

申請日期	87 年 8 月 3 日
案 號	87112762
類 別	C07F 1/02



A4
C4

433803

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	製備包含全氟烷-1-磺醯基(全氟烷磺醯基)醯亞胺-N-磺醯基之醯替甲烷, 醯亞胺及磺酸鹽之方法, 以及全氟烷-1-N-(磺醯基雙(全氟烷磺醯基)醯替甲烷]
	英 文	Method for preparing perfluoroalkane-1-sulfonyl(perfluoroalkylsulfonyl)imide-N-sulfonyl-comprising methanides, imides and sulfonates, and perfluoroalkane-1-N-[sulfonylbis(perfluoroalkylsulfonyl) methanides]
二、發明人 創作	姓 名	(1) 彼德·薩托瑞 Sartori, Peter (2) 魯夫·裘斯克 Juschke, Ralf (3) 優度·海德 Heider, Udo
	國 籍	(1) 德國 (2) 德國 (3) 德國
	住、居所	(1) 德國達木士塔法蘭克福特路二五〇號 Frankfurter StraBe 250, 64293 Darmstadt, Germany (2) 德國達木士塔法蘭克福特路二五〇號 Frankfurter StraBe 250, 64293 Darmstadt, Germany (3) 德國達木士塔法蘭克福特路二五〇號 Frankfurter StraBe 250, 64293 Darmstadt, Germany
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 麥克專利有限公司 Merck Patent GmbH
	國 籍	(1) 德國
	住、居所 (事務所)	(1) 德國達木士塔法蘭克福特路二五〇號 Frankfurter StraBe 250, 64293 Darmstadt Germany
	代 表 人 姓 名	(1) 克利斯汀·佛萊明 Flamig, Christian

裝

訂

線

爬438803

申請日期	87 年 8 月 3 日
案 號	87112762
類 別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		
一、發明 新型名稱	中 文	
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	(4) 維克·希拉雷斯 Hilarius, Volker
	國 籍	(4) 德國
	住、居所	(4) 德國達木士塔法蘭克福特路二五〇號 Frankfurter Straße 250, 64293 Darmstadt, Germany
三、申請人	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

裝

訂

線

№ 43 88 03

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6

B6

本案已向：

國 (地區) 申請專利，申請日期：

案號：

， ☐ 有 ☐ 無主張優先權

德國

1997 年 8 月 6 日 197 33 948.4

☒ 有主張優先權

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

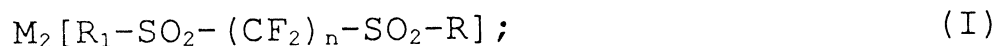
訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

本發明係關於式 I 化合物



(其中

R 爲 $C(SO_2R_F)_2$, $N(SO_2R_F)$, O ,

R_1 爲 $C(SO_2R_F)_2$, $N(SO_2R_F)$

R 與 R_1 各自互不相關, 其中

R_F 爲 (C_xF_{2x+1}) ,

M 爲由以下各離子中選出之相對離子: Li , Na , K ,

Cs , Rb , $Be_{1/2}$ 及 $Mg_{1/2}$, $Sr_{1/2}$, $Ba_{1/2}$,

n 爲 1 , 2 或 3

且

x 爲 1 , 2 , 3 或 4) ,

其製備方法、其作為鋰電池電解質系統電導鹽的用途、內含式 (I) 化合物之鋰電池電解質及內含相同電解質的鋰蓄電池。

文獻中揭示的鋰化合物, 例如 $Li[CF_3CSO_3]$ (三氟甲烷磺醯酸鋰), 因其製備方法簡單而可由市面購得。不過, 其相同化合物並不適用於蓄電池, 此乃因其在典型非質子溶劑中的電導性過低所致 (Volkov, O.V.; Skudin,

A.M.; Ignat'ev, N.V.; Soviet Electrochemistry, 1992, 28, 1527)。相反的, 參 (三氟甲基磺醯基) 醯替甲烷鋰 ($Li[C(SO_2CF_3)_3]$) 及雙 (三氟甲基磺醯基)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(2)

鹽亞胺鋰 ($\text{Li}[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]$) 在非質子溶劑中具有良好溶解度及電導性 (Levy, S.C.; Cieslak, W.R.; "Review of 鋰-Ion Technology", Sandia National Laboratories, Exploratory Cell Dept. 2223, Albuquerque, NM 87185-0614, 1994; Dominey, L.A.; "Anodic 腐蝕性 Processes Relevant to 鋰 Cell Employing High 電壓 Cathodes", Proc. 10th Int. Seminar on Prim. and Second. Cell Tech. and Appl., Florida Educational Seminars, Inc. Boca Raton, Fl, 1993)。不過，這些化合物也僅在某些條件下才能適用於鋰電池，因為 $\text{Li}[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]$ 具有高腐蝕性 (Levy, S.C.; Cieslak, W.R.; "Review of 鋰-Ion Technology" Sandia National Laboratories, Exploratory Cell Dept. 2223, Albuquerque, NM 87185-0614, 1994)，且 $\text{Li}[\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3]$ 中的鋰含量低 (含量為 1.66%)。

US-A-5514493 也揭示利用組合磺醯酸鹽、磺醯基鹽亞胺及磺醯基鹽替甲烷與全氟嗎福啉，全氟六氫吡啶及全氟化全氟化胺而產生具有較佳電解質性質的系統，特別是有關其腐蝕性。適當的組合會提供雙陰離子系統。其它作者也曾提及類似組合物的雙陰離子系統 (Razaq et al., Case Cent. Electrochem. Sci., Case Western Reserve Univ., Cleveland, OH, USA Report(1989), GRI-89/0025; Order No. PB89-178768, 214 pp. Avail.: from Geov. Rep. Announce. Index(U.S.) 1989, 89(12), Abstr. No. 932, 62

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

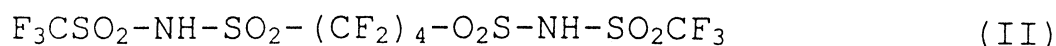
裝

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(3)

1; A.J. Appleby et al. Cent. Electrochem. Syt. Hydrogen Res., Texas A and M Univ. 系統, College Station, TX, 77843-3402, USA, Morgantown Energy Technol. Cent., [Rep.] DOE/METC(U.S. Dep. Energy), 1991 DOE/METC-91/6120, Proc. Annual Fuel Cells Contract. Rev. Meet. 3rd, 1991, 169-177)。Razaq et al.在燃料電池的報告中提及式(I I)之橋聯 α, ω -全氟烷-雙[磺醯基三氟甲磺醯基磺亞胺]。



其後在文獻中(D. D. DesMarteau, "新穎 Perfluorinated Ionomers and Ions", Proceedings of international conferences on Fluorine Chemistry 27-30 July 1994, Kyoto, Japan)則提出式(I I)化合物的性質,其中所描述的是雙亞胺二鎔的結晶構造。顯然此種極強的酸(類似於典型 $\text{Li}[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]$)在非質子溶劑中具有良好的電導性。加入較長的全氟化烷鏈(如: $-(\text{CF}_2)_4-$)會造成腐蝕性降低。不過會因此而對其它性質有不良的影響,例如陽離子電導性及所具有的電流強度。

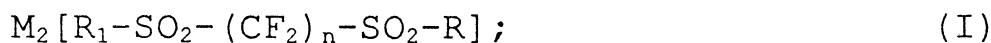
因此本發明的目的即在提供一種適用的鋰鹽,其鋰含量充足,具有腐蝕穩定性,其陽離子電導性優於現今習知的同類型鋰鹽,同時,不會因陰電荷以反相移動而造成不利的逆電位。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (4)

此目的係以新穎的式 (I) 化合物達成：



(其中

R 爲 $C(SO_2R_F)_2$, $N(SO_2R_F)$, O ,

R_1 爲 $C(SO_2R_F)_2$, $N(SO_2R_F)$

R 與 R_1 各自互不相關，其中 R_F 爲 (C_xF_{2x+1}) ,

M 係爲由以下各離子中選出之相對離子：Li , Na , K

, Cs , Rb , $Be_{1/2}$, 及 $Mg_{1/2}$, $Sr_{1/2}$,

$Ba_{1/2}$,

n 爲 1 , 2 或 3

且

x 爲 1 , 2 , 3 或 4) ,

及其製備方法、以其在電解質系統中作爲鋰電池電導鹽

之用途、及以作爲鋰電池電解質 (包含式 (I) 化合物)

及以作爲內含相同電解質的鋰蓄電池而達成。

與本發明相關而用以製備上述式 (I) 化合物的方法，其特色在於：

a) 將全氟烷基磺醯基與溶於非質子性溶劑的氨反應，

b) 所生成的氨則與溶於水中的鈉反應生成對應的鈉鹽，

c) 此鈉鹽與 $(Me_3Si)_2NH$ 反應、經加熱而產生全氟烷基磺醯基三甲基矽烷基醯胺鈉 (式 (III))

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

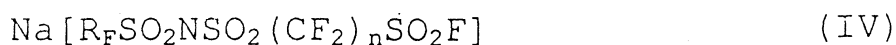
訂

五、發明說明 (5)



其中 R_F 定義如上述，

d) 後者再與 1, n-烷-雙(磺醯基氟)反應而產生全氟烷-1-氟磺醯基-N-三氟甲基磺醯基醯亞胺鈉(式(IV))



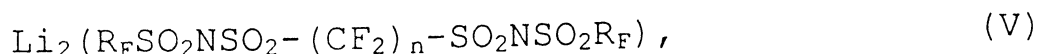
其中

n 為 1, 2 或 3 且

R_F 如上述定義，

後者可

e) 與鈉全氟烷磺醯基三甲基矽烷基醯胺(式(III))反應，經連續於酸性醚溶液、KOH水溶液中行雙重分解反應而轉化成雙醯亞胺二鋰(式(V))



其中

n 為 1, 2 或 3 且

R_F 如上述定義，或

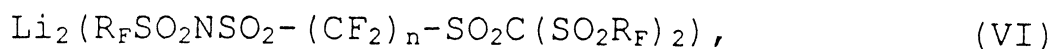
f) 使一當量與經二鋰化的雙(全氟烷磺醯基)甲烷反應，並將反應生成物經過適當的處理步驟和雙重分解而製備出 亞胺 替甲烷二鋰(式(VI))，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(6)



其中

n 為 1, 2 或 3 且

R_F 如上述定義, 或

g) 與鹼性的鋰鹽反應並與鹵化鋰進行雙重分解以製備出全氟烷-1-磺醯基(全氟烷磺醯基)磺亞胺-N-磺醯酸鹽(式VII)



其中

$n = 1, 2$ 或 3 且

R_F 如上述定義。

本發明同時係關於製備式(I)化合物之方法, 其中 R_1 和 R 相同, 均代表 $(\text{C}(\text{S.O}_2\text{R}_\text{F})_2)$, 其特性在於

a) 雙(全氟烷磺醯基)甲烷在非質子性有機溶劑中(由四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃及二乙基醚中選出)、於 -10°C 至 $+50^\circ\text{C}$ (較佳者為 $10-25^\circ\text{C}$) 下進行鋰化, 並與 α, ω -全氟烷雙(磺醯基氟)(式(VIII))反應,



其莫耳比介於 $1:0.3 \sim 1:0.5$, 其溫度介於

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

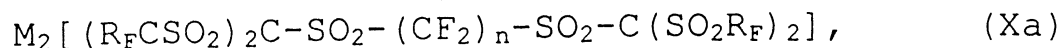
訂

五、發明說明(7)

- 10 ~ + 50 °C，較佳者為 20 ~ 30 °C，且

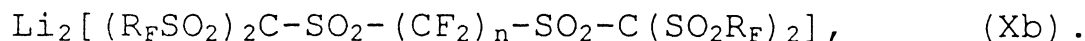
b) 依序在無機酸溶液中反應，分離出溶劑，以鹼溶液中的銨鹽引發轉化而成為對應的雙陰離子，後者可再經純化，

c) 雙陰離子在有機溶劑中（由二乙基醚、二丁基醚及 2-甲基四氫呋喃中選出）先以無機酸處理（較佳者為鹽酸）再經於氫氧化鋰水溶液中反應而轉成所要的二銨金屬雙醯替甲烷（式（Xa））



其中 R_F 及 n 如上述的定義。

特定言之，本發明係關於對應的二鋰化合物（式（Xb））



本發明之方法係利用四階段合成方式由三氟甲基磺醯基氟和氨形成第一中間物



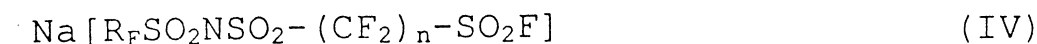
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

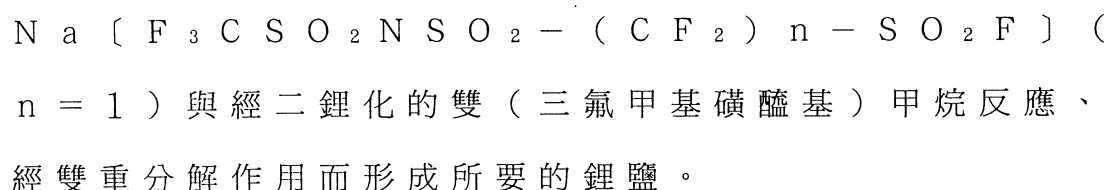
五、發明說明(8)

以製備所要的下一步中間物



製備此鹽時僅須使用一部份先前所生成的 [$\text{R}_\text{F}-\text{SO}_2-\text{N}-\text{SiMe}_3$] 鈉鹽，因 $\text{Na}[\text{R}_\text{F}\text{SO}_2\text{NSO}_2-(\text{CF}_2)_n-\text{SO}_2\text{F}]$ 依循標準方法以大致等莫耳量之 $\text{Na}[\text{R}_\text{F}-\text{SO}_2-\text{N}-\text{SiMe}_3]$ 轉化成式 (V)，如： $\text{Li}_2[\text{F}_3\text{CSO}_2\text{N}-\text{SO}_2-\text{NSO}_2\text{CF}_3]$ ，其中，式 (I) 之 $\text{R} = \text{N}(\text{SO}_2\text{R}_\text{F})$ ， $\text{R}_\text{F} = \text{CF}_3$ ， $\text{M} = \text{Li}$ ， $n = 1$ 。

相反的，製備醯亞胺醯替甲烷二鋰的混合組成物時，係將如：等莫耳量之



本發明之式 (I) 化合物同時包括醯亞胺磺醯酸二鋰 (式 (VII))。此種化合物可用單陰離子之 $\text{Na}[\text{R}_\text{F}\text{SO}_2\text{NSO}_2-(\text{CF}_2)_n-\text{SO}_2\text{F}]$ ($n = 1$ ， $\text{R}_\text{F} = \text{CF}_3$) 製備於水液中以適當的鹼進行皂化反應而產生對應的雙陰離子。適用於皂化反應者係選自 Li_2CO_3 和 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 或其它鹼性鋰鹽。醯亞胺磺

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

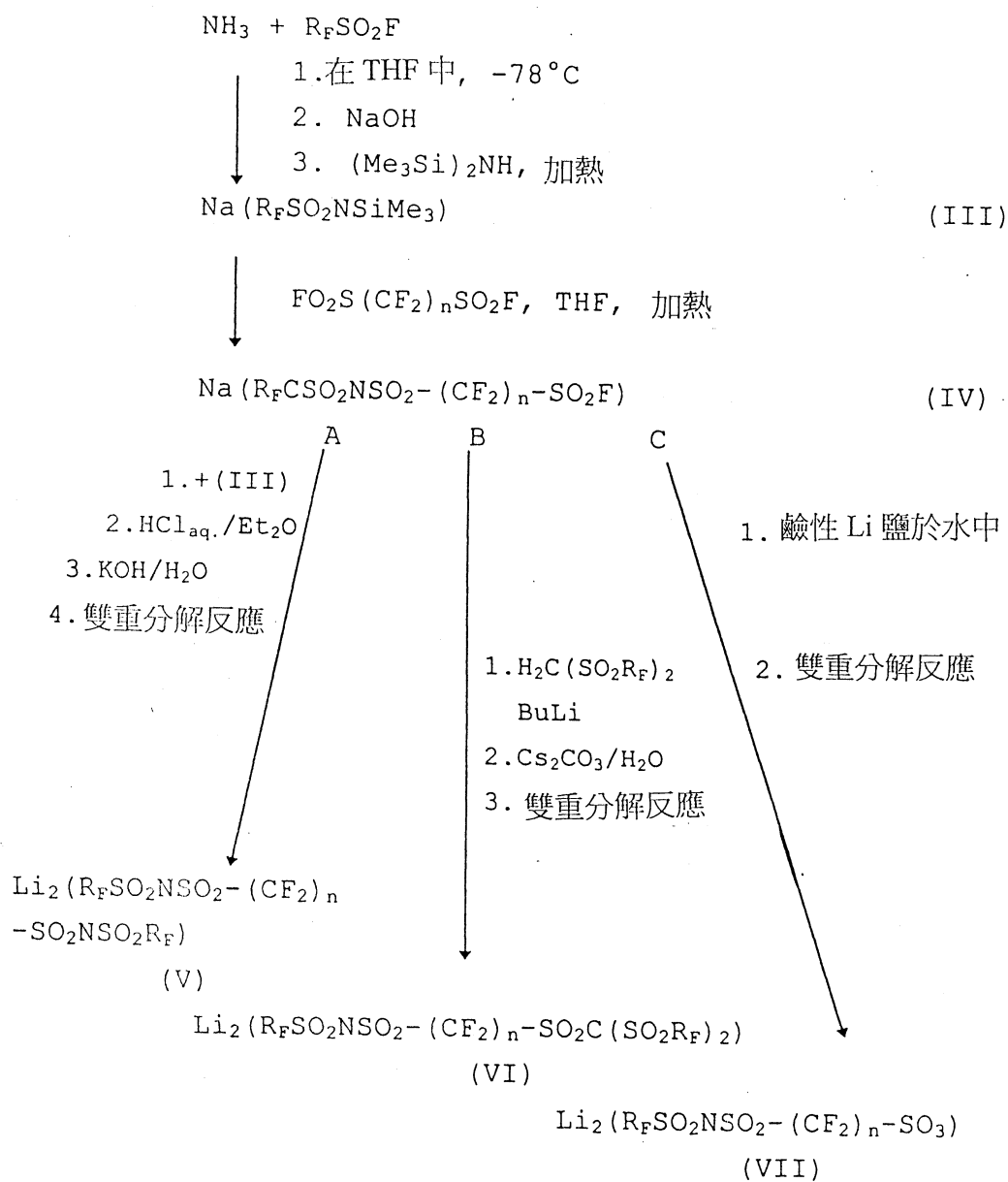
裝

訂

五、發明說明(9)

醯酸二鋰可以用鹵化鋰、較佳者為氯化鋰進行雙重分解而產生。

因此本發明係關於一種以下圖代表之方法，以本發明之鋰化合物為例：



實驗步驟圖 1

如上述之實驗步驟圖所示，製備式 (III) 化合物係以

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (10)

三階段進行。頃發現，第一反應步驟無須如 DesMarteau(D.D. DesMarteau, M. Witz, J. Fluorine Chem. 1991, 52, 7)所述在液態氮下進行，而可在非質子性溶劑中（如四氫呋喃）於較高溫度下進行。在氮與全氟烷磺醯基氟反應完全後（該反應在溫度 -100 和 -50°C 之間進行，特定言之在 -78°C ，於非質子性溶劑中），所生成的氮即轉化成鹼金屬鹽，較佳者為鈉鹽。由實驗顯示，反應無須如文獻所言在醇溶液中進行，與鹼金屬氫氧化物之反應（較佳者為與氫氧化鈉）可在水溶液中以簡單方式進行。其後式（III）化合物可以簡單方式、用在雙（三甲基矽烷基）胺之存在下受熱的全氟烷磺醯基胺鹼金屬鹽生成。

隨後式（III）化合物與 α, ω -全氟烷雙（磺醯基氟）（式（VIII））之反應



其中 n 為 $1-3$ ，

可在溫度 $40-70^{\circ}\text{C}$ 下加熱（較佳者為 $65-70^{\circ}\text{C}$ ）、於非質子性溶劑中，製備出高產量的式（IV）化合物（ $\text{Na}[\text{R}_f-\text{SO}_2-\text{N}-\text{SO}_2(\text{CF}_2)_n-\text{SO}_2\text{F}]$ ）。這些鈉〔三氟甲基磺醯基- α, ω -全氟烷雙（磺醯基氟）胺〕的產量可達 90% 。適用於此反應之溶劑包括：2-甲基四氫呋喃，3-甲基四氫呋喃、四氫呋喃或其它環狀醚。反應以在四氫呋喃下進行較佳。

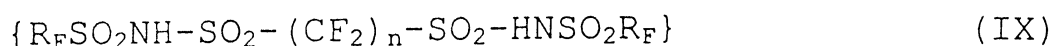
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明 (11)

根據文獻中的方法，如先前所述，可用式 (IV) 化合物製備新穎的式 (V) 之鋰化合物。頃發現，當 α ， ω - 全氟烷 - 雙 (磺醯基氟) 鏈長增加，式 (IV) 化合物與式 (III) 化合物之反應產率將降低。將雙磺亞胺二鋰 (式 V，其中 $n = 1$) 純化並分離後，其產量約為 60 %，然而對應的雙磺亞胺 (其中 $n = 3$) 的產率僅有 40 %。

特定言之，式 (V) 化合物係在非質子性溶劑 (由環狀醚中選出，較佳者為哌喃，即 (+) - 3 - 甲基四氫哌喃) 中、在溫度介於 100 - 110 °C 之下與式 (III) 化合物 (用量超過 10 - 20 %) 反應的式化合物 (IV) 製備。以無機酸溶液、較佳者為含有鹽酸水溶液的二乙醚溶液處理，產生式化合物 (IX)：



其中 n 為 1，2 或 3。

完成純化過程之後 (較佳者為以昇華方法)，便以內含鉀離子的鹼性溶液 (較佳者為氫氧化鉀溶液) 轉化成對應的二鉀鹽，再以鹵化鋰 (由 LiCl、LiI 及 LiBr 中選出，較佳者為氯化鋰) 在非質子性有機溶劑 (如：四氫呋喃或 1，3 - 二酮茂烷 … …) 進行雙重分解以製備成二鋰雙磺亞胺 (式 (V))。

由上述圖可顯示，本發明之方法同時係關於製備新穎

五、發明說明 (12)

全氟烷 1 - 磺醯基 (全氟烷磺醯基) 醯亞胺 - n - 磺醯基 - 雙 (全氟烷磺醯基) 醯替甲烷及醯亞胺醯替甲烷二鋰的混合組合物 (式 (VI)) 。

製備這些化合物時，雙 (全氟烷磺醯基) 甲烷係在非極性的非質子性溶劑 (由四氫呋喃及 2 - 甲基四氫呋喃中選出) 中以及在溶劑 (如：環己烷、n - 己烷或其它環狀或非環狀烴系) 中的丁基鋰或甲基鋰在 $-10 - 30^{\circ}\text{C}$ 、較佳者為 $10 - 20^{\circ}\text{C}$ 之溫度下進行二鋰化。其後續反應即 a) 與在非質子性溶劑 (由環狀醚中選出，尤其是四氫呋喃) 中等當量的式 (IV) 化合物反應，其溫度介於 $0 - 50^{\circ}\text{C}$ ，較佳者為 $20 - 30^{\circ}\text{C}$ ，

b) 再以在有機溶劑 (由醚、較佳者為二乙基醚或二丁基醚中選出) 中的無機酸處理，特別是鹽酸，

c) 用一般習知的方法予以純化，特別是蒸餾方法，

d) 以鹼性的銫鹽 (由 CsOH 及 Cs_2CO_3 中選出，較佳者為碳酸銫) 雙重分解，較佳者為以再結晶方法再次純化，

e) 以鹵化鋰進行進一步的雙重分解而製備成醯亞胺醯替甲烷二鋰的混合組合物 (式 (VI))。在純化之後，預期的生成物產率約 $25 - 35\%$ 。

如實驗步驟圖中所顯示，本發明同時係關於醯亞胺磺醯二鹼金屬鹽之製備方法，特定言之為醯亞胺磺醯二鋰 (式 (VII))。由實驗顯示，化合物可利用對應的單陰離子 (式 (IV)) 以皂化作用製備。因此可使用鹼性鋰鹽 (由

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

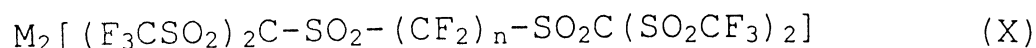
裝

訂

五、發明說明 (13)

L i O H * H ₂ O 及 L i ₂ C O ₃ 中選出) 的水溶液。此反應以用氫氧化鋰溶液較佳；明確而言，先將水溶液中的單陰離子加入為初電荷，再將以鹼性鋰鹽以介於等莫耳至 1 . 5 倍的量加入。皂化作用係在昇高的溫度下進行，特別是在沸騰的溫度。視需要可在反應溶液中加入活性碳以去除雜質。於簡單的過程中，在過濾之後可去除水以便產生反應生成物，再經皂化而製備二鋰鹽。所生成的皂化反應生成物於非質子性溶劑（由醚系、四氫呋喃及 1，3 - 二噁茂烷中選出，較佳者為四氫呋喃）中處理，與鹵化鋰以介於等莫耳至 1 . 5 倍的數量混合，再溶於非質子性有機溶劑中，較佳者為與溶解皂化反應生成物的相同溶劑，再於 20 至 40 °C 溫度（以室溫較佳）下攪拌一段時間。鹵化鈉形成沉澱物，可用簡單方法予以分離，例如過濾或其它精於本技藝之人士所習知之方法。在移除溶劑之後（較佳者為真空蒸餾法），可生成預期的鹽亞胺磺酸二鹼固體，產率至少有 98 %。

根據式 (I)，本發明亦係關於以經氟化的烷鏈橋聯的對稱雙 替甲烷 (式 (X))



其中 M， n 和 R_F 如上述的定義，及其製備方法。

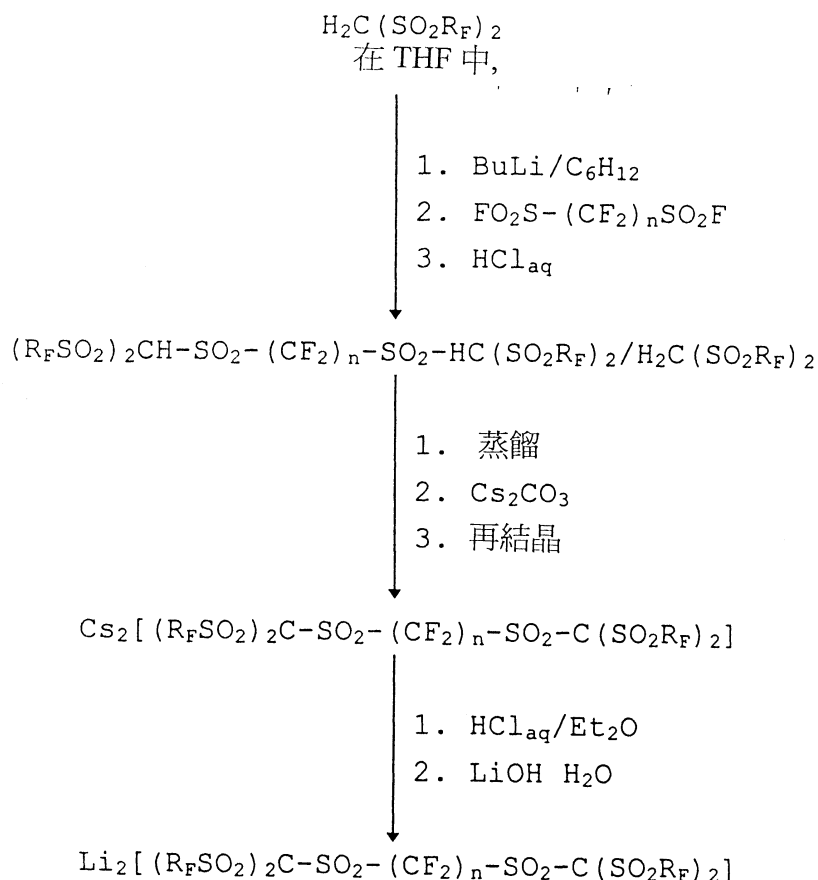
由實驗顯示，化合物可用簡單方法製備，如下列以對應鋰鹽為實例的實驗步驟圖 2。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (14)



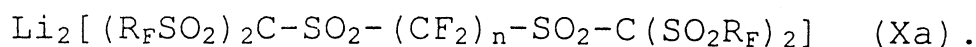
實驗步驟圖 2

雙(全氟烷磺醯基)甲烷在非質子性溶劑(由環狀醚中選出,較佳者為四氫呋喃)中處理,以烷基鋰(如:丁基鋰、甲基鋰,以已知的方法製備並溶於烴中,如環己烷)加以鋰化。另外,反應也可與烷基-Mg化合物進行。此種鋰化反應可在溫度介於0-50℃之間進行,以溫度介於10-25℃較佳。其後再與上述的式(VIII)α,ω-全氟烷雙(磺醯基氟)反應,其中n可具有特定意義。此反應物的用量係為莫耳分率介於1:0.3~1:0.5。反應係在環狀或非環狀醚中進行,以四氫呋喃較佳,其溫度介於10-50℃。特佳的產率係在溫度範圍

五、發明說明 (15)

25 - 30 °C 之間達到。

所生成的生成物在以無機酸溶液處理（較佳者為鹽酸溶液）並將未反應的原料移除後，即用銨鹽（在溶液中是鹼性的，溶液是由 Cs_2CO_3 及 CsOH 中選出）轉化成對應的雙陰離子，並可視需要在初步處理純化過程後繼續處理（例如：再結晶或其它精於本技藝之專業人士所習知的方法），在由二乙基醚及二丁基醚中選出的有機溶劑中以無機酸（較佳者為鹽酸）處理，並以氫氧化鋰水溶液處理而轉化成預期的鹽，例如：二鋰雙醯替甲烷（式（Xa））



要將雙醯替甲烷二鋰釋出可用之方法，特定言之，係用等莫耳氫氧化鋰或其含水物。欲改變其反應平衡，可使用過量的氫氧化鋰。

因此，本發明也係關於式（I）化合物之鈉鹽、鉀鹽及銨鹽。

特定言之，本發明之化合物中 R_F 經氟飽和的自由基：三氟甲基，戊氟乙基，i-及n-七氟丙基，i-，n-，t-九氟丁基。

特定言之，本發明係關於式（I）化合物之鋰鹽

- a) $\text{Li}_2[(\text{F}_3\text{CSO}_2)_2\text{C}-\text{SO}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_2-\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]$
- b) $\text{Li}_2[(\text{F}_3\text{CSO}_2)_2\text{C}-\text{SO}_2-(\text{CF}_2)_2-\text{SO}_2-\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]$
- c) $\text{Li}_2[(\text{F}_3\text{CSO}_2)_2\text{C}-\text{SO}_2-(\text{CF}_2)_3-\text{SO}_2-\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]$
- d) $\text{Li}_2[\text{F}_3\text{CSO}_2\text{N}-\text{SO}_2-\text{CF}_2-\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]$
- e) $\text{Li}_2[\text{F}_3\text{CSO}_2\text{N}-\text{SO}_2(\text{CF}_2)_2\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]$

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明 (16)

- f) $\text{Li}_2[\text{F}_3\text{CSO}_2\text{N}-\text{SO}_2-(\text{CF}_2)_3-\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]$
- g) $\text{Li}_2[\text{F}_3\text{CSO}_2\text{N}-\text{SO}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_2-\text{N}-\text{SO}_2\text{CF}_3]$
- h) $\text{Li}_2[\text{F}_3\text{CSO}_2\text{N}-\text{SO}_2-(\text{CF}_2)_2\text{SO}_2-\text{N}-\text{SO}_2\text{CF}_3]$
- i) $\text{Li}_2[\text{F}_3\text{CSO}_2\text{N}-\text{SO}_2-(\text{CF}_2)_3\text{SO}_2-\text{N}-\text{SO}_2\text{CF}_3]$
- j) $\text{Li}_2[\text{F}_3\text{CSO}_2\text{N}-\text{SO}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_3]$
- l) $\text{Li}_2[\text{F}_3\text{CSO}_2\text{N}-\text{SO}_2-(\text{CF}_2)_2\text{SO}_3]$
- m) $\text{Li}_2[\text{F}_3\text{CSO}_2\text{N}-\text{SO}_2-(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3]$

頃發現，此新穎化合物極為穩定。例如，乾燥貯存在溫度約 100°C 下不會導致分解。僅於溫度高於 200°C 以上時才會顯示出代表分解的變色現象。即使貯存於溶液下，例如在四氫呋喃或乙腈有機溶劑中，歷經貯存數週後也不曾顯示顏色變化或分解生成物。若無其它因素，本發明之新穎化合物顯然適用作為鋰蓄電池非水溶性電解質中的電導鹽。

此種電解質及有機鋰鹽（包括本發明之化合物）尚含一種或多種非水溶性有機溶劑及另外一種附加的添加劑。此種電解質更明確而言，其成分及鋰蓄電池之運作模式係為熟諳此技藝之人士所習知。本發明之化合物的應用完全和此運用習知之鋰化合物類似。本文中，本發明之化合物因此具有極高的穩定性。對應的電池具有優異的電容特性及電壓穩定度，操作時並無限制，充電放電循環次數高出一般水準。

循環電壓實驗中，其中鋁係作為與鋰電極相對的作功

五、發明說明 (17)

電極，尤其可顯示出新穎二鋰雙醯替甲烷在非質子溶劑中具有非常良好的電導性。此外，其可降低鋁製電流收集器的腐蝕性，同時就分解反應而言其本身也很安定。特別是這些鹽類對鋁有鈍化或保護效應。本發明之化合物（式（I））可在原電池和蓄電池中作為電導鹽，因而在電解質中可充作界面活性鹽。

如同上述，特別說明的鋰鹽特別適用作為電解質中的電導鹽。尤其是本文中這些鹽類的優點係視製備成的鹽類中之鋰含量。至今為止，在文中提及的鋰電導鹽中以醯亞胺磺醯酸二鋰（式（VII））的鋰含量 3.91% 最高。此外，此依本文之方法所製備的鹽產量高。例如，皂化作用及其後的雙重分解幾乎可定量進行。即便是製備用的化合物（式（IV））其產率可高達 90% 以上，因此在製備這些電導鹽時原料的流失基本上非常低。

表 1：各種鋰電導鹽之鋰含量

化合物	Li含量[%]
$\text{Li}[\text{PF}_6]$	4.57
$\text{Li}[\text{N}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2]$	2.42
$\text{Li}[\text{C}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3]$	1.66
$\text{Li}_2[\text{F}_3\text{CSO}_2\text{N}-\text{SO}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_3]$ (VIIa)	3.91
$\text{Li}_2[\text{F}_3\text{CSO}_2\text{N}-\text{SO}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_2-\text{NSO}_2\text{CF}_3]$ (Va)	2.86
$\text{Li}_2[\text{F}_3\text{CSO}_2\text{N}-\text{SO}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_2-\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]$ (VIa)	2.25

下列實施例是用以闡明本發明，並對本發明作進一步

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (18)

的了解，所以不宜視之爲一般技藝而用此類實施例來限制本發明之範圍。

實施例

實施例 1 三氟甲基磺醯基醯胺



在配備著多圈冷凝管及內溫度計（溫度 -78°C ）且冷卻至 -78°C 的 500 mL 三頸燒瓶中裝有以氣體輸入管輸入的無水氨，使其冷凝至體積 70 mL，再逐滴緩緩的加入 200 - 250 mL THF。再次將 THF / NH_3 溶液冷卻至 -78°C 後，將 68 g 三氟甲烷磺醯基氟（0.45 mol）（可依 J. Chem. Soc. (1956) 17 中之方法製備）以氣體輸入管在約 2 小時內輸入。此高度放熱反應中，在鉍醯胺產生時所生成的氟鉍便沉澱下來。此反應完成後，便將懸浮液加熱至室溫而蒸發其餘的氨。將沉澱物用抽氣方式過濾，而其餘的無色溶液便在迴旋蒸發器中濃縮。粗生成物以昇華方法在高速真空下純化。

產量：62.8 g (0.42 mol) 或 93% ($M = 149.09 \text{ g mol}^{-1}$) ($\text{CH}_2\text{F}_3\text{NO}_2\text{S}$)

M.P. : 118°C (Lit.: 119°C) [48 ;

GRAMSTADT AND HAZELDINE]

b.p. : $60 - 70^\circ\text{C}$ (0.01 torr)

^1H NMR (CD_3CN , 500.13 MHz, 20

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (19)

w t %)

$\delta = 6.24$ (b)

$^{13}\text{C} - \text{NMR}$ (CD_3CN , 125.76 MHz , 20 w t %)

$\delta = 120.94$ (quat, $^1\text{J}_{\text{CF}} = 319.0 \text{ Hz}$)

$^{19}\text{F} - \text{NMR}$ (CD_3CN , C_6F_6 外部 , 470.59 MHz , 20 w t %)

$\delta = -80.89$ (s)

I R (K B r pellet) :

$\nu = 3388$ (s) , 3277 (s) , 1523 (s) , 1360 (v s) , 1235 (w) , 1191 (v s) , 1154 (w) , 1043 (w) , 955 (w) , 931 (m - b) , 564 (m) , 490 (m - b)

M S (E I , 70 eV , 35°C)

$m/e = 150$ (2% , M^+H^+) , 133 (19% ,

$\text{F}_3\text{C} - \text{SO}_2^+ -$) , 80 (100% ,

$\text{SO}_2 - \text{NH}_2^+ -$) , 69 (100% , CF_3^+) ,

64 (60% , SO_2) , 48 (28% , SO^+) 及其他片段。

實施例 2

鈉三氟甲基磺醯基醯胺

$\text{Na} [\text{F}_3\text{C} \text{SO}_2 \text{NH}]$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (20)

將內含 149 g (1 . 0 m o l) 三氟甲烷磺醯基醯胺 / 300 m L 昇華水 A 的懸浮液與 40 g (1 . 0 m o l) 氫氧化鈉小心地混合成清澈、無色溶液。攪拌 30 分鐘之後，在水壓下將溶劑移除，並在 80 °C 下以高速真空乾燥此無色殘留物。

產量：170 . 12 g (0 . 99 m o l) 或 99 % 之產率

(C H F ₃ N N a O ₂ S) (171 . 07 g m o l - 1)

估算值：C 7 . 02 % N a 13 . 45 %

實際值：C 7 . 05 % N a 13 . 43 %

I R (K B r 丸) :

v = 3348 (s) , 3295 (s) , 3287 (s) , 1295 (s t) , 1275 (s t) , 1250 (v s) , 1178 (v s) , 1089 (m) , 1069 (m) , 998 (s) , 639 (m) , 618 (m) , 574 (m) , 513 (m) , 483 (m)

實施例 3

鈉三氟甲基磺醯基三甲基矽烷基醯胺

N a [F ₃ C S O ₂ N S i M e ₃]

將 42 . 8 g (250 m m o l) 三氟甲烷磺醯基醯胺鈉 / 800 m L 六甲基二矽氮烷 (H M D S) 溶液回流蒸餾約 2 小時，直至無氮釋出為止。其後於在水壓下將將

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (21)

溶劑移除，其殘餘的無色及易於水解的殘留物即在 80 - 90 °C 下以高速真空乾燥。

產量：60.0 g (247 mmol) 或 99 % (M = 243.6 g · mol⁻¹)

(C₄H₉F₃NNaO₂SSi)

¹H - NMR (CD₃CN , 500.13 MHz , 20 wt %)

δ = 0.04 (s)

¹³C - NMR (CD₃CN , 125.76 MHz , 20 wt %)

δ = 2.25 (s) , 122.64 (quat , ¹J_{CF} = 324.6 Hz)

¹⁹F - NMR (CD₃CN , C₆F₆ 外部 , 470.59 MHz , 20 wt %)

δ = -78.23 (s)

²⁹Si - NMR = (CD₃CN , 99.36 MHz , 20 wt %)

δ = -5.82 (s)

IR (KBr pellet) :

ν = 2960 (m) , 2903 (w) , 1277 (s) , 1251 (vs) , 1231 (vs) , 1205 (vs) , 1171 (s) , 1145 (s) , 1059 (vs) , 989 (m) , 840 (vs) , 762 (m) , 730 (w) , 712 (m) , 692 (w) ,

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (22)

6 2 0 (w) , 5 7 9 (m) , 5 4 8 (w) , 5 2 3 (w) , 4 8 9 (w) , 4 8 3 (w) , 4 7 6 (w) , 4 7 1 (w) , 4 6 2 (w) , 4 2 7 (w) 。

實施例 4

鈉全氟烷 - 1 - 氟磺醯基 - N - 三氟甲基磺醯基醯亞胺

$\text{Na} [\text{F}_3\text{CSO}_2 - \text{N} - \text{SO}_2 - (\text{CF}_2)_n - \text{SO}_2\text{F}]$, $n = 1 - 3$

在 60 . 0 g (247 mmol) 三氟甲基磺醯基三甲基矽烷基醯胺鈉 $\text{Na} [\text{F}_3\text{CSO}_2\text{NSiMe}_3]$ / 100 ml 四氫呋喃溶液中逐滴加入 250 mmol 對應的 1 , n - 烷 - 雙 (磺醯基氟) 。在回流蒸餾下攪拌 4 小時後，將溶劑移除，並在高真空、60 - 70 °C 下將介於無色至注黃色殘餘物乾燥。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (23)

表 1 : 全氟烷 - 1 - 氟磺醯基 - n - 三氟甲基磺醯基醯亞胺鈉 ($\text{Na} [\text{F}_3\text{CSO}_2 - \text{N} - \text{SO}_2 - (\text{CF}_2)_n - \text{SO}_2\text{F}]$, $n = 1 - 3$)

n	M _{原料} [g]	產量 [g]	M _{生成物} [g mol ⁻¹]	實驗式
1	54.5	88.9g 或 98%	367.19	$\text{C}_2\text{F}_6\text{NNaO}_6\text{S}_3$
2	65.7	100.0g 或 98%	417.19	$\text{C}_3\text{F}_9\text{NNaO}_6\text{S}_3$
3	78.1	113.1g 或 98%	467.20	$\text{C}_4\text{F}_{10}\text{NNaO}_6\text{S}_3$

$\text{Na} [\text{F}_3\text{CSO}_2 - \text{N} - \text{SO}_2 - \text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}]$

¹⁹F-NMR (CD₃CN, 75.4 MHz, 20wt%):

$\delta = -96.81$ (s, 2F), -78.40 (s, 3F), 46.04 (s, 1F)

$\text{Na} [\text{F}_3\text{CSO}_2 - \text{N} - \text{SO}_2 - (\text{CF}_2)_2\text{SO}_2\text{F}]$

¹⁹F-NMR (CD₃CN, 75.4 MHz, 20wt%):

$\delta = -110.80$ (d, $^3J_{\text{FF}} = 7.1$ Hz, 2F), -104.32 (d, $^3J_{\text{FF}} = 5.6$ Hz, 2F), -78.53 (s, 3F), 46.23 (t, $^3J_{\text{FF}} = 6.8$ Hz, 1F)

$\text{Na} [\text{F}_3\text{CSO}_2 - \text{N} - \text{SO}_2 - (\text{CF}_2)_3\text{SO}_2\text{F}]$

¹⁹F-NMR (CD₃CN, 75.4 MHz, 20wt%):

$\delta = -117.26$ (t, $^3J_{\text{FF}} = 3.7$ Hz, 2F), -111.95 (t, $^3J_{\text{FF}} = 13.1$ Hz, 2F), -105.73 (t, $^3J_{\text{FF}} = 11.3$ Hz, 2F), -78.57 (s, 3F), 46.68 (t, $^3J_{\text{FF}} = 6.8$ Hz, 1F)

實施例 5

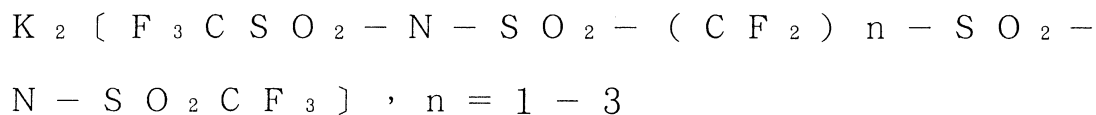
全氟烷 - 1 , N - 雙 [磺醯基 (三氟甲基磺醯基) 醯亞胺

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (24)

] 二鉀



將 60.0 g (247 mmol)

$Na [F_3 C S O_2 N S i M e] / 150 ml$ 哌喃溶液與 188 mmol 對應的 $Na [F_3 C S O_2 N - S O_2 - (C F_2)_n - S O_2 F]$ 混合。再將此黃白色至棕色的溶液回流蒸餾 5 小時。在水壓下將溶劑移除，將剩餘的黃色殘餘物溶於 600 - 700 ml 3 mol/l 鹽酸並攪拌 4 小時。其後將溶液以每次用 150 ml 二乙醚萃取四次。在溫和條件下濃縮集合的醚相。未反應的三氟甲烷磺醯胺再由餘留的油中昇華。最後昇華的則在 100 - 150 ml 水中處理，以活性碳顆粒過濾，並以氫氧化鉀中和。經過以沸騰、過濾後，在水壓下將水移除。無色固體則用約 300 - 400 ml 異丙醇再結晶。過濾完後，結晶在 70 °C 高速真空下乾燥。

表 2：全氟烷 - 1，n - 雙 [磺醯基 (三氟甲基磺醯基) 醯亞胺] 二鉀 ($K_2 [F_3 C S O_2 - N - S O_2 - (C F_2)_n - S O_2 - N - S O_2 C F_3] , n = 1 - 3$)

n	M _{原料} [g]	產量 [g]	M _{生成物} [g mol ⁻¹]	實驗式
1	69.0	71.5g 或 69%	550.47	C ₃ F ₈ K ₂ N ₂ O ₈ S ₄
2	78.4	66.6g 或 59%	600.47	C ₄ F ₁₀ K ₂ N ₂ O ₈ S ₄
3	87.8	63.6g 或 52%	650.48	C ₅ F ₁₂ K ₂ O ₈ S ₄

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (25)

表 3 : 元素分析 (資料用 % 表示)

n	實驗式	C 估算值	C 實際值	K 估算值	K 實際值
1	$C_3F_8K_2N_2O_8S_4$	6.55	6.61	14.21	14.29
2	$C_4F_{10}K_2N_2O_8S_4$	8.00	8.11	13.02	13.13
3	$C_5F_{12}K_2O_8S_4$	9.23	9.31	12.02	12.24

$K_2 [F_3 C S O_2 - N - S O_2 - C F_2 - S O_2 - N - S O_2 C F_3]$

$^{13}C - NMR (CD_3 CN , 125.8 MHz)$

$\delta = 118.79 (t , ^1J_{CF} = 323.8 Hz)$

$, 120.94 (qua , ^1J_{CF} = 320.0 Hz)$

$^{19}F - NMR (CD_3 CN , 470.6 MHz , C_6F_6$

外部) :

$\delta = -102.33 (s , 2 F) , -78.54 ($

$s , 6 F) ,$

$K_2 [F_3 C S O_2 - N - S O_2 - C F_2 - S O_2 - N - S O_2 C F_3]$

$^{13}C - NMR (CD_3 CN , 125.8 MHz)$

$\delta = 115.46 (t t , ^1J_{CF} = 295.0 Hz$

$) , ^2J_{CF} = 35.4 Hz) , 121.00 (qua , ^1J_{CF} = 320.6 Hz)$

$^{19}F - NMR (CD_3 CN , 470.6 MHz , C_6F_6$

外部) :

$\delta = -109.92 (s , 4 F) , -78.48 ($

$s , 6 F) ,$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (27)

T H F 移除。其所生成的無色固體則於 80 °C 高速真空 ($< 0.1 \text{ torr}$) 下乾燥。

產量 85.5 g (178 mmol) 或 98 %

($\text{C}_3\text{F}_8\text{Li}_2\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_4$) $m = 486.15 \text{ g mol}^{-1}$)

估算值 C 7.41 % Li 2.86 % K 0.00 %

實際值 C 7.43 % Li 2.84 % K < 0.1 %

水含量 : $< 2000 \text{ ppm}$

分解溫度 : $> 200^\circ\text{C}$

實施例 7 二氟甲烷－磺醯基 (三氟甲基磺醯基) 亞胺
－N－磺醯基－雙 (三氟甲基磺醯基) 醯替甲烷二銨

$\text{Cs}_2 [\text{F}_3\text{CSO}_2\text{N} - \text{SO}_2 - \text{CF}_2 - \text{SO}_2 - \text{C} (\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]$

於 70 g (250 mmol) 雙 (三氟甲基磺醯基) 甲烷 / 150 ml 四氫呋喃的溶液中逐滴加入 260 ml 2 mol ar 丁基鋰溶液 / 環己烷，同時以冰冷卻混合物。逐滴加入時，溫度保持在 10 – 20 °C，其後繼續攪拌。在溫度 20 °C 下，逐滴加入 92 g (250 mmol) $\text{Na} [\text{F}_3\text{CSO}_2\text{N} - \text{SO}_2 - \text{CF}_2 - \text{SO}_2\text{F}] / 100 \text{ ml T H F}$ ，溫度盡量維持在 25 – 30 °C 之間。反應溶液在 60 °C 加熱 2 小時。之後再移除溶劑混合物。將生成的固體在 500 ml 3 mol ar 鹽酸中溶解，並攪拌約 4 小時。再將溶液以每次 150 ml 二乙醚萃取四

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(8)

次。在將醚相集合後移除溶劑，將未反應完的原料蒸餾出。剩餘的底生成物即溶於500 ml水並以約33 g碳酸鉀中和。在此過程中沉澱的鉀鹽以加熱沸騰予以溶解。溶液再以活性碳處理並於加熱30分鐘後予以過濾。若需要，可以水將結晶的鉀鹽予以再結晶。

產量：69.1 g (80 mmol) 或32% (M = 869.15 g mol⁻¹)
(C₅Cs₂F₁₁NO₁₀S₅)

¹³C-NMR (CD₃CN, 125.8 MHz)

δ = 86.14 (s, C(SO₂CF₃)₂),
119.54 (t, ¹J_{CF} = 329.9 Hz, CF₂),
120.2 (qua, ¹J_{CF} = 320.5 Hz,
NSO₂CF₃),

120.40 (SO₂C(F₃)₂)

¹⁹F-NMR (CD₃CN, 470.6 MHz, C₆F₆外部) :

δ = -99.09 (s, 2F), -78.43 (s,
3F), -75.22 (s, 6F)

實施例8 二氟甲烷-磺醯基(三氟甲基磺醯基)醯亞胺-N-磺醯基-雙(三氟甲基磺醯基)醯替甲烷二鋰

Li₂[F₃CSO₂N-SO₂-CF₂-SO₂-
C(SO₂CF₃)₂]

將100.00 g (115 mmol)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (29)

$\text{Cs}_2 [\text{F}_3\text{CSO}_2\text{N} - \text{SO}_2 - \text{CF}_2 -$
 $\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2] / 100 \text{ ml THF 溶液與}$
 $9.75 \text{ g} (230 \text{ mmol}) \text{ LiCl} / 400 \text{ ml 四}$
 氫呋喃溶液混合。在攪拌 30 分鐘後，過濾 CsCl 沉澱
 物，並在水壓下將四氫呋喃移除。其生成之固體則在約 8
 0°C 下高速真空乾燥 (小於 0.1 torr)。
 產量 $69.56 \text{ g} (113 \text{ mmol})$ 或 98%
 $(\text{C}_5\text{F}_{11}\text{Li}_2\text{NO}_{10}\text{S}_5) \text{ M} = 617.22$
 g mol^{-1}
 估算值 $\text{C } 9.73\% \text{ Li } 2.25\% \text{ Cs } 0.00\%$
 實際值 $\text{C } 9.75\% \text{ Li } 2.23\% \text{ Cs } < 0.1\%$
 水含量： $< 2000 \text{ ppm}$
 分解溫度： $> 200^\circ\text{C}$

實施例 9 二氟甲烷－磺醯基 (三氟甲基磺醯基) 醯亞胺－
N－磺醯酸二鋰

$\text{Li}_2 [\text{F}_3\text{CSO}_2\text{N} - \text{SO}_2 - \text{CF}_2\text{SO}_3]$
 將 $91.8 \text{ g} (250 \text{ mmol})$
 $\text{Na}_2 [\text{F}_3\text{CSO}_2\text{NSO}_2 - \text{CF}_2 - \text{SO}_3] / 250$
 ml 水溶液與 $21.0 \text{ g} (500 \text{ mmol})$ 氫氧化鋰單
 水合物混合。懸浮液沸騰 1 小時，視需要可加入活性碳，
 再冷起至室溫、過濾，並在水壓下移除水。乾燥無色固體
 再溶於 250 ml 四氫呋喃。再與 $10.6 \text{ g} (250$
 $\text{mmol}) \text{ LiCl} / 450 \text{ ml}$ 四氫呋喃溶液混合。攪

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (30)

拌 3 0 分鐘後，過濾 N a C l 沉澱物，並在水壓下將四氫呋喃移除。其生成之固體再於 8 0 °C 下以高速真空 ($< 0.1 \text{ torr}$) 乾燥。

產量 8 7 . 0 g (2 4 5 m m o l) 或 9 8 %

($C_2 F_5 L i_2 N O_7 S_3$) ($M = 355.08$
g m o l⁻¹)

估算值 C 6 . 7 7 % L i 3 . 9 1 % N a 0 . 0 0 %

實際值 C 6 . 8 1 % L i 3 . 9 5 % N a < 0.1 %

水含量 : $< 2000 \text{ ppm}$

分解溫度 : $> 200^\circ\text{C}$

$^{13}\text{C} - \text{NMR}$ (CD_3CN , 1 2 5 . 8 M H z)

$\delta = 119.82$ (t , $^1\text{J}_{\text{CF}} = 319.1 \text{ Hz}$)

,

$^{19}\text{F} - \text{NMR}$ (CD_3CN , 4 7 0 . 6 M H z , C_6F_6

, 外加)

$\delta = -105.38$ (s , 2 F) , -78.64 (

s , 2 F)

電化學實驗：

對還原反應的穩定性：

溶劑混合物 E C / D M C (1 : 1 ; 水含量約 1 0 - 2 0 p p m) 及 E C / D E C (1 : 1 ; 水含量約 1 0 - 2 0 p p m) 中待測鹽 $L i_2 [(F_3 C S O_2)_2 C - S O_2 - (C F_2)_3 - S O_2 - C (S O_2 C F_3)_2]$ 的鋰

五、發明說明 (31)

具有良好的穩定性。其基本電流循環電壓圖 (圖 1) 顯示並未有任何陰極分解的現象。

對於氧化反應的穩定性：

a) 在鉑電極上氧化

測定二價鹽替甲烷的分解電壓，使用不同的溶劑混合物，得到 Li / Li^+ 為 5 . 3 V 。由此顯示可能為溶劑分解。圖 2 顯示以 EC / DMC 混合物作為溶劑測量的電壓圖。

b) 在鋁電極上氧化

相異於單價磺醯基衍生物，鹽類實驗使鋁表面鈍化 (圖 3) 。未曾觀察到任何鋁溶解之跡象。

循環實驗：

循環特性係以電位動力式 (圖 3 ，表 4) 及化學電流統計式 (表 5 及 6) 的循環電壓計測定。其結果則在先前鹽類實驗的範圍內。

圖 1 是以圖形顯示用 $\text{Li}_2 \{ (\text{F}_3\text{CSO}_2)_2\text{C} - \text{SO}_2 - (\text{CF}_2)_3 - \text{SO}_2 - \text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2 \}$ (0 . 58 molal) / (DMC / EC (mdcv 279)) 進行基本電流循環電壓圖的測量分析，其測量條件如下：

五、發明說明 (32)

測量設定：3－電極裝置

作功電極：V 2 A 鐵合金；

電極面積：0.503 cm²

對偶電極：鋰

參考電極：鋰

循環次數：5

掃描速率：20 mV / s

圖 2 則是以圖顯示用實施例

$\text{Li}_2 [(\text{F}_3\text{CSO}_2)_2\text{C}-\text{SO}_2(\text{CF}_2)_3-\text{SO}_2$
 $-\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2] (0.58 \text{ molal}) / ($

$\text{DMC} / \text{EC} (\text{mdcv} 285))$ 測試本發明之電解質在鉑
 (電極面積 0.071 cm²) 陽極的穩定性範圍，其實驗
 條件如下：

測量設定：3－電極裝置

作功電極：V 2 A 鐵合金；

電極面積：0.503 cm²

對偶電極：鋰

參考電極：鋰

循環次數：5

掃描速率：10 mV / s

圖 3 則是以圖顯示用實施例

$\text{Li}_2 [(\text{F}_3\text{CSO}_2)_2\text{C}-\text{SO}_2(\text{CF}_2)_3-\text{SO}_2$
 $-\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2] (0.58 \text{ molal}) /$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (33)

(D M C / E C (m d c v 2 8 0)) 進行循環電壓實驗測試的鋰沉積，其實驗條件如下：

測量設定：3－電極裝置

作功電極：V 2 A 鐵合金；

電極面積：0 . 5 0 3 c m ²

對偶電極：鋰

參考電極：鋰

循環次數：5

掃描速率：2 0 m V / s

圖 4 顯示

$\text{Li}_2 [(\text{F}_3\text{CSO}_2)_2\text{C} - \text{SO}_2 (\text{CF}_2)_3 - \text{SO}_2 - \text{C} (\text{SO}_2\text{CF}_3)_2] (0.58 \text{ molal}) / ($
 $\text{DMC} / \text{EC} (\text{mdcv } 284) \text{ 在鋁陽極 (電極面積 } 0.583 \text{ cm}^2 \text{) 上的穩定性。}$

圖 5 顯示在溶劑混合物 D E C / E C (1 : 1)

($X_{\text{EC}} = 0.5724$) 中、在不同溫度下 $\text{Li}_2 [$
 $(\text{F}_3\text{CSO}_2)_2\text{C} - \text{SO}_2 (\text{CF}_2)_3 - \text{SO}_2 - \text{C} ($
 $\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]$ 之濃度與比電導性 - (m , T) 的關係。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (34)

表 4 : 循環產量的比較

	$\text{Li}_2[(\text{F}_3\text{CSO}_2)_2\text{C}-\text{SO}_2-(\text{CF}_2)_3-\text{SO}_2-\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]$ DMC/EC (0.58 molal)	$\text{Li}_2[(\text{F}_3\text{CSO}_2)_2\text{C}-\text{SO}(\text{CF}_2)_3-\text{SO}_2-\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]$ DEC/EC (0.61 molal)
第一循環	65.8%	80.7%
第二循環	68.1%	79.1%
第三循環	70.2%	81.7%
第四循環	72.8%	84.4%
第五循環	75.5%	87.2%
平均	70.5%	82.6%

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (35)

表 5 : 循環產量的比較

測量設定 : 2 - 電極裝置

作功電極 : V 2 A 鐵合金 ;

電極面積 : 0.503 cm^2

對偶電極 : 鋰

電鍍電流密度 : $i_{\text{電鍍}} = 1 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 剝離電流密度 : $i_{\text{剝離}} = 1 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 電鍍電價 : $Q_{\text{plate}} = 100 \text{ mC} / \text{cm}$ 截斷電壓 : 2000 mV 對 Li / Li^+

	$\text{Li}_2[(\text{F}_3\text{CSO}_2)_2\text{C}-\text{SO}_2-(\text{CF}_2)_3-\text{SO}_2-\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]$ DMC/EC (0.58 molal)	$\text{Li}_2[(\text{F}_3\text{CSO}_2)_2\text{C}-\text{SO}_2(\text{CF}_2)_3-\text{SO}_2-\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]$ DMC/EC (0.61 molal)
產量 %	26.4	22.7

表 6 : 循環產量的比較

測量設定 : 2 - 電極裝置

作功電極 : V 2 A 鐵合金 ;

電極面積 : 0.503 cm^2

對偶電極 : 鋰

電鍍電流密度 : $i_{\text{電鍍}} = 1 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 剝離電流密度 : $i_{\text{剝離}} = 1 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 基本電價 : $Q_0 = 4000 \text{ mC} / \text{cm}^2$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (36)

循環電價： $Q_z = 1000\text{ mC} / \text{cm}^2$

截斷電壓：2000 Mv 對 Li / Li +

	$\text{Li}_2[(\text{F}_3\text{CSO}_2)_2\text{C}-\text{SO}_2-(\text{CF}_2)_3-\text{SO}_2-\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]$ DMC/EC (0.58 molal)	$\text{Li}_2[(\text{F}_3\text{CSO}_2)_2\text{C}-\text{SO}_2(\text{CF}_2)_3-\text{SO}_2\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]$ DMC/EC (0.61 molal)
循環次數 n	0.62	1.49
產量 %	11.3	24.8

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

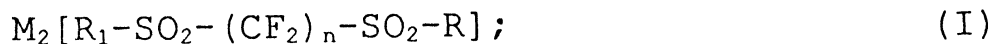
訂

線

四、中文發明摘要（發明之名稱：

製備包含全氟烷-1-磺醯基（全
氟烷磺醯基）醯亞胺-N-磺醯基
之醯替甲烷，醯亞胺及磺酸鹽之方
法，以及全氟烷-1-N-〔磺醯
基雙（全氟烷磺醯基）醯替甲烷
〕

本發明係關於式 I 化合物



（其中

R 爲 $C(SO_2R_F)_2$ ， $N(SO_2R_F)-O$ ，

R_1 爲 $C(SO_2R_F)_2$ ， $N(SO_2R_F)$

R 與 R_1 各自互不相關，其中

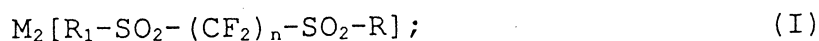
R_F 爲 (C_xF_{2x+1}) ，

M 爲由以下各離子中選出之相對離子：Li，Na，K，

Cs，Rb， $Be_{1/2}$ 及 $Mg_{1/2}$ ， $Sr_{1/2}$ ， $Ba_{1/2}$ ，

英文發明摘要（發明之名稱： Method for preparing perfluoroalkane-1-)
sulfonyl(perfluoroalkylsulfonyl)imide-N-
sulfonyl-comprising methanides, imides and
sulfonates, and perfluoroalkane-1-N-
[sulfonylbis(perfluoroalkylsulfonyl)methanides]

The invention relates to compounds of formula I



in which

R is $C(SO_2R_F)_2$ ， $N(SO_2R_F)$ ，O，

R_1 is $C(SO_2R_F)_2$ ， $N(SO_2R_F)$

R and R_1 being independent of one another, where

R_F is (C_xF_{2x+1}) ，

M is a counterion from the group consisting of Li，

Na，K，Cs，Rb， $Be_{1/2}$ ，and $Mg_{1/2}$ ， $Sr_{1/2}$ ， $Ba_{1/2}$ ，

n is 1, 2 or 3

and

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝

訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱：
n 爲 1, 2 或 3)

且

x 爲 1, 2, 3 或 4) ,

其製備方法、其作為鋰電池電解質系統電導鹽的用途、內含式 (I) 化合物之鋰電池電解質及內含相同電解質的鋰蓄電池。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要 (發明之名稱：

x is 1, 2, 3 or 4,

to methods for the preparation of these, to their use in electrolyte systems as conducting salts in lithium batteries, and to electrolytes for lithium batteries, comprising compounds of general formula (I), as well as to secondary lithium batteries per se which comprise corresponding electrolytes.

訂

線

43 88 03

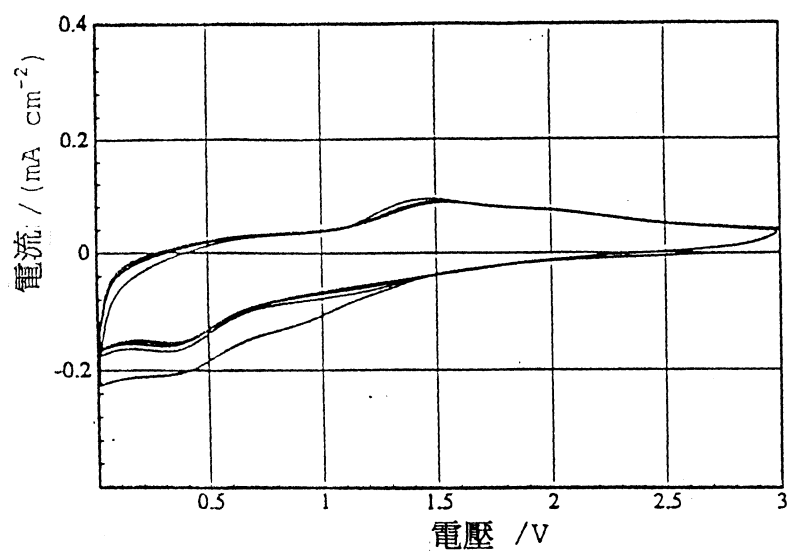


圖 1:

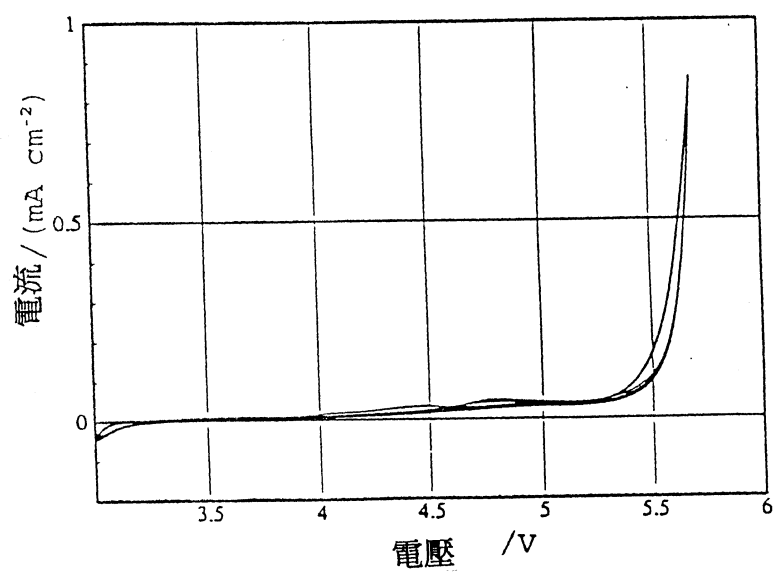


圖 2:

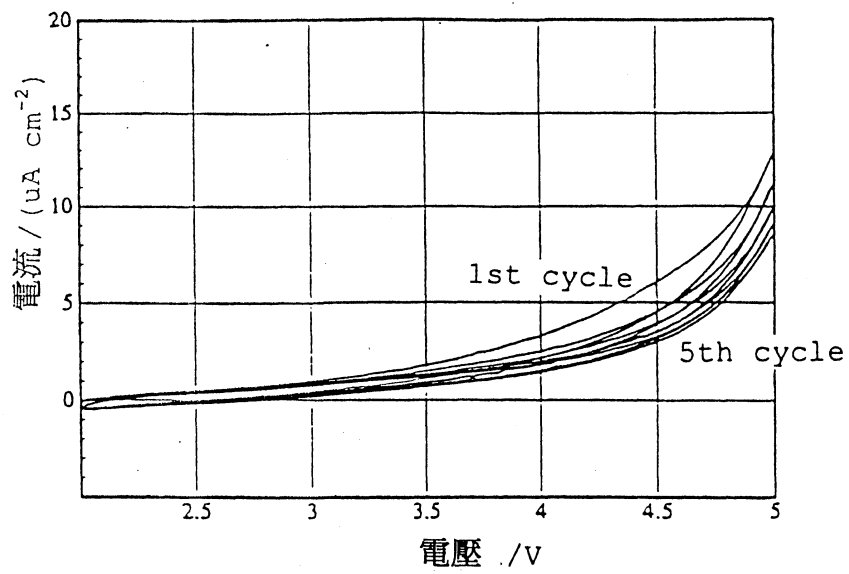


圖. 3:

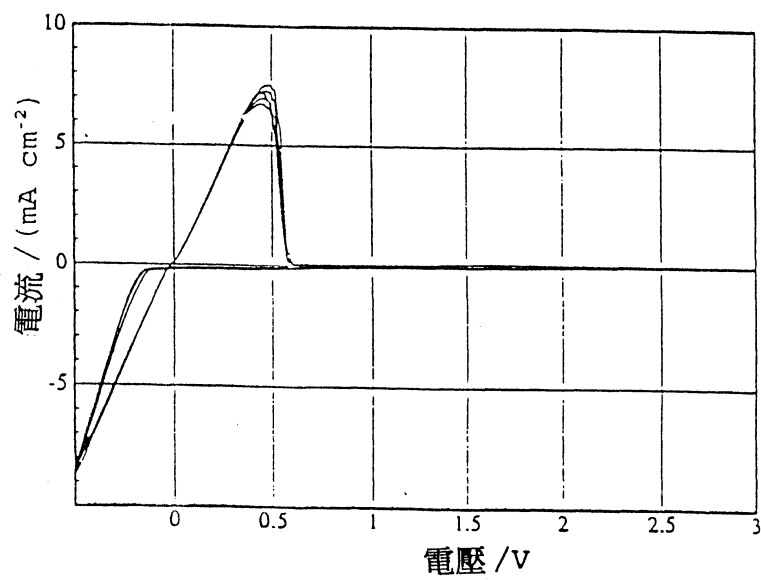


圖. 4:

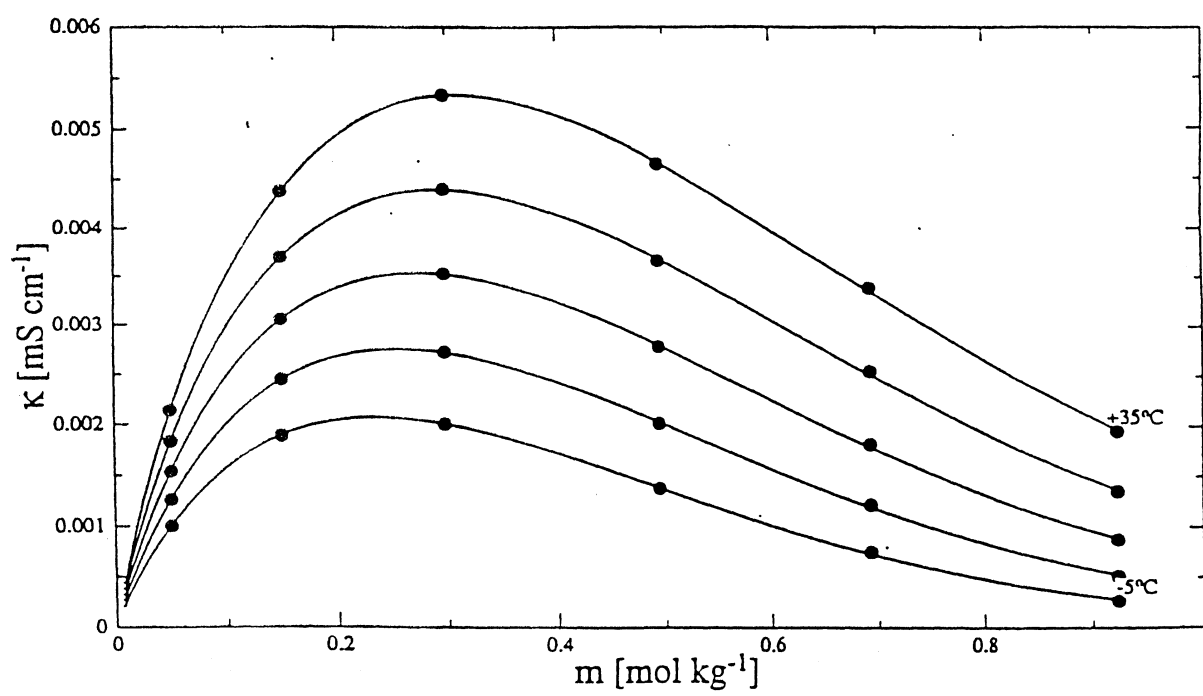
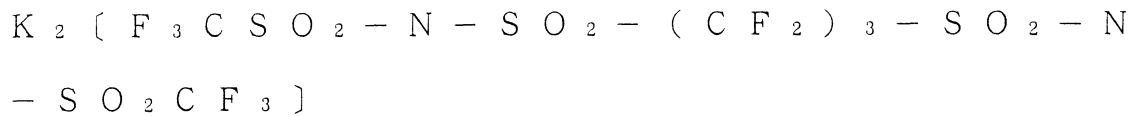


圖 5:

五、發明說明(6)



$^{13}\text{C} - \text{NMR} (\text{CD}_3\text{CN}, 125.8 \text{ MHz})$

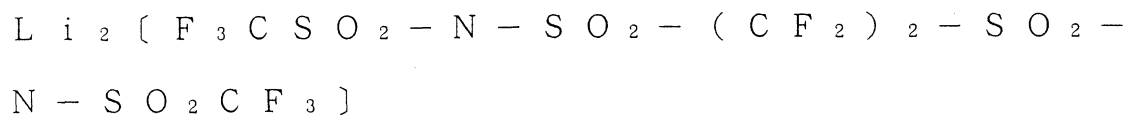
$\delta = 112.61 (\text{q u i - t}, {}^1\text{J}_{\text{CF}} = 266.8 \text{ Hz}, {}^2\text{J}_{\text{CF}} = 31.7 \text{ Hz}),$
 $115.26 (\text{t t}, {}^1\text{J}_{\text{CF}} = 298.1 \text{ Hz}, {}^2\text{J}_{\text{CF}} = 35.9 \text{ Hz}), 120.97 (\text{q u a}, {}^1\text{J}_{\text{CF}} = 320.5 \text{ Hz})$

$^{19}\text{F} - \text{NMR} (\text{CD}_3\text{CN}, 470.6 \text{ MHz}, \text{C}_6\text{F}_6 \text{ 外部}) :$

$\delta = -117.20 (\text{s}, 2\text{F}), -111.50 (\text{t}, {}^3\text{J}_{\text{FF}} = 4.5 \text{ Hz}, 4\text{F}), -78.50 (\text{s}, 6\text{F}),$

實施例 6

四氟乙烷—雙〔磺醯基(三氟甲基—磺醯基)醯亞胺〕二
 鋰



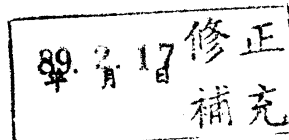
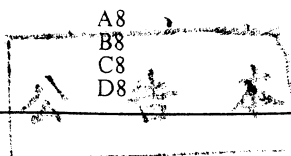
將 100.00 g (182 mmol)

$\text{K}_2 [\text{F}_3\text{C}\text{SO}_2\text{N} - \text{SO}_2 - (\text{CF}_2)_2 - \text{SO}_2 - \text{N} - \text{SO}_2\text{CF}_3] / 100 \text{ ml}$ 四氫呋喃溶液與 15.40 g (364 mmol) 氯化鋰 / 650 ml 四氫呋喃溶液混合。攪拌 30 分鐘後，氯化鉀沉澱物經過濾，在水壓下將

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

製



六、申請專利範圍

附件 C：

第 87112762 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 89 年 2 月修正

1. 一種如式 (I) 之化合物，



其中

R 為 $C(SO_2R_F)_2$ 、 $N(SO_2R_F)$ 、O，

R_1 為 $N(SO_2R_F)$ 或 $C(SO_2R_F)_2$ ，

R 與 R_1 各自互不相關，其中 R_F 為 (C_xF_{2x+1}) ，

M 係由以下各離子中選出之相對離子：Li、Na、K、

Cs，

n 為 1，2 或 3

且

x 為 1，2，3 或 4。

2. 如申請專利範圍第 1 項之式 (I) 化合物，其中 M 為 Li。

3. 如申請專利範圍第 1 項之式 (I) 化合物，其中 M 為 Na，K 或 Cs，係作為製備如申請專利範圍第 1 項之式 (I) 化合物，且其中 M 為 Li 之中間物。

4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之式 (I) 化合物，係選自

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

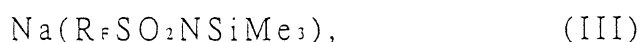
訂

六、申請專利範圍

- d) $\text{Li}_2[\text{F}_3\text{CSO}_2\text{N}-\text{SO}_2-\text{CF}_2-\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]$
- e) $\text{Li}_2[\text{F}_3\text{CSO}_2\text{N}-\text{SO}_2-(\text{CF}_2)_2-\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]$
- f) $\text{Li}_2[\text{F}_3\text{CSO}_2\text{N}-\text{SO}_2-(\text{CF}_2)_3-\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]$
- g) $\text{Li}_2[\text{F}_3\text{CSO}_2\text{N}-\text{SO}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_2-\text{N}-\text{SO}_2\text{CF}_3]$
- h) $\text{Li}_2[\text{F}_3\text{CSO}_2\text{N}-\text{SO}_2-(\text{CF}_2)_2\text{SO}_2-\text{N}-\text{SO}_2\text{CF}_3]$
- i) $\text{Li}_2[\text{F}_3\text{CSO}_2\text{N}-\text{SO}_2-(\text{CF}_2)_3\text{SO}_2-\text{N}-\text{SO}_2\text{CF}_3]$
- j) $\text{Li}_2[\text{F}_3\text{CSO}_2\text{N}-\text{SO}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_3]$
- l) $\text{Li}_2[\text{F}_3\text{CSO}_2\text{N}-\text{SO}_2-(\text{CF}_2)_2\text{SO}_3]$
- m) $\text{Li}_2[\text{F}_3\text{CSO}_2\text{N}-\text{SO}_2-(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3]$.

5. 一種製備如申請專利範圍第 1 項之式 (I) 化合物之方法，其特徵為

- a) 全氟烷磺醯基氟與溶於非質子性溶劑中之氨反應，
- b) 所生成的胺以溶於水的氫氧化鈉處理產生對應的鈉鹽，
- c) 鈉鹽再與 $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ 反應，經加熱而生成全氟烷磺醯基三甲基矽烷基醯胺鈉 (式 (III))

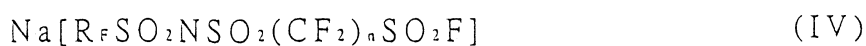


其中

R_f 為 $(\text{C}_x\text{F}_{2x+1})$ ，其中

x 為 1、2、3 或 4，

- d) 後者再與 1, N-全氟烷-雙(磺醯基氟)反應而產生全氟烷-1-氟磺醯基-N-全氟烷基-磺醯基醯亞胺鈉 (式 (IV))

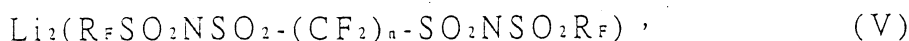


六、申請專利範圍

其中

n 為 1、2 或 3 且 R_F 如上述定義，然後令該後者

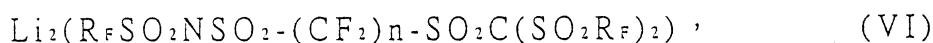
e) 與全氟烷磺醯基三甲基矽烷基磺胺鈉 (式 (III)) 反應，接著再依序於酸性醚溶液、KOH 水溶液中反應，繼而行雙重分解而轉化成雙磺亞胺二鋰 (式 (V))



其中

n 為 1、2 或 3，而 R_F 如上述定義，或

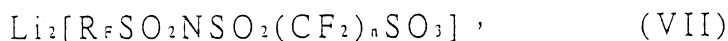
f) 或者是一當量該後者與經二鋰化的雙 (全氟烷磺醯基) 甲烷反應，所生成的反應生成物經過適當處理及雙重分解，而製備出磺亞胺磺替甲烷二鋰 (式 (VI))



其中

n 為 1、2 或 3 且 R_F 如上述定義，或

g) 或者是該後者與鹼性的鋰鹽反應並以鹵化鋰雙重分解而製備成全氟烷-1-磺醯基 (全氟烷磺醯基) 磺亞胺-N-磺醯酸酯 (式 (VII))



其中

n = 1, 2 或 3 且

R_F 如上述定義。

6. 如申請專利範圍第 1 項之式 (I) 化合物，應用於電解質系統。

7. 如申請專利範圍第 1 項之式 (I) 化合物，應用

六、申請專利範圍

於電化學電池。

8 . 如申請專利範圍第 1 項之式 (I) 化合物，應用於原電池。

9 . 如申請專利範圍第 1 項之式 (I) 化合物，應用於蓄電池。

10 . 如申請專利範圍第 1 項之式 (I) 化合物，應用於鋰電池中的電導鹽。

11 . 一種鋰電池之電解質，包含如申請專利範圍第 1 項之式 (I) 鋰化合物。

12 . 一種內含如申請專利範圍第 11 項之電解質的鋰蓄電池。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線