



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102639521 A

(43) 申请公布日 2012. 08. 15

(21) 申请号 201080042847. 6

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2010. 09. 27

C07D 317/36 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C07D 317/42 (2006. 01)

09171491. 5 2009. 09. 28 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 03. 26

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2010/064269 2010. 09. 27

(87) PCT申请的公布数据

W02011/036293 EN 2011. 03. 31

(71) 申请人 索尔维公司

地址 比利时布鲁塞尔

(72) 发明人 延斯·奥尔席姆克 马丁·伯姆坎普

安德烈亚斯·格罗斯曼

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司

11227

代理人 顾晋伟 王春伟

权利要求书 2 页 说明书 13 页

(54) 发明名称

碳酸三氟亚乙基酯以及碳酸四氟亚乙基酯的
制造方法

(57) 摘要

本发明除其他之外提供了用于操作氟化的有机碳酸酯的一种方法,使得降解反应被最小化或者甚至完全被抑制并且因此在操作过程中基本上维持了氟化的有机碳酸酯的初始纯度。本发明进一步提供了具有对抗降解反应的改进稳定性的含氟化有机碳酸酯的组合物。该组合物包括等于或小于 500ppm 的一种路易斯酸。

1. 一种用于操作氟化的有机碳酸酯与至少一种路易斯酸的组合物的方法,所述路易斯酸包含选自周期表的 IIB、IIIA、IIIB、IVA、IVB、V、VIB 或 VIII 族元素中的至少一个原子,所述方法包括将所述组合物中所述路易斯酸的摩尔浓度维持在相对于氟化的有机碳酸酯以及路易斯酸的总量等于或小于 500ppm 摩尔的范围内、更优选在 0.1 至 500ppm 摩尔的范围内。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述氟化的有机碳酸酯选自:氟化的碳酸二甲酯、氟化的碳酸亚乙酯、氟化的碳酸亚丙酯以及它们的两种或更多种的混合物。

3. 根据权利要求 2 所述的方法,其中所述氟化的有机碳酸酯选自:碳酸氟甲基甲基酯、碳酸二氟甲基甲基酯、碳酸双(氟甲基)酯、碳酸氟代亚乙酯(或 4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮)、4,4-二氟-1,3-二氧戊环-2-酮、碳酸顺式-4,5-二氟亚乙基酯、碳酸反式-4,5-二氟亚乙基酯、4,4,5-三氟-1,3-二氧戊环-2-酮、4,4,5,5-四氟-1,3-二氧戊环-2-酮、碳酸氟甲基-亚乙基酯(或 4-氟甲基-1,3-二氧戊环-2-酮)、碳酸二氟甲基亚乙基酯(或 4-二氟甲基-1,3-二氧戊环-2-酮)、4-甲基-4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮、4-甲基-5-氟-1,3-二氧戊环-2-酮、4-氟甲基-4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮、4-氟甲基-5-氟-1,3-二氧戊环-2-酮、4-甲基-4,4-二氟-1,3-二氧戊环-2-酮、4-甲基-4,5-二氟-1,3-二氧戊环-2-酮、以及它们的两种或更多种的混合物。

4. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的方法,其中所述路易斯酸包括选自无机卤化物、无机氧化物或无机碳酸盐中的无机路易斯酸。

5. 根据权利要求 4 所述的方法,其中所述无机卤化物具有化学式 MX_n ,其中 M 是选自周期表的 IIB、IIIA、IIIB、IVA、IVB、V、VIB 或 VIII 族元素或它们的混合物中的组分, X 是卤素, n 是卤素与 M 的原子比并且在 1-7 之间。

6. 根据权利要求 5 所述的方法,其中 X 是氟化物。

7. 根据权利要求 1 至 6 中任一项所述的方法,其中在纯化、储存、运输以及架存期的过程中将所述组合物中所述路易斯酸的摩尔浓度维持在相对于氟化的有机碳酸酯以及路易斯酸的总量约 1 至约 500ppm 摩尔的范围内。

8. 根据权利要求 1 至 7 中任一项所述的方法,其中所述组合物的温度不超过 200°C。

9. 根据权利要求 1 至 8 中任一项所述的方法,其中操作包括选自制造、纯化、储存、运输以及配制中的一种运作。

10. 根据权利要求 9 所述的方法,其中操作是储存。

11. 根据权利要求 1 至 10 中任一项所述的方法,其中所述组合物中的路易斯酸在操作过程中是通过使所述氟化的有机碳酸酯与至少一个部件相接触来提供的。

12. 根据权利要求 1 至 10 中任一项所述的方法,其中所述组合物中的路易斯酸是由路易斯酸前体形成的。

13. 根据权利要求 11 所述的方法,其中所述路易斯酸前体从至少一个部件中释放。

14. 根据权利要求 12 或 13 所述的方法,其中所述路易斯酸前体是选自周期表的 IIB、IIIA、IIIB、IVA、IVB、VB、VIB 或 VIIIB 族元素中的金属、或是选自无机卤化物、无机氧化物或无机碳酸盐中的一组化合物。

15. 根据权利要求 14 所述的方法,其中所述路易斯酸前体是选自 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、NiO 和 CuO 中的无机氧化物。

16. 一种氟化的有机碳酸酯与至少一种路易斯酸或路易斯酸前体的组合物,其中所述组合物中至少一种路易斯酸或路易斯酸前体相对于氟化的有机碳酸酯以及路易斯酸或路易斯酸前体的总量的摩尔浓度等于或小于 500ppm 摩尔、优选在 0.1 至 500ppm 摩尔的范围内,并且其中至少一种路易斯酸或路易斯酸前体包含选自周期表的 IIB、IIIA、IIIB、IVA、IVB、V、VIB 或 VIIIB 族元素中的至少一个原子。

17. 根据权利要求 16 所述的组合物用于制造电解质材料的用途。

18. 根据权利要求 17 所述的用途,其中所述组合物与至少一种电解质盐以及至少一种其他溶剂混合,以提供用于锂离子电池的电解质混合物或电解质溶液。

19. 根据权利要求 18 所述的用途,其中所述电解质盐选自 LiPO_2F_2 、 $\text{LiBF}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (LiFOB)、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{-i-C}_3\text{F}_7)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{-n-C}_3\text{F}_7)_2$ 、 LiBC_4O_8 (“ LiBOB ”)、或 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5)\text{PF}_3$ 。

20. 根据权利要求 18 所述的用途,其中所述溶剂选自: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、以及三烷基磷酸酯或烷氧基酯焦碳酸酯、烷基乙酸酯、N, N- 二取代的乙酰胺、亚砜、腈、乙二醇醚以及醚。

21. 一种用于操作碳酸二氟亚乙基酯、碳酸三氟亚乙基酯、以及碳酸四氟亚乙基酯的方法,其中使碳酸二氟亚乙基酯、碳酸三氟亚乙基酯、以及碳酸四氟亚乙基酯不与路易斯酸或路易斯酸前体接触。

22. 根据权利要求 21 所述的方法,其中使碳酸二氟亚乙基酯、碳酸三氟亚乙基酯、以及碳酸四氟亚乙基酯不与玻璃、陶瓷、铝部件、含铝合金的部件相接触。

23. 根据权利要求 21 或 22 所述的方法,其中使碳酸二氟亚乙基酯、碳酸三氟亚乙基酯、以及碳酸四氟亚乙基酯与不锈钢、铬镍铁合金、哈司特镍基合金或聚合物材料相接触。

24. 根据权利要求 23 所述的方法,其中所述聚合物材料是全氟化的。

碳酸三氟亚乙基酯以及碳酸四氟亚乙基酯的制造方法

[0001] 本发明要求于 2009 年 9 月 28 日提交的 EP 专利申请号 09171491.5 的权益（将其全部内容通过引用结合在此），涉及一种氟化的有机碳酸酯与一种路易斯酸的一种组合物、用于操作包含一种氟化的有机碳酸酯与一种路易斯酸的组合物的方法。它进一步涉及所述组合物用于制造锂离子电池电解质材料的用途。

[0002] 氟化的有机碳酸酯作为锂离子电池的溶剂以及添加剂、并且作为电容器的电介质是有用的。JP 专利申请 08-222485 提到，碳酸二氟亚乙酯以及碳酸四氟亚乙酯适合于作为电容器的电介质。

[0003] 本发明的诸位发明人观察到氟化的碳酸酯有时被分解并且对其进行研究发现了造成降解的原因。

[0004] 本发明提供了氟化的有机碳酸酯，它们特别适合于如在此之前所考虑的用途中并且是更加耐分解的。

[0005] 本发明除其他之外提供了用于操作具有确切地低路易斯酸含量的氟化有机碳酸酯以及氟化碳酸酯的一种方法，使得降解反应被最小化或者甚至完全被抑制并且因此在操作过程中基本上维持了氟化的有机碳酸酯的初始纯度。本发明进一步提供了包括一种具有对抗降解反应的改进稳定性的氟化有机碳酸酯的多种组合物。这些目的以及其他目的是通过如权利要求书以及说明中所概述的本发明来实现。

[0006] 根据本发明，已经发现有利的是将路易斯酸以及优选地质子化合物（例如水以及 HF）的含量保持在一个低的水平。

[0007] 根据本发明，提供了用于操作一种氟化的有机碳酸酯与至少一种路易斯酸的组合物的一种方法，该方法包括相对于该氟化的有机碳酸酯以及路易斯酸的总量将该组合物中路易斯酸的摩尔浓度维持在等于或小于 500 ppm 摩尔、优选在 0.1 至 500 ppm 摩尔的一个量值，并且其中该路易斯酸包含选自周期表的 IIB、IIIA、IIIB、IVA、IVB、VB、VIB 或 VIIIB 族元素中的至少一种阳离子。该路易斯酸的含量甚至可以低于 0.1 ppm，低至 0 ppm。

[0008] 已经发现了在其中路易斯酸的摩尔浓度被维持在以上范围内的氟化的有机碳酸酯特别适合于它们的预期用途。可以实质性地避免在制造场所的损失以及使用者对氟化有机碳酸酯的批次或容器的拒绝。具体来说，氟化的有机碳酸酯在它们的应用过程中、甚至从其制造时刻直到它们被应用的过程中不（或基本上不）分解。

[0009] 诸位发明人发现了路易斯酸或质子化合物（例如水和 / 或 HF）的存在本身不会必然地诱发氟化的有机碳酸酯的分解（伴随压力的增大），但是当路易斯酸以及至少一种选自水和 HF 的化合物在氟化的碳酸酯中存在时观察到了分解。因此，尽管路易斯酸的存在本身可能不是有害的，然而如果在氟化的碳酸酯中路易斯酸的含量是在给定的范围内的话则是有利的。如果质子化合物的量按重量计等于或小于 100 ppm 则是优选的。术语“质子化合物”具体是指具有的 pK_s 值为 7 的化合物。该术语尤其是指水和 HF。水的含量优选是按重量计等于或小于 50 ppm，并且 HF 的含量优选是按重量计等于或小于 50 ppm。更优选地，水的含量是按重量计等于或小于 20 ppm，并且 HF 的含量是按重量计等于或小于 20 ppm。

[0010] 提到的周期表是在“化学百科全书 (The Encyclopedia of Chemistry)”，雷因霍

德出版公司 (Reinhold Publishing Corporation) 1966 第二版中第 790 页所描述的。如在此所使用的术语“元素”是指周期表的上述族中的金属以及类金属。

[0011] 在本发明的背景下,除非另外指明,单数形式意欲包括复数形式;并且除非另有说明,复数形式意欲包括单数形式。因此,术语“氟化的有机碳酸酯”意味着可以涉及一种单一的氟化有机碳酸酯化合物或者多种氟化的有机碳酸酯化合物的一种混合物。术语“一种路易斯酸”是指在该组合物中存在一种或多种路易斯酸。

[0012] 本发明的方法允许提高一种氟化的有机碳酸酯与至少一种路易斯酸的组合物的稳定性,特别是提高一种易受降解的组合物的稳定性。发现增加了所述组合物的寿命。

[0013] 本发明的氟化的有机碳酸酯总体上是氟化的碳酸二烷基酯或氟化的碳酸亚烷基酯。它们可以例如由未氟化的碳酸酯、由具有较低氟化程度的碳酸二烷基酯或碳酸亚烷基酯、或者由氯取代的碳酸酯通过电解氟化、氯氟交换反应或通过元素氟的氟化反应来制造。碳酸氟代烷基(氟)烷基酯还可以如在未公开的国际专利申请 PCT/EP2010/059795 中所描述的由氟烷基氟甲酸酯来制造。氟烷基氟甲酸酯可以用醛以及碳酰氟来制备。

[0014] 还制备了 4-氟-4-R-5-R'-1,3-二氧戊环-2-酮类,其中 R 是烷基并且 R' 是 H 或一个 C1 至 C3 的基团,包括一个步骤:具有化学式 (II) FC(O)OCHR'C(O)R (其中 R 是烷基并且 R' 是 H 或一个 C1 至 C3 的基团) 的多种化合物的环化作用,或者包括以下步骤:具有化学式 (II') ClC(O)OCHR'C(O)R (其中 R 是烷基并且 R' 是 H 或一个 C1 至 C3 的基团) 的多种化合物的环化作用以及随后的氯-氟交换,如在未公开的国际专利申请 PCT/EP2010/057281 中描述的。当该氟化的有机碳酸酯是一种碳酸二烷基酯时,其烷基基团可以是相同或不同的并且优选表示 C1 至 C4 的烷基基团。它们可能是不同的并且优选表示甲基或乙基,或它们优选是相同的并且表示甲基或乙基。当该氟化的有机碳酸酯是一种碳酸亚烷基酯时,术语“亚烷基”优选表示一个 C2 至 C6 的亚烷基基团。

[0015] 优选地,本发明的氟化的有机碳酸酯是选自下组,该组由以下各项组成:氟化的碳酸二甲酯、氟化的碳酸亚乙酯、氟化的碳酸二乙酯、氟化的碳酸乙基甲基酯、氟化的碳酸亚丙酯以及它们中两种或更多种的混合物。

[0016] 氟化的碳酸二乙酯的典型例子是碳酸-1-氟乙基乙基酯、碳酸双(1-氟乙基)酯、碳酸-2-氟乙基乙基酯、双(2-氟乙基碳酸酯)、碳酸-1,1-二氟乙基乙基酯、碳酸双(1,1-二氟乙基)酯、碳酸-2,2-二氟乙基乙基酯、碳酸双(2,2-二氟乙基)酯、碳酸-2,2,2-三氟乙基乙基酯、双(2,2,2-三氟乙基碳酸酯)、碳酸-1-氟乙基-2-氟乙基酯、碳酸-1-氟乙基-2,2-二氟乙基酯、碳酸-1-氟乙基-2,2,2-三氟乙基酯、碳酸-1,1-二氟乙基-2-氟乙基酯、碳酸-1,1-二氟乙基-2,2-二氟乙基酯、碳酸-1,1-二氟乙基-2,2,2-三氟甲基酯。氟化的碳酸二乙酯可以例如通过碳酸二甲酯与元素氟的直接氟化、或由相应的氯取代的碳酸酯通过氯-氟交换反应(例如哈莱克斯反应)或通过电解氟化反应进行制备。

[0017] 氟化的碳酸乙基甲基酯的典型例子是碳酸氟甲基乙基酯、碳酸-1-氟乙基甲基酯、碳酸-2-氟乙基甲基酯、碳酸-1,1-二氟乙基甲基酯、碳酸二氟甲基乙基酯、碳酸甲基-1,1,2-三氟乙基酯、碳酸甲基-1,1,2,2-四氟乙基酯、碳酸甲基-1,1,2,2,2-五氟乙基酯、碳酸-1-氟乙基氟甲基酯、碳酸-1-氟乙基二氟甲基酯、碳酸-1-氟乙基三氟甲基酯、碳酸-2-氟乙基氟甲基酯、碳酸-2-氟乙基二氟甲基酯、碳酸-2-氟乙基三氟甲基酯、碳酸-1,1-二氟乙基氟甲基酯、碳酸-1,1-二氟乙基二氟甲基酯、碳酸-1,1-二氟乙基三氟甲基酯、

碳酸氟甲基-1,1,2-三氟乙基酯、碳酸二氟甲基-1,1,2-三氟乙基酯、碳酸-1,1,2-三氟乙基三氟甲基酯、碳酸氟甲基-1,1,2,2-四氟乙基酯、碳酸二氟甲基-1,1,2,2-四氟乙基酯、碳酸-1,1,2,2-四氟乙基三氟甲基酯、碳酸氟甲基-1,1,2,2,2-五氟乙基酯、碳酸二氟甲基-1,1,2,2,2-五氟乙基酯以及碳酸-1,1,2,2,1-五氟乙基三氟甲基酯。氟化的碳酸乙基甲基酯可以例如通过碳酸二甲酯与元素氟的直接氟化、或由相应的氯取代的碳酸酯通过氯-氟交换反应(例如哈莱克斯反应)、或通过电解氟化反应进行制备。

[0018] 当该氟化的有机碳酸酯是一种碳酸亚乙酯时,它可以是单氟化的、二氟化的、三氟化的以及四氟化的。当该氟化的有机碳酸酯是一种碳酸亚丙酯时,它可以是单氟化的、二氟化的、三氟化的、四氟化的、甚至是五氟化的以及六氟化的。具有多于1个氟取代基的碳酸酯尤其易于分解。本发明的作用由于商业上的原因而对于单、二以及三氟化的化合物是尤其有价值的。

[0019] 更高氟化的化合物可能以异构体存在。如上描述的,例如,当元素氟与非氟化的有机碳酸酯或者与具有较低氟化程度的氟化有机碳酸酯(例如与单氟化的有机碳酸酯)反应时,生成了这些异构体。优选地,本发明的这些氟化的有机碳酸酯是选自下组,该组由以下各项组成:碳酸氟甲基甲基酯、碳酸二氟甲基甲基酯、碳酸双-(氟甲基)酯、碳酸氟代亚乙基酯(或4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮)、4,4-二氟-1,3-二氧戊环-2-酮、顺式-碳酸-4,5-二氟代亚乙基酯、反式碳酸-4,5-二氟代亚乙基酯、4,4,5-三氟-1,3-二氧戊环-2-酮、4,4,5,5-四氟-1,3-二氧戊环-2-酮、碳酸氟甲基-亚乙基酯(或4-氟甲基-1,3-二氧戊环-2-酮)、碳酸二氟甲基亚乙基酯(或4-二氟甲基-1,3-二氧戊环-2-酮)、4-甲基-4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮、顺式-4-甲基-5-氟-1,3-二氧戊环-2-酮、反式-4-甲基-5-氟-1,3-二氧戊环-2-酮、4-氟甲基-4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮、4-氟甲基-5-氟-1,3-二氧戊环-2-酮、4-甲基-4,5-二氟-1,3-二氧戊环-2-酮、Z-4-甲基-4,5-二氟-1,3-二氧戊环-2-酮、碳酸氟代亚乙基酯(或4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮)、4,4-二氟-1,3-二氧戊环-2-酮、顺式碳酸-4,5-二氟代亚乙基酯、反式碳酸-4,5-二氟代亚乙基酯、4,4,5-三氟-1,3-二氧戊环-2-酮、4,4,5,5-四氟-1,3-二氧戊环-2-酮、碳酸氟甲基-亚乙基酯(或4-氟甲基-1,3-二氧戊环-2-酮)以及它们中两种或更多种的混合物。

[0020] 还包含具有化学式 $\text{XC}(\text{F})(\text{H})-\text{C}(\text{O})\text{OR}$ 的酯类作为组合物中的碳酸酯,其中 X 是 H 或 CH_3 并且 R 表示苯基、烯丙基、2,2,2-三氟乙基以及 2-甲氧基乙基。

[0021] 根据本发明的氟化的有机碳酸酯优选地通过选自相应的未氟化有机碳酸酯类、或选自具有较低氟化程度的氟化有机碳酸酯类的一种起始材料与元素氟的反应来制备。

[0022] 通常,与元素氟的氟化作用是使用一种未稀释的起始材料或溶于一种合适溶剂中的起始材料(例如,作为一种溶剂起作用的氟化碳酸酯、氟化氢或一种全氟化碳)进行的。元素氟通常被氮气稀释;高度合适的混合物包含按体积计 15% 到 25% 的氟,其余部分是氮气。氟化作用对于制备具有较低氟化程度的氟化有机碳酸酯是在较低温度下进行,例如在从 -20°C 至 40°C 的范围内。为了获得较高氟化的有机碳酸酯,反应温度可能稍微高一些。

[0023] 总体上,术语“路易斯酸”在本发明的背景下表示有机金属的并且尤其是无机的路易斯酸。

[0024] 在一个优选的实施方案中,该无机路易斯酸可以选自以下化合物的组中,这些化

合物包括但不限于：无机卤化物以及无机氧化物。无机卤化物是优选的路易斯酸。

[0025] 优选地，这些无机卤化物具有化学式 MX_n ，其中 M 是选自周期表的 IIB、IIIA、IIIB、IVA、IVB、VA、VB、VIB 或 VIIIB 族元素或它们的混合物中的一种组分，X 是一种卤素，n 是卤素与 M 的原子比并且从 1-7 变化。优选地，M 是选自 IIIA、IVA、VA 或 VIIIB 族，IIIA 族是最优选的。M 优选是 Fe、Cr、Ni、Cu、以及 Al。X 可以视为一种单一类型的卤素，但应该理解 X 可以涉及一种混合的卤素，使得 MX_n 可以是例如 $AlClF_2$ 。

[0026] 优选地，X 是一种氯化物或一种氟化物阴离子。更优选地，X 是氟化物。无机的氯化物路易斯酸的例子是 $AlCl_3$ 、 $SnCl_4$ 、 $FeCl_3$ 、 $NiCl_2$ 、 $FeCl_2$ 、 $FeCl_3$ 、 $CuCl_2$ 、 $NbCl_5$ 、 $TiCl_4$ 以及 $ZnCl_2$ 。氯氟取代的铝的卤化物的例子是 $AlCl_xF_y$ ，其中 $x+y$ 是 3 并且 $0 < x < 3$ 。无机的氟化物路易斯酸的例子是 AlF_3 、 BF_3 、 NiF_2 、 FeF_3 、 PF_5 、 SbF_5 、以及 AsF_5 。更优选的无机的氟化物路易斯酸是 AlF_3 或 BF_3 。最优选的无机的氟化物路易斯酸是 AlF_3 。无机氧化物的典型例子是 Fe_2O_3 以及 Al_2O_3 。

[0027] 总体上，路易斯酸是可以接受电子对的化合物。已经发现路易斯酸与氟化的有机碳酸酯在质子物质的存在下、尤其是在水和 / 或 HF 的存在下的相互作用可以导致产生降解产物如氟化氢。观察到例如玻璃可以形成 HF 和水以及（如果包括的话） AlF_3 ，并且发现当存在低浓度的路易斯酸时，所不希望氟化有机碳酸酯的潜在降解可以得到控制并且基本上被避免，因此限制了对氟化有机碳酸酯进行纯化的需要。为此原因，已经发现令人希望的是将组合物中路易斯酸的摩尔浓度相对于氟化的有机碳酸酯以及路易斯酸的总量维持在 0.1 至 500ppm 摩尔的范围内。大约 0ppm 的浓度是尤其令人希望的。

[0028] 该组合物中路易斯酸的摩尔浓度相对于氟化的有机碳酸酯以及路易斯酸的总量有利地是等于或小于 250ppm 摩尔，优选等于或小于 100ppm 摩尔，优选等于或小于 50ppm 摩尔，更优选小于或等于 20ppm 摩尔，非常优选等于或小于 10ppm 摩尔，并且最优选等于或小于 5ppm 摩尔。

[0029] 该组合物中路易斯酸的摩尔浓度相对于氟化的有机碳酸酯以及路易斯酸的总量可以是等于或大于 0ppm 摩尔。

[0030] 对于将组合物中路易斯酸的摩尔浓度相对于氟化的有机碳酸酯以及路易斯酸的总量维持在大于 0.1 至等于或小于 20ppm 摩尔的范围内，获得了良好的结果。对于将组合物中路易斯酸的摩尔浓度相对于氟化的有机碳酸酯以及路易斯酸的总量维持在大于 0.1 至等于或小于 10ppm 摩尔的范围内，获得了非常好的结果。对于将组合物中路易斯酸的摩尔浓度相对于氟化的有机碳酸酯以及路易斯酸的总量维持在大于 0.1 至等于或小于 5ppm 摩尔的范围内，获得了非常好的结果。

[0031] 在根据本发明的方法中，在纯化之后至少在架存期的过程中，总体上将组合物中路易斯酸的摩尔浓度维持在高达 250ppm 摩尔的范围内。架存期通常为至少 6 个月并且可以更长。

[0032] 氟化的有机碳酸酯对于脱氟化氢作用（形成 HF）似乎是敏感的，如果它们暴露于高温下的话。所形成的 HF 可以与该组合物中的至少一种路易斯酸进行反应而形成至少一种其他路易斯酸。例如，当与 HF 接触时，氧化铝可以形成 Al-F 键。产生的路易斯酸可以诱发氟化的有机碳酸酯的分解。因此，在本发明的方法中，在纯化过程中一般将一种氟化的有机碳酸酯与至少一种路易斯酸的组合物维持在等于或低于 200°C 的温度。在直到被使用的

其他阶段过程中,尤其是在储存以及结合到一种电解质溶液之中的这些阶段过程中,优选是在从 0℃至 80℃的范围内。通常,将该温度维持在从 10℃至 60℃。优选将其维持在从 20℃至 30℃。

[0033] 在本发明中,术语“操作”应理解为具体是表示选自下组的一种运作,该组由以下各项组成:制造、纯化、储存、运输、装填以及配制。

[0034] 为了本发明的目的,术语“制造”具体是指制造氟化有机碳酸酯的步骤,尤其是通过非氟化有机碳酸酯与元素氟的反应、或者是由具有较低氟化程度的氟化有机碳酸酯与元素氟的反应,具体地如以上所描述。在一个具体方面,制造值得注意地可以包括将本发明的组合物保持在至少一个反应器中并且将该氟化的有机碳酸酯与路易斯酸的组合物穿过以下设备,例如像管道、阀门、壁、混合装置、引入单元、填料、用于测量温度以及压力的装置、冷却器。为了本发明的目的,术语“纯化”具体是指将纯化的氟化有机碳酸酯与至少一种杂质分离。杂质典型地包括 HF 以及碳酸亚乙酯。纯化通常包括选自下组的一个或多个步骤,该组由以下各项组成:蒸馏、汽提、结晶以及沉淀。

[0035] 为了本发明的目的,术语“储存”具体是指将氟化的有机碳酸酯与路易斯酸的组合物储存在一个容器中的步骤,该容器具体选自下组,该组由以下各项组成:瓶、罐以及桶。在一个具体方面,它可以包括将根据本发明的组合物穿过储存容器之间的泵、管道或管线。

[0036] 为了本发明的目的,术语“运输”具体是指将根据本发明的组合物在一个运输容器中进行运输。该运输容器适当地是选自下组,该组由以下各项组成:瓶、罐以及桶。该运输容器可以例如在卡车或铁路货车或船上进行运输。术语“运输”可以进一步包括将所述组合物穿过储存容器与运输容器之间的泵、管道或管线。

[0037] 为了本发明的目的,术语“配制”是指将本发明的组合物与一种电解质混合物或一种电解质溶液的至少一种其他组分进行混合,此类组分的一个例子是一种另外的溶剂。合适的另外溶剂是例如:内酯类、甲酰胺类、吡咯烷酮类、噁唑烷酮类、硝基烷类、N, N- 取代的氨基甲酸酯类、环丁砜、二烷基亚砷类、二烷基亚硫酸酯类、以及三烷基磷酸酯类或烷氧基酯类焦碳酸酯类、烷基乙酸酯类、N, N- 二取代的乙酰胺类、亚砷类、腈类、乙二醇醚类以及醚类。氟化的有机碳酸酯与碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸二甲基酯、碳酸二乙酯或碳酸乙基甲基酯的混合物是优选的。该混合物还任选地包括 Li 盐,例如 LiPO_2F_2 、 $\text{LiBF}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (LiFOB)、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{-i-C}_3\text{F}_7)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{-n-C}_3\text{F}_7)_2$ 、 LiBCl_4O_8 (“LiBOB”)、或 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5)\text{PF}_3$, 并且尤其是 LiPF_6 。特别地,这些电解质混合物或电解质溶液适合用于锂离子电池。

[0038] 在优选的方面,术语“操作”包括该组合物的制造、该组合物的纯化以及该组合物的储存。更优选地,术语“操作”涉及将根据本发明的组合物的储存。

[0039] 在本发明的一个第一具体实施方案中,在操作过程中通过将该氟化的有机碳酸酯与至少一个部件相接触来将该路易斯酸提供至该组合物。

[0040] 在一个第二实施方案中,该路易斯酸是由一种路易斯酸前体形成的。

[0041] 下面对第一具体实施方案进行详细说明。

[0042] 术语“部件”尤其是表示在操作过程中所使用的设备。

[0043] 为了本发明的目的,在制造过程中所使用的设备是选自下组,该组由以下各项组成:反应器、管道、阀门、壁、混合装置、引入单元、填料、用于测量温度和压力的装置、冷却

器。适当的填料是例如拉西环以及鲍尔环。

[0044] 为了本发明的目的,在纯化过程中所使用的设备是选自下组,该组由以下各项组成:汽提柱、吸附装置、蒸馏柱、结晶器以及沉淀装置。

[0045] 为了本发明的目的,在储存过程中所使用的设备是选自下组,该组由以下各项组成:瓶、罐、桶、用于装填的装置、储存容器之间的泵、管道或管线。

[0046] 为了本发明的目的,在运输过程中所使用的设备是选自下组,该组由以下各项组成:瓶、罐、桶、运输容器之间的泵、管道或管线。

[0047] 为了本发明的目的,在配制过程中所使用的设备是选自下组,该组由以下各项组成:混合装置,例如静态混合器、带搅拌器的混合器。

[0048] 在本发明的方法的第一实施方案的一个第一方面,组合物中路易斯酸的摩尔浓度在制造过程中有利地是相对于氟化的有机碳酸酯以及路易斯酸的总量在 0.1 至 100ppm 摩尔的范围内,优选在 0.1 至 50ppm 摩尔的范围内,更优选在 0.1 至 20ppm 摩尔的范围内,非常优选相对于氟化的有机碳酸酯以及路易斯酸的总量是在 0.1 至 10ppm 摩尔的范围内,并且最优选相对于氟化的有机碳酸酯以及路易斯酸的总量是在 0.1 至 5ppm 的范围内。

[0049] 在这个第一方面,一般将根据本发明的组合物维持在等于或低于 100℃、优选在从 0℃至 80℃范围内的温度。

[0050] 在本发明的方法的第一实施方案的一个第二方面,组合物中路易斯酸的摩尔浓度在纯化过程中有利地是相对于氟化的有机碳酸酯以及路易斯酸的总量在 0.1 至 100ppm 摩尔的范围内,优选在 0.1 至 50ppm 摩尔的范围内,更优选在 0.1 至 25ppm 摩尔的范围内,非常优选是相对于氟化的有机碳酸酯以及路易斯酸的总量在 0.1 至 10ppm 摩尔的范围内,并且最优选是相对于氟化的有机碳酸酯以及路易斯酸的总量在 0.1 至 5ppm 的范围内。

[0051] 在本发明的方法的第一实施方案的这个第二方面,一般将一种氟化的有机碳酸酯以及至少一种路易斯酸的组合物维持在等于或小于 200℃、优选从 0℃至 200℃范围内的温度。

[0052] 在本发明的方法的第一实施方案的一个第三方面,组合物中路易斯酸的摩尔浓度在储存过程中有利地是相对于氟化的有机碳酸酯以及路易斯酸的总量在 0.1 至 100ppm 摩尔的范围内,优选在 0.1 至 50ppm 摩尔的范围内,更优选在 0.1 至 25ppm 摩尔的范围内,非常优选是相对于氟化的有机碳酸酯以及路易斯酸的总量在 0.1 至 10ppm 摩尔的范围内,并且最优选是相对于氟化的有机碳酸酯以及路易斯酸的总量在 0.1 至 5ppm 的范围内。

[0053] 在这个第三方面,一般将一种氟化的有机碳酸酯以及至少一种路易斯酸的组合物维持在等于或小于 80℃、优选从 10℃至 60℃范围内的温度。

[0054] 在本发明的方法的第一实施方案的一个第四方面,组合物中路易斯酸的摩尔浓度在运输过程中有利地是相对于氟化的有机碳酸酯以及路易斯酸的总量在 0.1 至 100ppm 摩尔的范围内,优选在 0.1 至 50ppm 摩尔的范围内,更优选在 0.1 至 25ppm 摩尔的范围内,非常优选是相对于氟化的有机碳酸酯以及路易斯酸的总量在 0.1 至 10ppm 摩尔的范围内,并且最优选是相对于氟化的有机碳酸酯以及路易斯酸的总量在 0.1 至 5ppm 的范围内。

[0055] 在这个第四方面,一般将一种氟化的有机碳酸酯以及至少一种路易斯酸的组合物维持在等于或小于 80℃、优选从 10℃至 60℃范围内的温度。

[0056] 在本发明的方法的第一实施方案的一个第五方面,组合物中路易斯酸的摩尔浓度

在配制过程中有利地是相对于氟化的有机碳酸酯以及路易斯酸的总量在 0.1 至 100ppm 摩尔的范围内,优选在 0.1 至 50ppm 摩尔的范围内,更优选在 0.1 至 25ppm 摩尔的范围内,非常优选是相对于氟化的有机碳酸酯以及路易斯酸的总量在 0.1 至 10ppm 摩尔的范围内,并且最优选是相对于氟化的有机碳酸酯以及路易斯酸的总量在 0.1 至 5ppm 的范围内

[0057] 在这个第五方面,一般将一种氟化的有机碳酸酯以及至少一种路易斯酸的组合物维持在等于或小于 80°C、优选从 10°C 至 60°C 范围内的温度。

[0058] 本发明的组合物可以包括至少一种由路易斯酸前体形成的路易斯酸。

[0059] 为了本发明的目的,术语“路易斯酸前体”是指在与本发明的组合物接触时产生一种路易斯酸的物质。

[0060] 总体上,本发明的方法中的路易斯酸前体是选自周期表的 HB、IIIA、IIIB、IVA、IVB、VB、VIB 或 VIIIB 族元素中的一种金属或是一组化合物,这些化合物包括但不限于无机卤化物、无机氧化物或无机碳酸盐,尤其是镍、铁、铜以及铝的。无机氧化物是优选的路易斯酸前体。

[0061] 无机氧化物的典型例子是 NiO、CuO、Fe₂O₃ 以及 Al₂O₃。

[0062] 路易斯酸前体可以是一种在与该组合物接触时会形成另一种路易斯酸的路易斯酸本身;例如 SiO₂ 是一种路易斯酸并且在与 HF 接触时还形成了 SiF₄ (也是一种路易斯酸)。

[0063] 在根据本发明的该第二实施方案的一个第一优选方面,所述路易斯酸前体可以通过将所述组合物与含该路易斯酸前体的至少一个部件相接触而提供至该组合物中。

[0064] 术语“部件”具有如第一实施方案中所述的不同含义。

[0065] 含路易斯酸前体的部件的典型例子是选自下组的部件,该组由以下各项组成:玻璃部件、陶瓷部件或金属合金部件。在本发明中,该金属一般是选自下组,该组由以下各项组成:选自周期表的 IIB、IIIA、IIIB、IVA、IVB、VB、VIB 或 VIIIB 族元素中的金属。优选地,该金属是选自 IIIA 族,铝是最优选的。

[0066] 在本发明的一个具体方面,包含在至少一个部件中的路易斯酸或路易斯酸前体可以通过与 HF 的反应而释放。例如玻璃或陶瓷部件通常包含多种化合物,例如 SiO₂、氧化硼、氢氧化钙、氢氧化钠以及氧化铝。本发明的氟化的有机碳酸酯对水解是敏感的。具有 Si-O 键的玻璃以及陶瓷部件通常对氟化氢是敏感的,因为 HF 会发生反应形成水和 SiF₄。水,如以上所提到的,引起了本发明的氟化的有机碳酸酯的水解。

[0067] 因为有时不能排除非常少量的水或 HF 粘在玻璃或陶瓷部件上或存在于本发明的组合物中,所以以上描述的反应可能发生。因此,优选的是 HF 以及水的含量各自是等于或小于按重量计 50ppm,更优选等于或小于按重量计 20ppm,并且非常优选是相对于氟化的有机碳酸酯以及路易斯酸的总量为等于或小于按摩尔计 10ppm。

[0068] 然而,氧化铝(例如包含在许多类型的玻璃中)当与 HF 接触时易于形成 Al-F 键。产生的组分是更强的路易斯酸并且可能诱发本发明的组合物中存在的氟化有机碳酸酯的进一步降解。由该降解产生的降解产物,例如氢氟酸,可能蚀刻这些玻璃部件的表面,由此将附加量的氧化铝暴露于本发明的组合物中。随后,可以诱发这些氟化的有机碳酸酯的进一步降解。在某些情况下,产生的降解产物可能危害这些玻璃部件的结构完整性。

[0069] 因此,已经发现在本发明的方法中尤其有利的是如以上定义的部件(与本发明的组合物是相接触的)是由一种选自下组的材料制造或涂覆有或衬有这种材料,该组由以下

各项组成：耐 HF 的金属如不锈钢以及耐 HF 的合金、聚合物材料、以及它们的组合，这些材料一般还对氟化的碳酸酯是惰性的。所述材料将如以上提到的这些部件可释放的路易斯酸以及路易斯酸前体的量最小化。这是将本发明的组合物中路易斯酸的摩尔浓度维持在上述范围内的一种可能性。

[0070] 为了本发明的目的，该部件可以由一种单层材料或一种多层材料制成。

[0071] 为了本发明的目的，术语“多层”旨在包括 (i) 由多于一个的层构成的材料，其中至少两个层是由不同的材料（即，化学或结构上不同的材料或具有不同性能特征的材料）构成的，其中这些层彼此结合或另外彼此对齐以形成一个单一的片。

[0072] 在本发明的一个实施方案中，该材料是选自下组的一种耐 HF 的金属，该组由以下各项组成：不锈钢以及耐 HF 的合金。在这个实施方案中，所述材料可以按 (i) 位于一种不同材料（例如玻璃）所构成的部件上的衬里、或 (ii) 施加于一种不同材料（例如玻璃）所构成的部件上的涂层、或 (iii) 如以上讨论的一种多层材料的一个层的形式来施加。

[0073] 合适的耐 HF 合金的非限制性实例是选自蒙乃尔合金、铬镍铁合金、哈司特镍基合金、不锈钢以及镍。优选地，该部件是由一种选自下组的材料制成、或涂覆或衬有这种材料，该组由以下各项组成：不锈钢、耐 HF 合金、聚合物材料以及它们的组合。

[0074] 在本发明的另一个实施方案中，该材料是一种有机的聚合物材料。

[0075] 如在此所使用的，术语“有机聚合物材料”包括聚亚烷基聚合物、部分或全部氟化的聚合物、离聚物的树脂、以及氯三氟乙烯聚合物。

[0076] 在这个实施方案中，所述材料可以按 (i) 位于一种不同材料（例如玻璃）所构成的部件上的衬里、或 (ii) 施加于一种不同材料（例如玻璃）所构成的部件上的涂层、或 (iii) 如以上讨论的一种多层材料的一个层的形式来施加。

[0077] 优选地，聚亚烷基聚合物是选自 PE（聚乙烯）以及聚丙烯。使用 PE 获得了良好的结果。

[0078] 优选地，部分或全部氟化的聚合物是选自 PFA（全氟烷氧基烷烃共聚物）、PTFE（聚四氟乙烯）、PVDF（聚偏二氟乙烯）或氯三氟乙烯聚合物。如在此所使用的，术语“离聚物的树脂”是指离子地交联的一种热塑性聚合物。

[0079] 合适的离聚物树脂是例如杜邦公司（DuPont）制造的 **SURLYN®**。

[0080] 优选地，反应器、管道、纯化装置（如汽提单元、蒸馏柱）、储存单元、包装、运输容器、用于制造电解质混合物或电解质溶液的装置以及其他物品，它们与氟化的有机碳酸酯以及路易斯酸组合物相接触，是由不锈钢、蒙乃尔合金、铬镍铁合金、哈司特镍基合金、镍或其他耐 HF 的材料、或由所述聚合物材料来制造，或用其进行涂覆或衬里。

[0081] 如果检测到该氟取代的有机碳酸酯具有所不希望含量的路易斯酸，则可以使其经受一个纯化步骤，例如蒸馏。

[0082] 本发明还涉及包括或组成为一种氟化的有机碳酸酯以及至少一种路易斯酸或路易斯酸前体的一种组合物，其中该组合物中至少一种路易斯酸或路易斯酸前体的摩尔浓度是如以上所描述的。

[0083] 在用于操作一种氟化的有机碳酸酯与一种路易斯酸的组合物的方法的框架中以上描述的定义以及优先选择同样适用于该组合物本身。该组合物包括：一种无机路易斯酸，其量值等于或小于 500ppm 摩尔，优选等于或小于 100ppm 摩尔，更优选等于或小于 50ppm

摩尔, 尤其优选等于或小于 25ppm 摩尔, 非常优选等于或小于 10ppm 摩尔, 最优选在 0.1 至 5ppm 摩尔的范围内; 以及至少一种氟取代的碳酸亚烷基酯或至少一种氟取代的碳酸二烷基酯。该组合物优选地包括至少一种选自下组的氟取代的有机碳酸酯, 该组由以下各项组成: 具有化学式 $\text{XC}(\text{F})(\text{H})-\text{C}(\text{O})\text{OR}$ 的酯类, 其中 X 是 H 或 CH_3 并且 R 表示苯基、烯丙基、2, 2, 2-三氟乙基以及 2-甲氧基乙基、碳酸-1-氟乙基乙基酯、碳酸-双(1-氟乙基)酯、碳酸-2-氟乙基乙基酯、双(2-氟乙基碳酸酯)、碳酸-1, 1-二氟乙基乙基酯、碳酸-双(1, 1-二氟乙基)酯、碳酸-2, 2-二氟乙基乙基酯、碳酸双(2, 2-二氟乙基)酯、碳酸-2, 2, 2-三氟乙基乙基酯、双(2, 2, 2-三氟乙基碳酸酯)、碳酸-1-氟乙基-2-氟乙基酯、碳酸-1-氟乙基-2, 2-二氟乙基酯、碳酸-1-氟乙基-2, 2, 2-三氟乙基酯、碳酸-1, 1-二氟乙基-2-氟乙基酯、碳酸-1, 1-二氟乙基-2-2-二氟乙基酯、碳酸 1, 1-二氟乙基-2, 2, 2-三氟甲基酯、碳酸氟亚乙基酯(或 4-氟-1, 3-二氧戊环-2-酮)、4, 4-二氟-1, 3-二氧戊环-2-酮、顺式-碳酸-4, 5-二氟亚乙基酯、反式-碳酸-4, 5-二氟代亚乙基酯、4, 4, 5-三氟-1, 3-二氧戊环-2-酮、4, 4, 5, 5-四氟-1, 3-二氧戊环-2-酮、碳酸氟甲基-亚乙基酯(或 4-氟甲基-1, 3-二氧戊环-2-酮)、碳酸二氟甲基亚乙基酯(或 4-二氟甲基-1, 3-二氧戊环-2-酮)、4-甲基-4-氟-1, 3-二氧戊环-2-酮、顺式-4-甲基-5-氟-1, 3-氧戊环-2-酮、反式-4-甲基-5-氟-1, 3-二氧戊环-2-酮、4-氟甲基-4-氟-1, 3-二氧戊环-2-酮、4-氟甲基-5-氟-1, 3-二氧戊环-2-酮、4-甲基-4, 5-二氟-1, 3-二氧戊环-2-酮、Z-4-甲基-4, 5-二氟-1, 3-二氧戊环-2-酮以及它们中两种或更多种的混合物。最优选地, 本发明的氟化的有机碳酸酯是选自下组, 该组由以下各项组成: 碳酸氟代亚乙基酯(或 4-氟-1, 3-二氧戊环-2-酮)、4, 4-二氟-1, 3-二氧戊环-2-酮、顺式-碳酸-4, 5-二氟代亚乙基酯、反式-碳酸-4, 5-二氟代亚乙基酯、4, 4, 5-三氟-1, 3-二氧戊环-2-酮、4, 4, 5, 5-四氟-1, 3-二氧戊环-2-酮、碳酸氟甲基-亚乙基酯(或 4-氟甲基-1, 3-二氧戊环-2-酮)以及它们的两种或更多种的混合物。优选地, 它们可以包括 0.1ppm 摩尔或更多的路易斯酸。

[0084] HF 的含量优选地是等于或小于按重量计 10ppm, 并且 H_2O 的含量优选是等于或小于按重量计 10ppm。

[0085] 本发明的又一个方面是用于 Li 离子电池的、包含本发明的组合物以及一种电解质盐的多种电解质组合物。该电解质盐优先选自下组, 该组由以下各项组成: LiPO_2F_2 、 $\text{LiBF}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (LiFOB)、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{-i-C}_3\text{F}_7)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{-n-C}_3\text{F}_7)_2$ 、 LiBCl_4O_8 (“LiBOB”)、或 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5)\text{PF}_3$, 并且尤其是 LiPF_6 。该电解质组合物中该盐的浓度优选是 1 ± 0.2 摩尔。

[0086] 已经发现本发明的组合物显示出对抗降解反应的一种增强的稳定性。

[0087] 所述组合物用于制造锂离子电池的电解质材料的用途是本发明的另一个目的。

[0088] 因此, 本发明提供的组合物适合作为用于锂离子电池的电解质混合物或电解质溶液的组分之一。为了提供用于锂离子电池的电解质混合物或电解质溶液, 可以将本发明的组合物与至少一种其他的电解质盐以及至少一种其他溶剂或多种溶剂进行混合。

[0089] 其他合适的溶剂是例如: 内酯类、甲酰胺类、吡咯烷酮类、噁唑烷酮类、硝基烷类、N, N-取代的氨基甲酸酯类、环丁砜、二烷基亚砜类、二烷基亚硫酸酯类、以及三烷基磷酸酯类或烷氧基酯类焦碳酸酯类、烷基乙酸酯类、N, N-二取代的乙酰胺类、亚砜类、腈类、乙二醇醚类以及醚类。氟化的有机碳酸酯与碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯的混合物是优选的。该

混合物还任选地包括 Li 盐, 例如 LiPO_2F_2 、 $\text{LiBF}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (LiFOB)、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{-i-C}_3\text{F}_7)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{-n-C}_3\text{F}_7)_2$ 、 LiBC_4O_8 (“LiBOB”)、或 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5)\text{PF}_3$, 并且尤其是 LiPF_6 。特别地, 这些电解质混合物或电解质溶液适合用于锂离子电池。

[0090] 例如, 将一种电解质盐像 LiPO_2F_2 、 $\text{LiBF}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (LiFOB)、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{-i-C}_3\text{F}_7)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{-n-C}_3\text{F}_7)_2$ 、 LiBC_4O_8 (“LiBOB”)、或 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5)\text{PF}_3$, 以及一种或多种另外的溶剂如碳酸二烷基酯例如碳酸二甲酯或碳酸乙酯、碳酸亚烷基酯如碳酸亚乙酯、和 / 或任何其他所希望的溶剂或添加剂与本发明的组合物在一个容器中进行组合并且均匀化以提供适合用于制造锂离子电池的一种电解质溶液。

[0091] 应理解的是本发明的方法以及在此披露的实施方案以最优选的方式适用于操作碳酸氟代亚乙酯 (或 4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮) 与一种路易斯酸的组合物的方法, 尤其是碳酸氟甲基甲酯、碳酸二氟甲基甲酯、碳酸双-(氟甲基)酯、碳酸氟代亚乙酯 (或 4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮)、4,4-二氟-1,3-二氧戊环-2-酮、顺式-碳酸-4,5-二氟代亚乙基酯、反式-碳酸-4,5-二氟代亚乙基酯、4,4,5-三氟-1,3-二氧戊环-2-酮、4,4,5,5-四氟-1,3-二氧戊环-2-酮、碳酸氟甲基-亚乙酯 (或 4-氟甲基-1,3-二氧戊环-2-酮)、碳酸二氟甲基亚乙基酯 (或 4-二氟甲基-1,3-二氧戊环-2-酮)、4-甲基-4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮、顺式-4-甲基-5-氟-1,3-二氧戊环-2-酮、反式-4-甲基-5-氟-1,3-二氧戊环-2-酮、4-氟甲基-4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮、4-氟甲基-5-氟-1,3-二氧戊环-2-酮、4-甲基-4,5-二氟-1,3-二氧戊环-2-酮、Z-4-甲基-4,5-二氟-1,3-二氧戊环-2-酮、碳酸氟代亚乙基酯 (或 4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮)、4,4-二氟-1,3-二氧戊环-2-酮、顺式-碳酸-4,5-二氟代亚乙基酯、反式-碳酸-4,5-二氟代亚乙基酯、4,4,5-三氟-1,3-二氧戊环-2-酮、4,4,5,5-四氟-1,3-二氧戊环-2-酮、碳酸氟甲基-亚乙基酯 (或 4-氟甲基-1,3-二氧戊环-2-酮), 具有化学式 $\text{XC}(\text{F})(\text{H})-\text{C}(\text{O})\text{OR}$ 的酯类其中 X 是 H 或 CH_3 并且 R 表示苯基、烯丙基、2,2,2-三氟乙基以及 2-甲氧基乙基、以及它们中两种或更多种的混合物。

[0092] 根据一个具体实施方案, 用于制造碳酸二氟亚乙酯、碳酸三氟亚乙酯以及碳酸四氟亚乙酯的方法优选是如下进行: 使得所形成的碳酸二氟亚乙酯、碳酸三氟亚乙酯以及碳酸四氟亚乙酯不与玻璃以及路易斯酸 (尤其是玻璃中存在的或由玻璃中的组分与 HF 接触而形成的路易斯酸) 相接触。

[0093] 玻璃或陶瓷包括 Si-O 键。根据该具体的实施方案, 碳酸二氟亚乙酯、碳酸三氟亚乙酯以及碳酸四氟亚乙酯易于水解。具有 Si-O 键的玻璃以及陶瓷通常对氟化氢是敏感的, 因为 HF 会发生反应形成水以及 SiF_4 。水, 如以上提到的, 引起了碳酸三-以及四-氟亚乙酯的水解。因为可能不能排除非常少量的水或 HF 粘在玻璃或陶瓷物品上或存在于氟化的碳酸酯中, 所以以上描述的反应可能发生。包含在玻璃中的路易斯酸或路易斯酸前体被释放并且与 HF 进行反应。例如, 氧化铝被包含在许多玻璃中并且在与 HF 接触时形成了 Al-F 键。产生的组分是路易斯酸并且被认为加速了碳酸三-以及四-氟亚乙酯的分解。还假定应该避免碳酸三-以及四-氟亚乙酯与含路易斯酸前体的金属的接触。

[0094] 因此, 优选的是不在具有含路易斯酸前体 (例如铝或含铝合金) 且不耐 HF 的以及

可能或将会与碳酸三-或四-氟亚乙酯相接触的玻璃部件、陶瓷部件或金属或金属合金部件的装置中进行本发明的具体实施方案。优选是在仅含有由耐 HF 的金属或聚合物材料所制成的部件的装置中进行根据这个实施方案的过程。由不锈钢、耐 HF 合金像铬镍铁合金或哈司特镍基合金制成的部件是优选的,合适的聚合物是例如部分或全部氟化的聚合物、连同聚亚烷基聚合物以及其他类型的聚合物。例如,PFA(全氟烷氧基烷烃共聚物)、PTFE(聚四氟乙烯)、PE(聚乙烯)或 PVDF(聚偏二氟乙烯)是非常合适的。可以容易地检验其他聚合物的适合性。优选地,在该具体的实施方案中,与碳酸二氟亚乙基酯、碳酸三氟亚乙基酯、以及碳酸四氟亚乙基酯相接触的反应器、管道、汽提单元、蒸馏塔、储存罐以及其他物品是由不锈钢、铬镍铁合金、哈司特镍基合金或其他耐受性材料、或由所述的聚合物材料来制造或用其衬里。术语“耐受性”在这个具体实施方案中表示不与碳酸二氟亚乙基酯、碳酸三氟亚乙基酯、以及碳酸四氟亚乙基酯以不希望的方式进行反应的材料。

[0095] 如以上所描述的,根据该具体实施方案,碳酸二氟亚乙基酯、碳酸三氟亚乙基酯、以及碳酸四氟亚乙基酯在其制造过程中优选地仅与不会引起这些化合物分解的部件相接触。在该具体实施方案的另一方面,将碳酸二氟亚乙基酯、碳酸三氟亚乙基酯、以及碳酸四氟亚乙基酯不仅是在其制造中、而且在从它们制造的时刻直至其被应用(例如作为电池溶剂),包括储存、包装、运输、另外的纯化步骤、与电解质混合物或电解质溶液的其他组分混合(例如它们与碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、任选地还包括 Li 盐如 LiPF_6 的混合物)的过程中以这种方式进行操作。

[0096] 在这个具体实施方案中,术语“操作”表示这些化合物从它们通过制造而出现的时刻开始到它们失去任何技术上的使用意义的时刻(即当它们不再被应用,而是准备破坏、倾倒或者另外变得技术上无用时)的生命周期中的任何步骤。术语“操作”尤其包括这些化合物的制造、这些化合物的储存以及它们使用过程中的任何步骤。术语“操作”包括将碳酸酯在其生产或使用过程中穿过管道、阀门、混合装置,将它们或包含它们的混合物填充到电池壳体之中等。

[0097] 本发明的这个具体实施方案允许以一种容易可靠的方式来制造碳酸二氟亚乙酯、碳酸三氟亚乙酯、以及碳酸四氟亚乙酯。在优选的实施方案中,碳酸二氟亚乙酯的选择性制造、碳酸三氟亚乙酯的选择性制造以及碳酸四氟亚乙酯的选择性制造是有可能的。

[0098] 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申请的说明相冲突的程度到了它可能使一个术语不清楚,则本说明应该优先。

[0099] 这还包括了含有或组成为碳酸氟代亚乙酯(或 4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮)以及一种路易斯酸的组合物。

[0100] 现在将通过以下实例阐释本发明而并非将其限制于此。

[0101] 实例 1:碳酸三氟亚乙酯在玻璃瓶中的储存

[0102] 将碳酸三氟亚乙酯储存在一个玻璃瓶中。观察到压力增大了。这表明了该化合物的分解。在气体空间中,确定了 SiF_4 。这表明了来自瓶子的玻璃的 SiO_2 与 HF 进行反应形成了水以及 SiF_4 。

[0103] 实例 2:碳酸三氟亚乙酯在铝容器中的储存

[0104] 将碳酸三氟亚乙酯储存在铝容器中。观察到了压力的形成,表明了所储存的产物的分解。

[0105] 实例 3 :碳酸四氟亚乙酯在耐压玻璃瓶中的储存

[0106] 将碳酸四氟亚乙酯储存在耐压玻璃瓶中。观察到压力增大了。这表明了该化合物的分解。在气体空间中,确定了 SiF_4 。这表明了来自瓶子的玻璃的 SiO_2 与 HF 进行反应形成了水以及 SiF_4 。

[0107] 实例 4 :加热 F1EC 化合物与不同路易斯酸或路易斯酸前体的不同组合物

[0108] 一般过程:将包括粗 F1EC(包括 0.3ppm 的 Fe、0.38ppm 的 Ni、0.2ppm 的 Al 以及 0.12ppm 的 Cu,均是摩尔 ppm) 以及作为典型的路易斯酸的 AlF_3 的一种组合物 (25ml) 于 150°C 在一个 50ml 高压釜中加热一个特定的时间段。确定开始压力与结束压力之差。数据 (r. t. 意指室温) 编辑在表 1 中。

[0109]

Nr.	AlF ₃ [ppm]	HF [ppm]	H ₂ O [ppm]	T [°C]	t [h]	结果
1	-	-	-	50	24	没有压力
2	13200	-	-	50	24	没有压力
3	-	-	-	100	24	在加热过程中 0.2 巴
4	13200	-	-	100	24	在加热过程中 0.4 巴
5	-	-	-	150	24	在加热过程中 0.2 巴
6	13200	-	-	150	24	在加热过程中 1.0 巴
7	-	-	-	150	90	在加热过程中 0.3 巴
8	13200	-	-	150	90	在加热过程中 1.5 巴
9	-	700	-	150	24	在加热过程中 0.8 巴，在 r.t. 下 0.1 巴，黄色
10	13200	700	-	150	24	在加热过程中 4.5 巴，在 r.t. 下 1-7 巴，液体变黑色
11	2650	700	-	150	24	在加热过程中 1.0 巴，在 r.t. 下 0.2 巴，液体变褐色/ 黑色
12	265	700	-	150	24	在加热过程中 1.0 巴，在 r.t. 下 0.2 巴，液体变褐色
13	-	-	580	150	24	在加热过程中 0.5 巴
14	2650	-	580	150	24	在加热过程中 0.5 巴

[0110] 这些实例证明，一种路易斯酸的存在尤其分别在水以及 HF 的存在下引起压力的增大（表明了分解）。