

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5151121号
(P5151121)

(45) 発行日 平成25年2月27日(2013.2.27)

(24) 登録日 平成24年12月14日(2012.12.14)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 10/0568 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 3
HO 1 M 10/0569 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 4
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 0 2
CO 1 D 15/00 (2006.01)	CO 1 D 15/00

請求項の数 5 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2006-313847 (P2006-313847)	(73) 特許権者	000002200
(22) 出願日	平成18年11月21日(2006.11.21)		セントラル硝子株式会社
(65) 公開番号	特開2007-184246 (P2007-184246A)		山口県宇部市大字沖宇部5253番地
(43) 公開日	平成19年7月19日(2007.7.19)	(74) 代理人	100145632
審査請求日	平成21年7月31日(2009.7.31)		弁理士 小出 誠
(31) 優先権主張番号	特願2005-351406 (P2005-351406)	(72) 発明者	佐藤 敬二
(32) 優先日	平成17年12月6日(2005.12.6)		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
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	大江 周
			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
		審査官	青木 千歌子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン電池用電解液の製造方法およびそれを用いたリチウムイオン電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ヘキサフルオロリン酸リチウムを電解質としたリチウムイオン電池用電解液の製造において、非水性有機溶媒中で、三塩化リンと塩素、および塩化リチウムとを反応させ、その後、溶媒中に生成した反応生成物とフッ化水素とを反応させることを特徴とするリチウムイオン電池用電解液の製造方法。

【請求項2】

ヘキサフルオロリン酸リチウムを電解質としたリチウムイオン電池用電解液の製造において、非水性有機溶媒中で、三塩化リンと塩素、および塩化リチウムとを反応させ、その後、溶媒中に生成した反応生成物とフッ化水素とを反応させ、その後、塩化リチウムと反応させることを特徴とするリチウムイオン電池用電解液の製造方法。

【請求項3】

請求項1、2のいずれかに記載の非水性有機溶媒が、鎖状又は環状の炭酸エステル、または2つ以上の酸素原子を有するエーテル化合物であることを特徴とする請求項1または2記載のリチウムイオン電池用電解液の製造方法。

【請求項4】

請求項3記載の炭酸エステルが、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、エチレンカーボネート、及びプロピレンカーボネートのみから成る群から選択される少なくとも1つであることを特徴とする請求項3記載のリチウムイオン電池用電解液の製造方法。

【請求項 5】

請求項 3 記載のエーテル化合物が、1, 2 - ジメトキシエタンであることを特徴とする請求項 3 記載のリチウムイオン電池用電解液の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ヘキサフルオロリン酸リチウムを電解質として用いたリチウムイオン電池用電解液の製造方法およびそれを用いたリチウムイオン電池に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン電池等に有用な電解質であるヘキサフルオロリン酸リチウムの製造方法は、種々提案されており、一般的な電解液製造は、まずヘキサフルオロリン酸リチウムを製造し、所定のリチウム電池用溶媒に溶解させて電解液とする方法が行われている。ヘキサフルオロリン酸リチウムの製造方法については、例えば、無溶媒で固体のフッ化リチウムと気体の五フッ化リンを反応させる方法（特許文献 1）がある。この方法においては、フッ化リチウムの表面に反応生成物の被膜が形成され、反応が完全に進行せず未反応のフッ化リチウムが残存する恐れがある。また、同じく無溶媒で五塩化リンとフッ化リチウムに無水フッ化水素を加えて反応させる方法（特許文献 2）もある。これは反応の制御が容易ではなく、氷点下数十 までの冷却が必要である。

【0003】

一方、溶媒を用いたヘキサフルオロリン酸リチウムの製造方法では、無水フッ化水素を溶媒として溶解させたフッ化リチウムにガス状の五フッ化リンを反応させ、生成したヘキサフルオロリン酸リチウムを結晶化させ、取り出すという方法（非特許文献 1）がある。

【0004】

この方法ではヘキサフルオロリン酸リチウムの反応率は高いが、蒸気圧が高く、また毒性、腐食性を有する無水フッ化水素を溶媒として大量に使用しなければならず、ハンドリングが容易ではない。さらに原料の一つである五フッ化リンを別プロセスで製造する必要があることや、ヘキサフルオロリン酸リチウムの結晶化プロセスが必要であることなど、コストアップにつながる要素が多い。

【0005】

また、有機溶媒中でフッ化リチウムと五フッ化リンと反応させる方法（特許文献 3）がある。この方法では反応の制御および純度の面で利点は大きいですが、前述したように別プロセスで原料の一つである五フッ化リンガスを製造し、取り扱う必要があるためコストの課題が残る。

【0006】

さらに、溶媒として無水フッ化水素または極性有機溶媒である CH_3CN を用い、三塩化リンと塩素、フッ化水素を反応させて五フッ化リンを得て、さらに同一の反応器にフッ化リチウムを加えて、五フッ化リンと反応させてヘキサフルオロリン酸リチウムを製造する方法（特許文献 4）もある。

【0007】

この方法では五フッ化リンの製造も同一反応器内で行うため効率的であるが、蒸気圧の高い五フッ化リンの生成を経由するため、加圧反応器などの高価な設備と複雑な操作が必要であり、また基本的に結晶化プロセスが必要であるために電解液製造に対して根本的なコストダウンは難しいなど多くの課題が残っている。

【特許文献 1】特開昭 64 - 72901 号公報

【特許文献 2】特開平 10 - 72207 号公報

【特許文献 3】特開平 9 - 165210 号公報

【特許文献 4】特開平 10 - 81505 号公報

【非特許文献 1】J. Chem. Soc. Part 4, 4408 (1963)

【発明の開示】

10

20

30

40

50

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明における課題は、ヘキサフルオロリン酸リチウムを電解質に用いたリチウムイオン電池用電解液製造において、前述したように、取り扱いが容易ではない無水フッ化水素溶媒を使用せず、また高価な設備や複雑な操作を必要とせず、さらに結晶化プロセスを行わず安価にヘキサフルオロリン酸リチウムを電解質に用いた電解液を製造し、リチウムイオン電池用に使用することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、かかる課題に鑑み、鋭意研究した結果、ヘキサフルオロリン酸リチウムを電解質に用いたリチウムイオン電池用電解液の製造において、取り扱いが容易ではない無水フッ化水素溶媒を使用せず、また高価な設備や複雑な操作を必要とせず、さらに結晶化プロセスを行わず安価にヘキサフルオロリン酸リチウムを電解質に用いた電解液が得られる方法を見出し、本発明に到達した。

【0010】

すなわち本発明は、ヘキサフルオロリン酸リチウムを電解質としたリチウムイオン電池用電解液の製造において、非水性有機溶媒中で、三塩化リンと塩素、および塩化リチウムとを反応させ、その後、溶媒中に生成した反応生成物とフッ化水素とを反応させ、さらには、塩化リチウムと反応させることを特徴とするリチウムイオン電池用電解液の製造方法であり、特に、該非水性有機溶媒が、鎖状又は環状の炭酸エステル、または2つ以上の酸素原子を有するエーテル化合物であること、さらには該炭酸エステルが、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、エチレンカーボネート、又はプロピレンカーボネートのみから成る群から選択される少なくとも1つであること、または該エーテル化合物が、1, 2 - ジメトキシエタンであることを特徴とする製造方法をそれぞれ提供するものである。

【0011】

本発明のヘキサフルオロリン酸リチウムを含むリチウムイオン電池用電解液の製造方法は、反応収率が高く、基本的に大気圧で反応を行うことが出来るため、反応制御が容易で、さらに、反応溶媒としてリチウム電池用非水性有機溶媒を使用することにより、結晶化してヘキサフルオロリン酸リチウム粉末を取り出さなくとも直接反応溶液をリチウムイオン電池用電解液として用いることができる利点がある。

【0012】

本発明のリチウムイオン電池用電解液の製造方法は、上記リチウム電池用非水性有機溶媒の内のいずれか一種類、もしくは数種類の混合溶媒中で実施される。

【0013】

使用される非水性有機溶媒は、化学的安定性が高く、しかもヘキサフルオロリン酸リチウムの溶解度が高い鎖状又は環状の炭酸エステル化合物、または2つ以上の酸素原子を有するエーテル化合物が望ましい。このような溶媒は、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、1, 2 - ジメトキシエタンなどが挙げられる。

【0014】

本発明の製造方法は、まず非水性有機溶媒に原料である三塩化リンと塩化リチウムを仕込み、これに塩素ガスを吹き込むことで、該非水性有機溶媒中で反応が実施され、その後、該反応生成物を含む溶媒中にフッ化水素を導入し、反応生成物と反応させるものである。

【0015】

本発明において、塩化リチウム、塩素、三塩化リンのそれぞれのモル比は、1 ~ 1 . 1 : 1 : 1 ~ 2 であり、三塩化リンの量は、塩素ガスと同量もしくは塩素ガスよりも多く仕込む必要がある。塩素ガスの量が三塩化リンよりも多いと、過剰の塩素ガスが溶媒と反応して不純物が生成するためである。このため三塩化リンの量を、塩素ガスよりも1 ~ 2 倍

10

20

30

40

50

molの範囲で多く仕込む必要がある。また、塩化リチウムの量は、原料コストの点で、塩素ガスの1～1.1倍molが好ましい。より好ましくは、1.05～1.1倍molである。

【0016】

次に、非水性有機溶媒に対する原料の仕込量は、非水性有機溶媒1リットルに対して塩化リチウムが400g以下、好ましくは100g以下にする必要がある。塩化リチウムの量が非水性有機溶媒1リットルに対して400gを超えると生成物が飽和となり、未反応の塩化リチウムが生じ反応が進行できなくなる。

【0017】

この反応を行う際の温度は、下限が-40、好ましくは5で、上限は100、好ましくは50である。反応温度が-40未満では、非水性有機溶媒が凝固してしまうため反応が進行しない。また100よりも高い場合、着色や副反応の原因となるため好ましくない。

10

【0018】

上記反応時の圧力は特に限定しないが、生成するガス成分はなく、大気圧で反応は迅速に100%進行するため、特別な耐圧反応器を必要とせず、基本的に大気圧付近で行う。

【0019】

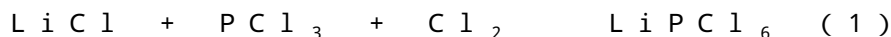
また反応時に光が照射されると、非水性有機溶媒と塩素の反応が生じる恐れがあるため、反応時には遮光した条件下で行うことが望ましい。

【0020】

20

一方、塩素ガス吹き込み完了後、反応器内に仕込んだ塩化リチウム粉末は、反応式(1)により全部もしくは一部溶解して、ヘキサクロロリン酸リチウムと推定される中間体化合物となる。

【0021】



次に、生成したヘキサクロロリン酸リチウムのフッ素化を行うため、無水フッ化水素を反応器内に導入する。この時、無水フッ化水素は、ガス状でも液状でも構わない。以下の反応式(2)によって目的生成物のヘキサフルオロリン酸リチウムが得られる。



無水フッ化水素の導入量は、中間生成物であるヘキサクロロリン酸リチウムと前反応での過剰分の三塩化リンを合わせた量に対して、モル比で6.01倍mol以上必要である。無水フッ化水素の量が、ヘキサクロロリン酸リチウムと過剰分の三塩化リンの合わせた量と同量もしくは少ないと、ヘキサクロロリン酸リチウムのフッ素化が十分進行せず、部分フッ素化塩素化リン酸リチウムおよび三塩化リンが残存してしまうため、液中の塩素濃度が高くなり、リチウム電池特性に悪影響を及ぼす恐れがある。無水フッ化水素の量がヘキサクロロリン酸リチウムと過剰分の三塩化リンを合わせた量に対してモル比で6.01倍mol以上であると、ヘキサクロロリン酸リチウムは完全にヘキサフルオロリン酸リチウムに反応するばかりではなく、過剰分の三塩化リンも、蒸気圧の高い三フッ化リンへと反応し、後の減圧処理等で容易に除去することが可能となる。このため、無水フッ化水素の量は、ヘキサクロロリン酸リチウムと過剰分の三塩化リンを合わせた量以上導入する必要がある。なお、無水フッ化水素の導入量は原料コストの点から、ヘキサクロロリン酸リチウムと過剰分の三塩化リンを合わせた量の6.01～7.20倍molの範囲が好ましい。

30

40

【0022】

この反応を行う際の温度は、下限が-40、好ましくは5で、上限は100、好ましくは50である。反応温度が-40未満では、非水性有機溶媒が凝固してしまうため反応が進行しない。また100よりも高い場合、着色や副反応の原因となるため好ましくない。

【0023】

この反応時の圧力は特に限定しないが、副生成する塩化水素を取り除くため、一般的に

50

大気圧付近で行なわれる。

【0024】

得られたヘキサフルオロリン酸リチウム非水性有機溶液において、液中に存在する副生成した塩化水素、三フッ化リン、過剰導入分のフッ化水素は減圧処理、バブリング処理、蒸留などによって除去可能であり、また、フッ化水素に限っては例えば塩化リチウムの再添加により反応式(3)により蒸気圧の高い塩化水素に転化させて減圧処理、バブリング処理、蒸留などによって除去可能である。リチウムイオン電池に使用可能な、高純度のヘキサフルオロリン酸リチウムが溶解した電解液が得られる。



以上のようにして得られたヘキサフルオロリン酸リチウム溶液から冷却や濃縮という結晶化プロセスにより、ヘキサフルオロリン酸リチウム結晶を得ることも可能であるが、本発明では反応に用いた非水性有機溶媒としてリチウムイオン電池用溶媒を使用しているため、反応により得られた溶液からヘキサフルオロリン酸リチウムを結晶化プロセスで固体として取り出すことなしに、直接リチウムイオン電池用電解液原料として使用することが可能である。

10

【発明の効果】

【0025】

以上説明したように、本発明によれば、ヘキサフルオロリン酸リチウムを電解質とするリチウムイオン電池用電解液の製造において、取り扱いが困難な無水フッ化水素溶媒を使用せず、高価な設備や複雑な操作を必要とせず、また結晶化プロセスを行うことなしに安価に高純度なりチウムイオン電池用電解液を得ることができる。また、該電解液を用いたリチウムイオン電池を提供することができる。

20

【実施例】

【0026】

以下、本発明を実施例に基づいてさらに説明するが、かかる実施例により限定されるものではない。

【0027】

実施例1

ポリテトラフルオロエチレン製反応器中に500gのジメチルカーボネート、72gの三塩化リン、21gの塩化リチウムを仕込み攪拌分散した。この時ポリテトラフルオロエチレン製反応器は遮光処理したものを使用した。この分散液を10に維持しながら塩素ガスを35.5g導入した。導入完了後の液は固形分が溶解し淡黄色の溶液となっており、反応が進行してヘキサクロリン酸リチウムが生成した。得られた溶液に66gの無水フッ化水素を10に維持しながら導入した。導入完了後の液は淡黄色から無色へと変化し、ヘキサフルオロリン酸リチウムが生成した。

30

【0028】

次に得られた溶液中の過剰のフッ化水素を、塩化リチウムの再添加により塩化水素とフッ化リチウムに転化させ、反応中の副生成物である塩化水素および三フッ化リンとともに減圧処理により除去した。

【0029】

得られた溶液をNMRで分析したところ、ジメチルカーボネートの分解等は見られず、生成物はヘキサフルオロリン酸リチウムのみであった。また、NMRより求めた溶液中のヘキサフルオロリン酸リチウムの量は75gであり、収率はほぼ100%であることを確認した。さらにこの溶液について、リチウム電池特性に悪影響を及ぼす酸性不純物濃度は10ppmであり、ヘキサフルオロリン酸リチウム固体換算で70ppmであった。

40

【0030】

実施例2

ポリテトラフルオロエチレン製反応器中に500gのジエチルカーボネート、72gの三塩化リン、21gの塩化リチウムを仕込み攪拌分散した。この時ポリテトラフルオロエチレン製反応器は遮光処理したものを使用した。この分散液を10に維持しながら塩素

50

ガスを 35.5 g 導入した。導入完了後の液は固形分が溶解し淡黄色の溶液となっており、反応が進行してヘキサクロリン酸リチウムが生成した。得られた溶液に 66 g の無水フッ化水素を 10 に維持しながら導入した。導入完了後の液は淡黄色から無色へと変化し、ヘキサフルオロリン酸リチウムが生成した。

【0031】

次に得られた溶液中の過剰のフッ化水素を、塩化リチウムの再添加により塩化水素とフッ化リチウムに転化させ、反応中の副生成物である塩化水素および三フッ化リンとともに減圧処理により除去した。

【0032】

得られた溶液を NMR で分析したところ、ジエチルカーボネートの分解等は見られず、生成物はヘキサフルオロリン酸リチウムのみであった。また、NMR より求めた溶液中のヘキサフルオロリン酸リチウムの量は 75 g であり、収率はほぼ 100% であることを確認した。さらにこの溶液について、リチウム電池特性に悪影響を及ぼす酸性不純物濃度は 14 ppm であり、ヘキサフルオロリン酸リチウム固体換算で 98 ppm であった。

【0033】

実施例 3

ポリテトラフルオロエチレン製反応器中に 500 g のメチルエチルカーボネート、72 g の三塩化リン、21 g の塩化リチウムを仕込み攪拌分散した。この時ポリテトラフルオロエチレン製反応器は遮光処理したものを使用した。この分散液を 10 に維持しながら塩素ガスを 35.5 g 導入した。導入完了後の液は固形分が溶解し淡黄色の溶液となっており、反応が進行してヘキサクロリン酸リチウムが生成した。得られた溶液に 66 g の無水フッ化水素を 10 に維持しながら導入した。導入完了後の液は淡黄色から無色へと変化し、ヘキサフルオロリン酸リチウムが生成した。

【0034】

次に得られた溶液中の過剰のフッ化水素を、塩化リチウムの再添加により塩化水素とフッ化リチウムに転化させ、反応中の副生成物である塩化水素および三フッ化リンとともに減圧処理により除去した。

【0035】

得られた溶液を NMR で分析したところ、メチルエチルカーボネートの分解等は見られず、生成物はヘキサフルオロリン酸リチウムのみであった。また、NMR より求めた溶液中のヘキサフルオロリン酸リチウムの量は 75 g であり、収率はほぼ 100% であることを確認した。さらにこの溶液について、リチウム電池特性に悪影響を及ぼす酸性不純物濃度は 12 ppm であり、ヘキサフルオロリン酸リチウム固体換算で 84 ppm であった。

【0036】

次にこの溶液を用いてテストセルを作製し、充放電試験により電解液としての性能を評価した。まず合成したヘキサフルオロリン酸リチウム / メチルエチルカーボネート溶液を 2 倍程度濃縮し、そこにエチレンカーボネートを体積比でメチルエチルカーボネート : エチレンカーボネート = 2 : 1 になるように添加して 1 mol / L のヘキサフルオロリン酸リチウム / (メチルエチルカーボネート、エチレンカーボネート混合溶媒) 電解液を調合した。

【0037】

この電解液を用いて負極に黒鉛、正極にコバルト酸リチウムを用いたテストセルを組み立てた。具体的には、天然黒鉛粉末 95 重量部に、バインダーとして 5 重量部のポリフッ化ビニリデン (PVDF) を混合し、さらに N, N - ジメチルホルムアミドを添加し、スラリー状にした。このスラリーをニッケルメッシュ上に塗布して、150 で 12 時間乾燥させることにより、試験用負極体とした。また、コバルト酸リチウム 85 重量部に、黒煙粉末 10 重量部および PVDF 5 重量部を混合し、さらに、N, N - ジメチルホルムアミドを添加し、スラリー状にした。このスラリーをアルミニウム箔上に塗布して、150 で 12 時間乾燥させることにより、試験用正極体とした。ポリプロピレン不織布をセパレーターとして、本実施例の反応溶液を電解液とし、上記負極体および正極体とを用いて

10

20

30

40

50

テストセルを組み立てた。続いて定電流充放電試験を、充電、放電ともに 0.35 mA/cm^2 で、充電 4.2 V 、放電 2.5 V までのサイクルを繰り返し行い容量維持率の変化を観察した。

【0038】

その結果、充放電効率ほぼ 100% で、 100 サイクル終了後の容量維持率は全く変化しなかった。

【0039】

比較例 1

ポリテトラフルオロエチレン製反応器中に 500 g の無水フッ化水素を仕込み、 32 g のフッ化リチウムを溶解させた。また、別反応器にて五フッ化リンと無水フッ化水素を反応させて、五フッ化リンガスを得て、これを前述のフッ化リチウム溶液に 155 g 吹き込み、反応させた。得られた反応溶液を一晩かけてゆっくりと -20 まで冷却することにより、ヘキサフルオロリン酸リチウムの結晶を析出させた。この結晶を濾別し、室温で減圧処理して付着のフッ化水素を除去した。以上の操作により、 1 mm 程度の均一粒径のヘキサフルオロリン酸リチウム結晶 65 g が得られた。この結晶中の酸性不純物の濃度は 300 ppm であった。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平 10 - 092468 (JP, A)
特開平 11 - 154519 (JP, A)
特開平 10 - 081505 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 10/05 - 10/0587