

电解液添加剂氟代碳酸二乙酯的合成及其性能分析

刘 伟 (天津金牛电源材料有限责任公司, 天津 300400)

摘 要: 电解液添加剂对长期处于低温条件下的蓄电池有着很好的改良效果, 但氟代碳酸二乙酯的熔点较低, 运用到蓄电池电解液当中后也会减小蓄电池的温度使用范围。本文通过分析电解液添加剂氟代碳酸二乙酯的结构, 进一步分析了电解液添加剂氟代碳酸二乙酯的合成及其性能。

关键词: 电解液添加剂; 环状结构; 氟代碳酸二乙酯

当前, 一种新型的电解液添加剂氟代碳酸二乙酯得到广泛运用, 这种添加剂是经过相转移催化剂作用下的卤素反应合成的, 能够进一步提高收率, 进而增强改善电池放电性能的作用。

1 电解液添加剂氟代碳酸二乙酯的结构

电解液添加剂的使用是为了改变电池的放电性能, 一般的锂离子电池在放电反应过程中, 当温度过低时, 电池内部电解质的迁移效率就会减弱, 使得其放电性能逐渐降低, 因而要使用电解液添加剂来进行改善。氟代碳酸二乙酯是一种五环结构的物质, 该物质的熔点较锂离子电解液高, 为 18℃左右, 在锂离子电池中使用氟代碳酸二乙酯溶剂, 在很大程度上提高了锂离子电解液的凝固点, 在改善电池性能的同时, 会进一步缩小电池的可用温度范围, 因而需要对电解液添加剂氟代碳酸二乙酯进行改良, 主要使用氟化物来进行改良, 提高其温度适应性^[1]。

2 电解液添加剂氟代碳酸二乙酯的合成及其性能

2.1 合成实验分析

2.1.1 实验仪器与试剂

为了研究电解液添加剂氟代碳酸二乙酯的合成及其相关性能, 本文采用实验法来进行研究, 本次试验所使用的仪器包括气相色谱仪、高低温试验箱、核磁共振谱仪、手套箱以及高精度电池测试仪等, 其中气相色谱仪的型号为日本岛津公司进口 GC-2010Pro; 高低温试验箱的型号为 BTH-100; 核磁共振仪的型号为美国进口 400MHz 核磁共振仪。本次试验所使用的试剂包括: 自制质量分数为 99% 的一氯代碳酸二乙酯、纯度规格为分析纯的碳酸二乙酯、纯度规格为分析纯的氟化钾、自制质量分数为 98.5% 的甲基葫芦脲试剂、纯度规格为分析纯的冠醚 18 冠 6、纯度规格为分析纯的聚乙二醇 1000、电解液、锂片、三元镍钴锰材料、N-甲基吡咯烷酮以及聚偏氟乙烯等。

2.1.2 合成氟代碳酸二乙酯的过程

氟代碳酸二乙酯的合成是一种化学反应, 主要是一氯代碳酸二乙酯与氟化钾之间进行化反应, 生成氟代碳酸二乙酯和氯化钾物质。其具体的合成过程为, 将一氯代碳酸二乙酯作为原材料, 使用卤素交换法进行催化反应, 在这项实验中, 氟化钾被当作反应所需要的氟化试剂, 也可以使用氟化钠来进行反应, 这一类氟化试剂都属于无机物, 其性质是易溶于水且只溶于水相。而反应原材料一氯代碳酸二乙酯是一种只溶于有机溶剂的物质, 因而若是在有机溶剂中让两种物质进行反应, 是一件较为困难的事情, 为了使氟化钾和一氯代碳酸二乙酯能够有效反应, 需要采用一些相转移催化剂来进行反应催化, 有关合成氟

代碳酸二乙酯的相关研究中表明, 该反应所使用的相转移催化剂通常使用醚类化合物。在本次合成实验中, 最主要使用的相转移催化剂为甲基葫芦脲, 催化的一氯代碳酸二乙酯为普通的环链状, 其在有机溶剂中, 会在催化剂的作用下发生卤素交换合成反应, 对该实验在不同实验条件下的反应情况进行对比研究, 最终选择出最为合适的合成实验条件^[2]。

先取一氯代碳酸二乙酯 198g 放入到可搅拌的烧瓶当中, 然后取碳酸二乙酯溶剂 200g, 将其倒入烧瓶, 然后缓慢进行搅拌, 在搅拌的过程中同时缓慢加入甲基葫芦脲催化剂, 在搅拌到烧瓶物质混合均匀后开始加热烧瓶, 让其温度逐渐达到 75℃, 然后取 116g 的氟化钾粉末, 将粉末物质分为几个批次, 逐批加入到烧瓶中, 在这个过程中要持续保持烧瓶内的温度为 75℃, 在烧瓶内物质加热反应 3h 后停止加热, 静置烧瓶等待物质冷却, 冷却后再进行过滤并收集滤液。使用碳酸二乙酯溶剂对烧瓶内过滤后的固定物质进行洗涤, 然后再使用精馏技术除去洗涤过程中残留的多余溶剂, 最后再经过纯化处理得到 DEFC, 即直接乙醇燃料电池, 使用核磁共振仪对 DEFC 和 DECC 进行核磁共振, 得到核磁共振谱, 由分析可知, 越是靠近氟原子的氢原子, 其受到来源于氟原子的耦合作用越强, 而离氟原子较远的氢原子所受到的耦合效果就会减弱, 这项结论可以直接在核磁共振谱图上观察得出, 同样在碳谱上也有体现, 越是靠近氟原子的碳原子, 其受到的耦合作用越强。通过观察氟原子的谱图可以进一步确认这种结构, 比方说同碳氟氢, 会受到同碳氢与相邻位碳上的氢的共同作用, 因而可以列出多个峰值, 这也证明了氟化反应的选择性。

2.1.3 测试电化学性能

在实验合成结束后, 就要测试 DEFC 的电化学性能, 选择镍钴锰 NCM523 型号的三元材料作为电化学反应的正极材料, 主要是测试 DEFC 对充放电性能的影响, 将锂片作为该电化学反应的负极材料, 然后将正负极连接, 做成一个简易的扣式电池。然后制备正极材料浆, 主要使用 N-甲基吡咯烷酮物质作为主要溶剂, 粘结剂选择聚偏氟乙烯物质, 导电物质选择炭黑导电剂, 在制备过程中, 要保证正极浆料溶剂与粘结剂和导电剂之间的比例为 8:1:1, 其中使用的 N-甲基吡咯烷酮物质质量大概为正极三元材料质量的 5 倍左右, 然后使用磁力对 N-甲基吡咯烷酮溶剂进行充分搅拌成粘稠物质, 搅拌时长为 5h。搅拌完成后, 使用刮刀将浆料涂抹在三元铝片上, 然后将涂抹好的正极片放入到干燥箱当中干燥处理, 干燥完成后还要进行压片, 最终获得光滑且平整的正极片。使用碳酸二乙酯、碳酸乙

烯酯以及碳酸甲乙酯来制备电解液,其溶剂比例为4:3:3,然后将正负极外壳、正负极垫片、正负极片、弹片、隔膜以及电解液等按照特定的组装顺序组装为扣式电池,然后对该扣式电池进行测试,采用的测试仪器为电池测试系统和高低温试验箱,测试过程中将测试电压设定为4v左右,其电流密度设置为0.5c,将测试温度设置为-10~20℃。

2.2 不同条件对 DEFC 收率的影响

2.2.1 不同温度下 DEFC 收率的变化

分别在不同反应温度下研究 DEFC 收率情况,选择该反应能够进行的最低温度进行研究,投入的 DEFC 为 1mol,再投入 1.5mol 的氟化钾,400g 的碳酸二甲酯溶剂,然后不断搅拌并改变反应温度,探究不同温度对 DEFC 收率的影响。反应结果表明,当反应温度为 50℃以下时,反应进度极为缓慢,难以推进;当反应温度达到 80℃左右时,DEFC 收率最高,这时收率达到 5.5%左右,再进行生物,该收率开始逐渐下降,因此可以判断出该反应的最适温度。

2.2.2 不同相转移催化剂下 DEFC 收率的变化

控制其他条件不变,将反应温度调到最适温度 75℃,同样选择反应实验投入 1mol DEFC,再投入 1.5mol 的氟化钾,400g 的碳酸二甲酯溶剂,然后选择不同的相转移催化剂进行催化反应,观察催化剂对 DEFC 收率的影响。反应

结果表明,若不适用相转移催化剂,则该反应进行十分困难,其收率也仅为 5.5%;若是使用相转移催化剂进行催化反应,DEFC 收率会出现较大幅度的提升,而在几种不同的相转移催化剂的反应中,甲基葫芦脲的催化效果最佳,它能够使 DEFC 收率提高到 56%左右。

3 结论

综上所述,为了研究电解液添加剂氟代碳酸二乙酯的合成及其性能,本文采用实验法来进行研究,在相应反应条件下生成了加氟的氟代碳酸二乙酯,并研究了其结构的相关性能。由本文分析可知,合成氟代碳酸二乙酯使用的最适相转移催化剂为甲基葫芦脲试剂,该反应的最适温度为 75℃,改良合成后的氟代碳酸二乙酯使用温度范围得到扩充。

参考文献:

- [1] 程树国,胡朝锋,武大中.锂离子电池电解液功能性添加剂的设计及应用[J].化工管理,2021(01):66-67.
- [2] 张洪源,赵萃萃,许凤霞.电解液添加剂氟代碳酸二乙酯的合成及其性能研究[J].化学世界,2020,61(12):799-804.

作者简介:

刘伟(1987-),男,民族:汉,籍贯:天津市蓟州区,学历:大学专科;现有职称:中级工程师;研究方向:电解液配制研发。

(上接第 241 页)采样浓度较高,可以采用塑料气袋、注射容器等形式,直接对大气样品进行采集。在现场采样之前,为了防止其他气体混如进容器中,或者防止采样容器出现漏气问题,需要做好气密性的检查工作,保证采集样品的可靠性。

2.2.2.2 样品运输环节质量控制

采样技术人员在现场采样过程中,需要注意不同的采样样品需要在不同的环境中进行保存。如果长时间的放置采样样品,会受到物理因素、生物因素、化学因素等诸多方面的影响,导致样品的实际浓度发生明显变化,严重影响了检测分析结果的精准性。同时,保存样品的容器材质也会适当的吸收掉样品中的组成成分,这就需要技术人员选择合适的储存容器,再通过避光存储以及冷藏保存,并且,样品在送进实验室之后,如果不及时测量,需要将其保存在 4℃的冰箱中。

2.3 土壤采样的注意事项

我国地域辽阔,土壤的性质存在较大差异。因此,要事先做好前期的准备工作。在具体的土壤环境监测工作中,针对采样点的实际选择,要选择土壤类型鲜明的地区,且该地区的地形较为平坦,拥有良好的植被覆盖,这部分土壤就具有较强的代表性。通常情况下,采样点的布设工作是可以直接影响到土壤采样的准确性和代表性的。所以,在土壤环境采样工作中,最好是采用全面采样方式,根据采样目的和实际污染情况来布设采样点位。而且,在采样过程中,要详细的记录下土壤剖面的形态,并利用具塞磨

口玻璃瓶、具塞无色乙烯塑料瓶、特制牛皮纸袋来装取样品。

3 结语

综上所述,在环境监测现场采样过程中,采用的采样技术、采样方式、仪器设备的不同,都会导致采样质量支架存在较大差别。所以,整个采样环节都要立足于实际情况,根据不同的检测项目和采样需求,有针对性的对采样问题进行全面分析,采用有效措施做好采样问题的处理,严格遵循相关采样注意事项,保证采样数据的准确性和可靠性。

参考文献:

- [1] 赵广.环境监测现场采样问题及注意事项探讨[J].环境与发展,2019,v.31;No.156(07):147-147+149.
- [2] 胡瑞丰.环境监测现场采样问题及注意事项分析[J].资源节约与环保,2016(05):097-097.
- [3] 钟文成.环境监测现场采样仪器设备的期间核查问题研究[J].环境与发展,2020,v.32;No.166(05):168-169.
- [4] 孙维娟.环境监测现场采样问题及注意事项解析[J].大众标准化,2020,No.314(03):069-070.
- [5] 靳志芳.环境监测现场采样问题及注意事项解析[J].环境与发展,2017,29(10):158-159.

作者简介:

张晓斌(1994-),男,山西太原人,本科,2018年毕业于山西农业大学信息学院环境设计,技术职称无,从事职业病防治监测、环境监测、采样。