



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0041183
 (43) 공개일자 2013년04월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 25/455 (2006.01) *H01M 10/0563*
 (2010.01)
 (21) 출원번호 10-2013-7003205
 (22) 출원일자(국제) 2011년06월30일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2013년02월07일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2011/061030
 (87) 국제공개번호 WO 2012/004188
 국제공개일자 2012년01월12일
 (30) 우선권주장
 10168890.1 2010년07월08일
 유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
 솔베이(소시에떼아노님)
 벨기에왕국 비-1120 브뤼셀스 르 드 랑스비크 310
 (72) 발명자
 가르시아-후안, 폴라시도
 독일 30173 하노버 가이벨스트라쎄 44
 술츠, 알프
 독일 30900 베데마르크 토르프베크 11
 (74) 대리인
 김영, 양영준

전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 LiPO₂F₂의 제조법 및 결정형 LiPO₂F₂

(57) 요약

P₄O₁₀과 LiF의 반응에 의해 LiPO₂F₂를 포함하는 반응 혼합물을 형성함으로써 LiPO₂F₂를 제조한다. 순수 LiPO₂F₂를 단리시키기 위해, 상기 반응 혼합물을 물, 유기 용매 또는 이들의 혼합물로 추출하고, 원한다면 이러한 용액으로부터 순수 LiPO₂F₂를 단리시킨다. 순수 LiPO₂F₂를 불소화 및/또는 비-불소화 유기 카보네이트와 같은 적합한 유기 용매에 재용해시킬 수 있다. 본 발명의 다른 양태는 결정형 LiPO₂F₂이다. LiPO₂F₂는 리튬 이온 전지, 리튬-황 전지 및 리튬-산소 전지용 전해질염 또는 전해질염 첨가제로 적합하다.

특허청구의 범위

청구항 1

P_4O_{10} 과 LiF의 반응에 의해 $LiPO_2F_2$ 를 포함하는 반응 혼합물을 형성하는, $LiPO_2F_2$ 의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, P_4O_{10} 에 대한 LiF의 몰비가 5 이상인 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, P_4O_{10} 에 대한 LiF의 몰비가 10 이하인 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 반응이 250°C 이상의 온도에서 수행되는 것인 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 반응이 300°C 이하의 온도에서 수행되는 것인 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 물, 양성자성 유기 용매 및 비양성자성 유기 용매로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 용매를 사용하여 상기 반응 혼합물로부터 $LiPO_2F_2$ 를 단리시키는 것인 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 물이 적용되거나, 또는 물과 양성자성 또는 비양성자성 유기 용매를 함유하는 혼합물이 적용되는 것인 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 물, 또는 물을 함유하는 상기 혼합물의 pH가 7 이하인 것인 방법.

청구항 9

제6항에 있어서, 비양성자성 극성 유기 용매가 적용되는 것인 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 용매는 포화 또는 불포화된 선형 또는 환형 유기 카보네이트로 구성된 군에서 선택되는 것인 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 용매는 디알킬 카보네이트, 알킬렌 카보네이트, 디메톡시에탄, 아세톤 및 아세토니트릴로 구성된 군에서 선택되는 것인 방법.

청구항 12

제6항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 용매에 용해된 $LiPO_2F_2$ 의 용액을 분리처리하여 $LiPO_2F_2$ 를 단리시키는 것인 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 단리된 $LiPO_2F_2$ 를 1종 이상의 비양성자성 극성 유기 용매에 재용해시켜, 리튬 이온 전지, 리튬-황 전지 및 리튬-산소 전지에 적합한 전해질 용액을 제공하는 것인 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, LiPO₂F₂를, 에틸렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 메틸 에틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 모노플루오로에틸렌 카보네이트, 4,4-디플루오로 에틸렌 카보네이트, 4,5-디플루오로 에틸렌 카보네이트, 4-플루오로-4-메틸 에틸렌 카보네이트, 4,5-디플루오로-4-메틸 에틸렌 카보네이트, 4-플루오로-5-메틸 에틸렌 카보네이트, 4,4-디플루오로-5-메틸 에틸렌 카보네이트, 4-(플루오로메틸)-에틸렌 카보네이트, 4-(디플루오로메틸)-에틸렌 카보네이트, 4-(트리플루오로메틸)-에틸렌 카보네이트, 4-(플루오로메틸)-4-플루오로 에틸렌 카보네이트, 4-(플루오로메틸)-5-플루오로 에틸렌 카보네이트, 4-플루오로-4,5-디메틸 에틸렌 카보네이트, 4,5-디플루오로-4,5-디메틸 에틸렌 카보네이트, 및 4,4-디플루오로-5,5-디메틸 에틸렌 카보네이트로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 비-불소치환 또는 불소치환 유기 카보네이트에 용해시ки는 것인 방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 1종 이상의 비-불소화 유기 카보네이트와 1종 이상의 불소화 유기 카보네이트의 혼합물에 용해된 LiPO₂F₂를 포함한 용액을 제공하는 것인 방법.

청구항 16

결정형 LiPO₂F₂.

청구항 17

제16항에 있어서, XRD 스펙트럼에서 21.5와 27.0에 강한 2-θ(theta)값을 갖는 결정형 LiPO₂F₂.

청구항 18

제16항 또는 제17항에 있어서, LiF를 본질적으로 함유하지 않는 결정형 LiPO₂F₂.

청구항 19

제16항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 염화물 음이온을 본질적으로 함유하지 않는 결정형 LiPO₂F₂.

명세서**기술 분야**

[0001] 본 발명은 2010년 7월 8일에 출원된 유럽특허출원 제10168890.1호의 이점을 주장하며, 상기 출원의 전체 내용을 사실상 본원에 참조로써 통합한다.

[0002] 본 발명은 LiPO₂F₂의 제조 방법 및 결정형 LiPO₂F₂에 관한 것이다.

배경기술

[0003] LiPO₂F₂는 리튬 이온 전지용 전해질염 또는 전해질염을 위한 첨가제로 유용하다. 이에 따라, WO 2008/111367은 불화물이 아닌 할로겐화물, LiPF₆ 및 물로부터 LiPF₆와 LiPO₂F₂의 혼합물을 제조하는 법에 대해 개시한다. 이렇게 생성된 염 혼합물을 비양성자성 용매에 용해시켜 리튬 이온 전지용 전해질 용액으로 사용한다. EP-A-2 061 115는 당시의 선행기술로서 P₂O₃F₄ 및 Li 화합물을 이용한 LiPO₂F₂의 제조법과; 발명으로서는 LiPF₆ 및 Si-O-Si 결합을 가진 화합물(예컨대, 실록산)을 이용한 LiPO₂F₂의 제조법에 대해 기재한다.

발명의 내용**해결하려는 과제**

[0004] 본 발명의 목적은 기술적으로 실현 가능한 방식으로 LiPO₂F₂를 제공하는 데에 있다. 본 발명의 다른 목적은 쉽게

다룰 수 있는 LiPO₂F₂를 제공하는 데에 있다. 이들 목적과 기타 다른 목적들은 청구항에 개술된 바와 같은 본 발명에 의해 달성된다.

과제의 해결 수단

- [0005] 본 발명의 일 양태에 따르면, LiPO₂F₂는 P₄O₁₀과 LiF의 반응에 의해 제조된다. 생성되는 반응 혼합물은 LiPO₂F₂를 포함한다. 하기 반응식에 따르면 부산물로서 Li₃PO₄가 반응 혼합물에 존재하는 것으로 추정된다:
- $$\text{P}_4\text{O}_{10} + 6 \text{ LiF} \rightarrow 3 \text{ LiPO}_2\text{F}_2 + \text{Li}_3\text{PO}_4.$$
- [0007] P₄O₁₀에 대한 LiF의 몰비는 바람직하게 5 (5:1)이상이다. 상기 몰비는 바람직하게 10 이하이고, 더 바람직하게는 8 이하이다.
- [0008] 바람직하게는 물이나 수분의 부재 하에 반응이 수행된다. 따라서, 반응시간의 적어도 일부 동안 상기 반응은 비활성 가스의 존재 하에 수행될 수 있으며; 건조 질소가 매우 적합하지만, 기타 다른 건조 비활성 가스도 적용 가능하다. 상기 반응은 오토클레이브 또는 다른 반응기 내에서 수행될 수 있다. 내부식성 강철 또는 기타 다른 내부식성 재료로 만들어진 장치, 예컨대 모넬(Monel) 금속으로 만들어진 반응기나 모넬 금속으로 피복된 반응기 내에서 반응이 수행되는 것이 바람직하다.
- [0009] 바람직하게는, 적용되는 불화리튬을 분쇄(예컨대, 밀링처리)하여 인산 무수물과 LiF 사이의 접촉면을 증가시킨다. 반응 물질들을 철저히 혼합하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 바람직하게는 건조 비활성 가스(예컨대, 질소)의 존재 하에, 드라이 박스 또는 막서(예컨대, 3차원 유동 특성의 막서) 안에서 혼합할 수 있다.
- [0010] 반응 시간은, 원하는 전환도가 달성되도록 선택한다. 종종, 10분 내지 5시간의 반응 시간이 양호한 결과를 제공한다.
- [0011] 반응 온도는 225°C 이상이 바람직하고, 250°C 이상이 또한 바람직하다.
- [0012] 반응 온도는 325°C 이하가 바람직하고, 300°C 이하가 또한 바람직하다.
- [0013] 원한다면, 반응기에 내부 가열 또는 외부 가열 방식이 적용될 수 있다.
- [0014] 생성되는 반응 혼합물은 고형물 형태로 존재한다. 원한다면, 반응 혼합물을 분쇄(예컨대, 밀링처리)함으로써, 반응 혼합물의 성분들을 용해시켜야 하는 경우에 더 큰 접촉면을 제공하도록 한다.
- [0015] 원한다면, 형성된 LiPO₂F₂를 생성된 반응 혼합물로부터 단리(isolate)시킬 수 있다. 이는 선택적으로 LiPO₂F₂를 용해시키는 용매를 사용하여 LiPO₂F₂를 용해시킴으로써 달성될 수 있다. 양성자성 및 비양성자성의 유기 및 무기 용매가 적합하며, 특히 극성 용매가 적합하다. 바람직한 무기 용매는 물이다. 양성자성 또는 비양성자성 유기 용매를 추출용으로 사용할 수도 있다.
- [0016] 적합한 양성자성 유기 용매는 알코올이다. 분자 내에 1개, 2개 또는 3개의 하이드록시기를 가진 알코올이 바람직하다. 메탄올, 에탄올, n-프로판올, i-프로판올, 글리콜 및 글리세린이 바람직한 알코올이다. 글리콜 알킬 에테르(예컨대, 디글리콜 메틸 에테르) 역시 적합하다. 또한, 호변이성체 형태의 아세톤은 양성자성 용매로 간주될 수 있다. LiPO₂F₂에 매우 적합한 또 다른 용매는 디메톡시에탄이다. 디메톡시에탄은 상당양의 LiPO₂F₂를 용해시키지만, LiF는 무시해도 될 만한 극미량을 용해시킨다.
- [0017] 비양성자성 극성 용매 역시 반응 혼합물로부터 LiPO₂F₂를 추출하는데 매우 적합하다. 바람직하게, 비양성자성 유기 용매는 (선형) 디알킬 카보네이트, (환형) 알킬렌 카보네이트, 케톤, 니트릴 및 포름아미드로 이루어진 군에서 선택되는데, 이때 "알킬"이란 용어는 바람직하게 C1 내지 C4 알킬기를 가리키고, "알킬렌"이란 용어는 바람직하게, 비닐리텐기를 포함하는, C2 내지 C7 알킬렌기를 가리키며, 상기 알킬렌기는 바람직하게 -O-C(=O)-O-기의 산소 원자들 사이에 두 탄소 원자들의 브릿지를 포함한다. 디메틸 포름아미드, 카복실산 아미드(예컨대, N,N-디메틸 아세타미드 및 N,N-디에틸 아세타미드), 아세톤, 아세토니트릴, 선형 디알킬 카보네이트(예컨대, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 메틸 에틸 카보네이트), 환형 알킬렌 카보네이트(예컨대, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트), 및 비닐리텐 카보네이트가 적합한 용매이다.
- [0018] 아래의 표 1에는, 몇가지 적합한 용매와 이들 용매의 LiPO₂F₂ 용해 능력을 정리하였다.

표 1

[0019]

특정 용매에서의 LiPO ₂ F ₂ 의 용해도	
용매	LiPO ₂ F ₂ 의 용해도 [g/100g 용매]
디에틸 카보네이트	0.4
디메틸 카보네이트/프로필렌 카보네이트(1:1 v/v)	0.4
아세토니트릴	2.8
디메톡시에탄	37
아세톤	20

[0020]

이들 용매 모두는 LiF에 대해서는 매우 나쁜 용매이므로, LiPO₂F₂ 및 LiF를 함유하고 있는 혼합물을 분리시키는데 아주 적합하다. 상기 용매들은 정제 목적용으로, 그리고 Li 이온 전지를 위한 전해질 용액의 용매나 용매 성분으로 유리하게 사용될 수 되며, 정제 목적용으로 매우 적합하지만 전해질 용액의 용매나 용매 성분으로서는 그다지 적합하지 않은 아세톤은 예외가 될 수 있다.

[0021]

물과 1종 이상의 유기 양성자성 또는 비양성자성 용매를 함유한 혼합물을 사용하는 것도 가능하다. 추출용으로 사용되는 물의 pH와 추출용으로 적용되는 물-함유 유기 용매의 pH와, 반응에서 형성되는 LiPO₂F₂의 pH는, LiPO₂F₂의 원하지 않는 가수분해를 막도록 선택한다. 특히, 가수분해를 막기 위해 pH를 7 이하로 한다. 형성된 LiPO₂F₂가 물, 또는 물과 유기 용매(들)의 혼합물과 접촉하는 동안 pH를 7 이하의 값에 유지시키는 것이 바람직하다.

[0022]

물과 양성자성 용매의 혼합물, 가령, 1개, 2개 또는 3개의 하이드록시기를 가진 알코올과 물의 혼합물(예컨대, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, n-프로판올, 글리콜, 글리세린 또는 디글리콜과, 물의 혼합물)을 LiPO₂F₂의 단리용으로 적용할 수 있다.

[0023]

물과 비양성자성 유기 용매의 혼합물, 특히는 물과 비양성자성 극성 용매의 혼합물, 가령 물과 위에 언급한 용매들 중 하나(예컨대, 에틸렌 카보네이트 또는 프로필렌 카보네이트)의 혼합물을 적용할 수도 있다.

[0024]

물론, 물, 1종 이상의 양성자성 유기 용매 및 1종 이상의 비양성자성 유기 용매를 포함하는 혼합물을 적용하는 것도 가능하다. 예를 들어, 물; 메탄올, 에탄올 또는 i-프로판올과 같은 알코올; 및 니트릴(예를 들면, 아세토니트릴) 또는 프로필렌 카보네이트를 함유하는 혼합물을 적용할 수 있다.

[0025]

이들 혼합물 내 물의 함량은 바람직하게 1 내지 99 중량%이다.

[0026]

추출 조작은 공지된 방식에 의해, 예를 들면, 반응기에서 반응 혼합물을 용매(추출용 용매)와 함께 직접 교반시키거나, 반응기로부터 반응 혼합물을 분리한 후 적합한 용기(예컨대, 속실렛(Soxhlet) 용기)에서 선택적으로는 분쇄 또는 밀링처리함으로써 수행될 수 있다.

[0027]

용매에 용해된 LiPO₂F₂를 함유한 액상을 공지된 방식으로 반응 혼합물의 비-용해된 성분들로부터 분리할 수 있다. 예를 들면, 용액을 필터에 통과시키거나, 기울여 따라 버리거나, 원심분리법으로 분리시킬 수 있다. 무수(water-free) 용매 중의 LiPO₂F₂ 용액은 그 상태 그대로, 예컨대 리튬 이온 전지용 전해질 용액의 제조를 위한 첨가제로 유용하다.

[0028]

원한다면, LiPO₂F₂ 용액을 분리처리하여 용매를 분리하고 순수 고형물 LiPO₂F₂를 얻을 수 있다. 이는 공지된 방식으로 수행될 수 있다. 예를 들어, 용해된 LiPO₂F₂의 용해도를 낮추기 위해 상기 용액을 냉각시키거나, 증발법을 통해 용매를 제거할 수 있는데, 이때 후자는 용매(들)의 비점에 따라 전공 하에 수행하는 것이 바람직할 수 있다.

[0029]

단리된 LiPO₂F₂를 리튬 이온 전지 제조를 위한 첨가제로서 사용할 수 있다. 리튬-황 전지 및 리튬-산소 전지용 첨가제로서 사용할 수도 있다.

[0030]

단리된 고형물 LiPO₂F₂를 임의의 적합한 용매 또는 용매 혼합물(특히, 1종 이상의 비양성자성 극성 유기 용매)에 재용해시켜, 리튬 이온 전지, 리튬-황 전지 및 리튬-산소 전지에 적합한 전해질 용액을 제공할 수 있다.

- [0031] 리튬 이온 전지에 물이 바람직하지 않다는 것을 유념해야 한다. 이에 따라, 무수 유기 용매를 보통 적용한다.
- [0032] 예를 들어 프로필렌 카보네이트에 용해된 LiPO₂F₂ 용액은, 표준 조건(25°C, 1 Bara) 하에서, 용액의 총 중량에 대해 최대 약 3 중량%의 LiPO₂F₂를 함유한다. 다른 용매 또는 용매 혼합물의 경우, 주어진 온도에서 용해되는 LiPO₂F₂의 양은 다양하지만, 간단한 시험을 통해 쉽게 구할 수 있다.
- [0033] LiPO₂F₂를 포함하는, 리튬 이온 전지, 리튬-황 전지 또는 리튬-산소 전지용 전해질 용액은 종종 또 다른 전해질 염을 함유하게 된다. 예를 들면, 전해질 용액은 LiPF₆, LiAsF₆, LiClO₄, LiCF₃SO₃, LiN(SO₂CF₃)₂, LiN(SO₂C₂F₅)₂, LiN(SO₂-i-C₃F₇)₂, LiN(SO₂-n-C₃F₇)₂, LiBC₄O₈("LiBOB"), 또는 Li(C₂F₅)PF₃을 추가로 함유할 수 있다. 바람직하게는, LiPF₆를 추가로 함유한다.
- [0034] LiPO₂F₂ 및 선택적으로 함유된 기타 다른 전해질염(들)(특히, LiPF₆) 외에, 리튬 이온 전지용, 리튬-황 전지용 또는 리튬-산소 전지용 전해질 용액은 1종 이상의 용매를 포함한다. 이 목적을 위한 용매로, 일반적으로 비양성 자성 극성 유기 용매가 알려져 있다. 유기 카보네이트, 특히는 디알킬 카보네이트(예컨대, 디메틸 카보네이트 또는 에틸 카보네이트), 알킬렌 카보네이트(예컨대, 에틸렌 카보네이트), 불소화 용매(예컨대, 모노-, 디-, 트리- 및/또는 테트라플루오로에틸렌 카보네이트)가 매우 적합하다. 전해질 용액은 임의의 다른 바람직한 용매 또는 첨가제, 예를 들면, M. Ue et al.의 공개문헌인 J. Electrochem. Soc. Vol. 141(1994), 2989 - 2996 페이지에 기재되어 있는 바와 같이 락톤, 포름아미드, 피롤리디논, 옥사졸리디논, 니트로알칸, N,N-치환 우레тан, 설포레이인, 디알킬 설포사이드, 디알킬 설파이트; 또는 DE-A 제10016816호에 기재되어 있는 바와 같이 트리알킬포스페이트 또는 알콕시에스테르를 대용으로 또는 추가로 포함할 수 있다. 또한, 디메톡시에탄 및 아세토니트릴은 LiPO₂F₂를 위한 매우 좋은 용매이다. 이전 내용을 참조한다.
- [0035] 선형 알킬기와 분지형 알킬기를 가진 알킬 카보네이트, 및 알킬렌 카보네이트, 예를 들면, 에틸렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 메틸 에틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 및 프로필렌 카보네이트가 특히 적합하다. EP-A-제0 643 433호를 참조한다. 피로카보네이트 역시 유용하다. US-A 제5,427,874호를 참조한다. 알킬 아세테이트, N,N-이치환 아세타미드, 설포사이드, 니트릴, 글리콜 에테르 및 에테르류도 유용하다. EP-A-제0 662 729호를 참조한다. 종종, 이를 용매의 혼합물이 적용된다. 디옥솔란은 유용한 용매이다. EP-A-제0 385 724 호를 참조한다. 리튬 비스-(트리플루오로메탄설포닐)이미드를 위해, 1,2-비스-(트리플루오로아세톡시)에탄 및 N,N-디메틸 트리플루오로아세타미드를 용매로 적용하였다. ITE Battery Letters Vol. 1 (1999), 105 - 109 페이지를 참조한다. 전술된 내용에서, 바람직하게 "알킬"이란 용어는 포화된 선형 또는 분지형 C1 내지 C4 알킬기를 가리키고; 바람직하게 "알킬렌"이란 용어는, 비닐리덴기를 포함하는, C2 내지 C7 알킬렌기를 가리키며, 상기 알킬렌기는 바람직하게 -O-C(O)-O기의 산소 원자들 사이에 두 탄소 원자들의 브릿지를 포함하여 5원 환을 형성한다.
- [0036] 불소치환 화합물, 특히 불소치환 카보네이트는 연소점(flame point)을 낮추며 전지의 수명에 긍정적인 영향을 미친다. 종종, 불소치환 유기 화합물을, 바람직하게는 1종 이상의 추가 비불소화 용매와의 용매 혼합물 형태로 적용한다. 상기 1종 이상의 추가 비불소화 용매는 바람직하게 위에 언급한 용매들 중에서 선택된다. 위에 언급한 비불소화 유기 카보네이트가 매우 적합하다.
- [0037] 리튬 이온 전지, 리튬-황 전지 및 리튬-산소 전지를 위한 용매 혼합물 내에는, 바람직하게, 불소치환 에틸렌 카보네이트, 불소치환 디메틸 카보네이트, 불소치환 에틸 메틸 카보네이트 및 불소치환 디에틸 카보네이트로 이루어진 군에서 선택된 불소화 탄산 에스테르가 함유되어 있다.
- [0038] 바람직한 불소치환 카보네이트는 모노플루오로에틸렌 카보네이트, 4,4-디플루오로 에틸렌 카보네이트, 4,5-디플루오로 에틸렌 카보네이트, 4-플루오로-4-메틸 에틸렌 카보네이트, 4,5-디플루오로-4-메틸 에틸렌 카보네이트, 4-플루오로-5-메틸 에틸렌 카보네이트, 4,4-디플루오로-5-메틸 에틸렌 카보네이트, 4-(플루오로메틸)-에틸렌 카보네이트, 4-(디플루오로메틸)-에틸렌 카보네이트, 4-(트리플루오로메틸)-에틸렌 카보네이트, 4-(플루오로메틸)-4-플루오로 에틸렌 카보네이트, 4-(플루오로메틸)-5-플루오로 에틸렌 카보네이트, 4-플루오로-4,5-디메틸 에틸렌 카보네이트, 4,5-디플루오로-4,5-디메틸 에틸렌 카보네이트, 및 4,4-디플루오로-5,5-디메틸 에틸렌 카보네이트; 디메틸 카보네이트 유도체, 이를테면, 플루오로메틸 메틸 카보네이트, 디플루오로메틸 메틸 카보네이트, 트리플루오로메틸 메틸 카보네이트, 비스(플루오로메틸) 카보네이트, 비스(디플루오로)메틸 카보네이트, 및 비스(트리플루오로)메틸 카보네이트; 에틸 메틸 카보네이트 유도체, 이를테면, 2-플루오로에틸 메틸

카보네이트, 에틸 플루오로메틸 카보네이트, 2,2-디플루오로에틸 메틸 카보네이트, 2-플루오로에틸 플루오로메틸 카보네이트, 에틸 디플루오로메틸 카보네이트, 2,2,2-트리플루오로에틸 메틸 카보네이트, 2,2-디플루오로에틸 플루오로메틸 카보네이트, 2-플루오로에틸 디플루오로메틸 카보네이트, 및 에틸 트리플루오로메틸 카보네이트; 및 디에틸 카보네이트 유도체, 이를테면, 에틸 (2-플루오로에틸) 카보네이트, 에틸 (2,2-디플루오로에틸) 카보네이트, 비스(2-플루오로에틸) 카보네이트, 에틸 (2,2,2-트리플루오로에틸) 카보네이트, 2,2-디플루오로에틸 2'-플루오로에틸 카보네이트, 비스(2-디플루오로에틸) 카보네이트, 2,2,2-트리플루오로에틸 2'-플루오로에틸 카보네이트, 2,2,2-트리플루오로에틸 2',2'-디플루오로에틸 카보네이트, 및 비스(2,2,2-트리플루오로에틸) 카보네이트이다.

[0039] 바람직하게 LiPO₂F₂는 디메톡시에탄; 아세토니트릴; 및 에틸렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 메틸 에틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 모노플루오로에틸렌 카보네이트, 4,4-디플루오로에틸렌 카보네이트, 4,5-디플루오로에틸렌 카보네이트, 4-플루오로-4-메틸 에틸렌 카보네이트, 4,5-디플루오로-4-메틸 에틸렌 카보네이트, 4-플루오로-5-메틸 에틸렌 카보네이트, 4,4-디플루오로-5-메틸 에틸렌 카보네이트, 4-(플루오로메틸)-에틸렌 카보네이트, 4-(디플루오로메틸)-에틸렌 카보네이트, 4-(트리플루오로메틸)-에틸렌 카보네이트, 4-(플루오로메틸)-4-플루오로에틸렌 카보네이트, 4-(플루오로메틸)-5-플루오로에틸렌 카보네이트, 4-플루오로-4,5-디메틸 에틸렌 카보네이트, 4,5-디플루오로-4,5-디메틸 에틸렌 카보네이트, 및 4,4-디플루오로-5,5-디메틸 에틸렌 카보네이트로 이루어진 군에서 선택되는 비-불소치환 또는 불소치환 유기 카보네이트로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 용매에 용해된다.

[0040] LiPO₂F₂를 용해시키는 데에 있어서, 에틸렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 메틸 에틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 모노플루오로에틸렌 카보네이트, 4-(플루오로메틸)-에틸렌 카보네이트, 4,4-디플루오로에틸렌 카보네이트, 4,5-디플루오로에틸렌 카보네이트 및 이들 중 2종 이상의 혼합물이 특히 바람직하다.

[0041] 불포화 결합과 불소 원자 둘 다 가진 탄산 에스테르(이하, "불소화 불포화 탄산 에스테르"로 약칭함) 또한 탄산 에스테르로 사용될 수 있다. 불소화 불포화 탄산 에스테르는 본 발명의 장점을 현저하게 악화시키지 않는 모든 불소화 불포화 탄산 에스테르를 포함한다.

[0042] 불소화 불포화 탄산 에스테르의 예로는 비닐렌 카보네이트 유도체, 방향족 고리 또는 탄소-탄소 불포화 결합을 가진 치환기에 의해 치환된 에틸렌 카보네이트 유도체, 및 알릴 카보네이트가 있다.

[0043] 비닐렌 카보네이트 유도체의 예로는 플루오로비닐렌 카보네이트, 4-플루오로-5-메틸비닐렌 카보네이트, 및 4-플루오로-5-페닐비닐렌 카보네이트가 있다.

[0044] 방향족 고리 또는 탄소-탄소 불포화 결합을 가진 치환기에 의해 치환된 에틸렌 카보네이트 유도체의 예로는 4-플루오로-4-비닐에틸렌 카보네이트, 4-플루오로-5-비닐에틸렌 카보네이트, 4,4-디플루오로-4-비닐에틸렌 카보네이트, 4,5-디플루오로-4-비닐에틸렌 카보네이트, 4-플루오로-4,5-디비닐에틸렌 카보네이트, 4,5-디플루오로-4,5-디비닐에틸렌 카보네이트, 4-플루오로-4-페닐에틸렌 카보네이트, 4-플루오로-5-페닐에틸렌 카보네이트, 4,4-디플루오로-5-페닐에틸렌 카보네이트, 4,5-디플루오로-4-페닐에틸렌 카보네이트 및 4,5-디플루오로-4,5-디페닐에틸렌 카보네이트가 있다.

[0045] 페닐 카보네이트의 예로는 플루오로메틸 페닐 카보네이트, 2-플루오로에틸 페닐 카보네이트, 2,2-디플루오로에틸 페닐 카보네이트 및 2,2,2-트리플루오로에틸 페닐 카보네이트가 있다.

[0046] 비닐 카보네이트의 예로는 플루오로메틸 비닐 카보네이트, 2-플루오로에틸 비닐 카보네이트, 2,2-디플루오로에틸 비닐 카보네이트 및 2,2,2-트리플루오로에틸 비닐 카보네이트가 있다.

[0047] 알릴 카보네이트의 예로는 플루오로메틸 알릴 카보네이트, 2-플루오로에틸 알릴 카보네이트, 2,2-디플루오로에틸 알릴 카보네이트 및 2,2,2-트리플루오로에틸 알릴 카보네이트가 있다.

[0048] 바람직한 전해질 용액은 전해질 용액 내 리튬염의 총 농도가 약 0.9 내지 1.1몰(즉, 총 농도는 1리터 당 0.9 내지 1.1몰)이 되도록, 2 내지 3 중량%의 양에 해당되는 LiPO₂F₂, 및 바람직하게는 위에 언급한 리튬염의 목록에서 선택된 다른 리튬염을 포함한다. 상기 바람직한 다른 리튬염은 LiPF₆이다. 바람직하게, 전해질 용액은 위에 언급한 불소치환 카보네이트들 중 적어도 하나를 함유하며; 모노플루오로에틸렌 카보네이트가 바람직한 화합물이다. 이러한 카보네이트는 전체 전해질 용액의 0.1 내지 20 중량%의 양으로 함유되는 것이 바람직하다. 100 중량%의 나머지는 바람직하게 1종 이상의 선택적으로 비-불소화된 용매, 특히 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트,

디메틸 카보네이트, 메틸 에틸 카보네이트, 또는 디에틸 카보네이트이다.

[0049] 종종, 제공되는 전해질 용액은, 1종 이상의 비-불소화 유기 카보네이트와 1종 이상의 불소화 유기 카보네이트를 포함하거나 이들로 구성된 혼합물에 용해시킨 LiPO₂F₂를 포함한다.

[0050] LiPF₆; LiPO₂F₂; 모노플루오로에틸렌 카보네이트, 4,4-디플루오로에틸렌 카보네이트, 시스- 및/또는 트랜스-4,5-디플루오로에틸렌 카보네이트로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상의 불소치환 카보네이트; 및 디메틸 카보네이트, 메틸 에틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 에틸렌 카보네이트 및 프로필렌 카보네이트로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상의 비-불소화 카보네이트를 포함한 전해질 용액이 특히 바람직하다. 이들 전해질 용액은 리튬이온 전지, 리튬-황 전지 및 리튬-산소 전지에 적합하다. 디메톡시에탄과 아세토니트릴은 전해질 용액을 제공하기 위한 용매 또는 용매 성분으로도 적합하다.

[0051] 이러한 전해질 용액은 용기에 성분들을 넣고 혼합시켜 제조할 수 있다.

[0052] 무엇보다도 본 발명에 따른 방법의 장점은 순수 결정형 LiPO₂F₂를 저렴한 출발물질로부터 얻을 수 있다는 것이며, 예를 들면, 용매로서 디메틸 카보네이트나 프로필렌 카보네이트를 포함한 반응 혼합물로부터 LiPO₂F₂를 추출한 후, 용매를 예컨대 진공 하에서 제거한다. 기타 다른 용매는 비정질 생성물을 산출하기도 한다.

[0053] 따라서, 결정형 LiPO₂F₂는 본 발명의 또 다른 양태이다. 결정형 LiPO₂F₂는 LiPF₆을 함유하지 않는다. 결정형 LiPO₂F₂는 본 발명의 방법 또는 기타 다른 방법에 의해 제조될 수 있다. 27.0 및 21.5에서 강한 2개의 Θ선이 나타난다. D6 아세톤 용액의 ¹⁹F NMR 스펙트럼과 ³¹P NMR 스펙트럼에서는, PO₂F₂ 음이온에 대한 전형적인 화학적 이동에서 이중선과 삼중선이 각각 관찰된다. 결정형 LiPO₂F₂는 바람직하게 LiF를 함유하지 않으며, 바람직하게 LiPF₆을 함유하지 않는다. 바람직하게, 염화물 음이온의 함량은 1000 ppm 이하, 더 바람직하게는 100 ppm 이하, 심지어는 15 ppm 이하이다. "바람직하게 LiF를 함유하지 않으며"란 표현은 바람직하게 LiPO₂F₂ 100g 당 LiF의 함량이 0.1g 이하임을 나타낸다. "바람직하게 LiPF₆을 함유하지 않는"이란 표현은 바람직하게 LiPO₂F₂ 100g 당 LiPF₆의 함량이 바람직하게는 1g 이하, 더 바람직하게는 0.1g 이하, 특히 바람직하게는 0.01g 이하임을 나타낸다.

[0054] 여기에 참조로 통합된 모든 특허, 특허출원, 및 공개문헌의 개시물과 본원의 명세서가 상반되어 어떤 용어의 의미를 불명확하게 할 수 있을 정도인 경우, 본 명세서가 우선해야 할 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0055] 하기 실시예들은 본 발명이 의도하는 바를 한정하지 않으며, 본 발명을 더 상세히 설명한다.

[0056] 실시예 1: LiPO₂F₂의 합성 및 단리

[0057] 뚜껑이 있는 강철 재질 반응기에 P₄O₁₀(100g; 0.35몰)과, 새로 분쇄한 LiF(3몰)를 넣은 후, 약 300°C의 온도까지 가열하고, 동일 온도에 밤새 유지하였다. 반응기를 대기 온도까지 끌어내린 후, 반응기를 열고, 그 안에 있는 고형물을 더 작은 입자들로 분쇄하였다. 이들 입자를 속실렛(Soxhlet) 용기에 넣고, 디메틸 카보네이트를 사용하여 추출하였다. 회전식 증발기에서 증발법을 통해 조합 용액으로부터 용매를 제거하고, 그 결과로 얻은 고형물을 XRD, F-NMR 및 P-NMR로 분석하였다.

[0058] 실시예 2: LiPO₂F₂의 합성 및 단리

[0059] P₄O₁₀과 LiF를 1:6의 물비로 적용하여 실시예 1을 반복하였다. 이들 출발물질을 드라이 박스 내에서 혼합하고, 이어서 3차원 유동 특성의 Turbula® 믹서 내에서 수(a few) 분 동안 기계식으로 혼합한 후, 강철 재질 반응기에 옮기고, 뚜껑을 닫은 후, 반응기를 300°C 오븐에서 3시간 동안 가열하였다. 그 결과로 얻은 고형물을 분쇄하고, 밀링처리 한 후, 속실렛 장치에서 24시간 동안 추출하였다. 그런 후에는, 60°C, 약 100 mBar 하에 Rotavapor®에서 용매를 제거하였다.

[0060] 실시예 3: LiPO₂F₂의 합성 및 단리

- [0061] 실시예 2를 반복하되, 추출 시간을 48시간으로 늘렸다.
- [0062] 제조된 결정형 LiPO₂F₂에 대한 분석 자료는 다음과 같다:
- [0063] · XRD: 2-θ 값: 21.5(강함); 22.0; 23.5; 27.0(강함); 34.2; 43.2
- [0064] · ¹⁹F-NMR(470.94 MHz: D-아세톤 용액): -84.25 ppm(이중선, -83.3 ppm 및 -85.2 ppm에서 2개의 선, 결합상수 926 Hz)
- [0065] · ³¹P-NMR(202.61 MHz: D-아세톤 용액): -19.6 ppm(삼중선, -12.3 ppm, -16.9 ppm 및 -21.5 ppm에서 3개의 선, 결합상수 926 Hz).
- [0066] 용점: 화합물이 약 350°C보다 높은 온도에서 분해되기 때문에 용점을 결정할 수 없다.
- [0067] 비교: HPO₂F₂(해당 유리산(free acid); LiPF₆의 가수분해 생성물이며 H₂PO₃F를 더 포함함; 프로필렌 카보네이트와 디메틸 카보네이트와 두서너 방울의 물로 된 혼합물에서 측정함)의 경우, ¹⁹F-NMR 스펙트럼에서는 975 Hz의 결합상수와 함께 -83.3 ppm에서 이중선, ³¹P-NMR 스펙트럼에서는 975 Hz의 결합상수와 함께 -21.6 ppm에서 삼중선이 나타났음이 문헌에 보고되었다.
- [0068] 실시예 4: 리튬 이온 전지, 리튬-황 전지 및 리튬-산소 전지용 전해질 용액
- [0069] 총 1리터의 부피를 얻도록 23g의 LiPO₂F₂, 117g의 LiPF₆, 50g의 모노플루오로에틸렌 카보네이트("F1EC"), 그리고 프로필렌 카보네이트("PP")를 혼합하였다. 그 결과로 생성된 용액은 0.77몰의 LiPF₆과 0.23몰의 LiPO₂F₂를 함유하였다. 따라서, 리튬 화합물의 양은 1리터 당 약 1몰이며, 이는 전지(특히, 리튬 이온 전지)에 흔히 사용되는 리튬염의 농도와 일치한다.
- [0070] 실시예 5: 추출용매로 디메톡시에탄을 사용하는, LiPO₂F₂의 합성 및 단리
- [0071] 실시예 1을 반복하되, 용매로 디메톡시에탄을 적용하였다. 디메톡시에탄에서의 LiPO₂F₂의 용해도는 극도로 높고, LiF의 용해도는 매우 낮기 때문에, 비교적 적은 양의 디메톡시에탄을 사용하여 아주 빠르게 추출 조작을 수행할 수 있다. 매우 순조로운 조건 하에 용매를 제거하기 위해, 디메톡시에탄에 용해된 LiPO₂F₂의 용액을 진공처리하였다.
- [0072] 실시예 6: 추출용매로 아세토니트릴을 사용하는, LiPO₂F₂의 합성 및 단리
- [0073] 실시예 1을 반복하되, 용매로 아세토니트릴을 적용하였다. 아세토니트릴에서의 LiPO₂F₂의 용해도는 극도로 높고, LiF의 용해도는 매우 낮기 때문에, 비교적 적은 양의 아세토니트릴을 사용하여 아주 빠르게 추출 조작을 수행할 수 있다. 매우 순조로운 조건 하에 용매를 제거하기 위해, 아세토니트릴에 용해된 LiPO₂F₂의 용액을 진공처리하였다. 대안으로는, 아세토니트릴에 용해된 LiPO₂F₂의 순도가 높기 때문에, 이 용액을 직접 적용시켜 전지용 전해질 용매를 생성할 수 있다.
- [0074] 실시예 7: 추출용매로 아세톤을 사용하는, LiPO₂F₂의 합성 및 단리
- [0075] 실시예 1을 반복하되, 용매로 아세톤을 적용하였다. 아세톤에서의 LiPO₂F₂의 용해도는 극도로 높고, LiF의 용해도는 매우 낮기 때문에, 비교적 적은 양의 아세톤을 사용하여 아주 빠르게 추출 조작을 수행하였다. 매우 순조로운 조건 하에 용매를 제거하기 위해, 아세톤에 용해된 LiPO₂F₂의 용액을 진공처리하였다. 아세톤의 낮은 비점 덕분에 LiPO₂F₂의 단리 조작이 매우 빠르면서도 순조롭게 진행될 수 있다.