

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013年9月19日(19.09.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/136533 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 25/455 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/057408
- (22) 国際出願日: 2012年3月14日(14.03.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): ステラケミファ株式会社(STELLA CHEMIFA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5410047 大阪府大阪市中央区淡路町3丁目6番3号 NMプラザ御堂筋 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 西田 哲郎(NISHIDA, Tetsuo) [JP/JP]; 〒5950075 大阪府泉大津市臨海町1丁目4番地 ステラケミファ株式会社内 Osaka (JP). 正神 和彦(SHOGAMI, Kazuhiko) [JP/JP]; 〒5950075 大阪府泉大津市臨海町1丁目4番地 ステラケミファ株式会社内 Osaka (JP). 佐藤 友哉(SATO, Tomoya) [JP/PA]; 〒5950075 大阪府泉大津市臨海町1丁目4番地 ステラケミファ株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 田村 巖(TAMURA, Iwao); 〒5610872 大阪府豊中市寺内1丁目9番2号 Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING DIFLUOROPHOSPHATE

(54) 発明の名称: ジフルオロリン酸塩の製造方法

(57) Abstract: Provided is a method for producing difluorophosphate which is characterized by obtaining the difluorophosphate by reacting at least one salt, as a raw material, selected from a halide salt, a carbonate, a phosphate, a hydroxide and an oxide of an alkali metal, an alkali earth metal or an onium with a difluorophosphoric acid in the difluorophosphoric acid, then separating a precipitate from the difluorophosphoric acid by solid liquid separation, the precipitate being precipitated by crystallization operation in the difluorophosphoric acid, and distilling the difluorophosphoric acid contained in the precipitate.

(57) 要約: アルカリ金属またはアルカリ土類金属またはオニウムのハロゲン塩、炭酸塩、リン酸塩、水酸化物、酸化物より選ばれる少なくともひとつの原料塩とジフルオロリン酸とを、ジフルオロリン酸中において反応させた後、該ジフルオロリン酸中において晶析操作によって析出した析出物をジフルオロリン酸から固液分離し、析出物に含まれるジフルオロリン酸を留去することによってジフルオロリン酸塩を得ることを特徴とするジフルオロリン酸塩の製造方法。



WO 2013/136533 A1

明 細 書

発明の名称

ジフルオロリン酸塩の製造方法

5 技術分野

本発明は、ジフルオロリン酸塩の製造方法に関する。

背景技術

近年、融点を常温近傍にもつ塩、或いは融点が常温以下である塩（イオン液体）
10 が見出されている。イオン液体は陽イオンと陰イオンから構成されており、それ
ぞれの引き合う力が非常に弱いために常温でも液状を示す。引き合う力が弱くな
るように陽イオンおよび陰イオンの構造を設計すれば、塩の融点を変化させ、イ
オン液体を得ることができるようになる。さらに、陽イオンと陰イオンの組合せ
を変えたり、それぞれのイオンに置換基を導入したりすることにより、イオン液
15 体の物性を意図的にコントロールすることが可能とされている。

イオン液体は、揮発しにくく、また数百度℃以上の高温まで安定に存在すると
いった特徴を有する。これまでに所謂“液体”と呼ばれてきた水や有機溶媒とは
特性を異にするものであり、第3の液体とも言われている。揮発しにくいことや
熱安定性を活かした潤滑油としての利用や、反応溶媒・抽出分離媒体等への応用
20 が研究されている。また、イオン液体は塩であって、イオンのみから構成される
液体であることからイオン伝導性を有する。したがって、イオン液体そのものを
電解液として使用することが可能である。イオン液体を、電池やキャパシタの電
解液として応用する検討や、めっき浴として利用する検討が活発に進められてい
る。これまでに電池やキャパシタの電解液と言えば、水系電解液または有機系電
25 解液が使用されてきたが、水系電解液の場合、水の分解電圧に制約を受けてしま
い、また有機系電解液の場合、耐熱性や安全面に問題が生じる。イオン液体は難

燃性・不揮発性といった安全上好ましい特徴を有するうえ、電気化学的安定性も高いため、とくに高温環境下で使用する電気二重層キャパシタや電池の電解液として好適である。

イオン液体を電池やキャパシタの電解液として適用するために、さまざまな種類の陽イオンと陰イオンとからなるイオン液体の研究が進められてきた。こうした中、最近、ジフルオロホスフェートを陰イオンとする1-エチル-3-メチルイミダゾリウムジフルオロホスフェートなるイオン液体の特徴が報告された（非特許文献1）。代表的なイオン液体として知られる1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレートと同等の電気伝導性・耐電圧性を有していることが開示されており、電気二重層キャパシタの電解質として好適に使用できることが報告されている（非特許文献2）。

非特許文献1では、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロライドとジフルオロリン酸カリウムとをアセトン中で反応させ、副生する塩化カリウムを濾別したアセトン溶液をアルミナカラムに作用させた後、アセトンを留去させて1-エチル-3-メチルイミダゾリウムジフルオロホスフェートを得ている。電解液中の不純物は電池やキャパシタの性能に著しく影響するため、イオン液体を電解液として使用する際には、できるかぎり不純物を低減することが好ましい。イオン液体は難揮発性であり、また広い温度範囲に渡って液体状態であるため、蒸留や再結晶といった精製方法によって不純物を低減することが困難なため、純度の高いイオン液体を合成するには高純度な原料を用いる必要があり、非特許文献1で使用しているジフルオロリン酸カリウムの不純物はできるかぎり低いほうが望ましい。

ジフルオロリン酸塩の製造方法としては、特許文献1から特許文献5に、および非特許文献3から非特許文献7に開示がある。

特許文献1には六フッ化リン酸カリウムとメタリン酸カリウムを混合融解させジフルオロリン酸カリウムを得る方法が記載されているが、熔融するための坩堝

からの汚染の心配や700℃といった高温環境が必要であり、また製品純度の面と生産性の点から良い手法とは言えない。

特許文献2～5には六フッ化リン酸リチウム或いは5フッ化リンと、メタリン酸リチウム、或いは二酸化ケイ素、或いは炭酸リチウムのいずれかを有機電解液中で反応させジフルオロリン酸リチウムを得る手法が開示されている。しかしながら、これらの反応によってジフルオロリン酸塩を得るには40時間から170時間といった長時間を要し、工業生産には向かない。

非特許文献3や4には、五酸化二磷にフッ化アンモニウムや酸性フッ化ナトリウムなどを作用させてジフルオロリン酸塩を得る方法が記載されている。しかしながらこれらの方法ではジフルオロリン酸塩の他にモノフルオロリン酸塩やリン酸塩、水が多く副生するため、その後の精製工程の負荷が重く効率的な手法とは言いがたい。非特許文献5には $P_2O_3F_4$ （無水ジフルオロリン酸）に、例えば Li_2O や $LiOH$ などの酸化物や水酸化物を作用させて所望するジフルオロリン酸塩を得る方法が開示されている。しかしながら、本手法で用いる無水ジフルオロリン酸は非常に高価であり、加えて純度が高いものは入手困難であることから工業生産には不利である。

非特許文献6には、アルカリ金属クロライドと過剰のジフルオロリン酸を反応させ、副生する塩化水素と余剰のジフルオロリン酸を加熱減圧乾燥することによって留去させた後、ジフルオロリン酸塩を得る手法が開示されている。しかしながら、十分に純度が高いジフルオロリン酸を使用したとしても、この手法によって得られるジフルオロリン酸塩にはモノフルオロリン酸塩やフッ化物塩が不純物として多量に残存し、純度が高いものを得ることが困難である。

非特許文献7には尿素とリン酸二水素カリウムとフッ化アンモニウムを融解、反応させ、ジフルオロリン酸カリウムを得る手法が開示されている。この手法の反応温度は170℃程度であり、特許文献1の反応条件に比べれば穏やかであり工業的にも実現しやすいが、大量に副生するアンモニアガスの廃棄処理やフッ化

アンモニウムが多く残留することから効率的ではなく、得られる製品の純度にも問題がある。

また、高純度ジフルオロリン酸塩はイオン液体の原料としてだけでなく、リチウム二次電池用の電解液の添加剤としても利用することができる。近年、リチウム二次電池の応用分野は、携帯電話やパソコン、デジタルカメラ等の電子機器から車載への用途拡大に伴い、出力密度やエネルギー密度の向上ならびに容量損失の抑制等、さらなる高性能化が進められている。特に車載用途は民生品用途よりも過酷な環境に晒されるおそれがあることから、サイクル寿命や保存性能の面において高い信頼性が要求されている。リチウム二次電池の電解液には、有機溶媒にリチウム塩を溶解させてなる非水電解液が使用されているが、こうした非水電解液の分解や副反応がリチウム二次電池の性能に影響を及ぼすため、非水電解液に各種添加剤を混合することによって、サイクル寿命や保存性能を向上させる試みがなされてきた。特許文献6には、モノフルオロリン酸リチウム及びジフルオロリン酸リチウムのうち少なくとも一方を添加剤として含有する非水電解液を用いることによって正極及び負極に皮膜を形成させることができ、これによって非水電解液と正極活物質及び負極活物質との接触に起因する電解液の分解を抑制し、自己放電の抑制、保存性能の向上を可能とすることが開示されている。

先行技術文献

20 特許文献

特許文献1：DE-813848

特許文献2：特開2005-53727号公報

特許文献3：特開2005-219994号公報

特許文献4：特開2005-306619号公報

25 特許文献5：特開2006-143572号公報

特許文献6：特許第3439085号公報

非特許文献

非特許文献1：K. Matsumoto and R. Hagiwara, *Inorganic Chemistry*, 2009, 48, 7350-7358

非特許文献2：第77回電気化学会予稿集 1118

5 非特許文献3：Ber. Dtsch. Chem., Ges. B26 (1929)
786

非特許文献4：Zh. Neorgan. Khim., 7 (1962) 1313

非特許文献5：Journal of Fluorine Chemistry
y, 38 (1988) 297-302

10 非特許文献6：Inorganic Nuclear Chemistry
Letters, vol. 5 (1969) 581-585

非特許文献7：日本分析化学会第43年会公演要旨集, 536 (1994)

発明の概要

15

発明が解決しようとする課題

本発明の課題は、イオン液体の原料やリチウム二次電池用電解液の添加剤として有用な、高純度ジフルオロリン酸塩の製造方法を提供することにある。

20 課題を解決するための手段

本発明は、下記の発明に係る。

1. アルカリ金属またはアルカリ土類金属またはオニウムのハロゲン塩、炭酸塩、リン酸塩、水酸化物、酸化物より選ばれる少なくともひとつの原料塩とジフルオロリン酸とを、ジフルオロリン酸中において反応させた後、該ジフルオロリン酸
25 中において晶析操作によって析出した析出物をジフルオロリン酸から固液分離し、析出物に含まれるジフルオロリン酸を留去することによってジフルオロリン酸塩

を得ることを特徴とするジフルオロリン酸塩の製造方法。

2. 原料塩がアルカリ金属のハロゲン塩、炭酸塩、リン酸塩、水酸化物塩、酸化物塩より選ばれる少なくともひとつであるジフルオロリン酸塩の製造方法。

3. アルカリ金属がリチウム、ナトリウム、カリウムより選ばれる少なくともひとつであるジフルオロリン酸塩の製造方法。

4. 上記1記載の晶析操作後の固液分離されたジフルオロリン酸溶液中に、原料塩または原料塩とジフルオロリン酸とを添加して、上記1記載の操作を繰り返すことを特徴とするジフルオロリン酸塩の製造方法。

本発明のジフルオロリン酸塩の製造方法の特徴は、原料塩とジフルオロリン酸とをジフルオロリン酸中において反応させ、生成したジフルオロリン酸塩が溶解したジフルオロリン酸溶液から、晶析操作によって結晶を析出させることにある。上述したように、従来のジフルオロリン酸塩の製造技術では、フッ化物塩やモノフルオロリン酸塩、リン酸塩が副生することによって十分な純度のジフルオロリン酸塩を得ることができなかつた。通常、製品純度が不十分な場合には再結晶操作によって製品純度を高めることができる。再結晶を行うためには、製品を適度に溶解することができ、かつ製品と反応しない晶析溶媒が必要であるが、本発明者らは従来から使用されているような有機溶媒や無機溶媒を精査してもジフルオロリン酸塩の晶析に適した晶析溶媒をなかなか見出すことができなかった。非特許文献4では、アルカリ金属クロライドとジフルオロリン酸との反応によって得られたジフルオロリン酸塩をエーテルで洗浄した後、脱水アルコール中で再結晶による精製を行っている。本発明者らがアルコール中においてジフルオロリン酸塩の再結晶を試みたところ、イオンクロマトグラフィーによる測定で不純物イオンの生成が確認された。この不純物イオンの構造については定かになっていないが、ジフルオロリン酸イオンとアルコールとの反応によって生成したものと思われる。

本発明者らは試行錯誤を繰り返した結果、ジフルオロリン酸がジフルオロリン

酸塩の晶析溶媒として適していることを見出し、ジフルオロリン酸を反応溶媒かつ晶析溶媒として用いることによって、簡便に高純度なジフルオロリン酸塩を製造することが可能となった。

5 発明の効果

本発明のジフルオロリン酸塩の製造方法によれば、簡便に高純度なジフルオロリン酸塩を工業的に製造することができる。

特に、ジフルオロリン酸塩は、イオン液体の原料やリチウム二次電池用電解液の添加剤として極めて有用であり、本発明によって製造されたジフルオロリン酸塩の利用価値は高いものである。

発明を実施するための形態

本発明の実施の形態について、詳細に説明するが、以下の内容に限定されるものではなく、要旨の範囲内で適宜実施することができる。

15 本発明のジフルオロリン酸塩の製造方法は、(1)アルカリ金属またはアルカリ土類金属またはオニウムのハロゲン塩、炭酸塩、リン酸塩、水酸化物塩、酸化物より選ばれる少なくともひとつの原料塩と、(2)ジフルオロリン酸とを、(3)ジフルオロリン酸中において反応させた後、(4)該ジフルオロリン酸中において晶析操作によって析出した析出物をジフルオロリン酸から固液分離し、(5)析出
20 物に含まれるジフルオロリン酸を留去することによってジフルオロリン酸塩を得ることを特徴とする。上記晶析操作によって析出した析出物には、目的のジフルオロリン酸塩の他に、ジフルオロリン酸や不純物を含む。

上記、原料塩としては、アルカリ金属、或いはアルカリ土類金属、あるいはオニウムのハロゲン塩、炭酸塩、リン酸塩、水酸化物、酸化物より選ばれる少なくとも1種を用いることができる。

上記アルカリ金属としては、Li、Na、K、Rb、Csから選ばれるもので

ある。中でもLi、Na、Kが価格、入手しやすさの観点から好ましい。

上記アルカリ土類金属としては、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Alから選ばれるものである。中でもMg、Ca、Ba、Alが価格・安全性の面から好ましい。

- 5 上記オニウムとしてはアンモニウム或いはホスホニウム或いはスルホニウムが挙げられる。

本発明に於いて使用するアンモニウムとしては NH_4^+ 、第2級アンモニウム、第3級アンモニウム、第4級アンモニウムが挙げられる。第4級アンモニウムとしては、テトラアルキルアンモニウム、イミダゾリウム、ピラゾリウム、ピリジニウム、トリアゾリウム、ピリダジニウム、チアゾリウム、オキサゾリウム、ピリミジニウム、ピラジニウム等が挙げられるがこの限りではない。

本発明で使用するホスホニウムとしては、テトラアルキルホスホニウムが挙げられる。

15 本発明で使用するスルホニウムとしては、トリアルキルスルホニウムが挙げられる。

原料塩のハロゲン塩としてはフッ化物塩、塩化物塩、臭化物塩、ヨウ化物塩が挙げられる。分子量の観点からフッ化物塩、塩化物塩が好ましい。

原料塩のリン酸塩としては、オルトリン酸塩、リン酸一水素塩、リン酸二水素塩、メタリン酸塩、メタリン酸一水素塩、メタリン酸二水素塩、ホスフェン酸塩、メタホスフェン酸塩、モノフルオロリン酸塩等が挙げられる。価格や入手のしやすさの観点からは、オルトリン酸塩、リン酸二水素塩が好ましい。

本発明において、ハロゲン塩、炭酸塩、リン酸塩、水酸化物、酸化物は1種または2種以上を併用してもよい。

原料塩とジフルオロリン酸の混合比率は、ジフルオロリン酸に対するジフルオロリン酸塩の飽和溶解度に相当するモル量の原料塩とジフルオロリン酸を混合し
25 反応させればよい。ジフルオロリン酸1モルに対して、原料塩0.01～1モル、

好ましくは0.03～0.5モル、特に好ましくは0.05～0.3モル用いるのが良い。

本発明のジフルオロリン酸塩の製造方法において、原料塩とジフルオロリン酸を反応させる際、反応温度は -50°C ～ 110°C が好ましく、 0°C ～ 80°C がより好ましい。特に好ましいのは 0°C ～ 40°C である。反応時間は0.5～40時間、
5 好ましくは1～20時間とするのが良い。

本発明のジフルオロリン酸塩の製造方法において、ジフルオロリン酸にジフルオロリン酸塩が溶解されたジフルオロリン酸溶液から、晶析操作によって結晶を析出する際の晶析温度の範囲は、 -100°C ～ 100°C が好ましく、 -80°C ～
10 80°C がより好ましい。特に好ましいのは -50°C ～ 50°C である。

本発明のジフルオロリン酸塩の製造方法において、晶析操作によって析出した結晶には晶析溶媒として使用したジフルオロリン酸や副生した不純物を含んでいるため、乾燥操作によってこれらの不純物を取り除く必要がある。このときの乾燥温度の範囲は、 0°C ～ 100°C が好ましく、 0°C ～ 80°C がより好ましい。特に
15 好ましいのは 0°C ～ 60°C である。

乾燥操作を行うときは、窒素やアルゴンなどの不活性ガス中またはガス気流中
で行うことが好ましい。また、乾燥操作は常圧でも減圧でもよいが、揮発物の留去を促進するため減圧乾燥が好ましい。

本発明のジフルオロリン酸塩の製造方法において、ジフルオロリン酸塩の溶解
20 度を変えたり、ろ別操作時のろ過性を高めたりする目的でジフルオロリン酸溶液に有機溶媒を混合してもよい。使用する有機溶媒の種類としては原料塩、ジフルオロリン酸、ジフルオロリン酸塩と反応せず、また本製造方法の操作性等に悪影響を及ぼさない限り特に限定はしないが、炭化水素類、エーテル類、ニトリル類、カーボネート類等を用いることができる。

25 本発明のジフルオロリン酸塩の合成方法で使用するジフルオロリン酸の純度は高いほうが好ましい。ジフルオロリン酸は従来から知られている合成方法で製造

5 することができ、例えば J. C. BAILAR et. al., COMPREHENSIVE INORGANIC CHEMISTRY vol. 2, p536
に開示されている方法により製造することができる。すなわち、無水リン酸にその3倍モル量の無水フッ化水素酸を作用させることによってモノフルオロリン酸
10 とジフルオロリン酸の混合物を得ることができ、これを例えば 51°C-100 mmHg なる条件下で蒸留することによって、ジフルオロリン酸の純度を高めることができる。さらに純度を高めたいときには蒸留操作を繰り返すことによって達成することができ、例えば非特許文献4に開示がある。本発明のジフルオロリン酸塩の製造方法で使用するジフルオロリン酸の純度は高ければ高いほど、得られるジフルオロリン酸塩の純度が高くなるため好ましく、イオンクロマト法によって定量したジフルオロリン酸の含量が95%以上であることが好ましい。より好ましくは98%以上であり、さらに好ましくは99%以上である。

15 本発明のジフルオロリン酸塩の合成方法において、晶析操作後に固液分離されたジフルオロリン酸塩が溶解したジフルオロリン酸溶液は、再利用することができる。すなわち、固液分離後のジフルオロリン酸溶液は、晶析ろ別操作によってジフルオロリン酸溶液中のジフルオロリン酸塩の濃度が低下しており、これに相当する原料塩、または原料塩とジフルオロリン酸とを加えることによって、ジフルオロリン酸と原料塩とが反応し、同じ晶析ろ別操作を行うことによってジフルオロリン酸塩を同様に得ることができる。

20

実施例

以下に、この発明の好適な実施例を例示的に詳しく説明する。但し、この実施例に記載されている材料や配合量等は、特に限定的な記載がない限りは、この発明の範囲をそれらのみ限定する趣旨のものではなく、単なる説明例に過ぎない。

25 参考例1 ジフルオロリン酸の蒸留精製

晶析溶媒として使用に供するジフルオロリン酸の純度を上げるため、蒸留精製

を行った。ジフルオロリン酸（試薬：フルオロケム製）400 gを、PTFE製丸底フラスコに秤りとり、これを減圧下40℃で蒸留を行い、-20℃に冷却したPTFE製丸底フラスコに留分313 gを得た。この留分を、イオンクロマトグラフィー（ダイオネクス製 DX-500, カラムAS-23）でアニオン分析を行い、ジフルオロリン酸イオンの相対面積比をジフルオロリン酸の純度とした。得られたジフルオロリン酸の純度は相対面積で99%であった。

実施例 1

参考例 1 において蒸留操作によって得られたジフルオロリン酸300 gを500 ml PFA容器に秤りとり、塩化リチウム（試薬：和光純薬製）25 gを添加した。この反応液をろ過操作によって不溶解分を除去し、得られたろ液を25℃から-30℃まで冷却して結晶を析出させた。このスラリーを固液分離して得られた結晶を、PTFE製丸底フラスコを用いて減圧下40℃で乾燥した。得られたジフルオロリン酸リチウムの結晶をイオンクロマトグラフィー（ダイオネクス製 DX-500, カラムAS-23）でアニオン分析を行い、ジフルオロリン酸イオンの相対面積比をジフルオロリン酸リチウムの純度とした。得られたジフルオロリン酸リチウムの結晶の純度は相対面積で97%であった。

実施例 2

実施例 1 において晶析操作より固液分離して得られたろ液215 gに、塩化リチウム（試薬：和光純薬製）2.4 gを添加した。この反応液をろ過操作によって不溶解分を除去し、得られたろ液を25℃から-30℃まで冷却して結晶を析出させた。このスラリーを固液分離して得られた結晶を、PTFE製丸底フラスコを用いて減圧下40℃で乾燥した。得られたジフルオロリン酸リチウムの結晶をイオンクロマトグラフィー（ダイオネクス製 DX-500, カラムAS-23）でアニオン分析を行い、ジフルオロリン酸イオンの相対面積比をジフルオロリン酸リチウムの純度とした。得られたジフルオロリン酸リチウムの結晶の純度は相対面積で97%であった。

実施例 3

参考例 1 において蒸留操作によって得られたジフルオロリン酸 300 g を 500 ml PFA 容器に秤りとり、炭酸リチウム（試薬：和光純薬製） 22 g を添加した。この反応液をろ過操作によって不溶解分を除去し、得られたろ液を 25℃
5 から -30℃ まで冷却して結晶を析出させた。このスラリーを固液分離して得られた結晶を、PTFE 製丸底フラスコを用いて減圧下 40℃ で乾燥した。得られたジフルオロリン酸リチウムの結晶をイオンクロマトグラフィー（ダイオネクス製 DX-500、カラム AS-23）でアニオン分析を行い、ジフルオロリン酸イオンの相対面積比をジフルオロリン酸リチウムの純度とした。得られたジフル
10 オロリン酸リチウムの結晶の純度は相対面積で 95% であった。

実施例 4

参考例 1 において蒸留操作によって得られたジフルオロリン酸 300 g を 500 ml PFA 容器に秤りとり、水酸化リチウム（試薬：和光純薬製） 14 g を添加した。この反応液をろ過操作によって不溶解分を除去し、得られたろ液を 25℃
15 から -30℃ まで冷却して結晶を析出させた。このスラリーを固液分離して得られた結晶を、PTFE 製丸底フラスコを用いて減圧下 40℃ で乾燥した。得られたジフルオロリン酸リチウムの結晶をイオンクロマトグラフィー（ダイオネクス製 DX-500、カラム AS-23）でアニオン分析を行い、ジフルオロリン酸イオンの相対面積比をジフルオロリン酸リチウムの純度とした。得られたジフル
20 オロリン酸リチウムの結晶の純度は相対面積で 93% であった。

実施例 5

参考例 1 において蒸留操作によって得られたジフルオロリン酸 300 g を 500 ml PFA 容器に秤りとり、臭化ナトリウム（試薬：和光純薬製） 61 g を添加した。この反応液をろ過操作によって不溶解分を除去し、得られたろ液を 25℃
25 から -30℃ まで冷却して結晶を析出させた。このスラリーを固液分離して得られた結晶を、PTFE 製丸底フラスコを用いて減圧下 40℃ で乾燥した。得られ

たジフルオロリン酸リチウムの結晶をイオンクロマトグラフィー（ダイオネクス製 DX-500, カラムAS-23）でアニオン分析を行い、ジフルオロリン酸イオンの相対面積比をジフルオロリン酸ナトリウムの純度とした。得られたジフルオロリン酸ナトリウムの結晶の純度は相対面積で94%であった。

5 実施例6

参考例1において蒸留操作によって得られたジフルオロリン酸300gを500ml PFA容器に秤りとり、塩化カルシウム（試薬：和光純薬製）33gを添加した。この反応液をろ過操作によって不溶解分を除去し、得られたろ液を25℃から-30℃まで冷却して結晶を析出させた。このスラリーを固液分離して得られた結晶を、PTFE製丸底フラスコを用いて減圧下40℃で乾燥した。得られたジフルオロリン酸リチウムの結晶をイオンクロマトグラフィー（ダイオネクス製 DX-500, カラムAS-23）でアニオン分析を行い、ジフルオロリン酸イオンの相対面積比をジフルオロリン酸カルシウムの純度とした。得られたジフルオロリン酸カルシウムの結晶の純度は相対面積で95%であった。

15 比較例1

ろ液を晶析せずにPTFE製丸底フラスコを用いて減圧下40℃で直接濃縮乾燥すること以外は、実施例1と同様に行った。得られたジフルオロリン酸リチウムの結晶をイオンクロマトグラフィー（ダイオネクス製 DX-500, カラムAS-23）でアニオン分析を行い、ジフルオロリン酸イオンの相対面積比をジフルオロリン酸リチウムの純度とした。得られたジフルオロリン酸リチウムの結晶の純度は相対面積で85%であった。

産業上の利用可能性

本発明で製造されるジフルオロリン酸塩は、イオン液体の原料やリチウム二次電池用電解液の添加剤として極めて有用であり、利用価値の高いものである。

請求の範囲

請求項 1

アルカリ金属またはアルカリ土類金属またはオニウムのハロゲン塩、炭酸塩、
5 リン酸塩、水酸化物、酸化物より選ばれる少なくともひとつの原料塩とジフルオ
ロリン酸とを、ジフルオロリン酸中において反応させた後、該ジフルオロリン酸
中において晶析操作によって析出した析出物をジフルオロリン酸から固液分離し、
析出物に含まれるジフルオロリン酸を留去することによってジフルオロリン酸塩
を得ることを特徴とするジフルオロリン酸塩の製造方法。

10 請求項 2

原料塩がアルカリ金属のハロゲン塩、炭酸塩、リン酸塩、水酸化物塩、酸化物
塩より選ばれる少なくともひとつである請求項 1 に記載のジフルオロリン酸塩の
製造方法。

請求項 3

15 アルカリ金属がリチウム、ナトリウム、カリウムより選ばれる少なくともひとつ
である請求項 1 又は 2 に記載にジフルオロリン酸塩の製造方法。

請求項 4

請求項 1 記載の晶析操作後の固液分離されたジフルオロリン酸溶液中に、原料
塩または原料塩とジフルオロリン酸とを添加して、請求項 1 記載の操作を繰り返
20 すことを特徴とするジフルオロリン酸塩の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/057408

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B25/455 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B25/455

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2010-155773 A (Stella Chemifa Corp. et al.), 15 July 2010 (15.07.2010), claims 1, 3 & US 2011/0111288 A1 & EP 2354089 A1 & EP 2357154 A1 & WO 2010/064637 A1	1-4
Y	THOMPSON, R. C. et al., Preparation and infrared spectra of alkali metal difluorophosphates, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 1969, Vol. 5, p. 581-585, Experimental	1-4
Y	JP 2011-132072 A (Ube Industries, Ltd.), 07 July 2011 (07.07.2011), paragraph [0015] (Family: none)	1-4

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
11 June, 2012 (11.06.12)Date of mailing of the international search report
26 June, 2012 (26.06.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/057408

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, X	JP 2012-51752 A (Stella Chemifa Corp.), 15 March 2012 (15.03.2012), claims 1 to 4 (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C01B25/455 (2006.01) i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C01B25/455		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2012年 日本国実用新案登録公報 1996-2012年 日本国登録実用新案公報 1994-2012年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2010-155773 A (ステラケミファ株式会社, 外1名) 2010.07.15, 請求項 1, 3 & US 2011/0111288 A1 & EP 2354089 A1 & EP 2357154 A1 & WO 2010/064637 A1	1-4
Y	THOMPSON, R. C. et al., Preparation and infrared spectra of alkali metal difluorophosphates, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 1969, Vol. 5, p. 581-585, Experimental	1-4
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 11.06.2012	国際調査報告の発送日 26.06.2012	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 西山 義之 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	4G 3129

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2011-132072 A (宇部興産株式会社) 2011.07.07, 【0015】 (ファミリーなし)	1-4
E, X	JP 2012-51752 A (ステラケミファ株式会社) 2012.03.15, 請求項1-4 (ファミリーなし)	1-4