

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07F 5/04

[12] 发明专利申请公开说明书

H01G 4/018 H01G 9/022

H01M 6/16 H01M 8/10

H01M 10/00

[21] 申请号 01145069. X

[43] 公开日 2002 年 7 月 17 日

[11] 公开号 CN 1358726A

[22] 申请日 2001. 11. 9 [21] 申请号 01145069. X
[30] 优先权
[32] 2000. 11. 10 [33] DE [31] 100_55_811. 9
[71] 申请人 默克专利股份有限公司
地址 联邦德国达姆施塔特
[72] 发明人 M · 施密德特 A · 库纳 H · 威勒
E · 波恩哈特

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所
代理人 龙传红

权利要求书 5 页 说明书 18 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 四氟烷基硼酸盐和它们用作导电盐的用途

[57] 摘要
本发明涉及四氟烷基硼酸盐,其制备方法,及其在电解液,电池,电容器,超级电容器,和原电池中的用途。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 通式 (I) 的四氟烷基硼酸盐:



其中

M^{n+} 为单价的, 二价的, 或三价的阳离子, 每个配体 R 相同且代表直链或支链的 (C_xF_{2x+1}) , 其中 $1 \leq x \leq 8$ 且

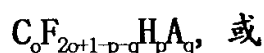
$n = 1, 2$ 或 3 .

2. 根据权利要求 1 的四氟烷基硼酸盐, 其特征在于 M^{n+} 阳离子为碱金属阳离子, 优选锂, 钠或钾阳离子, 且更优选锂阳离子。

3. 根据权利要求 1 的四氟烷基硼酸盐, 其特征在于 M^{n+} 阳离子为镁或铝阳离子。

4. 根据权利要求 1 的四氟烷基硼酸盐, 其特征在于 M^{n+} 为有机阳离子, 优选亚硝酰阳离子, 硝酰阳离子, 或下列通式的有机阳离子: $[N(R^7)_4]^+$, $[P(N(R^7)_2)_k R_{4-k}]^+$, 其中 $0 \leq k \leq 4$, 或 $[C(N(R^7)_2)_3]^+$, 其中每个取代基 R^7 相同或不同, 代表

H



$A,$

其中

$1 \leq o \leq 10,$

$0 \leq p \leq 2o+1,$

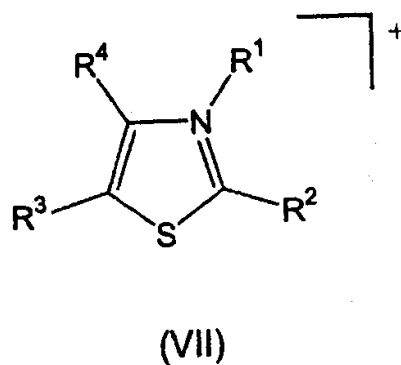
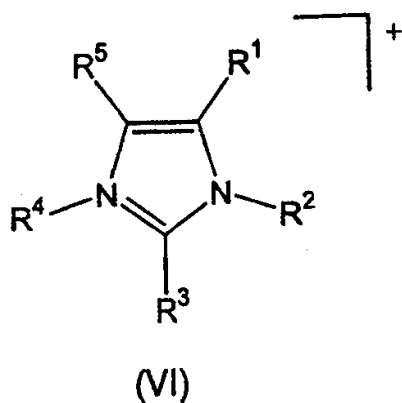
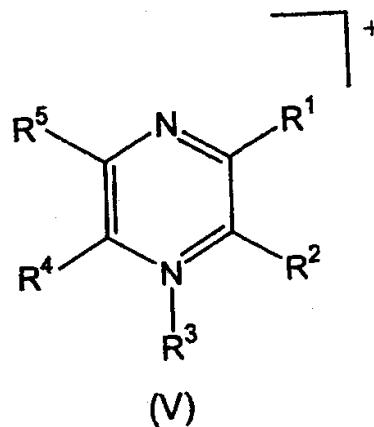
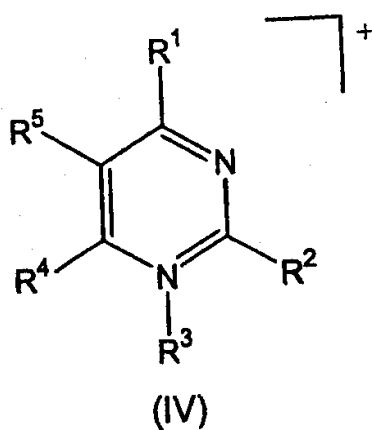
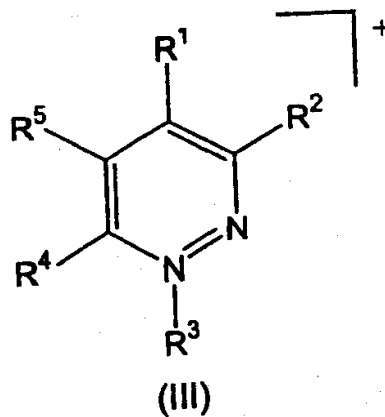
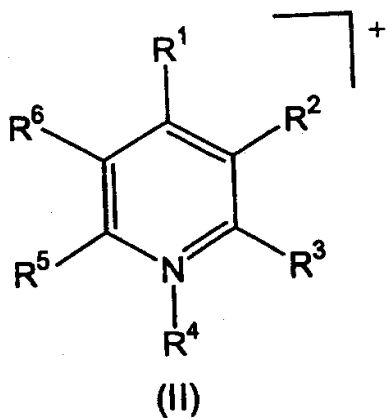
$0 \leq q \leq 2o+1,$ 且

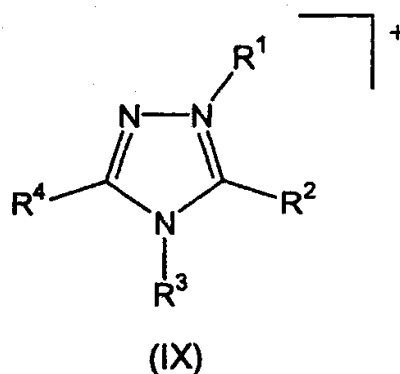
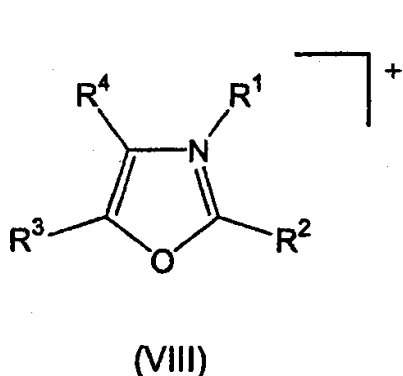
A 代表任选地具有杂原子的芳香基, 或优选 5-或 6-员环烷基。

5. 根据权利要求 4 的四氟烷基硼酸盐, 其特征在于 $1 \leq o \leq 6$, $0 \leq p \leq 2o+1$, 且 $0 \leq q \leq 2o+1$, 且 A 代表任选地具有杂原子的芳香基团, 或优选 5-或 6-员环烷基。

6. 根据权利要求 4 或 5 的四氟烷基硼酸盐, 其特征在于 A 代表任选地包含氮和/或硫和/或氧原子的 5 或 6 员芳香基, 或优选 5 或 6 员环烷基, 优选苯基或吡啶基。

7. 根据权利要求1的四氟烷基硼酸盐, 其特征在于 M^+ 为通式(II)到(IX)的杂芳香阳离子:



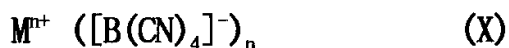


其中, 基团 R^1 到 R^6 , 各自相同或不同, 以及任选地两个 R^1 到 R^6 一起代表 H, 卤素, 优选氟。或任选地被 F , Cl , $N(CF_{a(2a+1-b)}H_b)_2$, $O(CF_{a(2a+1-b)}H_b)$, $SO_2(CF_{a(2a+1-b)}H_b)$, 或 $CF_{a(2a+1-b)}H_b$ 取代的 C_{1-8} 烷基, 其中 $1 \leq a \leq 6$, 且 $0 \leq b \leq 2a+1$ 。

8. 根据任意权利要求 1 到 7 的四氟烷基硼酸盐, 其特征在于每个配体 R 相同, 代表 $(CF_{x(2x+1)})$, 且 $x = 1$ 或 2。

9. 根据任意权利要求 1 到 8 的四氟烷基硼酸盐, 其特征在于每个配体 R 相同, 代表 CF_3 基团。

10. 一种制备权利要求 9 的四氟烷基硼酸盐的方法, 其特征在于将至少一种通式 (X) 化合物:



其中 M^{n+} 和 n 具有权利要求 1-9 中的定义, 通过与至少一种氟化试剂在至少一种溶剂中氟化, 并将所得氟化的根据权利要求 1 的通式 (I) 化合物用常规方法纯化和分离。

11. 根据权利要求 10 的方法, 其特征在于与氟化试剂的反应在 -80 到 $+20$ $^{\circ}C$ 的温度范围进行, 优选在 -60 到 $0^{\circ}C$ 进行。

12. 根据权利要求 10 或 11 的方法, 其特征在于用氟。氟化氯。三氟化氯。五氟化氯。三氟化溴。五氟化溴, 或这些氟化剂中至少两种的混合物作为氟化剂, 优选用氟化氯。或三氟化氯或至少两种包含氟化氯和/或三氟化氯的氟化剂的混合物作为氟化剂。

13. 根据权利要求 10 到 12 的方法, 其特征在于使用氟化氢。五氟化碘。二氯甲烷。氯仿, 或这些溶剂中至少两种的混合物, 优选用氟化氢作为溶剂。

14. 一种混合物包含:

a) 至少一种根据权利要求 1-9 的通式 (I) 的四氟烷基硼酸盐, 和

b) 至少一种聚合物。

15. 根据权利要求 14 的混合物，其特征在于该混合物包含 5-99 wt. % 的组分 a) 和 95-1 wt. % 的组分 b)，优选 60-99 wt. % 的组分 a) 和 40-1 wt. % 的组分 b)，每次与组分 a) 和 b) 的总和有关。

16. 根据权利要求 14 或 15 的混合物，其特征在于组分 b) 为下列化合物的均聚物或共聚物，不饱和腈，优选丙烯腈，亚乙烯，优选二氟亚乙烯，丙烯酸酯，优选丙烯酸甲酯，异丁烯酸酯，优选异丁烯酸甲酯，环醚，优选四氢呋喃，环氧烷，优选环氧乙烷，硅氧烷，腈腈，烷氧基硅烷，或有机修饰的陶瓷，或至少两种上述均聚物和/或共聚物的混合物和任选地至少一种有机修饰的陶瓷。

17. 根据权利要求 16 的混合物，其特征在于组分 b) 为亚乙烯基二氟化物，丙烯腈，(甲基)丙烯酸甲酯，四氢呋喃的均聚物或共聚物，且优选亚乙烯基二氟化物的均聚物或共聚物。

18. 根据任意权利要求 14-17 的混合物，其特征在于聚合物是至少部分交联的。

19. 根据任意权利要求 14-18 的混合物，其特征在于该混合物还包含至少一种溶剂。

20. 根据权利要求 19 的混合物，其特征在于用有机碳酸酯，优选碳酸亚乙酯，碳酸亚丙酯，碳酸亚丁酯，碳酸二甲酯，碳酸二乙酯，碳酸甲乙酯，或碳酸甲丙酯，有机酯，优选甲酸甲酯，甲酸乙酯，乙酸甲酯，乙酸乙酯，丙酸甲酯，丙酸乙酯，丁酸甲酯，丁酸乙酯， γ -丁内酯，有机醚，优选乙醚，乙二醇二甲醚，乙二醇二乙醚，有机酰胺，优选二甲基甲酰胺或二甲基乙酰胺，含硫的溶剂，优选二甲亚砷，亚硫酸二甲酯，亚硫酸二乙酯，或丙磺酸内酯，非质子传递溶剂，优选乙腈，丙烯腈，或丙酮，或上述溶剂的至少部分氟化衍生物，或至少两种这些溶剂的混合物和/或这些溶剂的氟化衍生物作为溶剂。

21. 一种制备根据任意权利要求 14-20 的混合物的方法，其特征在于将至少一种根据权利要求 1-9 的通式(I)的四氟烷基硼酸盐和至少一种聚合物和任选地至少一种溶剂混合在一起。

22. 根据权利要求 21 的方法，其特征在于所述混合在升温下进行，优选在 20-90℃，特别优选在 40-60℃ 下进行。

23. 根据任意权利要求 1-9 中的至少一种通式(I)的四氟烷基硼酸盐或

至少一种根据任意权利要求 14-20 的混合物在电解液, 一次电池, 二次电池, 电容器, 超级电容器, 或原电池中的用途, 任选地与其它已知的导电盐和/或添加剂结合使用。

24. 电解液, 包含至少一种根据任意权利要求 1-9 中通式 (I) 的四氟烷基硼酸盐或至少一种根据任意权利要求 14-20 的混合物。

25. 根据权利要求 24 的电解液, 其特征在于在电解液中四氟烷基硼酸盐的浓度为 0.01-3 mol/l, 优选 0.01-2 mol / l, 且更优选 0.1-1.5 mol/l。

26. 一次电池, 包含至少一种根据任意权利要求 1-9 中通式 (I) 的四氟烷基硼酸盐或至少一种根据任意权利要求 14-20 的混合物。

27. 二次电池, 包含至少一种根据任意权利要求 1-9 中通式 (I) 的四氟烷基硼酸盐或至少一种根据任意权利要求 14-20 的混合物。

28. 电容器, 包含至少一种根据任意权利要求 1-9 中通式 (I) 的四氟烷基硼酸盐或至少一种根据任意权利要求 14-20 的混合物。

29. 超级电容器, 包含至少一种根据任意权利要求 1-9 中通式 (I) 的四氟烷基硼酸盐或至少一种根据任意权利要求 14-20 的混合物。

30. 原电池, 包含至少一种根据任意权利要求 1-9 中通式 (I) 的四氟烷基硼酸盐或至少一种根据任意权利要求 14-20 的混合物。

四氟烷基硼酸盐和它们用作导电盐的用途

本发明涉及四氟烷基硼酸盐，制造它们的方法和它们在电解液，电池，电容器，超级电容器(supercapacitor)和原电池中的用途。

近年来，随着便携式电子器件例如手提式(laptop)和掌上型计算机，移动电话(cell phone)，或摄像机等的普及，因而对轻型和高性能的电池的需求在世界范围引人注目地增加。

鉴于对电池如此迅速增长的需求和考虑生态问题，研制具有长使用寿命的可充电电池变得越来越重要。

九十年代初开始，可充电锂离子电池已经可商业获得。这些电池中大多数是用六氟磷酸锂作为导电盐进行工作的。然而，这些锂盐是对水解高度敏感的化合物，且具有低的热稳定性，因此，由于这些盐这种特性，使合适的电池只能通过昂贵的方法和成本极高的方法制造。同样，该锂盐的敏感性降低了使用寿命和锂电池的性能，削弱了它们在极端条件下例如高温下的用途。

因此，人们进行了许多的尝试以提供具有改善性能的锂盐。就此，US 4,505,997 和 US 9,202,966 描述了[三(三氟甲磺酰基)亚胺]锂或[三(三氟甲磺酰基)-甲烷]化锂盐作为电池导电盐的用途。这两种盐都具有高的阳极稳定性，可与有机碳酸盐形成高电导性的溶液。然而，双(三氟甲磺酰基)亚胺锂具有对作为锂电池中阴极电流导体的铝金属的不够钝化的缺点。另一方面，三(三氟甲磺酰基)甲烷化锂只能非常费力地制造和提纯，因此该盐作为电池导电盐的用途使锂电池的生产成本大规模地提高。

其它用于电池中的锂盐为四氟硼酸锂盐。然而，该盐在大多数的溶剂中具有相对低的溶解度，以使它们的溶液通常具有低的离子导电率。

因此，本发明的目的是提供经过长时间而显示出没有水解或仅轻微水解的导电盐。而且，这些导电盐还具有高的离子导电率，高的热稳定性和在常规溶剂中具有好到很好的溶解度。本发明的另一个目的是改善或提高一次和二次电池，电容器，超级电容器和/或原电池的使用寿命和性能。

所述目的通过提供通式(I)的四氟烷基硼酸盐实现



其中

M^{n+} 为单价的, 二价的, 或三价的阳离子, 每个配体 R 相同为直链或支链, 代表 (C_xF_{2x+1}) , $1 \leq x \leq 8$ 且 $n = 1, 2$ 或 3.

本发明的四氟烷基硼酸盐优选具有通式 (I), 其中 M^{n+} 为碱金属阳离子, 优选锂, 钠或钾阳离子, 且更优选锂离子, 镁或铝阳离子.

而且, 通式 (I) 的四氟烷基硼酸盐优选其中 M^{n+} 阳离子为有机阳离子, 优选亚硝酰基阳离子, 硝酰阳离子, 或以下通式的阳离子: $[N(R^7)_4]^+$, $[P(N(R^7)_2)_k R_{4-k}]^+$, 其中 $0 \leq k \leq 4$, 或 $[C(N(R^7)_2)_3]^+$, 其中每个取代基 R^7 相同或不同, 代表

H

$C_{o^+}F_{2o+1-p-q}H_{p+q}A$, 或

A ,

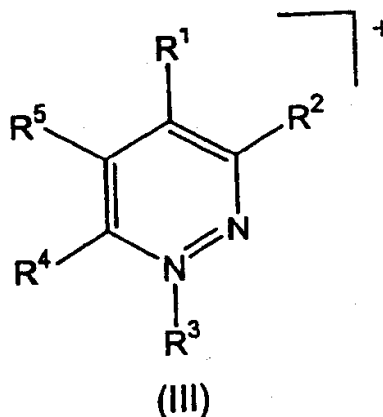
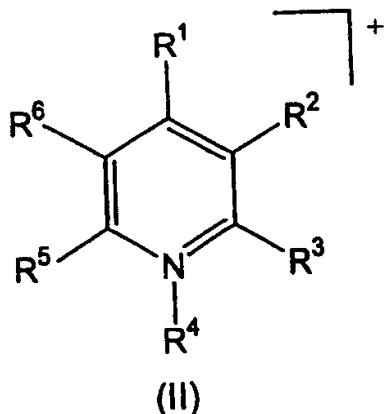
其中

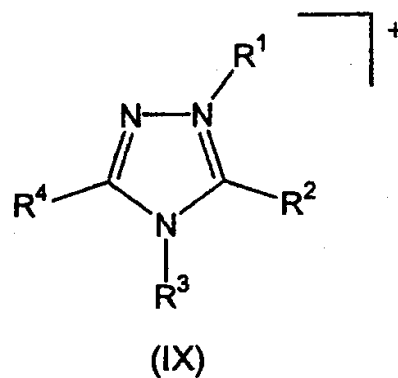
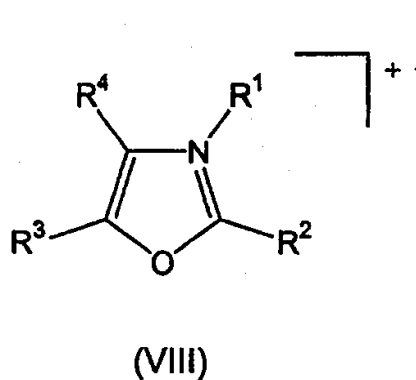
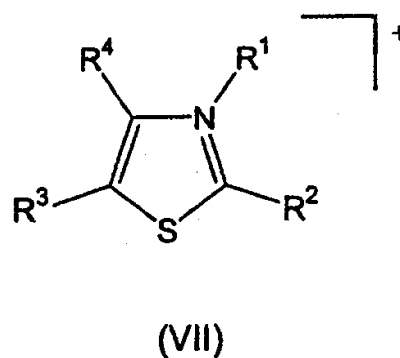
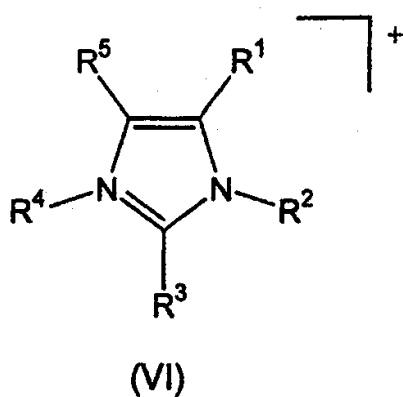
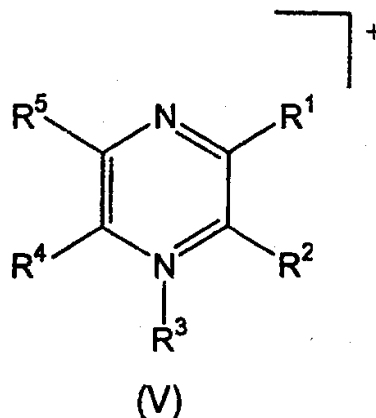
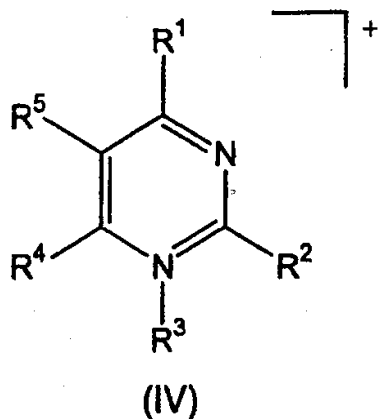
$1 \leq o \leq 10$, $0 \leq p \leq 2o+1$, $0 \leq q \leq 2o+1$, 优选 $1 \leq o \leq 6$, $0 \leq p \leq 2o+1$, 且 $0 \leq q \leq 2o+1$, 且 A 代表一任选地具有杂原子的芳香残基, 或优选 5-或 6-员环烷基.

所有本领域技术人员已知的且适于制备 $[N(R^7)_4]^+$, $[P(N(R^7)_2)_k R_{4-k}]^+$, 其中 $0 \leq k \leq 4$, 或 $[C(N(R^7)_2)_3]^+$ 阳离子的芳香的, 杂芳香的或环脂族的化合物, 都可以被用作任选地包含杂原子的芳香或环脂族残基 A.

优选地, A 代表 5 或 6 员任选地包含氮和/或硫和/或氧原子的芳香的或环脂族残基, 更优选苯基或吡啶基.

在本发明的另一个优选方案中, 阳离子 M^{n+} 为选自通式 (II) 到 (IX) 的杂芳香阳离子的一组杂芳香阳离子:





基团 R^1 到 R^6 , 各自相同或不同, 代表 H, 卤素, 优选氟, 或任选地被 F, Cl, $N(CF_{a(2a+1-b)}H_b)_2$, $O(CF_{a(2a+1-b)}H_b)_2$, $SO_2(CF_{a(2a+1-b)}H_b)_2$, 或 $CF_{a(2a+1-b)}H_b$ 取代的 C_{1-8} 烷基, 其中 $1 \leq a \leq 6$, 且 $0 \leq b \leq 2a+1$.

同样地, 基团 R^1 到 R^6 中的两个可以一起代表任选地被 F, Cl, $N(CF_{a(2a+1-b)}H_b)_2$, $O(CF_{a(2a+1-b)}H_b)_2$, $SO_2(CF_{a(2a+1-b)}H_b)_2$, 或 $CF_{a(2a+1-b)}H_b$ 取代的 C_{1-8} 烷基, 其中 $1 \leq a \leq 6$,

且 $0 \leq b \leq 2a+1$.

同样优选通式(I)的四氟烷基硼酸盐, 其中每个配体 R 相同, 代表 (C_xF_{2x+1}) , 且 $x = 1$ 或 2 。特别优选其中每个配体 R 相同, 代表 CF_3 的那些四氟烷基硼酸盐。

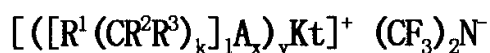
本发明具有通式(I)的盐可以纯品形式和以其混合物的形式用作电解液, 一次和二次电池, 电容器, 超级电容器和 /或 原电池中的导电盐。作为导电盐, 本发明的盐还可能与本领领域技术人员所熟知的其它锂盐的混合物的形式使用。

它们可与其它已发现用于电化学电池中的其它导电盐按照 1 到 99% 的量结合使用。例如, 导电盐选自下面一组: $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiClO_4$, $LiAsF_6$, $LiCF_3SO_3$, $LiN(CF_3SO_2)_2$, $LiC(CF_3SO_2)_3$, 并且这些化合物至少两种的混合物是适宜的。

式(I)的盐和它们的混合物还可以用于电化学电池的电解液。

此电解液还可以包含有机异氰酸酯(DE 199 44 603)以减少含水量。

下列通式化合物



其中 Kt 代表 N, P, As, Sb, S, Se,

A 代表 N, P, P(O), O, S, S(O), SO_2 , As, As(O), Sb, Sb(O),

R^1 , R^2 和 R^3 相同或不同, 代表 H, 卤素, 取代的和/或未取代的烷基 C_nH_{2n+1} , 具有 1-18 个碳原子和一或多个双键的取代的和/或未取代的烯基, 具有 1-18 个碳原子和一或多个三键的取代的和/或未取代的炔基, 取代的和/或未取代的环烷基 C_mH_{2m-1} , 单或多取代的和/或未取代的苯基, 取代的和/或未取代的杂芳基,

A 可以包括在 R^1 , R^2 和/或 R^3 的不同位置上,

Kt 可以包括在环或杂环中; 与 Kt 键合的基团可以相同或不同,

其中

n 1-18

m 3-7

k 0, 1-6

l 如果 $x = 1$ 为 1 或 2, 和如果 $x = 0$ 为 1,

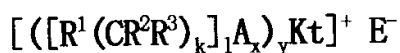
x 0, 1,

y 1-4,

也可被包括(DE99 41 566)。制备这些化合物的方法的特征在于, 将下面通式的碱金属盐



D^+ 选自碱金属, 在极性有机溶剂中与下面通式的盐反应



其中 Kt , A , R^1 , R^2 , R^3 , k , l , x 和 y 具有上述的含义, 且

E^- 代表 F^- , Cl^- , Br^- , I^- , BF_4^- , ClO_4^- , AsF_6^- , SbF_6^- , 或 PF_6^- .

根据本发明的混合物也可以被包括在含有下式化合物的电解液中:



X $H, F, Cl, C_nF_{2n+1}, C_nF_{2n-1}, (SO_2)_kN(CR^1R^2R^3)_2$

Y $H, F, Cl,$

Z H, F, Cl

R^1, R^2, R^3 H 和/或烷基, 氟代烷基, 环烷基,

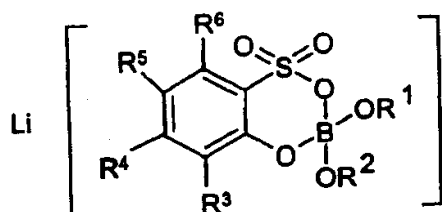
m $0-9$, 且如果 $X=H$, $m \neq 0$,

n $1-9$,

k 如果 $m=0$ 为 0 , 且如果 $m=1-9$, $k=1$,

该化合物通过使部分氟化或全氟化的烷基磺酰氟化物与二甲胺在有机溶剂中反应而制备 (DE 199 46 673)。

下式的锂复合盐



其中

R^1 和 R^2 相同或不同, 任选地相互通过一个单键或双键直接键合, 每个单独或一起代表选自苯基, 萘基, 蒽基或菲基的芳香环, 它们可以是未取代的或被烷基 (C_1-C_6), 烷氧基 (C_1-C_6), 或卤素 (F, Cl, Br) 单取代到六取代, 或

各自单独或一起代表选自吡啶基, 吡唑基或嘧啶基的芳香杂环, 它们可以是未取代的或被烷基 (C_1-C_6), 烷氧基 (C_1-C_6), 或卤素 (F, Cl, Br) 单取代到四取代, 或

各自单独或一起代表选自羟基苯甲酰氧基, 羟基萘甲酰氧基, 羟基苯磺酰

基, 和羟基萘磺酰基的芳香环, 它们可以是未取代的或被烷基(C_1-C_6), 烷氧基(C_1-C_6), 或卤素(F, Cl, Br)单取代到四取代,

R^3 到 R^6 , 各自单独或成对地, 任选地彼此被单键或双键直接键合, 代表下面的基团:

1. 烷基 (C_1-C_6), 烷氧基 (C_1-C_6), 或卤素 (F, Cl, Br),
2. 未取代的或被烷基(C_1-C_6), 烷氧基(C_1-C_6), 或卤素(F, Cl, Br)单取代到六取代的选自苯基, 萘基, 蒽基或菲基的芳香环, 未取代的或被烷基(C_1-C_6), 烷氧基(C_1-C_6), 或卤素(F, Cl, Br)单取代到四取代的吡啶基, 吡唑基或嘧啶基, 用下面的方法制备(DE 199 32 317)。

- a) 向在适宜溶剂中的 3-, 4-, 5-, 6-取代的苯酚中加入氯磺酸,
- b) 将从 a) 中得到的中间体与氯代三甲基硅烷反应, 过滤并且分步蒸馏,
- c) 将从 b) 中得到的中间体与硼酸锂四甲醇盐在适宜的溶剂中反应, 从中分离得到最终产品

上述化合物也可以包括在电解液中。

也可使用具有下面通式(DE 199 51 804)复合盐的电解液:



其中:

x, y 代表 1, 2, 3, 4, 5, 6

M^{x+} 代表金属离子,

E 代表路易斯酸, 选自:

$BR^1R^2R^3$, $AlR^1R^2R^3$, $PR^1R^2R^3R^4R^5$, $AsR^1R^2R^3R^4R^5$ 和 $VR^1R^2R^3R^4R^5$

R^1 到 R^5 相同或不同, 可选地彼此通过单键或双键直接键合, 且每个单独或一起代表:

卤素(F, Cl 或 Br),

烷基或烷氧基 (C_1 到 C_8), 可部分或全部被 F, Cl 或 Br 取代,

芳香环, 任选地通过氧键合, 选自由下面组成的一组: 苯基, 萘基, 蒽基和菲基, 这些基团可以是未取代的, 或被烷基(C_1-C_8)或 F, Cl, Br 单取代到四取代,

芳香杂环, 任选地通过氧键合, 选自由下面组成的一组: 吡啶基, 吡唑基和嘧啶基, 这些基团可以是未取代的, 或被烷基(C_1-C_8)或 F, Cl, Br 单取代到

四取代, 且

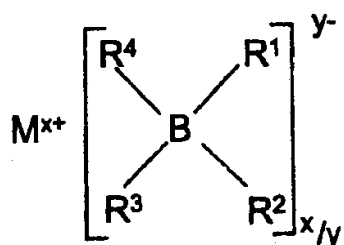
Z 代表 OR^6 , NR^6R^7 , $\text{CR}^6\text{R}^7\text{R}^8$, OSO_2R^6 , $\text{N}(\text{SO}_2\text{R}^6)(\text{SO}_2\text{R}^7)$, $\text{C}(\text{SO}_2\text{R}^6)-(\text{SO}_2\text{R}^7)(\text{SO}_2\text{R}^8)$, OCOR^6 , 其中

R^6 到 R^8 相同或不同, 任选地彼此通过单键或双键直接键合, 且每个单独或一起代表:

氢或具有如 R^1 到 R^5 的定义,

通过适宜的硼或磷/路易斯酸/溶剂与锂或四烷基铵酰亚胺, 甲烷化物或三氟甲磺酸盐加成制备。

也可包括下面通式的硼酸盐 (DE 199 59 722):



其中:

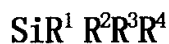
M 代表金属离子或四烷基铵离子,

x, y 代表 1, 2, 3, 4, 5 或 6,

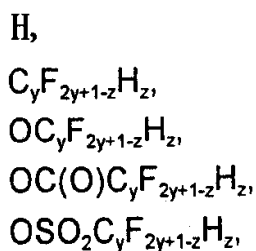
R^1 到 R^4 相同或不同, 为烷氧基或羧基 (C_1-C_8), 任选地彼此通过单键或双键直接键合。

这些硼酸盐可如下制备, 用四烷氧基硼酸锂或烷氧基锂与硼酸酯的 1:1 混合物, 与适合的羟基或羧基化合物在非质子传递溶剂中按 2:1 或 4:1 的比例反应。

也包括添加剂, 例如下列通式的硅烷化合物:



其中 R^1 到 R^4 为



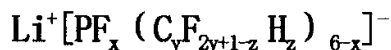
且 $1 \leq x \leq 6$

$1 \leq y \leq 8$, 和

$0 \leq z \leq 2y+1$

且 $R^1 - R^4$ 相同或不同, 代表选自苄基和萘基组成的一组的芳香环, 该基团可以是未取代的或被下面基团单取代或多取代: F , $C_yF_{2y+1-z}H_z$, $OC_yF_{2y+1-z}H_z$, $OC(O)C_yF_{2y+1-z}H_z$, $OSO_2C_yF_{2y+1-z}H_z$ 或 $N(C_yF_{2y+1-z}H_z)_2$, 或为选自吡啶基, 吡唑基, 或噻啶基的杂芳环, 该基团被下面基团取代: F , $C_yF_{2y+1-z}H_z$ 或 $OC_yF_{2y+1-z}H_z$, $OC(O)C_yF_{2y+1-z}H_z$, $OSO_2C_yF_{2y+1-z}H_z$ 或 $N(C_yF_{2y+1-z}H_z)_2$ (DE 100 276 26)。

本发明的化合物也可以用于含有下式表示的氟烷基磷酸锂的电解液:



其中 $1 \leq x \leq 5$

$3 \leq y \leq 8$

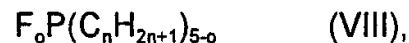
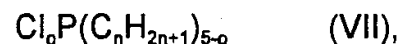
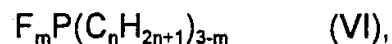
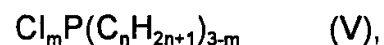
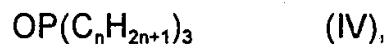
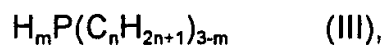
$0 \leq z \leq 2y + 1$

且配体 $(C_yF_{2y+1-z}H_z)$ 可以相同或不同, 下列通式的化合物除外:



其中, a 为 2-5 的整数, $b=0$ 或 1, $c=0$ 或 1, $d=2$, e 为 1-4 的整数, 条件是 b 和 c 不能同时代表 0, 且 $a+e=6$, 配体 $(CH_2F_c(CF_3)_d)$ 可以相同或不同 (DE 100 089 55)。

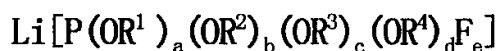
制备氟烷基磷酸锂的方法, 其特征在于使至少一种下列通式的化合物:



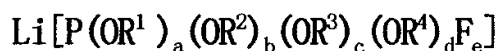
其中, $0 < m < 2$, $3 < n < 8$, 且 $0 < o < 4$,

通过在氟化氢中电解氟化, 得到的氟化产物混合物通过萃取, 相分离和/或蒸馏分离, 将得到的氟化烷基正膦化合物在非质子传递溶剂或溶剂混合物中, 在除去水分的条件下与氟化锂反应, 将得到的盐用常规方法纯化和分离。

本发明的化合物也可以用于含有下式盐的电解液:



其中 $0 \leq a+b+c+d \leq 5$ 且 $a+b+c+d+e = 6$, R^1 到 R^4 , 各自独立的为烷基, 芳基或杂芳基, 且 R^1 到 R^4 至少两个可彼此通过单键或双键直接键合 (DE 100 16 801). 该化合物制备如下: 将通式如下的磷 (V) 化合物:

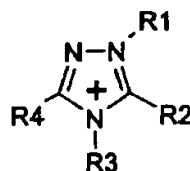
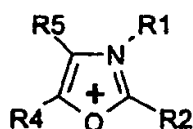
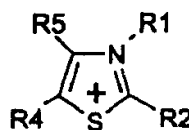
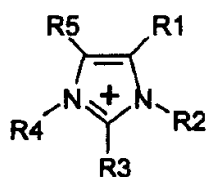
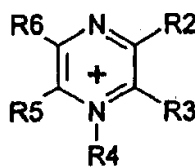
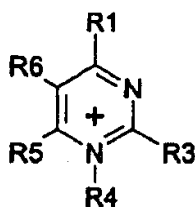
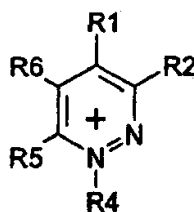
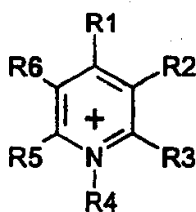


其中 $0 < a+b+c+d \leq 5$ 且 $a+b+c+d+e = 5$, R^1 到 R^4 的定义如上, 与氟化锂在有机溶剂存在下反应.

也可在电解液中包含下面通式的离子型液体:



其中, K^+ 为选自由下面组成的一组的阳离子:

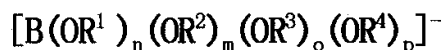


其中 R^1 到 R^5 相同或不同, 任选地彼此通过单键或双键直接键合, 且每个单独或一起代表:

H,

卤素,

-烷基 ($C_1 - C_8$), 可部分或全部被下列基团取代: F , Cl , $N(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)_2$, $O(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)$, $SO_2(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)$ 或 $C_nF_{(2n+1-x)}H_x$, 其中 $1 < n < 6$ 且 $0 < x \leq 13$ 且 A^- 代表选自下面一组的阴离子:



其中 $0 \leq n, m, o, p \leq 4$, 且

$$m+n+o+p = 4,$$

其中, R^1 到 R^4 不同或成对的相同, 任选地彼此通过单键或双键直接键合, 且每个单独或一起代表:

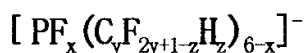
选自苯基, 萘基, 蒽基和菲基的芳香环, 这些基团可以是未取代的, 或被下列基团单取代或多取代, $C_nF_{(2n+1-x)}H_x$, 其中 $1 < n < 6$ 且 $0 < x \leq 13$, 或卤素 (F, Cl 或 Br) 或

选自吡啶基, 吡唑基和嘧啶基的芳香杂环, 这些基团可以是未取代的, 或被下列基团单取代或多取代, $C_nF_{(2n+1-x)}H_x$, 其中 $1 < n < 6$ 且 $0 < x \leq 13$, 或卤素 (F, Cl 或 Br),

烷基 ($C_1 - C_8$), 可部分或全部被另外的基团取代, 优选 $F, Cl, N(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)_2$, $O(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)$, $SO_2(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)$ 或 $C_nF_{(2n+1-x)}H_x$, 其中 $1 < n < 6$ 且 $0 < x \leq 13$, 或其中

OR^1 到 OR^4 , 单独或一起代表芳香或脂肪酰氧基, 二酰氧基, 氧基磺酰基, 或氧基酰氧基, 这些基团可部分或全部被其它的基团取代, 优选 $F, Cl, N(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)_2$, $O(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)$, $SO_2(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)$ 或 $C_nF_{(2n+1-x)}H_x$, 其中 $1 < n < 6$ 且 $0 < x \leq 13$ (DE 10026565).

离子型液体 K^+A^- , 其中 K^+ 如上定义, 且 A^- 代表选自下列的阴离子:



其中

$$1 \leq x \leq 6$$

$$1 \leq y \leq 8, \text{ 且}$$

$$0 \leq z \leq 2y+1,$$

也可包括在内 (DE 100 27 995).

本发明的化合物可用于下面的电化学电池的电解液, 其阳极材料由涂覆的

金属核构成。金属选自 Sb, Bi, Cd, In, Pb, Ga 和锡或它们的合金 (DE 100 16 024)。制备这种阳极材料的方法的特征在于:

- a) 制备一种金属或合金核在乌洛脱品中的悬浮液或溶液,
- b) 将该悬浮液用 C_5-C_{12} -烃乳化,
- c) 将乳化液沉淀在金属或合金核上,
- d) 通过加热将金属氧化物或过氧化物转化为相应的氧化物。

本发明化合物还可用于下面的电化学电池的电解液, 其阴极由常规的锂嵌入或插入化合物制成, 阴极材料也可以由用一种或多种金属氧化物涂覆的混合氧化锂颗粒构成 (DE 199 22 522), 通过将颗粒悬浮在有机溶剂中, 向悬浮液中加入可水解的金属化合物溶液和水解溶液, 而后过滤, 干燥并任选地煅烧涂覆的颗粒而制备。所述材料也可以由用一种或多种聚合物涂覆的混合氧化锂颗粒构成 (DE 199 46 066), 用以下过程得到: 将颗粒悬浮在溶剂中, 而后过滤出涂覆了的颗粒, 干燥并任选地煅烧。同样, 本发明的化合物可以用于下面的阴极体系, 其阴极由具有一种或多种碱金属化合物和金属氧化物涂覆的混合氧化锂颗粒构成 (DE 100 14 884)。制备这些材料的方法的特征在于: 将颗粒悬浮于有机溶剂中, 加入悬浮在有机溶剂中的碱金属盐化合物, 加入溶解在有机溶剂中的金属氧化物, 向悬浊液中加入水解溶液, 随后过滤出被涂覆的颗粒, 干燥并煅烧。同样本发明的化合物也可以用于含有涂布的氧化锡的阳极材料体系 (DE 100 257 61)。这些阳极材料可按下面方法制备:

- a) 向氯化锡溶液中加入尿素,
- b) 向溶液中加入乌洛脱品和适宜的涂布化合物,
- c) 将得到的溶液在石油醚中乳化,
- d) 洗涤得到的凝胶, 抽滤除去溶剂,
- e) 干燥并加热该凝胶。

同样, 本发明的化合物还可以用于包括具有还原氧化锡的阳极材料体系 (DE 100 257 62)。该阳极材料如下制备:

- a) 向氯化锡溶液中加入尿素,
- b) 向溶液中加入乌洛脱品,
- c) 将得到的溶液在石油醚中乳化,
- d) 洗涤得到的凝胶, 抽滤除去溶剂,

e) 干燥并加热该凝胶。

f) 将得到的 SnO_2 暴露在具有其它进料口的反应炉中的还原气蒸汽下。

优选地，本发明的盐可以以其纯品形式用作导电盐，因为其特别优异的电化学特性再生性可以证明这一点。

本发明还涉及制备本具有通式 (I) 的本发明四氟烷基硼酸盐的方法，其中配体 R 各自相同代表 CF_3 基。

在此方法中，将至少一种通式 (X) 的盐



其中 M^{n+} 和 n 具有如上所述的含义，通过与至少一种氟化试剂在至少一种溶剂中反应而氟化，且如此得到氟化的通式 (I) 化合物用本领域技术人员熟知的方法进行纯化和分离。

随后立刻氟化，四氟烷基硼酸盐常常具有 >99% 的纯度。如有必要，该盐可根据本领域技术人员熟知的方法进一步纯化，例如，通过在适宜的溶剂或混合溶剂中重结晶。本领域的技术人员可以通过简单的初步试验择适宜的溶剂或混合溶剂。

通式 (X) 的化合物可按照与下面文献中公开的方法类似的方法合成：
E. Bernhardt, G. Henkel, H. Willner, Z. Anorg. Allg. Chem. 2000, Vol. 626, p. 560. 在此插入该文献作为参考，并视为本发明公开的一部分。

根据本发明的方法，与氟化试剂的反应优选在 -80 到 $+20^\circ\text{C}$ 的温度范围进行，更优选在 -60 到 0°C 的温度范围内进行。

根据本发明方法，优选使用氟、氟化氯、三氟化氯、五氟化氯、三氟化溴、五氟化溴，或这些氟化剂中至少两种的混合物作为适宜的氟化剂。特别优选使用氟化氯、三氟化氯或至少两种包含氟化氯和 / 或 三氟化氯的氟化剂混合物。

在氟化通式 (X) 的盐中，优选使用氟化氢、五氟化碘、二氯甲烷、氯仿，或这些溶剂中至少两种的混合物作为适宜的溶剂。特别优选使用氟化氢作为溶剂。

通式 (I) 的四氟烷基硼酸盐还适用于固体电解质。在本发明中，固体电解质可被理解为聚合物电解质，通常具有任选地交联聚合物和导电盐，以及凝胶电解质，除任选地交联聚合物和导电盐外，包含至少一种溶剂。

本发明因此还涉及一种混合物，该混合物包括：

a) 至少一种通式 (I) 的四氟烷基硼酸盐, 和

b) 至少一种聚合物。

本发明混合物包含组分 a) 和 b) 的纯混合物, 其中组分 a) 的盐包含在组分 b) 的聚合物中的混合物, 和其中组分 a) 的盐和组分 b) 的聚合物之间存在化学和 / 或 物理键的混合物。

在本发明的优选方案中, 本发明的混合物包含 5 - 99 wt. % 的组分 a) 和 95 - 1 wt. % 的组分 b), 更优选 60 - 99 wt. % 的组分 a) 和 40 - 1 wt. % 的组分 b)。每个具体重量比与组分 a) 和 b) 的总和有关。

对于组分 b), 本发明的混合物优选包含下列化合物的均聚物或共聚物: 不饱和腈, 优选丙烯腈, 亚乙烯, 优选二氟亚乙烯, 丙烯酸酯, 优选丙烯酸甲酯, 异丁烯酸酯, 优选异丁烯酸甲酯, 环醚, 优选四氢呋喃, 环氧烷, 优选环氧乙烷, 硅氧烷, 腈, 烷氧硅烷, 或有机修饰的陶瓷, 或至少两种上述均聚物和 / 或共聚物的混合物和任选地至少一种有机修饰的陶瓷。

优选地, 无机-有机混杂型聚合物可作为有机修饰的陶瓷, 其中聚合物通过水解并与有机修饰的硅醇盐融合后与固定到无机基材上的可交联基团交联而得到。例如, 适宜的有机修饰的陶瓷的商品名为 ORMOCERE®。

更优选地, 组分 b) 为亚乙烯基二氟化物, 丙烯腈, (甲基)丙烯酸甲酯, 四氢呋喃的均聚物或共聚物, 且特别优选亚乙烯基二氟化物的均聚物或共聚物。

这些亚乙烯基二氟化物的均聚物和共聚物的商品名为 Atofina Chemicals, Inc. 公司的 Kynar® 和 Kynarflex®, 和 Solvay 公司的 Solef®。

本发明所用的聚合物也可以是至少部分交联的。交联可根据本领域技术人员熟知的方法, 用已知的交联剂进行。交联也可以在组分 a) 和任选地辅助组分的存在下进行。

除了通式 (I) 的四氟烷基硼酸盐和聚合物外, 本发明的混合物还可以包含一种溶剂或由两种或多种溶剂组成的溶剂混合物。

优选的溶剂为有机碳酸酯, 优选碳酸亚乙酯, 碳酸亚丙酯, 碳酸亚丁酯, 碳酸二甲酯, 碳酸二乙酯, 碳酸甲乙酯, 或碳酸甲丙酯, 有机酯, 优选甲酸甲酯, 甲酸乙酯, 乙酸甲酯, 乙酸乙酯, 丙酸甲酯, 丙酸乙酯, 丁酸甲酯, 丁酸乙酯, γ -丁内酯, 有机醚, 优选乙醚, 乙二醇二甲醚, 乙二醇二乙醚, 有机酰胺, 优选二甲基甲酰胺或二甲基乙酰胺, 含硫的溶剂, 优选二甲亚砷, 亚硫酸二甲酯,

亚硫酸二乙酯，或丙磺酸内酯，非质子传递溶剂，优选乙腈，丙烯腈，或丙酮，或上述溶剂至少部分氟化的衍生物，或至少两种上述溶剂的混合物和/或这些溶剂的氟化衍生物。

本发明还涉及制造本发明混合物的方法，该方法包括将至少一种上述通式(I)的四氟烷基硼酸盐和至少一种聚合物和任选地至少一种溶剂混合在一起。

优选地，上述组分在升温下混合，更优选在 20-90℃，特别优选在 40-60℃ 下进行，且温度可根据所用的组分改变。

本发明还涉及至少一种本发明的四氟烷基硼酸盐或本发明的混合物在电解液，一次电池，二次电池，电容器，超级电容器和/或原电池中的用途，任选地可与其它已知的导电盐和/或添加剂结合使用。

此外，本发明的四氟烷基硼酸盐适合用在烯烃的聚合之中。它们还适合用于催化活性化合物的制造，其中四氟烷基硼酸盐阴离子起阳离子催化剂的平衡离子作用。因此，本发明还涉及四氟烷基硼酸盐在烯烃聚合和催化剂制造中的用途。

本发明还涉及包含至少一种本发明的四氟烷基硼酸盐或本发明的混合物和任选地其它导电盐和/或添加剂的电解液，一次和二次电池，电容器，超级电容器，和原电池。其它导电盐和添加剂为本领域技术人员所熟知的，例如，在 Doron Auerbach, Nonaqueous Electrochemistry, Marc Dekker Inc., New York, 1999; D. Linden, Handbook of Batteries, 第二版, McGraw-Hill Inc., New York, 1995; 以及 G. Mamantov and A. I. Popov, Chemistry of Nonaqueous Solutions, Current Progress, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1994, 中所述。这些引证文献插入此作为参考并作为本发明公开的一部分。

根据本发明的电解液优选包含本发明的四氟烷基硼酸盐的浓度为 0.01-3 mol/l, 更优选 0.01-2 mol / l, 特别优选 0.1-1.5 mol/l。

作为本发明盐的溶剂，电解液优选包含有机碳酸酯，优选碳酸亚乙酯，碳酸亚丙酯，碳酸亚丁酯，碳酸二甲酯，碳酸二乙酯，碳酸甲乙酯，或碳酸甲丙酯，有机酯，优选甲酸甲酯，甲酸乙酯，乙酸甲酯，乙酸乙酯，丙酸甲酯，丙酸乙酯，丁酸甲酯，丁酸乙酯，γ-丁内酯，有机醚，优选乙醚，乙二醇二甲醚，乙二醇二乙醚，有机酰胺，优选二甲基甲酰胺或二甲基乙酰胺，含硫的溶剂，优选二甲亚砜，亚硫酸二甲酯，亚硫酸二乙酯，或丙磺酸内酯，非质子传递溶剂，优选乙

腈，丙烯腈，或丙酮，或上述溶剂至少部分氟化的衍生物，或至少两种上述溶剂的混合物和/或这些溶剂的氟化衍生物。

本发明的四氟烷基硼酸盐和本发明的混合物具有以下优点，即在水的存在下不存在或在较长的时间内几乎不存在分解的迹象，而且它们在大多数的溶剂或溶剂混合物中具有好至很好的溶解度。

此外，它们在固体和溶解状态下都具有高的热稳定性和高的化学稳定性。因此，本发明的盐和混合物对于强氧化剂例如氟是稳定的。

由于这些性能的优点，包含这些导电盐的电解液，电池，电容器，超级电容器和原电池还可以下极端条件下使用，例如高温下，而在这样的条件下对它们的使用寿命和性能没有不利影响。

此外这些电池，电容器，超级电容器，和原电池的特点为高度恒压，在多次充/放电循环中功能不受限制，而且具有低的生产成本。

根据本发明的四氟烷基硼酸盐或混合物在大型电池中的用途，例如用于电动的机动车或混合机动车中的应用是非常有利的，因为在电池毁坏中，例如在意外事件的情况下，甚至在与水接触，例如湿度或消防水的情况下，都没有有毒的和强烈腐蚀的氟化氢形成。

本发明将以下面的实施例为参考举例说明。这些实施例仅仅是用来说明本发明且并未限制本发明的总体思想。

实施例

实施例 1

四三氟甲基硼酸钾 $K[B(CF_3)_4]$ 的合成

1a)

将 85 mg (0.60 mmol) of $NH_4[B(CN)_4]$ 在 250 ml PFA(四氟乙烯/全氟丙基乙烯基醚的共聚物)反应器中真空干燥。而后，向反应器中加入约 5 ml 氟化氢和 28.4 mmol 的氟化氯(用气体体积剂计量)。反应混合物在 20 到 25℃ 搅拌下慢慢加热，并在此温度下再连续搅拌 48 小时。而后，从反应混合物中真空除去所有易挥发的组分。将得到的残余物溶解在约 5 毫升蒸馏水中，用 200mg 碳酸钾中和，然后，真空除去水。从得到的残余物中用乙醚萃取四三氟甲基硼酸钾 $K[B(CF_3)_4]$ 。蒸出乙醚得到 173mg (0.53mmol) 的 $K[B(CF_3)_4]$ 。

可替换的， $K[B(CF_3)_4]$ 可按照 1b) 和 1c) 的方案合成。

1b)

将 1.512g (11.4mmol) $\text{NH}_4 [\text{B}(\text{CN})_4]$ 在 500ml 不锈钢高压釜中真空干燥。而后，向反应器中加入约 30 - 40ml 氯化氢和 562mmol 氯化氯(用气体体积剂计量)。反应混合物在 20 到 25℃ 搅拌下慢慢加热，并在此温度下再连续搅拌 48 - 72 小时。而后，从反应混合物中真空除去所有易挥发的组分。将得到的残余物溶解在约 50 毫升蒸馏水中，用 3.8g 碳酸钾中和，然后，真空除去水。从得到的残余物中用乙醚萃取四三氟甲基硼酸钾 $\text{K}[\text{B}(\text{CF}_3)_4]$ 。蒸出乙醚得到 3.4g (11.2mmol) 的 $\text{K}[\text{B}(\text{CF}_3)_4]$ 。

1c)

将 105mg (0.79mmol) $\text{NH}_4 [\text{B}(\text{CN})_4]$ 在 250 ml PFA(四氟乙烯/全氟丙基乙烯基醚的共聚物)反应器中真空干燥。而后，向反应器中加入 5ml 氯化氢和 11.4mmol 三氯化氯(用气体体积剂计量)。反应混合物在 20 到 25℃ 搅拌下慢慢加热，并在此温度下再连续搅拌 19 小时。而后，从反应混合物中真空除去所有易挥发的组分。得到的残余物溶解在约 7 毫升蒸馏水中，用 300mg 碳酸钾中和，然后，真空除去水。从得到的残余物中用乙醚萃取四三氟甲基硼酸钾 $\text{K}[\text{B}(\text{CF}_3)_4]$ 。蒸出乙醚得到 209mg (0.69mmol) 的 $\text{K}[\text{B}(\text{CF}_3)_4]$ 。

将部分 $\text{K}[\text{B}(\text{CF}_3)_4]$ 溶于氘化的乙腈(200 mg/ml, 1mol/25 mol CD_3CN)，并用 ^{11}B 和 ^{19}F NMR 光谱鉴定。 ^{11}B NMR 谱在 160.5 MHz 的频率下记录， ^{19}F NMR 谱在 470.6 MHz，且 ^{13}C NMR 谱在 125.8 MHz。 ^{11}B NMR 谱的内标为 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OBF}_3$ ， $\delta = 0$ ppm， ^{19}F NMR 谱的内标为 CFCl_3 ， $\delta = 0$ ppm， ^{13}C NMR 谱的内标为四甲基硅烷(TMS)， $\delta = 0$ ppm。NMR-光谱数据如下：

^{11}B NMR 谱:

$\delta = -18.94$ ppm, $^2J(^{11}\text{B}^{19}\text{F}) = 25.92$ Hz, $^1J(^{11}\text{B}^{13}\text{C}) = 73.4$ Hz,

$^1\Delta^{11}\text{B}(^{12/13}\text{C}) = 0.0030$ ppm 线宽 0.5 Hz.

^{19}F NMR 谱:

$\delta = -61.60$ ppm, $^2J(^{19}\text{F}^{11}\text{B}) = 25.92$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}^{10}\text{B}) = 8.68$ Hz,

$^2\Delta^{19}\text{F}(^{10/11}\text{B}) = 0.0111$ ppm, $^1J(^{19}\text{F}^{13}\text{C}) = 304.3$ Hz, $^1\Delta^{19}\text{F}(^{12/13}\text{C}) = 0.1315$ ppm,

$^3J(^{19}\text{F}^{13}\text{C}) = 3.9$ Hz, $^3\Delta^{19}\text{F}(^{12/13}\text{C}) = 0.0010$ ppm, $^4J(^{19}\text{F}^{19}\text{F}) = 5.8$ Hz 线宽

0.4 Hz.

^{13}C NMR 谱

$\delta = 132.9$ ppm, $^1J(^{13}\text{C}^{19}\text{F}) = 304.3$ Hz, $^3J(^{13}\text{C}^{19}\text{F}) = 4.0$ Hz, $^1J(^{13}\text{C}^{11}\text{B}) = 73.4$ Hz,

$^1J(^{13}\text{C}^{10}\text{B}) = 24.6$ Hz, $^1\Delta^{13}\text{C}(^{10/11}\text{B}) = 0.0029$ ppm 线宽 1.5 Hz.

如此得到的四三氟甲基硼酸钾的纯度>99%。K[B(CF₃)₄] 易溶于水，乙醚和乙腈，但是不溶于二氯甲烷，戊烷和庚烷。根据差示扫描量热法测定，该盐在固态直至 320℃ (ΔH = -90 J/g) 是稳定的，在 -63℃ (ΔH = 4.5 J/g) 和 -47℃ (ΔH = 7.8 J/g) 具有二相转换。

当在相应的粗产品中中和时使用其它碳酸盐或它们的混合物代替碳酸钾时，例如，碳酸锂，碳酸钠，碳酸铷，或碳酸铯，可以用类似的方式得到相应的四三氟甲基硼酸锂，钠，铷，或铯盐，相应的锂或钠盐中具有可通过缓慢地加热该相应的盐除去的与其键合的溶剂分子。

实施例 2

[Li(THF)_x][B(CF₃)₄] 的合成

将 173 mg K[B(CF₃)₄] (0.57 mmol) 和 24 mg 氯化锂在装有聚四氟乙烯阀的 50 ml 玻璃烧瓶中真空干燥。而后，向烧瓶中压缩进约 10 ml 四氢呋喃，将反应混合物在 20 到 25℃ 下搅拌 1 小时。形成氯化钾沉淀，而后过滤。得到的溶液在 20 到 25℃ 下彻底地真空浓缩。除去四氢呋喃后，得到 300mg [Li(THF)_x][B(CF₃)₄]。

在固态下，四三氟甲基硼酸锂在直至 168℃ 下 (ΔH = -260 J/g) 是稳定的。它易溶于水，四氢呋喃，乙腈，甲醇和丙酮。四氢呋喃溶剂分子在直至 140℃ 的温度下依次被除去 (97℃, ΔH = 7 J/g, 130℃, ΔH = 4 J/g)。

实施例 3

Li[B(CF₃)₄] 的合成

将 4.233 g (12.99 mmol) K[B(CF₃)₄] 和 1.225 g (13.07 mmol) LiBF₄ 加入到 13.052 g 碳酸亚乙酯，碳酸二甲酯和碳酸二乙酯按照 2:1:2 的比例的溶剂混合物中。过滤除去形成的 KBF₄ 沉淀。这样得到的 Li[B(CF₃)₄] (14.522 g, 11.7 ml) 溶液具有 22.6 wt.-% 或 0.96 mol/l 的盐浓度。

实施例 4

1-乙基-3-甲基咪唑鎓四三氟甲基硼酸酯

将等摩尔量的四三氟甲基硼酸钾和 1-乙基-3-甲基咪唑鎓氯化物在 20-25℃ 的温度下悬浮在乙腈中。随后将混合物在此温度下搅拌 10 小时，并在冷却下用玻璃漏斗真空过滤，以便完全除去形成的氯化钾。将溶剂真空蒸出，并将得到

的产品在真空中干燥。

实施例 5

$\text{Li}[\text{B}(\text{CF}_3)_4]$ 和 LiPF_6 离子导电率的对比

制备每种盐在碳酸亚乙酯，碳酸二甲酯和碳酸二乙酯按照 2:1:2 的体积比的混合物中的溶液，并在 25℃ 测定。

使用 Knick 703 导电计和带有套管的 Knick 4 一极测量池进行导电率的测量。使用 TI 4 温湿调节箱作为恒温器，温度用 Pt 100 电阻温度计控制。

相应的浓度和相应的离子导电率在下列表 1 中说明：

表 1

	$\text{Li}[\text{B}(\text{CF}_3)_4]$	LiPF_6
溶液浓度 [mol/l]	0.96	1
离子导电率[mS/cm]	10.1	9.6

与 LiPF_6 相比，本发明的 $\text{Li}[\text{B}(\text{CF}_3)_4]$ 盐具有改善的离子导电率。

实施例 6

有关 $\text{Li}[\text{B}(\text{CF}_3)_4]$ 电化学稳定性试验

在包含铂工作电极，锂反电极和锂参考电极的测定池中，记录 $\text{Li}[\text{B}(\text{CF}_3)_4]$ 在碳酸亚乙酯，碳酸二乙酯和碳酸二甲酯(体积比为 2:1:2)的 0.96 摩尔溶液中的三个相继的环伏安图。从剩余电位开始到结束，电位开始相对于 Li / Li^+ 的电位以 10 mV / s 的递进速度升至 6.0 V 而后降回到剩余电位。如此得到的环伏安图显示出没有电解质的分解。