



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102985362 A

(43) 申请公布日 2013. 03. 20

(21) 申请号 201180033698. 1

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2011. 06. 30

C01B 25/455 (2006. 01)

(30) 优先权数据

H01M 10/056 (2006. 01)

10168886. 9 2010. 07. 08 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2013. 01. 07

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2011/061026 2011. 06. 30

(87) PCT申请的公布数据

W02012/004187 EN 2012. 01. 12

(71) 申请人 索尔维公司

地址 比利时布鲁塞尔

(72) 发明人 普拉西多·加西亚-胡安

阿尔夫·舒尔茨

(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 冷永华

权利要求书 1 页 说明书 9 页

(54) 发明名称

LiPO_2F_2 的制造

(57) 摘要

在此披露了通过具有通式 (I) 的化合物 LiXYP_4 与无水 HF 发生反应形成一种包括 LiPO_2F_2 的反应混合物来制造 LiPO_2F_2 , 在该通式中 X 和 Y 是相同的或不同的并且表示 H 或 Li。优选地, 使用 LiH_2P_4 作为起始材料。可以通过用碳酸二甲酯或碳酸亚丙酯萃取从该反应混合物分离 LiPO_2F_2 。

1. 一种用于制造 LiPO_2F_2 的方法,该方法是通过使具有通式 (I) LiXYPO_4 的化合物与无水 HF 发生反应形成包含 LiPO_2F_2 的反应混合物,在该通式中,X 和 Y 是相同的或不同的并且表示 H 或 Li。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中 X 和 Y 是 H。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中 $\text{HF} : \text{LiH}_2\text{PO}_4$ 的摩尔比是等于或大于 3 : 1。

4. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的方法,其中该反应至少部分地在压力下进行。

5. 根据权利要求 1 至 4 中任一项所述的方法,其中在压力下进行的该反应后跟随无压后处理。

6. 根据权利要求 1 至 4 中任一项所述的方法,其中该反应是在 100°C 至 180°C 的范围内的温度下在压力下进行的。

7. 根据权利要求 5 所述的方法,其中该后处理是在 160°C 至 220°C 的范围内的温度下进行。

8. 根据权利要求 1 至 7 中任一项所述的方法,其中将所形成的 LiPO_2F_2 溶解在碳酸亚丙酯中以形成溶解在碳酸亚丙酯中的 LiPO_2F_2 的溶液。

9. 根据权利要求 8 所述的方法,其中将该溶解在碳酸亚丙酯中的 LiPO_2F_2 的溶液与该反应混合物分离。

10. 根据权利要求 8 或 9 所述的方法,其中使该溶解在碳酸亚丙酯中的 LiPO_2F_2 的溶液经受分离处理以将碳酸亚丙酯分离从而分离出固体 LiPO_2F_2 。

11. 根据权利要求 10 所述的方法,其中分离处理包括将该碳酸亚丙酯蒸发的步骤。

12. 一种溶液,包含溶解在碳酸亚丙酯中的 LiPO_2F_2 。

13. 根据权利要求 12 所述的溶液,该溶液基本上由在碳酸亚丙酯中的 LiPO_2F_2 组成。

14. 一种溶液,包括溶解在溶剂中的 LiPO_2F_2 或者由溶解在溶剂中的 LiPO_2F_2 组成,该溶剂选自:碳酸二乙酯、碳酸二甲酯 / 碳酸亚丙酯、乙腈、二甲氧基乙烷、丙酮及其混合物。

15. 根据权利要求 12 至 14 中任一项所述的溶液,其中 LiPO_2F_2 的含量是从在 20°C 的饱和浓度的约 50% 至在 20°C 的饱和浓度。

16. 根据权利要求 12 至 15 中任一项所述的溶液,该溶液基本上不含 LiF。

LiPO₂F₂ 的制造

[0001] 本发明要求于 2010 年 7 月 8 日提交的欧洲专利申请号 10168886.9 的权益,出于所有的目的将该申请的全部内容通过引用结合在此。

[0002] 本发明涉及一种用于制造 LiPO₂F₂ 和在某些溶剂中(例如在碳酸亚丙酯中)的 LiPO₂F₂ 的溶液的方法。

[0003] LiPO₂F₂ 作为锂离子电池的添加剂是有用的。因此,WO 2008/111367 披露了如何从氟化物之外的一种卤化物、LiPF₆ 和水来制造 LiPF₆ 和 LiPO₂F₂ 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。EP-A-2061115 描述了从 P₂O₃F₄ 和 Li 化合物来制造 LiPO₂F₂ 的现有技术;并且从 LiPF₆ 与具有 Si-O-Si 键的化合物(例如硅氧烷)来制造 LiPO₂F₂。该产物包括 LiPF₆。

[0004] 本发明的目的是以一种技术上可行的方式来提供 LiPO₂F₂ 并且提供包括一种高浓度的 LiPO₂F₂ 的溶液。本发明的进一步的目的是以一种技术上可行的方式来提供纯的 LiPO₂F₂。这些目的以及其他目的通过本发明如在专利权利要求概括的来实现。

[0005] 根据本发明的一个方面,通过使具有通式 (I) 的化合物 LiXYPO₄ (其中 X 和 Y 是相同的或不同的并且表示 H 或 Li) 与无水 HF 发生反应形成一种包括 LiPO₂F₂ 的反应混合物来制造 LiPO₂F₂。优选地, X 和 Y 是 H。

[0006] 如果将化合物 Li₃PO₄ 用作起始材料,化学计算上需要 4mol 的 HF 使所有的 Li₃PO₄ 转化为 LiPO₂F₂、水以及 LiF。对于该起始材料, HF : Li₃PO₄ 的比例优选地是等于或大于 6 : 1。优选地,它等于或小于 20 : 1。将 Li₃PO₄ 用作起始材料导致副产物 LiF 的形成。

[0007] LiH₂PO₄ 是优选的具有化学式 (I) 的起始材料。这是本发明的方法的优选的实施方案。化学计算上需要 2mol 的 HF 使所有的 LiH₂PO₄ 转化为 LiPO₂F₂ 以及水。优选地,在这个实施方案中, HF : LiH₂PO₄ 的摩尔比是等于或大于 3 : 1。更优选地, HF : LiH₂PO₄ 的摩尔比是等于或大于 5 : 1。优选地, HF : LiH₂PO₄ 的摩尔比是等于或低于 25 : 1。更优选地, HF : LiH₂PO₄ 的摩尔比是等于或低于 20 : 1。

[0008] 优选地,该反应至少在其一部分持续时间内是在压力下进行的。这保持 HF 在液相的作用。优选地,该反应是在自生压力下、尤其是在一种 高压釜中进行的。

[0009] 在 LiH₂PO₄ 和 HF 之间的反应优选地是在等于或高于 100°C 的温度下进行。该反应可以在更低的压力下进行,但是有可能反应时间会太长。优选地,它是在等于或低于 220°C 的温度下进行,更优选地,是在等于或低于 180°C 的温度下进行。优选地,该温度被保持在 100°C 至 180°C 的范围内。

[0010] 反应时间被选择为使得实现所希望的转化程度。经常,10 分钟至 3 小时的反应时间给出了良好的结果。

[0011] 在压力下的反应之后,使该反应混合物优选地经受一种无压的后处理。在该后处理中,通过释放气态化合物使该压力达到环境压力。使这些气态组分(大部分是未反应的 HF) 通过一个清洗机或吸附剂以除去该 HF 或使其浓缩用于再利用。将剩余的液体反应混合物加热,优选地加热至等于或高于 160°C 的温度,并且更优选地加热至等于或高于 180°C 的温度。优选地,该后处理是在等于或低于 220°C 的温度下进行。

[0012] 优选地,该后处理是在 160℃至 220℃的范围内的温度进行,并且更优选地在大于 180℃并且等于或低于 220℃的范围内的温度进行。

[0013] 该后处理时间优选是等于或长于 10 分钟。它优选是等于或短于 2 小时。

[0014] 该反应混合物经常包含 LiPO_2F_2 和 $\text{Li}_2\text{PO}_3\text{F}$ 并且还有 LiF 。该反应混合物不包含 LiPF_6 。因此,本发明的方法生产一种不同于已知的 LiPO_2F_2 的 LiPO_2F_2 。

[0015] 如果希望从任意 LiF 中分离 LiPO_2F_2 和 $\text{Li}_2\text{PO}_3\text{F}$,可以使用极性无质子溶剂。例如,碳酸二烷基酯适合用于这个目的。其他的溶剂是丙酮、异丙醇、四氢呋喃、乙酸乙酯、乙腈、以及碳酸二乙酯。

[0016] 如果希望选择性地分离 LiPO_2F_2 ,碳酸亚丙酯被鉴别为非常适合的溶剂,因为 LiPO_2F_2 是可溶于其中的,并且 $\text{Li}_2\text{PO}_3\text{F}$ 还有 LiF 是不可溶于其中的。其他非常适合的溶剂是碳酸亚乙酯、碳酸二甲酯与碳酸亚丙酯的一种混合物、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。

[0017] 表 1 : LiPO_2F_2 在某些溶剂中的溶解度

[0018]

溶剂	LiPO_2F_2 溶解度 [g/100g 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

[0019] 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。

[0020] LiPO_2F_2 在二甲氧基乙烷中的溶解度比在丙酮中甚至更高。二甲氧基乙烷甚至被认为是 Li 离子电池的溶剂或溶剂的添加剂。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。

[0021] 在碳酸二甲酯、碳酸亚丙酯、及其混合物中的 LiPO_2F_2 溶液(它再次溶解了最多是处于可忽略的量值的 LiF)可以用于组合物(例如包含 LiF 和 LiPO_2F_2 的混合物或像沉淀物的固体)的纯化。

[0022] 多种溶液也是本申请的一个方面,这些溶液包括或其组成为 LiPO_2F_2 以及至少一种选自以下项的溶剂:碳酸二乙酯、碳酸亚丙酯、二甲氧基乙烷、乙腈和丙酮及其混合物。优

选地,这些溶剂基本上不含 LiF。优选地, LiF 的含量是等于或低于 0.01g 每升溶液。优选地,这些溶液基本上不含 LiPF₆。更优选地, LiPF₆ 的含量是等于或低于 0.1g/ 升溶液,仍然更优选地是等于或低于 0.01g/ 升溶液。

[0023] 优选的溶液汇编在表 2 中。

[0024] 表 2 :LiPO₂F₂ 在某些溶剂中的溶液

[0025]

溶剂	LiPO ₂ F ₂ 的优选量	LiPO ₂ F ₂ 的尤其优选的量	LiF 和 LiPF ₆ 的优选量
碳酸二乙酯	0.2 g/100g 溶剂-饱和浓度*	0.3 g/100 g 溶剂 - 饱和浓度*	LiF : < 0.01 g/100 g 溶剂 LiPF ₆ : < 0.1 g/100g 溶剂
碳酸二甲酯/碳酸亚丙酯 (1:1 v/v)	0.2 g/100g 溶剂-饱和浓度*	0.3 g/100 g 溶剂 - 饱和浓度*	LiF : < 0.01 g/100 g 溶剂 LiPF ₆ : < 0.1 g/100g 溶剂
乙腈	1.4 g/100 g 溶剂-饱和浓度*	2.0 g/100 g 溶剂 - 饱和浓度*	LiF : < 0.01 g/100 g 溶剂 LiPF ₆ : < 0.1 g/100g 溶剂
二甲氧基乙烷	20 g/100 g 溶剂-饱和浓度*	25 g/100 g 溶剂 - 饱和浓度*	LiF : < 0.01 g/100 g 溶剂 LiPF ₆ : < 0.1 g/100g 溶剂
丙酮	10 g/100 g 溶剂-饱和浓度*	15 g/100 g 溶剂 - 饱和浓度*	LiF : < 0.01 g/100 g 溶剂 LiPF ₆ : < 0.1 g/100g 溶剂

[0026] * 在 20℃测量的饱和浓度。

[0027] 更优选地,在碳酸二甲酯中的 LiPO₂F₂ 溶液包含 0.2g-0.4gLiPO₂F₂/100g 溶剂。优选地,在该溶液中, LiF 的含量是 < 0.01g/100g 溶剂并且 LiPF₆ 的含量是 < 0.1g/100g 溶

剂。

[0028] 更优选地,在碳酸二甲酯/碳酸亚丙酯 1 : 1(v/v) 中的 LiPO_2F_2 溶液包含 0.2g-0.4g LiPO_2F_2 /100g 溶剂。优选地,在该溶液中, LiF 的含量是 $< 0.01\text{g}/100\text{g}$ 溶剂并且 LiPF_6 的含量是 $< 0.1\text{g}/100\text{g}$ 溶剂。

[0029] 更优选地,在乙腈中的 LiPO_2F_2 溶液包含 1.4g-2.8g LiPO_2F_2 /100g 溶剂。优选地,在该溶液中, LiF 的含量是 $< 0.01\text{g}/100\text{g}$ 溶剂并且 LiPF_6 的含量是 $< 0.1\text{g}/100\text{g}$ 溶剂。

[0030] 更优选地,在二甲氧基乙烷中的 LiPO_2F_2 溶液包含 20g-37g LiPO_2F_2 /100g 溶剂。优选地,在该溶液中, LiF 的含量是 $< 0.01\text{g}/100\text{g}$ 溶剂并且 LiPF_6 的含量是 $< 0.1\text{g}/100\text{g}$ 溶剂。

[0031] 更优选地,在丙酮中的 LiPO_2F_2 溶液包含 10g-20g LiPO_2F_2 /100g 溶剂。优选地,在该溶液中, LiF 的含量是 $< 0.01\text{g}/100\text{g}$ 溶剂并且 LiPF_6 的含量是 $< 0.1\text{g}/100\text{g}$ 溶剂。

[0032] 尤其优选地,这 5 种指示为“更优选地”溶液是由以所述的量的所述溶剂和 LiPO_2F_2 组成。

[0033] 一个优选的溶液包括或其组成为碳酸亚丙酯以及 LiPO_2F_2 。鉴于这种优选的溶液,本发明的这个方面将被进一步解释。

[0034] 溶解在碳酸亚丙酯中的 LiPO_2F_2 的溶液可以从该反应混合物的非溶解固体分离。例如,可以使该溶液穿过一个过滤器、或可以将它轻轻倒出。该溶液作为例如用于制造锂离子电池的电解质溶液的添加剂是有用的。

[0035] 如果是所希望的,使这种将 LiPO_2F_2 溶解在碳酸亚丙酯中的溶液经受分离处理以将碳酸亚丙酯与纯的固体 LiPO_2F_2 分离。例如,可以通过蒸发除去碳酸亚丙酯,鉴于碳酸亚丙酯约为 240°C 的高沸点,该蒸发优选地是在真空下进行。分离出的 LiPO_2F_2 可以用作制造锂离子电池的添加剂。使用碳酸亚丙酯作为溶剂的优点是溶解的 LiPO_2F_2 可以以晶态形式分离。其他溶剂生产了一种非晶相的产物。

[0036] 在本发明的方法中得到的晶体 LiPO_2F_2 不含 LiPF_6 。

[0037] 这种在碳酸亚丙酯中的 LiPO_2F_2 溶液在标准状况下 (25°C , 1 巴) 包括相相对于在碳酸亚丙酯中的 LiPO_2F_2 溶液的总重量按重量计高达约 3% 的 LiPO_2F_2 。例如从 WO 2008/111367 中已知 LiPO_2F_2 作为锂离子电池的添加剂是适合的。还已知的是碳酸亚丙酯对于制造锂离子电池来说是一种有用的溶剂。因此,如由本发明提供的这种在碳酸亚丙酯中的 LiPO_2F_2 溶液作为锂离子电池的添加剂组合物是适合的,因为它提供了 LiPO_2F_2 和溶剂两者。为了提供用于锂离子电池的电解质溶液,可以将碳酸亚丙酯中的 LiPO_2F_2 溶液与另一种电解质盐和另外一种溶剂或多种溶剂混合。例如, 将一种电解质盐像 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 (例如碳酸亚乙酯)、氟化溶剂 (例如一 -、二 -、三 - 和 / 或四氟碳酸亚乙酯), 和 / 或任何其他所希望的溶剂或添加剂与在碳酸亚丙酯中的 LiPO_2F_2 溶液在一个容器中进行组合并且均匀化以提供一种适合用于制造锂离子电池的电解质溶液。

[0038] 因此,在碳酸亚丙酯中的 LiPO_2F_2 溶液是有价值的中间体以及本发明另一个尤其优选的方面。

[0039] 在一个实施方案中,该溶液基本上是由 LiPO_2F_2 和碳酸亚丙酯组成。术语“基本上”优选表示该溶液包含等于或大于按重量计 95%、优选等于或大于按重量计 98% 的 LiPO_2F_2 和碳酸亚丙酯。 LiPO_2F_2 在该溶液中的含量优选是等于或大于按重量计 0.1%。优选地, LiPO_2F_2 的浓度等于或低于可以在给定温度获得的在碳酸亚丙酯中的最大浓度。更优选地, LiPO_2F_2 在该溶液中的浓度等于或低于该溶液总重量的按重量计 3%。出于许多目的,将希望的是 LiPO_2F_2 在该溶液中的浓度尽可能地高,例如等于或大于按重量计 2% 的高达溶解度极限。通常,该浓度将在该溶液总重量的按重量计约 2% 至约 3% 的范围内。

[0040] 在这个实施方案中,该溶液优选地由按重量计 97% 至 98% 的碳酸亚丙酯以及按重量计 2% 至 3% 的 LiPO_2F_2 组成。

[0041] 在另一个实施方案中,该溶液包括 LiPO_2F_2 、碳酸亚丙酯以及至少一种另外的选自下组的组分,该组由以下各项组成:用于锂离子电池的电解质盐以及溶剂。该至少一种另外的电解质盐优选地选自下组,该组由以下各项组成: 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 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5)\text{PF}_3$;或者优先选择该至少一种另外的电解质盐的浓度(如果包含一些另外的电解质盐)为使得 Li 盐的总浓度优选是约 0.9 至 1.1 摩尔。 LiPF_6 是优选的另外的电解质盐,当 LiPO_2F_2 以约 0.2 至 0.28 摩尔/升的量被包含时, LiPF_6 以 0.62 至 0.9 摩尔/升的浓度被优选地包含,其中这些锂盐的总数等于约 0.9 至 1.1 摩尔/升的总摩尔浓度。

[0042] 该至少一种另外的溶剂是在本领域中已知的那些溶剂中选择。一些有用的溶剂类型在 M. Ue 等人在《电化学学会期刊》(J. Electrochem. Soc. 141 卷 (1994), 2989 至 2996 页)中的公开物中给出。如在 DE-A 10016816 描述的有用的溶剂是:内酯类、甲酰胺类、吡咯烷酮类、噁唑烷酮类、硝基烷类、N, N- 取代的氨基甲酸乙酯类、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。

[0043] 碳酸烷基酯和碳酸亚烷基酯是尤其适合的,例如碳酸亚乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、以及碳酸亚丙酯,参见 EP-A-0643433。焦性碳酸酯也是有用的,参见 US-A 5, 427, 874。乙酸烷基酯、N, N- 二取代的乙酰胺、亚砜、腈、乙二醇醚以及醚也是有用的,参见 EP-A-0662729。经常使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。对于二-(三氟甲磺酰)酰亚胺锂,1,2-二-(三氟乙酰氧基)乙烷以及 N, N-二甲基三氟乙酰胺被用作溶剂,参见《ITE 电池快报》(ITE Battery Letters 1 卷 (1999), 105 至 109 页)。在前面,术语“烷基”优选表示饱和的直链的或支链的 C1 至 C4 烷基。其他高度适合的另外的溶剂是二甲氧基乙烷以及腈类和二腈类,尤其是乙腈。还有酮类(例如丙酮)是非常良好的溶剂;但是那些具有 α -H 原子的酮类不是用于锂离子电池的优选溶剂。但是丙酮溶解非常高的量的 LiPO_2F_2 并且因此可以用于例如纯化步骤过程中。

[0044] 氟取代的有机化合物作为该至少一种另外的溶剂也是适合的。

[0045] 卤化的碳酸酯类的实例包括卤化的碳酸亚乙酯类、卤化的二甲基类、卤化的碳酸乙甲酯、以及卤化的碳酸二乙酯。术语“卤化的”尤其优选地表示“氟化的”。

[0046] 优选的氟取代的溶剂是氟代碳酸亚乙酯、4,4-二氟代碳酸亚乙酯、顺式和反式-4,5-二氟代碳酸亚乙酯、4-氟-4-甲基碳酸亚乙酯、4,5-二氟代-4-甲基碳酸亚乙酯、4-氟-5-甲基碳酸亚乙酯、4,4-二氟代-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、4,5-二氟代-4,5-二甲基碳酸亚乙酯、以及4,4-二氟代-5,5-二甲基碳酸亚乙酯。

[0047] 碳酸二甲酯衍生物的实例包括碳酸氟甲基·甲酯、碳酸二氟甲基·甲酯、碳酸三氟甲基·甲酯、碳酸二(氟甲基)酯、碳酸二(二氟)甲酯、以及碳酸二(三氟)甲酯。

[0048] 碳酸乙基·甲酯衍生物的实例包括碳酸2-氟乙基·甲酯、碳酸乙基·氟甲基酯、碳酸2,2-二氟乙基·甲酯、碳酸2-氟乙基·氟甲基酯、碳酸乙基·二氟甲基酯、碳酸2,2,2-三氟乙基·甲酯、碳酸2,2-二氟乙基·氟甲基酯、碳酸2-氟乙基·二氟甲酯、以及碳酸乙基·三氟甲基酯。

[0049] 碳酸二乙酯衍生物的实例包括碳酸乙基·(2-氟乙基)酯、碳酸乙基·(2,2-二氟乙基)酯、碳酸二(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、碳酸二(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、以及碳酸二(2,2,2-三氟乙基)酯。

[0050] 尤其优选的是氟代碳酸亚乙酯、4-(氟甲基)-碳酸亚乙酯、4,4-二氟代碳酸亚乙酯、以及顺式-和反式-4,5-二氟代碳酸亚乙酯以及它们的混合物。

[0051] 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”)作为特定的碳酸酯。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。

[0052] 氟化的不饱和碳酸酯的实例包括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碳酸亚乙酯衍生物、以及碳酸烯丙基酯。

[0053] 碳酸亚乙烯基酯衍生物的实例包括碳酸氟乙烯酯、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。

[0054] 被一个具有芳香族环或碳碳不饱和键的取代基所取代的碳酸亚乙酯的衍生物的实例包括: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。

[0055] 苯基碳酸酯的实例包括碳酸氟甲基·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。

[0056] 乙烯基碳酸酯的实例包括碳酸氟甲基·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。

[0057] 烯丙基碳酸酯的实例包括碳酸氟甲基·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。

[0058] 相对于电解质溶液的总重量,氟取代的碳酸酯的量优选是在按重量计0.1%至20%的范围内。

[0059] 在此类混合物中, LiPO_2F_2 的含量优选是按重量计2%至3%,其他锂盐的含量是使得锂盐的总数优选是约0.9至1.1摩尔,碳酸亚丙酯的含量优选是按重量计1%至50%,并且使按重量计达到100%的剩余物是由该至少一种其他溶剂构成;这些量指的是对应地被设置为按重量计以及按摩尔计的100%的盐/溶剂混合物的总重量。

[0060] 这种在碳酸亚丙酯中的 LiPO_2F_2 溶液可以通过溶解 LiPO_2F_2 (如果希望的话) 来生产, 添加如上所述的另外盐类和 / 或溶剂。

[0061] 除其他之外, 本发明的方法的优点是可以从廉价的起始材料得到纯的 LiPO_2F_2 。

[0062] 若通过引用结合在此的任何专利、专利申请以及公开物中的说明内容与本说明相冲突的程度至它可能使一个术语不清楚, 则本说明应该优先。

[0063] 以下这些实例将更详细地描述本发明而无意限制本发明。

[0064] 实例 1 : LiPO_2F_2 的合成和分离

[0065] 实例 1.1 : LiPO_2F_2 的合成

[0066] 将 LiH_2PO_4 (0.24mol) 以及 HF (2.4mol) 加入高压釜中, 在其中加热至约 140°C 的温度并且保持在该温度约 2 小时。打开该高压釜并使其达到环境压力, 气态产物从该高压釜释放出。使剩余的反应混合物达到约 200°C 并且保持在该温度约一小时。通过 XRD (伦琴衍射学) 对该粗反应产物进行分析。它由 LiF 、 LiPO_2F_2 以及 $\text{Li}_2\text{PO}_3\text{F}$ 组成。

[0067] 实例 1.2 : LiPO_2F_2 的分离

[0068] 将碳酸亚丙酯添加至在实例 1.1 中得到的一部分盐混合物中并且将该所得固体 / 液体组合物搅拌 30 分钟。将该液体从任何剩余的固体分离。所得到的溶液是由 LiPO_2F_2 和碳酸亚丙酯组成。

[0069] 在减压下将溶剂从该溶液中除去。通过 F-NMR 和 P-NMR 鉴定该所得固体为纯的 LiPO_2F_2 。

[0070] 实例 1.3 : LiPO_2F_2 和 $\text{Li}_2\text{PO}_3\text{F}$ 的混合物的分离

[0071] 重复实例 1.2, 但使用碳酸二乙酯作为溶剂。在从未溶解的固体中分离之后, 除去该溶剂, 并且得到 LiPO_2F_2 和 $\text{Li}_2\text{PO}_3\text{F}$ 的混合物。

[0072] 实例 2 : 从 Li_3PO_4 制造 LiPO_2F_2

[0073] 重复实例 1, 但使用 Li_3PO_4 作为起始材料。与实例 1.1 的反应混合物相比, 该所得反应混合物包含更多量的 LiF 。通过用碳酸亚丙酯作为溶剂萃取该反应混合物并且在真空中除去该溶剂以分离处于晶体形式的 LiPO_2F_2 。

[0074] 实例 3 : 从 Li_3PO_4 制造 LiPO_2F_2

[0075] 重复实例 2。通过用碳酸二甲酯作为溶剂萃取该反应混合物并且在真空中除去该溶剂以分离处于晶体形式的 LiPO_2F_2 。

[0076] 晶体 LiPO_2F_2 的分析数据 :

[0077] XRD : $2-\theta$ 值 : 21.5° (强) ; 22.0° ; 23.5° ; 27.0° (强) ; 34.2° ; 43.2°

[0078] ^{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)

[0079] ^{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)。

[0080] 熔点 : 该熔点不能确定, 因为该化合物在 350°C 以上的温度分解。

[0081] 作为比较 : 对于 HPO_2F_2 (相对应的游离酸 ; 制备为 LiPF_6 的水解产物, 进一步包括具有几滴水的 $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$, 在碳酸亚丙酯和碳酸二甲酯的混合物中测量), 对于 ^{19}F -NMR 谱报道了在 -83.3ppm 处的具有 975Hz 的耦合常数的双峰, 并且在 ^{31}P -NMR 谱中在文献中报道在 -21.6ppm 处的具有 975Hz 的耦合常数的三峰。

[0082] 实例 4 :在碳酸亚丙酯中纯的 LiPO_2F_2 的溶液的制造

[0083] 在惰性气体 (氮气) 下, 在约 20°C 将纯的 LiPO_2F_2 溶解在碳酸亚丙酯中, 这样得到一种包括约按重量计 2.75% 的 LiPO_2F_2 的溶液。

[0084] 实例 5 :在其他溶剂中的 LiPO_2F_2 溶液的制造

[0085] 在惰性气体 (氮气) 下, 在约 20°C 将纯的 LiPO_2F_2 溶解在对应的溶剂中或溶剂混合物中, 这样得到一种含有给出在下表 3 中的溶解的 LiPO_2F_2 的量的溶液。从实例 4 取溶液 N° 1 的数据, 表 3 中的溶液 N° 2 至 6 对应于表 1 中的那些。

[0086] 表 3 : LiPO_2F_2 在某些溶剂中的溶液

[0087]

溶液编号 N°	溶剂	LiPO_2F_2 溶解度 [g/100g 溶剂]
1	碳酸亚丙酯	2.75 %, 按重量计 *
2	碳酸二乙酯	0.4
3	碳酸二甲酯/碳酸亚丙酯 (1:1 v/v)	0.4
4	乙腈	2.8
5	二甲氧基乙烷	37
6	丙酮	20

[0088] *从实例 4 取出的数据

[0089] 实例 6 :适合用于锂离子电池的电池电解质

[0090] 1. 将表 3 中的溶液 N° 1 与碳酸单氟亚乙酯混合, 并且将 LiPF_6 溶解在所得电池电解质中, 这样使得 Li 盐的总含量是 1 摩尔并且碳酸单氟亚乙酯的量是所得电池电解质的总重量的按重量计约 4%。

[0091] 2. 将表 3 中的溶液 N° 2 与碳酸单氟亚乙酯混合, 并且将 LiPF_6 溶解在所得电池电解质中, 这样使得 Li 盐的总含量是 1 摩尔并且碳酸单氟亚乙酯的量是所得电池电解质的总重量的按重量计约 4%。

[0092] 3. 将表 3 中的溶液 N° 3 与碳酸单氟亚乙酯混合, 并且将 LiPF_6 溶解在所得电池电解质中, 这样使得 Li 盐的总含量是 1 摩尔并且碳酸单氟亚乙酯的量是所得电池电解质的总重量的按重量计约 4%。

[0093] 4. 将表 3 中的溶液 N° 4 与碳酸单氟亚乙酯混合, 并且将 LiPF_6 溶解在所得电池电解质中, 这样使得 Li 盐的总含量是 1 摩尔并且碳酸单氟亚乙酯的量是所得电池电解质的总重量的按重量计约 4%。

[0094] 5. 将表 3 中的溶液 N° 4 与碳酸亚丙酯混合, 并且将碳酸单氟亚乙酯与 LiPF_6 溶解在所得电池电解质中, 这样使得 Li 盐的总含量是 1 摩尔并且碳酸单氟亚乙酯的量是所得

电池电解质的总重量的按重量计约 4%。以一个量增加溶液 N° 4 的含量,使得它对应于所得电池电解质的总体积的按体积计约 20%。

[0095] 6. 将表 3 中的溶液 N° 5 与碳酸单氟亚乙酯混合,并且将 LiPF_6 溶解在所得电池电解质中,这样使得 Li 盐的总含量是 1 摩尔并且碳酸单氟亚乙酯的量是所得电池电解质的总重量的按重量计约 4%。

[0096] 5. 将表 3 中的溶液 N° 4 与碳酸亚丙酯混合,并且将碳酸单氟亚乙酯与 LiPF_6 溶解在所得电池电解质中,这样使得 Li 盐的总含量是 1 摩尔并且碳酸单氟亚乙酯的量是所得电池电解质的总重量的按重量计约 4%。以一个量增加溶液 N° 4 的含量,使得它对应于所得电池电解质的总体积的按体积计约 20%。

[0097] 7. 将表 3 中的 20ml 溶液 N° 5 与 3ml 的碳酸单氟亚乙酯和 80ml 的碳酸亚丙酯混合,并且将 LiPF_6 溶解在所得电池电解质中,这样使得 Li 盐的总含量是 1 摩尔。

[0098] 8. 将表 3 中的 20ml 溶液 N° 5 与 3ml 的碳酸单氟亚乙酯和 80ml 的比例为 1 : 1 (v/v) 的碳酸二甲酯 / 碳酸亚丙酯混合,并且将 LiPF_6 溶解在所得电池电解质中,这样使得 Li 盐的总含量是 1 摩尔。

[0099] 实例 6 :使用二甲氧基乙烷以及丙酮纯化 LiPO_2F_2

[0100] 1. 在约 20℃ 用 120ml 的丙酮萃取 20g 的混合物,该混合物包括按重量计 95% 的 LiPO_2F_2 和按重量计 5% 的 LiF。滤出剩余固体,并且在真空中处理液相以蒸发该溶剂。得到纯的 LiPO_2F_2 。

[0101] 2. 在约 20℃ 用 60ml 的二甲氧基乙烷萃取 20g 的混合物,该混合物包括按重量计 95% 的 LiPO_2F_2 和按重量计 5% 的 LiF。滤出剩余固体,并且在真空中处理液相以蒸发该溶剂。得到纯的 LiPO_2F_2 。