



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201942051 A

(43) 公開日：中華民國 108 (2019) 年 11 月 01 日

(21) 申請案號：108111315

(22) 申請日：中華民國 108 (2019) 年 03 月 29 日

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

H01M10/052(2010.01)

H01M10/056(2010.01)

(30) 優先權：2018/03/29 荷蘭

2 020 683

(71) 申請人：南非商南非核能公司 (南非) THE SOUTH AFRICAN NUCLEAR ENERGY CORPORATION SOC LIMITED (ZA)

南非

(72) 發明人：雷克高地 馬夫 狄法戈 史丹利 LEKGOATHI, MPHO DIPHAGO STANLEY

(ZA) ; 勒羅克斯 約翰尼斯 派特羅斯 LE ROUX, JOHANNES PETRUS (ZA) ;

墨堂 丹尼 賽羅 MMOTONG, DANNY SELLO (ZA)

(74) 代理人：閻啟泰；林景郁

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 15 頁

(54) 名稱

六氟化磷酸鋰之製造

(57) 摘要

一種製造固體六氟化磷酸鋰 (LiPF<sub>6</sub>) 之方法，其包括在液體全鹵化有機化合物中使呈固體形式之氟化鋰 (LiF) 與氣體五氟化磷 (PF<sub>5</sub>) 反應，有機化合物不與 PF<sub>5</sub> 反應，即對 PF<sub>5</sub> 呈惰性，從而製造呈固體形式之 LiPF<sub>6</sub>。

A method of producing solid lithium hexafluorophosphate (LiPF<sub>6</sub>) includes reacting lithium fluoride (LiF) in solid form with gaseous phosphorous pentafluoride (PF<sub>5</sub>) in a liquid perhalogenated organic compound that is non-reactive with, i.e. is inert to, the PF<sub>5</sub>, thereby producing LiPF<sub>6</sub> in solid form.

## 【發明說明書】

【中文發明名稱】 六氟化磷酸鋰之製造  
【英文發明名稱】 PRODUCTION OF LITHIUM  
HEXAFLUOROPHOSPHATE

### 【技術領域】

【0001】 本發明係關於六氟化磷酸鋰之製造。本發明提供一種製造六氟化磷酸鋰之方法，並且延伸至根據該方法所製造之六氟化磷酸鋰。本發明亦延伸至一種製造電解質之方法，並且延伸至根據該方法製造之電解質。本發明亦提供一種電池及一種製造電池之方法。

### 【先前技術】

【0002】 已知使用六氟化磷酸鋰 ( $\text{LiPF}_6$ ) 作為鋰離子電池中之電解質。

【0003】  $\text{LiPF}_6$ 之習知製備方法包括在含水反應條件下之濕化學合成方法及在非含水條件下之乾合成方法。

【0004】 使用濕化學製備方法製備 $\text{LiPF}_6$ 之一般方法涉及合成水穩定之有機錯合物，諸如吡啶鎊或六氟磷酸四乙腈鋰 (tetraacetonitrilolithium hexafluorophosphate)，並且將錯合物轉化為溶劑化之 $\text{LiPF}_6$ 。吡啶鎊陽離子較乙腈陽離子佳，因為後者很難溶解後續反應中所用之鋰鹼以取代有機陽離子。然而，藉由 $\text{LiF}$ 鹽及 $\text{PF}_5$ 氣體在乙腈存在下之反應所製造之六氟磷酸四乙腈鋰錯合物允許錯合物在真空 ( $20^\circ\text{C}$ ) 中低溫分解以製造高純度 $\text{LiPF}_6$ 。

【0005】 已使用各種鹵化磷及聚(氟化氫)吡啶鎊溶液來合成六氟磷酸吡啶鎊錯合物，並且進一步使該錯合物與鹼金屬氫氧化物反應以獲得其相應的六氟磷酸鹽錯合物。儘管數種鹼- $\text{PF}_6$ 鹽在硫酸中係穩定的，但 $\text{LiPF}_6$ 非常不穩定

且由於中間產物中存在水而不能分離。反應等式1.1及1.2顯示六氟磷酸鹽錯合物形成期間所涉及之化學反應：



其中

Z為氧或硫；及

X為氟或溴。

**【0006】** 亦已知可藉由使銨或鹼金屬氟化物與五氯化磷反應來製備銨及鹼金屬之六氟磷酸鹽錯合物，然而，後續分離製程係繁瑣且耗時的，因產率非常低。

**【0007】** 另一種使用濕化學合成之 $\text{LiPF}_6$ 之製備方法涉及使六氟磷酸與吡啶反應形成錯合物，然後將吡啶鎊陽離子與來自氫氧化物或烷氧化物之鋰陽離子交換以獲得 $\text{LiPF}_6$ 吡啶錯合物，其可經進一步處理以製造高純度 $\text{LiPF}_6$ 。此說明於等式1.3及1.4中：



**【0008】** 將該方法中所用之鋰鹼溶解在醇介質中，以避免合成之 $\text{LiPF}_6$ 與水之間之後續反應。該方法係基於以下事實：來自相應的氫氧化物之鹼金屬離子易於與吡啶鎊陽離子交換。六氟磷酸吡啶鎊之產率為約70%，並且自錯合物與鋰鹼之後續反應及在 $30^\circ\text{C}$ 下在部分真空中乾燥產物而獲得另外96%之 $\text{LiPF}_6$ 結晶產物。

**【0009】** 六氟磷酸亦可在水中與氫氧化鋰反應形成 $\text{LiPF}_6$ ，然而，形成之電解質快速水解並且以各種其他物質（諸如 $\text{PO}_2\text{F}_2^-$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 及 $\text{HPO}_3\text{F}^-$ ）之形式沉澱。與該製備方法相關之另一個缺點包括使用六氟磷酸，其為由 $\text{HPF}_6$ 本身逐漸

分解所產生之數種弱酸之混合物。因此，可用於反應之PF<sub>6</sub><sup>-</sup>離子之量並不總係已知的。此要求在酸及鹼氫氧化物之間進行初步滴定，以確定在用吡啶中和之前酸中PF<sub>6</sub><sup>-</sup>離子之精確化學計量。

**【0010】** 其他濕化學合成方法涉及鋰源及六氟磷酸鹽在各種溶劑中之反應。LiH與NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>在二甲氧乙烷（DME）中之反應為諸如等式1.5所示之實例者：



**【0011】** 在該化學製程中，使用具有至少二個官能度及足夠間距以錯合鋰配位基之醚（例如1,2-二甲氧乙烷）來溶解六氟磷酸銨鹽。形成作為產物之錯合物2DME.LiPF<sub>6</sub>、氨及氫氣。該錯合物係穩定的並且進一步被溶解在電解質溶劑中以用於電池中，然而，醚係難以移除的並且將為最終電解質中的特色。

**【0012】** 為了消除醚干擾，可直接在用於最終電解質之溶劑中進行鋰源（例如LiH）與NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>之間之反應。該等反應物中之至少一者必須可溶於所用之溶劑中，而其他反應物應不溶於所用之溶劑中，以便經由自電解質中之沉澱可容易地移除過量之鹽。若進行雙溶劑製程，則所用之初始溶劑必須為非質子溶劑，對所用之鋰化合物具有高溶解度並且具有低沸點。然後可加入更黏稠的高沸點溶劑（諸如碳酸仲乙酯（ethylene carbonate；EC））作為共溶劑，然後蒸發初始溶劑。

**【0013】** 亦可在水中使用LiF及PCl<sub>5</sub>合成六氟化磷酸鋰，然而，用該製備方法獲得了低產率。為了提高產率，將氯化物鹽（諸如LiCl或甚至LiF）溶解在無水HF中，然後緩慢加入PCl<sub>5</sub>以更高的產率沉澱六氟化磷酸鋰鹽。

**【0014】** 製備LiPF<sub>6</sub>之另一種方法涉及在碳酸酯及酯類型之無水有機溶劑中使用PCl<sub>3</sub>及HF。碳酸鹽（諸如碳酸乙酯）及其他相關溶劑與PF<sub>5</sub>氣體反應並且形成加成物。當使用此種製備方法時，PF<sub>5</sub>及溶劑之反應不僅為一個挑戰，

而且不希望引入HF，因為其會進一步反應並且引入額外的複雜性。

**【0015】** 鑑於上述情況，已確定與使用濕化學合成方法製備LiPF<sub>6</sub>鹽相關的缺點如下：

(i) Li<sup>+</sup>離子太小而不能與相對較大的PF<sub>6</sub><sup>-</sup>離子沉澱；因此難以直接自溶液中獲得LiPF<sub>6</sub>晶體。

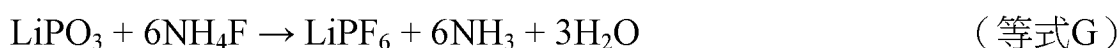
(ii) LiPF<sub>6</sub>鹽本身係熱不穩定的，並且在熱處理期間會分解以移除所用之溶劑。

**【0016】** 使用非含水條件合成LiPF<sub>6</sub>之廣泛使用之方法涉及LiF與PF<sub>5</sub>氣體之間之反應以形成LiPF<sub>6</sub>。與該方法相關的各種缺點包括難以處理有毒的PF<sub>5</sub>氣體，及與用於電池應用之LiPF<sub>6</sub>之至少99.9%之所需純度相比，其具有低產物純度（90-95%）。在該製備方法中，亦形成作為副產物之過量的LiF及LiHF<sub>2</sub>。

**【0017】** 已修改此技術以藉由以下方法改良LiPF<sub>6</sub>產物之純度：將乙腈與所獲得之LiPF<sub>6</sub>反應以形成六氟磷酸四乙腈鋰，其中在真空中部分加熱下，重新產生較純的LiPF<sub>6</sub>鹽。

**【0018】** 亦可藉由在過量的五氧化二磷中使氟化鋰與三氟化溴反應來合成LiPF<sub>6</sub>鹽。用於LiPF<sub>6</sub>合成之其他方法涉及原位產生PF<sub>5</sub>氣體及其後續與鋰源之反應以形成LiPF<sub>6</sub>鹽。據說此技術可消除化學反應期間水分進入中間產物。

**【0019】** 固體熱反應為用於製備LiPF<sub>6</sub>之氣體路線提供了替代的乾合成方法。例如，鋰源可在固體下在高溫（300°C）下與磷酸鹽（諸如磷酸銨）反應以形成偏磷酸鋰，然後在150°C下進一步與氟化銨反應以獲得LiPF<sub>6</sub>。此顯示在下面之等式1.6及1.7中：



**【0020】** 若按原樣混合粉末並且在高溫下加熱該粉末，則固體熱反應往

往係不完全的。因此，此對將反應物徹底研磨在一起並且將其壓製成丸粒以促進其之間之接觸產生挑戰。儘管促進固體反應需要高溫及高壓，但此等類型之化學反應仍然為製造先進，高度有序之晶體結構（諸如特殊陶瓷、壓電及一些閃爍晶體）之較佳反應方法，因此該技術可用於製造高度結晶之 $\text{LiPF}_6$ 。

**【0021】** 對無水及純 $\text{LiPF}_6$ 電解質鹽之追求亦促使在室溫下使用氟氣體來製造鹽。與在藉由 $\text{PF}_5$ 氣體氟化 $\text{LiF}$ 期間使用無水氟化氫作為溶劑相反，使用純氟不會產生作為雜質之呈 $\text{LiPO}_x\text{F}_y$ 形式之氧氟化物。此等氧氟化物係部分溶解在 $\text{HF}$ 中，因此在最終產物中係作為雜質殘留下來。

**【0022】** 已顯示，可藉由在 $23^\circ\text{C}$ 之溫度下使磷與氟氣體反應而產生 $\text{PF}_5$ 氣體，然後將 $\text{PF}_5$ 氣體與 $\text{LiF}$ 原位反應而產生 $\text{LiPF}_6$ 來製造 $\text{LiPF}_6$ 。首先使用液體氮在 $-196^\circ\text{C}$ 下將氟氣體液化，然後將溫度逐漸升高至 $-80^\circ\text{C}$ ，開始反應。使反應緩慢進行直到溫度為 $23^\circ\text{C}$ ，其中 $\text{LiPF}_6$ 產生速率高。將溫度進一步升高至 $150^\circ\text{C}$ 以獲得更純的產物。此技術耗時，並且預計反應在10小時後完成，此在製造時間方面係昂貴的。

**【0023】** 本發明之目的係至少減輕上述缺點，尤其最小化並且更佳地避免完全形成 $\text{HF}$ 。

### 【發明內容】

### 【圖式簡單說明】

無

### 【實施方式】

【0024】 根據本發明之第一個態樣，提供一種製造六氟化磷酸鋰（ $\text{LiPF}_6$ ）之方法，該方法包括在液體介質中使氟化鋰（ $\text{LiF}$ ）與五氟化磷（ $\text{PF}_5$ ）反應，液體介質包含全鹵化之有機化合物，有機化合物不與 $\text{PF}_5$ 反應，即對 $\text{PF}_5$ 呈惰性，並且為用於 $\text{PF}_5$ 之溶劑，從而製造呈固體（例如顆粒狀）形式之 $\text{LiPF}_6$ 。

【0025】 因此，反應係在液體介質中進行。

【0026】 如上所述， $\text{LiPF}_6$ 係在液體介質中以固體形式被製造。因此，液體介質不為用於呈固體形式之 $\text{LiPF}_6$ 之溶劑。

【0027】 液體介質可由全鹵化有機化合物提供，其中全鹵化有機化合物因此為液體全鹵化有機化合物。典型地，液體介質因此由全鹵化有機化合物組成。

【0028】 二或多種全鹵化有機化合物之混合物可用作液體介質或由液體介質包含。此種混合物包括在本發明之範圍內，並且在廣義上，術語「全鹵化有機化合物」因此包括二或多種全鹵化有機化合物之混合物。

【0029】 全鹵化有機化合物之鹵素尤其可為氟。

【0030】 在本說明書中，「全鹵化（perhalogenated）」係指本發明領域中習知理解之有機化合物之完全鹵化形式，其中有機化合物之所有氫原子皆被鹵素原子取代，從而提供全鹵化有機化合物。例如，對於有機化合物十氫萘（ $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ ），相應的全鹵化有機化合物為全氟萘烷（ $\text{C}_{10}\text{F}_{18}$ ）。

【0031】 然而，「全鹵化」之上述含義不排除

全鹵化有機化合物可為有機化合物之幾乎完全鹵化之形式，在此種情況下，全鹵化有機化合物可能仍含有一些氫原子；及/或

全鹵化有機化合物不為飽和有機化合物，例如，其為烯烴或炔烴，

因此，儘管在本發明之上下文中較窄的含義為較佳的，但在本說明書中提

供給「全鹵化」之含義之範圍比習知含義更廣泛。

【0032】 在任何情況下，在本發明之上下文中，如在全鹵化有機化合物中所體現，有機化合物之鹵化程度使得全鹵化有機化合物對PF<sub>5</sub>為惰性的，即不與PF<sub>5</sub>反應，並且為用於PF<sub>5</sub>之溶劑。

【0033】 LiF可呈固體（例如顆粒狀）形式。因此，液體介質不會為用於呈固體形式之LiF之溶劑。

【0034】 PF<sub>5</sub>可為氣體PF<sub>5</sub>。

【0035】 因此，使LiF與氣體PF<sub>5</sub>反應可包括

在液體介質中提供LiF，例如藉由當LiF呈固體形式時，將其分散在液體介質中；及

將PF<sub>5</sub>溶解在含有LiF之液體介質中，例如，藉由使液體介質與氣體PF<sub>5</sub>接觸。

【0036】 應當理解，使呈固體形式之LiF與氣體PF<sub>5</sub>反應因此不一定包括使呈固體形式之LiF與氣體PF<sub>5</sub>直接接觸。反之，使呈固體形式之LiF與氣體PF<sub>5</sub>反應會包括使含有呈固體形式之LiF之液體介質與氣體PF<sub>5</sub>接觸。

【0037】 如上所述，全鹵化有機化合物對PF<sub>5</sub>為惰性的。換言之，在PF<sub>5</sub>不與全鹵化有機化合物發生化學反應形成新化合物之意義上，全鹵化有機化合物不與PF<sub>5</sub>反應。

【0038】 在本發明一個具體實例中，全鹵化有機化合物可為全鹵化烷烴。例如，全鹵化烷烴可為環狀或非環狀全氟化碳，較佳具有式C<sub>x</sub>F<sub>y</sub>，其中x為選自1至10之整數，y為選自4至20之整數，諸如全氟萘烷或全氟庚烷或選自C<sub>1</sub>F<sub>4</sub>及C<sub>6</sub>F<sub>14</sub>至C<sub>9</sub>F<sub>20</sub>之非環狀全氟化碳。

【0039】 在本發明另一個具體實例中，全鹵化有機化合物可為全氟烯烴。例如，全氟烯烴可為全氟芳族化合物，諸如六氟苯或選自C<sub>6</sub>F<sub>6</sub>至C<sub>10</sub>F<sub>8</sub>之全

氟芳族化合物，或四氟乙烯或選自 $C_3F_6$ 或 $C_4F_8$ 之全氟烯烴。

【0040】 可設想，全鹵化有機化合物可進一步為醚，尤其全氟烯烴醚。典型之通式可為 $R-O-R'$ 。

【0041】 因此，在一個具體實例中，全鹵化有機化合物可為全氟化碳。全氟化碳可分別或共同選自環狀及非環狀全氟烷烴，及環狀及非環狀全氟烯烴，以及其任何二或多者之混合物。換言之，其可選自二或多種環狀全氟烷烴之混合物，二或多種非環狀全氟烷烴之混合物，二或多種環狀全氟烯烴之混合物，二或多種非環狀全氟烯烴之混合物，以及環狀全氟烷烴、非環狀全氟烷烴、環狀全氟烯烴及非環狀全氟烯烴之二種以上之混合物。尤其，全氟化碳可選自全氟癸烷、全氟庚烷、六氟苯、四氟乙烯，以及其任何二或多者之混合物。

【0042】 如上所述，當 $LiF$ 呈固體形式並且液體介質不為用於 $LiPF_6$ 之溶劑時，所產生之 $LiPF_6$ 亦會呈固體形式。因此， $LiF$ 與 $PF_5$ 之間之反應會將呈固體形式之 $LiF$ 轉化為呈固體形式之 $LiPF_6$ 。

【0043】 在某些情況下，該方法可製造呈固體形式之 $LiPF_6$ 及呈固體形式之未反應之 $LiF$ 之混合物，其包含在液體介質中。

【0044】 該方法可包括自液體介質中回收呈固體形式之 $LiPF_6$ 及呈固體形式之任何未反應之 $LiF$ （例如藉由物理分離（諸如過濾））。

【0045】 在將呈固體形式之 $LiPF_6$ 及呈固體形式之任何未反應之 $LiF$ 回收之後，該方法可包括將呈固體形式之 $LiPF_6$ 溶解在用於 $LiPF_6$ 之溶劑中，從而產生 $LiPF_6$ 溶液。

【0046】 當該方法製造如上所述之呈固體形式之 $LiPF_6$ 及呈固體形式之未反應之 $LiF$ 之混合物時，製造 $LiPF_6$ 溶液可特別地但非排他性地適用於自呈固體形式之 $LiPF_6$ 及呈固體形式之未反應之 $LiF$ 之混合物中回收 $LiPF_6$ 。因此，該方法

可包括使用用於呈固體形式之 $\text{LiPF}_6$ 之溶劑處理呈固體形式之 $\text{LiPF}_6$ 及呈固體形式之未反應之 $\text{LiF}$ 之混合物。在此方面應理解，用於呈固體形式之 $\text{LiPF}_6$ 之溶劑不會為用於呈固體形式之 $\text{LiF}$ 之溶劑。

**【0047】** 用於呈固體形式之 $\text{LiPF}_6$ 之溶劑可為電解質溶劑，其適用於電池，尤其鋰離子電池。例如，溶劑可選自碳酸仲乙酯、碳酸仲丙酯、碳酸二甲酯、二甲基醚及其混合物。

**【0048】** 當然，會選擇用於反應之溫度及壓力條件使得全鹵化有機化合物會處於液相中。應注意，較高壓力條件有利於將 $\text{LiF}$ 轉化為 $\text{LiPF}_6$ 。

**【0049】** 該方法較佳在不存在其他反應物（例如鹽酸）之情況下進行。

**【0050】** 反應可在0kPa至3,000kPa範圍內之壓力下進行。

**【0051】** 進行反應之溫度會使得各種組分之所述相條件在反應中佔優勢。

**【0052】** 本發明之第二態樣延伸至根據如上所述之本發明之方法製造之呈固體形式之 $\text{LiPF}_6$ 。

**【0053】** 根據本發明之第三態樣，提供一種製造電解質之方法，該方法包括：

根據本發明第一態樣之方法製造呈固體形式之 $\text{LiPF}_6$ ；及  
將呈固體形式之 $\text{LiPF}_6$ 溶解在用於 $\text{LiPF}_6$ 之溶劑中。

**【0054】** 用於呈固體形式之 $\text{LiPF}_6$ 之溶劑可為電解質溶劑，其適用於電池。例如，溶劑可選自碳酸仲乙酯、碳酸仲丙酯、碳酸二甲酯、二甲基醚及其混合物。

**【0055】** 本發明之第四態樣延伸至根據本發明第三態樣之方法製造之電解質。

**【0056】** 電解質可為用於電池（尤其鋰離子電池）之電解質。

【0057】 根據本發明之第五態樣，提供一種電池，其包括使用根據本發明第一態樣之方法製造之 $\text{LiPF}_6$ 所製造之電解質。

【0058】 電解質可為根據本發明第三態樣之方法製造之電解質。

【0059】 電池可為鋰離子電池。

【0060】 根據本發明之第六態樣，提供一種製造電池之方法，該方法包括：

根據本發明第三態樣之方法製造電解質；及  
將電解質包括於電池中。

【0061】 電池可為鋰離子電池。

### 實施例

【0062】 現在將參考以下實施例僅藉由實施例描述本發明之具體實例。

*實施例1：在環狀或多環全氟化碳溶劑存在下 $\text{LiF}$ 與 $\text{PF}_5$ 氣體之間之反應*

【0063】 將一個能夠處理超過10巴之氣體壓力之乾淨、厚壁之不銹鋼反應器裝載2g購自Sigma-Aldrich或Alpha-Aesar之 $\text{LiF}$ 固體粉末。

【0064】 將60ml液體全氟萘烷加入至反應器中，因此 $\text{LiF}$ 懸浮在全氟萘烷中。

【0065】 然後將反應器密封在手套箱中並且連接到由真空管線、高壓指示器及高壓 $\text{PF}_5$ 氣體鋼瓶所組成之系統。

【0066】 將 $\text{PF}_5$ 氣體自其饋料鋼瓶引入至反應器中，從而使 $\text{LiF}$ 懸浮液與全氟萘烷接觸。

【0067】 將 $\text{PF}_5$ 饋入至反應器中直到達到平衡，其經維持（在7巴下維持 $\text{PF}_5$ 氣體壓力之增加）。

【0068】 使反應消化至少1天。

【0069】 藉由循環吹掃自反應器中移除過量之 $\text{PF}_5$ 氣體，然後施加真空。

【0070】 然後將反應器轉移至氮氣手套箱中，在乾燥惰性環境中打開。

【0071】 將在反應器側上具有凝膠之灰白色稠密液體回收並且過濾。

【0072】 在手套箱中使用氮氣乾燥滲餘物，並且回收預先懸浮在液體介質中呈固體形式之未反應之LiF及所形成之LiPF<sub>6</sub>之混合物。

【0073】 根據反應等式發生反應：



【0074】 使用用於LiPF<sub>6</sub>之溶劑自LiPF<sub>6</sub>及未反應之LiF之混合物中回收LiPF<sub>6</sub>。已觀察到LiF轉化率超過90%，LiPF<sub>6</sub>回收率至多99%。

【0075】 合適的溶劑包括碳酸仲乙酯、碳酸仲丙酯、碳酸二甲酯、二甲基醚或其組合。

*實施例2：在非環狀或支鏈全氟化碳溶劑存在下LiF與PF<sub>5</sub>氣體之間之反應*

【0076】 將呈固體形式之LiF分散在液體全氟庚烷或任何範圍在C<sub>1</sub>F<sub>4</sub>及C<sub>6</sub>F<sub>14</sub>至C<sub>9</sub>F<sub>20</sub>之非環狀全氟化碳液體中。

【0077】 根據反應等式1發生反應。

【0078】 反應溫度範圍為-94°C至127°C。

【0079】 反應壓力範圍為0kPa至3,000kPa，更佳至多1,000kPa。

【0080】 當將所製造之呈固體形式之LiPF<sub>6</sub>溶解在用於LiPF<sub>6</sub>之溶劑中時，可實現至多99%之LiPF<sub>6</sub>回收率，該溶劑包含碳酸仲乙酯、碳酸仲丙酯、碳酸二甲酯、二甲基醚或其任何組合。

*實施例3：在全氟芳族溶劑存在下LiF與PF<sub>5</sub>氣體之間之反應*

【0081】 將呈固體形式之LiF分散在液體六氟苯或在C<sub>6</sub>F<sub>6</sub>至C<sub>10</sub>F<sub>8</sub>範圍內之全氟芳族液體化合物中。

【0082】 根據反應等式1發生反應。

【0083】 反應溫度範圍為5°C至100°C。

【0084】 反應壓力範圍為0kPa至3,000kPa，更佳至多1,000kPa。

【0085】 當將所製造之呈固體形式之 $\text{LiPF}_6$ 溶解在用於 $\text{LiPF}_6$ 之溶劑中時，可實現至多99%之 $\text{LiPF}_6$ 回收率，該溶劑包含碳酸仲乙酯、碳酸仲丙酯、碳酸二甲酯、二甲基醚或其任何組合。

*實施例4：在氟代烯烴溶劑存在下LiF與 $\text{PF}_5$ 氣體之間之反應*

【0086】 將呈固體形式之LiF分散在液體四氟乙烯溶劑 ( $\text{C}_2\text{F}_4$ ) 或選自 $\text{C}_3\text{F}_6$ 或 $\text{C}_4\text{F}_8$ 之液體氟代烯烴化合物中。

【0087】 根據反應等式1發生反應。

【0088】 反應溫度範圍為 $-94^\circ\text{C}$ 至 $100^\circ\text{C}$ 。

【0089】 反應壓力範圍為0kPa至3,000kPa，更佳至多1,000kPa。

【0090】 當將所製造之呈固體形式之 $\text{LiPF}_6$ 溶解在用於 $\text{LiPF}_6$ 之溶劑中時，可實現至多99%之 $\text{LiPF}_6$ 回收率，該溶劑包含碳酸仲乙酯、碳酸仲丙酯、碳酸二甲酯、二甲基醚或其任何組合。

## 討論

【0091】 本發明第一個態樣之方法係將惰性、非腐蝕性、無毒之液體介質，取代腐蝕性的HF（該腐蝕性的HF係本發明領域中該反應之較佳的液體介質），以用於LiF及 $\text{PF}_5$ 之反應。

【0092】 因此，本發明人已消除了通過諸如真空蒸餾之煩人的純化製程自產物中移除HF之需要。

【0093】 此外，已知HF在電池內具有腐蝕性及反應性，此使得避免將其用作液體介質係更為理想的。

【0094】 與本發明方法所利用之液體介質相關之一些優點如下：

相對於 $\text{PF}_5$ 氣體，其為惰性的；

相對於 $\text{LiPF}_6$ 產物，其為惰性的；

其通常並無毒性；

其溶解PF<sub>5</sub>氣體，使得易於接觸氟化鋰，而無質量轉移之限制；

並無經歷PF<sub>5</sub>氣體與溶劑之共沸形成，此在傳統的HF複雜製程中傾向於與氟化鋰競爭PF<sub>5</sub>氣體；及

液體介質並無腐蝕性。

**【0095】** 因此，本發明人為LiPF<sub>6</sub>之製造提供了有吸引力、有用及可持續的替代方案，其相較於先前技術製程尤其有利，該等製程中的一些已在本文中討論。

#### **【符號說明】**

無



201942051

**【發明摘要】**

**【中文發明名稱】** 六氟化磷酸鋰之製造  
**【英文發明名稱】** PRODUCTION OF LITHIUM  
HEXAFLUOROPHOSPHATE

**【中文】**

一種製造固體六氟化磷酸鋰 (LiPF<sub>6</sub>) 之方法，其包括在液體全鹵化有機化合物中使呈固體形式之氟化鋰 (LiF) 與氣體五氟化磷 (PF<sub>5</sub>) 反應，有機化合物不與PF<sub>5</sub>反應，即對PF<sub>5</sub>呈惰性，從而製造呈固體形式之LiPF<sub>6</sub>。

**【英文】**

A method of producing solid lithium hexafluorophosphate (LiPF<sub>6</sub>) includes reacting lithium fluoride (LiF) in solid form with gaseous phosphorous pentafluoride (PF<sub>5</sub>) in a liquid perhalogenated organic compound that is non-reactive with, i.e. is inert to, the PF<sub>5</sub>, thereby producing LiPF<sub>6</sub> in solid form.

**【指定代表圖】** 無

**【代表圖之符號簡單說明】**

無

**【特徵化學式】**

無

## 【發明申請專利範圍】

【第1項】一種製造呈固體形式之六氟化磷酸鋰 ( $\text{LiPF}_6$ ) 之方法，該方法包括使呈固體形式之氟化鋰 ( $\text{LiF}$ ) 與氣體五氟化磷 ( $\text{PF}_5$ ) 反應，其中該反應係在液體全鹵化有機化合物中進行，該液體全鹵化有機化合物不與該  $\text{PF}_5$  反應並且為用於該  $\text{PF}_5$  之溶劑，從而製造呈固體形式之  $\text{LiPF}_6$ 。

【第2項】如請求項1所述之方法，其中該使該  $\text{LiF}$  與該氣體  $\text{PF}_5$  反應包括將呈固體形式之該  $\text{LiF}$  分散在液體介質中；及將該氣體  $\text{PF}_5$  溶解在含有呈固體形式之該  $\text{LiF}$  之該液體介質中。

【第3項】如請求項1至3中任一項所述之方法，其中該全鹵化有機化合物為全氟化碳。

【第4項】如請求項3所述之方法，其中該全氟化碳係分別或共同選自環狀及非環狀全氟烷烴、環狀及非環狀全氟烯烴，以及其任何二或多者之混合物。

【第5項】如請求項1至4中任一項所述之方法，其中該全氟化碳係選自全氟萘烷、全氟庚烷、六氟苯、四氟乙烯，以及其任何二或多者之混合物。

【第6項】一種固體  $\text{LiPF}_6$ ，其係如請求項1至5中任一項所述之方法製造。

【第7項】一種製造電解質之方法，該方法包括如請求項1至5所述之方法製造呈固體形式之  $\text{LiPF}_6$ ；及將呈固體形式之該  $\text{LiPF}_6$  溶解在用於該  $\text{LiPF}_6$  之溶劑中。

【第8項】如請求項5所述之方法，其中用於該  $\text{LiPF}_6$  之溶劑係選自碳酸仲乙酯、碳酸仲丙酯、碳酸二甲酯、二甲基醚及其混合物。

【第9項】一種電解質，其係如請求項7或8所述之方法製造。

【第10項】一種製造電池之方法，該方法包括如請求項7或8所述之方法製造電解質；及將該電解質包括於電池中。

## 【發明說明書】

【中文發明名稱】 六氟化磷酸鋰之製造  
【英文發明名稱】 PRODUCTION OF LITHIUM  
HEXAFLUOROPHOSPHATE

### 【技術領域】

【0001】 本發明係關於六氟化磷酸鋰之製造。本發明提供一種製造六氟化磷酸鋰之方法，並且延伸至根據該方法所製造之六氟化磷酸鋰。本發明亦延伸至一種製造電解質之方法，並且延伸至根據該方法製造之電解質。本發明亦提供一種電池及一種製造電池之方法。

### 【先前技術】

【0002】 已知使用六氟化磷酸鋰 ( $\text{LiPF}_6$ ) 作為鋰離子電池中之電解質。

【0003】  $\text{LiPF}_6$ 之習知製備方法包括在含水反應條件下之濕化學合成方法及在非含水條件下之乾合成方法。

【0004】 使用濕化學製備方法製備 $\text{LiPF}_6$ 之一般方法涉及合成水穩定之有機錯合物，諸如吡啶鎊或六氟磷酸四乙腈鋰 (tetraacetonitrilolithium hexafluorophosphate)，並且將錯合物轉化為溶劑化之 $\text{LiPF}_6$ 。吡啶鎊陽離子較乙腈陽離子佳，因為後者很難溶解後續反應中所用之鋰鹼以取代有機陽離子。然而，藉由 $\text{LiF}$ 鹽及 $\text{PF}_5$ 氣體在乙腈存在下之反應所製造之六氟磷酸四乙腈鋰錯合物允許錯合物在真空 ( $20^\circ\text{C}$ ) 中低溫分解以製造高純度 $\text{LiPF}_6$ 。

【0005】 已使用各種鹵化磷及聚(氟化氫)吡啶鎊溶液來合成六氟磷酸吡啶鎊錯合物，並且進一步使該錯合物與鹼金屬氫氧化物反應以獲得其相應的六氟磷酸鹽錯合物。儘管數種鹼- $\text{PF}_6$ 鹽在硫酸中係穩定的，但 $\text{LiPF}_6$ 非常不穩定

且由於中間產物中存在水而不能分離。反應等式1.1及1.2顯示六氟磷酸鹽錯合物形成期間所涉及之化學反應：



其中

Z為氧或硫；及

X為氟或溴。

**【0006】** 亦已知可藉由使銨或鹼金屬氟化物與五氯化磷反應來製備銨及鹼金屬之六氟磷酸鹽錯合物，然而，後續分離製程係繁瑣且耗時的，因產率非常低。

**【0007】** 另一種使用濕化學合成之 $\text{LiPF}_6$ 之製備方法涉及使六氟磷酸與吡啶反應形成錯合物，然後將吡啶鎰陽離子與來自氫氧化物或烷氧化物之鋰陽離子交換以獲得 $\text{LiPF}_6$ 吡啶錯合物，其可經進一步處理以製造高純度 $\text{LiPF}_6$ 。此說明於等式1.3及1.4中：



**【0008】** 將該方法中所用之鋰鹼溶解在醇介質中，以避免合成之 $\text{LiPF}_6$ 與水之間之後續反應。該方法係基於以下事實：來自相應的氫氧化物之鹼金屬離子易於與吡啶鎰陽離子交換。六氟磷酸吡啶鎰之產率為約70%，並且自錯合物與鋰鹼之後續反應及在 $30^\circ\text{C}$ 下在部分真空中乾燥產物而獲得另外96%之 $\text{LiPF}_6$ 結晶產物。

**【0009】** 六氟磷酸亦可在水中與氫氧化鋰反應形成 $\text{LiPF}_6$ ，然而，形成之電解質快速水解並且以各種其他物質（諸如 $\text{PO}_2\text{F}_2^-$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 及 $\text{HPO}_3\text{F}^-$ ）之形式沉澱。與該製備方法相關之另一個缺點包括使用六氟磷酸，其為由 $\text{HPF}_6$ 本身逐漸

分解所產生之數種弱酸之混合物。因此，可用於反應之PF<sub>6</sub><sup>-</sup>離子之量並不總係已知的。此要求在酸及鹼氫氧化物之間進行初步滴定，以確定在用吡啶中和之前酸中PF<sub>6</sub><sup>-</sup>離子之精確化學計量。

【0010】 其他濕化學合成方法涉及鋰源及六氟磷酸鹽在各種溶劑中之反應。LiH與NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>在二甲氧乙烷（DME）中之反應為諸如等式1.5所示之實例者：



【0011】 在該化學製程中，使用具有至少二個官能度及足夠間距以錯合鋰配位基之醚（例如1,2-二甲氧乙烷）來溶解六氟磷酸銨鹽。形成作為產物之錯合物2DME.LiPF<sub>6</sub>、氨及氫氣。該錯合物係穩定的並且進一步被溶解在電解質溶劑中以用於電池中，然而，醚係難以移除的並且將為最終電解質中的特色。

【0012】 為了消除醚干擾，可直接在用於最終電解質之溶劑中進行鋰源（例如LiH）與NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>之間之反應。該等反應物中之至少一者必須可溶於所用之溶劑中，而其他反應物應不溶於所用之溶劑中，以便經由自電解質中之沉澱可容易地移除過量之鹽。若進行雙溶劑製程，則所用之初始溶劑必須為非質子溶劑，對所用之鋰化合物具有高溶解度並且具有低沸點。然後可加入更黏稠的高沸點溶劑（諸如碳酸仲乙酯（ethylene carbonate；EC））作為共溶劑，然後蒸發初始溶劑。

【0013】 亦可在水中使用LiF及PCl<sub>5</sub>合成六氟化磷酸鋰，然而，用該製備方法獲得了低產率。為了提高產率，將氯化物鹽（諸如LiCl或甚至LiF）溶解在無水HF中，然後緩慢加入PCl<sub>5</sub>以更高的產率沉澱六氟化磷酸鋰鹽。

【0014】 製備LiPF<sub>6</sub>之另一種方法涉及在碳酸酯及酯類型之無水有機溶劑中使用PCl<sub>3</sub>及HF。碳酸鹽（諸如碳酸乙酯）及其他相關溶劑與PF<sub>5</sub>氣體反應並且形成加成物。當使用此種製備方法時，PF<sub>5</sub>及溶劑之反應不僅為一個挑戰，

而且不希望引入HF，因為其會進一步反應並且引入額外的複雜性。

**【0015】** 鑑於上述情況，已確定與使用濕化學合成方法製備LiPF<sub>6</sub>鹽相關的缺點如下：

(i) Li<sup>+</sup>離子太小而不能與相對較大的PF<sub>6</sub><sup>-</sup>離子沉澱；因此難以直接自溶液中獲得LiPF<sub>6</sub>晶體。

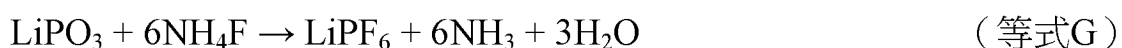
(ii) LiPF<sub>6</sub>鹽本身係熱不穩定的，並且在熱處理期間會分解以移除所用之溶劑。

**【0016】** 使用非含水條件合成LiPF<sub>6</sub>之廣泛使用之方法涉及LiF與PF<sub>5</sub>氣體之間之反應以形成LiPF<sub>6</sub>。與該方法相關的各種缺點包括難以處理有毒的PF<sub>5</sub>氣體，及與用於電池應用之LiPF<sub>6</sub>之至少99.9%之所需純度相比，其具有低產物純度（90-95%）。在該製備方法中，亦形成作為副產物之過量的LiF及LiHF<sub>2</sub>。

**【0017】** 已修改此技術以藉由以下方法改良LiPF<sub>6</sub>產物之純度：將乙腈與所獲得之LiPF<sub>6</sub>反應以形成六氟磷酸四乙腈鋰，其中在真空中部分加熱下，重新產生較純的LiPF<sub>6</sub>鹽。

**【0018】** 亦可藉由在過量的五氧化二磷中使氟化鋰與三氟化溴反應來合成LiPF<sub>6</sub>鹽。用於LiPF<sub>6</sub>合成之其他方法涉及原位產生PF<sub>5</sub>氣體及其後續與鋰源之反應以形成LiPF<sub>6</sub>鹽。據說此技術可消除化學反應期間水分進入中間產物。

**【0019】** 固體熱反應為用於製備LiPF<sub>6</sub>之氣體路線提供了替代的乾合成方法。例如，鋰源可在固體下在高溫（300°C）下與磷酸鹽（諸如磷酸銨）反應以形成偏磷酸鋰，然後在150°C下進一步與氟化銨反應以獲得LiPF<sub>6</sub>。此顯示在下面之等式1.6及1.7中：



**【0020】** 若按原樣混合粉末並且在高溫下加熱該粉末，則固體熱反應往

往係不完全的。因此，此對將反應物徹底研磨在一起並且將其壓製成丸粒以促進其之間之接觸產生挑戰。儘管促進固體反應需要高溫及高壓，但此等類型之化學反應仍然為製造先進，高度有序之晶體結構（諸如特殊陶瓷、壓電及一些閃爍晶體）之較佳反應方法，因此該技術可用於製造高度結晶之 $\text{LiPF}_6$ 。

**【0021】** 對無水及純 $\text{LiPF}_6$ 電解質鹽之追求亦促使在室溫下使用氟氣體來製造鹽。與在藉由 $\text{PF}_5$ 氣體氟化 $\text{LiF}$ 期間使用無水氟化氫作為溶劑相反，使用純氟不會產生作為雜質之呈 $\text{LiPO}_x\text{F}_y$ 形式之氧氟化物。此等氧氟化物係部分溶解在 $\text{HF}$ 中，因此在最終產物中係作為雜質殘留下來。

**【0022】** 已顯示，可藉由在 $23^\circ\text{C}$ 之溫度下使磷與氟氣體反應而產生 $\text{PF}_5$ 氣體，然後將 $\text{PF}_5$ 氣體與 $\text{LiF}$ 原位反應而產生 $\text{LiPF}_6$ 來製造 $\text{LiPF}_6$ 。首先使用液體氮在 $-196^\circ\text{C}$ 下將氟氣體液化，然後將溫度逐漸升高至 $-80^\circ\text{C}$ ，開始反應。使反應緩慢進行直到溫度為 $23^\circ\text{C}$ ，其中 $\text{LiPF}_6$ 產生速率高。將溫度進一步升高至 $150^\circ\text{C}$ 以獲得更純的產物。此技術耗時，並且預計反應在10小時後完成，此在製造時間方面係昂貴的。

**【0023】** 本發明之目的係至少減輕上述缺點，尤其最小化並且更佳地避免完全形成 $\text{HF}$ 。

### 【發明內容】

**【0024】** 本發明的一個目標為提供一種製造呈固體形式之六氟化磷酸鋰（ $\text{LiPF}_6$ ）之方法。方法包括使呈固體形式之氟化鋰（ $\text{LiF}$ ）與氣體五氟化磷（ $\text{PF}_5$ ）反應，其中反應係在液體全鹵化有機化合物中進行，液體全鹵化有機化合物不與 $\text{PF}_5$ 反應並且為用於 $\text{PF}_5$ 之溶劑，從而製造呈固體形式之 $\text{LiPF}_6$ 。

**【0025】** 本發明的另一個目標為提供根據本發明方法的一種固體 $\text{LiPF}_6$ 。

**【0026】** 本發明的另一個目標為提供一種製造電解質之方法。方法包括

根據本發明方法製造呈固體形式之 $\text{LiPF}_6$ ，以及將呈固體形式之 $\text{LiPF}_6$ 溶解在用於 $\text{LiPF}_6$ 之溶劑中。

【0027】 本發明的另一個目標為提供根據本發明方法的一種電解質。

【0028】 本發明的另一個目標為提供一種製造電池之方法。方法包含根據本發明方法製造電解質，以及將電解質包括於電池中。

### 【圖式簡單說明】

無

### 【實施方式】

【0029】 根據本發明之第一個態樣，提供一種製造六氟化磷酸鋰（ $\text{LiPF}_6$ ）之方法，該方法包括在液體介質中使氟化鋰（ $\text{LiF}$ ）與五氟化磷（ $\text{PF}_5$ ）反應，液體介質包含全鹵化之有機化合物，有機化合物不與 $\text{PF}_5$ 反應，即對 $\text{PF}_5$ 呈惰性，並且為用於 $\text{PF}_5$ 之溶劑，從而製造呈固體（例如顆粒狀）形式之 $\text{LiPF}_6$ 。

【0030】 因此，反應係在液體介質中進行。

【0031】 如上所述， $\text{LiPF}_6$ 係在液體介質中以固體形式被製造。因此，液體介質不為用於呈固體形式之 $\text{LiPF}_6$ 之溶劑。

【0032】 液體介質可由全鹵化有機化合物提供，其中全鹵化有機化合物因此為液體全鹵化有機化合物。典型地，液體介質因此由全鹵化有機化合物組成。

【0033】 二或多種全鹵化有機化合物之混合物可用作液體介質或由液體介質包含。此種混合物包括在本發明之範圍內，並且在廣義上，術語「全鹵化有機化合物」因此包括二或多種全鹵化有機化合物之混合物。

【0034】 全鹵化有機化合物之鹵素尤其可為氟。

【0035】 在本說明書中，「全鹵化(perhalogenated)」係指本發明領域中習知理解之有機化合物之完全鹵化形式，其中有機化合物之所有氫原子皆被鹵素原子取代，從而提供全鹵化有機化合物。例如，對於有機化合物十氫萘( $C_{10}H_{18}$ )，相應的全鹵化有機化合物為全氟萘烷( $C_{10}F_{18}$ )。

【0036】 然而，「全鹵化」之上述含義不排除

全鹵化有機化合物可為有機化合物之幾乎完全鹵化之形式，在此種情況下，全鹵化有機化合物可能仍含有一些氫原子；及/或

全鹵化有機化合物不為飽和有機化合物，例如，其為烯烴或炔烴，

因此，儘管在本發明之上下文中較窄的含義為較佳的，但在本說明書中提供給「全鹵化」之含義之範圍比習知含義更廣泛。

【0037】 在任何情況下，在本發明之上下文中，如在全鹵化有機化合物中所體現，有機化合物之鹵化程度使得全鹵化有機化合物對 $PF_5$ 為惰性的，即不與 $PF_5$ 反應，並且為用於 $PF_5$ 之溶劑。

【0038】  $LiF$ 可呈固體(例如顆粒狀)形式。因此，液體介質不會為用於呈固體形式之 $LiF$ 之溶劑。

【0039】  $PF_5$ 可為氣體 $PF_5$ 。

【0040】 因此，使 $LiF$ 與氣體 $PF_5$ 反應可包括

在液體介質中提供 $LiF$ ，例如藉由當 $LiF$ 呈固體形式時，將其分散在液體介質中；及

將 $PF_5$ 溶解在含有 $LiF$ 之液體介質中，例如，藉由使液體介質與氣體 $PF_5$ 接觸。

【0041】 應當理解，使呈固體形式之 $LiF$ 與氣體 $PF_5$ 反應因此不一定包括使呈固體形式之 $LiF$ 與氣體 $PF_5$ 直接接觸。反之，使呈固體形式之 $LiF$ 與氣體 $PF_5$

反應會包括使含有呈固體形式之LiF之液體介質與氣體PF<sub>5</sub>接觸。

【0042】 如上所述，全鹵化有機化合物對PF<sub>5</sub>為惰性的。換言之，在PF<sub>5</sub>不與全鹵化有機化合物發生化學反應形成新化合物之意義上，全鹵化有機化合物不與PF<sub>5</sub>反應。

【0043】 在本發明一個具體實例中，全鹵化有機化合物可為全鹵化烷烴。例如，全鹵化烷烴可為環狀或非環狀全氟化碳，較佳具有式C<sub>x</sub>F<sub>y</sub>，其中x為選自1至10之整數，y為選自4至20之整數，諸如全氟萘烷或全氟庚烷或選自C<sub>1</sub>F<sub>4</sub>及C<sub>6</sub>F<sub>14</sub>至C<sub>9</sub>F<sub>20</sub>之非環狀全氟化碳。

【0044】 在本發明另一個具體實例中，全鹵化有機化合物可為全氟烯烴。例如，全氟烯烴可為全氟芳族化合物，諸如六氟苯或選自C<sub>6</sub>F<sub>6</sub>至C<sub>10</sub>F<sub>8</sub>之全氟芳族化合物，或四氟乙烯或選自C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>或C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>之全氟烯烴。

【0045】 可設想，全鹵化有機化合物可進一步為醚，尤其全氟烯烴醚。典型之通式可為R-O-R'。

【0046】 因此，在一個具體實例中，全鹵化有機化合物可為全氟化碳。全氟化碳可分別或共同選自環狀及非環狀全氟烷烴，及環狀及非環狀全氟烯烴，以及其任何二或多者之混合物。換言之，其可選自二或多種環狀全氟烷烴之混合物，二或多種非環狀全氟烷烴之混合物，二或多種環狀全氟烯烴之混合物，二或多種非環狀全氟烯烴之混合物，以及環狀全氟烷烴、非環狀全氟烷烴、環狀全氟烯烴及非環狀全氟烯烴之二種以上之混合物。尤其，全氟化碳可選自全氟萘烷、全氟庚烷、六氟苯、四氟乙烯，以及其任何二或多者之混合物。

【0047】 如上所述，當LiF呈固體形式並且液體介質不為用於LiPF<sub>6</sub>之溶劑時，所產生之LiPF<sub>6</sub>亦會呈固體形式。因此，LiF與PF<sub>5</sub>之間之反應會將呈固體形式之LiF轉化為呈固體形式之LiPF<sub>6</sub>。

【0048】 在某些情況下，該方法可製造呈固體形式之 $\text{LiPF}_6$ 及呈固體形式之未反應之 $\text{LiF}$ 之混合物，其包含在液體介質中。

【0049】 該方法可包括自液體介質中回收呈固體形式之 $\text{LiPF}_6$ 及呈固體形式之任何未反應之 $\text{LiF}$ （例如藉由物理分離（諸如過濾））。

【0050】 在將呈固體形式之 $\text{LiPF}_6$ 及呈固體形式之任何未反應之 $\text{LiF}$ 回收之後，該方法可包括將呈固體形式之 $\text{LiPF}_6$ 溶解在用於 $\text{LiPF}_6$ 之溶劑中，從而產生 $\text{LiPF}_6$ 溶液。

【0051】 當該方法製造如上所述之呈固體形式之 $\text{LiPF}_6$ 及呈固體形式之未反應之 $\text{LiF}$ 之混合物時，製造 $\text{LiPF}_6$ 溶液可特別地但非排他性地適用於自呈固體形式之 $\text{LiPF}_6$ 及呈固體形式之未反應之 $\text{LiF}$ 之混合物中回收 $\text{LiPF}_6$ 。因此，該方法可包括使用用於呈固體形式之 $\text{LiPF}_6$ 之溶劑處理呈固體形式之 $\text{LiPF}_6$ 及呈固體形式之未反應之 $\text{LiF}$ 之混合物。在此方面應理解，用於呈固體形式之 $\text{LiPF}_6$ 之溶劑不會為用於呈固體形式之 $\text{LiF}$ 之溶劑。

【0052】 用於呈固體形式之 $\text{LiPF}_6$ 之溶劑可為電解質溶劑，其適用於電池，尤其鋰離子電池。例如，溶劑可選自碳酸仲乙酯、碳酸仲丙酯、碳酸二甲酯、二甲基醚及其混合物。

【0053】 當然，會選擇用於反應之溫度及壓力條件使得全鹵化有機化合物會處於液相中。應注意，較高壓力條件有利於將 $\text{LiF}$ 轉化為 $\text{LiPF}_6$ 。

【0054】 該方法較佳在不存在其他反應物（例如鹽酸）之情況下進行。

【0055】 反應可在0kPa至3,000kPa範圍內之壓力下進行。

【0056】 進行反應之溫度會使得各種組分之所述相條件在反應中佔優勢。

【0057】 本發明之第二態樣延伸至根據如上所述之本發明之方法製造之呈固體形式之 $\text{LiPF}_6$ 。

【0058】 根據本發明之第三態樣，提供一種製造電解質之方法，該方法包括：

根據本發明第一態樣之方法製造呈固體形式之 $\text{LiPF}_6$ ；及  
將呈固體形式之 $\text{LiPF}_6$ 溶解在用於 $\text{LiPF}_6$ 之溶劑中。

【0059】 用於呈固體形式之 $\text{LiPF}_6$ 之溶劑可為電解質溶劑，其適用於電池。例如，溶劑可選自碳酸仲乙酯、碳酸仲丙酯、碳酸二甲酯、二甲基醚及其混合物。

【0060】 本發明之第四態樣延伸至根據本發明第三態樣之方法製造之電解質。

【0061】 電解質可為用於電池（尤其鋰離子電池）之電解質。

【0062】 根據本發明之第五態樣，提供一種電池，其包括使用根據本發明第一態樣之方法製造之 $\text{LiPF}_6$ 所製造之電解質。

【0063】 電解質可為根據本發明第三態樣之方法製造之電解質。

【0064】 電池可為鋰離子電池。

【0065】 根據本發明之第六態樣，提供一種製造電池之方法，該方法包括：

根據本發明第三態樣之方法製造電解質；及  
將電解質包括於電池中。

【0066】 電池可為鋰離子電池。

### 實施例

【0067】 現在將參考以下實施例僅藉由實施例描述本發明之具體實例。

*實施例*：在環狀或多環全氟化碳溶劑存在下 $\text{LiF}$ 與 $\text{PF}_5$ 氣體之間之反應

【0068】 將一個能夠處理超過10巴之氣體壓力之乾淨、厚壁之不銹鋼反應器裝載2g購自Sigma-Aldrich或Alpha-Aesar之 $\text{LiF}$ 固體粉末。

【0069】 將60ml液體全氟萘烷加入至反應器中，因此LiF懸浮在全氟萘烷中。

【0070】 然後將反應器密封在手套箱中並且連接到由真空管線、高壓指示器及高壓PF<sub>5</sub>氣體鋼瓶所組成之系統。

【0071】 將PF<sub>5</sub>氣體自其饋料鋼瓶引入至反應器中，從而使LiF懸浮液與全氟萘烷接觸。

【0072】 將PF<sub>5</sub>饋入至反應器中直到達到平衡，其經維持（在7巴下維持PF<sub>5</sub>氣體壓力之增加）。

【0073】 使反應消化至少1天。

【0074】 藉由循環吹掃自反應器中移除過量之PF<sub>5</sub>氣體，然後施加真空。

【0075】 然後將反應器轉移至氮氣手套箱中，在乾燥惰性環境中打開。

【0076】 將在反應器側上具有凝膠之灰白色稠密液體回收並且過濾。

【0077】 在手套箱中使用氮氣乾燥滲餘物，並且回收預先懸浮在液體介質中呈固體形式之未反應之LiF及所形成之LiPF<sub>6</sub>之混合物。

【0078】 根據反應等式發生反應：



【0079】 使用用於LiPF<sub>6</sub>之溶劑自LiPF<sub>6</sub>及未反應之LiF之混合物中回收LiPF<sub>6</sub>。已觀察到LiF轉化率超過90%，LiPF<sub>6</sub>回收率至多99%。

【0080】 合適的溶劑包括碳酸仲乙酯、碳酸仲丙酯、碳酸二甲酯、二甲基醚或其組合。

*實施例2：在非環狀或支鏈全氟化碳溶劑存在下LiF與PF<sub>5</sub>氣體之間之反應*

【0081】 將呈固體形式之LiF分散在液體全氟庚烷或任何範圍在C<sub>1</sub>F<sub>4</sub>及C<sub>6</sub>F<sub>14</sub>至C<sub>9</sub>F<sub>20</sub>之非環狀全氟化碳液體中。

【0082】 根據反應等式1發生反應。

【0083】 反應溫度範圍為-94°C至127°C。

【0084】 反應壓力範圍為0kPa至3,000kPa，更佳至多1,000kPa。

【0085】 當將所製造之呈固體形式之LiPF<sub>6</sub>溶解在用於LiPF<sub>6</sub>之溶劑中時，可實現至多99%之LiPF<sub>6</sub>回收率，該溶劑包含碳酸仲乙酯、碳酸仲丙酯、碳酸二甲酯、二甲基醚或其任何組合。

*實施例3：在全氟芳族溶劑存在下LiF與PF<sub>5</sub>氣體之間之反應*

【0086】 將呈固體形式之LiF分散在液體六氟苯或在C<sub>6</sub>F<sub>6</sub>至C<sub>10</sub>F<sub>8</sub>範圍內之全氟芳族液體化合物中。

【0087】 根據反應等式1發生反應。

【0088】 反應溫度範圍為5°C至100°C。

【0089】 反應壓力範圍為0kPa至3,000kPa，更佳至多1,000kPa。

【0090】 當將所製造之呈固體形式之LiPF<sub>6</sub>溶解在用於LiPF<sub>6</sub>之溶劑中時，可實現至多99%之LiPF<sub>6</sub>回收率，該溶劑包含碳酸仲乙酯、碳酸仲丙酯、碳酸二甲酯、二甲基醚或其任何組合。

*實施例4：在氟代烯烴溶劑存在下LiF與PF<sub>5</sub>氣體之間之反應*

【0091】 將呈固體形式之LiF分散在液體四氟乙烯溶劑（C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>）或選自C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>或C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>之液體氟代烯烴化合物中。

【0092】 根據反應等式1發生反應。

【0093】 反應溫度範圍為-94°C至100°C。

【0094】 反應壓力範圍為0kPa至3,000kPa，更佳至多1,000kPa。

【0095】 當將所製造之呈固體形式之LiPF<sub>6</sub>溶解在用於LiPF<sub>6</sub>之溶劑中時，可實現至多99%之LiPF<sub>6</sub>回收率，該溶劑包含碳酸仲乙酯、碳酸仲丙酯、碳酸二甲酯、二甲基醚或其任何組合。

## 討論

【0096】 本發明第一個態樣之方法係將惰性、非腐蝕性、無毒之液體介質，取代腐蝕性的HF（該腐蝕性的HF係本發明領域中該反應之較佳的液體介質），以用於LiF及PF<sub>5</sub>之反應。

【0097】 因此，本發明人已消除了通過諸如真空蒸餾之煩人的純化製程自產物中移除HF之需要。

【0098】 此外，已知HF在電池內具有腐蝕性及反應性，此使得避免將其用作液體介質係更為理想的。

【0099】 與本發明方法所利用之液體介質相關之一些優點如下：

相對於PF<sub>5</sub>氣體，其為惰性的；

相對於LiPF<sub>6</sub>產物，其為惰性的；

其通常並無毒性；

其溶解PF<sub>5</sub>氣體，使得易於接觸氟化鋰，而無質量轉移之限制；

並無經歷PF<sub>5</sub>氣體與溶劑之共沸形成，此在傳統的HF複雜製程中傾向於與氟化鋰競爭PF<sub>5</sub>氣體；及

液體介質並無腐蝕性。

【0100】 因此，本發明人為LiPF<sub>6</sub>之製造提供了有吸引力、有用及可持續的替代方案，其相較於先前技術製程尤其有利，該等製程中的一些已在本文中討論。

#### 【符號說明】

無

**【發明摘要】**

**【中文發明名稱】** 六氟化磷酸鋰之製造  
**【英文發明名稱】** PRODUCTION OF LITHIUM  
HEXAFLUOROPHOSPHATE

**【中文】**

一種製造固體六氟化磷酸鋰 (LiPF<sub>6</sub>) 之方法，其包括在液體全鹵化有機化合物中使呈固體形式之氟化鋰 (LiF) 與氣體五氟化磷 (PF<sub>5</sub>) 反應，有機化合物不與PF<sub>5</sub>反應，即對PF<sub>5</sub>呈惰性，從而製造呈固體形式之LiPF<sub>6</sub>。

**【英文】**

A method of producing solid lithium hexafluorophosphate (LiPF<sub>6</sub>) includes reacting lithium fluoride (LiF) in solid form with gaseous phosphorous pentafluoride (PF<sub>5</sub>) in a liquid perhalogenated organic compound that is non-reactive with, i.e. is inert to, the PF<sub>5</sub>, thereby producing LiPF<sub>6</sub> in solid form.

**【指定代表圖】** 無

**【代表圖之符號簡單說明】**

無

**【特徵化學式】**

無

## 【發明申請專利範圍】

【第1項】一種製造呈固體形式之六氟化磷酸鋰（ $\text{LiPF}_6$ ）之方法，該方法包括使呈固體形式之氟化鋰（ $\text{LiF}$ ）與氣體五氟化磷（ $\text{PF}_5$ ）反應，其中該反應係在液體全鹵化有機化合物中進行，該液體全鹵化有機化合物不與該 $\text{PF}_5$ 反應並且為用於該 $\text{PF}_5$ 之溶劑，從而製造呈固體形式之 $\text{LiPF}_6$ 。

【第2項】如請求項1所述之方法，其中該使該 $\text{LiF}$ 與該氣體 $\text{PF}_5$ 反應包括將呈固體形式之該 $\text{LiF}$ 分散在液體介質中；及將該氣體 $\text{PF}_5$ 溶解在含有呈固體形式之該 $\text{LiF}$ 之該液體介質中。

【第3項】如請求項1或2所述之方法，其中該全鹵化有機化合物為全氟化碳。

【第4項】如請求項3所述之方法，其中該全氟化碳係分別或共同選自環狀及非環狀全氟烷烴、環狀及非環狀全氟烯烴，以及其任何二或多者之混合物。

【第5項】如請求項1所述之方法，其中該全氟化碳係選自全氟萘烷、全氟庚烷、六氟苯、四氟乙烯，以及其任何二或多者之混合物。

【第6項】一種固體 $\text{LiPF}_6$ ，其係如請求項1至5中任一項所述之方法製造。

【第7項】一種製造電解質之方法，該方法包括如請求項1至5所述之方法製造呈固體形式之 $\text{LiPF}_6$ ；及將呈固體形式之該 $\text{LiPF}_6$ 溶解在用於該 $\text{LiPF}_6$ 之溶劑中。

【第8項】如請求項5所述之方法，其中用於該 $\text{LiPF}_6$ 之溶劑係選自碳酸仲乙酯、碳酸仲丙酯、碳酸二甲酯、二甲基醚及其混合物。

【第9項】一種電解質，其係如請求項7或8所述之方法製造。

【第10項】一種製造電池之方法，該方法包括如請求項7或8所述之方法製造電解質；及將該電解質包括於電池中。