

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C01B 35/00	A2	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/07937 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 17. Februar 2000 (17.02.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/05169 (22) Internationales Anmeldedatum: 20. Juli 1999 (20.07.99) (30) Prioritätsdaten: 198 35 595.5 6. August 1998 (06.08.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FRIEDRICH, Holger [DE/DE]; Roxheimer Strasse 66, D-67240 Bobenheim-Roxheim (DE). SIMON, Joachim [DE/DE]; N 4,15, D-68161 Mannheim (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HR, HU, ID, IL, IN, JP, KR, KZ, LT, LV, MK, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, ZA, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>
(54) Title: METHOD FOR PRODUCING HIGHLY PURE LiBF ₄ (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON HOCHREINEM LiBF ₄ (57) Abstract The invention relates to a method for producing highly pure LiBF ₄ by preparing a solution of BF ₃ etherate in diethyl ether, suspending LiF in this solution, converting same into solid LiBF ₄ and then separating the resulting solid LiBF ₄ . The invention also relates to the use of LiBF ₄ obtained in this manner for the production of lithium-ion batteries. (57) Zusammenfassung Verfahren zur Herstellung von hochreinem LiBF ₄ durch Bereiten einer Lösung von BF ₃ -Etherat in Diethylether, Suspendieren von LiF in dieser Lösung, Umsetzen zu festem LiBF ₄ , gefolgt von Abtrennen des gebildeten, festen LiBF ₄ . Verwendung des hergestellten LiBF ₄ zur Herstellung von Lithiumionenbatterien.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshjan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Verfahren zur Herstellung von hochreinem LiBF_4

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hochreinem LiBF_4 in Diethylether sowie dessen Verwendung zur Herstellung von Lithiumionenbatterien.

- 10 LiBF_4 kann als Leitsalz für Elektrolyte in Primär- und Sekundärelementen eingesetzt werden. Insbesondere wird es in wiederaufladbaren Lithiumionenbatterien eingesetzt. Bei den Elektrolyten handelt es sich um nichtwässrige Lösungen von LiBF_4 in organischen Medien, z.B. in Diethylcarbonat, Dimethylcarbonat, Ethylen-
- 15 carbonat oder Propylencarbonat und anderen, bzw. Gemische der genannten Lösungsmittel.

An die Reinheit des LiBF_4 für diese Anwendung werden sehr hohe Anforderungen gestellt. Insbesondere ist es erforderlich, dass

- 20 das LiBF_4 einen sehr niedrigen Gehalt an freiem Fluorwasserstoff, einen niedrigen Wassergehalt und nur sehr geringe Mengen an Fremdmetallionen enthält. Auch Verunreinigungen mit organischen Kohlenstoffverbindungen müssen vermieden werden.

- 25 Zur Herstellung von LiBF_4 sind verschiedene Methoden bekannt.

In JP-A 61 151023 und JP-A 61 151024 werden Verfahren beschrieben, bei denen LiF mit BF_3 in flüssigem HF zu LiBF_4 umgesetzt wird. Anschließend müssen in einem zweiten Verfahrensschritt

- 30 Verunreinigungen durch Behandlung mit elementarem Fluor in Inertgasen oder inerten Lösungsmitteln entfernt werden. Das Arbeiten mit flüssigem HF und mit elementarem F_2 ist aber gefährlich, so dass aufwendige Sicherheitsvorkehrungen nötig sind.

35

Um die Herstellung in flüssigem HF zu vermeiden, ist auch die Herstellung in organischen Lösungsmitteln beschrieben worden.

In der SU 1013405 wird die Herstellung von LiBF_4 in Tetrahydro-

- 40 furan, in dem LiBF_4 gut löslich ist, durch Umsetzung von LiF mit BF_3 in Ausbeuten zwischen 86 - 89 % beschrieben. Das Produkt wird durch Eindampfen der THF-Lösung isoliert. Dies führt in der Regel zu einem Produkt welches noch erhebliche Mengen an restlichem THF aufweist. Zur vollständigen Entfernung von THF wird eine 10 bis
- 45 15 stündige Trocknung im Vakuum bei 70 - 80°C unter Anwendung

spezieller Temperaturprogramme vorgeschlagen. Eine derartige Vorgehensweise ist umständlich und teuer.

- JP-A 56 145113 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von LiBF_4 durch Umsetzung von LiF mit BF_3 in nichtwässrigen organischen Lösungsmitteln, in denen LiBF_4 gut löslich und die Komplexe mit BF_3 bilden können. Als Beispiele werden Tetrahydrofuran, Dimethoxyethan, Ethylacetat oder Propylencarbonat genannt. Nach der Reaktion von LiF mit BF_3 werden Verunreinigungen abfiltriert. Das Auskristallisieren von LiBF_4 aus dem Filtrat erfolgt durch Sättigung der Lösung mit BF_3 . BF_3 bildet mit dem Lösungsmittel einen Komplex, in dem sich LiBF_4 schlecht löst und auskristallisiert. Problematisch ist bei diesem Verfahren die vollständige Entfernung von anhaftendem BF_3 und dass ein erheblicher Überschuss von BF_3 eingesetzt werden muss. Diethylether wird für das genannte Verfahren nicht eingesetzt, denn die Löslichkeit von LiBF_4 in Diethylether beträgt bei 25°C nur 1,3 g/ 100 ml (JACS, 75 (1953) 1753).
- Es ist auch ein Verfahren zur Herstellung von LiBF_4 in Diethylether durch Umsetzung von Lithiumcarbonat mit Bortrifluorid gemäss der Reaktionsgleichung $3 \text{Li}_2\text{CO}_3 + 8 \text{BF}_3 \rightarrow 6 \text{LiBF}_4 + 3 \text{CO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$ offenbart worden (JACS, 75 (1953) 1753). Das als Koppelprodukt gebildete B_2O_3 sowie ungelöstes LiBF_4 werden abfiltriert und das Filtrat zur Gewinnung von LiBF_4 eingedampft. Weitere Anteile von LiBF_4 müssen durch Extraktion des abfiltrierten $\text{B}_2\text{O}_3/\text{LiBF}_4$ -Gemisches mit Diethylether isoliert werden. Dieses Verfahren ist jedoch nicht wirtschaftlich. Zum einen müssen aufgrund der geringen Löslichkeit von LiBF_4 in Diethylether grosse Mengen an Lösungsmittel eingesetzt und wieder eingedampft werden, ohne dass dies eine zusätzliche Extraktion des Rückstandes überflüssig machen würde. Zudem wird ein Teil des BF_3 in B_2O_3 als Koppelprodukt umgewandelt.
- Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein einfaches Verfahren zur wirtschaftlichen Herstellung von hochreinem LiBF_4 , welches zur Herstellung von Lithium-Ionenbatterien verwendbar ist, bereitzustellen.
- Überraschenderweise wurde gefunden, dass es trotz der geringen Löslichkeit von LiBF_4 in Diethylether möglich ist, mittels eines einfachen und wirtschaftlichen Verfahrens LiF nahezu vollständig mit BF_3 -Etherat umzusetzen und LiBF_4 mit hoher Reinheit herzustellen.

Dementsprechend wurde ein Verfahren zur Herstellung von hochreinem LiBF_4 durch Bereiten einer Lösung von BF_3 -Etherat in Diethylether, Suspendieren von LiF in dieser Lösung, Umsetzen zu festem LiBF_4 , gefolgt von Abtrennen des gebildeten, festen LiBF_4 5 gefunden.

Zum erfindungsgemässen Verfahren wird BF_3 -Etherat eingesetzt. Bevorzugt wird das BF_3 -Etherat mit Diethylether verdünnt. Die Lösung von BF_3 -Etherat in Diethylether kann durch Verdünnen von 10 reinem BF_3 -Etherat mit Diethylether bereitete werden. Es ist auch möglich, gasförmiges BF_3 in der gewünschten Menge in Diethylether einzuleiten. Bevorzugt beträgt das molare Verhältnis Diethylether / BF_3 -Etherat 0,1 bis 3, besonders bevorzugt 0,5 bis 1,5.

15 Zu dieser Lösung wird feines LiF zugegeben und in der Lösung suspendiert. Vorteilhaft wird LiF vor der Zugabe gemahlen. Es ist aber auch möglich, LiF in Diethylether zu suspendieren, und diese Suspension reinem BF_3 -Etherat oder einer Lösung von BF_3 -Etherat in Diethylether zuzusetzen, oder BF_3 -Gas in die Suspension einzulei- 20 ten. BF_3 -Etherat wird mindestens stöchiometrisch zu LiF eingesetzt. Es ist vorteilhaft, mit einem geringen Überschuss von BF_3 -Etherat zu arbeiten, aber das Molverhältnis BF_3 -Etherat / LiF sollte nicht grösser als 1,2 sein. Bevorzugt beträgt das Molverhältnis BF_3 -Etherat/ LiF 1 bis 1,1.

25 Die Reaktion wird im Regelfalle unter Erwärmen durchgeführt. Bevorzugt wird bis zum Rückfluss erhitzt. Die Reaktionszeit richtet sich nach der gewählten Temperatur. In der Regel lässt man 4 bis 10 h reagieren. Es ist aber auch möglich, bei Raum- 30 temperatur zu arbeiten, wobei sich die Reaktionszeit entsprechend verlängert.

Die Suspendierung von LiF und die Reaktion zu LiBF_4 werden vorteilhaft unter intensiver Vermischung, bspw. unter Zuhilfe- 35 nahme von Rührern oder Dispergieraggregaten durchgeführt. Derartige Mischaggregate und Apparaturen sind an sich bekannt.

Das nach der Reaktion weitgehend suspendiert im Diethylether vorliegende LiBF_4 wird mittels an sich bekannter Verfahren, wie Fil- 40 tration, Druckfiltration, Zentrifugieren oder Dekantieren abgetrennt und getrocknet. Es ist vorteilhaft, die Suspension vor dem Abfiltrieren zumindest auf Raumtemperatur abzukühlen.

Überraschenderweise setzt sich das suspendierte LiF mit dem BF_3 45 trotz der geringen Löslichkeit von LiBF_4 in Diethylether nahezu vollständig zu LiBF_4 um. Der Anteil von LiF im Endprodukt LiBF_4 beträgt maximal 2 Gew.%, im Regelfalle unter 1%. Das Endprodukt

zeichnet sich weiterhin durch nur geringe Anteile saurer Verunreinigungen, geringe Feuchtigkeit und geringe Schwermetallanteile aus. Die Entfernung des leichtflüchtigen Diethylethers aus dem Endprodukt gelingt problemlos. Der Restanteil an organischem Kohlenstoff (total organic carbon, TOC) ist kleiner als 0,1 Gew %.

Aufgrund dieser Reinheit ist das nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellte LiBF_4 hervorragend zur Verwendung als Leitsalz in Lithiumionenbatterien geeignet.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne dass dadurch der Umfang der Erfindung eingeschränkt wird.

Beispiel 1

BF_3 -Etherat (474,5 g; 3,24 mol) wurden mit 400 ml Diethylether (3,85 mol) verdünnt und im Teflonreaktor vorgelegt (Molverhältnis Diethylether/ BF_3 -Etherat:1,19). In diese Lösung wurde Lithiumfluorid von Merck, Suprapur (84 g, 3,24 mol) unter Rühren und Argonabdeckung eingetragen (Molverhältnis BF_3 -Etherat/ LiF :1,0). Danach wurde 7 h am Rückfluß gerührt, wobei die Siedetemperatur von 40 auf 35°C abnahm. Die Suspension wurde auf 15 °C abgekühlt, auf einen Druckfilter überführt, filtriert und der Filterkuchen mit Diethylether nachgewaschen. Die isolierten Kristalle wurden 1 h im Stickstoffstrom und anschließend im Vakuum bei 6 mbar getrocknet.

Isoliertes Produkt: 254 g LiBF_4 (84 % d. Th.) Das B und F-NMR-Spektrum der Substanz zeigten jeweils nur einen Peak von LiBF_4 .

Saure Verunreinigungen (als HF): 100 ppm

LiF: 2 %

Na, Fe, Ca, Al: je < 1 ppm

TOC: 0,02 %

Feuchtigkeit: < 100 ppm

Beispiel 2

BF_3 -Etherat (461,0 g; 3,24 mol) wurde ohne Vorbehandlung mit 400 ml Diethylether (3,85 mol) verdünnt und im Teflonreaktor vorgelegt (Molverhältnis Diethylether / BF_3 -Etherat: 1,19). In diese Lösung wurde Lithiumfluorid von Merck, Suprapur (84 g, 3,24 mol) unter Rühren und Argonabdeckung eingetragen (Molverhältnis BF_3 -Etherat / LiF : 1,0). Danach wurde 5 h am Rückfluß gerührt,

5

wobei die Siedetemperatur von 42 auf 35 °C abnahm. Die Suspension wurde nun filtriert und der Filterkuchen mit Diethylether gewaschen. Nach dem Trocknen wurden 240 g (81 % d. Th.) LiBF_4 erhalten. Das Produkt wurde nun noch einmal in Diethylether auf-
5 gerührt, filtriert, mit Diethylether gewaschen und gemäß Beispiel 1 getrocknet.

Gemäß F-NMR bestand das Produkt aus reinem LiBF_4 .

10 Saure Verunreinigungen (als HF): < 100 ppm

LiF: 0,78 %

Na, Fe, Ca, Al: je < 1 ppm

TOC: 0,03 %

15 LiBF_4 wurde zur Herstellung einer Elektrolytlösung in einem Gemisch aus Diethylcarbonat/Ethylencarbonat gelöst (1 mol/l). Die Lösung wurde zur Entfernung von LiF-Resten filtriert. Der Wassergehalt der Lösung betrug < 10 ppm. Restsäure (als HF): 6 ppm.

20

25

30

35

40

45

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von hochreinem LiBF_4 in Diethylether gekennzeichnet durch Bereiten einer Lösung von BF_3 -Etherat in Diethylether, Suspendieren von LiF in dieser Lösung, Umsetzen zu festem LiBF_4 , gefolgt von Abtrennen des gebildeten, festen LiBF_4 .
5
2. Verfahren zur Herstellung von hochreinem LiBF_4 in Diethylether gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis BF_3 -Etherat / LiF 1 bis 1,2 beträgt.
10
3. Verfahren zur Herstellung von hochreinem LiBF_4 in Diethylether gemäss Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis Diethylether / BF_3 -Etherat 0,1 bis 3 beträgt.
15
4. Verwendung des gemäss Ansprüchen 1 bis 3 hergestellten LiBF_4 zur Herstellung von Li-Ionenbatterien.
20

25

30

35

40

45