



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I445689 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 07 月 21 日

(21)申請案號：101116854

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 05 月 11 日

(51)Int. Cl. : C07C303/40 (2006.01)

C07C311/48 (2006.01)

(30)優先權：2011/05/24 法國

1154490

2012/03/23 法國

1252642

(71)申請人：艾克瑪公司 (法國) ARKEMA FRANCE (FR)

法國

(72)發明人：舒密特 葛雷格里 SCHMIDT, GREGORY (FR)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

WO 2009/123328A1

Beran et al, Polyhedron, 2006, 25, p1292-1298

審查人員：蔡榮哲

申請專利範圍項數：36 項 圖式數：0 共 0 頁

(54)名稱

製備雙(氟磺醯基)醯亞胺鋰或鈉的方法

PROCESS FOR THE PREPARATION OF LITHIUM OR SODIUM BIS (FLUOROSULPHONYL) IMIDE

(57)摘要

本發明係關於製備式(III)之雙(磺酸根基)醯亞胺鹽的方法：(III)(SO₃⁻)-N⁻-(SO₃⁻)3C⁺ 其中 C⁺ 代表一價陽離子，該方法包括下式(I)之醯胺基硫酸與式(II)之鹵基磺酸的反應：(I)(OH)-SO₂-NH₂

(II)(OH)-SO₂-X 其中 X 代表鹵原子，且該方法包括與和陽離子 C⁺ 形成之鹽的鹼之反應。

本發明亦關於製備式(V)之雙(氟磺醯基)醯亞胺酸的方法：(V)F-(SO₂)-NH-(SO₂)-F 及關於製備式(VII)之雙(氟磺醯基)醯亞胺鋰鹽之方法：(VII)F-(SO₂)-N⁻-(SO₂)-F Li⁺。

The invention relates to a process for the preparation of a bis(sulphonato)imide salt of formula: (III) (SO₃⁻)-N⁻-(SO₃⁻)3C⁺ where C⁺ represents a monovalent cation, comprising the reaction of amidosulphuric acid of formula: (I) (OH)-SO₂-NH₂ with a halosulphonic acid of formula: (II) (OH)-SO₂-X where X represents a halogen atom, and comprising a reaction with a base which is a salt formed with the cation C⁺.

The invention also relates to a process for the preparation of bis(fluorosulphonyl)imide acid of formula: (V) F-(SO₂)-NH-(SO₂)-F and to a process for the preparation of lithium bis(fluorosulphonyl)imide salt of formula: (VII) F-(SO₂)-N⁻-(SO₂)-F Li⁺.



發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101116854

※申請日：101 年 05 月 11 日

※IPC 分類：

C07C 303/40 (2006.01)
311/48 (2006.01)

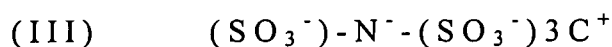
一、發明名稱：(中文／英文)

製備雙(氟磺醯基)醯亞胺鋰或鈉的方法

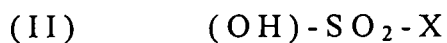
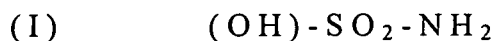
Process for the preparation of lithium or sodium bis(fluorosulphonyl)imide

二、中文發明摘要：

本發明係關於製備式 (III) 之雙(磺酸根基)醯亞胺鹽的方法：



其中 C^+ 代表一價陽離子，該方法包括下式 (I) 之醯胺基硫酸與式 (II) 之鹵基磺酸的反應：

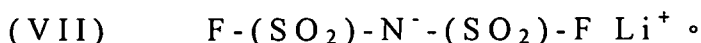


其中 X 代表鹵原子，且該方法包括與和陽離子 C^+ 形成之鹽的鹼之反應。

本發明亦關於製備式 (V) 之雙(氟磺醯基)醯亞胺酸的方法：

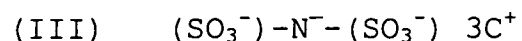


及關於製備式 (VII) 之雙(氟磺醯基)醯亞胺鋰鹽之方法：



三、英文發明摘要：

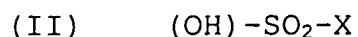
The invention relates to a process for the preparation of a bis(sulphonato)imide salt of formula:



where C^+ represents a monovalent cation, comprising the reaction of amidosulphuric acid of formula:

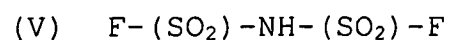


with a halosulphonic acid of formula:

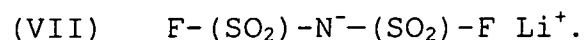


where X represents a halogen atom, and comprising a reaction with a base which is a salt formed with the cation C^+ .

The invention also relates to a process for the preparation of bis(fluorosulphonyl)imide acid of formula:



and to a process for the preparation of lithium bis(fluorosulphonyl)imide salt of formula:



四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明有關製備雙（氟磺醯基）醯亞胺鋰或鈉鹽的方法，以及製備用於雙（氟磺醯基）醯亞胺鋰或鈉的製備中之中間產物的方法，及如此製得之雙（氟磺醯基）醯亞胺鋰或鈉於電解質及鋰離子或鈉離子型電池組的製造中之用途。

【先前技術】

鋰離子或鈉離子電池組至少包含負極、正極、隔板及電解質。電解質係由溶解於溶劑中之鋰或鈉鹽所組成，該溶劑通常為有機碳酸酯之混合物，以在黏性及介電常數之間具有良好折衷。

最廣泛使用的鹽類包括六氟磷酸鋰（ LiPF_6 ），其具有許多所需要的特質，但展現出分解成氫氟酸氣體形式的缺點。此存在安全問題，特別是在私人交通工具即將使用鋰離子電池組的情況下。

已發展其他鹽，諸如 LiTFSI （雙（三氟甲磺醯基）醯亞胺）鋰及 LiFSI （雙（氟磺醯基）醯亞胺鋰）。該等鹽展現出少許或無自發性分解，且水解方面比 LiPF_6 更安定。然而， LiTFSI 展現出對於鋁集電器具有腐蝕性，在 LiFSI 實例中無此情況。因此， LiFSI 顯示出為 LiPF_6 的可能替代物。

存在數種製造雙（氟磺醯基）醯亞胺鋰的已知合成途

徑。該等途徑之一係由全氟磺酸與脛之反應所組成：此方面詳見文件 WO 2010/113483。從該反應獲得之產物隨後分解於水中，且雙（氟磺醯基）醯亞胺係呈與四丁基銨之鹽的形式沉澱。然而，由於該合成途徑的整體產率非常低，其大規模生產不可行。

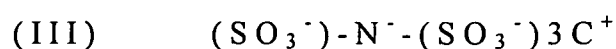
其他途徑包括令二氟硫化物與氨反應：此方面詳見文件 WO 2010/113835。然而，該方法亦形成許多副產物，其需要昂貴之純化階段。

此外，文獻 WO 2009/123328 大致描述磺醯基醯亞胺化合物之製造。該文件特別描述介於醯胺基硫酸與亞硫醯氯之間的反應，然後與氯磺酸反應，以形成雙（氯磺醯基）醯亞胺，隨後對其進行氟化階段。然而，雙（氯磺醯基）醯亞胺為不安定化合物，其無法承受純化作用。為此，存在之雜質保留至氟化階段結束時，且使分離更加困難。

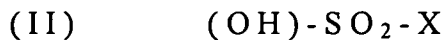
因此，真正需要發展使得能以較簡單方式及/或具有更佳產率獲得 LiFSI 或 NaFSI 的方法。

【發明內容】

本發明首先係關於製備式（III）之雙（磺酸根基）醯亞胺鹽的方法：



其中 C^+ 代表一價陽離子，該方法包括下式（I）之醯胺基硫酸與式（II）之鹵基磺酸的反應：



其中 X 代表鹵原子，且該方法包括與和陽離子 C^+ 形成之鹽的鹼之反應。在 C^+ 為質子 H^+ 之情況下，基質為水。

根據一具體實例，X 代表氯原子。

根據一具體實例， C^+ 代表質子 H^+ 、鉀離子 K^+ 、鈉離子 Na^+ 、鋰離子 Li^+ 或銻離子 Cs^+ ，較佳為質子 H^+ 、 Na^+ 離子及鉀離子 K^+ 。

根據一具體實例，該方法包括式 (I) 之醯胺基硫酸與式 (II) 之鹵基磺酸於包含 C^+ 陽離子之非親核鹼存在下的反應，該非親核鹼較佳為碳酸鉀 K_2CO_3 或碳酸鈉 Na_2CO_3 。

根據另一具體實例，該方法包括式 (I) 之醯胺基硫酸與式 (II) 之鹵基磺酸於第一鹼存在下的反應，以提供式 (IV) 之雙 (磺醯基) 醯亞胺：



然後式 (IV) 之雙 (磺醯基) 醯亞胺與和 C^+ 陽離子形成之鹽的第二鹼之反應，以製得式 (III) 之雙 (磺酸根基) 醯亞胺鹽。

根據一具體實例，該第一鹼為三乙胺，且第二鹼係選自氫氧化鉀、氫氧化鈉及碳酸鉀。

根據另一替代具體實例，該方法包括式 (I) 之醯胺基硫酸與式 (II) 之鹵基磺酸於氯化劑 (諸如亞硫醯氯) 存在下的反應，以在水解之後提供式 (IV) 之雙 (磺醯

基) 醯亞胺。

根據一具體實例，該方法包括式 (III) 之雙 (磺酸根基) 醯亞胺鹽的純化階段，較佳係藉由從水或從極性溶劑 (諸如醇) 再結晶來進行。

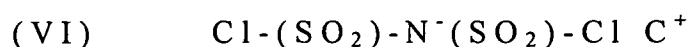
本發明另一主旨為製備式 (V) 之雙 (氟磺醯基) 醯亞胺酸的方法：



包括如上述式 (III) 之雙 (磺酸根基) 醯亞胺鹽的製備，然後氟化該雙 (磺酸根基) 醯亞胺鹽。

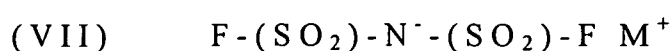
根據一具體實例，該雙 (磺酸根基) 醯亞胺鹽之氟化反應包括雙 (磺酸根基) 醯亞胺鹽與氟化劑之反應，該氟化劑較佳係選自氟化氫、三氟化二乙胺基硫及四氟化硫。

根據另一具體實例，該雙 (磺酸根基) 醯亞胺鹽之氟化反應包括：(a) 利用較佳係選自亞硫醯氯、五氯化磷、磷醯氯及草醯氯之氯化劑將該雙 (磺酸根基) 醯亞胺鹽氯化，以製得式 (VI) 之雙 (氯磺醯基) 醯亞胺鹽：



和然後 (b) 利用氟化劑將式 (VI) 之雙 (氯磺醯基) 醯亞胺鹽氟化，以製得式 (V) 之雙 (氟磺醯基) 醯亞胺酸，該氟化劑較佳係選自氟化氫、三氟化二乙胺基硫、四氟化硫及氟化鹽，特別是氟化鋅。

本發明另一主旨為製備式 (V) 之雙 (氟磺醯基) 醯亞胺鋰或鈉鹽的方法：



其中 M 代表 Li 或 Na，包括如上述式 (V) 之雙 (氟磺醯基) 醯亞胺酸的製備，然後使該雙 (氟磺醯基) 醯亞胺酸與鋰或鈉鹼反應。

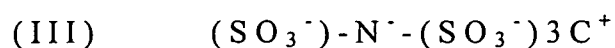
本發明之非常特別的主旨為製備式 (VII) 之雙 (氟磺醯基) 醯亞胺鋰鹽之方法。

根據一具體實例，該鋰或鈉鹼係選自氫氧化鋰、氫氧化鈉、碳酸鋰或碳酸鈉。

本發明另一主旨係製造電解質之方法，其包括如上述式 (VII) 之雙 (氟磺醯基) 醯亞胺鹽的製備及將該雙 (氟磺醯基) 醯亞胺鹽溶解於溶劑中。

本發明另一主旨係製造電池組或電池組電池之方法，其包括如上述之電解質的製造，且將該電解質插於陽極與陰極之間。

本發明另一主旨係式 (III) 雙 (磺酸根基) 醯亞胺鹽：



其中 C^+ 代表一價陽離子。

根據一具體實例， C^+ 代表 H^+ 離子或 Na^+ 離子或 Li^+ 離子或 Cs^+ 離子或 K^+ 離子，且較佳地為 H^+ 離子或 Na^+ 離子或 K^+ 離子。

本發明另一主旨係式 (VI) 之雙 (氯磺醯基) 醯亞胺化合物 (鹽或酸)。該化合物可在氟化階段 (b) 之前分離。

本發明使得可能克服當前技術的缺點。更特別的是提

供可以更簡單之方式及/或較佳產率製得 LiFSI 或 NaFSI 之方法。

其係藉由發展雙（磺酸根基）醯亞胺及陽離子之三鹽的製備方法而完成，包括醯胺基硫酸與鹵基磺酸之反應且添加至少一種包含上述陽離子之鹽的鹼。

該雙（磺酸根基）醯亞胺三鹽可隨後用以製備雙（氟磺醯基）醯亞胺，使得可能製得 LiFSI 或 NaFSI，此獲致比當前技術所提供之合成途徑更佳之產率。

相較於文件 WO 2009/123328，本發明方法包括雙（氟磺醯基）醯亞胺鹽（VI）之分離，因此使得可移除雜質，諸如在第一階段期間形成的殘留之氟磺酸衍生物。

本發明另一主旨為高純度雙（氟磺醯基）醯亞胺鋰或鈉。

發明詳細說明

現更詳細描述本發明且不對以下描述強加限制：

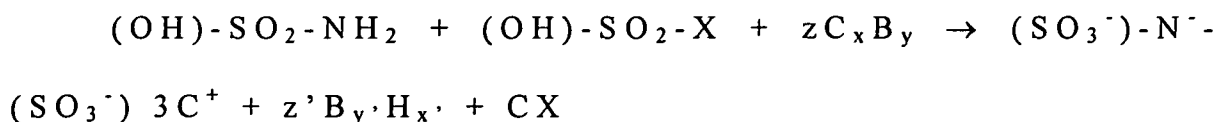
本發明提供根據以下分成三部分之一般反應式之雙（氟磺醯基）醯亞胺鋰鹽的製備：

- 1) $(\text{OH})-\text{SO}_2-\text{NH}_2 + (\text{OH})-\text{SO}_2-\text{X} \rightarrow (\text{SO}_3^-)-\text{N}^-(\text{SO}_3^-) 3\text{C}^+$
- 2) $(\text{SO}_3^-)-\text{N}^-(\text{SO}_3^-) 3\text{C}^+ \rightarrow \text{F}-(\text{SO}_2)-\text{NH}-(\text{SO}_2)-\text{F}$
- 3) $\text{F}-(\text{SO}_2)-\text{NH}-(\text{SO}_2)-\text{F} \rightarrow \text{F}-(\text{SO}_2)-\text{N}^-(\text{SO}_2)-\text{F} \text{M}^+$

第一部分-雙（磺酸根基）醯亞胺三鹽之製備

考慮兩種備擇形式作為該第一部分。第一備擇形式對

應於下列反應式：



在前述反應式中， $(\text{OH})-\text{SO}_2-\text{NH}_2$ 為鹽胺基硫酸，其化學式稱為 (I)； $(\text{OH})-\text{SO}_2-\text{X}$ 為鹵基磺酸 (X 代表鹵原子)，其化學式稱為 (II)；及 C_xB_y 為非親核鹼 (即，無法藉由永久地添加至 $(\text{OH})-\text{SO}_2-\text{X}$) 而干擾反應的有機鹼， C^+ 代表該鹼所形成的一價陽離子，及 x 、 y 、 z 、 x' 、 y' 及 z' 為整數或分數，使得乘積 zx 及乘積 $z'x'$ 等於 4。

三鹽 $(\text{SO}_3^-)-\text{N}^--(\text{SO}_3^-)3\text{C}^+$ 之化學式稱為 (III)。

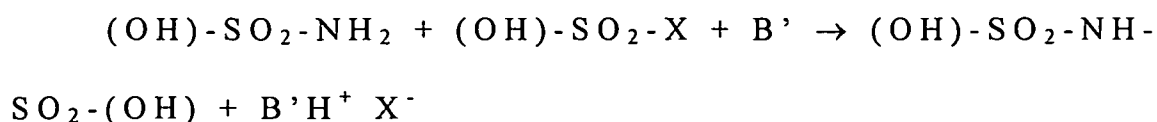
較佳地，X 代表氯。

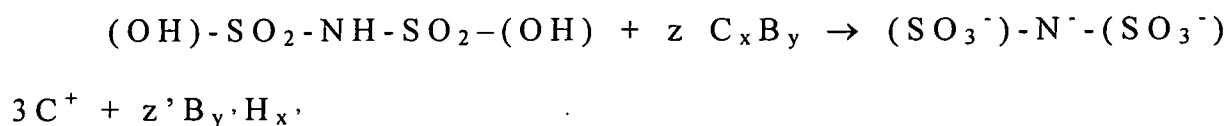
C^+ 代表例如鉀離子 K^+ 。 C_xB_y 代表例如碳酸鉀 K_2CO_3 。在該情況下，C 代表鉀 K，B 代表 CO_3 ， x 具有值 2， y 具有值 1， z 具有值 2， x' 具有值 2， y' 具有值 1 及 z' 具有值 2。

或者， C^+ 可代表例如鈉離子 Na^+ ，銻離子 Cs^+ ，鋰離子 Li^+ 或 H^+ 離子。

上述反應可例如在 0 至 150°C (較佳為 0 至 50°C ，更佳為 10 至 40°C ，特別是 15 至 30°C) 之溫度下，且在大氣壓力至高達 15 巴之壓力下進行。胺磺酸較佳為限量反應物，及鹵基磺酸 $(\text{OH})-\text{SO}_2-\text{X}$ 可過量使用 (1 至 3 當量)。

第二備擇形式對應於下列反應式：





該反應式中， $(\text{OH})-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{SO}_2-(\text{OH})$ 為雙（磺醯基）醯亞胺，其化學式稱為（IV）；X 仍代表鹵原子；B' 為親核或非親核鹼； C_xB_y 為親核或非親核鹼， C^+ 代表從該鹼形成之一價陽離子，及 x 、 y 、 z 、 x' 、 y' 及 z' 為整數或分數，使得乘積 zx 及乘積 $z'x'$ 等於 3。在上述反應式中，這兩階段為連續階段，且式（IV）之雙（磺醯基）醯亞胺未予分離。

在 C^+ 為質子 H^+ 之情況下，第二備擇形式只包括第一階段。

較佳地，X 代表氯。

C^+ 代表例如鉀離子 K^+ 。

C_xB_y 代表例如氫氧化鉀（KOH）、氫氧化鈉（NaOH）或碳酸鉀（ K_2CO_3 ）。

B' 代表例如三乙胺（ NEt_3 ）。

上述反應式可例如在 0 至 150°C （較佳為 0 至 50°C ，更佳為 10 至 40°C ，特別是 15 至 30°C ）之溫度下，且在大氣壓力至 15 巴之壓力下進行。胺磺酸較佳為限量反應物，及鹵基磺酸 $(\text{OH})-\text{SO}_2-\text{X}$ 可過量使用（1 至 3 當量）。鹼 B' 亦用作反應溶劑，及鹼 C_xB_y 係過量添加直到獲得 8 至 14 之鹼性 pH 為止。

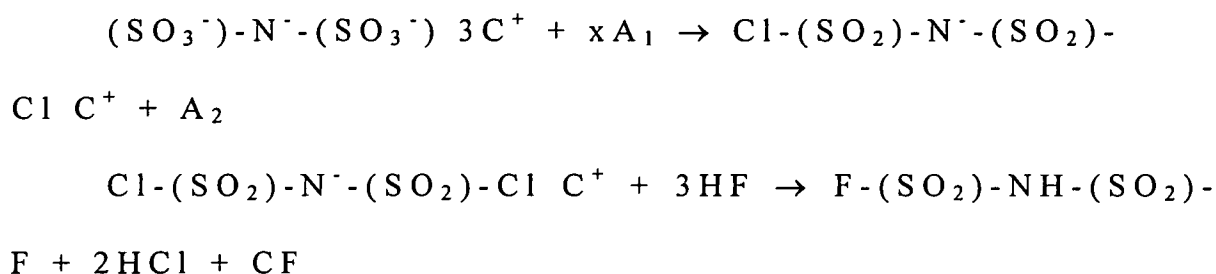
結束第一部分時，式（III）之化合物（三鹽或酸）較佳係經純化。此係因為三鹽（III）或酸較不溶於水，然而

在反應期間形成的雜質在鹼性條件下非常容易溶解於水。
純化作用亦可從其他極性溶劑（諸如醇）進行。

第二部分 - 雙（氟磺醯基）醯亞胺酸之製備

考慮兩種備擇形式作為該第二部分。該第一備擇形式包含氯化反應及然後氟化反應，然而該第二備擇形式包含直接氟化反應。

第一備擇形式對應於下列反應式：



該反應式中， $\text{F}-(\text{SO}_2)-\text{NH}-(\text{SO}_2)-\text{F}$ 為雙（氟磺醯基）醯亞胺酸，其化學式稱為（V）； A_1 代表氯化劑； A_2 通常代表氯化反應的一或多種產物； C^+ 仍代表上述之一價陽離子； x 為整數或分數；及 $\text{Cl}-(\text{SO}_2)-\text{N}^--(\text{SO}_2)-\text{Cl} \text{C}^+$ 為雙（氯磺醯基）醯亞胺鹽，其化學式稱為（VI）。

A_1 可例如為亞硫醯氯 SOCl_2 ($x = 1$)，該情況下，若 C^+ 為鉀離子， A_2 代表 $2\text{KCl} + 2\text{SO}_2$ 。

A_1 亦可為五氯化磷（ PCl_5 ）、磷醯氯（ POCl_3 ）或草醯氯。

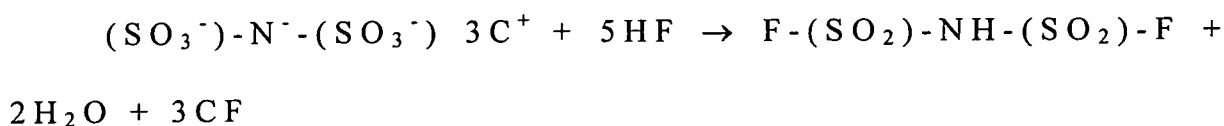
氯化反應可例如為在 0 至 150°C 之溫度下及在大氣壓力至高達 15 巴之壓力下進行。氯化劑較佳係過量使用，且通常作為溶劑。反應之溫度有利地在溶劑之沸點附近。

例如，在亞硫醯氨之情況下，沸點在 76°C 附近，反應溫度因此為例如 60 至 90°C，或從 70 至 80°C。

至於氟化反應，後者可例如在 0 至 350°C（較佳為 0 至 50°C，更佳為 10 至 40°C，特別是 15 至 30°C）之溫度下，且在大氣壓力至 15 巴之壓力下進行。

亦可能使用其他氟化劑代替 HF，諸如三氟化二乙胺基硫（DAST）或四氟化硫（SF₄），或者式 C_xF_y 之氟化物鹽，其中 x 及 y 為正整數且 C 為陽離子。例如，如文件 WO 2009/123328 中所述，C_xF_y 可為氟化鋅 ZnF₂。

第二備擇形式對應於例如下列反應式：



該反應式中，C⁺仍代表上述一價陽離子，例如 K⁺。

該反應可例如在 0 至 350°C（較佳為 0 至 50°C，更佳為 10 至 40°C，特別是 15 至 30°C）之溫度下，且在大氣壓力至高達 15 巴之壓力下進行。氟化氫通常係過量使用。該反應在無溶劑之情況下進行。

可能使用其他氟化劑（諸如三氟化二乙胺基硫（DAST）或四氟化硫（SF₄））代替氟化氫。

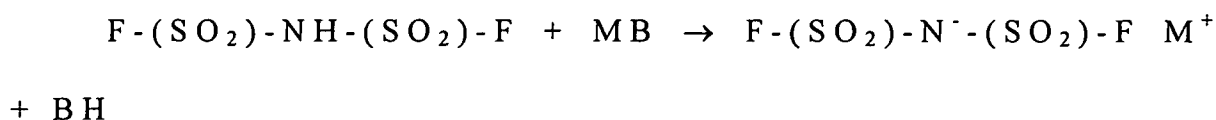
由於此等氟化劑比氟化氫更具反應性，在相同壓力及溫度範圍內，其可以比氟化氫較少過量來使用。

雙（氟磺醯基）醯亞胺酸隨後經純化；在反應結束時，由於雜質不可溶或只稍微溶解於有機溶劑，故酸係使用有機溶劑自殘留固體萃取出。該有機溶劑較佳為碳酸二

甲酯。

第三部分 -MFSI 之製備

該第三部分對應於下列反應式：



$\text{F}-(\text{SO}_2)-\text{N}^--(\text{SO}_2)-\text{F} \text{ M}^+$ 為 LiFSI 或 NaFSI ，其化學式稱為 (VII)。MB 為鋰或鈉鹼，即呈從鋰陽離子 Li^+ 或鈉陽離子 Na^+ 及從陰離子 B^- 形成之鹽形式的鹼。該鹼可例如為氫氧化鋰、氫氧化鈉、碳酸鋰或碳酸鈉。

該反應可例如在 25°C 至 80°C 之溫度下進行。鋰或鈉鹼係以 1 至 1.5 當量之比例使用，較佳係於水中，或亦於極性溶劑（諸如醇）中。

根據本發明，雙（氟磺醯基）醯亞胺鋰或鈉（MFSI）之純度較佳為至少等於 99.5 重量%，有利地為至少等於 99.9 重量%。

存在雙（磺酸根基）醯亞胺鹽中之雜質（如 LiCl 、 LiF 及 FSO_3Li 或 NaCl 、 NaF 及 FSO_3Na ）各較佳代表至多 1000 ppm，且有利地至多為 500 ppm。

不論製備方法為何， FSO_3Li 較佳地代表至多 5 ppm。

根據本發明任何具體實例，雙（氟磺醯基）醯亞胺鋰或鈉（MFSI）較佳不含水分亦不含由週期表第 11 至 15 族及 4 至 6 族之陽離子（諸如 Zn 、 Cu 、 Sn 、 Pb 、 Bi ）的鹽所組成的雜質。由於該等雜質的電化學活性，其對於 Li

或 Na 離子電池組之容量具有負面影響。

電解質之製備

如上述製備之 MFSI 可藉由溶解於適當溶劑中而用於電解質之製備。

例如，如文件 *J. Electrochemical Society* (2011, 158, A74-82) 所述，LiFSI 可 1 mol/l 之濃度溶解於 5:2:3 (體積比) 之碳酸乙二酯 (EC)、碳酸二甲酯 (DMC) 及碳酸乙基甲酯 (EMC) 的混合物；此種電解質展現出非常良好之傳導性、良好之循環安定性及鋁之高於 4.2 V。

該電解質可藉由以本身為人習知之方式定位在陰極及陽極之間而隨後用於電池組或電池組電池的製造。

【實施方式】

實施例

下列實施例說明但不限制本發明。

實施例 1-雙(磺酸根基)鹽亞胺鉀三鹽之合成

反應係在無溶劑下於乾燥圓底玻璃燒瓶中進行。將 1.1 ml 之氯磺酸添加至 1.61 g 之胺磺酸並攪拌之。然後，添加 2 ml 之三乙胺。使反應混合物攪拌 1 天。藉由添加 20 ml 之水來停止反應。然後，添加 2.79 g 之氫氧化鉀。最終產物沉澱且藉由過濾收集，並以 2 x 30 ml 之 CH_2Cl_2 清洗之。

實施例 2-雙（氯磺醯基）醯亞胺鉀之合成

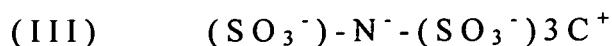
將 15.3 g 之三鹽添加至 250 ml 之圓底燒瓶。隨後逐滴添加 60 ml 之草醯氯，然後添加 1 ml 之二甲基甲醯胺。該反應介質在回流下攪拌 3 小時，且該溶液變成黃色。在反應結束時，過濾該溶液，且製得白色固體（ $w = 19.0$ g），其包含經氯化之化合物及氯化鉀。

實施例 3-雙（氯磺醯基）醯亞胺之合成

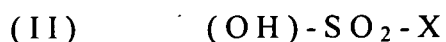
19.0 g 之雙（氯磺醯基）醯亞胺鉀及氯化鉀的混合物添加至 800 ml 之熱壓器中。隨後在周圍溫度下添加 20 g 之氟化氫。將該反應介質攪拌 3 小時。隨後藉由空氣流移除所放出之過量氟化氫及氯化氫。然後獲得金黃色的固體。

七、申請專利範圍：

1. 一種製備式 (III) 之雙 (磺酸根基) 鹽亞胺鹽的方法：



其中 C^+ 代表一價陽離子，該方法包括下式 (I) 之鹽胺基硫酸與式 (II) 之鹵基磺酸的反應：



其中 X 代表鹵原子，且該方法包括與和陽離子 C^+ 形成之鹽的鹼之反應。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中 X 代表氯原子。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中 C^+ 代表 H^+ 離子、鉀離子 K^+ 、鈉離子 Na^+ 、鋰離子 Li^+ 或銫離子 Cs^+ 。

4. 如申請專利範圍第 3 項之方法，其中 C^+ 代表鉀離子 K^+ 。

5. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其包括式 (I) 之鹽胺基硫酸與式 (II) 之鹵基磺酸於包含 C^+ 陽離子之非親核鹼存在下的反應。

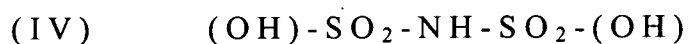
6. 如申請專利範圍第 5 項之方法，其中該非親核鹼為碳酸鉀 K_2CO_3 。

7. 如申請專利範圍第 3 項之方法，其包括式 (I) 之鹽胺基硫酸與式 (II) 之鹵基磺酸於包含 C^+ 陽離子之非親核

鹼存在下的反應。

8.如申請專利範圍第 7 項之方法，其中該非親核鹼較佳為碳酸鉀 K_2CO_3 。

9.如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其包括式 (I) 之醯胺基硫酸與式 (II) 之鹵基磺酸於第一鹼存在下的反應，以提供式 (IV) 之雙 (磺醯基) 醯亞胺：



然後式 (IV) 之雙 (磺醯基) 醯亞胺與和陽離子 C^+ 形成之鹽的第二鹼之反應，以製得式 (III) 之雙 (磺酸根基) 醯亞胺鹽。

10.如申請專利範圍第 3 項之方法，其包括式 (I) 之醯胺基硫酸與式 (II) 之鹵基磺酸於第一鹼存在下的反應，以提供式 (IV) 之雙 (磺醯基) 醯亞胺：



然後式 (IV) 之雙 (磺醯基) 醯亞胺與和陽離子 C^+ 形成之鹽的第二鹼之反應，以製得式 (III) 之雙 (磺酸根基) 醯亞胺鹽。

11.如申請專利範圍第 9 項之方法，其中該第一鹼為三乙胺，且該第二鹼係選自氫氧化鉀、氫氧化鈉及碳酸鉀。

12.如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其包括式 (III) 之雙 (磺酸根基) 醯亞胺鹽的純化階段。

13.如申請專利範圍第 12 項之方法，其中該純化階段係藉由從水或從極性溶劑再結晶來進行。

14.如申請專利範圍第 13 項之方法，其中該極性溶劑為醇。

15.如申請專利範圍第 3 項之方法，其包括式 (III) 之雙 (磺酸根基) 鹽亞胺鹽的純化階段。

16.如申請專利範圍第 15 項之方法，其中該純化階段係藉由從水或從極性溶劑再結晶來進行。

17.如申請專利範圍第 16 項之方法，其中該極性溶劑為醇。

18.如申請專利範圍第 5 項之方法，其包括式 (III) 之雙 (磺酸根基) 鹽亞胺鹽的純化階段。

19.如申請專利範圍第 18 項之方法，其中該純化階段係藉由從水或從極性溶劑再結晶來進行。

20.如申請專利範圍第 19 項之方法，其中該極性溶劑為醇。

21.如申請專利範圍第 7 項之方法，其包括式 (III) 之雙 (磺酸根基) 鹽亞胺鹽的純化階段。

22.如申請專利範圍第 21 項之方法，其中該純化階段係藉由從水或從極性溶劑再結晶來進行。

23.如申請專利範圍第 22 項之方法，其中該極性溶劑為醇。

24.如申請專利範圍第 9 項之方法，其包括式 (III) 之雙 (磺酸根基) 鹽亞胺鹽的純化階段。

25.如申請專利範圍第 24 項之方法，其中該純化階段係藉由從水或從極性溶劑再結晶來進行。

26.如申請專利範圍第 25 項之方法，其中該極性溶劑為醇。

27.一種製備式 (V) 之雙 (氟磺醯基) 醯亞胺酸的方法：

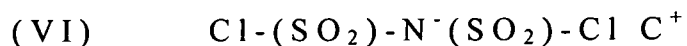


其包括如申請專利範圍第 1 至 24 中任一項之式 (III) 之雙 (磺酸根基) 醯亞胺鹽的製備，然後氟化該雙 (磺酸根基) 醯亞胺鹽。

28.如申請專利範圍第 27 項之方法，其中該雙 (磺酸根基) 醯亞胺鹽之氟化反應包括雙 (磺酸根基) 醯亞胺鹽與氟化劑之反應。

29.如申請專利範圍第 28 項之方法，其中該氟化劑係選自氟化氫、三氟化二乙胺基硫及四氟化硫。

30.如申請專利範圍第 27 項之方法，其中該雙 (磺酸根基) 醯亞胺鹽之氟化反應包括：(a) 利用氯化劑將該雙 (磺酸根基) 醯亞胺鹽氯化，以製得式 (VI) 之雙 (氯磺醯基) 醯亞胺鹽：



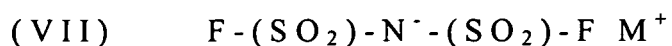
和然後 (b) 利用氟化劑將式 (VI) 之雙 (氯磺醯基) 醯亞胺鹽氟化，以製得式 (V) 之雙 (氟磺醯基) 醯亞胺酸。

31.如申請專利範圍第 30 項之方法，其中該氯化劑係選自亞硫醯氯、五氯化磷、磷醯氯及草醯氯，且該氟化劑係選自氟化氫、三氟化二乙胺基硫、四氟化硫、氟化鹽及

氟化鋅。

32. 如申請專利範圍第 31 項之方法，其中該氟化劑為氟化鋅。

33. 一種製備式 (VII) 之雙 (氟磺醯基) 醯亞胺鹽的方法：



(M 為 Li 或 Na)，該方法包括如申請專利範圍第 27 至 30 項中任一項之式 (V) 之雙 (氟磺醯基) 醯亞胺酸的製備，然後使該雙 (氟磺醯基) 醯亞胺酸與鋰或鈉鹼反應。

34. 如申請專利範圍第 33 項之方法，其中該鋰或鈉鹼係選自氫氧化鋰、碳酸鋰或碳酸鈉。

35. 一種製造電解質之方法，其包括如申請專利範圍第 33 或 34 項之式 (VII) 之雙 (氟磺醯基) 醯亞胺鋰或鈉鹽的製備，且將該雙 (氟磺醯基) 醯亞胺鋰或鈉鹽溶解於溶劑中。

36. 一種製造電池組或電池組電池之方法，其包括如申請專利範圍第 35 項之電解質的製造，且將該電解質插於陽極與陰極之間。