

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 97110823

※ 申請日期：97.7.26

※IPC 分類：

C25D17/00 (2006.01.01)
C25D21/14 (2006.01.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

電解質、使用此電解質的電解液以及電化學元件

ELECTROLYTE、ELECTROLYTIC SOLUTION USING THE
SAME AND ELECTROCHEMICAL DEVICE

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

三洋化成工業股份有限公司

SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.

代表人：(中文/英文)(簽章) 林 博史/HAYASHI, HIROSHI

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本京都府京都市東山區一橋野本町 11 番地之 1

11-1, IKKYO NOMOTO-CHO, HIGASHIYAMA-KU, KYOTO-SHI,
KYOTO JAPAN

國 籍：(中文/英文) 日本/JP

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 關 士友/GUAN, SHIYOU

2. 渡部 純二/WATANABE, JUNJI

國 籍：(中文/英文) 1-2 日本/JP

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；2007/03/28；2007-084148

2. 日本；2007/11/15；2007-296985

☐ 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。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明是關於一種含有四級銨鹽的電解質。更詳細而言，本發明是關於一種可適用於電化學元件用電解液的電解質。

【先前技術】

電化學元件是指將電化學能量儲存於元件內部的元件，具體是指用以將儲存於元件內部的化學能量轉換為電能而釋放至外部的電池、用以將儲存於元件內部的靜電能量轉換為電能而釋放至外部的電容器、以及染料敏化太陽電池（Dye Sensitized Solar Cell）等。

先前，作為電容器的電解質，是使用四氟硼酸四乙基銨（tetraethylammonium tetrafluoroborate）、四氟硼酸三乙基甲基銨（triethylmethylammonium tetrafluoroborate）、或四氟硼酸 1-乙基-3-甲基咪唑鎓（1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate）等作為電解質。尤其於嚴酷之條件下、且於以大電流進行使用的混合動力汽車等新穎用途領域中，更加急切要求開發出長期可靠性優異、耐電壓高（電位範圍寬）、且具有高導電性的電解質。

於上述狀況下，已知為了改善經時性能劣化（長期可靠性）而使用螺型銨電解質的電化學電容器用非水電解液（例如日本專利特開 2005-175239 號公報）。

另一方面，已知具有高導電性，以改善經時性能劣化

(長期可靠性)為目的，含有具有特定環狀結構的陽離子及脂肪族飽和二羧酸陰離子的電解電容器用電解液(例如日本專利特開平 2-69913 號公報、日本專利特開平 2-69921 號公報)。

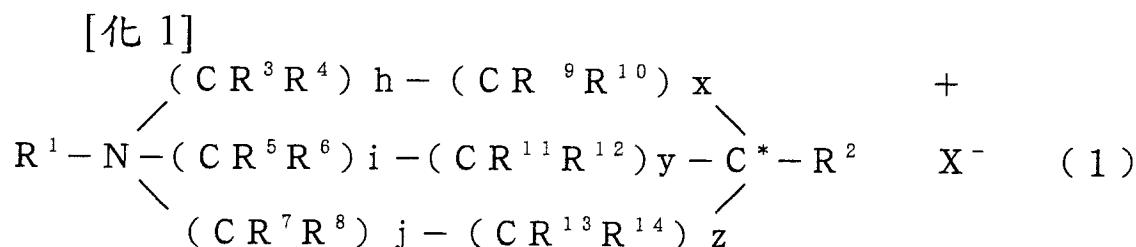
然而，即使使用日本專利特開 2005-175239 號公報所揭示的非水電解液，亦存在耐電壓不充分的情形，使用此電解液的電化學電容器有時會產生經時性能劣化。

又，即使使用日本專利特開平 2-69913 號公報、日本專利特開平 2-69921 號公報所揭示的非水電解液，亦存在耐電壓不充分的情形，使用該電解液的電化學電容器產生經時性能劣化。

【發明內容】

亦即，本發明之目的在於提供一種長期可靠性優異、耐電壓高(電位範圍寬)的電解質。

本發明者等人為了解決上述課題而進行了努力研究，結果達成了本發明。亦即，本發明的主旨在於一種含有以通式(1)表示的四級銨鹽(A)而形成的電解質(B)，含有該電解質(B)的電解液以及使用該電解液的電化學元件。



[R¹為可含有選自由鹵素原子、羥基、硝基、氰基及具有醚鍵之基團所組成的族群中的至少一種基的碳數為 1

~10 的一價烴基。 R^2 為可含有選自由鹵素原子、硝基、氰基及具有醚鍵之基團所組成的族群中的至少一種基的碳數為 1~10 的一價烴基、氫原子、或鹵素原子。 $R^3 \sim R^{14}$ 為碳數為 1~5 的烷基、碳數為 1~5 的氟烷基、氫原子、或鹵素原子。 $R^3 \sim R^{14}$ 既可相同亦可不同。 C 及 C^* 為碳原子， N 為氮原子。 h 、 i 、 j 、 x 、 y 及 z 為 0~6 的整數，既可相同亦可不同。 $(h+x)$ 為 0~6 的整數， $(i+y)$ 及 $(j+z)$ 為 1~6 的整數。 $(h+x)$ 為 0 時表示氮原子 N 與碳原子 C^* 直接鍵結。 X^- 表示抗衡陰離子 (counter anion)，該抗衡陰離子的由第一原理分子軌道計算所得的 HOMO 能量為 -0.60 a.u.~ -0.20 a.u.。]

[發明的效果]

本發明的電解質的耐電壓非常高，故可容易地製造性能經時劣化少（長期可靠性優異）的電化學元件。因此，藉由使用本發明的電解質，可容易地獲得能量密度大、充放電循環中特性優異的電化學元件。

為讓本發明之上述和其他目的、特徵和優點能更明顯易懂，下文特舉較佳實施例，並配合所附圖式，作詳細說明如下。

【實施方式】

以下，就本發明加以詳細說明。

以通式 (1) 表示的四級銨鹽 (A)，是由陽離子中心的氮原子受到烷基立體保護的具有特定環結構的陽離子、及氧化電位高的陰離子所形成，故與習知的電解質相比，

分子軌道計算中陽離子的 LUMO 值更高，且陰離子的 HOMO 值亦更高。其結果，四級銨鹽 (A) 的氧化電位與還原電位之差大，難以受到氧化還原，從而電化學穩定，於電解液中使用時，發揮出耐電壓非常高的特徵。

就含有以通式 (1) 表示的四級銨鹽 (A) 而形成的電解質 (B) 加以說明。

可具有自鹵素原子 (氟原子、氯原子及溴原子等)、羥基、硝基、氰基及具有醚鍵之基團 (甲氧基及乙氧基等) 所組成的族群中的至少一種基團的碳數為 1~10 的一價烴基 (R^1) 包括：直鏈脂肪族烴基、支鏈脂肪族烴基、脂環式烴基、及芳香族烴基等。以下列舉 R^1 的具體例。

直鏈脂肪族烴基可列舉：甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、正癸基、羥基甲基、1-羥基乙基、2-羥基乙基、硝基甲基、硝基乙基、氰基甲基、氰基乙基、甲氧基甲基、及甲氧基乙基等。

支鏈脂肪族烴基可列舉：異丙基、2-甲基丙基、2-丁基、2-戊基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、3-戊基、2-甲基丁基、1-甲基戊基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、4-甲基戊基、3-庚基、2-乙基丁基、3-甲基戊基、3-己基、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-乙基辛基、2-羥基-異丙基、1-羥基-2-甲基丙基、2-胺基-異丙基、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-甲氧基-異丙基及 1-甲氧基-2-甲基丙基等。

環式烴基可列舉：環己基、1-甲基環己基、2-甲基環己基、3-甲基環己基、4-甲基環己基、1-羥基環己基、2-羥基環己基、3-羥基環己基、4-羥基環己基、1-甲氧基環己基、2-甲氧基環己基、3-甲氧基環己基及 4-甲氧基環己基等。

芳香族烴基可列舉：苯基、甲苯甲醯基 (toluyl) 及苄基等。

含有鹵素原子的烴基包括氟烷基等。氟烷基是以 C_nF_{2n+1} (n 為 1~10 的整數) 表示的基團，可列舉三氟甲基、五氟乙基、七氟丙基等。

該些 R^1 之中，較好的是直鏈脂肪族烴基及支鏈脂肪族烴基，更好的是甲基、乙基、甲氧基乙基、三氟甲基及五氟乙基，尤其好的是甲基、乙基、三氟甲基及五氟乙基，最好的是甲基。

可含有選自由鹵素原子（氟原子、氯原子及溴原子等）、硝基、氰基及具有醚鍵之基團（甲氧基以及乙氧基等）所組成的族群中的至少一種基團的碳數為 1~10 的一價烴基、氫原子、或鹵素原子（氟原子、氯原子及溴原子等）（ R^2 ），包含烴基（ R^1 ）、氫原子及鹵素原子等。

該等 R^2 之中，較好的是氫原子、直鏈脂肪族烴基及支鏈脂肪族烴基，更好的是氫原子、甲基、乙基、甲氧基乙基、三氟甲基及五氟乙基，尤其好的是氫原子、甲基、乙基、三氟甲基及五氟乙基，最好的是氫原子。

碳數為 1~5 的烷基（直鏈脂肪族烴基及支鏈脂肪族烴

基等)，碳數為 1~5 的氟烷基、氫原子、或鹵素原子 ($R^3 \sim R^{14}$) 的具體例可列舉：甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、異丙基、2-甲基丙基、2-丁基、2-戊基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、3-戊基、2-甲基丁基、三氟甲基、五氟乙基、正七氟丙基、氫原子、氟原子、氯原子、溴原子、以及碘原子等。

該些之中，較好的是甲基、乙基、正丙基、三氟甲基、五氟乙基、七氟丙基、氫原子、及氟原子，更好的是甲基、三氟甲基、氫原子、及氟原子，尤其好的是氫原子、及氟原子，最好的是氫原子。該些 $R^3 \sim R^{14}$ 既可相同亦可不同。

($i+y$) 以及 ($j+z$) 較好的是 2~4，更好的是 2 或 3。 $(h+x)$ 較好的是 0~4，更好的是 0~2 的整數。

構成以通式 (1) 表示的四級銨鹽 (A) 的陽離子，可例示下表所示的陽離子等。

其中，Me 表示甲基，Et 表示乙基，fM 表示三氟甲基，fE 表示五氟乙基，H 表示氫原子。

[表 1]

	a1	a2	a3	a4	a5	a6	a7	a8	a9	a10	a11	a12
R ¹	Me	Me	Me	Et	Et	Et	fM	fM	fM	fM	Me	Me
R ²	H	H	H	H	H	H	H	H	H	F	H	Et
R ³	H	H	H	H	H	H	H	H	H	F	Me	H
R ⁴	H	H	H	H	H	H	H	H	H	F	Me	H
R ⁵	H	H	H	H	H	H	H	H	H	F	H	H
R ⁶	H	H	H	H	H	H	H	H	H	F	H	H
R ⁷	H	H	H	H	H	H	H	H	H	F	H	H
R ⁸	H	H	H	H	H	H	H	H	H	F	H	H
R ⁹	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	H	—
R ¹⁰	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	H	—
R ¹¹	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
R ¹²	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
R ¹³	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
R ¹⁴	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
h	2	3	2	2	3	2	2	3	2	2	1	2
i	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
j	2	2	1	2	2	1	2	2	1	2	2	2
x	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0
y	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
z	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

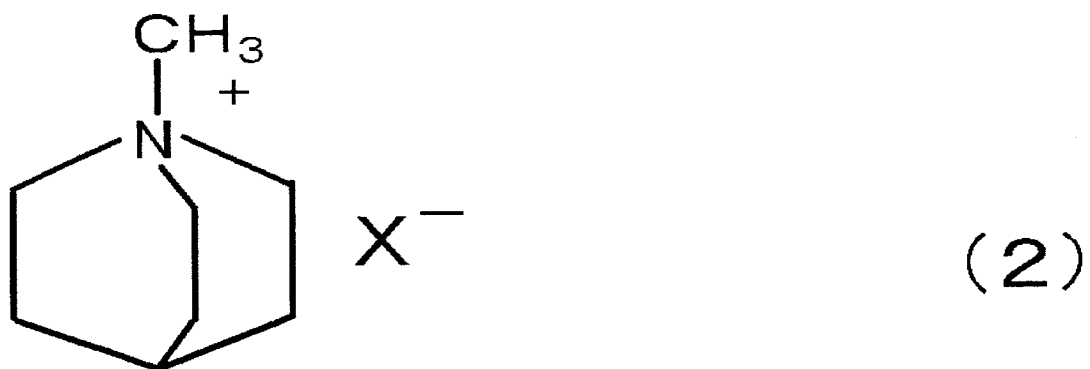
[表 2]

	a13	a14	a15	a16	a17	a18	a19	a20	a21	a22	a23	A ₄ ²	a25
R ¹	fE	Me	Me	Me	Et	Et	Et	fM	fM	fM	fE	Me	fM
R ²	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	F
R ³	Et	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
R ⁴	H	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
R ⁵	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	Me	F
R ⁶	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	F
R ⁷	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	Me	F
R ⁸	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	F
R ⁹	H	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
R ¹⁰	H	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
R ¹¹	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	H	—
R ¹²	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	H	—
R ¹³	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	H	—
R ¹⁴	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	H	—
h	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
i	2	3	4	4	3	4	4	3	4	4	3	1	3
j	2	3	3	4	3	3	4	3	3	4	3	1	3
x	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0
y	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0
z	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0

上述所例示的陽離子中，就電化學穩定性的觀點而言，較好的是(a1)、(a2)、(a3)、(a4)、(a5)、(a6)、(a7)、(a8)、(a14)、(a15)、(a16)、(a17)、(a18)、(a19)、(a20)、(a21)及(a22)，更好的是(a1)、(a3)及(a14)。

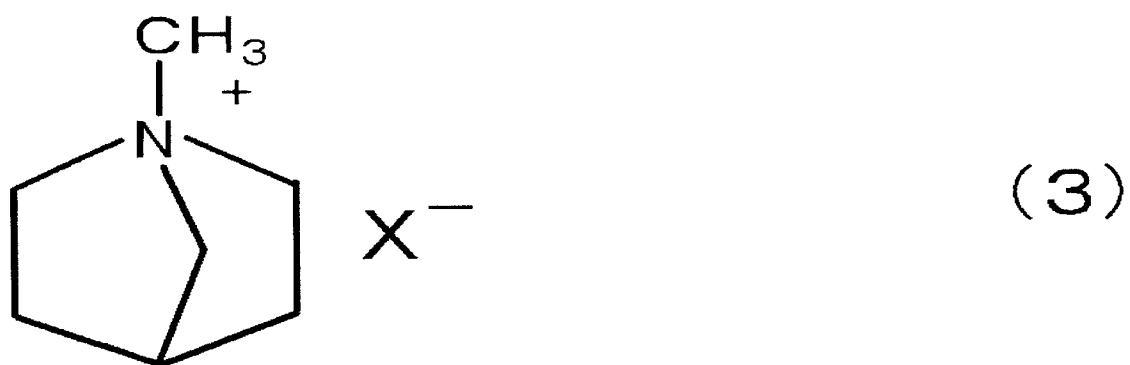
再者，(a1)對應於通式(2)表示的四級銨鹽(A2)。

[化 2]



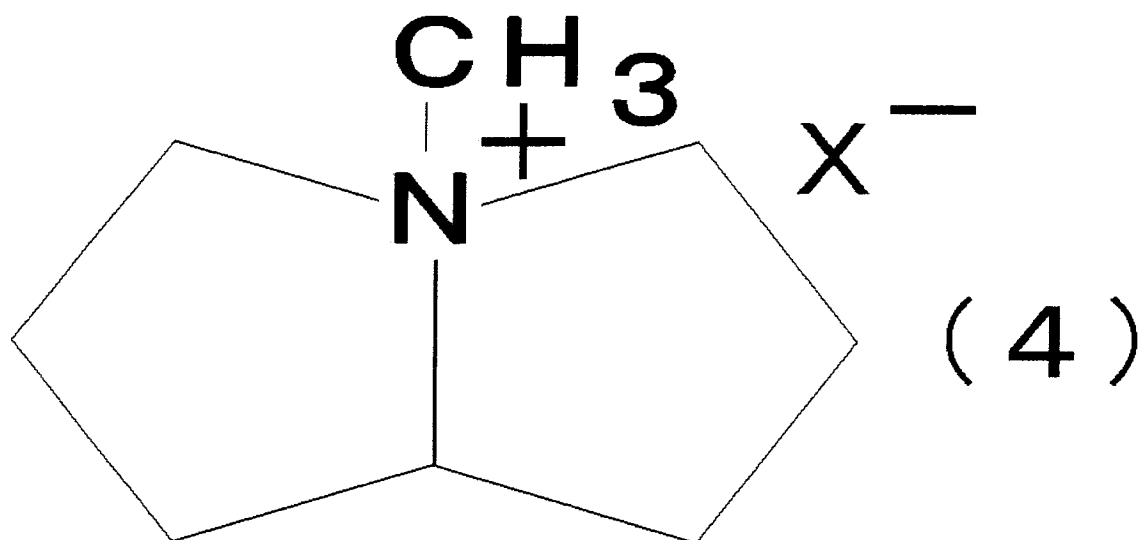
(a3) 對應於通式 (3) 表示的四級銨鹽 (A3)。

[化 3]

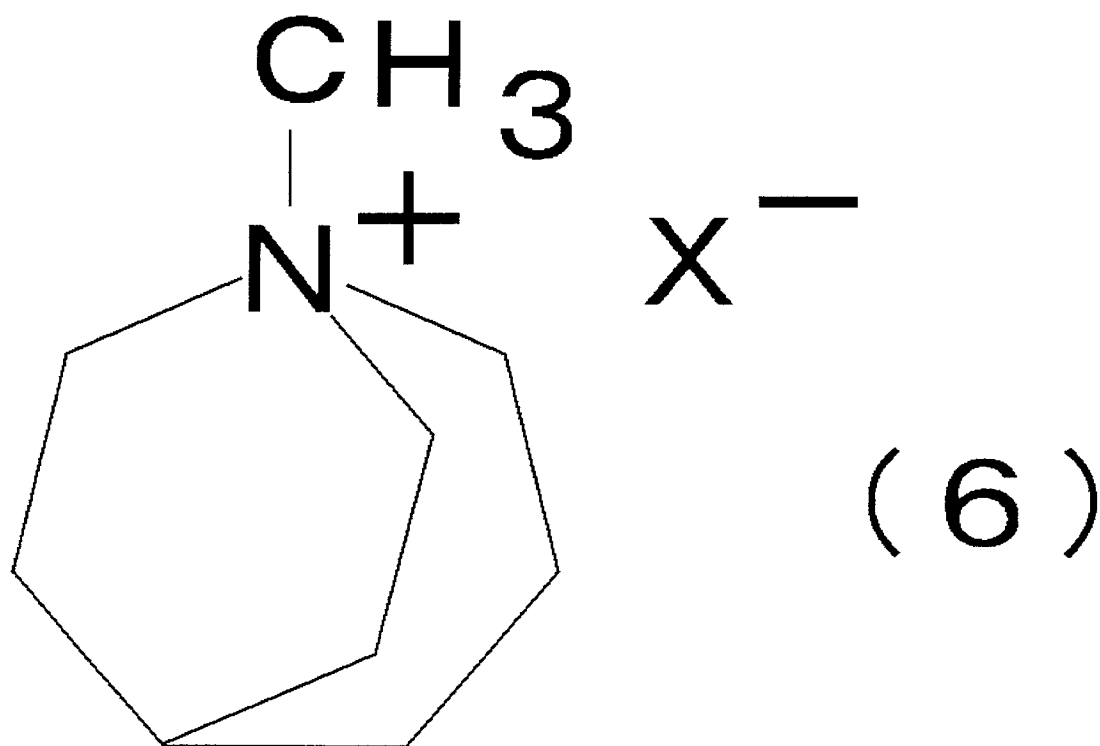


(a14) 對應於通式 (4) 表示的四級銨鹽 (A4)。

[化 4]



(a2) 對應於通式 (6) 表示的四級銨鹽 (A5)。
[化 5]



(a4) 對應於將通式 (2) 表示的四級銨鹽 (A2) 的

甲基取代為乙基的四級銨鹽。

(a5) 對應於將通式 (6) 表示的四級銨鹽 (A5) 的甲基取代為乙基的四級銨鹽。

(a6) 對應於將通式 (3) 表示的四級銨鹽 (A3) 的甲基取代為乙基的四級銨鹽。

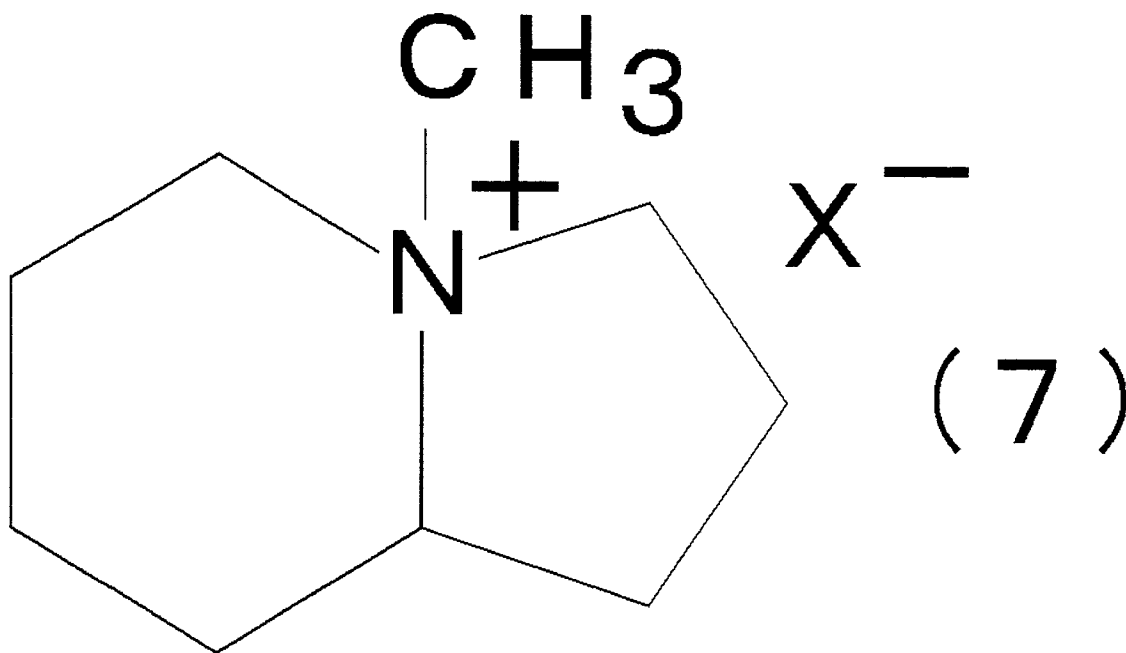
(a7) 對應於將通式 (2) 表示的四級銨鹽 (A2) 的甲基取代為三氟甲基的四級銨鹽。

(a8) 對應於將通式 (6) 表示的四級銨鹽 (A5) 的甲基取代為三氟甲基的四級銨鹽。

(a9) 對應於將通式 (3) 表示的四級銨鹽 (A3) 的甲基取代為三氟甲基的四級銨鹽。

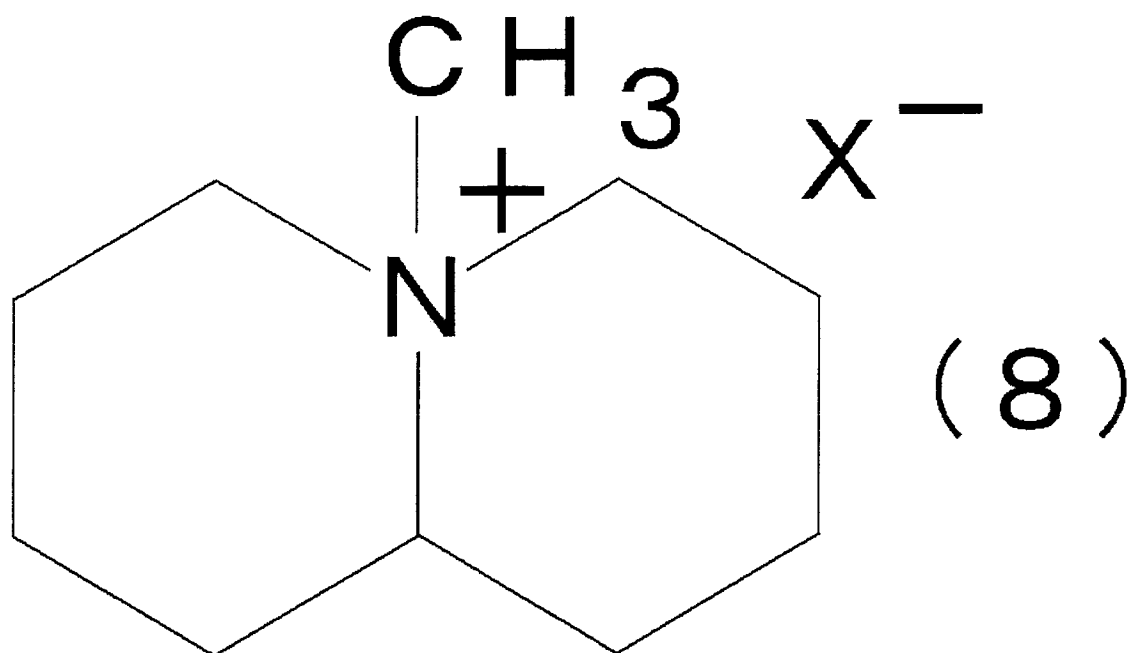
(a15) 對應於通式 (7) 表示的四級銨鹽 (A12)。

[化 6]



(a16) 對應於通式 (8) 表示的四級銨鹽 (A13)。

[化 7]



(a17) 對應於將通式 (4) 表示的四級銨鹽 (A4) 的甲基取代為乙基的四級銨鹽。

(a18) 對應於將通式 (7) 表示的四級銨鹽 (A12) 的甲基取代為乙基的四級銨鹽。

(a19) 對應於將通式 (8) 表示的四級銨鹽 (A13) 的甲基取代為乙基的四級銨鹽。

(a20) 對應於將通式 (4) 表示的四級銨鹽 (A4) 的甲基取代為三氟甲基的四級銨鹽。

(a21) 對應於將通式 (7) 表示的四級銨鹽 (A12) 的甲基取代為三氟甲基的四級銨鹽。

(a22) 對應於將通式 (8) 表示的四級銨鹽 (A13) 的甲基取代為三氟甲基的四級銨鹽。

就構成通式(1)表示的四級銨鹽(A)的抗衡陰離子(X^-)加以說明。

抗衡陰離子(X^-)的由第一原理分子軌道計算所得的 HOMO 能量(以下簡稱為 HOMO 能量)為-0.60 a.u.~-0.20 a.u.，較好的是-0.60 a.u.~-0.25 a.u.。

此處，由第一原理分子軌道計算所得的 HOMO (最高佔有分子軌道；highest occupied molecular orbital) 能量，是由下述過程所計算的值：藉由力場計算對所計算的陰離子進行構形分析，藉由半經驗分子軌道法 (semi-empirical molecular orbital method)、即 AM1 使結構最適化後，將基底函數設為 6-31G (d) 並使用 HartreeFock 法計算。作為進行計算的程式，可使用 Gaussian03 (Gaussian 公司) (參照參考文獻 1：「電子結構論的化學探求 (第二版) James B.Foresman, AEleen Frisch 共著，田崎健三譯，Gaussian 公司」；1998 年 3 月 Gaussian, inc.發行的原著中所揭示的內容，且併入本申請案中)。

以下，表示使用 Gaussian03 計算 HOMO 能量的具體操作順序。首先，在 Gauss View 畫面中製作結構式之後，於 Calculate 畫面中，分別選擇或輸入 Job Type「Energy」、Method「Ground State, Mechanics, UFF」、Charge「-1」、Spin「Singlet」，對所製作之結構式實行分子結構的最適化。接著，在相同的 Calculate 畫面中分別選擇或輸入 Job Type「Optimization」、Method「Ground State, Semi-empirical, Default Spin, AM1」、Charge「-1」、Spin「Singlet」，進一步

進行最適化。繼而，分別選擇 Job Type「Optimization」、Method「Ground State, Hartree-Fock, Restricted」、Basis Set「6-31G, d」、Charge「-1」、Spin「Singlet」、Solvation「None」、Additional keywords「Pop=Reg」，計算經最適化的分子結構之真空時的分子軌道能量。所獲得的計算結果中，對應於最高佔有分子軌道的數值為 HOMO 能量。例如，就陰離子 BF_4^- 進行計算，可獲得 HOMO 能量 = -0.35 a.u.。此處，a.u. 為量子力學中的 Hartree-Fock 法中所使用的原子單位，能量單位是以 hartree 來表示 ($1 \text{ hartree} = 2625.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 27.2 \text{ eV}$)。HOMO 能量是在電化學方面表示氧化電位的大小者，使用 HOMO 能量小（絕對數值大）的陰離子所構成的四級銨鹽的電化學穩定性高。

藉由上述方法所計算的 HOMO 能量為 -0.60 a.u. ~ -0.20 a.u. 範圍內的抗衡陰離子 (X^-) 的具體例可列舉：以 $\text{BF}_4^- < -0.35 >$ 、 $\text{PF}_6^- < -0.39 >$ 、 AsF_6^- 、 PCl_6^- 、 BCl_4^- 、 AsCl_6^- 、 SbCl_6^- 、 TaCl_6^- 、 NbCl_6^- 、 PBr_6^- 、 BBr_4^- 、 AsBr_6^- 、 AlBr_4^- 、 TaBr_6^- 、 NbBr_6^- 、 SbF_6^- 、 AlF_4^- 、 ClO_4^- 、 AlCl_4^- 、 TaF_6^- 、 NbF_6^- 、 CN^- 、 $\text{F}(\text{HF})_m^-$ （式中，m 表示 1~4 的整數）、 $\text{N}(\text{RfSO}_3)_2^-$ { 例如 CF_3SO_3^- (-0.27) }、 $\text{C}(\text{RfSO}_3)_3^-$ { 例如 $\text{C}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3^-$ }、 RfSO_3^- { 例如 CF_3SO_3^- }、或 RfCO_2^- { 例如 CF_3CO_2^- } 表示的陰離子等。再者，括弧 $< >$ 內的數字表示 HOMO 能量（單位：a.u.）。

再者，以 $\text{N}(\text{RfSO}_3)_2^-$ 、 $\text{C}(\text{RfSO}_3)_3^-$ 、 RfSO_3^- 或 RfCO_2^- 表示的陰離子所含有的 Rf 表示碳數為 1~12 的氟烷基，可

列舉：三氟甲基、五氟乙基、七氟丙基及九氟丁基等。該些之中，較好的是三氟甲基、五氟乙基及七氟丙基，更好的是三氟甲基及五氟乙基，尤其好的是三氟甲基。

以上抗衡陰離子中，就電化學穩定性的觀點等而言，較好的是以 BF_4^- 、 PF_6^- 或 $\text{N}(\text{RfSO}_3)_2^-$ 表示的抗衡陰離子，更好的是以 PF_6^- 或 BF_4^- 表示的抗衡陰離子，尤其好的是以 BF_4^- 表示的抗衡陰離子。

抗衡陰離子的 HOMO 能量越小越好，但尚未發現 HOMO 能量低於 -0.60 a.u. 的化合物，實質上較好的是 PF_6^- 、 BF_4^- 、及 CF_3SO_3^- 。相反，HOMO 能量大於 -0.20 a.u. (絕對數值小) 的抗衡陰離子 {羧酸陰離子 (例如甲酸、乙酸、苯甲酸 (HOMO 能量 = -0.18 a.u.)、鄰苯二甲酸、琥珀酸 (HOMO 能量 = -0.18 a.u.) 等) 或無機陰離子 (I^- (HOMO 能量 = -0.16 a.u.)、 Cl^- (HOMO 能量 = -0.12 a.u.)、 F^- (HOMO 能量 = -0.08 a.u.) 等))}，由於電解質的電化學穩定性低，故用作電解液時，耐電壓低，長期可靠性差，不可用作電化學元件。

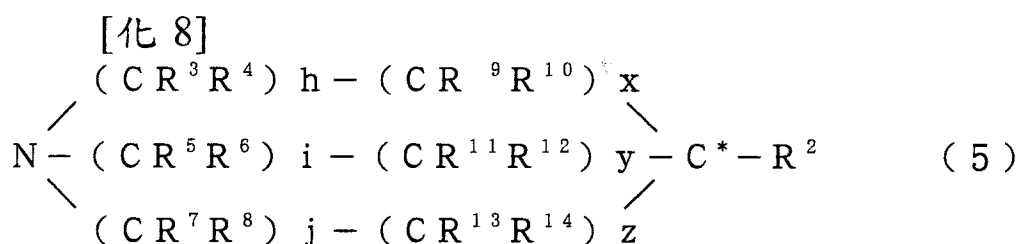
作為四級銨鹽 (A)，在上述所例示的陽離子與陰離子的組合中為：陽離子 (a1) 與 BF_4 的鹽 (1)、陽離子 (a2) 與 BF_4 的鹽 (2)、陽離子 (a3) 與 BF_4 的鹽 (3)、陽離子 (a4) 與 BF_4 的鹽 (4)、陽離子 (a5) 與 BF_4 的鹽 (5)、陽離子 (a6) 與 BF_4 的鹽 (6)、陽離子 (a7) 與 BF_4 的鹽 (7)、陽離子 (a8) 與 BF_4 的鹽 (8)、陽離子 (a9) 與 BF_4 的鹽 (9)、陽離子 (a10) 與 BF_4 的鹽 (10)、陽離子 (a11)

與 BF_4 的鹽 (11)、陽離子 (a12) 與 BF_4 的鹽 (12)、陽離子 (a13) 與 BF_4 的鹽 (13)、陽離子 (a14) 與 BF_4 的鹽 (14)、陽離子 (a15) 與 BF_4 的鹽 (15)、陽離子 (a16) 與 BF_4 的鹽 (16)、陽離子 (a17) 與 BF_4 的鹽 (17)、陽離子 (a18) 與 BF_4 的鹽 (18)、陽離子 (a19) 與 BF_4 的鹽 (19)、陽離子 (a20) 與 BF_4 的鹽 (20)、陽離子 (a21) 與 BF_4 的鹽 (21)、陽離子 (a22) 與 BF_4 的鹽 (22)、陽離子 (a23) 與 BF_4 的鹽 (23)、陽離子 (a25) 與 BF_4 的鹽 (24)、陽離子 (a1) 與 PF_6 的鹽 (25)、陽離子 (a2) 與 PF_6 的鹽 (26)、陽離子 (a3) 與 PF_6 的鹽 (27)、陽離子 (a4) 與 PF_6 的鹽 (28)、陽離子 (a5) 與 PF_6 的鹽 (29)、陽離子 (a6) 與 PF_6 的鹽 (30)、陽離子 (a7) 與 PF_6 的鹽 (31)、陽離子 (a8) 與 PF_6 的鹽 (32)、陽離子 (a9) 與 PF_6 的鹽 (33)、陽離子 (a10) 與 PF_6 的鹽 (34)、陽離子 (a11) 與 PF_6 的鹽 (35)、陽離子 (a12) 與 PF_6 的鹽 (36)、陽離子 (a13) 與 PF_6 的鹽 (37)、陽離子 (a14) 與 PF_6 的鹽 (38)、陽離子 (a15) 與 PF_6 的鹽 (39)、陽離子 (a16) 與 PF_6 的鹽 (40)、陽離子 (a17) 與 PF_6 的鹽 (41)、陽離子 (a18) 與 PF_6 的鹽 (42)、陽離子 (a19) 與 PF_6 的鹽 (43)、陽離子 (a20) 與 PF_6 的鹽 (44)、陽離子 (a21) 與 PF_6 的鹽 (45)、陽離子 (a22) 與 PF_6 的鹽 (46)、陽離子 (a23) 與 PF_6 的鹽 (47)、陽離子 (a25) 與 PF_6 的鹽 (48)。

該些鹽之中，就電化學穩定性的觀點而言，尤其好的是鹽 (1)、鹽 (3)、鹽 (14)、鹽 (25)、鹽 (27) 及鹽 (38)。

四級銨鹽 (A) 亦可為一種，亦可為兩種或兩種以上的混合物。

四級銨鹽 (A) 可藉由如下方法而獲得：以四級化劑（例如碳酸二烷基酯及烷基鹵化物等）將以通式 (5) 表示的三級胺加以四級化，使所獲得的四級銨鹽的碳酸根離子（及/或碳酸氫根離子）與抗衡陰離子 (X^-) 進行鹽交換（例如專利第 3145049 號公報）等。



H 表示氫原子，H 以外的各符號與通式 (1) 相同，分別對應於通式 (1)。

三級胺可使用公知的方法合成。一般而言，可應用如下 (1) ~ (3) 的方法等（參照 V.Prelog, Ann., 545, 229, 1940 中所揭示的內容，且併入本申請案中）。

(1) 於封閉管中，將藉由鹵化氫（溴化氫等）將具有羥基烷基的環狀醚（3-羥基甲基四氫呋喃等）鹵化所獲得的烷基三鹵代化合物與甲醇性氨加熱至 $130^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ ，藉此使鹵化氫脫離而進行環化的方法。

(2) 將使具有胺基烷基的環狀醚（3-胺基甲基四氫呋喃等）與鹵化氫反應所獲得的二鹵代一級胺滴加至 0.1 N 的氫氧化鈉水溶液中，實施鹵化氫的脫離，藉此進行分子內環化反應的方法。

(3) 以氫化鋁鋰等將具有羧基烷基的環狀二級胺（4-

羧基甲基哌啶及 3-羧基甲基吡咯啶等) 還原 (將羧基還原為羥基), 或者藉由鈉與乙醇等將具有羧基烷基的芳香族胺 (4-羧基甲基吡啶及 3-羧基甲基吡咯等) 還原 (將羧基還原為羥基, 並且還原芳香環), 藉此獲得具有羥基烷基的環狀二級胺 (4-羥基甲基哌啶及 3-羥基甲基吡咯啶等)。藉由使該環狀二級胺與鹵化氫 (溴化氫及氫碘酸等) 反應將羥基取代為鹵素原子而獲得鹵代環狀二級胺。將該鹵代環狀二級胺化合物滴加至 0.1 N 的氫氧化鈉水溶液中, 實施鹵化氫的脫離, 藉此進行分子內環化反應的方法。

四級銨鹽 (A) 的化學結構及純度可使用通常的有機化學方法來確定, 可藉由 $^1\text{H-NMR}$ (例如 AVANCE300, 日本 BRUKER 股份有限公司, 氬化二甲基亞砷, 300 MHz)、 $^{19}\text{F-NMR}$ (例如 AL-300, 日本電子股份有限公司, 氬化二甲基亞砷, 300 MHz) 及/或 $^{13}\text{C-NMR}$ (例如 AL-300, 日本電子股份有限公司, 氬化二甲基亞砷, 300 MHz) 等來確定。

電解質 (B) 中除四級銨鹽 (A) 以外, 亦可含有與四級銨鹽 (A) 不同的其他有機鹽 (D) 等。作為其他有機鹽 (D), 為烷基銨鹽、脒鎗 (amidinium) 等。

烷基銨鹽包括: 四氟硼酸烷基銨及六氟磷酸烷基銨等, 例如可列舉四氟硼酸四乙基銨及四氟硼酸三乙基甲基銨等。

脒鎗包括: 四氟硼酸咪唑鎗及六氟磷酸咪唑鎗等, 可列舉: 四氟硼酸 1,2,3-三甲基咪唑鎗、四氟硼酸 1-乙基-2,3-

二甲基咪唑鎗以及四氟硼酸 1,2,3,4-四甲基咪唑鎗等。

相對於電解質 (B) 的重量，其他有機鹽 (D) 的含量 (wt%) 較好的是 0 wt%~50 wt%，更好的是 1 wt%~30 wt%，尤其好的是 5 wt%~25 wt%。

又，電解質 (B) 中亦可含有各種添加劑 (E)。添加劑 (E) 可列舉：LiBF₄、LiPF₆、磷酸及其衍生物 (亞磷酸、磷酸酯及麟酸等)、硼酸及其衍生物 (氧化硼酸、硼酸酯、以及硼與含羥基及/或羧基的化合物的錯合物等)、硝酸鹽 (硝酸鋰等) 及硝基化合物 (硝基苯甲酸、硝基苯酚、硝基苯乙醚、硝基苯乙酮及芳香族硝基化合物等) 等。就電化學穩定性及導電性的觀點而言，相對於電解質 (B) 的重量，添加劑 (E) 的含量 (wt%) 較好的是 0 wt%~50 wt%，更好的是 0.1 wt%~20 wt%。

本發明的電解液是含有電解質 (B) 而形成，較好的是含有電解質 (B) 及非水溶劑 (C)。

就電解液的導電率及電化學電容器的內部電阻的觀點而言，相對於電解液的重量 (電解質 (B) 及非水溶劑 (C) 的重量)，電解質 (B) 的含量 (wt%) 較好的是 3 wt%~100 wt%，更好的是 5 wt%~80 wt%，尤其好的是 10 wt%~50 wt%，最好的是 15 wt%~40 wt%。又，相對於電解液的重量 (電解質 (B) 及非水溶劑 (C) 的重量)，非水溶劑 (C) 的含量較好的是 0 wt%~97 wt%，更好的是 20 wt%~95 wt%，尤其好的是 50 wt%~90 wt%，最好的是 60 wt%~85 wt%。

非水溶劑 (C) 的具體例，可列舉以下非水溶劑。該些非水溶劑中可併用兩種或兩種以上。

· 醚：鏈狀醚[碳數為為 2~6 (二乙醚、甲基異丙醚、乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚等)；碳數為為 7~12 (二乙二醇二乙醚、三乙二醇二甲醚等)]，環狀醚[碳數為為 2~4 (四氫呋喃 (tetrahydrofuran)、1,3-二氧戊環 (1,3-dioxolane)、1,4-二噁烷 (1,4-dioxane) 等)；碳數為為 5~18 (4-丁基二氧戊環、冠醚 (crown ether) 等)]。

· 醯胺：N,N-二甲基甲醯胺 (N,N-dimethylformamide)、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基丙醯胺、六甲基磷醯胺 (hexamethyl phosphoryl amide)、N-甲基吡咯烷酮 (N-methylpyrrolidone) 等。

· 羧酸酯：乙酸甲酯、丙酸甲酯等。

· 內酯： γ -丁內酯 (γ -butyrolactone)、 α -乙醯基- γ -丁內酯、 β -丁內酯、 γ -戊內酯 (γ -valerolactone)、 δ -戊內酯等。

· 腈：乙腈 (acetonitrile)、戊二腈 (glutaronitrile)、己二腈 (adiponitrile)、甲氧基乙腈、3-甲氧基丙腈、丙烯腈、苯甲腈 (benzonitrile) 等。

· 碳酸酯：碳酸乙二酯 (ethylene carbonate)、碳酸丙二酯、碳酸丁二酯、碳酸亞乙烯酯 (vinylene carbonate)、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯等。

· 亞砜：二甲基亞砜 (dimethylsulfoxide)、環丁砜 (sulfolane)、3-甲基環丁砜、2,4-二甲基環丁砜等。

·硝基化合物：硝基甲烷、硝基乙烷等。

·芳香族烴：甲苯、二甲苯、氯苯、1,2-二氯苯、1,3-二氯苯、1,4-二氯苯等。

·雜環式烴：N-甲基-2-噁唑烷酮 (N-methyl-2-oxazolidinone)、3,5-二甲基-2-噁唑烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮 (1,3-dimethyl-2-imidazolidinone)、N-甲基吡咯烷酮 (N-methyl pyrrolidinone) 等。

·酮：丙酮、2,5-己二酮、環己酮等。

·磷酸酯：磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三丙酯等。

該些非水溶劑中，較好的是腈、內酯、碳酸酯、亞砒及芳香族烴，更好的是碳酸丙二酯、碳酸乙二酯、碳酸丁二酯、環丁砒、甲基環丁砒、乙腈、 γ -丁內酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、二甲苯、氯苯、1,2-二氯苯、1,3-二氯苯及1,4-二氯苯。

就電化學穩定性的觀點而言，相對於電解液的容量，本發明的電解液中的含水量較好的小於等於 300 ppm，更好的是小於等於 100 ppm，尤其好的是小於等於 50 ppm。若為該範圍，則可抑制電化學電容器的經時性能下降。

電解液中的含水量可使用卡爾費歇爾法 (Karl Fisher) (JIS k0113:2005，電量滴定方法；一部分對應於國際規格 ISO760:1978。參照其所揭示的內容且併入本申請案中) 來測定。

作為將電解液中的水分設為上述範圍的方法，可列舉使用預先充分實施乾燥的電解質 (B)、以及視需要預先充

分實施脫水的非水溶劑的方法等。

作為電解質的脫水方法，可列舉：於減壓下加熱乾燥（例如於 2.7 kPa 減壓下，於 150°C 下加熱）而使所含有的微量水蒸發，從而加以去除的方法；及再結晶的方法等。

作為非水溶劑的脫水方法，可列舉：於減壓下加熱脫水（例如於 13 kPa 下加熱）而使所含有的微量水蒸發，從而加以去除的方法；使用脫水劑（分子篩（NACALAI TESQUE 股份有限公司，3A 1/16 等）、活性氧化鋁粉末等）的方法等。

又，除該些方法之外可列舉：將電解液於減壓下進行加熱脫水（例如於 13 kPa 減壓下，於 100°C 下加熱）而使所含有的微量水蒸發，從而加以去除的方法；使用脫水劑的方法等。

該些方法亦可分別單獨實行，亦可組合實行。該些方法之中，較好的是：以再結晶使電解質（B）高純度化之後，進一步將電解質（B）於減壓下進行加熱乾燥的方法；於非水溶劑（C）或電解液中添加分子篩的方法。

使用本發明的電解質的電解液可用於電化學元件中。所謂電化學元件，是指電化學電容器、二次電池、染料敏化太陽電池等。電化學電容器具備電極、集電體、隔離層作為基本構成物品，並且可任意具備通常用於電容器中的外殼（case）、墊圈（gasket）等。使電解液例如在氬氣環境（露點-50°C）的手套箱（glove box）內等含浸於電極以及隔離層中。

本發明的電解液適用於電化學電容器中的電雙層電容器（使用可極化電極、例如活性炭等作為電極的電雙層電容器）。

電雙層電容器的基本結構為，在兩個可極化電極之間插入隔離層，並使之含浸電解液。可極化電極的主成分相對於電解液為電化學惰性、且具有適度的導電率，故較好的是活性炭、石墨、多并苯系有機半導體等碳質物質，如上所述，正極及負極的至少一方為碳質物質。就電荷聚集的電極界面大的觀點而言，更好的是由氮吸附法的 BET（Brunauer-Emmett-Teller）法所求出的比表面積為 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 或 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上的多孔性碳物質（例如活性炭）。多孔性碳物質的比表面積是考慮到目標的每單位面積的靜電電容（ F/m^2 ）、及伴隨著高比表面積化的體積密度下降而選擇的，從而較好的是由氮吸附法的 BET 法所求出的比表面積為 $30 \text{ m}^2/\text{g} \sim 2,500 \text{ m}^2/\text{g}$ 的活性炭，就每單位體積的靜電電容較大的觀點而言，尤其好的是比表面積為 $300 \text{ m}^2/\text{g} \sim 2,300 \text{ m}^2/\text{g}$ 的活性炭。

本發明的電化學電容器用電解液亦可用於鋁電解電容器中。鋁電解電容器的基本結構為：以電化學處理於成為電極的鋁箔的表面製作氧化膜並將此氧化膜作為介電質，在與成為另一電極的鋁箔之間插入含浸有電解液的電解紙。

作為本發明的電化學電容器的態樣，可列舉硬幣型、捲繞型、方形。本發明的電化學電容器用電解液亦可用於

任意的電雙層電容器或任意的鋁電解電容器中。

[實施例]

其次，就本發明的具體實施例加以說明，但本發明不限定於此。以下，只要無特別說明，則「份」是指「重量份」。

以下實施例中，利用下述方法進行 ^1H -NMR、 ^{19}F -NMR 及 ^{13}C -NMR 的測定。

^1H -NMR 的測定條件 設備：AVANCE300（日本 BRUKER 股份有限公司），溶劑：氘化二甲基亞砜，頻率：300 MHz。

^{19}F -NMR 的測定條件 設備：AL-300（日本電子股份有限公司），溶劑：氘化二甲基亞砜，頻率：300 MHz

^{13}C -NMR 的測定條件 設備：AL-300（日本電子股份有限公司），溶劑：氘化二甲基亞砜，頻率：300 MHz

<實施例 1>

·碘化四級銨鹽的合成

將 113 份的 1-氮雜雙環[2,2,2]辛烷(SIGMA-ALDRICH JAPAN 股份有限公司)、及 339 份的丙酮投入至玻璃燒杯中並使其均勻地溶解。一邊攪拌溶液一邊緩緩滴加 156 份的碘甲烷，其後於 30°C 下持續攪拌 3 小時。接著過濾所析出的白色固體，於 80°C 減壓下進行乾燥，獲得 255 份的以通式(2)表示的四級銨鹽（與表 1 的(a1)對應。其中， X^- 為碘化物離子）(A2')。

· AgBF_4 甲醇溶液的製作

向將混合有 116 份的氧化銀、209 份的 42 wt% 氫氟硼酸水溶液的溶液於 100°C 下減壓脫水後而獲得的固體中，添加 550 份的甲醇使其溶解，從而獲得 AgBF_4 甲醇溶液。

· BF_4 鹽的製作

一邊將 745 份的上述 AgBF_4 甲醇溶液緩緩滴加至 253 份的四級銨鹽 (A2') 與 253 份的甲醇的混合溶液中，一邊進行混合，其後進行過濾而回收濾液。向所回收的濾液中一點一點地添加 AgBF_4 甲醇溶液或混合溶液，由此將濾液中的銀離子含量微調為小於等於 10 ppm、並將碘化物離子含量微調為小於等於 5 ppm，其後進行過濾而回收濾液。另外，銀離子及碘化物離子是使用原子吸光分光光度計(島津製作所股份有限公司 AA-6200) 定量(下同)。

於 80°C 減壓下進行濾液的脫溶劑，獲得 206 份的白色結晶。結晶中的銀離子含量小於等於 5 ppm，碘化物離子含量小於等於 10 ppm。向結晶中添加 600 份的甲醇並於 30°C 下使其溶解後，冷卻至 -5°C，靜置 12 小時而進行再結晶。過濾所析出的結晶，然後於 80°C 減壓下進行乾燥而獲得 147 份的本發明的電解質 (A2-1)。以 ^1H -NMR、 ^{19}F -NMR 及 ^{13}C -NMR 進行分析的結果為電解質 (A2-1) 為以通式 (2) 表示的四級銨鹽 (與表 1 的 (a1) 對應。 X^- 為 BF_4^- 離子)。根據 ^1H -NMR 的積分值可知純度為 99 mol%。

·電解液溶劑的脫水

向 100 份的碳酸丙二酯中添加 3 份的分子篩 (NACALAI TESQUE 股份有限公司, 3A 1/16; 下同)，於

25°C下放置 60 小時，進行乾燥，然後過濾分離分子篩，獲得脫水碳酸丙二酯。

・電解液的製備

於 25°C 下使 80 份的脫水碳酸丙二酯與 20 份的電解質 (A2-1) 均勻地混合溶解，獲得本發明的電解液 (1)。電解液 (1) 的水分為 16 ppm。

<實施例 2>

・電解液溶劑的脫水

向 100 份的碳酸丙二酯及 100 份的碳酸二甲酯中分別添加 3 份的分子篩，於 25°C 下放置 60 小時，進行乾燥，然後過濾分離分子篩，獲得脫水碳酸丙二酯及脫水碳酸二甲酯。

・電解液的製備

將 40 份的脫水碳酸丙二酯、40 份的脫水碳酸二甲酯及 20 份的電解質 (A2-1) 均勻混合，獲得本發明的電解液 (2)。電解液 (2) 的水分為 20 ppm。

<實施例 3>

・電解液溶劑的脫水

向 100 份的環丁砜中添加 3 份的分子篩，於 25°C 下放置 60 小時，進行乾燥，其後過濾分離分子篩，獲得脫水環丁砜。

・電解液的製備

於 25°C 下使 80 份的脫水環丁砜與 20 份的電解質 (A2-1) 均勻地混合溶解，獲得本發明的電解液 (3)。電

解液 (3) 的水分為 17 ppm。

< 實施例 4 >

• 電解液溶劑的脫水

向 50 份的碳酸乙二酯及 50 份的碳酸二甲酯中分別添加 3 份的分子篩，於 25°C 下放置 60 小時，進行乾燥，其後過濾分離分子篩，獲得脫水碳酸乙二酯及脫水碳酸二甲酯。

• 電解液的製備

將 40 份的脫水碳酸乙二酯、40 份的脫水碳酸二甲酯及 20 份的電解質 (A2-1) 均勻混合，獲得本發明的電解液 (4)。電解液 (4) 的水分為 20 ppm。

< 實施例 5 >

• 電解液溶劑的脫水

向 100 份的乙腈中添加 3 份的分子篩，於 25°C 下放置 60 小時，進行乾燥，其後過濾分離分子篩，獲得脫水乙腈。

• 電解液的製備

於 25°C 下使 80 份的脫水乙腈與 20 份的電解質 (A2-1) 均勻地混合溶解，獲得本發明的電解液 (5)。電解液 (5) 的水分為 16 ppm。

< 實施例 6 >

• 電解液溶劑的脫水

向 100 份的 3-甲基環丁酮中添加 3 份的分子篩，於 25°C 下放置 60 小時，進行乾燥，其後過濾分離分子篩，獲得脫水 3-甲基環丁酮。

- 電解液的製備

於 25°C 下使 80 份的脫水 3-甲基環丁砜與 20 份的電解質 (A2-1) 均勻地混合溶解，獲得本發明的電解液 (6)。電解液 (6) 的水分為 20 ppm。

< 實施例 7 >

- 電解液溶劑的脫水

向 50 份的碳酸丁二酯及 50 份的碳酸二甲酯中分別添加 3 份的分子篩，於 25°C 下放置 60 小時，進行乾燥，其後過濾分離分子篩，獲得脫水碳酸丁二酯及脫水碳酸二甲酯。

- 電解液的製備

將 40 份的脫水碳酸丁二酯、40 份的脫水碳酸二甲酯及 20 份的電解質 (A2-1) 均勻混合，獲得本發明的電解液 (7)。電解液 (7) 的水分為 22 ppm。

< 實施例 8 >

- 電解液溶劑的脫水

向 50 份的碳酸丙二酯及 100 份的碳酸甲乙酯中分別添加 3 份的分子篩，於 25°C 下放置 60 小時，進行乾燥，其後過濾分離分子篩，獲得脫水碳酸丙二酯及脫水碳酸甲乙酯。

- 電解液的製備

將 32 份的脫水碳酸丙二酯、48 份的脫水碳酸甲乙酯及 20 份的電解質 (A2-1) 均勻混合，獲得本發明的電解液 (8)。電解液 (8) 的水分為 18 ppm。

<實施例 9>

• 電解液溶劑的脫水

向 50 份的碳酸丙二酯及 50 份的 γ -丁內酯中分別添加 3 份的分子篩，於 25°C 下放置 60 小時，進行乾燥，其後過濾分離分子篩，獲得脫水碳酸丙二酯及脫水 γ -丁內酯。

• 電解液的製備

將 40 份的脫水碳酸丙二酯、40 份的脫水 γ -丁內酯及 20 份的電解質 (A2-1) 均勻混合，獲得本發明的電解液 (9)。電解液 (9) 的水分為 27 ppm。

<實施例 10>

• 電解液溶劑的脫水

向 50 份的碳酸丙二酯及 100 份的碳酸二乙酯中分別添加 3 份的分子篩，於 25°C 下放置 60 小時，進行乾燥，其後過濾分離分子篩，獲得脫水碳酸丙二酯及脫水碳酸二乙酯。

• 電解液的製備

將 24 份的脫水碳酸丙二酯、56 份的脫水碳酸二乙酯及 20 份的電解質 (A2-1) 均勻混合，獲得本發明的電解液 (10)。電解液 (10) 的水分為 22 ppm。

<實施例 11>

• AgPF₆ 溶液的製作

將「209 份的 42 wt% 氫氟硼酸水溶液」變更為「243 份的 60 wt% HPF₆ 水溶液」，除此以外，以與實施例 1 相同的方式，獲得 AgPF₆ 的甲醇溶液。

• PF_6 鹽的製作

將 803 份的上述 AgPF_6 甲醇溶液緩緩地混合至 253 份的四級銨鹽 (A2') 與 255 份的甲醇的混合溶液中，其後進行過濾而回收濾液。向所回收的濾液中一點一點地添加 AgPF_6 甲醇溶液或混合溶液，由此將濾液中的銀離子含量微調為小於等於 10 ppm、且將碘化物離子含量微調為小於等於 5 ppm，其後進行過濾而回收濾液。於 80°C 減壓下對濾液進行脫溶劑，獲得 262 份的白色結晶。結晶中的銀離子含量小於等於 5 ppm，碘化物離子含量小於等於 10 ppm。向結晶中添加 600 份的甲醇後，冷卻至 -5°C ，靜置 12 小時而進行再結晶。過濾所析出的結晶，於 80°C 減壓下進行乾燥，藉此獲得 194 份的本發明的電解質 (A2-2)。以 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{19}\text{F-NMR}$ 及 $^{13}\text{C-NMR}$ 進行分析的結果為，電解質 (A2-2) 是以通式 (2) 表示的四級銨鹽 (對應於表 1 的 (a1)。X⁻ 為 PF_6^- 離子)。根據 $^1\text{H-NMR}$ 的積分值可知，純度為 99 mol%。

• 電解液的製備

以與實施例 1 相同的方法，於 25°C 下使 80 份的脫水碳酸丙二酯與 20 份的電解質 (A2-2) 均勻地混合溶解，獲得本發明的電解液 (11)。電解液 (11) 的水分為 34 ppm。

< 實施例 12 >

• AgCF_3SO_3 溶液的製作

將「209 份的 42 wt% 氫氟硼酸水溶液」變更為「250 份的 60 wt% $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 水溶液」，除此以外，以與實施例 1

相同的方式，獲得 AgCF_3SO_3 的甲醇溶液。

• CF_3SO_3 鹽的製作

將 807 份的上述 AgCF_3SO_3 甲醇溶液逐漸混合至 253 份的四級銨鹽 (A2') 與 255 份的甲醇的混合溶液中，其後進行過濾而回收濾液。向所回收的濾液中一點一點地添加 AgCF_3SO_3 甲醇溶液或混合溶液，由此將濾液中的銀離子含量微調為小於等於 10 ppm、且將碘化物離子含量微調為小於等於 5 ppm，其後進行過濾而回收濾液。對濾液於 80℃ 減壓下進行脫溶劑，獲得 265 份的白色結晶。結晶中的銀離子含量小於等於 5 ppm，碘化物離子含量小於等於 10 ppm。向結晶中添加 600 份的甲醇後冷卻至 -5℃，靜置 12 小時而進行再結晶。過濾所析出的結晶，於 80℃ 減壓下進行乾燥，藉此獲得 196 份的本發明的電解質 (A2-3)。以 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{19}\text{F-NMR}$ 及 $^{13}\text{C-NMR}$ 進行分析的結果為，電解質 (A2-3) 是以通式 (2) 表示的四級銨鹽 (對應於表 1 的 (a1))。X⁻ 為 CF_3SO_3^- 離子)。根據 $^1\text{H-NMR}$ 的積分值可知，純度為 99 mol%。

• 電解液的製備

以與實施例 1 相同的方式，於 25℃ 下使 80 份的脫水碳酸丙二酯與 20 份的電解質 (A2-3) 均勻地混合溶解，獲得本發明的電解液 (12)。電解液 (12) 的水分為 37 ppm。

< 實施例 13 >

• 1-氮雜雙環[3,2,2]壬烷的合成

混合 137 份的 4-吡啶丙醇 (4-(3-羥基丙基)吡啶)

(SIGMA-ALDRICH JAPAN 股份有限公司) 與 1000 份的乙醇，緩緩添加 250 份的鈉而進行 6 小時回流之後，將反應溶液冷卻至 30°C，添加 250 份的水，於 70°C 減壓下使乙醇蒸發，向殘留物中添加 200 份的二乙醚，進行萃取。將萃取物於 30°C 下進行減壓脫溶劑，獲得無色黏性液體。向 114 份的該液體中緩緩滴加 250 份的濃氫碘酸水溶液，進一步進行 3 小時回流之後，添加 350 份的 50 wt% 氫氧化鈉水溶液，於 50°C 下加熱 3 小時，從而獲得反應混合物。此後冷卻至 30°C，向該反應混合物中添加 800 份的二乙醚，進行萃取，其後，向醚層中添加碳酸鈉，進行乾燥。於 10°C 減壓下自乾燥醚層去除二乙醚之後，進行蒸餾 (180°C, 2.7 kPa)，獲得蒸餾物。以 $^1\text{H-NMR}$ 對蒸餾物進行分析的結果可知，原料的訊號(signal)消失，生成 1-氮雜雙環[3,2,2]壬烷。產率為 53 wt%。

• 碘化四級銨鹽的合成

將 125 份的 1-氮雜雙環[3,2,2]壬烷、及 375 份的丙酮投入至玻璃燒杯中並使其均勻地溶解之後，一邊進行攪拌一邊緩緩滴加 156 份的碘甲烷，於 30°C 下持續攪拌 3 小時。過濾所析出的白色固體，於 80°C 減壓下進行乾燥，獲得 267 份的以通式 (6) 表示的四級銨鹽 (A5') (對應於表 1 的 (a2))。其中， X^- 為碘化物離子)。

• BF_4 鹽的製作

一邊將 745 份的 AgBF_4 甲醇溶液 (以與實施例 1 相同的方式而獲得) 緩緩滴加至 267 份的四級銨鹽 (A5') 與

267 份的甲醇的混合溶液中，一邊進行混合，其後進行過濾而回收濾液。向所回收的濾液中一點一點地添加 AgBF_4 甲醇溶液或混合溶液，由此將濾液中的銀離子含量微調為小於等於 10 ppm、且將碘化物離子含量微調為小於等於 5 ppm，其後進行過濾而回收濾液。於 80°C 減壓下進行濾液的脫溶劑，獲得 218 份的白色結晶。結晶中的銀離子含量小於等於 5 ppm，碘化物離子含量小於等於 10 ppm。向結晶中添加 600 份的甲醇，於 30°C 下使其溶解之後冷卻至 -5°C ，靜置 12 小時而進行再結晶。過濾所析出的結晶，於 80°C 減壓下進行乾燥，從而獲得 155 份的本發明的電解質 (A5-1)。以 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{19}\text{F-NMR}$ 及 $^{13}\text{C-NMR}$ 進行分析的結果為，電解質 (A5-1) 是以通式 (6) 表示的四級銨鹽 (對應於表 1 的 (a2)。 X^- 為 BF_4^- 離子)。根據 $^1\text{H-NMR}$ 的積分值可知，純度為 99 mol%。

• 電解液的製備

於 25°C 下使 80 份的脫水碳酸丙二酯與 20 份的電解質 (A5-1) 均勻地混合溶解，獲得本發明的電解液 (13)。電解液 (13) 的水分為 32 ppm。

< 實施例 14 >

• 1-氮雜雙環[2,2,1]庚烷的合成

將 110 份的 4-吡啶甲醇 (4-羥基甲基吡啶) (SIGMA-ALDRICH JAPAN 股份有限公司) 與 1000 份的乙醇混合，緩緩添加 250 份的鈉，進行 6 小時回流之後，將反應溶液冷卻至 30°C ，添加 250 份的水，於減壓下使乙

醇蒸發，向殘留物中添加 200 份的二乙醚，進行萃取。於 30°C 減壓下對萃取物進行脫溶劑，獲得無色黏性液體。向 114 份的該液體中緩緩滴加 250 份的濃氫碘酸水溶液，進一步進行 3 小時回流之後，添加 350 份的 50 wt% 氫氧化鈉水溶液，於 50°C 下加熱 3 小時，從而獲得反應混合物。此後冷卻至 30°C，向該反應混合物中添加 800 份的二乙醚，進行萃取之後，向醚層中添加碳酸鈉，進行乾燥。於 10°C 減壓下自乾燥醚層去除二乙醚之後，進行蒸餾 (140°C, 2.7 kPa)，獲得蒸餾物。以 $^1\text{H-NMR}$ 對蒸餾物進行分析的結果可知，原料的訊號消失，生成 1-氮雜雙環[2,2,1]庚烷。產率為 40 wt%。

• 碘化四級銨鹽的合成

將 100 份的 1-氮雜雙環[2,2,1]庚烷、及 300 份的丙酮投入至玻璃燒杯中並使其均勻地溶解之後，一邊進行攪拌一邊緩緩滴加 156 份的碘甲烷，於 30°C 下持續攪拌 3 小時。過濾所析出的白色固體，於 80°C 減壓下進行乾燥，獲得 242 份的以通式 (3) 表示的四級銨鹽 ($\text{A3}'$) (對應於表 1 的 (a3))。其中， X^- 為碘化物離子)。

• BF_4 鹽的製作

一邊將 745 份的 AgBF_4 甲醇溶液 (以與實施例 1 相同的方式而獲得) 緩緩滴加至 239 份的四級銨鹽 ($\text{A3}'$) 與 239 份的甲醇的混合溶液中，一邊進行混合，其後進行過濾而回收濾液。向所回收的濾液中一點一點地添加 AgBF_4 甲醇溶液或混合溶液，由此將濾液中的銀離子含量微調為

小於等於 10 ppm、且將碘化物離子含量微調為小於等於 5 ppm，其後進行過濾而回收濾液。於 80°C 減壓下進行濾液的脫溶劑，獲得 194 份的白色結晶。結晶中的銀離子含量小於等於 5 ppm，碘化物離子含量小於等於 10 ppm。向結晶中添加 600 份的甲醇，於 30°C 下使其溶解之後，冷卻至 -5°C，靜置 12 小時而進行再結晶。過濾所析出的結晶，於 80°C 減壓下進行乾燥，獲得 138 份的本發明的電解質 (A3-1)。以 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{19}\text{F-NMR}$ 及 $^{13}\text{C-NMR}$ 進行分析的結果為，電解質 (A3-1) 是以通式 (3) 表示的四級銨鹽 (對應於表 1 的 (a3)。X⁻ 為 BF_4^- 離子)。根據 $^1\text{H-NMR}$ 的積分值可知，純度為 99 mol%。

- 電解液的製備

於 25°C 下使 80 份的脫水碳酸丙二酯與 20 份的電解質 (A3-1) 均勻地混合溶解，獲得本發明的電解液 (14)。電解液 (14) 的水分為 36 ppm。

< 實施例 15 >

- 電解液溶劑的脫水

向 100 份的碳酸丙二酯及 100 份的碳酸二甲酯中分別添加 3 份的分子篩，於 25°C 下放置 60 小時，進行乾燥，其後過濾分離分子篩，獲得脫水碳酸丙二酯及脫水碳酸二甲酯。

- 電解液的製備

將 40 份的脫水碳酸丙二酯、40 份的脫水碳酸二甲酯及 20 份的電解質 (A3-1) 均勻混合，獲得本發明的電解

液 (15)。電解液 (15) 的水分為 20 ppm。

< 實施例 16 >

• PF_6 鹽的製作

將 803 份的 AgPF_6 甲醇溶液 (以與實施例 11 相同的方式而獲得) 緩緩混合至 253 份的四級銨鹽 ($\text{A3}'$) 與 255 份的甲醇的混合溶液中, 其後進行過濾而回收濾液。向所回收的濾液中一點一點地添加 AgPF_6 甲醇溶液或混合溶液, 由此將濾液中的銀離子含量微調為小於等於 10 ppm、且將碘化物離子含量微調為小於等於 5 ppm, 其後進行過濾而回收濾液。於 80°C 減壓下對濾液進行脫溶劑, 獲得 262 份的白色結晶。結晶中的銀離子含量小於等於 5 ppm, 碘化物離子含量小於等於 10 ppm。向結晶中添加 600 份的甲醇之後冷卻至 -5°C , 靜置 12 小時而進行再結晶。過濾所析出的結晶, 於 80°C 減壓下進行乾燥, 藉此獲得 194 份的本發明的電解質 (A3-2)。以 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{19}\text{F-NMR}$ 及 $^{13}\text{C-NMR}$ 進行分析的結果為, 電解質 (A3-2) 是以通式 (3) 表示的四級銨鹽 (對應於表 1 的 (a3)。 X^- 為 PF_6^- 離子)。根據 $^1\text{H-NMR}$ 的積分值可知, 純度為 99 mol%。

• 電解液的製備

於 25°C 下使 80 份的脫水碳酸丙二酯與 20 份的電解質 (A3-2) 均勻地混合溶解, 獲得本發明的電解液 (16)。電解液 (16) 的水分為 30 ppm。

< 實施例 17 >

• CF_3SO_3 鹽的製作

將 807 份的 AgCF_3SO_3 甲醇溶液（以與實施例 12 相同的方式而獲得）緩緩混合至 253 份的四級銨鹽（A3'）與甲醇的混合溶液中，其後進行過濾而回收濾液。向所回收的濾液中一點一點地添加 AgCF_3SO_3 甲醇溶液或混合溶液，由此將濾液中的銀離子含量微調為小於等於 10 ppm、且將碘化物離子含量微調為小於等於 5 ppm，其後進行過濾而回收濾液。於 80°C 減壓下對濾液進行脫溶劑，獲得 265 份的白色結晶。結晶中的銀離子含量小於等於 5 ppm，碘化物離子含量小於等於 10 ppm。向結晶中添加 600 份的甲醇之後冷卻至 -5°C ，靜置 12 小時而進行再結晶。過濾所析出的結晶，於 80°C 減壓下進行脫溶劑，藉此獲得 196 份的本發明的電解質（A3-3）。以 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{19}\text{F-NMR}$ 及 $^{13}\text{C-NMR}$ 進行分析的結果為，電解質（A3-3）是以通式（3）表示的四級銨鹽（對應於表 1 的（a3）。 X^- 為 CF_3SO_3^- 離子）。根據 $^1\text{H-NMR}$ 的積分值可知，純度為 99 mol%。

• 電解液的製備

於 25°C 下使 80 份的脫水碳酸丙二酯與 20 份的電解質（A3-3）均勻地混合溶解，獲得本發明的電解液（17）。電解液（17）的水分為 32 ppm。

< 實施例 18 >

• 碘化四級銨鹽的合成

將 113 份的 1-氮雜雙環[2,2,2]辛烷（SIGMA-ALDRICH JAPAN 股份有限公司）、及 339 份的丙酮投入至玻璃燒杯中並使其均勻地溶解之後，一邊進行攪拌一邊緩緩滴加

172 份的碘乙烷，於 30°C 下持續攪拌 3 小時。過濾所析出的白色固體，於 80°C 減壓下進行乾燥，獲得 269 份的四級銨鹽 (A6') (將以通式 (2) 表示的四級銨鹽的甲基取代為乙基的四級銨鹽。對應於表 1 的 (a4)。X⁻ 為碘化物離子)。

• BF₄ 鹽的製作

將 745 份的 AgBF₄ 甲醇溶液 (以與實施例 1 相同的方式而獲得) 緩緩混合至 267 份的四級銨鹽 (A6') 與 267 份的甲醇的混合溶液中，其後進行過濾而回收濾液。向所回收的濾液中一點一點地添加 AgBF₄ 甲醇溶液或混合溶液，由此將濾液中的銀離子含量微調為小於等於 10 ppm、且將碘化物離子含量微調為小於等於 5 ppm，其後進行過濾而回收濾液。於 80°C 減壓下進行濾液的脫溶劑，獲得 218 份的白色結晶。結晶中的銀離子含量小於等於 5 ppm，碘化物離子含量小於等於 10 ppm。向結晶中添加 600 份的甲醇，於 30°C 下使其溶解之後，冷卻至 -5°C，靜置 12 小時而進行再結晶。過濾所析出的結晶，於 80°C 減壓下進行乾燥，獲得 156 份的本發明的電解質 (A6-1)。以 ¹H-NMR、¹⁹F-NMR 及 ¹³C-NMR 進行分析的結果為，電解質 (A6-1) 是四級銨鹽 (將以通式 (2) 表示的四級銨鹽的甲基取代為乙基的四級銨鹽。對應於表 1 的 (a4)。X⁻ 為 BF₄⁻ 離子)。根據 ¹H-NMR 的積分值可知，純度為 99 mol%。

• 電解液的製備

於 25°C 下使 80 份的脫水碳酸丙二酯與 20 份的電解質 (A6-1) 均勻地混合溶解，獲得本發明的電解液 (18)。

電解液 (18) 的水分為 35 ppm。

＜實施例 19＞

• 碘化四級銨鹽的合成

將 125 份的 1-氮雜雙環[3,2,2]壬烷 (以與實施例 13 相同的方式而獲得)、及 375 份的丙酮投入至玻璃燒杯中並使其均勻地溶解之後，一邊進行攪拌一邊緩緩滴加 172 份的碘乙烷，於 30°C 下持續攪拌 3 小時。過濾所析出的白色固體，於 80°C 減壓下進行乾燥，獲得 281 份的四級銨鹽 (A7') (將以通式 (6) 表示的四級銨鹽的甲基取代為乙基的四級銨鹽。對應於表 1 的 (a5)。X⁻ 為碘化物離子)。

• BF₄ 鹽的製作

將 745 份的 AgBF₄ 甲醇溶液 (以與實施例 1 相同的方式而獲得) 緩緩混合至 267 份的四級銨鹽 (A7') 與 267 份的甲醇的混合溶液中，其後進行過濾而回收濾液。向所回收的濾液中一點一點地添加 AgBF₄ 甲醇溶液或混合溶液，由此將濾液中的銀離子含量微調為小於等於 10 ppm、且將碘化物離子含量微調為小於等於 5 ppm 後，進行過濾而回收濾液。於 80°C 減壓下進行濾液的脫溶劑，獲得 230 份的白色結晶。結晶中的銀離子含量小於等於 5 ppm，碘化物離子含量小於等於 10 ppm。向結晶中添加 600 份的甲醇，於 30°C 下使其溶解之後，冷卻至 -5°C，靜置 12 小時而進行再結晶。過濾所析出的結晶，於 80°C 減壓下進行乾燥，獲得 166 份的本發明的電解質 (A7-1)。以 ¹H-NMR、¹⁹F-NMR 及 ¹³C-NMR 進行分析的結果為，電解質 (A7-1)

是四級銨鹽（將以通式（6）表示的四級銨鹽的甲基取代為乙基的四級銨鹽。對應於表 1 的（a5）。 X^- 為 BF_4^- 離子）。根據 ^1H-NMR 的積分值可知，純度為 99 mol%。

- 電解液的製備

於 25°C 下使 80 份的脫水碳酸丙二酯與 20 份的電解質（A7-1）均勻地混合溶解，獲得本發明的電解液（19）。電解液（19）的水分為 40 ppm。

< 實施例 20 >

- 碘化四級銨鹽的合成

將 100 份的 1-氮雜雙環[2,2,1]庚烷（以與實施例 14 相同的方式而獲得）、及 300 份的丙酮投入至玻璃燒杯中並使其均勻地溶解之後，一邊進行攪拌一邊緩緩滴加 172 份的碘乙烷，於 30°C 下持續攪拌 3 小時。過濾所析出的白色固體，於 80°C 減壓下進行乾燥，獲得 256 份的四級銨鹽（A8'）（將以通式（3）表示的四級銨鹽的甲基取代為乙基的四級銨鹽。對應於表 1 的（a6）。 X^- 為碘化物離子）。

- BF_4 鹽的製作

將 745 份的 $AgBF_4$ 甲醇溶液（以與實施例 1 相同的方式而獲得）緩緩混合至 253 份的四級銨鹽（A8'）與 253 份的甲醇的混合溶液中，其後進行過濾而回收濾液。向所回收的濾液中一點一點地添加 $AgBF_4$ 甲醇溶液或混合溶液，由此將濾液中的銀離子含量微調為小於等於 10 ppm、且將碘化物離子含量微調為小於等於 5 ppm 後，進行過濾而回收濾液。於 80°C 減壓下進行濾液的脫溶劑，獲得 206

份的白色結晶。結晶中的銀離子含量小於等於 5 ppm，碘化物離子含量小於等於 10 ppm。向結晶中添加 600 份的甲醇，於 30°C 下使其溶解之後，冷卻至 -5°C，靜置 12 小時而進行再結晶。過濾所析出的結晶，於 80°C 減壓下進行乾燥，獲得 146 份的本發明的電解質 (A8-1)。以 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{19}\text{F-NMR}$ 及 $^{13}\text{C-NMR}$ 進行分析的結果為，電解質 (A8-1) 是四級銨鹽 (將以通式 (3) 表示的四級銨鹽的甲基取代為乙基的四級銨鹽。對應於表 1 的 (a6)。X⁻ 為 BF_4^- 離子)。根據 $^1\text{H-NMR}$ 的積分值可知，純度為 99 mol%。

• 電解液的製備

於 25°C 下使 80 份的脫水碳酸丙二酯與 20 份的電解質 (A8-1) 均勻地混合溶解，獲得本發明的電解液 (20)。電解液 (20) 的水分為 29 ppm。

< 實施例 21 >

• 碘化四級銨鹽的合成

將 113 份的 1-氮雜雙環[2,2,2]辛烷 (SIGMA-ALDRICH JAPAN 股份有限公司)、及 339 份的丙酮投入至附有冷凝器的不鏽鋼製高壓釜中並使其均勻地溶解。繼而升溫至 50°C，用 3 小時滴加 394 份的 50 wt% 三氟碘甲烷 (trifluoromethyl iodide) 的丙酮溶液。繼而於 80°C 下進行反應，30 小時後冷卻至 30°C，取出溶液，於 80°C 減壓下進行脫溶劑，獲得 309 份的四級銨鹽 (A9') (將以通式 (2) 表示的四級銨鹽的甲基取代為三氟甲基的四級銨鹽。對應於表 1 的 (a7)。X⁻ 為碘化物離子)。

• BF_4 鹽的製作

將 745 份的 AgBF_4 甲醇溶液（以與實施例 1 相同的方式而獲得）緩緩混合至 307 份的四級銨鹽（A9'）與 307 份的甲醇的混合溶液中，其後進行過濾而回收濾液。向所回收的濾液中一點一點地添加 AgBF_4 甲醇溶液或混合溶液，由此將濾液中的銀離子含量微調為小於等於 10 ppm、且將碘化物離子含量微調為小於等於 5 ppm 後，進行過濾而回收濾液。於 80°C 減壓下進行濾液的脫溶劑，獲得 258 份的白色結晶。結晶中的銀離子含量小於等於 5 ppm，碘化物離子含量小於等於 10 ppm。向結晶中添加 600 份的甲醇，於 30°C 下使其溶解之後，冷卻至 -5°C ，靜置 12 小時而進行再結晶。過濾所析出的結晶，於 80°C 減壓下進行乾燥，獲得 189 份的本發明的電解質（A9-1）。以 ^1H -NMR、 ^{19}F -NMR 及 ^{13}C -NMR 進行分析的結果為，電解質（A9-1）是四級銨鹽（將以通式（2）表示的四級銨鹽的甲基取代為三氟甲基的四級銨鹽。對應於表 1 的（a7）。 X^- 為 BF_4^- 離子）。根據 ^1H -NMR 的積分值可知，純度為 99 mol%。

• 電解液的製備

於 25°C 下使 80 份的脫水碳酸丙二酯與 20 份的電解質（A9-1）均勻地混合溶解，獲得本發明的電解液（21）。電解液（21）的水分為 28 ppm。

< 實施例 22 >

• 碘化四級銨鹽的合成

將 125 份的 1-氮雜雙環[3,2,2]壬烷（以與實施例 13 相

同的方式而獲得)、及 375 份的丙酮投入至附有冷凝器的不鏽鋼製高壓釜中並使其均勻地溶解。繼而升溫至 50°C，用 3 小時滴加 394 份的 50 wt% 三氟碘甲烷的丙酮溶液。繼而於 80°C 下進行反應，30 小時後冷卻至 30°C，取出溶液，於 80°C 減壓下進行脫溶劑，獲得 321 份的四級銨鹽 (A10') (將以通式 (6) 表示的四級銨鹽的甲基取代為三氟甲基的四級銨鹽。對應於表 1 的 (a8)。X⁻ 為碘化物離子)。

• BF₄ 鹽的製作

將 745 份的 AgBF₄ 甲醇溶液 (以與實施例 1 相同的方式而獲得) 緩緩混合至 321 份的四級銨鹽 (A10') 與 321 份的甲醇的混合物中，其後進行過濾而回收濾液。向所回收的濾液中一點一點地添加 AgBF₄ 甲醇溶液或混合溶液，由此將濾液中的銀離子含量微調為小於等於 10 ppm、且將碘化物離子含量微調為小於等於 5 ppm，其後進行過濾而回收濾液。於 80°C 減壓下進行濾液的脫溶劑，獲得 270 份的白色結晶。結晶中的銀離子含量小於等於 5 ppm，碘化物離子含量小於等於 10 ppm。向結晶中添加 600 份的甲醇，於 30°C 下使其溶解之後，冷卻至 -5°C，靜置 12 小時而進行再結晶。過濾所析出的結晶，於 80°C 減壓下進行乾燥，獲得 200 份的本發明的電解質 (A10-1)。以 ¹H-NMR、¹⁹F-NMR 及 ¹³C-NMR 進行分析的結果為，電解質 (A10-1) 是四級銨鹽 (將以通式 (6) 表示的四級銨鹽的甲基取代為三氟甲基的四級銨鹽。對應於表 1 的 (a8)。X⁻ 為 BF₄⁻ 離子)。根據 ¹H-NMR 的積分值可知，純度為 99 mol%。

- 電解液的製備

於 25°C 下使 80 份的脫水碳酸丙二酯與 20 份的電解質 (A10-1) 均勻地混合溶解，獲得本發明的電解液 (22)。電解液 (22) 的水分為 34 ppm。

< 實施例 23 >

- 碘化四級銨鹽的合成

將 100 份的 1-氮雜雙環[2,2,1]庚烷 (以與實施例 14 相同的方式而獲得)、及 300 份的丙酮投入至附有冷凝器的不鏽鋼製高壓釜中並使其均勻地溶解。繼而升溫至 50°C，用 3 小時滴加 394 份的 50 wt% 三氟碘甲烷的丙酮溶液。繼而於 80°C 下進行反應，30 小時後冷卻至 30°C，取出溶液，於 80°C 減壓下進行脫溶劑，獲得 296 份的四級銨鹽 (A11') (將以通式 (3) 表示的四級銨鹽的甲基取代為三氟甲基的四級銨鹽。對應於表 1 的 (a9)。X⁻ 為碘化物離子)。

- BF₄ 鹽的製作

將 745 份的 AgBF₄ 甲醇溶液 (以與實施例 1 相同的方式而獲得) 緩緩混合至 293 份的四級銨鹽 (A11') 與 293 份的甲醇的混合溶液中，其後進行過濾而回收濾液。向所回收的濾液中一點一點地添加 AgBF₄ 甲醇溶液或混合溶液，由此將濾液中的銀離子含量微調為小於等於 10 ppm、且將碘化物離子含量微調為小於等於 5 ppm，其後進行過濾而回收濾液。於 80°C 減壓下進行濾液的脫溶劑，獲得 244 份的白色結晶。結晶中的銀離子含量小於等於 5 ppm，碘化物離子含量小於等於 10 ppm。向結晶中添加 600 份的甲

醇，於 30°C 下使其溶解之後，冷卻至 -5°C，靜置 12 小時而進行再結晶。過濾所析出的結晶，於 80°C 減壓下進行乾燥，獲得 178 份的本發明的電解質 (A11-1)。以 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{19}\text{F-NMR}$ 及 $^{13}\text{C-NMR}$ 進行分析的結果為，電解質 (A11-1) 為四級銨鹽 (將以通式 (3) 表示的四級銨鹽的甲基取代為三氟甲基的四級銨鹽。對應於表 1 的 (a9)。X⁻ 為 BF_4^- 離子)。根據 $^1\text{H-NMR}$ 的積分值可知，純度為 99 mol%。

• 電解液的製備

於 25°C 下使 80 份的脫水碳酸丙二酯與 20 份的電解質 (A11-1) 均勻地混合溶解，獲得本發明的電解液 (23)。電解液 (23) 的水分為 41 ppm。

< 實施例 24 >

向 115 份的 L-脯胺酸 (SIGMA-ALDRICH 公司) 與 385 份的四氫呋喃的混合液中添加 143 份的亞硫酰氯 (thionyl chloride) 之後，將此溶液滴加至 138 份的三甲基矽烷基重氮甲烷與 362 份的四氫呋喃的混合溶液中，於 20°C 下攪拌 1 小時，從而獲得反應混合溶液。其後，向懸浮有 231 份的氧化銀的 1 wt% 硫代硫酸鈉溶液中滴加上述反應混合溶液，於 50°C 下攪拌 3 小時，添加 15 份的濃鹽酸而成為酸性，以 1000 份的二甲醚進行萃取之後，於減壓下對醚層進行脫溶劑，獲得固體。自所獲得的固體以 1000 份的二乙醚萃取醚層，於減壓下對該醚層進行脫溶劑，獲得 2-(3-羥基丙基)吡咯。

將 157 份的 2-(3-羥基丙基)吡咯與 100 份的乙醇混合，

緩緩添加 250 份的鈉，進行 6 小時回流之後，進行冷卻，添加 250 份的水。繼而，於減壓下使乙醇蒸發，向殘留物中添加 200 份的二乙醚，進行萃取之後，於減壓下進行脫溶劑，獲得無色黏性液體。向該液體中緩緩滴加 250 份的濃氫碘酸水溶液，進一步進行 3 小時回流之後，添加 350 份的 50 wt% 氫氧化鈉，於 50°C 下加熱 3 小時，從而獲得反應混合物。其後冷卻至 30°C，向該反應混合物中添加 800 份的二乙醚，進行萃取之後，向醚層中添加碳酸鈉，進行乾燥。於 10°C 減壓下自乾燥醚層去除二乙醚之後，進行蒸餾（180°C，2.7 kPa），獲得蒸餾物。以 $^1\text{H-NMR}$ 對蒸餾物進行分析的結果可知，原料的訊號消失，生成 1-氮雜雙環 [3,3,0] 辛烷。產率為 33 wt%。

• 碘化四級銨鹽的合成

將 113 份的 1-氮雜雙環 [3,3,0] 辛烷、及 375 份的丙酮投入至玻璃燒杯中並使其均勻地溶解之後，一邊進行攪拌一邊用 1 小時滴加 156 份的碘甲烷，於 30°C 下持續攪拌 3 小時。過濾所析出的白色固體，於 80°C 減壓下進行脫溶劑，獲得 255 份的以通式 (4) 表示的四級銨鹽 (A4') (對應於表 2 的 (a14))。其中，X⁻ 為碘化物離子)。

• BF₄ 鹽的製作

將 745 份的 AgBF₄ 甲醇溶液 (以與實施例 1 相同的方式而獲得) 緩緩混合至 253 份的四級銨鹽 (A4') 與 253 份的甲醇的混合溶液中，其後進行過濾而回收濾液。向所回收的濾液中一點一點地添加 AgBF₄ 甲醇溶液或混合溶

液，由此將濾液中的銀離子含量微調為小於等於 10 ppm、且將碘化物離子含量微調為小於等於 5 ppm，其後進行過濾而回收濾液。於 80°C 減壓下進行濾液的脫溶劑，獲得 206 份的白色結晶。結晶中的銀離子含量小於等於 5 ppm，碘化物離子含量小於等於 10 ppm。向結晶中添加 600 份的甲醇，於 30°C 下使其溶解之後，冷卻至 -5°C，靜置 12 小時而進行再結晶。過濾所析出的結晶，於 80°C 減壓下進行乾燥，獲得 144 份的本發明的電解質 (A4-1)。以 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{19}\text{F-NMR}$ 及 $^{13}\text{C-NMR}$ 進行分析的結果為，電解質 (A4-1) 是以通式 (4) 表示的四級銨鹽 (對應於表 2 的 (a14)。X⁻ 為 BF_4^- 離子)。根據 $^1\text{H-NMR}$ 的積分值可知，純度為 99 mol%。

• 電解液的製備

於 25°C 下使 80 份的脫水碳酸丙二酯與 20 份的電解質 (A4-1) 均勻地混合溶解，獲得本發明的電解液 (24)。電解液 (24) 的水分為 35 ppm。

< 實施例 25 >

於 25°C 下使 40 份的脫水碳酸丙二酯、40 份的脫水碳酸二甲酯及 20 份的電解質 (A4-1) 均勻地混合溶解，獲得本發明的電解液 (25)。電解液 (25) 的水分為 26 ppm。

< 實施例 26 >

於 40°C 下使 80 份的脫水環丁砜與 20 份的電解質 (A4-1) 均勻混合溶解，獲得本發明的電解液 (26)。電解液 (26) 的水分為 23 ppm。

< 實施例 27 >

• PF_6 鹽的合成

將 803 份的 AgPF_6 甲醇溶液（以與實施例 11 相同的方式而獲得）緩緩混合至 253 份的四級銨鹽（A4'）與 253 份的甲醇的混合溶液中，其後進行過濾而回收濾液。向所回收的濾液中一點一點地添加 AgPF_6 甲醇溶液或混合溶液，由此將濾液中的銀離子含量微調為小於等於 10 ppm、且將碘化物離子含量微調為小於等於 5 ppm，其後進行過濾而回收濾液。於 80°C 減壓下進行濾液的脫溶劑，獲得 262 份的白色結晶。結晶中的銀離子含量小於等於 5 ppm，碘化物離子含量小於等於 10 ppm。向結晶中添加 600 份的甲醇，於 30°C 下使其溶解之後，冷卻至 -5°C ，靜置 12 小時而進行再結晶。過濾所析出的結晶，於 80°C 減壓下進行乾燥，獲得 191 份的本發明的電解質（A4-2）。以 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{19}\text{F-NMR}$ 及 $^{13}\text{C-NMR}$ 進行分析的結果為，電解質（A4-2）是以通式（4）表示的四級銨鹽（對應於表 4 的（a14）。 X^- 為 PF_6^- 離子）。根據 $^1\text{H-NMR}$ 的積分值可知，純度為 99 mol%。

• 電解液的製備

於 25°C 下使 80 份的脫水碳酸丙二酯與 20 份的電解質（A4-2）均勻地混合溶解，獲得本發明的電解液（27）。電解液（27）的水分為 28 ppm。

< 實施例 28 >

將 807 份的 AgCF_3SO_3 甲醇溶液（以與實施例 12 相同

的方式而獲得)緩緩混合至 253 份的四級銨鹽 (A4') 與 253 份的甲醇的混合溶液中,其後進行過濾而回收濾液。向所回收的濾液中一點一點地添加 AgCF_3SO_3 甲醇溶液或混合溶液,由此將濾液中的銀離子含量微調為小於等於 10 ppm、且將碘化物離子含量微調為小於等於 5 ppm 後,進行過濾而回收濾液。於 80°C 減壓下進行濾液的脫溶劑,獲得 263 份的白色結晶。結晶中的銀離子含量小於等於 5 ppm,碘化物離子含量小於等於 10 ppm。向結晶中添加 600 份的甲醇之後冷卻至 -5°C ,靜置 12 小時而進行再結晶。過濾所析出的結晶,於 80°C 減壓下進行乾燥,藉此獲得 197 份的本發明的電解質 (A4-3)。以 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{19}\text{F-NMR}$ 及 $^{13}\text{C-NMR}$ 進行分析的結果為,電解質 (A4-3) 是以通式 (4) 表示的四級銨鹽 (對應於表 4 的 (a14))。X⁻ 為 CF_3SO_3^- 離子)。根據 $^1\text{H-NMR}$ 的積分值可知,純度為 99 mol%。

• 電解液的製備

於 25°C 下使 80 份的脫水碳酸丙二酯與 20 份的電解質 (A4-3) 均勻地混合溶解,獲得本發明的電解液 (28)。電解液 (28) 的水分為 36 ppm。

< 實施例 29 >

• 1-氮雜雙環[4,3,0]壬烷的合成

將 137 份的 2-吡啶丙醇 (2-(3-羥基丙基)吡啶) (SIGMA-ALDRICH JAPAN 股份有限公司) 與 1000 份的乙醇混合,緩緩添加 250 份的鈉,進行 6 小時回流之後,進行冷卻,添加 250 份的水。繼而,於減壓下使乙醇蒸發,

向殘留物中添加 200 份的二乙醚，進行萃取之後，於減壓下進行脫溶劑，獲得無色黏性液體。向該液體中緩緩滴加 250 份的濃氫碘酸水溶液，進一步進行 3 小時回流之後，添加 350 份的 50 wt% 氫氧化鈉，於 50°C 下加熱 3 小時，從而獲得反應混合物。其後冷卻至 30°C，向該反應混合物中添加 800 份的二乙醚，進行萃取之後，向醚層中添加碳酸鈉，進行乾燥。於 10°C 減壓下自乾燥醚層去除二乙醚之後，進行蒸餾 (140°C, 2.7 kPa)，獲得蒸餾物。以 $^1\text{H-NMR}$ 對蒸餾物進行分析的結果可知，原料的訊號消失，生成 1-氮雜雙環[4,3,0]壬烷。產率為 50 wt%。

• 碘化四級銨鹽的合成

將 125 份的 1-氮雜雙環[4,3,0]辛烷、及 375 份的丙酮投入至玻璃燒杯中並使其均勻地溶解之後，一邊進行攪拌一邊用 1 小時滴加 156 份的碘甲烷，於 30°C 下持續攪拌 3 小時。過濾所析出的白色固體，於 80°C 減壓下進行脫溶劑，獲得 267 份的以通式 (7) 表示的四級銨鹽 (A12') (對應於表 2 的 (a15))。其中，X 為碘化物離子)。

• BF_4 鹽的製作

將 745 份的 AgBF_4 甲醇溶液 (以與實施例 1 相同的方式而獲得) 緩緩混合至 267 份的四級銨鹽 (A12') 與 267 份的甲醇的混合溶液中，其後進行過濾而回收濾液。向所回收的濾液中一點一點地添加 AgBF_4 甲醇溶液或混合溶液，由此將濾液中的銀離子含量微調為小於等於 10 ppm、且將碘化物離子含量微調為小於等於 5 ppm，其後進行過

濾而回收濾液。於 80°C 減壓下進行濾液的脫溶劑，獲得 218 份的白色結晶。結晶中的銀離子含量小於等於 5 ppm，碘化物離子含量小於等於 10 ppm。向結晶中添加 600 份的甲醇之後冷卻至 -5°C，靜置 12 小時而進行再結晶。過濾所析出的結晶，於 80°C 減壓下進行乾燥，藉此獲得 155 份的本發明的電解質 (A12-1)。以 ^1H -NMR、 ^{19}F -NMR 及 ^{13}C -NMR 進行分析的結果為，電解質 (A12-1) 是以通式 (7) 表示的四級銨鹽 (對應於表 2 的 (a15)。X⁻ 為 BF_4^- 離子)。根據 ^1H -NMR 的積分值可知，純度為 99 mol%。

• 電解液的製備

於 25°C 下使 80 份的脫水碳酸丙二酯與 20 份的電解質 (A12-1) 均勻地混合溶解，獲得本發明的電解液 (29)。電解液 (29) 的水分為 35 ppm。

< 實施例 30 >

• 1-氮雜雙環[4,4,0]癸烷的合成

將 137 份的 2-吡啶丙醇 (2-(3-羥基丙基)吡啶) (SIGMA-ALDRICH JAPAN 股份有限公司) 與 1000 份的乙醇混合，緩緩添加 250 份的鈉，進行 6 小時回流之後，進行冷卻，添加 250 份的水。繼而，於減壓下使乙醇蒸發，向殘留物中添加 200 份的二乙醚，進行萃取之後，於減壓下進行脫溶劑，獲得無色黏性液體。向該液體中緩緩滴加 250 份的濃氫碘酸水溶液，進一步進行 3 小時回流之後，添加 550 份的二乙醚，進行萃取，於減壓下去除二乙醚。其後，添加 685 份的四氫呋喃及 148 份的氰化鈉，於 100

℃下攪拌 2 小時之後，於減壓下進行脫溶劑，藉此去除四氫呋喃，添加 685 份的二乙醚及 750 份的水，繼而實施醚萃取，於減壓下對醚層進行脫溶劑，從而獲得無色液體。將該液體添加至 500 份的濃硫酸與 750 份的水的水溶液中，進行 6 小時回流。反應後，冷卻至 0℃，濾取所沈澱的固體（2-(4-羥基丁基)吡啶）。

向 120 份的氫化鋁鋰與 380 份的四氫呋喃的混合溶液中，一邊保持為 10℃ 一邊緩緩滴加 165 份的所獲得的固體（2-(4-羥基丁基)吡啶）與 335 份的四氫呋喃的混合溶液，此後返回至室溫（約 25℃）後，進行 16 小時回流。於減壓下對溶液進行脫溶劑，添加 100 份的二乙醚，過濾分離不溶物。於減壓下對醚層進行脫溶劑而獲得無色透明液體。向該液體中緩緩滴加 250 份的濃氫碘酸水溶液，進一步進行 3 小時回流之後，添加 350 份的 50 wt% 氫氧化鈉，於 50℃ 下加熱 3 小時，從而獲得反應混合物。此後冷卻至 30℃，向該反應混合物中添加 800 份的二乙醚，進行萃取之後，向醚層中添加碳酸鈉，進行乾燥。於 10℃ 減壓下自乾燥醚層去除二乙醚之後，進行蒸餾（140℃，2.7 kPa），獲得蒸餾物。以 $^1\text{H-NMR}$ 對蒸餾物進行分析的結果可知，原料的訊號消失，生成 1-氮雜雙環[4,4,0]癸烷。產率為 35 wt%。

• 碘化四級銨鹽的合成

將 141 份的 1-氮雜雙環[4,4,0]癸烷、及 375 份的丙酮投入至玻璃燒杯中並使其均勻地溶解之後，一邊進行攪拌

一邊用 1 小時滴加 156 份的碘甲烷，於 30°C 下持續攪拌 3 小時。過濾所析出的白色固體，於 80°C 減壓下進行脫溶劑，獲得 283 份的以通式 (8) 表示的四級銨鹽 (A13') (對應於表 2 的 (a16)。其中，X⁻ 為碘化物離子)。

• BF₄ 鹽的製作

將 745 份的 AgBF₄ 甲醇溶液 (以與實施例 1 相同的方式而獲得) 緩緩混合至 281 份的四級銨鹽 (A13') 與 281 份的甲醇的混合溶液中，其後進行過濾而回收濾液。向所回收的濾液中一點一點地添加 AgBF₄ 甲醇溶液或混合溶液，由此將濾液中的銀離子含量微調為小於等於 10 ppm、且將碘化物離子含量微調為小於等於 5 ppm，其後進行過濾而回收濾液。於 80°C 減壓下進行濾液的脫溶劑，獲得 232 份的白色結晶。結晶中的銀離子含量小於等於 5 ppm，碘化物離子含量小於等於 10 ppm。向結晶中添加 600 份的甲醇之後冷卻至 -5°C，靜置 12 小時而進行再結晶。過濾所析出的結晶，於 80°C 減壓下進行乾燥，藉此獲得 167 份的本發明的電解質 (A13-1)。以 ¹H-NMR、¹⁹F-NMR 及 ¹³C-NMR 進行分析的結果為，電解質 (A13-1) 是以通式 (8) 表示的四級銨鹽 (對應於表 2 的 (a16)。X⁻ 為 BF₄⁻ 離子)。根據 ¹H-NMR 的積分值可知，純度為 99 mol%。

• 電解液的製備

於 25°C 下使 80 份的脫水碳酸丙二酯與 20 份的電解質 (A13-1) 均勻地混合溶解，獲得本發明的電解液 (30)。電解液 (30) 的水分為 24 ppm。

< 實施例 31 >

• 碘化四級銨鹽的合成

將 113 份的 1-氮雜雙環[3,3,0]辛烷(以與實施例 24 相同的方式而獲得)、及 339 份的丙酮投入至玻璃燒杯中並使其均勻地溶解之後,一邊進行攪拌一邊緩緩滴加 172 份的碘乙烷,於 30°C 下持續攪拌 3 小時。過濾所析出的白色固體,於 80°C 減壓下進行脫溶劑,獲得 269 份的四級銨鹽(A14')(將以通式(4)表示的四級銨鹽的甲基取代為乙基的四級銨鹽。對應於表 2 的(a17)。X⁻為碘化物離子)。

• BF₄ 鹽的製作

將 745 份的 AgBF₄ 甲醇溶液(以與實施例 1 相同的方式而獲得)緩緩混合至 267 份的四級銨鹽(A14')與 267 份的甲醇的混合溶液中,其後進行過濾而回收濾液。向所回收的濾液中一點一點地添加 AgBF₄ 甲醇溶液或混合溶液,由此將濾液中的銀離子含量微調為小於等於 10 ppm、且將碘化物離子含量微調為小於等於 5 ppm,其後進行過濾而回收濾液。於 80°C 減壓下進行濾液的脫溶劑,獲得 218 份的白色結晶。結晶中的銀離子含量小於等於 5 ppm,碘化物離子含量小於等於 10 ppm。向結晶中添加 600 份的甲醇之後冷卻至 -5°C,靜置 12 小時而進行再結晶。過濾所析出的結晶,於 80°C 減壓下進行乾燥,藉此獲得 155 份的本發明的電解質(A14-1)。以 ¹H-NMR、¹⁹F-NMR 及 ¹³C-NMR 進行分析的結果為,電解質(A14-1)是四級銨鹽(將以通式(4)表示的四級銨鹽的甲基取代為乙基的四級銨鹽。

對應於表 2 的 (a17)。X⁻為 BF₄⁻離子)。根據 ¹H-NMR 的積分值可知，純度為 99 mol%。

- 電解液的製備

於 25°C 下使 80 份的脫水碳酸丙二酯與 20 份的電解質 (A14-1) 均勻地混合溶解，獲得本發明的電解液 (31)。電解液 (31) 的水分為 23 ppm。

< 實施例 32 >

- 碘化四級銨鹽的合成

將 125 份的 1-氮雜雙環[4,3,0]壬烷 (以與實施例 29 相同的方式而獲得)、及 375 份的丙酮投入至玻璃燒杯中並使其均勻地溶解之後，一邊進行攪拌一邊用 1 小時滴加 172 份的碘乙烷，於 30°C 下持續攪拌 3 小時。過濾所析出的白色固體，於 80°C 減壓下進行脫溶劑，獲得 281 份的四級銨鹽 (A15') (將以通式 (7) 表示的四級銨鹽的甲基取代為乙基的四級銨鹽。對應於表 2 的 (a18)。X⁻為碘化物離子)。

- BF₄ 鹽的製作

將 745 份的 AgBF₄ 甲醇溶液 (以與實施例 1 相同的方式而獲得) 緩緩混合至 281 份的四級銨鹽 (A15') 與 281 份的甲醇的混合溶液中，其後進行過濾而回收濾液。向所回收的濾液中一點一點地添加 AgBF₄ 甲醇溶液或混合溶液，由此將濾液中的銀離子含量微調為小於等於 10 ppm、且將碘化物離子含量微調為小於等於 5 ppm，其後進行過濾而回收濾液。於 80°C 減壓下進行濾液的脫溶劑，獲得 230 份的白色結晶。向所獲得的結晶中添加 600 份的甲醇之後

冷卻至 -5°C ，靜置 12 小時而進行再結晶。過濾所析出的結晶，於 80°C 減壓下進行乾燥，藉此獲得 166 份的本發明的電解質 (A15-1)。以 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{19}\text{F-NMR}$ 及 $^{13}\text{C-NMR}$ 進行分析的結果為，電解質 (A15-1) 是四級銨鹽 (將以通式 (7) 表示的四級銨鹽的甲基取代為乙基的四級銨鹽。對應於表 2 的 (a18)。 X^- 為 BF_4^- 離子)。根據 $^1\text{H-NMR}$ 的積分值可知，純度為 99 mol%。

• 電解液的製備

於 25°C 下使 80 份的脫水碳酸丙二酯與 20 份的電解質 (A15-1) 均勻地混合溶解，獲得本發明的電解液 (32)。電解液的水分為 37 ppm。

< 實施例 33 >

• 碘化四級銨鹽的合成

將 140 份的 1-氯雜雙環[4,4,0]癸烷 (以與實施例 30 相同的方式而獲得)、及 300 份的丙酮投入至玻璃燒杯中並使其均勻地溶解之後，一邊進行攪拌一邊用 1 小時滴加 172 份的碘乙烷，於 30°C 下持續攪拌 3 小時。過濾所析出的白色固體，於 80°C 減壓下進行脫溶劑，獲得 296 份的四級銨鹽 (A16') (將以通式 (8) 表示的四級銨鹽的甲基取代為乙基的四級銨鹽。對應於表 2 的 (a19)。 X^- 為碘化物離子)。

• BF_4 鹽的製作

將 745 份的 AgBF_4 甲醇溶液 (以與實施例 1 相同的方式而獲得) 緩緩混合至 295 份的四級銨鹽 (A16') 與 295 份的甲醇的混合溶液中，其後進行過濾而回收濾液。向所

回收的濾液中一點一點地添加 AgBF_4 甲醇溶液或混合溶液，由此將濾液中的銀離子含量微調為小於等於 10 ppm、且將碘化物離子含量微調為小於等於 5 ppm，其後進行過濾而回收濾液。於 80°C 減壓下進行濾液的脫溶劑，獲得 244 份的白色結晶。結晶中的銀離子含量小於等於 5 ppm，碘化物離子含量小於等於 10 ppm。向結晶中添加 600 份的甲醇之後冷卻至 -5°C ，靜置 12 小時而進行再結晶。過濾所析出的結晶，於 80°C 減壓下進行乾燥，藉此獲得 183 份的本發明的電解質 (A16-1)。以 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{19}\text{F-NMR}$ 及 $^{13}\text{C-NMR}$ 進行分析的結果為，電解質 (A16-1) 是四級銨鹽（將以通式 (8) 表示的四級銨鹽的甲基取代為乙基的四級銨鹽。對應於表 2 的 (a19)。X⁻ 為 BF_4^- 離子）。根據 $^1\text{H-NMR}$ 的積分值可知，純度為 99 mol%。

- 電解液的製備

於 25°C 下使 80 份的脫水碳酸丙二酯與 20 份的電解質 (A16-1) 均勻地混合溶解，獲得本發明的電解液 (33)。電解液 (33) 的水分為 45 ppm。

< 實施例 34 >

- 碘化四級銨鹽的合成

將 113 份的 1-氮雜雙環[3,3,0]辛烷（以與實施例 24 相同的方式而獲得）、及 339 份的丙酮投入至附有冷凝器的不鏽鋼製高壓釜中並使其均勻地溶解後，升溫至 50°C ，用 3 小時滴加 394 份的 50 wt% 三氟碘甲烷的丙酮溶液，於 80°C 下進行反應，30 小時後冷卻至 30°C 。於 80°C 減壓下進

行脫溶劑，獲得 309 份的四級銨鹽 (A17') (將以通式 (4) 表示的四級銨鹽的甲基取代為三氟甲基的四級銨鹽。對應於表 2 的 (a20)。X⁻ 為碘化物離子)。

• BF₄ 鹽的製作

將 745 份的 AgBF₄ 甲醇溶液 (以與實施例 1 相同的方式而獲得) 緩緩混合至 307 份的四級銨鹽 (A17') 與 307 份的甲醇的混合溶液中，其後進行過濾而回收濾液。向所回收的濾液中一點一點地添加 AgBF₄ 甲醇溶液或混合溶液，由此將濾液中的銀離子含量微調為小於等於 10 ppm、且將碘化物離子含量微調為小於等於 5 ppm，其後進行過濾而回收濾液。於 80°C 減壓下進行濾液的脫溶劑，獲得 258 份的白色結晶。結晶中的銀離子含量小於等於 5 ppm，碘化物離子含量小於等於 10 ppm。向結晶中添加 600 份的甲醇之後冷卻至 -5°C，靜置 12 小時而進行再結晶。過濾所析出的結晶，於 80°C 減壓下進行乾燥，藉此獲得 191 份的本發明的電解質 (A17-1)。以 ¹H-NMR、¹⁹F-NMR 及 ¹³C-NMR 進行分析的結果為，電解質 (A17-1) 是四級銨鹽 (將以通式 (4) 表示的四級銨鹽的甲基取代為三氟甲基的四級銨鹽。對應於表 2 的 (a20)。X⁻ 為 BF₄⁻ 離子)。根據 ¹H-NMR 的積分值可知，純度為 99 mol%。

• 電解液的製備

於 25°C 下使 80 份的脫水碳酸丙二酯與 20 份的電解質 (A17-1) 均勻地混合溶解，獲得本發明的電解液 (34)。電解液 (34) 的水分為 48 ppm。

<實施例 35>

• 碘化四級銨鹽的合成

將 125 份的 1-氮雜雙環[4,3,0]壬烷(以與實施例 29 相同的方式而獲得)、及 375 份的丙酮投入至附有冷凝器的不鏽鋼製高壓釜中並使其均勻地溶解後，升溫至 50°C，用 3 小時滴加 394 份的 50 wt%三氟碘甲烷的丙酮溶液，於 80°C 下進行反應，30 小時後冷卻至 30°C。於 80°C 減壓下進行脫溶劑，獲得 321 份的四級銨鹽 (A18') (將以通式 (7) 表示的四級銨鹽的甲基取代為三氟甲基的四級銨鹽。對應於表 2 的 (a21)。X⁻為碘化物離子)。

• BF₄ 鹽的製作

將 745 份的 AgBF₄ 甲醇溶液(以與實施例 1 相同的方式而獲得)緩緩混合至 321 份的四級銨鹽 (A18') 與 321 份的甲醇的混合溶液中，其後進行過濾而回收濾液。向所回收的濾液中一點一點地添加 AgBF₄ 甲醇溶液或混合溶液，由此將濾液中的銀離子含量微調為小於等於 10 ppm、且將碘化物離子含量微調為小於等於 5 ppm，其後進行過濾而回收濾液。於 80°C 減壓下進行濾液的脫溶劑，獲得 270 份的白色結晶。結晶中的銀離子含量小於等於 5 ppm，碘化物離子含量小於等於 10 ppm。向結晶中添加 600 份的甲醇之後冷卻至 -5°C，靜置 12 小時而進行再結晶。過濾所析出的結晶，於 80°C 減壓下進行乾燥，藉此獲得 202 份的本發明的電解質 (A18-1)。以 ¹H-NMR、¹⁹F-NMR 及 ¹³C-NMR 進行分析的結果為，電解質 (A18-1) 是四級銨鹽 (將以

通式(7)表示的四級銨鹽的甲基取代為三氟甲基的四級銨鹽。對應於表2的(a21)。X⁻為BF₄⁻離子)。根據¹H-NMR的積分值可知，純度為99 mol%。

• 電解液的製備

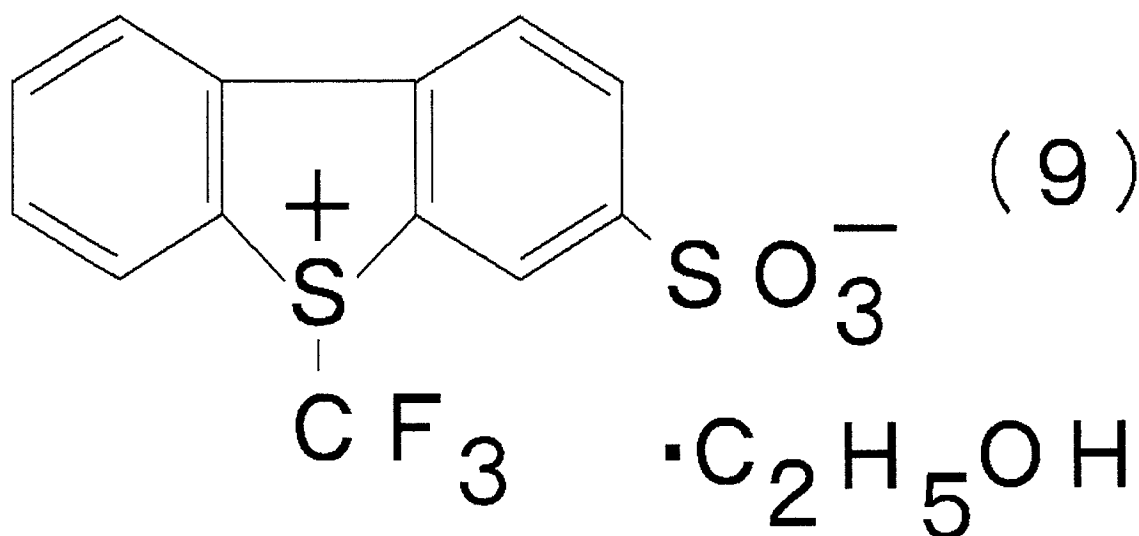
於25°C下使80份的脫水碳酸丙二酯與20份的電解質(A18-1)均勻地混合溶解，獲得本發明的電解液(35)。電解液(35)的水分為39 ppm。

<實施例36>

• 二苯并噻吩磺酸鹽的合成

將139份的1-氯雜雙環[4,4,0]癸烷(以與實施例30相同的方式而獲得)及339份的丙酮投入至附有冷凝器的不鏽鋼製高壓釜中並使其均勻地溶解後，升溫至50°C，緩緩滴加758份的50 wt%S-(三氟甲基)二苯并噻吩鎗-3-磺酸鹽(大金(DAIKIN)股份有限公司，MEC-21，化學式(9))的丙酮溶液，於80°C下進行反應，30小時後冷卻至30°C。於80°C減壓下進行脫溶劑，獲得390份的四級銨鹽(A19') (將以通式(8)表示的四級銨鹽的甲基取代為三氟甲基的四級銨鹽。對應於表2的(a22)。X⁻為二苯并噻吩磺酸離子)。

[化9]



• BF_4 鹽的製作

將 745 份的 AgBF_4 甲醇溶液（以與實施例 1 相同的方式而獲得）緩緩混合至 389 份的二苯并噻吩磺酸鹽（A19'）與 389 份的甲醇的混合溶液中，其後進行過濾而回收濾液。向所回收的濾液中一點一點地添加 AgBF_4 甲醇溶液或混合溶液，由此將濾液中的銀離子含量微調為小於等於 10 ppm、且將碘化物離子含量微調為小於等於 5 ppm，其後進行過濾而回收濾液。於 80°C 減壓下進行濾液的脫溶劑，獲得 258 份的白色結晶。結晶中的銀離子含量小於等於 5 ppm，碘化物離子含量小於等於 10 ppm。向結晶中添加 600 份的甲醇之後冷卻至 -5°C ，過濾所析出的結晶，於 80°C 減壓下進行乾燥，藉此獲得 188 份的本發明的電解質（A19-1）。以 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{19}\text{F-NMR}$ 及 $^{13}\text{C-NMR}$ 進行分析的結果為，電解質（A19-1）是四級銨鹽（將以通式（8）表示的四級銨鹽的甲基取代為三氟甲基的四級銨鹽。對應於表 2 的（a22）。 X^- 為 BF_4^- 離子）。根據 $^1\text{H-NMR}$ 的積分值可知，純度為 99 mol%。

- 電解液的製備

於 25°C 下使 80 份的脫水碳酸丙二酯與 20 份的電解質 (A19-1) 均勻地混合溶解，獲得本發明的電解液 (36)。電解液 (36) 的水分為 30 ppm。

< 比較例 1 >

- 四級螺銨鹽的合成

將 488 份的 1,6-二溴己烷 (SIGMA-ALDRICH JAPAN 股份有限公司)、200 份的 40wt% 氫氧化鈉水溶液及 150 份的水均勻混合，向該混合液中緩緩添加 170 份的哌啶 (SIGMA-ALDRICH JAPAN 股份有限公司) 並進行 3 小時回流之後，冷卻至 30°C，添加 800 份的二乙醚，進行萃取，獲得醚層。於 -5°C 下將醚層靜置 12 小時，使結晶析出。過濾結晶，於 80°C 減壓下進行乾燥，從而獲得白色結晶。藉由 ¹H-NMR 分析可確認，該白色結晶為螺(1,1')-雙哌啶鎨溴化物 (spiro(1,1')-bipiperidinium bromide)。

- BF₄ 鹽的製作

一邊將 188 份的 AgBF₄ 甲醇溶液 (以與實施例 1 相同的方式而獲得) 緩緩滴加至 198 份的白色結晶中一邊進行混合，其後進行過濾而回收濾液。向所回收的濾液中一點一點地添加 AgBF₄ 甲醇溶液或白色結晶，由此將濾液中的銀離子含量微調為小於等於 10 ppm、且將溴化物離子含量微調為小於等於 5 ppm，其後進行過濾而回收濾液。於 80°C 減壓下進行濾液的脫溶劑，獲得 174 份的白色結晶。結晶中的銀離子含量小於等於 5 ppm，溴化物離子含量小於

等於 10 ppm。向結晶中添加 600 份的甲醇，於 30°C 下進行溶解之後冷卻至 -5°C，靜置 12 小時而進行再結晶。過濾所析出的結晶，於 80°C 減壓下進行乾燥，藉此獲得 115 份的比較用電解質（白色結晶）。以 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{19}\text{F-NMR}$ 及 $^{13}\text{C-NMR}$ 進行分析的結果為，比較用電解質為四氟硼酸螺(1,1')雙哌啶鎘（以下簡稱為「SPR」）。根據 $^1\text{H-NMR}$ 的積分值可知，純度為 99 mol%。

於 25°C 下使 80 份的脫水碳酸丙二酯與 20 份的 SPR 均勻地混合溶解，獲得比較用電解液（H1）。電解液（H1）的水分為 36 ppm。

<比較例 2>

於 25°C 下使 40 份的脫水碳酸丙二酯、40 份的碳酸二甲酯及 SPR 均勻地混合溶解，獲得比較用電解液（H2）。電解液（H2）的水分為 34 ppm。

<比較例 3>

於 40°C 下使 80 份的脫水環丁砜與 SPR 均勻地混合溶解，獲得比較用電解液（H3）。電解液（H3）的水分為 37 ppm。

<比較例 4>

於 25°C 下使 80 份的脫水碳酸丙二酯與 20 份的四氟硼酸四乙基銨（以下簡稱為「TEA」。SIGMA-ALDRICH JAPAN 股份有限公司）均勻地混合溶解，獲得比較用電解液（H4）。電解液（H4）的水分為 33 ppm。

<比較例 5>

• 碳酸 1-甲基-1-氮雜雙環[2,2,2]辛烷-鎘鹽 (1-methyl-1-azabicyclo[2,2,2]octan-ium carbonate) 的合成

將 220 份的 1-氮雜雙環[2,2,2]辛烷(SIGMA-ALDRICH JAPAN 股份有限公司)、270 份的碳酸二甲酯、及 376 份的甲醇投入至附有回流冷凝器的不鏽鋼製高壓釜中並使其均勻地溶解之後，升溫至 130℃，於 0.8 MPa 的壓力下使其反應 80 小時，獲得碳酸 1-甲基-1-氮雜雙環[2,2,2]辛烷-鎘鹽的甲醇溶液。藉由 $^1\text{H-NMR}$ 確認化學結構。

• 苯甲酸鹽的製作

將 375 份的碳酸 1-甲基-1-氮雜雙環[2,2,2]辛烷-鎘鹽的甲醇溶液投入至燒瓶中，一邊進行攪拌，一邊於 50℃ 下用約 3 小時緩緩滴加 155 份的 40 wt% 苯甲酸甲醇溶液。二氧化碳的生成完畢之後，將反應液移至旋轉蒸發器 (rotary evaporator) 中，將溶劑全量去除，獲得 136 份的淡黃白色固體。將 130 份的淡黃白色固體與 1400 份的乙醇投入至不鏽鋼製高壓釜中，於 30℃ 下使其溶解之後，冷卻至 -5℃，靜置 12 小時而進行再結晶。過濾所析出的結晶，於 80℃ 下進行減壓乾燥，從而獲得 80 份的比較用電解質(H1) (苯甲酸 1-甲基-1-氮雜雙環[2,2,2]辛烷-鎘鹽；以下簡稱為「MAOIA」)。由 $^1\text{H-NMR}$ 及 $^{13}\text{C-NMR}$ 確認結構。又，根據 $^1\text{H-NMR}$ 的積分值可知，純度為 99 mol%。

• 電解液的製備

於 25℃ 下使 80 份的脫水碳酸丙二酯與 20 份的 MAOIA 均勻地混合溶解，獲得比較用電解液 (H5)。電解

液 (H5) 的水分為 33 ppm。

< 比較例 6 >

• 琥珀酸 1-甲基-1-氮雜雙環[2,2,2]辛烷-鎗鹽的製作

將 370 份的碳酸 1-甲基-1-氮雜雙環[2,2,2]辛烷-鎗鹽的甲醇溶液投入至燒瓶中，一邊進行攪拌一邊於 50°C 下用約 3 小時緩緩滴加 175 份的 32 wt% 琥珀酸甲醇溶液。二氧化碳的生成完畢之後，將反應液移至旋轉蒸發器中，將溶劑全量去除，獲得 126 份的淡黃白色固體。將 130 份的淡黃白色固體及 1400 份的乙醇投入至不鏽鋼製高壓釜中，於 30°C 下使其溶解之後，冷卻至 -5°C，靜置 12 小時而進行再結晶。過濾所析出的結晶，於 80°C 下進行減壓乾燥，獲得 76 份的比較用電解質 (H2) (琥珀酸 1-甲基-1-氮雜雙環[2,2,2]辛烷-鎗鹽；以下簡稱為「MAOIC」)。由 $^1\text{H-NMR}$ 及 $^{13}\text{C-NMR}$ 而確認結構。又，根據 $^1\text{H-NMR}$ 的積分值可知，純度為 99 mol%。

• 電解液的製備

於 25°C 下使 80 份的脫水碳酸丙二酯與 20 份的 MAOIC 均勻地混合溶解，獲得比較用電解液 (H6)。電解液 (H6) 的水分為 35 ppm。

對實施例及比較例中獲得的電解液測定電導度 (30°C)。

又，使用玻璃石墨電極 (BASF 公司，外徑為 6 mm，內徑為 1 mm)，以 5 mV/secd 的掃描電位速度進行分極測定。亦即，將流過 $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的電流時的相對於 Ag/Ag^+

參照電極的電位作為氧化電位，將流過 $-10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的電流時的相對於 Ag/Ag^+ 參照電極的電位作為還原電位，根據氧化電位與還原電位的值之差而算出電位範圍。

將該些結果示於表 3 及表 4 中。

再者，關於溶劑，各符號如下述。

PC	碳酸丙二酯
DMC	碳酸二甲酯
SL	環丁砜
EC	碳酸乙二酯
AN	乙腈
3MSL	3-甲基環丁砜
BC	碳酸丁二酯
EMC	碳酸甲乙酯
γ BL	γ -丁內酯
DEC	碳酸二乙酯

根據表 3 及表 4 明確可知，實施例 1～實施例 37 的電解液與比較例 1～比較例 6 的電解液相比，電位範圍顯著增大，電化學穩定性更大。

[表 3]

		電解質	溶劑 (重量比)	電導度 mS/cm	電位範圍 v
實 施 例	1	A2-1	PC (100)	13.00	6.4
	2	A2-1	PC/DMC (50/50)	14.89	6.9
	3	A2-1	SL (100)	12.91	6.8
	4	A2-1	EC/DMC (50/50)	13.50	6.9
	5	A2-1	AN (100)	14.20	7.0
	6	A2-1	3MSL (100)	12.90	6.8
	7	A2-1	BC/DMC (50/50)	13.62	6.9
	8	A2-1	PC/EMC (40/60)	13.05	6.8
	9	A2-1	PC/ γ BL (50/50)	12.91	6.8
	10	A2-1	PC/DEC (30/70)	13.24	6.7
	11	A2-2	PC (100)	12.84	6.3
	12	A2-3	PC (100)	12.72	6.3
	13	A5-1	PC (100)	12.76	6.3
	14	A3-1	PC (100)	13.56	6.4
	15	A3-1	PC/DMC (50/50)	13.88	6.9
	16	A3-2	PC (100)	13.26	6.8
	17	A3-3	PC (100)	13.44	6.8
	18	A6-1	PC (100)	12.97	6.6
	19	A7-1	PC (100)	13.02	6.8
	20	A8-1	PC (100)	12.98	6.3
	21	A9-1	PC (100)	12.90	6.8
	22	A10-1	PC (100)	12.00	6.9
	23	A11-1	PC (100)	13.35	6.5
	24	A4-1	PC (100)	13.15	6.3
	25	A4-1	PC/DMC (50/50)	15.45	6.9
	26	A4-1	SL (100)	12.35	6.8
	27	A4-2	PC (100)	13.21	6.4
	28	A4-3	PC (100)	13.15	6.3
	29	A12-1	PC (100)	13.12	6.6
	30	A13-1	PC (100)	12.98	6.6
	31	A14-1	PC (100)	13.21	6.7
	32	A15-1	PC (100)	13.13	6.8
	33	A16-1	PC (100)	12.85	6.8
	34	A17-1	PC (100)	13.30	6.6
	35	A18-1	PC (100)	13.14	6.7
	36	A19-1	PC (100)	12.88	6.8

[表 4]

		電解質	溶劑 (重量比)	電導度 mS/cm	電位範圍 v
比較例	1	SPR	PC (100)	13.25	5.6
	2	SPR	PC/DMC (50/50)	15.28	6.0
	3	SPR	SL (100)	12.23	5.8
	4	TEA	PC (100)	13.10	6.0
	5	MAOIA	PC (100)	11.84	5.4
	6	MAOIC	PC (100)	12.34	5.5

使用實施例及比較例中獲得的電解液，以如下方式製作三電極式電雙層電容器（Power System 股份有限公司，圖 1）。繼而，使用該些電容器進行充放電循環試驗，對靜電電容、內部電阻及洩漏電流進行評價。

以 10:1:1 的重量比，均勻地混合粉狀活性炭（關西熱化學股份有限公司，「MSP-20」）、碳黑（電化學工業股份有限公司，AB-3）及聚四氟乙烯粉（PTFE；大金（DAIKIN）股份有限公司，F-104）。

繼而，於研鉢中將均勻混合物混煉 5 分鐘左右之後，以輥壓進行軋壓，從而獲得活性炭板。活性炭板的厚度設為 400 μm 。將該活性炭板衝壓為 20 mm Φ 的圓盤狀，獲得活性炭電極。

使用活性炭電極（正極、負極及參照極），組裝三電極式電雙層電容器（Power System 股份有限公司）。於真空中於 170°C 下將該些電容器單元進行 7 小時乾燥，冷卻至 30°C 之後，於乾燥環境中將電解液注入至單元中，繼而進

行真空含浸，製作評價用的電雙層電容器。

將充放電試驗裝置（Power System 股份有限公司，「CDT-5R2-4」）連接於電雙層電容器，以 25 mA 進行恆定電流充電直至達到設定電壓，自充電開始 7200 秒後以 25 mA 進行恆定電流放電。於 3.3 V 的設定電壓、45°C 下實施上述循環 50 次，測定初始及 50 次循環後的靜電電容值及內部電阻。繼而，根據初始值（X0）及 50 次循環後的值（X50）且由 $((X50) \times 100 / (X0))$ 分別求出靜電電容的保持率（%）及內部電阻的增加率（%）。又，測定 50 次循環時的定電壓充電時的洩漏電流。將該些結果示於表 5 及表 6 中。

根據表 5 及表 6 明確可知，使用實施例 1～實施例 37 的電解液的電雙層電容器與使用比較例 1～比較例 6 的電解液的電雙層電容器相比，電容保持率較高，內部電阻增加率較低，因此耐電壓較高。進而，洩漏電流大幅下降，故顯示出電解液的電化學穩定性較高。因此明確可知，本發明的電解液較大地改善電化學電容器的經時性能劣化，可以構成可靠性高的電化學元件。

[表 5]

		靜電電容 (F)		電容保持 率 (%)	內部電阻 (Ω)		電阻增加 率 (%)	洩漏電流 (mA)
		初始	50 次循環 後		初始	50 次循環 後		
實	1	6.02	5.53	91.8	6.42	7.90	123	0.06
	2	6.17	5.79	93.8	6.01	6.49	108	0.02
	3	5.98	5.43	90.8	7.55	8.38	111	0.03
	4	6.03	5.66	93.9	6.11	7.12	116	0.03
	5	6.03	5.75	95.4	5.88	7.01	119	0.02
	6	6.11	5.74	93.9	7.02	8.00	114	0.03
	7	6.10	5.59	91.6	6.05	7.50	124	0.06
	8	6.00	5.58	93.0	7.22	8.16	113	0.03
	9	5.97	5.55	93.0	7.17	8.03	112	0.02
	10	6.13	5.61	91.5	6.76	8.11	120	0.04
施	11	6.12	5.49	89.7	6.73	8.88	132	0.13
	12	6.03	5.34	88.6	6.83	9.15	134	0.25
	13	6.11	5.74	93.9	7.02	8.00	114	0.09
	14	6.10	5.93	88.4	6.05	7.50	124	0.15
	15	6.13	5.61	91.5	6.18	7.54	122	0.03
	16	6.09	5.63	92.5	6.20	7.32	118	0.02
	17	6.05	5.60	92.6	6.53	7.84	120	0.02
	18	6.05	5.58	92.2	7.18	8.26	115	0.03
	19	5.97	5.59	93.6	7.48	8.38	112	0.02
	20	6.13	5.61	91.5	6.86	8.30	121	0.05
例	21	6.09	5.81	95.4	6.38	7.34	115	0.01
	22	6.02	5.79	96.1	6.59	7.45	113	0.01
	23	6.22	5.86	94.2	6.06	7.51	124	0.01
	24	6.19	5.66	91.4	6.16	7.64	124	0.04
	25	6.13	5.61	91.5	6.18	7.54	122	0.03
	26	6.09	5.63	92.5	6.20	7.32	118	0.02
	27	6.05	5.60	92.6	6.53	7.84	120	0.02
	28	6.03	5.63	93.3	6.61	7.67	116	0.03
	29	6.04	5.66	93.7	6.70	7.77	116	0.02
	30	6.10	5.69	93.2	6.21	7.51	121	0.02
	31	6.05	5.65	93.4	6.22	7.09	114	0.01
	32	6.04	5.65	93.6	6.26	7.20	115	0.02
	33	6.18	5.82	94.2	6.05	6.59	109	0.01
	34	5.96	5.42	91.0	7.21	7.93	110	0.03
	35	6.06	5.47	90.2	6.68	8.95	134	0.20
	36	6.10	5.44	89.2	6.85	9.18	134	0.22

[表 6]

		靜電電容 (F)		電容保持率 (%)	內部電阻 (Ω)		電阻增加率 (%)	洩漏電流 (mA)
		初始	50 次循環後		初始	50 次循環後		
比較例	1	6.10	4.95	81.2	6.13	10.11	165	1.65
	2	6.16	5.27	85.5	5.86	8.56	146	1.36
	3	6.06	5.04	83.2	6.88	11.01	160	1.33
	4	6.05	5.20	86.0	7.02	10.18	145	1.19
	5	6.05	5.50	90.9	7.64	10.85	142	0.64
	6	6.12	5.31	86.8	8.20	10.66	130	0.55

[產業上的可利用性]

本發明電解質的耐電壓非常高，故使用此電解質的電解液可製造性能的經時劣化少的電化學元件。因此，藉由使用本發明的電解質，可獲得能量密度大、充放電循環中特性優異的電化學元件。於電化學元件中，可適用於電化學電容器、二次電池、染料敏化太陽電池等。

雖然本發明已以較佳實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何熟習此技藝者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作些許之更動與潤飾，因此本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

【圖式簡單說明】

圖 1 是以模式方式來表示實施例中用於評價電解液的三電極式電雙層電容器的構成零件（上蓋周邊）的關係的立體圖。

圖 2 是以模式方式來表示實施例中用於評價電解液的

三電極式電雙層電容器的構成零件（本體周邊）的關係的立體圖。

【主要元件符號說明】

- 1：導板
- 2：集電極
- 3：可極化電極
- 4：隔離層
- 5：4 ϕ 聚(四氟)乙烯管
- 6：可極化電極
- 7：導板
- 8：6 ϕ 聚(四氟)乙烯管
- 9：O環（大）
- 10：本體
- 11：接地片
- 12：M3 組合螺絲
- 13：閘板
- 14：固定軸
- 15：參照電極
- 16：底蓋
- 17：接地片
- 18：配管轉接器
- 19：固定螺母
- 20：聚(四氟)乙烯墊圈
- 21：注液栓

22：O 環（小）

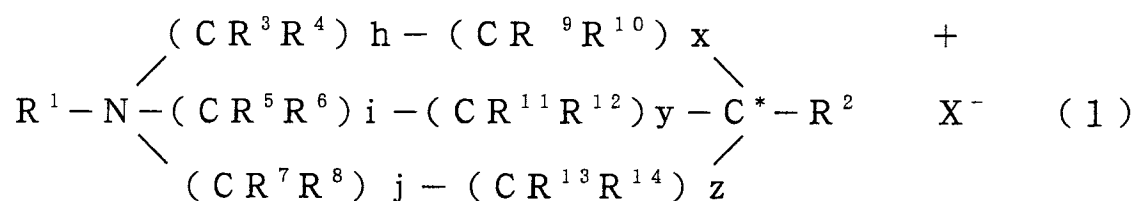
23：上蓋

24：接地片

25：彈簧

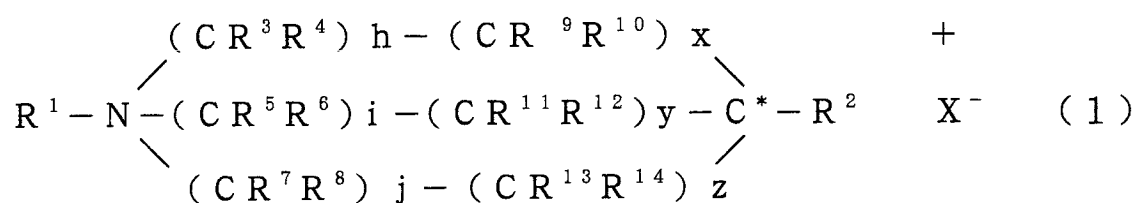
五、中文發明摘要：

本發明之目的在於提供一種長期可靠性優異、耐電壓高（電位範圍寬）、且具有高導電性的電解質。本發明是一種含有以通式（1）表示的四級銨鹽而形成的電解質。 R^1 表示烴基， R^2 表示烴基、氫原子或鹵素原子， $R^3 \sim R^{14}$ 表示烷基、氟烷基、氫原子或鹵素原子，C 及 C^* 表示碳原子，N 表示氮原子，h、i、j、x、y 及 z 表示 0~6 的整數， $(h+x)$ 表示 0~6， $(i+y)$ 及 $(j+z)$ 表示 1~6， X^- 表示抗衡陰離子，抗衡陰離子的由第一原理分子軌道計算所得的 HOMO 能量為 -0.60 a.u.~ -0.20 a.u.。



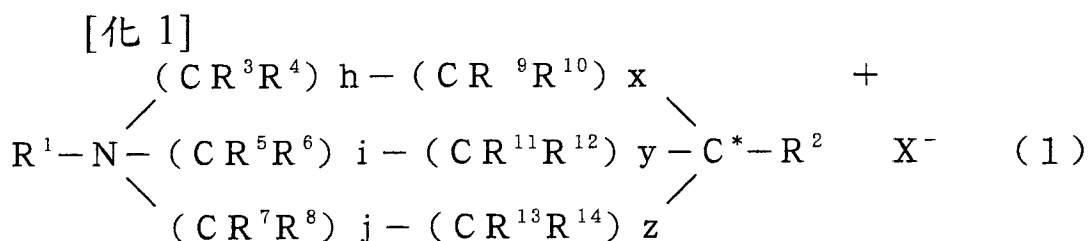
六、英文發明摘要：

An electrolyte having an excellent long period reliability, a high withstand voltage (wide potential window), a high conductivity is provided. The invention is an electrolyte includes a quaternary ammonium salt representing in formula (1) as shown, wherein R^1 represents alkyl, R^2 represents alkyl, hydrogen atom or halogen atom, $R^3 \sim R^{14}$ represent alkyl, fluoroalkane, hydrogen atom or halogen atom, C and C* represent carbon atom, N represents hydrogen atom, h, i, j, x, y and z represent the integer of 0~6, $(h+x)$ represents the integer of 0~6, $(i+y)$ and $(j+z)$ represent the integer of 1~6, X^- represents counter anion. The HOMO energy calculated from 1st principal molecular orbit of the counter anion ranges from -0.60 a.u. to -0.2 a.u.



十、申請專利範圍：

1.一種電解質(B)，其是含有以通式(1)表示的四級銨鹽(A)而形成的，



[R¹為可具有自鹵素原子、羥基、硝基、氰基及具有醚鍵之基團所組成的族群中選擇的至少一種基團的碳數為1~10的一價烴基；R²為可具有自鹵素原子、硝基、氰基及具有醚鍵之基團所組成的族群中的至少一種基團的碳數為1~10的一價烴基、氫原子、或鹵素原子；R³~R¹⁴為碳數為1~5的烷基、碳數為1~5的氟烷基、氫原子、或鹵素原子，R³~R¹⁴既可相同亦可不同；C及C*為碳原子；N為氮原子；h、i、j、x、y及z為0~6的整數，既可相同亦可不同；(h+x)為0~6的整數；(i+y)及(j+z)為1~6的整數；(h+x)為0時表示氮原子N與碳原子C*直接鍵結；X⁻表示抗衡陰離子，該抗衡陰離子的由第一原理分子軌道計算所得的HOMO能量為-0.60 a.u.~-0.20 a.u.]。

2.如申請專利範圍第1項所述的電解質(B)，其中h、i、j、x、y及z為0~4的整數，(h+x)為0~4的整數，(i+y)及(j+z)為2~4的整數。

3.如申請專利範圍第1項或第2項所述的電解質(B)，其中於通式(1)中，R¹為甲基、乙基、三氟甲基、或五

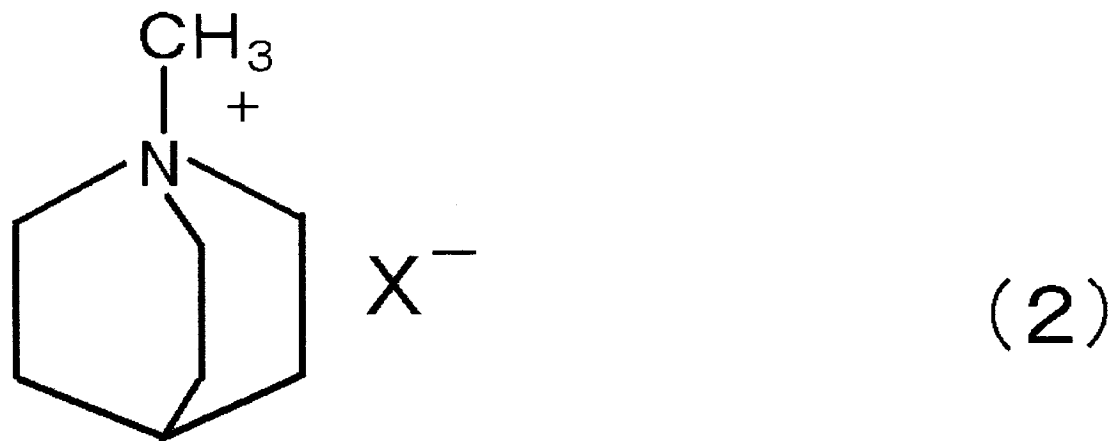
氟乙基， R^2 為甲基、乙基、三氟甲基、五氟乙基、或氫原子， $h+x$ 為 2。

4.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的電解質(B)，其中於通式(1)中， R_1 為甲基、乙基、三氟甲基、或五氟乙基， R_2 為甲基、乙基、三氟甲基、五氟乙基、或氫原子， $h+x$ 為 0。

5.如申請專利範圍第 1 項所述的電解質(B)，其中於通式(1)中，抗衡離子 X^- 為選自由 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 $N(RfSO_3)_2^-$ 、 $C(RfSO_3)_3^-$ 及 $RfSO_3^-$ (Rf 為碳數為 1~12 的氟烷基) 所組成的族群中的至少一種。

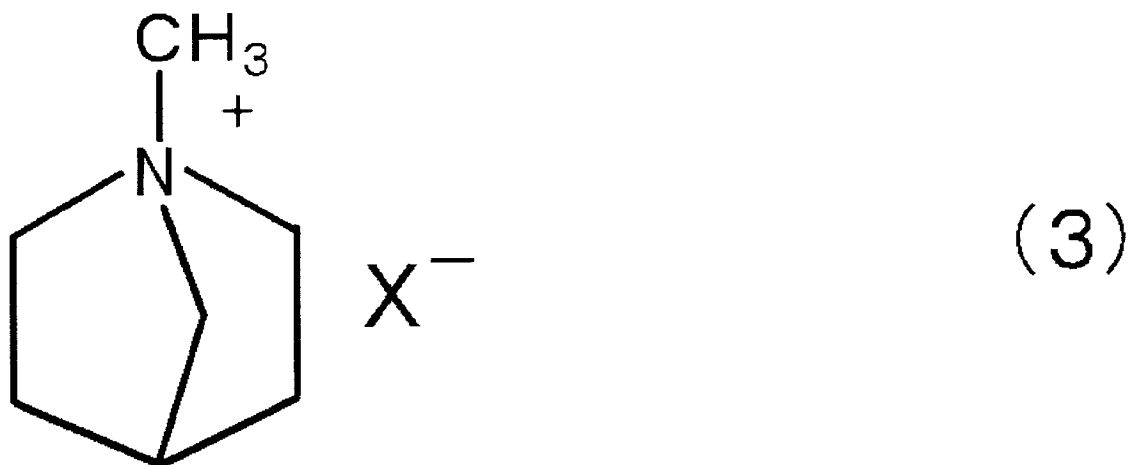
6.如申請專利範圍第 1 項所述的電解質(B)，其中四級銨鹽(A)是以通式(2)表示的化合物(A2)，

[化 2]



7.如申請專利範圍第 1 項所述的電解質(B)，其中四級銨鹽(A)是以通式(3)表示的化合物(A3)，

[化 3]



8.一種電解液，其是一含有申請專利範圍第 1 項至第 7 項中任一項所述的電解質 (B) 以及一非水溶劑 (C) 而形成的。

9.如申請專利範圍第 8 項所述的電解液，其中非水溶劑 (C) 是選自由碳酸丙二酯、碳酸乙二酯、碳酸丁二酯、環丁砜、3-甲基環丁砜、乙腈、 γ -丁內酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、二甲苯、氯苯、1,2-二氯苯、1,3-二氯苯及 1,4-二氯苯所組成的族群中的至少一種。

10.如申請專利範圍第 8 項或第 9 項所述的電解液，其中此電解液用於電化學元件中。

11.一種電化學元件用電解液，其是一含有申請專利範圍第 1 項至第 7 項中任一項所述的電解質 (B) 而形成的。

12.一種電化學元件，其使用申請專利範圍第 8 項至第 11 項中任一項所述的電解液。

13.一種電化學電容器，其使用申請專利範圍第 8 項至第 11 項中任一項所述的電解液。

14.一種電雙層電容器，其使用申請專利範圍第 8 項至第 11 項中任一項所述的電解液。

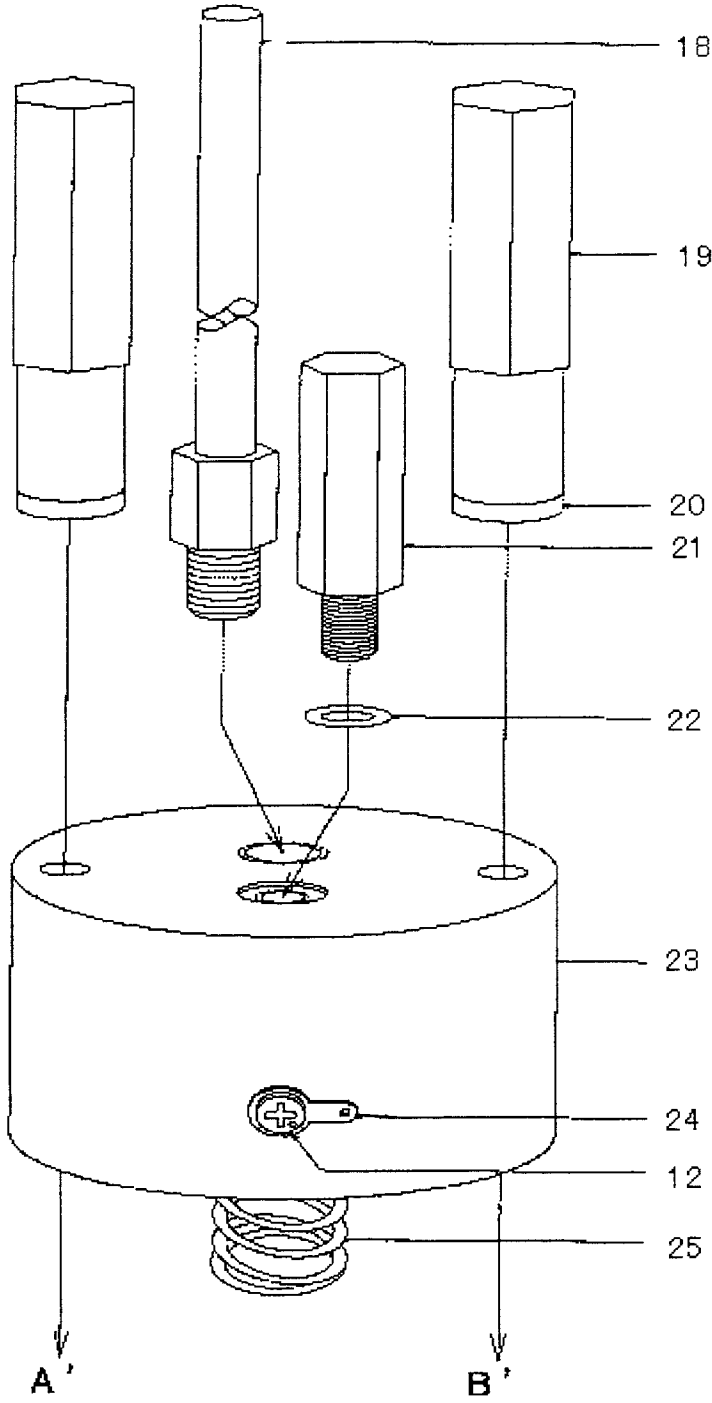


圖 1

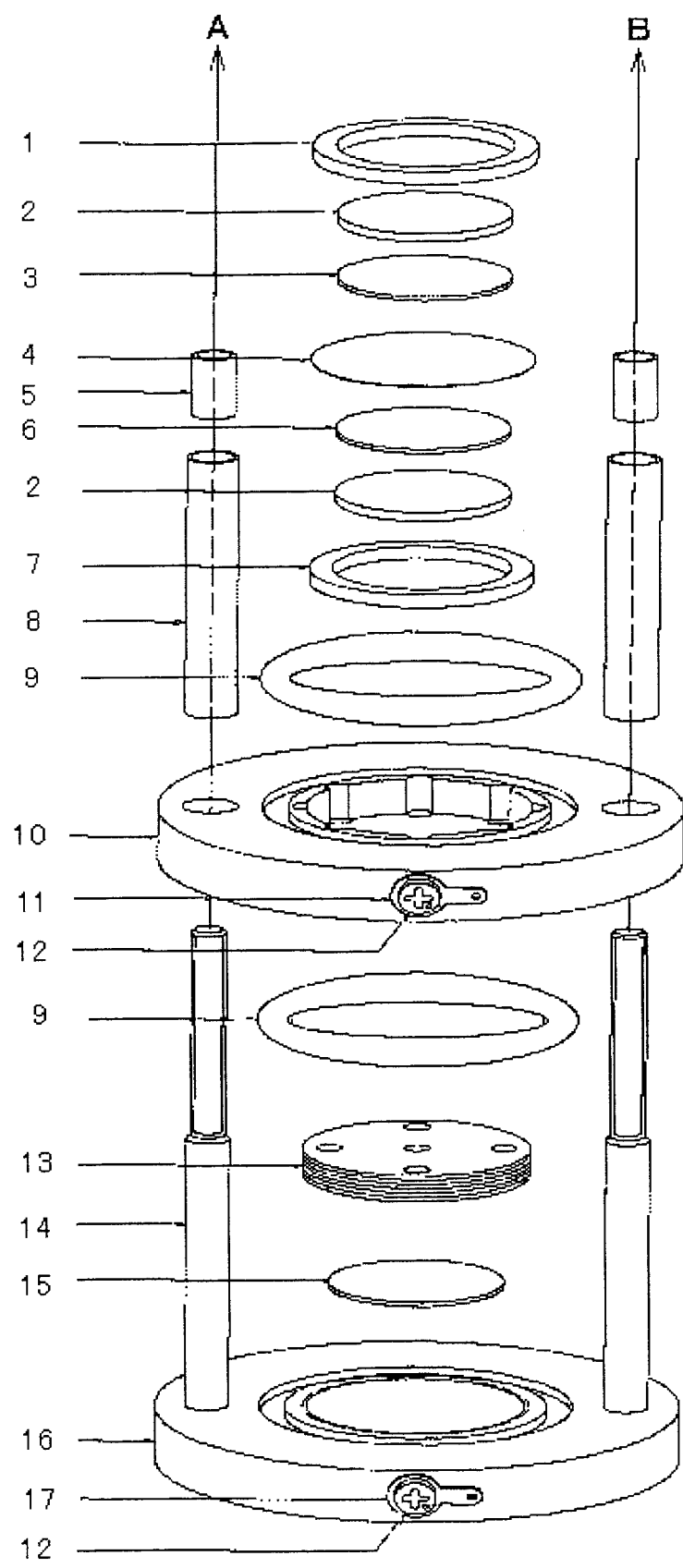


圖 2

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖 2。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

- 1：導板
- 2：集電極
- 3：可極化電極
- 4：隔離層
- 5：4 ϕ 聚(四氟)乙烯管
- 6：可極化電極
- 7：導板
- 8：6 ϕ 聚(四氟)乙烯管
- 9：O 環（大）
- 10：本體
- 11：接地片
- 12：M3 組合螺絲
- 13：閘板
- 14：固定軸
- 15：參照電極
- 16：底蓋
- 17：接地片

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無