



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0132509  
(43) 공개일자 2019년11월27일

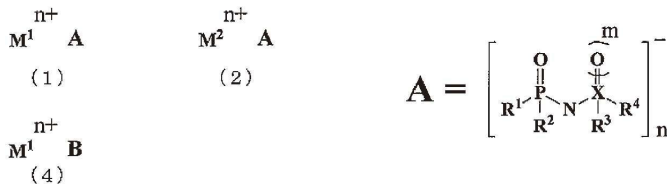
- |  |   |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br/>C07F 9/26 (2006.01) HO1G 11/06 (2013.01)<br/>HO1G 11/64 (2013.01) HO1M 10/0567 (2010.01)<br/>HO1M 10/0568 (2010.01)</p> <p>(52) CPC특허분류<br/>C07F 9/26 (2013.01)<br/>HO1G 11/06 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2019-7032893</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2018년04월09일<br/>심사청구일자 2019년11월06일</p> <p>(85) 번역문제출일자 2019년11월06일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2018/014944</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2018/190304<br/>국제공개일자 2018년10월18일</p> <p>(30) 우선권주장<br/>JP-P-2017-077293 2017년04월10일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인<br/>샌트랄 글래스 컴퍼니 리미티드<br/>일본국, 야마구치, 우베-시 오아자 오키우베 5253</p> <p>(72) 발명자<br/>다카하시 미키히로<br/>일본국, 야마구치, 우베-시 오아자 오키우베 5253, 샌트랄 글래스 컴퍼니 리미티드 가가쿠켄큐쇼(우베) 내<br/>모리나카 다카요시<br/>일본국, 야마구치, 우베-시 오아자 오키우베 5253, 샌트랄 글래스 컴퍼니 리미티드 가가쿠켄큐쇼(우베) 내<br/>(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인<br/>특허법인(유)화우</p> |
|--|---|

전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 포스포릴이미드염의 제조방법, 당해 염을 포함하는 비수전해액의 제조방법 및 비수 이차 전지의 제조방법

(57) 요약

하기 일반식 (1)로 나타내지는 포스포릴이미드염을 카티온 교환으로 수율 좋게 제조하는 방법을 제공한다. 방법으로서, 함유 수분이 0.3질량% 이하인 유기 용매 중에서, 하기 일반식 (2)로 나타내지는 포스포릴이미드염과,  $M^{n+}$ 를 가지는 카티온 교환 수지 또는 일반식 (4)로 나타내지는 금속염을 접촉시켜서 카티온 교환하는 공정을 가진다.



(52) CPC특허분류

*H01G 11/64* (2013.01)

*H01M 10/0567* (2013.01)

*H01M 10/0568* (2013.01)

*H01M 2300/0028* (2013.01)

(72) 발명자

**신덴 마사타카**

일본국, 야마구치, 우베-시 오아자 오키우베 5253,  
센트랄 글래스 컴퍼니 리미티드 가가쿠겐큐쇼(  
우베) 내

**데라다 료스케**

일본국, 야마구치, 우베-시 오아자 오키우베 5253,  
센트랄 글래스 컴퍼니 리미티드 가가쿠겐큐쇼(  
우베) 내

## 명세서

### 청구범위

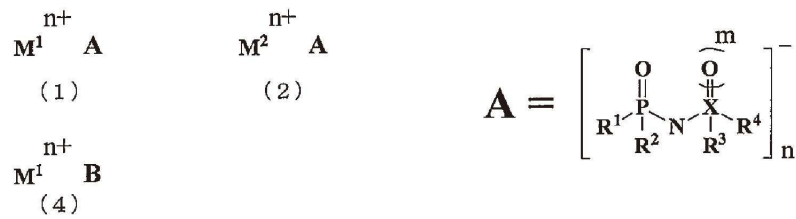
#### 청구항 1

함유 수분이 0.3질량% 이하인 유기 용매 중에서,

하기 일반식 (2)로 나타내지는 포스포릴이미드염과,

$M^{1\text{ }n+}$ 를 가지는 카티온 교환 수지, 또는 일반식 (4)로 나타내지는 금속염을 접촉시켜서 카티온 교환하는 공정을 가지는,

하기 일반식 (1)로 나타내지는 포스포릴이미드염의 제조방법.



[ $M^{1\text{ }n+}$ 는, 알칼리 금속 카티온, 알칼리토류 금속 카티온, 4급 암모늄 카티온 또는 4급 포스포늄 카티온이며,

$M^{2\text{ }n+}$ 는, 알칼리 금속 카티온, 알칼리토류 금속 카티온, 4급 암모늄 카티온, 3급 암모늄 카티온(3급 유기염기의 프로톤체) 중 어느 것 또는 그 혼합물이며,

생성물의 카티온  $M^{1\text{ }n+}$ 와 원료의 카티온  $M^{2\text{ }n+}$ 는 다르고,

N은, 질소 원자, P는, 인 원자, X는, 유황 원자 또는 인 원자이며,

n은, 1 또는 2이며,

X가, 유황 원자인 경우, m은, 2이며,  $R^4$ 는, 존재하지 않고,

X가, 인 원자인 경우, m은, 1이며,

B는, 염화물 이온, 황산 이온, 술폰산 이온 또는 탄산 이온이며,

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  및  $R^4$ 는, 각각 독립하여, 불소 원자, 알킬기, 알콕시기, 알케닐기, 알케닐옥시기, 알킬옥시기 및 아릴옥시기에서 선택된다.]

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 유기 용매의 함유 수분이, 0.05질량% 이하인, 포스포릴이미드염의 제조방법.

#### 청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기  $M^{1\text{ }n+}$ 가, 리튬 이온, 나트륨 이온, 칼륨 이온, 마그네슘 이온, 칼슘 이온, 테트라알킬암모늄 카티온, 테트라알킬포스포늄 카티온, 이미다졸륨 카티온, 피라졸륨 카티온, 피리디늄 카티온 또는 피리미디늄 카티온인, 포스포릴이미드염의 제조방법.

#### 청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기  $M^{1+}$ 가, 리튬 이온이며, 상기 유기 용매의 함유 수분이, 0.0001~0.03질량%인, 포스포릴이미드염의 제조방법.

**청구항 5**

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기  $M^{1+}$ 가, 나트륨 이온이며, 상기 유기 용매의 함유 수분이, 0.001~0.05질량%인, 포스포릴이미드염의 제조방법.

**청구항 6**

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기  $M^{2+}$ 가, 지방족 3급 아민의 프로톤 부가체인, 포스포릴이미드염의 제조방법.

**청구항 7**

제 6 항에 있어서,

상기 지방족 3급 아민의 프로톤 부가체가, 트리에틸아민의 프로톤 부가체, 트리-n-부틸아민의 프로톤 부가체 또는 테트라메틸에틸렌디아민의 프로톤 2당량 부가체인, 포스포릴이미드염의 제조방법.

**청구항 8**

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 B가, 염화물 이온, 황산 이온 또는 탄산 이온인, 포스포릴이미드염의 제조방법.

**청구항 9**

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기  $R^1$  및  $R^2$ 가, 각각 독립하여 메톡시기 또는 불소 원자이며,

상기  $R^3$ 이, 트리플루오로메틸기, 메틸기, 비닐기, 메톡시기, 프로파르길옥시기, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로폭시기, 트리플루오로에톡시기 또는 불소 원자이며,

상기  $R^4$ 가, 불소 원자인, 포스포릴이미드염의 제조방법.

**청구항 10**

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 카티온 교환 수지가, 술폰산기를 가지는 카티온 교환 수지인, 포스포릴이미드염의 제조방법.

**청구항 11**

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유기 용매가, 탄산 에스테르류, 쇠상 에스테르류, 에테르류 및 케톤류로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인, 포스포릴이미드염의 제조방법.

**청구항 12**

제 11 항에 있어서,

상기 탄산 에스테르류가, 탄산 디메틸, 탄산 에틸메틸, 및 탄산 디에틸로 이루어지는 군에서 선택되며,

상기 쇠상 에스테르류가, 아세트산 메틸, 아세트산 에틸, 프로피온산 메틸 및 프로피온산 에틸로 이루어지는 군에서 선택되며,

상기 에테르류가, 테트라히드로푸란, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 트리에틸렌글리콜디메틸에테르, 테트라에틸렌글리콜디메틸에테르 및 1,2-디메톡시에탄으로 이루어지는 군에서 선택되며,

상기 케톤류가, 아세톤 및 에틸메틸케톤으로 이루어지는 군에서 선택되는, 포스포릴이미드염의 제조방법.

**청구항 13**

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 기재된 포스포릴이미드염의 제조방법의 카티온 교환 공정 전에, 불소 원자, 알킬기, 알콕시기, 알케닐옥시기, 알키닐옥시기 및 아릴옥시기에서 선택되는 기를 가지는 인산 아마이드와, 불소 원자, 알킬기, 알콕시기, 알케닐옥시기, 알키닐옥시기 또는 아릴옥시기를 가지는 술폰닐할라이드를 미리 혼합하여 포함하는 혼합물과, 유기염기를 혼합하는 공정,

또는,

불소 원자, 알킬기, 알콕시기, 알케닐옥시기, 알키닐옥시기 또는 아릴옥시기를 가지는 술폰닐할라이드와 유기염기를 미리 혼합하여 포함하는 혼합물과, 불소 원자, 알킬기, 알콕시기, 알케닐옥시기, 알키닐옥시기 및 아릴옥시기에서 선택되는 기를 가지는 인산 아마이드를 혼합하는 공정을 가지는 포스포릴이미드염의 제조방법.

**청구항 14**

적어도, 제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 기재된 포스포릴이미드염의 제조방법으로 제조한 포스포릴이미드염과, 용질을, 비수 용매 중에 용해하는, 비수전해액의 제조방법.

**청구항 15**

제 14 항에 있어서,

상기 용질이,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ ,  $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{O}_4)$ ,  $\text{LiP}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ ,  $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ ,  $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ ,  $\text{LiPO}_2\text{F}_2$ ,  $\text{LiN}(\text{F}_2\text{PO})_2$ ,  $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{FSO}_2)$ ,  $\text{LiSO}_3\text{F}$ ,  $\text{NaPF}_6$ ,  $\text{NaBF}_4$ ,  $\text{NaPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ ,  $\text{NaPF}_4(\text{C}_2\text{O}_4)$ ,  $\text{NaP}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ ,  $\text{NaBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ ,  $\text{NaB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ ,  $\text{NaPO}_2\text{F}_2$ ,  $\text{NaN}(\text{F}_2\text{PO})_2$ ,  $\text{NaN}(\text{FSO}_2)_2$ ,  $\text{NaSO}_3\text{F}$ ,  $\text{NaN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  및  $\text{NaN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{FSO}_2)$ 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개인, 비수전해액의 제조방법.

**청구항 16**

제 14 항 또는 제 15 항에 있어서,

상기 포스포릴이미드염의 첨가량을, 상기 비수 용매와 상기 용질과 상기 포스포릴이미드염의 총량에 대하여, 0.005~12.0질량%의 범위로 하는, 비수전해액의 제조방법.

**청구항 17**

제 14 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 있어서,

추가로, 함불소 환상 탄산 에스테르, 불포화 결합 함유 환상 탄산 에스테르, 함불소 쇠상 탄산 에스테르, 에스테르, 환상 황산 에스테르, 환상 술폰산 에스테르, 옥살라토붕산염, 옥살라토인산염, 디플루오로인산염, 플루오로술폰산염, 비스술폰닐이미드염, 비스포스포릴이미드염, 방향족 화합물, 니트릴 화합물 및 알킬실란으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개의 첨가제를 첨가하는, 비수전해액의 제조방법.

**청구항 18**

제 14 항 내지 제 17 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 비수 용매가, 환상 카보네이트, 쇠상 카보네이트, 환상 에스테르, 쇠상 에스테르, 환상 에테르, 쇠상 에테르, 술폰 화합물, 술폰시드 화합물 및 이온 액체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개인, 비수전해액의 제조방법.

**청구항 19**

제 14 항 내지 제 18 항 중 어느 한 항에 기재된 비수전해액의 제조방법을 경유하여, 정극과 부극과 상기 비수

전해액을 구비하는 비수 이차 전지를 제조하는, 비수 이차 전지의 제조방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은, 포스포릴이미드염의 제조방법, 당해 염을 포함하는 비수전해액의 제조방법 및 비수 이차 전지의 제조방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 전기 화학 디바이스인 전지에 있어서, 최근, 정보 관련 기기, 통신기기, 즉, 퍼스널 컴퓨터, 비디오 카메라, 디지털 카메라, 휴대 전화, 스마트 폰, 전동 공구 등의 소형, 고에너지 밀도 용도용의 축전 시스템이나, 전기 자동차, 하이브리드차, 연료 전지차 보조 전원, 전력 저장 등의 대형, 파워 용도용의 축전 시스템이 주목을 모으고 있다. 그 하나의 후보로서 리튬 이온 전지, 리튬 전지, 리튬 이온 커패시터, 나아가서는 보다 혁신적인 전지로서 리튬 유황 전지, 나트륨 이온 전지, 마그네슘 이온 전지 등의 비수전해액 전지를 들 수 있다.

[0003] 이들 비수전해액 전지에 관해서, 고성능화를 목표로 하여 현재의 주(主)전해질인 hexafluoroarsic acid(리튬염, 나트륨염)이나 그리나르 시약(마그네슘염) 대신에, 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드염, 비스(플루오로술포닐)이미드염, (플루오로술포닐)(트리플루오로메탄술포닐)이미드염 등의 비스술포닐이미드염(카운터 카티온은 리튬, 나트륨, 마그네슘 등)을 이용하는 연구가 활발히 행해지고 있다.

[0004] 또한, 이들 비스술포닐이미드염을 비수전해액의 주전해질이 아닌, 이온 액체(카운터 카티온이 4급 암모늄의 염이나, 이미드 Li염과 글리콜계 에테르의 착체)로서 용매에 사용하는 시도나, 나아가서는 전극 표면을 보호하는 SEI 형성을 위한 첨가제로서 이용하는 검토도 다양하게 행해지고 있다.

[0005] 이러한 배경 중에서, 본 출원인은, 상기의 술포닐기 두개가 질소를 개재하여 연결된 비스술포닐이미드염이 아닌, 포스포릴기 두개가 질소를 개재하여 연결된 포스포릴이미드염을 비수전해액에 첨가하는 것으로, 충방전 사이클 시의 가스 발생량의 억제가 가능한 것을 특허문헌 1로 명확하게 하였다.

[0006] 또한, 본 출원인은, 술포닐기와 포스포릴기가 질소를 개재하여 연결된 포스포릴이미드염과 이온성 착체를 아울러 사용함으로써, 우수한 고온 내구성을 달성할 수 있는 것을, 나아가서는 술포닐기와 포스포릴기가 질소를 개재하여 연결된 포스포릴이미드염과 비닐실란을 아울러 사용함으로써 50℃ 이상에서의 우수한 사이클 특성뿐만 아니라 우수한 저온 출력 특성도 달성할 수 있는 것을, 각각 특허문헌 2, 3으로 명확하게 하였다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0007] (특허문헌 0001) 일본국 공개특허 특개2016-015214
- (특허문헌 0002) 일본국 공개특허 특개2016-027028
- (특허문헌 0003) 일본국 공개특허 특개2016-157679
- (특허문헌 0004) 일본국 특허 제4198992호
- (특허문헌 0005) 일본국 특허 제5723439호
- (특허문헌 0006) 일본국 공개특허 특개2010-168308
- (특허문헌 0007) 일본국 공개특허 특개2013-241353

**비특허문헌**

- [0008] (비특허문헌 0001) Z. Anorg. Allg. Chem. 412(1), 65-70,(1975년)
- (비특허문헌 0002) Z. Anorg. Allg. Chem. 632(7), 1356-1362,(2006년)
- (비특허문헌 0003) TETRAHEDRON LETT. 46(32), 5293-5295(2005년)

(비특허문헌 0004) Chem.Ber. 91(6), 1339-1341(1958년)

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

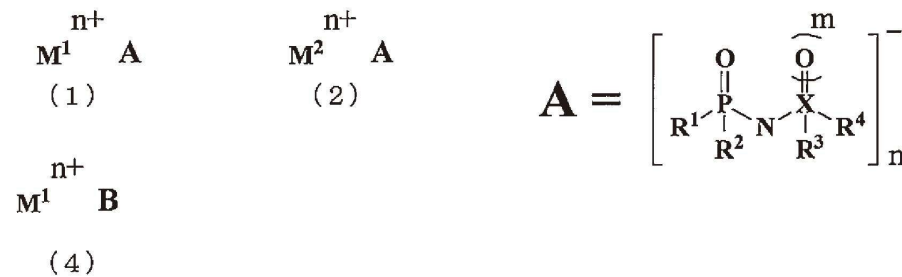
- [0009] 인산 아마이드와, 포스포릴할라이드 또는 술폰할라이드를 유기염기의 존재 하에서 반응시킴으로써, 포스포릴이미드 3급 암모늄염이 얻어진다(이 때, 카티온인 3급 암모늄은, 사용한 유기염기의 프로톤체이다.). 포스포릴이미드염(카티온이, 리튬, 나트륨, 칼륨, 마그네슘, 4급 암모늄 등)을 얻기 위해서는, 이 포스포릴이미드 3급 암모늄염의 카티온을 교환하는 것이 일반적인 방법으로서 생각된다.
- [0010] 또한, 포스포릴이미드염이 아닌, 구조가 유사한 비스술폰닐이미드염(카운터 카티온이 알칼리 금속)에 관해서는, 다양한 합성법이 개시되어 있으며, 예를 들면, 특허문헌 5의 실시예 1부터 3에서, 비스(플루오로술폰닐)이미드 암모늄염을 아세트산 부틸에 용해시키고, 거기에 수산화칼륨 수용액, 수산화리튬 수용액, 또는 수산화나트륨 수용액을 추가하여 가열 감압 환류를 행함으로써 이미드염의 카운터 카티온을 암모늄으로부터, 칼륨, 리튬, 또는 나트륨으로 각각 교환할 수 있는 것이 개시되어 있다.
- [0011] 또한, 특허문헌 6에서는, 물에 용해시킨 비스(플루오로술폰닐)이미드염(카운터 카티온은 오늄)을 양이온 교환수지로 처리하는 것에 의해, 비스(플루오로술폰닐)이미드염(카운터 카티온은 알칼리 금속)으로 변환할 수 있는 것이 기재되어 있으며, 또한 합성예 9에서는, 비스(플루오로술폰닐)이미드트리에틸암모늄염을 아세트산 부틸에 용해시키고, 거기에 수산화리튬 수용액을 추가한 후에, 수상(水相)을 제거하는 것으로 남겨진 유기상(有機相)에 고순도인 비스(플루오로술폰닐)이미드리튬이 포함되는 것이 개시되어 있다.
- [0012] 또한, 특허문헌 7의 실시예 1에서, 비스(플루오로술폰닐)이미드트리에틸암모늄염을 수산화칼륨 수용액에서 처리하는 것으로 카티온 교환을 행하고, 그 후에 물과 유리(遊離)한 트리에틸아민을 증류 제거하고, 추가로 이소프로판올 중에서 결정을 석출시키는 것으로 고순도인 비스(플루오로술폰닐)이미드 칼륨을 제조하는 방법이 개시되어 있다.
- [0013] 이상과 같이, 비스술폰닐이미드염에 관해서는, 카운터 카티온을 알칼리 금속으로 교환하기 위해서 물을 포함하는 용매계에서 카티온 교환을 실시하는 것이 일반적이다.
- [0014] 그러나, 상기의 종래의 방법을 포스포릴이미드염의 제조에 적용한 바, 수율이 지극히 낮다고 하는 큰 문제가 발생하였다.
- [0015] 또한, 카티온이 리튬이나 나트륨, 칼륨의 경우, 포스포릴이미드염은 인산 아마이드와, 포스포릴할라이드 또는 술폰할라이드를 무기염기(수소화 리튬, 또는 수소화 나트륨, 또는 수소화 칼륨)의 존재 하에서 반응시키는 것에 의해 얻어지지만, 이들의 금속 수소화물은 고가이기 때문에, 공업적으로 사용할 수 있는 방법은 아니다.
- [0016] 포스포릴이미드염 중, 치환기가 모두 불소인 비스(디플루오로포스포릴)이미드 칼륨에 관해서, 특허문헌 4(실시예 5)에서 비스(디클로로포스포릴)이미드의 불화칼륨에 의한 불소화로 얻어지는 것이 개시되어 있다. 그러나, 불화칼륨으로의 불소화는 진행되어도, 불화리튬, 불화나트륨, 불화마그네슘으로는 용이하게 불소화가 진행되지 않기 때문에, 비스(디플루오로포스포릴)이미드염의 리튬 카티온체, 나트륨 카티온체, 마그네슘 카티온체를 이 방법으로 직접 얻을 수는 없다.
- [0017] 또한, 비스(디클로로포스포릴)이미드의 리튬염이나 나트륨염이나 마그네슘염을 불화칼륨으로 불소화하면, 생성물인 비스(디플루오로포스포릴)이미드염의 카티온은 원래의 카티온(리튬, 또는 나트륨, 또는 마그네슘)과 칼륨의 혼합물이 되어, 순도 높은 목적의 금속 카티온을 가지는 비스(디플루오로포스포릴)이미드염을 얻을 수는 없다.
- [0018] 나아가서는, 비특허문헌 1에서 옥시불화인과 리튬헥사메틸디실라지드의 반응에 의해 비스(디플루오로포스포릴)이미드리튬이 얻어지는 것이 개시되어 있지만, 이 방법은, 용이하게는 입수할 수 없는데다가 독성이 대단히 높은 옥시불화인이나 고가인 리튬헥사메틸디실라지드를 사용하는 것으로부터, 공업적으로 사용할 수 있는 방법은 아니다.
- [0019] 본 발명은, 상기 사정을 감안하여 이루어진 것으로서, 소정 구조의 포스포릴이미드염을 카티온 교환으로 수율 좋게 제조하는 방법을 제공하는 것을 과제로 한다. 나아가서는, 상기 카티온 교환을 거쳐서 소정 구조의 포스

포틸이미드염을 포함하는 비수전해액을 효율적으로 제조하는 방법 및 비수 이차 전지의 제조방법을 제공하는 것을 과제로 한다.

**과제의 해결 수단**

[0020] 본 발명자는, 상기 과제를 해결하기 위해서 예의 연구를 거듭한 바, 함유 수분이 0.3질량% 이하인 유기 용매 중에서 카티온 교환 반응을 행하는 것으로, 수율 좋게 목적의 포스포틸이미드염이 얻어지는 것을 발견하였다. 또한, 유기 용매 중의 수분량은, 예를 들면, 일반적인 칼 피셔 적정(滴定)에 의해 구할 수 있다.

[0021] 즉, 본 발명은, 함유 수분이 0.3질량% 이하인 유기 용매 중에서, 하기 일반식 (2)로 나타내지는 포스포틸이미드염과,  $M^{1\text{ }n+}$ 를 가지는 카티온 교환 수지(이후, 「양이온 교환 수지」나 단지 「이온 교환 수지」라고 기재하는 경우가 있다) 또는 일반식 (4)로 나타내지는 금속염을 접촉시켜서 카티온 교환하는 공정을 가지는, 하기 일반식 (1)로 나타내지는 포스포틸이미드염의 제조방법에 관한 것이다.



[0022]

[0023] [식 중,  $M^{1\text{ }n+}$ 는, 알칼리 금속 카티온, 알칼리토류 금속 카티온, 4급 암모늄 카티온 또는 4급 포스포늄 카티온이며,

[0024]  $M^{2\text{ }n+}$ 는, 알칼리 금속 카티온, 알칼리토류 금속 카티온 4급 암모늄 카티온, 3급 암모늄 카티온(3급 유기염기의 프로톤체) 중 어느 것 또는 그 혼합물이며,

[0025] 생성물의 카티온  $M^{1\text{ }n+}$ 와 원료의 카티온  $M^{2\text{ }n+}$ 는 다르고,

[0026] N은, 질소 원자, P는, 인 원자, X는, 유황 원자 또는 인 원자이며, n은, 1 또는 2이며, X가 유황 원자인 경우, m은, 2이며,  $R^4$ 는 존재하지 않고,

[0027] X가 인 원자인 경우, m은 1이며,

[0028] B는, 염화물 이온, 황산 이온, 술폰산 이온 또는 탄산 이온이며,

[0029]  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  및  $R^4$ 는, 각각 독립하여, 불소 원자, 알킬기, 알콕시기, 알케닐기, 알케닐옥시기, 알킬옥시기 및 아릴옥시기에서 선택된다.]

[0030] 상기 유기 용매의 함유 수분이 0.05질량% 이하인 것이 바람직하다.

[0031] 또한, 상기  $M^{1\text{ }n+}$ 가 리튬 이온, 나트륨 이온, 칼륨 이온, 마그네슘 이온, 칼슘 이온, 테트라알킬암모늄 카티온, 테트라알킬포스포늄 카티온, 이미다졸륨 카티온, 피라졸륨 카티온, 피리디늄 카티온, 또는 피리미디늄 카티온인 것이 바람직하다.

[0032] 또한, 상기  $M^{1\text{ }n+}$ 가 리튬 이온이며, 상기 유기 용매의 함유 수분이 0.0001~0.03질량%인 것이 바람직하다.

[0033] 또한, 상기  $M^{1\text{ }n+}$ 가 나트륨 이온이며, 상기 유기 용매의 함유 수분이 0.001~0.05질량%인 것이 바람직하다.

[0034] 또한, 상기  $M^{2\text{ }n+}$ 가 지방족 3급 아민의 프로톤 부가체인 것이 바람직하다.

[0035] 또한, 상기 지방족 3급 아민의 프로톤 부가체가, 트리에틸아민의 프로톤 부가체, 트리-n-부틸아민의 프로톤 부가체 또는 테트라메틸에틸렌디아민의 프로톤 2당량 부가체인 것이 바람직하다.

[0036] 또한, 상기 B가, 염화물 이온, 황산 이온 또는 탄산 이온인 것이 바람직하다.

- [0037] 또한, 상기  $R^1$  및  $R^2$ 가, 각각 독립하여 메톡시기 또는 불소 원자이며,
- [0038] 상기  $R^3$ 이, 트리플루오로메틸기, 메틸기, 비닐기, 메톡시기, 프로파르길옥시기, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로폭시기, 트리플루오로에톡시기 또는 불소 원자이며,
- [0039] 상기  $R^4$ 가, 불소 원자인 것이 바람직하다.
- [0040] 또한, 상기 카티온 교환 수지가, 술폰산기를 가지는 카티온 교환 수지인 것이 바람직하다.
- [0041] 또한, 상기 유기 용매가, 탄산 에스테르류, 쇄상(鎖狀) 에스테르류, 에테르류 및 케톤류로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하다.
- [0042] 또한, 상기 탄산 에스테르류가, 탄산 디메틸, 탄산 에틸메틸 및 탄산 디에틸로 이루어지는 군에서 선택되며,
- [0043] 상기 쇄상 에스테르류가, 아세트산 메틸, 아세트산 에틸, 프로피온산 메틸 및 프로피온산 에틸로 이루어지는 군에서 선택되며,
- [0044] 상기 에테르류가, 테트라하드로푸란, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 트리에틸렌글리콜디메틸에테르, 테트라에틸렌글리콜디메틸에테르 및 1,2-디메톡시에탄으로 이루어지는 군에서 선택되며,
- [0045] 상기 케톤류가, 아세톤 및 에틸메틸케톤으로 이루어지는 군에서 선택되는 것이 바람직하다.
- [0046] 또한, 상기의 포스포릴이미드염의 제조방법의 카티온 교환 공정 전에,
- [0047] 불소 원자, 알킬기, 알콕시기, 알케닐옥시기, 알킬닐옥시기 및 아릴옥시기에서 선택되는 기를 가지는 인산 아마이드와, 불소 원자, 알킬기, 알콕시기, 알케닐옥시기, 알킬닐옥시기 또는 아릴옥시기를 가지는 술폰닐할라이드를 미리 혼합하여 포함하는 혼합물과,
- [0048] 유기염기를 혼합하는 공정, 또는,
- [0049] 불소 원자, 알킬기, 알콕시기, 알케닐옥시기, 알킬닐옥시기 또는 아릴옥시기를 가지는 술폰닐할라이드와 유기염기를 미리 혼합하여 포함하는 혼합물과,
- [0050] 불소 원자, 알킬기, 알콕시기, 알케닐옥시기, 알킬닐옥시기 및 아릴옥시기에서 선택되는 기를 가지는 인산 아마이드를 혼합하는 공정을 가지는 것이 바람직하다.
- [0051] 또한, 본 발명은, 적어도, 상기의 포스포릴이미드염의 제조방법으로 제조한 포스포릴이미드염과, 용질을, 비수용매 중에 용해하는, 비수전해액의 제조방법이다.
- [0052] 상기 용질이,  $LiPF_6$ ,  $LiBF_4$ ,  $LiPF_2(C_2O_4)_2$ ,  $LiPF_4(C_2O_4)$ ,  $LiP(C_2O_4)_3$ ,  $LiBF_2(C_2O_4)$ ,  $LiB(C_2O_4)_2$ ,  $LiPO_2F_2$ ,  $LiN(F_2PO)_2$ ,  $LiN(FSO_2)_2$ ,  $LiN(CF_3SO_2)_2$ ,  $LiN(CF_3SO_2)(FSO_2)$ ,  $LiSO_3F$ ,  $NaPF_6$ ,  $NaBF_4$ ,  $NaPF_2(C_2O_4)_2$ ,  $NaPF_4(C_2O_4)$ ,  $NaP(C_2O_4)_3$ ,  $NaBF_2(C_2O_4)$ ,  $NaB(C_2O_4)_2$ ,  $NaPO_2F_2$ ,  $NaN(F_2PO)_2$ ,  $NaN(FSO_2)_2$ ,  $NaSO_3F$ ,  $NaN(CF_3SO_2)_2$  및  $NaN(CF_3SO_2)(FSO_2)$ 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개인 것이 바람직하다.
- [0053] 상기 포스포릴이미드염의 첨가량이, 상기 비수 용매와 상기 용질과 상기 포스포릴이미드염의 총량에 대하여, 0.005~12.0질량%의 범위인 것이 바람직하다.
- [0054] 추가로, 함불소 환상(環狀) 탄산 에스테르, 불포화 결합 함유 환상 탄산 에스테르, 함불소 쇄상 탄산 에스테르, 에스테르, 환상 황산 에스테르, 환상 술폰산 에스테르, 옥살라토붕산염, 옥살라토인산염, 디플루오로인산염, 플루오로술폰산염, 비스술폰닐이미드염, 비스포스포릴이미드염, 방향족 화합물, 니트릴 화합물, 및 알킬실란으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개의 첨가제를 첨가하는 것이 바람직하다.
- [0055] 함불소 환상 탄산 에스테르로서는, 플루오로에틸렌카보네이트나, 4,5-디플루오로에틸렌카보네이트 등이 바람직하고,
- [0056] 불포화 결합 함유 환상 탄산 에스테르로서는, 비닐렌카보네이트나, 비닐에틸렌카보네이트, 에틸닐에틸렌카보네이트 등이 바람직하고,
- [0057] 함불소 쇄상 탄산 에스테르로서는, 트리플루오로에틸메틸카보네이트나, 디트리플루오로에틸카보네이트, 에틸트리플루오로에틸카보네이트 등이 바람직하고,

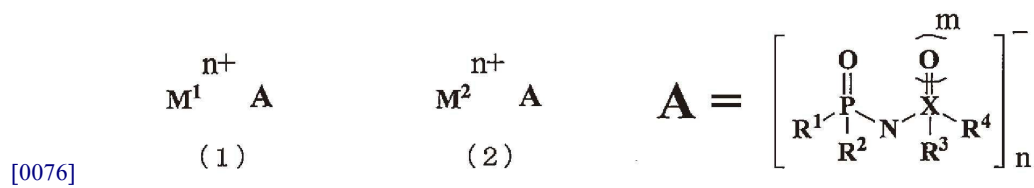
- [0058] 에스테르로서는, 아세트산 메틸, 아세트산 에틸, 프로피온산 메틸, 프로피온산 에틸, 트리플루오로프로피온산 메틸, 트리플루오로프로피온산 에틸 등이 바람직하고,
- [0059] 황산 황산 에스테르로서는, 황산 에틸렌이나, 황산 프로필렌, 황산 부틸렌, 황산 펜틸렌 등이 바람직하고,
- [0060] 황산 술폰산 에스테르로서는, 1,3-프로펜술폰이나, 1-프로펜-1,3-술폰, 1,4-부탄술폰, 메틸렌테탄디설포네이트 등이 바람직하고,
- [0061] 옥살라토붕산염으로서,  $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ 나,  $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ ,  $\text{NaBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$  등이 바람직하고,
- [0062] 옥살라토인산염으로서,  $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 나,  $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{O}_4)$ ,  $\text{LiP}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ ,  $\text{NaPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ ,  $\text{NaPF}_4(\text{C}_2\text{O}_4)$ ,  $\text{NaP}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  등이 바람직하고,
- [0063] 디플루오로인산염으로서,  $\text{LiPO}_2\text{F}_2$ 나,  $\text{NaPO}_2\text{F}_2$  등이 바람직하고,
- [0064] 플루오로술폰산염으로서,  $\text{LiSO}_3\text{F}$ 나,  $\text{NaSO}_3\text{F}$  등이 바람직하고,
- [0065] 비스술폰닐이미드염으로서,  $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 나,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{FSO}_2)$ ,  $\text{NaN}(\text{FSO}_2)_2$ ,  $\text{NaN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{NaN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{FSO}_2)$  등이 바람직하고,
- [0066] 비스포스포릴이미드염으로서,  $\text{LiN}(\text{F}_2\text{PO})_2$ 나,  $\text{NaN}(\text{F}_2\text{PO})_2$  등이 바람직하고,
- [0067] 방향족 화합물로서는, 비페닐이나, t-부틸벤젠, t-아밀벤젠, 플루오로벤젠, 시클로헥실벤젠 등이 바람직하고,
- [0068] 니트릴 화합물로서는, 숙시노니트릴 등이 바람직하고,
- [0069] 알킬실란으로서, 에테닐트리메틸실란이나, 디에테닐디메틸실란, 트리에테닐메틸실란, 테트라에테닐실란, 트리에테닐플루오로실란, 디에테닐플루오로메틸실란 등이 바람직하다.
- [0070] 상기 비수 용매가, 환상 카보네이트, 쇄상 카보네이트, 환상 에스테르, 쇄상 에스테르, 환상 에테르, 쇄상 에테르, 술폰 화합물, 술폰사이드 화합물 및 이온 액체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개인 것이 바람직하다.
- [0071] 또한, 본 발명은, 상기의 비수전해액의 제조방법을 경유하여, 정극과 부극과 상기 비수전해액을 구비하는 비수 이차 전지를 제조하는, 비수 이차 전지의 제조방법에도 관한 것이다.

**발명의 효과**

- [0072] 본 발명에 의하면, 상기 일반식 (1)로 나타내지는 포스포릴이미드염을 카티온 교환으로 수율 좋게 제조할 수 있다. 또한, 상기 카티온 교환을 거쳐서 상기 일반식 (1)로 나타내지는 포스포릴이미드염을 포함하는 비수전해액을 효율적으로 제조할 수 있다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0073] 이하, 본 발명에 대해서 상세하게 설명하지만, 이하에 기재하는 구성 요건의 설명은 본 발명의 실시형태의 일례이며, 본 발명의 범위는, 이들의 구체적 내용에 의해 조금도 한정되는 것은 아니다. 그 개시의 범위 내에서 다양하게 변형하여 실시할 수 있다.
- [0074] [포스포릴이미드염(1)의 제조에 대해서]
- [0075] 상기 서술한, 술폰닐기와 포스포릴기가 질소를 개재하여 연결된 포스포릴이미드염, 및 포스포릴기 두개가 질소를 개재하여 연결된 포스포릴이미드염은, 이하에서 규정되는 일반식 (1)로 나타내지는 화합물이다. 또한, 그 원료인 포스포릴이미드염은, 이하에서 규정되는 일반식 (2)로 나타내지는 화합물이며, 양자는 카운터 카티온이 다르다. 여기에서, A는 하기 일반식에서 나타내지는 포스포릴이미드아니온이다.



- [0077]  $M^{1+}$ 는, 알칼리 금속 카티온, 알칼리토류 금속 카티온, 4급 암모늄 카티온 또는 4급 포스포늄 카티온이며,  $M^{2+}$ 는, 알칼리 금속 카티온, 알칼리토류 금속 카티온, 4급 암모늄 카티온, 3급 암모늄 카티온(3급 유기염기의 프로톤체) 중 어느 것 또는 그 혼합물이며, 생성물의 카티온  $M^{1+}$ 와 원료의 카티온  $M^{2+}$ 는 다르다. 예를 들면,  $M^{1+}$ 가 리튬 이온인 경우,  $M^{2+}$ 는, 리튬 이온 이외의 알칼리 금속 카티온, 알칼리토류 금속 카티온, 4급 암모늄 카티온, 3급 암모늄 카티온(3급 유기염기의 프로톤체) 중 어느 것이며,  $M^{1+}$ 가 에틸메틸이미다졸륨 카티온(4급 암모늄)인 경우,  $M^{2+}$ 는, 알칼리 금속 카티온, 알칼리토류 금속 카티온, 에틸메틸이미다졸륨 카티온 이외의 4급 암모늄 카티온, 3급 암모늄 카티온(3급 유기염기의 프로톤체) 중 어느 것이다.
- [0078] 알칼리 금속 카티온으로서는, 예를 들면, 리튬 이온이나, 나트륨 이온, 칼륨 이온 등을 들 수 있으며, 알칼리토류 금속 카티온으로서는, 예를 들면, 마그네슘 이온이나, 칼슘 이온 등을 들 수 있다. 4급 암모늄 카티온으로서는, 예를 들면, 테트라알킬암모늄 카티온이나, 이미다졸륨 카티온, 피라졸륨 카티온, 피리디늄 카티온, 피리미디늄 카티온 등을 들 수 있다. 4급 포스포늄 카티온으로서는, 테트라알킬포스포늄 카티온 등을 들 수 있다.
- [0079] 상기 일반식 (1) 및 (2)에 있어서, N은, 질소 원자이며, P는, 인 원자이며, X는, 유황 원자 또는 인 원자이다. n은, 1 또는 2이다. X가 유황 원자인 경우, m은 2이며, R<sup>4</sup>는 존재하지 않는다. X가 인 원자인 경우, m은 1이다.
- [0080] 또한, 상기 일반식 (1) 및 (2)에 있어서, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>는, 각각 독립하여, 불소 원자, 알킬기, 알콕시기, 알케닐기, 알케닐옥시기, 알킬닐옥시기 및 아릴옥시기에서 선택된다.
- [0081] 알킬기로서는, 예를 들면, 메틸기나, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, 제 2 부틸기, 제 3 부틸기, 펜틸기(n-펜틸기, 네오펜틸기, 이소펜틸기, 제 2 펜틸기, 3-펜틸기, tert-펜틸기), 트리플루오로메틸기, 2,2-디플루오로에틸기, 2,2,2-트리플루오로에틸기, 2,2,3,3-테트라플루오로프로필기 및 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로필기 등의 탄소 원자수 1~10의 알킬기나 할로알킬기를 들 수 있다.
- [0082] 알콕시기로서는, 예를 들면, 메톡시기나, 에톡시기, n-프로폭시기, 이소프로폭시기, n-부톡시기, 이소부톡시기, 제 2 부톡시기, 제 3 부톡시기, 펜틸옥시기(n-펜틸옥시기, 네오펜틸옥시기, 이소펜틸옥시기, 제 2 펜틸옥시기, 3-펜틸옥시기, tert-펜틸옥시기), 트리플루오로메톡시기, 2,2-디플루오로에톡시기, 2,2,2-트리플루오로에톡시기, 2,2,3,3-테트라플루오로프로폭시기 및 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로폭시기 등의 탄소 원자수 1~10의 알콕시기나 할로알콕시기를 들 수 있는 것과 함께, 시클로펜틸옥시기나, 시클로헥실옥시기 등의 탄소수가 3~10의 시클로알콕시기를 들 수 있다.
- [0083] 알케닐기로서는, 예를 들면, 비닐기나, 1-프로페닐기, 1-부테닐기를 들 수 있으며,
- [0084] 알케닐옥시기로서는, 예를 들면, 비닐옥시기나, 1-프로페닐옥시기, 2-프로페닐옥시기, 이소프로페닐옥시기, 2-부테닐옥시기, 3-부테닐옥시기, 1,3-부타디에닐옥시기 등의 탄소 원자수 2~10의 알케닐옥시기나, 그 할로알케닐옥시기를 들 수 있으며,
- [0085] 알킬닐옥시기로서는, 예를 들면, 에틸닐옥시기나, 2-프로피닐옥시기, 1,1-디메틸-2-프로피닐옥시기 등의 탄소 원자수 2~10의 알킬닐옥시기나, 그 할로알킬닐옥시기를 들 수 있다.
- [0086] 아릴옥시기로서는, 예를 들면, 페닐옥시기나, 톨릴옥시기, 크실릴옥시기 등의 탄소 원자수 6~10의 아릴옥시기나, 그 할로아릴옥시기를 들 수 있다.
- [0087] 상기 포스포릴이미드염(2)를 얻는 방법은 특별하게 한정되는 것은 아니며, 예를 들면,
- [0088] 불소 원자, 알킬기, 알콕시기, 알케닐기, 알케닐옥시기, 알킬닐옥시기 또는 아릴옥시기를 가지는 술폰아미드와, 옥시2불화염화인 등의 포스포릴할라이드를 유기염기의 존재 하에서 반응시키는 방법이나,
- [0089] 설파민산 메틸에스테르 등의 설파민산 알킬에스테르나, 당해 설파민산 메틸에스테르의 메틸기가 알케닐기, 알킬닐기 또는 아릴기인 각종 설파민산 에스테르 화합물과, 옥시2불화염화인 등의 포스포릴할라이드를 유기염기의 존재 하에서 반응시키는 방법이나,
- [0090] 설파민산 플루오라이드와, 옥시2불화염화인 등의 포스포릴할라이드를 유기염기의 존재 하에서 반응시키는 방법이나,

- [0091] 불소 원자, 알킬기, 알콕시기, 알케닐기, 알케닐옥시기, 알킬닐옥시기 또는 아틸옥시기를 가지는 술포아미드와, 클로로인산 디메틸 등의 포스포릴할라이드를 유기염기의 존재 하에서 반응시키는 방법이나,
- [0092] 설파민산 메틸에스테르 등의 설파민산 알킬에스테르나, 당해 설파민산 메틸에스테르의 메틸기가 알케닐기, 알킬기 또는 아틸기인 각종 설파민산 에스테르 화합물과, 클로로인산 디메틸 등의 포스포릴할라이드를 유기염기의 존재 하에서 반응시키는 방법이나,
- [0093] 설파민산 플루오라이드와, 클로로인산 디메틸 등의 포스포릴할라이드를 유기염기의 존재 하에서 반응시키는 방법이나,
- [0094] 불소 원자, 알킬기, 알콕시기, 알케닐기, 알케닐옥시기, 알킬닐옥시기 또는 아틸옥시기를 가지는 인산 아미드와, 클로로인산 디메틸 등의 포스포릴할라이드를 유기염기의 존재 하에서 반응시키는 방법이나,
- [0095] 헥사메틸디실라잔 등의 실라잔 화합물과, 옥시2불화염화인 등의 포스포릴할라이드를 유기염기의 존재 하에서 반응시키는 방법 등을 들 수 있다.
- [0096] 또한, 상기 포스포릴이미드염(2)를 얻는 방법으로서, 예를 들면,
- [0097] 불소 원자, 알킬기, 알콕시기, 알케닐기, 알케닐옥시기, 알킬닐옥시기 및 아틸옥시기에서 선택되는 기를 가지는 인산 아미드와, 불소 원자, 알킬기, 알콕시기, 알케닐기, 알케닐옥시기, 알킬닐옥시기 또는 아틸옥시기를 가지는 술포닐할라이드를 유기염기의 존재 하에서 반응시키는 방법을 들 수 있다.
- [0098] 또한, 당해 방법은, 포스포릴이미드염(2)의 제조에 있어서의 선택물의 관점에서,
- [0099] 상기 인산 아미드와, 상기 술포닐할라이드를 미리 혼합하여 포함하는 혼합물과, 유기염기를 혼합하는 공정,
- [0100] 또는,
- [0101] 상기 술포닐할라이드와 유기염기를 미리 혼합하여 포함하는 혼합물과, 상기 인산 아미드를 혼합하는 공정인 것이 바람직하다.
- [0102] 덧붙여서 말하면, 상기 서술한 바와 같은 포스포릴이미드염이 아닌, 구조가 유사한 비스술포닐이미드염(카운터 카티온이 알칼리 금속)에 관해서는, 다양한 합성법이 개시되어 있으며, 그 대표예를 이하에 기재한다.
- [0103] 특허문헌 5의 실시예 1부터 3에서, 비스(플루오로술포닐)이미드암모늄염을 아세트산 부틸에 용해시키고, 거기에 수산화칼륨 수용액, 수산화리튬 수용액 또는 수산화나트륨 수용액을 추가하여 가열 감압 환류를 행함으로써 이 미드염의 카운터 카티온을 암모늄으로부터, 칼륨, 리튬, 또는 나트륨으로 각각 교환할 수 있는 것이 개시되어 있다.
- [0104] 또한, 특허문헌 6의 합성예 9에서는, 비스(플루오로술포닐)이미드트리에틸암모늄염을 아세트산 부틸에 용해시키고, 거기에 수산화리튬 수용액을 추가한 후에, 수상을 제거하는 것으로 남겨진 유기상에 고순도인 비스(플루오로술포닐)이미드리튬이 포함되는 것을 개시하고 있을 뿐만 아니라, 단락 [0069]에서 물에 용해시킨 비스(플루오로술포닐)이미드염(카운터 카티온은 오늄)을 양이온 교환 수지로 처리하는 것에 의해, 비스(플루오로술포닐)이미드염(카운터 카티온은 알칼리 금속)으로 변환할 수 있는 것도 시사하고 있다.
- [0105] 또한, 특허문헌 7의 실시예 1에서, 비스(플루오로술포닐)이미드트리에틸암모늄염을 수산화칼륨 수용액에서 처리하는 것으로 카티온 교환을 행하고, 그 후에 물과 유리(遊離)한 트리에틸아민을 증류 제거하고, 또한 이소프로판올 중에서 결정을 석출시키는 것으로 고순도인 비스(플루오로술포닐)이미드 칼륨을 제조하는 방법이 개시되어 있다.
- [0106] 이상과 같이, 비스술포닐이미드염에 관해서는, 카운터 카티온을 알칼리 금속으로 교환하기 위해서 물을 포함하는 용매계로 카티온 교환을 실시하는 것이 일반적이다. 이 방법을 응용하여, 포스포릴이미드염(2)를 포스포릴이미드염(1)로 변환하는 것을 시험해 보았지만, 수율이 매우 고르지 않을 뿐만 아니라, 최고여도 20% 정도였다.
- [0107] 수율 저하와 큰 편차의 원인을 조사한 결과, 포스포릴이미드염(2)나, 포스포릴이미드염(1)은, 대과잉의 물과의 반응 속도는 느리지만, 소과잉의 물과의 반응 속도가 빠른 것이 판명되었다.
- [0108] 예를 들면, 대과잉의 물(알칼리 금속의 수산화물을 포함하는 수용액)에 대하여 원료인 포스포릴이미드염(2)의 용액을 첨가하여, 포스포릴이미드염(2)의 농도가 1질량% 정도(1질량% 이하)가 되는 수용액으로 하였을 경우(대과잉의 물과의 반응)에는 수율이 5~20% 전후이며,

- [0109] 포스포틸이미드염(2)의 용액에 대하여 알칼리 금속의 수산화물을 포함하는 수용액을 첨가하여, 포스포틸이미드염(2)의 농도가 20질량% 정도가 되는 수용액으로 하는 방법(소과잉의 물과의 반응)에서는 수율이 1~5% 정도였다.
- [0110] 대과잉의 물(알칼리 금속의 수산화물을 포함하는 수용액)에 대하여 원료인 포스포틸이미드염(2)의 용액을 첨가하였을 경우, 가수 분해 속도는 빠르지 않기 때문에, 카티온 교환 후의 추출 처리에서 주성분은 유기 용매와 포스포틸이미드염(1)의 용액이지만, 상당량의 물을 포함하는 상태를 일시적이지만 경유하지 않을 수 없다. 이 상태는 상기 서술의 소과잉의 물과의 반응의 조건에 가깝기 때문에, 이 단계에서 가수 분해가 진행되어버려, 수율이 최고여도 20%에 그치지 않는 결과가 되었다고 추측할 수 있다.
- [0111] 이, “대과잉의 물에서는 가수 분해가 느리지만, 소과잉의 물에서는 가수 분해가 빠르” 현상은, 카운터 카티온의 해리 상황이 크게 영향을 주고 있다고 생각된다. 즉, 포스포틸이미드 아니온과 카운터 카티온이 해리한 상태에서는 가수 분해 속도는 느리지만, 포스포틸이미드 아니온과 카운터 카티온이 충분히 해리되어 있지 않은 상황에서는, 카운터 카티온이 루이스산과 같은 효과를 미치는 것으로 가수 분해가 가속된다고 생각된다.
- [0112] 상기한 바와 같이, 수용액을 이용하는 방법에서는 수율이 지극히 낮은 결과가 되었기 때문에, 수용액을 이용하지 않는 계에서의 이온 교환법의 확립을 시험해 본 결과, 함유 수분을 0.3질량% 이하로 억제한 유기 용매 중에서, 목적의 카티온을 카운터 카티온으로서 가지는 양이온 교환 수지, 또는 목적의 카티온의 염산염, 탄산염, 황산염, 술폰산염을 카티온원으로서 사용함으로써, 70% 이상의 고수율로 목적으로 하는 포스포틸이미드염(1)이 얻어지는 것을 발견하였다. 또한, 상기 함유 수분이 0.3질량%를 넘는 경우에는 상기 서술한 바와 같이 수율이 낮아져버린다.
- [0113] 또한, 이온 교환 반응 시에 사용하는 용매의 함유 수분의 상한은, 0.05질량% 이하이면 이온 교환 수율의 관점에서 바람직하다. 함유 수분의 하한은, 이온 교환 수율의 관점에서 0.0001질량% 이상인 것이 바람직하고, 나아가서는 0.0002질량% 이상이 보다 바람직하다.
- [0114] 특별하게는, 상기  $M^{1+}$ 가 리튬 이온인 경우, 상기 유기 용매의 함유 수분이 0.0001~0.03질량%인 것이 이온 교환 수율의 관점에서 가장 바람직하다.
- [0115] 또한, 상기  $M^{1+}$ 가 나트륨 이온인 경우, 상기 유기 용매의 함유 수분이 0.001~0.05질량%인 것이 이온 교환 수율의 관점에서 가장 바람직하다.
- [0116] 또한, 이온 교환 반응 시에 사용하는 용매는, 상기 서술의 함유 수분량의 범위 내이면 특별히 제한은 없다. 예를 들면, 탄산 에스테르류나, 쇠산 에스테르류, 케톤류, 락톤류, 에테르류, 니트릴류, 아미드류, 술폰류 등을 사용할 수 있으며, 단일의 용매뿐만 아니라 2종류 이상의 혼합 용매여도 된다.
- [0117] 용매의 구체예로서는, 탄산 디메틸이나, 탄산 에틸메틸, 탄산 디에틸, 탄산 메틸프로필, 탄산 에틸프로필, 아세트산 메틸, 아세트산 에틸, 아세트산 프로필, 아세트산 부틸, 프로피온산 메틸, 프로피온산 에틸, 프로피온산 부틸, 아세톤, 에틸메틸케톤, 디에틸케톤,  $\gamma$ -부티로락톤,  $\gamma$ -발레로락톤, 테트라히드로푸란, 테트라히드로피란, 디부틸에테르, 디이소프로필에테르, 1,2-디메톡시에탄, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 트리에틸렌글리콜디메틸에테르, 테트라에틸렌글리콜디메틸에테르, 1,2-디에톡시에탄, 아세토니트릴, 프로피오니트릴, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸술폰, 술폰산 등을 들 수 있으며, 그 중에서도 비점(沸點)이 130℃ 이하의 용매가 바람직하고, 탄산 디메틸이나, 탄산 에틸메틸, 탄산 디에틸, 아세트산 메틸, 아세트산 에틸, 프로피온산 메틸, 프로피온산 에틸, 아세톤, 에틸메틸케톤, 테트라히드로푸란, 1,2-디메톡시에탄 등이 더 바람직하다.
- [0118] 포스포틸이미드염(2)의 카티온 교환 반응의 온도는 -40~130℃이며, 바람직하게는 -20~100℃이다. -40℃보다 낮은 온도에서는 카티온 교환 반응이 충분히 진행되지 않으며, 130℃ 초과에서는 포스포틸이미드염(1)의 분해가 일어날 가능성이 있다. 더욱 충분한 반응 속도를 얻으면서, 용매의 유출(溜出)을 막기 위해서는 -10~70℃의 범위가 최적이다.
- [0119] 또한, 반응 시간은, 반응 속도에 따라 적절히 선택할 수 있지만, 장기간 장치를 점유하는 것은 생산 비용의 상승으로 이어지기 때문에, 현실적으로는 72시간 이내로 하는 것이 바람직하다. 또한, 계 전체의 반응을 진행시키기 위해서, 반응 중에는 용액을 교반하는 것이 바람직하다.
- [0120] 상기의 카티온 교환에 이용하는 카티온 교환 수지의 양은, 특별히 한정은 없지만, 원료인 포스포틸이미드염(2)

에 대하여 많을수록 처리 시간을 단축할 수 있기 때문에 바람직하지만, 비용도 증대해버리기 때문에, 원료 포스포릴이미드염(2)에 대하여, 예를 들면, 1.0~20.0당량이 바람직하고, 1.1~5.0당량이 보다 바람직하다.

[0121] 또한, 상기의 카티온 교환에 이용하는 금속염(4)의 양은 특별히 한정은 없지만, 원료인 포스포릴이미드염(2)에 대하여 많을수록 처리 시간을 단축할 수 있기 때문에 바람직하지만, 비용도 증대해버리기 때문에, 원료 포스포릴이미드염(2)에 대하여, 예를 들면, 1.0~5.0당량이 바람직하고, 1.1~3.0당량이 보다 바람직하다.

[0122] 상기 서술한 바와 같이, 함유 수분이 0.3질량% 이하인 유기 용매 중에서, 포스포릴이미드염(2)와, 당량 이상의  $M^{1+}$ 를 가지는 카티온 교환 수지 또는 일반식 (4)로 나타내지는 금속염을 접촉시켜서 카티온 교환하는 방법으로서는,

[0123] 예를 들면, 함유 수분이 0.3질량% 이하인 유기 용매 중에서, 포스포릴이미드염(2)와 당량 이상의  $M^{1+}$ 를 가지는 카티온 교환 수지 또는 일반식 (4)로 나타내지는 금속염을 혼합하는 방법을 들 수 있다. 혼합 시간은 카티온 교환 반응 속도에 따라 적절히 선택할 수 있지만, 장기간 장치를 점유하는 것은 생산 비용의 상승으로 이어지기 때문에, 현실적으로는 72시간 이내로 하는 것이 바람직하다. 또한, 계 전체의 반응을 진행시키기 위해서, 반응 중에는 반응액을 교반하는 것이 바람직하다. 교반은 교반 날개로 행해지는 것이 일반적이며, 그 회전 속도는 반응액의 점도에 의해 적절히 조정할 수 있지만, 그 미만에서는 교반의 효과가 얻어지기 어려운 점으로부터 40 회전/분 이상이 바람직하고, 또한 교반기에 과대한 부하를 주지 않기 위하여 4000회전/분 이하인 것이 바람직하다.

[0124] 또한, 예를 들면, 상기 카티온 교환 수지, 또는 일반식 (4)로 나타내지는 금속염을 충전한 유로에 함유 수분이 0.3질량% 이하인 유기 용매 중에 상기 포스포릴이미드염(2)를 용해한 용액을 유통시켜서, 당해 용액과 상기 카티온 교환 수지 또는 상기 금속염을 접촉시킴으로써도 카티온 교환을 행할 수 있다.

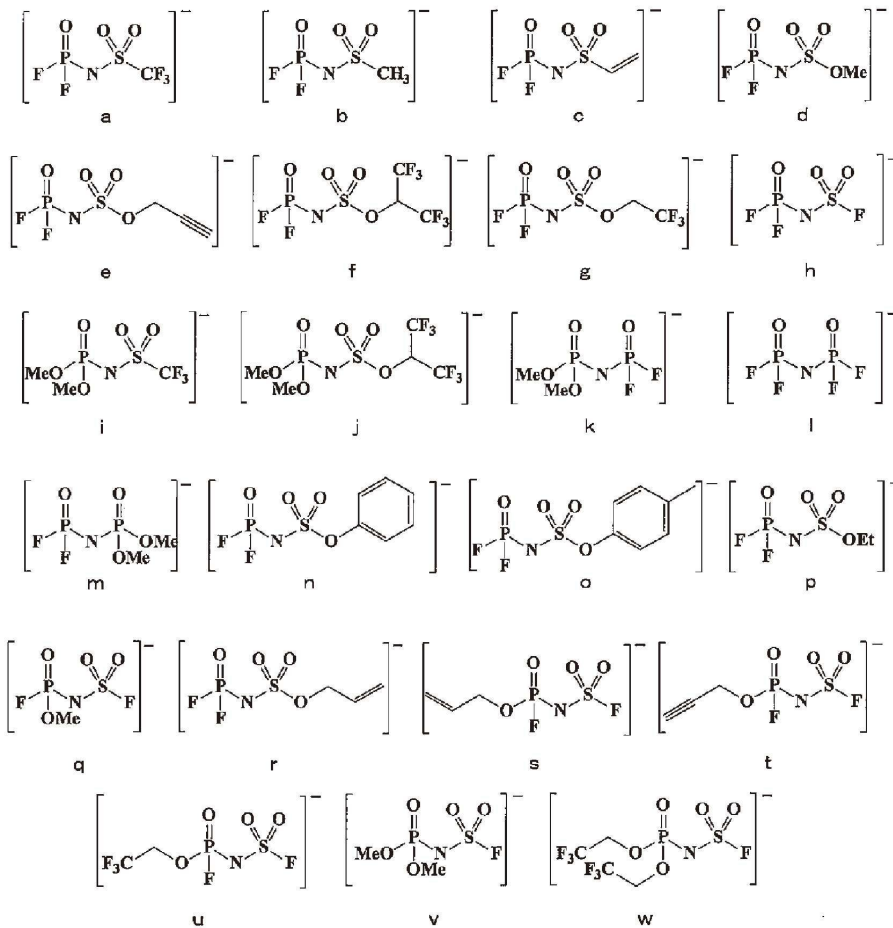
[0125] [포스포릴이미드염(1)을 가지는 비수전해액의 제조에 대해서]

[0126] 본 발명의 비수전해액은, 적어도, 상기의 포스포릴이미드염의 제조방법으로 제조한 포스포릴이미드염과, 용질을, 비수 용매 중에 용해해서 얻어진다.

[0127] 1. 포스포릴이미드염(1)에 대해서

[0128] 상기  $R^1$ - $R^4$ 의 적어도 1개는 불소 원자인 것이 바람직하다. 이유는 확실하지는 않지만, 적어도 1개가 불소 원자이면, 당해 전해액을 이용한 비수 이차 전지의 내부 저항을 억제할 수 있는 경향이 있다.

[0129] 본 발명에 있어서, A로 나타내는 포스포릴이미드 아니온으로서, 보다 구체적으로는, 예를 들면, 이하의 화합물 a~w 등을 들 수 있다. 단, 본 발명에서 이용되는 포스포릴이미드염은, 이하의 예시에 의해 조금도 제한을 받는 것이 아니다.



[0130]

[0131] 본 발명에 있어서의 일반식 (1)로 나타내지는 포스포릴이미드염이, 식 중에 있어서,

[0132]  $R^1$ - $R^4$ 의 적어도 1개가 불소 원자이며, 또는

[0133]  $R^1$ - $R^4$ 의 적어도 1개가 불소 원자를 포함하고 있어도 되는 탄소수 6 이하의 탄화수소에서 선택되는 화합물인 것이 바람직하다.

[0134] 상기 탄화수소의 탄소수가 6보다 많으면, 전극 상에 피막을 형성했을 때의 내부 저항이 비교적 큰 경향이 있다. 탄소수가 6 이하이면, 상기의 내부 저항이 보다 작은 경향이 있기 때문에 바람직하고, 특히 메틸기, 에틸기, 프로필기, 비닐기, 알릴기, 에틸닐기, 2-프로필닐기, 페닐기, 트리플루오로메틸기, 2,2-디플루오로에틸기, 2,2,2-트리플루오로에틸기, 2,2,3,3-테트라플루오로프로필기, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로필기, 및 이들의 기로부터 유도되는 알콕시거나 알케닐옥시거나 알킬닐옥시에서 선택되는 적어도 1개의 기이면, 사이클 특성 및 내부 저항 특성을 밸런스 좋게 발휘할 수 있는 비수 이차 전지가 얻어지기 때문에 바람직하다.

[0135] 상기 일반식 (1)로 나타내지는 포스포릴이미드염은, 고순도인 것이 바람직하며, 특히, 전해액 중에 용해시키기 전의 원료로서 당해 포스포릴이미드염 중의 Cl(염소)의 함유량이 5000질량ppm 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1000질량ppm 이하, 더 바람직하게는 100질량ppm 이하이다. Cl(염소)이 고농도로 잔류하는 포스포릴이미드염을 이용하면 전지 부재를 부식시켜버리는 경향이 있기 때문에 바람직하지 못하다.

[0136] 상기 일반식 (1)로 나타내지는 포스포릴이미드염의 첨가량은,

[0137] 후술하는 비수 용매와, 후술하는 용질과, 상기 일반식 (1)로 나타내지는 포스포릴이미드염의 총량에 대하여, 바람직한 하한은 0.005질량% 이상, 바람직하게는 0.05질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.1질량% 이상이며, 또한, 바람직한 상한은 12.0질량% 이하, 바람직하게는 6.0질량% 이하, 보다 바람직하게는 3.0질량% 이하이다.

[0138] 상기 첨가량이 0.005질량%를 하회하면, 전지 특성을 향상시키는 효과가 충분하게 얻어지기 어렵기 때문에 바람직하지 못하다. 한편, 상기 첨가량이 12.0질량%를 넘으면, 그 이상의 효과는 얻어지지 않아 불필요할 뿐만 아니라, 과잉된 피막 형성에 의해 저항이 증가하여, 전지 성능의 열화를 초래하기 쉽기 때문에 바람직하지 않다.

이들의 포스포릴이미드염(1)은, 12.0질량%를 넘지 않는 범위이면 1종류를 단독으로 이용하여도 되고, 2종류 이상을 용도에 맞춰서 임의의 조합, 비율로 혼합하여 이용하여도 된다.

[0139] 2. 용질에 대해서

[0140] 본 발명의 비수전해액에 이용하는 용질의 종류는, 특별하게 한정되지 않으며, 임의의 전해질염을 이용할 수 있다. 구체예로서는, 리튬 전지 및 리튬 이온 전지의 경우에는,  $\text{LiPF}_6$ 나,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ ,  $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{O}_4)$ ,  $\text{LiP}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ ,  $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ ,  $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ ,  $\text{LiPO}_2\text{F}_2$ ,  $\text{LiN}(\text{F}_2\text{PO})_2$ ,  $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiSO}_3\text{F}$ ,  $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{FSO}_2)$ ,  $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ ,  $\text{LiPF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3$ ,  $\text{LiB}(\text{CF}_3)_4$ ,  $\text{LiBF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)$  등으로 대표되는 전해질염을 들 수 있으며, 나트륨 이온 전지의 경우에는,  $\text{NaPF}_6$ 나,  $\text{NaBF}_4$ ,  $\text{NaPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ ,  $\text{NaPF}_4(\text{C}_2\text{O}_4)$ ,  $\text{NaP}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ ,  $\text{NaBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ ,  $\text{NaB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ ,  $\text{NaPO}_2\text{F}_2$ ,  $\text{NaN}(\text{F}_2\text{PO})_2$ ,  $\text{NaN}(\text{FSO}_2)_2$ ,  $\text{NaN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{NaAsF}_6$ ,  $\text{NaSbF}_6$ ,  $\text{NaCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{NaSO}_3\text{F}$ ,  $\text{NaN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{NaN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{FSO}_2)$ ,  $\text{NaC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ ,  $\text{NaPF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3$ ,  $\text{NaB}(\text{CF}_3)_4$ ,  $\text{NaBF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)$  등으로 대표되는 전해질염을 들 수 있다. 이들의 용질은, 1종류를 단독으로 이용하여도 되고, 2종류 이상을 용도에 맞춰서 임의의 조합, 바람직한 비율로 혼합하여 이용하여도 된다. 그 중에서도, 전지로서의 에너지 밀도나, 출력 특성, 수명 등에서 생각하면,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ ,  $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{O}_4)$ ,  $\text{LiP}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ ,  $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ ,  $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ ,  $\text{LiPO}_2\text{F}_2$ ,  $\text{LiN}(\text{F}_2\text{PO})_2$ ,  $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{FSO}_2)$ ,  $\text{LiSO}_3\text{F}$ ,  $\text{NaPF}_6$ ,  $\text{NaBF}_4$ ,  $\text{NaPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ ,  $\text{NaPF}_4(\text{C}_2\text{O}_4)$ ,  $\text{NaP}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ ,  $\text{NaBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ ,  $\text{NaB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ ,  $\text{NaPO}_2\text{F}_2$ ,  $\text{NaN}(\text{F}_2\text{PO})_2$ ,  $\text{NaN}(\text{FSO}_2)_2$ ,  $\text{NaN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{NaSO}_3\text{F}$  및  $\text{NaN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{FSO}_2)$ 가 바람직하다.

[0141] 상기 용질의 바람직한 조합으로서는, 예를 들면,  $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ ,  $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{O}_4)$ ,  $\text{LiP}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ ,  $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ ,  $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ ,  $\text{LiPO}_2\text{F}_2$ ,  $\text{LiN}(\text{F}_2\text{PO})_2$ ,  $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{FSO}_2)$ ,  $\text{LiSO}_3\text{F}$ 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개와,  $\text{LiPF}_6$ 를 조합시킨 것 등이 바람직하다.

[0142] 용질로서,  $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ ,  $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{O}_4)$ ,  $\text{LiP}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ ,  $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ ,  $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ ,  $\text{LiPO}_2\text{F}_2$ ,  $\text{LiN}(\text{F}_2\text{PO})_2$ ,  $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{FSO}_2)$ ,  $\text{LiSO}_3\text{F}$ 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개와,  $\text{LiPF}_6$ 를 조합시켜서 사용하였을 경우의 비율( $\text{LiPF}_6$ 를 1몰로 하였을 때의 몰비)은, 1:0.001~1:0.5가 바람직하고, 1:0.01~1:0.2가 보다 바람직하다. 상기와 같은 비율로 용질을 조합시켜서 이용하면 다양한 전지 특성을 더욱 향상시키는 효과가 있다. 한편, 1:0.5보다도  $\text{LiPF}_6$ 의 비율이 낮으면 전해액의 이온 전도도가 저하되어, 저항이 상승해버리는 경향이 있다.

[0143] 이들 용질의 농도에 대해서는, 특별히 제한은 없지만, 바람직한 하한은 0.5mol/L 이상, 바람직하게는 0.7mol/L 이상, 보다 바람직하게는 0.9mol/L 이상이며, 또한 바람직한 상한은 2.5mol/L 이하, 바람직하게는 2.0mol/L 이하, 보다 바람직하게는 1.5mol/L 이하의 범위이다. 0.5mol/L를 하회하면 이온 전도도가 저하함으로써 비수 이차 전지의 사이클 특성, 출력 특성이 저하되는 경향이 있으며, 한편, 2.5mol/L를 넘으면 비수전해액의 점도가 상승함으로써, 역시 이온 전도도를 저하시키는 경향이 있으며, 비수 이차 전지의 사이클 특성, 출력 특성을 저하시킬 우려가 있다.

[0144] 한번에 다량의 상기 용질을 비수 용매에 용해하면, 용질의 용해열 때문에 비수전해액의 온도가 상승되는 경우가 있다. 당해 액온이 현저하게 상승하면, 불소 원자를 함유하는 전해질염의 분해가 촉진되어서 불화수소가 생성될 우려가 있다. 불화수소는 전지 성능의 열화의 원인이 되기 때문에 바람직하지 못하다. 이 때문에, 당해 용질을 비수 용매에 용해할 때의 액온은 특별하게 한정되지 않지만, -20~80℃가 바람직하고, 0~60℃가 보다 바람직하다.

[0145] 3. 비수 용매에 대해서

[0146] 본 발명의 비수전해액에 이용하는 비수 용매의 종류는, 특별하게 한정되지 않으며, 임의의 비수 용매를 이용할 수 있다. 구체예로서는, 프로필렌카보네이트(이하, 「PC」라고 기재하는 경우가 있다)나, 에틸렌카보네이트(이하, 「EC」라고 기재하는 경우가 있다), 부틸렌카보네이트 등의 환상 카보네이트, 디에틸카보네이트(이하, 「DEC」라고 기재하는 경우가 있다)나, 디메틸카보네이트(이하, 「DMC」라고 기재하는 경우가 있다), 에틸메틸카보네이트(이하, 「EMC」라고 기재하는 경우가 있다) 등의 쇄상 카보네이트,  $\gamma$ -부티로락톤이나,  $\gamma$ -발레로락톤 등의 환상 에스테르, 아세트산 메틸, 프로피온산 메틸, 프로피온산 에틸(이하, 「EP」라고 기재하는 경우가 있

다) 등의 쇠상 에스테르, 테트라히드로푸란이나, 2-메틸테트라히드로푸란, 디옥산 등의 환상 에테르, 디메톡시 에탄이나, 디에틸에테르 등의 쇠상 에테르, 디메틸술폭시드나, 술포란 등의 술포 화합물이나 술폭시드 화합물 등을 들 수 있다. 또한, 비수 용매와는 카테고리가 다르지만 이온 액체 등도 들 수 있다. 또한, 본 발명에 이용하는 비수 용매는, 1종류를 단독으로 이용하여도 되고, 2종류 이상을 용도에 맞춰서 임의의 조합, 비율로 혼합하여 이용하여도 된다. 이들 중에서는 그 산화 환원에 대한 전기 화학적인 안정성과 열이나 상기 용질과의 반응에 관계되는 화학적 안정성의 관점에서, 특히 프로필렌카보네이트나, 에틸렌카보네이트, 디에틸카보네이트, 디메틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 프로피온산 메틸, 프로피온산 에틸 등이 바람직하다.

[0147] 예를 들면, 비수 용매로서, 유전율이 높은 환상 카보네이트로부터 1종류 이상과, 액점도가 낮은 쇠상 카보네이트 혹은 쇠상 에스테르로부터 1종류 이상을 함유하면, 전해액의 이온 전도도가 높아지기 때문에 바람직하다. 구체적으로는, 이하의 조합을 포함하는 것이 보다 바람직하다.

- [0148] (1) EC와 EMC의 조합,
- [0149] (2) EC와 DEC의 조합,
- [0150] (3) EC와 DMC와 EMC의 조합,
- [0151] (4) EC와 DEC와 EMC의 조합,
- [0152] (5) EC와 EMC와 EP의 조합,
- [0153] (6) PC와 DEC의 조합,
- [0154] (7) PC와 EMC의 조합,
- [0155] (8) PC와 EP의 조합,
- [0156] (9) PC와 DMC와 EMC의 조합,
- [0157] (10) PC와 DEC와 EMC의 조합,
- [0158] (11) PC와 DEC와 EP의 조합,
- [0159] (12) PC와 EC와 EMC의 조합,
- [0160] (13) PC와 EC와 DMC와 EMC의 조합,
- [0161] (14) PC와 EC와 DEC와 EMC의 조합,
- [0162] (15) PC와 EC와 EMC와 EP의 조합

[0163] 4. 첨가제에 대해서

[0164] 이상이 본 발명의 비수전해액의 기본적인 구성에 관한 설명이지만, 본 발명의 요지를 손상하지 않는 한에 있어서, 본 발명의 비수전해액에 일반적으로 이용되는 첨가제를 임의의 비율로 첨가하여도 된다.

[0165] 구체예로서는, 함불소 환상 탄산 에스테르, 불포화 결합 함유 환상 탄산 에스테르, 함불소 쇠상 탄산 에스테르, 에스테르, 환상 황산 에스테르, 환상 술포산 에스테르, 옥살라토붕산염, 옥살라토인산염, 디플루오로인산염, 플루오로술포산염, 비스술포닐이미드염, 비스포스포릴이미드염, 방향족 화합물, 니트릴 화합물, 알킬실란 등의 과충전 방지 효과나, 부극 피막 형성 효과, 정극 보호 효과를 가지는 화합물을 들 수 있다.

[0166] 그 중에서도, 함불소 환상 탄산 에스테르로서는, 플루오로에틸렌카보네이트(이후 「FEC」라고 기재하는 경우가 있다)나, 4,5-디플루오로에틸렌카보네이트 등이 바람직하고, 불포화 결합 함유 환상 탄산 에스테르로서는, 비닐렌카보네이트(이후 「VC」라고 기재하는 경우가 있다)나, 비닐에틸렌카보네이트, 에틸에틸렌카보네이트 등이 바람직하고, 환상 황산 에스테르로서는, 황산 에틸렌이나, 황산 프로필렌, 황산 부틸렌, 황산 펜틸렌 등이 바람직하고, 환상 술포산 에스테르로서는, 1,3-프로펜술포나, 1-프로펜-1,3-술포, 1,4-부탄술포, 메틸렌테탄디설포네이트 등이 바람직하고, 옥살라토붕산염으로서는,  $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ 나,  $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ ,  $\text{NaBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$  등이 바람직하고, 옥살라토인산염으로서는,  $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 나,  $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{O}_4)$ ,  $\text{LiP}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ ,  $\text{NaPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ ,  $\text{NaPF}_4(\text{C}_2\text{O}_4)$ ,  $\text{NaP}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  등이 바람직하고, 비스술포닐이미드염으로서는,  $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 나,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{FSO}_2)$ ,  $\text{NaN}(\text{FSO}_2)_2$ ,  $\text{NaN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{NaN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{FSO}_2)$  등이 바람직하고, 방향족 화합물로서는, 비페닐이나, t-부틸벤젠, t-아밀벤젠,

플루오로벤젠, 시클로헥실벤젠 등이 바람직하고, 니트릴 화합물로서는, 숙시노니트릴 등이 바람직하고, 알킬실란으로서는, 에테닐트리메틸실란이나, 디에테닐디메틸실란, 트리에테닐메틸실란, 테트라에테닐실란, 트리에테닐플루오로실란, 디에테닐플루오로메틸실란 등이 바람직하다.

[0167] 또한, 상기 첨가제의 일부는 상기 서술의 용질과 중복되는 것이 있지만, 그러한 화합물은, 용질과 같이 비교적 많이(예를 들면, 0.5~2.5mol/L) 함유시켜서 이용할 수도 있고, 첨가제와 같이 비교적 적게(예를 들면, 전해액 총량에 대하여 0.005~5.0질량%) 함유시켜서 이용할 수도 있다.

[0168] 또한, 상기 용질(리튬염, 나트륨염)이나 상기 포스포릴이미드염(1)(리튬염, 나트륨염) 이외의 알칼리 금속염을 첨가제로서 이용하여도 된다. 구체적으로는, 아크릴산 리튬, 아크릴산 나트륨, 메타크릴산 리튬, 메타크릴산 나트륨 등의 카르본산염, 리튬메틸설페이트, 나트륨메틸설페이트, 리튬에틸설페이트, 나트륨메틸설페이트 등의 황산 에스테르염 등을 들 수 있다.

[0169] 또한, 리튬 폴리머 전지와 같이 비수전해액을 겔화제나 가교 폴리머에 의해 의고체화(擬固體化)해서 사용하는 것도 가능하다.

[0170] 또한, 본 발명의 비수전해액은, 요구 특성에 따라, 복수 종류의 상기 용질(리튬염, 나트륨염)이나, 상기 포스포릴이미드염(1)(리튬염, 나트륨염)을 병용하여, 알칼리 금속염의 합계를 4종 이상으로 하여도 된다.

[0171] 예를 들면, 4종의 리튬염을 함유하는 경우에는, 헥사플루오로인산 리튬 및 테트라플루오로붕산 리튬의 용질(이후 「제 1 용질」이라고 기재하는 경우가 있다)로부터 1종 이용하고,  $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{O}_4)$ ,  $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ ,  $\text{LiP}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ ,  $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ ,  $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ ,  $\text{LiPO}_2\text{F}_2$ ,  $\text{LiN}(\text{F}_2\text{PO})_2$ ,  $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiSO}_3\text{F}$ ,  $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{FSO}_2)$ ,  $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ ,  $\text{LiPF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3$ ,  $\text{LiB}(\text{CF}_3)_4$ ,  $\text{LiBF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)$  등의 용질(이후 「제 2 용질」이라고 기재하는 경우가 있다)로부터 1종 이용하고, 포스포릴이미드염(1)로서 상기 화합물 a~w 등의 리튬염으로부터 2종 이용하는 것이나,

[0172] 상기 제 1 용질로부터 1종 이용하고, 상기 제 2 용질로부터 2종 이용하고, 상기 포스포릴이미드염(1)로부터 1종 이용하는 것이 생각된다.

[0173] 구체적으로는,

[0174] (1)  $\text{LiPF}_6$ 와 상기 화합물 a의 리튬염과 상기 화합물 c의 리튬염과  $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 의 조합,

[0175] (2)  $\text{LiPF}_6$ 와 상기 화합물 a의 리튬염과 상기 화합물 d의 리튬염과  $\text{LiPO}_2\text{F}_2$ 의 조합,

[0176] (3)  $\text{LiPF}_6$ 와 상기 화합물 a의 리튬염과  $\text{LiPO}_2\text{F}_2$ 와  $\text{LiN}(\text{F}_2\text{PO})_2$ 의 조합,

[0177] (4)  $\text{LiPF}_6$ 와 상기 화합물 c의 리튬염과  $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 와  $\text{LiPO}_2\text{F}_2$ 의 조합,

[0178] 과 같이 4종의 리튬염을 함유하면, 저온 시의 내부 저항의 상승을 억제하는 효과가, 보다 크므로 바람직하다.

[0179] 또한, 필요에 따라 그들 이외의 상기 첨가제를 추가로 병용 첨가하여도 된다.

[0180] 또한, 상기 알칼리 금속염의 합계를 5종 이상으로 하여도 된다. 예를 들면, 5종의 리튬염을 함유하는 경우에는, 상기 제 1 용질로부터 1종 이용하고, 상기 제 2 용질로부터 1종 이용하고, 상기 화합물 a~w 등의 리튬염으로부터 3종 이용하는 것이나,

[0181] 상기 제 1 용질로부터 1종 이용하고, 상기 제 2 용질로부터 2종 이용하고, 상기 화합물 a~w 등의 리튬염으로부터 2종 이용하는 것이나,

[0182] 상기 제 1 용질로부터 1종 이용하고, 상기 제 2 용질로부터 3종 이용하고, 상기 화합물 a~w 등의 리튬염으로부터 1종 이용하는 것이 생각된다.

[0183] 구체적으로는,

[0184] (1)  $\text{LiPF}_6$ 와 상기 화합물 a의 리튬염과 상기 화합물 c의 리튬염과  $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{O}_4)$ 와  $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 의 조합,

[0185] (2)  $\text{LiPF}_6$ 와 상기 화합물 a의 리튬염과 상기 화합물 d의 리튬염과  $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 와  $\text{LiPO}_2\text{F}_2$ 의 조합,

- [0186] (3)  $\text{LiPF}_6$ 와 상기 화합물 a의 리튬염과  $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 와  $\text{LiPO}_2\text{F}_2$ 와  $\text{LiSO}_3\text{F}$ 의 조합,
- [0187] (4)  $\text{LiPF}_6$ 와 상기 화합물 c의 리튬염과  $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 와  $\text{LiPO}_2\text{F}_2$ 와  $\text{LiSO}_3\text{F}$ 의 조합,
- [0188] (5)  $\text{LiPF}_6$ 와 상기 화합물 h의 리튬염과  $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 와  $\text{LiPO}_2\text{F}_2$ 와  $\text{LiSO}_3\text{F}$ 의 조합,
- [0189] (6)  $\text{LiPF}_6$ 와 상기 화합물 c의 리튬염과  $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{O}_4)$ 와  $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 와  $\text{LiPO}_2\text{F}_2$ 의 조합,
- [0190] (7)  $\text{LiPF}_6$ 와 상기 화합물 c의 리튬염과  $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ 와  $\text{LiPO}_2\text{F}_2$ 와  $\text{LiSO}_3\text{F}$ 의 조합,
- [0191] (8)  $\text{LiPF}_6$ 와 상기 화합물 e의 리튬염과 상기 화합물 f의 리튬염과  $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 와  $\text{LiPO}_2\text{F}_2$ 의 조합,
- [0192] 과 같이 5종의 리튬염을 함유하면, 고온 시의 가스 발생의 억제 효과가, 보다 크므로 바람직하다.
- [0193] 또한, 필요에 따라 그들 이외의 리튬염(상기 첨가제)을 추가로 병용 첨가하여도 된다.
- [0194] [비수 이차 전지의 제조에 대해서]
- [0195] 다음으로, 본 발명의 비수 이차 전지의 구성에 대하여 설명한다. 본 발명의 비수 이차 전지는, 상기의 본 발명의 비수전해액을 이용한다. 그 외의 구성 부재에는 일반적인 비수 이차 전지에 사용되고 있는 것이 이용된다. 즉, 리튬의 흡장 및 방출이 가능한 정극 및 부극, 집전체, 세퍼레이터, 용기 등으로부터 이루어진다.
- [0196] 부극 재료로서는, 특별하게 한정되지 않지만, 리튬 전지 및 리튬 이온 전지의 경우, 리튬 금속이나, 리튬 금속과 다른 금속의 합금 또는 금속간 화합물, 다양한 탄소 재료(인조 흑연, 천연 흑연 등), 금속 산화물, 금속 질화물, 주석(단체(單體)), 주석 화합물, 규소(단체), 규소 화합물, 활성탄, 도전성 폴리머 등이 이용된다.
- [0197] 탄소 재료란, 예를 들면, 이흑연화 탄소나, (002)면의 면간격이 0.37nm 이상의 난흑연화 탄소(하드 카본), (002)면의 면간격이 0.34nm 이하의 흑연 등이다. 보다 구체적으로는, 열분해성 탄소나, 코크스류, 글라스 형상 탄소 섬유, 유기 고분자 화합물 소성체, 활성탄, 카본 블랙류 등이 있다. 이 중, 코크스류에는 피치 코크스나, 니들 코크스, 석유 코크스 등이 포함된다. 유기 고분자 화합물 소성체란, 페놀 수지나, 푸란 수지 등을 적당한 온도로 소성하여 탄소화한 것을 뜻한다. 탄소 재료는, 리튬의 흡장 및 방출에 수반하는 결정 구조의 변화가 대단히 적기 때문에, 높은 에너지 밀도가 얻어지는 것과 함께 우수한 사이클 특성이 얻어지므로 바람직하다. 또한, 탄소 재료의 형상으로서, 섬유상이나, 구상, 입(粒)상 혹은 인편(鱗片)상 등의 어느 형태여도 된다. 또한, 비정질 탄소나, 비정질 탄소를 표면에 피복한 흑연 재료는, 재료 표면과 전해액의 반응성이 낮아지기 때문에, 보다 바람직하다.
- [0198] 정극 재료로서는, 특별하게 한정되지 않지만, 리튬 전지 및 리튬 이온 전지의 경우, 예를 들면,  $\text{LiCoO}_2$ 나,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiMnO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  등의 리튬 함유 천이 금속 복합 산화물, 그들의 리튬 함유 천이 금속 복합 산화물의 Co나, Mn, Ni 등의 천이 금속이 복수 혼합된 것, 그들의 리튬 함유 천이 금속 복합 산화물의 천이 금속의 일부가 다른 천이 금속 이외의 금속으로 치환된 것, 올리빈이라고 불리는  $\text{LiFePO}_4$ 나,  $\text{LiCoPO}_4$ ,  $\text{LiMnPO}_4$  등의 천이 금속의 인산 화합물,  $\text{TiO}_2$ 나,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_3$  등의 산화물,  $\text{TiS}_2$ ,  $\text{FeS}$  등의 황화물, 또는 폴리아세틸렌이나, 폴리파라페닐렌, 폴리아닐린, 폴리피롤 등의 도전성 고분자, 활성탄, 라디칼을 발생하는 폴리머, 카본 재료 등이 사용된다.
- [0199] 정극이나 부극 재료에는, 도전재로서, 아세틸렌블랙이나, 케첸 블랙, 탄소 섬유, 흑연 등, 결합재로서, 폴리테트라플루오로에틸렌이나, 폴리불화비닐리덴, SBR 수지, 폴리이미드 등이 추가되며, 시트상으로 성형됨으로써 전극 시트로 할 수 있다.
- [0200] 정극과 부극의 접촉을 막기 위한 세퍼레이터로서는, 폴리프로필렌이나, 폴리에틸렌, 종이, 글라스 섬유 등으로 만들어진 부직포나 다공질 시트 등이 사용된다.
- [0201] 이상의 각 요소로부터 코인형이나, 원통형, 각형, 알루미늄 라미네이트 시트형 등의 형상의 비수 이차 전지를 조립할 수 있다.
- [0202] 또한, 비수 이차 전지는, 이하에 기재하는 바와 같은, (가) 상기의 비수전해액과, (나) 정극과, (다) 부극과, (라) 세퍼레이터를 구비하는 비수 이차 전지여도 된다.
- [0203] [(나) 정극]

- [0204] (나) 정극은, 적어도 1종의 산화물 및/또는 폴리아니온 화합물을 정극활물질로서 포함하는 것이 바람직하다.
- [0205] [정극활물질]
- [0206] 비수전해액 중의 카티온이 리튬 주체가 되는 리튬 이온 이차 전지의 경우, (나) 정극을 구성하는 정극활물질은, 충방전이 가능한 재료이면 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면, (A) 니켈, 망간 및 코발트의 적어도 1종 이상의 금속을 함유하면서, 또한 층상 구조를 가지는 리튬 천이 금속 복합 산화물, (B) 스피넬 구조를 가지는 리튬 망간 복합 산화물, (C) 리튬 함유 올리빈형 인산염, 및 (D) 층상 암염형 구조를 가지는 리튬 과잉 층상 천이 금속 산화물로부터 적어도 1종을 함유하는 것을 들 수 있다.
- [0207] ((A) 리튬 천이 금속 복합 산화물)
- [0208] 정극활물질(A) : 니켈, 망간 및 코발트의 적어도 1종 이상의 금속을 함유하면서, 또한 층상 구조를 가지는 리튬 천이 금속 복합 산화물로서는, 예를 들면, 리튬·코발트 복합 산화물이나, 리튬·니켈 복합 산화물, 리튬·니켈·코발트 복합 산화물, 리튬·니켈·코발트·알루미늄 복합 산화물, 리튬·코발트·망간 복합 산화물, 리튬·니켈·망간 복합 산화물, 리튬·니켈·망간·코발트 복합 산화물 등을 들 수 있다. 또한, 이들 리튬 천이 금속 복합 산화물의 주체가 되는 천이 금속 원자의 일부를, Al, Ti, V, Cr, Fe, Cu, Zn, Mg, Ga, Zr, Si, B, Ba, Y, Sn 등의 다른 원소로 치환한 것을 이용하여도 된다.
- [0209] 리튬·코발트 복합 산화물, 리튬·니켈 복합 산화물의 구체예로서는,  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ 나, Mg, Zr, Al, Ti 등의 이종 원소를 첨가한 코발트산 리튬( $\text{LiCo}_{0.98}\text{Mg}_{0.01}\text{Zr}_{0.01}\text{O}_2$ ,  $\text{LiCo}_{0.98}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ ,  $\text{LiCo}_{0.975}\text{Mg}_{0.01}\text{Zr}_{0.005}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$  등), WO 2014/034043호 공보에 기재된 표면에 희토류의 화합물을 고착(固着)시킨 코발트산 리튬 등을 이용하여도 된다. 또한, 일본국 공개특허 특개2002-151077호 공보 등에 기재되어 바와 같이,  $\text{LiCoO}_2$  입자 분말의 입자 표면의 일부에 산화알루미늄이 피복된 것을 이용하여도 된다.
- [0210] 리튬·니켈·코발트 복합 산화물, 리튬·니켈·코발트·알루미늄 복합 산화물에 대해서는, 이하의 일반식 (1-1)로 나타내진다.
- [0211]  $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{M}^1_c\text{O}_2(1-1)$
- [0212] 식 (1-1) 중,  $\text{M}^1$ 은 Al, Fe, Mg, Zr, Ti, B로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개의 원소이며, a는  $0.9 \leq a \leq 1.2$ 이며, b 및 c는,  $0.1 \leq b \leq 0.3$  및  $0 \leq c \leq 0.1$ 의 조건을 만족시킨다.
- [0213] 이들은, 예를 들면, 일본국 공개특허 특개2009-137834호 공보 등에 기재되는 제조방법 등에 준하여 조제할 수 있다. 구체적으로는,  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 나,  $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.87}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$  등을 들 수 있다.
- [0214] 리튬·코발트·망간 복합 산화물이나, 리튬·니켈·망간 복합 산화물의 구체예로서는,  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 나,  $\text{LiCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  등을 들 수 있다.
- [0215] 리튬·니켈·망간·코발트 복합 산화물로서는, 이하의 일반식 (1-2)로 나타내지는 리튬 함유 복합 산화물을 들 수 있다.
- [0216]  $\text{Li}_d\text{Ni}_e\text{Mn}_f\text{Co}_g\text{M}^2_h\text{O}_2(1-2)$
- [0217] 식 (1-2) 중,  $\text{M}^2$ 는 Al, Fe, Mg, Zr, Ti, B, Sn으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개의 원소이며, d는  $0.9 \leq d \leq 1.2$ 이며, e, f, g 및 h는,  $e+f+g+h=1$ ,  $0 \leq e \leq 0.7$ ,  $0 \leq f \leq 0.5$ ,  $0 \leq g \leq 0.5$ , 및  $h \geq 0$ 의 조건을 만족시킨다.
- [0218] 리튬·니켈·망간·코발트 복합 산화물은, 구조 안정성을 높여, 리튬 이차 전지에 있어서의 고온에서의 안전성을 향상시키기 위해서 망간을 일반식 (1-2)로 나타내는 범위로 함유하는 것이 바람직하고, 특히 리튬 이온 이차 전지의 고율 특성을 높이기 위해서 코발트를 일반식 (1-2)로 나타내는 범위에서 추가로 함유하는 것이 보다 바람직하다.
- [0219] 구체적으로는, 예를 들면, 4.3V 이상에서 충방전 영역을 가지는  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$ 나,  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{0.35}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ ,

$\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ ,  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ ,  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.49}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{Zr}_{0.01}]\text{O}_2$ ,  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.49}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{Mg}_{0.01}]\text{O}_2$  등을 들 수 있다.

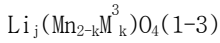
[0220]

((B) 스피넬 구조를 가지는 리튬 망간 복합 산화물)

[0221]

정극활물질(B) : 스피넬 구조를 가지는 리튬 망간 복합 산화물로서는, 예를 들면, 이하의 일반식 (1-3)으로 나타내지는 스피넬형 리튬 망간 복합 산화물을 들 수 있다.

[0222]



[0223]

식 (1-3) 중,  $\text{M}^3$ 은 Ni, Co, Fe, Mg, Cr, Cu, Al 및 Ti로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개의 금속 원소이며,  $j$ 는  $1.05 \leq j \leq 1.15$ 이며,  $k$ 는  $0 \leq k \leq 0.20$ 이다.

[0224]

구체적으로는, 예를 들면,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 나,  $\text{LiMn}_{1.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ ,  $\text{LiMn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$ ,  $\text{LiMn}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_4$ ,  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  등을 들 수 있다.

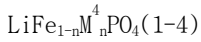
[0225]

((C) 리튬 함유 올리빈형 인산염)

[0226]

정극활물질(C) : 리튬 함유 올리빈형 인산염으로서는, 예를 들면, 이하의 일반식 (1-4)로 나타내지는 것을 들 수 있다.

[0227]



[0228]

식 (1-4) 중,  $\text{M}^4$ 는 Co, Ni, Mn, Cu, Zn, Nb, Mg, Al, Ti, W, Zr 및 Cd에서 선택되는 적어도 1개이며,  $n$ 은,  $0 \leq n \leq 1$ 이다.

[0229]

구체적으로는, 예를 들면,  $\text{LiFePO}_4$ 나,  $\text{LiCoPO}_4$ ,  $\text{LiNiPO}_4$ ,  $\text{LiMnPO}_4$  등을 들 수 있으며, 그 중에서도  $\text{LiFePO}_4$  및/또는  $\text{LiMnPO}_4$ 가 바람직하다.

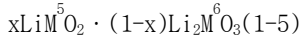
[0230]

((D) 리튬 과잉 층상 천이 금속 산화물)

[0231]

정극활물질(D) : 층상 암염형 구조를 가지는 리튬 과잉 층상 천이 금속 산화물로서는, 예를 들면, 이하의 일반식 (1-5)로 나타내지는 것을 들 수 있다.

[0232]



[0233]

식 (1-5) 중,  $x$ 는,  $0 < x < 1$ 을 만족시키는 수이며,  $\text{M}^5$ 는, 평균 산화수가  $3^+$ 인 적어도 1종 이상의 금속 원소이며,  $\text{M}^6$ 은, 평균 산화수가  $4^+$ 인 적어도 1종의 금속 원소이다. 식 (1-5) 중,  $\text{M}^5$ 는, 바람직하게는 3가의 Mn, Ni, Co, Fe, V, Cr에서 선택되어서 이루어지는 1종의 금속 원소이지만, 2가와 4가의 등량의 금속으로 평균 산화수를 3가로 하여도 된다.

[0234]

또한, 식 (1-5) 중,  $\text{M}^6$ 은, 바람직하게는 Mn, Zr, Ti에서 선택되어서 이루어지는 1종 이상의 금속 원소이다. 구체적으로는,  $0.5[\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2] \cdot 0.5[\text{Li}_2\text{MnO}_3]$ 나,  $0.5[\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2] \cdot 0.5[\text{Li}_2\text{MnO}_3]$ ,  $0.5[\text{LiNi}_{0.375}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.375}\text{O}_2] \cdot 0.5[\text{Li}_2\text{MnO}_3]$ ,  $0.5[\text{LiNi}_{0.375}\text{Co}_{0.125}\text{Fe}_{0.125}\text{Mn}_{0.375}\text{O}_2] \cdot 0.5[\text{Li}_2\text{MnO}_3]$ ,  $0.45[\text{LiNi}_{0.375}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.375}\text{O}_2] \cdot 0.10[\text{Li}_2\text{TiO}_3] \cdot 0.45[\text{Li}_2\text{MnO}_3]$  등을 들 수 있다.

[0235]

이 일반식 (1-5)로 나타나는 정극활물질(D)는, 4.4V(Li 기준) 이상의 고전압 충전에서 고용량을 발현되는 것이 알려져 있다(예를 들면, 미국 특허 7,135,252).

[0236]

이들 정극활물질은, 예를 들면, 일본국 공개특허 특개2008-270201호 공보나, WO 2013/118661호 공보, 일본국 공개특허 특개2013-030284호 공보 등에 기재되는 제조방법 등에 준하여 조제할 수 있다.

[0237]

정극활물질로서는, 상기 (A)~(D)에서 선택되는 적어도 1개를 주성분으로 하여 함유하면 되며, 그 이외에 포함되는 것으로서는, 예를 들면,  $\text{FeS}_2$ 나,  $\text{TiS}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{MoS}_2$  등의 천이 원소 칼코게나이드, 또는 폴리아세틸렌이나, 폴리파라페닐렌, 폴리아닐린, 폴리피롤 등의 도전성 고분자나, 활성탄, 라디칼을 발생하는 폴리머, 카본 재료 등을 들 수 있다.

- [0238] [정극 집전체]
- [0239] (나) 정극은, 정극 집전체를 가진다. 정극 집전체로서는, 예를 들면, 알루미늄이나, 스테인리스강, 니켈, 티탄, 이들의 합금 등을 이용할 수 있다.
- [0240] [정극활물질층]
- [0241] (나) 정극은, 예를 들면, 정극 집전체의 적어도 일방의 면에 정극활물질층이 형성된다. 정극활물질층은, 예를 들면, 상기 서술한 정극활물질과, 결합제와, 필요에 따라 도전제에 의해 구성된다.
- [0242] 결합제로서는, 폴리테트라플루오로에틸렌이나, 폴리불화비닐리덴, 스티렌 부타디엔고무(SBR) 수지 등을 들 수 있다.
- [0243] 도전제로서는, 예를 들면, 아세틸렌블랙이나, 케첸 블랙, 탄소 섬유, 흑연(입상 흑연이나 인편상 흑연) 등의 탄소 재료를 이용할 수 있다. 정극에 있어서는, 결정성이 낮은 아세틸렌블랙이나, 케첸 블랙 등을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0244] [(다) 부극]
- [0245] (다) 부극은, 적어도 1종의 부극활물질을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0246] [부극활물질]
- [0247] 비수전해액 중의 카티온이 리튬 주체가 되는 리튬 이온 이차 전지의 경우, (다) 부극을 구성하는 부극활물질로서는, 리튬 이온의 도프·탈(脫)도프가 가능한 것이며, 예를 들면 (E) X선 회절에 있어서의 격자면(002면)의 d값이 0.340nm 이하의 탄소 재료나, (F) X선 회절에 있어서의 격자면(002면)의 d값이 0.340nm를 넘는 탄소 재료, (G) Si, Sn 및 Al에서 선택되는 1종 이상의 금속의 산화물, (H) Si, Sn 및 Al에서 선택되는 1종 이상의 금속이나, 이들 금속을 포함하는 합금, 이들 금속 또는 합금과 리튬의 합금, 및 (I) 리튬티탄 산화물에서 선택되는 적어도 1종을 함유하는 것을 들 수 있다. 이들 부극활물질은, 1종을 단독으로 이용할 수 있으며, 2종 이상을 조합시켜서 이용할 수도 있다.
- [0248] ((E) X선 회절에 있어서의 격자면(002면)의 d값이 0.340nm 이하의 탄소 재료)
- [0249] 부극활물질(E) : X선 회절에 있어서의 격자면(002면)의 d값이 0.340nm 이하의 탄소 재료로서는, 예를 들면, 열분해 탄소류나, 코크스류(예를 들면, 피치 코크스나, 니들 코크스, 석유 코크스 등), 그라파이트류, 유기 고분자 화합물 소성체(예를 들면, 페놀 수지나, 푸란 수지 등을 적당한 온도로 소성하여 탄소화한 것), 탄소 섬유, 활성탄 등을 들 수 있으며, 이들은 흑연화한 것이어도 된다. 당해 탄소 재료는, X선 회절법으로 측정된 (002)면의 면간격(d002)이 0.340nm 이하의 것이며, 그 중에서도, 그 진밀도가 1.70g/cm<sup>3</sup> 이상인 흑연 또는 그에 가까운 성질을 가지는 고결정성 탄소 재료가 바람직하다.
- [0250] ((F) X선 회절에 있어서의 격자면(002면)의 d값이 0.340nm를 넘는 탄소 재료)
- [0251] 부극활물질(F) : X선 회절에 있어서의 격자면(002면)의 d값이 0.340nm를 넘는 탄소 재료로서는, 비정질 탄소를 들 수 있으며, 이는, 2000℃ 이상의 고온으로 열처리하여도 거의 적층 질서가 변화되지 않는 탄소 재료이며, 예를 들면, 난흑연화 탄소(하드 카본)나, 1500℃ 이하로 소성한 메소카본마이크로비즈(MCMB), 메소페이즈피치카본파이버(MCF) 등이 예시된다. 주식 회사 쿠레하제의 카보트론(등록 상표) P 등은, 그 대표적인 사례이다.
- [0252] ((G) Si, Sn 및 Al에서 선택되는 1종 이상의 금속의 산화물)
- [0253] 부극활물질(G) : Si, Sn 및 Al에서 선택되는 1종 이상의 금속의 산화물로서는, 리튬 이온의 도프·탈도프가 가능한, 예를 들면, 산화 실리콘이나, 산화 주석 등을 들 수 있다.
- [0254] Si의 초미립자가 SiO<sub>2</sub> 중에 분산된 구조를 가지는 SiO<sub>x</sub> 등이 있다. 이 재료를 부극활물질로서 이용하면, Li와 반응하는 Si가 초미립자이기 때문에 충방전이 스무드하게 행해지는 한편, 상기 구조를 가지는 SiO<sub>x</sub>입자 자체는 표면적이 작기 때문에, 부극활물질층을 형성하기 위한 조성물(페이스트)로 하였을 때의 도료성이나 부극합제층의 집전체에 대한 접착성도 양호하다.
- [0255] 또한, SiO<sub>x</sub>는 충방전에 수반하는 체적 변화가 크기 때문에, SiO<sub>x</sub>와 상기 서술한 부극활물질(E)의 흑연을 특정 비율로 부극활물질에 병용함으로써 고용량화와 양호한 충방전 사이클 특성을 양립할 수 있다.

- [0256] ((H) Si, Sn 및 Al에서 선택되는 1종 이상의 금속이나, 이들 금속을 포함하는 합금, 이들 금속 또는 합금과 리튬의 합금)
- [0257] 부극활물질(H) : Si, Sn 및 Al에서 선택되는 1종 이상의 금속이나, 이들 금속을 포함하는 합금, 이들 금속 또는 합금과 리튬의 합금으로서는, 예를 들면, 실리콘이나, 주석, 알루미늄 등의 금속, 실리콘 합금, 주석 합금, 알루미늄 합금 등을 들 수 있으며, 이들의 금속이나 합금이, 충방전에 수반하는 리튬과 합금화한 재료도 사용할 수 있다.
- [0258] 이들의 바람직한 구체예로서는, WO 2004/100293호나, 일본국 공개특허 특개2008-016424호 등에 기재되는, 예를 들면, 규소(Si)나, 주석(Sn) 등의 금속 단체(예를 들면, 분말상의 것), 당해 금속 합금, 당해 금속을 함유하는 화합물, 당해 금속에 주석(Sn)과 코발트(Co)를 포함하는 합금 등을 들 수 있다. 당해 금속을 전극에 사용하였을 경우, 높은 충전 용량을 발현할 수 있으며, 또한, 충방전에 수반하는 체적의 팽창·수축이 비교적 적은 것으로부터 바람직하다. 또한, 이들의 금속은, 이를 리튬 이온 이차 전지의 부극에 이용하였을 경우에, 충전 시에 Li와 합금화하기 때문에, 높은 충전 용량을 발현하는 것이 알려져 있으며, 이 점에서도 바람직하다.
- [0259] 또한, 예를 들면, WO 2004/042851호나, WO 2007/083155호 등에 기재되는, 서브미크론 직경의 실리콘의 필러로부터 형성된 부극활물질, 실리콘으로 구성되는 섬유로 이루어지는 부극활물질 등을 이용하여도 된다.
- [0260] ((I) 리튬티탄 산화물)
- [0261] 부극활물질(I) : 리튬티탄 산화물로서는, 예를 들면, 스피넬 구조를 가지는 티탄산 리튬이나, 램스델라이트 구조를 가지는 티탄산 리튬 등을 들 수 있다.
- [0262] 스피넬 구조를 가지는 티탄산 리튬으로서는, 예를 들면,  $Li_{4+a}Ti_5O_{12}$  ( $a$ 는 충방전 반응에 의해  $0 \leq a \leq 3$ 의 범위 내에서 변화된다)을 들 수 있다. 또한, 램스델라이트 구조를 가지는 티탄산 리튬으로서는, 예를 들면,  $Li_{2+\beta}Ti_3O_7$  ( $\beta$ 는 충방전 반응에 의해  $0 \leq \beta \leq 3$ 의 범위 내에서 변화된다)을 들 수 있다. 이들 부극활물질은, 예를 들면, 일본국 공개특허 특개2007-018883호 공보나, 일본국 공개특허 특개2009-176752호 공보 등에 기재되는 제조 방법 등에 준하여 조제할 수 있다.
- [0263] 예를 들면, 비수전해액 중의 카티온이 나트륨 주체가 되는 나트륨 이온 이차 전지의 경우, 부극활물질로서, 하드 카본이나,  $TiO_2$ ,  $V_2O_5$ ,  $MoO_3$  등의 산화물 등이 이용된다. 예를 들면, 비수전해액 중의 카티온이 나트륨 주체가 되는 나트륨 이온 이차 전지의 경우, 정극활물질로서,  $NaFeO_2$ 나,  $NaCrO_2$ ,  $NaNiO_2$ ,  $NaMnO_2$ ,  $NaCoO_2$  등의 나트륨 함유 천이 금속 복합 산화물, 그들의 나트륨 함유 천이 금속 복합 산화물의 Fe, Cr, Ni, Mn, Co 등의 천이 금속이 복수 혼합된 것, 그들의 나트륨 함유 천이 금속 복합 산화물의 천이 금속의 일부가 다른 천이 금속 이외의 금속으로 치환된 것,  $Na_2FeP_2O_7$ ,  $NaCo_3(PO_4)_2P_2O_7$  등의 천이 금속의 인산 화합물,  $TiS_2$ ,  $FeS_2$  등의 황화물, 폴리아세틸렌, 폴리파라페닐렌, 폴리아닐린, 폴리피롤 등의 도전성 고분자, 활성탄, 라디칼을 발생하는 폴리머, 카본 재료 등이 사용된다.
- [0264] [부극 집전체]
- [0265] (다) 부극은, 부극 집전체를 가진다. 부극 집전체로서는, 예를 들면, 구리, 알루미늄, 스테인리스강, 니켈, 티탄 또는 이들의 합금 등을 이용할 수 있다.
- [0266] [부극활물질층]
- [0267] (다) 부극은, 예를 들면, 부극 집전체의 적어도 일방의 면에 부극활물질층이 형성된다. 부극활물질층은, 예를 들면, 상기 서술한 부극활물질과, 결합제와, 필요에 따라 도전체에 의해 구성된다.
- [0268] 결합제로서는, 폴리테트라플루오로에틸렌이나, 폴리불화비닐리덴, 또는 스티렌 부타디엔고무(SBR) 수지 등을 들 수 있다.
- [0269] 도전체로서는, 예를 들면, 아세틸렌블랙이나, 케첸 블랙, 탄소 섬유, 흑연(입상 흑연이나 인편상 흑연) 등의 탄소 재료를 이용할 수 있다.
- [0270] [전극((나) 정극 및 (다) 부극)의 제조방법]
- [0271] 전극은, 예를 들면, 활물질과, 결합제와, 필요에 따라 도전체를 소정의 배합량으로 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)이나 물 등의 용매 중에 분산 혼련하여, 얻어진 페이스트를 집전체에 도포, 건조하여 활물질층을 형성함으로써 얻을

수 있다. 얻어진 전극은, 롤 프레스 등의 방법에 의해 압축하여, 적당한 밀도의 전극으로 조절하는 것이 바람직하다.

[0272] [(라) 세퍼레이터]

[0273] 상기의 비수 이차 전지는, (라) 세퍼레이터를 구비한다. (나) 정극과 (다) 부극의 접촉을 막기 위한 세퍼레이터로서는, 폴리프로필렌이나 폴리에틸렌 등의 폴리올레핀이나, 셀룰로오스, 종이, 글라스 섬유 등으로 만들어진 부직포나 다공질 시트가 사용된다. 이들의 필름은, 전해액이 침투하여 이온이 투과하기 쉽도록, 미다공(微多孔)화되어 있는 것이 바람직하다.

[0274] 폴리올레핀 세퍼레이터로서는, 예를 들면, 다공성 폴리올레핀 필름 등의 미다공성 고분자 필름과 같은 정극과 부극을 전기적으로 절연하면서, 또한 리튬 이온이 투과 가능한 막을 들 수 있다. 다공성 폴리올레핀 필름의 구체예로서는, 예를 들면, 다공성 폴리에틸렌 필름 단독이나, 다공성 폴리에틸렌 필름과 다공성 폴리프로필렌 필름을 겹쳐서 복층 필름으로서 이용하여도 된다. 또한, 다공성의 폴리에틸렌 필름과 폴리프로필렌 필름을 복합화한 필름 등을 들 수 있다.

[0275] [외장체]

[0276] 비수 이차 전지를 구성하는데 있어서, 비수 이차 전지의 외장체로서는, 예를 들면, 코인형이나, 원통형, 각형 등의 금속캔이나, 라미네이트 외장체를 이용할 수 있다. 금속캔 재료로서는, 예를 들면, 니켈 도금을 실시한 철강판이나, 스테인리스강판, 니켈 도금을 실시한 스테인리스강판, 알루미늄 또는 그 합금, 니켈, 티탄 등을 들 수 있다.

[0277] 라미네이트 외장체로서는, 예를 들면, 알루미늄 라미네이트 필름이나, SUS제 라미네이트 필름, 실리카를 코팅한 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등의 라미네이트 필름 등을 이용할 수 있다.

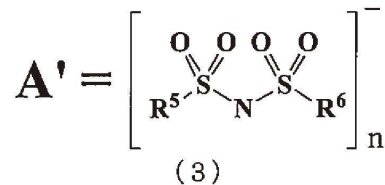
[0278] 본 실시형태에 관계되는 비수 이차 전지의 구성은, 특별히 제한되는 것은 아니지만, 예를 들면, 정극 및 부극이 대향 배치된 전극 소자와, 비수 전해액이, 외장체에 내포되어 있는 구성으로 할 수 있다. 비수 이차 전지의 형상은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 이상의 각 요소로부터 코인상이나, 원통 형상, 각형, 알루미늄 라미네이트 시트형 등의 형상의 전기 화학 디바이스를 조립할 수 있다.

[0279] (실시예)

[0280] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명의 범위는, 이들의 실시예에 의해 조금도 한정되는 것은 아니다.

[0281] 반응 용매의 수분 이외의 영향을 최대한 배제하기 위해서, 원료나 용매의 취급은 이슬점이 -50℃ 이하의 질소 분위기 하에서 행하였다. 또한, 사용하는 글라스제 반응기는, 150℃에서 12시간 이상 건조시킨 후에, 이슬점이 -50℃ 이하의 질소 기류 하에서 실온까지 냉각시킨 것을 이용하였다. 반응 용매 중의 수분량은 일반적인 칼 피셔 적정에 의해 구하였다.

[0282] 각 실시예, 비교예에서 사용한 포스포릴이미드염(1) 및 (2)의 아니온 A, 참고예에서 사용한 하기 술포닐이미드염의 아니온 A'를 이하의 표 1에 나타낸다. 또한, CF3는 트리플루오로메틸기, CH3는 메틸기, vinyl은 비닐기, OMe는 메톡시기, O-Prpg는 프로파르길옥시기, O-HFIP는 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로폭시기, O-TFE는 2,2,2-트리플루오로에톡시기를 의미한다. 이후는, 예를 들면, 아니온 A가 a인 포스포릴이미드염(1)을 (1a-M), 아니온 A가 a인 포스포릴이미드염(2)를 (2a-M)이라고 하도록 표기하고, b-1도 마찬가지로 표기한다. 또한, 상기 M은 카운터 카티온이다.



[0283] [N은, 질소 원자이며, S는, 유황 원자이며, R<sub>5</sub> 및 R<sub>6</sub>은, 각각 독립하여, 불소 원자, 알킬기, 알콕시기, 알케닐기, 알케닐옥시기, 알킬닐옥시기 및 아릴옥시기에서 선택된다.]

[0285] 또한, 참고예에 있어서, 이미드염에 대해서, 이하와 같이 표기한다.

- [0286] 아니온이 표 1에 나타내는 x이며, 카티온이 리튬인 술폰닐이미드염(3)을 (3x-Li),
- [0287] 아니온이 표 1에 나타내는 x이며, 카티온이, 트리에틸아민이 프로톤화된 3급 암모늄인 술폰닐이미드염(3)을 (3x-Et3N·H),
- [0288] 아니온이 표 1에 나타내는 y이며, 카티온이 리튬인 술폰닐이미드염(3)을 (3y-Li),
- [0289] 아니온이 표 1에 나타내는 y이며, 카티온이, 트리에틸아민이 프로톤화된 3급 암모늄인 술폰닐이미드염(3)을 (3y-Et3N·H)라고 표기한다.

**표 1**

포스포릴이미드염(1) 및 (2)의 아니온 A						술폰닐이미드염의 아니온 A'		
종류	X	R1	R2	R3	R4	종류	R5	R6
a	S	F	F	CF3	—	x	F	F
b	S	F	F	CH3	—	y	CF3	CF3
c	S	F	F	vinyl	—	—	—	—
d	S	F	F	OMe	—	—	—	—
e	S	F	F	O-Prpg	—	—	—	—
f	S	F	F	O-HFIP	—	—	—	—
g	S	F	F	O-TFE	—	—	—	—
h	S	F	F	F	—	—	—	—
i	S	OMe	OMe	CF3	—	—	—	—
j	S	OMe	OMe	O-HFIP	—	—	—	—
k	P	OMe	OMe	F	F	—	—	—
l	P	F	F	F	F	—	—	—

- [0290]
- [0291] 상기 서술의 아니온 A를 가지는 포스포릴이미드염(2), 및 그 원료는, 이하의 순서로 합성한 것, 또는 입수한 것을 사용하였다.
- [0292] [포스포릴이미드염(2)의 원료(디플루오로인산 칼륨)의 합성]
- [0293] 헥사플루오로인산 칼륨을 2당량의 물로 가수 분해시킨 후, 감압 농축에 의해 부생한 불화수소를 제거함으로써, 후술의 포스포릴이미드염의 원료인 디플루오로인산 칼륨을 얻었다.
- [0294] [포스포릴이미드염(2)의 원료(옥시2불화염화인)의 합성]
- [0295] 비특허문헌 2의 기재를 따라, 옥시염화인을 용매로서 사전에 합성한 디플루오로인산 칼륨과 5염화인을 반응시킨 후에, 유욕(油浴)을 110℃까지 승온시켜 옥시염화인 환류 하에서 유출시킴으로써 후술의 포스포릴이미드염의 원료인 옥시2불화염화인을 얻었다.
- [0296] [포스포릴이미드염(2)의 원료(클로로인산 디메틸)의 합성]
- [0297] 비특허문헌 3의 기재를 따라, 아인산 디메틸(도교화성공업품)을 아세토니트릴 용매 중에서, 트리클로로이소시아누르산(도교화성공업품)으로 염소화하는 것에 의해, 후술의 포스포릴이미드염의 원료인 클로로인산 디메틸을 얻었다.
- [0298] [포스포릴이미드염(2)의 원료(설파민산 클로라이드)의 합성]
- [0299] 비특허문헌 4의 기재를 따라, 클로로이소시아나산 술폰닐(도교화성공업품)을 포름산에서 온화하게(gently) 분해시킴으로써, 후술의 포스포릴이미드염의 원료인 설파민산 클로라이드를 얻었다.
- [0300] [원료 포스포릴이미드염(2a-Et3N·H)의 합성]
- [0301] 트리플루오로메탄술폰아미드(도교화성공업품)를 탄산 에틸메틸 용매 중에서, 트리에틸아민의 존재 하, 사전에 합성한 옥시2불화염화인과 반응시켰다. 부생한 트리에틸아민염산염을 여과로 제거한 후에, 탄산 에틸메틸/염화메틸렌계로 재결정 정제함으로써, 포스포릴이미드염(2a-Et3N·H)이 얻어졌다. 또한, Et3N·H는 트리에틸아민에 프로톤이 부가된 3급 암모늄 카티온을 의미한다.
- [0302] [원료 포스포릴이미드염(2b-Et3N·H)의 합성]

- [0303] 메탄술폰아미드(도료화성공업품)을 탄산 에틸메틸 용매 중에서, 트리에틸아민의 존재 하, 사전에 합성한 옥시2불화염화인과 반응시켰다. 부생한 트리에틸아민염산염을 여과로 제거한 후에, 탄산 에틸메틸/염화메틸렌계로 재결정 정제함으로써, 포스포릴이미드염(2b-Et<sub>3</sub>N·H)이 얻어졌다.
- [0304] [원료 포스포릴이미드염(2c-Et<sub>3</sub>N·H)의 합성]
- [0305] 2-클로로에탄술폰닐클로라이드(도료화성공업품)를 탄산 에틸메틸 용매 중에서, 트리에틸아민 존재 하, 암모니아와 반응시킴으로써, 암모니아의 구핵 부가와 염산의 탈리에 의한 이중 결합의 생성이 진행되어, 비닐술폰아미드가 얻어졌다. 또한, 여기에 트리에틸아민을 추가한 후에 사전에 합성한 옥시2불화염화인을 추가함으로써 계속되는 이미드화반응을 진행시켰다. 부생한 트리에틸아민염산염을 여과로 제거한 후에, 탄산 에틸메틸/염화메틸렌계로 재결정 정제함으로써, 포스포릴이미드염(2c-Et<sub>3</sub>N·H)이 얻어졌다.
- [0306] [원료 포스포릴이미드염(2d-Et<sub>3</sub>N·H)의 합성]
- [0307] 사전에 합성한 설과민산 클로라이드와 메탄올을 반응시킴으로써 설과민산 메틸에스테르가 얻어졌다. 여기에서 얻어진 설과민산 메틸에스테르를 탄산 에틸메틸 용매 중에서, 트리에틸아민의 존재 하, 사전에 합성한 옥시2불화염화인과 반응시켰다. 부생한 트리에틸아민염산염을 여과로 제거한 후에, 탄산 에틸메틸/염화메틸렌계로 재결정 정제함으로써, 포스포릴이미드염(2d-Et<sub>3</sub>N·H)이 얻어졌다.
- [0308] [원료 포스포릴이미드염(2e-Et<sub>3</sub>N·H)의 합성]
- [0309] 사전에 합성한 설과민산 클로라이드와 프로파르길알코올을 반응시킴으로써 설과민산프로파르길에스테르가 얻어졌다. 여기에서 얻어진 설과민산프로파르길에스테르를 탄산 에틸메틸 용매 중에서, 트리에틸아민의 존재 하, 사전에 합성한 옥시2불화염화인과 반응시켰다. 부생한 트리에틸아민염산염을 여과로 제거한 후에, 탄산 에틸메틸/염화메틸렌계로 재결정 정제함으로써, 포스포릴이미드염(2e-Et<sub>3</sub>N·H)이 얻어졌다.
- [0310] [원료 포스포릴이미드염(2f-Et<sub>3</sub>N·H)의 합성]
- [0311] 사전에 합성한 설과민산 클로라이드와 헥사플루오로이소프로판올을 반응시킴으로써 설과민산 헥사플루오로이소프로필에스테르가 얻어졌다. 여기에서 얻어진 설과민산 헥사플루오로이소프로필에스테르를 탄산 에틸메틸 용매 중에서, 트리에틸아민의 존재 하, 사전에 합성한 옥시2불화염화인과 반응시켰다. 부생한 트리에틸아민염산염을 여과로 제거한 후에, 탄산 에틸메틸/염화메틸렌계로 재결정 정제함으로써, 포스포릴이미드염(2f-Et<sub>3</sub>N·H)이 얻어졌다.
- [0312] [원료 포스포릴이미드염(2g-Et<sub>3</sub>N·H)의 합성]
- [0313] 사전에 합성한 설과민산 클로라이드와 트리플루오로에탄올을 반응시킴으로써 설과민산 트리플루오로에틸에스테르가 얻어졌다. 여기에서 얻어진 설과민산 트리플루오로에틸에스테르를 탄산 에틸메틸 용매 중에서, 트리에틸아민의 존재 하, 사전에 합성한 옥시2불화염화인과 반응시켰다. 부생한 트리에틸아민염산염을 여과로 제거한 후에, 탄산 에틸메틸/염화메틸렌계로 재결정 정제함으로써, 포스포릴이미드염(2g-Et<sub>3</sub>N·H)이 얻어졌다.
- [0314] [원료 포스포릴이미드염(2h-Et<sub>3</sub>N·H)의 합성]
- [0315] 사전에 합성한 설과민산 클로라이드를 불화갈륨으로 불소화하는 것에 의해 설과민산 플루오라이드가 얻어졌다. 여기에서 얻어진 설과민산 플루오라이드를 탄산 에틸메틸 용매 중에서, 트리에틸아민의 존재 하, 사전에 합성한 옥시2불화염화인과 반응시켰다. 부생한 트리에틸아민염산염을 여과로 제거한 후에, 탄산 에틸메틸/염화메틸렌계로 재결정 정제함으로써, 포스포릴이미드염(2h-Et<sub>3</sub>N·H)이 얻어졌다.
- [0316] [원료 포스포릴이미드염(2i-Et<sub>3</sub>N·H)의 합성]
- [0317] 트리플루오로메탄술폰아미드(도료화성공업품)를 탄산 에틸메틸 용매 중에서, 트리에틸아민의 존재 하, 사전에 합성한 클로로인산 디메틸과 반응시켰다. 부생한 트리에틸아민염산염을 여과로 제거한 후에, 탄산 에틸메틸/염화메틸렌계로 재결정 정제함으로써, 포스포릴이미드염(2i-Et<sub>3</sub>N·H)이 얻어졌다.
- [0318] [원료 포스포릴이미드염(2j-Et<sub>3</sub>N·H)의 합성]
- [0319] 사전에 합성한 설과민산 클로라이드와 헥사플루오로이소프로판올을 반응시킴으로써 설과민산 헥사플루오로이소프로필에스테르가 얻어졌다. 여기에서 얻어진 설과민산 헥사플루오로이소프로필에스테르를 탄산 에틸메틸 용매 중에서, 트리에틸아민의 존재 하, 사전에 합성한 클로로인산 디메틸과 반응시켰다. 부생한 트리에틸아민염산염을 여과로 제거한 후에, 탄산 에틸메틸/염화메틸렌계로 재결정 정제함으로써, 포스포릴이미드염(2j-Et<sub>3</sub>N·H)이

얻어졌다.

[0320] [원료 포스포릴이미드염(2k-Et3N·H)의 합성]

[0321] 사전에 합성한 옥시2불화염화인과 헥사메틸디실라잔을 반응시킴으로써, N-트리메틸실릴디플루오로인산 아마이드가 얻어졌다. 이 N-트리메틸실릴디플루오로인산 아마이드를 탄산 에틸메틸 용매 중에서, 트리에틸아민의 존재 하, 사전에 합성한 클로로인산 디메틸과 반응시켰다. 부생한 트리에틸아민염산염을 여과로 제거한 후에, 탄산 에틸메틸/염화메틸렌계로 재결정 정제함으로써, 포스포릴이미드염(2k-Et3N·H)이 얻어졌다.

[0322] [원료 포스포릴이미드염(2l-Et3N·H)의 합성]

[0323] 사전에 합성한 옥시2불화염화인(2당량)과 헥사메틸디실라잔을, 트리에틸아민의 존재 하에서 반응시켰다. 부생한 트리에틸아민염산염을 여과로 제거한 후에, 탄산 에틸메틸/염화메틸렌계로 재결정 정제함으로써, 포스포릴이미드염(2l-Et3N·H)이 얻어졌다.

[0324] 카운터 카티온이 Et3N·H 이외의 것은, 반응에 사용하는 3급 유기염기를 트리에틸아민으로부터 트리-n-부틸아민, 피리딘, 테트라메틸에틸렌디아민, 2,2'-비피리딘으로 각각 변경하는 것으로 합성하였다.

[0325] [이온 교환 수지의 전처리]

[0326] 다우케미컬제 강산성 양이온 교환 수지 252(이후, 단지 「이온 교환 수지」라고 기재한다)를 500g 측정하여, 0.1 규정의 수산화리튬 수용액(2.5kg)에 침지시켜, 30℃에서 12시간 교반을 행하였다. 여과로 이온 교환 수지를 회수하고, 세정액의 pH가 8 이하가 될 때까지 순수로 충분히 세정하였다. 그 후, 24시간의 감압 건조(120℃, 1.3kPa)로 수분을 제거하였다.

[0327] [참고예 1-1]

[0328] 특허문헌 6에 기재된 방법을 참고로 하여, 술폰일이미드염(3x-Et3N·H)(5.6g, 20.0mmol)을 물 22.6g에 용해시키고, 거기에 30.0g의 전처리가 끝난 상기 이온 교환 수지를 추가하여, 30℃에서 6시간 교반을 행하였다. 여과로 이온 교환 수지를 제거한 후에, 아세트산 부틸(20.0g)로 추출을 2회 행하고, 그 회수한 유기층을 혼합하고, 감압 농축으로 아세트산 부틸과 물을 증류 제거하였다. 얻어진 고체를 F-NMR로 분석하면 술폰일이미드 아니온(3x)만을 확인할 수 있으며, 이온 크로마토그래피로 카티온의 비율을 구한 바, Li/Et3N·H의 비율은 99.0이었다. 그 결과, 다음 식을 따라서, 산출한 술폰일이미드염(3x-Li)으로의 이온 교환 수율은 99%였다.

[0329] 다음 식의 「아니온 순도(%)」란 F-NMR 또는, P-NMR 측정에 의해 구해지는 목적의 이미드염의 순도(아니온 성분과 같다)이며, 「카티온 순도(%)」란 이온 크로마토그래피로부터 구해지는, 목적의 카티온(여기서는 리튬)의 순도이다.

[0330] 이온 교환 수율(%)=아니온 순도(%)×카티온 순도(%)

[0331] [참고예 1-2]

[0332] 술폰일이미드염(3y-Et3N·H)(7.6g, 20.0mmol)을 물(30.6g)에 용해시키고, 거기에 30.0g의 전처리가 끝난 상기 이온 교환 수지를 첨가하여, 30℃에서 6시간 교반을 행하였다. 여과로 이온 교환 수지를 제거한 후에, 아세트산 부틸(20.0g)로 추출을 2회 행하고, 그 회수한 유기층을 혼합하고, 감압 농축으로 아세트산 부틸과 물을 증류 제거하였다. 얻어진 고체를 F-NMR과 이온 크로마토그래피로 분석하는 것으로 구해진 술폰일이미드염(3y-Li)으로의 이온 교환 수율은 99%였다.

[0333] [비교예 1-1]

[0334] 포스포릴이미드염(2a-Et3N·H)(6.7g, 20.0mmol)을 물(26.7g)에 용해시키고, 거기에 30.0g의 전처리가 끝난 상기 이온 교환 수지(2.0당량)를 추가하여, 30℃에서 6시간 교반을 행하였다. 여과로 이온 교환 수지를 제거한 후에, 아세트산 부틸(20.0g)로 추출을 2회 행하고, 그 회수한 유기층을 혼합하고, 감압 농축으로 아세트산 부틸과 물을 증류 제거하였다. 얻어진 고체를 F-NMR로 분석한 바, 포스포릴이미드 아니온(1a)의 순도는 5%였다. 따라서, 이온 크로마토그래피로 카티온의 분석을 할 것까지도 없이, 포스포릴이미드염(1a-Li)으로의 이온 교환 수율은 5% 미만인 것을 알았다.

[0335] [비교예 1-2]

[0336] 포스포릴이미드염(2a-Et3N·H)(6.7g, 20.0mmol)을 탄산 에틸메틸(수분 1.0질량% 품(品), 26.7g:포스포릴이미드염(2a-Et3N·H)의 투입 농도가 20질량%가 되는 양)에 용해시키고, 거기에 30.0g의 전처리가 끝난 상기 이온 교

환 수지(2.0당량)를 추가하여, 30℃에서 6시간 교반을 행하였다. 여과로 이온 교환 수지를 제거한 후에, 얻어진 액체를 F-NMR과 이온 크로마토그래피로 분석하는 것으로 구해진 포스포릴이미드염(1a-Li)으로의 이온 교환 수율은 37%였다.

- [0337] [비교예 1-3]
- [0338] 비교예 1-2의 순서로, 사용하는 탄산 에틸메틸을 함유 수분이 0.7질량%의 것으로 변경하여 실시한 결과, 포스포릴이미드염(1a-Li)으로의 이온 교환 수율은 45%였다.
- [0339] [실시예 1-1]
- [0340] 비교예 1-2의 순서로, 사용하는 탄산 에틸메틸을 함유 수분이 0.1질량%의 것으로 변경하여 실시한 결과, 포스포릴이미드염(1a-Li)으로의 이온 교환 수율은 90%였다.
- [0341] [실시예 1-2]
- [0342] 비교예 1-2의 순서로, 사용하는 탄산 에틸메틸을 함유 수분이 0.02질량%의 것으로 변경하여 실시한 결과, 포스포릴이미드염(1a-Li)으로의 이온 교환 수율은 99%였다.
- [0343] [비교예 1-4]
- [0344] 비교예 1-1의 순서로, 사용하는 원료를 (2I-Et3N·H)로 변경하여 행한 결과, 포스포릴이미드염(1I-Li)으로의 이온 교환 수율은 5% 미만이었다.
- [0345] [비교예 1-5]
- [0346] 비교예 1-2의 순서로, 사용하는 원료를 (2I-Et3N·H)로 변경하여 행한 결과, 포스포릴이미드염(1I-Li)으로의 이온 교환 수율은 30%였다.
- [0347] [비교예 1-6]
- [0348] 비교예 1-3의 순서로, 사용하는 원료를 (2I-Et3N·H)로 변경하여 행한 결과, 포스포릴이미드염(1I-Li)으로의 이온 교환 수율은 38%였다.
- [0349] [실시예 1-3]
- [0350] 실시예 1-1의 순서로, 사용하는 원료를 (2I-Et3N·H)로 변경하여 행한 결과, 포스포릴이미드염(1I-Li)으로의 이온 교환 수율은 86%였다.
- [0351] [실시예 1-4]
- [0352] 실시예 1-2의 순서로, 사용하는 원료를 (2I-Et3N·H)로 변경하여 행한 결과, 포스포릴이미드염(1I-Li)으로의 이온 교환 수율은 98%였다.
- [0353] 이상의 결과를 이하의 표 2에 정리하였다.

표 2

		아니온 A 또는 A'	카운터 카티온		용매 중 수분량 [질량%]	이온 교환 수율 [%]
			원료	생성물		
참고예	1-1	x	Et3N · H	Li	100	99
참고예	1-2	y	#	#	100	99
비교예	1-1	a	#	#	100	<5
비교예	1-2	#	#	#	1.0	37
비교예	1-3	#	#	#	0.7	45
실시에	1-1	#	#	#	0.1	90
실시에	1-2	#	#	#	0.02	99
비교예	1-4	l	#	#	100	<5
비교예	1-5	#	#	#	1.0	30
비교예	1-6	#	#	#	0.7	38
실시에	1-3	#	#	#	0.1	86
실시에	1-4	#	#	#	0.02	98

[0354]

[0355]

이상의 결과를 고찰한다. 참고예 1-1 및 1-2의 결과가 나타내는 바와 같이, 술포닐이미드염은 수용액계에서 정량적으로 이온 교환이 완료되어 있지만, 포스포릴이미드염을 동일한 조건로 처리한 바, 목적물은 거의 얻어지지 않았다(비교예 1-1 및 1-4). 이는, 이온 교환 처리의 공정 중에서 포스포릴이미드염이 분해되었기 때문이다. 그래서, 수분을 1.0질량%까지 크게 저감시킨 조건으로 행한 바(비교예 1-2 및 1-5), 확실히 이온 교환 수율의 향상은 보여졌지만, 각각, 37, 30%로 불충분한 값이었다. 또한, 수분을 0.7질량%까지 더욱 저감시킨 조건으로 행한 바(비교예 1-3 및 1-6), 확실히 이온 교환 수율의 추가적인 향상은 보여졌지만, 각각, 45 및 38%로 역시 불충분한 값이었다.

[0356]

한편, 수분을 0.1질량%까지 저감시켜서 이온 교환 처리를 행하면(실시에 1-1 및 1-3), 이온 교환 수율이, 각각, 90, 86%로 대폭 향상하였다. 또한, 수분을 0.02질량%까지 저감시켜서 이온 교환 처리를 행하면(실시에 1-2 및 1-4), 이온 교환 수율을, 각각, 99, 98%로 더욱 향상할 수 있는 것이 확인되었다.

[0357]

이상과 같이, 이온 교환 수지를 사용한 이온 교환을 효율적으로 실시 가능한 조건을 발견할 수 있었지만, 이온 교환 수지는 사전에 전처리가 필요한데다가, 부피 밀도가 낮기 때문에 대단히 부피가 커져, 반응 용기의 이용 효율이 낮다고 하는 결점이 있다. 또한, 비교적 고가인 점에서도, 이온 교환 수지의 사용을 대신하는 이온 교환법이 요구되고 있으며, 본 실시예에 있어서, 후술하는 바와 같이 금속염을 이용한 염 교환법의 검토도 아울러 행했다. 또한, 반응 용매 이외의 수분의 영향을 제외하기 위하여, 이온 교환에 이용하는 금속염(염화리튬, 염화나트륨)은 150℃에서 24시간 감압 건조시킨 것을 사용하였다.

[0358]

[비교예 2-1]

[0359]

포스포릴이미드염(2a-Et3N·H)(6.7g, 20.0mmol)을 탄산 에틸메틸(수분 1.0질량% 품, 26.7g:포스포릴이미드염(2a-Et3N·H)의 투입 농도가 20질량%가 되는 양)에 용해시키고, 거기에 금속염으로서 염화리튬(1.0g, 24.0mmol, 1.2당량)을 추가하여, 30℃에서 12시간 교반을 행하였다. 여과로 과잉의 염화리튬과 부생한 트리에틸아민염산염을 제거한 후에, 얻어진 액체를 F-NMR과 이온 크로마토그래피로 분석하는 것으로 구해진 포스포릴이미드염(1a-Li)으로의 이온 교환 수율은 29%였다. 결과를 표 3에 나타낸다.

[0360]

[비교예 2-2~2-8][실시에 2-1~2-32]

[0361]

원료의 카운터 카티온을 트리에틸아민이 프로톤화된 3급 암모늄으로 고정한 다음, 아니온 A를 a~l로, 이온 교환을 위한 금속염을 염화리튬 또는 염화나트륨으로, 탄산 에틸메틸 중의 수분량을 1.0, 0.7, 0.1, 0.02, 0.005, 또는 0.002질량%로 다양하게 변경하여, 비교예 2-1의 순서로 이온 교환 처리를 행하였다. 그들의 결과를 표 3에 나타낸다.

표 3

		아니온 A	카운터 카티온		용매 중 수분량 [질량%]	이온 교환 수율 [%]
			원료	생성물		
비교예	2-1	a	Et3N·H	Li	1.0	29
비교예	2-2	∥	∥	∥	0.7	35
실시예	2-1	∥	∥	∥	0.1	88
실시예	2-2	∥	∥	∥	0.02	97
실시예	2-3	∥	∥	∥	0.005	98
실시예	2-4	∥	∥	∥	0.0002	96
비교예	2-3	∥	∥	Na	1.0	33
비교예	2-4	∥	∥	∥	0.7	42
실시예	2-5	∥	∥	∥	0.1	87
실시예	2-6	∥	∥	∥	0.02	96
실시예	2-7	∥	∥	∥	0.005	94
실시예	2-8	∥	∥	∥	0.0002	90
실시예	2-9	b	∥	Li	0.1	90
실시예	2-10	∥	∥	∥	0.02	96
실시예	2-11	c	∥	∥	0.1	87
실시예	2-12	∥	∥	∥	0.02	97
실시예	2-13	d	∥	∥	0.1	84
실시예	2-14	∥	∥	∥	0.02	95
실시예	2-15	e	∥	∥	0.1	86
실시예	2-16	∥	∥	∥	0.02	98
실시예	2-17	f	∥	∥	0.1	82
실시예	2-18	∥	∥	∥	0.02	99
실시예	2-19	g	∥	∥	0.1	85
실시예	2-20	∥	∥	∥	0.02	98
실시예	2-21	h	∥	∥	0.1	85
실시예	2-22	∥	∥	∥	0.02	97
실시예	2-23	i	∥	∥	0.1	87
실시예	2-24	∥	∥	∥	0.02	95
실시예	2-25	j	∥	∥	0.1	83
실시예	2-26	∥	∥	∥	0.02	94
실시예	2-27	k	∥	∥	0.1	85
실시예	2-28	∥	∥	∥	0.02	96
비교예	2-5	l	∥	∥	1.0	25
비교예	2-6	∥	∥	∥	0.7	32
실시예	2-29	∥	∥	∥	0.1	82
실시예	2-30	∥	∥	∥	0.02	95
비교예	2-7	∥	∥	Na	1.0	29
비교예	2-8	∥	∥	∥	0.7	36
실시예	2-31	∥	∥	∥	0.1	87
실시예	2-32	∥	∥	∥	0.02	96

[0362]

[0363]

[비교예 3-1]

[0364]

포스포릴이미드염(2a-Bu3N·H)(8.4g, 20.0mmol)을 탄산 에틸메틸(수분 1.0질량% 품, 33.5g:포스포릴이미드염(2a-Bu3N·H)의 투입 농도가 20질량%가 되는 양)에 용해시키고, 거기에 금속염으로서 염화리튬(1.0g, 24.0mmol, 1.2당량)을 추가하여, 30℃에서 12시간 교반을 행하였다. 여과로 과잉의 염화리튬과 부생한 트리에틸아민염산을 제거한 후에, 얻어진 액체를 F-NMR과 이온 크로마토그래피로 분석하는 것으로 구해진 포스포릴이미드염(1a-Li)으로의 이온 교환 수율은 30%였다. 결과를 표 4에 나타낸다. 또한, Bu3N·H는 트리-n-부틸아민에 프로톤이 추가된 3급 암모늄 카티온을 의미한다.

[0365]

[비교예 3-2][실시예 3-1~3-10]

- [0366] 원료의 카티온을 트리-n-부틸아민이 프로톤화된 3급 암모늄으로 고정한 다음, 아니온 A를 a, d, 또는 l로, 이온 교환을 위한 금속염을 염화리튬 또는 염화나트륨으로, 탄산 에틸메틸 중의 수분량을 0.7, 0.1 또는 0.02질량%로 다양하게 변경하여, 비교예 3-1의 순서로 이온 교환 처리를 행하였다. 그들의 결과를 표 4에 나타낸다.
- [0367] [비교예 4-1]
- [0368] 포스포릴이미드염(2a-Py·H)(6.2g, 20.0mmol)을 탄산 에틸메틸(수분 1.0질량% 품, 25.0g:포스포릴이미드염(2a-Py·H)의 투입 농도가 20질량%가 되는 양)에 용해시키고, 거기에 금속염으로서 염화리튬(1.0g, 24.0mmol, 1.2당량)을 추가하여, 30℃에서 12시간 교반을 행하였다. 내부 온도를 0℃로 냉각하고 나서 여과로 과잉의 염화리튬과 부생한 피리딘염산염을 제거한 후에, 얻어진 액체를 F-NMR과 이온 크로마토그래피로 분석하는 것으로 구해진 포스포릴이미드염(1a-Li)으로의 이온 교환 수율은 29%였다. 결과를 표 4에 나타낸다. 또한, Py·H는 피리딘에 프로톤이 부가된 3급 암모늄 카티온을 의미한다.
- [0369] [비교예 4-2][실시예 4-1~4-10]
- [0370] 원료의 카티온을 피리딘이 프로톤화된 3급 암모늄으로 고정한 다음, 아니온 A를 a, f, 또는 l로, 이온 교환을 위한 금속염을 염화리튬 또는 염화나트륨으로, 탄산 에틸메틸 중의 수분량을 0.7, 0.1 또는 0.02질량%로 다양하게 변경하여, 비교예 4-1의 순서로 이온 교환 처리를 행하였다. 그들의 결과를 표 4에 나타낸다.
- [0371] [비교예 5-1]
- [0372] 포스포릴이미드염(2a-0.5 TMEDA·2H)(5.8g, 20.0mmol)을 탄산 에틸메틸(수분 1.0질량% 품, 23.3g:포스포릴이미드염(2a-0.5 TMEDA·2H)의 투입 농도가 20질량%가 되는 양)에 용해시키고, 거기에 금속염으로서 염화리튬(1.0g, 24.0mmol, 1.2당량)을 추가하여, 30℃에서 12시간 교반을 행하였다. 여과로 과잉의 염화리튬과 부생한 테트라메틸에틸렌디아민염산염을 제거한 후에, 얻어진 액체를 F-NMR과 이온 크로마토그래피로 분석하는 것으로 구해진 포스포릴이미드염(1a-Li)으로의 이온 교환 수율은 25%였다. 결과를 표 5에 나타낸다. 또한, TMEDA·2H는 테트라메틸에틸렌디아민에 프로톤이 2당량 부가한 3급 암모늄 카티온을 의미한다.
- [0373] [비교예 5-2][실시예 5-1~5-10]
- [0374] 원료의 카티온을 테트라메틸에틸렌디아민이 프로톤화된 3급 암모늄으로 고정한 다음, 아니온 A를 a, h, 또는 l로, 이온 교환을 위한 금속염을 염화리튬 또는 염화나트륨으로, 탄산 에틸메틸 중의 수분량을 0.7, 0.1 또는 0.02질량%로 다양하게 변경하여, 비교예 5-1의 순서로 이온 교환 처리를 행하였다. 그들의 결과를 표 5에 나타낸다.
- [0375] [비교예 6-1]
- [0376] 포스포릴이미드염(2a-Bipy·H)(7.8g, 20.0mmol)을 탄산 에틸메틸(수분 1.0질량% 품, 31.1g:포스포릴이미드염(2a-Bipy·H)의 투입 농도가 20질량%가 되는 양)에 용해시키고, 거기에 금속염으로서 염화리튬(1.0g, 24.0mmol, 1.2당량)을 추가하여, 30℃에서 12시간 교반을 행하였다. 여과로 과잉의 염화리튬과 부생한 2,2'-비피리딘염산염을 제거한 후에, 얻어진 액체를 F-NMR과 이온 크로마토그래피로 분석하는 것으로 구해진 포스포릴이미드염(1a-Li)으로의 이온 교환 수율은 26%였다. 결과를 표 5에 나타낸다. 또한, Bipy·H는 2,2'-비피리딘에 프로톤이 부가된 3급 암모늄 카티온을 의미한다.
- [0377] [비교예 6-2][실시예 6-1~6-10]
- [0378] 원료의 카티온을 2,2'-비피리딘이 프로톤화된 3급 암모늄으로 고정한 다음, 아니온 A를 a, j, 또는 l로, 이온 교환을 위한 금속염을 염화리튬 또는 염화나트륨으로, 탄산 에틸메틸 중의 수분량을 0.7, 0.1 또는 0.02질량%로 다양하게 변경하여, 비교예 6-1의 순서로 이온 교환 처리를 행하였다. 그들의 결과를 표 5에 나타낸다.

표 4

		아니온 A	카운터 카티온		용매 중 수분량 [질량%]	이온 교환 수율 [%]
			원료	생성물		
비교예	3-1	a	Bu <sup>3</sup> N · H	Li	1.0	30
비교예	3-2	"	"	"	0.7	41
실시예	3-1	"	"	"	0.1	90
실시예	3-2	"	"	"	0.02	97
실시예	3-3	"	"	Na	0.1	88
실시예	3-4	"	"	"	0.02	96
실시예	3-5	d	"	Li	0.1	88
실시예	3-6	"	"	"	0.02	98
실시예	3-7	l	"	"	0.1	86
실시예	3-8	"	"	"	0.02	96
실시예	3-9	"	"	Na	0.1	83
실시예	3-10	"	"	"	0.02	95
비교예	4-1	a	Py · H	Li	1.0	29
비교예	4-2	"	"	"	0.7	42
실시예	4-1	"	"	"	0.1	81
실시예	4-2	"	"	"	0.02	89
실시예	4-3	"	"	Na	0.1	79
실시예	4-4	"	"	"	0.02	84
실시예	4-5	f	"	Li	0.1	82
실시예	4-6	"	"	"	0.02	91
실시예	4-7	l	"	"	0.1	77
실시예	4-8	"	"	"	0.02	90
실시예	4-9	"	"	Na	0.1	83
실시예	4-10	"	"	"	0.02	92

[0379]

표 5

		아니온 A	카운터 카티온		용매 중 수분량 [질량%]	이온 교환 수율 [%]
			원료	생성물		
비교예	5-1	a	TMEDA·2H	Li	1.0	25
비교예	5-2	#	#	#	0.7	33
실시예	5-1	#	#	#	0.1	89
실시예	5-2	#	#	#	0.02	98
실시예	5-3	#	#	Na	0.1	83
실시예	5-4	#	#	#	0.02	95
실시예	5-5	h	#	Li	0.1	83
실시예	5-6	#	#	#	0.02	97
실시예	5-7	l	#	#	0.1	82
실시예	5-8	#	#	#	0.02	95
실시예	5-9	#	#	Na	0.1	80
실시예	5-10	#	#	#	0.02	90
비교예	6-1	a	Bipy·H	Li	1.0	26
비교예	6-2	#	#	#	0.7	37
실시예	6-1	#	#	#	0.1	79
실시예	6-2	#	#	#	0.02	88
실시예	6-3	#	#	Na	0.1	74
실시예	6-4	#	#	#	0.02	83
실시예	6-5	j	#	Li	0.1	80
실시예	6-6	#	#	#	0.02	88
실시예	6-7	l	#	#	0.1	77
실시예	6-8	#	#	#	0.02	89
실시예	6-9	#	#	Na	0.1	84
실시예	6-10	#	#	#	0.02	93

[0380]

[0381]

아니온 A를 a, 원료의 카티온을 Et3N·H, 생성물의 카티온을 리튬으로 고정하고, 용매의 수분의 영향을 비교하였다. 그 결과, 용매의 수분이 1.0질량%의 경우에는 이온 교환 수율이 29%(비교예 2-1), 용매의 수분이 0.7질량%의 경우에는 이온 교환 수율이 35%(비교예 2-2)로 낮은 값이었던 것에 비해서, 용매의 수분을 0.1질량%로 제한한 바, 88%까지 크게 향상했다(실시예 2-1). 용매의 수분을 0.02질량%로 하는 것이어도 이온 교환 수율의 추가적인 향상을 확인할 수 있었다(실시예 2-2). 그래서, 추가로 용매의 수분을 저감시킨 계(0.005, 0.0002질량%)에서도 확인을 행했지만, 용매 수분 0.005질량%에서는 약간의 효과를 확인할 수 있었지만(실시예 2-3), 용매 수분 0.0002질량%에서는 반대로 이온 교환 수율이 약간 저하되는 결과가 되었다(실시예 2-4).

[0382]

이온 교환용의 금속염으로서 사용한 염화리튬은, 메탄올, 디메틸포름아미드, 디메틸술폭시드 이외의 유기 용매에의 용해도가 지극히 작으며, 본 실시예에 있어서 반응 용매로서 사용한 탄산 에틸메틸도 마찬가지로, 염화리튬을 거의 용해시키지 않는다. 이 때문에, 용매 중에 포함되는 수분이 금속염(여기서는 염화리튬)을 용해시켜서 이온 교환 반응을 진행시키고 있다고 생각된다. 그 결과, 용매 중에 포함되는 수분이 0.0002질량%에서는 이온 교환 반응을 진행시키는 효과가, 0.005질량% 및 0.02질량%에 비하여 약간 약하다고 추측된다. 이 결과로부터, 용매 중에 포함되는 수분이 단순히 적으면 괜찮은 것이 아닌, 뜻밖에도, 완전하게 수분을 제거한 용매(예를 들면, 수분 0.0001질량% 미만)보다도, 약간이지만 수분을 포함하는(예를 들면, 용매 중의 수분량이 0.0001~0.03 질량% 정도) 쪽이, 이온 교환 수율의 관점에서 보다 바람직한 것이 확인되었다.

[0383]

아니온 A를 a, 원료의 카티온을 Et3N·H, 생성물의 카티온을 나트륨으로 고정한 실험에 있어서도, 용매 중의 수분을 1.0질량% 및 0.7질량%로부터 0.1, 0.02질량%로 저감시키는 것으로 대폭적인 이온 교환 수율의 향상을 확인할 수 있었다(비교예 2-3 및 2-4와, 실시예 2-5 및 2-6의 비교). 그러나, 용매의 수분을 0.005질량% 및 0.0002질량%로 저감시킨 바, 0.02질량%의 결과와 비교하여 이온 교환 수율의 약간의 저하가 보여졌다(실시예 2-7 및 2-8). 이는, 이온 교환용의 금속염으로서 사용한 염화나트륨의 용매에의 용해도가 상기 서술의 염화리튬보다 더욱 낮아, 용매 중의 미량 수분(예를 들면, 용매 중의 수분량이 0.001~0.05질량% 정도)에 의한 이온 교환 반응의 가속 효과가 보다 컸기 때문이라고 생각된다.

- [0384] 원료의 카티온을 Et3N·H, 생성물의 카티온을 리튬으로 고정하고, 아니온 A를 b~l로 변화시킨 계에서의 실험에 있어서도, 용매 중의 수분을 0.1질량%나 0.02질량%로 제한하는 것으로, 82~99%와 같은 높은 이온 교환 수율로 목적의 생성물이 얻어졌다(실시예 2-9~2-30). 또한, 아니온 A가 l의 경우(실시예 2-31 및 2-32), 아니온 A가 a의 경우(실시예 2-5 및 2-6)와 마찬가지로, 나트륨 카티온으로의 교환 반응에 있어서도 높은 이온 교환 수율로 목적물이 얻어졌다.
- [0385] 아니온 A에 a, d 또는 l을 이용하고, Bu3N·H로부터 리튬 또는 나트륨으로의 카티온 교환을 검토한 실험에 있어서도, 용매 중의 수분을 0.1질량%나 0.02질량%로 제한하는 것으로, 83~98%와 같은 높은 이온 교환 수율로 목적의 생성물이 얻어졌다(실시예 3-1~3-10).
- [0386] 아니온 A에 a, f 또는 l을 이용하고, Py·H로부터 리튬 또는 나트륨으로의 카티온 교환을 검토한 실험에 있어서도, 용매 중의 수분을 0.1질량%나 0.02질량%로 제한하는 것으로, 77~92%와 같은 높은 이온 교환 수율로 목적의 생성물이 얻어졌다(실시예 4-1~4-10).
- [0387] 아니온 A에 a, h 또는 l을 이용하고, TMEDA·2H로부터 리튬 또는 나트륨으로의 카티온 교환을 검토한 실험에 있어서도, 용매 중의 수분을 0.1질량%나 0.02질량%로 제한하는 것으로, 80~98%와 같은 높은 이온 교환 수율로 목적의 생성물이 얻어졌다(실시예 5-1~5-10).
- [0388] 아니온 A에 a, j 또는 l을 이용하고, Bipy·H로부터 리튬 또는 나트륨으로의 카티온 교환을 검토한 실험에 있어서도, 용매 중의 수분을 0.1질량%나 0.02질량%로 제한하는 것으로, 74~93%와 같은 높은 이온 교환 수율로 목적의 생성물이 얻어졌다(실시예 6-1~6-10).
- [0389] 같은 아니온 A를 이용하였을 경우, 어느 원료 카티온에 있어서도, 용매 중의 수분을 1.0질량%로부터, 0.1질량% 이하로 억제하는 것으로 대폭적인 이온 교환 수율의 향상이 마찬가지로 보여졌다.
- [0390] 또한, 원료인 카티온의 3급 암모늄염의 종류에 따라, 생성물인 리튬염 또는 나트륨염으로의 이온 교환 수율이 약간 다른 결과가 되었다. 편차는 있지만, 대체로, 카티온이 Et3N·H, Bu3N·H, TMEDA·2H인 원료를 이용하였을 경우, 카티온이 Py·H나 Bipy·H인 원료를 이용하였을 경우보다도 이온 교환 수율이 5~10% 정도 향상되는 경향이 확인되었다. 따라서, 이온 교환 수율의 관점에서, 상기 M<sup>2</sup>는, Py·H나 Bipy·H와 같은 복소환식 3급 아민에 프로톤이 부가된 것보다도, Et3N·H, Bu3N·H, TMEDA·2H 등의 지방족 3급 아민에 프로톤이 부가된 것 쪽이 바람직하다.
- [0391] 다음으로, 탄산 에스테르계 용매인 탄산 에틸메틸로 바뀌서, 에테르계의 테트라히드로푸란 및 에스테르계인 프로피온산 에틸을, 각각 반응 용매에 사용하여 마찬가지로의 실험을 행하였다. 그 실시예를 이하에 나타낸다.
- [0392] [실시예 7-1]
- [0393] 포스포릴이미드염(2a-Et3N·H)(6.7g, 20.0mmol)을 테트라히드로푸란(수분 0.1질량% 품, 26.7g:포스포릴이미드염(2a-Et3N·H)의 투입 농도가 20질량%가 되는 양)에 용해시키고, 거기에 금속염으로서 염화리튬(1.0g, 24.0mmol, 1.2당량)을 추가하여, 30℃에서 12시간 교반을 행하였다. 내부 온도를 0℃로 냉각하고 나서 여과로 과잉의 염화리튬과 부생한 트리에틸아민염산염을 제거한 후에, 얻어진 액체를 F-NMR과 이온 크로마토그래피로 분석하는 것으로 구해진 포스포릴이미드염(1a-Li)으로의 이온 교환 수율은 86%였다. 결과를 표 6에 나타낸다. 또한, 표 6 중의 THF란 테트라히드로푸란을 의미한다.
- [0394] [실시예 7-2, 7-3]
- [0395] 아니온 A를 b 또는 l로 변경한 것 이외에는 실시예 7-1과 동일한 순서로 이온 교환 처리를 행하였다. 그들의 결과를 표 6에 나타낸다.
- [0396] [실시예 7-4]
- [0397] 포스포릴이미드염(2a-Bu3N·H)(8.4g, 20.0mmol)을 테트라히드로푸란(수분 0.1질량% 품, 33.5g:포스포릴이미드염(2a-Bu3N·H)의 투입 농도가 20질량%가 되는 양)에 용해시키고, 거기에 금속염으로서 염화리튬(1.0g, 24.0mmol, 1.2당량)을 추가하여, 30℃에서 12시간 교반을 행하였다. 내부 온도를 0℃로 냉각하고 나서 여과로 과잉의 염화리튬과 부생한 트리부틸아민염산염을 제거한 후에, 얻어진 액체를 F-NMR과 이온 크로마토그래피로 분석하는 것으로 구해진 포스포릴이미드염(1a-Li)으로의 이온 교환 수율은 87%였다. 결과를 표 6에 나타낸다.
- [0398] [실시예 7-5 및 7-6]

[0399] 아니온 A를 f 또는 l로 변경한 것 이외에는 실시예 7-4와 동일한 순서로 이온 교환 처리를 행하였다. 그들의 결과를 표 6에 나타낸다.

[0400] [실시예 7-7]

[0401] 포스포릴이미드염(2a-0.5 TMEDA·2H)(5.8g, 20.0mmol)을 테트라히드로푸란(THF)(수분 0.1질량% 품, 23.3g:포스포릴이미드염(2a-0.5 TMEDA·2H)의 투입 농도가 20질량%가 되는 양)에 용해시키고, 거기에 금속염으로서 염화리튬(1.0g, 24.0mmol, 1.2당량)을 추가하여, 30℃에서 12시간 교반을 행하였다. 내부 온도를 0℃로 생각하고 나서 여과로 과잉의 염화리튬과 부생한 테트라메틸에틸렌디아민염산염을 제거한 후에, 얻어진 액체를 F-NMR과 이온 크로마토그래피로 분석하는 것으로 구해진 포스포릴이미드염(1a-Li)으로의 이온 교환 수율은 88%였다. 결과를 표 6에 나타낸다.

[0402] [실시예 7-8, 7-9]

[0403] 아니온 A를 h 또는 l로 변경한 것 이외에는 실시예 7-7과 동일한 순서로 이온 교환 처리를 행하였다. 그들의 결과를 표 6에 나타낸다.

[0404] [실시예 8-1~8-9]

[0405] 용매를 프로피온산 에틸(EP)로 변경하고, 실시예 8-2에서는 아니온 A를 d로 하고, 실시예 8-5에서는 아니온 A를 i로 하고, 실시예 8-8에서는 아니온 A를 j로 한 것 이외에는, 각각, 실시예 7-1~7-9와 동일한 순서로 이온 교환 처리를 행하였다. 그들의 결과를 표 6에 나타낸다.

표 6

	용매	아니온 A	카운터 카티온		용매 중 수분량 [질량%]	이온 교환 수율 [%]
			원료	생성물		
실시예 7-1	THF	a	Et3N·H	Li	0.1	86
실시예 7-2	"	b	"	"	"	86
실시예 7-3	"	l	"	"	"	82
실시예 7-4	"	a	Bu3N·H	"	"	87
실시예 7-5	"	f	"	"	"	83
실시예 7-6	"	l	"	"	"	83
실시예 7-7	"	a	TMEDA·2H	"	"	88
실시예 7-8	"	h	"	"	"	84
실시예 7-9	"	l	"	"	"	83
실시예 8-1	EP	a	Et3N·H	Li	0.1	90
실시예 8-2	"	d	"	"	"	93
실시예 8-3	"	l	"	"	"	82
실시예 8-4	"	a	Bu3N·H	"	"	92
실시예 8-5	"	i	"	"	"	88
실시예 8-6	"	l	"	"	"	88
실시예 8-7	"	a	TMEDA·2H	"	"	91
실시예 8-8	"	j	"	"	"	89
실시예 8-9	"	l	"	"	"	84

[0406]

[0407] 용매를 THF로 변경한 실시예 7-1~7-9에 있어서도, 당해 용매 중의 수분량을 0.3질량% 이하로 제한함으로써 모두 82~88%의 높은 이온 교환 수율로 목적물이 얻어졌다.

[0408] 마찬가지로, 용매를 EP로 변경한 실시예 8-1~8-9에 있어서도, 당해 용매 중의 수분량을 0.3질량% 이하로 제한함으로써 모두 82~93%의 높은 이온 교환 수율로 목적물이 얻어졌다.

[0409] [실시예 1-2-1]

[0410] 비수 용매로서 에틸렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트의 체적비 3:3:4의 혼합 용매를 이용하고, 당해 용매 중에 용질로서 LiPF<sub>6</sub>를 1.0mol/L의 농도가 되도록, 상기 포스포릴이미드염(1)로서 실시예 1-2로 얻어진 포스포릴이미드염(1a-Li)을 비수 용매와 용질과 포스포릴이미드염(1a-Li)의 총량에 대하여 1.0질량%의 농도가 되도록 용해하고, 비수 전해액 No. 1-2-1을 조제하였다. 상기의 조제는, 액온을 20~30℃의 범위로 유지

하면서 행하였다.

- [0411] 비수전해액 No. 1-2-1을 이용하여  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 를 정극 재료, 흑연을 부극 재료로서 이하의 순서로 비수 이차 전지를 제조하였다.
- [0412] 시험용 정극체는,  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 분말 90질량%에 바인더로서 5질량%의 폴리불화비닐리덴(이하 「PVDF」라고 기재한다), 도전재로서 아세틸렌블랙을 5질량% 혼합하고, 추가로 N-메틸피롤리돈을 첨가하여, 페이스트상으로 하였다. 이 페이스트를 알루미늄박 상에 도포하고, 건조시킴으로써 제조하였다.
- [0413] 시험용 부극체는, 흑연 분말 90질량%에, 바인더로서 10질량%의 PVDF를 혼합하고, 추가로 N-메틸피롤리돈을 첨가하여, 슬러리상으로 하였다. 이 슬러리를 구리박 상에 도포하고, 120℃로 12시간 건조시킴으로써 제조하였다.
- [0414] 폴리에틸렌제 세퍼레이터에 상기 전해액을 스며들게 하여 알루미늄 라미네이트 외장의 50mAh 비수 이차 전지를 조립하였다. 당해 비수 이차 전지는 양호한 전지 특성을 나타냈다.
- [0415] 상기 서술한 바와 같이, 카티온 교환의 공정에 있어서 양호한 이온 교환 수율이 얻어졌기 때문에, 당해 방법으로 얻어진 포스포릴이미드염(1a-Li)과, 용질을, 비수 용매 중에 용해하는, 비수전해액의 제조방법은, 종합적인 관점에서, 효율적인 제조방법이다.
- [0416] 또한, 상기 비수전해액의 제조방법을 경유하여, 정극과 부극과 당해 비수전해액을 구비하는 비수 이차 전지를 제조하는, 비수 이차 전지의 제조방법은, 종합적인 관점에서, 효율적인 제조방법이다.
- [0417] [실시예 2-3-1]
- [0418] 포스포릴이미드염(1)로서 실시예 2-3에서 얻어진 포스포릴이미드염(1a-Li)을 이용하는 것 이외에는 실시예 1-2-1과 마찬가지로의 순서로, 비수전해액(비수전해액 No. 2-3-1) 및 비수 이차 전지를 제조하고, 전지 특성을 평가한 바, 당해 비수 이차 전지는 양호한 전지 특성을 나타냈다.
- [0419] 상기 서술한 바와 같이, 카티온 교환의 공정에 있어서 양호한 이온 교환 수율이 얻어졌기 때문에, 당해 방법으로 얻어진 포스포릴이미드염(1a-Li)과, 용질을, 비수 용매 중에 용해하는, 비수전해액의 제조방법은, 종합적인 관점에서, 효율적인 제조방법이다.
- [0420] 또한, 상기 비수전해액의 제조방법을 경유하여, 정극과 부극과 당해 비수전해액을 구비하는 비수 이차 전지를 제조하는, 비수 이차 전지의 제조방법은, 종합적인 관점에서, 효율적인 제조방법이다.
- [0421] [실시예 2-22-1]
- [0422] 포스포릴이미드염(1)로서 실시예 2-22에서 얻어진 포스포릴이미드염(1h-Li)을 이용하는 것 이외에는 실시예 1-2-1과 마찬가지로의 순서로, 비수전해액(비수전해액 No. 2-22-1) 및 비수 이차 전지를 제조하고, 전지 특성을 평가한 바, 당해 비수 이차 전지는 양호한 전지 특성을 나타냈다.
- [0423] 상기 서술한 바와 같이, 카티온 교환의 공정에 있어서 양호한 이온 교환 수율이 얻어졌기 때문에, 당해 방법으로 얻어진 포스포릴이미드염(1h-Li)과, 용질을, 비수 용매 중에 용해하는, 비수전해액의 제조방법은, 종합적인 관점에서, 효율적인 제조방법이다.
- [0424] 또한, 상기 비수전해액의 제조방법을 경유하여, 정극과 부극과 당해 비수전해액을 구비하는 비수 이차 전지를 제조하는, 비수 이차 전지의 제조방법은, 종합적인 관점에서, 효율적인 제조방법이다.
- [0425] [원료 포스포릴이미드염(2h-Et3N·H-A)의 합성]
- [0426] 적하 깔때기를 구비한 글라스제 2L의 2구 플라스크에, 700mℓ의 에틸메틸카보네이트(EMC)과, 50.5g(500mmol)의 디플루오로인산 아미드( $\text{F}_2\text{P}(=\text{O})-\text{NH}_2$ )와, 62.2g(525mmol, 1.05몰 당량)의 플루오로술폰닐클로라이드( $\text{F}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{Cl}$ )를 첨가하여, 120회전/분의 회전 속도로 0.1시간 교반하여 혼합시켰다. 액온을 5℃ 이하로 유지하면서, 적하 깔때기로부터 트리에틸아민(101.2g, 1000mmol, 2.0몰 당량)을 2시간 걸쳐서 적하하고, 그 후, 내부 온도를 25℃까지 올려서 4시간 교반을 계속하였다. 얻어진 반응액을 NMR로 분석하면, 원료 디플루오로인산 아미드를 기준으로 하여 75%의 선택물로 카운터 카티온이 트리에틸아민의 암모늄인 포스포릴이미드염(2h-Et3N·H-A)이 얻어졌다. 또한, 상기 선택물은 하기와 같이 산출하였다.
- [0427] (선택물의 산출 순서에 대해서)

- [0428] 상기 서술한 바와 같이, 원료 디플루오로인산 아마이드와 원료 플루오로술폰닐클로라이드를 반응시켜서 P-NMR 측정을 행함으로써, 반응액 중에 존재하는, 목적물의 포스포릴이미드염(2h-Et3N·H-A)과, 잉여분의 디플루오로인산 아마이드와, 부생물인 인산 아마이드의 축합체나 분해물을 각각 정량할 수 있다. 그리고, 선택률은 하기의 식으로부터 산출하였다.
- [0429] 선택률(%)=반응액 중의(2h-Et3N·H-A)의 면적×100/(반응액 중의(2h-Et3N·H-A)의 면적+잉여분의 디플루오로인산 아마이드의 면적+부생물의 총 면적)
- [0430] 또한, 반응액의 P-NMR 측정으로 검출되는 인 성분은 모두 원료 디플루오로인산 아마이드 유래이기 때문에, 상기의 선택률은, 원료 디플루오로인산 아마이드를 기준으로 한 값이라고 환언할 수 있다.
- [0431] [실시예 2-22-1A]
- [0432] 상기에서 얻어진 원료 포스포릴이미드염(2h-Et3N·H-A)을 이용하는 것 이외에는 실시예 2-22와 마찬가지로의 순서로 이온 교환 처리를 행한 바 포스포릴이미드염(1h-Li)으로의 이온 교환 수율은 97%였다.
- [0433] [원료 포스포릴이미드염(2h-Et3N·H-B)의 합성]
- [0434] 적하 깔때기를 구비한 글라스제 2L의 2구 플라스크에, 500ml의 EMC와, 101.2g(1000mmol, 2.0몰 당량)의 트리에틸아민과, 62.2g(525mmol, 1.05몰 당량)의 플루오로술폰닐클로라이드(F-S(=O)<sub>2</sub>-Cl)를 추가하여, 120회전/분의 회전 속도로 0.1시간 교반하여 혼합시켰다. 액온을 5℃ 이하로 유지하면서, 적하 깔때기로부터 디플루오로인산 아마이드(F<sub>2</sub>P(=O)-NH<sub>2</sub>) 용액(디플루오로인산 아마이드 50.5g(500mmol)을, EMC 200ml로 희석한 것)을 2시간 걸쳐서 적하하고, 그 후, 내부 온도를 25℃까지 올려서 4시간 교반을 계속하였다. 얻어진 반응액을 NMR로 분석하면, 원료 디플루오로인산 아마이드를 기준으로 하여 73%의 선택률로 카운터 카티온이 트리에틸아민의 암모늄인 포스포릴이미드염(2h-Et3N·H-B)이 얻어졌다.
- [0435] [실시예 2-22-1B]
- [0436] 상기에서 얻어진 원료 포스포릴이미드염(2h-Et3N·H-B)을 이용하는 것 이외에는 실시예 2-22와 마찬가지로의 순서로 이온 교환 처리를 행한 바 포스포릴이미드염(1h-Li)으로의 이온 교환 수율은 97%였다.
- [0437] [원료 포스포릴이미드염(2h-Et3N·H-C)의 합성]
- [0438] 적하 깔때기를 구비한 글라스제 2L의 2구 플라스크에, 700ml의 EMC와, 101.2g(1000mmol, 2.0몰 당량)의 트리에틸아민과, 50.5g(500mmol)의 디플루오로인산 아마이드(F<sub>2</sub>P(=O)-NH<sub>2</sub>)를 추가하여, 120회전/분의 회전 속도로 0.1시간 교반하여 혼합시켰다. 액온을 5℃ 이하로 유지하면서, 62.2g(525mmol, 1.05몰 당량)의 플루오로술폰닐클로라이드(F-S(=O)<sub>2</sub>-Cl)를 2시간 걸쳐서 적하하고, 그 후, 내부 온도를 25℃까지 올려서 4시간 교반을 계속하였다. 얻어진 반응액을 NMR로 분석하면, 원료 디플루오로인산 아마이드를 기준으로 하여 40%의 선택률로 카운터 카티온이 트리에틸아민의 암모늄인 포스포릴이미드염(2h-Et3N·H-C)이 얻어졌다.
- [0439] [실시예 2-22-1C]
- [0440] 상기에서 얻어진 원료 포스포릴이미드염(2h-Et3N·H-C)을 이용하는 것 이외에는 실시예 2-22와 마찬가지로의 순서로 이온 교환 처리를 행한 바 포스포릴이미드염(1h-Li)으로의 이온 교환 수율은 97%였다.
- [0441] 실시예 2-22-1A~2-22-1C를 비교하면, 후공정인 카티온 교환의 공정에서는 모두 양호한 이온 교환 수율이 얻어졌지만, 전공정인 원료 포스포릴이미드염의 합성에 있어서, (2h-Et3N·H-C)의 합성 방법보다도, (2h-Et3N·H-A) 및 (2h-Et3N·H-B)의 합성 방법 쪽이, 원료 포스포릴이미드염의 제조에 있어서의 선택률이 우수하기 때문에, 종합적인 관점에서, 실시예 2-22-1C의 제조방법보다도, 실시예 2-22-1A 및 실시예 2-22-1B의 제조방법 쪽이 효율적이다.