

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale
WO 2019/229376 A2

(43) Date de la publication internationale
05 décembre 2019 (05.12.2019)

WIPO | PCT

(51) Classification internationale des brevets :

B01D 11/04 (2006.01) *C07C 303/00* (2006.01)
C01B 21/086 (2006.01)

Publiée:

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport (règle 48.2(g))

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2019/051257

(22) Date de dépôt international :

28 mai 2019 (28.05.2019)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1854790 01 juin 2018 (01.06.2018) FR

(71) Déposant : **ARKEMA FRANCE** [FR/FR] ; 420 rue d'Estienne d'Orves, 92700 Colombes (FR).

(72) Inventeur : **SCHMIDT, Grégory** ; Pierre-benite Crra (Arkema) - Centre De R&d, Rue Henri Moissan, Bp 63, 69493 Pierre-Benite Cedex (FR).

(74) Mandataire : **CHAHINE, Audrey** ; Arkema France, Département Propriété Industrielle, 420 rue d'Estienne d'Orves, 92705 Colombes Cedex (FR).

(81) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible*) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) Title: PROCESS FOR PURIFYING LITHIUM BIS(FLUOROSULFONYL)IMIDE SALT

(54) Titre : PROCEDE DE PURIFICATION DU SEL DE LITHIUM DE BIS(FLUOROSULFONYL)IMIDE

(57) Abstract: The present invention relates to a process for purifying a lithium bis(fluorosulfonyl)imide salt in a solution in an organic solvent SO1. The present invention likewise relates to a composition based on lithium bis(fluorosulfonyl)imide salt.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé de purification d'un sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide en solution dans un solvant organique SO1. La présente invention concerne également une composition à base de sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide.



WO 2019/229376 A2

Procédé de purification du sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide

DOMAINE DE L'INVENTION

5 La présente invention concerne un procédé de purification d'un sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide.

L'invention concerne aussi un procédé de fabrication d'un sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide, purifié par le procédé de purification selon l'invention.

10 ARRIERE-PLAN TECHNIQUE

Les anions de type sulfonylimide, de par leur très faible basicité, sont de plus en plus utilisés dans le domaine du stockage d'énergie sous forme de sels inorganiques dans les batteries, ou de sels organiques dans les super condensateurs ou dans le domaine des liquides ioniques. Le marché des batteries étant en plein essor et la réduction des coûts de fabrication des batteries devenant un enjeu majeur, un procédé de synthèse à grande échelle et à bas coût de ce type d'anions est nécessaire.

Dans le domaine spécifique des batteries Li-ion, le sel actuellement le plus utilisé est le LiPF_6 mais ce sel montre de nombreux désavantages tels qu'une stabilité thermique limitée, une sensibilité à l'hydrolyse et donc une plus faible sécurité de la batterie. Récemment de nouveaux sels possédant le groupement FSO_2^- ont été étudiés et ont démontré de nombreux avantages comme une meilleure conductivité ionique et une résistance à l'hydrolyse. L'un de ces sels, le LiFSI ($\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$) a montré des propriétés très intéressantes qui font de lui un bon candidat pour remplacer le LiPF_6 .

L'identification et la quantification des impuretés dans les sels et/ou électrolytes, et la compréhension de leurs impacts sur les performances de la batterie deviennent primordiales. Par exemple, les impuretés possédant un proton mobile, en raison de leur interférence avec les réactions électrochimiques, conduisent à des performances et une stabilité globale moindre des batteries Li-ion. L'application des batteries Li-ion nécessite d'avoir des produits de haute pureté (minimum d'impuretés).

30 Divers procédés de purification du LiFSI sont connus. Toutefois, ces procédés présentent plusieurs inconvénients : risque d'hydrolyse du LiFSI en sulfates, nombreuses étapes, faible rendement...

Il existe donc un besoin d'un procédé de purification du sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide permettant de remédier, au moins en partie, à au moins l'un des inconvénients susmentionnés.

DESCRIPTION DE L'INVENTION

Procédé de purification

La présente invention concerne un procédé de purification d'un sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide en solution dans un solvant organique SO1, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

a) extraction liquide-liquide du sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide du solvant organique SO1 par mise en contact avec de l'eau désionisée, et récupération d'une solution aqueuse dudit sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide ;

b) éventuelle concentration de ladite solution aqueuse ;

c) l'une des étapes c1) ou c2) suivantes :

- c1)

i) extraction liquide-liquide du sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide de ladite solution aqueuse, par mise en contact avec un solvant organique SO2, et récupération d'une solution organique dudit sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide ;

ii) mise en contact de ladite phase organique avec au moins un solvant organique SO3, ledit solvant organique SO3 étant immiscible avec l'eau ;

iii) décantation et récupération d'une solution organique dudit sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide ;

ou

- c2) extraction liquide-liquide du sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide de ladite solution aqueuse, par mise en contact avec au moins un solvant organique SO2 et au moins un solvant organique SO3, ledit solvant organique SO3 étant immiscible avec l'eau, et récupération d'une solution organique dudit sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide ;

d) concentration de ladite solution organique du sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide, et

e) éventuelle cristallisation du sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide,

le procédé étant caractérisé en ce que le solvant organique SO2 et le solvant organique SO3 sont différents.

Dans le cadre de l'invention, on utilise de manière équivalente les termes « sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide », « lithium bis(sulfonyl)imidure », « LiFSI », « LiN(FSO₂)₂ », « lithium de bis(sulfonyl)imide », ou « bis(fluorosulfonyl)imidure de lithium ».

Dans le cadre de l'invention, le terme de « ppm » ou « partie par million » s'entend de ppm en poids.

Dans le cadre de l'invention, on utilise de manière équivalente les termes « eau désionisée » et « eau déminéralisée ».

La solution initiale de sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide peut provenir d'une synthèse quelconque du sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide, comprenant en particulier
5 les étapes suivantes :

- i) synthèse du bis(chlorosulfonyl)imide ;
- ii) fluoration du bis(chlorosulfonyl)imide en bis(fluorosulfonyl)imide ;
- iii) préparation d'un sel alcalin ou alcalino-terreux du bis(fluorosulfonyl)imide par neutralisation du bis(fluorosulfonyl)imide ;
- 10 iv) échange de cation pour obtenir le sel de lithium du bis(fluorosulfonyl)imide.

A l'issue de ces étapes, on obtient de préférence le sel de lithium du bis(fluorosulfonyl)imide en solution dans un solvant organique (correspondant en particulier au solvant SO1), à une concentration massique comprise entre 5% et 50% en masse par rapport à la masse totale de la solution.

15 Un tel procédé est par exemple décrit dans le document WO 2015/158979.

La solution initiale de sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide peut provenir d'une mise en solution du sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide solide dans un solvant organique SO1, ledit sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide solide pouvant avoir été obtenu par une synthèse quelconque suivie d'une éventuelle étape d'évaporation de solvant(s).

20 Selon un mode de réalisation, le solvant organique SO1 susmentionné est choisi dans le groupe constitué des esters, des nitriles, des éthers, des solvants chlorés, des solvants aromatiques, et de leurs mélanges. De préférence, le solvant SO1 est choisi parmi le dichlorométhane, l'acétate d'éthyle, l'acétate de butyle, le tétrahydrofurane, l'acétronitrile, le diéthyléther, et leurs mélanges. De préférence, le solvant organique SO1 est l'acétate de
25 butyle.

La teneur massique en sel de lithium du bis(fluorosulfonyl)imide dans le solvant organique SO1 peut être comprise entre 5% et 50% en masse par rapport à la masse totale de la solution.

30 Etape a)

L'étape a) susmentionnée comprend notamment l'addition d'eau désionisée à la solution du sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide dans le solvant organique SO1 susmentionné, pour permettre la dissolution dudit sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide, et l'extraction dudit sel dans l'eau (phase aqueuse).

35 L'extraction peut être réalisée par tout moyen d'extraction connu. L'extraction permet typiquement la séparation d'une phase aqueuse (solution aqueuse dudit sel dans le cas présent) et d'une phase organique.

Selon l'invention, l'étape a) peut être répétée au moins une fois, de préférence répétée une à 10 fois, préférentiellement répétée une à 5 fois, et avantageusement répétée trois fois.

Dans une première extraction, le ratio massique eau désionisée : solution initiale est supérieur ou égal à 1 : 10, de préférence supérieur ou égal à 1 : 9, et avantageusement supérieur ou égal à 1 : 8.

Dans une seconde extraction, le ratio massique eau désionisée : solution initiale est supérieur ou égal à 1 : 10, de préférence supérieur ou égal à 1 : 9, et avantageusement supérieur ou égal à 1 : 8.

Dans une troisième extraction, le ratio massique eau désionisée : solution initiale est supérieur ou égal à 1 : 10, de préférence supérieur ou égal à 1 : 9 et avantageusement supérieur ou égal à 1 : 8.

Dans une quatrième extraction, le ratio massique eau désionisée : solution initiale est supérieur ou égal à 1 : 10, de préférence supérieur ou égal à 1 : 9 et avantageusement supérieur ou égal à 1 : 8.

De préférence, l'étape a) est telle que la masse d'eau désionisée utilisée est supérieure ou égale à un tiers, de préférence supérieure ou égale à la moitié, de la masse de la solution initiale dudit sel dans le solvant organique SO1 (dans le cas d'une extraction unique, ou pour la première extraction uniquement si l'étape a) est répétée au moins une fois).

En cas d'extractions multiples (répétition de l'étape a)), les phases aqueuses extraites sont rassemblées ensemble pour former une unique solution aqueuse dudit LiFSI.

Selon un mode de réalisation, la teneur massique en LiFSI dans la solution aqueuse est comprise entre 5% et 35%, de préférence entre 10% et 25%, par rapport à la masse totale de ladite solution aqueuse.

L'étape a) permet avantageusement l'obtention d'une phase aqueuse et d'une phase organique, qui sont séparées. L'étape b) est ainsi avantageusement effectuée sur la solution aqueuse extraite à l'étape a) (phase aqueuse unique ou phases aqueuses rassemblées en cas de répétition de l'étape a)).

Etape b)

Le procédé de purification susmentionné peut comprendre une étape de concentration de la solution aqueuse contenant le LiFSI.

Cette étape de concentration conduit avantageusement à une solution aqueuse comprenant une teneur massique en LiFSI comprise entre 20% et 80%, en particulier entre 25% et 80%, de préférence entre 25% et 70%, et avantageusement entre 30% et 65% par rapport à la masse totale de la solution.

L'étape de concentration peut être réalisée par tout moyen connu de l'homme du métier. Elle peut par exemple être réalisée dans un évaporateur ou un réacteur agité muni d'une double enveloppe.

De préférence, l'étape b) de concentration est réalisée dans un évaporateur sous pression réduite, à une pression inférieure à 50 mbar abs (de préférence inférieure à 30 mbar abs), et en particulier à une température comprise entre 25°C et 60°C, de préférence entre 25°C et 50°C, préférentiellement entre 25°C et 40°C, par exemple à 40°C.

De préférence, le procédé de purification selon l'invention comprend l'étape b). Après concentration b) de la solution aqueuse obtenue à l'issue de l'étape a), on obtient avantageusement une solution aqueuse de LiFSI concentrée.

Etape c

Selon un mode de réalisation, le procédé de purification susmentionné comprend les étapes suivantes :

- a) extraction liquide-liquide du sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide du solvant organique SO1 par mise en contact avec de l'eau désionisée, et récupération d'une solution aqueuse dudit sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide ;
- b) éventuelle concentration de ladite solution aqueuse ;
- c1)
 - i) extraction liquide-liquide du sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide de ladite solution aqueuse, par mise en contact avec un solvant organique SO2, et récupération d'une solution organique dudit sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide ;
 - ii) mise en contact de ladite phase organique avec au moins un solvant organique SO3, ledit solvant organique SO3 étant immiscible avec l'eau ;
 - iii) décantation et récupération d'une solution organique dudit sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide ;
- d) concentration de ladite solution organique du sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide, et
- e) éventuelle cristallisation du sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide.

Selon un mode de réalisation, le procédé de purification susmentionné comprenant les étapes suivantes :

- a) extraction liquide-liquide du sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide du solvant organique SO1 par mise en contact avec de l'eau désionisée, et récupération d'une solution aqueuse dudit sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide ;
- b) éventuelle concentration de ladite solution aqueuse ;

c2) extraction liquide-liquide du sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide de ladite solution aqueuse, par mise en contact avec au moins un solvant organique SO₂ et au moins un solvant organique SO₃, ledit solvant organique SO₃ étant immiscible avec l'eau, et récupération d'une solution organique dudit sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide ;

c) concentration de ladite solution organique du sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide, et

d) éventuelle cristallisation du sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide.

L'étape c1) ou c2) peut être réalisée sur la solution aqueuse du sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide obtenue à l'issue de l'étape a) ou de l'étape b) (solution aqueuse concentrée).

Le solvant d'extraction SO₂ du sel LiFSI dissous dans l'eau désionisée est avantageusement :

- un bon solvant du LiFSI, c'est-à-dire que le LiFSI peut avoir une solubilité supérieure ou égale à 10% poids par rapport au poids total de la somme LiFSI et solvant ; et/ou
- immiscible avec l'eau.

Selon un mode de réalisation, le solvant organique SO₂ possède une constante diélectrique supérieure à 4.

La mesure de la constante diélectrique peut par exemple se faire tel que décrit dans la thèse intitulée « caractérisation de couches diélectriques et magnétiques de structures multicouches par cavité résonante microonde » de Radwan Dib soumise le 26 août 2015 (<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01187109>).

Le solvant organique SO₂ est un solvant organique formant avantageusement un azéotrope avec l'eau.

Selon un mode de réalisation, le solvant organique SO₂ est choisi dans le groupe constitué des esters, des alcools, des cétones, des éthers, des solvants chlorés, des solvants aromatiques, et de leurs mélanges. Par exemple, on peut citer le méthyl-t-butyl éther, le cyclopentylméthyl éther, l'acétate d'éthyle, l'acétate de propyle, l'acétate de butyle, le dichlorométhane, le diéthyléther, la 2-butanone, le diisopropyléther, et leurs mélanges. De préférence, le solvant SO₂ est choisi parmi le méthyl-t-butyl éther, le cyclopentylméthyl éther, l'acétate d'éthyle, l'acétate de propyle, l'acétate de butyle, et leurs mélanges.

De préférence, le solvant organique SO₂ est l'acétate de butyle.

De préférence, le solvant organique SO₃ est miscible au solvant SO₁.

Dans le cadre de l'invention, et sauf mention contraire, un solvant « immiscible avec l'eau », est un solvant dont moins de 0,5% en poids est miscible dans l'eau, de préférence

moins de 0,1% en poids, avantageusement moins de 0,05% en poids, à une température de 25°C et à pression atmosphérique. Le pourcentage en poids s'entend en ce qu'il s'agit du rapport poids du solvant / poids (solvant + eau).

5 Dans le cadre de l'invention, et sauf mention contraire, un solvant A « miscible avec un solvant B », est un solvant A dont plus de 5 % en poids est miscible dans le solvant B, de préférence plus de 10% en poids, avantageusement plus de 15% en poids, à une température de 25°C et à pression atmosphérique. Le pourcentage en poids s'entend en ce qu'il s'agit du rapport poids du solvant A / poids (solvant A + solvant B).

10 Les miscibilités mentionnées s'entendent de « corps purs », à savoir des solvants ou eau en tant que tels, par exemple sans présence de composants tels que le LiFSI.

Selon un mode de réalisation, le solvant organique SO3 possède une constante diélectrique strictement supérieure à 1 et inférieure à 4.

De préférence, le solvant organique SO3 est choisi dans le groupe constitué des esters, des alcools, des cétones, des éthers, des solvants chlorés, des alcanes, des cycloalcanes, des solvants aromatiques, et de leurs mélanges. Par exemple, on peut citer le méthyl-t-butyl
15 éther, le cyclopentylméthyl éther, l'acétate d'éthyle, l'acétate de propyle, l'acétate de butyle, le tétrachlorométhane, le chloroforme, le cyclohexane, le 1,2-dichloroéthane, le dichlorométhane, le diéthyléther, le n-butanol, la 2-butanone, l'heptane, l'hexane, le pentane, le toluène, le trichloroéthylène, le diisopropyléther, et leurs mélanges. De préférence, le
20 solvant SO3 est choisi parmi le méthyl-t-butyl éther, l'acétate de butyle, le tétrachlorométhane, le chloroforme, le cyclohexane, le 1,2-dichloroéthane, le dichlorométhane, le diéthyléther, la 2-butanone, l'heptane, l'hexane, le pentane, le toluène, le trichloroéthylène, le diisopropyléther, et leurs mélanges. Plus préférentiellement, le solvant SO3 est choisi parmi
25 le tétrachlorométhane, le chloroforme, le cyclohexane, le 1,2-dichloroéthane, le dichlorométhane, l'heptane, l'hexane, le pentane, le toluène, le trichloroéthylène, et leurs mélanges. Avantageusement, le solvant organique SO3 est le cyclohexane.

Le LiFSI est avantageusement non soluble dans le solvant d'extraction SO3, c'est-à-dire que moins de 5% en poids de LiFSI est soluble dans le solvant SO3, de préférence moins de 3 % en poids, et avantageusement moins de 2 % en poids par rapport à la masse totale
30 du solvant SO3 et du LiFSI.

Etape c1

De préférence, la mise en contact dans l'étape i) correspond à l'ajout du solvant organique SO2 dans la solution aqueuse obtenue à l'étape précédente du procédé de
35 purification.

L'extraction peut être réalisée par tout moyen d'extraction connu. L'extraction permet typiquement la séparation d'une phase organique (solution organique dudit sel dans le cas présent notée O1) et d'une phase aqueuse.

5 Selon l'invention, l'étape i) peut être répétée au moins une fois, de préférence répétée une à 10 fois, préférentiellement répétée une à 5 fois, et avantageusement répétée deux fois.

Pour chaque extraction, la quantité massique de solvant organique SO₂ utilisée peut varier entre 1/10 et 1 fois la masse de la solution aqueuse. De préférence, le rapport massique solvant organique SO₂/eau, lors d'une extraction de l'étape i), varie de 1/8 à 1/1, le nombre d'extractions variant en particulier de 2 à 10.

10 En cas d'extractions multiples (répétition de l'étape i)), les phases aqueuses extraites sont rassemblées ensemble pour former une unique solution organique dudit LiFSI.

Selon un mode de réalisation, la teneur massique en LiFSI en solution dans la phase organique est comprise entre 5% et 35%, de préférence entre 10% et 25% en masse par rapport à la masse totale de la solution.

15 L'étape ii) susmentionnée est avantageusement effectuée sur la solution organique extraite à l'étape i) notée O1 (phase organique unique ou phases organiques rassemblées en cas de répétition de l'étape i)).

20 Le ratio volumique solvant organique SO₃/solvant organique SO₂ peut aller de 1/10 à 1/1, de préférence de 1/8 à 1/1, préférentiellement de 1/6 à 1/1 et avantageusement de 1/5 à 1/1.

De préférence, la mise en contact ii) comprend l'ajout du solvant organique SO₃ dans la solution organique (notée O1) obtenue à l'étape précédente i).

De préférence, le procédé comprend une étape intermédiaire entre l'étape ii) et l'étape iii) d'agitation du milieu réactionnel.

25 L'étape de décantation iii) conduit avantageusement à au moins une phase organique (notée O2) et à une phase aqueuse, la phase organique étant isolée et récupérée. La phase organique O2 comprend avantageusement un mélange du solvant organique SO₂ et du solvant organique SO₃, et du LiFSI.

30 Avantageusement, les étapes i), ii) et iii) de l'étape c1) sont consécutives sans étape intermédiaire entre chacune d'entre elles.

Etape c2

35 La mise en contact de la solution aqueuse de LiFSI avec au moins un solvant organique SO₂ et au moins un solvant organique SO₃ peut se faire par ajout desdits solvants organiques SO₂ et SO₃ dans la solution aqueuse obtenue à l'étape précédente du procédé de purification.

Il peut s'agir d'un ajout simultané des solvants organiques SO₂ et SO₃, ou un ajout successif du solvant SO₂ (respectivement SO₃) et du solvant SO₃ (respectivement SO₂).

L'extraction peut être réalisée par tout moyen d'extraction connu. L'extraction permet typiquement la séparation d'une phase organique (solution organique dudit sel dans le cas présent notée O3) et d'une phase aqueuse.

Selon l'invention, l'extraction peut être répétée au moins une fois, de préférence répétée une à 10 fois, préférentiellement répétée une à 5 fois, et avantageusement répétée deux fois.

Pour chaque extraction :

- 10 - la quantité massique de solvant organique SO₂ utilisée peut varier entre 1/10 et 1 fois, de préférence entre 1/8 et 1 fois, avantageusement entre 1/5 et 1 fois la masse de la solution aqueuse.; et/ou
- la quantité massique de solvant organique SO₃ utilisée peut varier entre 1/10 et 1 fois, de préférence entre 1/8 et 1 fois, avantageusement entre 1/6 et 1 fois la masse de la solution aqueuse.; et/ou
- 15 - le ratio volumique solvant organique SO₃/solvant organique SO₂ peut aller de 1/5 à 2/1, de préférence de 1/4 à 2/1, préférentiellement de 1/4 à 1/1 et avantageusement de 1/3 à 1/1.

En cas d'extractions multiples (répétition de l'étape c2)), les phases organiques extraites sont rassemblées ensemble pour former une unique solution organique dudit LiFSI.

Selon un mode de réalisation, la teneur massique en LiFSI en solution dans la phase organique (notée O3) est comprise entre 5% et 35%, de préférence entre 10% et 25% en masse par rapport à la masse totale de la solution.

25 Etape d

Le procédé de purification susmentionné comprend une étape d) de concentration de la solution organique du sel LiFSI obtenu à l'étape précédente.

La solution organique peut être la solution organique obtenue à l'issue de l'étape c1) (phase organique O2) ou la solution organique obtenue à l'issue de l'étape c2) (phase organique O3).

L'étape de concentration peut être réalisée par tout moyen de concentration connu de l'homme du métier. Il peut s'agir d'une concentration réalisée dans un évaporateur.

L'étape de concentration peut être réalisée à une température inférieure à 100°C, de préférence comprise entre 25°C et 60°C, avantageusement entre 25°C et 50°C ; et/ou à une pression inférieure à 50 mbar abs, de préférence inférieure à 30 mbar abs.

L'étape de concentration peut être réalisée en deux temps, à savoir comprendre :

- une première étape de concentration réalisée dans un évaporateur sous pression réduite ; et
- une seconde étape de concentration réalisée dans un évaporateur à film mince à court trajet, de préférence dans les conditions suivantes :

- 5 - température comprise entre 30 °C et 95 °C, de préférence entre 30 °C et 90 °C, préférentiellement entre 40 °C et 85 °C ;
- pression comprise entre 10^{-3} mbar abs et 5 mbar abs ;
- temps de séjour inférieur ou égal à 15 min, de préférence inférieur ou égal à 10 min, et avantageusement inférieur ou égal à 5 min.

10 Dans le cadre de l'invention, et sauf mention contraire, on entend par « temps de séjour », le temps qui s'écoule entre l'entrée de la solution dans l'évaporateur et la sortie de la première goutte de la solution.

 Les évaporateurs à film mince à court trajet susmentionnés sont également connus sous la dénomination « Wiped film short path » (WFSP). Ils sont typiquement appelés ainsi
15 car les vapeurs générées lors de l'évaporation effectuent un « court trajet » (courte distance) avant d'être condensées au condenseur. Parmi les évaporateurs à film mince à court chemin (short path), on peut notamment citer les évaporateurs commercialisés par les sociétés Buss SMS Ganzler ex Luwa AG, UIC GmbH ou VTA Process.

20 Etape e

 Selon un mode de réalisation, le procédé de purification comprend en outre une étape e) de cristallisation du sel de lithium du bis(fluorosulfonyl)imide obtenu à l'issue de l'étape d) susmentionnée.

25 L'étape de cristallisation peut être effectuée par tout moyen connu de l'homme du métier.

 De préférence, l'étape de cristallisation e) du LiFSI est réalisée à basse température, notamment à une température inférieure ou égale à 25 °C.

30 De préférence, l'étape de cristallisation e) du LiFSI est réalisée dans un solvant organique (« solvant de cristallisation ») choisi parmi les solvants chlorés, tel que par exemple le dichlorométhane, parmi les alcanes tels que pentane, hexane, cyclohexane, heptane, et les solvants aromatiques, tel que par exemple le toluène, en particulier à une température inférieure ou égale à 25 °C. De préférence, le LiFSI cristallisé à l'issue de l'étape e) est récupéré par filtration.

35 De préférence, le LiFSI cristallisé à l'issue de l'étape de recristallisation est récupéré par filtration.

 Le procédé selon l'invention conduit avantageusement à un LiFSI de haute pureté, et en particulier comprenant une teneur réduite à la fois en eau et en chlorures. En effet, l'utilisation d'un solvant immiscible à l'eau permet avantageusement de faire décanter l'eau

initialement dissoute dans le solvant organique SO1, ainsi que les impuretés solubilisées dans l'eau.

Procédé de préparation du LiFSI

5 L'invention concerne également un procédé de préparation d'un sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide qui comprend les étapes i) à v) suivantes:

- i) synthèse du bis(chlorosulfonyl)imide ;
- ii) fluoration du bis(chlorosulfonyl)imide en bis(fluorosulfonyl)imide ;
- iii) préparation du sel alcalin ou alcalino-terreux de bis(fluorosulfonyl)imide par
10 neutralisation du bis(fluorosulfonyl)imide ;
- iv) échange de cation pour obtenir un sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide.
- v) procédé de purification susmentionné.

En particulier, la présente invention concerne un procédé de préparation d'un sel de
15 lithium de bis(fluorosulfonyl)imide comprenant les étapes suivantes :

- i) synthèse du bis(chlorosulfonyl)imide à partir de l'acide sulfamique;
- ii) fluoration du bis(chlorosulfonyl)imide en bis(fluorosulfonyl)imide ;
- iii) préparation du sel alcalin ou alcalino-terreux du bis(fluorosulfonyl)imide par
20 neutralisation du bis(fluorosulfonyl)imide, en particulier à l'aide d'une solution aqueuse d'une base choisie parmi les carbonates de métaux alcalins ou alcalino-terreux, et les hydroxydes de métaux alcalins ou alcalino-terreux ;
- iv) échange de cation pour obtenir un sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide ;
- v) procédé de purification selon l'invention susmentionné, comprenant les étapes
25 a) à e) telles que décrites ci-dessus.

Composition de LiFSI et ses utilisations

La présente invention concerne également une composition C comprenant :

- au moins 99,80%, de préférence au moins 99,85%, avantageusement au
30 moins 99,90%, et préférentiellement au moins 99,95% en poids, encore plus préférentiellement au moins 99,99% en poids de sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide (LiFSI) par rapport au poids total de la composition C; et
- du solvant organique SO3 ayant une teneur strictement supérieure à 0 ppm
35 et inférieure ou égale à 2 000 ppm, de préférence de 0,1 ppm à 1 500 ppm, préférentiellement de 0,1 ppm à 1 000 ppm, et avantageusement de 1 ppm

à 500 ppm en poids par rapport au poids total de la composition C, le solvant organique SO3 étant de préférence le cyclohexane; et

- moins de 20 ppm, de préférence moins de 19 ppm, préférentiellement moins de 15 ppm, et avantageusement moins de 10 ppm de chlorures par rapport au poids total de la composition C.

5

La teneur en solvant organique SO2 et en solvant organique SO3 peut se faire par RMN du proton.

De préférence, la composition C comprend :

- moins de 100 ppm, moins de 60 ppm, préférentiellement moins de 50 ppm d'eau par rapport à la masse totale de la composition C ; et/ou
- moins de 100 ppm de sulfate, de préférence moins de 90 ppm, préférentiellement moins de 80 ppm, encore plus préférentiellement moins de 50 ppm, avantageusement moins de 30 ppm, et par exemple moins de 20 ppm ; et/ou
- moins de 5 000 ppm, de préférence de 0,1 ppm à 4 000 ppm, préférentiellement de 0,1 ppm à 3 500 ppm, et avantageusement de 1 ppm à 2 500 ppm, encore plus avantageusement de 1 ppm à 2 000 ppm, par exemple de 1 ppm à 1 500 ppm de solvant organique SO2 tel que défini précédemment par rapport au poids total de la composition C.

10

15

20

De préférence, la composition C comprend :

- moins de 500 ppm, de préférence de 0,1 ppm à 250 ppm, préférentiellement de 0,1 à 200 ppm d'eau par rapport à la masse totale de la composition C ; et/ou
- moins de 100 ppm de sulfate, de préférence moins de 90 ppm, préférentiellement moins de 80 ppm, encore plus préférentiellement moins de 50 ppm, avantageusement moins de 30 ppm, et par exemple moins de 20 ppm ; et/ou
- moins de 5 000 ppm, de préférence de 0,1 ppm à 4 000 ppm, préférentiellement de 0,1 ppm à 3 500 ppm, avantageusement de 1 ppm à 2 500 ppm, encore plus avantageusement de 1 à 2 000 ppm, par exemple de 1 à 1 500 ppm de solvant organique SO2 tel que défini précédemment par rapport au poids total de la composition C.

25

30

Selon un mode de réalisation, la composition C est telle que la teneur en chlorures est strictement supérieure à 0 par rapport au poids total de la composition C.

35

Selon un mode de réalisation, la composition C est telle que la somme des teneurs massiques de chlorures et d'eau est inférieure ou égale à 100 ppm, de préférence inférieure

ou égale à 80 ppm, avantageusement inférieure ou égale à 60 ppm, par exemple inférieure ou égale à 50 ppm, par rapport au poids total de la composition C.

5 Selon un mode de réalisation, la composition C est telle que la somme des teneurs massiques de chlorures, d'eau et de sulfates est inférieure ou égale à 100 ppm, de préférence inférieure ou égale à 80 ppm, avantageusement inférieure ou égale à 60 ppm, par exemple inférieure ou égale à 50 ppm, par rapport au poids total de la composition C.

10 Selon un mode de réalisation, la composition C comprend une teneur massique en acide acétique inférieure ou égale à 400 ppm, de préférence inférieure ou égale à 350 ppm, préférentiellement inférieure ou égale à 300 ppm, avantageusement inférieure ou égale à 250 ppm, encore plus avantageusement inférieure ou égale à 200 ppm, par exemple inférieure ou égale à 150 ppm. De façon encore plus préférée, la teneur en acide acétique dans la composition est inférieure ou égale à 100 ppm, et en particulier inférieure ou égale à 50 ppm, par rapport au poids total de la composition C.

15 Selon un mode de réalisation, la teneur massique en acide acétique dans la composition C est supérieure ou égale à 0,1 ppm, de préférence supérieure ou égale à 1 ppm, avantageusement supérieure ou égale à 10 ppm par rapport au poids total de la composition C.

20 Selon un mode de réalisation, la teneur massique en acide acétique dans la composition C va de 0,1 ppm à 300 ppm, de préférence de 0,1 ppm à 200 ppm, avantageusement de 0,1 ppm à 150 ppm, encore plus avantageusement de 0,1 ppm à 100 ppm par rapport au poids total de la composition C.

La composition C peut également comprendre :

- 25 - une teneur en Na^+ inférieure ou égale à 200 ppm, de préférence inférieure ou égale à 100 ppm, avantageusement inférieure ou égale à 50 ppm, encore plus avantageusement inférieure ou égale à 20 ppm en poids par rapport au poids totale de ladite composition C; et/ou
- 30 - une teneur en FSO_3Li inférieure ou égale à 500 ppm, de préférence inférieure ou égale à 300 ppm, avantageusement inférieure ou égale à 200 ppm, encore plus avantageusement inférieure ou égale à 100 ppm, et en particulier inférieure ou égale à 20 ppm en poids par rapport au poids totale de ladite composition C; et/ou
- 35 - une teneur en FSO_2NH_2 inférieure ou égale à 200 ppm, de préférence inférieure ou égale à 100 ppm, avantageusement inférieure ou égale à 50 ppm, encore plus avantageusement inférieure ou égale à 20 ppm, et en particulier inférieure ou égale à 10 ppm en poids par rapport au poids totale de ladite composition C.

De préférence, la composition C est caractérisée en ce que la somme des teneurs totales en acide acétique et en solvant organique SO₂ tel que défini précédemment, par exemple l'acétate de butyle, est inférieure ou égale à 5 200 ppm, de préférence inférieure ou égale à 3 700 ppm, avantageusement inférieure ou égale à 2 700 ppm par rapport au poids total de la composition C. En particulier, la composition est telle que :

$$0,1 \text{ ppm} \leq [\text{acide acétique}] + [\text{SO}_2] \leq 2 \text{ 200 ppm},$$

et préférentiellement :

$$0,1 \text{ ppm} \leq [\text{acide acétique}] + [\text{SO}_2] \leq 2 \text{ 100 ppm}.$$

La composition C peut également comprendre une teneur en butanol inférieure ou égale à 500 ppm, de préférence inférieure ou égale à 300 ppm, préférentiellement inférieure ou égale à 200 ppm, avantageusement inférieure ou égale à 100 ppm, en particulier inférieure ou égale à 50 ppm par rapport au poids total de la composition C.

La composition C peut également comprendre une teneur en solvant de cristallisation, de préférence choisi parmi les solvants chlorés et les solvants aromatiques, inférieure ou égale à 1000 ppm, de préférence inférieure ou égale à 800 ppm, préférentiellement inférieure ou égale à 500 ppm, avantageusement inférieure ou égale à 200 ppm, en particulier inférieure ou égale à 100 ppm par rapport au poids total de la composition C.

Le « solvant de cristallisation » est de préférence le dichlorométhane ou le toluène.

De préférence, la composition C est caractérisée en ce que la somme des teneurs totales en acide acétique et en eau est inférieure ou égale à 700 ppm, de préférence inférieure ou égale à 450 ppm, avantageusement inférieure ou égale à 300 ppm par rapport au poids total de la composition C. En particulier, la composition C est telle que :

$$0,1 \text{ ppm} \leq [\text{acide acétique}] + [\text{eau}] \leq 200 \text{ ppm},$$

et préférentiellement :

$$0,1 \text{ ppm} \leq [\text{acide acétique}] + [\text{eau}] \leq 150 \text{ ppm}$$

La présente invention concerne également l'utilisation de la composition C susmentionnée dans des batteries, en particulier des batteries Li-ion, notamment dans des électrolytes de batteries Li-ion.

En particulier, la composition C selon l'invention peut être utilisée dans des batteries Li-ion d'appareils nomades (par exemple les téléphones portables, les appareils photos, les tablettes ou les ordinateurs portables), ou de véhicules électriques, ou de stockage d'énergie renouvelable (tel que le photovoltaïque ou l'éolien).

La composition C selon l'invention présente avantageusement au moins l'un des avantages suivants :

- diminution des risques de court-circuit, d'inflammation ou d'explosion de la batterie ;
- 5 - durée de vie de la batterie plus longue ;
- diminution voire suppression de la corrosion des constituants de la batterie, tel que le collecteur d'Al.

Dans le cadre de l'invention, par « compris entre x et y », ou « allant de x à y », on entend un intervalle dans lequel les bornes x et y sont incluses. Par exemple, la température
10 «comprise entre 30 et 100°C » inclus notamment les valeurs 30°C et 100°C.

Tous les modes de réalisation décrits ci-dessus peuvent être combinés les uns avec les autres. En particulier, chaque mode de réalisation d'une étape quelconque du procédé de l'invention peut être combiné avec un autre mode de réalisation particulier.

15 PARTIE EXPERIMENTALE

Les conditions d'**analyse des anions en chromatographie ionique (CI)** sont les suivantes :

Appareil Thermo ICS 5000 DUAL

Colonne AS16-HC

Débit 1 ml/min

20 Eluant KOH isocratique à 20 mmole/l

Détection conductimétrique

Suppresseur ASRS 4 mm avec 50 mA de courant imposé.

Injection de 25 µl de solutions de LiFSI à 5g/l et 10g/l selon la sensibilité requise par espèce anionique présente.

25 Etalonnage de chaque espèce anionique avec cinq solutions synthétiques allant de 0,1 mg/l jusqu'à 25 mg/l.

Exemple 1 comparatif :

Une solution initiale de LiFSI dans de l'acétate de butyle de 3400 g (ES = 33,42%) contenant
30 480 ppm d'ions Cl⁻ est lavée une première fois avec une masse d'eau déminéralisée correspondant à la moitié de la masse de la solution initiale (1700 g). La phase organique résultante est lavée une deuxième fois avec une masse d'eau déminéralisée correspondant au tiers de la masse de la solution initiale (1100 g). La phase organique résultante est lavée une troisième fois avec une masse d'eau déminéralisée correspondant au quart de la masse
35 de la solution initiale (840 g). Les phases aqueuses sont rassemblées pour former une unique phase aqueuse puis concentrée jusqu'à un extrait sec de 36,48%. La phase aqueuse (2060

g) est ré-extraite quatre fois avec une quantité d'acétate de butyle (515 g) correspondantes au quart de la masse de la solution aqueuse.

Le tableau suivant montre la quantité de chlorures résiduels dans chacune des réextractions.

	Extraction 1	Extraction 2	Extraction 3	Extraction 4
Cl ⁻ (ppm)	150	59	46	31

Tableau 1

5

Exemple 2 (invention) :

Une solution initiale de LiFSI dans de l'acétate de butyle (328 g) (extrait sec = 39,6%) contenant 423 ppm d'ions Cl⁻ est lavée une première fois avec une masse d'eau déminéralisée correspondant à la moitié de la masse de la solution initiale (162 g). La phase organique résultante est lavée une deuxième fois avec une masse d'eau déminéralisée correspondant au tiers de la masse de la solution initiale (109 g). La phase organique résultante est lavée une troisième fois avec une masse d'eau déminéralisée correspondant au quart de la masse de la solution initiale (82 g). Les phases aqueuses sont rassemblées pour former une unique phase aqueuse puis concentrée jusqu'à un extrait sec de 41,20%. La phase aqueuse (280 g) est ré-extraite quatre fois avec une quantité d'acétate de butyle (70 g) et de toluène (35 g) correspondantes au quart de la masse de la solution aqueuse.

Le tableau 2 suivant montre la quantité de chlorures résiduels dans chacune des phases organiques résultant de la réextraction.

20

N°	Extraction 1	Extraction 2	Extraction 3	Extraction 4
Cl ⁻ (ppm)	8	2	1	6

Tableau 2

La quantité de chlorures résiduels dans les phases organiques est avantageusement plus faible dans l'exemple 2 que dans l'exemple comparatif 1.

25

Exemple 3 (comparatif):

Purification d'une solution aqueuse de LiFSI avec un extrait sec de 36,5% contenant 440 ppm de chlorure. La solution aqueuse de LiFSI provient d'une solution de LiFSI dans l'acétate de butyle qui a été soumise à une extraction liquide-liquide avec de l'eau désionisée.

- 5 2060 g de la solution aqueuse de LiFSI avec un extrait sec de 36,5% contenant 440 ppm de chlorure sont extraits dans une ampoule à décanter en verre quatre fois avec successivement 515 g, 515 g, 515 g et 515 g d'acétate de butyle. Les phases organiques obtenues sont analysées indépendamment les unes des autres par chromatographie ionique. L'analyse par chromatographie ionique montre 130 ppm de chlorures dans la phase organique 1, 49 ppm de
- 10 chlorures dans la phase organique 2, 40 ppm de chlorures dans la phase organique 3 et 26 ppm de chlorures dans la phase organique 4.

Exemple 4 (selon l'invention):

- 15 Purification d'une solution aqueuse de LiFSI avec un extrait sec de 39,2% contenant 565 ppm de chlorures. La solution aqueuse de LiFSI provient d'une solution de LiFSI dans l'acétate de butyle qui a été soumise à une extraction liquide-liquide avec de l'eau désionisée.

- 2405 g de la solution aqueuse de LiFSI avec un extrait sec de 39,2% contenant 565 ppm de chlorures sont extraits dans une ampoule à décanter en verre quatre fois avec successivement 600 g, 600 g, 600 g et 600 g d'acétate de butyle. Dans chacune des phases organiques
- 20 obtenues, 300 g de cyclohexane y sont ajoutés. Après décantation, chacune des phases organiques est analysées par chromatographie ionique. L'analyse par chromatographie ionique montre 5 ppm de chlorures dans la phase organique 1, 3 ppm de chlorures dans la phase organique 2, 1 ppm de chlorures dans la phase organique 3 et 1 ppm de chlorures dans la phase organique 4.

25

30

REVENDICATIONS

- 5 1. Procédé de purification d'un sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide en solution dans un solvant organique SO1, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :
- a) extraction liquide-liquide du sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide du solvant organique SO1 par mise en contact avec de l'eau désionisée, et récupération d'une solution aqueuse dudit sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide ;
- b) éventuelle concentration de ladite solution aqueuse ;
- 10 c) l'une des étapes c1) ou c2) suivantes :
- c1)
- i) extraction liquide-liquide du sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide de ladite solution aqueuse, par mise en contact avec un solvant organique SO2, et récupération d'une solution organique dudit sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide ;
- 15 style="padding-left: 4em;">ii) mise en contact de ladite phase organique avec au moins un solvant organique SO3, ledit solvant organique SO3 étant immiscible avec l'eau ;
- iii) décantation et récupération d'une solution organique dudit sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide ;
- 20 ou
- c2) extraction liquide-liquide du sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide de ladite solution aqueuse, par mise en contact avec au moins un solvant organique SO2 et au moins un solvant organique SO3, ledit solvant organique SO3 étant immiscible avec l'eau, et récupération d'une solution organique dudit sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide ;
- 25 d) concentration de ladite solution organique du sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide, et
- e) éventuelle cristallisation du sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide,
- le procédé étant caractérisé en ce que le solvant organique SO2 et le solvant organique
- 30 SO3 sont différents.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la teneur massique en sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide dans la solution aqueuse de l'étape a) est comprise entre 5% et 35%, de préférence entre 10% et 25%, par rapport à la masse totale de ladite solution aqueuse.
- 35

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, dans lequel la teneur massique en sel de lithium du bis(fluorosulfonyl)imide dans le solvant organique SO1 est comprise entre 5% et 50% en masse par rapport à la masse totale de la solution.
- 5
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel le solvant organique SO2 possède une constante diélectrique supérieure à 4.
- 10
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel le solvant organique SO2 est choisi dans le groupe constitué des esters, des alcools, des cétones, des éthers, des solvants chlorés, des solvants aromatiques, et de leurs mélanges, le solvant organique SO2 étant de préférence choisi parmi le méthyl-t-butyl éther, le cyclopentylméthyl éther, l'acétate d'éthyle, l'acétate de propyle, l'acétate de butyle, et leurs mélanges, ledit solvant organique SO2 étant
- 15
- avantageusement l'acétate de butyle.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel le solvant organique SO3 :
- est miscible au solvant SO1 ; et/ou
 - possède une constante diélectrique strictement supérieure à 1 et inférieure à 4.
- 20
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel le solvant organique SO3 est choisi dans le groupe constitué des esters, des alcools, des cétones, des éthers, des solvants chlorés, des alcanes, des cycloalcanes, des
- 25
- solvants aromatiques, et de leurs mélanges, ledit solvant organique SO3 étant de préférence choisi parmi le méthyl-t-butyl éther, le cyclopentylméthyl éther, l'acétate d'éthyle, l'acétate de propyle, l'acétate de butyle, le tétrachlorométhane, le chloroforme, le cyclohexane, le 1,2-dichloroéthane, le dichlorométhane, le diéthyléther, la 2-butanone, l'heptane, l'hexane, le pentane, le toluène, le
- 30
- trichloroéthylène, le diisopropyléther, et leurs mélanges.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel le solvant organique SO3 est choisi parmi le tétrachlorométhane, le chloroforme, le cyclohexane, le 1,2-dichloroéthane, le dichlorométhane, l'heptane, l'hexane, le
- 35
- pentane, le toluène, le trichloroéthylène, et leurs mélanges, ledit solvant organique SO3 étant préférentiellement le cyclohexane.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que dans l'étape c1), le ratio volumique solvant organique SO₃/solvant organique SO₂ va 1/10 à 1/1, de préférence de 1/8 à 1/1 préférentiellement de 1/6 à 1/1, et avantageusement de 1/5 à 1/1.
- 5
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé dans l'étape c2), la mise en contact de la solution aqueuse de sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide avec au moins un solvant organique SO₂ et au moins un solvant organique SO₃ comprend l'ajout simultané des solvants organiques SO₂ et SO₃, ou l'ajout successif du solvant SO₂ (respectivement SO₃) et du solvant SO₃ (respectivement SO₂).
- 10
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que dans l'étape c2) :
- 15
- la quantité massique de solvant organique SO₂ utilisée peut varier entre 1/10 et 1 fois, de préférence entre 1/8 et 1 fois, avantageusement entre 1/5 et 1 fois la masse de la solution aqueuse; et/ou
 - la quantité massique de solvant organique SO₃ utilisée peut varier entre 1/10 et 1 fois, de préférence entre 1/8 et 1 fois, avantageusement entre 1/6 et 1 fois la masse de la solution aqueuse.; et/ou
 - le ratio volumique solvant organique SO₃/solvant organique SO₂ peut aller de 1/5 à 2/1, de préférence de 1/4 à 2/1, préférentiellement de 1/4 à 1/1 et avantageusement de 1/3 à 1/1.
- 20
12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que l'étape de concentration d) est réalisée en deux temps, et comprend:
- 25
- une première étape de concentration réalisée dans un évaporateur sous pression réduite ; et
 - une seconde étape de concentration réalisée dans un évaporateur à film mince à court trajet, de préférence dans les conditions suivantes :
- 30
- température comprise entre 30 °C et 95 °C, de préférence entre 30 °C et 90 °C, préférentiellement entre 40 °C et 85 °C ;
 - pression comprise entre 10⁻³ mbar abs et 5 mbar abs ;
 - temps de séjour inférieur ou égal à 15 min, de préférence inférieur ou égal à
- 35
- 10 min, et avantageusement inférieur ou égal à 5 min.

13. Procédé de préparation d'un sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide qui comprend les étapes i) à v) suivantes:

- i) synthèse du bis(chlorosulfonyl)imide ;
- ii) fluoration du bis(chlorosulfonyl)imide en bis(fluorosulfonyl)imide ;
- 5 iii) préparation du sel alcalin ou alcalino-terreux de bis(fluorosulfonyl)imide par neutralisation du bis(fluorosulfonyl)imide ;
- iv) échange de cation pour obtenir un sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide.
- v) procédé de purification tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 12.

10

14. Composition C comprenant :

- au moins 99,80%, de préférence au moins 99,85%, avantageusement au moins 99,90%, et préférentiellement au moins 99,95% en poids, encore plus préférentiellement au moins 99,99% en poids de sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide par rapport au poids total de la composition C; et
- 15 - du solvant organique SO₃ ayant une teneur strictement supérieure à 0 ppm et inférieure ou égale à 2 000 ppm, de préférence de 0,1 ppm à 1 500 ppm, préférentiellement de 0,1 ppm à 1 000 ppm, et avantageusement de 1 ppm à 500 ppm en poids par rapport au poids total de la composition C, le solvant organique SO₃ étant de préférence le cyclohexane; et
- 20 - moins de 20 ppm, de préférence moins de 19 ppm, préférentiellement moins de 15 ppm, et avantageusement moins de 10 ppm de chlorures par rapport au poids total de la composition C.

25

15. Composition C selon la revendication 14, comprenant:

- moins de 100 ppm, moins de 60 ppm, préférentiellement moins de 50 ppm d'eau par rapport à la masse totale de la composition C ; et/ou
- moins de 100 ppm de sulfate, de préférence moins de 90 ppm, préférentiellement moins de 80 ppm, encore plus préférentiellement moins de 50 ppm, avantageusement moins de 30 ppm, et par exemple moins de 20 ppm ; et/ou
- 30 - moins de 5 000 ppm, de préférence de 0,1 ppm à 4 000 ppm, préférentiellement de 0,1 ppm à 3 500 ppm, et avantageusement de 1 ppm à 2 500 ppm de solvant organique SO₂ tel que défini dans l'une quelconque des revendications 3 ou 4 par rapport au poids total de la composition C.

35

- 5 16. Composition C selon l'une quelconque des revendications 14 ou 15, caractérisée en ce que la somme des teneurs massiques de chlorures et d'eau est inférieure ou égale à 100 ppm, de préférence inférieure ou égale à 80 ppm, avantageusement inférieure ou égale à 60 ppm, par exemple inférieure ou égale à 50 ppm, par rapport au poids total de la composition C.
- 10 17. Composition C selon l'une quelconque des revendications 14 à 16, caractérisée en ce que la somme des teneurs massiques de chlorures, d'eau et de sulfates est inférieure ou égale à 100 ppm, de préférence inférieure ou égale à 80 ppm, avantageusement inférieure ou égale à 60 ppm, par exemple inférieure ou égale à 50 ppm, par rapport au poids total de la composition C.
- 15 18. Composition C selon l'une quelconque des revendications 14 à 17, caractérisée en ce que la teneur massique en acide acétique est inférieure ou égale à 400 ppm, de préférence inférieure ou égale à 350 ppm, préférentiellement inférieure ou égale à 300 ppm, avantageusement inférieure ou égale à 250 ppm, encore plus avantageusement inférieure ou égale à 200 ppm, par exemple inférieure ou égale à 150 ppm.
- 20 19. Composition C selon l'une quelconque des revendications 14 à 18, caractérisée en ce qu'elle comprend :
- 25 - une teneur en Na^+ inférieure ou égale à 200 ppm, de préférence inférieure ou égale à 100 ppm, avantageusement inférieure ou égale à 50 ppm, encore plus avantageusement inférieure ou égale à 20 ppm en poids par rapport au poids totale de ladite composition C; et/ou
 - 30 - une teneur en FSO_3Li inférieure ou égale à 500 ppm, de préférence inférieure ou égale à 300 ppm, avantageusement inférieure ou égale à 200 ppm, encore plus avantageusement inférieure ou égale à 100 ppm, et en particulier inférieure ou égale à 20 ppm en poids par rapport au poids totale de ladite composition C; et/ou
 - 35 - une teneur en FSO_2NH_2 inférieure ou égale à 200 ppm, de préférence inférieure ou égale à 100 ppm, avantageusement inférieure ou égale à 50 ppm, encore plus avantageusement inférieure ou égale à 20 ppm, et en particulier inférieure ou égale à 10 ppm en poids par rapport au poids totale de ladite composition C.

20. Composition C selon l'une quelconque des revendications 14 à 19, caractérisée en ce que la somme des teneurs totales en acide acétique et en eau est inférieure ou égale à 700 ppm, de préférence inférieure ou égale à 450 ppm, avantageusement inférieure ou égale à 300 ppm par rapport au poids total de la composition C.

5

10

15

20

25

30

35