



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년11월14일
(11) 등록번호 10-2729560
(24) 등록일자 2024년11월08일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 21/086 (2006.01) C01D 15/00 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C01B 21/086 (2013.01)
C01D 15/00 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2021-7030742
- (22) 출원일자(국제) 2020년03월17일
심사청구일자 2022년09월22일
- (85) 번역문제출일자 2021년09월24일
- (65) 공개번호 10-2021-0148136
- (43) 공개일자 2021년12월07일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2020/011833
- (87) 국제공개번호 WO 2020/209018
국제공개일자 2020년10월15일
- (30) 우선권주장
JP-P-2019-073655 2019년04월08일 일본(JP)
JP-P-2020-036114 2020년03월03일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌
KR1020180131612 A*
KR1020190084862 A*
WO2017169874 A1*
WO2018097259 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
가부시기가이샤 닛뵙쇼꾸마이
일본국 오오사카후 오오사카시 추오구 고라이바시
4쵸메 1방 1고
- (72) 발명자
신구바라 고지
일본국 5640034 오사카후 스이타시 니시오타비쵸
5-8 가부시기가이샤 닛뵙쇼꾸마이 내
오쿠무라 야스노리
일본국 5640034 오사카후 스이타시 니시오타비쵸
5-8 가부시기가이샤 닛뵙쇼꾸마이 내
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인(유한) 다래

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 김예훈

(54) 발명의 명칭 알칼리 금속 비스(플루오로술포닐)이미드 수용액, 수용액이 든 용기, 및 당해 수용액의 보관 또는 수송 방법

(57) 요약

본 발명은, 알칼리 금속 비스(플루오로술포닐)이미드를 포함하는 수용액으로서, 수용액의 총량에 대해, 알칼리 금속 비스(플루오로술포닐)이미드 및 물의 함유량의 합계가 98 질량% 이상이고, pH가 -3~10인, 수용액이다.

(72) 발명자

오카지마 마사유키

일본국 5640034 오사카후 스이타시 니시오타비쵸
5-8 가부시기가이샤 닛뵙쇼꾸바이 내

이타야마 나오히코

일본국 5640034 오사카후 스이타시 니시오타비쵸
5-8 가부시기가이샤 닛뵙쇼꾸바이 내

오야마 유스케

일본국 5640034 오사카후 스이타시 니시오타비쵸
5-8 가부시기가이샤 닛뵙쇼꾸바이 내

명세서

청구범위

청구항 1

물을 제거하여 알칼리 금속 비스(플루오로술포닐)이미드 분체를 얻기 위한, 또는 유기용매에 의해 알칼리 금속 비스(플루오로술포닐)이미드를 추출하여 알칼리 금속 비스(플루오로술포닐)이미드의 용액을 얻기 위한, 알칼리 금속 비스(플루오로술포닐)이미드를 포함하는 수용액으로서,

상기 수용액의 총량에 대해, 알칼리 금속 비스(플루오로술포닐)이미드 및 물의 함유량의 합계가 99.5 질량% 이상이고, 또한 알칼리 금속 비스(플루오로술포닐)이미드의 함유량이 30 질량% 이상이며,

pH가 -3~10인, 수용액.

청구항 2

알칼리 금속 비스(플루오로술포닐)이미드를 포함하는 수용액으로서,

상기 수용액의 총량에 대해, 알칼리 금속 비스(플루오로술포닐)이미드 및 물의 함유량의 합계가 99.5 질량% 이상이고, 또한 알칼리 금속 비스(플루오로술포닐)이미드의 함유량이 30 질량% 이상이고,

pH가 -3~10인, 수용액:

(단, 상기 수용액에는, 수계 리튬 이온 2차 전지에 이용되는 수계 전해액으로서, pH가 3 이상 12 이하이고, 물과, 리튬 이온과, FSI 음이온과, 알루미늄 이온, 티탄 이온, 망간 이온, 아연 이온, 갈륨 이온, 이트륨 이온, 지르코늄 이온, 인듐 이온, 란탄 이온, 세륨 이온, 네오디뮴 이온 및 하프늄 이온으로부터 선택되는 적어도 1종의 금속 양이온을 포함하고, 상기 수계 전해액 1kg당, 상기 금속 양이온을 0mol보다 크고 0.01 mol 이하 포함하는, 수계 전해액은 포함되지 않는다.).

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 수용액의 총량에 대해, 불화물 이온을 10000 질량ppm 이하 포함하는, 수용액.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 수용액의 총량에 대해, 황산 이온을 10000 질량ppm 이하 포함하는, 수용액.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 수용액의 총량에 대해, 아미도황산 이온을 1~10000 질량ppm 포함하는, 수용액.

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 수용액의 총량에 대해, 알칼리 금속 비스(플루오로술포닐)이미드를 30~90 질량% 포함하는, 수용액.

청구항 7

용기와,

상기 용기 내에 수용된 수용액을 구비하고,

상기 수용액이, 제 1 항 또는 제 2 항에 기재한 수용액인, 수용액이 든 용기.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 용기가, 수지, 유리, 및 금속으로 이루어지는 균으로부터 선택되는 재료 중 적어도 하나를 포함하는, 수용액이 든 용기.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 개시는, 알칼리 금속 비스(플루오로술포닐)이미드 수용액, 수용액이 든 용기, 및 당해 수용액의 보관 또는 수송 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬 비스(플루오로술포닐)이미드 등의 알칼리 금속 비스(플루오로술포닐)이미드는, $N(SO_2F)_2$ 기를 갖는 화합물의 중간체로서 유용하다. 또, 전해질, 전지 또는 커패시터의 전해액에의 첨가물, 선택적 전전자 불소화제, 광산 발생제, 열산 발생제, 근적외선 흡수 색소 등으로서 사용되는 등, 여러 가지 용도에 있어서 유용한 화합물이다 (특허문헌 1).

선행기술문헌

특허문헌

[0003] (특허문헌 0001) 국제공개 제2011/149095호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 여기에서, 알칼리 금속 비스(플루오로술포닐)이미드 제품의 한 형태로서 수용액이 있다. 당해 제품은, 수용액의 상태로 보관 및 수송된다. 그러나, 본 발명자들이 예의 검토한 바에 의하면, 알칼리 금속 비스(플루오로술포닐)이미드는, 가수분해를 받기 쉬워, 수용액에 있어서의 알칼리 금속 비스(플루오로술포닐)이미드의 안정성을 보다 높일 필요성이 있는 것이 판명되었다.

[0005] 본 개시는, 상기 사정을 감안하여 이루어진 것이며, 보다 보존 안정성이 높은 알칼리 금속 비스(플루오로술포닐)이미드 수용액, 및 당해 수용액을 포함하는 수용액이 든 용기, 및 당해 수용액의 보관 또는 수송 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 개시의 수용액은, 알칼리 금속 비스(플루오로술포닐)이미드를 포함하는 수용액으로서, 수용액의 총량에 대해, 알칼리 금속 비스(플루오로술포닐)이미드 및 물의 함유량의 합계가 98 질량% 이상이고, pH가 -3~10인, 수용액.

[0007] 본 개시의 수용액은, 수용액의 총량에 대해, 불화물 이온을 10000 질량ppm 이하 포함하면 바람직하다.

[0008] 본 개시의 수용액은, 수용액의 총량에 대해, 황산 이온을 10000 질량ppm 이하 포함하면 바람직하다.

[0009] 본 개시의 수용액은, 수용액의 총량에 대해, 아미도황산 이온을 1~10000 질량ppm 포함하면 바람직하다.

[0010] 본 개시의 수용액은, 수용액의 총량에 대해, 알칼리 금속 비스(플루오로술포닐)이미드를 1~90 질량% 포함하면 바람직하다.

[0011] 본 개시의 수용액이 든 용기는, 용기와, 용기 내에 수용된 수용액을 구비하고, 수용액이 상기의 수용액이다.

[0012] 상기 용기가, 수지, 유리, 및 금속으로 이루어지는 균으로부터 선택되는 재료 중 적어도 하나를 포함하면 바람직하다.

[0013] 본 개시의 알칼리 금속 비스(플루오로술포닐)이미드를 포함하는 수용액의 보관 또는 수송 방법은, 상기 수용액

을 보관 또는 수송하는 것이다.

발명의 효과

[0014] 본 개시에 의하면, 보다 보존 안정성이 높은 알칼리 금속 비스(플루오로술포닐)이미드 수용액, 및 당해 수용액을 포함하는 수용액이 든 용기, 및 당해 수용액의 보관 또는 수송 방법을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 본 개시의 알칼리 금속 비스(플루오로술포닐)이미드 수용액은, 당해 수용액의 총량에 대해, 알칼리 금속 비스(플루오로술포닐)이미드 및 물의 함유량의 합계가 98 질량% 이상이며, pH가 10 이하이다. 본 개시의 수용액은 보존 안정성이 뛰어나기 때문에, 알칼리 금속 비스(플루오로술포닐)이미드를 수용액의 상태로 보존, 또는 수송하는데 적합하다. 이하, 알칼리 금속 비스(플루오로술포닐)이미드 수용액을 단지 MFSI 수용액이라고도 부른다.

[0016] 알칼리 금속 비스(플루오로술포닐)이미드는, 비스(플루오로술포닐)이미드의 알칼리 금속염으로서, 일반식: $MN(SO_2F)_2$ 로 표시되는 화합물이다(M은 알칼리 금속이다). M으로는, 구체적으로는, Li, Na, K, Rb, 및 Cs를 들 수 있고, Li, Na 또는 K이면 바람직하며, Li인 것이 보다 바람직하다. 또한, 이하에서는, 알칼리 금속 비스(플루오로술포닐)이미드를 단지 MFSI라고도 부르며, 특정의 알칼리 금속을 포함하는 알칼리 금속 비스(플루오로술포닐)이미드에 대해서 언급하는 경우는, M을 당해 알칼리 금속으로 치환한다.

[0017] MFSI가 가수분해하면, 플루오로술포산아미드가 생긴다. 플루오로술포산아미드는, 미량이라도 전지 성능 등에 악영향을 주기 때문에, 플루오로술포산아미드가 존재하는 것은 바람직하지 않다. 플루오로술포산아미드는, MFSI의 고체(분체 등), 또는 MFSI를 유기용매에 용해시킨 용액에 있어서도 공기 중 또는 유기용매에 포함되는 물과 반응하여 생성된다. 여기에서, 본 발명자들이 예의 검토한 바에 의하면, 플루오로술포산아미드는, 수용액 중에서는 즉시 가수분해하여 소실된다. 그 때문에, MFSI를 고체(분체 등), 또는 유기용매에 용해시킨 용액으로서 보존하는 경우와 달리, 수용액 중에서 MFSI를 보존한 경우는 플루오로술포산아미드의 함유량을 낮게 억제할 수 있다.

[0018] MFSI 수용액에 포함되는 MFSI로는, 2종류 이상의 알칼리 금속을 포함하고 있어도 되지만, 1종의 알칼리 금속만을 포함하는 것이 바람직하다. 또한, 1종의 알칼리 금속만을 포함하는 것은, MFSI 수용액에 있어서의 당해 1종의 알칼리 금속 이외의 알칼리 금속의 합계량이, 불순물 레벨인 것을 의미하며, 구체적으로는, MFSI 수용액에 포함되는 알칼리 금속 이온의 총량에 대해, 당해 1종의 알칼리 금속 이외의 알칼리 금속의 합계량이 1 몰% 이하이면 바람직하고, 0.5 몰% 이하이면 보다 바람직하며, 0.1 몰% 이하이면 더욱 바람직하다.

[0019] MFSI 수용액에 있어서의 MFSI 및 물의 함유량의 합계는, 98.5 질량% 이상이면 바람직하고, 99 질량% 이상이면 보다 바람직하다.

[0020] MFSI 수용액의 pH는, 더욱 MFSI 수용액의 보존 안정성을 높이는 관점에서 7 미만이면 바람직하고, 6 이하이면 보다 바람직하며, 5 이하이면 더욱 바람직하다. 또, MFSI 수용액의 pH는, 유기용매에 의해 MFSI를 추출하는 경우에, 불순물의 발생을 억제할 수 있는 등의 취급성의 관점에서 -3 이상이면 바람직하고, 1 이상이면 보다 바람직하며, 2 이상이면 더욱 바람직하고, 4 이상이면 특히 바람직하다. 또한, MFSI 수용액의 보존 안정성 및 취급성을 양립시키는 관점에서, MFSI 수용액의 pH는, -3~10이면 바람직하고, -3 이상 7 미만인 것이 보다 바람직하며, -3~6인 것이 더욱 바람직하고, 0~6인 것이 특히 바람직하다. MFSI 수용액의 pH는, pH 미터, pH 시험지 등에 의해 측정할 수 있다.

[0021] MFSI 수용액에 있어서의 MFSI의 함유량은, 특별히 제한은 없으며, MFSI의 포화 농도 이하이면 좋고, MFSI 수용액의 총량에 대해, 1~90 질량 %이면 좋으며, 5~85 질량%이면 좋다. 또한, MFSI 수용액에 있어서 MFSI가 희석되면, MFSI의 안정성이 보다 향상되는 경향이 있고, 보관을 필요로 하는 스페이스의 면에서는 고농도인 편이 바람직하다. 이와 같은 관점에서는, MFSI 수용액에 있어서의 MFSI의 함유량은, MFSI 수용액의 총량에 대해, 5~90 질량%이면 바람직하고, 7~85 질량%이면 보다 바람직하며, 10~80 질량%이면 더욱 바람직하고, 15~80 질량%이면 더욱더 바람직하며, 25~75 질량%이면 특히 바람직하다.

[0022] 또한, MFSI 수용액에 있어서의 MFSI의 함유량은, MFSI 수용액의 총량에 대해, 30 질량% 이상이어도 좋고, 32 질량% 이상이어도 좋으며, 35 질량% 이상이어도 좋다(상한은, MFSI의 포화 농도여도 된다.).

[0023] 본 개시의 MFSI 수용액은, 불화물 이온(F^-)을 포함하고 있어도 된다. MFSI 수용액에 있어서의 불화물 이온의

함유량은, MFSI 수용액의 총량에 대해, 10000 질량ppm 이하이면 바람직하고, 1~1000 질량ppm이면 보다 바람직하며, 1~500 질량ppm이면 더욱 바람직하고, 2~100 질량ppm이면 특히 바람직하며, 3~50 질량ppm이면 보다 더 바람직하다. 또한, 불화물 이온은, MFSI 수용액에 포함되어 있지 않아도 되며, 불화물 이온의 함유량을 실질적으로 0 질량ppm으로 해도 된다. MFSI 수용액에 있어서의 불화물 이온의 함유량은, MFSI 수용액의 총량에 대해, 1000 질량ppm 이하여도 된다.

[0024] 본 개시의 MFSI 수용액에 불화물 이온을 포함하는 산을 첨가함으로써, pH를 바람직한 범위로 조정할 수 있다. 여기에서 이용하는 산으로는, 예를 들면, 불산, 산성 불화 암모늄 등을 들 수 있다. pH 조정의 결과, 상기 불화물 이온이 포함될 수 있다.

[0025] 본 개시의 MFSI 수용액은, 황산 이온(SO_4^{2-})을 포함하고 있어도 된다. MFSI 수용액에 있어서의 황산 이온의 함유량은, MFSI 수용액의 총량에 대해, 10000 질량ppm 이하이면 바람직하고, 2~1000 질량ppm이면 보다 바람직하며, 3~500 질량ppm이면 더욱 바람직하고, 5~100 질량ppm이면 특히 바람직하며, 10~50 질량ppm이면 보다 더 바람직하다. 또한, 황산 이온은, MFSI 수용액에 포함되어 있지 않아도 되며, 황산 이온의 함유량을 실질적으로 0 질량ppm으로 해도 된다.

[0026] 본 개시의 MFSI 수용액에 황산 이온을 포함하는 산을 첨가함으로써, pH를 바람직한 범위로 조정할 수 있다. 여기에서 이용하는 산으로는, 황산, 황산 암모늄, 황산 수소 암모늄, 황산 수소 리튬, 황산 수소 나트륨, 황산 수소 칼륨 등을 들 수 있다. pH 조정의 결과, 상기 황산 이온이 포함될 수 있다. 황산 이온을 포함하는 산을 MFSI 수용액에 첨가한 경우, MFSI 수용액에 있어서의 황산 이온의 함유량은, MFSI 수용액의 총량에 대해, 10000 질량ppm 이하로 할 수도 있고, 100~5000 질량ppm으로 할 수도 있으며, 500~3000 질량ppm으로 할 수도 있다.

[0027] 본 개시의 MFSI 수용액은, 플루오로황산 이온(FSO_3^-)을 포함하고 있어도 된다. MFSI 수용액에 있어서의 플루오로황산 이온의 함유량은, MFSI 수용액으로부터 MFSI를 유기용매로 분리할 때의 정제 효율의 관점에서, MFSI 수용액의 총량에 대해, 10000 질량ppm 이하이면 바람직하고, 2~1000 질량ppm이면 보다 바람직하며, 3~500 질량ppm이면 더욱 바람직하고, 5~100 질량ppm이면 특히 바람직하며, 10~50 질량ppm이면 보다 더 바람직하다. 또한, 플루오로황산 이온은, MFSI 수용액에 포함되어 있지 않아도 되고, 플루오로황산 이온의 함유량을 실질적으로 0 질량ppm으로 해도 된다.

[0028] 본 개시의 MFSI 수용액은, 아미도황산 이온을 포함하고 있어도 된다. 아미도황산 이온이 포함됨으로써 잉여의 염기가 중화되어, MFSI 수용액의 pH가 10을 넘기 어려워진다. 또, 아미도황산 이온은, 보존 중에 MFSI 수용액 중에서 서서히 가수분해되어, 황산 수소 암모늄이 생긴다. 생긴 황산 수소 암모늄의 완충 작용에 의해 MFSI 수용액의 pH가 변동하기 어려워지기 때문에, MFSI 수용액의 pH를 적절한 범위로 유지하기 쉽다. 아미도황산 이온의 함유량은, MFSI 수용액의 총량에 대해, 1~10000 질량ppm이면 바람직하고, 10~5000 질량ppm이면 보다 바람직하며, 100~4000 질량ppm이면 더욱 바람직하고, 500~3000 질량ppm이면 특히 바람직하다. 또, 아미도황산 이온의 함유량은, MFSI의 정제 부하가 저감하는 관점에서, 1500 질량ppm 이하여도 좋고, 1~1000 질량ppm이어도 좋으며, 1~500 질량ppm이어도 좋다. 아미도황산 이온의 농도는, 아미도황산 또는 그의 염(예를 들면, 아미도황산의 알칼리 금속염)을 MFSI 수용액에 첨가함으로써 조정해도 된다.

[0029] 본 개시의 MFSI 수용액은, 불순물로서 암모니아 또는 암모늄염을 포함하고 있어도 된다. MFSI 수용액에 있어서의 암모니아 또는 암모늄염의 함유량은, MFSI 수용액으로부터 MFSI를 유기용매로 분리할 때의 분리성의 관점에서, MFSI 수용액의 총량에 대해, 10000 질량ppm 이하이면 바람직하고, 1000 질량ppm 이하이면 보다 바람직하며, 1~500 질량ppm이면 더욱 바람직하다. 또한, 암모니아 또는 암모늄염은, MFSI 수용액에 포함되어 있지 않아도 되고, 암모니아 또는 암모늄염의 함유량을 실질적으로 0 질량ppm으로 해도 된다.

[0030] 본 개시의 MFSI 수용액은, 원료에서 유래하는 불순물을 포함하고 있어도 된다. 그와 같은 불순물로는, 비스(플루오로소포닐)이미드($\text{H}(\text{SO}_2\text{F})_2\text{N}$, 이하, HFSI라고도 부른다.)를 들 수 있다. MFSI 수용액에 있어서의 HFSI의 함유량으로는, MFSI 100 몰부에 대해, 7 몰부 이하이면 바람직하고, 5 몰부 이하이면 보다 바람직하며, 3 몰부 이하이면 더욱 바람직하고, 2 몰부 이하이면 특히 바람직하며, 1 몰부 이하이면 보다 더 바람직하다. 또한, HFSI는, MFSI 수용액에 포함되어 있지 않아도 되며, HFSI의 함유량을, MFSI 100 몰부에 대해, 실질적으로 0 몰부로 해도 된다.

[0031] 본 개시의 MFSI 수용액은, 전이 금속 화합물을 포함하지 않는 쪽이 바람직하다. MFSI 수용액에 있어서의 전이 금속 화합물의 함유량은, MFSI 수용액의 총량에 대해 100 질량ppm 이하이면 바람직하고, 50 질량ppm 이하이면

바람직하며, 10 질량ppm 이하이면 더욱 바람직하고, 5 질량ppm 이하이면 특히 바람직하다. 전이 금속 화합물로는, 비스무트 화합물(불화 비스무트(BiF_3), 염화 비스무트(BiCl_3) 등의 할로겐화 비스무트, 산화 비스무트 등) 등을 들 수 있다. MFSI 수용액에 있어서의 비스무트 화합물의 함유량은, MFSI 수용액의 총량에 대해 100 질량 ppm 이하이면 바람직하고, 50 질량ppm 이하이면 바람직하며, 10 질량ppm 이하이면 더욱 바람직하고, 5 질량ppm 이하이면 특히 바람직하며, 실질적으로 0 질량 ppm이면 보다 더 바람직하다.

- [0032] 본 개시의 MFSI 수용액을 조제하는 방법으로는, 특별히 제한은 없지만, 예를 들면 이하의 1)~3)의 방법을 들 수 있다.
- [0033] 1) MFSI의 고체(분체)를 물에 용해시킨다
- [0034] 2) MFSI의 유기용매 용액으로부터 물로 추출한다
- [0035] 3) 수중에서의 HFSI와 알칼리 금속 화합물과의 중화반응
- [0036] 1)에서 이용하는 MFSI의 고체(분체)는, 종래 공지된 방법으로 얻어진 것이어도 된다. 그와 같은 방법으로는, 예를 들면, 2) 및 3)의 방법으로 얻어진 것이어도 되고, 이하의 4) 또는 5)의 방법으로 얻어진 것으로부터 부생성물을 제거한 것이어도 된다.
- [0037] 4) 수중에서의 비스(플루오로술폰닐)이미드의 오늄염과 알칼리 금속 수산화물과의 반응
- [0038] 5) 수중에서의 비스(플루오로술폰닐)이미드의 염과 알칼리 금속 할로겐화물과의 이온 교환 반응
- [0039] 4)의 방법에 있어서, 오늄 이온으로는, 예를 들면, 암모늄 이온, 옥소늄 이온, 포스포늄 이온, 술폰늄 이온 등을 들 수 있으며, 암모늄 이온으로는, NH_4^+ , 테트라메틸암모늄, 테트라부틸암모늄, 트리프로필암모늄 등을 들 수 있다.
- [0040] 5)의 방법에 있어서, 비스(플루오로술폰닐)이미드의 염으로는, 예를 들면, 알칼리 금속염, 알칼리 토류 금속염, 암모늄염, 알킬 암모늄염 등을 들 수 있다.
- [0041] 2)의 방법에 있어서, 유기용매로는, 에테르계 용매, 에스테르계 용매, 니트릴계 용매, 할로젠계 용매, 방향족계 용매, 카보네이트계 용매 등을 들 수 있다.
- [0042] 3)의 방법에 있어서, 알칼리 금속 화합물로는, HFSI와 반응하여, 부생성물로서 물 또는 이산화탄소 등의 용이하게 제거할 수 있는 기체를 발생시키는 것이 바람직하고, 알칼리 금속 수산화물, 알칼리 금속 탄산염 등을 들 수 있다. 3)의 방법에 있어서는, 미반응물이 수용액 중에 남지 않도록, 거의 등몰의 HFSI와 알칼리 금속 화합물을 사용하고, 불용성의 미반응물은 여과 등에 의해 제거할 수 있다.
- [0043] 또한, 3) 또는 4)의 방법으로 제조된 MFSI의 수용액으로부터 유기용매에 의해 MFSI를 추출하여 얻어진 MFSI 용액에 2)의 방법을 적용하여 MFSI로부터 부생성물을 분리해도 된다.
- [0044] MFSI 수용액의 pH를 조정하는 경우, 산 또는 염기를 첨가하여 pH를 조정할 수 있다. 산으로는 특별히 제한은 없지만, 불산, 염산, 황산, 황산수소 나트륨, 황산수소 칼륨, 황산수소 리튬 등을 들 수 있다. 염기로는, 알칼리 금속 수산화물(수산화 리튬, 수산화 나트륨, 수산화 칼륨 등), 알칼리 금속 탄산염(탄산 리튬, 탄산 나트륨, 탄산 칼륨 등, 탄산수소 리튬, 탄산수소 나트륨, 탄산수소 칼륨) 등을 들 수 있다.
- [0045] 본 개시의 수용액이 든 용기는, 용기 내에 상기 MFSI 수용액을 수용한 것이다. 즉, 본 개시의 수용액이 든 용기는, 용기와, 당해 용기 내에 수용된 본 개시의 MFSI 수용액을 구비한다. 「수용액이 든」이란, 수용액이 용기 내에 이미 수용된 상태를 가리킨다.
- [0046] 용기의 재질로는 특별히 제한은 없고, 수지, 유리, 금속 등의 어느 재질의 것도 사용할 수 있다. 수지로는, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 염화 비닐, PET, PTFE, PFA 등을 들 수 있다. 유리로는, 소다 석회 유리, 붕규산 유리, 석영 유리 등을 들 수 있다. 금속으로는, 철, SUS, 동, 니켈 합금, 코발트 합금, 티탄 합금 등을 들 수 있다. 또한, 용기는, 병이어도 되지만, 주머니 상(狀)의 것이어도 되며, 폴리프로필렌 등의 수지제 주머니여도 된다. 또한, 용기는 1종 이상의 재료로 구성되어 있어도 되며, 예를 들면, 복수의 수지를 적층한 재료, 수지 또는 유리에 금속박을 적층한 재료 등을 사용해도 된다.
- [0047] MFSI 수용액에 있어서, MFSI는 서서히 분해되어 강산이 되어 금속을 부식하는 경향이 있다. 또, 미량의 불산도 발생하기 때문에 유리를 침식할 가능성도 있다. 그 때문에, 장기간 보존을 행하는 경우는, 수지제 용기에서 보

관하는 것이 바람직하다. 또한, 용기가 2종류 이상의 재료를 포함하는 경우, MFSI 수용액과 접촉하는 측의 표면이 수지로 구성되어 있으면 바람직하다.

- [0048] 본 개시의 MFSI 수용액은, 보존 안정성이 뛰어나기 때문에, 수용액인 채로 보관할 수 있다. MFSI 수용액은, 상기의 수용액이 든 용기로서 보관되어도 된다.
- [0049] 보관 온도는, -20℃~60℃이면 바람직하고, -10℃~45℃이면 보다 바람직하며, 0℃에서부터 40℃이면 더욱 바람직하다. MFSI 수용액은 일단 응고하고, 응고한 MFSI 수용액이 재용해할 때에 분해되는 경우가 있다. 보관 온도가 -20℃ 이상이면, 재용해할 때의 MFSI의 분해를 억제할 수 있는 경향이 있다. 보관 온도가 60℃ 이하이면, MFSI의 분해 반응을 억제할 수 있는 경향이 있다.
- [0050] MFSI 수용액의 보관 기간으로는, 적어도 1일이어도 되고, 적어도 3일이어도 되며, 적어도 1주일이어도 된다.
- [0051] MFSI 수용액은, 보관 중의 수분의 감소를 피하기 위해, 용기에 밀봉된 상태로 보관되는 것이 바람직하다.
- [0052] 또, 본 개시의 MFSI 수용액은, 보존 안정성이 뛰어나기 때문에, 수용액인 채로 수송할 수 있다. MFSI 수용액은, 상기의 수용액이 든 용기로서 수송되어도 된다.
- [0053] 수송 방법으로는, 예를 들면 수송 차량에 의한 수송을 들 수 있고, 수송 차량의 짐받이 등에 올린 상태로 수송하는 방법을 들 수 있다.
- [0054] 본 개시의 MFSI 수용액의 사용 방법으로는, 수용액으로서 그대로 사용해도 되지만, 가열, 감압, 스프레이 드라이, 또는 그것들을 조합한 방법에 의해 물을 제거하여 MFSI 분체를 얻어도 되고, 유기용매에 의해 MFSI를 추출하여 MFSI의 유기용매 용액을 얻어도 된다.
- [0055] 유기용매에 의한 추출을 행하는 경우, 당해 유기용매로는, 특히 한정되지 않지만, 에테르계 용매, 니트릴계 용매, 에스테르계 용매, 카보네이트계 용매 등을 사용할 수 있다. 바람직하게는, 디에틸 에테르, 디이소프로필 에테르, 테트라히드로푸란, 발레로니트릴, 이소부티로니트릴, 부티로니트릴, 초산(酢酸) 에틸, 초산 프로필, 초산 이소프로필, 초산 부틸, 초산 이소부틸, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 에틸 메틸 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 또는 그것들로부터 임의로 조합하여 얻을 수 있는 혼합 용매를 들 수 있다. 아미도황산 이온, 불소 이온, 황산 이온, 및 암모니아 또는 암모늄염은, 염 또는 분자의 형태로 추출 조작에 의해 수층(水層)으로 선택적으로 분리 제거할 수 있다.
- [0056] 유기용매에 의해 추출된 MFSI는, 추가로 농축, 정석(晶析), 재결정 등을 행함으로써, 단리 정제할 수 있다.
- [0057] 얻어진 MFSI 분체 또는 용액은, 전지 또는 커패시터의 전해액에의 첨가물, 선택적 친전자 불소화제, 광산 발생제, 열산 발생제, 근적외선 흡수 색소 등에 사용할 수 있다.
- [0058] **실시예**
- [0059] (제조예 1)
- [0060] 물 10.0g에 리튬 비스(플루오로술포닐)이미드의 분체 10.0g을 용해시켜 수용액을 얻었다. pH 미터에 의해 얻어진 수용액의 pH가 2.9인 것을 알 수 있었다. 이온 크로마토그래피에 의해 수용액 중에 불화물 이온이 30 질량 ppm, 황산 이온이 20 질량ppm, 아미도황산 이온이 25 질량ppm 포함되어 있는 것을 알 수 있었다.
- [0061] (제조예 2)
- [0062] 물 9.9g에 탄산 리튬 0.10g 및 리튬 비스(플루오로술포닐)이미드의 분체 10.0g을 용해시켜 수용액을 얻었다. pH 미터에 의해 얻어진 수용액의 pH가 7.2인 것을 알 수 있었다. 이온 크로마토그래피에 의해, 얻어진 수용액 중에는, 탄산 리튬을 제외하고 제조예 1과 동량의 불화물 이온, 황산 이온, 아미도황산 이온이 포함되어 있는 것을 알 수 있었다.
- [0063] (제조예 3)
- [0064] 물에 황산 0.059g을 용해시켜 10.0g으로 조정한 것에, 리튬 비스(플루오로술포닐)이미드의 분체 10.0g을 용해시켜 수용액을 얻었다. 황산의 첨가량은, 황산 이온의 초기 농도로 2867 질량ppm에 상당한다. pH 미터에 의해 얻어진 LiFSI 수용액의 pH가 0.1인 것을 알 수 있었다. 이온 크로마토그래피에 의해, LiFSI 수용액 중에는, 황산의 첨가분을 제외하고 제조예 1과 동량의 불화물 이온, 아미도황산 이온이 포함되어 있는 것을 알 수 있었다.
- [0065] (제조예 4)

- [0066] 탄산 리튬 214g과 물 966g을 혼합하여 빙욕(氷浴)에서 냉각한 슬러리에 대해, 비스(플루오로술포닐)이미드 1000g을 45분간에 걸쳐 적하(滴下)했다. 얻어진 백탁 액으로부터 불용물을 No.5C의 기리야마 여과지로 제거함으로써, LiFSI를 50.1 질량% 포함하는 수용액(수용액에 있어서의 물과 LiFSI의 합계량은, 99.8 질량%였다.)을 얻었다. 또한, LiFSI의 농도는, ¹⁹F NMR에 의해 측정했다.
- [0067] 얻어진 수용액에는, ¹⁹F NMR 분석에 의해, 플루오로술포산 이온이 91 질량ppm 포함되어 있는 것을 알 수 있었다. 또, 이온 크로마토그래피에 의해, 얻어진 수용액 중에 불화물 이온이 6 질량ppm, 황산 이온이 28 질량ppm, 아미도황산 이온이 1930 질량ppm, 암모늄 이온이 6 질량ppm 포함되어 있는 것을 알 수 있었다. 또, pH 시험지에 의해 얻어진 수용액의 pH가 5인 것을 알 수 있었다.
- [0068] (제조예 5)
- [0069] 물 9.9g에 수산화 리튬 일수화물 0.10g 및 리튬 비스(플루오로술포닐)이미드 10.0g을 용해시켜 수용액을 얻었다. pH시험지에 의해 얻어진 수용액의 pH가 14인 것을 알 수 있었다.
- [0070] (제조예 6)
- [0071] 물에 리튬 비스(플루오로술포닐)이미드의 분체를 용해시켜, 리튬 비스(플루오로술포닐)이미드의 농도가 10.0 질량%인 수용액 20.0g을 얻었다. pH미터에 의해 얻어진 수용액의 pH가 7.3인 것을 알 수 있었다. 이온 크로마토그래피에 의해, 얻어진 수용액 중에 불화물 이온이 8 질량ppm, 황산 이온이 3 질량ppm 포함되어 있는 것을 알 수 있었다.
- [0072] (제조예 7)
- [0073] 물에 리튬 비스(플루오로술포닐)이미드의 분체를 용해시켜, 리튬 비스(플루오로술포닐)이미드의 농도가 31.0 질량%인 수용액 20.0g을 얻었다. pH미터에 의해 얻어진 수용액의 pH가 7.2인 것을 알 수 있었다. 이온 크로마토그래피에 의해, 얻어진 수용액 중에 불화물 이온이 20 질량ppm, 황산 이온이 4 질량ppm, 아미도황산 이온이 1 질량ppm 포함되어 있는 것을 알 수 있었다.
- [0074] (제조예 8)
- [0075] 물에 리튬 비스(플루오로술포닐)이미드의 분체를 용해시켜, 리튬 비스(플루오로술포닐)이미드의 농도가 40.0 질량%인 수용액 20.0g을 얻었다. pH미터에 의해 얻어진 수용액의 pH가 6.9인 것을 알 수 있었다. 이온 크로마토그래피에 의해, 얻어진 수용액 중에 불화물 이온이 26 질량ppm, 황산 이온이 5 질량ppm, 아미도황산 이온이 2 질량ppm 포함되어 있는 것을 알 수 있었다.
- [0076] (제조예 9)
- [0077] 물에 리튬 비스(플루오로술포닐)이미드의 분체를 용해시켜, 리튬 비스(플루오로술포닐)이미드의 농도가 71.0 질량%인 수용액 20.0g을 얻었다. pH 미터에 의해 수용액의 pH가 5.6인 것을 알 수 있었다. 이온 크로마토그래피에 의해, 수용액 중에 불화물 이온이 43 질량ppm, 황산 이온이 6 질량ppm, 아미도황산 이온이 18 질량ppm 포함되어 있었다
- [0078] (제조예 10)
- [0079] 물에 리튬 비스(플루오로술포닐)이미드의 분체를 용해시켜, 리튬 비스(플루오로술포닐)이미드의 농도가 81.0 질량%인 수용액 20.0g을 얻었다. pH 미터에 의해 수용액의 pH가 5.1인 것을 알 수 있었다. 이온 크로마토그래피에 의해, 수용액 중에 불화물 이온이 53 질량ppm, 황산 이온이 19 질량ppm, 아미도황산 이온이 25 질량ppm 포함되어 있는 것을 알 수 있었다.
- [0080] (실시예 1)
- [0081] 제조예 1에서 얻어진 수용액을, 폴리프로필렌제 용기 중 25℃에서 1주일간 보관했다. 보관 후의 수용액에는, ¹⁹F NMR 분석에 의해, LiFSI가 49.9 질량%, 불화물 이온이 29 질량ppm 포함되어 있는 것을 알 수 있었다. 또, 이온 크로마토그래피에 의해, 황산 이온이 22 질량ppm, 아미도황산 이온이 25 질량ppm 포함되어 있는 것을 알 수 있었다. 보관 후의 수용액에 있어서의 물과 LiFSI의 합계량은, 100.0 질량%였다.
- [0082] (실시예 2)

- [0083] 제조예 2에서 얻어진 수용액을, 폴리프로필렌제 용기 중 25℃에서 1주일간 보관한 후에 실시예 1과 마찬가지로의 분석을 한 결과, 수용액 중에는, LiFSI가 49.6 질량%, 불화물 이온이 40 질량ppm, 황산 이온이 17 질량ppm, 아미도황산 이온이 22 질량ppm 포함되어 있는 것을 알 수 있었다. 보관 후의 수용액에 있어서의 물과 LiFSI의 합계량은, 99.4 질량%였다.
- [0084] (실시예 3)
- [0085] 제조예 3에서 얻어진 수용액을, 폴리프로필렌제 용기 중 25℃에서 1주일간 보관한 후에 실시예 1과 마찬가지로의 분석을 한 결과, 수용액 중에는, LiFSI가 50.0 질량%, 불화물 이온이 39 질량ppm, 황산 이온이 3301 질량ppm, 아미도황산 이온이 246 질량ppm, 암모늄 이온이 1 질량ppm 포함되어 있는 것을 알 수 있었다. 보관 후의 수용액에 있어서의 물과 LiFSI의 합계량은, 99.7 질량%였다.
- [0086] (실시예 4)
- [0087] 제조예 4에서 얻어진 수용액을, 폴리프로필렌제 용기 중 5℃에서 1주일간 보관한 후에 실시예 1과 마찬가지로의 분석을 한 결과, 수용액 중에는, LiFSI가 50.1 질량%, 플루오로술포산 이온이 64 질량ppm, 불화물 이온이 6 질량ppm, 황산 이온이 21 질량ppm, 아미도황산 이온이 1820 질량ppm, 암모늄 이온이 7 질량ppm 포함되어 있는 것을 알 수 있었다. 보관 후의 수용액에 있어서의 물과 LiFSI의 합계량은, 99.8 질량%였다.
- [0088] (실시예 5)
- [0089] 제조예 4에서 얻어진 수용액을, 폴리프로필렌제 용기 중 25℃에서 1주일간 보관한 후에 실시예 1과 마찬가지로의 분석을 한 결과, 수용액 중에는, LiFSI가 50.1 질량%, 플루오로술포산 이온이 73 질량ppm, 불화물 이온이 6 질량ppm, 황산 이온이 27 질량ppm, 아미도황산 이온이 1839 질량ppm, 암모늄 이온이 6 질량ppm 포함되어 있는 것을 알 수 있었다. 보관 후의 수용액에 있어서의 물과 LiFSI의 합계량은, 99.8 질량%였다.
- [0090] (실시예 6)
- [0091] 제조예 4에서 얻어진 수용액을, 폴리프로필렌제 용기 중 40℃에서 1주일간 보관한 후에 실시예 1과 마찬가지로의 분석을 한 결과, 수용액 중에는, LiFSI가 50.1 질량%, 플루오로술포산 이온이 33 질량ppm, 불화물 이온이 13 질량ppm, 황산 이온이 175 질량ppm, 아미도황산 이온이 1950 질량ppm, 암모늄 이온이 8 질량ppm 포함되어 있는 것을 알 수 있었다. 보관 후의 수용액에 있어서의 물과 LiFSI의 합계량은, 99.8 질량%였다.
- [0092] (실시예 7)
- [0093] 제조예 6에서 얻어진 수용액을, 폴리프로필렌제 용기 중 40℃에서 3개월간 보관한 후에 실시예 1과 마찬가지로의 분석을 한 결과, 수용액 중에는, LiFSI가 10.2 질량%, 불화물 이온이 8 질량ppm, 황산 이온이 12 질량ppm, 아미도황산 이온이 3 질량ppm 포함되어 있었다. 보관 후의 수용액에 있어서의 물과 LiFSI의 합계량은, 100.0 질량%였다.
- [0094] (실시예 8)
- [0095] 제조예 7에서 얻어진 수용액을, 폴리프로필렌제 용기 중 40℃에서 3개월간 보관한 후에 실시예 1과 마찬가지로의 분석을 한 결과, 수용액 중에는, LiFSI가 30.8 질량%, 불화물 이온이 17 질량ppm, 황산 이온이 3 질량ppm 포함되어 있었다. 보관 후의 수용액에 있어서의 물과 LiFSI의 합계량은, 100.0 질량%였다.
- [0096] (실시예 9)
- [0097] 제조예 8에서 얻어진 수용액을, 폴리프로필렌제 용기 중 40℃에서 1개월간 보관한 후에 실시예 1과 마찬가지로의 분석을 한 결과, 수용액 중에는, LiFSI가 40.8 질량%, 불화물 이온이 25 질량ppm, 황산 이온이 5 질량ppm 포함되어 있었다. 보관 후의 수용액에 있어서의 물과 LiFSI의 합계량은, 100.0 질량%였다.
- [0098] (실시예 10)
- [0099] 제조예 9에서 얻어진 수용액을, 폴리프로필렌제 용기 중 25℃에서 2주일간 보관한 후에 실시예 1과 마찬가지로의 분석을 한 결과, 수용액 중에는, LiFSI가 71.1 질량%, 불화물 이온이 53 질량ppm, 황산 이온이 52 질량ppm, 아미도황산 이온이 187 질량ppm 포함되어 있었다. 보관 후의 수용액에 있어서의 물과 LiFSI의 합계량은, 100.0 질량%였다.
- [0100] (실시예 11)

[0101] 제조예 10에서 얻어진 수용액을, 폴리프로필렌제 용기 중 25℃에서 2주일간 보관한 후에 실시예 1과 마찬가지로의 분석을 한 결과, 수용액 중에는, LiFSI가 80.8 질량%, 불화물 이온이 130 질량ppm, 황산 이온이 102 질량ppm, 아미도황산 이온이 375 질량ppm 포함되어 있었다. 보관 후의 수용액에 있어서의 물과 LiFSI의 합계량은, 99.9 질량%였다.

[0102] (비교예)

[0103] 제조예 5에서 얻어진 수용액을, 폴리프로필렌제 용기 중 25℃에서 1주일간 보관한 후에 실시예 1과 마찬가지로의 분석을 한 결과, 수용액 중에는, LiFSI가 48.5 질량%, 불화물 이온이 2488 질량ppm, 황산 이온이 3987 질량ppm, 아미도황산 이온이 8135 질량ppm, 암모늄 이온이 5 질량ppm 포함되어 있는 것을 알 수 있었다. 보관 후의 수용액에 있어서의 물과 LiFSI의 합계량은, 97.6 질량%였다.

[0104] 실시예 1~11, 및 비교예에 있어서의 보관 조건, 보관 전후에서의 각 성분의 농도 등을 표 1에 나타낸다.

[0105] [표 1]

	제조 시			보관 후		
	pH	LiFSI와 물의 합계량 (질량%)	LiFSI 농도 (질량%)	보관 조건	LiFSI와 물의 합계량 (질량%)	LiFSI 농도 (질량%)
실시예1	2.9	100.0	50.0	25℃ 1주일간	99.9	49.9
실시예2	7.2	99.5	49.7	25℃ 1주일간	99.4	49.6
실시예3	0.1	99.7	50.0	25℃ 1주일간	99.7	50.0
실시예4	5	99.8	50.1	5℃ 1주일간	99.8	50.1
실시예5	5	99.8	50.1	25℃ 1주일간	99.8	50.1
실시예6	5	99.8	50.1	40℃ 1주일간	99.8	50.1
실시예7	7.3	100.0	10.0	40℃ 3개월간	100.0	10.2
실시예8	7.2	100.0	31.0	40℃ 3개월간	100.0	30.8
실시예9	6.9	100.0	40.0	40℃ 1개월간	100.0	40.8
실시예10	5.6	100.0	71.0	25℃ 2주일간	100.0	71.1
실시예11	5.1	100.0	81.0	25℃ 2주일간	99.9	80.8
비교예	14	99.5	50.1	25℃ 1주일간	97.6	48.5

[0106] 표 1에 나타내는 바와 같이, 실시예 1~11에서는, 보관 전후의 수용액의 LiFSI 농도가 일정하게 유지되고 있는 점에서, LiFSI의 분해가 억제되어, 보존 안정성이 양호한 것을 알 수 있었다. 한편, 비교예에서는, 보관 전후에서 LiFSI 농도가 감소하고 있어, 보존 후의 알칼리 금속 비스(플루오로술포닐)이미드 및 물의 함유량의 합계가 98 질량%를 밑돌고 있다는 점에서 보관 중에 LiFSI의 분해 반응이 진행되고 있어, 보존 안정성이 뒤떨어지는 것을 알 수 있었다.

[0107]