



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103663393 B

(45) 授权公告日 2015. 09. 30

(21) 申请号 201210331995. 0

审查员 程可可

(22) 申请日 2012. 09. 10

(73) 专利权人 江苏华盛精化工股份有限公司

地址 215635 江苏省苏州市张家港市江苏杨
子江国际化学工业园青海路 28 号

(72) 发明人 沈鸣 沈锦良 张先林 杨志勇
张丽亚 吴国栋

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公
司 31100

代理人 郭辉

(51) Int. Cl.

C01B 21/086(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 102617414 A, 2012. 08. 01,

CN 102046523 A, 2011. 05. 04,

US 2004/097757 A1, 2004. 05. 20,

CA 2527802 A1, 2007. 06. 12,

CN 102405189 A, 2012. 04. 04,

权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

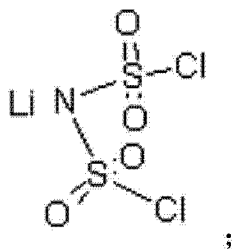
双氟代磺酰亚胺锂的制备方法

(57) 摘要

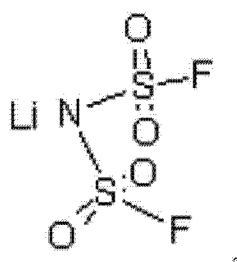
本发明涉及一种双氟代磺酰亚胺锂的制备方法, 所述方法包括: 在饱和碳酸烷基酯和 / 或饱和氟代碳酸烷基酯溶剂中, 在与碱金属氟化物相适应的冠醚类相转移催化剂的催化条件下, 使双氯代磺酰亚胺锂与作为氟化剂的碱金属氟化物反应, 得到双氟代磺酰亚胺锂。本发明所述双氟代磺酰亚胺锂的制备方法工艺路线简单, 容易实现工业化制备。

1. 一种双氟代磺酰亚胺锂的制备方法,所述方法包括:在饱和碳酸烷基酯和/或饱和氟代碳酸烷基酯溶剂中,在与碱金属氟化物相适应的冠醚类相转移催化剂的催化条件下,使双氯代磺酰亚胺锂与作为氟化剂的碱金属氟化物反应,得到双氟代磺酰亚胺锂。

2. 如权利要求1所述双氟代磺酰亚胺锂的制备方法,其特征在于:所述双氯代磺酰亚胺锂的结构式为:



所述双氟代磺酰亚胺锂的结构式为:



3. 如权利要求1所述双氟代磺酰亚胺锂的制备方法,其特征在于:所述碱金属氟化物选自氟化锂、氟化钾、氟化钠或者它们的混合物,该碱金属氟化物的加入量为双氯代磺酰亚胺锂摩尔数的2.01~10倍。

4. 如权利要求1或3所述双氟代磺酰亚胺锂的制备方法,其特征在于:所述饱和碳酸烷基酯溶剂选自碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、碳酸甲乙酯、碳酸甲丙酯、碳酸乙丙酯、中的一种或多种的混合物,其加入量为双氯代磺酰亚胺锂质量分数的1~10倍。

5. 如权利要求1或3所述的双氟代磺酰亚胺锂的制备方法,其特征在于:所述饱和氟代碳酸烷基酯溶剂选自三氟乙基乙基碳酸酯、双三氟乙基碳酸酯、三氟乙基甲基碳酸酯中的一种或多种的混合物,其加入量为双氯代磺酰亚胺锂质量份数的1~10倍。

6. 如权利要求1所述双氟代磺酰亚胺锂的制备方法,其特征在于:所述与碱金属氟化物相适应的冠醚类相转移催化剂为12-冠-4、15-冠-5或18-冠-6。

7. 如权利要求1或5所述的双氟代磺酰亚胺锂的制备方法,其特征在于:冠醚类相转移催化剂的加入量为双氯代磺酰亚胺锂质量分数的0.1%~10%。

8. 如权利要求1所述的双氟代磺酰亚胺锂的制备方法,其特征在于:反应在40~130℃的温度下进行,反应时间为8~24小时。

双氟代磺酰亚胺锂的制备方法

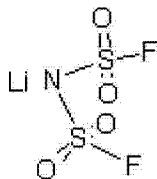
技术领域

[0001] 本发明涉及一种双氟代磺酰亚胺锂的制备方法。

背景技术

[0002] 本发明所指的双氟代磺酰亚胺锂是具有如下结构的化合物：

[0003]



[0004] 双氟代磺酰亚胺锂可用于多种领域,可作为锂离子电池电解液添加剂,改善锂离子电池循环性能,也可以作为一次电池用电解质使用;可作为聚合反应催化剂;也可用于工业领域内抗静电剂使用。

[0005] 现在研究表明,双氟代磺酰亚胺锂应用于可充电锂电池的电解液中,能有效降低形成在电极板表面上的 SEI 层在低温下的高低电阻,降低锂电池在放置过程中的容量损失,从而提供高容量电池,提高了电池的电化学性能。

[0006] 双氟代磺酰亚胺锂的制备技术,国内外已见报道主要为双氯代磺酰亚胺为原料与氟磺酸反应,得到双氟代磺酰亚胺,再与锂盐反应得到双氟代磺酰亚胺锂,以及 Beran 等提出以高氯酸锂为原料与双氟代磺酰亚胺钾进行置换反应,得到双氟代磺酰亚胺锂盐产品。美国专利 US7253317 以碱金属氟化物和双氯代磺酰亚胺在硝基甲烷中合成双氟代磺酰亚胺碱金属盐,产物中含有一氯一氟代磺酰亚胺、氟代磺酰胺等杂质,难以分离,收率低,同时难以得到固态的盐。以上工艺路线中都存在着工艺路线长、产物组成复杂以及产品中夹带杂质如酸酯或钾等离子含量不容易进一步分离等缺点,也进一步影响了产品的工业化实施。

[0007] 本发明针对以上缺点,直接以双氯代磺酰亚胺锂为原料,在催化剂和适宜的溶剂下,直接与碱金属氟化物进行氟氯交换,得到固态的双氟代磺酰亚胺锂,产品中氟、氯以及钾等离子含量均在 10ppm 以下,完全达到应用锂电池电解液材料要求,同时工艺路线简单,容易实现工业化制备。

发明内容

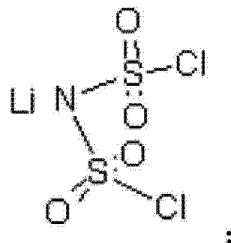
[0008] 本申请的发明人针对现有技术中存在的问题,经过深入研究后发现了一种适合于制备双氟代磺酰亚胺锂的新工艺:采取双氯代磺酰亚胺锂为原料,与碱金属氟化物在合适的催化剂和溶剂下直接进行氟氯交换,得到双氟代磺酰亚胺锂产品。与目前国际上通用的工艺相比,本发明制备方法的工艺路线简单易控制,产品中夹带的氟、氯以及碱金属离子等杂质都低于 100ppm,甚至低于 10ppm,满足电子级应用要求。

[0009] 一方面,本发明提供一种双氟代磺酰亚胺锂的制备方法,所述方法包括:在饱和碳

酸烷基酯和 / 或饱和氟代碳酸烷基酯溶剂中,在与碱金属氟化物相适应的冠醚类相转移催化剂的催化条件下,使双氯代磺酰亚胺锂与作为氟化剂的碱金属氟化物反应,得到双氟代磺酰亚胺锂。

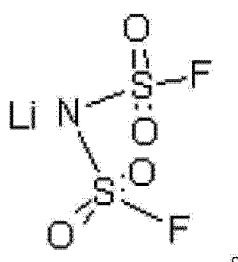
[0010] 其中,所述双氯代磺酰亚胺锂的结构式为:

[0011]



[0012] 所述双氟代磺酰亚胺锂的结构式为:

[0013]



[0014] 在本发明一个实施方式中,所述碱金属氟化物选自氟化锂、氟化钾、氟化钠或者它们的混合物,该碱金属氟化物的加入量为双氯代磺酰亚胺锂摩尔数的 2.01~10 倍。

[0015] 在本发明优选实施方式中,所述饱和碳酸烷基酯溶剂选自碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、碳酸甲乙酯、碳酸甲丙酯、碳酸乙丙酯、中的一种或多种的混合物,其加入量为双氯代磺酰亚胺锂质量分数的 1~10 倍。

[0016] 在本发明优选实施方式中,所述饱和氟代碳酸烷基酯溶剂选自三氟乙基乙基碳酸酯、双三氟乙基碳酸酯、三氟乙基甲基碳酸酯中的一种或多种的混合物,其加入量为双氯代磺酰亚胺锂质量份数的 1~10 倍。

[0017] 在本发明优选实施方式中,所述与碱金属氟化物相适应的冠醚类相转移催化剂为 12-冠-4(氟化锂)、15-冠-5(氟化钠)或 18-冠-6(氟化钾)。

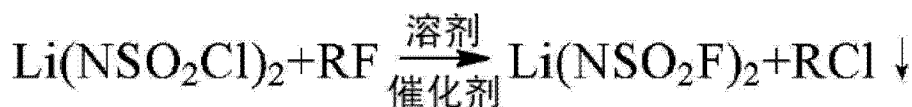
[0018] 在本发明优选实施方式中,所述冠醚类相转移催化剂的加入量为双氯代磺酰亚胺锂质量分数的 0.1%~10%。

[0019] 在一个实施方式中,本发明所述反应在 40~130℃ 的温度下进行,反应时间为 8~24 小时。

[0020] 具体来说,本发明提供一种双氟代磺酰亚胺锂的制备方法,所述方法包括:在饱和碳酸烷基酯和 / 或饱和氟代碳酸烷基酯溶剂溶剂中,在与碱金属氟化物相适应的冠醚类相转移催化剂的催化条件下,使双氯代磺酰亚胺锂与作为氟化剂的碱金属氟化物反应,得到双氟代磺酰亚胺锂。

[0021] 在本发明中,所述反应式如下:

[0022]



[0023] 其中，R 选自锂、钾、钠中的一种或多种。

[0024] 在本发明中，所述碱金属氟化物 RF 选自氟化锂、氟化钾、氟化钠或者它们的混合物，该碱金属氟化物的加入量为双氯代磺酰亚胺锂摩尔数的 2.01~10 倍。

[0025] 在本发明的一个实施方式中，所述饱和碳酸烷基酯溶剂选自碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、碳酸甲乙酯、碳酸甲丙酯、碳酸乙丙酯中的一种或多种的混合物，其加入量为双氯代磺酰亚胺锂质量分数的 1~10 倍。

[0026] 在本发明的另一实施方式中，所述饱和氟代碳酸烷基酯溶剂选自三氟乙基乙基碳酸酯、双三氟乙基碳酸酯、三氟乙基甲基碳酸酯中的一种或多种的混合物，其加入量为双氯代磺酰亚胺锂质量份数的 1~10 倍。

[0027] 在本发明中，所述饱和碳酸烷基酯溶剂可以和饱和氟代碳酸烷基酯溶剂混合，作为本发明反应中使用的溶剂。

[0028] 在本发明中，所述与碱金属氟化物相适应的冠醚类相转移催化剂优选为 12-冠-4(氟化锂)、15-冠-5(氟化钠)或 18-冠-6(氟化钾)。也就是，所述与碱金属氟化物相适应的冠醚类相转移催化剂优选与氟化锂相适应的 12-冠-4 相转移催化剂、与氟化钠相适应的 15-冠-5 相转移催化剂或者与氟化钾相适应的 18-冠-6 相转移催化剂。

[0029] 在本文中，所述 12-冠-4(氟化锂)是指当使用的碱金属氟化物为氟化锂时，所述与碱金属氟化物相适应的冠醚类相转移催化剂为 12-冠-4。类似的，所述 15-冠-5(氟化钠)是指当使用的碱金属氟化物为氟化钠时，所述与碱金属氟化物相适应的冠醚类相转移催化剂为 15-冠-5。所述 18-冠-6(氟化钾)是指当使用的碱金属氟化物为氟化钾时，所述与碱金属氟化物相适应的冠醚类相转移催化剂为 18-冠-6。

[0030] 在本发明中，所述冠醚类相转移催化剂的加入量为双氯代磺酰亚胺锂质量分数的 0.1%~10%。

[0031] 在本发明中，所述反应在 40~130℃ 的温度下进行，反应时间为 8~24 小时。

[0032] 在本发明中，本发明的目的具体是通过以下方式实现的：

[0033] 以双氯代磺酰亚胺锂为原料，碱金属氟化物为氟化试剂，在饱和碳酸烷基酯和/或饱和氟代碳酸烷基酯溶剂中，以与碱金属氟化物相适应的冠醚类相转移催化剂为催化剂，在一定的温度下反应，得到含双氟代磺酰亚胺锂产品。

[0034] 所述碱金属氟化物选自氟化锂、氟化钠、氟化钾中的一种或多种的混合物，其加入量为双氯代磺酰亚胺锂摩尔数的 2.01~10 倍。

[0035] 所述饱和碳酸烷基酯溶剂选自碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、碳酸甲乙酯、碳酸甲丙酯、碳酸乙丙酯中的一种或多种的混合物，其加入量为双氯代磺酰亚胺锂质量分数的 1~10 倍。

[0036] 在本发明中，所述饱和碳酸烷基酯溶剂还可以是基于饱和碳酸烷基酯的溶剂，其为特定非质子混合溶剂，选自碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、双三氟乙基碳酸酯、三氟乙基甲基碳酸酯、乙腈、四氢呋喃二种以上混合物，加入量为双氯代磺酰亚胺锂质量份数的 1~10 倍。

[0037] 另外，所述基于饱和碳酸烷基酯的溶剂是基于饱和氟代碳酸烷基酯的溶剂，选自

三氟乙基乙基碳酸酯、双三氟乙基碳酸酯、三氟乙基甲基碳酸酯中的一种或多种的混合物，其加入量为双氯代磺酰亚胺锂质量份数的 1~10 倍。

[0038] 所述与碱金属氟化物相适应的冠醚类相转移催化剂为 12-冠-4-醚（氟化锂）、15-冠-5-醚（氟化钠）和 / 或 18-冠-6-醚（氟化钾）

[0039] 在本发明中，所述冠醚类相转移催化剂的加入量为原料双氯代磺酰亚胺锂质量分数的 0.1%~10%。

[0040] 在本发明中，所述反应的温度为 40~130℃，反应时间为 8~24 小时。

[0041] 与现有的制备方法相比，本发明具有以下优点：

[0042] 1. 工艺路线简单易控制；

[0043] 2. 易提纯，产品中残留的氟和氯等含量低，产品质量稳定；

[0044] 3. 收率高，产品纯度高（≥ 99.9%），能满足电子级要求。

附图说明

[0045] 图 1 是本发明双氟代磺酰亚胺经过傅立叶红外检测得到的图谱。

具体实施方式

[0046] 以下本发明将结合具体实施例做进一步的详细说明，使技术人员更加清楚地了解本发明的优点。应该理解，其中的内容只是用作说明，而绝非对本发明的保护范围构成限制。下列实施例中未注明具体条件的实验方法，通常按照常规条件，或按照制造厂商所建议的条件进行。除非另外说明，所有的份数为重量份计，所有的百分比为重量百分比计。

[0047] 实施例 1

[0048] 在氮气保护下向 1000ml 三口烧瓶中加入 220.0g（1mol）双氯代磺酰亚胺锂，220.0g 碳酸二甲酯，52.26g（2mol）氟化锂和 0.22g 12-冠-4-醚。在搅拌下、在 40℃ 下反应 8 小时后冷却至室温，过滤，滤液蒸除溶剂后得到白色晶体 149g，收率 79.7%。采用瑞士万通 848 电位滴定仪检测氯含量为 7ppm。产品经过傅立叶红外检测，在 1401cm^{-1} ， 1386cm^{-1} ， 1190cm^{-1} ， 1225cm^{-1} ， 859cm^{-1} ， 845cm^{-1} ， 783cm^{-1} ， 747cm^{-1} ，通过对双氟代磺酰亚胺标准谱图对照，确定为双氟代磺酰亚胺的特征基团。

[0049] 实施例 2

[0050] 在氮气保护下向 3000ml 三口烧瓶中加入 220.0g（1mol）双氯代磺酰亚胺锂，2200.0g 碳酸二乙酯，420.0g（10mol）氟化钠和 22g 15-冠-5-醚。在搅拌下、在 100℃ 下反应 24 小时后冷却至室温，过滤，滤液蒸除溶剂后得到白色晶体 155g，收率 82.9%。采用瑞士万通 848 电位滴定仪检测氯含量为 5ppm，岛津 AA-6300 原子吸收仪检测钠离子 0.7ppm。经过傅立叶红外检测，在 1401cm^{-1} ， 1386cm^{-1} ， 1192cm^{-1} ， 1226cm^{-1} ， 859cm^{-1} ， 845cm^{-1} ， 783cm^{-1} ， 747cm^{-1} ，通过对双氟代磺酰亚胺标准谱图对照，确定为双氟代磺酰亚胺的特征基团。

[0051] 实施例 3

[0052] 在氮气保护下向 1000ml 三口烧瓶中加入 220.0g（1mol）双氯代磺酰亚胺锂，200.0g 碳酸二乙酯和 200g 碳酸二丙酯，290.0g（5mol）氟化钾和 22g 18-冠-6-醚。在搅拌下、在 130℃ 下反应 14 小时后冷却至室温，过滤，滤液蒸除溶剂后得到白色晶体 153g，收率 81.8%。采用瑞士万通 848 电位滴定仪检测氯含量为 2ppm，岛津 AA-6300 原子吸收仪检

测钠离子钾离子 0.2ppm。经过傅立叶红外检测,在 1401cm^{-1} , 1386cm^{-1} , 1190cm^{-1} , 1225cm^{-1} , 859cm^{-1} , 845cm^{-1} , 783cm^{-1} , 747cm^{-1} , 通过对双氟代磺酰亚胺标准谱图对照,确定为双氟代磺酰亚胺的特征基团。

[0053] 实施例 4

[0054] 在氮气保护下向 1000ml 三口烧瓶中加入 220.0g (1mol) 双氯代磺酰亚胺锂, 400.0g 双三氟乙基碳酸酯, 290.0g (5mol) 氟化钾和 22g 18-冠-6-醚。在搅拌下、在 110°C 下反应 24 小时后冷却至室温, 过滤, 滤液蒸除溶剂后得到白色晶体 156g, 收率 83.4%。采用瑞士万通 848 电位滴定仪检测氯含量为 5.1ppm, 岛津 AA-6300 原子吸收仪检测钠离子钾离子 0.6ppm。经过傅立叶红外检测,在 1401cm^{-1} , 1386cm^{-1} , 1190cm^{-1} , 1225cm^{-1} , 859cm^{-1} , 845cm^{-1} , 783cm^{-1} , 747cm^{-1} , 通过对双氟代磺酰亚胺标准谱图对照,确定为双氟代磺酰亚胺的特征基团。

[0055] 实施例 5

[0056] 在氮气保护下向 1000ml 三口烧瓶中加入 220.0g (1mol) 双氯代磺酰亚胺锂, 200.0g 双三氟乙基碳酸酯和 200.0g 乙腈, 290.0g (5mol) 氟化钾和 22g 18-冠-6-醚。在搅拌下、在 90°C 下反应 24 小时后冷却至室温, 过滤, 滤液蒸除溶剂后得到白色晶体 152g, 收率 81.2%。采用瑞士万通 848 电位滴定仪检测氯含量为 3.1ppm, 岛津 AA-6300 原子吸收仪检测钠离子钾离子 0.3ppm。经过傅立叶红外检测,在 1401cm^{-1} , 1386cm^{-1} , 1190cm^{-1} , 1225cm^{-1} , 859cm^{-1} , 845cm^{-1} , 783cm^{-1} , 747cm^{-1} , 通过对双氟代磺酰亚胺标准谱图对照,确定为双氟代磺酰亚胺的特征基团。

[0057] 实施例 6

[0058] 在氮气保护下向 1000ml 三口烧瓶中加入 220.0g (1mol) 双氯代磺酰亚胺锂, 200.0g 双三氟乙基碳酸酯和 200.0g 碳酸二甲酯, 232.0g (4mol) 氟化钾, 26.1g (1mol) 氟化锂和 18g 18-冠-6-醚以及 6g 12-冠-4-醚。在搅拌下、在 90°C 下反应 24 小时后冷却至室温, 过滤, 滤液蒸除溶剂后得到白色晶体 151g, 收率 80.7%。采用瑞士万通 848 电位滴定仪检测氯含量为 3.1ppm, 岛津 AA-6300 原子吸收仪检测钠离子钾离子 0.3ppm。经过傅立叶红外检测,在 1401cm^{-1} , 1386cm^{-1} , 1190cm^{-1} , 1225cm^{-1} , 859cm^{-1} , 845cm^{-1} , 783cm^{-1} , 747cm^{-1} , 通过对双氟代磺酰亚胺标准谱图对照,确定为双氟代磺酰亚胺的特征基团。

[0059] 对比实施例:

[0060] 美国专利 US7253317 以碱金属氟化物和双氯代磺酰亚胺在硝基甲烷中合成双氟代磺酰亚胺碱金属盐, 具体实例为:

[0061] 1. 将 3.556g (137.1mmol) 氟化锂加入到 5ml 硝基甲烷中, 4.907g (22.9mmol) 双氯代磺酰亚胺溶于 5ml 硝基甲烷中, 搅拌下滴加双氯代磺酰亚胺硝基甲烷溶液, 滴加结束后反应过夜。取上层清液做核磁共振分析:

[0062]

化学位移	峰高	物质类型
56.6	1	FSO_2NH_2
50.8	78.4	$(\text{SO}_2\text{F})(\text{SO}_2\text{Cl})\text{NH}$

54.5	12.7	SO ₂ F
35.3	53.3	FSO ₃ ⁻

[0063] 发现其没有得到双氟代磺酰亚胺锂。

[0064] 2. 将 4.421g (29.1mmol) 氟化铯加入到 2ml 硝基甲烷中, 2.243g (10.48mmol) 双氯代磺酰亚胺溶于 5ml 硝基甲烷中, 搅拌下滴加双氯代磺酰亚胺硝基甲烷溶液, 滴加结束后反应 72 小时。取上层清液做核磁共振分析:

[0065]

化学位移	峰高	物质类型
56.5	15.5	FSO ₂ NH ₂
52.1	48.3	(SO ₂ F)(SO ₂ Cl)N ⁻
51.9	225.6	(SO ₂ F) ₂ N ⁻

[0066] 通过核磁共振峰高显示约有 77.8% 的双氯代磺酰亚胺开始转化成双氟代磺酰亚胺, 但是没有得到固态的双氟代磺酰亚胺铯盐。

[0067] 应该理解, 在阅读了本发明的上述讲授内容之后, 本领域技术人员可以对本发明作各种改动或修改, 这些等价形式同样落于本申请所附权利要求书所限定的范围。

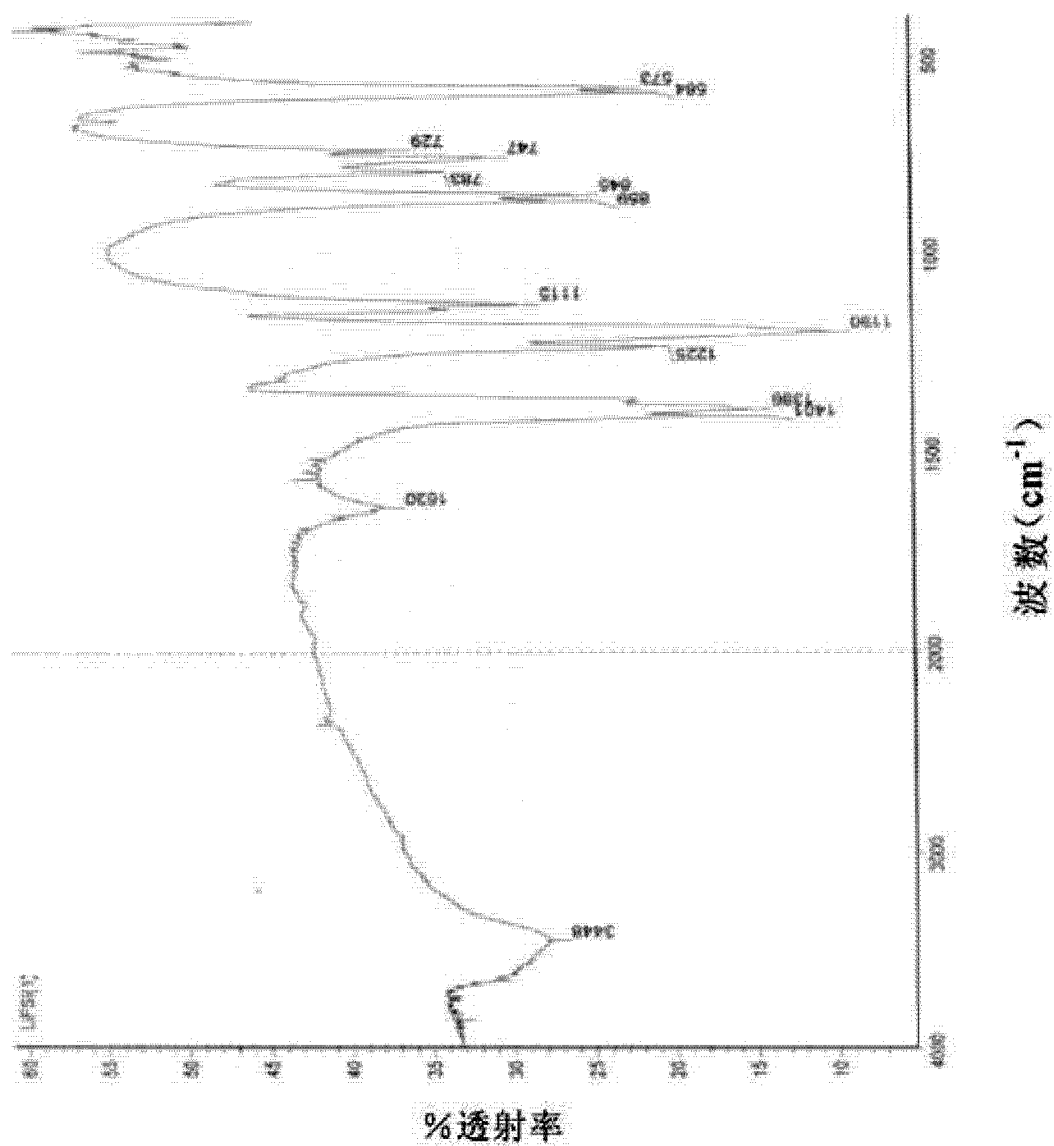


图 1