

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480015741.1

C07D 295/08 (2006.01)

H01M 10/40 (2006.01)

H01G 9/038 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 10 月 28 日

[11] 授权公告号 CN 100554256C

[22] 申请日 2004.6.30

[21] 申请号 200480015741.1

[30] 优先权

[32] 2003.7.1 [33] JP [31] 270225/2003

[86] 国际申请 PCT/JP2004/009623 2004.6.30

[87] 国际公布 WO2005/003108 日 2005.1.13

[85] 进入国家阶段日期 2005.12.6

[73] 专利权人 大塚化学株式会社

地址 日本大阪府

共同专利权人 斯特拉化学株式会社

[72] 发明人 西田哲郎 田代康贵 富崎惠

山本雅士 平野一孝 锅岛亮浩

德田弘晃 佐藤健儿 肥后野贵史

[56] 参考文献

US2003/0202316A1 2003.10.30

EP0069343A1 1983.1.12

US5965054A 1999.10.12

WO02076924A1 2002.10.3

CN1317160A 2001.10.10

审查员 石继仙

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 陈 昕

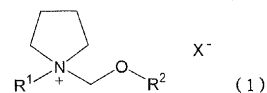
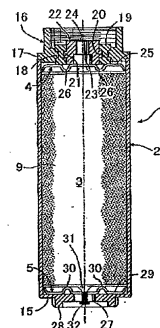
权利要求书 10 页 说明书 74 页 附图 5 页

[54] 发明名称

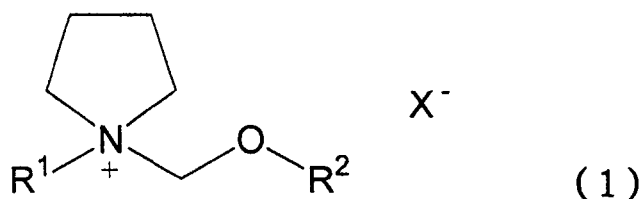
季铵盐与电解质及电化学装置

[57] 摘要

式(1)表示的季铵盐与电解质及电化学装置。
(见右下式)式中, R^1 表示 $C_1 \sim C_4$ 的直链或支链的烷基, R^2 表示甲基或乙基。 X^- 表示含氟阴离子。



1. 式(1)表示的季铵盐:



式中, R^1 - R^2 表示甲基或乙基, X^- 表示 BF_4^- 或 $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ 。

2. 权利要求1所述的季铵盐, 其中 R^1 =甲基、 R^2 =甲基、 X^- = BF_4^- 。

3. 权利要求1所述的季铵盐, 其中 R^1 =甲基、 R^2 =甲基、 X^- = $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ 。

4. 权利要求1所述的季铵盐, 其中 R^1 =甲基、 R^2 =乙基、 X^- = BF_4^- 。

5. 权利要求1所述的季铵盐, 其中 R^1 =甲基、 R^2 =乙基、 X^- = $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ 。

6. 权利要求1所述的季铵盐, 其中 R^1 =乙基、 R^2 =甲基、 X^- = BF_4^- 。

7. 权利要求1所述的季铵盐, 其中 R^1 =乙基、 R^2 =乙基、 X^- = BF_4^- 。

8. 一种组合物, 其特征在于含权利要求1所述的季铵盐, 和有机溶剂。

9. 一种组合物, 其特征在于含权利要求2~7的任何一项所述的季铵盐之中至少1种和有机溶剂。

10. 权利要求9所述的组合物, 其特征在于有机溶剂是选自环状碳酸酯、链状碳酸酯、腈化合物与砜化合物的1种或2种以上的有机溶剂。

11. 权利要求9所述的组合物, 其特征在于有机溶剂是选自碳酸亚丙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、乙腈与环丁砜的1种或2种以上的有机溶剂。

12. 权利要求9所述的组合物, 其特征在于有机溶剂是碳酸亚丙酯。

13. 权利要求9所述的组合物, 其特征在于有机溶剂是碳酸二甲酯。

14. 权利要求9所述的组合物, 其特征在于有机溶剂是碳酸甲乙酯。

15. 权利要求 9 所述的组合物, 其特征在于有机溶剂是乙腈。

16. 权利要求 9 所述的组合物, 其特征在于有机溶剂是选自碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、碳酸二甲酯与碳酸甲乙酯的 2 种以上的混合有机溶剂。

17. 权利要求 9 所述的组合物, 其特征在于有机溶剂是碳酸二甲酯与碳酸甲乙酯组成的混合有机溶剂。

18. 一种组合物, 其特征在于含权利要求 2 所述的季铵盐和有机溶剂。

19. 权利要求 18 所述的组合物, 其特征在于有机溶剂是选自环状碳酸酯、链状碳酸酯、腈化合物与砜化合物的 1 种或 2 种以上的有机溶剂。

20. 权利要求 18 所述的组合物, 其特征在于有机溶剂是选自碳酸亚丙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、乙腈与环丁砜的 1 种或 2 种以上的有机溶剂。

21. 权利要求 18 所述的组合物, 其特征在于有机溶剂是碳酸亚丙酯。

22. 权利要求 18 所述的组合物, 其特征在于有机溶剂是碳酸二甲酯。

23. 权利要求 18 所述的组合物, 其特征在于有机溶剂是碳酸甲乙酯。

24. 权利要求 18 所述的组合物, 其特征在于有机溶剂是乙腈。

25. 权利要求 18 所述的组合物, 其特征在于有机溶剂是选自碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、碳酸二甲酯与碳酸甲乙酯的 2 种以上的混合有机溶剂。

26. 权利要求 18 所述的组合物, 其特征在于有机溶剂是碳酸二甲酯与碳酸甲乙酯组成的混合溶剂。

27. 权利要求 1 的式 (1) 所示的季铵盐作为电解质的用途。

28. 权利要求 27 所述的季铵盐的用途, 其中 R^1 =甲基、 R^2 =甲基、 $X^-=BF_4^-$ 。

29. 权利要求 27 所述的季铵盐的用途, 其中 R^1 =甲基、 R^2 =甲基、 $X^- = N(CF_3SO_2)_2^-$ 。

30. 权利要求 27 所述的季铵盐的用途, 其中 R^1 =甲基、 R^2 =乙基、 $X^- = BF_4^-$ 。

31. 权利要求 27 所述的季铵盐的用途, 其中 R^1 =甲基、 R^2 =乙基、 $X^- = N(CF_3SO_2)_2^-$ 。

32. 权利要求 27 所述的季铵盐的用途, 其中 R^1 =乙基、 R^2 =甲基、 $X^- = BF_4^-$ 。

33. 权利要求 27 所述的季铵盐的用途, 其中 R^1 =乙基、 R^2 =乙基、 $X^- = BF_4^-$ 。

34. 电化学装置用电解液, 其特征在于含权利要求 1 所述的季铵盐作为电解质。

35. 电化学装置用电解液, 其特征在于含权利要求 2 所述的季铵盐作为电解质。

36. 电化学装置用电解液, 其特征在于含权利要求 3 所述的季铵盐作为电解质。

37. 电化学装置用电解液, 其特征在于含权利要求 4 所述的季铵盐作为电解质。

38. 电化学装置用电解液, 其特征在于含权利要求 5 所述的季铵盐作为电解质。

39. 电化学装置用电解液, 其特征在于含权利要求 6 所述的季铵盐作为电解质。

40. 电化学装置用电解液, 其特征在于含权利要求 7 所述的季铵盐作为电解质。

41. 电化学装置用电解液, 其特征在于含权利要求 1 所述的季铵盐作为电解质、和有机溶剂。

42. 电化学装置用电解液, 其特征在于含权利要求 1~7 任何一项所述季铵盐之中的至少 1 种作为电解质、和有机溶剂。

43. 权利要求 42 所述的电化学装置用电解液, 其特征在于有机溶

剂是选自环状碳酸酯、链状碳酸酯、腈化合物与砜化合物的1种或2种以上的有机溶剂。

44. 权利要求42所述的电化学装置用电解液，其特征在于有机溶剂是选自碳酸亚丙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、乙腈与环丁砜的1种或2种以上的有机溶剂。

45. 权利要求42所述的电化学装置用电解液，其特征在于有机溶剂是碳酸亚丙酯。

46. 权利要求42所述的电化学装置用电解液，其特征在于有机溶剂是碳酸二甲酯。

47. 权利要求42所述的电化学装置用电解液，其特征在于有机溶剂是碳酸甲乙酯。

48. 权利要求42所述的电化学装置用电解液，其特征在于有机溶剂是乙腈。

49. 权利要求42所述的电化学装置用电解液，其特征在于有机溶剂是选自碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、碳酸二甲酯与碳酸甲乙酯的2种以上的混合有机溶剂。

50. 权利要求42所述的电化学装置用电解液，其特征在于有机溶剂是碳酸二甲酯与碳酸甲乙酯组成的混合有机溶剂。

51. 电化学装置用电解液，其特征在于含权利要求2所述的季铵盐作为电解质、和有机溶剂。

52. 权利要求51所述的电化学装置用电解液，其特征在于有机溶剂是选自环状碳酸酯、链状碳酸酯、腈化合物与砜化合物的1种或2种以上的有机溶剂。

53. 权利要求51所述的电化学装置用电解液，其特征在于有机溶剂是选自碳酸亚丙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、乙腈与环丁砜的1种或2种以上的有机溶剂。

54. 权利要求51所述的电化学装置用电解液，其特征在于有机溶剂是碳酸亚丙酯。

55. 权利要求51所述的电化学装置用电解液，其特征在于有机溶

剂是碳酸二甲酯。

56. 权利要求 51 所述的电化学装置用电解液，其特征在于有机溶剂是碳酸甲乙酯。

57. 权利要求 51 所述的电化学装置用电解液，其特征在于有机溶剂是乙腈。

58. 权利要求 51 所述的电化学装置用电解液，其特征在于有机溶剂是选自碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、碳酸二甲酯与碳酸甲乙酯的 2 种以上的混合有机溶剂。

59. 权利要求 51 所述的电化学装置用电解液，其特征在于有机溶剂是碳酸二甲酯与碳酸甲乙酯组成的混合有机溶剂。

60. 电化学装置，其特征在于使用权利要求 34 所述的电解液。

61. 电化学装置，其特征在于使用权利要求 35 所述的电解液。

62. 电化学装置，其特征在于使用权利要求 36 所述的电解液。

63. 电化学装置，其特征在于使用权利要求 37 所述的电解液。

64. 电化学装置，其特征在于使用权利要求 38 所述的电解液。

65. 电化学装置，其特征在于使用权利要求 39 所述的电解液。

66. 电化学装置，其特征在于使用权利要求 40 所述的电解液。

67. 电化学装置，其特征在于使用权利要求 41 所述的电解液。

68. 电化学装置，其特征在于使用权利要求 42 所述的电解液。

69. 电化学装置，其特征在于使用权利要求 43 所述的电解液。

70. 电化学装置，其特征在于使用权利要求 44 所述的电解液。

71. 电化学装置，其特征在于使用权利要求 45 所述的电解液。

72. 电化学装置，其特征在于使用权利要求 46 所述的电解液。

73. 电化学装置，其特征在于使用权利要求 47 所述的电解液。

74. 电化学装置，其特征在于使用权利要求 48 所述的电解液。

75. 电化学装置，其特征在于使用权利要求 49 所述的电解液。

76. 电化学装置，其特征在于使用权利要求 50 所述的电解液。

77. 电化学装置，其特征在于使用权利要求 51 所述的电解液。

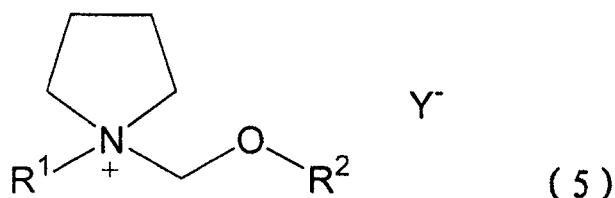
78. 电化学装置，其特征在于使用权利要求 52 所述的电解液。

79. 电化学装置，其特征在于使用权利要求 53 所述的电解液。
80. 电化学装置，其特征在于使用权利要求 54 所述的电解液。
81. 电化学装置，其特征在于使用权利要求 55 所述的电解液。
82. 电化学装置，其特征在于使用权利要求 56 所述的电解液。
83. 电化学装置，其特征在于使用权利要求 57 所述的电解液。
84. 电化学装置，其特征在于使用权利要求 58 所述的电解液。
85. 电化学装置，其特征在于使用权利要求 59 所述的电解液。
86. 电容器，其特征在于使用权利要求 34 所述的电解液。
87. 电容器，其特征在于使用权利要求 35 所述的电解液。
88. 电容器，其特征在于使用权利要求 36 所述的电解液。
89. 电容器，其特征在于使用权利要求 37 所述的电解液。
90. 电容器，其特征在于使用权利要求 38 所述的电解液。
91. 电容器，其特征在于使用权利要求 39 所述的电解液。
92. 电容器，其特征在于使用权利要求 40 所述的电解液。
93. 电容器，其特征在于使用权利要求 41 所述的电解液。
94. 电容器，其特征在于使用权利要求 42 所述的电解液。
95. 电容器，其特征在于使用权利要求 43 所述的电解液。
96. 电容器，其特征在于使用权利要求 44 所述的电解液。
97. 电容器，其特征在于使用权利要求 45 所述的电解液。
98. 电容器，其特征在于使用权利要求 46 所述的电解液。
99. 电容器，其特征在于使用权利要求 47 所述的电解液。
100. 电容器，其特征在于使用权利要求 48 所述的电解液。
101. 电容器，其特征在于使用权利要求 49 所述的电解液。
102. 电容器，其特征在于使用权利要求 50 所述的电解液。
103. 电容器，其特征在于使用权利要求 51 所述的电解液。
104. 电容器，其特征在于使用权利要求 52 所述的电解液。
105. 电容器，其特征在于使用权利要求 53 所述的电解液。
106. 电容器，其特征在于使用权利要求 54 所述的电解液。
107. 电容器，其特征在于使用权利要求 55 所述的电解液。

108. 电容器，其特征在于使用权利要求 56 所述的电解液。
109. 电容器，其特征在于使用权利要求 57 所述的电解液。
110. 电容器，其特征在于使用权利要求 58 所述的电解液。
111. 电容器，其特征在于使用权利要求 59 所述的电解液。
112. 锂二次电池，其特征在于使用权利要求 34 所述的电解液。
113. 锂二次电池，其特征在于使用权利要求 35 所述的电解液。
114. 锂二次电池，其特征在于使用权利要求 36 所述的电解液。
115. 锂二次电池，其特征在于使用权利要求 37 所述的电解液。
116. 锂二次电池，其特征在于使用权利要求 38 所述的电解液。
117. 锂二次电池，其特征在于使用权利要求 39 所述的电解液。
118. 锂二次电池，其特征在于使用权利要求 40 所述的电解液。
119. 锂二次电池，其特征在于使用权利要求 41 所述的电解液。
120. 锂二次电池，其特征在于使用权利要求 42 所述的电解液。
121. 锂二次电池，其特征在于使用权利要求 43 所述的电解液。
122. 锂二次电池，其特征在于使用权利要求 44 所述的电解液。
123. 锂二次电池，其特征在于使用权利要求 45 所述的电解液。
124. 锂二次电池，其特征在于使用权利要求 46 所述的电解液。
125. 锂二次电池，其特征在于使用权利要求 47 所述的电解液。
126. 锂二次电池，其特征在于使用权利要求 48 所述的电解液。
127. 锂二次电池，其特征在于使用权利要求 49 所述的电解液。
128. 锂二次电池，其特征在于使用权利要求 50 所述的电解液。
129. 锂二次电池，其特征在于使用权利要求 51 所述的电解液。
130. 锂二次电池，其特征在于使用权利要求 52 所述的电解液。
131. 锂二次电池，其特征在于使用权利要求 53 所述的电解液。
132. 锂二次电池，其特征在于使用权利要求 54 所述的电解液。
133. 锂二次电池，其特征在于使用权利要求 55 所述的电解液。
134. 锂二次电池，其特征在于使用权利要求 56 所述的电解液。
135. 锂二次电池，其特征在于使用权利要求 57 所述的电解液。
136. 锂二次电池，其特征在于使用权利要求 58 所述的电解液。

137. 锂二次电池, 其特征在于使用权利要求 59 所述的电解液。

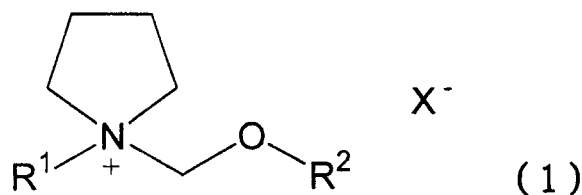
138. 式 (1) 表示的季铵盐的制造方法, 其特征在于含使式 (5) 表示的季铵盐与式 (9) 表示的化合物反应的工序,



式中, R^1 - R^2 表示甲基或乙基, Y 表示 Cl、Br、I;



式中, M 表示氢原子、碱金属原子、碱土类金属原子或金属原子, X 表示 BF_4 或 $N(CF_3SO_2)_2$;



式中, R^1 、 R^2 及 X 与上述相同。

139. 权利要求 138 所述的季铵盐的制造方法, 其中 R^1 =甲基、 R^2 =甲基、 $X^- = BF_4^-$ 。

140. 权利要求 138 所述的季铵盐的制造方法, 其特征在于 R^1 =甲基、 R^2 =甲基、 $X^- = N(CF_3SO_2)_2^-$ 。

141. 权利要求 138 所述的季铵盐的制造方法, 其特征在于 R^1 =甲基、 R^2 =乙基、 $X^- = BF_4^-$ 。

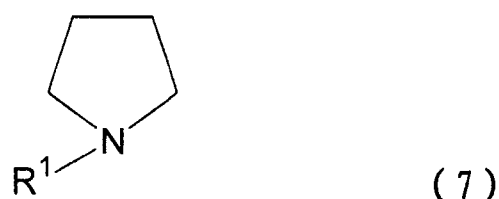
142. 权利要求 138 所述的季铵盐的制造方法, 其特征在于 R^1 =甲基、 R^2 =乙基、 $X^- = N(CF_3SO_2)_2^-$ 。

143. 权利要求 138 所述的季铵盐的制造方法, 其特征在于 R^1 =乙基、 R^2 =甲基、 $X^- = BF_4^-$ 。

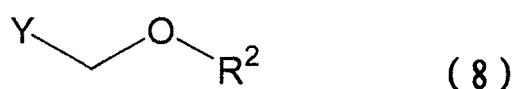
144. 权利要求 138 所述的季铵盐的制造方法, 其特征在于 R^1 =乙基、 R^2 =乙基、 $X^- = BF_4^-$ 。

145. 式(1)表示的季铵盐的制造方法, 其特征在于含(a)工序、(b)工序:

(a) 工序: 通过使式(7)的烷基吡咯烷与式(8)的化合物反应, 制造式(5)表示的季铵盐的工序,

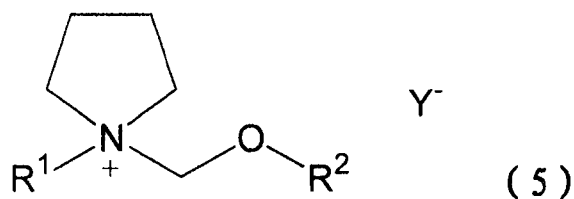


式中, R^1 表示甲基或乙基;



式中, R^2 表示甲基或乙基, Y 表示 Cl、Br、I;

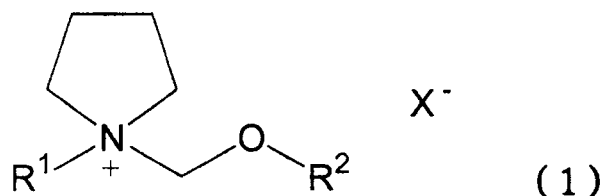
(b) 工序: 使式(5)表示的季铵盐与式(9)表示的化合物反应的工序;



式中, R^1 、 R^2 与 Y、和上述相同;



式中, M 表示氢原子、碱金属原子、碱土类金属原子或金属原子, X 表示 BF_4 或 $N(CF_3SO_2)_2$;



式中, R^1 、 R^2 及 X 与上述相同。

146. 权利要求 145 所述的季铵盐的制造方法, 其中 R^1 =甲基、 R^2 =甲基、 $X^-=BF_4^-$ 。

147. 权利要求 145 所述的季铵盐的制造方法, 其中 R^1 =甲基、 R^2 =

甲基、 $X^- = N(CF_3SO_2)_2^-$ 。

148. 权利要求 145 所述的季铵盐的制造方法，其中 R^1 =甲基、 R^2 =乙基、 $X^- = BF_4^-$ 。

149. 权利要求 145 所述的季铵盐的制造方法，其中 R^1 =甲基、 R^2 =乙基、 $X^- = N(CF_3SO_2)_2^-$ 。

150. 权利要求 145 所述的季铵盐的制造方法，其中 R^1 =乙基、 R^2 =甲基、 $X^- = BF_4^-$ 。

151. 权利要求 145 所述的季铵盐的制造方法，其中 R^1 =乙基、 R^2 =乙基、 $X^- = BF_4^-$ 。

季铵盐与电解质及电化学装置

技术领域

本发明涉及季铵盐与电解质、电解液及电化学装置。更详细地讲，涉及可作为对于有机溶剂溶解性高，耐电压、导电性高的电解质使用的功能性材料。

技术背景

近年强烈要求提高电池或电容器为代表的电化学装置的输出密度、能量密度，从耐电压性的观点考虑，电解液广泛使用有机系已超过水系。作为有机电解液可举出使碱金属盐或固体铵盐溶解于碳酸亚丙酯等有机溶剂中的例子，前者作为锂离子电池用的电解液使用，后者作为双电层电容器的电解液使用。有机电解液的导电性比水系差，为了提高导电性已进行了许许多多的有关有机溶剂或电解质的研究。结果，特许文献1（特开平 3-58526 号公报）公开了非对称型铵盐作为双电层电容器的电解质。Ue et al., J. Electrochem. Soc. 141 (2989) 1994 中详细研究了有关四烷基铵盐的种类和导电性，一般使用四乙基四氟硼酸铵或三乙基甲基四氟硼酸铵。

使这种固体状电解质溶解于溶剂中的非水电解液，其电解液的导电性随电解质的浓度发生变化。由于电解液中的离子浓度随浓度的上升而增加，虽然电导率增加但很快达到极大点。电导率达到极大点便开始减少，这估计是由于随着电解液中离子数的增多，溶剂-离子、离子-离子间的相互作用增大而使电解质难以离解、同时电解液的粘度增大的缘故。如果电解质浓度再增加变得不能再离解，则电解质浓度发生饱和。因此在要提高电解质浓度的场合存在电解质难溶解的问题。另外在低温环境下使用使高浓度的电解质溶解的电解液时产生盐的析出，也产生电解液的导电性变差的问题。为了提高电解质的解离度通常优选高介电常

数溶剂，已使用碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、 γ -丁内酯等。而电解质优选使用四乙基四氟硼酸铵或三乙基甲基四氟硼酸铵等，这些电解质虽然在高介电常数溶剂中比较容易进行溶解，但在常温下极限是 2M 左右，更高的浓度或在低温域有产生结晶析出的不妥问题。另外在低介电常数溶剂中几乎不溶解，是不能作为电解液使用的水平。

另外在要求高电压的使用中，溶剂使用碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、 γ -丁内酯等场合，即使将电解质变换成高耐电压型也受溶剂的分解电压所控制，过去的电容器的工作电压上限是 2.5V 左右。在超过 2.5V 的电压下工作时引起电解液（主要是溶剂）的电化学分解、性能明显降低、产生气体等不良现象便随之发生。在作为混合动力汽车、电动汽车之类移动体的能量储藏装置的电容器应用中在要求提高能量密度，工作电压的提高是提高能量密度的有效手段，但以往的电解液不能提高耐电压，故要谋求耐电压更高的电解质、溶剂。作为耐电压更高的溶剂可举出链状碳酸酯类，但在介电常数低的这些溶剂中，以往的四乙基四氟硼酸铵或三乙基甲基四氟硼酸铵等电解质溶解度低，是不能作为电解液使用的水平。

近年，发现了熔点在常温附近的盐或熔点在常温以下的盐（常温熔融盐），众所周知这样的盐在常温下即使是固体但与通常的电解质相比在有机溶剂中也溶解成高浓度。而且常温熔融盐以任意的比例与特定的有机溶剂互混，氢可以得到在有机溶剂中溶解以往的固体状电解制裁所不能实现的高浓度的电解液，而且虽然是高浓度，但是在低温环境下也难产生盐析出的问题，此外由于常温熔融盐其盐的本身是液体，故也可以将盐单质作为电解液使用。

另一方面，众所周知常温熔融盐虽然是液体，却因为只由离子构成故是蒸气压低的难燃性。所以，通过将常温熔融盐在有机溶剂中溶解成高浓度，可以使电解液难燃化。

作为代表性的常温熔融盐可举出 1-乙基-3-甲基四氟硼酸咪唑啉鎓（EMI·BF₄）。EMI·BF₄具有高的导电性，已研究在锂二次电池或双层电容器为代表的电化学装置方面的应用。然而，咪唑啉鎓盐的电化学稳定性

是 4V 左右, 用于双电层电容器的场合, 工作电压上限为 2.5V 左右, 目前应用范围并不广。

近年正研究在更宽电位范围内稳定的常温熔融盐。例如, 特许文献 2 (特许第 2981545 号公报) 所公开的在阳离子成分中有脂肪族铵类骨架的常温熔融盐有 5.8V 以上的耐电压可适用于锂二次电池。然而, 一般在阳离子成分中有脂肪族铵骨架的常温熔融盐有粘性高, 电导率低的缺点。虽然通过与有机溶剂混合导电性得到改善, 但并没有达到在有机溶剂中溶解以往的固体状电解质的电解液所呈现的导电性。

特许文献 3 (WO 02/076924 号公报) 中虽已记载了导入烷氧基烷基的脂肪族铵盐在非水系有机溶剂中溶解性好、低温时难引起盐的析出, 但一直寻求对有机溶剂的溶解性更高、耐电压、导电性高的电解质。

特许文献 3 所述的使二乙基甲基甲氧基乙铵为阳离子的常温熔融盐溶解于有机溶剂中的场合, 也不能达到以往的固体状电解质 (例如, 三乙基甲基四氟硼酸铵等) 溶解于有机溶剂的电解液所呈现的电导率。另外正在谋求不是能满足对链状碳酸酯的溶解性的、对有机溶剂的溶解性更高、耐电压、电导率高的电解质。

本发明的目的在于提供具有高的导电性、耐电压的季铵盐。

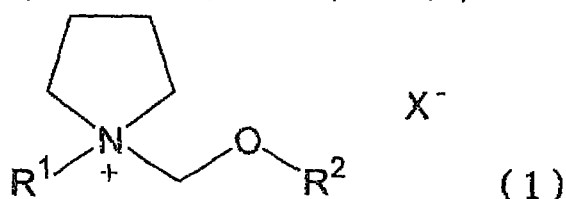
本发明的目的在于提供对有机溶剂的溶解性高、耐电压、电导率高的电解质。

本发明的目的在于提供耐电压、导电性高的电解液。

本发明的目的在于可提供溶解于溶剂中的场合、含高浓度的电解质的电解液, 结果提供具有高电压、高放电容量、大电流放电性能的电化学装置。

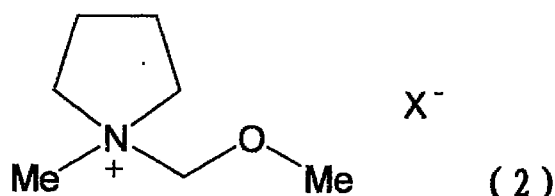
发明内容

本发明是式 (1) 表示的季铵盐电解质。



(式中、 R^1 表示 $C_1 \sim C_4$ 的直链或支链的烷基, R^2 表示甲基或乙基。
 X^- 表示含氟阴离子。)

另外, 是式 (2) 表示的季铵盐电解质。



(式中, X^- 表示含氟阴离子。Me表示甲基。)

本发明者为了开发能解决提高导电性这种课题的新型化学物质潜心反复研究的结果, 发现分子内具有式 (1) 所示 N, O-缩醛骨架结构的阳离子具有高的导电性, 其中尤其是有吡咯烷骨架和 N, O-缩醛基的铵阳离子, 导电性、耐电压、对有机溶剂的溶解性特别高。

以下对本发明的实施方案进行说明。

本发明是式 (1) 表示的季铵盐, 由季铵阳离子和含氟阴离子构成。作为季铵阳离子的具体例、可举出 N-甲基-N-甲氧基甲基吡咯烷鎓阳离子 (N-甲氧基甲基-N-甲基吡咯烷鎓阳离子)、N-乙基-N-甲氧基甲基吡咯烷鎓阳离子、N-甲氧基甲基-N-正丙基吡咯烷鎓阳离子、N-甲氧基甲基-N-异丙基吡咯烷鎓阳离子、N-正丁基-N-甲氧基甲基吡咯烷鎓阳离子、N-异丁基-N-甲氧基甲基吡咯烷鎓阳离子、N-叔丁基-N-甲氧基甲基吡咯烷鎓阳离子、N-乙氧基甲基-N-甲基吡咯烷鎓阳离子、N-乙基-N-乙氧基甲基吡咯烷鎓阳离子 (N-乙氧基甲基-N-乙基吡咯烷鎓阳离子)、N-乙氧基甲基-N-正丙基吡咯烷鎓阳离子、N-乙氧基甲基-N-异丙基吡咯烷鎓阳离子、N-正丁基-N-乙氧基甲基吡咯烷鎓阳离子、N-异丁基-N-乙氧基甲基吡咯烷鎓阳离子、N-叔丁基-N-乙氧基甲基吡咯烷鎓阳离子等, 更优选举出 N-甲基-N-甲氧基甲基吡咯烷鎓阳离子 (N-甲氧基甲基-N-甲基吡咯烷鎓阳离子)、N-乙基-N-甲氧基甲基吡咯烷鎓阳离子、N-乙氧基甲基-N-甲基吡咯烷鎓阳离子等。作为含氟阴离子的具体例, 例如, 可举出 $CF_3CO_2^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $N(CF_3SO_2)_2^-$ 、 $N(CF_3CF_2SO_2)_2^-$ 、 $C(CF_3SO_2)_3^-$ 、 $N(CF_3SO_2)(CF_3CO)^-$ 、 BF_4^- 、 PF_6^- 等, 但不包含 F^- 。其中优选举出 $CF_3SO_3^-$ 、N

(CF_3SO_2)₂⁻、 $\text{N}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2^-$ 、 $\text{C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3^-$ 等、更优选举出 CF_3CO_2^- 、 $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ 、 BF_4^- 、 PF_6^- 等。特别优选是 $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ 、 BF_4^- 。这些阳离子成分与阴离子成分的组合构成的盐中最优选的是 N-甲基-N-甲氧基甲基四氟硼酸吡咯烷鎓 (N-甲氧基甲基-N-甲基四氟硼酸吡咯烷鎓)、N-乙基-N-甲氧基甲基四氟硼酸吡咯烷鎓、N-乙氧基甲基-N-甲基四氟硼酸吡咯烷鎓、N-甲基-N-甲氧基甲基双亚胺化三氟甲磺酰吡咯烷鎓 (N-甲氧基甲基-N-甲基双亚胺化三氟甲磺酰吡咯烷鎓)、N-乙基-N-甲氧基甲基双亚胺化三氟甲磺酰吡咯烷鎓、N-乙氧基甲基-N-甲基双亚胺化三氟甲磺酰吡咯烷鎓、N-甲基-N-甲氧基甲基三氟甲亚磺酸吡咯烷鎓 (N-甲氧基甲基-N-甲基三氟甲亚磺酸吡咯烷鎓)。

本发明制得的季铵盐在常温下成为显示液状的常温熔融盐、可以将该盐本身作为电解液使用。该场合可以单独使用 1 种、还可以将 2 种以上混合使用。

将本发明制得的季铵盐作为电解质使用的场合,也可以混合在适当的有机溶剂中使用。作为有机溶剂,可举出环状碳酸酯、链状碳酸酯、磷酸酯、环状醚、链状醚、内酯化合物、链状酯、腈化合物、酰胺化合物、砜化合物等。例如,可举出以下的化合物但不限于这些化合物。

作为环状碳酸酯、可举出碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸丁烯酯等,优选碳酸亚丙酯。

作为链状碳酸酯,可举出碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯等,优选碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯。

作为磷酸酯,可举出磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸乙基二甲酯、磷酸二乙基甲酯等。

作为环状醚,可举出四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃等。

作为链状醚,可举出二甲氧基乙烷等。

作为内酯化合物,可举出 γ -丁内酯等。

作为链状酯,可举出丙酸甲酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、甲酸甲酯等。

作为腈化合物,可举出乙腈等。

作为酰胺化合物,可举出二甲基甲酰胺等。

作为砜化合物,可举出环丁砜、甲基环丁砜等。

优选环状碳酸酯、链状碳酸酯、腈化合物、砜化合物。

这些溶剂既可以使用1种也可以将2种以上混合使用。作为优选的混合有机溶剂,环状碳酸酯与链状碳酸酯,例如优选碳酸亚乙酯与碳酸二甲酯、碳酸亚乙酯与碳酸甲乙酯、碳酸亚乙酯与碳酸二乙酯、碳酸亚丙酯与碳酸二甲酯、碳酸亚丙酯与碳酸甲乙酯、碳酸亚丙酯与碳酸二乙酯;混合链状碳酸酯,例如优选碳酸二甲酯与碳酸甲乙酯;混合环丁砜化合物,例如优选环丁砜与甲基环丁砜。更优选碳酸亚乙酯与碳酸甲乙酯、碳酸亚丙酯与碳酸甲乙酯、碳酸二甲酯与碳酸甲乙酯。

将本发明的季铵盐作为电解质使用的场合,电解质浓度优选是0.1M以上、更优选是0.5M以上、再优选是1M以上。低于0.1M的场合导电性变低、使电化学装置的性能降低。上限浓度,就常温下液体的盐而言为进行分离的浓度。不进行分离的场合为100%。而就常温下固体的盐而言,将盐饱和的浓度作为上限浓度。

本发明的电解质也可以与本发明以外的电解质混合使用。作为与本发明的电解质混合使用的电解质,例如可举出碱金属盐、季铵盐、季磷盐等,这些电解质之中既可以使用1种,也可以将2种以上并用,混合使用。作为碱金属盐,可举出锂盐、钠盐、钾盐,例如,可举出六氟磷酸锂、硼氟化锂、高氯酸锂、三氟甲磺酸锂、亚胺化磺酰锂、磺酰甲基锂等,但不限于这些。作为钠盐可举出六氟磷酸钠、硼氟化钠、高氯酸钠、三氟甲磺酸钠、亚胺化磺酰钠、磺酰甲基钠等。作为钾盐可举出六氟磷酸钾、硼氟化钾、高氯酸钾、三氟甲磺酸钾、亚胺化磺酰钾、磺酰甲基钾等、但不限定这些。

作为季铵盐,可举出四烷基铵盐、咪唑啉鎓盐、吡唑鎓盐、吡啶鎓盐、三唑鎓盐、哒嗪鎓盐等,但不限定这些。作为四烷基铵盐,可举出四乙基四氟硼酸铵、四甲基四氟硼酸铵、四丙基四氟硼酸铵、四丁基四氟硼酸铵、三乙基甲基四氟硼酸铵、三甲基乙基四氟硼酸铵、二甲基二乙基四氟硼酸铵、三甲基丙基四氟硼酸铵、三甲基丁基四氟硼酸铵、二甲基乙基丙基四氟硼酸铵、甲基乙基丙基丁基四氟硼酸铵、N,N-二甲基

四氟硼酸吡咯烷鎓、N-乙基-N-甲基四氟硼酸吡咯烷鎓、N-甲基-N-丙基四氟硼酸吡咯烷鎓、N-乙基-N-丙基四氟硼酸吡咯烷鎓、N,N-二甲基四氟硼酸哌啶鎓、N-甲基-N-乙基四氟硼酸哌啶鎓、N-甲基-N-丙基四氟硼酸哌啶鎓、N-乙基-N-丙基四氟硼酸哌啶鎓、N,N-二甲基四氟硼酸吗啉鎓、N-甲基-N-乙基四氟硼酸吗啉鎓、N-甲基-N-丙基四氟硼酸吗啉鎓、N-乙基-N-丙基四氟硼酸吗啉鎓等,但不限定这些。作为咪唑鎓盐,可举出1,3-二甲基四氟硼酸咪唑鎓、1-乙基-3-甲基四氟硼酸咪唑鎓、1,3-二乙基四氟硼酸咪唑鎓、1,2-二甲基-3-乙基四氟硼酸咪唑鎓、1,2-二甲基-3-丙基四氟硼酸咪唑鎓等,但不限定这些。作为吡唑鎓盐、可举出1,2-二甲基四氟硼酸吡唑鎓、1-甲基-2-乙基四氟硼酸吡唑鎓、1-丙基-2-甲基四氟硼酸吡唑鎓、1-甲基-2-丁基四氟硼酸吡唑鎓等,但不限定这些。作为吡啶鎓盐可举出N-甲基四氟硼酸吡啶鎓、N-乙基四氟硼酸吡啶鎓、N-丙基四氟硼酸吡啶鎓、N-丁基四氟硼酸吡啶鎓等,但不限定这些。作为三唑鎓盐,可举出1-甲基四氟硼酸三唑鎓、1-乙基四氟硼酸三唑鎓、1-丙基四氟硼酸三唑鎓、1-丁基四氟硼酸三唑鎓等,但不限定这些。作为哒嗪鎓盐可举出1-甲基四氟硼酸哒嗪鎓、1-乙基四氟硼酸哒嗪鎓、1-丙基四氟硼酸哒嗪鎓、1-丁基四氟硼酸哒嗪鎓等,但不限定这些。

作为季磷盐,可举出四乙基四氟硼酸磷、四甲基四氟硼酸磷、四丙基四氟硼酸磷、四丁基四氟硼酸磷、三乙基甲基四氟硼酸磷、三甲基乙基四氟硼酸磷、二甲基二乙基四氟硼酸磷、三甲基丙基四氟硼酸磷、三甲基丁基四氟硼酸磷、二甲基乙基丙基四氟硼酸磷、甲基乙基丙基丁基四氟硼酸磷等,但不限定于这些。这些既可以使用1种、又可以将2种以上并用。

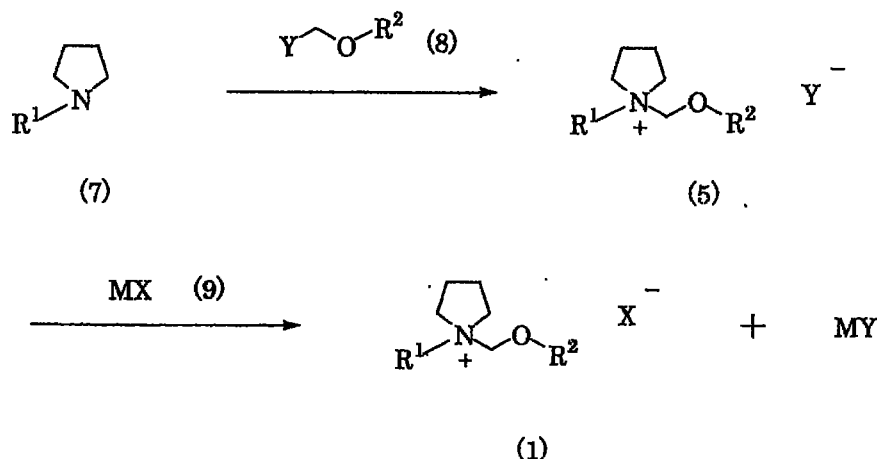
此外,也包含将上述四氟硼酸盐改变成双三氟甲磺酰亚胺、六氟磷酸盐、三氟乙酸盐的例子。

将本发明的电解质与上述的电解质混合作为电解质使用时,进行混合使用的上述电解质的上限浓度为电解质析出或产生分离的浓度。进行混合使用的电解质的下限浓度取决于所使用的电化学装置的种类。例

如,作为双电层电容器的电解质使用时,由于可只使用本发明的季铵盐,故进行混合使用的电解质的下限浓度是 0M。在锂电池中使用时,至少混合使用前述锂盐,锂盐浓度优选是 0.1M-2.0M,更优选是 0.15M-1.5M,再优选是 0.2M-1.2M。特别优选是 0.3M-1.0M。

采用各种的方法制造本发明的季铵盐(1)。其代表性的合成方法用下述反应式-1及反应式-2表示。

反应式-1表示的制造方法



通过使式(7)的烷基吡咯烷(R^1 与上述相同)与式(8)的化合物(R^2 与上述相同、Y表示Cl、Br、I等)反应,制造式(5)表示的季铵盐,然后通过使制得的式(5)表示的季铵盐与式(9)表示的化合物反应,制造X表示Y以外的X的式(1)表示的季铵盐。式(9)中M表示的原子包含H或Na、K、Li等碱金属原子,Ca、Mg、Ba等碱土类金属原子,Ag等金属原子。X表示 CF_3CO_2 、 CF_3SO_3 、 $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{N}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{CO})$ 、 BF_4 、 PF_6 等。

通过使式(7)的烷基吡咯烷与式(8)的化合物反应制造本发明的式(5)表示的季铵盐。

作为起始原料使用的式(7)的烷基吡咯烷与式(8)表示的化合物均是任意公知物质。作为式(7)的烷基吡咯烷可举出甲基吡咯烷、乙基吡咯烷、正丙基吡咯烷、异丙基吡咯烷、正丁基吡咯烷、异丁基吡咯烷、叔丁基吡咯烷等。作为式(8)的化合物可举出氯甲基甲醚、溴甲基甲醚、碘甲基甲醚、氯甲基乙醚、溴甲基乙醚、碘甲基乙醚等,两者的反应在适当的溶剂中进行。

作为可以使用的溶剂，只要是可以溶解式(7)的烷基吡咯烷及式(8)的化合物、对反应没有不良影响的溶剂，则可以广泛使用公知的溶剂。作为这样的溶剂，例如，可举出苯、甲苯、二甲苯等芳香族烃，二氟甲烷、氯仿、四氯化碳等卤化烃，甲醇、乙醇、异丙醇、正丁醇、叔丁醇等低级醇，丙酮、甲乙酮等酮，二乙醚、二异丙醚等醚，正己烷、正庚烷等脂肪族烃，环己烷等脂环族烃等。其中，优选甲苯等芳香族烃、氯仿等卤化烃、丙酮等酮。这样的溶剂可以单独使用1种也可以2种以上混合使用。另外溶剂特别优选使用无水溶剂（水分1000ppm以下）。

作为式(7)的烷基吡咯烷与式(8)的化合物的使用比例，通常相对于前者1摩尔使用后通常0.5-5摩尔、优选0.9-1.2摩尔。

式(7)的烷基吡咯烷与式(8)的化合物的反应、通常在 $-30 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 进行，更详细地说，在 $-10 \sim 40^{\circ}\text{C}$ 下进行。一般用数小时 ~ 24 小时左右完成反应。

上述制得的式(5)表示的季铵盐与式(9)的化合物的反应，通常采用盐交换反应进行。

可作为起始原料使用的式(9)的化合物是公知化合物，例如，可举出 $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ， $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Li}$ ， $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Na}$ ， $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{K}$ ， $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ ， $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ ， $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Na}$ ， $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{K}$ ， $\text{HN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ， $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ， $\text{NaN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ， $\text{K}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ， $\text{N}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ ， $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ ， $\text{NaN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ ， $\text{KN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ ， $\text{HC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ ， $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ ， $\text{NaC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ ， $\text{KC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ ， $\text{HN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{CO})$ ， $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{CO})$ ， $\text{NaN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{CO})$ ， $\text{KN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{CO})$ ， HBF_4 ， LiBF_4 ， NaBF_4 ， KBF_4 ， AgBF_4 ， HPF_6 ， LiPF_6 ， NaPF_6 ， KPF_6 、 AgPF_6 等。

该反应在适当的溶剂中进行。作为使用的溶剂，只要是能溶解式(5)的季铵盐及式(9)的化合物，对反应没有不良影响的溶剂，则可以广泛使用公知的溶剂。作为这样的溶剂，例如，可举出水或二氟甲烷、氯仿、四氯化碳等卤代烃、甲醇、乙醇、异丙醇、正丁醇、叔丁醇等低级醇，丙酮、甲乙酮等酮，醋酸乙酯、醛酸丁酯等酯，二甲基亚砷、二甲基甲酰胺等非质子性极性溶剂。其中，优选甲醇等低级醇类、氯仿等卤

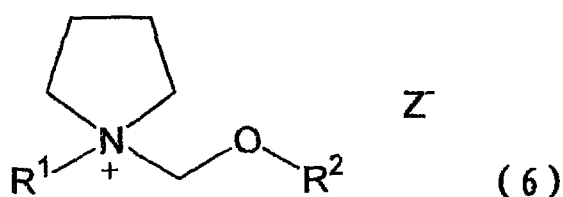
代烃、水。这些溶剂可以单独使用1种或2种以上混合使用。

作为式(5)的季铵盐与式(9)的化合物的使用比例,通常相对于前者1摩尔,使用后者通常0.3~5摩尔,优选0.9~1.2摩尔。

通常由于式(5)的季铵盐与式(9)的化合物的反应迅速地进行,故例如使两者溶解于溶剂中的溶液在5℃~150℃反应10分钟~2小时左右。

(a)上述各反应制得的目的地物,采用通常的分离手段,例如,离心分离、浓缩、洗涤、有机溶剂抽提、色谱法、重结晶等惯用的离析及精制方法,容易地从反应混合物中离析、精制。

另外在厌恶混入卤素的用途场合,通过一度中和卤素盐、进行盐交换、将卤素排除体系外后,再变换成符合目的的盐,也可以减少卤素的混入。作为中和剂可举出各种碱金属盐、碱土类金属盐、有机碱金属盐、银盐等。具体地可举出磷酸钠、碳酸钾、碳酸锂、碳酸钙、碳酸氢钠、碳酸氢钾、碳酸氢锂、碳酸氢钙、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂、氢氧化钙、高氯酸钠、高氯酸钾、高氯酸锂、醋酸钠、醋酸钾、硫酸银、硝酸银、高氯酸银等。反应形式可以采用合成先前的式(1)所示季铵盐的方法进行,作为脱卤中间体,可以用式(6)表示。



(式中, R^1 表示 C_1 - C_4 的直链或支链的烷基。 R^2 表示甲基或乙基。 Z^- 表示 $1/2CO_3^{2-}$ 、 HCO_3^- 、 $1/2SO_4^{2-}$ 、 ClO_4^- 、 $CH_3CO_2^-$ 、 OH^-)。

具体地可举出 1-甲氧基甲基-1-甲基碳酸吡咯烷鎓、1-甲氧基甲基-1-甲基氢氧化吡咯烷鎓、1-甲氧基甲基-1-甲基磺酸吡咯烷鎓、1-甲氧基甲基-1-甲基高氯酸吡咯烷鎓、1-甲氧基甲基-1-甲基乙酸吡咯烷鎓、1-甲氧基甲基-1-甲基氯化碳酸吡咯烷鎓、1-乙氧基甲基-1-甲基碳酸吡咯烷鎓、1-乙氧基甲基-1-甲基氢氧化吡咯烷鎓、1-乙氧基甲基-1-甲基

磺酸吡咯烷鎓、1-乙氧基甲基-1-甲基高氯酸吡咯烷鎓、1-乙氧基甲基-1-甲基乙酸吡咯烷鎓、1-乙氧基甲基-1-甲基氢化碳酸吡咯烷鎓、1-乙基-1-甲氧基甲基碳酸吡咯烷鎓、1-乙基-1-甲氧基甲基氢氧化吡咯烷鎓、1-乙基-1-甲氧基甲基磺酸吡咯烷鎓、1-乙基-1-甲氧基甲基高氯酸吡咯烷鎓、1-乙基-1-甲氧基甲基乙酸吡咯烷鎓、1-乙基-1-甲氧基甲基氢化碳酸吡咯烷鎓等。此外，继续变换成符合目的的盐的方法也可以使用合成式(1)所示季铵盐的方法。

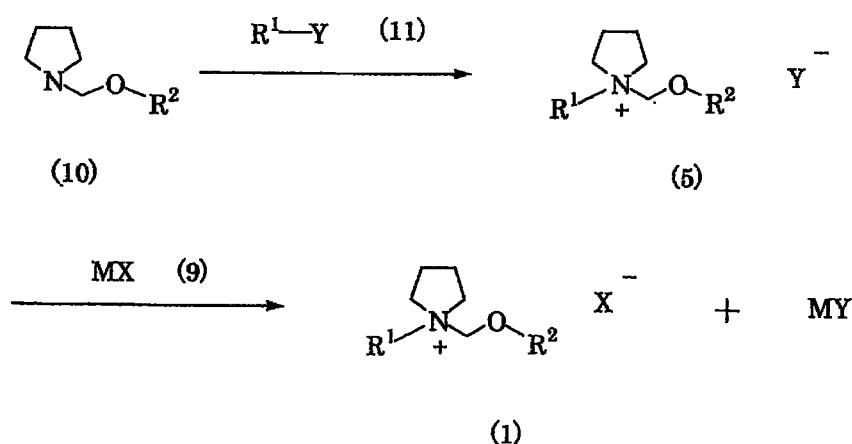
(b) 若具体地表示由式(5)的季铵盐制造X表示 BF_4 的式(1)的季铵盐的反应条件，则将式(5)的季铵盐溶解于上述低级醇中，向该溶液中添加设定量(例如，硼氢氟酸浓度70wt%以下)的甲醇氢氟硼酸、氟硼酸银等氟化硼酸盐，在 5°C – 150°C 反应30分钟左右。馏去反应生成的卤化氢、再过滤卤化银等卤盐、减压浓缩滤液、进行干燥，可以离析出目的化合物。此外，卤化氢的馏去，例如，可以使用离心分离，热时 N_2 沸腾(例如 60°C – 150°C)馏去、减压馏去等，将上述方法制得的本发明的季铵盐作为电解质使用时，由于水分对装置性能造成不良影响，故必须充分地除去水分。水分可以使用热时 N_2 沸腾馏去，减压馏去等但限定于这些方法。水分含量优选是100ppm以下，更优选50ppm以下、再优选是30ppm以下，特别优选是10ppm以下。

若具体地表示由式(5)的季铵盐制造X表示 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 的式(1)的季铵盐场合的反应条件，则将式(5)的季铵盐溶解于水、向该溶液中添加设定量的双亚胺化三氟甲磺酰的碱金属盐(双亚胺化三氟甲磺酰的锂盐、钠盐、钾盐等)，在 $0\sim 50^\circ\text{C}$ 反应30分钟~数小时。使用适当的溶剂(例如，二氯甲烷、氯仿、醋酸乙酯等)提取生成的目的物，用水洗涤提取液后，通过减压浓缩、进行干燥，可以分离出目的化合物。将上述方法制得的本发明的季铵盐作为电解质使用时，由于水分对装置性能造成不良影响，故必须充分地除去水分。水分可以使用热时 N_2 下次扫馏去，减压馏去等但限定于这些方法。水分含量优选是100ppm以下，更优选是50ppm以下，再优选是30ppm以下，特别优选10ppm以下。

若具体地表示制造忌讳混入卤素的用途的通式(1)的季铵盐场合

的反应条件, 则将通式 (5) 的季铵盐溶解于甲醇或水中等, 向该溶液中添加设定量的碳酸钠或硫酸银等卤素以外的金属盐, 在 $0 \sim 50^{\circ}\text{C}$ 反应 1 小时左右、减压浓缩溶剂、真空干燥后, 再溶解于反应生成的卤化金属盐不溶、而季铵盐可溶的溶剂、例如二氯甲烷等卤素溶剂或异丙醇、丁醇等醇类等中, 过滤除去卤素盐。通过减压浓缩滤液, 进行干燥, 可以制造除去大部分卤素的季铵盐。此外, 目的盐例如含氟阴离子盐的场合, 若具体地表示变换法, 则将除去大部分卤素的季铵盐溶解于水, 向该溶液中添加设定量的双亚胺化三氟甲磺酰碱金属盐 (双亚胺化三氟甲磺酰的锂盐、钠盐、钾盐等) 或六氟磷酸盐 (六氟磷酸钾、六氟磷酸钠、六氟磷酸锂), 在 $0 \sim 50^{\circ}\text{C}$ 反应 30 分钟 ~ 数小时。使用适当的溶剂 (例如, 二氯甲烷、氯仿、醋酸乙酯等) 提取生成的目的物、用水洗涤提取液后, 通过减压浓缩、进行干燥, 可以制造除去卤素使其达到极微量的目的化合物。

反应式-2 表示的制造方法



通过使式 (10) 的烷氧化吡咯烷 (R^2 与上述相同) 与式 (11) 的化合物 (R^1 及 Y 与上述相同) 反应, 制造式 (5) 表示的季铵盐、然后通过使制得的式 (5) 表示的季铵盐与式 (9) 表示的化合物 (M 及 X 与上述相同) 反应, 可以制造 X 表示 Y 以外的 X 的式 (1) 表示的季铵盐。

通过使式 (10) 的烷氧化吡咯烷与式 (11) 的化合物反应, 可以制造本发明的式 (5) 表示的季铵盐。

可作为起始原料使用的式(10)的烷氧化吡咯烷可采用公知的方法合成。例如 C.M. Mcleod und G.M. Robinson, J. Chem. Soc. 119, 1470(1921)、G.M. Robinson und R. Robinson, J. Chem. Soc. 123, 532(1923). Stewart, T. D; Bradley, W. E. J. Am. Chem. Soc. 1932, 54, 4172-4183 中所列举的方法。

式(10)的烷氧化吡咯烷的一般性的合成方法,使用吡咯烷、甲醛或多聚甲醛、醇、碳酸碱金属盐为原料进行合成,使用比例相对于1摩尔吡咯烷,使用甲醛或多聚甲醛 0.5~3.0 摩尔、优选 0.6~1.5 摩尔,使用乙醇 0.5~3.0 摩尔、优选 2.0~3.0 摩尔,使用碳酸碱金属盐 0.2~3.0 摩尔、优选 0.4~1.0 摩尔进行。在反应温度-5~100℃,反应时间数小时~24 小时左右完成反应。可采用抽提,精馏分离目的物。

式(11)表示的化合物是公知物质,例如可举出氯甲烷、溴甲烷、碘甲烷、碘乙烷、溴乙烷、正氯丙烷、正溴丙烷、正碘丙烷、异氯丙烷、异溴丙烷、异碘丙烷、正氯丁烷、正溴丁烷、正碘丁烷、异氯丁烷、异溴丁烷、异碘丁烷、叔氯丁烷、叔溴丁烷、叔碘丁烷等。式(10)的烷氧化吡咯烷与式(11)的化合物的反应在适当的溶剂中进行。

作为可以使用的溶剂,只要是可溶解式(10)的烷氧化吡咯烷及式(11)的化合物,对反应没有不良影响的溶剂,则可以广泛使用公知的溶剂。作为这样的溶剂,例如,可举出苯、甲苯、二甲苯等芳烃,二氯甲烷、氯仿、四氯化碳等卤代烃,甲醇、乙醇、异丙醇,正丁醇、叔丁醇等低级醇,丙酮、甲乙酮等酮,二乙醚、二异丙醚等醚,正己烷、正庚烷等脂肪族烃,环己烷等脂环族烃等。其中,优选丙酮等酮、甲苯等芳香族烃、氯仿等卤代烃。这样的溶剂可以单独使用1种或2种以上混合使用。另外溶剂特别优选使用无水溶剂(水分1000ppm以下)。

作为式(10)的烷氧化吡咯烷与式(11)的化合物的使用比例,通常相对于1摩尔前者使用后者通常 0.5~5 摩尔,优选使用 0.9~1.2 摩尔。

式(10)的烷氧化吡咯烷与式(11)的化合物的反应,通常在 0~150℃进行,一般用 24 小时~72 小时左右完成反应。使用低沸点的卤代

烷进行季铵化的场合优选使用高压釜。

上述制得的式(5)表示的季铵盐与式(9)的化合物的反应,通常采用盐交换反应进行。

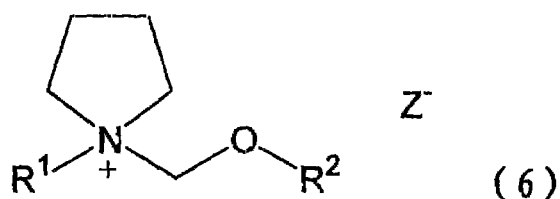
该反应在适当的溶剂中进行,作为使用的溶剂,只要是能溶解式(5)的季铵盐及式(9)的化合物、对反应没有不良影响的溶剂,则可以广泛地使用公知的溶剂。作为这样的溶剂,例如,可举出水或二氯甲烷、氯仿、四氯化碳等卤代烃、甲醇、乙醇、异丙醇、正丁醇、叔丁醇等低级醇,丙酮、甲乙酮等酮,醋酸乙酯、醋酸丁酯等酯,二甲基亚砷、二甲基甲酰胺等非质子性极性溶剂。其中,优选甲醇等低级醇、氯仿等卤代烃、水。这些溶剂可以单独使用1种或2种以上的混合使用。

作为式(5)的季铵盐与式(9)的化合物的使用比例,通常相对于1摩尔前者使用后者通常0.3~5摩尔、优选0.9~1.2摩尔。

通常由于式(5)的季铵盐与式(9)的化合物的反应迅速地进行,故,例如使两者溶解于溶剂中的溶液在5℃~150℃左右反应10分钟~2小时左右。

(a1)上述各反应制得的目的物,采用通常的分离方法,例如离心分离、浓缩、洗涤、有机溶剂提取、色谱法、重结晶等使用的离析及精制方法,可容易地以反应混合物中进行离析、精制。

另外忌讳混入卤素的用途场合,一次中和卤代盐,进行盐交换,将卤素排除体系外后,再通过变换成符合目的盐,也可以减少卤素的混入。作为中和剂可举出各种碱金属盐、碱土类金属盐、有机碱金属盐、银盐等。具体地可举出碳酸钠、碳酸钾、碳酸锂、碳酸钙、碳酸氢钠、碳酸氢钾、碳酸氢锂、碳酸氢钙、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂、氢氧化钙、高氯酸钠、高氯酸钾、高氯酸锂、醋酸钠、醋酸钾、硫酸银、硝酸银、高氯酸银等。反应形式可以采用合成先前的式(1)所示季铵盐的方法进行,作为脱卤中间体、可用式(6)表示。

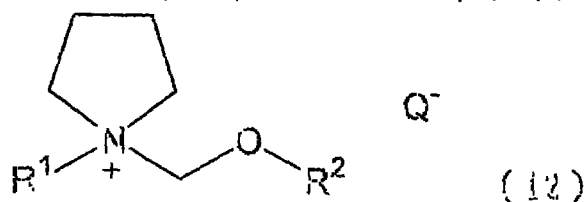


(式中, R^1 表示 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 的直链或支链的烷基。 R^2 表示甲基或乙基。
 Z^- 表示 $1/2\text{CO}_3^{2-}$ 、 HCO_3^- 、 $1/2\text{SO}_4^{2-}$ 、 ClO_4^- 、 CH_3CO_2^- 、 OH^- 。)

具体地, 可举出 1-甲氧基甲基-1-甲基碳酸吡咯烷鎓、1-甲氧基甲基-1-甲基氢氧化吡咯烷鎓、1-甲氧基甲基-1-甲基磺酸吡咯烷鎓、1-甲氧基甲基-1-甲基高氯酸吡咯烷鎓、1-甲氧基甲基-1-甲基乙酸吡咯烷鎓、1-甲氧基甲基-1-甲基氯化碳酸吡咯烷鎓、1-乙氧基甲基-1-甲基碳酸吡咯烷鎓、1-乙氧基甲基-1-甲基氢氧化吡咯烷鎓、1-乙氧基甲基-1-甲基磺酸吡咯烷鎓、1-乙氧基甲基-1-甲基高氯酸吡咯烷鎓、1-乙氧基甲基-1-甲基乙酸吡咯烷鎓、1-乙氧基甲基-1-甲基氯化碳酸吡咯烷鎓、1-乙基-1-甲氧基甲基碳酸吡咯烷鎓、1-乙基-1-甲氧基甲基氢氧化吡咯烷鎓、1-乙基-1-甲氧基甲基磺酸吡咯烷鎓、1-乙基-1-甲氧基甲基高氯酸吡咯烷鎓、1-乙基-1-甲氧基甲基乙酸吡咯烷鎓、1-乙基-1-甲氧基甲基氯化碳酸吡咯烷鎓等。再继续变换成符合目的的盐的方法也可以使用合成式(1)所示季铵盐的方法。

另外, 可以通过烷氧化吡咯烷与酸酯等进行反应制造不含卤素的无卤代中间体。作为酸酯可举出碳酸酯、硫酸酯、烷基酯、磷酸酯等, 其中优选碳酸酯。作为碳酸酯可举出碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、碳酸二异丙酯等。反应通常在高压釜中 $50 \sim 160^\circ\text{C}$ 下有效地进行。反应时间数小时 ~ 48 小时左右足够。

作为无卤代中间体可用式(12)表示。



(式中, R^1 表示 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 的直链或支链的烷基。 R^2 表示甲基或乙基。
 Q 表示 R^1OCO_2^- 。)

具体地可举出 1-甲氧基甲基-1-甲基吡咯烷鎓甲基碳酸盐、1-乙氧基甲基-1-甲基吡咯烷鎓甲基碳酸盐。1-乙基-1-甲氧基甲基吡咯烷鎓乙基碳酸盐等。

(b1) 若具体地表示由式(5)的季铵盐制造 X 表示 BF_4 的式(1)的季铵盐场合的反应条件, 则将式(5)的季铵盐溶解于上述低级醇中, 向该溶液中添加设定量(例如, 氢氟硼酸浓度 70wt%以下)的甲醇氢氟硼酸、氟化硼酸银等氟化硼酸盐, 在 $5^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ 反应 30 分钟左右。馏去反应生成的卤化氢, 并过滤分离卤化银等卤化盐、减压浓缩滤液、通过干燥可分离目的化合物。此外, 卤化氢的馏去, 可以使用例如离心分离、热时 N_2 沸腾(例如, $60^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$)馏去, 减压馏去等。将上述方法制得的本发明的季铵盐作为电解质作用时, 由于水分对装置性能造成不良影响, 故必须充分地除去水分。水分可以使用热时 N_2 沸腾馏去、减压馏去等、但不限于这些方法, 水分含量优选是 100ppm 以下, 更优选是 50ppm 以下、再优选是 30ppm 以下、特别优选是 10ppm 以下。

若具体地表示由式(5)的季铵盐制造 X 表示 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 的式(1)的季铵盐场合的反应条件, 则将式(5)的季铵盐溶解于水中, 向该溶液中添加设定量的双亚胺化三氟甲磺酰碱金属盐(双亚胺化三氟甲磺酰锂盐、钠盐、钾盐等), 在 $0 \sim 50^\circ\text{C}$ 反应 30 分钟~数小时。通过使用适当的溶剂(例如, 二氯甲烷、氯仿、醋酸乙酯等)提取生成的目的物、用水洗涤提取液后、减压浓缩、进行干燥, 可以分离出目的化合物。将上述方法制得的本发明的季铵盐作为电解质使用时, 由于水分对装置性能造成不良影响, 故必须充分地除去水分。水分可以使用热时 N_2 沸腾馏去、减压馏去等, 但不限于这些方法, 水分含量优选是 100ppm 以下、更优选 50ppm 以下、再优选是 30ppm 以下、特别优选是 10ppm 以下。

另外, 若是具体地表示制造厌恶混入卤素的用途的通式(1)的季铵盐场合的反应条件, 则将通式(5)的季铵盐溶解于甲醇或水等中, 向该溶液中添加设定量的碳酸钠或硫酸银等卤素以外的金属盐, 在 $0 \sim 50^\circ\text{C}$ 反应 1 小时左右。减压浓缩溶剂、真空干燥后, 再溶解于反应生成的卤化金属盐不溶、而季铵盐可溶的溶剂、例如二氯甲烷等卤代溶剂或

异丙醇、丁醇等醇类等中，过滤分离卤化盐。减压浓缩滤液，通过进行干燥，可以制造除去大部分卤素的季铵盐。此外目的盐例如含氟阴离子盐的场合，若具体地表示变换法，则将除去大部分卤素的季铵盐溶解于水中，向该溶液中添加设定量的双亚胺化三氟甲磺酰碱金属盐（双亚胺化三氟甲磺酰锂盐、钠盐、钾盐等）或六氟磷酸盐（六氟磷酸钾、六氟磷酸钠、六氟磷酸锂），在 $0\sim 50^{\circ}\text{C}$ 反应 30 分钟～数小时。使用适当的溶剂（例如，二氯甲烷、氯仿、醋酸乙酯等）提取生成的目的物，用水洗涤提取液后，通过减压浓缩、进行干燥、可以制造除去卤素使其达到极微量的目的化合物。

如上述，本发明的季铵盐或将该盐溶解于有机溶剂中的溶液，可以作为双层电容器或二次电池等电化学装置用电解液使用。

将季铵盐溶解于有机溶剂中的溶液作为电化学装置用电解液使用的场合，电解质浓度优选是 0.1M 以上、更优选是 0.5M 以上、再优选是 1M 以上。低于 0.1M 时导电性变低、使电化学装置的性能降低。上限浓度、就常温下液体的盐而言，为与有机溶剂进行分离的浓度。不分离的场合为 100%。另外，就常温下固体的盐而言，将盐在有机溶剂中饱和的浓度作为上限浓度。

优选使用本发明的季铵盐制造电化学装置用电解液。本发明制得的电解液可以在能利用物理作用或化学作用储藏电能 of 的电化学装置中使用，最适合在双电层电容器或锂电池中使用。

以下对使用本发明的季铵盐制造双电层电容器用电解液的方法进行说明。本发明的季铵盐其单质为液体的场合，盐本身可以作为电解液使用，但也可以与适当的有机溶剂混合使用。使用合成的季铵盐的场合，或与有机溶剂进行混合的场合，作为进行作业的环境，由于水分对双层电容器的性能造成不良影响，故只要是不混入大气的环境则没有特殊限定，但优选在氩或氮等惰性环境气氛的球形容器内进行制造作业。作业环境的水分可以使用露点计进行管理，优选是 -60°C 以下。如果变成 -60°C 以上，则作业时间变长时，由于电解液吸收环境气氛中的水分，故电解液中的水分上升。电解液中的水分可以使用卡尔-费歇计进行测定。

将本发明的季铵盐溶解于有机溶剂中的溶液作为电化学装置用电解液使用的场合，从电解液的导电性的观点考虑，如前述电解质浓度只要是在 0.1M 以上不产生电解质的分离则没限定，但优选是 0.5M 以上、再优选是 1M 以上。上限浓度只要是不产生电解质的析出与分离则没限定。作为使用的有机溶剂可举出如前述的各种溶剂，由于介电常数或粘性、熔点等物性依溶剂种类而不同，故优选按照溶剂种类和混合使用的本发明的季铵盐的组合决定混合组成。例如，由 N-甲氧基甲基-N-甲基四氟硼酸吡咯烷鎓与碳酸亚丙酯构成的电解液的场合，N-甲氧基甲基-N-甲基四氟硼酸吡咯烷鎓的组成优选 10~80 重量%、更优选 15~70 重量%、再优选是 20~60 重量%。由 N-甲氧基甲基-N-甲基四氟硼酸吡咯烷鎓与乙腈构成的电解液的场合，N-甲氧基甲基-N-甲基四氟硼酸吡咯烷鎓的组成优选 10~90 重量%、更优选 20~70 重量%、再优选是 30~60 重量%。由 N-甲氧基甲基-N-甲基四氟硼酸吡咯烷鎓与碳酸二甲酯构成的电解液的场合，N-甲氧基甲基-N-甲基四氟硼酸吡咯烷鎓的组成优选 40~90 重量%、更优选是 60~80 重量%。由 N-甲氧基甲基-N-甲基四氟硼酸吡咯烷鎓与碳酸甲乙酯构成的电解液的场合，N-甲氧基甲基-N-甲基四氟硼酸吡咯烷鎓的组成优选 65~90 重量%、再优选是 65~80 重量%，另外也可以混合使用有机溶剂，使用碳酸二甲酯与碳酸甲乙酯的混合溶剂的场合，N-甲氧基甲基-N-甲基四氟硼酸吡咯烷鎓的组成优选 40~80 重量%。

也可能在锂电池用电解液中使用本发明的季铵盐。由于与制造双电层电容器用电解液时同样地，水分对锂电池特性造成不良影响，故作为进行制造作业的作业环境，优选控制露点的球形容器内。

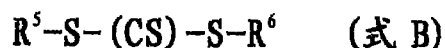
本发明的季铵盐，盐单质为液体的场合如果锂盐在季铵盐中溶解则可以作为电解液使用。或者如果本发明的季铵盐与适当的有机溶剂混合，溶解锂盐则可以作为电解液使用。所使用的锂盐可举出如前述的各种的盐，只要是不产生盐的析出则没有特殊限定。锂盐浓度优选是 0.1M~2.0M、更优选是 0.15M~1.5M、再优选是 0.2M~1.2M。特别优选是 0.3M~1.0M。锂盐浓度低于 0.1M 时充放电速度大的场合在电极附近

产生锂离子的枯竭、充放电特性降低。而锂离子浓度超过 2.0M 时电解液的粘度增高、导电性降低。此外，最好在本发明的季铵盐与形成锂盐的阴离子之中任何一方含 BF_4^- 。虽然其理由没有定论，但估计含四氟硼酸盐的场合在作为正极集电体使用的铝的表面上形成钝态被膜、或许可以抑制铝的溶出的缘故。 BF_4^- 的含量优选使离子数调制成电解液中的总阴离子数的 0.5% 以上，更优选调制成 0.8% 以上。上限浓度、含 BF_4^- 的离子数为电解液中的总阴离子数的 100%。

另外本电解液也可稀释在有机溶剂中使用。作为可以使用的有机溶剂可以举出环状碳酸酯、链状碳酸酯、环状醚、链状醚、腈化合物及砜化合物等，环状碳酸酯可举出碳酸亚乙酯或碳酸亚丙酯等，链状碳酸酯可举出碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯等，环状醚可举出四氢呋喃、六氢吡喃等，链状醚可举出 1,2-二甲氧基乙烷等，腈化合物可举出乙腈等，砜化合物可举出环丁砜等。另外这些溶剂可以混合使用，可举出碳酸亚乙酯与碳酸二甲酯、碳酸亚乙酯与碳酸甲乙酯、碳酸亚乙酯与碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯与四氢呋喃等混合使用。

此外本发明使用的电解液中优选含有特定的有机添加剂。所谓特定的有机添加剂是指下述（式 A）、（式 B）、或（C）表示的化合物。其理由估计是通过含该有机添加剂，在锂电池负极表面形成称为 SEI（Solid Electrolyte Interface）的锂离子选择性透过膜，可以抑制形成常温熔融盐的铵阳离子的分解或向负极材料的插入的缘故。结果可以获得稳定的充放电特性。这些有机添加剂根据其种类不同也有兼具作为稀释有机溶剂的功能的物质。作为具有式（A）所示结构的化合物，例如可举出碳酸亚乙酯、碳酸亚乙烯酯、碳酸丁烯酯等，作为具有（式 B）所示结构的化合物，例如可举出三硫代碳酸亚乙酯、三硫代碳酸亚乙烯酯等，作为具有（式 C）结构的化合物。例如，可举出硫化乙烯等，但不限于这些。这些添加剂既可以使用 1 种也可以使用 2 种以上混合使用。这些（式 A）、（式 B）、（式 C）表示的有机添加剂的含量，虽然所使用的有机添加剂可以均是具有（式 A）、（式 B）、（式 C）所示结构的有机添加剂，但优选这些有机添加剂相对于总电解液重量的比例是 1 重

量%~40重量%、更优选是1重量%~30重量%、特别优选是1重量%~20重量%，最优选浓度是1重量%~10重量%。1重量%以下时由于在负极表面不形成充分的被膜、故产生常温熔融盐的分解或插入。



($R^3 \sim R^8$ 表示 $C_1 \sim C_3$ 的饱和烃基或不饱和烃基， R^3 与 R^4 、 R^5 与 R^6 、 R^7 与 R^8 也可以利用单键或双键或三键相互键合形成环)。

可以适当地使用如以上制得的本发明的电解液制作双层电容器。作为这种双层电容器的一个例子，例如可举出如图7表示的结构。以下，与图7一起继续进行说明。

图7是表示本发明的双层电容器截面的图。图中符号分别表示：41-双层电容器、42-第一容器体、43-第一电极、44-第二容器体、45-第二电极、46-隔膜、47-非导电性材料、48-电解液。

第一容器42及第一电极43、第二容器体44及第二电极45分别电连接。其中，第一电极42与第二电极45之间用隔膜46隔开。优选该第一电极43及第二电极45对置配置。

上述第一容器体42及第二容器体44是不被电解液48腐蚀的导电性的物质，例如可以使用铝、不锈钢等材料。另一方面，与上述容器体电连接的第一电极43及第二电极45是导电性的材料，但为了获得高容量最好是其表面积大的多孔性电极，例如，优选使用导电性物质的粉末与粘结剂混合成型的电极。另外，还优选将导电性物质的粉末与粘结剂一起混合在吡咯烷酮等有机溶剂中，制成糊状物涂布在铝箔等集电体上后、干燥得到的片状电极。作为导电性物质，可以使用活性炭粉末、活性炭纤维等碳材料；贵金属氧化物材料；导电性高分子材料等，其中由于碳材料价廉而优选。此外，作为夹在第一电极43与第二电极45之间、将这些电极隔开的隔膜46，只要是电解液容易通过，对电子传递是绝缘体、且化学性稳定的材料则没有特殊限定，可以适当使用人造丝系造纸、聚烯烃系多孔薄膜、聚乙烯无纺布、聚丙烯无纺布、纤维素等。

制造本发明的双电层电容器，使用电解液 48 将上述的第一容器体 42 与第二容器体 44 之间充满，再使用非导电性材料 47 进行密封使之无电连接。

作为电解液 48 使用前述的电解液，而电解液的充填优选将被充填的容器体等真空干燥后，在充满惰性气体的球形容器内注入电解液 48，实施陈化进行充填。再者优选在 $120 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 下加热进行真空干燥，干燥时间取决于电容器的尺寸但优选进行 $5 \sim 100$ 小时左右。另外，陈化是使离子吸附到电极，特别是活性炭等制造的多孔性电极的细孔深部，使微量含有的杂质进行电分解而进行的工序，最好在室温下，在 $2 \sim 3\text{V}$ 的范围进行 $5 \sim 100$ 小时左右的充电。最后优选进行减压脱泡，完成本发明的双电层电容器。

如上述制造的本发明的双电层容器，第一容器体 42 及第二容器体 44，与各容器体的内面侧成为第一电极 43 和第二电极 45 的集电体一起均可以将各容器体的外面侧作为第一电极 43 和第二电极 45 的连接端子使用。

可以适当地使用如上制造的本发明的电解液制造锂二次电池。本发明的锂二次电池的形态，可举出硬币型、圆筒型、角型、多层型等，没有特殊限定。作为本发明的锂二次电池的一个例子，例如，可举出图 9 表示的硬币型电池的形态。以下，随图 9 一起继续进行说明。硬币型电池通过隔膜配置正极、负极的电极，这些正极、负极的活性物质层及隔膜浸在电解液中。如图 9 所示一对的正极、负极及隔膜与间隔物、弹簧一起通过密封垫片嵌入正极罐与负极罐内部密封起来。

本发明使用的正极，作为活性物质，例如可举出 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 等锂与过渡金属的复合氧化物， TiO_2 、 V_2O_5 等氧化物， TiS_2 、 FeS 等硫化物等，而从电池容量、能量密度的观点考虑优选锂与过渡金属的复合氧化物。以这些正极活性物质为正极进行成型时，可以与公知的导电助剂或粘合剂一起加压成型，还可以将正极活性物质与公知的导电助剂或粘合剂一起混合在吡咯烷酮等有机溶剂中，将形成糊状的物质涂布在铝箔

等集电体上后进行干燥制得。

另外，作为本发明使用的负极，使用锂金属、锂金属与其他金属的合金、锂离子插入脱离的材料。作为锂金属与其他金属的合金可举出Li-Al、Li-Sn、Li-Zn、Li-Si等，而作为锂离子插入脱离的材料可以使用将树脂或沥青烧成的碳材料或在这些碳材料中添加硼化合物的碳材料、天然石墨等。这些负极材料既可以单独使用，也可以将2种以上混合使用。以这些负极材料为负极进行成型时，可以与公知的导电助剂或粘合剂一起加压成型，还可以将负极活性物质与公知的导电助剂或粘合剂一起混合在吡咯烷酮等有机溶剂中，将形成糊状的物质涂布在铝箔等集电体上后进行干燥制得。

另外，作为本发明使用的隔膜，只要是电解液容易通过，是绝缘体，是化学性稳定的材质则没有特殊限定。

本发明的季铵盐及含有该季铵盐的电解液耐电压、导电性高、对有机溶剂的溶解性高，适合作为电化学装置的电解液。作为电化学装置，例如，可举出双电层电容器、二次电池、色素增感型太阳电池、电致彩色发光元件、电容器等，但不限制这些。特别适合的电化学装置是双电层电容器、二次电池。

附图说明

图1是本发明的双电层电容器的截面图。

图2是本发明的双电层电容器的构成图。

图3是表示连续施加2.5V电压1000小时时的圆筒型双电层电容器的静电容量变化的曲线图。

图4是表示连续施加2.5V电压1000小时时的圆筒型双电层电容器的电阻变化的曲线图。

图5是表示连续施加2.5V电压1000小时时的圆筒型双电压电容器的气体产生量变化的曲线图。

图6是具有其他结构的双电层电容器的截面图。

图7是具有另外其他结构的双电层电容器的截面图。

图 8 是表示对双电层电容器外加的电压与反应电流关系的曲线图。

图 9 是硬币型锂二次电池的截面图。

图 10 是实施例 77 的充放电曲线。

具体实施方式

以下，举出参考例、实施例、试验例具体地说明本发明，但不受这些任何限定。

实施例 1

N-甲基-N-甲氧基甲基氯化吡咯烷鎓(N-甲氧基甲基-N-甲基氯化吡咯烷鎓)的合成

将 30.0g 的 N-甲基吡咯烷(试剂: 东京化成制)溶解在 120g 的甲苯中, 进行氮气置换。在 5℃下用 1 小时滴加 31.2g 的氯甲基甲醚(试剂: 东京化成制)。在 5℃搅拌 1 小时, 慢慢升温、在室温搅拌 10 小时、结束反应。过滤分离反应液, 用 150g 的甲苯、150g 的丙酮洗涤制得的固体。减压干燥得到 53.7g 的目的物(白色固体)。

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O) δ ppm: 2.08 (br 4H), 2.96 (s 3H), 3.31 (m 2H), 3.47 (m 2H), 3.55 (s 3H), 4.50 (s 2H)

实施例 2

N-甲基-N-甲氧基甲基四氟硼酸吡咯烷鎓(N-甲氧基甲基-N-甲基四氟硼酸吡咯烷鎓)的合成

将实施例 1 制造的 N-甲基-N-甲氧基甲基氯化吡咯烷鎓(N-甲氧基甲基-N-甲基氯化吡咯烷鎓) 15.0g 溶解在 MeOH 35g 中, 添加 30% HBF_4 的甲醇溶液 27.83g。减压下除去氯化氢和过量的 HBF_4 得到目的物(淡黄色液体) 19.6g。

$^1\text{H-NMR}$ ($d\text{-DMSO}$) δ ppm: 2.07 (br 4H), 3.00 (s 3H), 3.42 (m 4H), 3.60 (s 3H), 4.62 (s 2H)

实施例 3

N-甲基-N-甲氧基甲基双亚胺化三氟甲磺酰吡咯烷鎓(N-甲氧基甲基-N-甲基双亚胺化三氟甲磺酰吡咯烷鎓的合成)

将实施例 1 制造的 N-甲基-N-甲氧基甲基氯化吡咯烷鎓 (N-甲氧基甲基-N-甲基氯化吡咯烷鎓) 15.0g 溶解在 85g 水中, 在室温下添加双亚胺化三氟甲磺酰锂 (试剂: Aldrich 制) 26.9g。搅拌 30 分钟后, 添加氯仿进行抽提。有机层用 50g 水洗涤 15 次后, 减压浓缩, 进行干燥。得到无色液体的目的物 33.4g。

$^1\text{H-NMR}$ (d-DMSO) δ ppm: 2.08 (br 4H), 3.00 (s 3H), 3.42 (m 4H), 3.59 (s 3H), 4.63 (s 2H)

实施例 4

进行实施例 2 制造的 N-甲基-N-甲氧基甲基四氟硼酸吡咯烷鎓 (N-甲氧基甲基-N-甲基四氟硼酸吡咯烷鎓) 的电导率, 耐电压的测定。

电导率的测定使用 Radiometer 公司制电导率测量仪。测定电池使用 Radiometer 公司制 CDC641T。

耐电压的测定使用 3 极式电化学电池。作为作用电极使用 $\phi 1.0\text{mm}$, 电极面积 0.0079cm^2 的玻璃-碳电极 (BAS 有限公司制), 作为参照电极使用 $\phi 0.5\text{mm}$ 的银丝 (Nilaco 有限公司制、纯度 99.99%), 作为对电极使用 $\phi 0.5\text{mm} \times 50\text{mm}$ 的铂电极 (BAS 有限公司制 11-2233)。进行线性扫描电量计, 分别观察氧化电流密度与还原电流密度变成 0.5mAcm^{-2} 的电位。以这些电位的差作为耐电压。再者电位的插引施加速度为 50mVs^{-1} 。电化学测定使用北斗电工制、HZ-3000。将测定结果示于表 1。

实施例 5

采用与实施例 4 同样的方法进行实施例 3 制造的 N-甲基-N-甲氧基甲基双亚胺化三氟甲磺酰吡咯烷鎓 (N-甲氧基甲基-N-甲基双亚胺化三氟甲磺酰吡咯烷鎓) 的电导率, 耐电压的测定。将测定结果示于表 1。

实施例 6

按各种浓度将实施例 2 制造的 N-甲基-N-甲氧基甲基四氟硼酸吡咯烷鎓 (N-甲氧基甲基-N-甲基四氟硼酸吡咯烷鎓) 与碳酸亚丙酯 (Kishida 化学有限公司制、锂电池级) 进行混合, 测定混合溶液的电导率。电导率的测定与实施例 4 同样地进行。将测定结果示于表 2。

实施例 7

按各种浓度将实施例 2 制造的 N-甲基-N-甲氧基甲基四氟硼酸吡咯烷鎓 (N-甲氧基甲基-N-甲基四氟硼酸吡咯烷鎓) 与乙腈 (Kishida 化学有限公司制、锂电池级) 进行混合, 测定混合溶液的电导率。电导率的测定与实施例 4 同样地进行。将测定结果示于表 3。

实施例 8

按各种浓度将实施例 3 制造的 N-甲基-N-甲氧基甲基双亚胺化三氟甲磺酰吡咯烷鎓 (N-甲氧基甲基-N-甲基双亚胺化三氟甲磺酰吡咯烷鎓) 与碳酸亚丙酯 (Kishida 化学有限公司制, 锂电池级) 进行混合, 测定混合溶液的电导率。电导率的测定与实施例 4 同样地进行。将测定结果示于表 4。

比较例 1

N-甲氧基乙基-N-甲基四氟硼酸吡咯烷鎓的合成

将 31.10g 的 N-甲基吡咯烷 (试剂: 东京化成制) 溶解于 124.30g 的甲苯中, 进行氮气置换。在 27℃ 下用 1 小时滴加氟乙基甲醚 (试剂: Aldrich 制) 61.22g。慢慢升温, 在 60~70℃ 搅拌 37 小时, 结束反应。冷却到室温、在氮气保护下过滤分离生成的固体。用 70g 的甲苯洗涤后进行减压干燥 (茶褐色固体 78.99g)。将得到的固体混悬在 200g 的丙酮中, 在室温下搅拌洗涤, 并在氮气保护下过滤分离 (重复 2 次)。减压干燥得到产量 62.64g。因为有着色, 故溶解在 131.83g 的水中, 加入 6.00g 的活性炭 (カルボラフイン 武药品工业公司制) 在 90~95℃ 搅拌处理 12 小时。冷却到室温、过滤分离活性炭。减压浓缩、减压干燥、得到 58.34g。在 200.48g 丙酮、27.22g 氯仿的混合溶剂中进行加热溶解、重结晶。生成的白色固体在氮气保护下过滤分离、用 50g 丙酮洗涤、减压干燥, 得到 34.10g 的 N-甲氧基乙基-N-甲基溴化吡咯烷鎓。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) δ ppm: 2.24 (m 4H), 3.15 (s 3H), 3.40 (s 3H), 3.65 (m 6H), 3.83 (m 2H)

接着, 将上述制得的 N-甲氧基乙基-N-甲基溴化吡咯烷鎓 40.0g 溶解于 MeOH 40.0g 中, 添加 30 重量% HBF_4 的甲醇溶液 54.0g。在 130℃ 的加热下、在氮气流中除去副产物的氯化氢和过量的 HBF_4 得到目的物 (白

色固体) 39.9g。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) δ ppm: 2.22 (m 4H), 3.10 (s 3H), 3.39 (s 3H), 3.58 (m 6H), 3.81 (m 2H)

对上述制造的 N-甲基-N-甲氧基乙基四氟硼酸吡咯烷鎓 (N-甲氧基乙基-N-甲基四氟硼酸吡咯烷鎓) 进行与实施例 4 同样的测定。将测定结果示于表 1。

比较例 2

合成 N-甲基-N-甲氧基乙基双亚胺化三氟甲磺酰吡咯烷鎓 (N-甲氧基乙基-N-甲基双亚胺化三氟甲磺酰吡咯烷鎓), 进行与实施例 4 同样的测定。将测定结果示于表 1。

比较例 3

N-甲氧基甲基-N-甲基四氟硼酸哌啶鎓的合成

将 54.50g 的 N-甲基哌啶 (试剂: 东京化成制) 溶解在 700g 的脱水丙酮 (试剂: 和光纯药剂), 进行氮气置换。在 5°C 下用 1 小时滴加 44.30g 的氯甲基甲醚 (试剂: 东京化成制, 蒸馏精制)。滴加结束后在 15°C 以下搅拌 5 小时完成反应。冷却到 5°C , 在氮气保护下过滤分离生成的固体。用 400g 的丙酮洗涤后, 进行减压干燥。得到的白色固体混悬在 550g 丙酮中, 回流下搅拌 30 分钟。过滤, 用 300g 丙酮进行洗涤 (重复 2 次)。减压干燥, 制得目的物 (N-甲氧基甲基-N-甲基氯化哌啶鎓) 66.0g。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) δ ppm: 1.60 ~ 1.96 (m 6H), 3.05 (s 3H), 3.35 (m 4H), 3.69 (s 3H), 4.65 (s 2H)

接着, 将 35.0g 上述制造的 N-甲氧基甲基-N-甲基氯化哌啶鎓溶解在 35.0g 的 MeOH 中, 添加 59.9g 的 30 重量% HBF_4 的甲醇溶液。在 130°C 的加热下、在氮气流中、除去副产物的氯化氢和过量的 HBF_4 及甲醇得到目的物 43.7g。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) δ ppm: 1.55 ~ 2.00 (m 6H), 3.04 (s 3H), 3.34 (m 4H), 3.67 (s 3H), 4.62 (s 2H)

对上述制造的 N-甲基-N-甲氧基甲基四氟硼酸哌啶鎓 (N-甲氧基甲基-N-甲基四氟硼酸哌啶鎓) 进行与实施例 4 同样的测定。将测定结果

示于表 1。

比较例 4

合成 N-甲基-N-甲氧基甲基双亚胺化三氟甲磺酰哌啶鎓 (N-甲氧基甲基-N-甲基双亚胺化三氟甲磺酰哌啶鎓)，进行与实施例 4 同样的测定。将测定结果示于表 1。

比较例 5

N-甲氧基甲基-N-甲基四氟硼酸吗啉鎓的合成

将 92.13g 的 N-甲基吗啉 (试剂: 东京化成制) 溶解在脱水 2-丁酮 (试剂: 和光纯药制) 670g 中, 进行氮气置换。在 5℃ 用 1 小时滴加 76.47g 的氯甲基甲醚 (试剂: 东京化成制、蒸馏精制)。滴加结束后在 15℃ 以下搅拌 2 小时, 完成反应。冷却到 5℃、在氮气保护下过滤分离生成的固体。用 500ml 的 2-丁酮洗涤后, 进行减压干燥。得到的白色固体混悬在 500ml 丙酮中, 回流下搅拌 30 分钟。过滤、用 500ml 丙酮洗涤 (重量 2 次)。减压干燥、制得目的物 (N-甲氧基甲基-N-甲基氯化吗啉鎓) 150.46g。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) δ ppm: 3.22 (s 3H), 3.36 ~ 3.42 (m 2H), 3.52 ~ 3.61 (m 2H), 3.71 (s 3H), 4.01 (m 4H), 4.77 (s 2H)

接着, 将 30.0g 上述制造的 N-甲氧基甲基-N-甲基氯化吗啉鎓溶解在 30.0g 的 MeOH 中, 添加 30 重量% HBF_4 的甲醇溶液 50.8g。在 130℃ 的加热下、在氮气流中除去副产物的氯化氢和过量的 HBF_4 及甲醇, 制得目的物 37.2g。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) δ ppm: 3.19 (s 3H), 3.31 (m 2H), 3.52 (m 2H), 3.70 (s 3H), 4.00 (m 4H), 4.72 (s 2H)

使用上述制造的 N-甲基-N-甲氧基甲基四氟硼酸吗啉鎓 (N-甲氧基甲基-N-甲基四氟硼酸吗啉鎓), 制备 1M 的碳酸亚丙酯溶液。采用与实施例 4 相同的测定法测定耐电压。将测定结果示于表 1。

比较例 6

合成 N-甲基-N-甲氧基甲基双亚胺化三氟甲磺酰吗啉鎓 (N-甲氧基甲基-N-甲基双亚胺化三氟甲磺酰吗啉鎓), 进行与实施例 4 同样的测

定。将测定结果示于表 1。

比较例 7

N-乙基-N-甲氧基甲基-N,N-二甲基四氟硼酸铵的合成

将 47.50g 的乙基二甲胺(试剂: 东京化成制)溶解在 300g 的脱水丙酮(试剂: 和光纯药制), 进行氮气置换。在 5℃ 下用 1 小时滴加 52.30g 氯甲基甲醚(试剂: 东京化成制、蒸馏精制)。滴加结束后在 15℃ 以下搅拌 5 小时完成反应。冷却到 5℃、在氮气保护下过滤分离生成的固体。用 150g 的丙酮洗涤后进行减压干燥。得到 N-乙基-N-甲氧基甲基-N,N-二甲基氯化铵(白色固体) 85.90g。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) δ ppm: 1.35(m 3H), 3.03(s 6H), 3.40(q 2H), 3.68(s 3H), 4.61(s 2H)

接着, 将 40.0g 上述制造的 N-乙基-N-甲氧基甲基-N,N-二甲基氯化铵溶解于 40.0g 的 MeOH 中, 添加 30 重量% HBF_4 的甲醇溶液 80.0g。在 130℃ 的加热下、在氮气流中除去副产物的氯化氢和过量的 HBF_4 及甲醇, 制得目的物 51.6g。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) δ ppm: 1.34(m 3H), 3.00(s 6H), 3.38(q 2H), 3.66(s 3H), 4.57(s 2H)

使用上述制造的二甲基乙基甲氧基甲基四氟硼酸铵(N-乙基-N-甲氧基甲基-N,N-二甲基四氟硼酸铵), 进行与实施例 4 同样的测定, 将测定结果示于表 1。

比较例 8

合成二甲基乙基甲氧基甲基双亚胺化三氟甲磺酰胺(N-乙基-N-甲氧基甲基-N,N-二甲基双亚胺化甲磺酰胺)、进行与实施例 4 同样的测定。将测定结果示于表 1。

比较例 9

N,N-二乙基-N-甲氧基乙基-N-甲基四氟硼酸铵的合成

将 35.53g 的二乙基甲胺(试剂: 东京化成制)溶解于 161.37g 的甲苯中, 进行氮气置换。在 27℃ 下用 1 小时滴加 68.00g 溴乙基甲醚(试剂: Aldrich 制)。慢慢升温, 在 50-70℃ 搅拌 44 小时完成反应。冷却

到室温、在氮气保护下过滤分离生成的固体。用 70g 的甲苯洗涤后进行减压干燥（茶褐色固体 67.30g）。因为着色严重故溶解于 131.52g 的水中，加入 7.02g 的活性炭（カルボラフィン 武田药品工业有限公司制）在 90-95℃ 搅拌处理 12 小时。冷却到室温、过滤分离活性炭。减压浓缩、减压干燥，得到产量 58.34g。在 200.48g 丙酮、27.22g 氯仿的混合溶剂中加热溶解、进行重结晶。再在氮气保护下过滤分离生成的白色固体，用 50g 丙酮洗涤、减压干燥，得到目的物（N,N-二乙基-N-甲氧基乙基-N-甲基溴化铵）47.58g。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) δ ppm: 1.35 (m 6H), 3.07 (s 3H), 3.39 (s 3H), 3.40 ~ 3.57 (m 6H), 3.80 (m 2H)

接着，将 30.0g 上述制造的 N,N-二乙基-N-甲氧基乙基-N-甲基溴化铵溶解于 30.0g 的 MeOH 中，添加 30 重量% HBF_4 的甲醇溶液 40.8g。在 130℃ 的加热下、在氮气流中、除去副产物的氯化氢和过量的 HBF_4 及甲醇，制得目的物 30.2g。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) δ ppm: 1.33 (m 6H), 3.03 (s 3H), 3.38 (s 3H), 3.39 ~ 3.52 (m 6H), 3.77 (m 2H)

使用上述制造的二乙基甲基甲氧基乙基四氟硼酸铵（N,N-二乙基-N-甲氧基乙基-N-甲基四氟硼酸铵），进行与实施例 4 同样的测定。将测定结果示于表 1。

比较例 10

合成二乙基甲基甲氧基乙基双亚胺化三氟甲磺酰胺（N,N-二乙基-N-甲氧基乙基-N-甲基双亚胺化三氟甲磺酰胺），进行与实施例 4 同样的测定。将测定结果示于表 1。

比较例 11

N,N,N-三乙基-N-甲基四氟硼酸铵（TEMA）

将三乙基甲基氯化铵（试剂：东京化成制）100g 溶解于 100g 的甲醇中，添加 200.0g 的 30 重量% HBF_4 的甲醇溶液。搅拌 30 分钟析出三乙

基甲基四氟硼酸铵的结晶。过渡溶液后,使用异丙醇洗涤结晶后,在 130℃的加热下、在氮气流中干燥、除去副产物的氯化氢和过量的 HBF_4 与甲醇、异丙醇,制得目的物(白色固体) 127.1g。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) δ ppm: 1.31(m 9H), 2.95(S 3H), 3.34(q 6H)

使用上述制造的三乙基甲基四氟硼酸铵(N,N,N-三乙基-N-甲基四氟硼酸铵),制备 1M 的碳酸亚丙酯溶液。采用与实施例 4 相同的测定法测定耐电压。将测定结果示于表 1。

比较例 12

按各种的浓度将上述制造的 N-甲基-N-甲氧基乙基四氟硼酸吡咯烷鎓(N-甲氧基乙基-N-甲基四氟硼酸吡咯烷鎓)与碳酸亚丙酯混合,测定混合溶液的电导率。电导率的测定与实施例 4 同样地进行。将测定结果示于表 5。

比较例 13

按各种浓度将上述制造的 N-甲基-N-甲氧基乙基四氟硼酸吡咯烷鎓(N-甲氧基乙基-N-甲基四氟硼酸吡咯烷鎓与乙腈混合,测定混合溶液的电导率。电导率的测定与实施例 4 同样地进行。将测定结果示于表 6。

比较例 14

按各种浓度将上述制造的二乙基甲基甲氧基乙基四氟硼酸铵(N,N-二乙基-N-甲氧基乙基-N-甲基四氟硼酸铵)与碳酸亚丙酯混合,测定混合溶液的电导率。电导率的测定与实施例 4 同样地进行。将测定结果示于表 7。

比较例 15

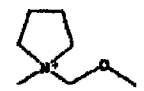
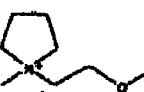
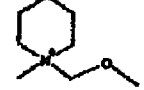
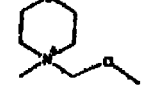
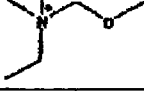
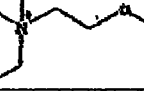
按各种浓度将上述制造的三乙基甲基四氟硼酸铵(N,N,N-三乙基-N-甲基四氟硼酸铵)与碳酸亚丙酯混合,测定混合溶液的电导率。电导率的测定与实施例 4 同样地进行。将测定结果示于表 8。

比较例 16

按各种浓度将三甲基己基双亚胺化三氟甲磺酰胺(N-己基-N,N,N-三甲基双亚胺化三氟甲磺酰胺)与碳酸亚丙酯混合,测定混合溶液的电

导率。电导率的测定与实施例 4 同样地进行。将测定结果示于表 9。

[表 1]

	季铵盐		性状 (25 ℃)	电导率/ mS cm^{-1} (25℃)	耐电压/V
	阳离子成分	阴离子成分			
实施例 4		BF_4^-	液体	7.1	6.1
实施例 5		TFSI^-	液体	5.4	5.7
比较例 1		BF_4^-	液体	2.8	5.4
比较例 2		TFSI^-	液体	3.7	5.5
比较例 3		BF_4^-	液体	0.9	6.0
比较例 4		TFSI^-	液体	2.5	5.9
比较例 5		BF_4^-	固体	—	5.6
比较例 6		TFSI^-	液体	1.0	6.1
比较例 7		BF_4^-	液体	4.4	6.1
比较例 8		TFSI^-	液体	4.4	5.8
比较例 9		BF_4^-	液体	1.2	5.6
比较例 10		TFSI^-	液体	2.5	5.8
比较例 11		BF_4^-	固体	—	6.0

BF_4^- (四氟硼酸盐)

TFSI^- (双亚胺化三氟甲磺酰)

[表 2]

季铵盐: N-甲基-N-甲氧基甲基四氟硼酸吡咯烷鎓 (N-甲氧基甲基-N-甲基四氟硼酸吡咯烷鎓)

溶剂: 碳酸亚丙酯 (PC)

浓度 (%)	电导率/ $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ (25℃)
0	0
1.8	2.1
8.9	8.5
10	9.3
17.8	13.1
20	13.9
30	15.7
40	15.8
50	15.4
60	14.5
70	13.1
80	11.5
90	9.4
100	7.1

[表 3]

季铵盐：N-甲基-N-甲氧基甲基四氟硼酸吡咯烷鎓（N-甲氧基甲基-N-甲基四氟硼酸吡咯烷鎓）

溶剂：乙腈（AN）

浓度 (%)	电导率/ $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ (25℃)
0	0
2.7	9.8
10	28.7
13.2	34.7
20	44.5
25	49.7
30	53.9
40	59.1
50	60.1
60	56.2
70	47.5
80	35.1
90	20.8
100	7.1

[表 4]

季铵盐：N-甲基-N-甲氧基甲基双亚胺化三氟甲磺酰吡咯烷鎓（N-甲氧基甲基-N-甲基双亚胺化三氟甲磺酰吡咯烷鎓）

溶剂：碳酸亚丙酯（PC）

浓度（%）	电导率/ mS cm^{-1} （25℃）
0	0
3.6	1.9
10	5.0
16.8	7.7
20	8.8
30	11.3
40	12.4
50	12.5
60	11.8
70	10.7
80	9.4
90	7.8
100	5.4

[表 5]

季铵盐：N-甲基-N-甲氧基乙基四氟硼酸吡咯烷鎓（N-甲氧基乙基-N-甲基四氟硼酸吡咯烷鎓）

溶剂：碳酸亚丙酯（PC）

浓度（%）	电导率/ mS cm^{-1} （25℃）
0	0
10	8.9
20	12.2
30	13.2
40	13.0
50	11.8
60	10.1
70	8.2
80	6.3
90	4.5
100	2.8

[表 6]

季铵盐：N-甲基-N-甲氧基乙基四氟硼酸吡咯烷鎓（N-甲氧基乙基-N-甲基四氟硼酸吡咯烷鎓）

溶剂：乙腈（AN）

浓度（%）	电导率/ mS cm^{-1} （25℃）
0	0
10	27.2
20	41.7
30	49.2
40	51.9
50	50.3
60	44.8
70	36.0
80	25.3
90	14.1
100	2.8

[表 7]

季铵盐：二乙基甲基甲氧基乙基四氟硼酸铵（N，N-二乙基-N-甲氧基乙基-N-甲基四氟硼酸铵）

溶剂：碳酸亚丙酯（PC）

浓度（%）	电导率/ mS cm^{-1} （25℃）
0	0
10	8.5
20	11.8
30	12.6
40	12.0
50	10.4
60	8.5
70	6.6
80	4.8
90	3.1
100	1.2

[表 8]

季铵盐：三乙基甲基四氟硼酸铵（N，N，N-三乙基-N-甲基四氟硼酸铵）

溶剂：碳酸亚丙酯（PC）

浓度（%）	电导率/ mS cm^{-1} （25℃）
-------	--------------------------------

0	0
10	10.0
20	14.1
30	15.4
38	15.0(饱和)
40	饱和
50	饱和
60	饱和
70	饱和
80	饱和
90	饱和
100	饱和

[表 9]

季铵盐：三甲基己基双亚胺化三氟甲磺酰胺（N-己基-N，N，N-三甲基双亚胺化三氟甲磺酰胺）

溶剂：碳酸亚丙酯（PC）

浓度（%）	电导率/ mS cm^{-1} （25℃）
0	0
10	4.3
20	6.9
30	8.3
40	8.6
50	8.2
60	7.1
70	5.6
80	3.8
90	2.2
100	1.0

实施例 9

N-甲氧基甲基-N-甲基氯化吡咯烷鎓的合成

将 50.0g 的 N-甲基吡咯烷（试剂：东京化成制，精馏精制，吡咯烷、水含量均 0.1%以下）溶解于 292.0g 的脱水丙酮（水含量 0.1%以下）中，进行氮气置换。在 5℃下用 1 小时滴加 47.3g 的氯甲基甲醚（试剂：东京化成制，蒸馏精制）。在 5℃搅拌 1 小时，在 5-15℃以下搅拌 4 小时完成反应。过滤分离反应液，用 120g 的丙酮洗涤得到的固体。减压干

燥, 制得 92.5g 的目的物 (白色固体)。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) δ ppm: 2.22 (m 4H), 3.11 (s 3H), 3.46 (m 2H), 3.60 (m 2H), 3.67 (s 3H), 4.65 (s 2H)

实施例 10

N-甲氧基甲基-N-甲基氯化吡咯烷鎓的合成

将 30.0g 的 N-甲基吡咯 (试剂: 东京化成制) 溶解于 150g 的甲苯中、进行氮气置换。在 5℃ 下用 1 小时滴加 31.2g 氯甲基甲醚 (试剂: 东京化成制)。在 5℃ 搅拌 1 小时、慢慢升温、在室温搅拌 10 小时完成反应。过滤分离反应液, 用 150g 的丙酮洗涤得到的固体。减压干燥得到 53.7g 白色固体。将得到的季铵盐混悬在 150g 的丙酮中搅拌 5 小时。过滤、洗涤、干燥得到白色固体 48.3g。接着得到的季铵盐用 420g 氯仿/丙酮 (1/6 (w/w)) 重结晶、减压干燥, 得到 36.2g 的目的物 (白色固体)。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) δ ppm: 2.22 (m 4H), 3.11 (s 3H), 3.46 (m 2H), 3.60 (m 2H), 3.67 (s 3H), 4.65 (s 2H)

实施例 11

N-甲氧基甲基-N-甲基溴化吡咯烷鎓的合成

将 17.0g 的 N-甲基吡咯溶解于 160g 的脱水丙酮 (水 0.1% 以下) 中、进行氮气置换。在 5℃ 下用 1.5 小时滴加 24.6g 溴甲基甲醚 (试剂: 东京化成制)。在 5-15℃ 以下搅拌 4 小时完成反应。过滤分离反应液, 用 160g 的丙酮洗涤得到的固体。减压干燥, 制得 30.9g 的目的物 (白色固体)。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) δ ppm: 2.21 (m 4H), 3.11 (s 3H), 3.48 (m 2H), 3.60 (m 2H), 3.67 (s 3H), 4.65 (s 2H)

实施例 12

N-甲氧基甲基-N-甲基碘化吡咯烷鎓的合成

将 2.46g 的 N-甲基吡咯烷 (试剂: 东京化成制, 精馏精制, 吡咯、水含量均 0.1% 以下) 溶解于 21.74g 的脱水 2-丁酮 (水 0.1% 以下) 中、进行氮气置换。在 5℃ 下用 1.5 小时滴加碘甲基甲醚 (试剂: Aldrich

制, 精馏精制) 5.07g。在 5-15℃搅拌 5 小时完成反应。过滤分离反应液, 减压干燥滤液, 制得 6.40g 的目的物(淡红褐色液体)。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) δ ppm: 2.23(m 4H), 3.13(s 3H), 3.50(m 2H), 3.62(m 2H), 3.68(s 3H), 4.68(s 2H)

实施例 13

N-甲氧基甲基-N-甲基碘化吡咯烷鎓的合成

将 25.3g 多聚甲醛(试剂:和光纯药制)和 58.3g 碳酸钾混悬在 81.0g 甲醇中, 室温下用 1 小时滴加 60.0g 吡咯烷(试剂:东京化成制)。滴加结束后升温、在 70℃下反应 3 小时。反应结束后、冷却到室温进行过滤。精馏滤液得到无色透明液体甲氧基甲基吡咯烷 68.9g。将得到的甲氧基甲基吡咯烷溶解于 600g 的丙酮中、添加 93.6g 的甲基碘, 在氮气置换的高压釜中 80℃下搅拌 3 天。过滤、减压干燥滤液, 制得目的物(红褐色液体) 107.3g。

甲氧基甲基吡咯烷的 $^1\text{H-NMR}$ 数据

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ ppm: 1.77(m 4H)、2.76(m 4H)、3.31(S 3H)、4.14(S 2H)

N-甲氧基甲基-N-甲基碘化吡咯烷鎓的 $^1\text{H-NMR}$ 数据

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) δ ppm: 2.23(m 4H), 3.13(s 3H), 3.50(m 2H), 3.62(m 2H), 3.68(s 3H), 4.68(s 2H)

实施例 14

N-甲氧基甲基-N-甲基碳酸吡咯烷鎓的合成

将 1.60g 碳酸钠(和光纯药制)溶解于 18g 的去离子水中, 添加 5.01g 甲氧基甲基-N-甲基氯化吡咯烷鎓, 在室温下反应 0.5 小时完成反应。浓缩真空干燥后, 向残留物中加入 100ml 乙醇除去不溶的氯化钠。溶解于二氯甲烷, 使用膜滤器进行再过滤, 减压浓缩、干燥, 制得目的物 5.41g。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) δ ppm: 2.21(m 4H), 3.11(s 3H), 3.47(m 2H), 3.59(m 2H), 3.67(s 3H), 4.64(s 2H)

实施例 15

N-甲氧基甲基-N-甲基磺酸吡咯烷鎓的合成

将 3.14g 硫酸银(和光纯药制)溶解于 400ml 去离子水,添加 3.34g N-甲氧基甲基-N-甲基氯化吡咯烷鎓。在室温反应 0.5 小时结束反应。过滤生成的氯化银、浓缩真空干燥。溶解于甲醇,使用膜滤器进行再过滤,减压浓缩、干燥,制得目的物 3.99g。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) δ ppm: 2.21 (m 4H), 3.11 (s 3H), 3.48 (m 2H), 3.61 (m 2H), 3.67 (s 3H), 4.65 (s 2H)

实施例 16

N-甲氧基甲基-N-甲基高氯酸吡咯烷鎓的合成

将 5.91g 高氯酸钠(和光纯药制)溶解于 77g 的乙醇中,添加 7.99g N-甲氧基甲基-N-甲基氯化吡咯烷鎓。室温下反应 1.5 小时结束反应。过滤产生的氯化钠、浓缩真空干燥。溶解在二氯甲烷中、使用膜滤器进行再过滤,减压浓缩、干燥,制得目的物 10.94g。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) δ ppm: 2.21 (m 4H), 3.10 (s 3H), 3.46 (m 2H), 3.58 (m 2H), 3.66 (s 3H), 4.61 (s 2H)

实施例 17

N-甲氧基甲基-N-甲基氟化吡咯烷鎓的合成

将 0.44g 氟化钾(和光纯药制)溶解于 11g 的去离子水中,添加 N-甲氧基甲基-N-甲基高氯酸吡咯烷鎓 1.74g,在室温下反应 1.5 小时结束反应。添加 100ml 甲醇进行过滤。浓缩真空干燥后,溶解于二氯甲烷中使用膜滤器进行再过滤。浓缩干燥制得目的物 1.05g。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) δ ppm: 2.20 (m 4H), 3.09 (s 3H), 3.46 (m 2H), 3.58 (m 2H), 3.66 (s 3H), 4.60 (s 2H)

实施例 18

N-甲氧基甲基-N-甲基吡咯烷鎓碳酸甲酯的合成

将 10.00g 甲氧基甲基吡咯烷和 117.39g 碳酸二甲酯加到高压釜中。在 120℃反应 24 小时,过滤生成的固体,用碳酸二甲酯进行洗涤。减压干燥,制得目的物 10.70g。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) δ ppm: 2.21 (m 4H), 3.10 (s 3H), 3.34 (s 3H),

3.45 (m 2H), 3.58 (m 2H), 3.66 (s 3H), 4.62 (s 2H)

实施例 19

N-甲氧基甲基-N-甲基乙酸吡咯烷鎓的合成

将 9.46g 乙酸钠 (和光纯药制) 溶解于 95g 甲醇中, 添加 19.10g N-甲氧基甲基-N-甲基氯化吡咯烷鎓。在室温反应 1.5 小时结束反应。过滤后, 浓缩真空干燥。向残留物中加入 100ml 二氯甲烷使用膜滤器进行过滤, 减压浓缩、干燥, 制得目的物 20.38g。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) δ ppm: 1.89 (s 3H), 2.20 (m 4H), 3.10 (s 3H), 3.44 (m 2H), 3.60 (m 2H), 3.66 (s 3H), 4.61 (s 2H)

实施例 20

N-甲氧基甲基-N-甲基四氟硼酸吡咯烷鎓的合成

将 50.0g 实施例 9 制造的 N-甲氧基甲基-N-甲基氯化吡咯烷鎓溶解于 120g MeOH 中, 添加 30% HBF_4 的甲醇溶液 92.8g。在 130℃ 的加热下, 进行 N_2 沸腾、除去氯化氢和过量的 HBF_4 , 制得目的物 (微黄色液体) 65.2g。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) δ ppm: 2.19 (m 4H), 3.08 (s 3H), 3.43 (m 2H), 3.56 (m 2H), 3.65 (s 3H), 4.59 (s 2H)

实施例 21

N-甲氧基甲基-N-甲基双亚胺化三氟甲磺酰吡咯烷鎓的合成

将 5.32g 实施例 14 制造的 N-甲氧基甲基-N-甲基碳酸吡咯烷鎓溶解于 24g 水中, 室温下添加双亚胺化三氟甲磺酰锂 (试剂: Aldrich 制) 9.53g。搅拌 30 分钟后, 添加二氯甲烷、进行抽提。有机层用 50g 的水洗涤 6 次后, 减压浓缩、进行干燥。制得无色液体的目的物 10.89g。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) δ ppm: 2.19 (m 4H), 3.08 (s 3H), 3.42 (m 2H), 3.56 (m 2H), 3.65 (s 3H), 4.57 (s 2H)

实施例 22

N-甲氧基甲基-N-甲基双亚胺化三氟甲磺酰吡咯烷鎓的合成

将 2.45g 实施例 16 制造的 N-甲氧基甲基-N-甲基高氯酸吡咯烷鎓溶解于 10g 水中，室温下添加双亚胺化三氟甲磺酰锂（试剂：Aldrich 制）3.06g。搅拌 30 分钟后，添加二氯甲烷、进行抽提。有机层使用 50g 的水洗涤 6 次后，减压浓缩、进行干燥。制得无色液体的目的物 3.28g。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) δ ppm: 2.19 (m 4H), 3.08 (s 3H), 3.42 (m 2H), 3.56 (m 2H), 3.65 (s 3H), 4.57 (s 2H)

实施例 23

N-甲氧基甲基-N-甲基双亚胺化三氟甲磺酰吡咯烷鎓的合成

将 10.50g 实施例 18 制造的 N-甲氧基甲基-N-甲基吡咯烷鎓碳酸甲酯加到 100g 的甲醇中，室温下添加双三氟甲磺酰亚胺（试剂：Aldrich 制）14.70g。搅拌 30 分钟后，进行浓缩干固。添加二氯甲烷、水，进行抽提。有机层使用 100g 的水洗涤 6 次后，减压浓缩，进行干燥。制得无色液体的目的物 14.71g。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) δ ppm: 2.19 (m 4H), 3.08 (s 3H), 3.42 (m 2H), 3.56 (m 2H), 3.65 (s 3H), 4.57 (s 2H)

实施例 24

N-甲氧基甲基-N-甲基三氟甲磺酸吡咯烷鎓的合成

将 30.0g 实施例 10 制造的 N-甲氧基甲基-N-甲基氯化吡咯烷鎓溶解于 30.0g MeOH 中，添加 35 重量%三氟甲磺酸的甲醇溶液 80.0g。在 130℃ 的加热下、在氮气流中除去副产物的氯化氢和过量的三氟甲磺酸及甲醇，制得目的物 49.0g。

与实施例 4 同样地进行所得化合物的电导率、耐电压的测定。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) δ ppm: 2.20 (m 4H), 3.09 (s 3H), 3.45 (m 2H), 3.57 (m 2H), 3.66 (s 3H), 4.59 (s 2H)

性状 (25℃): 液体

电导率 (25℃): 4.9mScm^{-1}

耐电压: 5.7V

实施例 25

N-甲氧基甲基-N-甲基三氟乙酸吡咯烷鎓的合成

将 14.94g 三氟乙酸钠溶解于 100g 甲醇中, 室温下添加 N-甲氧基甲基-N-甲基氯化吡咯烷鎓 18.20g。搅拌 1 小时后, 减压浓缩、使用真空泵进行减压干燥。溶解于 500ml 二氯甲烷中, 使用膜滤器进行过滤、减压浓缩、干燥, 制得作为目的物的无色液体 26.52g。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) δ ppm: 2.20 (m 4H), 3.09 (s 3H), 3.43 (m 2H), 3.57 (m 2H), 3.65 (s 3H), 4.59 (s 2H)

实施例 26

N-甲氧基甲基-N-甲基六氟磷酸吡咯烷鎓的合成

将 20.0g 实施例 10 制造的 N-甲氧基甲基-N-甲基氯化吡咯烷鎓溶解于 120g 水中, 添加 22.2g 六氟磷酸钾时析出白色固体。搅拌 30 分钟后, 添加二氯甲烷, 进行抽提。有机层使用 120g 的水洗涤 6 次后进行干燥。制得白色固体目的物 25.1g。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) δ ppm: 2.19 (m 4H), 3.07 (s 3H), 3.43 (m 2H), 3.55 (m 2H), 3.65 (s 3H), 4.56 (s 2H)

实施例 27

N-甲氧基甲基-N-甲基六氟磷酸吡咯烷鎓的合成

将 2.85g 实施例 15 制造的 N-甲氧基甲基-N-甲基磺酸吡咯烷鎓溶解于 15g 水中, 室温下添加六氟磷酸钾 (ステラクミファ制) 2.65g。搅拌 1 小时后, 添加二氯甲烷进行抽提。有机层用 30g 水洗涤 6 次后, 减压浓缩, 减压干燥, 制得目的物 1.51g。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) δ ppm: 2.19 (m 4H), 3.07 (s 3H), 3.43 (m 2H), 3.55 (m 2H), 3.65 (s 3H), 4.56 (s 2H)

实施例 28

N-甲氧基甲基-N-甲基双亚胺化(五氟乙磺酰)吡咯烷鎓的合成

将 15.0g 实施例 10 制造的 N-甲氧基甲基-N-甲基氯化吡咯烷鎓溶解于 50g 水中, 添加双亚胺化(五氟乙磺酰)锂 35.1g。搅拌 30 分钟后, 添加二氯甲烷进行抽提。有机层使用 50g 的水洗涤 10 次后进行干燥。制得无色液体的目的物 31.4g。

实施例 29

N-乙氧基甲基-N-甲基氯化吡咯烷鎓的合成

将 87.0g N-甲基吡咯烷(试剂: 东京化成制, 精馏精制, 吡咯烷, 水均 0.1%以下) 溶解于 510g 的脱水丙酮(水 0.1%以下) 中、进行氮气置换。3℃下用 1 小时滴加氯甲基乙醚(试剂: 东京化成制, 蒸馏精制) 96.6g。在 5℃搅拌 1 小时, 在 5~15℃以下搅拌 4 小时结束反应。反应结束后浓缩、使用真空泵进行减压干燥。加入 2-丁酮/丙酮混合溶剂(8/2=v/v) 700ml, 在-30℃下进行重结晶。过滤、使用 2-丁酮/丙酮混合溶剂洗涤后, 减压干燥, 制得作为目的物 153.1g 的白色结晶。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) δ ppm: 1.30(t 3H), 2.23(m 4H), 3.12(s 3H), 3.47(m 2H), 3.60(m 2H), 3.89(q 2H), 4.71(s 2H)

实施例 30

N-乙氧基甲基-N-甲基四氟硼酸吡咯烷鎓的合成

将 30.0g 实施例 29 制造的 N-乙氧基甲基-N-甲基氯化吡咯烷鎓溶解于 30.0g MeOH 中, 添加 30 重量% HBF_4 的甲醇溶液 51.3g。在 130℃的加热下, 在氮气流中除去副产物的氯化氢和过量的 HBF_4 及甲醇, 制得目的物 37.2g。

与实施例 4 同样地进行所得化合物的电导率、耐电压的测定。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) δ ppm: 1.29(t 3H), 2.20(m 4H), 3.08(s 3H), 3.44(m 2H), 3.56(m 2H), 3.86(q 2H), 4.63(s 2H)

性状(25℃): 液体

电导率(25℃): $5.4\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$

耐电压: 6.0V

实施例 31

N-乙氧基甲基-N-甲基双亚胺化三氟甲磺酰吡咯烷鎓的合成

将 15.5g 实施例 29 制造的 N-乙氧基甲基-N-甲基氯化吡咯烷鎓溶解于 92g 水中, 室温下添加 30.0g 双亚胺化三氟甲磺酰锂(试剂: Aldrich 制)。搅拌 30 分钟后, 添加二氯甲烷进行抽提。有机层使用 200g 的水洗涤 6 次后, 减压浓缩、进行干燥。制得无色液体的目的物 31.8g。

与实施例 4 同样地进行所得化合物的电导率, 耐电压的测定。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) δ ppm: 1.29 (t 3H), 2.21 (m 4H), 3.08 (s 3H), 3.43 (m 2H), 3.56 (m 2H), 3.86 (q 2H), 4.62 (s 2H)

性状 (25℃): 液体

电导率 (25℃): $5.0\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$

耐电压: 5.7V

实施例 32

N-乙基-N-甲氧基甲基氯化吡咯烷鎓的合成

将 34.71g N-乙基吡咯烷(试剂: 东京化成制, 精馏精制, 吡咯烷、水均 0.1%以下)溶解于 189g 的脱水丙酮(水 0.1%以下)、进行氮气置换。5℃下用 1 小时滴加 28.18g 氯甲基乙醚(试剂: 东京化成制, 蒸馏精制)。在 5℃搅拌 5 小时结束反应。过滤, 用 100g 的丙酮洗涤、减压干燥, 制得白色固体 50.08g。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) δ ppm: 1.36 (m 3H), 2.17 (m 4H), 3.41 ~ 3.64 (m 6H), 3.64 (s 3H), 4.59 (s 2H)

实施例 33

N-乙基-N-甲氧基甲基四氟硼酸吡咯烷鎓的合成

将 29.5g 实施例 32 制造的 N-乙基-N-甲氧基甲基氯化吡咯烷鎓溶解于 30.0g MeOH 中, 添加 30 重量% HBF_4 的甲醇溶液 50.4g。在 130℃的加热下、在氮气流中除去副产物的氯化氢和过量的 HBF_4 及甲醇, 制得目的物 36.5g。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) δ ppm: 1.33 (m 3H), 2.16 (m 4H), 3.41 ~ 3.62 (m 6H),

3.62 (s 3H), 4.54 (s 2H)

实施例 34

N-乙基-N-甲氧基甲基双亚胺化三氟甲磺酰吡咯烷鎓的合成

将 15.38g 实施例 32 制造的 N-乙基-N-甲氧基甲基氯化吡咯烷鎓溶解于 88g 水中, 室温下添加 30.13g 双亚胺化三氟甲磺酰锂 (试剂: Aldrich 制)。搅拌 30 分钟后, 添加二氯甲烷进行抽提。有机层使用 200g 的水洗涤 7 次后, 减压浓缩、进行干燥。制得无色液体的目的物 30.5g。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) δ ppm: 1.33 (m 3H), 2.16 (m 4H), 3.39 ~ 3.62 (m 6H), 3.62 (s 3H), 4.54 (s 2H)

实施例 35

N-乙氧基甲基-N-乙基氯化吡咯烷鎓的合成

将 34.90g N-乙基吡咯烷 (试剂: 东京化成制, 精馏精制, 吡咯烷、水均 0.1%以下) 溶解于 203g 的脱水丙酮 (水 0.1%以下) 中, 进行氮气置换。在 5℃下用 1 小时滴加 33.27g 氯甲基乙醚 (试剂: 东京化成制, 蒸馏精制)。在 5℃搅拌 5 小时结束反应。冷却到 -30℃, 过滤、使用 100g 的冷丙酮洗涤、减压干燥, 制得 52.10g 的目的物。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) δ ppm: 1.27 ~ 1.37 (m 6H), 2.18 (m 4H), 3.41 ~ 3.68 (m 6H), 3.84 (q 2H), 4.64 (s 2H)

实施例 36

N-乙氧基甲基-N-乙基四氟硼酸吡咯烷鎓的合成

将 25.0g 实施例 35 制造的 N-乙氧基甲基-N-乙基氯化吡咯烷鎓溶解于 25.0g MeOH 中, 添加 30 重量% HBF_4 的甲醇溶液 36.7g。在 130℃的加热下、在氮气流中除去副产物的氯化氢和过量的 HBF_4 及甲醇, 制得目的物 30.4g。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) δ ppm: 1.26 ~ 1.36 (m 6H), 2.16 (m 4H), 3.39 ~

3.61 (m 6H), 3.83 (q 2H), 4.59 (s 2H)

实施例 37

N-甲氧基甲基-N-丙基氯化吡咯烷鎓的合成

将 36.33g N-丙基吡咯烷溶解于 186g 的脱水丙酮（水 0.1%以下）中，进行氮气置换。在 5℃下用 1 小时滴加 25.76g 氯甲基乙醚（试剂：东京化成制，蒸馏精制）。在 5℃搅拌 5 小时结束反应。过滤，用 100g 的丙酮洗涤、减压干燥，制得白色固体 58.10g。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) δ ppm: 0.99 (t 3H), 1.76 (m 2H), 2.18 (m 4H), 3.28 ~ 3.64 (m 6H), 3.63 (s 3H), 4.58 (s 2H)

实施例 38

N-甲氧基甲基-N-丙基四氟硼酸吡咯烷鎓的合成

将 28.0g 实施例 37 制造的 N-甲氧基甲基-N-丙基氯化吡咯烷鎓溶解于 28.0g MeOH 中，添加 30 重量% HBF_4 的甲醇溶液 44.4g。在 130℃的加热下、在氮气流中除去副产物的氯化氢和过量的 HBF_4 及甲醇，制得目的物 34.0g。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) δ ppm: 1.00 (t 3H), 1.75 (m 2H), 2.16 (m 4H), 3.26 ~ 3.62 (m 6H), 3.61 (s 3H), 4.54 (s 2H)

实施例 39

N-甲氧基甲基-N-丙基双亚胺化三氟甲磺酰吡咯烷鎓的合成

将 15.31g 实施例 37 制造的 N-甲氧基甲基-N-丙基氯化吡咯烷鎓溶解于 71g 水中，室温下添加双亚胺化三氟甲磺酰锂（试剂：Aldrich 制）28.01g。搅拌 30 分钟后，添加二氯甲烷进行抽提。有机层使用 200g 的水洗涤 7 次后、减压浓缩、进行干燥。制得无色液体的目的物 32.10g。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) δ ppm: 1.00 (t 3H), 1.74 (m 2H), 2.16 (m 4H), 3.26 ~ 3.61 (m 6H), 3.61 (s 3H), 4.54 (s 2H)

实施例 40

N-乙氧基甲基-N-丙基氯化吡咯烷鎓的合成

将 36.22g N-丙基吡咯烷溶解于 200g 的脱水丙酮(水 0.1%以下)中,进行氮气置换。在 5℃下用 1 小时滴加 30.25g 氯甲基乙醚(试剂:东京化成制,蒸馏精制)。在 5℃搅拌 5 小时结束反应。过滤,用 100g 的丙酮洗涤,减压干燥,制得白色固体 53.30g。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) δ ppm: 1.01 (t 3H), 1.31 (t 3H), 1.76 (m 2H), 2.18 (br 4H), 3.31 (m 2H), 3.50 (m 2H), 3.61 (m 2H), 3.84 (q 2H), 4.63 (s 2H)

实施例 41

N-乙氧基甲基-N-丙基四氟硼酸吡咯烷鎓的合成

将 30.0g 实施例 40 制造的 N-乙氧基甲基-N-丙基氯化吡咯烷鎓溶解于 30.0g MeOH 中,添加 30 重量% HBF_4 的甲醇溶液 44.4g。在 130℃的加热下、在氮气流中除去副产物的氯化氢和过量的 HBF_4 及甲醇,制得目的物 35.9g。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) δ ppm: 1.00 (t 3H), 1.28 (t 3H), 1.75 (m 2H), 2.16 (br 4H), 3.29 (m 2H), 3.47 (m 2H), 3.56 (m 2H), 3.82 (q 2H), 4.59 (s 2H)

实施例 42

N-甲氧基甲基-N-异丙基氯化吡咯烷鎓的合成

将 40.00g N-异丙基吡咯烷溶解于 361g 脱水 2-丁酮(试剂:和光纯药制)中,进行氮气置换。在 5℃下用 0.5 小时滴加 28.76g 氯甲基乙醚(试剂:东京化成制,蒸馏精制)。滴加结束后慢慢升温在室温搅拌 10 小时结束反应。冷却到 5℃、氮气保护下过滤分离生成的固体。用 200ml 的 2-丁酮洗涤后,减压干燥,制得目的物 66.40g。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) δ ppm: 1.41 (m 6H), 2.15 (m 4H), 3.58 (m 4H), 3.60 (s 3H), 3.84 (m 1H), 4.60 (s 2H)

实施例 43

N-甲氧基甲基-N-异丙基四氟硼酸吡咯烷鎓的合成

将 30.0g 实施例 42 制造的 N-甲氧基甲基-N-异丙基氯化吡咯烷鎓溶解于 30.0g MeOH 中, 添加 30 重量% HBF₄ 的甲醇溶液 47.6g。在 130℃ 的加热下、在氮气流中除去副产物的氯化氢和过量的 HBF₄ 及甲醇, 制得目的物 36.7g。

¹H-NMR (CD₃OD) δ ppm: 1.40 (m 6H), 2.14 (m 4H), 3.54 (m 4H), 3.59 (s 3H), 3.82 (m 1H), 4.57 (s 2H)

实施例 44

N-甲氧基甲基-N-异丙基双亚胺化三氟甲磺酰吡咯烷鎓的合成

将 15.48g 实施例 42 制造的 N-甲氧基甲基-N-异丙基氯化吡咯烷鎓溶解于 90g 水中, 室温下添加 27.98g 双亚胺化三氟甲磺酰锂 (试剂: Aldrich 制)。搅拌 30 分钟后、添加二氯甲烷进行抽提。有机层用 200g 的水洗涤 10 次后, 减压浓缩, 进行干燥。制得无色液体的目的物 26.84g。

¹H-NMR (CD₃OD) δ ppm: 1.42 (m 6H), 2.13 (m 4H), 3.55 (m 4H), 3.59 (s 3H), 3.82 (m 1H), 4.56 (s 2H)

实施例 45

N-乙氧基甲基-N-异丙基氯化吡咯烷鎓的合成

将 40.09g N-异丙基吡咯烷溶解于 361g 脱水 2-丁酮 (试剂: 和光纯药制) 中, 进行氮气置换。在 5℃ 下用 0.5 小时滴加 33.54g 氯甲基乙醚 (试剂: 东京化成制、蒸馏精制)。滴加结束后慢慢升温在室温搅拌 10 小时结束反应。冷却到 5℃, 氮气保护下过滤分离生成的固体。使用 200ml 的 2-丁酮洗涤后, 再用 200ml 的丙酮洗涤。减压干燥、制得目的物 55.72g。

¹H-NMR (CD₃OD) δ ppm: 1.29 (t 3H), 1.43 (m 6H), 2.15 (m 4H), 3.57 (m 4H), 3.83 (q 2H), 3.85 (m 1H), 4.66 (s 2H)

实施例 46

N-乙氧基甲基-N-异丙基四氟硼酸吡咯烷鎓的合成

将 30.0g 实施例 45 制造的 N-甲氧基甲基-N-异丙基氯化吡咯烷鎓溶解于 30.0g MeOH 中, 添加 30 重量% HBF_4 的甲醇溶液 47.6g。在 130℃ 的加热下、在氮气流中除去副产物的氯化氢和过量的 HBF_4 及甲醇, 制得目的物 36.7g。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) δ ppm: 1.28 (t 3H), 1.41 (m 6H), 2.14 (m 4H), 3.55 (m 4H), 3.81 (m 3H), 4.62 (s 2H)

比较例 17

四乙基四氟硼酸铵 (TEA)

将 120g 四乙基溴化铵 (试剂: 东京化成制) 溶解于 120g 甲醇中, 添加 30 重量% HBF_4 的甲醇溶液 172g。搅拌 30 分钟析出四乙基四氟硼酸铵的结晶。过滤溶液后, 使用异丙醇洗涤结晶后, 在 130℃ 的加热下、在氮气流中干燥、除去副产物的溴化氢和过量的 HBF_4 及甲醇、异丙醇, 制得目的物 (白色固体) 118g。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) δ ppm: 1.28 (m 12H), 3.29 (q 8H)

实施例 47

按各种浓度将实施例 30 制造的 N-乙氧基甲基-N-甲基四氟硼酸吡咯烷鎓与碳酸亚丙酯 (Kishida 化学有限公司制, 锂电池级) 混合, 测定混合溶液的电导率。电导率的测定与实施例 4 同样地进行。将测定结果示于表 10。

实施例 48

按各种浓度将实施例 33 制造的 N-乙基-N-甲氧基甲基四氟硼酸吡咯烷鎓与碳酸亚丙酯 (Kishida 化学有限公司制、锂电池级) 混合, 测定混合溶液的电导率。电导率的测定与实施例 4 同样地进行。将测定结果示于表 11。

实施例 49

按各种浓度将实施例 36 制造的 N-乙氧基甲基-N-乙基四氟硼酸吡咯烷鎓与碳酸亚丙酯 (Kishida 化学有限公司制、锂电池级) 混合, 测定混合溶液的电导率。电导率的测定与实施例 4 同样地进行。将测定结果示于表 12。

实施例 50

按各种浓度将实施例 38 制造的 N-甲氧基甲基-N-丙基四氟硼酸吡咯烷鎓与碳酸亚丙酯 (Kishida 化学有限公司制、锂电池级) 混合, 测定混合溶液的电导率。电导率的测定与实施例 4 同样地进行。将测定结果示于表 13。

实施例 51

按各种浓度将实施例 41 制造的 N-乙氧基甲基-N-丙基四氟硼酸吡咯烷鎓与碳酸亚丙酯 (Kishida 化学有限公司制、锂电池级) 混合, 测定混合溶液的电导率。电导率的测定与实施例 4 同样地进行。将测定结果示于表 14。

实施例 52

按各种浓度将实施例 43 制造的 N-甲氧基甲基-N-异丙基四氟硼酸吡咯烷鎓与碳酸亚丙酯 (Kishida 化学有限公司制、锂电池级) 混合, 测定混合溶液的电导率。电导率的测定与实施例 4 同样地进行。将测定结果示于表 15。

实施例 53

按各种浓度将实施例 46 制造的 N-乙氧基甲基-N-异丙基四氟硼酸吡咯烷鎓与碳酸亚丙酯 (Kishida 化学有限公司制、锂电池级) 混合, 测定混合溶液的电导率。电导率的测定与实施例 4 同样地进行。将测定结果示于表 16。

实施例 54

按各种浓度将实施例 31 制造的 N-乙氧基甲基-N-甲基双亚胺化三氟甲磺酰吡咯烷鎓与碳酸亚丙酯 (Kishida 化学有限公司制、锂电池级) 混合, 测定混合溶液的电导率。电导率的测定与实施例 4 同样地进行。将测定结果示于表 17。

实施例 55

按各种浓度将实施例 39 制造的 N-甲氧基甲基-N-丙基双亚胺化三氟甲磺酰吡咯烷鎓与碳酸亚丙酯 (Kishida 化学有限公司制、锂电池级) 混合, 测定混合溶液的电导率。电导率的测定与实施例 4 同样地进行。将测定结果示于表 18。

实施例 56

按各种浓度将实施例 31 制造的 N-乙氧基甲基-N-甲基双亚胺化三氟甲磺酰吡咯烷鎓与碳酸亚乙酯/碳酸二甲酯=1/1 (v/v) (Kishida 化学有限公司制、锂电池级) 混合, 测定混合溶液的电导率。电导率的测定与实施例 4 同样地进行。将测定结果示于表 19。

实施例 57

按各种浓度将实施例 39 制造的 N-甲氧基甲基-N-丙基双亚胺化三氟甲磺酰吡咯烷鎓与碳酸亚乙酯/碳酸二甲酯=1/1 (v/v) (Kishida 化学有限公司制、锂电池级) 混合, 测定混合溶液的电导率。电导率的测定与实施例 4 同样地进行, 将测定结果示于表 20。

[表 10]

季铵盐: N-乙氧基甲基-N-甲基四氟硼酸吡咯烷鎓 (EOMMP-BF₄)

溶剂: 碳酸亚丙酯 (PC)

浓度 (%)	电导率/mS cm^{-1} (25℃)
0	0
20	12.6
29	15.0
40	14.6
60	12.7
80	9.2
100	5.4

[表 11]

季铵盐: N-乙基-N-甲氧基甲基四氟硼酸吡咯烷鎓 (EMMP-BF₄)

溶剂: 碳酸亚丙酯 (PC)

浓度 (%)	电导率/ mScm^{-1} (25℃)
0	0
20	12.7
29	15.5
35	15.7
40	15.6
50	15.1
60	13.5
80	9.2

[表 12]

季铵盐：N-乙氧基甲基-N-乙基四氟硼酸吡咯烷鎓 (EEMP- BF_4)

溶剂：碳酸亚丙酯 (PC)

浓度 (%)	电导率/ mScm^{-1} (25℃)
0	0
20	12.3
31	14.9
40	14.7
60	12.7
80	8.8

[表 13]

季铵盐：N-甲氧基甲基-N-丙基四氟硼酸吡咯烷鎓 (MMPP- BF_4)

溶剂：碳酸亚丙酯 (PC)

浓度 (%)	电导率/ mScm^{-1} (25℃)
0	0
20	11.8
40	13.6
60	11.3
80	饱和

[表 14]

季铵盐：N-乙氧基甲基-N-丙基四氟硼酸吡咯烷鎓 (EMPP- BF_4)

溶剂：碳酸亚丙酯（PC）

浓度（%）	电导率/ mS cm^{-1} （25℃）
0	0
20	11.5
40	12.9
60	10.4
80	6.5

[表 15]

季铵盐：N-甲氧基甲基-N-异丙基四氟硼酸吡咯烷鎓（MMIP- BF_4 ）

溶剂：碳酸亚丙酯（PC）

浓度（%）	电导率/ mS cm^{-1} （25℃）
0	0
20	8.3
40	13.5
60	10.7
80	饱和

[表 16]

季铵盐：N-乙氧基甲基-N-异丙基四氟硼酸吡咯烷鎓（EMIP- BF_4 ）

溶剂：碳酸亚丙酯（PC）

浓度（%）	电导率/ mS cm^{-1} （25℃）
0	0
20	11.4
40	12.9
60	9.9
80	饱和

[表 17]

季铵盐：N-乙氧基甲基-N-甲基双亚胺化三氟甲磺酰吡咯烷鎓
（EOMMP-TFSI）

溶剂：碳酸亚丙酯（PC）

浓度（%）	电导率/ mS cm^{-1} （25℃）
-------	--------------------------------

0	0
20	8.2
40	11.4
60	11.2
80	8.7
100	5.0

[表 18]

季铵盐：N-甲氧基甲基-N-丙基双亚胺化三氟甲磺酰吡咯烷鎓
(MMPP-TFSI)

溶剂：碳酸亚丙酯 (PC)

浓度 (%)	电导率/ mScm^{-1} (25℃)
0	0
20	8.0
40	11.4
60	11.1
80	8.4
100	4.6

[表 19]

季铵盐：N-乙氧基甲基-N-甲基双亚胺化三氟甲磺酰吡咯烷鎓
(EOMMP-TFSI)

溶剂：碳酸亚乙酯/碳酸二甲酯 [EC/DMC=1/1 (v/v)]

浓度 (%)	电导率/ mScm^{-1} (25℃)
0	0
20	12.3
30	15.1
40	16.8
50	16.9
60	16.1
80	11.2
100	5.0

[表 20]

季铵盐：N-甲氧基甲基-N-丙基双亚胺化三氟甲磺酰吡咯烷
(MMPP-TFSI) 镬

溶剂：碳酸亚乙酯/碳酸二甲酯[EC/DMC=1/1(v/v)]

浓度 (%)	电导率/ mScm^{-1} (25℃)
0	0
20	12.2
30	14.9
40	16.5
50	16.6
60	15.3
80	10.5
100	4.6

<双电层电容器用电解液的制备>

实施例 58 (MMMP-BF₄/PC)

按各种浓度将实施例 20 制造的 N-甲氧基甲基-N-甲基四氟硼酸吡咯烷镬与碳酸亚丙酯 (PC) (Kishida 化学有限公司制、锂电池级) 在露点-60℃以下的氮气环境气氛干燥箱内进行混合, 使用卡尔-费歇尔水分计 (平沼产业有限公司制、平沼微量水分测定装置 AQ-7) 测定混合后溶液的水分, 确认是 30ppm 以下。混合浓度如表 21 揭示。

实施例 59 (MMMP-BF₄/DMC)

按各种浓度将实施例 20 制造的 N-甲氧基甲基-N-甲基四氟硼酸吡咯烷镬与碳酸二甲酯 (DMC) (Kishida 化学有限公司制、锂电池级) 在露点-60℃以下的氮气环境气氛干燥箱内进行混合。使用卡尔-费歇尔水分计 (平沼产业有限公司制、平沼微量水分测定装置 AQ-7) 测定混合后溶液的水分, 确认是 30ppm 以下。混合浓度如表 22 所揭示。

实施例 60 (MMMP-BF₄/EMC)

按各种浓度将实施例 20 制造的 N-甲氧基甲基-N-甲基四氟硼酸吡

咯烷镱与碳酸甲乙酯 (EMC) (Kishida 化学有限公司制、锂电池级) 在露点-60℃以下的氮气环境气氛干燥箱内进行混合。使用卡尔-费歇尔水分计 (平沼产业有限公司制、平沼微量水分测定装置 AQ-7) 测定混合后溶液的水分, 确认是 30ppm 以下。混合浓度如表 23 揭示。

实施例 61 (MMMP-BF₄/DMC+EMC)

按各种浓度将实施例 20 制造的 N-甲氧基甲基-N-甲基四氟硼酸吡咯烷镱与碳酸二甲酯 (Kishida 化学有限公司制、锂电池级) 及碳酸甲乙酯在露点-60℃以下的氮气环境气氛干燥箱内进行混合。使用卡尔-费歇尔水分计 (平沼产业有限公司制、平沼微量水分测定装置 AQ-7) 测定混合后溶液的水分, 确认是 30ppm 以下。混合浓度如表 24 揭示。

实施例 62 (EOMMP-BF₄/EMC)

按各种浓度将实施例 30 制造的 N-乙氧基甲基-N-甲基四氟硼酸吡咯烷镱与碳酸甲乙酯 (EMC) (Kishida 化学有限公司制、锂电池级) 在露点-60℃以下的氮气环境气氛干燥箱内进行混合。使用卡尔-费歇尔水分计 (平沼产业有限公司、平沼微量水分测定装置 AQ-7) 测定混合后溶液的水分, 确认是 30ppm 以下。混合浓度如表 25 揭示。

实施例 63 (EMMP-BF₄/EMC)

按各种浓度将实施例 33 制造的 N-乙基-N-甲氧基甲基四氟硼酸吡咯烷镱与碳酸甲乙酯 (EMC) (Kishida 化学有限公司制、锂电池级) 在露点-60℃以下的氮气环境气氛干燥箱内进行混合。使用卡尔-费歇尔水分计 (平沼产业有限公司制、平沼微量水分测定装置 AQ-7) 测定混合后溶液的水分, 确认是 30ppm 以下。混合浓度如表 26 揭示。

实施例 64 (EEMP-BF₄/EMC)

按各种浓度将实施例 36 制造的 N-乙氧基甲基-N-乙基四氟硼酸吡咯烷镱与碳酸甲乙酯 (EMC) (Kishida 化学有限公司制、锂电池级) 在露点-60℃以下的氮气环境气氛干燥箱内进行混合。使用卡尔-费歇尔水分计 (平沼产业有限公司制、平沼微量水分测定装置 AQ-7) 测定混合后溶液的水分, 确认是 30ppm 以下。混合浓度如表 27 揭示。

实施例 65 (EMPP-BF₄/EMC)

按各种浓度将实施例 41 制造的 N-乙氧基甲基-N-丙基四氟硼酸吡咯烷鎓与碳酸甲乙酯 (EMC) (Kishida 化学有限公司制、锂电池级) 在露点-60℃以下的氮气环境气氛干燥箱内进行混合。使用卡尔-费歇尔水分计 (平沼产业有限公司制、平沼微量水分测定装置 AQ-7) 测定混合后溶液的水分, 确认是 30ppm 以下。混合浓度如表 28 揭示。

比较例 18 (TEMA-BF₄/PC)

按各种浓度将比较例 11 制造的 N,N,N-三乙基-N-甲基四氟硼酸铵与碳酸亚丙酯 (Kishida 化学有限公司制、锂电池级) 在露点-60℃以下的氮气环境气氛干燥箱内进行混合。使用卡尔-费歇尔水分计 (平沼产业有限公司制、平沼微量水分测定装置 AQ-7) 测定混合后溶液的水分, 确认是 30ppm 以下。混合浓度如表 29 揭示。

比较例 19 (TEA-BF₄/PC)

在露点-60℃以下的氮气环境气氛干燥箱内将比较例 17 制造的四乙基四氟硼酸铵与碳酸亚丙酯 (Kishida 化学有限公司制、锂电池级) 进行混合使四乙基四氟硼酸铵的浓度为 0.8M。使用卡尔-费歇尔水分计 (平沼产业有限公司制、平沼微量水分测定装置 AQ-7) 测定混合后溶液的水分, 确认是 30ppm 以下。混合浓度如表 30 揭示。此外, 按各种浓度将四乙基四氟硼酸铵与碳酸二甲酯及碳酸甲乙酯 (Kishida 化学有限公司制、锂电池级) 进行混合, 但不溶。

比较例 20 (EMI-BF₄/PC)

按各种浓度将 1-乙基-3-甲基四氟硼酸咪唑鎓 (EMI-BF₄) 与碳酸亚丙酯 (Kishida 化学有限公司制、锂电池级) 在露点-60℃以下的氮气环境气氛干燥箱内进行混合。使用卡尔-费歇尔水分计 (平沼产业有限公司制、平沼微量水分测定装置 AQ-7) 测定混合后溶液的水分, 确认是 30ppm 以下。混合浓度如表 31 揭示。

比较例 21 (TEMA-BF₄/EMC)

按各种浓度将比较例 11 制造的 N,N,N-三乙基-N-甲基四氟硼酸铵与碳酸甲乙酯 (Kishida 化学有限公司、锂电池级) 在露点-60℃以下的氮气环境气氛干燥箱内进行混合。使用卡尔-费歇尔水分计 (平沼产业

有限公司制、平沼微量水分测定装置 AQ-7) 测定混合后溶液的水分, 确认是 30ppm 以下。混合浓度如表 32 揭示。

比较例 22 (TEMA-BF₄/DMC)

按各种浓度将比较例 11 制造的 N,N,N-三乙基-N-甲基四氟硼酸铵与碳酸二甲酯 (Kishida 化学有限公司制, 锂电池级) 在露点-60℃以下的氮气环境气氛干燥箱内进行混合。使用卡尔-费歇尔水分计 (平沼产业有限公司制、平沼微量水分测定装置 AQ-7) 测定混合后溶液的水分, 确认是 30ppm 以下。混合浓度如表 33 揭示。

比较例 23 (EMI-BF₄/EMC)

按各种浓度将 1-乙基-3-甲基四氟硼酸咪唑啉鎓与碳酸甲乙酯 (Kishida 化学有限公司制、锂电池级) 在露点-60℃以下的氮气环境气氛干燥箱内进行混合。使用卡尔-费歇尔水分计 (平沼产业有限公司、平沼微量水分测定装置 AQ-7) 测定混合后溶液的水分, 确认是 30ppm 以下。混合浓度如表 34 揭示。

比较例 24 (EMI-BF₄/DMC)

按各种浓度将 1-乙基-3-甲基四氟硼酸咪唑啉鎓与碳酸二甲酯 (Kishida 化学有限公司制、锂电池级) 在露点-60℃以下的氮气环境气氛干燥箱内进行混合。使用卡尔-费歇尔水分计 (平沼产业有限公司、平沼微量水分测定装置 AQ-7) 测定混合后溶液的水分, 确认是 30ppm 以下。混合浓度如表 35 揭示。

比较例 25

按各种浓度将比较例 7 制造的 N-乙基-N-甲氧基甲基-N,N-二甲基四氟硼酸铵与碳酸甲乙酯 (Kishida 化学有限公司制、锂电池级) 在露点-60℃以下的氮气环境气氛干燥箱内进行混合。使用卡尔-费歇尔水分计 (平沼产业有限公司、平沼微量水分测定装置 AQ-7) 测定混合后溶液的水分, 确认是 30ppm 以下。混合浓度如表 36 揭示。

比较例 26

按各种浓度将比较例 9 制造的 N,N-二乙基-N-甲氧基乙基-N-甲基四氟硼酸铵与碳酸甲乙酯 (Kishida 化学有限公司制, 锂电池级) 在露

点-60℃以下的氮气环境气氛干燥箱内进行混合。使用卡尔-费歇尔水分计(平沼产业有限公司制,平沼微量水分测量装置 AQ-7)测定混合后溶液的水分,确认是 30ppm 以下。混合浓度如表 37 揭示。

比较例 27 (MMEP-BF₄/EMC)

按各种浓度将比较例 1 制造的 N-甲氧基乙基-N-甲基四氟硼酸吡咯烷鎓与碳酸甲乙酯(Kishida 化学有限公司制,锂电池级)在露点-60℃以下的氮气环境气氛干燥箱内进行混合。使用卡尔-费歇尔水分计(平沼产业有限公司,平沼微量水分测定装置 AQ-7)测定混合后溶液的水分,确认是 30ppm 以下。混合浓度如表 38 揭示。

比较例 28 (MMMPI-BF₄/EMC)

按各种浓度将比较例 3 制造的 N-甲氧基甲基-N-甲基四氟硼酸哌啶鎓(MMMPI-BF₄)与碳酸甲乙酯(Kishida 化学有限公司制,锂电池级)在露点-60℃以下的氮气环境气氛干燥箱内进行混合。使用卡尔-费歇尔水分计(平沼产业有限公司,平沼微量水分测定装置 AQ-7)测定混合后溶液的水分,确认是 30ppm 以下。混合浓度如表 39 揭示。

比较例 29 (MMMM-BF₄/EMC)

按各种浓度将比较例 5 制造的 N-甲氧基甲基-N-甲基四氟硼酸吗啉鎓(MMMM-BF₄)与碳酸甲乙酯(Kishida 化学有限公司制,锂电池级)在露点-60℃以下的氮气环境气氛干燥箱内进行混合。使用卡尔-费歇尔水分计(平沼产业有限公司制,平沼微量水分测定装置 AQ-7)测定混合后溶液的水分,确认是 30ppm 以下。混合浓度如表 40 揭示。

<混合状态的观察>

在干燥箱内将实施例 58~实施例 65 及比较例 18~比较例 29 制得的各种组合物各 4cc 移到带有螺栓的玻璃容器中,放到干燥箱的外面。将加有各种溶液的玻璃容器浸渍在恒温槽内,分别在 25℃、0℃、-30℃保持 5 小时,目视确认状态。将结果示于表 21~表 40。表中,“-”表示二层分离,“固”表示固体状态。

<电导率的测定>

观察混合状态后,对不分离、或不固化的液体状态的组成溶液,再

一次从干燥箱内取出溶液测定电导率。电导率的测定使用电导率计(CDM 210 Radiometer 公司制)。测定电池使用 XE-100(Radiometer 公司制)。将结果示于表 21~表 40。

〔表 21〕

N-甲氧基甲基-N-甲基四氟硼酸吡咯烷鎓 (wt%)	碳酸亚丙酯 (wt%)	电导率 (25℃) mScm ⁻¹	电导率 (0℃) mScm ⁻¹	电导率 (-30℃) mScm ⁻¹
14.5	85.5	11.8	6.7	2.3
17.8	82.2	13.1	7.4	2.5
27	73	15.4	8.4	2.6
35.6	64.4	15.9	8.4	2.5
44.3	55.3	15.7	8.1	2.4
71.0	29.0	13.0	5.7	1.3

〔表 22〕

N-甲氧基甲基-N-甲基四氟硼酸吡咯烷鎓 (wt%)	碳酸二甲酯 (wt%)	电导率 (25℃) mScm ⁻¹	电导率 (0℃) mScm ⁻¹	电导率 (-10℃) mScm ⁻¹	电导率 (-30℃) mScm ⁻¹
20	80	—	—	—	—
40	60	16.5	固	固	固
60	40	19.2	10.7	固	固
65	35	18.9	10.4	7.6	固
80	20	14.9	7.1	4.9	1.6

〔表 23〕

N-甲氧基甲基-N-甲基四氟硼酸吡咯烷鎓 (wt%)	碳酸甲乙酯 (wt%)	电导率 (25℃) mScm ⁻¹	电导率 (0℃) mScm ⁻¹	电导率 (-30℃) mScm ⁻¹
20	80	—	—	—
40	60	—	—	—
60	40	—	—	—
65	35	14.8	8.1	2.5
80	20	11.9	5.6	1.4
100wt%	0	7.1	2.5	0.4

〔表 24〕

N-甲氧基甲基-N-甲基四 氟硼酸吡咯烷鎓 (wt%)	碳酸二甲 酯 (wt%)	碳酸甲乙 酯 (wt%)	电导率 (25℃) mS cm^{-1}	电导率 (0℃) mS cm^{-1}	电导率 (-30℃) mS cm^{-1}
60	10	30	15.6	8.4	2.6
60	20	20	16.9	9.1	2.8
60	30	10	18.0	9.8	固

〔表 25〕

N-甲氧基甲基-N-甲基四 氟硼酸吡咯烷鎓 (wt%)	碳酸甲乙酯 (wt%)	电导率 (25℃) mS cm^{-1}	电导率 (0℃) mS cm^{-1}	电导率 (-30℃) mS cm^{-1}
20	80	—	—	—
40	60	—	—	—
60	40	11.9	6.2	1.9
80	20	9.9	4.3	1.0
100wt%	0	5.4	1.8	0.2

〔表 26〕

N-乙基-N-甲氧基甲基四 氟硼酸吡咯烷鎓 (wt%)	碳酸甲乙酯 (wt%)	电导率 (25℃) mS cm^{-1}	电导率 (0℃) mS cm^{-1}	电导率 (-30℃) mS cm^{-1}
20	80	—	—	—
40	60	—	—	—
60	40	13.2	6.9	0.8
80	20	10.6	固	固

〔表 27〕

N-乙氧基甲基-N-乙基四 氟硼酸吡咯烷鎓 (wt%)	碳酸甲乙酯 (wt%)	电导率 (25℃) mS cm^{-1}	电导率 (0℃) mS cm^{-1}	电导率 (-30℃) mS cm^{-1}
20	80	—	—	—
40	60	8.8	5.3	2.1
60	40	11.8	6.2	1.8
80	20	9.3	3.9	0.8

〔表 28〕

N-乙氧基甲基-N-丙基四氟 硼酸吡咯烷鎓 (wt%)	碳酸甲乙酯 (wt%)	电导率 (25℃) mS cm^{-1}	电导率 (0℃) mS cm^{-1}	电导率 (-30℃) mS cm^{-1}
20	80	—	—	—
40	60	7.3	4.2	1.6
60	40	9.1	4.6	1.3
80	20	6.7	2.5	固

〔表 29〕

(TEMA-BF₄/PC)

N, N, N-三乙基-N-甲基四 氟硼酸铵 (wt%)	碳酸亚丙酯 (wt%)	电导率 (25℃) mS cm^{-1}	电导率 (0℃) mS cm^{-1}	电导率 (-30℃) mS cm^{-1}
10	90	10.0	5.6	1.9
20	80	14.1	7.8	2.4
30	70	15.4	7.9	2.2
38	62	15.0	7.6	固

〔表 30〕 (TEA-BF₄/PC)

四乙基四氟硼酸铵 (wt%)	碳酸亚丙酯 (wt%)	电导率(25 ℃) mScm ⁻¹	电导率(0 ℃) mScm ⁻¹	电导率(-30 ℃) mScm ⁻¹
14.5	85.5	12.0	盐析出激烈	盐析出激烈

〔表 31〕 (EMI-BF₄/PC)

乙基甲基四氟硼酸咪唑啉鎓 (wt%)	碳酸亚丙酯 (wt%)	电导率 (25℃) mScm ⁻¹	电导率 (0℃) mScm ⁻¹	电导率 (-30℃) mScm ⁻¹
20	80	15.7	8.4	2.7
40	60	19.8	10.3	2.8
60	40	20.0	9.4	2.2
80	20	18.2	7.7	1.5
100wt%	0	15.3	5.9	固

〔表 32〕 (TEMA-BF₄/EMC)

N, N, N-三乙基-N-甲基四 氟硼酸铵 (wt%)	碳酸甲乙酯 (wt%)	电导率(25 ℃) mScm ⁻¹	电导率(0 ℃) mScm ⁻¹	电导率(-30 ℃) mScm ⁻¹
不溶: 1>	99<	0.00003	-	-

〔表 33〕 (TEMA-BF₄/DMC)

N, N, N-三乙基-N-甲基四 氟硼酸铵 (wt%)	碳酸二甲酯 (wt%)	电导率(25 ℃) mScm ⁻¹	电导率(0 ℃) mScm ⁻¹	电导率(-30 ℃) mScm ⁻¹
不溶: 1>	99<	0.00003	-	-

〔表 34〕 (EMI-BF₄/BMC)

1-乙基-3-甲基四氟硼酸 咪唑 咪唑 (wt%)	碳酸乙类甲酯 (wt%)	电导率 (25 ℃) mScm ⁻¹	电导率 (0 ℃) mScm ⁻¹	电导率 (-30 ℃) mScm ⁻¹
20	80	—	—	—
40	60	—	—	—
60	40	—	—	—
80	20	18.6	8.7	2.1
100wt%	0	15.3	5.9	固

〔表 35〕 (EMI-BF₄/DMC)

1-乙基-3-甲基四氟硼酸 咪唑咪唑 (wt%)	碳酸二甲酯 (wt%)	电导率 (25 ℃) mScm ⁻¹	电导率 (0 ℃) mScm ⁻¹	电导率 (-30 ℃) mScm ⁻¹
20	80	—	—	—
40	60	20.3	12.8	固
60	40	25.4	13.8	固
80	20	21.9	10.5	2.6
100wt%	0	15.3	5.9	固

〔表 36〕

N-乙基-N-甲氧基甲基-N,N- 二甲基四氟硼酸铵 (wt%)	碳酸甲乙酯 (wt%)	电导率 (25 ℃) mScm ⁻¹	电导率 (0 ℃) mScm ⁻¹	电导率 (-30 ℃) mScm ⁻¹
20	80	—	—	—
40	60	—	—	—
60	40	—	—	—
80	20	10.0	3.9	0.6
100wt%	0	4.4	1.0	0.1

〔表 37〕

N, N-二乙基-N-甲氧基乙基-N-甲基四氟硼酸铵 (wt%)	碳酸甲乙酯 (wt%)	电导率 (25℃) mS cm^{-1}	电导率 (0℃) mS cm^{-1}	电导率 (-30℃) mS cm^{-1}
20	80	—	—	—
40	60	—	—	—
60	40	8.1	3.5	0.8
80	20	4.7	1.4	0.1
100wt%	0	1.2	0.2	固

〔表 38〕 (MMEP-BF₄/EMC)

N-甲氧基乙基-N-甲基四氟硼酸吡咯烷鎓 (wt%)	碳酸甲乙酯 (wt%)	电导率 (25℃) mS cm^{-1}	电导率 (0℃) mS cm^{-1}	电导率 (-30℃) mS cm^{-1}
20	80	—	—	—
40	60	—	—	—
60	40	—	—	—
80	20	6.6	2.4	0.4
100wt%	0	2.8	0.7	固

〔表 39〕 (MMPI-BF₄/EMC)

N-甲氧基甲基-N-甲基四氟硼酸吡啶鎓 (wt%)	碳酸甲乙酯 (wt%)	电导率 (25℃) mS cm^{-1}	电导率 (0℃) mS cm^{-1}	电导率 (-30℃) mS cm^{-1}
20	80	—	—	—
40	60	—	—	—
60	40	—	—	—
80	20	4.8	1.4	0.1
100wt%	0	0.9	0.1	固

〔表 40〕 (MMMM-BF₄/EMC)

N-甲氧基甲基-N-甲基四 氟硼酸吗啉鎓 (wt%)	碳酸甲基乙基 (wt%)	电导率 (25℃) mScm ⁻¹	电导率 (0℃) mScm ⁻¹	电导率 (-30℃) mScm ⁻¹
20	80	-	-	-
40	60	-	-	-
60	40	-	-	-
80	20	-	-	-
100wt%	0	固	固	固

实施例 66~67 与比较例 30

<圆筒型双电层电容器的制造等>

图 1 中, 圆筒型双电层电容器 1 有圆筒状密闭容器 2, 在该密闭容器 2 内装有电极卷绕体 3, 两个圆盘状集电体 4、5 及电解液。

如图 2 所示, 电极卷绕体 3 是以铝制轴心 10 为中心, 将由带状正极 6、带状负极 7 与这些电极的一方、实施例中由夹持带状正极 6 的 2 个带状隔膜 8、9 构成的重合物, 按照处于带状正极 6 外侧的一方的带状隔膜 8 位于最内侧而卷绕成涡卷状的电极体。此时, 存在于带状正、负极 6、7 间的另一方的带状隔膜 9 从大致只覆盖外周带状负极 7 的卷部分的带状负极 7 的终端延出。

带状正极 6 分别有带状集电体 11 与在该带电集电体 11 的两面层叠形成的一对的极化性电极 12。带状电极 6、其集电体 11 两面的纵向一侧边缘是不存在电极的领域, 起与正极端子的连接部 13 的作用。带状负极 7 与带状正极 6 处于点对称的关系, 其集电体 11 两面纵向另一侧边缘是不存在电极的领域, 起与负极端子的连接部 14 的作用。

如图 1 所示, 密闭容器 2 由铝制有底筒形主体 15 和封闭该圆筒开口的盖板 16 构成。该盖板 16 具有焊接在主体 15 上的铝制环状外周板 17、和使外周沟 18 嵌入该外周板 17 的内周缘的电绝缘性树脂制环状中间板 19、及使外周凸部 21 嵌入该中间板 19 的内周沟 20 的铝合金制筒

状正极端子 22。

一方的铝合金制圆盘状集电体 4, 位于该集电体中心的凸台 23 与筒状正极端子 22 的中心孔 24 嵌合焊接在一起。另外圆盘部 25 有多个呈放射状排列向下方突出的 V 形凸条 26, 在这些凸条 26 的底部焊接图 2 所示的带状正极 6 的连接部 13。

另一方的铝合金制圆盘状集电体 5, 位于该集电体中心的凸台 27 焊接在作为负极端子 28 的有底筒形主体 15 的底壁上。另外圆盘部 29 有多个呈放射状排列向上方突出的山形凸条 30, 这些凸条 30 的棱线部焊接如图 2 所示的带状负极 7 的连接部 14。

电解液从负极侧圆盘状集电体 5 的凸台上形成的注入孔 31 注入到密闭容器 2 内, 然后用橡胶栓 32 封闭注入孔 31。

图 2 所示的各极化性电极 12 由活性炭、导电填充物和粘合剂构成。将作为原料的活性碳 80 重量%、凯恩奇炭黑 EC 10 重量%与特氟隆 6J(商品名: 三开杜邦氟化学公司制) 10 重量%混炼, 然后使用混炼物进行压延、制造厚度 150 μ m 的电极片。由电极片上切出宽 103mm、长 1400mm 的多个带状极化性电极 12, 然后使用一对加压辊将 2 片极化性电极 12 与宽 109mm、长 1400mm、厚 30 μ m 的铝箔制的带状集电体 11 按线压 6t 压合制得带状正极 6。再采用同样的方法制得带状负极 7。

以铝制轴心 10 为中心、将由带状正极 6、带状负极 7 与夹持带状正极 6 的两带状隔膜 8、9 构成的重合物、按照处于带状正极 6 外侧的一方的带状隔膜 8 位于最内侧卷绕成涡卷状, 制得外径 D1 为 38.5mm、长 115mm 的电极卷绕体 3。

将电极卷绕体 3 装到内径 D2 为 39.5mm、长 120mm 的有底筒形主体 15 内, 然后向该主体 15 内注入实施例 59~60 及比较例 18 的电解液。接着使用橡胶栓 32 密封注入孔 31。

下述中示出为了确认如上述制得的圆筒形双电层电容器的耐久可靠性, 在 45℃的环境下、连续施加 2.5V 的电压时的性能变化。

<圆筒形双电层电容器的结果>

将为了确认如上述制得的圆筒形双电层电容器的耐久性可靠性、在

45℃的环境下、1000 小时连续施加 2.5V 电压时的 1000 小时后的性能示于下表。

表 41, 及图 3~5 中, 静电容量、电阻、产生气体量的值使用以比较例 30 的值为 100 的相对值表示。

[表 41]

双电层电容器	电解液	电解液组成	静电容量 (%)	电阻 (%)	产生气体 (%)
实施例 66	实施例 59	MMMP-BF ₄ /DMC	113	89	57
实施例 67	实施例 60	MMMP-BF ₄ /EMC	105	121	70
比较例 30	比较例 18	TEMA-BF ₄ /PC	100	100	100

<双电层电容器的制造 A>

实施例 68

使用实施例 58 制造的电解液制造具有图 6 结构的双电层电容器 A。电极 33 及电极 34 是将活性炭为主要成分的导电性物质、粘合剂、N-甲基吡咯烷酮一起混炼得到的糊按 150 μ m 的厚度涂布在铝箔上后, 干燥得到的片状电极切成圆板状的电极。容器体 36、容器体 37、间隔物、弹簧均是不锈钢制、隔膜是聚丙烯无纺布。双电层电容器的组装在充满氩气的球形容器内进行。电极 33、电极 34、容器体 36、容器体 37、弹簧、间隔物在 120℃的加热下、真空干燥 24 小时后、放入球形容器内。使电极 33、电极 34、隔膜浸渍在实施例 58 的双电层电容器用电解液中, 在图 6 的构成中利用密封垫片封堵容器体 36 和容器体 37 制得双电层电容器。

比较例 31

实施例 68 中, 除了使用比较例 18 制造的电解液代替实施例 58 制造的电解液以外, 其他与实施例 68 同样地制得双电层电容器。

比较例 32

实施例 68 中, 除了使用比较例 19 制造的电解液代替实施例 58 制造的电解液以外, 其他与实施例 64 同样地制得双电层电容器。

测定例

对实施例 68 及比较例 31、比较例 32 制造的硬币型双电层电容器在 25℃、-30℃ 下测定内部电阻与静电容量。将硬币型电池固定在专用的托座上后、浸渍在低温恒温槽内使硬币型电池的温度保持恒定。此时，使用塑料袋覆盖托座整体，使硬币型电池不与恒温槽内的制冷剂接触。在设定到规定温度的恒温槽内浸渍硬币型电池、保持 4 小时后，开始双电层电容器的充放电。进行电流密度 2.0mA 的恒电流充电，当电压达到 2.5V 时切换成恒电压充压。在 2.5V 保持 120 分钟后，进行 2.0mA 的恒电流放电，当电压达到 0V 时切换成低电压放电，在 0V 保持 120 分钟。由放电时电能的累计值算出静电容量。另外，由刚放电的电压降低的值与放电电流的值算出电池的内部电阻。将实施例 68 的 25℃ 与 -30℃ 时的内部电阻和静电容量为 100 时的比较例 31 和比较例 32 的结果示于表 42。

[表 42]

双电层电 容 器	电解液	电解液组成	内部电阻		静电容量	
			-30℃	25℃	-30℃	25℃
实施例 68	实施例 58	1.5MMMPP-BF ₄ /PC	100	100	100	100
比较例 31	比较例 18	1.5M TEMA-BF ₄ /PC	122	134	99	89
比较例 32	比较例 19	0.8M TEA-BF ₄ /PC	147	192	98	91

<双电层电容器的制造 B>

实施例 69

以下，将实施例 59~61 制造的电解液填充到有图 7 结构的容器中、制造双电层电容器 B。此外，第一电极 43 及第二电极 45 均是活性炭为主要成分的导电性物质与粘合剂混炼。形成圆板状的电极，第一容器 42 及第二容器 44 均是铝制，第一电极 43 及第二电极分别用导电性粘合剂进行粘接。另外，隔膜 46 是人造丝系造纸。

双电层电容器，通过将图 7 的结构，上述材质的容器在 150℃ 下、真空干燥 5 小时后，在充满氩气的球形容器内、注入实施例 59~61 制

的电解液制得。

比较例 33 ~ 比较例 36

实施例 69 中,除了使用比较例 18、20、23 与 24 制造的电解液代替实施例 59 ~ 61 制造的电解液以外,其他与实施例 69 同样地制得双电层电容器。

<双电层电容器的反应电流值的测定>

使用充放电试验装置对实施例 69 及比较例 33 制造的双电层电容器阶段性地施加电压,通过对在各电压下测定电解液分解产生的反应电流,求出实施例 59 ~ 61 和比较例 18、20、23 及 24 的电解液的耐电压。

即,首先在 25℃ 下用恒电流进行充电到 2.4V 后,测定在 2.4V 保持 2 小时充电时的电解液分解产生的反应电流值。然后,用恒电流放电到设定电压 (0.1V),用恒电流进行充电到 2.6V 后,测定在 2.6V 保持 2 小时充电时的反应电流值。以后同样地,按 0.2V 阶段性地使电压上升到 4.0V 时,测定该电压下的反应电流值。将反应电流值最初超过 0.1mA 的电压作为耐电压值。将结果示于图 8 及表 43。此外,这种双电层电容器虽然实际上在约 2.5V 使用,但该耐电压值越高说明长期的耐久性越好。

[表 43]

双电层电容器	电解液	电解液组成	耐电压值(V)	3.6 下的反应电流 (mA)
实施例 69	实施例 59	MMMP-BF ₄ /DMC	3.7	0.05
实施例 70	实施例 60	MMMP-BF ₄ /EMC	3.7	0.0
实施例 71	实施例 61	MMMP-BF ₄ /DMC+EMC	3.7	0.0
比较例 33	比较例 18	TEMA-BF ₄ /PC	3.3	0.5
比较例 34	比较例 20	BMI-BF ₄ /PC	3.1	2.5
比较例 35	比较例 23	BMI-BF ₄ /BMC	2.9	5.0
比较例 36	比较例 24	BMI-BF ₄ /DMC	2.9	8.1

实施例 69 ~ 71 制造的双电层容器达到 3.2 ~ 3.4V 时不产生反应电流,而比较例 33 ~ 36 制造的双电层电容器超过 3.0V 时产生反应电流。另外,实施例 69 ~ 71 制造的双电层电容器在所有电压下反应电流均小。

由此断定实施例 59~61 的电解液 (MMMP-BF₄/DMC、MMMP-BF₄/EMC、MMMP-BF₄/DMC+EMC) 与以往作为双电层电容器用电解液一般使用的比较例 18 与 20 的电解液 (TEMA-BF₄/PC、EMI-BF₄/PC) 相比较, 其耐电压高、耐久性好。此外, 由即使高压下反应电流值也小断定即使是在高电压工作但静电容量的降低也小、长期可靠性高。

<锂二次电池用电解液的制备>

实施例 72

按 0.6M 的浓度在实施例 20 制得的 N-甲氧基甲基-N-甲基四氟硼酸吡咯烷鎓 (MMMP-BF₄) 中混合四氟硼酸锂 (LiBF₄)。在露点-60℃以下的氮气环境气氛干燥箱内进行混合。使用卡尔-费歇尔水分计 (平沼产业有限公司制、平沼微量水分测定装置 AQ-7) 测定混合后溶液的水分, 确认是 30ppm 以下。

实施例 73

在实施例 3 制得的 N-甲氧基甲基-N-甲基双亚胺化 (三氟甲磺酰) 吡咯烷鎓 (MMMP-TFSI) 中, 按 0.6M 的浓度混合双亚胺化 (三氟甲磺酰) 锂 (LiTFSI)。在露点-60℃以下的氮气环境气氛干燥箱内进行混合。使用卡尔-费歇尔水分计 (平沼产业有限公司制、平沼微量水分测定装置 AQ-7) 测定混合后溶液的水分, 确认是 30ppm 以下。

实施例 74

在实施例 3 制得的 N-甲氧基甲基-N-甲基双亚胺化 (三氟甲磺酰) 吡咯烷鎓 (MMMP-TFSI) 中, 按 0.4M 的浓度混合双亚胺化 (三氟甲磺酰) 锂 (LiTFSI) 及按 0.2M 的浓度混合四氟硼酸锂 (LiBF₄)。在露点-60℃以下的氮气环境气氛干燥箱内进行混合。使用卡尔-费歇尔水分计 (平沼产业有限公司制、平沼微量水分测定装置 AQ-7) 测定混合后溶液的水分, 确认是 30ppm 以下。

实施例 75

在实施例 3 制得的 N-甲氧基甲基-N-甲基双亚胺化 (三氟甲磺酰) 吡咯烷鎓 (MMMP-TFSI) 中, 按 0.6M 的浓度混合四氟硼酸锂 (LiBF₄)。在露点-60℃以下的氮气环境气氛干燥箱内进行混合。使用卡尔-费歇尔

水分计（平沼产业有限公司·平沼微量水分测定装置 AQ-7）测定混合后溶液的水分，确认是 30ppm 以下。

实施例 76

按各种浓度将实施例 3 制得的 N-甲氧基甲基-N-甲基双亚胺化（三氟甲磺酰）吡咯烷鎓(MMMP-TFSI)与碳酸亚乙酯(EC)-碳酸甲乙酯(EMC)的混合溶液（Kishida 化学有限公司制、锂电池级。EC 与 EMC 的体积混合比 EC:EMC=1:3）混合，在该混合溶液中按 0.6M 的浓度混合双亚胺化（三氟甲磺酰）锂(LiTFSI)。在露点-60℃以下的氮气环境气氛干燥箱内进行混合。使用卡尔-费歇尔水分计（平沼产业有限公司制、平沼微量水分测定装置 AQ-7）测定混合后溶液的水分，确认为 30ppm 以下。

比较例 37

在比较例 9 制得的 N,N-二乙基-N-甲氧基乙基-N-甲基四氟硼酸铵(DEMME-BF₄)中按 0.6M 的浓度混合四氟硼酸锂(LiBF₄)。在露点-60℃以下的氮气环境气氛干燥箱内进行混合。使用卡尔-费歇尔水分计(平沼产业有限公司制、平沼微量水分测定装置 AQ-7)测定混合后溶液的水分，确认是 30ppm 以下。

比较例 38

在比较例 10 制得的 N,N-二乙基-N-甲氧基乙基-N-甲基双亚胺化（三氟甲磺酰）铵(DEMME-TFST)中按 0.6M 的浓度混合双亚胺化（三氟甲磺酰）锂(LiTFSI)。在露点-60℃以下的氮气环境气氛干燥箱内进行混合。使用卡尔-费歇尔水分计（平沼产业有限公司制、平沼微量水分测定装置 AQ-7）测定混合后溶液的水分，确认是 30ppm 以下。

比较例 39

在比较例 10 制得的 N,N-二乙基-N-甲氧基乙基-N-甲基双亚胺化（三氟甲磺酰）铵(DEMME-TFST)中按 0.4M 的浓度混合双亚胺化（三氟甲磺酰）锂(LiTFSI)、及按 0.2M 的浓度混合四氟硼酸锂(LiBF₄)。在露点-60℃以下的氮气环境气氛干燥箱内进行混合。使用卡尔-费歇尔水分计（平沼产业有限公司制、平沼微量水分测定装置 AQ-7）测定混合后溶液的水分，确认是 30ppm 以下。

比较例 40

在比较例 10 制得的 N,N-二乙基-N-甲氧基乙基-N-甲基双亚胺化(三氟甲磺酰)铵 (DEMME-TFSI) 中按 0.6M 的浓度混合四氟硼酸锂 (LiBF_4)。在露点 -60°C 以下的氮气环境气氛干燥箱内进行混合。使用卡尔-费歇尔水分计 (平沼产业有限公司制、平沼微量水分测定装置 AQ-7) 测定混合后溶液的水分, 确认是 30ppm 以下。

比较例 41

按各种浓度将实施例 10 制得的 N,N-二乙基-N-甲氧基乙基-N-甲基双亚胺化(三氟甲磺酰)铵 (DEMME-TFSI) 与碳酸亚乙酯 (EC)-碳酸甲乙酯 (EMC) 的混合溶液 (Kishida 化学有限公司制、锂电池级。EC 与 EMC 的体积混合比 EC: EMC=1: 3) 混合, 在该混合溶液中按 0.6M 的浓度混合双亚胺化(三氟甲磺酰)锂 (LiTFSI)。在露点 -60°C 以下的氮气环境气氛干燥箱内进行混合。使用卡尔-费歇尔分计 (平沼产业有限公司制、平沼微量水分测定装置 AQ-7) 测定混合后溶液的水分, 确认是 30ppm 以下。液体组成如表 44 揭示。

<电导率的测定>

测定实施例 72~实施例 76 及比较例 37~比较例 41 的电解液的电导率。电导率的测定使用电导率计 (CDM210 Radiometer 公司制)。测定电池使用 XE-100 (Radiometer 公司制)。将结果示于表 44~表 46。

〔表 44〕

电解液	组成	电导率 ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$) (25°C)
实施例 72	0.6M LiBF_4 /MMMP- BF_4	4.4
实施例 73	0.6M LiTFSI /MMMP-TFSI	1.9
实施例 74	0.4M LiTFSI +0.2M LiBF_4 /MMMP-TFSI	2.4
实施例 75	0.6M LiBF_4 /MMMP-TFSI	2.4
比较例 37	0.6M LiBF_4 /DEMME- BF_4	0.8
比较例 38	0.6M LiTFSI /DEMME-TFSI	1.0
比较例 39	0.4M LiTFSI +0.2M LiBF_4 /DEMME-TFSI	1.3
比较例 40	0.6M LiBF_4 /DEMME-TFSI	1.4

〔表 45〕

锂盐浓度	实施例 76 的电解液的溶剂组成 (wt%)		电导率 (mS cm^{-1}) (25℃)
	MMMP-TFSI	EC+EMC (体积比 EC: EMC=1: 3)	
0.6M(LiTFSI)	0	100	7.1
	10	90	8.8
	20	80	9.7
	30	70	10.7
	40	60	10.0

〔表 46〕

锂盐浓度	比较例 41 的电解液的溶剂组成 (wt%)		电导率 (mS cm^{-1}) (25℃)
	DBMME-TFSI	EC+EMC (体积比 EC: EMC=1: 3)	
0.6M(LiTFSI)	0	100	7.1
	10	90	8.5
	20	80	8.8
	30	70	9.4
	40	60	9.3

〈锂二次电池的制造〉

实施例 77

制造如图 9 所示的硬币型锂二次电池。图 9 中符号分别是：49-正极、50-负极、51-隔膜、52-正极罐、53-负极罐、54-密封垫片、55-间隔物、56-弹簧。按以下所示顺序制造图 9 表示的锂二次电池。正极罐 52、负极罐 53、间隔物 55 及弹簧 56 使用不锈钢制的部件。负极 50 使用切成圆形状的厚度 $200\mu\text{m}$ 的锂金属箔。正极 49 的制造如下。将 LiCoO_2 粉末与导电助剂乙炔炭黑和粘合剂 PVdF 按 85:10:5 的重量比混合，加入 N-甲基吡咯烷酮制成糊状。使用电极涂布用涂布器将该糊均匀地涂布在 $30\mu\text{m}$ 的铝箔

上。然后在 120℃真空干燥 8 小时后，使用电机冲裁机切成圆形状制得正极 49。使隔膜与切出的正极浸渍实施例 73 制得的电解液。在正极罐 52 的底面上载置正极、在该正极之上载置隔膜后，插入密封垫片 54。然后，在隔膜上载置负极 50 并在负极上顺序地载置间隔物 55 和弹簧 56 及负极罐 53，使用硬币形电池封装机，采用将正极罐 52 的开口部分向内方弯曲的方法封口制得锂二次电池。

实施例 78、及比较例 42、比较例 43、除了使用表 47 所示的电解液以外，其他进行与实施例 77 同样的操作制得锂二次电池。对如上述制得的电池按照下述实施充放电试验。使用 0.21mA 的恒定电流进行充电，当电压达到 4.2V 的时刻在 4.2V 下进行恒电压充电 30 分钟。使用 0.21mA 的恒电流进行放电，放电到电压变成 3V。若电压达到 3V 则在 3V 下保持 30 分钟，以上的充电与放电合为 1 周期。将实施例 77 的充放电曲线示于图 10。此外，将实施例 77 刚放电后的 iR 损失为 100 时的实施例 78 的 iR 损失与比较例 42、比较例 43 的 iR 损失进行比较的结果示于表 47。

[表 47]

	电解液	iR 损失
实施例 77	实施例 73	100
实施例 78	实施例 74	58
比较例 42	比较例 38	171
比较例 43	比较例 39	135

工业实用性

使用本发明的电解质可以提供耐电压、导电性高的电解液，溶解于溶剂中的场合，使溶解于有机溶剂中的电解液具有超过以往的固体状电解质的导电性，可提供含高浓度电解质的电解液，结果可以制得有高电压、高放电容量、大电流放电性能的电化学装置。另外对链状碳酸酯的溶解性也良好，可适合在要求高耐电压的用途中使用。

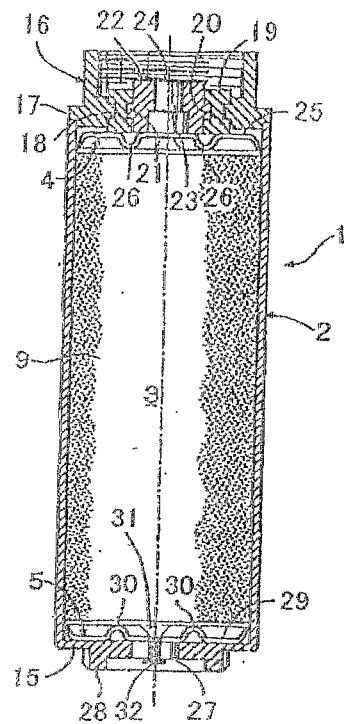


图 1

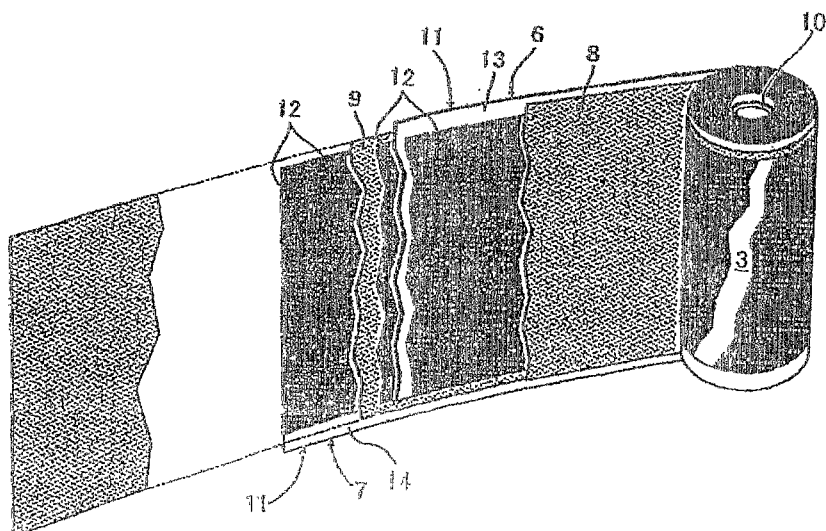


图 2

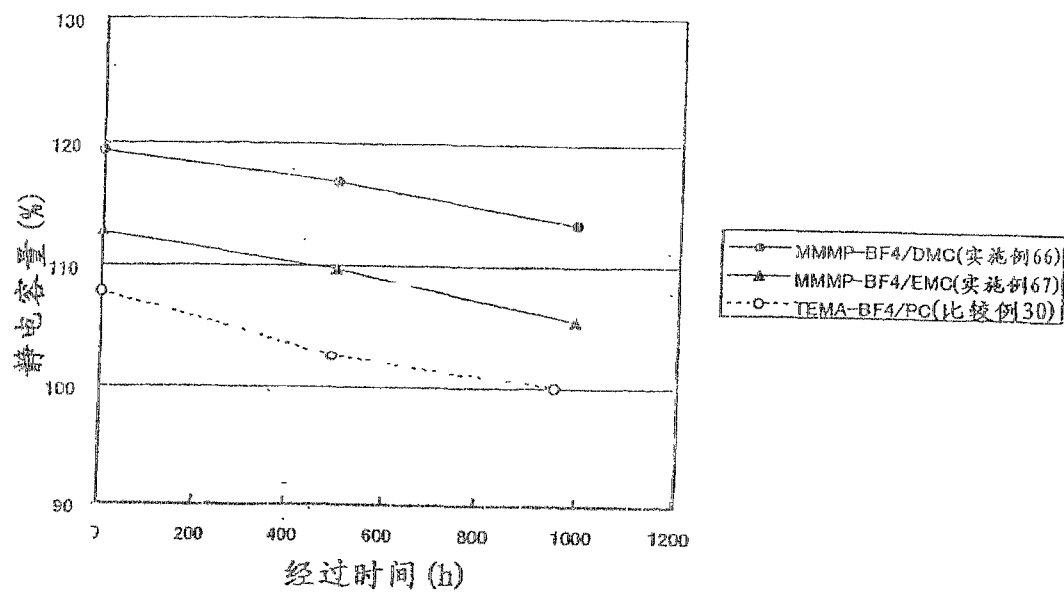


图 3

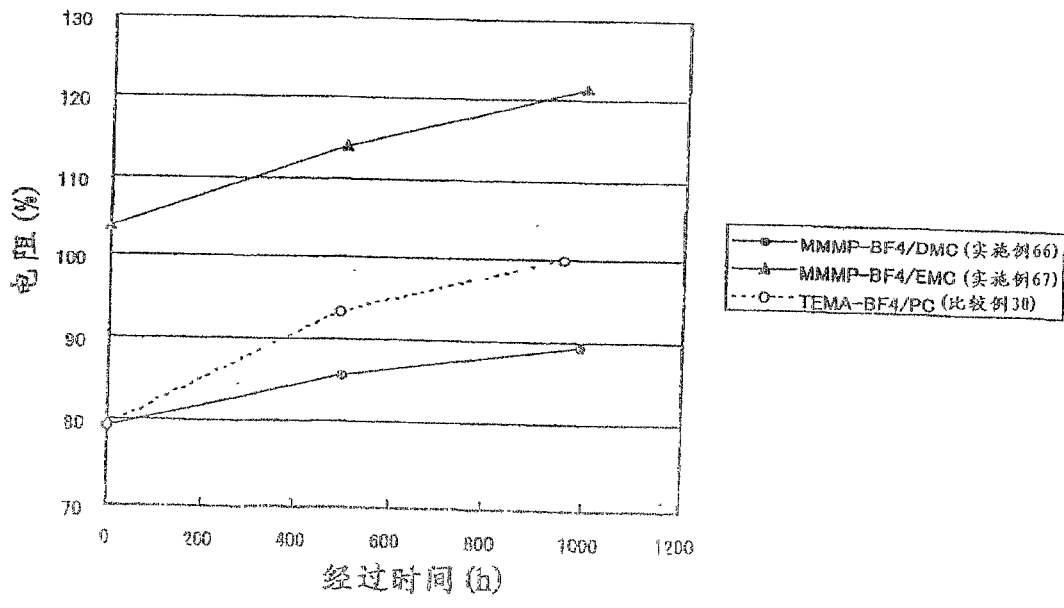


图 4

图5

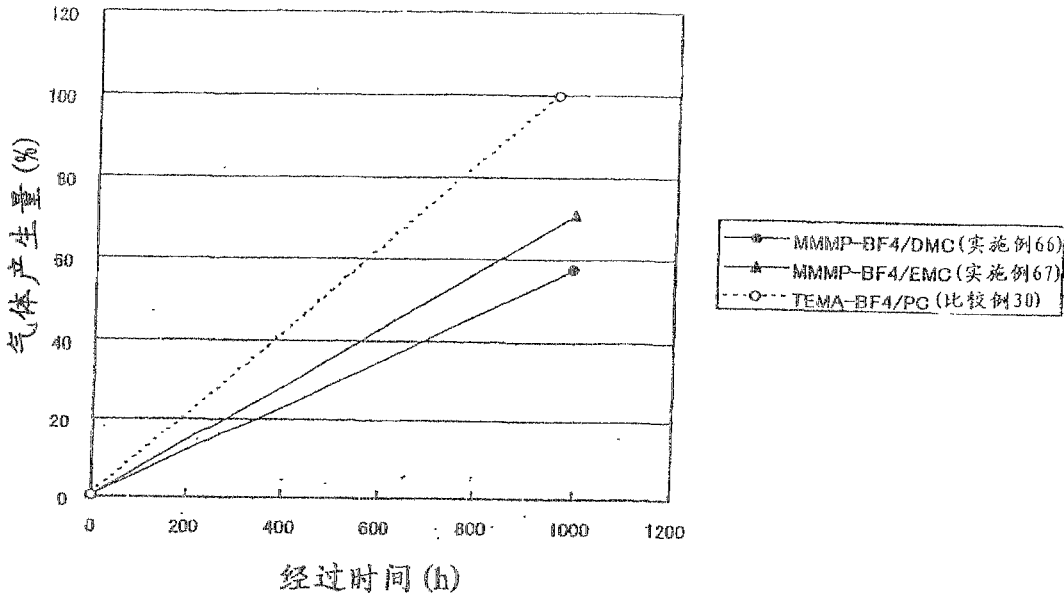


图6

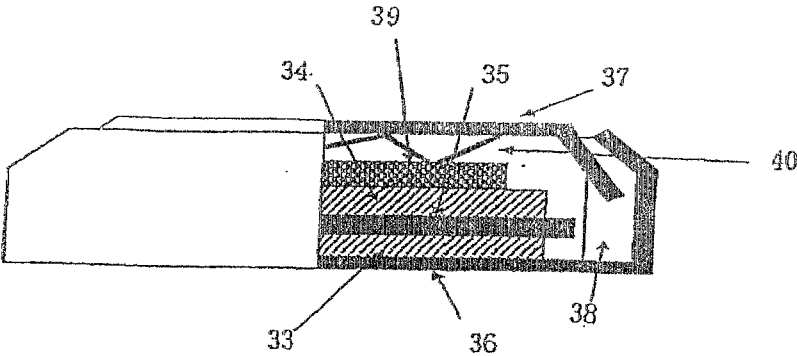


图 7

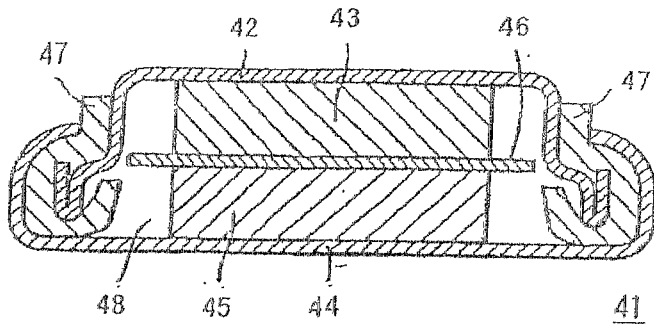


图 8

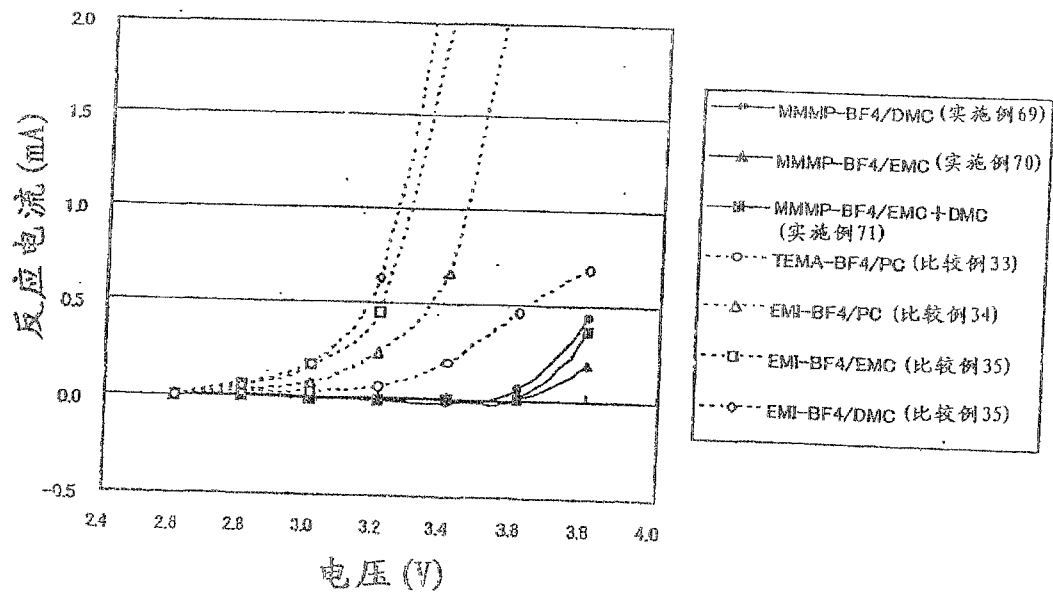


图9

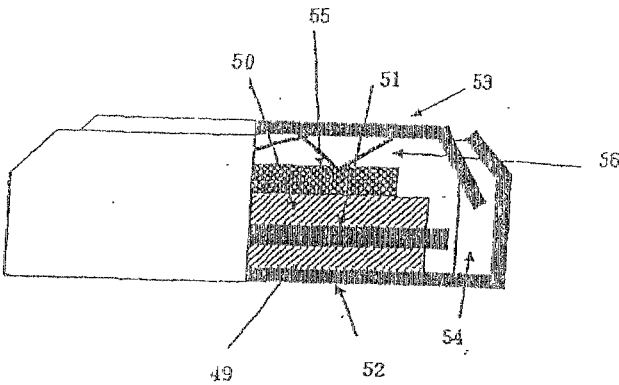


图10

