



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 118843599 A

(43) 申请公布日 2024. 10. 25

(21) 申请号 202380026001.0

(22) 申请日 2023.02.24

(30) 优先权数据

22305260.6 2022.03.07 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.09.06

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2023/054725 2023.02.24

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/169843 EN 2023.09.14

(71) 申请人 法国特种经营公司

地址 法国里昂

(72) 发明人 E·施密特 E·德里恩

(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 10/052 (2006.01)

权利要求书2页 说明书8页

(54) 发明名称

用于生产氟磺酰基酰亚胺锂盐的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种生产双(氟磺酰基)酰亚胺的锂盐的方法。

1. 一种用于生产双(氟磺酰基)酰亚胺的锂盐(LiFSI)的方法,该方法包括以下步骤:
 - (a) 提供双(氯磺酰基)酰亚胺的锂盐(LiCSI),其具有如通过气相色谱法或顶空气相色谱法测定的低于1000ppm的溶剂含量;和
 - (b) 使步骤(a)的该LiCSI与至少一种氟化剂接触,以便产生LiFSI。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述LiCSI呈熔融形式或呈固体形式。
3. 根据权利要求1或权利要求2所述的方法,其中,所述LiCSI具有如通过气相色谱法或顶空气相色谱法测定的低于500ppm、优选地低于100ppm的溶剂含量。
4. 根据权利要求3所述的方法,其中,所述氟化剂选自无水氟化氢(HF)或选自包括以下项的组:
 - (i) $\text{KF}(\text{HF})_p$ 其中p是0或1;
 - (ii) $\text{NaF}(\text{HF})_p$ 其中p是0或1;
 - (iii) $\text{X}_2\text{F}(\text{HF})_p$ 其中 X_2 是鎇阳离子,并且p是0或1;
 - (iv) $\text{NH}_4\text{F}(\text{HF})_p$ 其中p在0与10之间变化;
 - (v) LiF;
 - (vi) ZnF_2 。
5. 根据权利要求1所述的方法,其中,步骤(a)包括以下步骤:
 - (A) 提供双(氯磺酰基)酰亚胺(HCSI);
 - (B) 使在步骤(a)中提供的所述双(氯磺酰基)酰亚胺(HCSI)熔融以获得熔融的双(氯磺酰基)酰亚胺(HCSI);以及
 - (C) 使在步骤(b)中获得的所述熔融的双(氯磺酰基)酰亚胺(HCSI)与具有式(I)的化合物接触:
$$\text{(I)} \text{M}^+\text{B}^-$$
其中M选自Na、Li、K、Ce、Rb和Fr,并且B选自Cl、F;碳酸根(CO_3^{2-});硫酸根(SO_4^{2-});羧酸根;硅酸根、优选偏硅酸根;硼酸根、优选四硼酸根;及其混合物;并且使该反应继续进行,以产生双(氯磺酰基)酰亚胺的盐,其中步骤(B)和(C)在不存在溶剂的情况下进行。
6. 根据权利要求5所述的方法,其中,步骤(C)包括:
 - 逐渐地或一次性地将所述具有式(I)的化合物添加到所述熔融的双(氯磺酰基)酰亚胺(HCSI)中;或
 - 将所述具有式(I)的化合物装载到反应器中并且逐渐地或一次性地添加所述熔融的双(氯磺酰基)酰亚胺(HCSI)。
7. 根据权利要求5或权利要求6所述的方法,其中,在所述具有式(I)的化合物中,M选自Na、Li和K和/或B选自Cl、F、碳酸根和硫酸根。
8. 根据权利要求5至7中任一项所述的方法,其中:
 - 步骤(B)在等于或高于30°C、优选地等于或高于38°C的温度下进行;和/或
 - 步骤(C)在等于或高于37°C并且等于或小于220°C的温度下进行;和/或
 - 该HCSI与该具有式(I)的化合物的摩尔比的范围为0.001:1至20:1、特别是0.1:1至10:1、更特别地0.5:1至5:1。

9. 根据权利要求5至8中任一项所述的方法, 其中, 在所述具有式(I)的化合物中, M是Li [化合物LiX], 所述双(氯磺酰基)酰亚胺的盐是LiCSI并且:

- 步骤(C) 在HCSI的熔点(T_{m1}) 与LiCSI的熔点(T_{m2}) 之间的温度下进行, 并且HCSI与该具有式(I)的化合物的摩尔比优选使得HCSI是过量的反应物, 优选HCSI与化合物LiX的摩尔比为2:1; 或

- 步骤(C) 在高于或等于LiCSI的熔点(T_{m2}) 的温度下进行, HCSI与该具有式(I)的化合物的摩尔比使得化合物LiX是过量的反应物, 优选HCSI与化合物LiX的摩尔比是1:1.05。

10. 根据权利要求5至9中任一项所述的方法, 其中, 所述具有式(I)的化合物选自自由以下组成的组: 氯化锂(LiCl)、氟化锂(LiF)、碳酸锂(Li_2CO_3)、硫酸锂(Li_2SO_4)、羧酸锂($Li_n(RCO_2)_n$)、 Li_2SiO_3 、 $Li_2B_4O_7$ 及其混合物。

11. 根据权利要求5至10中任一项所述的方法, 其中, 在步骤(b) 和/或步骤(c) 期间将在步骤(b) 和/或步骤(c) 期间作为副产物形成的氯化氢(HCl) 连续地从反应容器中去除。

12. 根据权利要求5至11中任一项所述的方法, 所述方法在步骤(C) 之后包括步骤(D), 该步骤(D) 包括从反应混合物中分离该双(氯磺酰基)酰亚胺的盐。

13. 一种双(氟磺酰基)酰亚胺锂(LiFSI), 其通过根据权利要求1至12中任一项所述的方法可获得。

14. 根据权利要求13所述的双(氟磺酰基)酰亚胺锂(LiFSI) 在用于电池的非水性电解质中的用途。

15. 一种电解质组合物, 其包含根据权利要求13所述的双(氟磺酰基)酰亚胺锂(LiFSI)。

用于生产氟磺酰基酰亚胺锂盐的方法

[0001] 相关申请的引用

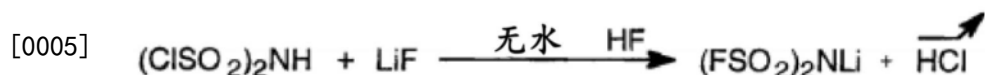
[0002] 本申请要求于2022年3月07日提交的在先欧洲专利申请号22305260.6的优先权，出于所有目的将此申请的全部内容通过援引方式并入本文。

技术领域

[0003] 本发明涉及一种生产双(氟磺酰基)酰亚胺的锂盐的方法。

背景技术

[0004] 氟磺酰基酰亚胺盐，特别是双(氟磺酰基)酰亚胺的锂盐(LiFSI)，是用于电池电解质的有用化合物。得到LiFSI的不同方法、反应物和中间体已描述于专利文献中，值得注意的是专利CA 2 527 802(蒙特利尔大学(Université de Montréal))，其列出了制备LiFSI的几种途径，例如用于使用无水氟化氢(HF)从双(氯磺酰基)酰亚胺(HCSI)开始以一步法制备LiFSI的方法：



[0006] 制备LiFSI的可替代的已知方法之一是两步法并且涉及使用氟化剂(例如无水氟化氢(HF))将双(氯磺酰基)酰亚胺(HCSI)氟化成双(氟磺酰基)酰亚胺(HFSI)，并然后使用锂化剂将HFSI锂化成LiFSI。

[0007] 用于制备LiFSI的另一种已知的两步法涉及使用作为氟化剂的 NH_4F (HF)_x将双(氯磺酰基)酰亚胺(HCSI)氟化成双(氟磺酰基)酰亚胺铵(NH_4FSI)的第一步骤，随后是锂化 NH_4FSI 的第二步骤，然后得到LiFSI产物。此类方法描述于例如WO 2017/090877 A1 (CLS) 和 EP 3 170 789A1(日本曹达公司(Nippon Soda))中。

[0008] 用于制备LiFSI的另一种已知的两步法涉及在第一步骤中使用锂化剂锂化HCSI以便制备作为中间产物的LiCSI，并然后使用氟化剂将LiCSI氟化成LiFSI。例如，KR 20200049164 (CLS) 涉及一种LiFSI制备方法，该方法包括在(S1)溶剂中使HCSI与各种锂化试剂反应以产生LiCSI，并然后使其直接与无水氟化试剂反应而无需纯化的步骤。在说明书中给出了可能溶剂的长列表，而在实例中使用碳酸二甲酯。

[0009] 如从以上引用的专利文献中可以看出，双(氟磺酰基)酰亚胺、其盐及中间产物的生产在溶剂(例如有机溶剂)中发生，以便分散反应性实体并使它们反应。

发明内容

[0010] 本申请人认识到，在本领域中仍然需要改进LiFSI的制造方法以及用于其制造的中间体化合物的制造方法。

[0011] 特别地，本申请人意识到，在现有技术中披露的方法中使用的有机溶剂通常可能必须被处理以去除残余量的水和/或需要在反应之后去除。该去除溶剂的步骤增加了工业过程的复杂性以及其总成本。

[0012] 为了克服上述缺点,申请人面临的问题是提供一种更简单的用于制备LiCSI产品的生产方法,值得注意地该方法不需要使用溶剂。

[0013] 在第一方面,本发明涉及一种用于生产双(氟磺酰基)酰亚胺的锂盐(LiFSI)的方法,该方法包括以下步骤:

[0014] (a) 提供双(氯磺酰基)酰亚胺的锂盐(LiCSI),其具有如通过气相色谱法或顶空气相色谱法测定的低于1000ppm、优选地低于500ppm并且更优选地低于100ppm的溶剂含量;和

[0015] (b) 使步骤(a)的LiCSI与至少一种氟化剂接触,以便产生LiFSI。

[0016] 在第二方面,本发明涉及通过本发明的方法可获得的双(氟磺酰基)酰亚胺锂(LiFSI)。

[0017] 在第三方面,本发明涉及如以上描述的双(氟磺酰基)酰亚胺锂(LiFSI)在用于电池的电解质、如值得注意地非水性电解质中的用途,随后可以通过将该电解质置于阴极与阳极之间而将其用于电池或电池单元的制造中。

具体实施方式

[0018] 在本申请中:

[0019] -表述“在…与…之间”应理解为包括极限值;

[0020] -任何描述(即使是与具体实施例相关的描述)都可应用于本发明的其他实施例并且可与其互换;

[0021] -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

[0022] -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;

[0023] -术语“溶剂”旨在意指呈现出以下三种累积特性的化合物:1/从反应开始到结束都存在,可能在工艺期间添加;2/在工艺期间没有变化,换句话说,对所涉及的反应物不具反应性;以及,3/如果反应产物将要呈其纯的形式,则必须在工艺结束时去除。为了清楚起见,本发明方法中使用的熔融HCSI不属于如上文提及的“溶剂”或“稀释剂”的定义范围,并且不旨在作为如上文提及的“溶剂”或“稀释剂”。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:

[0024] -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,

[0025] -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,

[0026] -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,

[0027] -酰胺化合物,例如N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基噁唑烷酮,

[0028] -亚砜和砜化合物,例如环丁砜、3-甲基环丁砜、二甲亚砜,以及

[0029] -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。

[0030] 在步骤(a)中,具有低于100ppm的溶剂含量的LiCSI优选地经由方法[方法(M-I)]制造,该方法包括以下步骤:

[0031] (A) 提供双(氯磺酰基)酰亚胺(HCSI)

[0032] (B) 使在步骤(a)中获得的所述HCSI熔融以获得熔融的HCSI,以及

[0033] (C) 使在步骤(b)中获得的所述熔融的HCSI与具有式(I)的化合物接触:

[0034] (I) M^+B^-

[0035] 其中

[0036] M选自Na、Li、K、Ce、Rb和Fr,并且

[0037] B选自Cl;F;碳酸根(CO_3^{2-});硫酸根(SO_4^{2-});羧酸根;硅酸根、优选偏硅酸根;硼酸根、优选四硼酸根;及其混合物;并且使该反应继续进行,以产生双(氯磺酰基)酰亚胺的盐,

[0038] 其中步骤(B)和(C)在不存在溶剂的情况下进行。

[0039] 用所述方法(M-I)获得的双(氯磺酰基)酰亚胺的盐的特征在于不可检测量的溶剂,这使其非常适合许多应用,值得注意地作为制备用于电池应用中的LiFSI的中间体。

[0040] 有利地,方法(M-I)在熔融的HCSI中进行,该熔融的HCSI用于在不存在溶剂和稀释剂的情况下分散具有式(I)的化合物。换言之,本发明的方法是无溶剂的方法,这意指在反应期间不向反应混合物中添加溶剂和/或稀释剂。这是有利的,因为首先避免了去除溶剂的步骤,从而降低了工业过程的复杂性以及其总成本,并且其次,还避免了处理溶剂以降低其水分含量的初步步骤。

[0041] 在本发明的背景中,如在方法(M-I)的步骤(A)中提供的起始HCSI可以通过已知的方法产生,例如:

[0042] -通过使氯磺酰异氰酸酯($ClSO_2NCO$)与氯磺酸($ClSO_2OH$)反应;

[0043] -通过使氯化氰($CNCl$)与硫酸酐(SO_3)并与氯磺酸($ClSO_2OH$)反应;或

[0044] -通过使氨基磺酸(NH_2SO_2OH)与亚硫酸氯($SOCl_2$)并与氯磺酸($ClSO_2OH$)反应。

[0045] 根据本发明的方法,在步骤(B)中,在添加具有式(I)的化合物之前,将一定量的HCSI加热到高于其熔融温度($T_{m_{HCSI}}$),以便使其处于熔融状态(也称为液态)。

[0046] 优选地,步骤(B)在适合于熔融HCSI并且将HCSI维持在熔融状态同时避免其降解的温度(T_b)下进行。

[0047] 步骤(B)在等于或高于HCSI的熔点(T_m) ($T_{m_{HCSI}}$) 的温度(T_b)下进行。在这种情况下, $T_b \geq T_{m_{HCSI}}$ 。例如, T_b 可以等于或高于HCSI的熔点 T_m ($T_{m_{HCSI}}$) 加5°C。在这种情况下, $T_b \geq T_{m_{HCSI}} + 5$ 。作为另一个实例, T_b 可以等于或高于HCSI的熔点 T_m ($T_{m_{HCSI}}$) 加10°C。在这种情况下, $T_b \geq T_{m_{HCSI}} + 10$ 。

[0048] 本领域技术人员将理解,HCSI的 T_m 受杂质的存在和量的影响。

[0049] 优选地,进行步骤(B)的温度(T_b) 等于或高于30°C、例如等于或高于37°C、例如等于或高于38°C、等于或高于40°C、等于或高于45°C或者甚至等于或高于50°C。在任何情况下,进行步骤(B)的温度(T_b) 低于HCSI的降解温度。

[0050] 优选地,在步骤(C)中,将所述具有式(I)的化合物逐渐地或一次性地添加到反应混合物中。

[0051] 可替代地,将熔融的HCSI逐渐地或一次性地添加到先前装载在反应器中的所述具有式(I)的化合物中。

[0052] 本领域技术人员将理解,可以根据需要或情况将呈粉末形式或液体形式的其他成分或反应物添加到反应环境中。

[0053] 在一些实施例中,HCSI与具有式(I)的化合物的摩尔比的范围为0.001:1至20:1、特别是0.1:1至10:1、更特别地0.5:1至5:1,甚至更特别地约1:1。

[0054] 优选地,在所述具有式(I)的化合物中,M选自Na、Li和K。

[0055] 甚至更优选地,M是Li。根据此实施例,具有式(I)的化合物将被称为“化合物LiX”。

[0056] 根据此实施例,在本发明的方法中使用的化合物LiX是在反应过程中不生成水或可溶性物质的组分。

[0057] 在一些优选的实施例中,所述化合物LiX选自由以下组成的组:氯化锂(LiCl)、氟化锂(LiF)、碳酸锂(Li_2CO_3)、硫酸锂(Li_2SO_4)、羧酸锂($\text{Li}_n(\text{RCO}_2)_n$)、 Li_2SiO_3 、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 及其混合物。

[0058] 甚至更优选地,所述化合物LiX是呈固体形式的无水氯化锂(LiCl)。

[0059] 根据情况,所述步骤(B)和步骤(C)可以在相同温度或不同温度下进行。

[0060] 本领域技术人员将理解,对具有式(I)的化合物的选择影响了进行步骤(C)的温度。如下文提供的步骤(C)的详细描述是指如下步骤,在该步骤中,在化合物(I)中,M是Li,并因此在步骤(C)结束时获得的盐是双(氯磺酰基)酰亚胺锂(LiCSI)。

[0061] 优选地,当步骤(C)在LiCSI处于液体形式的温度(T_c)下进行,该温度是等于或高于LiCSI的熔点(T_m) ($T_{m_{\text{LiCSI}}}$)的温度。在这种情况下, $T_c \geq T_{m_{\text{LiCSI}}}$ 。例如, (T_c) 可以等于或高于LiCSI的熔点 $T_m(T_{m_{\text{LiCSI}}})$ 加5°C。在这种情况下, $T_c \geq T_{m_{\text{LiCSI}}} + 5$ 。作为另一个实例, T_c 可以等于或高于LiCSI的熔点 $T_m(T_{m_{\text{LiCSI}}})$ 加10°C。在这种情况下, $T_c \geq T_{m_{\text{LiCSI}}} + 10$ 。

[0062] 可替代地并且更优选地,步骤(C)在温度(T_c)下进行,使得HCSI处于熔融状态,即 $T_c \geq T_{m_{\text{HCSI}}}$,并且LiCSI至少部分地处于固体形式,即 $T_c \leq T_{m_{\text{LiCSI}}}$ 。根据此实施例, T_c 可以等于或低于LiCSI的熔点 $T_m(T_{m_{\text{LiCSI}}})$ 减5°C。在这种情况下, $T_c \leq T_{m_{\text{LiCSI}}} - 5$ 。作为另一个实例, T_c 可以等于或低于LiCSI的熔点 $T_m(T_{m_{\text{LiCSI}}})$ 减10°C。在这种情况下, $T_c \leq T_{m_{\text{LiCSI}}} - 10$ 。换言之,根据这些实施例,进行步骤(C)的温度 T_c 在HCSI的熔点($T_{m_{\text{HCSI}}}$)与LiCSI的熔点($T_{m_{\text{LiCSI}}}$)之间变化。

[0063] 优选地,进行步骤(C)的温度(T_c)等于或高于37°C、例如等于或高于50°C、等于或高于60°C、等于或高于80°C或者甚至等于或高于100°C。在一些实施例中,进行步骤(C)的温度(T_c)等于或小于220°C、例如等于或小于218°C、等于或小于215°C、等于或小于212°C或者甚至等于或高于210°C。

[0064] 步骤(B)和/或步骤(C)中的每一个可以在大气压下或在减压下进行。例如,步骤(B)和步骤(C)中的每一个可以在真空下或在约1atm、优选1atm的压力下进行。

[0065] 在其中进行步骤(C)的温度(T_c)在HCSI的熔点(T_{m_1})与LiCSI的熔点(T_{m_2})之间变化的实施例中,HCSI与化合物LiX的摩尔比优选地使得HCSI是过量反应物,这样使得未转化的HCSI使最终反应介质可加工以用于进一步的LiCSI过滤。例如,HCSI与化合物LiX的摩尔比是2:1。

[0066] 在其中进行步骤(C)的温度(T_c)高于或等于LiCSI的熔点(T_{m_2})的其他实施例中,

HCSI与化合物LiX的摩尔比优选地使得化合物LiX是过量的反应物,这样使得HCSI可以完全转化并且可以将化合物LiX过滤以提供分离的LiCSI。例如,HCSI与化合物LiX的摩尔比是1:1.05。

[0067] 优选地,当使用LiCl时,在步骤(B)和/或步骤(C)期间将在步骤(B)和/或步骤(C)期间作为副产物形成的氯化氢(HCl)连续地从反应容器中去除。例如,在真空下或通过使用惰性气体(如氮气、氦气或氩气)流在反应容器空间中或在液体反应混合物内部汽提来进行HCl去除。可以进一步再循环喷出的HCl。

[0068] 优选地,根据本发明的方法在步骤(C)之后包括步骤(D),该步骤(D)包括从反应混合物中分离双(氯磺酰基)酰亚胺的盐(LiCSI)。当该方法包括步骤(D)时,反应后剩余的HCSI可以被再利用。剩余的HCSI优选地处于熔融状态。

[0069] 该分离步骤可以通过本领域技术人员已知的任何分离手段进行。分离可以例如通过过滤(例如,在压力下或在真空下)或倾析来进行。过滤介质的筛孔尺寸可以是例如2 μm 或更小、0.45 μm 或更小、或者0.22 μm 或更小。可以将分离的一种或多种产物用适当的溶剂洗涤一次或若干次,该适当的溶剂可以由本领域技术人员确定,例如像二氯甲烷等。优选地,然后将所述溶剂蒸发并且可以使回收的HCSI再循环。分离步骤可以进行一次或如果需要可以重复两次或更多次。

[0070] 根据本发明的方法的一些步骤或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。

[0071] 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),并且更特别地Hastelloy C276或者Inconel 600、625或718合金。也可以选择不锈钢,如奥氏体钢且更特别地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。还可以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。可以特别地提及如PTFE(聚四氟乙烯或特氟隆)或PFA(全氟烷基树脂)等材料。还可以使用玻璃和搪玻璃以及搪瓷设备。使用等效材料将不会超出本发明的范围。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),负载的氟化聚合物(Viton™),以及其他相容材料。

[0072] 在根据本发明的方法中使用的所有原料(包括反应物)可以优选地显示出非常高的纯度。优选地,它们的金属组分如Na、K、Ca、Mg、Fe、Cu、Cr、Ni、Zn的含量低于10ppm、更优选地低于5ppm、或低于2ppm。

[0073] 本领域技术人员已知的其他方法可以用于制造具有低于1000ppm的溶剂含量的双(氯磺酰基)酰亚胺的盐。

[0074] 优选地,如在步骤(a)结束时获得的所述LiCSI处于其熔融状态或是结晶化的。

[0075] 可以将LiCSI溶解到有机溶剂中,以用于进一步使用。

[0076] 在本发明的方法的步骤(b)中使用的氟化剂可以呈任何形式,例如呈粉末形式、呈液体形式或呈气态形式。氟化剂是可商购的,或者它们可以通过已知的方法生产。

[0077] 在一些实施例中,步骤(b)直接用例如呈熔融形式或呈固体形式、如从步骤(a)获得的、例如无需任何进一步纯化的LiCSI进行。

[0078] 在本发明的方法中使用的氟化剂可以是无水氟化氢(HF)。这种无水氟化氢优选地具有高纯度,例如高于99.95mol.%,其具有小于1000ppm的H₂O、小于10ppm的SO₂、小于100ppm的H₂SO₄、小于20ppm的H₂SiF₆和小于25ppm的As。

[0079] 当无水氟化氢在步骤(b)中用作氟化剂时,它可以以任何形式引入反应混合物中。它可以作为液体引入或者它可以作为气体引入到反应容器中。它可以被引入熔融的LiCSI中或被引入分散从步骤(a)获得的LiCSI的有机溶剂中。它可以以液体形式或以气体形式引入。它也可以作为气体引入到反应容器的气相中。无水氟化氢可以通过技术人员已知的任何手段分散在反应混合物中。

[0080] 例如,步骤(b)可以通过在流化床中使用HF气体使LiCSI氟化来进行。

[0081] 根据其他实施例,氟化剂选自包括以下项、优选地由以下项组成的组:

[0082] (i) KF(HF)_p 其中p是0或1;

[0083] (ii) NaF(HF)_p 其中p是0或1;

[0084] (iii) X₂F(HF)_p 其中X₂是鎇阳离子,并且p是0或1;

[0085] (iv) NH₄F(HF)_p 其中p在0与10之间变化;

[0086] (v) LiF;

[0087] (vi) ZnF₂。

[0088] 根据优选的实施例,氟化剂(iv)的具体实例包括NH₄F、NH₄F·HF、NH₄F·2HF、NH₄F·3HF和NH₄F·4HF。

[0089] 优选的氟化剂(iv)是NH₄F。

[0090] 在本发明中,在步骤(b)中使用的氟化剂优选地是无水的。水分含量可以优选地低于100ppm、低于50ppm或甚至低于10ppm。技术人员可以确定最合适的方法来确定此水分含量。例如,此类方法可以包括红外技术或卡尔费歇尔(Karl Fischer)滴定(在适当的情况下)。

[0091] 在一些实施例中,氟化剂与LiCSI的化学计量量(也称为摩尔量)是0.1:1至50:1,例如1:1至10:1、或2:1至8:1。

[0092] 在一些实施例中,氟化剂的化学计量量为每1mol LiCSI不小于2当量,例如每1mol LiCSI在2至100当量之间。优选地,氟化剂的化学计量量为每1mol LiCSI在2至80当量之间,或每1mol LiCSI在2至60当量之间。更优选地,氟化剂的化学计量量为每1mol LiCSI在2至50当量之间。

[0093] 本文所述的方法可以以分批、半分批或连续模式进行。

[0094] 可以使用任何相关的方法如真空下蒸发或使用惰性气体的汽提或其组合来消除最终反应粗品中存在的残余HF。

[0095] 如用本发明的方法获得的LiFSI有利地显示出以下特征中的至少一个,并且优选地显示出所有以下特征:

[0096] -如通过¹⁹F NMR测定的至少98wt.%,例如在99wt.%与100wt.%之间或在99.50%与100%之间的纯度;

[0097] -如通过GC测定的小于20wt.%、小于10wt.%、小于1wt.%、优选地在0wt.%与

1wt.%之间的溶剂含量;

[0098] -如通过红外方法测定的小于500ppm、小于100ppm、小于50ppm或甚至小于20ppm的水分含量。

[0099] 本发明的LiFSI有利地显示出以下特征中的至少一个,并且优选地显示出所有以下特征:

[0100] -低于100ppm、优选地低于50ppm、更优选地低于10ppm、或更优选地低于2ppm的氯离子(Cl⁻)含量;

[0101] -低于100ppm、优选地低于50ppm、更优选地低于40ppm、更优选地低于30ppm、更优选地低于20ppm的氟离子(F⁻)含量;以及

[0102] -低于100ppm、优选地低于50ppm、更优选地低于10ppm、或更优选地低于2ppm的硫酸根(SO₄²⁻)含量。

[0103] 氟离子和氯离子含量可以通过经由使用离子选择性电极(或ISE)的银盐定量法滴定的手段来测量。硫酸根含量可以通过离子色谱法或通过比浊法来测量。

[0104] 优选地,它可以显示出以下金属元素含量中的至少一个,并且优选地显示出全部:

[0105] -低于100ppm、优选地低于50ppm、更优选地低于10ppm并且甚至更优选地低于1ppm的铁(Fe)含量;

[0106] -低于100ppm、优选地低于50ppm、更优选地低于10ppm并且甚至更优选地低于1ppm的铬(Cr)含量;

[0107] -低于100ppm、优选地低于50ppm、更优选地低于10ppm并且甚至更优选地低于1ppm的镍(Ni)含量;

[0108] -低于100ppm、优选地低于50ppm、更优选地低于10ppm并且甚至更优选地低于1ppm的锌(Zn)含量;

[0109] -低于100ppm、优选地低于50ppm、更优选地低于10ppm并且甚至更优选地低于1ppm的铜(Cu)含量;

[0110] -低于100ppm、优选地低于50ppm、更优选地低于10ppm并且甚至更优选地低于1ppm的镁(Mg)含量;

[0111] -低于100ppm、优选地低于50ppm、更优选地低于10ppm并且甚至更优选地低于1ppm的钠(Na)含量;

[0112] -低于100ppm、优选地低于50ppm、更优选地低于10ppm并且甚至更优选地低于1ppm的钾(K)含量;

[0113] -低于100ppm、优选地低于50ppm、更优选地低于10ppm并且甚至更优选地低于1ppm的(Pb)含量。

[0114] 元素杂质含量可以通过ICP-AES(电感耦合等离子体)来测量;更具体地,Na含量可以通过AAS(原子吸收光谱)来测量。

[0115] 有利地,根据本发明的方法制备的双(氟磺酰基)酰亚胺锂(LiFSI)可以用于电化学电池单元的电解质组合物中。

[0116] 在另外的方面,本发明涉及一种包含如用本发明的方法获得的LiFSI的电解质组合物。有利地,所述电解质组合物是非水性电解质组合物。

[0117] 如果通过援引方式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。