

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2017年11月30日(30.11.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/204303 A1

(51) 国際特許分類:  
C01B 21/086 (2006.01) H01M 10/0568 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/019584

(22) 国際出願日: 2017年5月25日(25.05.2017)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願 2016-106033 2016年5月27日(27.05.2016) JP

(71) 出願人:株式会社日本触媒(NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5410043 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号 Osaka (JP).

(72) 発明者:板山 直彦 (ITAYAMA, Naohiko); 〒5640034 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社日本触媒内 Osaka (JP). 奥村 康則 (OKUMURA, Yasunori); 〒5640034 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社日本触媒内 Osaka (JP). 勝山 裕大 (KATSUYAMA, Hiromoto); 〒5640034 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社日本触媒内 Osaka (JP). 水野 弘行 (MIZUNO, Hiroyuki); 〒5640034 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社日本触媒内 Osaka (JP). 深田 幸宏 (FUKATA, Yukihiko); 〒5640034 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社日本触媒内 Osaka (JP).

(74) 代理人:植木 久一, 外 (UEKI, Kyuichi et al.); 〒5300003 大阪府大阪市北区堂島2丁目1番16号 フジタ東洋紡ビル9階 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,

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

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING BIS(FLUOROSULFONYL)IMIDE ALKALI METAL SALT

(54) 発明の名称: ビス (フルオロスルホニル) イミドアルカリ金属塩の製造方法

(57) Abstract: Provided is a method with which it is possible to conveniently produce bis(fluorosulfonyl)imide suitable as a nonaqueous electrolyte of a lithium ion secondary cell. The method for producing a bis(fluorosulfonyl)imide alkali metal salt of the invention is a production method for producing a bis(fluorosulfonyl)imide alkali metal salt by reacting bis(fluorosulfonyl)imide and an alkali metal halide in a reaction solution including an organic solvent, the method including a purification step for filtering out the bis(fluorosulfonyl)imide alkali metal from the solution after the reaction.

(57) 要約: リチウムイオン二次電池などの非水電解液に好適なビス (フルオロスルホニル) イミドを、簡便に製造できる方法を提供する。本発明のビス (フルオロスルホニル) イミドアルカリ金属塩の製造方法は、有機溶媒を含む反応溶液中でビス (フルオロスルホニル) イミドとアルカリ金属ハロゲン化物を反応させてビス (フルオロスルホニル) イミドアルカリ金属塩を製造する製造方法であって、反応後溶液からビス (フルオロスルホニル) イミドアルカリ金属塩をろ過する精製工程を含む。



WO 2017/204303 A1

## 明 細 書

発明の名称：

ビス（フルオロスルホニル）イミドアルカリ金属塩の製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、ビス（フルオロスルホニル）イミドアルカリ金属塩の製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] ビス（フルオロスルホニル）イミドアルカリ金属塩は、非水系電解液（以下、非水電解液ということがある）用の電解質や、燃料電池の電解液への添加物、帯電防止剤等として使用されるなど、様々な用途において有用な化合物である。特に近年、アルカリ金属電池、特にリチウムイオン二次電池は、高エネルギー密度を有するため、移動体通信機器用電源、携帯用情報端末用電源などとして利用され、端末の普及と共にその市場が急速に伸びている。

[0003] ビス（フルオロスルホニル）イミドアルカリ金属塩の製造方法として、特許文献1には、アセトニトリル中でビス（フルオロスルホニル）イミドとフッ化リチウムと反応し、遠心分離で固形分を除去し、溶液を濃縮乾固することでビス（フルオロスルホニル）イミドリチウム塩を得る方法が記載されている。また、特許文献2には、有機溶媒中でビス（フルオロスルホニル）イミドと炭酸リチウムと反応し、ろ過で固形分を除去し、溶液を濃縮乾固することでビス（フルオロスルホニル）イミドリチウム塩を得る方法が記載されている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0004] 特許文献1：特表平8－511274号

特許文献2：特表2015－536898号

### 発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、特許文献1又は特許文献2では、ビス（フルオロスルホニル）イミドリチウム塩が溶解する有機溶媒より蒸発乾固することで単離しているため、ビス（フルオロスルホニル）イミドリチウム塩中に未反応ビス（フルオロスルホニル）イミドが残存したり、有機溶媒が残存したりする可能性がある。また、特許文献2では、リチウム塩を得るために炭酸リチウムを用いているため、水及び炭酸ガスが生成し、水はビス（フルオロスルホニル）イミドリチウム塩を分解する可能性がある。

[0006] 本発明は上記のような事情に着目してなされたものであって、その目的は、高純度のビス（フルオロスルホニル）イミドアルカリ金属塩を簡便に製造する方法を提供することであり、本発明の製造方法で得られたビス（フルオロスルホニル）イミドアルカリ金属塩は、リチウムイオン二次電池などの非水系電解液に好適に用いられる。

#### 課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、有機溶媒を含む反応溶液中でビス（フルオロスルホニル）イミドとアルカリ金属ハロゲン化物を反応させてビス（フルオロスルホニル）イミドアルカリ金属塩を製造する工程、および上記反応後の反応溶液からビス（フルオロスルホニル）イミドアルカリ金属塩をろ過する精製工程を含むビス（フルオロスルホニル）イミドアルカリ金属塩の製造方法である。

[0008] 前記有機溶媒は、芳香族炭化水素系溶媒（ハロゲン化炭化水素を含む）、脂肪族炭化水素系溶媒（ハロゲン化炭化水素を含む）および芳香族エーテル系溶媒からなる群れから選ばれた少なくとも1種の、ビス（フルオロスルホニル）イミドアルカリ金属塩に対する貧溶媒であることが好ましい。

[0009] 前記有機溶媒に占める貧溶媒の割合は70重量%以上であることが好ましい。

[0010] 前記有機溶媒は、芳香族炭化水素系溶媒（ハロゲン化炭化水素を含む）、脂肪族炭化水素系溶媒（ハロゲン化炭化水素を含む）および芳香族エーテル系溶媒からなる群れから選ばれた少なくとも1種であることが好ましく、特に前記有機溶媒が芳香族炭化水素系溶媒（ハロゲン化炭化水素を含む）、

脂肪族炭化水素系溶媒（ハロゲン化炭化水素を含む）および芳香族エーテル系溶媒からなる群れから選ばれた少なくとも1種の、ビス（フルオロスルホニル）イミドアルカリ金属塩に対する貧溶媒であることが好ましい。

[0011] 前記貧溶媒は、トルエン、*o*-キシレン、*m*-キシレン、*p*-キシレン、エチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、1, 2, 4-トリメチルベンゼン、ヘキサン、ヘプタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン、アニソール、及びシクロヘキサンよりなる群れから選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

[0012] 前記ビス（フルオロスルホニル）イミドに対する前記アルカリ金属ハロゲン化物のモル比は、1.00以下であることが好ましい。

[0013] 本発明の製造方法は、生成するハロゲン化水素を前記反応溶液中での反応中に除去することが好ましい。

[0014] 前記アルカリ金属ハロゲン化物はLiFであることが好ましい。

[0015] 前記ろ過は、保留粒子径が0.1~10 $\mu$ mのフィルターを用いて行うことが好ましい。

[0016] 前記ろ過する精製工程で、前記ろ過後に、芳香族炭化水素系溶媒（ハロゲン化炭化水素を含む）、脂肪族炭化水素系溶媒（ハロゲン化炭化水素を含む）および芳香族エーテル系溶媒からなる群れから選ばれた少なくとも1種の、ビス（フルオロスルホニル）イミドアルカリ金属塩に対する貧溶媒で、ろ過物を洗浄することが好ましい。

### 発明の効果

[0017] 本発明によれば、有機溶媒中で、ビス（フルオロスルホニル）イミドアルカリ金属塩が析出し、ろ過により単離するだけなので、簡便な精製方法で、高純度のビス（フルオロスルホニル）イミドアルカリ金属塩を得ることができ、生産コストが低減できる。

### 発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明について詳しく説明する。尚、これ以降の説明において特に記載がない限り、「%」は「質量%」を、「部」は「質量部」を、それぞれ

意味し、範囲を示す「A～B」は、A以上B以下であることを示す。

[0019] 本発明は、有機溶媒を含む反応溶液中でビス（フルオロスルホニル）イミドとアルカリ金属ハロゲン化物を反応させてビス（フルオロスルホニル）イミドアルカリ金属塩を製造する製造方法であって、上記反応後の反応溶液からビス（フルオロスルホニル）イミドアルカリ金属塩をろ過する精製工程を含むビス（フルオロスルホニル）イミドアルカリ金属塩の製造方法である。以下では、反応が完了し、精製工程に供する反応溶液を、上記の通り「反応後の反応溶液」または「反応後溶液」といい、ビス（フルオロスルホニル）イミド、アルカリ金属ハロゲン化物および有機溶媒を混合させた段階および反応途中の反応溶液と区別する。

[0020] ビス（フルオロスルホニル）イミドアルカリ金属塩としては、リチウムビス（フルオロスルホニル）イミド（L i F S I）、ナトリウムビス（フルオロスルホニル）イミド（N a F S I）、カリウムビス（フルオロスルホニル）イミド（K F S I）等が挙げられる。より好ましくはリチウムビス（フルオロスルホニル）イミドである。

[0021] [ビス（フルオロスルホニル）イミドとアルカリ金属ハロゲン化物との反応]

ビス（フルオロスルホニル）イミド（H F S I）とアルカリ金属ハロゲン化物との反応は、有機溶媒を含む反応溶液中で行われる。

[0022] [ビス（フルオロスルホニル）イミド]

ビス（フルオロスルホニル）イミドは公知の方法で合成が可能である。例えば、ビス（ハロゲン化スルホニル）イミドからフッ素化剤を用いてビス（フルオロスルホニル）イミドを合成する方法が挙げられる。ビス（ハロゲン化スルホニル）イミドにおけるハロゲンとしては、F以外の、C l、B r、I、A tが挙げられる。

[0023] 以下に、ビス（ハロゲン化スルホニル）イミドから、フッ素化剤を用いてビス（フルオロスルホニル）イミドを合成するフッ素化工程について説明する。例えば、ビス（ハロゲン化スルホニル）イミドのフッ素化反応を行って

もよい。具体的には、CA 2527802号公報に記載の方法、Jean'ne m. Shreeveら、Inorg. Chem. 1998, 37 (24), 6295-6303に記載の方法などが挙げられる。また、出発原料となるビス(ハロゲン化スルホニル)イミドは、市販のものを使用してもよく、また、公知の方法で合成したものをを用いてもよい。また、特表平8-511274号公報に記載の、尿素とフルオロスルホン酸を用いて、ビス(フルオロスルホニル)イミドを合成する方法などもある。

[0024] [アルカリ金属ハロゲン化物]

本発明の製造方法における前記アルカリ金属ハロゲン化物としては、LiCl、NaCl、KCl、RbCl、CsCl等の塩化物；LiF、NaF、KF、RbF、CsF等のフッ化物；等が挙げられる。中でも、LiCl及び／又はLiFであることが最も好ましい。アルカリ金属ハロゲン化物がLiCl及び／又はLiFであれば、ビス(フルオロスルホニル)イミドとアルカリ金属ハロゲン化物との反応での副生成物であるHClやHFの沸点が低いため、ビス(フルオロスルホニル)イミドアルカリ金属塩の精製が容易となる。また、金属がLiであるため、リチウムイオン二次電池に用いられる場合は電池特性に優れる。その中でも、後記する通り、特にLiFが好ましい。

[0025] ビス(フルオロスルホニル)イミドとアルカリ金属ハロゲン化物との反応におけるビス(フルオロスルホニル)イミドに対するアルカリ金属ハロゲン化物のモル比は1.00以下が好ましい。上記モル比の上限としては、0.99以下、0.98以下、0.95以下があげられる。また、上記モル比の下限としては、0.70以上、0.80以上、0.90以上があげられる。ビス(フルオロスルホニル)イミドに対するアルカリ金属ハロゲン化物のモル比がこの範囲であれば、反応には当量以下のアルカリ金属ハロゲン化物を用いることになるが、固体である未反応のアルカリ金属ハロゲン化物の残存を抑制できる。すなわち、アルカリ金属ハロゲン化物は反応溶液中では不溶であるが、ビス(フルオロスルホニル)イミドに対するアルカリ金属ハロゲ

ン化物、特にこれに含まれるアルカリ金属のモル比がこの範囲であり、後述の通り反応温度等の反応条件を適切に設定できれば、反応後はほとんど残存していないことが考えられるため、アルカリ金属ハロゲン化物を除去する操作は簡略化できる可能性がある。

[0026] 一方、ビス（フルオロスルホニル）イミドアルカリ金属塩は反応溶液中では不溶の固体となることが考えられ、反応後は、このビス（フルオロスルホニル）イミドアルカリ金属塩が、実質唯一の固体として残存すると考えられるため、上記ろ過による精製が可能である。また、ビス（フルオロスルホニル）イミドは液状のため、ろ過での除去が可能である。

[0027] 本発明の製造方法において、反応に用いる前記ビス（フルオロスルホニル）イミドの添加量は反応溶液全体に対して、5～95重量%が好ましく、10～95重量%がより好ましい。下限は15重量%以上とすることもできる。上限は90重量%以下がより好ましく、85重量%以下がさらに好ましい。より更に好ましくは70重量%以下、特に好ましくは60重量%以下、最も好ましくは50重量%以下である。反応溶液全体に対するビス（フルオロスルホニル）イミドの添加量がこの範囲であれば、反応が進行し、精製工程も容易に行うことができる。

[0028] 本発明の製造方法において、反応に用いる前記アルカリ金属ハロゲン化物の添加量は反応溶液全体に対して、0.1～35重量%が好ましい。下限は0.5重量%以上がより好ましく、1重量%以上がさらに好ましい。上限は30重量%以下がより好ましく、25重量%以下がさらに好ましい。より更に好ましくは20重量%以下、特に好ましくは15重量%以下、最も好ましくは10重量%以下である。反応溶液全体に対するアルカリ金属化合物の添加量がこの範囲であれば、反応が進行し、精製工程も容易に行うことができる。

[0029] [反応に使用する有機溶媒]

本発明の製造方法における前記有機溶媒は、特に限定されず、公知の有機溶媒を用いることが可能である。前記有機溶媒はビス（フルオロスルホニル

) イミドとアルカリ金属化合物であるアルカリ金属ハロゲン化物との反応やその精製に溶媒として用いられることが好ましい。すなわち、上記有機溶媒は、ビス(フルオロスルホニル)イミドアルカリ金属塩の製造に好ましく用いられる溶媒であり、製造溶媒ともいう。また、前記有機溶媒は、ビス(フルオロスルホニル)イミドアルカリ金属塩を含む電解液材料や電解液に残留することもあり、残留溶媒ともいう。

[0030] 前記有機溶媒について、ビス(フルオロスルホニル)イミドアルカリ金属塩との親和性で分類すると、以下の良溶媒と貧溶媒が挙げられる。良溶媒とは、ビス(フルオロスルホニル)イミドアルカリ金属塩を溶解し得る溶媒を意味する。一方、貧溶媒とは、ビス(フルオロスルホニル)イミドアルカリ金属塩が不溶もしくは難溶な溶媒を意味する。なお、本発明において「難溶(性)」とは、温度25℃におけるビス(フルオロスルホニル)イミドアルカリ金属塩の溶解度が10000mg/L程度のものをいう。

[0031] ビス(フルオロスルホニル)イミドアルカリ金属塩との親和性が中程度の良溶媒としては、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、酢酸ブチル等の鎖状エステル系溶媒；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分子内の酸素原子数が1である鎖状エーテル系溶媒；ニトロメタン、ニトロベンゼン等のニトロ基含有溶媒；N-メチルピロリドン；グライム系溶媒等が挙げられる。その中で、アセトニトリル、バレロニトリル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、シクロペンチルメチルエーテルが好ましい。

[0032] 一方、ビス(フルオロスルホニル)イミドアルカリ金属塩との親和性が低い貧溶媒としては、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（ハロゲン化炭化水素を含む）；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（ハロゲン化炭化水素を含む）；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、等が挙げられる。これらの溶媒は単独であってもよく、また2種以上を混合していてもよい。その中で、トルエン、o-キシレン、m-キシレン、p-キシレン、エチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、1, 2, 4-トリメチルベンゼン、ヘキサン、ヘプタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン、アニソール、シクロヘキサンが好ましい。これらの溶媒は単独で用いてもよく、また2種以上を用いてもよい。

[0033] その中でも特に、芳香族炭化水素系溶媒（ハロゲン化炭化水素を含む）、脂肪族炭化水素系溶媒（ハロゲン化炭化水素を含む）および芳香族エーテル

系溶媒からなる群れから選ばれた少なくとも1種であることが好ましい。

[0034] 最終製品である電池への影響を考慮すると、上記反応および後記する精製で使用する溶媒として、水は使用しないことが好ましい。

[0035] ビス（フルオロスルホニル）イミドとアルカリ金属ハロゲン化物との反応には、前記貧溶媒のみ、または前記貧溶媒と良溶媒の混合溶媒を用いることが好ましい。前記混合溶媒の場合、貧溶媒と良溶媒の合計量に占める貧溶媒の割合は、70重量%以上が好ましく、より好ましくは80重量%以上である。この様に、有機溶媒中の貧溶媒の割合を高くすることによって、前述の通りビス（フルオロスルホニル）イミドアルカリ金属塩が反応溶液中で不溶の固体として析出し、結果として、反応後溶液中の溶媒を留去する等の操作を行わなくとも、濾過による簡便な精製方法で、ビス（フルオロスルホニル）イミドアルカリ金属塩を分離することが可能となる。

[0036] 上記反応に用いられる貧溶媒として、好ましくは、トルエン、*o*-キシレン、*m*-キシレン、*p*-キシレン、エチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、1, 2, 4-トリメチルベンゼン、ヘキサン、ヘプタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン、アニソール、シクロヘキサンが挙げられ、最も好ましくはシクロヘキサンである。

[0037] 本発明の製造方法において、反応溶液全体に対する有機溶媒の含有量は、5~95重量%が好ましく、5~90重量%がより好ましい。下限は10重量%以上がより好ましく、15重量%以上がさらに好ましい。より更に好ましくは20重量%以上、特に好ましくは30重量%以上、最も好ましくは50重量%以上である。上限は85重量%以下がより好ましく、80重量%以下がさらに好ましい。反応溶液全体に対する有機溶媒の含有量がこの範囲であれば、反応が進行し、精製工程も容易に行うことができる。

[0038] [反応条件]

上記ビス（フルオロスルホニル）イミドとアルカリ金属ハロゲン化物の反応における反応温度（この「反応温度」は、例えば、後記する実施例における反応溶液の温度をいう）は10~200℃で可能であり、更には20~2

00℃で可能である。上限は180℃以下が好ましく、160℃以下がより好ましい。反応温度は、上記温度範囲に限定されない。反応温度が低いと反応速度が低下し、反応温度が高いと不純物が生成するおそれがあり望ましくない。

[0039] 上記ビス（フルオロスルホニル）イミドとアルカリ金属ハロゲン化物の反応における圧力は高圧下、常圧下、減圧下のいずれで行ってもよい。具体的な反応の圧力範囲は、好ましくは1250hPa以下であり、より好ましくは1150hPa以下、さらに好ましくは1050hPa以下である。圧力の下限は、おおよそ10hPaとすることができる。

[0040] 上記ビス（フルオロスルホニル）イミドとアルカリ金属ハロゲン化物の反応における添加の順序としては、特に限定されないが、有機溶媒とビス（フルオロスルホニル）イミドの混合物にアルカリ金属ハロゲン化物を添加しながら反応を行ってもよく、有機溶媒とアルカリ金属ハロゲン化物の混合物にビス（フルオロスルホニル）イミドを添加しながら反応を行ってもよい。また、有機溶媒とビス（フルオロスルホニル）イミドとの混合物に有機溶媒とアルカリ金属ハロゲン化物の混合物を添加しながら反応を行ってもよく、有機溶媒とアルカリ金属ハロゲン化物との混合物に有機溶媒とビス（フルオロスルホニル）イミドの混合物を添加しながら反応を行ってもよい。ビス（フルオロスルホニル）イミドとアルカリ金属ハロゲン化物と有機溶媒を混合してから反応を開始することも可能である。

[0041] 反応時間（例えば反応時の攪拌時間）は、例えば0.1～24時間とすることができ、好ましくは0.5～12時間、より好ましくは1～8時間である。

[0042] 上記製造方法において、前記反応溶液中では揮発物であるハロゲン化水素が副生成物として発生する。本発明の製造方法は、この生成するハロゲン化水素を前記反応溶液中での反応中に、例えば下記揮発操作等により除去することが好ましい。

[0043] 〔揮発操作〕

本発明の製造方法は、常圧または減圧、及び／又は加熱による前記反応溶液中の揮発物の揮発操作を含むことが好ましい。本発明の製造方法は、減圧及び／又は加熱による前記反応溶液中の揮発物の揮発操作を含むことがより好ましい。前記常圧または減圧、及び／又は加熱による前記反応溶液中の揮発物の揮発操作は、反応中に行ってもよく、反応後に行ってもよい。反応中に揮発操作を行うことにより、上述の通り、生成するハロゲン化水素などの揮発物を反応中に除去することが可能となり、ビス（フルオロスルホニル）イミドとアルカリ金属ハロゲン化物の反応が促進されたり、精製を効率よく行うことができる。

[0044] ビス（フルオロスルホニル）イミドとアルカリ金属ハロゲン化物との反応においては、前記アルカリ金属ハロゲン化物がフッ化物、特にLiFであれば、ビス（フルオロスルホニル）イミドとアルカリ金属ハロゲン化物との反応での副生成物である揮発物（特にハロゲン化水素）であるHFの沸点が低いため、揮発操作による除去を容易に行いやすく、その結果、ビス（フルオロスルホニル）イミドアルカリ金属塩の精製が容易となる。更にフッ化物、特にLiFは、塩化物よりも最終製品である電池に及ぼす影響が十分に小さいため好ましい。また、アルカリ金属ハロゲン化物を構成する金属がLiであれば、リチウムイオン二次電池に用いられる場合には電池特性に優れる。

[0045] 揮発操作は、特に限定されず、上述の通り常圧下、減圧下いずれでも行うことができる。熱によるビス（フルオロスルホニル）イミドアルカリ金属塩の分解を防ぐこと、及び効率良く揮発させる点からは、常圧、減圧および加熱のうち、減圧下で行うのが望ましい。減圧下で行う場合の減圧度は含まれる揮発物、特にハロゲン化水素の種類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、100kPa以下（1000hPa以下）とするのが好ましく、より好ましくは40kPa以下（400hPa以下）であり、さらに好ましくは15kPa以下（150hPa以下）であり、特に好ましくは5kPa以下（50hPa以下）である。減圧度の下限は、おおよそ1kPa（10hPa）とすることができる。

[0046] 揮発温度は、減圧度、揮発物の種類、有機溶媒の種類に応じて適宜調整すればよく特に限定はされないが、熱によるビス（フルオロスルホニル）イミドアルカリ金属塩の分解を防ぐ点からは比較的低い温度で行うのが望ましい。例えば、10～110℃が好ましく、より好ましくは15～80℃であり、さらに好ましくは20～60℃であり、特に好ましくは30～50℃である。

[0047] 揮発時間は、減圧度、加熱温度、揮発物の量、有機溶媒の量など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、0.1～24時間が好ましく、より好ましくは0.5～12時間、さらに好ましくは1～8時間であり、特に好ましくは2～5時間である。

[0048] 揮発操作に用いる減圧及び／又は加熱が行える装置としては、溶液量、減圧度、加熱温度など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。揮発操作は、上記反応に使用した反応器と異なる容器で行うこともできるが、簡便性の観点から、上記反応に使用した反応器内で揮発操作を行うことが好ましい。

[0049] [精製工程]

本発明の製造方法は、ろ過する精製工程を含むことが可能であり、特に、前記反応後の反応溶液をろ過する精製工程を含むことが好ましい。この様に上記反応後の反応溶液をろ過することによって、反応後溶液からビス（フルオロスルホニル）イミドアルカリ金属塩を、ろ物等の固形物として得ることができる。精製工程にはろ過操作以外の公知の晶析などの固体析出や蒸留、濃縮などの操作を含んでもよい。

[0050] ろ過方法として、加圧ろ過や吸引ろ過などが挙げられる。前記ろ過の好ましい実施条件は、次の通りである。使用するろ過フィルターの材質として、PTFEなどのフッ素樹脂製、ステンレススチール繊維製、ポリエチレン、超高密度ポリエチレン、およびポリプロピレンなどのポリオレフィン製、ナイロン製、セルロース繊維製、ガラス繊維製、シリカ繊維製、ポリカーボネート製、コットン製、ポリエーテルサルホン製、セルロースアセテート製が

挙げられる。これらの中で、好ましくは、フッ素樹脂製、ステンレススチール繊維製、ポリオレフィン製であり、より好ましくは、フッ素樹脂製、ステンレススチール繊維製である。保留粒子径は0.1~10 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは0.1~5 $\mu\text{m}$ である。

[0051] ろ過温度（ろ過に供する、反応後溶液の温度）は0~70 $^{\circ}\text{C}$ の範囲とすることができ、好ましくは0~50 $^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは20~50 $^{\circ}\text{C}$ である。

[0052] ろ過後は洗浄を行うことが好ましい。より好ましくは、ろ過する精製工程で、前記ろ過後に、芳香族炭化水素系溶媒（ハロゲン化炭化水素を含む）、脂肪族炭化水素系溶媒（ハロゲン化炭化水素を含む）および芳香族エーテル系溶媒からなる群れから選ばれた少なくとも1種の、ビス（フルオロスルホニル）イミドアルカリ金属塩に対する貧溶媒で、ろ物を洗浄することが好ましい。該洗浄を行うことによって、未反応のビス（フルオロスルホニル）イミドを十分に除去することができる。該洗浄に使用する溶媒として、ビス（フルオロスルホニル）イミドアルカリ金属塩と親和性が低い溶媒である上記貧溶媒が好ましい。例えば、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（ハロゲン化炭化水素を含む）；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（ハロゲン化炭化水素を含む）；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、等が挙げられる。これらの溶媒は単独であってもよく、また2種以上を混合していてもよい。後記する乾燥を行う場合には沸点が低い方がよく、この観点から、トルエン、o-キシレン、m-キシレン、p-キシレン、エチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、1, 2, 4-トリメチルベンゼン、ヘキサン、ヘプタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン、アニソール、シクロヘキサンが好ましい。より好ましくは、トルエン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタンである。特に好ましくはシクロヘキサン、1, 2-ジクロロエタンである。これらの溶媒は単独で用いてもよく、また2種以上を用いてもよい。

[0053] ろ過する精製工程の前及び／又は後に、反応後溶液中に含まれる有機溶媒以外の有機溶媒（追加有機溶媒）を添加することも可能である。前記追加有機溶媒として、前述した貧溶媒および／または良溶媒を用いることができる。ろ過する精製工程の前に、追加有機溶媒として良溶媒を追加する場合、追加後の有機溶媒に占める貧溶媒の割合は例えば70重量%以上とすることができる。ろ過する精製工程の後には、ビス（フルオロスルホニル）イミドアルカリ金属塩の回収や、ビス（フルオロスルホニル）イミドアルカリ金属塩を溶媒に溶解させた状態で保存するために上記追加有機溶媒を用いることができる。また、ろ過する精製工程の前及び／又は後に、減圧及び／又は加熱によって、反応後の反応溶液中に含まれる有機溶媒の揮発による濃縮操作を行うことも可能である。

## [0054] [乾燥、粉体化工程]

精製工程で得られたビス（フルオロスルホニル）イミドアルカリ金属塩は、そのまま製品とすることもできるが、保存時の安定性を高め、また、製品の流通を容易にするため、ビス（フルオロスルホニル）イミドアルカリ金属塩を粉体化してもよい（粉体化、乾燥工程）。なお、精製工程で、固体状態のビス（フルオロスルホニル）イミドアルカリ金属塩を得た場合には、得られた固体をそのまま乾燥装置で乾燥してもよく、また、ビス（フルオロスルホニル）イミドアルカリ金属塩が可溶性溶媒、即ち、良溶媒のみ、または良溶媒と貧溶媒の混合溶媒に溶解させた後、乾燥、粉体化工程に供してもよい。

[0055] ビス（フルオロスルホニル）イミドアルカリ金属塩を乾燥し、粉体化する方法は特に限定されず、（１）前記を過する精製工程で得られた固体のビス（フルオロスルホニル）イミドアルカリ金属塩を乾燥化粉体する方法、（２）精製工程で得られた固体を溶解した溶液、例えば前記を過で得られたる物を、良溶媒のみまたは良溶媒と貧溶媒の混合溶媒に溶解させた溶液をそのまま、あるいは、必要により 30℃以下に冷却しながら静置して、ビス（フルオロスルホニル）イミドアルカリ金属塩を析出させ、これを分離し、乾燥して粉体化する方法、（３）精製工程で得られた固体を溶解した溶液に溶媒を添加してビス（フルオロスルホニル）イミドアルカリ金属塩を析出させ、これをろ別して分離し、乾燥して粉体化する方法、等が挙げられる。

[0056] 上記（３）で使用可能な溶媒は、ビス（フルオロスルホニル）イミドアルカリ金属塩と溶媒和を形成し難いものであればよい。具体的に（３）の方法で使用可能な溶媒としては、上述した貧溶媒であることが好ましく、トルエン、*o*-キシレン、*m*-キシレン、*p*-キシレン、エチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、1, 2, 4-トリメチルベンゼン、1, 3, 5-トリメチルベンゼン、1, 2, 3-トリメチルベンゼン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、アニソール等の芳香族系炭化水素溶媒（ハロゲン化炭化水素を含む）、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデ



カン、デカリン、ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素溶媒（ハロゲン化炭化水素を含む）が挙げられる。また、これらの溶媒は、ビス（フルオロスルホニル）イミドアルカリ金属塩のほぼ飽和溶液である濃縮液1質量部に対して、20質量倍以下、より好ましくは10質量倍以下の量で加えるのが好ましい。

[0057] 次いで、傾斜法、遠心分離法、濾過法等により、析出したビス（フルオロスルホニル）イミドアルカリ金属塩を溶液などから分離し、乾燥させる。ビス（フルオロスルホニル）イミドアルカリ金属塩の乾燥方法は特に限定されず、従来公知の乾燥装置が使用できる。好ましくは減圧下で乾燥させるのがよい。この減圧乾燥における圧力は、例えば1000 hPa以下、より好ましくは400 hPa以下とし、さらに好ましくは150 hPa以下とし、圧力の下限は、例えば10 hPaとすることができる。乾燥時の温度は0℃～100℃とするのが好ましい。より好ましくは10℃以上、さらに好ましくは20℃以上であり、より好ましくは80℃以下、更に好ましくは60℃以下である。

[0058] 乾燥時間は、実施規模、乾燥方法にもよるが、例えば1～48時間とすることができる。

[0059] また、ビス（フルオロスルホニル）イミドアルカリ金属塩の乾燥は、乾燥装置にガスを供給しながら行ってもよい。使用可能なガスとしては、精製工程で使用したものが挙げられるが、例えば、窒素、アルゴンなどの不活性ガスや乾燥空気が挙げられる。

[0060] 上記方法により得られたビス（フルオロスルホニル）イミドアルカリ金属塩の固体・粉体は、必要に応じて純度をさらに向上させるための更なる精製操作を実施してもよい。精製操作としては、従来公知の精製方法はいずれも採用可能である。

[0061] [回収工程]

本発明の製造方法では、上記各工程で生成物から分離されたビス（フルオロスルホニル）イミドアルカリ金属塩やスルホニルイミド骨格を有する化合

物、原料、副生成物を回収する工程を設けてもよい。特に、ろ過などの精製工程で排出される廃液や、上記粉体化、乾燥工程で析出したビス（フルオロスルホニル）イミドアルカリ金属塩を除去した溶液（母液）には、溶解したビス（フルオロスルホニル）イミドアルカリ金属塩が含まれているので、これを回収することでビス（フルオロスルホニル）イミドアルカリ金属塩の収率を向上させることができる。

[0062] また、上記乾燥、粉体化工程で得られたビス（フルオロスルホニル）イミドアルカリ金属塩の純度が低い場合には、これを単独でさらに精製してもよいが、固体状態（粉体）のビス（フルオロスルホニル）イミドアルカリ金属塩を回収溶液（上記廃液や母液）と混合してもよい。上記乾燥、粉体化工程における操作は、晶析、再沈殿法などの精製操作にも相当するので、廃液や母液からのビス（フルオロスルホニル）イミドアルカリ金属塩の回収と共に、ビス（フルオロスルホニル）イミドアルカリ金属塩の純度を向上させられるからである。

[0063] なお、回収したビス（フルオロスルホニル）イミドアルカリ金属塩の更なる精製方法は特に限定されず、各工程から回収した溶液を単独で、あるいは、混合して精製してビス（フルオロスルホニル）イミドアルカリ金属塩を回収してもよく、また、回収溶液は、精製工程、粉体化、乾燥工程のいずれかの工程に供給してもよい。なお、生産性の観点からは、回収溶液は精製工程に供給するのが好ましい。

[0064] [ビス（フルオロスルホニル）イミドアルカリ金属塩を含む電解液材料]  
本発明で得られるビス（フルオロスルホニル）イミドアルカリ金属塩は非水電解液に好適であり、電解液材料用の溶媒に溶解・希釈して、電解質材料として用いることが出来る。また、その電解質材料は、そのまま、又は希釈するだけで、非水電解液を得ることができる。

[0065] なお、電解液材料用の溶媒は電解液材料としてそのまま使用できる溶媒を使用することが出来ることから、本願明細書中では、電解液材料用の溶媒を電解液溶媒と記載することもある。

[0066] 電解液材料用の溶媒、即ち電解液溶媒としては、カーボネート系溶媒、環状エーテル系溶媒、分子内の酸素原子数が2以上である鎖状エーテル系溶媒、環状エステル系溶媒、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およびN-メチルオキサゾリジノンからなる群れから選ばれた少なくとも1種であることが好ましい。具体的には、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分子内の酸素原子数が2以上である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； $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -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。これらの溶媒は単独で用いてもよく、また2種以上を用いてもよい。上記例示の溶媒の中でも、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（特に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等の環状カーボネート）や、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン等の環状エステル系溶媒が好ましい。特に好ましくは、カーボネート系溶媒である。

[0067] 電解液材料中に含まれるビス（フルオロスルホニル）イミドアルカリ金属塩の濃度は、電解液材料用の溶媒の種類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、15～95質量%が好ましく、より好ましくは20～90質量%、さらに好ましくは30～90質量%である。電解液材料に有機溶媒を添加して非水電解液を製造する際に、非水電解液中の電解質塩濃度を適宜設定できるという面から、電解液材料中に含まれるビス（フルオロスルホニル）イミドアルカリ金属塩の濃度は、30質量%以上であることが

好ましく、より好ましくは40質量%以上、さらに好ましくは50質量%以上である。本発明の電解液材料はビス（フルオロスルホニル）イミドアルカリ金属塩の濃度が30質量%以上であることにより、安定性が良く、保存や輸送に用いる容器の腐食の原因となるHF（フッ化水素酸）の発生が抑制されるため、ビス（フルオロスルホニル）イミドアルカリ金属塩の保存や輸送にも適している。

[0068] 本発明の製造方法により得られるビス（フルオロスルホニル）イミドアルカリ金属塩を含む電解液材料は、一次電池、リチウムイオン二次電池、燃料電池等の充電／放電機構を有する電池、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の蓄電デバイス（電気化学デバイス）を構成するイオン伝導体の材料として好適に用いられる。

[0069] 本発明には、上記電解液材料を用いて得られる非水電解液、上記電解液材料を用いた非水電解液の製造方法も含まれる。上記電解液材料に必要な応じて非水電解液調製用溶媒を混合することにより、非水電解液を得ることができる。非水電解液には電池特性向上を目的として各種電解質、添加剤等を添加することがあり、電解質等の溶解に適した前述の溶媒を電解液材料に添加してもよく、本発明では電解液材料に前述の所望の溶媒を添加することにより、非水電解液を調製することができる。

[0070] したがって電解液調製用溶媒としては、電解液材料用の溶媒と相溶し、所望の電解質塩を溶解、分散させられるものであれば特に限定されない。また本発明では非水系溶媒、溶媒に代えて用いられるポリマー、ポリマーゲル等の媒体等、電池に用いられる従来公知の溶媒はいずれも使用できる。なお、電解液材料には電解液材料用の溶媒が含まれているが、必要な応じて電解液材料に更に電解液材料用の溶媒と同種の溶媒を添加してもよく、上述した電解液材料用の溶媒はいずれも用いることができる。電解液調製用溶媒は液体、固体のいずれでもよいが、効率的に混合するためには液体が好ましい。また電解液調製用溶媒の温度も特に限定されず、室温でよいが必要な応じて適宜温度を調整してもよい。

[0071] このような電解液調製用溶媒としては、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-ジオキサラン等のエーテル類；炭酸ジメチル、炭酸エチルメチル（エチルメチルカーボネート）、炭酸ジエチル（ジエチルカーボネート）、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類；炭酸エチレン（エチレンカーボネート）、炭酸プロピレン（プロピレンカーボネート）、2,3-ジメチル炭酸エチレン、炭酸ブチレン、炭酸ビニレン、2-ビニル炭酸エチレン等の環状炭酸エステル類；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類； $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン等のラクトン類；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類；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類；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類；ベンゾニトリル、トルニトリル等の芳香族ニトリル類；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を挙げる事ができる。

[0072] 電解液調製用溶媒の中でも、鎖状炭酸エステル類、環状炭酸エステル類等の炭酸エステル類（カーボネート系溶媒）、ラクトン類、エーテル類が好ましく、炭酸ジメチル、炭酸エチルメチル、炭酸ジエチル、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン等がより好ましく、炭酸ジメチル、炭酸エチルメチル、炭酸ジエチル、エチ

レンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒がさらに好ましい。上記溶媒は1種を単独で用いてもよく、また、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0073] 上記ポリマーやポリマーゲルを溶媒に代えて用いる場合は次の方法を採用すればよい。すなわち、従来公知の方法で成膜したポリマーに、上述の非水系溶媒に電解質塩を溶解させた溶液を滴下して、電解質塩並びに非水系溶媒を含浸、担持させる方法；ポリマーの融点以上の温度でポリマーと電解質塩とを熔融、混合した後、成膜し、ここに非水系溶媒を含浸させる方法（以上、ゲル電解質）；予め電解質塩を有機溶媒に溶解させた非水電解液とポリマーとを混合した後、これをキャスト法やコーティング法により成膜し、有機溶媒を揮発させる方法；ポリマーの融点以上の温度でポリマーと電解質塩とを熔融し、混合して成形する方法（真性ポリマー電解質）；等が挙げられる。

[0074] 溶媒に代えて用いられるポリマーとしては、エポキシ化合物（エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、アリルグリシジルエーテル等）の単独重合体又は共重合体であるポリエチレンオキシド（PEO）、ポリプロピレンオキシド等のポリエーテル系ポリマー、ポリメチルメタクリレート（PMMA）等のメタクリル系ポリマー、ポリアクリロニトリル（PAN）等のニトリル系ポリマー、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン等のフッ素系ポリマー、及びこれらの共重合体等が挙げられる。

[0075] 本発明ではさらに必要に応じて電解液材料にビス（フルオロスルホニル）イミドアルカリ金属塩とは異なる電解質塩（以下、「他の電解質塩」ということがある）を混合してもよい。他の電解質塩は上記電解液調製用溶媒を添加する前の電解液材料に添加してもよいが、他の電解質塩の溶解効率を考慮すると上記電解液調製用溶媒を電解液材料に添加した後に、他の電解質塩を添加することが望ましい。例えば添加する他の電解質塩がLiPF<sub>6</sub>などのようにエチレンカーボネートに難溶性の場合、該電解質塩の溶解に適した溶媒

を上記電解液調製用溶媒として電解液材料に添加した後、該電解質塩を添加することが望ましい。

[0076] 他の電解質塩としては、特に限定されず、リチウムイオン二次電池の電解液において用いられている従来公知の電解質はいずれも使用できる。例えば他の電解質塩としては、トリフルオロメタンスルホン酸イオン ( $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ )、フルオロリン酸イオン ( $\text{PF}_6^-$ )、過塩素酸イオン ( $\text{ClO}_4^-$ )、テトラフルオロ硼酸イオン ( $\text{BF}_4^-$ )、ヘキサフルオロ砒酸イオン ( $\text{AsF}_6^-$ )、テトラシアノホウ酸イオン ( $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ )、テトラクロロアルミニウムイオン ( $\text{AlCl}_4^-$ )、トリシアノメチドイオン ( $\text{C}[(\text{CN})_3]^-$ )、ジシアナミドイオン ( $\text{N}[(\text{CN})_2]^-$ )、トリス(トリフルオロメタンスルホニル)メチドイオン ( $\text{C}[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3]^-$ )、ヘキサフルオロアンチモン酸イオン ( $\text{SbF}_6^-$ ) およびジシアノトリアゾレートイオン (DCTA) 等をアニオンとする無機又は有機カチオン塩、ビス(フルオロスルホニル)イミドアルカリ金属塩以外のフルオロスルホニルイミド塩等の従来公知の電解質塩が使用できる。より具体的には、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiBF}(\text{CF}_3)_3$ が挙げられ、好ましくは $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ であり、さらに好ましくは $\text{LiPF}_6$ である。本発明の電解液材料に、電解液調製用溶媒、他の電解質塩を混合して非水電解液を製造することにより、電解質塩を混合する際の発熱を抑制できるため、非水電解液の分解を抑制し、良好な品質の電解液を得ることができる。

[0077] 非水電解液が上記他の電解質塩を含む場合、他の電解質塩の含有量は、他の電解質塩とビス(フルオロスルホニル)イミドアルカリ金属塩との濃度の合計が飽和濃度以下の範囲で使用される限りその濃度は特に限定されないが、好ましくは $0.5\text{mol/L}$ 以上、より好ましくは $0.8\text{mol/L}$ 以上、更に好ましくは $1.0\text{mol/L}$ 以上であって、好ましくは $2.5\text{mol/L}$ 以下、より好ましくは $2.0\text{mol/L}$ 以下、更に好ましくは $1.5\text{mol/L}$ 以下である。

[0078] ビス(フルオロスルホニル)イミドアルカリ金属塩と他の電解質塩の比率

は特に限定されない。したがって、ビス（フルオロスルホニル）イミドアルカリ金属塩と他の電解質塩の比率は同じ、あるいは何れか一方が高くてよい。ビス（フルオロスルホニル）イミドアルカリ金属塩よりも他の電解質塩の比率が高くてよい。ビス（フルオロスルホニル）イミドアルカリ金属塩の濃度比率を高めるとより一層優れた短絡防止や充放電時の容量維持率（サイクル特性）向上効果を得るため、好ましい濃度比率はビス（フルオロスルホニル）イミドアルカリ金属塩：他の電解質塩＝1：1～2：1である。

[0079] 本発明に係る非水電解液は、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いてもよい。添加剤は非水電解液の製造過程の任意の段階で加えればよく、特に限定されず、例えば上記電解質塩の添加後に加えればよい。

[0080] 前記添加剤としては、ビニレンカーボネート（VC）、ビニルエチレンカーボネート（VEC）、メチルビニレンカーボネート（MVC）、エチルビニレンカーボネート（EVC）等の不飽和結合を有する環状カーボネート；フルオロエチレンカーボネート、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；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；モノフルオロリン酸塩、ジフルオロリン酸塩等のリン酸塩；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；等が挙げられる。



[0081] 上記添加剤は、非水電解液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、更に好ましくは0.3質量%以上であって、好ましくは10質量%以下、より好ましくは8質量%以下、更に好ましくは5質量%以下である。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、多量に他の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虞がある。

[0082] なお、非水電解液100質量%とは、上述したビス（フルオロスルホニル）イミドアルカリ金属塩、他の電解質塩、溶媒、及び適宜用いられる添加剤等、非水電解液に含まれる全ての成分の合計を意味する。

[0083] 本願は、2016年5月27日に出願された日本国特許出願第2016-106033号に基づく優先権の利益を主張するものである。2016年5月27日に出願された日本国特許出願第2016-106033号の明細書の全内容が、本願の参考のため援用される。

## 実施例

[0084] 以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はもとより以下の実施例によって制限を受けるものではなく、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で適宜に変更を加えて実施することも勿論可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に包含される。

### [0085] 実施例1

PFA（フッ素樹脂製）反応容器に、LiF 1.17g（45mmol）、ジクロロエタン20gを量り取った。HFSl [ビス（フルオロスルホニル）イミド] 9.05g（50mmol）を投入した。その後、反応溶液を25℃かつ常圧下で、5時間攪拌して反応を行った。反応後、LiFSI [ビス（フルオロスルホニル）イミドリチウム塩] が析出した反応後溶液が得られた。この反応後溶液を、PTFE製ろ紙（保留粒子径1μm）を用いて、加圧濾過し、ろ物を1,2-ジクロロエタン10gで洗浄した。その後、得られたろ物を、50℃でおおよそ100hPaにて12時間減圧乾燥し

、LiFSI [ビス (フルオロスルホニル) イミドリチウム塩] 8.40 g (45 mmol) を得た。

#### [0086] 実施例 2

PFA (フッ素樹脂製) 反応容器に、LiF 0.324 g (12.5 mmol)、シクロヘキサン 20 g を量り取った。さらに、HFSI [ビス (フルオロスルホニル) イミド] 2.5 g (13.8 mmol) を反応容器に投入した。その後、反応溶液を 25℃ かつ常圧下で、1 時間攪拌した。反応後、LiFSI [ビス (フルオロスルホニル) イミドリチウム塩] が析出した反応後溶液が得られた。この反応後溶液を、PTFE 製ろ紙 (保留粒子径 1 μm) を用いて、加圧濾過した。得られたろ物をシクロヘキサン 10 g で洗浄し、50℃ でおおよそ 100 hPa にて 12 時間減圧乾燥し、LiFSI [ビス (フルオロスルホニル) イミドリチウム塩] 2.33 g (12.5 mmol) を得た。

#### [0087] 比較例 1

PFA (フッ素樹脂製) 反応容器に、LiF 1.34 g (55 mmol)、アセトニトリル 20 g を量り取った。HFSI [ビス (フルオロスルホニル) イミド] 9.05 g (50 mmol) を投入した。反応溶液を 25℃ かつ常圧下で、5 時間攪拌して反応を行った。反応後溶液を、遠心分離し、固体を除去した。得られた溶液を、50℃ で減圧蒸発乾固し、LiFSI [ビス (フルオロスルホニル) イミドリチウム塩] 9.35 g (50 mmol) を得た。生成物には、アセトニトリルが不純物として残存していることを、ガスクロマトグラフィーで確認した。

### 産業上の利用可能性

[0088] 本発明の製造方法により得られるビス (フルオロスルホニル) イミドアルカリ金属塩は、一次電池、リチウムイオン二次電池、燃料電池等の充電/放電機構を有する電池、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の蓄電デバイス (電気化学デバイス) を構成するイオン伝導体の材料として好適に用いられる。

## 請求の範囲

- [請求項1] 有機溶媒を含む反応溶液中でビス（フルオロスルホニル）イミドとアルカリ金属ハロゲン化物を反応させてビス（フルオロスルホニル）イミドアルカリ金属塩を製造する工程、および上記反応後の反応溶液からビス（フルオロスルホニル）イミドアルカリ金属塩をろ過する精製工程を含むビス（フルオロスルホニル）イミドアルカリ金属塩の製造方法。
- [請求項2] 前記有機溶媒が芳香族炭化水素系溶媒（ハロゲン化炭化水素を含む）、脂肪族炭化水素系溶媒（ハロゲン化炭化水素を含む）および芳香族エーテル系溶媒からなる群れから選ばれた少なくとも1種の、ビス（フルオロスルホニル）イミドアルカリ金属塩に対する貧溶媒を含む請求項1に記載のビス（フルオロスルホニル）イミドアルカリ金属塩の製造方法。
- [請求項3] 前記有機溶媒に占める前記貧溶媒の割合が70重量%以上である請求項1または2に記載のビス（フルオロスルホニル）イミドアルカリ金属塩の製造方法。
- [請求項4] 前記有機溶媒が芳香族炭化水素系溶媒（ハロゲン化炭化水素を含む）、脂肪族炭化水素系溶媒（ハロゲン化炭化水素を含む）および芳香族エーテル系溶媒からなる群れから選ばれた少なくとも1種の、ビス（フルオロスルホニル）イミドアルカリ金属塩に対する貧溶媒である請求項1～3のいずれかに記載のビス（フルオロスルホニル）イミドアルカリ金属塩の製造方法。
- [請求項5] 前記貧溶媒が、トルエン、*o*-キシレン、*m*-キシレン、*p*-キシレン、エチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、1, 2, 4-トリメチルベンゼン、ヘキサン、ヘプタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン、アニソール、及びシクロヘキサンよりなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項1～4のいずれかに記載のビス（フルオロスルホニル）イミドアルカ

リ金属塩の製造方法。

- [請求項6] 前記ビス（フルオロスルホニル）イミドに対する前記アルカリ金属ハロゲン化物のモル比が1.00以下である請求項1～5のいずれかに記載のビス（フルオロスルホニル）イミドアルカリ金属塩の製造方法。
- [請求項7] 生成するハロゲン化水素を前記反応溶液中での反応中に除去する請求項1～6のいずれかに記載のビス（フルオロスルホニル）イミドアルカリ金属塩の製造方法。
- [請求項8] 前記アルカリ金属ハロゲン化物がLiFである請求項1～7のいずれかに記載のビス（フルオロスルホニル）イミドアルカリ金属塩の製造方法。
- [請求項9] 前記ろ過を、保留粒子径が0.1～10 $\mu$ mのフィルターを用いて行う請求項1～8のいずれかに記載のビス（フルオロスルホニル）イミドアルカリ金属塩の製造方法。
- [請求項10] 前記ろ過する精製工程で、前記ろ過後に、芳香族炭化水素系溶媒（ハロゲン化炭化水素を含む）、脂肪族炭化水素系溶媒（ハロゲン化炭化水素を含む）および芳香族エーテル系溶媒からなる群れから選ばれた少なくとも1種の、ビス（フルオロスルホニル）イミドアルカリ金属塩に対する貧溶媒で、ろ物を洗浄する請求項1～9のいずれかに記載のビス（フルオロスルホニル）イミドアルカリ金属塩の製造方法。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2017/019584

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
C01B21/086(2006.01) i, H01M10/0568(2010.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
C01B21/086, H01M10/0568

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
CAplus/REGISTRY (STN), JSTPlus (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII), JSTChina (JDreamIII)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	BERAN, Martin et al., A New Method of the Preparation of Imido-bis(sulfuric acid) Dihalogenide, (F,Cl), and the Potassium Salt of Imido-bis(sulfuric acid) Difluoride, Z. Anorg. Allg. Chem., 2005, vol.631, p.55-59, Experimental Section	1-7, 9-10 8
Y	CN 104925765 A (SHANGHAI CHEMSPEC INTERNATIONAL LTD.), 23 September 2015 (23.09.2015), claims; examples & WO 2016/184176 A1	1-10

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 18 August 2017 (18.08.17)	Date of mailing of the international search report 29 August 2017 (29.08.17)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer  Telephone No.
--	---

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2017/019584

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2004-522681 A (Hydro-Quebec), 29 July 2004 (29.07.2004), example 1 & US 2004/0097757 A1 example 1 & WO 2002/053494 A1 & EP 1347938 A1	1-10
Y	JP 8-511274 A (Centre National de la Recherche Scientifique), 26 November 1996 (26.11.1996), example 1 & US 5916475 A example 1 & WO 1995/026056 A1 & EP 699349 A1	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C01B21/086(2006.01)i, H01M10/0568(2010.01)i											
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C01B21/086, H01M10/0568											
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table style="width:100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 30%;">日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2017年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2017年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2017年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2017年	日本国実用新案登録公報	1996-2017年	日本国登録実用新案公報	1994-2017年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2017年										
日本国実用新案登録公報	1996-2017年										
日本国登録実用新案公報	1994-2017年										
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CAplus/REGISTRY (STN), JSTPlus (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII), JSTChina (JDreamIII)											
C. 関連すると認められる文献											
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号									
X A	BERAN, Martin et al., A New Method of the Preparation of Imido-bis(sulfuric acid) Dihalogenide, (F, Cl), and the Potassium Salt of Imido-bis(sulfuric acid) Difluoride, Z. Anorg. Allg. Chem., 2005, vol. 631, p. 55-59, Experimental Section	1-7, 9-10 8									
Y	CN 104925765 A (SHANGHAI CHEMSPEC INTERNATIONAL LIMITED) 2015.09.23, claims, examples & WO 2016/184176 A1	1-10									
☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。		☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。									
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献									
国際調査を完了した日 18.08.2017		国際調査報告の発送日 29.08.2017									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 延平 修一	4G 4034								
		電話番号 03-3581-1101 内線	3416								

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2004-522681 A (ハイドロケベック) 2004. 07. 29, 実施例 1 & US 2004/0097757 A1, example 1 & WO 2002/053494 A1 & EP 1347938 A1	1-10
Y	JP 8-511274 A (サントル・ナショナル・ドゥ・ラ・ルシエルシュ・シャンティフィック) 1996. 11. 26, 実施例 1 & US 5916475 A, example 1 & WO 1995/026056 A1 & EP 699349 A1	1-10