

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3973329号

(P3973329)

(45) 発行日 平成19年9月12日(2007.9.12)

(24) 登録日 平成19年6月22日(2007.6.22)

(51) Int. Cl.

C O 1 B 25/455 (2006.01)

F I

C O 1 B 25/455

請求項の数 12 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平11-350838	(73) 特許権者	000162847
(22) 出願日	平成11年12月9日(1999.12.9)		ステラケミファ株式会社
(65) 公開番号	特開2001-163610(P2001-163610A)		大阪府大阪市中央区淡路町3丁目6番3号
(43) 公開日	平成13年6月19日(2001.6.19)		NMプラザ御堂筋
審査請求日	平成14年2月5日(2002.2.5)	(74) 代理人	100088096
			弁理士 福森 久夫
		(72) 発明者	菊山 裕久
			大阪府泉大津市臨海町1丁目41番ステラ
			ケミファ株式会社内
		(72) 発明者	福留 敏郎
			大阪府泉大津市臨海町1丁目41番ステラ
			ケミファ株式会社内
		(72) 発明者	脇 雅秀
			大阪府泉大津市臨海町1丁目41番ステラ
			ケミファ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】六フッ化リン酸リチウムの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

溶媒と共存する六フッ化リン酸リチウムの濾過と該濾過後の乾燥とをPF<sub>5</sub>を含むガス雰囲気中で行うことを特徴とする六フッ化リン酸リチウムの製造方法。

【請求項2】

る過と乾燥との間は大気に晒さないことを特徴とする請求項1記載の六フッ化リン酸リチウムの製造方法。

【請求項3】

前記溶媒と共存する六フッ化リン酸リチウムは、溶媒から六フッ化リン酸リチウムを析出させる工程が終わった状態のものであることを特徴とする請求項1又は2記載の六フッ化リン酸リチウムの製造方法。

【請求項4】

溶媒中にフッ化リチウムを溶解させ溶解液とし、この溶解液中にPF<sub>5</sub>ガスを吹き込み六フッ化リン酸リチウムを生成し、次いで、該六フッ化リン酸リチウムを析出させる工程が終わった状態のものであることを特徴とする請求項3記載の六フッ化リン酸リチウムの製造方法。

【請求項5】

前記溶媒は、無水フッ化水素酸であること又は六フッ化リン酸リチウムと反応しない有機溶媒であることを特徴とする請求項1ないし4のいずれか1項記載の六フッ化リン酸リチウムの製造方法。

10

20

## 【請求項 6】

前記乾燥は室温で行うことを特徴とする請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項記載の六フッ化リン酸リチウムの製造方法。

## 【請求項 7】

前記室温で乾燥する工程の後、加熱乾燥することを特徴とする請求項 6 記載の六フッ化リン酸リチウムの製造方法。

## 【請求項 8】

前記濾過及び乾燥する工程は、水分が 10 ppm 以下の低水分ガス雰囲気中で行うことを特徴とする請求項 1 ないし 7 のいずれか 1 項記載の六フッ化リン酸リチウムの製造方法。

10

## 【請求項 9】

前記低水分ガスが  $PF_5$  を含む窒素又は乾燥空気であることを特徴とする請求項 8 記載の六フッ化リン酸リチウムの製造方法。

## 【請求項 10】

前記  $PF_5$  を含むガス雰囲気における  $PF_5$  の濃度は 1 ~ 50 % であることを特徴とする請求項 1 ないし 9 のいずれか 1 項に記載の六フッ化リン酸リチウムの製造方法。

## 【請求項 11】

六フッ化リン酸リチウムの 1 Kg に対して  $PF_5$  を 0.003 ~ 0.3 Kg 使用することを特徴とする請求項 1 ないし 10 のいずれか 1 項に記載の六フッ化リン酸リチウムの製造方法。

20

## 【請求項 12】

結晶出入口と、雰囲気ガスの導入口と、雰囲気ガスの出口とを上方に有し、ろ過板を内部に有し、ろ液出口を下部に有することを特徴とする六フッ化リン酸リチウムのろ過装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【産業上の利用分野】

本発明は、六フッ化リン酸リチウムの製造方法に係り、より詳細には、たとえば、リチウム二次電池用の電解質、有機合成用触媒などとして有用な六フッ化リン酸リチウムの製造方法に関する。

30

## 【0002】

## 【従来技術】

従来、六フッ化リン酸リチウムは以下の手順により製造されている。

- 1 無水フッ化水素酸中にフッ化リチウム (LiF) を溶解させ溶解液とする。
- 2 この溶解液中に  $PF_5$  ガスを吹き込む。これにより LiF と  $PF_5$  とが反応し、六フッ化リン酸リチウムを生成する。
- 3 溶解液を冷却する。これにより六フッ化リン酸リチウムが析出する。
- 4 溶解液を濾過する。これにより析出した六フッ化リン酸リチウムが分別される。
- 5 分別した六フッ化リン酸リチウムを乾燥し、製品である六フッ化リン酸リチウムが得られる。
- 6 以降、製品六フッ化リン酸リチウムを、例えば、有機溶媒に溶解しリチウム電池用の電解液として使用する。

40

## 【0003】

しかし、従来六フッ化リン酸リチウムの製造方法では、六フッ化リン酸リチウム中にフッ化リチウムやオキシフッ化リン酸化合物などの不純物を多く含んでいる。

## 【0004】

このような不純物を含んだ六フッ化リン酸リチウムを有機溶媒に溶解し、リチウム電池用の電解液として使用する場合、フッ化リチウムは有機溶媒に不溶であり電解液の濾過が必

50

要となる。

【0005】

このような不純物を除去する方法として、六フッ化リン酸リチウムを有機溶媒に溶解し、イオン交換樹脂により不純物を除去する方法（特開昭59-87774号公報）や有機溶媒中で中和処理する方法（特開昭59-81870号公報）がある。しかし、これらは操作が煩雑な上に、生産性が悪い。

【0006】

このように、従来の六フッ化リン酸リチウムの製造方法では、面倒な後処理をしなければならず、また、後処理をしたとしても高純度の六フッ化リン酸リチウムを得ることができないという問題がある。

10

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、後処理を行わなくとも高純度の六フッ化リン酸リチウムを得ることが可能な六フッ化リン酸リチウムの製造方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明の六フッ化リン酸リチウムの製造方法は、溶媒と共存する六フッ化リン酸リチウムの濾過と該濾過後の乾燥とをPF<sub>5</sub>を含むガス雰囲気中で行うことを特徴とする。本発明の六フッ化リン酸リチウムのろ過装置は、結晶出入り口と、雰囲気ガスの導入口と、雰囲気ガスの出口とを上方に有し、ろ過板を内部に有し、ろ液出口を下部に有することを特徴とする。

20

【0009】

ここで、溶媒としては、無水フッ化水素酸又は六フッ化リン酸リチウムと反応しない有機溶媒を用いることができる。

【0010】

溶媒と共存する六フッ化リン酸リチウムの状態は、一般的には、【従来の技術】の欄で述べた、

- 1 無水フッ化水素酸中にフッ化リチウム(LiF)を溶解させ溶解液とする、
- 2 この溶解液中にPF<sub>5</sub>ガスを吹き込む。これによりLiFとPF<sub>5</sub>とが反応し、六フッ化リン酸リチウムを生成する、
- 3 溶解液を冷却する。これにより六フッ化リン酸リチウムが析出する、

30

の工程が終わった状態である。

【0011】

本発明では、溶解液を濾過する工程をPF<sub>5</sub>を含むガス雰囲気中で行う。

【0012】

PF<sub>5</sub>を含むガス（以下「雰囲気ガス」という）は、PF<sub>5</sub>をガス（例えば、HFガス、HClガス、窒素ガス、アルゴンガス、ヘリウムガス、キセノンガス、乾燥空気等、PF<sub>5</sub>あるいは六フッ化リン酸リチウムと反応しないガス）で希釈したガスを用いればよい。

【0013】

雰囲気ガス中におけるPF<sub>5</sub>の濃度は1～50モル%が好ましい。1～20モル%がより好ましい。1～10モル%がさらに好ましい。1モル%未満では、十分な効果を発揮しないことがある。50モル%を超えるとPF<sub>5</sub>の使用量が増えて不経済である。

40

【0014】

また、六フッ化リン酸リチウムの1kgに対してPF<sub>5</sub>を0.003～0.3kgとすることが好ましい。0.003～0.03kgがより好ましい。0.003kg未満では十分な効果を発揮しないことがある。0.3kgを超えるとPF<sub>5</sub>の使用量が多すぎて不経済で製品コストが上がる。

【0015】

また、雰囲気ガス中における不純物（特に水分）は100ppb以下が好ましく、10ppb以下がより好ましく、1ppb以下がさらに好ましい。かかる制御により高純度の六

50

フッ化リン酸リチウムを得ることが可能となる。

【0016】

雰囲気ガスの圧力は常圧で行うことができる。また、温度も常温で行うことができる。

【0017】

本発明で用いる濾過装置を図1に示す。

【0018】

一方、上記濾過により分別された六フッ化リン酸リチウムの乾燥も上記した雰囲気ガス中で行う。

また、加熱乾燥及び/又は室温で乾燥する工程及び濾過する工程は、水分が10ppm以下の低水分ガス雰囲気中で行い、その低水分ガスがPF<sub>5</sub>を含む窒素又は乾燥空気であることを特徴とする。

10

【0019】

なお、濾過と乾燥との間は短時間で行い、その間は外部(大気)雰囲気に晒さないことが好ましい。

【0020】

乾燥装置としては図2に示すものが好適に用いられる。

【0021】

【実施例】

以下、本発明の実施例を比較例とともに説明する。

【0022】

20

(実施例1)

六フッ化リン酸リチウムを22%含む無水フッ化水素酸溶液を-20℃に冷却して、六フッ化リン酸リチウムの結晶を析出させた。

【0023】

次いで、このスラリーを雰囲気ガスの入口、出口の付いた濾過装置(容量20L(リットル))に移し、PF<sub>5</sub>:3モル%、N<sub>2</sub>:97モル%の雰囲気ガスを15L/minの流速で流しながら10分間濾過を行い、同雰囲気ガス下で25分間室温で乾燥後、さらに105℃で一夜加熱した。

【0024】

得られた六フッ化リン酸リチウムの結晶の量は11.3kg、不純物はHF:50ppm、LiF:70ppmであった。

30

【0025】

用いたPF<sub>5</sub>の量は六フッ化リン酸リチウム1kgあたり0.008kgであった。

【0026】

(比較例1)

六フッ化リン酸リチウムを22%含む無水フッ化水素酸溶液を-20℃に冷却して、六フッ化リン酸リチウムの結晶を析出させた。

【0027】

次いで、このスラリーを雰囲気ガスの入口、出口の付いた濾過装置(容量20L(リットル))に移し、N<sub>2</sub>のみの雰囲気ガスを15L/minの流速で流しながら10分間濾過を行い、同雰囲気ガス下で25分間室温で乾燥後、さらに105℃で一夜加熱した。

40

【0028】

得られた六フッ化リン酸リチウム結晶の量は11.1kg、不純物はHF:58ppm、LiF:930ppmであった。

濾過、乾燥中に分解して、不純物のLiFが増加していた。

【0029】

(実施例2)

六フッ化リン酸リチウムを22%含む無水フッ化水素酸溶液を-20℃に冷却して、六フッ化リン酸リチウムの結晶を析出させた。

【0030】

50

次いで、このスラリーを雰囲気ガスの入口、出口の付いた濾過装置（容量100L（リットル））に移し、 $PF_5$ ：15モル%、 $N_2$ ：85モル%の雰囲気ガスを12L/minの流速で流しながら60分間濾過を行い、同雰囲気ガス下で30分間室温で乾燥後、さらに $PF_5$ ：5モル%、 $N_2$ ：95モル%の雰囲気ガスを35L/minの流速で流しながら90分間乾燥後、さらに105℃で一夜加熱した。

【0031】

得られた六フッ化リン酸リチウムの結晶の量は57kg、不純物はHF：52ppm、LiF：90ppmであった。

【0032】

用いた $PF_5$ の量は六フッ化リン酸リチウム1kgあたり0.022kgであった。

10

【0033】

（比較例2）

六フッ化リン酸リチウムを22%含む無水フッ化水素酸溶液を-20℃に冷却して、六フッ化リン酸リチウムの結晶を析出させた。

【0034】

次いで、このスラリーを雰囲気ガスの入口、出口の付いた濾過装置（容量100L（リットル））に移し、 $N_2$ のみを12L/minの流速で流しながら60分間濾過を行い、同雰囲気ガス下で30分間室温で乾燥を行い、さらに105℃で一夜加熱した。

【0035】

得られた六フッ化リン酸リチウムの結晶の量は54kg、不純物はHF：54ppm、LiF：1190ppmであった。

20

【0036】

濾過、乾燥中に分解して、不純物のLiFが増加していた。

【0037】

【発明の効果】

本発明によれば、後処理を行うことなく、従来よりも高純度の六フッ化リン酸リチウムを得ることが可能である。

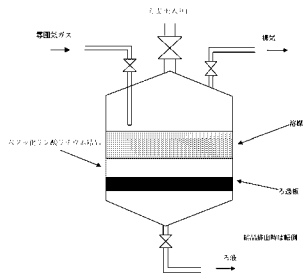
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明で用いる濾過装置の概念図である。

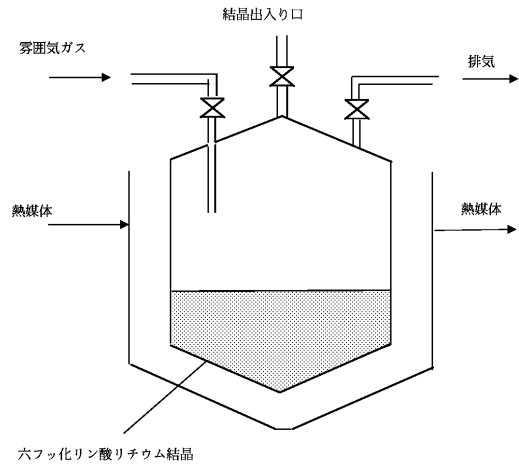
【図2】本発明で用いる乾燥装置の概念図である。

30

【 図 1 】



【 図 2 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 出口 智之  
大阪府泉大津市臨海町1丁目4番ステラケミファ株式会社内

審査官 大工原 大二

(56)参考文献 特開平06-298507(JP,A)  
特開平02-276163(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C01B 25/00-25/46