

(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 2013/092991 AI

(51) Internationale Patentklassifikation:

C01B 25/455 (2006.01) **C01D 15/00** (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/076617

(22) Internationales Anmeldedatum:

21. Dezember 2012 (21.12.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

11195638.9 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)

— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

(54) Title: LIPF₆ SOLUTIONS

(54) Bezeichnung : LIPF₆-LÖSUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to low-corrosion, low-halide LiPF₆ Solutions, 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 sowie deren Verwendung in elektrochemischen Speichervorrichtungen und ein Verfahren zur Herstellung derselben.



WO 2013/092991 A1

LiPF₆-Lösungen

Die vorliegende Erfindung betrifft LiPF₆-Lösungen 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 zusätzlich 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-Gehaltes, 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_3 in Diethylether, bei dem eine Suspension von LiF in Diethylether angesäuert und anschließend mit PCL_3 umgesetzt 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 AI vorgeschlagen, die LiPF_6 -haltige Lösung mit 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. Das ebenfalls vorgeschlagene NaH reagiert zwar sehr schnell, aber hat den großen Nachteil, das hiermit Natriumionen in die Lösung gegeben werden, die den späteren Einsatz des LiPF_6 -Lösung stören können. Durch eine Verunreinigung von LiPF_6 -Lösungen mit weiteren Metallen können die elektrochemischen Prozesse in der Zelle einer elektrochemischen Speichervorrichtung, insbesondere durch Ausbildung von Solid Elektrolyte Interphase(s) (SEI), ungünstig beeinflusst werden, beziehungsweise unerwünschte Redoxprozesse einsetzen.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand daher in der Bereitstellung nicht-korrosiver halogenidarmer und wasserarmer LiPF_6 -Lösungen in organischen Lösungsmitteln zwecks Einsatz in elektrochemischen Speichervorrichtungen, ohne die Lösungen während der Neutralisation durch fremde Alkalimetalle, abgesehen des durch das Herstellungsverfahren zwangsläufig vorliegenden Lithiums, zu verunreinigen.

Die Lösung der Aufgabe und somit Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Herstellung einer nicht-korrosiven / korrosionsarmen, halogenidarmen sowie wasserfreien LiPF_6 -Lösung, erhältlich durch Behandlung einer nichtwässrigen, halogenidhaltigen LiPF_6 -Lösung mit wenigstens

Calciumhydrid oder Calciummetall als Additiv, wobei das LiPF_6 in wenigstens einem Lösungsmittel aus der Reihe der organischen Nitrile oder der organischen Carbonate gelöst ist.

Calciumhydrid wird in der Technik breit eingesetzt, ist vergleichsweise günstig und im Vergleich zu anderen Metallhydriden - vor allem Alkalimetallhydriden - einfacher zu handhaben, da
5 reaktionsträger.

Überraschenderweise gelingt es, LiPF_6 -Lösungen in besagten Lösungsmitteln mit einem Gehalt an Wasser von weniger als 20 ppm und einem Gesamtgehalt an Fluorid von weniger als 4000 ppm herzustellen, deren Korrosionswirkung in einem Lithiumionenakkumulator auch über einen längeren Zeitraum hinweg vernachlässigbar ist. Des weiteren wurde überraschend gefunden, daß der Einsatz
10 von Calciumhydrid zu keiner Verunreinigung der Lösung mit Calcium-Ionen führt

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. Entsprechend bedeutet „halogenidarm“ im Sinne der vorliegenden Erfindung, dass der Gehalt gelöster und/oder ungelöster Fluorid-Ionen in der LiPF_6 -Lösung kleiner 4000 ppm ist. Wasserfrei im
15 Sinne der vorliegenden Erfindung bedeutet einen Wassergehalt von $< 100\text{ppm}$. Nicht-korrosiv im Sinne der vorliegenden Erfindung bedeutet, daß die Lösung einen Wassergehalt von $< 100\text{ppm}$ und gleichzeitig einen Gesamtfluoridgehalt von $< 4000\text{ppm}$ aufweist. Dem Fachmann ist bekannt, daß die Kombination aus Wasser und Halogenid zu Korrosionserscheinungen an Metallen - in elektrochemischen Speichervorrichtungen vor allem an der Kathode und der Anode des
20 Speichermoduls - führt. Ferner sei zur Klarstellung angemerkt, dass alle nachfolgend aufgeführten, allgemeinen oder in Vorzugsbereichen genannten Definitionen und Parameter in beliebigen Kombinationen umfasst sind.

Erfindungsgemäß als Lösungsmittel bevorzugt einzusetzendes organisches Nitril ist Acetonitril. Erfindungsgemäß als Lösungsmittel bevorzugt einzusetzende organische Carbonate sind
25 Dimethylcarbonat und Diethylcarbonat, besonders bevorzugt Dimethylcarbonat.

Die vorliegende Erfindung betrifft deshalb besonders bevorzugt korrosionsarme LiPF_6 -Lösungen in Acetonitril, dadurch gekennzeichnet, dass zur Entfernung von Halogenid wenigstens Calciumhydrid oder Calciummetall als Additiv, bevorzugt Calciumhydrid eingesetzt wird.

Die vorliegende Erfindung betrifft aber auch besonders bevorzugt korrosionsarme LiPF_6 -Lösungen
30 in Dimethylcarbonat, dadurch gekennzeichnet, dass zur Entfernung von Halogenid wenigstens Calciumhydrid oder Calciummetall als Additiv, bevorzugt Calciumhydrid eingesetzt wird.

Die erfindungsgemäße Behandlung erfolgt in der Weise, dass zu einer Lösung von LiPF_6 in wenigstens einem der genannten Lösungsmittel das Additiv zugegeben wird und man das Additiv über einen Zeitraum von bevorzugt 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 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 Lösungen von LiPF_6 wenigstens Calciumhydrid oder Calciummetall als Additiv einwirken lässt und danach im zweiten Schritt die unlöslichen Komponenten abtrennt, wobei das LiPF_6 in wenigstens einem Lösungsmittel aus der Reihe der organischen Nitrile oder der organischen Carbonate gelöst ist.

Die vorliegende Erfindung betrifft bevorzugt ein Verfahren zur Herstellung korrosionsarmer Lösungen von LiPF_6 , besonders bevorzugt durch Entfernung von Halogeniden, ganz besonders bevorzugt von Fluorid-Ionen, insbesondere bevorzugt von Fluorid-Ionen die als HF-gebundenes Fluorid und/oder LiF-gebundenes Fluorid vorliegen, aus Lösungen von LiPF_6 , dadurch gekennzeichnet, dass man in einem Neutralisationsschritt auf diese Lösungen von LiPF_6 wenigstens Calciumhydrid oder Calciummetall als Additiv einwirken lässt und danach in einem zweiten Schritt die unlöslichen Komponenten abtrennt, wobei das LiPF_6 in wenigstens einem Lösungsmittel aus der Reihe der organischen Nitrile oder der organischen Carbonate gelöst ist. In einer bevorzugten Ausführungsform lässt man während des Neutralisationsschrittes Calciumhydrid oder Calciummetall als alleiniges Additiv auf die Lösungen von LiPF_6 einwirken.

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

In einer bevorzugten Ausführungsform werden die erfindungsgemäß einzusetzenden Lösungsmittel vor dem Einsatz als LiPF_6 -Lösungsmittel getrocknet.

Beispielhafte Trockenschritte werden in der WO 02/28500 AI beschrieben. Bevorzugte dem erfindungsgemäßen Verfahren vorauszuschickende Trocknungsverfahren für die einzusetzenden Lösungsmittel allein ist wenigstens eines der Reihe

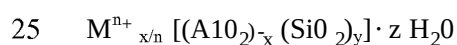
- das Inkontaktbringen des Lösungsmittels/Flüssigelektrolyten mit wenigstens einem Alkalimetallhydrid,
- das Inkontaktbringen des Lösungsmittels mit Aluminiumoxid, Siliziumdioxid oder Calciumoxid,
- 5 - das Mischen mit einem Lösungsmittel das niedrigsiedende Azeotrope mit Wasser bildet und die sich anschließende destillative Entfernung des Wassers/Lösungsmittelazeotrops gemäß JP 02087473,
- der Einsatz inerter fluorierter Flüssigkeiten, bevorzugt C_8F_{18} als Schlepper gemäß WO 00/388 13 A I,
- 10 - 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 der $LiPF_6$ -Lösung mit aminhaltigen polymerfixierten
- 15 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 0 11 22 566.

Bevorzugt werden als natürliche oder synthetische Aluminiumsilikate Molekularsiebe eingesetzt.

Erfindungsgemäß zur Trocknung bevorzugt einzusetzende Molekularsiebe bestehen aus Zeolithen.

- 20 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.

Erfindungsgemäß bevorzugt als Molekülsieb einzusetzende synthetische Zeolithe sind:

Zeolith	Zusammensetzung der Elementarzelle
Zeolith A	$\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 27 \text{ H}_2\text{O}$
Zeolith X	$\text{Na}_{86}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}] \cdot 264 \text{ H}_2\text{O}$
Zeolith Y	$\text{Na}_{56}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{136}] \cdot 250 \text{ H}_2\text{O}$
Zeolith L	$\text{K}_9[(\text{AlO}_2)_9(\text{SiO}_2)_{27}] \cdot 22 \text{ H}_2\text{O}$
Mordenit	$\text{Na}_{8,7}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{39,3}] \cdot 24 \text{ H}_2\text{O}$
ZSM 5	$\text{Na}_{0,3}\text{H}_{3,8}[\text{AlO}_2]_{4,1}(\text{SiO}_2)_{91,9}$
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. Bevorzugte Trocknungsmittel sind in diesem Fall P_2O_5 , natürliche oder synthetische Aluminiumsilikate.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Oberfläche des Calciumhydrids bzw. des Calciummetalles während seines Einsatzes als Additiv also während des Neutralisationsschrittes durch geeignete Hilfsmittel aktiv gehalten, um eine eventuelle, an der Oberfläche stattfindende,

Inaktivierung durch Anlagerung von Calciumfluorid zu verhindern. Bevorzugte Hilfsmittel sind hierzu Ultraschallgeräte, Ultraturax oder Strahldispersatoren. Dem Fachmann sind darüber hinaus ggf. weitere Hilfsmittel zu diesem Zweck bekannt.

5 In einer bevorzugten Ausführungsform wird dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Entgasungsverfahren nachgestellt. Bevorzugt zu entfernende Gase sind H_2 , CO_2 oder SiF_4 .

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 $LiPF_6$ zu entfernen.

10 Die erfindungsgemäßen $LiPF_6$ -Lösungen 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 elektrochemischen Speichervorrichtungen bzw. elektrochemische Speichervorrichtungen enthaltend $LiPF_6$ -Lösungen, die durch die oben beschriebene Behandlung mit Calciumhydrid oder
15 Calciummetall 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, dadurch gekennzeichnet, dass man diese Lösungen einer Neutralisation und einer Feststoffabtrennung unterzieht, wobei die Neutralisation die Zugabe von
20 wenigstens Calciumhydrid oder Calciummetall als Additiv zu einer Lösung des $LiPF_6$ in wenigstens einem Lösungsmittel aus der Reihe der organischen Nitrile oder der organischen Carbonate bedeutet und eine anschließende Feststoffabtrennung erfolgt, um das Additiv und/oder sonstige als Feststoff vorliegende Substanzen, bevorzugt nicht umgesetztes Calciumhydrid oder Calciummetall und Calciumfluorid 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

Gemessen wurde die Konzentration der Kationen mit einem Ionenchromatograph mit folgenden Parametern:

Gerätetyp: Dionex ICS 2100

Säule: IonPac CS16 3*250-mm "Analytical Column with guard"

- 20 Probenvolumen: 1 µl

Eluent: 36 mM Methansulfonsäure isokratisch, also die Zusammensetzung des Laufmittels wird während der Trennung konstant gehalten

Eluent Fließrate: 0,5 ml/min

- 25 Temperatur: 60°C

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

- 30 Wassergehalte wurden bestimmt über Coulometrische Titration nach dem Karl-Fischer-Verfahren auf einem Gerät der Firma Metrohm, Typ Titrando® 851 Coulometer nach Standardverfahren. Die Vorteile sowie die Durchführung, die anzuwendende Norm und für die Bestimmung zu verwendende Apparate werden beispielsweise beschrieben in P.Bruttel, R.Schlink, „Wasserbestimmung durch Karl-Fischer-Titration“, Metrohm Monographie 8.026.5001, 2003-06. ASRS® 300 und CSRS®

300 stammen von Dionex Corporation (siehe Dionex Corp., Doc. No.03 1956-05, August 2007).

IonPac® AS20 ist eine Hydroxid-selektive Austauscher-Säule der Dionex Corporation.

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

Zu 10,29 g einer, über einen 200 nm Spritzenfilter filtrierten Lösung von 34,27 % LiPF_6 in über Molekularsieb getrocknetem Dimethylcarbonat mit einem freien Fluorid-Gehalt von 0,97 % wurden
5 239,7 mg CaH_2 in kleinen Portionen zugegeben. 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 betrug nur noch 0,64 Gew.-%. Durch weitere Zugabe von 271,8 mg CaH_2 und weitere ca. 15 Stunden später betrug der Fluorid-Gehalt einer wie oben filtrierten Lösung nur noch 0,36 %. Der Calciumgehalt dieser Lösung lag bei 63 ppm. Der Wassergehalt der Lösung
10 lag bei 22,5 ppm.

Beispiel 2:

Zu 10 g einer, über einen 200 nm Spritzenfilter filtrierten Lösung von 14,81 % LiPF_6 in über Molekularsieb getrocknetem Acetonitril mit einem freien Fluorid-Gehalt von 0,50 % wurden 200 mg Calciumhydrid gegeben. Nach 26 Tagen wurde eine Probe der Lösung entnommen, über einen
15 Spritzenfilter mit einer Porenweite von 200 nm filtriert und analysiert. Der Fluorid-Gehalt der Lösung betrug nur noch 0,24 Gew.-%. Der Calciumgehalt dieser Lösung lag bei 20ppm. Der Wassergehalt der Lösung lag bei 56 ppm.

Patentansprüche:

1. LiPF₆-Lösungen erhältlich durch Behandlung einer nichtwässrigen, halogenidhaltigen LiPF₆-Lösung mit wenigstens Calciumhydrid oder Calciummetall als Additiv, wobei das LiPF₆ in wenigstens einem Lösungsmittel aus der Reihe der organischen Nitrile oder der organischen Carbonate gelöst ist.
5
2. LiPF₆-Lösungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als organisches Nitril Acetonitril eingesetzt wird.
3. LiPF₆-Lösungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als organisches Carbonat Dimethylcarbonat oder Diethylcarbonat, bevorzugt Dimethylcarbonat eingesetzt wird.
- 10 4. LiPF₆-Lösungen gemäß Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das LiPF₆ in Acetonitril vorliegt und zur Entfernung von Halogenid wenigstens Calciumhydrid oder Calciummetall als Additiv eingesetzt wird.
5. LiPF₆-Lösungen gemäß der Ansprüche 1 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass das LiPF₆ in Dimethylcarbonat oder Diethylcarbonat vorliegt und zur Entfernung von Halogenid wenigstens Calciumhydrid oder Calciummetall als Additiv eingesetzt wird.
15
6. LiPF₆-Lösungen gemäß der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das oder die einzusetzende[^]) Lösungsmittel vor dem Einsatz als LiPF₆-Lösungsmittel getrocknet wurde(n).
7. LiPF₆-Lösungen gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Trocknungsverfahren wenigstens eines der Reihe
20
 - das Inkontaktbringen des Lösungsmittels/Flüssig-elektrolyten mit wenigstens einem Alkalimetallhydrid,
 - das Inkontaktbringen des Lösungsmittels mit Aluminiumoxid, Siliziumdioxid oder Calciumoxid,
 - 25 - 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,
 - das Absorbieren von Wasser an speziell vorbehandeltem Aluminiumoxid oder natürlichen oder synthetischen Aluminiumsilikaten,
 - das Inkontaktbringen der LiPF_6 -Lösung mit aminhaltigen polymerfixierten Reinigungsmitteln oder
- 5
- das Trocknen mit Alkalimetallen
- durchgeführt wird.
8. LiPF_6 -Lösungen gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass als natürliche oder synthetische Aluminiumsilikate Molekularsiebe eingesetzt werden.
- 10 9. Verfahren zur Herstellung korrosionsarmer Lösungen von LiPF_6 , dadurch gekennzeichnet, dass man als Neutralisationsschritt auf diese Lösungen von LiPF_6 wenigstens Calciumhydrid oder Calciummetall als Additiv einwirken lässt und danach in einem zweiten Schritt die unlöslichen Komponenten abtrennt, wobei das LiPF_6 in wenigstens einem Lösungsmittel aus der Reihe der organischen Nitrile oder der organischen Carbonate gelöst ist.
- 15 10. Verfahren gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass dieses zur Entfernung von Halogeniden, bevorzugt von Fluorid-Ionen, eingesetzt wird.
11. Verfahren gemäß der Ansprüche 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass das oder die einzusetzende[^]) Lösungsmittel zuvor getrocknet wurde(n) und als Trocknungsverfahren wenigstens eines der Reihe
- 20
- das Inkontaktbringen des Lösungsmittels/Flüssig-elektrolyten mit wenigstens einem Alkalimetallhydrid,
 - das Mischen mit einem Lösungsmittel das niedrigsiedende Azeotrope mit Wasser bildet und die sich anschließende destillative Entfernung des Wassers/Lösungsmittelazeotrops,
- 25
- 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 der LiPF_6 -Lösung mit aminhaltigen polymerfixierten Reinigungsmitteln oder
 - das Trocknen mit Alkalimetallen durchgeführt wird.
12. Verwendung von wenigstens Calciumhydrid oder Calciummetall als Additiv zur Herstellung
5 nicht-korrosiver Lösungen von LiPF_6 , wobei dieses in wenigstens einem Lösungsmittel der Reihe der organischen Carbonate oder organischen Nitrile gelöst ist.
13. Verwendung der LiPF_6 -Lösungen gemäß der Ansprüche 1 bis 8 in elektrochemischen Speichervorrichtungen.
14. Verfahren zur Verringerung der Korrosivität der Lösungen in elektrochemischen
10 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 Calciumhydrid oder Calciummetall als Additiv zu einer Lösung des LiPF_6 in wenigstens einem Lösungsmittel aus der Reihe der organischen Nitrile oder der organischen Carbonate
15 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 Calciumfluorid und überschüssiges Calciumhydrid oder Calciummetall zu entfernen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2012/076617

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C01B25/455 C01D15/00
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) onto both national Classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (Classification System followed by Classification Symbols)

C01D C01B

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 , WPI Data, PAJ, COMPENDEX, INSPEC

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 1 976 048 AI (CENTRAL GLASS CO LTD [JP]) 1 October 2008 (2008-10-01) examples 1-3 , -----	1-8, 13 9-12 , 14
X A	US 6 197 205 BI (TSUJI0KA SHOUICHI [JP] ET AL) 6 March 2001 (2001-03-06) examples 1-3 ,6,7 -----	1-8, 13 9-12 , 14
X A	WO 98/23536 AI (FMC CORP [US] ; SALMON DENNIS J [US] ; BARNETTE D WAYNE [US]) 4 June 1998 (1998-06-04) examples 1-4 ----- -/- .	1-8, 13 9-12 , 14



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

28 March 2013

Date of mailing of the international search report

15/04/2013

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

Lecerf, Ni col as

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/076617

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No.
X	DATABASE WPI Week 200720 Thomson Scientific, London, GB; AN 2007-199921 XP002678432, & WO 2006/137177 AI (MITSUBISHI CHEM CORP) 28 December 2006 (2006-12-28)	1-8, 13
A	abstract -----	9-12, 14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/076617

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1976048	AI	01-10-2008	CN 101310407 A	19-11-2008
			EP 1976048 AI	01-10-2008
			KR 20080069270 A	25-07-2008
			US 2009311610 AI	17-12-2009
			WO 2007066464 AI	14-06-2007

US 6197205	BL	06-03-2001	CA 2193119 AI	15-06-1997
			US 6197205 BL	06-03-2001

WO 9823536	AI	04-06-1998	AU 5688798 A	22-06-1998
			EP 0956263 AI	17-11-1999
			JP 2000505042 A	25-04-2000
			US 6001325 A	14-12-1999
			US 6033808 A	07-03-2000
			WO 9823536 AI	04-06-1998

WO 2006137177	AI	28-12-2006	CN 101208266 A	25-06-2008
			CN 101847753 A	29-09-2010
			CN 101847754 A	29-09-2010
			EP 1905739 AI	02-04-2008
			KR 20080018897 A	28-02-2008
			KR 20120106886 A	26-09-2012
			KR 20130006707 A	17-01-2013
			US 2008305402 AI	11-12-2008
			US 2012100435 AI	26-04-2012
			WO 2006137177 AI	28-12-2006

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C01B25/455 C01D15/00

ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C01D C01B

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 , WPI Data, PAJ, COMPENDEX, INSPEC

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 976 048 AI (CENTRAL GLASS CO LTD [JP]) 1. Oktober 2008 (2008-10-01)	1-8, 13
A	Bei spi ele 1-3 , -----	9-12 , 14
X	US 6 197 205 BI (TSUJI0KA SH0UICHI [JP] ET AL) 6. März 2001 (2001-03-06)	1-8, 13
A	Bei spi ele 1-3 ,6,7 -----	9-12 , 14
X	wo 98/23536 AI (FMC CORP [US] ; SALMON DENNIS J [US] ; BARNETTE D WAYNE [US]) 4. Juni 1998 (1998-06-04)	1-8, 13
A	Bei spi ele 1-4 -----	9-12 , 14
	-/- .	



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

28. März 2013

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

15/04/2013

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

Lecerf, Ni col as

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE WPI Week 200720 Thomson Scientific, London, GB; AN 2007-199921 XP002678432, & WO 2006/137177 AI (MITSUBISHI CHEM CORP) 28. Dezember 2006 (2006-12-28)	1-8, 13
A	Zusammenfassung -----	9-12, 14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/076617

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1976048	AI	01-10-2008	CN 101310407 A 19-11-2008
			EP 1976048 AI 01-10-2008
			KR 20080069270 A 25-07-2008
			US 2009311610 AI 17-12-2009
			WO 2007066464 AI 14-06-2007

US 6197205	BL	06-03-2001	CA 2193119 AI 15-06-1997
			US 6197205 BL 06-03-2001

WO 9823536	AI	04-06-1998	AU 5688798 A 22-06-1998
			EP 0956263 AI 17-11-1999
			JP 2000505042 A 25-04-2000
			US 6001325 A 14-12-1999
			US 6033808 A 07-03-2000
			WO 9823536 AI 04-06-1998

WO 2006137177	AI	28-12-2006	CN 101208266 A 25-06-2008
			CN 101847753 A 29-09-2010
			CN 101847754 A 29-09-2010
			EP 1905739 AI 02-04-2008
			KR 20080018897 A 28-02-2008
			KR 20120106886 A 26-09-2012
			KR 20130006707 A 17-01-2013
			US 2008305402 AI 11-12-2008
			US 2012100435 AI 26-04-2012
			WO 2006137177 AI 28-12-2006
