

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4695802号
(P4695802)

(45) 発行日 平成23年6月8日(2011.6.8)

(24) 登録日 平成23年3月4日(2011.3.4)

(51) Int. Cl.	F I
CO7F 9/6571 (2006.01)	CO7F 9/6571 CSP
HO1G 9/038 (2006.01)	HO1G 9/00 3O1D
HO1M 10/05 (2010.01)	HO1M 10/40 A
CO7F 1/02 (2006.01)	CO7F 1/02
CO7F 1/04 (2006.01)	CO7F 1/04

請求項の数 18 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2001-512534 (P2001-512534)	(73) 特許権者	500399116
(86) (22) 出願日	平成12年5月12日 (2000.5.12)		ヒエメタル ゲゼルシャフト ミット ベ
(65) 公表番号	特表2003-505464 (P2003-505464A)		シュレンクテル ハフツング
(43) 公表日	平成15年2月12日 (2003.2.12)		Chemetail GmbH
(86) 国際出願番号	PCT/EP2000/004301		ドイツ連邦共和国 フランクフルト アム
(87) 国際公開番号	W02001/007450		マイン トラケーナーシュトラッセ 3
(87) 国際公開日	平成13年2月1日 (2001.2.1)		Trakehner Str. 3, D
審査請求日	平成19年4月24日 (2007.4.24)		-60487 Frankfurt am
(31) 優先権主張番号	199 33 898.1		Main, Germany
(32) 優先日	平成11年7月22日 (1999.7.22)	(74) 代理人	100061815
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		弁理士 矢野 敏雄
		(74) 代理人	100099483
			弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トリス (オキサラト) ホスフェート、その製造法および該化合物の使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式： $M [P (C_2 O_4)_3]$ 〔式中、Mは、H、Li、Na、K、Rb、Cs、Zn、希土類金属である〕で示されるトリス (オキサラト) ホスフェート。

【請求項 2】

水素 - トリス (オキサラト) ホスフェート $H [P (C_2 O_4)_3]$ 。

【請求項 3】

リチウム - トリス (オキサラト) ホスフェート $Li [P (C_2 O_4)_3]$ 。

【請求項 4】

ナトリウム - トリス (オキサラト) ホスフェート $Na [P (C_2 O_4)_3]$ 。

【請求項 5】

水素 - トリス (オキサラト) ホスフェート $H [P (C_2 O_4)_3]$ の製造法において、五塩化燐を無水蓚酸と、非プロトン性溶剤の存在下に反応させ、生成される HCl ガスを除去することを特徴とする、水素 - トリス (オキサラト) ホスフェート $H [P (C_2 O_4)_3]$ の製造法。

【請求項 6】

金属 - トリス (オキサラト) ホスフェート $M [P (C_2 O_4)_3]$

〔式中、Mは、Li、Na、K、Rb、Cs、Zn、希土類金属である〕の製造法において、

10

20

第1の反応工程で五塩化燐を無水リン酸と非プロトン性溶剤の存在下に反応させ、生成されるHClガスを除去し、第2の反応工程で生成される中間生成物を相応する金属または金属誘導体と非プロトン性溶剤の存在下に反応させ、金属-トリス(オキサラト)ホスフェートに変え、生成される金属-トリス(オキサラト)ホスフェートを溶液中に残留させるかまたは固体として単離することを特徴とする、金属-トリス(オキサラト)ホスフェート $M[P(C_2O_4)_3]$ の製造法。

【請求項7】

第1の反応工程で非プロトン性溶剤としてエーテルまたは炭酸塩または炭化水素またはハロゲン化炭化水素または部分ハロゲン化炭化水素、またはこれらの物質の混合物を使用する、請求項5または6記載の方法。

10

【請求項8】

第1の反応工程を $-20 \sim 120$ の温度で実施する、請求項5から7までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項9】

第1の反応工程を $0 \sim 100$ の温度で実施する、請求項8記載の方法。

【請求項10】

第1の反応工程で生成されるHClガスを反応混合物の煮沸によって還流時に除去するか、不活性ガス流を用いてのストリッピングによって除去するか、減圧によって除去するか、溶剤の部分的もしくは完全な留去によって除去するか、液/液分離によって除去するか、またはこの処理工程の組合せによって除去する、請求項5から9までのいずれか1項に記載の方法。

20

【請求項11】

第2の反応工程で非プロトン性溶剤としてエーテルまたは炭酸塩または炭化水素またはハロゲン化炭化水素または部分的にハロゲン化された炭化水素、またはこれらの物質の混合物を使用する、請求項6から10までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項12】

第2の反応工程を $0 \sim 80$ の温度で実施する、請求項6から11までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項13】

第2の反応工程を $10 \sim 50$ の温度で実施する、請求項12記載の方法。

30

【請求項14】

リチウム-トリス(オキサラト)ホスフェート $Li[P(C_2O_4)_3]$ を製造するための請求項6から13までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項15】

ナトリウム-トリス(オキサラト)ホスフェート $Na[P(C_2O_4)_3]$ を製造するための請求項6から13までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項16】

電気化学的蓄積系中の導電性塩としての一般式： $M[P(C_2O_4)_3]$ 〔式中、Mは、Li、Na、K、Rb、Cs、Zn、希土類金属である〕の金属-トリス(オキサラト)ホスフェートの使用。

40

【請求項17】

リチウムイオン蓄電池中の導電性塩としてのリチウム-トリス(オキサラト)ホスフェート $Li[P(C_2O_4)_3]$ の使用。

【請求項18】

有機合成における触媒または添加剤としての水素-トリス(オキサラト)ホスフェートまたは一般式： $M[P(C_2O_4)_3]$ 〔式中、Mは、Li、Na、K、Rb、Cs、Zn、希土類金属である〕の金属-トリス(オキサラト)ホスフェートの使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明の対象は、一般式： $M[P(C_2O_4)_3]$

50

〔式中、Mは、H、Li、Na、K、Rb、Cs、Zn、希土類金属である〕で示されるトリス（オキサラト）ホスフェート、その製造法およびなかなく電気化学的蓄積系中の導電性塩としてのトリス（オキサラト）ホスフェートの使用である。

【0002】

電気化学的蓄積系は、例えば電池および所謂超コンデンサーである。この系においては、導電性塩および非プロトン性溶剤からなる電解質液が使用される。現在の系、例えばリチウムイオン電池は、高い出力密度および出発電圧（しばしば3V以上）を有する。この電池には、非プロトン性電解質系が必要とされる。

【0003】

現在、全ての商業的リチウムイオン電池においては、導電性塩としてリチウムヘキサフルオロホスフェート（ LiPF_6 ）が使用される。この塩は、高エネルギー電池へ使用するという必要な前提条件を有し、即ちこの塩は、非プロトン性溶剤中で良好に溶解し、高い導電性を有する電解質を生じ、電気化学的安定性の高い基準を示す。酸化分解は、約4.5Vを超える電位の場合に初めて起こる。

【0004】

しかし、 LiPF_6 は、主に熱的安定性が不足することに帰因する重大な欠点を有する。溶液中では、たとえ僅かなことであっても、 LiF および PF_5 への解離が起こり、このことは、ルイス酸 PF_5 によって惹起される溶剤の陽イオン重合を生じうる。

【0005】

湿分と接触した場合には、腐食性の弗化水素が遊離され、この弗化水素は、一面で毒性および腐食性のために取扱いを困難にし、他面、陰極材料として使用される遷移金属酸化物（例えば、 LiMn_2O_4 ）の溶解を生じうる。こうして、当該電気化学的エネルギー蓄積器のサイクル安定性は、困った状態に陥ることになる。

【0006】

この背後関係に対して、選択的な導電性塩を開発するという目的をもって強く努力が為されている。なかなく、過弗素化有機基を有するリチウム塩それ自体が試験される。最後に記載された塩は、実際に LiPF_6 と同等の価値のある導電性を有するが、しかし、この導電性は、費用のかかる製造法の故に商業的には重要ではない。その上、イミドは、多数の電池系において電流導出体として使用されるアルミニウム箔板に対して腐食性の作用を有する。更に、化合物の弗素含量が高い故に、不利な条件下で電極のリチウムとの発熱反応の恐れがある。

【0007】

リチウムヘキサフルオロホスフェートおよび上記の選択的な導電性塩には、多少との高い弗素含量が共通している。この事実に基づき、製造費は、比較的が高く、使用された蓄電池の廃棄またはリサイクルの際に、弗素含有物質（例えば、毒性および腐食性の弗化水素 HF ）の放出を回避するために、一定の供給手段を取ることができる。

【0008】

1つの本質的な進歩は、ドイツ連邦共和国特許出願公開第1963027号明細書A1に記載された硼酸リチウム錯塩 $[(\text{R} \text{ O})_2 \text{ B}(\text{OR} \text{ })_2] \text{Li}$ である。この場合、 R および R は、同一かまたは異なり、 R と R は、場合によっては単一結合または二重結合により互いに結合されており、 R および R は、それぞれ単独かまたは一緒になってフェニル、ナフチル、アントラセルまたはフェナントレニルの群からの芳香環を意味し、この芳香環は、置換されていないかまたはAまたはHa1によって数回置換されていてよく、この場合Ha1は、弗素または塩素を表わし、Aは、再び1回ないし数回ハロゲン置換されていてよい1~8個のC原子を有するアルキル基である。

【0009】

この化合物の場合の欠点は、一面で実際に改善されてはいるが、しかし、必要とされる3Vシステムにとっては決して十分ではない、弗素化されていない誘導体の安定性である。即ち、例えば非置換のリチウム-ビス[1,2-ベンゼンジオラト(2-)-O,O]ボレート(1-)(これは、ピロカテキンの2:1複合体である)は、3.6Vの陽極電

10

20

30

40

50

位を超えた際に分解する。この値は、標準導電性塩 LiPF_6 の値 (約 4.5 V) を明らかに下廻る。即ち、このキレートポレートの場合には、弗素置換された誘導体だけで十分に酸化安定である。

【0010】

他の選択的方法としては、キレートホスフェート、即ちリチウム - トリス [1, 2 - ベンゼンジオラト (2) - O, O] ホスフェートが試験された (M. Handa, M. Suzuki, J. Suzuki, H. Kanematsu, Y. Sasaki, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2(2) 60-62 (1999))。この塩は、相応する硼素化合物 (約 3.7 V から分解開始) よりも大きな電気化学的安定性範囲を有するが、しかし、それによって得られた電解液の達成可能な最大の導電性は、4 mS / cm 未満、即ち明らかに LiPF_6 によって規定される標準未満である。

10

【0011】

超コンデンサーには、大きな陽イオンを有する塩 (例えば、 $\text{N}(\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4)^+$ 、この場合 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、互いに独立に H であるかまたは 1 ~ 8 個の C 原子を有するアルキル基である) が使用されている。それというのも、この塩は、電極材料に対して十分に不活性であるからである。

【0012】

従って、本発明は、公知技術水準の欠点を排除し、非プロトン性溶剤中で十分に可溶性のハロゲン不含の電気化学的および熱的に安定な化合物を得るという課題に基づき、この場合この化合物は、良好な導電性を有する電解液の製造に適している。更に、触媒が見出され、例えばこの触媒は、アミンのヒドロアミン化に使用される。更に、本発明は、前記化合物の製造法を得るという課題に基づく。

20

【0013】

この課題は、請求項 1 に記載された、一般式： $\text{M}[\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ [式中、M は、H、Li、Na、K、Rb、Cs、Zn、希土類金属である] で示されるトリス (オキサラト) ホスフェートによって解決される。特に好ましい化合物として、請求項 2、3 および 4 には、水素 - トリス (オキサラト) ホスフェート、リチウム - トリス (オキサラト) ホスフェートおよびナトリウム - トリス (オキサラト) ホスフェートが記載されている。独立請求項の 5 および 6 には、前記化合物の製造法が記載されており、請求項 7 から 15 までのいずれか 1 項には、前記方法の実施態様が記載されており、請求項 16 から 18 までのいずれか 1 項には、前記化合物の使用が記載されている。

30

【0014】

意外なことに、前記の一般式： $\text{M}[\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ [式中、M は、H、Li、Na、K、Rb、Cs、Zn、希土類金属である] で示されるトリス (オキサラト) ホスフェートは、必要とされる特性プロファイルを有し、その上、簡単に製造可能であることが見いだされた。前記化合物は、極性の非プロトン性溶剤中で良好ないし極めて良好に可溶性である。

【0015】

リチウム - トリス (オキサラト) ホスフェートは、詳細に試験された。種々の極性の非プロトン性溶剤の溶解性は、第 1 表中に記載されている。

40

【0016】

第1表：リチウム-トリス（オキサト）ホスフェートの溶解性

溶剤	最大の濃度	
	質量%	モル/kg
THF	34.5	1.1
1, 2-DME	53	1.7
EC/DMC (1:1)	16	0.54
PC/1, 2-DME (1:1)	39.0	1.30
Et ₂ O	殆んど不溶性	
アルカン/芳香族化合物	不溶性	

10

THF=テトラヒドロフラン；1, 2-DME=1, 2-ジメトキシエタン；

EC =エチレンカーボネート；DMC=ジメチルカーボネート；

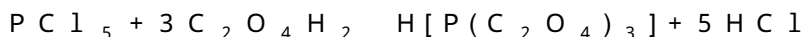
PC =プロピレンカーボネート；Et₂O=ジエチルエーテル

熱重量分析的判定によれば、分解は、150 を超えて初めて開始する。比導電率は、ハンダ（Handa）他によって記載されたキレートホスフェート化合物の比導電率を明らかに超えている：二成分カーボネート混合物においては、約7 mS / cmまでが記録されている。エーテル官能化された補助溶剤、例えばテトラヒドロフラン（THF）、エチレングリコールエーテル、ポリエーテルまたは1, 3 - ジオキソランを添加した場合には、なお明らかに高い導電率が測定される。即ち、プロピレンカーボネート / 1, 2 - ジメトキシエタン（1 : 1）中の20%の溶液は、9.7 mS / cmの導電率を有する。電気化学的分解は、不活性電極（例えば、白金またはニッケル）で明らかに4Vを超えた場合に初めて開始される（図1参照）。

20

【0017】

前記の一般式： $M [P (C_2 O_4)_3]$ 〔式中、Mは、H、Li、Na、K、Rb、Cs、Zn、希土類金属である〕で示されるトリス（オキサト）ホスフェートの製造のために、第1の反応工程において、五塩化燐は、無水蓚酸と非プロトン性溶剤の存在下に次の方程式により反応される：



そのために、好ましくは、蓚酸は溶剤中に装入され、 PCl_5 が供給される（固体計量供給装置を用いての実験室規模において）。しかし、 PCl_5 を溶剤中に装入し、蓚酸を添加することも可能である。非プロトン性溶剤としては、エーテル（例えば、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1, 2 - ジメトキシエタン）または炭酸塩（例えば、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、プロピレンカーボネート）または炭化水素（例えば、5 ~ 12個のC原子を有するアルカンまたは芳香族化合物、例えばベンゼンもしくはトルエン）またはハロゲン化炭化水素または部分ハロゲン化炭化水素、またはこれらの物質の混合物を使用することができる。使用された溶剤の溶解能に応じて、2つの反応体は、少なくとも部分的に溶解されている（例えば、溶剤としてのエーテルの場合）かまたは単に懸濁されている（例えば、溶剤としての炭化水素の場合）。反応温度は、-20 ~ 120、有利に0 ~ 100である。反応は、通常、数分間ないし数時間で（装入量、反応体の添加速度、溶剤の溶解能、温度）終結されることが確認された。

30

40

【0018】

副生成物として生じる塩化水素（HCl）は、選択された溶剤および反応温度に依存して既に多かれ少なかれ合成の間に気相を経て逃出する。後の生成物を導電性塩として電気化学的系中で使用するためには、塩化物の十分な除去が必要とされ、例えばリチウム - トリス（オキサト）ホスフェートの場合には、塩化物含量は、20 ppm未満である。

【0019】

HClの徹底的な除去のために、数多くの方法がある：反応の終結後、還流時の反応混合物の煮沸、反応容器への不活性ガス流（例えば、窒素またはアルゴン）の導通によるストリップング、減圧下での反応の実施または溶剤の部分的もしくは完全な留去。溶剤を完全

50

に除去した場合、キレート燐酸は、固体として沈殿し、この固体は、減圧下で有利に 20 ~ 50 の温度で揮発性の酸不純物と完全に遊離されうる。

【0020】

若干の場合、例えばジエチルエーテルを溶剤として使用する場合には、塩化水素は、液/液分離によって除去されることもできる。従って、この結果、反応の際に 2 つの液相：エーテル複合体の望ましい中間生成物および少量の HCl を含有する重質相と HCl の含量が高い、上で浮遊する軽質相が形成されうる。燐化合物がエーテル中に溶解することは極めて困難であるので、上相中には、言うに値する生成物量は、全く存在しない。上相は、分離され、中間生成物を含有する下相は、上相中で酸が全く検出されなくなるまで、数回純粋なエーテルで抽出される。

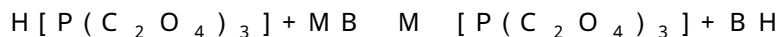
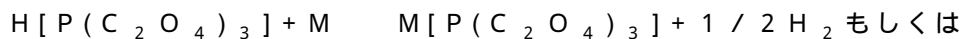
10

【0021】

また、HCl のできるだけ完全な除去のために、前記処理工程の幾つかは組み合わせられてもよい。

【0022】

できるだけハロゲン化物を含まない中間生成物のトリス(オキサト)燐酸(水素-トリス(オキサト)ホスフェート)は、引続き反応工程において、相応する金属または金属誘導体との反応によって次の方程式



により、上記の非プロトン性溶剤中で 0 ~ 80 、有利に 10 ~ 50 の温度で金属-トリス(オキサト)ホスフェートに変換される。金属 M としては、全ての金属を使用することができるが、しかし、好ましくは、Li、Na、K、Rb および Cs が使用される。多価金属(例えば、Mg、Zn または希土類金属)を使用する場合には、記載された式での化学量論を相応して適合させることができる。好ましい金属誘導体 MB は、記載されたアルカリ金属の陽イオンまたはアンモニウムイオンもしくは置換されたアンモニウムイオン $N(R^1 R^2 R^3 R^4)^+$ 、この場合 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、互いに独立して H であるかまたは 1 ~ 8 個の C 原子を有するアルキル基であり、および塩基 B は、H または $C(R^1 R^2 R^3)$ または $N(R^1 R^2)$ または OR であり、但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 は、互いに独立に H であるかまたは 1 ~ 8 個の C 原子を有するアルキル基であり、 R は、1 ~ 8 個の C 原子を有するアルキル基であるものとする、

20

30

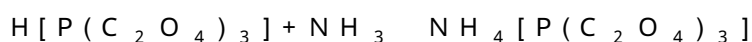
【0023】

アルカリ金属誘導体の例は、水素化物(LiH、NaH、KH、RbH、CsH)、有機金属化合物(例えば、メチルリチウム、ブチルリチウム)、アミド(例えば、LiNH₂、NaNH₂、KNH₂ もしくはリチウムジイソプロピルアミド)またはアルコキシド(例えば、Li-第三ブトキシド、Na-第三ブトキシド、Na-第三アミノキシド、K-第三ブトキシド)である。特に好ましいのは、水素化物および有機金属化合物である。それというのも、これらの化合物は、極めて反応性であり、簡単に除去可能で懸念されることのない副生成物を形成し(水素またはアルカンの形の有機基)、商業的に入手可能であるからである。

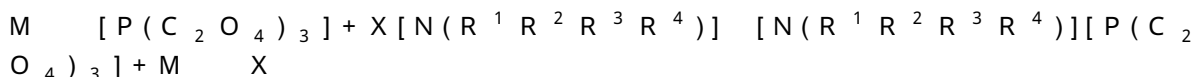
40

【0024】

アンモニウム塩の製造のために、"金属誘導体" MB として、無水アンモニア NH₃ が導入される：



第四アンモニウム塩は、2 回の変換によって製造することができる(エステル交換)：



この場合、M は、H、Li、Na、K、Rb、Cs であり、X は、F、Cl、Br、I、NO₃ である。

【0025】

50

この場合、好ましいのは、M がHである中間化合物である。それというのも、この場合には、変換の際に気相を経て除去されうる揮発性酸が生成するからである。M がLi、Na、K、Rb、Csである場合には、M Xが不溶性である溶剤、例えばジエチルエーテルまたは炭化水素を選択することができる。

【0026】

反応が行なわれた後、生成物は、溶液中で残存することができるかまたは溶剤が、例えば蒸発濃縮および乾燥によって除去されることができる。更に、清浄化のために、生成物は、再結晶されることができる。

【0027】

一般式 $M[P(C_2O_4)_3]$ の本発明による金属 - トリス(オキサト)ホスフェートを導電性塩として電気化学的蓄積系中で使用する場合には、殊にリチウム - トリス(オキサト)ホスフェート $Li[P(C_2O_4)_3]$ を導電性塩としてリチウム電池に使用することができる。

10

【0028】

本発明によるトリス(オキサト)ホスフェート、殊に遊離酸の水素 - トリス(オキサト)ホスフェートは、触媒および添加剤として、例えばトクナガ(Tokunaga)、エッカート(Eckert)およびワカツキ(Wakatsuki) ("Rutheniumkatalysierte intermolekulare Hydroaminierung terminaler Alkine mit Anilinen: eine praktikable Synthese von aromatischen Ketaminen", Angew. Chem. 1999, 111, No.21, 第3416 - 3419頁)によって記載された化合物および反応機構と同様に使用される。この刊行物では、例えば HPF_6 および HBF_4 およびそのそれぞれのアンモニウム塩がアルキンのヒドロアミン化の際の効果的な添加剤であることが見いだされた。

20

【0029】

本発明の対象は、次の例につき詳説される。

【0030】

例1: ジエチルエーテル中でのリチウム - トリス(オキサト)ホスフェートの製造
500mlの三口フラスコ中で、蔞酸52.95g(588ミリモル)(3%過剰)をエーテル300mlに溶解し、計量供給装置を用いて PCl_5 39.59g(190.2ミリモル)を添加した。この場合、反応混合物は、還流温度にまで加熱された。

【0031】

計量供給の終結後、2時間還流を行ない、この場合には、全部で6.5 l(約270ミリモル=理論値の約28%)の HCl ガスが逃出した。

30

【0032】

室温への冷却後、上相を傾瀉し、下の生成物相を4回200ml宛のエーテルで洗浄した。上相を分析した。

【0033】

	量 (g)	酸含量 (ミリモル/g)	全酸量 (ミリモル)	理論値に対する%
1. 上澄み液	184.5	3.90	720	76
1. 洗液	142	0.73	104	11
2. 洗液	133	0.11	15	1.6
3. 洗液	148	0.065	10	1.1
4. 洗液	136	0.061	8	0.8
				Σ90.5

δ ^{31}P -NMR :

1. 上澄み液：0～10 ppmの範囲内のシグナル基、希釈、-141.3 ppmで弱いシグナル

下相：-141.4 ppm；積分=1

4. 洗液： ^{31}P -NMRシグナルなし

下相を最終的に70の浴温で真空中で蒸発濃縮して乾燥させた。微結晶の白色固体が残存した。

【0034】

残留物をジエチルエーテル約200 ml中に懸濁させ、LiH 7.9 gを添加した。室温で45分間攪拌した際に殆んど H_2 ガスが発生しなかったので、約5時間還流させ、その際2.9 lのガス(エーテル飽和水素)が逃出した。更に、室温で14時間攪拌した際に、さらに3.9 lのガスが逃出した。エーテルを留去し、残留物をTHF 300 ml中に入れ、LiH 0.95 gを添加した。15分間の攪拌の後、極めて緩徐に濾過を行なった。濾液中には、 Cl^- を検出することができなかった。

【0035】

Li(FES) = 0.462 ミリモル/g

P(ICP) = 0.438 ミリモル/g

Cl^- (銀滴定) = 炎光発光分光法

ICP = プラズマ励起発光分光法

溶液を蒸発濃縮させ、残存する固体を真空中で室温で乾燥させた。部分的に塊状であり、部分的に結晶性である生成物をグローブボックス中で乳棒で擦り潰し、次に再び真空中で乾燥させた。

【0036】

収量：48.8 g (= 理論値に対して85%；試料採取による損失は、考慮されていない)。

【0037】

例2：THF中でのリチウム-トリス(オキサト)ホスフェートの再結晶

リチウム-トリス(オキサト)ホスフェート20.34 gをTHF 38.6 g中で溶解した。更に、THF 22 gおよびトルエン64 gを添加し、澄明な溶液を蒸留により蒸発濃縮した。第1の留出液は、82の塔頂温度で移動した。塔頂温度は、連続的に98に上昇した(留出液量60 g)。この時点で溶液は2つの液相の形成下に分離した。再度、トルエン21 gを添加し、強力に攪拌しながら冷却した。室温でなお2つの液相を観察することができた。下相は氷浴温度で結晶化した。この下相を濾過し、無色の固体残留物を真空中で乾燥させた。

【0038】

収量：なお残留湿分を有するリチウム-トリス(オキサト)ホスフェート21.1 g。

【0039】

^{31}P ：-141.3 ppm、不純物なし

例3：トリスオキサト燐酸(水素-トリス(オキサト)ホスフェート)の製造

強力冷却器、熱電対、KGP攪拌機およびマッシュルーム型加熱装置(Heizpilz)を備え

10

20

30

40

50

た 1 l の四口フラスコ中に、ジエチルエーテル 490 g (700 ml) 中の無水蓚酸 158.9 g (1.746 モル) を装入し、計量供給装置を用いて 20 分間で PCl_5 118.8 g (0.572 モル) を添加した。この蓚酸溶液を相対的に強いガス発生下に沸点 (36) にまで加熱した。計量供給の終結後、140 分間、還流した。数分間後、反応溶液を 2 つの澄明な相の形成下に分離した。記載された時間後、 HCl ガス 17.0 l (約 0.688 モル、理論値に対して約 24%) (パラフィン充填されたガス時計を用いて測定した) が発生した。

【0040】

室温への冷却後、上相を浸漬管を用いて分離し、生成物含有の上相を 5 回分に分けられた 587 g の Et_2O を用いて洗浄した。最終的なエーテル相は、なお 0.069 ミリモル H^+ / g を含有していた。得られた油 (下相) を少量の C_6D_6 の添加後に分光分析により特性決定した：

^1H : 1.08 (t) 強さ : 57 ; 3.70 (q) 強さ : 38 ; 14.11 (s) 強さ : 4.5

^{13}C : 14.4 ; 68.8 ; 153.4 (d)

^{31}P : -141.6

即ち、大体の組成物 $\text{H}[\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 4\text{Et}_2\text{O}$ のトリスオキサラト燐酸 - エーテル付加物が重要である。

【0041】

こうして得られた油状のトリスオキサラト燐酸 - エーテル付加物約 20 ml を真空中で室温で 10 分間乾燥した。短時間後、この油状物は無色の固体に凝固した。質量を測定し (17.7 g)、室温でさらに 3 時間およびその後 45 ~ 50 で 2 時間、質量が一定になるまで乾燥した。

【0042】

収量 : エーテルを含まない微結晶性トリスオキサラト燐酸 14.1 g。

【0043】

(質量損失は、トリスオキサラト燐酸 1 モル当たりエーテル 1 モルの除去に相当した。)

$\text{P} = 2.7$ ミリモル / g

ジメチルカーボネート中の溶液からの NMR データ :

$^{31}\text{P} = -141.6$ ppm

$^1\text{H} = 12.4$ ppm、溶剤の付加的なシグナル

$^{13}\text{C} = 153.7$ ppm、溶剤の付加的なシグナル

$\text{TGA} = \text{T}_{\text{max}} = 108$ の場合の質量損失 67%

融点 : 112

(TGA = 熱重量分析)

例 4 : リチウム - トリス (オキサラト) ホスフェート - 電解質溶液の製造

例 3 からのトリスオキサラト燐酸 - エーテル付加物 315 g (トリスオキサラト燐酸約 0.53 モルを含有する) に Et_2O 300 ml を添加し、30 分間で LiH 4.8 g (0.606 モル、理論値に対して 114%) を添加した。この場合、強いガス発生が起こり、内部温度は殆んど沸点にまで上昇した。短時間後、白色の塩が沈殿した。30 ~ 35 で全部で 1 時間の攪拌の後、ガス 14.25 l (エーテル飽和水素) が形成された。再度、 LiH 0.48 g を添加し、その上、1 時間で再度、ガス 520 ml を逃させた。

【0044】

懸濁液を G3 フィルターフリットを介して濾過し (5 分間)、濾滓を Et_2O 168 g で 2 回洗浄した。濾過により湿潤した、僅かに乾燥されたケーキ 205.1 g を秤量し ; これを最初に室温で 3 時間、次に再度、60 で乾燥させ、一定の質量にした。

【0045】

収量 : 微粉状リチウム - トリス (オキサラト) ホスフェート 130.2 g

(= 0.431 ミリモル = 理論値に対して 81%)

Cl : 検出不可

10

20

30

40

50

P : 3.25 ミリモル / g

Li : 4.8 ミリモル / g (なお過剰の LiH を含有する)

^{13}C : 53.6 ppm、THF / C_6D_6 中の溶液

^{31}P : -141.7 ppm、THF / C_6D_6 中の溶液

TGA : 分解開始 160 を超える、 $T_{\text{max}} = 183$ 、
600 までの質量損失 = 74%

引続き、電解液を以下のようにして製造した：リチウム - トリス (オキサト) ホスフェート 80.5 g を EC / DMC (1 : 1) 混合物 427 g を溶解し (殆んど知覚不可能な熱発生；若干不溶性で部分的に凝集した残留物)、最初に脱ガス化し、アルゴンを通気した。70 への加熱後、計量供給装置を用いて全部で 10.8 g の LiH を数回に分けて添加した。ガス発生量は、全部で約 10 時間に亘って 1390 ml = 58 ミリモルであった。懸濁液を冷却し、加熱されたフィルターフットを介して濾過した。

10

【0046】

収量 : 450 g

導電率 : 20 で 7.05 mS / cm

^{31}P : -141.4 ppm

Li : 0.50 ミリモル / g (= リチウム - トリス (オキサト) ホスフェート 15.1 %)

例 5 : プチルリチウムを用いてのトリスオキサトリン酸の中和

例 3 と同様に、トリスオキサトリン酸 - エーテル付加物を製造した。油状の下相 (約 76 g、130 ミリモル) を Et_2O 約 100 ml で希釈し、0 に冷却し、ヘキサン中の 1.6 モルのプチルリチウム溶液 130 ミリモルを添加した。この反応は、強い発熱性であり (氷浴)、無色の塩を沈殿させた。室温への加熱後、濾過を行ない、残留物を 3 回 50 ml 宛のエーテルで洗浄し、真空中で乾燥させた。

20

【0047】

収量 : リチウム - トリス (オキサト) ホスフェート 33.5 g (理論値に対して 85 %)

例 6 : ナトリウム - トリス (オキサト) ホスフェート溶液の製造

例 3 と同様に、トリスオキサトリン酸 - エーテル付加物を製造した。油状の下相 (酸約 93 g、155 ミリモル) を 0 で THF 150 ml に溶解し、NaH 粉末約 180 ミリモル (計量供給装置、数回分) を添加した。 H_2 の発生が減少した後、室温に加熱し、3 時間攪拌した。混濁した溶液を濾過した。

30

【0048】

収量 : 無色の溶液 165 g

^{31}P : -141.0 ppm

Na = 0.86 ミリモル / g = 142 ミリモル (= 理論値に対して 92 %)

【図面の簡単な説明】

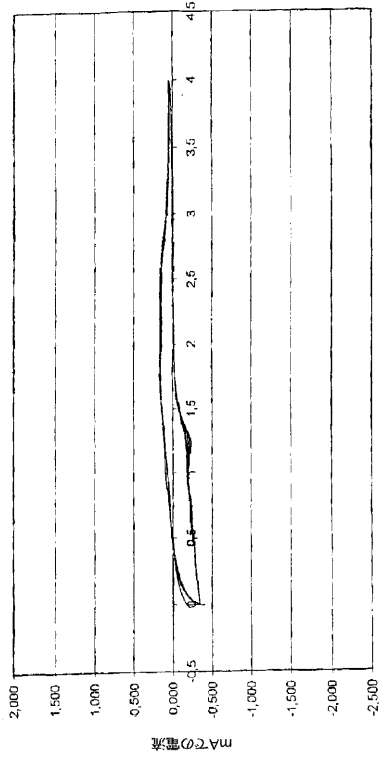
【図 1】 Ni 電極に対する EC / DMC (1 : 1) 中のリチウム - トリス (オキサト) ホスフェート溶液のサイクリックボルタモグラム (Cyclovoltammogramm) 示す線図。

【図 2】 室温で DMC / EC (1 : 1) 中のリチウムトリスオキサトホスフェートの溶液の場合の導電率の経過を示す線図。

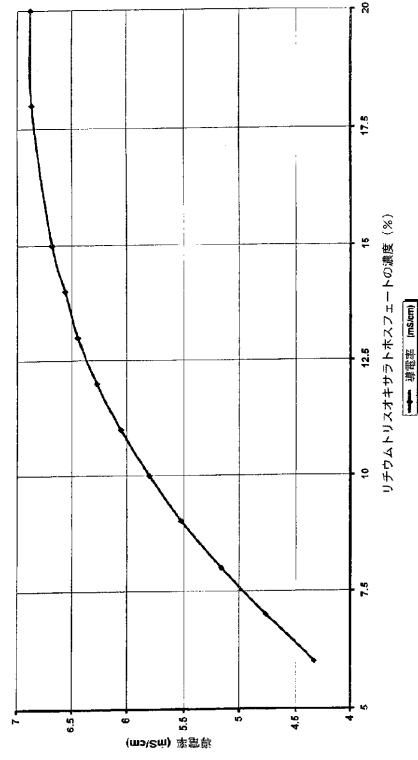
40

【図 3】 室温で 1, 2 - DME / PC (1 : 1) 中のリチウムトリスオキサトホスフェートの溶液の場合の導電率の経過を示す線図。

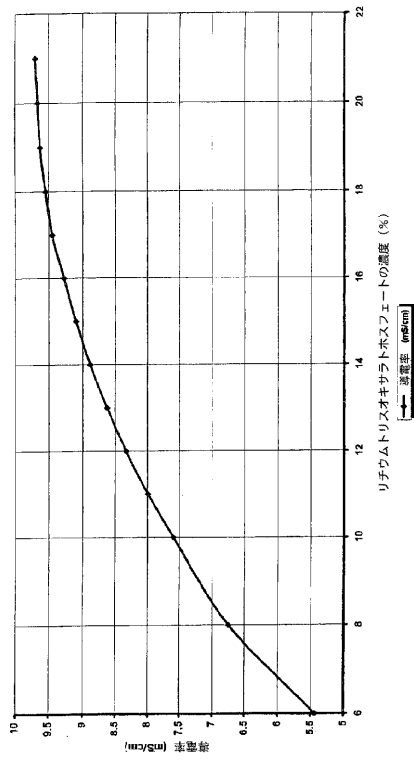
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

- (74)代理人 100114890
弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
- (74)代理人 230100044
弁護士 ラインハルト・アインゼル
- (72)発明者 ウルリヒ ヴィーテルマン
ドイツ連邦共和国 フリートリヒスドルフ ロートハイマー シュトラッセ 19
- (72)発明者 クラウス シャーデ
ドイツ連邦共和国 ヴィースバーデン ヴアラウアー ヴェーク 12ゲ
- (72)発明者 ウーヴェ リシュカ
ドイツ連邦共和国 ニーデレシュバッハ ギュンター - フォークト - リング 79

審査官 本堂 裕司

- (56)参考文献 GARRIGUES, B. et al, Nucleophilic properties of phosphoranes, Canadian Journal of Chemistry, 1984年, Vol.62, No.11, p.2179-85

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07F 9/6571
H01G 9/038
H01M 10/05
C07F 1/02
C07F 1/04
CA/REGISTRY(STN)