

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7664393号
(P7664393)

(45)発行日 令和7年4月17日(2025.4.17)

(24)登録日 令和7年4月9日(2025.4.9)

(51)国際特許分類	F I
H 0 1 M 10/0567(2010.01)	H 0 1 M 10/0567
H 0 1 M 10/0568(2010.01)	H 0 1 M 10/0568
H 0 1 M 10/0569(2010.01)	H 0 1 M 10/0569
H 0 1 M 10/052(2010.01)	H 0 1 M 10/052

請求項の数 12 (全32頁)

(21)出願番号	特願2023-531857(P2023-531857)	(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22日(2022.6.22)	(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/JP2022/024862	(72)発明者	小畠 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)国際公開番号	WO2023/276812	(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
(87)国際公開日	令和5年1月5日(2023.1.5)	(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
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2021-109047(P2021-109047)		
(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】 組成物の製造方法及び非水電解液

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

電解質、非水系溶媒及びアニオン成分を含有し、
前記電解質は、一般式(1)で表されるスルホニルイミド化合物を含み、
前記アニオン成分は、その共役酸の酸解離定数 pKa (複数電離する酸については第1段階の酸解離定数 pKa1) が0以上6.5以下であり、前記電解質の質量に対して1000質量ppm以下の濃度で含まれている組成物を製造する方法であって、
前記電解質、水、前記非水系溶媒及び前記アニオン成分を含有し、前記アニオン成分を前記電解質の質量に対して4000質量ppm以上の濃度で含む脱水用含水スルホニルイミド溶液から、前記水と前記非水系溶媒との共沸により脱水する脱水工程を含む、組成物の製造方法。

10

$LiN(XSO_2)(FSO_2)$ (X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】

前記脱水工程において、前記脱水用含水スルホニルイミド溶液は、前記アニオン成分を前記電解質の質量に対して8000質量ppm以上の濃度で含む、請求項1に記載の組成物の製造方法。

【請求項3】

電解質、非水系溶媒及びアニオン成分を含有し、
前記電解質は、一般式(1)で表されるスルホニルイミド化合物を含み、

20

前記アニオン成分は、その共役酸の酸解離定数 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}) が 0 以上 6.5 以下であり、前記電解質の質量に対して 1000 質量 ppm 以下の濃度で含まれている組成物を製造する方法であって、

前記電解質、水、前記非水系溶媒及び前記アニオン成分を含有する脱水用含水スルホニルイミド溶液から、前記水と前記非水系溶媒との共沸により脱水する脱水工程を含み、

前記脱水工程は、前記脱水用含水スルホニルイミド溶液を脱水する前に、前記アニオン成分が添加された該脱水用含水スルホニルイミド溶液を調製する工程を含み、

前記アニオン成分の添加量は、前記電解質の質量に対して 1000 質量 ppm 以上である、組成物の製造方法。

$LiN(XSO_2)(FSO_2)$ (X 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)

10

【請求項 4】

前記アニオン成分は、アミド硫酸成分、カルボン酸成分、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、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の組成物の製造方法。

【請求項 5】

前記アニオン成分は、スルホン酸成分、スルフィン酸成分、カルボン酸成分、炭酸成分、リン酸成分及びホスホン酸成分、これらの誘導体、並びにこれらの塩からなる群より選択される少なくとも 1 種である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の組成物の製造方法。

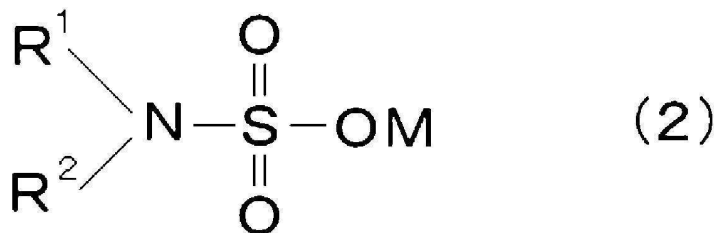
【請求項 6】

前記アニオン成分は、アミド硫酸及びその塩、並びにアミド硫酸誘導体及びその塩からなる群より選択される少なくとも 1 種を含み、

前記アミド硫酸誘導体及びその塩は一般式 (2) で表される化合物である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の組成物の製造方法。

20

【化 1】



30

(式 (2) 中、 R^1 、 R^2 は、H (水素原子)、ヒドロキシル基、また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 のアラルキル基若しくは炭素数 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。)

40

【請求項 7】

前記アニオン成分は、アミド硫酸及びアミド硫酸のアルカリ金属塩からなる群より選択される少なくとも 1 種を含む、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の組成物の製造方法。

【請求項 8】

前記アニオン成分は、アミド硫酸のアルカリ金属塩を含む、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の組成物の製造方法。

【請求項 9】

前記非水系溶媒は鎖状カーボネート系溶媒を含む、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の組成物の製造方法。

50

【請求項 10】

前記組成物は、含水率が10000質量ppm以下である、請求項1～3のいずれか一項に記載の組成物の製造方法。

【請求項 11】

前記組成物は、含水率が10000質量ppm以下である、請求項1～3のいずれか一項に記載の組成物の製造方法。

【請求項 12】

前記組成物は、含水率が50質量ppm以下であり、

前記脱水工程において、以下の数式：

脱水効率 = 「含水率が50質量ppm以下に到達するまでに要した非水系溶媒の総量」 / 「電解質の重量」

10

により求められる脱水効率が80以下である、請求項1～3のいずれか一項に記載の組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、組成物の製造方法及び非水電解液に関するものである。

【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、低含水率の非水電解液の製造方法が提案されている。この方法は、アルカリ金属塩のアニオンを含む酸（例えばビス（フルオロスルホニル）イミド（HFSl））と、アルカリ金属塩基（例えば炭酸リチウム）と、非水系溶媒とを、非水系溶媒、水、並びに酸とアルカリ金属塩基との反応から生成されるアルカリ金属塩を含む溶液混合物を生成するのに十分な条件下で混合する工程（a）と、溶液混合物から水を含む蒸気を除去して非水電解液を生成する工程（b）とを含む。また、この方法では、生成された非水電解液に非水系溶媒を加えて工程（b）を繰り返す。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

30

【0003】

【文献】国際公開第2018/144480号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、特許文献1に記載の方法では、工程（a）で得られる溶液混合物の熱安定性が十分ではないため、工程（b）中にLiFSIが分解しないように比較的低い温度を維持した状態で工程（b）を実施する必要がある。そのため、当該方法では、非水電解液の含水率を十分に低減するためには、工程（b）を何回も繰り返す必要があり、脱水し非水系溶媒に置換する効率の点で不十分であった。

40

【0005】

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、脱水して非水系溶媒に置換する効率に優れる組成物の製造方法及び当該組成物を含む非水電解液を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

ところで、本出願人は、スルホニルイミド化合物と、アミド硫酸成分とを含む電解質組成物を国際公開第2020/241161号公報（PCT/JP2020/18124の出願明細書）に開示している。また、本出願人は、電解質、溶媒及びアニオン成分を含む組成物をPCT/JP2021/004071の出願明細書に開示している。この組成物

50

は、電解質がスルホニルイミド塩（スルホニルイミド化合物）を含み、アニオン成分が酸解離定数 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} ）が 0 以上 6.5 以下の酸成分を電解質に対して 50 質量 ppm 以上 10000 質量 ppm 以下の濃度で含む。前記のスルホニルイミド化合物を含有する組成物は、高温でも優れた保存安定性（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性）を有する。

【0007】

上記の目的を達成するために、この開示技術では、前記したアニオン成分添加により発現する効果を利用し、スルホニルイミド化合物を含有する溶液にアニオン成分を添加して当該溶液の熱安定性を向上させた状態で脱水して非水系溶媒に置換する操作を行うようにした。本開示は、具体的には以下のとおりである。

10

【0008】

本開示の組成物の製造方法は、電解質、非水系溶媒及びアニオン成分を含有する組成物を製造する方法であり、

前記電解質は、一般式（1）：

$LiN(XSO_2)(FSO_2)$ （X 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み、

前記アニオン成分は、その共役酸の酸解離定数 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} ）が 0 以上 6.5 以下であり、前記電解質に対して 10000 質量 ppm 以下の濃度で含まれており、

20

前記電解質及び前記非水系溶媒を含有する溶液に前記アニオン成分を加えて脱水し、溶媒置換する脱水工程を含む。

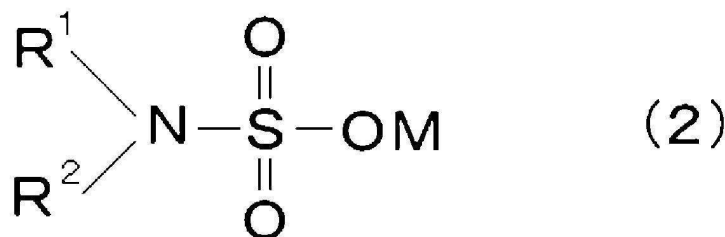
【0009】

前記製造方法では、前記脱水工程において、前記アニオン成分を前記電解質に対して 4000 質量 ppm 以上の濃度で含んでいてもよい。また、前記脱水工程は、前記アニオン成分を前記電解質に対して 1000 質量 ppm 以上の濃度で追加する工程を含んでいてもよい。前記アニオン成分は、アミド硫酸成分、酢酸（カルボン酸）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 種であってもよい。また、前記アニオン成分は、スルホン酸成分、スルフィン酸成分、カルボン酸成分、炭酸成分、リン酸成分及びホスホン酸成分、これらの誘導体、並びにこれらの塩からなる群より選択される少なくとも 1 種であってもよい。前記アニオン成分は、アミド硫酸及びその塩、アミド硫酸誘導体及びその塩からなる群より選択される少なくとも 1 種を含み、前記アミド硫酸誘導体及びその塩は一般式（2）：

30

【0010】

【化 1】



40

【0011】

（一般式（2）中、 R^1 、 R^2 は、H（水素原子）、ヒドロキシル基、また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 のアラルキル基若しくは炭素数 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

50

、 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。)

で表される化合物であってもよい。前記アニオン成分は、アミド硫酸及びアミド硫酸のアルカリ金属塩からなる群より選択される少なくとも1種を含むものでもよい。前記アニオン成分は、アミド硫酸アルカリ金属塩を含むものでもよい。前記非水系溶媒は鎖状カーボネート系溶媒を含むものでもよい。組成物の含水率が10000質量ppm以下であってもよい。前記脱水工程において、以下の数式：脱水効率 = 「組成物の目標とする含水率に到達するまでに要した非水系溶媒の総量」 / 「電解質の重量」により求められる脱水効率が80以下であってもよい。

【0012】

本開示の非水電解液は、前記の製造方法で得られた組成物を含む。

【発明の効果】

【0013】

本開示によれば、脱水して非水系溶媒に置換する効率に優れる組成物の製造方法及び当該組成物を含む非水電解液を提供することができる。

【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くない。

【0015】

[組成物の製造方法]

本実施形態に係る組成物の製造方法は、調製工程と、脱水工程とを少なくとも含む。これら工程を経て、後述する電解質、非水系溶媒及びアニオン成分を含有する組成物が得られる。

【0016】

<調製工程>

調製工程は、電解質と、水及び/又は非水系溶媒とを含有する溶液を調製する工程である。つまり、調製工程では、電解質及び水を含有する電解質水溶液を調製してもよく、電解質及び非水系溶媒を含有する電解質溶液を調製してもよく、電解質、水及び非水系溶媒を含有する含水電解質溶液を調製してもよい。以下、電解質水溶液、電解質溶液及び含水電解質溶液をまとめて「含水スルホニルイミド溶液」ともいう。このように、本実施形態に係る組成物の製造方法は、含水スルホニルイミド溶液を用いることを前提とする方法である。

【0017】

(電解質)

電解質は、一般式(1)：

[化2]



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)を含む。

【0018】

スルホニルイミド化合物(1)は、本実施形態に係る製造方法で得られる組成物に含まれる電解質である。一般式(1)中、X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。

【0019】

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。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 0 】

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。

【 0 0 2 1 】

置換基 X 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。

【 0 0 2 2 】

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（ $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 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。

【 0 0 2 3 】

スルホニルイミド化合物（1）の中では、電池性能を向上させる観点から、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、含水スルホニルイミド溶液の中では、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。

【 0 0 2 4 】

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。

【 0 0 2 5 】

スルホニルイミド化合物（1）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）を含んでいてもよい。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

10

20

30

40

50

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-ジオキソラン等の環状エーテル系溶媒；γ-ブチロラクトン、ε-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。

【0026】

含水スルホニルイミド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、組成物の含水率を十分に低減する観点から、好ましくは10質量%以上、より好ましくは20質量%以上、さらに好ましくは30質量%以上である。また、当該含有量は、脱水効率を向上させる観点から、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、さらに一層好ましくは60質量%以上である。当該含有量の上限値は、組成物の含水率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。

【0027】

なお、本明細書において、脱水効率とは、後述する脱水工程において含水スルホニルイミド溶液を脱水して非水系溶媒に置換する効率を意味し、具体的には、後述の実施例で記載の方法により求めた数値に基づく脱水効率を意味する。

【0028】

(非水系溶媒)

非水系溶媒は、電解質を溶解、分散できる溶媒(以下「電解液溶媒」ともいう)であれば特に限定されない。非水系溶媒としては、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

10

20

30

40

50

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、アジボニトリル、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。

10

【0029】

20

非水系溶媒の中では、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。つまり、非水系溶媒は、カーボネート系溶媒を含むものが好ましく、カーボネート系溶媒が鎖状カーボネート系溶媒であるものがより好ましく、鎖状カーボネート系溶媒のみからなるものがさらに好ましい。

【0030】

30

調製工程において、含水スルホニルイミド溶液には、後述するアニオン成分が含まれていてもよく、含まれていなくてもよい。含水スルホニルイミド溶液にアニオン成分が含まれる場合、アニオン成分の含有量は電解質に対して10000質量ppm以下であれば好ましく、7500質量ppm以下であればより好ましく、5500質量ppm以下であればより一層好ましく、4500質量ppm以下であればさらに好ましく、4000質量ppm以下であれば特に好ましい。

【0031】

（含水スルホニルイミド溶液の調製方法）

含水スルホニルイミド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）を水及び/又は非水系溶媒に溶解する方法；水及び/又は非水系溶媒、LiOHやLi₂CO₃等のリチウム塩及びHF₃SI〔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等が挙げられる。HF₃SIのリチウム化反応としては、例えば、国際公開第2014 - 035464号等に記載の方法等が挙げられる。

40

【0032】

<脱水工程>

脱水工程は、調製工程で得られた含水スルホニルイミド溶液に非水系溶媒を加えて、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により除去して脱水し、添加した非水系溶媒に置換する工程である。なお、「含水スルホニルイミド溶液に含まれる水」とは、調製工程で使用される水の他に、スルホニルイミド化合物（1）や非水系溶媒等の原料に含まれる水分をいう。ここで、本実施形態に係る組成物の製造方法で

50

は、脱水して非水系溶媒に置換する操作の前に、含水スルホニルイミド溶液に非水系溶媒と共に、アニオン成分をさらに加える点に特徴を有する。つまり、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）は、スルホニルイミド化合物（１）、水及び非水系溶媒に加えて、アニオン成分を含有する。なお、調製工程で得られた含水スルホニルイミド溶液が非水系溶媒を含有する電解質溶液又は含水電解質溶液（電解質水溶液以外）の場合、これら電解質溶液又は含水電解質溶液にアニオン成分を加えるときに、非水系溶媒を加えなくてもよい。つまり、電解質溶液又は含水電解質溶液にアニオン成分のみを加えて得られた溶液を脱水用含水スルホニルイミド溶液として用いてもよい。以上のように調製される脱水用含水スルホニルイミド溶液は、アニオン成分を含有するため、熱安定性に優れる。その結果、脱水用含水スルホニルイミド溶液を比較的高い温度で脱水して非水系溶媒に置換しても、L i F S Iの分解が抑制される。また、アニオン成分添加により、脱水用含水スルホニルイミド溶液を脱水して非水系溶媒に置換する効率（脱水効率）も向上する。アニオン成分添加による有利な効果によって、脱水工程の操作の手間が軽減し、組成物の生産性が向上する。

10

【 0 0 3 3 】

脱水用含水スルホニルイミド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、組成物の含水率を十分に低減する観点から、好ましくは１０質量％以上、より好ましくは２０質量％以上、さらに好ましくは３０質量％以上である。また、当該含有量は、脱水効率を向上させる観点から、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。当該含有量の上限値は、組成物の含水率を十分に低減する観点から、好ましくは６０質量％以下である。

20

【 0 0 3 4 】

（非水系溶媒）

脱水工程において、必要に応じて、含水スルホニルイミド溶液に添加する非水系溶媒（以下「添加溶媒」ともいう）は、調製工程で用いられる非水系溶媒と同様の溶媒（電解液溶媒）を使用できる。含水スルホニルイミド溶液が非水系溶媒を含有する電解質溶液又は含水電解質溶液（電解質水溶液以外）の場合、添加溶媒は、調製工程で用いた非水系溶媒と同じあってもよく、異なってもよい。

【 0 0 3 5 】

添加溶媒の中では、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。つまり、非水系溶媒は、鎖状カーボネート系溶媒を含むものが好ましく、鎖状カーボネート系溶媒のみからなるものがより好ましい。

30

【 0 0 3 6 】

なお、本開示の製造方法では、調製工程で得られた含水スルホニルイミド溶液を原料として使用するため、添加溶媒は「完全に」非水である必要はなく、含水していてもよい。なお、添加溶媒の含水率の上限は、飽和含水率以下であればよく、好ましくは１０００質量ppm以下、より好ましくは５００質量ppm以下である。

40

【 0 0 3 7 】

添加溶媒の添加量（使用量）の総量は、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１００g以下、より一層好ましくは５０g以下、さらに好ましくは２０g以下である。

50

【0038】

また、添加溶媒の添加量（使用量）の総量は、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。

【0039】

（アニオン成分）

脱水工程において、含水スルホニルイミド溶液に添加するアニオン成分（以下「添加アニオン成分」ともいう）は、その共役酸の酸解離定数 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）である。アニオン成分添加により、脱水用含水スルホニルイミド溶液は、比較的高温（例えば50以上）でもLIFS Iの分解が抑制され、熱安定性に優れる。そして、脱水工程後に得られる組成物は、特定の酸成分を含有するため、熱安定性が向上する。

10

【0040】

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。また、共役酸の pK_a とは、例えば、アニオン（ A^- ）が1価数の場合は「 HA 」の pK_a 、2価数の場合は「 H_2A 」の第1解離定数 pK_{a1} をいう。

20

【0041】

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（ $pK_a = 1$ ）成分、酢酸（ $pK_a = 4.8$ ）成分、炭酸（ $pK_{a1} = 6.1$ ）成分、リン酸（ $pK_{a1} = 1.8$ ）成分等が挙げられる

(https://organicchemistrydata.org/hansreich/resources/pka/pka_data/pka-compilation-williams.pdf)。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（組み合わせても含む）。具体的には、特定の酸成分（アニオン成分）は、アミド硫酸成分、酢酸（カルボン酸）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（アニオン成分）は、スルホン酸成分、スルフィン酸成分、カルボン酸成分、炭酸成分、リン酸成分及びホスホン酸成分；これらの誘導体；並びにこれらの塩からなる群より選択される少なくとも1種である。2種類以上のアニオン成分を併用する場合、同一のアニオン成分から複数選択してもよく、異なる種類のアニオン成分を複数組み合わせてもよい。なお、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。

30

【0042】

〔スルホン酸成分〕

スルホン酸成分は、スルホン酸基（スルホ基、 $-SO_3H$ ）を有する化合物をいい、例えば、アミド硫酸（アミドスルホン酸）成分、ヘテロ原子含有アルキルスルホン酸成分、ヘテロ原子含有アルキレンジスルホン酸等が挙げられる。

40

【0043】

〔アミド硫酸成分〕

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。

【0044】

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。

【0045】

50

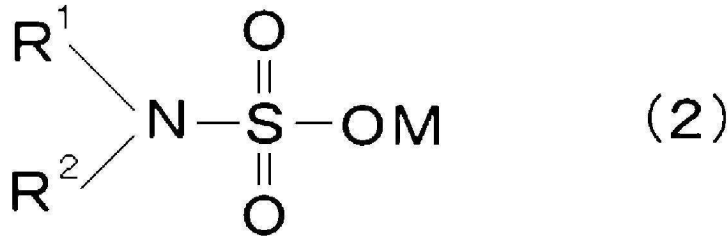
アミド硫酸誘導体としては、N - 置換アミド硫酸（N - 置換スルファミン酸等）が含まれる。

【0046】

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（ $R^1 R^2 N S O_2$ （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。

【0047】

【化3】



10

【0048】

一般式（2）中、 R^1 、 R^2 は、
 ・H（水素原子）、
 ・ヒドロキシル基、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のアラルキル基若しくは炭素数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。

20

【0049】

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、ベンゾイル基等挙げられる。

30

【0050】

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。

【0051】

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種以上組み合わせて置換していてもよい。

40

【0052】

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。

【0053】

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

50

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-モノ又はジアラルキルアミド硫酸[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-モノ又はジアシルアミド硫酸[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-メチルアラニル)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。

10

20

【0054】

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。

【0055】

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。

30

【0056】

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)からなる群より選択される少なくとも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)からなる群より選択される少なくとも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。

【0057】

[ヘテロ原子含有アルキルスルホン酸成分]

ヘテロ原子含有アルキルスルホン酸成分としては特に限定されず、一般式(4):

40

[化4]



で表される化合物等が挙げられる。一般式(4)中、 R^4 はヘテロ原子(窒素原子、酸素原子、硫黄原子等)を含む炭素数1~6のアルキル基を表す。Mは、前記と同じ。

【0058】

ヘテロ原子含有アルキルスルホン酸成分の具体例としては、イセチオン酸(R^4 : C_2H_4OH 、 pKa : 1.4)、3-ヒドロキシプロパンスルホン酸(R^4 : C_3H_6OH 、 pKa : 1.7)、タウリン(2-アミノエタンスルホン酸、 R^4 : $C_2H_4NH_2$ 、 pKa : 0.5)、2-メルカプトエタンスルホン酸(R^4 : C_2H_4SH 、 pKa : 1.5); 及びこれらの塩等が挙げられる。ヘテロ原子含有アルキルスルホン酸成分は、それぞれ単

50

独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

【0059】

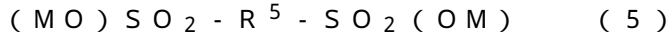
ヘテロ原子含有アルキルスルホン酸成分の塩の中では、アルカリ金属塩が好ましく、リチウム塩がより好ましい。また、塩は、組み合わせる電解質のカチオンに対応する塩でもよい。例えば、電解質としてリチウム塩を使用する場合、リチウム塩（ヘテロ原子含有アルキルスルホン酸リチウム等）を使用してもよい。

【0060】

[ヘテロ原子含有アルキレンジスルホン酸成分]

ヘテロ原子含有アルキレンジスルホン酸成分としては特に限定されず、一般式(5)：

[化5]



で表される化合物等が挙げられる。一般式(5)中、 R^5 はヘテロ原子（窒素原子、酸素原子、硫黄原子等）を含む炭素数1～6のアルキレン基を表す。Mは、前記と同じ。

10

【0061】

ヘテロ原子含有アルキレンジスルホン酸成分の具体例としては、一般式(5a)：

[化6]



で表される化合物($pK_a : 0.2$)、一般式(5b)：

[化7]



で表される化合物($pK_a : 0.2$)；及びこれらの塩等が挙げられる。ヘテロ原子含有アルキレンジスルホン酸成分は、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。

20

【0062】

ヘテロ原子含有アルキレンジスルホン酸成分の塩の中では、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（ヘテロ原子含有アルキレンジスルホン酸リチウム等）を使用してもよい。

【0063】

[スルフィン酸成分]

スルフィン酸成分は、 $-SO_2H$ 基を有する化合物をいい、例えば一般式(6)：

[化8]



で表される化合物等が挙げられる。一般式(6)中、 R^6 はヒドロキシ基、置換基としてハロゲン原子を有していてもよい炭素数1～6のアルキル基（ハロゲン化アルキル基）又は炭素数6～16のアリール基を表す。炭素数6～16のアリール基としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等が挙げられる。Mは、前記と同じ。

30

【0064】

スルフィン酸成分の具体例としては、亜硫酸($R^6 : OH$ 、 $pK_a : 1.9$)、*p*-トルエンスルフィン酸($R^6 : (CH_3)C_6H_3$ (*p*-トリル基)、 $pK_a : 2.0$)、トリフルオロメタンスルフィン酸($R^6 : CF_3$ 、 $pK_a : 2.1$)；及びこれらの塩等が挙げられる。スルフィン酸成分は、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。

40

【0065】

スルフィン酸成分の塩の中では、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（スルフィン酸リチウム等）を使用してもよい。

【0066】

[酢酸（カルボン酸）成分]

50

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もよい。

【0067】

[化9]



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。

【0068】

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。

【0069】

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。

【0070】

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種以上組み合わせて置換していてもよい。

【0071】

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。より具体的には、アルキルモノカルボン酸及びその塩としては、酢酸、トリフルオロ酢酸;及びこれらの塩等が挙げられる。アルキルジカルボン酸及びその塩としては、マロン酸、マレイン酸、コハク酸;及びこれらの塩等が挙げられる。芳香族カルボン酸及びその塩としては、安息香酸、サリチル酸;及びこれらの塩等が挙げられる。芳香族ジカルボン酸及びその塩としては、フタル酸、マレイン酸;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。

【0072】

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。

【0073】

[炭酸成分]

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。

【0074】

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

10

20

30

40

50

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。

【0075】

[リン酸成分]

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、リン酸二水素塩等の各種リン酸塩；リン酸エステル成分等が挙げられる。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。

【0076】

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。

10

【0077】

[リン酸エステル成分]

リン酸エステル成分としては特に限定されず、一般式(7)：

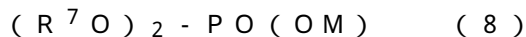
[化10]



20

で表されるリン酸モノエステル成分、一般式(8)：

[化11]



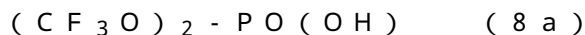
で表されるリン酸ジエステル成分等が挙げられる。一般式(7)及び(8)中、R⁷は置換基としてハロゲン原子を有していてもよい炭素数1～6のアルキル基（ハロゲン化アルキル基）又は炭素数6～16のアリール基を表す。炭素数6～16のアリール基としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等が挙げられる。一般式(8)において、2つのR⁷で環構造を形成していてもよい。Mは、前記と同じ。一般式(7)において、2つのMは、同一（共に、H（水素原子）又は金属原子）でもよく、異なってもよい。

30

【0078】

リン酸モノエステル成分の具体例としては、モノメチルリン酸（R⁷：メチル基、pKa：1.8）；及びこれらの塩等が挙げられる。リン酸ジエステル成分の具体例としては、式(8a)：

[化12]

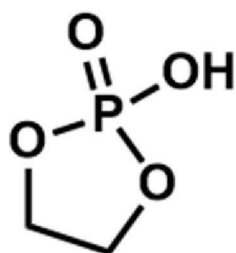


で表される化合物（R⁷：CF₃、pKa：0.6）、式(8b)：

【0079】

[化13]

40



(8b)

【0080】

で表される化合物（R⁷：CH₂、pKa：1.2）；及びこれらの塩等が挙げられる。

50

リン酸エステル成分は、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。

【0081】

リン酸エステル成分の塩の中では、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（リン酸エステルリチウム等）を使用してもよい。

【0082】

[ホスホン酸成分]

ホスホン酸成分としては特に限定されず、一般式(9)：

[化14]



で表される化合物等が挙げられる。一般式(9)中、 R^8 は置換基としてハロゲン原子を有していてもよい炭素数1~6のアルキル基（ハロゲン化アルキル基）、炭素数6~16のアリール基、ハロゲン原子又は水素原子を表す。炭素数6~16のアリール基としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等が挙げられる。Mは、前記と同じ。2つのMは、同一（共に、H（水素原子）又は金属原子）でもよく、異なってもよい。

【0083】

ホスホン酸成分の具体例としては、メチルホスホン酸（ R^8 ：メチル基、 pK_a ：2.4）、トリフルオロメタンホスホン酸（ R^8 ： CF_3 、 pK_a ：1.2）、亜リン酸（phosphorous acid/phosphite、 R^8 ：H、 pK_a ：1.3）；及びこれらの塩等が挙げられる。これら塩の中では、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（ホスホン酸リチウム等）を使用してもよい。ホスホン酸成分は、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。

【0084】

ホスホン酸成分の塩の中では、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（ホスホン酸リチウム等）を使用してもよい。

【0085】

添加アニオン成分の中では、脱水用含水スルホニルイミド溶液の熱安定性を向上させて、脱水効率を向上させる観点から、スルホン酸成分、炭酸成分及びリン酸成分が好ましく、スルホン酸成分及び炭酸成分がより好ましい。スルホン酸成分の中では、アミド硫酸成分及びヘテロ原子含有アルキルスルホン酸成分が好ましい。また、アニオン成分を複数使用する場合、スルホン酸成分（アミド硫酸成分又はヘテロ原子含有アルキルスルホン酸成分）及び炭酸成分の組み合わせが好ましく、アミド硫酸成分及び炭酸成分の組み合わせがより好ましい。

【0086】

添加アニオン成分（特定の酸成分）の添加量（2種類以上を併用する場合は添加量の合計）は、電解質（スルホニルイミド化合物(1)）に対して、脱水用含水スルホニルイミド溶液の熱安定性を向上させて、脱水効率を向上させる観点から、好ましくは1000質量ppm以上、より好ましくは2000質量ppm以上、さらに好ましくは4000質量ppm以上である。また、当該添加量の上限値は、好ましくは30000質量ppm以下、より好ましくは25000質量ppm以下、さらに好ましくは10000質量ppm以下である。なお、前記の添加アニオン成分の添加量は、脱水工程において含水スルホニルイミド溶液に意図的に添加するアニオン成分の添加量をいう。つまり、脱水工程は、添加アニオン成分を前記の濃度（例えば、電解質に対して1000質量ppm以上の濃度）で追加（含水スルホニルイミド溶液又は脱水用含水スルホニルイミド溶液に添加）する工程を含んでいてもよい。

【0087】

脱水工程において、脱水用含水スルホニルイミド溶液中のアニオン成分（特定の酸成分

10

20

30

40

50

濃度（２種類以上を併用する場合は濃度の合計）は、電解質に対して、好ましくは４００質量ppm以上、より好ましくは５００質量ppm以上、より一層好ましくは８００質量ppm以上、さらに好ましくは１０００質量ppm以上、さらに一層好ましくは２０００質量ppm以上である。なお、前記のアニオン成分濃度は、脱水工程において、前記のアニオン成分の添加量ではなく、存在するアニオン成分量（脱水用含水スルホニルイミド溶液中に含まれるアニオン成分の含有量）をいう。

【００８８】

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。

10

【００８９】

（脱水方法）

含水スルホニルイミド溶液を脱水する方法は特に限定されず、例えば、含水スルホニルイミド溶液に非水系溶媒及びアニオン成分を加えた脱水用含水スルホニルイミド溶液を単蒸留、フラッシュ蒸留、連続蒸留等の蒸留方法によって脱水する方法等が挙げられる。

【００９０】

このとき、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、水相を除去する一方、有機相（非水系溶媒を含む相）を還流させてもよい。有機相を還流させる場合、還流液は分留管（蒸留塔、カラム等）に戻してもよく、脱水用含水スルホニルイミド溶液を含む蒸留ボトム液に戻してもよい。また、還流液は別途脱水操作を施した後に、蒸留装置（分留管及び蒸留ボトム液の何れでも構わない）に戻してもよい。なお、脱水操作としては、モレキュラーシーブ等の脱水剤の使用等が挙げられる。

20

【００９１】

留出液を相分離する際の温度は特に限定されず、使用する非水系溶媒によって適宜調整すればよく、例えば - 20 ~ 100 の温度範囲で実施すればよく、好ましくは 0 ~ 60、より好ましくは 10 ~ 40 である。

【００９２】

また、共沸留出した留出液のうち、使用する非水系溶媒の種類によって還流させる有機相と除去する水相の位置関係が変化することがある。例えば、非水系溶媒として酢酸ブチルを使用した場合は有機相が上部に、炭酸ジメチルを使用した場合は有機相が下部に位置する。これに併せて蒸留装置は適宜選択すればよい。

30

【００９３】

さらに、系外へと除去する廃棄水相には非水系溶媒が少なからず含有している。経済的な観点や資源再利用の観点から、廃棄水相から非水系溶媒を回収し、再利用することは付加価値が高い。そのため、本開示の製造方法では、脱水工程後に、廃棄された水相から非水系溶媒を回収する回収工程を含んでいてもよい。廃棄水相から非水系溶媒を回収する方法は特に限定されず、一例として廃棄水相を蒸留処理する方法等が挙げられる。

【００９４】

以上の操作により、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及びアニオン成分を含有する組成物が得られる。このように、脱水工程は、含水スルホニルイミド溶液中の水を非水系溶媒に置換する工程といえる。

40

【００９５】

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）の分解を抑制する観点から、減圧下で実施（減圧脱水）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、非水系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 200 kPa 以下、より好ましくは 40 kPa 以下、さらに好ましくは 15 kPa 以下、特に好ましくは 10 kPa 以下である。また、減圧度の下

50

限值は、5 k P a 超過である。

【0096】

また、脱水工程における減圧度は、脱水工程中、一定でもよく、前記の範囲で変化させてもよい。

【0097】

脱水工程における加熱温度（脱水中に推移する容器内温）は、減圧度、非水系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、脱水効率を向上させる観点から、例えば、好ましくは20～110、より好ましくは30～100である。本開示の製造方法によれば、脱水用含水スルホニルイミド溶液は、アニオン成分添加により熱安定性が改善されているため、脱水中に当該溶液を50以上に加熱しても、スルホニルイミド化合物（1）の加水分解が抑制される。つまり、脱水効率の向上を図るために、前記の加熱温度の下限値を50以上に設定してもよい。

10

【0098】

また、脱水工程における加熱温度は、脱水工程中、一定でもよく、前記の範囲で変化させてもよい。例えば、前記の範囲内であれば、徐々に昇温させてもよい。

【0099】

加熱方法は、特に限定されず、例えば、脱水用含水スルホニルイミド溶液を投入したフラスコ等の容器をオイルバスに浸漬させた状態でオイルバス温度を昇温することで、容器内温（加熱温度に相当）を昇温する方法等が挙げられる。

【0100】

脱水操作中のフラスコ内温とオイルバス温度との温度差（ t ）は、脱水効率を向上させる観点から、5～40で推移させることが好ましく、10～40で推移させることがより好ましく、20～40で推移させることがさらに好ましく、30～40で推移させることがさらに一層好ましい。

20

【0101】

脱水工程における処理時間は、減圧度、加熱温度、非水系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1～40時間、より好ましくは2～35時間、さらに好ましくは5～30時間である。

【0102】

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。

30

【0103】

（脱水効率）

脱水工程における脱水効率として、本実施形態に係る組成物の製造方法では、後述の脱水効率を定量化する方法及び実施例で記載の方法により求めた脱水効率により特定される。脱水工程における脱水効率は、好ましくは80以下、より好ましくは60以下、さらに好ましくは50以下、さら一層好ましくは30以下である。

【0104】

脱水効率を定量化する方法として、例えば、以下の数式（1）に記載のとおり、「組成物の目標とする含水率（例えば50質量ppm以下）に到達するまでに要した非水系溶媒の総量（全体の重量）」を、「電解質の重量」で除した値を用いて定量化する方法等が挙げられる。なお、数式（1）中の「非水系溶媒の総量」とは、脱水工程において、含水スルホニルイミド溶液に添加する非水系溶媒（添加溶媒）の添加量の合計をいう。また、「非水系溶媒の総量」は、単蒸留については系中に添加した溶媒の総量でよく、連続蒸留については反応器/蒸留缶（蒸留装置）から蒸発した蒸気の総量（以下「総上昇蒸気量」ともいう）で計算できる。数式（1）中の「電解質の重量」とは、調製工程において、使用する電解質の重量（含水スルホニルイミド溶液に含まれる電解質の重量）をいう。なお、複数の電解質を使用する場合、「電解質の重量」は各電解質の重量の合計である。

40

[数1]

50

・脱水効率 = 「組成物の目標とする含水率に到達するまでに要した非水系溶媒の総量」 / 「電解質の重量」 (1)

【0105】

<その他の工程>

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、前記の回収工程の他、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。

【0106】

以上のように構成される本実施形態に係る製造方法では、スルホニルイミド化合物(1)と、水及び/又は非水系溶媒(電解液溶媒)とを含有する含水スルホニルイミド溶液を調製し、当該溶液にアニオン成分、必要に応じて非水系溶媒を加えた脱水用含水スルホニルイミド溶液を脱水するという工程(操作)を経て、電解質としてスルホニルイミド化合物(1)、非水系溶媒及びアニオン成分を含有する組成物が得られる。この製造方法によれば、アニオン成分添加により脱水用含水スルホニルイミド溶液の熱安定性が高いため、比較的高い温度(例えば50以上)での脱水操作が可能となり、脱水効率に優れ、生産性も向上する。また、得られる組成物は、含水率が十分に低いだけでなく、熱安定性にも優れる。

【0107】

[組成物]

(電解質)

組成物における(組成物に含まれる成分の総量100質量%に対する)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、組成物を幅広い電解液組成に適用する観点から、好ましくは30質量%以上、さらに好ましくは35質量%以上である。当該含有量の上限値は、高温でも組成物の保存安定性を向上する観点から、好ましくは60質量%以下、より好ましくは55質量%以下である。

【0108】

組成物は、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、組成物に混合してもよく、組成物の製造工程において含水スルホニルイミド溶液及び/又は脱水用含水スルホニルイミド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。

【0109】

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。

【0110】

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

10

20

30

40

50

フルオロリン酸化合物； LiBF_4 、 $\text{LiBF}(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiBF}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 $\text{LiBF}(\text{C}_3\text{F}_7)_3$ 等のフルオロホウ酸化合物、六フッ化砒酸リチウム(LiAsF_6)、 LiSbF_6 、 LiClO_4 、 LiSCN 、 LiAlF_4 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiC}[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3]$ 、 $\text{LiN}(\text{NO}_2)$ 、 $\text{LiN}[(\text{CN})_2]$ 等のリチウム塩；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、 NaBF_4 、 NaPF_6 、 $\text{NaPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 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。

【0111】

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、組成物中において、イオンの形態で存在（含有）していてもよい。

【0112】

（非水系溶媒）

非水系溶媒は、カーボネート系溶媒を含むことが好ましく、鎖状カーボネート系溶媒を含むことがより好ましく、鎖状カーボネート系溶媒のみからなることが特に好ましい。

【0113】

非水系溶媒全体に対するカーボネート系溶媒（好ましくは鎖状カーボネート系溶媒）の割合は、特に限定されず、10体積%以上、20体積%以上、30体積%以上、40体積%以上、50体積%以上、60体積%以上、70体積%以上、80体積%以上、90体積%以上、95体積%以上、99体積%以上でもよく、100体積%（実質的にカーボネート系溶媒のみ（好ましくは実質的に鎖状カーボネート系溶媒のみ））でもよい。

【0114】

（アニオン成分）

アニオン成分（特定の酸成分）の濃度は、電解質（スルホニルイミド化合物（1））に対して10000質量ppm（1質量%）以下である。具体的には、アニオン成分（特定の酸成分）の濃度は、電解質（スルホニルイミド化合物（1））に対して、高温でも組成物の保存安定性を向上する観点から、好ましくは50質量ppm以上、より好ましくは60質量ppm以上である。また、当該濃度の上限値は、10000質量ppm以下、好ましくは8000質量ppm以下、より好ましくは6000質量ppm以下、さらに好ましくは4000質量ppm以下、さらに一層好ましくは2000質量ppm以下である。なお、非水系溶媒に含まれるカーボネート系溶媒が鎖状カーボネート系溶媒のみからなる場合又は非水系溶媒自体が鎖状カーボネート系溶媒のみからなる場合、特定の酸成分の濃度が比較的低くても高温での組成物の保存安定性が向上する。この場合、特定の酸成分の濃度における上限値は、好ましくは1000質量ppm以下、より好ましくは500質量ppm以下、さらに好ましくは400質量ppm以下である。

【0115】

なお、特定の酸成分が塩（酸やその誘導体の塩）である場合、前記の濃度は塩でない形態（又はフリー体、例えば、酸、酸誘導体）換算での割合でもよい。

【0116】

（添加剤）

組成物は、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いてもよい。添加剤は、組成物に添加してもよく、組成物の製造工程において含水スルホニルイミド溶液及び/又は脱水用含水スルホニルイミド溶液に添加してもよい。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、シクロヘキサン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、プサルファン、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；

10

20

30

40

50

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）；フルオロスルホン酸リチウム（ $LiFSO_3$ ）、フルオロスルホン酸ナトリウム（ $NaFSO_3$ ）、フルオロスルホン酸カリウム（ $KFSO_3$ ）、フルオロスルホン酸マグネシウム（ $Mg(FSO_3)_2$ ）等のフルオロスルホン酸化合物；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（オキサラト）ボレート（ $LiBOB$ ）、リチウムジフルオロオキサラトボレート（ $LiDFOB$ ）、リチウムジフルオロオキサラトホスファナイト（ $LiDFOP$ ）、リチウムテトラフルオロオキサラトホスフェート（ $LiTFOP$ ）、リチウムジフルオロビス（オキサラト）ホスフェート（ $LiDFOP$ ）、リチウムトリス（オキサラト）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ラト化合物等が挙げられる。これら添加剤は、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。

10

【0117】

20

（水分濃度）

組成物の含水率（水分濃度、含水量）は、組成物の保存安定性を向上させる観点から、好ましくは10000質量ppm以下であり、より好ましくは3000質量ppm、1000質量ppm、900質量ppm、800質量ppm、700質量ppm、600質量ppm、500質量ppm、400質量ppm、300質量ppm、200質量ppm、100質量ppm、50質量ppmでもよい。組成物の含水率は、低いほど好ましく、検出限界以下でもよく、水を実質的に含んでいなくてもよい（0質量ppm）。水分濃度は、後述の実施例で記載の方法、例えばカールフィッシャー水分測定装置等を用いて測定できる。

【0118】

30

なお、組成物は、水分を、0.1質量ppm以上、0.3質量ppm以上、0.5質量ppm以上、0.7質量ppm以上、0.8質量ppm以上、1質量ppm以上、1.5質量ppm以上、2質量ppm以上、3質量ppm以上、5質量ppm以上、7質量ppm以上、10質量ppm以上の濃度で含んでいてもよい。

【0119】

（不純物濃度）

組成物におけるフッ化物イオン（ F^- ）、塩化物イオン（ Cl^- ）、硫酸イオン（ SO_4^{2-} ）、 FSO_3^- （フルオロスルホン酸イオン）等のアニオン性不純物の各濃度は、スルホニルイミド化合物（1）の分解を抑制する観点から、好ましくは300質量ppm以下、より好ましくは200質量ppm以下、より一層好ましくは100質量ppm以下、さらに好ましくは80質量ppm以下、さらに一層好ましくは60質量ppm以下、特に好ましくは40質量ppm以下である。アニオン性不純物の各濃度は、低いほど好ましく、検出限界以下でもよく、アニオン性不純物を実質的に含んでいなくてもよい（0質量ppm）。アニオン性不純物濃度は、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やNMR等により測定できる。

40

【0120】

以上のように構成される組成物は、前記した電解質、溶媒及びアニオン成分を含有するため、溶液（液体）の組成物である。液体組成物は、非水電解液として使用してもよく、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。

【0121】

50

[非水電解液]

本実施形態に係る非水電解液は、上述した本実施形態に係る製造方法で得られた組成物（液体組成物）を含む。つまり、非水電解液は、組成物を用いて調製される。非水電解液は、組成物をそのまま用いてもよく、組成物に前記した非水系溶媒（電解液溶媒）を混合して希釈してもよい。電解液溶媒としては、カーボネート系溶媒や他の非水系溶媒等が挙げられる。組成物に混合する溶媒は、組成物を構成する溶媒と同一の溶媒でもよく、異なる溶媒でもよい。このように、非水電解液は、組成物のみを含む（組成物のみからなる）ものでもよく、必要に応じて組成物に前記した電解質又は溶媒、実害のない範囲で前記した添加剤等をさらに含むものでもよい。なお、前記した製造方法及び得られる組成物で説明したすべての事項は、非水電解液にも適用される。

10

【実施例】

【0122】

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。

【0123】

《合成例1（LiFSI水溶液の合成）》

炭酸リチウム（ Li_2CO_3 ）120gと水476gとを混合した後、氷浴で冷却したスラリーに対し、ビス（フルオロスルホニル）イミド（ HFSl ）（株式会社日本触媒製、 HFSl 純度：99.5質量%、不純物： FSO_3H 0.03質量%、 FSO_2NH_2 0.50質量%）484gを45分間かけて滴下した。そのままの温度で1時間攪拌を行った後、No.5Cの桐山ろ紙でろ過を行い、リチウムビス（フルオロスルホニル）イミド（以下「 LiFSI 」という）を含有する LiFSI 水溶液（ $\text{LiFSI}/\text{H}_2\text{O}$ ）を1000g得た。 LiFSI 水溶液の溶液組成（各成分濃度）、電解質に対するアニオン性不純物濃度を後述する方法に基づいて測定した結果を以下に示す。

20

・溶液組成 LiFSI ：50.1質量%、 H_2O ：49.9質量%

・アニオン性不純物濃度 F^- ：12質量ppm、 Cl^- ：定量下限以下、 SO_4^{2-} ：54質量ppm、 FSO_3^- ：146質量ppm

・アニオン成分 $\text{H}_2\text{NSO}_3\text{Li}$ （ $\text{H}_2\text{LiNO}_3\text{S}$ 、アミド硫酸リチウム）：3671質量ppm。

30

【0124】

定量下限値とは、例えば、 F^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} ：5質量ppm、 $\text{H}_2\text{NSO}_3\text{Li}$ ：10質量ppmである。なお、これら定量下限値は、溶液中濃度であり、電解質基準濃度ではない。

【0125】

[LiFSI 濃度の定量]

LiFSI 水溶液における LiFSI 濃度は、 ^{19}F -NMRにより測定した。 ^{19}F -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）。

【0126】

[水分測定]

カールフィッシャー水分測定装置AQ-2000（平沼産業株式会社製）を用い、発生液としてアクアライトRS-A（平沼産業株式会社製）、対極液としてアクアライトCN（平沼産業株式会社製）を用いて、含水 LiFSI 溶液における水分量（水分濃度）を測定した。

40

【0127】

[イオンクロマトグラフィー測定]

含水 LiFSI 溶液を超純水（18.2 μm 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ICS-3000（日本ダイオネクス株式会社製）を用いて、含水 LiFSI 溶液中に含まれる $\text{H}_2\text{NSO}_3\text{Li}$ （アニオン成分）、アニ

50

オン性不純物 (F^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 FSO_3^- 等)、その他の不純物 (FSO_2NH_2 等)の濃度を測定した。測定条件は以下のとおりである。

(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 KOH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 Ion PAC AS-17C (日本ダイオネクス株式会社製)。

【0128】

《合成例2 (LiFSI水溶液の合成)》

炭酸リチウム18.5gと水16.4gとを混合した後、氷浴で冷却したスラリーに対し、HFSA (株式会社日本触媒製、HFSA純度:99.5質量%、不純物:FSO₃H 0.03質量%、FSO₂NH₂ 0.50質量%) 70.1gを48分間かけて滴下した。そのままの温度で5時間攪拌を行った後、No.5Cの桐山ろ紙でろ過を行い、LiFSI水溶液 (LiFSI/H₂O)を83.3g得た。LiFSI水溶液の溶液組成、電解質に対するアニオン性不純物濃度を前記と同様にして測定した結果を以下に示す。

- ・溶液組成 LiFSI:79.1質量%、H₂O:20.9質量%
- ・アニオン性不純物濃度 F^- :17質量ppm、 Cl^- 及び SO_4^{2-} :定量下限以下、 FSO_3^- :56質量ppm
- ・アニオン成分 H₂NSO₃Li:6109質量ppm。

【0129】

《合成例3 (含水LiFSI/DMC溶液の合成)》

炭酸リチウム12.8gとジメチルカーボネート (DMC) 60.7gとを混合した後、10℃に冷却したスラリーに対し、HFSA (株式会社日本触媒製、HFSA純度:99.5質量%、不純物:FSO₃H 0.01質量%、FSO₂NH₂ 0.45質量%) 60.1gを45分間かけて滴下した。そのままの温度で2時間攪拌を行った。反応を完結させるために、室温まで昇温後さらに1時間攪拌を行った後、No.5Cの桐山ろ紙でろ過を行い、含水LiFSI/DMC溶液を123.9g得た。含水LiFSI/DMC溶液の溶液組成、電解質に対するアニオン性不純物濃度、電解質に対するその他不純物濃度を前記と同様にして測定した結果を以下に示す。

- ・溶液組成 LiFSI:50.1質量%、H₂O:2.5質量%、DMC濃度:46.9質量%
- ・アニオン性不純物濃度 F^- :944質量ppm、 Cl^- 及び SO_4^{2-} :定量下限以下
- ・アニオン成分 H₂NSO₃Li:798質量ppm
- ・その他不純物濃度 FSO₂NH₂:0.40質量%。

【0130】

《合成例4 (含水LiFSI/EMC溶液の合成)》

炭酸リチウム6.5gとエチルメチルカーボネート (EMC) 44.9gとを混合した後、10℃に冷却したスラリーに対し、HFSA (株式会社日本触媒製、HFSA純度:99.5質量%、不純物:FSO₃H 0.01質量%、FSO₂NH₂ 0.45質量%) 29.9gを26分間かけて滴下した。そのままの温度で4時間攪拌を行った。反応を完結させるために、室温まで昇温後さらに2時間攪拌を行った後、No.5Cの桐山ろ紙でろ過を行い、含水LiFSI/EMC溶液75.1g得た。含水LiFSI/EMC溶液の溶液組成、電解質に対するアニオン性不純物濃度を前記と同様にして測定した結果を以下に示す。

- ・溶液組成 LiFSI:39.6質量%、H₂O:2.0質量%、EMC濃度:58.4質量%
- ・アニオン性不純物濃度 F^- :874質量ppm、 Cl^- 及び SO_4^{2-} :定量下限以下
- ・アニオン成分 H₂NSO₃Li:292質量ppm
- ・その他不純物濃度 FSO₂NH₂:0.46質量%。

10

20

30

40

50

【0131】

《合成例5(LiFSI水溶液の合成)》

炭酸リチウム31.9gと水54.8gとを混合した後、氷浴で冷却したスラリーに対し、HF SI(株式会社日本触媒製、HF SI純度:99.5質量%、不純物:FSO₃H 0.03質量%、FSO₂NH₂O 0.50質量%)140gを30分間かけて滴下した。そのままの温度で2時間攪拌を行った後、No.5Cの桐山ろ紙でろ過を行い、LiFSI水溶液(LiFSI/H₂O)を200g得た。LiFSI水溶液の溶液組成、電解質に対するアニオン性不純物濃度を前記と同様にして測定した結果を以下に示す。

・溶液組成 LiFSI:70.2質量%、H₂O:29.8質量%

・アニオン性不純物濃度 F⁻:10質量ppm、Cl⁻:21質量ppm、SO₄²⁻:
定量下限以下、FSO₃⁻:定量下限以下

・アニオン成分 H₂NSO₃Li:5822質量ppm。

10

【0132】

<実施例1>

ドライルーム(露点:-40)にて、内温を測定する温度計、溶媒投入口、蒸留塔(充填材:スルザーEX、スルザージャパン株式会社製、以下同じ。)を備えた2Lの三口フラスコに合成例1(調製工程)で得られたLiFSI水溶液(LiFSI/H₂O)898g、DMC678g、並びにアニオン成分として炭酸リチウム1.2g(電解質あたり2691質量ppm)及びアミド硫酸リチウム0.8g(電解質あたり1792質量ppm)を加えて、LiFSIを28質量%含む含水LiFSI/DMC溶液(脱水用含水スルホニルイミド溶液)を調製した。なお、蒸留塔の塔頂には、揮発した蒸気を凝集するための冷却管が備えられている。さらに冷却管の先には、凝集した液を油水分離するための相分離槽としてディーンスターク装置が備えられている。

20

【0133】

続いて、真空ポンプを使用して前記フラスコ内の圧力を10kPaまで減圧した後、フラスコをオイルバスに浸し、オイルバスでフラスコ内温を32まで加熱して水をDMCと共に共沸留出させた。留出ガスは蒸留塔を経てコンデンサー(2)で凝集し、留出液としてディーンスターク内にて水相とDMC相とに相分離した。このうち水相は系外へ除去し、DMC相は還流ポンプを用いて蒸留塔の塔頂に返し、還流させた。オイルバスを徐々に昇温しながら計23時間減圧蒸留(連続蒸留)を行うことにより、脱水しDMCに置換した。脱水中、フラスコ内温は32~70で推移し、フラスコ内温とオイルバス温度との温度差(以下「 Δt 」という)は30~40で推移した。以上の脱水操作を脱水工程とした。得られた懸濁液をメンブレンフィルターでろ過し、無色透明なLiFSI/DMC溶液を得た。LiFSI/DMC溶液の溶液組成、電解質に対するアニオン性不純物濃度を前記と同様にして測定した結果を以下に示す。

30

・溶液組成 LiFSI:47質量%、H₂O(含水率):46質量ppm

・アニオン性不純物濃度 F⁻:22質量ppm、Cl⁻及びSO₄²⁻:定量下限以下

・アニオン成分残存量 H₂NSO₃Li:345質量ppm。

【0134】

<実施例2>

Δt を15~20で推移させた以外は実施例1と同様の条件で脱水しDMCに置換した(脱水工程)。得られた懸濁液をメンブレンフィルターでろ過し、無色透明なLiFSI/DMC溶液を得た。LiFSI/DMC溶液の溶液組成、電解質に対するアニオン性不純物濃度を前記と同様にして測定した結果を以下に示す。

40

・溶液組成 LiFSI:44質量%、H₂O(含水率):48質量ppm

・アニオン性不純物濃度 F⁻、Cl⁻及びSO₄²⁻:定量下限以下

・アニオン成分残存量 H₂NSO₃Li:295質量ppm。

【0135】

<実施例3>

ドライルーム(露点:-40)にて、実施例1と同様の装置に合成例1(調製工程)

50

で得られた L i F S I 水溶液 (L i F S I / H₂O) 6 9 9 g、E M C 7 1 2 g、並びにアニオン成分として炭酸リチウム 1 . 2 g (電解質あたり 3 3 6 8 質量 p p m) 及びアミド硫酸リチウム 0 . 6 g (電解質あたり 1 7 5 7 質量 p p m) を加えて、L i F S I を 2 5 質量 % 含む含水 L i F S I の E M C 溶液 (脱水用含水スルホニルイミド溶液) を調製した。

【 0 1 3 6 】

続いて、真空ポンプを使用して前記フラスコ内の圧力を 8 k P a まで減圧した後、フラスコをオイルバスに浸し、オイルバスでフラスコ内温を 3 3 まで加熱して水を E M C と共に共沸留出させた。留出ガスは蒸留塔を経てコンデンサー (2) で凝集し、留出液としてディーンスターク内にて水相と E M C 相とに相分離した。このうち水相は系外へ除去し、E M C 相は還流ポンプを用いて蒸留塔の塔頂に返し、還流させた。オイルバスを徐々に昇温しながら計 3 0 時間減圧蒸留 (連続蒸留) を行うことにより、脱水し E M C に置換した。脱水中、フラスコ内温は 3 3 ~ 6 4 で推移し、t は 1 5 ~ 3 0 で推移した。以上の脱水操作を脱水工程とした。得られた懸濁液をメンブレンフィルターでろ過し、無色透明な L i F S I / E M C 溶液を得た。L i F S I / E M C 溶液の溶液組成、電解質に対するアニオン性不純物濃度を前記と同様にして測定した結果を以下に示す。

- ・溶液組成 L i F S I : 3 7 質量 %、H₂O (含水率) : 3 2 質量 p p m
- ・アニオン性不純物濃度 F⁻、C l⁻ 及び S O₄²⁻ : 定量下限以下
- ・アニオン成分残存量 H₂N S O₃ L i : 1 8 9 質量 p p m。

【 0 1 3 7 】

< 実施例 4 >

t を 1 5 ~ 2 0 で推移させた以外は実施例 3 と同様の条件で脱水し E M C に置換した (脱水工程) 。得られた懸濁液をメンブレンフィルターでろ過し、無色透明な L i F S I / E M C 溶液を得た。L i F S I / E M C 溶液の溶液組成、電解質に対するアニオン性不純物濃度を前記と同様にして測定した結果を以下に示す。

- ・溶液組成 L i F S I : 3 6 質量 %、H₂O (含水率) : 3 1 質量 p p m
- ・アニオン性不純物濃度 F⁻、C l⁻ 及び S O₄²⁻ : 定量下限以下
- ・アニオン成分残存量 H₂N S O₃ L i : 1 8 6 質量 p p m。

【 0 1 3 8 】

< 実施例 5 >

ドライルーム (露点 : - 4 0) にて、実施例 1 と同様の装置に合成例 2 (調製工程) で得られた L i F S I 水溶液 (L i F S I / H₂O) 8 1 2 g、D M C 6 6 5 g 及びアニオン成分として炭酸リチウム 1 5 . 0 g (電解質あたり 2 3 3 8 3 質量 p p m) を加えて、L i F S I を 4 4 質量 % 含む含水 L i F S I / D M C 溶液 (脱水用含水スルホニルイミド溶液) を調製した。

【 0 1 3 9 】

続いて、真空ポンプを使用して前記フラスコ内の圧力を 8 . 5 k P a まで減圧した後、フラスコをオイルバスに浸し、オイルバスでフラスコ内温を 5 2 まで加熱したこと以外は実施例 1 と同様の操作を行った。オイルバスを徐々に昇温しながら計 2 5 時間減圧蒸留 (連続蒸留) を行うことにより、脱水し D M C に置換した。脱水中、フラスコ内温は 5 2 ~ 8 4 で推移し、t は 7 ~ 2 0 で推移した。以上の脱水操作を脱水工程とした。得られた懸濁液をメンブレンフィルターでろ過し、無色透明な L i F S I / D M C 溶液を得た。L i F S I / D M C 溶液の溶液組成、電解質に対するアニオン性不純物濃度を前記と同様にして測定した結果を以下に示す。

- ・溶液組成 L i F S I : 5 3 質量 %、H₂O (含水率) : 5 0 質量 p p m
- ・アニオン性不純物濃度 F⁻ : 2 0 質量 p p m、C l⁻ 及び S O₄²⁻ : 定量下限以下
- ・アニオン成分残存量 H₂N S O₃ L i : 6 8 質量 p p m。

【 0 1 4 0 】

< 実施例 6 >

ドライルーム (露点 : - 4 0) にて、実施例 1 と同様の装置に合成例 2 (調製工程)

10

20

30

40

50

で得られた L i F S I 水溶液 (L i F S I / H₂O) 1 2 6 3 g、E M C 1 9 9 4 g 及びアニオン成分として炭酸リチウム 4 . 1 g (電解質あたり 4 1 0 8 質量 p p m) を加えて、L i F S I を 3 1 質量 % 含む含水 L i F S I / E M C 溶液 (脱水用含水スルホニルイミド溶液) を調製した。

【 0 1 4 1 】

続いて、真空ポンプを使用して前記フラスコ内の圧力を 8 k P a まで減圧した後、フラスコをオイルバスに浸し、オイルバスでフラスコ内温を 7 1 まで加熱したこと以外は実施例 1 と同様の操作を行った。オイルバスを徐々に昇温しながら計 1 5 時間減圧蒸留 (連続蒸留) を行うことにより、脱水し E M C に置換した。脱水中、フラスコ内温は 4 9 ~ 5 9 で推移し、 t は 2 2 ~ 3 1 で推移した。以上の脱水操作を脱水工程とした。得られた懸濁液をメンブレンフィルターでろ過し、無色透明な L i F S I / E M C 溶液を得た。L i F S I / E M C 溶液の溶液組成、電解質に対するアニオン性不純物濃度を前記と同様にして測定した結果を以下に示す。

- ・溶液組成 L i F S I : 3 4 質量 %、H₂O (含水率) : 8 質量 p p m
- ・アニオン性不純物濃度 F⁻ 及び C l⁻ 及び S O₄²⁻ : 定量下限以下
- ・アニオン成分残存量 H₂N S O₃ L i : 2 0 6 質量 p p m。

【 0 1 4 2 】

< 実施例 7 >

ドライルーム (露点 : - 4 0) にて、実施例 1 と同様の装置に合成例 4 (調製工程) で得られた含水 L i F S I / E M C 溶液 1 4 7 7 g 及びアニオン成分として炭酸リチウム 1 5 . 0 g (電解質あたり 2 5 6 4 7 質量 p p m) を加えて、L i F S I を 4 0 質量 % 含む含水 L i F S I / E M C 溶液 (脱水用含水スルホニルイミド溶液) を調製した。

【 0 1 4 3 】

続いて、真空ポンプを使用して前記フラスコ内の圧力を 5 . 5 k P a まで減圧した後、フラスコをオイルバスに浸し、オイルバスでフラスコ内温を 5 8 まで加熱したこと以外は実施例 1 と同様の操作を行った。オイルバスを徐々に昇温しながら計 7 時間減圧蒸留 (連続蒸留) を行うことにより、脱水し E M C に置換した。脱水中、フラスコ内温は 5 7 ~ 6 4 で推移し、 t は 5 ~ 2 5 で推移した。以上の脱水操作を脱水工程とした。得られた懸濁液をメンブレンフィルターでろ過し、無色透明な L i F S I / E M C 溶液を得た。L i F S I / E M C 溶液の溶液組成、電解質に対するアニオン性不純物濃度を前記と同様にして測定した結果を以下に示す。

- ・溶液組成 L i F S I : 4 2 質量 %、H₂O (含水率) : 2 6 質量 p p m
- ・アニオン性不純物濃度 F⁻ : 2 5 質量 p p m、C l⁻ : 定量下限以下、S O₄²⁻ : 1 2 質量 p p m
- ・アニオン成分残存量 H₂N S O₃ L i : 9 2 質量 p p m。

【 0 1 4 4 】

< 実施例 8 >

ドライルーム (露点 : - 4 0) にて、5 0 0 m L ナスフラスコに合成例 5 で得られた L i F S I 水溶液 5 1 g (F S I 濃度 : 7 0 w t %、アニオン成分含有量 : 5 8 2 2 p p m)、E M C 2 1 2 g、及びアニオン成分としてリン酸リチウム 1 . 1 g (S i g m a - A l d r i c h 製、工程中のアニオン成分添加量 (電解質あたり) : 1 4 2 3 3 p p m) を加え、L i F S I を 1 4 質量 % 含む含水 L i F S I / E M C 溶液 (脱水用含水スルホニルイミド溶液) を調製した。

【 0 1 4 5 】

続いて、エバポレーターにて水を E M C と共に共沸留出させた (7 . 0 k P a、オイルバス温度 : 7 0)。3 0 分後、フラスコを解圧し、非水 E M C を加え、再度減圧留去を行った。この操作を繰り返し行い、累積で 2 0 8 9 g の E M C を投入した。

【 0 1 4 6 】

得られた溶液の一部をメンブレンフィルターでろ過し、L i F S I を 4 1 質量 % 含む無色透明な L i F S I / E M C 溶液を得た。含水率を前記と同様にして測定したところ、含

10

20

30

40

50

水率は 9.5 質量 ppm であった。溶液組成、電解質に対するアニオン性不純物濃度を前記と同様にして測定した結果を以下に示す。

- ・溶液組成 LiFSI : 41 質量%、H₂O (含水率) : 9.5 質量 ppm
- ・アニオン性不純物 F⁻ : 18.0 質量 ppm、Cl⁻ : 定量下限以下、SO₄²⁻ : 126 質量 ppm
- ・アニオン成分残存量 H₂NSO₃Li : 1717 質量 ppm、Li₃PO₄ : 7.8 質量 ppm。

【0147】

<実施例 9>

ドライルーム (露点: -40) にて、500 mL ナスフラスコに合成例 5 で得られた LiFSI 水溶液 50 g (FSI 濃度: 70 wt%、アニオン成分含有量: 5822 ppm)、EMC 230 g、並びにアニオン成分として炭酸リチウム 0.52 g (工程中のアニオン成分添加量 (電解質あたり): 14733 ppm) 及び 70 質量% イセチオン酸水溶液 0.63 g (富士フィルム和光純薬製、工程中のアニオン成分添加量 (電解質あたり): 12495 ppm) を加え、LiFSI を 13 質量% 含む含水 LiFSI / EMC 溶液 (脱水用含水スルホニルイミド溶液) を調製した。

【0148】

続いて、エバポレーターにて水を EMC と共に共沸留出させた (5.0 kPa、オイルバス温度: 70)。30 分後、フラスコを解圧し、非水 EMC を加え、再度減圧留去を行った。この操作を繰り返し行い、累積で 1748 g の EMC を投入した。

【0149】

得られた溶液の一部をメンブレンフィルターでろ過し、LiFSI を 44 質量% 含む無色透明な LiFSI / EMC 溶液を得た。含水率を前記と同様にして測定したところ、含水率は 18.3 質量 ppm であった。溶液組成、電解質に対するアニオン性不純物濃度を前記と同様にして測定した結果を以下に示す。

- ・溶液組成 LiFSI : 44 質量%、H₂O (含水率) : 18.3 質量 ppm
- ・アニオン性不純物 F⁻ : 15.4 質量 ppm、Cl⁻、SO₄²⁻ : いずれも定量下限以下
- ・アニオン成分残存量 イセチオン酸 Li (HO(CH₂)₂SO₃Li) : 5356 質量 ppm。

【0150】

<比較例 1>

ドライルーム (露点: -40) にて、内温を測定する温度計、溶媒投入口、リービッヒ冷却器を備えた 2 L の三口フラスコに合成例 1 で得られた LiFSI 水溶液 (LiFSI / H₂O) 19 g、DMC 63 g を加えて、LiFSI を 12 質量% 含む含水 LiFSI / DMC 溶液を調製した。

【0151】

続いて、真空ポンプを使用して前記フラスコ内の圧力を 5.0 kPa まで減圧した後、フラスコをオイルバスに浸し、オイルバスでフラスコ内温を 25 (オイルバス温度: 60) まで加熱して水を DMC と共に共沸留出させた。20 分後、フラスコを解圧し、非水 DMC (含水率 < 30 質量 ppm) を加えた後、再度減圧留去を行った。この操作を繰り返し行い、累積で 606.0 g の DMC を投入した。

【0152】

得られた溶液の一部をメンブレンフィルターでろ過し、LiFSI を 56 質量% 含む無色透明な LiFSI / DMC 溶液を得た。LiFSI / DMC 溶液の含水率を前記と同様にして測定したところ、含水率は 115 質量 ppm であった。溶液組成、電解質に対するアニオン性不純物濃度を前記と同様にして測定した結果を以下に示す。

【0153】

なお、比較例 1 において、DMC の投入回数、各回における DMC の総量 (追加総量)、各回における溶液の含水率、及び各回における脱水効率を以下の表 1 に示す。なお、各

10

20

30

40

50

回における脱水効率は、以下の数式(2)により求めた。脱水効率は、その値が小さいほど脱水しDMCに置換する効率が高いことを意味する。

[数2]

脱水効率 = 「各回における含水率に到達するまでに要したDMCの総量」 / 「LiFSIの重量」 (2)

【0154】

【表1】

DMCの投入回数	各回におけるDMCの総量(追加総量)[g]	各回における溶液の含水率[質量ppm]	各回における脱水効率
0	0	129042	0
1	115	70889	12
2	168	26725	18
3	218	11345	23
4	274	3872	29
5	314	1749	33
6	359	766	38
7	405	489	43
8	455	292	48
9	504	191	53
10	556	143	59
11	606	115	64

【0155】

<比較例2>

ドライルーム(露点: -40)にて、実施例1と同様の装置に合成例1で得られたLiFSI水溶液(LiFSI/H₂O)242g及びEMC920gを加えて、LiFSIを25質量%含む含水LiFSIのEMC溶液を調製した。

【0156】

続いて、真空ポンプを使用して前記フラスコ内の圧力を5.8kPaまで減圧した後、フラスコをオイルバスに浸し、オイルバスでフラスコ内温を25(オイルバス温度:50)まで加熱して水をEMCと共に共沸留出させた。留出ガスは蒸留塔を経てコンデンサー(2)で凝集し、留出液としてディーンスターク内にて水相とEMC相とに相分離した。このうち水相は系外へ除去し、EMC相は還流ポンプを用いて蒸留塔の塔頂に返し、還流させた。4.5時間後、フラスコ内温が35(オイルバス温度:50)に到達したため、圧力を3.5kPaに変更し、当該内温を28に下げた後、引き続き減圧蒸留(連続蒸留)を行った。18時間後、再び当該内温が35(オイルバス温度:50)に到達したため、圧力を2.5kPaに変更し、引き続き2.5時間減圧蒸留(連続蒸留)を行った。得られた溶液の一部をメンブレンフィルターでろ過し、LiFSIを12質量%含む無色透明なLiFSI/EMC溶液を得た。LiFSI/EMC溶液の含水率

を前記と同様にして測定したところ、含水率は31質量ppmであった。

【0157】

前記で得られたLiFSI/EMC溶液を圧力2.5kPa、オイルバス温度50℃にて濃縮を行った。得られた溶液をメンブレンフィルターでろ過し、無色透明なLiFSI/EMC溶液を263.3g得た。濃縮後のLiFSI/EMC溶液の溶液組成、電解質に対するアニオン性不純物濃度を前記と同様にして測定した結果を以下に示す。

- ・溶液組成 LiFSI：41質量%、H₂O：29質量ppm
- ・アニオン性不純物 F⁻：28質量ppm、Cl⁻及びSO₄²⁻：定量下限以下
- ・アニオン成分残存量 H₂NSO₃Li：68質量ppm。

【0158】

[評価]

調整工程及び脱水工程を経て得られた各LiFSI溶液(組成物)の溶媒の種類、アニオン成分の種類及びその添加量、脱水効率を以下の表2に示す。なお、表2中、電解質あたりの脱水工程中のアニオン成分添加量とは、脱水前の脱水用含水スルホンイミド溶液を調製する際に、含水LiFSI溶液に添加したアニオン成分の重量(複数のアニオン成分を添加した場合、これら重量の合計)に基づく計算値をいう。電解質あたりの脱水工程中のアニオン成分含有量とは、含水LiFSI溶液の原料中のアニオン成分含有量と上記アニオン成分添加量との合計量に基づく計算値をいう。脱水効率は、以下の数式(3)により求めた。脱水効率は、その値が小さいほど脱水し非水系溶媒に置換する効率が高いことを意味する。

[数3]

脱水効率 = 「含水率が50質量ppmに到達するまでに要した添加溶媒の総量又は総上昇蒸気量」 / 「LiFSIの重量」 (3)

但し、比較例1の非水系溶媒の総量は、含水率が115質量ppmに到達するまでに要した量とする。

【0159】

10

20

30

40

50

【 表 2 】

実施例・比較例番号	原料/調製工程			脱水工程				蒸留工程後			
	含水LiFSI溶液	溶媒	原料中のアニオン成分含有量(電解質あたり) [質量ppm]	含水LiFSI溶液の仕込み量 [g]	添加溶媒		工程中のアニオン成分含有量(電解質あたり) [質量ppm]	アニオン成分	アニオン成分残存量(電解質あたり) [質量ppm]	脱水効率(含水率:50質量ppm)	
					種類	総量又は総上昇蒸気量 [g]					
	合成例	LiFSI濃度 [質量%]	水溶液	DMC	4483	8154	H ₂ NSO ₃ Li	345	36		
1	1	50	3671	898	DMC	16233	4483	8154	H ₂ NSO ₃ Li	345	36
2	1	50	3671	898	DMC	22032	4483	8154	H ₂ NSO ₃ Li	295	49
3	1	50	3671	699	EMC	5565	5125	8796	H ₂ NSO ₃ Li	189	16
4	1	50	3671	699	EMC	7468	5125	8796	H ₂ NSO ₃ Li	186	21
5	2	79	6109	812	DMC	8149	23383	29492	H ₂ NSO ₃ Li	68	13
6	2	79	6109	1263	EMC	25453	4108	10217	H ₂ NSO ₃ Li	206	26
7	4	40	292	1477	EMC	2166	25647	25939	H ₂ NSO ₃ Li	92	4
比較例	1	50	3671	19	DMC	606	0	3671	H ₂ NSO ₃ Li	411	64 (含水率:115質量ppm)
比較例	2	50	3671	242	EMC	10760	0	3671	H ₂ NSO ₃ Li	68	89

10

20

30

40

【 0 1 6 0 】

(考 察)

表 2 の結果から、脱水工程において、各実施例の製造方法は、調製工程で得られたスルホニルイミド溶液に非水系溶媒と共に、アニオン成分（酸成分）をさらに加えて脱水し非水系溶媒に置換するという操作が採用されているため、アニオン成分を加えずに脱水し非水系溶媒に置換する各比較例の製造方法と比較して、脱水効率に優れることが分かった。

【 0 1 6 1 】

具体的には、各実施例の製造方法は、脱水工程において、アニオン成分をLiFSI（電解質）に対して4000質量ppm以上の濃度（2種類以上を併用する場合は濃度の合

50

計)で含むため、脱水効率が低いといえる。

【0162】

また、各実施例の製造方法では、脱水工程において、設定圧力(減圧度)を比較的高く設定でき、また加熱温度も比較的高く(例えば50以上に)設定できるため、脱水効率だけでなく、組成物の生産効率(生産性)にも優れる。

【0163】

これに対し、比較例1及び2の製造方法では、設定圧力が低く、生産効率に劣る。

【産業上の利用可能性】

【0164】

以上説明したように、本開示は、リチウムイオン二次電池等に用いられる非水電解液やその原料として使用可能な組成物に適している。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(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

審査官 梅野 太朗

(56)参考文献 特開2018-055882(JP, A)

国際公開第2020/241161(WO, A1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

H01M10/05-10/0587; 10/36-10/39