

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-298375

(P2005-298375A)

(43) 公開日 平成17年10月27日(2005. 10. 27)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C07C 213/10	C O 7 C 213/10	4 C O 6 9
C07C 217/08	C O 7 C 217/08	4 H O O 6
C07C 303/44	C O 7 C 303/44	5 H O 2 9
C07C 311/48	C O 7 C 311/48	
C07D 207/06	C O 7 D 207/06	
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2004-114327 (P2004-114327)	(71) 出願人	000003300
(22) 出願日	平成16年4月8日(2004. 4. 8)		東ソー株式会社
			山口県周南市開成町4560番地
		(72) 発明者	堀江 治之
			山口県周南市政所4丁目5-5-101
		(72) 発明者	吉村 浩幸
			山口県周南市政所3丁目9-10
		Fターム(参考)	4C069 AA01 BA01 CC24
			4H006 AA02 AD10 AD30 BE02 BE14
			BP10 BU32
			5H029 AJ14 AM09 CJ12 DJ09 HJ10

(54) 【発明の名称】 常温溶融塩の精製方法

(57) 【要約】

【課題】 常温溶融塩から、該溶融塩中に不純物として含まれる、アルカリ金属等の金属、及びハロゲンを、簡便、かつ効率的に除去する精製方法を提供する。

【解決手段】 常温溶融塩中に不純物として含まれるアルカリ金属等の金属及びハロゲンを、酸水溶液又はアルカリ水溶液で洗浄することにより、高純度の常温溶融塩を得る。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

常温溶融塩を酸水溶液又はアルカリ水溶液で洗浄することを特徴とする常温溶融塩の精製方法。

【請求項 2】

アルカリ水溶液がアンモニア水溶液であることを特徴とする請求項 1 に記載の常温溶融塩の精製方法。

【請求項 3】

アンモニア水溶液中のアンモニアの濃度が 0.02 ~ 0.5 wt %であることを特徴とする請求項 2 に記載の常温溶融塩の精製方法。

10

【請求項 4】

常温溶融塩が、アンモニウム、イミダゾリウム、ピリジニウム、ホスホニウム、及びスルホニウムからなる群より選ばれる 1 種又は 2 種以上のカチオンと、下記一般式 (1)

【化 1】



(式中、X、Y は各々独立して、フルオロアルキル基、シアノ基、フルオロアルキルスルホニル基、フルオロアルキルカルボニル基、又はフルオロホスホニル基を表し、また、X、Y の 2 つの基により環構造を形成していても良い。)

20

で示されるイミドアニオンからなる常温溶融塩であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 3 のいずれかに記載の常温溶融塩の精製方法。

【請求項 5】

カチオンが、カチオン中心以外にヘテロ原子を有する官能基を含む、アンモニウム、イミダゾリウム、ピリジニウム、ホスホニウム、及びスルホニウムからなる群より選ばれる 1 種又は 2 種以上のカチオンであることを特徴とする請求項 4 に記載の常温溶融塩の精製方法。

【請求項 6】

カチオン中心以外にヘテロ原子を有する官能基がアルコキシアルキル基であることを特徴とする請求項 5 に記載の常温溶融塩の精製方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、常温溶融塩の精製方法に関する。

【背景技術】

【0002】

常温溶融塩はイオン性液体とも呼ばれ、室温付近で液状を呈し広い温度範囲で蒸気圧が低く、また常温固体の塩に比較して有機溶媒等他物質との相溶性が高く、さらに、イオンのみで構成され高いイオン伝導性を示すことから、電気化学デバイスの電解質、電解液、又は有機合成用の溶媒として展開が図られている。

40

【0003】

常温溶融塩としては、例えば、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム (EMI) カチオン又は 1-ブチルピリジニウムカチオンと、テトラフルオロボレートアニオン又はヘキサフルオロホスフェートアニオンとの組合せによる親水性を示す塩が広く知られている。

【0004】

また、EMI カチオンとビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドアニオンの組合せ等で疎水性を示す常温溶融塩が見出されており、それらは水洗によりアルカリ金属、ハロゲン等の不純物除去が可能なため、高純度の塩が得られることから、電気化学デバイス

50

への適用検討（例えば、特許文献 1 参照）が盛んになっている。

【0005】

さらに、塩の融点、粘度を下げる目的で、4 級アンモニウムカチオン、4 級ホスホニウムカチオンにアルコキシアルキル基を導入し、常温溶融塩としたものが各種考案されており（例えば、特許文献 2 参照）、これらも電気化学デバイスへの適用が検討されている。

【0006】

【特許文献 1】特開 2003 - 123791 号公報

【0007】

【特許文献 2】国際公開第 02 / 076924 号パンフレット

【発明の開示】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

常温溶融塩を電気化学デバイスに適用するに際しては、不純物としてアルカリ金属等の金属やハロゲンを含む含有しない、高純度の常温溶融塩が望まれている。ハロゲンの存在は装置の腐食、電極の劣化を招き、また、アルカリ金属の存在はサイクル特性等に影響を与えるという指摘がある。

【0009】

E M I 又は 1 - ブチルピリジニウム等を含めた 4 級アンモニウム型常温溶融塩は、通常、3 級アミン化合物をハロゲン化アルキルにより 4 級ハロゲン塩化し、その後、ハロゲンアニオンを所望のアニオンを含むアルカリ金属塩等により変換する方法により製造されており、製造工程でハロゲン、アルカリ金属を含む原料を用いるため、これらの混入が避けられない。特に E M I のテトラフルオロボレート塩のような水溶性の常温溶融塩の場合、アルカリ金属、ハロゲン等の不純物を水洗により除去することができず、数百～数千 ppm 以上残留してしまい、特に微量のアルカリ金属、ハロゲンを嫌う電気化学デバイス用材料に適用する際には問題となっている。

20

【0010】

一方、E M I のビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド塩のような塩の場合は、例えば、ハロゲン塩からイミドのアルカリ金属塩を用いてイオン交換することにより、疎水性の常温溶融塩とすることができるため、水洗を繰り返せば、最終的には製造時に混在するアルカリ金属やハロゲンを数 ppm レベルまで低減することができる。

30

【0011】

しかしながら、例えば、アルコキシアルキル基が結合したような、ヘテロ原子含有 4 級アンモニウムカチオンの場合には、同様に E M I のビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドアニオンとの常温溶融塩としても、アルカリ金属、ハロゲンは除去しにくく、特に数 ppm レベルへの低減は困難となる。

【0012】

そのため、水洗以外に吸着剤の適用、イオン交換樹脂の適用によるアルカリ金属や、ハロゲンの除去等が考えられるが、操作が煩雑になる、効果が得られにくい、コストがかかる、常温溶融塩のロスが大きくなる等の問題があり、工業的な方法とはいえない。

【0013】

40

本発明は上記の問題に対して鑑みられたものであり、その目的は、不純物であるアルカリ金属等の金属及びハロゲンの含有量が少ない高純度の常温溶融塩とすることのできる、簡便かつ効率的な精製方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明者らは上記したような課題に対し鋭意検討を行った結果、常温溶融塩を酸水溶液又はアルカリ水溶液で洗浄することにより、不純物であるアルカリ金属等の金属及びハロゲンを、簡便かつ効率的に低減することができることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0015】

50

すなわち本発明は、以下に示すとおり、常温溶融塩の精製方法である。

【0016】

(1) 常温溶融塩を酸水溶液又はアルカリ水溶液で洗浄することを特徴とする常温溶融塩の精製方法。

【0017】

(2) アルカリ水溶液がアンモニア水溶液であることを特徴とする上記(1)に記載の常温溶融塩の精製方法。

【0018】

(3) アンモニア水溶液中のアンモニアの濃度が0.02～0.5wt%であることを特徴とする上記(2)に記載の常温溶融塩の精製方法。

10

【0019】

(4) 常温溶融塩が、アンモニウム、イミダゾリウム、ピリジニウム、ホスホニウム、及びスルホニウムからなる群より選ばれる1種又は2種以上のカチオンと、下記一般式(1)

【0020】

【化1】



20

(式中、X、Yは各々独立して、フルオロアルキル基、シアノ基、フルオロアルキルスルホニル基、フルオロアルキルカルボニル基、又はフルオロホスホニル基を表し、また、X、Yの2つの基により環構造を形成していても良い。)

で示されるイミドアニオンからなる常温溶融塩であることを特徴とする上記(1)乃至(3)のいずれかに記載の常温溶融塩の精製方法。

【0021】

(5) カチオンが、カチオン中心以外にヘテロ原子を有する官能基を含む、アンモニウム、イミダゾリウム、ピリジニウム、ホスホニウム、及びスルホニウムからなる群より選ばれる1種又は2種以上のカチオンであることを特徴とする上記(4)に記載の常温溶融塩の精製方法。

30

【0022】

(6) カチオン中心以外にヘテロ原子を有する官能基がアルコキシアルキル基であることを特徴とする上記(5)に記載の常温溶融塩の精製方法。

【0023】

以下、本発明について詳細に説明する。

【0024】

本発明において、常温溶融塩を洗浄するために用いられる酸又はアルカリとしては、特に限定するものではなく、種々の酸、アルカリを用いることができるが、除去対象であるアルカリ金属や、ハロゲンを含まず、常温溶融塩に溶解しにくいものが好ましい。具体的には、酸としては、例えば、硝酸、硫酸等が挙げられ、アルカリとしては、例えば、アンモニア、ヒドラジン等が挙げられる。これらの中でも、アンモニアが、常温溶融塩の回収率、品質、精製コスト面で特に優れている。

40

【0025】

本発明において、酸水溶液又はアルカリ水溶液のpHは特に限定するものではないが、酸水溶液の場合、pHが1～4の範囲、アルカリ水溶液の場合、pHが10～13の範囲とすることが、常温溶融塩からの金属及びハロゲンの除去性能、常温溶融塩の回収率の面から好ましい。アンモニア水溶液の場合には、その濃度は0.02～0.5wt%の範囲であることが好ましく、0.02wt%未満ではアルカリ金属及びハロゲン成分の除去性能が十分でなく、0.5wt%を越えると、作業時の臭気が著しく、常温溶融塩の回収率

50

も低下する場合がある。

【0026】

本発明において、酸水溶液又はアルカリの使用量については、不純物を除去できる程度使用すれば良く、特に限定するものではないが、不純物である金属及びハロゲン成分の除去効率の面から、常温溶融塩に対して10～1000wt%の範囲、特に30～300wt%の範囲が好ましい。常温溶融塩を洗浄する際の処理温度については、通常、室温で行えば良く、特に限定するものではないが、条件によっては0～60の範囲で実施することも可能である。さらに詳細な洗浄条件について、特に限定するものではないが、攪拌羽根や、マグネチックスターラー、振とう等により、激しく攪拌することにより、常温溶融塩と酸又はアルカリの接触面をできるだけ増やした方が、直ちに（数分程度の内に）不純物除去が行うことができる。

10

【0027】

本発明の、酸水溶液又はアルカリ水溶液による常温溶融塩の洗浄後、さらに水洗を実施することにより、洗浄で用いた酸又はアルカリ源を常温溶融塩から除去することができ、より高純度の常温溶融塩とすることができる。

【0028】

本発明の精製方法は、疎水性を示す常温溶融塩に対して適用することが好ましい。ここで、疎水性を示す常温溶融塩としては、常温溶融塩と本発明で用いられる酸又はアルカリとが完全に均一にならなければ良く、特に限定するものではないが、本発明の精製方法は、水への溶解度がおおよそ10wt%以下の常温溶融塩に対して適用することが収率等の面

20

【0029】

本発明の精製方法は、従来公知のEMI、トリメチルブチルアンモニウム等のビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド塩にも適用できる。これらのカチオン中心以外が炭化水素のみで構成されるカチオン種のイミド塩の場合は、上記したとおり、単純な水洗を繰り返し実施すれば、不純物であるアルカリ金属及びハロゲンを数ppmのレベルまで低減することは可能であるが、本発明の方法を用いれば、使用水量の低減を図ることができ、より効率的に不純物の除去が可能となる。

【0030】

本発明の精製方法は、アルコキシアルキル基を含有するような、カチオン中心以外に酸素、窒素、硫黄等のヘテロ原子を含むようなカチオン種からなる常温溶融塩に対して、特に有効である。このようなカチオン中心以外にヘテロ原子を含有するカチオンからなる常温溶融塩は、アルカリ金属や、ハロゲンを溶解しやすい傾向があるため、これら不純物の除去が難しくなり、単純な水洗を繰り返しても数百～数十ppmのレベルに止まる。これらカチオンを含む常温溶融塩に対し、本発明の精製方法を施すことにより、アルカリ金属及びハロゲン成分をそれぞれ数ppmのレベルまで低減することが可能となる。

30

【0031】

カチオン中心以外にヘテロ原子を含有するカチオンとしては、例えば、（2-メトキシエチル）トリエチルアンモニウム、（2-メトキシエチル）ジエチルメチルアンモニウム、（2-エトキシエチル）トリエチルアンモニウム、（2-エトキシエチル）トリメチルアンモニウム、（2-エトキシエチル）ジエチルメチルアンモニウム、（3-メトキシプロピル）トリメチルアンモニウム、（3-メトキシブチル）トリメチルアンモニウム、（6-メトキシヘキシル）トリメチルアンモニウム、{2'-メトキシ（2-エトキシエチル）}トリメチルアンモニウム、{2'-エトキシ（2-エトキシエチル）}エチルジメチルアンモニウム、（2-ヒドロキシエチル）トリメチルアンモニウム、（3-ヒドロキシプロピル）トリメチルアンモニウム、（6-ヒドロキシヘキシル）トリメチルアンモニウム、（2-ジメチルアミノエチル）トリメチルアンモニウム、（2-ジメチルアミノエチル）エチルジメチルアンモニウム、（2-ジエチルアミノエチル）トリエチルアンモニウム、（2-ジエチルアミノエチル）メチルジエチルアンモニウム、（3-ジメチルアミノプロピル）トリメチルアンモニウム、（4-ジメチルアミノブチル）トリメチルアンモ

40

50

ニウム、(6-ジメチルアミノヘキシル)トリメチルアンモニウム等が挙げられる。

【0032】

一方、アニオン種に関しても、カチオンと組合せた場合に疎水性を示す常温溶融塩に対して、本発明の精製方法を適用することが好ましく、具体的には、上記一般式(1)で示されるイミドアニオン等が例示される。

【0033】

上記一般式(1)で示されるイミドアニオンとしては、特に限定するものではないが、例えば、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、ビス(ペンタフルオロエチルスルホニル)イミド、ビス(フルオロスルホニル)イミド、ビス(トリフルオロメチルカルボニル)イミド、(トリフルオロメチルスルホニル)(トリフルオロメチルカルボニル)イミド等が好適なものとして挙げられる。

10

【発明の効果】

【0034】

本発明によれば、簡便な方法により、効率的に常温溶融塩に含まれるアルカリ金属等の金属やハロゲン等の不純物を除去することができる。

【0035】

本発明の精製方法により得られる常温溶融塩は、不純物であるアルカリ金属等の金属及びハロゲンをほとんど含まないことから、二次電池、電気二重層キャパシタ、燃料電池、色素増感太陽電池等の電気化学デバイス材料として特に好適である。

【実施例】

20

【0036】

以下、参考例、実施例、比較例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0037】

[参考例1] 疎水性アルコキシアルキル基含有アンモニウム常温溶融塩[(2-メトキシエチル)ジエチルメチルアンモニウム・ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド]の製造

攪拌機、冷却管、滴下ロート、温度計、並びに固形物の投入が可能な投入口を附した200mlフラスコに、2-ジエチルアミノエタノール11.7g(100mmol)及びテトラヒドロフラン100mlを仕込み、攪拌下、水素化ナトリウム(60%、油性)4.2g(105mmol)を少量ずつ添加し、ヒドロキシル基のナトリウムアルコラート化を行った。反応により水素が発生、発熱するので、水冷により温度を40以下に保ちながら行った。水素化ナトリウム添加終了後、投入口を閉め、25~40の間で30分間攪拌を行った後、続いて、ヨードメタン31.2g(220mmol)を滴下ロートより60分にわたり滴下した。アルコラート化反応時と同様水冷により温度を40以下に保ちながら行い、滴下終了後40で6時間反応を行った。生成した(2-メトキシエチル)ジエチルメチルアンモニウム・ヨードライド、及び副生するヨウ化ナトリウムは析出し、反応の進行に伴い反応液のスラリー粘度は高まった。その後、エバポレーターにより溶媒等を除去、得られるスラリーをジエチルエーテルで洗浄し、さらに、ろ過、80で減圧乾燥を行い、副生塩であるヨウ化ナトリウムとともに42.1gの塩(副生塩を含め理論収量の99.1%を回収)を得た。

30

40

【0038】

次いで、副生塩を含む(2-メトキシエチル)ジエチルメチルアンモニウム・ヨードライド25.4g(60mmolに相当)をこれと等重量の水に溶解し、攪拌下、等モル量のリチウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド17.2gを含む50%水溶液を滴下した。滴下後さらに30分間激しく攪拌、熟成を行い、その後静置し、水相と有機相(目的物)に2相分離させた。さらに有機相を有機相と同体積の水で1回水洗を行い、その後含まれる水分を100、減圧下乾燥を行うことにより除去、室温(25)で液状の(2-メトキシエチル)ジエチルメチルアンモニウム・ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド21.6g(収率84.5%)を得た。本常温溶融塩中には、Li 37

50

0 p p m、Na 1 2 0 0 p p m、及び I 9 0 0 p p mの無機不純物を含んでいた。

【 0 0 3 9 】

なお、アルカリ金属の定量は、湿式分解後、誘電結合型プラズマ発光分析 (I C P) にて実施し、ハロゲンの定量は、密閉式燃焼で吸収液に溶解後イオンクロマトグラフィーにより実施した。なお、検出限界はアルカリ金属で 1 p p m、ハロゲンで 1 0 p p mである。

【 0 0 4 0 】

[参考例 2] メチルプロピルピロリジニウム・ビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミドの製造 (カチオン種がカチオン中心以外にヘテロ原子を含まないもの)

参考例 1 と同様の装置を用い、N - メチルピロリジン 8 . 5 g (1 0 0 m m o l) 及び 10
テトラヒドロフラン 1 0 0 m l を仕込み、ヨードプロパン 1 7 . 9 g (1 0 5 m m o l)
を滴下ロートより 3 0 分程度で滴下し、滴下終了後 6 0 で 6 時間反応を行った。生成したメチルプロピルピロリジニウム・ヨードイドは析出し、反応の進行に伴い反応液のスラリー粘度は高まった。その後、ろ過により溶媒等を分離、さらに乾燥を行い、2 2 . 0 g のメチルプロピルピロリジニウム・ヨードイド 2 2 . 0 g を得た。

【 0 0 4 1 】

次いで、副生塩を含むメチルプロピルピロリジニウム・ヨードイド 1 1 . 5 g (4 5 m m o l) を等量の水に溶解し、等モル量のリチウムビス (トリフルオロメチルスルホニル) イミド 1 2 . 9 g を含む 5 0 % 水溶液を攪拌しながら滴下した。以下、参考例と同様の操作を行い、液状のメチルプロピルピロリジニウム・ビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミド 1 6 . 2 g を得た。本常温溶融塩中には、L i 1 8 0 p p m、及び B r 2 7 0 p p m の無機不純物を含んでいた。 20

【 0 0 4 2 】

以下、本発明の精製方法により、参考例 1、2 で得られた常温溶融塩に含まれるアルカリ金属及びハロゲン成分の除去を実施した。

【 0 0 4 3 】

[実施例 1] 参考例 1 の常温溶融塩の 0 . 2 w t % アンモニア水溶液による洗浄

参考例 1 で得られた、L i 3 7 0 p p m、Na 1 2 0 0 p p m、及び I 9 0 0 p p m を含む常温溶融塩 [(2 - メトキシエチル) ジエチルメチルアンモニウム・ビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミド] 2 0 . 0 g を 1 0 0 m l ビーカーに入れ、これに 30
0 . 2 w t % アンモニア水溶液 (p H 1 1 . 4) 2 0 . 0 g を加え、マグネチックスターラーで、室温条件、1 5 分間激しく攪拌した。終了後、分液を行い、アンモニア水溶液を除去、該常温溶融塩を、さらにもう 1 回 2 0 g の水と 1 5 分間激しく攪拌することで洗浄した。1 時間以上分液を行った後、常温溶融塩を分取、1 0 0 、減圧下乾燥を行い、L i 2 p p m、Na 8 p p m、及び I < 1 0 p p m を含む常温溶融塩 1 8 . 2 g を得た。

【 0 0 4 4 】

[実施例 2] 参考例 1 の常温溶融塩の 0 . 1 N - 硝酸による洗浄

0 . 1 N - 硝酸 (p H 1 . 3) 2 0 . 0 g を用いた以外は実施例 1 と同様に行い、L i 3 p p m、Na 9 p p m、及び I < 1 0 p p m を含む常温溶融塩 1 7 . 6 g を得た 40
。なお、該硝酸処理により、常温溶融塩に若干の着色が生じた。

【 0 0 4 5 】

[比較例 1] 水洗のみによるアルカリ金属、ハロゲンの除去

参考例 1 で得られた常温溶融塩 2 0 . 0 g を、1 回当たり 2 0 . 0 g の水を用い 1 5 分間、実施例 1 と同様マグネチックスターラーで激しく攪拌することによる水洗を 3 回繰り返した。水洗後実施例 1 と同様に処理、乾燥し、L i 9 0 p p m、Na 3 5 0 p p m、及び I 1 3 0 p p m を含む常温溶融塩 1 8 . 4 g を得た。

【 0 0 4 6 】

[実施例 3] メチルプロピルピロリジニウム・ビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミドからのアルカリ金属、ハロゲンの除去 (カチオン種がカチオン中心以外にヘテロ 50

原子を含まない場合)

Li 180 ppm、及び Br 270 ppmを含むメチルプロピルピロリジニウム・ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド 20.0 gを用いた以外は実施例 1と同様に操作することで、Li < 1 ppm、及び Br < 10 ppmを含む常温溶融塩 18.6 gを得た。

【0047】

[比較例 2] 水洗のみによるアルカリ金属、ハロゲンの除去(実施例 3の比較)

実施例 3で用いた Li 180 ppm、及び Br 270 ppmを含むメチルプロピルピロリジニウム・ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド 20.0 gを、比較例 1と同様、1回当たり 20.0 gの水を用いて 2回洗浄を繰り返した。Li 3 ppm、及び Br < 10 ppmの常温溶融塩 18.5 gを得た。 10

フロントページの続き(51)Int.Cl.⁷

F I

テーマコード(参考)

H 0 1 G 9/035

H 0 1 G 9/02

3 1 1

// H 0 1 M 10/40

H 0 1 M 10/40

A