



(10) 授权公告号 CN 114585586 B

(45) 授权公告日 2024.06.11

(21) 申请号 202080072094.7

(22) 申请日 2020.10.13

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 114585586 A

(43) 申请公布日 2022.06.03

(30) 优先权数据  
19203159.9 2019.10.15 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2022.04.14

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/EP2020/078765 2020.10.13

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02021/074142 EN 2021.04.22

(73) 专利权人 索尔维公司  
地址 比利时布鲁塞尔

(72) 发明人 O·比西纳 Y-J·金 B-K·金

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

专利代理师 童春媛 林毅斌

(51) Int.Cl.  
C01B 21/086 (2006.01)  
H01M 10/0525 (2006.01)  
C07C 303/40 (2006.01)  
C01B 21/093 (2006.01)

(56) 对比文件  
CN 102341343 A, 2012.02.01  
CN 102405189 A, 2012.04.04  
CN 105523530 A, 2016.04.27  
CN 109941978 A, 2019.06.28  
US 2019089001 A1, 2019.03.21  
US 2019276311 A1, 2019.09.12  
WO 2018161025 A1, 2018.09.07

审查员 宋国英

权利要求书4页 说明书12页 附图1页

(54) 发明名称

双(氟磺酰基)酰亚胺盐及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及双(氟磺酰基)酰亚胺盐、及其制备方法。更具体地,本发明提供了一种含有从0.01ppm至10000ppm卤化醇的新型双(氟磺酰基)酰亚胺盐。本发明进一步涉及一种用于生产所述双(氟磺酰基)酰亚胺盐的方法,所述方法包括使粗双(氟磺酰基)酰亚胺盐在至少包含卤化醇的结晶溶剂中结晶的步骤。还披露了所述双(氟磺酰基)酰亚胺盐的用途。

1. 一种双(氟磺酰基)酰亚胺盐,该双(氟磺酰基)酰亚胺盐含有从0.01ppm至10000ppm卤化醇,其中所述盐由式(I)表示:



其中 $\text{M}^{n+}$ 表示铵阳离子 $\text{NH}_4^+$ 或碱金属阳离子,并且n是表示该阳离子M的价数的1。

2. 根据权利要求1所述的双(氟磺酰基)酰亚胺盐,其中, $\text{M}^{n+}$ 表示铵阳离子 $\text{NH}_4^+$ 使得所述双(氟磺酰基)酰亚胺盐为双(氟磺酰基)酰亚胺铵。

3. 根据权利要求1所述的双(氟磺酰基)酰亚胺盐,其为双(氟磺酰基)酰亚胺锂。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的双(氟磺酰基)酰亚胺盐,其中,所述卤化醇为氟化醇。

5. 根据权利要求1至3中任一项所述的双(氟磺酰基)酰亚胺盐,其中,所述卤化醇选自由九氟-叔-丁醇、六氟异丙醇、五氟苯酚、二氟乙醇和三氟乙醇组成的组。

6. 根据权利要求1至3中任一项所述的双(氟磺酰基)酰亚胺盐,其中,所述卤化醇为二氟乙醇或三氟乙醇。

7. 根据权利要求1至3中任一项所述的双(氟磺酰基)酰亚胺盐,其中,所述卤化醇为三氟乙醇。

8. 根据权利要求1至3中任一项所述的双(氟磺酰基)酰亚胺盐,其中,该双(氟磺酰基)酰亚胺盐呈现出质量百分比高于90%的纯度。

9. 根据权利要求1至3中任一项所述的双(氟磺酰基)酰亚胺盐,其中,该双(氟磺酰基)酰亚胺盐呈现出质量百分比高于95%的纯度。

10. 根据权利要求1至3中任一项所述的双(氟磺酰基)酰亚胺盐,其中,该双(氟磺酰基)酰亚胺盐呈现出质量百分比在99%与100%之间的纯度。

11. 根据权利要求1至3中任一项所述的双(氟磺酰基)酰亚胺盐,其中,该双(氟磺酰基)酰亚胺盐呈现出:

- 氯离子( $\text{Cl}^-$ )含量低于10 000ppm;和/或
- 氟离子( $\text{F}^-$ )含量低于10 000ppm;和/或
- 硫酸根( $\text{SO}_4^{2-}$ )含量低于30 000ppm;和/或
- 铁( $\text{Fe}$ )含量低于1 000ppm;和/或
- 铬( $\text{Cr}$ )含量低于1 000ppm;和/或
- 镍( $\text{Ni}$ )含量低于1 000ppm;和/或
- 锌( $\text{Zn}$ )含量低于1 000ppm;和/或
- 铜( $\text{Cu}$ )含量低于1 000ppm;和/或
- 铋( $\text{Bi}$ )含量低于1 000ppm;和/或
- 钠( $\text{Na}$ )含量低于10 000ppm;和/或
- 钾( $\text{K}$ )含量低于10 000ppm。

12. 根据权利要求11所述的双(氟磺酰基)酰亚胺盐,其中,该双(氟磺酰基)酰亚胺盐呈现出:

- 氯离子( $\text{Cl}^-$ )含量低于5 000ppm;和/或
- 氟离子( $\text{F}^-$ )含量低于5 000ppm。

13. 根据权利要求11所述的双(氟磺酰基)酰亚胺盐,其中,该双(氟磺酰基)酰亚胺盐呈

现出:

- 氯离子(Cl<sup>-</sup>)含量低于1 000ppm;和/或
- 氟离子(F<sup>-</sup>)含量低于1 000ppm。

14. 根据权利要求11所述的双(氟磺酰基)酰亚胺盐,其中,该双(氟磺酰基)酰亚胺盐呈现出:

- 氯离子(Cl<sup>-</sup>)含量低于500ppm;和/或
- 氟离子(F<sup>-</sup>)含量低于500ppm。

15. 根据权利要求11所述的双(氟磺酰基)酰亚胺盐,其中,该双(氟磺酰基)酰亚胺盐呈现出:

- 氯离子(Cl<sup>-</sup>)含量低于100ppm;和/或
- 氟离子(F<sup>-</sup>)含量低于100ppm。

16. 根据权利要求11所述的双(氟磺酰基)酰亚胺盐,其中,该双(氟磺酰基)酰亚胺盐呈现出:

- 氯离子(Cl<sup>-</sup>)含量低于50ppm;和/或
- 氟离子(F<sup>-</sup>)含量低于50ppm。

17. 根据权利要求11所述的双(氟磺酰基)酰亚胺盐,其中,该双(氟磺酰基)酰亚胺盐呈现出:

- 氯离子(Cl<sup>-</sup>)含量低于20ppm;和/或
- 氟离子(F<sup>-</sup>)含量低于20ppm。

18. 根据权利要求11所述的双(氟磺酰基)酰亚胺盐,其中,该双(氟磺酰基)酰亚胺盐呈现出:

- 硫酸根(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)含量低于10 000ppm;和/或
- 铁(Fe)含量低于800ppm;和/或
- 铬(Cr)含量低于800ppm;和/或
- 镍(Ni)含量低于800ppm;和/或
- 锌(Zn)含量低于100ppm;和/或
- 铜(Cu)含量低于100ppm;和/或
- 铋(Bi)含量低于100ppm;和/或
- 钠(Na)含量低于5 000ppm;和/或
- 钾(K)含量低于5 000ppm。

19. 根据权利要求11所述的双(氟磺酰基)酰亚胺盐,其中,该双(氟磺酰基)酰亚胺盐呈现出:

- 硫酸根(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)含量低于5 000ppm;和/或
- 铁(Fe)含量低于500ppm;和/或
- 铬(Cr)含量低于500ppm;和/或
- 镍(Ni)含量低于500ppm;和/或
- 锌(Zn)含量低于10ppm;和/或
- 铜(Cu)含量低于10ppm;和/或
- 铋(Bi)含量低于10ppm;和/或

- 钠(Na)含量低于500ppm;和/或
- 钾(K)含量低于500ppm。

20. 根据权利要求1至3中任一项所述的双(氟磺酰基)酰亚胺盐,其中,该双(氟磺酰基)酰亚胺盐呈固体结晶化合物的形式。

21. 根据权利要求1至3中任一项所述的双(氟磺酰基)酰亚胺盐,其中,该双(氟磺酰基)酰亚胺盐呈干燥固体结晶化合物的形式,具有高于99.9%的纯度。

22. 一种用于生产根据权利要求1至21中任一项所述的双(氟磺酰基)酰亚胺盐的方法,所述方法包括使粗双(氟磺酰基)酰亚胺盐在至少包含卤化醇的结晶溶剂中结晶的步骤。

23. 根据权利要求22所述的方法,其中,该结晶步骤是重结晶步骤,其包括由以下各项组成的步骤:

- 提供粗固体双(氟磺酰基)酰亚胺盐,
- 将所述粗固体双(氟磺酰基)酰亚胺盐在所述结晶溶剂中溶解,
- 使该双(氟磺酰基)酰亚胺盐结晶,以及
- 回收重结晶的双(氟磺酰基)酰亚胺盐。

24. 根据权利要求22或权利要求23所述的方法,其中,所述卤化醇为氟化醇。

25. 根据权利要求22或权利要求23所述的方法,其中,所述卤化醇选自由九氟-叔-丁醇、六氟异丙醇、五氟苯酚、二氟乙醇和三氟乙醇组成的组。

26. 根据权利要求22或权利要求23所述的方法,其中,所述卤化醇为二氟乙醇或三氟乙醇。

27. 根据权利要求22或权利要求23所述的方法,其中,所述卤化醇为三氟乙醇。

28. 根据权利要求22或权利要求23所述的方法,其中,该结晶溶剂包括至少一种卤化醇和不是卤化醇的另一种溶剂的混合物。

29. 根据权利要求22或权利要求23所述的方法,其中,该结晶溶剂包括至少一种卤化醇和不是卤化醇的另一种溶剂的混合物,所述另一种溶剂是碳酸酯。

30. 根据权利要求22或权利要求23所述的方法,其中,该结晶溶剂包括至少一种卤化醇和不是卤化醇的另一种溶剂的混合物,所述另一种溶剂是酯。

31. 根据权利要求22或权利要求23所述的方法,其中,该结晶溶剂包括至少一种卤化醇和不是卤化醇的另一种溶剂的混合物,所述另一种溶剂是卤烃。

32. 根据权利要求22或权利要求23所述的方法,其中,该结晶溶剂包括至少一种卤化醇和不是卤化醇的另一种溶剂的混合物,所述另一种溶剂是芳族化合物。

33. 根据权利要求22或权利要求23所述的方法,其中,该结晶溶剂包括至少一种卤化醇和不是卤化醇的另一种溶剂的混合物,所述另一种溶剂是烃。

34. 根据权利要求22或权利要求23所述的方法,其中,该结晶溶剂包括至少一种卤化醇和不是卤化醇的另一种溶剂的混合物,所述另一种溶剂是腈类化合物。

35. 根据权利要求22或权利要求23所述的方法,其中,该结晶溶剂包括至少一种卤化醇和不是卤化醇的另一种溶剂的混合物,所述另一种溶剂选自由以下各项组成的组:碳酸酯,选自碳酸甲乙酯和碳酸二甲酯;酯,选自乙酸乙酯、乙酸丁酯和丙酸乙酯;卤烃,选自二氯甲烷和1,2-二氯乙烷;芳族化合物,选自苯和甲苯;烃,选自戊烷、己烷和庚烷;腈类化合物,选自戊腈和乙腈。

36. 根据权利要求22或权利要求23所述的方法,其中,该结晶溶剂含有水。

37. 根据权利要求22或权利要求23所述的方法,其中,该结晶溶剂含有水,其含量为基于该结晶溶剂的总重量在0.01%与20%之间。

38. 根据权利要求22或权利要求23所述的方法,其中,该结晶溶剂含有水,其含量为基于该结晶溶剂的总重量在0.1%与10%之间。

39. 根据权利要求22或权利要求23所述的方法,其中,该结晶溶剂含有水,其含量为基于该结晶溶剂的总重量在1%与5%之间。

40. 根据权利要求23所述的方法,其中,该双(氟磺酰基)酰亚胺盐为双(氟磺酰基)酰亚胺铵;并且该粗固体双(氟磺酰基)酰亚胺铵根据以下工艺生产:

-使双(氯磺酰基)酰亚胺或其盐与氟化铵反应以生产双(氟磺酰基)酰亚胺的铵盐;以及

-沉淀并分离该双(氟磺酰基)酰亚胺的铵盐。

41. 根据权利要求1至21中任一项所述的双(氟磺酰基)酰亚胺盐作为起始材料生产另一种双(氟磺酰基)酰亚胺盐的用途。

42. 一种用于生产双(氟磺酰基)酰亚胺的碱金属盐的方法,所述方法包括由以下各项组成的步骤:根据权利要求22至40中任一项所述生产双(氟磺酰基)酰亚胺盐以获得结晶的双(氟磺酰基)酰亚胺盐,以及使所述结晶的双(氟磺酰基)酰亚胺盐与碱金属试剂反应以获得双(氟磺酰基)酰亚胺的碱金属盐。

## 双(氟磺酰基)酰亚胺盐及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及双(氟磺酰基)酰亚胺盐、以及其制备方法。更具体地,本发明提供了一种新型双(氟磺酰基)酰亚胺盐,其具有改进的品质、并且可通过新的有效且有成本效益的方法获得。

### 背景技术

[0002] 双(氟磺酰基)酰亚胺(通常用“FSIH”表示)及其盐,特别是双(氟磺酰基)酰亚胺的锂盐(通常用“LiFSI”表示),在多个技术领域可用作中间体化合物或者可用作最终化合物。

[0003] 双(氟磺酰基)酰亚胺以及双(氟磺酰基)酰亚胺的锂盐的生产在文献中被广泛地描述。在所描述的各种技术中,大多数采用的是用HF或者用金属氟化物(如KF、CsF、AsF<sub>3</sub>、SbF<sub>3</sub>、CuF<sub>2</sub>、ZnF<sub>2</sub>、SnF<sub>2</sub>、PbF<sub>2</sub>、BiF<sub>3</sub>等)进行的氟化反应。已经开发了其他技术,例如在发烟硫酸和氟化铵存在下使用氯磺酰异氰酸酯,或者使用尿素和氟磺酸。

[0004] 双(氟磺酰基)酰亚胺及其盐尤其可用于电池电解质。对于这种类型的使用,杂质的存在是重要的问题。

[0005] 为抑制金属杂质污染,现有技术文献US 2013/0331609提出了一种用于生产氟磺酰亚胺的铵盐的工艺,该工艺包括使氯磺酰亚胺化合物与具有式NH<sub>4</sub>F(HF)<sub>p</sub>的氟化试剂反应,其中p为0至10。如此获得的氟磺酰亚胺的铵盐可以进行阳离子交换反应而生成另一种氟磺酰亚胺盐。该工艺据说在工业上是有效的且不提供金属杂质。

[0006] 相似地,现有技术文献JP 2016-124735和JP 2016-145147披露了一种用于生产氟磺酰亚胺化合物的方法,该方法包括使氯磺酰亚胺化合物与NH<sub>4</sub>F(HF)<sub>p</sub>反应,其中p为0至10。可使所述氟磺酰亚胺化合物与碱金属化合物反应以生成氟磺酰亚胺的碱金属盐。

[0007] 现有技术文献US 2018/0370799披露了一种用于以高产量和高纯度生产双(氟磺酰基)酰亚胺锂的方法。所述方法包括使双(氟磺酰基)酰亚胺化合物与氟化试剂反应,并且然后立刻用碱金属试剂对其进行处理,从而生成双(氟磺酰基)酰亚胺铵,并且使双(氟磺酰基)酰亚胺铵与锂基反应。

[0008] 虽然这些文献声称获得的产物具有高纯度,但是我们认为仍有改进的空间。例如,US 2018/0370799甚至披露了有必要对浓缩、纯化且重结晶的双(氟磺酰基)酰亚胺锂产物进行附加的重结晶,以去除不溶解的组分,并最终获得具有期望的99.9%或更高的高纯度的双(氟磺酰基)酰亚胺锂产物。

[0009] 在这种背景下,我们认为仍期望一种改进的用于生产双(氟磺酰基)酰亚胺及其盐的方法,该方法在工业规模上是经济上可行的并且提供高纯度产物。此外,本发明的一个目的是提供新型的双(氟磺酰基)酰亚胺盐,其具有改进的品质、并且可以通过新的有效且有成本效益的方法获得。

## 发明内容

[0010] 本发明的一个主题是一种双(氟磺酰基)酰亚胺盐,其含有从0.01ppm至10000ppm卤化醇。所述盐优选为双(氟磺酰基)酰亚胺的鎓盐、更优选为双(氟磺酰基)酰亚胺的季铵盐、甚至更优选为双(氟磺酰基)酰亚胺铵。

[0011] 本发明的一个另外的主题是一种用于生产所述双(氟磺酰基)酰亚胺盐的方法,所述方法包括使粗双(氟磺酰基)酰亚胺盐在至少包含卤化醇的结晶溶剂中结晶的步骤。

[0012] 本发明的一个另外的主题是所述双(氟磺酰基)酰亚胺盐作为起始材料生产另一种双(氟磺酰基)酰亚胺盐的用途。另外,本发明要求保护一种用于生产双(氟磺酰基)酰亚胺的碱金属盐的方法,所述方法包括由以下各项组成的步骤:如以上定义地生产结晶的双(氟磺酰基)酰亚胺盐,以及使所述结晶的双(氟磺酰基)酰亚胺盐与碱金属试剂反应以获得双(氟磺酰基)酰亚胺的碱金属盐。

## 附图说明

[0013] 图1示出了通过将实例2中获得的30wt.%的LiFSI在EMC中的溶液循环5次而获得的循环伏安图。

[0014] 图2示出了通过将实例3中获得的30wt.%的LiFSI在EMC中的溶液循环5次而获得的循环伏安图。

## 具体实施方式

[0015] 在本披露中,表述“包括在…与…之间”应理解为包括极限值。除非另外说明,百万分之一表示每1 000 000重量份中的1重量份。它可以同等地缩写为“ppm”、“ppmw”或“mg/kg”。

[0016] 本发明的一个主题涉及一种双(氟磺酰基)酰亚胺盐。所述盐可以由式(I)表示:



[0018] 其中 $\text{M}^{n+}$ 表示阳离子,并且n是表示该阳离子M的价数的从1至3的整数。优选地,n为1或2;更优选地n为1。

[0019] 根据第一个实施例, $\text{M}^{n+}$ 表示鎓阳离子。该鎓阳离子 $\text{M}^{n+}$ 可自由以下各项组成的组:季铵、咪唑鎓、吡唑鎓、吡啶鎓、吡咯烷鎓、哌啶鎓、吗啉鎓、季磷、叔磷、硫鎓、胍鎓、异脲鎓和异硫脲鎓。更优选地,该鎓阳离子 $\text{M}^{n+}$ 可自由季铵化合物组成的组,特别是选自四甲基铵和铵阳离子(在此情况下在式(I)中 $n=1$ )。甚至更优选地, $\text{M}^{n+}$ 表示铵阳离子 $\text{NH}_4^+$ 。因此,根据本发明的双(氟磺酰基)酰亚胺盐优选为双(氟磺酰基)酰亚胺的鎓盐、更优选为双(氟磺酰基)酰亚胺的季铵盐、甚至更优选为双(氟磺酰基)酰亚胺铵,其可以由式 $\text{NH}_4\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2$ (可被称为“ $\text{NH}_4\text{FSI}$ ”)来表示。

[0020] 根据第二个实施例, $\text{M}^{n+}$ 表示碱金属阳离子。该碱金属阳离子可自由锂离子、钠阳离子和钾阳离子组成的组,并且优选地, $\text{M}^{n+}$ 为锂离子。根据本发明的双(氟磺酰基)酰亚胺盐优选为双(氟磺酰基)酰亚胺锂,其可以由式 $\text{Li}^+\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2$ (可被称为“ $\text{LiFSI}$ ”)来表示。

[0021] 根据本发明的双(氟磺酰基)酰亚胺盐的特征在于它含有一些痕量的卤化醇。

[0022] 所述卤化醇可以为氟化醇、氯化醇或溴化醇。所述卤化醇优选为氟化醇。

[0023] 在本文中,表述“氟化醇”是指具有至少一个C-F键的包含至少一个醇官能团的有

机氟化合物。该氟化醇可以为部分氟化醇或全氟化醇。它可以优选地包含从1个碳原子至12个碳原子、更优选从1个碳原子至6个碳原子、并且甚至更优选从1个碳原子至4个碳原子。

[0024] 根据优选的实施例,根据本发明的氟化醇为具有式 $R_f-OH$ 的化合物,其中 $R_f$ 为选自自由氟化烷基、氟化杂烷基和氟化芳基组成的组的氟化部分。更优选地, $R_f$ 可以为:

[0025] -C1-C4氟化烷基,更优选地它为 $CH_2F$ 、 $CHF_2$ 、 $CF_3$ 、 $CF_3CH_2$ 、 $HCF_2CH_2$ 、 $CF_3CF_2$ 、 $CF_3CH_2CH_2$ 、 $CF_3CF_2CH_2$ 、 $CF_3CF_2CF_2$ 、 $(CF_3)_2CH$ 、 $(CF_3)_2CF$ 、 $CF_3CF_2CF_2CF_2$ 、 $(CF_3)_3C$ ;或

[0026] -氟化芳基,如部分或完全氟化苯基,更优选地 $R_f$ 为 $C_6F_5$ 。

[0027] 非常优选地,根据本发明的氟化醇可选自由九氟-叔-丁醇( $(CF_3)_3COH$ )、六氟异丙醇( $(CF_3)_2CHOH$ )、五氟苯酚、二氟乙醇( $HCF_2CH_2OH$ )和三氟乙醇( $CF_3CH_2OH$ )组成的组;更优选地该氟化醇为二氟乙醇和三氟乙醇;并且甚至更优选地该氟化醇为三氟乙醇。

[0028] 根据本发明,该双(氟磺酰基)酰亚胺盐的特征在于它含有从0.01ppm至10000ppm、优选地从0.1ppm至5000ppm、更优选地从0.1ppm至1000ppm、更优选地从0.5ppm至500ppm、甚至更优选地从1ppm至100ppm的所述卤化醇。

[0029] 卤化醇的含量可通过气相色谱法(GC)或HPLC或质谱法测量。典型地,可以使用用于固体化合物的顶空气相色谱法。

[0030] 除了卤化醇以外,根据本发明的双(氟磺酰基)酰亚胺盐还有利地呈现出非常高的纯度。纯度优选高于90%、更优选高于95%、并且甚至更优选在99%与100%之间(质量百分比)。

[0031] 优选地,它可呈现出以下阴离子含量:

[0032] -氯离子( $Cl^-$ )含量低于10 000ppm、优选低于5 000ppm、更优选低于1000ppm、更优选低于500ppm、更优选低于100ppm、更优选低于50ppm、更优选低于20ppm;和/或

[0033] -氟离子( $F^-$ )含量低于10 000ppm、优选低于5 000ppm、更优选低于1 000ppm、更优选低于500ppm、更优选低于100ppm、更优选低于50ppm、更优选低于20ppm;和/或

[0034] -硫酸根( $SO_4^{2-}$ )含量低于30 000ppm、优选低于10 000ppm、更优选低于5 000ppm。

[0035] 应理解的是这些阴离子是不同于双(氟磺酰基)酰亚胺盐本身的实体。特别地,氟离子含量不包括双(氟磺酰基)酰亚胺盐的分子结构中的氟离子含量。

[0036] 优选地,它可呈现出以下金属元素含量:

[0037] -铁(Fe)含量低于1 000ppm、优选低于800ppm、更优选低于500ppm;和/或

[0038] -铬(Cr)含量低于1 000ppm、优选低于800ppm、更优选低于500ppm;和/或

[0039] -镍(Ni)含量低于1 000ppm、优选低于800ppm、更优选低于500ppm;和/或

[0040] -锌(Zn)含量低于1 000ppm、优选低于100ppm、更优选低于10ppm;和/或

[0041] -铜(Cu)含量低于1 000ppm、优选低于100ppm、更优选低于10ppm;和/或

[0042] -铋(Bi)含量低于1 000ppm、优选低于100ppm、更优选低于10ppm。另外,当双(氟磺酰基)酰亚胺盐不是双(氟磺酰基)酰亚胺钠时,它可呈现出:

[0043] -钠(Na)含量低于10 000ppm、优选低于5 000ppm、更优选低于500ppm。另外,当双(氟磺酰基)酰亚胺盐不是双(氟磺酰基)酰亚胺钾时,它可呈现出:

[0044] -钾(K)含量低于10 000ppm、优选低于5 000ppm、更优选低于500ppm。

[0045] 根据本发明的双(氟磺酰基)酰亚胺盐的水含量优选低于10000ppm、更优选低于1000ppm。然而,更高含量的水是可以被接受的,这取决于双(氟磺酰基)酰亚胺盐的最终应

用。

[0046] 由于其非常高的纯度,双(氟磺酰基)酰亚胺盐可以被有利地用在电池的电解质组合物中,或者作为起始材料或中间体化合物用于制备用在电池的电解质组合物中的其他双(氟磺酰基)酰亚胺盐。

[0047] 根据本发明的双(氟磺酰基)酰亚胺盐可以呈固体结晶化合物、优选干燥固体结晶化合物的形式,具有高于99.9%的纯度。

[0048] 本发明的一个另外的主题是一种用于生产如以上定义的双(氟磺酰基)酰亚胺盐的方法。所述方法包括使粗双(氟磺酰基)酰亚胺盐在至少包含卤化醇的结晶溶剂中结晶的步骤。

[0049] 根据优选的实施例,根据本发明的结晶步骤为重结晶步骤,其包括由以下各项组成的步骤:首先提供粗固体双(氟磺酰基)酰亚胺盐,然后将所述粗固体双(氟磺酰基)酰亚胺盐在所述结晶溶剂中溶解;使该双(氟磺酰基)酰亚胺盐结晶;并且最终回收重结晶的双(氟磺酰基)酰亚胺盐。

[0050] 粗固体双(氟磺酰基)酰亚胺盐可以原样购买,或者可以通过现有技术中披露的任何方法事先生产。

[0051] 所述粗固体双(氟磺酰基)酰亚胺盐可以溶解于结晶溶剂中,该结晶溶剂至少包含卤化醇。可以如上文披露地对所述卤化醇进行选择。因此,卤化醇非常优选地可选自由九氟-叔-丁醇( $(CF_3)_3COH$ )、六氟异丙醇( $(CF_3)_2CHOH$ )、五氟苯酚、二氟乙醇( $HCF_2CH_2OH$ )和三氟乙醇( $CF_3CH_2OH$ )组成的组,更优选地氟化醇为二氟乙醇和三氟乙醇,并且甚至更优选地氟化醇为三氟乙醇。

[0052] 根据一个实施例,结晶溶剂包括一种卤化醇或者两种或更多种卤化醇的混合物。根据另一个实施例,结晶溶剂包括至少一种卤化醇和不是卤化醇的另一种溶剂的混合物。例如,所述另一种溶剂可选自由以下各项组成的组:碳酸酯如碳酸甲乙酯(EMC)和碳酸二甲酯(DMC);酯如乙酸乙酯、乙酸丁酯和丙酸乙酯;卤烃如二氯甲烷(DCM)和1,2-二氯乙烷;芳烃如苯和甲苯;烃如戊烷、己烷和庚烷;腈类化合物如戊腈和乙腈。结晶溶剂混合物的示例为TFE/EMC、TFE/EMC/DCM、TFE/DCM、TFE/乙酸丁酯/DCM和TFE/乙酸丁酯。结晶溶剂中的卤化醇的含量可以包括在1%与95%之间、并且更优选在50%与90%之间。可选地,还可将水添加到结晶溶剂中,水的含量可以为基于结晶溶剂的总重量在0.01%与20%之间、优选在0.1%与10%之间、并且更优选在1%与5%之间。

[0053] 可通过本领域技术人员熟知的手段按分批模式、半分批模式或连续模式进行最佳溶解,通常使用合适的搅拌手段。溶解可在包括在25°C与70°C之间、优选在40°C与70°C之间、并且甚至更优选在50°C与60°C之间的温度下进行。优选地,溶解在大气压下进行,但不排除在低于或高于大气压下进行,例如在800毫巴与1.2巴之间。

[0054] 溶解后,可通过本领域技术人员熟知的手段按分批模式、半分批模式或连续模式使双(氟磺酰基)酰亚胺盐结晶。可以由本领域技术人员决定结晶装置的设计。引起结晶的手段可以为在固定压力降低温度、降低温度连同降低压力、或者蒸馏结晶溶剂的至少一部分。另外,可以进行引晶。

[0055] 结晶的双(氟磺酰基)酰亚胺盐的分离可通过本领域技术人员已知的任何典型的分离手段来进行,例如通过过滤。可通过本领域技术人员已知的任何手段,在大气压下、在

压力下或者在真空下进行过滤。过滤介质的筛孔尺寸可优选地为2微米或更小、更优选0.45微米或更小、并且甚至更优选0.22微米或更小。可将分离的产物用合适的溶剂洗涤一次或数次。

[0056] 最后,优选地将结晶的固体双(氟磺酰基)酰亚胺盐干燥以获得纯的干燥产物。干燥步骤可通过本领域技术人员已知的任何手段,通常在减压下和/或通过加热和/或使用惰性气体流(通常为氮气流)进行。

[0057] 根据本发明的方法有利地提供了根据本发明的干燥的固体的结晶的双(氟磺酰基)酰亚胺盐,其呈现出非常高的纯度。正如前面所阐述的,由于其非常高的纯度,双(氟磺酰基)酰亚胺盐可以被有利地用在电池的电解质组合物中,或者作为起始材料或中间体化合物用于制备用在电池的电解质组合物中的其他双(氟磺酰基)酰亚胺盐。

[0058] 现在描述了其中双(氟磺酰基)酰亚胺盐是双(氟磺酰基)酰亚胺的鎓盐的一个实施例。根据所述实施例,粗固体双(氟磺酰基)酰亚胺的鎓盐可根据以下工艺生产:

[0059] -使双(氯磺酰基)酰亚胺或其盐与氟化鎓反应以生产双(氟磺酰基)酰亚胺的鎓盐;以及

[0060] -沉淀并分离该双(氟磺酰基)酰亚胺的鎓盐。

[0061] 根据其中双(氟磺酰基)酰亚胺盐为双(氟磺酰基)酰亚胺的季铵盐(如双(氟磺酰基)酰亚胺铵或双(氟磺酰基)酰亚胺四甲基铵)的具体实施例,粗固体双(氟磺酰基)酰亚胺的季铵盐可根据以下工艺生产:

[0062] -使双(氯磺酰基)酰亚胺或其盐与氟化季铵反应以生产双(氟磺酰基)酰亚胺的季铵盐;以及

[0063] -沉淀并分离该双(氟磺酰基)酰亚胺的季铵盐。

[0064] 根据其中双(氟磺酰基)酰亚胺盐为双(氟磺酰基)酰亚胺铵的一个具体实施例,粗固体双(氟磺酰基)酰亚胺铵可根据以下工艺生产:

[0065] -使双(氯磺酰基)酰亚胺或其盐与氟化铵反应以生产双(氟磺酰基)酰亚胺的铵盐;以及

[0066] -沉淀并分离该双(氟磺酰基)酰亚胺的铵盐。

[0067] 双(氯磺酰基)酰亚胺或其盐用作原料。它可由下式表示:

[0068]  $(Cl-SO_2-N^--SO_2-Cl)X^+$

[0069] 其中X表示来自自由H、Li、Na、K、Cs和 $NH_4$ 组成的组中的一种。

[0070] 根据优选的实施例,原料是具有式 $(Cl-SO_2)_2-NH$ 的双(氯磺酰基)酰亚胺(通常用CSIH表示)。CSIH是可商购的,或者通过已知的方法生产,例如:

[0071] -通过使氯磺酰异氰酸酯 $ClSO_2NCO$ 与氯磺酸 $ClSO_2OH$ 反应;

[0072] -通过使氯化氰 $CNC1$ 与硫酸酐 $SO_3$ 和与氯磺酸 $ClSO_2OH$ 反应;

[0073] -通过使氨基磺酸 $NH_2SO_2OH$ 与亚硫酰氯 $SOCl_2$ 和与氯磺酸 $ClSO_2OH$ 反应。

[0074] 根据该实施例,氟化试剂是氟化鎓,并且可更具体地是氟化季铵如氟化铵或氟化四甲基铵。在本发明中,表述“氟化鎓”还包括氟化鎓的HF加合物。根据一个具体实施例,氟化试剂是氟化铵 $NH_4F$ 。在本发明中,表述“氟化铵”因此包括氟化铵的HF加合物,例如 $NH_4F(HF)_n$ ,其中n为1至10、优选1至4,更优选 $NH_4F \cdot HF$ 或 $NH_4F(HF)_2$ 。氟化试剂可以是可商购的,或者通过已知的方法生产。

[0075] 根据优选的实施例,氟化铷(更具体地氟化季铵、甚至更具体地氟化铵)是无水的。水分含量可优选低于5000ppm、更优选低于1000ppm、甚至更优选低于500ppm。

[0076] 每1摩尔的双(氯磺酰基)酰亚胺或其盐,所使用的氟化铷(更具体地氟化季铵、甚至更具体地氟化铵)的量优选地包括在1与10当量之间、更优选在1与7当量之间、并且甚至更优选在2与5当量之间。

[0077] 该反应可优选地在有机溶剂中进行。所述有机溶剂可以选自非质子有机溶剂,优选地:

[0078] -环状和无环碳酸酯,例如碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯,

[0079] -环状和无环酯,例如 $\gamma$ -丁内酯、 $\gamma$ -戊内酯、甲酸甲酯、乙酸甲酯、丙酸甲酯、乙酸乙酯、丙酸乙酯、乙酸异丙酯、丙酸丙酯、乙酸丁酯,

[0080] -环状和无环醚,例如二乙醚、二异丙醚、甲基-叔丁基醚、二甲氧基甲烷、1,2-二甲氧基乙烷、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、1,3-二噁烷、4-甲基-1,3-二噁烷、1,4-二噁烷,

[0081] -酰胺化合物,例如N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基咪唑烷酮,

[0082] -亚砷和砷化合物,例如环丁砷、3-甲基环丁砷、二甲亚砷,

[0083] -氰基取代的、硝基取代的、氯取代的或烷基取代的烷烃或芳烃,例如乙腈、戊腈、己二腈、苄腈、硝基甲烷、硝基苯。

[0084] 根据优选的实施例,该有机溶剂选自由乙酸乙酯、乙酸异丙酯、乙酸丁酯、碳酸亚乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸亚丙酯、戊腈和乙腈组成的组。

[0085] 根据优选的实施例,该有机溶剂是无水的。水分含量可优选低于5000ppm、更优选低于1000ppm、更优选低于500ppm、更优选低于100ppm、甚至更优选低于50ppm。

[0086] 该反应可在0°C与200°C之间、优选在30°C与100°C之间的温度下进行。优选地,该反应在大气压下进行,但不排除在低于或高于大气压运行,例如在800毫巴与1.2巴之间。

[0087] 该反应可按分批模式、半分批模式或连续模式进行。根据优选的实施例,首先将氟化铷(可更具体地为氟化季铵并且甚至更具体地为氟化铵)添加到有机溶剂中。然后,可将双(氯磺酰基)酰亚胺或其盐添加到反应介质中。

[0088] 根据本发明通过使双(氯磺酰基)酰亚胺或其盐与氟化铷(更具体地氟化季铵、甚至更具体地氟化铵)反应,可以获得双(氟磺酰基)酰亚胺的铷盐(更具体地双(氟磺酰基)酰亚胺的季铵盐、甚至更具体地双(氟磺酰基)酰亚胺的铵盐)。

[0089] 在使双(氯磺酰基)酰亚胺或其盐与氟化铷(或更具体地氟化季铵、甚至更具体地氟化铵)反应之后、但是在沉淀并分离双(氟磺酰基)酰亚胺的铷盐(或更具体地双(氟磺酰基)酰亚胺的季铵盐、甚至更具体地双(氟磺酰基)酰亚胺的铵盐)之前,根据该实施例的方法可包括以下步骤,该步骤包括将碱性化合物添加到反应介质中。所述碱性化合物可为固体、纯液体、水溶液或有机溶液、或者气体。所述碱性化合物可选自以下各项组成的组:气态氨,氨水,胺,碱金属或碱土金属的氢氧化物、碳酸盐、磷酸盐、硅酸盐、硼酸盐、甲酸盐、乙酸盐、硬脂酸盐、棕榈酸盐、丙酸盐或草酸盐。在胺中,任何类型的胺都可以是适合的,包括:脂族胺(如乙胺、丙胺、丁胺、戊胺、己胺、庚胺、辛胺、二甲胺、二乙胺、二丙胺、二丁胺、2-乙基己胺、三甲胺、三乙胺、三丙胺和三丁胺)、亚烷基二胺(如亚乙基二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺和五亚乙基六胺)、烷醇胺(如单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、单

异丙醇胺、二异丙醇胺和三异丙醇胺)、脂环族胺(如环己胺和二环己胺)、芳族胺(如苄胺和间二甲苯二胺)、这些胺的环氧乙烷加合物、甲脒、胍、脒、以及杂环胺(如二氮杂双环十一碳烯、二氮杂双环壬烯、哌啶、吗啉、哌嗪、嘧啶、吡咯、咪唑、咪唑啉、三唑、噻唑、吡啶和吡咯)。该碱性化合物优选地为气态氨或氨水。

[0090] 基于初始反应步骤中装入的双(氟磺酰基)酰亚胺或其盐的初始量,添加的碱性化合物的量优选地在0.1与10当量之间、优选在0.5与5当量之间、更优选在0.5与3当量之间。

[0091] 在添加碱性化合物过程中,温度优选维持在0°C与100°C之间、更优选在15°C与90°C之间。有利地,该添加碱性化合物的步骤可在与先前的反应步骤相同的温度下进行。

[0092] 可选地,根据本发明的方法可在反应之后且在添加碱性化合物之前包括一个或数个中间分离步骤,或者在添加碱性化合物之后且在沉淀并分离双(氟磺酰基)酰亚胺的鎓盐(或更具体地双(氟磺酰基)酰亚胺的季铵盐、甚至更具体地双(氟磺酰基)酰亚胺的铵盐)之前包括一个或数个中间分离步骤,或者在这两个时间段均包括一个或数个中间分离步骤。该中间分离步骤可通过本领域技术人员已知的任何典型的分离手段进行,例如通过过滤(例如在压力下或在真空下)或倾析。

[0093] 根据该实施例的下一步骤包括沉淀并分离双(氟磺酰基)酰亚胺的鎓盐(或更具体地双(氟磺酰基)酰亚胺的季铵盐、甚至更具体地双(氟磺酰基)酰亚胺的铵盐)。双(氟磺酰基)酰亚胺的鎓盐(或更具体地双(氟磺酰基)酰亚胺的季铵盐、甚至更具体地双(氟磺酰基)酰亚胺的铵盐)的沉淀可通过本领域技术人员可以选择的不同手段获得。具体地,沉淀双(氟磺酰基)酰亚胺的鎓盐(或更具体地双(氟磺酰基)酰亚胺的季铵盐、甚至更具体地双(氟磺酰基)酰亚胺的铵盐)的手段可以选自:

[0094] -通过蒸馏去除溶剂的至少一部分;

[0095] -降低反应介质的温度;

[0096] -添加沉淀溶剂;以及

[0097] -其任何组合。

[0098] 去除溶剂的至少一部分使反应介质中的双(氟磺酰基)酰亚胺的鎓盐(或更具体地双(氟磺酰基)酰亚胺的季铵盐、甚至更具体地双(氟磺酰基)酰亚胺的铵盐)的浓度升高。根据一个实施例,浓缩步骤可以包括在包括在0°C与120°C之间、优选在5°C与80°C之间、更优选在10°C与70°C之间的温度下蒸馏溶剂。可根据溶剂的性质调整压力,通常在大气压与 $10^{-2}$ 毫巴之间、优选在1毫巴与500毫巴之间、并且更优选在5毫巴与100毫巴之间。可通过本领域技术人员已知的任何典型的手段,以连续工艺模式或者以非连续/分批模式进行蒸馏,例如连续分批模式溶剂蒸发、分批蒸馏、短程连续流蒸馏、或者薄膜蒸发器。

[0099] 双(氟磺酰基)酰亚胺的鎓盐(或更具体地双(氟磺酰基)酰亚胺的季铵盐、甚至更具体地双(氟磺酰基)酰亚胺的铵盐)的沉淀还可通过降低含有盐的反应混合物(可选地可被预先浓缩)的温度获得。可将含有盐的反应混合物的温度降低到低于盐的溶解度温度的值。优选地,将温度降低到包括在溶剂沸点与-20°C之间、更优选在70°C与-10°C之间、并且甚至更优选在30°C与0°C之间的值。在温度降低过程中,可优选地保持压力恒定。但是,不排除同时降低压力。它可能造成反应混合物的有机溶剂的一部分蒸发。可将压力降低到包括在大气压与 $10^{-2}$ 毫巴之间、优选在1毫巴与500毫巴之间、并且更优选在5毫巴与100毫巴之间的值。

[0100] 可替代地或者另外地,可将至少一种沉淀溶剂添加到含有盐的反应混合物中。所述沉淀溶剂可优选地选自在反应混合物的有机溶剂中高度可溶、并且是双(氟磺酰基)酰亚胺的鎓盐(或更具体地双(氟磺酰基)酰亚胺的季铵盐、甚至更具体地双(氟磺酰基)酰亚胺的铵盐)的不良溶剂的有机溶剂。所述沉淀溶剂可选自由以下各项组成的组:卤化溶剂,如二氯甲烷、二氯乙烷、氯仿和四氯化碳;取代的芳烃溶剂,如氯苯和甲苯;以及烷烃溶剂,如己烷和庚烷。沉淀溶剂可优选地选自二氯甲烷和二氯乙烷。沉淀溶剂与反应混合物的有机溶剂之间的体积比可包括在0.1与50之间、优选地在0.2与20之间、更优选地在0.5与15之间、并且甚至更优选地在1与10之间。

[0101] 沉淀后的双(氟磺酰基)酰亚胺的鎓盐(具体地双(氟磺酰基)酰亚胺的季铵盐、甚至更具体地双(氟磺酰基)酰亚胺的铵盐)的分离可通过本领域技术人员已知的任何典型的分离手段进行,例如通过过滤。可通过本领域技术人员已知的任何手段,在大气压下、在压力下或者在真空下进行过滤。过滤介质的筛孔尺寸可优选地为2微米或更小、更优选0.45微米或更小、并且甚至更优选0.22微米或更小。可将分离的产物用合适的溶剂洗涤一次或数次。

[0102] 最后,优选地将分离的固体双(氟磺酰基)酰亚胺的鎓盐(或具体地分离的双(氟磺酰基)酰亚胺的季铵盐或更具体地分离的双(氟磺酰基)酰亚胺的铵盐)干燥以获得纯的干燥产物。干燥步骤可通过本领域技术人员已知的任何手段,通常在减压下和/或通过加热和/或使用惰性气体流(通常为氮气流)进行。

[0103] 根据一个具体实施例,根据本发明的双(氟磺酰基)酰亚胺盐可被用作起始化合物用于制备其他双(氟磺酰基)酰亚胺盐。因此,本发明的一个主题包括一种用于生产双(氟磺酰基)酰亚胺的碱金属盐的方法,所述方法包括由以下各项组成的步骤:根据如以上披露的方法生产结晶的双(氟磺酰基)酰亚胺盐,以及使所述结晶的双(氟磺酰基)酰亚胺盐与碱金属试剂反应以获得双(氟磺酰基)酰亚胺的碱金属盐。

[0104] 双(氟磺酰基)酰亚胺的碱金属盐可选自由锂盐、钠盐和钾盐组成的组。优选地,碱金属盐是锂盐,并且通过根据本发明的方法获得的双(氟磺酰基)酰亚胺的碱金属盐是双(氟磺酰基)酰亚胺的锂盐 $\text{Li}^+(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ (LiFSI)。

[0105] 根据碱金属盐的性质,结晶的双(氟磺酰基)酰亚胺盐可原样使用或者溶解在溶剂中。根据优选的实施例,将结晶的双(氟磺酰基)酰亚胺盐溶解在有机溶剂中,此后被称为“碱化溶剂”。所述碱化溶剂可选自非质子有机溶剂,优选地:

[0106] -环状和无环碳酸酯,例如碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯,

[0107] -环状和无环酯,例如 $\gamma$ -丁内酯、 $\gamma$ -戊内酯、甲酸甲酯、乙酸甲酯、丙酸甲酯、乙酸乙酯、丙酸乙酯、乙酸异丙酯、丙酸丙酯、乙酸丁酯,

[0108] -环状和无环醚,例如二乙醚、二异丙醚、甲基-叔丁基醚、二甲氧基甲烷、1,2-二甲氧基乙烷、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、1,3-二噁烷、4-甲基-1,3-二噁烷、1,4-二噁烷,

[0109] -酰胺化合物,例如N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基噁唑烷酮,

[0110] -亚砜和砜化合物,例如环丁砜、3-甲基环丁砜、二甲亚砜,

[0111] -氰基取代的、硝基取代的、氯取代的或烷基取代的烷烃或芳烃,例如乙腈、戊腈、己二腈、苄腈、硝基甲烷、硝基苯。

[0112] 根据优选的实施例,该碱化溶剂选自由乙酸乙酯、乙酸异丙酯、乙酸丁酯、碳酸亚乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸亚丙酯、戊腈和乙腈组成的组。

[0113] 碱金属盐可选自由锂盐、钠盐和钾盐组成的组。优选地,碱金属盐是锂盐,并且通过根据本发明的方法获得的双(氟磺酰基)酰亚胺的碱金属盐是双(氟磺酰基)酰亚胺的锂盐。

[0114] 碱金属试剂的示例包括碱金属氢氧化物、碱金属氢氧化物水合物、碱金属碳酸盐、碱金属碳酸氢盐、碱金属氯化物、碱金属氟化物、醇盐化合物、烷基碱金属化合物、碱金属乙酸盐和碱金属草酸盐。优选地,可使用碱金属氢氧化物或碱金属氢氧化物水合物。如果碱金属试剂是锂盐,则该锂盐可选自由以下各项组成的组:氢氧化锂LiOH,氢氧化锂水合物LiOH·H<sub>2</sub>O,碳酸锂Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,碳酸氢锂LiHCO<sub>3</sub>,氯化锂LiCl,氟化锂LiF,醇盐化合物如CH<sub>3</sub>OLi和EtOLi,烷基锂化合物如EtLi、BuLi和t-BuLi,乙酸盐CH<sub>3</sub>COOLi和草酸盐Li<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>。优选地,可使用氢氧化锂LiOH或氢氧化锂水合物LiOH·H<sub>2</sub>O。

[0115] 所述碱金属试剂可以作为固体、作为纯液体或者作为水溶液或有机溶液添加。

[0116] 每1摩尔的双(氟磺酰基)酰亚胺的鎊盐(或具体地双(氟磺酰基)酰亚胺的季铵盐、甚至更具体地双(氟磺酰基)酰亚胺的铵盐),所使用的碱金属试剂的量优选地包括在0.5与5摩尔之间、更优选在0.9与2摩尔之间、并且甚至更优选在1与1.5摩尔之间。

[0117] 该反应可在0°C与50°C之间、更优选在15°C与35°C之间、并且甚至更优选在约为室温的温度下进行。优选地,该反应在大气压下进行,但不排除在低于或高于大气压运行,例如在5毫巴与1.5巴之间、优选在5毫巴与100毫巴之间。

[0118] 可进行进一步的处理,以回收非常纯的双(氟磺酰基)酰亚胺的碱金属盐。反应介质可以是双相(水相/有机相)溶液,尤其是当碱金属试剂是水溶液时。在这种情况下,该方法可包括相分离步骤,在此期间水相被去除,并且双(氟磺酰基)酰亚胺的碱金属盐在有机相中回收。附加的步骤可包括过滤、浓缩、萃取、重结晶、色谱纯化、干燥和/或配制。

[0119] 有利地,通过根据本发明的方法获得的双(氟磺酰基)酰亚胺的碱金属盐具有非常高的纯度。它可呈现出高于90%、优选高于95%、更优选在99%与100%之间的盐纯度。

[0120] 优选地,它可呈现出以下阴离子含量:

[0121] -氯离子(Cl<sup>-</sup>)含量低于10 000ppm、优选低于5 000ppm、更优选低于1000ppm、更优选低于500ppm、更优选低于100ppm、更优选低于50ppm、更优选低于20ppm;和/或

[0122] -氟离子(F<sup>-</sup>)含量低于10 000ppm、优选低于5 000ppm、更优选低于1 000ppm、更优选低于500ppm、更优选低于100ppm、更优选低于50ppm、更优选低于20ppm;和/或

[0123] -硫酸根(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)含量低于30 000ppm、优选低于10 000ppm、更优选低于5 000ppm。

[0124] 优选地,它可呈现出以下金属元素含量:

[0125] -铁(Fe)含量低于1 000ppm、优选低于800ppm、更优选低于500ppm;和/或

[0126] -铬(Cr)含量低于1 000ppm、优选低于800ppm、更优选低于500ppm;和/或

[0127] -镍(Ni)含量低于1 000ppm、优选低于800ppm、更优选低于500ppm;和/或

[0128] -锌(Zn)含量低于1 000ppm、优选低于100ppm、更优选低于10ppm;和/或

[0129] -铜(Cu)含量低于1 000ppm、优选低于100ppm、更优选低于10ppm;和/或

[0130] -铋(Bi)含量低于1 000ppm、优选低于100ppm、更优选低于10ppm。

[0131] 另外,当双(氟磺酰基)酰亚胺的碱金属盐不是双(氟磺酰基)酰亚胺钠时,它可以

呈现出:

[0132] -钠(Na)含量低于10 000ppm、优选低于5 000ppm、更优选低于500ppm。

[0133] 另外,当双(氟磺酰基)酰亚胺的碱金属盐不是双(氟磺酰基)酰亚胺钾时,它可以呈现出:

[0134] -钾(K)含量低于10 000ppm、优选低于5 000ppm、更优选低于500ppm。

[0135] 由于其非常高的纯度,通过根据本发明的方法可获得的双(氟磺酰基)酰亚胺的碱金属盐、并且优选地双(氟磺酰基)酰亚胺锂可以有利地用于电池的电解质组合物中。

[0136] 与现有技术方法不同,根据本发明的用于生产双(氟磺酰基)酰亚胺的碱金属盐的方法起始自双(氟磺酰基)酰亚胺盐、优选双(氟磺酰基)酰亚胺的鎊盐、更优选双(氟磺酰基)酰亚胺的季铵盐、并且甚至更优选双(氟磺酰基)酰亚胺的铵盐,其已在卤化醇中结晶。不希望受任何理论束缚,诸位发明人认为该方法有利地获得纯度非常高的最终产物,而不需要进行苛刻的最终纯化步骤。因此,根据本发明的工艺总的来说更有效且更低廉,而最终产物具有最高品质。

[0137] 一般而言,根据本发明的方法中所使用的所有原料,包括溶剂、试剂等,可优选地呈现出非常高的纯度标准。优选地,它们的金属成分如Na、K、Ca、Mg、Fe、Cu、Cr、Ni、Zn的含量低于10ppm、更优选低于2ppm。

[0138] 另外,根据本发明的方法的一些步骤或者所有步骤有利地在能够承受反应介质的腐蚀的设备中进行。为此目的,对于与反应介质接触的部分选择耐腐蚀的材料,如基于钼、铬、钴、铁、铜、锰、钛、锆、铝、碳和钨的合金(以Hastelloy®商标出售)或者其中添加了铜和/或钼的镍、铬、铁和锰的合金(以名称Inconel®或Monel™出售),并且更特别是Hastelloy C276或者Inconel 600、625或718合金。也可以选择不锈钢,如奥氏体钢并且更特别是304、304L、316或316L不锈钢。使用具有按重量计最多22%、优选在6%与20%之间并且更优先在8%与14%之间的镍含量的钢。304和304L钢的镍含量在8%与12%之间变化,并且316和316L钢的镍含量在10%与14%之间变化。更特别地,选择316L钢。还可使用由耐反应介质腐蚀的聚合物化合物组成的设备或涂布有耐反应介质腐蚀的聚合物化合物的设备。可特别地提及如PTFE(聚四氟乙烯或特氟隆)或PFA(全氟烷基树脂)的材料。也可以使用玻璃设备。使用等效材料未超出本发明的范围。作为其他能够适于接触反应介质的材料,还可提及石墨衍生物。用于过滤的材料必须与所使用的介质相容。可以使用氟化聚合物(PTFE、PFA)、负载氟化聚合物(Viton™)、以及聚酯(PET)、聚氨酯、聚丙烯、聚乙烯、棉和其他相容的材料。关于可能被用于过滤膜的材料,可提及纤维素、PE/PP、聚氨酯和氟化材料如PTFE和PFA。

[0139] 如果通过援引并入本文的任何专利、专利申请和公开物的披露内容与本申请的说明相冲突到了可能导致术语不清楚的程度,则本说明应优先。

[0140] 现在将以实例进一步描述本发明,这些实例是以说明的方式给出并且不旨在以任何方式限制本说明书或权利要求。

[0141] 实例

[0142] 实例1:  $\text{NH}_4\text{FSI}$ 的合成

[0143] 该工艺在 $\text{N}_2$ 下具有搅拌装置、用于热调节的双层夹套、冷凝器、压力调节装置和液体或气体添加装置的500mL Hastelloy反应器中进行。在室温下,引入200g碳酸甲乙酯,并

且使36g无水 $\text{NH}_4\text{F}$ 悬浮。在1个小时期间内逐步地添加50g熔化的 $\text{CSIH}$ ,并且在15个小时期间内在搅拌下在 $65^\circ\text{C}$ 下加热混合物。将其冷却至室温,并添加12g  $\text{NH}_3$  (水溶液) (氨水)。将获得的混合物在室温下搅拌1小时并且然后过滤。在减压下将滤液浓缩至干燥以提供40g作为白色固体的 $\text{NH}_4\text{FSI}$ 。

[0144] 实例2:LiFSI的合成-对比实例

[0145] 将根据实例1获得的40g固体 $\text{NH}_4\text{FSI}$ 溶解在400g碳酸甲乙酯中。添加9.2g的25wt.% $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 水溶液。在室温下在1个小时期间内搅拌获得的双相混合物,并且然后倾析。将有机相回收并且在减压(5毫巴)下在 $20^\circ\text{C}$ 下通过旋转蒸发器进行浓缩。获得了30wt.%的LiFSI在碳酸甲乙酯中的浓缩溶液。

[0146] 图1示出了通过将实例2中获得的30wt.%的LiFSI在EMC中的溶液循环5次而获得的循环伏安图。

[0147] 循环伏安法(CV)使用3-电极电解槽和VSP(BioLogic)进行;CV测试在 $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的扫描速率下在0-3.0V(相对于 $\text{Li}/\text{Li}^+$ )之间进行。第一次CV循环以还原扫描起始自OCV。总计记录五次CV循环。

[0148] 实例3:根据本发明的LiFSI的合成

[0149] 将根据实例1获得的40g固体 $\text{NH}_4\text{FSI}$ 溶解在60g TFE中在 $60^\circ\text{C}$ 下持续1小时,然后将得到的溶液冷却至 $0^\circ\text{C}$ 持续3小时。将结晶的 $\text{NH}_4\text{FSI}$ 过滤出、用冷TFE洗涤、并且在真空下干燥以提供33g  $\text{NH}_4\text{FSI}$ 晶体。

[0150] 将33g  $\text{NH}_4\text{FSI}$ 晶体溶解在300g碳酸甲乙酯中。添加7.6g的25wt.% $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 水溶液。在室温下在1个小时期间内搅拌获得的双相混合物,并且然后倾析。将有机相回收并且在减压(5毫巴)下在 $20^\circ\text{C}$ 下通过旋转蒸发器进行浓缩。获得了30wt.%的LiFSI在碳酸甲乙酯中的浓缩溶液。

[0151] 图2示出了通过将实例3中获得的30wt.%的LiFSI在EMC中的溶液循环5次而获得的循环伏安图。CV测试条件与实例2的条件相同。

[0152] 通过比较图1和图2,我们可以看到对于实例3的组合物(根据本发明)记录的电流范围(约 $7\text{mA}/\text{cm}^2$ )显著高于对于实例2的组合物(对比)记录的电流范围(约 $4\text{mA}/\text{cm}^2$ )。此外,从第一次循环至第五次循环,实例3的组合物(根据本发明)的电流保持相当稳定,而实例2的组合物(对比)的循环曲线产生变化。另外,我们可以注意到在图1的循环伏安图(对比)上,在0.5V后电流呈现出一定的肩形部分,然而该肩形部分不存在于图2的图(本发明)中。

[0153] 这些数据表明根据本发明的双(氟磺酰基)酰亚胺盐对比盐更适合用于电池的电解质组合物中。

[0154] 实例4: $\text{NH}_4\text{FSI}$ 的合成

[0155] 该工艺在 $\text{N}_2$ 下具有搅拌装置、用于热调节的双层夹套、冷凝器、压力调节装置和液体或气体添加装置的500mL Hastelloy反应器中进行。在室温下,引入200g乙酸丁酯,并且使44g无水 $\text{NH}_4\text{F}$ 悬浮。在1个小时期间内逐步地添加60g熔化的 $\text{CSIH}$ ,并且在15个小时期间内在搅拌下在 $65^\circ\text{C}$ 下加热混合物。将其冷却至室温,并添加15g  $\text{NH}_3$  (水溶液) (氨水)。将获得的混合物在室温下搅拌1小时并且然后过滤。在减压下将滤液浓缩至干燥以提供45g作为白色固体的 $\text{NH}_4\text{FSI}$ 。

[0156] 实例5:根据本发明的LiFSI的合成

[0157] 将根据实例4获得的45g固体 $\text{NH}_4\text{FSI}$ 溶解在60g TFE中在60°C下持续1小时,然后将得到的溶液冷却至0°C持续3小时。将结晶的 $\text{NH}_4\text{FSI}$ 过滤出、用冷TFE洗涤、并且在真空下干燥以提供37g  $\text{NH}_4\text{FSI}$ 晶体。

[0158] 将37g  $\text{NH}_4\text{FSI}$ 晶体溶解在300g碳酸甲乙酯中。添加8.5g的25wt.%  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 水溶液。在室温下在1个小时期间内搅拌获得的双相混合物,并且然后倾析。将有机相回收并且在减压(5毫巴)下在20°C下通过旋转蒸发器进行浓缩。获得了30wt.%的LiFSI在碳酸甲乙酯中的浓缩溶液。

[0159] 实例6:粗 $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{FSI}$ 的合成

[0160] 该工艺在 $\text{N}_2$ 下具有搅拌装置、用于热调节的双层夹套、冷凝器、压力调节装置和液体或气体添加装置的500mL Hastelloy反应器中进行。在室温下,引入300g乙酸丁酯,并且使110g无水 $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{F}$ 悬浮。在1个小时期间内逐步地添加60g熔化的CSIH,并且在15个小时期间内在搅拌下在65°C下加热混合物。将其冷却至室温,并添加15g  $\text{NH}_3$ (水溶液)(氨水)。将获得的混合物在室温下搅拌1小时并且然后过滤。在减压下将滤液浓缩至干燥以提供42g作为白色固体的 $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{FSI}$ 。

[0161] 实例7:根据本发明的 $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{FSI}$ 的制备

[0162] 将根据实例6获得的42g固体 $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{FSI}$ 溶解在160g六氟异丙醇(HFIP)中在58°C下持续1小时,然后将得到的溶液冷却至-15°C持续3小时。将结晶的 $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{FSI}$ 过滤出、用冷HFIP洗涤、并且在真空下干燥以提供33g  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{FSI}$ 晶体。

[0163] 实例8: $\text{NH}_4\text{FSI}$ 的合成

[0164] 该工艺在 $\text{N}_2$ 下具有搅拌装置、用于热调节的双层夹套、冷凝器、压力调节装置和液体或气体添加装置的500mL Hastelloy反应器中进行。在室温下,引入200g碳酸二甲酯,并且使44g无水 $\text{NH}_4\text{F}$ 悬浮。在1个小时期间内逐步地添加60g熔化的CSIH,并且在15个小时期间内在搅拌下在65°C下加热混合物。将其冷却至室温,并添加15g  $\text{NH}_3$ (水溶液)(氨水)。将获得的混合物在室温下搅拌1小时并且然后过滤。在减压下将滤液浓缩至干燥以提供42g作为白色固体的 $\text{NH}_4\text{FSI}$ 。

[0165] 实例9:根据本发明的KFSI的合成

[0166] 将根据实例8获得的42g固体 $\text{NH}_4\text{FSI}$ 溶解在60g TFE中在60°C下持续1小时,然后将得到的溶液冷却至0°C持续3小时。将结晶的 $\text{NH}_4\text{FSI}$ 过滤出、用冷TFE洗涤、并且在真空下干燥以提供35g  $\text{NH}_4\text{FSI}$ 晶体。

[0167] 将35g  $\text{NH}_4\text{FSI}$ 晶体溶解在300g碳酸二甲酯中。添加8.0g的25wt.%  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 水溶液。在室温下在1个小时期间内搅拌获得的双相混合物,并且然后倾析。将有机相回收并且在减压(5毫巴)下在20°C下通过旋转蒸发器进行浓缩。获得了30wt.%的LiFSI在碳酸二甲酯中的浓缩溶液。

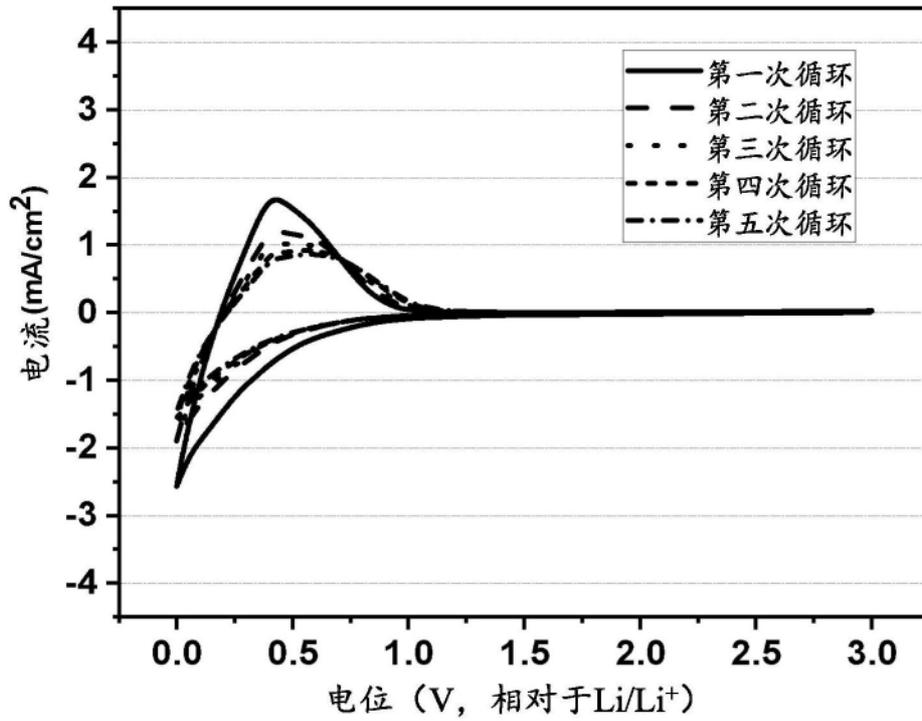


图1

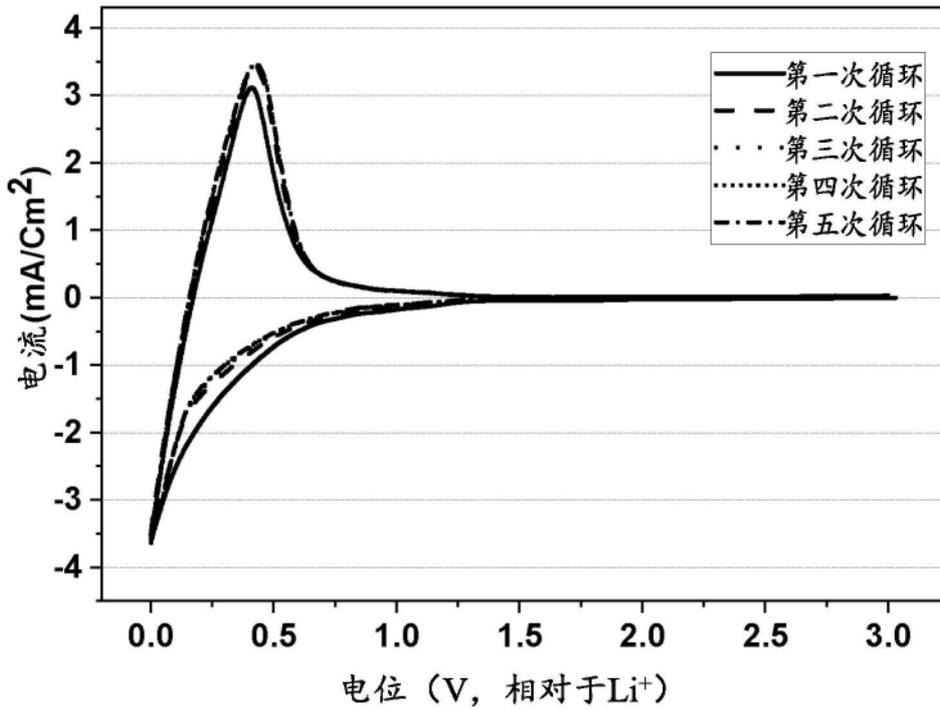


图2