醚(和光純藥工業股份有限公司製)70ml 洗淨。濾取粉體並乾燥之，得到三苯基矽氧基氯化鎂(Ph₃SiOMgCl)。



以下表示 ¹H-NMR 的測定結果。

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 7.25-7.80(m, 15H)

【0086】

(2)電解液的調製

於氬氣環境下，對於三苯基矽氧基氯化鎂(Ph₃SiOMgCl) 3.35g(10mmol)混合 40ml 的 THF(和光純藥工業股份有限公司製)，加熱至 50°C 之後，添加氯化鋁(AlCl₃)(和光純藥工業股份有限公司製)1.33g(10mmol)。在 50°C 中維持 10 分鐘之後，冷卻之，在 1 週之後過濾，而得到電解液 7 [三苯基矽氧基氯化鎂-氯化鋁/THF 溶液]。

【0087】

實施例 9 電解液 8 的調製

於氬氣環境下，對於實施例 8(1)得到的三苯基矽氧基氯化鎂(Ph₃SiOMgCl)0.84g(2.5mmol)混合 10ml 的 THF(和光純藥工業股份有限公司製)，於室溫下滴下濃度 1M 的三氯

硼烷 (BCl_3) 之二氯甲烷 (CH_2Cl_2) 溶液 (和光純藥工業製) 0.5ml (0.5mmol)。加熱並在 50°C 中維持 10 分鐘之後，濃縮之，加入 10ml 的四氫呋喃 (THF) (和光純藥工業股份有限公司製)。將所得到的溶液 8ml (2mmol) 加熱至 50°C 之後，添加氯化鋁 (AlCl_3) (和光純藥工業股份有限公司製) 0.21g (1.6mmol)。於 50°C 中維持 10 分鐘之後，冷卻而得到電解液 8 [三苯基矽氧基氯化鎂-氯化鋁-三氯硼烷/THF 溶液]。

【0088】

實施例 10 電解液 9 的調製

於氬氣環境下，對於實施例 8(1) 得到的三苯基矽氧基氯化鎂 ($\text{Ph}_3\text{SiOMgCl}$) 0.84g (2.5mmol) 混合三甘醇二甲醚 (和光純藥工業股份有限公司製) 10ml，加熱至 50°C 之後，添加氯化鋁 (AlCl_3) (和光純藥工業股份有限公司製) 0.33g (2.5mmol)。於 50°C 中維持 10 分鐘之後，冷卻之，在 1 週後過濾而得到電解液 9 [三苯基矽氧基氯化鎂-氯化鋁/三甘醇二甲醚溶液]。

【0089】

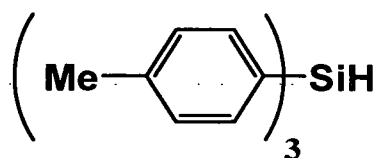
實施例 11 電解液 10 的調製

(1) 參(4-甲基苯基)矽烷醇

於氬氣環境下，在 1000mL 燒瓶中添加 4-甲基苯基溴化鎂的 THF 溶液 (1.0M，東京化成工業股份有限公司製) 288mL (288mmol)。之後，將使三氯矽烷 (東京化成工業股份有限公司製) 12.2g (90mmol) 溶解於 302mL THF 中而成之溶液，一邊維持燒瓶內的溶液溫度為 35°C 以下，一邊花費 1

小時滴下。滴下終了後，更進一步在室溫中攪拌 2 小時，使反應。反應終了後，滴下鹽酸(1.0M)45mL 並加以中和。其次，加入二異丙基醚(和光純藥工業股份有限公司製) 450mL 並進行分液。更進一步以鹽酸(1.0M)45mL 洗淨有機層，進行分液。將有機層經添加硫酸鎂 30g(和光純藥工業股份有限公司製)而乾燥之。過濾硫酸鎂後，將濾液減壓濃縮，得到參(4-甲基苯基)矽烷的粗體。更進一步將粗體溶解於二異丙基醚 50mL 與乙醇 50mL 中之後，予以減壓濃縮而晶析。過濾析出之白色固體後，以乙醇(60mL)洗淨。得到之固體經減壓乾燥，得到參(4-甲基苯基)矽烷 20.44g (67.6mmol，收率 75%，白色固體)。

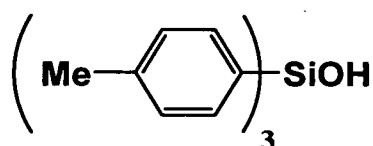
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 2.36 (s, 9H, Me), 5.41 (s, 1H, SiH), 7.18 (d, 6H, $J=8.2$ Hz, Ar), 7.46 (d, 6H, $J=8.2$ Hz, Ar)



【0090】 其次，於氫氣環境下，將得到的參(4-甲基苯基)矽烷 6.05g(20mmol)與 THF 375mL 加到 1000mL 燒瓶中。更進一步，加入過錳酸鉀(和光純藥工業股份有限公司製)3.32g (21mmol)與離子交換水(3.8ml)。一邊使用超音波洗淨機(US-2，AS ONE 公司製)對燒瓶施加超音波，一邊於 60°C 攪拌 13 小時使反應。反應終了後，將混合液通過 60g 的矽膠-200(和光純藥工業股份有限公司製)，過濾副產物的氧化錳。將濾液減壓濃縮，得到參(4-甲基苯基)矽烷醇的

粗體。將得到的粗體溶解於二氯甲烷(和光純藥工業股份有限公司製)30mL 與正己烷(和光純藥工業公司)60mL 之後，予以減壓濃縮並晶析。將析出之白色固體過濾後，以正己烷(10mL)洗淨。將得到的固體減壓乾燥，得到參(4-甲基苯基)矽烷醇 3.1g(9.58mmol，收率 48%，白色固體)。

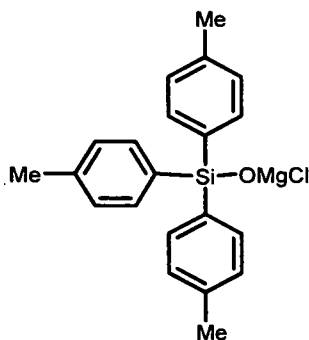
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6)(ppm): 1.89(s, 1H, SiOH), 2.10(s, 9H, Me), 7.06 (d, 6H, $J=8.2$ Hz, Ar), 7.68 (d, 6H, $J=8.2$ Hz, Ar)



【0091】

(2) 鎂鹽的合成

於氬氣環境下，將得到的參(4-甲基苯基)矽烷醇 2.55g (8mmol)溶解於 12ml 的四氫呋喃(THF)(和光純藥工業股份有限公司製)中，滴下濃度 2M 的苯基氯化鎂(PhMgCl)之 THF 溶液(東京化成工業股份有限公司製)3.8ml(7.6mmol)並攪拌 1 小時。之後，將溶液經濃縮乾燥所產生之粉體，以 30ml 的二異丙基醚(和光純藥工業股份有限公司製)洗淨。濾取粉體並乾燥之，得到參(4-甲基苯基)矽氧基氯化鎂 ($(4\text{-Me-C}_6\text{H}_4)_3\text{SiOMgCl}$)。



以下表示 $^1\text{H-NMR}$ 的測定結果。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) δ (ppm): 2.33(s,9H) 7.14-7.17 (d,6H,
 $J=7.0\text{Hz}$) 7.58-7.61 (d,6H, $J=7.0\text{Hz}$)

【0092】

(3)電解液的調製

於氬氣環境下，對於參(4-甲基苯基)矽氧基氯化鎂
($(4\text{-Me-C}_6\text{H}_4)_3\text{SiOMgCl}$)0.94g(2.5mmol)混合 10ml 的 THF(和
光純藥工業股份有限公司製)，加熱至 50°C 之後，添加氯
化鋁 (AlCl_3)(和光純藥工業股份有限公司製)0.33g(2.5
mmol)。於 50°C 中維持 10 分鐘之後並冷卻之，得到電解液
10 [參(4-甲基苯基)矽氧基氯化鎂-氯化鋁/THF 溶液]。

【0093】

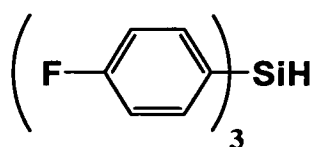
實施例 12 電解液 11 的調製

(1)參(4-氟苯基)矽烷醇的合成

於氬氣環境下，在 1000mL 之燒瓶中添加 4-氟苯基溴
化鎂的 THF 溶液(1.0M, 東京化成工業股份有限公司製)288
mL(288mmol)。之後，將使三氯矽烷(東京化成工業股份有
限公司製)12.2g(90mmol)溶解於 302mL THF 中而成之溶
液，一邊維持燒瓶內的溶液溫度為 35°C 以下，一邊花費 1
小時滴下。滴下終了後，更進一步於室溫中攪拌 2 小時，
使反應。反應終了後，滴下鹽酸(1.0M)45mL 以中和之。其
次，加入二異丙基醚 450mL 並進行分液。更進一步將有機
層以鹽酸(1.0M)45mL 洗淨，進行分液。在得到的有機層中
加入硫酸鎂 30g(和光純藥工業股份有限公司製)並乾燥。過

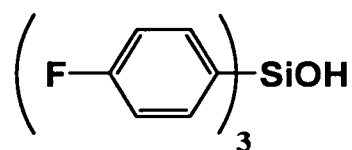
濾硫酸鎂之後，將濾液減壓濃縮，得到參(4-氟苯基)矽烷的粗體。更進一步在粗體中加入正戊烷(和光純藥工業股份有限公司製)30mL，使用滴管只去除有油析(oiling out)之著色成分。將殘留之溶液減壓濃縮。將析出之固體過濾，以30mL 乙醇洗淨。將得到的白色固體減壓乾燥，得到參(4-氟苯基)矽烷 22.68g(72.1mmol，收率 80%，白色固體)。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 5.44 (s, 1H, SiH), 7.05-7.11 (m, 6H, Ar), 7.47-7.52 (m, 6H, Ar)



其次，於氮氣環境下，將得到的參(4-氟苯基)矽烷 6.29g(20mmol)與 THF 375mL 加到 1000mL 燒瓶中。更進一步，加入過錳酸鉀(和光純藥工業股份有限公司製)3.32g(21mmol)與離子交換水(3.8ml)。一邊使用超音波洗淨機(US-2，AS ONE 公司製)對燒瓶施加超音波，一邊保持在室溫以下的溫度並攪拌 4 小時使反應。反應終了後，將混合液通過 60 g 的矽膠 C-200(和光純藥工業股份有限公司製)，過濾副產物的氧化錳。將濾液減壓濃縮，得到參(4-氟苯基)矽烷醇的粗體。以矽膠管柱(展開溶媒：醋酸乙酯/正己烷=1/9，(醋酸乙酯、正己烷皆為和光純藥工業股份有限公司製))精製後，予以減壓乾燥，得到參(4-氟苯基)矽烷醇 2.55g(7.72mmol，收率 39%，白色固體)。

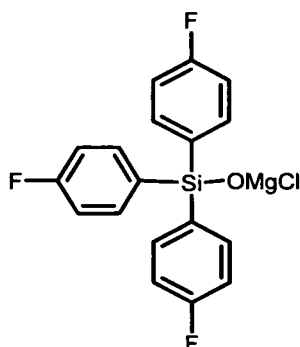
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 2.50 (s, 1H, SiOH), 7.07-7.14 (m, 6H, Ar), 7.54-7.60 (m, 6H, Ar)



【0094】

(2) 鎂鹽的合成

於氬氣環境下，將得到的參(4-氟苯基)矽烷醇 2.15g(6.5mmol)溶解於 19.5ml 的四氫呋喃(THF)(和光純藥工業股份有限公司製)中，於-78 度將濃度 2M 的苯基氯化鎂(PhMgCl)的 THF 溶液(東京化成工業股份有限公司製)3.1ml(6.2mmol)滴下並攪拌 1 小時。對於溶液經濃縮乾燥所產生之油，添加己烷(和光純藥工業股份有限公司製)50ml、二異丙基醚(和光純藥工業股份有限公司製)30ml，使其生成粉體。濾取粉體並乾燥之，得到參(4-氟苯基)矽氧基氯化鎂((4-F-C₆H₄)₃SiOMgCl)。



以下表示 ¹H-NMR 的測定結果。

¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.06-7.11 (t, 6H, J=8.8Hz)
7.64-7.68 (t, 6H, J=7.0Hz)

【0095】

(3) 電解液的調製

於氬氣環境下，對於參(4-氟苯基)矽氧基氯化鎂

((4-F-C₆H₄)₃SiOMgCl)0.86g(2.2mmol)混合 8.8ml 的 THF(和光純藥工業股份有限公司製), 加熱至 50°C 之後, 添加氯化鋁(AlCl₃)(和光純藥工業股份有限公司製)0.29g(2.2mmol)。於 50°C 中維持 10 分鐘之後, 冷卻之, 得到電解液 11 [參(4-氟苯基)矽氧基氯化鎂-氯化鋁/THF 溶液]。

【0096】

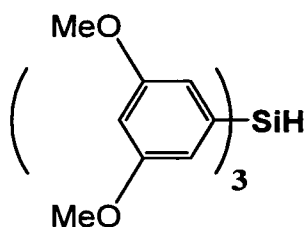
實施例 13 電解液 12 的調製

(1)參(3,5-二甲氧基苯基)矽烷醇的合成

在 2000mL 燒瓶中, 加入切削狀 Mg(和光純藥工業公司製)6.36g(0.262mol)與碘(和光純藥工業公司製)10mg, 並減壓乾燥 1 小時。更進一步, 於氬氣環境下, 加入 222mL 的四氫呋喃(和光純藥工業公司製)。其次, 將使 1-溴-3,5-二甲氧基苯(東京化成工業公司製)52.1 g (0.240mol)溶解於 274mL 的四氫呋喃(和光純藥工業公司製)中而成之溶液, 花費 1.5 小時滴下。滴下終了後, 於室溫中攪拌 1 小時。又, 將使三氯矽烷(東京化成工業公司製)10.2g(0.075mol)溶解於 252mL 四氫呋喃(和光純藥工業公司製)中而成之溶液, 一邊維持燒瓶內的溫度為 35°C 以下, 一邊花費 1 小時滴下。滴下終了後, 於室溫中反應 1 小時。反應終了後, 滴下鹽酸(1.0M, 和光純藥工業公司製)45mL 使中和, 加入二異丙基醚(和光純藥工業公司製)450mL 並進行分液。更進一步, 將有機層以鹽酸(1.0M, 和光純藥工業公司製)45mL 洗淨, 進行分液。將有機層經添加硫酸鎂 30g(和光純藥工業公司製)而使乾燥。之後, 過濾硫酸鎂之後, 將濾液減壓

濃縮，得到參(3,5-二甲氧基苯基)矽烷的粗體。將所得到的粗體溶解於二異丙基醚(和光純藥工業公司製)50mL 與乙醇(和光純藥工業公司製)30ml 中，予以減壓濃縮並晶析。將析出之白色固體過濾後，以乙醇(30mL)洗淨。將得到的固體減壓乾燥，得到參(3,5-二甲氧基苯基)矽烷 28.7g (65.0mmol，收率 87%，白色固體)。

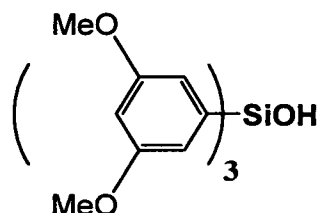
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 3.75(s, 18H, OMe), 5.34 (s, 1H, SiH), 6.50(t, 3H, $J=2.4$ Hz, Ar), 6.71 (d, 6H, $J=2.4$ Hz, Ar)



【0097】 其次，於氬氣環境下，將得到的參(3,5-二甲氧基苯基)矽烷 8.81g(20mmol)與 THF 375mL 加入到 1000mL 燒瓶中。又，加入過錳酸鉀(和光純藥工業股份有限公司製) 3.32g(21mmol)與離子交換水(3.8ml)。一邊使用超音波洗淨機(US-2，AS ONE 公司製)對燒瓶施加超音波，一邊維持在室溫以下的溫度並攪拌 1 小時使反應。反應終了後，將混合液通過 60g 的矽膠 C-200(和光純藥工業股份有限公司製)，過濾副產物的氧化錳。將濾液減壓濃縮，得到參(3,5-二甲氧基苯基)矽烷醇的粗體。將得到的粗體溶解於二氯甲烷(和光純藥工業公司製)20mL 與正己烷(和光純藥工業公司)30mL 中之後，予以濃縮並晶析。將析出之白色固體過濾後，以正己烷(30mL)洗淨。將得到的固體減壓乾燥，得到參(3,5-二甲氧基苯基)矽烷醇 7.68g(16.8mmol，收率

84%，白色固體)。

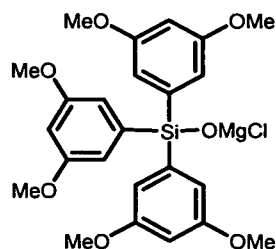
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 2.46 (s, 1H, SiOH), 3.75 (s, 18H, OMe), 6.52 (t, 3H, $J=2.4$ Hz, Ar), 6.76 (d, 6H, $J=2.4$ Hz, Ar)



【0098】

(2) 鎂鹽的合成

於氬氣環境下，將得到的參(3,5-二甲氧基苯基)矽烷醇 3.65g(8mmol)溶解於 30ml 的 THF 中，滴下濃度 2M 的苯基氯化鎂(PhMgCl)之 THF 溶液(東京化成工業股份有限公司製)3.8ml(7.6mmol)並攪拌 1 小時。之後，將溶液經濃縮乾燥所產生之粉體，以二異丙基醚(和光純藥工業股份有限公司製)36.5ml 洗淨。濾取粉體並乾燥之，得到參(3,5-二甲氧基苯基)矽氧基氯化鎂((3,5-(MeO)₂-C₆H₃)₃SiOMgCl)。



以下表示 $^1\text{H-NMR}$ 的測定結果。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) δ (ppm): 3.75 (s,18H) 6.44-6.48 (t,3H, $J=2.4$ Hz) 6.80-6.91 (d,6H, $J=2.4$ Hz)

【0099】

(3) 電解液的調製

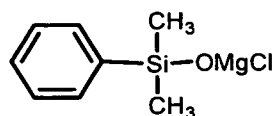
於氫氣環境下，對於參(3,5-二甲氧基苯基)矽氧基氯化鎂((3,5-(MeO)₂-C₆H₃)₃SiOMgCl)1.29g(2.5mmol)混合 10ml 的 THF，加熱至 50°C 之後，添加氯化鋁(AlCl₃)(和光純藥工業股份有限公司製)0.33g(2.5mmol)。於 50°C 中維持 10 分鐘之後，冷卻之，得到電解液 12 [參(3,5-二甲氧基苯基)矽氧基氯化鎂-氯化鋁/THF 溶液]。

【0100】

實施例 14 電解 13 的調製

(1)鎂鹽的合成

於氫氣環境下，將二甲基苯基矽烷醇(和光純藥工業股份有限公司製)4.57g(30mmol)溶解於 15ml 的四氫呋喃(THF)(和光純藥工業股份有限公司製)中，滴下濃度 2M 的苯基氯化鎂(PhMgCl)之 THF 溶液(東京化成工業股份有限公司製)15ml(30mmol)並攪拌 1 小時。在溶液經濃縮乾燥所產生之油中，加入己烷(和光純藥工業股份有限公司製)30ml、三級丁基甲基醚(和光純藥工業股份有限公司製)85ml，以產生粉體。濾取粉體並乾燥之，得到二甲基苯基矽氧基氯化鎂(Me₂PhSiOMgCl)。



以下表示 ¹H-NMR 的測定結果。

¹H-NMR(400MHz,CDCl₃) δ (ppm): 0.20-0.60(m,6H) 7.20-7.40 (m,3H) 7.50-7.70 (m,2H)

【0101】

(2) 電解液的調製

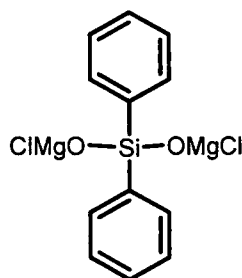
於氬氣環境下，對於二甲基苯基矽氧基氯化鎂 ($\text{Me}_2\text{PhSiOMgCl}$) 1.06g (5mmol) 混合 20ml 的 THF (和光純藥工業股份有限公司製)，加熱至 50°C 之後，添加氯化鋁 (AlCl_3) (和光純藥工業股份有限公司製) 0.67g (5mmol)。於 50°C 中維持 10 分鐘之後，冷卻之，得到電解液 13 [二甲基苯基矽氧基氯化鎂-氯化鋁/THF 溶液]。

【0102】

實施例 15 電解液 14 的調製

(1) 鎂鹽的合成

於氬氣環境下，將二苯基矽烷二醇 (東京化成工業股份有限公司製) 8.65g (40mmol) 溶解於 20ml 的四氫呋喃 (THF) (和光純藥工業股份有限公司製) 中，滴下濃度 2M 的苯基氯化鎂 (PhMgCl) 之 THF 溶液 (東京化成工業股份有限公司製) 40ml (80mmol) 並攪拌 1 小時。之後，將溶液經濃縮乾燥所產生之粉體，以二異丙基醚 (和光純藥工業股份有限公司製) 50ml 洗淨。濾取粉體並乾燥之，得到二苯基矽烷二氧雙 (氯化鎂) ($\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OMgCl})_2$)。



以下表示 $^1\text{H-NMR}$ 的測定結果。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 6.90-8.00 (m, 10H)

【0103】

(2) 電解液的調製

於氬氣環境下，對於二苯基矽烷二氧雙(氯化鎂) ($\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OMgCl})_2$) 0.83g (2.5mmol) 混合 20ml 的 THF (和光純藥工業股份有限公司製)，加熱至 50℃ 之後，添加氯化鋁 (AlCl_3) (和光純藥工業股份有限公司製) 0.67g (5mmol)。於 50℃ 中維持 10 分鐘之後，冷卻之，得到電解液 14 [二苯基矽烷二氧雙(氯化鎂)-氯化鋁/THF 溶液]。

【0104】

比較例 4 比較電解液 3 的調製

於氬氣環境下，對於濃度 2M 的乙基氯化鎂 (EtMgCl) 之 THF 溶液 (東京化成工業股份有限公司製) 5ml (10mmol)，滴下三甲基矽烷醇 (Me_3SiOH) (Aldrich 公司製) 0.90g (10mmol) 並以空氣冷卻之。於室溫下添加氯化鋁 (AlCl_3) (和光純藥工業股份有限公司製) 0.22g (1.67mmol) 並攪拌 1 小時，得到比較電解液 3 [$(\text{Me}_3\text{SiOMgCl})_6\text{-AlCl}_3$ /THF 溶液]。

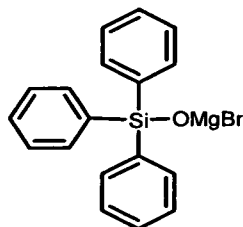
【0105】

實施例 16 電解液 15 的調製

(1) 鎂鹽的合成

於氬氣環境下，將三苯基矽烷醇 (東京化成工業股份有限公司製) 5.53g (20mmol) 溶解於 20ml 的四氫呋喃 (THF) (和光純藥工業股份有限公司製) 中，滴下濃度 1M 的苯基溴化鎂 (PhMgBr) 之 THF 溶液 (東京化成工業股份有限公司製) 10ml (10mmol) 並使反應 1 小時。之後，將溶液經濃縮乾燥

所產生之油，以二異丙基醚(和光純藥工業股份有限公司製)40ml 使粉末化。濾取粉體並乾燥之，得到三苯基矽氧基溴化鎂($\text{Ph}_3\text{SiOMgBr}$)。



以下表示 $^1\text{H-NMR}$ 的測定結果。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 6.95-7.90(m,15H)

【0106】

(2)電解液的調製

於氬氣環境下，對於三苯基矽氧基溴化鎂($\text{Ph}_3\text{SiOMgBr}$) 0.95g 混合 10ml 的 THF(和光純藥工業股份有限公司製)，加熱至 50°C 之後，添加氯化鋁(AlCl_3)(和光純藥工業股份有限公司製)0.33g(2.5mmol)。於 50°C 中維持 10 分鐘之後，冷卻之，過濾而得到電解液 15 [三苯基矽氧基溴化鎂-氯化鋁/THF 溶液]。

【0107】

實施例 17 / 比較例 5 各種電解液的循環伏安法(CV)測定
使用電解液 7 至 15，與實施例 7 同樣地進行循環伏安法(CV)測定(實施例 17)。又，同樣地使用比較電解液 3 而與實施例 7 同樣地進行 CV 測定(比較例 5)。

【0108】 將各電解液的氧化降解電位之結果表示在下述表 2 中。

又，將電解液 7 的第 10 次循環之結果表示在第 6 圖

中，將比較電解液 3 的第 10 次循環之結果表示在第 7 圖中。又，圖中的橫軸是表示以參考電極的電位為基準時之工作電極的電位，縱軸(mA/cm²)則是表示將各電位中所觀測到之電流值除以工作電極的表面積而得之電流密度。

【0109】 [表 2]

電解液	鎂鹽	溶媒	路易斯酸	氧化降解電位
電解液 7	Ph ₃ SiOMgCl	THF	AlCl ₃	+3.2V
電解液 8	Ph ₃ SiOMgCl	THF	AlCl ₃ /BCl ₃	+3.0V
電解液 9	Ph ₃ SiOMgCl	三甘醇二甲醚	AlCl ₃	+3.1V
電解液 10	(4-Me-C ₆ H ₄) ₃ SiOMgCl	THF	AlCl ₃	+3.1V
電解液 11	(4-F-C ₆ H ₄) ₃ SiOMgCl	THF	AlCl ₃	+3.0V
電解液 12	(3,5-(MeO) ₂ -C ₆ H ₃) ₃ SiOMgCl	THF	AlCl ₃	+2.9V
電解液 13	Me ₂ PhSiOMgCl	THF	AlCl ₃	+3.1V
電解液 14	Ph ₂ Si(OMgCl) ₂	THF	AlCl ₃	+2.9V
電解液 15	Ph ₃ SiOMgBr	THF	AlCl ₃	+2.8V
比較電解液 3	Me ₃ SiOMgCl	THF	AlCl ₃	+2.5V

【0110】 由表 2 的結果可知，使用矽系化合物之本案發明的電解液係氧化降解電位為 +2.8V 至 +3.2V，顯示比以往方法更高之值，可在高電壓中使用。

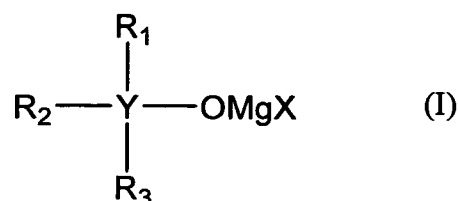
又，關於電解液 7，使用保存 1 個月後的電解液進行 CV 測定，確認到顯示 +3.2V 的氧化降解電位。因此，可知本案的電解液也有優良的保存安定性。

【符號說明】

無

申請專利範圍

1. 一種鎂電池用電解液，係將下述通式(I)所示化合物與路易斯酸與溶媒混合而成者：



式中，Y 表示碳原子或矽原子；X 表示氯原子或溴原子；

R₁ 表示可具有鹵基、烷基、鹵烷基或烷氧基作為取代基之碳數 6 至 10 的芳基；

R₂ 及 R₃ 各自獨立地表示氯化鎂氧基(-OMgCl)，溴化鎂氧基(-OMgBr)，碳數 1 至 6 的烯基，可具有鹵基或烷氧基作為取代基之碳數 1 至 6 的烷基，或是可具有鹵基、烷基、鹵烷基或烷氧基作為取代基之碳數 6 至 10 的芳基。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之鎂電池用電解液，其中，路易斯酸係含有鈹、硼、鋁、矽、錫、鈦、鉻、鐵或鈷作為元素者。
3. 如申請專利範圍第 1 項所述之鎂電池用電解液，其中，路易斯酸係含有鋁作為元素者。
4. 如申請專利範圍第 1 項所述之鎂電池用電解液，其中，路易斯酸是氯化鋁。
5. 如申請專利範圍第 1 項所述之鎂電池用電解液，其中，鎂化合物中的 R₁ 係可具有鹵基、烷基或烷氧基作為取

代基之碳數 6 至 10 的芳基；

R_2 及 R_3 各自獨立地表示氯化鎂氧基(-OMgCl)，碳數 1 至 6 的烯基，碳數 1 至 6 的烷基，或是可具有鹵基、烷基或烷氧基作為取代基之碳數 6 至 10 的芳基。

6. 如申請專利範圍第 1 項所述之鎂電池用電解液，其中，鎂化合物中的 R_1 係可具有鹵基、烷基或烷氧基作為取代基之苯基；

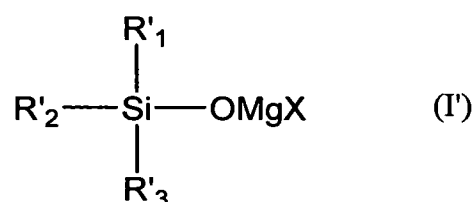
R_2 及 R_3 各自獨立地表示 -OMgCl、碳數 1 至 6 的烯基、碳數 1 至 6 的烷基、或是可具有烷基作為取代基之苯基。

7. 如申請專利範圍第 1 項所述之鎂電池用電解液，其中，鎂化合物中的 X 是氯原子。

8. 如申請專利範圍第 1 項所述之鎂電池用電解液，其中，溶媒是醚系、鹵化烴系、碳酸酯系、腈系。

9. 一種電化學裝置，係含有：申請專利範圍第 1 至 8 項中任一項所述之鎂電池用電解液、正極及負極。

10. 一種下述通式(I')表示之化合物：



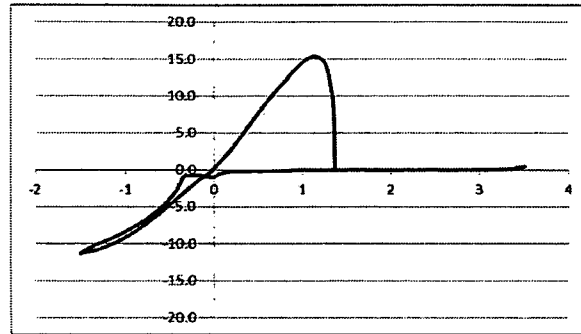
式中，X 表示氯原子或溴原子；

R'_1 表示可具有鹵基、烷基、鹵烷基或烷氧基作為取代基之碳數 6 至 10 的芳基；

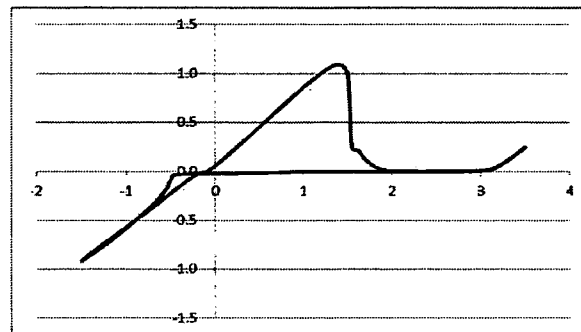
R'_2 及 R'_3 各自獨立地表示氯化鎂氧基(-OMgCl)，溴

化鎂氧基(-OMgBr)，碳數 1 至 6 的烯基，可具有鹵基或
烷氧基作為取代基之碳數 1 至 6 的烷基，或是可具有鹵
基、烷基、鹵烷基或烷氧基作為取代基之碳數 6 至 10
的芳基。

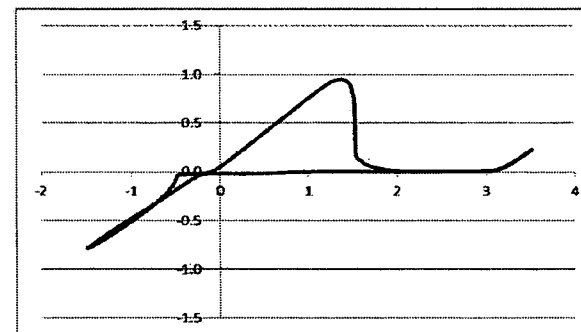
圖式



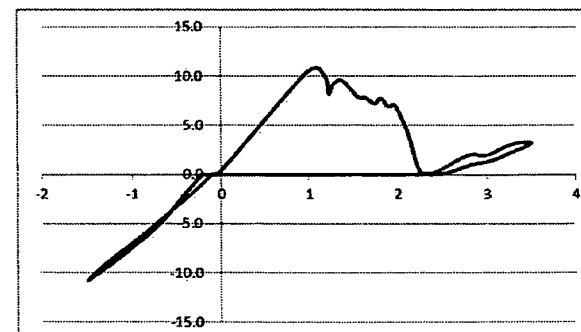
第1圖



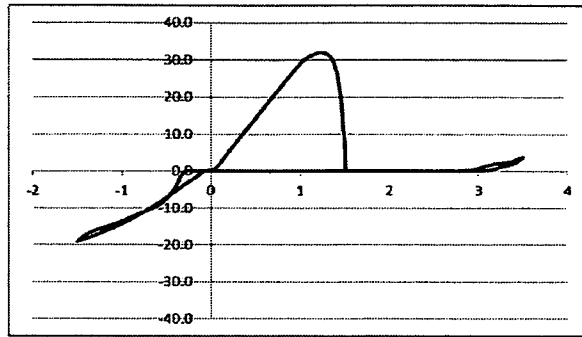
第2圖



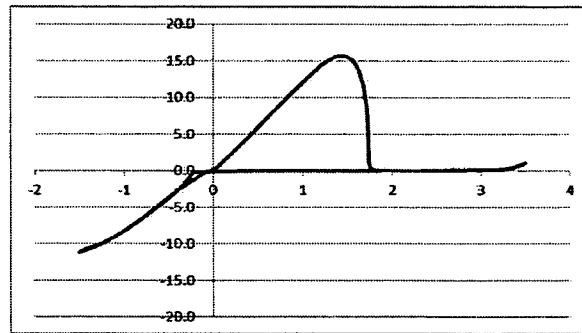
第3圖



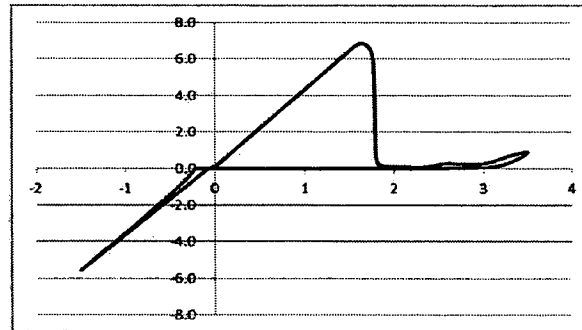
第4圖



第5圖



第6圖



第7圖