



(10) 申请公布号 CN 118401468 A

(43) 申请公布日 2024.07.26

(21) 申请号 202280082823.6

(22) 申请日 2022.12.01

(30) 优先权数据

FR2113700 2021.12.16 FR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.06.14

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/FR2022/052214 2022.12.01

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/111417 FR 2023.06.22

(71) 申请人 阿科玛法国公司

地址 法国科隆布

(72) 发明人 S·洛格特 J·朱安尼奥

J-L·库图里尔

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

专利代理师 詹承斌

(51) Int.Cl.

C01B 21/086 (2006.01)

H01M 10/0568 (2006.01)

权利要求书1页 说明书10页

(54) 发明名称

用于制备双(氟磺酰)亚胺锂的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种用于制备双(氟磺酰)亚胺锂的方法,该方法包括以下步骤:使双(氟磺酰)亚胺与锂碱在选自碳酸酯、醚和腈的溶剂中接触,以获得包含双(氟磺酰)亚胺锂和水的混合物;在纳滤膜上对混合物进行渗滤,以便一方面获得富含双(氟磺酰)亚胺锂且贫水的浓缩物,以及另一方面获得贫双(氟磺酰)亚胺锂且富含水的渗透物。本发明还涉及一种用于制备Li离子电池电解质的方法。

1. 用于制备双(氟磺酰)亚胺锂的方法,其包括以下步骤:
  - 使双(氟磺酰)亚胺与锂碱在选自碳酸酯、醚和腈的溶剂中接触,以获得包含双(氟磺酰)亚胺锂和水的混合物;
  - 在纳滤膜上对所述混合物进行渗滤,以便首先获得富含双(氟磺酰)亚胺锂且贫水的浓缩物,以及其次获得贫双(氟磺酰)亚胺锂且富含水的渗透物。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述溶剂为碳酸酯,优选地选自碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯、碳酸二苯酯、碳酸甲苯酯、碳酸二丙酯、碳酸甲丙酯、碳酸乙丙酯、碳酸亚乙烯酯、碳酸氟代亚乙酯、碳酸三氟代亚丙酯、或它们的混合物。
3. 根据权利要求1和2中任一项所述的方法,其中所述锂碱选自氢氧化锂、碳酸锂、以及它们的混合物。
4. 根据权利要求1和3中任一项所述的方法,其中所述纳滤膜具有80至250道尔顿,优选地100至200道尔顿,并且更优选地120至180道尔顿的截止阈值。
5. 根据权利要求1至4中的一项所述的方法,其包括介于使双(氟磺酰)亚胺与锂碱接触的步骤与渗滤步骤之间的渗透蒸发步骤。
6. 根据权利要求1至5中的一项所述的方法,其包括介于使双(氟磺酰)亚胺与锂碱接触的步骤与渗滤步骤之间的共沸蒸馏步骤。
7. 根据权利要求1至6中的一项所述的方法,其中富含双(氟磺酰)亚胺锂且贫水的所述浓缩物包含相对于所述浓缩物的重量计等于或小于100ppm,优选地等于或小于50ppm,并且更优选地等于或小于20ppm的水含量。
8. 根据权利要求1至7中的一项所述的方法,其中在所述渗滤步骤期间向所述浓缩物添加溶剂,所述溶剂优选地与使双(氟磺酰)亚胺与锂碱接触的步骤中使用的所述溶剂相同。
9. 根据权利要求1至8中的一项所述的方法,其中所述渗滤步骤在1至60巴的压力下实现。
10. 用于制备Li离子电池电解质的方法,其包括:
  - 制备根据权利要求1至9中的一项所述的双(氟磺酰)亚胺锂;
  - 制备包含双(氟磺酰)亚胺锂的电解质。

## 用于制备双(氟磺酰)亚胺锂的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于制备双(氟磺酰)亚胺锂的方法,该方法包括在纳滤膜(nanofiltration membrane)上渗滤的步骤。

### 背景技术

[0002] 由于其极低碱度,磺酰亚胺型阴离子越来越多地以电池(batteries)中的无机盐或超级电容器中的有机盐的形式用于储能领域中,或离子液体领域中。由于电池市场正在全面扩张并且降低电池制造成本已成为一项重大挑战,需要一种廉价的大规模合成此类阴离子的工艺。

[0003] 在Li离子电池的特定领域中,目前使用最广泛的盐是 $\text{LiPF}_6$ ,但这种盐具有许多缺点,如热稳定性有限、对水解敏感,并因此电池的安全性较低。最近,已经研究了带有 $\text{FSO}_2$ 基团的新盐,并且展示出许多优点,如更好的离子电导率以及耐水解性。这些盐中的一种,即 $\text{LiFSI}(\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2)$ ,已显示出高度有利的特性,使其成为替换 $\text{LiPF}_6$ 的良好候选。

[0004] 用于制备含有氟磺酰基的酰亚胺盐的大多数方法包括许多步骤,其结果是形成了这样的副产物:它们的物理特性使得其移除可能被证明是复杂的,并且/或者可能需要昂贵的纯化步骤。此外,在锂化反应获得所期望的盐之后,包含酰亚胺盐的溶液中可能存在显著量的水。重要的是能够减少或甚至消除这种水量。

[0005] 有机溶剂的脱水是耗能过程。蒸馏和其它热分离方法占工业分离所消耗能源的80%,这展示需要更高效的分离。

[0006] 文献W0 2015/004236涉及一种用于产生旨在用作导电盐(例如 $\text{LiPF}_6$ )的溶剂的脱水液体混合物的方法,其中含水量出于以下物质得到了降低:液体起始混合物,其包含一种、两种、三种或更多种有机碳酸酯,所述有机碳酸酯的总量为基于液体起始混合物的总量计90重量%或更大;以及一种、两种或更多种化合物,所述化合物选自 $\text{pKa}$ 小于4的酸,以及经由水解将 $\text{pKa}$ 小于4的酸释放到液体起始混合物中的前体。

[0007] 文献FR 3089214涉及一种用于制备含有氟磺酰基的酰亚胺盐的方法,该方法包括:包括在至少一种水不混溶性有机溶剂的存在下用无水 $\text{HF}$ 进行氟化的步骤的步骤b);包括使前一步骤中所获得的组合物与包含至少一种锂化碱的水性组合物反应的步骤。

[0008] 文献US2012/0141868涉及一种沸石,使得非水性电解质溶液的脱水处理成为可能,而不会在使用沸石对用于锂电池的非水性电解质溶液进行脱水期间引发从沸石中洗脱出钠的问题。

[0009] 文献US2020/0148633涉及一种用于制备双(氟磺酰)亚胺氢的方法,该方法包括在有机溶剂中将磺酰氟与六甲基二硅氮烷接触。该文献还涉及一种通过使双(氟磺酰)亚胺氢与锂化合物接触来制备双(氟磺酰)亚胺锂( $\text{LiFSI}$ )的方法。

[0010] 文献JP 2002001107涉及一种用于处理非水性电解质的低二氧化硅含量的结晶八面沸石型沸石,以及使用该沸石产生非水性电解质的方法。

[0011] 因此,确实需要提供一种用于制备含有氟磺酰基的酰亚胺盐,特别是双(氟磺酰)

亚胺锂的方法,与现有技术相比,该方法使得可以降低能耗以及该过程期间使用的溶剂的量。此外,需要提供一种用于制备含有氟磺酰基的酰亚胺盐,特别是双(氟磺酰)亚胺锂的方法,该方法不仅使得可以避免有毒化合物如氟化锂的锂化,而且还减少了该方法的纯化步骤。

### 发明内容

[0012] 本发明首先涉及一种用于制备双(氟磺酰)亚胺锂的方法,该方法包括以下步骤:

[0013] -使双(氟磺酰)亚胺与锂碱在选自碳酸酯、醚和腈的溶剂中接触,以获得包含双(氟磺酰)亚胺锂和水的混合物;

[0014] -在纳滤膜上对混合物进行渗滤,以便首先获得富含双(氟磺酰)亚胺锂且贫水的浓缩物,以及其次获得贫双(氟磺酰)亚胺锂且富含水的渗透物。

[0015] 根据某些实施方案,溶剂为碳酸酯,优选地选自碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯、碳酸二苯酯、碳酸甲苯酯、碳酸二丙酯、碳酸甲丙酯、碳酸乙丙酯、碳酸亚乙烯酯、碳酸氟代亚乙酯、碳酸三氟代亚丙酯、或它们的混合物。

[0016] 根据某些实施方案,锂碱选自氢氧化锂、碳酸锂、以及它们的混合物。

[0017] 根据某些实施方案,纳滤膜具有80至250道尔顿,优选地100至200道尔顿,并且更优选地120至180道尔顿的截止(cutoff)阈值。

[0018] 根据某些实施方案,该方法包括介于使双(氟磺酰)亚胺与锂碱接触的步骤与渗滤步骤之间的渗透蒸发步骤。

[0019] 根据某些实施方案,该方法包括介于使双(氟磺酰)亚胺与锂碱接触的步骤与渗滤步骤之间的共沸蒸馏步骤。

[0020] 根据某些实施方案,富含双(氟磺酰)亚胺锂且贫水的浓缩物包含相对于浓缩物的重量计等于或小于100ppm,优选地等于或小于50ppm,并且更优选地等于或小于20ppm的水含量。

[0021] 根据某些实施方案,在渗滤步骤期间向浓缩物添加溶剂,该溶剂优选地与使双(氟磺酰)亚胺与锂碱接触的步骤中使用的溶剂相同。

[0022] 根据某些实施方案,渗滤步骤在1至60巴的压力下实现。

[0023] 本发明还涉及一种用于制备Li离子电池电解质的方法,该方法包括:

[0024] -制备如上所述的双(氟磺酰)亚胺;

[0025] -制备包含双(氟磺酰)亚胺锂的电解质。

[0026] 本发明使得可以满足以上表达的需求。更特别地,其提供了一种用于制备双(氟磺酰)亚胺锂的方法,与现有技术相比,该方法使得可以降低能耗以及该过程期间使用的溶剂的量。此外,本发明还提供了一种用于制备双(氟磺酰)亚胺锂的方法,该方法不仅使得可以避免有毒化合物如氟化锂的锂化,而且还减少了该方法的纯化步骤。

[0027] 这借助于本发明的方法来实现。更具体地,该方法包括使双(氟磺酰)亚胺与锂碱(能够与其与双(氟磺酰)亚胺反应后生成水)在选自碳酸酯、醚和腈的溶剂中接触以形成包含双(氟磺酰)亚胺锂盐 and 水的混合物的第一步骤。这样的锂碱的使用以及随后可有效地移除水的事实使得可以避免使用有毒的锂盐。

[0028] 接下来,在纳滤膜上渗滤的步骤使得可以有效地移除剩余的水量,而无需使用增

加过程能耗或溶剂消耗的方法。

[0029] 最后,在该渗滤步骤期间,在双(氟磺酰)亚胺与锂碱的接触步骤后所获得的混合物中存在的各种杂质也可以被消除,这使得可以减少或甚至避免额外的纯化步骤。

### 具体实施方式

[0030] 现在,在接下来的描述中以非限制性方式更详细地描述本发明。

[0031] 锂电池

[0032] 锂电池包含至少一个电化学电池(cell,单元电池),并且优选地多个电化学电池。每个电化学电池包含负极、正极以及介入在负极与正极之间的电解质。

[0033] 每个电化学电池还可包含其中浸渍有电解质的隔板。

[0034] 电化学电池可以串联和/或并联组装在电池中。

[0035] 术语“负极”应理解为意指当电池输送电流时(也就是说,当其处于放电过程时)充当阳极并且当电池处于充电过程时充当阴极的电极。

[0036] 负极典型地包含电化学活性材料,任选地电子导电材料以及任选地粘结剂。

[0037] 术语“正极”应理解为意指当电池输送电流时(也就是说,当其处于放电过程时)充当阴极并且当电池处于充电过程时充当阳极的电极。

[0038] 正极典型地包含电化学活性材料,任选地电子导电材料以及任选地粘结剂。

[0039] 术语“电化学活性材料”应理解为意指能够可逆地嵌入离子的材料。

[0040] 术语“电子导电材料”应理解为意指能够传导电子的材料。

[0041] 电化学电池的负极可以特别地包含金属锂作为电化学活性材料。这种金属锂可为基本纯的形式或合金的形式。在能够被使用的锂基合金中,可以提及例如锂-铝合金、锂-二氧化硅合金、锂-锡合金、Li-Zn、Li<sub>3</sub>Bi、Li<sub>3</sub>Cd和Li<sub>3</sub>Sb。也可使用以上材料的混合物。

[0042] 负电极可为膜或棒的形式。负极的实例可以包含通过在辊之间轧制锂条而制备的活性锂膜。

[0043] 正极包含电化学活性材料,优选地为氧化物类型,并且优选地选自二氧化锰(MnO<sub>2</sub>)、氧化铁、氧化铜、氧化镍、锂/锰复合氧化物(例如Li<sub>x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>或Li<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub>)、锂/镍复合氧化物(例如Li<sub>x</sub>NiO<sub>2</sub>)、锂/钴复合氧化物(例如Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>)、锂/镍/钴复合氧化物(例如LiNi<sub>1-y</sub>Co<sub>y</sub>O<sub>2</sub>)、锂/镍/钴/锰复合氧化物(例如LiNi<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>Co<sub>z</sub>O<sub>2</sub>,其中x+y+z=1)、富锂的锂/镍/钴/锰复合氧化物(例如Li<sub>1+x</sub>(Ni<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>Co<sub>z</sub>)<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>)、锂/过渡金属复合氧化物、尖晶石结构的锂/锰/镍复合氧化物(例如Li<sub>x</sub>Mn<sub>2-y</sub>Ni<sub>y</sub>O<sub>4</sub>)、钒氧化物、以及它们的混合物。

[0044] 优选地,正极包含电化学活性材料,其是镍含量高的锂/镍/锰/钴复合氧化物(LiNi<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>Co<sub>z</sub>O<sub>2</sub>,其中x+y+z=1,缩写为NMC,且x>y和x>z)、或镍含量高的锂/镍/钴/铝复合氧化物(LiNi<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Al<sub>z</sub>,其中x'+y'+z'=1,缩写为NCA,且x'>y'和x'>z')。

[0045] 这些氧化物的具体实例为NMC532(LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.3</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>)、NMC622(LiNi<sub>0.6</sub>Mn<sub>0.2</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>)和NMC811(LiNi<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.1</sub>Co<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>)。

[0046] 除了电化学活性材料之外,每个电极的材料还可包含电子导电材料,如碳源,包括例如炭黑、Ketjen®碳、Shawinigan碳、石墨、石墨烯、碳纳米管、碳纤维(例如,气相生长碳纤维或VGCF)、通过有机前体碳化获得的非粉状碳、或这些的两种或更多种的组合。正极的材料中还可存在其它添加剂,如锂盐或陶瓷或玻璃类型的无机颗粒,或者还有其它可相容活

性材料(例如硫)。

[0047] 每个电极的材料还可包含粘结剂。粘结剂的非限制性实例包括直链、支链和/或交联聚醚聚合物粘结剂(例如,基于聚(环氧乙烷)(PEO)、或聚(环氧丙烷)(PPO)或两者的混合物(或EO/PO共聚物),并任选地包含可交联单元的聚合物)、水溶性粘结剂(如SBR(苯乙烯/丁二烯橡胶)、NBR(丙烯腈/丁二烯橡胶)、HNBR(氢化NBR)、CHR(表氯醇橡胶)、ACM(丙烯酸酯橡胶))、或含氟聚合物类型的粘结剂(如PVDF(聚偏二氟乙烯)、PTFE(聚四氟乙烯)),以及它们的组合。一些粘结剂(如可溶于水的那些)还可包含添加剂,如CMC(羧甲基纤维素)。

[0048] 隔板可为多孔聚合物膜。作为非限制性实例,隔板可由聚烯烃的多孔膜组成,如乙烯均聚物、丙烯均聚物、乙烯/丁烯共聚物、乙烯/己烯共聚物、乙烯/甲基丙烯酸酯共聚物或以上聚合物的多层结构。

[0049] 电解质包含至少一种锂盐并且优选地包含多种锂盐。

[0050] 在本发明的上下文中,锂盐包含双(氟磺酰)亚胺锂(LiFSI)。

[0051] 在某些实施方案中,锂盐基本上由、或甚至由双(氟磺酰)亚胺锂(LiFSI)组成。

[0052] 根据其它实施方案,锂盐包含双(氟磺酰)亚胺锂以及一种或多种选自以下的额外盐:2-三氟甲基-4,5-二氰基咪唑锂(LiTDI)、双(三氟甲磺酰)亚胺锂(LiTFSI)、双(草酸合)硼酸锂(LiBOB)、二氟(草酸合)硼酸锂(LiDBOB)、二氟磷酸锂(LiPO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>),以及四氟硼酸锂(LiBF<sub>4</sub>)。

[0053] 电解质溶剂可以选自醚、酯、酮、醇、腈、碳酸酯、酰胺、硫酰胺和磺酰胺,以及它们的混合物。优选地,电解质溶剂包含至少一种选自碳酸酯、醚和腈的溶剂,并且更优选地电解质溶剂包含至少一种碳酸酯。

[0054] 在醚中,可以提及直链或环状醚,例如二甲氧基乙烷(DME)、含有2至5个氧亚乙基单元的低聚乙二醇的甲醚、二氧戊环、二噁烷、二丁基醚、四氢呋喃,以及它们的混合物。

[0055] 在酯中可以提及磷酸酯或亚硫酸酯。可以提及例如甲酸甲酯、乙酸甲酯、丙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、 $\gamma$ -丁内酯或它们的混合物。

[0056] 在酮中,可以尤其地提及环己酮。

[0057] 在醇中可以提及例如乙醇或异丙醇。

[0058] 在腈中,可提及的实例包括乙腈、丙酮腈、丙腈、甲氧基丙腈、二甲基氨基丙腈、丁腈、异丁腈、戊腈、新戊腈、异戊腈、戊二腈、甲氧基戊二腈、2-甲基戊二腈、3-甲基戊二腈、己二腈、丙二腈、1,2,6-三氰基己烷,以及它们的混合物。

[0059] 在碳酸酯中可以提及例如环状碳酸酯,例如碳酸亚乙酯(EC)(CAS:96-49-1)、碳酸亚丙酯(PC)(CAS:108-32-7)、碳酸亚丁酯(BC)(CAS:4437-85-8)、碳酸二甲酯(DMC)(CAS:616-38-6)、碳酸二乙酯(DEC)(CAS:105-58-8)、碳酸甲乙酯(EMC)(CAS:623-53-0)、碳酸二苯酯(CAS:102-09-0)、碳酸甲苯酯(CAS:13509-27-8)、碳酸二丙酯(DPC)(CAS:623-96-1)、碳酸甲丙酯(MPC)(CAS:1333-41-1)、碳酸乙丙酯(EPC)、碳酸亚乙烯酯(VC)(CAS:872-36-6)、碳酸氟代亚乙酯(FEC)(CAS:114435-02-8)、碳酸三氟代亚丙酯(CAS:167951-80-6)或它们的混合物。

[0060] 在酰胺中,可以提及二甲基甲酰胺和N-甲基吡咯烷酮。

[0061] 更优选地,电解质溶剂选自EC,EMC,EC与EMC的混合物,EC与DMC的混合物,EC与DEC的混合物,EC与DEC、PC的混合物,EC、DMC与EMC的混合物。

[0062] 任选地,电解质可包含一种或多种极性聚合物。极性聚合物优选地包含衍生自环氧乙烷、环氧丙烷、表氯醇、环氧氟丙烷、三氟环氧丙烷、丙烯腈、甲基丙烯腈、丙烯酸和甲基丙烯酸的酯和酰胺、偏二氟乙烯、N-甲基吡咯烷酮和/或聚阳离子或聚阴离子聚电解质的单体单元。当本发明电解质组合物包含多于一种聚合物时,它们中的至少一种可以是交联的。

[0063] 此外,电解质可包含一种或多种添加剂。一种或多种添加剂可选自碳酸氟代亚乙酯(FEC)、碳酸亚乙烯酯、4-乙烯基-1,3-二氧戊环-2-酮、哒嗪、乙烯基哒嗪、喹啉、乙烯基喹啉、丁二烯、癸二腈、烷基二硫化物、氟代甲苯、1,4-二甲氧基四氟甲苯、叔丁基苯酚、二(叔丁基)苯酚、三(五氟苯基)硼烷、脞、脂族环氧化物、卤代联苯、甲基丙烯酸、碳酸烯丙基乙酯、乙酸乙烯酯、己二酸二乙烯酯、丙磺酸内酯、丙烯腈、2-乙烯基吡啶、马来酸酐、肉桂酸甲酯、膦酸酯(盐)、含有乙烯基的硅烷化合物、和/或2-氰基呋喃。

[0064] 所述至少一种锂盐能够以相对于电解质的重量计0.1%至50%的含量存在于电解质中。

[0065] 方法

[0066] 根据本发明的方法使得可以制备具有低含水量并且能够直接地或者在添加盐、溶剂和/或添加剂之后用作Li离子电池电解质的双(氟磺酰)亚胺锂溶液。

[0067] 根据本发明的方法包括使双(氟磺酰)亚胺与锂碱在溶剂中接触以便形成包含双(氟磺酰)亚胺锂和水的混合物的步骤。

[0068] 该步骤中使用的双(氟磺酰)亚胺可通过氯化步骤由下式(I)的磺酰胺获得:

[0069] (I)  $R-(SO_2)-NH_2$

[0070] 其中R选自氟原子、氯原子或羟基。

[0071] 该步骤可以用至少一种硫酸和至少一种氯化剂来实现。

[0072] 此外,该步骤可在以下条件下进行:

[0073] -在30°C至150°C的温度下;和/或

[0074] -采用1小时至7天的反应时间;和/或

[0075] -在1巴绝对压力至20巴绝对压力的压力下。

[0076] 根据本发明,硫基试剂选自氯磺酸( $ClSO_3H$ )、硫酸、发烟硫酸、以及它们的混合物。

[0077] 根据本发明,氯化剂选自亚硫酸氯( $SOCl_2$ )、草酰氯( $COCl_2$ )、五氯化磷( $PCl_5$ )、膦酰三氯( $PCl_3$ )、三氯氧磷( $POCl_3$ )、以及它们的混合物。优选地,氯化剂是亚硫酸氯。

[0078] 氯化步骤可以在例如选自叔胺(如甲胺、三乙胺或二乙基甲胺);吡啶;以及2,6-二甲基吡啶的催化剂存在下执行。

[0079] 硫酸与式(I)的化合物之间的摩尔比可为0.7至5,优选地0.9至5。

[0080] 氯化剂与式(I)的化合物之间的摩尔比可为2至10,优选地2至5。

[0081] 特别地,当硫基试剂是氯磺酸时,氯磺酸与式(I)的化合物之间的摩尔比为0.9至5,并且/或者氯化剂与式(I)的化合物之间的摩尔比为2至5。

[0082] 特别地,当硫基试剂是硫酸(或发烟硫酸)时,硫酸(或发烟硫酸)与式(I)的化合物之间的摩尔比为0.7至5。

[0083] 特别地,当硫基试剂是硫酸(或发烟硫酸)时,硫酸(或发烟硫酸)与式(I)的化合物之间的摩尔比为0.9至5,并且/或者氯化剂与式(I)的化合物之间的摩尔比为2至10。

- [0084] 氟化步骤有利地使得可以形成式(II)的化合物:
- [0085] (II)R-(SO<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-NH-(SO<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-Cl
- [0086] 根据本发明的方法则可包括使式(II)的化合物氟化的步骤。
- [0087] 该式(I)的化合物的氟化可以采用至少一种氟化剂并优选地在至少一种有机溶剂S01的存在下实现。
- [0088] 根据一个实施方案,氟化剂选自HF(优选地无水HF)、KF、AsF<sub>3</sub>、BiF<sub>3</sub>、ZnF<sub>2</sub>、SnF<sub>2</sub>、PbF<sub>2</sub>、CuF<sub>2</sub>以及它们的混合物,氟化剂优选地为HF,并甚至更优先地无水HF。
- [0089] 在本发明的上下文中,术语“无水HF”应理解为意指含有小于500ppm的水,优选地小于300ppm的水,优选地小于200ppm的水的HF。
- [0090] 氟化步骤优选地在至少一种有机溶剂S01中进行。有机溶剂S01优选地具有1至70,并有利地5至65的供体数。溶剂的供体数表示-ΔH值,ΔH是溶剂与五氯化锑之间相互作用的焓(根据Journal of Solution Chemistry,第13卷,第9期,1984中所描述的方法)。作为有机溶剂S01,可特别地提及到酯、腈、二腈、醚、二醚、胺、膦、以及它们的混合物。
- [0091] 优选地,有机溶剂S01选自乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙腈、丙腈、异丁腈、戊二腈、二噁烷、四氢呋喃、三乙胺、三丙胺、二乙基异丙胺、吡啶、三甲基膦、三乙基膦、二乙基异丙基膦,以及它们的混合物。特别地,有机溶剂S01是二噁烷。
- [0092] 氟化步骤可以在0°C至有机溶剂S01(或有机溶剂S01的混合物)的沸点之间的温度下实施。优选地,氟化步骤在5°C至有机溶剂S01(或有机溶剂S01的混合物)的沸点之间,优先地20°C至有机溶剂S01(或有机溶剂S01的混合物)的沸点之间的温度下进行。
- [0093] 氟化步骤(优选地采用无水氢氟酸)可以在压力P,优选地0至16巴绝对压力下实施。
- [0094] 该氟化步骤优选地通过在与氟化剂,优选地与无水HF反应的步骤之前使式(II)的化合物溶解于有机溶剂S01、或有机溶剂S01的混合物中来实施。
- [0095] 式(II)的化合物与有机溶剂S01、或有机溶剂S01的混合物之间的质量比优选地为0.001至10,并有利地0.005至5。
- [0096] 根据一个实施方案,无水HF引入到反应介质中,优选地以气态形式。
- [0097] 氟化剂(优选地无水HF)与所采用的式(II)的化合物之间的摩尔比优选地为1至10,并有利地1至5。
- [0098] 与氟化剂(优选地无水HF)的反应步骤可以在封闭介质或开放介质中实现;优选地,氟化步骤在开放介质中实现,且特别地以气体形式放出HCl。
- [0099] 氟化反应典型地导致形成HCl,大部分HCl可从反应介质中脱气(就像过量的HF一样,如果氟化剂为HF),例如通过被中性气体(如氮气、氦气或氩气)夹带(汽提)。
- [0100] 然而,残余HF和/或HCl可溶解于反应介质中。在HCl的情况下,该量非常低,因为在工作压力和温度下,HCl主要为气体形式。
- [0101] 氟化步骤结束时获得的组合物可以储存在耐HF的容器中。
- [0102] 氟化步骤中所获得的组合物可包含HF(其特别地为未反应的HF)、双(氟磺酰)亚胺、溶剂S01(例如二噁烷),以及任选地HCl、和/或任选地重质化合物。
- [0103] 根据本发明的方法可优选地包括对氟化步骤后获得的溶液进行蒸馏的步骤。
- [0104] 根据一个实施方案,蒸馏步骤使得可以形成和收取:

[0105] -包含HF,任选地有机溶剂S01和/或任选地HC1的第一料流F1,优选地在蒸馏塔的顶部处,所述料流F1为气态或液体;

[0106] -包含双(氟磺酰)亚胺,以及任选地重质化合物的第二料流F2,优选地在蒸馏塔的底部处,所述料流F2优选地为液体。

[0107] 当料流F2包含重质化合物时,其可在第二蒸馏塔中经受额外的蒸馏步骤,以形成和收取:

[0108] -包含双(氟磺酰)亚胺的不含重质化合物的料流F2-1,优选地在蒸馏塔的顶部处,所述料流F2-1优选地为液体,

[0109] -包含重质化合物和双(氟磺酰)亚胺的料流F2-2,优选地在蒸馏塔的底部处,所述料流F2-2含有小于10重量%,优选地小于7重量%,并优先地小于5重量%的氟化步骤后获得的组合物中所含的双(氟磺酰)亚胺,所述料流F2-2优选地为液体。

[0110] 根据一个实施方案,氟化步骤中所获得的组合物的蒸馏步骤使得可以凭借使用两个蒸馏塔来形成和收取:

[0111] -在第一蒸馏塔的顶部处的包含HF,任选地有机溶剂S01和/或任选地HC1的第一料流F1,所述料流F1为气态或液体;

[0112] -在第一蒸馏塔的底部处的包含双(氟磺酰)亚胺,以及任选地重质化合物的第二料流F2,所述料流F2优选地为液体;

[0113] -所述料流F2在第二蒸馏塔中经受蒸馏步骤,以形成和收取:

[0114] -在第二蒸馏塔的顶部处的包含双(氟磺酰)亚胺的不含重质化合物的料流F2-1,所述料流F2-1优选地为液体,

[0115] -在第二蒸馏塔的底部处的包含重质化合物和双(氟磺酰)亚胺的料流F2-2,所述料流F2-2含有小于10重量%,优选地小于7重量%,并优先地小于5重量%的氟化步骤后获得的组合物中所含的双(氟磺酰)亚胺,所述料流F2-2优选地为液体。

[0116] 在本发明的上下文中,术语“重质化合物”应理解为意指沸点大于双(氟磺酰)亚胺的沸点的有机化合物。它们可以由式(II)的化合物的裂解反应产生,从而例如导致化合物如 $\text{FSO}_2\text{NH}_2$ ,并且/或者由溶剂降解反应产生,从而导致低聚物形成。

[0117] 根据一个实施方案,氟化步骤中所获得的组合物的蒸馏步骤使得可以形成和收取:

[0118] -包含HF,任选地有机溶剂S01和/或任选地HC1的第一料流F'1,优选地在蒸馏塔的顶部处,所述料流F'1为气态或液体;

[0119] -包含双(氟磺酰)亚胺的第二料流F'2,优选地通过侧流撤出收取,所述料流F'2优选地为液体;

[0120] -包含重质物和双(氟磺酰)亚胺的第三料流F'3,优选地在蒸馏塔的底部处,所述料流F'3含有小于10重量%,优选地小于7重量%,并优先地小于5重量%的氟化步骤中获得的组合物中所含的双(氟磺酰)亚胺,所述料流F'3优选地为液体。

[0121] 为了实现侧流撤出,蒸馏塔可含有至少一个塔盘。

[0122] 蒸馏步骤可以在0至5巴绝对压力,优选地0至3巴绝对压力,优先地0至2巴绝对压力,并有利地0至1巴绝对压力范围内的压力下实现。

[0123] 蒸馏步骤可在以下条件下实现:

[0124] -在150°C至200°C,优选地160°C至180°C,并优先地165°C至175°C范围内的蒸馏塔底部温度以及1巴绝对压力的压力下;或者

[0125] -在30°C至100°C,优选地40°C至90°C,并优先地40°C至85°C范围内的蒸馏塔底部温度以及0.03巴绝对压力的压力下。

[0126] 蒸馏步骤可以在任何常规设备中实现。这样的设备可为包含蒸馏塔、锅炉和冷凝器的蒸馏设备。

[0127] 蒸馏塔可以包含:

[0128] -至少一种填料,例如无规填料和/或规整(structured)填料,

[0129] 和/或

[0130] -塔盘,例如穿孔塔盘、固定阀塔盘、可移动阀塔盘、泡罩塔盘或它们的组合。

[0131] 蒸馏塔的高度典型地取决于待分离化合物的性质。典型地,取决于所使用的流速,蒸馏塔可具有任何类型的直径:小的(小于或等于1米)或高的(大于1米)。

[0132] 考虑到经受蒸馏的组合物中可能存在HF和/或HCl,蒸馏塔、其内部组成部分(填料和/或塔盘)、锅炉和/或冷凝器的材料有利地选自耐腐蚀材料。

[0133] 耐腐蚀材料可选自搪瓷钢、镍、钛、铬、石墨、碳化硅、镍基合金、钴基合金、铬基合金、部分或全部涂覆有保护性含氟聚合物涂层(例如,PVDF:聚偏二氟乙烯,PTFE:聚四氟乙烯,PFA:C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>和全氟化乙烯基醚的共聚物,FEP:C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>和C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>的共聚物,ETFE:乙烯和四氟乙烯的共聚物,或FKM:六氟丙烯和二氟乙烯的共聚物)的钢。

[0134] 镍基合金优选地为包含相对于合金的总重量计至少40重量%的镍,优选地至少50重量%的镍的合金。可提及的实例包括合金Inconel®、Hastelloy®或Monel®。

[0135] 料流F1和F'1可包含HF、HCl以及有机溶剂S01(特别是二噁烷)。

[0136] 根据一个实施方案,料流F1包含相对于料流F1的总重量计2重量%至70重量%的HF,优选地5重量%至60重量%的HF,以及相对于料流F1的总重量计30重量%至98重量%的有机溶剂S01,优选地40重量%至95重量%的S01。

[0137] 根据一个实施方案,料流F'1包含相对于料流F'1的总重量计2重量%至70重量%的HF,优选地5重量%至60重量%的HF,以及相对于料流F'1的总重量计30重量%至98重量%的有机溶剂S01,优选地40重量%至95重量%的S01。

[0138] 根据一个实施方案,料流F2包含相对于料流F2的总重量计50重量%至100重量%的双(氟磺酰)亚胺,优选地70重量%至99重量%的双(氟磺酰)亚胺。

[0139] 根据一个实施方案,料流F'2包含相对于料流F'2的总重量计50重量%至100重量%的双(氟磺酰)亚胺,优选地70重量%至99重量%的双(氟磺酰)亚胺。

[0140] 根据一个实施方案,料流F2-1包含相对于料流F2-1的总重量计50重量%至100重量%的双(氟磺酰)亚胺,优选地70重量%至99重量%的双(氟磺酰)亚胺。

[0141] 因此,使包含双(氟磺酰)亚胺的料流(或由氟化步骤产生的溶液),例如上述料流F2、F'2和/或F2-1之一与锂碱接触。

[0142] 锂碱可包含至少一个锂原子以及至少一个氧原子。因此,该碱在与双(氟磺酰)亚胺反应后能够生成水。该碱可以例如包含或选自氢氧化锂(LiOH)、碳酸锂(Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)、以及它们的混合物。

[0143] 优选地,锂碱不包含氟化锂。

- [0144] 锂碱与双(氟磺酰)亚胺的摩尔比可为0.9至1.1并优选地1至1.05。
- [0145] 该接触在溶剂中实现。溶剂选自碳酸酯、醚和腈。
- [0146] 在醚中,可以提及直链或环状醚,例如二甲氧基乙烷(DME)、含有2至5个氧乙亚乙基单元的低聚乙二醇的甲醚、二氧戊环、二噁烷、二丁基醚、四氢呋喃,以及它们的混合物。
- [0147] 在腈中,可提及的实例包括乙腈、丙酮腈、丙腈、甲氧基丙腈、二甲基氨基丙腈、丁腈、异丁腈、戊腈、新戊腈、异戊腈、戊二腈、甲氧基戊二腈、2-甲基戊二腈、3-甲基戊二腈、己二腈、丙二腈、1,2,6-三氰基己烷,以及它们的混合物。优选的腈为乙腈。
- [0148] 在碳酸酯中可提及例如环状碳酸酯,如例如碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸乙甲酯、碳酸二苯酯、碳酸甲苯酯、碳酸二丙酯、碳酸甲丙酯、碳酸乙丙酯、碳酸亚乙烯酯、碳酸氟代亚乙酯、碳酸三氟代亚丙酯或它们的混合物。
- [0149] 优选地,用于使锂碱与双(氟磺酰)亚胺接触的溶剂是碳酸酯,并且更优选地碳酸二甲酯。
- [0150] 双(氟磺酰)亚胺与溶剂的质量比可为10%至60%,优选地30%至40%。
- [0151] 该步骤可以通过将双(氟磺酰)亚胺和锂碱添加到溶剂来实现。例如,可以将双(氟磺酰)亚胺添加到锂碱于溶剂的分散体。
- [0152] 此外,该接触步骤可以在0至50°C的温度下实现。
- [0153] 因此,该步骤使得可以获得包含双(氟磺酰)亚胺锂和水的混合物。该混合物可以具有相对于混合物的重量计等于或大于2%,优选地等于或大于3%,优选地等于或大于4%的含水量。
- [0154] 该混合物还可包含一种或多种杂质。这些杂质可包含例如氟化锂(LiF)、硫酸锂(Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)、和/或氯化锂(LiCl)。
- [0155] 过滤步骤可任选地在接触步骤之后进行。
- [0156] 根据某些实施方案,根据本发明的方法包括以上所获得的混合物的渗透蒸发步骤。该步骤使得可以减少混合物中水的含量。因此,在该步骤结束时,包含双(氟磺酰)亚胺锂的混合物可具有相对于混合物的重量计小于或等于500ppm,并优选地小于或等于400ppm的含水量。例如,该含量可为相对于混合物的重量计100至150ppm;或150至200ppm;或200至250ppm;或250至300ppm;或300至350ppm;或350至400ppm;或400至450ppm;或450至500ppm。
- [0157] 另外或替代地,根据本发明的方法可以包括以上所获得的混合物的共沸蒸馏步骤。该蒸馏可以例如通过蒸发(间歇蒸发、或降膜(falling-film)蒸发、或刮膜(wiped-film)蒸发)或在蒸馏塔的存在下,优选地在0.01至1013毫巴的压力以及优选地小于100°C,并更优选地小于50°C的温度下实现。该步骤还使得可以降低混合物中水的含量。因此,在该步骤结束时,包含双(氟磺酰)亚胺锂的混合物可具有相对于混合物的重量计小于或等于500ppm,并优选地小于或等于400ppm的含水量。例如,该含量可为相对于混合物的重量计100至150ppm;或150至200ppm;或200至250ppm;或250至300ppm;或300至350ppm;或350至400ppm;或400至450ppm;或450至500ppm。
- [0158] 作为上述步骤之一的替代或补充,根据本发明的方法包括混合物的渗滤步骤。术语“混合物”在此应理解为意指在锂碱与双(氟磺酰)亚胺的接触步骤之后获得的混合物、或者在渗透蒸发步骤之后获得的混合物、或者在共沸蒸馏步骤之后获得的混合物。
- [0159] 渗滤在纳滤膜上实现。

[0160] 根据某些实施方案,纳滤膜可以具有80至250道尔顿,优选地100至200道尔顿,并且更优选地120至180道尔顿的截止阈值。

[0161] 纳滤膜的存在一方面使得可以截留双(氟磺酰)亚胺锂,以及另一方面允许水、溶剂和各种杂质通过。因此,在该步骤结束时首先获得了富含双(氟磺酰)亚胺锂且贫水(和杂质)的浓缩物,以及其次获得了贫双(氟磺酰)亚胺锂且富含水(和杂质)的渗透物。

[0162] 根据某些实施方案,渗滤步骤在1至60巴的压力下实现。

[0163] 根据某些实施方案,渗滤步骤在5至60°C的温度下实现。

[0164] 优先地,在渗滤步骤期间,可以将溶剂添加到浓缩物。因此,优选地,浓缩物中双(氟磺酰)亚胺锂的含量基本上等于进入渗滤的混合物中双(氟磺酰)亚胺锂的含量。优选地,该溶剂与双(氟磺酰)亚胺与锂碱的接触步骤中使用的溶剂相同。替代地,该溶剂与双(氟磺酰)亚胺与锂碱的接触步骤中使用的溶剂不同。在这种情况下,溶剂可以选自如上所详述的碳酸酯、醚和腈。优选地,所添加的溶剂不含水,或者包含例如小于或等于50ppm、或小于或等于20ppm的水的含量。替代地,可以在渗滤步骤之前将溶剂添加到混合物以实现稀释。在这种情况下,然后可使浓缩物浓缩,以便移除一些溶剂。

[0165] 在渗滤步骤期间,所用溶剂的量可为锂碱与双(氟磺酰)亚胺的接触步骤后获得的混合物的体积的1至20倍。更特别地,在该方法包括渗透蒸发或共沸蒸馏步骤(在渗滤步骤之前)的情况下,渗滤步骤期间所用溶剂的量可为锂碱与双(氟磺酰)亚胺的接触步骤后获得的混合物的体积的1至10倍,并优选地2至3倍。另一方面,在该方法不包括渗透蒸发或共沸蒸馏步骤的情况下,渗滤步骤期间所用溶剂的量可为锂碱与双(氟磺酰)亚胺的接触步骤后获得的混合物的体积的5至20倍,并优选地6至8倍。

[0166] 根据某些优选的实施方案,渗滤步骤后获得的浓缩物包含相对于浓缩物的重量计等于或小于100ppm,优选地等于或小于50ppm,并且更优选地等于或小于20ppm的水的含量。该含量可为例如相对于浓缩物的重量计1至10ppm;或10至20ppm;或20至30ppm;或30至40ppm;或40至50ppm;或50至60ppm;或60至70ppm;或70至80ppm;或80至90ppm;或90至100ppm。

[0167] 此外,渗滤步骤后获得的浓缩物可以包含等于或小于100ppm氟化锂、和/或等于或小于10ppm氯化锂、和/或等于或小于50ppm硫酸锂的杂质含量。

[0168] 因此,浓缩物可以具有10重量%至60重量%,并优选地30重量%至40重量%的双(氟磺酰)亚胺锂含量。

[0169] 用途

[0170] 本发明还涉及通过根据本发明的方法获得的双(氟磺酰)亚胺锂在如上所述的Li离子电池,特别是Li离子电池电解质中的用途。

[0171] 具体地,这样的电池是移动设备(例如手机、相机、平板电脑或膝上型计算机)、或电动车辆的锂离子电池,或者用于存储可再生能源(如光伏或风能)。

[0172] 根据某些实施方案,渗滤步骤后获得的浓缩物可以直接用作Li离子电池电解质。

[0173] 根据其它优选的实施方案,在渗滤步骤后获得的浓缩物可以在添加一种或多种组分如额外的锂盐、额外的溶剂和/或添加剂之后用作Li离子电池电解质。这些组分如上所详述。