



(10) 授权公告号 CN 113841280 B

(45) 授权公告日 2024.08.09

(21) 申请号 202080036925.5

(22) 申请日 2020.04.28

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113841280 A

(43) 申请公布日 2021.12.24

(30) 优先权数据
2019-103361 2019.05.31 JP
2019-103362 2019.05.31 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.11.18

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2020/018124 2020.04.28

(87) PCT国际申请的公布数据
WO2020/241161 JA 2020.12.03

(73) 专利权人 株式会社日本触媒
地址 日本大阪府

(72) 发明人 水野弘行 深田幸宏 渡部辽
荒川元博 小畠贵之 小山佑介
小野田知惠

(74) 专利代理机构 北京派特恩知识产权代理有
限公司 11270

专利代理师 薛恒 王琳

(51) Int.Cl.
H01M 10/0567 (2006.01)
C01B 21/093 (2006.01)
C01B 21/096 (2006.01)
H01G 11/06 (2006.01)
H01G 11/60 (2006.01)
H01G 11/62 (2006.01)
H01G 11/64 (2006.01)
H01M 6/16 (2006.01)
H01M 8/1016 (2006.01)
H01M 10/0568 (2006.01)
H01M 10/0569 (2006.01)

(56) 对比文件
EP 3466871 A1, 2019.04.10
US 2016301106 A1, 2016.10.13
WO 2018104674 A1, 2018.06.14

审查员 孙鹏飞

权利要求书5页 说明书29页

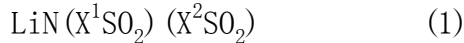
(54) 发明名称

电解质组合物、溶剂组合物、非水电解液及其用途

(57) 摘要

由下述通式(1)表示的作为的电解质盐的磺酰基酰亚胺化合物和酰胺基硫酸成分组成该电解质组合物。在通式(1)中, X^1 及 X^2 为相同或者相异, 并表示氟原子、碳原子个数为1~6的烷基或者碳原子个数为1~6的氟烷基。 $LiN(X^1SO_2)(X^2SO_2)$ (1)。

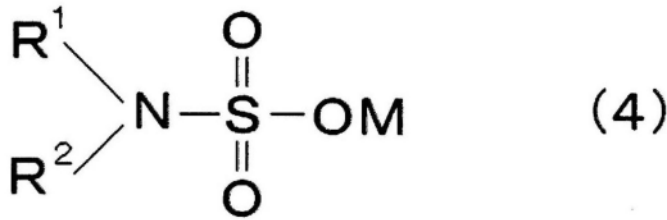
1. 一种电解质组合物,其特征在于:含有下述通式(1)表示的磺酰基酰亚胺化合物作为电解质盐以及酰胺基硫酸成分,



在通式(1)中, X^1 及 X^2 为相同或者相异,并表示氟原子、碳原子个数为1~6的烷基或者碳原子个数为1~6的氟烷基,

所述酰胺基硫酸成分含有选自酰胺基硫酸及其盐、以及酰胺基硫酸衍生物及其盐中的至少一种,

所述酰胺基硫酸衍生物及其盐为下述通式(4)表示的化合物,

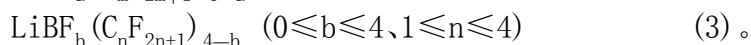
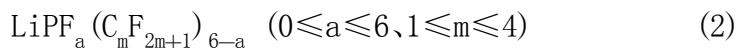


在式(4)中, R^1 、 R^2 表示H、羟基或者可以具有取代基的碳原子个数为1~10的烷基、碳原子个数为3~10的环烷基、碳原子个数为6~16的芳基、碳原子个数为7~16的芳烷基、碳原子个数为2~16的烷酰基,可以含有杂原子,可以由 R^1 和 R^2 形成环状构造;当 R^1 、 R^2 为H以外的上述基团时,可以为相同或相异,当 R^1 、 R^2 为H时,两者相异,即 R^1 及 R^2 不同时为H;M表示H或金属原子,

相对于所述电解质盐及酰胺基硫酸成分的总量,所述酰胺基硫酸成分的比例为0.1质量ppm以上且10000质量ppm以下。

2. 根据权利要求1所述的电解质组合物,其特征在于:

所述电解质盐还含有从下述通式(2)表示的化合物、通式(3)表示的化合物以及六氟硼酸锂所组成的组中选择的至少一种化合物作为其他电解质,



3. 根据权利要求1所述的电解质组合物,其特征在于:所述酰胺基硫酸衍生物为牛磺酸。

4. 根据权利要求1或2所述的电解质组合物,其特征在于:

所述酰胺基硫酸成分含有选自酰胺基硫酸及酰胺基硫酸的碱金属盐中的至少一种。

5. 根据权利要求4所述的电解质组合物,其特征在于:

所述酰胺基硫酸的碱金属盐为酰胺基硫酸锂。

6. 根据权利要求1到3中任一项权利要求所述的电解质组合物,其特征在于:

相对于所述电解质盐及酰胺基硫酸成分的总量,所述酰胺基硫酸成分的比例为1~6000质量ppm。

7. 根据权利要求1到3中任一项权利要求所述的电解质组合物,其特征在于:

相对于所述电解质盐及酰胺基硫酸成分的总量,所述酰胺基硫酸成分的比例为5~6000质量ppm。

8. 根据权利要求1到3中任一项权利要求所述的电解质组合物,其特征在于:

相对于所述电解质盐及酰胺基硫酸成分的总量,所述酰胺基硫酸成分的比例为10~

5000质量ppm。

9. 根据权利要求1到3中任一项权利要求所述的电解质组合物,其特征在于:

相对于所述电解质盐及酰胺基硫酸成分的总量,所述酰胺基硫酸成分的比例为65~4000质量ppm。

10. 根据权利要求1到3中任一项权利要求所述的电解质组合物,其特征在于:

相对于所述电解质盐及酰胺基硫酸成分的总量,所述酰胺基硫酸成分的比例为100~3000质量ppm以上。

11. 根据权利要求1到3中任一项权利要求所述的电解质组合物,其特征在于:

相对于所述电解质盐及酰胺基硫酸成分的总量,所述酰胺基硫酸成分的比例为200~2500质量ppm以上。

12. 根据权利要求1到3中任一项权利要求所述的电解质组合物,其特征在于:

所述通式(1)表示的磺酰基酰亚胺化合物包含 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 。

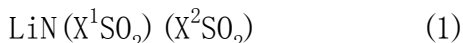
13. 权利要求1到3中任一项权利要求所述的电解质组合物,其特征在于:

所述通式(1)表示的磺酰基酰亚胺化合物与所述电解质盐整体的比例为50摩尔%以上。

14. 权利要求2所述的电解质组合物,其特征在于:

所述通式(1)表示的磺酰基酰亚胺化合物/所述其他电解质的摩尔比=60/40~30/70。

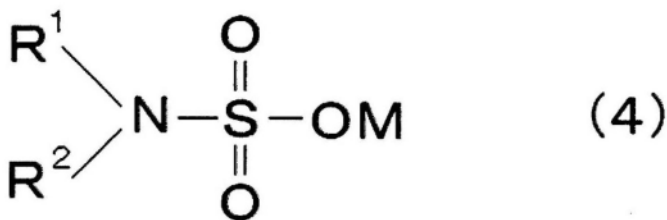
15. 一种溶剂组合物,其特征在于:含有下述通式(1)表示的磺酰基酰亚胺化合物作为电解质盐、酰胺基硫酸成分以及溶剂,



在通式(1)中, X^1 及 X^2 为相同或者相异,并表示氟原子、碳原子个数为1~6的烷基或者碳原子个数为1~6的氟烷基,

所述酰胺基硫酸成分含有选自酰胺基硫酸及其盐、以及酰胺基硫酸衍生物及其盐中的至少一种,

所述酰胺基硫酸衍生物及其盐为下述通式(4)表示的化合物,

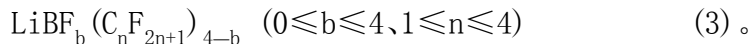
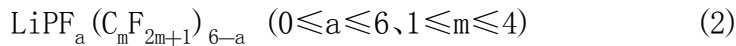


在式(4)中, R^1 、 R^2 表示H、羟基或者可以具有取代基的碳原子个数为1~10的烷基、碳原子个数为3~10的环烷基、碳原子个数为6~16的芳基、碳原子个数为7~16的芳烷基、碳原子个数为2~16的烷酰基,可以含有杂原子,可以由 R^1 和 R^2 形成环状构造;当 R^1 、 R^2 为H以外的上述基团时,可以为相同或相异,当 R^1 、 R^2 为H时,两者相异,即 R^1 及 R^2 不同时为H;M表示H或金属原子,

相对于溶剂组合物整体,所述酰胺基硫酸成分的比例为0.1质量ppm以上且10000质量ppm以下。

16. 根据权利要求15所述的溶剂组合物,其特征在于:

所述电解质盐还含有从下述通式(2)表示的化合物、通式(3)表示的化合物以及六氟磷酸锂所组成的组中选择的至少一种化合物作为其他电解质,



17. 根据权利要求15所述的溶剂组合物,其特征在于:所述酰胺基硫酸衍生物为牛磺酸。

18. 根据权利要求15或16所述的溶剂组合物,其特征在于:

所述酰胺基硫酸成分含有选自酰胺基硫酸及酰胺基硫酸的碱金属盐中的至少一种。

19. 根据权利要求15到17中任一项权利要求所述的溶剂组合物,其特征在于:

相对于溶剂组合物整体,所述酰胺基硫酸成分的比例为1质量ppm以上;相对于所述电解质盐及酰胺基硫酸成分的总量,所述酰胺基硫酸成分的比例为5质量ppm以上。

20. 根据权利要求15到17中任一项权利要求所述的溶剂组合物,其特征在于:

所述溶剂组合物进一步含有浓度为0.1~3000质量ppm的水。

21. 根据权利要求15到17中任一项权利要求所述的溶剂组合物,其特征在于:

所述溶剂含有相对介电常数为10以下的溶剂。

22. 根据权利要求15到17中任一项权利要求所述的溶剂组合物,其特征在于:

所述溶剂含有链状碳酸酯。

23. 根据权利要求22所述的溶剂组合物,其特征在于:

相对于所述溶剂整体,所述链状碳酸酯的比例为40体积%以上。

24. 根据权利要求22所述的溶剂组合物,其特征在于:

所述溶剂含有选自碳酸二甲基酯、碳酸甲基乙基酯及碳酸二乙基酯中的至少一种链状碳酸酯。

25. 根据权利要求22所述的溶剂组合物,其特征在于:

所述溶剂含有碳酸甲基乙基酯。

26. 根据权利要求18所述的溶剂组合物,其特征在于:

所述酰胺基硫酸的碱金属盐为酰胺基硫酸锂。

27. 根据权利要求15到17中任一项权利要求所述的溶剂组合物,其特征在于:

相对于溶剂组合物整体,所述酰胺基硫酸成分的比例为0.5质量ppm以上。

28. 根据权利要求15到17中任一项权利要求所述的溶剂组合物,其特征在于:

相对于溶剂组合物整体,所述酰胺基硫酸成分的比例为1质量ppm以上。

29. 根据权利要求15到17中任一项权利要求所述的溶剂组合物,其特征在于:

相对于溶剂组合物整体,所述酰胺基硫酸成分的比例为3~10000质量ppm。

30. 根据权利要求15到17中任一项权利要求所述的溶剂组合物,其特征在于:

相对于溶剂组合物整体,所述酰胺基硫酸成分的比例为5质量ppm以上。

31. 根据权利要求15到17中任一项权利要求所述的溶剂组合物,其特征在于:

相对于溶剂组合物整体,所述酰胺基硫酸成分的比例为5~5000质量ppm。

32. 根据权利要求15到17中任一项权利要求所述的溶剂组合物,其特征在于:

相对于溶剂组合物整体,所述酰胺基硫酸成分的比例为10质量ppm以上。

33. 根据权利要求15到17中任一项权利要求所述的溶剂组合物,其特征在于:

相对于溶剂组合物整体,所述酰胺基硫酸成分的比例为30质量ppm以上。

34. 根据权利要求15到17中任一项权利要求所述的溶剂组合物,其特征在于:

相对于溶剂组合物整体,所述酰胺基硫酸成分的比例为50~3000质量ppm。

35. 根据权利要求15到17中任一项权利要求所述的溶剂组合物,其特征在于:
相对于溶剂组合物整体,所述酰胺基硫酸成分的比例为100~2000质量ppm。

36. 根据权利要求15到17中任一项权利要求所述的溶剂组合物,其特征在于:
相对于溶剂组合物整体,所述酰胺基硫酸成分的比例为300~1500质量ppm。

37. 根据权利要求15到17中任一项权利要求所述的溶剂组合物,其特征在于:
相对于溶剂组合物整体,所述酰胺基硫酸成分的比例为500~1000质量ppm。

38. 根据权利要求15到17中任一项权利要求所述的溶剂组合物,其特征在于:
所述通式(1)表示的磺酰基酰亚胺化合物包含 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 。

39. 根据权利要求15到17中任一项权利要求所述的溶剂组合物,其特征在于:
相对于溶剂组合物整体,所述通式(1)表示的磺酰基酰亚胺化合物的比例为10~90质量%。

40. 根据权利要求15到17中任一项权利要求所述的溶剂组合物,其特征在于:
相对于溶剂组合物整体,所述通式(1)表示的磺酰基酰亚胺化合物的比例为20~85质量%。

41. 权利要求15到17中任一项权利要求所述的溶剂组合物,其特征在于:
相对于溶剂组合物整体,所述通式(1)表示的磺酰基酰亚胺化合物的比例为30~80质量%。

42. 根据权利要求15到17中任一项权利要求所述的溶剂组合物,其特征在于:
相对于溶剂组合物整体,所述通式(1)表示的磺酰基酰亚胺化合物的比例为35~80质量%。

43. 根据权利要求15到17中任一项权利要求所述的溶剂组合物,其特征在于:
所述溶剂组合物还含有0.1~500质量ppm的浓度的水。

44. 根据权利要求15到17中任一项权利要求所述的溶剂组合物,其特征在于:
所述溶剂组合物还含有0.1~100质量ppm的浓度的水。

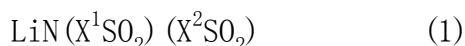
45. 根据权利要求15到17中任一项权利要求所述的溶剂组合物,其特征在于:
所述溶剂组合物还含有0.1~50质量ppm的浓度的水。

46. 根据权利要求15到17中任一项权利要求所述的溶剂组合物,其特征在于:
所述溶剂组合物的pH值为3~12。

47. 根据权利要求15到17中任一项权利要求所述的溶剂组合物,其特征在于:
所述溶剂组合物的pH值为4~11。

48. 根据权利要求15到17中任一项权利要求所述的溶剂组合物,其特征在于:
所述溶剂组合物的pH值为4~9。

49. 一种非水电解液,其特征在于:含有下述通式(1)表示的磺酰基酰亚胺化合物作为电解质盐、酰胺基硫酸成分以及溶剂,

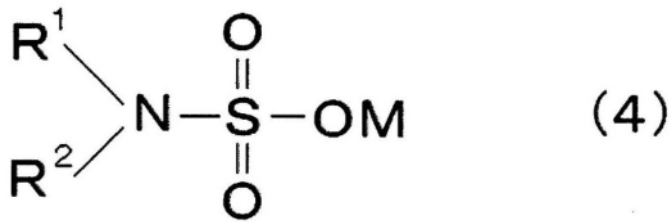


在通式(1)中, X^1 及 X^2 为相同或者相异,并表示氟原子、碳原子个数为1~6的烷基或者碳原子个数为1~6的氟烷基,

所述酰胺基硫酸成分含有选自酰胺基硫酸及其盐、以及酰胺基硫酸衍生物及其盐中的

至少一种,

所述酰胺基硫酸衍生物及其盐为下述通式(4)表示的化合物,

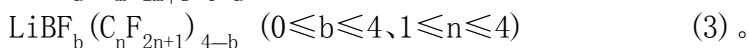
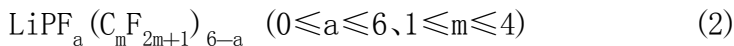


在式(4)中, R^1 、 R^2 表示H、羟基或者可以具有取代基的碳原子个数为1~10的烷基、碳原子个数为3~10的环烷基、碳原子个数为6~16的芳基、碳原子个数为7~16的芳烷基、碳原子个数为2~16的烷酰基,可以含有杂原子,可以由 R^1 和 R^2 形成环状构造;当 R^1 、 R^2 为H以外的上述基团时,可以为相同或相异,当 R^1 、 R^2 为H时,两者相异,即 R^1 及 R^2 不同时为H;M表示H或金属原子,

相对于所述非水电解液整体,所述酰胺基硫酸成分的比例为0.1质量ppm以上且10000质量ppm以下。

50. 根据权利要求49所述的非水电解液,其特征在于:

所述电解质盐还含有从下述通式(2)表示的化合物、通式(3)表示的化合物以及六氟磷酸锂组成的组中选择的至少一种化合物作为其他电解质,



51. 根据权利要求49所述的非水电解液,其特征在于:

所述酰胺基硫酸衍生物为牛磺酸。

52. 根据权利要求49或50所述的非水电解液,其特征在于:

所述酰胺基硫酸成分含有选自酰胺基硫酸及酰胺基硫酸的碱金属盐中的至少一种。

53. 根据权利要求49到51中任一项权利要求所述的非水电解液,其特征在于:

所述溶剂含有相对介电常数为10以下的溶剂。

54. 根据权利要求49到51中任一项权利要求所述的非水电解液,其特征在于:

所述溶剂含有链状碳酸酯。

55. 根据权利要求54所述的非水电解液,其特征在于:

所述溶剂含有选自碳酸二甲基酯、碳酸甲基乙基酯及碳酸二乙基酯中的至少一种链状碳酸酯。

56. 根据权利要求54所述的非水电解液,其特征在于:

所述溶剂含有碳酸甲基乙基酯。

57. 根据权利要求52所述的非水电解液,其特征在于:

所述酰胺基硫酸的碱金属盐为酰胺基硫酸锂。

58. 根据权利要求49到51中任一项权利要求所述的非水电解液,其特征在于:

所述通式(1)表示的磺酰基酰亚胺化合物包含 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 。

59. 一种电池,其特征在于:包括含有权利要求1到14中任一项权利要求所述的组合物的电解液、以及权利要求49到58中任一项权利要求所述的非水电解液中的至少一种电解液。

电解质组合物、溶剂组合物、非水电解液及其用途

技术领域

[0001] 本发明涉及一种新型的电解质组合物、溶剂组合物、非水电解液及其用途等。

背景技术

[0002] 作为构成电解液的电解质,与所应用的电池种类等相对应的各种成分已为众人所知。例如,作为使用于锂离子电池等的电解质,各种锂盐(专利文献1)已为众人所知。

[0003] 专利文献1:日本专利第5816998号公报

发明内容

[0004] —发明要解决的技术问题—

[0005] 本发明的目的,在于:提供一种新型的电解质组合物、溶剂组合物(电解液用的组合物等)、非水电解液、及作为其用途之电池、该组合物等的保存容器、该组合物等的保存方法或运输方法等。

[0006] —用于解决技术问题的技术方案—

[0007] 本申请发明人发现,将为特定成分的酰胺基硫酸成分与作为电解质盐之特定含氟磺酰基酰亚胺锂盐组合,出人意料地能将电池(例如:锂二次电池)等中的电阻(例如:来自正极的电阻)降低等,进行了反复的研究探讨而完成了本发明。

[0008] 也就是说,本发明涉及以下的发明等。

[0009] 一种电解质组合物,其含有通式(1): $\text{LiN}(\text{X}^1\text{SO}_2)(\text{X}^2\text{SO}_2)$ (通式(1)中, X^1 及 X^2 为相同或者相异,并表示氟原子、碳原子个数为1~6的烷基或者碳原子个数为1~6的氟烷基。)表示的磺酰基酰亚胺化合物作为电解质盐、及酰胺基硫酸成分。

[0010] 一种溶剂组合物及非水电解液,其含有通式(1) $\text{LiN}(\text{X}^1\text{SO}_2)(\text{X}^2\text{SO}_2)$ (通式(1)中, X^1 及 X^2 为相同或者相异,并表示氟原子、碳原子个数为1~6的烷基或者碳原子个数为1~6的氟烷基。)表示的磺酰基酰亚胺化合物作为电解质盐、酰胺基硫酸成分、以及溶剂。

[0011] 一种电池,其包括含有所述电解质组合物或溶剂组合物的电解液,或者所述非水电解液。

[0012] 一种容器,其装有所述溶剂组合物。

[0013] 一种保存或者运输所述溶剂组合物或所述容器的方法。

[0014] —发明的效果—

[0015] 根据本发明,能提供含有特定的含氟磺酰基酰亚胺锂盐(即,通式(1)表示的磺酰基酰亚胺化合物)作为电解质盐及特定成分(即,酰胺基硫酸成分)之新型电解质组合物、溶剂组合物(非水电解液)等。

[0016] 根据如此组合物等,能将电解液的性能提升,进而能将包括该电解液的电池等的性能提升。例如,与使用组合特定成分前的电解液之情况相比,通过组合作为电解液的构成成分之特定成分,能降低电池(例如:锂二次电池)中的电阻(例如:来自正极的电阻)。

[0017] 特别是,这样的电阻的降低效果不仅于常温等下,于低温下也能效率良好地发挥。

作为酰胺基硫酸成分的功能,这样的功能完全不为人知,能说是相当出人意料。

[0018] 根据本发明,由于这样的电阻的降低,例如与组合特定成分前相比,能将电池等的性能改善或者提升(例如:充放电特性、高温保存特性、循环特性等)。

[0019] 根据本发明的另一个方面,能提供稳定的组合物等。例如,于本发明中,能提供一种稳定性(保存稳定性等)优异的组合物等,该组合物能改善或抑制使用特定的含氟磺酰基酰亚胺锂盐时所特有的问题,例如pH值随时间的下降、溶剂的分解等。根据这样的稳定的组合物等,能改善或抑制容器的腐蚀等。

[0020] 特别是,虽然预期这样的问题为由体系中的水而引起,且于含有酰胺基硫酸成分的情况下也可能发生,但根据本发明的另一方面之组合物等,通过与特定溶剂(即,相对介电常数为10以下的溶剂)组合,即使为含有酰胺基硫酸成分的情况,或者于体系中包含一些水(进而未高水平地从体系中将水去除),也能改善或抑制如此问题,能够说是相当出乎意料。

具体实施方式

[0021] <电解质组合物>

[0022] 电解质组合物含有电解质盐和酰胺基硫酸成分。因此,电解质组合物也可以称为含有酰胺基硫酸成分的电解质盐。

[0023] [电解质盐]

[0024] 电解质盐至少含有下述通式(1)表示的磺酰基酰亚胺化合物(以下称为“磺酰基酰亚胺化合物(1)”,含氟磺酰基酰亚胺盐)。

[0025] [化学式1]

[0026] $\text{LiN}(\text{X}^1\text{SO}_2)(\text{X}^2\text{SO}_2)$ (1)

[0027] (通式(1)中, X^1 及 X^2 为相同或者相异(彼此独立),并表示氟原子、碳原子个数为1~6的烷基或者碳原子个数为1~6的氟烷基。)

[0028] 碳原子个数为1~6的烷基能举例:甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、戊基、己基。碳原子个数为1~6的烷基中,优选,碳原子个数为1~6的直链状或者支链状的烷基,更优选碳原子个数为1~6的直链状的烷基。

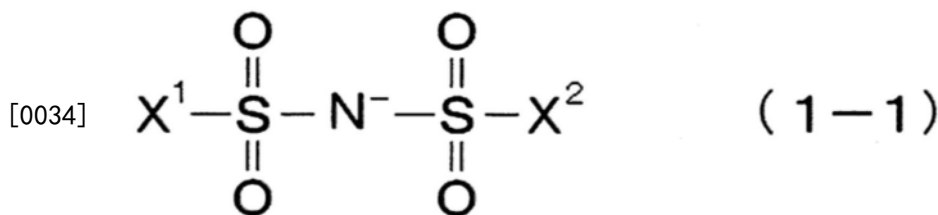
[0029] 碳原子个数为1~6的氟烷基能举例:碳原子个数为1~6的烷基所具有的氢原子的一部分被氟原子取代的,或者是氢原子全部被氟原子取代的。碳原子个数为1~6的氟烷基能举例:氟甲基、二氟甲基、三氟甲基、氟乙基、二氟乙基、三氟乙基、五氟乙基等。特别是,氟烷基可以为全氟烷基。

[0030] 作为取代基的 X^1 及 X^2 ,优选为氟原子及全氟烷基(例如:三氟甲基、五氟乙基、七氟丙基等碳原子个数为1~6的全氟烷基),更优选为氟原子、三氟甲基及五氟乙基,又更优选为氟原子及三氟甲基,再更优选为氟原子。需要说明的是,取代基 X^1 及 X^2 可以相同,也可以各自相异。

[0031] 磺酰基酰亚胺化合物(1)为含氟磺酰基酰亚胺离子及锂离子盐。

[0032] 含氟磺酰基酰亚胺离子例如含有下式(1-1)表示的离子(阴离子)等。

[0033] 【化学式2】



[0035] (式(1-1)中, X^1 及 X^2 与上述相同。)

[0036] 作为由上式(1-1)表示的含氟磺酰基酰亚胺离子能举例:于前述式(1-1)中,与磺酰基($-\text{SO}_2-$)键结的 X^1 及 X^2 的一者为氟原子(F)、另一者为烷基的离子[或者(氟磺酰基)离子];与磺酰基键结的 X^1 及 X^2 为氟原子的离子[或者双(氟磺酰基)离子];与磺酰基键结的 X^1 及 X^2 的一者为氟烷基、另一者为氟原子或者烷基的离子[或者(氟烷基磺酰基)离子];与磺酰基键结的 X^1 及 X^2 为氟烷基的离子[或者双(氟烷基磺酰基)离子]等。需要说明的是,两个氟烷基可以为相同或者相异的氟烷基。

[0037] 具体的磺酰基酰亚胺化合物(1)能举例:双(氟磺酰基)酰亚胺锂($\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、以下也称为“LiFSI”)、双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺锂($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、以下也称为“LiTFSI”)、(氟磺酰基)(甲基磺酰基)酰亚胺锂、(氟磺酰基)(乙基磺酰基)酰亚胺锂、(氟磺酰基)(三氟甲基磺酰基)酰亚胺锂、(氟磺酰基)(五氟乙基磺酰基)酰亚胺锂、(氟磺酰基)(七氟丙基磺酰基)酰亚胺锂、双(五氟乙基磺酰基)酰亚胺锂、双(七氟丙基磺酰基)酰亚胺锂等。磺酰基酰亚胺化合物(1)可以各自单独使用或两种以上并用。磺酰基酰亚胺化合物(1)可以使用市售品,也可以使用通过公知方法合成而得到的化合物。

[0038] 在这些磺酰基酰亚胺化合物(1)中,从电池特性(循环特性、速率特性、低温特性等)等的观点来看,优选为双(氟磺酰基)酰亚胺锂及双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺锂,更优选为双(氟磺酰基)酰亚胺锂。

[0039] 磺酰基酰亚胺化合物(1)那样的特定的含氟磺酰基酰亚胺锂盐,其与酰胺基硫酸成分组合,可以显著地显示电阻降低效果、电池特性的改善效果,因此也是优选。需要说明的是,虽然其理由尚不确定,但可以认为其理由为:该含氟磺酰基酰亚胺盐具有优异的离子传导减少作用、界面电阻降低作用,当该含氟磺酰基酰亚胺盐与酰胺基硫酸成分组合时,能效率良好地收到上述效果。

[0040] 电解质盐只要含有磺酰基酰亚胺化合物(1)即可,也可以含有其他电解质(磺酰基酰亚胺化合物(1)以外的电解质)。作为其他电解质,能举例酰亚胺盐、非酰亚胺盐等。

[0041] 作为酰亚胺盐能举例:不是磺酰基酰亚胺化合物(1)的含氟磺酰基酰亚胺盐(以下称“其他磺酰基酰亚胺化合物”)等。作为其他磺酰基酰亚胺化合物,能举例:前述式(1-1)表示的含氟磺酰基酰亚胺离子的盐、锂离子以外的阳离子的盐[非锂盐(例如在磺酰基酰亚胺化合物(1)中,锂(离子)被其他金属(离子)取代的盐)]。需要说明的是,两个氟烷基可以为相同或者相异的氟烷基。

[0042] 作为锂离子以外的阳离子能举例:锂离子以外的金属离子[或者金属阳离子,例如:锂离子以外的碱金属离子(例如:钠离子、钾离子、铷离子、铯离子等)、碱土金属离子(例如:铍离子、镁离子、钙离子、锶离子、钡离子等)、铝离子等]、铵离子(例如:四乙基铵离子、三乙基甲基铵离子等第四级铵离子)、磷离子(例如:四甲基磷离子等第四级磷离子)等。

[0043] 在其他磺酰基酰亚胺化合物中,阴离子及阳离子的组合并无特别限定,可以为上

述阴离子及阳离子的任一组合(可以任一组合形成盐)。

[0044] 作为具体的其他磺酰基酰亚胺化合物,能举例:氟磺酰基酰亚胺的非锂盐(例如:双(氟磺酰基)酰亚胺钠、双(氟磺酰基)酰亚胺钾等)、(氟磺酰基)(氟烷基磺酰基)酰亚胺的非锂盐{例如:(氟磺酰基)(三氟甲基磺酰基)酰亚胺的非锂盐[例如:(氟磺酰基)(三氟甲基磺酰基)酰亚胺钠、(氟磺酰基)(三氟甲基磺酰基)酰亚胺钾等]、(氟磺酰基)(五氟乙基磺酰基)酰亚胺的非锂盐[例如:(氟磺酰基)(五氟乙基磺酰基)酰亚胺钠等]、(氟磺酰基)(七氟丙基磺酰基)酰亚胺的非锂盐[例如:(氟磺酰基)(七氟丙基磺酰基)酰亚胺等]}等(氟磺酰基)(氟 C_{1-6} 烷基磺酰基)酰亚胺之非锂盐[优选为(氟磺酰基)(全氟 C_{1-6} 烷基磺酰基)酰亚胺的非锂盐]等}等氟磺酰基酰亚胺的非锂盐(例如:钠盐,即氟磺酰基酰亚胺钠等);双(氟烷基磺酰基)酰亚胺的非锂盐{例如:双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺盐[例如:双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺钠、双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺钾等]、双(五氟乙基磺酰基)酰亚胺的非锂盐[例如:双(五氟乙基磺酰基)酰亚胺钠等]、双(七氟丙基磺酰基)酰亚胺的非锂盐[例如:双(七氟丙基磺酰基)酰亚胺钠等]}等双(氟 C_{1-6} 烷基磺酰基)酰亚胺的非锂盐[优选为双(全氟 C_{1-6} 烷基磺酰基)酰亚胺的非锂盐、或者 $(C_nF_{2n+1}SO_2)_2N^-$ (式中,n为1~6的整数)的盐及阳离子的盐]等}等氟烷基磺酰基酰亚胺的非锂盐(例如:钠盐,即氟烷基磺酰基酰亚胺钠等)等。其他磺酰基酰亚胺化合物可以各自单独使用,也可以两种以上并用。其他磺酰基酰亚胺化合物可以使用市售品,也可以使用通过公知方法合成而得到的化合物。

[0045] 作为电解质盐,当将多种含氟磺酰基酰亚胺盐例如磺酰基酰亚胺化合物(1)、其他磺酰基酰亚胺化合物等组合使用时,只要至少含有磺酰基酰亚胺化合物(1),则组合样态并无特别限定,例如能举例:(i)双(氟磺酰基)酰亚胺盐[例如:双(氟磺酰基)酰亚胺锂(磺酰基酰亚胺化合物(1)等)]、及双(氟烷基磺酰基)酰亚胺盐[例如:双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺锂(磺酰基酰亚胺化合物(1))、双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺钠(其他磺酰基酰亚胺化合物)]的组合、(ii)两种以上不同双(氟烷基磺酰基)酰亚胺盐的组合{例如:双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺盐[例如:双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺锂、双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺钠]、以及双(氟 C_{2-6} 烷基磺酰基)酰亚胺盐[例如:双(五氟乙基磺酰基)酰亚胺锂(磺酰基酰亚胺化合物(1))、双(五氟乙基磺酰基)酰亚胺钠(其他磺酰基酰亚胺化合物)]的组合等}等。在该情况下,包含双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺锂、及双(五氟乙基磺酰基)酰亚胺锂中的至少一种。

[0046] 作为非酰亚胺盐,能举例非酰亚胺类阴离子的盐及阳离子(锂离子及上述示例的阳离子)的盐。

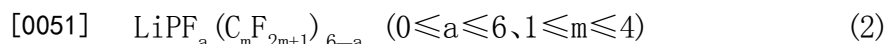
[0047] 作为非酰亚胺类阴离子,能举例:硼类离子[例如: BF_4^- 、 $BF(CF_3)_3^-$ 、 $B(CN)_4^-$ 、 $B_{12}F_{12-x}H_x$ (式中,X为未满12的数字)等]、磷类离子{例如:以 PF_6^- 、 $PF_m(C_nF_{2n+1})_{6-m}^-$ (式中,m为1~5,n为1以上)表示的离子[例如: $PF_3(CF_3)_3^-$ 、 $PF_3(C_2F_5)_3^-$ 、 $PF_3(C_3F_7)_3^-$ 、 $PF_3(C_4F_9)_3^-$ 等]、 $PF_2O_2^-$ 等}、锑类离子(例如: SbF_6^- 等)、砷类离子(例如: AsF_6^- 等)、高氯酸离子(ClO_4^-)、硫氰酸离子(NCS^-)、铝类离子(例如: $AlCl_4^-$ 、 AlF_4^- 等)、磺酸类离子(例如: $CF_3SO_3^-$ 、 FSO_3^- 等)、甲基化物类离子(例如: $C[(CF_3SO_2)_3]^-$ 等)、二硝基胺阴离子($(O_2N)_2N^-$)、氨基氰离子(举例: $N[(CN)_2]^-$ 等)、三唑酯基离子(例如:二氰三唑酯基等)、酰亚胺离子(酰亚胺类离子、酰亚胺阴离子)等。

[0048] 作为具体的非酰亚胺盐,能举例上述示例的非酰亚胺阴离子盐{例如:锂盐[例如:

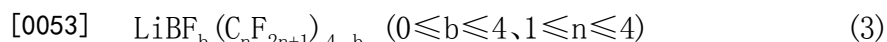
LiBF_4 、 $\text{LiBF}(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiB}_{12}\text{F}_{12-x}\text{H}_x$ 、 LiPF_6 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3$ 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiSCN 、 LiAlF_4 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiC}[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3]$ 、 $\text{LiN}(\text{NO}_2)$ 、 $\text{LiN}[(\text{CN})_2]$ 等]、非锂盐[例如:这些锂盐中锂(离子)被其他金属(离子)取代的盐(例如: NaBF_4 、 NaPF_6 、 $\text{NaPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 等)等等]。非酰亚胺盐可以各自单独使用,或者两种以上组合使用。非酰亚胺盐可以使用市售品,也可以使用公知方法合成而得到的非酰亚胺盐。

[0049] 在这些其他电解质中,从离子电导率、成本的观点等来看,优选为非酰亚胺盐,更优选为以下通式(2)表示的化合物(以下称为“氟磷酸化合物(2)”)、通式(3)表示的化合物(以下称为“氟硼酸化合物(3)”)以及六氟砷酸锂(LiAsF_6)。

[0050] [化学式3]



[0052] [化学式4]



[0054] 作为氟磷酸化合物(2)能举例: LiPF_6 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3$ 等。在氟磷酸化合物(2)中,优选为 LiPF_6 及 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$,更优选为 LiPF_6 。

[0055] 作为氟硼酸化合物(3)能举例: LiBF_4 、 $\text{LiBF}(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiBF}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 $\text{LiBF}(\text{C}_3\text{F}_7)_3$ 等。在氟硼酸化合物(3)中,优选为 LiBF_4 及 $\text{LiBF}(\text{CF}_3)_3$,更优选为 LiBF_4 。

[0056] 需要说明的是,这些电解质盐可以以离子的形式存在(含有)于组合物中。

[0057] 磺酰基酰亚胺化合物(1)与电解质盐整体的比例,例如可以为:1摩尔%以上、5摩尔%以上、10摩尔%以上、20摩尔%以上、30摩尔%以上、40摩尔%以上、50摩尔%以上、60摩尔%以上、70摩尔%以上、80摩尔%以上、90摩尔%以上、95摩尔%以上、99摩尔%以上、100摩尔%(实质上仅含有磺酰基酰亚胺化合物(1))等。

[0058] 当其他电解质含有从氟磷酸化合物(2)、氟硼酸化合物(3)、以及六氟砷酸锂(LiAsF_6)所组成的组中选择的至少一种化合物的情况下,如此化合物与其他电解质整体的比例,例如可以为:1摩尔%以上、5摩尔%以上、10摩尔%以上、20摩尔%以上、30摩尔%以上、40摩尔%以上、50摩尔%以上、60摩尔%以上、70摩尔%以上、80摩尔%以上、90摩尔%以上、95摩尔%以上、99摩尔%以上、100摩尔%(实质上仅含有选自氟磷酸化合物(2)、氟硼酸化合物(3)、以及六氟砷酸锂(LiAsF_6)中的至少一种化合物)等。

[0059] 当将磺酰基酰亚胺化合物(1)[例如氟磺酰基酰亚胺盐,其含有选自双(氟磺酰基)酰亚胺锂及双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺锂中的至少一种]、与其他电解质[例如含有从 LiPF_6 、 LiBF_4 以及 LiAsF_6 所组成的组中选择的至少一种化合物的其他电解质]组合的情况下,这些的比例能根据所需要的特性等适当地选择,例如磺酰基酰亚胺化合物(1)/其他电解质(摩尔比)=99/1~1/99(例如97/3~3/97),优选为95/5~5/95(例如93/7~7/93),更优选可为90/10~10/90(例如83/17~17/83)等,也可以为80/20~20/80(例如77/23~23/77),75/25~25/75(例如73/27~27/73),70/30~30/70(例如67/33~33/67),65/35~35/65(例如63/37~37/63)等。从效率良好地发挥磺酰基酰亚胺化合物(1)的效果,同时能与其他电解质组合的观点来看,80/20~1/99(例如70/30~10/90、65/35~20/80、60/40~30/70、55/45~40/60)等也可以。

[0060] [酰胺基硫酸成分]

[0061] 作为酰胺基硫酸成分(酰胺基硫酸化合物、酰胺基硫酸类化合物、酰胺基硫酸类)

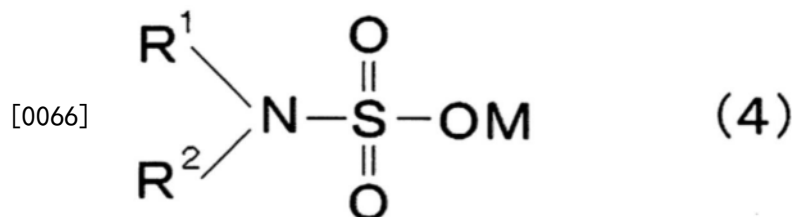
能举例：酰胺基硫酸（氨基磺酸）、酰胺基硫酸衍生物、它们的盐等。酰胺基硫酸成分可以各自单独使用，也可以两种以上并用。

[0062] 酰胺基硫酸成分的构造并无特别限定，例如可以为中性型（ $\text{H}_2\text{NSO}_2(\text{OH})$ 、 $\text{HN}=\text{SO}(\text{OH})_2$ 等），也可两性离子型（ $\text{H}_3\text{N}^+\text{SO}_3^-$ 、 $\text{H}_2\text{N}^+=\text{SO}(\text{OH})\text{O}^-$ 等），也可以为这些都含有的构造。

[0063] 作为酰胺基硫酸衍生物，例如包括N-取代酰胺基硫酸（N-取代氨基磺酸等）。

[0064] 这种酰胺基硫酸衍生物（及其盐）可以为下式（4）表示的化合物（N-取代酰胺基硫酸及其盐）。需要说明的是，下式（4）表示中性型（ $\text{R}^1\text{R}^2\text{NSO}_2(\text{OM})$ ），但还可以为两性离子型，也可以为中性型和两性离子型都含有。

[0065] 【化学式5】



[0067] （在式（4）中， R^1 、 R^2 表示H（氢原子）、羟基或者可以具有取代基的碳原子个数为1~10的烷基、碳原子个数为3~10的环烷基、碳原子个数为6~16的芳基、碳原子个数为7~16的芳烷基，碳原子个数为2~16的烷酰基，可以含有杂原子，可以由 R^1 及 R^2 形成环状构造。当 R^1 、 R^2 为H以外的上述基团时，可以为相同或相异（当 R^1 、 R^2 为H时，两者相异（ R^1 及 R^2 不同时为H）。M表示H（氢原子）或金属原子。）

[0068] 上述式（4）中，作为碳原子个数为1~10的烷基能举例甲基等，作为碳原子个数为3~10的环烷基能举例环丙基等，作为碳原子个数为6~16的芳基能举例苯基、萘基等，作为碳原子个数为7~16的芳烷基能举例苄基、苯乙基等，作为碳原子个数为2~16的烷酰基能举例苯甲酰基等。

[0069] 这些可以为含有杂原子（例如氮原子、氧原子、硫原子、磷原子等）的基团。作为这样的基团，能举例碳原子的一部分被杂原子取代的基团，例如硫代环烷基（例如：对应硫杂环庚烷（Thiepane）、硫杂环辛烷（Thiocane）、硫环丁烷（Thietane）、硫杂环己烷（Thiane）、二硫杂环己烷（Dithiane）等硫代环烷烃的基团）。

[0070] 作为取代这些基团的取代基能举例但不限于：羟基、卤素原子、氨基、羧基、烷氧基、酰基等。这些可以单独取代或者两种以上组合取代。

[0071] 作为金属原子能举例：锂、钠、钾等碱金属原子；镁、钙、钡等碱土金属原子；铝等。

[0072] 具体的酰胺基硫酸衍生物及其盐[N-取代酰胺基硫酸及其盐（或者式（4）表示的化合物）]能举例：N-羟基酰胺基硫酸、N-单或者二烷基酰胺基硫酸[例如：N-甲基酰胺基硫酸、N-乙基酰胺基硫酸、N-（1-甲基丙基）酰胺基硫酸、N-（2-甲基丁基）酰胺基硫酸、N-（2,2-二甲基丙基）酰胺基硫酸、N,N-二乙基酰胺基硫酸、N-（3-羟基丙基）酰胺基硫酸、N-甲基-N-（2,3-二羟基丙基）酰胺基硫酸、N,N-双（2-羟基乙基）酰胺基硫酸、N-（2,3-二羟基丙基）酰胺基硫酸、N-（3-甲氧基-4-甲基苯基）酰胺基硫酸、N-甲基-N-（2-羟基-3-氯丙基）酰胺基硫酸、N-（2-羟基-3-氯丙基）酰胺基硫酸、N-乙基-N-（2-羟基-3-氯丙基）酰胺基硫酸]、N-单或者二环烷基酰胺基硫酸（例如：N-环己基酰胺基硫酸、N,N-二环己基酰胺基硫酸）、N-单或者二芳基酰胺基硫酸[例如：N-苯基酰

胺基硫酸、N-萘基酰胺基硫酸、N-羟基-N-(2-羟基-1-萘基)酰胺基硫酸、N-(4-溴苯基)酰胺基硫酸]、N-单或者二芳烷基酰胺基硫酸[例如:N-苄基酰胺基硫酸、N-(β -甲基苯乙基)酰胺基硫酸]、N-烷基-N-芳基酰胺基硫酸(例如:N-乙基-N-苯基酰胺基硫酸)、N-单或者二酰基酰胺基硫酸[例如:N-苯甲酰基酰胺基硫酸、N-(3-氯丙胺酰基)酰胺基硫酸、N-(3-氯-3-甲基丙胺酰基)酰胺基硫酸]、N-硫代环烷基酰胺基硫酸[例如:N-(硫杂环庚烷-4-基)酰胺基硫酸、N-硫杂环辛烷-4-基酰胺基硫酸、硫杂环辛烷-5-基酰胺基硫酸、N-硫环丁烷-3-基酰胺基硫酸、N-1,3-二硫杂环己烷-5-基酰胺基硫酸、N-(硫杂环己烷-3-基)酰胺基硫酸、N-(硫杂环戊烷-3-基)酰胺基硫酸]、及它们的盐等。酰胺基硫酸衍生物及其盐可以各自单独使用,也可两种以上并用。

[0073] 酰胺基硫酸衍生物(及其盐)可以为牛磺酸(2-氨基乙烷磺酸(胺基乙基磺酸)、 $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$)等。

[0074] 在酰胺基硫酸成分中,并没有特别限定盐,例如可以为:将酰胺基硫酸、酰胺基硫酸衍生物作为盐基或酸的盐,一般而言,也可以为将酰胺基硫酸、酰胺基硫酸衍生物作为酸的盐(酰胺基硫酸或酰胺基硫酸衍生物与盐基的盐)。

[0075] 具体的盐能举例:金属盐[例如:碱金属盐(例如:锂盐、钠盐、钾盐等)、碱土金属盐(例如:镁盐、钙盐、钡盐等)、铝盐等]。优选的盐有碱金属盐(例如:锂盐等)等。盐也可以为与组合的电解质盐的阳离子对应的盐。例如在使用锂盐作为电解质盐的情况下,可以使用锂盐(酰胺基硫酸锂等)。

[0076] 代表性的酰胺基硫酸成分,可以含有选自酰胺基硫酸、酰胺基硫酸衍生物及这些的碱金属盐中的至少一种,特别是可以含有选自酰胺基硫酸及酰胺基硫酸碱金属盐(例如:酰胺基硫酸锂)中的至少一种。

[0077] 电解质组合物含有电解质盐及酰胺基硫酸成分。因此,在本发明的一方面中,也能够说将含有酰胺基硫酸成分的电解质盐作为对象。

[0078] 酰胺基硫酸成分的比例为例如:相对于电解质组合物(电解质盐及酰胺基硫酸成分的总量),能从0.001质量ppm以上(例如:0.003~50000质量ppm)左右的范围选择,0.005质量ppm以上(例如:0.007~10000质量ppm),优选为0.01质量ppm以上(例如:0.012~8000质量ppm),更优选也可以为0.05质量ppm以上(例如:0.07~5000质量ppm);也可以为0.1质量ppm以上(例如:0.15~10000质量ppm)、0.2质量ppm以上(例如:0.25~8000质量ppm)、0.3质量ppm以上(例如:0.5~7000质量ppm)、1质量ppm以上(例如:1~6000质量ppm)、5质量ppm以上(例如:5~6000质量ppm)、10质量ppm以上(例如:10~5000质量ppm)、50质量ppm以上(例如:65~4000质量ppm)、100质量ppm以上(例如:100~3000质量ppm)、200质量ppm以上(例如:200~2500质量)ppm等。

[0079] 需要说明的是,在酰胺基硫酸成分为盐的情况下(酰胺基硫酸、酰胺基硫酸衍生物的盐),上述比例可以为非盐形式[或者游离体,例如:酰胺基硫酸、酰胺基硫酸衍生物(例如:当上述式(4)中的M为氢原子时)等]换算的比例(以下,酰胺基硫酸成分的比例也相同)。

[0080] 需要说明的是,在电解质组合物中,电解质盐及/或酰胺基硫酸成分可以以离子的形式存在(含有)。

[0081] 需要说明的是,酰胺基硫酸成分可以一部分或者全部添加至电解质盐中,也可以利用在电解质盐的制备过程中生成的酰胺基硫酸成分。

[0082] 电解质组合物可以含有其他成分,也可以实质上仅由电解质盐及酰胺基硫酸成分构成。

[0083] <溶剂组合物及非水电解液>

[0084] 溶剂组合物含有作为电解质盐的磺酰基酰亚胺化合物(1)、酰胺基硫酸成分以及溶剂。

[0085] 在溶剂组合物中,电解质盐(磺酰基酰亚胺化合物(1)、其他电解质等)及酰胺基硫酸成分,能使用上述电解质组合物项中示例的成分。优选方面等也如上所述。

[0086] 需要说明的是,在溶剂组合物中,电解质盐及/或酰胺基硫酸成分可以以离子的形式存在(含有),通常情况下,电解质盐及酰胺基硫酸成分可以溶解。

[0087] 溶剂能根据溶剂组合物的用途等适当地选择,通常情况下,可以为非水溶剂或有机溶剂,也可以为非质子溶剂。溶剂可以为能溶解电解质盐及/或酰胺基硫酸成分的溶剂。溶剂可以为极性相对较低的溶剂,例如可以为相对介电常数为10以下的溶剂(有机溶剂)。

[0088] 溶剂的沸点取决于用途,例如可以为50℃以上(例如60℃以上、70℃以上)等。

[0089] 具体的溶剂能举例:链状碳酸酯[例如:碳酸二烷基酯(例如:碳酸二甲基酯(DMC)、碳酸甲基乙基酯(EMC)、碳酸二乙基酯(DEC)等碳酸二C₁₋₄烷基酯)、碳酸烷基芳基酯(例如:碳酸甲基苯基酯等C₁₋₄碳酸烷基苯基酯)、碳酸二芳基酯(例如:碳酸二苯基酯)等]、环状碳酸酯[例如:饱和环状碳酸酯(例如:碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、2,3-碳酸二甲基乙烯酯、碳酸1,2-丁烯酯等碳酸亚烷基酯(例如:C₂₋₆碳酸亚烷基酯)、碳酸赤藓酯(Erythritan Carbonate)等)、不饱和环状碳酸酯(例如:碳酸亚乙烯酯、碳酸甲基亚乙烯酯、碳酸乙基亚乙烯酯等碳酸亚烯基酯、2-乙基碳酸乙烯酯)、含氟环状碳酸酯(例如:氟碳酸乙烯酯、4,5-二氟碳酸乙烯酯、三氟碳酸丙烯酯)等]等碳酸酯类;链状醚类[例如:烷二醇二烷基醚(例如:乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚等)、聚烷二醇二烷基醚(例如:三乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚)等]、环状醚类[例如:四氢呋喃类(例如:四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、2,6-二甲基四氢呋喃)、四氢吡喃类(例如:四氢吡喃)、二恶烷类(例如:1,4-二恶烷)、二氧戊环类(例如:1,3-二氧戊环)、冠醚等]等醚类;链状酯类[例如:芳香族羧酸酯类(例如:苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯)等]、环状酯类[或者内酯类,例如:γ-丁内酯、γ-戊内酯、δ-戊内酯等]等酯(羧酸酯)类;磷酸烷基酯(例如:磷酸三甲酯、磷酸乙基二甲基酯、磷酸二乙基甲基酯、磷酸三乙酯)等磷酸酯类;脂肪腈(例如:乙腈、丙腈、甲氧基丙腈、戊二腈、己二腈、2-甲基戊二腈、戊腈、丁腈、异丁腈等)、芳香族腈类(例如:苯甲腈、甲苯基腈)等腈类;砜类(例如:二甲基砜、乙基甲基砜、二乙基砜等)、环丁砜类(例如:环丁砜、3-甲基环丁砜、2,4-二甲基环丁砜)等含硫溶剂;硝基甲烷、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮、1,3-二甲基-3,4,5,6-四氢-2(1H)-嘧啶酮、3-甲基-2-恶唑烷酮等。溶剂可以各自单独使用,也可以两种以上组合使用。

[0090] 在这些溶剂中,优选碳酸酯类、醚类、酯类等,特别是优选链状碳酸酯(例如:碳酸二甲基酯、碳酸甲基乙基酯、碳酸二乙基酯)、环状碳酸酯(例如:碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯)、内酯(例如:γ-丁内酯、γ-戊内酯)等,更优选链状碳酸酯(例如:碳酸二甲基酯、碳酸甲基乙基酯、碳酸二乙基酯等)。

[0091] 需要说明的是,链状碳酸酯(例如:碳酸二甲基酯、碳酸甲基乙基酯、碳酸二乙基酯)、链状醚(例如:乙二醇二甲醚)等多为相对介电常数为10以下(沸点为50℃以上)的溶

剂。因此,溶剂可以含有(至少含有)该链状碳酸酯、链状醚等。

[0092] 在本发明的另一个方面中,作为与酰胺基硫酸成分组合的溶剂,可以适当地使用含有相对介电常数为10以下的溶剂(有机溶剂)的溶剂。磺酰基酰亚胺化合物(1)等含氟磺酰基酰亚胺盐(进一步而言为与酰胺基硫酸成分组合的含氟磺酰基酰亚胺盐)与相对介电常数为10以下的有机溶剂(例如:链状碳酸酯等)的组合似乎稳定[例如:难以分解(特别是在稍微有水存在的系统中也难以分解)],该组合非常适宜。

[0093] 在溶剂含有相对介电常数为10以下的溶剂的情况下,相对介电常数为10以下的溶剂相对于溶剂整体的比例可以举例:10体积%以上、20体积%以上、30体积%以上、40体积%以上、50体积%以上、60体积%以上、70体积%以上、80体积%以上、90体积%以上、95体积%以上、99体积%以上、100体积%(实质上仅含有相对介电常数为10以下的溶剂)等。

[0094] 特别是,在溶剂含有链状碳酸酯的情况下,溶剂可以仅由链状碳酸酯形成,也可以与其他溶剂[非链状碳酸酯溶剂,例如:环状碳酸酯(碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯等)]组合使用。

[0095] 在链状碳酸酯与其他溶剂组合的情况下,这些比例能根据所需要的特性等适当地选择。例如,链状碳酸酯/其他溶剂(体积比)=99.9/0.1~1/99(例如:99.8/0.2~10/90)、优选为99.5/0.5~20/80(例如:99.3/0.7~30/70)、更优选可以为99/1~40/60(例如:98.8/1.2~45/55)等,也可以为99/1~20/80(例如:98/2~25/75)、97/3~30/70(例如:96/4~35/65)、95/5~40/60、93/7~45/55、95/5~50/50、93/7~55/45、90/10~60/40等。

[0096] 溶剂组合物也适合作为电解液使用。在电解液用途中,溶剂组合物只要构成电解液的至少一部分即可。例如,溶剂组合物可以直接作为电解液使用,也可以作为电解液材料使用。因此,溶剂组合物也能称为电解液(非水电解液)。

[0097] 此处,作为形成电解液的电解质盐,虽然已知与所应用的电池的种类等相对应的各种电解质盐,但根据本申请发明人的研究可得知,在这样的电解质中,若使用磺酰基酰亚胺化合物(1)等含氟磺酰基酰亚胺盐,则会发生以下现象:系统中的pH值随着时间推移而降低,溶剂分解,或导致装容器腐蚀等。根据本申请发明人的研究也得知了,在酰胺基硫酸成分与该含氟磺酰基酰亚胺盐组合时,上述现象容易发生。

[0098] 本申请发明人分析其原因,推测出了如上述的含氟磺酰基酰亚胺盐本身会分解(由于分解而产生像氟化氢那样的酸成分),也推测出该分解的一个原因为混入于系统中的微量的水的存在。

[0099] 基于上述推测,为了抑制水混入系统中而进行了研究,但以高水平来抑制水的混入则存在适当地选择使用的成分、制备条件等复杂条件。

[0100] 如此状况下,本申请发明人基于与抑制混入的水完全不同的想法,探讨了是否能够解决使用上述那样的含氟磺酰基酰亚胺盐时特有的问题(pH值下降、溶剂的分解、容器的腐蚀等),结果意外地发现了:通过选择相对介电常数为10以下的溶剂作为组合溶剂,能解决该问题(特别是,在含有酰胺基硫酸成分的情况下、以及在系统中稍微含有水的情况下,也能解决该问题)。

[0101] 也就是说,根据本发明的另一方面,能效率良好地将溶剂组合物(例如:电解液材料)稳定化。例如,这样的溶剂组合物能效率良好地抑制上述那样的含氟磺酰基酰亚胺盐的分解、pH值的下降、溶剂的分解等,因此也能效率良好地抑制容器的腐蚀。溶剂组合物即使

在电解质盐(磺酰基酰亚胺化合物(1)等含氟磺酰基酰亚胺盐)的比例或浓度大的情况下(例如5质量%以上),也能发挥上述效果。

[0102] 在让溶剂组合物作电解液材料用的情况下,例如也可以在溶剂组合物中进一步混合(用溶剂进一步稀释溶剂组合物)溶剂来形成电解液。作为溶剂(混合或稀释的溶剂),能举例与上述相同的溶剂,也可以使用与形成溶剂组合物的溶剂相同或相异的溶剂。

[0103] 在溶剂组合物中,电解质盐(或磺酰基酰亚胺化合物(1))的比例(浓度),能根据其使用形态(作为电解液直接使用,或者作为电解液材料等)等适当选择。例如:相对于溶剂组合物整体,可以为0.02质量ppm以上(例如:0.1质量ppm~99质量%),优选为0.1质量%以上(例如:0.5~80质量%),更优选为1质量%以上(例如:5~75质量%、10~75质量%)左右。

[0104] 特别是电解质盐的比例,在作为电解液材料的情况等,可以为相对较高比例或者高浓度[例如:相对于溶剂组合物整体,为5质量%以上(例如:5~90质量%),优选为10质量%以上(例如:10~90质量%、10~80质量%),更优选为20质量%以上(例如:20~85质量%、20~75质量%),特别是30质量%以上(例如:30~80质量%、30~70质量%),最优选为35质量%以上(例如:35~80质量%)左右]。在作为电解液直接使用的情况等下,相对于溶剂组合物(或者电解液)整体,可以为1质量%以上[例如:3~70质量%],优选为5质量%以上(例如:8~50质量%),更优选为10质量%以上(例如:12~45质量%)左右]。

[0105] 在溶剂组合物中,酰胺基硫酸成分的比例(浓度)能根据其使用形态(作为电解液直接使用,或者作为电解液材料等)等进行适当选择,例如:相对于溶剂组合物整体,可以为0.01质量ppm以上(例如:0.02~10000质量ppm),优选为0.03质量ppm以上(例如:0.04~5000质量ppm),更优选为0.05质量ppm以上(例如:0.05~1000质量ppm)左右,也可以为0.1质量ppm以上(例如:0.5质量ppm以上)、1质量ppm以上(例如:3~10000质量ppm)、5质量ppm以上(例如:5~5000质量ppm)、10质量ppm以上[例如:50质量ppm以上(例如:50~3000质量ppm)]、100质量ppm以上(例如:100~2000质量ppm)、300质量ppm以上(例如:300~1500质量ppm)等。

[0106] 特别是,酰胺基硫酸成分的比例,在作为电解液材料的情况等下,可以为相对高比例或高浓度[例如:相对于溶剂组合物整体,为100质量ppm以上(例如:100~3000质量ppm),优选为300质量ppm以上(例如:300~2000质量ppm),更优选为500质量ppm以上(例如:500~1000质量ppm)左右]。在作为电解液直接使用的情况等下,相对于溶剂组合物(或者电解液)整体,可以为1质量ppm以上[例如:3~3000质量ppm,优选为30质量ppm以上(例如:50~2000质量ppm),更优选为100质量ppm以上(例如:200~1500质量ppm)左右]。

[0107] 虽然溶剂组合物根据用途而异,通常可以为非水溶剂组合物(实质上不含水的溶剂组合物)。在该情况下,非水溶剂组合物也能称为非水电解液。另一方面,在本发明中,通过以相对介电常数为10以下的溶剂形成溶剂等,即使在组合物(溶剂组合物)含有少许水的情况下,也能效率良好地、容易地抑制电解质盐(例如:含氟磺酰基酰亚胺盐)的分解、伴随它的负面影响[例如:电解质浓度的下降、分解成分引起的负面影响(例如:pH值伴随氟化氢的产生而下降、溶剂的分解等)]等。

[0108] 水在这样的溶剂组合物(含水的溶剂组合物)中的比例为有限量,例如:可以为0.1质量ppm以上(例如:0.2质量ppm以上),优选为0.3质量ppm以上(例如:0.4质量ppm以上)等,也可以为0.5质量ppm以上、0.7质量ppm以上、0.8质量ppm以上、1质量ppm以上、1.5质量ppm

以上、2质量ppm以上、3质量ppm以上、5质量ppm以上、7质量ppm以上、10质量ppm以上等。

[0109] 水在溶剂组合物中的比例的上限值并无特别限定,例如可以为:3000质量ppm、1000质量ppm、900质量ppm、800质量ppm、700质量ppm、600质量ppm、500质量ppm、400质量ppm、300质量ppm、200质量ppm、100质量ppm、50质量ppm等。

[0110] 虽然溶剂组合物根据用途而异,但可以为实质上不含质子有机溶剂的组合物。特别是,在溶剂组合物中,甲醇及/或乙醇的比例可以为10000质量ppm以下(例如:0.1质量ppm或者检测极限~10000质量ppm),优选为1000质量ppm以下,更优选为100质量ppm以下,特别优选为50质量ppm以下,最优选为30质量ppm以下。

[0111] 溶剂组合物可以含有特定的元素、离子(氟离子、氯离子、硫酸根离子等),根据其用途等也可以实质上不含有的元素、离子。

[0112] 需要说明的是,溶剂组合物可以根据实际需要,在不造成实质性损害的范围内含有其他成分(电解质、酰胺基硫酸成分及溶剂以外的成分)。作为其他成分,能根据溶剂组合物的用途等进行适当选择,例如能举例:将电池特性的改善或者提升作为目的的添加剂[例如:酸酐(琥珀酸酐、戊二酸酐、马来酸酐等)等]等。其他成分可以各自单独使用,也可以两种以上组合使用。

[0113] 在溶剂组合物含有其他成分的情况下,其他成分的比例能根据其种类、目的等进行适当选择,例如可以为10质量%以下、8质量%以下、5质量%以下、3质量%以下等。

[0114] 溶剂组合物的pH值能根据电解质的种类等进行适当选择,没有特别限定,例如可以为3~12,优选为4~11,更优选为4~9等。

[0115] 若为上述那样的pH值,则容易效率良好地抑制溶剂组合物的组成成分(例如:溶剂)的分解、溶剂组合物(电解液)的保存容器的腐蚀(进而与之相伴的杂质的产生)等。需要说明的是,上述pH值不仅可以为制备溶剂组合物时的pH值,也可以为经过规定时间后的pH值。在本发明中,如上所述,通过选择链状碳酸酯,能效率良好地抑制pH值随时间的下降,从而能长期维持上述那样的pH值。

[0116] <溶剂组合物、或者装有溶剂组合物的容器的保存或运输方法>

[0117] 溶剂组合物(例如:电解液材料)可以装(保存)在容器中。通过装在容器中,能为保存及运输做好准备。因此,本发明也包括装溶剂组合物的容器(装有溶剂组合物的容器)、溶剂组合物或者该容器的保存方法、运输方法。特别是,溶剂组合物尽管含有磺酰基酰亚胺化合物(1)等含氟磺酰基酰亚胺盐(进而含有酰胺基硫酸成分)(进而含有规定量的水),却很稳定,因此适合保存及运输。

[0118] 通过用相对介电常数为10以下的溶剂(例如:链状碳酸酯)来形成溶剂,容易效率良好地实现这样的稳定化。因此,这样的保存或运输方法,也能称为针对含有磺酰基酰亚胺化合物(1)等含氟磺酰基酰亚胺盐(进而含有酰胺基硫酸成分、规定量的水)及溶剂的溶剂组合物,使该溶剂含有相对介电常数为10以下的溶剂来进行保存或运输的方法。

[0119] 容器(保存容器)的材质、容器内部的材质、容器与内容物(溶剂组合物)接触的部分的材质,并无特别限定,能举例:金属(例如:不锈钢、哈氏合金等)、树脂[例如:烯炔类树脂(例如:聚乙烯、聚丙烯等)、氟类树脂(例如:聚四氟乙烯(PTFE)等)等]、玻璃等。

[0120] 也可以用树脂涂布由上述金属材料制成的容器的内表面。此时,对用于涂布的树脂并无特别限定,能举例:氟类树脂(例如:聚四氟乙烯(PTFE)、四氟乙烯-全氟烷基乙烯基

醚共聚物(PFA)、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物(FEP)等)、烯烃类树脂(例如:聚丙烯等)。

[0121] 例如,通过由相对介电常数为10以下的溶剂(例如:链状碳酸酯)形成溶剂等,溶剂组合物尽管含有磺酰基酰亚胺化合物(1)等含氟磺酰基酰亚胺盐,在材质(例如:不锈钢等)如上所述的情况下,也能效率良好地抑制腐蚀(例如:长期保存、运输时伴随时间的腐蚀)。

[0122] 容器优选为能够密封(封闭系统),作为能够密封容器的方法,例如能够示例在容器的一部分设置阀的形态。

[0123] 在容器(容器内部)中,溶剂组合物以外的部分(气相部、顶部空间(head space)可以为活性气体(例如:空气、氧等),也可以为惰性气体[例如:稀有气体(氦等)、氮等]。

[0124] 容器的气相部(顶空)优选可以由惰性气体构成(封入惰性气体)。气相部(构成的气体)可以被干燥(例如可以为干燥空气)。从这样的观点来看,气相部(构成气相部的气体)的露点可以为较低温度,例如:0℃以下、-10℃以下、-20℃以下等。

[0125] 溶液组合物的温度(例如:保存时、运输时的温度)并无特别限定,例如可以为:60℃以下(例如:50℃以下、40℃以下),也可以为-40℃以上(例如:-30℃以上、-20℃以上、-10℃以上、0℃以上)。通过适当的温度调整,能效率良好地抑制凝固、分解(例如:在电解液材料中进一步添加溶剂时的分解)。

[0126] <电解质组合物与溶剂组合物的用途>

[0127] 溶剂组合物(电解质组合物)如上所述,适合作为电解液使用。电解液只要含有电解质组合物或者溶剂组合物(电解质盐、酰胺基硫酸成分及溶剂)即可,其既可以为溶剂组合物本身,也可以含有溶剂组合物(作为电解液材料的溶剂组合物)和溶剂。

[0128] 在电解液中,各种成分的种类、比例等如上所述。

[0129] 电解液(溶剂组合物)例如能用于:电池(具有充放电机构的电池)、蓄电(电化学)装置(或者构成它们的离子导体的材料)等。具体而言,电解液能作为构成例如一次电池、二次电池(例如:锂(离子)二次电池)、燃料电池、电解电容器、双电层电容器、太阳能电池、电致变色显示元件等的电解液使用。

[0130] 以下,以电池(特别是锂离子二次电池)为例进行说明。电池(包括电解液的电池)至少包括正极及负极。

[0131] [正极]

[0132] 正极例如可以由正极集流体负载含有正极活性物质的正极合剂(正极活性物质组合物)而形成的正极,通常可以成型为片状。

[0133] 作为正极活性物质,只要能储存、释放各种离子(锂离子、钠离子等)即可,例如能使用现有公知的二次电池(锂离子二次电池、钠离子二次电池)等中所使用的正极活性物质等。

[0134] 作为锂离子二次电池的活性物质,能使用钴酸锂、镍酸锂、锰酸锂、以 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$)表示的三元系氧化物等过渡金属氧化物、 LiAPO_4 ($A = \text{Fe}$ 、 Mn 、 Ni 、 Co)等具有橄榄石结构的化合物、含有多种过渡金属的固溶材料(电化学惰性的层状 Li_2MnO_3 与电化学活性的层状的 LiMO_2 ($M = \text{Co}$ 、 Ni 等过渡金属)的固溶体)、 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$)、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$)、 $\text{Li}_2\text{APO}_4\text{F}$ ($A = \text{Fe}$ 、 Mn 、 Ni 、 Co)等具有氟化橄榄石结构的化合物、硫等。这些可以单独使用,也可以两种以上组合使用。

[0135] 作为钠离子二次电池的活性物质,能举例: NaNiO_2 、 NaCoO_2 、 NaMnO_2 、 NaVO_2 、 NaFeO_2 、

$\text{Na}(\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x})\text{O}_2$ ($0 < x < 1$)、 $\text{Na}(\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x})\text{O}_2$ ($0 < x < 1$)、 NaVPO_4F 、 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 、 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 等。这些可以单独使用,也可以两种以上组合使用。

[0136] 正极活性物质的使用量相对于正极合剂100质量份例如为:75质量份以上(例如:80~99质量份),优选为85质量份以上,更优选为90质量份以上;也可以为99质量份以下,98质量份以下,97质量份以下。

[0137] 正极合剂可以进一步含有导电助剂(导电物质)、粘结剂、溶剂等。

[0138] 作为导电助剂,并无特别限定,能举例:碳黑(例如:乙炔黑等)、石墨、碳纳米管(例如:单壁碳纳米管、多壁碳纳米管等)、碳纤维(例如:气相生长碳纤维等)、金属粉末材料等。导电助剂可以各自单独使用,也可以两种以上组合使用。

[0139] 作为粘结剂,能举例:聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯等氟类树脂;苯乙烯-丁二烯橡胶、腈丁二烯橡胶等合成橡胶;聚酰胺酰亚胺等聚酰胺类树脂;聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃类树脂;聚(甲基)丙烯酸树脂;聚丙烯酸;羧甲基纤维素等纤维素类树脂等。粘结剂可以各自单独使用,也可以两种以上组合使用。需要说明的是,粘结剂在使用时,可以为在溶剂中溶解的溶解状态,也可以为分散在溶剂中的分散状态。

[0140] 导电助剂及粘结剂的添加量,能考虑电池的使用目的(重视输出、重视能量等)、离子电导性等进行适当调节。

[0141] 例如,当使用导电助剂时,正极合剂中的导电助剂的含量相对于正极合剂100质量%,优选为以0.1~10质量%的范围使用,更优选为0.5~10质量%,又更优选可以为1~10质量%。

[0142] 当使用粘结剂时,正极合剂中的粘结剂的含量相对于正极合剂100质量%,优选为0.1~10质量%,更优选为0.5~9质量%,又更优选可以为1~8质量%。

[0143] 作为溶剂(分散或者溶解正极合剂的溶剂)并无特别限定,能使用现有公知的各种材料,例如:N-甲基吡咯烷酮、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、甲基乙基酮、四氢呋喃、丙酮、乙醇、乙酸乙酯、水等。这些溶剂可以各自单独使用,也可以两种以上组合使用。溶剂的使用量并无特别限定,根据制备方法、使用材料适当决定即可。

[0144] 正极集流体的材料并无特别限定,例如能使用:铝、铝合金、SUS(不锈钢)、钛等导电性金属。

[0145] 正极的制备方法并无特别限定,能举例:(i)以刮刀法等将正极合剂溶解或分散于分散用溶剂中而获得的正极活性物质组合物涂布于正极集流体,或让正极集流体浸渍于正极活性物质组合物中,并且干燥的方法;(ii)将正极活性物质组合物混炼成型并干燥而获得片材后,经由导电性粘接剂将该片材接合到正极集流体上,并进行压制、干燥的方法;(iii)将添加了液体润滑剂的正极活性物质组合物涂布或流延到正极集流体上,成型为所需要的形状后,再去除液体润滑剂,然后向单螺杆或多螺杆方向延伸的方法等。此外,可以根据需要,对干燥后的正极合剂层加压。

[0146] [负极]

[0147] 负极例如可以由负极集流体负载含有负极活性物质的负极合剂(负极活性物质组合物)而成的负极,通常可以成型为片状。

[0148] 作为负极活性物质,能使用各种电池中(例如:锂二次电池)所使用的现有公知的负极活性物质,只要其能储存、释放各种离子(例如:锂离子)即可。

[0149] 作为具体的负极活性物质,能使用:人造石墨、天然石墨等石墨材料、由煤、石油沥青制成的中间相烧结构、难石墨化碳等碳材料;Si、Si合金、SiO等Si类负极材料;Sn合金等Sn类负极材料;锂金属、锂-铝合金等锂合金。负极活性物质可以各自单独使用,也可以两种以上组合使用。

[0150] 负极合剂可以进一步含有导电助剂(导电物质)、粘结剂、溶剂等。作为导电助剂、粘结剂、溶剂等,能够使用与上述相同的成分。其使用比例等也与上述相同。

[0151] 作为负极集流体的材料,能使用:铜、铁、镍、银、不锈钢(SUS)等导电性金属。

[0152] 作为负极的制备方法,能采用与正极的制备方法相同的方法。

[0153] [隔膜]

[0154] 电池可以包括隔膜。隔膜以将正极和负极隔开的方式布置。隔膜并无特别限制,在本发明中能使用任何现有公知的隔膜。作为具体的隔膜能举例:由能吸收非水电解液并维持该吸收状态的聚合物形成的多孔性薄片(例如:聚烯烃类微多孔质隔膜、纤维素类隔膜等)、无纺布隔膜、多孔质金属体等。

[0155] 作为上述多孔性薄片的材质能举例:聚乙烯、聚丙烯,上述多孔性薄片可以为具有聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯的三层构造的层叠体等。

[0156] 作为上述无纺布隔膜的材质能举例:棉、人造丝、醋酸酯、尼龙、聚酯、聚丙烯、聚乙烯、聚酰亚胺、芳香族聚酰胺、玻璃等,根据所要求的机械强度等,能将上述示例的材质各自单独使用,也可以两种以上组合使用。

[0157] [电池外装材]

[0158] 包括电解液、正极、负极(进而包括隔膜)等的电池(电池元件),通常为了保护电池元件在电池使用时免受来自外部的冲击、免遭环境劣化的破坏等,被收纳在电池外装材中。电池外装材的材料并无特别限定,能使用任何现有公知的外装材料。

[0159] 电池(锂离子二次电池等)的形状并无特别限定,能使用圆筒型、方形、层压型、硬币型、大型等任何作为锂离子二次电池的现有公知形状。当作为安装于电动车、混合动力电动汽车等上的高电压电源(几十伏~几百伏)使用时,也能将各个电池串联构成电池模块。

[0160] 二次电池(锂离子二次电池等)的额定充电电压并无特别限定,可以为3.6V以上,优选为4.1V以上,更优选可以为4.2V以上(例如:超过4.2V),也可以为4.3V以上(例如:4.35V以上)。额定充电电压越高,则越能够提升能量密度,但从安全性的观点等来看,额定充电电压也可以为4.6V以下(例如:4.5V以下)等。

[0161] 在本发明中,通过由溶剂组合物(或电解质组合物)构成电解液,与不含酰胺基硫酸成分的情况相比,能降低所应用的电池、装置中的电阻,因此能改善或提升应用的电池、装置的性能{例如:充放电特性、保存特性[例如:高温保存特性(例如:40℃以上、50℃以上等的保存特性)]、循环特性等}。

[0162] 这样一来,酰胺基硫酸成分也能称为电解液用添加剂(用于提升或者改善所需要的特性的添加剂)(能提供新型电解液用添加剂等)。也就是说,为特定成分的酰胺基硫酸成分能作为电解液等的添加剂使用,通过以这样的形态使用,能发挥上述的功能(例如:电阻的降低功能、电池性能的改善等)。

[0163] 因此,本发明也包括:(i)由酰胺基硫酸成分形成的(含有酰胺基硫酸成分)电解液用添加剂[例如:用于降低电阻的剂(降阻剂)、改善或提升性能(例如:选择自充放电特性、

保存特性及循环特性中的至少一种特性)的剂];(ii)让酰胺基硫酸成分存在于电解液中以降低电阻的方法;(iii)使酰胺基硫酸成分存在于电解液中以提升或改善性能(例如:选自充放电特性、保存特性及循环特性中的至少一种特性)的方法等。

[0164] 需要说明的是,这样的功能(例如:电阻降低效果、性能的提升效果),只要使用由溶剂组合物(或者电解质组合物)形成的电解液,则能在广泛的条件下发挥出来。特别是在低温下[例如:10°C以下(例如:5°C以下)、0°C以下(例如:-2°C以下)、-5°C以下(例如:-7°C以下)、-10°C以下(例如:-12°C以下)、-15°C以下(例如:-18°C以下)、-20°C以下(例如:-22°C以下)、-25°C以下(例如:-22°C以下)、-30°C以下等]能效率良好地发挥出来。

[0165] 因此,上述添加剂、方法特别可以在这样的温度下应用(例如:可以为在上述特定的低温下降低电阻的剂,在上述特定的低温下降低电阻的方法,在上述特定温度下提升或者改善性能(例如:充放电特性)的方法等)。

[0166] 在本发明的另一方面中,通过选择相对介电常数为10以下的溶剂(例如:链状碳酸酯),能抑制磺酰基酰亚胺化合物(1)等含氟磺酰基酰亚胺盐(进一步而言为与酰胺基硫酸成分组合的含氟磺酰基酰亚胺盐)特有的问题(含氟磺酰基酰亚胺盐的分解、pH值的下降、容器的腐蚀、溶剂的分解等)。

[0167] 这样一来,相对介电常数为10以下的溶剂,也能称为能解决这样的特有问题的添加剂(例如:用于抑制磺酰基酰亚胺化合物(1)等含氟磺酰基酰亚胺盐的分解的剂)。

[0168] 因此,本发明也包括:(i)利用含有磺酰基酰亚胺化合物(1)等含氟磺酰基酰亚胺盐及溶剂的组合物的、用于抑制选自含氟磺酰基酰亚胺盐的分解、pH值的下降、盛装容器的腐蚀中的至少一种的添加剂,具体而言为含有相对介电常数10以下的溶剂的剂;(ii)利用含有含氟磺酰基酰亚胺盐及溶剂的组合物的、用于抑制选自含氟磺酰基酰亚胺盐的分解、pH值的下降、盛装容器的腐蚀中的至少一种的方法,具体而言,为使溶剂含有相对介电常数为10以下的溶剂的方法等。

[0169] 在这样的剂及方法中,组合物可以含有有限量的水(例如:0.1质量ppm以上的浓度的水)。

[0170] 【实施例】

[0171] 以下,将用实施例更具体地说明本发明,但本发明并不限于以下实施例。

[0172] <实施例1系列>

[0173] 需要说明的是,在本实施例1系列中进行的各种分析、评价方法如下。

[0174] [¹⁹F-NMR测量]

[0175] 使用Varian公司制造的“Unity Plus-400”进行了¹⁹F-NMR的测量(内部标准物质:苯磺酰基氟化物、累计次数:16次)。

[0176] [离子色谱]

[0177] 将溶剂组合物以超纯水(超过18.2Ω·cm)稀释1000倍以后作为测量溶液,使用离子色谱系统ICS-3000(日本Nippon Dionex公司制)进行了测量。

[0178] • 分离模式:离子交换

[0179] • 洗脱液:7~20mM KOH水溶液

[0180] • 检测器:导电率检测器

[0181] • 色谱柱:阴离子分析用柱Ion PAC AS-17C(日本Nippon Dionex公司制造)

[0182] [电阻值]

[0183] 对已制成的电池进行0.1C (3mA) 90分钟的充电,将密封部一边开裂、再次真空密封,并进行了脱气。然后,在常温下静置三天,经过4.2V、0.5C (15mA) 5小时的恒电流恒电压充电后,进行了0.2C (6mA)、2.75V终止的恒电流放电,再进一步地在相同的条件下进行充电后,进行了1C (30mA)、2.75V终止的恒电流放电。将此作为单元的老化工序。对老化后的单元进行1C (30mA)、30分钟的恒电流充电,使充电深度为50%,在25℃及-30℃下,进行从1GHz至10MHz的阻抗测量,测量了圆弧开始发散时的频率的实轴电阻值。然后,从获得的结果求出了相对于参考例(不含酰胺基硫酸成分的情况)的电阻降低率[(参考例的电阻值-实施例的电阻值)/参考例的电阻值×100]。

[0184] [充放电容量]

[0185] 在25℃下将电阻值测量后的单元放电到0.2C (6mA)、2.75V后,在25℃下进行了4.2V、1C (30mA) 0.6mA终止的恒电流恒电压充电。在-20℃下将充电后的单元放置3小时后,在-20℃下测量了1C (30mA)、2.75V终止的恒电流放电容量。

[0186] 在常温下将在-20℃下进行了放电容量测量后的单元放置了3小时后,在25℃下进行了0.2C (6mA)、2.75V终止的恒电流放电。在-20℃下将放电后的单元放置3小时后,在-20℃下测量了1C (30mA)、4.2V终止的恒电流充电容量。

[0187] 然后,从得到的结果求出了相对于参考例(不含酰胺基硫酸成分的情况)的容量上升率[(实施例的容量-参考例的容量)/参考例的容量×100]。

[0188] [高温保存特性]

[0189] 在25℃下对采用以记载在“电阻值”项中的方法老化后的单元进行了4.2V、1C (30mA) 0.6mA终止的恒电压充电后,在25℃下测量了0.2C (6mA)、2.75V终止的放电容量,并将其作为了初始容量。测量了初始容量后,在25℃下进行了4.2V、1C (30mA)、3小时终止的充电,测量了充电后的单元电路电压,并于60℃的恒温槽中保存了两周。在25℃下将保存后的单元放置3小时后,测量了单元电路电压。电路电压测量后,在25℃下进行了1C (30mA)、2.75V终止为止的放电,测量了剩余容量。测量了剩余容量以后,在25℃下进行了4.2V、1C (30mA)、0.6mA终止的充电,并进行了0.2C (6mA)、2.75V终止的放电,测量了0.2C恢复容量。进一步进行相同的充电后,进行了2C (60mA)、2.75V终止的放电,测量了2C恢复容量。

[0190] 然后,如下所述地求出了容量维持率及电压的下降。

[0191] • 容量维持率:由初始容量及通过各放电电流测得的恢复容量,算出了容量维持率(恢复容量/初始容量×100)。

[0192] • 电压的下降:将放置前后的电路电压的差作为 ΔV 计算出来。

[0193] [45℃循环]

[0194] 在45℃的环境且以下的充放电条件下,对以记载于[电阻值]项中的方法老化后的单元进行了300次循环的充放电。

[0195] (充放电条件)

[0196] • 充电:4.2V、1C (30mA)、0.6mA终止

[0197] • 充电间歇:10分钟

[0198] • 放电:30mA、2.75V终止

[0199] • 放电间歇:10分钟

[0200] 然后,如下所述,求出了300次循环的充放电后的容量维持率。从第1次循环的放电容量及第300次循环的放电容量的值计算出了:300次循环的容量维持率(第300次循环的放电容量/第1次循环的放电容量)×100。

[0201] [实施例1-1]

[0202] [电解质组合物及溶剂组合物(电解液)]

[0203] 用日本公开专利公报特开2018-035054号公报的比较例1所述的方法合成了双(氟磺酰基)酰亚胺锂(LiFSI)。将已获得的LiFSI溶解于相对介电常数为10以下的溶剂即碳酸甲基乙基酯(EMC)中,以浓度40质量%获得了含有LiFSI的EMC溶液。需要说明的是,LiFSI的浓度通过¹⁹F-NMR测得(以下相同)。

[0204] 将酰胺基硫酸添加至已获得的EMC溶液中,搅拌一日,用薄膜过滤器进行了过滤。将LiPF₆、碳酸乙烯酯(EC)及EMC添加至过滤后的EMC溶液中,以电解质盐的形式获得了含有浓度为0.6M的LiFSI、0.6M的LiPF₆的溶剂组合物(EC/EMC(体积比)=3/7的组合物)。需要说明的是,电解质溶解在溶剂组合物中,目视未能确认到有未溶解残留物。

[0205] 以离子色谱分析了已获得的溶剂组合物,得知含有浓度为6质量ppm的酰胺基硫酸作为酰胺基硫酸成分。

[0206] 由上述离子色谱分析结果得知,溶剂组合物是含有浓度为0.6M(9.3质量%)的LiFSI、浓度为0.6M(7.5质量%)的LiPF₆、浓度为6质量ppm(相对于电解质盐及酰胺基硫酸成分的总量为36质量ppm)的酰胺基硫酸(离子)的溶剂组合物(EC/EMC(体积比)=3/7)。

[0207] [层压电池]

[0208] 以93/2/2/3的质量比称量出了三元系正极活性物质(LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ Umicore公司制造)、乙炔黑(Denka公司制造“DENKA BLACK”)、石墨(日本黑铅公司制造“SP270”)、以及聚偏二氟乙烯树脂(PVdF、Kureha Battery Materials Japan公司制造“#1120”),使它们分散于N-甲基吡咯烷酮(NMP)中,制成了浆料。用已制成的浆料对铝箔进行了单面涂布,干燥后进行辊压,制成了正极。

[0209] 制作了组成为石墨(日立化成公司制造“SMG”及Timcal公司制造“SFG15”的质量比=85/15的混合物)/丁苯橡胶(SBR、JSR公司制造“TRD2101”)/羧甲基纤维素(CMC、Daicel公司制造“2200”) =97.3/1.5/1.2(质量比)的水系浆料,用该浆料对铜箔进行了单面涂布,干燥后进行辊压,制成了负极。

[0210] 对已获得的正负极进行切割,用以超声波对极性引出导线进行焊接,用16μm的聚乙烯(PE)隔膜使正极与负极相对,利用层压外装封装了三个边。从未封装的一边,将溶剂组合物直接作为电解液添加了700μL。这样一来,便制成了4.2V、30mAh的层压电池。对已获得的电池的各种特性进行了测量与评价,该结果示于表1。

[0211] [实施例1-2]

[0212] 除了改变了实施例1-1中于溶剂组合物中的酰胺基硫酸的添加量以外,其他方面都与实施例1-1相同,这样获得了溶剂组合物。需要说明的是,电解质溶解在溶剂组合物中,目视未能确认到有未溶解残留物。

[0213] 以离子色谱分析了已获得的溶剂组合物,得知含有浓度为282质量ppm的酰胺基硫酸。

[0214] 由上述离子色谱分析结果得知,溶剂组合物是含有浓度为0.6M(9.3质量%)的

LiFSI、浓度为0.6M(7.5质量%)的 LiPF_6 、浓度为282质量ppm(相对于电解质盐及酰胺基硫酸成分的总量为1680质量ppm)的酰胺基硫酸(离子)的溶剂组合物(EC/EMC(体积比)=3/7)。

[0215] 然后,使用已获得的溶剂组合物,与实施例1-1一样,制成了层压电池,对该电池的各种特性进行了测量与评价,该结果示于表1。

[0216] [实施例1-3]

[0217] 除了用酰胺基硫酸锂取代实施例1-1中的酰胺基硫酸,并改变其添加量以外,其他方面都与实施例1-1一样,这样得到了溶剂组合物。需要说明的是,电解质在溶剂组合物中溶解,目视未能确认到有未溶解残留物。

[0218] 所使用的酰胺基硫酸锂是通过以下方法制备得到的。用纯水将酰胺基硫酸浆料化,边搅拌边添加一水氢氧化锂,同时监视发热,将不溶物过滤掉以后,在80°C下对将过滤后获得的滤出物进行减压干燥,即制成了酰胺基硫酸锂。需要说明的是,通过XRD(X射线衍射)分析了已获得的酰胺基硫酸锂,并没有发现杂质。

[0219] 用离子色谱分析了已获得的溶剂组合物,得知:通过酰胺基硫酸换算,含有浓度为319质量ppm的酰胺基硫酸锂。

[0220] 根据上述离子色谱分析结果得知,溶剂组合物是含有浓度为0.6M(9.3质量%)的LiFSI、浓度为0.6M(7.5质量%)的 LiPF_6 、浓度为319质量ppm(相对于电解质盐及酰胺基硫酸成分的总量为1900质量ppm)的酰胺基硫酸(离子)的溶剂组合物(EC/EMC(体积比)=3/7)。

[0221] 然后,使用已获得的溶剂组合物,与实施例1-1一样,制成了层压电池,并对该电池的各种特性进行了测量与评价,该结果示于表1。

[0222] [实施例1-4]

[0223] 除了用牛磺酸(2-氨基乙烷磺酸(氨基乙基磺酸)、 $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$)替代实施例1-1中的酰胺基硫酸,并改变其添加量以外,其他方面都与实施例1-1一样,这样获得了溶剂组合物。需要说明的是,电解质在溶剂组合物中溶解,目视未能确认到有未溶解残留物。

[0224] 用离子色谱分析了已获得的溶剂组合物,得知含有浓度为522质量ppm的牛磺酸。

[0225] 根据上述离子色谱分析结果得知,溶剂组合物是含有浓度为0.6M(9.3质量%)的LiFSI、浓度为0.6M(7.5质量%)的 LiPF_6 、以及浓度为522质量ppm(相对于电解质盐及酰胺基硫酸成分的总量为3138质量ppm)的牛磺酸的溶剂组合物(EC/EMC(体积比)=3/7)。

[0226] 然后,使用已获得的溶剂组合物,与实施例1-1一样,制成了层压电池,对该电池的各种特性进行了测量与评价,该结果示于表1。

[0227] [实施例1-5]

[0228] 除了用酰胺基硫酸钠替代实施例1-1中的酰胺基硫酸,并改变其添加量以外,其他方面都与实施例1-1一样,这样获得了溶剂组合物。需要说明的是,电解质在溶剂组合物中溶解,目视未能确认到有未溶解残留物。

[0229] 用离子色谱分析了已获得的溶剂组合物,得知:含有以酰胺基硫酸换算浓度为138质量ppm的酰胺基硫酸钠。

[0230] 根据上述离子色谱分析结果得知,溶剂组合物是含有浓度为0.6M(9.3质量%)的

LiFSI、浓度为0.6M(7.5质量%)的LiPF₆、以及浓度为138质量ppm(相对于电解质盐及酰胺基硫酸成分的总量为834质量ppm)的酰胺基硫酸(离子)的溶剂组合物(EC/EMC(体积比) = 3/7)。

[0231] 然后,使用已获得的溶剂组合物,与实施例1-1一样,制成了层压电池,对该电池的各种特性进行了测量与评价,该结果示于表1。

[0232] [参考例1-1]

[0233] 除了未使用酰胺基硫酸以外,其他方面都与实施例1-1一样,这样获得了溶剂组合物[含有浓度为0.6M(9.3质量%)的LiFSI、浓度为0.6M(7.5质量%)的LiPF₆却不含酰胺基硫酸的溶剂组合物(EC/EMC(体积比) = 3/7)]。

[0234] 然后,使用已获得的溶剂组合物,与实施例1-1一样,制成了层压电池,并对该电池的各种特性进行了测量与评价,该结果示于表1。

[0235] 【表1】

[0236]

	溶剂组合物 (非水电解液)		电阻		低温充放电		高温保存特性 (60°C下保存两个周)			45°C 循环	
	电解质盐 种类 (浓度)	酰胺基硫酸成分		25°C	-30°C	放电容量 (-20°C)	充电容量 (-20°C)	相对于初始 0.2C的维持率	Δv 压降 (V)		300 循环 的容量维 持率 (%)
		浓度 (质量 ppm)	相对于电解质盐 及酰胺基硫酸的 总量的比例 (质量 ppm)	相对于参 考例的降 低率 (%)	相对于参 考例的降 低率 (%)	相对于参 考例的上 升率 (%)	相对于参 考例的上 升率 (%)	0.2C (%)			
参考例 1-1	无	无	-	-	-	-	-	87.6	84.3	0.1538	85.5
实施例 1-1	6	36	5.6	17.1	1.1	7.1	88.6	84.7	0.1409	87.6	
实施例 1-2	282	1680	13.9	34.9	4.5	19.1	90.1	86.4	0.1170	89.1	
实施例 1-3	319	1900	16.7	21.1	7.9	19.8	89.9	86.4	0.1134	88.8	
实施例 1-4	522	3138	0.5	8.5	3.9	7.4	88.0	85.2	0.1195	-	
实施例 1-5	138	834	0.3	1.2	0.7	1.6	88.9	85.4	0.1151	-	

[0237] 从表1的结果可知,通过含有酰胺基硫酸成分,与不含有的情况相比,电阻降低,充放电特性也得到了改善。高温保存特性及循环特性也得到了改善。就同一种类的酰胺基硫酸成分而言,酰胺基硫酸成分的量(浓度)越多,则这样的倾向越显著(实施例1-1及实施例

1—2的对比)。

[0238] 需要说明的是,在实施例1—3到1—5中,由使用酰胺基硫酸锂、牛磺酸或者酰胺基硫酸钠替代酰胺基硫酸的结果也可以知道,酰胺基硫酸成分不论为盐还是为离子(游离体),都能有效地发挥功能。

[0239] [参考例1—2]

[0240] 除了仅使用 LiPF_6 作为电解质盐,改变了实施例1—1中酰胺基硫酸的添加量以外,其他方面都与实施例1—1一样,这样得到了溶剂组合物。需要说明的是,电解质在溶剂组合物中溶解,目视未能确认到有未溶解残留物。

[0241] 以离子色谱分析了已获得的溶剂组合物,得知含有浓度270质量ppm的酰胺基硫酸。

[0242] 根据上述离子色谱分析结果得知,溶剂组合物是含有浓度为1.2M的 LiPF_6 、浓度为270质量ppm(相对于电解质盐及酰胺基硫酸成分的总量为1789质量ppm)的酰胺基硫酸(离子)的溶剂组合物(EC/EMC(体积比)=3/7)。

[0243] 然后,使用已获得的溶剂组合物,与实施例1—1一样,制成了层压电池,对该电池的各种特性进行了测量与评价,该结果示于表2。

[0244] [参考例1—3]

[0245] 除了未使用酰胺基硫酸以外,其他方面都与参考例1—2一样,这样获得了溶剂组合物[含有浓度为1.2M的 LiPF_6 却不含酰胺基硫酸的溶剂组合物(EC/EMC(体积比)=3/7)]。

[0246] 然后,使用已获得的溶剂组合物,与实施例1—1一样,制成了层压电池,对该电池的各种特性进行了测量与评价,该结果示于表2。

[0247] **【表2】**

[0248]

	溶剂组合物 (非水电解液)		电阻		低温充放电		高温保存特性 (60°C下保存两个周)			45°C 循环	
	电解质盐 种类 (浓度)	酰胺基硫酸成分 浓度 (质量 ppm)	相对于电解质盐及酰 胺基硫酸的总量的比 例 (质量 ppm)	25°C	-30°C	放电容量 (-20°C)	充电容量 (-20°C)	相对于初始 0.2C的维持率			300 循环 的容量维 持率 (%)
				相对于参 考例的降 低率 (%)	相对于参 考例的降 低率 (%)	相对于参 考例的上 升率 (%)	相对于参 考例的上 升率 (%)	0.2C (%)	2C (%)	Δv 压降 (V)	
参考例 1-3	无	无	-	-	-	-	-	86.0	83.6	0.1147	87.6
参考例 1-2	LiPF ₆ (1.2M)	270	1789	4.2	3.6	0.9	6.5	86.4	84.2	0.1108	88.0

[0249] 从表2的结果明显可知,通过含有酰胺基硫酸成分,即使在使用LiPF₆的情况下也能观察到有同样的倾向,与表1对比得知,当使用LiFSI作为电解质盐时,这样的倾向显著。

[0250] <实施例2系列>

[0251] 接着,评价了溶剂组合物的保存稳定性。需要说明的是,在本实施例2系列中进行的各种分析、评价方法如下。

[0252] [^{19}F -NMR测量]

[0253] 与上述一样地进行了 ^{19}F -NMR的测量。

[0254] [pH值测量]

[0255] 将溶剂组合物以超纯水(超过 $18.2\ \Omega \cdot \text{cm}$)稀释91倍后作为测量溶液,使用自动滴定仪COM-1700A(平沼产业公司制造)测量了组合物的pH值。

[0256] [水分测量]

[0257] 使用卡尔费休(Karl Fischer)水分测量仪AQ-2000(平沼产业公司制造),将Aqualyte RS-A(平沼产业公司制造)作为阳极液,Aqualyte CN作为阴极液(平沼产业公司制造)使用,测量了溶剂组合物的水分。

[0258] [离子色谱测量]

[0259] 将组合物以超纯水(超过 $18.2\ \Omega \cdot \text{cm}$)稀释100倍作为测量溶液,使用离子色谱系统ICS-3000(日本Nippon Dionex公司制造)测量了组合物中所含有的酰胺基硫酸、氟离子、硫酸根离子。

[0260] • 分离模式:离子交换

[0261] • 洗脱液:7~18mM KOH水溶液

[0262] • 检测器:导电率检测器

[0263] • 色谱柱:阴离子分析用柱Ion PAC AS-17C(日本Nippon Dionex公司制造)

[0264] [ICP测量]

[0265] 将组合物以超纯水(超过 $18.2\ \Omega \cdot \text{cm}$)稀释100倍后作为测量溶液,使用复合型ICP发光分光分析装置ICPE-9000(岛津制作所公司制造)测量了组合物中含有的铁。

[0266] [电阻值]

[0267] 与上述同样地,求出了相对于参考例(不含酰胺基硫酸成分的情况)的电阻降低率。

[0268] [充放电容量]

[0269] 与上述同样地,求出了相对于参考例(不含酰胺基硫酸成分的情况)的容量上升率。

[0270] [高温保存特性]

[0271] 与上述同样地,求出了容量维持率及电压的下降。

[0272] [45°C循环]

[0273] 与上述同样地,求出了300次循环的充放电后的容量维持率。

[0274] [实施例2-1]

[0275] 将酰胺基硫酸添加到在实施例1-1中已获得的LiFSI中,使其在相对介电常数为10以下的溶剂即碳酸甲基乙基酯(EMC)中溶解,制备出了LiFSI浓度为49.9质量%的溶液。需要说明的是,LiFSI的浓度通过 ^{19}F -NMR进行了测量。

[0276] 通过采用卡尔费休法进行水分分析,而得知该溶液含有44质量ppm的水分。通过离子色谱,得知溶液中含有31质量ppm的氟化物离子、8质量ppm的硫酸根离子、23质量ppm的酰胺基硫酸根离子。通过电位差自动滴定仪检查了溶液的pH值,其结果为pH=7。

[0277] 在25℃下将该溶液保存在由聚丙烯制成的密闭容器中一个月后,进行了同样的分析,结果得知:在溶液中含有49.9质量%的LiFSI、32质量ppm的氟化物离子、9质量ppm的硫酸根离子。

[0278] [实施例2-2~2-17、以及参考例2-1~2-7]

[0279] 在实施例2-1中,除了将各种条件(溶剂的种类、LiFSI浓度、酰胺基硫酸浓度、pH值、保存条件等)变为表3所示的条件以外,其他方面都与实施例2-1一样,这样测量了制备溶液时及保存后各成分的浓度。需要说明的是,在实施例2-10、2-12及2-13中,通过添加pH调整剂调整了pH值。

[0280] 将这些结果统一示于表3。需要说明的是,在表3中,“EMC”表示碳酸甲基乙基酯,“EC”表示碳酸乙烯酯,“PC”表示碳酸丙烯酯。

[0281] 【表3】

[0282]

	制备时							保存后				
	溶剂	pH	水分 (质量 ppm)	LiFSI 浓度 (质量%)	酰胺基硫酸 离子 (质量 ppm)	氟化物离子 (质量 ppm)	硫酸根离子 (质量 ppm)	保存条件	LiFSI 浓度 (质量%)	氟化物离子 (质量 ppm)	硫酸根离子 (质量 ppm)	
实 施 例	2-1	EMC	7	44	49.9	23	31	8	25℃下1个月	49.9	32	9
	2-2	EMC	7	44	49.9	23	31	8	25℃下3个月	49.9	32	9
	2-3	EMC	7	44	49.9	23	31	8	40℃下1个月	49.9	33	10
	2-4	EMC	7	235	49.9	23	31	8	40℃下1个月	49.9	35	11
	2-5	EMC	7	57	49.9	24	19	37	25℃下1个月	49.9	20	37
	2-6	EMC	7	21	41.0	1.7	26	5	25℃下1个月	41.0	26	6
	2-7	EMC	7	60	31.1	34	29	39	25℃下1个月	31.1	30	39
	2-8	EMC	7	23	10.1	0.1	8	3	25℃下1个月	10.1	8	3
	2-9	EMC	4	57	50.0	0.1	30	8	25℃下1个月	50.0	31	9
	2-10	EMC	7	46	50.0	0.1	32	6	25℃下1个月	50.0	33	7
	2-11	EMC	9	33	48.9	5.5	36	8	25℃下1个月	48.9	36	8
	2-12	EMC	11	2640	50.0	5.5	40	6	25℃下1个月	50.0	40	8
参 考 例	2-1	EC	7	34	49.1	23	31	8	25℃下1个月	49.0	51	28
	2-2	EC	7	34	49.1	23	31	8	25℃下3个月	49.0	66	129
	2-3	EC	7	34	49.1	23	31	8	40℃下1个月	49.0	56	105
	2-4	EC	7	309	49.1	23	31	8	40℃下1个月	48.8	626	615
	2-5	EC	7	10	40.5	0	26	4	40℃下1个月	40.2	52	37
	2-6	PC	7	286	49.4	23	31	8	40℃下1个月	49.1	193	393
	2-7	EMC	7	21	40.1	0	26	5	40℃下1个月	40.1	26	5

[0283] 如表3所示,在实施例中(与参考例相比),保存前后的LiFSI浓度并无差异,保存后的溶液中的氟化物离子及硫酸根离子的浓度得到保持,由此明显可知,LiFSI的分解得到抑制,保存稳定性良好。

[0284] 另一方面,在参考例中,由于保存后的LiFSI浓度降低(此外,氟化物离子及硫酸根

离子的浓度增加),因此,可知在保存过程中LiFSI的分解反应等会不断进行下去,保存稳定性较差。

[0285] 可知:在参考例中,随着溶液内的水分增加,保存后的离子浓度也增加,LiFSI的分解加速。另一方面,在实施例2中,即使溶液中的水分增加,没有发现氟化物离子及硫酸根离子的浓度有大的变化,故可知保存稳定性良好。

[0286] [实施例2-13]

[0287] 将酰胺基硫酸添加到在实施例1-1中已获得的LiFSI,使其在相对介电常数为10以下的溶剂即碳酸甲基乙基酯(EMC)中溶解,制备出了LiFSI浓度为49.9质量%的溶液。需要说明的是,LiFSI的浓度通过 ^{19}F -NMR进行了测量。

[0288] 通过离子色谱,得知该溶液含有23质量ppm的酰胺基硫酸根离子。通过采用卡尔费休法进行水分分析,得知该溶液含有44质量ppm的水分。通过ICP分析法分析了溶液中的铁成分,但并未检测出有铁成分(0质量ppm)。将作为一般金属容器的材质使用的SUS304试验片浸渍于该溶液中,在25°C下在由聚丙烯制成的密闭容器中保存三个月后,进行了同样的分析。结果,在溶液中没有检测出铁成分(0质量ppm)。

[0289] [实施例2-14、参考例2-8~2-9]

[0290] 在实施例2-13中,除了将各种条件(溶剂的种类、LiFSI浓度、保存条件等)变为在表4所示的条件以外,其他方面都与实施例2-13一样,这样测量了溶液制备时及保存后的各成分浓度。

[0291] 将这些结果统一示于表4。需要说明的是,在表4中,“EMC”表示碳酸甲基乙基酯,“EC”表示碳酸乙烯酯。

[0292] 【表4】

[0293]

	制备时					保存后	
	溶剂	LiFSI 浓度 (质量%)	水分 (质量 ppm)	酰胺基硫酸根离 子 (质量 ppm)	铁成分 (质量 ppm)	保存条件	铁成分 (质量 ppm)
实施例 2-13	EMC	49.9	44	23	0	25°C下 3 个月	0
实施例 2-14	EMC	49.9	44	23	0	40°C下 1 个月	0
参考例 2-8	EC	49.1	34	23	0	25°C下 3 个月	1
参考例 2-9	EC	49.1	34	23	0	40°C下 1 个月	1

[0294] 磺酰基酰亚胺化合物 (1) 等含氟磺酰基酰亚胺盐例如能够由以下方法合成。

[0295] (合成例1)

[0296] [双(氟磺酰基)酰亚胺锂合成工序(锂化工序)]

[0297] 将214g的碳酸锂与966g的水混合并用冰浴冷却以获得浆料,花45分钟将1000g的

双(氟磺酰基)酰亚胺滴入该浆料中。通过用No.5C的桐山滤纸从已获得的浑浊液中去除不溶物,而获得了含有50.1质量%的双(氟磺酰基)酰亚胺锂的水溶液(水及双(氟磺酰基)酰亚胺锂在水溶液中的总量为99.8质量%)。需要说明的是,双(氟磺酰基)酰亚胺锂的浓度通过 ^{19}F -NMR进行了测量。

[0298] [萃取工序]

[0299] 在锂化工序中已获得的200g的反应溶液中加入60g的水及600g的乙酸丁酯,在室温下搅拌10分钟后停止搅拌,去除已与乙酸丁酯层分离的水层,获得了有机层。将15质量%的氢氧化锂水溶液100g添加到该有机层中,在室温下搅拌了10分钟。其后,从反应溶液中去除水层,获得了双(氟磺酰基)酰亚胺锂的乙酸丁酯溶液。

[0300] [浓缩工序]

[0301] 使用旋转蒸发器(“REN-1000”,IWAKI公司制造),在减压下,从在锂化工序中已获得的双(氟磺酰基)酰亚胺锂的乙酸丁酯溶液中蒸馏去除一部分反应溶剂,将已生成的不溶物过滤出来,获得了228g的双(氟磺酰基)酰亚胺锂溶液(浓度:43质量%)。

[0302] 在包括滴液漏斗、冷却管以及蒸馏接收器的500mL可分离式烧瓶中加入含有双(氟磺酰基)酰亚胺锂98.2g的乙酸丁酯溶液228g。用真空泵将上述可分离式烧瓶内部减压到667Pa,让可分离式烧瓶浸渍在已升温到55℃的油浴中,一边搅拌可分离式烧瓶内的乙酸丁酯溶液一边缓慢加热,馏出了为溶剂的乙酸丁酯。将1,2,4-三甲苯作为不良溶剂添加到了可分离式烧瓶中,该1,2,4-三甲苯的体积量与从蒸馏开始后10分钟以内回收到蒸馏接收器的液体总量相等。其后,通过每10分钟将与馏出液同体积量的1,2,4-三甲苯添加到可分离式烧瓶内,使反应溶液浓缩,同时使体系内的乙酸丁酯(反应溶剂)及1,2,4-三甲苯的配合比发生变化,析出了双(氟磺酰基)酰亚胺锂的白色晶体。重复上述操作直至可分离式烧瓶内的上清液透明后,将烧瓶冷却到室温,过滤已获得的双(氟磺酰基)酰亚胺锂晶体的悬浮液,滤取了双(氟磺酰基)酰亚胺锂的晶体。需要说明的是,从乙酸丁酯溶液开始加热至浓缩工序结束的时间为6小时,至白色晶体开始析出所需的时间为2小时。接着,用少量的己烷将已获得的结晶清洗后,移至平底托盘中,在55℃及667Pa下进行减压干燥12小时,获得了双(氟磺酰基)酰亚胺锂的白色晶体(产量:92.3g)。

[0303] (合成例2)

[0304] 通过采用与合成例1的锂化工序相同的方法,获得了双(氟磺酰基)酰亚胺锂水溶液。

[0305] [浓缩工序]

[0306] 往在锂化工序中已获得的反应溶液200g中加入水60g及EMC 600g,在室温下搅拌10分钟后停止搅拌,去除已与EMC层分离的水层,获得了双(氟磺酰基)酰亚胺锂的EMC溶液作为有机层。使用旋转蒸发器(“REN-1000”,IWAKI公司制造)在55℃、2000Pa下对已获得的溶液进行了减压蒸馏。随后,加入600g的EMC进行了相同的减压蒸馏。将同样的操作再重复进行六次。将已生成的不溶物滤出来,获得了双(氟磺酰基)酰亚胺锂的EMC溶液240g。

[0307] (合成例3)

[0308] 通过采用与合成例1相同的方法,获得了双(氟磺酰基)酰亚胺锂的乙酸丁酯溶液223g(浓度:44质量%)。

[0309] [浓缩工序]

[0310] 往已获得的乙酸丁酯溶液中加入碳酸乙烯酯 (EC) 100g、碳酸甲基乙基酯 (EMC) 220g。使用旋转蒸发器 (“REN-1000”、IWAKI公司制造) 在55℃、2000Pa下进行了减压蒸馏。随后,加入220g的碳酸甲基乙基酯进行了相同的减压蒸馏。将同样的操作再重复进行三次。将已生成的不溶物滤出来,获得了双(氟磺酰基)酰亚胺锂的EC及EMC溶液390.3g。双(氟磺酰基)酰亚胺锂为98.2g,EC为100.0g,EMC为192.1g。

[0311] —产业实用性—

[0312] 根据本发明,能够提供能作为电解液等使用的新型电解质组合物、溶剂组合物等。