

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2013-534511

(P2013-534511A)

(43) 公表日 平成25年9月5日 (2013.9.5)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO 1 B 25/455 (2006.01)	CO 1 B 25/455	5 H O 2 9
HO 1 M 10/0568 (2010.01)	HO 1 M 10/0568	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2013-517301 (P2013-517301)	(71) 出願人	591001248 ソルヴェイ (ソシエテ アノニム) ベルギー・B-1120・ブリュッセル・ リュ・ドゥ・ランスベーク・310
(86) (22) 出願日	平成23年6月30日 (2011.6.30)	(74) 代理人	100108453 弁理士 村山 靖彦
(85) 翻訳文提出日	平成25年3月6日 (2013.3.6)	(74) 代理人	100110364 弁理士 実広 信哉
(86) 国際出願番号	PCT/EP2011/061030	(72) 発明者	ブラシド・ガルシア・ファン ドイツ・30173・ハノーファー・ゲイ ベルシュトラッセ・44
(87) 国際公開番号	W02012/004188	(72) 発明者	アルフ・シュルツ ドイツ・30900・ヴェーデマルク・ト ルフヴェーク・11
(87) 国際公開日	平成24年1月12日 (2012.1.12)		
(31) 優先権主張番号	10168890.1		
(32) 優先日	平成22年7月8日 (2010.7.8)		
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 LiPO_2F_2 及び結晶質 LiPO_2F_2 の製造

(57) 【要約】

LiPO_2F_2 は、 P_4O_{10} を LiF と反応させ、 LiPO_2F_2 を含む反応混合物を形成することにより製造される。純粋な LiPO_2F_2 を単離するために、反応混合物を、水、有機溶媒又はそれらの混合物で抽出し、必要に応じて、純粋な LiPO_2F_2 を溶液から単離する。純粋な LiPO_2F_2 を、例えば、フッ素化及び/又は非フッ素化有機カーボネートなどの好適な有機溶媒で再度溶解することができる。本発明の別の態様は、結晶質 LiPO_2F_2 である。 LiPO_2F_2 は、 Li イオン電池、リチウム硫黄電池及びリチウム酸素電池の電解質塩又は電解質塩の添加剤として好適である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

P_4O_{10} を LiF と反応させ、 $LiPO_2F_2$ を含む反応混合物を形成することによる $LiPO_2F_2$ の製造方法。

【請求項 2】

LiF の P_4O_{10} に対するモル比が 5 以上である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

LiF の P_4O_{10} に対するモル比が 10 以下である、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記反応が 250 以上の温度で行われる、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法 10

【請求項 5】

前記反応が 300 以下の温度で行われる、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

$LiPO_2F_2$ が、水、プロトン性有機溶媒及び非プロトン性有機溶媒からなる群から選択される少なくとも 1 つの溶媒で前記反応混合物から単離される、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

水、又は、水及びプロトン性若しくは非プロトン性有機溶媒を含有する混合物が適用される、請求項 6 に記載の方法。 20

【請求項 8】

前記水又は水含有混合物の pH が 7 以下である、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

非プロトン性極性有機溶媒を適用する、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 10】

前記溶媒が、飽和又は不飽和の直鎖状又は環状有機カーボネート類からなる群から選択される、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

前記溶媒が、ジアルキルカーボネート類及びアルキレンカーボネート類、ジメトキシエタン、アセトン並びにアセトニトリルからなる群から選択される、請求項 10 に記載の方法。 30

【請求項 12】

前記溶媒中で溶解した $LiPO_2F_2$ 溶液に対し $LiPO_2F_2$ を単離する分離処理を施す、請求項 6 ~ 11 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 13】

前記単離された $LiPO_2F_2$ を少なくとも 1 つの極性非プロトン性有機溶媒で再溶解し、リチウムイオン電池、リチウム硫黄電池及びリチウム酸素電池に適した電解液を提供する、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

$LiPO_2F_2$ が、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、プロピレンカーボネート、モノフルオロエチレンカーボネート、4, 4 - ジフルオロエチレンカーボネート、4, 5 - ジフルオロエチレンカーボネート、4 - フルオロ - 4 - メチルエチレンカーボネート、4, 5 - ジフルオロ - 4 - メチルエチレンカーボネート、4 - フルオロ - 5 - メチルエチレンカーボネート、4, 4 - ジフルオロ - 5 - メチルエチレンカーボネート、4 - (フルオロメチル) - エチレンカーボネート、4 - (ジフルオロメチル) - エチレンカーボネート、4 (トリフルオロメチル) - エチレンカーボネート、4 - (フルオロメチル) - 4 - フルオロエチレンカーボネート、4 - (フルオロメチル) - 5 - フルオロエチレンカーボネート、4 - フルオロ - 4, 5 - ジメチルエチレンカーボネート、4, 5 - ジフルオロ - 4, 5 - ジメチルエチレンカーボネート、及び 4, 4 - ジフルオロ - 5, 5 - ジメチルエチレンカーボネートからな 40 50

る群から選択される少なくとも１つの非フルオロ置換又はフルオロ置換有機カーボネート中で溶解される、請求項１３に記載の方法。

【請求項１５】

少なくとも１つの非フッ素化有機カーボネートと少なくとも１つのフッ素化有機カーボネートとの混合物中で溶解された LiPO_2F_2 を含む溶液が提供される、請求項１４に記載の方法。

【請求項１６】

結晶質 LiPO_2F_2 。

【請求項１７】

XRDスペクトラムにおける 21.5 及び 27.0 の 2 -シート値が強である、請求項１６に記載の結晶質 LiPO_2F_2 。

【請求項１８】

本質的に LiF を含まない、請求項１６又は１７に記載の結晶質 LiPO_2F_2 。

【請求項１９】

本質的に塩化物陰イオンを含まない、請求項１６～１８のいずれか一項に記載の結晶質 LiPO_2F_2 。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、 2010 年 7 月 8 日出願の欧州特許出願第 10168890.1 号明細書の優先権を主張するものであり、この出願の内容全体は、あらゆる目的のために参照により本明細書に援用される。

【０００２】

本発明は、 LiPO_2F_2 及び結晶質 LiPO_2F_2 の製造方法に関する。

【背景技術】

【０００３】

LiPO_2F_2 は、電解質塩として、又はリチウムイオン電池の電解質塩の添加物として有益である。よって、特許文献１は、フッ化物以外のハロゲン化合物、 LiPF_6 及び水から LiPF_6 と LiPO_2F_2 の混合物を製造する方法を開示している。得られた塩混合物は、非プロトン溶媒で溶解し、リチウムイオン電池の電解質溶液として使用される。特許文献２は、当時の先端技術として、 $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$ 及び Li 化合物からの LiPO_2F_2 製造、及び発明として、 LiPF_6 及びシロキサン誘導体などの Si-O-Si 結合を有する化合物からの LiPO_2F_2 の製造を記載している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００４】

【特許文献１】国際公開第 $2008/111367$ 号パンフレット

【特許文献２】欧州特許出願公開第 $A-2061115$ 号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

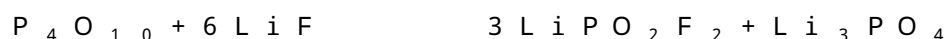
【０００５】

本発明の目的は、技術的に実行可能な方法で LiPO_2F_2 を提供することである。本発明の別の目的は、容易に処理できる LiPO_2F_2 を提供することである。これらの目的及びその他の目的は、本出願の請求の範囲で概説された本発明により達成される。

【課題を解決するための手段】

【０００６】

本発明の一態様に従うと、 LiPO_2F_2 は、 P_4O_{10} を LiF と反応させることにより製造する。得られた反応混合物は、 LiPO_2F_2 を含む。 Li_3PO_4 は、反応式によると副生物として反応混合物の中に存在すると仮定される。



10

20

30

40

50

【発明を実施するための形態】

【0007】

LiFの P_4O_{10} に対するモル比は、好ましくは5:1以上である。好ましくは、このモル比は10以下であり、さらに好ましくは8以下である。

【0008】

反応は、無水又は無湿で行うことが望ましい。よって、反応は、少なくとも反応過程の一部において、不活性ガスの存在下で行われ得る。この不活性ガスとしては、乾燥窒素が非常に好適であるが、その他の乾燥不活性ガスを適用してもよい。反応は、圧力釜又はその他の反応器で行うことができる。スチール製又はその他の耐腐食材質で製作された装置、例えば、モネル金属製又はモネル金属とのクラッド製の反応器で反応を行うことが好ましい。

10

【0009】

適用されるリチウムフッ化物は、無水リン酸とLiFとの間の接触面がより大きくなるよう、例えば粉碎するなどして、細かく砕くことが好ましい。反応物を十分に混ぜ合わせることが好ましい。例えば、これは、好ましくは窒素などの乾燥不活性ガスの存在下で、乾燥ボックス又は3次元流動攪拌機などの攪拌機で行うことができる。

【0010】

反応時間は、所望の変換度が得られるよう選択する。多くの場合、10分から5時間の反応時間であれば良い結果が得られる。

20

【0011】

反応温度は、好ましくは225 以上であり、好ましくは250 以上である。

【0012】

反応温度は、好ましくは325 以下であり、好ましくは300 以下である。

【0013】

必要に応じて、反応器は内部加熱又は外部加熱で適用され得る。

【0014】

得られた反応混合物は、固体形態である。その成分を溶解するつもりであれば、必要に応じて、接触面がより大きくなるよう、粉碎するなどして細かく砕く。

【0015】

形成された $LiPO_2F_2$ は、必要に応じて、得られた反応混合物から単離することができる。これは、 $LiPO_2F_2$ を優先的に溶解する溶媒で溶解することにより達成され得る。非プロトン性及びプロトン性有機及び無機溶媒、特に極性溶媒が適している。好適な無機溶媒は水である。有機プロトン性又は非プロトン性溶媒も抽出に使用し得る。

30

【0016】

好適なプロトン性有機溶媒はアルコールである。分子中に1つ、2つ又は3つのヒドロキシ基を有するアルコールが好ましい。メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、グリコール及びグリセリンが好ましいアルコールである。ジグリコールメチルエーテルなどのグリコールアルキルエーテル類もまた好適である。互変異性形態のアセトンもまたプロトン性溶媒と考えられ得る。 $LiPO_2F_2$ にとって非常に好適な別の溶媒はジメトキシエタンである。本溶媒は、大量の $LiPO_2F_2$ を溶解するが、LiFの溶解量は僅少である。

40

【0017】

非プロトン性極性溶媒もまた反応混合物から $LiPO_2F_2$ を抽出するのに非常に適している。好ましくは、非プロトン性有機溶媒は、(直鎖)ジアルキルカーボネート類及び(環状)アルキレンカーボネート類の群から選択し、「アルキル」という用語は好ましくは $C_1 \sim C_4$ アルキルを表し、「アルキレン」という用語は、好ましくはビニリデン基を含む、 $C_2 \sim C_7$ アルケキレン基を表し、アルキレン基は、 $-O-C(O)-O-$ 基の酸素原子の間に2個の炭素原子の架橋を含むことが好ましく、すなわち、ケトン類、ニトリル類及びホルムアミド類から選択する。ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド及びN,N-ジエチルアセトアミドなどのカルボン酸アミド類、アセトン、アセト

50

ニトリル、ジメチルカーボネートなどの直鎖ジアルキルカーボネート類、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、エチレンカーボネートなどの環状アルキレンカーボネート、プロピレンカーボネート、及びビニリデンカーボネートが好適な溶媒である。

【0018】

以下の表1に、いくつかの好適な溶媒及び LiPO_2F_2 に対する溶解能をまとめた。

【0019】

【表1】

表1 所定の溶媒中の LiPO_2F_2 の溶解度

溶媒	LiPO_2F_2 の溶解度 [g/100g 溶媒]
ジエチルカーボネート	0.4
ジメチルカーボネート／プロピレンカーボネート(1:1 v/v)	0.4
アセトニトリル	2.8
ジメトキシエタン	37
アセトン	20

10

20

【0020】

これらの溶媒はすべて、 LiF には非常に望ましくない溶媒である。したがって、 LiPO_2F_2 及び LiF を含む混合物を分離するのに非常に適している。好都合にも、これらの溶媒は、精製目的で、かつ Li イオン電池の電解液中の溶媒又は溶媒成分として使用することができる。但し、精製目的には非常に適しているが、電解液中の溶媒又は溶媒成分にはあまり適していないアセトンは除外され得る。

【0021】

水及び1つ若しくは複数の有機プロトン性又は非プロトン性溶媒を含有する混合物を使用することも可能である。抽出に使用される水のpH、及び抽出に適用される水含有有機溶媒のpH、反応で形成される LiPO_2F_2 のpHは、望ましくない LiPO_2F_2 の加水分解を防ぐよう選択されることが好ましい。特に、加水分解を防ぐためには、pHは7以下となる。水又は水及び有機溶媒の混合物と、形成される LiPO_2F_2 との接触中は、pHは7以下の値に保つことが好ましい。

30

【0022】

水とプロトン性溶媒との混合物は、 LiPO_2F_2 の単離に適用され得る。例えば、水と1個、2個又は3個のヒドロキシ基を有するアルコール類との混合物、例えば、水とメタノール、エタノール、イソプロパノール、n-プロパノール、グリコール、グリセリン又はジグリコールとの混合物である。

【0023】

水と非プロトン性有機溶媒、特に極性非プロトン性溶媒の混合物も適用され得る。例えば、水と上記の溶媒のいずれか一つ、例えば、エチレンカーボネート又はプロピレンカーボネートとの混合物である。

40

【0024】

もちろん、水、1つ又は複数のプロトン性有機溶媒及び1つ又は複数の非プロトン性有機溶媒を含む混合物を適用することもできる。例えば、水、メタノール、エタノール若しくはイソプロパノールのようなアルコール、アセトニトリルなどのニトリル、又はプロピレンカーボネートを含む混合物も適用され得る。

【0025】

これらの混合物中の水分量は、1～99重量%であることが好ましい。

【0026】

50

抽出は、既知の方法、例えば、反応混合物を、溶媒（抽出溶媒）を用いて、反応器の中で直接攪拌することにより、又は反応器から反応混合物を取り出し、任意選択でソックスレー容器などの適切な容器で破碎又は粉碎した後に攪拌することにより行われ得る。

【0027】

溶媒で溶解された LiPO_2F_2 を含有する液相は、既知の方法で、反応混合物の非溶解成分から分離することができる。例えば、溶液をフィルターに通過させることも、その上清液を取り除くことも、遠心分離により分離することもできる。無水溶媒中の LiPO_2F_2 溶液は、例えば、リチウムイオン電池の電解液製造のための添加剤として有益である。

【0028】

必要に応じて、 LiPO_2F_2 の溶液は、溶媒を分離して純粋な固形 LiPO_2F_2 を得る分離処理にかけることができる。この分離処理は、既知の方法で行うことができる。例えば、溶液を冷却し、溶解された LiPO_2F_2 の溶解度を低下させることも、溶媒の沸点に応じて、好ましくは真空内で行い得る蒸発により、溶媒を除去することもできる。

【0029】

単離された LiPO_2F_2 は、リチウムイオン電池の製造の添加剤として使用することができる。また、 Li -硫黄電池及び Li -酸素電池の添加剤としても使用することもできる。

【0030】

単離された固体 LiPO_2F_2 を任意の好適な溶媒又は溶媒混合物で、特に、リチウムイオン電池、リチウム硫黄電池及びリチウム酸素電池に適した電解液を提供するために、少なくとも1つの極性非プロトン性有機溶媒で再溶解することができる。

【0031】

リチウムイオン電池には水は望ましくないため、通常、無水有機溶媒が適用されることに留意しなければならない。

【0032】

プロピレンカーボネート中に LiPO_2F_2 のある溶液は、例えば、標準条件下で（25、1 Bar）、溶液総重量に対し最大約3重量%の LiPO_2F_2 を含有する。その他の溶媒又は溶媒混合物では、所定の温度で溶解する LiPO_2F_2 の量は異なるが、簡易テストにより容易に判定し得る。

【0033】

LiPO_2F_2 を含むリチウムイオン電池、リチウム硫黄電池又はリチウム酸素電池の電解液には、別の電解質塩が含有されることが多い。例えば、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2-i-\text{C}_3\text{F}_7)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2-n-\text{C}_3\text{F}_7)_2$ 、 LiBC_4O_8 （「 LiBOB 」）、又は $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5)\text{PF}_3$ も追加で電解液に含有され得る。 LiPF_6 が追加で含有されることが好ましい。

【0034】

LiPO_2F_2 と、任意選択でその他の含有されている電解質塩、特に LiPF_6 とのほかに、リチウムイオン電池、リチウム硫黄電池又はリチウム酸素電池の電解液は、1つ又は複数の溶媒を含んでなる。本目的のための溶媒は、一般には非プロトン性極性有機溶媒が既知である。有機カーボネート、特に、ジメチルカーボネート又はエチルカーボネートなどのジアルキルカーボネート類、エチレンカーボネートなどのアルキレンカーボネート、モノ-、ジ-、トリ-及び/又はテトラフルオロエチレンカーボネートなどのフッ素化溶媒は非常に適している。代わりに又は追加として、電解液は、例えば、文献「M. Ueet al., J. Electrochem. Soc. Vol. 141 (1994), 2989~2996頁」に記載のラクトン類、ホルムアミド類、ピロリジノン類、オキサゾリジノン類、ニトロアルカン類、N、N-置換ウレタン類、スルホラン、ジアルキルスルホキシド類、ジアルキル亜硫酸塩類などの任意のその他の所望の溶媒もしくは添加剤、又は、独国特許出願公開第10016816A号明細書に記載のトリアルキルリン酸塩

10

20

30

40

50

類もしくはアルコキシエステル類を含んでなり得る。また、ジメトキシエタン及びアセトニトリルは LiPO_2F_2 にとって非常に良い溶媒である。上記を参照されたい。

【0035】

直鎖及び分岐アルキル基を有するアルキルカーボネート類及びアルキレンカーボネート類は特に好適であり、例えば、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、及びプロピレンカーボネートである。欧州特許出願公開第 A - 0643433 号明細書を参照されたい。ピロカーボネート類もまた有益である。米国特許第 5427874 号明細書を参照されたい。アルキル酢酸塩類、N, N - 二置換アセトアミド類、スルホキシド類、ニトリル類、グリコールエーテル類及びエーテル類も有益である。欧州特許出願公開第 A - 0662729 号明細書を参照されたい。しばしば、これら溶媒の混合物が適用される。ジオキソランは有益な溶媒である。欧州特許出願公開第 A - 0385724 号明細書を参照されたい。リチウムビス - (トリフルオロメタンスルホニル) イミドには、1, 2 - ビス - (トリフルオロアセトキシ) エタン及び N, N - ジメチルトリフルオロアセトアミドを溶媒として適用した。I T E Battery Letters Vol. 1 (1999), 105 ~ 109 頁を参照されたい。上述の記載の中で、「アルキル」という用語は、好ましくは飽和直鎖又は分岐 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル基を表し、「アルキレン」という用語は、好ましくはビニリデン基などの $\text{C}_2 \sim \text{C}_7$ アルキレン基を表し、アルキレン基は、好ましくは、 $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ 基の酸素原子の間に 2 個の炭素原子の架橋を含んでなり、よって 5 員環を形成する。

10

20

【0036】

フルオロ置換化合物、特にフルオロ置換カーボネート類は、引火点を低下させ、電池の寿命に良い効果を及ぼす。しばしば、フルオロ置換有機化合物は、好ましくは非フッ素化である、少なくともさらにもう 1 つの溶媒を有する溶媒混合物の形態で適用される。少なくともさらにもう 1 つの非フルオロ置換溶媒は、好ましくは、上記の溶媒から選択される。上記の非フルオロ置換有機カーボネート類は、非常に好適である。

【0037】

リチウムイオン電池、リチウム硫黄電池及びリチウム酸素電池の溶媒混合物において、好ましくは、フルオロ置換エチレンカーボネート類、フルオロ置換ジメチルカーボネート類、フルオロ置換エチルメチルカーボネート類、及びフルオロ置換ジエチルカーボネート類の群から選択されるフッ素化カーボネートエステル類が含有される。

30

【0038】

好ましいフルオロ置換カーボネートは、モノフルオロエチレンカーボネート、4, 4 - ジフルオロエチレンカーボネート、4, 5 - ジフルオロエチレンカーボネート、4 - フルオロ - 4 - メチルエチレンカーボネート、4, 5 - ジフルオロ - 4 - メチルエチレンカーボネート、4 - フルオロ - 5 - メチルエチレンカーボネート、4, 4 - ジフルオロ - 5 - メチルエチレンカーボネート、4 - (フルオロメチル) - エチレンカーボネート、4 - (ジフルオロメチル) - エチレンカーボネート、4 - (トリフルオロメチル) - エチレンカーボネート、4 - (フルオロメチル) - 4 - フルオロエチレンカーボネート、4 - (フルオロメチル) - 5 - フルオロエチレンカーボネート、4 - フルオロ - 4, 5 - ジメチルエチレンカーボネート、4, 5 - ジフルオロ - 4, 5 - ジメチルエチレンカーボネート、及び 4, 4 - ジフルオロ - 5, 5 - ジメチルエチレンカーボネート；フルオロメチルメチルカーボネート、ジフルオロメチルメチルカーボネート、トリフルオロメチルメチルカーボネート、ビス(フルオロメチル)カーボネート、ビス(ジフルオロ)メチルカーボネート、及びビス(トリフルオロ)メチルカーボネートを含むジメチルカーボネート誘導体；2 - フルオロエチルメチルカーボネート、エチルフルオロメチルカーボネート、2, 2 - ジフルオロエチルメチルカーボネート、2 - フルオロエチルフルオロメチルカーボネート、エチルジフルオロメチルカーボネート、2, 2, 2 - トリフルオロエチルメチルカーボネート、2, 2 - ジフルオロエチルフルオロメチルカーボネート、2 - フルオロエチルジフルオロメチルカーボネート、及びエチルトリフルオロメチルカーボネートを含むエチルメチルカーボネート誘導体；並びに、エチル(2 - フルオロエチル)カーボネート、エチル

40

50

(2, 2 - ジフルオロエチル)カーボネート、ビス(2 - フルオロエチル)カーボネート、エチル(2, 2, 2 - トリフルオロエチル)カーボネート、2, 2 - ジフルオロエチル 2' - フルオロエチルカーボネート、ビス(2, 2 - ジフルオロエチル)カーボネート、2, 2, 2 - トリフルオロエチル 2' - フルオロエチルカーボネート、2, 2, 2 - トリフルオロエチル 2', 2' - ジフルオロエチルカーボネート、及びビス(2, 2, 2 - トリフルオロエチル)カーボネートを含むジエチルカーボネート誘導体である。

【0039】

LiPO₂F₂は、ジメトキシエタン、アセトニトリル、非フルオロ置換又はフルオロ置換有機カーボネートからなる群から選択される少なくとも1つの溶媒で溶解されることが好ましく、非フルオロ置換又はフルオロ置換有機カーボネートは、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、プロピレンカーボネート、モノフルオロエチレンカーボネート、4, 4 - ジフルオロエチレンカーボネートは、4, 5 - ジフルオロエチレンカーボネート、4 - フルオロ - 4 - メチルエチレンカーボネート、4, 5 - ジフルオロ - 4 - メチルエチレンカーボネート、4 - フルオロ - 5 - メチルエチレンカーボネート、4, 4 - ジフルオロ - 5 - メチルエチレンカーボネート、4 - (フルオロメチル) - エチレンカーボネート、4 - (ジフルオロメチル) - エチレンカーボネート、4 - (トリフルオロメチル) - エチレンカーボネート、4 - (フルオロメチル) - 4 - フルオロエチレンカーボネート、4 - (フルオロメチル) - 5 - フルオロエチレンカーボネート、4 - フルオロ - 4, 5 - ジメチルエチレンカーボネート、4, 5 - ジフルオロ - 4, 5 - ジメチルエチレンカーボネート、及び4, 4 - ジフルオロ - 5, 5 - ジメチルエチレンカーボネートからなる群から選択されることが好ましい。

【0040】

エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、プロピレンカーボネート、モノフルオロエチレンカーボネート、4 - (フルオロメチル) - エチレンカーボネート、4, 4 - ジフルオロエチレンカーボネート、4, 5 - ジフルオロエチレンカーボネート及びそれらのうち2つ以上の混合物は、特にLiPO₂F₂の溶解に好ましい。

【0041】

不飽和結合及びフッ素原子双方を有する炭酸エステル類(以後、略して「フッ素化不飽和炭酸エステル」とも称す)も、炭酸エステルとして使用され得る。フッ素化不飽和炭酸エステル類は、本発明の利点を著しく損なうことのない任意のフッ素化不飽和炭酸エステル類を含む。

【0042】

フッ素化不飽和炭酸エステル類の例として、ビニレンカーボネート誘導体、芳香環又は炭素 - 炭素不飽和結合、及びアリルカーボネート類を有する置換基で置換されたエチレンカーボネート誘導体が挙げられる。

【0043】

ビニレンカーボネート誘導体の例として、フルオロビニレンカーボネート、4 - フルオロ - 5 - メチルビニレンカーボネート及び4 - フルオロ - 5 - フェニルビニレンカーボネートが挙げられる。

【0044】

芳香環又は炭素 - 炭素不飽和結合を有する置換基により置換された、エチレンカーボネート誘導体の例として、4 - フルオロ - 4 - ビニルエチレンカーボネート、4 - フルオロ - 5 - ビニルエチレンカーボネート、4, 4 - ジフルオロ - 4 - ビニルエチレンカーボネート、4, 5 - ジフルオロ - 4 - ビニルエチレンカーボネート、4 - フルオロ - 4, 5 - ジビニルエチレンカーボネート、4, 5 - ジフルオロ - 4, 5 - ジビニルエチレンカーボネート、4 - フルオロ - 4 - フェニルエチレンカーボネート、4 - フルオロ - 5 - フェニルエチレンカーボネート、4, 4 - ジフルオロ - 5 - フェニルエチレンカーボネート、4, 5 - ジフルオロ - 4 - フェニルエチレンカーボネート及び4, 5 - ジフルオロ - 4, 5 - ジフェニルカーボネートが挙げられる。

【 0 0 4 5 】

フェニルカーボネートの例としてはフルオロフェニルカーボネート、2 - フルオロフェニルカーボネート、2, 2 - ジフルオロエチルフェニルカーボネート及び2, 2, 2 - トリフルオロエチルフェニルカーボネートが挙げられる。

【 0 0 4 6 】

ビニルカーボネートの例として、フルオロメチルビニルカーボネート、2 - フルオロビニルカーボネート、2, 2 - ジフルオロエチルビニルカーボネート、及び2, 2, 2 - トリフルオロエチルビニルカーボネートが挙げられる。

【 0 0 4 7 】

アリルカーボネートの例として、フルオロメチルアリルカーボネート、2 - フルオロエチルアリルカーボネート、2, 2 - ジフルオロエチルアリルカーボネート、及び2, 2, 2 - トリフルオロエチルアリルカーボネートが挙げられる。

【 0 0 4 8 】

好ましい電解液には、2 ~ 3 重量%の量の LiPO_2F_2 及び別のリチウム塩が含まれ、リチウム塩は、好ましくは上記のリチウム塩の一覧から選択され、電解液中のリチウム塩の全濃度が約0.9 ~ 1.1 モル（すなわち、全濃度が1リットル当たり0.9 ~ 1.1 モルである）となるようにする。 LiPF_6 は、好適な他のリチウム塩である。電解液には、上記のフルオロ置換カーボネート類のうち少なくとも1つが含有されていることが好ましく、モノフルオロエチレンカーボネートは、好適な化合物である。電解液全体に対し0.1 ~ 20 重量%の含有量が好ましい。100 重量%にするための残部には、任意選択で非フッ素化された1つ又は複数の溶媒、特にエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート又はジエチルカーボネートであることが好ましい。

【 0 0 4 9 】

しばしば、電解液は、少なくとも1つの非フッ素化有機カーボネート及び少なくとも1つのフッ素化有機カーボネートを含む、又は両成分からなる混合物中に溶解された LiPO_2F_2 を含むものとして提供される。

【 0 0 5 0 】

LiPF_6 と、 LiPO_2F_2 と、モノフルオロエチレンカーボネート、4, 4 - ジフルオロエチレンカーボネート、cis - 及び / 又は trans - 4, 5 - ジフルオロエチレンカーボネートからなる群から選択される少なくとも1つのフルオロ置換カーボネートと、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチレンカーボネート及びプロピレンカーボネートからなる群から選択される少なくとも1つの非フッ素化カーボネートとを含む電解液は特に好ましい。これらの電解液は、リチウムイオン電池、リチウム硫黄電池及びリチウム酸素電池に好適である。

【 0 0 5 1 】

ジメトキシエタン及びアセトニトリルはまた、電解液に提供する好適な溶媒又は溶媒の成分である。

【 0 0 5 2 】

かかる電解液は、容器の中で構成成分を混ぜ合わせるにより調製され得る。

【 0 0 5 3 】

本発明の方法の利点は、とりわけ、純粋な結晶質 LiPO_2F_2 を安価な出発材料から得られることであり、例えば、溶媒としてのジメチルカーボネート又はプロピレンカーボネートを用いて反応混合物から抽出し、その後、例えば真空中で溶媒を除去して取得可能なことである。その他の溶媒は、非結晶製品を生成し得る。

【 0 0 5 4 】

よって、結晶質 LiPO_2F_2 は、本発明の別の態様である。それには、 LiPF_6 が含まれていない。それは、本発明の方法により、又はその他の方法により製造され得る。それは、27.0 及び21.5 で強度2 線を示している。D6 アセトン溶液中の ^{19}F NMR スペクトラム及び ^{31}P NMR スペクトラムにおいて、 PO_2F_2 陰イオンに典型

10

20

30

40

50

的な化学シフトで、ダブルレット及びトリプレットがそれぞれ観察される。結晶質 LiPO_2F_2 には、好ましくは LiF が含まれず、且つ、好ましくは LiPF_6 が含まれない。好ましくは、塩素陰イオン含有量は、 1000 ppm 以下であり、さらに好ましくは、 100 ppm 以下であり、さらに 15 ppm 以下でさえある。「好ましくは LiF を含まない」という用語は、 LiF の含有量が LiPO_2F_2 の 100 g 当たり 0.1 g 以下であることを表している。「好ましくは LiPF_6 を含まない」という用語は、 1 g 以下の含有量、好ましくは 0.1 g 以下の含有量、さらに好ましく、特に好ましいのは、 LiPO_2F_2 100 g 当たりの LiPF_6 の含有量が 0.01 g 以下であることを表している。

【0055】

本明細書に参照として援用される任意の特許文献、特許出願、及び刊行物の開示により、関係が不明瞭となる程度に本発明の記載と対立する場合、本発明の記載が優先される。

【実施例】

【0056】

以下の実施例は、本発明を制限することなく、本発明をさらに詳しく説明するものである。

【0057】

実施例1： LiPO_2F_2 の合成及び単離

P_4O_{10} (100 g ; 0.35 モル) 及び新たに破碎された LiF (3 モル) を、蓋付きのスチール製反応器に入れ、その中で温度が約 300 となるまで加熱し、一晩中その温度を維持した。反応器を外気温に戻し、それから蓋を開けて、その中に含まれる固体をより小さな粒子に破碎した。粒子をソックスレー容器に入れ、ジメチルカーボネートで抽出した。配合液から、溶媒を、ロータリーエバポレーターで蒸発することにより除去し、得られた固体を XRD 解析、F-NMR 解析及び P-NMR 解析にかけた。

【0058】

実施例2： LiPO_2F_2 の合成及び単離

P_4O_{10} 及び LiF をモル比 $1:6$ で適用し、実施例1を反復した。開始材料を乾燥ボックスで混ぜ合わせ、それから Turbula (登録商標) 3次元流動攪拌機で、数分間機械的に攪拌し、その後スチール製の反応器に移し、蓋を閉じ、オーブンで反応器を 300 で3時間加熱した。得られた固体を破碎し、粉碎し、それからソックスレー装置で24時間抽出した。その後、Rotavapor (登録商標) で、 60 、約 100 ミリバールで溶媒を除去した。

【0059】

実施例3： LiPO_2F_2 の合成及び単離

実施例2を反復したが、抽出時間は48時間に延長した。生成された結晶質 LiPO_2F_2 の分析データは以下の通りであった、すなわち、

- ・XRD：2-シータ値： 21.5 (強) ; 22.0 ; 23.5 ; 27.0 (強) ; 34.2 ; 43.2
- ・ ^{19}F -NMR (470.94 MHz ; D-アセトン溶液) : -84.25 ppm (ダブルレット、 -83.3 ppm 及び 85.2 ppm で2線、結合定数 926 Hz)
- ・ ^{31}P -NMR (202.61 MHz ; D-アセトン溶液) : -19.6 ppm (トリプレット、 -12.3 ppm 、 -16.9 ppm 及び 21.5 ppm で3線 ; 結合定数 926 Hz)。

【0060】

融点：化合物は約 350 超の温度で分解するため、融点を決定することができない。

【0061】

比較のために： HPO_2F_2 (相応する遊離酸 ; 数滴の水により、プロピレンカーボネートとジメチルカーボネートとの混合物中で測定された $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$ をさらに含む LiPF_6 の加水分解生成物) に関して、 ^{19}F -NMR スペクトラムでは、ダブルレットが -83.3 ppm にあり、結合定数は 975 Hz であり、 ^{31}P -NMR スペクトルでは、トリプレットが -21.6 ppm にあり、結合定数が 975 Hz であると文献に報告されて

いる。

【0062】

実施例4：リチウムイオン電池、リチウム硫黄電池及びリチウム酸素電池の電解液

23 gの LiPO_2F_2 、117 gの LiPF_6 、50 gのモノフルオロエチレンカーボネート（「F1EC」）及びプロピレンカーボネート（「PP」）を、総容積を1リットルとした量で混ぜ合わせる。得られた溶液には、0.77モルの LiPF_6 及び0.23モルの LiPO_2F_2 が含まれる。よって、リチウム化合物の量は、1リットル当たり約1モルであり、よってこれは、電池、特にリチウムイオン電池に通常使用されるリチウム塩の濃度に相当する。

【0063】

実施例5：抽出溶媒としてジメトキシエタンを使用した、 LiPO_2F_2 の合成及び単離

実施例1を反復するが、溶媒としてジメトキシエタンを適用する。 LiPO_2F_2 は極端に溶解度が高く、 LiF の溶解度は非常に低いため、抽出は、比較的少量のジメトキシエタンで、非常に迅速に行うことができる。 LiPO_2F_2 を含むジメトキシエタン溶液は、真空処理を施して、非常に円滑な条件下で溶媒を除去する。

【0064】

実施例6：抽出溶媒としてアセトニトリルを使用した、 LiPO_2F_2 の合成及び単離

実施例1を反復するが、溶媒としてアセトニトリルを適用する。アセトニトリルでは、 LiPO_2F_2 の溶解度は高く、 LiF の溶解度は非常に低いため、抽出は比較的少量のアセトニトリルで、非常に迅速に行うことができる。 LiPO_2F_2 を含むアセトニトリル溶液は、真空処理を施し、非常に円滑な条件下で溶媒を除去する。その代替として、アセトニトリルで溶解された高純度 LiPO_2F_2 のため、溶液を直接適用して電池電解溶媒を生成することができる。

【0065】

実施例7：抽出溶媒としてアセトンを利用した、 LiPO_2F_2 の合成及び単離

実施例1を反復するが、溶媒としてアセトンを適用する。 LiPO_2F_2 の溶解度は非常に高く、 LiF の溶解度は非常に低いため、抽出は、比較的少量のアセトンで、非常に迅速に行うことができる。 LiPO_2F_2 を含むアセトン溶液は、真空処理を施して、非常に円滑な条件下で溶媒を除去する。アセトンの沸点が低いため、非常に迅速だが円滑に LiPO_2F_2 を単離できる。

10

20

30

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2011/061030

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C01B25/455 H01M10/0563
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, COMPENDEX, INSPEC, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 2 065 339 A1 (CENTRAL GLASS CO LTD [JP]) 3 June 2009 (2009-06-03) paragraph [0014] & WO 2008/111367 A1 (CENTRAL GLASS CO LTD [JP]; TSUJIOKA SHOICHI [JP]; FUJIWARA AIICHIRO [J]) 18 September 2008 (2008-09-18) cited in the application -----	16-19
X	US 2008/102376 A1 (KATO RYOICHI [JP] ET AL) 1 May 2008 (2008-05-01)	16-19
A	claims; examples paragraphs [0004] - [0010] -----	1-15
A	EP 1 905 739 A1 (MITSUBISHI CHEM CORP [JP]) 2 April 2008 (2008-04-02) claims; examples ----- -/-	1-19

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 November 2011

Date of mailing of the international search report

22/11/2011

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Stratford, Katja

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2011/061030

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2009/286155 A1 (TAKEHARA MASAHIRO [JP]) 19 November 2009 (2009-11-19) claims; examples paragraphs [0003] - [0012] & EP 2 061 115 A1 (MITSUBISHI CHEM CORP [JP]) 20 May 2009 (2009-05-20) cited in the application -----	1-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2011/061030

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 2065339	A1	03-06-2009	CN	101626978 A	13-01-2010
			EP	2065339 A1	03-06-2009
			JP	2008222484 A	25-09-2008
			KR	20090118117 A	17-11-2009
			US	2010323240 A1	23-12-2010
			WO	2008111367 A1	18-09-2008

US 2008102376	A1	01-05-2008	CN	101080361 A	28-11-2007
			KR	20070065395 A	22-06-2007
			US	2008102376 A1	01-05-2008
			US	2011171519 A1	14-07-2011
			WO	2006043538 A1	27-04-2006

EP 1905739	A1	02-04-2008	CN	101208266 A	25-06-2008
			CN	101847753 A	29-09-2010
			CN	101847754 A	29-09-2010
			EP	1905739 A1	02-04-2008
			KR	20080018897 A	28-02-2008
			US	2008305402 A1	11-12-2008
			WO	2006137177 A1	28-12-2006

US 2009286155	A1	19-11-2009	CN	102064345 A	18-05-2011
			CN	102134065 A	27-07-2011
			EP	2061115 A1	20-05-2009
			JP	2008140767 A	19-06-2008
			KR	20090042979 A	04-05-2009
			US	2009286155 A1	19-11-2009
			WO	2008023744 A1	28-02-2008

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

Fターム(参考) 5H029 AJ14 AM02 AM03 AM04 AM05 AM07 CJ12 HJ02 HJ10 HJ13
HJ14