

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特 許 公 報(B2)

(11)特許番号

特許第7128422号
(P7128422)

(45)発行日 令和4年8月31日(2022.8.31)

(24)登録日 令和4年8月23日(2022.8.23)

(51)Int. Cl.

F I

C 0 7 F 9/24 (2006.01)
H O 1 M 10/0567 (2010.01)
H O 1 M 10/0568 (2010.01)
H O 1 M 10/0569 (2010.01)
H O 1 M 10/052 (2010.01)

C 0 7 F 9/24 J
H O 1 M 10/0567
H O 1 M 10/0568
H O 1 M 10/0569
H O 1 M 10/052

請求項の数 19 (全 45 頁)

(21)出願番号 特願2019-512501(P2019-512501)
(86)(22)出願日 平成30年4月9日(2018.4.9)
(86)国際出願番号 PCT/JP2018/014944
(87)国際公開番号 W02018/190304
(87)国際公開日 平成30年10月18日(2018.10.18)
審査請求日 令和3年1月19日(2021.1.19)
(31)優先権主張番号 特願2017-77293(P2017-77293)
(32)優先日 平成29年4月10日(2017.4.10)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)

(73)特許権者 000002200
セントラル硝子株式会社
山口県宇部市大字沖宇部5 2 5 3 番地
(74)代理人 100094569
弁理士 田中 伸一郎
(74)代理人 100103610
弁理士 ▲吉▼田 和彦
(74)代理人 100109070
弁理士 須田 洋之
(74)代理人 100093300
弁理士 浅井 賢治
(74)代理人 100119013
弁理士 山崎 一夫
(74)代理人 100123777
弁理士 市川 さつき

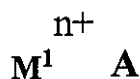
最終頁に続く

(54)【発明の名称】ホスホリルイミド塩の製造方法、該塩を含む非水電解液の製造方法及び非水二次電池の製造方法

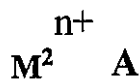
(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

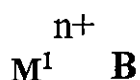
含有水分が0.3質量%以下である有機溶媒中で、
下記一般式(2)で示されるホスホリルイミド塩と、
 M^{n+} を有するカチオン交換樹脂、又は一般式(4)で示される金属塩と、
を接触させてカチオン交換する工程を有する、
下記一般式(1)で示されるホスホリルイミド塩の製造方法。



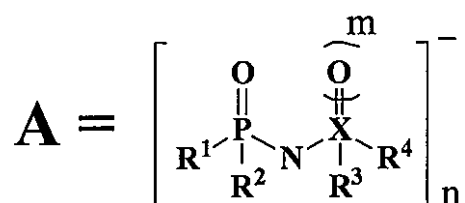
(1)



(2)



(4)



10

[M^{n+} は、アルカリ金属カチオン、アルカリ土類金属カチオン、四級アンモニウムカチオン又は四級ホスホニウムカチオンであり、

20

M^{2n+} は、三級アンモニウムカチオン（三級有機塩基のプロトン体）であり、
 Nは、窒素原子、Pは、リン原子、Xは、硫黄原子又はリン原子であり、
 nは、1又は2であり、
 Xが、硫黄原子の場合、mは、2であり、 R^4 は、存在せず、
 Xが、リン原子の場合、mは、1であり、
 Bは、塩化物イオン、硫酸イオン、スルホン酸イオン又は炭酸イオンであり、
 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立して、フッ素原子、アルキル基、アルコキシ基、
 アルケニル基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基及びアリールオキシ基から選択
 される。]

【請求項2】

前記有機溶媒の含有水分が、0.05質量%以下である、請求項1に記載のホスホリルイミド塩の製造方法。

10

【請求項3】

前記 M^{n+} が、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、テトラアルキルアンモニウムカチオン、テトラアルキルホスホニウムカチオン、イミダゾリウムカチオン、ピラゾリウムカチオン、ピリジニウムカチオン又はピリミジニウムカチオンである、請求項1又は2に記載のホスホリルイミド塩の製造方法。

【請求項4】

前記 M^{n+} が、リチウムイオンであり、前記有機溶媒の含有水分が、0.0001～0.03質量%である、請求項1～3のいずれかに記載のホスホリルイミド塩の製造方法。

20

【請求項5】

前記 M^{n+} が、ナトリウムイオンであり、前記有機溶媒の含有水分が、0.001～0.05質量%である、請求項1～3のいずれかに記載のホスホリルイミド塩の製造方法。

【請求項6】

前記 M^{2n+} が、脂肪族三級アミンのプロトン付加体である、請求項1～5のいずれかに記載のホスホリルイミド塩の製造方法。

【請求項7】

前記脂肪族三級アミンのプロトン付加体が、トリエチルアミンのプロトン付加体、トリ-n-ブチルアミンのプロトン付加体又はテトラメチルエチレンジアミンのプロトン2当量付加体である、請求項6に記載のホスホリルイミド塩の製造方法。

30

【請求項8】

前記Bが、塩化物イオン、硫酸イオン又は炭酸イオンである、請求項1～7のいずれかに記載のホスホリルイミド塩の製造方法。

【請求項9】

前記 R^1 及び R^2 が、それぞれ独立してメトキシ基又はフッ素原子であり、
 前記 R^3 が、トリフルオロメチル基、メチル基、ビニル基、メトキシ基、プロパルギロキシ基、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロポキシ基、トリフルオロエトキシ基又はフッ素原子であり、
 前記 R^4 が、フッ素原子である、請求項1～8のいずれかに記載のホスホリルイミド塩の製造方法。

40

【請求項10】

前記カチオン交換樹脂が、スルホン酸基を有するカチオン交換樹脂である、請求項1～9のいずれかに記載のホスホリルイミド塩の製造方法。

【請求項11】

前記有機溶媒が、炭酸エステル類、鎖状エステル類、エーテル類及びケトン類からなる群から選ばれる少なくとも1種である、請求項1～10のいずれかに記載のホスホリルイミド塩の製造方法。

【請求項12】

前記炭酸エステル類が、炭酸ジメチル、炭酸エチルメチル、及び炭酸ジエチルからなる群

50

から選択され、

前記鎖状エステル類が、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル及びプロピオン酸エチルからなる群から選択され、

前記エーテル類が、テトラヒドロフラン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、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及び 1, 2-ジメトキシエタンからなる群から選択され、

前記ケトン類が、アセトン及びエチルメチルケトンからなる群から選択される、請求項 1 に記載のホスホリルイミド塩の製造方法。

【請求項 1 3】

請求項 1 ~ 1 2 のいずれかに記載のホスホリルイミド塩の製造方法のカチオン交換工程の前に、フッ素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基及びアリールオキシ基から選択される基を有するリン酸アミドと、フッ素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基又はアリールオキシ基を有するスルホニルハライドとを予め混合して含む混合物と、有機塩基とを混合する工程、又は、

フッ素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基又はアリールオキシ基を有するスルホニルハライドと有機塩基とを予め混合して含む混合物と、フッ素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基及びアリールオキシ基から選択される基を有するリン酸アミドとを混合する工程、を有する、ホスホリルイミド塩の製造方法。

【請求項 1 4】

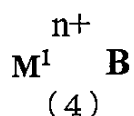
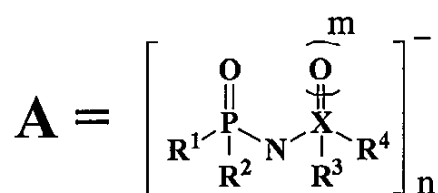
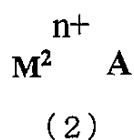
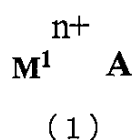
非水電解液の製造方法であって、以下の工程、

(1) 含有水分が 0. 3 質量%以下である有機溶媒中で、

下記一般式 (2) で示されるホスホリルイミド塩と、

M^{1nt} を有するカチオン交換樹脂、又は一般式 (4) で示される金属塩と、

を接触させてカチオン交換し、一般式 (1) で示されるホスホリルイミド塩を調製する工程、



[式中、

M^{1nt} は、アルカリ金属カチオン、アルカリ土類金属カチオン、四級アンモニウムカチオン又は四級ホスホニウムカチオンであり、

M^{2nt} は、三級アンモニウムカチオン（三級有機塩基のプロトン体）であり、

N は、窒素原子、P は、リン原子、X は、硫黄原子又はリン原子であり、

n は、1 又は 2 であり、

X が、硫黄原子の場合、m は、2 であり、 R^4 は、存在せず、

X が、リン原子の場合、m は、1 であり、

B は、塩化物イオン、硫酸イオン、スルホン酸イオン又は炭酸イオンであり、

R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立して、フッ素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基及びアリールオキシ基から選択される。】及び

(2) 少なくとも、前記一般式(1)で示されるホスホリルイミド塩と、溶質とを、非水溶媒に溶解する工程、を含むことを特徴とする製造方法。

【請求項15】

前記溶質が、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiPF_2(C_2O_4)_2$ 、 $LiPF_4(C_2O_4)_2$ 、 $LiP(C_2O_4)_3$ 、 $LiBF_2(C_2O_4)_2$ 、 $LiB(C_2O_4)_2$ 、 $LiPO_2F_2$ 、 $LiN(F_2PO)_2$ 、 $LiN(FSO_2)_2$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiN(CF_3SO_2)(FSO_2)$ 、 $LiSO_3F$ 、 $NaPF_6$ 、 $NaBF_4$ 、 $NaPF_2(C_2O_4)_2$ 、 $NaPF_4(C_2O_4)_2$ 、 $NaP(C_2O_4)_3$ 、 $NaBF_2(C_2O_4)_2$ 、 $NaB(C_2O_4)_2$ 、 $NaPO_2F_2$ 、 $NaN(F_2PO)_2$ 、 $NaN(FSO_2)_2$ 、 $NaSO_3F$ 、 $NaN(CF_3SO_2)_2$ 及び $NaN(CF_3SO_2)(FSO_2)$ からなる群から選ばれる少なくとも1つである、請求項14に記載の非水電解液の製造方法。

【請求項16】

前記ホスホリルイミド塩の添加量を、前記非水溶媒と前記溶質と前記ホスホリルイミド塩の総量に対して、0.005～12.0質量%の範囲とする、請求項14又は15に記載の非水電解液の製造方法。

【請求項17】

更に、含フッ素環状炭酸エステル、不飽和結合含有環状炭酸エステル、含フッ素鎖状炭酸エステル、エステル、環状硫酸エステル、環状スルホン酸エステル、オキサラトハウ酸塩、オキサラトリン酸塩、ジフルオロリン酸塩、フルオロスルホン酸塩、ビススルホニルイミド塩、ビスホスホリルイミド塩、芳香族化合物、ニトリル化合物及びアルキルシランからなる群から選ばれる少なくとも1つの添加剤を添加する、請求項14～16のいずれかに記載の非水電解液の製造方法。

【請求項18】

前記非水溶媒が、環状カーボネート、鎖状カーボネート、環状エステル、鎖状エステル、環状エーテル、鎖状エーテル、スルホン化合物、スルホキシド化合物及びイオン液体からなる群から選ばれる少なくとも1つである、請求項14～17のいずれかに記載の非水電解液の製造方法。

【請求項19】

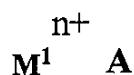
非水二次電池の製造方法であって、以下の工程、

(1) 含有水分が0.3質量%以下である有機溶媒中で、

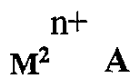
下記一般式(2)で示されるホスホリルイミド塩と、

M^{int} を有するカチオン交換樹脂、又は一般式(4)で示される金属塩と、

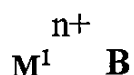
を接触させてカチオン交換し、一般式(1)で示されるホスホリルイミド塩を調製する工程、



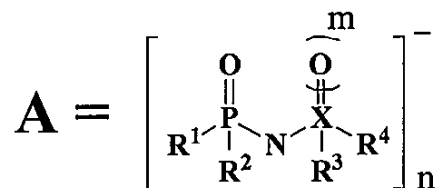
(1)



(2)



(4)



10

20

30

40

50

「式中、
 M^{1nt} は、アルカリ金属カチオン、アルカリ土類金属カチオン、四級アンモニウムカチオン又は四級ホスホニウムカチオンであり、
 M^{2nt} は、三級アンモニウムカチオン（三級有機塩基のプロトン体）であり、
 N は、窒素原子、 P は、リン原子、 X は、硫黄原子又はリン原子であり、
 n は、1又は2であり、
 X が、硫黄原子の場合、 m は、2であり、 R^4 は、存在せず、
 X が、リン原子の場合、 m は、1であり、
 B は、塩化物イオン、硫酸イオン、スルホン酸イオン又は炭酸イオンであり、
 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立して、フッ素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基及びアリールオキシ基から選択される。」、
(2) 少なくとも、前記一般式(1)で示されるホスホリルイミド塩と、溶質とを、非水溶媒に溶解して、非水電解液を調製する工程、及び
(3) 正極と、負極と、前記非水電解液とを含む非水二次電池を製造する工程、を含むことを特徴とする製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ホスホリルイミド塩の製造方法、該塩を含む非水電解液の製造方法及び非水二次電池の製造方法に関するものである。

20

【背景技術】

【0002】

電気化学デバイスである電池において、近年、情報関連機器、通信機器、すなわち、パソコン、ビデオカメラ、デジタルカメラ、携帯電話、スマートフォン、電動工具等の小型、高エネルギー密度用途向けの蓄電システムや、電気自動車、ハイブリッド車、燃料電池車補助電源、電力貯蔵等の大型、パワー用途向けの蓄電システムが注目を集めている。その一つの候補としてリチウムイオン電池、リチウム電池、リチウムイオンキャパシタ、更にはより革新的な電池としてリチウム硫黄電池、ナトリウムイオン電池、マグネシウムイオン電池等の非水電解液電池が挙げられる。

30

【0003】

これら非水電解液電池に関して、高性能化を目指して現在の主電解質であるヘキサフルオロリン酸塩（リチウム塩、ナトリウム塩）やグリニャール試薬（マグネシウム塩）の代わりに、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド塩、ビス（フルオロスルホニル）イミド塩、（フルオロスルホニル）（トリフルオロメタンスルホニル）イミド塩等のビススルホニルイミド塩（対カチオンはリチウム、ナトリウム、マグネシウム等）を用いる研究が盛んに行われている。

【0004】

また、これらビススルホニルイミド塩を非水電解液の主電解質ではなく、イオン液体（対カチオンが四級アンモニウムの塩や、イミドLi塩とグリコール系エーテルとの錯体）として溶媒に使用する試みや、更には電極表面を保護するSEI形成の為に添加剤として用いる検討も種々行われている。

40

【0005】

こういった背景の中で、本出願人は、上記のスルホニル基二つが窒素を介して繋がったビススルホニルイミド塩ではなく、ホスホリル基二つが窒素を介して繋がったホスホリルイミド塩を非水電解液に添加する事で、充放電サイクル時のガス発生量の抑制が可能である事を特許文献1にて明らかにしてきた。

【0006】

また、本出願人は、スルホニル基とホスホリル基が窒素を介して繋がったホスホリルイミド塩とイオン性錯体を併せて使用することで、優れた高温耐久性を達成できる事を、更に

50

はスルホニル基とホスホリル基が窒素を介して繋がったホスホリルイミド塩とビニルシランを併せて使用することで、50℃以上での優れたサイクル特性だけでなく優れた低温出力特性までも達成できる事を、それぞれ特許文献2、3で明らかにしてきた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2016-015214

【特許文献2】特開2016-027028

【特許文献3】特開2016-157679

【特許文献4】特許第4198992号

【特許文献5】特許第5723439号

【特許文献6】特開2010-168308

【特許文献7】特開2013-241353

【非特許文献】

【0008】

【非特許文献1】Z. Anorg. Allg. Chem. 412 (1), 65-70, (1975年)

【非特許文献2】Z. Anorg. Allg. Chem. 632 (7), 1356-1362, (2006年)

【非特許文献3】TETRAHEDRON LETT. 46 (32), 5293-5295 (2005年)

【非特許文献4】Chem. Ber. 91 (6), 1339-1341 (1958年)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

リン酸アミドと、ホスホリルハライド又はスルホニルハライドとを有機塩基の存在下で反応させる事で、ホスホリルイミド三級アンモニウム塩が得られる（この時、カチオンである三級アンモニウムは、使用した有機塩基のプロトン体である。）。ホスホリルイミド塩（カチオンが、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、四級アンモニウム等）を得るためには、このホスホリルイミド三級アンモニウム塩のカチオンを交換する事が一般的な手法として考えられる。

なお、ホスホリルイミド塩では無く、構造が類似しているビススルホニルイミド塩（対カチオンがアルカリ金属）に関しては、種々の合成法が開示されており、例えば、特許文献5の実施例1から3にて、ビス（フルオロスルホニル）イミドアンモニウム塩を酢酸ブチルに溶解させ、そこに水酸化カリウム水溶液、水酸化リチウム水溶液、又は水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱減圧還流を行う事でイミド塩の対カチオンをアンモニウムから、カリウム、リチウム、又はナトリウムにそれぞれ交換出来ることが開示されている。

また、特許文献6では、水に溶解させたビス（フルオロスルホニル）イミド塩（対カチオンはオニウム）を陽イオン交換樹脂で処理する事により、ビス（フルオロスルホニル）イミド塩（対カチオンはアルカリ金属）へ変換できる事が記載されており、また、合成例9では、ビス（フルオロスルホニル）イミドトリエチルアンモニウム塩を酢酸ブチルに溶解させ、そこに水酸化リチウム水溶液を加えた後に、水相を除去する事で残された有機相に高純度なビス（フルオロスルホニル）イミドリチウムが含まれる事が開示されている。

また、特許文献7の実施例1にて、ビス（フルオロスルホニル）イミドトリエチルアンモニウム塩を水酸化カリウム水溶液で処理する事でカチオン交換を行い、その後に水と遊離したトリエチルアミンを留去し、更にイソプロパノール中で結晶を析出させる事で高純度なビス（フルオロスルホニル）イミドカリウムを製造する手法が開示されている。

以上の通り、ビススルホニルイミド塩に関しては、対カチオンをアルカリ金属へ交換するために水を含む溶媒系でカチオン交換を実施する事が一般的である。

しかし、上記の従来の手法をホスホリルイミド塩の製造に適用したところ、収率が極めて低いといった大きな問題が発生した。

10

20

30

40

50

【0010】

なお、カチオンがリチウムやナトリウム、カリウムの場合、ホスホリルイミド塩はリン酸アミドと、ホスホリルハライド又はスルホニルハライドを無機塩基（水素化リチウム、又は水素化ナトリウム、又は水素化カリウム）の存在下で反応させる事により得られるものの、これらの金属水素化物は高価であるため、工業的に使用できる手法ではない。

【0011】

ホスホリルイミド塩のうち、置換基が全てフッ素であるビス（ジフルオロホスホリル）イミドカリウムに関して、特許文献4（実施例5）にてビス（ジクロロホスホリル）イミドのフッ化カリウムによるフッ素化にて得られる事が開示されている。しかし、フッ化カリウムでのフッ素化は進行しても、フッ化リチウム、フッ化ナトリウム、フッ化マグネシウムでは容易にフッ素化が進行しないため、ビス（ジフルオロホスホリル）イミド塩のリチウムカチオン体、ナトリウムカチオン体、マグネシウムカチオン体をこの手法で直接得る事は出来ない。

10

【0012】

また、ビス（ジクロロホスホリル）イミドのリチウム塩やナトリウム塩やマグネシウム塩をフッ化カリウムでフッ素化すると、生成物であるビス（ジフルオロホスホリル）イミド塩のカチオンは元のカチオン（リチウム、又はナトリウム、又はマグネシウム）とカリウムの混合物となり、純度良く目的の金属カチオンを有するビス（ジフルオロホスホリル）イミド塩を得ることは出来ない。

【0013】

更には、非特許文献1にてオキシフッ化リンとリチウムヘキサメチルジシラジドとの反応によりビス（ジフルオロホスホリル）イミドリチウムが得られる事が開示されているが、この手法は、容易には入手出来ない上に毒性が非常に高いオキシフッ化リンや高価なりチウムヘキサメチルジシラジドを使用する事から、工業的に使用できる手法ではない。

20

【0014】

本発明は、上記事情を鑑みてなされたもので、所定構造のホスホリルイミド塩をカチオン交換にて収率良く製造する方法を提供することを課題とする。更には、上記カチオン交換を経て所定構造のホスホリルイミド塩を含む非水電解液を効率的に製造する方法及び非水二次電池の製造方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

30

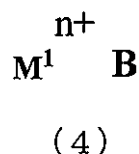
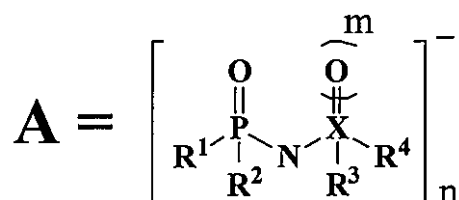
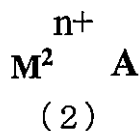
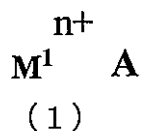
【0015】

本発明者は、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねたところ、含有水分が0.3質量%以下である有機溶媒中でカチオン交換反応を行う事にて、収率良く目的のホスホリルイミド塩が得られる事を見出した。なお、有機溶媒中の水分量は、例えば、一般的なカールフィッシャー滴定によって求めることができる。

【0016】

すなわち、本発明は、含有水分が0.3質量%以下である有機溶媒中で、下記一般式（2）で示されるホスホリルイミド塩と、 M^{1st} を有するカチオン交換樹脂（以降、「陽イオン交換樹脂」や単に「イオン交換樹脂」と記載する場合がある）又は一般式（4）で示される金属塩とを接触させてカチオン交換する工程を有する、下記一般式（1）で示されるホスホリルイミド塩の製造方法に関するものである。

40



10

[式中、 M^{1n+} は、アルカリ金属カチオン、アルカリ土類金属カチオン、四級アンモニウムカチオン又は四級ホスホニウムカチオンであり、
 M^{2n+} は、アルカリ金属カチオン、アルカリ土類金属カチオン四級アンモニウムカチオン、三級アンモニウムカチオン（三級有機塩基のプロトン体）の何れか又はその混合物であり、

生成物のカチオン M^{1n+} と原料のカチオン M^{2n+} とは異なり、

Nは、窒素原子、Pは、リン原子、Xは、硫黄原子又はリン原子であり、nは、1又は2であり、Xが硫黄原子の場合、mは、2であり、 R^4 は存在せず、

Xがリン原子の場合、mは1であり、

20

Bは、塩化物イオン、硫酸イオン、スルホン酸イオン又は炭酸イオンであり、

R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立して、フッ素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基及びアリールオキシ基から選択される。]

【0017】

上記有機溶媒の含有水分が0.05質量%以下であることが好ましい。

【0018】

また、上記 M^{1n+} がリチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、テトラアルキルアンモニウムカチオン、テトラアルキルホスホニウムカチオン、イミダゾリウムカチオン、ピラゾリウムカチオン、ピリジニウムカチオン、又はピリミジニウムカチオンであることが好ましい。

30

【0019】

また、上記 M^{1n+} がリチウムイオンであり、上記有機溶媒の含有水分が0.0001～0.03質量%であることが好ましい。

【0020】

また、上記 M^{1n+} がナトリウムイオンであり、上記有機溶媒の含有水分が0.001～0.05質量%であることが好ましい。

【0021】

また、上記 M^{2n+} が脂肪族三級アミンのプロトン付加体であることが好ましい。

【0022】

また、上記脂肪族三級アミンのプロトン付加体が、トリエチルアミンのプロトン付加体、トリ-n-ブチルアミンのプロトン付加体又はテトラメチルエチレンジアミンのプロトン2当量付加体であることが好ましい。

40

【0023】

また、上記Bが、塩化物イオン、硫酸イオン又は炭酸イオンであることが好ましい。

【0024】

また、上記 R^1 及び R^2 が、それぞれ独立してメトキシ基又はフッ素原子であり、上記 R^3 が、トリフルオロメチル基、メチル基、ビニル基、メトキシ基、プロパルギロキシ基、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロポキシ基、トリフルオロエトキシ基又はフッ素原子であり、

50

上記R⁴が、フッ素原子であることが好ましい。

【0025】

また、上記カチオン交換樹脂が、スルホン酸基を有するカチオン交換樹脂であることが好ましい。

【0026】

また、上記有機溶媒が、炭酸エステル類、鎖状エステル類、エーテル類及びケトン類からなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

【0027】

また、上記炭酸エステル類が、炭酸ジメチル、炭酸エチルメチル及び炭酸ジエチルからなる群から選択され、

上記鎖状エステル類が、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル及びプロピオン酸エチルからなる群から選択され、

上記エーテル類が、テトラヒドロフラン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、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及び1, 2-ジメトキシエタンからなる群から選択され、

上記ケトン類が、アセトン及びエチルメチルケトンからなる群から選択されることが好ましい。

【0028】

また、上記のホスホリルイミド塩の製造方法のカチオン交換工程の前に、
フッ素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基及びアリールオキシ基から選択される基を有するリン酸アミドと、フッ素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基又はアリールオキシ基を有するスルホニルハライドとを予め混合して含む混合物と、

有機塩基と

を混合する工程、又は、

フッ素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基又はアリールオキシ基を有するスルホニルハライドと有機塩基とを予め混合して含む混合物と

、
フッ素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基及びアリールオキシ基から選択される基を有するリン酸アミドと

を混合する工程、

を有することが好ましい。

【0029】

また、本発明は、少なくとも、上記のホスホリルイミド塩の製造方法で製造したホスホリルイミド塩と、溶質とを、非水溶媒中に溶解する、非水電解液の製造方法である。

【0030】

上記溶質が、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{O}_4)$ 、 $\text{LiP}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 LiPO_2F_2 、 $\text{LiN}(\text{F}_2\text{PO})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{FSO}_2)$ 、 LiSO_3F 、 NaPF_6 、 NaBF_4 、 $\text{NaPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 $\text{NaPF}_4(\text{C}_2\text{O}_4)$ 、 $\text{NaP}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 、 $\text{NaBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ 、 $\text{NaB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 NaPO_2F_2 、 $\text{NaN}(\text{F}_2\text{PO})_2$ 、 $\text{NaN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 NaSO_3F 、 $\text{NaN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 及び $\text{NaN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{FSO}_2)$ からなる群から選ばれる少なくとも1つであることが好ましい。

【0031】

上記ホスホリルイミド塩の添加量が、上記非水溶媒と上記溶質と上記ホスホリルイミド塩との総量に対して、0.005～12.0質量%の範囲であることが好ましい。

【0032】

更に、含フッ素環状炭酸エステル、不飽和結合含有環状炭酸エステル、含フッ素鎖状炭酸

10

20

30

40

50

エステル、エステル、環状硫酸エステル、環状スルホン酸エステル、オキサトホウ酸塩、オキサトリリン酸塩、ジフルオロリン酸塩、フルオロスルホン酸塩、ビススルホニルイミド塩、ビスホスホリルイミド塩、芳香族化合物、ニトリル化合物、及びアルキルシランからなる群から選ばれる少なくとも1つの添加剤を添加することが好ましい。

含フッ素環状炭酸エステルとしては、フルオロエチレンカーボネートや、4, 5-ジフルオロエチレンカーボネート等が好ましく、

不飽和結合含有環状炭酸エステルとしては、ビニレンカーボネートや、ビニルエチレンカーボネート、エチニルエチレンカーボネート等が好ましく、

含フッ素鎖状炭酸エステルとしては、トリフルオロエチルメチルカーボネートや、ジトリフルオロエチルカーボネート、エチルトリフルオロエチルカーボネート等が好ましく、

エステルとしては、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、トリフルオロプロピオン酸メチル、トリフルオロプロピオン酸エチル等が好ましく、

環状硫酸エステルとしては、硫酸エチレンや、硫酸プロピレン、硫酸ブチレン、硫酸ペンチレン等が好ましく、

環状スルホン酸エステルとしては、1, 3-プロペンスルトンや、1-プロペン-1, 3-スルトン、1, 4-ブタンスルトン、メチレンメタンジスルホネート等が好ましく、

オキサトホウ酸塩としては、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ や、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 $\text{NaBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ 等が好ましく、

オキサトリリン酸塩としては、 $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ や、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{O}_4)$ 、 $\text{LiP}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 、 $\text{NaPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 $\text{NaPF}_4(\text{C}_2\text{O}_4)$ 、 $\text{NaP}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 等が好ましく、

ジフルオロリン酸塩としては、 LiPO_2F_2 や、 NaPO_2F_2 等が好ましく、

フルオロスルホン酸塩としては、 LiSO_3F や、 NaSO_3F 等が好ましく、

ビススルホニルイミド塩としては、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ や、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{FSO}_2)$ 、 $\text{NaN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{NaN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{NaN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{FSO}_2)$ 等が好ましく、

ビスホスホリルイミド塩としては、 $\text{LiN}(\text{F}_2\text{PO})_2$ や、 $\text{NaN}(\text{F}_2\text{PO})_2$ 等が好ましく、

芳香族化合物としては、ビフェニルや、*t*-ブチルベンゼン、*t*-アミルベンゼン、フルオロベンゼン、シクロヘキシルベンゼン等が好ましく、

ニトリル化合物としては、スクシノニトリル等が好ましく、

アルキルシランとしては、エテニルトリメチルシランや、ジエテニルジメチルシラン、トリエテニルメチルシラン、テトラエテニルシラン、トリエテニルフルオロシラン、ジエテニルフルオロメチルシラン等が好ましい。

【0033】

上記非水溶媒が、環状カーボネート、鎖状カーボネート、環状エステル、鎖状エステル、環状エーテル、鎖状エーテル、スルホン化合物、スルホキシド化合物及びイオン液体からなる群から選ばれる少なくとも1つであることが好ましい。

【0034】

また、本発明は、上記の非水電解液の製造方法を経由して、正極と負極と上記非水電解液とを具備する非水二次電池を作製する、非水二次電池の製造方法にも関する。

【発明の効果】

【0035】

本発明によると、上記一般式(1)で示されるホスホリルイミド塩をカチオン交換にて収率良く製造することができる。また、上記カチオン交換を経て上記一般式(1)で示されるホスホリルイミド塩を含む非水電解液を効率的に製造することができる。

【発明を実施するための形態】

【0036】

以下、本発明について詳細に説明するが、以下に記載する構成要件の説明は本発明の実施形態の一例であり、本発明の範囲は、これらの具体的内容によって何ら限定されるもので

10

20

30

40

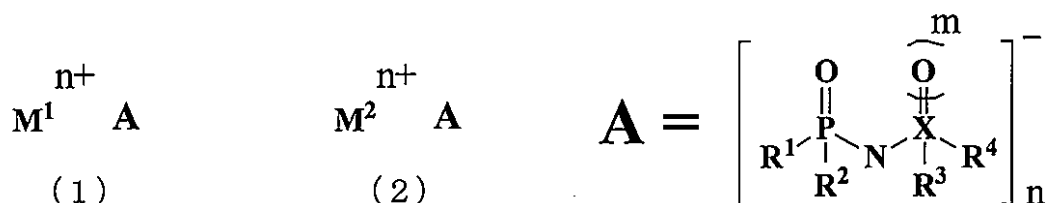
50

はない。その開示の範囲内で種々変形して実施することができる。

【0037】

〔ホスホリルイミド塩（1）の製造について〕

前述の、スルホニル基とホスホリル基とが窒素を介して繋がったホスホリルイミド塩、及びホスホリル基二つが窒素を介して繋がったホスホリルイミド塩は、以下で規定される一般式（1）で示される化合物である。また、その原料であるホスホリルイミド塩は、以下で規定される一般式（2）で示される化合物であり、両者は対カチオンが異なる。ここで、Aは下記一般式で示されるホスホリルイミドアニオンである。



10

【0038】

M¹ⁿ⁺は、アルカリ金属カチオン、アルカリ土類金属カチオン、四級アンモニウムカチオン又は四級ホスホニウムカチオンであり、M²ⁿ⁺は、アルカリ金属カチオン、アルカリ土類金属カチオン、四級アンモニウムカチオン、三級アンモニウムカチオン（三級有機塩基のプロトン体）の何れか又はその混合物であり、生成物のカチオンM¹ⁿ⁺と原料のカチオンM²ⁿ⁺とは異なる。例えば、M¹ⁿ⁺がリチウムイオンの場合、M²ⁿ⁺は、リチウムイオン以外のアルカリ金属カチオン、アルカリ土類金属カチオン、四級アンモニウムカチオン、三級アンモニウムカチオン（三級有機塩基のプロトン体）のいずれかであり、M¹ⁿ⁺がエチルメチルイミダゾリウムカチオン（四級アンモニウム）の場合、M²ⁿ⁺は、アルカリ金属カチオン、アルカリ土類金属カチオン、エチルメチルイミダゾリウムカチオン以外の四級アンモニウムカチオン、三級アンモニウムカチオン（三級有機塩基のプロトン体）のいずれかである。

20

【0039】

アルカリ金属カチオンとしては、例えば、リチウムイオンや、ナトリウムイオン、カリウムイオン等が挙げられ、アルカリ土類金属カチオンとしては、例えば、マグネシウムイオンや、カルシウムイオン等が挙げられる。四級アンモニウムカチオンとしては、例えば、テトラアルキルアンモニウムカチオンや、イミダゾリウムカチオン、ピラゾリウムカチオン、ピリジニウムカチオン、ピリミジニウムカチオン等が挙げられる。四級ホスホニウムカチオンとしては、テトラアルキルホスホニウムカチオン等が挙げられる。

30

【0040】

上記一般式（1）及び（2）において、Nは、窒素原子であり、Pは、リン原子であり、Xは、硫黄原子又はリン原子である。nは、1又は2である。Xが硫黄原子の場合、mは2であり、R⁴は存在しない。Xがリン原子の場合、mは1である。

40

【0041】

また、上記一般式（1）及び（2）において、R¹、R²、R³及びR⁴は、それぞれ独立して、フッ素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基及びアリールオキシ基から選択される。

【0042】

アルキル基としては、例えば、メチル基や、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、第二ブチル基、第三ブチル基、ペンチル基（n-ペンチル基、ネオペンチル基、イソペンチル基、第二ペンチル基、3-ペンチル基、tert-ペンチル基）、トリフルオロメチル基、2, 2-ジフルオロエチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル基及び1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピル基等の炭素原子数1～10のアルキル基や含フッ素ア

50

ルキル基が挙げられる。

【0043】

アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基や、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、第二ブトキシ基、第三ブトキシ基、ペンチルオキシ基（*n*-ペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、イソペンチルオキシ基、第二ペンチルオキシ基、3-ペンチルオキシ基、*tert*-ペンチルオキシ基）、トリフルオロメトキシ基、2,2-ジフルオロエトキシ基、2,2,2-トリフルオロエトキシ基、2,2,3,3-テトラフルオロプロポキシ基及び1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロポキシ基等の炭素原子数1~10のアルコキシ基や含フッ素アルコキシ基が挙げられるとともに、シクロペンチルオキシ基や、シクロヘキシルオキシ基等の炭素数が3~10のシクロアルコキシ基や、その含フッ素シクロアルコキシ基が挙げられる。

10

【0044】

アルケニル基としては、例えば、ビニル基や、1-プロペニル基、1-ブテニル基が挙げられ、

アルケニルオキシ基としては、例えば、ビニルオキシ基や、1-プロペニルオキシ基、2-プロペニルオキシ基、イソプロペニルオキシ基、2-ブテニルオキシ基、3-ブテニルオキシ基、1,3-ブタジエニルオキシ基等の炭素原子数2~10のアルケニルオキシ基や、その含フッ素アルケニルオキシ基が挙げられ、

アルキニルオキシ基としては、例えば、エチニルオキシ基や、2-プロピニルオキシ基、1,1-ジメチル-2-プロピニルオキシ基等の炭素原子数2~10のアルキニルオキシ基や、その含フッ素アルキニルオキシ基が挙げられる。

20

アリールオキシ基としては、例えば、フェニルオキシ基や、トリルオキシ基、キシリルオキシ基等の炭素原子数6~10のアリールオキシ基や、その含フッ素アリールオキシ基が挙げられる。

【0045】

上記ホスホリルイミド塩(2)を得る方法は特に限定されるものではなく、例えば、フッ素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基又はアリールオキシ基を有するスルホンアミドと、オキシニフッ化塩化リン等のホスホリルハライドとを有機塩基の存在下で反応させる方法や、

30

スルファミン酸メチルエステル等のスルファミン酸アルキルエステルや、該スルファミン酸メチルエステルのメチル基がアルケニル基、アルキニル基又はアリール基である各種スルファミン酸エステル化合物と、オキシニフッ化塩化リン等のホスホリルハライドとを有機塩基の存在下で反応させる方法や、

スルファミン酸フルオリドと、オキシニフッ化塩化リン等のホスホリルハライドとを有機塩基の存在下で反応させる方法や、

フッ素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基又はアリールオキシ基を有するスルホンアミドと、クロロリン酸ジメチル等のホスホリルハライドとを有機塩基の存在下で反応させる方法や、

40

スルファミン酸メチルエステル等のスルファミン酸アルキルエステルや、該スルファミン酸メチルエステルのメチル基がアルケニル基、アルキニル基又はアリール基である各種スルファミン酸エステル化合物と、クロロリン酸ジメチル等のホスホリルハライドとを有機塩基の存在下で反応させる方法や、

スルファミン酸フルオリドと、クロロリン酸ジメチル等のホスホリルハライドとを有機塩基の存在下で反応させる方法や、

フッ素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基又はアリールオキシ基を有するリン酸アミドと、クロロリン酸ジメチル等のホスホリルハライドとを有機塩基の存在下で反応させる方法や、

ヘキサメチルジシラザン等のシラザン化合物と、オキシニフッ化塩化リン等のホスホリルハライドとを有機塩基の存在下で反応させる方法等が挙げられる。

【0046】

50

また、上記ホスホリルイミド塩（２）を得る方法として、例えば、フッ素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基及びアリールオキシ基から選択される基を有するリン酸アミドと、フッ素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基又はアリールオキシ基を有するスルホニルハライドとを有機塩基の存在下で反応させる方法が挙げられる。

なお、当該方法は、ホスホリルイミド塩（２）の製造における選択率の観点から、上記リン酸アミドと、上記スルホニルハライドとを予め混合して含む混合物と、有機塩基とを混合する工程、

又は、

上記スルホニルハライドと有機塩基とを予め混合して含む混合物と、上記リン酸アミドとを混合する工程、

であることが好ましい。

【００４７】

ちなみに、上述のようなホスホリルイミド塩では無く、構造が類似しているビススルホニルイミド塩（対カチオンがアルカリ金属）に関しては、種々の合成法が開示されており、その代表例を以下に記す。

【００４８】

特許文献５の実施例１から３にて、ビス（フルオロスルホニル）イミドアンモニウム塩を酢酸ブチルに溶解させ、そこに水酸化カリウム水溶液、水酸化リチウム水溶液又は水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱減圧還流を行う事でイミド塩の対カチオンをアンモニウムから、カリウム、リチウム、又はナトリウムにそれぞれ交換出来ることが開示されている。

【００４９】

また、特許文献６の合成例９では、ビス（フルオロスルホニル）イミドトリエチルアンモニウム塩を酢酸ブチルに溶解させ、そこに水酸化リチウム水溶液を加えた後に、水相を除去する事で残された有機相に高純度なビス（フルオロスルホニル）イミドリチウムが含まれる事を開示しているだけでなく、段落〔００６９〕にて水に溶解させたビス（フルオロスルホニル）イミド塩（対カチオンはオニウム）を陽イオン交換樹脂で処理する事により、ビス（フルオロスルホニル）イミド塩（対カチオンはアルカリ金属）へ変換できる事も示唆している。

【００５０】

また、特許文献７の実施例１にて、ビス（フルオロスルホニル）イミドトリエチルアンモニウム塩を水酸化カリウム水溶液で処理する事でカチオン交換を行い、その後に水と遊離したトリエチルアミンを留去し、更にイソプロパノール中で結晶を析出させる事で高純度なビス（フルオロスルホニル）イミドカリウムを製造する手法が開示されている。

【００５１】

以上の通り、ビススルホニルイミド塩に関しては、対カチオンをアルカリ金属へ交換するために水を含む溶媒系でカチオン交換を実施する事が一般的である。この手法を応用し、ホスホリルイミド塩（２）をホスホリルイミド塩（１）へ変換する事を試みたが、収率が大きくばらつくだけで無く、最高でも２０％程度であった。

【００５２】

収率低下と大きなばらつきの原因を調査した結果、ホスホリルイミド塩（２）や、ホスホリルイミド塩（１）は、大過剰の水との反応速度は遅いが、小過剰の水との反応速度が速い事が判明した。

例えば、大過剰の水（アルカリ金属の水酸化物を含む水溶液）に対して原料であるホスホリルイミド塩（２）の溶液を添加して、ホスホリルイミド塩（２）の濃度が１質量％程度（１質量％以下）となるような水溶液とした場合（大過剰の水との反応）は収率が５～２０％前後であり、

ホスホリルイミド塩（２）の溶液に対してアルカリ金属の水酸化物を含む水溶液を添加し

10

20

30

40

50

て、ホスホリルイミド塩（２）の濃度が２０質量％程度となるような水溶液とする手法（小過剰の水との反応）では収率が１～５％程度であった。

【００５３】

大過剰の水（アルカリ金属の水酸化物を含む水溶液）に対して原料であるホスホリルイミド塩（２）の溶液を添加した場合、加水分解速度は早くないため、カチオン交換後の抽出処理にて主成分は有機溶媒とホスホリルイミド塩（１）の溶液であるものの、相当量の水を含む状態を一時的ではあるが経過せざるを得ない。この状態は上述の小過剰の水との反応の条件に近い場合、この段階で加水分解が進行してしまい、収率が最高でも２０％に過ぎない結果となったと推測できる。

【００５４】

この、“大過剰の水では加水分解が遅いが、小過剰の水では加水分解が速い”現象は、対カチオンの解離状況が大きく影響していると考えられる。つまり、ホスホリルイミドアニオンと対カチオンが解離した状態では加水分解速度は遅いが、ホスホリルイミドアニオンと対カチオンが十分に解離していない状況では、対カチオンがルイス酸の様な効果を及ぼす事で加水分解が加速されると思われる。

【００５５】

上記の通り、水溶液を用いる手法では収率が極めて低い結果となったため、水溶液を用いない系でのイオン交換法の確立を試みた結果、含有水分を０．３質量％以下に抑制した有機溶媒中で、目的のカチオンを対カチオンとして有する陽イオン交換樹脂、又は目的のカチオンの塩酸塩、炭酸塩、硫酸塩、スルホン酸塩をカチオン源として使用する事で、７０％以上の高収率で目的とするホスホリルイミド塩（１）が得られる事を見出した。なお、上記含有水分が０．３質量％を超える場合は上述のように収率が低くなってしまう。

【００５６】

また、イオン交換反応時に使用する溶媒の含有水分の上限は、０．０５質量％以下であるとイオン交換収率の観点から好ましい。含有水分の下限は、イオン交換収率の観点から０．０００１質量％以上である事が好ましく、更には０．０００２質量％以上がより好ましい。

特には、上記 M^{Int} がリチウムイオンである場合、上記有機溶媒の含有水分が０．０００１～０．０３質量％であることがイオン交換収率の観点から最も好ましい。

また、上記 M^{Int} がナトリウムイオンである場合、上記有機溶媒の含有水分が０．００１～０．０５質量％あることがイオン交換収率の観点から最も好ましい。

【００５７】

また、イオン交換反応時に使用する溶媒は、上述の含有水分量の範囲内であれば特に制限は無い。例えば、炭酸エステル類や、鎖状エステル類、ケトン類、ラクトン類、エーテル類、ニトリル類、アミド類、スルホン類等が使用でき、単一の溶媒だけでなく二種類以上の混合溶媒でも良い。

【００５８】

溶媒の具体例としては、炭酸ジメチルや、炭酸エチルメチル、炭酸ジエチル、炭酸メチルプロピル、炭酸エチルプロピル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ブチル、アセトン、エチルメチルケトン、ジエチルケトン、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジブチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、１，２-ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、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、１，２-ジエトキシエタン、アセトニトリル、プロピオニトリル、 N ， N -ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン等を挙げることができ、中でも沸点が１３０℃以下の溶媒が好ましく、炭酸ジメチルや、炭酸エチルメチル、炭酸ジエチル、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、アセトン、エチルメチルケトン、テトラヒドロフラン、１，２-ジメトキシエタン等が更に好ましい。

【0059】

ホスホリルイミド塩(2)のカチオン交換反応の温度は $-40\sim 130^{\circ}\text{C}$ であり、好ましくは $-20\sim 100^{\circ}\text{C}$ である。 -40°C より低い温度ではカチオン交換反応が十分に進行せず、 130°C 超ではホスホリルイミド塩(1)の分解が起こる可能性がある。更に充分な反応速度を得つつ、溶媒の留出を防ぐためには $-10\sim 70^{\circ}\text{C}$ の範囲が最適である。

【0060】

また、反応時間は、反応速度に応じて適宜選択することができるが、長期間装置を占有することは生産コストの上昇につながるため、現実的には72時間以内にすることが好ましい。更に、系全体の反応を進行させるために、反応中は溶液を攪拌することが好ましい。

【0061】

上記のカチオン交換に用いるカチオン交換樹脂の量は、特に限定はないが、原料であるホスホリルイミド塩(2)に対して多いほど処理時間を短縮できるため好ましいものの、コストも増大してしまうため、原料ホスホリルイミド塩(2)に対して、例えば、1.0～20.0当量が好ましく、1.1～5.0当量がより好ましい。

また、上記のカチオン交換に用いる金属塩(4)の量は特に限定はないが、原料であるホスホリルイミド塩(2)に対して多いほど処理時間を短縮できるため好ましいものの、コストも増大してしまうため、原料ホスホリルイミド塩(2)に対して、例えば、1.0～5.0当量が好ましく、1.1～3.0当量がより好ましい。

【0062】

上述のように、含有水分が0.3質量%以下である有機溶媒中で、ホスホリルイミド塩(2)と、当量以上の M^{int} を有するカチオン交換樹脂又は一般式(4)で示される金属塩とを接触させてカチオン交換する方法としては、

例えば、含有水分が0.3質量%以下である有機溶媒中で、ホスホリルイミド塩(2)と当量以上の M^{int} を有するカチオン交換樹脂又は一般式(4)で示される金属塩とを混合する方法が挙げられる。混合時間はカチオン交換反応速度に応じて適宜選択することができるが、長期間装置を占有することは生産コストの上昇につながるため、現実的には72時間以内にすることが好ましい。更に、系全体の反応を進行させるために、反応中は反応液を攪拌することが好ましい。攪拌は攪拌翼にて行われる事が一般的であり、その回転速度は反応液の粘度によって適宜調整することができるが、それ未満では攪拌の効果が得られ難い事から40回転/分以上が好ましく、また攪拌機に過大な負荷を与えないために4000回転/分以下である事が好ましい。

また、例えば、上記カチオン交換樹脂、又は一般式(4)で示される金属塩を充填した流路に含有水分が0.3質量%以下である有機溶媒中に上記ホスホリルイミド塩(2)を溶解した溶液を流通させて、該溶液と上記カチオン交換樹脂又は上記金属塩とを接触させることでもカチオン交換を行うことができる。

【0063】

[ホスホリルイミド塩(1)を有する非水電解液の製造について]

本発明の非水電解液は、少なくとも、上記のホスホリルイミド塩の製造方法で製造したホスホリルイミド塩と、溶質とを、非水溶媒中に溶解して得られる。

【0064】

1. ホスホリルイミド塩(1)について

上記 $\text{R}^1\sim\text{R}^4$ の少なくとも1つはフッ素原子であることが好ましい。理由は定かではないが、少なくとも1つがフッ素原子であると、該電解液を用いた非水二次電池の内部抵抗を抑制できる傾向がある。

【0065】

本発明において、Aで表されるホスホリルイミドアニオンとしては、より具体的には、例えば、以下の化合物a～w等が挙げられる。但し、本発明で用いられるホスホリルイミド塩は、以下の例示により何ら制限を受けるものではない。

【0066】

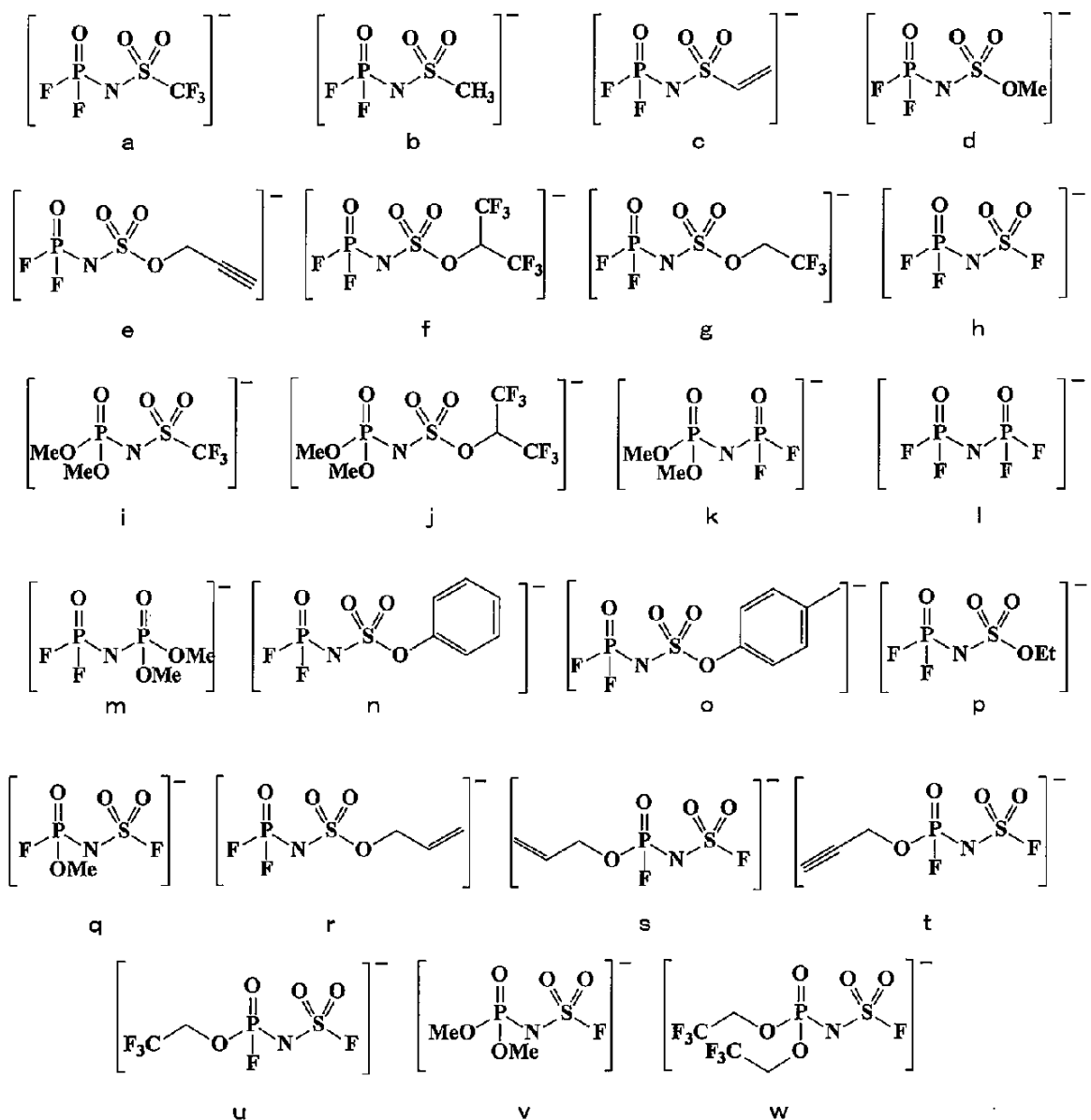
10

20

30

40

50



10

20

30

【0067】

本発明における一般式(1)で示されるホスホリルイミド塩が、式中において、
 $R^1 \sim R^4$ の少なくとも1つがフッ素原子であり、又は

$R^1 \sim R^4$ の少なくとも1つがフッ素原子を含んでもよい炭素数6以下の炭化水素基から選ばれる化合物であることが好ましい。

40

上記炭化水素基の炭素数が6より多いと、電極上に皮膜を形成した際の内部抵抗が比較的大きい傾向がある。炭素数が6以下であると、上記の内部抵抗がより小さい傾向があるため好ましく、特にメチル基、エチル基、プロピル基、ビニル基、アリル基、エチニル基、2-プロピニル基、フェニル基、トリフルオロメチル基、2, 2-ジフルオロエチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル基、1, 1, 1, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピル基、及びこれらの基から誘導されるアルコキシ基やアルケニルオキシ基やアルキニルオキシ基から選ばれる少なくとも1つの基であると、サイクル特性及び内部抵抗特性をバランスよく発揮できる非水二次電池が得られるため好ましい。

【0068】

50

上記一般式(1)で示されるホスホリルイミド塩は、高純度であることが好ましく、特に、電解液中に溶解させる前の原料として当該ホスホリルイミド塩中のC1(塩素)の含有量が5000質量ppm以下であることが好ましく、より好ましくは1000質量ppm以下、更に好ましくは100質量ppm以下である。C1(塩素)が高濃度に残留するホスホリルイミド塩を用いると電池部材を腐食させてしまう傾向があるため好ましくない。

【0069】

上記一般式(1)で示されるホスホリルイミド塩の添加量は、後述する非水溶媒と、後述する溶質と、上記一般式(1)で示されるホスホリルイミド塩の総量に対して、好適な下限は0.005質量%以上、好ましくは0.05質量%以上、更に好ましくは0.1質量%以上であり、また、好適な上限は12.0質量%以下、好ましくは6.0質量%以下、更に好ましくは3.0質量%以下である。

上記添加量が0.005質量%を下回ると、電池特性を向上させる効果が十分に得られ難いため好ましくない。一方、上記添加量が12.0質量%を超えると、それ以上の効果は得られずに無駄であるだけでなく、過剰な皮膜形成により抵抗が増加し、電池性能の劣化を引き起こし易いため好ましくない。これらのホスホリルイミド塩(1)は、12.0質量%を超えない範囲であれば一種類を単独で用いても良く、二種類以上を用途に合わせて任意の組み合わせ、比率で混合して用いても良い。

【0070】

2. 溶質について

本発明の非水電解液に用いる溶質の種類は、特に限定されず、任意の電解質塩を用いることができる。具体例としては、リチウム電池及びリチウムイオン電池の場合には、 LiPF_6 や、 LiBF_4 、 $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{O}_4)$ 、 $\text{LiP}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 LiPO_2F_2 、 $\text{LiN}(\text{F}_2\text{PO})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiSO_3F 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{FSO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3$ 、 $\text{LiB}(\text{CF}_3)_4$ 、 $\text{LiBF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)$ 等に代表される電解質塩が挙げられ、ナトリウムイオン電池の場合には、 NaPF_6 や、 NaBF_4 、 $\text{NaPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 $\text{NaPF}_4(\text{C}_2\text{O}_4)$ 、 $\text{NaP}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 、 $\text{NaBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ 、 $\text{NaB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 NaPO_2F_2 、 $\text{NaN}(\text{F}_2\text{PO})_2$ 、 $\text{NaN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{NaN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 NaClO_4 、 NaAsF_6 、 NaSbF_6 、 NaCF_3SO_3 、 NaSO_3F 、 $\text{NaN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{NaN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{FSO}_2)$ 、 $\text{NaC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{NaPF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3$ 、 $\text{NaB}(\text{CF}_3)_4$ 、 $\text{NaBF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)$ 等に代表される電解質塩が挙げられる。これらの溶質は、一種類を単独で用いても良く、二種類以上を用途に合わせて任意の組み合わせ、好適な比率で混合して用いても良い。中でも、電池としてのエネルギー密度や、出力特性、寿命等から考えると、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{O}_4)$ 、 $\text{LiP}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 LiPO_2F_2 、 $\text{LiN}(\text{F}_2\text{PO})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{FSO}_2)$ 、 LiSO_3F 、 NaPF_6 、 NaBF_4 、 $\text{NaPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 $\text{NaPF}_4(\text{C}_2\text{O}_4)$ 、 $\text{NaP}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 、 $\text{NaBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ 、 $\text{NaB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 NaPO_2F_2 、 $\text{NaN}(\text{F}_2\text{PO})_2$ 、 $\text{NaN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{NaN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 NaSO_3F 及び $\text{NaN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{FSO}_2)$ が好ましい。

【0071】

上記溶質の好適な組合せとしては、例えば、 $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{O}_4)$ 、 $\text{LiP}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 LiPO_2F_2 、 $\text{LiN}(\text{F}_2\text{PO})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{FSO}_2)$ 、 LiSO_3F からなる群から選ばれる少なくとも1つと、 LiPF_6 とを組み合わせたもの等が好ましい。

【0072】

溶質として、 $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{O}_4)$ 、 $\text{LiP}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 、 LiB

$F_2(C_2O_4)$ 、 $LiB(C_2O_4)_2$ 、 $LiPO_2F_2$ 、 $LiN(F_2PO)_2$ 、 $LiN(FSO_2)_2$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiN(CF_3SO_2)(FSO_2)$ 、 $LiSO_3F$ からなる群から選ばれる少なくとも1つと、 $LiPF_6$ とを組み合わせ使用した場合の比率($LiPF_6$ を1モルとしたときのモル比)は、 $1:0.001 \sim 1:0.5$ が好ましく、 $1:0.01 \sim 1:0.2$ がより好ましい。上記のような比率で溶質を組み合わせると種々の電池特性を更に向上させる効果がある。一方、 $1:0.5$ よりも $LiPF_6$ の割合が低いと電解液のイオン伝導度が低下し、抵抗が上昇してしまう傾向がある。

【0073】

これら溶質の濃度については、特に制限はないが、好適な下限は 0.5 mol/L 以上、好ましくは 0.7 mol/L 以上、更に好ましくは 0.9 mol/L 以上であり、また、好適な上限は 2.5 mol/L 以下、好ましくは 2.0 mol/L 以下、更に好ましくは 1.5 mol/L 以下の範囲である。 0.5 mol/L を下回るとイオン伝導度が低下することにより非水二次電池のサイクル特性、出力特性が低下する傾向があり、一方、 2.5 mol/L を超えると非水電解液の粘度が上昇することにより、やはりイオン伝導度を低下させる傾向があり、非水二次電池のサイクル特性、出力特性を低下させる恐れがある。

10

【0074】

一度に多量の上記溶質を非水溶媒に溶解すると、溶質の溶解熱のため非水電解液の温度が上昇することがある。該液温が著しく上昇すると、フッ素原子を含有する電解質塩の分解が促進されてフッ化水素が生成する恐れがある。フッ化水素は電池性能の劣化の原因となるため好ましくない。このため、該溶質を非水溶媒に溶解する際の液温は特に限定されないが、 $-20 \sim 80^\circ\text{C}$ が好ましく、 $0 \sim 60^\circ\text{C}$ がより好ましい。

20

【0075】

3. 非水溶媒について

本発明の非水電解液に用いる非水溶媒の種類は、特に限定されず、任意の非水溶媒を用いることができる。具体例としては、プロピレンカーボネート(以下、「PC」と記載する場合がある)や、エチレンカーボネート(以下、「EC」と記載する場合がある)、ブチレンカーボネート等の環状カーボネート、ジエチルカーボネート(以下、「DEC」と記載する場合がある)や、ジメチルカーボネート(以下、「DMC」と記載する場合がある)、エチルメチルカーボネート(以下、「EMC」と記載する場合がある)等の鎖状カーボネート、 γ -ブチロラクトンや、 γ -バレロラクトン等の環状エステル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル(以下、「EP」と記載する場合がある)等の鎖状エステル、テトラヒドロフランや、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル、ジメトキシエタンや、ジエチルエーテル等の鎖状エーテル、ジメチルスルホキシドや、スルホラン等のスルホン化合物やスルホキシド化合物等が挙げられる。また、非水溶媒とはカテゴリーが異なるがイオン液体等も挙げることができる。また、本発明に用いる非水溶媒は、一種類を単独で用いても良く、二種類以上を用途に合わせて任意の組み合わせ、比率で混合して用いても良い。これらの中ではその酸化還元に対する電気化学的な安定性と熱や上記溶質との反応に関わる化学的安定性の観点から、特にプロピレンカーボネートや、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル等が好ましい。例えば、非水溶媒として、誘電率の高い環状カーボネートから1種類以上と、液粘度が低い鎖状カーボネートもしくは鎖状エステルから1種類以上とを含有すると、電解液のイオン伝導度が高まるため好ましい。具体的には、以下の組合せを含むものがより好ましい。

30

40

- (1) ECとEMCの組合せ、
- (2) ECとDECの組合せ、
- (3) ECとDMCとEMCの組合せ、
- (4) ECとDECとEMCの組合せ、
- (5) ECとEMCとEPの組合せ、
- (6) PCとDECの組合せ、

50

- (7) PCとEMCの組合せ、
 - (8) PCとEPの組合せ、
 - (9) PCとDMCとEMCの組合せ、
 - (10) PCとDECとEMCの組合せ、
 - (11) PCとDECとEPの組合せ、
 - (12) PCとECとEMCの組合せ、
 - (13) PCとECとDMCとEMCの組合せ、
 - (14) PCとECとDECとEMCの組合せ、
 - (15) PCとECとEMCとEPの組合せ
- 【0076】

10

4. 添加剤について

以上が本発明の非水電解液の基本的な構成についての説明であるが、本発明の要旨を損なわない限りにおいて、本発明の非水電解液に一般的に用いられる添加剤を任意の比率で添加しても良い。

具体例としては、含フッ素環状炭酸エステル、不飽和結合含有環状炭酸エステル、含フッ素鎖状炭酸エステル、エステル、環状硫酸エステル、環状スルホン酸エステル、オキサラトハウ酸塩、オキサラトリン酸塩、ジフルオロリン酸塩、フルオロスルホン酸塩、ビススルホニルイミド塩、ビスホスホリルイミド塩、芳香族化合物、ニトリル化合物、アルキルシラン等の過充電防止効果や、負極皮膜形成効果、正極保護効果を有する化合物が挙げられる。

20

中でも、含フッ素環状炭酸エステルとしては、フルオロエチレンカーボネート（以降「FEC」と記載する場合がある）や、4, 5-ジフルオロエチレンカーボネート等が好ましく、不飽和結合含有環状炭酸エステルとしては、ビニレンカーボネート（以降「VC」と記載する場合がある）や、ビニルエチレンカーボネート、エチニルエチレンカーボネート等が好ましく、環状硫酸エステルとしては、硫酸エチレンや、硫酸プロピレン、硫酸ブチレン、硫酸ペンチレン等が好ましく、環状スルホン酸エステルとしては、1, 3-プロペンスルトンや、1-プロペン-1, 3-スルトン、1, 4-ブタンスルトン、メチレンメタンジスルホネート等が好ましく、オキサラトハウ酸塩としては、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ や、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 $\text{NaBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ 等が好ましく、オキサラトリン酸塩としては、 $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ や、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{O}_4)$ 、 $\text{LiP}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 、 $\text{NaPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 $\text{NaPF}_4(\text{C}_2\text{O}_4)$ 、 $\text{NaP}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 等が好ましく、ビススルホニルイミド塩としては、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ や、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{FSO}_2)$ 、 $\text{NaN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{NaN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{NaN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{FSO}_2)$ 等が好ましく、芳香族化合物としては、ビフェニルや、*t*-ブチルベンゼン、*t*-アミルベンゼン、フルオロベンゼン、シクロヘキシルベンゼン等が好ましく、ニトリル化合物としては、スクシノニトリル等が好ましく、アルキルシランとしては、エテニルトリメチルシランや、ジエテニルジメチルシラン、トリエテニルメチルシラン、テトラエテニルシラン、トリエテニルフルオロシラン、ジエテニルフルオロメチルシラン等が好ましい。

30

なお、上記添加剤の一部は上述の溶質と重複するものがあるが、そのような化合物は、溶質のように比較的多く（例えば、0.5～2.5 mol/L）含有させて用いることもできるし、添加剤のように比較的少なく（例えば、電解液総量に対して0.005～5.0質量%）含有させて用いることもできる。

40

また、上記溶質（リチウム塩、ナトリウム塩）や上記ホスホリルイミド塩（1）（リチウム塩、ナトリウム塩）以外のアルカリ金属塩を添加剤として用いてもよい。具体的には、アクリル酸リチウム、アクリル酸ナトリウム、メタクリル酸リチウム、メタクリル酸ナトリウム等のカルボン酸塩、リチウムメチルサルフェート、ナトリウムメチルサルフェート、リチウムエチルサルフェート、ナトリウムメチルサルフェート等の硫酸エステル塩等が挙げられる。

また、リチウムポリマー電池のように非水電解液をゲル化剤や架橋ポリマーにより擬固体

50

化して使用することも可能である。

【0077】

また、本発明の非水電解液は、要求特性に応じて、複数種類の上記溶質（リチウム塩、ナトリウム塩）や、上記ホスホリルイミド塩（1）（リチウム塩、ナトリウム塩）を併用して、アルカリ金属塩の合計を4種以上としてもよい。

例えば、4種のリチウム塩を含有する場合は、ヘキサフルオロリン酸リチウム及びテトラフルオロホウ酸リチウムの溶質（以降「第1溶質」と記載する場合がある）から1種用い、
 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{O}_4)$ 、 $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 $\text{LiP}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 LiPO_2F_2 、 $\text{LiN}(\text{F}_2\text{PO})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiSO_3F 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{FSO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3$ 、 $\text{LiB}(\text{CF}_3)_4$ 、 $\text{LiBF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)$ 等の溶質（以降「第2溶質」と記載する場合がある）から1種用い、ホスホリルイミド塩（1）として上記化合物a～w等のリチウム塩から2種用いることや、
 上記第1溶質から1種用い、上記第2溶質から2種用い、上記ホスホリルイミド塩（1）から1種用いることが考えられる。

具体的には、

（1） LiPF_6 と上記化合物aのリチウム塩と上記化合物cのリチウム塩と $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ の組み合わせ、

（2） LiPF_6 と上記化合物aのリチウム塩と上記化合物dのリチウム塩と LiPO_2F の組み合わせ、

（3） LiPF_6 と上記化合物aのリチウム塩と LiPO_2F_2 と $\text{LiN}(\text{F}_2\text{PO})_2$ の組み合わせ、

（4） LiPF_6 と上記化合物cのリチウム塩と $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ と LiPO_2F_2 の組み合わせ、

のように4種のリチウム塩を含有すると、低温時の内部抵抗の上昇を抑制する効果が、より大きいので好ましい。

また、必要に応じてそれら以外の上記添加剤を更に併用添加してもよい。

更に、上記アルカリ金属塩の合計を5種以上としてもよい。例えば、5種のリチウム塩を含有する場合は、上記第1溶質から1種用い、上記第2溶質から1種用い、上記化合物a～w等のリチウム塩から3種用いることや、

上記第1溶質から1種用い、上記第2溶質から2種用い、上記化合物a～w等のリチウム塩から2種用いることや、

上記第1溶質から1種用い、上記第2溶質から3種用い、上記化合物a～w等のリチウム塩から1種用いることが考えられる。

具体的には、

（1） LiPF_6 と上記化合物aのリチウム塩と上記化合物cのリチウム塩と $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{O}_4)$ と $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ との組み合わせ、

（2） LiPF_6 と上記化合物aのリチウム塩と上記化合物dのリチウム塩と $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ と LiPO_2F_2 との組み合わせ、

（3） LiPF_6 と上記化合物aのリチウム塩と $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ と LiPO_2F_2 と LiSO_3F の組み合わせ、

（4） LiPF_6 と上記化合物cのリチウム塩と $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ と LiPO_2F_2 と LiSO_3F の組み合わせ、

（5） LiPF_6 と上記化合物hのリチウム塩と $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ と LiPO_2F_2 と LiSO_3F の組み合わせ、

（6） LiPF_6 と上記化合物cのリチウム塩と $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{O}_4)$ と $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ と LiPO_2F_2 との組み合わせ、

（7） LiPF_6 と上記化合物cのリチウム塩と $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ と LiPO_2F_2 と LiSO_3F の組み合わせ、

(8) LiPF_6 と上記化合物eのリチウム塩と上記化合物fのリチウム塩と $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ と LiPO_2F_2 の組み合わせ、
のように5種のリチウム塩を含有すると、高温時のガス発生の抑制効果が、より大きいので好ましい。

また、必要に応じてそれら以外のリチウム塩（上記添加剤）を更に併用添加してもよい。

【0078】

〔非水二次電池の製造について〕

次に本発明の非水二次電池の構成について説明する。本発明の非水二次電池は、上記の本発明の非水電解液を用いる。その他の構成部材には一般の非水二次電池に使用されているものが用いられる。即ち、リチウムの吸蔵及び放出が可能な正極及び負極、集電体、セパレータ、容器等から成る。

10

【0079】

負極材料としては、特に限定されないが、リチウム電池及びリチウムイオン電池の場合、リチウム金属や、リチウム金属と他の金属との合金又は金属間化合物、種々の炭素材料（人造黒鉛、天然黒鉛等）、金属酸化物、金属窒化物、スズ（単体）、スズ化合物、ケイ素（単体）、ケイ素化合物、活性炭、導電性ポリマー等が用いられる。

炭素材料とは、例えば、易黒鉛化炭素や、(002)面の面間隔が0.37nm以上の難黒鉛化炭素（ハードカーボン）、(002)面の面間隔が0.34nm以下の黒鉛等である。より具体的には、熱分解性炭素や、コークス類、ガラス状炭素繊維、有機高分子化合物焼成体、活性炭、カーボンブラック類等がある。このうち、コークス類にはピッチコークスや、ニードルコークス、石油コークス等が含まれる。有機高分子化合物焼成体とは、フェノール樹脂や、フラン樹脂等を適当な温度で焼成して炭素化したものをいう。炭素材料は、リチウムの吸蔵及び放出に伴う結晶構造の変化が非常に少ないため、高いエネルギー密度が得られると共に優れたサイクル特性が得られるので好ましい。なお、炭素材料の形状としては、繊維状や、球状、粒状、鱗片状等のいずれの形態であってもよい。また、非晶質炭素や、非晶質炭素を表面に被覆した黒鉛材料は、材料表面と電解液との反応性が低くなるため、より好ましい。

20

【0080】

正極材料としては、特に限定されないが、リチウム電池及びリチウムイオン電池の場合、例えば、 LiCoO_2 や、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 等のリチウム含有遷移金属複合酸化物、それらのリチウム含有遷移金属複合酸化物のCoや、Mn、Ni等の遷移金属が複数混合したもの、それらのリチウム含有遷移金属複合酸化物の遷移金属の一部が他の遷移金属以外の金属に置換されたもの、オリビンと呼ばれる LiFePO_4 や、 LiCoPO_4 、 LiMnPO_4 等の遷移金属のリン酸化合物、 TiO_2 や、 V_2O_5 、 MoO_3 等の酸化物、 TiS_2 、 FeS 等の硫化物、あるいはポリアセチレンや、ポリパラフェニレン、ポリアニリン、ポリピロール等の導電性高分子、活性炭、ラジカルを発生するポリマー、カーボン材料等が使用される。

30

【0081】

正極や負極材料には、導電材として、アセチレンブラックや、ケッチェンブラック、炭素繊維、黒鉛等、結着材として、ポリテトラフルオロエチレンや、ポリフッ化ビニリデン、SBR樹脂、ポリイミド等が加えられ、シート状に成型されることにより電極シートにすることができる。

40

【0082】

正極と負極の接触を防ぐためのセパレータとしては、ポリプロピレンや、ポリエチレン、紙、ガラス繊維等で作られた不織布や多孔質シート等が使用される。

【0083】

以上の各要素からコイン形や、円筒形、角形、アルミラミネートシート型等の形状の非水二次電池が組み立てられる。

【0084】

また、非水二次電池は、以下に記載するような、(ア)上記の非水電解液と、(イ)正極

50

と、(ウ)負極と、(エ)セパレータとを備える非水二次電池であつてもよい。

〔(イ)正極〕

(イ)正極は、少なくとも1種の酸化物及び／又はポリアニオン化合物を正極活物質として含むことが好ましい。

〔正極活物質〕

非水電解液中のカチオンがリチウム主体となるリチウムイオン二次電池の場合、(イ)正極を構成する正極活物質は、充放電が可能な材料であれば特に限定されるものでないが、例えば、(A)ニッケル、マンガン及びコバルトの少なくとも1種以上の金属を含有し、かつ層状構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物、(B)スピネル構造を有するリチウムマンガン複合酸化物、(C)リチウム含有オリビン型リン酸塩、及び(D)層状岩塩型構造を有するリチウム過剰層状遷移金属酸化物から少なくとも1種を含有するものが挙げられる。

10

((A) リチウム遷移金属複合酸化物)

正極活物質(A)：ニッケル、マンガン及びコバルトの少なくとも1種以上の金属を含有し、かつ層状構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物としては、例えば、リチウム・コバルト複合酸化物や、リチウム・ニッケル複合酸化物、リチウム・ニッケル・コバルト複合酸化物、リチウム・ニッケル・コバルト・アルミニウム複合酸化物、リチウム・コバルト・マンガン複合酸化物、リチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物、リチウム・ニッケル・マンガン・コバルト複合酸化物等が挙げられる。また、これらリチウム遷移金属複合酸化物の主体となる遷移金属原子の一部を、Al、Ti、V、Cr、Fe、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr、Si、B、Ba、Y、Sn等の他の元素で置換したものをを用いても良い。

20

リチウム・コバルト複合酸化物、リチウム・ニッケル複合酸化物の具体例としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 や、Mg、Zr、Al、Ti等の異種元素を添加したコバルト酸リチウム ($\text{LiCo}_{0.98}\text{Mg}_{0.01}\text{Zr}_{0.01}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.98}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.975}\text{Mg}_{0.01}\text{Zr}_{0.005}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ 等)、WO2014/034043号公報に記載

の表面に希土類の化合物を固着させたコバルト酸リチウム等を用いても良い。また、特開2002-151077号公報等に記載されているように、 LiCoO_2 粒子粉末の粒子表面の一部に酸化アルミニウムが被覆したものをを用いても良い。

リチウム・ニッケル・コバルト複合酸化物、リチウム・ニッケル・コバルト・アルミニウム複合酸化物については、以下の一般式(1-1)で示される。

30

$\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{M}^1_c\text{O}_2$ (1-1)

式(1-1)中、 M^1 はAl、Fe、Mg、Zr、Ti、Bからなる群より選ばれる少なくとも1つの元素であり、aは $0.9 \leq a \leq 1.2$ であり、b及びcは、 $0.1 \leq b \leq 0.3$ 及び $0 \leq c \leq 0.1$ の条件を満たす。

これらは、例えば、特開2009-137834号公報等に記載される製造方法等に準じて調製することができる。具体的には、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ や、 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.1}$
 $0\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.87}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ 等が

挙げられる。

リチウム・コバルト・マンガン複合酸化物や、リチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物の具体例としては、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ や、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 等が挙げられる。

40

リチウム・ニッケル・マンガン・コバルト複合酸化物としては、以下の一般式(1-2)で示されるリチウム含有複合酸化物が挙げられる。

$\text{Li}_d\text{Ni}_e\text{Mn}_f\text{Co}_g\text{M}^2_h\text{O}_2$ (1-2)

式(1-2)中、 M^2 はAl、Fe、Mg、Zr、Ti、B、Snからなる群より選ばれる少なくとも1つの元素であり、dは $0.9 \leq d \leq 1.2$ であり、e、f、g及びhは、 $e + f + g + h = 1$ 、 $0 \leq e \leq 0.7$ 、 $0 \leq f \leq 0.5$ 、 $0 \leq g \leq 0.5$ 、及び $h \geq 0$ の条件を満たす。

リチウム・ニッケル・マンガン・コバルト複合酸化物は、構造安定性を高め、リチウム二次電池における高温での安全性を向上させるためにマンガンを一般式(1-2)に示す範

50

囲で含有するものが好ましく、特にリチウムイオン二次電池の高率特性を高めるためにコバルトを一般式(1-2)に示す範囲で更に含有するものがより好ましい。

具体的には、例えば 4.3 V 以上に充放電領域を有する、 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$ や、 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{0.35}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ 、 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ 、 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ 、 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.49}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{Zr}_{0.01}]\text{O}_2$ 、 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.49}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{Mg}_{0.01}]\text{O}_2$ 等が挙げられる。

(B)スピネル構造を有するリチウムマンガン複合酸化物)

正極活物質(B)：スピネル構造を有するリチウムマンガン複合酸化物としては、例えば、以下の一般式(1-3)で示されるスピネル型リチウムマンガン複合酸化物が挙げられる。



式(1-3)中、 M^3 は Ni 、 Co 、 Fe 、 Mg 、 Cr 、 Cu 、 Al 及び Ti からなる群より選ばれる少なくとも1つの金属元素であり、 j は $1.05 \leq j \leq 1.15$ であり、 k は $0 \leq k \leq 0.20$ である。

具体的には、例えば、 LiMn_2O_4 や、 $\text{LiMn}_{1.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 等が挙げられる。

(C)リチウム含有オリビン型リン酸塩)

正極活物質(C)：リチウム含有オリビン型リン酸塩としては、例えば、以下の一般式(1-4)で示されるものが挙げられる。

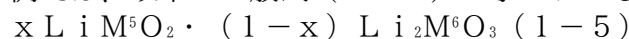


式(1-4)中、 M^4 は Co 、 Ni 、 Mn 、 Cu 、 Zn 、 Nb 、 Mg 、 Al 、 Ti 、 W 、 Zr 及び Cd から選ばれる少なくとも1つであり、 n は、 $0 \leq n \leq 1$ である。

具体的には、例えば、 LiFePO_4 や、 LiCoPO_4 、 LiNiPO_4 、 LiMnPO_4 等が挙げられ、中でも LiFePO_4 及び／又は LiMnPO_4 が好ましい。

(D)リチウム過剰層状遷移金属酸化物)

正極活物質(D)：層状岩塩型構造を有するリチウム過剰層状遷移金属酸化物としては、例えば、以下の一般式(1-5)で示されるものが挙げられる。



式(1-5)中、 x は、 $0 < x < 1$ を満たす数であり、 M^5 は、平均酸化数が 3^+ である少なくとも1種以上の金属元素であり、 M^6 は、平均酸化数が 4^+ である少なくとも1種の金属元素である。式(1-5)中、 M^5 は、好ましくは3価の Mn 、 Ni 、 Co 、 Fe 、 V 、 Cr から選ばれてなる1種の金属元素であるが、2価と4価の等量の金属で平均酸化数を3価にしてもよい。

また、式(1-5)中、 M^6 は、好ましくは Mn 、 Zr 、 Ti から選ばれてなる1種以上の金属元素である。具体的には、 $0.5[\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2] \cdot 0.5[\text{Li}_2\text{MnO}_3]$ や、 $0.5[\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2] \cdot 0.5[\text{Li}_2\text{MnO}_3]$ 、 $0.5[\text{LiNi}_{0.375}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.375}\text{O}_2] \cdot 0.5[\text{Li}_2\text{MnO}_3]$ 、 $0.5[\text{LiNi}_{0.375}\text{Co}_{0.125}\text{Fe}_{0.125}\text{Mn}_{0.375}\text{O}_2] \cdot 0.5[\text{Li}_2\text{MnO}_3]$ 、 $0.45[\text{LiNi}_{0.375}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.375}\text{O}_2] \cdot 0.10[\text{Li}_2\text{TiO}_3] \cdot 0.45[\text{Li}_2\text{MnO}_3]$ 等が挙げられる。

この一般式(1-5)で表される正極活物質(D)は、 4.4 V (Li 基準)以上の高電圧充電で高容量を発現することが知られている(例えば、米国特許7,135,252)。

これら正極活物質は、例えば、特開2008-270201号公報や、WO2013/118661号公報、特開2013-030284号公報等に記載される製造方法等に準じて調製することができる。

正極活物質としては、上記(A)～(D)から選ばれる少なくとも1つを主成分として含有すればよいが、それ以外に含まれるものとしては、例えば、 FeS_2 や、 TiS_2 、 V_2O_5 、 MoO_3 、 MoS_2 等の遷移元素カルコゲナイド、あるいはポリアセチレンや、ポリパラフェニレン、ポリアニリン、ポリピロール等の導電性高分子や、活性炭、ラジカルを

10

20

30

40

50

発生するポリマー、カーボン材料等が挙げられる。

〔正極集電体〕

(イ) 正極は、正極集電体を有する。正極集電体としては、例えば、アルミニウムや、ステンレス鋼、ニッケル、チタン、これらの合金等を用いることができる。

〔正極活物質層〕

(イ) 正極は、例えば正極集電体の少なくとも一方の面に正極活物質層が形成される。正極活物質層は、例えば、前述の正極活物質と、結着剤と、必要に応じて導電剤とにより構成される。

結着剤としては、ポリテトラフルオロエチレンや、ポリフッ化ビニリデン、スチレンブタジエンゴム（SBR）樹脂等が挙げられる。

導電剤としては、例えば、アセチレンブラックや、ケッチェンブラック、炭素繊維、黒鉛（粒状黒鉛や鱗片状黒鉛）等の炭素材料を用いることができる。正極においては、結晶性の低いアセチレンブラックや、ケッチェンブラック等を用いることが好ましい。

〔(ウ) 負極〕

(ウ) 負極は、少なくとも1種の負極活物質を含むことが好ましい。

〔負極活物質〕

非水電解液中のカチオンがリチウム主体となるリチウムイオン二次電池の場合、(ウ) 負極を構成する負極活物質としては、リチウムイオンのドーピング・脱ドーピングが可能であり、例えば(E) X線回折における格子面(002面)のd値が0.340nm以下の炭素材料や、(F) X線回折における格子面(002面)のd値が0.340nmを超える炭素材料、(G) Si、Sn及びAlから選ばれる1種以上の金属の酸化物、(H) Si、Sn及びAlから選ばれる1種以上の金属や、これら金属を含む合金、これら金属若しくは合金とリチウムとの合金、及び(I) リチウムチタン酸化物から選ばれる少なくとも1種を含有するものが挙げられる。これら負極活物質は、1種を単独で用いることができ、2種以上を組合せて用いることもできる。

((E) X線回折における格子面(002面)のd値が0.340nm以下の炭素材料)
負極活物質(E) : X線回折における格子面(002面)のd値が0.340nm以下の炭素材料としては、例えば、熱分解炭素類や、コークス類（例えば、ピッチコークスや、ニードルコークス、石油コークス等）、グラファイト類、有機高分子化合物焼成体（例えば、フェノール樹脂や、フラン樹脂等を適当な温度で焼成し炭素化したもの）、炭素繊維、活性炭等が挙げられ、これらは黒鉛化したものでもよい。当該炭素材料は、X線回折法で測定した(002)面の面間隔(d002)が0.340nm以下のものであり、中でも、その真密度が1.70g/cm³以上である黒鉛又はそれに近い性質を有する高結晶性炭素材料が好ましい。

((F) X線回折における格子面(002面)のd値が0.340nmを超える炭素材料)

負極活物質(F) : X線回折における格子面(002面)のd値が0.340nmを超える炭素材料としては、非晶質炭素が挙げられ、これは、2000℃以上の高温で熱処理してもほとんど積層秩序が変化しない炭素材料であり、例えば、難黒鉛化炭素（ハードカーボン）や、1500℃以下で焼成したメソカーボンマイクロビーズ(MCMB)、メソペースピッチカーボンファイバー(MCF)等が例示される。株式会社クレハ製のカーボトロン（登録商標）P等は、その代表的な事例である。

((G) Si、Sn及びAlから選ばれる1種以上の金属の酸化物)

負極活物質(G) : Si、Sn及びAlから選ばれる1種以上の金属の酸化物としては、リチウムイオンのドーピング・脱ドーピングが可能であり、例えば、酸化シリコンや、酸化スズ等が挙げられる。

Siの超微粒子がSiO₂中に分散した構造を持つSiO_x等がある。この材料を負極活物質として用いると、Liと反応するSiが超微粒子であるために充放電がスムーズに行われる一方で、上記構造を有するSiO_x粒子自体は表面積が小さいため、負極活物質層を形成するための組成物（ペースト）とした際の塗料性や負極合剤層の集電体に対する接着

10

20

30

40

50

性も良好である。

なお、 SiO_x は充放電に伴う体積変化が大きいため、 SiO_x と上述負極活物質（E）の黒鉛とを特定比率で負極活物質に併用することで高容量化と良好な充放電サイクル特性とを両立することができる。

（（H）Si、Sn及びAlから選ばれる1種以上の金属や、これら金属を含む合金、これら金属若しくは合金とリチウムとの合金）

負極活物質（H）：Si、Sn及びAlから選ばれる1種以上の金属や、これら金属を含む合金、これら金属若しくは合金とリチウムとの合金としては、例えば、シリコンや、スズ、アルミニウム等の金属、シリコン合金、スズ合金、アルミニウム合金等が挙げられ、これらの金属や合金が、充放電に伴いリチウムと合金化した材料も使用できる。

10

これらの好ましい具体例としては、WO2004/100293号や、特開2008-016424号等に記載される、例えば、ケイ素（Si）や、スズ（Sn）等の金属単体（例えば粉末状のもの）、該金属合金、該金属を含有する化合物、該金属にスズ（Sn）とコバルト（Co）とを含む合金等が挙げられる。当該金属を電極に使用した場合、高い充電容量を発現することができ、かつ、充放電に伴う体積の膨張・収縮が比較的少ないことから好ましい。また、これらの金属は、これをリチウムイオン二次電池の負極に用いた場合に、充電時にLiと合金化するため、高い充電容量を発現することが知られており、この点でも好ましい。

更に、例えば、WO2004/042851号や、WO2007/083155号等に記載される、サブミクロン直径のシリコンのピラーから形成された負極活物質、シリコンで構成される繊維からなる負極活物質等を用いてもよい。

20

（（I）リチウムチタン酸化物）

負極活物質（I）：リチウムチタン酸化物としては、例えば、スピネル構造を有するチタン酸リチウムや、ラムスデライト構造を有するチタン酸リチウム等を挙げることができる。

スピネル構造を有するチタン酸リチウムとしては、例えば、 $\text{Li}_{4+\alpha}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ （ α は充放電反応により $0 \leq \alpha \leq 3$ の範囲内で変化する）を挙げることができる。また、ラムスデライト構造を有するチタン酸リチウムとしては、例えば、 $\text{Li}_{2+\beta}\text{Ti}_3\text{O}_7$ （ β は充放電反応により $0 \leq \beta \leq 3$ の範囲内で変化する）を挙げることができる。これら負極活物質は、例えば、特開2007-018883号公報や、特開2009-176752号公報等に記載される製造方法等に準じて調製することができる。

30

例えば、非水電解液中のカチオンがナトリウム主体となるナトリウムイオン二次電池の場合、負極活物質として、ハードカーボンや、 TiO_2 、 V_2O_5 、 MoO_3 等の酸化物等が用いられる。例えば、非水電解液中のカチオンがナトリウム主体となるナトリウムイオン二次電池の場合、正極活物質として、 NaFeO_2 や、 NaCrO_2 、 NaNiO_2 、 NaMnO_2 、 NaCoO_2 等のナトリウム含有遷移金属複合酸化物、それらのナトリウム含有遷移金属複合酸化物のFe、Cr、Ni、Mn、Co等の遷移金属が複数混合したもの、それらのナトリウム含有遷移金属複合酸化物の遷移金属の一部が他の遷移金属以外の金属に置換されたもの、 $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 、 $\text{NaCo}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ 等の遷移金属のリン酸化合物、 TiS_2 、 FeS_2 等の硫化物、ポリアセチレン、ポリパラフェニレン、ポリアニリン、ポリピロール等の導電性高分子、活性炭、ラジカルを発生するポリマー、カーボン材料等が使用される。

40

〔負極集電体〕

（ウ）負極は、負極集電体を有する。負極集電体としては、例えば、銅、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケル、チタン又はこれらの合金等を用いることができる。

〔負極活物質層〕

（ウ）負極は、例えば、負極集電体の少なくとも一方の面に負極活物質層が形成される。負極活物質層は、例えば、前述の負極活物質と、結着剤と、必要に応じて導電剤とにより構成される。

結着剤としては、ポリテトラフルオロエチレンや、ポリフッ化ビニリデン、又はスチレン

50

ブタジエンゴム（ＳＢＲ）樹脂等が挙げられる。

導電剤としては、例えば、アセチレンブラックや、ケッチェンブラック、炭素繊維、黒鉛（粒状黒鉛や鱗片状黒鉛）等の炭素材料を用いることができる。

〔電極（（イ）正極及び（ウ）負極）の製造方法〕

電極は、例えば、活物質と、結着剤と、必要に応じて導電剤とを所定の配合量でＮ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）や水等の溶媒中に分散混練し、得られたペーストを集電体に塗布、乾燥して活物質層を形成することで得ることができる。得られた電極は、ロールプレス等の方法により圧縮して、適当な密度の電極に調節することが好ましい。

〔（エ）セパレータ〕

上記の非水二次電池は、（エ）セパレータを備える。（イ）正極と（ウ）負極の接触を防ぐためのセパレータとしては、ポリプロピレンやポリエチレン等のポリオレフィンや、セルローズ、紙、ガラス繊維等で作られた不織布や多孔質シートが使用される。これらのフィルムは、電解液がしみ込んでイオンが透過し易いように、微多孔化されているものが好ましい。

ポリオレフィンセパレータとしては、例えば、多孔性ポリオレフィンフィルム等の微多孔性高分子フィルムといった正極と負極とを電氣的に絶縁し、かつリチウムイオンが透過可能な膜が挙げられる。多孔性ポリオレフィンフィルムの具体例としては、例えば、多孔性ポリエチレンフィルム単独や、多孔性ポリエチレンフィルムと多孔性ポリプロピレンフィルムとを重ね合わせて複層フィルムとして用いてもよい。また、多孔性のポリエチレンフィルムとポリプロピレンフィルムとを複合化したフィルム等が挙げられる。

〔外装体〕

非水二次電池を構成するにあたり、非水二次電池の外装体としては、例えば、コイン型や、円筒型、角型等の金属缶や、ラミネート外装体を用いることができる。金属缶材料としては、例えば、ニッケルメッキを施した鉄鋼板や、ステンレス鋼板、ニッケルメッキを施したステンレス鋼板、アルミニウム又はその合金、ニッケル、チタン等が挙げられる。ラミネート外装体としては、例えば、アルミニウムラミネートフィルムや、ＳＵＳ製ラミネートフィルム、シリカをコーティングしたポリプロピレン、ポリエチレン等のラミネートフィルム等を用いることができる。

本実施形態にかかる非水二次電池の構成は、特に制限されるものではないが、例えば、正極及び負極が対向配置された電極素子と、非水電解液とが、外装体に内包されている構成とすることができる。非水二次電池の形状は、特に限定されるものではないが、以上の各要素からコイン状や、円筒状、角形、アルミラミネートシート型等の形状の電気化学デバイスが組み立てられる。

【実施例】

【００８５】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明の範囲は、これらの実施例により何ら限定されるものではない。

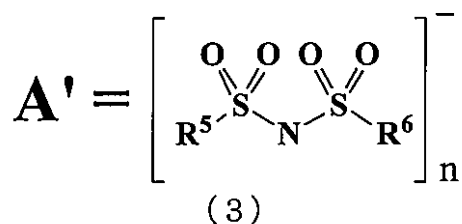
【００８６】

反応溶媒の水分以外の影響を極力排除するため、原料や溶媒の取り扱いには露点が－５０℃以下の窒素雰囲気下にて行った。また、使用する硝子製反応器は、１５０℃で１２時間以上乾燥させた後に、露点が－５０℃以下の窒素気流下で室温まで冷却させたものを用いた。反応溶媒中の水分量は一般的なカールフィッシャー滴定によって求めた。

【００８７】

各実施例、比較例にて使用したホスホリルイミド塩（１）及び（２）のアニオンＡ、参考例にて使用した下記スルホニルイミド塩のアニオンＡ’を以下の表１に示す。なお、ＣＦ₃はトリフルオロメチル基、ＣＨ₃はメチル基、vinylはビニル基、OMeはメトキシ基、O-Prpgはプロパルギロキシ基、O-HFIPは１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロ－２－プロポキシ基、O-TFEは２，２，２－トリフルオロエトキシ基を意味する。以降は、例えば、アニオンＡがａであるホスホリルイミド塩（１）を（１a-M）、アニオンＡがａであるホスホリルイミド塩（２）を（２a-M）というように表記

し、b～lも同様に表記する。なお、上記Mは対カチオンである。



[Nは、窒素原子であり、Sは、硫黄原子であり、R₅及びR₆は、それぞれ独立して、フッ素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基及びアリールオキシ基から選択される。]

【0088】

なお、参考例において、イミド塩について、以下のように表記する。

アニオンが表1に示すxであり、カチオンがリチウムであるスルホニルイミド塩(3)を(3x-Li)、

アニオンが表1に示すxであり、カチオンが、トリエチルアミンがプロトン化された三級アンモニウムであるスルホニルイミド塩(3)を(3x-Et₃N·H)、

アニオンが表1に示すyであり、カチオンがリチウムであるスルホニルイミド塩(3)を(3y-Li)、

アニオンが表1に示すyであり、カチオンが、トリエチルアミンがプロトン化された三級アンモニウムであるスルホニルイミド塩(3)を(3y-Et₃N·H)と表記する。

【0089】

【表1】

ホスホリルイミド塩(1)及び(2) のアニオン A						スルホニルイミド塩 のアニオン A'		
種類	X	R1	R2	R3	R4	種類	R5	R6
a	S	F	F	CF ₃	—	x	F	F
b	S	F	F	CH ₃	—	y	CF ₃	CF ₃
c	S	F	F	vinyl	—	—	—	—
d	S	F	F	OMe	—	—	—	—
e	S	F	F	O-Prpg	—	—	—	—
f	S	F	F	O-HFIP	—	—	—	—
g	S	F	F	O-TFE	—	—	—	—
h	S	F	F	F	—	—	—	—
i	S	OMe	OMe	CF ₃	—	—	—	—
j	S	OMe	OMe	O-HFIP	—	—	—	—
k	P	OMe	OMe	F	F	—	—	—
l	P	F	F	F	F	—	—	—

【0090】

上述のアニオンAを有するホスホリルイミド塩(2)、及びその原料は、以下の手順で合成したもの、又は入手したものを使用した。

【0091】

[ホスホリルイミド塩(2)の原料(ジフルオロリン酸カリウム)の合成]

ヘキサフルオロリン酸カリウムを2当量の水で加水分解させた後、減圧濃縮により副生したフッ化水素を除去する事で、後述のホスホリルイミド塩の原料であるジフルオロリン酸

カリウムを得た。

【0092】

[ホスホリルイミド塩(2)の原料(オキシニフッ化塩化リン)の合成]

非特許文献2の記載に従い、オキシ塩化リンを溶媒として事前に合成したジフルオロリン酸カリウムと五塩化リンを反応させた後に、油浴を110℃まで昇温させオキシ塩化リン還流下で留出させる事で後述のホスホリルイミド塩の原料であるオキシニフッ化塩化リンを得た。

【0093】

[ホスホリルイミド塩(2)の原料(クロロリン酸ジメチル)の合成]

非特許文献3の記載に従い、亜リン酸ジメチル(東京化成工業品)をアセトニトリル溶媒中で、トリクロロイソシアヌル酸(東京化成工業品)にて塩素化する事により、後述のホスホリルイミド塩の原料であるクロロリン酸ジメチルを得た。

10

【0094】

[ホスホリルイミド塩(2)の原料(スルファミン酸クロリド)の合成]

非特許文献4の記載に従い、クロロイソシアン酸スルホニル(東京化成工業品)を蟻酸で穏やかに分解させる事で、後述のホスホリルイミド塩の原料であるスルファミン酸クロリドを得た。

【0095】

[原料 ホスホリルイミド塩(2a-Et₃N・H)の合成]

トリフルオロメタンスルホンアミド(東京化成工業品)を炭酸エチルメチル溶媒中で、トリエチルアミンの存在下、事前に合成したオキシニフッ化塩化リンと反応させた。副生したトリエチルアミン塩酸塩をろ過で取り除いた後に、炭酸エチルメチル/塩化メチレン系にて再結晶精製する事で、ホスホリルイミド塩(2a-Et₃N・H)が得られた。なお、Et₃N・Hはトリエチルアミンにプロトンが付加した三級アンモニウムカチオンを意味する。

20

【0096】

[原料 ホスホリルイミド塩(2b-Et₃N・H)の合成]

メタンスルホンアミド(東京化成工業品)を炭酸エチルメチル溶媒中で、トリエチルアミンの存在下、事前に合成したオキシニフッ化塩化リンと反応させた。副生したトリエチルアミン塩酸塩をろ過で取り除いた後に、炭酸エチルメチル/塩化メチレン系にて再結晶精製する事で、ホスホリルイミド塩(2b-Et₃N・H)が得られた。

30

【0097】

[原料 ホスホリルイミド塩(2c-Et₃N・H)の合成]

2-クロロエタンスルホニルクロリド(東京化成工業品)を炭酸エチルメチル溶媒中で、トリエチルアミン存在下、アンモニアと反応させる事で、アンモニアの求核付加と塩酸の脱離による二重結合の生成が進行し、ビニルスルホンアミドが得られた。更に、ここにトリエチルアミンを追加した上で事前に合成したオキシニフッ化塩化リンを加える事で続くイミド化反応を進行させた。副生したトリエチルアミン塩酸塩をろ過で取り除いた後に、炭酸エチルメチル/塩化メチレン系にて再結晶精製する事で、ホスホリルイミド塩(2c-Et₃N・H)が得られた。

40

【0098】

[原料 ホスホリルイミド塩(2d-Et₃N・H)の合成]

事前に合成したスルファミン酸クロリドとメタノールを反応させる事でスルファミン酸メチルエステルが得られた。ここで得られたスルファミン酸メチルエステルを炭酸エチルメチル溶媒中で、トリエチルアミンの存在下、事前に合成したオキシニフッ化塩化リンと反応させた。副生したトリエチルアミン塩酸塩をろ過で取り除いた後に、炭酸エチルメチル/塩化メチレン系にて再結晶精製する事で、ホスホリルイミド塩(2d-Et₃N・H)が得られた。

【0099】

[原料 ホスホリルイミド塩(2e-Et₃N・H)の合成]

50

事前に合成したスルファミン酸クロリドとプロパルギルアルコールを反応させる事でスルファミン酸プロパルギルエステルが得られた。ここで得られたスルファミン酸プロパルギルエステルを炭酸エチルメチル溶媒中で、トリエチルアミンの存在下、事前に合成したオキシニフツ化塩化リンと反応させた。副生したトリエチルアミン塩酸塩をろ過で取り除いた後に、炭酸エチルメチル／塩化メチレン系にて再結晶精製する事で、ホスホリルイミド塩 (2 e - E t 3 N · H) が得られた。

【0100】

[原料 ホスホリルイミド塩 (2 f - E t 3 N · H) の合成]

事前に合成したスルファミン酸クロリドとヘキサフルオロイソプロパノールを反応させる事でスルファミン酸ヘキサフルオロイソプロピルエステルが得られた。ここで得られたスルファミン酸ヘキサフルオロイソプロピルエステルを炭酸エチルメチル溶媒中で、トリエチルアミンの存在下、事前に合成したオキシニフツ化塩化リンと反応させた。副生したトリエチルアミン塩酸塩をろ過で取り除いた後に、炭酸エチルメチル／塩化メチレン系にて再結晶精製する事で、ホスホリルイミド塩 (2 f - E t 3 N · H) が得られた。

10

【0101】

[原料 ホスホリルイミド塩 (2 g - E t 3 N · H) の合成]

事前に合成したスルファミン酸クロリドとトリフルオロエタノールを反応させる事でスルファミン酸トリフルオロエチルエステルが得られた。ここで得られたスルファミン酸トリフルオロエチルエステルを炭酸エチルメチル溶媒中で、トリエチルアミンの存在下、事前に合成したオキシニフツ化塩化リンと反応させた。副生したトリエチルアミン塩酸塩をろ過で取り除いた後に、炭酸エチルメチル／塩化メチレン系にて再結晶精製する事で、ホスホリルイミド塩 (2 g - E t 3 N · H) が得られた。

20

【0102】

[原料 ホスホリルイミド塩 (2 h - E t 3 N · H) の合成]

事前に合成したスルファミン酸クロリドをフツ化カリウムでフツ素化する事によってスルファミン酸フルオリドが得られた。ここで得られたスルファミン酸フルオリドを炭酸エチルメチル溶媒中で、トリエチルアミンの存在下、事前に合成したオキシニフツ化塩化リンと反応させた。副生したトリエチルアミン塩酸塩をろ過で取り除いた後に、炭酸エチルメチル／塩化メチレン系にて再結晶精製する事で、ホスホリルイミド塩 (2 h - E t 3 N · H) が得られた。

30

【0103】

[原料 ホスホリルイミド塩 (2 i - E t 3 N · H) の合成]

トリフルオロメタンスルホンアミド (東京化成工業品) を炭酸エチルメチル溶媒中で、トリエチルアミンの存在下、事前に合成したクロロリン酸ジメチルと反応させた。副生したトリエチルアミン塩酸塩をろ過で取り除いた後に、炭酸エチルメチル／塩化メチレン系にて再結晶精製する事で、ホスホリルイミド塩 (2 i - E t 3 N · H) が得られた。

【0104】

[原料 ホスホリルイミド塩 (2 j - E t 3 N · H) の合成]

事前に合成したスルファミン酸クロリドとヘキサフルオロイソプロパノールを反応させる事でスルファミン酸ヘキサフルオロイソプロピルエステルが得られた。ここで得られたスルファミン酸ヘキサフルオロイソプロピルエステルを炭酸エチルメチル溶媒中で、トリエチルアミンの存在下、事前に合成したクロロリン酸ジメチルと反応させた。副生したトリエチルアミン塩酸塩をろ過で取り除いた後に、炭酸エチルメチル／塩化メチレン系にて再結晶精製する事で、ホスホリルイミド塩 (2 j - E t 3 N · H) が得られた。

40

【0105】

[原料 ホスホリルイミド塩 (2 k - E t 3 N · H) の合成]

事前に合成したオキシニフツ化塩化リンとヘキサメチルジシラザンとを反応させる事で、N-トリメチルシリルジフルオロリン酸アミドが得られた。このN-トリメチルシリルジフルオロリン酸アミドを炭酸エチルメチル溶媒中で、トリエチルアミンの存在下、事前に合成したクロロリン酸ジメチルと反応させた。副生したトリエチルアミン塩酸塩をろ過で

50

取り除いた後に、炭酸エチルメチル／塩化メチレン系にて再結晶精製する事で、ホスホリルイミド塩（ $2k-Et_3N \cdot H$ ）が得られた。

【0106】

[原料 ホスホリルイミド塩（ $2l-Et_3N \cdot H$ ）の合成]

事前に合成したオキシニフツ化塩化リン（2当量）とヘキサメチルジシラザンとを、トリエチルアミンの存在下で反応させた。副生したトリエチルアミン塩酸塩をろ過で取り除いた後に、炭酸エチルメチル／塩化メチレン系にて再結晶精製する事で、ホスホリルイミド塩（ $2l-Et_3N \cdot H$ ）が得られた。

【0107】

対カチオンが $Et_3N \cdot H$ 以外のものは、反応に使用する三級有機塩基をトリエチルアミンからトリ-*n*-ブチルアミン、ピリジン、テトラメチルエチレンジアミン、2、2'-ビピリジンにそれぞれ変更する事で合成した。

【0108】

[イオン交換樹脂の前処理]

ダウケミカル製強酸性陽イオン交換樹脂252（以後、単に「イオン交換樹脂」と記載する）を500g量り取り、0.1規定の水酸化リチウム水溶液（2.5kg）に浸漬させ、30℃で12時間攪拌を行った。ろ過でイオン交換樹脂を回収し、洗液のpHが8以下になるまで純水で十分に洗浄した。その後、24時間の減圧乾燥（120℃、1.3kPa）にて水分を除去した。

【0109】

[参考例1-1]

特許文献6に記載の手法を参考にして、スルホニルイミド塩（ $3x-Et_3N \cdot H$ ）（5.6g、20.0mmol）を水22.6gに溶解させ、そこに30.0gの前処理済みである上記イオン交換樹脂を加え、30℃にて6時間攪拌を行った。ろ過にてイオン交換樹脂を取り除いた後に、酢酸ブチル（20.0g）にて抽出を2回行い、その回収した有機層を混合し、減圧濃縮にて酢酸ブチルと水を留去した。得られた固体をF-NMRで分析するとスルホニルイミドアニオン（ $3x$ ）のみが確認でき、イオンクロマトグラフィーにてカチオンの比率を求めたところ、 $Li/Et_3N \cdot H$ の比率は99.0であった。その結果、次式に従って算出したスルホニルイミド塩（ $3x-Li$ ）へのイオン交換収率は99%であった。

次式の「アニオン純度（%）」とはF-NMR又は、P-NMR測定により求められる目的のイミド塩の純度（アニオン成分と等しい）であり、「カチオン純度（%）」とはイオンクロマトグラフィーより求められる、目的のカチオン（ここではリチウム）の純度である。

イオン交換収率（%）＝アニオン純度（%）×カチオン純度（%）

【0110】

[参考例1-2]

スルホニルイミド塩（ $3y-Et_3N \cdot H$ ）（7.6g、20.0mmol）を水（30.6g）に溶解させ、そこに30.0gの前処理済みである上記イオン交換樹脂を加え、30℃にて6時間攪拌を行った。ろ過にてイオン交換樹脂を取り除いた後に、酢酸ブチル（20.0g）にて抽出を2回行い、その回収した有機層を混合し、減圧濃縮にて酢酸ブチルと水を留去した。得られた固体をF-NMRとイオンクロマトグラフィーで分析する事で求められたスルホニルイミド塩（ $3y-Li$ ）へのイオン交換収率は99%であった。

【0111】

[比較例1-1]

ホスホリルイミド塩（ $2a-Et_3N \cdot H$ ）（6.7g、20.0mmol）を水（26.7g）に溶解させ、そこに30.0gの前処理済みである上記イオン交換樹脂（2.0当量）を加え、30℃にて6時間攪拌を行った。ろ過にてイオン交換樹脂を取り除いた後に、酢酸ブチル（20.0g）にて抽出を2回行い、その回収した有機層を混合し、減圧

10

20

30

40

50

濃縮にて酢酸ブチルと水を留去した。得られた固体をF-NMRで分析したところ、ホスホリルイミドアニオン(1a)の純度は5%であった。よって、イオンクロマトグラフィーでのカチオンの分析を行うまでもなく、ホスホリルイミド塩(1a-Li)へのイオン交換収率は5%未満であることが分かった。

【0112】

[比較例1-2]

ホスホリルイミド塩(2a-Et3N·H)(6.7g、20.0mmol)を炭酸エチルメチル(水分1.0質量%品、26.7g:ホスホリルイミド塩(2a-Et3N·H)の仕込み濃度が20質量%となる量)に溶解させ、そこに30.0gの前処理済みである上記イオン交換樹脂(2.0当量)を加え、30℃にて6時間攪拌を行った。ろ過にてイオン交換樹脂を取り除いた後に、得られた液体をF-NMRとイオンクロマトグラフィーで分析する事で求められたホスホリルイミド塩(1a-Li)へのイオン交換収率は37%であった。

10

【0113】

[比較例1-3]

比較例1-2の手順にて、使用する炭酸エチルメチルを含有水分が0.7質量%のものに変更して実施した結果、ホスホリルイミド塩(1a-Li)へのイオン交換収率は45%であった。

【0114】

[実施例1-1]

比較例1-2の手順にて、使用する炭酸エチルメチルを含有水分が0.1質量%のものに変更して実施した結果、ホスホリルイミド塩(1a-Li)へのイオン交換収率は90%であった。

20

【0115】

[実施例1-2]

比較例1-2の手順にて、使用する炭酸エチルメチルを含有水分が0.02質量%のものに変更して実施した結果、ホスホリルイミド塩(1a-Li)へのイオン交換収率は99%であった。

【0116】

[比較例1-4]

比較例1-1の手順にて、使用する原料を(21-Et3N·H)に変更して行った結果、ホスホリルイミド塩(11-Li)へのイオン交換収率は5%未満であった。

30

【0117】

[比較例1-5]

比較例1-2の手順にて、使用する原料を(21-Et3N·H)に変更して行った結果、ホスホリルイミド塩(11-Li)へのイオン交換収率は30%であった。

【0118】

[比較例1-6]

比較例1-3の手順にて、使用する原料を(21-Et3N·H)に変更して行った結果、ホスホリルイミド塩(11-Li)へのイオン交換収率は38%であった。

40

【0119】

[実施例1-3]

実施例1-1の手順にて、使用する原料を(21-Et3N·H)に変更して行った結果、ホスホリルイミド塩(11-Li)へのイオン交換収率は86%であった。

【0120】

[実施例1-4]

実施例1-2の手順にて、使用する原料を(21-Et3N·H)に変更して行った結果、ホスホリルイミド塩(11-Li)へのイオン交換収率は98%であった。

【0121】

以上の結果を以下の表2にまとめた。

50

【0122】

【表2】

		アニオン A又はA'	対カチオン		溶媒中 水分量 [質量%]	イオン 交換収率 [%]
			原料	生成物		
参考例	1-1	x	E t 3 N ・ H	L i	100	99
参考例	1-2	y	//	//	100	99
比較例	1-1	a	//	//	100	<5
比較例	1-2	//	//	//	1.0	37
比較例	1-3	//	//	//	0.7	45
実施例	1-1	//	//	//	0.1	90
実施例	1-2	//	//	//	0.02	99
比較例	1-4	l	//	//	100	<5
比較例	1-5	//	//	//	1.0	30
比較例	1-6	//	//	//	0.7	38
実施例	1-3	//	//	//	0.1	86
実施例	1-4	//	//	//	0.02	98

10

20

【0123】

以上の結果を考察する。参考例1-1及び1-2の結果が示す通り、スルホニルイミド塩は水溶液系にて定量的にイオン交換が完了しているが、ホスホリルイミド塩を同条件で処理したところ、目的物は殆ど得られなかった（比較例1-1及び1-4）。これは、イオン交換処理の工程の中でホスホリルイミド塩が分解したためである。そこで、水分を1.0質量%まで大きく低減させた条件で行ったところ（比較例1-2及び1-5）、確かにイオン交換収率の向上は見られたものの、それぞれ、37、30%と不十分な値であった。また、水分を0.7質量%まで更に低減させた条件で行ったところ（比較例1-3及び1-6）、確かにイオン交換収率のさらなる向上は見られたものの、それぞれ、45及び38%とやはり不十分な値であった。

30

【0124】

一方、水分を0.1質量%にまで低減させてイオン交換処理を行うと（実施例1-1及び1-3）、イオン交換収率が、それぞれ、90、86%と大幅に向上した。更に、水分を0.02質量%にまで低減させてイオン交換処理を行うと（実施例1-2及び1-4）、イオン交換収率を、それぞれ、99、98%と更に向上できることが確認された。

【0125】

以上の通り、イオン交換樹脂を使用したイオン交換を効率よく実施可能な条件を見出す事が出来たが、イオン交換樹脂は事前に前処理が必要な上、嵩密度が低いと非常に嵩張り、反応容器の利用効率が低いといった欠点がある。また、比較的高価である事からも、イオン交換樹脂の使用に代わるイオン交換法が求められており、本実施例において、後述するように金属塩を用いた塩交換法の検討も併せて行った。なお、反応溶媒以外の水分の影響を除外するため、イオン交換に用いる金属塩（塩化リチウム、塩化ナトリウム）は150℃で24時間減圧乾燥させたものを使用した。

40

【0126】

[比較例2-1]

ホスホリルイミド塩（2a-E t 3 N・H）（6.7g、20.0mmol）を炭酸エチルメチル（水分1.0質量%品、26.7g：ホスホリルイミド塩（2a-E t 3 N・H）の仕込み濃度が20質量%となる量）に溶解させ、そこに金属塩として塩化リチウム（

50

1.0 g、24.0 mmol、1.2当量)を加え、30℃にて12時間攪拌を行った。ろ過にて過剰の塩化リチウムと副生したトリエチルアミン塩酸塩を取り除いた後に、得られた液体をF-NMRとイオンクロマトグラフィーで分析する事で求められたホスホリルイミド塩(1a-Li)へのイオン交換収率は29%であった。結果を表3に示す。

【0127】

[比較例2-2~2-8][実施例2-1~2-32]

原料の対カチオンをトリエチルアミンがプロトン化された三級アンモニウムに固定したうえで、アニオンAをa~1に、イオン交換の為に金属塩を塩化リチウム又は塩化ナトリウムに、炭酸エチルメチル中の水分量を1.0、0.7、0.1、0.02、0.005、又は0.0002質量%に種々変更し、比較例2-1の手順にてイオン交換処理を行った。それらの結果を表3に示す。

【0128】

10

20

30

40

50

【表 3】

		アニオン A	対カチオン		溶媒中 水分量 [質量%]	イオン 交換収率 [%]	
			原料	生成物			
比較例	2-1	a	Et3N・H	Li	1.0	29	
比較例	2-2	〃	〃	〃	0.7	35	
実施例	2-1	〃	〃	〃	0.1	88	
実施例	2-2	〃	〃	〃	0.02	97	
実施例	2-3	〃	〃	〃	0.005	98	10
実施例	2-4	〃	〃	〃	0.0002	96	
比較例	2-3	〃	〃	Na	1.0	33	
比較例	2-4	〃	〃	〃	0.7	42	
実施例	2-5	〃	〃	〃	0.1	87	
実施例	2-6	〃	〃	〃	0.02	96	
実施例	2-7	〃	〃	〃	0.005	94	
実施例	2-8	〃	〃	〃	0.0002	90	
実施例	2-9	b	〃	Li	0.1	90	
実施例	2-10	〃	〃	〃	0.02	96	20
実施例	2-11	c	〃	〃	0.1	87	
実施例	2-12	〃	〃	〃	0.02	97	
実施例	2-13	d	〃	〃	0.1	84	
実施例	2-14	〃	〃	〃	0.02	95	
実施例	2-15	e	〃	〃	0.1	86	
実施例	2-16	〃	〃	〃	0.02	98	
実施例	2-17	f	〃	〃	0.1	82	
実施例	2-18	〃	〃	〃	0.02	99	
実施例	2-19	g	〃	〃	0.1	85	
実施例	2-20	〃	〃	〃	0.02	98	30
実施例	2-21	h	〃	〃	0.1	85	
実施例	2-22	〃	〃	〃	0.02	97	
実施例	2-23	i	〃	〃	0.1	87	
実施例	2-24	〃	〃	〃	0.02	95	
実施例	2-25	j	〃	〃	0.1	83	
実施例	2-26	〃	〃	〃	0.02	94	
実施例	2-27	k	〃	〃	0.1	85	
実施例	2-28	〃	〃	〃	0.02	96	
比較例	2-5	l	〃	〃	1.0	25	40
比較例	2-6	〃	〃	〃	0.7	32	
実施例	2-29	〃	〃	〃	0.1	82	
実施例	2-30	〃	〃	〃	0.02	95	
比較例	2-7	〃	〃	Na	1.0	29	
比較例	2-8	〃	〃	〃	0.7	36	
実施例	2-31	〃	〃	〃	0.1	87	
実施例	2-32	〃	〃	〃	0.02	96	

【0129】

[比較例 3-1]

ホスホリルイミド塩 ($2a-Bu_3N \cdot H$) (8.4 g 、 20.0 mmol) を炭酸エチルメチル (水分 1.0 質量\% 品、 33.5 g : ホスホリルイミド塩 ($2a-Bu_3N \cdot H$) の仕込み濃度が 20 質量\% となる量) に溶解させ、そこに金属塩として塩化リチウム (1.0 g 、 24.0 mmol 、 1.2 当量) を加え、 30°C にて 12 時間攪拌を行った。ろ過にて過剰の塩化リチウムと副生したトリエチルアミン塩酸塩を取り除いた後に、得られた液体を $F-NMR$ とイオンクロマトグラフィーで分析する事で求められたホスホリルイミド塩 ($1a-Li$) へのイオン交換収率は 30% であった。結果を表 4 に示す。なお、 $Bu_3N \cdot H$ はトリ- n -ブチルアミンにプロトンが付加した三級アンモニウムカチオンを意味する。

【0130】

10

[比較例 3-2][実施例 3-1 ~ 3-10]

原料のカチオンをトリ- n -ブチルアミンがプロトン化された三級アンモニウムに固定したうえで、アニオン A を a、d、又は l に、イオン交換の為に金属塩を塩化リチウム又は塩化ナトリウムに、炭酸エチルメチル中の水分量を 0.7 、 0.1 又は 0.02 質量\% に種々変更し、比較例 3-1 の手順にてイオン交換処理を行った。それらの結果を表 4 に示す。

【0131】

[比較例 4-1]

ホスホリルイミド塩 ($2a-Py \cdot H$) (6.2 g 、 20.0 mmol) を炭酸エチルメチル (水分 1.0 質量\% 品、 25.0 g : ホスホリルイミド塩 ($2a-Py \cdot H$) の仕込み濃度が 20 質量\% となる量) に溶解させ、そこに金属塩として塩化リチウム (1.0 g 、 24.0 mmol 、 1.2 当量) を加え、 30°C にて 12 時間攪拌を行った。内温を 0°C に冷却してからろ過にて過剰の塩化リチウムと副生したピリジン塩酸塩を取り除いた後に、得られた液体を $F-NMR$ とイオンクロマトグラフィーで分析する事で求められたホスホリルイミド塩 ($1a-Li$) へのイオン交換収率は 29% であった。結果を表 4 に示す。なお、 $Py \cdot H$ はピリジンにプロトンが付加した三級アンモニウムカチオンを意味する。

20

【0132】

[比較例 4-2][実施例 4-1 ~ 4-10]

原料のカチオンをピリジンがプロトン化された三級アンモニウムに固定したうえで、アニオン A を a、f、又は l に、イオン交換の為に金属塩を塩化リチウム又は塩化ナトリウムに、炭酸エチルメチル中の水分量を 0.7 、 0.1 又は 0.02 質量\% に種々変更し、比較例 4-1 の手順にてイオン交換処理を行った。それらの結果を表 4 に示す。

30

【0133】

[比較例 5-1]

ホスホリルイミド塩 ($2a-0.5TMEDA \cdot 2H$) (5.8 g 、 20.0 mmol) を炭酸エチルメチル (水分 1.0 質量\% 品、 23.3 g : ホスホリルイミド塩 ($2a-0.5TMEDA \cdot 2H$) の仕込み濃度が 20 質量\% となる量) に溶解させ、そこに金属塩として塩化リチウム (1.0 g 、 24.0 mmol 、 1.2 当量) を加え、 30°C にて 12 時間攪拌を行った。ろ過にて過剰の塩化リチウムと副生したテトラメチルエチレンジアミン塩酸塩を取り除いた後に、得られた液体を $F-NMR$ とイオンクロマトグラフィーで分析する事で求められたホスホリルイミド塩 ($1a-Li$) へのイオン交換収率は 25% であった。結果を表 5 に示す。なお、 $TMEDA \cdot 2H$ はテトラメチルエチレンジアミンにプロトンが 2 当量付加した三級アンモニウムカチオンを意味する。

40

【0134】

[比較例 5-2][実施例 5-1 ~ 5-10]

原料のカチオンをテトラメチルエチレンジアミンがプロトン化された三級アンモニウムに固定したうえで、アニオン A を a、h、又は l に、イオン交換の為に金属塩を塩化リチウム又は塩化ナトリウムに、炭酸エチルメチル中の水分量を 0.7 、 0.1 又は 0.02 質量\% に種々変更し、比較例 5-1 の手順にてイオン交換処理を行った。それらの結果を表

50

5に示す。

【0135】

[比較例6-1]

ホスホリルイミド塩(2a-Bipy·H)(7.8g、20.0mmol)を炭酸エチルメチル(水分1.0質量%品、31.1g:ホスホリルイミド塩(2a-Bipy·H)の仕込み濃度が20質量%となる量)に溶解させ、そこに金属塩として塩化リチウム(1.0g、24.0mmol、1.2当量)を加え、30℃にて12時間攪拌を行った。ろ過にて過剰の塩化リチウムと副生した2、2'-ビピリジン塩酸塩を取り除いた後に、得られた液体をF-NMRとイオンクロマトグラフィーで分析する事で求められたホスホリルイミド塩(1a-Li)へのイオン交換収率は26%であった。結果を表5に示す。10
なお、Bipy·Hは2、2'-ビピリジンにプロトンが付加した三級アンモニウムカチオンを意味する。

【0136】

[比較例6-2][実施例6-1~6-10]

原料のカチオンを2、2'-ビピリジンがプロトン化された三級アンモニウムに固定したうえで、アニオンAをa、j、又はlに、イオン交換の為に金属塩を塩化リチウム又は塩化ナトリウムに、炭酸エチルメチル中の水分量を0.7、0.1又は0.02質量%に種々変更し、比較例6-1の手順にてイオン交換処理を行った。それらの結果を表5に示す。

【0137】

20

30

40

50

【表 4】

		アニオン A	対カチオン		溶媒中 水分量 [質量%]	イオン 交換収率 [%]	
			原料	生成物			
比較例	3-1	a	B u 3 N ・ H	L i	1.0	30	
比較例	3-2	〃	〃	〃	0.7	41	
実施例	3-1	〃	〃	〃	0.1	90	
実施例	3-2	〃	〃	〃	0.02	97	10
実施例	3-3	〃	〃	N a	0.1	88	
実施例	3-4	〃	〃	〃	0.02	96	
実施例	3-5	d	〃	L i	0.1	88	
実施例	3-6	〃	〃	〃	0.02	98	
実施例	3-7	l	〃	〃	0.1	86	
実施例	3-8	〃	〃	〃	0.02	96	
実施例	3-9	〃	〃	N a	0.1	83	
実施例	3-10	〃	〃	〃	0.02	95	
比較例	4-1	a	P y ・ H	L i	1.0	29	
比較例	4-2	〃	〃	〃	0.7	42	20
実施例	4-1	〃	〃	〃	0.1	81	
実施例	4-2	〃	〃	〃	0.02	89	
実施例	4-3	〃	〃	N a	0.1	79	
実施例	4-4	〃	〃	〃	0.02	84	
実施例	4-5	f	〃	L i	0.1	82	
実施例	4-6	〃	〃	〃	0.02	91	
実施例	4-7	l	〃	〃	0.1	77	
実施例	4-8	〃	〃	〃	0.02	90	
実施例	4-9	〃	〃	N a	0.1	83	30
実施例	4-10	〃	〃	〃	0.02	92	

【0138】

【表 5】

		アニオン A	対カチオン		溶媒中 水分量 [質量%]	イオン 交換収率 [%]	
			原料	生成物			
比較例	5-1	a	TMEDA・2H	Li	1.0	25	10
比較例	5-2	〃	〃	〃	0.7	33	
実施例	5-1	〃	〃	〃	0.1	89	
実施例	5-2	〃	〃	〃	0.02	98	
実施例	5-3	〃	〃	Na	0.1	83	
実施例	5-4	〃	〃	〃	0.02	95	
実施例	5-5	h	〃	Li	0.1	83	
実施例	5-6	〃	〃	〃	0.02	97	
実施例	5-7	l	〃	〃	0.1	82	
実施例	5-8	〃	〃	〃	0.02	95	
実施例	5-9	〃	〃	Na	0.1	80	20
実施例	5-10	〃	〃	〃	0.02	90	
比較例	6-1	a	Bipy・H	Li	1.0	26	
比較例	6-2	〃	〃	〃	0.7	37	
実施例	6-1	〃	〃	〃	0.1	79	
実施例	6-2	〃	〃	〃	0.02	88	
実施例	6-3	〃	〃	Na	0.1	74	
実施例	6-4	〃	〃	〃	0.02	83	
実施例	6-5	j	〃	Li	0.1	80	
実施例	6-6	〃	〃	〃	0.02	88	
実施例	6-7	l	〃	〃	0.1	77	30
実施例	6-8	〃	〃	〃	0.02	89	
実施例	6-9	〃	〃	Na	0.1	84	
実施例	6-10	〃	〃	〃	0.02	93	

【0139】

アニオンAをa、原料のカチオンをEt₃N・H、生成物のカチオンをリチウムに固定して、溶媒の水分の影響を比較した。その結果、溶媒の水分が1.0質量%の場合はイオン交換収率が29%（比較例2-1）、溶媒の水分が0.7質量%の場合はイオン交換収率が35%（比較例2-2）と低い値であったのに対して、溶媒の水分を0.1質量%に制限したところ、88%にまで大きく向上した（実施例2-1）。溶媒の水分を0.02質量%とする事でもイオン交換収率の更なる向上が確認出来た（実施例2-2）。そこで、更に溶媒の水分を低減させた系（0.005、0.0002質量%）でも確認を行ったが、溶媒水分0.005質量%では若干の効果が確認できたが（実施例2-3）、溶媒水分0.0002質量%では逆にイオン交換収率が若干低下する結果となった。（実施例2-4）

【0140】

イオン交換用の金属塩として使用した塩化リチウムは、メタノール、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド以外の有機溶媒への溶解度が極めて小さく、本実施例において反応溶媒として使用した炭酸エチルメチルも同様に、塩化リチウムを殆ど溶解させない。このため、溶媒中に含まれる水分が金属塩（ここでは塩化リチウム）を溶解させてイオン交換反応を進行させていると思われる。その結果、溶媒中に含まれる水分が0.0002質量%ではイオン交換反応を進行させる効果が、0.005質量%及び0.02質量%に

比べて若干弱いと推測される。この結果から、溶媒中に含まれる水分が単に少なければよいという訳ではなく、意外なことに、完全に水分を取り除いた溶媒（例えば、水分0.0001質量%未満）よりも、僅かながら水分を含む（例えば、溶媒中の水分量が0.0001～0.03質量%程度）方が、イオン交換収率の観点からより好ましいことが確認された。

【0141】

アニオンAをa、原料のカチオンをEt₃N・H、生成物のカチオンをナトリウムに固定した実験においても、溶媒中の水分を1.0質量%及び0.7質量%から0.1、0.02質量%に低減させる事で大幅なイオン交換収率の向上が確認できた（比較例2-3及び2-4と、実施例2-5及び2-6の比較）。しかし、溶媒の水分を0.005質量%及び0.0002質量%に低減させたところ、0.02質量%の結果と比較してイオン交換収率の若干の低下が見られた（実施例2-7及び2-8）。これは、イオン交換用の金属塩として使用した塩化ナトリウムの溶媒への溶解度が前述の塩化リチウムより更に低く、溶媒中の微量水分（例えば、溶媒中の水分量が0.001～0.05質量%程度）によるイオン交換反応の加速効果がより大きかったためだと考えられる。

10

【0142】

原料のカチオンをEt₃N・H、生成物のカチオンをリチウムに固定し、アニオンAをb～lと変化させた系での実験においても、溶媒中の水分を0.1質量%や0.02質量%に制限する事で、82～99%といった高いイオン交換収率で目的の生成物が得られた（実施例2-9～2-30）。また、アニオンAがlの場合（実施例2-31及び2-32）、アニオンAがaの場合（実施例2-5及び2-6）と同様に、ナトリウムカチオンへの交換反応においても高いイオン交換収率にて目的物が得られた。

20

【0143】

アニオンAにa、d又はlを用い、Bu₃N・Hからリチウム又はナトリウムへのカチオン交換を検討した実験においても、溶媒中の水分を0.1質量%や0.02質量%に制限する事で、83～98%といった高いイオン交換収率で目的の生成物が得られた（実施例3-1～3-10）。

【0144】

アニオンAにa、f又はlを用い、Py・Hからリチウム又はナトリウムへのカチオン交換を検討した実験においても、溶媒中の水分を0.1質量%や0.02質量%に制限する事で、77～92%といった高いイオン交換収率で目的の生成物が得られた（実施例4-1～4-10）。

30

【0145】

アニオンAにa、h又はlを用い、TMEDA・2Hからリチウム又はナトリウムへのカチオン交換を検討した実験においても、溶媒中の水分を0.1質量%や0.02質量%に制限する事で、80～98%といった高いイオン交換収率で目的の生成物が得られた（実施例5-1～5-10）。

【0146】

アニオンAにa、j又はlを用い、Bipy・Hからリチウム又はナトリウムへのカチオン交換を検討した実験においても、溶媒中の水分を0.1質量%や0.02質量%に制限する事で、74～93%といった高いイオン交換収率で目的の生成物が得られた（実施例6-1～6-10）。

40

【0147】

同じアニオンAを用いた場合、何れの原料カチオンにおいても、溶媒中の水分を1.0質量%から、0.1質量%以下に抑制する事で大幅なイオン交換収率の向上が一様に見られた。

なお、原料のカチオンである三級アンモニウム塩の種類によって、生成物であるリチウム塩又はナトリウム塩へのイオン交換収率が若干異なる結果となった。ばらつきはあるものの、概ね、カチオンがEt₃N・H、Bu₃N・H、TMEDA・2Hである原料を用いた場合、カチオンがPy・HやBipy・Hである原料を用いた場合よりもイオン交換収

50

率が5～10%程度向上する傾向が確認された。従って、イオン交換収率の観点から、上記M²は、Py・HやBipy・Hといった複素環式三級アミンにプロトンが付加したものよりも、Et₃N・H、Bu₃N・H、TMEDA・2H等の脂肪族三級アミンにプロトンが付加したものの方が好ましい。

【0148】

次に、炭酸エステル系溶媒である炭酸エチルメチルに替えて、エーテル系のテトラヒドロフラン及びエステル系であるプロピオン酸エチルを、それぞれ反応溶媒に使用して同様の実験を行った。その実施例を以下に示す。

【0149】

[実施例7-1]

ホスホリルイミド塩(2a-Et₃N・H)(6.7g、20.0mmol)をテトラヒドロフラン(水分0.1質量%品、26.7g：ホスホリルイミド塩(2a-Et₃N・H)の仕込み濃度が20質量%となる量)に溶解させ、そこに金属塩として塩化リチウム(1.0g、24.0mmol、1.2当量)を加え、30℃にて12時間攪拌を行った。内温を0℃に冷却してからろ過にて過剰の塩化リチウムと副生したトリエチルアミン塩酸塩を取り除いた後に、得られた液体をF-NMRとイオンクロマトグラフィーで分析する事で求められたホスホリルイミド塩(1a-Li)へのイオン交換収率は86%であった。結果を表6に示す。なお、表6中のTHFとはテトラヒドロフランを意味する。

【0150】

[実施例7-2、7-3]

アニオンAをb又は1に変更した以外は実施例7-1と同一の手順にてイオン交換処理を行った。それらの結果を表6に示す。

【0151】

[実施例7-4]

ホスホリルイミド塩(2a-Bu₃N・H)(8.4g、20.0mmol)をテトラヒドロフラン(水分0.1質量%品、33.5g：ホスホリルイミド塩(2a-Bu₃N・H)の仕込み濃度が20質量%となる量)に溶解させ、そこに金属塩として塩化リチウム(1.0g、24.0mmol、1.2当量)を加え、30℃にて12時間攪拌を行った。内温を0℃に冷却してからろ過にて過剰の塩化リチウムと副生したトリブチルアミン塩酸塩を取り除いた後に、得られた液体をF-NMRとイオンクロマトグラフィーで分析する事で求められたホスホリルイミド塩(1a-Li)へのイオン交換収率は87%であった。結果を表6に示す。

【0152】

[実施例7-5及び7-6]

アニオンAをf又は1に変更した以外は実施例7-4と同一の手順にてイオン交換処理を行った。それらの結果を表6に示す。

【0153】

[実施例7-7]

ホスホリルイミド塩(2a-0.5TMEDA・2H)(5.8g、20.0mmol)をテトラヒドロフラン(THF)(水分0.1質量%品、23.3g：ホスホリルイミド塩(2a-0.5TMEDA・2H)の仕込み濃度が20質量%となる量)に溶解させ、そこに金属塩として塩化リチウム(1.0g、24.0mmol、1.2当量)を加え、30℃にて12時間攪拌を行った。内温を0℃に冷却してからろ過にて過剰の塩化リチウムと副生したテトラメチルエチレンジアミン塩酸塩を取り除いた後に、得られた液体をF-NMRとイオンクロマトグラフィーで分析する事で求められたホスホリルイミド塩(1a-Li)へのイオン交換収率は88%であった。結果を表6に示す。

【0154】

[実施例7-8、7-9]

アニオンAをh又は1に変更した以外は実施例7-7と同一の手順にてイオン交換処理を行った。それらの結果を表6に示す。

【0155】

[実施例8-1～8-9]

溶媒をプロピオン酸エチル（EP）に変更し、実施例8-2ではアニオンAをdとし、実施例8-5ではアニオンAをiとし、実施例8-8ではアニオンAをjとした以外は、それぞれ、実施例7-1～7-9と同一の手順にてイオン交換処理を行った。それらの結果を表6に示す。

【0156】

【表6】

	溶媒	アニオン A	対カチオン		溶媒中 水分量 [質量%]	イオン 交換収率 [%]
			原料	生成物		
実施例 7-1	THF	a	Et ₃ N・H	Li	0.1	86
実施例 7-2	〃	b	〃	〃	〃	86
実施例 7-3	〃	l	〃	〃	〃	82
実施例 7-4	〃	a	Bu ₃ N・H	〃	〃	87
実施例 7-5	〃	f	〃	〃	〃	83
実施例 7-6	〃	l	〃	〃	〃	83
実施例 7-7	〃	a	TMEDA・2H	〃	〃	88
実施例 7-8	〃	h	〃	〃	〃	84
実施例 7-9	〃	l	〃	〃	〃	83
実施例 8-1	EP	a	Et ₃ N・H	Li	0.1	90
実施例 8-2	〃	d	〃	〃	〃	93
実施例 8-3	〃	l	〃	〃	〃	82
実施例 8-4	〃	a	Bu ₃ N・H	〃	〃	92
実施例 8-5	〃	i	〃	〃	〃	88
実施例 8-6	〃	l	〃	〃	〃	88
実施例 8-7	〃	a	TMEDA・2H	〃	〃	91
実施例 8-8	〃	j	〃	〃	〃	89
実施例 8-9	〃	l	〃	〃	〃	84

10

20

30

【0157】

溶媒をTHFに変更した実施例7-1～7-9においても、該溶媒中の水分量を0.3質量%以下に制限することで、いずれも82～88%の高いイオン交換収率にて目的物が得られた。

【0158】

同様に、溶媒をEPに変更した実施例8-1～8-9においても、該溶媒中の水分量を0.3質量%以下に制限することで、いずれも82～93%の高いイオン交換収率にて目的物が得られた。

40

【0159】

[実施例1-2-1]

非水溶媒としてエ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の体積比3：3：4の混合溶媒を用い、該溶媒中に溶質としてLiPF₆を1.0mol/Lの濃度となるように、上記ホスホリルイミド塩（1）として実施例1-2で得られたホスホリルイミド塩（1a-Li）を非水溶媒と溶質とホスホリルイミド塩（1a-Li）の総量に対して1.0質量%の濃度となるように溶解し、非水電解液No. 1-2-1を調製した。上記の調製は、液温を20～30℃の範囲に維持しながら行った。

【0160】

50

非水電解液No. 1-2-1を用いて $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ を正極材料、黒鉛を負極材料として以下の手順で非水二次電池を作製した。

試験用正極体は、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 粉末90質量%にバインダーとして5質量%のポリフッ化ビニリデン（以下「PVDF」と記載する）、導電材としてアセチレンブラックを5質量%混合し、更にN-メチルピロリドンを添加し、ペースト状にした。このペーストをアルミニウム箔上に塗布して、乾燥させることにより作製した。

試験用負極体は、黒鉛粉末90質量%に、バインダーとして10質量%のPVDFを混合し、更にN-メチルピロリドンを添加し、スラリー状にした。このスラリーを銅箔上に塗布して、120℃で12時間乾燥させることにより作製した。

ポリエチレン製セパレータに上記電解液を浸み込ませてアルミラミネート外装の50mAh非水二次電池を組み立てた。当該非水二次電池は良好な電池特性を示した。 10

【0161】

上述のとおり、カチオン交換の工程において良好なイオン交換収率が得られたため、当該方法で得られたホスホリルイミド塩（1a-Li）と、溶質とを、非水溶媒中に溶解する、非水電解液の製造方法は、総合的な観点から、効率的な製造方法である。

また、上記非水電解液の製造方法を経由して、正極と負極と当該非水電解液とを具備する非水二次電池を作製する、非水二次電池の製造方法は、総合的な観点から、効率的な製造方法である。

【0162】

〔実施例2-3-1〕

ホスホリルイミド塩（1）として実施例2-3で得られたホスホリルイミド塩（1a-Li）を用いること以外は実施例1-2-1と同様の手順で、非水電解液（非水電解液No. 2-3-1）及び非水二次電池を作製し、電池特性を評価したところ、当該非水二次電池は良好な電池特性を示した。 20

【0163】

上述のとおり、カチオン交換の工程において良好なイオン交換収率が得られたため、当該方法で得られたホスホリルイミド塩（1a-Li）と、溶質とを、非水溶媒中に溶解する、非水電解液の製造方法は、総合的な観点から、効率的な製造方法である。

また、上記非水電解液の製造方法を経由して、正極と負極と当該非水電解液とを具備する非水二次電池を作製する、非水二次電池の製造方法は、総合的な観点から、効率的な製造方法である。 30

【0164】

〔実施例2-22-1〕

ホスホリルイミド塩（1）として実施例2-22で得られたホスホリルイミド塩（1h-Li）を用いること以外は実施例1-2-1と同様の手順で、非水電解液（非水電解液No. 2-22-1）及び非水二次電池を作製し、電池特性を評価したところ、当該非水二次電池は良好な電池特性を示した。

【0165】

上述のとおり、カチオン交換の工程において良好なイオン交換収率が得られたため、当該方法で得られたホスホリルイミド塩（1h-Li）と、溶質とを、非水溶媒中に溶解する、非水電解液の製造方法は、総合的な観点から、効率的な製造方法である。 40

また、上記非水電解液の製造方法を経由して、正極と負極と当該非水電解液とを具備する非水二次電池を作製する、非水二次電池の製造方法は、総合的な観点から、効率的な製造方法である。

【0166】

〔原料 ホスホリルイミド塩（2h-Et₃N・H-A）の合成〕

滴下漏斗を備えたガラス製2Lのニツ口フラスコに、700mLのエチルメチルカーボネート（EMC）と、50.5g（500mmol）のジフルオロリン酸アミド（F₂P（=O）-NH₂）と、62.2g（525mmol、1.05モル当量）のフルオロスルホニルクロリド（F-S（=O）₂-Cl）を加え、120回転/分の回転速度で0.1 50

時間攪拌して混合させた。液温を5℃以下に保ちながら、滴下漏斗よりトリエチルアミン（101.2g、1000mmol、2.0モル当量）を2時間かけて滴下し、その後、内温を25℃まで上げて4時間攪拌を継続した。得られた反応液をNMRで分析すると、原料ジフルオロリン酸アミドを基準として75%の選択率で対カチオンがトリエチルアミンのアンモニウムであるホスホリルイミド塩（2h-Et₃N·H-A）が得られた。なお、上記選択率は下記のように算出した。

（選択率の算出手順について）

上述のように、原料ジフルオロリン酸アミドと原料フルオロスルホニルクロリドとを反応させてP-NMR測定を行うことにより、反応液中に存在する、目的物のホスホリルイミド塩（2h-Et₃N·H-A）と、余剰分のジフルオロリン酸アミドと、副生物であるリン酸アミドの縮合体や分解物をそれぞれ定量することができる。そして、選択率は下記の式から算出した。

選択率（%）＝ 反応液中の（2h-Et₃N·H-A）の面積×100 / （反応液中の（2h-Et₃N·H-A）の面積＋余剰分のジフルオロリン酸アミドの面積＋副生物の総面積）

なお、反応液のP-NMR測定で検出されるリン成分はすべて原料ジフルオロリン酸アミド由来であるため、上記の選択率は、原料ジフルオロリン酸アミドを基準とした値であると換言できる。

【0167】

〔実施例2-22-1A〕

上記で得られた原料ホスホリルイミド塩（2h-Et₃N·H-A）を用いること以外は実施例2-22と同様の手順にてイオン交換処理を行ったところホスホリルイミド塩（1h-Li）へのイオン交換収率は97%であった。

【0168】

〔原料 ホスホリルイミド塩（2h-Et₃N·H-B）の合成〕

滴下漏斗を備えたガラス製2Lのニツ口フラスコに、500mLのEMCと、101.2g（1000mmol、2.0モル当量）のトリエチルアミンと、62.2g（525mmol、1.05モル当量）のフルオロスルホニルクロリド（F-S(=O)₂-Cl）を加え、120回転/分の回転速度で0.1時間攪拌して混合させた。液温を5℃以下に保ちながら、滴下漏斗よりジフルオロリン酸アミド（F₂P(=O)-NH₂）溶液（ジフルオロリン酸アミド50.5g（500mmol）を、EMC200mLで希釈したもの）を2時間かけて滴下し、その後、内温を25℃まで上げて4時間攪拌を継続した。得られた反応液をNMRで分析すると、原料ジフルオロリン酸アミドを基準として73%の選択率で対カチオンがトリエチルアミンのアンモニウムであるホスホリルイミド塩（2h-Et₃N·H-B）が得られた。

【0169】

〔実施例2-22-1B〕

上記で得られた原料ホスホリルイミド塩（2h-Et₃N·H-B）を用いること以外は実施例2-22と同様の手順にてイオン交換処理を行ったところホスホリルイミド塩（1h-Li）へのイオン交換収率は97%であった。

【0170】

〔原料 ホスホリルイミド塩（2h-Et₃N·H-C）の合成〕

滴下漏斗を備えたガラス製2Lのニツ口フラスコに、700mLのEMCと、101.2g（1000mmol、2.0モル当量）のトリエチルアミンと、50.5g（500mmol）のジフルオロリン酸アミド（F₂P(=O)-NH₂）を加え、120回転/分の回転速度で0.1時間攪拌して混合させた。液温を5℃以下に保ちながら、62.2g（525mmol、1.05モル当量）のフルオロスルホニルクロリド（F-S(=O)₂-Cl）を2時間かけて滴下し、その後、内温を25℃まで上げて4時間攪拌を継続した。得られた反応液をNMRで分析すると、原料ジフルオロリン酸アミドを基準として40%の選択率で対カチオンがトリエチルアミンのアンモニウムであるホスホリルイミド塩（

10

20

30

40

50

2 h-E t 3 N · H-C) が得られた。

【0171】

[実施例2-22-1C]

上記で得られた原料ホスホリルイミド塩 (2 h-E t 3 N · H-C) を用いること以外は実施例2-22と同様の手順にてイオン交換処理を行ったところホスホリルイミド塩 (1 h-L i) へのイオン交換収率は97%であった。

【0172】

実施例2-22-1A~2-22-1Cを比較すると、後工程であるカチオン交換の工程ではいずれも良好なイオン交換収率が得られたが、前工程である原料ホスホリルイミド塩の合成において、(2 h-E t 3 N · H-C) の合成手法よりも、(2 h-E t 3 N · H-A) 及び (2 h-E t 3 N · H-B) の合成手法のほうが、原料ホスホリルイミド塩の製造における選択率が優れているため、総合的な観点から、実施例2-22-1Cの製造方法よりも、実施例2-22-1A及び実施例2-22-1Bの製造方法のほうが効率的である。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(74)代理人 100111796

弁理士 服部 博信

(72)発明者 高橋 幹弘

山口県宇部市大字沖宇部5 2 5 3 番地 セントラル硝子株式会社 化学研究所（宇部）内

(72)発明者 森中 孝敬

山口県宇部市大字沖宇部5 2 5 3 番地 セントラル硝子株式会社 化学研究所（宇部）内

(72)発明者 新免 益隆

山口県宇部市大字沖宇部5 2 5 3 番地 セントラル硝子株式会社 化学研究所（宇部）内

(72)発明者 寺田 良介

山口県宇部市大字沖宇部5 2 5 3 番地 セントラル硝子株式会社 化学研究所（宇部）内

審査官 前田 憲彦

(56)参考文献 特表2001-527505 (JP, A)

国際公開第2016/002481 (WO, A1)

国際公開第2016/133169 (WO, A1)

中国特許出願公開第101654229 (CN, A)

国際公開第2016/088766 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07F 9/00

H01M 10/00

CAplus/REGISTRY (STN)