I513653

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 **(11)證書號數：TW I513653 B**

(45)公告日： 中華民國 104 (2015) 年 12 月 21 日

(21)申請案號：103119751 (22)申請日： 中華民國 103 (2014) 年 06 月 06 日

(51)Int. Cl.： ***C01B25/455 (2006.01)***

(30)優先權：2013/06/07 日本 2013-121330

(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：近壯二郎 KON, SOJIRO (JP) ；西田哲郎 NISHIDA, TETSUO (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW	201213228A1	CN	101208266A
CN	101626978B	CN	102036912A

審查人員：黃鐘輝

申請專利範圍項數：5 項 圖式數：0 共 38 頁

(54)名稱

二氟磷酸鹽之製造方法

(57)摘要

本發明之課題為提供二氟磷酸鹽之製造方法，其係可簡便且有利於工業性製造高純度的二氟磷酸鹽。解決課題之手段係包含下述步驟：將氫氟酸水溶液與磷的鹵氧化物(但不包含三氟化磷)反應，而生成粗二氟磷酸之步驟；與藉由將鹼金屬、鹼土金屬、鋁或鎵的鹵化物與前述粗二氟磷酸反應，而於該粗二氟磷酸中生成二氟磷酸鹽之步驟；與將前述包含二氟磷酸鹽的粗二氟磷酸加熱乾燥並餾除粗二氟磷酸之步驟、或藉由結晶化而於粗二氟磷酸中使二氟磷酸鹽析出後，將該二氟磷酸鹽固液分離，再餾除固液分離後的二氟磷酸鹽中所包含的粗二氟磷酸之步驟中任一者。

公告本

發明摘要

※申請案號：103119751

※申請日：103年06月06日　　※IPC分類：C01B25/45 2006.01

【發明名稱】(中文/英文)

二氟磷酸鹽之製造方法

【中文】

本發明之課題為提供二氟磷酸鹽之製造方法，其係可簡便且有利於工業性製造高純度的二氟磷酸鹽。

解決課題之手段係包含下述步驟：將氫氟酸水溶液與磷的鹵氧化物(但不包含三氟化磷)反應，而生成粗二氟磷酸之步驟；與藉由將鹼金屬、鹼土金屬、鋁或鎵的鹵化物與前述粗二氟磷酸反應，而於該粗二氟磷酸中生成二氟磷酸鹽之步驟；與將前述包含二氟磷酸鹽的粗二氟磷酸加熱乾燥並餾除粗二氟磷酸之步驟、或藉由結晶化而於粗二氟磷酸中使二氟磷酸鹽析出後，將該二氟磷酸鹽固液分離，再餾除固液分離後的二氟磷酸鹽中所包含的粗二氟磷酸之步驟中任一者。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

發明專利說明書

（本說明書格式、順序，請勿任意更動）

【發明名稱】(中文/英文)

二氟磷酸鹽之製造方法

【技術領域】

[0001] 本發明為關於二氟磷酸鹽之製造方法，其係可簡便且有利於工業性製造高純度的二氟磷酸鹽。

【先前技術】

[0002] 近年，活躍進行著將離子液體以作為電池或電容之電解液之應用之檢討、或作為鍍敷浴之利用之檢討。於以往的電池或電雙層電容中，作為電解液為使用水系電解液或有機系電解液。但水系電解液係具有所謂受到水之分解電壓之約制之問題。又，有機系電解液係具有耐熱性或安全面之問題。另一方面，離子液體除了具有所謂耐燃性・不揮發性之安全上較佳之特徵外，電氣化學穩定性亦為高。因此，離子液體特別適合作為在高溫環境下使用的電池或電雙層電容之電解液。

[0003] 為了使離子液體適用於電池或電雙層電容之電解液，已檢討著由各式各樣種類的陽離子與陰離子所組成的離子液體。例如，非專利文獻 1 中報告一作為離子液體，其特徵係使二氟磷酸鹽作為陰離子的 1-乙基-3-甲基咪唑鎓二氟磷酸鹽。又，非專利文獻 2 中報告著，該 1-乙

基-3-甲基咪唑鎓二氟磷酸鹽係與作為離子液體為已知且具代表性的 1-乙基-3-甲基咪唑鎓四氟硼酸酯具有同等級的導電性・耐電壓性，可適合使用作為電雙層電容之電解質。

[0004] 作為前述 1-乙基-3-甲基咪唑鎓二氟磷酸鹽之製造方法，依照非專利文獻 1，係藉由將氯化 1-乙基-3-甲基咪唑鎓與二氟磷酸鉀在丙酮中反應，將副產的氯化鉀過濾後的丙酮溶液，使其與氧化鋁管柱作用後餾除丙酮而可製造。由於電解液中的雜質對於電池或電雙層電容之性能有顯著之影響，故在將離子液體作為電解液使用之際，以盡可能降低雜質為佳。由於離子液體為難揮發性，又，於寬廣溫度範圍下呈現液狀態，故難以藉由所謂蒸餾或再結晶的純化方法來降低雜質。因此，為了合成高純度的離子液體，必須使用高純度的原料。因而，於非專利文獻 1 所揭示的製造方法中，期望所使用的二氟磷酸鉀中所包含的雜質盡可能地為少。

[0005] 在此，作為二氟磷酸鉀等的二氟磷酸鹽之製造方法，例如，下述專利文獻 1~專利文獻 8、及非專利文獻 3~非專利文獻 7 中所揭示內容。

[0006] 非專利文獻 3 及非專利文獻 4 中揭示一種使氟化銨或酸性氟化鈉等與五氧化二磷作用，而得到二氟磷酸鹽之方法。但以此等所揭示的製造方法時，除了二氟磷酸鹽以外，會副產大量的單氟磷酸鹽或磷酸鹽、水。因此，接下來的純化步驟之負擔為重，難以稱為效率性的手

法。

[0007] 非專利文獻 5 中揭示一種得到所希望的二氟磷酸鹽之方法，其係將 $P_2O_3F_4$(二氟磷酸酐)與例如 Li_2O 或 LiOH 等的氧化物或氫氧化物作用。但由於二氟磷酸酐非常昂貴，且不易取得純度高的二氟磷酸酐，故不利於工業生產。

[0008] 專利文獻 1 中揭示一種得到二氟磷酸鉀之方法，其係藉由混合熔解六氟磷酸鉀與偏磷酸鉀。但以此製造方法時，由於熔融六氟磷酸鉀及偏磷酸鉀之際所使用的坩堝，而具有所謂二氟磷酸鉀會受到污染之問題。又，亦必須實現 700℃之所謂的高溫環境。因此，就製品之純度或生產性之觀點而言，專利文獻 1 中所揭示的製造方法亦難以稱為較佳之方法。

[0009] 非專利文獻 6 中揭示一種製造二氟磷酸鉀之方法，其係藉由將尿素、磷酸二氫鉀與氟化銨熔解、反應來製造二氟磷酸鉀。此製造方法中，由於可將反應溫度抑制於 170℃左右，較專利文獻 1 之反應條件為可實現工業性生產。但必須將大量副產的氨氣廢棄處理，又，亦具有所謂會大量殘留氟化銨之問題。因而，就製造效率或製品之純度之觀點而言，非專利文獻 6 中所揭示的製造方法亦不為較佳之方法。

[0010] 非專利文獻 7 中揭示一種得到二氟磷酸鹽之方法，其係將氯化鹼金屬及過剩量的二氟磷酸反應，藉由加熱減壓乾燥來將副產的氯化氫及剩餘的二氟磷酸餾除後

而得到二氟磷酸鹽。然而，即使是使用充份高純度的二氟磷酸，藉由此方法所得到的二氟磷酸鹽中仍會殘留大量作為雜質的單氟磷酸鹽或氟化物鹽，難以得到高純度的二氟磷酸鹽。

[0011] 專利文獻 2~4 中揭示一種得到二氟磷酸鋰之方法，其係藉由將六氟磷酸鋰、與硼酸鹽、二氧化矽、碳酸鹽在非水溶劑中反應而得到二氟磷酸鋰。又，專利文獻 5 中揭示一種得到二氟磷酸鋰之方法，其係將碳酸鹽或硼酸鹽、與五氟化磷等的氣體接觸而得到二氟磷酸鋰。但以此等專利文獻中所揭示的製造方法時，為了得到二氟磷酸鹽，必須要有例如 40~170 小時之所謂長時間之步驟。因此，不適合於工業生產。

[0012] 專利文獻 6 中記載一種得到二氟磷酸鹽之方法，其係將磷的含氧酸或磷的鹵氧化物、與六氟磷酸鹽及鹼金屬的鹵化物等，在氟化氫之存在下反應而得到二氟磷酸鹽。依此方法時，藉由六氟磷酸鹽之存在，對於混入的水分會有效地作用，係認為可得到高純度的二氟磷酸鹽。但除了使用相對大量的昂貴的六氟磷酸鹽以外，依照實施例記載的方法時，亦會產生包含大量的磷及氟的廢氣或廢液，故具有所謂有用之物之分離回收或廢棄處理變得繁瑣之問題。

[0013] 專利文獻 7 中揭示一種二氟磷酸鹽之製造方法，其係將鹼金屬等的鹵化物與二氟磷酸，在六氟磷酸鹽之存在下反應。又，專利文獻 8 中揭示一種在二氟磷酸中

將二氟磷酸與鹼金屬的鹵化物等反應，藉由在二氟磷酸中結晶化操作二氟磷酸鹽而得到之方法。以此等之製造方法時，必須使用高純度的二氟磷酸，但由於二氟磷酸之腐蝕性為高，除了必須以減壓蒸餾等的操作以外，設備上亦變得複雜。又，二氟磷酸不論是其純度，具有所謂工業上取得困難之問題。

[0014] 另一方面，高純度二氟磷酸鹽不僅可作為離子液體之原料，亦可利用作為鋰二次電池用電解液之添加劑。近年，鋰二次電池之應用領域，隨著從行動電話或電腦、數位相機等的電子機器擴大至車載之用途，輸出密度或能量密度之提昇以及容量損失之抑制等，已進展至更進一步的高性能化。特以車載用途，由於較民生品用途為具有曝曬於更嚴苛環境之虞，在循環壽命或保存性能方面要求高可靠性。鋰二次電池之電解液，係使用於有機溶劑中使鋰鹽溶解而成的非水電解液，但如此的非水電解液之分解或副反應會對鋰二次電池之性能產生影響，故已嘗試藉由於非水電解液中混合各種的添加劑，來提昇循環壽命或保存性能。

[0015] 例如，專利文獻 9 中揭示著，作為鋰電池之非水電解液，係使於有機溶劑中含有作為添加劑的單氟磷酸鋰及二氟磷酸鋰中之至少一者。依照該專利文獻 9，藉由使用如此般的非水電解液可於正極及負極形成皮膜，因此，可抑制起因為非水電解液與正極活物質及負極活物質之接觸的電解液之分解，並可以抑制自放電、提昇保存性

能。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[0016]

[專利文獻 1] 德國專利第 813848 號

[專利文獻 2] 日本特開平 2005-53727 號

[專利文獻 3] 日本特開平 2005-219994 號

[專利文獻 4] 日本特開平 2005-306619 號

[專利文獻 5] 日本特開平 2006-143572 號

[專利文獻 6] 日本特開 2010-155774 號

[專利文獻 7] 日本特開 2010-155773 號

[專利文獻 8] 日本特開 2012-51752 號

[專利文獻 9] 日本專利第 3439085 號

[非專利文獻]

[0017]

[非專利文獻 1] K. Matsumoto and R. Hagiwara, Inorganic Chemistry, 2009, 48, 7350-7358

[非專利文獻 2] 第 77 回電氣化學會予稿集 1I18

[非專利文獻 3] Ber. Dtsch. Chem., Ges. B26(1929)786

[非專利文獻 4] Zh. Neorgan. Khim., 7(1962)1313-1315

[非專利文獻 5] Journal of Fluorine Chemistry,

38(1988)297-302

[非專利文獻 6] 日本分析化學會第 43 年會公演要旨集、536(1994)

[非專利文獻 7] Inorganic Nuclear Chemistry Letters, vol.5(1969)581-585

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

[0018] 本發明係有鑑於前述問題點之發明，本發明之目的為提供二氟磷酸鹽之製造方法，其係可簡便且有利於工業性製造高純度的二氟磷酸鹽。

[解決課題之手段]

[0019] 本案發明團隊為解決前述以往之課題，而對於二氟磷酸鹽之製造方法進行檢討。其結果發現，藉由採用下述構成可有利於以工業性方法來合成高純度的二氟磷酸鹽，遂而完成本發明。

[0020] 即，本發明之二氟磷酸鹽之製造方法，為了解決前述課題，其特徵係包含下述步驟：將氫氟酸水溶液與磷的鹵氧化物(但不包含三氟化磷)反應，而生成粗二氟磷酸之步驟；與藉由將鹼金屬、鹼土金屬、鋁或鎵的鹵化物與前述粗二氟磷酸反應，而於該粗二氟磷酸中生成二氟磷酸鹽之步驟；與將前述包含二氟磷酸鹽的粗二氟磷酸加熱乾燥並餾除粗二氟磷酸之步驟、或藉由結晶化而於粗二

氟磷酸中使二氟磷酸鹽析出後，將該二氟磷酸鹽固液分離，再餾除固液分離後的二氟磷酸鹽中所包含的粗二氟磷酸之步驟中任一者。

[0021] 以往的二氟磷酸鹽之製造方法中，作為該原料必須準備高純度的二氟磷酸，但二氟磷酸為工業上不易取得之原料。又，由於腐蝕性高，為了高純度化之減壓蒸餾等之製造設備亦變得複雜。因此，不易製造高純度的二氟磷酸。但藉由前述構成，無需事先調製二氟磷酸並準備高純度者，可以較以往為更簡便之方法使二氟磷酸鹽之工業性製造成為可能。

[0022] 即，藉由前述構成，首先將磷的鹵氧化物與氫氟酸水溶液反應，使生成粗二氟磷酸。之後，無需將所得到的粗二氟磷酸高純度化即可與鹼金屬等的鹵化物反應。因此，於粗二氟磷酸中使生成二氟磷酸鹽。

[0023] 更，為了分離生成於粗二氟磷酸中的二氟磷酸鹽，將此加熱乾燥並並進行粗二氟磷酸之餾除，或於生成有二氟磷酸鹽的粗二氟磷酸中，藉由結晶化操作，將析出的析出物從該粗二氟磷酸中固液分離，並將析出物中所包含的粗二氟磷酸餾除。因此，可以有利於工業性之方法且簡便地來製造高純度的二氟磷酸鹽。

[0024] 又，前述構成中較佳如下述，即，將前述氫氟酸水溶液與前述磷的鹵氧化物反應而生成粗二氟磷酸之步驟，係冷卻前述磷的鹵氧化物之同時，對於該磷的鹵氧化物添加氫氟酸水溶液來進行。藉由將磷的鹵氧化物與氫

氟酸水溶液之反應以冷卻之同時來進行，例如，藉由該反應所得到的粗二氟磷酸之中，可抑制沸點低者之蒸發，並可防止無法得到目的之組成之情形。即，藉由冷卻磷的鹵氧化物與氫氟酸水溶液之同時使混合，可謀求控制兩者之反應性。

[0025] 又，前述構成中較佳如下述，即，前述鹼金屬、鹼土金屬、鋁或鎵的鹵化物為粒子狀，且該最大粒徑為未滿 10mm。藉由將最大粒徑設為未滿 10mm，與粗二氟磷酸之接觸面積會變小，而可防止反應之進行變得緩慢。又，可抑制所合成的二氟磷酸鹽中的鹼金屬等的鹵化物之殘留量。

[0026] 更，前述構成中較佳如下述，即，前述於粗二氟磷酸中生成二氟磷酸鹽之步驟，係將鹼金屬、鹼土金屬、鋁或鎵的鹵化物添加至前述粗二氟磷酸時，將該粗二氟磷酸之液溫保持在-40℃~100℃之範圍內來進行。藉由將粗二氟磷酸保持於 100℃以下，可防止該粗二氟磷酸之劣化，並可使穩定生成二氟磷酸鹽。尚，粗二氟磷酸較佳為-40℃以上。因此，可防止粗二氟磷酸之黏性之增大，並可防止攪拌效率之降低，可餾除副產的鹵化氫酸。

[0027] 又，前述構成中較佳如下述，即，重覆進行下述步驟中任一者：於前述固液分離後的粗二氟磷酸中，添加鹼金屬、鹼土金屬、鋁或鎵的鹵化物後，加熱乾燥來餾除剩餘的粗二氟磷酸之步驟；或藉由將前述包含二氟磷酸鹽之粗二氟磷酸進行結晶化，並將所析出之析出物固液

分離，再餾除前述析出物中所包含的粗二氟磷酸之步驟。因此，可將被固液分離的粗二氟磷酸再利用於與鹼金屬等的鹵化物之再次之反應，而謀求製造成本之降低。

[發明的效果]

[0028] 藉由前述所說明之技術手段，本發明係可得到如下述般之效果。

即，藉由本發明，將磷的鹵氧化物及氫氟酸水溶液反應使生成粗二氟磷酸，之後，再將前述粗二氟磷酸與鹼金屬、鹼土金屬、鋁或鎵的鹵化物反應，使於粗二氟磷酸中生成二氟磷酸鹽。如此般之方法時，無需事先調製並準備高純度的二氟磷酸，可以較以往為更簡便之方法來製造二氟磷酸鹽。

[0029] 更，藉由本發明，將溶解有二氟磷酸鹽的粗二氟磷酸加熱乾燥，並進行粗二氟磷酸之餾除，或藉由結晶化來使二氟磷酸鹽析出，將該析出物從該粗二氟磷酸中固液分離，並將析出物中所包含的粗二氟磷酸餾除。因此，可簡便地得到高純度的二氟磷酸鹽，適合於工業性生產。其結果，藉由本發明之二氟磷酸鹽之製造方法所得到的二氟磷酸鹽，極適合作為例如二次電池用非水電解液之添加劑，亦可提供具有優異性能的二次電池。

【實施方式】

[實施發明之的最佳形態]

[0030] 對於本實施形態相關的二氟磷酸鹽之製造方法說明如下述。

本實施形態相關的二氟磷酸鹽之製造方法，係包含下述步驟：「生成粗二氟磷酸之步驟」、「於粗二氟磷酸中生成二氟磷酸鹽之步驟」、與「藉由將包含二氟磷酸鹽的粗二氟磷酸加熱乾燥來餾除剩餘的粗二氟磷酸之步驟；或於粗二氟磷酸中藉由結晶化操作而將析出物予以析出，將該析出物從該粗二氟磷酸中固液分離，再餾除前述析出物中所包含的粗二氟磷酸之步驟中任一者」。

[0031] 前述粗二氟磷酸之生成步驟中，係將氫氟酸水溶液與磷的鹵氧化物(但不包含三氟化磷)(以下稱為「鹵氧化物」)反應，來進行生成粗二氟磷酸之步驟。

[0032] 前述所謂的「粗二氟磷酸」，係意味著以二氟磷酸作為主成分，亦共存著六氟磷酸或單氟磷酸等的二氟磷酸。例如，將以 POX_3 所表示的鹵氧化物及氫氟酸水溶液反應時，如下述化學反應式(1)般，係得到二氟磷酸與副產物的 HX 之混合溶液。

[0033]

【化1】

$$POX_3 + 2HF + H_2O \rightarrow HPO_2F_2 + 3HX \qquad (1)$$

(式中，前述 X 為 Cl、Br 或 I 之至少任一者)

[0034] 但二氟磷酸在水或氟化氫存在的反應系中，存在著如下述化學反應式般之平衡反應。

[0035]

【化2】

$$HPF_6 + 2H_2O = HPO_2F_2 + 4HF$$
$$HPO_2F_2 + H_2O = H_2PO_3F + HF$$
$$H_2PO_3F + H_2O = H_3PO_4 + HF$$

[0036] 因此，實際上會成為亦共存著六氟磷酸或單氟磷酸等般以二氟磷酸作為主成分的粗二氟磷酸。

[0037] 關於粗二氟磷酸之成分，可藉由例如離子層析法等的方法予以確認。由於不易取得標準物質，故難以將各種成分之濃度予以充份定量，但可將所檢測出的離子種的相對面積比設為含有濃度之指標。藉由如此般之方法所定量的粗二氟磷酸之組成較佳如下述，二氟磷酸離子為75%~95%、氟化物離子為 3%~10%、六氟磷酸離子為0.2%~5%。如此般之組成的粗二氟磷酸時，可防止該粗二氟磷酸與鹼金屬等的鹵化物之反應性之降低，且可降低未反應的鹼金屬等的鹵化物殘留於目的之二氟磷酸鹽中之情形，同時可提昇高純度的二氟磷酸鹽之製造效率。

[0038] 作為前述鹵氧化物未特別限制，可列舉例如：三氯化磷(phosphorus trichloride)、三溴化磷(phosphorus tribromide)、二氯化磷氟(phosphorus dichloride fluoride)、二磷醯氯(diphosphoryl chloride)等。此等可單獨使用一種，或組合二種以上使用。尚，將三氟化磷(phosphorus trifluoride)排除於鹵氧化物中以外。

[0039] 作為前述氫氟酸水溶液之濃度，較佳為50%~90%，又較佳為 60%~80%，特佳為 65%~75%。藉由將氫氟酸水溶液之濃度設為 50%以上，可調整所生成的前述粗二氟磷酸中的磷酸離子或單氟磷酸離子之生成。另一

方面，藉由將氫氟酸水溶液之濃度設為 90%以下，可調整所生成的前述粗二氟磷酸中的六氟磷酸離子之生成。

[0040] 粗二氟磷酸之生成步驟，較佳為冷卻之同時來予以進行。即，例如前述氫氟酸水溶液及前述鹵氧化物之反應，以冷卻之同時予以徐徐混合為佳。在此，混合較佳為對鹵氧化物添加氫氟酸水溶液來進行。因此，可容易控制平衡反應，並可以作為目的之粗二氟磷酸之組成來進行合成。但本發明並不限定在此，亦可對氫氟酸水溶液添加鹵氧化物來進行。又，若有已事先製作好的粗二氟磷酸之情形時，亦可將鹵氧化物與氫氟酸水溶液添加至該粗二氟磷酸中。此情形時，較佳將已事先調製的粗二氟磷酸予以充份冷卻放置。又，對於粗二氟磷酸之鹵氧化物及氫氟酸水溶液之添加順序，未特別限制，何者先添加均可。

[0041] 進行冷卻之際之冷卻溫度，可因應分別的原料之種類或混合時之狀況而予以適當設定。例如，作為鹵氧化物為使用 $POCl_3$ 時，冷卻溫度較佳為-30℃~70℃之範圍，又較佳為-20℃~60℃之範圍，特佳為-10℃~40℃之範圍。藉由將冷卻溫度設為-30℃以上，可防止因黏性增大而使攪拌效率降低之情形，亦可使經濟性提昇。又，亦可將副產的鹵化氫酸餾除。但由於 $POCl_3$ 之凝固點約為 1℃，當於添加氫氟酸水溶液之前冷卻至凝固點以下時，會產生該 $POCl_3$ 之凝固。但開始添加氫氟酸水溶液時，$POCl_3$ 之凝固點會下降而變得不會產生凝固。因而較佳如下述，即，於添加氫氟酸水溶液之前係冷卻至 5℃左右放

置，而於添加氫氟酸水溶液之後，視混合時之情形同時以在上述溫度範圍內來進行冷卻。另一方面，藉由將冷卻溫度設為 70℃以下，可控制磷的鹵氧化物與氫氟酸水溶液之反應性。因局部發熱等使該周邊成分揮發等而無法控制反應性時，由於相對於置入原料之質量(磷的鹵氧化物及氫氟酸水溶液之總質量)，所得到的粗二氟磷酸之質量會降低，故有收率降低之情形。

[0042] 尚，前述所謂的冷卻溫度，例如，對鹵氧化物添加氫氟酸水溶液之情形時，冷卻溫度係意味著鹵氧化物之溫度。又，對粗二氟磷酸添加鹵氧化物與氫氟酸水溶液之情形時，意味著粗二氟磷酸之溫度。

[0043] 又，作為鹵氧化物例如使用 $POBr_3$ 時，冷卻溫度較佳為-10℃~70℃之範圍，又較佳為 0℃~60℃之範圍，特佳為 5℃~50℃之範圍。但由於 $POBr_3$ 之凝固點約為 56℃，故關於此等之原料的冷卻溫度之上限值及下限值之效果，與使用 $POCl_3$ 之情形為相同。

[0044] 前述粗二氟磷酸之生成之際之冷卻時間，依照與冷卻溫度之關係而適當因應所需地予以設定，但較佳為直至對氫氟酸水溶液之鹵氧化物之添加結束為止、或直至對鹵氧化物之氫氟酸水溶液之添加結束為止、或直至對已事先調製的粗二氟磷酸之氫氟酸水溶液及鹵氧化物之添加結束為止之期間予以進行冷卻。更具體而言，例如，較佳為 2 小時~10 小時之範圍內，又較佳為 3 小時~8 小時之範圍內，特佳為 3.5 小時~7.5 小時之範圍內。

[0045] 又，鹵氧化物及氫氟酸水溶液之反應可於迴流之同時來進行。因此，可提昇兩者之反應效率。作為迴流條件，較佳將使用的迴流塔之溫度設定為-50℃~10℃之範圍內，又較佳為-40℃~8℃，特佳為-30℃~5℃。

[0046] 前述二氟磷酸鹽之生成步驟中，係藉由將鹼金屬、鹼土金屬、鋁或鎵的鹵化物(以下稱為「鹼金屬等的鹵化物」)與粗二氟磷酸反應來進行。此反應為在粗二氟磷酸中進行，該粗二氟磷酸即擔任作為反應溶劑之角色。在以往的二氟磷酸鹽之製造方法中，如專利文獻 6 中所示般，係對於六氟磷酸鋰、氟化鋰及五氧化二磷添加氟化氫來進行反應，以製造二氟磷酸鋰之方法。但如此般之合成時，反應會非常激烈地進行，所得到的二氟磷酸鋰之品位亦具有所謂不穩定之不良。此係認為，由於反應為激烈，因而產生起因為局部發熱等的反應容器內之溫度分布不均，使反應條件穩定化變困難。然而，本實施形態中，由於使用已事先合成的粗二氟磷酸來作為反應溶劑，再將鹼金屬等的鹵化物與該粗二氟磷酸反應，故可降低反應容器內的溫度分布不均之產生，可謀求反應條件之穩定化。其結果，可使所得到的二氟磷酸鹽之品位更穩定化。

[0047] 作為前述鹼金屬的鹵化物未特別限制，可列舉例如：Li、Na、K、Rb 或 Cs 等的氟化物、氯化物、溴化物或碘化物。此等可單獨使用一種，或合併二種以上使用。

[0048] 又，作為前述鹼土金屬的鹵化物未特別限

制，可列舉例如：Be、Mg、Ca、Sr 或 Ba 等的氟化物、氯化物、溴化物或碘化物。此等可單獨使用一種，或合併二種以上使用。

[0049] 作為前述鎓的鹵化物未特別限制，可列舉例如：銨、鏻或銃等的氟化物、氯化物、溴化物或碘化物。此等可單獨使用一種，或合併二種以上使用。更，作為前述銨，可舉例如：$NH4^+$、第 2 級銨、第 3 級銨、第 4 級銨等。此等可單獨使用一種，或合併二種以上使用。當中作為第 4 級銨，可舉例如：四烷基銨(例如，四甲基銨、四乙基銨、三乙基甲基銨等)、咪唑鎓(imidazolium)、吡唑嗡(pyrazolium)、吡啶嗡(pyridinium)、三唑鎓(triazolium)、嗒吡鎓(pyridazinium)、噻唑鎓(thiazolium)、噁唑鎓(oxazolium)、嘧啶鎓(pyrimidinium)、吡嗪鎓(pyrazinium)。又，作為前述鏻，舉例如：四烷基鏻(四甲基鏻、四乙基鏻等)。更，作為前述銃，舉例如：三烷基銃(三甲基銃、三乙基銃等)。此等任何皆可單獨使用一種，或合併二種以上使用。

[0050] 前述鹼金屬等的鹵化物較佳為粒子形態。藉由為粒子形態，與粗二氟磷酸之反應性會增加，並可降低未反應成分的鹼金屬等的鹵化物之殘留。其結果，可合成更高純度的二氟磷酸鹽。尚，未反應的鹵化物，可藉由將所得到的二氟磷酸鹽以離子層析法或比濁法(nephelometry)等的手法予以分析來進行確認。

[0051] 前述鹼金屬、鹼土金屬、鋁或鎓的鹵化物為

粒子，該形狀或大小(粒徑)只要是不妨礙與粗二氟磷酸之反應性即可，未特別限定。粒子形狀可由 1 個粒子所組成的一次粒子，亦可為複數個一次粒子凝集狀態的二次粒子。又，亦可為將一次粒子或二次粒子造粒所得者。不論是何種情形，粒子之最大粒徑較佳為未滿 10mm，又較佳為 5mm 以下，更佳為 1.5mm 以下，特佳為 1mm 以下。藉由將最大粒徑設為未滿 10mm，與粗二氟磷酸之接觸面積會變大，可防止反應之進行變得緩慢。又，可抑制已合成的二氟磷酸鹽中的鹼金屬等的鹵化物之殘留量。但鹼金屬等的鹵化物之粒子形狀或大小(粒徑)，不僅是與粗二氟磷酸之反應性，例如將鹼金屬等的粒子投入於粗二氟磷酸時，亦可考量粉體流動性等的物性來予以設定。可依照設備之大小或運轉條件等，來適當選擇鹵化物之粒子形狀或大小(粒徑)。尚，粒子之最大粒徑可藉由粒度分布計或掃描式電子顯微鏡等來進行確認。

[0052] 更，前述鹼金屬等的鹵化物所含有之水分量，相對於全體質量較佳為未滿 1 質量%，又較佳為 0.5 質量%以下，特佳為 0.1 質量%以下。藉由將前述水分量設為未滿 1 質量%，在混合前述鹼金屬等的鹵化物及粗二氟磷酸之際，可抑制起因為鹵化物中所包含水分所導致的粗二氟磷酸之分解，可合成更高純度的二氟磷酸鹽。尚，所含有的水分量可藉由卡爾-費休(Karl-Fisher)水分計來進行測定。

[0053] 在此，鹼金屬等的鹵化物及粗二氟磷酸之反

應，可藉由對鹼金屬等的鹵化物添加粗二氟磷酸來進行。又，亦可對粗二氟磷酸添加鹼金屬等的鹵化物來進行。在此，鹼金屬等的鹵化物之對於粗二氟磷酸之添加、或粗二氟磷酸之對於鹼金屬等的鹵化物之添加，可視反應之狀況而予以適當決定。例如，亦可一次投入指定量，或亦可分成複數回進行投入。將鹼金屬等的鹵化物添加至粗二氟磷酸時，該粗二氟磷酸之液溫較佳為-40℃~100℃之範圍內，又較佳為-20℃~90℃之範圍內，特佳為-10℃~80℃之範圍內。藉由將前述液溫設為 100℃以下，可防止該粗二氟磷酸之劣化。另一方面，將液溫設為-40℃以上，可促進鹼金屬等的鹵化物與粗二氟磷酸之反應。

[0054] 前述鹼金屬等的鹵化物及粗二氟磷酸之反應條件可任意設定。例如，反應溫度較佳為 0℃~300℃之範圍內，又較佳為 0℃~200℃之範圍內，特佳為 0℃~180℃之範圍內。反應可在大氣壓下進行，亦可在減壓下來進行。更，反應時間，通常以 0.5 小時~5 小時之範圍來進行，但可依照反應裝置或置入量而予以適當設定。

[0055] 又，為了提高鹼金屬等的鹵化物及粗二氟磷酸之反應效率，亦可進行迴流。作為迴流條件，以將使用的迴流塔之溫度設定為-50℃~10℃之範圍內為較佳，又較佳為-40℃~8℃，特佳為-30℃~5℃之範圍內。

[0056] 鹼金屬等的鹵化物及粗二氟磷酸之混合比率，可因應於本步驟之後所進行的餾除粗二氟磷酸之步驟而予以設定。即，在二氟磷酸鹽之生成步驟之後所進行之

步驟，係依照是否是「加熱乾燥之同時餾除剩餘的粗二氟磷酸之步驟」，或是否是「使二氟磷酸鹽於粗二氟磷酸中結晶化後，再藉由固液分離來餾除粗二氟磷酸之步驟」，而相異。

[0057] 當接下來的步驟為加熱乾燥之同時餾除剩餘的粗二氟磷酸之步驟時，相對於粗二氟磷酸中之二氟磷酸之莫耳數，使鹼金屬等的鹵化物之金屬離子之莫耳數之比率設為 x 時，較佳為 $0.5 \leqq x \leqq 0.95$，又較佳為 $0.55 \leqq x \leqq 0.9$，更佳為 $0.6 \leqq x \leqq 0.85$。藉由將 x 設為 0.5 以上時，可防止生產效率降低(其係相對於所得到的二氟磷酸鹽而所餾除的粗二氟磷酸之量變多)之情形。另一方面，藉由將 x 設為 0.95 以下，可謀求降低以未反應而殘留的原料之鹼金屬等的鹵化物。

[0058] 又，當接下來的步驟為於二氟磷酸鹽之結晶化後進行固液分離時，係回收相當依附於粗二氟磷酸之溫度之溶解度差的二氟磷酸鹽。因而，只要將相當於對粗二氟磷酸而言為二氟磷酸鹽之飽和溶解度之莫耳量的包含金屬離子的鹼金屬等的鹵化物來與粗二氟磷酸反應即可。因此，前述 x 較佳為 $0.05 \leqq x \leqq 0.5$，又較佳為 $0.1 \leqq x \leqq 0.45$，特佳為 $0.15 \leqq x \leqq 0.4$。

[0059] 前述二氟磷酸鹽之生成步驟之後，於本實施形態中係進行將殘留的粗二氟磷酸餾除之步驟。作為餾除粗二氟磷酸之方法為進行下述任一者：藉由將包含二氟磷酸鹽的粗二氟磷酸加熱乾燥來餾除剩餘的粗二氟磷酸之方

法；或藉由結晶化而於粗二氟磷酸中使析出物析出，將該析出物從該粗二氟磷酸中固液分離，再餾除前述析出物中所包含的粗二氟磷酸之方法。

[0060] 前者之方法中，加熱溫度較佳為 20℃~200℃之範圍內，又較佳為 40℃~180℃之範圍內，特佳為 60℃~150℃之範圍內。藉由將加熱溫度設為 20℃以上，可防止粗二氟磷酸之餾除之不充分。另一方面，藉由將加熱溫度設為 200℃以下，可避免乾燥裝置之耐久性之問題。又，加熱時間可依照加熱溫度等的條件而適當因應所需地予以設定。具體而言，較佳為 2 小時~35 小時之範圍內，又較佳為 3 小時~30 小時之範圍內，特佳為 4 小時~25 小時之範圍內。

[0061] 更，加熱乾燥較佳在氮或氬等的惰性氣體中或氣體氣流中來進行。因此，可防止組成產生變化(其係因大氣中的水分溶解於粗二氟磷酸中，使得二氟磷酸離子水解，而生成單氟磷酸離子或磷酸離子等的雜質)。又，就所使用的乾燥裝置之觀點而言，加熱乾燥較佳為常壓下，但就促進揮發物(粗二氟磷酸)之餾除之觀點而言，亦可為減壓乾燥。更，就乾燥效率之觀點而言，於乾燥之際，亦可對包含二氟磷酸鹽的粗二氟磷酸進行振動或搖動、攪拌等的混合操作。

[0062] 後者之方法中，首先進行粗二氟磷酸中的二氟磷酸鹽之結晶化。結晶化為藉由將該粗二氟磷酸加熱或冷卻，來使二氟磷酸鹽成為過飽和狀態下而進行。因此，

使二氟磷酸鹽之結晶析出於粗二氟磷酸中。結晶化溫度可適當因應所需地予以設定，但具體而言較佳為-100℃~100℃之範圍內，又較佳為-80℃~80℃之範圍內，特佳為-50℃~50℃之範圍內。

[0063] 使二氟磷酸鹽之結晶析出後，進行固液分離。固液分離為藉由例如過濾來進行。因此，所得到的析出物中係包含作為結晶化溶劑而使用的粗二氟磷酸。因而，必須藉由加熱乾燥來除去該粗二氟磷酸。本實施形態中，藉由此加熱乾燥亦可將副產的雜質從析出物中除去。此時之加熱乾燥溫度，較佳為 20℃~200℃之範圍內，又較佳為 40℃~180℃之範圍內，特佳為 60℃~150℃之範圍內。藉由將加熱溫度設為 20℃以上，可防止粗二氟磷酸之餾除之不充分。另一方面，藉由將加熱溫度設為 200℃以下，可避免乾燥裝置之耐久性之問題。又，加熱時間可依照加熱溫度等的條件而適當因應所需地予以設定。具體而言，較佳為 2 小時~35 小時之範圍內，又較佳為 3 小時~30 小時之範圍內，特佳為 4 小時~25 小時之範圍內。

[0064] 更，加熱乾燥較佳在氮或氬等的惰性氣體中或氣體氣流中來進行。因此，可防止組成產生變化(其係因大氣中的水分溶解於粗二氟磷酸中並使氫原子及氧原子之比率變動)。又，就所使用的乾燥裝置之觀點而言，加熱乾燥較佳為常壓下，但就促進揮發物(粗二氟磷酸)之餾除之觀點而言，亦可為減壓乾燥。更，就乾燥效率之觀點而言，於乾燥之際，亦可對包含二氟磷酸鹽的粗二氟磷酸

進行振動或搖動、攪拌等的混合操作。因此，可餾除析出物中所包含的粗二氟磷酸或雜質，並可得到高純度的二氟磷酸鹽。

[0065] 尚，藉由前述固液分離所得到的粗二氟磷酸中，係溶解有未析出的二氟磷酸鹽。因此，可將固液分離後的粗二氟磷酸予以再利用。固液分離後的粗二氟磷酸之再利用，由於該粗二氟磷酸中的二氟磷酸鹽之濃度為降低，故可藉由添加相當於降低分量的原料鹽(鹼金屬等的鹵化物)、及粗二氟磷酸來進行操作。因此，將粗二氟磷酸及鹼金屬等的鹵化物反應後，如同前述般，重複進行將包含二氟磷酸鹽的粗二氟磷酸加熱乾燥並餾除剩餘的粗二氟磷酸之步驟。或，重複進行藉由結晶化而於粗二氟磷酸中使二氟磷酸鹽析出，將該二氟磷酸鹽固液分離後，藉由加熱乾燥來餾除粗二氟磷酸之步驟。因此，可效率良好地製造高純度的二氟磷酸鹽。

[0066] 又，本實施形態中，於二氟磷酸鹽之製造方法中任何之步驟，皆可夾雜有機溶劑來進行。藉由使用有機溶劑，有可得到反應性或反應條件容易控制等優點之情形。例如，於生成粗二氟磷酸之步驟中，可藉由將磷的鹵氧化物接觸於氫氟酸水溶液及有機溶劑之混合溶液來進行。又，於生成二氟磷酸鹽之步驟中，可藉由將鹼金屬等的鹵化物添加至前述粗二氟磷酸及有機溶劑之混合液中等來進行。

[0067] 所使用的有機溶劑，就不與原料或反應生成

物具有反應性、或容易餾除等的觀點，可予以適當選擇。即，作為前述有機溶劑，只要是不會造成反應或分解之變質即可，未特別限制，具體而言可列舉例如：環狀碳酸酯、鏈狀碳酸酯、磷酸酯、環狀醚、鏈狀醚、內酯化合物、鏈狀酯、腈化合物、醯胺化合物、碸化合物、醇類等。

[0068] 更，作為前述環狀碳酸酯未特別限制，可列舉例如：碳酸伸乙酯、碳酸伸丙酯、碳酸伸丁酯等。此等環狀碳酸酯之中，較佳為碳酸伸乙酯、碳酸伸丙酯。又，作為前述鏈狀碳酸酯未特別限制，可列舉例如：碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯等。此等鏈狀碳酸酯之中，較佳為碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯。作為前述磷酸酯未特別限制，可列舉例如：磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸乙基二甲酯、磷酸二乙基甲酯等。作為前述環狀醚未特別限制，可列舉例如：四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃等。作為前述鏈狀醚未特別限制，可列舉例如二甲氧乙烷等。作為前述內酯化合物未特別限制，可列舉例如γ-丁內酯等。作為前述鏈狀酯未特別限制，可列舉例如：丙酸甲酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、甲酸甲酯等。作為前述腈化合物未特別限制，可列舉例如乙腈等。作為前述醯胺化合物未特別限制，可列舉例如二甲基甲醯胺等。作為前述碸化合物未特別限制，可列舉例如：環丁碸、甲基環丁碸等。作為前述醇類未特別限制，可列舉例如：甲醇、乙醇、n-丙醇、iso-丙醇、丁醇、辛醇等。此等有機溶劑可單獨使用，或

可混合二種以上使用。又，可適合使用前述有機溶劑分子中所包含的烴基之氫之至少一部經氟所取代者。

[實施例]

[0069]

以下，舉例此發明之適合的實施例予以詳細說明。但對於該實施例所記載之材料或調配量等，只要無特別限定之記載，不將此發明之範圍限定於此等中。

[0070]

(實施例 1)

<氯化鋰之篩選>

將氯化鋰(試劑：和光純藥工業(股)製)經由不鏽鋼製篩網(篩孔距 1.0m)進行篩選，藉由掃描式電子顯微鏡來確認凝集粒子之最大粒徑為 1.0mm 以下。

[0071] 接著，將所得到的氯化鋰中所含有之水分量，藉由卡爾-費休(Karl-Fisher)電量法(平沼產業(股)製、商品名：AQ-2200)而求得。所含有之水分量，相對於全體質量為 0.1 質量%。

[0072]

<粗二氟磷酸之調製>

秤取三氯化磷(試劑：和光純藥工業(股)製)120.0g 至內容量 1L 的 PFA 容器中，在氮氣體環境下冷卻至 5℃。接著，於三氯化磷中加入濃度 71.6%的氫氟酸水溶液 49.0g，在-10℃下進行迴流之同時攪拌 3 小時。將所得到

的粗二氟磷酸以離子層析法(日本 Dionex(股)製、商品名；ICS-1000、管柱 AS-23)進行陰離子分析，將二氟磷酸離子之相對面積比設為二氟磷酸之濃度之指標。所得到的粗二氟磷酸中的二氟磷酸離子之相對面積濃度為 87%，氟化物離子之相對面積濃度為 6%，六氟磷酸離子之相對面積濃度為 2%。

[0073]

<二氟磷酸鋰之合成>

秤取所得到的粗二氟磷酸 100g 至內容量 1L 的 PFA 容器中，加入前述所篩選之最大粒子徑為 1mm 以下、且所含有之水分量相對於全體質量為 0.1 質量%的氯化鋰 33.3g，在氮氣體環境下用常溫攪拌 2 小時。更，在氮氣體環境下持續進行攪拌之同時使其昇溫至 110℃加熱乾燥 7 小時。之後，冷卻至室溫後可得到二氟磷酸鋰之結晶。

[0074] 將所得到的二氟磷酸鋰之結晶以離子層析法進行陰離子分析，將二氟磷酸離子之相對面積比設為二氟磷酸鋰之純度之指標。所得到的結晶之二氟磷酸鋰之純度就相對面積濃度為 97%。又，將所得到的二氟磷酸鋰中所含之氯化物離子之量，以比濁法進行測定之結果為未滿 100ppm。

[0075]

(比較例 1)

<二氟磷酸之蒸餾純化>

秤取與實施例 1 所記載之方法為以相同方法所製造的

粗二氟磷酸 400g 至 PTFE 製圓底燒瓶中，將此以減壓下 40℃進行蒸餾，在冷卻至-20℃之 PTFE 製圓底燒瓶中，可得到餾分 354g。將此餾分與實施例 1 為相同地以離子層析法進行陰離子分析。所得到的二氟磷酸中的二氟磷酸離子之相對面積濃度為 97%，氟化物離子之相對面積濃度為 2%。

[0076] 除了使用經由此蒸餾操作所得到的二氟磷酸以外，與實施例 1 以相同之方式來進行二氟磷酸鋰之合成。所得到的結晶之二氟磷酸鋰之純度以相對面積為 75%。將所得到的二氟磷酸鋰中所含之氯化物離子之量，以比濁法進行測定之結果為 10,000ppm 以上。

[0077]

(實施例 2)

於本實施例中，係使用凝集粒子之最大粒徑為超過 1.0mm 且 2.0mm 以下之範圍之氯化鋰。除此以外，與前述實施例 1 以相同之方式進行二氟磷酸鋰之合成。尚，前述氯化鋰之篩選係使用篩孔距為 1.0mm 與 2.0mm 的 2 種類的不鏽鋼製篩網來進行。

[0078] 更，對於所得到的二氟磷酸鋰之結晶，與實施例 1 為相同地以離子層析法進行陰離子分析。其結果，二氟磷酸鋰之純度以相對面積為 96%。又，將所得到的二氟磷酸鋰中所含之氯化物離子之量，以比濁法進行測定之結果為 100ppm 以上未滿 200ppm。

[0079]

(實施例 3)

於本實施例中，係使用凝集粒子之最大粒徑為超過 2.0mm 之氯化鋰。除此以外，與前述實施例 1 以相同之方式進行二氟磷酸鋰之合成。尚，前述氯化鋰之篩選係使用篩孔距為 2.0mm 的不鏽鋼製篩網來進行。

[0080] 更，對於所得到的二氟磷酸鋰之結晶，與實施例 1 為相同地以離子層析法進行陰離子分析。其結果，二氟磷酸鋰之純度以相對面積為 96%。又，將所得到的二氟磷酸鋰中所含之氯化物離子之量，以比濁法進行測定之結果為 200ppm 以上未滿 300ppm。

[0081]

(實施例 4)

於本實施例中，作為氯化鋰係使用所含有之水分量相對於全體質量為 0.5 質量%者。除此以外，與前述實施例 1 以相同之方式進行二氟磷酸鋰之合成。

[0082] 更，對於所得到的二氟磷酸鋰之結晶，與實施例 1 為相同地以離子層析法進行陰離子分析。其結果，二氟磷酸鋰之純度以相對面積為 95%。又，將所得到的二氟磷酸鋰中所含之氯化物離子之量，以比濁法進行測定之結果為未滿 100ppm。

[0083]

(實施例 5)

於本實施例中，將二氟磷酸鋰之合成時之氯化鋰的添加量變更成 25.0g。除此以外，與前述實施例 1 以相同之

方式進行二氟磷酸鋰之合成。

[0084] 更，對於所得到的二氟磷酸鋰之結晶，與實施例 1 為相同地以離子層析法進行陰離子分析。其結果，二氟磷酸鋰之純度以相對面積為 98%。又，將所得到的二氟磷酸鋰中所含之氯化物離子之量，以比濁法進行測定之結果為未滿 100ppm。

[0085]

(實施例 6)

於本實施例中，將二氟磷酸鋰之合成時之氯化鋰的添加量變更成 29.0g。除此以外，與前述實施例 1 以相同之方式進行二氟磷酸鋰之合成。

[0086] 更，對於所得到的二氟磷酸鋰之結晶，與實施例 1 為相同地以離子層析法進行陰離子分析。其結果，二氟磷酸鋰之純度以相對面積為 98%。又，將所得到的二氟磷酸鋰中所含之氯化物離子之量，以比濁法進行測定之結果為未滿 100ppm。

[0087]

(實施例 7)

於本實施例中，作為粗二氟磷酸之合成中所用之氫氟酸水溶液係使用濃度為 69.3%者。又，將前述氫氟酸水溶液之添加量變更成 45.7g。除此以外，與前述實施例 1 以相同之方式進行粗二氟磷酸之合成。

[0088] 對於所得到的粗二氟磷酸，與實施例 1 為相同地以離子層析法進行陰離子分析。其結果，粗二氟磷酸

中的二氟磷酸離子之相對面積濃度為 87%，氟化物離子之相對面積濃度為 5%，六氟磷酸離子之相對面積濃度為 0.2%。

[0089] 又，使用前述粗二氟磷酸，並與實施例 1 相同地進行二氟磷酸鋰之合成。更，對於所得到的二氟磷酸鋰之結晶，與實施例 1 為相同地以離子層析法進行陰離子分析。其結果，二氟磷酸鋰之純度以相對面積為 95%。又，將所得到的二氟磷酸鋰中所含之氯化物離子之量，以比濁法進行測定之結果為未滿 100ppm。

[0090]

(實施例 8)

於本實施例中，作為粗二氟磷酸之合成中所用之氫氟酸水溶液係使用濃度為 70.8%者。又，將前述氫氟酸水溶液之添加量變更成 47.7g。除此以外，與前述實施例 1 以相同之方式進行粗二氟磷酸之合成。

[0091] 對於所得到的粗二氟磷酸，與實施例 1 為相同地以離子層析法進行陰離子分析。其結果，粗二氟磷酸中的二氟磷酸離子之相對面積濃度為 88%，氟化物離子之相對面積濃度為 4%，六氟磷酸離子之相對面積濃度為 0.5%。

[0092] 又，使用前述粗二氟磷酸，並與實施例 1 相同地進行二氟磷酸鋰之合成。更，對於所得到的二氟磷酸鋰之結晶，與實施例 1 為相同地以離子層析法進行陰離子分析。其結果，二氟磷酸鋰之純度以相對面積為 96%。

又，將所得到的二氟磷酸鋰中所含之氯化物離子之量，以比濁法進行測定之結果為未滿 100ppm。

[0093]

(實施例 9)

於本實施例中，作為粗二氟磷酸之合成中所用之氫氟酸水溶液係使用濃度為 72.9%者。又，將前述氫氟酸水溶液之添加量變更成 50.9g。除此以外，與前述實施例 1 以相同之方式進行粗二氟磷酸之合成。

[0094] 對於所得到的粗二氟磷酸，與實施例 1 為相同地以離子層析法進行陰離子分析。其結果，粗二氟磷酸中的二氟磷酸離子之相對面積濃度為 86%，氟化物離子之相對面積濃度為 7%，六氟磷酸離子之相對面積濃度為 3%。

[0095] 又，使用前述粗二氟磷酸，並與實施例 1 相同地進行二氟磷酸鋰之合成。更，對於所得到的二氟磷酸鋰之結晶，與實施例 1 為相同地以離子層析法進行陰離子分析。其結果，二氟磷酸鋰之純度以相對面積為 96%。又，將所得到的二氟磷酸鋰中所含之氯化物離子之量，以比濁法進行測定之結果為未滿 100ppm。

[0096]

(實施例 10)

於本實施例中，作為粗二氟磷酸之合成中所用之氫氟酸水溶液係使用濃度為 73.5%者。又，將前述氫氟酸水溶液之添加量變更成 51.5g。除此以外，與前述實施例 1 以

相同之方式進行粗二氟磷酸之合成。

[0097] 對於所得到的粗二氟磷酸，與實施例 1 為相同地以離子層析法進行陰離子分析。其結果，所得到的粗二氟磷酸中的二氟磷酸離子之相對面積濃度為 85%，氟化物離子之相對面積濃度為 10%，六氟磷酸離子之相對面積濃度為 4%。

[0098] 又，使用前述粗二氟磷酸，並與實施例 1 相同地進行二氟磷酸鋰之合成。更，對於所得到的二氟磷酸鋰之結晶，與實施例 1 為相同地以離子層析法進行陰離子分析。其結果，二氟磷酸鋰之純度以相對面積為 95%。又，將所得到的二氟磷酸鋰中所含之氯化物離子之量，以比濁法進行測定之結果為未滿 100ppm。

[0099]

(實施例 11)

於本實施例中，首先與實施例 1 以相同之方式調製粗二氟磷酸。接著，秤取所得到的粗二氟磷酸 100g 至內容量 1L 的 PFA 容器中，加入前述所篩選之最大粒徑為 1.0mm 以下、且所含有之水分量為 0.1 質量%的氯化鋰 8.3g，在氮氣體環境下用常溫攪拌 2 小時。之後，過濾所得到的反應液除去不溶解成分。更，將所得到的濾液由常溫冷卻至-30℃使結晶析出。將此漿料進行固液分離，並將所得到的結晶在氮氣體環境下以 110℃加熱乾燥 7 小時。之後，冷卻至室溫後可得到二氟磷酸鋰之結晶。

[0100] 接著，對於所得到的二氟磷酸鋰之結晶，與

實施例 1 為相同地以離子層析法進行陰離子分析。其結果，二氟磷酸鋰之純度以相對面積為 98%。又，將所得到的二氟磷酸鋰中所含之氯化物離子之量，以比濁法進行測定之結果為未滿 100ppm。

[0101]

(實施例 12)

於本實施例中，秤取三溴化磷(試劑：Sigma Aldrich 公司製)224.4g 至內容量 1L 的 PFA 容器中，在氮氣體環境下加熱至 60℃。接著，於三溴化磷中，加入濃度 71.6% 的氫氟酸水溶液 49.0g，在-10℃下進行迴流之同時攪拌 3 小時。對於所得到的粗二氟磷酸，以離子層析法進行陰離子分析。其結果，所得到的粗二氟磷酸中的二氟磷酸離子之相對面積濃度為 87%，氟化物離子之相對面積濃度為 5%，六氟磷酸離子之相對面積濃度為 2%。

[0102] 更，使用所得到的粗二氟磷酸，並與實施例 1 以相同之方式來進行二氟磷酸鋰之合成。其結果，二氟磷酸鋰之純度以相對面積為 96%。又，所得到的二氟磷酸鋰中所含之氯化物離子與溴化物離子之量，以比濁法進行測定之結果皆為未滿 100ppm。

[0103]

(實施例 13)

於本實施例，秤取在實施例 1 所調製之粗二氟磷酸 100g 與碳酸二甲酯 170g 至內容量 1L 的 PFA 容器中，更，加入凝集粒子之最大粒徑為超過 2.0mm、且水分量為

0.1 質量%的氯化鋰 33.3g，在氮氣體環境下用常溫攪拌 2 小時。尚，氯化鋰係使用以篩孔距為 2.0mm 的不鏽鋼製篩網來進行篩選。因此，將所得到的漿料進行固液分離可得到結晶。更，將此結晶在氮氣體環境下以 110℃加熱乾燥 7 小時。之後，冷卻至室溫後可得到二氟磷酸鋰之結晶。

[0104] 更，對於所得到的結晶之二氟磷酸鋰之結晶，與實施例 1 為相同地以離子層析法進行陰離子分析。其結果，二氟磷酸鋰之純度以相對面積為 97%。又，將所得到的二氟磷酸鋰中所含之氯化物離子之量，以比濁法進行測定之結果為未滿 100ppm。

[0105]

(實施例 14)

於本實施例中，秤取濃度為 71.6%的氫氟酸水溶液 49.0g 至內容量 1L 的 PFA 容器中，在氮氣體環境下冷卻至 5℃。接著，於氫氟酸水溶液中，加入 120.0g 三氯化磷，在-10℃下進行迴流之同時攪拌 3 小時。對於所得到的粗二氟磷酸，與實施例 1 為相同地以離子層析法進行陰離子分析。所得到的粗二氟磷酸中的二氟磷酸離子之相對面積濃度為 60%，氟化物離子之相對面積濃度為 11%，六氟磷酸離子之相對面積濃度為 2%。

[0106] 更，除了使用所得到的粗二氟磷酸，並將二氟磷酸鋰之合成時之氯化鋰的添加量變更成 23.0g 以外，與實施例 1 以相同之方式來進行二氟磷酸鋰之合成。其結

果，二氟磷酸鋰之純度以相對面積為 85%。又，將所得到的二氟磷酸鋰中所含之氯化物離子之量，以比濁法進行測定之結果為未滿 100ppm。

[0107]

(比較例 2)

於本比較例中，首先秤取三氯化磷 50.0g 至內容量 1L 的 PFA 容器中，加入凝集粒子之最大粒徑為 1.0mm 以下、且水分量為 0.1 質量%的氯化鋰 11.0g。尚，氯化鋰係使用以篩孔距為 1.0mm 的不鏽鋼製篩網來進行篩選。接著，加入濃度 71.6%的氫氟酸水溶液 20.3g，在氮氣體環境下用常溫攪拌 2 小時。更，在氮氣體環境下持續攪拌，同時使其昇溫至 110℃加熱乾燥 7 小時。之後，冷卻至室溫後可得到二氟磷酸鋰之結晶。

[0108] 更，對於所得到的結晶之二氟磷酸鋰之結晶，與實施例 1 為相同地以離子層析法進行陰離子分析。其結果，二氟磷酸鋰之純度以相對面積為 79%。又，將所得到的二氟磷酸鋰中所含之氯化物離子之量，以比濁法進行測定之結果為 10,000ppm 以上。

申請專利範圍

1.一種二氟磷酸鹽之製造方法，其係包含下述步驟：

將氫氟酸水溶液與磷的鹵氧化物(但不包含三氟化磷)反應，而生成粗二氟磷酸之步驟；與

藉由將鹼金屬、鹼土金屬、鋁或鎵的鹵化物與前述粗二氟磷酸反應，而於該粗二氟磷酸中生成二氟磷酸鹽之步驟；與

將前述包含二氟磷酸鹽的粗二氟磷酸加熱乾燥並餾除粗二氟磷酸之步驟、或藉由結晶化而於粗二氟磷酸中使二氟磷酸鹽析出後，將該二氟磷酸鹽固液分離，再餾除固液分離後的二氟磷酸鹽中所包含的粗二氟磷酸之步驟中任一者。

2.如請求項 1 之二氟磷酸鹽之製造方法，其中，將前述氫氟酸水溶液與前述磷的鹵氧化物反應而生成粗二氟磷酸之步驟，係冷卻前述磷的鹵氧化物之同時，對於該磷的鹵氧化物添加氫氟酸水溶液來進行。

3.如請求項 2 之二氟磷酸鹽之製造方法，其中，前述鹼金屬、鹼土金屬、鋁或鎵的鹵化物為粒子狀，且該最大粒徑為未滿 10mm。

4.如請求項 3 之二氟磷酸鹽之製造方法，其中，前述於粗二氟磷酸中生成二氟磷酸鹽之步驟，係將鹼金屬、鹼土金屬、鋁或鎵的鹵化物添加至前述粗二氟磷酸時，將該粗二氟磷酸之液溫保持在-40℃~100℃之範圍內來進行。

5.如請求項 1~4 中任一項之二氟磷酸鹽之製造方法，

其中，重覆進行下述步驟中任一者：

於前述固液分離後的粗二氟磷酸中，添加鹼金屬、鹼土金屬、鋁或鎵的鹵化物後，加熱乾燥來餾除剩餘的粗二氟磷酸之步驟；或

藉由將前述包含二氟磷酸鹽之粗二氟磷酸進行結晶化，並將所析出之析出物固液分離，再餾除前述析出物中所包含的粗二氟磷酸之步驟。