



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101258637 B

(45) 授权公告日 2011.08.24

(21) 申请号 200680032881.9

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2006.08.21

H01M 10/40 (2006.01)

(30) 优先权数据

60/715,291 2005.09.08 US

11/381,862 2006.05.05 US

(56) 对比文件

US 5916708 A, 1999.06.29, 说明书摘要、说明书第3栏第50行-第5栏第14行.

JP 特开平7-249432 A, 1995.09.26, 全文.

EP 1039570 A1, 2000.09.27, 全文.

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008.03.07

审查员 王兴娟

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2006/032439 2006.08.21

(87) PCT申请的公布数据

W02007/030297 EN 2007.03.15

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 迈克尔·G·科斯特洛

理查德·M·弗林 濂川晴贵

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 郁春艳 郭国清

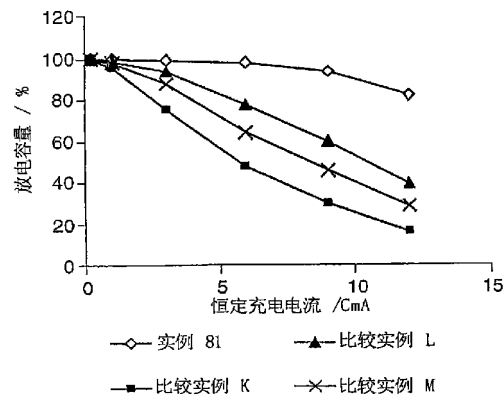
权利要求书 4 页 说明书 27 页 附图 3 页

(54) 发明名称

电解质组合物

(57) 摘要

电解质组合物包括 (a) 包括至少一种氢氟醚化合物的溶剂组合物, 所述氢氟醚化合物包括取代或未取代的居间氧亚甲基两个末端氟烷基, 每个氟烷基仅包括一个氢原子, 并且可选地包括至少一个链接 (也就是处于链中的) 杂原子, 条件是当氧亚甲基是未取代的时, 所述末端氟烷基中至少有一个须是支化的, 和 / 或包括至少一个链接杂原子; 和 (b) 至少一种电解质盐。

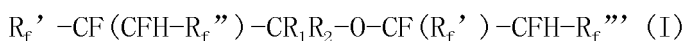


1. 一种组合物,所述组合物包括

(a) 包含至少一种氢氟醚化合物的溶剂组合物,所述氢氟醚化合物包含取代或未取代的居间氧亚甲基和两个末端氟烷基,每个所述氟烷基仅包含一个氢原子,并且可选地包含至少一个链接杂原子,其条件是在所述氧亚甲基是未取代的时,所述末端氟烷基中至少有一个须是支化的,和/或包含至少一个所述链接杂原子;和

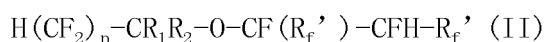
(b) 至少一种电解质盐,

其中所述氢氟醚化合物是由以下通式(I)表示的类别:



其中每个 R_f' 和 R_f''' 独立地为氟原子或可以是直链、支链、环状的、或它们的组合并且可选地包含至少一个链接杂原子的全氟烷基;每个 R_f'' 独立地为直链、支链、环状的、或它们的组合并且可选地包含至少一个链接杂原子的全氟烷基;并且 R_1 和 R_2 独立地为氢原子、烷基或氟烷基,所述烷基可以是直链、支链、环状的、或它们的组合并且可选地包含至少一个链接杂原子,所述氟烷基可以是直链、支链、环状的、或它们的组合并且可选地包含至少一个链接杂原子。

2. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述化合物为由以下通式(II)表示的类别:



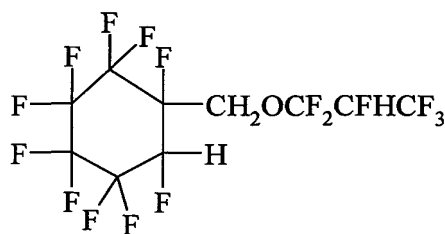
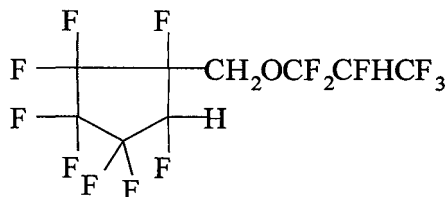
其中 p 为2至10的整数; R_1 和 R_2 独立地为氢原子、烷基或氟烷基,所述烷基可以是直链、支链、环状的、或它们的组合并且可选地包含至少一个链接杂原子的烷基,所述氟烷基可以是直链、支链、环状的、或它们的组合并且可选地包含至少一个链接杂原子;并且 R_f' 为氟原子或可以是直链、支链、环状的、或它们的组合并且可选地包含至少一个链接杂原子的全氟烷基。

3. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述化合物选自由下列组成的组:

$CF_3CFHCF_2CH_2OCF_2CFHOC_3F_7$ 、
 $CF_3CFHCF_2CH_2OCF_2CFHOC_3F_6OCF_3$ 、
 $CF_3CFHCF_2CH_2OCF_2CFHOCF_3$ 、
 $CF_3CFHCF_2CH_2OCF_2CFHOCF_2CF(CF_3)OC_3F_7$ 、
 $CF_3CFHCF_2CH_2OCF_2CFHOC_4F_9$ 、
 $CF_3CFHCF_2CH_2OCF_2CFHC_3F_7$ 、
 $CF_3CF(CH_2OCF_2CFHCF_3)CFHCF(CF_3)_2$ 、
 $CF_3CFHCF(CH_2OCF_2CFHCF_3)CF(CF_3)_2$ 、
 $CF_3CF(CH_2OCF_2CFHCF_3)CFHCF_2CF_3$ 、
 $CF_3CF_2CF(CH_2OCF_2CFHCF_3)CFHCF_3$ 、
 $CF_3CFHCF_2CH_2OCF(CF_3)CFHC_2F_5$ 、
 $CF_3CFHCF_2CH(CH_3)OCF_2CFHCF_3$ 、
 $CF_3CFHCF_2CH(CH_3)OCF_2CFHOC_3F_7$ 、
 $CF_3CFHCF_2CH(CH_3)OCF_2CFHOC_3F_6OCF_3$ 、
 $CF_3CFHCF_2CH(CH_3)OCF_2CFHOCF_3$ 、
 $CF_3CFHCF_2CH(CH_3)OCF_2CFHOCF_2CF(CF_3)OC_3F_7$ 、
 $CF_3CFHCF_2CH(CH_3)OCF_2CFHOC_4F_9$ 、

CF₃CFHCF₂CH(CH₃)OCF₂CFHC₃F₇、
CF₃CF[CH(CH₃)OCF₂CFHCF₃]CFHCF(CF₃)₂、
CF₃CFH[CH(CH₃)OCF₂CFHCF₃]CFCF(CF₃)₂、
CF₃CF[CH(CH₃)OCF₂CFHCF₃]CFHCF₂CF₃、
CF₃CF₂CF[CH(CH₃)OCF₂CFHCF₃]CFHCF₃、
CF₃CFHCF₂CH(CH₃)OCF(CF₃)CFHC₂F₅、
CF₃CFHCF₂C(CH₃)₂OCF₂CFHCF₃、
CF₃CFHCF₂C(CH₃)₂OCF₂CFHOC₃F₇、
CF₃CFHCF₂C(CH₃)₂OCF₂CFHOC₃F₆OCF₃、
CF₃CFHCF₂C(CH₃)₂OCF₂CFHOCF₃、
CF₃CFHCF₂C(CH₃)₂OCF₂CFHOCF₂CF(CF₃)OC₃F₇、
CF₃CFHCF₂C(CH₃)₂OCF₂CFHOC₄F₉、
CF₃CFHCF₂C(CH₃)₂OCF₂CFHC₃F₇、
CF₃CF[C(CH₃)₂OCF₂CFHCF₃]CFHCF₂CF₃、
CF₃CF₂CF[C(CH₃)₂OCF₂CFHCF₃]CFHCF₃、
C₃F₇OCFHCF₂CH₂OCF₂CFHCF₃、
C₃F₇OCFHCF₂CH₂OCF₂CFHOC₃F₇、
C₃F₇OCFHCF₂CH₂OCF₂CFHOC₃F₆OCF₃、
C₃F₇OCFHCF₂CH₂OCF₂CFHOCF₃、
C₃F₇OCFHCF₂CH₂OCF₂CFHOCF₂CF(CF₃)OC₃F₇、
C₃F₇OCFHCF₂CH₂OCF₂CFHOC₄F₉、
C₃F₇OCFHCF₂CH₂OCF₂CFHC₃F₇、
CF₃CF(CH₂OCF₂CFHOC₃F₇)CFHCF(CF₃)₂、
CF₃CF(CH₂OCF₂CFHOC₃F₇)CFHCF₂CF₃、
CF₃CF₂CF(CH₂OCF₂CFHOC₃F₇)CFHCF₃、
C₃F₇OCFHCF₂CH(CH₃)OCF₂CFHCF₃、
C₃F₇OCFHCF₂CH(CH₃)OCF₂CFHOC₃F₇、
C₃F₇OCFHCF₂CH(CH₃)OCF₂CFHOC₃F₆OCF₃、
C₃F₇OCFHCF₂CH(CH₃)OCF₂CFHOCF₃、
C₃F₇OCFHCF₂CH(CH₃)OCF₂CFHOCF₂CF(CF₃)OC₃F₇、
C₃F₇OCFHCF₂CH(CH₃)OCF₂CFHOC₄F₉、
C₃F₇OCFHCF₂CH(CH₃)OCF₂CFHC₃F₇、
CF₃CF(CH(CH₃)OCF₂CFHOC₃F₇)CFHCF(CF₃)₂、
CF₃CF(CH(CH₃)OCF₂CFHOC₃F₇)CFHCF₂CF₃、
CF₃CF₂CF(CH(CH₃)OCF₂CFHOC₃F₇)CFHCF₃、
C₃F₇OCFHCF₂C(CH₃)₂OCF₂CFHCF₃、
C₃F₇OCFHCF₂C(CH₃)₂OCF₂CFHOC₃F₇、
C₃F₇OCFHCF₂C(CH₃)₂OCF₂CFHOC₃F₆OCF₃、
C₃F₇OCFHCF₂C(CH₃)₂OCF₂CFHOCF₃、

$C_3F_7OCFHCF_2C(CH_3)_2OCF_2CFHOCF_2CF(CF_3)OC_3F_7$ 、
 $C_3F_7OCFHCF_2C(CH_3)_2OCF_2CFHOC_4F_9$ 、
 $C_3F_7OCFHCF_2C(CH_3)_2OCF_2CFHC_3F_7$ 、
 $CF_3CF(C(CH_3)_2OCF_2CFHOC_3F_7)CFHCF(CF_3)_2$ 、
 $CF_3CF(C(CH_3)_2OCF_2CFHOC_3F_7)CFHCF_2CF_3$ 、
 $CF_3CF_2CF(C(CH_3)_2OCF_2CFHOC_3F_7)CFHCF_3$ 、
 $CF_3CFHCF_2CH(OCF_2CFHCF_3)CH_2OCF_2CFHCF_3$ 、
 $CF_3OCF(CF_3)CF_2OCFHCF_2C(CH_3)_2OCF_2CFHCF_3$ 、
 $[CF_3CFHCF_2OCH(CF_2CFHCF_3)]_2CH_2$ 、
 $CF_3CFHCF_2OCH_2CH_2CH(CF_2CFHCF_3)OCF_2CFHCF_3$ 、
 $C_4F_9CH_2CH(CF_2CFHCF_3)OCF_2CFHCF_3$ 、
 $CH_3C(OCF_2CFHCF_3)(CF_2CFHCF_3)CH_2OCF_2CFHCF_3$ 、
 $CH_3CH(OCF_2CFHCF_3)CH(OCF_2CFHCF_3)CF_2CFHCF_3$ 、



$CF_3CFHCF_2CH(CH_3)OCF_2CF_2H$ 、 $HC_2F_4CH(CH_3)OCF_2CFHCF_3$ 、以及它们的混合物。

4. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中所述电解质盐包含至少一种阳离子和至少一种弱配位阴离子。

5. 如权利要求 4 所述的组合物,其中所述阳离子选自氢、碱金属、碱土金属、IIB 族金属、IIIB 族金属和铵阳离子。

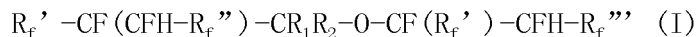
6. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中所述电解质盐包含至少一种阴离子,所述阴离子选自含氟无机阴离子; ClO_4^- ; HSO_4^- ; $H_2PO_4^-$;烷基、芳基和烷芳基磺酸根;未氟化的四芳基硼酸根;碳硼烷阴离子;卤素-、烷基-或卤代烷基取代的碳硼烷阴离子;和含氟有机阴离子。

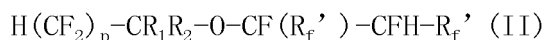
7. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中所述电解质盐为锂盐。

8. 一种组合物,所述组合物包含

(a) 溶剂组合物,所述溶剂组合物包含

(i) 至少一种氢氟醚化合物,所述化合物为可由以下通式 (I) 和 (II) 之一表示:





其中每个 R_f' 和 R_f'' 独立地为氟原子或全氟烷基,所述全氟烷基可以是直链、支链、环状的、或它们的组合;每个 R_f'' 独立地为可以是直链、支链、环状的、或它们的组合并且可选地包含至少一个链接杂原子的全氟烷基;p 为 2 至 10 的整数; R_1 为氢或具有多达 3 个碳原子的烷基;并且 R_2 为具有多达 3 个碳原子的烷基;和

(ii) 至少一种不同于所述至少一种氢氟醚化合物的有机或含氟电解质溶剂;

和

(b) 至少一种包括含氟阴离子的锂电解质盐。

9. 一种电池,所述电池包括正极、负极和根据权利要求 1 所述的组合物。

10. 根据权利要求 9 所述的电池,其中所述正极为 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{O}_2$, 并且其中 $0.8 \leq a \leq 1.2, 0 \leq b \leq 1, 0 \leq c \leq 1$, 以及 $0 \leq d \leq 1$ 。

11. 如权利要求 10 所述的电池,其中所述电池在多达 12CmA 的放电电流下具有大于 50% 的放电容量。

电解质组合物

[0001] 优先权声明

[0002] 本申请要求于 2005 年 9 月 8 日提交的美国临时申请 60/715291 和 2006 年 5 月 5 日提交的 U. S. S. N. 11/381, 862 的优先权, 其内容以引用的方式并入本文。

技术领域

[0003] 本发明涉及包含至少一种部分氟化化合物和至少一种电解质盐的电解质组合物。在其它方面, 本发明还涉及包含所述电解质组合物的电化学装置以及包含所述电化学装置的制品。

背景技术

[0004] 电子设备的快速发展增加了市场对电化学装置, 例如, 燃料电池、电容器, 电致变色光窗和电池系统的需求。具体地讲, 作为对电池系统的需求的响应, 已经积极地研发实用的可充电的锂电池。这些系统通常基于将金属锂、锂碳或锂合金用作负极 (阳极)。

[0005] 可由一种或多种锂电化原电池来制备锂电池。上述电池由置于电气分开、空间隔开的正极和负极之间的非水锂离子导电电解质组合物组成。所述电解质组合物通常是锂电解质盐在非水非质子有机电解质溶剂 (通常为溶剂混合物) 中的液体溶液。

[0006] 用于充电锂电池的电解质溶剂的选择对获得最佳的电池性能至关紧要并且涉及多种不同因素。然而, 在大容量商业应用中, 长期稳定性、离子电导性、安全性和可润湿性趋于成为最重要的选择因素。

[0007] 长期稳定性要求电解质溶剂本身在电池的工作温度和电压范围内是稳定的, 并且还要求其电极材料不反应或者可有效形成具有良好离子电导性的钝化膜。离子电导性需要可有效地溶解锂电解质盐并且有利于锂离子迁移的电解质溶剂。就安全角度而言, 低挥发性、低易燃性、低可燃性和低毒性特性均是高度期望的。也期望电池的电极和隔板可快速且完全地被电解质溶剂润湿, 以便有利于电池快速制造和优化电池性能。

[0008] 非质子液体有机化合物是最常用于锂电池的电解质溶剂。通常, 使用诸如醚或碳酸酯 (碳酸酯) 之类的化合物, 因为这些化合物通常可在以低于约 4.4V (相对于 Li^+/Li) 的电压工作的正极处共享所期望的氧化稳定性特性, 与含锂负极的低反应性, 并且与锂离子具有热力学有利的交互作用 (这在电解质组合物中表现为电解质盐的阴离子和锂阳离子的高度离解)。

[0009] 可用于锂电池中的最常用非质子有机电解质溶剂包括环状酯 (例如碳酸乙二酯、碳酸丙二酯、 γ -丁内酯)、直链酯、环状醚 (例如 2-甲基四氢呋喃、1,3-二氧戊环)、直链醚 (例如 1,2-二甲氧基乙烷)、酰胺和亚砷。有时优选混合溶剂, 原因是通常可以“定制”电解质组合物的特性 (电导系数、粘度等) 以及它对锂的反应性, 从而获得最佳性能。

[0010] 已经在将较不常规的溶剂, 诸如羧酸酯、亚砷、砷和磺酰胺, 用作电解质溶剂方面取得了不同程度的成功。砷在室温下通常是固体。然而, 砷, 诸如四氢噻吩砷 (环丁砷) 和甲基乙基砷, 一直被用作电解质溶剂。也已使用了二甲砷, 但是由于其熔点为 107°C, 因此其

应用性一直限于高温下工作的电池（也就是说，高于可使电解质组合物保持液态的温度）。

[0011] 使用传统锂电池电解质溶剂的缺点通常与它们的低沸点和高易燃性或可燃性有关。一些溶剂，诸如环状碳酸酯（碳酸乙二酯和碳酸丙二酯），具有高于 200℃ 的沸点。然而，许多电解质溶剂具有明显较低的沸点和小于 100_ 的闪点。在完全充电或部分充电的电池经历，例如，短路引起的快速放电的突变失效期间，上述挥发性溶剂可起火。另外，在电解质组合物制备和储存方面，以及在制造期间将组合物装入电池内方面，挥发性溶剂呈现困难。一些传统电解质溶剂的另一个常见问题是，它们通常具有过高的，以至无法自行润湿电池部件的表面能。

发明内容

[0012] 因此，我们认识到，在本领域中仍需要具有较低的挥发性、易燃性和可燃性（相对于传统溶剂），然而仍可有效地溶解电解质盐以形成稳定电解质组合物的电解质溶剂，所述电解质组合物可充分润湿电化学装置部件，并且在工作温度范围内表现出足够的离子电导性。

[0013] 简而言之，在一个方面，本发明提供了一种包括部分氟化的醚化合物的电解质组合物。所述电解质组合物包括 (a) 至少含有一种氢氟醚化合物的溶剂组合物，所述氢氟醚化合物包括两个末端氟烷基和一个取代或未取代的居间氧亚甲基，每个氟烷基均仅包括一个氢原子和可选地包括至少一个链接（也就是处于链中的）杂原子，条件是当氢氟醚化合物中的氧亚甲基是未取代的（也就是说，键合碳的氢原子既没有被烷基取代，也没被任何可选择包括的至少一个链接杂原子的氟烷基取代）时，末端氟烷基中的至少一个须是支化的和 / 或包含至少一个链接杂原子；和

[0014] (b) 至少一种电解质盐。

[0015] 所述电解质盐优选为包括含氟阴离子的锂盐。已发现，至少上述某些新型氢氟醚化合物具有令人惊奇的高沸点和低挥发性，因此通常比传统电解质溶剂更不易燃或更不可燃。另外，包括所述化合物的溶剂组合物可非常有效地溶解电解质盐，从而提供可充分润湿电化学装置部件（诸如隔板），并且在工作温度范围内（例如约 20℃ 至约 80℃，或甚至更高，取决于具体应用的功率需要）表现出足以用于电化学装置的离子电导性的电解质组合物。由于氢氟醚化合物的较低挥发性、易燃性和 / 或可燃性，所述溶剂组合物（以及包括所述溶剂组合物的电解质组合物）还比一些传统材料更易于储存和处理。

[0016] 至少一些氢氟醚化合物可特别适用于高温电池（设计工作温度高于，例如，约 60℃ 的电池）中。在此类电池中，包括所述化合物的电解质组合物表现出足够的电导性，同时电池灾变期间起火的可能性低于某些传统的电解质组合物。

[0017] 因此，至少某些包括氢氟醚化合物的溶剂组合物满足本领域对电解质溶剂具有较低的挥发性、易燃性和可燃性（相对于传统溶剂），却仍可有效地溶解电解质盐，以形成稳定的电解质组合物的要求，所述电解质组合物可充分润湿电化学装置部件并且在工作温度范围内表现出足够的离子电导性。

[0018] 在其它方面，本发明还提供了包括所述电解质组合物的电化学装置（优选电池）；以及包含所述电化学装置的制品。

附图说明

[0019] 结合附图对本发明的各种实施例所做的以下详细描述将有利于更完整地理解和体会本发明,其中:

[0020] 图 1 是实例 77 和比较实例 G 的伏安图。

[0021] 图 2 是实例 81 与比较实例 K、L 和 M 的放电容量与放电电流的特性曲线图。

[0022] 图 3 是实例 81 与比较实例 K、L 和 M 的充电容量与固定充电电流的特性曲线图。

[0023] 图 4 是实例 81 与比较实例 K、L 和 M 的放电容量与放电温度的特性曲线图。

[0024] 图 5 是实例 82 的放电容量与周期数的曲线图。

具体实施方式

[0025] 定义

[0026] 下面提供了本专利申请中所用一些术语的定义:

[0027] “可加成”(涉及氟烃醇)是指其中键合碳的氟与羟基的距离足以与起始化合物发生加成反应的醇。

[0028] “链接杂原子”是指在碳链中与碳原子键合,形成碳-杂原子-碳链的非碳原子(例如氧、氮或硫);

[0029] “氟代”(例如,涉及基团或部分,诸如“氟亚烷基”或“氟烷基”或“氟烃”的情况)或“氟化”是指仅部分氟化,以至至少存在一个键合碳的氢原子;

[0030] “单官能”或“多官能”(涉及醇)分别指所述醇仅包含一个羟基或至少两个羟基;

[0031] “正常液体”是指在环境温度和压力(例如,在约 20°C 和约 1 个大气压)条件下的液体;

[0032] “全氟代”(例如,涉及基团或部分,诸如“全氟亚烷基”或“全氟烷基”或“全氟烃”的情况)或“全氟化”是指完全氟化,以至不存在可被氟置换的键合碳的氢原子,除非另外指明;和

[0033] “取代的”(涉及基团或部分)是指至少一个键合碳的氢原子被可选地包含一个或多个链接杂原子的烷基或氟烷基置换。

[0034] 氢氟醚化合物

[0035] 用于本发明的电解质组合物中的化合物包括两个末端氟烷基和一个取代或被取代的居间氧亚甲基($-\text{CR}_1\text{R}_2-\text{O}-$,其中 R_1 和 R_2 独立地是氢或下文定义的取代基),每个氟烷基仅包括一个氢原子(例如作为单氟亚甲基或二氟甲基部分的组成部分),并且可选地包括至少一个链接(也就是处于链中的)杂原子,条件是当氢氟醚化合物中的氧亚甲基是未取代(也就是说,键合碳的氢原子既没有被烷基取代,也没有被可选地包括的至少一个链接杂原子的氟烷基取代)时,末端氟烷基中至少有一个须是支化的或包括至少一个链接杂原子,或既是支化的,又包括至少一个链接杂原子。氟烷基的氢原子优选是单氟亚甲基部分的组成部分。

[0036] 一类化合物是可由以下通式 (I) 表示的化合物:

[0037] $\text{R}_f' - \text{CF}(\text{CFH}-\text{R}_f'') - \text{CR}_1\text{R}_2 - \text{O} - \text{CF}(\text{R}_f') - \text{CFH}-\text{R}_{f-}$ (I)

[0038] 其中每个 R_f' 和 R_{f-} 独立地为氟原子或可以是直链、支链、环状的、或它们的组合并且可选地包含至少一个链接杂原子的全氟烷基;每个 R_f'' 独立地为全氟烷基,所述全氟烷

基可以是直链、支链、环状的、或它们的组合并且可选地包括至少一个链接杂原子；并且 R_1 和 R_2 独立地为氢原子、可以是直链、支链、环状的、或它们的组合并且可选地包括至少一个链接杂原子的烷基，或者可以是直链、支链、环状的、或它们的组合并且可选地包括至少一个链接杂原子的氟烷基。优选地， R_1 为氢或可以是直链、支链、环状的、或它们的组合的烷基；并且 R_2 为氢或可以是直链、支链、环状的、或它们的组合的烷基，或者为可由化学式一 $(CR_1R_3)_n-O-CF(R_f')-CFH-R_f''$ 表示的部分，其中 R_3 为氢或可以是直链、支链、环状的、或它们的组合的烷基，或者为可由化学式 $-CF(R_f')-CFH-R_f''$ 表示的部分，并且 n 为 1 至约 8 的整数。更优选地， R_1 为氢或可以是直链、支链、环状的、或它们的组合的烷基；并且 R_2 为可以是直链、支链、环状的、或它们的组合的烷基。最优选地， R_1 为氢或最多拥有约 3 个碳原子的烷基（所述烷基优选为甲基），并且 R_2 为最多拥有约 3 个碳原子的烷基（优选甲基）。优选地，每个 R_f' 独立地为氟或 C_3F_7- （更优选氟）；每个 R_f'' 独立地选自 C_3F_7O- 、 C_4F_9O- 、 $C_3F_7OC_3F_6O-$ 、 $CF_3OC_3F_6O-$ 和 CF_3- （更优选 CF_3- ）；并且 R_{f-} 为氟，或者选自 C_3F_7O- 、 C_4F_9O- 、 $C_3F_7OC_3F_6O-$ 、 $CF_3OC_3F_6O-$ 和 $CF_3-(R_{f-})$ （更优选为 C_3F_7O- 、 C_4F_9O- 、 $C_3F_7OC_3F_6O-$ 、 $CF_3OC_3F_6O-$ 或 CF_3- ）。

[0039] 另一类化合物是可由以下通式 (II) 表示的那些化合物：

[0040] $H(CF_2)_p-CR_1R_2-O-CF(R_f')-CFH-R_f''$ (II)

[0041] 其中 p 是 2 至约 10 的整数；并且 R_1 、 R_2 和 R_f' 符合上文化学式 (I) 中的定义。

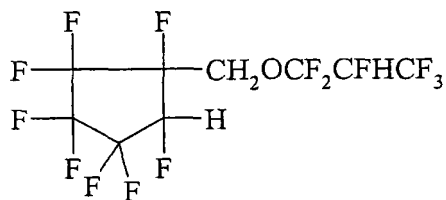
[0042] 氢氟醚化合物的代表性实例包括以下化合物：

[0043] $CF_3CFHCF_2CH_2OCF_2CFHOC_3F_7$ 、 $CF_3CFHCF_2CH_2OCF_2CFHOC_3F_6OCF_3$ 、 $CF_3CFHCF_2CH_2OCF_2CFHOCF_3$ 、 $CF_3CFHCF_2CH_2OCF_2CFHOCF_2CF(CF_3)OC_3F_7$ 、 $CF_3CFHCF_2CH_2OCF_2CFHOC_4F_9$ 、 $CF_3CFHCF_2CH_2OCF_2CFHC_3F_7$ 、 $CF_3CF(CH_2OCF_2CFHCF_3)CFHCF(CF_3)_2$ 、 $CF_3CFHCF(CH_2OCF_2CFHCF_3)CF(CF_3)_2$ 、 $CF_3CF(CH_2OCF_2CFHCF_3)CFHCF_2CF_3$ 、 $CF_3CF_2CF(CH_2OCF_2CFHCF_3)CFHCF_3$ 、 $CF_3CFHCF_2CH_2OCF(CF_3)CFHC_2F_5$ 、 $CF_3CFHCF_2CH(CH_3)OCF_2CFHCF_3$ 、 $CF_3CFHCF_2CH(CH_3)OCF_2CFHOC_3F_7$ 、 $CF_3CFHCF_2CH(CH_3)OCF_2CFHOC_3F_6OCF_3$ 、 $CF_3CFHCF_2CH(CH_3)OCF_2CFHOCF_3$ 、 $CF_3CFHCF_2CH(CH_3)OCF_2CFHOCF_2CF(CF_3)OC_3F_7$ 、 $CF_3CFHCF_2CH(CH_3)OCF_2CFHOC_4F_9$ 、 $CF_3CFHCF_2CH(CH_3)OCF_2CFHC_3F_7$ 、 $CF_3CF[CH(CH_3)OCF_2CFHCF_3]CFHCF(CF_3)_2$ 、 $CF_3CFH[CH(CH_3)OCF_2CFHCF_3]CFCF(CF_3)_2$ 、 $CF_3CF[CH(CH_3)OCF_2CFHCF_3]CFHCF_2CF_3$ 、 $CF_3CF_2CF[CH(CH_3)OCF_2CFHCF_3]CFHCF_3$ 、 $CF_3CFHCF_2CH(CH_3)OCF(CF_3)CFHC_2F_5$ 、 $CF_3CFHCF_2C(CH_3)_2OCF_2CFHCF_3$ 、 $CF_3CFHCF_2C(CH_3)_2OCF_2CFHOC_3F_7$ 、 $CF_3CFHCF_2C(CH_3)_2OCF_2CFHOC_3F_6OCF_3$ 、 $CF_3CFHCF_2C(CH_3)_2OCF_2CFHOCF_3$ 、 $CF_3CFHCF_2C(CH_3)_2OCF_2CFHOCF_2CF(CF_3)OC_3F_7$ 、 $CF_3CFHCF_2C(CH_3)_2OCF_2CFHOC_4F_9$ 、 $CF_3CFHCF_2C(CH_3)_2OCF_2CFHC_3F_7$ 、 $CF_3CF[C(CH_3)_2OCF_2CFHCF_3]CFHCF_2CF_3$ 、 $CF_3CF_2CF[C(CH_3)_2OCF_2CFHCF_3]CFHCF_3$ 、

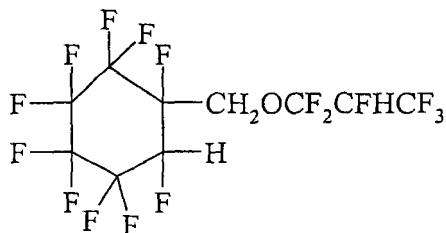
[0044] $C_3F_7OCFHCF_2CH_2OCF_2CFHCF_3$ 、 $C_3F_7OCFHCF_2CH_2OCF_2CFHOC_3F_7$ 、 $C_3F_7OCFHCF_2CH_2OCF_2CFHOC_3F_6OCF_3$ 、 $C_3F_7OCFHCF_2CH_2OCF_2CFHOCF_3$ 、 $C_3F_7OCFHCF_2CH_2OCF_2CFHOCF_2CF(CF_3)OC_3F_7$ 、 $C_3F_7OCFHCF_2CH_2OCF_2CFHOC_4F_9$ 、 $C_3F_7OCFHCF_2CH_2OCF_2CFHC_3F_7$ 、 $CF_3CF(CH_2OCF_2CFHOC_3F_7)CFHCF(CF_3)_2$ 、 $CF_3CF(CH_2OCF_2CFHOC_3F_7)CFHCF_2CF_3$ 、 $CF_3CF_2CF(CH_2OCF_2CFHOC_3F_7)CFHCF_3$ 、

[0045] $C_3F_7OCFHCF_2CH(CH_3)OCF_2CFHCF_3$ 、 $C_3F_7OCFHCF_2CH(CH_3)OCF_2CFHOC_3F_7$ 、 $C_3F_7OCFHCF_2CH(CH_3)OCF_2CFHOC_3F_6OCF_3$ 、 $C_3F_7OCFHCF_2CH(CH_3)OCF_2CFHOCF_3$ 、 $C_3F_7OCFHCF_2CH(CH_3)OCF_2CFHOCF_2CF(CF_3)OC_3F_7$ 、 $C_3F_7OCFHCF_2CH(CH_3)OCF_2CFHOC_4F_9$ 、

$\text{C}_3\text{F}_7\text{OCFHCF}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCF}_2\text{CFHOC}_3\text{F}_7$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCF}_2\text{CFHOC}_3\text{F}_7)\text{CFHCF}(\text{CF}_3)_2$ 、
 $\text{CF}_3\text{CF}(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCF}_2\text{CFHOC}_3\text{F}_7)\text{CFHCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCF}_2\text{CFHOC}_3\text{F}_7)\text{CFHCF}_3$ 、
 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCFHCF}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCFHCF}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCF}_2\text{CFHOC}_3\text{F}_7$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCFHCF}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCF}_2\text{CFHOC}_3\text{F}_6\text{OCF}_3$ 、
 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCFHCF}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCF}_2\text{CFHOCF}_3$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCFHCF}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCF}_2\text{CFHOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$ 、
 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCFHCF}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCF}_2\text{CFHOC}_4\text{F}_9$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCFHCF}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCF}_2\text{CFHC}_3\text{F}_7$ 、
 $\text{CF}_3\text{CF}(\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCF}_2\text{CFHOC}_3\text{F}_7)\text{CFHCF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}(\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCF}_2\text{CFHOC}_3\text{F}_7)\text{CFHCF}_2\text{CF}_3$ 、
 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}(\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCF}_2\text{CFHOC}_3\text{F}_7)\text{CFHCF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}(\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3)\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ 、
 $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCFHCF}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ 、 $[\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{OCH}(\text{CF}_2\text{CFHCF}_3)]_2\text{CH}_2$ 、
 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CF}_2\text{CFHCF}_3)\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CH}(\text{CF}_2\text{CFHCF}_3)\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ 、
 $\text{CH}_3\text{C}(\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3)(\text{CF}_2\text{CFHCF}_3)\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3)\text{CH}(\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3)\text{CF}_2\text{CFHCF}_3$ 、
[0046]



[0047]



[0048] $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{HC}_2\text{F}_4\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ 等等、以及它们的混合物。

[0049] 优选的氢氟醚化合物包括

[0050] $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHOC}_4\text{F}_9$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCFHCF}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CFH}[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3]\text{CFCF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}(\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3)\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHOC}_3\text{F}_7$ 、 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHOCF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}(\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3)\text{CFHCF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CFHCF}(\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3)\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCF}_2\text{CFHOC}_3\text{F}_7$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3]\text{CFHCF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3]\text{CFHCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3]\text{CFHCF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCF}_2\text{CFHOC}_3\text{F}_7$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCFHCF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCFHCF}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CF}_2\text{CFHCF}_3)\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ 、以及它们的混合物；和更优选 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CFH}[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3]\text{CFCF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3]\text{CFHCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}(\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3)\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ 、以及它们的混合物。

[0051] 所述氢氟醚化合物是疏水的和疏油性低于它们的全氟醚类似物,是相对化学惰性的,热稳定的,不溶于水的,和是正常液体(例如,在20℃时),可以高收率、高纯度的制备它们,并且具有较宽的分子量范围。它们的共价碳-氢键通常可经由大气光氧化降解,从而使得所述化合物是环境可接受的或与环境相容的。

[0052] 此外,所述氢氟醚化合物表现出使它们特别适合用作电池电解质溶剂的特性。例如,所述化合物通常具有高闪点;低粘度;比相应全氟化溶剂更好的与传统电池电解质溶剂的可混和性;至少在与(一种或者数种)传统电解质溶剂混合时,具有充分溶解含氟电解质盐的能力;以及对金属锂具有高稳定性。

[0053] 氢氟醚化合物的制备

[0054] 用首先实施至少一种全氟烯烃或全氟乙烯基醚起始化合物与至少一种烃醇或可加成氟烃醇的自由基加成反应的方法制备所述氢氟醚化合物。这导致形成至少一种氟醇中间体。然后可使所述氟醇中间体与至少一种全氟烯烃或全氟乙烯基醚修饰化合物(其可与第一加成反应中所用的全氟烯烃或全氟乙烯基醚相同或不同)阴离子加成,形成至少一种氢氟醚化合物。作为另外一种选择,当所述醇是多官能时,可颠倒加成反应的类型,其中第一加成反应为阴离子加成,而第二加成反应为自由基加成。因此,步骤的次序是非限制性的并且可被修改,以获得所需的化学组成。

[0055] 在本发明制备方法的实施中所用的全氟烯烃包括至少含有一个与烯属双键的一个碳原子键合的碳原子的那些全氟烯烃。可用的全氟乙烯基醚包括具有作为烯属双键部分的末端二氟亚甲基的全氟乙烯基醚。这些所述全氟烯烃和全氟乙烯基醚还可以选择另外包含一个或多个链接杂原子(除了全氟乙烯基醚中的醚氧以外)。

[0056] 可通过本领域熟知的多种不同的标准合成方法中的任何一种制备所述全氟烯烃起始化合物。所述全氟乙烯基醚起始化合物可通过全氟化酰基氟或全氟化酮与六氟环氧丙烷(HFPO)的反应来制备,以形成支链酰基氟加合物中间体。然后使此加合物与碱反应以形成羧酸盐中间体,其接着在高温下脱羧(可选地在惰性溶剂存在时)。部分全氟烯烃和全氟乙烯基醚(例如, $\text{CF}_2 = \text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF} = \text{CF}_2$ 、 $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{CF} = \text{CF}_2$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF} = \text{CF}_2$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF} = \text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF} = \text{CFCF}_2\text{F}_5$ 、 $\text{CF}_3\text{OCF} = \text{CF}_2$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF} = \text{CFCF}_3$ 、全氟环丁烯、全氟环戊烯和全氟环己烯)也可商购获得(例如,得自 Synquest 或得自 Apollo Scientific, Ltd.)。

[0057] 可用于制备氢氟醚化合物的全氟烯烃的代表性实例包括 $\text{CF}_2 = \text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF} = \text{CF}_2$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{CF} = \text{CF}_2$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}_2\text{CF} = \text{CF}_2$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{NC}_3\text{F}_6\text{OCF}_2\text{CF} = \text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF} = \text{CF}_2$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF} = \text{CFCF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF} = \text{CFCF}_2\text{F}_5$ 、全氟环戊烯、全氟环丁烯、全氟环己烯等、以及它们的混合物。(如果需要,可使用起始化合物的混合物和/或修饰化合物的混合物,但是一般来讲,混合物是次优选的,这是由于所制得的产物混合物可能需要纯化)。优选的全氟烯烃包括 $\text{CF}_2 = \text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF} = \text{CF}_2$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF} = \text{CFCF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF} = \text{CFCF}_2\text{F}_5$ 、以及它们的混合物。 $\text{CF}_3\text{CF} = \text{CF}_2$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF} = \text{CFCF}_3$ 、以及它们的混合物是更优选的。

[0058] 可用于制备氢氟醚化合物的全氟乙烯基醚的代表性实例包括 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF} = \text{CF}_2$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF} = \text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{OCF} = \text{CF}_2$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCF} = \text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{OC}_3\text{F}_6\text{OCF} = \text{CF}_2$ 等等、以及它们的混合物。优选的全氟乙烯基醚包括 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF} = \text{CF}_2$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCF} = \text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{OC}_3\text{F}_6\text{OCF} = \text{CF}_2$ 、以及它们的混合物。 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF} = \text{CF}_2$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCF} = \text{CF}_2$ 、以及它们的混合物是更优选的。

[0059] 可用于制备方法实施中的醇包括具有至少一个氢原子的醇,所述氢原子位于羟基 α 位(也就是说,与键合羟基的碳原子相键合),可被自由基式夺取。这些醇同时包括烃醇和氟烃醇(例如,可由通式 $\text{R}_f\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ 表示的烃醇和氟烃醇,其中 R_f 是可选地包含至少一个链接杂原子且优选包含一至约十二个碳原子的全氟烷基或氟烷基)。所述醇可以是单官能或多官能的,并且可选地包含一个或多个链接杂原子。

[0060] 这些醇通常可商购获得,并且会形成包含取代或未取代氧亚甲基的产物氢氟醚化合物。烃醇可以是优选的,这是因为它们成本较低(与氟烃醇相比),尽管优选的醇通常是会形成不易燃产物 HFE 化合物的那些醇。因此,更优选的是具有不超过约六个碳原子(最优选不超过约 3 个碳原子)的烃醇。

[0061] 适用醇的代表性实例包括甲醇、乙醇、异丙醇、乙二醇、1-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、2-甲基-1-丙醇、2-甲氧基乙醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、甘油、 $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 等等、以及它们的混合物。优选的醇包括甲醇、乙醇、异丙醇、1,3-丙二醇、乙二醇、以及它们的混合物。甲醇、乙醇、异丙醇、以及它们的混合物是更优选的。

[0062] 通过在至少一种自由基引发剂的存在下混合所述全氟烯烃或全氟乙烯基醚起始化合物与所述醇(或所述氟醇中间体),可实施自由基型加成反应。适宜的自由基引发剂包括过氧化物、过氧化酯、过碳酸盐等、以及它们的混合物。上述引发剂的实例包括 2-乙基过氧己酸叔戊酯(商品名 LUPEROX 575,得自 Arkema, Crosby, Texas)、月桂基过氧化物、叔丁基过氧化物、-2-乙基己基过氧碳酸叔戊酯、以及它们的混合物,其中 2-乙基过氧己酸叔戊酯是优选的引发剂。

[0063] 例如,可在反应器(例如压力式反应器)中以任何次序混合液体起始化合物、过量的醇和引发剂,然后在自生压力下(且通常伴有搅拌或搅动)将其加热至所需的反应温度(例如约 50°C 至约 120°C)。如果需要,可使用反应条件下不十分活泼的溶剂(例如,甲基异丁酮或氢氟醚化合物,诸如得自 3M Company, St. Paul, MN 的 NOVEC 牌流体),但是由于醇反应物的存在,这通常是不需要的。

[0064] 当使用气态起始化合物(例如,六氟丙烯或 $\text{CF}_3\text{OCF}=\text{CF}_2$)时,可在加入醇和引发剂之后并在加热之前密封反应器。然后可在所需的反应温度下,要么连续地,要么分批地加入气态起始化合物,直至已加入化学计量(或更多)的起始化合物,或直至反应速率已显著减慢。

[0065] 加完起始化合物以后,或完成反应以后,使反应器冷却和通气,并且纯化内容物,例如通过蒸馏纯化。一般来讲,反应进行的时间周期等于自由基引发剂的半衰期的约 2 的十次幂分之一。作为另外一种选择,可加入自由基淬灭剂(例如抗坏血酸),从而在纯化之前分解所有残余的引发剂。本领域内的技术人员将认识到,具体反应的最佳工艺条件和工序将取决于所选择的起始化合物、醇和引发剂的性质。此类自由基加成反应已由,例如,Costa 等人描述于 J. Macromol. Sci.-Chem., A18(2), 299(1982) 中。

[0066] 通过在至少一种阴离子加成催化剂(例如,路易斯碱)的存在下混合所述全氟烯烃或全氟乙烯基醚起始化合物与所述氟醇中间体(或初始的醇),来实施阴离子加成反应。可用的催化剂包括碳酸钾、碳酸铯、氟化钾、氢氧化钾、甲醇钾、三乙胺、三甲胺、氰酸钾、碳酸氢钾、碳酸钠、碳酸氢钠、氟化铯、二氟氢钾、乙酸钾等、以及它们的混合物;其中碳酸钾、碳酸氢钾、以及它们的混合物是优选的。

[0067] 可在反应器(例如压力式反应器)中以任何次序混合反应物和催化剂,并且在上述压力和搅拌条件下,在所需的温度(例如,约 30°C 至约 50°C)下进行反应。然而一般来讲,使用非活性的极性溶剂(例如,乙腈、四氢呋喃、甘醇二甲醚、或其中两种或更多种的混合物)可有利于所述反应。所得产物可纯化,例如通过蒸馏纯化。可通过与优

先和烯烃双键反应的试剂的反应去除烯烃反应副产物。上述试剂包括,例如,无水氟化氢;溶解于具有或不具有相转移催化剂的极性疏质子溶剂的二氟氢钾;溶解于丙酮的高锰酸钾;和经照射或不经照射的元素溴。此类阴离子加成反应已经被描述,例如,在美国专利 No. 3,962,348 (Benninger 等人)、国际专利公布 No. WO 02/102858 (Honeywell International, Inc.) 以及 K. Chi 和 G. Furin 的 Bull. Korean Chem. Soc., 20(2), 220 (1999) 中。

[0068] 优选首先实施所述自由基加成反应,接着实施所述阴离子加成反应。然而,当使用多官能醇时,可以任何次序实施这两类加成反应,前提条件是当首先实施所述阴离子加成反应时,控制反应物的比率,从而使主要反应产物为所期望的第一氟醇中间体。(当首先实施多官能醇的阴离子加成反应时,所述方法通常还涉及第三加成反应(阴离子型),以将第二氟醇中间体(来自自由基型的第二加成反应)转变为所期望的氢氟醚化合物。)因此,通过改变加成步骤的次序和反应物的性质,所述方法能够制得多种不同的氢氟醚化合物。

[0069] 电解质组合物

[0070] 可使用氢氟醚化合物来制备本发明的电解质组合物,所述电解质组合物包括 (a) 包括至少一种氢氟醚化合物的溶剂组合物;和 (b) 至少一种电解质盐。

[0071] 本公开内容中所述的氢氟醚化合物具有极好的氧化稳定性,并且当这些化合物用于电解质组合物中时,所得组合物同样具有极好的氧化稳定性。例如,当所述氢氟醚化合物用于配备石墨电极的电化学装置时,所述化合物和/或所述组合物具有至少 5V 且多达 8V (相对于 Li/Li⁺) 的氧化稳定性。

[0072] 含有本文所述的电解质组合物的电化学装置具有极好的性能。例如,在一些实施例中,使用本文所述的电解质组合物的电化学装置在多达 12CmA 的放电电流下具有大于 50%,优选大于 80% 的放电容量。在一些实施例中,包括本公开内容中所述的电解质组合物的电化学装置在多达 6CmA 的充电电流下可具有大于约 40%,优选大于约 60% 的充电容量。在一些实施例中,包括本文所述的电解质组合物的电化学装置可具有极好的低温性能,并且当暴露在 0°C 至 -20°C 的环境温度下时可保持超过 90% 的 25°C 下的放电容量。在一些实施例中,包括本文所述的电解质组合物的电化学装置在多达 4.5V 下多达 30 个充电循环内可保持每克阴极大于 150mAh 的放电容量。

[0073] 适合于制备本发明电解质组合物的电解质盐包括具有至少一种阳离子和至少一种弱配位阴离子的那些盐(酸度大于或等于羟磺酸酸度的阴离子(例如,二(全氟烷基磺酰基)亚胺离子)共轭酸);可至少部分溶于所选氢氟醚化合物(或其与一种或多种其它氢氟醚化合物或一种或多种传统电解质溶剂的共混物)中的那些盐;以及至少部分解离以形成电导性电解质组合物的那些盐。优选地,所述盐在工作电压范围内是稳定的、非腐蚀性的,并且是热稳定和水解稳定的。

[0074] 适用的阳离子包括碱金属、碱土金属、IIB 族金属、IIIB 族金属、过渡金属、稀土金属、和铵(例如,四烷基铵或三烷基铵)阳离子、以及质子。优选用于电池的阳离子包括碱金属和碱土金属阳离子。

[0075] 适合的阴离子包括含氟无机阴离子,诸如 BF₄⁻、PF₆⁻、AsF₆⁻ 和 SbF₆⁻; ClO₄⁻; HSO₄⁻; H₂PO₄⁻; 有机阴离子,诸如烷基、芳基和烷芳基磺酸根;含氟和未氟化的四芳基硼酸根;碳硼烷阴离子以及卤素、烷基或卤代烷基取代的碳硼烷阴离子,包括金属碳硼烷阴离子;以及含

氟有机阴离子,诸如全氟烷基磺酸根、氰基全氟烷基磺酰胺、二(氰基)全氟烷基磺酰甲基化物、二(全氟烷基磺酰)亚胺、二(全氟烷基磺酰)甲基化物、和三(全氟烷基磺酰)甲基化物等。优选用于电池的阴离子包括含氟无机阴离子(例如, BF_4^- 、 PF_6^- 和 AsF_6^-)和含氟有机阴离子(例如,全氟烷基磺酸根、二(全氟烷基磺酰)亚胺、和三(全氟烷基磺酰)甲基化物)。

[0076] 所述含氟有机阴离子可以要么完全氟化,也就是全氟化,要么(在其有机部分中)部分氟化。优选地,所述含氟有机阴离子是至少约 80% 氟化的(也就是说,至少约 80% 阴离子的键合碳取代基是氟原子)。更优选地,所述阴离子是全氟化的(也就是说,完全氟化的,其中所有键合碳的取代基均为氟原子)。阴离子,包括优选的全氟化阴离子,可包含一个或多个链接杂原子,例如,氮、氧或硫。

[0077] 优选的含氟有机阴离子包括全氟烷基磺酸根、二(全氟烷基磺酰)亚胺、和三(全氟烷基磺酰)甲基化物。全氟烷基磺酸根和二(全氟烷基磺酰)亚胺是更优选的阴离子,最优选全氟烷基磺酸根。

[0078] 优选用于电池应用的盐是锂盐。更优选六氟磷酸锂、二(三氟甲磺酰)亚胺锂、二(全氟乙磺酰)亚胺锂、四氟硼酸锂、高氯酸锂、六氟砷酸锂、三氟甲磺酸锂、三(三氟甲磺酰)甲基锂、以及它们中两种或更多种的混合物。

[0079] 制备本发明的电解质组合物的方法是使至少一种电解质盐与包括至少一种氢氟醚化合物的溶剂组合物混合,从而使所述盐在需要的工作温度下至少部分溶解于所述溶剂组合物中。所述氢氟醚化合物(或包括、由或基本上由其组成的正常液体组合物)可用于上述制备。

[0080] 所述电解质盐优选以一定的浓度用于所述电解质组合物,以使所述电解质组合物的电导性处于或接近其最大值(例如,锂电池电解质中 Li^+ 的摩尔浓度通常为约 0.1–2.0M, 优选约 1.0M),然而也可采用广泛的其它浓度范围。

[0081] 优选将一种或多种传统电解质溶剂与(一种或多种)氢氟醚化合物混合(例如,使所述(一种或多种)氢氟醚占所得溶剂组合物的约 20% 至约 80% 或 90%)。可用的传统电解质溶剂包括有机和含氟电解质溶剂(例如,碳酸丙二酯、碳酸乙二酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、二甲氧基乙烷、 γ -丁内酯、二甘醇二甲醚(也就是二乙二醇二甲醚)、四甘醇二甲醚(也就是四乙二醇二甲醚)、碳酸亚单氟乙酯、四氢呋喃、烷基取代的四氢呋喃、1,3-二氧戊环、烷基取代的 1,3-二氧戊环、四氢吡喃、烷基取代的四氢吡喃等、以及它们的混合物)。如果需要,也可存在其它传统添加剂(例如表面活性剂)。

[0082] 电化学装置

[0083] 本发明的电解质组合物可用作电化学装置中的电解质,所述电化学装置包括,例如,诸如燃料原电池、电池、电容器和电致变色光窗之类装置。上述装置通常包括至少一个第一电极、至少一个第二电极、至少一个隔板、以及本发明的电解质组合物。

[0084] 有多种负极和正极可用于本发明的锂离子原电池中。代表性的负极包括石墨碳,例如(002)晶体学平面 d_{002} 间距为 $3.45\text{ \AA} > d_{002} > 3.354\text{ \AA}$ 并且以诸如粉末、薄片、纤维或球体(例如中间相碳微球)形式存在的那些石墨碳; $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$;标题为“锂电池电极”的美国专利 No. 6, 203, 944(Turner ‘944) 和标题为“电极材料和成分”的 PCT 公布专利申请 No. WO 00103444(Turner PCT) 中所描述的锂合金组合物;以及它们的组合。代表性的正极

包括 LiFePO_4 、 LiMnPO_4 、 LiCoPO_4 、 LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 、以及它们的组合。负极或正极可包含添加剂,诸如本领域内的技术人员熟悉的那些添加剂,例如用于负极的炭黑,以及用于正极的炭黑、片状石墨等。

[0085] 有多种粉末材料可用于制备电极组合物。示例性的粉末材料可包含例如硅、银、锂、锡、铋、铅、铟、锑、锗、锌、金、铂、钨、砷、铝、镓、铟、铊、包含上述任何金属或准金属的合金、以及本领域内的技术人员熟悉的其它粉末活性金属和准金属。示例性的粉末可具有不大于 60 微米、不大于 40 微米、或不大于 20 微米的最大尺寸。所述粉末可具有例如亚微米、至少 1 微米、至少 2 微米、至少 5 微米、或至少 10 微米的最大粒径。例如,适宜的粉末通常具有 1 至 60 微米、10 至 60 微米、20 至 60 微米、40 至 60 微米、1 至 40 微米、2 至 40 微米、10 至 40 微米、5 至 20 微米、或 10 至 20 微米的最大尺寸。所述粉末材料可在粉末颗粒中包含可选的基质形成剂。原本存在于所述颗粒中(即在第一次锂化前)的每一相均可与所述颗粒中的其它相接触。例如,在基于硅:铜:银合金的颗粒中,硅相可与一硅化二铜相以及银或银合金相均接触。所述颗粒中的每一相均可具有例如小于 500 埃、小于 400 埃、小于 300 埃、小于 200 埃、或小于 150 埃的粒度。

[0086] 一种示例性的含硅粉末材料是硅合金 $\text{Si}_{57}\text{Al}_{28}\text{Fe}_{15}$ 。其它示例性的粉末材料包括锂合金,诸如 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 、 LiV_3O_8 、 LiV_2O_5 、 $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$ 、 LiNiO_2 、 LiFePO_4 、 LiMnPO_4 、 LiCoPO_4 、 LiMn_2O_4 和 LiCoO_2 ;锂原子夹于其中的锂过渡金属氧化物,诸如钴酸锂、镍酸锂和锰酸锂;美国专利 No. 6, 203, 944 (Turner '944)、6, 255, 017 B1 (Turner '017)、6, 436, 578B2 (Turner 等人 '578)、6, 680, 145B2 (Obrovac 等人) 和 6, 699, 336B2 (Turner 等人 '336)、美国专利申请公布 2003/0211390A1 (Dahn 等人)、2003 年 8 月 8 日提交的标题为“用于锂离子电池的多相含硅电极”的美国专利申请系列 10/637, 412 和 2004 年 10 月 12 日提交的标题为“用于锂离子电池的阳极成分”的美国专利申请系列 NO. 10/962, 703 中所描述的锂合金组合物;石墨碳,例如 (002) 晶体学平面 d_{002} 间距为 $3.45_> > d_{002} > 3.354_>$ 并且以诸如粉末、薄片、纤维或球体(例如中间相碳微球)形式存在的那些石墨碳;它们的组合,以及本领域内的技术人员熟悉的其它粉末材料。某些粉末合金颗粒可包括电导性涂层。例如,包含硅、铜和银或银合金的颗粒可涂布一层电导性材料(例如颗粒内芯中的合金组合物,和颗粒外壳中的电导性材料)适合的电导性材料包括,例如,碳、铜、银或镍。

[0087] 通过使用,例如,熔体纺丝法可制备示例性的粉末合金材料。上述方法通常已被说明,例如,在 F. E. Luborsky 编辑的“非晶形金属合金”第 2 章 (Butterworth & Co., Ltd., 1983 年) 中。根据此方法,可在射频场中熔融包含所述合金组合物的铸块,然后通过喷嘴喷射到旋转轮(例如铜轮)表面上。由于旋转轮表面温度大大低于熔融物温度,因此接触旋转轮表面可使熔融物骤冷。骤冷最大程度地减少了对电极性能有害的大微晶形成。当使用电导性涂层时,可通过使用诸如电镀、化学汽相沉积、真空蒸发或溅射之类的技术形成它们。

[0088] 例如,锂电池电极通常由与掺合在聚合材料粘结剂中的电导性稀释剂(诸如炭黑或石墨)共混的活性物质金属箔或颗粒组成。代表性的粘结剂包括聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯、乙烯-丙烯-双烯 (EPDM) 三元共聚物、和乳化的苯乙烯-丁二烯橡胶 (SBR),并且所述粘结剂可被交联。所述粘结剂还可以是,例如,由有机化合物热分解形成的固体碳基质。通常使用诸如涂布、浇注、挤压或挤出的多种工艺中的任一种,将金属箔或复合电极材料施用

到膨胀金属筛网或金属箔（优选铝、铜、镍或不锈钢）集电器上。

[0089] 适合的第一电极的某些实例是锂金属、铝、锂金属合金、钠金属、铂和钯以及它们的合金、诸如石墨、焦炭、碳、沥青的碳基材料、过渡金属氧化物（例如 $\text{LiTi}_5\text{O}_{12}$ 和 LiWO_2 ）、以及锂化的氧化锡。在锂离子电池中，可将锂夹入宿主材料，诸如碳（也就是获得锂化碳）或与其它元素（诸如硅、硼或氮）形成合金的碳、电导性聚合物、或可夹杂的无机宿主（诸如 $\text{Li}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ）。可使用于第一电极的材料承载在箔（例如镍和铜）背衬上或压入到膨胀金属筛网中，并且与其它多种金属形成合金。

[0090] 在（相对于 Li/Li^+ ）充足电的状态下，活性第二电极材料通常提供至少约 3.0 伏的装置电压。适合的第二电极材料包括石墨；碳；铝； MnO_2 ；铂、钯、以及它们的合金；包括 Li 和过渡金属的复合氧化物，诸如 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiV_3O_8 、 LiMn_2O_4 等； V_2O_5 ； V_6O_{13} ； $\text{Ba}_2\text{SmNiO}_5$ ； SmMnO_3 ； $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ； EuFeO_3 ； $\text{EuFe}_5\text{O}_{12}$ ； EuMnO_3 ； LaNiO_3 ； La_2CoO_4 和 LaMnO_3 （包括这些物质的充电和放电形式）；钨或钨的氧化物；氧化铟锡；以及诸如聚吡咯、聚硫和聚乙烯二茂铁的电导性聚合物。在原电池中，所述第二电极可以是氟化碳（例如 $(\text{CF})_n$ ）、 SO_2Cl_2 、 $\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ 、 Ag_2CrO_4 、硫、聚硫或 O_2 或 SO_2 电极。

[0091] 锂电池通常包含隔板，以防止第一和第二电极间短路。所述隔板通常由具有预定长度和宽度并且具有低于约 1.0mil (0.025mm) 厚度的单层或多层微孔聚合物（通常为聚烯烃，例如聚乙烯、聚丙烯、或它们的组合）薄片组成。例如，参见美国专利 3,351,495 (Larsen 等人)、4,539,256 (Shipman 等人)、4,731,304 (Lundquist 等人) 和 5,565,281 (Yu 等人)。这些微孔膜中典型的约 5 微米直径的孔径大得足以进行离子传递，但又小得足以防止电极要么直接接触或，要么经由颗粒渗透或电极可能上形成的枝晶而接触。

[0092] 本发明的电化学装置可用于多种电子制品，诸如电脑、电动工具、汽车、电信装置等。

[0093] 实例

[0094] 下面的实例进一步说明了本发明的目的和优点，但这些实例中列举的特定物质和用量以及其它条件和细节不应当解释为是对本发明不适当的限定。这些实例仅仅是说明性的，并且不旨在限制附入的权利要求书的范畴。

[0095] 除非另外指明，实例和说明书其余部分中的所有份数、百分比、比率等均按重量计。除非另外指明，所用溶剂和其它试剂均得自 Aldrich Chemical Company 化学公司，Milwaukee, Wisconsin。

[0096] 在以下化合物制备中，由于分子中存在两个（或更多个）光学中心，因此获得非对映体混合物。这些非对映体具有彼此非常相近的沸点，因此无法通过蒸馏分离非对映体。然而在许多情况下，上述非对映体易于通过气相色谱法分离。

[0097] 测试方法

[0098] 核磁共振 (NMR)

[0099] 在 Varian UNITYplus 400 傅里叶变换核磁共振光度计（可得自 Varian NMR Instruments, Palo Alto, CA）上，运行 ^1H 和 ^{19}F NMR 光谱。

[0100] 气相色谱 / 质谱 (GCMS)

[0101] 在，例如，Finnigan TSQ7000 质谱仪（可得自 Thermo Electron Corporation, Waltham, MA）上，运行 GCMS 样本。

[0102] 粘度测量

[0103] 使用 Ubbelohde 玻璃毛细管粘度计 (可得自 Cannon Instrument Co., State College, PA) 和 SCHOTT AVS350 粘度计定时器 (可得自 Schott North America, Elmsford, NY), 测定动粘度。使用注有 NOVEC-7500 (氢氟醚; 可得自 3M Company, St. Paul, MN) 的 Lawler 控温浴 (可得自 Lawler Manufacturing Company, Inc., Indianapolis, IN) 来控温。利用 JULABO F-83 冷冻循环器 (可得自 Julabo USA, Allentown, PA), 冷却 Lawler 浴。

[0104] 闪点测定

[0105] 使用 ASTM (美国材料试验协会) 测试方法 D-3278-96 e-1 “小号闭杯设施测定的液体闪点”测定闭杯闪点。

[0106] 缩写表

[0107]

缩写或商业名称	描述
HFP	六氟丙烯
LUPEROX 575	2-乙基过氧己酸叔戊酯自由基引发剂, 可从 Arkema (Crosby, TX) 商购获得
ADGEN 464	相转移催化剂, 甲基三烷基 (C_8-C_{10}) 氯化铵, 49% 的无水二甘醇二甲醚溶液
HFP 二聚物	$CF_3CF = CF(CF_3)_2$
b. p.	沸点, 在大气压下测定, 除非另外指明
b. r.	沸腾范围, 在大气压下测定, 除非另外指明

[0108] 氢氟醚化合物和中间体的制备**[0109] 1 号化合物**

[0110] 制备 $C_3F_7OCFHCF_2CH_2OCF_2CFHCF_3$

[0111] 将过氧化苯甲酸叔戊酯 (1.0g) 用作自由基引发剂, 在 106℃ 下, 使 $C_3F_7OCF = CF_2$ (53g, 0.2mol) 与甲醇 (63.7g, 2.0mol) 反应, 从而制备 $C_3F_7OCFHCF_2CH_2OH$ 。用水洗涤反应产物混合物, 并蒸馏, 将沸点 = 115-117℃ 的馏分用于下一步骤。

[0112] 在配备了磁力搅拌棒、进气管和固体二氧化碳 / 丙酮冷凝器的 500mL 圆底烧瓶中, 放入 $C_3F_7OCFHCF_2CH_2OH$ (18.5g, 0.062mol)、碳酸钾 (1.67g, 0.012mol) 和无水乙腈 (73.1g)。在搅拌的同时, 将所得反应混合物加热至 45℃, 并且开始通过进气管, 加入 HFP (10g)。10 分钟后, 反应混合物的内部温度达到 54℃, 停止加入 HFP。在冷却至 45℃ 后, 再加入 10g HFP。在室温下搅拌 16 小时后, 将混合物倒入分液漏斗。分离所得含氟化合物下相, 用盐水洗涤一次, 并且分离所得下相, 以得到 25.1g。此物质的 GCMS 分析示出, 它包含约 61% 的产物氢氟醚 $C_3F_7OCFHCF_2CH_2OCF_2CFHCF_3$ 和 21% 的数种烯烃, 所述烯烃是由于母体化合物失去的一或两摩尔氟化氢 (HF) 形成的。用无水 HF 处理此混合物不会导致 HF 对烯烃的加成; 未发生反应。

[0113] 在 110℃ 下, 用 4.5g 二氟氢钾 (KHF_2)、3.0g 按重量计 50% 的 ADOGEN 464 无水二甘醇二甲醚溶液和溶剂二甘醇二甲醚 (55.4g) 处理 19.2g 醚/烯烃混合物 16 小时。将所得反应混合物倒入水中, 并且分离所得含氟化合物的下相, 然后在同心管分馏装置 (Ace Glass 公司产品目录号 9331, Ace Glass Inc., Vineland, NJ) 中蒸馏它。用水洗涤所得馏出液, 除去共馏的二甘醇二甲醚, 提供含有约 94% 氢氟醚产物和 6% 残余烯烃的产物。

[0114] 2 号化合物

[0115] 制备 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}_2\text{OH}$

[0116] 在 600mL 帕尔反应器中, 混合甲醇 (150.0g, 4.68mol) 和 LUPEROX 575 (6g, 0.024mol)。在 75℃ 温度下, 以连续的速率将 HFP 加入反应器, 直至共加入 190.0g (1.26mol)。然后在 75℃ 下搅拌所得反应混合物 16 小时, 分解所有残余的自由基引发剂。然后倒空反应器的内容物, 并且通过旋转蒸发除去过量的甲醇。

[0117] 3 号化合物

[0118] 制备 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$

[0119] 在 600mL 帕尔反应器中, 混合乙醇 (100g, 2.17mol) 和 LUPEROX 575 (6g, 0.024mol)。将反应器温度设置为 75℃, 以连续的速率加入 HFP, 直至总量为 202.5g (1.35mol)。在 75℃ 下搅拌所得反应混合物 16 小时, 分解残余的自由基引发剂。使用 10 塔板的 Oldershaw 多孔板塔纯化所得的醇 (沸点 = 120℃, 97%)。

[0120] 在 600mL 帕尔反应器中, 使 200g 该醇与碳酸钾 (14.7g, 0.102mol) 和 100mL 乙腈混合。将反应器温度设置为 35℃, 并以连续的速率加入 HFP, 总计加入 170g (1.13mol)。倒空反应器的内容物, 并且通过旋转蒸发除去乙腈。所得产物包含所需氢氟醚的烯烃, 通过室温下利用无水 HF 的处理将其除去 (基本如美国专利公布 No. 2005/0127322 (Costello 等人) 中所述)。然后使用 10 塔板的 Oldershaw 塔分馏所得物质 (纯度 = 99%, 沸点 = 130℃)。得到粘度量度、GCMS 数据和 NMR 光谱。所述物质的粘度在 -50℃ 下为 $1.4 \times 10^{-5} \text{m}^2/\text{s}$ (14 厘沓), 并且 GCMS 和 NMR (^1H 和 ^{19}F) 的结果证实了上述氢氟醚产物构成。

[0121] 4 号化合物

[0122] 制备 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$

[0123] 在 600mL 帕尔反应器中, 混合异丙醇 (200.0g, 3.32mol) 和 LUPEROX 575 (6g, 0.024mol)。将反应器温度设置为 75℃。以连续的速率将 HFP 加入反应器, 共加入 327.2g (2.2mol)。在 75℃ 下搅拌所得的反应混合物 16 小时, 分解残余的自由基引发剂。然后倒空反应器的内容物, 并且通过旋转蒸发除去过量的异丙醇。然后使用 10 塔板的 Oldershaw 塔分馏所得产物醇。

[0124] 将 100g (0.47mol) 纯化的醇 (99%, 沸点 = 127℃) 与碳酸钾 (6.5g, 0.047mol) 和乙腈 (200mL) 一起加入 600mL 帕尔反应器。将反应器温度设置为 35℃, 并且以连续的速率将 HFP 加入反应器, 直至共总计 77.5g (0.51mol, 过量 10%)。倒空反应器的内容物, 并且经由通过旋转蒸发除去乙腈。然后使用同心管柱分馏所得产物。通过基本如上所述的粘度测定、GCMS、NMR 和闪点测定, 测定所得纯化产物 (99%, 沸点 = 140℃) 的样本。纯化产物的粘度在 -50℃ 下为 $1.8 \times 10^{-5} \text{m}^2/\text{s}$ (18 厘沓), 并且其闪点测定为 54℃ (130_)。GCMS 和 NMR (^1H 和 ^{19}F) 证实了上述氢氟醚产物构成。

[0125] 5 号化合物

[0126] 制备 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCF}_2\text{CFHOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$

[0127] 在 600mL 帕尔反应器中, 混合异丙醇 (200.0g, 3.32mol) 和 LUPEROX 575 (6g, 0.024mol)。将反应器温度设置为 75℃。以连续的速率将 HFP 加入反应器, 直至压力开始提高, 总计加入 327.2g (2.2mol)。在 75℃ 下搅拌所得反应混合物 16 小时, 分解残余的自由基引发剂。然后倒空反应器的内容物, 并且通过旋转蒸发除去过量的异丙醇。然后使用 10 塔板的 Oldershaw 塔分馏所得产物醇。

[0128] 将 100g (0.47mol) 纯化的所得醇 (99%, 沸点 = 127℃) 与碳酸钾 (6.5g, 0.047mol)、乙腈 (200mL) 和全氟丙基乙烯基醚 ($\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}=\text{CF}_2$, 109g, 0.52mol) 一起加入 600mL Parr 帕尔反应器。将反应器温度设置为 40℃, 并且搅拌所得反应混合物 16 小时, 在此期间反应器上的压力降至零。倒空反应器的内容物, 并且经由通过旋转蒸发除去乙腈。然后使用同心管柱, 纯化所得产物。通过基本如上所述的粘度测定、GCMS、NMR 和闪点测定, 测定纯化产物 (99%, 沸点 = 171℃) 的样本。纯化产物的粘度在 -50℃ 下为 $5.7 \times 10^{-5} \text{m}^2/\text{s}$ (57 厘沩), 并且未观测到闪点。GCMS 和 NMR (^1H 和 ^{19}F) 证实了上述氢氟醚产物构成。

[0129] 6 号化合物

[0130] 制备 $\text{CF}_3\text{CF}(\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3)\text{CFHCF}(\text{CF}_3)_2$ 和 $\text{CF}_3\text{CFH}(\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3)\text{CFCF}(\text{CF}_3)_2$

[0131] 在 600ml 帕尔反应器中, 混合 HFP 二聚物 (106.5g, 0.35mol)、LUPEROX 575 (6g, 0.024mol) 和甲醇 (200g, 6.25mol)。将反应器温度设置为 75℃, 并且搅拌所得反应混合物 16 小时。倒空反应器的内容物, 并且经由通过旋转蒸发除去过量的甲醇。

[0132] 在 600mL Parr 帕尔反应器中, 使所得产物醇 (100g, 0.03mol) 与碳酸钾 (4.1g, 0.03mol) 和乙腈 (150mL) 混合。将反应器温度设置为 40℃, 并且以连续的速率将 HFP 加入反应器, 直至总计为 50g (0.33mol)。倒空反应器的内容物, 并且通过旋转蒸发除去乙腈。存在预期所需氢氟醚产物的烯烃, 并且可通过室温下与无水 HF 的反应除去它。使用同心管柱蒸馏所得产物 (沸点 = 155℃; 93% 所需产物, 是上文所示两种异构体大约 50/50 的混合物)。GCMS 和 NMR (^1H 和 ^{19}F) 证实了上述氢氟醚产物构成。

[0133] 7 号化合物

[0134] 制备 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}(\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3)\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$

[0135] 在 600mL Parr 帕尔反应器中, 混合乙二醇 (1.0mol) 和 LUPEROX 575 (5g, 0.02mol)。将反应器温度设置为 75℃, 并且以连续的速率将 HFP (1.1mol) 加入反应器。在此温度下搅拌所得反应混合物 16 小时。在真空下蒸馏所得反应粗料, 以获得 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$, 这是非对映体混合物。

[0136] 在反应器中, 混合所得二醇 (1.0mol) 与碳酸钾 (0.1mol) 和乙腈 (100mL), 并加热至 40℃。以连续的速率将 HFP (2.19mol) 加入反应器, 并且在 40℃ 下搅拌所得反应混合物 18 小时。倒空反应器的内容物, 并且通过旋转蒸发除去乙腈。所得产物包含所需氢氟醚产物的脱氟化氢烯化物, 可通过室温下与无水 HF 的反应将它转变为二醚产物。使用同心管柱分馏产物。

[0137] 8 号化合物

[0138] 制备 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHOC}_3\text{F}_7$

[0139] 在 600mL 帕尔反应器中, 使六氟丁醇 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (75g, 基本按照上文 (2 号化合物) 所述制备) 与碳酸钾 (11.4g, 0.082mol)、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}=\text{CF}_2$ (120.5g, 0.45mol) 和 100mL 乙

腈混合。使反应器温度升至 45℃,并且搅拌所得反应混合物约 96 小时。冷却反应器,并且将反应器的内容物倒入水中。分离所得下相,并且用等体积的水洗涤两次以上。使用同心管柱蒸馏所得产物(经气相/液相色谱法(GLC)分析,纯度 98.5%,150g),取沸点在 144℃至 -146℃的产物馏分。经由 GCMS,证实所述产物构成。基本如上所述,通过在二甘醇二甲醚中与二氟氢钾反应,除去反应中形成的大约 1%的烯烃。

[0140] 9 号化合物

[0141] 制备 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHOCF}_3$

[0142] 在 600mL 帕尔反应器中,使六氟丁醇 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (65.3g, 0.34mol, 基本按照上文(2 号化合物)所述制备)与碳酸钾(9.9g, 0.072mol)和 133g 乙腈混合。使反应器温度升至 45℃,并且在约两小时内,加入气态 $\text{CF}_3\text{OCF}=\text{CF}_2$ (65.6g, 0.39mol)。在 45℃下搅拌所得反应混合物约 18 小时。冷却反应器,并且过滤反应器的内容物,除去碳酸钾。使用同心管柱蒸馏包含所得产物的滤液,取沸点在 115℃至 -119℃的产物馏分。经由 GCMS,证实所述产物构成。

[0143] 10 号化合物

[0144] 制备 $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCFHCF}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$

[0145] 通过用作为自由基引发剂的 LUPEROX 575 (11.4g),在 75℃下使 $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ (52.9g, 0.16mol)与异丙醇(202g, 3.37mol)反应,制备 $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCFHCF}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ 。蒸馏所得反应产物混合物,并且将沸点 = 161-166℃的馏分用于下一步骤。

[0146] 在 600mL 帕尔反应器中,放入 $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCFHCF}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ (37.6g, 0.096mol)、碳酸钾(4.4g, 0.032mol)和无水乙腈(144g)。密封所述反应器并加热至 45℃。在约一个小时内,将气态 HFP (34.7g, 0.23mol)加入所述容器,并且在搅拌的同时,将所得反应混合物保持 45℃达 18 小时。在将反应容器冷却至室温并排出过量的 HFP 后,打开所述反应容器,过滤反应混合物,除去碳酸钾,并且通过旋转蒸发除去大部分乙腈溶剂。然后在同心管柱中蒸馏所得残余物,使沸点是 186℃的主要馏分纯度大于 90%。经由 GCMS,证实上文所示产物构成。

[0147] 11 号化合物

[0148] 制备 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCF}_2\text{CFHOC}_3\text{F}_7$

[0149] 在 600mL 反应器中,混合乙醇(100.0g, 2.17mol)和 LUPEROX575 (10.6g, 0.434mol)。将反应器温度设置为 75℃。以连续的速率将 HFP 加入到反应器中,直至压力开始提高,总计加入 181.0g (1.2mol)。在 75℃下搅拌所得反应混合物 16 小时,分解残余的自由基引发剂。将混合物倒入分液漏斗,分离所得含氟化合物下相,并且用水洗涤五次。分离所得下相,并且接受一塔板蒸馏,收得 90.0g 沸点介于 120℃至 129℃之间的馏分。经由气相色谱法分析显示,此物质包含 92.0%所需产物醇 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ 。

[0150] 在 600mL 帕尔反应器中,使所得产物醇(90.0g, 0.46mol)与碳酸钾(0.62g, 0.004mol)和乙腈(300mL)混合。将反应器加热至约 82℃,并且从反应器中蒸出 100mL 物质,除去初始时存在于乙腈或碳酸钾中的水。使反应器冷却至室温,并且加入全氟丙基乙烯基醚($\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}=\text{CF}_2$, 122.9g, 0.46mol)。密封反应器,加热至 40℃,并且搅拌其内容物 16 小时。气相色谱法分析显示未发生反应。将额外的碳酸钾(6.2g, 0.045mol)物料加入反应

器,并在 40℃下再搅拌内容物 16 小时。然后倒空反应器的内容物,并且通过旋转蒸发除去乙腈。用水洗涤所得反应混合物,并且分离所得含氟化合物下相。存在所需氢氟醚产物的烯化物烃,可在室温下通过无水 HF 的处理除去它。利用同心管柱蒸馏所得产物(沸点=154℃,86.6g,99.4%的所需产物)。GCMS 证实上述氢氟醚构成。

[0151] 12 号化合物

[0152] 制备 $C_3F_7OCFHCF_2CH(OCF_2CFHCF_3)CH_3$

[0153] 在 600mL 帕尔反应器中,混合乙醇(50g,1.08mol)、LUPEROX575(7g,0.028mol)和全氟丙基乙基醚(290g,1.09mol)。将反应器温度设置为 75℃,并且搅拌所得反应混合物 16 小时。然后倒空反应器,并且通过用每份各 250mL 的蒸馏水洗涤三次除去过量乙醇。

[0154] 然后在 600mL 帕尔反应器中,使所得产物醇($C_3F_7OCFHCF_2CH(OH)CH_3$;216g,0.7mol)与碳酸钾(9.6g,0.07mol)和乙腈(100mL)混合。将反应器温度设置为 35℃,并且以连续的速率加入六氟丙稀。直至总计 115.5g(0.77mol)。在此温度下搅拌所得反应混合物 2 小时。倒空反应器的内容物,并且通过过滤除去碳酸钾。通过旋转蒸发除去乙腈溶剂。所得物质包含所需醚的烯烃,在 600mL 帕尔反应器中在 110℃下所述物质(100g,0.24mol)与二氟氢钾(15g,0.19mol)反应 24 小时,使其转化为最终产物,这里将二甘醇二甲醚用作溶剂(100mL),少量 ADOGEN 464(5g)用作相转移催化剂。然后倒空反应器的内容物,并且通过用水洗涤除去二甘醇二甲醚。使用同心管柱纯化所得醚(沸点=155℃)。GCMS 数据与上文所示构成相符。

[0155] 13 号化合物

[0156] 制备 $CH_3CH(OCF_2CFHCF_3)CF(CF_3)CFHCF(CF_3)_2$ 和 $(CF_3)_2CFCF[CH(OCF_2CFHCF_3)CH_3]CFHCF_3$

[0157] 在 600mL 帕尔反应器中,混合乙醇(60g,1.3mol)、LUPEROX 575(7g,0.028mol)和六氟丙烯二聚物(370g,1.23mol)。将反应器温度设置为 75℃,并且搅拌所得混合物 16 小时。在反应开始后,在反应器中加入额外的 LUPEROX 575 物料,并且在 75℃下再搅拌混合物 16 小时。然后倒空反应器,并且通过旋转蒸发除去过量的六氟丙烯二聚物和乙醇。

[0158] 在 600mL Parr 帕尔反应器中,使所得产物醇 $CH_3CH(OH)CF(CF_3)CFHCF(CF_3)_2$ 和 $(CF_3)_2CFCF[CH(OH)CH_3]CFHCF_3$ (248g,0.72mol)与碳酸钾(9.9g,0.072mol)和 100mL 乙腈混合。将反应器温度设置为 35℃,并且以连续的速率加入六氟丙稀,直至总计 118g(0.78mol)。在此温度下搅拌所得混合物 6 小时。倒空反应器的内容物,并且通过过滤除去碳酸钾。通过旋转蒸发除去乙腈溶剂。使用同心管柱纯化所得产物醚(沸点=165℃)。GCMS 数据与上文指明的构成相符(约 70/30 的比率)。

[0159] 14 号化合物

[0160] 制备 $CF_3CFHCF[CH(OCF_2CFHCF_3)CH_3]CF_2CF_3$ 和 $CF_3CF_2CFHCF[CH(OCF_2CFHCF_3)CH_3]CF_3$

[0161] 在 600mL 帕尔反应器中,混合乙醇(100g,2.17mol)、LUPEROX575(7g,0.028mol)和全氟-2-戊烯(153g,0.612mol),并且持续 16 小时加热至 75℃。在反应开始后,在反应器中加入额外的 LUPEROX 575 物料,并且在 75℃下再次持续 16 小时搅拌所得混合物。然后倒空反应器的内容物,并且通过用 250mL 水洗涤两次除去乙醇。

[0162] 在 600mL 帕尔反应器中,使所得产物醇 $CF_3CFHCF[CH(OH)CH_3]CF_2CF_3$ 和 $CF_3CF_2CFH[CH(OH)CH_3]CF_3$ (约 50/50 比例)(165g,0.55mol)与碳酸钾(9g,0.065mol)和

150mL 乙腈混合。在 35℃ 温度下,连续加入六氟丙稀,直至总量为 105g (0.7mol)。搅拌所得反应混合物 30 分钟,,然后倒空,并且通过过滤除去碳酸钾。通过旋转蒸发除去乙腈溶剂。所得产物包含所需醚的烯烃,在室温下通过无水 HF 的处理将其转变化为最终产物。然后使用同心管柱馏分产物 (纯度 = 99%,沸点 = 155℃,粘度 (-50℃) 为 $8.5 \times 10^{-5} \text{m}^2/\text{s}$ (85 厘沩))。GCMS 数据与上文指明的构成相符。

[0163] 实例 1 至 65

[0164] 实施实例 1 至 65,测定本发明电解质组合物的稳定性。将 1 摩尔六氟磷酸锂 (LiPF_6) 溶解于 1L 溶剂混合物中,然后在预定温度下达到平衡,以此方法制备样本。所述溶剂混合物包含不同比例的碳酸乙二酯 (EC)、碳酸二乙酯 (DEC)、碳酸甲乙酯 (EMC) 和根据符合本发明所述的氢氟醚 (HFE)。始终用于实例 1 至 83 的 HFE 是 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ 或上述 3 号化合物。视觉观测样本的透明度、均匀度以及多相的存在,以此确定所述电解质组合物的稳定性。给定温度下透明、均匀且单相的电解质组合物给出在此温度下是稳定的结论。下面的表 I 概括了肉眼观测结果、观测时的温度以及存在于实例 1 至 65 每一个溶剂混合物中不同组分比例。

[0165] 表 I

[0166]

实例号：	溶剂组合物：				温度 (℃)	外观
	EC (L)	EMC (L)	DEC (L)	HFE (L)		
实例 1	0	0.35	—	0.65	25	透明光且均匀的单相
实例 2	0.05	0.45	—	0.50	25	透明光且均匀的单相
实例 3	0.05	0.35	—	0.60	25	透光且均匀的单相
实例 4	0.05	0.25	—	0.70	25	透光且均匀的单相
实例 5	0.10	0.70	—	0.20	25	透光且均匀的单相
实例 6	0.10	0.60	—	0.30	25	透光且均匀的单相
实例 7	0.10	0.50	—	0.40	25	透光且均匀的单相
实例 8	0.20	0.60	—	0.20	25	透光且均匀的单相
实例 9	0.20	0.50	—	0.30	25	透光且均匀的单相
实例 10	0.20	0.40	—	0.40	25	透光且均匀的单相
实例 11	0.30	0.60	—	0.10	25	透光且均匀的单相

[0167]

实例号：	溶剂组合物：				温度 (°C)	外观
	EC (L)	EMC (L)	DEC (L)	HFE (L)		
实例 12	0.30	0.50	—	0.20	25	透光且均匀的单相
实例 13	0.40	0.40	—	0.20	25	透光且均匀的单相
实例 14	0.45	0.45	—	0.10	25	透光且均匀的单相
实例 15	0	0.35	—	0.65	0	透光且均匀的单相
实例 16	0.05	0.45	—	0.50	0	透光且均匀的单相
实例 17	0.05	0.35	—	0.60	0	透光且均匀的单相
实例 18	0.05	0.25	—	0.70	0	透光且均匀的单相
实例 19	0.10	0.70	—	0.20	0	透光且均匀的单相
实例 20	0.10	0.60	—	0.30	0	透光且均匀的单相
实例 21	0.10	0.50	—	0.40	0	透光且均匀的单相
实例 22	0.20	0.60	—	0.20	0	透光且均匀的单相
实例 23	0.20	0.50	—	0.30	0	透光且均匀的单相
实例 24	0.30	0.60	—	0.10	0	透光且均匀的单相
实例 25	0.30	0.50	—	0.20	0	透光且均匀的单相
实例 26	0.45	0.45	—	0.10	0	透光且均匀的单相
实例 27	0	0.35	—	0.65	-20	透光且均匀的单相
实例 28	0.05	0.45	—	0.50	-20	透光且均匀的单相
实例 29	0.05	0.35	—	0.60	-20	透光且均匀的单相
实例 30	0.05	0.25	—	0.70	-20	透光且均匀的单相
实例 31	0.10	0.70	—	0.20	-20	透光且均匀的单相

实例 32	0.10	0.60	—	0.30	-20	透光且均匀的单相
实例 33	0.10	0.50	—	0.40	-20	透光且均匀的单相
实例 34	0.20	0.60	—	0.20	-20	透光且均匀的单相
实例 35	0.20	0.50	—	0.30	-20	透光且均匀的单相
实例 36	0.30	0.60	—	0.10	-20	透光且均匀的单相
实例 37	0.30	0.50	—	0.20	-20	透光且均匀的单相
实例 38	0.05	—	0.45	0.50	25	透光且均匀的单相
实例 39	0.05	—	0.35	0.60	25	透光且均匀的单相
实例 40	0.10	—	0.80	0.10	25	透光且均匀的单相
实例 41	0.10	—	0.70	0.20	25	透光且均匀的单相
实例 42	0.10	—	0.60	0.30	25	透光且均匀的单相
实例 43	0.10	—	0.50	0.40	25	透光且均匀的单相
实例 44	0.10	—	0.40	0.50	25	透光且均匀的单相
实例 45	0.20	—	0.70	0.10	25	透光且均匀的单相
实例 46	0.20	—	0.60	0.20	25	透光且均匀的单相
实例 47	0.20	—	0.50	0.30	25	透光且均匀的单相
实例 48	0.30	—	0.60	0.10	25	透光且均匀的单相
实例 49	0.30	—	0.50	0.20	25	透光且均匀的单相

[0168]

实例号：	溶剂组合物：				温度 (°C)	外观
	EC (L)	EMC (L)	DEC (L)	HFE (L)		
实例 49	0.30	—	0.50	0.20	25	透光且均匀的单相
实例 50	0.40	—	0.50	0.10	25	透光且均匀的单相
实例 51	0.05	—	0.45	0.50	0	透光且均匀的单相

实例 52	0.05	—	0.35	0.60	0	透光且均匀的单相
实例 53	0.10	—	0.80	0.10	0	透光且均匀的单相
实例 54	0.10	—	0.70	0.20	0	透光且均匀的单相
实例 55	0.10	—	0.60	0.30	0	透光且均匀的单相
实例 56	0.20	—	0.70	0.10	0	透光且均匀的单相
实例 57	0.20	—	0.60	0.20	0	透光且均匀的单相
实例 58	0.30	—	0.60	0.10	0	透光且均匀的单相
实例 59	0.40	—	0.50	0.10	0	透光且均匀的单相
实例 60	0.05	—	0.45	0.50	-20	透光且均匀的单相
实例 61	0.05	—	0.35	0.60	-20	透光且均匀的单相
实例 62	0.10	—	0.80	0.10	-20	透光且均匀的单相
实例 63	0.10	—	0.70	0.20	-20	透光且均匀的单相
实例 64	0.10	—	0.60	0.30	-20	透光且均匀的单相
实例 65	0.20	—	0.70	0.10	-20	透光且均匀的单相

[0169] 实例 66

[0170] 为了测试符合本发明所述的电解质组合物易燃性,将宽 1cm 和长 5cm 的长方形玻璃过滤器浸没在电解质组合物中,制备所述电解质组合物的方法是将 1 摩尔双五氟乙基磺酰亚胺锂 (LiBETI) 溶解于 1L 包含 EC、DEC 和 HFE 的溶剂混合物,在该混合物中上述组分的体积比率是 5/45/50。在从所述玻璃过滤器中去除过量的电解质后,使其通过酒精灯产生的火焰。使玻璃过滤器以每秒大约 20cm 的速度沿其宽度方向通过火焰 (其约 1cm 长度插入火焰中)。每 2 秒重复测试 5 次,直至观测到玻璃过滤器产生连续的火焰。实例 66 的电解质组合物在第三次通过的瞬间产生火焰,但当将玻璃过滤器从火焰上移开时自行熄灭,而没有继续燃烧。在第四次和第五次通过火焰期间,反复观测到瞬间点燃和自行熄灭。

[0171] 比较实例 A

[0172] 以与实例 66 相同的方式实施比较实例 A,不同的是,利用将 1 摩尔 LiBETI 溶解于 1L 包含 EC 和 DEC 的溶剂混合物中的方法制备电解质组合物,在该组合物中上述组分的体积比率是 5/95。在第一次通过火焰期间观测到点燃,并且甚至在将玻璃过滤器从火焰上移开之后,仍发生持续燃烧。

[0173] 实例 67

[0174] 以与实例 66 相同的方式实施实例 67,不同的是,当使玻璃过滤器通过火焰时,不将浸透所述电解质组合物的玻璃过滤器插入火焰中,而是使其在距焰端正上方约 3cm 处通过。在整个测试期间未观测到点燃。

[0175] 比较实例 B

[0176] 以与实例 67 相同的方式实施比较实例 B, 不同的是, 用将 1 摩尔 LiBETI 溶解于 1L 包含 EC 和 DEC 的溶剂混合物的方法制备电解质组合物, 在该组合物中上述成分的体积比率是 5/95。在第一次通过火焰上方期间观测到点燃, 并且甚至在将玻璃过滤器从火焰上方移开之后, 仍发生持续燃烧。

[0177] 实例 68

[0178] 以与实例 66 相同的方式实施实例 68, 不同的是, 用将 1 摩尔 LiBETI 溶解于 1L 包含 EC、DEC 和 HFE 的溶剂混合物的方法制备电解质组合物, 在该组合物中上述组分的体积比率是 30/20/50。实例 68 中的电解质组合物在第三次通过的瞬间产生火焰, 但当将玻璃过滤器从火焰上移开时自行熄灭, 没有继续燃烧。在第四次和第五次通过火焰期间, 反复观测到瞬间点燃和自行熄灭。

[0179] 比较实例 C

[0180] 以与实例 66 相同的方式实施比较实例 C, 不同的是, 通过用将 1 摩尔 LiBETI 溶解于 1L 包含 EC 和 DEC 的溶剂混合物的方法制备电解质组合物, 在该组合物中上述组分的体积比率是 30/70。在第一次通过火焰期间观测到点燃, 并且甚至在将玻璃过滤器从火焰上移开之后, 仍发生持续燃烧。

[0181] 实例 69

[0182] 以与实例 68 相同的方式实施实例 69, 不同的是, 当使玻璃过滤器通过火焰时, 不将浸透所述电解质组合物的玻璃过滤器插入火焰, 而是在距焰端正上方约 3cm 远处通过。在整个测试期间, 未观测到点燃。

[0183] 比较实例 D

[0184] 以与实例 69 相同的方式实施比较实例 D, 不同的是, 用将 1 摩尔 LiBETI 溶解于 1L 包含 EC 和 DEC 的溶剂混合物的方法制备电解质组合物, 在该组合物中上述组分的体积比率是 30/70。在第一次通过火焰期间观测到点燃, 并且甚至在将玻璃过滤器从火焰上移开之后, 仍发生持续燃烧。

[0185] 实例 70 至 76 和比较实例 E 和 F

[0186] 实施实例 70 至 76, 以与比较实例 E 和 F 中电解质组合物表面张力相比较的方法测定本发明电解质组合物表面张力。用将 1 摩尔 LiBETI 溶解于 1L 包含 EC、DEC、EMC 和 HFE 的溶剂混合物的方法制备每个实例的样本, 在这些样本中上述组分的比例不同。然后在 25°C 下测定所述电解质组合物的表面张力。

[0187] 下面的表 II 概括了表面张力、以及存在于用于实例 70 至 76 和比较实例 E 和 F 的每一个溶剂混合物中不同组分的比例。

[0188] 表 II

[0189]

实例号	溶剂组合物				表面张力 (Dyne/cm)
	EC (L)	EMC (L)	DEC (L)	HFE (L)	
实例 70	0.05	0.85		0.1	25.5
实例 71	0.05	0.65		0.3	22.9
实例 72	0.05	0.45		0.5	21.3
实例 73	0.05	0.25		0.7	19.7
实例 74	0.3	0.6		0.1	26.7
实例 75	0.3	0.4		0.3	23.4
实例 76	0.3	0.2		0.5	20.5
比较实例 E	0.05		0.95	0	28.0
比较实例 F	0.3		0.7	0	31.0

[0190] 如表 II 所示, 含有本发明电解质组合物的实例具有比不包含任何 HFE 的比较实例电解质组合物更低的表面张力。相信具有较低表面张力的电解质组合物是优选的, 这是因为具有较低表面张力的电解质组合物可更加顺利地进入到电池包装中, 快速渗透隔板微孔, 并覆盖电极, 从而可更加简便且快捷地装配。

[0191] 实例 77

[0192] 利用包含 γ -丁内酯 (GBL) 和 HFE 的溶剂混合物制备 TEABF_4 (0.1mol/L) 的透光且均匀的溶液, 在该混合物中上述组分的体积比率是 1/1。在露点小于 -90°C 的干燥氩气氛中, 将所得溶液注入三电极电池, 并且使用自动极化系统 (HZ-3000, Hokuto Denko Co., Tokyo, Japan), 以 10mV/sec 电位扫描速率实施循环伏安分析。工作电极为玻璃状碳, 对电极为铂丝, 并且参比电极为锂。在此测试之后, 将少量溶解于 GBL 的二茂铁溶液加入到上述溶液中, 以获得最终 0.01mol/L 的二茂铁浓度。然后 (在相同条件下) 对所得溶液实施第二次循环伏安分析。观测到, 二茂铁氧化还原获得产生的电流为约 3.62V (相对于 Li/Li^+)。由于基于收入过去文献的已知数据计算的二茂铁氧化还原电势为 3.31V (相对于 Li/Li^+), 因此证实, 此测试中的锂参比电极是相当合理的, 并且附图 1 中的观测电势窗口是适当的。

[0193] 比较实例 G

[0194] 以与实例 77 相同的方式实施比较实例 G, 不同的是, 用于溶解 TEABF_4 的溶剂混合物仅包含 GBL。

[0195] 实例 77 和比较实例 G 的伏安图见图 1。对实例 77 和比较实例 G 的伏安图进行比较, 可以得出的结论是, 符合本发明所述的实例 77 中电解质组合物, 更具体地讲, HFE, 具有至少与 GBL 相同水平的抗氧化特性, 其在未达到约 8.5v (相对于 Li/Li^+) 之前不会氧化。在

实例 77 和比较实例 G 伏安图中均观测到约 6.0V (相对于 Li/Li⁺) 的弱氧化电流,因此可以认为,此弱电流来自 GBL 自身,或者 GBL 中所含的任何未知杂质,而不是来自 HFE。因此可以认为,本发明的电解质组合物(是稳定的,同时溶剂电化学分解程度较低的)适合于充电装置最大电压较高的应用,例如在给 Li 离子电池充电 4.2V 以上时。

[0196] 实例 78 至 80 和比较实例 H、I 和 J

[0197] 实施实例 78 至 80,测定使用符合本发明所述的电解质组合物的扣式双电极电池的锂离子沉积/溶解效率,以便与使用比较实例 H、I 和 J 电解质组合物的电池的性能进行比较。扣式双电极电池的装配使用作为工作电极的镍基底,作为对电极的锂,作为隔板的聚丙烯微孔薄膜,和用于每个实例 7880 与比较实例 H、I 和 J 的规定的电解质组合物。对每个电池而言,起初以 0.1mA/cm² 的恒定电流密度使锂在镍基底上电化学沉积 3 小时,接着暂停 10 分钟。然后以 0.1mA/cm² 的恒定电流密度,使镍基底上的锂电化学溶解,直至电池电压为 1.5V,这时增加另一个 10 分钟暂停。将此这一锂沉积/溶解过程定义为一个循环,重复测试 40 个循环。所有循环均在 25°C 下实施。所述对电极包含大于 30mg 的锂,这相当于大约 110mAh 的容量,因此该锂量可以满足此测试的要求。使用以下公式,计算循环效率:

[0198] 锂沉积/溶解效率(%) = [(锂溶解时的电量(mAh))/(锂沉积时的电量(mAh))] × 100

[0199] 下面的表 IIIa 概括了所述电解质组合物(即辅盐和溶剂混合物的类型别),并且下面的表 IIIb 概括了用于每个实例 78 至 80 和比较实例 H、I 和 J 的相应扣式双电极电池的锂沉积/溶解效率。在所有实例和比较实例中,均用将 1 摩尔辅盐溶解于 1L 相应溶剂混合物的方法制备电解质组合物。

[0200] 表 IIIa

[0201]

实例号	辅盐	溶剂混合物(体积比率)
实例 78	LiBETI	EC/DEC/HFE (1/1/1)
比较实例 H	LiBETI	EC/DEC (1/2)
实例 79	LiTFM	EC/DEC/HFE (1/1/1)
比较实例 I	LiTFM	EC/DEC (1/2)
实例 80	LiPF6	EC/DEC/HFE (1/1/1)
比较实例 J	LiPF6	EC/DEC (1/2)

[0202] 表 IIIb

[0203]

实例号：	锂沉积 / 溶解效率 / %				
	循环 1	循环 10	循环 20	循环 30	循环 40
实例 78	91.2	96.8	95.8	96.2	94.9
比较实例 H	90.2	93.6	90.7	88.5	88.4
实例 79	89.4	95.6	95.6	95.0	95.2
比较实例 I	89.9	92.3	90.5	88.4	87.0
实例 80	88.4	94.8	92.7	91.2	91.6
比较实例 J	87.7	91.5	86.7	84.3	83.1

[0204] 实例 81 和比较实例 K、L 和 M

[0205] 实施实例 81, 测定利用符合本发明所述的电解质组合物制备的电池在最大充电电压 4.2V 时的放电速率性能, 以便与使用比较实例 K、L 和 M 的电解质组合物的电池性能进行比较。

[0206] 在实例 81 中, 装配包含正极和负极、聚丙烯微孔膜隔板和电解质组合物的扣式电池。制备正极的方法是将包含用作活性物质的锂钴氧化物、用作电导性物质的乙炔黑、用作粘结剂的聚偏氟乙烯以及用作涂层溶剂的 N-甲基-2-吡咯烷酮的浆液涂布在铝箔上, 干燥涂层并且打上一圈合适尺寸的孔。制备负极的方法是将包含用作活性物质的中间相碳微球、用作电导性物质的石墨、用作粘结剂的聚偏氟乙烯以及用作涂层溶剂的 N-甲基-2-吡咯烷酮的浆液涂布在铜箔上, 干燥涂层并且打上一圈具有合适尺寸的孔。为确保利用正极的锂钴氧化物的重量控制电池容量, 调节正极的活性物质重量, 使其理论计算容量稍小于负极的。用将 1 摩尔 LiPF_6 溶解于 1L 包含 EC/DC/HFE 的溶剂混合物中的方法制备电解质组合物, 在该组混合物中上述组分的体积比率是 5/45/50。

[0207] 为了使电池稳定, 在 25℃ 下进行三次充电 / 放电循环。每个循环均包括利用 0.2CmA 恒定电流为电池充电, 直至 4.2V, 然后使电池以 0.2mA 恒定电流放电, 直至 2.5V。在充电和放电之间, 加入 10 分钟的断路间隔。为证实电池以稳定的充电 / 放电容量工作, 在 25℃ 下进行十次充电 / 放电循环。在每个循环期间, 均利用 0.5CmA 恒定电流为电池充电, 直至 4.2V, 然后利用 4.2V 恒定电压持续充电。当总充电时间达到 3 小时, 或电流衰减至 0.01CmA 时, 终止充电。在十分钟的断路间隔时间后, 使电池以 0.5CmA 恒定电流放电, 直至 2.5V, 加入十分钟断路间隔。然后再一次为经由上述方法证实稳定的电池充电, 并且使电池以 0.2CmA、1CmA、3CmA、9CmA 或 12CmA 的恒定电流放电, 直至电池电压达到 2.5V, 并且测定每个放电速率时的电池容量。在实例 81 中, 0.2CmA 电流时的电池放电容量大于每 1g 电池内锂钴氧化物 129mAh (根据扣式电池中锂钴氧化物的重量计算理论电池容量, 并且使用单位 CmAh)。将 0.2CmA 时的放电容量定义为 100%, 放电速率和所得放电容量间的相互关系见图 2。

[0208] 以与实例 81 电池相同的方式,制备、稳定、证实稳定并测试比较实例 K、L 和 M 的扣式电池,不同的是,比较实例 K、比较实例 L 和比较实例 M 中用于制备电解质组合物的溶剂混合物分别包含体积比率 1/1 的 EC/DEC、体积比率 5/95 的 EC/DEC 和体积比率 5/45/59 的 EC/DEC/DMC。比较实例 K、L 和 M 中电池的放电容量见图 2。

[0209] 如图 2 所示,包括使用本发明电解质组合物的实例 81 电池的测定容量明显高于比较实例电池的那些测定容量,在较高放电电流情况下特别明显。

[0210] 接着,再次使用实例 81 中的测试电池测试它在最大充电电压 4.2V 时的电池充电速率性能。在进行此测试之前,利用上述相同方法再次证实电池的充电 / 放电稳定性和容量,不同的是,仅完成八次充电 / 放电循环。此八次循环中的充电和放电容量大于 (每 1g 电池内锂钴氧化物) 127mAh,并且证实电池工作正常。将此八次循环中的充电容量,即两个充电步骤的总充电容量 (即恒定电流充电和恒定电压充电之和),定义为 100%。然后利用 0.5CmA、1CmA、3CmA 或 6CmA 恒定电流为电池充电,直至电池电压达到 4.2V。在这种情况下,不加入恒定电压充电。

[0211] 同样,再次测试比较实例 K、L 和 M 的测试电池在最大充电电压 4.2V 时的电池充电速率性能。测试方法与用于实例 81 电池的再测试方法相同。实例 81 和比较实例 K、L 和 M 电池的充电速率与所得充电容量之间的相互关系见图 3。

[0212] 包括本发明电解质组合物的实例 81 中电池利用恒定电流充电时的充电容量高于较高充电电流条件下的比较实例 K、L 和 M 电池。

[0213] 进一步测试实例 81 电池的测试电池在最大充电电压 4.2V 时的低温电池放电性能。在进行此测试之前,经由上述相同方法再次证实电池的充电 / 放电稳定性和容量,并且证实电池工作正常,没有任何问题。将此步骤中 25°C 下的最终放电容量定义为 100%。

[0214] 接着,再次以与上文相同的方式给扣式电池充电,然后在环境温度 10、0、-10 或 -20°C 时使电池放电,直至电池电压达到 2.5V。测定每个温度下的容量。在测试期间,即使每次测试的放电温度不同,充电温度却是相同的,即 25°C。

[0215] 同样,进一步测试比较实例 K、L 和 M 的测试电池在最大充电电压 4.2V 时的电池低温放电性能。测试方法与用于实例 81 电池的进一步测试方法相同。放电温度与所得放电容量间的相互关系,以及实例 81 和比较实例 K、L 和 M 电池的所得放电容量见图 4。

[0216] 从图 4 可见,在低温下,包括本发明电解质化合物的实例 81 电池具有比比较实例电池更高的放电容量。此外,与 25°C 室温下的放电容量相比,实例 81 中电池即使在非常低的温度 (-10°C 或 -20°C) 下,也具有大于 90% 的放电容量。这意味着,包括本发明装置的电器甚至在低温下也是可用的,其中低温下的工作时间,如便携式电话的连续呼叫时间,不会短于室温下的工作时间。

[0217] 实例 82

[0218] 在实例 82 中,如实例 81 所述,装配包含正极和负极、聚丙烯微孔膜隔板和电解质组合物的扣式电池,不同的是,阴极活性物质是 $\text{Li}_{1.08}\text{Ni}_{0.38}\text{Co}_{0.16}\text{Mn}_{0.38}\text{O}_2$ (一类可用物质 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{O}_2$ 中的一个,其中 $0.8 \leq a \leq 1.2$, $0 \leq b \leq 1$, $0 \leq c \leq 1$, 和 $0 \leq d \leq 1$), 并且电解质化合物是 1mol LiPF_6 与 1L 包含 EC/EMC/HFE 的溶剂混合物的溶液,在该溶剂混合物中上述组分的体积比例是 5/45/50。根据电池中 $\text{Li}_{1.08}\text{Ni}_{0.38}\text{Co}_{0.16}\text{Mn}_{0.38}\text{O}_2$ 的重量计算理论电池容量,并且使用单位 CmAh。在 25°C 下,首先用 0.5CmA 恒定电流为电池充电,直至 4.4V,

然后用 4.4V 恒定电压为电池持续充电。当总充电时间达到三小时,或电流衰减至 0.05CmA 时,终止充电,其后加入 10 分钟断路间隔时间。然后,使电池以 0.5CmA 恒定电流放电,直至 3.0V,加 10 分钟断路间隔时间。将此充电/放电循环重复 30 次,并且证实电池在以稳定的充电/放电容量工作。第 30 次循环时的放电容量为每 1g $\text{Li}_{1.08}\text{Ni}_{0.38}\text{Co}_{0.16}\text{Mn}_{0.38}\text{O}_2$ 150mAh/g。

[0219] 然后,将电池再次充电至 4.5V 并使测试电池利用 4.5V 执行上述充电/放电循环另外 30 次。最大 4.5V 的 30 个循环的循环次数和放电容量间的相互关系见图 5。

[0220] 实例 83 和比较实例 N 和 P

[0221] 实施实例 83,以测定使用本发明电解质组合物制备的电池在最大充电电压大于 4.2V 时的内部阻抗,并将其与根据比较实例 N 和 P 制备的电池内部阻抗进行比较。

[0222] 在实例 83 中,利用与实例 82 电池类似的方式装配扣式电池。使电池以最大充电电压 4.4V 下完成十个充电/放电循环。然后分别利用最大充电电压 4.5 和 4.6V 再实施十个充电/放电循环,共进行三十个充电/放电循环(分别利用最大充电电压 4.4、4.5 和 4.6V 进行 10 个充电/放电循环)。然后在 25°C 下,再次利用 4.6V 最大充电电压将电池充电,断路并使用自动极化系统 HZ-3000(Hokuto Denko Co., Tokyo, Japan) 和频率响应分析仪 5020(NF Co., Yokohama, Japan),测定扣式电池的 AC 阻抗。利用科尔-科尔图半圆直径采用曲线拟合技术测定电池的实际阻抗值。如果科尔-科尔图具有两个或多个半圆,则使用低频端观测的最大一个半圆用于计算电池阻抗。实例 83 电池中扣式电池的阻抗为 130ohm。然后,利用恒定电压 4.6V 为同一扣式电池持续充电共 40 小时,使用上述方法再次测定阻抗,实测值为 245ohm。最后,在总计实施 140 小时的恒定电压充电后,进行第三次阻抗测定,最终阻抗值为 401ohm。

[0224] 以与实例 83 电池相同的方式,制备并测定比较实例 N 和 P 中的类似扣式电池,不同的是,比较实例 N 和 P 中电池的电解质溶剂混合物分别包含 50/50 和 5/95 体积比率的 EC/EMC。下面的表 IV 概括了实例 83 和比较实例 N 和 P 中每个电池的内部阻抗。

[0225] 表 IV

[0226]

实例号	阻抗 /ohm (4.6V 以前 -40 小时 恒定电压充电)	阻抗 /ohm (4.6 以后 -40 小时 恒定电压充电)	阻抗 /ohm (4.6V 以后 -140hr 小时恒定电压充电)
实例 83	130	245	401
比较实例 N	436	750	2650
比较实例 P	304	635	1190

[0223] 如表 IV 所示,包括本发明电解质组合物的电池不仅在初始时具有较低的阻抗,而且甚至在长时间恒定电压充电(加入被称为点滴式充电的条件)后,阻抗仍较少增加。此外,在此实例中,使用 $\text{Li}_{1.08}\text{Ni}_{0.38}\text{Co}_{0.16}\text{Mn}_{0.38}\text{O}_2$ 作为阴极,并且同时将最大充电电压设置为 4.6V,以示出根据本发明制备的电池对电池阻抗的可控性是非常有效的,即使是在高电压型锂离子电池中也不例外。

[0224] 此外,本文实例 83 和比较实例 N 和 P 中的阻抗值应被理解为相对结果,而不是绝对值。一般来讲,电池阻抗由多种因素决定,例如电极活性物质的颗粒形状,制备涂层或非涂层电极的方法,电池装配方法,两个电极间的距离和迎面面积,以及电池形状,如圆柱形、棱柱形、薄层形、扣形,等。因此,即使任何第三方试图使用与此实例完全相同的电解质制剂来制备电池,如果,例如,他们的电池形状不同,则必然不是获得相同的绝对阻抗值。然而,如果仅仅是电解质制剂不同,而其它所有条件相同,则有可能观测到相似的阻抗相对值。

[0225] 对于本领域的技术人员显而易见的是,在不脱离本发明的范围和精神的前提下,可对本发明进行各种不可预料的修改和更改。应该理解,本发明不旨在不当地受限于本文所述的示例性实例和实例,并且上述实例和实例仅以举例的方式提出,同时本发明的范围仅旨在受限于本文所述的权利要求书。

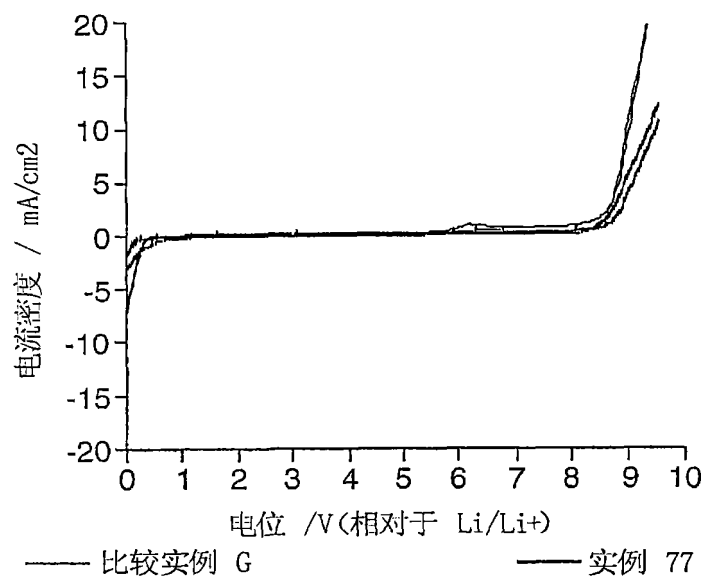


图1

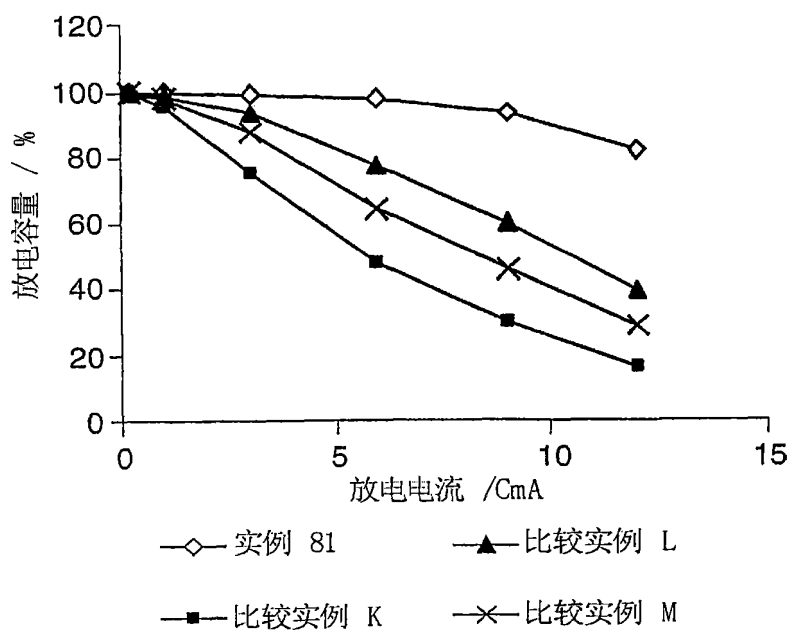


图2

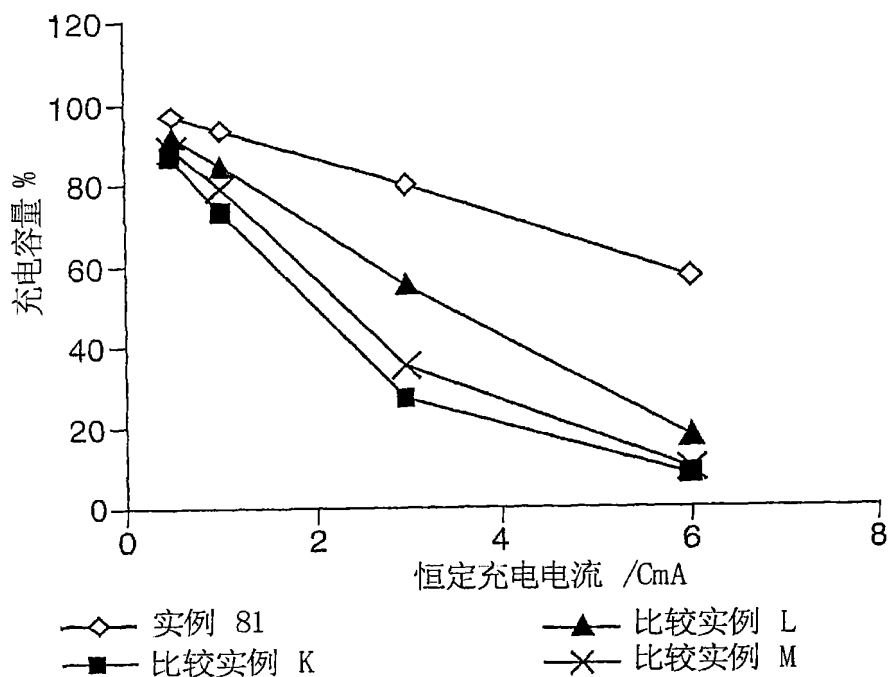


图3

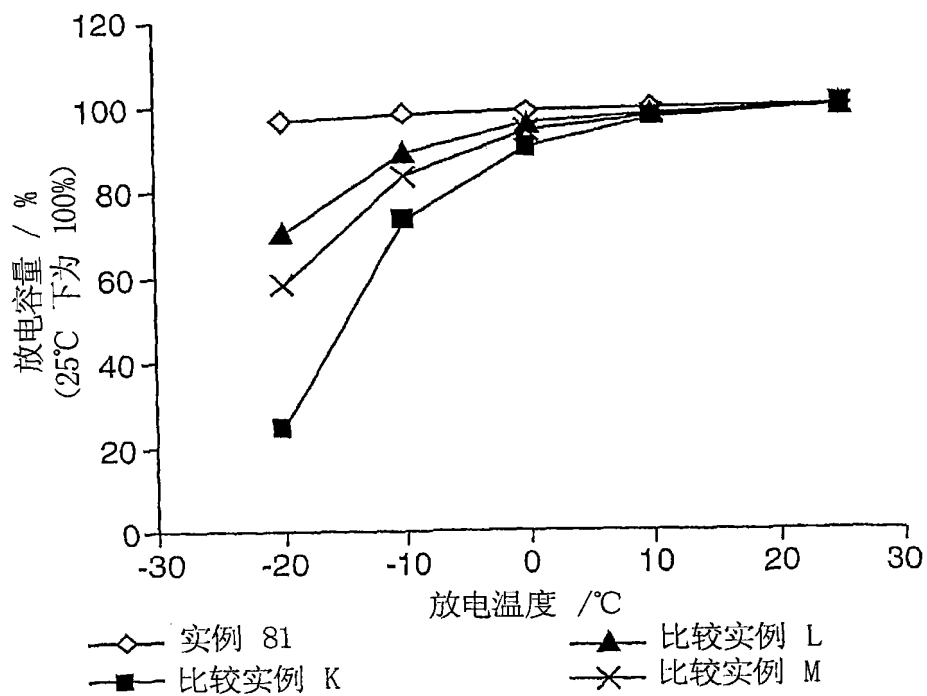


图4

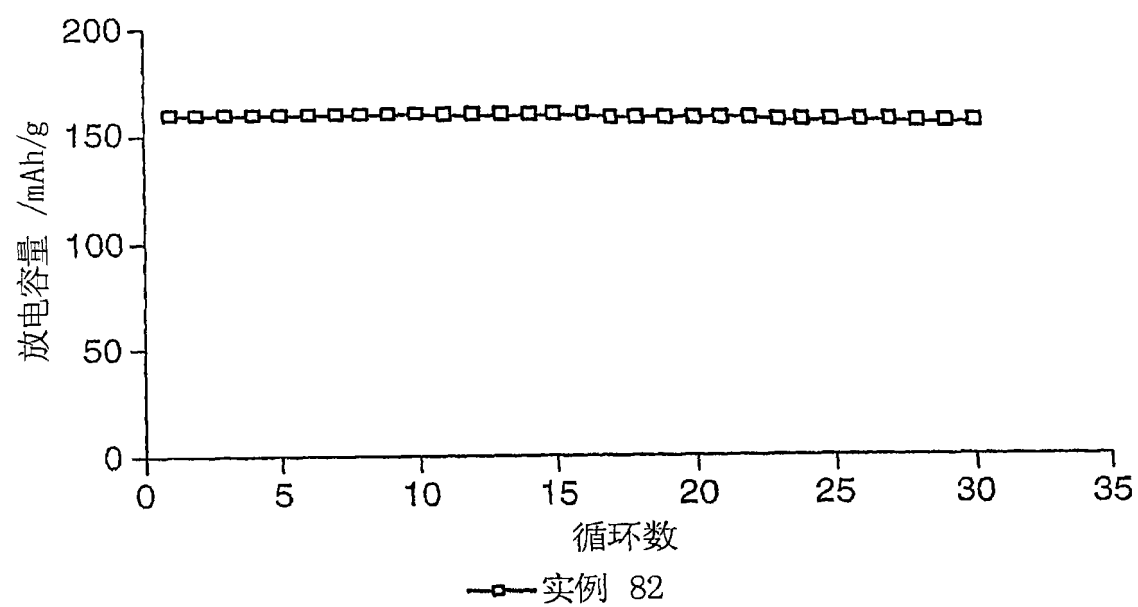


图5