



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106946925 B

(45)授权公告日 2020.03.17

(21)申请号 201710206295.1

(22)申请日 2017.03.31

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106946925 A

(43)申请公布日 2017.07.14

(73)专利权人 中国科学院青岛生物能源与过程研究所

地址 266101 山东省青岛市崂山区松岭路189号

(72)发明人 崔光磊 崔子立 乔立鑫 于莎 刘志宏

(74)专利代理机构 沈阳科苑专利商标代理有限公司 21002

代理人 李颖 周秀梅

(51)Int.Cl.

C07F 5/04(2006.01)

H01M 10/0568(2010.01)

(56)对比文件

PL 217139 B1,2014.06.30,实施例1-6,说明书第3页第11-30行.

PL 217139 B1,2014.06.30,实施例1-6,说明书第3页第11-30行.

CN 101511846 A,2009.08.19,实施例1.

Anwar Abo-Amer et al..

“Polyfluoroorganotrifluoroborates and -difluoroboranes: interesting materials in fluoroorgano and fluoroorgano-element chemistry”.《Journal of Fluorine Chemistry》.2004,第125卷第1771-1778页.

审查员 王超

权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称

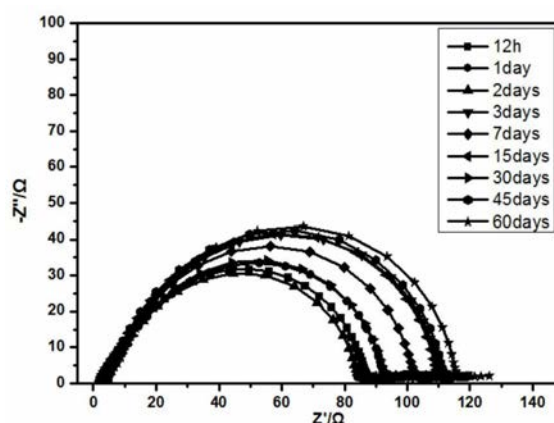
氟代烷氧基三氟硼酸锂盐及其制备方法和应用

(57)摘要

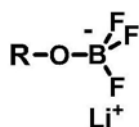
本发明涉及离子电池电解液,具体的说是一种氟代烷氧基三氟硼酸锂盐及其制备方法和应用:氟代烷氧基三氟硼酸锂盐结构如通式1所示,

$$\begin{array}{c} \text{R}-\text{O}-\text{B}(\text{F})_3 \\ | \\ \text{Li}^+ \end{array}$$
 其中的R为:C₁-C₅的氟代烷基或含有芳环
通式1

C₁-C₅的氟代烷基。本发明所得锂盐具有高离子电导率、宽电化学窗口、宽温度工作范围的优点,该锂盐可用于锂离子二次电池,锂硫电池中。



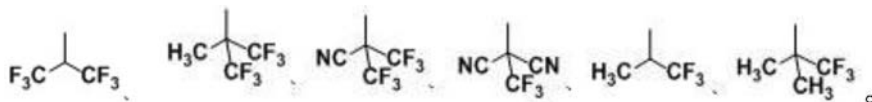
1. 一种氟代烷氧基三氟硼酸锂盐, 其特征在于: 氟代烷氧基三氟硼酸锂盐结构如通式1所示,



通式 1

其中的R为

$-\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CHF}_2$ 、



2. 一种权利要求1所述的氟代烷氧基三氟硼酸锂盐的制备方法, 其特征在于: 通过一锅化法由氟代烷基醇与锂源在醚类溶剂中反应, 再加入三氟化硼乙醚得到通式1所示氟代烷氧基三氟硼酸锂盐的醚溶液, 干燥, 即为通式1所示氟代烷氧基三氟硼酸锂盐; 其中, 所述的锂源为无水氢氧化锂或锂粉或丁基锂。

3. 按权利要求2所述的氟代烷氧基三氟硼酸锂盐的制备方法, 其特征在于:

1) 将氟代烷基醇溶于过量的乙二醇二甲醚溶剂溶解充分, 待用;

2) 将锂源加入上述溶液中, 搅拌使其反应完全, 得到澄清溶液; 而后将过量的三氟化硼乙醚加入至澄清溶液中, 干燥即得通式1所示氟代烷氧基三氟硼酸锂盐。

4. 按权利要求3所述的氟代烷氧基三氟硼酸锂盐的制备方法, 其特征在于: 所述氟代烷基醇为三氟乙醇或六氟异丙醇。

5. 按权利要求3所述的氟代烷氧基三氟硼酸锂盐的制备方法, 其特征在于: 所述过量的三氟化硼乙醚加入至澄清溶液中混匀后在惰性气体存在下使溶剂挥发干, 而后继续在惰性氛围中干燥, 得到通式1所示氟代烷氧基三氟硼酸锂盐。

6. 一种权利要求1所述的氟代烷氧基三氟硼酸锂盐的应用, 其特征在于: 所述氟代烷氧基三氟硼酸锂盐在锂离子二次电池或锂硫电池中的应用。

7. 一种锂盐电解液, 包括锂盐和溶剂, 其特征在于: 所述锂盐为权利要求1所述的氟代烷氧基三氟硼酸锂盐中的一种或几种; 所述溶剂选自碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、二甲基亚砜、亚硫酸二甲酯或亚硫酸二乙酯中的一种或几种。

8. 一种液态锂电池, 包括正极, 负极, 电解液, 隔膜, 其特征在于: 所述电解液为权利要求7的锂盐电解液; 离子电导率为 1×10^{-5} – 1×10^{-3} S/cm; 电化学窗口大于5V, 工作温度范围为–10–100℃。

氟代烷氧基三氟硼酸锂盐及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及离子电池电解液,具体的说是一种氟代烷氧基三氟硼酸锂盐及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 现有的比较成熟的电解质中,LiPF₆热稳定性不高,LiAsF₆毒性比较大,LiClO₄安全性比较低。而LiBF₄对环境水分不太敏感,而且能有效地防止Al集流体的腐蚀,低温循环性能优异,有望成为民用、军事、三航领域及动力锂离子电池广泛采用的电解质体系。然而相对于现在常规的LiPF₆电解液,LiBF₄同时有着室温离子电导率低,单独使用时不能在石墨负极表面形成SEI膜,制备工艺复杂等缺点。

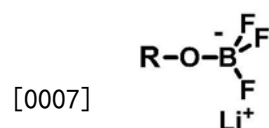
[0003] 关于锂盐的制备工艺,CN 103236562B公开了一种四氟硼酸锂的制备方法,包括下列步骤:1)将碳酸锂或氢氧化锂配制成料浆,通入CO₂,反应生成LiHCO₃,将所得LiHCO₃溶液与无水氢氟酸进行混合,在常温下反应得LiF·3HF溶液;再将所得LiF·3HF溶液与硼酸溶液反应,得四氟硼酸锂溶液;最后进行浓缩、冷却结晶、过滤并干燥,即得。CN 102009972A公开了一种六氟磷酸锂的制备方法,首先通过蒸馏获得纯度在99.99wt%以上的氟化氢液体,再将氟化氢液体与五氯化磷反应得到五氟化磷与氯化氢的混合气体,最后将无氟化磷与氯化氢的混合气体通入到氟化氢和氟化锂中,使在一定温度和压力下反应制得六氟磷酸锂溶液,低温结晶得到六氟磷酸锂固体。这些制备工艺中都用到高毒性、强腐蚀性的氟化氢,给锂盐的制备带来很大的安全隐患。

[0004] 因此,迫切需要开发具有LiBF₄已有优点且克服制备工艺复杂、室温离子电导率低、原料高毒强腐蚀缺点的新一类电解液。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种氟代烷氧基三氟硼酸锂盐及其制备方法和应用。

[0006] 一种氟代烷氧基三氟硼酸锂盐,氟代烷氧基三氟硼酸锂盐结构如通式1所示,

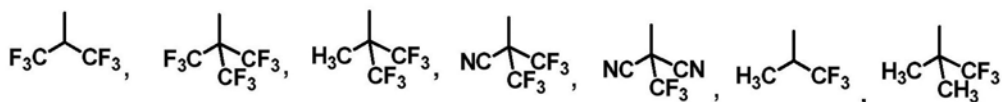


通式 1

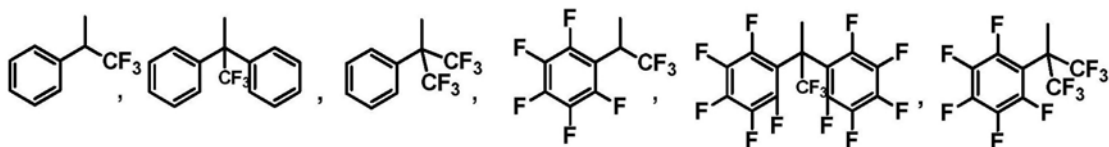
[0008] 其中的R为:C₁-C₅的氟代烷基或含有芳环C₁-C₅的氟代烷基。

[0009] 所述R为:

[0010] -CF₃, -CH₂CF₃, -CH₂CF₂CF₃, -CH₂CF₂CF₂CF₃, -CH₂CF₂CF₂CF₂CF₃, CH₂CH₂F, -CH₂CHF₂



[0011]



[0012] 一种氟代烷氧基三氟硼酸锂盐的制备方法,通过一锅化法由氟代烷基醇与锂源在醚类溶剂中反应,再加入三氟化硼乙醚得到通式1所示氟代烷氧基三氟硼酸锂盐的醚溶液,干燥,即为通式1所示氟代烷氧基三氟硼酸锂盐;其中,所述的锂源为无水氢氧化锂或锂粉或丁基锂。

[0013] 进一步为:

[0014] 1) 将氟代烷基醇溶于过量的乙二醇二甲醚溶剂溶解充分,待用;

[0015] 2) 将锂源加入上述溶液中,搅拌使其反应完全,得到澄清溶液;而后将过量的三氟化硼乙醚加入至澄清溶液中,干燥即得通式1所示氟代烷氧基三氟硼酸锂盐。

[0016] 上述锂源与氟代烷基醇摩尔比为1:1;三氟化硼乙醚的加入量为锂源物质的量的1.1-1.2倍。

[0017] 所述氟代烷基醇(R-OH)为含C₁-C₅的氟代烷基醇或含有芳环C₁-C₅的氟代烷基醇。

[0018] 所述氟代烷基醇(R-OH)为自三氟乙醇、六氟异丙醇、全氟叔丁醇。

[0019] 所述过量的三氟化硼乙醚加入至澄清溶液中混匀后在惰性气体存在下使溶剂中挥发干,而后继续在惰性氛围中干燥,得到即得通式1所示氟代烷氧基三氟硼酸锂盐。

[0020] 一种氟代烷氧基三氟硼酸锂盐的应用,所述氟代烷氧基三氟硼酸锂盐在锂离子二次电池或锂硫电池中的应用。

[0021] 一种锂盐电解液,包括锂盐和溶剂,所述锂盐为所述的氟代烷氧基硼酸锂盐中的一种或几种;所述溶剂包括碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、二甲基亚砜、亚硫酸二甲酯或亚硫酸二乙酯中的一种或几种。

[0022] 一种液态锂电池,包括正极,负极,电解液,隔膜,所述电解液为所述锂盐电解液;离子电导率为 1×10^{-5} - 1×10^{-3} S/cm;电化学窗口大于5V,工作温度范围为-10-100℃。

[0023] 本发明所具有的优点:

[0024] 本发明合成了阴离子半径更大的氟代烷氧基三氟硼酸锂盐,该盐既保留了LiBF₄的主体结构,又加入了可以增加阴离子半径的氟代烷氧基,其可提高室温离子电导率,引入的氟代烷氧基还可以形成有效的SEI膜,保护锂负极抑制锂枝晶。本发明制备方法简单,反应条件温和,适合批量生产,获得的氟代硼酸锂盐可在锂离子二次电池或其它电池中应用;

[0025] 具体为:

[0026] 1. 制备的锂盐室温离子电导率高。

[0027] 2. 引入的氟代烷氧基可以形成有效的SEI膜。

[0028] 3. 本发明技术方案简单,便于操作,适合大规模批量生产,成本低廉。

附图说明

[0029] 图1为本发明实施例提供的实施例1锂盐电解液组装的Li||电解液+隔膜||Li电池随着天数的阻抗变化。

[0030] 图2为本发明实施例提供的实施例2锂盐电解液组装的Li||电解液+隔膜||SS电池的电化学窗口。

[0031] 图3为本发明实施例提供的实施例3锂盐电解液组装的Li||电解液+隔膜||正极电池的倍率性能。

[0032] 图4为本发明实施例提供的实施例5锂盐电解液组装的Li||电解液+隔膜||正极电池的长循环性能。

具体实施方式

[0033] 下面结合附图对本发明作进一步的解释说明。

[0034] 本发明氟代烷氧基三氟硼酸锂盐(简称为LiFROTf)是通过一锅化法由相应的氟代烷基醇与无水氢氧化锂或锂粉或丁基锂在醚类溶剂中反应先制备氟代烷氧基锂,后加入三氟化硼乙醚得到LiFROTf锂盐的醚溶液,再在惰性氛围中挥发溶剂,再进行真空干燥即得到氟代烷氧基三氟硼酸锂盐。该锂盐具有高离子电导率、宽电化学窗口、宽温度工作范围的优点,该锂盐可用于锂离子二次电池,锂硫电池中。

[0035] 实施例1:

[0036] 氟代烷氧基三氟硼酸锂盐的制备:在手套箱中将0.236g全氟叔丁醇加入到2ml乙二醇二甲醚溶剂中,加入磁子搅拌使分散均匀,再向上述溶液中加入0.0625ml丁基锂(1.6M in hexane),搅拌使反应完全,再向上述溶液中加入0.142g三氟化硼乙醚溶液,在Ar气条件下挥发溶剂,并在60℃真空干燥除掉剩余的溶剂,得到干燥的白色固体,得到通式1中R为(CF₃)₃C-的全氟叔丁氧基三氟硼酸锂盐。

[0037] 测试所得锂盐的离子电导率:用两片不锈钢片夹住加有锂盐电解液的PP2500隔膜,放在2032型电池壳中。锂离子电导率采用电化学交流阻抗谱测量,采用公式 $\sigma = L/AR_b$,其中,L为电解质的厚度,A为不锈钢片面积,R_b为测得的阻抗。测试得到该锂盐在25℃时的离子电导率为 $3.6 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 。

[0038] 测试所得锂盐与锂片的界面稳定性:取0.2g全氟叔丁氧基三氟硼酸锂盐,加入2ml碳酸丙烯酯使溶解,组装Li片||电解液+隔膜||Li片2032型扣式电池,隔膜为纤维素隔膜,测试阻抗随时间变化,如图1所示,随时间变化界面阻抗稳定,形成了稳定的SEI膜。

[0039] 实施例2:

[0040] 氟代烷氧基三氟硼酸锂盐的制备:在手套箱中将0.6g六氟异丙醇加入到2ml乙二醇二甲醚溶剂中,加入磁子搅拌使分散均匀,再向上述溶液中加入0.0625ml丁基锂(1.6M in hexane),搅拌使反应完全,再向上述溶液中加入0.142g三氟化硼乙醚溶液,在Ar气条件下挥发溶剂,并在60℃真空干燥除掉剩余的溶剂,得到干燥的白色固体,得到通式1中R为(CF₃)₂CH-的六氟异丙氧基三氟硼酸锂盐。

[0041] 测试所得锂盐在碳酸酯类溶剂中的电化学窗口:取0.2g六氟异丙氧基三氟硼酸锂盐,加入2ml碳酸乙烯酯使溶解,组装Li||电解液+隔膜||不锈钢2032型扣式电池,隔膜为PP2500隔膜,用电化学工作站采用循环伏安法测试电化学窗口,扫速5mV/s。经测试,该锂盐

电解液的电化学窗口大于5V,如图2所示。

[0042] 实施例3三氟乙氧基三氟硼酸锂

[0043] 在手套箱中将0.103g三氟乙醇加入到2ml乙二醇二甲醚溶剂中,加入磁子搅拌使分散均匀,再向上述溶液中加入0.24g无水氢氧化锂,搅拌使反应完全,再向上述溶液中加入0.142g三氟化硼乙醚溶液,在Ar气条件下挥发溶剂,并在60℃真空干燥除掉剩余的溶剂,得到干燥的白色固体,得到通式1中R为CF₃CH₂-的三氟乙氧基三氟硼酸锂盐。

[0044] 测试所得锂盐在锂电池中的倍率性能:

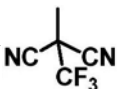
[0045] 正极片的制备

[0046] 将偏氟乙烯(PVDF)溶于N,N-二甲基吡咯烷酮中,质量浓度为0.6M;将PVDF、磷酸铁锂、导电炭黑以10:80:10的质量比混合后,充分研磨;将上述所得浆料用刮刀刮在铝箔上,厚度为100-150μm;按尺寸裁剪。

[0047] 以锂片为负极,磷酸铁锂为正极,将锂盐电解液滴在隔膜上夹在正负极中间组装成锂电池,用LAND电池充放电仪测试该实施例,如附图3。经测试,以该锂盐电解液组装的锂离子电池倍率性能良好,在5C的倍率下,放电容量为125mAh/g。

[0048] 实施例4 1,1-二氰基-三氟乙氧基三氟硼酸锂

[0049] 在手套箱中将0.15g 1,1-二氰基-三氟乙醇加入到2ml乙二醇二甲醚溶剂中,加入磁子搅拌使分散均匀,再向上述溶液中加入0.07g锂片,搅拌使反应完全,再向上述溶液中加入0.142g三氟化硼乙醚溶液,在Ar气条件下挥发溶剂,并在60℃真空干燥除掉剩余的溶剂,得到干燥的白色固体,得到通式1中R为



[0050] 实施例5

[0051] 将0.64g实施例1中的全氟叔丁氧基三氟硼酸锂盐放在60℃真空干燥箱干燥过夜后,加入2ml碳酸丙烯酯溶剂中,溶解。以磷酸铁锂作正极,石墨做负极,组装成锂离子电池,用LAND电池充放电仪测试该实施例,如附图4。经测试,以该锂盐电解液组装的锂离子长循环性能良好,在1C的倍率下,10℃循环100圈,放电容量为135mAh/g。

[0052] 实施例6

[0053] 将0.448g实施例3中的1,1-二氰基-三氟乙氧基三氟硼酸锂放在60℃真空干燥箱干燥过夜后,加入2ml碳酸丙烯酯溶剂中,溶解。以磷酸铁锂作正极,石墨做负极,组装成锂离子电池。

[0054] 实施例7

[0055] 将0.3g实施例2中的全氟叔丁氧基三氟硼酸锂盐放在60℃真空干燥箱干燥过夜后,加入2ml碳酸乙烯酯溶剂中,溶解。以磷酸铁锂作正极,石墨做负极,组装成锂离子电池,用LAND电池充放电仪测试该实施例。经测试,以该锂盐电解液组装的锂离子长循环性能良好,在0.2C的倍率下,-8℃循环100圈,放电容量为107mAh/g。

[0056] 实施例8

[0057] 将0.5g实施例3中的全氟叔丁氧基三氟硼酸锂盐放在60℃真空干燥箱干燥过夜后,加入2ml碳酸丙烯酯溶剂中,溶解。以磷酸铁锂作正极,锂片做负极,组装成锂离子电池,用LAND电池充放电仪测试该实施例。经测试,以该锂盐电解液组装的锂离子长循环性能良好,在2C的倍率下,100℃循环100圈,放电容量为132mAh/g。

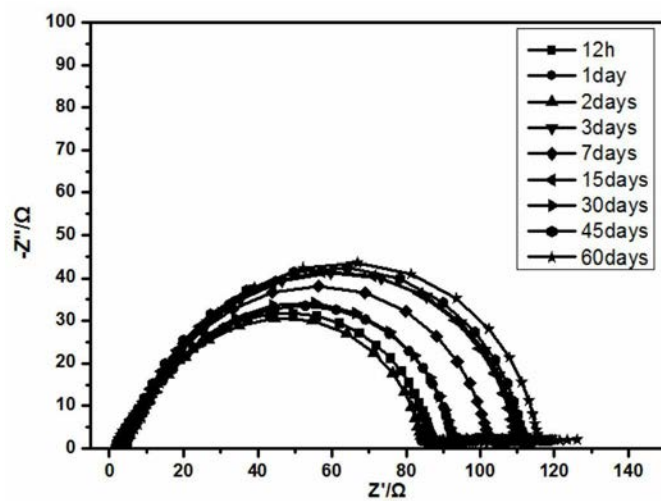


图1

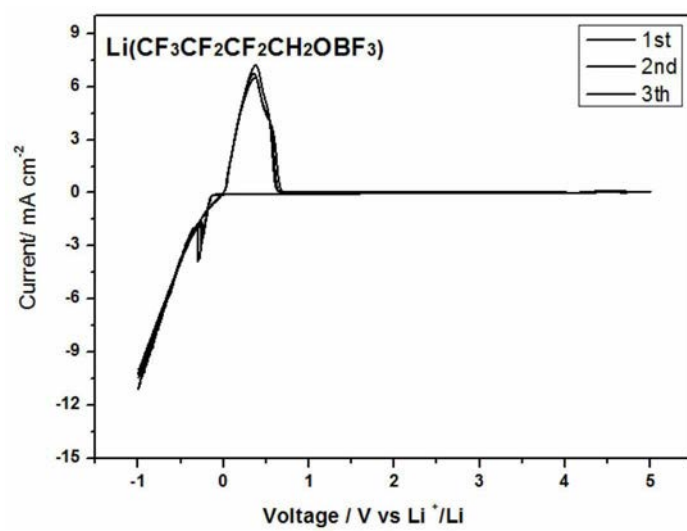


图2

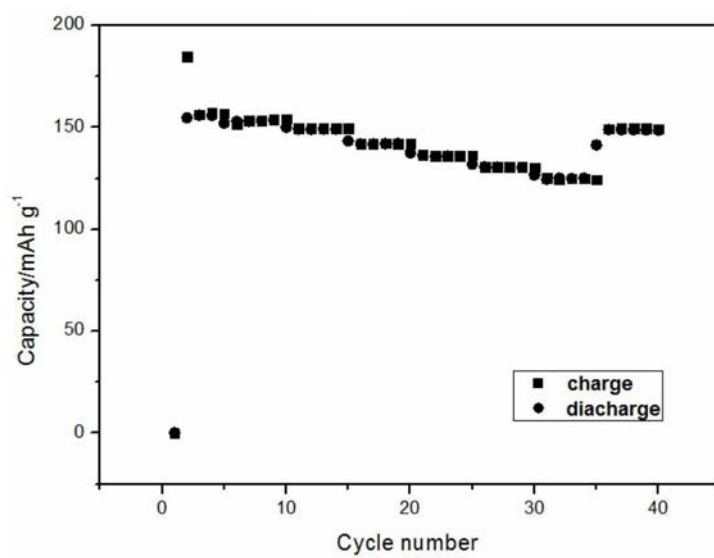


图3

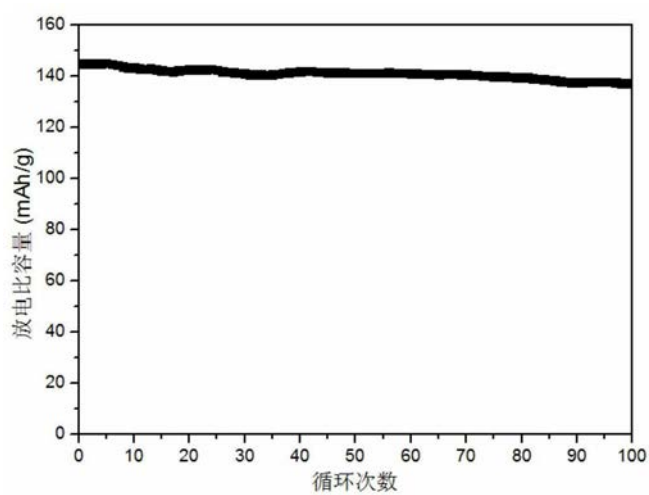


图4