

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)公表特許公報(A)

(11)特許出願公表番号

特表2022-524956  
(P2022-524956A)

(43)公表日 令和4年5月11日(2022.5.11)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード(参考)
<i>H O 1 M</i>	<i>10/0568</i>	<i>(2010.01)</i>	H O 1 M	10/0568	5 E 0 7 8
<i>H O 1 M</i>	<i>10/0525</i>	<i>(2010.01)</i>	H O 1 M	10/0525	5 H 0 2 4
<i>H O 1 M</i>	<i>6/16</i>	<i>(2006.01)</i>	H O 1 M	6/16	5 H 0 2 9
<i>H O 1 M</i>	<i>12/06</i>	<i>(2006.01)</i>	H O 1 M	12/06	5 H 0 3 2
<i>H O 1 G</i>	<i>9/20</i>	<i>(2006.01)</i>	H O 1 G	9/20	1 0 7 A
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 13 頁) 最終頁に続く					

(21)出願番号	特願2021-550199(P2021-550199)	(71)出願人	518343040
(86)(22)出願日	令和2年3月19日(2020.3.19)		ノームズ テクノロジーズ インコーポレ イテッド
(85)翻訳文提出日	令和3年8月27日(2021.8.27)		アメリカ合衆国 1 4 6 1 5 ニューヨー ク、ロチェスター、リッジウェイ アヴェ ニュー 1 2 0 0、スウィート 1 1 0
(86)国際出願番号	PCT/US2020/023547		
(87)国際公開番号	W02020/191149	(74)代理人	110000855
(87)国際公開日	令和2年9月24日(2020.9.24)		特許業務法人浅村特許事務所
(31)優先権主張番号	62/820,609	(72)発明者	モガンティー、シュリヤ、エス、 アメリカ合衆国、ニューヨーク、ヘンリエ ッタ、アスペン ルック ドライブ 2 0 1
(32)優先日	平成31年3月19日(2019.3.19)	(72)発明者	シニコロピ、ジョン アメリカ合衆国、ニューヨーク、ロチェス ター、イートン ロード 2 5 1
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)		最終頁に続く

(54)【発明の名称】環状リン部分を含有する修飾イオン液体

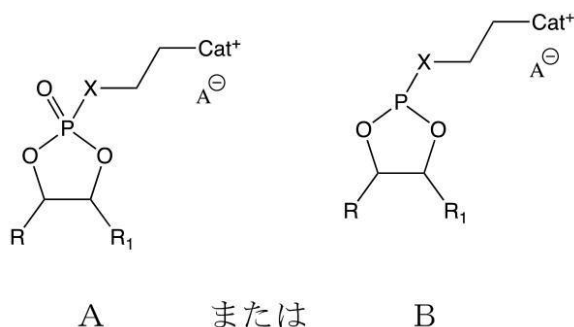
(57)【要約】

本開示は、リン修飾イオン液体化合物、その合成、及び環状リン修飾イオン液体化合物を含む電気化学電池電解質に関する。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

イオン液体化合物であって、  
 アニオン；及び  
 式A又はBに従って環状リン部分に結合したカチオン  
 を含み、  
 【化1】



10

式中、

CAT<sup>+</sup>は、ピロリジニウム、ピペリジニウム、アゼパニウム、オニウム、イミダゾリウム、ピリジン、又は環員として窒素、酸素、ケイ素若しくは硫黄を含む1～3個のヘテロ原子を有する5員又は6員の複素環式環であり、

20

R及びR<sub>1</sub>は、独立して、水素、C<sub>1</sub>～C<sub>8</sub>アルキル、パーフルオロアルキル、アルケニル、アルコキシ、アリール、アルキニル、アルキルシロキシ、フェニル、ベンジル、シリル、チオエーテル、スルホキシド、アゾ、アミノ又はシラン基であり、その中の炭素又は水素原子のいずれかは、任意でハロゲン化物、アルキル、アルケニル、アルコキシ、アリール、アルキニル、アルキルシロキシ、フェニル、ベンジル、シリル、チオエーテル、スルホキシド、アゾ、アミノ又はシランでさらに置換され、

Xは、(a) リンカーであって、C<sub>1</sub>～C<sub>8</sub>アルキレン、アルケニレン、アルキニレン、アルキレンオキシ、エステル、カルボニル、フェニル、チオエーテル、スルホキシド、アゾ又はアリール基を含み、その中の炭素又は水素原子のいずれかは、任意でハロゲン化物でさらに置換されるリンカー；(b) O若しくはS；又は(c) 前記リンカーに結合されたO若しくはSであり、

30

A<sup>-</sup>は、ハロゲン化物、ニトラート、ホスファート、イミド、ボラート、アルミナート、ヒ化物、シアン化物、チオシアナート、ニトライト、ベンゾアート、カルボナート、クロラート、クロライト、クロマート、サルファート、サルファイト、シリカート、チオサルファート、カルコゲニド、プニクトゲニド、クリスタルロジニド (crystallogenide)、オキサラート、アセタート、ホルマート又は水酸化物を含むアニオンである、

イオン液体化合物。

40

## 【請求項2】

前記アニオンが、ハロゲン化物、アルミナート、ヒ化物、シアン化物、チオシアナート、ニトライト、ベンゾアート、クロラート、クロライト、クロマート、サルファート、サルファイト、シリカート、チオサルファート、オキサラート、アセタート、ホルマート、水酸化物、ニトラート、ホスファート、イミド、又はボラートを含む、請求項1に記載の化合物。

## 【請求項3】

前記オニウムがスルホニウム又はホスホニウムである、請求項1に記載の化合物。

## 【請求項4】

電気エネルギー貯蔵装置の電解質であって、

50

a) 非プロトン性有機溶媒系；  
b) 金属塩；  
c) 不動態化添加剤；及び  
d) 請求項 1 に記載のイオン液体化合物  
を含む、電気エネルギー貯蔵装置の電解質。

【請求項 5】

前記アニオンが、ハロゲン化物、アルミナート、ヒ化物、シアン化物、チオシアナート、ニトライト、ベンゾアート、クロラート、クロライト、クロマート、サルファート、サルファイト、シリカート、チオサルファート、オキサラート、アセタート、ホルマート、水酸化物、ニトラート、ホスファート、イミド、又はボラートを含む、請求項 4 に記載の電解質。

10

【請求項 6】

前記非プロトン性有機溶媒が、開鎖又は環状カルボナート、カルボン酸エステル、ニトライト、エーテル、スルホン、ケトン、ラクトン、ジオキソラン、グリム、クラウンエーテル、シロキサン、リン酸エステル、ホスファイト、モノ若しくはポリホスファゼン又はそれらの混合物を含む、請求項 4 に記載の電解質。

【請求項 7】

前記金属塩がアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩を含む、請求項 4 に記載の電解質。

【請求項 8】

前記アルカリ金属塩の前記カチオンがリチウム又はナトリウムを含む、請求項 7 に記載の電解質。

20

【請求項 9】

前記金属塩の前記カチオンがアルミニウム又はマグネシウムを含む、請求項 4 に記載の電解質。

【請求項 10】

前記不動態化添加剤が、硫黄含有化合物、リン含有化合物、ホウ素含有化合物、ケイ素含有化合物、フッ素含有化合物、窒素含有化合物、少なくとも 1 つの不飽和炭素-炭素結合を含有する化合物、カルボン酸無水物又はそれらの混合物を含む、請求項 4 に記載の電解質。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、2019 年 3 月 19 日に出願され、その全体が参照により本明細書に組み込まれる米国仮特許出願第 62/820,609 号の出願日の利益を主張する。

【0002】

本開示は、カチオンが環状リン部分を含むイオン液体、及びイオン液体を含む電気化学電池用電解質に関する。

【背景技術】

【0003】

室温イオン液体 (IL) の合成及び電気化学分析における最近の進歩は、この独特な種類の材料の、次世代リチウムイオン電池用の電解質としての将来性を確立した。IL は、100℃未満の融点を有する有機塩であり、一般に、嵩高いカチオン及び無機アニオンからなる。大きなカチオンサイズは、電荷の非局在化及びスクリーニングをもたらし、その結果、格子エネルギーが減少し、それによって融点又はガラス転移温度が低下する。IL は、無視できる蒸気圧、非燃焼性、良好な室温イオン伝導性、広い電気化学窓、並びに好ましい化学的及び熱的安定性などの固有の物理化学的特性を有する。これらの特性は、リチウム電池用の IL ベース電解質を提供するために望ましい。

【0004】

しかしながら、誤用条件下又は通常条件下でさえ、リチウムイオン電池の可燃性などの安

50

全上の課題が依然として存在する。Chi-Cheung Suらは、環状リン化合物を含む電解質組成物の使用を教示しているが、イオン液体、又は環状リン部分を含む部分に共有結合したイオン液体の使用については言及していない。したがって、リチウムイオン電池に難燃性能を付与するために、新規なイオン液体を組み込む必要がある。また、Liイオンカソードからより多くの容量を引き出すために、動作電圧を上げる必要がある。しかしながら、現世代の電解質は、4.2Vを超えると安定しない。

【発明の概要】

【0005】

本開示は、アニオン及びカチオンを含み、カチオンが少なくとも1つの環状リン部分を有する、イオン液体に関する。

10

【0006】

本開示の一態様によれば、蓄電装置で使用するための電解質であって、非プロトン性有機溶媒と、金属塩と、不動態化添加剤と、少なくとも1つの環状リン部分を含むイオン液体化合物とを含む電解質が提供される。

【0007】

本開示の別の態様によれば、電気エネルギー貯蔵装置内の電解質が提供され、電解質は、非プロトン性有機溶媒と、金属塩と、不動態化添加剤と、少なくとも1つの環状リン部分を含むイオン液体化合物とを含み、有機溶媒は、開鎖又は環状カルボナート、カルボン酸エステル、ニトライト、エーテル、スルホン、スルホキシド、ケトン、ラクトン、ジオキソラン、グリム、クラウンエーテル、シロキサン、リン酸エステル、ホスファート、ホスファイト、モノ若しくはポリホスファゼン、又はそれらの混合物である。

20

【0008】

本開示の別の態様によれば、電気エネルギー貯蔵装置内の電解質が提供され、電解質は、非プロトン性有機溶媒と、金属塩と、不動態化添加剤と、少なくとも1つの環状リン部分を含むイオン液体化合物とを含み、金属塩のカチオンは、リチウム、ナトリウム、アルミニウム又はマグネシウムである。金属塩は、アルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩であり得る。

【0009】

本開示の別の態様によれば、電気エネルギー貯蔵装置内の電解質が提供され、電解質は、非プロトン性有機溶媒と、金属塩と、不動態化添加剤と、少なくとも1つの環状リン部分を含むイオン液体化合物とを含み、不動態化添加剤は、硫黄含有化合物、リン含有化合物、ホウ素含有化合物、ケイ素含有化合物、少なくとも1つの不飽和炭素-炭素結合を含む化合物、カルボン酸無水物又はそれらの混合物を含む。

30

【0010】

本開示のこれら及び他の態様は、以下の詳細な説明及び添付の特許請求の範囲を検討することによって明らかになるであろう。

【発明を実施するための形態】

【0011】

本開示は、少なくとも1つのカチオン及び少なくとも1つのアニオンを含み、少なくとも1つのカチオンは、少なくとも1つの環状リン部分に共有結合しているイオン液体化合物に関する。

40

【0012】

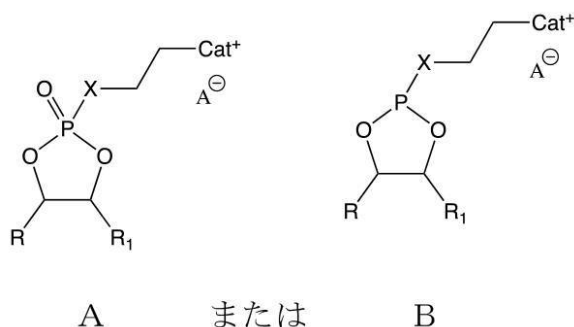
一実施形態では、電気エネルギー貯蔵装置の電解質は、a) 非プロトン性有機溶媒系；b) 金属塩；c) 不動態化添加剤；及びd) 少なくとも1つのカチオン及び少なくとも1つのアニオンを含むイオン液体化合物を含み、ここで少なくとも1つのカチオンは、少なくとも1つの環状リン部分に共有結合している。

【0013】

一実施形態では、イオン液体化合物はアニオン；及び式A又はBに従って環状リン部分に結合したカチオンを含み、

50

## 【化1】



10

式中、

CAT<sup>+</sup>は、ピロリジニウム、ピペリジニウム、アゼパニウム、オニウム、スルホニウム、ホスホニウム、イミダゾリウム、ピリジン、又は環員として窒素、酸素、ケイ素若しくは硫黄を含む1～3個のヘテロ原子を有する5員又は6員の複素環式環であり、

R及びR<sub>1</sub>は、独立して、水素、C<sub>1</sub>～C<sub>8</sub>アルキル、パーフルオロアルキル、アルケニル、アルコキシ、アリール、アルキニル、アルキルシロキシ、フェニル、ベンジル、シリル、チオエーテル、スルホキシド、アゾ、アミノ又はシラン基であり、その中の炭素又は水素原子のいずれかは、任意でハロゲン化物、アルキル、アルケニル、アルコキシ、アリール、アルキニル、アルキルシロキシ、フェニル、ベンジル、シリル、チオエーテル、スルホキシド、アゾ、アミノ又はシランでさらに置換され、

20

Xは、(a) リンカーであって、C<sub>1</sub>～C<sub>8</sub>アルキル、アルケニル、アルキニル、アルコキシ、エステル、カルボニル、フェニル、チオエーテル、スルホキシド、アゾ又はアリール基を含み、その中の炭素又は水素原子のいずれかは、任意でハロゲン化物でさらに置換されるリンカー；(b) O、S、N、若しくはC；又は(c) リンカーに結合されたO、S、N、若しくはCである。

## 【0014】

本開示による適切なアニオン(A<sup>-</sup>)としては、ハロゲン化物(例えば、Cl、Br)、ニトレート(例えば、NO<sub>3</sub>)、ホスファート(例えば、PF<sub>6</sub>、TFOP)、イミド(例えば、TFSI、BETI)、ボラート(例えば、BOB、BF<sub>4</sub>)、アルミナート、ヒ化物、シアン化物、チオシアナート、ニトライト、ベンゾアート、カルボナート、クロラート、クロライト、クロマート、サルファート、サルファイト、シリカート、チオサルファート、カルコゲニド、プニクトゲニド、クリスタルロジニド(cry stall o g e n i d e)、オキサラート、アセタート、ホルマート、又は水酸化物が挙げられるが、これらに限定されない。

30

## 【0015】

本開示は、環状リン部分ベースのカチオンを合成する方法、及びそのような官能化カチオンの、電気化学電池用のイオン液体中での使用をさらに含む。これらの化合物は、より大きな熱安定性を電解質にもたらす。

40

## 【0016】

好適な電解質金属塩としては、アルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩が挙げられる。一実施形態では、アルカリ金属塩のカチオンは、リチウム又はナトリウムを含む。一実施形態では、金属塩のカチオンは、アルミニウム又はマグネシウムを含む。

## 【0017】

いくつかの実施形態では、電解質は、イオン液体に加えてリチウム塩を含む。例えば、Li[CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>]；Li[C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>CO<sub>2</sub>]；Li[ClO<sub>4</sub>]；Li[BF<sub>4</sub>]；Li[AsF<sub>6</sub>]；Li[PF<sub>6</sub>]；Li[PF<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]；Li[PF<sub>4</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>]；Li[CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]；Li[N(CP<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]；Li[C(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]；Li[N(SO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]；アルキルフルオロリン酸リチウム；Li[B

50

$(C_2O_4)_2]$  ;  $Li [BF_2C_2O_4]$  ;  $Li_2 [B_{12}Z_{12-j}H_j]$  ;  $Li_2 [B_{10}X_{10-j'}H_{j'}]$  ; 又はそれらの任意の2種以上の混合物を含む、多様なリチウム塩を使用することができ、式中、Zは、それぞれの発生時に独立したハロゲンであり、jは0～12の整数であり、j'は1～10の整数である。

#### 【0018】

本電解質のいくつかの用途、例えばリチウムイオン電池への配合では、非プロトン性溶媒を本イオン液体と組み合わせて、電解質の粘度を低下させ、導電率を向上させる。最も適切な非プロトン性溶媒は、交換可能なプロトンを欠き、環状炭酸エステル、線状炭酸エステル、リン酸エステル、オリゴエーテル置換シロキサン／シラン、環状エーテル、鎖状エーテル、ラクトン化合物、鎖状エステル、ニトリル化合物、アミド化合物、スルホン化合物、シロキサン、リン酸エステル、ホスファート、ホスファイト、モノ又はポリホスファゼンなどを含む。これらの溶媒は、単独で、又は少なくとも2つ以上を混合して使用され得る。

#### 【0019】

好適な非プロトン性有機溶媒には、開鎖又は環状カルボナート、カルボン酸エステル、ニトライト、エーテル、スルホン、ケトン、ラクトン、ジオキソラン、グリム、クラウンエーテル、シロキサン、リン酸エステル、ホスファイト、モノ若しくはポリホスファゼン又はそれらの混合物が含まれる。

#### 【0020】

電解質システムを形成するための非プロトン性溶媒又は担体の例には、限定されないが、ジメチルカルボナート、エチルメチルカルボナート、ジエチルカルボナート、メチルプロピルカルボナート、エチルプロピルカルボナート、ジプロピルカルボナート、ビス（トリフルオロエチル）カルボナート、ビス（ペンタフルオロプロピル）カルボナート、トリフルオロエチルメチルカルボナート、ペンタフルオロエチルメチルカルボナート、ヘプタフルオロプロピルメチルカルボナート、パーフルオロブチルメチルカルボナート、トリフルオロエチルエチルカルボナート、ペンタフルオロエチルエチルカルボナート、ヘプタフルオロプロピルエチルカルボナート、パーフルオロブチルエチルカルボナート他、フッ素化オリゴマー、メチルプロピオナート、エチルプロピオナート、ブチルプロピオナート、ジメトキシエタン、トリグリム、ジメチルビニレンカルボナート、テトラエチレングリコール、ジメチルエーテル、ポリエチレングリコール、トリフェニルホスファート、トリブチルホスファート、ヘキサフルオロシクロトリホスファゼン、2-エトキシ-2, 4, 4, 6, 6-ペンタフルオロ-1, 3, 5, 2-5, 4-5, 6-5 トリアザトリホスフィン、トリフェニルホスファイト、スルホラン、ジメチルスルホキシド、エチルメチルスルホン、エチルビニルスルホン、アリルメチルスルホン、ジビニルスルホン、フルオロフィネルメチルスルホン、及びガンマ-ブチロラクトンが含まれる。

#### 【0021】

いくつかの実施形態では、電解質は、電極を劣化から保護するための添加剤をさらに含む。したがって、本技術の電解質は、負極の表面上で還元又は重合されて、負極の表面上に不動態化膜を形成する添加剤を含んでもよい。同様に、電解質は、正極の表面上で酸化又は重合されて、正極の表面上に不動態化膜を形成することができる添加剤を含むことができる。いくつかの実施形態では、本技術の電解質は、2種類の添加剤の混合物をさらに含む。

#### 【0022】

いくつかの実施形態では、添加剤は、少なくとも1つの酸素原子及び少なくとも1つのアリール、アルケニル又はアルキニル基を含む置換又は非置換の直鎖、分岐又は環状炭化水素である。このような添加剤から形成される不動態化膜はまた、添加剤が少なくとも1つの酸素原子を含む、置換アリール化合物又は置換若しくは非置換ヘテロアリール化合物から形成されてもよい。あるいは、2つの添加剤を組み合わせて使用してもよい。いくつかのそのような実施形態では、1つのイオン及び他の添加剤は、アノード表面を不動態化して、アノードでの金属イオンの還元を防止又は低減するために選択され得る。

## 【0023】

好適な不動態化添加剤としては、硫黄含有化合物、リン含有化合物、ホウ素含有化合物、ケイ素含有化合物、フッ素含有化合物、窒素含有化合物、少なくとも1つの不飽和炭素-炭素結合を含有する化合物、カルボン酸無水物又はそれらの混合物が挙げられる。

## 【0024】

代表的な添加剤には、グリオキサールビス（ジアリルアセタール）、テトラ（エチレングリコール）ジビニルエーテル、1, 3, 5-トリアリル-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6（1H, 3H, 5H）-トリオン、1, 3, 5, 7-テトラビニル-1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、2, 4, 6-トリアリルオキシ-1, 3, 5-トリアジン、1, 3, 5-トリアクリロイルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン、1, 2-ジビニルフロアート、1, 3-ブタジエンカルボナート、1-ビニルアゼチジン-2-オン、1-ビニルアジリジン-2-オン、1-ビニルピペリジン-2-オン、1-ビニルピロリジン-2-オン、2, 4-ジビニル-1, 3-ジオキサン、2-アミノ-3-ビニルシクロヘキサノン、2-アミノ-3-ビニルシクロプロパノン、2-アミノ-4-ビニルシクロブタノン、2-アミノ-5-ビニルシクロペンタノン、2-アリールオキシ-シクロプロパノン、2-ビニル-〔1, 2〕オキサゼチジン、2-ビニルアミノシクロヘキサノール、2-ビニルアミノシクロプロパノン、2-ビニルオキセタン、2-ビニルオキシ-シクロプロパノン、3-（N-ビニルアミノ）シクロヘキサノン、3, 5-ジビニルフロアート、3-ビニルアゼチジン-2-オン、3-ビニルアジリジン-2-オン、3-ビニルシクロブタノン、3-ビニルシクロペンタノン、3-ビニルオキサジリジン、3-ビニルオキセタン、3-ビニルピロリジン-2-オン、2-ビニル-1, 3-ジオキサラン、アクロレインジエチルアセタール、アクロレインジメチルアセタール、4, 4-ジビニル-3-ジオキサラン-2-オン、4-ビニルテトラヒドロピラン、5-ビニルピペリジン-3-オン、アリルグリシジルエーテル、ブタジエンモノオキシド、ブチル-ビニル-エーテル、ジヒドロピラン-3-オン、ジビニルブチルカルボナート、ジビニルカルボナート、ジビニルクロトナート、ジビニルエーテル、ジビニルエチレンカルボナート、ジビニルエチレンシリカート、ジビニルエチレンサルファート、ジビニルエチレンサルファイト、ジビニルメトキシピラジン、ジビニルメチルホスファート、ジビニルプロピレンカルボナート、エチルホスファート、メトキシ-*o*-テルフェニル、メチルホスファート、オキセタン-2-イル-ビニルアミン、オキシラニルビニルアミン、ビニルカルボナート、ビニルクロトナート、ビニルシクロペンタノン、ビニルエチル-2-フロアート、ビニルエチレンカルボナート、ビニルエチレンシリカート、ビニルエチレンサルファート、ビニルエチレンサルファイト、ビニルメタクリラート、ビニルホスファート、ビニル-2-フロアート、ビニルシクロプロパノン、ビニルエチレンオキシド、 $\beta$ -ビニル- $\gamma$ -ブチロラクトン、又はそれらの任意の2つ以上の混合物が含まれる。いくつかの実施形態では、添加剤は、F、アルキルオキシ、アルケニルオキシ、アリールオキシ、メトキシ、アリルオキシ基又はそれらの組み合わせで置換されたシクロトリホスファゼンであり得る。例えば、添加剤は、（ジビニル）-（メトキシ）（トリフルオロ）シクロトリホスファゼン、（トリビニル）（ジフルオロ）（メトキシ）シクロトリホスファゼン、（ビニル）（メトキシ）（テトラフルオロ）シクロトリホスファゼン、（アリールオキシ）（テトラフルオロ）（メトキシ）シクロトリホスファゼン、又は（ジアリールオキシ）（トリフルオロ）（メトキシ）シクロトリホスファゼン化合物、又はそのような化合物の2つ以上の混合物であり得る。いくつかの実施形態では、添加剤は、ビニルエチレンカルボナート、ビニルカルボナート、又は1, 2-ジフェニルエーテル、又はそのような化合物の任意の2つ以上の混合物である。

## 【0025】

他の代表的な添加剤としては、フェニル、ナフチル、アントラセニル、ピロリル、オキサゾリル、フラニル、インドリル、カルバゾリル、イミダゾリル、チオフェニル、フッ素化カルボナート、スルトン、スルフィド、無水物、シラン、シロキシ、ホスファート又はホスファイト基を有する化合物が挙げられる。例えば、添加剤は、フェニルトリフルオロメ

10

20

30

40

50

チルスルフィド、フルオロエチレンカルボナート、1, 3, 2-ジオキサチオラン2, 2-  
 ジオキシド、1-プロペン1, 3-スルトン、1, 3-プロパンスルトン、1, 3-ジ  
 オキサラン-2-オン、4-[ (2, 2, 2-トリフルオロエトキシ) メチル]、1, 3-  
 ジオキサラン-2-オン、4-[ [2, 2, 2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメ  
 チル) エトキシ] メチル] -、メチル2, 2, 2-トリフルオロエチルカルボナート、ノ  
 ナフルオロヘキシルトリエトキシシラン、オクタメチルトリシロキサン、メチルトリス (
 トリメチルシロキシ) シラン、テトラキス (トリメチルシロキシ) シラン、(トリデカフ  
 ルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチル) トリエトキシシラン、トリス (1 H.  
 1 H-ヘプタフルオロブチル) ホスファート、3, 3, 3-トリフルオロプロピルトリス  
 (3, 3, 3-トリフルオロプロピルジメチルシロキシ) シラン、(3, 3, 3-トリフ  
 ルオロプロピル) トリメトキシシラン、トリメチルシリルトリフルオロメタンスルホナート、  
 トリス (トリメチルシリル) ボラート、トリプロピルホスファート、ビス (トリメチ  
 ルシリルメチル) ベンジルアミン、フェニルトリス (トリメチルシロキシ) シラン、1,  
 3-ビス (トリフルオロプロピル) テトラメチルジシロキサン、トリフェニルホスファート、  
 トリス (トリメチルシリル) ホスファート、トリス (1 H. 1 H, 5 H-オクタフル  
 オロペンチル) ホスファート、トリフェニルホスファイト、トリラウリルトリチオホスフ  
 アイト、トリス (2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル) ホスファイト、トリ-  
 p-トリルホスファイト、トリス (2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル) ホスファート、  
 無水コハク酸、1, 5, 2, 4-ジオキサジチアン2, 2, 4, 4-テトラオキシド  
 、トリプロピルトリチオホスファート、アリールオキシピロール、アリールオキシエチレ  
 ンサルファート、アリールオキシピラジン、アリールオキシカルバゾールトリビニルホ  
 スファート、アリールオキシエチル-2-フロアート、アリールオキシ-  
 o-テルフェニル、アリールオキシピリダジン、ブチル-アリールオキシエーテル、ジビニルジフ  
 ェニルエーテル、(テトラヒドロフラン-2-イル)-ビニルアミン、ジビニルメトキシ  
 ビピリジン、メトキシ-4-ビニルビフェニル、ビニルメトキシカルバゾール、ビニルメ  
 トキシピペリジン、ビニルメトキシピラジン、ビニルメチルカルボナート-アリラニソール、  
 ビニルピリダジン、1-ジビニルイミダゾール、3-ビニルテトラヒドロフラン、ジ  
 ビニルフラン、ジビニルメトキシフラン、ジビニルピラジン、ビニルメトキシイミダゾール、  
 ビニルメトキシピロール、ビニル-テトラヒドロフラン、2, 4-ジビニルイソオキ  
 サゾール、3, 4ジビニル-1-メチルピロール、アリールオキシオキセタン、アリール  
 オキシフェニルカルボナート、アリールオキシピペリジン、アリールオキシテトラ  
 ヒドロフラン、2-アリール-シクロプロパノン、2-ジアリールオキシフロアート、  
 4-アリールアニソール、アリールオキシカルバゾール、アリールオキシ-2-フロアート、  
 アリールオキシクロトナート、アリールオキシシクロブタン、アリールオキシ  
 シクロペンタノン、アリールオキシシクロプロパノン、アリールオキシシクロホスフ  
 アゼン、アリールオキシエチレンシリカート、アリールオキシエチレンサルファート  
 、アリールオキシエチレンサルファイト、アリールオキシイミダゾール、アリールオ  
 キシメタクリラート、アリールオキシホスファート、アリールオキシピロール、アリール  
 オキシキノリン、ジアリールオキシシクロトリホスファゼン、ジアリールオキシエチレン  
 カルボナート、ジアリールオキシフラン、ジアリールオキシメチルホスファート、ジアリ  
 ールオキシブチルカルボナート、ジアリールオキシクロトナート、ジアリールオキシ  
 ジフェニルエーテル、ジアリールオキシエチルシリカート、ジアリールオキシエチ  
 レンシリカート、ジアリールオキシエチレンサルファート、ジアリールオキシエチレン  
 サルファイト、ジアリールオキシフェニルカルボナート、ジアリールオキシプロピレ  
 ンカルボナート、ジフェニルカルボナート、ジフェニルジアリールオキシシリカート、ジ  
 フェニルジビニルシリカート、ジフェニルエーテル、ジフェニルシリカート、ジビニルメ  
 トキシジフェニルエーテル、ジビニルフェニルカルボナート、メトキシカルバゾール、又  
 は2, 4-ジメチル-6-ヒドロキシピリミジン、ビニルメトキシキノリン、ピリダジ  
 ン、ビニルピリダジン、キノリン、ビニルキノリン、ピリジン、ビニルピリジン、インド  
 ール、ビニルインドール、トリエタノールアミン、1, 3-ジメチルブタジエン、ブタジ

10

20

30

40

50



エン、ビニルエチレンカルボナート、ビニルカルボナート、イミダゾール、ビニルイミダゾール、ピペリジン、ビニルピペリジン、ピリミジン、ビニルピリミジン、ピラジン、ビニルピラジン、イソキノリン、ビニルイソキノリン、キノキサリン、ビニルキノキサリン、ビフェニル、1, 2-ジフェニルエーテル、1, 2-ジフェニルエタン、オテルフェニル、N-メチルピロール、ナフタレン、又はそのような化合物の任意の2つ以上の混合物であり得る。

#### 【0026】

一実施形態では、本技術の電解質は、非プロトン性ゲルポリマー担体／溶媒を含む。好適なゲルポリマー担体／溶媒としては、ポリエーテル、ポリエチレンオキシド、ポリイミド、ポリホスファジン、ポリアクリロニトリル、ポリシロキサン、ポリエーテルグラフトポリシロキサン、前述したものの誘導体、前述したもののコポリマー、前述したものの架橋及び網目構造、前述したもののブレンドなどが挙げられ、これに好適なイオン性電解質塩が添加される。他のゲルポリマー担体／溶媒としては、ポリプロピレンオキシド、ポリシロキサン、スルホン化ポリイミド、過フッ素化膜（ナフィオン樹脂）、ジビニルポリエチレングリコール、ポリエチレングリコール-ビス（メチルアクリラート）、ポリエチレングリコール-ビス（メチルメタクリラート）、前述したものの誘導体、前述したもののコポリマー、並びに前述したものの架橋及び網目構造から誘導されるポリマーマトリックスから調製されるものが挙げられる。

#### 【0027】

機能性イオン液体、及び塩含有電解液は、導電性及び有機溶媒への溶解性が高く、電気化学装置用の電解液としての使用に適している。電気化学装置の例は、電気二重層キャパシタ、二次電池、色素増感太陽電池、エレクトロクロミック装置及びコンデンサであり、このリストは限定するものではない。電気化学装置として特に適しているのは、電気二重層キャパシタ及び二次電池、例えばリチウムイオン電池である。

#### 【0028】

さらに別の態様では、カソードと、アノードと、本明細書に記載のイオン液体を含む電解質とを含む電気化学装置が提供される。一実施形態では、電気化学装置はリチウム二次電池である。いくつかの実施形態では、二次電池は、リチウム電池、リチウムイオン電池、リチウム硫黄電池、リチウム空気電池、ナトリウムイオン電池又はマグネシウム電池である。いくつかの実施形態では、電気化学装置は、キャパシタなどの電気化学電池である。いくつかの実施形態では、キャパシタは、非対称キャパシタ又はスーパーキャパシタである。いくつかの実施形態では、電気化学電池は、一次電池である。いくつかの実施形態では、一次電池は、リチウム／ $\text{MnO}_2$ 電池又は $\text{Li}/\text{ポリ}$ （一フッ化炭素）電池である。いくつかの実施形態では、電気化学電池は、太陽電池である。

#### 【0029】

好適なカソードには、これらに限定されないが、リチウム金属酸化物、スピネル、カンラン石、炭素被覆カンラン石、 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Met}_z\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiFeO}_2$ 、 $\text{Li}_{1+x'}\text{Ni}_\alpha\text{Mn}_\beta\text{Co}_\gamma\text{Met}'_\delta\text{O}_{2-z'}\text{F}_{z'}$ 、 $\text{A}_{n'}\text{B}_2(\text{XO}_4)_3$ （NASICON）、酸化バナジウム、過酸化リチウム、硫黄、多硫化物、リチウム一フッ化炭素（ $\text{LiCF}_x$ としても知られる）又はそれらの任意の2つ以上の混合物などが含まれ、ここで、Metは、Al、Mg、Ti、B、Ga、Si、Mn又はCoであり、Met'は、Mg、Zn、Al、Ga、B、Zr又はTiであり、Aは、Li、Ag、Cu、Na、Mn、Fe、Co、Ni、Cu又はZnであり、Bは、Ti、V、Cr、Fe又はZrであり、Xは、P、S、Si、W又はMoであり、 $0 \leq x \leq 0.3$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、 $0 \leq z \leq 0.5$ 、 $0 \leq x' \leq 0.4$ 、 $0 \leq \alpha \leq 1$ 、 $0 \leq \beta \leq 1$ 、 $0 \leq \gamma \leq 1$ 、 $0 \leq \delta \leq 0.4$ 、 $0 \leq z' \leq 0.4$ 、かつ $0 \leq n' \leq 3$ である。いくつかの実施形態によれば、スピネルは、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-z}\text{Met}'_\delta\text{O}_{4-m}\text{X}'_n$ の式を有するスピネルマンガン酸化物であり、式中、Met'は、Al、Mg、Ti、B、Ga、Si、Ni又はCoであり、X'は、S又はFであり

、 $0 \leq x \leq 0.3$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、 $0 \leq z \leq 0.5$ 、 $0 \leq m \leq 0.5$ 、かつ $0 \leq n \leq 0.5$ である。他の実施形態では、カンラン石は、 $\text{Li}_{1+x}\text{Fe}_{1-z}\text{Met}''_y\text{PO}_4$   
 $-\text{mX}'_n$ の式を有し、式中、 $\text{Met}''_$ は、Al、Mg、Ti、B、Ga、Si、Ni  
 、Mn又はCoであり、 $\text{X}'$ は、S又はFであり、 $0 \leq x \leq 0.3$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$   
 、 $0 \leq z \leq 0.5$ 、 $0 \leq m \leq 0.5$ かつ $0 \leq n \leq 0.5$ である。

#### 【0030】

好適なアノードには、リチウム金属、黒鉛材料、無定形炭素、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、スズ  
 合金、ケイ素合金、金属間化合物、又はそのような材料の任意の2つ以上の混合物などが  
 含まれる。好適な黒鉛材料としては、天然黒鉛、人造黒鉛、黒鉛化メソカーボンマイクロ  
 ビーズ(MCMB)及び黒鉛繊維、並びに任意の無定形炭素材料が挙げられる。いくつか  
 の実施形態では、アノード及びカソードは、多孔質セパレータによって互いから分離され  
 る。

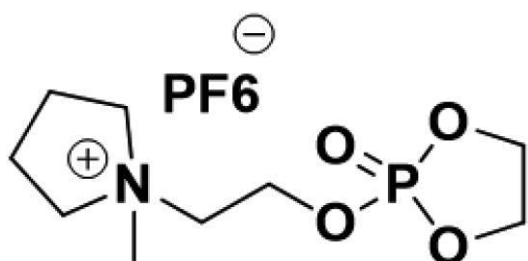
#### 【0031】

リチウム電池用セパレータは、多くの場合、マイクロポラスポリマー膜である。膜を形  
 成するためのポリマーの例としては、ナイロン、セルロース、ニトロセルロース、ポリス  
 ルホン、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリプロピレン、ポリエチレン  
 、ポリブテン、又はそのようなポリマーの任意の2つ以上のコポリマー若しくはブレンド  
 が挙げられる。いくつかの例では、セパレータは、電子ビーム処理されたマイクロポーラ  
 スポリオレフィンセパレータである。電子処理により、セパレータの変形温度を改善す  
 ることができ、したがって、セパレータの高温での性能を向上させることができる。追加的  
 又は代替的に、セパレータはシャットダウンセパレータであってもよい。シャットダウン  
 セパレータは、電気化学電池が最大約 $130^\circ\text{C}$ の温度で動作できるように、約 $130^\circ\text{C}$ を  
 超えるトリガー温度を有し得る。

#### 【0032】

例-Pyr12O-DOP PF6の合成：

#### 【化2】



#### 工程1：

攪拌棒、熱電対、水冷コンデンサ及び窒素導入口を備えた $100\text{ mL}$ の三口丸底フラスコ  
 (RBF)に、 $18\text{ mL}$ のテトラヒドロフラン(THF)中の2-クロロ-1,3,2-  
 ジオキサホスホラン2-オキシドを入れた。フラスコを氷水浴に入れ、フラスコの内部温  
 度を $4^\circ\text{C}$ 未満に保った。次いで、 $5\text{ mL}$ のTHF中のトリエチルアミン(Et<sub>3</sub>N)をフ  
 ラスコに加えた。氷水浴中で攪拌しながら、 $5\text{ mL}$ のTHF中の1-(2-ヒドロキシエ  
 チル)ピロリジンを混合物に添加し、 $20^\circ\text{C}$ までの発熱量を監視した。反応混合物を氷水  
 浴中で30分間攪拌している間に、いくらかの白色固体が形成された。混合物を室温まで  
 ゆっくり加温し、4時間攪拌した。生成された副生成物を濾別し、濾液をロータリーエバ  
 ポレーターで濃縮した。

#### 工程2：四級化

次いで、濾液を $10\text{ mL}$ のジクロロメタン(DCM)を含むRBFに添加した。 $4\text{ mL}$ の  
 DCM中のヨウ化メチルをピペットでこのフラスコに添加した。反応混合物が濁り、淡黄  
 色の油が形成された。混合物を室温で一晩攪拌した。DCM層をデカントし、残りの黄色  
 油をDCMで2回洗浄した。油をロータリーエバポレーターで濃縮した。

油では、以下のプロトンNMR（DMSO、500MHz）ピークが記録された。

【数1】

$H^+$  NMR: (DMSO, 500 MHz)  $\delta$  ppm 4.54(br, 2H), 4.32(br, 2H), 3.82-3.81(m, 2H), 3.61-3.56(m, 4H), 3.10-3.09(m, 3H), 2.13(br, 4H).

工程3：メタセシス

油を10mLの水を含有する100mLのRBFに加え、続いてヘキサフルオロリン酸カリウムの水溶液に加えた。2つの溶液を合わせると、白色の濁った懸濁液が急速に形成され、ボトルの底部に黄色の油塊が堆積した。反応混合物を室温で1.5時間攪拌した。水層をデカントした。粗製油をさらにDCMで2回洗浄し、高真空下で数時間乾燥させた。

残ったものが、Pyrl2O-DOP PF6である。

Pyrl2O-DOP PF6では、以下のプロトン、フッ素及びリンNMR（DMSO、500MHz）ピークが記録された。

【数2】

$H^+$  NMR: (DMSO, 500 MHz)  $\delta$  ppm 4.50(m, 2H), 4.28-4.27(m, 2H), 3.73(br, 2H), 3.56-3.50(m, 4H), 3.06(s, 3H), 2.12(br, 4H).

$F^{19}$  NMR: (DMSO)  $\delta$  ppm -69.38(s), -70.89(s).

$P^{31}$  NMR: (DMSO)  $\delta$  ppm -1.81(s), -133.67(s), -137.18(s), -140.69(s), -147.72(s), -151.24(s), -154.75(s).

以下のFTIRピークも記録された。

FTIR: 3644.70; 1265.18; 1069.14, 1022.90, 986.34; 825.11; 555.23  $cm^{-1}$

【0033】

本明細書では様々な実施形態を詳細に図示及び説明したが、本開示の趣旨から逸脱することなく様々な修正、追加、置換などを行うことができ、したがって、これらは以下の特許請求の範囲に定義される開示の範囲内にあると見なされることは当業者には明らかであろう。

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US 20/23547
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC - C25B 9/00, C08K 5/49, C08K 5/51, C08K 5/52 (2020.01) CPC - H01G 9/2013, C08K 5/49, C08K 5/51, C08K 5/52, C08K 5/5357, H01M 10/0568, H01G 9/022, H01M 10/052, Y02E 60/12, Y02E 60/122  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) See Search History document		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched See Search History document		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) See Search History document		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2010/0118598 A1 (HAWKINS et al.) 13 May 2010 (13.05.2010), para [0008]; Fig 15	1-10
A	US 2006/0210873 A1 (HOLLENKAMP et al.) 21 September 2006 (21.09.2006), para [0008]-[0014]	1-10
A	US 2013/0004862 A1 (MIYOSHI et al.) 03 January 2013 (03.01.2013), para [0019]; Table 1, example 10; para [0170]	1-10
A	US 2014/0272607 A1 (UCHICAGO ARGONNE LLC) 18 September 2014 (18.09.2014), para [0008]	1-10
A	US 2011/0039467 A1 (XU) 17 February 2011 (17.02.2011), entire document	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "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) "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 "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 "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 "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 "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 05 June 2020		Date of mailing of the international search report <b>22 JUN 2020</b>
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-8300		Authorized officer Lee Young Telephone No. PCT Helpdesk: 571-272-4300

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2019)

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<i>H O 1 M 10/0569 (2010.01)</i>	H O 1 G 9/20	1 0 7 B
<i>H O 1 M 10/0567 (2010.01)</i>	H O 1 G 9/20	1 0 7 C
<i>H O 1 G 11/62 (2013.01)</i>	H O 1 M 10/0569	
	H O 1 M 10/0567	
	H O 1 G 11/62	

(81)指定国・地域 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, JO, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 ウー、ユエ  
アメリカ合衆国、ニューヨーク、ロチェスター、イースト スクワイア ドライブ 292、アパートメント 4

(72)発明者 スティール、デイヴィッド  
アメリカ合衆国、ニューヨーク、ウェブスター、アデリーヌ ドライブ 653

(72)発明者 トーレス、ガブリエル  
アメリカ合衆国、ニューヨーク、ロチェスター、イースト アベニュー 1600、アパートメント 1107

(72)発明者 ヴアイディヤ、ルトヴィク  
アメリカ合衆国、ニューヨーク、ロチェスター、グレイストーン レイン 223、アパートメント 24

Fターム(参考) 5E078 AA04 AB02 BA18 BA27 DA03 DA05 DA06 DA13  
5H024 AA03 AA06 AA12 FF11 FF14  
5H029 AJ01 AK01 AK03 AL03 AL06 AL07 AL11 AL12 AM01 AM02  
AM03 AM04 AM06 AM07 AM09 HJ02  
5H032 AA01 AA02 CC17