



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201624809 A

(43) 公開日：中華民國 105 (2016) 年 07 月 01 日

(21) 申請案號：104136370

(22) 申請日：中華民國 104 (2015) 年 11 月 04 日

(51) Int. Cl. : *H01M6/16 (2006.01)**H01M10/056(2010.01)*

(30) 優先權：2014/11/05 日本

2014-225178

(71) 申請人：中央硝子股份有限公司 (日本) CENTRAL GLASS COMPANY, LIMITED (JP)
日本

(72) 發明人：高橋幹弘 TAKAHASHI, MIKIHIRO (JP)；藤本雅隆 FUJIMOTO, MASATAKA (JP)；松崎寬樹 MATSUZAKI, HIROKI (JP)

(74) 代理人：陳長文

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：17 項 圖式數：0 共 41 頁

(54) 名稱

電解質溶液之純化方法及電解質溶液之製造方法

(57) 摘要

本發明之電解質溶液之純化方法，其特徵在於具備：向至少含有氟化氫作為雜質之於非水溶劑中溶解有電解質之溶液中，添加純化劑，並使雜質與純化劑進行反應之步驟；以及藉由將反應生成物及未反應之純化劑去除而去除雜質之步驟。作為純化劑，使用亞硫酸氫。又，作為純化劑，可使用羧醯氯、磺醯氯、亞磺醯氯、氯化矽、羧酸酐，於該情形時，於氟化氫與純化劑之反應過程中將反應生成物抽出至反應系統外。藉由該純化方法，能夠將電解質溶液中之氟化氫以簡單之步驟、與先前相比較短之時間去除至低濃度。

201624809

發明摘要

※ 申請案號：104136370

※ 申請日：104.11.04

※ IPC 分類：H01M6/16(2006.01)
H01M10/0566(2010.01)

【發明名稱】

電解質溶液之純化方法及電解質溶液之製造方法

【中文】

本發明之電解質溶液之純化方法，其特徵在於具備：向至少含有氟化氫作為雜質之於非水溶劑中溶解有電解質之溶液中，添加純化劑，並使雜質與純化劑進行反應之步驟；以及藉由將反應生成物及未反應之純化劑去除而去除雜質之步驟。作為純化劑，使用亞硫醯氯。又，作為純化劑，可使用羧醯氯、磺醯氯、亞磺醯氯、氯化矽、羧酸酐，於該情形時，於氟化氫與純化劑之反應過程中將反應生成物抽出至反應系統外。藉由該純化方法，能夠將電解質溶液中之氟化氫以簡單之步驟、與先前相比較短之時間去除至低濃度。

【英文】

無

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

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】

電解質溶液之純化方法及電解質溶液之製造方法

【技術領域】

本發明係關於一種用作鋰離子電池、鈉離子電池、鋰空氣電池、鋰硫電池、鋰離子電容器等電化學裝置之電解液之電解質溶液之純化方法等。

【先前技術】

於作為電化學裝置之電池中，近年來，資訊相關機器、通信機器、即電腦、攝錄影機、數位相機、行動電話、智慧型手機等之面向小型、高能量密度用途之蓄電系統，或電動汽車、油電混合車、燃料電池車之輔助電源、電力儲存等之面向大型、功率用途之蓄電系統備受關注。作為其一候補，鋰離子電池、鋰電池、鋰離子電容器等非水電解液電池正被積極開發。

如六氟磷酸根陰離子、四氟硼酸根陰離子、六氟砷酸根陰離子之類的路易斯酸與氟離子鍵結而成之離子性錯合物之金屬鹽(Li、Na除外)係就其高溶解性、高離子解離性、以及較廣之電位範圍之觀點而言，被用作電化學裝置之支持電解質。

其中，六氟磷酸鋰(以下稱為 LiPF_6)由於與六氟砷酸鋰相比毒性較低、且與四氟硼酸鋰相比溶解性較高，故而特別被廣泛使用。

但是，該 LiPF_6 亦存在熱穩定性較低、因加熱而分解成氟化鋰(以下稱為LiF)及五氟化磷(以下稱為 PF_5)等較大之缺點。已知有LiF因沈積於電極表面上而成為電阻成分，故而使以鋰離子電池為代表之鋰系電化學裝置之性能下降， PF_5 因其強路易斯酸性，故而使電解液溶劑

之分解加速。

因此，業界正積極地開發與六氟磷酸相比毒性較低、與四氟硼酸鋰相比溶解度較高、與 LiPF_6 相比熱穩定性較高之離子性錯合物，例如於專利文獻1中揭示有將 LiPF_6 之氟之一部分取代為氟烷基(CF_3 、 C_2F_5 等)而成之離子性錯合物於電解液中之利用，於專利文獻2、非專利文獻1、2中揭示有將 LiPF_6 之氟之一部分或全部取代為草酸而成之離子性錯合物於電解液中之利用。

另一方面，含氟之離子性錯合物存在與空氣中或液體中之水分反應而產生氟化氫之情況。又，於製造含氟之離子性錯合物時，存在殘存過量之氟化氫、或副生成氟化氫之情況。通常，電解液中之氟化氫會引起電極材料之溶解或集電體之腐蝕等，甚至引起電池循環特性之降低，進而亦引起充放電電容、保存穩定性等電池特性之降低，故而氟化氫之含量越低越佳，例如揭示有將電解液中之氟化氫濃度設為未達30質量ppm(專利文獻3)。

又，揭示有使藉由 LiPF_6 之水解而生成之氟化氫等酸性雜質與除氟化物以外之鹵化物進行反應，轉化成蒸汽壓較高之鹵化氫後將其去除之方法(專利文獻4)。

先前技術文獻

專利文獻

專利文獻1：日本專利特開2003-17118號公報

專利文獻2：日本專利特開2002-110235(日本專利3722685)號公報

專利文獻3：日本專利特開平10-270074號公報

專利文獻4：日本專利特開平10-092468(日本專利3034202)號公報

非專利文獻

非專利文獻1：ECS Transactions, 2009, 16 (35), 3-11

非專利文獻2：Chem. Eur. J., 2004, 10, 2451-2458

【發明內容】**[發明所欲解決之問題]**

然而，若欲將電解液中之氟化氫減壓去除，則由於氟化氫於氫鍵之影響下會具有 19.54°C 之較高之沸點，故而氟化氫之去除會耗費時間，而且無法充分地降低氟化氫之濃度。

又，於專利文獻4之實施例1所記載之添加氯化鋰作為純化劑，使氟化氫與氯化鋰進行反應之方法中，由於藉由反應生成之氟化鋰作為固體而沈澱，故而除必須去除所生成之氯化氫以外，進而必須進行過濾步驟，因此，存在生成步驟變得複雜，而且於過濾步驟中多發生濾布之堵塞，氟化鋰之去除較為困難之問題。於專利文獻4之實施例5所記載之添加乙醯氯作為純化劑，使氟化氫與乙醯氯進行反應之方法中，由於不產生固體之沈澱物，故而於反應後在 70°C 下流通氫氣，而將由反應生成之氯化氫及過量之乙醯氯去除，但存在反應時間耗費12小時，氫氣之流通耗費4小時，氟化氫之去除耗費時間之問題。

於專利文獻2等所記載之製造能夠利用於電解液之將 LiPF_6 之氟之一部分或全部取代為草酸而成之離子性錯合物時，存在未反應之草酸、或於製造過程中生成之草酸而殘存於溶液中之情況。由於此種草酸亦使電池之循環特性變差等對電池特性造成不良影響，故而必須去除，但於通常之晶析法中，草酸亦與離子性錯合物一併析出，而大多情況下需要進行再純化，從而難以將草酸去除至低濃度。

本發明係鑒於上述情況而完成者，其目的在於提供一種能夠以簡單之步驟、與先前相比較短之時間將用作電化學裝置之電解液之電解質溶液中之氟化氫去除至低濃度的電解質溶液之純化方法。進而，更佳為能夠將於製造 LiPF_6 之氟之一部分或全部被取代為草酸而成之離子性錯合物時所殘存之草酸同時去除。

[解決問題之技術手段]

本發明者為了解決上述問題而反覆進行銳意研究，結果發現，添加氟化物之純化劑，將氟化氫製成氯化氫，而且利用蒸汽壓將氯化氫與經氟化之純化劑或未反應之純化劑一併去除，藉此能夠以簡單之步驟去除氟化氫，進而，若於使氟化氫與純化劑反應時將經氟化之純化劑存留於系統內，則氟化氫與純化劑之反應不會變得足夠快，藉由使用如反應生成物於常溫常壓下成為氣體而排出至反應系統外般之純化劑、或於反應過程中自反應系統去除反應生成物，能夠將包含於溶液中之氟化氫於較短之時間內去除至低濃度，從而完成了本發明。具體而言，於本發明中，提供如下述般之電解質溶液之純化方法。

本發明之第1態樣係一種電解質溶液之純化方法，其特徵在於包括如下步驟：向至少含有氟化氫作為雜質之於非水溶劑中溶解有電解質之電解質溶液中，添加亞硫酸氯作為純化劑，使上述雜質與上述純化劑進行反應之步驟；以及藉由將作為反應生成物之氯化氫及經氟化之上述純化劑、及未反應之上述純化劑去除，而去除上述雜質之步驟。

本發明之第2態樣係一種電解質溶液之純化方法，其特徵在於包括如下步驟：向至少含有氟化氫作為雜質之於非水溶劑中溶解有電解質之電解質溶液中，添加包含選自由羧醯氯、磺醯氯、亞磺醯氯、氯化矽、及羧酸酐所組成之群中之一者或該等之混合物之純化劑，一面將反應生成物抽出至反應系統外一面使上述雜質與上述純化劑進行反應之步驟；以及藉由將作為反應生成物之氯化氫及經氟化之上述純化劑、及未反應之上述純化劑去除，而去除上述雜質之步驟。

本發明之第3態樣係一種電解質溶液之製造方法，其特徵在於包含使用第1或第2態樣之電解質溶液之純化方法進行之純化步驟。

根據本發明之純化方法，藉由將亞硫酸氯用作純化劑、或於氟化氫與純化劑之反應過程中將反應生成物去除至系統外，能夠以與先

前相比簡單之步驟且較短之時間將用作電化學裝置之電解液之溶液中之氟化氫去除至低濃度。又，特定之純化劑係與氟化氫及草酸兩者進行反應，因此，藉由去除反應生成物及未反應純化劑，可將氟化氫及草酸同時去除。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

以下，對本發明更詳細地進行說明。

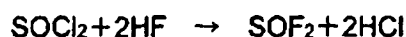
(第1實施形態)

本發明之第1實施形態係一種電解質溶液之純化方法，其特徵在於包括：反應步驟，其向至少含有氟化氫作為雜質之於非水溶劑中溶解有電解質之電解質溶液中，添加亞硫醯氯作為純化劑，使上述雜質與上述純化劑進行反應；以及去除步驟，其藉由將作為反應生成物之氟化氫及經氟化之上述純化劑、及未反應之上述純化劑去除，而去除上述雜質。

亞硫醯氯由於亦能夠實現草酸之分解、去除，故而於電解質溶液中亦可以雜質之形式包含草酸。

若使亞硫醯氯(沸點76℃)與氟化氫(沸點19.54℃)進行反應，則根據以下之反應式，生成氯化氫(沸點-85℃)及亞硫醯氟(沸點-43.8℃)，其等於常溫常壓下均為氣體，故而反應生成物迅速地排出至反應系統外，而無法干預反應。

[化1]



又，亦存在根據以下之反應式生成亞硫醯氯氟(沸點約為12℃)代替亞硫醯氟之情形，亞硫醯氯氟直接排出至反應系統外、或轉化成亞

硫醯氟，故而反應生成物迅速地排出至反應系統外，而無法干預反應。

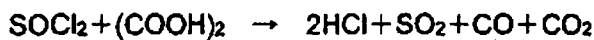
[化2]



再者，所謂“經氟化之純化劑”係指亞硫醯氟或亞硫醯氟等。

又，若使亞硫醯氟與草酸進行反應，則根據以下之反應式，生成氯化氫、二氧化硫(沸點-10°C)、一氧化碳(沸點-192°C)、二氧化碳(沸點-78.5°C)，其等於常溫常壓下均為氣體，故而反應生成物迅速地排出至反應系統外，而無法干預反應。

[化3]



再者，所謂“純化劑與草酸之反應分解物”係指藉由純化劑與草酸之反應而生成之二氧化硫、一氧化碳、二氧化碳等。

即，於第1實施形態中，於藉由將亞硫醯氟用作純化劑而與氟化氫進行反應之情形時，反應生成物成為氣體且迅速地排出至反應系統外，而無法干預反應，因此，能夠不進行反應式之逆反應，而使氟化氫與亞硫醯氟之反應即正反應之反應速度提高，使氟化氫之濃度迅速地降低至低濃度。

又，於第1實施形態中，可於去除氯化氫之同時去除反應生成物或未反應之亞硫醯氟，因此無需過濾等另外之步驟，適於工業純化。

若使用亞硫醯氟，則不僅可去除氟化氫，而且亦可同時去除溶液中之草酸。

亞硫醯氯由於在常溫常壓下為液體，故而於添加至純化前之電解質溶液時為液體，因此，與添加氣體之純化劑之情形相比容易添加。

溶液所包含之電解質為鹽，且鹽之陽離子較佳為包含鋰陽離子、鈉陽離子、鉀陽離子、四級烷基銨陽離子中之一者或該等之混合物。其原因在於：該等陽離子可用作非水電解液電池用電解液所包含之鹽之陽離子。

又，鹽之陰離子較佳為包含六氟磷酸根陰離子、四氟硼酸根陰離子、雙(氟磺醯基)醯亞胺陰離子、雙(三氟甲磺醯基)醯亞胺陰離子、雙(二氟磷酸基)醯亞胺陰離子中之一者或該等之混合物。其原因在於：該等陰離子可用作非水電解液電池用電解液所包含之鹽之陰離子。

鹽較佳為包含六氟磷酸鋰、六氟磷酸鈉、六氟磷酸鉀、四氟硼酸鋰、四氟硼酸鈉、四氟硼酸鉀、雙(氟磺醯基)醯亞胺鋰、雙(氟磺醯基)醯亞胺鈉、雙(氟磺醯基)醯亞胺鉀、雙(三氟甲磺醯基)醯亞胺鋰、雙(三氟甲磺醯基)醯亞胺鈉、雙(三氟甲磺醯基)醯亞胺鉀、雙(二氟磷酸基)醯亞胺鋰、雙(二氟磷酸基)醯亞胺鈉、雙(二氟磷酸基)醯亞胺鉀、二氟離子性錯合物(2a)、(2b)、(2c)中之一者或該等之混合物。其原因在於：該等鹽可用作非水電解液電池用電解液所包含之鹽。

再者，二氟離子性錯合物(2a)、(2b)、(2c)之構成通式(2)之各元素如下所述。再者，將二氟離子性錯合物(2a)之鋰鹽記載為(2a-Li)。

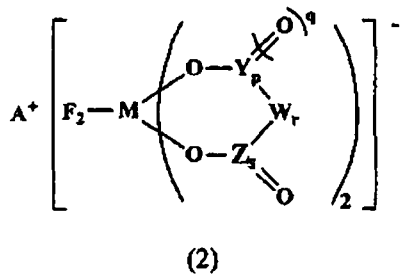
(2a)A = Li、Na、K或四級烷基銨，M = P，Y = C，Z = C，p、q及s = 1，r = 0

(2b)A = Li、Na、K或四級烷基銨，M = P，W = C(CF₃)₂，Z = C，p及q = 0，r、s = 1

(2c)A = Li、Na、K或四級烷基銨，M = P，W = C(CF₃)₂，Z = C，

p、q及s=0，r=2

[化4]



又，作為電解質溶液之非水溶劑，可使用與下述第3實施形態之合成法中使用之非水溶劑相同者。

雜質與純化劑之反應時間可根據反應速度，於0.1~72小時之範圍內進行適當選擇，但由於長時間佔據裝置會導致生產成本之上升，故而較佳為將反應時間設為12小時以下，更佳為將反應時間設為6小時以下。進而，為了使系統整體之反應進行，較佳為於反應過程中攪拌溶液。

純化劑較佳為於相對於游離酸之莫耳數為10莫耳倍以下之範圍內使用。進而較佳為游離酸與純化劑為1：0.1~1：10之莫耳比之範圍，尤佳為游離酸與純化劑為1：1~1：5之莫耳比之範圍。

純化劑之添加、攪拌、以及其後之反應生成物及未反應純化劑之去除較佳為於溫度-60℃~150℃下進行，更佳為於-20℃~120℃下進行。若低於-60℃，則存在因黏度上升導致產生攪拌不足、或反應速度下降之情形，又，若超過150℃，則有溶解之電解質分解之顧慮。特別是去除反應生成物及未反應純化劑時之溫度較佳為加熱或冷卻容易進行之-20℃~120℃。

再者，關於本發明之第1實施形態中之各處理，為了不使大量之純化劑或溶劑蒸發，較佳為於純化劑或溶劑之沸點中之任一較低之溫

度以下進行。特別是，為了不使溶液中包含之電解質發生分解，純化劑之添加、攪拌、以及其後之反應生成物及未反應純化劑之去除較佳為於50°C以下進行。

反應生成物及未反應純化劑之去除係藉由利用蒸汽壓差之方法而去除，具體而言，可藉由在減壓下進行脫氣之方法、或將惰性氣體導入至溶液中並將其等與惰性氣體一併清除之方法等去除。

於減壓中，可使用真空泵、吸出器等。減壓係藉由將反應器設為密閉狀態後，再將系統內保持於大氣壓以下之壓力而進行。此時，由於非水溶劑之一部分亦被蒸餾去除，故而電解質之濃度被濃縮。系統內之壓力根據純化對象之液體之溫度及蒸汽壓而改變，因此無法一概而論，但減壓較佳為將槽內之真空度保持於以絕對壓力計為80 kPa以下。若保持之壓力超過80 kPa，則無法將電解質溶液中之反應生成物、或未反應純化劑等排除至成為所期望之濃度以下、或為了排除至所期望之濃度以下而需要較長時間，故而欠佳。又，若保持之壓力為50 kPa以下，則可將未反應純化劑排除至低濃度，故而進而較佳。再者，若考慮裝置之負荷，則較佳為將絕對壓力設為20 kPa以上。

惰性氣體之向溶液中之導入係藉由利用氮氣、氦氣、氖氣、氬氣、氪氣、氙氣使溶液起泡而進行。再者，反應系統之減壓及向溶液中之惰性氣體之導入亦可同時進行。

(第2實施形態)

本發明之第2實施形態係一種電解質溶液之純化方法，其特徵在於包括：反應步驟，其向至少含有氟化氫作為雜質之於非水溶劑中溶解有電解質之電解質溶液中，添加包含選自由羧醯氯、磺醯氯、亞磺醯氯、氯化矽、及羧酸酐所組成之群中之一者或該等之混合物之純化劑，一面將反應生成物抽出至反應系統外一面使上述雜質與上述純化劑進行反應；以及去除步驟，其藉由將作為反應生成物之氯化氫及經

氟化之上述純化劑、及未反應之上述純化劑去除，而去除上述雜質。

作為於第2實施形態中進行純化之電解質溶液，可使用與第1實施形態相同者。

於第2實施形態中，藉由一面將反應生成物抽出至系統外一面進行溶液中之氟化氫與純化劑、或氟化氫及草酸與純化劑之反應，能夠更有效地使氟化氫或草酸反應分解而去除。所謂將該生成之反應生成物抽出至系統外之方法係對反應系統進行減壓、或向溶液中導入惰性氣體。減壓或惰性氣體之導入可與上述方法同樣地進行。

其原因在於：氟化氫與純化劑之反應為可逆，故而藉由利用減壓或惰性氣體導入，將所生成之氟化氫或經氟化之純化劑自系統內連續地去除，藉此可限制逆反應之進行，使純化劑之氟化反應加速。再者，草酸與純化劑之反應係產生一氧化碳、二氧化碳並排出至系統外之不可逆反應，即便存在藉由減壓或惰性氣體導入而反應加速之情況，亦不存在被減速之情況。

再者，於使用亞硫醯氯之第1實施形態中，亦可藉由一面將反應生成物抽出至系統外一面使反應進行，而使亞硫醯氯之氟化反應加速，從而進行氟化氫之去除。

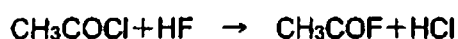
作為純化劑，可使用：羧醯氯、磺醯氯、亞磺醯氯、氯化矽、羧酸酐等。其中，作為純化劑，較佳為草醯氯、氯甲酸甲酯、氯甲酸乙酯、乙醯氯、三氟乙醯氯、三氟甲磺醯氯、甲磺醯氯、亞硫醯氯、氯化三甲基矽烷、乙酸酐、三氟乙酸酐，由於容易去除反應生成物及未反應純化劑，故而進而較佳為草醯氯、氯甲酸甲酯、乙醯氯、三氟甲磺醯氯、甲磺醯氯、亞硫醯氯、氯化三甲基矽烷。

羧醯氯、磺醯氯、亞磺醯氯及氯化矽係與氟化氫進行反應，分別生成羧醯氟、磺醯氟、亞磺醯氟、氯化矽、及氟化氫。各氟化物由於氟之原子量較小，故而具有低於氯化物之沸點，於減壓或起泡環境

下易被去除。又，由於氯化氫之沸點為非常低之 -85°C ，故而容易被去除。同樣地，羧酸酐亦藉由與氟化氫進行反應，而獲得羧醯氟及羧酸，因此分別於減壓或起泡環境下揮發而被去除。

例如，若乙醯氯(沸點 51°C)與氟化氫進行反應，則根據以下之反應式，生成氯化氫(沸點 -85°C)及乙醯氟(沸點 20°C)，其等均於減壓或起泡環境下被去除。

[化5]

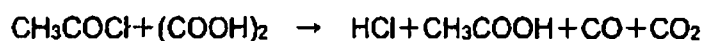


再者，於將乙醯氯用作純化劑之情形時，所謂“經氟化之純化劑”係指乙醯氟等。

於純化劑為草醯氯、氯甲酸甲酯、氯甲酸乙酯、乙醯氯、三氟乙醯氯、三氟甲磺醯氯、甲磺醯氯、亞硫醯氯之情形時，不僅可去除氟化氫，而且可使草酸分解並去除。

例如，若使乙醯氯與草酸進行反應，則根據以下之反應式，生成氯化氫、乙酸(沸點 118°C)、一氧化碳(沸點 -192°C)、二氧化碳(沸點 -78.5°C)，其等均於減壓或起泡環境下被去除。

[化6]



再者，於將乙醯氯用作純化劑之情形時，所謂“純化劑與草酸之反應分解物”係指由純化劑與草酸之反應而生成之乙酸、一氧化碳、二氧化碳等。

於第2實施形態中，一面將反應生成物抽出至系統外一面使反應

進行，因此，可使氟化氫與純化劑之反應加速，可將氟化氫迅速地去
除至低濃度。

第2實施形態中之反應步驟或去除步驟之方法、條件係與第1實
施形態相同。

(第3實施形態)

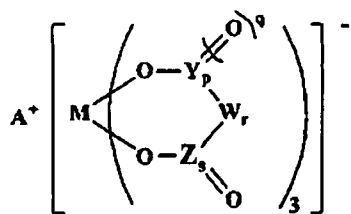
本發明之第3實施形態係一種電解質溶液之製造方法，其特徵在
於包含使用第1或第2實施形態之電解質溶液之純化方法進行之純化步
驟。

即，於合成 LiPF_6 等含氟之離子性錯合物時，存在殘存過量氟化
氫、或副生成氟化氫之情況，而且存在含氟之離子性錯合物與空氣中
或液體中之水分進行反應而產生氟化氫之情況，因此，藉由在合成含
氟之離子性錯合物後等、製造包含含氟之離子性錯合物之電解質溶液
之步驟中，併入第1或第2實施形態之電解質溶液之純化方法，可獲得
氟化氫等雜質較少之電解質溶液。

特別是，於將通式(1)所表示之六配位離子性錯合物(1)於非水溶
劑中藉由氟化劑進行氟化，而製造通式(2)所表示之二氟離子性錯合
物(2)之步驟中，副生成草酸，故而將氟化氫及草酸兩者去除，因
此，藉由在製造二氟離子性錯合物(2)後，將使用第1或第2實施形態
之電解質溶液之純化方法之純化步驟加以組合，可製造包含酸性雜質
較少之二氟離子性錯合物(2)之電解質溶液。

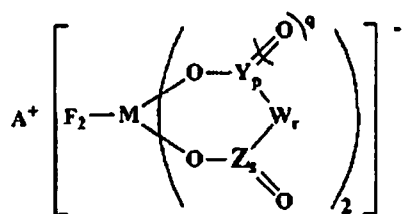
於製造二氟離子性錯合物(2)之步驟中，藉由向下述通式(1)所表
示之配位有3分子雙牙配位基而成之六配位離子性錯合物(以下有時稱
為六配位離子性錯合物(1))中導入氟，而製造下述通式(2)所表示之二
氟離子性錯合物(以下有時稱為二氟離子性錯合物(2))。

[化7]



(1)

[化8]



(2)

於通式(1)、(2)中， A^+ 為選自由金屬離子、質子及鎘離子所組成之群中之任一者，就發揮有助於非水電解液電池中之離子傳導之作用之觀點而言，較佳為鋰離子、鈉離子、鉀離子、或四級烷基銨離子。作為四級烷基銨離子，並無特別限定，例如可列舉三甲基丙基銨、或1-丁基-1-甲基吡咯烷鎘。

又，於通式(1)、(2)中， M 為選自由P、As及Sb所組成之群中之任一者。F為氟原子。O為氧原子。Y為碳原子或硫原子。於Y為碳原子之情形時， q 為1。於Y為硫原子之情形時， q 為1或2。W表示碳數1~10之可具有雜原子或鹵素原子之烴基(於碳數為3以上之情形時，亦可使用支鏈或環狀結構者)、或 $-N(R^1)-$ 。此時， R^1 表示氫原子、鹼金屬、碳數1~10之可具有雜原子或鹵素原子之烴基。於碳數為3以上之情形時， R^1 亦可取支鏈或環狀結構。Z為碳原子。 p 表示0或1， q 表示0~2之整數， r 表示0~2之整數， s 表示0或1，且為 $p+r \geq 1$ 。

上述六配位離子性錯合物(1)、以及二氟離子性錯合物(2)之陰離

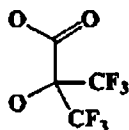
子部分之各元素較佳為選自(a)、(b)、(c)中之至少一者之組合。

(a) $M = P$, $Y = C$, p 、 q 、 $s = 1$, $r = 0$ 草酸

(b) $M = P$, $W = C(CF_3)_2$, p 、 $q = 0$, r 、 $s = 1$ 六氟經基異丁酸

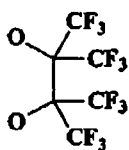
(c) $M = P$, $W = C(CF_3)_2$, p 、 q 、 $s = 0$, $r = 2$ 全氟頻那醇

[化9]



(b)

[化10]



(c)

於使六配位離子性錯合物(1)溶解或懸浮於非水溶劑中後，使用相對於六配位離子性錯合物(1)為1.5倍莫耳以上且50莫耳倍以下之氟化劑選擇性地進行氟化，藉此獲得二氟離子性錯合物(2)。此時，氟化劑之使用量較佳為1.8~40莫耳倍，進而較佳為2.0~20莫耳倍。

作為氟化劑，可使用於添加至非水溶劑中時，產生氟化物離子之離子性氟化劑，其中，較佳為酸性氟化鉀、酸性氟化鈉、酸性氟化銨、氟化氫過量之有機胺氟化氫鹽、氟化氫等酸性者，就反應速度較快之方面而言，進而較佳為氟化氫。

於氟化時，除氟化劑以外亦可添加酸或路易斯酸。藉由添加酸、或路易斯酸，能夠使反應液中之質子濃度上升，使進行使用氟化

劑之氟導入時之反應速度提高。於此，作為除氟化劑以外之酸(質子酸或布忍斯特酸)，可使用硫酸、氟磺酸、氯化氫、甲磺酸、三氟甲磺酸、三氟乙酸、硝酸、對甲苯磺酸，作為除氟化劑以外之路易斯酸，可使用三氟化硼、五氟化磷、三氯化鋁、五氯化銱、三氟甲磺酸金屬鹽(陽離子為Li、Na、K、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y)。特別是使用三氟甲磺酸、甲磺酸、三氟乙酸提高反應速度之效果較大，故而較佳。

除氟化劑以外之酸或路易斯酸之當量相對於六配位離子性錯合物(1)，較佳為0.001~2.0莫耳當量。若除氟化劑以外之酸或路易斯酸之量過少，則提高反應速度之效果較小，若量過多，則不僅成本上升，而且進行生成物之分解。

藉由添加酸、或路易斯酸，亦可使用除上述酸性之氟化劑以外之氟化劑，於該情形時，可使用氟化鉀、氟化鈉、氟化鋰、氟化銫、氟化鎳、氟化鈣、氟化銻、氟化鐵、氟化鋅、氟化錳、氟化鎰、氟化鉛、氟化鈷、氟化銻、氟化四丁基銻等，其中，較佳為氟化鉀、氟化鈉、氟化鋰、氟化銫、氟化鈣、氟化鎳、氟化鈷、氟化鐵、氟化鋅、氟化錳、氟化銻，進而，就選擇性之觀點而言，較佳為氟化鋰、氟化鈉、氟化鉀、氟化銫、氟化鈣、氟化鎳、氟化鐵、氟化鋅、氟化銻。

用於以上所述之合成法中之非水溶劑係即便為極微量亦可使成為原料之六配位離子性錯合物(1)溶解者，宜為不與系統內之化合物進行反應者，較佳為相對介電常數為2以上者。於此，於使用完全無溶解度之非水溶劑之情形時，由於氟化變得非常緩慢，故而欠佳。只要有稍許溶解度，則由於目標二氟離子性錯合物(2)之溶解度較高，故而進行反應。例如可使用碳酸酯類、酯類、酮類、內酯類、醚類、腈類、醯胺類、砒類等，不僅可為單一之溶劑，亦可為兩種以上之混合溶劑。

作為非水溶劑之具體例，可列舉：碳酸二甲酯、碳酸甲酯乙酯、碳酸二乙酯、碳酸甲酯丙酯、碳酸乙酯丙酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丁酯、丙酮、甲基乙基酮、二乙基酮、 γ -丁內酯、 γ -戊內酯、四氫呋喃、四氫吡喃、二丁醚、二異丙醚、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、乙腈、丙腈、N,N-二甲基甲醯胺、二甲基亞砷、環丁砷等，其中，較佳為沸點為120°C以下之溶劑，進而較佳為碳酸二甲酯、碳酸甲酯乙酯、碳酸二乙酯、乙酸乙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酮、四氫呋喃、1,2-二甲氧基乙烷、乙腈。

進行使用氟化劑之氟導入時之反應溫度為-60°C ~ 150°C，較佳為-20 ~ 120°C。若為低於-60°C之溫度，則存在氟導入未充分地進行之可能性，若為150°C以上，則存在引起成為原料之六配位離子性錯合物(1)、或作為生成物之二氟離子性錯合物(2)之分解之可能性。為了獲得充分之氟導入速度，並且不引起分解，-20 ~ 120°C之範圍最佳。

又，反應時間可根據反應速度而進行適當選擇，但長時間佔據裝置會導致生產成本之上升，故而現實中較佳為設為72小時以下。進而，為了使系統整體之反應進行，較佳為於反應過程中攪拌溶液。

較佳為於進行氟化後，為了降低殘留游離酸濃度而進行減壓操作，進而視需要藉由過濾去除析出物。此時，非水溶劑之一部分亦被蒸餾去除，故而作為生成物之二氟離子性錯合物(2)之濃度被濃縮。於減壓操作中，可使用真空泵、吸出器等。減壓操作係藉由在將使反應器設為密閉狀態後，再將系統內保持於大氣壓以下之壓力而進行。系統內之壓力係根據純化對象之液體之溫度及蒸汽壓而變化，因此無法一概而論，但減壓較佳為使槽內之真空度保持於絕對壓力80 kPa以下。若保持之壓力超過80 kPa，則進行排除直至使殘留游離酸濃度成為所期望之濃度以下為止需要較長時間，故而欠佳。又，若保持之壓

力為50 kPa以下，則可將反應生成物及未反應純化劑排除至低濃度，故而進而較佳。再者，若考慮裝置之負擔，則較佳為將絕對壓力設為20 kPa以上。特別是於上述六配位離子性錯合物(1)及上述二氟離子性錯合物(2)之配位基為草酸之情形時，較佳為於進行氟化後進行減壓操作，將溶劑之一部分蒸餾去除而使二氟離子性錯合物(2)濃縮，此時藉由過濾而分離所析出之草酸。

[實施例]

以下，藉由實施例對本發明具體地進行說明，但本發明不受該實施例限定。

任一原料或生成物之處理均於露點為 -50°C 以下之氮氣氛圍下進行。又，所使用之玻璃製反應器、氟樹脂製反應器係使用以 150°C 乾燥12小時以上後，於露點為 -50°C 以下之氮氣氣流下冷卻至室溫者。

[試驗液之製備]

藉由以下之程序，製備表1所示之用於脫游離酸處理試驗中之試驗液，作為至少含有氟化氫作為雜質之溶解有電解質之溶液。再者，游離酸值係由將酸之莫耳濃度換算成HF之質量且以鹽(例如於試驗液A中為(2a-Li))作為基準之值表示。

[試驗液A]

按照非專利文獻2所揭示之方法，獲得作為配位有3分子草酸之六配位離子性錯合物之三草酸基磷酸鋰(1a-Li)。於500 mL氟樹脂製反應器中，添加作為電解質之(1a-Li)(30 g、99.4 mmol)，並追加作為非水溶劑之碳酸甲酯乙酯(以下稱為EMC)(120 mL)並使其溶解後，添加作為氟化劑之氟化氫(以下稱為HF)(11.9 g、596.2 mmol、6.0莫耳當量)。於 25°C 下攪拌24小時後，於減壓下進行殘留之HF之去除及濃縮。藉由過濾去除所析出之草酸後，利用F、P-NMR(nuclear magnetic resonance，核磁共振)求出轉化率及選擇率，藉由硝酸銀滴定求出殘

留氯濃度，藉由游離酸滴定求出殘留游離酸濃度，結果為，向目標之配位有2分子草酸之二氟離子性錯合物(2a-Li)之轉化率為71.0%，選擇率為95.4%，以二氟離子性錯合物(2a-Li)作為基準，殘留氯濃度未達100質量ppm，殘留游離酸濃度為2000質量ppm。

轉化率[%]=目標物莫耳%

選擇率[%]=轉化率/(100-殘留原料莫耳%)×100

將所獲得之(2a-Li)/EMC溶液調整為鹽濃度約25質量%，而製成試驗液A。藉由離子層析法測定試驗液A中之游離酸(陰離子側)之明細，結果氟化物陰離子與草酸根陰離子之莫耳比為1：1.5。由此可知，2000質量ppm之游離酸係源自HF之500質量ppm、及源自草酸之1500質量ppm(換算成HF)。

再者，確認出於將氟化氫之添加量設為2.0莫耳當量，添加作為用以使反應加速之酸之三氟甲磺酸(以下稱為TfOH)0.02莫耳當量，並於0℃下攪拌24小時之情形時，向二氟離子性錯合物(2a-Li)之轉化率為94.2%，選擇率為95.2%，且藉由在TfOH存在下進行氟化反應，而提高反應速度。

[試驗液B]

將試驗液A濃縮至鹽濃度約50質量%，並藉由過濾去除所析出之固體。於溫度25℃下一面進行攪拌，一面相對於所獲得之濃縮液之質量添加6質量倍之氯仿，而使固體析出。藉由過濾回收所析出之(2a-Li)。於此，所回收之(2a-Li)所含之游離酸濃度係以(2a-Li)作為基準而未達20質量ppm。使該(2a-Li)溶解於EMC，製備25質量%之EMC溶液。對該EMC溶液100 g添加草酸(0.11 g、1.3 mmol)，製成包含以(2a-Li)作為基準且以HF換算為2000質量ppm之草酸之試驗液B。

[試驗液C]

將試驗液A濃縮至鹽濃度約50質量%，並藉由過濾去除所析出之

固體。於溫度25°C下一面進行攪拌，一面相對於所獲得之濃縮液之質量添加6質量倍之氯仿而使固體析出。藉由過濾回收所析出之(2a-Li)。於此，所回收之(2a-Li)所含之游離酸濃度係以(2a-Li)作為基準而未達20質量ppm。使該(2a-Li)溶解於EMC，製備25質量%之EMC溶液。對該EMC溶液100 g添加HF(0.05 g、2.5 mmol)，製成包含以(2a-Li)作為基準為2000質量ppm之HF之試驗液C。

[試驗液D]

對試驗液A(100 g)進行減壓濃縮(50°C、1.3 kPa)，去除EMC。若於殘留之固體殘渣(30 g)中添加碳酸二甲酯(以下稱為DMC)(70 g)而製備鹽濃度約25質量%之(2a-Li)/DMC溶液，並測定游離酸濃度，則以(2a-Li)作為基準為1750質量ppm。藉由離子層析法測定該游離酸(陰離子側)之明細，結果氟化物陰離子與草酸根陰離子之莫耳比為1：3。由此可知，1750質量ppm之游離酸係源自HF之250質量ppm、及源自草酸之1500質量ppm(換算成HF)。於該(2a-Li)/DMC溶液中添加HF(0.006 g)，製成包含以(2a-Li)作為基準為500質量ppm之HF、及以HF換算為1500質量ppm之草酸之試驗液D。

[試驗液E]

根據上述試驗液C之製備程序，並將EMC變更為DMC，藉此獲得包含以(2a-Li)作為基準為2000質量ppm之HF之試驗液E。

[試驗液F]

根據上述試驗液D之製備程序，並將DMC變更為碳酸二乙酯(以下稱為DEC)，藉此獲得包含以(2a-Li)作為基準為500質量ppm之HF、及以HF換算為1500質量ppm之草酸之試驗液F。

[試驗液G]

根據上述試驗液C之製備程序，並將EMC變更為DEC，藉此獲得包含以(2a-Li)作為基準為2000質量ppm之HF之試驗液G。

[試驗液H]

根據上述試驗液D之製備程序，並將DMC變更為四氫呋喃(以下稱為THF)，藉此獲得包含以(2a-Li)作為基準為500質量ppm之HF、及以HF換算為1500質量ppm之草酸之試驗液H。

[試驗液I]

根據上述試驗液C之製備程序，並將EMC變更為THF，藉此獲得包含以(2a-Li)作為基準為2000質量ppm之HF之試驗液I。

[試驗液J]

根據上述試驗液D之製備程序，並將DMC變更為乙酸乙酯(以下稱為AcOEt)，藉此獲得包含以(2a-Li)作為基準為500質量ppm之HF、及以HF換算為1500質量ppm之草酸之試驗液J。

[試驗液K]

根據上述試驗液C之製備程序，並將EMC變更為AcOEt，藉此獲得包含以(2a-Li)作為基準為2000質量ppm之HF之試驗液K。

[試驗液L]

根據上述試驗液D之製備程序，並將DMC變更為乙腈(以下稱為 CH_3CN)，藉此獲得包含以(2a-Li)作為基準為500質量ppm之HF、及以HF換算為1500質量ppm之草酸之試驗液L。

[試驗液M]

根據上述試驗液C之製備程序，並將EMC變更為 CH_3CN ，藉此獲得包含以(2a-Li)作為基準為2000質量ppm之HF之試驗液M。

[試驗液N]

按照非專利文獻2所揭示之方法，獲得作為配位有3分子草酸之六配位離子性錯合物之三草酸基磷酸鋰(1a-Li)。稱取Dow Chemical製造之強酸性陽離子交換樹脂252(以下稱為離子交換樹脂)500 g，將其浸漬於0.1當量濃度之氫氧化鈉水溶液(2.5 kg)中，並於25°C下攪拌6小

時。藉由過濾回收離子交換樹脂，並利用純水充分地洗淨直至洗液之pH值成為8以下。其後，藉由12小時之減壓乾燥(120°C、1.3 kPa)去除水分。使(1a-Li)(30 g、99.4 mmol)溶解於EMC(270 mL)，於此添加150 g之經乾燥過之上述離子交換樹脂，並於25°C下攪拌6小時。其後，藉由過濾去除離子交換樹脂，藉此，獲得陽離子自Li⁺轉化為Na⁺之(1a-Na)/EMC溶液。若藉由離子層析法進行陽離子之定量，則Na⁺/Li⁺之比率為99.4。

進行減壓濃縮直至(1a-Na)/EMC溶液之鹽濃度成為約20質量%。其後，添加HF(4.0 g、198.7 mmol、2.0莫耳當量)、及三氟甲磺酸(以下稱為TfOH)(0.03 g、0.2 mmol、0.002莫耳當量)。於溫度25°C下攪拌72小時後，於減壓下進行殘留之HF及添加之酸之去除及濃縮。於藉由過濾去除所析出之草酸後，利用F、P-NMR求出轉化率及選擇率，藉由硝酸銀滴定求出殘留氟濃度，藉由游離酸滴定求出殘留游離酸濃度，結果為，向目標二氟離子性錯合物(2a-Na)之轉化率為94.8%，選擇率為96.0%，以二氟離子性錯合物(2a-Na)作為基準，殘留氟濃度未達100質量ppm，殘留游離酸濃度為2000質量ppm。

將所獲得之(2a-Na)/EMC溶液調整為鹽濃度約25質量%，製成試驗液N。藉由離子層析法測定試驗液N中之游離酸(陰離子側)之明細，結果氟化物陰離子與草酸根陰離子之莫耳比為1：2。由此可知，2000質量ppm之游離酸係源自HF之400質量ppm、及源自草酸之1600質量ppm(換算成HF)。

[試驗液O]

稱取離子交換樹脂500 g，浸漬於0.1當量濃度之氫氧化鈉水溶液(2.5 kg)中，並於25°C下攪拌6小時。藉由過濾回收離子交換樹脂，並利用純水充分地洗淨直至洗液之pH成為8以下。其後，藉由12小時之減壓乾燥(120°C、1.3 kPa)去除水分。

將試驗液A濃縮至鹽濃度約50質量%，並藉由過濾去除所析出之固體。於溫度25°C下一面進行攪拌，一面相對於所獲得之濃縮液之質量添加6質量倍之氯仿，而使固體析出。藉由過濾回收所析出之(2a-Li)。於此，所回收之(2a-Li)所含之游離酸濃度係以(2a-Li)作為基準而未達20質量ppm。使該(2a-Li)(25 g、99.4 mmol)溶解於EMC(275 mL)，於此添加150 g之經乾燥過之上述離子交換樹脂，並於25°C下攪拌6小時。其後，藉由過濾去除離子交換樹脂，藉此，獲得陽離子自Li⁺轉化為Na⁺之(2a-Na)/EMC溶液。若藉由離子層析法進行陽離子之定量，則Na⁺/Li⁺之比率為99.3。於製備成鹽濃度約25質量%後，對該EMC溶液100 g添加HF(0.05 g、2.5 mmol)，獲得包含以(2a-Na)作為基準為2000質量ppm之HF之試驗液O。

[試驗液P]

使LiPF₆(25 g)溶解於EMC(75 g)後，添加HF(0.05 g、2.5 mmol)，製成包含以LiPF₆作為基準為2000質量ppm之HF之試驗液P。

[試驗液Q]

使NaPF₆(25 g)溶解於EMC(75 g)後，添加HF(0.05 g、2.5 mmol)，製成包含以NaPF₆作為基準為2000質量ppm之HF之試驗液Q。

[試驗液R]

使LiBF₄(25 g)溶解於EMC(75 g)後，添加HF(0.05 g、2.5 mmol)，製成包含以LiBF₄作為基準為2000質量ppm之HF之試驗液R。

[試驗液S]

使LiFSI(25 g)溶解於EMC(75 g)後，添加HF(0.05 g、2.5 mmol)，製成包含以LiFSI作為基準為2000質量ppm之HF之試驗液S。

[試驗液T]

使LiDFPI(25 g)溶解於EMC(75 g)後，添加HF(0.05 g、2.5 mmol)，製成包含以LiDFPI作為基準為2000質量ppm之HF之試驗液

T。

將各試驗液之組成示於表1。表1中，PF₆表示六氟磷酸根陰離子，BF₄表示四氟硼酸根陰離子，FSI表示雙(氟磺醯基)醯亞胺陰離子，DFPI表示雙(二氟磷酸基)醯亞胺陰離子。

[表1]

試驗液	鹽		溶劑 種類	游離酸濃度[質量ppm]		
	陰離子種	陽離子種		合計	HF	草酸
A	(2a)	Li ⁺	EMC	2000	500	1500
B	同上	同上	同上	2000	<20	2000
C	同上	同上	同上	2000	2000	<20
D	同上	同上	DMC	2000	500	1500
E	同上	同上	同上	2000	2000	<20
F	同上	同上	DEC	2000	500	1500
G	同上	同上	同上	2000	2000	<20
H	同上	同上	THF	2000	500	1500
I	同上	同上	同上	2000	2000	<20
J	同上	同上	AcOEt	2000	500	1500
K	同上	同上	同上	2000	2000	<20
L	同上	同上	CH ₃ CN	2000	500	1500
M	同上	同上	同上	2000	2000	<20
N	同上	Na ⁺	EMC	2000	400	1600
O	同上	同上	同上	2000	2000	<20
P	PF ₆	Li ⁺	同上	2000	2000	<20
Q	同上	Na ⁺	同上	2000	2000	<20
R	BF ₄	Li ⁺	同上	2000	2000	<20
S	FSI	同上	同上	2000	2000	<20
T	DFPI	同上	同上	2000	2000	<20

通常要求電解液中之游離酸濃度以氟化氫換算約為200質量ppm以下之品質者。由於大多在電解液中包含數%~十數%之離子性錯合物，故而為了達成此種氟化氫濃度，包含離子性錯合物之各試驗液必須設為以將離子性錯合物作為基準之氟化氫濃度計約1000質量ppm以下。

[實施例1-1]

對試驗液A(100 g)添加作為純化劑之亞硫醯氯(0.36 g、3.0 mmol，相對於HF換算游離酸2000質量ppm為1.2 eq.)，並於溫度25℃下攪拌6小時。藉此，氟化氫及亞硫醯氯係藉由反應而轉化為揮發性較高之氯化氫、亞硫醯氟。其後，於溫度20~40℃、壓力以絕對壓力計為50~80 kPa下，進行減壓，而去除反應生成物，同時蒸餾去除EMC 25 g，從而將離子性錯合物濃縮。對游離酸濃度進行測定，結果以將(2a-Li)作為基準之HF換算之值為200質量ppm。

[實施例1-2]

將溫度自25℃變更為40℃，除此以外，藉由與實施例1-1相同之程序進行處理，結果游離酸濃度未達100質量ppm。

[實施例1-3]

將溫度自25℃變更為40℃，將攪拌時間自6小時變更為3小時，並於攪拌中將乾燥氮氣(10 mL/min)連續地吹入至溶液中，除此以外，藉由與實施例1-1相同之程序進行處理，結果游離酸濃度未達100質量ppm。

[實施例1-4]

對試驗液A(100 g)添加亞硫醯氯(0.36 g、3.0 mmol，相對於HF換算游離酸2000質量ppm為1.2 eq.)，於溫度40℃下減壓至壓力以絕對壓力計為50~80 kPa，並進行3小時攪拌。藉由氮氣恢復至大氣壓，添加EMC 5 g而恢復至初始試驗液重量100 g。其後，於溫度20~40℃、壓力以絕對壓力計為50~80 kPa下，進行減壓濃縮，蒸餾去除EMC 25 g。對游離酸濃度進行測定，結果以將(2a-Li)作為基準之HF換算之值未達100質量ppm。

[實施例1-5]

使用試驗液B，將攪拌時間自6小時變更為3小時，除此以外，藉由與實施例1-2相同之程序進行處理，結果游離酸濃度未達100質量

ppm。

[實施例1-6]

使用試驗液C，將攪拌時間自6小時變更為3小時，除此以外，藉由與實施例1-2相同之程序進行處理，結果游離酸濃度為600質量ppm。

[實施例1-7]

將亞硫醯氯之添加量變更為0.59 g、5.0 mmol(相對於HF換算游離酸2000質量ppm為2.0 eq.)，除此以外，藉由與實施例1-6相同之程序進行處理，結果游離酸濃度為200質量ppm。

[實施例1-8]

使用試驗液C，將亞硫醯氯之添加量變更為0.59 g、5.0 mmol，除此以外，藉由與實施例1-4相同之程序進行處理，結果游離酸濃度未達100質量ppm。

[比較例1-1]

對試驗液A(100 g)於溫度40°C下，一面將乾燥氮氣(10 mL/min)連續地吹入至溶液中一面攪拌3小時。其後，於溫度20~40°C下進行減壓濃縮，蒸餾去除EMC 25 g。對游離酸濃度進行測定，結果為2000質量ppm。

[比較例1-2]

對試驗液A(100 g)於溫度40°C下，將容器內之壓力保持為減壓(50~80 kPa)並攪拌3小時。其後，於溫度20~40°C下進行減壓濃縮，蒸餾去除EMC 25 g。對游離酸濃度進行測定，結果以將(2a-Li)作為基準之HF換算之值為1900質量ppm。

[比較例1-3]

對包含氟化氫但幾乎不含草酸之試驗液C(100 g)於溫度40°C下，將容器內之壓力保持為減壓(50~80 kPa)並攪拌3小時。其後，於溫度

20~40°C 下進行減壓濃縮，蒸餾去除 EMC 25 g。對游離酸濃度進行測定，結果以將(2a-Li)作為基準之 HF 換算之值為 1700 質量 ppm。

[比較例 1-4]

使用乙醯氯(0.24 g、3.0 mmol、相對於游離酸為 1.2 eq.)代替亞硫醯氯，除此以外，藉由與實施例 1-1 相同之程序進行處理，結果游離酸濃度(與上述相同之 HF 換算值)為 1300 質量 ppm。

[比較例 1-5]

使用乙醯氯(0.39 g、5.0 mmol，相對於游離酸為 2.0 eq.)代替亞硫醯氯，除此以外，藉由與實施例 1-6 相同之程序進行處理，結果游離酸濃度(與上述相同之 HF 換算值)為 1100 質量 ppm。

[實施例 2-1]

對試驗液 D(100 g)添加亞硫醯氯(0.36 g、3.0 mmol，相對於 HF 換算游離酸 2000 質量 ppm 為 1.2 eq.)，於溫度 40°C 下減壓至壓力 50~80 kPa，並攪拌 3 小時。藉由氮氣恢復至大氣壓，添加相當於操作中被蒸餾去除而減少之重量之程度之 DMC，而恢復至初始試驗液重量 100 g。其後，於溫度 20~40°C 下進行減壓濃縮，蒸餾去除 DMC 25 g。對游離酸濃度進行測定，結果以將(2a-Li)作為基準之 HF 換算之值未達 100 質量 ppm。

[實施例 2-2]

對試驗液 E(100 g)添加亞硫醯氯(0.59 g、5.0 mmol，相對於 HF 換算游離酸 2000 質量 ppm 為 2.0 eq.)，於溫度 40°C 下減壓至壓力 50~80 kPa，並攪拌 3 小時。藉由氮氣恢復至大氣壓，添加相當於操作中被蒸餾去除而減少之重量之程度之 DMC，而恢復至初始試驗液重量 100 g。其後，於溫度 20~40°C 下進行減壓濃縮，蒸餾去除 DMC 25 g。對游離酸濃度進行測定，結果以將(2a-Li)作為基準之 HF 換算之值未達 100 質量 ppm。

[實施例2-3]

將使用之試驗液變更為F，將DMC變更為DEC，除此以外，藉由與實施例2-1相同之程序進行處理，結果游離酸濃度(與上述相同之HF換算值)未達100質量ppm。

[實施例2-4]

將使用之試驗液變更為G，將DMC變更為DEC，除此以外，藉由與實施例2-2相同之程序進行處理，結果游離酸濃度(與上述相同之HF換算值)未達100質量ppm。

[實施例2-5]

將使用之試驗液變更為H，將DMC變更為THF，除此以外，藉由與實施例2-1相同之程序進行處理，結果游離酸濃度(與上述相同之HF換算值)未達100質量ppm。

[實施例2-6]

將使用之試驗液變更為I，將DMC變更為THF，除此以外，藉由與實施例2-2相同之程序進行處理，結果游離酸濃度(與上述相同之HF換算值)未達100質量ppm。

[實施例2-7]

將使用之試驗液變更為J，將DMC變更為AcOEt，除此以外，藉由與實施例2-1相同之程序進行處理，結果游離酸濃度(與上述相同之HF換算值)未達100質量ppm。

[實施例2-8]

將使用之試驗液變更為K，將DMC變更為AcOEt，除此以外，藉由與實施例2-2相同之程序進行處理，結果游離酸濃度(與上述相同之HF換算值)未達100質量ppm。

[實施例2-9]

將使用之試驗液變更為L，將DMC變更為CH₃CN，除此以外，藉

由與實施例2-1相同之程序進行處理，結果游離酸濃度(與上述相同之HF換算值)未達100質量ppm。

[實施例2-10]

將使用之試驗液變更為M，將DMC變更為CH₃CN，除此以外，藉由與實施例2-2相同之程序進行處理，結果游離酸濃度(與上述相同之HF換算值)為100質量ppm。

將實施例1-1~1-8、比較例1-1~1-5、實施例2-1~2-10之結果示於表2。表2中，SOCl₂表示亞硫酰氯，AcCl表示乙酰氯。

[表2]

實施例/ 比較例	試驗液	純化劑		時間 [h]	溫度 [°C]	反應過程中 之氮氣導入 或減壓	純化後之遊 離酸濃度 [質量ppm]
		種類	莫耳當量 [eq.]				
實施例1-1	A	SOCl ₂	1.2	6	25	-	200
實施例1-2	A	同上	同上	同上	40	-	<100
實施例1-3	A	同上	同上	3	同上	氮氣導入	<100
實施例1-4	A	同上	同上	同上	同上	減壓	<100
實施例1-5	B	同上	同上	同上	同上	-	<100
實施例1-6	C	同上	同上	同上	同上	-	600
實施例1-7	C	同上	2.0	同上	同上	-	200
實施例1-8	C	同上	同上	同上	同上	減壓	<100
比較例1-1	A	-	-	同上	同上	氮氣導入	2000
比較例1-2	A	-	-	同上	同上	減壓	1900
比較例1-3	C	-	-	同上	同上	減壓	1700
比較例1-4	A	AcCl	1.2	6	25	-	1300
比較例1-5	C	AcCl	2.0	3	40	-	1100
實施例2-1	D	SOCl ₂	1.2	同上	同上	減壓	<100
實施例2-2	E	同上	2.0	同上	同上	同上	<100
實施例2-3	F	同上	1.2	同上	同上	同上	<100
實施例2-4	G	同上	2.0	同上	同上	同上	<100
實施例2-5	H	同上	1.2	同上	同上	同上	<100
實施例2-6	I	同上	2.0	同上	同上	同上	<100
實施例2-7	J	同上	1.2	同上	同上	同上	<100
實施例2-8	K	同上	2.0	同上	同上	同上	<100
實施例2-9	L	同上	1.2	同上	同上	同上	<100
實施例2-10	M	同上	2.0	同上	同上	同上	100

藉由25°C下利用亞硫酰氯1.2莫耳當量進行之6小時之處理，使游離酸降低至200質量ppm(實施例1-1)，進而藉由使溫度上升至40°C，

游離酸降低至未達100質量ppm(實施例1-2)。又，藉由在減壓下進行利用亞硫醯氯之處理操作、或導入氮氣，而提高脫游離酸速度，於40℃下3小時內，游離酸未達100質量ppm(實施例1-3、1-4)。

游離酸濃度雖同為2000質量ppm，但於其主成分為草酸之情形時，於亞硫醯氯1.2莫耳當量、40℃下3小時之條件下，殘留游離酸濃度下降至未達100 ppm(實施例1-5)，相對於此，於游離酸濃度2000質量ppm之主成分為HF之情形時，於亞硫醯氯1.2莫耳當量、40℃下3小時之條件下，游離酸僅降至600質量ppm(實施例1-6)。藉由將亞硫醯氯增加至2.0莫耳當量，可使游離酸降低至200質量ppm(實施例1-7)，進而，藉由使用2.0莫耳當量之亞硫醯氯並於減壓下進行處理，可使游離酸降至未達100質量ppm(實施例1-8)。

可推測其原因在於：相對於草酸與亞硫醯氯之反應為不可逆(產生一氧化碳、二氧化碳並排出至系統外)，HF與亞硫醯氯之反應為可逆。但是，生成之亞硫醯氯等係即便不進行減壓等亦作為氣體而排出至反應系統外，故而與如比較例1-5般將乙醯氯用作純化劑之情形相比，能夠快速地去除HF。可認為藉由減壓或氮氣導入，將生成之HCl、亞硫醯氯或亞硫醯氯自系統內連續地去除，藉此，逆反應之進行受到限制，亞硫醯氯之氟化之反應被加速，結果為脫游離酸速度變快。

使用2種HF換算游離酸濃度2000質量ppm之試驗液(源自HF之500質量ppm + 源自草酸之1500質量ppm、及源自HF之2000質量ppm)，於DMC、DEC、THF、AcOEt、CH₃CN之系統內，進行利用亞硫醯氯之脫游離酸研究，結果幾乎未見因溶劑而導致之差異，除使用CH₃CN之實施例2-10以外，所有(實施例2-1~2-9)殘留游離酸濃度均未達100質量ppm。

僅藉由減壓操作或氮氣導入操作而不使用亞硫醯氯，幾乎無法

使游離酸濃度(與上述相同之HF換算值)降低(比較例1-1、1-2、1-3)。
又，於使用乙醯氯而非亞硫醯氯作為純化劑之情形時，殘留游離酸濃度超過1000質量ppm，藉由25°C下6小時或40°C下3小時之反應溫度及反應時間，無法將氟化氫去除至足夠低之濃度。可認為其原因在於：由於乙醯氯經氟化而成之乙醯氟之沸點為20°C左右，且於反應系統中無減壓操作或氫氣導入，故而乙醯氟存留於反應系統內，氟化氫與純化劑之反應速度未充分地提高(比較例1-4、1-5)。

[實施例3-1]

將使用之試驗液變更為N，除此以外，藉由與實施例1-4相同之程序進行處理，結果游離酸濃度(與上述相同之HF換算值)未達100質量ppm。

[實施例3-2]

將使用之試驗液變更為O，除此以外，藉由與實施例1-8相同之程序進行處理，結果游離酸濃度(與上述相同之HF換算值)未達100質量ppm。

[實施例3-3]

將使用之試驗液變更為P，除此以外，藉由與實施例1-8相同之程序進行處理，結果游離酸濃度(與上述相同之HF換算值)未達100質量ppm。

[實施例3-4]

將使用之試驗液變更為Q，除此以外，藉由與實施例1-8相同之程序進行處理，結果游離酸濃度(與上述相同之HF換算值)未達100質量ppm。

[實施例3-5]

將使用之試驗液變更為R，除此以外，藉由與實施例1-8相同之程序進行處理，結果游離酸濃度(與上述相同之HF換算值)未達100質

量ppm。

[實施例3-6]

將使用之試驗液變更為S，除此以外，藉由與實施例1-8相同之程序進行處理，結果游離酸濃度(與上述相同之HF換算值)未達100質量ppm。

[實施例3-7]

將使用之試驗液變更為T，除此以外，藉由與實施例1-8相同之程序進行處理，結果游離酸濃度(與上述相同之HF換算值)未達100質量ppm。

將實施例3-1~3-7之結果示於表3。

[表3]

實施例/ 比較例	試驗液	純化劑		時間 [h]	溫度 [°C]	反應過程中 之氮氣導入 或減壓	純化後之游 離酸濃度 [質量ppm]
		種類	莫耳當量 [eq.]				
實施例3-1	N	SOCl ₂	1.2	3	40	減壓	<100
實施例3-2	O	同上	2.0	同上	同上	同上	<100
實施例3-3	P	同上	同上	同上	同上	同上	<100
實施例3-4	Q	同上	同上	同上	同上	同上	<100
實施例3-5	R	同上	同上	同上	同上	同上	<100
實施例3-6	S	同上	同上	同上	同上	同上	<100
實施例3-7	T	同上	同上	同上	同上	同上	<100

於將溶解於試驗液中之鹽之陰離子種自二氟離子性錯合物(2a)更換成PF₆、BF₄、FSI、DFPI，將陽離子種自Li更換成Na之情形時，包含於試驗液中之游離酸(僅HF、或者HF及草酸)之利用亞硫醯氯所進行之反應亦無問題地進行，處理後之殘留游離酸濃度均未達100質量ppm。再者，於實施例3-1中游離酸之明細主要集中於草酸，故而將亞硫醯氯之莫耳當量設為1.2，於實施例3-2~3-7中游離酸之主成分為HF，故而使用2.0莫耳當量之亞硫醯氯。

[實施例4-1]

使用乙醯氯(0.24 g、3.0 mmol、相對於游離酸為1.2 eq.)代替亞硫醯氯，除此以外，藉由與實施例1-4相同之程序進行處理，結果游離酸濃度(與上述相同之HF換算值)未達100質量ppm。

[實施例4-2]

使用乙醯氯(0.39 g、5.0 mmol，相對於游離酸為2.0 eq.)代替亞硫醯氯，除此以外，藉由與實施例1-8相同之程序進行處理，結果游離酸濃度(與上述相同之HF換算值)未達100質量ppm。

[實施例4-3]

使用草醯氯(0.38 g、3.0 mmol，相對於游離酸為1.2 eq.)代替亞硫醯氯，除此以外，藉由與實施例1-4相同之程序進行處理，結果游離酸濃度(與上述相同之HF換算值)未達100質量ppm。

[實施例4-4]

使用草醯氯(0.63 g、5.0 mmol，相對於游離酸為2.0 eq.)代替亞硫醯氯，除此以外，藉由與實施例1-8相同之程序進行處理，結果游離酸濃度(與上述相同之HF換算值)為150質量ppm。

[實施例4-5]

使用氯甲酸甲酯(0.28 g、3.0 mmol，相對於游離酸為1.2 eq.)代替亞硫醯氯，除此以外，藉由與實施例1-4相同之程序進行處理，結果游離酸濃度(與上述相同之HF換算值)未達100質量ppm。

[實施例4-6]

使用氯甲酸甲酯(0.47 g、5.0 mmol，相對於游離酸為2.0 eq.)代替亞硫醯氯，除此以外，藉由與實施例1-8相同之程序進行處理，結果游離酸濃度(與上述相同之HF換算值)為100質量ppm。

[實施例4-7]

使用三氟甲磺醯氯(0.51 g、3.0 mmol，相對於游離酸為1.2 eq.)代

替亞硫醯氯，除此以外，藉由與實施例1-4相同之程序進行處理，結果游離酸濃度(與上述相同之HF換算值)未達100質量ppm。

[實施例4-8]

使用三氟甲磺醯氯(0.84 g、5.0 mmol，相對於游離酸為2.0 eq.)代替亞硫醯氯，除此以外，藉由與實施例1-8相同之程序進行處理，結果游離酸濃度(與上述相同之HF換算值)為100質量ppm。

[實施例4-9]

使用甲磺醯氯(0.34 g、3.0 mmol，相對於游離酸為1.2 eq.)代替亞硫醯氯，除此以外，藉由與實施例1-4相同之程序進行處理，結果游離酸濃度(與上述相同之HF換算值)未達100質量ppm。

[實施例4-10]

使用甲磺醯氯(0.57 g、5.0 mmol，相對於游離酸為2.0 eq.)代替亞硫醯氯，除此以外，藉由與實施例1-8相同之程序進行處理，結果游離酸濃度(與上述相同之HF換算值)為100質量ppm。

[實施例4-11]

使用氯化三甲基矽烷(0.33 g、3.0 mmol，相對於游離酸為1.2 eq.)代替亞硫醯氯，除此以外，藉由與實施例1-4相同之程序進行處理，結果游離酸濃度(與上述相同之HF換算值)為1000質量ppm。

[實施例4-12]

使用氯化三甲基矽烷(0.54 g、5.0 mmol，相對於游離酸為2.0 eq.)代替亞硫醯氯，除此以外，藉由與實施例1-8相同之程序進行處理，結果游離酸濃度(與上述相同之HF換算值)為100質量ppm。

將實施例4-1～4-12之結果示於表4。表4中，AcCl表示乙醯氯，(COCl)₂表示草醯氯，ClCO₂Me表示氯甲酸甲酯，TfCl表示三氟甲磺醯氯，MsCl表示甲磺醯氯，TMSCl表示氯化三甲基矽烷。

[表4]

實施例/ 比較例	試驗液	純化劑		時間 [h]	溫度 [°C]	反應過程中 之氮氣導入 或減壓	純化後之 游離酸 [質量ppm]
		種類	莫耳當量 [eq.]				
實施例4-1	A	AcCl	1.2	3	40	減壓	<100
實施例4-2	C	同上	2.0	同上	同上	同上	<100
實施例4-3	A	(COCl) ₂	1.2	同上	同上	同上	<100
實施例4-4	C	同上	2.0	同上	同上	同上	150
實施例4-5	A	ClCO ₂ Me	1.2	同上	同上	同上	<100
實施例4-6	C	同上	2.0	同上	同上	同上	100
實施例4-7	A	TfCl	1.2	同上	同上	同上	<100
實施例4-8	C	同上	2.0	同上	同上	同上	100
實施例4-9	A	MsCl	1.2	同上	同上	同上	<100
實施例4-10	C	同上	2.0	同上	同上	同上	100
實施例4-11	A	TMSCl	1.2	同上	同上	同上	1000
實施例4-12	C	同上	2.0	同上	同上	同上	100

於將乙醯氯用作純化劑之情形時，藉由在與純化劑之反應過程中進行減壓，可使生成後之殘留游離酸濃度減少至100質量ppm，和在與純化劑之反應過程中不進行減壓之情形時相比，可使殘留游離酸濃度大幅降低(實施例4-1、4-2與比較例1-4、1-5之比較)。

於以上之將純化劑自亞硫醯氯變更為其他之研究中，於草酸成為游離酸之主成分之系統中，於使用除TMSCl以外之純化劑之情形時，可使殘留游離酸濃度降低至未達100質量ppm。相對於此(實施例4-1、4-3、4-5、4-7、4-9)，於純化劑為TMSCl之實施例4-11之情形時，處理後之游離酸濃度為1000質量ppm。其原因在於：TMSCl與草酸之反應速度較慢。於游離酸僅由HF構成之情形時，若使用AcCl則能夠達成處理後之游離酸濃度未達100質量ppm，相對於此，若使用(COCl)₂或ClCO₂Me、TfCl、MsCl、TMSCl，則成為100~150質量ppm，可確認到效果稍微降低。

【符號說明】

無

申請專利範圍

1. 一種電解質溶液之純化方法，其特徵在於包括如下步驟：
向至少含有氟化氫作為雜質之於非水溶劑中溶解有電解質之電解質溶液中，添加亞硫醯氯作為純化劑，使上述雜質與上述純化劑進行反應之步驟；以及
藉由將作為反應生成物之氯化氫及經氟化之上述純化劑、及未反應之上述純化劑去除，而去除上述雜質之步驟。
2. 如請求項1之電解質溶液之純化方法，其中於上述溶液中進而包含草酸作為雜質，
使以雜質之形式存在於上述溶液中之氟化氫及草酸與上述純化劑進行反應，
藉由將作為反應生成物之氯化氫、經氟化之上述純化劑、及上述純化劑與草酸之反應分解物、及未反應之上述純化劑去除，而去除上述雜質。
3. 一種電解質溶液之純化方法，其特徵在於包括如下步驟：
向至少含有氟化氫作為雜質之於非水溶劑中溶解有電解質之電解質溶液中，添加包含選自由羧醯氯、磺醯氯、亞磺醯氯、氯化矽、及羧酸酐所組成之群中之一者或該等之混合物之純化劑，一面將反應生成物抽出至反應系統外一面使上述雜質與上述純化劑進行反應之步驟；以及
藉由將作為反應生成物之氯化氫及經氟化之上述純化劑、及未反應之上述純化劑去除，而去除上述雜質之步驟。
4. 如請求項3之電解質溶液之純化方法，其中將上述反應生成物抽出至反應系統外之方法為減壓、或向溶液中導入惰性氣體。
5. 如請求項3之電解質溶液之純化方法，其中上述純化劑包含選自

由草醯氯、氯甲酸甲酯、氯甲酸乙酯、乙醯氯、三氟乙醯氯、三氟甲磺醯氯、甲磺醯氯、亞硫醯氯、氯化三甲基矽烷、乙酸酐、及三氟乙酸酐所組成之群中之一者或該等之混合物。

6. 如請求項3之電解質溶液之純化方法，其中於上述溶液中進而包含草酸作為雜質，

上述純化劑包含選自由草醯氯、氯甲酸甲酯、氯甲酸乙酯、乙醯氯、三氟乙醯氯、三氟甲磺醯氯、甲磺醯氯、及亞硫醯氯所組成之群中之一者或該等之混合物，

使以雜質之形式存在於上述溶液中之氟化氫及草酸與上述純化劑進行反應，

藉由將作為反應生成物之氟化氫、經氟化之上述純化劑、及上述純化劑與草酸之反應分解物、及未反應之上述純化劑去除，而去除上述雜質。

7. 如請求項1至6中任一項之電解質溶液之純化方法，其中去除上述反應生成物及未反應之上述純化劑之方法為減壓、或向溶液中導入惰性氣體。

8. 如請求項1至6中任一項之電解質溶液之純化方法，其中上述電解質為鹽，且

上述鹽之陽離子包含選自由鋰陽離子、鈉陽離子、鉀陽離子、及四級烷基銨陽離子所組成之群中之一者或該等之混合物。

9. 如請求項1至6中任一項之電解質溶液之純化方法，其中上述電解質為鹽，且

上述鹽之陰離子包含選自由六氟磷酸根陰離子、四氟硼酸根陰離子、雙(氟磺醯基)醯亞胺陰離子、雙(三氟甲磺醯基)醯亞胺陰離子、及雙(二氟磷酸基)醯亞胺陰離子所組成之群中之一者或

該等之混合物。

10. 如請求項1至6中任一項之電解質溶液之純化方法，其中上述電解質為鹽，且

上述鹽包含選自由六氟磷酸鋰、六氟磷酸鈉、六氟磷酸鉀、四氟硼酸鋰、四氟硼酸鈉、四氟硼酸鉀、雙(氟磺醯基)醯亞胺鋰、雙(氟磺醯基)醯亞胺鈉、雙(氟磺醯基)醯亞胺鉀、雙(三氟甲磺醯基)醯亞胺鋰、雙(三氟甲磺醯基)醯亞胺鈉、雙(三氟甲磺醯基)醯亞胺鉀、雙(二氟磷酸基)醯亞胺鋰、雙(二氟磷酸基)醯亞胺鈉、雙(二氟磷酸基)醯亞胺鉀、及通式(2)所表示之二氟離子性錯合物(2a)、(2b)、(2c)所組成之群中之一者或該等之混合物；

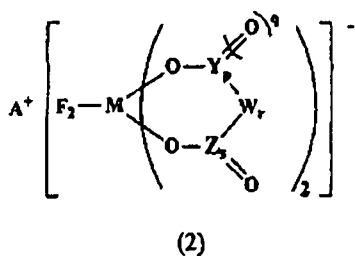
再者，二氟離子性錯合物(2a)、(2b)、(2c)係構成之各元素分別如下所述之通式(2)所表示之二氟離子性錯合物，

(2a) A = Li、Na、K或四級烷基銨，M = P，Y = C，Z = C，p、q及s = 1，r = 0

(2b) A = Li、Na、K或四級烷基銨，M = P，W = C(CF₃)₂，Z = C，p及q = 0，r及s = 1

(2c) A = Li、Na、K或四級烷基銨，M = P，W = C(CF₃)₂，Z = C，p、q及s = 0，r = 2

[化11]



11. 如請求項1至6中任一項之電解質溶液之純化方法，其中使氟化

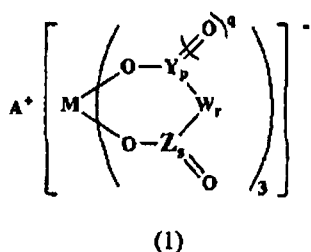
氫與上述純化劑、或氟化氫及草酸與上述純化劑進行反應之溫度為 -60°C 以上且 150°C 以下。

12. 如請求項1至6中任一項之電解質溶液之純化方法，其中將上述反應生成物及上述未反應純化劑去除時之溫度為 $-20^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$ 。
13. 如請求項1至6中任一項之電解質溶液之純化方法，其中反應前之溶液中之游離酸之莫耳數與上述純化劑之莫耳數為 $1 : 0.1 \sim 1 : 10$ 之比之範圍。
14. 一種電解質溶液之製造方法，其特徵在於包含純化步驟，其使用如請求項1至13中任一項之電解質溶液之純化方法。
15. 一種電解質溶液之製造方法，其係製造包含通式(2)所表示之二氟離子性錯合物(2)之電解質溶液之方法，該方法之特徵在於包含：

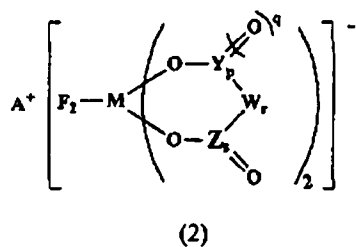
使通式(1)所表示之六配位離子性錯合物(1)於非水溶劑中藉由氟化劑氟化，而製造通式(2)所表示之二氟離子性錯合物(2)之步驟；以及

純化步驟，其使用如請求項2或6之電解質溶液之純化方法；

[化12]



[化13]



於通式(1)、(2)中， A^+ 為選自由金屬離子、質子及鎊離子所組成之群中之任一者， M 為選自由P、As及Sb所組成之群中之任一者； F 為氟原子； O 為氧原子； Y 為碳原子或硫原子；於 Y 為碳原子之情形時 q 為1；於 Y 為硫原子之情形時 q 為1或2； W 表示碳數1~10之可具有雜原子或鹵素原子之烴基(於碳數為3以上之情形時，亦可使用支鏈或環狀結構者)、或 $-N(R^1)-$ ；此時， R^1 表示氫原子、鹼金屬、碳數1~10之可具有雜原子或鹵素原子之烴基；於碳數為3以上之情形時， R^1 亦可取支鏈或環狀結構； Z 為碳原子； p 表示0或1， q 表示0~2之整數， r 表示0~2之整數， s 表示0或1，且為 $p+r \geq 1$ 。

16. 如請求項15之電解質溶液之製造方法，其中上述氟化劑為選自由酸性氟化鉀、酸性氟化鈉、酸性氟化銨、氟化氫過量之有機胺氟化氫鹽、及氟化氫所組成之群中之一者以上。
17. 如請求項15之電解質溶液之製造方法，其中於氟化時，將除上述氟化劑以外之酸或路易斯酸添加至非水溶劑中，

上述氟化劑為氟化氫，且除上述氟化劑以外之酸為選自由三氟甲磺酸、甲磺酸、及三氟乙酸所組成之群中之一者以上。