



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106785047 A

(43)申请公布日 2017.05.31

(21)申请号 201611224020.2

(22)申请日 2016.12.27

(71)申请人 中国科学院上海有机化学研究所
地址 200032 上海市徐汇区零陵路345号

(72)发明人 肖吉昌 林锦鸿 赵艳格

(74)专利代理机构 上海弼兴律师事务所 31283
代理人 薛琦 王卫彬

(51)Int.Cl.

H01M 10/0568(2010.01)

H01M 10/0565(2010.01)

H01M 10/0525(2010.01)

权利要求书2页 说明书11页 附图2页

(54)发明名称

电解液、电解质、聚合物电解质,其制备方法与应用

(57)摘要

本发明公开了一种电解液、电解质、聚合物电解质,其制备方法与应用。本发明中的LiPBFO电解液的制备方法,包括以下步骤:保护气体保护下,有机溶剂中,磷酸锂、氟化锂与三氟化硼气体反应,即可;其中,氟化锂与磷酸锂的质量比为0.01:1~5:1,三氟化硼与磷酸锂的质量比为0.8:1~13:1。本申请的电解质电导率高、价格低廉,且其制备方法简单。

1. 一种LiPBF0电解液的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:保护气体保护下,有机溶剂中,磷酸锂、氟化锂与三氟化硼气体反应,即可;其中,氟化锂与磷酸锂的质量比为0.01:1~5:1,三氟化硼与磷酸锂的质量比为0.8:1~13:1。

2. 如权利要求1所述的LiPBF0电解液的制备方法,其特征在于,

所述的氟化锂与磷酸锂的质量比为0.025:1~2.5:1;

和/或,所述的三氟化硼与磷酸锂的质量比为1.5:1~8:1;

和/或,所述的保护气体为氮气;

和/或,所述的有机溶剂为碳酸酯类溶剂、酯类溶剂、醚类溶剂、酮类溶剂、腈类溶剂、酰胺类溶剂和砜类溶剂中的一种或多种;

和/或,所述磷酸锂、氟化锂和三氟化硼的总质量,与所述有机溶剂的质量比为1:2~1:20;

和/或,所述反应的反应温度为0~200℃;

和/或,所述的电解液的制备方法进一步选自以下操作中的任意一种:操作(1):向所述磷酸锂、氟化锂和有机溶剂的混合液中通入三氟化硼气体,反应;操作(2):向所述磷酸锂和有机溶剂的混合液中通入三氟化硼气体,后与氟化锂混合,反应。

3. 如权利要求2所述的LiPBF0电解液的制备方法,其特征在于,

所述的碳酸酯类溶剂为碳酸二乙酯、碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸甲丙酯、二乙基碳酸酯和甲基碳酸乙烯酯中的一种或多种;

和/或,所述的酯类溶剂为乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸正丙酯、乙酸叔丁酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、正丁酸甲酯、正丁酸乙酯、 γ -羟基丁酸内酯、戊内酯和己内酯中的一种或多种;

和/或,所述的醚类溶剂为四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、环戊基甲醚、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、二甘醇二甲醚、四甘醇二甲醚和二丁醚中的一种或多种;

和/或,所述的酮类溶剂为环己酮;

和/或,所述的腈类溶剂表示为R-CN,其中R为C₂-C₂₀的直链或支链烷基、或C₂-C₂₀的环烷基;

和/或,所述的酰胺类溶剂为二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺和N-甲基-噁唑-2-酮中的一种或多种;

和/或,所述的砜类溶剂为环丁砜;

和/或,所述磷酸锂、氟化锂和三氟化硼的总质量,与所述有机溶剂的质量比为1:5~1:14;

和/或,所述反应的反应温度为20℃~130℃;

和/或,操作(1)或操作(2)中,通入三氟化硼气体时,控制反应液的温度为0~100℃,优选20℃~80℃;

和/或,操作(1)或操作(2)中,所述的三氟化硼气体的通气速率为10~50克/小时,优选10.4~38克/小时;

和/或,操作(1)中,通入三氟化硼气体完成后,反应1~25小时,优选3~6小时;

和/或,操作(2)中,与氟化锂混合后,反应2~8小时。

4. 如权利要求1~3任一项所述的LiPBF0电解液的制备方法,其特征在于,所述电解液的制备方法中,当所述的反应结束后,还进一步包含以下的后处理操作:将反应结束后的反

应液过滤,得到所述的电解液,即可。

5. 一种如权利要求1~4任一项所述的LiPBF0电解液的制备方法制备得到的电解液。

6. 一种电解质的制备方法,其特征在于,将权利要求4所述的电解液除溶剂,得到所述的电解质,即可;所述的除溶剂方法优选蒸馏;所述的蒸馏优选常压蒸馏或减压蒸馏;所述的蒸馏的温度优选50~170℃。

7. 一种如权利要求6所述的电解质的制备方法制备得到的电解质。

8. 一种聚合物电解质的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:溶剂中,将如权利要求7所述的电解质,增塑剂,高分子聚合物和多孔性聚合物膜混合均匀,即可。

9. 如权利要求8所述的聚合物电解质的制备方法制得的聚合物电解质。

10. 一种如权利要求4所述的电解液、如权利要求7所述的电解质、或如权利要求9所述的聚合物电解质在制备锂离子电池中的应用。

电解液、电解质、聚合物电解质,其制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种电解液、电解质、聚合物电解质,其制备方法与应用。

背景技术

[0002] 锂电池最早是由爱迪生发明的一类由锂金属和锂合金为负极材料,使用非水电解质溶液的电池。由于锂金属非常活泼,因此它的适用性受到了很多限制。随着科学技术的发展和进步,锂电池的种类也随之增多,现阶段锂电池的种类主要有以下几种:含有金属锂的电池、含有锂合金的电池、锂离子、锂聚合物电池。锂电池具有自身薄、体积小、重量轻和容量大等特点。

[0003] 锂离子电池在充放电过程中,电解质溶液或聚合物凝胶电解质在其中起着重要的作用,架起了连接正、负电极的桥梁。电池电解质自身的性质对电池的影响很大,选好电解质是获得高容量、长循环寿命和良好安全性能的关键。锂离子电池电解质必须满足以下性质:1、电解质盐在有机溶剂中有较高的溶解度或者容易与高分子单体形成聚合物凝胶电解质,易于解离,在电解液中具有较高的电导率;2、具有良好的化学稳定性(不与电极活性物质等发生反应),也具有较宽的电化学稳定性窗口,以及良好的热稳定性(最好在-40~60℃范围内稳定性好);3、绿色环保,分解产物对环境危害小;4、成本低,易于制备。

[0004] 目前常用的锂离子电池电解质溶液是线型与环状碳酸酯混合溶剂与六氟磷酸锂组成的混合溶液。六氟磷酸锂最早是由美国著名氟化学家J.H.Simmons在20世纪50年代制备出来的(Simmons J.H.Fluorine chemistry [M].New York:Academic Press Inc,1950:164.),具有良好的离子电导率和电化学稳定性,且废旧电池处理简单,对生态环境影响小,是当今锂离子电池首选的电解质材料。国内外对六氟磷酸锂的合成进行了大量的研究,合成方法归纳为以下四类:1、气-固反应法;2、HF溶剂法;3、配合物法;4、溶液法。目前,国内外合成六氟磷酸锂工艺主要是HF溶剂法,其工艺:无水氟化氢与五氯化磷反应生成五氟化磷和氯化氢,氯化氢用工业稀盐酸吸收;再将五氟化磷通入氟化锂的氟化氢溶液,生成产品六氟磷酸锂([1] 罗斗灿,禹炳元,朴淳弘等CN99122984.3 [P].2000-08-16; [2] Tokunaga Atsushi,Kawashima Tadayuki,et.al.JP11171518 [P].1997-08-12)。

[0005] 目前广泛使用的锂电池电解质材料六氟磷酸锂有如下四个方面的缺点:

[0006] 一、六氟磷酸锂的热稳定差,即使是纯的六氟磷酸锂在30℃就会缓慢分解,分解产物五氟化磷会和溶剂作用,生成二氧化碳,对电池极为不利;

[0007] 二、六氟磷酸锂对水非常敏感,10ppm的水就会使其分解,分解产物会和溶剂形成醇,且第一次充放电时会消耗负极的锂离子(Li⁺),使不可逆容量增大,同时产生的氢气对电池也极为不利,存在安全隐患。

[0008] 三、产品中残留或水解生成的氟化氢对六氟磷酸锂的水解会起到促进的作用;

[0009] 四、作为电解质的六氟磷酸锂要求纯度高、游离酸与水份低,但由于本身极易吸潮分解,因此生产难度大,对原材料及设备要求苛刻,属典型的高科技、高危生产环境、高难度生产的“三高”技术产品,导致采用六氟磷酸锂为材料的锂电池电解质成本高。

[0010] 鉴于上述缺点,目前采用六氟磷酸锂为电解质的锂电池主要用于小型的移动电源,而随着动力电池的发展,要求电池有更大的容量、更高的充放电效率、更高的安全性、适应在电动汽车上使用,人们在不断的开发新型电解质材料,锂电池电解质材料开发主要集中在如下的三个方面:

[0011] 一、目前一种研究方向是对现有的六氟磷酸锂进行改性,添加一些助剂(添加剂)来克服其缺点,Schumann,Bernd等人在专利中报道这些助剂([1] Schumann,Bernd; Koenigsmann,Martin Holger,W02008151902A1,(2008);[2] Koenigsmann,Martin Holger; Schumann,Bernd,DE 102007027666A1,(2008).),在电解质中添加助剂来改善锂电池的性能。在电解质中常用的添加剂主要是a.过充电保护添加剂,加入这些添加剂防止过度充电引起的安全事故,这类添加剂主要是苯甲醚类化合物([1] Kang,E.;Kang,K.;Lee,H.;Woo,J.,EP2089931(LG Chem Ltd.):2007;[2] Shimizu,R.;Adachi,M.,JP3809657(Sony Co.):1995);b.防止电解质燃烧的添加剂,这类物质主要是磷酸酯类化合物,添加这类物质能有效地防止火灾事故的发生([1] Ue,M.;JP 3274102(Mitsubishi Chemical Co.):1999;[2] Kajiwara,N.;Ogino,T.;Miyazaki,T.;Kawagoe,T.;JP3055358(Bridgestone Ltd.):1994.);c.防止腐蚀电池部件的添加剂,这类化合物主要是含有氰基的化合物,来防止电解质腐蚀电池的其他部件(Hamamoto,T.;Abe,K.;Ushigoe,Y.;Matsumori,US6881522(Ube Industries,Ltd.):2002.)。因此在电解质中加入一些添加剂主要是改善锂电池的一些使用方面的性能,要大幅度提高锂电池的性能,使它满足动力电池的要求,很难通过添加一些助剂使锂电池符合动力电池的要求。

[0012] 二、采用一种新型的锂盐,专利CN105293512A(2016)和CN104276579A(2015)报道了四氟硼酸锂的新型制备方法,采用硼烷与氟气反应制备得到高纯的三氟化硼,然后采用无水氟化氢作溶剂,三氟化硼与氟化锂发生反应,得到电化学性能优良的四氟硼酸锂做为锂电池的电解质。另外、六氟磷酸锂是一种性能优良的电解质材料,由于其对人和环境的毒害大,而限制了其使用([1] I.Rey,P.Johansson,J.Lindgren,J.C.Lassègues,J.Groncin,L.Servant,J.Phys.Chem.A 1998,102,3249-3258)。双三氟甲基磺酰亚胺锂($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$)具有稳定性高、低温性能优异、环境更友好等明显优点,有望成为新一代动力锂离子电池电解质用锂盐,但因对正极铝集流体有腐蚀未实现产业化,另外,双三氟甲基磺酰亚胺锂合成和纯化都不容易,对生产工艺和设备要求高,因此电解质的成本高(L.Xue,C.W.Padgett,D.D.DesMarteau,W.T.Pennington,Solid State Sci.2002,4,1535-1545.)。

[0013] 三、另外一种发展方向就是采用多种锂盐进行复配,由于采用不同的阴离子之间可能产生正的协同效应,这种方法是获得性能良好,价格便宜的电解质材料的一种有效途径,由于目前没有合适的理论指导,只能通过大量的实验来获得性能优良的电解质材料。Miyasato,Masataka等人在专利中(Miyasato,Masataka;Fujiyama,Satoko;Hayashi,Takashi;Kobayashi,Takeshi.JP20130092924(2013),W02014175225A1(2014),TW201501392A(2014).)报道了含有B、F、P、O、有机基团等元素或基团组成的复杂阴离子形成的锂盐,该锂盐可以制成电解质溶液,也可以制成聚合物电解质,其性能优良,但是该电解质材料结构复杂、不易合成、找到一种性能优良的复合型电解质是很困难的事。

[0014] Shinmei,Kenichi等人在专利中报道采用有机羧酸锂盐和/或草酸锂盐与三氟化硼络合得到新型的电解质,采用该电解质组装的电池循环使用寿命长([1] Shinmei,

Kenichi;Yoshida,Chie,JP 2014165136A(2014);[2]Dssanayake Aluthge,Rasika;Toyokawa,Takuya;Kano,Masashi,JP 2014049326A(2014);[3]Shinmei,Kenichi;Heishi,Suguru,JP 2014009202A(2014);[3]Shinmei,Kenichi;Yoshida,Chie;Kano,Masashi,JP 2013209355A(2013);[4]Sanjeewa,Dassanayake Artuge Rasika;Kano,Masashi,JP 2012209144A(2012).),采用有机羧酸锂盐和/或草酸锂盐与三氟化硼络合得到的电解质具有制备工艺简单,产品的生产成本低廉等优点,但是有机羧酸锂盐、草酸锂盐热稳定性差,在高温下分解放出二氧化碳气体,若在动力电池中使用,由于大功率的充放电必然引起电解质温度升高而导致电解质部分分解放出二氧化碳气体,羧酸、草酸锂盐与三氟化硼复合的电解质在使用的过程中有安全问题,不易在动力电池领域推广使用。

[0015] 因此,本领域亟需一种电导率高、价格低廉、制备简单的锂电池电解质。

发明内容

[0016] 本发明所要解决的技术问题是为了克服现有的作为锂电池电解质的物质电导率低、成本高、制备方法复杂等缺点,而提供了一种电解液、电解质、聚合物电解质,其制备方法与应用。本申请的电解质电导率高、价格低廉,且其制备方法简单。

[0017] 为了寻找性价比优良的电解质材料,发明人对氟化锂(LiF)、氯化锂(LiCl)、溴化锂(LiBr)、磷酸锂(Li₃PO₄)、四氟硼酸锂(LiBF₄)、高氯酸锂(LiClO₄)、硫酸锂(Li₂SO₄)等无机锂盐反复的进行复配实验,所选的这些锂盐容易制备和纯化,价格低廉,但是制备锂电池电解质材料,发现得到的电解质材料性能不够理想。选用锂离子含量高的锂盐,有利于提高电解质材料中锂离子的浓度,来提高电解质材料的性能,比如氟化锂中锂离子的含量高(26.6%),但是由于锂正离子与氟负离子的结合能大,结合紧密,在电解质中不易电离,其电导率不高,因此不是一种理想的电解质材料。发明人通过大量的实验发现,通入三氟化硼(BF₃)气体进行锂盐的复配反应可得到一种性能优良的电解质材料。

[0018] 本发明提供一种LiPBFO电解液的制备方法,包括以下步骤:保护气体保护下,有机溶剂中,磷酸锂、氟化锂与三氟化硼气体反应,即可;其中,氟化锂与磷酸锂的质量比为0.01:1~5:1,三氟化硼与磷酸锂的质量比为0.8:1~13:1。

[0019] 所述的LiPBFO电解液的制备方法中,所述的氟化锂与磷酸锂的质量比优选0.025:1~2.5:1(例如2:1、0.9:1、0.67:1、0.45:1、0.23:1或0.022:1)。所述的三氟化硼与磷酸锂的质量比优选1.5:1~8:1(例如1.6:1、1.8:1、2.1:1、2.3:1、3.2:1、3.4:1、3.8:1或7.6:1)。所述的LiPBFO电解液制备流程图一般如图1所示。

[0020] 所述的LiPBFO电解液的制备方法中,所述的有机溶剂可为本领域该类反应常规使用的溶剂,优选碳酸酯类溶剂、酯类溶剂、醚类溶剂、酮类溶剂、腈类溶剂、酰胺类溶剂和砜类溶剂中的一种或多种。所述的碳酸酯类溶剂优选碳酸二乙酯(DEC)、碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸甲丙酯、二乙基碳酸酯和甲基碳酸乙烯酯中的一种或多种;更优选碳酸二乙酯、碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯和碳酸甲丙酯中的一种或多种。所述的酯类溶剂优选乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸正丙酯、乙酸叔丁酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、正丁酸甲酯、正丁酸乙酯、 γ -羟基丁酸内酯、戊内酯和己内酯中的一种或多种。所述的醚类溶剂优选四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、环戊基甲醚、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、二甘醇二甲醚、四甘醇二甲醚和二丁醚中的一种或多种。所述的酮类溶剂优选环己酮。

所述的腈类溶剂一般表示为R-CN,其中R一般为C₂-C₂₀的直链或支链烷基、或C₂-C₂₀的环烷基(例如乙腈)。所述的酰胺类溶剂优选二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺和N-甲基-噁唑-2-酮(NMO)中的一种或多种。所述的矾类溶剂优选环丁矾。所述的有机溶剂的用量可参照本领域常规进行选择,所述磷酸锂、氟化锂和三氟化硼的总质量,与所述有机溶剂的质量比优选1:2~1:20,更优选1:5~1:14(例如1:4.7、1:4.8、1:5.1、1:5.9、1:7、1:7.5或1:7.6)。

[0021] 所述的LiPBF0电解液的制备方法中,所述反应的反应温度可参照本领域该类反应的常规进行选择,反应温度为0~200℃,优选20~130℃(例如30℃、40℃、50℃、70℃、80℃、100℃或120℃)。

[0022] 所述的LiPBF0电解液的制备方法中,可进一步选自以下操作中的任意一种:操作(1):向所述磷酸锂、氟化锂和有机溶剂的混合液中通入三氟化硼气体,反应;操作(2):向所述磷酸锂和有机溶剂的混合液中通入三氟化硼气体,后与氟化锂混合,反应。通入三氟化硼气体时,优选控制反应液的温度为0~100℃(例如20℃、40℃、50℃、70℃或80℃)。所述的三氟化硼气体的通气速率一般可以使该类反应正常进行即可,优选10~50克/小时(例如10.4克/小时、11.2克/小时、13克/小时、15.2克/小时、16.9克/小时、17.2克/小时、18.1克/小时、18.5克/小时或38克/小时)。通入三氟化硼气体的时间优选1~25小时(例如2小时、3小时、4小时、5小时、8小时或12小时)。操作(1)中,通入三氟化硼气体完成后,优选反应1~24小时(例如3小时、4小时或6小时)。操作(2)中,与氟化锂混合后反应的反应时间优选2~8小时。

[0023] 所述的LiPBF0电解液的制备方法中,还可包括吸收三氟化硼尾气的步骤(该步骤一般用于处理未反应的三氟化硼气体);优选用碱液吸收三氟化硼尾气;所述的碱液可为本领域中常规的用于吸收三氟化硼的碱液,所述的碱也优选为碱水溶液;所述的碱优选氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铷、氢氧化铯、氢氧化镁、氢氧化钙、氢氧化锶、氢氧化钡、碳酸钠、碳酸钾、磷酸钠、磷酸钾和氨水中的一种或多种。所述的碱液更优选为氢氧化钠水溶液。

[0024] 所述的LiPBF0电解液的制备方法中,当所述的反应结束后,还可进一步包含以下的后处理操作:将反应结束后的反应液过滤,得到所述的电解液,即可。

[0025] 本发明还提供了如上所述的LiPBF0电解液的制备方法制得的电解液。

[0026] 本发明还提供了一种电解质的制备方法,包括以下步骤:将如上所述的电解液除溶剂,即可。(所述的电解质的制备流程图一般如图2所示)

[0027] 所述的电解质的制备方法可以参照本领域的常规进行,一般为将所述的电解液过滤,滤液除溶剂,即可。

[0028] 所述的电解质的制备方法中,所述的除溶剂方法可以参照本领域常规进行选择,优选蒸馏;所述的蒸馏优选常压蒸馏或减压蒸馏;所述的蒸馏的温度一般按照溶剂的种类,结合本领域常识进行选择,优选50~170℃(例如50、60、70、80、90、140、150或160℃)。

[0029] 如上所述的电解质的制备方法制得的电解质中,优选包含8%~14%硼(B)、50%~75%氟(F)、6%~9%锂(Li)、2%~12%磷(P)和5%~20%氧(O),所述的百分比为各元素占电解质的质量百分比,各元素的质量含量之和为100%(本申请的电解质又可以称为LiPBF0电解质)。所述的硼占所述电解质的质量百分比更优选9.4%~11.2%(例如10.1%、10.5%、10.6%或10.7%);所述的氟占所述电解质的质量百分比更优选54.2%~74.1%(例如58%、59%、59.7%、65.3%、65.5%、66.2%、66.5%或67.5%);所述的锂占所述电解

质的质量百分比更优选6.5%~8.4% (例如6.7%、6.9%、7.2%或7.3%);所述的磷占所述电解质的质量百分比更优选2.5%~9.4% (例如4.7%、5.2%、5.4%、7.5%或8%);所述的氧占所述电解质的质量百分比更优选5.1%~19.6% (例如9.7%、10.8%、11.2%、11.4%、15.5%、15.6%或16.6%)。

[0030] 本发明还提供了一种如上所述的电解质的制备方法制得的电解质。

[0031] 本发明还提供了一种聚合物电解质的制备方法,包括以下步骤:溶剂中,将如上所述的电解质,增塑剂,高分子聚合物和多孔性聚合物膜混合均匀,即可。所述的聚合物电解质的制备方法的流程工艺图可如图3所示。

[0032] 所述的聚合物电解质的制备方法中,所述的溶剂的种类可以参照本领域常规进行选择,优选烷烃类溶剂、醇类溶剂、腈类溶剂、酰胺类溶剂、酸类溶剂、酮类溶剂、砜类溶剂、醚类溶剂和酯类溶剂中的一种或几种。所述的烷烃类溶剂优选石油醚。所述的醇类溶剂优选甲醇和/或乙醇。所述的腈类溶剂优选乙腈。所述的酰胺类溶剂优选N,N-二甲基甲酰胺和/或N-甲基吡咯烷酮。所述的酸类溶剂优选乙酸。所述的酮类溶剂优选丙酮。所述的砜类溶剂优选二甲基亚砜。所述的醚类溶剂优选四氢呋喃。所述的酯类溶剂优选乙酸乙酯。所述的溶剂的用量可以参照本领域常规进行选择,所述的溶剂与所述的电解质的质量比优选2:1-10:1。

[0033] 所述的聚合物电解质的制备方法中,所述的增塑剂可为本领域常规使用的增塑剂,优选碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、四氢呋喃(THF)、 γ -丁内酯(γ -BL)和三乙二醇二甲醚(TEGDME)中的一种或多种。

[0034] 所述的聚合物电解质的制备方法中,所述的高分子聚合物优选聚氧化乙烯(PEO)聚合物、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)聚合物、聚丙烯腈(PAN)、聚偏氟乙烯(PVDF)、聚偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物(PVDF-HFP)中的一种或多种。所述的聚丙烯腈优选分子量为 $5\sim 6\times 10^6$ 的聚丙烯腈。

[0035] 所述的聚合物电解质的制备方法中,所述的多孔性聚合物膜的种类可以参照本领域常规进行选择,优选聚酰胺-酰亚胺(PAI),更优选为 $5\sim 6\times 10^5$ 聚酰胺-酰亚胺。

[0036] 所述的聚合物电解质的制备方法中,所述的电解质、增塑剂、高分子聚合物、多孔性聚合物膜的质量比优选为1:(1-5):(10-40):(40-10)。所述的聚合物电解质的制备方法优选包括以下步骤:将所述的电解质、所述溶剂、所述增塑剂混合得混合液A,混合液A与所述高分子聚合物混合得混合液B,混合液B浇注于所述多孔性聚合物膜中,浸泡,干燥,得到所述的聚合物电解质,即可。所述的混合液A的制备中,优选为将所述电解质与所述溶剂混合后,再与所述增塑剂进行混合,得到所述的混合液A。所述的混合液B的制备中,优选为将所述的高分子聚合物加入到所述的混合液A中,得到均匀稠状液体即为所述的混合液B。所述浸泡的时间可参照本领域常规进行选择,优选3-12小时(例如6小时)后。所述的干燥方法和条件参照本领域常规进行选择,优选为在80-150°C(例如120°C)干燥2-20小时(例如8小时),后在60-150°C(例如80°C)下真空干燥2-12小时(例如8小时)。

[0037] 本发明还提供了一种由上所述的聚合物电解质的制备方法制备得到的聚合物电解质。

[0038] 本发明还提供了一种如上所述的电解液在制备锂离子电池中的应用。

[0039] 本发明还提供了一种如上所述的电解质在制备锂离子电池中的应用。

- [0040] 本发明还提供了一种如上所述的聚合物电解质在制备锂离子电池中的应用。
- [0041] 在不违背本领域常识的基础上,上述各优选条件,可任意组合,即得本发明各较佳实例。
- [0042] 本发明所用试剂和原料均市售可得。
- [0043] 本发明中的电解质与现有技术相比具有如下四个方面的优点和技术优势:
- [0044] 1. 制备原料廉价易得,使用的锂盐(磷酸锂和氟化锂)在室温下稳定,易于纯化;
- [0045] 2. 本申请的电解质是一种LiPBF0电解质,其制备工艺过程简单,适合于工业化大规模的生产,生产成本低,不同于六氟磷酸锂,本发明中的电解质制备工艺和废电池的回收过程可具备绿色环保,不污染环境的优点。
- [0046] 3. 本申请的电解质热稳定性好,对水分不敏感,电化学性能优越,通过与六氟磷酸锂电解质进行了对比试验发现本申请的电解质的电导率高(可达14.3~19.3mS/cm),组装成锂电池后,可具有冲放电效率高,循环寿命长的优点。
- [0047] 4. 本发明的电解质中含有磷酸根离子,磷酸根离子本身是一种阻燃剂,不易燃烧,故该电解质可具有良好的安全性能,适合运用于动力电池的电解质。

附图说明

- [0048] 图1为LiPBF0电解液制备流程图。
- [0049] 图2为电解质制备流程图。
- [0050] 图3为聚合物电解质制备流程图。

具体实施方式

[0051] 下面通过实施例的方式进一步说明本发明,但并不因此将本发明限制在所述的实施例范围之中。下列实施例中未注明具体条件的实验方法,按照常规方法和条件,或按照商品说明书选择。

[0052] 在以下的实施例和对比例中,电解质及电解质溶液的元素组成确定方法如下:氧元素(O)的含量采用元素分析仪测定;硼元素(B)、磷元素(P)、锂元素(Li)采用ICP等离子体光谱仪测定;氟离子(F⁻)、磷酸根离子(PO₄³⁻)、四氟硼酸根离子(BF₄⁻)采用离子色谱仪测定其含量,最后把测试结果归类折算为电解质的质量百分含量。

[0053] 在以下的实施例和对比例中,反应装置和三氟化硼气体的通入方法如下:三氟化硼钢瓶放于电子称上,采用不锈钢管连接三氟化硼钢瓶、针形阀和流量计,采用四氟管连接流量计、缓冲瓶,从缓冲瓶中出来的三氟化硼气体采用四氟塑料管导入三口瓶;在装有机机械搅拌器的三口瓶上接入回流冷凝管,采用自来水通入冷凝管冷却,在冷凝管上口采用导气管与尾气缓冲瓶连接,尾气缓冲瓶出来的气体通入装有碱液(较佳地为氢氧化钠水溶液)的洗瓶中吸收。采用油浴加热三口反应瓶,采用电子温控仪控制反应温度;或者采用冷冻机降温控制反应的内温。通过电子称计量通入三氟化硼气体的量、同时通过三口反应瓶的增重来确认通入三氟化硼的量,通过流量计来控制三氟化硼的通入速度。

[0054] 在以下的效果实施例中,电导率的测定仪器为雷磁DDSJ-308型。

[0055] 实施例1

[0056] 在氮气保护下加入402g碳酸二乙酯、磷酸锂16.0g和3.6g氟化锂,20~30℃温度下

搅拌,于3小时内通入33.7g三氟化硼气体结束后,继续在该温度下搅拌反应4小时;过滤除去不溶物,得到的滤液在60~70℃温度下采用水泵减压蒸出溶剂,得到LiPBF0电解质50.1g。测定其组成为硼元素含量为10.1%、氟元素含量为58.0%、锂元素含量为7.2%、磷元素含量为8.0%、氧元素含量为16.6%。

[0057] 实施例2

[0058] 在氮气保护下加入402g碳酸二乙酯、磷酸锂16.0g和7.2g氟化锂,20~30℃温度下搅拌,于2小时内通入33.7g三氟化硼气体结束后,并继续在该温度下搅拌反应6小时;过滤除去不溶物,得到的滤液在60~70℃温度下采用水泵减压蒸出溶剂,得到LiPBF0电解质54.0g。测定其组成为硼元素含量为9.4%、氟元素含量为59.0%、锂元素含量为8.4%、磷元素含量为7.5%、氧元素含量为15.5%。

[0059] 实施例3

[0060] 在氮气保护下加入402g碳酸二乙酯、磷酸锂16.0g和10.7g氟化锂,20~30℃温度下搅拌,于5小时内通入51.9g三氟化硼气体结束后,并继续在该温度下搅拌反应3小时;过滤除去不溶物,得到的滤液在60~70℃温度下采用水泵减压蒸出溶剂,得到LiPBF0电解质75.4g。测定其组成为硼元素含量为10.5%、氟元素含量为65.3%、锂元素含量为7.3%、磷元素含量为5.4%、氧元素含量为11.4%。

[0061] 实施例4

[0062] 在氮气保护下加入1960g碳酸二乙酯、磷酸锂80.0g和52.0g氟化锂,70~80℃温度下搅拌,于8小时内通入280g三氟化硼气体结束后,并在该温度下继续搅拌反应6小时;降温到室温过滤除去不溶物,得到LiPBF0电解液2274g。取少量样品除去溶剂测定其组成为硼元素含量为10.8%、氟元素含量为66.4%、锂元素含量为6.8%、磷元素含量为5.2%、氧元素含量为10.7%。

[0063] 实施例5

[0064] 在氮气保护下加入435g碳酸二甲酯、磷酸锂16.0g和3.6g氟化锂,20~30℃温度下搅拌,于2小时内通入37.4g三氟化硼气体结束后,并在该温度下继续搅拌反应3小时;过滤除去不溶物,得到的滤液在40~50℃温度下采用水泵减压蒸出溶剂,得到LiPBF0电解质52.4g。测定其组成为硼元素含量为10.5%、氟元素含量为59.7%、锂元素含量为6.7%、磷元素含量为7.5%、氧元素含量为15.6%。

[0065] 实施例6

[0066] 在氮气保护下加入414g碳酸甲乙酯、磷酸锂16.0g和10.7g氟化锂,20~30℃温度下搅拌,于3小时内通入55.6g三氟化硼气体结束后,并在该温度下继续搅拌反应4小时;过滤除去不溶物,得到的滤液在50~60℃温度下采用水泵减压蒸出溶剂,得到LiPBF0电解质75.7g。测定其组成为硼元素含量为10.7%、氟元素含量为66.2%、锂元素含量为6.9%、磷元素含量为5.2%、氧元素含量为10.8%。

[0067] 实施例7

[0068] 在氮气保护下加入2118g碳酸乙烯酯、磷酸锂160g和3.6g氟化锂,40~50℃温度下搅拌,于12小时内通入290g三氟化硼气体结束后,在120~130℃温度下并在该温度下继续搅拌反应24小时;过滤除去不溶物,得到的滤液在140~150℃温度下采用油泵减压蒸出溶剂,得到LiPBF0电解质422g。测定其组成为硼元素含量为10.2%、氟元素含量为54.2%、锂

元素含量为6.5%、磷元素含量为9.4%、氧元素含量为19.6%。

[0069] 实施例8

[0070] 在氮气保护下加入2460g碳酸丙烯酯、磷酸锂16.0g和36g氟化锂,70~80℃温度下搅拌,于8小时内通入122g三氟化硼气体结束后,在100~120℃温度下并继续搅拌反应6小时;过滤除去不溶物,得到的滤液在150~160℃温度下采用油泵减压蒸出溶剂,得到LiPBF0电解质163g。测定其组成为硼元素含量为11.2%、氟元素含量为74.1%、锂元素含量为7.2%、磷元素含量为2.5%、氧元素含量为5.1%。

[0071] 实施例9

[0072] 在氮气保护下加入401g碳酸甲丙酯、磷酸锂16.0g和10.7g氟化锂,20~30℃温度下搅拌,于3小时内通入51.5g三氟化硼气体,并继续在该温度下搅拌反应4小时;过滤除去不溶物,得到的滤液在80~90℃温度下采用水泵减压蒸出溶剂,得到LiPBF0电解质74.3g。测定其组成为硼元素含量为10.5%、氟元素含量为65.5%、锂元素含量为7.3%、磷元素含量为5.4%、氧元素含量为11.2%。

[0073] 实施例10

[0074] 在氮气保护下加入464g γ -羟基丁酸内酯和磷酸锂16.0g在40~50℃温度下搅拌,于4小时内通入52.0g三氟化硼气体之后再加入10.7g氟化锂,并继续在该温度下搅拌反应8小时;过滤除去不溶物,得到的滤液在120~130℃温度下采用水泵减压蒸出溶剂,得到LiPBF0电解质73.2g。测定其组成为硼元素含量为10.5%、氟元素含量为66.5%、锂元素含量为7.3%、磷元素含量为5.4%、氧元素含量为11.2%。

[0075] 对比例1(反应原料中不包含氟化锂)

[0076] 在氮气保护下加入402g碳酸二乙酯、磷酸锂16.0g,20~30℃温度下搅拌反应,于2小时内通入25.3g三氟化硼气体结束后,并继续在该温度下搅拌反应3小时;过滤除去不溶物,得到的滤液在60~70℃温度下采用水泵减压蒸出溶剂,得到LiPBF0电解质39.2克。测定其组成为硼元素含量为9.8%、氟元素含量为51.3%、锂元素含量为6.9%、磷元素含量为10.4%、氧元素含量为21.4%。

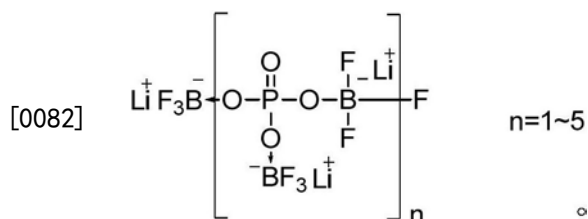
[0077] 对比例2(反应原料为三氟化硼的溶液形式)

[0078] 该对比例为重复专利TW201501392A中合成例2(具体参见说明书43页)的操作制备得到的电解液,具体操作如下:混合磷酸锂(2.0g)、氟化锂(1.3g)、三氟化硼的碳酸二乙酯溶液56g(其中,三氟化硼质量百分含量为12.5%),于室温搅拌1小时。将得到之溶液与氘代乙腈(CD₃CN)混合,以¹⁹F NMR及³¹P NMR分析,分析结果如下:

[0079] ¹⁹F NMR(CFCl₃=0ppm,溶剂CD₃CN): δ -144~146(m),-149~151(m);

[0080] ³¹P NMR(H₃PO₄=0ppm,溶剂CD₃CN): δ -18(m),-21~-24(m),-27~-32(m)。

[0081] 根据¹⁹F NMR谱归属和积分面积计算得到BF₂:BF₃=1:2.0。由以上的分析结果,生成了下式中之n为1~5的混合物:

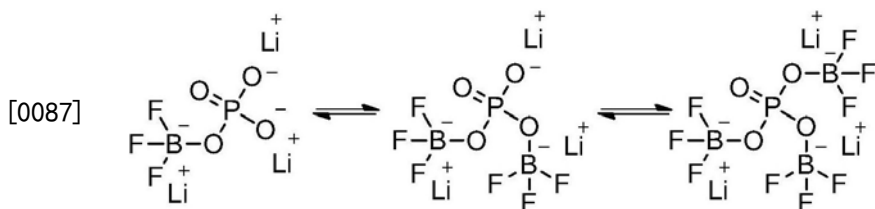


[0083] 为了探究对比例2制得的产品与本申请的产物有何不同,申请人将本申请实施例4制备的LiPBF0电解质溶液(即滤液不进行除溶剂的操作),采用与氘代乙腈(CD₃CN)混合,以¹⁹F NMR及³¹P NMR分析,分析结果如下:

[0084] ¹⁹F NMR (CFCl₃=0ppm,溶剂CD₃CN):δ为-149(m,45%),-151(m,100%),-153(m,26%),-155(m,194%),其中括号中百分含量为峰面积的相对强度。

[0085] ³¹P NMR (H₃PO₄=0ppm,溶剂CD₃CN):δ为-14~-15(m,100%),-21~-23(m,105%),其中括号中百分含量为峰面积的相对强度。

[0086] 通过分析¹⁹F NMR及³¹P NMR数据,结合文献上的数值,¹⁹F NMR中-151ppm的峰为四氟硼酸根离子的峰,而另外三个峰为磷酸根离子与三氟化硼络合形成的三种不同的阴离子,其中主要是三个三氟化硼分子与磷酸根离子形成的络合物,生成如下式的三种络合物:



[0088] 本发明与专利TW201501392A中得到的电解质的中的阴离子不同,推测可能为以下原因:三氟化硼碳酸二乙酯溶液中,三氟化硼与溶剂碳酸二乙酯分子中氧原子发生络合作用,降低了三氟化硼的反应活性,而发明人经过探索发现采用三氟化硼气体直接进行反应可以较好地减少三氟化硼与溶剂碳酸二乙酯分子中氧原子的络合作用,更有利于三氟化硼与氟化锂和磷酸锂发生化学反应,且由于三氟化硼的反应活性不同导致生成电解质中阴离子不同,进而导致电解质的性能不同。

[0089] 对比例3(四氟硼酸锂不是原位生成而采用后加入的方式)

[0090] 在氮气保护下加入402g碳酸二乙酯、磷酸锂16.0g,20~30℃温度下搅拌反应,于2小时内通入29.0g三氟化硼气体结束后,并继续在该温度下搅拌反应3小时;制备得到含有三(三氟化硼)合磷酸锂的络合物溶液,然后加入四氟硼酸锂38.8克,并在该温度下继续搅拌反应3小时,过滤除去不溶物,得到的滤液在60~70℃温度下采用水泵减压蒸出溶剂,得到LiPBF0电解质78.7克。测定其组成为硼元素含量为10.8%、氟元素含量为66.5%、锂元素含量为6.9%、磷元素含量为5.2%、氧元素含量为10.7%。

[0091] 效果实施例1

[0092] 下面结合以上具体实施例子中制备得到的电解质,参考现有技术广泛使用的六氟磷酸锂电解质,对其进行电导率测定和比较。称取10.19克六氟磷酸锂配置成溶剂为DEC50%+EC50%的电解液100ml;取上述实施例(实施例1~10和对比例1~3)中的LiPBF0电解质、LiBF₄各10.19克,配置成溶剂为DEC 50%+EC 50%的电解液100ml,在25℃下测定电导率,电导率测定仪器为雷磁DDSJ-308型,测定结果为列于表1中。

[0093] 表1:电解质配置成溶剂为DEC 50%+EC 50%的电解液的电导率

[0094]

实例编号	电导率 (mS/cm)	实例编号	电导率 (mS/cm)
实施例1	14.3	实施例8	17.8
实施例2	15.6	实施例9	18.3

实施例3	17.3	实施例10	17.8
实施例4	19.3	对比例1	6.7
实施例5	18.9	对比例2	12.1
实施例6	15.2	对比例3	12.8
实施例7	15.3	LiPF ₆	10.3
-	-	LiBF ₄	0.88

[0095] 通过对实施例中制备得到的电解质电导率的测定,发现在对比例1中得到的电导率只有6.7mS/cm,六氟磷酸锂电解质的电导率为10.3mS/cm,本申请实施例1~10中制备得到的LiPBF0电解质电导率都比六氟磷酸锂电解质的电导率高,说明本发明公开的LiPBF0电解质是一种性能优良的锂电池电解质。对比例1中制备的电解质可能是由于没有添加氟化锂而使其电导率偏低,同时也说明氟化锂在制备LiPBF0电解质中是不可缺少的材料之一。对比例3说明,不采用本申请的制备方法而采用直接添加四氟硼酸锂的方式制得的电解质电导率不好。

[0096] 效果实施例2

[0097] 下面结合以上具体实施例子中制备得到的电解质,参考现有技术广泛使用的六氟磷酸锂电解质,对其进行电导率的测定和比较。称取7.60克六氟磷酸锂溶于500ml乙腈中,再加入4.50克碳酸丙烯酯(PC)配置成溶液,加入30克分子量为 $5\sim 6\times 10^6$ 聚丙烯腈(PAN),搅拌得到均匀稠状液体,将此液体浇注于PAI(分子量为 $5\sim 6\times 10^5$ 聚酰胺-酰亚胺)的多孔性电纺丝膜中,浸泡6小时后在120℃干燥8小时,在80℃下真空干燥8小时,得到六氟磷酸锂聚合物电解质膜,测定其电导率。取上述实施例(实施例1~10和对比例1~3)的LiPBF0电解质、LiBF₄各7.60克,按照上述的方法制备得到相应的聚合物电解质膜,在60℃下测定电导率,结果为列于表2中。

[0098] 表2:采用不同电解质制备得到聚合物电解质膜的电导率

[0099]

实例编号	电导率 (mS/cm)	实例编号	电导率 (mS/cm)
实施例1	0.76	实施例8	0.95
实施例2	0.83	实施例9	0.97
实施例3	0.93	实施例10	0.94
实施例4	1.06	对比例1	0.34
实施例5	1.01	对比例2	0.61
实施例6	0.80	对比例3	0.69
实施例7	0.83	LiPF ₆	0.55
-	-	LiBF ₄	0.044

[0100] 通过对实施例中制备得到的聚合物电解质膜电导率的测定,发现在对比例1中得到的电导率只有0.34mS/cm,六氟磷酸锂聚合物电解质膜的电导率为0.55mS/cm,实施例1~10中制备得到的LiPBF0聚合物电解质膜其电导率都比六氟磷酸锂聚合物电解质膜的电导率高,说明本发明公开的LiPBF0电解质是一种性能优良的锂电池电解质。对比例1中制备的电解质可能是由于没有添加氟化锂而使其电导率偏低,同时也说明氟化锂在制备LiPBF0电解质中是不可缺少的材料之一。

[0101] 由效果实施例1和2可知,采用本申请实施例1~10制备方法(包括采用三氟化硼气体直接进行反应),与对比例2相比电导率表现出了很好的优势,这也证明本申请实施例1~10制备的电解质与对比例2制备的电解质的组成完全不同。另外,对比例3中采用后续添加四氟硼酸锂的方法得到电解质和聚合物电解质膜的电导率效果也不好。因此,采用本申请特定的制备方法制得的电解质才可以达到电导率高的技术效果。

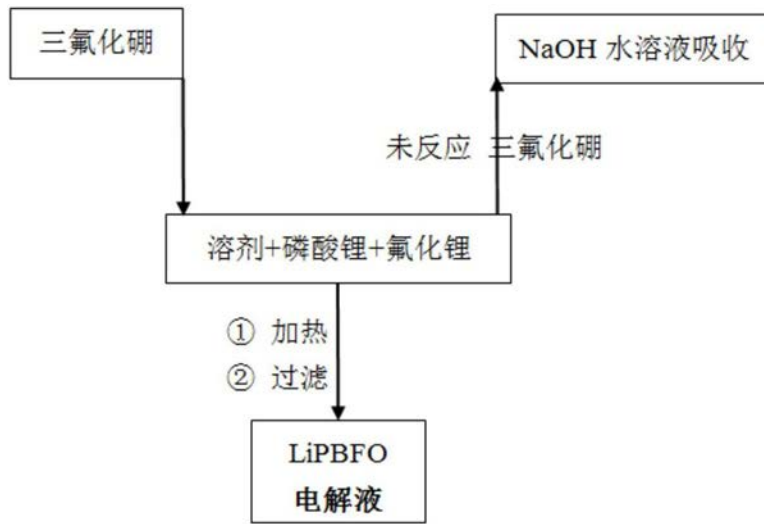


图1

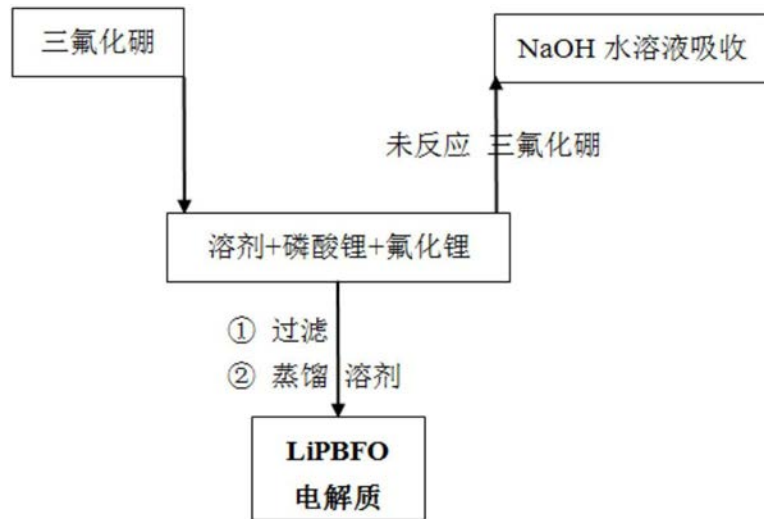


图2

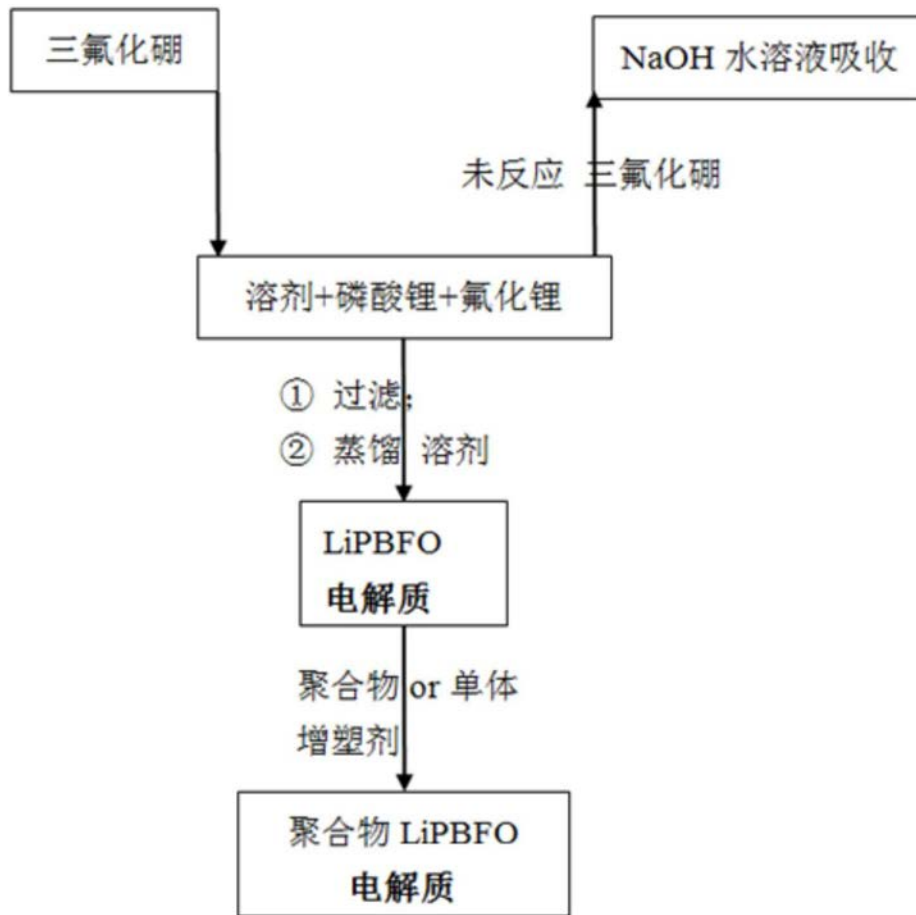


图3