

摘 要

新型锂离子电池的研究与开发是当今材料与能源领域最为活跃的课题之一，而锂离子电池电解质又是锂离子电池中一个最为重要的组成环节，电解质与有机溶剂组成的电解液在电池的充放电过程中决定电荷的传送的速度和效率，充当锂离子电池的“心脏”。因而对锂离子电解质的研究尤为重要。

由于烷氧基、邻二酚、邻羟基羧酸及 1,2 二羧酸等与 B 能够形成含有大 π 键的螯合阴离子，与锂离子结合可以组装成许多具有新颖结构和良好电化学性能的锂硼盐。

论文共分四章。

第一章 通过大量的文献调研，总结了许多锂硼盐化合物的合成与测试方法，便于分子设计和合成。

第二章 设计并合成了三种环状锂盐： $\text{Li}_2\text{C}_4\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{C}_5\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{C}_6\text{O}_6$ 和三种锂硼盐： $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_5\text{O}_5)_2]$ (LBCB)、 $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_5\text{O}_5)(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3)]$ (LSCB)、 $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_5\text{O}_5)(\text{C}_2\text{O}_4)]$ (LOCB)，并用红外光谱(IR)、等离子发射光谱(ICP)、核磁共振(NMR)等手段对这些锂盐进行了表征，初步解释了化合物的部分性质。

第三章 着重从实验角度对化合物的性质做了系统研究。分别从溶解性、热稳定性、电导率、氧化电位进行测试分析，进而研究合成的锂盐和锂硼盐的热力学和电化学性质。

第四章 总结，通过大量实验和测试，得到三种导电率较好，氧化电位较高的锂硼盐，且它们的氧化电位大于商品化锂离子电池电解质的氧化电位，达到了预期的效果。

总之，本论文成功合成了三种锂盐及三种环状螯合有机锂硼盐，并对它们作了结构、热力学和电化学性质测试；测试结果表明合成的三种锂硼盐有较好的溶解性、较高的电导率和氧化电位，再结合文献通过对比分析，发现合成的锂硼盐能够达到商品化锂离子电池对电解质性能的要求。

关键词：锂盐、锂硼盐、锂离子电池、电化学性质

ABSTRACT

The lithium-ion battery is one of the most active research fields in modern science. Because the alkane oxygen group, the carboxyl, the hydroxyl, the oxalic can form a big integration anion with B, assemble many lithium salts combining with the lithium ion which should have novel structure and a good electrichemical property.

The thesis is totally divided into four chapters.

In the first chapter, the based on the general investigation of literatures, the many lithium borates with big π key are described in order to make up molecular designer, self-assembly more easily.

In the second chapter, the lithium salts which including oxalic/salicylic acid croconate acid and boron acid are synthesized, All of them were obtained, which have been characterized by IR、ICP、NMR analysis.

In the third chapter, experiment data which include the conductivity and the oxidation potential of the lithium borates by cyclic voltammetry (CV) in different organic solvents such as PC/ DMC/ DEC/ EC etc has been tested. As a result, these lithium salts have good conductivity and electrochemical property.

In the fourth chapter, by a great deal of experiments and tests, three kinds of lithium salts and three lithium borates have been succeeded to synthesize, which have higher conductivity and higher oxidized potential; perhaps they are better Electrolytes and have a great deal of uses in the field of lithium-ion batteries.

In summary, some Lithium salts and organic borate lithium salts with oxalic、salicylic acid、croconate acid and boron acid are synthesized throng many times,their structures and properties have also been studied combining experimental results .

Key words: lithium salts, lithium borates, lithium-ion batteries, electrochemical properties.

独创性声明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的
研究成果。据我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其
他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得安徽大学或其他教育机构
的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均
已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

学位论文作者签名：刘磊 签字日期：2006年5月18日

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解安徽大学有关保留、使用学位论文的规定，
有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅和
借阅。本人授权安徽大学可以将学位论文的全部内容编入有关数据库进行
检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。

(保密的学位论文在解密后适用本授权书)

学位论文作者签名：刘磊 导师签名：王传明
签字日期：2006年5月18日 签字日期：2006年5月18日

学位论文作者毕业去向：

工作单位：

电话：

通讯地址：

邮编：

第一章 综述

第一节 锂离子电池电解质研究概况

锂离子电池是以电性最负，质量最轻的金属锂作为电池的负极，再配以正电性较高的化合物作为正极材料，以非水溶剂和电解质作为电解液，从而组成了不同电化学体系的电池^[1-3]。早期负极为金属锂的“锂电池”，但金属锂的化学活性太大，充电时产生的枝晶会使电池短路，目前尚未真正解决其安全问题。经过长期的探索、研究，发现锂可与许多金属形成合金，其活性要小许多，更奇妙的是锂可以在许多层状结构物质中可逆地嵌入和脱出。锂以这些材料为载体就安全了。嵌锂化合物的发现和应用奠定了锂离子电池的技术基础。当今的锂离子电池是由正极、负极、电解质、隔膜组成。锂离子电池作为一种新型高能化学电源，它的优越性正逐步地被人们所认识，它的应用领域也在逐渐扩大。

锂离子电池作为一种新兴技术，与传统电池相比有着诸多优势：

1. 比能量高：描述电池性能的指标各种各样，其中用户最关心的是它的比能量的高低，即在放出尽可能多的能量的同时有着尽可能少的自身消耗。如前所述，锂元素有着最小的密度和最大的电负性，如图1，消耗相同质量的电池材料，锂离子电池放出的能量明显高于同类传统电池的值。
2. 放电电压稳定：许多电子线路要求电池提供相对稳定的放电电压，在图2中可以看到，锂离子电池（特别是一次锂电池）就具备这种特性。例如Li/SO₂电池的放电曲线就十分平坦，特别是Li/SOCl₂电池，它在电量用尽前的电压可接近稳压电源的水平。
3. 没有记忆效应，可随时补充充电。这样就使锂离子电池效能得到充分发挥，而镉镍电池、镍氢电池会有电量使用不完全时需要先放电后才能充电的缺点。
4. 锂离子电池不含汞、镉、铅等有毒元素，是绿色

环保电池。因此在化学电源行业中锂离子电池具有强大的生命力，有广阔的发展前景。

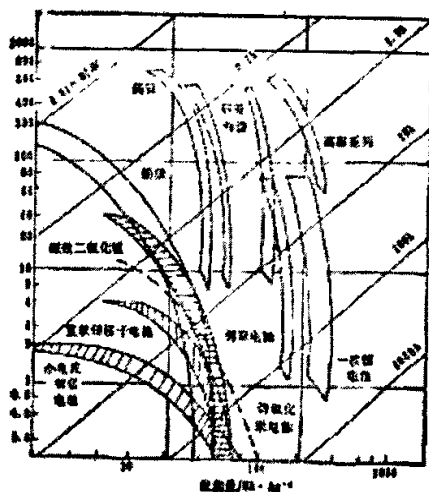


图1.几种常见电池的比能量与比功率曲线^[1]

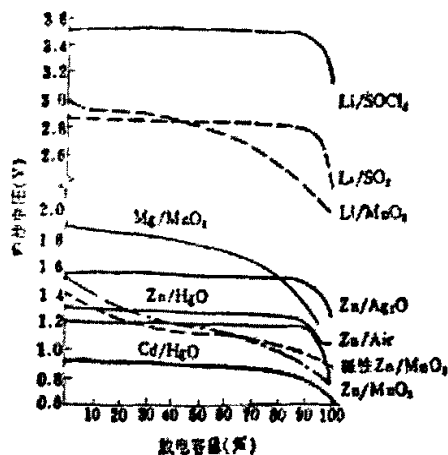


图2.几种常见电池的放电电压曲线^[2]

锂离子电池中的一个最重要的组成环节是锂离子电池电解质，而锂盐是锂离子电池电解质中的主要成分^[4]。可以说锂盐是锂离子电池的“心脏”，它的好坏决定了锂离子电池性能的优劣。目前对于锂离子电池锂盐的开发，国外在这方面的研究已经有相当长的时间并做了一系列的工作^[6-23]，我国在这方面的研究虽起步较晚，但经过大家的不懈努力，也取得了可喜性的成果。

一. 锂离子电池电解质概述^[5]

今天我们所见到的锂离子电池采取了更根本的解决方案，不再使用单质锂，电池的核心部分变为锂离子及锂嵌合物。锂离子电池主要由阴极、阳极、能传导锂离子的电解质以及把阴阳极隔开的隔膜组成。锂离子电池的实质是一种浓差电池，其正负电极材料由两种不同的锂离子嵌入化合物组成，正极为不同类型的含锂化合物，负极则由石墨一类的物质形成层状结构， Li^+ 可填充于其中。如图3，在充电时，阴极部分的锂离子脱嵌，离开含锂化合物，透过隔膜向阳极移动，并嵌入到阳极的层状结构中；反之在放电时，锂离子在负极脱嵌，移向正极并结合于正极的化合物之中。与传统锂电池不同的是，被氧化还原的物质不再是Li和

Li^+ , Li^+ 只是伴随着两极材料本身发生放电而产生的氧化态的变化而反复脱嵌与嵌入,往返于两极之间,所以锂电池又被称作摇椅电池(Rocking chair battery)。

此种电池的一个典型放电原理为:

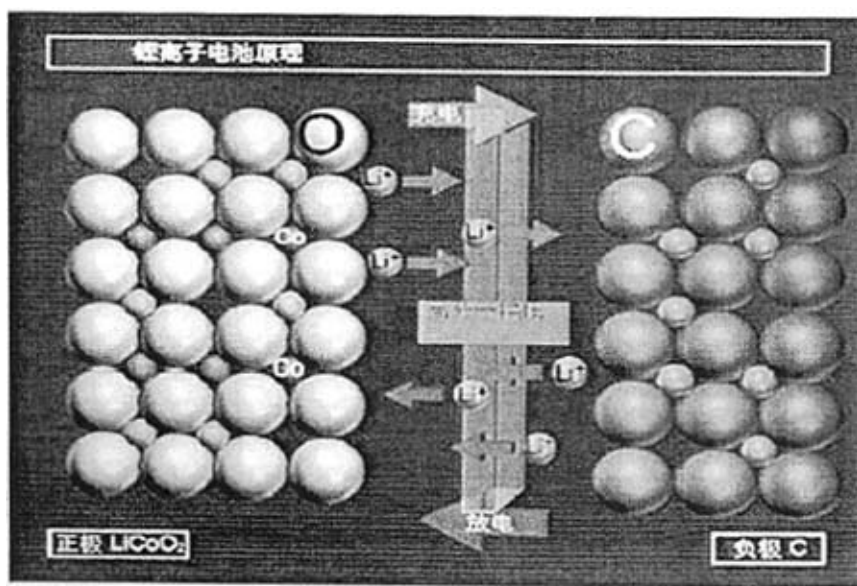
正极反应: $\text{LiCoO}_2 + x\text{Li} + x\text{e}^- = \text{Li}_{(1+x)}\text{CoO}_2$

负极反应: $6\text{C} + x\text{e}^- + x\text{Li} = \text{Li}_x\text{C}_6$

电解液: LiPF_6 (六氟磷酸锂)+EC(碳酸乙烯酯)+DMC(碳酸二甲酯)

充电时锂离子从正极层状物的晶格间脱出,通过电解液迁移到层状负极表面后嵌入到石墨材料晶格中,同时剩余电子从外电路到达负极。放电则相反,锂离子从石墨晶格中脱出回到正极氧化物晶格中。

在充放电时锂离子在电池正负极中往返的嵌入——脱出。



1. 液态和聚合物电解质中锂盐的分类

从锂盐的性质上看,锂盐可分为无机锂盐和有机锂盐两大类,而有机锂盐从阴离子组成上看主要可分7类,具体分类如下:

无机锂盐如 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 等;有机锂盐包括螯合B类如 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$,螯合P类如 $\text{LiP}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3$,全氟膦如 $\text{Li}(\text{RfPF}_5)$,烷基类如

$\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, 磺酸盐类如 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_3\text{Li}$, 铝酸盐如 $\text{Li}_3\text{Al}(\text{CSO}_3\text{Cl}_4)$, 亚胺锂如 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 。

2. 对锂盐的几点要求

锂离子电池的成功推出, 实用化有机液体电解质也是功不可没。无论是锂离子电池还是聚合物锂离子电池都需要有高性能的电解质及隔膜材料。电解质作为电池的重要组成部分, 在正、负极之间起到输送离子和传导电流的作用, 对电池的性能有很大的影响, 因而电池电解质体系的选择是电池设计的一个重要方面, 选择合适的电解质是获得高能量密度和功率密度、长循环寿命和安全性能良好的锂离子电池的关键。锂离子电池用电解质, 从相态上分, 可分为液体电解质和固体电解质。由于锂的活泼性决定了液体电解质不能以水为介质, 目前大量使用的液体电解质体系主要是在有机溶剂中溶解含有锂离子的电解质构成的有机电解液体系。一般情况下, 作为锂离子电池的电解液有以下要求:

- ①锂离子的电导率尽可能高。
- ②电化学性质稳定的电化学窗口尽可能宽。
- ③具有良好的热稳定性, 可使用的温度范围尽可能宽。
- ④良好的化学稳定性, 和电池内的集流体的活性物质不发生化学反应。
- ⑤安全性高, 毒性小, 最好能生物降解。
- ⑥价格低。

一般锂离子电池采用的电解质为有机液体电解质, 它由有机溶剂和导电盐组成。有机电解质选择的原则为: 电化学和化学稳定性好; 较高的介电常数和较小的粘度系数; 沸点高、熔点低, 即较宽的温度工作范围。目前多采用碳酸酯系列高纯有机溶剂, 如 EC (Diethylene Carbonate 二乙烯碳酸酯), PC (Propylene Carbonate 丙烯碳酸酯), DMC (Dimethyl Carbonate 二甲基碳酸酯) DEC (Diethyl Carbonate 二乙基碳酸酯) 等作为溶剂。一些文献中也报道了采用 THF (四氢呋喃) 2-MeTHF (二甲基四氢呋喃) 等作为溶剂。另外, 单一溶剂在性能上往往不能同时达到上述各项要求, 而将多种溶剂按一定的比例混合后得到的多组分混合溶剂性能上优于单一溶剂, 易于满足上述要求, 因此在实验室研究及工业生产中大多采用多组分混合溶剂 (EC, PC, DMC, DEC, EMC 等的混合物) 作为锂离子电池的电解质溶剂。导电电解质的选择原则为: 与电极活性物质在较宽的电压范围内稳定

共存, 电池充放电时与电极活性物质不发生电化学副反应, 较高的溶解度, 较易离解。能够较好的符合上述要求的是 LiClO_4 , LiPF_6 和 LiAsF_6 。

目前公认最佳的导电电解质是 LiPF_6 , 但由于 LiPF_6 的制备复杂, 价格昂贵, LiClO_4 是强氧化剂, 安全性不好, 而 LiAsF_6 具有一定的毒性。新的导电盐的研究有: $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 类化合物、络合磷酸锂类化合物, LiBOB 类硼酸锂化合物等。目前, 在锂离子电池的研制开发及工业生产中, 性能较好、应用最广泛的电解质是 $1\text{M}-2\text{M LiPF}_6+\text{EC}+\text{DMC}$ (7:3-2:8 体积比)。有机液体电解质也存在不足之处: (1) 它的电导率比最好的水溶液电解质要低两个数量级。为补偿电导率的不足, 就必须增加电极的面积和使用较薄的隔膜, 相应电池的体积和形状都要受到影响; (2) 电池首次充电过程中不可避免地都要在碳负极与电解质的相界面上反应, 形成覆盖在碳电极表面的钝化薄层, 人们称之为固体电解质膜或称 SEI 膜(Solid Electrolyte Interface)。SEI 膜的形成造成不可逆能量损失, 而且也增加了电极/电解质界面的电阻, 造成一定的电压滞后; (3) 对于可燃性有机电解质, 电池短路或另外一些热源都可引起溶剂蒸气压的增大, 从而导致电池的安全放气孔打开, 放出热气流, 如果热气流的温度超过它的着火点或附近有火源, 气体就会燃烧降低电池的安全性能。

以聚合物电解质代替有机电解质来装配塑料锂离子电池 PLI(Plasticizing Li-Ion)是锂离子电池的一个重大进步。其主要优点是高能量与长寿命相结合, 具有高的可靠性和加工性, 可以做成全塑结构。聚合物电解质也可以和塑料电极叠合, 使聚合物电池可以制成任意形状和大小, 其应用将更加广泛。目前开发的聚合物电解质主要有 PEO 基、PMMA 基、PAN 基、PVDF 基和 PVC 基聚合物。固体聚合物电解质在实际使用时会发生锂离子电导率降低及电化学性能不稳定等现象。因此, 人们又发展了一类新的无机固体电解质。虽然固态电解质相对于液体电解质具有不易漏液、安全和易安装等优点, 但在固体中低的离子迁移率和较差的机械变形性限制了它们在实际生产中的应用。为了改善机械性能, 在玻璃电解质中添加一些导电聚合物改善玻璃电解质的机械性能的同时, 也提高了离子的电导率。发现这类电解质对 LiMn_2O_4 和碳电极的稳定性能良好。但总体上讲, 无机固体电解质的价格较高, 电导率偏低, 要实现实用化还有大量工作要做。

具有良好的性能和实际使用价值的锂盐, 在适当的溶剂中组成电解质后应具

备以下4个方面的特点,这些特点也正是实际应用中对锂盐的要求:

- (1) 高的离子电导率。一般温度范围内,离子电导率应达到 10^{-3} S/cm的数量级。这要求锂盐在常用电解质有机溶剂(如碳酸乙烯酯和碳酸丙烯酯)或高分子介质中有较高的溶解度,一般在溶液电解质中的浓度应大于0.15 mol/L,而且溶解了的锂盐应该较易离解。
- (2) 好的化学、电化学和热稳定性。当电解质与电极直接接触时,与电极材料有良好的相容性,不要有副反应发生,即需要锂盐有很好的化学稳定性;为得到合适的实际使用温度范围(一般低于70℃),锂盐必须具有好的热稳定性,同时必须有一个相对于Li的0—5V 的电化学稳定窗口,以满足高电位电极料在充放电电压范围内电解质的电化学稳定性和电极反应的单一性。
- (3) 安全无毒,化学环境友好。由于电解质在电池中处于封闭状态,所以一般要求电解质无太大毒性即可,但对环境无污染甚佳。
- (4) 成本低。生产成本应与目前常用的 LiPF_6 、 LiClO_4 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 相比有一定竞争力。

3. 有机锂盐的结构特点

从已报道在锂离子电池有应用价值的有机锂盐整体来看,所有的锂盐都具有如下特点^[24,29,37] :

- (1) 阴离子部分为一负电荷分散程度较高的基团,并且阴离子半径越大,由于晶格能变小,锂盐越容易离解;
- (2) 阴离子基团如 LiBOB 为配位螯合物,且形成稳定的大 π 共轭体系的锂盐性能较好;
- (3) 阴离子基团质量不能过大,否则会影响电池的能量密度,一般范德华体积要求小于289埃^[25]。

二. 锂盐的研究现状与进展^[9]

1. 无机盐

目前研究和应用报道较多的无机锂盐有 LiPF_6 、 LiClO_4 和 LiBF_4 、 LiAsF_6 。它们的合成方法^[26-28] 早有报道,其性能见表1;但由于 LiAsF_6 的毒性, LiClO_4 的强氧化性限制了它们的应用,一般仅在实验研究中使用,电池中已基本不用。

LiPF_6 及 LiBF_4 的电解质溶液是常用的锂盐电解质, 但它们的抗热性和抗水解性能较差, 易热分解和水解, 对溶剂要求高, 目前基本已无此类锂盐的合成研究报道。

表 1 锂盐在 EC + DMC 中的电化学性能

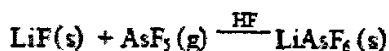
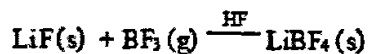
Table 1 Electrochemical properties of lithium salts in EC and DMC

solute	conductivity/ ($10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$)	E_{∞} (vs. Li/Li^+)/V	cycle (number)
LiClO_4	80	4.9	480
LiBF_4	50	5.1	150
LiPF_6	99	5.5	680
LiAsF_6	10.0	5.2	/

注: *cell cycle life of $\text{Li/LiMn}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_4$

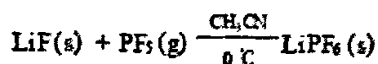
(1) 合成方法

LiBF_4 、 LiAsF_6 的合成:



在合成过程中, 首先将 LiF 置于镍舟上, 放入气流式反应器内, 将反应器抽真空后, 室温下通入无水氟化氢, 然后在 170°C 下真空脱气, 脱完为止。于 100°C 下通入 BF_3 (或 AsF_5), 以制备 LiBF_4 和 LiAsF_6 。该产品含有一定量的 LiF , 必须进一步纯化, 可用约 10 倍 (WPW) 的乙醚萃取, 过滤除去 LiF , 萃取液通过蒸馏去除乙醚后得产品。

LiPF_6 的合成:



反应完全后, 将反应液加热到 60°C , 趁热过滤, 将滤液置于冰箱中冷冻 12h 以上。最后将所得沉淀在 $0 - 5^\circ\text{C}$ 下真空抽滤, 滤饼经 24 h 干燥后即得到白色粉末状的 LiPF_6 、 LiClO_4 的合成:



反应完毕后进行蒸发浓缩,浓缩至溶液中三水高氯酸锂达到饱和。然后将母液冷却至0—15℃之间,结晶析出三水高氯酸锂。选择脱水温度控制在150—250℃之间,脱水时间一般控制在0.5—5h之间。脱水完毕后,得无水高氯酸锂。

(2) 锂盐的电化学稳定性、热稳定性和电导率在单一溶剂DMC 电解液体系中,几种电解质锂盐的氧化电势按以下规律变化: $\text{LiPF}_6 > \text{LiBF}_4 > \text{LiAsF}_6 > \text{LiClO}_4$,在EC-DMC 电解液体系中的电导率变化规律为: $\text{LiAsF}_6 \approx \text{LiPF}_6 > \text{LiClO}_4 > \text{LiBF}_4$ ^[29]。几种锂盐的氧化稳定性按以下规律变化: $\text{LiPF}_6 > \text{LiClO}_4 > \text{LiBF}_4 > \text{LiAsF}_6$;电导率按以下规律变化: $\text{LiAsF}_6 \approx \text{LiPF}_6 > \text{LiClO}_4$;几种电解质锂盐的热稳定性顺序按 $\text{LiAsF}_6 > \text{LiBF}_4 > \text{LiPF}_6$ 递减^[30];在PC 或EC电解液中,离子间缔合作用按 $\text{LiBF}_4 > \text{LiClO}_4 > \text{LiPF}_6 > \text{LiAsF}_6$ 递减^[32]。

2. 含B有机锂盐

这一类的锂盐已有较多的研究,合成的锂盐也较多,其中性能较好的有 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (简称LiBOB) 等(见表2)。

表2 有机硼酸配合物锂盐的结构、化学和电化学性能

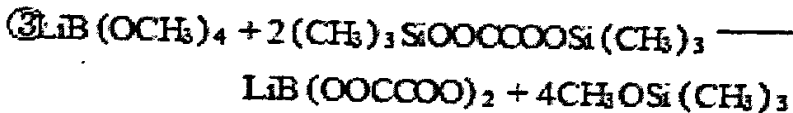
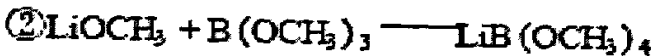
Table 2 Structures, chemical and electrochemical properties of several organo boron complex lithium salts

structure	abbr	reaction solvent	atmosphere	reactant	purifying solvent	solubility 25 °C, m	thermal stability	conductivity mS/cm (25 °C)	E_{ox} vs. Li ⁺ (V)
	1 BPhB ^[29]	HCl	Ar	LiOH + B(OH) ₃ + C ₆ H ₅ (OH) ₂	AN	1.231 (PC)	250 °C	0.6	3.6
	3-FLBPhB ^[29]	H ₂ O	N ₂	LiOH + B(OH) ₃ + C ₆ H ₄ F(OH) ₂	AN	0.9 (PC)	256	1.47	3.75
	TF1BPhB ^[29]	AN	Ar	LiB(OCH ₃) ₄ + C ₆ F ₄ (OH) ₂	AN +benzene	0.4 (PC)	270 °C	11.7	4.1
	LBPh ^[29, 30]	H ₂ O +acetic	Ar	LiOH + B(OH) ₃ + C ₆ H ₄ F(OH) ₂	acetic	0.5 (PC)	320 °C	1.22	3.8
	1 BPhP ^[31]	AN	Ar	LiB(OCH ₃) ₄ + C ₆ H ₄ Li(OH) ₂	AN	0.3 (PC-DME)	270 °C	1.09	4.1
	LBSP ^[11, 32]	H ₂ O	Ar	LiOH + B(OH) ₃ + C ₆ H ₄ O ₂	AN	>0.5 (EC-DME)	290 °C	1.77 (C=0.1m)	4.32
	LBOP ^[34]	AN	Ar	LiB(OCH ₃) ₄ + (CH ₃) ₆ Si ₂ C ₂ O ₄	AN +toluene	>1 (PC)	302 °C	3.34 (C=1m)	4.5
	LBAP ^[34]	AN	Ar	LiB(OCH ₃) ₄ + (CH ₃) ₆ Si ₂ C ₂ O ₄	acetone	0.88 (PC)	245 °C	5.10 (DMSO, 0.1m)	-
	LBPFPh ^[34]	H ₂ O	Ar	LiOH + B(OH) ₃ + C ₆ (CF ₃) ₄ (OH) ₂	sublimed	2 (PC)	280 °C	2.1 (1.0m)	4.5
	3-MLBSP ^[34]	H ₂ O	Ar	Li ₂ CO ₃ + B(OH) ₃ + C ₆ H ₄ CH ₂ OHCOOH	AN	>0.3 (PC)	320 °C	1.33 (0.1mol/L)	4.26
	DCLBSP ^[34]	H ₂ O	Ar	Li ₂ CO ₃ + B(OH) ₃ + C ₆ H ₄ CH ₂ OHCOOH	THF	<0.5 (EC-DME)	310 °C	2.31 (0.1mol/L)	4.45
	TCLBSP ^[34]	H ₂ O	Ar	Li ₂ CO ₃ + B(OH) ₃ + C ₆ HCl ₃ OHCOOH	AN	<0.3 (EC-DME)	260 °C	2.33 (0.1mol/L)	4.48
	LBPhB ^[34]	DMP	Ar	LiB(OCH ₃) ₄ + C ₉ H ₇ (OH) ₂	-	0.71M (EC-DME-PC 4:4:1)	-	-	3.95

其分子多为B与烷氧基、邻二酚、邻羟基羧酸及1,2-二羧酸配位形成较大阴离子配合物。尤其是水相中合成在后3类配体与B形成结构更稳定的螯合阴离子。另外,当配体中有尽可能多的吸电子基团如F等,会使得阴离子更加稳定,锂盐的性能更好。

(1) 合成方法

非水溶剂中合成:



在惰性气体(Ar)的保护下,先合成易生成但稳定性较差的LiB(OCH₃)₄,然后

再与较复杂的配体进行酯交换反应。

在目前已报道的含B锂盐中, 存在水相中合成和有机相中合成两类方法。水相合成中多为 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 或 Li_2CO_3 与 $\text{B}(\text{OH})_3$ 和相关的如邻二羟基类、邻羟基羧酸(如水杨酸)类有机物反应生成螯合阴离子。有机相合成中多为配合能力较弱的配体, 如含氟有机物1, 2-二羧酸, 吡啶类及联苯二酚类衍生物, 而反应多数是脂交换反应并且反应条件苛刻, 需无水无氧环境, 多数操作在手套箱中完成(见表2)。

(2) 锂盐的结构

从已报道的含B锂盐结构上看(见表2), 锂盐多为 Li^+ 离子与一个以B为中心离子的大螯合阴离子相结合, 而阴离子中与B配位的均为氧, 配体与B配位后, 形成大 π 共轭, 分散了中心离子的负电荷, 使大的阴离子更加稳定, 同时也使得此类锂盐在溶剂中更易电离, 电解质具有较大的电导率。并且大的螯合阴离子导致其对应的阴离子的迁移数较小。另外, 配合物阴离子中一般不含 OH^- 、 Cl^- 和 Br^- 等基团, 这是由于这些基团在电场作用下较易离去, 并与强还原性的Li或 Cl_x 反应, 使得锂盐电解质热稳定性下降, 电池性能降低。

(3) 锂盐稳定性

此类锂盐的热稳定性和化学稳定性都较好, 一般热分解温度在 250°C 以上(见表2), 甚至达到 320°C 以上, 并且随着配合阴离子越稳定, 其热分解温度越高。在同一类配体中, 有大 π 共轭的锂盐较无大 π 共轭的锂盐热稳定性高。如 $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2](\text{LiBOB})$ 的锂盐分解温度为 302°C , 而 $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2](\text{LiBMB})$ 为 245°C , 大 π 共轭性越强, 热稳定性越高。如: 在 N_2 中开始热分解温度 $3\text{-MLBSB}(305^\circ\text{C}) < \text{LBSB}(325^\circ\text{C}) < \text{DCLBSB}(355^\circ\text{C})$ 。它们与电极材料均有良好的相容性, 尤其是 LiBOB , 它不仅与一般阴极材料有良好的相容性, 而且在PC溶剂中, 对阳极石墨有很好的稳定性, 对铝箔也有很好的钝化作用。

(4) 溶解度

一般用于锂离子电池的含B锂盐在常用电解质溶剂中溶解度都较大, 可获得满意的电解液浓度: 如 LiBOB 在DME、DMC、PC中的溶解度可达 1mol/L 以上; $\text{LiB}[\text{OC}(\text{CF}_3)_2]_4$ 在DME中为 0.162mol/L , 在PC中为 2mol/L 。但是, 在同一类含B锂盐中, 随着共轭性增强, 中心电荷分散程度增大, 阴离子的极性减弱, 锂盐在极性溶剂中的溶解度显著下降, 如: 在EC-DMC中 $\text{LBSB}(C > 0.5\text{mol/L}) >$

DCLBSB($C < 0.5$) > TCLBSB($C < 0.3\text{mol/L}$) ; 在PC中, LBBB($C = 1.2\text{mol/L}$) > FLBBB($C = 0.9\text{mol/L}$) > PFLBBB($C = 0.4\text{mol/L}$)。这一趋势与其热稳定性趋势相反, 因此在选择该类锂盐时应考虑两者取折衷。

(5) 电解质电导率及电化学稳定性

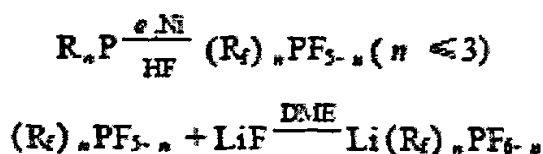
此类锂盐在形成有机电解质溶液后, 由于形成稳定的大 π 共轭阴离子, 其中心电荷发生离域, 同时阴离子半径较大, 使得阴离子难以同 Li^+ 形成离子对, 从而使电解质的离子电导率和电化学窗口均较大, 一般在 $2\text{--}10\text{mS/cm}$, LiBOB 甚至达到 12mS/cm , 电化学窗口一般在 4V 左右, LiBOB 达到 4.5V 。随着配合阴离子电荷离域性越大, 阴离子越稳定, 其离子电导率和电化学窗口越大, 如: 室温下在 EC-DME(1:1) 中, 当 $C = 0.1\text{mol/L}$ 时, 3-MLBSB、LBSB、DCLBSB、TCLBSB 的离子电导率分别为 1.53 、 1.77 、 2.31 和 2.33mS/cm , 电化学稳定窗口为 4.2 、 5.3 、 4.4 、 4.45V 。又如, 在PC 中, 当 $C = 0.2\text{mol/L}$ 时, LBBB、FLBBB、PFLBBB 的离子电导率分别为 1.67 、 2.0 、 $\sim 6\text{mS/cm}$, 电化学窗口分别为 3.6 、 3.75 和 4.1V 。

3. 含P有机锂盐

目前关于该类锂盐合成和性能的研究都较少, 其中性能较好的有 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)$, (简称LiFAP)。该类锂盐的阴离子为含氟烷基及F与P形成六配位的络合物或者为邻苯二酚衍生物与P形成六配位的五元环螯合物, 而前者往往具有更高的电导率(见表3)。

(1) 合成方法

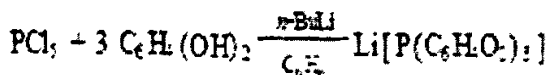
LiFAP锂盐系列的合成主要由有机氟电解法制备:



LiFAP 为一系列含P、F、全氟烷基锂盐的统称, 其合成分两步: 首先用有机氟电解法(Simonsprocess) 在 $4.4\text{--}4.5\text{V}$ 、电流密度为 $0.30\text{--}0.53\text{A/dm}^2$ 下于无水HF溶液中电解烷基磷, 使其氟化生成五价磷的含F和全氟烷基化合物; 然后, 于干燥聚四氟乙烯烧瓶中将LiF溶于DME, 在磁力搅拌下, 慢慢滴加全氟烷基磷化物, 反应期间用冰水冷却, 使反应保持在室温, 反应1h 后加入少量的金属锂, 并继续反应24h, 最后过滤或高真空下蒸去溶剂得所需锂盐。所得锂盐一般为含2分子

DME 的配合物。

LiTBP 系列的合成:



该反应一般分两步进行:首先合成P五配位的中间体—五氧合磷脂酸(pentaoxyphosphorane),即在惰性气体保护下将 PCl_5 溶入沸腾的苯中,于搅拌下将邻苯二酚缓慢加入,反应完成后降至室温、过滤,用二乙醚洗滤,于室温下真空干燥12h得此中间体;然后,将中间体溶入四氢呋喃中,于惰性气体下滴入正丁基锂的乙烷溶液、回流,产物过滤后于四氢呋喃中重结晶提纯。

表3 有机磷酸配合物锂盐的结构、化学和电化学性能

Table 3 Structures, chemical and electrochemical properties of several organo phosphatic lithium salts

structure	abbr	reaction solvent	atmosphere	reagent	purifying solvent	stability 25 °C, m	thermal stability	conductivity mS/cm (25 °C)	E_{ox} vs Li (V)
	LiTBP ^[M]	C_6H_6	Ar	$\text{PCl}_5 + \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 + n\text{BuLi}$	THF	>1 [EC:DMC=1:1]	150 °C	2.62 (0.5m)	3.7
	4-MLTBP ^[27]	C_6H_6	Ar	$\text{PCl}_5 + \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_4(\text{OH})_2 + n\text{BuLi}$	DME	<1 [EC:DMC=1:1]	160 °C	2.25 (0.5m)	3.5
	3-FLTBP ^[M]	C_6H_6	Ar	$\text{PCl}_5 + \text{C}_6\text{H}_3\text{F}(\text{OH})_2 + n\text{BuLi}$	DME	<1 [EC:DMC=1:1]	250 °C	3.16 (0.5m)	4.1
$\text{LiPF}_6(\text{CF}_3\text{CF}_2)_3$	LEAP ^[M]	DME	-	$\text{PF}_5(\text{CF}_3\text{CF}_2)_3 + \text{LiF}$	hexane	>1 [EC:DMC=1:1]	130 °C	>8.2 (1.0m)	5.0

(2) 锂盐的结构

与含B类锂盐类似,该类锂盐亦是 Li^+ 与一个以P为中心离子的较大配(螯)合阴离子结合,而且阴离子中配体吸电子能力越强,越能分散中心离子电荷,使得阴离子更稳定,阴离子与 Li^+ 的结合力减小而离解能力增强,使电导率增大。

(3) 锂盐的稳定性

在全氟烷基与P配位生成的锂盐中,锂盐的热稳定性随着烷基数量的加大而减少,且烷基链长增加热稳定性降低。在邻苯二酚类中,苯环上取代基为F时锂盐最稳定。这也是因为其吸电子能力较强,分散了中心离子电荷,使阴离子稳定化,

其热稳定性好, 如3-FLTBP、LTBP的热分解温度分别为250℃和150℃。

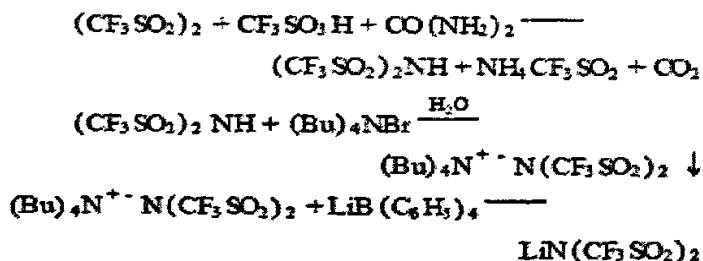
(4) 有机溶剂中的溶解度、电导率和电化学稳定性

含氟烷基与P配位的锂盐在多数有机溶剂中的溶解度都较大($> 1.5\text{mol/L}$), 其电导率也较高[$\sim 7\text{mS/cm}$, EC-DMC(1:1)], 溶解度、离子电导率、电化学窗口($\sim 5\text{V}$) 与 LiPF_6 相当。邻苯二酚衍生物与P 配位的锂盐在有机溶剂中的溶解度中等, 其电导率较含B 有机锂盐低[$\sim 2.5\text{mS/cm}$, EC-DMC(1:1)] (见表3)。但在此同类锂盐中, 随着大 π 共轭增强, 中心离子电荷离域性增大, 离子电导率、电化学窗口也随着增大。如3-FLTBP、LTBP 和4-MLTBP 的离子电导率分别为3.16、2.62和2.25 mS/cm, 电化学窗口分别为4.1、3.7 和3.5V。

4. 含亚胺类有机锂盐

该类锂盐研究得较早, 合成的锂盐也较多(见表4), 其中最为适用的 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ (简称LiTFSI)。分析该类锂盐的结构特点可知, 阴离子中酰胺N是与一强吸电子基团相连, 使得N上的电荷得以分散, 在与Li结合时的结合力低, Li^+ 易离去, 从而具有较高电导率和阴离子稳定性。该类锂盐在聚合物电解质中使用较广泛, 下面列举其中几种。

(1) 合成



$(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 同 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 和 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 反应生成 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NH}$ 、 $\text{NH}_4\text{CF}_3\text{SO}_2$ 、 CO_2 , 产物溶于水中, 加入 $(\text{Bu})_4\text{NBr}$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NH}$ 与之反应生成 $(\text{Bu})_4\text{N}^+ \cdot \text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 沉淀。锂盐是用上述产物与 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 在 H_2O 中进行离子交换, 产物 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 溶于水, 而 $(\text{Bu})_4\text{N}^+$ 和 $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 用 CH_2Cl_2 萃取分离。

表4 有机硫醚亚胺盐的结构、化学和电化学性能

Table 4 Structures, chemical and electrochemical properties of several lithium imide salts

structure	solvent	name	physical property	viscosity (mPa·s)	thermal stability (°C)	electrochem ical stability (V vs Li/Li ⁺)	I_{Li}
$\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$	DMF ^(a) no solvent	$(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}-\text{CF}_2\text{SO}_2\text{H}-\text{COOCF}_3$ $\text{EtO}-\text{SO}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_2-\text{CF}_2\text{SO}_2\text{H}$ $\text{EtO}-\text{CH}_2\text{Cl}$ $\text{EtO}-\text{SO}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{H}$	—	>2 (PC)	330°C	1.0 (PC) 1.0 (DME)	2.55
$\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$	DMF ^(a) no solvent	$(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{O}-\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2\text{H}-\text{COOCF}_3$ $\text{EtO}-\text{SO}_2-\text{C}_2\text{F}_5-\text{SO}_2-\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2\text{H}$ $\text{EtO}-\text{CH}_2\text{Cl}$ $\text{EtO}-\text{SO}_2-\text{C}_2\text{F}_5-\text{SO}_2\text{H}$	—	>1 (PC) 1.1	350°C	1.0 (PC) 1.0 (DME)	4.5
$\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)(\text{SO}_2\text{CF}_3)$	DMF ^(a) no solvent	$(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{O}-\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2\text{H}-\text{COOCF}_3$ $\text{EtO}-\text{SO}_2-\text{C}_2\text{F}_5-\text{SO}_2-\text{CF}_3$ $\text{EtO}-\text{CH}_2\text{Cl}$ $\text{EtO}-\text{SO}_2-\text{C}_2\text{F}_5-\text{SO}_2\text{H}$	—	1 (PC) 1.4	350°C	1.0 (PC) 1.0 (DME)	4.0
$\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2$	DMF ^(a) no solvent	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_2)_2(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_2)_2(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$	—	—	350°C	2.0 (PC) 2.0 (DME)	—

(2) 结构

该类锂盐含有强烈吸电子基团亚胺基阴离子,与N相连的两个S分别同电负性较大的两个O和吸电子的全氟烷基(或其它吸电子基团)相连。整个阴离子为一电子离域较大、大 π 共轭很强的基团,中心离子N上的负电荷被很好地分散,使其与 Li^+ 的结合力下降。

(3) 热稳定性及溶解度

该类锂盐的热稳定很好,一般分解温度在350°C以上,有机溶剂如PC、DMC等溶剂中溶解度较大甚至超过2mol/L,并且热稳定性随着全氟烷基的长度增加而增高,混杂不同的长短链全氟烷基的锂盐稳定性更高(见表4)。

(4) 离子电导率及电化学窗口

该类锂盐的电导率和电化学窗口均较大(见表4),在1mol/L的PC-DME(1:1)混合溶剂中电导率均在8—10mS/cm,电化学窗口在4.0V以上,并且随着链长的增加其离子电导率下降,如在上述溶液中 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_2\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 及 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 的离子电导率分别为10.0、9.0和8.0mS/cm。

5. 其它的锂盐

除了上述四种锂盐外,现在用的锂离子电池中电解质较多的是将锂盐改进后用于聚合物电解质高分子材料。聚合物电解质由于既有离子导电性,又具有高分

子聚合物的特性(如加工性能好、柔韧性、弹性高等),为锂离子电池向全固态、超薄型、微型化方向发展提供了新的可选用材料,具有广泛的应用前景。聚合物电解质种类繁多,但大致可分为三类^[42]:干态聚合物电解质、凝胶聚合物电解质和微孔型聚合物电解质。通常要求用于锂离子电池的聚合物电解质要满足以下4个条件^[43-50]:(1)具有较高的电导率,室温电导率接近或超过 10^{-3} S/cm;(2)具有高的锂离子迁移数;(3)电解质与电极材料有良好的化学相容性;(4)有一定的机械强度和良好的加工性能。目前所报道的大部分聚合物电解质均没有同时具备这4个条件。未来聚合物电解质研究的目标是:深入研究聚合物电解质的导电机理,合成新的聚合物基体,提高其机械性能,改善其与电极相容性;合成新的电解质锂盐。

第二节 论文设计思想

锂盐在锂离子电池中起着十分重要的作用,影响着电池的性能。由于简单锂盐的结构和稳定性特点,使得它们的应用遇到种种障碍,因此开发新的锂盐是锂离子电池研究的重要方面^[51-61]。在实际应用于锂离子电池的锂盐主要存在以下问题:有些锂盐的溶解度不高,能量密度较低,稳定性能较差;有些锂盐的合成条件苛刻,成本较高;有些锂盐的安全性问题尚待解决;有些锂盐在使用中对电极材料有不良影响,本身的电化学窗口不够大。所以今后我们对锂盐的研究方面将会朝解决以下问题的诸方面进行。

具有良好的性能和实际使用价值的锂盐,在适当的溶剂中组成电解质后应具备以下4个方面的特点,这些特点也正是实际应用中对于锂盐的要求。

(1) 高的离子电导率。易溶于有机溶剂,易于离解,一般温度范围内,离子电导率应达到 10^{-3} S/cm 的数量级。这要求锂盐在常用电解质有机溶剂(如碳酸乙烯酯和碳酸丙烯酯)或高分子介质中有较高的溶解度,一般在溶液中电解质的浓度应大于 0.5 mol/L,而且溶解了的锂盐应较易离解。

(2) 好的化学、电化学和热稳定性。当电解质与电极直接接触时,与电极材料有良好的相容性,不要有副反应发生,即需要锂盐有好的化学稳定性;为得到合适的实际使用温度范围(一般低于70℃),锂盐必须具有好的热稳定性,同时必须有一个相对于Li的0—5 V 的电化学稳定窗口,以满足高电位电极材料在充放电电压范围内电解质的电化学稳定性和电极反应的单一性。

(3) 安全无毒。具有较好的环境友好性,分解产物对环境影响较小;由于电解质在电池中处于封闭状态,所以一般要求电解质无太大毒性即可。

(4) 成本低。易于制备和纯化,生产成本应与目前常用的 LiPF_6 、 LiClO_4 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 相比有一定竞争力。

在锂盐的合成中,我们将会继续寻找含有如B、P或Al类中心阴离子的稳定、电导率高、合成条件要求低的螯合阴离子锂盐。但这些有机锂盐必须具备以下的结构特点:

(1) 阴离子部分为一负电荷分散程度较高的基团,并且阴离子半径越大,由于晶格能变小,锂盐越容易离解;

(2) 阴离子基团如 LiBOB 为配位螯合物,且形成稳定的大 π 共轭体系的锂盐性能较好。

(3) 阴离子基团质量不能过大,否则会影响电池的能量锂盐在锂离子电池中起着十分重要的作用,影响着电池的性能。由于简单锂盐的结构和稳定性特点,使得它们的应用遇到种种障碍,因此开发新的锂盐是锂离子电池研究的重要方面。在实际应用于锂离子电池的锂盐主要存在以下问题:有些锂盐的溶解度不高,能量密度较低,稳定性能较差;有些锂盐的合成条件苛刻,成本较高;有些锂盐的安全性问题尚待解决;有些锂盐在使用中对电极材料有不良影响,本身的电化学窗口不够大。所以今后我们对锂盐的研究将会朝解决以下问题的诸方面进行。

综上所述我们试从以下几个方面着手,开发满足条件具有可行性的锂离子电池电解质锂盐。从锂硼盐结构上看,锂盐多为Li离子与一个以B为中心离子的大螯合阴离子相结合,而阴离子中与B配位的均为氧,配体与B配位后,形成大 π 共轭,分散了中心离子的负电荷,使大的阴离子更加稳定,同时也使得此类锂盐在溶剂中更易电离,电解质具有较大的电导率。并且大的螯合阴离子导致其对应的阴离子的迁移数较小。此外这类锂盐的热稳定性和化学稳定性都较好,一般热分解温

度在250℃以上, 甚至达到320℃以上, 并且随着配合阴离子越稳定, 其热分解温度越高。一般用于锂离子电池的含B锂盐在常用电解质溶剂中溶解度都较大, 可获得满意的电解液浓度。此类锂盐在形成有机电解质溶液后, 由于形成稳定的大 π 共轭阴离子, 其中心电荷发生离域, 同时阴离子半径较大, 使得阴离子难以同 Li^+ 形成离子对, 从而使电解质的离子电导率和电化学窗口均较大。我们主要利用合成的五元环克酮酸(4, 5-二羟基-4-环戊烯-1, 2, 3-三酮)、水杨酸(邻羟基苯甲酸)、乙二酸与硼酸反应生成以硼为中心含有大 π 键的螯合阴离子, 再与氢氧化锂中的锂离子相结合, 生成三种锂硼盐: $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_5\text{O}_5)_2]$ 简称(LBCB)、 $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_5\text{O}_5)(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3)]$ 简称(LSCB)、 $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_5\text{O}_5)(\text{C}_2\text{O}_4)]$ 简称(LOCB), 然后进行电化学性能测试, 以期获到符合电池级锂离子电池电解质要求的锂硼盐。

参考文献

- [1] 刘业翔, 胡国荣, 禹筱元. 锂离子电池研究与开发的新进展[J]. 第11 届国际锂电池会议述评. 电池, 2002, 32(5):269-273
- [2] 余碧涛, 李福, 仇卫华. 锂电池离子液体电解质的研究进展[J]. 化工进展, 2004, 23(11):1195-1198
- [3] 刘磊. 电池应用的非水电解质溶液[J]. 信阳师范学院学报(自然科学版), 1991, 4(1):47-54
- [4] 吴宇平等. 锂电池非水电解质盐 LiPF_6 的制备[J]. 电源技术, 1999, 23(增刊):99-101
- [5] 薛照明, 陈春华. 锂离子电池非水电解质锂盐的研究进展[J]. 化学进展, 2005, 17(3):399-405
- [6] Tatsuo F, Yasushi B. Manev, Material balance of petroleum coke/ LiNiO_2 , lithium-ion cells[J]. Journal of Power Sources, 2003, 119(121):438-441
- [7] Sylla S, Sanchez J Y, Armand M. Insertion Electrode Materials for Lithium Batteries[J]. Electrochim. Acta, 1992, 37:1699-1701

- [8] Xu W, Shusterman A J , Marzke R , Angella C A. Goodenough, Lithium mobility in the layered oxide $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ [J] Journal of the Electrochemical Society , 2004 ,151 (4) : A632 —A638
- [9] Nolan B G, Strauss S H. Cathode materials for lithium rocking chair batteries[J]. Journal of the Electrochemical Society ,2003 , 150 (12) : A1726 —A1734
- [10] Nakagawa H , Izuchi S , Kuwana K, Nukuda T , Aihara Y. Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$): A new cathode material for batteries of high energy density Journal of the Electrochemical Society , 2003 ,150 (60) : A695 —A700
- [11] Xu W, Wang L M, Nieman R A , Angell C A. Electrochemical and in situ X-ray diffraction studies of lithium intercalation in Li_xCoO_2 . J . Phys. Chem.B , 2003 , 107 : 11749 —11756
- [12] Eberwein M, Schmid A , Schmidt M, Zabel M, Burgemeister T ,Barthel J , Kunz W, Goresa H J . Optimization of the composition of the $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ electrode materials: structural, Magnetic and electrochemical studies, Journal of the Electrochemical Society , 2003 , 150 (7) : A994 —A999
- [13] Barbarich T J , Driscoll P F. Crystal structure of $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ and a lattice-gas model for the order-disorder transition, Electrochemical and Solid State Letters , 2003 , 6(6) : A113 —A116
- [14] Tsujioka S , Nolan B G, Takase H , Fauber B P , Strauss S H. Preparation and characterization of LiNiO_2 synthesized from $\text{Ni}(\text{OH})_2$ and LiOH . Journal of the Electrochemical Society , 2004 ,151 (9) : A1418 – A1423
- [15] Barbarich TJ , Driscoll P F , Izquierdo S , Zakharov L N , Incarvito C D , Rheingold A L. Self-discharge of $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{C}$ Li-ion cells in their discharged state, J. Electrochem Soc. Inorg. Chem. , 2004 , 43 : 7764 —7773
- [16] Conte L , Gambaretto G P , Caporiccio G, Alessandrini F ,Passerini S. Mechanism for limited 55°C storage performance of $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ electrodes. Journal of Fluorine Chemistry , 2004 , 125 : 243 —252
- [17] Wietelmann U , Bonrath W, Netscher T , Noth H , Panitz J C ,Margret WM. An update on the high temperature ageing mechanism in LiMn_2O_4 -based Li-ion cells. Chem.

- Eur. J., 2004, 10 : 2451 —2458
- [18] Xue Z M, Chen C H. Capacity loss of lithium manganese oxides spinel in $\text{LiPF}_6/\text{ethylene carbonate-dimethyl carbonate}$ electrolytes, *Electrochimica Acta*, 2004, 49 : 5167 —5175
- [19] Ue M, Murakami A, Nakamura S. Capacity fading on cycling of 4V $\text{Li}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 2002, 149 (10) : A1385 —A1388
- [20] Mao H, An investigation of capacity fading of manganese spinels stored at elevated temperature. US 5 496 661, 1996
- [21] Friedrich H, Simon J, et al. Dissolution of spinel oxides and capacity losses in 4V $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ cells. CA 02 339 593, 2000
- [22] Toshikazu Y, Ryuji O, et al. Electrolyte effects on spinel dissolution and cathodic capacity losses in 4V $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ cells. US 6 114 070, 2000
- [23] Hayashi K, Nemoto Y, Tobishima S, et al. Studies of LiMn_2O_4 Capacity Fading at Elevated Temperature Using In Situ Synchrotron X-Ray Diffraction, *J. Electrochem. Soc.*, 153(2006)A774
- Studies of LiMn_2O_4 Capacity Fading at Elevated Temperature Using In Situ Synchrotron X-Ray Diffraction, *J. Electrochimica Acta*, 1999, 44 : 337 —2344
- [24] Tarascon J M, Guyoard D. Capacity Fade of $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ -Based Lithium-Ion Cells, *J. Electrochem. Solid State Ionics*, 1994, 69 : 293 —305
- [25] Dudley J T, Wilkinson D P, Tohoms G, et al. Investigations into capacity fading as a result of a Jahn–Teller distortion in 4V LiMn_2O_4 thin film electrodes. *J. Power Sources*, 1991, 35 : 59 —82
- [26] Ue M, Ida K, Mori S, et al. Failure Mechanism and Improvement of the Elevated Temperature Cycling of LiMn_2O_4 Compounds Through the Use of the $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ Solid Solution. *J. Electrochem. Soc.*, 1994, 141 : 2989 —2996
- [27] Barthel J, Wuhr M, Buestrich R, Gores H J. The elevated temperature performance of the $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{C}$ system: failure and solution. *J. Electrochem. Soc.*, 1995, 42 : 2527 —2531
- [28] Barthel J, Buestrich R, Carl E, Gores H J. Improved capacity retention in rechargeable 4 V lithium/lithium-manganese oxide (spinel) cells. *J. Electrochem. Soc.*,

- 1996, 143 (11) : 3565 —3571
- [29] Barthel J, Buestrich R, Carl E, Gores H J. Surface modification of LiMn_2O_4 thin films at elevated temperature. J. Electrochem.Soc., 1996, 143 (11) : 3572 —3575
- [30] Handa M, Fukuda S, Sasaki Y, Usami K. Surface modification of LiMn_2O_4 thin films at elevated temperature Surface modification of LiMn_2O_4 thin films at elevated temperature. J. Electrochem.Soc., 1997, 144 (9) : L235 —L237
- [31] Barthel J, Buestrich R, Gores H J, Schmidt M, Wu M. Synthesis of LiMnO_2 and LiFeO_2 in molten Li halides, Solid State Ionics, 68(1994)279. J. Electrochem. Soc., 1997, 144 : 3866 —3870
- [32] Sasaki Y, Handa M, Kurashima K, et al. Synthesis of layered LiMnO_2 as an electrode for rechargeable lithium batteries. Nature, 381(1996)499
- [33] Wu X, Angell C A. Electrochemical and Solid2State. Letters ,2001 , 4(1) : E1 —E4
- [34] Wu X, Angell C A. Electrochemical and Solid2State .Letters ,2000 , 3(8) : 366 —368
- [35] Barthel J, Schmid A, Gores H. Hydrothermal phase formation of orthorhombic LiMnO_2 and its derivatives as lithium intercalation compounds. 177(2006)733 J. Electrochem. Soc., 2000, 147(1) : 21 —24
- [36] Handa M, Suzuki M, Suzuki J, Kanematsu H, Sasaki Y. Electrochemical and Solid2State Letters , 1999, 2(2) : 60 —62
- [37] Noritoshi N, Takatsugu S, Yukio S. Chemistry Letters , 2001 , 9 : 862 —863
- [38] Noritoshi N, Koji T, Takatsugu S, Yukio S. Electrochemical and Solid2State Letters , 2002 , 5(9) : A202 —A205
- [39] Armand MB, Moursli F, Properties, Crystal Structure, and Performance of O- LiMnO_2 as Cathode Material for Li Secondary Batteries, US 4 505 997, 1985
- [40] Venkatasetty H V. In Situ and Ex Situ XRD Investigation of $\text{Li}[\text{Cr}_x\text{Li}_{1/3-x/3}\text{Mn}_{2/3-2x/3}]\text{O}_2$ Cathode Material, Journal of Power Sources , 2001 , 97P98 : 671 —673
- [41] Deepa M, Sharma N, Agnihotry S A, Singh S, Lal T, ChandraR. Solid State Ionics , 2002 , 152P153 : 253 —258.
- [42] Murata K, Izuchi S. Electrochimica Acta , 2000 , 45 : 1501—1508.

- [43] 于明昕(Yu M X), 周啸(Zhou X). 化学通报(Chemistry), 2002, 4: 234—243.
- [44] Mc Wenny R, Method of molecular quantum mechanics(2nd Ed), London: Academic Press, 1992. New developments in underlying soft-ware propel technology into activities spanning discovery cycle Chemical&Engineering News, 1997 75(19):3040.
- [45] Wilson E K. Theoretical chemistry expands and diversifies across chemical disciplines., Chemical&Engineering News, 1996, 74 (34):3538.
- [46] Krieger J H. Computational chemical impact, new developments in underlying soft-ware propel technology into activities spanning discovery cycle Chemical&Engineering News, 1997, 75(19):3040.
- [47] a). J. B. Foresman; M. Head-Gordon; J. A. Pople *et al.* *J. Chem. Phys.*, 1992, 96, 135. b). K. Raghavachari; J. A. Pople; *Int. J. Quant. Chem.*, 1981, 20, 167.
- [48] H. Zhang; K. Balasubramanian; *J. Chem. Phys.*, 1992, 97, 3437; 1993, 98, 7092.
- [49] M. W. Wong; M. J. Frisch; K. B. Wiberg; *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 4776
- [50] M. W. Wong; K. B. Wiberg; M. J. Frisch; *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 523
- [51] M. Monfort; I. Resino; J. Ribas; X. Solans; M. Font-Bardia; P. Rabu; M. Drillon; Synthesis, Structure, and Magnetic Properties of Two New Ferromagnetic / Antiferromagnetic One-Dimensional Nickel(II) Complexes. Magnetostructural Correlations, *Inorg. Chem.* 2000, 39: 2572-2576.
- [52] A. Escuer; R. Vicente; M. A. S. Goher; F. A. Mautner; A New Family of High-Dimensional Molecular Magnets Built from the Manganese- Azido System. Syntheses, Structures, and Magnetic Characterization of Two New Ferro – Antiferromagnetic Two-Dimensional Complexes, *Inorg. Chem.* 1997, 36: 3440-3446.
- [53] P. Bobadova-Parvanova, K. A. Jackson, S. Srinivas, and M. Horoi, Density-functional investigations of the spin ordering in Fe₁₃ clusters, *Phys. Rev. B.*, 2002, 66: 195402-(1-10)
- [54] G. L. Gutsev, S. N. Khanna, and P. Jena, Unambiguous assignment of the ground state of a nearly degenerate cluster, *Phys. Rev. B.*, 2000, 62: 1604-1606
- [55] O. Diéguez, M. M. G. Alemany, and C. Rey, Pablo, L. J. Gallego, Density-functional

- calculations of the structures, binding energies, and magnetic moments of Fe clusters with 2 to 17 atoms, Phys. Rev. B., 2001, 63: 205407(1-6)
- [56] G.L. Gutsev and Charles W. Bauschlicher, Jr., Electron Affinities, Ionization Energies, and Fragmentation Energies of Fe_n Clusters (n=2-6): A Density Functional Theory Study, J. Phys. Chem. A., 2003, 107: 7013-7023
- [57] P. Ballone, R.O. Jones, Structure and spin in small iron clusters, Chem. Phys. Lett., 1995, 233: 632-638
- [58] Miguel Castro, Dennis R. Salahub, Density-functional calculations for small iron clusters: Fe_n, Fe_n⁺, and Fe_n⁻ for n ≤ 5, Phys. Rev. B, 1994, 49: 11842-11852
- [59] Henrik Grnbeck and Arne Rosén, Geometric and electronic properties of small vanadium clusters: A density functional study, J. Chem. Phys., 1997, 107: 10620-10625
- [60] P. Hohenberg and W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, Phys. Rev., 1964, 136: B864
- [61] W. Kohn and L.J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects. Phys. Rev., 1965, 140: 1133-1138

第二章 环状锂盐及锂硼盐的设计、合成与表征

引言

当今,锂离子电池在能源与材料领域中的地位越来越重要,而且为锂离子电池“心脏”的电解液近来在全世界材料领域备受关注,在锂离子电池工作中传导和运输电荷,充当锂电池的“血液”,电解质性质的优劣直接影响着运输电荷的速率,决定锂离子电池比容量、比能量、充放电时间、循环寿命等。因此研究各种高比能量(Wh/l)、高比功率(W/kg)、长循环使用寿命、充放电时间长的锂盐是锂电池的技术核心,影响和决定着锂电池在能源和材料领域中的发展速度和应用前景,进而决定锂离子电池在材料领域中的地位。开发高性能锂离子电池工作的一个重要环节就是研究新型的锂盐、解决目前所用电解液的缺点。抗热性和抗水解性能差,对溶剂选择苛刻和一些不安的因素。锂硼盐是锂盐的一种,已有较多的研究,合成的锂盐也较多,其中性能较好的锂硼盐,其分子多为B与烷氧基、邻二酚基、邻羟基、羧酸及1,2—二羧酸配位形成含有大 π 键的较大阴离子配合物,配体中吸电子基团越多,阴离子更加稳定,锂离子在电解液中的溶解度更大,导电性能会更好。

3、4—二羟基—3—环丁烯—1、2—二酮(氧方酸),4、5—二羟基—4—环戊烯—1、2、3—三酮(克酮酸),5、6—二羟基—5—环己烯—1、2、3、4—四酮(玫瑰酸)均含有两个羟基(邻O-H),它们与硼配位可形成含有大 π 键的螯合阴离子,再与锂离子键合能够生成相应锂盐及锂硼盐。

所以这一章我首先合成了氧方酸、克酮酸、玫瑰酸三个含有二羟基的环状配体,通过与锂离子的配位,锂离子将羟基中的氢原子取代合成了三种相应的锂盐;再用克酮酸、乙二酸、水杨酸作配体,与硼形成含有大 π 键的螯合阴离子,再与锂离子结合生成相应具有较好电化学性质的锂硼盐,并通过红外光谱(IR)、等离子发射光谱(ICP)等现代化学分析手段对其进行了表征。

试剂

所有试剂均为分析纯或化学纯,溶剂使用前均按文献上的标准给予纯化。

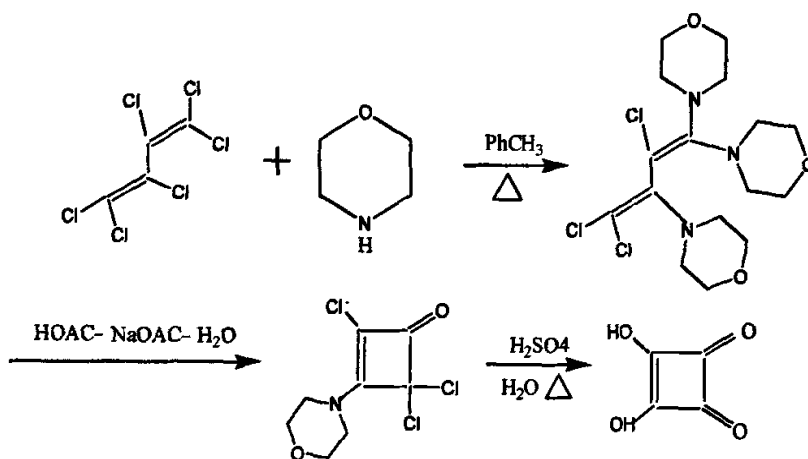
仪器

红外光谱采用电 Nicolet FT—IR—170SX 红外分析化测试 (KBr)

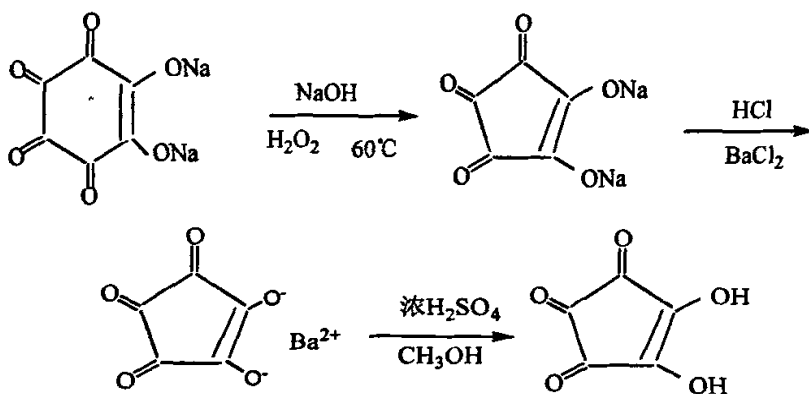
ICP 用 Poasma—Spec 型电感来等离子发射光谱仪测试

第一节 环状酸及其锂盐、锂硼盐的合成

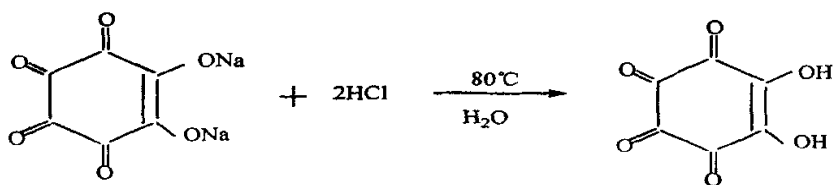
一、环状酸及其锂盐、锂硼盐的合成路线



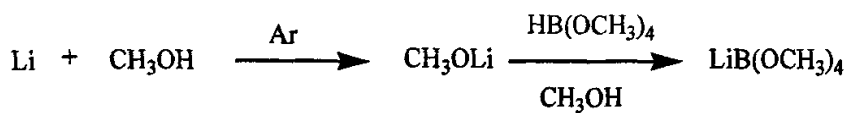
图示 1-1 氧方酸的合成
(Scheme.1-1 Synthetic route of $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$)



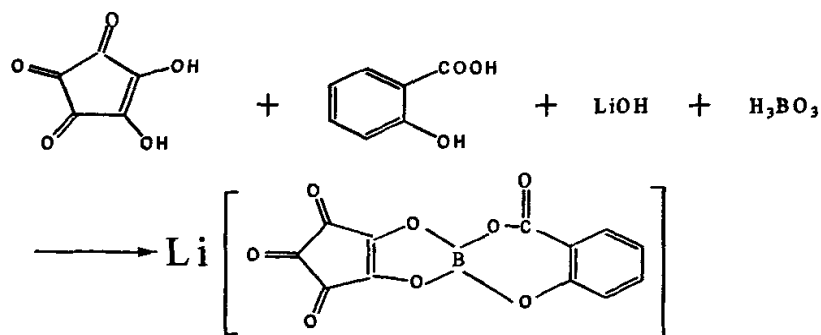
图示 1-2 克酮酸的合成
(Scheme.1-2 Synthetic route of $\text{H}_2\text{C}_3\text{O}_5$)



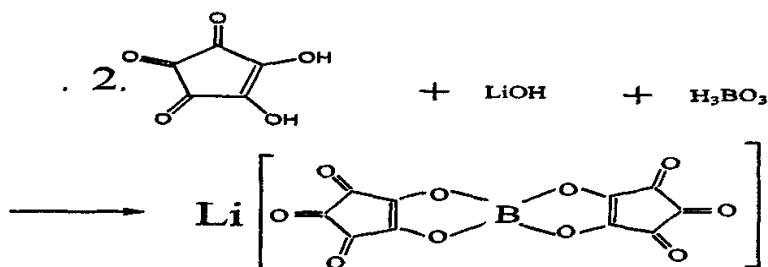
图示 1-3 玫瑰红酸的合成
(Scheme.1-3 Synthetic route of $\text{H}_2\text{C}_6\text{O}_6$)



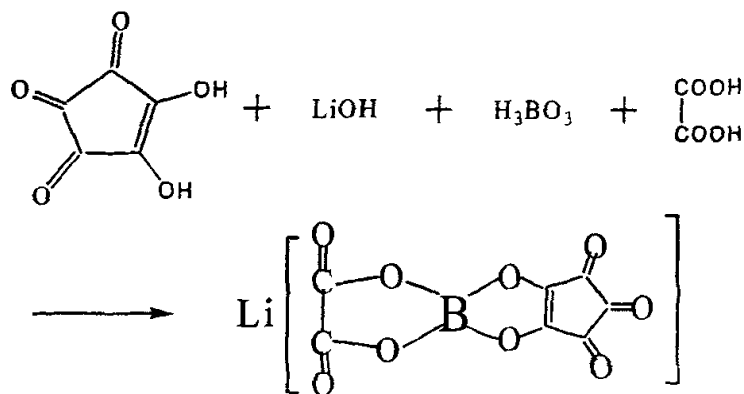
图示 1-4 四甲氧基硼锂的合成
(Scheme.1-4 Synthetic route of $\text{LiB}(\text{OCH}_3)_4$)



图示 1-5 克酮酸水杨酸锂硼盐 $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_5\text{O}_5)(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3)]$ 的合成
(Scheme.1-5 Synthetic route of $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_5\text{O}_5)(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3)]$)



图示 1-6 克酮酸锂硼盐 $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_5\text{O}_5)_2]$ 的合成
(Scheme.1-6 Synthetic route of $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_5\text{O}_5)_2]$)



图示 1-7 克酮酸乙二酸锂硼盐 $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_5\text{O}_5)(\text{C}_2\text{O}_4)]$ 的合成
(Scheme.1-7 Synthetic route of $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_5\text{O}_5)(\text{C}_2\text{O}_4)]$)

二、配体及锂盐、锂硼盐的合成

(1) 3、4—二羟基—3—环丁烯—1、2—二酮 (3、4—dihydroxy—3—cyclobutene—1、2—dione) 氧方酸的合成^[1-6]

在 1L 三口烧瓶中量取全氯代—1、3—丁二烯 60ml (0.38mol)、吗啉 201ml (2.3mol)、甲苯 150ml 并加入其中，回流搅拌 7h，析出大量黄色固体。冷却至 80°C，加 700ml (1mol/L) $\text{HAC}-\text{NaOH}$ 缓冲溶液，于 60°C 搅拌 16h，减压蒸出甲苯、吗啉、水的混合物约 500ml 后，在缓缓加入 98% 硫酸 250ml，回流搅拌 24h。放置于 5°C 冰箱中过夜 (10h) 倾出上层部分溶液，抽滤得到棕色产品。然后将产品于沸水中，用活性炭脱色、过滤，将滤液冷后析出白色方形粒状晶体，抽滤。滤液在经活性炭脱色、浓缩，又得到部分白色晶体^[1-5]。然后对活性炭、滤纸和滤液又经过回收和粗制处理后，又可得部分白色晶体，然后放入真空干燥 80°C (6h)，100°C 干燥 (48h)，得固体 20.3g，产率 45.8%。

(2) 4、5—二羟基—4—环戊烯—1、2、3—三酮 (4、5—dihydroxy—4—cyclopentene—1、2、3—trione) 克酮酸的合成^[5,7-9]

称取玫瑰红酸钠 21.4g (0.1mol)，加入 500ml 三口烧瓶，同时加入 50ml 水，升温至 60°C，使其完全溶解，然后称 10g (0.25mol) 氢氧化钠加入其中，60°C 反应 3h。用量筒量 30% 双氧水 12ml (比理论值 10.18ml、0.1mol 稍多一些) 稀

至 300ml, 控温 50°C, 将稀释的双氧水慢慢滴入三口烧瓶, 不断搅拌, 溶液逐渐由黑棕色变成黄色, 最终变为浅黄色澄清溶液^[6-9]。停止反应转移至 2°C 冰箱中冷却 24h, 烧瓶底有大量黄色固体、抽滤。固体用体积比 $C_2H_5OH:H_2O(2:1)$ 重结晶 3 次, 结晶产物放入真空干燥箱 60°C (18h), 80°C (12h), 100°C (24h) 烘干至恒重, 共得 16.4g, 产率 88.2%。然后称取已烘干的克酮酸钠($Na_2C_5O_5$)10.82g 加入 100ml 三口烧瓶中, 加入 30ml 水并升温至 60°C, 使其完全溶解, 然后用量筒量取 30% 盐酸 10ml 稀至 40ml 后加入三口烧瓶中对钠盐进行酸化(2h)。称 14.2g (0.058mol) $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ 配成 80°C 的饱和溶液 58ml, 加入其中, 搅拌升温至 90°C, 反应 2h 再放入冰箱中冷却, 得金黄色克酮酸钡沉淀、干燥, 然后加入溶有 50ml 甲醇的三口烧瓶中, 搅拌加入浓硫酸 2.9ml, 80ml 甲醇洗涤滤饼, 合并洗液和滤液, 减压蒸出甲醇 125ml, 得浅黄色晶体, 再分别用 20ml 乙醚和丙酮洗涤浅黄色固体、干燥, 得无水克酮酸 7.2g, 收率 88.3%。

(3) 5、6—二羟基—5—环己烯—1、2、3、4—四酮 (5、6—dihydroxy—5—cyclohexotene—1、2、3、4—trone) 玫瑰红酸的合成

称玫瑰红酸钠($Na_2C_6O_6$)21.4g (0.1mol) 加入 100ml 三口烧瓶中, 加入 200ml 水, 升温到 50°C 使其完全溶解, 然后用量筒量取 36% 浓盐酸 17ml 稀至 40ml, 加入三口烧瓶对玫瑰红酸钠进行酸化 (4h), 称 24.43g $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ (0.01mol) 配成饱和溶液, 分批加入三口烧瓶搅拌升温至 90°C, 反应 3h, 再放入冰箱中冷却结晶, 抽滤得到浅灰色固体, 干燥。然后加入溶有 80ml 甲醇得三口烧瓶中, 搅拌加入浓硫酸 4.9ml, 80ml 甲醇洗涤滤饼, 合并洗液和滤液, 减压蒸出甲醇 75ml, 得灰色晶体, 再分别用 20ml 乙醚和丙酮洗涤灰色固体、干燥, 得无水玫瑰红酸 14.8g, 产率 87.1%。

(4) 氧方酸锂 ($Li_2C_4O_4$) 的合成

称已经合成的氧方酸 2.28g, 加入 100ml 三口烧瓶中, 然后加入 40ml 冷水, 升温 60°C, 搅拌完全溶解, 称 $LiOH \cdot H_2O$ 1.68g, 分批加入三口烧瓶, 60°C 反应 7h 并不断蒸出水 35ml, 然后真空 100°C 烘干, 得白色粗盐, 再用体积比 $C_2H_5OH:H_2O(1:1)$ 重结晶 3 次, 结晶产物放入真空干燥箱 60°C (18h), 80°C (12h), 100°C (24h), 得白色固体, 烘干共 2.31g, 产率 92%。

(5) 克酮酸锂 ($\text{Li}_2\text{C}_5\text{O}_5$) 的合成

称克酮酸 2.84g, 加入 100ml 三口烧瓶中, 然后加入 50ml 冷水, 升温 60°C , 搅拌完全溶解, 称 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 1.68g, 分批加入三口烧瓶, 60°C 反应 8h 并不断蒸出水共 45ml, 然后真空 100°C 烘干, 得白色粗盐, 再用体积比 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_2\text{O}(1:1)$ 50ml 重结晶 3 次, 得白色固体, 烘干共 2.72g, 产率 92%。

(6) 玫瑰红酸锂 ($\text{Li}_2\text{C}_6\text{O}_6$) 的合成

称玫瑰红酸 3.36g (0.02mol) 加入三口烧瓶中, 然后加入 40ml 水, 升温至完全溶解, 然后加入 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 1.68g, 升温 60°C , 0.5h 完全溶解, 继续反应 6h, 并不断蒸出水 35ml, 得灰白色浑浊, 100°C 烘干得粗盐, 再用 (1: 1) 60ml 重结晶 3 次, 得浅灰色固体, 真空 100°C (24h) 干燥, 得固体共 2.14g, 产率 63.3%。

(7) 四甲氧基硼锂 [$\text{LiB}(\text{OCH}_3)_4$] 的合成

快速称金属锂 1.256g 剪碎, 放入高纯氩气保护得三口烧瓶中, 并将三口烧瓶放入冰水中降温, 然后用量筒量取 31.7ml 精制甲醇慢慢加入其中, 防止反应过于剧烈, 反应进行 2h, 然后将另外 41ml 甲醇滴入三口烧瓶并搅拌, 冰浴再反应 2h, 升高温度至 60°C , 待甲醇和锂完全反应时, 产生白色颗粒状固体。在将四甲氧基硼酯 20ml (0.181mol) 滴入其中, 产生一种白色晶体。室温 20°C , 冷却结晶 (24h), 抽滤, 固体放入真空干燥箱 50°C (48h) 干燥, 共得白色粉状晶体 21g, 产率 81%。

(8) 克酮酸锂硼盐: $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_5\text{O}_5)_2]$ 的合成

称一水合氢氧化锂 0.84g, 硼酸 1.24g, 克酮酸 5.68g, 一并加入 80ml 三口烧瓶, 向其中加入氩气饱和的水 25ml, 并向三口烧瓶中持续通入氩气, 慢慢升温搅拌到 50°C , 溶液变为澄清, 然后升温至回流 (1day), 蒸出水 15ml 使其成为回流状态时的饱和溶液, 停止反应, 转移至 2°C 冰箱中冷却结晶, 得淡黄色固体, 抽滤, 固体转移至真空干燥箱烘干 100°C (2d), 取出固体, 用乙腈重结晶 3 次, 产物放入真空干燥箱 80°C (12h), 100°C (2d)。最终得浅黄色针状固体 4.52g, 产率 75%。

(9) 克酮酸水杨酸锂硼盐: $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_5\text{O}_5)(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3)]$ 的合成

称氢氧化锂 0.42 克, 硼酸 0.62 克, 克酮酸 1.42 克, 水杨酸 1.38 克一并加入 50ml 三口烧瓶中, 同时加入氩气饱和的水 20ml, 并用氩气保护, 将烧瓶慢慢升

温至 60°C,半小时完全溶解,再缓缓升温至 100°C,回流 24 h;然后将烧瓶内水蒸出 10ml,使其成为回流状态下的饱和溶液,停止反应,冷却结晶 24h (2°C);烧瓶内有许多针状物质,抽滤,放入真空干燥箱烘干 80 °C(12h), 100°C (24h),得银白色针状固体,再分别用 50ml、30ml、30ml 腈重结晶,产物放入真空干燥箱干燥 100° C (3d),得银白色固体 2.35g,产率 80%。

(10) 克酮酸乙二酸锂硼盐: $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_3\text{O}_5)(\text{C}_2\text{O}_4)]$ 的合成

称一水合氢氧化锂 0.84g,硼酸 1.24g,克酸酐 2.84g,二水乙二酸 2.52g 一并加入 80ml 三口烧瓶,向其中加入氩气饱和的水 30ml,并向三口烧瓶中持续通入氩气,慢慢升温搅拌到 50°C,溶液变为澄清,然后升温至回流 (1day),蒸出水 20ml 使其成为回流状态时的饱和溶液,停止反应,转移至 2°C 冰箱中冷却结晶,得浅红色固体,抽滤,固体转移至真空干燥箱烘干 100°C (3d),取出固体,用乙腈重结晶 3 次,产物放入真空干燥箱 60°C (1d), 80°C (2d), 100°C (2d)。最终得粉红色针状固体 3.12g,产率 63%。

三、结果讨论

在合成氧方酸过程中,应注意以下几点:1、吗啉和甲苯应事先处理至不含水,仪器必须干燥,否则产率即大幅度降低。2、由于是非均相反应,搅拌必须强烈。3、采用的醋酸-醋酸钠缓冲溶液,按 1: 1mol 配制。这种配制具有良好的缓冲效果。4、在环合后,蒸去部分甲苯和吗啉后再加浓硫酸,可提高体系所需水解的酸度,产率比较稳定,还原性好。

在合成克酮酸过程中,应注意以下几点:1、由玫瑰红酸钠用双氧水氧化过程中,双氧水应足够稀,反应温度应控制在 60°C 左右,搅拌必须有力,滴入速度足够慢,这样即可使双氧水与玫瑰红酸钠充分反应,又不至于反应过程中放出的热量将双氧水分解。2、用浓硫酸处理克酮酸钡时,加入的浓硫酸应以理论值为宜,这样既不损失产物又解决了产物溶于过剩浓硫酸而难于分离的问题。

第二节 环状酸及其锂盐、锂硼盐的表征

一、 红外光谱

1、 四、五、六元环酸及其相应锂盐、锂硼盐的红外光谱谱图如下：

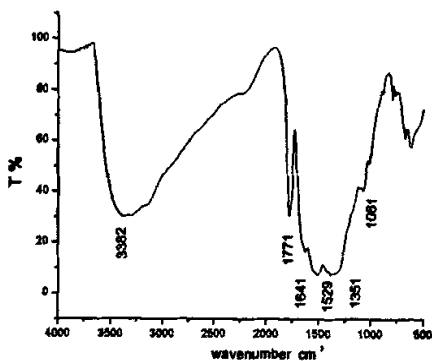


图 2-1 $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$ 的红外光谱图

(Fig.2-1 IR spectra of $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$)

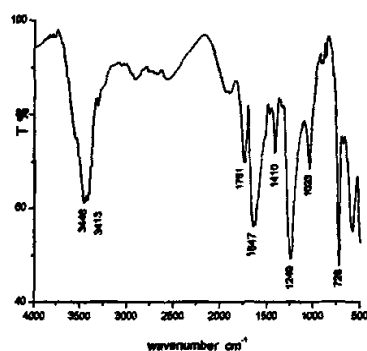


图 2-2 $\text{H}_2\text{C}_5\text{O}_5$ 的红外光谱图

(Fig.2-2 IR spectra of $\text{H}_2\text{C}_5\text{O}_5$)

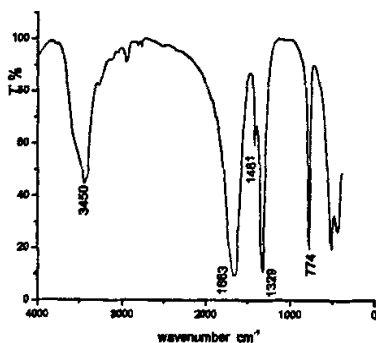


图 2-3 $\text{H}_2\text{C}_6\text{O}_6$ 的红外光谱图

(Fig.2-3 IR spectra of $\text{H}_2\text{C}_6\text{O}_6$)

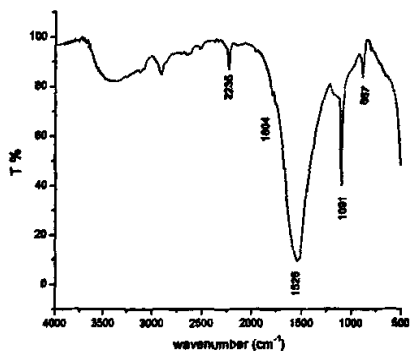


图 2-4 $\text{Li}_2\text{C}_4\text{O}_4$ 的红外光谱图

(Fig.2-4 IR spectra of $\text{Li}_2\text{C}_4\text{O}_4$)

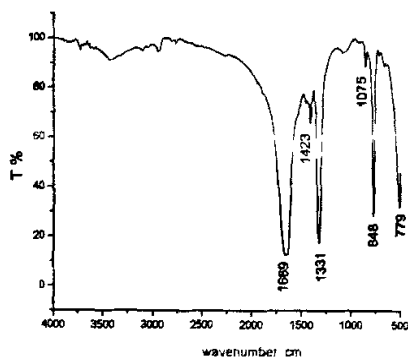


图 2-5 $\text{Li}_2\text{C}_5\text{O}_5$ 的红外光谱
(Fig.2-5 IR spectra of $\text{Li}_2\text{C}_5\text{O}_5$)

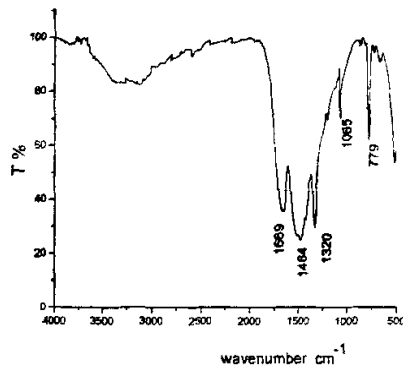


图 2-6 $\text{Li}_2\text{C}_6\text{O}_6$ 的红外光谱
(Fig.2-6 IR spectra of $\text{Li}_2\text{C}_6\text{O}_6$)

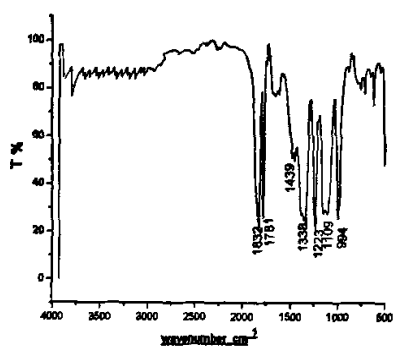


图 2-7 LCB 的红外光谱图
(Fig.2-7 IR spectra of LCB)

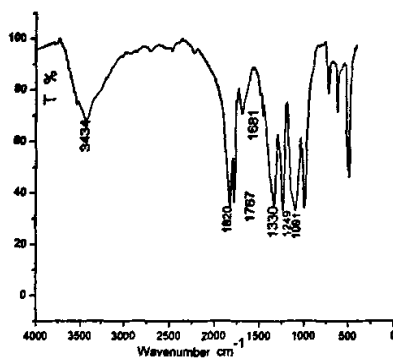


图 2-8 LOCB 的红外光谱图
(Fig.2-8 IR spectra of LOCB)

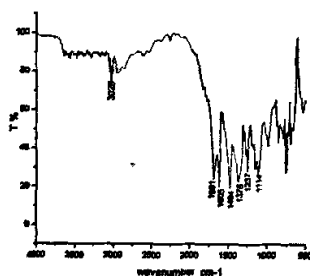


图 2-9 LSCB 的红外光谱图
(Fig.2-9 IR spectra of LSCB)

2、红外光谱谱图分析：

2.1) 配体的红外光谱图分析：

配体氧方酸 ($\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$) 的 IR 谱图中, 3382cm^{-1} 强吸收峰为游离羟基 (O-H) 的吸收峰, 1771cm^{-1} 有一个强吸收峰为羰基 ($\text{C}=\text{O}$) 的吸收峰, 1641cm^{-1} 有一个弱的吸收峰为 $\text{C}=\text{C}$ 的伸缩振动产生的吸收峰, 1351cm^{-1} 为 C-O 的伸缩振动吸收峰, 1064cm^{-1} 有一个弱的吸收峰为 C-C 的伸缩振动产生的吸收峰, 由此初步判定目标产物氧方酸的生成。

配体克酮酸 ($\text{H}_2\text{C}_5\text{O}_5$) 的 IR 谱图中, 3418cm^{-1} 、 3446cm^{-1} 有两个强吸收峰为游离羟基 (O-H) 的吸收峰, 1751cm^{-1} 有一个强吸收峰为羰基 ($\text{C}=\text{O}$) 的吸收峰, 1647cm^{-1} 有一个弱的吸收峰为 $\text{C}=\text{C}$ 的伸缩振动产生的吸收峰, 1410cm^{-1} 为 C-O 的伸缩振动吸收峰, 1249cm^{-1} 有一个弱的吸收峰为 C-C 的伸缩振动产生的吸收峰, 由此初步判定目标产物克酮酸的生成。

配体玫瑰红酸 ($\text{H}_2\text{C}_6\text{O}_6$) 的 IR 谱图中, 3438cm^{-1} 强吸收峰为游离羟基 (O-H) 的吸收峰, 1687cm^{-1} 有一个强吸收峰为羰基 ($\text{C}=\text{O}$) 的吸收峰, 1463cm^{-1} 有一个弱的吸收峰为 $\text{C}=\text{C}$ 的伸缩振动产生的吸收峰, 1331cm^{-1} 为 C-O 的伸缩振动吸收峰, 779cm^{-1} 有一个弱的吸收峰为 C-C 的伸缩振动产生的吸收峰, 由此初步判定目标产物玫瑰红酸的生成。

2.2) 锂盐的红外光谱图分析：

氧方酸锂 ($\text{Li}_2\text{C}_4\text{O}_4$) 的 IR 谱图中, 游离羟基 (O-H) 形成氢键的缔合峰在 $3550-3200\text{cm}^{-1}$ 全部消失, 氧方酸上 C-O 的特征吸收峰由 1351cm^{-1} 变到 1106cm^{-1} , 也就是说有一个 C-O 的特征吸收峰发生了红移。这是由于氧方酸上 C-O 单键上的 O 与 Li 发生了配位, 氧原子上的电子云密度降低, C-O 键的键长增大的原因导致 C-O 键波数减少, 进而发生红移。因此可断定生成了目标产物氧方酸锂。

克酮酸锂 ($\text{Li}_2\text{C}_5\text{O}_5$) 的 IR 谱图中, 游离羟基 (O-H) 形成氢键的缔合双峰 3418cm^{-1} 、 3446cm^{-1} 在 $3550-3200\text{cm}^{-1}$ 全部消失, 克酮酸上 C-O 的特征吸收峰由 1410cm^{-1} 变到 1331cm^{-1} , 也就是说有一个 C-O 的特征吸收峰发生了红移。这

是由于克酮酸上 C-O 单键上的 O 与 Li 发生了配位,氧原子上的电子云密度降低, C-O 键的键长增大的原因导致 C-O 键波数减少,进而发生红移。由此可初步断定生成了目标产物克酮酸锂。

同样玫瑰红酸锂 ($\text{Li}_2\text{C}_6\text{O}_6$) 的 IR 谱图中,游离羟基 (O-H) 形成特征峰在 3438cm^{-1} 亦未出现, C-O 的特征吸收峰波数由 1331cm^{-1} 变到 1320cm^{-1} 也变小,也就是说 C-O 的特征吸收峰发生了红移。这是由于玫瑰红酸上 C-O 单键上的 O 与 Li 发生了配位,氧原子上的电子云密度降低, C-O 键的键长增大的原因导致 C-O 键波数减少,进而发生红移。

2.3) 锂硼盐的红外光谱图分析:

克酮酸锂硼盐: $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_5\text{O}_5)_2]$ 的红外光谱图中, 1832cm^{-1} 、 1781cm^{-1} 强吸收峰是羰基 ($\text{C}=\text{O}$) 发生振动耦合产生的吸收峰, 1439cm^{-1} 吸收峰是 $\text{C}=\text{C}$ 发生伸缩振动的吸收峰, 1338cm^{-1} 为 C-O 的伸缩振动吸收峰, 1223cm^{-1} 吸收峰为 C-C 的伸缩振动产生的吸收峰,与硼 B 直接相连的 C-O 的特征吸收峰由克酮酸上的 1410cm^{-1} 变到 1338cm^{-1} ,也就是说 C-O 的特征吸收峰发生了红移。这是由于克酮酸上 C-O 单键上的 O 与 硼 B 发生了配位,氧原子上的电子云密度降低, C-O 键的键长增大的原因导致 C-O 键波数减少,进而发生红移。由此可初步断定生成了目标产物克酮酸锂硼盐。

克酮酸乙二酸锂硼盐: $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_5\text{O}_5)(\text{C}_2\text{O}_4)]$ 的红外光谱图中, 3434cm^{-1} 为痕量水的羟基 (O-H) 的强吸收峰,乙二酸配体中羰基峰出现在 1820cm^{-1} , 1767cm^{-1} 克酮酸配体羰基的振动峰, 1681cm^{-1} 弱吸收峰为乙二酸的 $\text{C}=\text{C}$ 双键发生振动耦合产生的吸收峰, 1330cm^{-1} 为克酮酸上 C-O 的伸缩振动吸收峰, 1226cm^{-1} 是乙二酸上 C-C 的伸缩振动产生的吸收峰,与硼 B 直接相连的 C-O 的特征吸收峰由克酮酸上的 1410cm^{-1} 变到 1330cm^{-1} ,也就是说 C-O 的特征吸收峰发生了红移。这是由于克酮酸上 C-O 单键上的 O 与 硼 B 发生了配位,氧原子上的电子云密度降低, C-O 键的键长增大的原因导致 C-O 键波数减少,进而发生红移。又因此红外谱图不同于 $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_5\text{O}_5)_2]$ 的红外光谱图初步断定生成了目标产物克酮酸乙二酸锂硼盐。

克酮酸水杨酸锂硼盐: $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_5\text{O}_5)(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3)]$ 的红外光谱图中, 3025cm^{-1} —

弱峰为苯环骨架上的 C-H 的吸收峰, 在 3400 cm^{-1} 处未出现羟基峰, 说明反应物克酮酸、水杨酸中的羟基已经与硼发生配位, 1691 cm^{-1} 、 1605 cm^{-1} 强吸收峰是水杨酸和克酮酸上的羰基发生振动耦合产生的吸收峰, 1484 cm^{-1} 是苯环上的 C=C 双键发生伸缩振动的吸收峰, 1375 cm^{-1} 为克酮酸上 C-O 的伸缩振动吸收峰, 1237 cm^{-1} 吸收峰为克酮酸上 C-C 的伸缩振动产生的吸收峰, 与硼 B 直接相连的 C-O 的特征吸收峰由克酮酸上的 1410 cm^{-1} 变到 1375 cm^{-1} , 也就是说 C-O 的特征吸收峰发生了红移。这是由于克酮酸上 C-O 单键上的 O 与硼 B 发生了配位, 氧原子上的电子云密度降低, C-O 键的键长增大的原因导致 C-O 键波数减少, 发生红移。由此可初步断定生成了目标产物克酮酸水杨酸锂硼盐。

二、电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP)

1 等离子体原子发射光谱(ICP)

电感耦合等离子体原子发射光谱分析法(简称 ICP)是近十几年发展起来的一种新的分析技术, 它可以同时和顺序测定多种元素(30—50 种), 具有测量灵敏度高; 各元素的检测下限一般都很低($1\sim 100$ 微克/L); 测量线性范围宽(可达 5 个数量级), 适用于超微量到常量成分的所有浓度的测定; 测量精密度好, 准确度高。

采用 POASMA-SPEC 型等离子电感耦合光谱仪(载气流量 0.7 L/min , 冷却气流量 14 L/min , 等离子气流量 1.2 L/min)进行测试分析。

2 测试:

硝化前, 先将待测样品在红外灯下烘干一段时间, 以除去样品中由于吸潮而增加的重量, 然后精确称量一定质量的样品, 利用浓硝酸和高氯酸在高温下溶解样品、对产品进行硝化、整个过程确保样品在各个步骤中不至于损失, 定容后测试。以下样品均配成含锂离子 100 ug/ml 。

以下为 ICP 测试结果:

表 2-1 锂盐的测试值和理论数据

(Table 2-1 Analytical values and theoretical values of lithium salts)

被测物质	测试值		在盐中含量(%)		理论值($\mu\text{g/ml}$)		理论含量(%)	
	Li^+	B^{3+}	Li^+	B^{3+}	Li^+	B^{3+}	Li^+	B^{3+}
$\text{Li}_2\text{C}_4\text{O}_4$	101.7		11.3		100		11.1	
$\text{Li}_2\text{C}_5\text{O}_5$	98.9		9.19		100		9.11	
$\text{Li}_2\text{C}_6\text{O}_6$	98.9		7.61		100		7.69	
LSCB	99.2	155	2.33	3.69	100	157	2.38	3.74
LBCB	97.4	151	2.29	3.67	100	157	2.35	3.69
LOCB	96.2	152	2.74	4.32	100	157	2.84	4.47

测试结果分析:

从表 2-1 中数据表明,以上几种盐所有测试结果与理论值能够很好相符,均表明目标产物合成且比较纯净。

三、核磁共振碳 ^{13}C 谱 NMR 和氢谱 ^1H NMR

1 核磁共振谱 NMR

1.1) 核磁共振碳谱 ^{13}C NMR

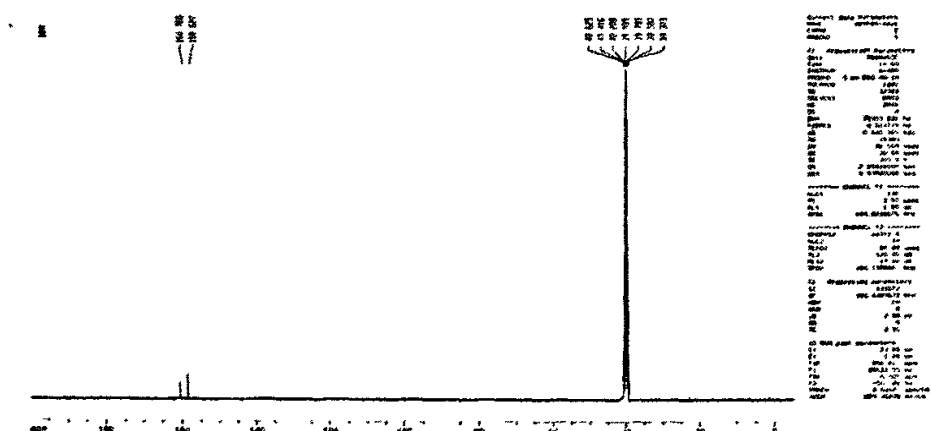


图 2-10 LBCB 的核磁共振碳谱 ^{13}C NMR
(Fig.2-10 ^{13}C NMR spectra of LBCB)

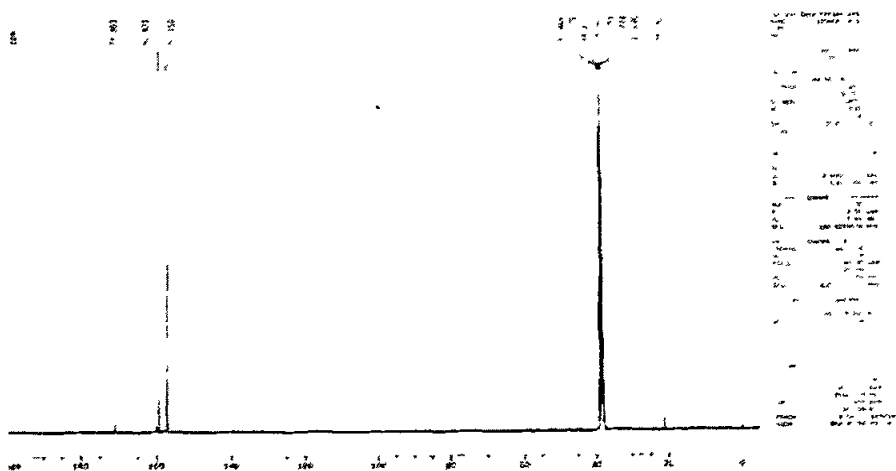


图 2-11 LOCB 的核磁共振碳谱 ^{13}C NMR
(Fig.2-11 ^{13}C NMR spectra of LOCB)

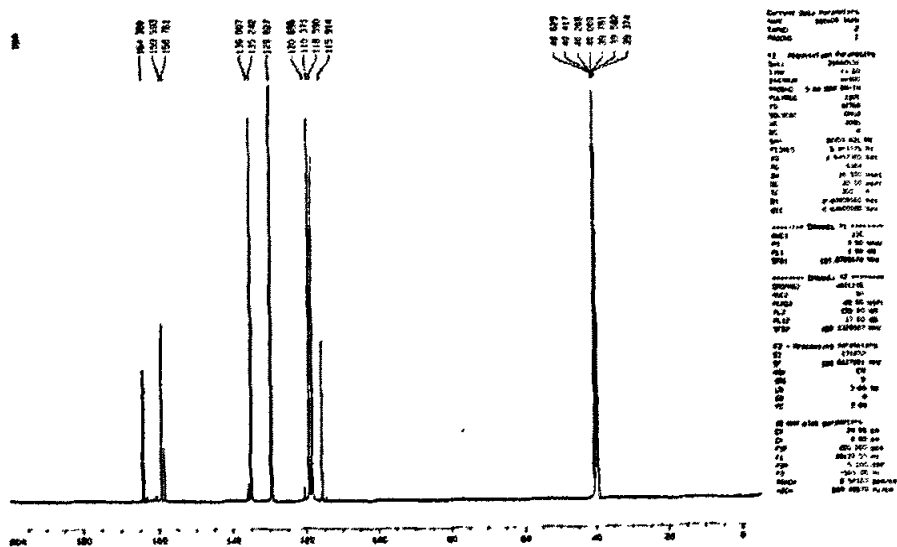
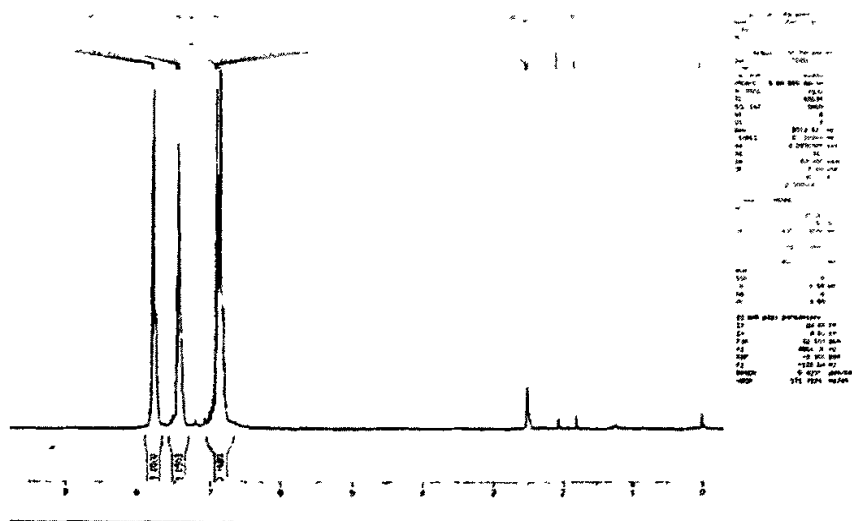


图 2-12 LSCB 的核磁共振碳谱 ^{13}C NMR
(Fig.2-12 ^{13}C NMR spectra of LSCB)

1.2)核磁共振氢谱 ^1H NMR.图 2-13 LSCB 的核磁共振氢谱 ^1H NMR(Fig.2-13 ^1H NMR spectra of LSCB)

2. 核磁共振谱图分析

图 2-10 是 $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_5\text{O}_5)_2]$ (LBCB) 的 ^{13}C 核磁共振碳谱图。由于分子结构的强对称性, 3、4、5 位的 C 和 3'、4'、5' 位 C 的化学环境基本相同; 又因为分子中硼 B 是强缺电子的, 有很强的吸电子能力, 导致 3、4、5 (3'、4'、5') 位的碳 C 向低场方向移动, 并且归宿一样, 出现在单峰 160.760ppm 处。158.627ppm 处的单峰是 1、2 和 1'、2' 处的碳的吸收峰。与目标产物很好吻合 (溶剂采用氘代 DMSO, δ , ppm)。

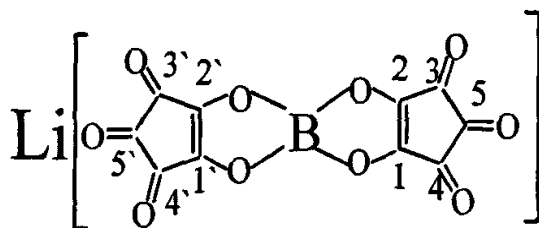


图 2-14 LBCB 的结构图

(Fig.2-14 Molecular structure of LBCB)

图 2-11 $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_5\text{O}_5)(\text{C}_2\text{O}_4)]$ (LOCB) 的 ^{13}C 核磁共振碳谱图。由于分子中硼 B 是强缺电子的, 有很强的吸电子能力, 对 1、1' 位羰基上的碳 C 影响较大, 使其向低场方向移动, 归宿出现在单峰 171.063ppm 处; 160.021ppm 处的单峰是 4 位上碳的吸收峰; 159.221ppm 处的单峰是 3、3' 位上碳的吸收峰; 157.059ppm 处的单峰是 2、2' 位上碳的吸收峰。从核磁图分析表明, 目标产物 LOCB 合成, 并且很纯, 与目标产物能够很好吻合 (溶剂采用氘代 DMSO, δ , ppm)。

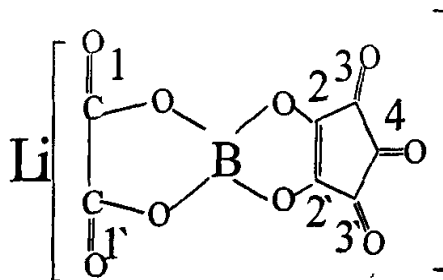


图 2-15 LOCB 的结构图
(Fig.2-15 Molecular structure of LOCB)

图 2-12 $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_5\text{O}_5)(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3)]$ (LSCB) 的 ^{13}C 核磁共振碳谱图。芳碳区的位置在 100ppm—150ppm, 羰基及叠烯区在大于 150ppm 区域。所以 164.380 ppm, 159.593 ppm, 158.761 ppm 三处峰分别是 1 位, 9、11 位, 10 位碳的吸收峰; 136.007 ppm — 115.914 ppm 间的六处峰为苯环上的 2、3、4、5、6、7 位六个碳的吸收峰。从核磁图分析表明, 目标产物 LSCB 上所有碳都出现了, 进一步说明产物合成, 核磁图与目标产物能够很好吻合 (溶剂采用氘代 DMSO, δ , ppm)。

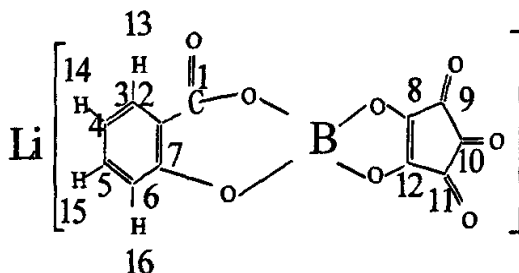


图 2-16 LSCB 的结构图
(Fig. 2-16 Molecular structure of LSCB)

图 2-13 $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_3\text{O}_3)(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3)]$ (LSCB) 的 ^1H 核磁共振氢谱图。分子结构在图 2-16, 由于 1 位羰基的强吸电子作用, 使 13 位氢的电子云密度降低, 向低场方向移动, 7.76844 ppm—7.79143 ppm 间的四处峰为苯环上 13 位的吸收峰, 7.42186 ppm—7.46489 ppm 间的六重峰为 16 位氢的吸收峰, 6.72978 ppm—6.92626 ppm 之间的多重峰为 14 位和 15 位上氢的强吸收峰。以苯环上 13 位氢的积分面积定位 1.0000, 如图, 16 位氢的积分面积位 1.0503, 14 位和 15 位积分面积之和为 2.1689, 计算氢共 4 个, 与目标产物一致。再结合上面对 LSCB 碳谱的分析结果结合, 两者能够很好吻合, 进一步表明目标产物合成且很纯。(溶剂采用氘代 DMSO, δ , ppm)。

本章小结

- 1、本章共合成三种环状强酸和相应锂盐, 同时以克酮酸、乙二酸、水杨酸等为配体, 再与硼酸、氢氧化锂或四甲氧基硼锂反应, 合成了三种锂硼盐 LBCB、LOCB、LSCB。
- 2、用 IR、ICP、NMR 进行了结构和纯度的表征, 通过表征, 清楚说明目标产物合成。

参考文献

- [1] 李聚才, 肖森, 袁德其等. 方酸的制备方法[J]. 化学试剂, 1992, 14 (2): 115—116
- [2] 衡林森, 彭大权, 陈益钊, 李聚才. 氧方酸制备方法的改进及其晶体结构[J]. 四川大学学报 (自然科学报), 1995, 32 (5): 565—569
- [3] 陈益钊, 李聚才, 李文藻, 郁林森, 衡林森, 彭大权. 氮方酸合成方法研究[J]. 四川大学学报 (自然科学报), 1995, 32 (5): 611—614
- [4] Isabel Casades, Vicente Fornes, Barbara Gigante, Hermenegildo Garcia, spectroscopic characterization of aggregates of squaric acid and squaric acid ribipyridine incorporated within basic zeolites, Casades etc[J]. Chemical Physics

Letters, 1999, 305: 365–369.

- [5] Brigitte Soula, Anne Marie Galibert, Bruno Donnadieu and Paul-Louis Fabre, Diversity of the coordination modes of Croconate Violet. Crystal structures, spectroscopic characterization and redox studies of mono-, di- and poly-nuclear iron(II) complexes[J]. *Dalton Trans.*, 2003, 2449–2456.
- [6] A.N. Klymachyov, N.S. Dalal. Magic angle spinning NMR on single crystals as a new aid in characterizing phase transitions: application to squaric acid[J]. *Z. Phys.*, 1997, B 104, 651–656.
- [7] Saugata Sain, Tapas Kumar Maji and Nirmalendu Ray Chaudhuri. Construction of a three-dimensional supramolecular network of manganese(II) with an encapsulated croconate dianion[J]. *Transition Metal Chemistry*, 2002, 27: 716–719.
- [8] Brigitte Soula, Anne-Marie Galibert, Bruno Donnadieu, Paul-Louis Fabre. Complexation of croconate violet with copper(II). Crystal structures, spectroscopic characterizations and redox studies[J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2001, 324: 90–98.
- [9] Paul-Louis Fabre, Frédéric Dumestre, Brigitte Soula, Anne-Marie Galibert. Spectroelectrochemical behaviour in dimethylformamide of pseudo-oxocarbons dianions derived from the croconate dianion[J]. *Electrochimica Acta*, 2000, 45: 2697–2705.

第三章 环状酸及其锂盐、锂硼盐性质研究

第一节 热力学性质

一、溶解性

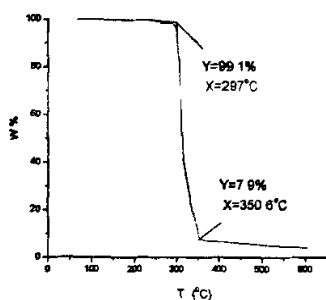
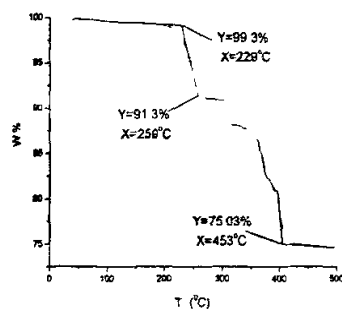
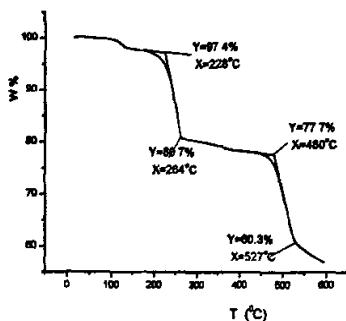
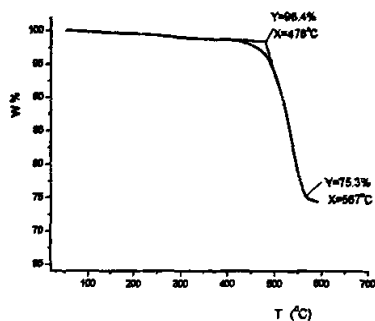
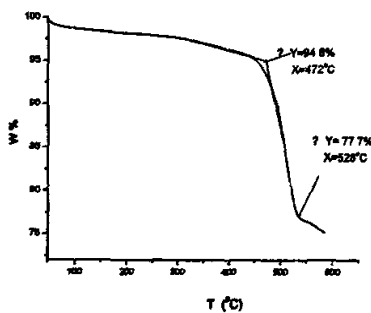
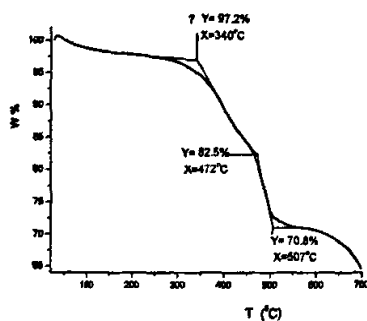
氧方酸($\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$)、克酮酸($\text{H}_2\text{C}_5\text{O}_5$)、玫瑰红酸($\text{H}_2\text{C}_6\text{O}_6$)的溶解性在一般介电常数较小的有机溶剂均不理想,如甲醇、乙醇、丙酮、苯、甲苯等。在介电常数较大的有机溶剂如: N,N -二甲基甲酰胺(DMF)二甲基亚砷(DMSO)溶解性也较小,就连在极性很大的水中,常温下的配成饱和溶液的溶解度也不超过5%;这主要是由于分子内氢键和环的存在使整个分子各原子间结合力很强的原因导致。它们的锂盐: $\text{Li}_2\text{C}_4\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{C}_5\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{C}_6\text{O}_6$ 同相应的酸的溶解性差不多,在大部分有机溶剂中微溶,与相应配位酸不同的是它们的盐易溶于水;水杨酸锂($\text{Li}_2\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3$)、乙二酸锂($\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$)的溶解性与 $\text{Li}_2\text{C}_4\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{C}_5\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{C}_6\text{O}_6$ 基本相似,溶解性能较差;而相应锂硼盐在就有较高的溶解性(PC:DEC),在室温能够达到由于含有以硼为中心的有机共轭阴离子,中心离子的负电荷分布较散,因而其电荷容易离域,同时阴离子半径较大,使得阴离子在有机溶剂中难以同 Li^+ 形成强度较大的离子对的缘故,因此相应锂硼盐在大部分介电常数较大的有机溶剂中均有较好的溶解性,如乙腈($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$)、 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基亚砷(DMSO)、碳酸丙烯酯(PC)等。

二、热重

2.1) 热重法

热重法(TG)是在程序控制温度下测量物质质量和温度关系即物质的质量变化作为温度或时间的函数来测量的一种技术^[1-5]。我们在这里采用动态热重法,即按预先采用的程序以线性速度改变温度的条件下加热样品的方法。热重法测试条件:TGA在型热分析仪上测定,在氮气流下从25℃升温至550℃,升温速度20℃/min。冷却从500℃降至20℃,降温50℃/min。

2.2) 测试结果及分析结果如下:

图 3-1 $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$ 的 TGA 图(Fig. 3-1 TGA of $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$)图 3-2 $\text{H}_2\text{C}_5\text{O}_5$ 的 TGA 图(Fig. 3-2 TGA of $\text{H}_2\text{C}_5\text{O}_5$)图 3-3 $\text{H}_2\text{C}_6\text{O}_6$ 的 TGA 图(Fig. 3-3 TGA of $\text{H}_2\text{C}_6\text{O}_6$)图 3-4 $\text{Li}_2\text{C}_4\text{O}_4$ 的 TGA 图(Fig. 3-4 TGA of $\text{Li}_2\text{C}_4\text{O}_4$)图 3-5 $\text{Li}_2\text{C}_5\text{O}_5$ 的 TGA 图(Fig. 3-5 TGA of $\text{Li}_2\text{C}_5\text{O}_5$)图 3-6 $\text{Li}_2\text{C}_6\text{O}_6$ 的 TGA 图(Fig. 3-6 TGA of $\text{Li}_2\text{C}_6\text{O}_6$)

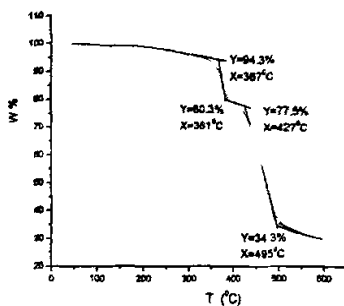


图 3-7 LSCB 的 TGA 图
(Fig. 3-7 TGA of LSCB)

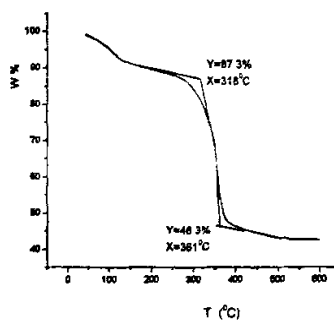


图 3-8 LBCB 的 TGA 图
(Fig. 3-8 TGA of LBCB)

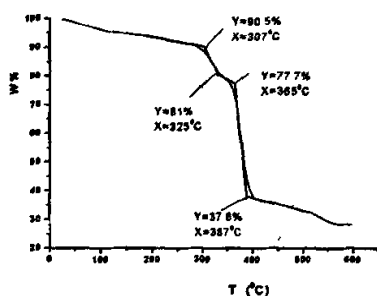


图 3-9 LOCB 的 TGA 图
(Fig. 3-9 TGA of LOCB)

2.3) 分析

表 3-1 为以上各物质的分解温度数据表

(Table 3-1 decomposition temperature of lithium salts)

分解温度 (°C)	0~100	100~200	200~300	300~400	400~500	500~600
H ₂ C ₄ O ₄			297	350.6		
H ₂ C ₅ O ₅			229		453	
H ₂ C ₆ O ₆			228, 264		480	527
Li ₂ C ₄ O ₄					478	567
LiC ₅ O ₅					472	528
LiC ₆ O ₆				340	472	507
LiB(C ₅ O ₅)(C ₇ H ₄ O ₃)				367 381	427 495	
LiB(C ₅ O ₅) ₂				318 361		
LiB(C ₅ O ₅)(C ₂ O ₄)				307 325 365 387		

从热重分解图和表中数据我们得出以下信息：1. 克酮酸乙二酸锂硼盐 $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_5\text{O}_5)(\text{C}_2\text{O}_4)]$ 的开始分解温度为 307°C , 387°C 分解完全, 有四个拐点, 失重 52.7%; 克酮酸水杨酸锂硼盐 $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_5\text{O}_5)(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3)]$ 开始分解温度为 367°C , 495°C 分解完全, 有四个拐点, 失重 60%; 克酮酸锂硼盐 $\text{LiB}(\text{C}_5\text{O}_5)_2$ 开始分解温度为 318°C , 361°C 分解完全, 有两个拐点, 失重 41%。2、从氧方酸 ($\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$) 到克酮酸 ($\text{H}_2\text{C}_5\text{O}_5$) 再到玫瑰红酸 ($\text{H}_2\text{C}_6\text{O}_6$), 开始分解温度从 297°C 到 229°C 到 228°C , 依次降低, 说明环酸的对热稳定性随环中碳原子数的增大而减小; 3、方酸锂的开始分解温度为 478°C , 克酮酸锂的开始分解温度为 472°C , 玫瑰红酸锂的开始分解温度为 340°C ; 开始分解温度从 478°C 到 472°C 到 340°C , 依次降低, 说明环酸生成相应的锂盐时对热稳定性随环中碳原子数的增大而减小; 4、从氧方酸的开始分解温度 297°C , 方酸锂的开始分解温度为 478°C , 说明酸变成相应的盐后, 开始分解温度明显提高, 原因是有机物质引入相应的无机成分生成的新物质原子间结合力显著增强, 因此分解温度明显提高。5、克酮酸 ($\text{H}_2\text{C}_5\text{O}_5$), 开始分解温度 229°C , 克酮酸锂 ($\text{Li}_2\text{C}_5\text{O}_5$) 的开始分解温度为 472°C , 克酮酸锂硼盐 $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_5\text{O}_5)_2]$ 的开始分解温度为 318°C , 克酮酸水杨酸锂硼盐 $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_5\text{O}_5)(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3)]$ 的开始分解温度为 367.7°C , 克酮酸乙二酸锂硼盐 $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_5\text{O}_5)(\text{C}_2\text{O}_4)]$ 的开始分解温度为 307°C ; 克酮酸锂 ($\text{Li}_2\text{C}_5\text{O}_5$) 开始分解温度为 472°C 比克酮酸锂硼盐 $[\text{LiB}(\text{C}_5\text{O}_5)_2]$ 的开始分解温度为 318°C 高, 可能由于生成的锂硼盐中克酮酸与硼形成的含大 π 键的配阴离子与锂的结合力比克酮酸阴离子与锂的结合力弱。而克酮酸水杨酸锂硼盐, 克酮酸锂硼盐和克酮酸乙二酸锂硼盐的开始分解温度低于克酮酸锂的开始分解温度为 472°C , 比克酮酸 ($\text{H}_2\text{C}_5\text{O}_5$) 的开始分解温度 229°C 要高, 说明从克酮酸锂到相应配体的锂硼盐再到相应配体克酮酸, 对热的稳定性逐渐减弱; 同时还说明了锂硼盐的对热稳定性还与形成配阴离子的成分的硬度和相应配体的酸性强弱有关。

第二节 电化学性质

一、电导性质:

1) 电导率定义:

电导率的高低是锂盐电化学性能的好坏的决定因素^[6-9], 一个好的锂盐首先应有高的导电性, 我们在合成新的锂盐后, 首先应测试该盐的导电性能。因此我们就先说一下电导率的测量原理。引起离子在被测溶液中运动的电场是由与溶液直接接触的二个电极产生的。此对测量电极必须由抗化学腐蚀的材料制成。实际中经常用到的材料有钛等。由二个电极组成的测量电极被称为尔劳施 (Kohlrausch) 电极。电导率的测量需要弄清两方面。一个是溶液的电导, 另一个是溶液中 $1/A$ 的几何关系, 电导可以通过电流、电压的测量得到。这一测量原理在当今直接显示测量仪表中得到应用^[10-12]。

而 $K = L / A$

A ——测量电极的有效极板

L ——两极板的距离

这一值则被称为电极常数。在电极间存在均匀电场的情况下, 电极常数可以通过几何尺寸算出。当两个面积为 1cm^2 的方形极板, 之间相隔 1cm 组成电极时, 此电极的常数 $K=1\text{cm}^{-1}$ 。如果用此对电极测得电导值 $G=1000\mu\text{S}$, 则被测溶液的电导率 $K=1000\mu\text{S}/\text{cm}$ 。

一般情况下, 电极常形成部分非均匀电场。此时, 电极常数必须用标准溶液进行确定。标准溶液一般都使用 KCl 溶液这是因为 KCl 的电导率的不同的温度和浓度情况下非常稳定, 准确。 0.1mol/L 的 KCl 溶液在 25°C 时电导率为 $12.88\text{mS}/\text{cm}$ 。所谓非均匀电场 (也称作杂散场, 漏泄场) 没有常数, 而是与离子的种类和浓度有关。因此, 一个纯杂散场电极是最糟糕的电极, 它通过一次校准不能满足宽的测量范围的需要。

2) 实验

测试前, 先将需要的溶剂纯化, 然后配制成所需浓度的溶液。所用的仪器如下:

DDS-11D 型数字式电导率仪 测量范围 $0-3\times 10^4\mu\text{S}/\text{cm}$ 上海精密科学仪器

有限公司

DFY-5/40 低温恒温反应浴 巩义市予华仪器有限公司

2.1 不同锂盐的电导率如下图

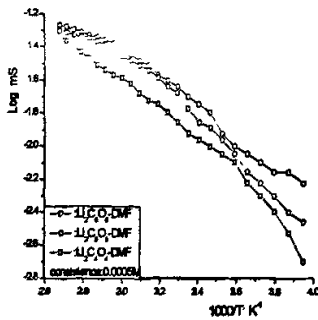


图 3-10 锂盐在 DMF 中的电导率图

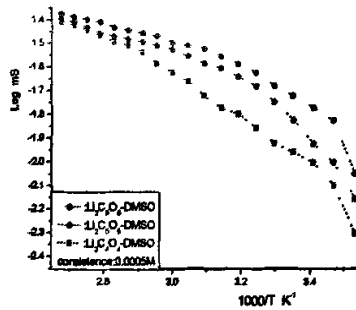
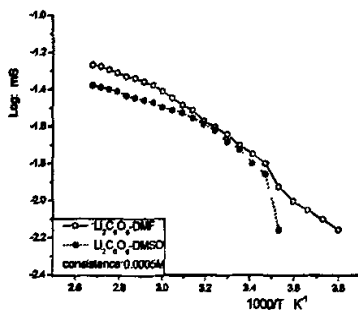
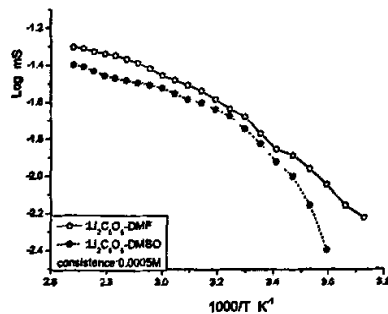
(Fig. 3-10 Conductivity of $\text{Li}_2\text{C}_4\text{O}_4$ $\text{Li}_2\text{C}_5\text{O}_5$ $\text{Li}_2\text{C}_6\text{O}_6$ in DMF)

图 3-11 锂盐在 DMSO 中的电导率图

(Fig. 3-11 Conductivity of $\text{Li}_2\text{C}_4\text{O}_4$ $\text{Li}_2\text{C}_5\text{O}_5$ $\text{Li}_2\text{C}_6\text{O}_6$ in DMSO)图 3-12 $\text{Li}_2\text{C}_6\text{O}_6$ 的电导率图(Fig. 3-12 Conductivity of $\text{Li}_2\text{C}_6\text{O}_6$

in DMF, DMSO)

图 3-13 $\text{Li}_2\text{C}_5\text{O}_5$ 的电导率图(Fig. 3-13 Conductivity of $\text{Li}_2\text{C}_5\text{O}_5$

in DMF, DMSO)

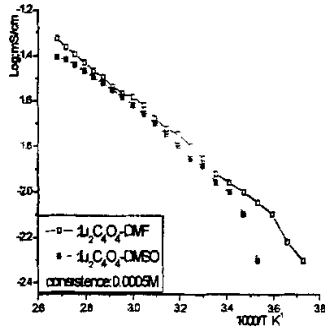


图 3-14 $\text{Li}_2\text{C}_4\text{O}_4$ 的电导率图

Fig. 3-14 Conductivity of $\text{Li}_2\text{C}_4\text{O}_4$

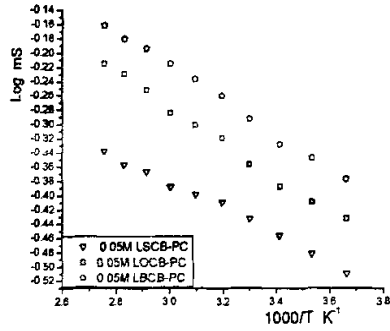


图 3-15 锂硼盐在 PC 中的电导率图

Fig. 3-15 Conductivity of LSCB, LOCB and LBCB in PC

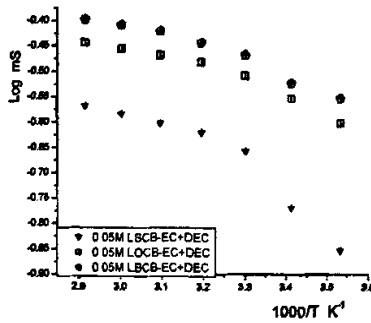


图 3-16 锂硼盐 EC+DEC 中的电导率图

(Fig. 3-16 Conductivity of LSCB, LOCB, LBCB in EC+DEC)

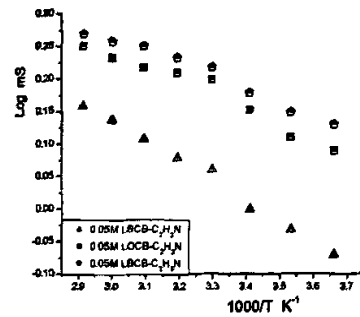


图 3-17 锂硼盐 $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$ 中的电导率图

(Fig. 3-17 Conductivity of LSCB, LOCB, LBCB in $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$)

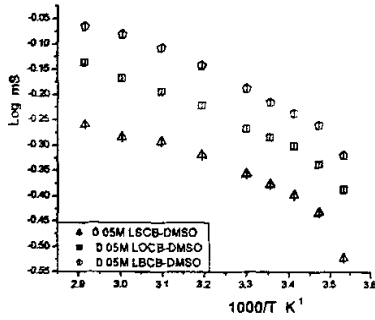


图 3-18 锂硼盐 DMSO 中电导率图

(Fig. 3-18 Conductivity of LSCB.

LOCB.LCB in DMSO)

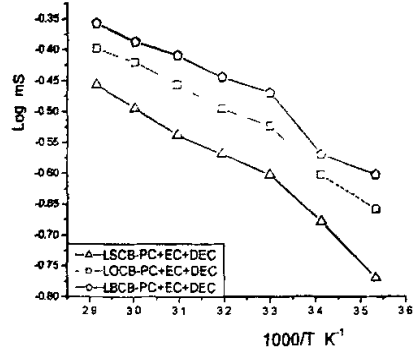


图 3-19 锂硼盐 PC+EC+DEC 中电导率图

(Fig. 3-19 Conductivity of LSCB. LOCB

LBCB in PC+EC+DEC)

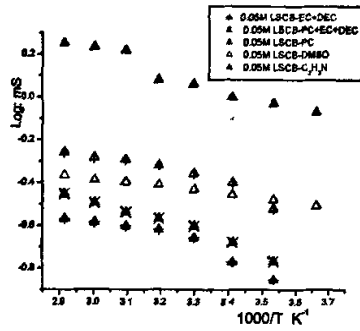


图 3-20 LSCB 不同溶剂中电导率

(Fig. 3-20 Conductivity of LSCB

in different solvents)

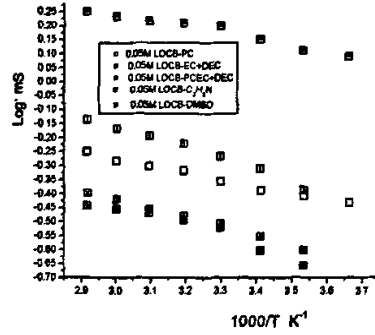


图 3-21 LOCB 不同溶剂中电导率

(Fig. 3-21 Conductivity of LOCB

in different solvents)

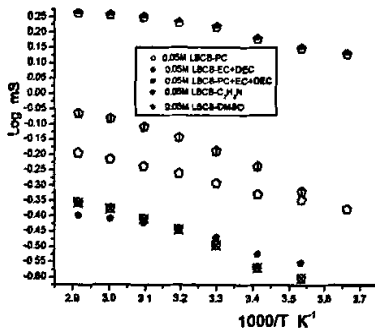


图 3-22 LBCB 在不同溶剂中电导率图

(Fig. 3-22 Conductivity of LBCBin different solvents)

2.2 讨论:

表 3-2 298K 时各种盐在乙腈中的电导率

(Table 3-2 conductivity of lithium salts in C_2H_3N at 298 K)

锂盐溶液 (0.05 mol/L)	25°C (298K) 时在乙腈中的电导率 (mS/cm)
$Li_2C_4O_4$	0.21
$Li_2C_5O_5$	0.3
$Li_2C_6O_6$	0.27
$Li_2C_7H_4O_3$	0.29
$Li_2C_2O_4$	0.31
$Li[B(C_5O_5)(C_7H_4O_3)](LSCB)$	1.07
$Li[B(C_5O_5)_2](LBCB)$	1.57
$Li[B(C_5O_5)(C_2O_4)](LOCB)$	1.51

从以上前五个图中可以看出以下信息: 1、三种锂盐氧方酸锂 ($Li_2C_4O_4$)、克酮酸锂 ($Li_2C_5O_5$)、玫瑰红酸锂 ($Li_2C_6O_6$) 在同种溶剂相同浓度相同温度下, 溶液的电导率不相同, 室温下 (298K), 玫瑰红酸锂 ($Li_2C_6O_6$) 的电导率最大, ($Li_2C_4O_4$) 溶液的电导率最小。2、对同一种锂盐譬如玫瑰红酸锂 ($Li_2C_6O_6$) 在溶剂二甲基亚砜 (DMSO)、N,N—二甲基甲酰胺 (DMF) 中的电导率也有明显差别, 相同浓度同样温度下, 在二甲基亚砜中的电导率小, 在 N,N—二甲基甲酰胺 (DMF) 中的电导率大。对于不同盐在同种溶剂中电导率不同, 主要是因为在这三种盐中, 随着碳环数目的增加, 键的总结合能减小, 也就是锂-氧键 (Li-O) 的键能降低, 锂离子与碳环中的氧形成的键的键长增加, 电子从大的环阴离子向锂离子转移的力度降低, 锂离子上有效的正电荷比前两者相应多一些, 这样玫瑰红酸锂 ($Li_2C_6O_6$) 就比克酮酸锂 ($Li_2C_5O_5$)、氧方酸锂 ($Li_2C_4O_4$) 在同种溶剂相同浓度相同温度下容易离解, 因此在相同溶剂中三种锂盐的电导率随碳环数目增加而增强。对于同种锂盐在溶剂二甲基亚砜 (DMSO)、N,N—二甲基甲酰胺 (DMF) 中的电导率有明显差别, 原因是与该溶剂的介电常数和粘度有关。在 DMF 中电导大是因为室温下二甲基亚砜 (DMSO) 的介电常数为 47, 虽然比 N,N—二甲基甲酰胺 (DMF) 的介电常数 37 大, 但是 DMSO 的粘度为 2.0, 比 DMF 的粘度 0.8 大的多, 这样盐中的离子很难离解, 因此相同条件下盐在 DMF 中的电导率比在 DMSO 中电导率大。3、从表 3-2 298K 时各种盐在乙腈中的电导率数据, 从相同浓度的电导率数据可以反映出合成的锂硼盐 $Li[B(C_5O_5)(C_7H_4O_3)](LSCB)$ 不

是 $\text{Li}_2\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3$ 合成的 $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_5\text{O}_5)_2]$ (LBCB) 不是 $\text{Li}_2\text{C}_5\text{O}_5$ 合成的 $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_5\text{O}_5)(\text{C}_2\text{O}_4)]$ (LOCB) 不是 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 初步确定三种锂硼盐生成, 并且有较高的导电性。

后八个图是另外三种锂硼盐克酮酸锂硼盐 $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_5\text{O}_5)_2]$ 、克酮酸水杨酸锂硼盐 $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_5\text{O}_5)(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3)]$ 和克酮酸乙二酸锂硼盐 $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_5\text{O}_5)(\text{C}_2\text{O}_4)]$ 在溶剂二甲基亚砜(DMSO)、乙腈($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$)、碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二乙酯(DEC)(1:1)、碳酸丙稀酯(PC)、EC:DEC:PC(1:1:1)中的电导率图。从图中可以得到以下信息: 1、三种锂硼盐克酮酸锂硼盐 $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_5\text{O}_5)_2]$ 、克酮酸水杨酸锂硼盐 $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_5\text{O}_5)(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3)]$ 和克酮酸乙二酸锂硼盐 $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_5\text{O}_5)(\text{C}_2\text{O}_4)]$ 在相同条件下同种溶剂譬如 PC 中的电导率不同, 其中 $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_5\text{O}_5)_2]$ 的电导率最大, $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_5\text{O}_5)(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3)]$ 的电导率为最小。2、对同一种锂硼盐在五种溶剂中的电导率也有区别。譬如克酮酸锂硼盐 $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_5\text{O}_5)_2]$ 在溶剂乙腈中的电导率最大, 二甲基亚砜中次之、再次是在碳酸丙稀酯(PC)、在混合溶剂 EC:DEC:PC(1:1:1)中的电导率最小。对于不同盐在同种溶剂中电导率不同, 主要是因为在这三种盐中, 各种盐的硼配阴离子与锂离子结合力不同, 结合力大的盐锂离子在溶剂中就较难离解, 而结合力小的就容易离解, 这样电导率就会相应增大。对于同种锂硼盐在不同溶剂中的电导率有明显差别, 原因是与该溶剂的介电常数和粘度有关。二甲基亚砜(DMSO)的介电常数为 47、粘度为 2.0, 而乙腈($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$) 的介电常数为 36、粘度为 0.34, 因为 DMSO 介电常数虽大于 $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$, 但粘度较大, 因此同种锂盐相同条件下在二甲基亚砜中的电导率比在乙腈中的电导率小; 碳酸丙稀酯(PC) 的介电常数为 65, 虽然较大, 但是它的粘度很大, 达到 2.5, 对电导率的影响较大, 碳酸乙烯酯(EC) 的介电常数为 90、粘度为 1.9, 碳酸二乙酯(DEC) 的介电常数为 2.8、粘度为 0.75, 介电常数较大 EC 的与介电常数较小的 DEC 做电解质的溶剂混合使用会更好一些, 所以以混合溶剂 EC:DEC:PC(1:1:1) 就比在混合溶剂 EC:DEC (1:1) 的效果更好, 不仅表现在电导率的提高方面, 还可以提高溶剂的稳定性和安全性。

二、循环伏安

1) 循环伏安法(Cyclic Voltammetry)

循环伏安技术是一种实验设备简单、操作方便的研究电化学体系的实验技

术。它是控制电极电位按恒定速度从起始电位小 a 变化到一个电位小 b, 然后按同样速率再从小 b 变到小 a, 或在小 a 和中 b 之间多次往复循环变化, 同时记录相应的响应电流, 以所得电流—电位曲线为基础的分析方法。采用循环伏安技术能在较短时间内观测到宽广电位范围内未知电极体系的电极过程的变化。如果对 CV 曲线进行数据分析, 可以得到峰值电流 (IP)、峰值电位 (反应动力学参数、反应历程) 等诸多化学信息。该法具有迅速、方便、提供信息较多等特点, 是电化学研究的重要测试方法; 可以研究整个电位变化范围内发生的所有反应, 有助于我们从本质上全面的了解电化学反应^[13-15]。

基本原理: 如以等腰三角形的脉冲电压加在工作电极上, 得到的电流电压曲线包括两个分支, 如果前半部分电位向阴极方向扫描, 电活性物质在电极上还原, 产生还原波, 那么后半部分电位向阳极方向扫描时, 还原产物又会重新在电极上氧化, 产生氧化波。因此一次三角波扫描, 完成一个还原和氧化过程的循环, 故该法称为循环伏安法, 其电流—电压曲线称为循环伏安图。如果电活性物质可逆性差, 则氧化波与还原波的高度就不同, 对称性也较差。循环伏安法中电压扫描速度可从每秒数毫伏到 1 伏。工作电极可用悬汞电极, 或铂、玻碳、石墨等固体电极。

循环伏安法的应用^[16-20]

(1) 电极可逆性的判断 循环伏安法中电压的扫描过程包括阴极与阳极两个方向, 因此从所得的循环伏安法图的氧化波和还原波的峰高和对称性中可判断电活性物质在电极表面反应的可逆程度。若反应是可逆的, 则曲线上下对称, 若反应不可逆, 则曲线上下不对称。

(2) 电极反应机理的判断 循环伏安法还可研究电极吸附现象、电化学反应产物、电化学—化学耦联反应等。对于有机物、金属有机化合物及生物物质的氧化还原机理研究很有用。

实验先将要测试的物质、溶剂和所用仪器放入手套箱, 溶剂 PC、EC、DEC 纯度 99.999%, 含水 10ppm 的水, 手套箱含水 15 ppm, O₂ 含量小于 10 ppm。在手套箱中将测试的样品制成扣式电池, 然后进行测量。扣式电池的制法: 先将直径为 14mm 的锂片放在直径 16mm 的圆型网壳里面, 滴加两滴已配好的电解液, 然后将直径为 14mm 的隔膜加在上面, 再滴加两滴电解液, 盖上不锈钢片

(正极), 然后将铝球轧扁放在钢片上, 最后盖上正极盖。在手套箱中将制备的电池密封, 取出后用扣式电池封口机密封装, 待测试。做循环伏安工作电极为直径为 14mm 圆形钢片, 对电极和参比电极均为直径为 14mm 的圆形锂片。以下溶液均为 0.01M, 扫描速度 9 mV/S, 扫描范围 0-6.5V, 室温 20°C, 工作电极钢片面积 1.54 cm²。

所用仪器:

Lab master 130 m3Raun 型手套箱

电化学分析仪 上海辰华仪器公司

扣式电池封口机 成都华西电子机械研究所

电池检测系统 (Battery Testing System) 深圳市新威尔电子有限公司

恒温干燥箱 上海实验仪器厂有限公司

2) 测试数据及图片:

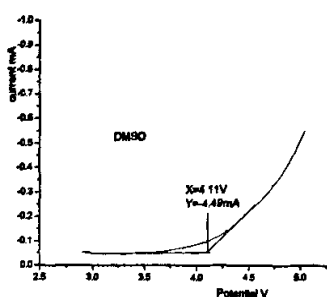


图 3-23 DMSO 的氧化电位图

(Fig. 3-23 i-E curves of DMSO)

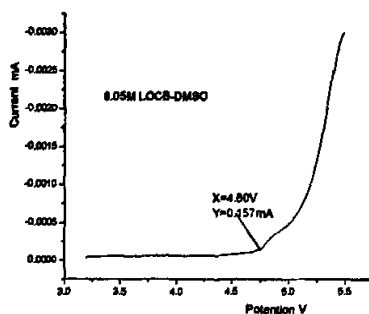


图 3-24 LOCB 在 DMSO 的氧化电位图

(Fig. 3-24 i-E curves of LOCB in DMSO)

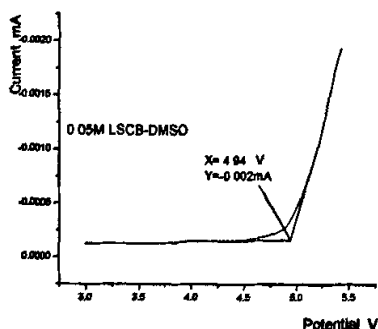


图 3-25 LSCB 在 DMSO 的氧化电位图

(Fig. 3-25 i-E curves of LSCB in DMSO)

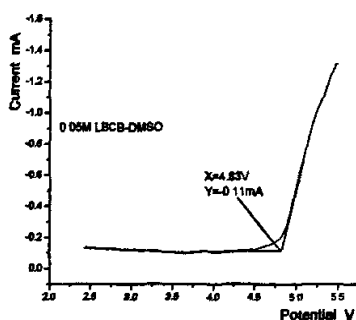


图 3-26 LBCB 在 DMSO 的氧化电位图

(Fig. 3-26 i-E curves of LBCB in DMSO)

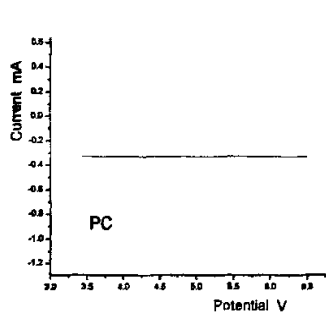


图 3-27 PC 的氧化电位图

(Fig. 3-27 i-E curves of PC)

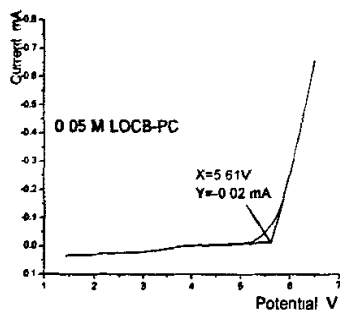


图 3-28 LOCB 在 PC 中的氧化电位图

(Fig. 3-28 i-E curves of LOCB in PC)

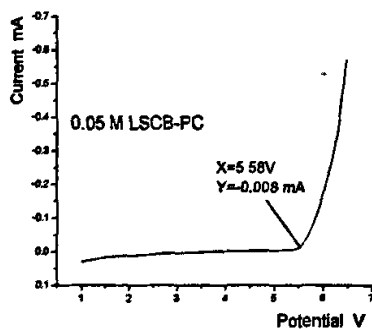


图 3-29 LSCB 在 PC 中的氧化电位图

(Fig. 3-29 i-E curves of LSCB in PC)

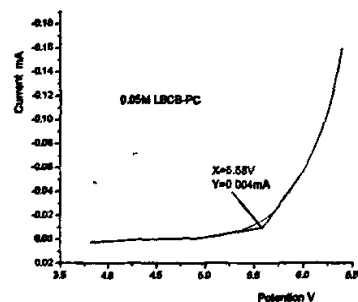


图 3-30 LBCB 在 PC 中的氧化电位图

(Fig. 3-30 i-E curves of LBCB in PC)

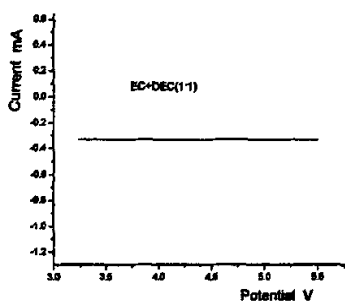


图 3-31 EC+DEC 的氧化电位图

(Fig. 3-31 i-E curves of LBCB in EC.DEC)

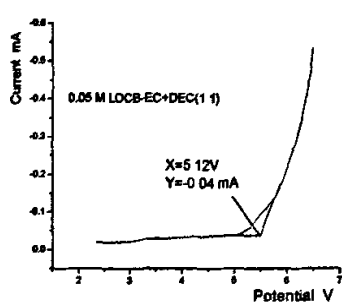


图 3-32 LOCB 在 EC+DEC 的氧化电位图

(Fig. 3-32 i-E curves of LOCB in EC.DEC)

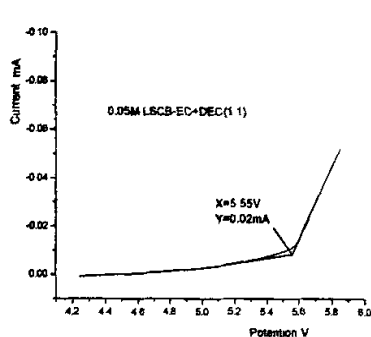


图 3-33 LSCB 在 EC+DEC 的氧化电位

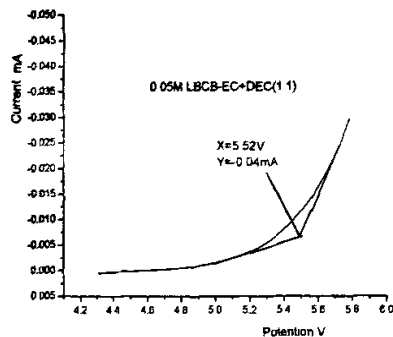


图 3-34 LBCB 在 EC+DEC 的氧化电位

(Fig. 3-33 i-E curves of LSCB in EC.DEC) (Fig. 3-34 i-E curves of LBCB in EC.DEC)

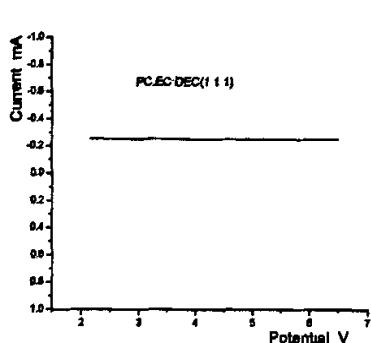


图 3-35 PC+EC+DEC 的氧化电位

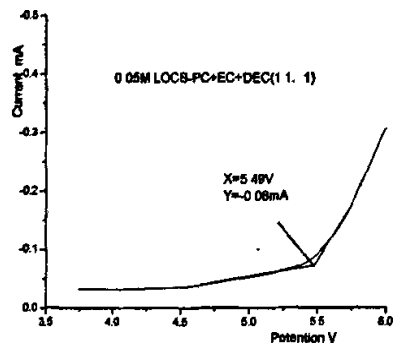


图 3-36 LOCB 在 PC+EC+DEC 的氧化电位

(Fig. 3-35 i-E curves of PC: EC: DEC)

(Fig. 3-36 i-E curves of LOCB in PC.EC.DEC)

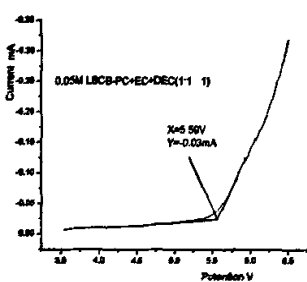


图 3-37 LSCB 在 PC+EC+DEC 氧化电位

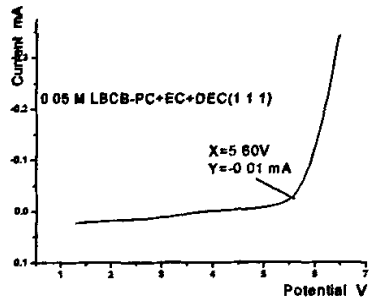


图 3-38 LBCB 在 PC+EC+DEC 氧化电位

(Fig. 3-37 i-E curves of LSCB in PC.EC.DEC) (Fig. 3-38 i-E curves of LBCB in PC.EC.DEC)

3) 分析:

表 3-3 合成的锂硼盐在不同溶剂中的氧化电位数据

(Table 3-3 Oxidation of lithium salts in different solvents)

电解质溶液	氧化电位 (V)
0.05M LOCB-DMSO	4.60
0.05M LSCB-DMSO	4.94
0.05M LBCB-DMSO	4.83
0.05M LOCB-PC	5.45
0.05M LSCB-PC	5.61
0.05M LBCB-PC	5.58
0.05M LOCB-EC+DEC(1:1)	5.12
0.05M LSCB- EC+DEC(1:1)	5.55
0.05M LBCB- EC+DEC(1:1)	5.77
0.05M LOCB- PC +EC+DEC(1:1:1)	5.49
0.05M LSCB- PC + EC+DEC(1:1:1)	5.59
0.05M LBCB- PC+EC+DEC(1:1:1)	5.52

表 3-4 不同锂硼盐在不同溶剂中的氧化电位数据对比

(Table 3-4 Oxidation of lithium salts in different solvents)

电解质溶液	氧化电位 (V)
0.05M LOCB-DMSO	4.60
0.05M LSCB-DMSO	4.94
0.05M LBCB-DMSO	4.83
0.05M LOCB-PC	5.45
0.05M LSCB-PC	5.61
0.05M LBCB-PC	5.58
0.05M LOCB-EC+DEC(1:1)	5.12
0.05M LSCB- EC+DEC(1:1)	5.55
0.05M LBCB- EC+DEC(1:1)	5.77
0.05M LOCB- PC +EC+DEC(1:1:1)	5.49
0.05M LSCB- PC + EC+DEC(1:1:1)	5.59
0.05M LBCB- PC+EC+DEC(1:1:1)	5.52
0.44M $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2/\text{PC}$ [LBBB]	3.60
0.44M $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_3\text{FO}_2)_2/\text{PC}$	3.70
0.44M $\text{LiB}(\text{C}_6\text{F}_4\text{O}_2)_2/\text{PC}$	4.00
0.10M $\text{LiB}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2)_2/\text{PC}$ [LBNNB]	3.70
0.10M $\text{LiB}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2)_2/\text{PC}$ [LBPPB]	3.85
0.10M $\text{LiB}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3)_2/\text{PC}$ [LBSB]	4.40

从循环伏安曲线 (I-E curves) 图和表 1 我们不难看出, 单一溶剂 PC 和混合溶剂 EC+DEC(1:1)、PC + EC+DEC(1:1:1) 的氧化电位均低于 2.0V, 而以 PC 和 EC+DEC、PC + EC+DEC(1:1:1) 为溶剂的锂盐的分解电压均超过 2.0V, 说明均不是溶剂的氧化电位。在溶剂 PC、DMSO、PC + EC+DEC(1:1:1) 中, 三种锂硼盐 LOCB、LBCB、LSCB 的氧化分解电压逐渐增加, 由此说明三种盐中, LSCB 在有机溶剂中相对于其他两种盐来说更不易氧化, 比较稳定。对于同一种盐来说, 在不同溶剂中, 氧化电位虽然相近但也有所不同, 说明溶剂对电解质的氧化分解电压也有一些影响。

表二数据显示, 新合成的三种锂硼盐 LOCB、LSCB、LBCB 在溶剂 PC 中, 氧化电位分别为 5.45V、5.61V、5.58V, 相对于常见的锂硼盐 LBBB、LBNB、LBBPB、LBSB^[1-19] 等来说, 均有很高的氧化分解电压; 对于电池级锂盐来说, 现在商品化的标准的锂离子电解质在有机溶剂中的氧化电位一般只能达到 4.2V, 有的还低于 4.2V, 而我们合成的这三种锂硼盐的氧化电位均超过 4.2V, 这种高的氧化电位对于电池级锂盐来说, 应该是一种很好的象征。

本章小结:

1) 通过溶解性比较, 发现配体与硼结合形成的螯合阴离子与锂离子生成的锂硼盐比相应的锂离子与配阴离子生成的锂盐有较好的溶解性。热重分析表明, 合成的锂硼盐对热的稳定性比相应配体强, 比相应配体的锂盐的稳定性弱。

2) 通过电导率测试发现, 相应配体的锂硼盐比锂盐在同种溶剂中的电导率更大, 这是由于在相同溶剂中, 与硼结合而成的大阴离子与锂离子之间结合力比锂离子直接与相应环状阴离子结合的力弱, 即在同种溶剂中, 锂硼盐中的锂离子不易与含硼的大的螯合阴离子形成很强的离子对, 锂硼盐中的锂离子在溶剂中容易离解。

3) 合成的三种有机锂硼盐在电池级有机溶剂中均有较高的氧化电位, 单方面表明这三种锂硼盐是较好的锂离子电池电解质。

参考文献

- [1] Chih-Chieh Wang, Hui-Wen Lin, Cheng-Han Yang, Chen-Hui Liao, Ia-Ting Lan and Gene-Hsiang Lee. Synthesis and structure of a novel two-dimensional bilayer framework of a $[M(C_5O_5)(dpe)]$ coordination polymer[J]. *New J. Chem.*, 2004, 28: 180-182.
- [2] Lanny S. Liebeskind, Richard W. Fengl, Kevin R. Wirtz, and Thomas T. Shawe. An Improved Method for the Synthesis of Substituted Cyclobutenediones, *J. Org. Chem.*, 1988, 53: 2482-2488.
- [3] Richard Pizer and P. J. Ricatto. Thermodynamics of Several 1:1 and 1:2 Complexation Reactions of the Borate Ion with Bidentate Ligands. IIB NMR Spectroscopic Studies, *Inorg. Chem.*, 1994, 33: 2402-2406.
- [4] Georgia M. A. Junqueira,^{ab} William R. Rocha,^a Wagner B. De Almeidab and F. Dos Santos He lio. Theoretical analysis of the oxocarbons: structure and spectroscopic properties of croconate ion and its coordination compound with lithium, *Phys. Chem.* 2001, 3: 3499-3505.
- [5] C. A. Vincent. Lithium batteries: a 50-year perspective, 1959-2009[J]. *Solid State Ionics*, 2000, 134-159.
- [6] 赵铭姝. 锂离子电池正极材料 $LiMn_2O_4$ 及其相关材料的制备与理论研究[D]. 东北大学博士论文, 2002.
- [7] M. Morita, T. Nakagawa, O. Yamada, N. Yoshimoto, M. Ishikawa. Influences of the electrolyte composition on the charge and discharge characteristics of $LiCr_{0.1}Mn_{1.9}O_4$ positive electrode[J]. *Power Sources*, 2001, 354: 97-98.
- [8] J.B. Bates, G.R. Gruzalski, N. J. Dudney, C. F. Luck and Xiaohua Yu. Rechargeable thin-film lithium batteries[J]. *Solid State Ionics*, 1994, 619: 70-71.
- [9] M. J. Sisley and R. B. Jordan. Kinetic and Equilibrium Studies of Complexes of Aqueous Iron(II) and Squaric Acid, *Inorganic Chemistry*, 1991, 30(9): 2190-2195
- [10] Richard Pizer and P. J. Ricatto. Thermodynamics of Several 1:1 and 1:2 Complexation Reactions of the Borate Ion with Bidentate Ligands. IIB NMR Spectroscopic Studies' *anic Chemistry*, , 1994, 33(11): 2402-2406

- [11] Solomon Jacobson and Richard Pizer .Multidentate Lewis Acids: Theoretical Study of Anion Binding by Organoboron Macrocyclic Hosts, *Am. Chem. SOC.* 1993,115(24): 11216-11221
- [12] Tina M. Morwick and Leo A. Paquette. Combined Addition of Alkenyl and Allenic Anions to Squarate Esters. Direct Competition between Six-Ring and Eight-Ring Electrocyclization of 1,2,4,6,8-Cumulenenic Pentaenes, *J. Org. Chem.* 1997, 62(3): 627-635
- [13] Pavel I. Kitov and David R. Bundle. On the Nature of the Multivalency Effect: A Thermodynamic Model, *J. AM. CHEM. SOC.* 2003, 125, 16271-16284
- [14] Alexander J.Fatiadi. Pseudooxocarbons. Synthesis of 1,2,3-Tris (dicyano methylene) croconate Salts. A New Bond-Delocalized Dianion, Croconate Blue, *J. Org. Chem.* 1980,45(7): 1338-1339
- [15] Werner Uhl und Malte Prödt. Insertion von Rhodizonsäure in die Gallium- Gallium- bzw. Indium-Indium-Bindungen von Digallan(4)- bzw. Diindan(4) -Verbindungen *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2002, 628, 2259-2263
- [16] Paul-Louis Fabre, Frédéric Dumestre, Brigitte Soula, Anne-Marie Galibert. Spectroelectrochemical behaviour in dimethylformamide of pseudooxocarbons dianions derived from the croconate dianion, *Electrochimica Acta*, 2000,45.2697-2705
- [17] Lowell M. Schwab, Robert I. Gelb, and Janet O. Yardley Aqueous Dissociation of Croconic Acid *The Journal of Physical Chemistry*, 1975,79(21):2246-2253
- [18] David Eggerding and Robert West, Synthesis and Properties of Deltic Acid (Dihydroxycyclopropanone) and the Deltate Ion, *Journal of the American Chemical Society*, 1976,98(12):3341-3345
- [19] Isabel Castro, Jorunn Sletten, Juan Faus, la Miguel Julve, Yves Journaux, Francesc Lloret, la and Santiago Alvarezl. Exchange Interaction through a Croconato Bridge: Synthesis, Crystal Structure, and Magnetic Properties of (h-Croconato) bis[(bis(2-pyridylcarbonyl)amido)copper(II)] Trihydrate, *Inorg. Chem.* 1992, 31(10): 1889-1894
- [20] Yukio Sasaki, Minoru Handa. Application of Lithium Organoborate with

Salicylic Ligand to Lithium Battery Electrolyte, Journal of Electrochemical Society.2001,148(9): A999-A1003.

第四章 结论与前景展望

一、 结论

1.1) 所做工作:

在前述三章的研究工作中, 本文分别从以下几个方面着手: 第一章, 介绍锂离子电池的结构、各组成部分的特点和锂离子电池电解质的发展过程, 及其目前能源材料对锂离子电池的迫切需求。第二章, 参照文献, 结合自己的大量实验, 合成了一些酸性较强的环酮酸: 氧方酸 ($\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$)、克酮酸 ($\text{H}_2\text{C}_5\text{O}_5$)、玫瑰红酸 ($\text{H}_2\text{C}_6\text{O}_6$), 结合文献并用红外 (IR) 对它们进行了分析; 然后利用合成的这些含有羟基 (O-H)、羰基 (C=O) 的环氧酮酸做配体, 参考合成电池级锂硼盐 (LBOB /LBBB/LBSB/LBNB/LBBPB等) 的大量文献, 合成了三种相应锂盐: 氧方酸锂 ($\text{Li}_2\text{C}_4\text{O}_4$)、克酮酸锂 ($\text{Li}_2\text{C}_5\text{O}_5$)、玫瑰红酸锂 ($\text{Li}_2\text{C}_6\text{O}_6$); 三种含有克酮酸 ($\text{H}_2\text{C}_5\text{O}_5$) 的锂硼盐: $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_5\text{O}_5)(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3)]$ 、 $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_5\text{O}_5)_2]$ 、 $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_5\text{O}_5)(\text{C}_2\text{O}_4)]$, 并借助红外光谱 (IR)、等离子发射光谱 (ICP)、核磁 (NMR) 等表征手段进行结构表征, 结果表明: 目标产物形成且均较纯。第三章, 对合成的锂盐做了热重 (TG) 和电导率 (Conductivity)、氧化电位 (CV) 测试, 热重表明合成的锂硼盐都比相应的酸对热稳定性好, 即分解温度都比相应酸分解温度高; 室温下, 三种锂硼盐在 EC+DEC (1:1) 中的溶解度分别为: LOCB 0.2mol/L、LBCB 0.3mol/L、LSCB 0.4mol/L, 说明这三种锂硼盐的溶解度还好, 电导率 LOCB 为 0.65 毫西 (mS)、LBCB 为 1.15 毫西 (mS)、LSCB 为 1.21 毫西 (mS)。结果表明这些锂硼盐有较适中的溶解性, 且在相同条件下电导率与大部分锂离子电池电解质的电导率接近, 达到 mS 单位, 因此这些锂盐在锂离子电池的要求 (高电导率) 方面, 就有可应用的价值。对三种锂硼盐来说, 分解温度与商品化的电解质的分解温度基本相当, 达到 300°C 以上, 电导率 (Conductivity) 能够达到 mS, 表明它们基本上达到锂离子电池对电解质的要求; 从离子缔合的角度分析, 这三种锂硼盐电解质的阴阳离子体积相差均较大, 离子缔合的程度较低, 在极性较大、粘度较小的有机溶剂 DMF/DMSO/ $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$ 中均有较高的电导性质, 在介电常数较大、粘度较小的锂离子电池电池级有机溶剂 PC、EC+DEC、PC+EC+DEC 等有机溶剂中均有较高的电导率, 接近锂离子电池对电解质溶液导电能力的要求, 从三种锂硼盐做成

扣式电池测试循环伏安数据和氧化电位图上可以看出,这三种盐均有较高的氧化电位,接近5.5V,比市场应用的锂离子电池电解质的氧化电位的还高,单从氧化电位方面说明这三种锂硼盐均是很好的锂离子电池电解质。

1.2) 不足之处:

合成的锂硼盐在常用的电池级有机溶剂:PC、EC+DEC、PC+EC+DEC、EC+DME、PC+DME等中的溶解度和电导率没有系统测试,常温下它们在溶剂中的最大溶解性和最高电导率不能知晓。

二、前景展望

锂离子电池电解液是电池的主要组成部分,在电池中承担着正负极之间传输电荷的作用,它对电池的比容量,工作温度范围,循环效率及安全性能等至关重要。电解液组成的特殊性也给电池性能带来了某些特殊性,从某种意义上说有机电解液对锂离子电池的性能起着决定性的作用。目前锂离子二次电池主要使用的锂盐有:LiClO₄、LiAsF₆、LiPF₆等^[1-10],一般将它们溶解于非质子性的有机溶剂中,如碳酸丙烯酯(PC)、碳酸乙烯酯(EC)碳酸二甲酯(DMC)、四氢呋喃(THF)、乙二醇二甲醚(DME)等,为了改善性能常采用混合有机溶剂。LiPF₆提纯困难、价格较贵,但被认为是目前较合适的电解质^[11-12]。为持续改进和提高锂离子电池的性能,目前电解液生产商与电池生产商一直都在开发新的电解液品种,主要集中在:

- (1) 合成新的电解质;
- (2) 合成有高介电常数的有机溶剂,以提高电解质的溶解度和电解液的电导率;
- (3) 寻找新的电解液添加剂,提高电池的各种性能。

合成的三种锂硼盐,各项电化学性能均较好,常温 298K 在电池级有机溶剂中的溶解度接近 0.5mol/L,在有机溶剂 EC+DEC(1:1)中的电导率 LOCB 为 0.65mS、LBCB 为 1.15mS、LSCB 为 1.21mS,基本达到甚至超过 1 mS/cm,氧化电位基本上接近5.5V,可以说这三种锂硼盐各项性能与商品化的锂离子电池电解质性能接近,有的甚至比市场应用中的电解质还要好,因此,可以说这几种锂硼盐具有很

广阔的市场应用前景。我们将在以后的工作和学习中,继续努力,以期找出一种或几种能够提高它们溶解性的有机溶剂或添加剂,进而使它们常温下具有更高的导电能力,以期使我们合成的这三种锂硼盐能够满足锂离子电池对电解质各个方面的要求,成为真正新型的锂离子电池电解质。

参考文献:

- [1] 李国欣等.新型化学电源导论(第一版),复旦大学出版社,1992.12
- [2] 张文保,倪生麟.化学电源导论(第一版),上海交通大学出版社,1992.8
- [3] 翟秀静,高虹等.新型二次电池材料(第一版),东北大学出版社,2003.12
- [4] 高海春.锂离子电池,盐湖研究,1994,4(2):54-58
- [5] 闫俊美,杨金贤,贾永忠.锂电池的发展与前景,盐湖研究,2001,9(4):58-63
- [6] 郑子山,张中太,唐子龙,沈万慈.锂离子二次电池最新进展及评述,化学世界,2004,5:270-273
- [7] 黄学杰.锂离子电池正极材料磷酸铁锂研究进展,电池工业,2004,8(4),176-180
- [8] 王双才,李元坤,刘述平.锂离子电池正极材料研究动态,中国锰业,2004,22(3):31-34
- [9] 肖立新,郭炳,李新海.聚合物锂离子电池,电池,2003,33(2):110-113
- [10] 吴宇平,万春荣,姜长印.锂离子二次电池[M].化学工业出版社,2002.
- [11] 丁爱民.安徽大学硕士论文[D].合肥:安徽大学,2004.
- [12] 姚晓林.中国科技大学博士论文[D].合肥:中国科技大学,2004.

致 谢

本论文是在尊敬的导师薛老师的悉心指导下完成的。从论文的选题到完成，都得到薛老师的耐心指教。每一次面对实验中难题时，薛老师处理问题的态度和方式，都令我开阔思路并对科学问题的认识不断加深。在受教于薛照明教授的过程中，我掌握了扎实的理论基础知识，并能够提出一些巧妙的科学构想。更重要的是使我认识到勇于探索的实践精神是取得成功的前提。对此，谨向恩师表达深深的敬意和真挚的感谢。

感谢中国科技大学陈春华老师和袁庆丰同学等在测试方面给予的帮助！

感谢测试中心严睿文老师、王虎老师以及化学系吴杰颖教授、田玉鹏、金葆康教授等老师的无私指导！

感谢已毕业的丁爱民、蒋雪月、赵祖志、张自品，他们的言传身教为我顺利开展工作打下了良好的基础。感谢班级同学给了我许多的关心和帮助，他（她）们是：王雨、朱金苗、黄那春、沈金平、李小燕、程晓丽等同学。感谢本实验室程建军、吴科能、袁立军、刘道富、丁玉珍同学的关心和帮助，在此一并表示诚挚的谢意！

最后，要深深地感谢我的家人，是他们默默的关心和支持，给予了我面对各种困难的勇气和前进的动力！特别是我的妻子张敏女士，感谢她对我学习和工作的理解和支持，感谢她在生活上的关心和照顾！感谢出生不久的儿子刘羽西，他的到来给我带来无限欢乐！

衷心祝愿所有的人健康快乐！

刘 兵

2006 年 5 月于 安 大

硕士期间发表论文情况

1. Zhao-ming Xue **Bing Liu** Chun-Hua Chen “A theoretical study of electrical and electrochemical properties of dicyanomethylene derivatives of squaric acid”
Electrochimica Acta
2. 蒋雪月，程建军，刘兵，丁爱民，薛照明，“氮方酸光学性质的理论研究”
《阜阳师范学院学报》