(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0160579
(43) 공개일자 2024년11월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 21/086 (2006.01) *H01M 10/0568* (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01)
(52) CPC특허분류
C01B 21/086 (2013.01)
H01M 10/0568 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7029694
(22) 출원일자(국제) 2023년03월13일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년09월03일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2023/056317
(87) 국제공개번호 WO 2023/174852
국제공개일자 2023년09월21일
(30) 우선권주장
22305321.6 2022년03월18일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
스페셜티 오퍼레이션스 프랑스
프랑스 69003 리옹 임메블르 실렉스 2 솔베이 뤼 데 뀌하씨에 9
(72) 발명자
드리앙 엘리
프랑스 69190 생-퐁 아브뉘 데 프레레 페레 85
마리옹 필리쁘
프랑스 69190 생-퐁 아브뉘 데 프레레 페레 85
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **비스(플루오로설포닐)이미드 염을 제조하기 위한 공정**

(57) 요 약

본 발명은 비스(플루오로설포닐)이미드, 바람직하게는 리튬 비(플루오로설포닐)이미드(LiFSI)의 염을 제조하기 위한 공정에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류
H01M 4/525 (2013.01)
Y02E 60/10 (2020.08)

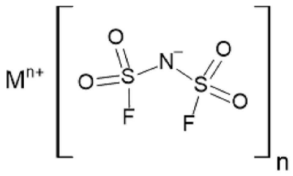
명 세 서

청구범위

청구항 1

적어도 하나의 유기 비양성자성 용매 및 하기 화학식 I로 표현되는 적어도 하나의 비스(플루오로설포닐)이미드 염을 포함하는 용액[용액(S1)]을 제조하기 위한 방법으로서,

[화학식 I]



[식 중, M^{n+}은 금속 양이온을 나타내고,

n은 1 내지 4의 정수임]

상기 방법은,

(A) HFSI, 적어도 하나의 비양성자성 유기 용매[용매(S)] 및 적어도 하나의 알칼리 금속 화합물[화합물(AM)]을 접촉시켜 반응 혼합물을 제공하는 단계, 및

(B) 분자체를 통해 또는 증류를 통해 상기 반응 혼합물에 존재하는 임의의 물을 제거하여 상기 용액(S1)을 제공하는 단계를 포함하고;

여기서 단계 (A) 및 (B)는 동시에 수행되는, 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 금속 양이온 M^{n+}은 알칼리 금속 양이온이고, 바람직하게는 Na, Li, K, Rb, 및 Cs로부터 선택되는, 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 화합물(AM)은 다음을 포함하는, 더욱 바람직하게는 다음으로 이루어지는 군으로부터 선택되는, 방법: LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH, $LiOH.H_2O$, $NaOH.H_2O$, $KOH.H_2O$, $RbOH.H_2O$, $CsOH.H_2O$, Li_2CO_3, Na_2CO_3, K_2CO_3, Rb_2CO_3, Cs_2CO_3, $LiHCO_3$, $NaHCO_3$, $KHCO_3$, $RbHCO_3$ 및 $CsHCO_3$.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 화합물(AM)의 양은 HFSI의 1 mol당 1 mol 내지 10 mol, 바람직하게는 1 mol 내지 5 mol인, 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 용매(S)는 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, γ-부티로락톤, γ-발레로락톤, 디메톡시메탄, 1,2-디메톡시에탄, 테트라하이드로푸란, 2-메틸테트라하이드로푸란, 1,3-디옥산, 4-메틸-1,3-디옥솔란, 메틸 포르메이트, 메틸 아세테이트, 메틸 프로피오네이트, 디메틸 카보네이트, 에틸 메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 설폴란, 3-메틸설폴란, 디메틸설폭사이드, N,N-디메틸포름아미드, N-메틸 옥사졸리디논, 아세토니트릴, 발레로니트릴, 벤조니트릴, 에틸 아세테이트, 이소프로필 아세테이트, n-부틸 아세테이트, 니트로메탄 및 니트로벤젠을 포함하는 군에서 선택되는, 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (A) 및 단계 (B) 각각은

- -10℃ 내지 40℃의 온도에서; 및/또는

- 1 mbar 내지 1 bar의 압력에서 수행되는, 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 용액(S1)은 용액의 총 중량을 기준으로 5 내지 70 중량%의 상기 화학식 I의 염을 포함하는, 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

- 화학식 I에서, Mn^+는 Li^+이고 n은 1이고,

- 상기 적어도 하나의 화합물(AM)은 리튬 화합물[화합물(AM-L)]이며, 바람직하게는 다음을 포함하는, 더욱 바람직하게는 다음으로 이루어지는 군으로부터 선택되는, 방법: LiOH, $LiOH.H_2O$, Li_2CO_3, $LiHCO_3$.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (B)에서, 물 및 상기 용매(S)의 적어도 일부는 혼합물[혼합물(M2)]과 동일한 시기에 제거되는, 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 혼합물(M2)은 공비혼합물(azeotrope)이고, 단계 (B)는 공비 증류를 통해 수행되는, 방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 방법은,

적어도 하나의 비양성자성 유기 용매[용매(S)] 및 적어도 하나의 알칼리 금속 화합물[화합물(AM)]을 제공하는 단계 (A-i);

공비 증류를 통해 임의의 물을 제거하는 단계 (A-ii);

수소 비스(플루오로설포닐)이미드[HFSI]를 첨가하여 혼합물(M1)을 제공하는 단계 (A-iii); 및

상기 혼합물(M1)에 존재하는 임의의 물을 제거하여 상기 용액(S1)을 제공하는 단계 (B)를 포함하고;

여기서 단계 (A-iii) 및 (B)는 동시에 수행되는, 방법.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 방법은 단계 (B) 이후

- 용액(S1)으로부터 임의의 불순물 및/또는 화합물(AM)을 제거하는 적어도 하나의 단계 (C); 및/또는

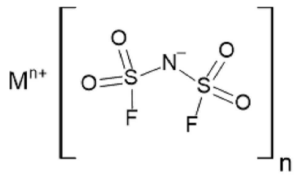
- 상기 용매(S)의 추가량을 첨가하는 단계 (D); 및/또는

- 상기 혼합물(M2)로부터 용매(S)의 적어도 일부를 회수하는 단계 (E)에 이어서, 선택적으로 상기 회수된 용매(S)를 혼합물(M1)에 공급하는 단계 (F)를 포함하는, 방법.

청구항 13

적어도 하나의 유기 비양성자성 용매, 하기 화학식 I로 표현되는 적어도 하나의 비스(플루오로설포닐)이미드 염 및 칼-피셔(Karl-Fischer) 분석에 의해 측정된 바와 같은 100 ppm 미만의 물을 포함하는 용액(S1):

[화학식 I]



[식 중, M^{n+}는 금속 양이온을 나타내고,

n은 1 내지 4의 정수임].

청구항 14

제13항에 있어서, 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 수득될 수 있는 용액(S1).

청구항 15

제13항 또는 제14항에 따른 용액(S1)의 비수성 배터리 전해질에서의 용도.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] **관련 출원에 대한 참조**

[0002] 본 출원은 2022년 3월 18일에 Nr 22305321.6로 출원된 기존 유럽 특허 출원에 대한 우선권을 주장하며, 이 출원의 전체 내용은 모든 목적을 위해 본원에 참고로 포함된다.

[0003] **기술분야**

[0004] 본 발명은 비스(플루오로설포닐)이미드, 바람직하게는 리튬 비(플루오로설포닐)이미드(LiFSI)의 염을 제조하기 위한 공정에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0005] 비스(플루오로설포닐)이미드 및 이의 염, 구체적으로는 비스(플루오로설포닐)이미드의 리튬 염(LiFSI)은 배터리 전해질을 포함한 다양한 기술 분야에서 유용한 화합물이다.

[0006] 비스(플루오로설포닐)이미드의 알칼리 금속염을 제조하기 위한 여러 방법 및 공정이 현재 개발 중에 있으며, 문헌 및 특허 문헌에 기재되어 있다.

[0007] 기재된 다양한 기술 중에서 대부분은 용매에서 플루오르화제와의 플루오르화 반응을 사용한다. 예를 들어, **US 2019/0292054**(Nippon Shokubai Co., Ltd.)는 카보네이트 용매, 고리형 에테르 용매, 분자에 둘 이상의 산소 원자를 갖는 선형 에테르 용매, 고리형 에스테르 용매, 설폰란 용매, N,N-디메틸 포름아미드, 디메틸 설폭사이드 및 N-메틸 옥사졸리디논으로부터 선택된 유기 용매를 함유하는 반응 용액에서 비스(플루오로설포닐)이미드와 알칼리 금속 화합물을 반응시키는 것을 포함하는 비스(플루오로설포닐)이미드의 알칼리 금속염을 제조하기 위한 방법을 개시한다.

[0008] **EP 3825278**(Shanghai Rolechem Co., Ltd.)은 비스(플루오로설포닐)이미드 및 $M^{+}_{n}X^{n-}$로부터 비스(플루오로설포닐)이미드 염을 제조하기 위한 방법을 개시하는데, 여기서 M은 Li, Na, K, Rb 및 Cs로부터 선택되고; X는 B, O, N, P 및 Si 중 적어도 하나의 원소를 포함하는 음이온이고, n은 2 이상이며; 여기서 두 성분은 비수성 용매에 혼합되고 반응되고, 이어서 후처리(예를 들어, 여과, 진공 농축 및 부용매 중의 재결정화)가 수행되어 최종 산물이 수득된다.

[0009] **US 10,505,228**(Synthio Chemicals, LLC.)은 비수성 용매, 흡습성 금속염 및 물을 포함하는 액체 용액으로부터 물을 제거하기 위한 방법을 개시한다. 더욱 구체적으로는, 상기 방법은 하기 성분을 혼합하는 것을 포함한다: (i) 산성 형태의 흡습성 알칼리 금속염 및 제1 용매를 포함하는 액체 용액, (ii) 알칼리 금속 베이스 및 (iii) 비양성자성 전해질 용매. 생성된 혼합물은 물, 제1 용매 또는 이들의 조합을 포함하는 증기를 생성한다.

이어서, 혼합물로부터 증기를 제거하여 물의 양을 감소시킴으로써 비양성자성 전해질 용액을 생성한다. 알칼리 금속 베이스는 전형적으로 알칼리 금속 카보네이트, 알칼리 금속 하이드록사이드, 알칼리 금속 비카보네이트 또는 이들의 조합을 포함한다. 예시적인 리튬 베이스는 리튬 하이드록사이드, 리튬 카보네이트, 리튬 비카보네이트 및 이들의 조합을 포함한다. US 10,505,228의 실시예 3은 다량의 물에서 HFSI와 리튬 카보네이트 사이의 반응을 개시한다.

[0010] 상기 특허에 개시된 공정에서, 중화 및 증류 또는 건조 단계가 후속 단계로서 개시되어 있다. 결과적으로, 공정 중에 반응 매질 내 수분 함량이 상대적으로 높을 수 있으며, 중화 단계가 끝날 때 높게 유지되어 FSI 부산물을 생성할 수 있다. 또한, 전체 공정은 오랜 시간을 필요로 한다.

발명의 내용

[0011] 본 출원인은 낮은 수분 함량을 특징으로 하는 고순도의 비스(플루오로설포닐)이미드 염의 용액을 제조하기 위한 방법을 개발해야 하는 문제에 직면하였다.

[0012] 본 출원인은 또한 고순도의 비스(플루오로설포닐)이미드 염이 수득되고 정제후 단계(들)의 필요성이 제한되도록 FSI 부산물의 형성을 제한하거나 또한 회피할 수 있는 방법을 개발해야 하는 문제에 직면하였다.

[0013] 위의 기술적 문제에 직면하여, 본 출원인은 놀랍게도 중화 단계 이전 및 중화 단계 중에 물의 농도를 매우 낮게 유지하여 원치 않는 FSI 부산물의 형성을 제한할 수 있는 방법을 개발하였다.

[0014] 또한, 본 출원인에 의해 개발된 방법은 낮은 에너지 소모를 특징으로 하며, 산업으로의 적용에 적합하다.

[0015] 이에 따라, 제1 구현예에서, 본 발명은 적어도 하나의 유기 비양성자성 용매 및 적어도 하나의 비스(플루오로설포닐)이미드를 포함하는 용액[용액(S1)]을 제조하기 위한 방법에 관한 것이다.

[0016] 본 발명에 따른 독창적인 방법은 유리하게는, 고체 형태보다 취급이 훨씬 용이한 비수성 전해질 제형에 적합한 용매 중의 용액(S1)을 제공한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 본 출원에서,

[0018] - 표현 "~와 ~ 사이에 포함되는"은 한계치를 포함하는 것으로 이해되어야 하고;

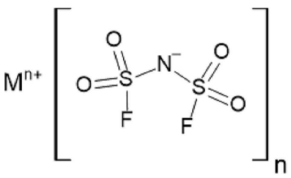
[0019] - 임의의 설명은 특정 구현예와 관련하여 기재되었더라도 본 발명의 다른 구현예에 적용 가능하고 그와 상호교환 가능하고;

[0020] - 요소 또는 구성성분이 언급된 요소 또는 구성성분의 목록에 포함되고/되거나 그로부터 선택되었다고 언급되는 경우, 여기에서 명시적으로 고려되는 관련 구현예에서, 그 요소 또는 구성성분은 개별적으로 언급된 요소 또는 구성성분 중 어느 하나일 수도 있거나, 명시적으로 열거된 요소 또는 구성성분 중 임의의 둘 이상으로 구성되는 군으로부터 선택될 수도 있다는 것을 이해해야 하고; 요소 또는 구성성분의 목록에 언급된 임의의 요소 또는 구성성분은 이러한 목록에서 생략될 수 있고;

[0021] - 종점에 의한 수치 범위의 본원에서의 임의의 언급은 언급된 범위 내에 포함된 모든 숫자뿐만 아니라, 범위의 종점 및 등가물을 포함한다.

[0022] 제1 구현예에서, 본 발명은 적어도 하나의 유기 비양성자성 용매 및 하기 화학식 I로 표현되는 적어도 하나의 비스(플루오로설포닐)이미드 염을 포함하는 용액[용액(S1)]을 제조하기 위한 방법에 관한 것이며,

[0023] [화학식 I]

[0024] 

[0025] [식 중, M^{n+}은 금속 양이온을 나타내고,

[0026] n은 1 내지 4의 정수임]

[0027] 상기 방법은,

[0028] (A) 수소 비스(플루오로설포닐)이미드(HFSI), 적어도 하나의 비양성자성 유기 용매[용매(S)] 및 적어도 하나의 알칼리 금속 화합물[화합물(AM)]을 접촉시켜 반응 혼합물[혼합물(M1)]을 제공하는 단계, 및

[0029] (B) 상기 혼합물(M1)에 존재하는 임의의 물을 제거하여 상기 용액(S1)을 제공하는 단계를 포함하고;

[0030] 여기서 단계 (A) 및 (B)는 동시에 수행된다.

[0031] 바람직하게는, 상기 금속 양이온 M^{n+}은 알칼리 금속 양이온이고, 더욱 바람직하게는 Na, Li, K, Rb, 및 Cs로부터 선택된다. 이들 중에서, Li, Na 및 K가 더욱 바람직하다.

[0032] 바람직하게는, 상기 화합물(AM)은 다음을 포함하는, 더욱 바람직하게는 다음으로 구성되는 군으로부터 선택된다: LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH, $LiOH.H_2O$, $NaOH.H_2O$, $KOH.H_2O$, $RbOH.H_2O$, $CsOH.H_2O$, Li_2CO_3, Na_2CO_3, K_2CO_3, Rb_2CO_3, Cs_2CO_3, $LiHCO_3$, $NaHCO_3$, $KHCO_3$, $RbHCO_3$ 및 $CsHCO_3$. 더욱 바람직하게는, 상기 화합물(AM)은 $LiOH.H_2O$, $NaOH.H_2O$, $KOH.H_2O$, $RbOH.H_2O$, $CsOH.H_2O$, Li_2CO_3, Na_2CO_3, K_2CO_3, Rb_2CO_3 및 Cs_2CO_3으로 구성되는 군으로부터 선택된다. 더욱 더 바람직하게는, 상기 화합물(AM)은 다음으로 구성되는 군으로부터 선택된다: $LiOH.H_2O$ 및 Li_2CO_3.

[0033] 바람직하게는, 상기 화합물(AM)의 양은 HFSI의 1.0 mol 당 약 1.0 mol 내지 약 10 mol, 더욱 바람직하게는 1.0 mol 내지 5.0 mol, 더욱 더 바람직하게는 1.0 mol 내지 2.0 mol, 및 훨씬 더 바람직하게는 1.0 mol 내지 1.5 mol이다.

[0034] 바람직하게는, 상기 용매(S)는 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, γ-부티로락톤, γ-발레로락톤, 디메톡시메탄, 1,2-디메톡시에탄, 테트라하이드로푸란, 2-메틸테트라하이드로푸란, 1,3-디옥산, 4-메틸-1,3-디옥솔란, 메틸 포르메이트, 메틸 아세테이트, 메틸 프로피오네이트, 디메틸 카보네이트, 에틸 메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 설폴란, 3-메틸설폴란, 디메틸설폭사이드, N,N-디메틸포름아미드, N-메틸 옥사졸리디논, 아세토니트릴, 발레로니트릴, 벤조니트릴, 에틸 아세테이트, 이소프로필 아세테이트, n-부틸 아세테이트, 니트로메탄 및 니트로벤젠을 포함하는 군에서 선택된다. 더욱 바람직하게는, 상기 용매(S)는 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, 테트라하이드로푸란, 디메틸 카보네이트, 에틸 메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 에틸 아세테이트, 이소프로필 아세테이트 및 n-부틸 아세테이트로부터 선택되고, 더욱 더 바람직한 용매는 디메틸 카보네이트, 에틸 메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 에틸 아세테이트, 이소프로필 아세테이트 및 n-부틸 아세테이트를 포함한다. 더욱 더 바람직하게는, 상기 용매(S)는 에틸 메틸 카보네이트 및 n-부틸 아세테이트로부터 선택된다.

[0035] 바람직한 측면에 따르면, 상기 용매(S)는 500 ppm 이하, 바람직하게는 250 ppm 이하, 더욱 바람직하게는 100 ppm 이하, 및 더욱 더 바람직하게는 50 ppm 이하의 수분 함량을 갖는다.

[0036] 유리하게는, 단계 (A) 및 단계 (B)는 동일한 온도에서 수행된다.

[0037] 바람직하게는, 단계 (A) 및 단계 (B)는 -10℃ 내지 40℃, 25℃, 더욱 바람직하게는 -5℃ 내지 30℃의 온도에서 수행될 수 있다.

[0038] 유리하게는, 단계 (A) 및 단계 (B)는 동일한 압력에서 수행된다.

[0039] 바람직하게는, 단계 (A) 및 단계 (B)는 1 mbar 내지 1 bar, 더욱 바람직하게는 5 mbar 내지 50 mbar, 및 더욱 더 바람직하게는 10 내지 20 mbar의 압력에서 수행된다.

[0040] 단계 (A) 및 단계 (B)에 필요한 반응 시간은 제한되지 않으며, 반응 규모 및 공정 조건에 따라 달라진다. 당업자는 적용된 공정 조건을 기준으로 반응 시간을 설정하는 법을 이해할 것이다.

[0041] 바람직하게는, 단계 (A) 및 (B) 둘 모두에 대한 반응 시간은 약 10분 내지 48시간이다.

[0042] 유리하게는, 단계 (B)가 끝날 때 수득된 용액(S1)은 용액의 총 중량을 기준으로 5 내지 70 중량%의, 상기 화학식 I의 염을 포함한다.

[0043] 더욱 바람직하게는, 상기 용액(S1)은 10 내지 60 중량%, 예를 들어 15 내지 50 중량%, 20 내지 40 중량% 또는

25 내지 25 중량%의, 상기 화학식 I의 염을 포함한다.

[0044] 유리하게는, 상기 단계 (B)는 분자체를 통해 또는 증류를 통해 수행된다. 더욱 바람직하게는, 상기 증류는 감압 또는 공비 증류 하에 수행된다. 더욱 더 바람직하게는, 공비 증류는 감압 하에 수행된다.

[0045] 단계 (B)는 물만 제거되거나 물 및 상기 용매(S)의 일부가 혼합물[혼합물(M2)]과 동일한 시기에 제거되도록 수행될 수 있다.

[0046] 혼합물(M2)은 물 및 용매(S)를 개별 상으로서 또는 균질 상으로서 포함할 수 있다.

[0047] 바람직하게는, 상기 혼합물(M2)은 공비혼합물(azeotrope)이고, 상기 단계 (B)는 공비 증류에 의해 수행된다.

[0048] 바람직한 구현예에 따르면, 본 발명에 따른 방법은,

[0049] 적어도 하나의 비양성자성 유기 용매[용매(S)] 및 적어도 하나의 알칼리 금속 화합물[화합물(AM)]을 제공하는 단계 (A-i);

[0050] 공비 증류를 통해 임의의 물을 제거하는 단계 (A-ii);

[0051] 수소 비스(플루오로설포닐)이미드[HFSI]를 첨가하여 상기 혼합물(M1)을 제공하는 단계 (A-iii), 및

[0052] 상기 혼합물(M1)에 존재하는 임의의 물을 제거하여 상기 용액(S1)을 제공하는 단계 (B)를 포함하고;

[0053] 여기서 단계 (A-iii) 및 (B)는 동시에 수행된다.

[0054] 선택적으로, 상기 단계 (B) 이후, 용액(S1)으로부터 임의의 불순물 및/또는 화합물(AM)을 제거하는 적어도 하나의 단계 (C)가 수행될 수 있다.

[0055] 이러한 선택적 단계 (C)는 여과와 같은 당업계에 공지된 임의의 방법에 의해 수행될 수 있다.

[0056] 선택적으로, 상기 단계 (B) 이후, 상기 용매(S)의 추가량을 첨가하는 단계 (D)가 수행될 수 있다.

[0057] 유리하게는, 상기 용매(S)의 상기 일부는 상기 혼합물(M2)로부터 회수되고 예를 들어 본 발명의 방법에서 재사용되어, 용매의 총 소모가 감소된다.

[0058] 따라서, 본 구현예에 따르면, 본 발명의 방법은 단계 (B) 이후 혼합물(M2)로부터 용매(S)의 적어도 일부를 회수하는 단계 (E)를 포함한다. 유리하게는, 상기 단계 (E) 이후, 용매 (S)를 혼합물(M1)에 공급하는 단계 (F)가 수행된다.

[0059] 바람직하게는, 단계 (E) 및 선택적으로 단계 (F)는 동시에 수행된다. 또한, 단계 (E) 및 선택적 단계 (F)는 단계 (A) 및 (B)와 동일한 시기에 수행된다.

[0060] 상기 단계 (E)는 예를 들어 건조와 같은 당업계에 공지된 방법에 의해 수행될 수 있다. 더욱 바람직하게는, 상기 건조는 공비혼합물이 제공되는 경우 분자체를 통해 또는 압력-변동 (pressure-swing) 증류를 통해 수행된다.

[0061] 단계 (B) 이후 선택적 단계 (C), (D), (E) 및/또는 (F)를 수행하기 위한 순서는 제한되지 않는다.

[0062] 반응 용기는 바람직하게는 수지, 더욱 바람직하게는 플루오로수지 또는 폴리에틸렌 수지로 제조된다.

[0063] 본 발명의 방법은 배치 모드 또는 연속 또는 반연속 모드에서 수행될 수 있다.

[0064] 바람직한 구현예에 따르면, 본 발명은 적어도 하나의 유기 비양성자성 용매 및 리튬 비스(플루오로설포닐)이미드(LiFSI)를 포함하는 용액[용액(S1^)]을 제조하기 위한 방법에 관한 것으로서, 상기 방법은,

[0065] (A^) HFSI, 적어도 하나의 비양성자성 유기 용매[용매(S)] 및 적어도 하나의 리튬 화합물[화합물(AM-L)]을 접촉시켜 반응 혼합물을 제공하는 단계, 및

[0066] (B^) 상기 반응 혼합물에 존재하는 임의의 물을 제거하여 상기 용액(S1^)을 제공하는 단계를 포함하고,

[0067] 여기서 단계 (A) 및 (B)는 동시에 수행된다.

[0068] 바람직하게는, 상기 화합물(AM-L)은 다음을 포함하는, 더욱 바람직하게는 다음으로 구성되는 군으로부터 선택된다: LiOH, $LiOH.H_2O$, Li_2CO_3, $LiHCO_3$. 더욱 바람직하게는, 상기 화합물(AM-L)은 $LiOH.H_2O$ 및 Li_2CO_3으로 구성되는 군으로부터 선택된다.

[0069] 단계 (A) 및/또는 단계 (B)에 대해 상기에 기재된 모든 공정 조건은 각각 단계 (A^) 및/또는 단계 (B^)에 완전

히 적용된다.

[0070] 유리하게는, 본 발명에 따라 수득된 용액(S1) 및 용액(S1^)은 칼-피셔(Karl-Fischer) 분석에 의해 측정된 바와 같은 100 ppm 미만의 물, 바람직하게는 50 ppm 미만의 물, 및 더욱 바람직하게는 20 ppm 미만의 물을 함유한다.

[0071] 본 발명의 추가 목적은 상기에 정의된 바와 같은 용액(S1)에 관한 것이며, 상기 용액은 적어도 하나의 화학식 I의 염, 상기에 정의된 바와 같은 적어도 하나의 용매(S) 및 칼-피셔 분석에 의해 측정된 바와 같은 100 ppm 미만의 물을 함유한다.

[0072] 바람직한 구현예에 따르면, 적어도 하나의 화학식 I의 염은 비스(플루오로설포닐)이미드의 리튬 염(LiFSI)이다.

[0073] 본 발명의 추가 목적은 상기에 정의된 바와 같은 용액(S1^)에 관한 것이며, 상기 용액은 적어도 하나의 화학식 I의 염, 상기에 정의된 바와 같은 적어도 하나의 용매(S) 및 칼-피셔 분석에 의해 측정된 바와 같은 100 ppm 미만의 물을 함유한다.

[0074] 유리하게는, 용액(S1) 또는 용액(S1^) 중의 상기 LiFSI 염은 다음 중 적어도 하나를 나타낸다,

[0075] - 10,000 ppm 미만, 바람직하게는 5,000 ppm 미만, 더욱 바람직하게는 1,000 ppm 미만, 더욱 바람직하게는 500 ppm 미만, 더욱 바람직하게는 100 ppm 미만, 더욱 바람직하게는 50 ppm 미만, 더욱 바람직하게는 20 ppm 미만, 더욱 바람직하게는 2 ppm 미만의 클로라이드(Cl^-) 함량; 및/또는

[0076] - 10,000 ppm 미만, 바람직하게는 5,000 ppm 미만, 더욱 바람직하게는 1,000 ppm 미만, 더욱 바람직하게는 500 ppm 미만, 더욱 바람직하게는 100 ppm 미만, 더욱 바람직하게는 50 ppm 미만, 더욱 바람직하게는 20 ppm 미만의 플루오라이드(F^-) 함량; 및/또는

[0077] - 30,000 ppm 미만, 바람직하게는 10,000 ppm 미만, 더욱 바람직하게는 5,000 ppm 미만, 더욱 바람직하게는 2 ppm 미만의 설페이트(SO_4^{2-}) 함량; 및/또는

[0078] - 1,000 ppm 미만, 바람직하게는 800 ppm 미만, 더욱 바람직하게는 500 ppm 미만, 더욱 바람직하게는 1 ppm 미만의 철(Fe) 함량; 및/또는

[0079] - 1,000 ppm 미만, 바람직하게는 800 ppm 미만, 더욱 바람직하게는 500 ppm 미만, 더욱 바람직하게는 1 ppm 미만의 크롬(Cr) 함량; 및/또는

[0080] - 1,000 ppm 미만, 바람직하게는 800 ppm 미만, 더욱 바람직하게는 500 ppm 미만, 더욱 바람직하게는 1 ppm 미만의 니켈(Ni) 함량; 및/또는

[0081] - 1,000 ppm 미만, 바람직하게는 100 ppm 미만, 더욱 바람직하게는 10 ppm 미만, 더욱 바람직하게는 1 ppm 미만의 아연(Zn) 함량; 및/또는

[0082] - 1,000 ppm 미만, 바람직하게는 100 ppm 미만, 더욱 바람직하게는 10 ppm 미만, 더욱 바람직하게는 1 ppm 미만의 구리(Cu) 함량; 및/또는

[0083] - 1,000 ppm 미만, 바람직하게는 100 ppm 미만, 더욱 바람직하게는 10 ppm 미만, 더욱 바람직하게는 1 ppm 미만의 비스무트(Bi) 함량; 및/또는

[0084] - 10,000 ppm 미만, 바람직하게는 5,000 ppm 미만, 더욱 바람직하게는 500 ppm 미만, 더욱 바람직하게는 1 ppm 미만의 나트륨(Na+) 함량; 및/또는

[0085] - 10,000 ppm 미만, 바람직하게는 5,000 ppm 미만, 더욱 바람직하게는 500 ppm 미만, 더욱 바람직하게는 1 ppm 미만의 칼륨(K^+) 함량.

[0086] 본 발명의 추가 목적은 상기 용액(S1) 또는 상기 용액(S1^)의 비수성 배터리 전해질 용액 중에서의 용도에 있다.

[0087] 대안적으로, 최종 용도 또는 다른 상황에 의해 요구되는 경우, 고체 LiFSi는 상기 용액(S1) 또는 (S1^)을 적절히 가공처리함으로써 수득될 수 있다.

[0088] 바람직하게는, 상기 가공처리는 농축, 침전, 세척 및 건조와 같은 공지된 방법을 통해 수행된다.

[0089] 본원에 참조로 포함된 임의의 특허, 특허 출원 및 간행물의 개시내용이 용어를 불명확하게 만들 수 있는 정도로

본 출원의 설명과 상충되는 경우, 본 설명이 우선시될 것이다.

[0090] 이제, 본 개시내용은 하기 실시예를 참조하여 더 상세히 설명될 것이며, 이의 목적은 단지 예시적일 뿐 개시내용의 범위를 제한하려는 것이 아니다.

[0091] **실험 섹션**

[0092] 실시예 1 - LiFSI 용액의 제조

[0093] 기계적 교반, 항온조, 온도 프로브, 액체 주입구, 패킹된 PTFE 컬럼, 응축기 및 진공 펌프가 구비된 3구 PTFE 둥근 바닥 플라스크를 글러브백에 넣고 건조 질소 흐름을 공급하였다.

[0094] 플라스크를 에틸 메틸 카보네이트(EMC) 및 $LiOH.H_2O$(LiOH:HFSI 1.2:1 mol)로 가득 채웠다. 응축기의 온도 설정값을 0℃에서 설정하고, 반응 매질은 10℃에서 설정하였다. 이어서, 증류가 관찰될 때까지 압력을 점진적으로 감소시켰다.

[0095] 이어서, HFSI를 1시간 동안 반응 혼합물에 첨가하였다. 증류가 중단되는 경우, 압력을 낮추어 증류 흐름을 유지하였다. 1시간 첨가가 끝날 때 혼합물의 LiFSI 농도는 20 내지 40 중량% 범위이다.

[0096] 이어서, 설정을 대기압으로 하고, 원료를 0.22 마이크론 PTFE 멤브레인에서 여과하여 LiFSI를 함유하는 EMC 여과액을 수득하고, 이를 하기 기술로 분석하였다,

[0097] - 특히 FSI 가수분해에서 발생하는 음이온 불순물(구체적으로는, $NH_2FSO_3^-$, FSO_3^-, SO_4^{2-}, F^-)을 결정하기 위한 이온 크로마토그래피;

[0098] - EMC 가수분해로부터 알코올(구체적으로는, 에탄올 및 메탄올)의 형성을 평가하기 위한 ^{1}H-NMR 및 가스 크로마토그래피;

[0099] - 물 농도를 정량화하기 위한 칼-피셔 방법.