

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2014-528890

(P2014-528890A)

(43) 公表日 平成26年10月30日 (2014. 10. 30)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 1 B 25/455 (2006.01)	C O 1 B 25/455	5 H O 2 9
H O 1 M 10/0568 (2010.01)	H O 1 M 10/0568	5 H O 3 2
H O 1 M 12/06 (2006.01)	H O 1 M 12/06	G
H O 1 M 12/08 (2006.01)	H O 1 M 12/08	K

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2014-525387 (P2014-525387)	(71) 出願人	591001248
(86) (22) 出願日	平成24年7月31日 (2012. 7. 31)		ソルヴェイ (ソシエテ アノニム)
(85) 翻訳文提出日	平成26年4月11日 (2014. 4. 11)		ベルギー・B-1120・ブリュッセル・
(86) 国際出願番号	PCT/EP2012/064916		リュ・ドゥ・ランスベーク・310
(87) 国際公開番号	W02013/023902	(74) 代理人	100109726
(87) 国際公開日	平成25年2月21日 (2013. 2. 21)		弁理士 園田 吉隆
(31) 優先権主張番号	11177718.1	(74) 代理人	100101199
(32) 優先日	平成23年8月16日 (2011. 8. 16)		弁理士 小林 義教
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(72) 発明者	ガルシアーフアン, ブラシド
			ドイツ国 53604 バート ホンネフ
			, ハウプトシュトラッセ 107
		(72) 発明者	シュルツ, アルフ
			ドイツ国 30900 ヴェーデマルク,
			トルフヴェーク 11

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 LiPO_2F_2 と LiPF_6 とを含む混合物の製造

(57) 【要約】

いずれも特に Li イオン電池の電解質塩または添加剤となる LiPO_2F_2 と LiPF_6 とを含む混合物が、 POF_3 と LiF との反応によって製造される。この混合物を好適な溶媒で抽出することで、 LiPO_2F_2 と LiPF_6 とを含有する溶液を得ることができ、これを Li イオン電池、 Li 空気電池、および Li 硫黄電池の製造に使用することができる。 LiPO_2F_2 と LiPF_6 とを含む等モル混合物、および LiPO_2F_2 と LiPF_6 とを含む等モル混合物の抽出によって得られる電解質組成物の製造方法も記載される。

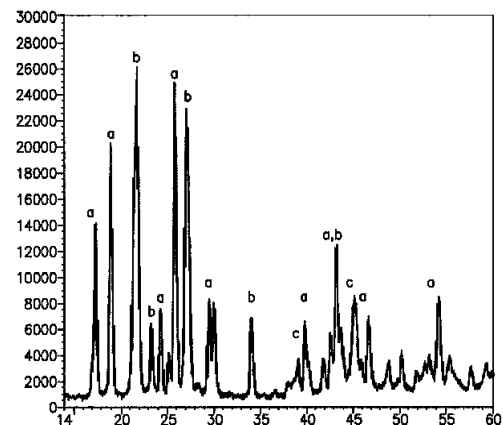


Figure 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

LiFと POF_3 とを反応させるステップを含む、 LiPO_2F_2 と LiPF_6 とを含む混合物の製造方法。

【請求項 2】

POF_3 をLiFと0.9:1~2:1のモル比で反応させる、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

反応時間が0.5~2時間である、請求項1または2に記載の方法。

【請求項 4】

前記反応が25~90の温度で行われる、請求項1~3のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

前記反応が5 bar（絶対圧）以下の圧力で行われる、請求項1~4のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

LiPO_2F_2 と LiPF_6 とを含む前記混合物が、Liイオン電池、Li空気電池、およびLi硫黄電池の電解質溶媒として好適な溶媒で抽出される、請求項1~5のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

前記溶媒が有機カーボネート類からなる群から選択される、請求項6に記載の方法。

【請求項 8】

第1のステップにおいて、主として LiPF_6 を溶解させる溶媒で前記混合物を抽出することによって、 LiPO_2F_2 と LiPF_6 とを含む前記混合物から LiPF_6 を主として分離し、

a) 飽和濃度の少なくとも90%に到達するまで、残存する未溶解の LiPO_2F_2 を極性非プロトン性溶媒中に溶解させ、前記溶媒を冷却して LiPO_2F_2 を沈殿させ、前記沈殿させた LiPO_2F_2 を前記溶媒から分離し、溶媒を除去するための処理を行うか、または

b) 残存する未溶解の LiPO_2F_2 を極性非プロトン性溶媒中に溶解させ、非極性有機溶媒を加えて、溶解した LiPO_2F_2 を沈殿させ、前記沈殿させた LiPO_2F_2 を前記溶媒から分離し、残存する溶媒を除去するための処理を行う、請求項1~7のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

ステップa)における前記溶媒がアセトンである、請求項8に記載の方法。

【請求項 10】

ステップb)において、前記非プロトン性溶媒がジメトキシエタンであり、前記非極性溶媒が炭化水素、好ましくはヘキサンである、請求項8に記載の方法。

【請求項 11】

LiPO_2F_2 と LiPF_6 とからなる、ほぼ等モル混合物。

【請求項 12】

40~60 mol%の LiPO_2F_2 と40~60 mol%の LiPF_6 とからなる、請求項11に記載の混合物。

【請求項 13】

固体針状 LiPO_2F_2 。

【請求項 14】

LiPO_2F_2 と LiPF_6 とを含む溶液の調製方法であって、請求項11に記載の LiPO_2F_2 および LiPF_6 からなるほぼ等モル混合物を、Liイオン電池、Li空気電池、およびLi硫黄電池の少なくとも1種類の溶媒と接触させる、方法。

【請求項 15】

10

20

30

40

50

請求項 11 または 12 に記載のほぼ等モル混合物を含む、 Li イオン電池、 Li 空気電池、または Li 硫黄電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、2011年8月16日に出願された欧州特許出願第11177718.1号明細書（この出願の内容全体があらゆる目的で本明細書に援用される）の優先権の利益を主張する。

【0002】

本発明は、フッ化ホスホリル（ POF_3 ）とフッ化リチウム（ LiF ）とを反応させるステップを含む、 LiPO_2F_2 と LiPF_6 とを含有する混合物の製造方法に関する。本発明は、針状の形態の固体 LiPO_2F_2 にも関する。

10

【背景技術】

【0003】

ジフルオロリン酸リチウム LiPO_2F_2 は、 LiPF_6 をさらに含む電解質組成物の電解質塩として有用である。たとえば、欧州特許出願公開第 A - 2 065339 号明細書には、フッ化物以外のハロゲン化物、 LiPF_6 、および水からの LiPF_6 と LiPO_2F_2 との混合物の製造方法が開示されている。得られた塩混合物を非プロトン性溶媒中に溶解させたものが、リチウムイオン電池の電解質溶液として使用される。欧州特許出願公開第 A - 2 061 115 号明細書には、 $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$ と Li 化合物とからの LiPO_2F_2 の製造、および LiPF_6 と、 Si-O-Si 結合を有する化合物、たとえばシロキサン類とからの LiPO_2F_2 の製造が記載されている。米国特許出願公開第 2008 - 305402 号明細書および米国特許出願公開第 2008 / 102376 号明細書には、 LiPF_6 とカーボネート化合物とからの LiPO_2F_2 の製造が開示されており；米国特許出願公開第 2008 / 102376 号明細書によると、 PF_5 の形成下で LiPF_6 は 50 以上で分解し；他の刊行物によると、 PF_5 は LiPF_6 の融点（約 190）以上でのみ形成される。

20

【0004】

しかし、上記方法は、技術的に困難であり、出発物質の LiPF_6 は高価であり、したがってその使用によって製造コストが増加する。 LiPF_6 は LiPO_2F_2 とともに電解質塩として使用されるので、 LiPF_6 を犠牲にして LiPO_2F_2 を生成することは有効ではない。 LiPO_2F_2 および LiPF_6 の両方を生成する方法が望まれる。したがって、前述の欠点を回避可能な新規方法の開発が必要とされている。

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の目的は、技術的に実施可能であり経済的である方法で LiPO_2F_2 を LiPF_6 とともに提供することである。本発明の別の目的は、容易な方法で LiPF_6 と LiPO_2F_2 とを含有する溶液の利用を提供することである。これらの目的およびその他の目的は、特許請求の範囲に概略が示される本発明によって実現される。

40

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明の一態様によると、 LiPO_2F_2 と LiPF_6 とをほぼ等モル量で含む混合物を製造するための本発明の方法は、 LiF と POF_3 とを反応させるステップを含む。

【図面の簡単な説明】

【0007】

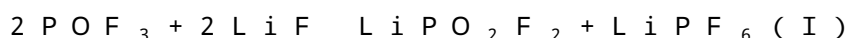
【図1】 LiF と POF_3 との反応から得られた生成物の XRD スペクトルを示しており、 LiPF_6 を示すピーク「a」、 LiPO_2F_2 を示すピーク「b」、および LiF を示すピーク「c」を有する。

【発明を実施するための形態】

50

【 0 0 0 8 】

L i F は、比較的安価で、精製の容易な出発物質であり、たとえば C h e m e t a l l G m b H , G e r m a n y より市販されている。フッ化ホスホリル (P O F ₃) は、たとえば A B C R G m b H & C o . K G より商業的に入手することができる。必要に応じ、P O F ₃ は、P O C l ₃ と、フッ素化剤、たとえば、H F、Z n F ₂、またはアミン - H F 付加体とから製造することができる。生成された P O F ₃ は蒸留によって精製することができる。反応式は



である。

【 0 0 0 9 】

したがって、式 (I) による反応によって、2つの有用な生成物が生成される。L i F は容易に乾燥させることができ、そのため特に L i P F ₆ の加水分解の危険性が軽減されることが技術的利点である。

10

【 0 0 1 0 】

本発明の方法は、さらなるステップを含むことができ、たとえば L i P O ₂ F ₂ と L i P F ₆ とを含む溶液を提供するステップ、後述のような精製された L i P O ₂ F ₂ を得るための1つ以上のステップ、およびその他のステップを含むことができる。

【 0 0 1 1 】

本発明の反応は、L i F 層に通すことによって、またはオートクレーブ中で両方の成分反応させることによって、気固反応として行うことができる。必要に応じ、L i F を非プロトン性有機溶媒中に懸濁させることができる、および/または P O F ₃ を非プロトン性有機溶媒中に導入して溶解させることができ、したがってこの場合、気液固反応または液固反応が行われる。P O F ₃ にとって好適な溶媒は、たとえば、エーテル化合物、たとえばジエチルエーテル、およびリチウムイオン電池中に溶媒として有用な有機溶媒であり；そのような溶媒の多くの例、たとえば、特に有機カーボネート類、そしてさらにはラクトン類、ホルムアミド類、ピロリジノン類、オキサゾリジノン類、ニトロアルカン類、N , N - 置換ウレタン類、スルホラン、ジアルキルスルホキシド類、ジアルキルスフィット類、アセテート類、ニトリル類、アセトアミド類、グリコールエーテル類、ジオキソラン類、ジアルキルオキシエタン類、トリフルオロアセトアミド類が、以下に示されている。

20

【 0 0 1 2 】

別の実施形態においては、P O F ₃ は、錯体の形態、特に P O F ₃ - アミン錯体類などのドナー - アクセプター錯体の形態で反応器中に導入される。このような錯体としては、P O F ₃ - ピリジン、P O F ₃ - トリエチルアミン (t r i e t y l a m i n e)、P O F ₃ - トリブチルアミン、P O F ₃ - D M A P (4 - (ジメチルアミノ)ピリジン)、P O F ₃ - D B N (1 , 5 - ジアザビシクロ [4 . 3 . 0] ノナ - 5 - エン)、P O F ₃ - D B U (1 , 8 - ジアザビシクロ [5 . 4 . 0] ウンデカ - 7 - エン)、および P O F ₃ - メチルイミダゾールが挙げられる。特定の実施形態においては、P O F ₃ を反応容器に供給するために別の容器を使用することができる。P O F ₃ は、好ましくは気体の形態で反応器中に導入される。

30

【 0 0 1 3 】

好ましくは、反応は水および水分の非存在下で行われる。前述したように、反応に導入する前に L i F を乾燥させることができる。あるいはまたはこれに加えて、反応は、少なくともその時間の一部を不活性ガスの存在下で行うことができ；乾燥窒素が非常に好適であるが、他の乾燥不活性ガスを使用することもできる。反応はオートクレーブ型容器中、またはその他の反応器中で行うことができる。腐食に対して抵抗性である鋼鉄またはその他の材料でできた装置中、たとえばモネルメタルでできた反応器中またはモネルメタルで被覆された反応器中で、反応を行うことが好ましい。

40

【 0 0 1 4 】

L i F は、好ましくは小さな粒子の形態、たとえば粉末の形態で使用される。

【 0 0 1 5 】

50

好ましくは、 HF は反応混合物に加えられない。好ましくは、ジフルオロリン酸は反応混合物に加えられない。生成される LiPO_2F_2 と LiPF_6 との混合物中の P 含有量の、好ましくは80%以上より好ましくは85%以上、最も好ましくは100%が、 POF_3 に由来する。

【0016】

POF_3 対 LiF のモル比は理想的には1:1である。 POF_3 および LiF の比の好ましい最小値の1つは0.9:1である。これが小さいと、それぞれの収率が低くなり、形成された反応混合物中に未反応の LiF が存在する。 POF_3 対 LiF のモル比は、好ましくは1:1以上である。好ましくは、5:1以下であり、より好ましくは2:1以下である。5:1を超えることも可能であるが、多量の POF_3 が無駄になるか、再循環させる必要があり、そのため追加の装置部品が必要となりエネルギーが消費されるかである。

10

【0017】

反応時間は、所望の変換率が実現されるように選択される。多くの場合、1秒~5時間の反応時間によって、反応の良好な結果が得られる。好ましい反応時間は0.5~2時間であり、最も好ましくは約1時間で良好な結果が得られる。反応速度は非常に速い。

【0018】

反応温度は、好ましくは0℃以上である。好ましくは、反応温度は100℃以下である。

【0019】

反応温度は、好ましくは周囲温度(25℃)以上であり、より好ましくは40℃以上である。反応温度は、好ましくは90℃以下であり、より好ましくは70℃以下である。好ましい温度範囲はからであり、反応は25~90℃、特に40~70℃の温度で行われる。

20

【0020】

必要に応じ、反応器は、内部の加熱または冷却手段、あるいは外部の加熱または冷却手段とともに使用することができる。反応器は、たとえば、水などの熱伝導剤を有するラインまたはパイプを有することができる。

【0021】

POF_3 と LiF との間の反応は、周囲圧力(絶対圧で1bar)で行うことができる。好ましくは、この反応は、1bar(絶対圧)を超える圧力、より好ましくは3bar(絶対圧)を超える圧力で行われる。好ましくは、圧力は10bar(絶対圧)以下、より好ましくは5bar(絶対圧)以下である。反応が進行すると、 POF_3 が消費され、その結果として、たとえばオートクレーブ中の圧力が低下しうる。 POF_3 が連続的に反応に導入される場合、圧力低下は、その反応が依然として進行していることを示している。

30

【0022】

POF_3 と LiF との反応は、バッチ方式で、たとえばオートクレーブ中で行うことができる。反応器は、たとえば攪拌装置などの内部手段を有することができ、それによって LiF の固体粒子表面上に機械的衝撃を与えて、表面から反応生成物を除去し、未反応の新しい表面を得ることができる。反応器自体を振盪したり回転させることも可能である。

40

【0023】

あるいは、たとえば、流通反応器中で、反応を連続的に行うことができる。たとえば、 LiF は層の形態で提供することができ、反応の終了を示す POF_3 の「破過点」が観察されるまで、 POF_3 をこの層に通すことができる。必要に応じ、反応を行う前に酸素、水分、またはその両方を除去するために、窒素または希ガスなどの乾燥不活性ガスを LiF 層に通すことができる。

【0024】

反応が連続的に行われる場合、たとえば、 LiF を、たとえば流動層として流通反応器中の層の形態に維持することができ、 POF_3 が層に連続的に通される。連続的に POF_3

50

3 および新しい LiF を反応器に導入することができ、連続的に反応生成物を反応器から取り出すことができる。

【0025】

LiPO_2F_2 と LiPF_6 との分離が望ましい場合は、反応を非プロトン性溶媒中で行うことができ、その理由は LiPF_6 は、これらの溶媒に対する溶解性が LiPO_2F_2 よりもはるかに高いからであり；多量の LiPF_6 が、少量の LiPO_2F_2 とともに溶解し、溶液で取り出すことができる。溶解した LiPF_6 および LiPO_2F_2 を含有する溶液は、後述するようにそれ自体が有用な生成物である。固体の LiPO_2F_2 は固体残留物を形成し、これは後述のように精製することができる。したがって、 POF_3 と LiF との間の反応、ならびにその後の、 LiPF_6 および LiPO_2F_2 を含有する有用な溶液の形態での形成された LiPF_6 と、 LiPO_2F_2 の固体残留物（さらに精製することができる）との分離は、一種の「1ポット法」で同じ反応器中で行うことができる。

10

【0026】

必要に応じ、 HF 、水分、または使用された場合の溶媒を除去する、または、残留 POF_3 を除去するために、反応終了後、真空を使用することも、形成された LiPO_2F_2 および LiPF_6 に窒素または希ガスなどの乾燥不活性ガスを通しこともできる。

【0027】

得られた反応混合物は、ほぼ等モル量の LiPO_2F_2 および LiPF_6 を含み、溶媒が使用されない場合には固体の形態で存在する。必要に応じ、この固体は、その成分の溶解が意図される任意選択的に大きな接触表面を得るために、破碎、たとえば粉碎することができる。

20

【0028】

「ほぼ等モル量」の文脈における用語「ほぼ」は、 $40 \sim 60 \text{ mol } \%$ の LiPO_2F_2 および $40 \sim 60 \text{ mol } \%$ の LiPF_6 からなる LiPO_2F_2 と 1.2 LiPF_6 との混合物、好ましくは $45 \sim 55 \text{ mol } \%$ の LiPO_2F_2 および $45 \sim 55 \text{ mol } \%$ の LiPF_6 、より好ましくは $49 \sim 51 \text{ mol } \%$ の LiPO_2F_2 および $49 \sim 51 \text{ mol } \%$ の LiPF_6 からなる LiPO_2F_2 と LiPF_6 との混合物を意味するものとする。

【0029】

LiPO_2F_2 と LiPF_6 とを含有する固体反応混合物の最も妥当なワークアップ方法は、有機溶媒を加えることであり、特に、溶解した LiPF_6 および LiPO_2F_2 を含有する場合に Li イオン電池、 Li 空気電池、および Li 硫黄電池の電解質溶液として好適な溶媒を加えることである。そのような多数の溶媒を以下に示す。最良の形態は、 LiPO_2F_2 よりもはるかに LiPF_6 を溶解させる非プロトン性極性溶媒を使用することである。

30

【0030】

LiPO_2F_2 と LiPF_6 との等モル混合物を使用できる応用分野では、さらなるワークアップを行うことなく反応混合物を使用することができ、あるいは、必要に応じ高温において、たとえば 100°C を超え、さらには 150°C を超えるが、好ましくは 200°C 以下の温度で真空を使用することによって、水分、 HF 、または残留 POF_3 を除去することができる。

40

【0031】

LiPF_6 が多くの場合 1 モル溶液を得るために溶解され、 LiPO_2F_2 が 1 ~ 2 重量 % の濃度を得る量で溶解される、 Li イオン電池、 Li 空気電池および、 Li 硫黄電池における LiPF_6 の電解質塩としての一般的な使用、および LiPO_2F_2 の電解質塩添加剤としての使用を考慮すると、反応混合物の好ましい別のワークアップは、上記種類の電池に使用される溶媒で混合物を抽出することである。通常、抽出物中の LiPF_6 の濃度は LiPO_2F_2 の濃度よりもはるかに高い。このことは、1 モル量の LiPF_6 と 1 ~ 2 重量 % の少量の LiPO_2F_2 とを有する前述のような LiPO_2F_2 よりもはる

50

かに多くの LiPF_6 を含有する en 電解質溶液が望ましい場合には非常に有利である。実際の濃度は、 LiPF_6 、 LiPO_2F_2 を加えることによって、および / または溶媒を加えたり、真空によって溶媒を除去したりすることによって、変更可能である。

【0032】

多くの場合、非プロトン性有機溶媒は、ケトン類、ニトリル類、ホルムアミド類、ジアルキルカーボネート類（線状である）およびアルキレンカーボネート類（環状である）（ここで用語「アルキル」は、好ましくは $\text{C}1 \sim \text{C}4$ アルキルを意味し、用語「アルキレン」は、好ましくはビニリデン基などの $\text{C}2 \sim \text{C}7$ アルキレン基を意味し、アルキレン基は好ましくは、 $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ 基の酸素原子間に2つの炭素原子の架橋を含む）の群から選択される。ジメチルホルムアミド、カルボン酸アミド類、たとえば、 N, N -ジメチルアセトアミドおよび N, N -ジエチルアセトアミド、アセトン、アセトニトリル、線状ジアルキルカーボネート類、たとえば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、環状アルキレンカーボネート類、たとえばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、およびビニリデンカーボネートが好適な溶媒である。

【0033】

ジメチルカーボネートおよびプロピレンカーボネートは、反応混合物の好ましい溶媒であり、その理由は、 LiPO_2F_2 は、 Li イオン電池における使用に非常に好適なこれらの溶媒に対して少なくともある程度に溶解性であるからである。他の非常に好適な溶媒は、エチレンカーボネート（ EC ）、エチルメチルカーボネート（ EMC ）、プロピレンカーボネート、酢酸エチル、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネートとプロピレンカーボネート（ PC ）との混合物、アセトニトリル、ジメトキシエタン、およびアセトンである。周囲温度におけるこれらの溶媒に対する LiPO_2F_2 の溶解度を以下の表1にまとめている。

【0034】

【表1】

表1: 特定の溶媒に対する LiPO_2F_2 の溶解度

溶媒	LiPO_2F_2 の溶解度 [g/100 g 溶媒]
ジエチルカーボネート	0.4
ジメチルカーボネート/ プロピレンカーボネート (1:1 v/v)	0.4
アセトニトリル	2.8
プロピレンカーボネート	3
アセトン	20
ジメトキシエタン	37

【0035】

LiPO_2F_2 のアセトニトリル、特にジメトキシエタンおよびアセトンに対する溶解度が非常に高く、本発明の状況においては、これらの溶媒は、 LiPO_2F_2 も高濃度である LiPO_2F_2 と LiPF_6 との溶液を得るために有用である。しかし、 Li イオン電池用の溶媒としてアセトンはあまり適していないことに留意する必要がある。

【0036】

LiPO_2F_2 のジメトキシエタンに対する溶解度は、アセトンに対する溶解度よりもさらに高い。ジメトキシエタンは、 Li イオン電池の溶媒または溶媒添加剤と見なされている。したがって、ジメトキシエタンは、 LiPF_6 および LiPO_2F_2 の両方を高濃度で有する溶液を得るために使用することができる。

【0037】

LiF を最大で無視できる量で溶解させるジメチルカーボネート、プロピレンカーボネート、およびそれらの混合物中の LiPF_6 と LiPO_2F_2 との溶液は、電池電解質の製造に特に適している。

【0038】

前述の溶媒以外に、 Li イオン電池の電解質溶媒として使用されることが多い他の溶媒を、単独の溶媒として、または溶媒混合物の成分として使用することができる。たとえば

、フッ素化溶媒、たとえばモノ - 、ジ - 、トリ - およびノまたはテトラフルオロエチレンカーボネートが非常に好適である。他の好適な溶媒は、M. Ueらの刊行物のJ. Electrochem. Soc. Vol. 141 (1994), 2989 ~ 2996 頁に記載されているようなラクトン類、ホルムアミド類、ピロリジノン類、オキサゾリジノン類、ニトロアルカン類、N, N - 置換ウレタン類、スルホラン、ジアルキルスルホキシド類、ジアルキルスルフィド類、あるいは独国特許出願公開第A 10016816号明細書に記載されるようなトリアルキルホスフェート類またはアルコキシエステル類である。

【0039】

アルキレンカーボネート類を溶媒または溶媒添加剤として使用することができる。ピロカーボネート類も有用であり、米国特許第5,427,874号明細書を参照されたい。酢酸アルキル類、たとえば、酢酸エチル、N, N - 二置換アセトアミド類、スルホキシド類、ニトリル類、グリコールエーテル類、およびエーテル類も有用であり、欧州特許出願公開第A - 0662729号明細書を参照されたい。多くの場合、これらの溶媒の混合物が使用される。ジオキソランは有用な溶媒の1つであり、欧州特許出願公開第A - 0385724号明細書を参照されたい。ビス - (トリフルオロメタンスルホニル) イミドリチウムの場合、1, 2 - ビス - (トリフルオラセトキシ) エタンおよびN, N - ジメチルトリフルオロアセトアミド (ITE Battery Letters Vol. 1 (1999), 105 ~ 109 頁を参照されたい) が溶媒として利用可能である。以上において、用語「アルキル」は、好ましくは飽和線状または分岐C1 ~ C4アルキル基を意味し；用語「アルキレン」は、好ましくはC2 ~ C7アルキレン基、たとえばビニリデン基を意味し、ここでアルキレン基は、好ましくは、-O-C(O)-O-基の酸素原子間に2つの炭素原子の架橋を含み、それによって5員環を形成する。

【0040】

フルオロ置換化合物、たとえば、フルオロ置換エチレンカーボネート類、フルオロ置換ジメチルカーボネート類、フルオロ置換エチルメチルカーボネート類、およびフルオロ置換ジエチルカーボネート類の群から選択されるフッ素化炭酸エステル類も、LiPO₂F₂またはLiPF₆のそれぞれを溶解させる好適な溶媒である。これらは、非フッ素化溶媒との混合物の形態で使用できる。たとえば、前述の非フッ素化有機カーボネート類が非常に好適である。

【0041】

好ましいフルオロ置換カーボネート類は、モノフルオロエチレンカーボネート、4, 4 - ジフルオロエチレンカーボネート、4, 5 - ジフルオロエチレンカーボネート、4 - フルオロ - 4 - メチルエチレンカーボネート、4, 5 - ジフルオロ - 4 - メチルエチレンカーボネート、4 - フルオロ - 5 - メチルエチレンカーボネート、4, 4 - ジフルオロ - 5 - メチルエチレンカーボネート、4 - (フルオロメチル) - エチレンカーボネート、4 - (ジフルオロメチル) - エチレンカーボネート、4 - (トリフルオロメチル) - エチレンカーボネート、4 - (フルオロメチル) - 4 - フルオロエチレンカーボネート、4 - (フルオロメチル) - 5 - フルオロエチレンカーボネート、4 - フルオロ - 4, 5 - ジメチルエチレンカーボネート、4, 5 - ジフルオロ - 4, 5 - ジメチルエチレンカーボネート、および4, 4 - ジフルオロ - 5, 5 - ジメチルエチレンカーボネート；ジメチルカーボネート誘導体類、たとえばフルオロメチルメチルカーボネート、ジフルオロメチルメチルカーボネート、トリフルオロメチルメチルカーボネート、ビス(フルオロメチル)カーボネート、ビス(ジフルオロ)メチルカーボネート、およびビス(トリフルオロ)メチルカーボネート；エチルメチルカーボネート誘導体類、たとえば2 - フルオロエチルメチルカーボネート、エチルフルオロメチルカーボネート、2, 2 - ジフルオロエチルメチルカーボネート、2 - フルオロエチルフルオロメチルカーボネート、エチルジフルオロメチルカーボネート、2, 2, 2 - トリフルオロエチルメチルカーボネート、2, 2 - ジフルオロエチルフルオロメチルカーボネート、2 - フルオロエチルジフルオロメチルカーボネート、およびエチルトリフルオロメチルカーボネート；ならびにジエチルカーボネート誘導体類、たとえばエチル(2 - フルオロエチル)カーボネート、エチル(2, 2 - ジフルオロエ

10

20

30

40

50

チル)カーボネート、ビス(2-フルオロエチル)カーボネート、エチル(2, 2, 2-トリフルオロエチル)カーボネート、2, 2-ジフルオロエチル2'-フルオロエチルカーボネート、ビス(2, 2-ジフルオロエチル)カーボネート、2, 2, 2-トリフルオロエチル2'-フルオロエチルカーボネート、2, 2, 2-トリフルオロエチル2', 2'-ジフルオロエチルカーボネート、およびビス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)カーボネートである。

【0042】

不飽和結合とフッ素原子との両方を有する炭酸エステル類(以降、「フッ素化不飽和炭酸エステル」と略記する)も、多量の LiPF_6 および少量の LiPO_2F_2 を溶解させる溶媒として使用することができる。フッ素化不飽和炭酸エステル類としては、本発明の利点をあまり損なわない任意のフッ素化不飽和炭酸エステル類を挙げることができる。

10

【0043】

フッ素化不飽和炭酸エステル類の例としては、フルオロ置換ビニレンカーボネート誘導体類、芳香環または炭素-炭素不飽和結合を有する置換基によって置換されたフルオロ置換エチレンカーボネート誘導体類、およびフルオロ置換アリルカーボネート類が挙げられる。

【0044】

ビニレンカーボネート誘導体類の例としては、フルオロビニレンカーボネート、4-フルオロ-5-メチルビニレンカーボネート、および4-フルオロ-5-フェニルビニレンカーボネートが挙げられる。

20

【0045】

芳香環または炭素-炭素不飽和結合を有する置換基によって置換されたエチレンカーボネート誘導体類の例としては、4-フルオロ-4-ビニルエチレンカーボネート、4-フルオロ-5-ビニルエチレンカーボネート、4, 4-ジフルオロ-4-ビニルエチレンカーボネート、4, 5-ジフルオロ-4-ビニルエチレンカーボネート、4-フルオロ-4, 5-ジビニルエチレンカーボネート、4, 5-ジフルオロ-4, 5-ジビニルエチレンカーボネート、4-フルオロ-4-フェニルエチレンカーボネート、4-フルオロ-5-フェニルエチレンカーボネート、4, 4-ジフルオロ-5-フェニルエチレンカーボネート、4, 5-ジフルオロ-4-フェニルエチレンカーボネート、および4, 5-ジフルオロ-4, 5-ジフェニルエチレンカーボネートが挙げられる。

30

【0046】

フルオロ置換フェニルカーボネート類の例としては、フルオロメチルフェニルカーボネート、2-フルオロエチルフェニルカーボネート、2, 2-ジフルオロエチルフェニルカーボネート、および2, 2, 2-トリフルオロエチルフェニルカーボネートが挙げられる。

【0047】

フルオロ置換ビニルカーボネート類の例としては、フルオロメチルビニルカーボネート、2-フルオロエチルビニルカーボネート、2, 2-ジフルオロエチルビニルカーボネート、および2, 2, 2-トリフルオロエチルビニルカーボネートが挙げられる。

【0048】

フルオロ置換アリルカーボネート類の例としては、フルオロメチルアリルカーボネート、2-フルオロエチルアリルカーボネート、2, 2-ジフルオロエチルアリルカーボネート、および2, 2, 2-トリフルオロエチルアリルカーボネートが挙げられる。

40

【0049】

多量の LiPF_6 と少量の LiPO_2F_2 とを有する溶液を得るための反応混合物からの LiPF_6 および LiPO_2F_2 の抽出は、周知の方法、たとえば、反応器中で反応混合物と溶媒(抽出剤)とを直接攪拌することによって、または反応混合物を反応器から取り出した後に、好適な容器中、たとえばソックスレー容器中で、任意選択的に圧壊または粉碎することによって行うことができる。抽出液体は Li 塩を含有し、さらなる処理を行うことができる。

50

【0050】

溶媒中に溶解した多量の LiPF_6 と少量の LiPO_2F_2 とを含有する液相は、溶解していない固体の LiPO_2F_2 から周知の方法で分離することができる。たとえば、溶液をフィルターに通すことも、デカンテーションすることも、遠心分離によって分離を行うこともできる。

【0051】

必要に応じ、高純度の固体 LiPO_2F_2 を回収することができる。たとえば、固体 LiPO_2F_2 を含有する残留物を溶解させ、固体 LiPO_2F_2 が沈殿するようにそれぞれの溶液を冷却することも、非極性有機液体を加えて結晶化させることもできる。たとえば、 LiPO_2F_2 をジメトキシエタン中に溶解させることができ、炭化水素、たとえばヘキサンを加えることができる。 LiPO_2F_2 は、ゲル状固体の形態で沈殿する。アセトンを溶媒として使用する場合、20%の濃度の LiPO_2F_2 を得ることができる。0

10

【0052】

したがって、本発明は、精製された LiPO_2F_2 を得るための方法であって、第1のステップにおいて、主として LiPF_6 を溶解させる溶媒で混合物を抽出することによって、 LiPO_2F_2 と LiPF_6 とを含む混合物から LiPF_6 を主として分離し、
a) 飽和濃度の少なくとも90%に到達するまで、残存する未溶解の LiPO_2F_2 を極性非プロトン性溶媒中に溶解させ、溶媒を冷却して LiPO_2F_2 を沈殿させ、沈殿させた LiPO_2F_2 を溶媒から分離し、溶媒を除去するための処理を行うか、または
b) 残存する未溶解の LiPO_2F_2 を極性非プロトン性溶媒中に溶解させ、非極性有機溶媒を加えて、溶解した LiPO_2F_2 を沈殿させ、沈殿させた LiPO_2F_2 を溶媒から分離し、溶媒を除去するための処理、たとえば加熱および/または真空の使用を行う、方法を提供する。

20

【0053】

好ましくは、ステップ a) の溶媒はアセトンである。

【0054】

好ましくは、ステップ b) において、非プロトン性溶媒はジメトキシエタンであり、非極性溶媒は炭化水素、好ましくはヘキサンである。

【0055】

必要に応じ、反応混合物中に未溶解で残存する LiPO_2F_2 は保管することも、さらなる精製処理を行って、たとえば前述のようにジメトキシエタン、アセトン、または他の溶媒中に溶解させることによって、純粋な固体の LiPO_2F_2 を得ることもできる。付着する溶媒は、蒸発によって除去することができ、これは好ましくは付着する1種または複数種の溶媒の沸点に依存して真空中で行うことができる。

30

【0056】

溶解した LiPO_2F_2 は、溶媒を蒸発させることによって溶液から回収して、純粋な固体の LiPO_2F_2 を得ることができる。これは周知の方法によって行うことができる。たとえば、付着する溶媒は、蒸発によって除去することができ、好ましくは付着する1種類以上の溶媒の沸点に依存して真空中で行うことができる。

40

【0057】

単離した固体の LiPO_2F_2 は、任意の好適な溶媒または溶媒混合物中に再溶解させることができる。アセトンおよびジメトキシエタンなどの前述の溶媒が非常に好適である。その主要な用途が、リチウムイオン電池の分野における電解質塩または塩添加剤としてであるので、リチウムイオン電池の電解質溶液の製造に使用される水を含む溶媒中に溶解させることが好ましい場合がある。そのような溶媒は前述している。

【0058】

いずれも有用な化合物であり、混合物として、または単離後に別々に有用である、 LiPF_6 と LiPO_2F_2 との等モル混合物は、安価な出発物質から本発明の方法によって得ることができる。純粋な針状 LiPO_2F_2 は、アセトン中の LiPO_2F_2 の濃厚溶

50

液を冷却することで得ることができる。

【0059】

POF_3 の使用の利点の1つは、塩素 - フッ素交換反応でさえも実質的に HCl を含まずに調製可能なことである。 POF_3 の沸点 (b.p.) の -40 は HCl の沸点 (HCl の沸点は -85.1 である) よりも高いので、加圧下での単純な蒸留または濃縮技術を POF_3 中間生成物の精製に使用することができ、そのため本発明の方法がより経済的となる。

【0060】

本発明の別の態様は、 LiPO_2F_2 と LiPF_6 との等モル混合物に関する。これらの混合物は、前述したように、電池の電解質組成物の電解質溶液、および針状 LiPO_2F_2 の製造の有用な供給源となる。

10

【0061】

本発明のさらに別の態様は、針状固体 LiPO_2F_2 に関する。これらの針状物質は、長さの直径に対する比が3以上となる。前述のように電池電解質組成物の添加剤として使用でき、結晶形態であるので取り扱いが容易なため、 LiPO_2F_2 も同様に有用な生成物である。

【0062】

参照により本明細書に援用される特許、特許出願、および刊行物のいずれかの開示が、用語が不明確となりうる程度に本明細書の説明と矛盾する場合、本明細書の説明を優先するものとする。

20

【実施例】

【0063】

以下の実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、これらが本発明の限定を意図したものではない。

【0064】

実施例1： LiPO_2F_2 と LiPF_6 との等モル混合物の製造

225 g の LiF (供給元： Aldrich) を可動式オートクレーブ反応器に投入し、真空下で (外部から加熱して) 乾燥させた。

【0065】

閉じた反応器を始動させ、固体出発物質に機械的衝撃を与え反応を改善するための動きを行い、圧力調整弁が設けられたガス容器から PTFE 管を介して反応器中に気体 POF_3 を送る。全体の反応温度 (反応器内部で測定) を 32 未満に維持することによって、添加速度を制限した。 LiF と POF_3 との間の迅速な反応のため、反応終了まで圧力は上昇しなかった。反応器内の温度を 32 未満に維持しながら、 74 g/h の POF_3 の平均供給速度が可能であった。

30

【0066】

9時間後、圧力は約 4 atm まで上昇し、系をこれらの条件下でさらに2時間維持した。その時間の後、反応器を排気し、内部温度が 70 に到達するまで外部から加熱し、温度をそのレベルで 2.5 時間維持した。

【0067】

白色粉末の形態の生成物を反応器から取り出し、全質量で 730 g (質量増加： $730 \text{ g} - 225 \text{ g} = 505 \text{ g}$ ； 4.9 mol の POF_3 に相当) が得られた。

40

【0068】

225 g の LiF (8.7 mol)： 8.7 mol の POF_3 の場合の理論量 POF_3 (化学量論による) = 905 g

反応後の生成物の XRD を図1に示す。

【0069】

a と記載されるピークは LiPF_6 を示し；b と記載されるピークは LiPO_2F_2 を示し；c と記載されるピークは LiF を示す。

【0070】

50

LiPF_6 は、17、19（強）、26（強）、29、30、40、43、45、および54において2値を示す。

【0071】

LiPO_2F_2 は、21.5（強）、22.0、23.5、27.0（強）、34.2、43.2において2値を示す。

【0072】

LiF は、39および44（弱）において2値を示す。

実施例2：針状 LiPO_2F_2 の製造

実施例1で得た LiPO_2F_2 粉末をアセトン中に溶解させて飽和溶液を得た。次にこの溶液を0℃まで冷却した。 LiPO_2F_2 が針状の形態で沈殿した。

実施例3：リチウムイオン電池、リチウム硫黄電池および、リチウム酸素電池用の電解質溶液

全体積が1リットルとなる量でエチレンカーボネート（「EC」）とプロピレンカーボネート（「PP」）との等モル体積の混合物を混合して、実施例1の固体を抽出する。得られる溶液は、 LiPF_6 と、さらに約0.5重量%の LiPO_2F_2 とを含有する。

実施例4：リチウムイオン電池、リチウム硫黄電池および、リチウム酸素電池用の電解質溶液

実施例2の針状物質を、エチレンカーボネート（「EC」）とプロピレンカーボネート（「PP」）との等モル体積の混合物中に溶解させ、全体積が1リットルとなる量で混合する。得られる溶液は約0.5重量%の LiPO_2F_2 を含有する。

10

20

【図1】

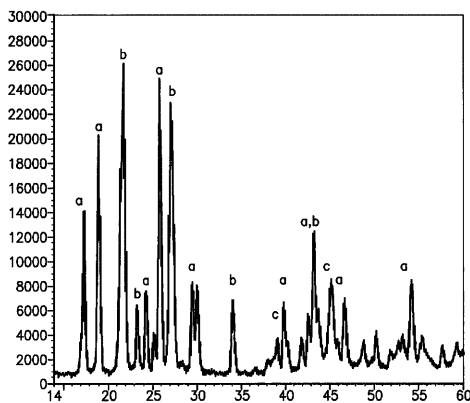


Figure 1

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2012/064916

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C01D15/00 C01B25/455 H01M10/052 H01M10/0562
ADD.

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)

C01D C01B H01M

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

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

EPO-Internal, CHEM ABS Data, COMPENDEX, INSPEC, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	EP 2 065 339 A1 (CENTRAL GLASS CO LTD [JP]) 3 June 2009 (2009-06-03) cited in the application the whole document -----	11,12, 14,15 1-10,13

☐ 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

23 October 2012

Date of mailing of the international search report

05/11/2012

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Stratford, Katja

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/064916

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP 2065339	A1	03-06-2009	CN 101626978 A	13-01-2010
			EP 2065339 A1	03-06-2009
			JP 2008222484 A	25-09-2008
			KR 20090118117 A	17-11-2009
			US 2010323240 A1	23-12-2010
			WO 2008111367 A1	18-09-2008

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, 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

Fターム(参考) 5H029 AJ14 AM02 AM03 AM04 AM05 AM07 DJ09 EJ03 HJ02
5H032 AA01 CC17