

(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2016-108197

(P2016-108197A)

(43) 公開日 平成28年6月20日(2016.6.20)

(51) Int.Cl.

C O 1 B 25/455 (2006.01)
H O 1 M 10/0567 (2010.01)

F I

C O 1 B 25/455
H O 1 M 10/0567

テーマコード (参考)

5 H O 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 15 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2014-248913 (P2014-248913)
(22) 出願日 平成26年12月9日 (2014.12.9)(71) 出願人 000002200
セントラル硝子株式会社
山口県宇部市大字沖宇部5253番地
(74) 代理人 100108671
弁理士 西 義之
(72) 発明者 中原 啓太
山口県宇部市大字沖宇部5253番地 セ
ントラル硝子株式会社 化学研究所内
(72) 発明者 森中 孝敬
山口県宇部市大字沖宇部5253番地 セ
ントラル硝子株式会社 化学研究所内
(72) 発明者 池田 裕太
山口県宇部市大字沖宇部5253番地 セ
ントラル硝子株式会社 化学研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ジフルオロリン酸リチウム粉体の製造方法およびジフルオロリン酸リチウム

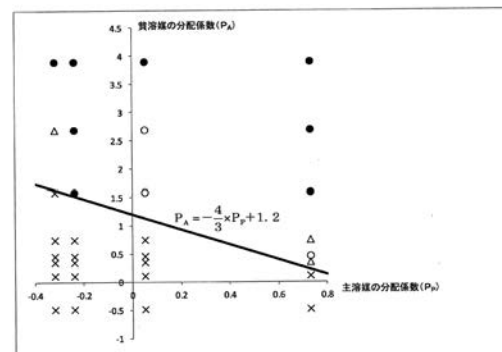
(57) 【要約】

【課題】ジフルオロリン酸リチウム溶液から、ジフルオロリン酸リチウム粉体を回収できる製造方法を提供する。

【解決手段】主溶媒にジフルオロリン酸リチウムが溶解した溶液に、貧溶媒を添加して、固体状のジフルオロリン酸リチウムを析出させる工程と、前記固体状のジフルオロリン酸リチウムを、前記主溶媒及び前記貧溶媒を含む液体から固液分離して、ジフルオロリン酸リチウム粉体を得る工程と、を含み、前記主溶媒のオクタノール／水分分配係数 P_p と、前記貧溶媒のオクタノール／水分分配係数 P_A との関係式が、以下の式(1)のとおりであることを特徴とするジフルオロリン酸リチウム粉体の製造方法を用いる。

$$P_A = -4/3 \times P_p + 1.2 \quad \cdots (1)$$

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

主溶媒にジフルオロリン酸リチウムが溶解した溶液に、貧溶媒を添加して、固体状のジフルオロリン酸リチウムを析出させる工程と、

前記固体状のジフルオロリン酸リチウムを、前記主溶媒及び前記貧溶媒を含む液体から固液分離して、ジフルオロリン酸リチウム粉体を得る工程と、を含み、

前記主溶媒のオクタノール／水分配係数 P_p と、前記貧溶媒のオクタノール／水分配係数 P_A との関係式が、以下の式 (1) のとおりであることを特徴とするジフルオロリン酸リチウム粉体の製造方法。

$$P_A - 4 / 3 \times P_p + 1 . 2 \quad \cdots (1)$$

10

【請求項 2】

前記貧溶媒が、飽和炭化水素系溶媒、芳香族系溶媒、エーテル系溶媒、及び炭酸エステル系溶媒からなる群から選ばれる少なくとも 1 種である、請求項 1 に記載のジフルオロリン酸リチウム粉体の製造方法。

【請求項 3】

前記飽和炭化水素系溶媒が、 n - ヘキサン、 n - ヘプタン及び n - オクタンからなる群から選ばれる少なくとも 1 種である、請求項 2 に記載のジフルオロリン酸リチウム粉体の製造方法。

【請求項 4】

前記芳香族系溶媒が、トルエン、キシレン及びベンゼンからなる群から選ばれる少なくとも 1 種である、請求項 2 に記載のジフルオロリン酸リチウム粉体の製造方法。

20

【請求項 5】

前記エーテル系溶媒が、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン及びジエチルエーテルからなる群から選ばれる少なくとも 1 種である、請求項 2 に記載のジフルオロリン酸リチウム粉体の製造方法。

【請求項 6】

前記炭酸エステル系溶媒が、エチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネート、プロピレンカーボネート及びエチレンカーボネートからなる群から選ばれる少なくとも 1 種である、請求項 2 に記載のジフルオロリン酸リチウム粉体の製造方法。

【請求項 7】

30

前記主溶媒が、エステル系溶媒、ケトン系溶媒、及びアルコール系溶媒からなる群から選ばれる少なくとも 1 種である、請求項 1 に記載のジフルオロリン酸リチウム粉体の製造方法。

【請求項 8】

前記エステル系溶媒が、酢酸エチル、酢酸メチル及び酢酸プロピルからなる群から選ばれる少なくとも 1 種である、請求項 7 に記載のジフルオロリン酸リチウム粉体の製造方法。

【請求項 9】

前記ケトン系溶媒が、アセトン、メチルエチルケトン及びシクロヘキサノンからなる群から選ばれる少なくとも 1 種である、請求項 7 に記載のジフルオロリン酸リチウム粉体の製造方法。

40

【請求項 10】

前記アルコール系溶媒が、エタノール、イソプロパノール、メタノール及びイソブタノールからなる群から選ばれる少なくとも 1 種である、請求項 7 に記載のジフルオロリン酸リチウム粉体の製造方法。

【請求項 11】

前記主溶媒のオクタノール／水分配係数 P_p が -0.40 以上 0.80 以下である、請求項 1 に記載のジフルオロリン酸リチウム粉体の製造方法。

【請求項 12】

前記主溶媒が酢酸エチルであり、前記貧溶媒がトルエンである、請求項 1 に記載のジフ

50

ルオロリン酸リチウム粉体の製造方法。

【請求項 13】

前記溶液に添加する際の前記貧溶媒の添加量が、前記溶液に対して 0.1 ~ 5 質量倍である、請求項 1 ~ 12 のいずれかに記載のジフルオロリン酸リチウム粉体の製造方法。

【請求項 14】

前記固液分離の後で、得られた固体を洗浄液で洗浄する工程と、
前記洗浄液を除去し、乾燥する工程を含む、請求項 1 ~ 13 のいずれかに記載のジフルオロリン酸リチウム粉体の製造方法。

【請求項 15】

トルエンを 1000 質量 ppm 以下含有することを特徴とするジフルオロリン酸リチウム。 10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水電解液電池に使用される、ジフルオロリン酸リチウム粉体の製造方法などに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、情報関連機器、通信機器、即ちパソコン、ビデオカメラ、デジタルスチールカメラ、携帯電話などの小型、高エネルギー密度用途向けの蓄電システムや電気自動車、ハイブリッド車、燃料電池車補助電源、電力貯蔵などの大型、パワー用途向けの蓄電システムが注目を集めている。そのひとつの候補としてリチウムイオン電池、リチウム電池、リチウムイオンキャパシタなどの非水電解液電池が盛んに開発されている。 20

【0003】

一般にこれらの非水電解液電池では非水電解液もしくはゲル化剤により擬固体化された非水電解液がイオン伝導体として用いられている。その構成は次のようなもので、溶媒として、非プロトン性のエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等から選ばれる 1 種類もしくは数種類の混合溶媒が使用され、溶質としてリチウム塩、例えば LiPF_6 、 LiBF_4 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 等が使用されている。 30

【0004】

これまで非水電解液電池のサイクル特性、高温保存性等、耐久性を改善するための手段として、正極や負極の活物質をはじめとする様々な電池構成要素の最適化が検討されてきた。非水電解液関連技術もその例外ではなく、活性な正極や負極の表面で電解液が分解することによる劣化を種々の添加剤で抑制することが提案されている。例えば、特許文献 1 では、電解液にジフルオロリン酸リチウム (LiPO_2F_2) を添加すると電極界面に形成される皮膜の効果で高温サイクル特性が向上することが記載されている。

【0005】

添加剤として使用されるジフルオロリン酸リチウムの製造方法としては、フッ化物以外のハロゲン化合物と、 LiPF_6 と水とを非水溶媒中で反応させる方法が知られている（特許文献 2 を参照）。 40

【0006】

また、特許文献 3 においては、例えば五酸化二リンと六フッ化リン酸リチウムとフッ化水素を反応させた後、溶液を濃縮した後に冷却してジフルオロリン酸リチウムの結晶を得ている。特許文献 4 においては、ジフルオロリン酸と塩化リチウムを反応させた後、溶液を冷却してジフルオロリン酸リチウムの結晶を析出させている。

【0007】

特許文献 2 に記載の方法では、未反応の LiPF_6 と生成したジフルオロリン酸リチウムの両方を含有する反応液を、電解液の調製に使用することもできるが、副生成物の Li 50

HPO₃F や、H₂PO₄ や、LiPF₆ などが分解して生成したHF などが混入することがあり、より純度の高いジフルオロリン酸リチウムを得ることが求められている。その方法として、溶液から結晶を析出させて粉体を得ることでジフルオロリン酸リチウムの精製することが考えられている。

【0008】

しかしながら、ジフルオロリン酸リチウムは、水素結合によりゲル化しやすいため、工業生産に供することのできる、溶液から粉体を製造する方法が確立されていなかった。たとえば、特許文献3、4における、溶媒を除去することによる濃縮法や、溶媒の温度を下げることによる冷却法では、析出したジフルオロリン酸リチウムがゲル化してしまうため、実験室レベルの数十グラム程度なら装置負荷を無視して固液分離させることが可能であったが、数kg以上の規模では固液分離に長大な時間がかかるなど、効率的な回収が困難となることが多かった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開平11-67270号公報

【特許文献2】特開2008-222484号公報

【特許文献3】国際公開2010/064637号公報

【特許文献4】国際公開2013/136533号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、ジフルオロリン酸リチウム溶液から、ジフルオロリン酸リチウム粉体を得ることのできる製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

上記の課題を解決するために、本発明者らは、ジフルオロリン酸リチウムを含む溶液に、ジフルオロリン酸リチウムの溶解度の低い貧溶媒を添加することでジフルオロリン酸リチウムを析出させる貧溶媒析出法（または貧溶媒添加晶析法などとも呼ばれる）に着目し、主溶媒と貧溶媒のオクタノール/水分配係数が、特定の関係にある場合に、ジフルオロリン酸リチウム粉体を効率的に回収可能であることを見出した。

【0012】

すなわち、本発明は、主溶媒にジフルオロリン酸リチウムが溶解した溶液に、貧溶媒を添加して、固体状のジフルオロリン酸リチウムを析出させる工程と、前記固体状のジフルオロリン酸リチウムを、前記主溶媒及び前記貧溶媒を含む液体から固液分離して、ジフルオロリン酸リチウム粉体を得る工程と、を含み、前記主溶媒のオクタノール/水分配係数 P_P と、前記貧溶媒のオクタノール/水分配係数 P_A との関係式が、以下の式(1)のとおりであることを特徴とするジフルオロリン酸リチウム粉体の製造方法を提供する。

$$P_A - 4/3 \times P_P + 1.2 \cdots (1)$$

【0013】

前記貧溶媒が、飽和炭化水素系溶媒、芳香族系溶媒、エーテル系溶媒、及び炭酸エステル系溶媒からなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましく、前記主溶媒が、エステル系溶媒、ケトン系溶媒、及びアルコール系溶媒からなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

【0014】

さらに、前記固液分離の後で、得られた固体を洗浄液で洗浄する工程と、前記洗浄液を除去し、乾燥する工程を含むことが好ましい。

【0015】

また、本発明は、トルエンを1000質量ppm以下含有することを特徴とするジフルオロリン酸リチウムも提供する。

10

20

30

40

50

【発明の効果】

【0016】

本発明により、ジフルオロリン酸リチウム溶液から、ジフルオロリン酸リチウム粉体を得る製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】実施例1における主溶媒と貧溶媒のオクタノール／水分配係数ごとの析出効率のプロット。

【発明を実施するための形態】

【0018】

10

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明のジフルオロリン酸リチウム粉体の製造方法は、主溶媒にジフルオロリン酸リチウムが溶解したジフルオロリン酸リチウム溶液に、貧溶媒を添加して、ジフルオロリン酸リチウムの結晶を析出させた後、析出した固体状のジフルオロリン酸リチウムを、主溶媒と貧溶媒を含む液体から固液分離することで、ジフルオロリン酸リチウム粉体を得る工程を含む。ジフルオロリン酸リチウム溶液に、ジフルオロリン酸リチウムの溶解度が低い貧溶媒が添加されると、溶液中に溶解できるジフルオロリン酸リチウムの量が減り、溶解できなくなったジフルオロリン酸リチウムが結晶として析出する。得られた結晶は、高純度である。

さらに、主溶媒のオクタノール／水分配係数 P_p と、貧溶媒のオクタノール／水分配係数 P_A との関係式が、以下の式(1)のとおりであることを特徴とする。

20

$$P_A = 4/3 \times P_p + 1.2 \dots (1)$$

【0019】

オクタノール／水分配係数 ($\log P_{ow}$ 、以下、単に分配係数と呼ぶこともある) とは、 n -オクタノールと水の二つの溶媒相中に化学物質を加えて平衡状態となったときの、その2相における化学物質の濃度比のことで、物質の親水性・疎水性を判断する際に用いられ、値が大きいほど疎水性が高いことを意味する。オクタノール／水分配係数は、JIS Z 7260に記載の方法で評価することができるが、コンピュータで計算することもできる。

【0020】

30

主溶媒のオクタノール／水分配係数 P_p と、貧溶媒のオクタノール／水分配係数 P_A との関係式が、式(1)を満たすことで、貧溶媒析出法にてジフルオロリン酸リチウム粉体を回収可能である。

【0021】

貧溶媒の添加は、系全体を均一にするため溶液を攪拌しながら行うことが好ましい。

また、固液分離には一般の固液分離方法を使用できるが、自然ろ過、減圧ろ過、加圧ろ過、遠心ろ過などを用いることができる。特に、加圧ろ過は、工業的に広く用いられており、ろ過速度を大きくすることができるため好ましい。

【0022】

また、貧溶媒が、飽和炭化水素系溶媒、芳香族系溶媒、エーテル系溶媒、及び炭酸エステル系溶媒からなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。これらの溶媒は、オクタノール／水分配係数が高い傾向があるため、式(1)の関係式を満たしやすいためである。

40

【0023】

また、飽和炭化水素系溶媒が、 n -ヘキサン(3.90)、 n -ヘプタン(4.66)及び n -オクタン(5.18)からなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましく、芳香族系溶媒が、トルエン(2.69)、キシレン(3.12)及びベンゼン(3.12)からなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましく、エーテル系溶媒が、ジイソプロピルエーテル(1.52)、テトラヒドロフラン(0.46)及びジエチルエーテル(0.89)からなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

50

これらの溶媒は、一般的に流通している上に、分配係数が比較的高いためである。なお、各物質名の後ろの括弧内の数字は、各物質の分配係数の値である。

【0024】

炭酸エステル系溶媒が、エチルメチルカーボネート(0.75)、ジメチルカーボネート(0.354)、プロピレンカーボネート(-0.48)及びエチレンカーボネート(0.11)からなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。これらの溶媒は、非水電解液電池の電解液に使用可能であり、固形分中に残存しても、電解液に転化した際に問題を生じないためである。

【0025】

主溶媒が、エステル系溶媒、ケトン系溶媒、及びアルコール系溶媒からなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。これらの溶媒は、分配係数が低い傾向があるため、式(1)の関係式を満たしやすいためである。

10

【0026】

エステル系溶媒が、酢酸エチル(0.73)、酢酸メチル(0.18)及び酢酸プロピル(1.24)からなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましく、ケトン系溶媒が、アセトン(-0.24)、メチルエチルケトン(0.29)及びシクロヘキサノン(0.81)からなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましく、アルコール系溶媒が、エタノール(-0.32)、イソプロピルアルコール(0.05)、メタノール(-0.82)及びイソブタノール(0.8)からなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。これらの溶媒は、一般的に流通している上に、分配係数が比較

20

【0027】

特に、主溶媒のオクタノール/水分配係数 P_p が-0.40以上0.80以下であることが好ましい。この範囲であれば、実施例において、関係式(1)を満たす場合に析出効率が高いことが実証されている。

【0028】

特に、主溶媒が酢酸エチルであり、貧溶媒がトルエンであることが好ましい。この組み合わせにおいて、他の溶媒の組み合わせに比べて特に析出効率が高い上に、ジフルオロリン酸リチウム溶液がゲル化せず、ろ過により容易に析出物を分離することができる。

【0029】

ジフルオロリン酸リチウム溶液に貧溶媒を添加する際に、その添加量は溶液の質量に対して0.1~5質量倍であることが好ましく、0.2~2質量倍であることがより好ましく、0.4~1質量倍であることが更に好ましい。貧溶媒の量が少なすぎると析出効率が悪化するが、貧溶媒の量が多くなると、ろ過により析出物をろ別する際に、ろ液の量が多くなり、ろ過に時間がかかる上に、廃棄物の量も増える。

30

【0030】

さらに、固液分離の後で、得られた固体を洗浄液で洗浄し、洗浄液を除去し、乾燥する工程を含むことが好ましい。洗浄液としては、貧溶媒として使用できる、飽和炭化水素系溶媒、芳香族系溶媒、エーテル系溶媒、炭酸エステル系溶媒などを使用できる。洗浄工程により、余計な固形分を除去することができ、乾燥工程により固形分に含まれる溶媒を揮発させて除去することができる。

40

【0031】

ジフルオロリン酸リチウムを公知の製造方法で製造する際、完全に反応が進みジフルオロリン酸リチウムのみが生成することはほとんどなく、通常は未反応の出発物質や、副反応生成物や、反応中の分解物などの目的外物質が不純物として含まれるジフルオロリン酸リチウム溶液が得られる。不純物の量はジフルオロリン酸リチウムの量に対して1~50wt%程度であり、通常は5~25wt%程度である。このような不純物を含むジフルオロリン酸リチウム溶液に対して、本発明のジフルオロリン酸リチウム粉体の製造方法を適用することで、不純物の含有量を減らした高純度のジフルオロリン酸リチウムの粉体を得ることができ、ジフルオロリン酸リチウムを精製することができる。ジフルオロリン酸リ

50

チウムの製造方法としては、特許文献 2 に記載のフッ化物以外のハロゲン化物と、 LiPF_6 と水とを非水溶媒中で反応させる方法や、特許文献 3 に記載の五酸化二リンに六フッ化リン酸リチウムにフッ化水素を反応させる方法や、特許文献 4 に記載のジフルオロリン酸に塩化リチウムと反応させる方法などを使用することができる。また、本発明の製造方法で得られたジフルオロリン酸リチウム粉体の純度は、結晶の析出過程を経ているため純度が高く、通常は 95 wt % 以上であり、好ましくは 98 wt % 以上であり、より好ましくは 99 wt % 以上である。

【0032】

また、本方法を適用して製造されたジフルオロリン酸リチウム粉体には、用いられた貧溶媒が 50 質量 ppm 以上 1000 質量 ppm 以下含有される場合がある。

10

【実施例】

【0033】

[実施例 1]

主溶媒 10 g に、ジフルオロリン酸リチウムを常温 (25) で飽和するまで加えた。この溶液に所定量の貧溶媒を添加した。一晚経過後、混合液を加圧ろ過 (圧力 : 0 . 4 MPa G、フィルタ : 孔径 0 . 5 μm ポリテトラフルオロエチレン膜) し、ろ液中のジフルオロリン酸リチウムの量を定量することで、ろ物中のジフルオロリン酸リチウム粉体の量を定量した。

ろ物中のジフルオロリン酸リチウム粉体の量を、貧溶媒を加える前の飽和溶液に含まれるジフルオロリン酸リチウムの量で割った値を析出効率とした。また、貧溶媒を加えた後の溶液を目視で確認し、粘性が高くなったが攪拌が可能なものをゼリー状、粘性が高く攪拌が不可能なものをゲル状と表現した。

20

使用した主溶媒と貧溶媒の種類、貧溶媒の溶液に対する添加量を以下の表 1 及び表 2 のように変更した。なお、表中の EtOAc は酢酸エチル、IPE はジイソプロピルエーテル、THF はテトラヒドロラン、EMC はエチルメチルカーボネート、DMC はジメチルカーボネート、PC はプロピレンカーボネート、EC はエチレンカーボネートを意味する。それぞれの分配係数を表 3 に示す。

【0034】

【表 1】

主溶媒 (分配 係数)	貧溶媒			析出効率 (vs 飽和液) [%]	備考
	貧溶媒 (分配係数)	添加量 [質量倍]	貧溶媒濃度 [wt. %]		
EtOAc (0.73)	トルエン (2.69)	0.2	19.8%	68.9%	
		0.4	33.1%	82.3%	
		0.8	49.8%	86.1%	
	ヘキサン (3.9)	0.1	11.0%	58.4%	混合直後はゲル又はゼリー状 → 一晩後白濁液状
		0.2	19.8%	74.5%	混合直後はゲル又はゼリー状 → 一晩後白濁液状
		0.6	42.6%	85.9%	混合直後はゲル又はゼリー状 → 一晩後白濁液状
	IPE (1.52)	0.1	11.0%	51.0%	
		0.3	27.1%	77.1%	混合直後はゲル又はゼリー状 → 一晩後白濁液状
		0.8	49.7%	86.0%	混合直後はゲル又はゼリー状 → 一晩後白濁液状
	THF (0.46)	0.2	19.8%	33.1%	
		0.6	42.6%	68.9%	
		1.0	55.3%	65.0%	
	EMC (0.75)	1.0	55.3%	25.0%	直後は析出無し (一晩経過後に若干析出)
	DMC (0.354)	1.0	55.3%	22.4%	直後は析出無し (一晩経過後に若干析出)
	PC (-0.48)	1.0	55.3%	0.0%	
	EC (0.11)	1.0	55.3%	0.0%	
アセトン (-0.24)	トルエン (2.69)	0.1	13.4%	23.3%	
		0.3	23.6%	45.5%	
		0.8	48.2%	71.2%	
	ヘキサン (3.9)	0.1	13.4%	44.4%	
		0.3	23.6%	63.2%	ゼリー状 → 一晩後もゼリー状
		0.6	43.6%	77.2%	ゼリー状 → 一晩後もゼリー状
	IPE (1.52)	0.1	13.4%	34.8%	
		0.3	23.6%	55.8%	ゼリー状 → 一晩後もゼリー状
		0.6	43.6%	73.6%	ゼリー状 → 一晩後もゼリー状
	THF (0.46)	0.1	13.4%	0.0%	
		0.3	23.6%	0.0%	
		0.6	43.6%	17.3%	
	EMC (0.75)	0.6	43.6%	0.0%	
	DMC (0.354)	0.6	43.6%	0.0%	
	PC (-0.48)	0.6	43.6%	0.0%	
	EC (0.11)	0.6	43.6%	0.0%	

10

20

30

40

【表 2】

主溶媒 (分配 係数)	貧溶媒			析出効率 (vs 飽和液) [%]	備考
	貧溶媒 (分配係数)	添加量 [質量倍]	貧溶媒濃度 [wt. %]		
IPA (0.05)	トルエン (2.69)	0.2	20.9%	14.4%	一晚経過後はゲル状
		0.4	34.6%	35.6%	一晚経過後はゲル状
		0.7	48.0%	52.9%	一晚経過後はゲル状
	ヘキサン (3.9)	0.2	20.9%	36.5%	一晚経過後はゲル状
		0.4	34.6%	55.4%	一晚経過後はゲル状
		0.7	48.0%	70.7%	一晚経過後はゲル状
	IPE (1.52)	0.2	20.9%	1.6%	
		0.4	34.6%	27.1%	
		0.7	48.0%	48.7%	
	THF (0.46)	0.2	20.9%	0.0%	
		0.4	34.6%	0.0%	
		0.7	48.0%	0.0%	
	EMC (0.75)	0.9	54.3%	0.0%	
	DMC (0.354)	0.9	54.3%	0.0%	
	PC (-0.48)	0.9	54.3%	0.0%	
	EC (0.11)	0.9	54.3%	0.0%	
エタノール (-0.32)	トルエン (2.69)	0.2	25.8%	3.6%	
		0.4	41.0%	10.2%	
		0.7	54.9%	20.2%	一部二層分離
	ヘキサン (3.9)	0.2	25.8%	6.8%	二層分離
		0.4	41.0%	29.0%	二層分離
		0.7	54.9%	85.0%	二層分離
	IPE (1.52)	0.2	25.8%	0.0%	
		0.4	41.0%	0.0%	
		0.7	54.9%	0.0%	
	THF (0.46)	0.2	25.8%	0.0%	
		0.4	41.0%	0.0%	
		0.7	54.9%	0.0%	
	EMC (0.75)	1.0	63.5%	0.0%	
	DMC (0.354)	1.0	63.5%	0.0%	
	PC (-0.48)	1.0	63.5%	0.0%	
	EC (0.11)	1.0	63.5%	0.0%	

【表 3】

名称	log Pow(分配係数)
A c O E t (酢酸エチル)	0.73
アセトン	-0.24
I P A (イソプロピルアルコール)	0.05
エタノール	-0.32
ヘキサン(n-ヘキサン)	3.9
トルエン	2.69
I P E (ジイソプロピルエーテル)	1.52
T H F (テトラヒドロフラン)	0.46
EMC (エチルメチルカーボネート)	0.75
DMC (ジメチルカーボネート)	0.354
P C (プロピレンカーボネート)	-0.48
E C (エチレンカーボネート)	0.11

10

【0037】

また、横軸を主溶媒の分配係数、縦軸を貧溶媒の分配係数として、主溶媒と貧溶媒の各組み合わせの析出効率の最大値を、20%未満を「×」、20%以上45%未満を「 $\square$ 」、45%以上70%未満を「○」、70%以上を「●」として、図1にプロットした。図1中の線は、主溶媒のオクタノール/水分配係数 P_p と、貧溶媒のオクタノール/水分配係数 P_A との関係式が、以下の式である場合の線である。

20

$$P_A = -4/3 \times P_p + 1.2$$

【0038】

図1に示すように、 P_p と P_A の関係式を示す線より上の領域において、最大の析出効率が20%を超えており、析出効率が比較的高いことが分かる。

【0039】

特に、主溶媒として酢酸エチルを用い、貧溶媒としてトルエンを用いる場合、析出効率が高い上に、溶液にゲル化や分離などを生じず、工業的なジフルオロリン酸リチウム粉体の製造に利用でき、特に好ましいことが分かった。

30

【0040】

[実施例2]

実施例1において、最も好ましい主溶媒と貧溶媒の組み合わせであることが判明した酢酸エチルとトルエンの組み合わせを用いた貧溶媒添加を、実際のジフルオロリン酸リチウム粉体の製造工程に適用した。

[合成]

特許文献2に記載のジフルオロリン酸リチウムの製造方法を参考にして、以下のように、ジフルオロリン酸リチウムを合成した。

32.2kgの酢酸エチルに8.8kg(57.9mol)の $LiPF_6$ を溶解し、7.9kg(186.8mol)の塩化リチウムを添加した後、1.7kg(97.0mol)の水を添加しながら35で攪拌を行った。この反応液を35で減圧し、溶媒を11kg留去し副生した塩化水素の除去を行った。この溶液の遊離酸を滴定法にて分析したところ、HFに換算して4700ppmであった。

40

次にこのようにして得られた反応液を ^{19}F -NMRにて解析したところ、この反応液は $LiPF_6$ を1.5kg(9.6mol)とジフルオロリン酸リチウムを5.2kg(47.9mol)、 $LiHPO_3F$ を0.05kg(0.4mol)含有しており、ほぼ定量的に反応が進行していることが確認された。

この反応液について加圧ろ過(圧力:0.2MPaG、フィルタ:孔径0.5 μm のポリテトラフルオロエチレン膜)を行い、反応で副生するフッ化リチウムをろ別してジフル

50

オロリン酸リチウムを 20.2% 含む溶液を得た。

【0041】

[貧溶媒析出法]

前述の合成により得られたジフルオロリン酸リチウムを 20.2% 含む酢酸エチル溶液 24.6 kg に対して、トルエン 38.1 kg (質量比でジフルオロリン酸リチウム溶液の 1.55 倍) を加え、100 分攪拌したところ、固体が析出したが、特にゲル化等しなかったため、加圧ろ過 (圧力 : 0.2 MPa G、フィルタ : 孔径 0.5 μm ポリテトラフルオロエチレン膜) を行い、ろ物を得た。ゲル化していないため、目詰まり等を発生せずに濾過が終了し、ろ過性は 5.97 kg / hr となった。

ろ物に対して、エチルメチルカーボネートで洗浄し、100 で 8 時間乾燥し、粉末を得た。

得られた粉末は純度 99.7 wt. % のジフルオロリン酸リチウムであり、各不純物の量は以下の表のとおりであった。また、リン原子をベースとした回収率は 94.5 % となった。

【0042】

【表 4】

固形分中の組成 [wt.%]				固形分中の 酸濃度 (HF 換算) [質量 ppm]	固形分中の 塩素濃度 [質量 ppm]	固形分中の溶媒濃度 [質量 ppm]		
LiPO ₂ F ₂	LiPF ₆	LiHPO ₃ F	LiF			EtOAc	EMC	トルエン
99.71	0.00	0.00	0.17	448	16	500	600	100

【0043】

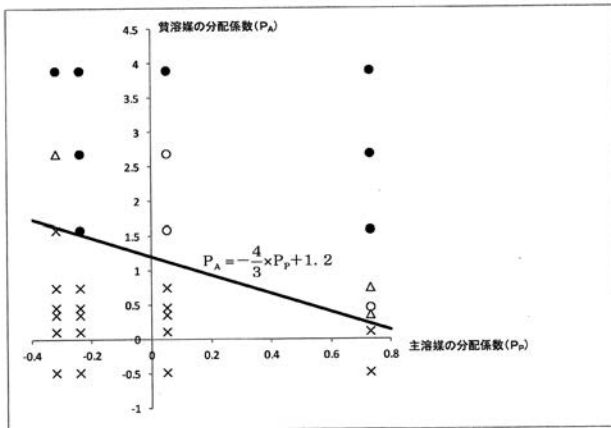
[比較例 1]

実施例 2 と同様の方法で得られたジフルオロリン酸リチウムと不純物を含む酢酸エチル溶液を 5 まで冷却したところ、過飽和状態となり固体が析出しなかった。同じ実験を再度行ったところ、固体が析出したが、析出する瞬間にゲル化が生じ、濾過を行うことが困難であった。

【0044】

以上のとおり、未反応の LiPF₆ や反応副生成物の LiHPO₃F などの不純物を含むジフルオロリン酸リチウムの酢酸エチル溶液に、貧溶媒としてトルエンを添加する貧溶媒析出法を適用したところ、ゲル化せずに、高い回収率で高い純度のジフルオロリン酸リチウムの粉体を得られた。

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 西村 夏哉

山口県宇部市大字沖宇部 5 2 5 3 番地 セントラル硝子株式会社 化学研究所内

Fターム(参考) 5H029 AJ14 AM02 CJ28