

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4624106号  
(P4624106)

(45) 発行日 平成23年2月2日(2011.2.2)

(24) 登録日 平成22年11月12日(2010.11.12)

(51) Int.Cl.	F I		
HO 1 G 9/038 (2006.01)	HO 1 G 9/00	3 O 1 D	
CO 7 C 209/00 (2006.01)	CO 7 C 209/00		
CO 7 C 211/63 (2006.01)	CO 7 C 211/63		
HO 1 B 1/06 (2006.01)	HO 1 B 1/06	Z	
HO 1 G 9/00 (2006.01)	HO 1 G 9/24	A	
請求項の数 11 (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2004-547646 (P2004-547646)	(73) 特許権者	500342879
(86) (22) 出願日	平成15年10月31日(2003.10.31)		ハネウエル・スペシャルティ・ケミカルズ
(65) 公表番号	特表2006-505120 (P2006-505120A)		・ゼールツェ・ゲーエムベーハー
(43) 公表日	平成18年2月9日(2006.2.9)		ドイツ連邦共和国デー 30926
(86) 国際出願番号	PCT/EP2003/012184		ゼールツェ, ヴンシュトルファー・シュトラ
(87) 国際公開番号	W02004/039761		セ 40
(87) 国際公開日	平成16年5月13日(2004.5.13)	(74) 代理人	100089705
審査請求日	平成18年8月2日(2006.8.2)		弁理士 社本 一夫
(31) 優先権主張番号	102 50 808.9	(74) 代理人	100076691
(32) 優先日	平成14年10月31日(2002.10.31)		弁理士 増井 忠武
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(74) 代理人	100075270
			弁理士 小林 泰
		(74) 代理人	100080137
			弁理士 千葉 昭男
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 テトラアルキルアンモニウムテトラフルオロボレート含有電解質組成物の直接製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

部分的もしくは完全に水と混和性であり、ニトリル類、ジニトリル類、アルキルカーボネート類、アルキレンカーボネート類、及びラクトン類を含む群から選択される少なくとも1種の有機溶媒中で、少なくとも1種のテトラアルキルアンモニウムハライドを少なくとも1種の金属テトラフルオロボレートと混合する工程(i)を含むことを特徴とするテトラアルキルアンモニウムテトラフルオロボレート含有電解質組成物の製造方法。

【請求項 2】

前記少なくとも1種のテトラアルキルアンモニウムハライドのアルキル基は、互いに独立に1~10個の炭素原子を含むことを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

前記少なくとも1種の金属テトラフルオロボレートは、アルカリ金属テトラフルオロボレートであることを特徴とする請求項1又は2に記載の方法。

【請求項 4】

前記少なくとも1種のテトラアルキルアンモニウムハライド及び前記少なくとも1種の金属テトラフルオロボレートは、2:1~1:5のモル比で混合されることを特徴とする請求項1~3のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 5】

前記混合プロセスは、-50 ~ +240 の温度にて行われることを特徴とする請求項4に記載の方法。

## 【請求項 6】

前記少なくとも 1 種の有機溶媒は、アセトニトリル、1, 2 - プロピレンカーボネート又は - ブチロラクトンであり、少なくとも 1 種のテトラアルキルアンモニウムテトラフルオロボレートの 1 ~ 4 個のアルキル基はエチル基であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 7】

前記方法は、( i i ) 金属ハライドの分離、( i i i ) 乾燥の反応工程の少なくとも 1 工程を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の方法により得ることができることを特徴とするテトラアルキルアンモニウムテトラフルオロボレート含有電解質組成物。 10

## 【請求項 9】

溶媒不含電解質残渣に関して 10 ppm ~ 2% (重量) の金属ハロゲン化物を含むことを特徴とする請求項 8 に記載のテトラアルキルアンモニウムテトラフルオロボレート含有電解質組成物。

## 【請求項 10】

電気化学セル又は蓄電器内で非腐食性であることを特徴とする請求項 9 に記載のテトラアルキルアンモニウムテトラフルオロボレート含有電解質組成物。

## 【請求項 11】

請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の方法に従って製造されたテトラアルキルアンモニウムテトラフルオロボレート含有電解質組成物又は請求項 8 ~ 10 のいずれか 1 項に記載のテトラアルキルアンモニウムテトラフルオロボレート含有電解質組成物の電気化学セル又は蓄電器内での使用。 20

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、水と混和性である有機溶媒中でテトラアルキルアンモニウムハライド類を金属テトラフルオロボレート類と反応させることによるテトラアルキルアンモニウムテトラフルオロボレート含有電解質組成物の直接製造方法に関する。さらに、本発明は、新規な方法に従って製造され得る電解質組成物並びに電気化学セル及びエネルギー貯蔵デバイス内での該組成物の使用に関する。 30

## 【背景技術】

## 【0002】

非水性電解質組成物は、例えば、電気化学セル又はエネルギー貯蔵デバイスとして用いることができる高容量を有する蓄電器 (ウルトラ又はスーパー蓄電器) などの多くの用途において用いられている。テトラアルキルアンモニウムテトラフルオロボレート類を含む電解質組成物をそのような用途に適用することは既に知られている (米国特許 US 5, 086, 374 号明細書; Kobayashi ら "Synthetic Metals" 18, (1987) 619 - 624)。 40

## 【0003】

テトラアルキルアンモニウムテトラフルオロボレート含有電解質組成物を製造するために、純粋な第 4 アンモニウム塩を、高い溶媒力及び高い化学物質・熱安定性を有する溶媒、例えば 1, 2 - プロピレンカーボネート中に溶解させる (米国特許 US 5, 705, 696 号明細書)。

## 【0004】

この特許は、テトラアルキルアンモニウムテトラフルオロボレート類の製造のための 2 つのプロセスを開示する。プロセスの一つにおいて、テトラアルキルアンモニウムハライド類を水性媒体中で、金属テトラフルオロボレート類と反応させ、第 2 の反応工程において、副産物として形成された金属ハライドをメンブラン透析によって分離させる。必要であれば、要求される純度を達成するために反応工程を数回繰り返さなければならない。 50

いて、テトラアルキルアンモニウムテトラフルオロボレートを乾燥、例えば凍結乾燥により、水溶液から単離することができる。しかし、有機溶媒との共沸蒸留により水を取り除くことが可能であり、この場合、生成物は残渣として得ることができる。

【0005】

第2のプロセスにおいて、テトラアルキルアンモニウムハライド及びアルカリ金属テトラフルオロボレートから水性媒体中で形成されたテトラアルキルアンモニウムテトラフルオロボレートを、水と不混和性である有機溶媒で抽出する。副産物として形成されたアルカリ金属ハライドは、水相に溶解したまま残る。有機相を蒸発させることによって、第4アンモニウムテトラフルオロボレートを純粋な形態で得ることができる。抽出プロセスのために、好ましくは、塩素化炭化水素類、例えばメチレンクロライドが用いられる。

10

【0006】

しかし、技術的なプロセスとして、テトラアルキルアンモニウムテトラフルオロボレート含有電解質組成物を製造するための2工程反応はコストが高く、したがって経済的ではない。なぜなら、テトラアルキルアンモニウムハライドで開始する第1の工程において、テトラアルキルアンモニウムテトラフルオロボレートが純粋な形態で製造され単離されるからである。その後、第2の工程において、テトラアルキルアンモニウムテトラフルオロボレートを適切な溶媒に溶解させることによって電解質組成物の製造のために用いる。溶媒としての塩素化炭化水素の使用は毒性上の理由から安全ではないことが知られている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0007】

本発明の目的は、より容易に実施することができ、よって従来技術に記載されている方法よりも経済的なテトラアルキルアンモニウムテトラフルオロボレート含有電解質組成物の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

この目的は、水と混和性である有機溶媒中で、テトラアルキルアンモニウムハライド類を金属テトラフルオロボレート類と反応させ、テトラアルキルアンモニウムテトラフルオロボレート含有電解質組成物を得ることにより達成され得る。

【0009】

30

したがって、本発明の主題は、部分的に又は完全に水と混和性である少なくとも1種の有機溶媒中で、少なくとも1種のテトラアルキルアンモニウムハライドを少なくとも1種の金属テトラフルオロボレートと混合させる工程(i)を含むことを特徴とするテトラアルキルアンモニウムテトラフルオロボレート含有電解質組成物の製造方法である。

【0010】

従来技術の2工程プロセスとは対照的に、新規な方法は、出発物質としてのテトラアルキルアンモニウムハライドから1工程でテトラアルキルアンモニウムテトラフルオロボレート含有電解質組成物を提供する。したがって、本方法を直接方法として記載することができる。本方法は、単純な態様で実施することができ、技術的適用について並はずれて有利である。

40

【0011】

新規なプロセスのために抽出物として用いられる第4アンモニウムハライド類は、公知であるか、又は公知のプロセスに従って製造することができる。例えば、アンモニウムハライド類は、トリアルキルアミン類とアルキルハライド類とを反応させることにより製造することができる。フッ化物、塩化物、臭化物並びにヨウ化物を用いることも可能である。塩化物又は臭化物を用いることが好ましい。

【0012】

さらに、テトラアルキルアンモニウムハライド類において、アルキル基は互いに独立に1~10個の炭素原子を含むことが好ましい。

好ましいテトラアルキルアンモニウムハライド類の例としては、テトラエチルアンモニ

50

ウムクロライドもしくはプロマイド、メチルトリエチルアンモニウムクロライドもしくはプロマイド、メチルトリオクチルアンモニウムクロライドもしくはプロマイドを挙げることができる。

【0013】

部分的に又は完全に水と混和性である溶媒として、有機溶媒及び水の総量は100wt%であり、相分離なしに少なくとも5wt%の水を取り出すことができる溶媒を用いることが好ましい。さらに、本発明のテトラアルキルアンモニウムテトラフルオロボレートに用いることができる溶媒は、高い溶媒力並びに高い化学的安定性及び熱的安定性を有すべきである。

【0014】

適切な溶媒は、好ましくはニトリル類、例えばアセトニトリル、ジニトリル類、例えばマロン酸ジニトリル、アルキルカーボネート類、例えばジエチルカーボネート、アルキレンカーボネート、例えばエチレンカーボネート又は1,2-プロピレンカーボネート、並びにラクトン類、例えばγ-ブチロラクトンからなる群より選択される。

【0015】

特に好ましい溶媒は、アセトニトリル、1,2-プロピレンカーボネート並びにγ-ブチロラクトンである。

さらに、アルキレングリコール類、ジアルキレングリコール類、トリアルキレングリコール類、ポリアルキレングリコール類、スルホキシド類、置換アミド類、置換アミン類、環式エーテル類、ラクタム類(lactams)、無水物、エステル類、ウレタン類、ウレア類、乳酸エステル類、アルコール成分が1以上のニトリル基を含むエステル類、ジケトン類、並びにシロキサン類の誘導体を用いることができる。ただし、これらの誘導体は水と部分的に又は完全に混和性である。

【0016】

金属テトラフルオロボレート類として、アルカリ金属類のテトラフルオロボレート類、例えばナトリウムもしくはカリウムテトラフルオロボレート、並びにアルカリ金属類のテトラフルオロボレート類、例えばカルシウムもしくはマグネシウムテトラフルオロボレートを用いることが好ましい。

【0017】

特に、ナトリウム及びカリウムテトラフルオロボレートを用いることが好ましい。

新規なプロセスは、極度に簡易な態様で行うことができる。典型的には、少なくとも1種のテトラアルキルアンモニウムハライド及び少なくとも1種の金属テトラフルオロボレートを固体として少なくとも1種の有機溶媒中に導入する。しかし、少量が既に溶解した形態で存在する懸濁した形態で、抽出物を混合することも可能である。完全な混合を達成するために、混合物を攪拌することもできる。

【0018】

少なくとも1種のテトラアルキルアンモニウムハライド及び少なくとも1種の金属テトラフルオロボレートを2:1~1:5のモル比で混合することが好ましい。

混合プロセス中に、イオン交換反応が生じ、テトラアルキルアンモニウムテトラフルオロボレート並びに金属ハライドが形成される。同時に、異種のテトラアルキルアンモニウムハライド類及び/又は異種の金属テトラフルオロボレート類を用いる場合には、異種のテトラアルキルアンモニウムテトラフルオロボレート類及び/又は金属ハライド類が形成される。テトラアルキルアンモニウムテトラフルオロボレートは有機溶媒中に溶解し、金属ハライドは沈殿する。反応は、比較的低温で既に開始されている。反応を強めるために、より高温、例えば有機溶媒の沸点にて行うこともできる。

【0019】

-50 ~ +240 の反応温度を用いることが好ましい。

イオン交換反応中に、テトラアルキルアンモニウムテトラフルオロボレートの良好な有機溶媒溶解性ゆえに導電性は増加し、塩の形成を証明することができる。

【0020】

溶媒中での生成したテトラアルキルアンモニウムテトラフルオロボレート濃度は、各要求にまで調節され得る。一般に、濃度は、飽和限界に近くない態様で選択される。こうして、テトラフルオロボレートは完全に溶解したまま残る。

【0021】

混合プロセスの後形成される少なくとも1種のテトラアルキルアンモニウムテトラフルオロボレートが好ましくは0.1~5.0モル/lの濃度で溶媒中に存在するように、抽出物濃度を選択することが好ましい。特に、0.5~2.0モル/lの濃度が好ましい。

【0022】

溶媒に不溶性である形成された金属ハライドもしくは形成された金属ハライド類の部分を分離することが好ましい。分離は、公知の方法、例えば濾過又は遠心分離によって達成することができる。

10

【0023】

必要であれば、形成された混合物を公知の方法に従って乾燥することもできる。例えば、乾燥プロセスとして、凍結乾燥、共沸蒸留、モレキュラーシーブ、硫酸ナトリウム、硫酸マグネシウム、アルカリ金属類及び土類アルカリ金属類並びにこれらの水化物(hydrates)又は有機アクリレート類を用いることが好ましい。乾燥プロセスは、金属ハライドの不溶性部分の分離の前もしくは後、又は分離の前及び後に行うことができる。

【0024】

したがって、本発明のプロセスは、工程(ii)金属ハライドの分離及び工程(iii)乾燥の少なくとも1工程を含むプロセスであることを特徴とする。

20

しかし、使用した有機溶媒の高い溶媒力並びにテトラアルキルアンモニウム塩類の溶解性を考慮する媒体特性ゆえに、少なくとも1種のテトラアルキルアンモニウムテトラフルオロボレート含有電解質組成物は、各金属ハライド類の溶解した金属ハライドの部分を常に含有する。この部分は10ppm~2.0wt%の濃度、特に15ppm~1.0wt%の濃度で存在することが好ましい。ここで、濃度範囲は溶媒を含まない電解質残渣をいう。

【0025】

この部分(溶解した金属ハライドの部分)が電解質組成物の実用性を阻害しないことは予測できないことであつたし、非常に驚くべきことである。したがって、混合物のこの部分をさらなる精製工程によって取り除く必要がなく、この部分が混合物中に溶解したままであり得ることは、本発明の新規なプロセスの並はずれた利点である。

30

【0026】

したがって、新規な直接プロセスによって製造される電解質組成物は、純粋なテトラアルキルアンモニウムテトラフルオロボレートを溶媒中に溶解することによる従来技術に記載された電解質組成物とは区別される。テトラアルキルアンモニウムテトラフルオロボレート類は、本質的にハライド類を含まないようにすべきである。典型的には、製造された電解質組成物のハライドの量は、乾燥残渣に対して10ppm以下でなければならない。なぜなら、さもなければ電気化学セルもしくはエネルギー貯蔵デバイスの腐食を考慮しなければならないからである。

【0027】

したがって、本発明の別の対象は、工程(i)部分的に又は完全に水と混和性である少なくとも1種の有機溶媒中で、少なくとも1種のテトラアルキルアンモニウムハライドを少なくとも1種の金属テトラフルオロボレートと混合する工程を含むプロセス、又は請求項2~8のいずれか1項に規定のプロセスにより得ることができるテトラアルキルアンモニウムテトラフルオロボレート含有電解質組成物である。

40

【0028】

本発明の別の主題は、テトラアルキルアンモニウムテトラフルオロボレート含有電解質組成物そのもの又は本発明のプロセスにより製造されるテトラアルキルアンモニウムテトラフルオロボレート含有電解質組成物を電気化学セル又は蓄電器内で使用することである。この組成物をエネルギー貯蔵デバイスとして用いられる高容量の蓄電器(ウルトラ又はスーパー蓄電器)内で用いることが好ましい。このような蓄電器の典型的な構成において

50

、2個の金属製エネルギー収集装置は、多孔性非導電性隔離層によって隔離されている多孔質電極、典型的には炭素電極によって分離されている。電極及び隔離層における孔は、電解質で充填される。次いで、電解反応が起こるのである電圧以下の電圧にて電流を電極に印加する。結果として、荷電イオン、典型的には電解質中の塩の解離からの荷電イオンは、電極表面に集まり、電圧差を生じさせる。この電圧差は、所望時には電流を生じさせ得る（米国特許US 5,705,696号明細書）。

【0029】

特に、新規なプロセスによって製造されるアセトニトリル中テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート、アセトニトリル中メチルトリエチルアンモニウムテトラフルオロボレート、1,2-プロピレンカーボネート中メチルトリエチルアンモニウムテトラフルオロボレート、1,2-プロピレンカーボネート中テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート並びに - ブチロラクトン中テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレートの電解質組成物は、この用途に適切である。第4アンモニウムテトラフルオロボレート濃度は、好ましくは0.5~2.0 mol/lである。特に、濃度は0.75~1.5 mol/lである。

10

【0030】

以下の電解質組成物もまた、以下の抽出物組成物（テトラアルキルアンモニウムハライド/金属テトラフルオロボレート/溶媒/反応温度/溶媒中テトラアルキルアンモニウムテトラフルオロボレート濃度[mol/l]）で開始する新規なプロセスにしたがって製造可能である。

20

テトラエチルアンモニウムブロマイド/カリウムテトラフルオロボレート/アセトニトリル/20 / 1 ;

メチルトリエチルアンモニウムクロライド/カリウムテトラフルオロボレート/アセトニトリル/20 / 1 ;

メチルトリエチルアンモニウムブロマイド/カリウムテトラフルオロボレート/1,2-プロピレンカーボネート/20 / 1 ;

テトラエチルアンモニウムブロマイド/カリウムテトラフルオロボレート/1,2-プロピレンカーボネート/20 / 1 ;

テトラエチルアンモニウムクロライド/カリウムテトラフルオロボレート/1,2-プロピレンカーボネート/20 / 1 ;

30

メチルトリエチルアンモニウムクロライド/カリウムテトラフルオロボレート/1,2-プロピレンカーボネート/20 / 1 ;

メチルトリエチルアンモニウムブロマイド/カリウムテトラフルオロボレート/1,2-プロピレンカーボネート/20 / 1 ;

テトラエチルアンモニウムクロライド/カリウムテトラフルオロボレート/ - ブチロラクトン/20 / 1 ;

テトラエチルアンモニウムブロマイド/カリウムテトラフルオロボレート/ - ブチロラクトン/20 / 1 ;

メチルトリエチルアンモニウムクロライド/カリウムテトラフルオロボレート/ - ブチロラクトン/20 / 1 ;

40

メチルトリエチルアンモニウムブロマイド/カリウムテトラフルオロボレート/ - ブチロラクトン/20 / 1 ;

テトラエチルアンモニウムクロライド/ナトリウムテトラフルオロボレート/アセトニトリル/20 / 1 ;

テトラエチルアンモニウムクロライド/リチウムテトラフルオロボレート/アセトニトリル/20 / 1 ;

テトラエチルアンモニウムクロライド/カルシウムテトラフルオロボレート/アセトニトリル/20 / 1 ;

テトラエチルアンモニウムクロライド/マグネシウムテトラフルオロボレート/アセトニトリル/20 / 1 ;

50

テトラエチルアンモニウムクロライド / カリウムテトラフルオロボレート / アセトニトリル / 82 / 1 ;

メチルトリエチルアンモニウムクロライド / カリウムテトラフルオロボレート / 1, 2 - プロピレンカーボネート / 240 / 1 ;

テトラエチルアンモニウムクロライド / カリウムテトラフルオロボレート / - ブチロラクトン / 204 / 1 ;

テトラエチルアンモニウムクロライド / カリウムテトラフルオロボレート / アセトニトリル / 20 / 0.1 ;

テトラエチルアンモニウムクロライド / カリウムテトラフルオロボレート / アセトニトリル / 20 / 2 ;

10

テトラエチルアンモニウムブロマイド / カリウムテトラフルオロボレート / 1, 2 - プロピレンカーボネート / 20 / 2 ;

テトラエチルアンモニウムブロマイド / カリウムテトラフルオロボレート / - ブチロラクトン / 20 / 2 ;

テトラエチルアンモニウムブロマイド / カリウムテトラフルオロボレート / アセトニトリル / 20 / 0.9 ;

テトラエチルアンモニウムブロマイド / カリウムテトラフルオロボレート / アセトニトリル / 20 / 1.4 ;

本発明を以下の実施例により説明する。

#### 【実施例】

20

#### 【0031】

アセトニトリル中 1 モル濃度 (molar) のテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート含有電解質組成物の調製

テトラエチルアンモニウムクロライド (96%) 17.26g 及びカリウムテトラフルオロボレート (97%) 12.98g を 200ml フラスコに秤量して、100ml アセトニトリルで満たした。20 で 15 分間攪拌した後、溶液を濾過し、導電性を市販の装置 (Siemens 社製) で評価した。導電性の測定結果は 54.7 mS/cm であった。

#### 【0032】

この電解質組成物のサンプルを蒸発させ、残渣中の塩化物濃度を評価した。塩化物濃度は 0.71 wt% であった。

30

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
<b>H 0 1 G 9/035 (2006.01)</b>		H 0 1 G 9/02 3 1 1
<b>H 0 1 M 6/16 (2006.01)</b>		H 0 1 M 6/16 A
<b>H 0 1 M 10/05 (2010.01)</b>		H 0 1 M 10/40 A

(74)代理人 100096013

弁理士 富田 博行

(74)代理人 100112634

弁理士 松山 美奈子

(72)発明者 ズィゲル, アルフレッド

ドイツ連邦共和国 3 0 9 2 6 ゼールツェ, レルヒェンバーク 1

(72)発明者 フォーケン, ミヒャエル

ドイツ連邦共和国 3 0 9 2 6 ゼールツェ, アム・ヴェーアグラーベン 1 8 アー

(72)発明者 リーペルト, クリスティアン

ドイツ連邦共和国 3 1 2 7 5 レーテ, シュテルンタレールシュトラッセ 6

(72)発明者 タイゼン, ミヒャエル

ドイツ連邦共和国 3 0 1 6 3 ハノーバー, アム・シャッツカンブ

審査官 小池 秀介

(56)参考文献 特開昭63-174954(JP, A)

特開平10-087574(JP, A)

特開2002-047255(JP, A)

特開2002-305024(JP, A)

特開2002-110231(JP, A)

特開平11-162508(JP, A)

米国特許第05705696(US, A)

特開平08-008147(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01G 9/00

9/016-9/02

9/025

9/038

9/058

9/07

9/10

9/155

9/21

9/26- 9/28

H01M 4/00- 4/62

10/36-10/40