



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102584603 A

(43) 申请公布日 2012. 07. 18

(21) 申请号 201110001342. 1

H01M 10/0568(2010. 01)

(22) 申请日 2011. 01. 05

(71) 申请人 中国科学院长春应用化学研究所
地址 130000 吉林省长春市人民大街 5625 号

(72) 发明人 王宏宇 王永勋 齐力

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227
代理人 魏晓波 逯长明

(51) Int. Cl.

C07C 211/63(2006. 01)

C07C 209/68(2006. 01)

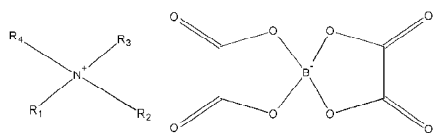
权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 3 页

(54) 发明名称

双乙二酸硼酸铵及其制备方法

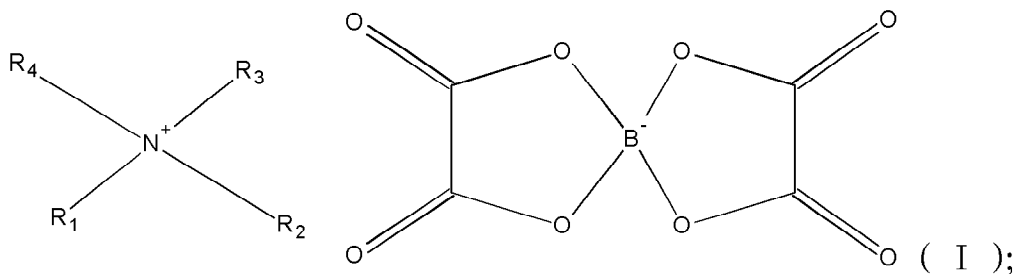
(57) 摘要

本发明提供一种具有如 (I) 所示结构的双乙二酸硼酸铵, 其中, R₁、R₂、R₃和 R₄为各自独立的烷基。本发明还提供一种上述双乙二酸硼酸铵的制备方法, 具体为: 密闭条件下, 季铵碱、乙二酸和硼酸在有机溶剂中反应, 将反应产物提纯得到双乙二酸硼酸铵。本发明提供的方法原料易得, 制备工艺简单, 由此降低生成成本。本发明提供的结构如 (I) 所示的双乙二酸硼酸铵且其兼具双乙二酸硼酸盐和季铵盐两种化合物的特性, 溶解度高, 具有较好的电化学性能, 经电位窗测试证明, 本发明制备的双乙二酸硼酸铵具有较宽的电位窗范围, 在电位窗范围内, 电位窗曲线均光滑, 无明显氧化还原峰出现, 适合用于锂电池和超级电容器等储能器件电解液中。



CN 102584603 A

1. 一种双乙二酸硼酸铵的制备方法,包括:
密闭条件下,季铵碱、乙二酸和硼酸在有机溶剂中反应,将反应产物提纯得到双乙二酸硼酸铵。
2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述季铵碱、乙二酸和硼酸的摩尔比为 1 : 1.9 ~ 2.2 : 0.9 ~ 1.2。
3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,反应温度为 50°C ~ 200°C。
4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述季铵碱为四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵或四丁基氢氧化铵。
5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述有机溶剂为甲醇、乙醇、碳酸二甲酯或碳酸二乙酯。
6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述提纯具体为:
将所述反应产物使用有机提纯溶剂溶解后过滤,将滤液减压蒸馏,得到粗产品;
将所述粗产物用结晶溶剂进行重结晶提纯。
7. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征在于,所述有机提纯溶剂为乙腈、甲苯、丙酮、2-丁酮和乙酸乙酯中的一种或几种。
8. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征在于,所述结晶溶剂为甲苯、甲醇、乙醇、乙腈、碳酸二甲酯中、丙酮和 2-丁酮中的一种或几种。
9. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征在于,所述重结晶的结晶温度为 -50°C ~ -5°C。
10. 一种双乙二酸硼酸铵,具有如 (I) 所示结构:



其中, R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 为各自独立的烷基。

双乙二酸硼酸铵及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及电解质领域,特别涉及一种双乙二酸硼酸铵及其制备方法。

背景技术

[0002] 近年来,随着环境污染程度的加深和能源匮乏压力的增大,各国都在努力寻找并开发环保、可持续发展的能源。20世纪90年代出现的绿色高能环保的锂离子电池和超级电容器等储能器件,由于具有能量密度高、循环寿命长、工作压力高等优点,而成为最受瞩目的动力能源之一。

[0003] 电解质是储能器件中的重要组成部分,在储能器件内承担着正负极之间传输离子和传导电流的作用,对储能器件的容量、工作温度范围、循环性能及安全性能等特性具有重要的影响。用作电解质的化合物应具有较高的溶解度、较高的电导率、较好的化学稳定性和较宽的电化学窗口。目前, LiPF_6 是应用较为广泛的锂电池电解质, LiPF_6 虽具有较高的电导率和较宽的电化学窗口,但是 LiPF_6 热稳定性较差。双乙二酸硼酸锂(双草酸硼酸锂)(LiBOB)是一种配位螯合物,能够形成稳定的大 π 共轭体系,阴离子 BOB^- 体积较大,晶格能较小,在溶剂中能够得到较多离子,从而提高电解质体系的导电能力。与 LiPF_6 相比,双乙二酸硼酸锂的分解温度是 302°C ,高温稳定性能好,且分解产物为 B_2O_3 和 CO_2 ,对环境无污染,是一种较为理想的锂电池电解质。

[0004] 现有技术提供了多种双乙二酸硼酸锂的制备方法,如申请号为 200510011555.7 的中国专利公开了一种双草酸基硼酸锂合成方法。该方法是采用固相合成法,先将反应原料锂化合物、硼化合物和草酸根化合物进行球磨混合,球磨 1~4 小时后将球磨后的反应原料在氮气、氩气或真空环境下于 $80^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ 发生反应,得到 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 。

[0005] 双乙二酸硼酸锂虽具有优良的电化学性能和高温热稳定性,但是其制并且制备工序繁杂,由此导致双乙二酸硼酸类电解质的制备成本较高。

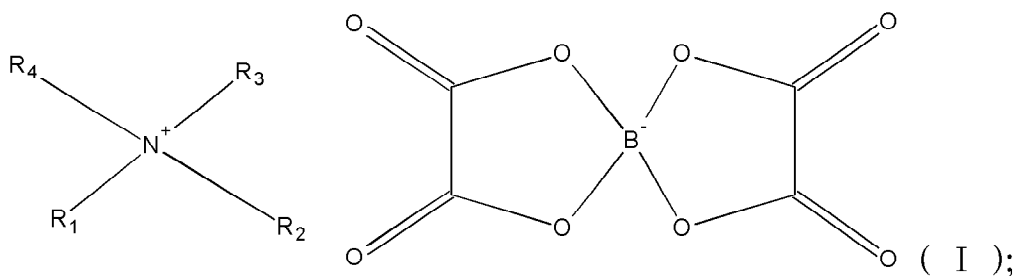
发明内容

[0006] 季铵阳离子是铵根离子中的四个氢都被烃基取代形成的阳离子,通式为 R_4N^+ , R 为烃基,季铵阳离子具有较高的离子迁移率,有助于提高电解质的电导率;此外季铵盐原料易得,价格较为便宜,由此本发明人考虑合成双乙二酸硼酸铵。

[0007] 本发明要解决的技术问题在于提供一种双乙二酸硼酸铵及其制备方法,本发明提供的双乙二酸硼酸铵原料易得,价格便宜。本发明提供的制备方法操作简单。

[0008] 有鉴于此,本发明提供一种双乙二酸硼酸铵,具有如 (I) 所示结构:

[0009]



[0010] 其中, R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 为各自独立的烷基。

[0011] 本发明还提供一种双乙二酸硼酸铵的制备方法,包括:密闭条件下,季铵碱、乙二酸和硼酸在有机溶剂中反应,将反应产物提纯得到双乙二酸硼酸铵。

[0012] 优选的,所述季铵碱、乙二酸和硼酸的摩尔比为 1 : 1.9 ~ 2.2 : 0.9 ~ 1.2。

[0013] 优选的,反应温度为 50°C ~ 200°C。

[0014] 优选的,所述季铵碱为四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵或四丁基氢氧化铵。

[0015] 优选的,所述有机溶剂为甲醇、乙醇、碳酸二甲酯或碳酸二乙酯。

[0016] 优选的,所述提纯具体为:

[0017] 将所述反应产物使用有机提纯溶剂溶解后过滤,将滤液减压蒸馏,得到粗产品;

[0018] 将所述粗产物用结晶溶剂进行重结晶提纯。

[0019] 优选的,所述有机提纯溶剂为乙腈、甲苯、丙酮、2-丁酮和乙酸乙酯中的一种或几种。

[0020] 优选的,所述结晶溶剂为甲苯、甲醇、乙醇、乙腈、碳酸二甲酯中、丙酮和 2-丁酮中的一种或几种。

[0021] 优选的,所述重结晶的结晶温度为 -50°C ~ -5°C。

[0022] 本发明提供一种双乙二酸硼酸铵的制备方法,该方法是在密闭条件下,以季铵碱、乙二酸和硼酸为反应物,一步法合成目标产物。本发明提供的方法原料易得,制备工艺简单,由此降低生成成本。

[0023] 本发明提供的结构如 (I) 所示的双乙二酸硼酸铵且其兼具双乙二酸硼酸盐和季铵盐两种化合物的特性,溶解度高,具有较好的电化学性能,经电位窗测试证明,本发明制备的双乙二酸硼酸铵具有较宽的电位窗范围,在电位窗范围内,电位窗曲线均光滑,无明显氧化还原峰出现,适合用于锂电池、超级电容器等储能器件电解液中。

附图说明

[0024] 图 1 为实施例 1 制备的四甲基双乙二酸硼酸铵红外光测试光谱;

[0025] 图 2 为实施例 4 制备的四甲基双乙二酸硼酸铵红外光测试光谱;

[0026] 图 3 为实施例 7 制备的四甲基双乙二酸硼酸铵红外光测试光谱;

[0027] 图 4 为由实施例 1 制得的双乙二酸铵配置的电解液的电位窗曲线;

[0028] 图 5 为由实施例 4 制得的双乙二酸铵配置的电解液的电位窗曲线;

[0029] 图 6 为由实施例 7 制得的双乙二酸铵配置的电解液的电位窗曲线。

具体实施方式

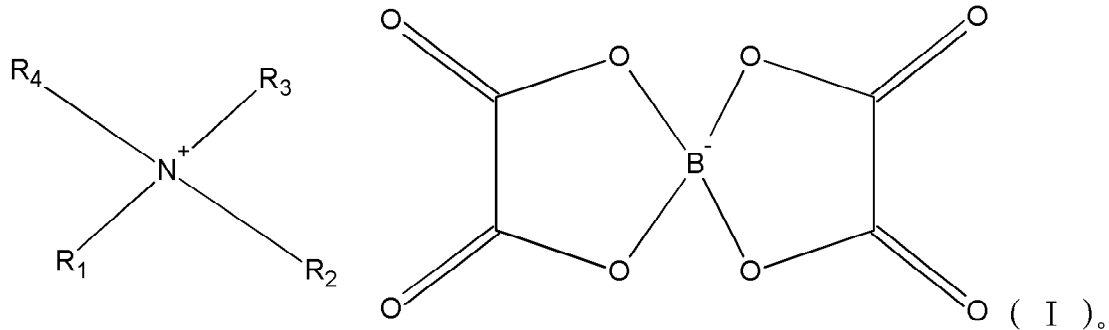
[0030] 为了进一步理解本发明,下面结合实施例对本发明优选实施方案进行描述,但是

应当理解,这些描述只是为进一步说明本发明的特征和优点,而不是对本发明权利要求的限制。

[0031] 本发明实施例公开了一种结构如 (I) 所示的双乙二酸硼酸铵,

[0032] 式中, R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 为各自独立的烷基;

[0033]



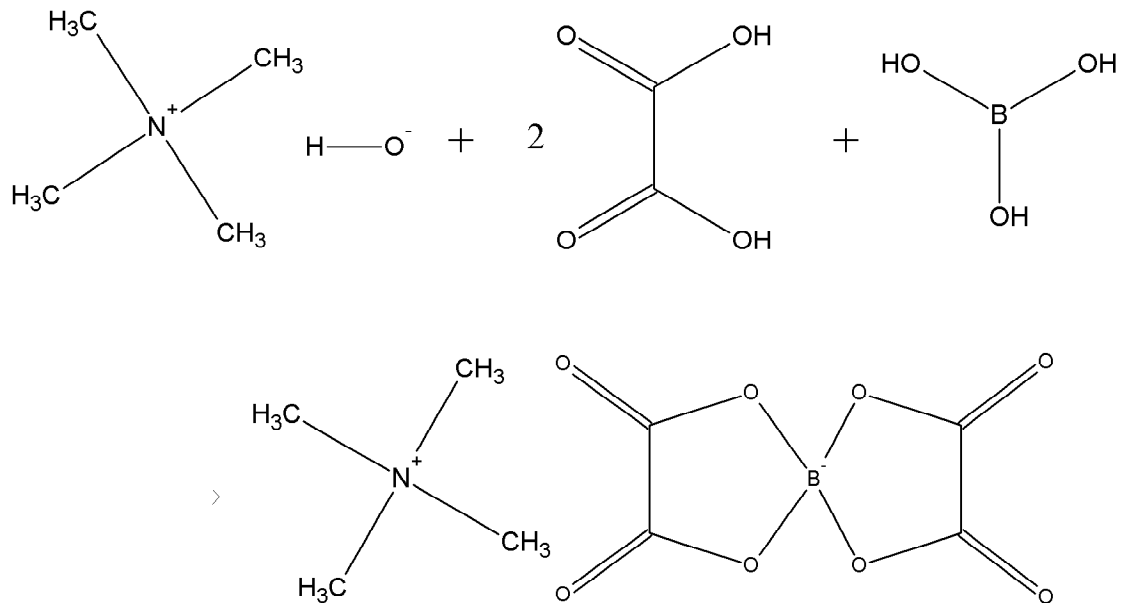
[0034] 从分子构型上看,双乙二酸硼酸铵是双乙二酸硼酸根和季铵根两种离子的各自一半结构组合在一起的,因而具有双乙二酸硼酸盐和季铵盐两种化合物的特性,溶解度高,具有较好的电化学性能,适合用作锂电池、超级电容器等储能器件的电解质。

[0035] 本发明还提供了上述双乙二酸硼酸铵的制备方法,其是在密闭条件下,季铵碱、乙二酸和硼酸在有机溶剂中反应,将反应产物提纯得到双乙二酸硼酸铵。

[0036] 本发明提供的制备方法是在密闭条件下,以季铵碱、乙二酸和硼酸为反应物,一步法合成目标产物。上述制备方法中的季铵碱优选选自四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵或四丁基氢氧化铵中,这三种季铵碱中的季铵根阳离子具有较高的离子迁移率,有助于提高电解质的电化学性能。

[0037] 有机溶剂优选选自甲醇、乙醇、碳酸二甲酯或碳酸二乙酯,更优选为甲醇。反应中优选控制季铵碱、乙二酸和硼酸的摩尔比为 1 : 1.9 ~ 2.2 : 0.9 ~ 1.2,反应温度优选设为 50°C ~ 200°C,更优选为 120°C ~ 160°C。以四甲基氢氧化铵为例,本步反应式如下:

[0038]



[0039] 反应后将得到的混合物蒸发去除有机溶剂,此时得到的反应产物中含有较多杂

质,优选按照如下方式提纯产物:

[0040] a)、将所述反应产物使用有机提纯溶剂溶解后过滤,将滤液减压蒸馏,得到粗产品;

[0041] b)、将步骤 a 得到的粗产物用结晶溶剂进行重结晶提纯。

[0042] 本发明优选采用两步提纯法,首先使用有机提纯溶剂去除部分杂质,再使用重结晶提纯获得更高纯度的产物。

[0043] 在进行第一步提纯的过程中,使用的有机提纯溶剂优选乙腈、甲苯、丙酮、2-丁酮和乙酸乙酯中的一种或几种。为了使杂质去除的更加充分,对于由四甲基氢氧化铵制备的产物,更优选选用体积比为 1 : 2 : 1 的乙酸乙酯、乙腈和甲苯的混合溶液,或体积比为 2 : 1 的乙腈和丙酮的混合溶液,或体积比为 2 : 1 的乙腈和甲醇的混合溶液。对于由四乙基氢氧化铵制备的产物,更优选选用体积比为 1 : 1 的乙腈和甲醇的混合溶液,或体积比为 4 : 1 的乙腈和乙酸乙酯的混合溶液,或体积比为 3 : 1 的乙腈和丙酮的混合溶液。对于由四丁基氢氧化铵制备的产物,更优选选用体积比为 3 : 1 的乙腈和乙酸乙酯的混合溶液,或体积比为 1 : 1 的乙腈和丙酮的混合溶液。

[0044] 在进行第二步的提纯过程中,使用的结晶溶剂优选为甲苯、甲醇、乙醇、乙腈、碳酸二甲酯、丙酮和 2-丁酮中的一种或几种,结晶温度优选为 $-50^{\circ}\text{C} \sim -5^{\circ}\text{C}$ 。

[0045] 结晶溶剂的选择对于产物纯度具有较大影响,选择的结晶溶剂需要具有合适的极性,用以保证目标产物在结晶温度内析出,而杂质不发生析出。对于由四甲基氢氧化铵制备的产物,优选选用体积比为 1 : 2 : 1 的乙酸乙酯、乙腈和甲苯的混合溶液,或体积比为 3 : 2 : 1 乙腈、甲苯和乙醇的混合溶液,或体积比为 3 : 1 : 1 的乙腈、甲苯和甲醇的混合溶液。对于由四乙基氢氧化铵制备的产物,优选选用体积比为 3 : 1 : 1 的乙腈、甲苯和甲醇的混合溶液,或体积比为 4 : 1 : 1 的乙腈、甲苯和乙醇的混合溶液,或体积比为 3 : 1 : 1 的乙腈、甲苯和碳酸二甲酯的混合溶液。对于由四丁基氢氧化铵制备的产物,优选选用体积比为 1 : 2 : 1 的甲苯、甲醇和丙酮的混合溶液,或体积比为 1 : 2 : 1 的甲苯、甲醇和 2-丁酮的混合溶液,或体积比为 2 : 1 : 1 的乙腈、乙酸乙酯和碳酸二甲酯的混合溶液。

[0046] 为了进一步理解本发明,下面结合实施例对本发明提供的双乙二酸硼酸铵及其制备方法进行描述,本发明的保护范围不受以下实施例的限制。

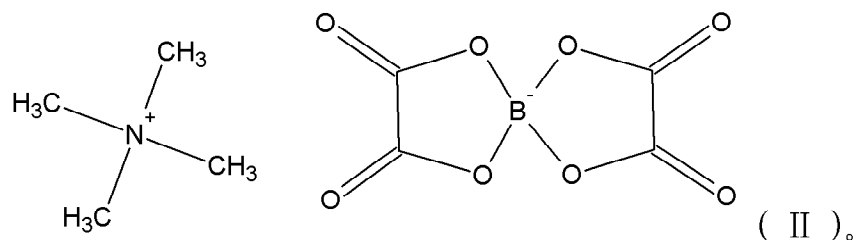
[0047] 实施例 1

[0048] 1、向反应釜中加入 11.375g 80wt% 的四甲基氢氧化铵水溶液、0.2mol 乙二酸、0.1mol 硼酸和 100ml 甲醇混合,设置反应釜温度为 140°C ,密闭反应 12 小时后,将反应后得到的混合溶液加热蒸发至固体完全析出。

[0049] 2、将乙酸乙酯、乙腈和甲苯按照 1 : 2 : 1 的体积比混合,得到有机提纯溶剂,使用有机提纯溶剂溶解步骤 1 得到的固体,充分搅拌后过滤,将滤液减压蒸馏,得到粗产物。

[0050] 3、将乙腈、甲苯和丙酮按照 3 : 2 : 1 的体积比混合,得到结晶溶剂,将步骤 2 得到的粗产物溶解于结晶溶剂后置于 $-30^{\circ}\text{C} \sim -10^{\circ}\text{C}$ 的环境中结晶,结晶后抽滤,将抽滤后得到的固体在 100°C 真空干燥 48 小时,得到结构如 (II) 所示的四甲基双乙二酸硼酸铵晶体。参见图 1 所示为本实施例制备的四甲基双乙二酸硼酸铵红外光测试光谱;

[0051]



[0052] 实施例 2

[0053] 1、本实施例本步与实施例 1 相同。

[0054] 2、将乙腈和丙酮按照 2 : 1 的体积比混合,得到有机提纯溶剂,使用有机提纯溶剂溶解步骤 1 得到的固体,充分搅拌后过滤,将滤液减压蒸馏,得到粗产物。

[0055] 3、将乙腈、甲苯和乙醇按照 3 : 2 : 1 的体积比混合,得到结晶溶剂,将步骤 2 得到的粗产物溶解于结晶溶剂后置于 $-30^{\circ}\text{C} \sim -20^{\circ}\text{C}$ 的环境中结晶,结晶后抽滤,将抽滤后得到的固体在 100°C 真空干燥 48 小时,得到结构如 (II) 所示的四甲基双乙二酸硼酸铵晶体。

[0056] 实施例 3

[0057] 1、本实施例本步与实施例 1 相同。

[0058] 2、将乙腈和甲醇按照 2 : 1 的体积比混合,得到有机提纯溶剂,使用有机提纯溶剂溶解步骤 1 得到的固体,充分搅拌后过滤,将滤液减压蒸馏,得到粗产物。

[0059] 3、将乙腈、甲苯和甲醇按照 3 : 1 : 1 的体积比混合,得到结晶溶剂,将步骤 2 得到的粗产物溶解于结晶溶剂后置于 $-40^{\circ}\text{C} \sim -30^{\circ}\text{C}$ 的环境中结晶,结晶后抽滤,将抽滤后得到的固体在 110°C 真空干燥 48 小时,得到结构如 (II) 所示的四甲基双乙二酸硼酸铵晶体。

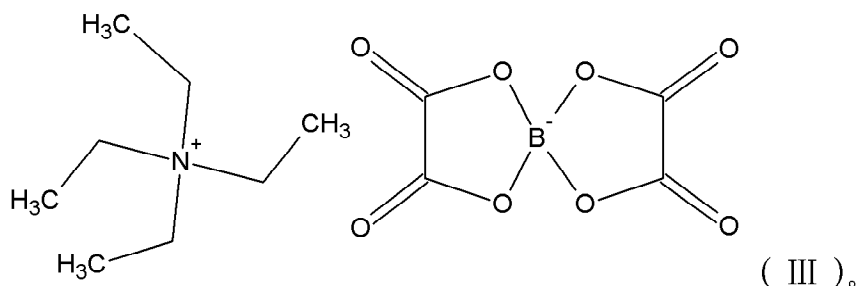
[0060] 实施例 4

[0061] 1、向反应釜中加入 18.38g 80wt% 的四乙基氢氧化铵水溶液、0.2mol 乙二酸、0.1mol 硼酸和 100ml 甲醇混合,设置反应釜温度为 150°C ,密闭反应 12 小时后,将反应后得到的混合溶液加热蒸发至固体完全析出。

[0062] 2、将乙腈和甲醇按照 1 : 1 的体积比混合,得到有机提纯溶剂,使用有机提纯溶剂溶解步骤 1 得到的固体,充分搅拌后过滤,将滤液减压蒸馏,得到粗产物。

[0063] 3、将乙腈、甲苯和甲醇按照 3 : 1 : 1 的体积比混合,得到结晶溶剂,将步骤 2 得到的粗产物溶解于结晶溶剂后置于 $-40^{\circ}\text{C} \sim -25^{\circ}\text{C}$ 的环境中结晶,结晶后抽滤,将抽滤后得到的固体在 110°C 真空干燥 48 小时,得到结构如 (III) 所示的四乙基双乙二酸硼酸铵晶体。参见图 2 所示为本实施例制备的四乙基双乙二酸硼酸铵红外光测试光谱;

[0064]



[0065] 实施例 5

[0066] 1、本实施例本步与实施例 4 相同。

[0067] 2、将乙腈和乙酸乙酯按照 4 : 1 的体积比混合,得到有机提纯溶剂,使用有机提纯

溶剂溶解步骤 1 得到的固体,充分搅拌后过滤,将滤液减压蒸馏,得到粗产物。

[0068] 3、将乙腈、甲苯和乙醇按照 4 : 1 : 1 的体积比混合,得到结晶溶剂,将步骤 2 得到的粗产物溶解于结晶溶剂后置于 $-40^{\circ}\text{C} \sim -30^{\circ}\text{C}$ 的环境中结晶,结晶后抽滤,将抽滤后得到的固体在 110°C 真空干燥 48 小时,得到结构如 (III) 所示的四乙基双乙二酸硼酸铵晶体。

[0069] 实施例 6

[0070] 1、本实施例本步与实施例 4 相同。

[0071] 2、将乙腈和丙酮按照 3 : 1 的体积比混合,得到有机提纯溶剂,使用有机提纯溶剂溶解步骤 1 得到的固体,充分搅拌后过滤,将滤液减压蒸馏,得到粗产物。

[0072] 3、将乙腈、甲苯和碳酸二甲酯按照 3 : 1 : 1 的体积比混合,得到结晶溶剂,将步骤 2 得到的粗产物溶解于结晶溶剂后置于 $-40^{\circ}\text{C} \sim -30^{\circ}\text{C}$ 的环境中结晶,结晶后抽滤,将抽滤后得到的固体在 110°C 真空干燥 48 小时,得到结构如 (III) 所示的四乙基双乙二酸硼酸铵晶体。

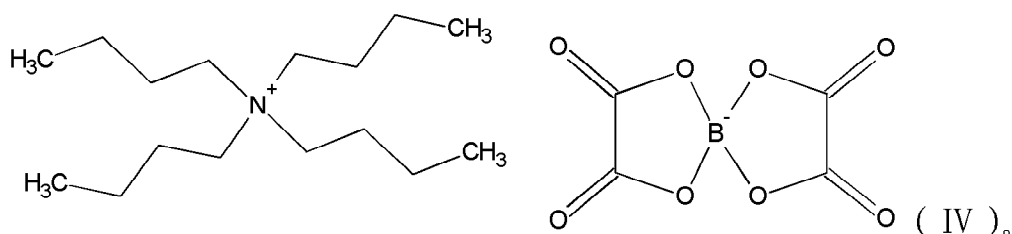
[0073] 实施例 7

[0074] 1、向反应釜中加入 32.37g 80wt% 的四丁基氢氧化铵水溶液、0.2mol 乙二酸、0.1mol 硼酸和 100ml 甲醇混合,设置反应釜温度为 130°C ,密闭反应 12 小时后,将反应后得到的混合溶液加热蒸发至固体完全析出。

[0075] 2、将乙腈和乙酸乙酯按照 3 : 1 的体积比混合,得到有机提纯溶剂,使用有机提纯溶剂溶解步骤 1 得到的固体,充分搅拌后过滤,将滤液减压蒸馏,得到粗产物。

[0076] 3、将甲苯、甲醇和丙酮按照 1 : 2 : 1 的体积比混合,得到结晶溶剂,将步骤 2 得到的粗产物溶解于结晶溶剂后置于 $-45^{\circ}\text{C} \sim -20^{\circ}\text{C}$ 的环境中结晶,结晶后抽滤,将抽滤后得到的固体在 110°C 真空干燥 48 小时,得到结构如 (IV) 所示的四丁基双乙二酸硼酸铵晶体。参见图 2 所示为本实施例制备的四丁基双乙二酸硼酸铵红外光测试光谱;

[0077]



[0078] 实施例 8

[0079] 1、本实施例本步与实施例 7 相同。

[0080] 2、将乙腈和乙酸乙酯按照 3 : 1 的体积比混合,得到有机提纯溶剂,使用有机提纯溶剂溶解步骤 1 得到的固体,充分搅拌后过滤,将滤液减压蒸馏,得到粗产物。

[0081] 3、将甲苯、甲醇和 2-丁酮按照 1 : 2 : 1 的体积比混合,得到结晶溶剂,将步骤 2 得到的粗产物溶解于结晶溶剂后置于 $-50^{\circ}\text{C} \sim -30^{\circ}\text{C}$ 的环境中结晶,结晶后抽滤,将抽滤后得到的固体在 110°C 真空干燥 48 小时,得到结构如 (IV) 所示的四丁基双乙二酸硼酸铵晶体。

[0082] 实施例 9

[0083] 1、本实施例本步与实施例 7 相同。

[0084] 2、将乙腈和丙酮按照 1 : 1 的体积比混合,得到有机提纯溶剂,使用有机提纯溶剂

溶解步骤 1 得到的固体,充分搅拌后过滤,将滤液减压蒸馏,得到粗产物。

[0085] 3、将乙腈、乙酸乙酯和碳酸二甲酯按照 2 : 1 : 1 的体积比混合,得到结晶溶剂,将步骤 2 得到的粗产物溶解于结晶溶剂后置于 $-45^{\circ}\text{C} \sim -30^{\circ}\text{C}$ 的环境中结晶,结晶后抽滤,将抽滤后得到的固体在 110°C 真空干燥 48 小时,得到结构如 (IV) 所示的四丁基双乙二酸硼酸铵晶体。

[0086] 将分别实施例 1、4 和 7 制备的季铵盐与 1,2-丙二醇碳酸酯配成电解液,将上述电解液分别在电化学工作站上进行电化学电位窗测试,参见图 4 ~ 图 6 分别为由实施例 1、4 和 7 配置的电解液的电位窗曲线,由上述曲线可知:

[0087] 实施例 1 制备的季铵盐电位窗范围是 $-3.8 \sim 4\text{V}$;

[0088] 实施例 4 制备的季铵盐电位窗范围是 $-5.1 \sim 4\text{V}$;

[0089] 实施例 7 制备的季铵盐电位窗范围是 $-4.9 \sim 3.5\text{V}$;

[0090] 上述季铵盐电位窗范围较宽,并且在上述电位窗范围内,上述曲线均光滑,无明显氧化还原峰出现,由此说明产物纯度较高,适合用于锂电池、超级电容器等储能器件电解液中。

[0091] 以上实施例的说明只是用于帮助理解本发明的方法及其核心思想。应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以对本发明进行若干改进和修饰,这些改进和修饰也落入本发明权利要求的保护范围内。

[0092] 对所公开的实施例的上述说明,使本领域专业技术人员能够实现或使用本发明。对这些实施例的多种修改对本领域的专业技术人员来说将是显而易见的,本文中所定义的一般原理可以在不脱离本发明的精神或范围的情况下,在其它实施例中实现。因此,本发明将不会被限制于本文所示的这些实施例,而是要符合与本文所公开的原理和新颖特点相一致的最宽的范围。

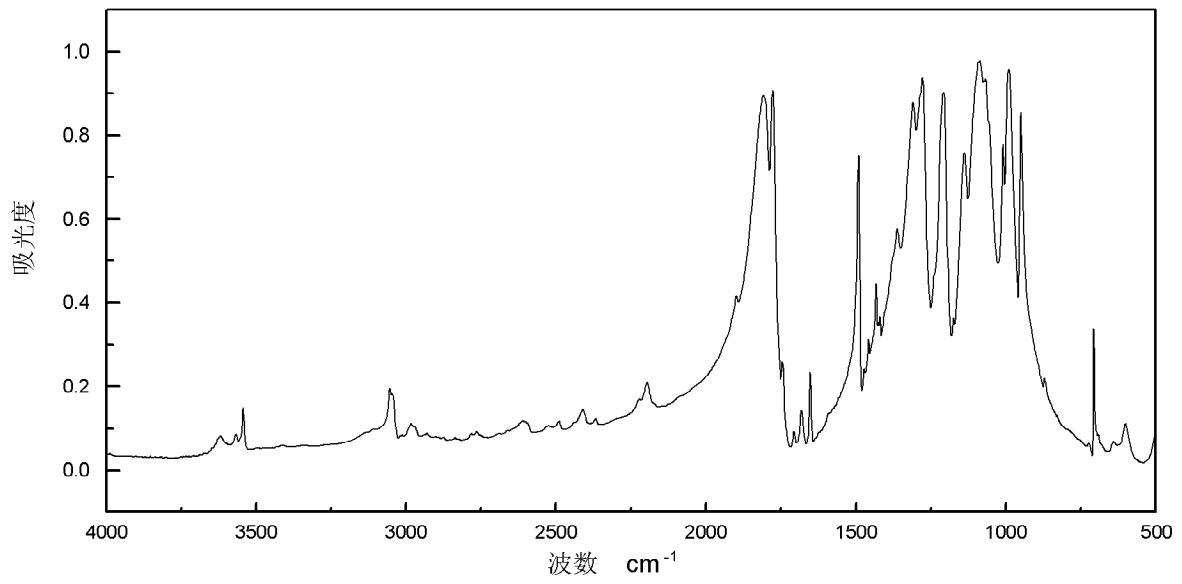


图 1

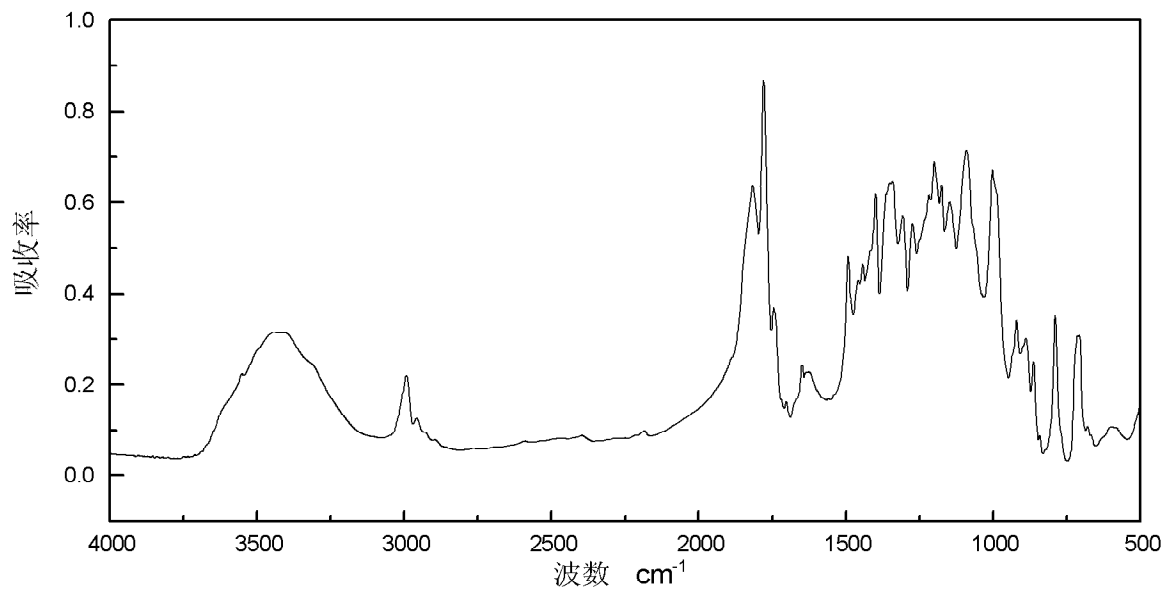


图 2

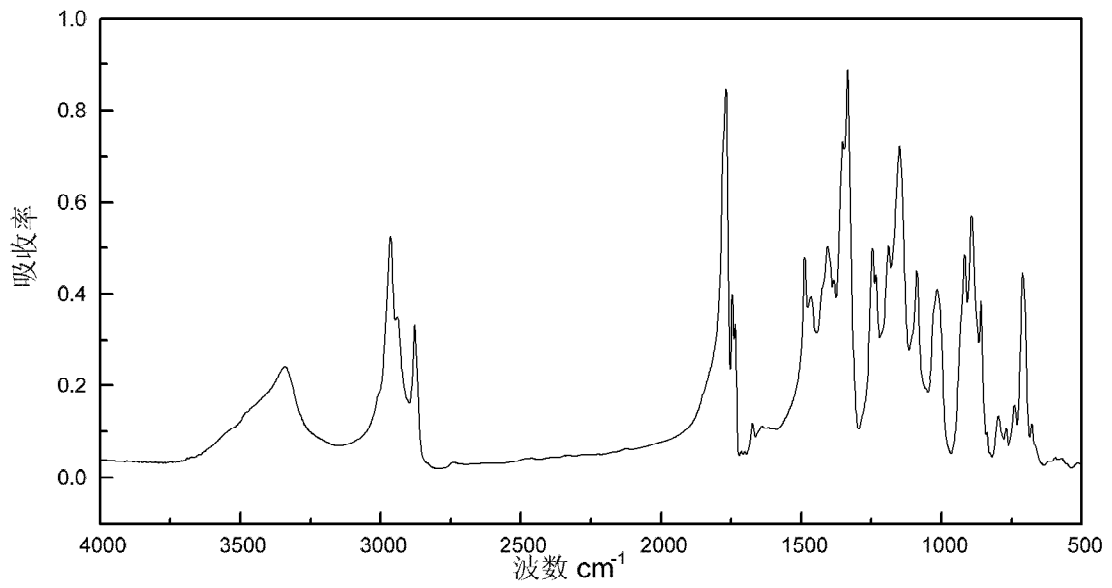


图 3

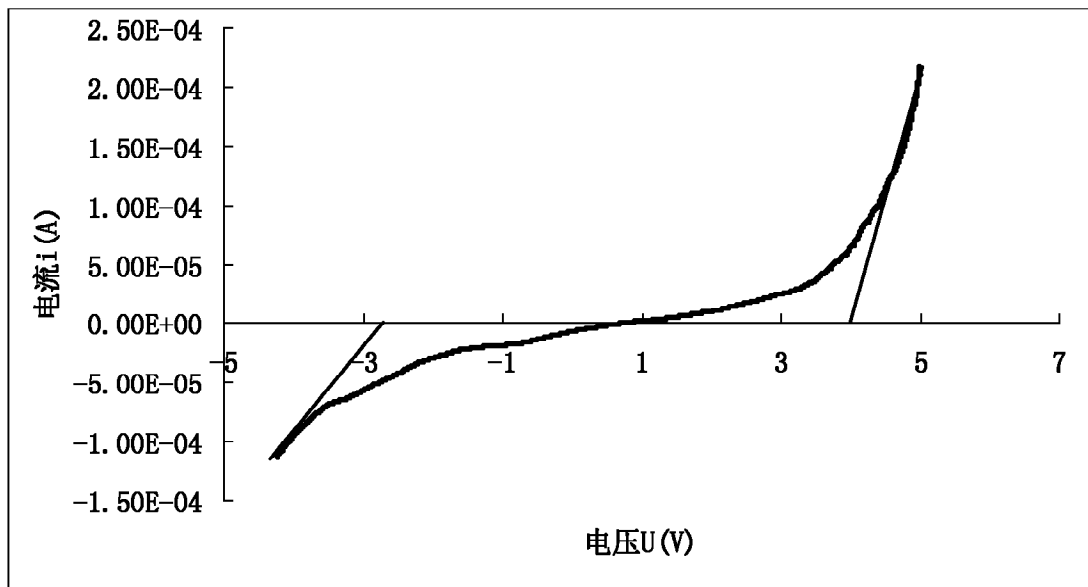


图 4

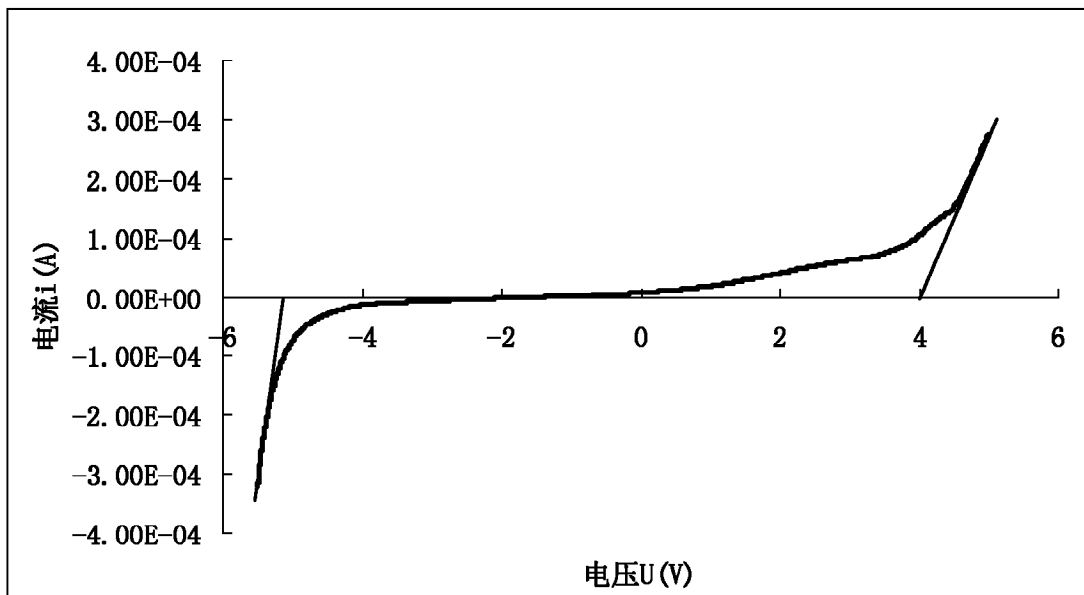


图 5

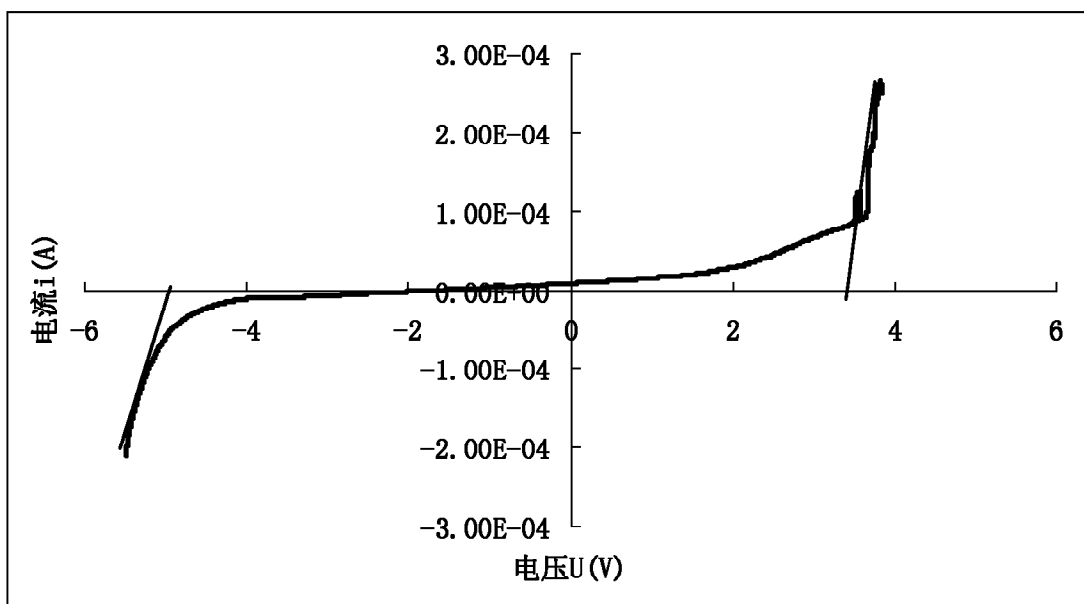


图 6