

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7629527号
(P7629527)

(45)発行日 令和7年2月13日(2025.2.13)

(24)登録日 令和7年2月4日(2025.2.4)

(51)国際特許分類	F I		
C 0 1 B 21/093 (2006.01)	C 0 1 B	21/093	Z
H 0 1 G 11/60 (2013.01)	H 0 1 G	11/60	
H 0 1 G 11/62 (2013.01)	H 0 1 G	11/62	
H 0 1 M 10/052 (2010.01)	H 0 1 M	10/052	
H 0 1 M 10/0568(2010.01)	H 0 1 M	10/0568	

請求項の数 7 (全22頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2023-531737(P2023-531737)	(73)特許権者	000004628 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(86)(22)出願日	令和4年6月6日(2022.6.6)	(74)代理人	110001427 弁理士法人前田特許事務所
(86)国際出願番号	PCT/JP2022/022788	(72)発明者	渡部 遼 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社日本触媒内
(87)国際公開番号	WO2023/276568	(72)発明者	小島 貴之 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社日本触媒内
(87)国際公開日	令和5年1月5日(2023.1.5)	(72)発明者	大久保 知恵 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社日本触媒内
審査請求日	令和5年12月8日(2023.12.8)		
(31)優先権主張番号	特願2021-109039(P2021-109039)		
(32)優先日	令和3年6月30日(2021.6.30)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 スルホニルイミド水溶液の精製方法、非水電解液の製造方法及び電解質組成物の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式(1)で表されるスルホニルイミド化合物およびF S O₃ L iを含有するスルホニルイミド水溶液においてF S O₃ L iの含有量を低減するスルホニルイミド水溶液の精製方法であって、

前記スルホニルイミド水溶液を加熱処理する加熱工程を含み、

前記加熱工程では、前記スルホニルイミド水溶液を含む容器を60以上120以下に設定された熱媒体に晒すことによって前記スルホニルイミド水溶液を攪拌しながら加熱処理することを特徴とするスルホニルイミド水溶液の精製方法。

L i N (R S O₂) (F S O₂) (Rはフッ素原子、炭素数1~6のアルキル基又は炭素数1~6のフルオロアルキル基を示す。) (1)

【請求項2】

前記加熱工程において、30kPa以下で加熱処理する、請求項1に記載のスルホニルイミド水溶液の精製方法。

【請求項3】

前記加熱工程後におけるスルホニルイミド水溶液中のF S O₃ L i濃度が前記一般式(1)で表されるスルホニルイミド化合物に対して1500質量ppm以下である、請求項1又は2に記載のスルホニルイミド水溶液の精製方法。

【請求項4】

電解質として前記一般式(1)で表されるスルホニルイミド化合物及び電解液溶媒を

有する非水電解液を製造する方法であって、

前記請求項 1 又は 2 に記載の精製方法によって精製されたスルホニルイミド水溶液に前記電解液溶媒を加えて脱水する、非水電解液の製造方法。

【請求項 5】

前記電解液溶媒はカーボネート系溶媒である、請求項 4 に記載の非水電解液の製造方法。

【請求項 6】

前記非水電解液中の FSO_3Li 濃度が前記電解質に対して 100 質量 ppm 以下である、請求項 4 に記載の非水電解液の製造方法。

【請求項 7】

電解質として前記一般式 (1) で表されるスルホニルイミド化合物を含有する電解質組成物を製造する方法であって、

10

請求項 4 に記載の製造方法で得られた非水電解液から前記電解液溶媒を留去する工程を含み、

前記電解質組成物中の FSO_3Li 濃度が前記電解質に対して 100 質量 ppm 以下である、電解質組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、スルホニルイミド水溶液の精製方法、非水電解液の製造方法及び電解質組成物の製造方法に関するものである。

20

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池等の二次電池の電池性能を向上させるために、二次電池に用いられる非水電解液やその材料が種々検討されている。例えば、特許文献 1 には、非プロトン性溶媒の溶液中に、式 $\text{Li}^+[(\text{FSO}_2)_2\text{N}]^-$ [リチウムビス(フルオロスルホニル)イミド、以下「 LiFSI 」ともいう。] で表されるイオン化合物を含むイオン性伝導材料が提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

30

【文献】特許第 3878206 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

ところで、 LiFSI 等のスルホニルイミド化合物の合成時における副生物として、又は LiFSI の分解物として、 FSO_3Li (フルオロスルホン酸リチウム) が生成する。 FSO_3Li は、少量の水で分解して SO_4^{2-} (硫酸イオン) 等の LiFSI の分解促進につながる不純物を生成する。その結果、 LiFSI が劣化する。

【0005】

また、特許文献 1 には、 FSO_3Li は、環状エーテル溶液中では安定性がなく、環状エーテル中で LiF と SO_3 とに分解することが記載されている。

40

【0006】

このように、 LiFSI の保存安定性を考慮すると、 LiFSI 中の FSO_3Li 濃度は少ないほうが好ましいと考えられるが、 FSO_3Li の低減方法について特許文献 1 には記載されていない。

【0007】

本開示は斯かる点に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、スルホニルイミド化合物を含有するスルホニルイミド水溶液中の FSO_3Li 濃度を低減する精製方法、当該精製方法によって精製されたスルホニルイミド水溶液を用いた非水電解液の製造方法及び当該製造方法で得られた非水電解液を用いた電解質組成物の製造方法を提供する

50

ことにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記の目的を達成するために、この開示技術では、スルホニルイミド水溶液の調製後に一時間加え、しかも簡易な方法でスルホニルイミド水溶液中の FSO_3Li 濃度を低減するようにした。本開示は、具体的には以下のとおりである。

【0009】

本開示のスルホニルイミド水溶液の精製方法は、一般式(1)：

$\text{LiN}(\text{RSO}_2)(\text{FSO}_2)$ (Rはフッ素原子、炭素数1~6のアルキル基又は炭素数1~6のフルオロアルキル基を示す。) (1)

で表されるスルホニルイミド化合物を含有するスルホニルイミド水溶液を加熱処理する加熱工程を含む。前記加熱工程において、60以上120以下で加熱処理してもよい。前記加熱工程において、30kPa以下で加熱処理してもよい。前記加熱工程後におけるスルホニルイミド水溶液中の FSO_3Li 濃度が前記一般式(1)で表されるスルホニルイミド化合物に対して1500質量ppm以下であってもよい。

【0010】

本開示の非水電解液の製造方法は、電解質として前記一般式(1)で表されるスルホニルイミド化合物及び電解液溶媒を含有する非水電解液を製造する方法であって、前記の精製方法によって精製されたスルホニルイミド水溶液に前記電解液溶媒を加えて脱水する。前記電解液溶媒はカーボネート系溶媒であってもよい。前記非水電解液中の FSO_3Li 濃度が前記電解質に対して100質量ppm以下であってもよい。

【0011】

本開示の電解質組成物の製造方法は、電解質として前記一般式(1)で表されるスルホニルイミド化合物を含有する電解質組成物を製造する方法であって、前記の製造方法で得られた非水電解液から前記電解液溶媒を留去する工程を含み、前記電解質組成物中の FSO_3Li 濃度が前記電解質に対して100質量ppm以下である。

【発明の効果】

【0012】

本開示によれば、スルホニルイミド化合物を含有するスルホニルイミド水溶液中の FSO_3Li 濃度を低減する精製方法、当該精製方法によって精製されたスルホニルイミド水溶液を用いた非水電解液の製造方法及び当該製造方法で得られた非水電解液を用いた電解質組成物の製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】図1は、実施例3で得られた LiFSI 水溶液中の FSO_3Li 濃度の推移を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、本実施の形態を詳細に説明する。以下の好ましい実施形態の説明は、本質的に例示に過ぎず、本発明、その適用物或いはその用途を制限することを意図するものではない。

【0015】

<スルホニルイミド水溶液の精製方法>

本実施形態に係るスルホニルイミド水溶液の精製方法は、後述する特定のスルホニルイミド化合物を含有するスルホニルイミド水溶液中の FSO_3Li 濃度を低減することを目的とする。スルホニルイミド水溶液中の FSO_3Li 濃度を低減すれば、 SO_4^{2-} 等のスルホニルイミド化合物の分解促進につながる不純物 (FSO_3Li の分解物) の生成が抑制される。その結果、スルホニルイミド水溶液の劣化が抑制される。この精製方法によって精製されたスルホニルイミド水溶液は、前記の不純物量が低減されているため、保存安定性 (長期保管した場合でもスルホニルイミド化合物の分解反応等が抑制されるという特

10

20

30

40

50

性)が向上する。そのため、当該スルホニルイミド水溶液は、非水電解液等の原料(電解質溶液、電解液材料)として好適に用いることができる。

【0016】

(加熱工程)

スルホニルイミド水溶液の精製方法は、スルホニルイミド水溶液を加熱処理する加熱工程を含む。具体的には、加熱工程は、スルホニルイミド水溶液を調製する調製工程の後に実施する。このように、当該精製方法は、調製工程後に、加熱工程を設ける点に特徴を有する。スルホニルイミド水溶液を加熱処理することで、スルホニルイミド水溶液中の不純物(特に FSO_3Li)が十分に低減される。

【0017】

スルホニルイミド水溶液を加熱処理する方法は特に限定されず、従来公知の方法を採用できる。例えば、スルホニルイミド水溶液を加えた容器を攪拌しながら加熱する方法(加熱攪拌方法)等が挙げられる。具体的には、スルホニルイミド水溶液を投入したフラスコや試験管等の容器をオイルバスに浸漬させた状態で、攪拌しながら、オイルバス温度を昇温することで、容器内温(後述する加熱処理温度に相当)を昇温すればよい。

【0018】

加熱工程は、常圧下及び又は減圧下の何れでも実施することができる(加熱工程中に常圧下と減圧下とを組み合わせる実施してもよい)。減圧下で加熱工程を実施する場合、減圧度はスルホニルイミド化合物の濃度、後述するアニオン成分や添加材の種類や量等に応じて適宜調整すればよく特に限定はされないが、例えば、好ましくは 100kPa 以下、より好ましくは 60kPa 以下、さらに好ましくは 30kPa 以下、特に好ましくは 15kPa 以下である。また、減圧度の下限値は、 10kPa 超過である。なお、加熱工程における減圧度は、加熱工程中、一定でもよく、前記の範囲で変化させてもよい。

【0019】

加熱工程における加熱処理温度が高いほど、スルホニルイミド水溶液中の FSO_3Li 濃度の低減率を向上することができ、スルホニルイミド水溶液及び当該水溶液を用いて調製された非水電解液の保存安定性が向上する。この観点から、加熱処理温度は好ましくは 60 以上、より好ましくは 70 以上、さらに好ましくは 80 以上、さらに一層好ましくは 90 以上である。加熱処理温度の上限値は、熱によるスルホニルイミド化合物の分解に起因するスルホニルイミド水溶液の熱劣化を抑制する観点から、好ましくは 120 以下である。

【0020】

加熱工程における加熱処理時間は、スルホニルイミド水溶液におけるスルホニルイミド化合物濃度に応じて適宜決定すればよいが、当該時間が長いほど、スルホニルイミド水溶液中の FSO_3Li 濃度の低減率を向上することができる。加熱処理時間は、例えば、3時間以上、5時間以上、6時間以上である。また、加熱処理時間の上限は、スルホニルイミド水溶液の生産性の観点から、24時間以下である。

【0021】

加熱工程後におけるスルホニルイミド水溶液中の FSO_3Li 濃度は、スルホニルイミド水溶液及び当該水溶液を用いて調製された非水電解液の保存安定性を向上する観点から、後述するスルホニルイミド化合物(1)に対して、好ましくは 1500 質量ppm(0.15 質量%)以下、より好ましくは 1000 質量ppm(0.10 質量%)以下、より一層好ましくは 500 質量ppm(0.05 質量%)以下、さらに一層好ましくは 300 質量ppm(0.03 質量%)以下、さらに一層好ましくは 100 質量ppm(0.01 質量%)以下、特に一層好ましくは 50 質量ppm(0.005 質量%)以下である。 FSO_3Li 濃度は、低いほど好ましく、検出限界以下でもよく、 FSO_3Li を実質的に含んでいなくてもよい(0 質量ppm)。 FSO_3Li 濃度は、後述の実施例で記載の方法、例えばイオンクロマトグラフィー等により測定できる。

【0022】

加熱工程前後(加熱処理前後)におけるスルホニルイミド水溶液中の FSO_3Li 濃度

10

20

30

40

50

の低減率は、スルホニルイミド水溶液及び当該水溶液を用いて調製された非水電解液の保存安定性を向上する観点から高いほど好ましく、例えば、好ましくは50%以上、より好ましくは60%以上である。なお、当該低減率は、例えば、以下の数式(1)により求めることができる。

[数1]

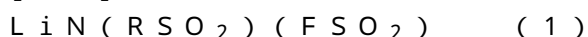
加熱処理前後におけるスルホニルイミド水溶液中の FSO_3Li 濃度の低減率 = [{ (加熱処理前におけるスルホニルイミド水溶液中の FSO_3Li 濃度) - (加熱処理後におけるスルホニルイミド水溶液中の FSO_3Li 濃度) } / (加熱処理前におけるスルホニルイミド水溶液中の FSO_3Li 濃度)] × 100 (1)

【0023】

(調製工程)

スルホニルイミド水溶液の精製方法は、加熱工程の前に実施する調製工程を含んでもよく、別の工程、例えばスルホニルイミド水溶液の製造方法における一つの工程でもよい。このように、スルホニルイミド水溶液の精製方法は、高純度のスルホニルイミド水溶液を製造する点で、スルホニルイミド水溶液の製造方法ともいえる。調製工程は、一般式(1)：

[化1]



で表されるスルホニルイミド化合物(以下「スルホニルイミド化合物(1)」という、フッ素含有スルホニルイミド塩)を含有するスルホニルイミド水溶液を調製する工程である。

【0024】

一般式(1)中、Rはフッ素原子、炭素数1~6のアルキル基又は炭素数1~6のフルオロアルキル基を示す。

【0025】

炭素数1~6のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基が挙げられる。炭素数1~6のアルキル基の中では、炭素数1~6の直鎖状又は分枝鎖状のアルキル基が好ましく、炭素数1~6の直鎖状のアルキル基がより好ましい。

【0026】

炭素数1~6のフルオロアルキル基としては、炭素数1~6のアルキル基が有する水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されたものが挙げられる。炭素数1~6のフルオロアルキル基としては、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、フルオロエチル基、ジフルオロエチル基、トリフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基等が挙げられる。特に、フルオロアルキル基は、パーフルオロアルキル基であってもよい。

【0027】

置換基Rとしては、フッ素原子及びパーフルオロアルキル基(例えば、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロプロピル基等の炭素数1~6のパーフルオロアルキル基等)が好ましく、フッ素原子、トリフルオロメチル基及びペンタフルオロエチル基がより好ましく、フッ素原子及びトリフルオロメチル基がより一層好ましく、フッ素原子がさらに好ましい。

【0028】

スルホニルイミド化合物(1)の具体例としては、リチウムビス(フルオロスルホニル)イミド($LiN(FSO_2)_2$ 、 $LiFSI$)、リチウム(フルオロスルホニル)(メチルスルホニル)イミド、リチウム(フルオロスルホニル)(エチルスルホニル)イミド、リチウム(フルオロスルホニル)(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、リチウム(フルオロスルホニル)(ペンタフルオロエチルスルホニル)イミド、リチウム(フルオロスルホニル)(ヘプタフルオロプロピルスルホニル)イミド等が挙げられる。スルホニルイミド化合物は、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

【0029】

10

20

30

40

50

スルホニルイミド化合物(1)の中では、スルホニルイミド水溶液中の FSO_3Li を十分に低減する観点から、リチウムビス(フルオロスルホニル)イミド、リチウム(フルオロスルホニル)(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、及びリチウム(フルオロスルホニル)(ペンタフルオロエチルスルホニル)イミドが好ましく、リチウムビス(フルオロスルホニル)イミドがより好ましい。換言すると、スルホニルイミド水溶液の中では、スルホニルイミド化合物(1)が $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ を含むものが好ましい。

【0030】

スルホニルイミド化合物(1)は、市販品を使用してもよく、従来公知の方法により合成して得られたものをを用いてもよい。スルホニルイミド化合物(1)を合成する方法は特に限定されず、従来公知の方法は全て採用することが出来る。例えば、国際公開第2011/149095号、特開2014-201453号公報、特開2010-168249号公報、特開2010-168308号公報、特開2010-189372号公報、国際公開第2011/065502号、特表平8-511274号公報、国際公開第2012/108284号、国際公開第2012/117961号、国際公開第2012/118063号、特開2010-280586号公報、特開2010-254543号公報、特開2007-182410号公報、国際公開第2010/010613号等に記載の方法が挙げられる。上記の従来公知の方法により、スルホニルイミド化合物(1)の粉体(固体)が得られる。

10

【0031】

スルホニルイミド水溶液におけるスルホニルイミド化合物(1)の含有量(2種類以上を併用する場合は含有量の合計)は、 FSO_3Li を十分に低減する観点から、好ましくは40質量%以上、より好ましくは45質量%以上、さらに好ましくは50質量%以上である。当該濃度の上限值は、 FSO_3Li を十分に低減する観点から、好ましくは80質量%以下である。

20

【0032】

スルホニルイミド化合物(1)(スルホニルイミド水溶液)は、本発明の目的を阻害しない範囲内で、スルホニルイミド化合物(1)の製造に用いた製造溶媒(上記の従来公知の製法で得られたスルホニルイミド化合物(1)に含まれている残留溶媒)を含んでもよい。残留溶媒とは、スルホニルイミド化合物(1)の製造反応に使用した溶媒や、精製工程に用いた溶媒などである。例えば、水；メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール系溶媒；蟻酸、酢酸等のカルボン酸系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン等のケトン類；イソブチロニトリル、アセトニトリル、バレロニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒；酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、*t*-ブチルメチルエーテル、シクロペンチルメチルエーテル等の脂肪族エーテル系溶媒；HF等のハロゲン系溶媒；ニトロメタン、ニトロベンゼン等のニトロ基含有溶媒；エチルホルムアミド、*N*-メチルピロリドン等の含窒素有機溶媒；ジメチルスルホキシド；グライム系溶媒、トルエン、*o*-キシレン、*m*-キシレン、*p*-キシレン、ベンゼン、エチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、1,2,3-トリメチルベンゼン、1,2,4-トリメチルベンゼン、1,3,5-トリメチルベンゼン、テトラリン、シメン、メチルエチルベンゼン、2-エチルトルエン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の芳香族炭化水素系溶媒；ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ウンデカン、トリデカン、デカリン、2,2,4,6,6-ペンタメチルヘプタン、イソパラフィン(例えば、「マルカゾールR」(丸善石油化学株式会社製の2,2,4,6,6-ペンタメチルヘプタン、2,2,4,4,6-ペンタメチルヘプタンの混合物)、「アイソパー(登録商標)G」(エクソンモービル製のC9-C11混合イソパラフィン)、「アイソパー(登録商標)E」(エクソンモービル製のC8-C10混合イソパラフィン)ジクロロメタン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン等の鎖状脂肪族炭化水素系溶媒；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、1,2-ジメチルシクロヘキサン、1,3-ジメチルシクロヘキサン、1,4-ジメチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキ

30

40

50

サン、1, 2, 4 - トリメチルシクロヘキサン、1, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサン、プロピルシクロヘキサン、ブチルシクロヘキサン、「スワクリーン150」(丸善石油化学株式会社製のC9アルキルシクロヘキサンの混合物)等の環状脂肪族炭化水素系溶媒；アニソール、2 - メチルアニソール、3 - メチルアニソール、4 - メチルアニソール等の芳香族エーテル系溶媒；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等のカーボネート系溶媒；ジメトキシメタン、1, 2 - ジメトキシエタン等の鎖状エーテル系溶媒；テトラヒドロフラン、2 - メチルテトラヒドロフラン、1, 3 - ジオキサン、4 - メチル - 1, 3 - ジオキサラン等の環状エーテル系溶媒； γ - ブチロラクトン、 γ - バレロラクトン等の環状エステル系溶媒；スルホラン、3 - メチルスルホラン等のスルホラン系溶媒；N, N - ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N - メチルオキサゾリジノン等が挙げられる。

10

【0033】

換言すると、スルホニルイミド水溶液は、本発明の目的を阻害しない範囲内で、前記した残留溶媒等の非水系溶媒を含んでいてもよい。また、本発明の目的を阻害しない範囲内で、調製工程において(加熱工程の前に)、スルホニルイミド水溶液に後述する電解液溶媒等の非水系溶媒を添加してもよい。添加する非水系溶媒としては、鎖状炭酸エステル(鎖状カーボネート)系溶媒、エーテル系溶媒、鎖状エステル系溶媒及びニトリル系溶媒が好ましく、炭酸ジメチル、炭酸エチルメチル、炭酸ジエチル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、2 - メチルテトラヒドロフラン、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸プロピル、アセトニトリル、プロピオニトリル、バレロニトリル、ブチロニトリル及びイソブチロニトリルがより好ましく、炭酸ジメチル、炭酸エチルメチル、炭酸ジエチル等の鎖状カーボネート系溶媒がさらに好ましい。

20

【0034】

スルホニルイミド水溶液は、本発明の目的を阻害しない範囲内で、後述する添加剤を含んでいてもよい。換言すると、調製工程において、スルホニルイミド水溶液に添加剤を添加してもよい。

【0035】

また、スルホニルイミド水溶液は、本発明の目的を阻害しない範囲内で、アニオン成分を含んでいてもよい。換言すると、調製工程において、スルホニルイミド水溶液にアニオン成分を添加してもよい。スルホニルイミド水溶液を調製する際に、水溶液中の水分、溶解時の発熱等により、若干のフルオロスルホン酸(HF SO_3)が発生する。また、スルホニルイミド化合物(1)の製造方法によっては、得られるスルホニルイミド化合物(1)自体に HF SO_3 が含まれることもある。 HF SO_3 も、 $\text{F SO}_3 \text{Li}$ と同様に、スルホニルイミド化合物(1)の分解に起因するスルホニルイミド水溶液の劣化の原因となるため、スルホニルイミド水溶液中の HF SO_3 をアニオン成分により捕捉(トラップ)することが望ましい。

30

【0036】

アニオン成分は、酸解離定数 pK_a (複数電離する酸については第1段階の酸解離定数 pK_{a1})(温度：室温(25)、溶媒：水)が0以上6.5以下の酸成分(以下「特定の酸成分」ともいう)を含む。

40

【0037】

なお、本明細書において、アニオン成分とは、溶液中でイオン解離することでアニオンとなり得る特定の酸(例えば、後述するアミド硫酸)やその塩(例えば、後述するアミド硫酸リチウム)等の特定の酸成分における部分構造(上記例の場合、アミド硫酸イオン)をいう。

【0038】

特定の酸成分は、スルホニルイミド化合物(1)の分解により生じる硫酸($pK_{a1} = -3$)成分等よりも $pK_a(pK_{a1})$ が大きい。特定の酸成分としては、アミド硫酸(

50

pKa = 1) 成分、酢酸 (pKa = 4.8) 成分、炭酸 (pKa1 = 6.1) 成分、リン酸 (pKa1 = 1.8) 成分等が挙げられる。特定の酸成分は、それぞれ単独で用いてもよく (含んでいてもよく)、2種類以上を併用してもよい (組み合わせて含んでいてもよい)。つまり、特定の酸成分 (アニオン成分) は、アミド硫酸成分、酢酸成分、炭酸成分及びリン酸成分からなる群より選択される少なくとも1種である。また、特定の酸成分は、溶液中において、その構造は特に限定されず、イオンの形態で存在 (含有) していてもよく (溶解していなくてもよく)、溶解していてもよい。

【0039】

アミド硫酸成分 (アミド硫酸化合物、アミド硫酸系化合物、アミド硫酸類) としては、アミド硫酸 (スルファミン酸)、アミド硫酸誘導体、及びこれらの塩等が挙げられる。

10

【0040】

アミド硫酸成分の構造は、特に限定されず、例えば、中性型 ($H_2NSO_2(OH)$)、 $HN=SO(OH)_2$ 等) でもよく、双性イオン型 ($H_3N^+SO_3^-$ 、 $H_2N^+=SO(OH)O^-$ 等) でもよく、これらをいずれも含む構造でもよい。

【0041】

アミド硫酸誘導体としては、N-置換アミド硫酸 (N-置換スルファミン酸等) が含まれる。

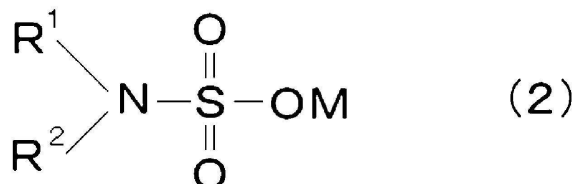
【0042】

このようなアミド硫酸誘導体 (及びその塩) は、一般式 (2) で表される化合物 (N-置換アミド硫酸及びその塩) でもよい。なお、一般式 (2) は、中性型 ($R^1R^2NSO_2(OM)$) として表しているが、双性イオン型でもよく、これらをいずれも含んでいてもよい。

20

【0043】

【化2】



30

【0044】

一般式 (2) 中、 R^1 、 R^2 は、H (水素原子)、ヒドロキシ基又は置換基を有していてもよい、炭素数1~10のアルキル基、炭素数3~10のシクロアルキル基、炭素数6~16のアリール基、炭素数7~16のアラルキル基、炭素数2~16のアルカノイル基を表し、ヘテロ原子を含んでいてもよく、 R^1 と R^2 で環構造を形成していてもよい。 R^1 、 R^2 は、H以外の上記基のとき、同一でもよく、異なってもよい (R^1 、 R^2 は、Hのとき、同一ではない (R^1 及び R^2 は同時にHではない))。Mは、H (水素原子) 又は金属原子を表す。

【0045】

40

一般式 (2) において、炭素数1~10のアルキル基としては、メチル基等が挙げられる。炭素数3~10のシクロアルキル基としては、シクロプロピル基等が挙げられる。炭素数6~16のアリール基としては、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。炭素数7~16のアラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。炭素数2~16のアルカノイル基としては、ベンゾイル基等が挙げられる。

【0046】

これらは、ヘテロ原子 (窒素原子、酸素原子、硫黄原子、リン原子等) を含む基であってもよい。このような基としては、炭素原子の一部がヘテロ原子に置換した基、チオシクロアルキル基 (チエパン、チオカン、チエタン、チアン、ジチアン等のチオシクロアルカンに対応する基) 等が挙げられる。

50

【 0 0 4 7 】

また、これらの基に置換する置換基としては、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、アミノ基、カルボキシル基、アルコキシ基、アシル基等が挙げられるが特に限定されない。これらは単独で又は2種以上組み合わせで置換していてもよい。

【 0 0 4 8 】

金属原子としては、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属原子；マグネシウム、カルシウム、バリウム等のアルカリ土類金属原子；アルミニウム等が挙げられる。

【 0 0 4 9 】

具体的なアミド硫酸誘導体及びその塩〔N-置換アミド硫酸及びその塩（又は前記式（2）で表される化合物）〕としては、N-ヒドロキシアミド硫酸；N-モノ又はジアルキルアミド硫酸〔N-メチルアミド硫酸、N-エチルアミド硫酸、N-（1-メチルプロピル）アミド硫酸、N-（2-メチルブチル）アミド硫酸、N-（2,2-ジメチルプロピル）アミド硫酸、N,N-ジエチルアミド硫酸、N-（3-ヒドロキシプロピル）アミド硫酸、N-メチル-N-（2,3-ジヒドロキシプロピル）アミド硫酸、N,N-ビス（2-ヒドロキシエチル）アミド硫酸、N-（2,3-ジヒドロキシプロピル）アミド硫酸、N-（3-メトキシ-4-メチルフェニル）アミド硫酸、N-メチル-N-（2-ヒドロキシ-3-クロロプロピル）アミド硫酸、N-（2-ヒドロキシ-3-クロロプロピル）アミド硫酸、N-エチル-N-（2-ヒドロキシ-3-クロロプロピル）アミド硫酸等〕；N-モノ又はジシクロアルキルアミド硫酸（N-シクロヘキシルアミド硫酸、N,N-ジシクロヘキシルアミド硫酸等）；N-モノ又はジアリールアミド硫酸〔N-フェニルアミド硫酸、N-ナフチルアミド硫酸、N-ヒドロキシ-N-（2-ヒドロキシ-1-ナフチル）アミド硫酸、N-（4-プロモフェニル）アミド硫酸等〕；N-モノ又はジアルキルアミド硫酸〔N-ベンジルアミド硫酸、N-（-メチルフェネチル）アミド硫酸等〕；N-アルキル-N-アリールアミド硫酸（N-エチル-N-フェニルアミド硫酸等）；N-モノ又はジアシラミド硫酸〔N-ベンゾイルアミド硫酸、N-（3-クロロアラニル）アミド硫酸、N-（3-クロロ-3-メチアラニル）アミド硫酸等〕；N-チオシクロアルキルアミド硫酸〔N-（チエパン-4-イル）アミド硫酸、N-チオカン-4-イルアミド硫酸、チオカン-5-イルアミド硫酸、N-チエタン-3-イルアミド硫酸、N-1,3-ジチアン-5-イルアミド硫酸、N-（チアン-3-イル）アミド硫酸、N-（チオラン-3-イル）アミド硫酸等〕；及びこれらの塩等が挙げられる。アミド硫酸誘導体及びその塩は、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

【 0 0 5 0 】

アミド硫酸成分の塩としては、特に限定されず、例えば、アミド硫酸やアミド硫酸誘導体を塩基及び酸のいずれとする塩でもよく、通常、アミド硫酸やアミド硫酸誘導体を酸とする塩（アミド硫酸やアミド硫酸誘導体と塩基との塩）でもよい。

【 0 0 5 1 】

具体的な塩としては、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩；マグネシウム塩、カルシウム塩、バリウム塩等のアルカリ土類金属塩、アルミニウム塩等の金属塩等が挙げられる。これらの中では、アルカリ金属塩が好ましく、リチウム塩がより好ましい。また、塩は、組み合わせる電解質のカチオンに対応する塩でもよい。例えば、電解質としてリチウム塩を使用する場合、リチウム塩（アミド硫酸リチウム等）を使用してもよい。

【 0 0 5 2 】

アミド硫酸成分は、アミド硫酸及びその塩（アルカリ金属塩）、アミド硫酸誘導体及びその塩（アルカリ金属塩）から選択された少なくとも1種を含むものが好ましく、アミド硫酸及びアミド硫酸アルカリ金属塩（例えばアミド硫酸リチウム等）から選択された少なくとも1種を含むものがより好ましく、アミド硫酸アルカリ金属塩を含むものがさらに好ましい。

【 0 0 5 3 】

酢酸成分として代表されるカルボン酸及びその塩は、一般式（3）で表される化合物で

10

20

30

40

50

もよい。

【0054】

[化3]

R^3COOM (3)

一般式(3)中、 R^3 はH(水素原子)、置換基を有していてもよい、炭素数1~10のアルキル基、炭素数3~10のシクロアルキル基、炭素数6~16のアリール基、炭素数7~16のアラルキル基、炭素数2~16のアルカノイル基を表し、ヘテロ原子を含んでいてもよい。Mは、前記と同じ。

【0055】

一般式(3)において、炭素数1~10のアルキル基としては、メチル基等が挙げられる。炭素数3~10のシクロアルキル基としては、シクロプロピル基等が挙げられる。炭素数6~16のアリール基としては、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。炭素数7~16のアラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。炭素数2~16のアルカノイル基としては、ベンゾイル基等挙げられる。

10

【0056】

これらは、ヘテロ原子(窒素原子、酸素原子、硫黄原子、リン原子等)を含む基であってもよい。このような基としては、炭素原子の一部がヘテロ原子に置換した基、チオシクロアルキル基(チエパン、チオカン、チエタン、チアン、ジチアン等のチオシクロアルカンに対応する基)等が挙げられる。

【0057】

また、これらの基に置換する置換基としては、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、アミノ基、カルボキシル基、アルコキシ基、アシル基等が挙げられるが特に限定されない。これらは単独で又は2種以上組み合わせる置換していてもよい。

20

【0058】

具体的なカルボン酸及びその塩(又は前記一般式(3)で表される化合物)としては、飽和脂肪酸(ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸等)、不飽和脂肪酸(リノレン酸、リノール酸、オレイン酸等)、ヒドロキシ酸(乳酸、クエン酸、サリチル酸等)、ジカルボン酸(シュウ酸、酒石酸、フタル酸、イタコン酸、マレイン酸等)、アミノ酸(グリシン、アラニン等)、及びこれらの塩等が挙げられる。カルボン酸及びその塩は、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

30

【0059】

具体的な塩としては、アルカリ金属塩(リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩等)、アルカリ土類金属塩(マグネシウム塩、カルシウム塩、バリウム塩等)、アルミニウム塩等が挙げられる。これらの中では、アルカリ金属塩が好ましく、リチウム塩がより好ましい。また、塩は、組み合わせる電解質のカチオンに対応する塩でもよい。例えば、電解質としてリチウム塩を使用する場合、リチウム塩(酢酸リチウム等)を使用してもよい。

【0060】

炭酸成分としては特に限定されず、炭酸塩、炭酸水素塩等が挙げられる。炭酸成分は、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

【0061】

具体的な塩としては、アルカリ金属塩(リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、ルビジウム塩、セシウム塩等)、アルカリ土類金属塩(ベリリウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩、ストロンチウム塩、バリウム塩等)等が挙げられる。これらの中では、アルカリ金属塩が好ましく、リチウム塩がより好ましい。また、塩は、組み合わせる電解質のカチオンに対応する塩でもよい。例えば、電解質としてリチウム塩を使用する場合、リチウム塩(炭酸リチウム等)を使用してもよい。

40

【0062】

リン酸成分としては特に限定されず、リン酸塩、リン酸水素塩、リン酸二水素塩等が挙げられる。リン酸成分は、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

【0063】

50

具体的な塩としては、アルカリ金属塩（リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、ルビジウム塩、セシウム塩等）、アルカリ土類金属塩（ベリリウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩、ストロンチウム塩、バリウム塩等）等が挙げられる。これらの中では、アルカリ金属塩が好ましく、リチウム塩がより好ましい。また、塩は、組み合わせる電解質のカチオンに対応する塩でもよい。例えば、電解質としてリチウム塩を使用する場合、リチウム塩（リン酸リチウム等）を使用してもよい。

【0064】

スルホニルイミド水溶液に添加するアニオン成分の添加量は、スルホニルイミド化合物（1）濃度に応じて適宜決定すればよいが、 HFSO_3 を確実にトラップする観点から、スルホニルイミド水溶液100質量%中、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.2質量%以上、さらに好ましくは0.3質量%以上である。当該添加量の上限値は、スルホニルイミド水溶液中に残るアニオン成分の不溶粒子の量を低減する観点から、スルホニルイミド水溶液100質量%中、好ましくは1質量%以下、より好ましくは0.8質量%以下、さらに好ましくは0.5質量%以下である。

10

【0065】

なお、特定の酸成分が塩（酸やその誘導体の塩）である場合、前記の添加量は塩でない形態（又はフリー体、例えば、酸、酸誘導体）換算での割合でもよい。また、上述の酸やその誘導体の塩は、市販品を使用してもよく、製造したものを使用してもよい。

【0066】

スルホニルイミド水溶液を調製する方法は、特に限定されず、スルホニルイミド化合物（1）の粉体（固体）を水に溶解する方法；水、 LiOH や Li_2CO_3 等のリチウム塩及び HFSl 〔ビス（フルオロスルホニル）イミド〕を混合し反応させる方法（ LiFSI 水溶液の調製）等が挙げられる。必要に応じて、得られたスルホニルイミド水溶液に前記した非水電解液、添加剤、アニオン成分等を添加してもよい。

20

【0067】

（その他の工程）

スルホニルイミド水溶液の精製方法は、本発明の目的を阻害しない範囲内で、その他の工程を含んでもよい。その他の工程としては、ろ過、カラム精製、活性炭処理、モレキュラーシーブ処理等が挙げられる。

【0068】

<非水電解液の製造方法>

本実施形態に係る非水電解液の製造方法は、電解質としてスルホニルイミド化合物（1）と電解液溶媒とを含有する非水電解液を製造する方法である。この製造方法は、前記した精製方法によって精製されたスルホニルイミド水溶液を用いることを前提とする方法であり、当該水溶液に電解液溶媒を加えて脱水する工程（後述する脱水工程）を含む。また、前記したスルホニルイミド水溶液の精製方法を、精製後のスルホニルイミド水溶液を原料として用いる点で、非水電解液の製造方法における工程の一つに含めてもよい。つまり、非水電解液の製造方法は、スルホニルイミド水溶液を調製する調製工程と、調製工程によって得られたスルホニルイミド水溶液を加熱処理する加熱工程と、加熱工程後のスルホニルイミド水溶液を脱水して水を電解液溶媒に溶媒置換する脱水工程とを含む製造方法ともいえる。前記したスルホニルイミド水溶液の精製方法で説明したすべての事項は、非水電解液の製造方法にも適用される。

30

40

【0069】

（脱水工程）

脱水工程は、加熱処理後のスルホニルイミド水溶液（前記の精製方法によって精製されたスルホニルイミド水溶液）に後述する電解液溶媒を加えて、当該スルホニルイミド水溶液に含まれる水と、添加した電解液溶媒とを共沸により除去して脱水し、添加した電解液溶媒に置換する工程である。

【0070】

スルホニルイミド水溶液を脱水する方法は特に限定されず、例えば、スルホニルイミド

50

水溶液に電解液溶媒等の非水系溶媒を加えた溶液（脱水して非水系溶媒に置換する操作を行うための溶液、以下「脱水用含水スルホニルイミド溶液」ともいう）を脱水する方法等が挙げられる。

【0071】

例えば、脱水用含水スルホニルイミド溶液に含まれる水と、添加した非水系溶媒とを共沸留出した留出液のうち、除去する留出液と同じ量の非水系溶媒を連続して添加してもよく、留出液を相分離して、水層を除去する一方、有機相を還流させてもよい。これら操作により、脱水用含水スルホニルイミド溶液が脱水されて、添加した非水系溶媒を含有するスルホニルイミド溶液が得られる。スルホニルイミド溶液は、電解質（スルホニルイミド化合物（1））及び電解液溶媒を含有するため、非水電解液としてそのまま使用してもよく、非水電解液の原料（電解質溶液、電解液材料）として使用してもよい。このように、脱水工程は、スルホニルイミド水溶液中の水を非水系溶媒に置換する工程といえる。

10

【0072】

電解液溶媒の添加量（使用量）は、下限については特に制限はなく、スルホニルイミド化合物（1）中の残留溶媒の種類や量などにより適宜調整すればよい。例えば、スルホニルイミド化合物（1）100gに対して、好ましくは1000g以下、より好ましくは1000g以下、より一層好ましくは500g以下、さらに好ましくは200g以下である。

【0073】

また、電解液溶媒の添加量（使用量）は、例えば、スルホニルイミド化合物（1）100質量部に対して、好ましくは1～1000質量部、より好ましくは5～500質量部、より一層好ましくは10～300質量部、さらに好ましくは30～200質量部である。

20

【0074】

脱水工程は、常圧下及び減圧下の何れでも実施できる（脱水工程中に常圧下と減圧下とを組み合わせ実施してもよい）が、熱によるスルホニルイミド化合物（1）の分解に起因するスルホニルイミド水溶液の熱劣化を抑制する観点から、減圧下で実施するのが好ましい。減圧度はスルホニルイミド化合物（1）濃度、添加する電解液溶媒の種類や量等に応じて適宜調整すればよく特に限定はされないが、例えば、好ましくは100kPa以下、より好ましくは40kPa以下、さらに好ましくは15kPa以下、特に好ましくは10kPa以下である。

30

【0075】

脱水工程における加熱温度は、減圧度、添加する電解液溶媒の種類や量等に応じて適宜調整すればよく特に限定はされないが、熱によるスルホニルイミド化合物（1）の分解に起因するスルホニルイミド水溶液の熱劣化を抑制する観点から、比較的低い温度が好ましい。加熱温度は、例えば、好ましくは10～110、より好ましくは15～90、さらに好ましくは20～80であり、特に好ましくは30～70である。

【0076】

脱水工程における処理時間は、減圧度、加熱温度、添加する電解液溶媒の種類や量等に応じて適宜調整すればよく特に限定はされないが、例えば、好ましくは0.1～24時間、より好ましくは0.5～22時間である。

40

【0077】

脱水工程に用いる減圧及び/又は加熱が行える装置としては、溶液量、減圧度、加熱温度等に応じて適宜選択すればよい。例えば、槽型反応器、減圧可能な槽型反応器等が挙げられる。

【0078】

（その他の工程）

非水電解液の製造方法は、本発明の目的を阻害しない範囲内で、その他の工程を含んでもよい。その他の工程としては、ろ過、カラム精製、活性炭処理、モレキュラーシーブ処理等が挙げられる。

【0079】

50

(電解質)

電解質は、スルホニルイミド化合物(1)を含んでいればよいが、他の電解質(スルホニルイミド化合物(1)以外の電解質)を含んでいてもよい。他の電解質は、非水電解液に混合してもよく、前記の調製工程においてスルホニルイミド水溶液に混合してもよい。他の電解質としては、イミド塩、非イミド塩等が挙げられる。

【0080】

イミド塩としては、スルホニルイミド化合物(1)とは異なる他のフッ素含有スルホニルイミド塩(以下「他のスルホニルイミド化合物」という)等が挙げられる。他のスルホニルイミド化合物としては、リチウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド(LiN(CF₃SO₂)₂、以下「LiTFSI」ともいう);リチウムビス(ペンタフルオロエチルスルホニル)イミド;リチウムビス(ヘプタフルオロプロピルスルホニル)イミド;スルホニルイミド化合物(1)として列挙したフッ素含有スルホニルイミドの非リチウム塩(例えば、スルホニルイミド化合物(1)において、リチウム(イオン)をリチウムイオン以外のカチオンに置換した塩)等が挙げられる。リチウムイオン以外のカチオンに置換した塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩、ルビジウム塩、セシウム塩等のアルカリ金属塩;ベリリウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩、ストロンチウム塩、バリウム塩等のアルカリ土類金属塩;アルミニウム塩;アンモニウム塩;ホスホニウム塩等が挙げられる。他のスルホニルイミド化合物は、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。また、他のスルホニルイミド化合物は、市販品を使用してもよく、従来公知の方法により合成して得られたものを用いてもよい。

【0081】

非イミド塩としては、非イミド系アニオンとカチオン(リチウムイオン及び前記例示のカチオン)との塩が挙げられる。非イミド塩としては、LiPF₆、LiPF₃(CF₃)₃、LiPF₃(C₂F₅)₃、LiPF₃(C₃F₇)₃、LiPF₃(C₄F₉)₃等のフルオロリン酸化合物;LiBF₄、LiBF(CF₃)₃、LiBF(C₂F₅)₃、LiBF(C₃F₇)₃等のフルオロホウ酸化合物、六フッ化砒酸リチウム(LiAsF₆)、LiSbF₆、LiClO₄、LiSCN、LiAlF₄、CF₃SO₃Li、LiC[(CF₃SO₂)₃]、LiN(NO₂)、LiN[(CN)₂]等のリチウム塩;非リチウム塩(例えば、これらのリチウム塩において、リチウム(イオン)を前記例示のカチオンに置換した塩(例えば、NaBF₄、NaPF₆、NaPF₃(CF₃)₃等)等が挙げられる。非イミド塩は、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。また、非イミド塩は、市販品を使用してもよく、従来公知の方法により合成して得られたものを用いてもよい。

【0082】

なお、これらの電解質(スルホニルイミド化合物(1)、他の電解質等)は、非水電解液中において、イオンの形態で存在(含有)していてもよい。

【0083】

非水電解液におけるスルホニルイミド化合物(1)の濃度は、保存安定性を向上させる観点から、好ましくは30質量%以上、より好ましくは35質量%以上、さらに好ましくは40質量%以上である。また、当該濃度は、電解液粘度の上昇による電池性能の低下を抑制する観点から、好ましくは70質量%以下、より好ましくは60質量%以下、さらに好ましくは50質量%以下である。

【0084】

(電解液溶媒)

電解液溶媒は、電解質を溶解、分散できるものであれば特に限定されない。電解液溶媒としては、誘電率が大きく、電解質塩の溶解性が高く、常圧における沸点が60以上であり、且つ、電気化学的安定範囲が広い非水系溶媒が好適である。より好ましくは、含有水分量が低い有機溶媒である。このような有機溶媒としては、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、2,6-ジメチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、クラウ

ンエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン等のエーテル系溶媒；炭酸ジメチル(DMC)、炭酸エチルメチル(EMC)、炭酸ジエチル(DEC)、炭酸ジフェニル、炭酸メチルフェニル等の鎖状炭酸エステル(カーボネート)系溶媒；炭酸エチレン、炭酸プロピレン、2,3-ジメチル炭酸エチレン、炭酸1,2-ブチレン及びエリスリタンカーボネート等の飽和環状炭酸エステル系溶媒；炭酸ビニレン、メチルビニレンカーボネート、エチルビニレンカーボネート、2-ビニル炭酸エチレン及びフェニルエチレンカーボネート等の不飽和結合を有する環状炭酸エステル系溶媒；フルオロエチレンカーボネート、4,5-ジフルオロエチレンカーボネート及びトリフルオロプロピレンカーボネート等のフッ素含有環状炭酸エステル系溶媒；安息香酸メチル、安息香酸エチル等の芳香族カルボン酸エステル系溶媒； γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトン等のラクトン系溶媒；リン酸トリメチル、リン酸エチルジメチル、リン酸ジエチルメチル、リン酸トリエチル等のリン酸エステル系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル、メトキシプロピオニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、2-メチルグルタロニトリル、バレロニトリル、ブチロニトリル、イソブチロニトリル等のニトリル系溶媒；ジメチルスルホン、エチルメチルスルホン、ジエチルスルホン、スルホラン、3-メチルスルホラン、2,4-ジメチルスルホラン等の硫黄化合物系溶媒；ベンゾニトリル、トルニトリル等の芳香族ニトリル系溶媒；ニトロメタン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1,3-ジメチル-3,4,5,6-テトラヒドロ-2(1H)-ピリミジノン、3-メチル-2-オキサゾリジノン等；酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸プロピル等の鎖状エステル系溶媒等が挙げられる。これら溶媒は、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

【0085】

電解液溶媒の中では、鎖状炭酸エステル系溶媒、環状炭酸エステル系溶媒等のカーボネート系溶媒、ラクトン系溶媒、エーテル系溶媒及び鎖状エステル系溶媒が好ましく、炭酸ジメチル、炭酸エチルメチル、炭酸ジエチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、 γ -ブチロラクトン及び γ -バレロラクトンがより好ましく、炭酸ジメチル、炭酸エチルメチル、炭酸ジエチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン等のカーボネート系溶媒がさらに好ましく、炭酸ジメチル、炭酸エチルメチル、炭酸ジエチル等の鎖状カーボネート系溶媒がさらに一層好ましい。

【0086】

(添加剤)

非水電解液は、リチウムイオン二次電池の各種特性の向上を目的とする添加剤を含んでもよい。添加剤は、非水電解液に添加してもよく、前記の調製工程においてスルホニルイミド水溶液に混合してもよい。添加剤としては、無水コハク酸、無水グルタル酸、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水グルタコン酸、無水イタコン酸、無水ジグリコール酸、シクロヘキサジカルボン酸無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、フェニルコハク酸無水物等のカルボン酸無水物；エチレンサルファイト、1,3-プロパンスルトン、1,4-ブタンスルトン、メタンスルホン酸メチル、ブサルファン、スルホラン、スルホレン、ジメチルスルホン、テトラメチルチウラムモノスルフィド、トリメチレングリコール硫酸エステル等の含硫黄化合物；1-メチル-2-ピロリジノン、1-メチル-2-ピペリドン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-メチルスクシンイミド等の含窒素化合物；ヘプタン、オクタン、シクロヘプタン等の飽和炭化水素化合物；ビニレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート(FEC)、トリフルオロプロピレンカーボネート、フェニルエチレンカーボネート及びエリスリタンカーボネート等のカーボネート化合物；スルファミン酸(アミド硫酸、 H_3NSO_3)；スルファミン酸塩(リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩；カルシウム塩、ストロンチウム塩、バリウム塩等のアルカリ土類金属塩；マンガン塩、銅塩、亜鉛塩、鉄塩、コバルト塩、ニッケル塩等の他の金属塩；アンモニウム塩；グアニジン塩等)；モノフルオロリン酸リチウム(Li_2PO_3F)、ジフルオロリ

ン酸リチウム (LiPO_2F_2) 等のフルオロリン酸化合物 ; リチウムビス (オキサト) ボレート (LiBOB) 、 リチウムジフルオロオキサトボレート (LiDFOB) 、 リチウムジフルオロオキサトホスファナイト (LiDFOP) 、 リチウムテトラフルオロオキサトホスフェート (LiTFOP) 、 リチウムジフルオロビス (オキサト) ホスフェート (LiDFOP) 、 リチウムトリス (オキサト) ホスフェート等のシュウ酸骨格を有するリチウム塩等のフルオロオキサト化合物等が挙げられる。他の添加剤は、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

【 0 0 8 7 】

添加剤は、非水電解液 1 0 0 質量 % 中、0 . 1 質量 % 以上 1 0 質量 % 以下の範囲で用いるのが好ましく、0 . 2 質量 % 以上 8 質量 % 以下の範囲で用いるのがより好ましく、0 . 3 質量 % 以上 5 質量 % 以下の範囲で用いるのがさらに好ましい。添加剤の使用量が少なすぎるときには、添加剤に由来する効果が得られ難い場合があり、一方、多量に添加剤を使用しても、添加量に見合う効果は得られ難く、また、非水電解液の粘度が高くなり伝導率が低下するおそれがある。

10

【 0 0 8 8 】

非水電解液中の FSO_3Li 濃度は、非水電解液の保存安定性を向上する観点から、電解質に対して、好ましくは 1 0 0 質量 ppm (0 . 0 1 質量 %) 以下、より好ましくは 5 0 質量 ppm (0 . 0 0 5 質量 %) 以下である。

【 0 0 8 9 】

以上のように構成される非水電解液は、例えば、電池 (充放電機構を有する電池) 、蓄電 (電気化学) デバイス (又はこれらを構成するイオン伝導体の材料) 等に用いられる。具体的には、電解液は、例えば、一次電池、二次電池 (例えば、リチウム (イオン) 二次電池) 、燃料電池、電解コンデンサ、電気二重層キャパシタ、太陽電池、エレクトロクロミック表示素子等を構成する電解液として使用し得る。

20

【 0 0 9 0 】

< 電解質組成物の製造方法 >

本実施形態に係る電解質組成物の製造方法は、電解質としてスルホニルイミド化合物 (1) を含有する電解質組成物を製造する方法である。この製造方法は、前記した非水電解液の製造方法で得られた非水電解液を用いることを前提とする方法であり、当該非水電解液から電解液溶媒を留去する工程 (後述する粉体化工程) を含む。また、前記した非水電解液の製造方法を、得られる非水電解液を原料として用いる点で、電解質組成物の製造方法における工程の一つに含めてもよい。つまり、電解質組成物の製造方法は、前記のスルホニルイミド水溶液を脱水して水を電解液溶媒に溶媒置換する脱水工程と、粉体化工程とを含む製造方法ともいえる。さらに、前記したスルホニルイミド水溶液の精製方法を、精製後のスルホニルイミド水溶液を非水電解液の原料として用いる点で、電解質組成物の製造方法における工程の一つに含めてもよい。つまり、電解質組成物の製造方法は、スルホニルイミド水溶液を調製する調製工程と、調製工程によって得られたスルホニルイミド水溶液を加熱処理する加熱工程と、脱水工程と、粉体化工程とを含む製造方法ともいえる。前記したスルホニルイミド水溶液の精製方法及び非水電解液の製造方法で説明したすべての事項は、非水電解液の製造方法にも適用される。

30

40

【 0 0 9 1 】

(粉体化工程)

粉体化工程は、脱水工程後の非水電解液から電解液溶媒を留去して、電解質組成物を得る工程である。つまり、得られる電解質組成物は、粉体 (固体) である。非水電解液を粉体化する方法は特に限定されず、例えば、フッ化水素を含む場合、スルホニルイミド化合物 (1) の融点以上の温度でフッ化水素を留去してから融点以下に冷却して粉体化する方法 ; スルホニルイミド化合物 (1) の融点以下の温度で粉体化し、さらにフッ化水素を留去する方法 ; 前記の方法を組み合わせた方法等が挙げられる。また、国際公開第 2 0 1 1 / 1 4 9 0 9 5 号に記載の乾燥、粉体化工程と同様の方法も採用できる。

【 0 0 9 2 】

50

(その他の工程)

電解質組成物の製造方法は、本発明の目的を阻害しない範囲内で、その他の工程を含んでいてもよい。その他の工程としては、ろ過、カラム精製、活性炭処理、モレキュラーシーブ処理等が挙げられる。

【0093】

粉体化工程を経て得られる電解質組成物中の FSO_3Li 濃度は、電解質組成物の保存安定性を向上する観点から、電解質に対して、好ましくは 100 質量 ppm (0.01 質量%) 以下、さらに好ましくは 50 質量 ppm (0.005 質量%) 以下である。

【0094】

<効果>

本実施形態に係るスルホニルイミド水溶液の精製方法、非水電解液の製造方法及び電解質組成物の製造方法によれば、以下の効果を得ることができる。

・スルホニルイミド水溶液の精製方法は、スルホニルイミド化合物(1)を含有するスルホニルイミド水溶液を精製する方法であり、当該水溶液を加熱処理することで、当該水溶液中の FSO_3Li が十分に低減される。

・非水電解液の製造方法は、前記スルホニルイミド水溶液を原料として用いて非水電解液を製造する方法であり、当該水溶液に電解液溶媒を加えて脱水することで、 FSO_3Li 等の不純物が十分に低減された高純度の非水電解液が得られる。この非水電解液は、高温(例えば 40) で長期(例えば $3 \sim 4$ カ月)保存してもスルホニルイミド化合物(1)の分解が抑制され、非水電解液の劣化が抑制される。換言すると、保存安定性に優れる非水電解液が得られる。

・電解質組成物の製造方法は、前記非水電解液を用いて電解質組成物を製造する方法であり、当該非水電解液から電解液溶媒を留去することで、粉体(固体)の電解質組成物が得られる。非水電解液を粉体化することにより、保存安定性をさらに高めると共に、製品の流通が容易になる。

【実施例】

【0095】

以下に、本開示を実施例に基づいて説明する。なお、本開示は、以下の実施例に限定されるものではなく、以下の実施例を本開示の趣旨に基づいて変形、変更することが可能であり、それらを本開示の範囲から除外するものではない。

【0096】

<実施例1>

スターラーチップを入れたナスフラスコにリチウムビス(フルオロスルホニル)イミド(LiFSI 、 $\text{Mw}:187.06$)を 50.0 質量%含む LiFSI 水溶液($\text{LiFSI}/\text{H}_2\text{O}$) 50.5 g を加えた。当該ナスフラスコを 60 に設定したオイルバスに浸漬して 15 時間攪拌しながら、常圧下で加熱処理(加熱工程、以下同様。)を行うことにより、 LiFSI 水溶液を得た。

【0097】

<実施例2>

スターラーチップを入れたナスフラスコに LiFSI を 50.0 質量%含む LiFSI 水溶液($\text{LiFSI}/\text{H}_2\text{O}$) 50.58 g 及びアミド硫酸リチウム($\text{H}_2\text{NSO}_3\text{Li}$) 0.24 g を加えた。当該ナスフラスコを 90 に設定したオイルバスに浸漬して 9 時間攪拌しながら、常圧下で加熱処理を行うことにより、 LiFSI 水溶液を得た。

【0098】

<実施例3>

スターラーチップを入れた 200 mL のナスフラスコに LiFSI を 50.0 質量%含む LiFSI 水溶液($\text{LiFSI}/\text{H}_2\text{O}$) 50.56 g、 $\text{H}_2\text{NSO}_3\text{Li}$ 0.12 g 及び炭酸リチウム(Li_2CO_3) 0.16 g を加えた。当該ナスフラスコを 90 に設定したオイルバスに浸漬して 9 時間攪拌しながら、常圧下で加熱処理を行うことにより、 LiFSI 水溶液を得た。

10

20

30

40

50

【 0 0 9 9 】

< 実施例 4 >

スターラーチップを入れた 200 mL のナスフラスコに L i F S I を 70.0 質量% 含む L i F S I 水溶液 (L i F S I / H₂O) 50.21 g を加えた。当該ナスフラスコを 90 に設定したオイルバスに浸漬して 9 時間攪拌しながら、常圧下で加熱処理を行うことにより、L i F S I 水溶液を得た。

【 0 1 0 0 】

< 実施例 5 >

スターラーチップを入れた 200 mL のナスフラスコに L i F S I を 70.0 質量% 含む L i F S I 水溶液 (L i F S I / H₂O) 22.73 g 及びジメチルカーボネート (D M C 、 M w : 90.08) 25.17 g を加えた。当該ナスフラスコを 90 に設定したオイルバスに浸漬して 9 時間攪拌しながら、常圧下で加熱処理を行うことにより、L i F S I 水溶液を得た。

10

【 0 1 0 1 】

< 実施例 6 >

スターラーチップを入れた 200 mL のナスフラスコに L i F S I を 70.0 質量% 含む L i F S I 水溶液 (L i F S I / H₂O) 22.11 g、H₂N S O₃ L i 0.10 g 及び炭酸エチルメチル (E M C) 24.32 g を加えた。当該ナスフラスコを 60 に設定したオイルバスに浸漬して 15 時間攪拌しながら、常圧下で加熱処理を行うことにより、L i F S I 水溶液を得た。

20

【 0 1 0 2 】

< 実施例 7 >

スターラーチップを入れた 200 mL のナスフラスコに L i F S I を 50.0 質量% 含む L i F S I 水溶液 (L i F S I / H₂O) 50.26 g 及び D M C 16.43 g を加えた。当該ナスフラスコを 70 に設定したオイルバスに浸漬して 23 時間攪拌しながら、減圧度 15 k P a の減圧下で加熱処理を行うことにより、L i F S I 水溶液を得た。

【 0 1 0 3 】

[L i F S I 水溶液の評価]

各実施例における各成分の仕込み量、調製された L i F S I 水溶液を加熱処理する加熱工程の条件を表 1 に示す。また、各実施例で得られた L i F S I 水溶液中の加熱処理前後における、スルホニルイミド化合物 (L i F S I) に対する F S O₃ L i 濃度を以下の方法により測定した。その結果を表 1、図 1 に示す。なお、表 1 中の「 L i F S I / H₂O 」欄における「 % 」は「質量%」を意味する。また、表 1 中の F S O₃ L i 濃度の低減率 (%) は、上述の数式 (1) により求めた値である。

30

【 0 1 0 4 】

[F S O₃ L i 濃度]

L i F S I 水溶液における F S O₃ L i 濃度は、イオンクロマトグラフィーにより測定した。具体的には、各 L i F S I 水溶液を超純水 (18.2 cm 超) で 100 倍に希釈して測定溶液とし、イオンクロマトグラフィーシステム I C S - 3000 (日本ダイオネクス株式会社製) を用いて、L i F S I 水溶液に含まれる F S O₃ L i 濃度を測定した。測定条件は以下のとおりである。

40

(イオンクロマトグラフィー測定の測定条件)

- ・分離モード：イオン交換
- ・溶離液：7 ~ 18 mM K O H 水溶液
- ・検出器：電気伝導度検出器
- ・カラム：アニオン分析用カラム I o n P A C A S - 17 C (日本ダイオネクス株式会社製)。

【 0 1 0 5 】

50

【表 1】

	各成分の仕込み量(g)						加熱工程 (加熱処理条件)			LiFSI濃度 [質量%]		LiFSI(スルホニルイミド化合物)に 対するFSO ₃ Li濃度		
	LiFSI/H ₂ O (LiFSI濃度 [質量%])	H ₂ NSO ₃ Li	Li ₂ CO ₃	DMC	EMC		温度 (°C)	時間 (h)	減圧	処理前	処理後	処理前 [質量ppm]	処理後 [質量ppm]	低減率
実施例1	50.5(50.0%)						60	15	常圧	50.0%	51.4%	1687.7	728.0	56.9%
実施例2	50.58(50.0%)	0.24					90	9	常圧	49.8%	50.9%	1972.1	0.0	100.0%
実施例3	50.56(50.0%)	0.12	0.16				90	9	常圧	49.7%	50.9%	1973.8	104.5	94.7%
実施例4	50.21(70.0%)						90	9	常圧	70.0%	70.2%	1378.5	0.0	100.0%
実施例5	22.73(70.0%)			25.17			90	9	常圧	33.2%	33.3%	1458.9	572.6	60.7%
実施例6	22.11(70.0%)	0.10			24.32		60	15	常圧	33.3%	33.5%	1539.4	710.4	53.8%
実施例7	50.26(50.0%)			16.43			70	23	減圧 (15kPa)	37.7%	40.3%	2740.6	1312.0	52.1%

【0106】

表1の結果から、各実施例1～7は、加熱処理を実施することで、LiFSI水溶液中のFSO₃Li量を大幅に低減できることが分かった。また、FSO₃Liの低減効果は、LiFSI水溶液へのアニオン成分添加の有無に関わらず、得られることが分かった。換言すると、アニオン成分添加は加熱処理によるFSO₃Liの低減効果に影響し難いといえる。

【0107】

図1の結果から、加熱処理の温度が90の場合、FSO₃Li濃度は、2時間程度で半減し、4時間程度まで直線的に低減する(低減速度が高い)ことが分かった。

10

20

30

40

50

【0108】

<実施例8>

実施例3で得られた加熱処理後のLiFSI水溶液にDMCを38.51g加えて、脱水用含水LiFSI溶液を得た。続いて、脱水用含水LiFSI溶液を、加熱温度60、減圧度8kPaの減圧下で20時間脱水処理（脱水工程、以下同様。）を行うことにより、LiFSIを39.6質量%含むLiFSI/DMC溶液（非水電解液）を得た。脱水処理により、FSO₃Li濃度は、104.5質量ppm（加熱工程後、脱水工程前のLiFSI水溶液中のFSO₃Li濃度、以下同様。）から40.4質量ppm（脱水工程後の非水電解液中のFSO₃Li濃度、以下同様。）にさらに低減した。

【0109】

<実施例9>

実施例3で得られた加熱処理後のLiFSI水溶液にEMCを60.11g加えて、脱水用含水LiFSI溶液を得た。続いて、脱水用含水LiFSI溶液を、加熱温度60、減圧度8kPaの減圧下で15時間脱水処理を行うことにより、LiFSIを29.6質量%含むLiFSI/EMC溶液（非水電解液）を得た。脱水処理により、FSO₃Li濃度は、104.5質量ppmから84.5質量ppmにさらに低減した。

【0110】

[非水電解液の評価]

各実施例及び比較例で得られた各非水電解液を40で表2に示す所定期間保存した。保存前後の各LiFSI/DMC溶液におけるLiFSI濃度を以下の方法により測定し、当該溶液中のスルホニルイミド化合物（LiFSI）に対するアニオン性不純物（F⁻、SO₄²⁻、FSO₃Li）の濃度を前記と同様にして測定した。その結果を表2に示す。なお、表2中の「N.D.」は検出限界未満を意味する。

【0111】

[LiFSI濃度]

LiFSI水溶液におけるLiFSI濃度は、¹⁹F-NMRにより測定した。¹⁹F-NMRの測定は、Varian社製の「Unity Plus-400」を使用して行った（内部標準物質：トリフルオロトルエン、積算回数：64回）。

【0112】

【表2】

	保存期間 (カ月)	非水電解液中のLiFSIに対するアニオン性不純物の濃度						LiFSI [質量%]	
		F ⁻ [質量ppm]		SO ₄ ²⁻ [質量ppm]		FSO ₃ Li [質量ppm]		保存前	保存後
		保存前	保存後	保存前	保存後	保存前	保存後		
実施例8	4	6.6	4.5	N.D.	4.3	40.4	75.8	39.6	39.6
実施例9	2	62.5	69.9	N.D.	N.D.	84.5	0.0	29.6	29.6

【0113】

表2の結果から、加熱処理を実施したLiFSI水溶液（DMC又はEMCを含む）を脱水処理した各実施例は、非水電解液中のFSO₃Li濃度が100質量ppm未満であり、保存前後において非水電解液中の各不純物濃度の増加がほとんどみられず、LiFSI濃度も変動していない。このように、各実施例の非水電解液は、原料として用いたLiFSI水溶液の加熱処理により、FSO₃Liが十分に低減されているため、2~4カ月という長期保存期間中にもSO₄²⁻等の不純物の発生が抑制され、その結果、LiFSIの分解が抑制されることを確認できた。つまり、各実施例の非水電解液は、長期保存安定性に優れるといえる。

【0114】

<実施例10>

実施例8で得られたLiFSIを40質量%含むLiFSI/DMC溶液（非水電解液

)を11.98g秤量し、TCE(1,1,2,2-テトラクロロエタン):40.09gと一緒にナス型フラスコに仕込み、約50のオイルバスで加熱し、且つロータリー・エバポレーターで減圧にしながら濃縮を行い、当該溶液からDMC等の溶媒を留出させた(粉体化工程、以下同様。)。結晶が析出した後に常圧に戻してからTCE:40.38gを追加し、再び減圧にして濃縮を進めた。その結果、フラスコ内の溶媒がなくなり、白色の粉体(電解質組成物)が得られた。得られた白色粉体を分析したところ、FSO₃Liは検出限界以下であった。

【0115】

<実施例11>

実施例9で得られたLiFSIを30質量%含むLiFSI/EMC溶液(非水電解液)を16.84g秤量し、DCB(1,2-ジクロロベンゼン):40.36gと一緒にナス型フラスコに仕込み、約50のオイルバスで加熱し、且つロータリー・エバポレーターで減圧にしながら濃縮を行い、当該溶液からEMC等の溶媒を留出させた。結晶が析出した後に常圧に戻してからDCB:40.21gを追加し、再び減圧にして濃縮を進めた。その結果、フラスコ内の溶媒がなくなり白色の粉体(電解質組成物)が得られた。得られた白色粉体を分析したところ、FSO₃Liは検出限界以下であった。

【産業上の利用可能性】

【0116】

以上説明したように、本開示は非水電解液等の原料に使用可能なスルホニルイミド水溶液、非水電解液及び電解質組成物に適している。

10

20

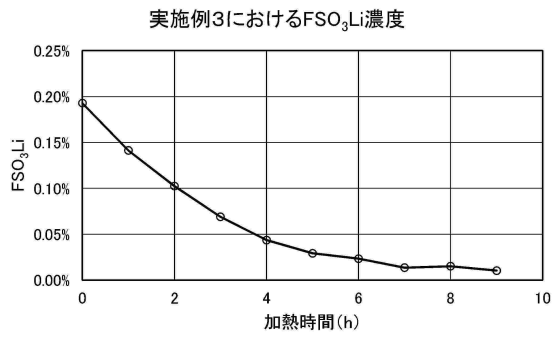
30

40

50

【図面】

【図 1】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (51)国際特許分類 F I
H 0 1 M 10/0569(2010.01) H 0 1 M 10/0569
- (72)発明者 荒川 元博
大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社日本触媒内
- (72)発明者 瀧田 大
大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社日本触媒内
- 審査官 廣野 知子
- (56)参考文献 特開 2 0 1 2 - 2 1 9 0 3 7 (J P , A)
中国特許出願公開第 1 0 6 6 3 2 0 5 4 (C N , A)
国際公開第 2 0 2 0 / 2 0 9 0 1 8 (W O , A 1)
特開 2 0 1 7 - 2 1 8 3 2 8 (J P , A)
特開 2 0 1 9 - 0 9 9 4 5 5 (J P , A)
特開 2 0 1 8 - 0 5 2 7 6 0 (J P , A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C 0 1 B 2 1 / 0 0 - 2 1 / 0 9 3
H 0 1 G 1 1 / 6 2
H 0 1 G 1 1 / 6 0
H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 9
H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 8
H 0 1 M 1 0 / 0 5 2
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)