



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111349074 A

(43)申请公布日 2020.06.30

(21)申请号 201811575081.2

(22)申请日 2018.12.21

(71)申请人 石家庄圣泰化工有限公司

地址 051430 河北省石家庄市窦姬工业区

(72)发明人 王军 苗强强 葛建民 闫彩桥

郝俊 张民 武利斌 侯荣雪

(74)专利代理机构 石家庄元汇专利代理事务所

(特殊普通合伙) 13115

代理人 李彤晓

(51) Int. Cl.

C07D 339/08(2006.01)

H01M 10/0567(2010.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

1,3-二噻烷1,1,3,3-四氧化物的合成方法

(57)摘要

1,3-二噻烷1,1,3,3-四氧化物的合成方法,属于电池电解液的技术领域,取1,3-丙二硫醇与聚甲醛,加入三氟化硼的乙醚络合物,以氯仿为溶剂,加热回流2-3h,然后冷却至室温,经水洗后,分离出有机层进行干燥、浓缩,残余物用甲醇溶解,加热至沸,趁热过滤,滤液冷却至室温后,于-20~-25℃静置过夜,结晶干燥,制得中间产物;将中间产物溶于甲苯中,于0-5℃条件下,向其中加入二水合钨酸钠,搅拌10-15min,然后向其中滴加双氧水,滴加完毕后,升温至30-40℃反应1-2h,然后向其中加入水和亚硫酸钠,用乙腈萃取,有机层减压蒸馏除去溶剂,得到1,3-二噻烷1,1,3,3-四氧化物。本发明合成方法简单,得到的1,3-二噻烷1,1,3,3-四氧化物收率高、纯度高、水分少。

1. 1,3-二噻烷1,1,3,3-四氧化物的合成方法,其特征在于,取1,3-丙二硫醇与聚甲醛,加入三氟化硼的乙醚络合物,以氯仿为溶剂,加热回流2-3h,然后冷却至室温,经水洗后,分离出有机层进行干燥、浓缩,残余物用甲醇溶解,加热至沸,趁热过滤,滤液冷却至室温后,于-20~-25℃静置过夜,结晶干燥,制得中间产物;将中间产物溶于甲苯中,于0-5℃条件下,向其中加入二水合钨酸钠,搅拌10-15min,然后向其中滴加双氧水,滴加完毕后,升温至30-40℃反应1-2h,然后向其中加入水和亚硫酸钠,用乙腈萃取,有机层减压蒸馏除去溶剂,得到1,3-二噻烷1,1,3,3-四氧化物。

2. 根据权利要求1所述的1,3-二噻烷1,1,3,3-四氧化物的合成方法,其特征在于,1,3-丙二硫醇与聚甲醛的摩尔比为1:(1.5-3)。

3. 根据权利要求1所述的1,3-二噻烷1,1,3,3-四氧化物的合成方法,其特征在于,中间产物与二水合钨酸钠、双氧水的质量比为1:(2-3):(3.5-4)。

4. 根据权利要求1所述的1,3-二噻烷1,1,3,3-四氧化物的合成方法,其特征在于,加入二水合钨酸钠后,加入蒙脱石。

1,3-二噻烷1,1,3,3-四氧化物的合成方法

技术领域

[0001] 本发明属于电池电解液的技术领域,涉及电池电解液添加剂1,3-二噻烷1,1,3,3-四氧化物,具体涉及1,3-二噻烷1,1,3,3-四氧化物的合成方法,本发明合成方法简单,得到的1,3-二噻烷1,1,3,3-四氧化物收率高、纯度高、水分少。

背景技术

[0002] 近年来随着便携式电子设备的普及、电动工具和电动汽车的发展,作为新一代高能电源的锂离子电池得到了广泛的关注。随着科技的进步及市场的不断发展,提升锂电池的能量密度日益显得重要而迫切。因此提升锂离子电池的使用电压从而提高电池的能量密度是目前研究的重点。

[0003] 但是,在提高正极材料电压的同时,电池的充放电循环等电性能却在下降,一方面原因是新开发的正极材料结构不够稳定,另一方面则是电解液的匹配问题。常规的商用电解液在电压高于4.5V电位下容易在电池正极表面氧化分解的,电解液自身的氧化分解反应同时也会促使正极材料形貌改变、结构坍塌等恶性反应。通过在常规的锂离子电池电解液中加入少量的电解液添加剂是提高锂离子电池性能的最方便最经济的方法。

[0004] 目前统一的认知是添加剂纯度的高低决定着其效果的发挥,所以制备高纯度的添加剂、向电池电解液中加入高纯度的添加剂是目前解决电池问题的常用措施,但是越来越多的研究发现,不仅添加剂的纯度对改善电池效果有很重要的影响,当纯度达到所需级别之后,再提高纯度影响甚微,石家庄圣泰化工有限公司研发人员经长期探索发现,所添加的添加剂的酸值和水分对改善电池的效果和作用的发挥同样有着很重要的影响,目前酸值和水分含量高是制约添加剂效果发挥的主要原因。

发明内容

[0005] 本发明为解决上述技术问题,设计了锂离子电池电解液添加剂1,3-二噻烷1,1,3,3-四氧化物的合成方法,将1,3-二噻烷1,1,3,3-四氧化物添加到电池电解液后可以延长电池的寿命、实现防过充、增加电池的循环性能。

[0006] 本发明为实现其目的采用的技术方案是:

[0007] 1,3-二噻烷1,1,3,3-四氧化物的合成方法,取1,3-丙二硫醇与聚甲醛,加入三氟化硼的乙醚络合物,以氯仿为溶剂,加热回流2-3h,然后冷却至室温,经水洗后,分离出有机层进行干燥、浓缩,残余物用甲醇溶解,加热至沸,趁热过滤,滤液冷却至室温后,于-20~-25℃静置过夜,结晶干燥,制得中间产物;将中间产物溶于甲苯中,于0-5℃条件下,向其中加入二水合钨酸钠,搅拌10-15min,然后向其中滴加双氧水,滴加完毕后,升温至30-40℃反应1-2h,然后向其中加入水和亚硫酸钠,用乙腈萃取,有机层减压蒸馏除去溶剂,得到1,3-二噻烷1,1,3,3-四氧化物。

[0008] 1,3-丙二硫醇与聚甲醛的摩尔比为1:(1.5-3)。

[0009] 中间产物与二水合钨酸钠、双氧水的质量比为1:(2-3):(3.5-4)。

[0010] 加入二水合钨酸钠后,加入蒙脱石。

[0011] 本发明的有益效果是:

[0012] 本发明合成方法简单,制备过程稳定,合成的硫杂环丁烷-1,1-二氧化物收率高、纯度高、水分低、酸值低,添加到电池电解液后可以显著改善电池的循环性能,延长电池的使用寿命。

具体实施方式

[0013] 下面结合具体实施例对本发明作进一步的说明。

[0014] 一、具体实施例

[0015] 实施例1

[0016] 取1mol的1,3-丙二硫醇与1.5mol的聚甲醛,加入三氟化硼的乙醚络合物,以氯仿为溶剂,加热回流3h,然后冷却至室温,经水洗后,分离出有机层进行干燥、浓缩,残余物用甲醇溶解,加热至沸,趁热过滤,滤液冷却至室温后,于-20℃静置过夜,结晶干燥,制得中间产物;将中间产物溶于甲苯中,于5℃条件下,向其中加入二水合钨酸钠,加入蒙脱石(采用5mm-8mm粒径大小的蒙脱石,可以方便后续的清除),搅拌15min,然后向其中滴加双氧水,滴加完毕后,升温至30℃反应2h,然后向其中加入水和亚硫酸钠,用乙腈萃取,有机层减压蒸馏除去溶剂,得到1,3-二噻烷1,1,3,3-四氧化物。检测所得1,3-二噻烷1,1,3,3-四氧化物的密度为1.542g/cm³,沸点为554.6℃(760mmHg),折射率1.516,水分含量28ppm,酸值35ppm,纯度99.3%,计算总收率93.6%。

[0017] 实施例2

[0018] 取1mol的1,3-丙二硫醇与3mol的聚甲醛,加入三氟化硼的乙醚络合物,以氯仿为溶剂,加热回流2h,然后冷却至室温,经水洗后,分离出有机层进行干燥、浓缩,残余物用甲醇溶解,加热至沸,趁热过滤,滤液冷却至室温后,于-25℃静置过夜,结晶干燥,制得中间产物;将中间产物溶于甲苯中,于0℃条件下,向其中加入二水合钨酸钠,加入蒙脱石(采用5mm-8mm粒径大小的蒙脱石,可以方便后续的清除),搅拌10min,然后向其中滴加双氧水,滴加完毕后,升温至40℃反应1h,然后向其中加入水和亚硫酸钠,用乙腈萃取,有机层减压蒸馏除去溶剂,得到1,3-二噻烷1,1,3,3-四氧化物。检测所得1,3-二噻烷1,1,3,3-四氧化物的密度为1.544g/cm³,沸点为554.7℃(760mmHg),折射率1.516,水分含量23ppm,酸值31ppm,纯度99.5%,计算总收率94.3%。

[0019] 实施例3

[0020] 取1mol的1,3-丙二硫醇与2mol的聚甲醛,加入三氟化硼的乙醚络合物,以氯仿为溶剂,加热回流2.5h,然后冷却至室温,经水洗后,分离出有机层进行干燥、浓缩,残余物用甲醇溶解,加热至沸,趁热过滤,滤液冷却至室温后,于-23℃静置过夜,结晶干燥,制得中间产物;将中间产物溶于甲苯中,于3℃条件下,向其中加入二水合钨酸钠,加入蒙脱石(采用5mm-8mm粒径大小的蒙脱石,可以方便后续的清除),搅拌13min,然后向其中滴加双氧水,滴加完毕后,升温至35℃反应1.5h,然后向其中加入水和亚硫酸钠,用乙腈萃取,有机层减压蒸馏除去溶剂,得到1,3-二噻烷1,1,3,3-四氧化物。检测所得1,3-二噻烷1,1,3,3-四氧化物的密度为1.543g/cm³,沸点为555.1℃(760mmHg),折射率1.516,水分含量27ppm,酸值33ppm,纯度99.4%,计算总收率93.8%。

[0021] 实施例4

[0022] 取1mol的1,3-丙二硫醇与2.5mol的聚甲醛,加入三氟化硼的乙醚络合物,以氯仿为溶剂,加热回流2.8h,然后冷却至室温,经水洗后,分离出有机层进行干燥、浓缩,残余物用甲醇溶解,加热至沸,趁热过滤,滤液冷却至室温后,于-24℃静置过夜,结晶干燥,制得中间产物;将中间产物溶于甲苯中,于4℃条件下,向其中加入二水合钨酸钠,加入蒙脱石(采用5mm-8mm粒径大小的蒙脱石,可以方便后续的清除),搅拌14min,然后向其中滴加双氧水,滴加完毕后,升温至33℃反应1.3h,然后向其中加入水和亚硫酸钠,用乙腈萃取,有机层减压蒸馏除去溶剂,得到1,3-二噻烷1,1,3,3-四氧化物。检测所得1,3-二噻烷1,1,3,3-四氧化物的密度为1.538g/cm³,沸点为554.7℃(760mmHg),折射率1.516,水分含量26ppm,酸值34ppm,纯度99.3%,计算总收率93.7%。

[0023] 实施例5

[0024] 取1mol的1,3-丙二硫醇与1.8mol的聚甲醛,加入三氟化硼的乙醚络合物,以氯仿为溶剂,加热回流2.7h,然后冷却至室温,经水洗后,分离出有机层进行干燥、浓缩,残余物用甲醇溶解,加热至沸,趁热过滤,滤液冷却至室温后,于-21℃静置过夜,结晶干燥,制得中间产物;将中间产物溶于甲苯中,于2℃条件下,向其中加入二水合钨酸钠,加入蒙脱石(采用5mm-8mm粒径大小的蒙脱石,可以方便后续的清除),搅拌12min,然后向其中滴加双氧水,滴加完毕后,升温至36℃反应1.4h,然后向其中加入水和亚硫酸钠,用乙腈萃取,有机层减压蒸馏除去溶剂,得到1,3-二噻烷1,1,3,3-四氧化物。检测所得1,3-二噻烷1,1,3,3-四氧化物的密度为1.537g/cm³,沸点为555.2℃(760mmHg),折射率1.516,水分含量29ppm,酸值37ppm,纯度99.3%,计算总收率93.2%。

[0025] 对比例1

[0026] 与实施例3基本相同,不同之处在于没有加入蒙脱石。经过5次反复试验,检测所得1,3-二噻烷1,1,3,3-四氧化物的平均总收率93.76%,水分含量和酸值有很大变化,水分含量88ppm,酸值123ppm。

[0027] 二、效果试验

[0028] 将本发明组装电池后进行循环性能测试,以钴酸锂为正极材料,负极采用中间相碳微球,正负极集流体分布为铝箔和铜箔,隔膜采用陶瓷隔膜组成软包电池,注入电解液后,在手套箱中组装成软包电池,静置8小时后进行测试。所述电解液是通过将碳酸乙烯酯与三氟乙酸甲酯以4:6的容积比混合的混合溶剂中溶解LiPF₆以获得1.0M溶液,且将该溶液作为基电解液。

[0029] 以添加有电解液重量1%本发明1,3-二噻烷1,1,3,3-四氧化物的锂电池为实验组、不添加的锂电池空白组、添加现有1,3-二噻烷1,1,3,3-四氧化物的锂电池为对照组进行电池性能对比,具体分组如下:

[0030] 试验组:实施例1、实施例2、实施例3、实施例4、实施例5;

[0031] 对照组:

[0032] 对照1:1,3-二噻烷1,1,3,3-四氧化物纯度95%,水分含量182ppm,酸值含量256ppm;

[0033] 对照2:1,3-二噻烷1,1,3,3-四氧化物纯度95%,水分含量27ppm,酸值含量33ppm;

[0034] 对照3:1,3-二噻烷1,1,3,3-四氧化物纯度99.33%,水分含量88ppm,酸值含量

123ppm。

[0035] 1、分别于65℃循环后,测定容量保持率,结果如下表1:

[0036]

项目	循环 300 周后容量保持率%	循环 400 周后容量保持率%	循环 500 周后容量保持率%	循环 600 周后容量保持率%
空白组	61.2	37.4	0	-
实施例 1	95.2	89.4	83.2	76.6
实施例 2	95.7	89.8	83.7	77.5
实施例 3	95.4	89.6	83.4	76.8
实施例 4	95.3	89.5	83.3	76.7
实施例 5	95.1	89.3	83.1	76.2
对照 1	70.2	63.6	23.3	-
对照 2	78.8	65.7	37.5	20.1
对照 3	89.5	76.4	64.7	52.8

[0037] 由上述表1可以看出,1,3-二噻烷1,1,3,3-四氧化物的纯度、酸值和水分含量对其应用于电池后的电池性能存在了关键性的影响,同时表1也证明了本发明1,3-二噻烷1,1,3,3-四氧化物可以提高电池的高温稳定性,提高电池的使用寿命。