

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges

Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum

27. Juni 2013 (27.06.2013)



W I P O I P C T



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2013/092986 AI

(51) Internationale Patentklassifikation:

C01D 15/00 (2006.01) **H01M 10/0568** (2010.01)

C01B 25/455 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/076610

(22) Internationales Anmeldedatum:

21. Dezember 2012 (21.12.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

11195683.5 23. Dezember 2011 (23.12.2011) EP

(71) Anmelder: **LANXESS DEUTSCHLAND GMBH**
[DE/DE]; 51369 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder: **BOLL, Matthias**; Miltzstrasse 1, 51061 Köln
(DE). **EBENBECK, Wolfgang**; Carl-Rumpff-Str.9, 51373
Leverkusen (DE). **KUCKERT, Eberhard**; Kuhlmannweg
35, 51375 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): 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, PA, 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, ZA,
ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
RU, TJ, TM), europäisches (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: LIPF₆ SOLUTIONS

(54) Bezeichnung : LIPF₆-LÖSUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to low-corrosion, low-halide LiPF₆ Solutions in acetonitrile, to the use thereof in
electrochemical storage devices and to a method for producing same.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft korrosionsarme, halogenidarme LiPF₆-Lösungen in Acetonitril sowie
deren Verwendung in elektrochemischen Speichervorrichtungen und ein Verfahren zur Herstellung derselben.



WO 2013/092986 AI

LiPF₆-Lösungen

Die vorliegende Erfindung betrifft LiPF₆-Lösungen in Acetonitril sowie deren Verwendung in elektrochemischen Speichervorrichtungen und ein Verfahren zur Herstellung derselben.

Die Verbreitung von tragbaren elektronischen Geräten, wie z.B. Laptop und Palmtop-Computern, Mobiltelefonen oder Videokameras und damit auch der Bedarf nach leichten und leistungsfähigen Batterien hat in den letzten Jahren weltweit dramatisch zugenommen. Hinzu kommt die Ausrüstung von Elektrofahrzeugen mit derartigen Batterien.

Angesichts dieses sprunghaft gestiegenen Bedarfs nach Batterien und den damit verbundenen ökologischen Problemen kommt der Entwicklung von wieder aufladbaren Batterien mit einer langen Lebensdauer eine stetig wachsende Bedeutung zu.

Seit den frühen neunziger Jahren werden wieder aufladbare Lithiumionenbatterien (eigentlich: Lithiumionenakkumulatoren) kommerziell angeboten. Die meisten dieser Akkumulatoren arbeiten mit Lithiumhexafluorophosphat als Leitsalz. Dieses Lithiumsalz stellt jedoch eine extrem hydrolyseempfindliche Verbindung mit einer geringen thermischen Stabilität dar, so dass die entsprechenden Lithiumionenakkumulatoren aufgrund dieser Eigenschaften des Salzes nur durch sehr aufwändige und somit auch sehr kostenintensive Verfahren hergestellt werden können. Die entstehenden Hydrolyseprodukte des Lithiumhexafluorophosphat, wie etwa freies Fluorid, zeigen vor allem in Gegenwart von Wasser eine hohe Korrosivität gegenüber einigen im Akkumulator enthaltenen Bauteilen wie etwa der Anode und der Kathode.

Diese Empfindlichkeit gegen Wasser und die daraus entstehenden Zersetzungsprodukte mindern die Lebensdauer sowie die Leistung von Lithiumionenakkumulatoren und beeinträchtigen auch deren Einsatz unter extremen Bedingungen, wie z.B. hohen Temperaturen.

Stellt man LiPF₆ her, fällt dieses in heute gängigen großtechnischen Prozessen zwangsläufig zusammen mit Halogeniden, insbesondere Fluoriden an, die bzw. das sich störend im Hinblick auf die Effizienz und Lebensdauer einer elektrochemischen Speichervorrichtung auswirken können bzw. kann.

Daher werden in der Literatur verschiedene Lösungsvorschläge für die Verringerung des HF-, respektive Fluorid-Gehaltes in LiPF₆ angeboten.

In CN 102009972A werden HF-Anteile aus einem LiPF₆-Kristallisat mittels eines Stickstoffstroms entfernt.

In JP 09-268 005 wird reaktionsbedingt entstandenes HF durch Entgasen der erhaltenen LiPF_6 -Lösung unter Kühlung entfernt.

DE 198 05 356 C1 beschreibt die Herstellung von reinem LiPF_6 aus LiF und PCl_5 in Diethylether, bei dem eine Suspension von LiF in Diethylether angesäuert und anschließend mit PCl_5 umgesetzt
5 wird. Diese Mischung wird nach erfolgter Umsetzung neutralisiert, filtriert und entweder zur Trockene eingedampft, oder LiPF_6 wird mit Hilfe eines Kristallisationshilfsmittels auskristallisiert.

Anfallendes LiPF_6 -Etherat wird dann in Methylcyclohexan gelöst und unter einem Druck von 800 mbar eingeeengt. Man erhielt ein Kristallisat mit einem Chloridgehalt von 70 ppm. In weiteren Versuchen erzielte man Chloridgehalte von < 20 ppm.

10 Nachteilig an dem oben zitierten Stand der Technik ist die Tatsache, dass entweder der Halogenidgehalt, insbesondere der Fluoridgehalt nicht niedrig genug war oder mit Chlorid sogar zusätzliche unerwünschte Halogenide prozessbedingt eingeführt wurden, was die Korrosivität von LiPF_6 -Lösungen und damit zu befüllender elektrochemischer Speichervorrichtungen negativ beeinflusst.

Desweiteren wird zum Beispiel in WO02/28500 A1 vorgeschlagen, die LiPF_6 -haltige Lösung mit
15 einem Alkalimetallhydrid zur Entfernung von Wasser und anderen protischen Verunreinigungen reagieren zu lassen. Nachteilig ist hierbei, dass das vorgeschlagene LiH schwer handhabbar und vergleichsweise teuer ist, vor allem aber, dass die Reaktionszeiten sehr lang sind.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand daher in der Bereitstellung nicht-korrosiver halogenidarmer LiPF_6 -Lösungen in einem organischen Lösungsmittel zwecks Einsatz in
20 elektrochemischen Speichervorrichtungen.

Die Lösung der Aufgabe und somit Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Herstellung einer nicht-korrosiven/korrosionsarmen, halogenidarmen LiPF_6 -Lösung, erhältlich durch Behandlung einer nichtwässrigen, halogenidhaltigen LiPF_6 -Lösung mit wenigstens Natriumhydrid oder Natriummetall als Additiv, bevorzugt Natriumhydrid, wobei das LiPF_6 in Acetonitril als Lösungsmittel gelöst ist.

25 Überraschenderweise gelingt es, LiPF_6 -Lösungen in Acetonitril mit einem Gesamtgehalt an Fluorid von weniger als 2 ppm herzustellen, deren Korrosionswirkung in einem Lithiumionenakkumulator auch über einen längeren Zeitraum hinweg vernachlässigbar ist.

Zur Klarstellung sei angemerkt, dass im Rahmen der vorliegenden Erfindung mit „Gehalt an Fluorid“ der Gehalt gelöster Fluorid-Ionen als auch als LiF gebundenes Fluorid bezeichnet wird.
30 Entsprechend bedeutet „halogenidarm“ im Sinne der vorliegenden Erfindung, dass der Gehalt gelöster und/oder ungelöster Fluorid-Ionen in der LiPF_6 -Lösung kleiner 2 ppm ist.. Nicht-korrosiv im

Sinne der vorliegenden Erfindung bedeutet, dass die Lösung einen Gesamtfluoridgehalt von < 2 ppm aufweist. Dem Fachmann ist bekannt, dass die Anwesenheit von Halogenid zu Korrosionserscheinungen an Metallen führen kann - in elektrochemischen Speichervorrichtungen vor allem an der Kathode und der Anode des Speichermoduls.. Darüber hinaus ist dem Fachmann
5 bekannt, dass organische Lösungsmittel durch Inkontaktbringen mit Natriumhydrid oder Natriummetall der Wassergehalt minimiert wird, so dass auf weitere Messungen des Wassergehaltes verzichtet wurde. Ferner sei zur Klarstellung angemerkt, dass alle nachfolgend aufgeführten, allgemeinen oder in Vorzugsbereichen genannten Definitionen und Parameter in beliebigen Kombinationen umfasst sind.

10 Die vorliegende Erfindung betrifft aber auch besonders bevorzugt korrosionsarme LiPF_6 -Lösungen in Acetonitril, dadurch gekennzeichnet, dass zur Entfernung von Halogenid wenigstens Natriumhydrid oder Natriummetall als Additiv, bevorzugt Natriumhydrid, eingesetzt wird.

Die erfindungsgemäße Behandlung erfolgt in der Weise, dass zu einer Lösung von LiPF_6 in Acetonitril Natriumhydrid oder Natriummetall als Additiv zugegeben wird und man das Additiv
15 bevorzugt über einen Zeitraum von einer halben Stunde bis 72 Stunden, besonders bevorzugt von einer Stunde bis 30 Stunden bei einer Temperatur von bevorzugt 10 bis 80°C , besonders bevorzugt von 20 bis 40°C auf die Lösung einwirken lässt. Dieser Verfahrensschritt wird auch als Neutralisation bezeichnet. Danach wird vorhandener ungelöster Feststoff abgetrennt und man erhält die korrosionsarme und halogenidarme Lösung von LiPF_6 . Der erfindungsgemäß zweite Schritt ist
20 die Feststoffabtrennung, die bevorzugt mittels Filtration, Sedimentation, Zentrifugation oder Flotation, besonders bevorzugt mittels Filtration, ganz besonders bevorzugt mittels Filtration über einen Filter mit einer mittleren Porenweite von 200 nm oder kleiner, durchgeführt wird.

Die vorliegende Erfindung betrifft daher auch ein Verfahren zur Herstellung korrosionsarmer Lösungen von LiPF_6 , dadurch gekennzeichnet, dass man als Neutralisationsschritt auf diese
25 Lösungen von LiPF_6 in Acetonitril wenigstens Natriumhydrid oder Natriummetall als Additiv, bevorzugt Natriumhydrid, einwirken lässt und danach im zweiten Schritt die unlöslichen Komponenten abtrennt.

Die vorliegende Erfindung betrifft bevorzugt ein Verfahren zur Herstellung korrosionsarmer Lösungen von LiPF_6 in Acetonitril, besonders bevorzugt durch Entfernung von Halogeniden, ganz
30 besonders bevorzugt von Fluorid-Ionen, insbesondere bevorzugt von Fluorid-Ionen die als HF -gebundenes Fluorid und/oder LiF -gebundenes Fluorid vorliegen. Die vorliegenden Erfindung betrifft aber auch Acetonitril-Lösungen von LiPF_6 , dadurch gekennzeichnet, dass man in einem Neutralisationsschritt auf diese Lösungen von LiPF_6 in Acetonitril wenigstens Natriumhydrid oder

Natriummetall als Additiv, bevorzugt Natriumhydrid einwirken lässt und danach in einem zweiten Schritt die unlöslichen Komponenten abtrennt. In einer bevorzugten Ausführungsform lässt man während des Neutralisationsschrittes Natriumhydrid oder Natriummetall jeweils als alleiniges Additiv auf die LiPF_6 -Lösungen in Acetonitril einwirken. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform lässt man während des Neutralisationsschrittes Natriumhydrid als alleiniges Additiv auf die LiPF_6 -Lösungen in Acetonitril einwirken.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Entgasungsverfahren nachgestellt. Bevorzugt zu entfernendes Gas ist Wasserstoff.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Acetonitril vor dem Einsatz als LiPF_6 -Lösungsmittel getrocknet.

Beispielhafte Trockenschritte werden in der WO 02/28500 AI beschrieben. Bevorzugte dem erfindungsgemäßen Verfahren vorzuschickende Trocknungsverfahren für das Acetonitril ist wenigstens eines der Reihe

- das Inkontaktbringen des Lösungsmittels mit wenigstens einem Alkalimetallhydrid unterschiedlich zu NaH oder wenigstens einem Erdalkalimetallhydrid,
- das Inkontaktbringen des Lösungsmittels mit Aluminiumoxid, Siliziumdioxid oder Calciumoxid,
- das Mischen mit einem Lösungsmittel das niedrigsiedende Azeotrope mit Wasser bildet und die sich anschließende destillative Entfernung des Wassers/Lösungsmittelazeotrops gemäß JP 02087473,
- der Einsatz inerter fluorierter Flüssigkeiten, bevorzugt C_8F_{18} als Schlepper gemäß WO 00/388 13 AI,
- das Durchblasen von trockenen Inertgasen gemäß JP 103 38 653,
- das Absorbieren von Wasser an speziell vorbehandeltem Aluminiumoxid oder natürlichen oder synthetischen Aluminiumsilikaten gemäß JP 11 054 378, JP 11 008 163 oder gemäß DE 19 827 631,
- das Inkontaktbringen des Lösungsmittels mit aminhaltigen polymerfixierten Reinigungsmitteln gemäß DE 19 827 630 oder

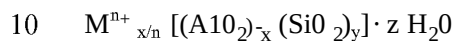
- das Trocknen mit Alkalimetallen gemäß F.P.Dousek et. al. (Chem. Listy (1973), 67 (4) 427-32) oder JP 011 22 566.

Bevorzugt werden als natürliche oder synthetische Aluminiumsilikate Molekularsieve eingesetzt.

Erfindungsgemäß zur Trocknung bevorzugt einzusetzende Molekularsieve bestehen aus Zeolithen.

- 5 Zeolithe sind kristalline Aluminiumsilikate, die in zahlreichen Modifikationen in der Natur vorkommen, aber auch synthetisch hergestellt werden können. Mehr als 150 verschiedene Zeolithe sind synthetisiert worden, 48 natürlich vorkommende Zeolithe sind bekannt. Die natürlichen Zeolithe werden mineralogisch unter dem Begriff Zeolithgruppe zusammengefasst.

Die Zusammensetzung der Stoffgruppe Zeolithe ist:



- Der Faktor **n** ist die Ladung des Kations M und beträgt bevorzugt 1 oder 2.
 - **M** ist bevorzugt ein Kation eines Alkali- oder Erdalkalimetalls. Diese Kationen werden zum elektrischen Ladungsausgleich der negativ geladenen Aluminium-Tetraeder benötigt und nicht in das Haupt-Gitter des Kristalls eingebaut, sondern halten sich in Hohlräumen des Gitters auf- und sind daher auch leicht innerhalb des Gitters beweglich und auch im Nachhinein austauschbar.
 - Der Faktor **z** gibt an, wie viele Wassermoleküle vom Kristall aufgenommen wurden. Zeolithe können Wasser und andere niedermolekulare Stoffe aufnehmen und beim Erhitzen wieder abgeben, ohne dass ihre Kristallstruktur dabei zerstört wird.
 - Das molare Verhältnis von SiO_2 zu AlO_2 bzw. y/x in der Summenformel wird als **Modul** bezeichnet. Es kann aufgrund der Löwenstein-Regel nicht kleiner als 1 werden.
- 15
- 20

Erfindungsgemäß bevorzugt als Molekülsieb einzusetzende synthetische Zeolithe sind:

Zeolith	Zusammensetzung der Elementarzelle
Zeolith A	$Na_{12} [(AlO_2)_{12} (SiO_2)_{12}] \cdot 27 H_2O$
Zeolith X	$Na_{86} [(AlO_2)_{86} (SiO_2)_{106}] \cdot 264 H_2O$
Zeolith Y	$Na_{56} [(AlO_2)_{86} (SiO_2)_{136}] \cdot 250 H_2O$
Zeolith L	$K_9 [(AlO_2)_9 (SiO_2)_{27}] \cdot 22 H_2O$

Mordenit	$\text{Na}_{8,7}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{39,3}]-24 \text{ H}_2\text{O}$
ZSM 5	$\text{Na}_{0,3}\text{H}_{3,8}[\text{AlO}_2)_4,1(\text{SiO}_2)_{9,9}]$
ZSM 11	$\text{Na}_{0,1}\text{H}_{1,7}[\text{AlO}_2)_{1,8}(\text{SiO}_2)_{94,2}]$

In einer alternativ bevorzugten Ausführungsform wird der Trocknungsschritt dem erfindungsgemäßen Verfahren nachgestellt oder gleichzeitig mit dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Abtrennung von Halogeniden angewandt.

- In einer bevorzugten Ausführungsform schließt sich an das erfindungsgemäße Verfahren eine Feststoffabtrennung, bevorzugt mit einem Filter, an, um das oder die Additive zur Abtrennung von Halogeniden und/oder Trocknung und/oder deren unlösliche Reaktionsprodukte aus der erfindungsgemäßen Lösung von LiPF_6 in Acetonitril zu entfernen.

Die erfindungsgemäßen LiPF_6 -Lösungen in Acetonitril werden bevorzugt in elektrochemischen Speichervorrichtungen, bevorzugt in Akkumulatoren oder Superkondensatoren, eingesetzt.

- Die vorliegende Erfindung betrifft deshalb auch die Verwendung der erfindungsgemäßen LiPF_6 -Lösungen in Acetonitril in elektrochemischen Speichervorrichtungen bzw. elektrochemische Speichervorrichtungen enthaltend LiPF_6 -Lösungen in Acetonitril, die durch die oben beschriebene Behandlung mit Natriumhydrid oder Natriummetall, bevorzugt mit Natriumhydrid, von Halogenid, bevorzugt von Wasser und Halogenid, befreit wurden.
- Die vorliegende Erfindung betrifft aber auch ein Verfahren zur Verbesserung der Langzeitstabilität elektrochemischer Speichervorrichtungen, bevorzugt der zu diesem Zweck einzusetzenden korrosionsarmen LiPF_6 -Lösungen in Acetonitril dadurch gekennzeichnet, dass man diese Lösungen einer Neutralisation und einer Feststoffabtrennung unterzieht, wobei die Neutralisation die Zugabe von wenigstens Natriumhydrid oder Natriummetall als Additiv, bevorzugt Natriumhydrid, zu einer Lösung des LiPF_6 in Acetonitril bedeutet und eine anschließende Feststoffabtrennung erfolgt, um das Additiv und/oder sonstige als Feststoff vorliegende Substanzen, bevorzugt nicht umgesetztes Natriumhydrid oder nicht umgesetztes Natriummetall, bevorzugt nicht umgesetztes Natriumhydrid, und Natriumfluorid als Reaktionsprodukt zu entfernen.

Beispiele

Bei allen %-Angaben handelt es sich um Gewichts-%.

Die beschriebenen Beispiele wurden, soweit nicht anders beschrieben, in einer Atmosphäre aus Argon mit einem Gehalt von < 0,1 ppm Wasser und < 0,1 ppm Sauerstoff durchgeführt.

- 5 Gemessen wurde die Konzentration des Hexafluorosphosphats und des Fluorids mit einem Ionenchromatograph mit folgenden Parametern:

Gerätetyp: Dionex ICS 2100

Säule: IonPac® AS20 2*250-mm "Analytical Column with guard"

Probenvolumen: 1 µl

- 10 Eluent: KOH Gradient: 0 min/15 mM, 10 min/15 mM, 13 min/80 mM, 27 min/100 mM, 27.1 min/15 mM, 34 min/15 mM

Eluent Fließrate: 0,25 ml/min

Temperatur: 30°C

Self-Regenerating Suppressor: ASRS® 300 (2-mm)

15

Reduktion des freien Fluoridwertes durch Neutralisation:**Beispiel 1:**

- 20 Zu 10 g einer, über einen 200 nm Spritzenfilter filtrierten Lösung von 14,8 % LiPF₆ in über Molekularsieb getrocknetem Acetonitril mit einem freien Fluorid-Gehalt von 0,97 % wurden 150 mg Natriumhydrid gegeben. Nach ca. 15 Stunden wurde eine Probe der Lösung entnommen, über einen Spritzenfilter mit einer Porenweite von 200 nm filtriert und analysiert. Der Gehalt der Lösung an Fluorid lag unter der Erfassungsrenze von 2 ppm.

Patentansprüche:

1. LiPF₆-Lösungen erhältlich durch Behandlung einer nichtwässrigen, halogenidhaltigen LiPF₆-Lösung mit wenigstens Natriumhydrid oder Natriummetall als Additiv, wobei das LiPF₆ in gelöst ist.
- 5 2. LiPF₆-Lösungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Natriumhydrid oder Natriummetall jeweils als alleiniges Additiv eingesetzt wird.
3. LiPF₆-Lösungen gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Acetonitril vor dem Einsatz als LiPF₆-Lösungsmittel getrocknet wurde.
4. LiPF₆-Lösungen gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Trocknungsverfahren
10 wenigstens eines der Reihe
 - das Inkontaktbringen des Lösungsmittels mit wenigstens einem Alkalimetallhydrid unterschiedlich zu NaH oder wenigstens einem Erdalkalimetallhydrid,
 - das Inkontaktbringen des Lösungsmittels mit Aluminiumoxid, Siliziumdioxid oder Calciumoxid,
 - 15 - das Mischen mit einem Lösungsmittel das niedrigsiedende Azeotrope mit Wasser bildet und die sich anschließende destillative Entfernung des Wassers/Lösungsmittelazeotrops,
 - der Einsatz inerter fluorierter Flüssigkeiten, bevorzugt C₈F₁₈ als Schlepper,
 - das Durchblasen von trockenen Inertgasen,
 - 20 - das Absorbieren von Wasser an speziell vorbehandeltem Aluminiumoxid oder natürlichen oder synthetischen Aluminiumsilikaten,
 - das Inkontaktbringen des Lösungsmittels mit aminhaltigen polymerfixierten Reinigungsmitteln oder
 - das Trocknen mit Alkalimetallen durchgeführt wird.
- 25 5. LiPF₆-Lösungen gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass als natürliche oder synthetische Aluminiumsilikate Molekularsiebe eingesetzt werden.

6. LiPF_6 -Lösungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass Natriumhydrid als alleiniges Additiv eingesetzt wird.
7. Verfahren zur Herstellung korrosionsarmer Lösungen von LiPF_6 , dadurch gekennzeichnet, dass man als Neutralisationsschritt auf diese Lösungen von LiPF_6 wenigstens Natriumhydrid oder Natriummetall als Additiv, bevorzugt Natriumhydrid, einwirken lässt und danach in einem zweiten Schritt die unlöslichen Komponenten abtrennt, wobei das LiPF_6 in Acetonitril gelöst ist.
8. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass dieses zur Entfernung von Halogeniden, bevorzugt von Fluorid-Ionen, eingesetzt wird.
9. Verfahren gemäß der Ansprüche 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Acetonitril zuvor getrocknet wurde und als Trocknungsverfahren wenigstens eines der Reihe
- das Inkontaktbringen des Lösungsmittels mit wenigstens einem Alkalimetallhydrid unterschiedlich zu NaH oder wenigstens einem Erdalkalimetallhydrid,,
 - das Inkontaktbringen des Lösungsmittels mit Aluminiumoxid, Siliziumdioxid oder Calciumoxid,
 - das Mischen mit einem Lösungsmittel das niedrigsiedende Azeotrope mit Wasser bildet und die sich anschließende destillative Entfernung des Wassers/Lösungsmittelazeotrops,
 - der Einsatz inerter fluorierter Flüssigkeiten, bevorzugt C_8F_{18} als Schlepper,
 - das Durchblasen von trockenen Inertgasen,
 - das Absorbieren von Wasser an speziell vorbehandeltem Aluminiumoxid oder natürlichen oder synthetischen Aluminiumsilikaten,
 - das Inkontaktbringen des Lösungsmittels mit aminhaltigen polymerfixierten Reinigungsmitteln oder
 - das Trocknen mit Alkalimetallen
- durchgeführt wird.

10. Verwendung von wenigstens Natriumhydrid oder Natriummetall als Additiv, bevorzugt Natriumhydrid, zur Herstellung nicht-korrosiver Lösungen von LiPF_6 , wobei dieses in Acetonitril gelöst ist.
11. Verwendung gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die nicht-korrosiven LiPF_6 -
5 Lösungen in Acetonitril in elektrochemischen Speichervorrichtungen eingesetzt werden.
12. Verfahren zur Verringerung der Korrosivität der Lösungen in elektrochemischen Speichervorrichtungen, bevorzugt der zu diesem Zweck einzusetzenden LiPF_6 -Lösungen, dadurch gekennzeichnet, dass man diese Lösungen einer Neutralisation und einer Feststoffabtrennung unterzieht, wobei die Neutralisation die Zugabe von wenigstens
10 Natriumhydrid oder Natriummetall als Additiv, bevorzugt Natriumhydrid, zu einer Lösung des LiPF_6 in Acetonitril bedeutet und die anschließende Feststoffabtrennung mittels Filtration, Sedimentation, Zentrifugation oder Flotation, bevorzugt mittels Filtration, erfolgt, um das Additiv und/oder sonstige als Feststoff vorliegende Substanzen, bevorzugt Natriumfluorid und überschüssiges Natriumhydrid oder Natriummetall zu entfernen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/076610

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C01D15/00 C01B25/455 H01M10/0568 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, WPI Data, COMPENDEX, INSPEC		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No.
Y	DE 198 16 691 AI (RIEDEL DE HAEN GMBH [DE]) 21 October 1999 (1999-10-21) column 1, line 46 - line 55 Claims	1-12
Y	----- WO 02/28500 AI (CHEMETALL GMBH [DE]; WITTELMANN ULRICH [DE]; SCHADE KLAUS [DE]; LISCHK) 11 April 2002 (2002-04-11) cited in the application the whole document -----	1-12
☐ 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) on 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 4 February 2013	Date of mailing of the international search report 11/02/2013	
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 Van der Poel , Wim	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/076610

Patent document cited in search report		Publioation date	Patent family member(s)	Publioation date
DE 19816691	AI	21-10-1999	DE 19816691 AI	21-10-1999
			TW 509659 B	11-11-2002
			WO 9952823 AI	21-10-1999

WO 0228500	AI	11-04-2002	AU 1498402 A	15-04-2002
			CA 2424361 AI	25-03-2003
			CN 1476343 A	18-02-2004
			DE 10049097 AI	25-04-2002
			EP 1330299 AI	30-07-2003
			JP 5021147 B2	05-09-2012
			JP 2004511068 A	08-04-2004
			TW 1232126 B	11-05-2005
			US 2004096746 AI	20-05-2004
			US 2006138056 AI	29-06-2006
			WO 0228500 AI	11-04-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/076610

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C01D15/00 C01B25/455 H01M10/0568
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C01D C01B H01M

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 198 16 691 AI (RI EDEL DE HAEN GMBH [DE]) 21. Oktober 1999 (1999-10-21) Spalte 1, Zeile 46 - Zeile 55 Ansprüche -----	1-12
Y	wo 02/28500 AI (CHEMETALL GMBH [DE] ; WETELMANN ULRICH [DE] ; SCHADE KLAUS [DE] ; LISCHK) 11. April 2002 (2002-04-11) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-12



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

4. Februar 2013

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

11/02/2013

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Van der Poel , Wim

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/076610

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument			Datum der Veröffentlichung			Mitglied(er) der Patentfamilie			Datum der Veröffentlichung		
DE	19816691	AI	21-10-1999	DE	19816691	AI			21-10-1999		
				TW	509659	B			11-11-2002		
				WO	9952823	AI			21-10-1999		

WO	0228500	AI	11-04-2002	AU	1498402	A			15-04-2002		
				CA	2424361	AI			25-03-2003		
				CN	1476343	A			18-02-2004		
				DE	10049097	AI			25-04-2002		
				EP	1330299	AI			30-07-2003		
				JP	5021147	B2			05-09-2012		
				JP	2004511068	A			08-04-2004		
				TW	1232126	B			11-05-2005		
				US	2004096746	AI			20-05-2004		
				US	2006138056	AI			29-06-2006		
				WO	0228500	AI			11-04-2002		
