

综述

双氟磺酰亚胺锂合成工艺研究进展及其改进方向

陈明洲^{1,2}, 张金建³, 任勇源^{1,2}, 侯 晓^{1,2},
詹晓力^{1,2}, 沈芳明^{3*}, 张庆华^{1,2*}

(1. 浙江大学 化学工程与生物工程学院, 浙江 杭州 310027; 2. 浙江大学衢州研究院, 浙江 衢州 324000; 3. 传化智联股份有限公司, 浙江 杭州 311215)

摘要: 锂电池电解液通常由锂盐、溶剂、添加剂三部分组成, 锂盐在很大程度上决定着电池的能量密度、循环性能与安全问题。目前, 主要的商业化锂盐六氟磷酸锂 (LiPF_6) 存在热稳定性差、易水解等问题, 限制了锂电池在极端情况下, 尤其是宽温区的使用。而双氟磺酰亚胺锂 (LiFSI) 因其热稳定性好、电导率高、高低温性能优异, 有望取代 LiPF_6 成为新一代锂盐, 但其仍存在合成成本高、高纯产品难以获得的问题, 亟需对现有的工艺进行改进以及开发新的合成路线。该文对 LiFSI 现有的合成工艺进行了总结, 并分析了其优缺点。在此基础上, 提出了 LiFSI 合成工艺中的优化合成步骤与顺序、研发新型硅氮烷原料、创新设计氟化剂等改进方向。这些合成工艺的改进与优化将进一步促进 LiFSI 产业的发展及其在新能源锂电池领域中的应用。

关键词: 锂电池; 双氟磺酰亚胺锂; 合成; 工艺路线; 氟化; 锂化

中图分类号: TQ131.11; TM912 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2025) 11-2345-13

Research progress and improvement direction on synthesis process of lithium bis(fluorosulfonyl)imide

CHEN Mingzhou^{1,2}, ZHANG Jinjian³, REN Yongyuan^{1,2}, HOU Xiao^{1,2},
ZHAN Xiaoli^{1,2}, SHEN Fangming^{3*}, ZHANG Qinghua^{1,2*}

(1. College of Chemical and Biological Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, Zhejiang, China; 2. Institute of Zhejiang University-Quzhou, Quzhou 324000, Zhejiang, China; 3. Transfar Zhilian Co., Ltd., Quzhou 311215, Zhejiang, China)

Abstract: Lithium battery electrolyte is usually composed of lithium salt, solvent and additive, of which lithium salt, to a large extent, determines the energy density, cycle performance and safety issues of battery. At present, lithium hexafluorophosphate (LiPF_6), the main commercial lithium salt, has problems such as poor thermal stability and easy hydrolysis, which limits the use of lithium battery in extreme situations, especially in areas with wide temperature ranges. Lithium bis(fluorosulfonyl)imide (LiFSI) is expected to replace LiPF_6 as a new generation of lithium salt due to its good thermal stability, high conductivity, as well as excellent high and low temperature performance. However, LiFSI also has disadvantages of high synthesis cost and difficulty in obtaining high-purity products, so there is an urgent need to improve the existing process and develop new synthesis routes. In this review, the existing LiFSI synthesis processes were summarized, with their advantages and disadvantages analyzed. The improvement direction for LiFSI synthesis process, such as optimizing the sequence of synthesis steps, developing new silazane raw materials and innovating the design of fluorinating agents were subsequently discussed, which would further promote the development of the LiFSI industry and its application in the field of new energy lithium battery.

Key words: lithium batteries; lithium bis(fluorosulfonyl)imide; synthesis; processing route; fluoridation; lithiation

收稿日期: 2024-09-29; 定用日期: 2024-11-20; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240747

基金项目: 中国博士后科学基金项目 (2023M742989); 浙江省“尖兵”“领雁”研发攻关计划项目 (2022C01071、2023C01185); 杭州市科技发展计划项目 (202204T08); 衢州市科研计划项目 (2022Z03、2023K020); 浙江大学衢州研究院科技计划项目 (IZQ2023KJ2002、IZQ2023KJ3008 和 IZQ2023KJ3011)

作者简介: 陈明洲 (2000—), 男, 硕士生, E-mail: 1563498436@qq.com。联系人: 沈芳明 (1966—), 男, 高级工程师, E-mail: 841001305@qq.com; 张庆华 (1976—), 男, 教授, E-mail: qhzhang@zju.edu.cn。

在日益严峻的能源枯竭、全气候变化的大背景以及“双碳”战略的部署下,新能源尤其是可再生能源快速兴起,并逐渐占据大额能源市场。各行业积极响应“绿色可持续发展”的理念,在汽车行业,新能源汽车因其能够有效地缓解能源短缺与环境污染问题,近年来得到了快速发展,并受到各国政府和学者的广泛关注,这也将是中国能源体系有序建设的重要一环^[1-2]。根据中国汽车工业协会的数据,2024 年 1~6 月,中国新能源汽车产量和销量分别达到 492.90 万辆和 494.40 万辆,比 2023 年同比增长了 30.1%和 32.0%,市场占有率达 35.2%^[3]。《中国制造 2025》规划提出了中国发展新能源汽车的总体思路、基本原则、发展愿景,明确了发展路径和保障措施,为中国新能源汽车持续健康地发展提供了坚实的保障^[4]。近年来,中国锂离子电池产业已经形成了较为完整的产业链布局:上游是锂、镍、钴和锰等关键原材料的生产和供应;中游主要是电池的生产和制造,正负极材料、电解液、隔膜等产品;下游则是电池的应用领域,涵盖了消费电子、新能源汽车和储能等多种应用场景。迅猛的发展势头离不开背后的政策支持,政府在锂离子电池产业发展方面出台了一系列政策,涵盖了从技术研发、生产制造到市场应用的各个环节^[5]。自 2021~2023 年,中国锂离子电池行业总产值从每年超 0.6 万亿元快速上升至每年超 1.4 万亿元^[6](表 1),已成为全球最大的锂电池生产国和消费国。

表 1 2021~2024 年 6 月锂离子电池行业运行情况
Table 1 Operation of lithium-ion battery industry in 2021~June 2024

	锂离子电池 总产量/(GW·h)	同比增长/%	行业总产值/ 万亿元
2021	324	106	>0.6
2022	750	>130	>1.2
2023	>940	25	>1.4
2024 上半年	453	16	—

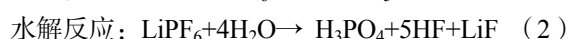
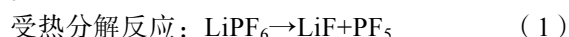
注:“—”代表未获得数据,下同。

锂离子电池作为一种源自“摇椅电池”概念的高效储能技术,被认为是加速向可再生能源过渡的最重要的组成部分之一^[7]。自 20 世纪 90 年代商业化以来,锂离子电池由于能量密度高、循环寿命长、记忆效应小、工作电压高、工作温度较宽、稳定性好等优点,已成为近年来的热点,并引起电动汽车、电子设备、电网储能系统等行业的广泛关注。

锂离子电池主要是由正极材料、负极材料、电解质及隔膜构成。电解质作为锂电池的四大关键材料之一,在提供 Li^+ 在电极间的快速传输通道和构建

稳定的电极与电解质界面方面起着至关重要的作用,因而对实际应用中锂电池的离子电导率、循环性能、热稳定性、安全性以及能量密度等性能影响很大。

电解液一般由溶剂、锂盐和添加剂按照一定的比例复配而成,其中,锂盐是电解液中锂离子的提供者,是电解液中最重要的重要组成部分,很大程度上决定着电解液的物理和化学性质,对锂电池的倍率性能、容量、循环寿命和安全性其有重要的影响^[8]。目前,商业化的锂盐以六氟磷酸锂(LiPF_6)为主,此外,还有四氟硼酸锂(LiBF_4)、高氯酸锂(LiClO_4)、六氟砷酸锂(LiAsF_6)、双氟磺酰亚胺锂(LiFSI)等,呈现出以 LiPF_6 为主,多种新型锂盐共同发展的格局。 LiPF_6 是目前商业化应用最广泛的锂盐,比其他锂盐具有明显的优势,如高离子电导率(室温下 $\sim 1 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$)、对阴极铝(Al)集电极的优良钝化能力、良好的阳极稳定性($> 4.2 \text{ V vs. Li/Li}^+$)、工业发展的可扩展和成本效益的制备工艺等。然而, LiPF_6 热稳定性差、易与水分子反应(60°C 下会分解)产生 LiF 和有毒气体 PF_5 ,在没有水存在的情况下, PF_5 会与石墨上的固体电解质界面相(SEI)组分发生反应,使电池性能变差;此外,其还易与水反应生成 HF ,腐蚀电极,导致过渡金属从正极材料中溶解,严重影响锂离子电池的使用寿命,还会产生一系列安全问题,从而限制其进一步的应用。 LiPF_6 存在的典型副反应见式(1)、(2)^[9]:



设计新型的阴离子作为 PF_6^- 的替代品,已成为提高电池循环性能的一个重要和可行的方向。迄今为止,已提出大量的弱配位阴离子,包括以 $\text{N}^{[10-13]}$ 、 $\text{C}^{[14]}$ 、 $\text{B}^{[15-19]}$ 和 $\text{P}^{[20-22]}$ 等为中心原子的阴离子;此外,还有以 Al 为中心的配位阴离子锂盐——全氟乙酸铝锂(LiFPA)^[23],在提高锂金属电池界面相容性上发挥了独特的优势。

在以 N 为中心的阴离子中,最具代表性的是对称型含氟磺酰基的阴离子:双(三氟甲烷)磺酰亚胺阴离子(TFSI^-)和双氟磺酰亚胺阴离子(FSI^-)^[24]。 LiFSI 的阴离子 FSI^- 来源于酸性极强的 Brønsted 酸双氟磺酰亚胺 [$\text{HN}(\text{SO}_2\text{F})_2$, HFSI]。 HFSI 最初由 APPEL 等^[25]于 1962 年首次合成,在 20 世纪 90 年代由 ARMAND 等^[26]应用于电池领域, FSI 基盐作为电解质组分得到了广泛的研究。氟原子较大的电负性使氟磺酰基团具有了较强的吸电子效应,使得氮原子上的负电荷高度离域化,导致 HFSI 中的质子很容易脱落,因而该类亚胺的酸性极强。此外,磺酰亚胺结构的共轭效应能够有效地分散氮原子上

的负电荷密度，该类结构的阴离子表现出弱配位性质^[27-28]。FSI⁻与 Li⁺形成的 LiFSI 具有阴、阳离子间配位作用很弱的特点，使锂离子在非水溶剂中活性很强，极大地提高了离子电导率，同时热稳定性也得到很大的提升，能够有效地提高锂电池的低温放电性能和安全性能，其还与电池中的正负极具有良好的相容性，是应用前景很可观的锂盐之一，有望作为下一代锂盐应用于锂电池中。含 FSI⁻的离子液体（ILs）还具有良好的物理和化学性质，能在各种电极上形成 SEI。

LiFSI 合成较为困难，生产工艺和技术瓶颈难以突破，出现了一段发展停滞期。但随着锂离子电池的发展与应用，对稳定性好、离子电导率高的锂盐需求越来越大。日本较早地确立了 LiFSI 的工业化制备方法，并在 2013 年用于规模化生产，同时也申请并公开了大量相关的发明专利。国内作为一个巨大的新能源投资市场，相关产业链企业陆续抓住市场机遇，推进 LiFSI 的工业化生产落地。其中，包括上海康鹏科技股份有限公司（产能 1700 t/a）、天赐高新材料股份有限公司（产能 6300 t/a）、新宙邦科技股份有限公司（产能 1200 t/a）、多氟多新材料股份有限公司（产能 1600 t/a）、永太科技股份有限公司（产能 900 t/a）等，以及目前拥有国内最大产能的时代思康材料有限公司，折合固体总量达 10000 t/a。

随着锂离子电池应用的不断拓展，其使用温度区间超过锂离子电池正常的工作温度范围，为此需要考虑特定温度范围及更多温度区间的应用。开发宽温域锂电池成为当前广泛关注的热点研究方向。电解液作为电池的关键材料之一，需满足未来低温电池的需要，因此，LiFSI 的优势再一次体现，是目前替代 LiPF₆ 最合适的锂盐之一。

目前，三元、磷酸铁锂以及 4680 电池都已有代表性的电池厂添加 LiFSI，用以改善电池性能，包括宁德新能源科技股份有限公司、比亚迪股份有限公司、特斯拉有限公司等。宁德新能源科技股份有限

公司供给极氪 009 的麒麟电池的超充和电池性能要求 LiFSI 的添加量（质量分数，下同）≥20%，并且其控股的子公司时代思康材料有限公司自 2019 年发展 LiFSI 以来，已累计投入 20 亿元；比亚迪股份有限公司的磷酸铁锂电池中 LiFS 的添加量可>50%，同时于 2023 年战略投资弗思创新材料公司布局 LiFSI；特斯拉 4680 电池要求 LiFSI 的添加量至少 20%。在半固态电池及某些路径的固态电池中，由于电池效率和安全性的要求，也需加入 LiFSI。随着技术的进步，LiFSI 的添加量有望继续提升。因此，进一步优化 LiFSI 的现行合成工艺，同时开发新工艺，对降低 LiFSI 成本、提升其应用价值具有重大意义。

LiFSI 应用于锂电池中除了需要满足较高的纯度要求，包括水含量、Cl⁻浓度和游离酸等限制（表 2），还与其合成原料的纯度及稳定性、繁杂的制备工艺路线和严格的合成条件等有很大关系。如氯化过程中 Cl⁻的引入、氟化过程中 F⁻的引入、锂化过程中可能带来的阴离子杂质（ClO₄⁻、BF₄⁻等）以及每一步过程中可能引入的水分，都会造成产品纯度的降低；此外，合成工艺中也会引入新的杂质，通常所说 FSI⁻的稳定性是建立在无水环境中的，在水环境及高温情况下，FSI⁻的 S—F 键、S—N 键会产生不同程度的断裂，导致杂质 F⁻、SO₄²⁻、FSO₃⁻、FSO₂NH₂等的产生。这些问题都会造成产品纯度低，与行业标准指标相差甚远，如指标中水分质量浓度要求≤100 mg/L、Cl⁻的质量浓度一般要求为 20 mg/L、游离酸质量浓度要求≤100 mg/L，纯度达不到要求将难以满足电池的应用要求，导致电池出现容量衰减严重、短路，甚至爆炸的风险，也给工艺优化提出了挑战。LiFSI 高昂的合成成本、复杂的合成路线以及“三废”环保问题仍是阻碍其发展应用的关键。近年来，随着合成技术的改进，对 LiFSI 合成路线的探索与工艺不断优化，再加上长期以来 LiPF₆ 暴露出的难以解决的安全性和性能难以进一步提升等问题使 LiFSI 在锂电池市场上又重新引起了关注。

表 2 LiFSI 的行业标准指标以及部分企业技术指标对比
Table 2 LiFSI industry standard indicators and some enterprise technical indicators comparison

指标	行业标准 指标	团体标准 指标	天赐高新材料 股份有限公司	康鹏化学 有限公司	华盛锂电材料 股份有限公司
LiFSI 质量分数/%	≥99.9	≥99.0	≥99.5	≥99.9	≥99.5
水分质量浓度/(mg/L)	≤50	≤200	≤100	≤50	≤300
氟化物质量浓度（以 F ⁻ 计）/(mg/L)	≤100	—	—	≤50	—
氯化物质量浓度（以 Cl ⁻ 计）/(mg/L)	≤10	≤20	≤100	≤10	≤20
硫酸盐质量浓度（以 SO ₄ ²⁻ 计）/(mg/L)	≤50	≤200	≤1000	≤50	—
游离酸质量浓度（以 HF 计）/(mg/L)	≤100	—	≤50	≤100	≤100
Na ⁺ 质量浓度/(mg/L)	≤10	≤20	≤200	≤10	≤50
K ⁺ 质量浓度/(mg/L)	≤5	≤20	≤200	≤5	≤50

注：行业标准指标为 YS/T 1302—2019；团体标准指标为 T/DCB 016—2024；“—”代表标准未规定此类数据。

同时, LiFSI 在电池应用上的研究也逐渐增多, 包括作为单一锂盐、电解液添加剂、共盐的使用等, 均有相关的研究报道^[29-30]。相较于传统锂盐 LiPF_6 , LiFSI 不但电导率高, 且具有热稳定性高、低温性能优异、水解稳定性好以及抑制电池气胀等优势, 可实现电池温度范围适用性宽、循环稳定性长、倍率性能高和安全性提升的协同改善^[31]。

1 LiFSI 的合成工艺

1.1 常规合成路线

LiFSI 合成的关键在于 FSI⁻的合成, 其具有合成路线及中间体多样的特点^[32]。

一般来说, LiFSI 的合成经历 3 个主要过程^[33]:

(1) 双氯磺酰亚胺酸 (HCISI) 的合成 (氯化过程);
(2) 双氟磺酰亚胺或者双氟磺酰亚胺碱金属盐的合成 (氟化过程); (3) 双氟磺酰亚胺锂的合成 (锂化过程)。

1.1.1 氯化过程

HCISI 是合成含有 FSI⁻的重要中间体, 1962 年, APPEL 等^[34]将氨基磺酸 ($\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$) 与 PCl_5 反应生成中间体氯磺酰磷腈 ($\text{ClSO}_2\text{N}=\text{PCl}_3$), 该中间体

再与氯磺酸 (ClSO_3H) 反应得到 HCISI, 收率为 80%, 该法需要分两步进行, 导致 HCISI 收率低, 进而影响最终产物 LiFSI 的收率。1962 年, APPEL 等^[35]进一步优化了合成过程, 采用氯磺酰异氰酸酯 (ClSO_2NCO) 与 ClSO_3H 一步反应得到了 HCISI, 该法不仅具有较高的原子利用率, 还为现今 LiFSI 的合成提供了借鉴, 但 ClSO_2NCO 成本较高, 该路线缺乏工艺经济性, 实际工业生产很少采用。他们又以尿素和 ClSO_3H 为反应原料、尿素为氮源, 降低了生产成本, 但会产生副产物磺酸异氰酸酯 (OCNSO_3H), 需要进一步分离得到 HCISI (图 1), 并且转化率略低。2005 年, BERAN 等^[36]以 $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ 、亚硫酸氯 (SOCl_2)、 ClSO_3H 为原料, “一锅法” 合成了 HCISI, 收率高达 99%, 其反应机理示意图见图 2。 SOCl_2 具有较强的亲电性, 有极强的取代 $-\text{OH}$ 的能力, 会优先取代 $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ 中的 $-\text{OH}$; 然后, SOCl_2 再亲电进攻 $-\text{NH}_2$, 生成 $\text{N}=\text{S}=\text{O}$ 中间体, 随即 ClSO_3H 中的 $-\text{OH}$ 会亲电进攻 $\text{N}=\text{S}$ 键, 进行亲电加成, 生成 HCISI。反应中, SOCl_2 起着较多的功能作用, 实际生产时其用量也需过量, 以保证产品的收率。该路线也是现在产业化的一个重要路线。

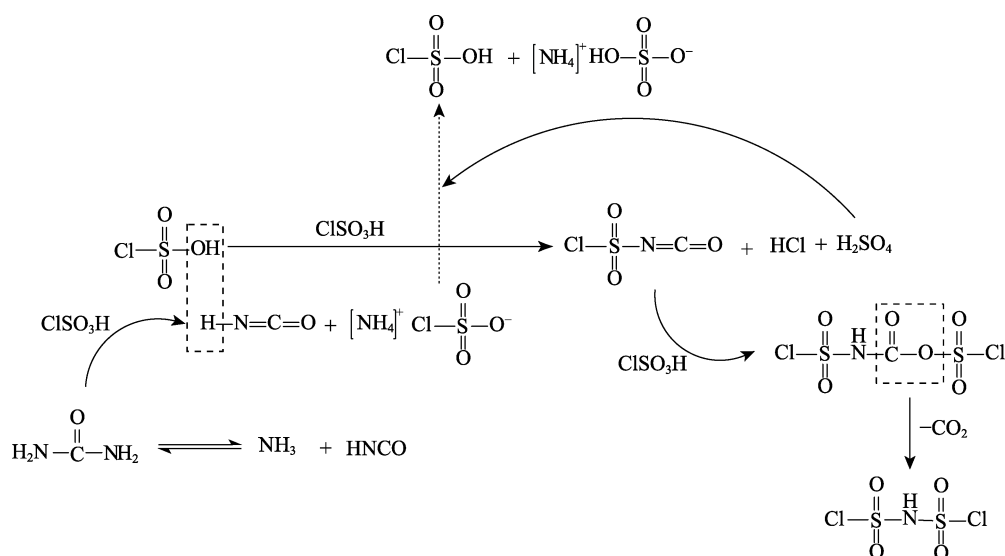


图 1 合成 HCISI 反应机理示意图

Fig. 1 Schematic diagram of reaction mechanism of HCISI

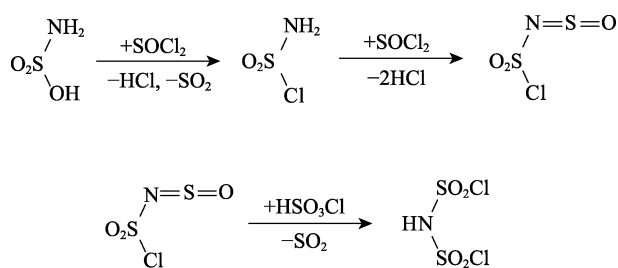


图 2 氨基磺酸路线反应机理示意图^[36]

Fig. 2 Schematic diagram of sulfamic acid route reaction mechanism^[36]

2009 年, YASUNORI 等^[37]将 CNCl 与 SO_3 反应合成了 ClSO_2NCO , 其与 ClSO_3H 反应得到 HCISI, 但 CNCl 为剧毒气体, 对操作者及环境危害巨大, 因而很难应用于实际生产中。薛飞等^[38]以氨气、 SO_2Cl_2 、三乙胺 (NEt_3) 为原料, 在有机溶剂中进行双氯磺酰亚胺三乙胺盐 ($\text{HCISI} \cdot \text{NEt}_3$) 的合成, 随后加入浓硫酸进行置换得到 HCISI; 但受到氨气溶解性的限制, 该法转化率略低。岳敏等^[39]以 SO_3 和氨气为原料, 合成了亚氨基二磺酸 [$\text{HN}(\text{SO}_3\text{H})_2$],

其与 SOCl_2 反应得到了 HCISI 。该法具有原料简单、“三废”产生少、成本低的特点, 避免了强腐蚀性物质 ClSO_3H 的使用, 但反应本身属于气液反应, 存在气液传质问题, 进而导致收率不稳定, 且反应需在高压釜中进行, 对设备要求较高。此外, SO_3 作为酸雨的主要来源之一, 需要严格把控, 以免对环境造成破坏。 HCISI 的制备路线见表 3。

表 3 HCISI 的制备路线
Table 3 Preparation routes of dichlorosulfonimidic acid

序号	反应式	来源
①	$\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}+\text{PCl}_5\rightarrow\text{ClSO}_2\text{N}=\text{PCl}_3$ $\text{ClSO}_2\text{N}=\text{PCl}_3+\text{ClSO}_3\text{H}\rightarrow\text{HCISI}+\text{POCl}_3$	[34]
②	$\text{ClSO}_3\text{H}+\text{ClSO}_2\text{NCO}\rightarrow\text{HCISI}+\text{CO}_2$	[35]
③	$(\text{NH}_2)_2\text{CO}+\text{ClSO}_3\text{H}\rightarrow\text{HCISI}+\text{OCNSO}_3\text{H}+\text{CO}_2$	[35]
④	$\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}+\text{ClSO}_3\text{H}+\text{SOCl}_2\rightarrow\text{HCISI}+\text{HCl}+\text{SO}_2$	[36]
⑤	$\text{SO}_2\text{Cl}_2+\text{NH}_3+\text{NEt}_3\rightarrow\text{HCISI}\cdot\text{NEt}_3$ $\text{HCISI}\cdot\text{NEt}_3+\text{H}_2\text{SO}_4\rightarrow\text{HCISI}+\text{NEt}_3$	[38]

在传统“三步法”合成 LiFSI 的工艺中, HCISI 作为首步合成产物, 其收率很大程度上影响着最终产物 LiFSI 的收率。在 HCISI 的合成过程中, 存在转移损耗、反应进行不完全等不可抗因素, 工业化

可行的 LiFSI 合成工艺通常需要确保较高的 HCISI 收率。一步反应法相比“两步法”合成 HCISI 的路线具有更简短的工艺流程与成本消耗, 以 $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ 为原料的路线通常需要亲电氯化剂(表 3 的①和④)来取代 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{OH}$, 然后再与 ClSO_3H 反应得到 HCISI 。考虑到反应副产物的生成及“三废”处理, 如反应④会产生废气 HCl 及酸性气体 SO_2 , 工业上通常采用碱吸收塔吸收。目标产物一般通过减压蒸馏得到, 当副产物较多且不易分离时, 分离成本会增加, 如以尿素为氮源时, 是利用尿素分解产生的异氰酸(HNCO)与 ClSO_3H 反应得到 ClSO_2NCO , 本质上与②(表 3)的反应相同, 但会产生较多的副产物, 分离成本高, 工业化应用价值较小。目前, 工业生产大部分采用 $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ 路线(表 3 的④), 对比同为一步氯化法的 ClSO_2NCO 路线(表 3 的②), 其突出优点在于成本低廉且原料易获得, 两条路线的成本对比见表 4。从表 4 可以看出, $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ 相比 ClSO_2NCO 路线, 单吨 LiFSI 对应的原料成本上可大大降低, 相差 2.37 万元/t, 因此成为氯化中的首选路线。总之, 在 HCISI 的合成路线中, 选择合适的氮源和氯化剂进行一步法合成, 是后续合成 HCISI 路线的主要优化方向。

表 4 氨基磺酸路线与氯磺酸异氰酸酯路线成本对比
Table 4 Cost comparison between sulfamic acid route and chlorosulfonyl isocyanate route

氨基磺酸路线			氯磺酸异氰酸酯路线		
原料	单耗/(t/t)	单价/(万元/t)	原料	单耗/(t/t)	单价/(万元/t)
SOCl_2	1.30	0.12	ClSO_2NCO	0.76	3.50
$\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$	0.52	0.26	ClSO_3H	0.62	—
ClSO_3H	0.62	—			
单吨 LiFSI 对应原料成本	ClSO_3H 成本+0.29 万元		单吨 LiFSI 对应原料成本	ClSO_3H 成本+2.66 万元	

注: “—”表示两种合成路线均含相同原料 ClSO_3H , 此处可省略原料价格。

1.1.2 氟化过程

FSI 通常是以 HFSI 或双氟磺酰亚胺金属盐(MFSI , M 代表金属离子)的形式存在, 或与有机阳离子弱配位, 形成双氟磺酰亚胺𨾵盐, 然后进行下一步锂化反应得到 LiFSI 。含 FSI^- 的物质通常是由 HCISI 氟化而来, 氟化过程涉及氟化剂, 常用的氟化剂包括 HF 气体^[40]、无水 HF 液体、 HF 络合物^[41]、金属氟化剂(如 AsF_3 ^[42]、 SbF_3 ^[43]、 KF ^[36])等。21 世纪初, 日本触媒株式会社、日本森田株式会社相继开发了系列碱金属氟化物的氟化工艺, 包括一价碱金属氟化物, 如 KF 、 CsF 、 NaF 等; 二价金属氟化物, 如 CuF_2 、 ZnF_2 、 SnF_2 、 PbF_2 等; 三价 BiF_3 。此外, 日本曹达株式会社利用 NH_4F 和 NH_4HF_2 等进行氟化, 能够实现高达 95% 的收率, 也为氟化法开辟了新路线。但该法存在一定的缺陷。首先, 氟化

产物为双氟磺酰亚胺盐, 在后续转化为 LiFSI 的过程中, 常采用强碱性锂源 LiOH 进行置换得到, 过程中会引入水, 需要进行水洗分液才能分离得到产物; 其次, 这种氟化物反应本质均是 HF 氟化, 对实验设备要求高, 导致整个氟化反应的安全性受到挑战。与 HF 的直接氟化相比, 该路线更加安全可控, 且氟化滤渣可以循环套用。根据 NH_4F 与 NH_4Cl 在水中溶解度的差异, 可以通过加热溶解、降温结晶的方式实现两者的分离。回收的 NH_4F 可以进入氟化工序再次使用, 分离留下的 NH_4Cl 副产物可用于农业的基础肥料使用, 有一定的经济价值。因此, 该路线得以实现工业化应用。在此基础上, 以 BiF_3 、 KF 、 ZnF_2 等两种或者两种以上的氟化物为复合氟化剂, 在有机溶剂中对 HCISI 进行氟化, 在提高氟化反应效率、产品纯度和收率的同时, 同样引入了难

以去除的金属离子,因此,该法需要增加苛刻的除杂工艺。2017 年,陈晓军等^[44]以 F_2 为氟化剂,通过微通道反应器实现了 HCISI 的氟化^[44],该法具有安全、操作简单、生产效率高和后处理简单等特点,但 F_2 的化学性质太活泼,具有很强的氧化性和腐蚀性,对人身安全与环境带来很大的威胁,并且设备成本也相应增加。

尽管现在的氟化剂多种多样,但都存在一定的弊端,使用固体氟化剂进行氟化会存在后续副反应多、副产物难以分离的缺点。如以 KF 为氟化剂,为保证氟化进行完全,通常会添加过量的氟化剂,导致最终产物中的 K^+ 超标。若锂化过程离子交换不彻底,需要花费大量成本去除产品中的 K^+ ,否则将给电池带来爆炸的风险。此外,由于 HCISI 易水解,需非质子性有机溶剂为反应介质,氟化剂又为固体离子化合物,这种非均相固液反应体系及反应物的特殊性影响传质,从而导致反应转化率低。赵之朋等^[45]提出了使用催化剂介入法合成双氟磺酰亚胺钾(KFSI)的策略,该法提高了 KFSI 的纯度、优化了氟化过程,但催化剂的后续脱除对制备电子级的 LiFSI 来说需要慎重考虑。使用 HF 及其络合物等进行氟化,对反应设备的要求更加严格,反应条件也更加严苛,有些反应需要在高温高压条件下进行,存在反应安全性问题;此外,有些反应需要加入催化剂来提高反应效率,这又带来了催化剂失活、产物分离纯化困难等问题。因此,选择合适的氟化剂和方法,对合成高品质 LiFSI 具有重要的影响。

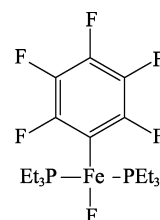
近年来,也有选择自制氟化剂用于 HCISI 的氟化反应。例如:张鹏等^[46]通过筛选配体一氟·五氟苯基·二(三乙基磷)合铁 $[Fe(PEt_3)_2-C_6F_5]$ (图 3),制备了含有金属氟键的有机金属配合物,将该配合物用于 HCISI 的氟化,能够显著提高氟化反应的收率(97.5%),且氟化温度较为温和($60\text{ }^\circ\text{C}$)。通过有机金属配合物与氟的弱配位,能够有效提高氟

化剂的氟化活性;此外,当取代基的空间位阻较小,取代基的供电性处于中等强度时,其空间位阻与供电性能〔提供电子对(路易斯碱)〕达到最优匹配,该结构对氟化剂的氟化效果可以达到最优状态,这为氟化剂的设计提供了新的思路。

表 5 部分氟化剂氟化效果对比

Table 5 Comparison of fluorination effect of some fluorinating agents

氟化剂	氟化条件	氟化产物	收率/%	参考文献
HF 气体	质子酸催化	HFSI	>80	[40]
吡啶氟化氢 ($Py \cdot HF$)	低温	HFSI·Py	85	[41]
AsF_3	回流	HFSI	85	[42]
SbF_3	常温	HFSI	70	[43]
KF	回流	KFSI	80~85	[36]

图 3 金属配体氟化剂的结构式^[46]Fig. 3 Structural formula of metal ligand fluorinating agent^[46]

PATEL 等^[47]在机械化学条件下用 K_2HPO_4 活化 CaF_2 , 得到新的无机盐,其成分是 $K_3(HPO_4)F$ 和 $K_2 \cdot xCa_y(PO_3F)_a(PO_4)_b$, 可作为亲核氟化试剂,合成一系列磺酰氟、 α -氟酮、 α -氟酯、 α -氟酰胺、苄基氟化物、烷基氟化物和(杂)芳基氟化物,成功实现了从酸性萤石直接生产含氟化学品(涉及 C—F 键和 S—F 键的构建)。直接使用 CaF_2 进行氟化是该领域的重大突破,也为氟化工领域打开了新的大门。

总之,HCISI 氟化试剂主要包括气体、液体和固体氟化剂(图 4)。

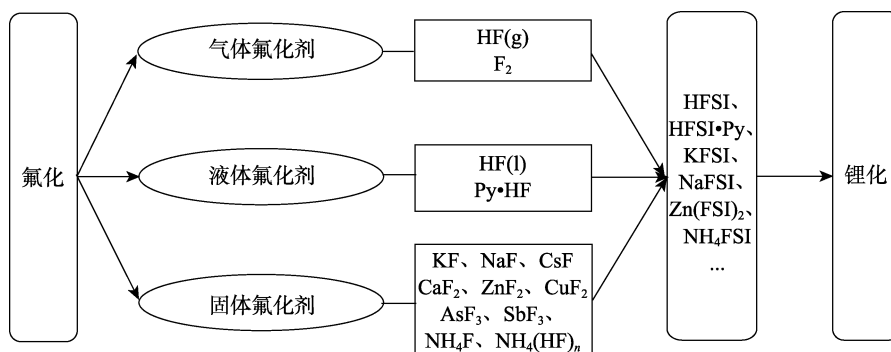


图 4 氟化剂分类及其部分氟化过程

Fig. 4 Classification and some fluorination processes of fluorinating agents

气体氟化剂多为 HF(g)和 F₂ 等危险性气体，在工艺生产中需要严格控制与检测；液体氟化剂主要是 HF(l)及与 HF 形成酸碱络合物的物质，如 Py•HF。气体或液体氟化剂可直接与 HCISI 进行本体反应，再经进一步蒸馏，即可分离得到 HFSI。两者的区别在于传质效率的不同，液体氟化剂传质在三维中进行，而气体氟化剂反应在气液接触面，因而液体氟化剂能达到更高的氟化效率。使用固体氟化剂与液体 HCISI 反应时，反应为非均相反应，反应效率比液体氟化剂的均相反应低。此外，由于 HCISI 的水敏性，固体氟

化剂的分散通常需要使用非质子型有机溶剂，以提高反应效率。受限於固液传质效率，固体氟化剂难以达到液体氟化剂的氟化效果，需要额外引入相转移催化剂，但也对后续分离纯化产生不利的影响。使用固体氟化剂氟化的优势在于氟化条件简单、方便操控且安全性高，由碱金属氟化物氟化后续生成的含 FSI⁻的碱金属盐可以通过离子交换得到 LiFSI，避免了水的产生和产物的损耗，但产物中金属离子杂质难以去除是固体氟化剂氟化所存在的问题，需要进一步结合生产实际生产选用合适的氟化剂（表 6）。

表 6 不同氟源的工艺路线
Table 6 Process routes of different fluorine sources

氟源种类	成本	转化率/%	安全性	后处理	危废
气体氟化剂	原料成本低，设备成本高	>90（中）	低	简单，主要杂质为 F ⁻ 、Cl ⁻	HF、HCl
液体氟化剂	原料成本中等，设备成本高	>95（高）	低	简单，主要杂质为 F ⁻ 、Cl ⁻	HF、HCl
固体氟化剂	原料成本高，设备成本低	70~95	高	复杂，主要杂质为 F ⁻ 、Cl ⁻ 、金属离子、其他阳离子等	少

1.1.3 锂化过程

锂化形成锂盐的过程是合成 LiFSI 的最后一步，其中，FSI⁻通常以 HFSI、双氟磺酰亚胺碱金属盐，

或与有机阳离子弱配位形成双氟磺酰亚胺鎓盐的形式存在，不同的存在形式导致不同的锂化反应过程（表 7）。

表 7 锂化反应常见的氟源与锂源
Table 7 Common fluorine sources and lithium sources in lithiation reactions

FSI 的存在形式	代表性含 FSI 物质	适配锂源
HFSI	HFSI	LiOH、Li ₂ CO ₃ 、LiHCO ₃ ；LiF、LiCl、LiBr；Li ₃ BO ₃ 、Li ₃ PO ₄ ；酚基锂、羧酸锂
MFSI（M 代表金属离子）	KFSI、NaFSI、Zn(FSI) ₂	LiBF ₄ 、LiClO ₄ 、LiNO ₃
NFSI（N 代表鎓离子）	HFSI•Py、NH ₄ FSI、HFSI•NEt ₃	LiOH

（1）HFSI 形式：HFSI 是目前锂化选择的主要氟源。HFSI 是强酸，能够与碱类，如 LiOH、Li₂CO₃、LiHCO₃ 等发生中和反应得到 LiFSI；此外，可与卤化锂，如 LiF^[38]、LiCl^[48]或 Li₃BO₃^[49]等发生复分解反应得到 LiFSI，该过程会产生 HF、HCl 等气体及固体 H₃BO₃，气体的排出及固体从体系的脱离推动着反应的进行。除了以上的无机锂盐外，多氟多新材料股份有限公司公布了以酚基锂^[50]（苯酚锂、对甲基苯酚锂或丁香酚锂）以及羧酸锂^[51]（月桂酸锂、油酸锂）为锂源，与 HFSI 在有机溶剂中

反应得到 LiFSI 的方法。反应时生成的酚溶于有机溶剂，而 LiFSI 不溶于有机溶剂，通过简单的分离即可得到产物（表 8），避免了再次从水或有机溶剂中提取的复杂过程，该法有利于产品品质的提升。对于碱性锂源参与的锂化成盐，产物中的杂质主要是来源于反应本身副产的水。纯化方法多选择加入除水剂，如 SOCl₂、BiCl₃、SbCl₃、六甲基二硅氮烷、活性炭等，然后通过过滤浓缩、析晶、干燥等系列操作，获得高纯、低含水量的 LiFSI。

表 8 以 HFSI 为原料的反应路线对比
Table 8 Comparison of reaction routes using HFSI as raw material

锂源分类	代表型物质	工艺优劣	主要杂质
碱性锂	LiOH、Li ₂ CO ₃	中和反应，反应条件温和、反应效率高、不可避免地引入水分，后期除水困难	水分
卤素锂	LiCl、LiF	气体生成推动反应，反应温度偏高、产品杂质含量较高	Cl ⁻ 、F ⁻
有机锂	酚基锂、羧酸锂	溶解性差异推动反应，易于分离、杂质含量少，原料锂源需要单独制备	酚类、羧酸
其他锂	Li ₃ BO ₃ 、Li ₃ PO ₄	溶解反应过程，后处理方便、原料相对昂贵	BO ₃ ³⁻ 、PO ₄ ³⁻

少数选择高沸点有机溶剂与水共沸来达到除水的效果,但在浓缩时不可避免需在较高的温度下进行,会造成 FSI 的部分水解。对于卤素锂源,主要杂质来源于反应原料的 F^- 、 Cl^- ,对于该路线的产品一般选择重结晶除杂,将粗品溶解于 LiFSI 的良溶剂中,再加入 LiFSI 的不良溶剂,保持溶液澄清。再经过简单过滤、滤液蒸发浓缩,可析出纯化后的 LiFSI,具有较好的杂质离子去除效果。对于有机锂源,主要杂质是反应产生的有机副产物,常选择合适的有机溶剂,利用杂质与产品在有机溶剂中溶解度的差异实现产物的纯化。一般来说,杂质能够很好地溶于选定的有机溶剂中,而产品难溶于该有机溶剂,通过过滤以及不良溶剂的多次洗涤能得到高纯的 LiFSI。

(2) MFSI 类:由于 LiF 的晶格能大, LiF 难以在有机溶剂中解离,基本没有氟化效果,所以不能一步氟化得到 LiFSI。通常是经过与其他中间体,如 KFSI 进行离子交换得到 LiFSI。考虑到电池应用以及后续纯化,锂源通常采用本身可作为电解质锂盐的物质,如 $LiClO_4$ 、 $LiBF_4$ 等。2006 年,BERAN 等^[52]通过 KFSI 在乙腈中分别与 $LiClO_4$ 和 $NaClO_4$ 发生离子交换反应,得到了 LiFSI 与 NaFSI。但 $LiClO_4$ 为锂源的成本较高,且其易爆的特性使工业生产的可能性较低。2023 年,刘振国等^[53]公布了以 $LiNO_3$ 为锂源,与 KFSI 进行离子交换反应得到 LiFSI 的方法,制备的 LiFSI 含有微量 NO_3^- ,能够抑制 LiFSI 对电极集流体的腐蚀。该法具有一定的优势,但 KFSI 带来的 K^+ 不利于锂二次电池的电池性能,即便通过水洗的方式除去一定的 KNO_3 ,仍存在产品质量损耗问题。

考虑到以上锂源进行反应得到的 LiFSI 都会引入阴离子杂质,使得后期分离纯化难度加大、萃取成本高及溶剂用量大,造成后处理困难。张尚军等^[54]使用吸附了锂离子的强酸性树脂,通过离子交换制备得到 LiFSI。然而,该法不可避免的是树脂本身存在一定的缺点,一是到树脂的使用寿命有限,需要不断地再生处理,溶剂用量以及成本偏高;二是此类阳离子交换树脂大部分只使用于水系中的离子交换,交换完毕后必定要经过减压浓缩过程,需要升高温度,导致 FSI^- 在水溶液中的稳定性下降,会产生杂质,如 F^- 、 SO_4^{2-} 等,使收率下降,最终产品难以达到严格的产品技术指标。

(3) 双氟磺酰亚胺盐类:是指双氟磺酰亚胺阴离子与镧离子结合所形成的物质,比较常见的是双氟磺酰亚胺盐,如双氟磺酰亚胺酸与有机弱碱 NEt_3 、Py 等形成的强酸弱碱盐。对于此类盐,通常采用强碱制弱碱的方式,置换出有机弱碱,并得

到产物 LiFSI^[55]。

还有一些方法可选择含有氟磺酰基 (FSO_2-) 的物质,如 FSO_3H 、硫酰氟 (SO_2F_2) 以及氟磺酰基 ($FCISO_2$) 等进行氟化。APPEL 等^[35]提出采用 FSO_3H 和尿素反应制备 HFSI 的方法,BERAN 等^[36]提出了该反应的反应机理,并指出了反应中存在的问题。尿素与 FSO_3H 反应的过程中会发生 FSO_3H 与 $HNCO$ 的加成,并放出大量的热,温度不易控制;并且 FSO_3H 与 HFSI 的沸点接近 ($165.5\text{ }^\circ\text{C}$ vs. $170.0\text{ }^\circ\text{C}$),产物难以分离,使该路线合成的 HFSI 收率不稳定,不能得到很好的工业化应用。

2019 年,吴国栋等^[56]公开了一种 HFSI 制备方法(图 5),即采用熔融态 NH_4HF_2 与硫酸酯类〔双(三甲基硅基)硫酸酯、硫酸正丁酯、硫酸二甲酯等〕进行反应,“一步法”得到 HFSI,副产物为羟基硅油或醇类,通过减压蒸馏得到纯化的 HFSI。该路线减少了物料消耗和废弃物的产生,提高了原料的利用率,产品更易纯化,为工业化生产 HFSI 提供了宝贵的借鉴。

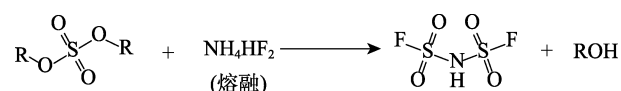


图 5 硫酸酯路线反应示意图^[56]

Fig. 5 Schematic diagram of sulfate route reaction^[56]

1.2 F/CISO₃H 工艺

F/CISO₃H 工艺主要是利用磺酰胺、 $SOCl_2$ 和 $CISO_3H$ 反应得到 $HCISO$, 然后进行氟化反应得到 HFSI, 最后通过成盐(锂化)反应得到 LiFSI。该工艺为目前市场上的主流工艺,但仍具有工艺路线复杂、收率低等问题。采用该工艺的代表性企业有天赐新材料股份有限公司和康鹏化学有限公司。 $CISO_3H$ 工艺不断趋于成熟,生产成本已经由 2017 年的 55 万元/t 降低到目前的 20 万元/t。

曾双威^[31]以 $CISO_3H$ 、 $SOCl_2$ 、 NH_2SO_3H 为原料, SbF_3 为氟化剂,采用“一锅法”合成了 HFSI,得到的 HFSI 与 K_2CO_3 反应得到了 KFSI,最后 KFSI 再与 $LiClO_4$ 进行复分解反应,得到了 LiFSI。该法采用金属离子交换法,会导致产品中残留较多的 K^+ ,且 $LiClO_4$ 属于易爆品,给工业生产带来困难。

江向阳等^[57]以 FSO_3H 、氟磺酸异氰酸酯 (FSO_2NCO) 和 $LiCl$ 为原料,经一步反应在有机溶剂中直接得到了 LiFSI。该法创新性地通过异氰酸酯引入了氮源,但引入的 Cl^- 需要进一步去除;此外,该工艺制备的产物在滤液中还需要进行多步处理。也可用 $CISO_3H$ 作为原料,但与 FSO_3H 相比,需要再进行氟化工序。程章磊等^[58]以 $CISO_3H$ 和 $SOCl_2$

为原料、 $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ 为氮源, 先合成 HClSI 后再氟化、锂化, 最终得到了 LiFSI , 属于传统的工艺过程。 SOCl_2 常用于合成 LiFSI , 首先, SOCl_2 中的氯具有强的取代 $-\text{OH}$ 的能力, 取代 ClSO_3H 中的一 OH 的同时, 避免了一 NH_2 与 $-\text{OH}$ 反应生成水; 再者, SOCl_2 本身也具有与水反应的能力, 和水反应生成 SO_2 和 HCl , 从而起到除水的作用。范中明等^[59]同样采用了上述工艺, 不同的是, 在氟化工序中, 是以 SbF_5 为氟化催化剂, 提高了氟化效率, 进而提高了最终产物的收率。

此外, 南京远淑医药科技有限公司仍以 FSO_3H 和 ClSO_2 为原料, 但在氮源选择上进行了创新, 使用的氮源有: (1) 联氨 ($\text{HN}=\text{NH}$)^[60], 先通过联氨与 FSO_3H 反应得到双氟磺酰肼, 再通过还原剂进行还原, 得到双氟磺酰肼, 然后, 继续加入 FSO_3H 得到 HFSI , 最后锂化得到 LiFSI ; (2) 芳香甲基胺 (苯甲胺)^[61], 以有机硼与氨基络合得到中间体, 后续与带有氟磺酰基的物质反应, 取代胺上的氢, 然后在无机碱性试剂作用下除掉有机硼, 再经 H_2 还原去掉有机基团, 得到 HFSI , 最后, 锂化得到 LiFSI ; (3) 邻苯二甲酰亚胺^[62], 亚胺先与 FSO_3H 反应得到邻苯二甲氟磺酰亚胺, 其在还原剂的作用下开环, 然后经酸或碱处理, 得到氟磺酰胺酸盐或氟磺酰胺, 再继续与 FSO_3H 反应得到 HFSI ; (4) 羟氨 ($\text{H}_2\text{N}-\text{OH}$)^[63], 其直接与 FSO_3H 反应, 得到带有 3 个 FSO_2- 的物质, 由于 $\text{N}-\text{O}$ 键容易被还原, 通过与锂树脂进行离子交换得到 LiFSI , 可以避免溶液结晶、浓缩等步骤, 但离子交换的效率有待

提升。以上 4 种更新氮源的路线虽然都省去了氯化工艺, 但选取的氮源过于复杂 (存在爆炸风险、毒性大、不易获得等问题), 且生成的产物需经过至少一个中间体的过程, 反应步骤增加, 进而引入了新的杂质。无论从经济成本角度还是产品品质上, 都很难工业化应用。但从氮源的选择上, 为工艺优化提供了新的借鉴方向。

还有其他以 ClSO_3H 为原料的工艺, 如蒋玉贵等^[64]提出的以尿素为氮源的路线, 尿素含有 2 个氨基, 可以很好地与 ClSO_3H 反应, 但其氨基太多, 也会导致反应过程副产物增多, 给后续除杂提纯工序造成困难。

1.3 $\text{Cl}/\text{SO}_2\text{F}_2$ 工艺

$\text{Cl}/\text{FSO}_3\text{H}$ 工艺原料具有高毒性和高腐蚀性, 且以 ClSO_3H 为原料, 需经历 HClSI 中间体, 氟化要求高; 而以 FSO_3H 为原料的路线产物分离困难。因此, 迫切需要开发新的 FSI^- 基物质合成路线。2010 年前后, 随着日本对 SO_2F_2 作为 LiFSI 合成原料相关专利的公开, 国内外多家公司如多氟多新材料股份有限公司、天赐高新材料股份有限公司、宁德新能源科技股份有限公司、时代思康材料有限公司以及特里纳普克公司等多家公司也对相关的路线提出了专利申请, 主要是以 SO_2F_2 或者 SO_2Cl_2 为原料, 多数以氨气或者液氨为氮源, 由于氨气上有 3 个活性反应位点, 在反应中一般会采用有机碱作为缚酸剂 (常用 NEt_3) (图 6)。缚酸剂通常会占据一个活性氢的位置, 这使得 $\text{SO}_2\text{F}_2/\text{Cl}$ 与氨反应时避免生成较多的副产物, 如三氟磺酰胺类等。

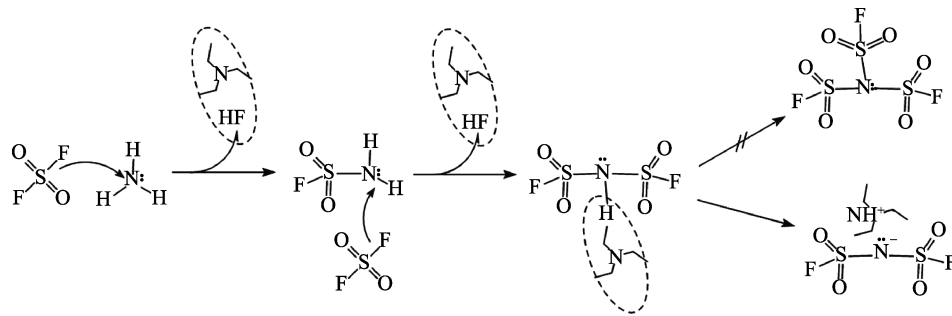


图 6 硫酰氟反应路径机理示意图^[65]

Fig. 6 Schematic diagram of reaction route mechanism of sulfonyl fluoride^[65]

该类工艺目前仍处于研究阶段, 但由于原料廉价易得, 具有补充甚至可能替代 $\text{Cl}/\text{FSO}_3\text{H}$ 工艺的可能。日本中央硝子株式会社较早提出 SO_2F_2 的工艺路线^[65], 在耐压容器中先后加入有机溶剂、碱金属氟化物、 SO_2F_2 或 SO_2Cl_2 , 最后加入氨, 于密闭容器内进行反应, 可高选择性地得到 FSI^- 盐。从反应角度考虑, 气液传质效率影响反应的收率, 因此还需进一步提升收率, 满足工业生产的需求。对该路

线继续进行深入的研究, 试图通过更换原料种类、原料状态、氮源类型等方法实现工艺的优化与创新。多氟多化工股份有限公司使用氮化锂与 SO_2F_2 在有机溶剂中反应, 一步得到了包含 LiFSI 的有机溶液, 通过过滤、真空浓缩、溶剂洗涤、结晶干燥等工序得到了纯 LiFSI 。但由于氮化锂的价格较高, 且会与水反应分解, 空气稍微加热即剧烈燃烧, 安全性低, 反应通常需在惰性气氛下进行。九江天赐高新材料

有限公司^[66]提出了在低压下进行液态 SO_2F_2 、 NEt_3 、液氨的反应,在有机溶剂中一步得到 HFSI,由于采用液氨与液态 SO_2F_2 ,使得反应条件严苛,同时能量消耗过大;接着,该公司^[67]公布了以六甲基二硅氮烷为反应第二原料的合成路线,通过两者的反应能够有效地提高收率,得到 HFSI,杂质为比较单一的 $\text{FSi}(\text{CH}_3)_3$,反应步骤简单可控,只需去除杂质即可。合肥天徽新材料有限公司^[68-69]先后提出了以六甲基环三硅氮烷和八甲基环四硅氮烷为第二原料的合成路径,生成的副产物为氟硅烷/氯硅烷,采用氨气与副产物进行反应,可重新获得硅氮烷原料,并作为首步反应的原料循环套用。该路线通过原料回收循环使用,降低了原辅材料的消耗,提高了反应原料的利用率,有利于工业化应用。

宁德新能源科技股份有限公司和时代思康材料有限公司共同公布了工业制 LiFSI 的工艺^[70],即以 NEt_3 为缚酸剂、氨气为氮源,与 SO_2F_2 进行反应(图 7),该反应具有较高工业化应用的可行性,

但氨气具有 3 个活性氢位,使得反应后的副产物复杂,增加了后续除杂成本。南京红太阳生化公司^[71]与上海华谊(集团)公司^[72]以 NH_4F 为氮源,其比氨气能够更好地与其余反应物接触,包括固液接触和气固接触,从而提高反应的转化率,而且固体氮源可操作性更强。此外,上海华谊(集团)公司采取的最后锂化步骤值得一提,其以 Li_2O 为成盐锂源,避免了常用的中和法产生水的弊端。还有报道中提出先使用金属锂与氨气发生金属取代反应得到氨基锂^[73],而后利用 SO_2F_2 亲电取代氨基锂中的氢原子得到 LiFSI,使用金属锂比常规锂化所用的锂盐路线的优势在于:不会产生难以除去甚至不利于电池的杂质。罗乾等^[74]提出以氟磺酰胺、 SO_2F_2 等为原料,氟磺酰胺与 Li_2CO_3 先反应得到氟磺酰亚胺锂,再进行后续反应。这为合成 LiFSI 提供了一种新的思路,即可以先进行锂化反应,再连接氟磺酰基团,能够在后续除杂中产生有益的效果。

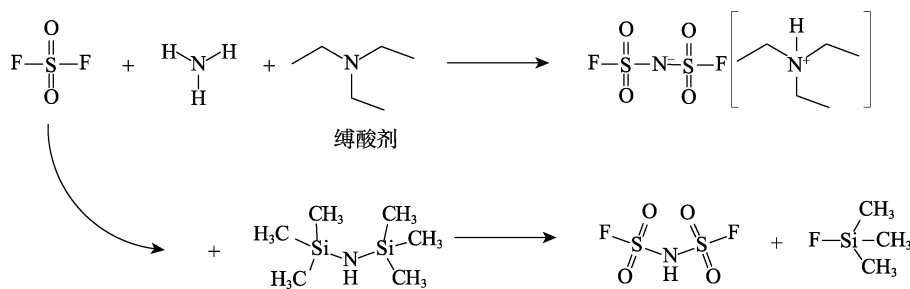


图 7 磺酰氟路线部分反应路径示意图^[69]

Fig. 7 Schematic diagram of part of reaction route of sulfonyl fluoride^[69]

左卫雄等^[75]采用上述同样的原料进行了 LiFSI 合成,不同的是以 BiOF 为催化剂, Bi^{3+} 具有和氟磺酰胺配位的能力,从而活化了氟磺酰胺中的 $\text{N}-\text{H}$ 键,促进了与磺酰氟的反应,生成了 FSI^- ;而 FSI^- 的酸性要强于氟磺酰胺,因此其具有更弱的配位能力,再加上发生在固液界面的催化反应具有更大的吸附位阻,催化剂不会促进 FSI^- 进一步和氨反应生成三氟磺酰胺。该合成路线反应可控性强,是一种高选择性合成 HFSI 的方法。

与传统的“三步法”合成 LiFSI 相比, SO_2F_2 路径有以下几个特点:反应路径短,“两步法”的合成过程避免了氯化过程, Cl^- 在产品中更易达到指标要求;节省了大量的人力、物力消耗,更具有经济价值;仅气液两相参与,适用于连续流反应,不仅提高了反应效率,且整个反应过程更加安全可控;对环境友好,更符合中国对化工企业环境保护的要求。“三步法”副产了大量的 HCl 、 SO_2 等,需进行尾气吸收处理,而 SO_2F_2 路径副产的三乙胺氟化氢

盐或者氟硅烷等可进一步循环套用,符合可持续发展的理念。目前,“两步法”对反应设备要求高,需要耐高温高压、耐酸碱腐蚀等,且前期投资较大,目标产物的选择性还需进一步优化,目前国内仅个别公司实现量产。

1.4 其他工艺

HAN 等^[76]在研究 LiFSI 用于非水相导电锂盐时,合成过程采用中间物质 HCISi 为原料,通过 SbF_3 氟化 HCISi 得到了 HFSI, HFSI 再与 K_2CO_3 在乙腈中发生中和反应得到了 KFSI,然后 KFSI 与 LiBF_4 在碳酸二甲酯中进行离子交换得到 LiFSI,最后重结晶得到无溶剂的白色流动粉末 LiFSI。该法安全性高,且以 KFSI 为锂化的初始原料,能够避免产生酸性气体和水副产物,为获得高纯度与高品质的 LiFSI 提供了可能。

多氟多新材料股份有限公司提出“一锅法”制备 LiFSI 的方法^[77],即以尿素、 LiF 、 SO_3 为原料,在无水 HF 液体中反应。与传统的“三步法”相比,

该路线工艺流程极大地缩短, 具有高效、简单、“三废”少的特点。缺点在于该反应以无水 HF 为溶剂, 需要过量的无水 HF 液体以促进反应的进行及提高反应收率, 给操作环境和后处理增加了困难。

在众多合成 LiFSI 的工艺中, 每个工艺都有自己的优劣势, 需要综合考虑各个方面(副反应、“三废”处理、成本等)。在 HCISI 的合成中, FSO_3H 路线是转化率相对最高的, 而且原料便宜, 是大部分工业生产选择的路径; 氟化过程中, 工业上选择 HF 居多, 其相对廉价且氟化效率较好, 但存在设备要求高、对操作者乃至整个厂区的安全性威胁大等弊端, 而 KF 比其他氟化剂毒性很低, 转化成 KFSI 时可有效避免锂化产生难以除去的水; 锂化过程的锂源可分碱性锂类、卤素锂类、有机锂类、其他锂类等, 选择不同的锂类导致后续 LiFSI 产品获得的方法不同, 产品品质不同。

2 结束语与展望

在“双碳”战略的布局下, 中国对清洁能源和新能源汽车产业的扶持力度加大, 出台了系列政策和规划。各级政府积极响应并落实, 近年来, 新能源汽车市场快速增长以及储能应用的需求大量扩张, 对高性能电池材料的需求越来越大。LiFSI 作为锂电池电解质的关键材料, 由于出色的性能, 其需求逐渐增大, 这也为其工艺的优化和升级提供了动力。

中国 LiFSI 的发展相对落后, 大部分工艺是攻克已有的路线, 如氯化部分的已经工业化的 FSO_3H 路线、氟化过程的 HF 氟化、后续锂化部分碱性锂源与卤素锂源的选择。目前, LiFSI 的合成工艺可大致分“三步法”和“两步法”, “三步法”发展较早, 相对成熟, 是目前工业化使用最多的路线, 但其仍存在很多问题, 如氯化过程涉及太多的危化品原料, 对环境保护和安全储运不利, 同时副产的酸性废气需要额外处理, 成本高; 国内生成以 HF 氟化路线为主, 但 HF 带来的高储运和高设备成本、人身安全以及环境问题是不可避免的。国外氟化则采用固体氟化剂居多, 如 KF、 NH_4F 等, 虽氟化效率有所降低, 但在环境与安全上占据巨大的优势。综合对比, “两步法”的优势是避免了氯化过程, 极大地缓解了前述的安全、成本以及危废问题, 满足了整个化工行业乃至国家发展对环境保护的要求, 是未来 LiFSI 工艺发展的主流。但是, “两步法”的技术开发成本高、产品收率不稳定, 且反应设备成本高, 未来可优化提升的空间大。日本作为最早工业化生产 LiFSI 的国家, 对 LiFSI 的提纯、质量控制和下游应用等方面具有深入的研究和开

发, 中国 LiFSI 的纯度与其仍有一定的差距, 需不断创新, 打破技术壁垒, 追赶并实现品质上的超越。

近年来, 国内有多家企业生产 LiFSI, LiFSI 的相关专利也激增, 提出了具有创新性的合成路线, 如氯化原料的变化、氟化剂的创新设计、锂源的创新设计等。一些路线提供了较好的工艺优化方向, 为后续工艺创新提供了指导, 但部分路线脱离了工业化的实际应用, 无法实现量产。未来在 LiFSI 的工艺优化上, 无论国内外, 都应在优化工艺路线降低成本的同时, 更多地关注产品的品质, 以产品指标溯源工艺, 实现品质与工艺的双重提升。

后续 LiFSI 的工艺优化改进方向如下: (1) 合成顺序调整^[73,78]。LiFSI 常规合成采用的工艺顺序如上所述: 即先合成 HCISI, 然后进行氟化, 最后进行锂化, 锂化在最后一步中通常决定产品的品质, 常用的锂化手段是用锂盐与含 FSI 的盐进行中和或者复分解反应, 以达到离子交换的目的。该法能够取得较好的转化率, 但通常会引入较多的杂质, 为后续提纯带来困难, 因此锂化过程与产品的品质紧密关联。可将锂化过程提前, 在进行氟化过程之前将锂引入分子结构中, 如氨基锂、氟磺酰亚胺锂、双三甲基硅基氨基锂 (LiHMDS) 等类似的物质 (图 8), 这些含锂的物质与带有氟磺酰基团的物质进行反应, 得到的 LiFSI 含有较少的杂质, 具有较高的品质。

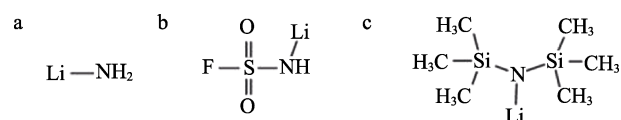


图 8 部分氮源的结构式: 氨基锂 (a); 氟磺酰亚胺锂 (b); 双三甲基硅基氨基锂 (c)

Fig. 8 Structural formula of partial ammonia source: Lithium amino (a); Lithium fluorosulfonimide (b); Di-trimethylsilylamine lithium (c)

(2) 硅氮烷的设计^[79]。硅氮烷的结构中心为 N 原子, 且硅氮键相对容易断裂, 因此可选择作为氮源的主体结构, 通过设计功能化硅氮烷, 然后与 SO_2F_2 或 SO_2Cl_2 进行反应, 得到 HCISI 或 HFSI, 甚至直接得到 LiFSI。硅氮烷的设计可以分为 2 个方向: 一是反应后的氟硅/氯硅副产物可以通过与氨气反应重新得到硅氮烷; 二是生成的氟硅/氯硅副产物是有用的氟硅单体或氯硅单体, 可以用作有机硅材料的单体, 进而提高整个工艺的附加值和经济效益。

(3) 氟化过程的设计。氟化是决定 LiFSI 收率高低的一个重要过程, 由于产物分子带有 2 个 F 原子, 使得氟化产物多样化, 单氟、双氟产物都有可能出现, 如何保证氟化效率是氟化过程的关键。开

发氟化效率高的氟化剂,对提升产物最终收率也至关重要。当取代基的空间位阻较小、供电性处于中等强度时,其空间位阻与供电性能(提供电子对——路易斯碱)达到最优匹配,这样的结构对于氟化剂的氟化效果可达到最优状态,这也为氟化剂的设计提供了新的方向。

随着 LiFSI 市场的大门被打开,一些非能源企业逐步进入该领域,导致近年来 LiFSI 的供给量增大,产品品质也出现较大的差异,进而导致价格下跌。企业为压缩成本,难以保证产品的品质,因此需进一步规范行业标准,提升锂盐产品品质,进而推动 LiFSI 的发展,展现 LiFSI 在锂电池中的独特优势,最终促进新能源领域的进一步发展。

参考文献:

- [1] LIU X L (柳卸林), YANG P P (杨培培), DING X C (丁雪辰). Development of China's new energy vehicle industry under the central-local government policy synergy: The perspective of innovation ecosystem[J]. China Soft Science (中国软科学), 2023, 11: 38-53.
- [2] SPRINGEL K. Network externality and subsidy structure in two-sided markets: Evidence from electric vehicle incentives[J]. American Economic Journal: Economic policy, 2021, 13(4): 393-432.
- [3] WANG H B (王海波), LIN H (林虹), SONG W L (宋文龙), *et al.* Operation of China's battery industry in the first half of 2024[J]. Battery Bimonthly (电池), 2024, 54(4): 445-449.
- [4] LI C X (李成鑫). Analysis of the ownership status and development trend of new energy vehicle in China[J]. Automobile Applied Technology (汽车实用技术), 2024, 49(4): 8-12.
- [5] YU X S (余雪松). China's lithium-ion battery market pattern has become stable[J]. Advanced Materials Industry (新材料产业), 2019, 9: 9-14.
- [6] LIN Z F Y (林中飞雨), FU X B (伏旭斌). Lithium ion battery industry status and development prospects[J]. Mechanical & Electrical Technology (机电技术), 2024, 3: 8-12, 68.
- [7] ZHANG H, LI C, ESHETU G G, *et al.* From solid-solution electrodes and the rocking-chair concept to today's batteries[J]. Angew Chem Int Ed Engl, 2020, 59(2): 534-538.
- [8] ZHANG J Y (张嘉玉), LEI Y (雷英), LI Y L (李颜利). Effects of fluorinated benzonitrile additives on performance of lithium ion batteries[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2022, 39(4): 783-789.
- [9] SPOTTE-SMITH E W C, PETROCELLI T B, PATEL H D, *et al.* Elementary decomposition mechanisms of lithium hexafluorophosphate in battery electrolytes and interphases[J]. ACS Energy Letters, 2022, 8(1): 347-355.
- [10] KRAUSE L J, LAMANNA W, SUMMERFIELD J, *et al.* Corrosion of aluminum at high voltages in non-aqueous electrolytes containing perfluoroalkylsulfonyl imides; New lithium salts for lithium-ion cells[J]. J Power Sources, 1997, 68(2): 320-325.
- [11] KITA F, KAWAKAMI A, NIE J, *et al.* On the characteristics of electrolytes with new lithium imide salts[J]. J Power Sources, 1997, 68(2): 307-310.
- [12] XIAO Y L, HAN B, ZENG Y, *et al.* New lithium salt forms interphases suppressing both Li dendrite and polysulfide shuttling[J]. Advanced Energy Materials, 2020, 10(14): 1903937.
- [13] BROSZKIEWICZ M, BRZOZOWSKI B, TRZECIAK T, *et al.* Imidazole-based lithium salt LiHDI as a solid electrolyte interphase-stabilising additive for lithium-conducting electrolytes[J]. Molecules, 2024, 29(4): 804.
- [14] DOMINEY L A, KOCH V R, BLAKLEY T J. Thermally stable lithium-salts for polymer electrolytes[J]. Electrochim Acta, 1992, 37(9): 1551-1554.
- [15] BARTHEL J, WUHR M, BUESTRICH R, *et al.* New class of electrochemically and thermally stable lithium-salts for lithium battery electrolytes. 1. Synthesis and properties of lithium bis 1,2-benzenediolato(2-)-O,O' borate[J]. J Electrochem Soc, 1995, 142(8): 2527-2531.
- [16] XU K, ZHANG S S, JOW T R, *et al.* LiBOB as salt for lithium-ion batteries-A possible solution for high temperature operation[J]. Electrochem Solid State Lett, 2002, 5(1): A26-A29.
- [17] SASAKI Y, HANDA M, SEKIYA S, *et al.* Application to lithium battery electrolyte of lithium chelate compound with boron[J]. J Power Sources, 2001, 97/98: 561-565.
- [18] XU K, ZHANG S S, LEE U, *et al.* LiBOB: Is it an alternative salt for lithium ion chemistry?[J]. J Power Sources, 2005, 146(1/2): 79-85.
- [19] TAKAHASHI M, TSUJIOKA S, KAWABATA W, *et al.* Properties of trifluoromethylated lithium borates for lithium-ion battery electrolytes[J]. Journal of Physics: Energy, 2022, 5(1): 14003.
- [20] XU M Q, XIAO A, LI W S, *et al.* Investigation of lithium tetrafluorooxalatophosphate LiPF₄(C₂O₄) as a lithium-ion battery electrolyte for elevated temperature performance[J]. J Electrochem Soc, 2010, 157(1): A115-A120.
- [21] EBERWEIN M, SCHIMID A, SCHIMID M, *et al.* Synthesis and electrochemical properties of some lithium chelatophosphates[J]. J Electrochem Soc, 2003, 150(7): A994-A999.
- [22] SCHMIDT M A, HEIDER U, KUEHER A, *et al.* Lithium fluoroalkylphosphates: A new class of conducting salts for electrolytes for high energy lithium-ion batteries[J]. J Power Sources, 2001, 97/98: 557-560.
- [23] LI L S, XU G J, ZHANG S H, *et al.* Highly fluorinated Al-centered lithium salt boosting the interfacial compatibility of Li-metal batteries[J]. ACS Energy Letters, 2022, 7(2): 591-598.
- [24] HU F B (胡锋波). Synthesis and characterization of bis(fluoro-based sulfonyl)imides and their salts[D]. Hangzhou: Zhejiang University (浙江大学), 2012.
- [25] APPEL R, EISENHAEUER G. Synthesis of imidodisulfate fluoride, HN(SO₂F)₂[J]. Chem Ber, 1962, 95: 246-248.
- [26] ARMAND M B, MOURSIL F E K C E. Bisperhalogenoacyl or sulfonyl-imides of alkali metals, their solid solutions with plastic materials and their use to the constitution of conductor elements for electrochemical generators: US4505997[P]. 1985-03-19.
- [27] XUE L X, DESMARTEAU D D, PENNINGTON W T. Perfectly staggered and twisted difluoromethylene groups in perfluoroalkyl chains: Structure of M[C₄F₆SO₂NSO₂C₄F₉] (M=Na, K)[J]. Angew Chem-Int Edit, 1997, 36(12): 1331-1333.
- [28] HAN H B (韩鸿波). Alkali salts and ionic liquids based on fluorosulfonyl imide: Synthesis, characterization, and their application in Li-ion batteries[D]. Wuhan: Huazhong University of Science & Technology (华中科技大学), 2012.
- [29] YOUNESI R, VEITH G M, JOHANSSON P, *et al.* Lithium salts for advanced lithium batteries: Li-metal, Li-O₂, and Li-S[J]. Energy & Environmental Science, 2015, 8(7): 1905-1922.
- [30] XU G J, SHANGGUAN X H, DONG S M, *et al.* Formulation of blended-lithium-salt electrolytes for lithium batteries[J]. Angew Chem Int Ed Engl, 2020, 59(9): 3400-3415.
- [31] ZENG S W (曾双威). Study on the synthesis of bis(fluorosulfonyl) imide and the corrosion behavior of its electrolyte to aluminum foil[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology (兰州理工大学), 2020.
- [32] SONG Z Y, WANG X X, WU H, *et al.* Bis(fluorosulfonyl) imide-based electrolyte for rechargeable lithium batteries: A perspective[J]. Journal of Power Sources Advances, 2022, 14: 100088.
- [33] ZHANG T Q (张铜奇). Research progress on the synthesis and application of lithium bis(fluorosulfonyl)imide[J]. Chemical Engineering Design Communications (化工设计通讯), 2020, 46(1): 140-141.
- [34] APPEL R, BECKEGOEHRING M, EISENHAEUER G, *et al.* Imidobisschwefelsäurechlorid[J]. European Journal of Inorganic Chemistry, 1962, 95(3): 625-626.
- [35] APPEL R, EISENHAEUER G. Über die reaktion von chloresulfonylisocyanat mit chloreschwefelsäure. Eine neue synthese

- des imidobisschwefelsäurechlorids[J]. European Journal of Inorganic Chemistry, 1962, 95(7): 1753-1755.
- [36] BERAN M, PRIHODA J. A new method of the preparation of imido-bis(sulfuric acid) dihalogenide, (F, Cl), and the potassium salt of imido-bis(sulfuric acid) difluoride[J]. Z Anorg Allg Chem, 2005, 631(1): 55-59.
- [37] YASUNORI O, KAZUO T, SHINHEI S. Sulfonyl imide salt and its preparation method: WO2009123328A1[P]. 2009-10-08.
- [38] XUE F (薛飞), YE Z S (叶志松), LI Y (李越), *et al.* A method for the preparation of lithium difluoride sulfonylimide: CN114956017A[P]. 2022-08-30.
- [39] YUE M (岳敏), YU Y (余意), HU X B (胡向兵). Lithium difluoride sulfonylimide and a preparation method and application thereof: CN113511639A[P]. 2021-10-19.
- [40] HE L (何立), YUAN Y L (袁云龙), YANG D (杨东). A method for the preparation of lithium difluoride sulfonylimide: CN106241757A[P]. 2016-10-26.
- [41] QIU S Q (丘善棋). Development of lithium bis(fluorosulfonyl)imide [J]. Organo-Fluorine Industry (有机氟化工), 2021(2): 13-17.
- [42] JOLLY W L. Inorganic Syntheses[M]. New York: McGraw-Hill, Inc, 1968: 138- 143.
- [43] KRUMM B, VIJ A, KIRCHMEIER R L, *et al.* Synthesis of poly- and the first perfluoroalkyl-N(SO₂F)₂ derivatives: Improved methods for the preparation of XN(SO₂F)₂ (X=H, Cl) and single-crystal diffraction studies of HN(SO₂F)₂, HN(SO₂F)₂, and CF₃CH₂N(SO₂F)₂[J]. Inorganic Chemistry, 1998, 37(24): 6295-6303.
- [44] CHEN X J (陈晓军), LIU Y T (刘雅婷), CHEN W L (陈文礼). A method for preparing a difluoride sulfonylimide salt: CN106430129A[P]. 2017-02-22.
- [45] ZHAO Z P (赵之朋), WANG D L (王德楼), RAN S L (冉升亮), *et al.* Application of catalyst in the synthesis of potassium bis(fluorosulfonyl)imide[J]. Shandong Chemical Industry (山东化工), 2023, 52(18): 208-210.
- [46] ZHANG P (张鹏), HAN W F (韩文锋), ZHANG M M (张苗苗). A fluorinating agent for fluoridation of diclosulfonylimide, a preparation method thereof, and application thereof: CN114195832A[P]. 2022-03-18.
- [47] PATEL C, ANDRÉ-JOYAU E, LEITCH J A, *et al.* Fluorochemicals from fluorspar *via* a phosphate-enabled mechanochemical process that bypasses HF[J]. Science, 2023, 381(6655): 302-306.
- [48] YANG Z Y (杨志勇), LI W F (李伟锋), CAO N (曹娜), *et al.* A preparation method for lithium difluorosulfonylimide: CN11324781B[P]. 2021-09-24.
- [49] ZHANG Z P (张照坡), YAN C S (闫春生), YANG H C (杨华春), *et al.* A preparation method for lithium difluorosulfonylimide: CN114560452A[P]. 2022-05-31.
- [50] YANG H C (杨华春), ZHANG Z P (张照坡), ZHANG M L (张梦蕾), *et al.* A preparation method for lithium difluorosulfonylimide: CN117208862A[P]. 2023-12-12.
- [51] LI L Y (李凌云), XUE X J (薛旭金), SI T F (司腾飞), *et al.* A preparation method for lithium difluorosulfonylimide: CN116514077A[P]. 2023-08-01.
- [52] BERAN M, PŘÍHODA J, ŽÁK Z, *et al.* A new route to the syntheses of alkali metal bis(fluorosulfonyl)imides: Crystal structure of LiN(SO₂F)₂[J]. Polyhedron, 2006, 25(6): 1292-1298.
- [53] LIU Z G (刘振国), ZHENG Z T (郑仲天), CEHN S Y (陈思宇), *et al.* A lithium difluorosulfonylimide composition and a preparation method thereof: CN116495711A[P]. 2023-07-28.
- [54] ZHANG S J (张尚军), GAO N (高楠), ZHENG Z T (郑仲天), *et al.* A preparation method for lithium difluorosulfonylimide: CN117069076A[P]. 2023-11-17.
- [55] ZENG X Q (曾学强), CHENG S C (程思聪), GAO J (高俊), *et al.* Lithium difluorosulfonylimide and method for purifying lithium difluorosulfonylimide: CN117246982A[P]. 2023-12-19.
- [56] WU G D (吴国栋), LI W F (李伟锋), ZHANG L Y (张丽亚), *et al.* A method for preparing difluorosulfonylimide: CN109734062A[P]. 2019-05-10.
- [57] JIANG X Y (江向阳), WU S H (吾石华), ZHANG G X (张国鑫). A method for preparing lithium bis (fluorosulfonyl) imide salt using fluorosulfonic acid as the raw material: CN115321498B[P]. 2022-11-11.
- [58] CHENG Z L (程章磊), LIU S Y (刘四耀), ZENG Y (曾瑜). A preparation method for lithium difluorosulfonylimide: CN115159479A[P]. 2022-10-11.
- [59] FAN Z M (范中明), SHEN D Z (沈德智), WANG X C (王绪翠). A process for preparing lithium difluorosulfonylimide: CN114804043A[P]. 2022-07-29.
- [60] JIN G F (金国范), JIN F (金峰), WANG K (王凯), *et al.* A method for the synthesis of lithium difluorosulfonylimide by using hydrazine: CN105947999A[P]. 2016-09-21.
- [61] JIN G F (金国范), JIN F (金峰), WANG K (王凯). A preparation method for lithium difluorosulfonylimide: CN105858626A[P]. 2016-08-17.
- [62] JIN G F (金国范), JIN F (金峰), WANG K (王凯), *et al.* A method for the synthesis of lithium difluorosulfonylimide by using phthalimide: CN105923614A[P]. 2016-09-07.
- [63] JIN G F (金国范), JIN F (金峰), WANG K (王凯), *et al.* A method for the synthesis of lithium difluorosulfonylimide by using hydroxyl ammonia: CN105948001A[P]. 2016-09-21.
- [64] JIANG Y G (蒋玉贵), XI S J (郗少杰), YANG X K (杨献奎), *et al.* A preparation method for difluorosulfonylimine and lithium difluorosulfonylimine: CN106365132A[P]. 2017-02-01.
- [65] TAKATO M. Method for manufacturing imide compounds: WO2010/140580[P]. 2010-12-09.
- [66] JIANG X (蒋雄). Bis(fluorosulfonyl)imide ionic liquid and bis(fluorosulfonyl) lithium imide: CN115140716A[P]. 2022-10-04.
- [67] ZHAO J W (赵经纬), XIN Y (信勇), SUN A L (孙安乐). A preparation method for lithium difluorosulfonylimide: CN108946686A[P]. 2018-12-07.
- [68] CAO W B (曹文兵). A preparation method for lithium difluorosulfonylimide: CN110921640A[P]. 2020-03-27.
- [69] LIU T (刘涛), CAO W B (曹文兵), XU H (徐海). A preparation method for co-producing dichlorosulfonylimide and lithium difluorosulfonylimide: CN111099566A[P]. 2020-05-05.
- [70] CHENG S C (程思聪), HUANG Q S (黄起森). Lithium difluorosulfonylimide, preparation method, electrolyte and secondary battery thereof: CN114348978[P]. 2022-04-15.
- [71] MU D Y (慕灯友), CHEN H L (陈洪龙), CHEN X C (陈新春), *et al.* A preparation method of difluorosulfonylimide: CN107986248A[P]. 2017-05-04.
- [72] YANG W L (杨伟领), LU L (卢磊), SONG F (宋芬). Preparation method of lithium difluorosulfonylimide: CN111620315[P]. 2020-09-04.
- [73] Dongying Lingshi Technology Consulting Co., Ltd.. A preparation method of difluorosulfonylimide salt: CN115557475A[P]. 2023-01-03.
- [74] LUO Q (罗乾), GONG M J (巩梦洁). A preparation method for lithium difluorosulfonylimide: WO2018/201711A1[P]. 2018-11-08.
- [75] ZUO W X (左卫雄), LIU Y N (刘雅妮), SUN H B (孙宏滨). A method for highly selective synthesis of difluorosulfonylimide and its application: CN115535974A[P]. 2022-12-30.
- [76] HAN H B, ZHOU S S, ZHANG D J, *et al.* Lithium bis(fluorosulfonyl)imide (LiFSI) as conducting salt for nonaqueous liquid electrolytes for lithium-ion batteries: Physicochemical and electrochemical properties[J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(7): 3623-3632.
- [77] LI Y F (李云峰), YANG H C (杨华春), GUO W (郭琬), *et al.* A preparation method for lithium difluorosulfonylimide: CN114014280B[P]. 2023-10-03.
- [78] ZHANG X X (张晓行), LIU H G (刘红光), YE X M (叶学梅), *et al.* A preparation method for lithium difluorosulfonylimide: CN103524387A[P]. 2014-01-22.
- [79] ZHANG Q H (张庆华), CHEN M Z (陈明洲), ZHAN X L (詹晓力). A clean and waste free method for preparing lithium difluorosulfonylimide: CN116654882A[P]. 2023-08-29.