

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2013-0041184 (43) 공개일자 2013년04월24일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C01B 25/455 (2006.01) H01M 10/056 (2010.01)		(71) 출원인 솔베이(소시에떼아노님) 벨기에왕국 비-1120 브룩셀스 뒤편 랑스비크 310
(21) 출원번호 10-2013-7003206	(22) 출원일자(국제) 2011년06월30일 심사청구일자 없음	(72) 발명자 가르시아-후안, 플라시도 독일 30173 하노버 가이벨스트라쎄 44 슐츠, 알프 독일 30900 베데마르크 토르프베크 11
(85) 번역문제출일자 2013년02월07일	(86) 국제출원번호 PCT/EP2011/061026	(74) 대리인 김영, 양영준
(87) 국제공개번호 WO 2012/004187 국제공개일자 2012년01월12일	(30) 우선권주장 10168886.9 2010년07월08일 유럽특허청(EPO)(EP)	

전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 **LiPO₂F₂의 제조법**

(57) 요약

LiPO₂F₂는 화학식 (I) LiXYP₀₄ (식에서, X 및 Y는 동일하거나 상이하며, H 또는 Li를 나타냄)의 화합물과 무수 HF의 반응에 의해 LiPO₂F₂를 포함한 반응 혼합물을 형성함으로써 제조된다. 바람직하게는, LiH₂PO₄를 출발물질로 적용한다. 디메틸 카보네이트 또는 프로필렌 카보네이트를 사용한 추출법에 의해, LiPO₂F₂를 상기 혼합물로부터 분리시킬 수 있다.

특허청구의 범위

청구항 1

화학식 (I) LiXYP_2O_4 (식에서, X 및 Y는 동일하거나 상이하며, H 또는 Li를 나타냄)의 화합물과 무수 HF의 반응에 의해 LiPO_2F_2 를 포함한 반응 혼합물을 형성하는 것인, LiPO_2F_2 의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, X 및 Y가 H인 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, HF: LiH_2PO_4 의 몰비가 3:1 이상인 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 반응의 적어도 일부가 압력 하에 수행되는 것인 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 압력 하에 수행되는 반응의 후속으로 무(無)가압 후처리가 수행되는 것인 방법.

청구항 6

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 반응은 압력 하에 100 내지 180℃ 범위의 온도에서 수행되는 것인 방법.

청구항 7

제5항에 있어서, 상기 후처리는 160 내지 220℃ 범위의 온도에서 수행되는 것인 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 형성된 LiPO_2F_2 를 프로필렌 카보네이트에 용해시킴으로써 프로필렌 카보네이트에 용해된 LiPO_2F_2 용액을 형성하는 것인 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 프로필렌 카보네이트에 용해된 LiPO_2F_2 용액을 반응 혼합물로부터 분리시키는 것인 방법.

청구항 10

제8항 또는 제9항에 있어서, 상기 프로필렌 카보네이트에 용해된 LiPO_2F_2 용액을 분리처리함으로써 프로필렌 카보네이트를 분리시켜 고형물 LiPO_2F_2 를 분리시키는 것인 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 분리처리는 프로필렌 카보네이트를 증발시키는 단계를 포함하는 것인 방법.

청구항 12

프로필렌 카보네이트에 용해된 LiPO_2F_2 를 포함하는 용액.

청구항 13

제12항에 있어서, 프로필렌 카보네이트 중의 LiPO_2F_2 로 필수적으로 구성된 것인 용액.

청구항 14

디에틸 카보네이트, 디메틸 카보네이트/프로필렌 카보네이트, 아세토니트릴, 디메톡시에탄, 아세톤 및 이들의 혼합물로 구성된 군에서 선택된 용매에 용해된 LiPO_2F_2 를 포함하거나 이로 구성된 용액.

청구항 15

제12항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, LiPO_2F_2 의 함량은 20℃에서의 포화농도의 약 50% 내지 20℃에서의 포화농도인 것인 용액.

청구항 16

제12항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 본질적으로 LiF 를 함유하지 않는 용액.

명세서**기술분야**

[0001] 본 발명은 2010년 7월 8일에 출원된 유럽특허출원 제10168886.9호의 이점을 주장하며, 상기 출원의 전체 내용을 사실상 본원에 참조로써 통합한다.

[0002] 본 발명은 LiPO_2F_2 의 제조 방법, 및 프로필렌 카보네이트와 같은 특정 용매에서의 LiPO_2F_2 용액에 관한 것이다.

배경기술

[0003] LiPO_2F_2 는 리튬 이온 전지용 첨가제로서 유용하다. 이에 따라, WO 2008/111367은 불화물이 아닌 할로젠화물, LiPF_6 및 물로부터 LiPF_6 와 LiPO_2F_2 의 혼합물을 제조하는 법에 대해 개시한다. 이렇게 생성된 염 혼합물을 비양성자성 용매에 용해시켜 리튬 이온 전지용 전해질 용액으로 사용한다. EP-A-2 061 115는 선행기술로서 $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$ 및 Li 화합물로부터의 LiPO_2F_2 제조법과; 해당 발명으로서 LiPF_6 및 Si-O-Si 결합을 가진 화합물(예컨대, 실록산)로부터의 LiPO_2F_2 제조법에 대해 기재한다. 이렇게 생성된 생성물은 LiPF_6 을 함유한다.

발명의 내용**해결하려는 과제**

[0004] 본 발명의 목적은 기술적으로 실현 가능한 방식으로 LiPO_2F_2 를 제공하고, 고농도의 LiPO_2F_2 를 포함하는 용액을 제공하는 데에 있다. 본 발명의 다른 목적은 기술적으로 실현 가능한 방식으로 순수 LiPO_2F_2 를 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, LiPO_2F_2 는 화학식 (I) LiXYPO_4 (식에서, X 및 Y는 동일하거나 상이하며, H 또는 Li를 나타냄)의 화합물과 무수 HF의 반응에 의해 LiPO_2F_2 를 포함하는 반응 혼합물을 형성함으로써 제조된다. 바람직하게, X 및 Y는 H이다.

[0006] Li_3PO_4 화합물을 출발물질로서 적용하는 경우, 모든 Li_3PO_4 를 LiPO_2F_2 , 물 및 LiF 로 전환시키기 위해서는 화학량론적으로 4몰의 HF가 요구된다. 이러한 출발물질에 대해, $\text{HF}:\text{Li}_3\text{PO}_4$ 의 비는 바람직하게 6:1 이상이다. 바람직하게 상기 비는 20:1 이하이다. Li_3PO_4 를 출발물질로서 적용하면 LiF 가 부산물로서 형성된다.

[0007] LiH_2PO_4 는 화학식(I)의 바람직한 출발물질이며, 본 발명에 의한 방법의 바람직한 구현예이다. 모든 LiH_2PO_4 를 LiPO_2F_2 와 물로 전환시키기 위해서는 화학량론적으로 2몰의 HF가 요구된다. 바람직하게, 본 구현예에서, $\text{HF}:\text{LiH}_2\text{PO}_4$ 의 몰비는 3:1 이상이다. 더 바람직하게, $\text{HF}:\text{LiH}_2\text{PO}_4$ 의 몰비는 5:1 이상이다. 바람직하게, $\text{HF}:\text{LiH}_2\text{PO}_4$ 의 몰비는 25:1 이하이다. 더 바람직하게, $\text{HF}:\text{LiH}_2\text{PO}_4$ 의 몰비는 20:1 이하이다.

- [0008] 바람직하게, 상기 반응은 반응시간의 적어도 일부 동안 압력 하에 수행된다. 이는 HF가 액상에 유지되도록 한다. 바람직하게, 상기 반응은 특히 오토클레이브에서 자동(자생) 압력 하에 수행된다.
- [0009] LiH_2PO_4 와 HF 사이의 반응은 바람직하게 100℃ 이상의 온도에서 수행된다. 더 낮은 압력에서 반응이 수행될 수 있지만, 그러면 반응시간이 너무 길어질 가능성이 있다. 바람직하게는 220℃ 이하의 온도에서, 더 바람직하게는 180℃ 이하의 온도에서 반응이 수행된다. 바람직하게는, 온도를 100℃ 내지 180℃ 범위에 유지한다.
- [0010] 반응시간은, 원하는 전환도가 달성되도록 선택한다. 종종, 10분 내지 3시간의 반응시간이 양호한 결과를 제공한다.
- [0011] 압력 하에서의 반응이 끝나면, 반응 혼합물을 바람직하게는 무(無)가압 후처리한다. 이러한 후처리에서는 기체 화합물을 방출함으로써 압력을 대기압으로 떨어 뜨린다. 기체 성분들(주로, 미반응된 HF)을 세정기 또는 흡착제에 통과시켜 HF를 제거하거나, 재활용을 위해 응축시킨다. 남아있는 액체 반응 혼합물을 바람직하게는 160℃ 이상의 온도까지, 더 바람직하게는 180℃ 이상의 온도까지 가열한다. 바람직하게는, 후처리를 220℃ 이상의 온도에서 수행한다.
- [0012] 바람직하게는 후처리를 160℃ 내지 220℃ 범위의 온도에서, 더 바람직하게는 180℃ 보다 높고 220℃ 이하 범위의 온도에서 수행한다.
- [0013] 후처리 시간은 바람직하게 10분 이상이다. 후처리 시간은 바람직하게 2시간 이하이다.
- [0014] 반응 혼합물은 종종 LiPO_2F_2 와 $\text{Li}_2\text{PO}_3\text{F}$, 그리고 LiF도 함유한다. 반응 혼합물은 LiPF_6 을 함유하지 않는다. 따라서, 본 발명의 방법은 공지된 LiPO_2F_2 와는 상이한 LiPO_2F_2 를 생성한다.
- [0015] 임의의 LiF로부터 LiPO_2F_2 와 $\text{Li}_2\text{PO}_3\text{F}$ 를 분리시키기 원한다면, 비양성자성 극성 용매를 적용할 수 있다. 예를 들어, 디알킬 카보네이트가 이러한 목적에 적합하다. 기타 다른 용매로는 아세톤, 이소프로판올, 테트라하이드로퓨란, 에틸 아세테이트, 아세토니트릴, 및 디에틸 카보네이트가 있다.
- [0016] LiPO_2F_2 를 선택적으로 분리시키기 원한다면, 프로필렌 카보네이트가 매우 적합한 용매로 밝혀졌으며, 그 이유는 프로필렌 카보네이트에 LiPO_2F_2 는 용해되지만 $\text{Li}_2\text{PO}_3\text{F}$ 와 LiF는 용해되지 않기 때문이다. 기타 다른 매우 적합한 용매로는 디에틸 카보네이트; 디메틸 카보네이트와 프로필렌 카보네이트의 혼합물; 아세토니트릴; 디메톡시에탄; 및 아세톤이 있다. 대기 온도에서 이들 용매에서의 LiPO_2F_2 의 용해도를 아래의 표 1에 정리하였다.

표 1

특정 용매에서의 LiPO_2F_2 의 용해도	
용매	LiPO_2F_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

- [0018] LiPO_2F_2 의 용해도는 아세토니트릴에서, 특히는 디메톡시에탄 및 아세톤에서 현저하게 높다. 아세톤은 리튬 이온 전지용 용매로서는 그다지 잘 맞지 않지만, LiPO_2F_2 에 대해서는 매우 높은 용해능력을 갖는 한편 LiF에 대해서는 매우 낮은 용해능력을 가지므로 LiPO_2F_2 정제용으로 유리하게 사용할 수 있다. 따라서, LiF와 LiPO_2F_2 를 포함하는 혼합물은 LiPO_2F_2 를 아세톤에 용해시킨 후 여과시켜 고형물 LiF를 제거함으로써 쉽게 분리가능하며, LiPO_2F_2 는 예를 들어 아세톤을 증발시킴으로써 아세톤 내 용액으로부터 회수가능하다.
- [0019] 디메톡시에탄에서의 LiPO_2F_2 의 용해도는 아세톤에서보다 훨씬 더 높다. 심지어 디메톡시에탄을 리튬 이온 전지용 용매 또는 용매 첨가제로 간주하기도 한다. 따라서, LiF 또한 무시할만한 양으로 용해시키는 디메톡시에탄을 아세톤의 용도 관점에서 전술한 바와 같이 LiPO_2F_2 정제용으로 사용할 수 있으며, 리튬 이온 전지 용매에서의

LiPO₂F₂의 용해도를 높이는 데에도 적용할 수 있다.

[0020] 거듭 말하지만 LiF를 무시할만한 양으로 용해시키는 디메틸 카보네이트, 프로필렌 카보네이트 및 이들의 혼합물에 용해된 LiPO₂F₂ 용액을, LiF 및 LiPO₂F₂이 함유된 조성물(예컨대, 혼합물 또는 침전물 같은 고형물)의 정제용으로 사용할 수 있다.

[0021] 디메틸 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 디메톡시에탄, 아세토니트릴, 아세톤 및 이들의 혼합물 중에서 선택된 1종 이상의 용매와, LiPO₂F₂를 포함하거나 이들로 구성된 용액 또한 본 발명의 한 양태이다. 바람직하게, 이들 용매는 본질적으로 LiF를 함유하지 않는다. 바람직하게, LiF의 함량은 용액 1리터 당 0.01g 이하이다. 바람직하게, 상기 용액들은 본질적으로 LiPF₆을 함유하지 않는다. 더 바람직하게, LiPF₆의 함량은 용액 1리터 당 0.1g 이하, 더욱더 바람직하게는 용액 1리터 당 0.01g 이하이다.

[0022] 바람직한 용액들을 표 2에 정리하였다.

표 2

특정 용매에 용해된 LiPO ₂ F ₂ 용액			
용매	LiPO ₂ F ₂ 의 바람직한 양	LiPO ₂ F ₂ 의 특히 바람직한 양	LiF 및 LiPF ₆ 의 바람직한 양
디에틸 카보네이트	0.2g/100g 용매 - 포화농도*	0.3g/100g 용매 - 포화농도*	LiF: < 0.01g/100g 용매 LiPF ₆ : < 0.1g/100g 용매
디메틸 카보네이트/ 프로필렌 카보네이트 (1:1 v/v)	0.2g/100g 용매 - 포화농도*	0.3g/100g 용매 - 포화농도*	LiF: < 0.01g/100g 용매 LiPF ₆ : < 0.1g/100g 용매
아세토니트릴	1.4g/100g 용매 - 포화농도*	2.0g/100g 용매 - 포화농도*	LiF: < 0.01g/100g 용매 LiPF ₆ : < 0.1g/100g 용매
디메톡시에탄	20g/100g 용매 - 포화농도*	25g/100g 용매 - 포화농도*	LiF: < 0.01g/100g 용매 LiPF ₆ : < 0.1g/100g 용매
아세톤	10g/100g 용매 - 포화농도*	15g/100g 용매 - 포화농도*	LiF: < 0.01g/100g 용매 LiPF ₆ : < 0.1g/100g 용매

[0024] * 20℃에서 측정하였을 때의 포화농도임.

[0025] 더 바람직하게, 디메틸 카보네이트에 용해된 LiPO₂F₂ 용액은 용매 100g 당 0.2g 내지 0.4g의 LiPO₂F₂를 함유한다. 바람직하게, 이 용액에서 LiF의 함량은 용매 100g 당 0.01g 미만이며, LiPF₆의 함량은 용매 100g 당 0.1g 미만이다.

[0026] 더 바람직하게, 디메틸 카보네이트/프로필렌 카보네이트 1:1(v/v)에 용해된 LiPO₂F₂ 용액은 용매 100g 당 0.2g 내지 0.4g의 LiPO₂F₂를 함유한다. 바람직하게, 이 용액에서 LiF의 함량은 용매 100g 당 0.01g 미만이며, LiPF₆의 함량은 용매 100g 당 0.1g 미만이다.

[0027] 더 바람직하게, 아세토니트릴에 용해된 LiPO₂F₂ 용액은 용매 100g 당 1.4g 내지 2.8g의 LiPO₂F₂를 함유한다. 바람직하게, 이 용액에서 LiF의 함량은 용매 100g 당 0.01g 미만이며, LiPF₆의 함량은 용매 100g 당 0.1g 미만이다.

[0028] 더 바람직하게, 디메톡시에탄에 용해된 LiPO₂F₂ 용액은 용매 100g 당 20g 내지 37g의 LiPO₂F₂를 함유한다. 바람직하게, 이 용액에서 LiF의 함량은 용매 100g 당 0.01g 미만이며, LiPF₆의 함량은 용매 100g 당 0.1g 미만이다.

[0029] 더 바람직하게, 아세톤에 용해된 LiPO₂F₂ 용액은 용매 100g 당 10g 내지 20g의 LiPO₂F₂를 함유한다. 바람직하게, 이 용액에서 LiF의 함량은 용매 100g 당 0.01g 미만이며, LiPF₆의 함량은 용매 100g 당 0.1g 미만이다.

- [0030] 특히 바람직하게, "더 바람직하게"로 표시된 이들 다섯 용액은 상기 용매와, 상기 양의 LiPO_2F_2 로 구성된다.
- [0031] 바람직한 한 용액은 프로필렌 카보네이트와 LiPO_2F_2 를 함유하거나 이들로 구성된다. 이러한 바람직한 용액의 관점에서, 본 발명의 양태를 더 설명하기로 한다.
- [0032] 프로필렌 카보네이트에 용해된 LiPO_2F_2 용액을 반응 혼합물의 비-용해된 고형물로부터 분리할 수 있다. 예를 들면, 용액을 필터에 통과시키거나, 기울여 따라 버릴 수 있다. 상기 용액은 그 상태 그대로, 예컨대 리튬 이온 전지용 전해질 용액의 제조를 위한 첨가제로 유용하다.
- [0033] 원한다면, 프로필렌 카보네이트에 용해된 LiPO_2F_2 용액을 분리처리함으로써 프로필렌 카보네이트를 순수 고형물 LiPO_2F_2 로부터 분리한다. 예를 들면, 프로필렌 카보네이트를 증발법에 의해 제거할 수 있으며; 약 240°C 에 해당하는 프로필렌 카보네이트의 고비점을 고려하여, 상기 증발법을 진공 하에 수행하는 것이 바람직하다. 단리된 LiPO_2F_2 를 리튬 이온 전지 제조용 첨가제로 사용할 수 있다. 프로필렌 카보네이트를 용매로 사용하는 것의 장점은 용해된 LiPO_2F_2 를 결정 형태로 단리시킬 수 있다는 것이다. 기타 다른 용매는 비정질 생성물을 생산한다.
- [0034] 본 발명의 방법으로 수득되는 결정형 LiPO_2F_2 는 LiPF_6 을 함유하지 않는다.
- [0035] 프로필렌 카보네이트에 용해된 LiPO_2F_2 용액은, 표준 조건(25°C , 1 Bara) 하에서, 프로필렌 카보네이트에 용해된 LiPO_2F_2 용액의 총 중량에 대해 최대 약 3 중량%의 LiPO_2F_2 를 함유한다. LiPO_2F_2 가 리튬 이온 전지용 첨가제로 적합하다는 것이 예를 들면 WO 제2008/111367호로부터 알려졌다. 또한, 프로필렌 카보네이트가 리튬 이온 전지 제조에 유용한 용매라는 것이 알려졌다. 따라서, 본 발명에 의해 제공되는 바와 같이 프로필렌 카보네이트에 용해된 LiPO_2F_2 용액은 LiPO_2F_2 와 용매 둘 다 제공할 수 있기 때문에 리튬 이온 전지용 첨가제 조성물로 적합하다. 리튬 이온 전지용 전해질 용액을 제공하기 위해, 프로필렌 카보네이트에 용해된 LiPO_2F_2 용액을 다른 전해질염 및 다른 용매(들)와 혼합할 수 있다. 예를 들어, 전해질염, 이를테면, 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"), 또는 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5)\text{PF}_3$; 그리고 1 종 이상의 추가 용매, 이를테면, 디알킬 카보네이트(예컨대, 디메틸 카보네이트 또는 에틸 카보네이트), 알킬렌 카보네이트(예컨대, 에틸렌 카보네이트), 불소화 용매(예컨대, 모노-, 디-, 트리- 및/또는 테트라플루오로에틸렌 카보네이트), 및/또는 기타 다른 바람직한 용매 또는 첨가제와, 프로필렌 카보네이트에 용해된 LiPO_2F_2 용액을 한 용기에서 조합하고 균질화시켜, 리튬 이온 전지의 제조에 적합한 전해질 용액을 제공한다.
- [0036] 이와 같이, 프로필렌 카보네이트에 용해된 LiPO_2F_2 용액은 중요한 중간체이면서, 본 발명의 특히 바람직한 또 다른 양태이다.
- [0037] 일 구현예에 의하면, 상기 용액은 LiPO_2F_2 와 프로필렌 카보네이트로 필수적으로 구성된다. 바람직하게 "필수적으로"란 용어는 LiPO_2F_2 와 프로필렌 카보네이트가 용액의 95 중량% 이상, 바람직하게는 98 중량% 이상을 차지한다는 것을 가리킨다. 용액 내 LiPO_2F_2 의 함량은 바람직하게 0.1 중량% 이상이다. 바람직하게, LiPO_2F_2 의 농도는 주어진 온도에서 달성할 수 있는 프로필렌 카보네이트 내 최대 농도 이하이다. 가장 바람직하게, 용액 내 LiPO_2F_2 의 농도는 용액의 총 중량에 대해 3 중량% 이하이다. 여러 목적상, 용액 내 LiPO_2F_2 의 농도가 가능한 한 높은(예컨대, 2 중량% 이상 내지 최대 용해도 한계치) 것이 바람직하다. 종종, 상기 농도는 용액의 총 중량에 대해 약 2 중량% 내지 약 3 중량% 범위가 된다.
- [0038] 본 구현예에서, 용액은 바람직하게 97 내지 98 중량%의 프로필렌 카보네이트와 2 내지 3 중량%의 LiPO_2F_2 로 구성된다.
- [0039] 다른 구현예에서, 용액은 LiPO_2F_2 ; 프로필렌 카보네이트; 및 리튬 이온 전지용 전해질염과 용매들로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 추가 성분을 포함한다. 이러한 1종 이상의 추가 전해질염은 바람직하게 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"), 및 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5)\text{PF}_3$ 로 구성된 군에서 선택되며; 상기 1종 이상의 추가 전해질염(또는, 여러 추가 전해질염이 함유된 경우)은 리튬염의 총 농도가 약 0.9 내지 1.1몰이 되도록 선택하는 것이 바람직하다. LiPF_6 이 상기 바람직한 추가

전해질염이며; LiPO_2F_2 가 약 0.2 내지 0.28 몰/리터의 양으로 함유되는 경우에 LiPF_6 은 바람직하게 0.62 내지 0.9 몰/리터의 농도로 함유되어, 전체 리튬염의 총 몰농도가 약 0.9 내지 1.1 몰/리터가 된다.

- [0040] 1종 이상의 추가 용매는 당해 기술분야에 알려져 있는 용매들 중에서 선택된다. 일부 유용한 종류의 용매가 M. Ue et al.의 공개문헌인 J. Electrochem. Soc. Vol. 141(1994), 2989 - 2996 페이지에 기재되어 있다. 락톤, 포름아미드, 피롤리디논, 옥사졸리디논, 니트로알칸, N,N-치환 우레탄, 설포레인, 디알킬 설폭사이드, 디알킬 설파이트, 및 DE-A 제10016816호에 기재되어 있는 바와 같은 트리알킬포스페이트 또는 알콕시에스테르가 유용한 용매이다.
- [0041] 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, 설폭사이드, 니트릴, 글리콜 에테르 및 에테르류도 유용하다. EP-A-제0 662 729호를 참조한다. 종종, 이들 용매의 혼합물이 적용된다. 디옥솔란은 유용한 용매이다. EP-A-제0 385 724호를 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 가리킨다. 기타 매우 적합한 추가적 용매로 디메톡시에탄, 니트릴 및 디니트릴이 있으며, 특히 아세토니트릴이 적합하다. 또한, 케톤(예를 들어, 아세톤)이 매우 좋은 용매이지만, 알파-수소 원자를 가진 케톤은 리튬 이온 전지에 바람직한 용매가 아니다. 그러나 아세톤의 경우는 매우 많은 양의 LiPO_2F_2 를 용해시키므로, 예를 들면, 정제 단계시 적용될 수 있다.
- [0042] 불소치환 유기 화합물도 상기 1종 이상의 추가 용매로 적합하다.
- [0043] 할로젠화 탄산 에스테르의 예로는 할로젠화 에틸렌 카보네이트, 할로젠화 디메틸, 할로젠화 에틸 메틸 카보네이트, 및 할로젠화 디에틸 카보네이트가 있다. 특히 바람직하게 "할로젠화"란 용어는 "불소화"를 가리킨다.
- [0044] 바람직한 불소치환 용매는 플루오로 에틸렌 카보네이트, 4,4-디플루오로 에틸렌 카보네이트, 시스- 및 트랜스-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 카보네이트이다.
- [0045] 디메틸 카보네이트 유도체의 예로는, 플루오로메틸 메틸 카보네이트, 디플루오로메틸 메틸 카보네이트, 트리플루오로메틸 메틸 카보네이트, 비스(플루오로메틸) 카보네이트, 비스(디플루오로)메틸 카보네이트, 및 비스(트리플루오로)메틸 카보네이트가 있다.
- [0046] 에틸 메틸 카보네이트 유도체의 예로는, 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 트리플루오로메틸메틸 카보네이트가 있다.
- [0047] 디에틸 카보네이트 유도체의 예로는, 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(2,2-디플루오로에틸) 카보네이트, 2,2,2-트리플루오로에틸 2'-플루오로에틸 카보네이트, 2,2,2-트리플루오로에틸 2',2'-디플루오로에틸 카보네이트, 및 비스(2,2,2-트리플루오로에틸) 카보네이트가 있다.
- [0048] 플루오로 에틸렌 카보네이트, 4-(플루오로메틸)-에틸렌 카보네이트, 4,4-디플루오로에틸렌 카보네이트, 및 시스- 및 트랜스-4,5-디플루오로에틸렌 카보네이트 및 이들의 혼합물이 특히 바람직하다.
- [0049] 불포화 결합과 불소 원자 둘 다 가진 탄산 에스테르(이하, "불소화 불포화 탄산 에스테르"로 약칭함) 또한 특정 탄산 에스테르로 사용될 수 있다. 불소화 불포화 탄산 에스테르는 본 발명의 장점을 현저하게 악화시키지 않는 모든 불소화 불포화 탄산 에스테르를 포함한다.
- [0050] 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.

- [0051] 비닐렌 카보네이트 유도체의 예로는 플루오로비닐렌 카보네이트, 4-플루오로-5-메틸비닐렌 카보네이트, 및 4-플루오로-5-페닐비닐렌 카보네이트가 있다.
- [0052] 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.
- [0053] 페닐 카보네이트의 예로는 플루오로메틸 페닐 카보네이트, 2-플루오로에틸 페닐 카보네이트, 2,2-디플루오로에틸 페닐 카보네이트 및 2,2,2-트리플루오로에틸 페닐 카보네이트가 있다.
- [0054] 비닐 카보네이트의 예로는 플루오로메틸 비닐 카보네이트, 2-플루오로에틸 비닐 카보네이트, 2,2-디플루오로에틸 비닐 카보네이트 및 2,2,2-트리플루오로에틸 비닐 카보네이트가 있다.
- [0055] 알릴 카보네이트의 예로는 플루오로메틸 알릴 카보네이트, 2-플루오로에틸 알릴 카보네이트, 2,2-디플루오로에틸 알릴 카보네이트 및 2,2,2-트리플루오로에틸 알릴 카보네이트가 있다.
- [0056] 불소치환 카보네이트의 양은 전해질 용액의 총 중량에 대해 바람직하게는 0.1 내지 20 중량% 범위이다.
- [0057] 이러한 혼합물 내에서, LiPO_2F_2 의 함량은 바람직하게 2 내지 3 중량% 범위이고, 다른 리튬염의 함량은 전체 리튬염이 바람직하게는 약 0.9 내지 1.1 몰이 되도록 정해지며, 프로필렌 카보네이트의 함량은 바람직하게는 1 내지 50 중량%이고, 100 중량%의 나머지는 상기 1종 이상의 다른 용매로 구성된다. 이들 양은 100 중량% 및 몰%로 각각 설정된 염/용매 혼합물의 총 중량을 나타낸다.
- [0058] 프로필렌 카보네이트에 용해된 LiPO_2F_2 용액은 LiPO_2F_2 를 용해시켜 제조될 수 있으며, 원한다면 전술한 바와 같은 추가 염들 및/또는 용매들을 첨가한다.
- [0059] 무엇보다도 본 발명에 따른 방법의 장점은 순수 LiPO_2F_2 를 저렴한 출발물질로부터 얻을 수 있다는 것이다.
- [0060] 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

- [0061] 하기 실시예들은 본 발명이 의도하는 바를 한정하지 않으며, 본 발명을 더 상세히 설명한다.
- [0062] 실시예 1: LiPO_2F_2 의 합성 및 단리
- [0063] 실시예 1.1: LiPO_2F_2 의 합성
- [0064] 오토클레이브에 LiH_2PO_4 (0.24몰)와 HF(2.4몰)를 투입한 후, 약 140℃의 온도까지 가열하고, 이 온도에 약 2시간 동안 유지하였다. 오토클레이브를 열고, 대기압까지 끌어내려; 기체 생성물들을 오토클레이브로부터 유출시켰다. 남아있는 반응 혼합물을 약 200℃까지 끌어올리고, 이 온도에 약 1시간 동안 유지하였다. 조(raw) 반응 생성물을 XRD(핀트겐 회절분석법)에 의해 분석하였다. 상기 반응 생성물은 LiF, LiPO_2F_2 및 $\text{Li}_2\text{PO}_3\text{F}$ 의 혼합물로 구성되었다.
- [0065] 실시예 1.2: LiPO_2F_2 의 단리
- [0066] 실시예 1.1에서 수득된 염 혼합물의 일부에 프로필렌 카보네이트를 첨가하고, 그 결과로 생성된 고체/액체 조성물을 30분 동안 교반하였다. 모든 남아있는 고체로부터 액체를 분리시켰다. 이렇게 얻은 용액은 LiPO_2F_2 와 프로필렌 카보네이트로 구성되었다.
- [0067] 감압 하에 상기 용액으로부터 용매를 제거하였다. 그 결과로 생성된 고형물은 F-NMR 및 P-NMR을 통해 순수 LiPO_2F_2 인 것으로 확인되었다.

- [0068] 실시예 1.3: LiPO_2F_2 및 $\text{Li}_2\text{PO}_3\text{F}$ 의 혼합물 분리
- [0069] 실시예 1.2를 반복하되, 디에틸 카보네이트를 용매로 적용하였다. 용해되지 않은 고형물로부터 용매를 분리한 후 제거함으로써, LiPO_2F_2 및 $\text{Li}_2\text{PO}_3\text{F}$ 의 혼합물을 수득하였다.
- [0070] 실시예 2: Li_3PO_4 로부터의 LiPO_2F_2 제조법
- [0071] 실시예 1을 반복하되, Li_3PO_4 를 출발물질로 적용하였다. 그 결과로 생성된 반응 혼합물은 실시예 1.1의 반응 혼합물과 비교하여 더 많은 양의 LiF 를 함유하였다. 프로필렌 카보네이트를 용매로 사용하여 상기 반응 혼합물을 추출하고, 진공 하에 용매를 제거함으로써, LiPO_2F_2 를 결정 형태로 분리시켰다.
- [0072] 실시예 3: Li_3PO_4 로부터의 LiPO_2F_2 제조법
- [0073] 실시예 2를 반복하였다. 디메틸 카보네이트를 용매로 사용하여 반응 혼합물을 추출하고, 진공 하에 용매를 제거함으로써, LiPO_2F_2 를 결정 형태로 분리시켰다.
- [0074] 결정형 LiPO_2F_2 에 대한 분석 자료는 다음과 같다:
- [0075] · XRD: 2- θ 값: 21.5(강함); 22.0; 23.5; 27.0(강함); 34.2; 43.2
- [0076] · ^{19}F -NMR(470.94 MHz: D-아세톤 용액): -84.25 ppm(이중선, -83.3 ppm 및 -85.2 ppm에서 2개의 선, 결합상수 926 Hz)
- [0077] · ^{31}P -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).
- [0078] 융점: 화합물이 약 350°C보다 높은 온도에서 분해되기 때문에 융점을 결정할 수 없다.
- [0079] 비교: HPO_3F_2 (유리산(free acid); LiPF_6 의 가수분해 생성물이며 $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$ 를 더 포함함; 프로필렌 카보네이트와 디메틸 카보네이트와 두서너 방울의 물로 된 혼합물에서 측정함)의 경우, ^{19}F -NMR 스펙트럼에서는 975 Hz의 결합상수와 함께 -83.3 ppm에서 이중선, ^{31}P -NMR 스펙트럼에서는 975 Hz의 결합상수와 함께 -21.6 ppm에서 삼중선이 나타났음이 문헌에 보고되었다.
- [0080] 실시예 4: 프로필렌 카보네이트에 용해된 순수 LiPO_2F_2 용액의 제조
- [0081] 약 2.75 중량%의 LiPO_2F_2 를 포함하는 용액을 얻도록, 비활성 가스(질소) 하에 순수 LiPO_2F_2 를 약 20°C의 프로필렌 카보네이트에 용해시켰다.
- [0082] 실시예 5: 기타 다른 용매에 용해된 LiPO_2F_2 용액의 제조
- [0083] 아래의 표 3에 주어진 바와 같은 양으로 용해된 LiPO_2F_2 가 함유된 용액을 얻도록, 비활성 가스(질소) 하에 순수 LiPO_2F_2 를 약 20°C의 각 용매 또는 용매 혼합물에 용해시켰다. 표 3의 1번 용액에 대한 자료는 실시예 4로부터 취했고, 2번 내지 6번 용액에 대한 자료는 표 1의 것과 일치한다.

표 3

특정 용매에 용해된 LiPO_2F_2 의 용액		
용액 번호	용매	LiPO_2F_2 의 용해도 [g/100g 용매]
1	프로필렌 카보네이트	2.75 중량%*
2	디에틸 카보네이트	0.4
3	디메틸 카보네이트/프로필렌 카보네이트 (1:1 v/v)	0.4
4	아세토니트릴	2.8
5	디메톡시에탄	37
6	아세톤	20

- [0085] * 실시예 4로부터 취한 자료
- [0086] 실시예 6: 리튬 이온 전지에 적합한 전지 전해질
- [0087] 1. 표 3의 1번 용액을 모노플루오로에틸렌 카보네이트와 혼합하고, 그 결과로 생성된 전지 전해질에 LiPF_6 을 용해시키되, 상기 생성된 전지 전해질의 총 중량에 대해 리튬염의 총 함량이 1몰이고, 모노플루오로에틸렌 카보네이트의 양이 약 4 중량%가 되도록 하였다.
- [0088] 2. 표 3의 2번 용액을 모노플루오로에틸렌 카보네이트와 혼합하고, 그 결과로 생성된 전지 전해질에 LiPF_6 을 용해시키되, 상기 생성된 전지 전해질의 총 중량에 대해 리튬염의 총 함량이 1몰이고, 모노플루오로에틸렌 카보네이트의 양이 약 4 중량%가 되도록 하였다.
- [0089] 3. 표 3의 3번 용액을 모노플루오로에틸렌 카보네이트와 혼합하고, 그 결과로 생성된 전지 전해질에 LiPF_6 을 용해시키되, 상기 생성된 전지 전해질의 총 중량에 대해 리튬염의 총 함량이 1몰이고, 모노플루오로에틸렌 카보네이트의 양이 약 4 중량%가 되도록 하였다.
- [0090] 4. 표 3의 4번 용액을 모노플루오로에틸렌 카보네이트와 혼합하고, 그 결과로 생성된 전지 전해질에 LiPF_6 을 용해시키되, 상기 생성된 전지 전해질의 총 중량에 대해 리튬염의 총 함량이 1몰이고, 모노플루오로에틸렌 카보네이트의 양이 약 4 중량%가 되도록 하였다.
- [0091] 5. 표 3의 4번 용액을 프로필렌 카보네이트 및 모노플루오로에틸렌 카보네이트와 혼합하고, 그 결과로 생성된 전지 전해질에 LiPF_6 을 용해시키되, 상기 얻은 전지 전해질의 총 중량에 대해 리튬염의 총 함량이 1몰이고, 모노플루오로에틸렌 카보네이트의 양이 약 4 중량%가 되도록 하였다. 4번 용액의 함량은, 상기 생성된 전지 전해질의 총 부피에 대해 약 20 부피%에 해당되는 양으로 첨가되었다.
- [0092] 6. 표 3의 5번 용액을 모노플루오로에틸렌 카보네이트와 혼합하고, 그 결과로 생성된 전지 전해질에 LiPF_6 을 용해시키되, 상기 생성된 전지 전해질의 총 중량에 대해 리튬염의 총 함량이 1몰이고, 모노플루오로에틸렌 카보네이트의 양이 약 4 중량%가 되도록 하였다.
- [0093] 5. 표 3의 4번 용액을 프로필렌 카보네이트 및 모노플루오로에틸렌 카보네이트와 혼합하고, 그 결과로 생성된 전지 전해질에 LiPF_6 을 용해시키되, 상기 얻은 전지 전해질의 총 중량에 대해 리튬염의 총 함량이 1몰이고, 모노플루오로에틸렌 카보네이트의 양이 약 4 중량%가 되도록 하였다. 4번 용액의 함량은, 상기 생성된 전지 전해질의 총 부피에 대해 약 20 부피%에 해당되는 양으로 첨가되었다.
- [0094] 7. 표 3의 5번 용액 20ml를 모노플루오로에틸렌 카보네이트 3ml 및 프로필렌 카보네이트 80ml와 혼합하고, 그 결과로 생성된 전지 전해질에 LiPF_6 을 용해시키되, 리튬염의 총 함량이 1몰이 되도록 하였다.
- [0095] 8. 표 3의 5번 용액 20ml를 모노플루오로에틸렌 카보네이트 3ml 및 디메틸 카보네이트/프로필렌 카보네이트(1:1 v/v) 80ml와 혼합하고, 그 결과로 생성된 전지 전해질에 LiPF_6 을 용해시키되, 리튬염의 총 함량이 1몰이 되도록 하였다.
- [0096] 실시예 6: LiPO_2F_2 의 정제용으로 디메톡시에탄 및 아세톤을 사용함
- [0097] 1. 95 중량%의 LiPO_2F_2 및 5 중량%의 LiF 로 이루어진 혼합물 20g을 약 20°C 의 아세톤 120ml를 사용하여 추출하였다. 남아있는 고형물을 여과시키고, 액상을 진공 하에 처리하여 용매를 증발시켰다. 순수 LiPO_2F_2 를 수득하였다.
- [0098] 2. 95 중량%의 LiPO_2F_2 및 5 중량%의 LiF 로 이루어진 혼합물 20g을 약 20°C 의 디메톡시에탄 60ml를 사용하여 추출하였다. 남아있는 고형물을 여과시키고, 액상을 진공 하에 처리하여 용매를 증발시켰다. 순수 LiPO_2F_2 를 수득하였다.