



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107001042 B

(45)授权公告日 2020.01.14

(21)申请号 201580066596.8

(22)申请日 2015.11.17

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107001042 A

(43)申请公布日 2017.08.01

(30)优先权数据
2014-248913 2014.12.09 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2017.06.07

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2015/082230 2015.11.17

(87)PCT国际申请的公布数据
W02016/093025 JA 2016.06.16

(73)专利权人 中央硝子株式会社

地址 日本山口县

(72)发明人 中原启太 森中孝敬 池田裕太
西村夏哉

(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51)Int.Cl.
C01B 25/455(2006.01)
H01M 10/0567(2006.01)

审查员 任乐

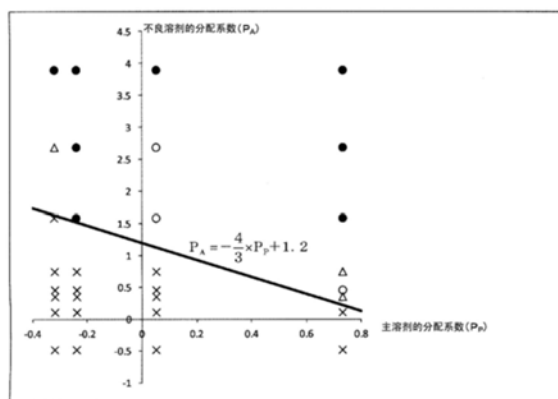
权利要求书1页 说明书8页 附图1页

(54)发明名称

二氟磷酸锂粉体的制造方法和二氟磷酸锂

(57)摘要

本发明提供能够从二氟磷酸锂溶液中回收二氟磷酸锂粉体的制造方法。本发明使用二氟磷酸锂粉体的制造方法,其特征在于,所述制造方法包括如下工序:向在主溶剂中溶解二氟磷酸锂而成的溶液中添加不良溶剂,使固体状的二氟磷酸锂析出的工序;和从包含前述主溶剂和前述不良溶剂的液体中固液分离前述固体状的二氟磷酸锂而得到二氟磷酸锂粉体的工序,前述主溶剂的辛醇/水分配系数 P_P 与前述不良溶剂的辛醇/水分配系数 P_A 的关系式如以下的式(1)所示。 $P_A \geq -4/3 \times P_P + 1.2 \cdots (1)$ 。



1. 一种二氟磷酸锂粉体的制造方法,其特征在于,所述制造方法包括如下工序:

向在主溶剂中溶解二氟磷酸锂而成的溶液中添加不良溶剂,使固体状的二氟磷酸锂析出的工序;和

从包含所述主溶剂和所述不良溶剂的液体中固液分离所述固体状的二氟磷酸锂而得到二氟磷酸锂粉体的工序,

所述主溶剂的辛醇/水分配系数 P_P 与所述不良溶剂的辛醇/水分配系数 P_A 的关系式如以下的式(1)所示,

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

2. 根据权利要求1所述的二氟磷酸锂粉体的制造方法,其中,所述不良溶剂为选自由饱和烃系溶剂、芳香族系溶剂、醚系溶剂、和碳酸酯系溶剂组成的组中的至少1种。

3. 根据权利要求2所述的二氟磷酸锂粉体的制造方法,其中,所述饱和烃系溶剂为选自由正己烷、正戊烷和正辛烷组成的组中的至少1种。

4. 根据权利要求2所述的二氟磷酸锂粉体的制造方法,其中,所述芳香族系溶剂为选自由甲苯、二甲苯和苯组成的组中的至少1种。

5. 根据权利要求2所述的二氟磷酸锂粉体的制造方法,其中,所述醚系溶剂为选自由二异丙醚、四氢呋喃和二乙醚组成的组中的至少1种。

6. 根据权利要求2所述的二氟磷酸锂粉体的制造方法,其中,所述碳酸酯系溶剂为选自由碳酸甲乙酯、碳酸二甲酯、碳酸亚丙酯和碳酸亚乙酯组成的组中的至少1种。

7. 根据权利要求1所述的二氟磷酸锂粉体的制造方法,其中,所述主溶剂为选自由酯系溶剂、酮系溶剂、和醇系溶剂组成的组中的至少1种。

8. 根据权利要求7所述的二氟磷酸锂粉体的制造方法,其中,所述酯系溶剂为选自由乙酸乙酯、乙酸甲酯和乙酸丙酯组成的组中的至少1种。

9. 根据权利要求7所述的二氟磷酸锂粉体的制造方法,其中,所述酮系溶剂为选自由丙酮、甲乙酮和环己酮组成的组中的至少1种。

10. 根据权利要求7所述的二氟磷酸锂粉体的制造方法,其中,所述醇系溶剂为选自由乙醇、异丙醇、甲醇和异丁醇组成的组中的至少1种。

11. 根据权利要求1所述的二氟磷酸锂粉体的制造方法,其中,所述主溶剂的辛醇/水分配系数 P_P 为-0.40以上且0.80以下。

12. 根据权利要求1所述的二氟磷酸锂粉体的制造方法,其中,所述主溶剂为乙酸乙酯,所述不良溶剂为甲苯。

13. 根据权利要求1所述的二氟磷酸锂粉体的制造方法,其中,添加至所述溶液时的所述不良溶剂的添加量相对于所述溶液为0.1~5质量倍。

14. 根据权利要求1~13中任一项所述的二氟磷酸锂粉体的制造方法,其包括如下工序:

清洗工序:在所述固液分离之后,用清洗液对得到的固体进行清洗;和

干燥工序:除去所述清洗液,进行干燥。

15. 一种二氟磷酸锂,其特征在于,其含有50质量ppm以上且1000质量ppm以下的甲苯。

二氟磷酸锂粉体的制造方法和二氟磷酸锂

技术领域

[0001] 本发明涉及用于非水电解液电池的二氟磷酸锂粉体的制造方法等。

背景技术

[0002] 近年来,面向信息相关设备、通信设备、即计算机、摄像机、数码相机、便携电话等的小型、高能量密度用途的蓄电系统;面向电动汽车、混合动力汽车、燃料电池车辅助电源、电力储存等的大型、功率用途的蓄电系统受到关注。作为其中一个候补,积极地开发了锂离子电池、锂电池、锂离子电容器等非水电解液电池。

[0003] 通常这些非水电解液电池作为包含非水系溶剂和溶质的非水电解液的离子导体使用。其构成为如下的物质,作为非水系溶剂,可使用选自非质子性的碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯等中的1种或多种的混合溶剂,作为溶质使用了锂盐,例如 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。

[0004] 一直以来作为用于改善非水电解液电池的循环特性、高温保存性等、耐久性的方法,研究了以正极、负极的活性物质为代表的各种各样的电池构成元件的最适化。非水电解液相关技术也不例外,提出了通过各种添加剂来抑制在活性的正极、负极的表面由电解液分解所导致的劣化。例如,专利文献1中记载了:通过向电解液中添加二氟磷酸锂(LiPO_2F_2)时在电极界面形成的皮膜的效果而使高温循环特性提高。

[0005] 作为用作添加剂的二氟磷酸锂的制造方法,已知在非水溶剂中使除了氟化物以外的卤化物、 LiPF_6 和水反应的方法(参照专利文献2)。

[0006] 另外,专利文献3中得到了一种二氟磷酸锂的结晶,其通过例如在使五氧化二磷、六氟磷酸锂和氯化氢反应后,将溶液浓缩后进行冷却而得到。专利文献4是使二氟磷酸和氯化锂反应后,对溶液进行冷却而析出二氟磷酸锂的结晶。

[0007] 在专利文献2所述的方法中,虽然可以将含有未反应的 LiPF_6 和生成的二氟磷酸锂这两者的反应液用于制备电解液,但有时使副产物的 LiHPO_3F 、 H_2PO_4 、 LiPF_6 等分解而生成的 HF 等混入,要求得到纯度更高的二氟磷酸锂。作为其方法,可以考虑通过使结晶从溶液中析出来得到粉体,由此进行二氟磷酸锂的纯化。

[0008] 然而,二氟磷酸锂因氢键而容易凝胶化,因此尚未确立能够供于工业生产的、由溶液制造粉体的方法。例如,专利文献3、4中的通过除去溶剂的浓缩法、通过降低溶剂的温度的冷却法中,析出的二氟磷酸锂会发生凝胶化,因此若是实验室水平的几十克左右的规模,则可以忽略装置载荷地进行固液分离,但若几kg以上的规模,则固液分离就需要长久的时间等,多数难以进行有效的回收。

[0009] 现有技术文献

[0010] 专利文献

[0011] 专利文献1:日本特开平11-67270号公报

[0012] 专利文献2:日本特开2008-222484号公报

[0013] 专利文献3:国际公开2010/064637号公报

[0014] 专利文献4:国际公开2013/136533号公报

发明内容

[0015] 发明要解决的问题

[0016] 本发明的目的在于提供能够由二氟磷酸锂溶液得到二氟磷酸锂粉体的制造方法。

[0017] 用于解决问题的方案

[0018] 为了解决上述问题,本发明人等着眼于通过向包含二氟磷酸锂的溶液中添加二氟磷酸锂的溶解度低的不良溶剂而使二氟磷酸锂析出的不良溶剂析出法(或也称为不良溶剂添加晶析法等),发现在主溶剂与不良溶剂的辛醇/水分配系数处于特定的关系时,能够有效地回收二氟磷酸锂粉体。

[0019] 即,本发明提供一种二氟磷酸锂粉体的制造方法,其特征在于,所述制造方法包括如下工序:向在主溶剂中溶解二氟磷酸锂而成的溶液中添加不良溶剂,使固体状的二氟磷酸锂析出的工序;和;将从包含前述主溶剂和前述不良溶剂的液体中固液分离前述固体状的二氟磷酸锂而得到二氟磷酸锂粉体的工序,前述主溶剂的辛醇/水分配系数 P_P 与前述不良溶剂的辛醇/水分配系数 P_A 的关系式如以下的式(1)所示。

[0020] $P_A \geq -4/3 \times P_P + 1.2 \cdots (1)$

[0021] 前述不良溶剂优选为选自由饱和烃系溶剂、芳香族系溶剂、醚系溶剂、和碳酸酯系溶剂组成的组中的至少1种,前述主溶剂优选为选自由酯系溶剂、酮系溶剂、和醇系溶剂组成的组中的至少1种。

[0022] 进而,在前述固液分离之后,优选包括如下工序:用清洗液对得到的固体进行清洗的工序;和、除去前述清洗液进行干燥的工序。

[0023] 另外,本发明还提供一种二氟磷酸锂,其特征在于,其含有1000质量ppm以下的甲苯。

[0024] 发明的效果

[0025] 根据本发明,可以提供由二氟磷酸锂溶液得到二氟磷酸锂粉体的制造方法。

附图说明

[0026] 图1是将横轴作为主溶剂的辛醇/水分配系数、将纵轴作为不良溶剂的辛醇/水分配系数对实施例1的结果进行绘制的图。

具体实施方式

[0027] 以下针对本发明进行详细说明。

[0028] 本发明的二氟磷酸锂粉体的制造方法包括如下工序:向在主溶剂中溶解二氟磷酸锂而成的溶液中添加不良溶剂,使二氟磷酸锂的结晶析出后,从包含主溶剂和不良溶剂的液体中固液分离;将析出的固体状的二氟磷酸锂,从而得到二氟磷酸锂粉体。若向二氟磷酸锂溶液中添加二氟磷酸锂的溶解度低的不良溶剂,则使能溶解于溶液中的二氟磷酸锂的量减少,不能溶解的二氟磷酸锂以结晶的形式析出。得到的结晶为高纯度。

[0029] 进而,特征在于主溶剂的辛醇/水分配系数 P_P 与不良溶剂的辛醇/水分配系数 P_A 的关系式如以下的式(1)所示。

[0030] $P_A \geq -4/3 \times P_P + 1.2 \cdots (1)$

[0031] 辛醇/水分配系数 ($\log P_{ow}$ 、以下有时也简称为分配系数) 是指向正辛醇和水这两种溶剂相中加入化学物质而达到平衡状态时的、该2相中的化学物质的浓度比, 在判断物质的亲水性/疏水性时使用, 值越大疏水性越高。辛醇/水分配系数可以通过JIS Z7260中记载的方法进行评价, 但也可以利用计算机进行计算。

[0032] 通过使主溶剂的辛醇/水分配系数 P_P 与不良溶剂的辛醇/水分配系数 P_A 的关系式满足式(1), 从而能够通过不良溶剂析出法回收二氟磷酸锂粉体。

[0033] 为了使体系整体均匀而优选一边搅拌溶液一边进行不良溶剂的添加。

[0034] 另外, 固液分离可以使用一般的固液分离方法, 可以使用自然过滤、减压过滤、加压过滤、离心过滤等。特别是, 加压过滤广泛用于工业, 由于能提高过滤速度而优选。

[0035] 另外, 不良溶剂优选为选自饱和烃系溶剂、芳香族系溶剂、醚系溶剂、和碳酸酯系溶剂组成的组中的至少1种。这些溶剂有辛醇/水分配系数高的倾向, 因此容易满足式(1)的关系式。

[0036] 另外, 饱和烃系溶剂优选为选自正己烷(3.90)、正戊烷(4.66)和正辛烷(5.18)组成的组中的至少1种, 芳香族系溶剂优选为选自甲苯(2.69)、二甲苯(3.12)和苯(3.12)组成的组中的至少1种, 醚系溶剂优选为选自二异丙醚(1.52)、四氢呋喃(0.46)和二乙醚(0.89)组成的组中的至少1种。由于这些溶剂不仅普遍地流通, 而且分配系数较高。需要说明的是, 各物质名后的括号内的数字是各物质的辛醇/水分配系数的值。

[0037] 碳酸酯系溶剂优选为选自碳酸甲乙酯(0.75)、碳酸二甲酯(0.354)、碳酸亚丙酯(-0.48)和碳酸亚乙酯(0.11)组成的组中的至少1种。这些溶剂可以用于非水电解液电池的电解液, 即使残留在固体成分中, 在用于电解液时也不会发生问题。

[0038] 主溶剂优选为选自酯系溶剂、酮系溶剂、和醇系溶剂组成的组中的至少1种。这些溶剂有分配系数低的倾向, 因此容易满足式(1)的关系式。

[0039] 酯系溶剂优选为选自乙酸乙酯(0.73)、乙酸甲酯(0.18)和乙酸丙酯(1.24)组成的组中的至少1种, 酮系溶剂优选为选自丙酮(-0.24)、甲乙酮(0.29)和环己酮(0.81)组成的组中的至少1种, 醇系溶剂优选为选自乙醇(-0.32)、异丙醇(0.05)、甲醇(-0.82)和异丁醇(0.8)组成的组中的至少1种。这些溶剂不仅普遍地流通, 而且分配系数较低。

[0040] 特别是, 主溶剂的辛醇/水分配系数 P_P 优选为-0.40以上且0.80以下。只要为该范围, 就在实施例证实了在满足关系式(1)时析出效率高。

[0041] 特别是, 优选主溶剂为乙酸乙酯、不良溶剂为甲苯。与其它溶剂的组合相比, 该组合尤其析出效率高, 而且二氟磷酸锂溶液不会凝胶化, 可以通过过滤容易地分离析出物。

[0042] 在向二氟磷酸锂溶液中添加不良溶剂时, 其添加量相对于溶液的质量优选为0.1~5质量倍、更优选为0.2~2质量倍、更优选为0.4~1质量倍。不良溶剂的量过少时, 析出效率恶化, 但不良溶剂的量变多时, 在通过过滤对析出物进行滤过时, 滤液量变多, 过滤不仅费时而且废弃物的量也增多。

[0043] 进而, 优选在固液分离之后包括如下工序: 用清洗液对得到的固体进行清洗, 除去清洗液, 进行干燥。作为清洗液, 可以使用可作为不良溶剂使用的、饱和烃系溶剂、芳香族系溶剂、醚系溶剂、碳酸酯系溶剂等。可以通过清洗工序除去多余的固体成分, 可以通过干燥工序使固体成分中所含的溶剂挥发而除去。

[0044] 在用公知的制造方法制造二氟磷酸锂时,几乎不会反应完全进行且仅生成二氟磷酸锂,通常会得到以杂质的形式包含未反应的起始物质、副反应产物、反应中的分解物等的非目标物质的二氟磷酸锂溶液。杂质的量相对于二氟磷酸锂的量为1~50质量%左右、通常为5~25质量%左右。通过对包含这样的杂质的二氟磷酸锂溶液应用本发明的二氟磷酸锂粉体的制造方法,从而能够得到减少了杂质的含量的高纯度的二氟磷酸锂的粉体、能够对二氟磷酸锂进行纯化。作为二氟磷酸锂的制造方法,可以使用如下方法:在非水溶剂中使除了专利文献2所述的氟化物以外的卤化物、 LiPF_6 和水反应的方法;使专利文献3中记载的五氧化二磷与六氟磷酸锂和氟化氢反应的方法;使专利文献4所述的二氟磷酸与氯化锂反应的方法等。另外,通过本发明的制造方法而得到的二氟磷酸锂粉体的纯度由于经过了结晶的析出过程,因而纯度高,通常为95质量%以上、优选为98质量%以上、更优选为99质量%以上。

[0045] 另外,在使用本方法制造的二氟磷酸锂粉体中有时含有50质量ppm以上且1000质量ppm以下的使用的不良溶剂。

[0046] 实施例

[0047] [实施例1]

[0048] 在常温(25℃)下向主溶剂10g中加入二氟磷酸锂直至饱和。向该溶液中添加规定量的不良溶剂。经过一夜后,通过对混合液进行加压过滤(压力:0.4MPaG、过滤器:孔径0.5 μm 的聚四氟乙烯多孔膜),并对滤液中的二氟磷酸锂的量进行定量,从而对过滤物中的二氟磷酸锂粉体的量进行定量。

[0049] 将过滤物中的二氟磷酸锂粉体的量除以加入不良溶剂前的饱和溶液中所含的二氟磷酸锂的量而得到的值作为析出效率。另外,目视确认加入不良溶剂后的溶液,将粘性变高但可以搅拌的表述为啫喱状,将粘性高而不能搅拌的表述为凝胶状。

[0050] 如以下的表1和表2那样变更使用的主溶剂和不良溶剂的种类、相对于不良溶剂的溶液的添加量。需要说明的是,表中的EtOAc是乙酸乙酯、IPE是二异丙醚、THF是四氢呋喃、EMC是碳酸甲乙酯、DMC是碳酸二甲酯、PC是碳酸亚丙酯、EC是碳酸亚乙酯。各自的分配系数示于表3中。

[0051] [表1]

[0052]

主溶剂 (分配 系数)	不良溶剂			析出效率 (vs饱和 液) [%]	备注
	不良溶剂 (分配系 数)	添加量 [质量倍]	不良溶剂 浓度 [质量 %]		
EtOAc (0.73)	甲苯 (2.69)	0.2	19.8%	68.9%	
		0.4	33.1%	82.3%	
		0.8	49.8%	86.1%	
	己烷 (3.9)	0.1	11.0%	58.4%	刚混合后为凝胶或啫喱状→一夜后白色浑浊液态
		0.2	19.8%	74.5%	刚混合后为凝胶或啫喱状→一夜后白色浑浊液态
		0.6	42.6%	85.9%	刚混合后为凝胶或啫喱状→一夜后白色浑浊液态
	IPE (1.52)	0.1	11.0%	51.0%	
		0.3	27.1%	77.1%	刚混合后为凝胶或啫喱状→一夜后白色浑浊液态
		0.8	49.7%	86.0%	刚混合后为凝胶或啫喱状→一夜后白色浑浊液态
	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%	刚添加后无析出(经过一夜后有少量析出)
	DMC (0.354)	1.0	55.3%	22.4%	刚添加后无析出(经过一夜后有少量析出)
	PC (-0.48)	1.0	55.3%	0.0%	
	EC (0.11)	1.0	55.3%	0.0%	
丙酮 (-0.24)	甲苯 (2.69)	0.1	13.4%	23.3%	
		0.3	23.6%	45.5%	
		0.8	48.2%	71.2%	
	己烷 (3.9)	0.1	13.4%	44.4%	
		0.3	23.6%	63.2%	啫喱状→一夜后也为啫喱状
		0.6	43.6%	77.2%	啫喱状→一夜后也为啫喱状
	IPE (1.52)	0.1	13.4%	34.8%	
		0.3	23.6%	55.8%	啫喱状→一夜后也为啫喱状
		0.6	43.6%	73.6%	啫喱状→一夜后也为啫喱状
	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%	

[0053]

[表2]

[0054]

主溶剂 (分配 系数)	不良溶剂			析出效率 (vs 饱和液) [%]	备注
	不良溶剂 (分配系 数)	添加量 [质量倍]	不良溶剂 浓度 [质量 %]		
IPA (0.05)	甲苯 (2.69)	0.2	20.9%	14.4%	经过一夜后为凝胶状
		0.4	34.6%	35.6%	经过一夜后为凝胶状
		0.7	48.0%	52.9%	经过一夜后为凝胶状
	己烷 (3.9)	0.2	20.9%	36.5%	经过一夜后为凝胶状
		0.4	34.6%	55.4%	经过一夜后为凝胶状
		0.7	48.0%	70.7%	经过一夜后为凝胶状
	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%	
乙醇 (-0.32)	甲苯 (2.69)	0.2	25.8%	3.6%	
		0.4	41.0%	10.2%	
		0.7	54.9%	20.2%	一部分二层分离
	己烷 (3.9)	0.2	25.8%	6.8%	二层分离
		0.4	41.0%	29.0%	二层分离
		0.7	54.9%	85.0%	二层分离
	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%	

[0055] [表3]

[0056]

名称	log Pow (分配系数)
A c O E t (乙酸乙酯)	0.73
丙酮	-0.24
I P A (异丙醇)	0.05
乙醇	-0.32
己烷 (正己烷)	3.9
甲苯	2.69
I P E (二异丙醚)	1.52
T H F (四氢呋喃)	0.46
E M C (碳酸甲乙酯)	0.75
D M C (碳酸二甲酯)	0.354
P C (碳酸亚丙酯)	-0.48
E C (碳酸亚乙酯)	0.11

[0057] 另外,将横轴作为主溶剂的分配系数、将纵轴作为不良溶剂的分配系数,将主溶剂与不良溶剂的各组合的析出效率的最大值低于20%作为“×”;将20%以上且低于45%作为“△”;将45%以上且低于70%作为“○”;将70%以上作为“●”,绘制于图1。图1中的线是主溶剂的辛醇/水分配系数 P_P 与不良溶剂的辛醇/水分配系数 P_A 的关系式为下式的情况的线。

[0058] $P_A = -4/3 \times P_P + 1.2$

[0059] 如图1所示,可知在示出 P_P 和 P_A 的关系式的线以上的区域,最大的析出效率超过20%,析出效率较高。

[0060] 特别是,作为主溶剂使用乙酸乙酯、作为不良溶剂使用甲苯时,析出效率高、而且溶液不会发生凝胶化、分离等,能够用于在工业上制造二氟磷酸锂粉体,而特别优选。

[0061] [实施例2]

[0062] 在实施例1中,添加使用了证实为最优选的主溶剂与不良溶剂的组合的、乙酸乙酯与甲苯的组合的不良溶剂用于实际的二氟磷酸锂粉体的制造工序。

[0063] [合成]

[0064] 参考专利文献2中记载的二氟磷酸锂的制造方法,如下所述,合成了二氟磷酸锂。

[0065] 将8.8kg (57.9mol) 的 LiPF_6 溶解于32.2kg的乙酸乙酯中,添加7.9kg (186.8mol) 的氯化锂后,一边添加1.7kg (97.0mol) 的水一边在35℃下进行搅拌。在35℃下对该反应液进行减压,蒸馏除去11kg溶剂来进行副产的氯化氢的除去。通过滴定法对该溶液的游离酸分析,结果换算为HF为4700ppm。

[0066] 接着,通过 ^{19}F -NMR对由此而得到的反应液进行分析,结果确认了该反应液中含有1.5kg (9.6mol) 的 LiPF_6 、5.2kg (47.9mol) 的二氟磷酸锂和0.05kg (0.4mol) 的 LiHPO_3F ,几乎定量地进行了反应。

[0067] 对该反应液进行加压过滤(压力:0.2MPaG、过滤器:孔径0.5 μm 的聚四氟乙烯膜),对在反应中副产的氯化锂进行过滤而得到包含20.2%的二氟磷酸锂的溶液。

[0068] [不良溶剂析出法]

[0069] 相对于通过前述的合成而得到的包含20.2%二氟磷酸锂的乙酸乙酯溶液24.6kg,加入甲苯38.1kg(以质量比计为二氟磷酸锂溶液的1.55倍),搅拌100分钟,结果虽然固体析出,但未发生凝胶化等,因此进行加压过滤(压力:0.2MPaG、过滤器:孔径0.5 μm 聚四氟乙烯膜),得到过滤物。未发生凝胶化,因此没有发生堵塞等地完成过滤,过滤性为每小时5.97kg。

[0070] 通过碳酸甲乙酯对过滤物进行清洗,在100℃下干燥8小时,得到粉末。

[0071] 得到的粉末为纯度99.7质量%的二氟磷酸锂,各杂质的量如以下的表所示。另外,以磷原子为基础的回收率为94.5%。

[0072] [表4]

固体成分中的组成(质量%)				固体成分中的 酸浓度 (HF 换算) (质量 ppm)	固体成分中的 氯浓度 (质量 ppm)	固体成分中的溶剂浓度 (质量 ppm)		
LiPO_2F_2	LiPF_6	LiHPO_3F	LiF			EtOAc	EMC	甲苯
99.71	0.00	0.00	0.17	448	16	500	600	100

[0074] [比较例1]

[0075] 将通过与实施例2相同的方法而得到的包含二氟磷酸锂和杂质的乙酸乙酯溶液冷却至5℃,结果成为过饱和状态且固体未析出。再次进行相同的实验,结果固体析出,但在析出的瞬间发生凝胶化,难以进行过滤。

[0076] 如上所述,使用向包含未反应的 LiPF_6 、反应副产物的 LiHPO_3F 等杂质的二氟磷酸锂的乙酸乙酯溶液中添加甲苯作为不良溶剂的不良溶剂析出法,结果未发生凝胶化地、以高的回收率得到高纯度的二氟磷酸锂的粉体。

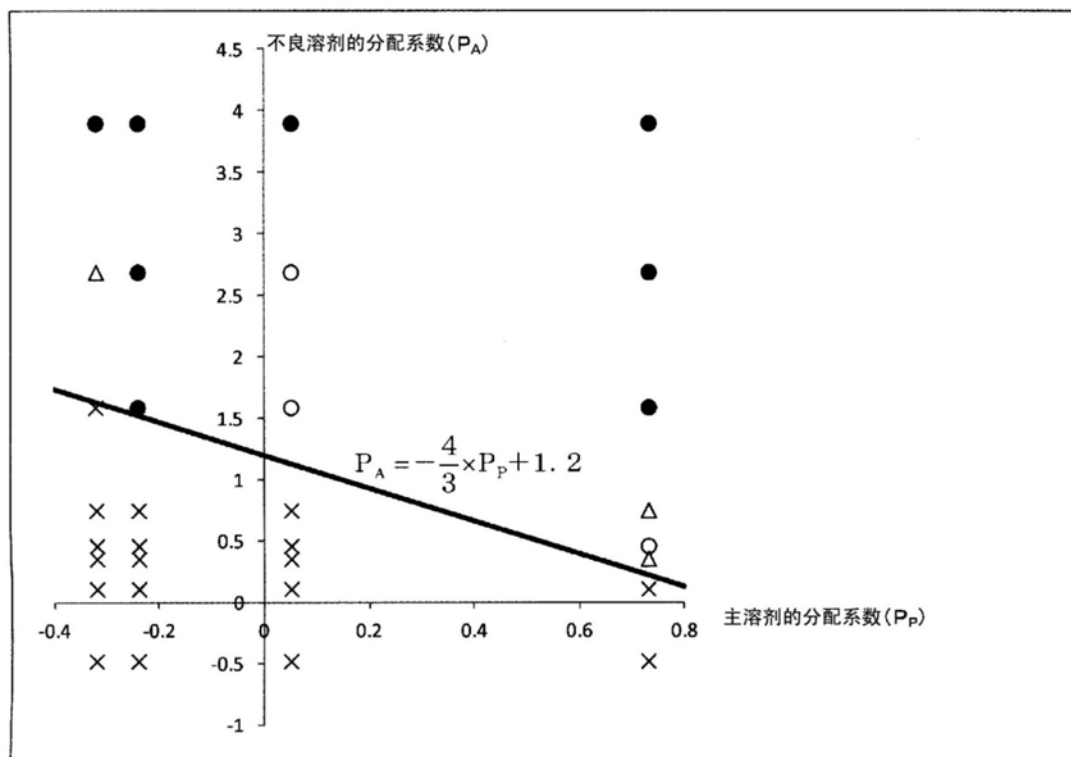


图1