



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104592164 A

(43) 申请公布日 2015. 05. 06

(21) 申请号 201310532457. 2

*C07D 285/01*(2006. 01)

(22) 申请日 2013. 10. 31

(71) 申请人 微宏动力系统(湖州)有限公司

地址 313000 浙江省湖州市港南路 1555 号  
香溢工业园 1 号楼

(72) 发明人 郑卓群 申大卫 邱建

(51) Int. Cl.

*C07D 295/037*(2006. 01)

*C07D 295/023*(2006. 01)

*C07C 211/63*(2006. 01)

*C07C 209/22*(2006. 01)

*C07F 9/54*(2006. 01)

*C07D 213/20*(2006. 01)

*C07D 213/127*(2006. 01)

*C07C 311/48*(2006. 01)

*C07C 303/36*(2006. 01)

权利要求书5页 说明书16页

(54) 发明名称

一种离子液体的制备方法

(57) 摘要

一种离子液体的制备方法,包括以下步骤:a、将叔胺化合物、叔亚胺化合物或叔磷化合物与碳酸酯反应,得到含有季铵阳离子或季磷阳离子的中间体;b、将a步骤中生成的中间体与亚胺化合物反应;或者将a步骤中生成的中间体进行水解,然后再与亚胺化合物或者亚胺盐反应。根据该方法制得的亚胺型季铵或季磷离子液体特别适用于对卤素离子敏感的电化学系统,例如锂离子二次电池、电化学超级电容器等。根据该方法,原料无毒无害、反应条件温和,对生产设备要求不高,原则上可以使用所有常规的适用液相反应的反应容器,加料、混料、蒸馏、过滤等操作也简单。

1. 一种离子液体的制备方法,包括:

a、将叔胺化合物、叔亚胺化合物或叔磷化合物与碳酸酯反应,得到含有季铵阳离子或季磷阳离子的中间体;

b、将 a 步骤中生成的中间体与亚胺化合物反应;或者将 a 步骤中生成的中间体进行水解,然后再与亚胺化合物或者亚胺盐反应。

2. 根据权利要求 1 所述的离子液体的制备方法,其特征在于,所述的含有季铵阳离子

中间体具有如下结构:

其中, R、R'、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> 选自含碳氢的烷基、烯基、炔基、苯基、芳基,和含有硼、硅、氮、磷、氧、硫、氟、氯、溴、碘其中至少一种元素的前述有机基团;R、R'、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> 可以是相同的基团,也可以是不同的基团;R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> 可以是分别独立的取代基团,也可以作为相邻基团而联合成环状基团。

3. 根据权利要求 2 所述的离子液体的制备方法,其特征在于,所述含有季铵阳离子中间体选自 N-甲基-N-乙基吡咯烷鎓甲基碳酸盐、N-甲基-N-丙基吡咯烷鎓甲基碳酸盐、N-甲基-N-丙基哌啶鎓甲基碳酸盐、N-甲基-N-丁基哌啶鎓甲基碳酸盐、N,N-二甲基-N-苄基-N-十二烷基铵甲基碳酸盐、N-甲基-N,N-二乙基-N-(2-甲氧基)乙基铵甲基碳酸盐、三乙基甲基铵甲基碳酸盐和三甲基正己基铵甲基碳酸盐,1-甲基-3-乙基咪唑鎓甲基碳酸盐、1-甲基-3-丁基咪唑鎓甲基碳酸盐、1-甲基-2-丙基吡唑鎓甲基碳酸盐、1-甲基-3-九氟丁基苯并咪唑鎓甲基碳酸盐、1-甲基吡啶鎓甲基碳酸盐、1-甲基-3-五氟乙基吡啶鎓甲基碳酸盐、1-甲基喹啉鎓甲基碳酸盐、3-甲基噁唑鎓甲基碳酸盐、3-甲基-2-甲氧基噁唑鎓甲基碳酸盐、1-甲基-1-三氟甲基吡咯烷鎓甲基碳酸盐中的至少一种。

4. 根据权利要求 1 所述的离子液体的制备方法,其特征在于,所述含有季磷阳离子中

中间体具有如下结构:

其中, R、R'、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> 选自含碳氢的烷基、烯基、炔基、苯基、芳基,和含有硼、硅、氮、磷、氧、硫、氟、氯、溴、碘其中至少一种元素的前述有机基团;R、R'、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> 结构可以是相同的基团,也可以不同的基团;R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> 可以是分别独立的取代基团,也可以作为相邻基团而联合成环状基团。

5. 根据权利要求 4 所述的离子液体的制备方法,其特征在于,所述含有季磷阳离子中间体选自四甲基磷甲基碳酸盐、二甲基二乙基磷甲基碳酸盐、甲基三乙基磷甲基碳酸盐、甲基三正丁基磷甲基碳酸盐、甲基三苯基磷甲基碳酸盐和甲基二乙基(环己基甲基)磷甲基碳酸盐、三甲基十二烷基磷甲基碳酸盐、三甲基三氟甲基磷甲基碳酸盐中的至少一种。

6. 根据权利要求 1 所述的离子液体的制备方法,其特征在于,所述亚胺化合物具有如式 1 或式 2 所示的结构,所述亚胺盐具有如式 3 或式 4 所示的结构:

式 1 :  $\text{HN}(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)$  ;

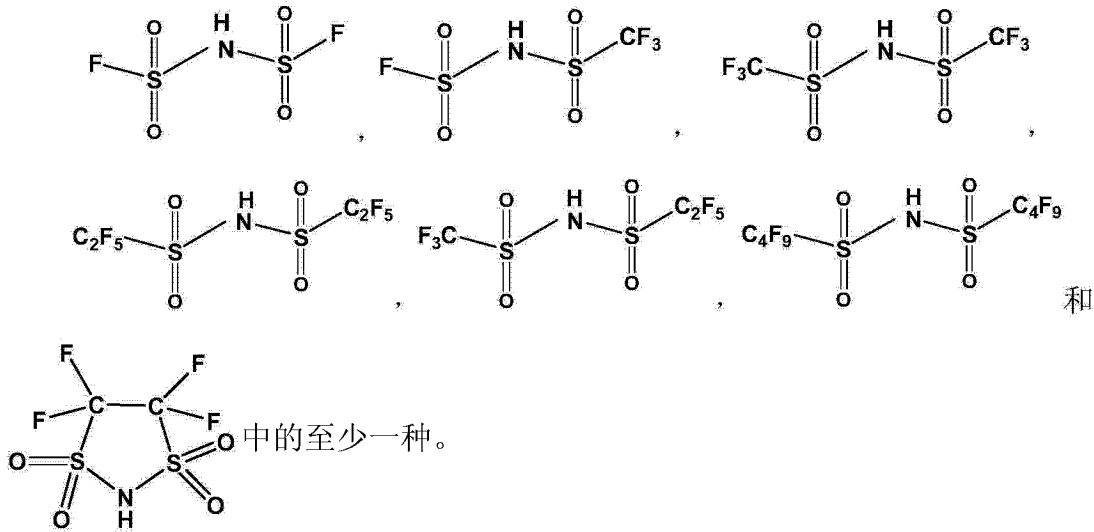
式 2 :  $\text{HN}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_2$  ;

式 3 :  $\text{MN}(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)$  ;

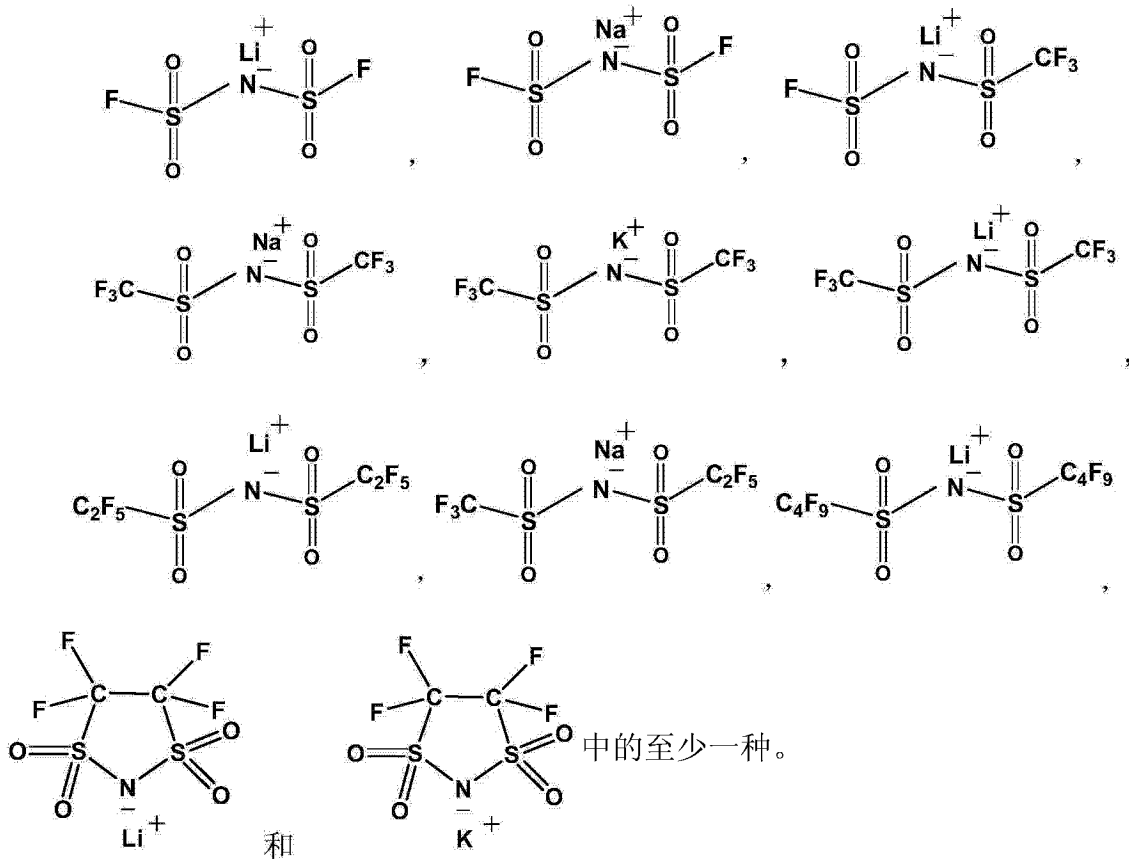
式 4 :  $MN(C_nF_{2n+1}SO_2)_2$  ;

其中, m, n 为大于等于 0 的整数, M 选自第一主族和第二主族的金属元素。

7. 根据权利要求 6 所述的离子液体的制备方法, 其特征在于, 所述亚胺化合物选自



8. 根据权利要求 6 所述的离子液体的制备方法, 其特征在于, 所述亚胺盐选自



9. 根据权利要求 1 所述的离子液体的制备方法, 其特征在于, 所述 b 步骤中的反应在溶剂中进行, 所述溶剂选自醇、醚、酮、羧酸酯、碳酸酯、腈、烷烃、卤代烃、芳香烃中的至少一种。

10. 根据权利要求 9 所述的离子液体的制备方法, 其特征在于, 所述溶剂选自甲醇、乙醇、丙酮、碳酸二甲酯中的至少一种。

11. 根据权利要求 1 所述的离子液体的制备方法,其特征在于 b 步骤中由 a 步骤中生成的含有季铵阳离子或季磷阳离子的中间体可以直接与如式 1 或式 2 所示的亚胺化合物反应制得离子液体。

12. 根据权利要求 11 所述的离子液体的制备方法,其特征在于,b 步骤中所述含有季铵阳离子或季磷阳离子的中间体与亚胺化合物的摩尔比为 0.5 ~ 1.5。

13. 根据权利要求 12 所述的离子液体的制备方法,其特征在于,b 步骤中所述含有季铵阳离子或季磷阳离子的中间体与亚胺化合物的摩尔比为 0.8 ~ 1.2。

14. 根据权利要求 13 所述的离子液体的制备方法,其特征在于,b 步骤中所述含有季铵阳离子或季磷阳离子的中间体与亚胺化合物的摩尔比为 0.95 ~ 1.02。

15. 根据权利要求 14 所述的离子液体的制备方法,其特征在于,b 步骤中所述含有季铵阳离子或季磷阳离子的中间体与亚胺化合物反应的反应温度为 0 ~ 80℃。

16. 根据权利要求 15 所述的离子液体的制备方法,其特征在于,b 步骤中所述含有季铵阳离子或季磷阳离子的中间体与亚胺化合物反应的反应温度为 10 ~ 60℃。

17. 根据权利要求 16 所述的离子液体的制备方法,其特征在于,b 步骤中所述含有季铵阳离子或季磷阳离子的中间体与亚胺化合物反应的反应温度为 20 ~ 40℃。

18. 根据权利要求 17 所述的离子液体的制备方法,其特征在于,b 步骤中所述含有季铵阳离子或季磷阳离子的中间体与亚胺化合物反应的反应压力为 0.05 ~ 2Mpa。

19. 根据权利要求 18 所述的离子液体的制备方法,其特征在于,b 步骤中所述含有季铵阳离子或季磷阳离子的中间体与亚胺化合物反应的反应压力为 0.09 ~ 0.5Mpa。

20. 权利要求 19 所述的离子液体的制备方法,其特征在于,b 步骤中所述含有季铵阳离子或季磷阳离子的中间体与亚胺化合物反应的反应压力为 0.095 ~ 0.12Mpa。

21. 根据权利要求 11 所述的离子液体的制备方法,其特征在于,b 步骤中所述含有季铵阳离子或季磷阳离子的中间体与亚胺化合物反应的反应时间为 0.5 ~ 12 小时。

22. 根据权利要求 21 所述的离子液体的制备方法,其特征在于,b 步骤中所述含有季铵阳离子或季磷阳离子的中间体与亚胺化合物反应的反应时间为 2 ~ 4 小时。

23. 根据权利要求 1 所述的离子液体的制备方法,其特征在于, b 步骤中含有季铵或季磷阳离子的中间体与水进行水解反应时,中间体与水的摩尔比 $\leq 1$ 。

24. 根据权利要求 23 所述的离子液体的制备方法,其特征在于,b 步骤中含有季铵或季磷阳离子的中间体与水进行水解反应时,中间体与水的摩尔比为 1 ~ 0.05。

25. 根据权利要求 24 所述的离子液体的制备方法,其特征在于,b 步骤中含有季铵或季磷阳离子的中间体与水进行水解反应时,中间体与水的摩尔比为 1 ~ 0.5。

26. 根据权利要求 1 所述的离子液体的制备方法,其特征在于, b 步骤中含有季铵或季磷阳离子的中间体与水进行水解反应时,反应温度为 0 ~ 100℃。

27. 根据权利要求 27 所述的离子液体的制备方法,其特征在于,b 步骤中含有季铵或季磷阳离子的中间体与水进行水解反应时,反应温度为 10 ~ 80℃。

28. 根据权利要求 28 所述的离子液体的制备方法,其特征在于,b 步骤中含有季铵或季磷阳离子的中间体与水进行水解反应时,反应温度为 60 ~ 80℃。

29. 根据权利要求 1 所述的离子液体的制备方法,其特征在于, b 步骤中所述含有季铵阳离子或季磷阳离子的中间体与水进行水解反应时,反应压力为 0.05 ~ 2Mpa。

30. 根据权利要求 30 所述的离子液体的制备方法,其特征在于,b 步骤中所述含有季铵阳离子或季磷阳离子的中间体与水进行水解反应时,反应压力为 0.09 ~ 0.5Mpa。

31. 权利要求 31 所述的离子液体的制备方法,其特征在于,b 步骤中所述含有季铵阳离子或季磷阳离子的中间体与水进行水解反应时,反应压力为 0.095 ~ 0.12Mpa。

32. 根据权利要求 1 所述的离子液体的制备方法,其特征在于,b 步骤中所述含有季铵阳离子或季磷阳离子的中间体与水进行水解反应时,反应时间为 0.5 ~ 24 小时。

33. 根据权利要求 33 所述的离子液体的制备方法,其特征在于,b 步骤中所述含有季铵阳离子或季磷阳离子的中间体与水进行水解反应时,反应时间为 2 ~ 8 小时。

34. 根据权利要求 1 所述的离子液体的制备方法,其特征在于,b 步骤中所述含有季铵阳离子或季磷阳离子的中间体水解后与亚胺化合物或亚胺盐反应的摩尔比为 0.95 ~ 1.20。

35. 根据权利要求 35 所述的离子液体的制备方法,其特征在于,b 步骤中所述含有季铵阳离子或季磷阳离子的中间体水解后与亚胺化合物或亚胺盐反应的摩尔比为 0.95 ~ 1.02。

36. 根据权利要求 35 所述的离子液体的制备方法,其特征在于,b 步骤中所述含有季铵阳离子或季磷阳离子的中间体水解后与亚胺化合物或亚胺盐反应的反应温度为 0 ~ 100℃。

37. 根据权利要求 37 所述的离子液体的制备方法,其特征在于,b 步骤中所述含有季铵阳离子或季磷阳离子的中间体水解后与亚胺化合物或亚胺盐反应的反应温度为 10 ~ 80℃。

38. 根据权利要求 38 所述的离子液体的制备方法,其特征在于,b 步骤中所述含有季铵阳离子或季磷阳离子的中间体水解后与亚胺化合物或亚胺盐反应的反应温度为 10 ~ 60℃。

39. 根据权利要求 1 所述的离子液体的制备方法,其特征在于,b 步骤中所述含有季铵阳离子或季磷阳离子的中间体水解后与亚胺化合物或亚胺盐反应的反应压力为 0.05 ~ 2Mpa。

40. 根据权利要求 40 所述的离子液体的制备方法,其特征在于,b 步骤中所述含有季铵阳离子或季磷阳离子的中间体水解后与亚胺化合物或亚胺盐反应的反应压力为 0.09 ~ 0.5Mpa。

41. 根据权利要求 41 所述的离子液体的制备方法,其特征在于,b 步骤中所述含有季铵阳离子或季磷阳离子的中间体水解后与亚胺化合物或亚胺盐反应的反应压力为 0.095 ~ 0.12Mpa。

42. 根据权利要求 1 所述的离子液体的制备方法,其特征在于,b 步骤中所述含有季铵阳离子或季磷阳离子的中间体水解后与亚胺化合物或亚胺盐反应的反应时间为 0.5 ~ 24 小时。

43. 根据权利要求 43 所述的离子液体的制备方法,其特征在于,b 步骤中所述含有季铵阳离子或季磷阳离子的中间体水解后与亚胺化合物或亚胺盐反应的反应时间为 2 ~ 12 小时。

44. 一种用于锂离子电池的电解液,含有根据权利要求 1 所述的方法制备的离子液体。

---

45. 一种锂离子电池,含有根据权利要求 45 所述的电解液。

## 一种离子液体的制备方法

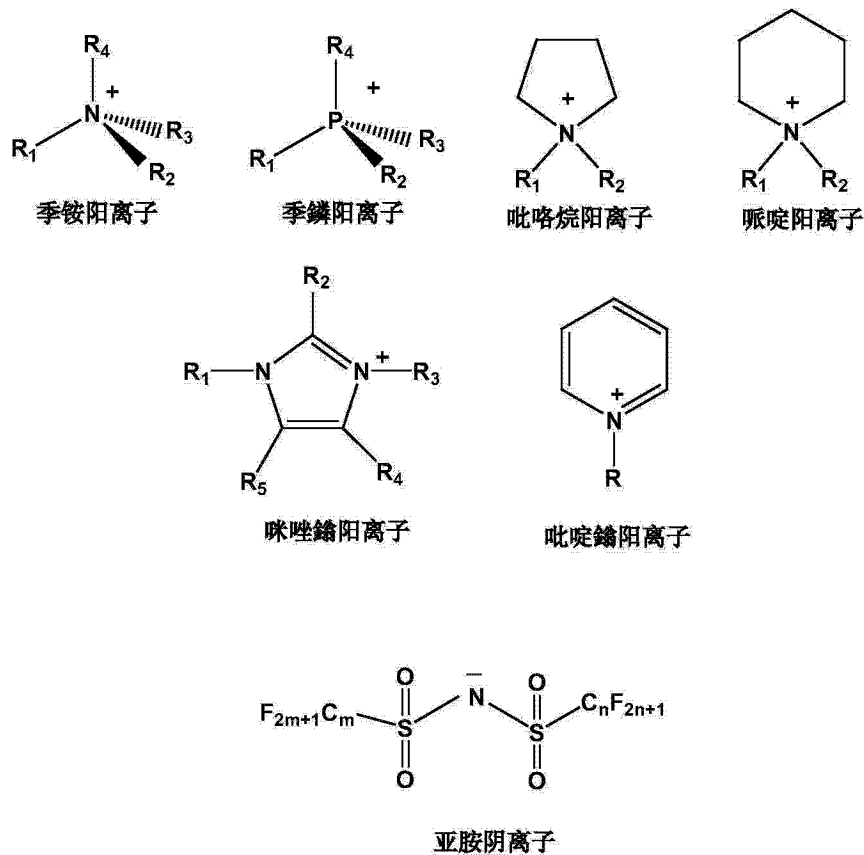
## 技术领域

[0001] 本发明涉及一种离子液体的制备方法,特别涉及一种阴离子是亚胺离子的离子液体的制备方法。

## 背景技术

[0002] 离子液体(ionic liquid)是完全由离子组成的液态物质,在室温或低温( $-97^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ )下为液体,因此又称室温/低温熔融盐(room/low temperature molten salt),或称液体有机盐(liquid organic salt)。离子液体的种类很多,根据有机阳离子的不同,可以将离子液体分为季铵盐类、季磷盐类、含氮杂环鎓盐类等,含氮杂环型离子液体包括咪唑鎓盐类、吡啶鎓盐类、哌啶盐类、吡咯烷盐类等。组成离子液体的阴离子种类繁多,无机阴离子包括 $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$ 等,有机阴离子包括 $\text{CH}_3\text{COO}^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 、 $\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_3^-$ 、 $\text{CF}_3\text{COO}^-$ 、 $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2^-$ 、 $\text{N}[(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)]^-$ 、 $\text{C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3^-$ 等。从理论上讲,离子液体的种类可以有 $10^{18}$ 种之多。几种常见的亚胺型离子液体的阳离子和阴离子的结构如下所示:

[0003]



[0004] 20世纪70年代,美国科学家 John S. Wilks 首次把离子液体应用于电池体系。20世纪90年代以来,人们对离子液体在锂离子二次电池的应用展开了深入研究,离子液体作为电解质溶剂用于锂离子二次电池的可行性和优越性日益受到业内专家的认可和重

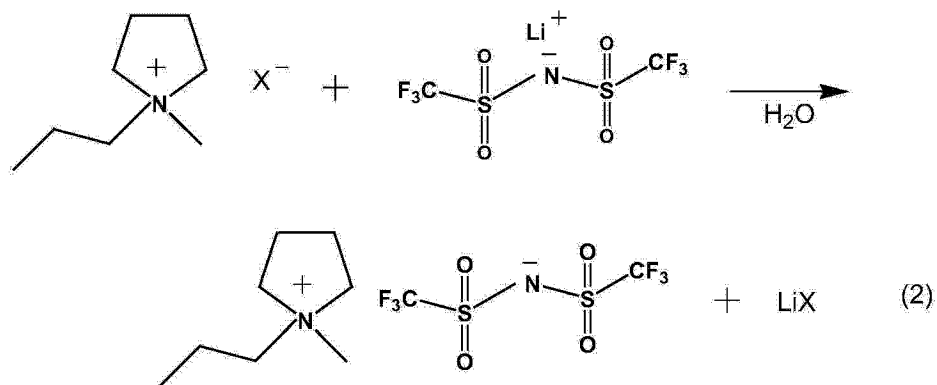
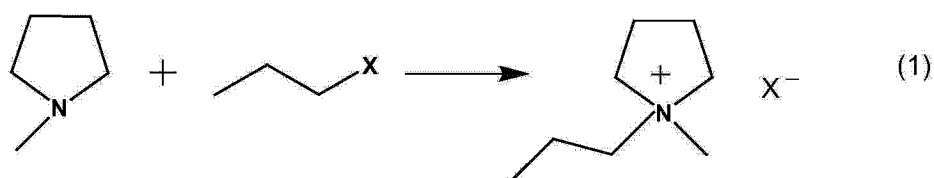
视。相比目前广泛使用的碳酸酯类有机溶剂,离子液体用作锂离子二次电池的电解质溶剂具有优势:(1)液程温度范围宽,例如普遍用于锂离子二次电池的电解质溶剂碳酸二甲酯(DMC),其液态范围比较窄,为 $2^{\circ}\text{C}\sim 90^{\circ}\text{C}$ ,大部分离子液体的液态上限温度可以达到大约 $300^{\circ}\text{C}$ (分解温度),甚至某些离子液体的液态范围宽至 $-70^{\circ}\text{C}\sim 400^{\circ}\text{C}$ ,扩大了锂离子二次电池的使用温度范围(比如向高温延伸);(2)离子液体是离子性物质,溶解离子化合物能力强,且浓度可调控,几种常见锂盐如 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 等在相应的离子液体中均可溶解,并且能够达到较高的浓度,可以满足锂离子二次电池用作动力电池时对电解质中锂离子浓度的要求;(3)导电性良好,不含锂盐的条件下,其本身的电导率也可以达到 $1\sim 10\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ 级别;(4)稳定性好,离子液体具有较好的热稳定性和化学稳定性,大多数离子液体的分解温度在 $400^{\circ}\text{C}$ 以上,化学稳定性体现在离子液体在一般条件下与常用的锂离子二次电池电极材料如 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、石墨等不起化学反应;(5)离子液体即使在大于 $100^{\circ}\text{C}$ 温度下也无显著蒸汽压,当电池在高温环境下运行时,电池内不会产生过高气压而使电池发生形变,例如应用于铝塑膜软包电池,不易造成“鼓包”现象;(6)无闪点,燃点高,某些离子液体即使用明火也很难点燃,目前使用的碳酸酯溶剂易燃、易爆,应用于锂离子二次电池存在安全隐患,离子液体有望解决锂离子二次电池的安全性问题。

[0005] 目前,作为电解质溶剂应用于锂离子二次电池的离子液体主要有阴离子为四氟硼酸根( $\text{BF}_4^-$ )、六氟磷酸根( $\text{PF}_6^-$ )、三氟甲基磺酸根( $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ )、二(三氟甲基磺酰)亚胺( $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ )等的季铵盐类、哌啶盐类、吡咯烷盐类、咪唑鎓盐类、吡啶鎓盐类离子液体。不同阴阳离子的组合对离子液体电解质的物理和化学性质影响很大,并直接影响锂离子二次电池的性能发挥。近年来,众多研究表明阴离子是亚胺离子的离子液体往往具有更低的熔点,与多种阳离子结合可以形成熔点低于零度的熔盐,拓宽了阳离子的选择范围,使具有更高电化学稳定性的季铵阳离子、哌啶阳离子、吡咯烷阳离子得以应用于锂离子二次电池系统。例如N-甲基-N-丁基哌啶二(三氟甲基磺酰)亚胺盐[PP13-TFSI]的熔点为 $-18^{\circ}\text{C}$ ,被用于Li/LiCoO<sub>2</sub>电池系统表现优异,正极的比容量可以发挥至 $150\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ,库仑效率可以达到100%,循环数十周无明显衰减(许金强等,《化学学报》第63卷18期1733页);苏州大学郑洪河研究小组发现N,N,N-三甲基-N-己基二(三氟甲基磺酰)亚胺季铵盐应用于硬碳为负极的锂离子二次电池,即使在 $80^{\circ}\text{C}$ 高温下电池也充放电正常,离子液体阳离子在硬碳负极不发生嵌入及脱嵌行为,他们认为该离子液体与硬碳结合具有应用前景(RSC Adv., 2012, 2, 4904 - 4912)。

[0006] 制备亚胺型离子液体的方法通常是先将 $\text{sp}^3$ -杂化的叔胺化合物或 $\text{sp}^2$ -杂化的叔亚胺化合物与卤代烃RX(R为烷基,X为Cl、Br或I)在适当的条件和合适的溶剂中反应,生成阴离子是卤离子的季铵化合物;然后在适当的条件和合适的溶剂中与亚胺锂盐如 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2$ 等进行置换反应,合成季铵-亚胺型离子液体。此合成路线同样适用于季磷-亚胺型离子液体的制备。以制备N-甲基-N-丙基吡咯烷二(三氟甲基磺酰)亚胺盐为例,通常的合成路线如下所示:

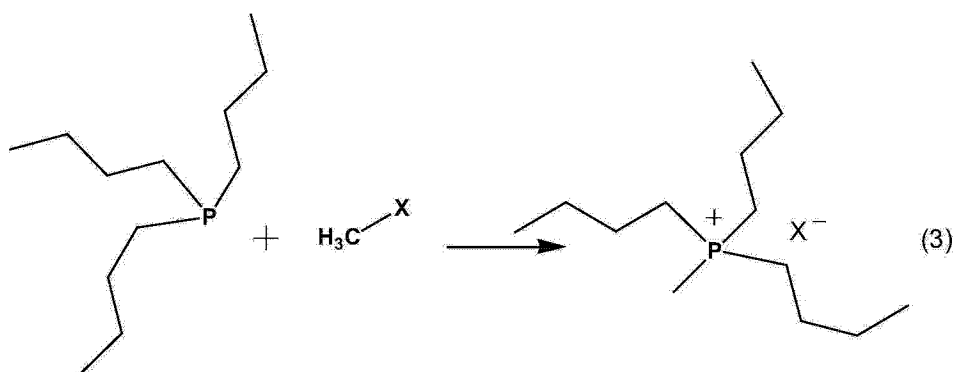
[0007]



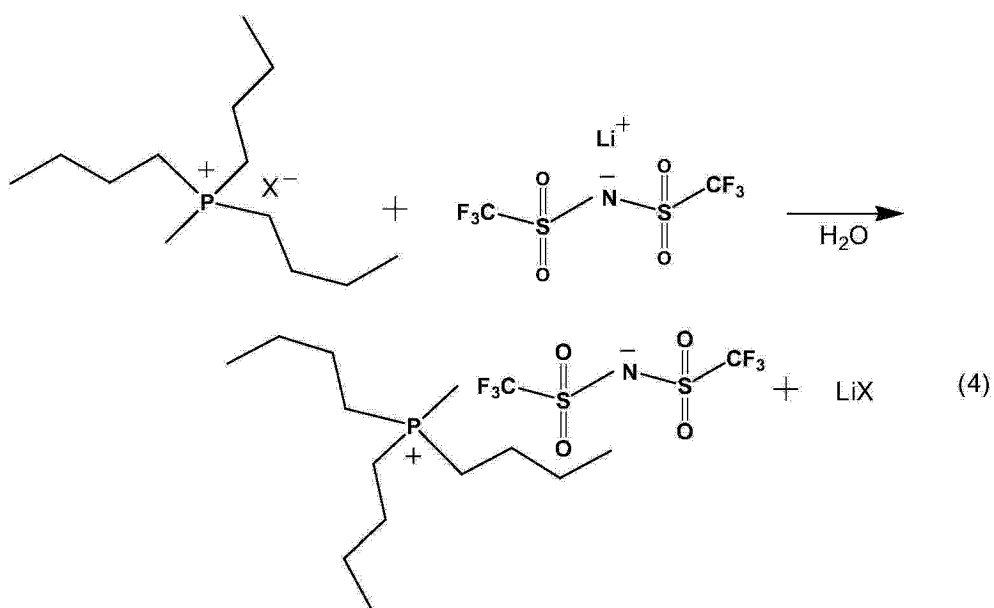


[0008] 以制备 P-甲基 -P, P-二乙基 -P-环己基亚甲基二(三氟甲基磺酰)亚胺季磷盐为例, 通常的合成路线如下所示:

[0009]



[0010]



[0011] 上述合成方法在相关文献中被广泛采用。其中第一步季铵 / 磷化反应较易进行,

尤其是卤代烃是碘或溴代烃类时,但碘或溴代烃价格高,使用便宜的氯代烃可以降低制备成本。第二步反应是阴离子交换反应,亚胺型离子液体是疏水性的,卤化季铵/磷盐在水中与二(三氟甲基磺酰)亚胺锂( $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ )发生阴离子交换反应后生成的亚胺型离子液体与水自然分层,大部分副产物卤化锂留于水相,残留于油相的卤化锂通过用蒸馏水多次洗涤的方法除去。离子液体往往与卤化盐混溶,并且卤化锂在水中的溶解度亦不非常大。因此,微量卤素离子极易残留于离子液体中,依靠简单洗涤的方法很难彻底去除,进一步提纯需要依靠其它技术手段,如离子交换树脂等,但这无疑会导致制备成本上升。也可以通过萃取的方法提纯,如采用有机溶剂 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 把离子液体从产物混合物中萃取出来,使卤化锂停留在水相。但是,该方法带来萃取溶剂的回收问题,而且卤素离子残留于离子液体也是不可避免。特别是应用于锂离子二次电池系统时,由于卤素离子(比如氯离子 $\text{Cl}^-$ )对铝集流体、电池外壳、极耳等腐蚀相当严重,并且被氧化后的卤素单质对正负极极片、隔膜、电解液等破坏力也极大,因此,对离子液体的纯度要求高,卤素离子越少越好,最好是彻底去除。

[0012] 目前,由于制备离子液体的方法大多局限于从卤代烃出发的传统路线,因此当离子液体应用于电化学系统时不可避免地引发许多因微量卤素离子而导致的有害现象发生,阻碍了离子液体在电化学系统的应用。要彻底去除卤素离子,不得不采用高端提纯方法,这无疑又会增加离子液体的制备成本,导致其价格居高不下,同样阻碍离子液体在电化学系统的广泛应用。

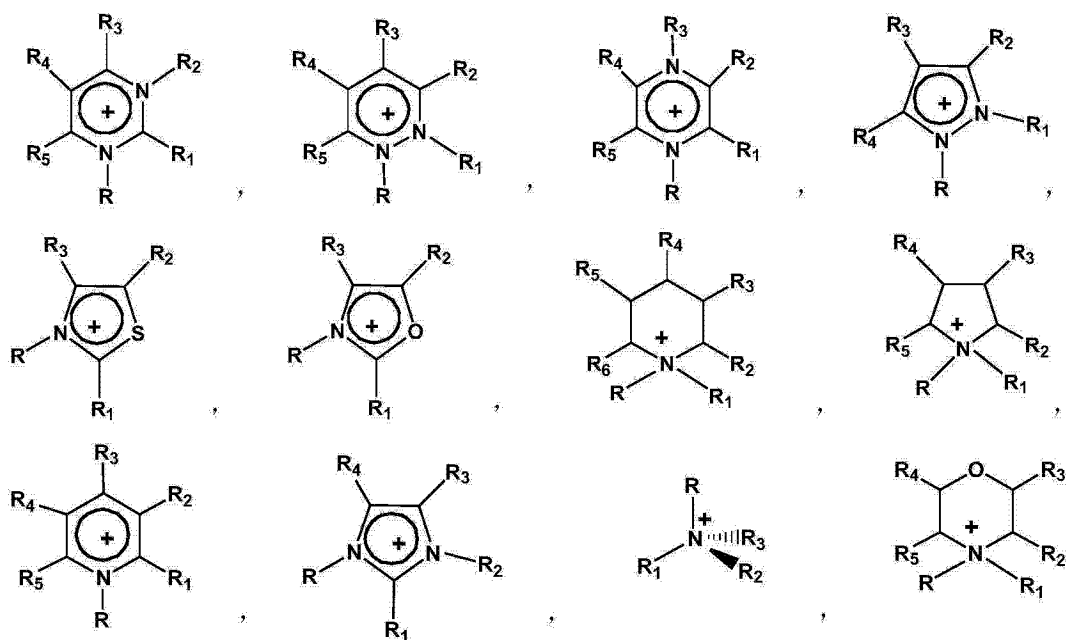
[0013] 综上所述,需要开发一种在制备过程中不含卤素离子的亚胺型季铵/磷离子液体的制备方法。

## 发明内容

[0014] 本发明提供了一种离子液体的制备方法,该离子液体为含有季铵盐阳离子或季磷盐阳离子,和亚胺型阴离子的离子液体。

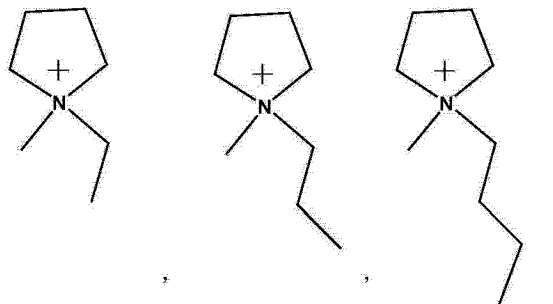
[0015] 例如,亚胺型季铵盐离子液体的阳离子可以选自以下结构,但不限于以下结构:

[0016]

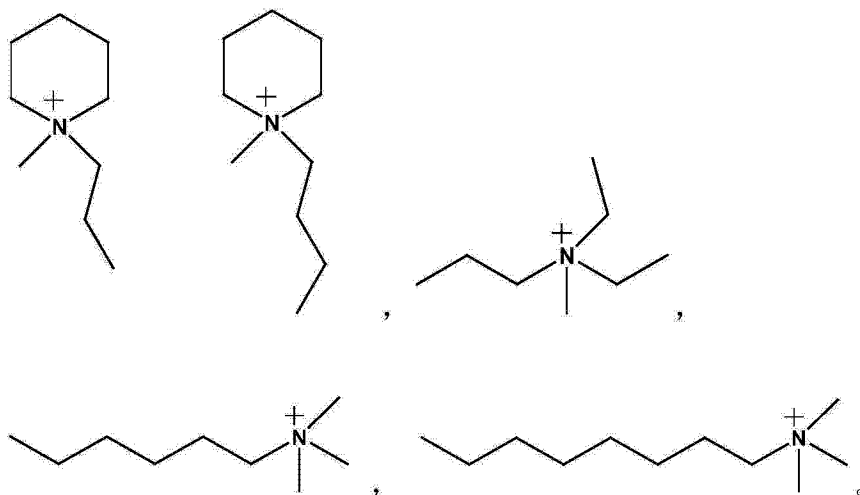


[0017] 上述季铵阳离子结构中的 R、R'、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub> 选自含碳氢的烷基、烯基、炔基、苯基、芳基, 和含有硼、硅、氮、磷、氧、硫、氟、氯、溴、碘其中至少一种元素的上述有机基团。R、R'、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub> 可以是相同的基团, 也可以是不同的基团; R、R'、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub> 可以是分别独立的取代基团, 也可以作为相邻基团而联合成环状基团。优选地, 季铵盐阳离子选自以下结构:

[0018]

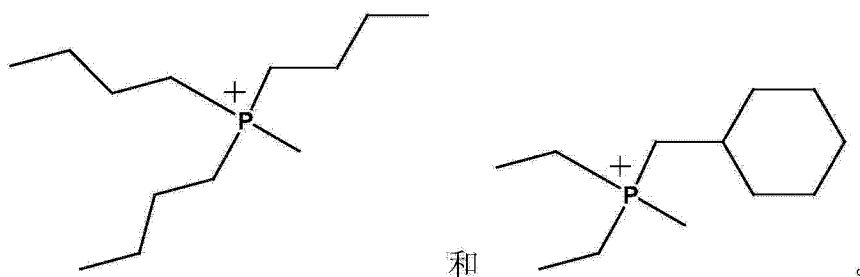


[0019]



[0020] 优选地, 季磷阳离子选自以下结构:

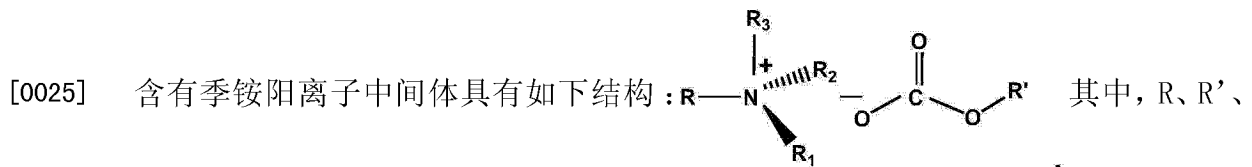
[0021]



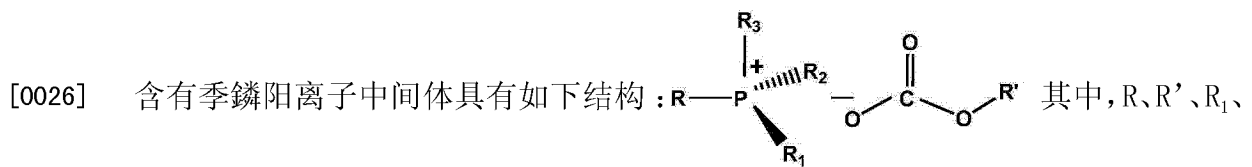
[0022] 根据本发明的离子液体的制备方法, 包括:

[0023] a、将叔胺化合物、叔亚胺化合物或叔磷化合物与碳酸酯反应, 得到含有季铵阳离子或季磷阳离子的中间体;

[0024] b、将 a 步骤中生成的中间体与亚胺化合物或者亚胺盐反应; 或者将 a 步骤中生成的中间体进行水解, 然后再与亚胺盐反应。



R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> 选自含碳氢的烷基、烯基、炔基、苯基、芳基, 和含有硼、硅、氮、磷、氧、硫、氟、氯、溴、碘其中至少一种元素的前述有机基团; R、R'、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> 结构可以是相同的基团, 也可以是不同的基团; R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> 可以是分别独立的取代基团, 也可以作为相邻基团而联合成环状基团。季铵阳离子中间体优选自以下一种: N-甲基-N-乙基吡咯烷鎓甲基碳酸盐、N-甲基-N-丙基吡咯烷鎓甲基碳酸盐、N-甲基-N-丙基哌啶鎓甲基碳酸盐、N-甲基-N-丁基哌啶鎓甲基碳酸盐、N,N-二甲基-N-苄基-N-十二烷基鎓甲基碳酸盐、N-甲基-N,N-二乙基-N-(2-甲氧基)乙基铵甲基碳酸盐、三乙基甲基铵甲基碳酸盐和三甲基正己基铵甲基碳酸盐, 1-甲基-3-乙基咪唑鎓甲基碳酸盐、1-甲基-3-丁基咪唑鎓甲基碳酸盐、1-甲基-2-丙基吡唑鎓甲基碳酸盐、1-甲基-2-九氟丁基苯并咪唑鎓甲基碳酸盐、1-甲基吡啶鎓甲基碳酸盐、1-甲基-3-五氟乙基吡啶鎓甲基碳酸盐、1-甲基喹啉鎓甲基碳酸盐、3-甲基噁唑鎓甲基碳酸盐、1-甲基-2-甲氧基噁唑鎓甲基碳酸盐、1-甲基-1-三氟甲基吡咯鎓甲基碳酸盐中的至少一种。



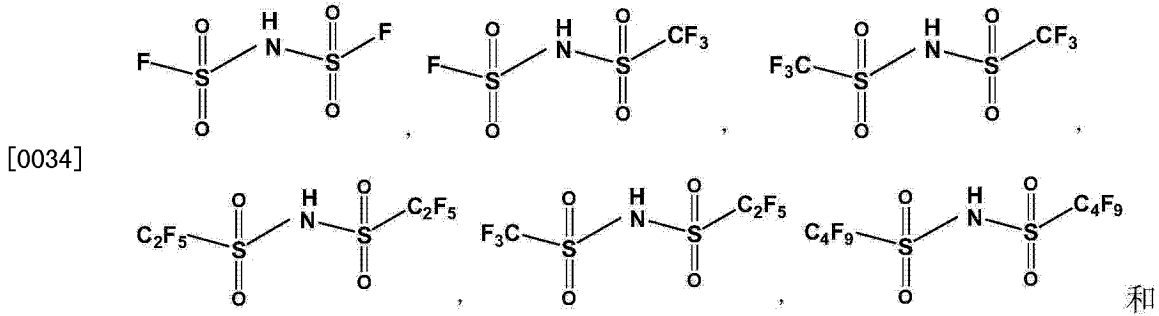
R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> 选自含碳氢的烷基、烯基、炔基、苯基、芳基, 和含有硼、硅、氮、磷、氧、硫、氟、氯、溴、碘其中至少一种元素的上述有机基团。R、R'、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> 结构可以是相同的基团, 也可以是不同的基团; R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> 可以是分别独立的取代基团, 也可以作为相邻基团而联合成环状基团。含有季磷阳离子中间体优选自四甲基磷甲基碳酸盐、二甲基二乙基磷甲基碳酸盐、甲基三乙基磷甲基碳酸盐、甲基三正丁基磷甲基碳酸盐、甲基三苯基磷甲基碳酸盐和甲基二乙基(环己基甲基)磷甲基碳酸盐、三甲基十二烷基磷甲基碳酸盐、三甲基三氟甲基磷甲基碳酸盐中的至少一种。。

[0027] 根据本发明的实施方式, 上述亚胺化合物具有如式 1 或式 2 所示的机构, 亚胺盐具有如式 3 或式 4 所示的结构:

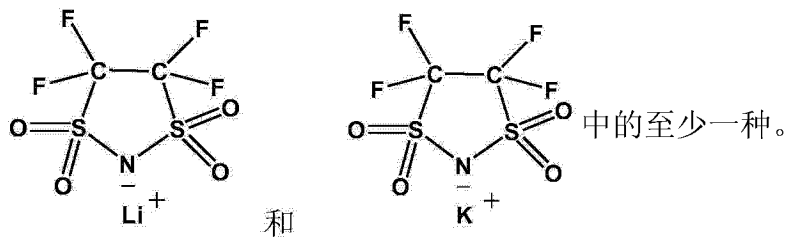
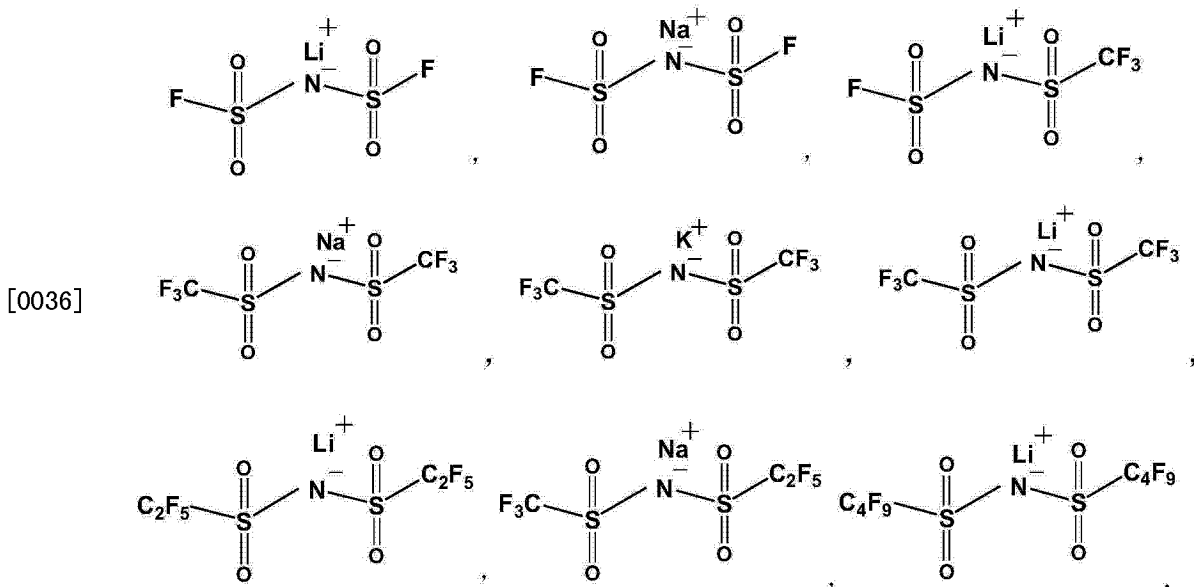


[0032] 其中, m、n 为大于等于 0 的整数, m 和 n 可以是相同的整数, 也可以是不相同的整数; M 选自第一主族和第二主族的金属元素, 如 Li、Na、K、Rb、Mg、Ca 等。优选地, M 选自 Li、Na 和 K。

[0033] 根据本发明的一种实施方式, 上述亚胺化合物具有如式 1 或式 2 所示的结构, 该亚胺化合物选自



[0035] 根据本发明的实施方式,上述亚胺盐具有如式 3 或式 4 所示的结构,该亚胺盐选自:



[0037] 本发明的离子液体制备方法中, a 步骤和 / 或 b 步骤中的反应均在一定的溶剂中进行, 本发明对各步化学反应所用到的溶剂不作具体要求。通常, 溶剂可以选自醇类(优选甲醇、乙醇)、醚类、酮类(优选丙酮)、碳酸酯类(优选碳酸二甲酯)、腈类、烷烃、卤代烃、芳香烃中的至少一种。进一步地, 溶剂可以选自甲醇、乙醇、丙酮和碳酸二甲酯中的至少一种。

[0038] 根据本发明的离子液体制备方法, a 步骤中生成的中间体可以直接与如式 1 或式 2 所示的亚胺化合物反应制得离子液体。该方法反应步骤少, 操作简单, 在常温常压下即可以反应。通常, a 步骤生成的含有季铵或季磷阳离子的中间体与亚胺化合物的摩尔比为 0.5 ~

1.5, 优选 0.8 ~ 1.2, 特别优选 0.95 ~ 1.02。反应物的摩尔比会对产物离子液体的纯度造成影响。若加入的亚胺化合物稍微过量, 则少量未反应的亚胺化合物残留于反应体系中; 反之, 若亚胺化合物不足, 则 a 步骤中生成的中间体未能反应完全, 残留于反应体系中, 该反应对温度不敏感, 通常反应温度为 0 ~ 80°C, 优选 10 ~ 60°C, 特别优选 20 ~ 40°C 下进行。反应压力通常为 0.05 ~ 2Mpa 绝对压力, 优选 0.09 ~ 0.5Mpa 绝对压力, 特别优选 0.095 ~ 0.12Mpa 绝对压力。该反应所需时间通常为几分钟至数小时, 优选 0.5 ~ 12 小时, 特别优选 2 ~ 4 小时。反应完全之后, 可以通过蒸馏或减压蒸馏的方式除去反应副产物。为了确保离子液体的纯度, 可以通过用蒸馏水多次洗涤或有机溶剂萃取等方法提纯。

[0039] 根据本发明的离子液体制备方法, a 步骤中生成的含有季铵或季磷阳离子的中间体也可以水解之后再与如式 3 或式 4 所示的亚胺盐反应制得离子液体。为了使水解反应进行彻底, 可以加入过量的水, 并且在加热条件下反应。a 步骤中生成的含有季铵或季磷阳离子的中间体与水的摩尔比通常不大于 1, 优选 1 ~ 0.05, 特别优选 1 ~ 0.5。该水解反应通常在 0 ~ 100°C 温度下进行, 优选 10 ~ 80°C, 特别优选 60 ~ 80°C 下进行。反应压力通常为 0.05 ~ 2Mpa 绝对压力, 优选 0.09 ~ 0.5Mpa 绝对压力, 特别优选 0.095 ~ 0.12Mpa 绝对压力。该反应所需时间通常为几分钟至数小时, 优选 0.5 ~ 24 小时, 特别优选 2 ~ 8 小时。反应完全之后, 可以通过蒸馏或减压蒸馏的方式除去反应副产物或多余的反应物水, 为了确保最终产物离子液体的纯度, 可以通过重结晶等方法提纯水解产物(碳酸氢季铵盐或碳酸氢季磷盐), 也可以不加处理直接进行下一步阴离子交换反应。

[0040] 水解完成后, 经过水解后的产物(碳酸氢季铵盐或碳酸氢季磷盐)与亚胺盐发生阴离子交换反应, 其摩尔比, 通常为 0.9 ~ 1.5, 优选 0.95 ~ 1.2, 特别优选 0.95 ~ 1.02。反应物的摩尔比会对产物离子液体的纯度造成影响。最好加入的亚胺盐稍微过量, 以确保阴离子交换反应进行完全, 碳酸氢季铵盐或碳酸氢季磷盐被彻底消耗, 最终全部转化为亚胺型离子液体和无机碳酸氢盐(如  $\text{LiHCO}_3$ 、 $\text{NaHCO}_3$ 、 $\text{KHCO}_3$  等)。少量未反应的亚胺盐残留于反应系统中, 与离子液体混于一相, 较难通过蒸馏或减压蒸馏或洗涤或萃取或重结晶等方法除去。亚胺盐, 尤其是亚胺锂盐, 本身就可以充当电解质锂盐, 因此离子液体中的亚胺盐对离子液体应用于锂离子二次电池系统不会造成明显影响。上述阴离子交换反应通常在 0 ~ 100°C 温度下进行, 优选 10 ~ 80°C, 特别优选 10 ~ 60°C 下进行。反应压力通常为 0.05 ~ 2Mpa 绝对压力, 优选 0.09 ~ 0.5Mpa 绝对压力, 特别优选 0.095 ~ 0.12Mpa 绝对压力。该反应所需时间通常为几分钟至数小时, 优选 0.5 ~ 24 小时, 特别优选 2 ~ 12 小时。反应完全后, 通过过滤等简单方法即可以分离除出无机碳酸氢盐, 通过蒸馏或减压蒸馏等方法除去有机溶剂最终获得本发明的离子液体。

[0041] 根据本发明的离子液体制备方法, a 步骤中生成的含有季铵或季磷阳离子的中间体也可以水解之后与如式 1 或式 2 所示的亚胺化合物反应制得离子液体。亚胺化合物由于 N 元素上取代基的强吸电子性使 N 元素上的氢具有较强活性, 可以与水解产物(碳酸氢季铵盐或碳酸氢季磷盐)发生反应, 生成离子液体的同时释放出  $\text{H}_2\text{CO}_3$  ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ )。碳酸氢季铵盐或碳酸氢季磷盐与亚胺化合物的摩尔比, 也可以看作含有季铵或季磷阳离子的中间体与亚胺盐的摩尔比, 通常为 0.9 ~ 1.5, 优选 0.95 ~ 1.2, 特别优选 0.95 ~ 1.02。反应物的摩尔比会对产物离子液体的纯度造成影响。最好加入的亚胺化合物稍微不足, 然后再逐步加入适量亚胺盐, 特别是亚胺锂盐, 以确保碳酸氢季铵盐或碳酸氢季磷盐被彻底消耗, 最终

全部转化为亚胺型离子液体,碳酸氢根以  $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}$  和无机碳酸氢盐(如  $\text{LiHCO}_3$ 、 $\text{NaHCO}_3$ 、 $\text{KHCO}_3$  等)的形式被彻底除去。上述反应通常在  $0 \sim 100^\circ\text{C}$  温度下进行,优选  $10 \sim 80^\circ\text{C}$ ,特别优选  $10 \sim 60^\circ\text{C}$  下进行。反应压力通常为  $0.05 \sim 2\text{Mpa}$  绝对压力,优选  $0.09 \sim 0.5\text{Mpa}$  绝对压力,特别优选  $0.095 \sim 0.12\text{Mpa}$  绝对压力。该反应所需时间通常为几分钟至数小时,优选  $0.5 \sim 24$  小时,特别优选  $2 \sim 12$  小时。反应完全后,通过蒸馏或减压蒸馏等方法除去有机溶剂以及水,最终获得本发明的离子液体;如果加了适量亚胺锂盐,可以事先通过过滤等简单方法分离除去无机碳酸氢盐,然后再通过蒸馏或减压蒸馏等方法除去有机溶剂以及水。

[0042] 本发明提供的离子液体制备方法中不会引入卤素离子,比如卤代烃作为季铵或季磷化试剂,而是选择无毒无害、被用作锂离子二次电池电解液主要溶剂成分的碳酸酯作为烷基化试剂,直接烷基化后产物与亚胺化合物反应或者水解之后与亚胺金属盐发生阴离子交换反应,通过蒸馏或减压蒸馏等方法去除溶剂后制得亚胺型季铵或季磷离子液体,无需进一步提纯就可以直接应用于锂离子二次电池。

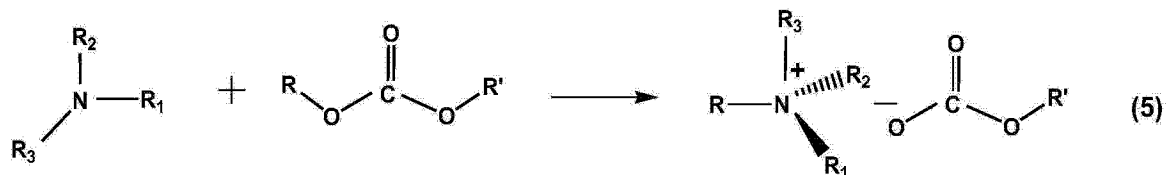
[0043] 本发明提供了一种离子液体的方法,根据该方法制得的亚胺型季铵或季磷离子液体特别适用于对卤素离子敏感的电化学系统,例如锂离子二次电池、电化学超级电容器等。根据该方法,原料无毒无害、反应条件温和,对生产设备要求不高,原则上可以使用所有常规的适用液相反应的反应容器,加料、混料、蒸馏、过滤等操作也简单。

### 具体实施方式

[0044] 以下的具体实施例对本发明进行了详细的描述,然而本发明并不限于以下实施例。

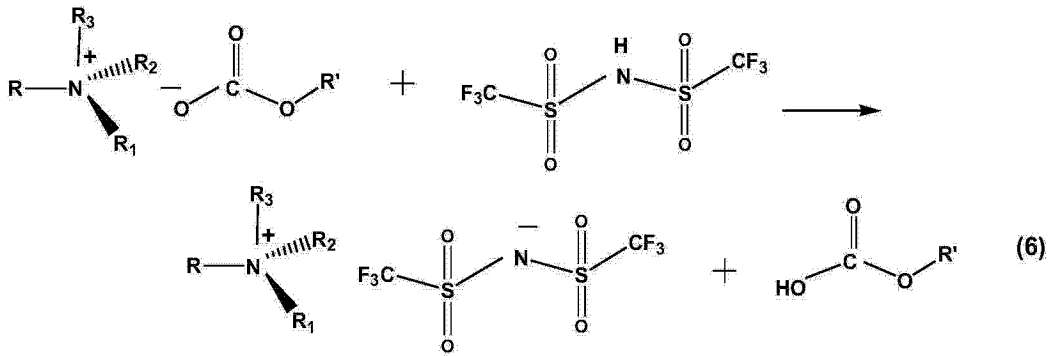
[0045] 根据本发明的一种实施方式,制备的离子液体为二(三氟甲基磺酰)亚胺型季铵离子液体。该离子液体的制备方法包括:a、将叔胺化合物与碳酸二烷酯反应,生成含有季铵阳离子的中间体,化学反应式如下:

[0046]



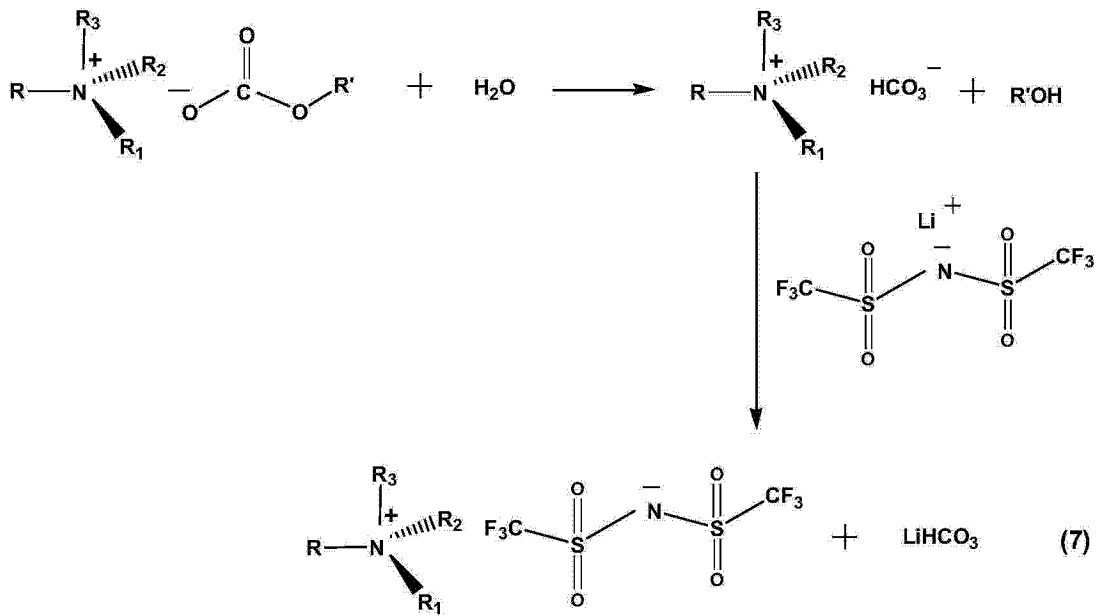
[0047] b、将 a 步骤中生成的含有季铵氧离子的中间体与亚胺化合物(比如  $\text{HN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ) 反应,或者将 a 步骤中生成的含有季铵氧离子的中间体水解,然后再与亚胺锂盐(比如  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ) 发生阴离子交换反应或者与非盐类的亚胺化合物反应,化学反应式如下所示:

[0048]



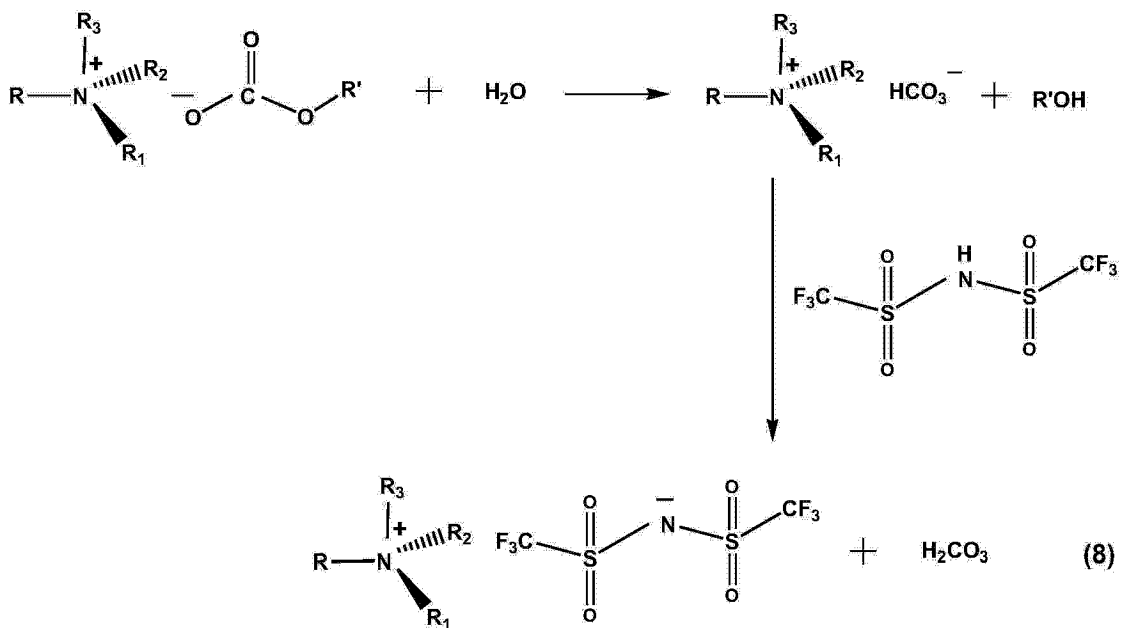
[0049] 或者

[0050]



[0051] 或者

[0052]

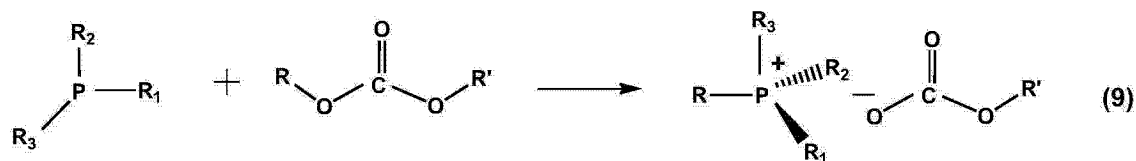


[0053] 根据本发明的另一种实施方式,制备的离子液体为二(三氟甲基磺酰)亚胺型季磷



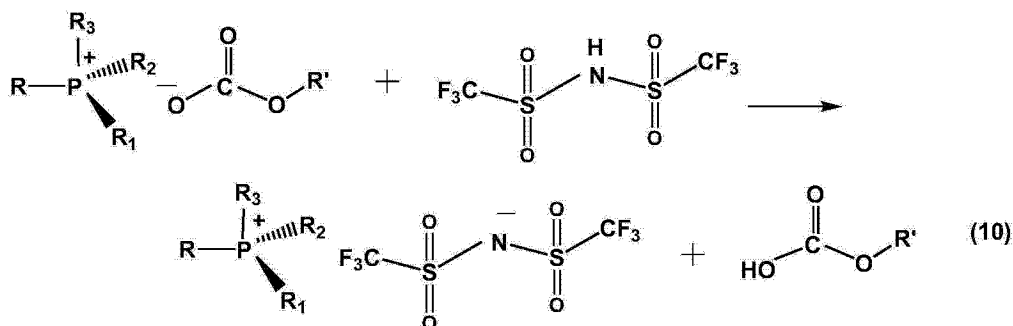
离子液体。该离子液体的制备方法包括：a、将叔磷化合物与碳酸二酯反应，生成含有季磷氧离子的中间体，化学反应式如下：

[0054]



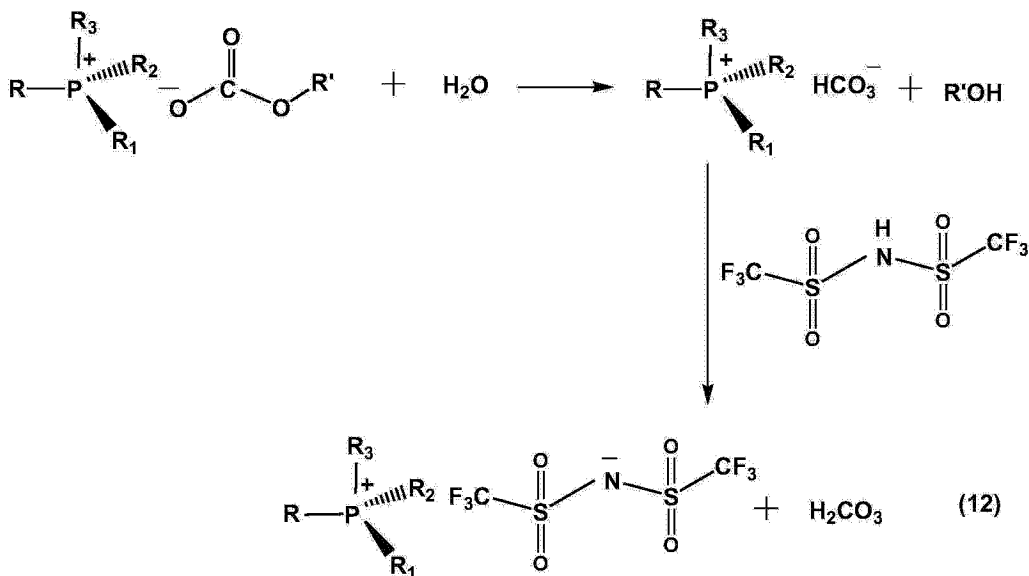
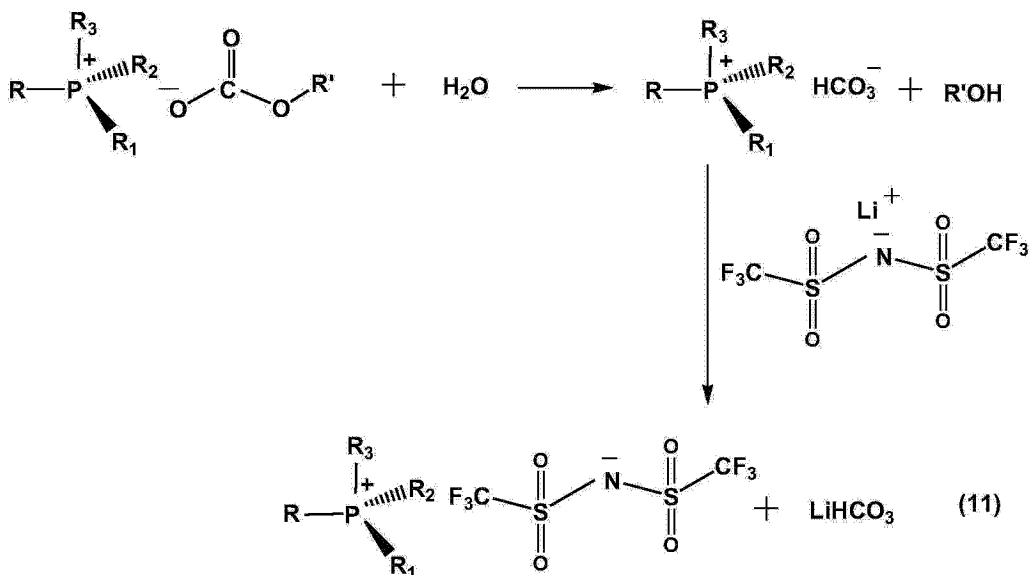
[0055] b、将 a 步骤中生成的含有季磷氧离子的中间体与亚胺化合物（比如  $\text{HN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ）反应，或者将 a 步骤中生成的含有季磷氧离子的中间体水解，然后再与亚胺化合物（比如  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  或  $\text{HN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ）发生阴离子交换反应，化学反应式如下所示：

[0056]



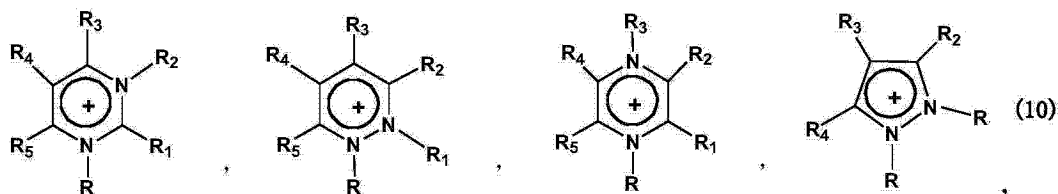
[0057] 或者

[0058]

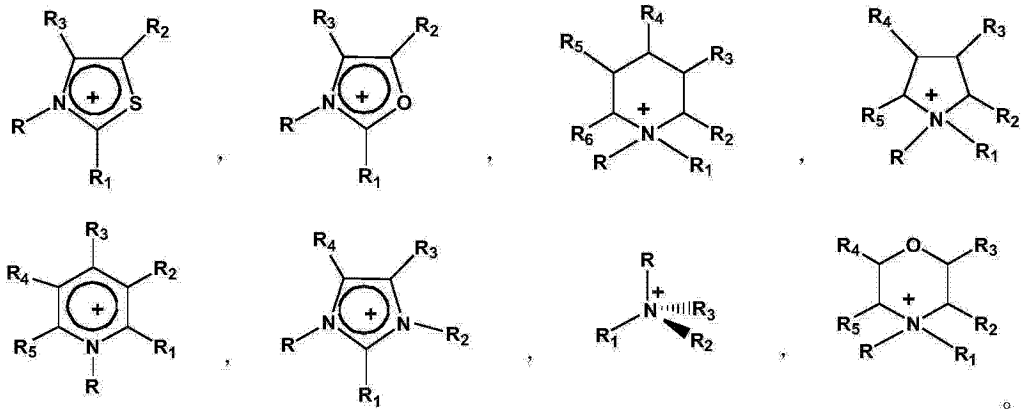


[0059] 根据本发明的实施方式,上述化学反应式(5)-(12)中R、R'、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>选自含碳氢的烷基、烯基、炔基、苯基、芳基、或者含有硼、硅、氮、磷、氧、硫、氟、氯、溴、碘其中至少一种元素的上述有机基团;R、R'、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>可以是相同的基团,也可以是不同的基团;R、R'、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>可以是分别独立的取代基团,也可以作为相邻基团而联合成环状基团。例如,亚胺型季铵离子液体的阳离子可以选自以下结构,但不限于以下结构:

[0060]

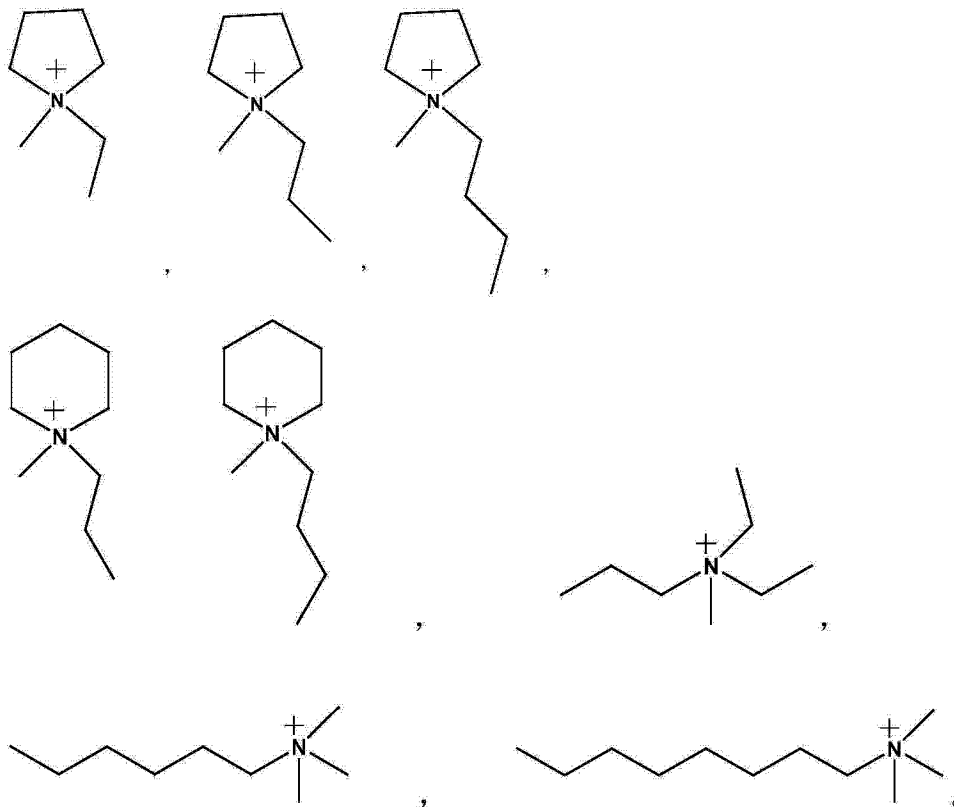


[0061]



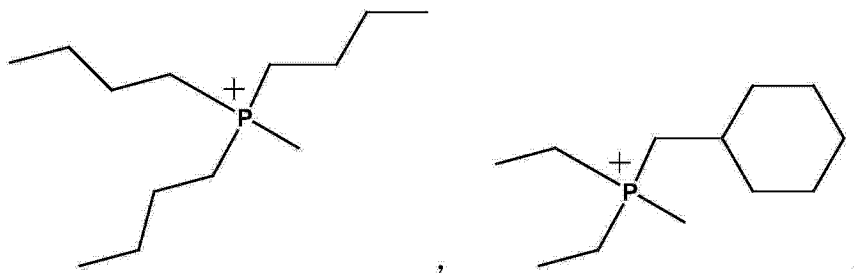
[0062] 上述季铵阳离子结构中的 R、R'、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub> 选自含碳氢的烷基、烯基、炔基、苯基、芳基、或者含有硼、硅、氮、磷、氧、硫、氟、氯、溴、碘其中至少一种元素的前述有机基团。R、R'、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub> 可以是相同的基团，也可以是不同的基团；R、R'、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub> 可以是分别独立的取代基团，也可以作为相邻基团而联合成环状基团。优选地，季铵阳离子选自以下结构：

[0063]



[0064] 优选地，季磷阳离子选自以下结构：

[0065]



[0066] 实施例 1 :

[0067] 将 500.00g (4.42mol) N-正丙基吡咯与 1000mL 二甲基碳酸酯一起置于压力容器中,在 120℃和约 1.0MPa 下反应 6 小时,得到浅黄色至棕色的溶液,冷却后有白色固体析出,过滤,得到第一批白色固体;将滤液浓缩后冷却,过滤得到第二批白色固体;再经过两次浓缩操作,得到第三批和第四批白色固体。合并白色固体,共得到 880.00g(对应于 N-正丙基吡咯的收率为 98%) 白色至浅黄色固体,即 N-甲基-N-丙基吡咯烷鎓甲基碳酸盐。将此盐溶于 500mL 甲醇,室温搅拌,然后慢慢加入 1216.73g(4.33mol) 双(三氟甲基磺酰)亚胺的 600mL 甲醇溶液,有大量气体产生。加完后再反应 0.5 小时,减压蒸馏除去低沸点物,在 110℃负压条件下干燥 4 小时,得到 1715.24g(产率 97%) 无色至浅黄色的 N-甲基-N-丙基吡咯烷鎓双(三氟甲基磺酰)亚胺盐。

[0068] 实施例 2 :

[0069] 将 500.00g(4.42mol) N-正丙基吡咯与 500.20g 二甲基碳酸酯、500mL 甲醇一起置于压力容器中,在 135℃和约 1.2Mpa 压力下反应 3 小时,得到浅黄色至棕色的溶液,在 60℃下搅拌并加入 100g 水,有白色固体析出,冷却后过滤,得到第一批白色固体;将滤液浓缩后冷却,过滤得到第二批白色固体;再经过两次浓缩操作,得到第三批和第四批白色固体。合并白色固体,共得 793.61g(对应于 N-正丙基吡咯的收率为 95%) 即 N-甲基-N-丙基吡咯烷鎓碳酸氢盐。将此盐溶于 500mL 甲醇,于 45℃搅拌,然后慢慢加入 1205.40g(4.20mol) 双(三氟甲基磺酰)亚胺锂的 600mL 丙酮溶液,出现大量白色沉淀。加完后再反应 1 小时,冷却并静置 4 小时后过滤,将滤液减压蒸馏除去低沸点物,在 100℃负压下干燥 3 小时,得到 1678.93g(产率 98%) 无色至浅黄色的 N-甲基-N-丙基吡咯烷鎓双(三氟甲基磺酰)亚胺盐。

[0070] 实施例 3 :

[0071] 将 500.00g (3.94mol) N-正丁基吡咯与 900mL 二甲基碳酸酯一起置于压力容器中,在 110℃和 0.6~0.7Mpa 压力下反应 8 小时,得到浅黄色至棕色的溶液,在 45℃下搅拌并加入 90g 水,有白色固体析出,冷却后过滤,得到第一批白色固体;将滤液浓缩后冷却,过滤得到第二批白色固体;再经过两次浓缩操作,得到第三批和第四批白色固体。合并白色固体,共得 759.83g(对应于 N-正丁基吡咯的收率为 95%) 即 N-甲基-N-丁基吡咯烷鎓碳酸氢盐。将此盐溶于 500mL 甲醇,于常温搅拌,然后慢慢加入 1133.22g(3.74mol) 双(三氟甲基磺酰)亚胺钠的 800mL 丙酮溶液,出现大量白色沉淀。加完后再反应 1 小时,静置 4 小时后过滤,将滤液减压蒸馏除去低沸点物,在 110℃和负压条件下干燥 2 小时,得到 1562.50g(产率 99%) 无色至浅黄色的 N-甲基-N-正丁基吡咯烷鎓双(三氟甲基磺酰)亚胺盐。

[0072] 实施例 4

[0073] 将 500.00g (3.55mol) N-正丁基哌啶与 900mL 二甲基碳酸酯一起置于压力容器

中,在 120℃和 0.9 ~ 1.0Mpa 压力下反应 3 小时,得到浅黄色至棕色的溶液,在 45℃下搅拌并加入 90g 水,有白色固体析出,冷却后过滤,得到第一批白色固体;将滤液浓缩后冷却,过滤得到第二批白色固体;再经过两次浓缩操作,得到第三批和第四批白色固体。合并白色固体,共得 739.54g(对应于 N-正丁基哌啶的收率为 96%)即 N-甲基-N-丁基哌啶鎓碳酸氢盐。将此盐溶于 500mL 甲醇,于 60℃搅拌,然后慢慢加入 1084.60g(3.40mol)双(三氟甲基磺酰)亚胺钾的 800mL 丙酮溶液,出现大量白色沉淀。加完后再反应 1 小时,冷却并静置 4 小时后过滤,将滤液减压蒸馏除去低沸点物,在 90℃和真空下干燥 4 小时,得到 1456.17g(产率 98%)无色至浅黄色的 N-甲基-N-丁基哌啶鎓双(三氟甲基磺酰)亚胺盐。

#### [0074] 实施例 5

[0075] 将 500.00g (3.88mol) N,N-二甲基正己胺与 1000mL 二甲基碳酸酯一起置于压力容器中,在 155℃和 1.4 ~ 1.6Mpa 压力下反应 3 小时,得到浅黄色至棕色的溶液,冷却后有白色固体析出;在室温条件下边搅拌边慢慢加入 1447.80g(3.80mol)双(五氟乙基磺酰)亚胺的 800mL 甲醇溶液,有大量气体产生。加完后再反应 0.5 小时,减压蒸馏除去低沸点物,在 110℃和真空下干燥 2 小时,得到 1997.93g(后一反应产率 98%)无色至浅黄色的 N,N-三甲基正己胺双(五氟乙基磺酰)亚胺盐。

#### [0076] 实施例 6

[0077] 将 500.00g (3.55mol) N-正丁基哌啶与 351.45g 二甲基碳酸酯一起置于压力容器中,加入 800mL 甲醇,在 125℃和 1.0 ~ 1.1Mpa 压力下反应 5 小时,得到浅黄色至棕色的溶液,冷却后有白色固体析出;然后于室温条件下搅拌,慢慢加入 629.88g(3.48mol)双(氟磺酰)亚胺的 500mL 甲醇溶液,有大量气体产生。加完后再反应 0.5 小时,减压蒸馏除去低沸点物,在 80℃和真空条件下干燥 6 小时,得到 1145.89g(产率 98%)无色至浅黄色的 N-甲基-N-丁基哌啶鎓双(氟磺酰)亚胺盐。

#### [0078] 实施例 7

[0079] 将 500g (4.35mol) N,N-二乙基正丙胺与 1000mL 二甲基碳酸酯一起置于压力容器中,在 115℃和约 0.7Mpa 压力下反应 8 小时,得到浅黄色至棕色的溶液,在 70℃下搅拌并加入 100g 水,有白色固体析出;6 小时后冷却至室温,边搅拌边慢慢加入 813.45g(4.35mol)双(氟磺酰)亚胺锂的 600mL 甲醇溶液,产生大量白色沉淀。加完后再反应 1 小时,静置 4 小时后过滤,将滤液减压蒸馏除去低沸点物,在 100℃和真空条件下干燥 6 小时,得到 1321.53g(产率 98%)无色至浅黄色的 N-甲基-N,N-二乙基正丙基季铵双(氟磺酰)亚胺盐。

#### [0080] 实施例 8

[0081] 将 500.00g (4.24mol) 三乙基磷与 572.40g 二甲基碳酸酯一起置于压力容器(事先用氮气置换压力容器内的空气)中,加入 600mL 甲醇,于 145℃和 1.6 ~ 1.7Mpa 压力下反应 12 小时,得到浅黄色至棕色的溶液,在 60℃下搅拌并加入 100g 水,有白色固体析出,过滤,得到第一批白色固体;将滤液浓缩后冷却,过滤得到第二批白色固体;再经过两次浓缩操作,得到第三批和第四批白色固体。合并白色固体,共得到 575.79g(对应于三乙基磷的收率为 70%)白色至浅黄色固体,即甲基三乙基磷碳酸氢盐。将此盐溶于 300mL 甲醇,室温搅拌,然后慢慢加入 852.39g(2.97mol)双(三氟甲基磺酰)亚胺锂的 600mL 甲醇溶液,产生大量白色沉淀。加完后再反应 1 小时,静置 4 小时后过滤,将滤液减压蒸馏除去低沸点物,

在 80℃和真空条件下干燥 12 小时,得到 1203.07g(产率约 98%)无色至浅黄色的甲基三乙基季磷双(三氟甲基磺酰)亚胺盐。

[0082] 实施例 9

[0083] 将 500g (2.48mol)三丁基磷与 800mL 二甲基碳酸酯一起置于压力容器中(事先用氮气置换压力容器内的空气),于 145℃和 1.4 ~ 1.5Mpa 压力下反应 8 小时,得到浅黄色至棕色的溶液,冷却后有白色固体析出;在室温条件下边搅拌边慢慢加入 418.69g(1.49mol)双(三氟甲基磺酰)亚胺的 400mL 甲醇溶液,产生大量气体;然后每 10 分钟加入 1.00g 双(三氟甲基磺酰)亚胺锂,直至不再有白色沉淀生成为止,过滤,将滤液减压蒸馏除去低沸点物,在 80℃和真空条件下干燥 6 小时,得到 727.94g(两步反应产率约 59%)无色至浅黄色的甲基三丁基季磷双(三氟甲基磺酰)亚胺盐。

[0084] 实施例 10

[0085] 将 300g (3.80mol)吡啶与 500g 二甲基碳酸酯一起置于压力容器(事先用氮气置换压力容器内的空气)中,加入 600mL 甲醇,于 145℃和 1.6 ~ 1.8Mpa 压力下反应 5 小时,得到浅黄色至棕色的溶液;冷却至室温后边搅拌边慢慢加入 828.95g(2.95mol)双(三氟甲基磺酰)亚胺的 600mL 甲醇溶液,产生大量气体;加完后再反应 0.5 小时,然后每 10 分钟加入 1.00g 双(三氟甲基磺酰)亚胺锂直至不再有白色沉淀生成为止,过滤,将滤液减压蒸馏除去低沸点物,在 100℃和真空条件下干燥 4 小时,得到 1080.11g(两步反应收率约 76%)无色至浅黄色的甲基吡啶鎓双(三氟甲基磺酰)亚胺盐。

[0086] 实施例 11

[0087] 将 300g (3.80mol)吡啶与 408.24g 二甲基碳酸酯一起置于压力容器(事先用氮气置换压力容器内的空气)中,加入 600mL 甲醇,于 145℃和 1.6 ~ 1.8Mpa 压力下反应 5 小时,得到浅黄色至棕色的溶液;在 60℃下搅拌并加入 90g 水,有白色固体析出,反应 6 小时后冷却至室温,边搅拌边慢慢加入含双(三氟甲基磺酰)亚胺锂的甲醇溶液直至不再有沉淀产生,静置 4 小时后过滤,将滤液减压蒸馏除去低沸点物,在 100℃和真空条件下干燥 4 小时,得到 1051.69g(收率约 74%)无色至浅黄色的甲基吡啶鎓双(三氟甲基磺酰)亚胺盐。

[0088] 实施例 12:

[0089] 将 500g (4.42mol)N-正丙基吡咯与 406g 二甲基碳酸酯一起置于压力容器中,加入 500mL 甲醇,在 115℃和 0.8Mpa 条件下反应 8 小时;反应结束后,在室温条件下,搅拌,慢慢加入 1191.4g(4.24mol)双(三氟甲基磺酰)亚胺的 600mL 甲醇溶液,有大量气体产生。加完后再反应 0.5 小时,然后加入 51.66g (0.18mol)双(三氟甲基磺酰)亚胺锂,继续搅拌 2 小时,静置 6 小时后过滤,将滤液减压蒸馏除去低沸点物,在 110℃和真空下干燥 2 小时,得到 1787.08g(产率 99%)无色至浅黄色的 N-甲基-N-丙基吡咯烷鎓双(三氟甲基磺酰)亚胺盐。