

(21)申請案號：098126566

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 08 月 06 日

(51)Int. Cl.:

C01B25/455 (2006.01)

H01M10/38 (2006.01)

(30)優先權：2008/08/08

日本

2008-205986

(71)申請人：史鐵勒傑米華股份有限公司 (日本) STELLA CHEMIFA CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：脇雅秀 WAKI, MASAhide (JP)；藪根辰弘 YABUNE, TATSUHIRO (JP)；宮本和

博 MIYAMOTO, KAZUHIRO (JP)；平野一孝 HIRANO, KAZUTAKA (JP)

(74)代理人：林志剛

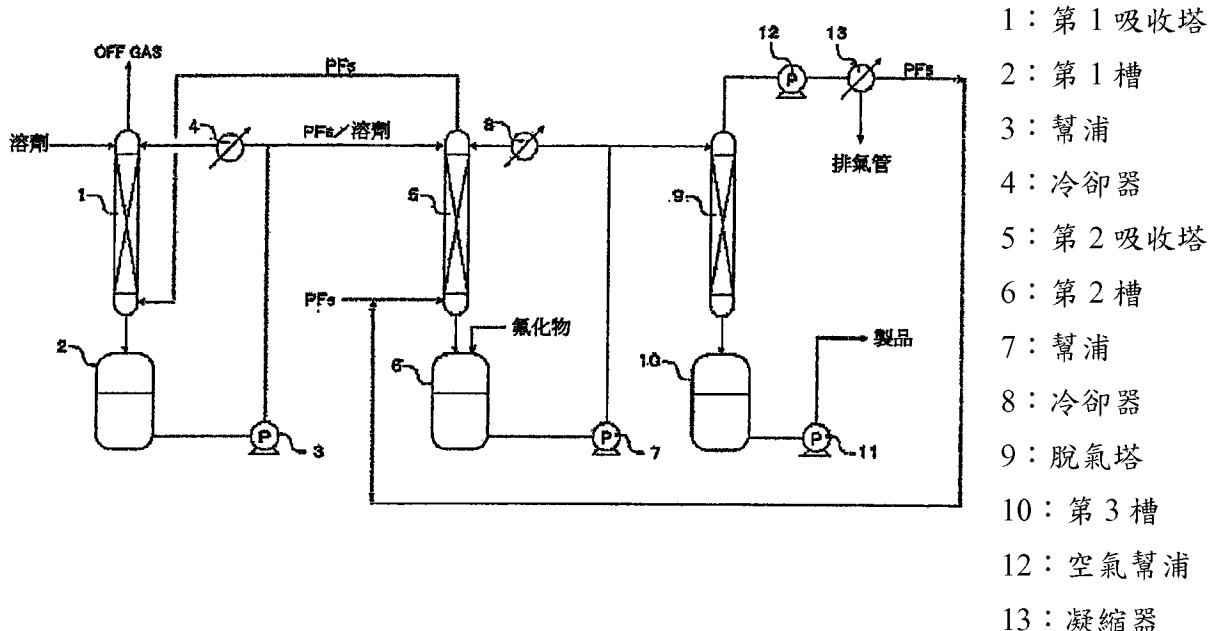
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：2 共 37 頁

(54)名稱

六氟化磷酸鹽之製造方法

(57)摘要

本發明係提供一種可由抑制製造成本、簡單且低成本、高品質之六氟化磷酸鹽的製造方法、含有六氟化磷酸鹽之電解液、及具備該電解液之蓄電元件。本發明之六氟化磷酸鹽的製造方法，其特徵為藉由至少使磷化合物、與 $\text{MF}_s \cdot r(\text{HF})$ (其中， $0 \leq r \leq 6$ ； $1 \leq s \leq 3$ ；M 係選自 Li、Na、K、Rb、Cs、 NH_4 、Ag、Mg、Ca、Ba、Zn、Cu、Pb、Al 及 Fe 所成群中至少任何一種)所示之氟化物進行反應，生成以化學式 $\text{M}(\text{PF}_6)_s$ 所示之六氟化磷酸鹽。



(21)申請案號：098126566

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 08 月 06 日

(51)Int. Cl.:

C01B25/455 (2006.01)

H01M10/38 (2006.01)

(30)優先權：2008/08/08

日本

2008-205986

(71)申請人：史鐵勒傑米華股份有限公司 (日本) STELLA CHEMIFA CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：脇雅秀 WAKI, MASAHIRO (JP)；藪根辰弘 YABUNE, TATSUHIRO (JP)；宮本和博 MIYAMOTO, KAZUHIRO (JP)；平野一孝 HIRANO, KAZUTAKA (JP)

(74)代理人：林志剛

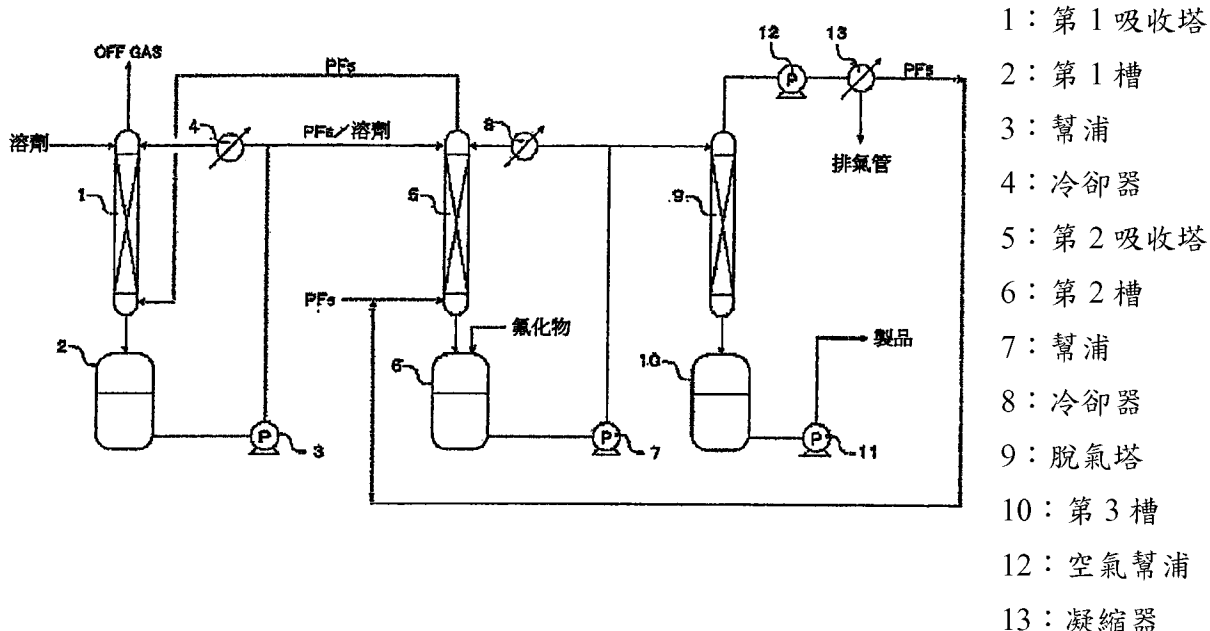
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：2 共 37 頁

(54)名稱

六氟化磷酸鹽之製造方法

(57)摘要

本發明係提供一種可由抑制製造成本、簡單且低成本、高品質之六氟化磷酸鹽的製造方法、含有六氟化磷酸鹽之電解液、及具備該電解液之蓄電元件。本發明之六氟化磷酸鹽的製造方法，其特徵為藉由至少使磷化合物、與 $\text{MF}_s \cdot r(\text{HF})$ (其中， $0 \leq r \leq 6$ ； $1 \leq s \leq 3$ ；M 係選自 Li、Na、K、Rb、Cs、 NH_4 、Ag、Mg、Ca、Ba、Zn、Cu、Pb、Al 及 Fe 所成群中至少任何一種)所示之氟化物進行反應，生成以化學式 $\text{M}(\text{PF}_6)_s$ 所示之六氟化磷酸鹽。



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關一種六氟化磷酸鹽之製造方法及其製造裝置。更詳言之，係有關一種可適合使用於蓄電元件之電解液的六氟化磷酸鹽之製造方法、含有六氟化磷酸鹽之電解液、及具備該電解液之蓄電元件。

【先前技術】

於期待以減少 CO_2 氣體排出的主要政策之油電混用型汽車或電動汽車中，鋰離子二次電池係被設置作為主要裝置。該鋰二次電池之電解質，例如安全性高、且具有優異的電氣特性之六氟化磷酸鋰。含有該六氟化磷酸鋰之六氟化磷酸鹽，係以五氟化磷 " PF_5 " 作為起始原料所製造者。該五氟化磷於化學工業中使用作為各種化學反應之氟化劑，在室溫下為氣體物質。

另外，六氟化磷酸鹽中之一種的六氟化磷酸銀 " AgPF_6 " 或六氟化磷酸鉀 " KPF_6 "，作為於光聚合開始・增殖反應時產生酸之相對離子而受到注目。六氟化磷酸銨 " NH_4PF_6 "，作為製造醫藥中間體時所使用的原料時極為有用。此外，三乙基甲基六氟化磷酸銨、四乙基六氟化磷酸銨等之四級銨鹽，作為大出力的蓄電元件所企求的電雙層電容器之電解質時有用。

該六氟化磷酸鹽係被使用作為對應於各種領域所企求的功能之必要不可缺的物質。此處，例如可使用於鋰離子

二次電池用電解質之高品質的六氟化磷酸鹽，係極為高價。

有關六氟化磷酸鹽之製造方法，有下述例示的各種文獻中所記載的方法。

例如，於非專利文獻 1 中記載，使氯化鋰溶解於 HF 中，於其中加入五氯化磷，製造 LiPF_6 。此外，於專利文獻 1 中記載，藉由使五氯化磷與 HF 氣體在 $60 \sim 165^\circ\text{C}$ 之範圍內反應，使所得的 PF_5 添加於鹼金屬氟化物之無水 HF 溶液中，製造六氟化磷酸鹽。

然而，為非專利文獻 1 及專利文獻 1 所揭示的方法時，由於五氯化磷為吸濕性大的固體，會有來自於其處理性不佳，導致投入製造設備之原料等時的作業性不佳，不易予以機械化的問題。而且，使用以五氯化磷為典型的鹵化磷作為原料時，會副生成大量的鹵化氫。因此，會有必須使用長大的排氣處理設備的問題。另外，五氯化磷中所含的水分混入反應系內，部分生成的 PF_5 與混入水分產生反應，副生成如 POF_3 或 PO_2F 之氧氟化磷。結果，例如六氟化磷酸鹽為 LiPF_6 時，會生成如 LiPOF_4 或 LiPO_2F_2 之氧氟化磷酸化合物，導致製品受到污染，最後使 LiPF_6 之生產性惡化。另外，藉由該方法所製造的 LiPF_6 使用作為鋰電池之電解質時，會產生上述氧氟化磷酸化合物損害電池特性等的問題。

為改善上述之問題時，例如於專利文獻 2 中揭示如下述之製造方法。首先，藉由使五氯化磷與無水 HF 反應，

生成 PF_5 。然後，使該 PF_5 與氯化氫之混合氣體冷卻至氧氟化磷的沸點以下、且 PF_5 之沸點以上之溫度（具體而言 $-40^\circ\text{C} \sim -84^\circ\text{C}$ ），使氧氟化磷分離後，與溶解於無水 HF 之氟化鋰反應。該方法係自過剩的氯化氫與 PF_5 之混合氣體中分離少量的氧氟化磷所形成。然而，無法完全地使氧氟化磷分離，分離操作極為困難。而且，例如由於作為氧氟化磷之 POF_3 之沸點與凝固點接近，恐會有捕集裝置受到阻塞等的問題。因此，該製造方法不適合在工業上實施。

如上述的六氟化磷酸鹽之製造方法，會有作業性不佳、在過於嚴苛的條件下進行反應、或使用高價的原料、副生物之處理等各種問題。因此，製造成本變高。

專利文獻

專利文獻 1：日本特開平 06-056413 號公報

專利文獻 2：日本特開平 5-279003 號公報

專利文獻 3：日本特表 2005-507849 號公報

非專利文獻

非專利文獻 1：Flourine Chemistry Vol.1(1950)

【發明內容】

本發明有鑑於前述問題者，其目的係以提供一種可由抑制製造成本，且以低成本、簡單地製造高品質之六氟化

磷酸鹽之製造方法、含有六氟化磷酸鹽之電解液、及具備該電解液之蓄電元件。

本發明人等為解決前述習知的問題，進行檢討有關六氟化磷酸鹽之製造方法、含有六氟化磷酸鹽之電解液、及具備該電解液之蓄電元件。結果，發現藉由採用下述構成，可達成前述之前述目的，遂而完成本發明。

換言之，本發明之六氟化磷酸鹽的製造方法，為解決前述課題時，其特徵為藉由至少使磷化合物、與 $\text{MF}_s \cdot r(\text{HF})$ (其中， $0 \leq r \leq 6$ ； $1 \leq s \leq 3$ ；M 係選自 Li、Na、K、Rb、Cs、 NH_4 、Ag、Mg、Ca、Ba、Zn、Cu、Pb、Al 及 Fe 所成群中至少任何一種)所示之氟化物反應，生成以化學式 $\text{M}(\text{PF}_6)_s$ 所示之六氟化磷酸鹽。

於前述方法中，以使前述磷化合物溶解於溶劑中，製作磷化合物溶液後，在前述磷化合物溶液中添加前述氟化物較佳。氟化物大致上相對於比介電常數低的溶劑或有機溶劑等為難溶性。就預先使磷化合物溶解於溶劑而言，藉由添加氟化物，可容易地在溶劑中進行反應。

另外，相對於前述磷化合物溶液之氟化物的添加量，以相對於磷化合物中之磷原子量的化學論量為等價或較其以下之值較佳。藉此，可使全部的氟化物與磷原子反應。結果，在沒有未反應的氟化物殘存下，可製造非漿料狀態之六氟化磷酸鹽溶液。

此外，以藉由在前述溶劑中使前述磷化合物與氟化物反應所生成的非漿料狀態之六氟化磷酸鹽的溶液，使用作

為製作前述磷化合物溶液時之溶劑較佳。該六氟化磷酸鹽之溶液，由於藉由使磷化合物、與相對於該磷化合物中之磷原子量的化學論量為等價或較其以下之值的氟化物反應所生成者，故為非漿料狀態。因此，以該六氟化磷酸鹽之溶液取代初期的溶劑，可作為製作前述磷化合物溶液時之溶劑循環使用。結果，可連續運轉，且可提高六氟化磷酸鹽之生產性。

於前述方法中，前述磷化合物以至少在前述溶劑中形成 PF_6^- 離子較佳。

於前述方法中，以使用氟化氫溶液作為前述溶劑較佳。

而且，亦可使用有機溶劑作為前述溶劑。

此處，前述有機溶劑以非水性有機溶劑或非水性離子液體之至少一者較佳。藉此，與無水 HF 溶劑相同地，可防止水解。而且，引起水解時，相對於氧氟化磷酸或 HF 及磷酸等之酸性物質、或前述溶劑，生成氧氟化磷酸鹽、磷酸鹽等之不溶解成份。在蓄電元件中使用含有此等之酸性物質、不溶解成份之電解液時，會有蓄電元件受到腐蝕或電氣特性惡化等不良的影響。因此，溶劑以使用水分濃度低者較佳。就該觀點而言，使用前述溶劑之水分濃度為 100 重量 ppm 以下者較佳，以 10 重量 ppm 以下更佳，以 1 重量 ppm 以下最佳。

本發明之電解液，為解決前述之課題時，其特徵為含有藉由前述記載的六氟化磷酸鹽之製造方法所得的六氟化

磷酸鹽。

而且，本發明之蓄電元件，為解決前述課題時，其特徵為具備前述記載的電解液。本發明之蓄電元件，例如鋰離子二次電池等。

[發明效果]

本發明藉由前述所說明的方法，達成如下述之效果。

換言之，藉由本發明，在不需要複雜的處理操作或特別的操作下，使用低品質的原料，以低成本製造高品質的六氟化磷酸鹽。而且，在電解液中使用藉由本發明所製得的高品質之六氟化磷酸鹽，可製得安全性高、電氣特性亦優異的蓄電元件。

[為實施發明之形態]

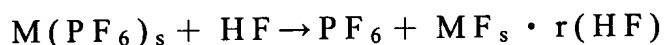
有關本發明之一實施形態，於下述中說明。本發明形態之六氟化磷酸鹽的製造方法，係藉由至少使磷化合物、與 $\text{MF}_s \cdot r(\text{HF})$ (其中， $0 \leq r \leq 6$ ； $1 \leq s \leq 3$ ；M 係選自 Li、Na、K、Rb、Cs、 NH_4 、Ag、Mg、Ca、Ba、Zn、Cu、Pb、Al 及 Fe 所成群中至少任何一種)所示之氟化物反應予以進行。

含有磷化合物及氟化物所構成的原料，可以為液體、氣體、固體中之任何狀態。此外，亦可溶解於水或無水氟化氫溶劑、有機溶劑作為溶液。

前述磷化合物原子，沒有特別的限制，例如白磷、紅

磷、黑磷、三氯化磷(PCl_3)、三溴化磷(PBr_3)、膦(PH_3)、亞磷酸、五氧化磷(P_2O_5)、鄰磷酸(H_3PO_4)、聚磷酸、間磷酸、焦磷酸、三磷酸、異次磷酸、麟酸、次麟酸、氧卑麟酸(Phosphenous acid)、二麟酸、氰基磷酸、氰基麟酸、二乙基二硫化次麟酸、氯化苯基麟酸、磷酸三甲酯、苯基硒代次麟酸=0-甲酯、焦麟酸、氧氯化磷(POCl_3)、氧溴化磷(POBr_3)、氧碘化磷(POI_3)或氧氟化磷(POF_3)等之氧鹵化磷、五硫化磷(P_2S_5)、硫氟化磷(PSF_3)、三氯硫化磷(PSCl_3)、氟化磷腈(PNF_2)、氯化磷腈(PNCI_2)、五氯化磷、五溴化磷、五碘化磷、 HPF_6 、 LiPF_6 、 NaPF_6 、 KPF_6 、 RbPF_6 、 CsPF_6 、 NH_4PF_6 、 AgPF_6 、 $\text{Mg}(\text{PF}_6)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{PF}_6)_2$ 、 $\text{Ba}(\text{PF}_6)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{PF}_6)_2$ 、 $\text{Cu}(\text{PF}_6)_2$ 、 $\text{Pb}(\text{PF}_6)_2$ 、 $\text{Al}(\text{PF}_6)_3$ 、 $\text{Fe}(\text{PF}_6)_3$ 等。此等之磷化合物可單獨一種使用、或二種以上併用。

前述氟化物，以 $\text{MF}_s \cdot r(\text{HF})$ 所示(惟 $0 \leq r \leq 6$ ； $1 \leq s \leq 3$ ；M 係選自 Li、Na、K、Rb、Cs、 NH_4 、Ag、Mg、Ca、Ba、Zn、Cu、Pb、Al 及 Fe 所成群中至少任何一種)。前述 $\text{MF}_s \cdot r(\text{HF})$ 之製造方法，沒有特別的限制，可使用含有 $\text{M} = \text{Li}$ 、Na、K、Rb、Cs、 NH_4 、Ag、Mg、Ca、Ba、Zn、Cu、Pb、Al 及 Fe 所成群中至少任何一種之氧化物・氫氧化物・碳酸鹽・氯化物等與 HF 過剩反應，形成氟化物 $\text{MF}_s \cdot r(\text{HF})$ 者($0 \leq r \leq 6$)。另外，亦可再利用依下述化學反應式進行反應所副生的 $\text{MF}_s \cdot r(\text{HF})$ 。



(其中，HF 使用化學論量以上)

前述 M、或含 M 之氧化物・氫氧化物・碳酸鹽・氯化物等與 HF 過剩反應，製造前述氟化物時，以使用 50 重量%以上之高濃度 HF 水溶液較佳，以使用無水 HF 更佳。藉由使用高濃度 HF 水溶液，可防止生成水合物。而且，使用無水 HF 時，可防止生成水合物，且不會因水分而產生污染的情形。藉此，於製造六氟化磷酸鹽時，可防止生成氧氟化物等之雜質。

另外，作為氟化物之 LiF、LiF·(HF)、NaF、NaF·(HF)、KF·(HF)、RbF·(HF)或 CsF 等，係不具吸濕性、流動性優異的結晶。為混合時投入於製造設備時等，具有其作業性顯著提高，且容易予以機械化的優點。當然，可提高六氟化磷酸鹽之生產性。

然而，預先於氟化氫溶液中混合氟化物時，會有稍微發熱的情形。因此，以藉由使氟化氫溶液在 5～15℃之範圍內冷卻，一邊攪拌一邊慢慢地添加氟化物較佳。藉此，可得氟化物之溶液。

而且，前述原料中所含的磷原子之含量，沒有特別的限制，以 0.01 重量%以上、25 重量%以下較佳，以 0.01 重量%以上、15 重量%以下更佳，以 0.1 重量%以上、10 重量%以下最佳。磷原子之含量未達 0.01 重量%時，會有五氟化磷之收率降低情形。另外，磷原子之含量大於 25

重量 % 時，原料為溶液時，其黏度變高。結果，進行液體輸送時，會產生問題。此外，會產生氣體，且產生問題。

相對於原料中磷原子數之氟原子數的比例，以形成 PF_6^- 離子時之化學論量以上存在較佳。

六氟化磷酸鹽之合成，例如藉由在溶劑中溶解前述磷化合物，製作磷化合物溶液後，在磷化合物溶液中添加前述氟化物予以進行較佳。此時，在溶劑中添加磷化合物的方法，沒有特別的限制，可以連續式或分批式實施。此外，可在混合槽中加入磷化合物後，投入溶劑，亦可預先在混合槽中加入溶劑後，投入磷化合物。另外，亦可藉由使氟化物 ($\text{MF}_3 \cdot r(\text{HF})$) 溶液與磷化合物反應予以進行。此時，於反應時幾乎完全沒有發熱情形。結果，例如由於不一定必須進行冷卻等，故混合方法沒有特別的限制。

對前述磷化合物溶液而言氟化物的添加量，以相對於磷化合物中磷原子之量為化學論量等價或較其更小值較佳。藉此，可使全部氟化物與磷原子反應。結果，可在沒有未反應的氟化物殘存下，製造非漿料狀態之六氟化磷酸鹽溶液。另外，為非漿料狀態之六氟化磷酸鹽溶液時，可使用作為製作前述磷化合物溶液時之溶劑。結果，可連續運轉，且提高六氟化磷酸鹽之生產性。

另外，六氟化磷酸鹽之合成，伴隨磷化合物與氟化物反應，會有 HF 副生成的情形。此時，可藉由使反應容器內在 $5 \sim 15^\circ\text{C}$ 下冷卻，使副生成的 HF 利用作為溶劑。因此，不一定必須添加溶劑，可僅在反應容器內加入磷化合

物與氟化物進行攪拌，合成六氟化磷酸鹽。此時，結果由於在反應容器內生成六氟化磷酸鹽之無水 HF 溶液，可另外添加磷化合物與氟化物。藉此，可容易進行合成無水系之 $M(PF_6)_3$ 。而且，由於為無水系，可防止因水解作用而產生氧氟化磷鹽等之雜質，製得低水分濃度之高品質六氟化磷酸鹽。

此外，磷化合物含有氧原子及氫原子時，伴隨與氟化物進行反應，會有水及 HF 副生成的情形。此時，以使反應容器內在 $5 \sim 15^\circ\text{C}$ 下冷卻較佳。藉此，可使副生成的水及 HF 利用作為溶劑。因此，不一定必須添加溶劑，僅在反應容器內加入磷化合物與氟化物進行攪拌，可容易地進行合成六氟化磷酸鹽。此時，副生成的水量變多時，會副生成氧氟化磷鹽等之雜質。因此，副生成的水分濃度以低者較佳。含有副生成的水分之反應容器內溶液的水分濃度，以 100 重量 ppm 以下較佳，以 10 重量 ppm 以下更佳，以 1 重量 ppm 以下最佳。

使前述磷化合物溶解的溶劑，沒有特別的限制，例如可使用氟化氫溶液或有機溶劑。

使用氟化氫溶液作為前述溶劑時，可直接使用無水氟化氫，亦可溶解於水、有機溶劑、或水與有機溶劑之混合溶劑中使用。而且，氟化氫沒有特別的限制，例如直接使用市售工業用等級、一般等級、半導體等級等之氟酸，或可調整成適當的濃度使用。於此等之中，就雜質量少而言以使用半導體等級較佳，就成本而言以無水氟化氫、工業

用等級、一般等級較佳。雜質濃度以各金屬雜質為 500 重量 ppm 以下較佳。

使用氟化氫溶液作為前述溶劑時，在溶液中存在的含磷原子與氟原子之多原子離子的濃度為 0.03 重量%～50 重量%，較佳者為 0.5 重量%～20 重量%之範圍內，可在液體狀態下使用。而且，磷化合物不一定必須完全溶解於溶液中，亦可為懸浮狀態。

在氟化氫溶液中混合磷化合物時之溫度，沒有特別的限制，以 -50～200℃之範圍內較佳。溫度未達 -50℃時，會有含磷化合物與氟化物之組成物凝固的情形。另外，溫度大於 200℃時，就耐熱性而言，由於要求特殊的裝置，故不為企求。

前述有機溶劑，以非水性有機溶劑或非水性離子液體中至少一者較佳。另外，以非質子性較佳。具有非質子性時，由於沒有供應氫離子的能力，故可使本發明之製造方法所製得的六氟化磷酸鹽的溶液直接使用於鋰離子二次電池等蓄電元件之電解液中。

前述非水性有機溶劑，沒有特別的限制，例如碳酸乙二酯、碳酸丙二酯、碳酸丁二酯、碳酸亞乙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲基乙酯、醋酸甲酯、醋酸乙酯、 γ -丁內酯、乙腈、二甲基甲醯胺、1,2-二甲氧基乙烷、甲醇、異丙醇等。於此等之有機溶劑中，就連續生產而言，所生成的六氟化磷酸鹽不易析出，總之，以六氟化磷酸鹽之溶解性高的碳酸乙二酯、碳酸丙二酯、碳酸二甲酯、

碳酸二乙酯、碳酸甲基乙酯、乙腈、1,2-二甲氧基乙烷較佳。而且，此等之有機溶劑可單獨一種使用，亦可二種以上混合使用。

另外，具有非水性、且非質子性之有機溶劑，例如環狀碳酸酯、鏈狀碳酸酯、羧酸酯、腈、醯胺或醚化合物等。此等之非水性非質子性有機溶劑，可單獨一種使用，亦可二種以上混合使用。

此外，前述非水性之前述離子液體，沒有特別的限制，例如四級銨鹽或四級磷鹽等之氟化物錯鹽或氟化物鹽（其中四級銨陽離子），例如四烷銨陽離子、咪唑鎗鹽陽離子、吡唑鎗鹽陽離子、吡啶鎗鹽陽離子、三唑鎗鹽陽離子、噻吩鎗鹽陽離子、噻唑鎗鹽陽離子、噁唑鎗鹽陽離子、嘧啶鎗鹽陽離子、吡嗪鎗鹽陽離子等。另外，前述四級磷鹽陽離子，例如四烷基磷鹽陽離子等。此等之非水性離子液體可單獨一種使用，亦可二種以上混合使用，或可溶解於前述非水性有機溶劑使用。

前述有機溶劑，可使用一種或二種以上混合非水性有機溶劑、非水性離子液體。

磷化合物與氟化物之反應溫度，沒有特別的限制，以 $-40^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ 之範圍內較佳，就考慮六氟化磷酸鹽之生產性時，以 $-20^{\circ}\text{C} \sim +50^{\circ}\text{C}$ 之範圍內更佳。反應溫度大於 100°C 時，會引起 HF 飛散的情形。此外，反應溫度未達 -40°C 時，會有反應速度變慢的情形。

另外，以使經合成的 $\text{M}(\text{PF}_6)_3$ 藉由晶析法取出結晶較

佳。此時，晶析溫度沒有特別的限制。例如晶析溫度愈為低溫時，收率愈為提高，惟就附帶設備或生產性而言會導致製造成本上昇。因此，較佳者為 -40°C 以上、 $+100^{\circ}\text{C}$ 以下，更佳者為 -30°C 以上、 $+50^{\circ}\text{C}$ 以下，最佳者為 -20°C 以上、 $+20^{\circ}\text{C}$ 以下。

前述之反應時間、或晶析時間，沒有特別的限制，例如 0.5 小時以上、未達 72 小時，較佳者為 1 小時以上、48 小時以下，更佳者為 1.5 小時以上、8 小時以下，最佳者為 2 小時以上、6 小時以下。反應時間或晶析時間未達 0.5 小時時，會有六氟化磷酸鹽之收率降低的情形。另外，反應時間或晶析時間為 72 小時以上時，會有六氟化磷酸鹽之生產性降低的情形。

經晶析的 $\text{M}(\text{PF}_6)_3$ 會被固液分離。固液分離的方法，沒有特別的限制，例如過濾處理。而且，過濾方法可採用自然過濾、加壓過濾、離心過濾等習知的各種過濾方法。

對固液分離後之過濾物而言，以進行洗淨較佳。藉由該洗淨操作，可提高 $\text{M}(\text{PF}_6)_3$ 之純度。洗淨操作可單獨或組合使 $\text{M}(\text{PF}_6)_3$ 再度分散於洗淨劑予以進行的方法、在分離裝置內直接導入洗淨劑且與 $\text{M}(\text{PF}_6)_3$ 接觸予以進行的方法等習知的方法。

而且，於固液分離後之濾液中，會有包含多量的多餘 $\text{M}(\text{PF}_6)_3$ 鹽溶液、或酸的情形。此時，對濾液進行蒸餾等，回收 $\text{M}(\text{PF}_6)_3$ 鹽溶液、或酸時，可藉由減少廢水處理之負荷，減低成本與回收有價物，提高雙重效果。

此處，前述洗淨劑沒有特別的限制，可使用無水 HF、高濃度 HF、稀 HF、純水等中任何一種。另外，以中和酸為目的，亦可以相同的陽離子之鹼鹽（例如為 KPF_6 合成時，使用 K_2CO_3 或 KHCO_3 等）進行洗淨。如此藉由進行鹼中和，可抑制因繼後步驟之酸而導致腐蝕・金屬雜質污染製品等的影響。

於固液分離時經晶析的 $\text{M}(\text{PF}_6)_s$ ，結晶本身的溫度，沒有特別的限制，通常以 -40°C 以上、 $+30^\circ\text{C}$ 以下較佳，以 -20°C 以上、 $+20^\circ\text{C}$ 以下更佳，以 -5°C 以上、 $+20^\circ\text{C}$ 以下最佳。

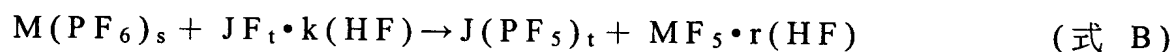
而且，對固液分離後之過濾物而言，於洗淨時洗淨劑之液溫，沒有特別的限制，通常以 -40°C 以上、 $+100^\circ\text{C}$ 以下較佳，以 -20°C 以上、 $+50^\circ\text{C}$ 以下更佳，以 -5°C 以上、 $+20^\circ\text{C}$ 以下最佳。

藉由固液分離所得的 $\text{M}(\text{PF}_6)_s$ ，以乾燥處理較佳。乾燥方法沒有特別的限制，例如風乾、溫熱乾燥、真空乾燥等。乾燥時間亦沒有特別的限制，一般而言以 $0.5 \sim 72$ 小時較佳。而且，乾燥溫度以未達 120°C 進行較佳。在 120°C 以上之溫度進行時，乾燥設備變得高價、必須具有大的熱量、製造成本變高。而且，愈為高溫時，愈有因微量的水分導致 $\text{M}(\text{PF}_6)_s$ 分解的可能性。因此，以在乾燥溫度為 $85 \sim 110^\circ\text{C}$ 下進行更佳。

藉由前述之方法，可簡單地製造水分含量 50 重量 ppm 以下之 $\text{M}(\text{PF}_6)_s$ 。而且，該方法可使用低成本的原料

，由於製造方法更為簡單，可減低製造成本。

另外，藉由前述方法所得的六氟化磷酸鹽，亦可另以下述化學式 B 進行鹽交換。



(惟 J 係選自 Li、Na、K、Rb、Cs、NH₄、Ag、Mg、Ca、Ba、Zn、Cu、Pb、Al 及 Fe 所成群中至少任何一種；
 $1 \leq t \leq 3$ ； $0 \leq k \leq 6$ ； $1 \leq s \leq 3$ ； $0 \leq r \leq 6$)

此處，於化學式 B 中，相對於 $M(PF_6)_s$ 之 $JF_t \cdot k(HF)$ 的比例，以 1~2 當量較佳，以 1.0~1.1 當量更佳。前述比例未達 1 當量時，會產生未取代之 $M(PF_6)_s$ 殘存、混在的問題。另外，大於 2 當量時，會有未反應的 $JF_t \cdot k(HF)$ 混入製品之 $J(PF_5)_t$ 的情形。

另外，鹽交換時所使用的溶劑，沒有特別的限制，例如無水 HF、濃度為 50 重量%以上之高濃度 HF、稀 HF、純水、有機溶劑等。於此等之溶劑中，就防止生成氧氟化物等而言，以使用無水 HF、高濃度 HF 較佳。

此外，溶劑之使用量亦沒有特別的限制，例如相對於六氟化磷酸鹽之重量以 0.5~10 倍較佳、以 1~5 倍更佳。前述使用量大於 10 倍時，會有六氟化磷酸鹽之溶解量增加，且收率降低的情形。另外，使用量未達 0.5 倍時，會有未反應的 $JF_t \cdot k(HF)$ 或副生成的 $MF_s \cdot r(HF)$ 混入 $J(PF_6)_t$ 的情形。

於前述鹽交換時原料之添加方法，沒有特別的限制，例如可藉由一次或同時滴入添加溶劑中溶解有 $M(PF_6)_s$ 或 $JF_t \cdot k(HF)$ 的溶液，或使一方加入另一方的方法。而且，可在反應容器中裝滿溶劑，於該溶劑中慢慢地添加 $M(PF_6)_s$ 、 $JF_t \cdot k(HF)$ 。此外，亦可在 $M(PF_6)_s$ 、 $JF_t \cdot k(HF)$ 中慢慢地添加溶劑。然而，為於生成的 $J(PF_6)_t$ 中沒有混入原料等之未反應物的方法，以先使原料溶解後，進行反應較佳。

鹽交換時之反應溫度、及反應時間，可以與前述之六氟化磷酸鹽的合成時相同的條件下進行。而且，有關晶析方法、固液分離、洗淨、乾燥，可藉由與前述相同的條件進行。

藉此，即使藉由鹽交換的方法，仍可容易地製造水分含量 50 重量 ppm 以下之 $M(PF_6)_s$ 。而且，該方法可使用低成本的原料，可使製造方法更為簡單，減低製造成本。

本發明使用的反應裝置，只要是對前述組成物具有耐性之材質所形成者即可，沒有特別的限制，可使用不銹鋼或碳鋼。惟無水 HF 或由前述組成物所成的組成物外漏或露出於空氣時等，恐會因此而受到腐蝕。反應裝置被腐蝕時，所得的製品因被腐蝕的物質而受到污染，污染物質成為增加製品之金屬成份含量的要因。因此，以使用對前述組成物具有耐性、氟系樹脂、氯化乙烯、或聚乙烯製者、或以此等予以內襯化者作為反應裝置較佳。

【實施方式】

於下述中，以本發明之適當實施例為例示，詳細地說明。該實施例及比較例中記載的材料或配合量等，雖沒有特別限制記載，惟本發明之範圍不受此等所限制，僅為單純的說明例。

[實施例]

(實施例 1)

在 5L 氟系樹脂製反應槽中填充 1000g 超純水，使反應槽以油浴加溫，使該超純水保持於 40℃。使轉子與該超純水一邊攪拌一邊各少量地添加 800g 市售的酸性氟化銨 ($\text{NH}_4\text{F} \cdot (\text{HF})$) 予以溶解。

其次，藉由使反應槽內之溶液溫度保持於 40℃，且在反應液中使 POF_3 氣體起泡，740g 被吸收。吸收量自反應液之重量增加求取。吸收 POF_3 氣體後，一邊繼續攪拌 2 小時，一邊使反應液之溫度為 20℃，然後，使液溫保持一定。

然後，再於油浴中使反應槽加溫，使反應槽內之溶液蒸發乾固。回收殘留於反應槽內之結晶，以 75% 之 HF 水溶液 750g 洗淨後，藉由吸引過濾予以濾別。洗淨時 75% HF 水溶液之液溫為 0℃、吸引過濾時之液溫為 5℃。

繼後，以 3L/min 將高純度 N_2 氣體導入反應槽內，在 110℃、8 小時之條件下藉由乾燥機進行乾燥處理。藉此，製得白色結晶。使該白色結晶以 X 光繞射裝置 (XRD) 分析時，可確認為 NH_4PF_6 。

(實施例 2)

使酸性氟化鉀($\text{KF} \cdot (\text{HF})$)100g、半導體等級之 75 重量 % 氟化氫(HF)溶液 500g 與轉子加入 3L 氟系樹脂(PFA)製反應槽中，在冰浴中一邊攪拌一邊使 $\text{KF}(\text{HF})$ 溶解。另外，在分液漏斗中測量 85 重量 % 磷酸(H_3PO_4)溶液 140g，在冰浴中、30 分鐘內慢慢地滴入，一邊攪拌一邊進行反應 6 小時。

其次，使該溶液在 -5°C 下冷卻 24 小時，進行晶析。藉此，製得有沉澱物沉澱的氟化氫溶液。使該氟化氫溶液藉由吸引過濾予以濾別。此時之氟化氫溶液之液溫為 -5°C 。而且，定量濾液之 HF 濃度時，為 46 重量 %。

經回收的結晶，以半導體等級之 75 重量 % 氟化氫(HF)溶液 600g 洗淨。此時之氟化氫溶液的液溫為 0°C 。

然後，使洗淨後之濾物移至 3L 氟系樹脂(PFA)製瓶，一邊以 3L/min 吹進高純度氮氣，一邊在 80°C 下進行風乾 6 小時。繼後，使乾燥溫度上昇為 105°C ，進行乾燥 12 小時。

使所得的結晶以 XRD 測定時，可確認為 KPF_6 。所得的 KPF_6 之收量為 137g，其收率為 61%。此外，所得的 PF_6 之水分含量，藉由卡爾·費歇法測定時，為 50 重量 ppm 以下。另外，藉由中和滴定測定游離氟酸濃度的結果，游離氟酸濃度為 50 重量 ppm 以下。

而且，可取出作為結晶之 KPF_6 的收率為 61%，以 75

重量 % 氟化氫 (HF) 溶液洗淨時，在洗淨濾液中溶解有 86 g 之 KPF_6 。因此，可知幾乎完全定量進行反應。

(實施例 3)

使氟化銫 (CsF) 210 g、半導體等級之 75 重量 % 氟化氫 (HF) 溶液 700 g 與轉子一起加入 3 L-PFA 製反應槽中，在冰浴中一邊攪拌一邊使 CsF 溶解。另外，在分液漏斗中測量 85 重量 % 磷酸 (H_3PO_4) 溶液 175 g，在冰浴中、30 分鐘內慢慢地滴入，一邊攪拌一邊進行反應 12 小時。

其次，使該溶液在 -5°C 下冷卻 36 小時，進行晶析。藉此，製得有沉澱物沉澱的氟化氫溶液。然後，使該氟化氫溶液藉由吸引過濾予以濾別。此時之氟化氫溶液之液溫為 -5°C 。而且，定量濾液之 HF 濃度時，為 55 重量 %。

經回收的結晶，藉由冷卻為 0°C 之無水氟酸 400 g 予以洗淨。然後，使洗淨後之濾物移至 3 L 氟系樹脂製瓶，一邊以 3 L/min 吹進高純度氮氣，一邊在 80°C 下進行風乾 5 小時。繼後，使乾燥溫度上昇為 105°C ，進行乾燥 12 小時。

使所得的結晶以 XRD 測定時，可確認為 CsPF_6 。所得的 CsPF_6 之收量為 352 g，其收率為 92%。此外，所得的 CsPF_6 之水分含量，藉由卡爾·費歇法測定時，為 50 重量 ppm 以下。另外，藉由中和滴定測定游離氟酸濃度的結果，游離氟酸濃度為 50 重量 ppm 以下。

(實施例 4)

使工業用等級之無水氟化氫溶液 500g 與轉子一起加入 3L 氟系樹脂製反應槽中，在冰浴中一邊攪拌一邊慢慢地添加氟化鈉 (NaF)60g 予以溶解。另外，使氧氟化磷 (POF_3)120g 吸收於該溶液中。

其次，使該溶液在 -20°C 下冷卻 48 小時，進行晶析。藉此，製得有沉澱物沉澱的氟化氫溶液。使該溶液藉由吸引過濾予以濾別。此時濾液之 HF 濃度，為 94 重量 %。

經回收的結晶，移至 3L 氟系樹脂製瓶，加入預先冷卻為 5°C 之無水氟化氫溶液 100g，以使結晶分散。此時，反應槽係一邊冰浴一邊進行攪拌 30 分鐘。然後，予以靜置，取出上層澄清液後，一邊以 3L/min 吹進高純度氮氣，一邊在 80°C 下進行風乾 6 小時。繼後，使乾燥溫度上昇為 105°C ，進行乾燥 6 小時。

使所得的結晶以 XRD 測定時，可確認為 NaPF_6 。所得的 NaPF_6 之收量為 148g，其收率為 76% (惟不包含於洗淨液之無水氟化氫溶液中所溶解的 NaPF_6 的收量)。此外，所得的 NaPF_6 之水分含量，藉由卡爾·費歇法測定時，為 50 重量 ppm 以下。藉由中和滴定測定游離氟酸濃度的結果，游離氟酸濃度為 50 重量 ppm 以下。

(實施例 5)

使半導體等級之 75 重量 % 氟化氫溶液 2000g 與轉子加入 5L 氟系樹脂製反應槽中，在冰浴中一邊攪拌一邊保

持。另外，在分液漏斗中測量 85 重量 % 磷酸溶液 420 g，在冰浴中、15 分鐘內慢慢地滴入，一邊攪拌一邊進行反應 3 小時。

其次，使該溶液在 -40°C 下冷卻 48 小時，進行晶析。藉此，製得有沉澱物沉澱的氟化氫溶液。使該氟化氫溶液藉由吸引過濾予以濾別。測定經濾別的乾燥前之結晶重量時，為 1080 g。HPF₆(無結晶水)時，由於收量為 100% 時之結晶重量為 532 g，可確認實際測定的重量即使加算含水，含 HF 量亦大。藉此，推測前述經濾別的乾燥前之結晶，形成具有結晶水之 HPF₆·qH₂O 的形態。

而且，定量濾液之 HF 濃度時，為 71 重量 %。水為結晶水，沒有移行至結晶側時之 HF 濃度，理論值為 56 重量 %。因此，前述結晶為含有結晶水之形態，且考慮 $q \geq 2$ 。

其次，使 NaF 330 g 加入 2L 氟系樹脂製反應槽中，再於冰浴中一邊冷卻一邊加入無水 HF 1050 g，調製 NaF/HF 溶液。另外，以前述所得的 HPF₆·qH₂O 全量加入 3L 氟系樹脂製反應槽，在冰浴中一邊攪拌一邊在 20 分鐘內添加經調整的前述 NaF/HF 溶液。反應後，在 -10°C 下冷卻，進行晶析 48 小時。

然後，慢慢地取出 3L-PFA 反應槽之上層澄清液，進行固液分離。分離後，一邊以 3L/min 吹進高純度 N₂ 氣體，一邊在 80°C 下進行風乾 6 小時。繼後，使乾燥溫度上昇為 105°C ，進行乾燥 3 小時。

使所得的結晶以 XRD 測定時，可確認為 NaPF_6 。所得的 NaPF_6 之收量為 205g，其收率為 33%。此外，所得的 NaPF_6 之水分含量，藉由卡爾·費歇法測定時，為 420 重量 ppm 以下。

(實施例 6)

為進行 HF 之再利用時，將實施例 5 所回收的 71 重量 % 之 HF 濾液 70g 加入 3L 氟系樹脂製反應槽中，再加入無水 HF 140g，調製濃度 75 重量 % 之氟化氫溶液 840g。

其次，測定在另外使用的聚乙烯容器中濃度 85 重量 % 之磷酸溶液 120g，在冰浴中一邊攪拌，一邊添加於前述氟化氫溶液中。另外，添加後，在冰浴中進行攪拌 30 分鐘。

繼後，使該溶液在 -20°C 下冷卻 24 小時，進行晶析處理。藉此，製得有沉澱物沉澱的溶液。使該溶液藉由吸引過濾予以濾別。測定經濾別的乾燥前之結晶重量時，為 250g。而且，定量濾液之 HF 濃度時，為 72 重量 %。乾燥前之結晶，全量移至加入有轉子之 1L 氟系樹脂製反應槽予以取代。

另外，於 $\text{KPF}_6 + \text{HF} \rightarrow \text{PF}_5 + \text{KF} \cdot (\text{HF})$ 進行反應後之 HF 溶液完全地予以濃縮・乾固，回收白色粉末 125g。使該粉末以 XRD 分析時，為 KPF_6 與 $\text{KF} \cdot (\text{HF})$ 之混合物，90 重量 % 為 $\text{KF} \cdot (\text{HF})$ 。使所得的 $\text{KPF}_6/\text{KF} \cdot (\text{HF})$ 混合物慢慢地加入前述 1L 氟系樹脂製反應槽，在 20°C 下進行反應 48 小時

。反應初期由於為固體間之反應，不易攪拌，於反應 30 分鐘後，慢慢地自結晶中產生 $\text{H}_2\text{O}/\text{HF}$ ，形成液體狀，可容易予以攪拌。

使藉由前述反應所得的沉澱物藉由吸引過濾予以濾別。經回收的結晶以 5°C 之純水 400g 洗淨。另外，在 105°C 下進行乾燥 24 小時。

使所得的結晶以 XRD 測定時，可確認為 KPF_6 。所得的 KPF_6 之收量為 105g，其收率為 55% (不包含於洗淨液之純水中所溶解的 KPF_6 之收量)。而且，所得的 KPF_6 之水分含量藉由卡爾·費歇法進行測定時，為 400 重量 ppm。

(實施例 7)

於本實施例中，使用第 1 圖所示之裝置進行。換言之，在氟系樹脂製之第 2 槽 6 中各加入市售電池等級之碳酸二乙酯 250g (水分濃度 9 重量 ppm) 與碳酸乙二酯 250g (水分濃度 7 重量 ppm)，使用幫浦 7 供應給第 2 吸收塔 5 之塔頂部，予以循環。第 2 槽 6 係使用冷卻器 8 形成 20°C 之恆溫。其次，於第 2 吸收塔 5 之塔底部以 0.5L/min 供應 PF_5 25.5 分鐘，導入 64.3g (第 1 步驟)。

其次，在第 2 槽 6 中慢慢地供應作為氟化物之氟化鋰 13.0g。氟化鋰快速地溶解於含有 PF_5 之有機溶劑，在有機溶劑中與 PF_5 反應。藉此，製得 577.3g 之六氟化磷酸鋰之溶液 (第 2 步驟)。

另外，在第 2 槽 6 中加入碳酸二乙酯 250g 及碳酸乙二酯 250g，進行與上述相同的操作(第 3 步驟)。自第 3 槽 10 取出 275g 所得的六氟化磷酸鋰之溶液，形成 20℃之恆溫，以空氣幫浦 12 減壓，餾去前述溶液中過剩溶解的 PF_5 。如此所得的六氟化磷酸鋰之碳酸二乙酯/碳酸乙二酯溶液中，不溶解成份為 10 重量 ppm 以下，游離酸為 10 重量 ppm 以下，水分為 10 重量 ppm 以下。

其次，使用如此所得的溶液，製作第 2 圖所示之線圈型非水電解液鋰離子二次電池，藉由充放電試驗評估電解液之性能。具體而言，以下述順序進行。

<負極 22 之作成>

使天然黑鉛與黏合劑之聚氟化次乙烯基(PVdF)以 9 : 1 重量比混合，於其中加入 N-甲基吡咯烷酮，製得漿料。使該漿料使用電極塗布用塗布器均勻地塗布於厚度 22 μm 之銅箔上。使該物在 120℃下進行真空乾燥 8 小時，以電極穿孔機製得直徑 16mm 之負極 22。

<正極 21 之作成>

使 LiCoO_2 粉末與導電助劑之乙炔黑與黏合劑之 PVdF 以 90 : 5 : 5 之重量比混合，在該混合物中加入 N-甲基吡咯烷酮，製得漿料。使該漿料使用電極塗布用塗布器均勻地塗布於厚度 22 μm 之銅箔上。使該物在 120℃下進行真空乾燥 8 小時，以電極穿孔機製得直徑 16mm 之正極 21

<線圈型非水電解液鋰離子二次電池之作成>

在正極罐 24 之底面上承載正極 21，於其上載置聚丙烯製多孔質分離器 23 後，注入以實施例 2 所調製的非水性電解液，插入氣閘 26。然後，藉由在分離器 23 上順序載置覆極 22、間距器 27、彈簧 28 及負極罐 25，使用線圈型電池夾管機，使正極罐 24 之開口部朝內方彎曲予以封口，作成非水電解液鋰離子二次電池。然後，以 0.4mA 之一定電流進行充電，在電壓到達 4.1V 時進行 4.1V、1 小時定電壓充電。放電係以 1.0mA 之定電流進行，放電至電壓為 3.0V 為止。電壓到達 3.0V 時保持 3.0V 下 1 小時，藉由充放電循環實施充放電試驗。結果，充放電效率大約為 100%，重複 150 次循環充放電時，充電容器沒有變化。

(比較例 1)

本比較例係使用第 1 圖所示之裝置進行。換言之，於氟系樹脂製之第 1 槽 2 及第 2 槽 6 中各加入 3L 市售電池等級之碳酸二乙二酯(水分濃度 9 重量 ppm)後，使用幫浦 3 及 7，在各吸收塔及槽內開始循環運轉。此時，幫浦 3 及幫浦 7 之流量皆為 1L/min。此外，第 1 槽 2 及第 2 槽 6 各使用冷卻器 4 及 8，形成 20℃之恆溫。

然後，在第 2 吸收塔 5 之塔底部以 6.34g/min 開始供

應五氟化磷氣體。在有機溶劑中吸收該五氟化磷氣體 2 分鐘後，使氟化鋰以 1.55g/min 開始供應給第 2 槽 6。自氟化鋰之供應開始後 60 分鐘，第 2 吸收塔 5 因漿料狀氟化鋰而受到阻塞，不易運轉。

(結果)

如實施例 1~7 可確認，藉由使磷化合物與氟化物反應，可在抑制製造成本、以低成本製造高品質的六氟化磷酸鹽 ($M(PF_6)_s$)。而且，各實施例所使用的氟化物，可藉由使 Li、Na、K、Rb、Cs、 NH_4 、Ag、Mg、Ca、Ba、Zn、Cu、Pb、Al 或 Fe、或含有此等之氧化物・氫氧化物・碳酸鹽・氯化物等與 HF 過剩反應，容易地予以合成者。因此，任何的氟化物皆可容易取得，與習知的六氟化磷酸鹽之製造方法相比，為可減低製造成本等優異的方法。

[產業上之利用價值]

藉由本發明，不需複雜的處理操作或特別的裝置，可使用低品質的原料，以低成本製造低水分濃度・高純度、高品質的五氟化磷。另外，藉由本發明所得的高品質之六氟化磷酸鹽，可適合利用於蓄電元件用電解液或有機合成反應的觸媒等。特別是於六氟化磷酸鹽中，六氟化磷酸鋰、六氟化磷酸鈉、六氟化磷酸鉀等，可使用作為電腦相關用、手機用、油電混合型汽車用等之蓄電元件之電解質。而且，六氟化磷酸銀可利用於光聚合之引發・增殖反應時

作為產生必要的酸之相對離子。另外，六氟化磷酸銨作為製造醫藥中間物時所使用的原料，極為有用。

【圖式簡單說明】

〔第 1 圖〕係為本發明實施例中使用之六氟化磷酸鹽的製造裝置之簡略說明圖。

〔第 2 圖〕係為本發明之鋰離子二次電池的截面圖之簡略說明圖。

【主要元件符號說明】

1：第 1 吸收塔

2：第 1 槽

3：幫浦

4：冷卻器

5：第 2 吸收塔

6：第 2 槽

7：幫浦

8：冷卻器

9：脫氣塔

10：第 3 槽

12：空氣幫浦

13：凝縮器

21：正極

22：負極

23 : 多 孔 質 分 離 器

24 : 正 極 罐

25 : 負 極 罐

26 : 氣 閘

27 : 間 距 器

28 : 彈 簧

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：98126566

※申請日：98 年 08 月 06 日

※IPC 分類：

C01B 25/455 (2006.01)
H01M 10/38 (2006.01)

一、發明名稱：(中文／英文)

六氟化磷酸鹽之製造方法

二、中文發明摘要：

本發明係提供一種可由抑制製造成本、簡單且低成本、高品質之六氟化磷酸鹽的製造方法、含有六氟化磷酸鹽之電解液、及具備該電解液之蓄電元件。本發明之六氟化磷酸鹽的製造方法，其特徵為藉由至少使磷化合物、與 $\text{MF}_s \cdot r(\text{HF})$ (其中， $0 \leq r \leq 6$ ； $1 \leq s \leq 3$ ；M 係選自 Li、Na、K、Rb、Cs、 NH_4 、Ag、Mg、Ca、Ba、Zn、Cu、Pb、Al 及 Fe 所成群中至少任何一種)所示之氟化物進行反應，生成以化學式 $\text{M}(\text{PF}_6)_s$ 所示之六氟化磷酸鹽。

三、英文發明摘要：

七、申請專利範圍：

1.一種六氟化磷酸鹽之製造方法，其特徵為藉由至少使磷化合物、與 $\text{MF}_s \cdot r(\text{HF})$ (其中， $0 \leq r \leq 6$ ； $1 \leq s \leq 3$ ；M 係選自 Li、Na、K、Rb、Cs、 NH_4 、Ag、Mg、Ca、Ba、Zn、Cu、Pb、Al 及 Fe 所成群中至少任何一種)所示之氟化物進行反應，生成以化學式 $\text{M}(\text{PF}_6)_s$ 所示之六氟化磷酸鹽。

2.如申請專利範圍第 1 項之六氟化磷酸鹽的製造方法，其中使前述磷化合物溶解於溶劑中，製作磷化合物溶液後，在前述磷化合物溶液中添加前述氟化物。

3.如申請專利範圍第 2 項之六氟化磷酸鹽的製造方法，其中相對於前述磷化合物溶液之氟化物的添加量，為相對於磷化合物中之磷原子量的化學論量為等價或較其以下之值。

4.如申請專利範圍第 3 項之六氟化磷酸鹽的製造方法，其中藉由在前述溶劑中使前述磷化合物與氟化物進行反應所生成的非漿料狀態之六氟化磷酸鹽的溶液，使用作為製作前述磷化合物溶液時之溶劑。

5.如申請專利範圍第 2 項之六氟化磷酸鹽的製造方法，其中前述磷化合物係至少在前述溶劑中形成 PF_6^- 離子。

6.如申請專利範圍第 2 項之六氟化磷酸鹽的製造方法，其中使用氟化氫溶液作為前述溶劑。

7.如申請專利範圍第 2 項之六氟化磷酸鹽的製造方法，其中使用有機溶劑作為前述溶劑。

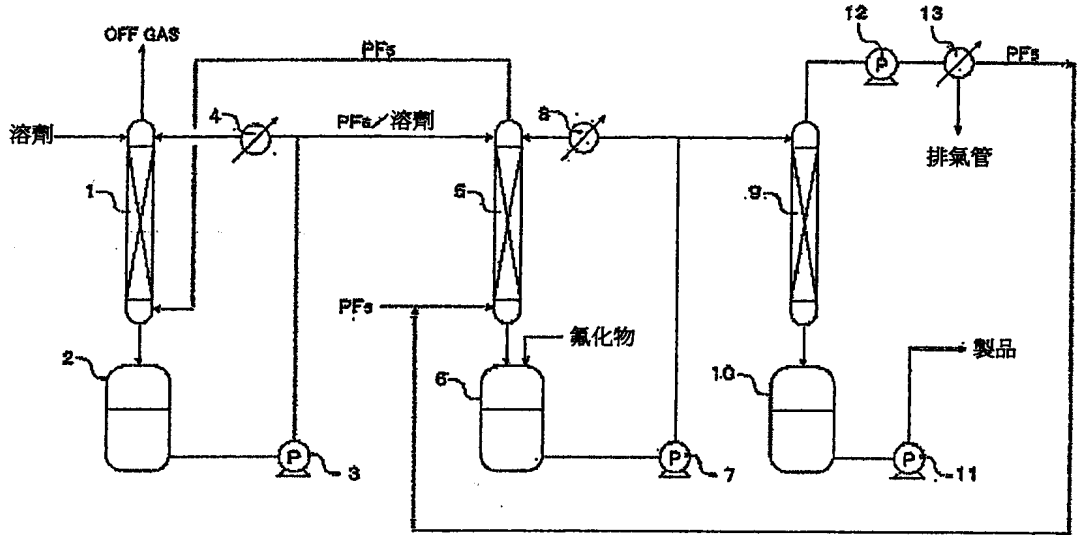
8.如申請專利範圍第 7 項之六氟化磷酸鹽的製造方法，其中前述有機溶劑為非水性有機溶劑或非水性離子液體之至少一者。

9.如申請專利範圍第 2 項之六氟化磷酸鹽的製造方法，其中使用水分濃度為 100ppmw 以下者作為前述溶劑。

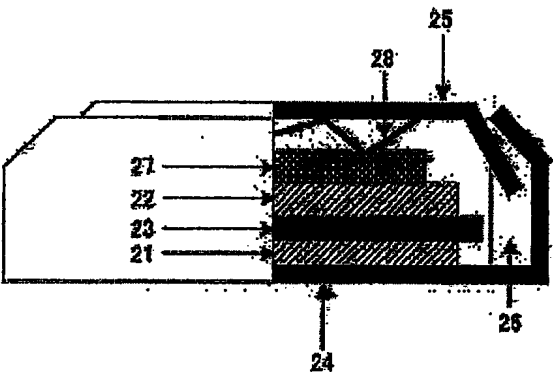
10.一種電解液，其特徵為含有申請專利範圍第 1 項之六氟化磷酸鹽的製造方法所得的六氟化磷酸鹽。

11.一種蓄電元件，其特徵為具備申請專利範圍第 10 項之電解液。

第1圖



第2圖



四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：第 1 圖。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

1：第 1 吸收塔

2：第 1 槽

3：幫浦

4：冷卻器

5：第 2 吸收塔

6：第 2 槽

7：幫浦

8：冷卻器

9：脫氣塔

10：第 3 槽

12：空氣幫浦

13：凝縮器

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：