



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103052592 B

(45) 授权公告日 2016. 02. 24

(21) 申请号 201180038321. 5

(22) 申请日 2011. 07. 29

(30) 优先权数据

10171881. 5 2010. 08. 04 EP

10188108. 4 2010. 10. 19 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 02. 04

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2011/063106 2011. 07. 29

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/016924 EN 2012. 02. 09

(73) 专利权人 索尔维公司

地址 比利时布鲁塞尔

(72) 发明人 阿尔夫·舒尔茨

普拉西多·加西亚-胡安

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 林森

(51) Int. Cl.

C01B 9/08(2006. 01)

C01B 25/10(2006. 01)

H01M 10/052(2006. 01)

H01M 10/0563(2006. 01)

C01B 25/455(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101626978 A, 2010. 01. 13,

WO 2010064637 A1, 2010. 06. 10,

CN 101080361 A, 2007. 11. 28,

JP 2005219994 A, 2005. 08. 18,

EP 2061115 A1, 2009. 05. 20,

CN 101626978 A, 2010. 01. 13,

EP 2065339 A1, 2009. 06. 03,

审查员 王蕾

权利要求书1页 说明书11页

(54) 发明名称

从 POF_3 或 PF_5 制造 LiPO_2F_2

(57) 摘要

通过 POF_3 、 PF_5 或其混合物与 Li_3PO_4 反应来形成一种含 LiPO_2F_2 的混合物而制造了一种用于电池的电解质盐添加剂 LiPO_2F_2 。当施用 POF_3 时,优选地用也可适用作锂离子电池溶剂的一种溶剂来从反应混合物中萃取实质上仅包含 LiPO_2F_2 的反应混合物。如果施用 PF_5 ,则取决于 PF_5 与 Li_3PO_4 的摩尔比,该反应混合物还包含 LiF 和/或 LiPF_6 。为了从 LiF 中分离纯的 LiPO_2F_2 ,例如可以将实质上仅包含 LiPO_2F_2 和 LiF 的反应混合物用二甲氧基乙烷、丙酮、碳酸二甲酯或碳酸亚丙酯进行萃取。为了从 LiPF_6 中分离纯的 LiPO_2F_2 ,优选地用也可适用作锂离子电池中 LiPF_6 的溶剂的一种溶剂从反应混合物中萃取实质上仅包含这些成分的反应混合物,以便溶解并且去除 LiPF_6 。

1. 一种制备 LiPO_2F_2 的方法, 其通过 Li_3PO_4 与具有 P-F 键的化合物进行反应, 由此形成含 LiPO_2F_2 的反应混合物, 所述具有 P-F 键的化合物选自 POF_3 、 PF_5 及其混合物。

2. 如权利要求 1 所述的方法, 其中使 PF_5 与 Li_3PO_4 进行反应从而形成含 LiPO_2F_2 的反应混合物。

3. 如权利要求 2 所述的方法, 其中 PF_5 与 Li_3PO_4 的摩尔比等于或大于 1 并且小于 2。

4. 如权利要求 2 所述的方法, 其中 PF_5 与 Li_3PO_4 的摩尔比等于或大于 2 并且小于 4。

5. 如权利要求 2 至 4 中任一项所述的方法, 其中 PF_5 与 Li_3PO_4 之间的反应是在环境温度下进行的。

6. 如权利要求 1 所述的方法, 其中使 POF_3 与 Li_3PO_4 进行反应从而形成含 LiPO_2F_2 的反应混合物。

7. 如权利要求 6 所述的方法, 其中 POF_3 与 Li_3PO_4 的摩尔比等于或大于 2 并且等于或小于 4。

8. 如权利要求 1、6 和 7 中任一项所述的方法, 其中 POF_3 与 Li_3PO_4 之间的反应是在从 50°C 至 90°C 的温度下进行的。

9. 如权利要求 1 所述的方法, 其中用溶剂从含有 LiPO_2F_2 和 LiF 的反应混合物中萃取所形成的 LiPO_2F_2 , 所述溶剂选自: 碳酸二甲酯、碳酸亚丙酯、乙腈、二甲氧基乙烷、丙酮、或者其中两种或更多种的混合物。

10. 如权利要求 9 所述的方法, 其中在萃取 LiPO_2F_2 之前使所形成的 LiPF_6 分解以形成 LiF 和 PF_5 。

11. 如权利要求 1 所述的方法, 其中用溶剂从包含 LiPO_2F_2 和 LiPF_6 的反应混合物中萃取所形成的 LiPF_6 。

12. 如权利要求 11 所述的方法, 其中施用了适合作为锂离子电池中的电解质溶剂的溶剂来萃取 LiPF_6 。

13. 如权利要求 12 所述的方法, 其中所述溶剂选自: 碳酸二甲酯、碳酸甲基乙基酯、碳酸亚丙酯、乙腈、二甲氧基乙烷、丙酮、或者其中两种或更多种的混合物。

14. 如权利要求 9 至 13 中任一项所述的方法, 其中将所述溶剂从 LiPO_2F_2 中移除以分离出经纯化的 LiPO_2F_2 。

从 POF_3 或 PF_5 制造 LiPO_2F_2

[0001] 本发明要求 2010 年 8 月 4 日提交的欧洲专利申请号 10171881.5 以及 2010 年 10 月 19 日提交的欧洲专利申请号 10188108.4 的优先权,出于所有的目的,将其完整内容通过引用结合在此。本发明涉及一种用于制造 LiPO_2F_2 的方法;更确切地说,它涉及一种用于制造 LiPO_2F_2 的方法,该方法包括使一种化合物与正磷酸锂 (Li_3PO_4) 反应的一个步骤,该化合物具有一个 P-F 键并且是选自下组,该组由以下各项组成:五氟化磷 (PF_5)、磷酰氟 (POF_3)、以及它们的混合物。本发明还针对 POF_3 在制造 LiPO_2F_2 中的用途。

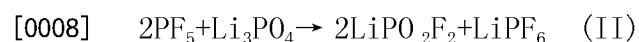
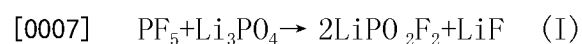
[0002] 二氟磷酸锂, LiPO_2F_2 , 作为用于锂离子电池的电解质盐或包含电解质盐的一种电解质组合物的添加剂是有用的。因此, W02008/111367 披露了如何从氟化物之外的一种卤化物、 LiPF_6 和水来制造 LiPF_6 和 LiPO_2F_2 的混合物。生成的、溶解在非质子溶剂中的盐混合物被用作锂离子电池的电解质溶液。EP-A-2061115 作为当时的现有技术描述了从 P_2O_5 和 Li 化合物来制造 LiPO_2F_2 ; 并且作为发明描述了从 LiPF_6 与具有 Si-O-Si 键的化合物 (例如硅氧烷) 来制造 LiPO_2F_2 。US2008-305402 和 US2008/102376 披露了用一种碳酸盐化合物从 LiPF_6 中制造 LiPO_2F_2 ; 根据 US2008/102376, LiPF_6 在 50°C 以及更高温度分解从而形成 PF_5 ; 根据其他公开物, PF_5 仅在处于和高于 LiPF_6 的熔点的温度 (约 190°C) 下形成。EP-A-2065339 披露了如何从氟化物之外的一种卤化物、 LiPF_6 和水来制造 LiPF_6 和 LiPO_2F_2 的混合物。产生的盐混合物溶解在非质子溶剂中并且被用作锂离子电池的电解质溶液。

[0003] 然而, 以上方法在技术上是困难的并且产生了更大量的副产物例如 LiF , 这些副产物不是工业上有意义的并且因此引致了附加的废物处理成本。此外, 起始材料 LiPF_6 是昂贵的, 并且因此使用它增加了生产成本。因此, 对发展能够避免以上指出的缺点的新方法存在着需要。

[0004] 本发明的目的是以一种技术上可行的并且经济的方式来提供 LiPO_2F_2 。这个目的和其他目的是通过如在本专利权利要求中概述的本发明来实现的。

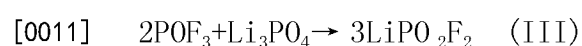
[0005] 根据本发明的一个方面, 通过 Li_3PO_4 与一种具有 P-F 键的化合物进行反应来制造 LiPO_2F_2 , 该化合物选自由 POF_3 、 PF_5 及其混合物构成的组。由此获得的、所生成的反应混合物包括 LiPO_2F_2 。

[0006] 根据一个实施方案, LiPO_2F_2 是从 PF_5 和 Li_3PO_4 来制造的。两者都是廉价的起始材料。取决于 PF_5 与 Li_3PO_4 的摩尔比, 根据以下反应方程, 该反应混合物可以包括 LiF 和 / 或 LiPF_6 :



[0009] 根据方程 (II) 的反应是尤其有利的, 因为所产生的 LiPF_6 本身是一种有价值的产物。

[0010] 根据本发明的另一个实施方案, LiPO_2F_2 是通过磷酰氟 (POF_3) 与正磷酸锂 (Li_3PO_4) 的反应来制造的。



[0012] 当与现有技术的方法 (其中反应混合物包含至少一种副产物例如 LiF) 相比时, 由

于在理想情况下在这个反应中不会产生副产物,所以即使不进行纯化 LiPO_2F_2 的纯度也非常高。

[0013] 磷酰氟 (POF_3) 可以在商业上获得,例如从 ABCR GmbH & Co. KG, 或者可以通过本领域已知的方法制备。例如, POF_3 可以通过将磷酰氯用 HF 和 / 或其他氟化剂 (例如 ZnF_2) 氟化而制备。作为替代方案,它还可以通过 $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{P}_2\text{O}_5$ 、HF/ H_2O 和 $\text{SO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ 的反应来制备。有时候,所获得的 POF_3 可能包含作为杂质的 PF_5 , 或者反之亦然, PF_5 可能包含作为杂质的 POF_3 。本发明方法的优点是,甚至可以应用此种混合物而不会影响产率。

[0014] PF_5 可以在商业上获得 (例如从 Praxair), 或者它可以从 PCl_5 和 HF, 或者如 EP-A-00816287 中描述的例如从 PCl_3 、 Cl_2 和 HF 来制备。

[0015] Li_3PO_4 是可商购的,例如从美国 Newburyport 的 Strem Chemicals, Inc. 或从德国的 Chemetall GmbH。它是一种具有远高于 1000°C 的熔点的固体。

[0016] 因此,本发明的反应是气固反应,或者如果施用一种对应地用于 POF_3 或 PF_5 的溶剂的话,则是气液固反应或液固反应。

[0017] 优选地, PF_5 与 Li_3PO_4 之间、 POF_3 与 Li_3PO_4 之间以及 POF_3 和 PF_5 的混合物与对应的 Li_3PO_4 之间的反应在没有水或湿气存在的情况下进行。因此,该反应可以至少在其持续时间的一部分中在一种惰性气体的存在下进行;干燥的氮气是非常合适的,但是其他干燥的惰性气体也是可施用的。该反应可以在一个高压釜类型的容器内或在其他反应器中进行。优选的是,反应在由钢或其他耐腐蚀的材料制成的设备中进行,例如在由蒙乃尔合金 (Monel) 金属制成的或包覆的反应器中。

[0018] Li_3PO_4 优选地以小颗粒的形式、例如以粉末的形式施用。如果希望的话,可以在将它引入到与 POF_3 、 PF_5 及其混合物的反应中之前将它干燥。

[0019] 反应物 POF_3 或 PF_5 对应地可以以气体形式或以一种在适当的非质子有机溶剂中的溶液的形式引入到反应中。合适的溶剂是例如醚化合物,例如二乙醚以及作为锂离子电池中的溶剂有用的有机溶剂;以下给出了此种溶剂的许多例子,例如尤其是有机碳酸酯,但是还有内酯、甲酰胺、吡咯烷酮、噁唑烷酮、硝基烷、N,N- 取代的氨基甲酸酯、环丁砜、二烷基亚砜、二烷基亚硫酸酯、乙酸酯、腈、乙酰胺、二醇醚、二氧戊环、二烷氧基乙烷、三氟乙酰胺。

[0020] 在其他实施方案中,将 POF_3 以络合物的形式、尤其是以一种供体-受体络合物的形式 (例如 POF_3 -胺络合物) 而引入到该反应中。那些络合物包括 POF_3 -吡啶、 POF_3 -三乙胺、 POF_3 -三丁胺、 POF_3 -DMAP (4-(二甲氨基)吡啶)、 POF_3 -DBN (1,5-二氮杂二环 [4.3.0] 壬-5-烯)、 POF_3 -DBU (1,8-二氮杂二环 [5.4.0] 十一-7-烯)、以及 POF_3 -甲基咪唑。在具体实施方案中,可以使用一个单独的容器以便将 POF_3 供应到该反应器容器中。 PF_5 也可以按此种方式引入到该反应器中。

[0021] POF_3 、 PF_5 和其任何混合物优选地以气态形式或以在一种非质子有机溶剂中的溶液形式引入到反应器中。 POF_3 、 PF_5 和其任何混合物更优选地以气态形式引入到该反应器中。

[0022] 优选地,反应混合物中不加入 HF。优选地,反应混合物中不加入二氟磷酸。所产生的 LiPO_2F_2 中的 P 含量的优选地等于或大于 80%、更优选地等于或多于 85%、并且最优选 100% 是来自于被引入到根据方程 (I)、(II) 和 (III) 的反应中的 PF_5 或 POF_3 以及 Li_3PO_4 , 并且所产生的 LiPO_2F_2 中的 P 含量的小于 20%、且优选地小于 5% 是来自所加入的 LiPF_6 ; 最优选地是根本没有加入 LiPF_6 。

[0023] 反应时间被选择为使得所希望的转化程度得以实现。通常,1 秒至 5 小时的反应时间对于 POF_3 、 PF_5 及其任何混合物与 Li_3PO_4 之间的反应给出了良好的结果。对于 POF_3 与 Li_3PO_4 之间的反应,优选的 0.5 至 2 小时的反应时间、最优选的约 1 小时的反应时间给出了良好的结果。对于 PF_5 或者 PF_5 和 POF_3 的混合物与 Li_3PO_4 之间的反应,优选的 0.5 至 2 小时的反应时间、最优选的约 1 小时的反应时间给出了良好的结果。该反应速度非常快。

[0024] 优选地,反应温度是等于或高于 0°C 。优选地,反应温度是等于或低于 100°C 。

[0025] 当 PF_5 与 Li_3PO_4 反应时,反应温度优选地等于或低于 70°C ,更优选地它等于或低于 50°C 。仍然更优选地,它低于 50°C ,尤其优选地,它低于 45°C 。有利的是, PF_5 与 Li_3PO_4 的反应在从 15°C 至 35°C 的温度下、优选地在从 20°C 至 30°C 的温度下、并且更优选地在环境温度下进行。

[0026] 当 POF_3 与 Li_3PO_4 反应时,反应温度优选地等于或高于环境温度 (25°C),更优选地等于或高于 50°C 。反应温度优选地等于或低于 100°C ,更优选地等于或低于 90°C 。一个优选的温度范围是从 50°C 至 90°C 。

[0027] 如果希望的话,反应器可以被施加以内部加热或冷却装置或者外部加热或冷却装置。它可以具有例如带有热传递试剂(例如水)的线路或管道。

[0028] POF_3 、 PF_5 或其混合物与 Li_3PO_4 之间的反应可以在环境压力(1 巴绝对压力)下进行。优选地, POF_3 、 PF_5 或其混合物与 Li_3PO_4 之间的反应可以在高于 1 巴(绝对压力)的压力下、更优选地在高于 3 巴(绝对压力)的压力下、最优选地高于 5 巴(绝对压力)进行。随着反应的进行, POF_3 和 PF_5 对应地被消耗掉,并且因此例如反应釜内的压力会不断降低。在反应过程中,压力的上限不是关键的。经常地,由于实际的原因,该压力是等于或低于 30 巴(绝对压力)。

[0029] POF_3 和 PF_5 或其混合物与 Li_3PO_4 的反应可以是按批次地,例如在一个反应釜中进行。该反应器可以具有内部装置例如搅拌器,来提供对 Li_3PO_4 固体颗粒表面的机械冲击以便从表面上除去反应产物并且提供一个未反应的新鲜表面。还有可能摇动或转动反应器本身。

[0030] 作为替代方案,该反应可以连续地例如在一个流动反应器中进行。例如 Li_3PO_4 能够以一种床的形式提供; POF_3 、 PF_5 或其混合物可以穿过这个床直至观察到 POF_3 或 PF_5 的一种“穿透”,这种穿透指示了反应的结束。如果希望的话,可以使干燥的惰性气体例如氮气或稀有气体穿过该 Li_3PO_4 床以在进行该反应之前除去氧气、湿气或这两者。

[0031] 如果反应连续地进行,则例如可以在流动反应器中将 Li_3PO_4 保持为一种床的形式,例如作为流化床,并且 POF_3 或 PF_5 或其混合物连续地穿过该床。 POF_3 和 / 或 PF_5 以及未反应的 Li_3PO_4 可以被连续地引入到该反应器中,并且反应产物可以被连续地从反应器抽出。可以在反应器中预设计一些装置,例如移动零件(例如搅拌器),这些装置提供了对于固体颗粒的表面的机械冲击以从其表面上除去反应产物并且提供未反应的 Li_3PO_4 。

[0032] 如果希望的话,该反应可以在一种溶剂中、例如一种有机的极性非质子溶剂中进行。优选地,将 Li_3PO_4 分散在其中。尽管预期将不会有显著量的 Li_3PO_4 溶解在这样一种溶剂中,但至少该溶剂可以起到溶解反应产物(例如 LiF 或 LiPF_6)的作用,如此使得分离 LiPO_2F_2 更容易。如果希望的话,可以将 POF_3 和 PF_5 或其混合物对应地引入到溶解在一种非质子极性溶剂中的反应中,该溶剂是例如醚、如二烷基醚、例如二乙醚、或其他溶剂,并且尤

其是以下提及的用于锂离子电池的溶剂之一。由于 LiPF_6 在这些溶剂中比 LiPO_2F_2 溶解性好得多, POF_3 或 PF_5 与 Li_3PO_4 之间的反应以及随后的对所形成的 LiPF_6 进行的移除可以在同一反应器中以一种“1 锅法”进行。如果 POF_3 与 Li_3PO_4 之间进行了反应, 这种方法是尤其优选的, 因为在理想情况下没有副产物形成, 并且对于 PF_5 和 Li_3PO_4 之间的反应也是优选的, 因为该反应可以如此进行 (通过提供较高摩尔比的 $\text{PF}_5 : \text{Li}_3\text{PO}_4$, 例如从 2 至 4) 使得作为副产物的 LiF 的形成被抑制并且作为副产物的 LiPF_6 的形成增加; 这在以下进行说明。

[0033] 如果希望的话, 反应终止之后, 可以施加一个真空, 或者可以使干燥的惰性气体像氮气或稀有气体穿过该 LiPO_2F_2 床, 以除去溶剂或残余的 POF_3 或 PF_5 。

[0034] 如果不使用溶剂的话, 所产生的反应混合物以固体的形式存在。如果希望的话, 可以将固体粉碎 (例如研磨) 以提供更大的接触表面 (如果旨在溶解其组分的话)。

[0035] 如果希望的话, 可以将所形成的 LiPO_2F_2 从产生的反应混合物中分离出, 该混合物可以包括 LiF 和 / 或 LiPF_6 。

[0036] 在下面更详细地解释了 PF_5 与 Li_3PO_4 的反应。

[0037] PF_5 与 Li_3PO_4 的摩尔比优选地是等于或大于 0.9 : 1。它更优选地是等于或大于 1 : 1。

[0038] 就形成作为优选副产物的 LiF 或 LiPF_6 而言, 与 Li_3PO_4 的反应可以取决于 PF_5 与 Li_3PO_4 的摩尔比而受到影响。

[0039] 根据一个实施方案, PF_5 与 Li_3PO_4 的摩尔比是等于或小于 2 : 1, 更优选小于 2 : 1。如果 PF_5 与 Li_3PO_4 的摩尔比是在 0.9 : 1、优选地是在 1 : 1 与 2 : 1 之间, 则预期的是形成了 LiF 和 LiPF_6 并且它们存在于反应混合物中。 PF_5 与 Li_3PO_4 的比率越接近 2 : 1, 则预期会形成越多的 LiPF_6 。作为反应产物的 LiPF_6 的存在具有以下优点: 它可以如以下示出地非常容易地从 LiPO_2F_2 分离, 因为在许多有机溶剂中它的溶解度比 LiPO_2F_2 高很多。缺点是 LiPF_6 比 LiF 对湿气敏感得多。为了从 LiF 中分离 LiPO_2F_2 , 优选地是应用如以下说明的、 LiPO_2F_2 的溶剂。有可能的是并且在有些实施方案中优选的是, 将所产生的反应混合物加热以分解 LiPF_6 从而形成 LiF 和 PF_5 。例如, 如果 LiF 与 LiPF_6 两者均作为杂质存在, 则将 LiF 作为一种单一的杂质提供, 由此使得分离纯化过程 (work-up) 更简易。

[0040] 根据另一个实施方案, PF_5 与 Li_3PO_4 的摩尔比等于或大于 2 : 1。它优选地等于或小于 4, 更优选地它小于 4, 仍然更优选地它等于或小于 3。在这个实施方案中, 形成了包含 LiPF_6 作为副产物的 LiPO_2F_2 。如以上提及的, LiPF_6 可以通过用一种溶剂萃取而很容易地从 LiPO_2F_2 中去除。

[0041] POF_3 与 Li_3PO_4 的摩尔比总体上是等于或大于 1.8 : 1。它更优选地等于或大于 2 : 1。它优选地等于或小于 5 : 1。根据一个实施方案, POF_3 与 Li_3PO_4 的摩尔比等于或小于 4 : 1。优选地, 其中 POF_3 与 Li_3PO_4 的摩尔比等于或大于 2 并且等于或小于 4。

[0042] 如果希望的话, 可以生产包含处于任何所希望的比率的 Li_3PO_4 和 LiF 以及足够的 PF_5 被引入到反应中。 PF_5 与所引入的 LiF 形成了 LiPF_6 , 并且它与引入到反应中的 Li_3PO_4 形成了 LiPO_2F_2 (以及一些 LiPF_6)。

[0043] 总之,

[0044] a) 根据反应方案 (I), Li_3PO_4 与 PF_5 之间的反应提供了主要由 LiPO_2F_2 和 LiF 组成的一种反应产物;

[0045] b) 根据反应方案 (II), Li_3PO_4 与 PF_5 之间的反应提供了主要由 LiPO_2F_2 和 LiPF_6 组成的一种反应产物;

[0046] c) 根据反应方案 (III), Li_3PO_4 与 POF_3 之间的反应提供了主要由 LiPO_2F_2 和最多是小分量的杂质 (例如 LiF) 组成的一种反应产物;

[0047] d) 包含 Li_3PO_4 和 LiF 的起始材料与 PF_5 的反应提供了处于任何所希望比率的 LiPO_2F_2 和 LiPF_6 的混合物。

[0048] 根据 a) 和 b) 的主要副产物对应地是 LiF 和 LiPF_6 , 可以存在仅 LiF 和 LiPF_6 之一或两者。如以上概述的, 有可能通过适当地选择反应条件、尤其是起始化合物的摩尔比 (POF_3 和 PF_5 对应地与 Li_3PO_4 的摩尔比) 来影响作为副产物的 LiF 和 LiPF_6 的存在。在某些实施方案中, LiF 或 LiPF_6 的存在可能是所希望的。在这样一个实施方案中, 不必进行进一步的纯化。在其他实施方案中, 所希望的可能是获得不含 LiF 或 LiPF_6 的纯化过的 LiPO_2F_2 。

[0049] 如果希望的话, 可以对反应混合物进行处理以获得纯化的 LiPO_2F_2 ; 为了获得纯化的 LiPO_2F_2 , 两个实施方案是优选的。

[0050] 根据一个实施方案, 可以将 LiPO_2F_2 纯化, 这包括用一种溶剂萃取该反应产物的一个步骤。可以使用优选地溶解 LiPO_2F_2 的一种溶剂或一种溶剂混合物来分离 LiPO_2F_2 。这是从包含 LiPO_2F_2 和 LiF 作为杂质的混合物中分离 LiPO_2F_2 的优选方式, 例如当在以上提及的 a) 和 c) 反应中获得时。溶解的 LiPO_2F_2 可以通过将溶剂去除 (例如通过蒸发溶剂) 而从其中回收。任选地, 可以将一种适当的溶剂中的 LiPO_2F_2 溶液直接地施用来制造用于 Li 离子电池的电解质。

[0051] 根据另一个实施方案, 通过优选地溶解该杂质的一种溶剂或溶剂混合物而将 LiPO_2F_2 从杂质中纯化。这是分离 LiPO_2F_2 和 LiPF_6 的优选方法, 例如当在以上提及的 b) 反应中获得包含这两者的反应混合物时。在一个优选实施方案中, 所形成的 LiPF_6 用一种可适用在锂离子电池中的溶剂来萃取。在下面将对某些通过优先溶解 LiPO_2F_2 而优选地用来分离 LiPO_2F_2 和 LiF 的溶剂进行说明。

[0052] 如果该反应混合物实质上仅包含 LiPO_2F_2 和 LiF 的话, 则这种分离通过使该反应混合物与优先溶剂 LiPO_2F_2 的溶剂接触而最好地实现。非质子型的以及质子型的有机以及无机的溶剂是合适的, 尤其是极性溶剂。优选的无机溶剂是水。有机的质子型或非质子型溶剂也可以用于萃取。

[0053] 适合的质子型的有机溶剂是醇类。在分子中具有一个、两个或三个羟基基团的醇是优选的。甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、乙二醇以及甘油是优选的醇。乙二醇烷基醚, 例如二乙二醇二甲醚也是合适的。处于其互变异构形式的丙酮也可以被认为是质子型溶剂。

[0054] 非质子型极性溶剂对于从反应混合物中萃取 LiPO_2F_2 也是非常合适的。优选地, 该非质子型有机溶剂是选自下组, 该组由以下各项组成: 碳酸二烷基酯 (直链的) 以及碳酸亚烃酯 (环状的)、并且其中术语“烷基”优选地表示 C1 至 C4 的烷基, 术语“亚烷基”优选地表示 C2 至 C7 的亚烷基基团, 包括亚乙烯基基团, 其中亚烷基优选地包括在 $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ 的氧原子之间的一个 2 碳原子桥; 酮类、腈类以及甲酰胺类。二甲基甲酰胺, 羧酸酰胺, 例如 N , N -二甲基乙酰胺以及 N , N -二乙基乙酰胺, 丙酮, 乙腈, 直链的二烷基碳酸酯例如碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲基乙基酯, 环状的碳酸亚烷基酯例如碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯, 以及碳酸亚乙烯酯是合适的溶剂。

[0055] 还有可能使用包含水以及一种或多种有机的质子型或非质子型溶剂的混合物。优选的是,用于对在反应中形成的 LiPO_2F_2 进行萃取的水的 pH 以及所施用的含水有机溶剂的 pH 被选择为防止了所不希望的 LiPO_2F_2 水解。尤其是,该 pH 是等于或小于 7 以防止水解。优选地是,在 LiPO_2F_2 与水或者水和一种或多种有机溶剂的混合物接触的过程中,保持 pH 在等于或小于 7 的水平。

[0056] 水和质子型溶剂的混合物可以被用来分离 LiPO_2F_2 ,例如水与具有 1、2 或 3 个羟基基团的醇的混合物,例如水与甲醇、乙醇、异丙醇、正丙醇、乙二醇、甘油或二甘醇的混合物。

[0057] 可以施用水与非质子有机溶剂、尤其是极性非质子溶剂的混合物,例如水与以上提及的溶剂之一(例如碳酸亚乙酯或碳酸亚丙酯)的混合物。

[0058] 当然,还有可能施用包括水、一种或多种质子型有机溶剂和一种或多种非质子有机溶剂的混合物。例如,可以施用包含水、一种醇像甲醇、乙醇或异丙醇、以及一种腈例如乙腈或碳酸亚丙酯的混合物。这些混合物中的水含量优选在按重量计 1% 与 99% 之间。

[0059] 当从 PF_5 和 Li_3PO_4 制备 LiPO_2F_2 时,例如可以施用水性或质子型溶剂。

[0060] 在用于主要由 LiPO_2F_2 和 LiF 组成的反应混合物的溶剂中,碳酸二甲酯以及碳酸亚丙酯是优选的,因为 LiPO_2F_2 在这些溶剂中至少是相当可溶的而 LiF 是基本上不可溶的。用于从包含通过 POF_3 、 PF_5 或其混合物与 Li_3PO_4 的反应所获得的以 LiF 作为主要杂质的反应混合物中萃取 LiPO_2F_2 的其他非常合适的溶剂是碳酸亚乙酯 (EC)、碳酸甲基乙基酯 (EMC)、乙酸乙酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯与碳酸亚丙酯 (PC) 的混合物、乙腈、二甲氧基乙烷以及丙酮。 LiPO_2F_2 在这些溶剂中在环境温度下的溶解度汇编在下表 1 中。

[0061] 表 1: LiPO_2F_2 在某些溶剂中的溶解度

[0062]

溶剂	LiPO_2F_2 溶解度 [g/100 g 溶剂]
碳酸二乙酯	0.4
碳酸二甲酯/碳酸亚丙酯 (1:1 v/v)	0.4
乙腈	2.8
二甲氧基乙烷	37
丙酮	20

[0063] LiPO_2F_2 在乙腈中并且尤其是在二甲氧基乙烷以及丙酮中的溶解度显著地较高。丙酮并不非常适合作为 Li 离子电池的溶剂,但是它可以有利地用于 LiPO_2F_2 的纯化,因为它具有非常高的对 LiPO_2F_2 的溶解度以及非常低的对 LiF 的溶解度。因此,可以通过将 LiPO_2F_2 溶解在丙酮中并且过滤以除去固体 LiF 而将包含 LiF 和 LiPO_2F_2 的混合物很容易地分离, LiPO_2F_2 可以从其在丙酮中的溶液回收,例如通过蒸发丙酮。

[0064] LiPO_2F_2 在二甲氧基乙烷中的溶解度比在丙酮中甚至更高。二甲氧基乙烷被认为是 Li 离子电池的溶剂或溶剂添加剂。因此二甲氧基乙烷(也以最多是可忽略的量值溶解了 LiF) 可以用于纯化 LiPO_2F_2 , 如以上关于丙酮的使用所描述的,并且它甚至可以用来提高

LiPO_2F_2 在 Li 离子电池溶剂中的溶解度。

[0065] LiPO_2F_2 在碳酸二甲酯、碳酸亚丙酯以及其混合物中的溶解度（也溶解了最多是可忽略的量值的 LiF）是尤其适合于制造电池电解质的。

[0066] 对于从 LiF 或 LiPF_6 分离 LiPO_2F_2 ，并且尤其是如果反应混合物包括 LiPO_2F_2 和 LiPF_6 作为主要杂质的话，则优选施用无水溶剂。

[0067] 现在将对这个优选实施方案进行更详细地说明，即：使用基本上无水的溶剂来分离纯化从 Li_3PO_4 与 POF_3 、 PF_5 或其混合物之间的反应获得的反应混合物。

[0068] 如果反应混合物实质上仅包含 LiPO_2F_2 和 LiF，则优选地施用优先溶解 LiPO_2F_2 的溶剂。

[0069] 如果反应混合物实质上仅包含 LiPO_2F_2 和 LiPF_6 ，则优选地施用优先溶解 LiPF_6 的溶剂。

[0070] 已经出人意料地发现，某些溶剂可以成功地用于这两个目的；即当 LiF 作为主要杂质存在时溶解 LiPO_2F_2 ，并且当 LiPF_6 是包含 LiPO_2F_2 作为主要产物的反应混合物中所含有的主要杂质时优先溶解它。已经发现，LiF 在非质子有机溶剂中仅是非常微溶的，并且 LiPF_6 具有同等良好的溶解度，同时 LiPO_2F_2 的溶解度在其之间。

[0071] 用于这两个目的的溶剂，即总体上非质子型的极性有机溶剂是已知的。可以施用作为锂离子电池中的电解质溶剂是有用的那些溶剂。它们是优选的，因为它们对电池电解质不会有有害的影响或者甚至可以用来提供电池电解质。此种溶剂是普遍已知的。优选地，适合用作锂离子电池中的电解质溶剂的溶剂适用于萃取 LiPF_6 。

[0072] 以下对用于反应混合物分离纯化过程的优选有机非质子溶剂进行详细介绍。

[0073] 有机碳酸酯类，尤其是碳酸二烷基酯例如碳酸二甲酯或碳酸二乙酯、碳酸甲基乙基酯，碳酸亚烷基酯例如碳酸亚乙酯或碳酸亚丙酯，氟化的溶剂例如单、二、三、和 / 或四氟亚乙基碳酸酯是非常合适的。作为替代或另外地，从具有 LiF 的混合物萃取 LiPO_2F_2 或对应地从包含 LiPO_2F_2 的混合物萃取 LiPF_6 可以使用其他溶剂进行，例如内酯、甲酰胺、吡咯烷酮、噁唑烷酮、硝基烷、N，N- 取代的氨基甲酸酯、环丁砜、二烷基亚砜、二烷基亚硫酸酯（如在 M. Ue 等人的公开物 J. Electrochem. Soc. Vol. 141 (1994)，第 2989 至 2996 页中描述的）、或三烷基磷酸酯或烷氧基酯，如在 DE-A10016816 中描述的。

[0074] 具有直链的和带支链的烷基基团的碳酸烷基酯以及碳酸亚烷基酯是尤其适合用于例如对应地在包含 LiF 的混合物中优先溶解 LiPO_2F_2 并且在包含 LiPO_2F_2 的混合物中优先溶解 LiPF_6 ，这些酯是例如碳酸亚乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲基乙基酯（EMC）、碳酸二乙酯以及碳酸亚丙酯（PC），参见 EP-A-0643433。焦性碳酸酯也是有用的，参见 US-A5, 427, 874。乙酸烷基酯，例如乙酸乙酯、N，N- 双取代的乙酰胺、亚砜、腈、乙二醇醚以及醚也是有用的，参见 EP-A-0662729。经常应用这些溶剂的混合物。二氧戊环是一种有用的溶剂，参见 EP-A-0385724。对于双-（三氟甲磺酰）亚胺锂，1,2- 双-（三氟乙酰氧基）乙烷以及 N，N- 二甲基三氟乙酰胺可以施用作溶剂，参见 ITE Battery Letters Vol. 1 (1999)，第 105 至 109 页。在以上 内容中，术语“烷基”优选地表示饱和的直链的或带支链的 C1 至 C4 的烷基，术语“亚烷基”优选地表示 C2 至 C7 的亚烷基基团，包括亚乙烯基基团，其中亚烷基优选地包括在 $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ 的氧原子之间的一个 2 碳原子桥，由此形成了一个 5 员环。

[0075] 氟取代的化合物也是对应地用于溶解 LiPO_2F_2 或 LiPF_6 的合适溶剂，例如氟化的碳

酸酯,这些氟化的碳酸酯选自下组,该组由以下各项组成:氟取代的碳酸亚乙酯、氟取代的碳酸二甲酯、氟取代的碳酸甲基乙基酯、以及氟取代的碳酸二乙酯。它们可以按与非氟化的溶剂的混合物形式应用。例如以上提及的非氟化的有机碳酸酯是非常合适的。

[0076] 优选的氟取代的碳酸酯是:单氟代碳酸亚乙酯、4,4-二氟代碳酸亚乙酯、4,5-二氟代碳酸亚乙酯、4-氟-4-甲基碳酸亚乙酯、4,5-二氟-4-甲基碳酸亚乙酯、4-氟-5-甲基碳酸亚乙酯、4,4-二氟-5-甲基碳酸亚乙酯、4-(氟甲基)-碳酸亚乙酯、4-(二氟甲基)-碳酸亚乙酯、4-(三氟甲基)-碳酸亚乙酯、4-(氟甲基)-4-氟代碳酸亚乙酯、4-(氟甲基)-5-氟代碳酸亚乙酯、4-氟-4,5-二甲基碳酸亚乙酯、4,5-二氟-4,5-二甲基碳酸亚乙酯、以及4,4-二氟-5,5-二甲基碳酸亚乙酯;碳酸二甲基酯衍生物,包括碳酸氟甲基甲基酯、碳酸二氟甲基甲基酯、碳酸三氟甲基甲基酯、碳酸双(氟甲基)酯、碳酸双(二氟)甲基酯、以及碳酸双(三氟)甲基酯;碳酸甲基乙基酯衍生物,包括碳酸甲基2-氟乙基酯、碳酸氟甲基乙基酯、碳酸甲基2,2-二氟乙基酯、碳酸氟甲基2-氟乙基酯、碳酸二氟甲基乙基酯、碳酸甲基2,2,2-三氟乙基酯、碳酸氟甲基2,2-二氟乙基酯、碳酸二氟甲基2-氟乙基酯、以及碳酸三氟甲基乙基酯;以及碳酸二乙基酯衍生物,包括碳酸乙基(2-氟乙基)酯、碳酸乙基(2,2-二氟乙基)酯、碳酸双(2-氟乙基)酯、碳酸乙基(2,2,2-三氟乙基)酯、碳酸2,2-二氟乙基2'-氟乙基酯、碳酸双(2,2-二氟乙基)酯、碳酸2,2,2-三氟乙基2'-氟乙基酯、碳酸2,2,2-三氟乙基2',2'-二氟乙基酯、以及碳酸双(2,2,2-三氟乙基)酯。

[0077] 还可以使用具有一个不饱和键以及一个氟原子两者的碳酸酯(以下简称为“氟化的不饱和碳酸酯”)作为溶剂以便将 LiPF_6 从其与 LiPO_2F_2 的混合物中除去或者将 LiPO_2F_2 溶解以将其从杂质、例如像 LiF 的杂质中分离。这种氟化的不饱和碳酸酯包括不会显著地损害本发明优点的任何氟化的不饱和碳酸酯。

[0078] 氟化的不饱和碳酸酯的例子包括氟取代的碳酸亚乙烯基酯衍生物、被一个具有芳香族环或碳碳不饱和键的取代基所取代的氟取代的碳酸亚乙酯衍生物,以及氟取代的碳酸烯丙基酯。

[0079] 碳酸亚乙烯基酯衍生物的例子包括碳酸氟乙烯酯、4-氟-5-甲基乙烯基碳酸酯以及4-氟-5-苯基亚乙烯基碳酸酯。

[0080] 被一个具有芳香族环或碳碳不饱和键的取代基所取代的氟取代的碳酸亚乙酯衍生物的例子包括4-氟-4-乙烯基碳酸亚乙酯、4-氟-5-乙烯基碳酸亚乙酯、4,4-二氟-4-乙烯基碳酸亚乙酯、4,5-二氟-4-乙烯基碳酸亚乙酯、4-氟-4,5-二乙烯基碳酸亚乙酯、4,5-二氟-4,5-二乙烯基碳酸亚乙酯、4-氟-4-苯基碳酸亚乙酯、4-氟-5-苯基碳酸亚乙酯、4,4-二氟-5-苯基碳酸亚乙酯、4,5-二氟-4-苯基碳酸亚乙酯以及4,5-二氟-4,5-二苯基碳酸亚乙酯。

[0081] 氟取代的苯基碳酸酯的例子包括碳酸氟甲基苯基酯、碳酸2-氟乙基苯基酯、碳酸2,2-二氟乙基苯基酯以及碳酸2,2,2-三氟乙基苯基酯。

[0082] 氟取代的乙烯基碳酸酯的例子包括碳酸氟甲基乙烯基酯、碳酸2-氟乙基乙烯基酯、碳酸2,2-二氟乙基乙烯基酯以及碳酸2,2,2-三氟乙基乙烯基酯。

[0083] 氟取代的烯丙基碳酸酯的例子包括碳酸氟甲基烯丙基酯、碳酸2-氟乙基烯丙基酯、碳酸2,2-二氟乙基烯丙基酯以及碳酸2,2,2-三氟乙基烯丙基酯。

[0084] 对应地从包含 LiF 作为杂质的混合物中萃取 LiPO_2F_2 以及从还包含 LiPO_2F_2 的混合

物中萃取作为杂质的 LiPF_6 可以按一种已知的方式进行,例如通过直接在反应器中将反应混合物与溶剂(萃取剂)一起搅拌、或者在从反应器中移除反应混合物之后并且任选地在一个适当的容器(例如 Soxhlet 容器)中进行粉碎或研磨。萃取液包括一种 Li 盐并且可以被进一步处理。

[0085] 如果分离过程用于从 LiPO_2F_2 中除去 LiPF_6 , 则能够以一种已知的方式将含有溶解在溶剂中的 LiPF_6 的液相从非溶解的 LiPO_2F_2 中分离。例如,该溶液可以穿过一个过滤器,或者它可以被倾析,或者这种分离可以通过离心作用而完成。如果希望的话,可以通过除去溶剂(例如蒸发)而回收 LiPF_6 。

[0086] 剩余的未溶解的 LiPO_2F_2 可以被存储或者可以经受进一步的纯化处理以获得纯的固体 LiPO_2F_2 。这能够以一种已知的方式进行。例如,粘着溶剂可以通过蒸发除去,这种蒸发优选地在取决于这种或这些粘着溶剂的沸点的一种真空中进行。

[0087] 如果分离过程用来溶解 LiPO_2F_2 的话,则能够以已知的方式将萃取之后剩余的固相从含有溶解的 LiPO_2F_2 的萃取溶剂中分离。例如,包含 LiPO_2F_2 的溶液可以穿过一个过滤器,或者它可以被倾析,或者这种分离可以通过离心作用而完成。未溶解的残余物主要包含例如通过重结晶而能够以纯的形式回收的所有 LiF。

[0088] 溶解的 LiPO_2F_2 可以通过蒸发溶剂而从溶液中回收,以获得纯的固体 LiPO_2F_2 。这能够以一种已知的方式进行。例如,粘着溶剂可以通过蒸发除去,这种蒸发优选地在取决于这种或这些粘着溶剂的沸点的一种真空中进行。

[0089] 如果反应混合物包含 LiPO_2F_2 以及显著量的 LiF 和 LiPF_6 两者,则优选地首先用一种优先溶解 LiPF_6 的溶剂除去 LiPF_6 , 并且然后施用一种相比 LiF 优先溶解 LiPO_2F_2 的溶剂。还有可能的是,施用相同的溶剂并且进行逐步的纯化。在第一步骤中,通过用一种优选地为以上提及的那些之一的溶剂来处理该反应混合物从而溶解 LiPF_6 。由于 LiPF_6 良好的溶解度,它将首先溶解并且因此可以从反应混合物中移除。然后再用一种优选地为以上提及的那些之一的溶剂来处理从第一处理步骤回收的反应混合物。现在, LiPO_2F_2 优先溶解。LiF 作为固体保留。然后可以从以上提及的溶液中回收溶解的 LiPO_2F_2 。分离出的 LiPO_2F_2 可以用作制造锂离子电池的添加剂。它还可以用作 Li- 硫电池以及 Li- 氧电池或 Li- 空气电池的添加剂。

[0090] 分离出的固体 LiPO_2F_2 可以在任何适当的溶剂或溶剂混合物中再溶解。以上提及的溶剂、包括丙酮以及二甲氧基乙烷是非常合适的。由于其主要用途是作为锂离子电池领域中的电解质盐或盐添加剂,它可以优选地溶解在用于制造锂离子电池电解质溶液的无水溶剂中。在以上披露了此种溶剂。

[0091] 一种在碳酸亚丙酯中的 LiPO_2F_2 溶液在标准状况下 (25°C , 1 巴) 包括例如相对于溶液的总重量按重量计高达约 3% 的 LiPO_2F_2 。在其他溶剂或溶剂混合物中,在给定的温度下溶解的 LiPO_2F_2 的量将会改变但是可以通过简单的试验而确定。

[0092] 以上给出了对 LiPO_2F_2 具有高溶解能力的其他高度适合的溶剂(例如二甲氧基乙烷和乙腈)。

[0093] 本发明的方法的优点是甚至在环境温度下反应速度也非常高。纯的晶体 LiPO_2F_2 可以从廉价的起始材料获得,例如当从包含 LiPO_2F_2 和 LiF 的反应混合物中用碳酸二甲酯或碳酸亚丙酯作为溶剂萃取并且随后除去溶剂(例如在真空中)时。

[0094] 使用 POF_3 的一个优点是甚至在氯-氟交换反应中它也可以基本上无 HCl 地制备。由于 POF_3 的沸点 (b. p.) -40°C 比 HCl 的 (HCl 的 b. p. 是 -85.1°C) 更高而与 PF_5 (PF_5 的沸点是 -84.4°C , 类似 HCl 的沸点) 不同, 所以可以将在压力下的简单蒸馏或冷凝技术用于 POF_3 中间体产物的纯化, 这使得本方法更经济。

[0095] 本发明的另一个方面是将 POF_3 用于制造 LiPO_2F_2 的用途。

[0096] 若任何通过引用结合在此的专利、专利申请以及公开物中的披露内容与本说明相冲突, 而这种冲突的程度使得一个术语变得不清楚, 则应该优先采取本说明。

[0097] 以下实例将更详细地描述本发明而无意限制本发明。

[0098] 实例 1: 使用 PF_5 作为含 P-F 键的化合物来合成并且分离 LiPO_2F_2

[0099] 将 5g Li_3PO_4 置于一个高压釜中。将气态的 PF_5 引入到该反应器中。观察到了一个瞬时压降, 这归因于在与 Li_3PO_4 形成 LiPO_2F_2 和 LiF 的反应中 PF_5 的消耗。将更多的 PF_5 引入到该高压釜中直至压力维持在约 3 至 4 巴 (绝对压力), 这指示了没有发生进一步的反应。除去气相之后, 剩余的固体具有 12g 的重量并且用 XRD 进行分析。识别了 LiPO_2F_2 、 LiF 和 LiPF_6 的特征信号。对于 LiPO_2F_2 的分离, 可以将固体加热到约 200°C 以分解任何 LiPF_6 从而形成 LiF 和 PF_5 ; 除去 PF_5 之后, 剩余的固体主要由 LiPO_2F_2 和 LiF 组成。将固体置于一个 Soxhlet 容器中并且用碳酸二甲酯萃取。通过在一个旋转蒸发器中蒸发而从合并的溶液中除去溶剂, 并且所产生的固体通过 XRD、F-NMR 和 P-NMR 进行分析。

[0100] LiPO_2F_2 分析数据:

[0101] • XRD: $2-\theta$ 值: 21.5 (强); 22.0; 23.5; 27.0 (强); 34.2; 43.2

[0102] • ^{19}F -NMR (470.94MHz; 在 D-丙酮中的溶液): -84.25ppm (双峰, 2 条线在 -83.3ppm 和 -85.2ppm 处, 耦合常数 926Hz)

[0103] • ^{31}P -NMR (202.61MHz; 在 D-丙酮中的溶液): -19.6ppm (三峰, 3 条线在 -12.3ppm 、 -16.9ppm 和 -21.5ppm 处, 耦合常数 926Hz)。

[0104] 实例 2: 用于锂离子电池、锂-硫电池以及锂-氧电池的电解质溶液

[0105] 将 23g 的 LiPO_2F_2 、117g 的 LiPF_6 、50g 的碳酸单氟亚乙酯 (“F1EC”) 以及碳酸亚丙酯 (“PP”) 进行混合, 其量值使得获得了 1 升的总体积。所产生的溶液包含 0.77mol 的 LiPF_6 以及 0.23mol 的 LiPO_2F_2 。因此, 锂化合物的量是约 1 摩尔/升并且符合电池中、尤其是锂离子电池中通常使用的锂盐浓度。

[0106] 实例 3: 使用 POF_3 作为含 P-F 键的化合物来合成并且分离 LiPO_2F_2

[0107] 将 3.5g Li_3PO_4 置于一个高压釜中。将气态的 POF_3 引入到该反应器中。观察到了一个瞬时压降, 这归因于在与 Li_3PO_4 形成 LiPO_2F_2 的反应中 POF_3 的消耗。从一个单独的金属容器中用约 6atm 的终压引入更多的 POF_3 , 该压力连续地下降。将容器的温度升高到 80°C 持续一小时, 并且然后将气体连接中断并且将反应混合物冷却到室温同时将过量的气相泵送出去。

[0108] 除去气相之后, 剩余的白色固体具有 5.7g 的重量并且用 XRD 进行分析。识别了仅 LiPO_2F_2 的特征信号。将固体置于一个 Soxhlet 容器中并且用碳酸二甲酯萃取。通过在一个旋转蒸发器中蒸发而从合并的溶液中除去溶剂, 并且所产生的固体通过 XRD、F-NMR 和 P-NMR 进行分析。

[0109] 在实例 3 中获得的 LiPO_2F_2 的分析数据符合在实例 1 中获得的 LiPO_2F_2 的那些值。

[0110] 实例 4 :用于锂离子电池、锂 - 硫电池以及锂 - 氧电池的电解质溶液

[0111] 将 117g 的 LiPF_6 、23g 的类似于实例 3 而获得的 LiPO_2F_2 、50g 的碳酸单氟亚乙酯 (“F1EC”) 以及碳酸亚丙酯 (“PP”) 进行混合,其量值使得获得了 1 升的总体积。所产生的溶液包含 0.77mol 的 LiPF_6 以及 0.23mol 的 LiPO_2F_2 。因此,锂化合物的量是约 1 摩尔 / 升并且因此符合电池中、尤其是锂离子电池中通常使用的锂盐浓度。