(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 117529448 A
(43)申请公布日 2024.02.06

(21)申请号 202280041002.8

(22)申请日 2022.06.08

(30)优先权数据
21305798.7 2021.06.10 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2023.12.07

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2022/065529 2022.06.08

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2022/258679 EN 2022.12.15

(71)申请人 法国特种经营公司
地址 法国里昂

(72)发明人 O·比西纳 张又正 金英受

(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 杨思捷

(51)Int.Cl.
C01B 21/086(2006.01)

权利要求书2页 说明书13页

(54)发明名称

用于制备双(氟磺酰基)亚胺盐的无溶剂方法

(57)摘要

本披露涉及一种用于制备双(氟磺酰基)亚胺盐的方法以及一种用于由所述双(氟磺酰基)亚胺盐制备双(氟磺酰基)亚胺的碱金属盐的方法。更具体地,本发明提供一种用于生产这些双(氟磺酰基)亚胺盐的新方法,该方法在工业规模上可实施,并且该方法提供高纯度的双(氟磺酰基)亚胺盐。

CN 117529448 A

1.一种用于制备具有式(I)的双(氟磺酰基)亚胺盐的方法：

$[F-(SO_2)-N^--(SO_2)-F]_nX_1^{n+}$ (I)

其中：

$-X_1^{n+}$是选自由以下组成的组的阳离子：K^+、Na^+和鎓阳离子，并且

-n是1，表示该阳离子的化合价，

该方法包括用由式(III)表示的氟化剂氟化具有式(II)的双(氯磺酰基)亚胺或其盐：

$Cl-(SO_2)-NH-(SO_2)-Cl$ (II)

$X_1^{n+}(F^-)_n(HF)_p$

其中：

-p在0与10之间变化，

其中该方法在不存在溶剂的情况下或者在存在基于该反应混合物的总重量小于5wt.％的溶剂量的情况下在熔融的具有式(I)的双(氟磺酰基)亚胺盐中进行。

2.如权利要求1所述的方法，其在减压下进行。

3.如权利要求1-2中任一项所述的方法，其中，氟化剂(III)的化学计量量在每1mol的双(氯磺酰基)亚胺(II)的1至10当量之间。

4.如权利要求1-3中任一项所述的方法，其包括以下步骤：

(i)将Q_0量的该双(氟磺酰基)亚胺盐(I)在高于其熔点$Tm_{(I)}$的温度Ta(℃)下加热，以产生熔融双(氟磺酰基)亚胺盐(I)，以及

(ii)将该氟化剂(III)和该双(氯磺酰基)亚胺(II)添加到该熔融双(氟磺酰基)亚胺盐(I)中。

5.如权利要求4所述的方法，其中，步骤(ii)包括：

(ii1)将该氟化剂(III)添加到该熔融双(氟磺酰基)亚胺盐(I)中，

(ii2)任选地从该氟化剂(III)中去除残余量的水或水性液体，以及

(ii3)将该双(氯磺酰基)亚胺(II)添加到该反应混合物中。

6.如权利要求5所述的方法，其中，该方法包括通过水的蒸馏进行的步骤(ii2)。

7.如权利要求4-6中任一项所述的方法，其中，当所有反应性材料都已添加时，该Q_0量不小于该反应混合物的总重量的20wt％。

8.如权利要求1-7中任一项所述的方法，其在小于100℃的温度下进行。

9.通过如权利要求1-8中任一项所述的方法可获得的具有式(I)的双(氟磺酰基)亚胺盐：

$[F-(SO_2)-N^--(SO_2)-F]_nX_1^{n+}$ (I)

其中：

$-X_1^{n+}$是选自由以下组成的组的阳离子：K^+、Na^+和鎓阳离子，并且

-n是1，表示该阳离子的化合价，

其中溶剂量小于100ppm。

10.如权利要求9所述的盐，其中溶剂量小于50ppm。

11.一种用于制备具有式(V)的双(氟磺酰基)亚胺的碱金属盐的方法，

$F-(SO_2)-NX_3-(SO_2)-F$ (IV)

其中X_3表示Li或Cs、优选Li，

该方法包括以下步骤:

(a)制备根据权利要求1-8中任一项所述的具有式(I)的双(氟磺酰基)亚胺盐,以及

(b)使步骤(a)中获得的该双(氟磺酰基)亚胺盐(I)与包括锂盐或铯盐的碱剂反应。

12.如权利要求11所述的方法,其中,步骤(b)在包含至少一种有机溶剂的有机反应介质中进行,所述有机溶剂选自非质子有机溶剂,优选选自由以下组成的组: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。

13.通过如权利要求11-12中任一项所述的方法可获得的具有式(IV)的双(氟磺酰基)亚胺盐:

$F-(SO_2)-NX_3-(SO_2)-F$(IV)

其中X_3表示Li或Cs、优选Li。

14.如权利要求13所述的具有式(IV)的双(氟磺酰基)亚胺盐在电池电解质溶液中的用途。

用于制备双(氟磺酰基)亚胺盐的无溶剂方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于制备双(氟磺酰基)亚胺盐的方法以及一种用于由所述双(氟磺酰基)亚胺盐制备双(氟磺酰基)亚胺的碱金属盐的方法。更具体地,本发明提供一种用于生产这些双(氟磺酰基)亚胺盐的新方法,该方法在工业规模上可实施,并且该方法提供高纯度的双(氟磺酰基)亚胺盐。

背景技术

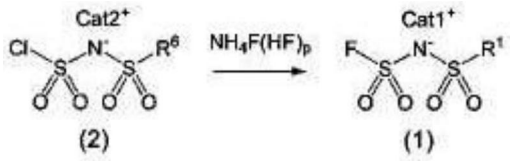
[0002] 双(氟磺酰基)亚胺及其盐、特别是双(氟磺酰基)亚胺的锂盐(LiFSI)是多个技术领域中的有用的化合物。

[0003] 双(氟磺酰基)亚胺及其盐的生产在文献中进行了描述。在这些描述的不同技术中,大多数使用在溶剂中用氟化剂进行氟化反应。

[0004] 值得注意的是,WO 2017/090877 A1(CLS公司)描述了一种生产双(氟磺酰基)亚胺锂的方法,该方法包括以下步骤:(1)使双(氯磺酰基)亚胺与氟化试剂在溶剂中反应,然后用碱性试剂处理,从而产生双(氟磺酰基)亚胺铵;以及(2)使双(氟磺酰基)亚胺铵与锂基物反应。步骤(1)中使用的溶剂选自由以下组成的组:烷基酮,其包括丙酮、甲基乙基酮和甲基异丙基酮;醇,其包括甲醇、无水乙醇、1-丙醇和异丙醇;烷基腈,其包括乙腈和丙腈;以及醚,其包括四氢呋喃和二烷氧基烷烃。然后通过蒸馏去除溶剂,并在减压下浓缩。

[0005] WO 2012/117961 A1(日本曹达株式会社(Nippon Soda))描述了一种用于生产氟磺酰亚胺盐的方法,该方法包括具有式[II]Cl-CO_2-NH-SO_2-R^1的化合物(其中R^1是氟烷基、氟原子或氯原子)与氟化剂[III](优选具有式$NH_4F(HF)_p$,其中p为0至10)之间的反应。化合物[II]和[III]之间的反应可以在存在溶剂或不存在溶剂的情况下进行。然而,根据实例1和2,二(氟磺酰基)亚胺铵是在乙腈中由二(氯磺酰基)亚胺制备的。然后通过在减压下蒸馏去除溶剂。整体而言,该专利申请没有披露在不存在溶剂或者在存在基于反应混合物的总重量低于5wt.%的溶剂量的情况下进行的用于生产氟磺酰亚胺盐的方法。

[0006] JP 2016145147(日本触媒株式会社(Nippon Shokubai))涉及一种用于提供由式(1)表示的氟磺酰亚胺化合物的方法,该方法通过使由式(2)表示的化合物和基于1mol的该化合物按化学计量量计1至3当量的由组成式(3)表示的化合物在存在该化合物的0至4倍质量的溶剂的情况下反应来进行。

[0007] 

(2) (1)

[0008] $NH_4F(HF)_p$ (3)

[0009] 其中R^1是C_{1-6}氟烷基,R^6是卤素或C_{1-6}氟烷基,$Cat1^+$和$Cat2^+$是一价基团,并且p是1至10的整数。

[0010] JP 2014201453(日本触媒株式会社)描述了一种用于生产氟磺酰亚胺的碱金属盐的方法,该方法包括以下步骤:在存在反应溶剂的情况下合成氟磺酰亚胺的碱金属盐,该反

应溶剂含有至少一种选自由以下组成的组的溶剂:基于碳酸酯的溶剂、基于脂肪族醚的溶剂、基于酯的溶剂、基于酰胺的溶剂、基于硝基的溶剂、基于硫的溶剂和基于腈的溶剂,并且随后通过在反应溶剂和氟磺酰亚胺的碱金属盐的至少一种不良溶剂的共存下蒸馏掉该反应溶剂来浓缩氟磺酰亚胺的碱金属盐溶液,该不良溶剂选自由以下组成的组:基于芳香族烃的溶剂、基于脂肪族烃的溶剂和基于芳香族醚的溶剂,该浓缩步骤包括将上述不良溶剂与含有反应溶剂和氟磺酰亚胺的碱金属盐的反应溶液混合的步骤。

[0011] 如文献中所述,通过在溶剂(例如有机溶剂)中进行通过氟化来生产双(氟磺酰基)亚胺及其盐,以分散反应性实体并且使它们反应。然而,此类溶剂需要在反应后去除,以获得可用于电池应用的尽可能纯的产品。去除溶剂的步骤增加了工业工艺的复杂性以及其总成本。此外,在此类工艺中实施之前,通常必须处理溶剂以去除残余量的水,因为实际上仅使用无水溶剂,其中水的残余量为以ppm计的量。

[0012] 本发明的目的是提供一种更简单的双(氟磺酰基)亚胺盐的生产工艺,该工艺不需要蒸馏反应溶剂。

[0013] WO 2012/096371 A1(住友电气工业株式会社(Sumitomo Electric Ind))涉及一种用于生产$KN(SO_2F)_2$的方法,该方法通过在无溶剂的干燥条件下将$HN(SO_2Cl)_2$(液体形式)逐滴添加到KF(粉末形式)中以形成中间产物、并且然后使中间产物和KF在水性溶剂中相互反应来进行。更确切地说,根据该文献中所述的方法,在第一步骤中,$HN(SO_2Cl)_2$中的一个氯元素被氟取代以产生中间产物,该中间产物是碱金属盐$KN(SO_2Cl)(SO_2F)$;并且在第二步骤中,另一个氯元素被氟取代以产生碱金属盐$KN(SO_2F)_2$。根据这样的两阶段步骤,因为$HN(SO_2Cl)_2$被转化成碱金属盐$KN(SO_2Cl)(SO_2F)$,所以,在第二步骤中使用水变得可能,因为水使碱金属氟化物溶解。

[0014] 根据该文献,反应的第一部分在无溶剂的干燥条件下通过将呈液体形式的反应物滴加到呈粉末形式的第二反应物上来进行。这导致糊状中间产物,其在工业上非常难以处理。此外,因为$HN(SO_2Cl)_2$到$KN(SO_2F)_2$的整个转化以中间体个性化的两个步骤进行,因此反应的产率以及最终产物的杂质水平都受到负面影响。

[0015] 本发明的一个目的是提供一种用于制备双(氟磺酰基)亚胺盐$X_1N(SO_2F)_2$的方法,其中X_1是K^+、Na^+或鎓阳离子(例如NH_4^+),这种方法在工业规模上可实施并且提供高纯度的双(氟磺酰基)亚胺盐。特别地,本发明的方法在存在用于分散反应物的熔融反应产物例如熔融$KN(SO_2F)_2$或熔融$NH_4N(SO_2F)_2$的情况下并且在不存在溶剂的情况下(或者在存在非常有限量的溶剂的情况下)进行。

发明内容

[0016] 本发明涉及一种用于制备具有式(I)的双(氟磺酰基)亚胺盐的方法:

[0017] $[F-(SO_2)-N^--(SO_2)-F]_nX_1^{n+}$ (I)

[0018] 其中:

[0019] $-X_1^{n+}$是选自由以下组成的组的阳离子:K^+、Na^+和鎓阳离子,并且

[0020] -n是1,表示该阳离子的化合价,

[0021] 该方法包括用由式(III)表示的氟化剂氟化具有式(II)的双(氯磺酰基)亚胺或其盐:

[0022] $Cl-(SO_2)-NH-(SO_2)-Cl(II)$

[0023] $X_1^{n+}(F^-)_n(HF)_p$

[0024] 其中：

[0025] -p在0与10之间变化，

[0026] 其中该方法在不存在溶剂的情况下或者在存在基于该反应混合物的总重量低于5wt.％的溶剂量的情况下在熔融的具有式(I)的双(氟磺酰基)亚胺盐中进行。

[0027] 本发明还涉及一种具有式(I)的双(氟磺酰基)亚胺盐：

[0028] $[F-(SO_2)-N^--(SO_2)-F]_nX_1^{n+}(I)$

[0029] 其中：

[0030] $-X_1^{n+}$是选自由以下组成的组的阳离子：K^+、Na^+和鎓阳离子，并且

[0031] -n是1，表示该阳离子的化合价，

[0032] 这种盐通过本发明的方法可获得，该盐的特征在于其溶剂量小于100ppm，例如小于50ppm。

[0033] 本发明涉及一种用于制备具有式(V)的双(氟磺酰基)亚胺的碱金属盐的方法，

[0034] $F-(SO_2)-NX_3-(SO_2)-F$ (IV)

[0035] 其中X_3表示Li或Cs、优选Li，

[0036] 该方法包括以下步骤：

[0037] (a)制备根据权利要求1-8中任一项所述的具有式(I)的双(氟磺酰基)亚胺盐，以及

[0038] (b)使步骤(a)中获得的双(氟磺酰基)亚胺盐(I)与包括锂盐或铯盐的碱剂反应。

[0039] 本发明还涉及一种具有式(IV)的双(氟磺酰基)亚胺盐：

[0040] $F-(SO_2)-NX_3-(SO_2)-F$ (IV)

[0041] 其中X_3表示Li或Cs、优选Li

[0042] 以及这种盐在电池电解质溶液中的用途。

[0043] 发明的披露内容

[0044] 在本申请中：

[0045] -“在……与……之间”以及“从……至……”等表述应被理解为包括限值；

[0046] -任何描述、即使是关于具体实施例的描述都可应用于本发明的其他实施例并且可与其互换；

[0047] -当将要素或组分说成是包含在和/或选自所列举要素或组分的清单中时，应理解的是本文明确考虑到的相关实施例中，该要素或组分还可以是这些列举出的独立要素或组分中的任何一种，或者还可以选自由所明确列举出的要素或组分中的任何两种或更多种组成的组；在要素或组分的清单中列举的任何要素或组分都可以从这个清单中省去；并且

[0048] -本文通过端点对数值范围的任何列举都包括在所列举范围内包含的所有数字以及该范围的端点和等效物。

[0049] 本发明的第一目的是一种用于制备具有式(I)的双(氟磺酰基)亚胺盐的方法：

[0050] $[F-(SO_2)-N^--(SO_2)-F]_nX_1^{n+}$ (I)

[0051] 其中：

[0052] $-X_1^{n+}$是选自由以下组成的组的阳离子：K^+、Na^+和鎓阳离子，优选是NH_4^+，并且

[0053] -n是1,表示该阳离子的化合价,

[0054] 该方法包括用由式(III)表示的氟化剂氟化具有式(II)的双(氯磺酰基)亚胺或其盐:

[0055] $Cl-(SO_2)-NH-(SO_2)-Cl$ (II)

[0056] $X_1^{n+}(F^-)_n(HF)_p$

[0057] 其中:

[0058] -p在0与10之间变化,

[0059] 其中该方法在不存在溶剂的情况下或者在存在基于该反应混合物的总重量小于5wt.%的溶剂量的情况下在熔融的具有式(I)的双(氟磺酰基)亚胺盐中进行。

[0060] 本文所述的盐(I)的特征在于低残余量的溶剂,有利地是不可检测量的溶剂,这使得盐(I)非常适合于许多应用,值得注意的是电池应用。

[0061] 本发明的方法在不存在溶剂和稀释剂的情况下在熔融物中进行。更确切地说,该方法在熔融的具有式(I)的双(氟磺酰基)亚胺盐中进行,例如熔融$KN(SO_2F)_2$或熔融$NH_4N(SO_2F)_2$,其用于分散反应物并使反应物(II)和(III)相遇并反应。重要的是,本发明的方法是无溶剂方法。换句话说,在反应期间,不向反应混合物添加溶剂/稀释剂,可替代地,向反应混合物添加非常少量的溶剂/稀释剂。这是有利的,因为首先,去除溶剂的步骤增加了工业工艺的复杂性以及其总成本。第二,在用于这种方法之前,典型地需要对溶剂进行处理,因为实际上仅可以使用无水溶剂(其特征在于水的残余量为大致ppm量)。

[0062] 在本发明的上下文中,术语"溶剂"旨在意指具有以下三种累积特性的化合物:1/从反应开始到结束存在,可能在反应期间添加,2/在反应期间不变化,换句话说,对所涉及的反应物无反应性,以及3/在反应产物为其纯净形式的情况下,必须在过程结束时去除。属于该定义范围内的溶剂的实例在以下给出。为了清楚起见,本发明方法中使用的熔融的具有式(I)的双(氟磺酰基)亚胺盐不属于上述"溶剂"的定义。

[0063] 根据本发明的一个实施例,本文所述的方法或者在存在非常少量的溶剂的情况下进行,也就是说,溶剂的量基于反应混合物的总重量小于5wt.%。优选地,根据此实施例,基于反应混合物的总重量,该溶剂的量小于4wt.%、小于3wt.%、小于2wt.%、小于1wt.%、小于0.5wt.%、小于0.1wt.%、小于0.01wt.%、或小于0.001wt.%的溶剂。反应混合物的总重量是通过将反应物的重量以及熔融的具有式(I)的双(氟磺酰基)亚胺盐的重量相加来获得的。

[0064] 通常用于此类工艺的溶剂是众所周知的并且在文献中广泛描述的。此类溶剂可以是非质子的,例如极性非质子溶剂,并且可以选自由以下组成的组:

[0065] -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,

[0066] -环状和无环酯,例如γ-丁内酯、γ-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,

[0067] -环醚和无环醚,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,

[0068] -酰胺化合物,例如N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基噁唑烷酮,

[0069] -亚砜和砜化合物,例如环丁砜、3-甲基环丁砜、二甲亚砜,以及

[0070] -氰基取代的、硝基取代的、氯取代的或烷基取代的烷烃或芳香族烃,例如乙腈、戊腈、己二腈、苄腈、硝基甲烷、硝基苯。

[0071] 典型地,用于进行这些方法的有机溶剂可以选自由以下组成的组:如例如在背景技术部分描述的文献中的乙酸乙酯、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。

[0072] 根据本发明的方法,在添加反应物(或反应性实体)之前,将一定量的具有式(I)的双(氟磺酰基)亚胺盐(例如$KN(SO_2F)_2$和$NH_4N(SO_2F)_2$)加热至高于其熔融温度$Tm_{(I)}$,以处于熔融状态(也称为液态)。然后将可以呈粉末形式或呈液体形式的反应物添加到反应混合物中,并使其反应,以产生具有式(I)的双(氟磺酰基)亚胺盐,例如$KN(SO_2F)_2$或$NH_4N(SO_2F)_2$。这意味着这种反应产物(即具有式(I)的双(氟磺酰基)亚胺盐)的量随着反应时间的推移而增加。换句话说,熔融的反应产物用于提供分散反应物的介质,并使它们相遇并反应。因此,根据本发明,不需要溶剂。这是有利的,因为它显著简化了整个生产过程,因为不需要在反应后去除这种溶剂,以获得高纯度的双(氟磺酰基)亚胺盐。它呈现不需要额外的步骤来去除溶剂中的水的额外优点。

[0073] 根据本发明,使双(氯磺酰基)亚胺(II)或其盐:

[0074] $Cl-(SO_2)-NH-(SO_2)-Cl$(II)

[0075] 与由式(III)表示的氟化剂反应:

[0076] $X_1^{n+}(F^-)_n(HF)_p$(III)

[0077] 其中X_1^{n+}和n如上所述,并且p在0与10之间变化,优选是0。

[0078] 根据本发明,X_1^{n+}表示K^+、Na^+或鎓阳离子,其中鎓阳离子具有其对于技术人员而言的通常含义。

[0079] 鎓阳离子的实例包括磷鎓阳离子、氧鎓阳离子、硫鎓阳离子、氟鎓阳离子、氯鎓阳离子、溴鎓阳离子、碘鎓阳离子、硒鎓阳离子、碲鎓阳离子、砷鎓阳离子、锑鎓阳离子、铋鎓阳离子;亚胺鎓阳离子、二氮烯鎓(diazenium)阳离子、硝鎓阳离子、重氮鎓(diazonium)阳离子、亚硝鎓阳离子、腙鎓(hydrazonium)阳离子、二氮烯鎓双阳离子、重氮鎓双阳离子、咪唑鎓阳离子、吡啶鎓阳离子、季铵阳离子、叔铵阳离子、仲铵阳离子、伯铵阳离子、铵NH_4^+阳离子、哌啶鎓阳离子、吡咯烷鎓阳离子、吗啉鎓阳离子、吡唑鎓阳离子、胍鎓阳离子、异脲鎓阳离子和异硫脲鎓阳离子。

[0080] 其中,更优选地是咪唑鎓阳离子、吡啶鎓阳离子、季铵阳离子、叔铵阳离子、仲铵阳离子、伯铵阳离子、铵NH_4^+阳离子、哌啶鎓阳离子、吡咯烷鎓阳离子、吗啉鎓阳离子、吡唑鎓阳离子、胍鎓阳离子和异脲鎓阳离子。

[0081] 这些类型的鎓阳离子的实例包括:

[0082] -咪唑鎓阳离子,如1,3-二甲基咪唑鎓阳离子、1-乙基-3-甲基咪唑鎓阳离子、1-丙基-3-甲基咪唑鎓阳离子、1-丁基-3-甲基咪唑鎓阳离子、1-戊基-3-甲基咪唑鎓阳离子、1-己基-3-甲基咪唑鎓阳离子、1-庚基-3-甲基咪唑鎓阳离子、1-辛基-3-甲基咪唑鎓阳离子、1-癸基-3-甲基咪唑鎓阳离子、1-十四烷基-3-甲基咪唑鎓阳离子、1-十六烷基-3-甲基咪唑鎓阳离子、1-十八烷基-3-甲基咪唑鎓阳离子、1-烯丙基-3-乙基咪唑鎓阳离子、1-烯丙基-3-丁基咪唑鎓阳离子、1,3-二烯丙基咪唑鎓阳离子、1-乙基-2,3-二甲基咪唑鎓阳离子、1-丁基-2,3-二甲基咪唑鎓阳离子、1-己基-2,3-甲基咪唑鎓阳离子和1-十六烷基-2,3-甲基

咪唑鎓阳离子；

[0083] -吡啶鎓阳离子，如1-乙基吡啶鎓阳离子、1-丁基吡啶鎓阳离子、1-己基吡啶鎓阳离子、1-辛基吡啶鎓阳离子、1-乙基-3-甲基吡啶鎓阳离子、1-乙基-3-羟甲基吡啶鎓阳离子、1-丁基-3-甲基吡啶鎓阳离子、1-丁基-4-甲基吡啶鎓阳离子、1-辛基-4-甲基吡啶鎓阳离子、1-丁基-3,4-二甲基吡啶鎓阳离子和1-丁基-3,5-二甲基吡啶鎓阳离子；

[0084] -季铵阳离子，如四甲基铵阳离子、四乙基铵阳离子、四丙基铵阳离子、四丁基铵阳离子、四庚基铵阳离子、四己基铵阳离子、四辛基铵阳离子、三乙基甲基铵阳离子、丙基三甲基铵阳离子、二乙基-2-甲氧基乙基甲基铵阳离子、甲基三辛基铵阳离子、环己基三甲基铵阳离子、2-羟乙基三甲基铵阳离子、三甲基苯基铵阳离子、苄基三甲基铵阳离子、苄基三丁基铵阳离子、苄基三乙基铵阳离子、二甲基二硬脂基铵阳离子、二烯丙基二甲基铵阳离子、2-甲氧基乙氧基甲基三甲基铵阳离子、N-甲氧基三甲基铵阳离子、N-乙氧基三甲基铵阳离子、N-丙氧基三甲基铵阳离子和四(五氟乙基)铵阳离子；

[0085] -叔铵阳离子，如三甲基铵阳离子、三乙基铵阳离子、三丁基铵阳离子、二乙基甲基铵阳离子、二甲基乙基铵阳离子、二丁基甲基铵阳离子和4-氮杂-1-偶氮二环[2.2.2]辛烷阳离子；

[0086] -仲铵阳离子，如二甲基铵阳离子、二乙基铵阳离子和二丁基铵阳离子；

[0087] -伯铵阳离子，如甲基铵阳离子、乙基铵阳离子、丁基铵阳离子、己基铵阳离子和辛基铵阳离子；

[0088] -铵阳离子NH_4^+；

[0089] -哌啶鎓阳离子，如1-丙基-1-甲基哌啶鎓阳离子和1-(2-甲氧基乙基)-1-甲基哌啶鎓阳离子；

[0090] -吡咯烷鎓阳离子，如1-丙基-1-甲基吡咯烷鎓阳离子、1-丁基-1-甲基吡咯烷鎓阳离子、1-己基-1-甲基吡咯烷鎓阳离子和1-辛基-1-甲基吡咯烷鎓阳离子；

[0091] -吗啉鎓阳离子，如4-丙基-4-甲基吗啉鎓阳离子和4-(2-甲氧基乙基)-4-甲基吗啉鎓阳离子；

[0092] -吡唑鎓阳离子，如2-乙基-1,3,5-三甲基吡唑鎓阳离子、2-丙基-1,3,5-三甲基吡唑鎓阳离子、2-丁基-1,3,5-三甲基吡唑鎓阳离子和2-己基-1,3,5-三甲基吡唑鎓阳离子；

[0093] -胍鎓阳离子，如胍鎓阳离子和2-乙基-1,1,3,3-四甲基胍鎓阳离子；和

[0094] -异脲鎓阳离子，如2-乙基-1,1,3,3-四甲基异脲鎓阳离子。

[0095] 更优选地是季铵阳离子、叔铵阳离子、仲铵阳离子、伯铵阳离子和铵阳离子NH_4^+，尤其是上面列表中具体列举的那些。铵阳离子NH_4^+是最优选的鎓阳离子。

[0096] 本发明方法中涉及的反应物(有时也称为原料)中的一种是具有式$(Cl\text{-}SO_2)_2\text{-}NH$(II)的双(氯磺酰基)亚胺，有时缩写为HCSI。HCSI是可商购的，或通过已知的方法生产，例如：

[0097] -通过使氯磺酰异氰酸酯$ClSO_2NCO$与氯磺酸$ClSO_2OH$反应；

[0098] -通过使氯化氰CNCl与硫酸酐SO_3和与氯磺酸$ClSO_2OH$反应；

[0099] -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。

[0100] 本发明的方法中涉及的另一种反应物是氟化剂(III)。它可以以任何形式用于本发明的方法中，例如以粉末形式或以液体形式。氟化剂是可商购的，或者它们可以通过已知

的方法生产。

[0101] 在式(III)中,p表示从0至10、优选从0至4的实数,并且更优选地p是从0至4的整数。在一些实施例中,p等于0。

[0102] 根据一个实施例,氟化剂(III)是根据式(IIIa):

[0103] KF(HF)p (IIIa),其中p是0或1。

[0104] 根据另一个实施例,氟化剂(III)是根据式(IIIb):

[0105] NaF(HF)p (IIIb),其中p是0或1。

[0106] 根据另一个实施例,氟化剂(III)是根据式(IIIc):

[0107] $X_2F(HF)p$ (IIIc),

[0108] 其中,X_2是如以上定义的鎓阳离子,并且p是0或1。

[0109] 根据优选的实施例,氟化剂(III)是根据式(IIId):

[0110] $NH_4F(HF)p$ (IIId)

[0111] 其中p在0与10之间变化。根据此优选的实施例,氟化剂(IIId)的具体实例包括NH_4F、$NH_4F.HF$、$NH_4F.2HF$、$NH_4F.3HF$和$NH_4F.4HF$。优选的氟化剂(IIId)是NH_4F。

[0112] 根据另一个优选的实施例,氟化剂(III)是无水的。如通过卡尔-费歇尔水滴定法例如在手套箱中确定的,水分含量可以优选地低于5,000ppm、更优选低于1,000ppm、低于500ppm、低于100ppm、低于50ppm或甚至低于10ppm。

[0113] 在一些实施例中,氟化剂(III)与双(氯磺酰基)亚胺(II)的化学计量量(也称为摩尔量)是从0.1:1至20:1,例如从1:1至10:1、或从2:1至8:1。

[0114] 在一些实施例中,氟化剂(III)的化学计量量不小于每1mol的双(氯磺酰基)亚胺(II)1当量,例如在每1mol的双(氯磺酰基)亚胺(II)1至10当量之间。优选地,氟化剂(III)的化学计量量在每1mol的双(氯磺酰基)亚胺(II)2至8当量之间,或者在每1mol的双(氯磺酰基)亚胺(II)3至6当量之间。更优选地,氟化剂(III)的化学计量量等于每1mol的双(氯磺酰基)亚胺(II)4±0.8当量或等于4±0.5当量。

[0115] 本发明的方法可以以分批、半分批或连续方式进行。

[0116] 根据实施例,该方法是以连续或半连续方式进行的,并且包括连续或半连续地从反应混合物中取出双(氟磺酰基)亚胺盐(I)的步骤。根据本发明,可以连续地在反应混合物中添加反应物并且半连续地移除反应产物。

[0117] 在一些实施例中,本发明的方法包括以下步骤:

[0118] (i)将Q_0量的双(氟磺酰基)亚胺盐(I)在等于或高于化合物(I)的熔点$Tm_{(I)}$的温度Ta(℃)下加热,以产生熔融双(氟磺酰基)亚胺盐(I),以及

[0119] (ii)将该氟化剂(III)和该双(氯磺酰基)亚胺(II)添加到该熔融双(氟磺酰基)亚胺盐(I)中。

[0120] 温度Ta(℃)可以等于或高于双(氟磺酰基)亚胺盐(I)的熔点$Tm_{(I)}$。例如,Ta可以等于或高于Tm(I)+2℃,或者Ta可以等于或高于Tm(I)+5℃。

[0121] 可以在引入第二反应物(例如双(氯磺酰基)亚胺(II))之前在反应混合物中预分散反应物中的一种,例如氟化剂(III)。

[0122] 根据这些实施例,步骤(ii)本身可以例如包括以下步骤:

[0123] (ii1)将该氟化剂(III)添加到该熔融双(氟磺酰基)亚胺盐(I)中,

[0124] (ii2)任选地从该氟化剂(III)中去除残余量的水或水性液体,以及

[0125] (ii3)将该双(氯磺酰基)亚胺(II)添加到该反应混合物中。

[0126] 如以上所解释的,反应物可以呈任何形式,包括呈固体形式或呈液体形式。例如,氟化剂(III)可以以固体形式(例如,粉末形式)添加到熔融化合物(I)中。双(氯磺酰基)亚胺(II)可以呈液体形式,并且可以例如逐滴添加到反应混合物中。

[0127] 有利地,将氟化剂(III)添加到熔融双(氟磺酰基)亚胺盐(I)中,并且然后根据任选步骤(ii2),将试剂(III)可能含有的残余量的水(或水性液体)去除。该任选步骤有利地在将氟化剂添加到反应混合物中之后进行。如以上所解释的,该反应应当在尽可能少的残余水的情况下进行,以获得高纯度的双(氟磺酰基)亚胺盐(II)。然而,几乎不可能从氟化剂(III)中完全去除所有残余水(由于晶体内部的水分导致的干燥极限)。然而,当氟化剂(III)、特别是NH_4F分散在熔融双(氟磺酰基)亚胺盐(I)中时,这是有利地可能的。该任选步骤极大地有助于在反应结束时获得高纯度的产物。

[0128] 优选地,任选步骤(ii2)可以通过水的蒸馏进行。

[0129] 根据步骤(ii3),在添加到反应混合物中之前,可以将双(氯磺酰基)亚胺(II)加热至范围为从30℃至150℃的温度Tb(℃)。温度Tb(℃)的范围可以例如在35℃与125℃之间、或在40℃与100℃之间。根据具体的实施例,将双(氯磺酰基)亚胺(II)加热至温度Tb(℃)=Ta(℃)±10℃,例如Ta(℃)±5℃。根据另一个实施例,将双(氯磺酰基)亚胺(II)加热至温度Tb(℃)≤Ta(℃)+10℃、或Tb(℃)≤Ta(℃)。

[0130] 在一些实施例中,步骤(ii)包括将氟化剂(III)和双(氯磺酰基)亚胺(II)一起添加到熔融双(氟磺酰基)亚胺盐(I)中。

[0131] 在熔融的双(氟磺酰基)亚胺的鎓盐(I)中添加反应物(II)和(III)通常可以顺序地、渐进地或连续地进行。也可以将每种反应物的总量递增地添加到反应容器中,例如分几次添加,尤其是如果该过程是分批进行的。

[0132] 分批反应器、挤出机和混合捏合机可以例如用于本发明。在选择的反应器内,可以涂覆(换句话说,衬有)耐酸腐蚀材料(例如PTFE)。

[0133] 可以参考工业化的熔融混合器或熔融共混机。

[0134] 所用的混合捏合机可以包括任何已知的合适的混合捏合机,其允许加热到高于盐(I)的熔点,并且能够排出气态产物。合适的混合捏合机通常具有一个、或优选至少两个平行于轴线的旋转轴,其中主轴可以具有在其外围布置有捏合元件的区域。混合捏合机可以具有转子,该转子以在从5至50转/分钟、特别地优选从7.5至40转/分钟、并且特别地从10至30转/分钟范围内的转速运行。用于本发明的混合捏合机的优点是停留时间可以比在挤出机中显著更长。此外,排气基本上更容易,并且可以在更大程度上进行,因此允许气态产物容易排放。此外,本发明的剪切速率可以在混合捏合机中更容易地建立。在连续运行的混合捏合机中,可以使用反应物的各种进料系统。在涉及熔融反应物的情况下,可以使用液体计量。

[0135] 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,对于与该反应介质接触的部分选择的材料是耐腐蚀的,如基于钼、铬、钴、铁、铜、锰、钛、锆、铝、碳和钨的以Hastelloy®品牌出售的合金,或向其中添加铜和/或钼的镍、铬、铁和锰的以名称Inconel®或MonelTM出售的合金,并且更具体地

Hastelloy C276或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。使用具有至多22wt.%、优选地在6wt.%与20wt.%之间并且更优先地在8wt.%与14wt.%之间的镍含量的钢。304和304L钢具有在8wt.%与12wt.%之间变化的镍含量,并且316和316L钢具有在10wt.%与14wt.%之间变化的镍含量。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^{TM})、以及聚酯(PET)、聚氨酯、聚丙烯、聚乙烯、棉和其他相容的材料。

[0136] 本发明的方法可以在大气压下或在减压下进行。优选地,本发明的方法在减压下进行。在减压下进行反应是优选的,因为其有助于在该过程期间从具有式(II)的双(氯磺酰基)亚胺中去除氯原子。对可以施加至该过程的压力没有特别的限制。该方法可以例如在0.5巴与3巴之间的压力,例如0.7巴与2.5巴之间、或0.9巴与2巴之间的压力下进行。

[0137] 本发明的方法可以有利地在惰性气氛下进行,以避免水分污染。本发明的方法可以例如在氮气下进行。

[0138] 本发明的方法可以在小于150℃、例如小于125℃、或小于100℃的温度下进行。本发明的方法可以优选在具有式(I)的双(氟磺酰基)亚胺的鎓盐(例如$KN(SO_2F)_2$和$NH_4N(SO_2F)_2$的熔融温度($Tm_{(I)}$))与150℃之间的温度下进行。

[0139] 本发明的方法的反应时间可以根据例如所用的反应器、反应温度和所涉及的反应物量自由选择。优选地,反应时间为从1至12小时、特别地从1.5至10小时或从2至9小时。

[0140] 该方法可以包括以下步骤,该步骤包括加热Q_0量的双(氟磺酰基)亚胺盐(I),使得盐(I)处于熔融状态或基本熔融状态。在一些实施例中,该步骤包括将Q_0量的双(氟磺酰基)亚胺盐(I)在等于或高于其熔点$Tm_{(I)}$的温度Ta(℃)下加热,以产生熔融双(氟磺酰基)亚胺盐(I)。当所有反应性材料都已添加时,熔融双(氟磺酰基)亚胺盐(I)的Q_0量,换句话说,用于进行该方法的熔融产物的最小量,不可以小于反应混合物的总重量的20wt.%。例如,此Q_0量可以是至少30wt.%、至少35wt.%、至少40wt.%、至少45wt.%、至少50wt.%、至少55wt.%、至少60wt.%、至少65wt.%、至少70wt.%。此Q_0量可以小于95wt.%、小于90wt.%或小于85wt.%。当所有的反应性材料都已添加时,反应混合物的总重量可以通过将在该过程中涉及的所有反应物的重量加上熔融双(氟磺酰基)亚胺盐(I)的重量来计算。根据实施例,当所有反应性材料都已添加时,该Q_0量是反应混合物的总重量的50±10wt.%。

[0141] 对本发明有利的是选择反应条件,其方式为使得在过程结束时转化率C为至少95%、特别地优选至少98%、特别地至少99%。出于本发明的目的,转化率C是已经反应的反应性基团,即双(氯磺酰基)亚胺(II)和氟化剂(III)的摩尔比例。出人意料地已经发现,尽管不存在任何溶剂或稀释剂,但是在本文所述的工艺条件下,反应物(II)和(III)的转化率非常高。

[0142] 在一些优选的实施例中,该方法使得转化率C为至少95%、至少98%、至少99%、至少99.5%、至少99.9%或至少99.99%。

[0143] 本发明的方法可以进一步包括冷却该反应混合物至小于80℃、例如小于60℃的温

度Tc(℃)。

[0144] 本发明的方法优选地进一步包括过滤该反应混合物。过滤的步骤是为了去除反应副产物和/或杂质。反应副产物和/或杂质可以例如是X_1Cl和/或X_1HF_2,其中X_1是K^+、Na^+或如以上所述的鎓阳离子。如果氟化剂是例如NH_4F,反应副产物和/或杂质可以是NH_4Cl和NH_4HF_2。

[0145] 过滤产品(漏斗、膜、Nutsche或玻璃过滤器、干燥器……)优选用于过滤。

[0146] 根据本发明,在反应结束时以熔融形式获得纯的或基本上纯的具有式(I)的双(氟磺酰基)亚胺盐。虽然具有式(I)的双(氟磺酰基)亚胺可以保持在使其保持液态的温度下,但也可以对其进行后处理,使得其呈粉末形式,例如结晶形式。由本发明方法获得的具有式(I)的双(氟磺酰基)亚胺可以以其熔融形式或结晶形式使用。例如,可以将熔融的具有式(I)的双(氟磺酰基)亚胺盐在较冷的温度下添加到有机溶剂(例如三氟乙醇)中,并在进一步使用前结晶。根据又另一个实施例,盐(I)可以在熔融物中结晶,至少部分结晶,并且然后在新的反应周期中萃取或再使用/再循环。

[0147] 本发明的方法还可以包括测量和/或监测以下反应参数中的至少一个的额外步骤:

[0148] -反应混合物中双(氯磺酰基)亚胺(II)与氟化剂(III)的摩尔比,

[0149] -反应混合物中反应物的摩尔数,值得注意的是双(氯磺酰基)亚胺(II)的摩尔数,

[0150] -反应混合物的温度(℃),

[0151] -压力(atm),

[0152] -反应混合物的熔体粘度,或者

[0153] -反应器(例如混合捏合机)的填充水平。

[0154] 本发明的第二目的是一种具有式(I)的双(氟磺酰基)亚胺盐:

[0155] $[F-(SO_2)-N^--(SO_2)-F]_nX_1^{n+}$ (I)

[0156] 其中:

[0157] $-X_1^{n+}$是选自由以下组成的组的阳离子:K^+、Na^+和鎓阳离子,并且

[0158] -n是1,表示该阳离子的化合价。

[0159] 这种盐(I)可以有利地通过以上所述的方法获得。

[0160] 本发明的具有式(I)的双(氟磺酰基)亚胺盐可以例如处于熔融状态或呈结晶形式。

[0161] 根据本发明,盐(I)使得其平均晶体长度有利地为至少400μm,例如至少450μm、至少500μm、至少600μm或甚至至少700μm。现有技术盐为大约300μm,这意味着该盐不是晶体类型。

[0162] 有利地,由于在本发明的方法中不使用溶剂,这种盐是纯的或基本上纯的,没有痕量溶剂或具有非常少量的残余溶剂。这是有利的,因为通常用于制备盐(I)的溶剂需要在反应后去除,以获得尽可能纯的产物。事实上,只有非常纯的产物可以用于电池应用。

[0163] 在一些优选的实施例中,具有式(I)的双(氟磺酰基)亚胺盐中溶剂的量小于100ppm,例如小于90ppm、小于80ppm、小于70ppm、小于60ppm、小于50ppm、小于40ppm、小于30ppm、小于20ppm、小于10ppm、或甚至小于1。这是通过本发明的方法获得盐的有利的特征。剩余的溶剂含量可以通过GC(可替代地顶空GC)确定。

[0164] 在此所述的具有式(I)的双(氟磺酰基)亚胺盐通过包括用由式(III)表示的氟化剂氟化具有式(II)的双(氯磺酰基)亚胺或其盐的方法来获得：

[0165] $Cl-(SO_2)-NH-(SO_2)-Cl$ (II)

[0166] $X_1^{n+}(F^-)_n(HF)_p$

[0167] 其中：

[0168] p在0与10之间变化,优选0,

[0169] 其中该方法在不存在溶剂的情况下或者在存在基于该反应混合物的总重量小于5wt.%的溶剂量的情况下在熔融的具有式(I)的双(氟磺酰基)亚胺盐中进行。

[0170] 这种具有式(I)盐可以有利地直接从氟化具有式(II)的双(氯磺酰基)亚胺获得,无需任何额外的纯化或分离步骤。

[0171] 具有式(I)的双(氟磺酰基)亚胺盐优选地是以下盐中的一种：

[0172] $F-(SO_2)-NK-(SO_2)-F$ (Ia),

[0173] $F-(SO_2)-NNa-(SO_2)-F$ (Ib),或

[0174] $F-(SO_2)-NNH_4-(SO_2)-F$ (Ic)。

[0175] 除了上述方法之外,还可以使用过滤步骤,以去除反应副产物和/或杂质。反应副产物和/或杂质可以例如是$X_1^{n+}Cl^-$和/或$X_1^{n+}HF_2^-$,其中X_1是K^+、Na^+或如以上所述的鎓阳离子。

[0176] 本发明的优选实施例涉及具有式(Ic)的双(氟磺酰基)亚胺的铵盐：

[0177] $F-(SO_2)-NNH_4-(SO_2)-F$ (Ic)

[0178] 在此优选的实施例中,该盐可能含有以下杂质的至少一种：

[0179] $-NH_4Cl$,

[0180] $-NH_4F$,

[0181] $-NH_4HF_2$,

[0182] $-NH_4FSO_3$,

[0183] $-NH_4SO_3NH_2$,

[0184] $-NH_4[N(SO_3H)(SO_2F)]$(OFSI),和/或

[0185] $-NH_4[N(SO_3H)_2]$(OSI)。

[0186] 杂质如NH_4Cl和NH_4HF_2可以例如以小于1,000ppm、小于500ppm、小于200ppm或小于100ppm,优选小于90ppm的残余量存在于盐(Ic)中。此类杂质可以以大于1ppm、例如大于5ppm或大于10ppm的量存在于盐(Ic)中。

[0187] 杂质如OFSI和OSI可以例如以小于1,000ppm、小于500ppm、小于400ppm或小于300ppm、优选小于250ppm或甚至小于200ppm的残余量存在于盐(Ic)中。此类杂质可以以大于1ppm、例如大于5ppm或大于10ppm的量存在于盐(Ic)中。

[0188] 本发明的盐(I)还优选地展现出至少一种以下化学实体的含量：

[0189] -氯离子(Cl^-)含量低于10,000ppm、优选地低于5,000ppm、更优选地低于1,000ppm、更优选地低于500ppm、更优选地低于100ppm、更优选地低于50ppm、更优选地低于20ppm;和/或

[0190] -氟离子(F^-)含量低于10,000ppm、优选地低于5,000ppm、更优选地低于1,000ppm、更优选地低于500ppm、更优选地低于100ppm、更优选地低于50ppm、更优选地低于20ppm;和/或

[0191] -硫酸根(SO_4^{2-})含量低于30,000ppm、优选地低于10,000ppm、更优选地低于5,000ppm;和/或

[0192] -铁(Fe)含量低于1,000ppm、优选地低于800ppm、更优选地低于500ppm;和/或

[0193] -铬(Cr)含量低于1,000ppm、优选地低于800ppm、更优选地低于500ppm;和/或

[0194] -镍(Ni)含量低于1,000ppm、优选地低于800ppm、更优选地低于500ppm;和/或

[0195] -锌(Zn)含量低于1,000ppm、优选地低于100ppm、更优选地低于10ppm,和/或

[0196] -铜(Cu)含量低于1,000ppm、优选地低于100ppm、更优选地低于10ppm;和/或

[0197] -铋(Bi)含量低于1,000ppm、优选地低于100ppm、更优选地低于10ppm;和/或

[0198] -钠(Na+)含量低于10,000ppm、优选地低于5 000ppm、更优选地低于500ppm;和/或

[0199] -钾(K^+)含量低于10,000ppm、优选地低于5 000ppm、更优选地低于500ppm。

[0200] 氟离子和氯离子的含量可以例如使用离子选择电极(或ISE)通过银量滴定法来测量。硫酸盐含量可以可替代地通过离子色谱法或比浊法来测量。

[0201] 元素杂质含量可以例如通过ICP-AES(电感耦合等离子体)测量;更具体地,Na含量可以通过AAS(原子吸收光谱法)测量。

[0202] 本发明的第三目的是一种用于制备具有式(IV)的双(氟磺酰基)亚胺的碱金属盐的方法:

[0203] $F-(SO_2)-NX_3-(SO_2)-F$(IV)

[0204] 其中X_3表示Li或Cs、优选Li。

[0205] 此方法包括以下步骤:

[0206] (a)制备如以上所述的具有式(I)的双(氟磺酰基)亚胺盐,以及

[0207] (b)使该双(氟磺酰基)亚胺盐(I)与包括锂盐或铯盐的碱剂反应。

[0208] 根据本发明,如以上所述,获得了纯的或基本上纯的具有式(I)的双(氟磺酰基)亚胺盐。这意味着,根据实施例,步骤(b)可以直接用如根据步骤(a)获得的盐(I)进行,例如以熔融形式进行,例如无需任何进一步纯化。可替代地,可以将熔融的具有式(I)的双(氟磺酰基)亚胺盐添加到有机溶剂(例如三氟乙醇)中,其可以更冷。在这种情况下,在进行步骤(b)之前预期盐(I)结晶。根据又另一个实施例,盐(I)可以在熔融物中结晶,至少部分结晶,并且然后在新的反应周期中萃取或再使用/再循环。

[0209] 本发明的第四目的是一种具有式(IV)的双(氟磺酰基)亚胺盐:

[0210] $F-(SO_2)-NX_3-(SO_2)-F$(IV)

[0211] 其中X_3表示Li或Cs、优选Li。

[0212] 此类盐(IV)可以优选地通过以上所述的方法获得。

[0213] 本发明的盐(IV)还优选地展现出至少一种以下化学实体的含量:

[0214] -氯离子(Cl^-)含量低于10,000ppm、优选地低于5,000ppm、更优选地低于1,000ppm、更优选地低于500ppm、更优选地低于100ppm、更优选地低于50ppm、更优选地低于20ppm;和/或

[0215] -氟离子(F^-)含量低于10,000ppm、优选地低于5,000ppm、更优选地低于1,000ppm、更优选地低于500ppm、更优选地低于100ppm、更优选地低于50ppm、更优选地低于20ppm;和/或

[0216] -硫酸根(SO_4^{2-})含量低于30,000ppm、优选地低于10,000ppm、更优选地低于5,

000ppm;和/或

[0217] -铁(Fe)含量低于1,000ppm、优选地低于800ppm、更优选地低于500ppm;和/或

[0218] -铬(Cr)含量低于1,000ppm、优选地低于800ppm、更优选地低于500ppm;和/或

[0219] -镍(Ni)含量低于1,000ppm、优选地低于800ppm、更优选地低于500ppm;和/或

[0220] -锌(Zn)含量低于1,000ppm、优选地低于100ppm、更优选地低于10ppm,和/或

[0221] -铜(Cu)含量低于1,000ppm、优选地低于100ppm、更优选地低于10ppm;和/或

[0222] -铋(Bi)含量低于1,000ppm、优选地低于100ppm、更优选地低于10ppm;和/或

[0223] -钠(Na+)含量低于10,000ppm、优选地低于5 000ppm、更优选地低于500ppm;和/或

[0224] -钾(K^+)含量低于10,000ppm、优选地低于5 000ppm、更优选地低于500ppm。

[0225] 本发明的第五目的涉及具有式(IV)的双(氟磺酰基)亚胺盐在电池电解质溶液中的用途。

[0226] 如果通过援引并入本申请的任何专利、专利申请以及公开物的披露内容与本申请的描述相冲突到了可能导致术语不清楚的程度,则本说明应该优先。

[0227] 实例

[0228] 现在将参考以下实例更详细地描述本发明,这些实例的目的仅是说明性的并且不旨在限制本披露的范围。

[0229] 实例1-双(氟磺酰基)亚胺铵盐的形成

[0230] 在氮气下,将63.5g的NH_4F(1.71mol,相对于HCSI为4.4当量)与250g的NH_4FSI(1.26mol)混合,并在90℃下搅拌1小时。然后使用具有加热带的进料漏斗以40g/h的速率将液体HCSI连续地添加到反应混合物中,并且直至83.3g(0.39mol)。继续搅拌12小时。连续监测反应温度并将其保持在低于100℃。然后在1小时内将反应混合物冷却至60℃。然后将320g的TFE添加到混合物中。通过过滤分离固体。然后在2小时内将过滤的溶液冷却至10℃。将晶体在25℃下通过过滤分离,然后用160g的新鲜TFE洗涤。将固体在室温下在真空下干燥12小时。

[0231] 然后分析产物。

[0232] 如通过^{19}F NMR(FSI^-)测量的,转化率为87.6%。

[0233] 实例2-双(氟磺酰基)亚胺锂盐的形成

[0234] 在氮气气氛下,在60g的碳酸乙基甲基酯(EMC)中制备如从实例1中获得的6.9g的NH_4FSI(0.35mmol)的溶液。将14.6g的固体$LiOH.H_2O$(0.35mmol)在10分钟内添加到在室温下的容器中。搅拌1小时后,NH_4^+离子的转化率(如通过NaOH滴定法测量)大于90%。在减压下(P=20毫巴,T=0℃)第一次浓缩介质。添加120mL的EMC,并且在相同条件下进行第二次浓缩。将浓缩的溶液在30℃下在真空压力下干燥24小时。获得了5g的粘性透明液体。^{19}F NMR分析表明纯度高于99wt.%。没有检测到其他氟化物质。