

(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2020-529425

(P2020-529425A)

(43) 公表日 令和2年10月8日 (2020.10.8)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 7 F 1/02 (2006.01)	C O 7 F 1/02	4 H O 4 8
H O 1 M 10/0568 (2010.01)	H O 1 M 10/0568	5 H O 2 9
H O 1 M 10/0569 (2010.01)	H O 1 M 10/0569	
H O 1 M 10/0567 (2010.01)	H O 1 M 10/0567	
H O 1 M 10/052 (2010.01)	H O 1 M 10/052	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 30 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2020-505495 (P2020-505495)	(71) 出願人	505005522
(86) (22) 出願日	平成30年7月26日 (2018.7.26)		アルケマ フランス
(85) 翻訳文提出日	令和2年3月10日 (2020.3.10)		フランス国 コロンブ、92700 リュ
(86) 国際出願番号	PCT/FR2018/051912		、デスティエンヌ、ドルブ、420
(87) 国際公開番号	W02019/030440	(74) 代理人	110002077
(87) 国際公開日	平成31年2月14日 (2019.2.14)		園田・小林特許業務法人
(31) 優先権主張番号	1757559	(72) 発明者	シュミット、 グレゴリー
(32) 優先日	平成29年8月7日 (2017.8.7)		フランス国 69700 サン タンデオ
(33) 優先権主張国・地域又は機関	フランス (FR)		ル ル シャトー、 アンパッサ カリシ
			ョン 15
		F ターム (参考)	4H048 AA01 AA03 AB91 VA11 VA20
			VA30 VA32 VA50
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム塩混合物と電池電解質としてのその使用

(57) 【要約】

本発明は、・リチウムビス(フルオロスルホニル)イミド；・リチウム2-トリフルオロメチル-4,5-ジシアノイミダゾレート；及び・ヘキサフルオロリン酸リチウムを含有する混合物；並びに前記混合物を含有する電解質組成物、及びそれらの使用に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- リチウムビス（フルオロスルホニル）イミド；
- リチウム 2 - トリフルオロメチル - 4 , 5 - ジシアノイミダゾレート；及び
- ヘキサフルオロリン酸リチウム

を含有する混合物。

【請求項 2】

- 1 m o l % ~ 9 8 m o l % のリチウムビス（フルオロスルホニル）イミド；
- 1 m o l % ~ 9 8 m o l % のリチウム 2 - トリフルオロメチル - 4 , 5 - ジシアノイミダゾレート；及び

- 1 m o l % ~ 9 8 m o l % のヘキサフルオロリン酸リチウム

を含有する、請求項 1 に記載の混合物。

【請求項 3】

- 少なくとも 5 m o l %、好ましくは少なくとも 1 0 m o l %、優先的には少なくとも 1 5 m o l %、更により優先的には少なくとも 2 0 m o l %、有利には少なくとも 2 5 m o l %、更により有利には少なくとも 3 0 m o l % のリチウムビス（フルオロスルホニル）イミド；及び / 又は

- 少なくとも 5 m o l %、好ましくは少なくとも 1 0 m o l %、優先的には少なくとも 1 5 m o l %、更により優先的には少なくとも 2 0 m o l %、有利には少なくとも 2 5 m o l % のリチウム 2 - トリフルオロメチル - 4 , 5 - ジシアノイミダゾレート；及び / 又は

- 少なくとも 1 0 m o l %、優先的には少なくとも 1 5 m o l %、更により優先的には少なくとも 2 0 m o l %、有利には少なくとも 2 5 m o l % のヘキサフルオロリン酸リチウム

を含有する、請求項 1 又は 2 に記載の混合物。

【請求項 4】

リチウムビス（フルオロスルホニル）イミドの含有量が、次のモルパーセント：1 % ~ 9 9 %、1 % ~ 9 5 %、5 % ~ 9 0 %、5 % ~ 8 5 %、5 % ~ 8 0 %、5 % ~ 7 5 %、5 % ~ 7 0 %、5 % ~ 6 5 %、5 % ~ 5 0 %、5 % ~ 4 5 %、1 0 % ~ 9 9 %、1 0 % ~ 9 5 %、1 0 % ~ 9 0 %、1 0 % ~ 8 5 %、1 0 % ~ 8 0 %、1 0 % ~ 7 5 %、1 0 % ~ 7 0 %、1 0 % ~ 6 5 %、1 0 % ~ 6 0 %、1 0 % ~ 5 5 %、1 0 % ~ 5 0 %、1 0 % ~ 4 5 %、1 5 % ~ 9 9 %、1 5 % ~ 9 5 %、1 5 % ~ 9 0 %、1 5 % ~ 8 5 %、1 5 % ~ 8 0 %、1 5 % ~ 7 5 %、1 5 % ~ 7 0 %、1 5 % ~ 6 5 %、1 5 % ~ 6 0 %、1 5 % ~ 5 5 %、1 5 % ~ 5 0 %、1 5 % ~ 4 5 %、2 0 % ~ 9 9 %、2 0 % ~ 9 5 %、2 0 % ~ 9 0 %、2 0 % ~ 8 5 %、2 0 % ~ 8 0 %、2 0 % ~ 7 5 %、2 0 % ~ 7 0 %、2 0 % ~ 6 5 %、2 0 % ~ 6 0 %、2 0 % ~ 5 5 %、2 0 % ~ 5 0 %、2 0 % ~ 4 5 %、2 5 % ~ 9 9 %、2 5 % ~ 9 5 %、2 5 % ~ 9 0 %、2 5 % ~ 8 5 %、2 5 % ~ 8 0 %、2 5 % ~ 7 5 %、2 5 % ~ 7 0 %、2 5 % ~ 6 5 %、2 5 % ~ 6 0 %、2 5 % ~ 5 5 %、2 5 % ~ 5 0 %、2 5 % ~ 4 5 %、3 0 % ~ 9 9 %、3 0 % ~ 9 5 %、3 0 % ~ 9 0 %、3 0 % ~ 8 5 %、3 0 % ~ 8 0 %、3 0 % ~ 7 5 %、3 0 % ~ 7 0 %、3 0 % ~ 6 5 %、3 0 % ~ 6 0 %、3 0 % ~ 5 5 %、3 0 % ~ 5 0 %、3 0 % ~ 4 5 %、3 5 % ~ 9 9 %、3 5 % ~ 9 5 %、3 5 % ~ 9 0 %、3 5 % ~ 8 5 %、3 5 % ~ 8 0 %、3 5 % ~ 7 5 %、3 5 % ~ 7 0 %、3 5 % ~ 6 5 %、3 5 % ~ 6 0 %、3 5 % ~ 5 5 %、3 5 % ~ 5 0 %、4 0 % ~ 9 9 %、4 0 % ~ 9 5 %、4 0 % ~ 9 0 %、4 0 % ~ 8 5 %、4 0 % ~ 8 0 %、4 0 % ~ 7 5 %、4 0 % ~ 7 0 %、4 0 % ~ 6 5 %、4 0 % ~ 6 0 %、4 0 % ~ 5 5 %、又は 4 0 % ~ 5 0 % のうちの一つから選択される、請求項 1 から 3 の何れか一項に記載の混合物。

【請求項 5】

リチウム 2 - トリフルオロメチル - 4 , 5 - ジシアノイミダゾレートの含有量が、次のモルパーセント：1 % ~ 9 9 %、1 % ~ 9 5 %、5 % ~ 9 0 %、5 % ~ 8 5 %、5 % ~ 8 0 %、5 % ~ 7 5 %、5 % ~ 7 0 %、5 % ~ 6 5 %、5 % ~ 5 0 %、5 % ~ 4 5 %、1 0

10

20

30

40

50

% ~ 99 %、10 % ~ 95 %、10 % ~ 90 %、10 % ~ 85 %、10 % ~ 80 %、10 % ~ 75 %、10 % ~ 70 %、10 % ~ 65 %、10 % ~ 60 %、10 % ~ 55 %、10 % ~ 50 %、10 % ~ 45 %、15 % ~ 99 %、15 % ~ 95 %、15 % ~ 90 %、15 % ~ 85 %、15 % ~ 80 %、15 % ~ 75 %、15 % ~ 70 %、15 % ~ 65 %、15 % ~ 60 %、15 % ~ 55 %、15 % ~ 50 %、15 % ~ 45 %、20 % ~ 99 %、20 % ~ 95 %、20 % ~ 90 %、20 % ~ 85 %、20 % ~ 80 %、20 % ~ 75 %、20 % ~ 70 %、20 % ~ 65 %、20 % ~ 60 %、20 % ~ 55 %、20 % ~ 50 %、20 % ~ 45 %、25 % ~ 99 %、25 % ~ 95 %、25 % ~ 90 %、25 % ~ 85 %、25 % ~ 80 %、25 % ~ 75 %、25 % ~ 70 %、25 % ~ 65 %、25 % ~ 60 %、25 % ~ 55 %、25 % ~ 50 %、25 % ~ 45 %、30 % ~ 99 %、30 % ~ 95 %、30 % ~ 90 %、30 % ~ 85 %、30 % ~ 80 %、30 % ~ 75 %、30 % ~ 70 %、30 % ~ 65 %、30 % ~ 60 %、30 % ~ 55 %、30 % ~ 50 %、30 % ~ 45 %、35 % ~ 99 %、35 % ~ 95 %、35 % ~ 90 %、35 % ~ 85 %、35 % ~ 80 %、35 % ~ 75 %、35 % ~ 70 %、35 % ~ 65 %、35 % ~ 60 %、35 % ~ 55 %、35 % ~ 50 %、35 % ~ 45 %、40 % ~ 99 %、40 % ~ 95 %、40 % ~ 90 %、40 % ~ 85 %、40 % ~ 80 %、40 % ~ 75 %、40 % ~ 70 %、40 % ~ 65 %、40 % ~ 60 %、40 % ~ 55 %、又は40 % ~ 50 %のうちの一つから選択される、請求項1から4の何れか一項に記載の混合物。

10

【請求項6】

ヘキサフルオロリン酸リチウムの含有量が、次のモルパーセント：1 % ~ 99 %、1 % ~ 95 %、5 % ~ 90 %、5 % ~ 85 %、5 % ~ 80 %、5 % ~ 75 %、5 % ~ 70 %、5 % ~ 65 %、5 % ~ 50 %、5 % ~ 45 %、10 % ~ 99 %、10 % ~ 95 %、10 % ~ 90 %、10 % ~ 85 %、10 % ~ 80 %、10 % ~ 75 %、10 % ~ 70 %、10 % ~ 65 %、10 % ~ 60 %、10 % ~ 55 %、10 % ~ 50 %、10 % ~ 45 %、15 % ~ 99 %、15 % ~ 95 %、15 % ~ 90 %、15 % ~ 85 %、15 % ~ 80 %、15 % ~ 75 %、15 % ~ 70 %、15 % ~ 65 %、15 % ~ 60 %、15 % ~ 55 %、15 % ~ 50 %、15 % ~ 45 %、20 % ~ 99 %、20 % ~ 95 %、20 % ~ 90 %、20 % ~ 85 %、20 % ~ 80 %、20 % ~ 75 %、20 % ~ 70 %、20 % ~ 65 %、20 % ~ 60 %、20 % ~ 55 %、20 % ~ 50 %、20 % ~ 45 %、25 % ~ 99 %、25 % ~ 95 %、25 % ~ 90 %、25 % ~ 85 %、25 % ~ 80 %、25 % ~ 75 %、25 % ~ 70 %、25 % ~ 65 %、25 % ~ 60 %、25 % ~ 55 %、25 % ~ 50 %、25 % ~ 45 %、30 % ~ 99 %、30 % ~ 95 %、30 % ~ 90 %、30 % ~ 85 %、30 % ~ 80 %、30 % ~ 75 %、30 % ~ 70 %、30 % ~ 65 %、30 % ~ 60 %、30 % ~ 55 %、30 % ~ 50 %、30 % ~ 45 %、35 % ~ 99 %、35 % ~ 95 %、35 % ~ 90 %、35 % ~ 85 %、35 % ~ 80 %、35 % ~ 75 %、35 % ~ 70 %、35 % ~ 65 %、35 % ~ 60 %、35 % ~ 55 %、35 % ~ 50 %、40 % ~ 99 %、40 % ~ 95 %、40 % ~ 90 %、40 % ~ 85 %、40 % ~ 80 %、40 % ~ 75 %、40 % ~ 70 %、40 % ~ 65 %、40 % ~ 60 %、40 % ~ 55 %、又は40 % ~ 50 %のうちの一つから選択される、請求項1から5の何れか一項に記載の混合物。

20

30

【請求項7】

i)
 - 5 mol % ~ 90 mol % のリチウムビス(フルオロスルホニル)イミド；
 - 5 mol % ~ 90 mol % のリチウム2 - トリフルオロメチル - 4 , 5 - ジシアノイミダゾレート；及び
 - 5 mol % ~ 90 mol % のヘキサフルオロリン酸リチウム；
 又は
 ii)
 - 20 mol % ~ 90 mol % のリチウムビス(フルオロスルホニル)イミド；
 - 5 mol % ~ 60 mol % のリチウム2 - トリフルオロメチル - 4 , 5 - ジシアノイミダゾレート；及び

40

50

- 5 mol % ~ 60 mol % のヘキサフルオロリン酸リチウム ;
 - 又は
 - iii)
 - 30 mol % ~ 70 mol % のリチウムビス (フルオロスルホニル) イミド ;
 - 10 mol % ~ 50 mol % のリチウム 2 - トリフルオロメチル - 4 , 5 - ジシアノイミダゾレート ; 及び
 - 10 mol % ~ 50 mol % のヘキサフルオロリン酸リチウム ;
 - 又は
 - iv)
 - 35 mol % ~ 60 mol % のリチウムビス (フルオロスルホニル) イミド ; 10
 - 15 mol % ~ 50 mol % のリチウム 2 - トリフルオロメチル - 4 , 5 - ジシアノイミダゾレート ; 及び
 - 15 mol % ~ 50 mol % のヘキサフルオロリン酸リチウム ;
 - 又は
 - v)
 - 35 mol % ~ 50 mol % のリチウムビス (フルオロスルホニル) イミド ;
 - 20 mol % ~ 40 mol % のリチウム 2 - トリフルオロメチル - 4 , 5 - ジシアノイミダゾレート ; 及び
 - 20 mol % ~ 40 mol % のヘキサフルオロリン酸リチウム ;
 - 又は 20
 - vi)
 - 35 mol % ~ 45 mol % のリチウムビス (フルオロスルホニル) イミド ;
 - 25 mol % ~ 35 mol % のリチウム 2 - トリフルオロメチル - 4 , 5 - ジシアノイミダゾレート ; 及び
 - 25 mol % ~ 35 mol % のヘキサフルオロリン酸リチウム ;
 - 又は
 - vii)
 - 40 mol % のリチウムビス (フルオロスルホニル) イミド ;
 - 30 mol % のリチウム 2 - トリフルオロメチル - 4 , 5 - ジシアノイミダゾレート ; 及び 30
 - 30 mol % のヘキサフルオロリン酸リチウム ;
 - 又は
 - viii)
 - 50 mol % のリチウムビス (フルオロスルホニル) イミド ;
 - 20 mol % のリチウム 2 - トリフルオロメチル - 4 , 5 - ジシアノイミダゾレート ; 及び
 - 30 mol % のヘキサフルオロリン酸リチウム
- を含有する、請求項 1 から 6 の何れか一項に記載の混合物。
- 【請求項 8】
- リチウムビス (フルオロスルホニル) イミド / ヘキサフルオロリン酸リチウムのモル比が、1 / 1 ~ 10 / 1、好ましくは 1 / 1 ~ 5 / 1、優先的には 1 / 1 ~ 2 / 1 であり、リチウムビス (フルオロスルホニル) イミド / ヘキサフルオロリン酸リチウムのモル比が特に 4 / 3 又は 5 / 3 である、請求項 1 から 7 の何れか一項に記載の混合物。 40
- 【請求項 9】
- 請求項 1 から 8 の何れか一項に記載のリチウム塩の混合物、少なくとも一種の溶媒及び場合によっては少なくとも一種の電解添加剤を含有する、電解質組成物。
- 【請求項 10】
- リチウムビス (フルオロスルホニル) イミド、ヘキサフルオロリン酸リチウム及びリチウム 2 - トリフルオロメチル - 4 , 5 - ジシアノイミダゾレート塩が、組成物中に存在する全ての塩の 100 % を占める、請求項 9 に記載の組成物。 50

【請求項 11】

混合物のモル濃度が、 5 mol/l 以下、有利には 4 mol/l 以下、好ましくは 2 mol/l 以下、優先的には 1.5 mol/l 以下、特に 1.1 mol/l 以下、例えば 1 mol/l 以下である、請求項 9 と請求項 10 の何れか一項に記載の組成物。

【請求項 12】

- 少なくとも 0.05 mol/l 、好ましくは少なくとも 0.1 mol/l 、優先的には少なくとも 0.15 、更により優先的には少なくとも 0.2 mol/l 、有利には少なくとも 0.25 mol/l 、更により有利には少なくとも 0.3 mol/l のリチウムビス(フルオロスルホニル)イミド；及び/又は

- 少なくとも 0.05 mol/l 、好ましくは少なくとも 0.1 mol/l 、優先的には少なくとも 0.15 、更により優先的には少なくとも 0.2 mol/l 、有利には少なくとも 0.25 mol/l 、更により有利には少なくとも 0.3 mol/l のリチウム 2-トリフルオロメチル-4,5-ジシアノイミダゾレート；及び/又は

- 少なくとも 0.05 mol/l 、好ましくは少なくとも 0.1 mol/l 、優先的には少なくとも 0.15 、更により優先的には少なくとも 0.2 mol/l 、有利には少なくとも 0.25 mol/l 、更により有利には少なくとも 0.3 mol/l のヘキサフルオロリン酸リチウム

を含有する、請求項 9 から 11 の何れか一項に記載の組成物。

【請求項 13】

i)

- $0.05 \sim 0.90\text{ mol/l}$ のリチウムビス(フルオロスルホニル)イミド；

- $0.05 \sim 0.90\text{ mol/l}$ のリチウム 2-トリフルオロメチル-4,5-ジシアノイミダゾレート；及び

- $0.05 \sim 0.90\text{ mol/l}$ のヘキサフルオロリン酸リチウム；

又は

ii)

- $0.2 \sim 0.90\text{ mol/l}$ のリチウムビス(フルオロスルホニル)イミド；

- $0.05 \sim 0.60\text{ mol/l}$ のリチウム 2-トリフルオロメチル-4,5-ジシアノイミダゾレート；及び

- $0.05 \sim 0.60\text{ mol/l}$ のヘキサフルオロリン酸リチウム

又は

iii)

- $0.3 \sim 0.70\text{ mol/l}$ のリチウムビス(フルオロスルホニル)イミド；

- $0.1 \sim 0.50\text{ mol/l}$ のリチウム 2-トリフルオロメチル-4,5-ジシアノイミダゾレート；及び

- $0.1 \sim 0.50\text{ mol/l}$ のヘキサフルオロリン酸リチウム

又は

iv)

- $0.35 \sim 0.60\text{ mol/l}$ のリチウムビス(フルオロスルホニル)イミド；

- $0.15 \sim 0.50\text{ mol/l}$ のリチウム 2-トリフルオロメチル-4,5-ジシアノイミダゾレート；及び

- $0.15 \sim 0.50\text{ mol/l}$ のヘキサフルオロリン酸リチウム

又は

v)

- $0.35 \sim 0.50\text{ mol/l}$ のリチウムビス(フルオロスルホニル)イミド；

- $0.20 \sim 0.40\text{ mol/l}$ のリチウム 2-トリフルオロメチル-4,5-ジシアノイミダゾレート；及び

- $0.20 \sim 0.40\text{ mol/l}$ のヘキサフルオロリン酸リチウム

又は

vi)

10

20

30

40

50

- 0.35 ~ 0.45 mol / l のリチウムビス (フルオロスルホニル) イミド ;
- 0.25 ~ 0.35 mol / l のリチウム 2 - トリフルオロメチル - 4 , 5 - ジシアノイミダゾレート ; 及び
- 0.25 ~ 0.35 mol / l のヘキサフルオロリン酸リチウム

又は

v i i)

- 0.40 mol / l のリチウムビス (フルオロスルホニル) イミド ;
- 0.30 mol / l のリチウム 2 - トリフルオロメチル - 4 , 5 - ジシアノイミダゾレート ; 及び
- 0.30 mol / l のヘキサフルオロリン酸リチウム

又は

v i i i)

- 0.50 mol / l のリチウムビス (フルオロスルホニル) イミド ;
- 0.20 mol / l のリチウム 2 - トリフルオロメチル - 4 , 5 - ジシアノイミダゾレート ; 及び
- 0.30 mol / l のヘキサフルオロリン酸リチウム

を含有する、請求項 9 から 12 の何れか一項に記載の組成物。

【請求項 14】

溶媒が、エーテル、カーボネート、エステル、ケトン、部分的に水素化された炭化水素、ニトリル、アミド、アルコール、スルホキシド、スルホラン、ニトロメタン、1, 3 - ジメチル - 2 - イミダゾリジノン、1, 3 - ジメチル - 3, 4, 5, 6 - テトラヒドロ - 2 (1H) - ピリミジノン、3 - メチル - 2 - オキサゾリジノン及びそれらの混合物からなる群から選択される、請求項 9 から 13 の何れか一項に記載の組成物。

【請求項 15】

溶媒が、カーボネート及びそれらの混合物、例えば次の混合物：

- 重量比 1 / 1 / 1 のエチレンカーボネート / プロピレンカーボネート / ジメチルカーボネート ;
- 重量比 1 / 1 / 1 のエチレンカーボネート / プロピレンカーボネート / ジエチルカーボネート ;
- 重量比 1 / 1 / 1 のエチレンカーボネート / プロピレンカーボネート / エチルメチルカーボネート ;
- 重量比 1 / 1 のエチレンカーボネート / ジメチルカーボネート ;
- 重量比 1 / 1 のエチレンカーボネート / ジエチルカーボネート ;
- 重量比 1 / 1 のエチレンカーボネート / エチルメチルカーボネート ;
- 体積比 3 / 7 のある重量比のエチレンカーボネート / ジメチルカーボネート ;
- 体積比 3 / 7 のエチレンカーボネート / ジエチルカーボネート ;
- 体積比 3 / 7 のエチレンカーボネート / エチルメチルカーボネート

から選択され、溶媒は好ましくは体積比 3 / 7 のエチレンカーボネート / エチルメチルカーボネートである、請求項 9 から 14 の何れか一項に記載の組成物。

【請求項 16】

電解添加剤が、フルオロエチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、4 - ビニル - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オン、ピリダジン、ビニルピリダジン、キノリン、ビニルキノリン、ブタジエン、セバコニトリル、LiB (C₂O₄)₂、硝酸リチウム、アルキルジスルフィド、フルオロトルエン、1, 4 - ジメトキシテトラフルオロトルエン、t - ブチルフェノール、ジ - t - ブチルフェノール、トリス (ペンタフルオロフェニル) ボラン、オキシム、脂肪族エポキシド、ハロゲン化ビフェニル、メタクリル酸、アリルエチルカーボネート、酢酸ビニル、アジピン酸ジビニル、アクリロニトリル、2 - ビニルピリジン、無水マレイン酸、ケイ皮酸メチル、ホスホネート、ビニルを含むシラン化合物、2 - シアノフラン及びそれらの混合物からなる群から選択され、電解添加剤は好ましくはフルオロエチレンカーボネートである、請求項 9 から 15 の何れか一項に記載の組成物。

【請求項 17】

次の組成物：

- i) 0.40 mol/l のリチウムビス(フルオロスルホニル)イミド、0.30 mol/l のリチウム 2 - トリフルオロメチル - 4, 5 - ジシアノイミダゾレート、及び 0.30 mol/l の LiPF_6 、特に 2 重量% 以下の含有量の、電解添加剤としてのフルオロエチレンカーボネート、溶媒としての体積比 3 / 7 のエチレンカーボネート / エチルメチルカーボネートの混合物；

- ii) 0.50 mol/l のリチウムビス(フルオロスルホニル)イミド、0.20 mol/l のリチウム 2 - トリフルオロメチル - 4, 5 - ジシアノイミダゾレート、及び 0.30 mol/l の LiPF_6 、特に 2 重量% 以下の含有量の、電解添加剤としてのフルオロエチレンカーボネート、溶媒としての体積比 3 / 7 のエチレンカーボネート / エチルメチルカーボネートの混合物；

- iii) 0.45 mol/l のリチウムビス(フルオロスルホニル)イミド、0.20 mol/l のリチウム 2 - トリフルオロメチル - 4, 5 - ジシアノイミダゾレート、及び 0.35 mol/l の LiPF_6 、特に 2 重量% 以下の含有量の、電解添加剤としてのフルオロエチレンカーボネート、溶媒としての体積比 3 / 7 のエチレンカーボネート / エチルメチルカーボネートの混合物；

- iii) 0.50 mol/l のリチウムビス(フルオロスルホニル)イミド、0.10 mol/l のリチウム 2 - トリフルオロメチル - 4, 5 - ジシアノイミダゾレート、及び 0.40 mol/l の LiPF_6 、特に 2 重量% 以下の含有量の、電解添加剤としてのフルオロエチレンカーボネート、溶媒としての体積比 3 / 7 のエチレンカーボネート / エチルメチルカーボネートの混合物

のうちの一つから選択される、請求項 9 から 16 の何れか一項に記載の組成物。

【請求項 18】

特に - 30 ~ 65、優先的には - 25 ~ 60 の温度範囲、好ましくは 25 以上の温度、好ましくは 25 ~ 65、有利には 40 ~ 60 での、リチウムイオン電池における、請求項 1 から 8 の何れか一項に記載の混合物、又は請求項 9 から 17 の何れか一項に記載の電解質組成物の使用。

【請求項 19】

負極、正極、及び負極と正極の間に介在させた請求項 9 から 17 の何れか一項に記載の電解質組成物、又は請求項 1 から 8 の何れか一項に記載の混合物を含む電気化学セル。

【請求項 20】

請求項 19 に記載の少なくとも一つの電気化学セルを含む電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本特許出願は、リチウム塩の混合物と電池電解質としてのその使用に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン電池又はリチウム硫黄電池は、少なくとも負極(アノード)、正極(カソード)、セパレーター及び電解質を含む。電解質は、一般に、粘度と誘電率の間の良好な妥協点を得るために、一般に有機カーボネートの混合物である溶媒に溶解したリチウム塩で構成される。その後、電解質塩の安定性を向上させるために、添加剤を加えることができる。

【0003】

最も広く使用されている塩には、 LiPF_6 (ヘキサフルオロリン酸リチウム) が含まれ、これは、必要とされる品質の幾つかを備えているが、水との反応により分解してフッ化水素酸(HF)を形成するという欠点を示す。形成されたHFは、カソード材料の溶解をもたらす可能性がある。従って、 LiPF_6 と残留水との反応が電池の寿命に影響を及ぼし、特に自家用車でのリチウムイオン電池の使用において、安全上の問題を引き起こす

可能性がある。

【 0 0 0 4 】

従って、 LiTFSI （リチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド）及び LiFSI （リチウムビス（フルオロスルホニル）イミド）などの他の塩が開発されている。

【 0 0 0 5 】

電池の分野では、耐用年数、及び／又は電気化学的安定性、及び／又はサイクル安定性などの電池の性能品質、及び／又は電池の不可逆容量の低下、及び／又は特に例えば約 - 25 から約 60 などの広い温度範囲にわたる、電力性能品質を改善することを可能にする新規な塩の開発に対する継続的な必要性が存在する。

10

【 発 明 の 説 明 】

【 0 0 0 6 】

[混 合 物]

本特許出願は、

- リチウムビス（フルオロスルホニル）イミド（ LiFSI ）；
- リチウム 2 - トリフルオロメチル - 4 , 5 - ジシアノイミダゾレート（ LiTDI ）；及び
- ヘキサフルオロリン酸リチウム（ LiPF_6 ）

を含有する（好ましくは本質的にこれらからなり、優先的にこれらからなる）混合物に関する。

20

【 0 0 0 7 】

一実施態様によれば、混合物は、

- 1 mol % ~ 98 mol % のリチウムビス（フルオロスルホニル）イミド（ LiFSI ）；
- 1 mol % ~ 98 mol % のリチウム 2 - トリフルオロメチル - 4 , 5 - ジシアノイミダゾレート（ LiTDI ）；及び
- 1 mol % ~ 98 mol % のヘキサフルオロリン酸リチウム（ LiPF_6 ）

を含有する（好ましくは本質的にこれらからなり、優先的にこれらからなる）。

【 0 0 0 8 】

本発明によれば、モルパーセントは、混合物中に存在する化合物の総モル数に対するものである。

30

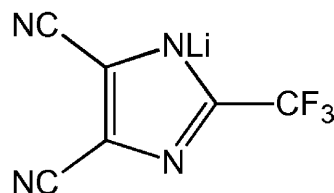
本発明の文脈において、「リチウムビス（フルオロスルホニル）イミド塩」、「リチウムビス（スルホニル）イミド」、「 LiFSI 」、「 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 」、「リチウムビス（スルホニル）イミド」及び「リチウムビス（フルオロスルホニル）イミド」は同等に使用される。

本発明の文脈において、「混合物の化合物の総モル数」は、混合物中に存在する各化合物のモル数の合計に対応する。

【 0 0 0 9 】

LiTDI という名前で知られるリチウム 2 - トリフルオロメチル - 4 , 5 - ジシアノイミダゾレートは、次の構造を有する。

40



混合物中には不純物が、前記混合物の全重量に対して、例えば 3000 ppm 未満、好ましくは 1000 ppm 未満、特に 500 ppm 未満の割合で存在しうる。

本発明の文脈において、「ppm」又は「百万分の一」という用語は、重量 ppm を意味すると理解される。

50

不純物は、各 LiFSI 、 LiTDI 又は LiPF_6 塩中に、各塩の全重量に対して、例えば 3000 ppm 未満、好ましくは 1000 ppm 未満、特に 500 ppm 未満、例えば 300 ppm 未満の割合で存在しうる。

【0010】

典型的には、 LiFSI は、例えば、国際公開第 2015/158979 号、国際公開第 2011/065502 号又は他に国際公開第 2011/149095 号に記載されている方法など、任意の既知の方法に従って得ることができる。

典型的には、 LiTDI は、例えば、国際公開第 2013/072591 号又は国際公開第 2010/023413 号に記載されている方法など、任意の既知の方法に従って得ることができる。

典型的には、 LiPF_6 は、例えば、米国特許第 3607020 号、米国特許第 3907977 号、又は他に特開昭 60-251109 号に記載されている方法など、任意の既知の方法に従って得ることができる。

【0011】

一実施態様によれば、本発明に係る混合物は、

- 少なくとも 5 mol %、好ましくは少なくとも 10 mol %、優先的には少なくとも 15 mol %、更により優先的には少なくとも 20 mol %、有利には少なくとも 25 mol %、更により有利には少なくとも 30 mol % の LiFSI ；及び / 又は
- 少なくとも 5 mol %、好ましくは少なくとも 10 mol %、優先的には少なくとも 15 mol %、更により優先的には少なくとも 20 mol %、有利には少なくとも 25 mol % の LiTDI ；及び / 又は
- 少なくとも 10 mol %、優先的には少なくとも 15 mol %、更により優先的には少なくとも 20 mol %、有利には少なくとも 25 mol % の LiPF_6 を含有する。

【0012】

一実施態様によれば、本発明に係る混合物中の LiFSI の含有量は、次のモルパーセントのうちの一つから選択される：1% ~ 99%、1% ~ 95%、5% ~ 90%、5% ~ 85%、5% ~ 80%、5% ~ 75%、5% ~ 70%、5% ~ 65%、5% ~ 50%、5% ~ 45%、10% ~ 99%、10% ~ 95%、10% ~ 90%、10% ~ 85%、10% ~ 80%、10% ~ 75%、10% ~ 70%、10% ~ 65%、10% ~ 60%、10% ~ 55%、10% ~ 50%、10% ~ 45%、15% ~ 99%、15% ~ 95%、15% ~ 90%、15% ~ 85%、15% ~ 80%、15% ~ 75%、15% ~ 70%、15% ~ 65%、15% ~ 60%、15% ~ 55%、15% ~ 50%、15% ~ 45%、20% ~ 99%、20% ~ 95%、20% ~ 90%、20% ~ 85%、20% ~ 80%、20% ~ 75%、20% ~ 70%、20% ~ 65%、20% ~ 60%、20% ~ 55%、20% ~ 50%、20% ~ 45%、25% ~ 99%、25% ~ 95%、25% ~ 90%、25% ~ 85%、25% ~ 80%、25% ~ 75%、25% ~ 70%、25% ~ 65%、25% ~ 60%、25% ~ 55%、25% ~ 50%、25% ~ 45%、30% ~ 99%、30% ~ 95%、30% ~ 90%、30% ~ 85%、30% ~ 80%、30% ~ 75%、30% ~ 70%、30% ~ 65%、30% ~ 60%、30% ~ 55%、30% ~ 50%、30% ~ 45%、35% ~ 99%、35% ~ 95%、35% ~ 90%、35% ~ 85%、35% ~ 80%、35% ~ 75%、35% ~ 70%、35% ~ 65%、35% ~ 60%、35% ~ 55%、35% ~ 50%、40% ~ 99%、40% ~ 95%、40% ~ 90%、40% ~ 85%、40% ~ 80%、40% ~ 75%、40% ~ 70%、40% ~ 65%、40% ~ 60%、40% ~ 55%、又は 40% ~ 50%。

【0013】

一実施態様によれば、本発明に係る混合物中の LiTDI の含有量は、次のモルパーセントのうちの一つから選択される：1% ~ 99%、1% ~ 95%、5% ~ 90%、5% ~ 85%、5% ~ 80%、5% ~ 75%、5% ~ 70%、5% ~ 65%、5% ~ 50%、5% ~ 45%、10% ~ 99%、10% ~ 95%、10% ~ 90%、10% ~ 85%、10

10

20

30

40

50

% ~ 80 %、10 % ~ 75 %、10 % ~ 70 %、10 % ~ 65 %、10 % ~ 60 %、10 % ~ 55 %、10 % ~ 50 %、10 % ~ 45 %、15 % ~ 99 %、15 % ~ 95 %、15 % ~ 90 %、15 % ~ 85 %、15 % ~ 80 %、15 % ~ 75 %、15 % ~ 70 %、15 % ~ 65 %、15 % ~ 60 %、15 % ~ 55 %、15 % ~ 50 %、15 % ~ 45 %、20 % ~ 99 %、20 % ~ 95 %、20 % ~ 90 %、20 % ~ 85 %、20 % ~ 80 %、20 % ~ 75 %、20 % ~ 70 %、20 % ~ 65 %、20 % ~ 60 %、20 % ~ 55 %、20 % ~ 50 %、20 % ~ 45 %、25 % ~ 99 %、25 % ~ 95 %、25 % ~ 90 %、25 % ~ 85 %、25 % ~ 80 %、25 % ~ 75 %、25 % ~ 70 %、25 % ~ 65 %、25 % ~ 60 %、25 % ~ 55 %、25 % ~ 50 %、25 % ~ 45 %、30 % ~ 99 %、30 % ~ 95 %、30 % ~ 90 %、30 % ~ 85 %、30 % ~ 80 %、30 % ~ 75 %、30 % ~ 70 %、30 % ~ 65 %、30 % ~ 60 %、30 % ~ 55 %、30 % ~ 50 %、30 % ~ 45 %、35 % ~ 99 %、35 % ~ 95 %、35 % ~ 90 %、35 % ~ 85 %、35 % ~ 80 %、35 % ~ 75 %、35 % ~ 70 %、35 % ~ 65 %、35 % ~ 60 %、35 % ~ 55 %、35 % ~ 50 %、40 % ~ 99 %、40 % ~ 95 %、40 % ~ 90 %、40 % ~ 85 %、40 % ~ 80 %、40 % ~ 75 %、40 % ~ 70 %、40 % ~ 65 %、40 % ~ 60 %、40 % ~ 55 %、又は40 % ~ 50 %。

【0014】

一実施態様によれば、本発明に係る混合物中のLiPF₆の含有量は、次のモルパーセントのうちの一つから選択される：1 % ~ 99 %、1 % ~ 95 %、5 % ~ 90 %、5 % ~ 85 %、5 % ~ 80 %、5 % ~ 75 %、5 % ~ 70 %、5 % ~ 65 %、5 % ~ 60 %、5 % ~ 55 %、5 % ~ 50 %、5 % ~ 45 %、10 % ~ 99 %、10 % ~ 95 %、10 % ~ 90 %、10 % ~ 85 %、10 % ~ 80 %、10 % ~ 75 %、10 % ~ 70 %、10 % ~ 65 %、10 % ~ 60 %、10 % ~ 55 %、10 % ~ 50 %、10 % ~ 45 %、15 % ~ 99 %、15 % ~ 95 %、15 % ~ 90 %、15 % ~ 85 %、15 % ~ 80 %、15 % ~ 75 %、15 % ~ 70 %、15 % ~ 65 %、15 % ~ 60 %、15 % ~ 55 %、15 % ~ 50 %、15 % ~ 45 %、20 % ~ 99 %、20 % ~ 95 %、20 % ~ 90 %、20 % ~ 85 %、20 % ~ 80 %、20 % ~ 75 %、20 % ~ 70 %、20 % ~ 65 %、20 % ~ 60 %、20 % ~ 55 %、20 % ~ 50 %、20 % ~ 45 %、25 % ~ 99 %、25 % ~ 95 %、25 % ~ 90 %、25 % ~ 85 %、25 % ~ 80 %、25 % ~ 75 %、25 % ~ 70 %、25 % ~ 65 %、25 % ~ 60 %、25 % ~ 55 %、25 % ~ 50 %、25 % ~ 45 %、30 % ~ 99 %、30 % ~ 95 %、30 % ~ 90 %、30 % ~ 85 %、30 % ~ 80 %、30 % ~ 75 %、30 % ~ 70 %、30 % ~ 65 %、30 % ~ 60 %、30 % ~ 55 %、30 % ~ 50 %、30 % ~ 45 %、35 % ~ 99 %、35 % ~ 95 %、35 % ~ 90 %、35 % ~ 85 %、35 % ~ 80 %、35 % ~ 75 %、35 % ~ 70 %、35 % ~ 65 %、35 % ~ 60 %、35 % ~ 55 %、35 % ~ 50 %、40 % ~ 99 %、40 % ~ 95 %、40 % ~ 90 %、40 % ~ 85 %、40 % ~ 80 %、40 % ~ 75 %、40 % ~ 70 %、40 % ~ 65 %、40 % ~ 60 %、40 % ~ 55 %、又は40 % ~ 50 %。

【0015】

一実施態様によれば、上記混合物は

- 5 mol % ~ 90 mol %のLiFSI；
- 5 mol % ~ 90 mol %のLiTDI；及び
- 5 mol % ~ 90 mol %のLiPF₆

を含有する（好ましくは本質的にこれらからなり、優先的にこれらからなる）。

【0016】

一実施態様によれば、上記混合物は

- 20 mol % ~ 90 mol %のLiFSI；
- 5 mol % ~ 60 mol %のLiTDI；及び
- 5 mol % ~ 60 mol %のLiPF₆

を含有する（好ましくは本質的にこれらからなり、優先的にこれらからなる）。

【0017】

10

20

30

40

50

一実施態様によれば、上記混合物は

- 30 mol % ~ 70 mol % の LiFSI ;
- 10 mol % ~ 50 mol % の LiTDI ; 及び
- 10 mol % ~ 50 mol % の LiPF_6

を含有する（好ましくは本質的にこれらからなり、優先的にこれらからなる）。

【0018】

一実施態様によれば、上記混合物は

- 35 mol % ~ 60 mol % の LiFSI ;
- 15 mol % ~ 50 mol % の LiTDI ; 及び
- 15 mol % ~ 50 mol % の LiPF_6

を含有する（好ましくは本質的にこれらからなり、優先的にこれらからなる）。

10

【0019】

一実施態様によれば、上記混合物は

- 35 mol % ~ 50 mol % の LiFSI ;
- 20 mol % ~ 40 mol % の LiTDI ; 及び
- 20 mol % ~ 40 mol % の LiPF_6

を含有する（好ましくは本質的にこれらからなり、優先的にこれらからなる）。

【0020】

一実施態様によれば、上記混合物は

- 35 mol % ~ 45 mol % の LiFSI ;
- 25 mol % ~ 35 mol % の LiTDI ; 及び
- 25 mol % ~ 35 mol % の LiPF_6

を含有する（好ましくは本質的にこれらからなり、優先的にこれらからなる）。

20

【0021】

一実施態様によれば、上記混合物は

- 40 mol % の LiFSI ;
- 30 mol % の LiTDI ; 及び
- 30 mol % の LiPF_6

を含有する（好ましくは本質的にこれらからなり、優先的にこれらからなる）。

【0022】

好ましくは、上記混合物は

- 50 mol % の LiFSI ;
- 20 mol % の LiTDI ; 及び
- 30 mol % の LiPF_6

を含有する（好ましくは本質的にこれらからなり、優先的にこれらからなる）。

30

【0023】

一実施態様によれば、本発明に係る混合物において、 LiFSI の含有量は LiTDI の含有量以上であり、及び / 又は LiPF_6 の含有量は LiTDI 以上である。

【0024】

一実施態様によれば、 $\text{LiFSI} / \text{LiTDI} / \text{LiPF}_6$ のモル比は、次の通りである：

40

- $1 / 1 / 1 \sim 10 / 1 / 1$ 、好ましくは $1 / 1 / 1 \sim 5 / 1 / 1$ 、優先的には $1 / 1 / 1 \sim 2 / 1 / 1$ 。特に、 $\text{LiFSI} / \text{LiTDI} / \text{LiPF}_6$ のモル比は $4 / 3 / 3$ である；

- $1 / 1 / 1 \sim 1 / 10 / 1$ 、好ましくは $1 / 1 / 1 \sim 1 / 5 / 1$ 、優先的には $1 / 1 / 1 \sim 1 / 2 / 1$ ；

- $1 / 1 / 1 \sim 1 / 1 / 10$ 、好ましくは $1 / 1 / 1 \sim 1 / 1 / 5$ 、優先的には $1 / 1 / 1 \sim 1 / 1 / 2$ ；

- $5 / 1 / 3 \sim 5 / 4 / 3$ 、好ましくは $5 / 1 / 3 \sim 5 / 2 / 3$ 、優先的には $\text{LiFSI} / \text{LiTDI} / \text{LiPF}_6$ のモル比は $5 / 2 / 3$ である。

50

【0025】

一実施態様によれば、上記混合物中の $\text{LiFSI} / \text{LiPF}_6$ のモル比は、1～10、好ましくは1～5、優先的に1～2である。好ましくは、混合物中の $\text{LiFSI} / \text{LiPF}_6$ のモル比は4/3又は5/3である。

【0026】

本特許出願はまた、特に-30～65、優先的には-25～60、好ましくは25以上、好ましくは25～65、有利には40～60の温度範囲での、電池、例えばリチウムイオン電池における、上で定義された混合物の使用に関する。例えば、携帯電話、カメラ、タブレット又はラップトップコンピューターなどのモバイルデバイス、電気自動車、又は再生可能エネルギーストレージにおいて使用される。

10

【0027】

[電解質組成物]

本発明はまた、上で定義されたりチウム塩、少なくとも一種の溶媒及び場合によっては少なくとも一種の電解添加剤の混合物を含有する、特に Li イオン電池のための、電解質組成物に関する。

【0028】

好ましくは、電解質組成物は、上記混合物のもの以外のアルカリ金属又はアルカリ土類金属塩を含有しない。

好ましくは、電解質組成物は、 LiFSI 、 LiPF_6 及び LiTDI 以外のリチウム塩を含有しない。特に、電解質組成物は LiTFSI を含有しない。

20

好ましくは、 LiFSI 、 LiPF_6 及び LiTDI 塩は、組成物中に存在する全ての塩の100%を占める。

【0029】

本発明の文脈において、「電解質組成物」、「電解質」及び「電解組成物」は互換的に使用される。

【0030】

好ましい実施態様によれば、電解質組成物は、組成物の全重量に対して、1重量%～99重量%、好ましくは5%～99%、有利には20%～95%の上記混合物を含有する。

好ましい実施態様によれば、電解質組成物は、組成物の全重量に対して、1重量%～99重量%、好ましくは5%～99%、有利には20%～95%の溶媒を含有する。

30

【0031】

一実施態様によれば、電解質組成物中の上記混合物のモル濃度は、 5 mol/l 以下、有利には 4 mol/l 以下、好ましくは 2 mol/l 以下、優先的には 1.5 mol/l 以下、特に 1.1 mol/l 以下、例えば 1 mol/l 以下である。

【0032】

好ましい実施態様によれば、電解質組成物中の LiFSI 、 LiTDI 及び LiPF_6 のモル濃度は、

$[\text{LiFSI}] + [\text{LiTDI}] + [\text{LiPF}_6] \leq 5\text{ mol/l}$ 、好ましくは 2 mol/l 、優先的には 1.5 mol/l 、更により優先的には 1.1 mol/l 、例えば 1 mol/l であるようなものである。

40

【0033】

一実施態様によれば、上記電解質組成物は、

- $0.01 \sim 0.98\text{ mol/l}$ の LiFSI ；
- $0.01 \sim 0.98\text{ mol/l}$ の LiTDI ；及び
- $0.01 \sim 0.98\text{ mol/l}$ の LiPF_6

を含有する。

【0034】

一実施態様によれば、本発明に係る電解質組成物は、

- 少なくとも 0.05 mol/l 、好ましくは少なくとも 0.1 mol/l 、優先的には少なくとも 0.15 、更により優先的には少なくとも 0.2 mol/l 、有利には少

50

なくとも 0.25 mol/l 、更により有利には少なくとも 0.3 mol/l の LiFSI ；及び／又は

- 少なくとも 0.05 mol/l 、好ましくは少なくとも 0.1 mol/l 、優先的には少なくとも 0.15 、更により優先的には少なくとも 0.2 mol/l 、有利には少なくとも 0.25 mol/l 、更により有利には少なくとも 0.3 mol/l の LiTDI ；及び／又は

- 少なくとも 0.05 mol/l 、好ましくは少なくとも 0.1 mol/l 、優先的には少なくとも 0.15 、更により優先的には少なくとも 0.2 mol/l 、有利には少なくとも 0.25 mol/l 、更により有利には少なくとも 0.3 mol/l の LiPF

⁶
を含有する。

【0035】

一実施態様によれば、電解質組成物中の LiFSI のモル濃度は、次の濃度のうちの一つから選択される： $0.01 \sim 0.99 \text{ mol/l}$ 、 $0.01 \sim 0.95 \text{ mol/l}$ 、 $0.05 \sim 0.90 \text{ mol/l}$ 、 $0.05 \sim 0.85 \text{ mol/l}$ 、 $0.05 \sim 0.80 \text{ mol/l}$ 、 $0.05 \sim 0.75 \text{ mol/l}$ 、 $0.05 \sim 0.70 \text{ mol/l}$ 、 $0.05 \sim 0.65 \text{ mol/l}$ 、 $0.05 \sim 0.50 \text{ mol/l}$ 、 $0.05 \sim 0.45 \text{ mol/l}$ 、 $0.1 \sim 0.99 \text{ mol/l}$ 、 $0.1 \sim 0.95 \text{ mol/l}$ 、 $0.1 \sim 0.90 \text{ mol/l}$ 、 $0.1 \sim 0.85 \text{ mol/l}$ 、 $0.1 \sim 0.80 \text{ mol/l}$ 、 $0.1 \sim 0.75 \text{ mol/l}$ 、 $0.1 \sim 0.70 \text{ mol/l}$ 、 $0.1 \sim 0.65 \text{ mol/l}$ 、 $0.1 \sim 0.50 \text{ mol/l}$ 、 $0.1 \sim 0.45 \text{ mol/l}$ 、 $0.15 \sim 0.99 \text{ mol/l}$ 、 $0.15 \sim 0.95 \text{ mol/l}$ 、 $0.15 \sim 0.90 \text{ mol/l}$ 、 $0.15 \sim 0.85 \text{ mol/l}$ 、 $0.15 \sim 0.80 \text{ mol/l}$ 、 $0.15 \sim 0.75 \text{ mol/l}$ 、 $0.15 \sim 0.70 \text{ mol/l}$ 、 $0.15 \sim 0.65 \text{ mol/l}$ 、 $0.15 \sim 0.50 \text{ mol/l}$ 、 $0.15 \sim 0.45 \text{ mol/l}$ 、 $0.20 \sim 0.99 \text{ mol/l}$ 、 $0.20 \sim 0.95 \text{ mol/l}$ 、 $0.20 \sim 0.90 \text{ mol/l}$ 、 $0.20 \sim 0.85 \text{ mol/l}$ 、 $0.20 \sim 0.80 \text{ mol/l}$ 、 $0.20 \sim 0.75 \text{ mol/l}$ 、 $0.20 \sim 0.70 \text{ mol/l}$ 、 $0.20 \sim 0.65 \text{ mol/l}$ 、 $0.20 \sim 0.50 \text{ mol/l}$ 、 $0.20 \sim 0.45 \text{ mol/l}$ 、 $0.25 \sim 0.99 \text{ mol/l}$ 、 $0.25 \sim 0.95 \text{ mol/l}$ 、 $0.25 \sim 0.90 \text{ mol/l}$ 、 $0.25 \sim 0.85 \text{ mol/l}$ 、 $0.25 \sim 0.80 \text{ mol/l}$ 、 $0.25 \sim 0.75 \text{ mol/l}$ 、 $0.25 \sim 0.70 \text{ mol/l}$ 、 $0.25 \sim 0.65 \text{ mol/l}$ 、 $0.25 \sim 0.50 \text{ mol/l}$ 、 $0.25 \sim 0.45 \text{ mol/l}$ 、 $0.30 \sim 0.99 \text{ mol/l}$ 、 $0.30 \sim 0.95 \text{ mol/l}$ 、 $0.30 \sim 0.90 \text{ mol/l}$ 、 $0.30 \sim 0.85 \text{ mol/l}$ 、 $0.30 \sim 0.80 \text{ mol/l}$ 、 $0.30 \sim 0.75 \text{ mol/l}$ 、 $0.30 \sim 0.70 \text{ mol/l}$ 、 $0.30 \sim 0.65 \text{ mol/l}$ 、 $0.30 \sim 0.50 \text{ mol/l}$ 、 $0.30 \sim 0.45 \text{ mol/l}$ 、 $0.35 \sim 0.99 \text{ mol/l}$ 、 $0.35 \sim 0.95 \text{ mol/l}$ 、 $0.35 \sim 0.90 \text{ mol/l}$ 、 $0.35 \sim 0.85 \text{ mol/l}$ 、 $0.35 \sim 0.80 \text{ mol/l}$ 、 $0.35 \sim 0.75 \text{ mol/l}$ 、 $0.35 \sim 0.70 \text{ mol/l}$ 、 $0.35 \sim 0.65 \text{ mol/l}$ 、 $0.35 \sim 0.50 \text{ mol/l}$ 、 $0.35 \sim 0.45 \text{ mol/l}$ 、 $0.40 \sim 0.99 \text{ mol/l}$ 、 $0.40 \sim 0.95 \text{ mol/l}$ 、 $0.40 \sim 0.90 \text{ mol/l}$ 、 $0.40 \sim 0.85 \text{ mol/l}$ 、 $0.40 \sim 0.80 \text{ mol/l}$ 、 $0.40 \sim 0.75 \text{ mol/l}$ 、 $0.40 \sim 0.70 \text{ mol/l}$ 、 $0.40 \sim 0.65 \text{ mol/l}$ 、 $0.40 \sim 0.60 \text{ mol/l}$ 、 $0.40 \sim 0.55 \text{ mol/l}$ 、又は $0.40 \sim 0.50 \text{ mol/l}$ 。

【0036】

一実施態様によれば、電解質組成物中の LiTDI のモル濃度は、次の濃度のうちの一つから選択される： $0.01 \sim 0.99 \text{ mol/l}$ 、 $0.01 \sim 0.95 \text{ mol/l}$ 、 $0.05 \sim 0.90 \text{ mol/l}$ 、 $0.05 \sim 0.85 \text{ mol/l}$ 、 $0.05 \sim 0.80 \text{ mol/l}$ 、 $0.05 \sim 0.75 \text{ mol/l}$ 、 $0.05 \sim 0.70 \text{ mol/l}$ 、 $0.05 \sim 0.65 \text{ mol/l}$ 、 $0.05 \sim 0.50 \text{ mol/l}$ 、 $0.05 \sim 0.45 \text{ mol/l}$ 、 0

. 1 ~ 0 . 99 mol / l、0 . 1 ~ 0 . 95 mol / l、0 . 1 ~ 0 . 90 mol / l、
 0 . 1 ~ 0 . 85 mol / l、0 . 1 ~ 0 . 80 mol / l、0 . 1 ~ 0 . 75 mol / l、
 0 . 1 ~ 0 . 70 mol / l、0 . 1 ~ 0 . 65 mol / l、0 . 1 ~ 0 . 50 mol / l、
 0 . 1 ~ 0 . 45 mol / l、0 . 15 ~ 0 . 99 mol / l、0 . 15 ~ 0 . 95 mol / l、
 0 . 15 ~ 0 . 90 mol / l、0 . 15 ~ 0 . 85 mol / l、0 . 15 ~ 0 . 80 mol / l、
 0 . 15 ~ 0 . 75 mol / l、0 . 15 ~ 0 . 70 mol / l、0 . 15 ~ 0 . 65 mol / l、
 0 . 15 ~ 0 . 50 mol / l、0 . 15 ~ 0 . 45 mol / l、0 . 20 ~ 0 . 99 mol / l、
 0 . 20 ~ 0 . 95 mol / l、0 . 20 ~ 0 . 90 mol / l、0 . 20 ~ 0 . 85 mol / l、
 0 . 20 ~ 0 . 80 mol / l、0 . 20 ~ 0 . 75 mol / l、0 . 20 ~ 0 . 70 mol / l、
 0 . 20 ~ 0 . 65 mol / l、0 . 20 ~ 0 . 50 mol / l、0 . 20 ~ 0 . 45 mol / l、
 0 . 25 ~ 0 . 99 mol / l、0 . 25 ~ 0 . 95 mol / l、0 . 25 ~ 0 . 90 mol / l、
 0 . 25 ~ 0 . 85 mol / l、0 . 25 ~ 0 . 80 mol / l、0 . 25 ~ 0 . 75 mol / l、
 0 . 25 ~ 0 . 70 mol / l、0 . 25 ~ 0 . 65 mol / l、0 . 25 ~ 0 . 50 mol / l、
 0 . 25 ~ 0 . 45 mol / l、0 . 30 ~ 0 . 99 mol / l、0 . 30 ~ 0 . 95 mol / l、
 0 . 30 ~ 0 . 90 mol / l、0 . 30 ~ 0 . 85 mol / l、0 . 30 ~ 0 . 80 mol / l、
 0 . 30 ~ 0 . 75 mol / l、0 . 30 ~ 0 . 70 mol / l、0 . 30 ~ 0 . 65 mol / l、
 0 . 30 ~ 0 . 50 mol / l、0 . 30 ~ 0 . 45 mol / l、0 . 35 ~ 0 . 99 mol / l、
 0 . 35 ~ 0 . 95 mol / l、0 . 35 ~ 0 . 90 mol / l、0 . 35 ~ 0 . 85 mol / l、
 0 . 35 ~ 0 . 80 mol / l、0 . 35 ~ 0 . 75 mol / l、0 . 35 ~ 0 . 70 mol / l、
 0 . 35 ~ 0 . 65 mol / l、0 . 35 ~ 0 . 50 mol / l、0 . 35 ~ 0 . 45 mol / l、
 0 . 40 ~ 0 . 99 mol / l、0 . 40 ~ 0 . 95 mol / l、0 . 40 ~ 0 . 90 mol / l、
 0 . 40 ~ 0 . 85 mol / l、0 . 40 ~ 0 . 80 mol / l、0 . 40 ~ 0 . 75 mol / l、
 0 . 40 ~ 0 . 70 mol / l、0 . 40 ~ 0 . 65 mol / l、0 . 40 ~ 0 . 60 mol / l、
 0 . 40 ~ 0 . 55 mol / l、又は0 . 40 ~ 0 . 50 mol / l。

【0037】

一実施態様によれば、電解質組成物中のLiPF₆のモル濃度は、次の濃度のうちの
 つから選択される：0 . 01 ~ 0 . 99 mol / l、0 . 01 ~ 0 . 95 mol / l、0 . 05 ~ 0 . 90 mol / l、
 0 . 05 ~ 0 . 85 mol / l、0 . 05 ~ 0 . 80 mol / l、0 . 05 ~ 0 . 75 mol / l、
 0 . 05 ~ 0 . 70 mol / l、0 . 05 ~ 0 . 65 mol / l、0 . 05 ~ 0 . 50 mol / l、
 0 . 05 ~ 0 . 45 mol / l、0 . 1 ~ 0 . 99 mol / l、0 . 1 ~ 0 . 95 mol / l、
 0 . 1 ~ 0 . 90 mol / l、0 . 1 ~ 0 . 85 mol / l、0 . 1 ~ 0 . 80 mol / l、
 0 . 1 ~ 0 . 75 mol / l、0 . 1 ~ 0 . 70 mol / l、0 . 1 ~ 0 . 65 mol / l、
 0 . 1 ~ 0 . 50 mol / l、0 . 1 ~ 0 . 45 mol / l、0 . 15 ~ 0 . 99 mol / l、
 0 . 15 ~ 0 . 95 mol / l、0 . 15 ~ 0 . 90 mol / l、0 . 15 ~ 0 . 85 mol / l、
 0 . 15 ~ 0 . 80 mol / l、0 . 15 ~ 0 . 75 mol / l、0 . 15 ~ 0 . 70 mol / l、
 0 . 15 ~ 0 . 65 mol / l、0 . 15 ~ 0 . 50 mol / l、0 . 15 ~ 0 . 45 mol / l、
 0 . 20 ~ 0 . 99 mol / l、0 . 20 ~ 0 . 95 mol / l、0 . 20 ~ 0 . 90 mol / l、
 0 . 20 ~ 0 . 85 mol / l、0 . 20 ~ 0 . 80 mol / l、0 . 20 ~ 0 . 75 mol / l、
 0 . 20 ~ 0 . 70 mol / l、0 . 20 ~ 0 . 65 mol / l、0 . 20 ~ 0 . 50 mol / l、
 0 . 20 ~ 0 . 45 mol / l、0 . 25 ~ 0 . 99 mol / l、0 . 25 ~ 0 . 95 mol / l、
 0 . 25 ~ 0 . 90 mol / l、0 . 25 ~ 0 . 85 mol / l、0 . 25 ~ 0 . 80 mol / l、
 0 . 25 ~ 0 . 75 mol / l、0 . 25 ~ 0 . 70 mol / l、0 . 25 ~ 0 . 65 mol / l、
 0 . 25 ~ 0 . 50 mol / l、0 . 25 ~ 0 . 45 mol / l、0 . 30 ~ 0 . 99 mol / l、
 0 . 30 ~ 0 . 95 mol / l、0 . 30 ~ 0 . 90 mol / l、0 . 30 ~ 0 . 85 mol / l、
 0 . 30 ~ 0 . 80 mol / l、0 . 30 ~ 0 . 75 mol / l、0

. 30 ~ 0.70 mol / l、0.30 ~ 0.65 mol / l、0.30 ~ 0.50 mol / l、0.30 ~ 0.45 mol / l、0.35 ~ 0.99 mol / l、0.35 ~ 0.95 mol / l、0.35 ~ 0.90 mol / l、0.35 ~ 0.85 mol / l、0.35 ~ 0.80 mol / l、0.35 ~ 0.75 mol / l、0.35 ~ 0.70 mol / l、0.35 ~ 0.65 mol / l、0.35 ~ 0.50 mol / l、0.35 ~ 0.45 mol / l、0.40 ~ 0.99 mol / l、0.40 ~ 0.95 mol / l、0.40 ~ 0.90 mol / l、0.40 ~ 0.85 mol / l、0.40 ~ 0.80 mol / l、0.40 ~ 0.75 mol / l、0.40 ~ 0.75 mol / l、0.40 ~ 0.70 mol / l、0.40 ~ 0.65 mol / l、0.40 ~ 0.60 mol / l、0.40 ~ 0.55 mol / l、又は0.40 ~ 0.50 mol / l。

10

【0038】

一実施態様によれば、電解質組成物は、

- 0.05 ~ 0.90 mol / l の LiFSI ;
- 0.05 ~ 0.90 mol / l の LiTDI ; 及び
- 0.05 ~ 0.90 mol / l の LiPF₆

を含有する。

【0039】

一実施態様によれば、電解質組成物は、

- 0.2 ~ 0.90 mol / l の LiFSI ;
- 0.05 ~ 0.60 mol / l の LiTDI ; 及び
- 0.05 ~ 0.60 mol / l の LiPF₆

を含有する。

20

【0040】

一実施態様によれば、電解質組成物は、

- 0.3 ~ 0.70 mol / l の LiFSI ;
- 0.1 ~ 0.50 mol / l の LiTDI ; 及び
- 0.1 ~ 0.50 mol / l の LiPF₆

を含有する。

【0041】

一実施態様によれば、電解質組成物は、

- 0.35 ~ 0.60 mol / l の LiFSI ;
- 0.15 ~ 0.50 mol / l の LiTDI ; 及び
- 0.15 ~ 0.50 mol / l の LiPF₆

を含有する。

30

【0042】

一実施態様によれば、電解質組成物は、

- 0.35 ~ 0.50 mol / l の LiFSI ;
- 0.20 ~ 0.40 mol / l の LiTDI ; 及び
- 0.20 ~ 0.40 mol / l の LiPF₆

を含有する。

40

【0043】

一実施態様によれば、電解質組成物は、

- 0.35 ~ 0.45 mol / l の LiFSI ;
- 0.25 ~ 0.35 mol / l の LiTDI ; 及び
- 0.25 ~ 0.35 mol / l の LiPF₆

を含有する。

【0044】

一実施態様によれば、電解質組成物は、

- 0.40 mol / l の LiFSI ;
- 0.30 mol / l の LiTDI ; 及び

50

- 0.30 mol/l の LiPF_6 を含有する。

【0045】

一実施態様によれば、電解質組成物は、

- 0.50 mol/l の LiFSI ;
- 0.20 mol/l の LiTDI ; 及び
- 0.30 mol/l の LiPF_6

を含有する。

【0046】

一実施態様によれば、上記電解質組成物は、

- LiFSI のモル濃度が 0.30 mol/l 以上であり、及び / 又は
- LiTDI のモル濃度が 0.40 mol/l 以上であり、及び / 又は
- LiPF_6 のモル濃度が 0.50 mol/l 以下である

ようなものである。

【0047】

一実施態様によれば、上記電解質組成物は、 LiFSI のモル濃度が LiTDI のモル濃度以上であり、及び / 又は LiPF_6 のモル濃度が LiTDI のモル濃度以上であるようなものである。

【0048】

一実施態様によれば、上記電解質組成物は、前記組成物中の $\text{LiFSI} / \text{LiPF}_6$ のモル比が $1 / 1 \sim 10 / 1$ 、好ましくは $1 / 1 \sim 5 / 1$ 、優先的には $1 / 1 \sim 2 / 1$ であるようなものである。好ましくは、混合物中の $\text{LiFSI} / \text{LiPF}_6$ のモル比は $4 / 3$ 又は $5 / 3$ である。

【0049】

一実施態様によれば、電解質組成物は、溶媒又は例えば2種、3種もしくは4種の異なる溶媒などの溶媒の混合物を含有しうる。

【0050】

電解質組成物の溶媒は、場合によってはポリマーによりゲル化された液体溶媒、又は場合によっては液体により可塑化された極性ポリマー溶媒でありうる。

【0051】

一実施態様によれば、溶媒は有機溶媒、好ましくは非プロトン性有機溶媒である。好ましくは、溶媒は極性有機溶媒である。

【0052】

一実施態様によれば、溶媒は、エーテル、カーボネート、エステル、ケトン、部分的に水素化された炭化水素、ニトリル、アミド、アルコール、スルホキシド、スルホラン、ニトロメタン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1,3-ジメチル-3,4,5,6-テトラヒドロ-2(1H)-ピリミジノン、3-メチル-2-オキサゾリジノン及びそれらの混合物からなる群から選択される。

【0053】

エーテルとしては、直鎖又は環状エーテル、例えば、ジメトキシエタン(DME)、2~5のオキシエチレン単位のオリゴエチレングリコールのメチルエーテル、ジオキソラン、ジオキサン、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン及びそれらの混合物を挙げることができる。

【0054】

エステルとしては、リン酸エステル又は亜硫酸エステルを挙げることができる。例えば、ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、 γ -ブチロラクトン又はそれらの混合物を挙げることができる。

【0055】

ケトンとしては、特に、シクロヘキサノンを挙げることができる。

【0056】

10

20

30

40

50

アルコールとしては、例えばエチルアルコール又はイソプロピルアルコールを挙げることができる。

【0057】

ニトリルとしては、例えば、アセトニトリル、ピルボニトリル、プロピオニトリル、メトキシプロピオニトリル、ジメチルアミノプロピオニトリル、ブチロニトリル、イソブチロニトリル、バレロニトリル、ピバロニトリル、イソバレロニトリル、グルタロニトリル、メトキシグルタロニトリル、2-メチルグルタロニトリル、3-メチルグルタロニトリル、アジボニトリル、マロノニトリル及びそれらの混合物を挙げることができる。

【0058】

カーボネートとしては、例えば、環状カーボネート、例えばエチレンカーボネート (EC) (CAS: 96-49-1)、プロピレンカーボネート (PC) (CAS: 108-32-7)、ブチレンカーボネート (BC) (CAS: 4437-85-8)、ジメチルカーボネート (DMC) (CAS: 616-38-6)、ジエチルカーボネート (DEC) (CAS: 105-58-8)、メチルエチルカーボネート (EMC) (CAS: 623-53-0)、ジフェニルカーボネート (CAS: 102-09-0)、メチルフェニルカーボネート (CAS: 13509-27-8)、ジプロピルカーボネート (DPC) (CAS: 623-96-1)、メチルプロピルカーボネート (MPC) (CAS: 1333-41-1)、エチルプロピルカーボネート (EPC)、ビニレンカーボネート (VC) (CAS: 872-36-6)、フルオロエチレンカーボネート (FEC) (CAS: 114435-02-8)、トリフルオロプロピレンカーボネート (CAS: 167951-80-6) 又はそれらの混合物を挙げることができる。

【0059】

特に好ましい溶媒は、カーボネート及びそれらの混合物から選択される。特に、次の混合物を挙げることができる：

- 重量比 1 / 1 / 1 のエチレンカーボネート (EC) / プロピレンカーボネート (PC) / ジメチルカーボネート (DMC) ；
- 重量比 1 / 1 / 1 のエチレンカーボネート (EC) / プロピレンカーボネート (PC) / ジエチルカーボネート (DEC) ；
- 重量比 1 / 1 / 1 のエチレンカーボネート (EC) / プロピレンカーボネート (PC) / エチルメチルカーボネート (EMC) ；
- 重量比 1 / 1 のエチレンカーボネート (EC) / ジメチルカーボネート (DMC) ；
- 重量比 1 / 1 のエチレンカーボネート (EC) / ジエチルカーボネート (DEC) ；
- 重量比 1 / 1 のエチレンカーボネート (EC) / エチルメチルカーボネート (EMC) ；
- 体積比 3 / 7 のある重量比のエチレンカーボネート (EC) / ジメチルカーボネート (DMC) ；
- 体積比 3 / 7 のエチレンカーボネート (EC) / ジエチルカーボネート (DEC) ；
- 体積比 3 / 7 のエチレンカーボネート (EC) / エチルメチルカーボネート (EMC) 。

【0060】

好ましくは、電解質組成物の溶媒は、体積比 3 / 7 のエチレンカーボネート (EC) / エチルメチルカーボネート (EMC) である。

【0061】

一実施態様によれば、電解質組成物は少なくとも一種の電解添加剤を含有する。

【0062】

好ましくは、電解添加剤は、フルオロエチレンカーボネート (FEC)、ビニレンカーボネート、4-ビニル-1,3-ジオキソラン-2-オン、ピリダジン、ビニルピリダジ

10

20

30

40

50

ン、キノリン、ビニルキノリン、ブタジエン、セバコニトリル、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、硝酸リチウム、アルキルジスルフィド、フルオロトルエン、1,4-ジメトキシテトラフルオロトルエン、*t*-ブチルフェノール、ジ-*t*-ブチルフェノール、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン、オキシム、脂肪族エポキシド、ハロゲン化ビフェニル、メタクリル酸、アリルエチルカーボネート、酢酸ビニル、アジピン酸ジビニル、アクリロニトリル、2-ビニルピリジン、無水マレイン酸、ケイ皮酸メチル、ホスホネート、ビニルを含むシラン化合物、2-シアノフラン及びそれらの混合物からなる群から選択され、電解添加剤は好ましくはフルオロエチレンカーボネート(FEC)である。

【0063】

例えば、電解質組成物中の電解添加剤の含有量は、電解質組成物の全重量に対して0.01重量%~10重量%、好ましくは0.1重量%~4重量%である。特に、電解質組成物中の電解添加剤の含有量は、組成物の全重量に対して2重量%以下である。

【0064】

電解質組成物中の電解添加剤の含有量は、例えば、前記組成物の溶媒の全重量に対して0.01重量%~10重量%、好ましくは0.1重量%~4重量%でありうる。

【0065】

一実施態様によれば、本発明に係る電解質組成物は、次の組成物のうちの一つから選択される：

- i) 0.40 mol/lの LiFSI 、0.30 mol/lの LiTDI 、及び0.30 mol/lの LiPF_6 、電解添加剤としてのフルオロエチレンカーボネート(特に、溶媒の全重量に対して2重量%以下の含有量)、溶媒としての体積比3/7のEC/EMCの混合物；

- ii) 0.50 mol/lの LiFSI 、0.20 mol/lの LiTDI 、0.30 mol/lの LiPF_6 、電解添加剤としてのフルオロエチレンカーボネート(特に、溶媒の全重量に対して2重量%以下の含有量)、溶媒としての体積比3/7のEC/EMCの混合物；

- iii) 0.45 mol/lの LiFSI 、0.20 mol/lの LiTDI 、0.35 mol/lの LiPF_6 、電解添加剤としてのフルオロエチレンカーボネート(特に、溶媒の全重量に対して2重量%以下の含有量)、溶媒としての体積比3/7のEC/EMCの混合物；

- iv) 0.50 mol/lの LiFSI 、0.10 mol/lの LiTDI 、及び0.40 mol/lの LiPF_6 、電解添加剤としてのフルオロエチレンカーボネート(特に、溶媒の全重量に対して2重量%以下の含有量)、溶媒としての体積比3/7のEC/EMCの混合物。

【0066】

一実施態様によれば、本発明に係る電解質組成物は、次の組成物のうちの一つから選択される：

- i) 0.40 mol/lの LiFSI 、0.30 mol/lの LiTDI 、及び0.30 mol/lの LiPF_6 、電解添加剤としてのフルオロエチレンカーボネート(特に、溶媒の全重量に対して2重量%以下の含有量)、溶媒としての体積比3/7のEC/EMCの混合物；

- ii) 0.50 mol/lの LiFSI 、0.20 mol/lの LiTDI 、0.30 mol/lの LiPF_6 、電解添加剤としてのフルオロエチレンカーボネート(特に、溶媒の全重量に対して2重量%以下の含有量)、溶媒としての体積比3/7のEC/EMCの混合物；

- iii) 0.45 mol/lの LiFSI 、0.20 mol/lの LiTDI 、0.35 mol/lの LiPF_6 、電解添加剤としてのフルオロエチレンカーボネート(特に、溶媒の全重量に対して2重量%以下の含有量)、溶媒としての体積比3/7のEC/EMCの混合物；

- iv) 0.50 mol/lの LiFSI 、0.10 mol/lの LiTDI 、及び

0.40 mol/l の LiPF_6 、電解添加剤としてのフルオロエチレンカーボネート（特に、溶媒の全重量に対して2重量%以下の含有量）、溶媒としての体積比3/7のEC/EMCの混合物。

【0067】

電解質組成物は、当業者に知られている任意の手段により、例えば、適切な割合の溶媒及び/又は添加剤に塩を、好ましくは攪拌して、溶解させることにより、調製することができる。

【0068】

本特許出願はまた、特に -30 ~ 65、優先的には -25 ~ 60 の温度範囲、好ましくは25以上の温度、好ましくは25 ~ 65、有利には40 ~ 60 での、電池、例えばリチウムイオン電池における、上で定義された電解質組成物の使用に関する。例えば、携帯電話、カメラ、タブレット又はラップトップコンピューターなどのモバイルデバイス、電気自動車、又は再生可能エネルギーストレージにおいて使用される。

10

【0069】

[電気化学セル]

本特許出願はまた、負極、正極、及び上述したリチウム塩の混合物を含む電気化学セルに関する。

【0070】

本特許出願はまた、負極、正極、及び負極と正極との間に介在させた上で定義された電解質組成物を含む電気化学セルに関する。電気化学セルはまた、上で定義された電解質組成物が含浸されたセパレーターを含みうる。

20

【0071】

本発明はまた、上述した少なくとも一つの電気化学セルを含む電池に関する。電池が本発明に係る幾つかの電気化学セルを含む場合、前記セルは直列に及び/又は並列に組み立てることができる。

【0072】

本発明の文脈において、負極とは、電池が電流を生成するとき（すなわち、放電の過程にあるとき）アノードとして作用し、電池が充電の過程にあるときカソードとして作用する電極を意味すると理解される。

【0073】

負極は、典型的には、電気化学的に活性な材料、場合によっては電子伝導性材料、及び場合によってはバインダーを含む。

30

【0074】

本発明の文脈において、「電気化学的に活性な材料」とは、イオンを可逆的に挿入することができる材料を意味すると理解される。

【0075】

本発明の文脈において、「電子伝導性材料」は、電子を伝導することができる材料を意味すると理解される。

【0076】

一実施態様によれば、電気化学セルの負極は、電気化学的に活性な材料として、グラファイト、リチウム、リチウム合金、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 又は TiO_2 タイプのチタン酸リチウム、シリコン又はリチウム/シリコン合金、酸化スズ、リチウム金属間化合物又はそれらの混合物の一つを含む。

40

【0077】

負極はリチウムを含みうる；後者はその場合、金属リチウム又はリチウムを含む合金のフィルムで構成されうる。負極の一例は、ローラー間でリチウムのストリップを巻回することにより調製された活性リチウムフィルムを含みうる。

【0078】

本発明の文脈において、正極とは、電池が電流を生成するとき（すなわち、放電の過程にあるとき）カソードとして作用し、電池が充電の過程にあるときアノードとして作用す

50

る電極を意味すると理解される。

【0079】

正極は、典型的には、電気化学的に活性な材料、場合によっては電子伝導性材料、及び場合によってはバインダーを含む。

【0080】

別の実施態様では、電気化学セルの正極は、二酸化マンガン (MnO_2)、酸化鉄、酸化銅、酸化ニッケル、リチウム/マンガン複合酸化物 (例えば $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 又は Li_xMnO_2)、リチウム/ニッケル複合酸化物 (例えば Li_xNiO_2)、リチウム/コバルト複合酸化物 (例えば Li_xCoO_2)、リチウム/ニッケル/コバルト複合酸化物 (例えば $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$)、リチウム/ニッケル/コバルト/マンガン複合酸化物 (例えば $x+y+z=1$ の $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$)、リチウム富化リチウム/ニッケル/コバルト/マンガン複合酸化物 (例えば $\text{Li}_{1+x}(\text{NiMnCo})_{1-x}\text{O}_2$)、リチウム/遷移金属複合酸化物、スピネル構造のリチウム/マンガン/ニッケル複合酸化物 (例えば $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_4$)、オリビン構造のリチウム/リン酸化物 (例えば Li_xFePO_4 、 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ 又は Li_xCoPO_4)、硫酸鉄、酸化バナジウム及びそれらの混合物から選択される電気化学的に活性な材料を含む。

10

【0081】

好ましくは、正極は、 LiCoO_2 、 LiFePO_4 (LFP)、 $\text{LiMn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z\text{O}_2$ (NMC、 $x+y+z=1$)、 LiFePO_4F 、 LiFeSO_4F 、 LiNiCoAlO_2 及びそれらの混合物から選択される電気化学的に活性な材料を含む。

20

【0082】

正極の材料は、電気化学的に活性な材料の他に、例えばカーボンブラック、ケッチェン (登録商標) カーボン、シャウィニガンカーボン、グラファイト、グラフェン、カーボンナノチューブ、カーボンファイバー (気相成長カーボンファイバー (VGCF) など)、有機前駆体の炭化によって得られる非粉末カーボン、又はこれらの二つ以上の組み合わせを含む、カーボン源などの電子伝導性材料をまた含みうる。リチウム塩又はセラミックもしくはガラスタイプの無機粒子、又は他の適合性のある活性物質 (例えば硫黄) など、他の添加剤もまた正極の材料に存在しうる。

【0083】

正極の材料はバインダーをまた含みうる。バインダーの非限定的な例には、直鎖、分岐及び/又は架橋ポリエーテルポリマーバインダー (例えば、ポリ (エチレンオキシド) (PEO)、又はポリ (プロピレンオキシド) (PPO) 又は2つの混合物 (又はEO/POコポリマー) をベースとし、場合によっては架橋可能な単位を含むポリマー)、水溶性バインダー (SBR (スチレン/ブタジエンゴム)、NBR (アクリロニトリル/ブタジエンゴム)、HNBR (水素化NBR)、CHR (エピクロロヒドリンゴム)、ACM (アクリレートゴム) など)、又はフッ素ポリマータイプのバインダー (PVDF (ポリフッ化ビニリデン)、PTFE (ポリテトラフルオロエチレン) など)、及びそれらの組み合わせが含まれる。水に可溶性であるものなどの一部のバインダーは、CMC (カルボキシメチルセルロース) などの添加剤をまた含有しうる。

30

40

【0084】

本発明に係る塩の混合物は、有利には、溶液中で良好なイオン伝導率を有する。更に、本発明に係る塩の混合物は、有利には、電池の電力性能品質を改善することを可能にし、それにより、例えば、電池をより迅速に再充電すること、又はエネルギーピークの場合に必要な電力を提供することをまた可能にする。

【0085】

本発明に係る塩の混合物は、また有利には、広い温度範囲にわたって、例えば低温条件下で、又は約 -25 から約 60 まで及び温度範囲にわたって、特に電力に関して、良好な性能品質を備えることを可能にする。

【0086】

50

本発明に係る塩の混合物は、有利には、例えば約 - 25 から約 60 までのような、特に広い温度範囲にわたって、溶液中の良好なイオン伝導率、良好な耐用年数、電気化学的安定性、及び電力性能品質の間の良好な妥協を可能にする。

【0087】

本発明の文脈において、「 $x \sim y$ の」又は「 $x \sim y$ 」という用語は、限界 x 及び y が含まれる間隔を意味すると理解される。例えば、「1% ~ 98% の」範囲又は「1% ~ 98% の範囲」には、特に 1% と 98% の値が含まれる。

【0088】

上述の全ての実施態様は、互いに組み合わせることができる。

【0089】

次の実施例は発明を例示するものであるが、発明を限定するものではない。

【実施例】

【0090】

[略語]

EC : エチレンカーボネート

EMC : エチルメチルカーボネート (CAS 623 - 53 - 0)

FEC : フルオロエチレンカーボネート

【0091】

[供給元]

EC : BASF 社

EMC : BASF 社

FEC : BASF 社

LiPF₆ : BASF 社

【0092】

使用される LiFSI は、特に、国際公開第 2015 / 158979 号の出願に記載されている方法によって得られる一方、LiTDI は、国際公開第 2013 / 072591 号の出願に記載されている方法から得られる。

【0093】

実施例 1 : インピーダンス分光法で測定したイオン伝導率

次の組成物によって 2 種の電解質を調製した :

- 組成物 1 (本発明例) : 0.40 M の LiFSI、0.30 M の LiTDI 及び 0.30 M の LiPF₆、3 / 7 (体積比) の EC / EMC 溶媒混合物、2 重量 % の FEC (EC / EMC 溶媒混合物の全重量に対して) ;
- 組成物 2 (比較例) : 0.40 M の LiTFSI、0.30 M の LiTDI 及び 0.30 M の LiPF₆、3 / 7 (体積比) の EC / EMC 溶媒混合物、2 重量 % の FEC (EC / EMC 溶媒混合物の全重量に対して) 。

【0094】

組成物は、次の手順に従って調製した :

組成物 1 :

ガラス製反応器内で、39.60 g のエチレンカーボン (30 ml) を 70 ml のエチルメチルカーボネートに溶解する。均一な溶液を得た後、2.21 g のフルオロエチレンカーボネートを加える。次に、4.63 g の LiPF₆、7.60 g の LiFSI 及び 5.85 g の LiTDI を、先に得られた溶液に溶解させる。

【0095】

よって、組成物 1 は、LiFSI、LiTDI、LiPF₆、EC / EMC (3 / 7 の体積比)、FEC (体積で 3 / 7 の EC / EMC 溶媒の重量に対して 2 重量 %) を含有し、組成物 1 中の LiFSI の全含有量は 0.40 mol / l、組成物 1 中の LiTDI の全含有量は 0.30 mol / l、組成物中の LiPF₆ の全含有量は 0.30 mol / l である。

【0096】

10

20

30

40

50

組成物 2 :

ガラス製反応器内で、19.80 gのエチレンカーボン(15 ml)を35 mlのエチルメチルカーボネートに溶解する。均質な溶液を得た後、1.10 gのフルオロエチレンカーボネートを加える。次に、2.31 gのLiPF₆、5.83 gのLiTFSI及び2.92 gのLiTDIを、先に得られた溶液に溶解させる。

【0097】

次に、導電率セルを各溶液に浸漬し、3回のインピーダンス分光測定を実施した。これらの分光測定は、500 mHz ~ 100 kHzで10 mVの振幅で実施される。使用されるセルの定数は1.12であり、イオン伝導率は次の式に従って計算される：

$$\sigma = \frac{1}{R} \times 1.12$$

ここで、Rは曲線Im(Z) = f(Re(Z))の線形回帰によって得られる抵抗を表す。Im(Z) = 0の特定の場合、Rは原点の縦座標の反対側を線形回帰方程式の勾配で除算した値に等しい。

組成物	伝導率 (mS/cm)	R1	R2	R3	平均 R
組成物 1 (本発明例)	8.59	129.52	130.366	131.242	130.376
組成物 2 (比較例)	7.18	157.09	155.1567	155.5815	155.943

組成物 1 は、有利には、組成物 2 よりも良好なイオン伝導率を有する。

【0098】

実施例 2 : 出力試験

実施例 1 で調製した組成物 1 及び 2 を用いてラゴンプロット試験を実施した。

[方法] 本方法は、電気回路によって課されるストレスに電解質が反応できる能力を観察するために、電池の放電速度を上げることにある。

[使用システム]

カソード：LiNi_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33}O₂ (89%)、カーボンファイバーVGCf (2.5%)、カーボンブラック (2.5%) 及び 6% の PVDF バインダー

アノード：リチウム金属

【0099】

電流を 2.7 V ~ 4.2 V で変化させ、放電を次の順序で実施した：C / 20、C / 10、C / 5、C / 2、C 及び 2 C。

全てのパッシベーション層を形成するために、研究の前に 2 回の C / 20 形成サイクルが実施される。

【0100】

[結果]

観察結果は次の通りである：

C レート	組成物 1	組成物 2
C/10	100	100
C/5	101	101
C/2	99	98
C	96	94
2C	91	88
5C	80	76

【 0 1 0 1 】

本結果は、組成物 1 が、有利には、組成物 2 よりも高い電力定格で動作することを可能にすることを示している。これらの高い定格は、これまで以上に多くの電力を必要とするモバイルデバイス、及びその低い動作半径のため、急速な再充電を必要とする電気自動車、よって高い定格での動作を可能にする電解質の点において、市販電池で特に望まれる。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2018/051912

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. H01M10/0525 H01M10/0568
 ADD. H01M10/0567 H01M10/0569

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	W0 2016/146925 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 22 September 2016 (2016-09-22) page 2, line 34 - page 3, line 15 page 5, line 12 - line 27 page 6, line 29 - page 7, line 37 claims 7,9-11 -----	1-20
A	FR 2 983 466 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 7 June 2013 (2013-06-07) page 2, line 13 - page 3, line 36 page 4, line 30 - page 5, line 10; examples 1,2 ----- -/--	1-20

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ 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

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

2 November 2018

Date of mailing of the international search report

09/11/2018

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gamez, Agnès

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2018/051912

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	W0 2015/136199 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 17 September 2015 (2015-09-17) page 5, paragraph 3 page 7, paragraph 3 - paragraph 9 page 8, paragraph 4 page 10 - page 11; example 4 -----	1-20
A	BUSHKOVA O V ET AL: "New lithium salts in electrolytes for lithium-ion batteries (Review)", RUSSIAN JOURNAL OF ELECTROCHEMISTRY, MAIK NAUKA/INTERPERIODICA PUBLISHING, MOSCOW, RU, vol. 53, no. 7, 4 August 2017 (2017-08-04) , pages 677-699, XP036291002, ISSN: 1023-1935, DOI: 10.1134/S1023193517070035 [retrieved on 2017-08-04] the whole document -----	1-20
A	US 2009/053598 A1 (ABE KOJI [JP] ET AL) 26 February 2009 (2009-02-26) paragraph [0133] paragraph [0150] -----	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2018/051912

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2016146925 A1	22-09-2016	CN	107408727 A	28-11-2017
		EP	3271963 A1	24-01-2018
		FR	3033945 A1	23-09-2016
		JP	2018508112 A	22-03-2018
		KR	20170128238 A	22-11-2017
		US	2018034106 A1	01-02-2018
		WO	2016146925 A1	22-09-2016

FR 2983466 A1	07-06-2013	CA	2854135 A1	13-06-2013
		CN	103975476 A	06-08-2014
		EP	2789042 A1	15-10-2014
		EP	2947714 A1	25-11-2015
		EP	3293807 A1	14-03-2018
		ES	2615257 T3	06-06-2017
		ES	2653413 T3	07-02-2018
		FR	2983466 A1	07-06-2013
		FR	2983467 A1	07-06-2013
		JP	6192234 B2	06-09-2017
		JP	2015500554 A	05-01-2015
		JP	2017022116 A	26-01-2017
		JP	2018073833 A	10-05-2018
		KR	20140096319 A	05-08-2014
		KR	20160055979 A	18-05-2016
		PL	2789042 T3	31-07-2017
		PL	2947714 T3	28-02-2018
		US	2015017551 A1	15-01-2015
		WO	2013083894 A1	13-06-2013

WO 2015136199 A1	17-09-2015	CA	2942194 A1	17-09-2015
		CN	106133979 A	16-11-2016
		EP	3117480 A1	18-01-2017
		FR	3018634 A1	18-09-2015
		JP	2017509131 A	30-03-2017
		KR	20160133521 A	22-11-2016
		US	2016380309 A1	29-12-2016
		WO	2015136199 A1	17-09-2015

US 2009053598 A1	26-02-2009	JP	4479728 B2	09-06-2010
		JP	4985794 B2	25-07-2012
		JP	5754484 B2	29-07-2015
		JP	2010118356 A	27-05-2010
		JP	2012079711 A	19-04-2012
		JP	2013239468 A	28-11-2013
		JP	WO2006077763 A1	19-06-2008
		KR	20070097072 A	02-10-2007
		KR	20120109607 A	08-10-2012
		US	2009053598 A1	26-02-2009
		US	2010239919 A1	23-09-2010
		US	2013052541 A1	28-02-2013
		WO	2006077763 A1	27-07-2006

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2018/051912

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

INV. H01M10/0525 H01M10/0568

ADD. H01M10/0567 H01M10/0569

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

H01M

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	W0 2016/146925 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 22 septembre 2016 (2016-09-22) page 2, ligne 34 - page 3, ligne 15 page 5, ligne 12 - ligne 27 page 6, ligne 29 - page 7, ligne 37 revendications 7,9-11 -----	1-20
A	FR 2 983 466 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 7 juin 2013 (2013-06-07) page 2, ligne 13 - page 3, ligne 36 page 4, ligne 30 - page 5, ligne 10; exemples 1,2 ----- -/--	1-20

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

2 novembre 2018

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

09/11/2018

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Gamez, Agnès

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2018/051912

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	W0 2015/136199 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 17 septembre 2015 (2015-09-17) page 5, alinéa 3 page 7, alinéa 3 - alinéa 9 page 8, alinéa 4 page 10 - page 11; exemple 4 -----	1-20
A	BUSHKOVA O V ET AL: "New lithium salts in electrolytes for lithium-ion batteries (Review)", RUSSIAN JOURNAL OF ELECTROCHEMISTRY, MAIK NAUKA/INTERPERIODICA PUBLISHING, MOSCOW, RU, vol. 53, no. 7, 4 août 2017 (2017-08-04), pages 677-699, XP036291002, ISSN: 1023-1935, DOI: 10.1134/S1023193517070035 [extrait le 2017-08-04] le document en entier -----	1-20
A	US 2009/053598 A1 (ABE KOJI [JP] ET AL) 26 février 2009 (2009-02-26) alinéa [0133] alinéa [0150] -----	1-20

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2018/051912

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2016146925	A1	22-09-2016	CN 107408727 A	28-11-2017
			EP 3271963 A1	24-01-2018
			FR 3033945 A1	23-09-2016
			JP 2018508112 A	22-03-2018
			KR 20170128238 A	22-11-2017
			US 2018034106 A1	01-02-2018
			WO 2016146925 A1	22-09-2016

FR 2983466	A1	07-06-2013	CA 2854135 A1	13-06-2013
			CN 103975476 A	06-08-2014
			EP 2789042 A1	15-10-2014
			EP 2947714 A1	25-11-2015
			EP 3293807 A1	14-03-2018
			ES 2615257 T3	06-06-2017
			ES 2653413 T3	07-02-2018
			FR 2983466 A1	07-06-2013
			FR 2983467 A1	07-06-2013
			JP 6192234 B2	06-09-2017
			JP 2015500554 A	05-01-2015
			JP 2017022116 A	26-01-2017
			JP 2018073833 A	10-05-2018
			KR 20140096319 A	05-08-2014
			KR 20160055979 A	18-05-2016
			PL 2789042 T3	31-07-2017
			PL 2947714 T3	28-02-2018
			US 2015017551 A1	15-01-2015
			WO 2013083894 A1	13-06-2013

WO 2015136199	A1	17-09-2015	CA 2942194 A1	17-09-2015
			CN 106133979 A	16-11-2016
			EP 3117480 A1	18-01-2017
			FR 3018634 A1	18-09-2015
			JP 2017509131 A	30-03-2017
			KR 20160133521 A	22-11-2016
			US 2016380309 A1	29-12-2016
			WO 2015136199 A1	17-09-2015

US 2009053598	A1	26-02-2009	JP 4479728 B2	09-06-2010
			JP 4985794 B2	25-07-2012
			JP 5754484 B2	29-07-2015
			JP 2010118356 A	27-05-2010
			JP 2012079711 A	19-04-2012
			JP 2013239468 A	28-11-2013
			JP WO2006077763 A1	19-06-2008
			KR 20070097072 A	02-10-2007
			KR 20120109607 A	08-10-2012
			US 2009053598 A1	26-02-2009
			US 2010239919 A1	23-09-2010
			US 2013052541 A1	28-02-2013
			WO 2006077763 A1	27-07-2006

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 0 1 B 21/086 (2006.01)	C 0 1 B 21/086	
C 0 1 B 25/455 (2006.01)	C 0 1 B 25/455	
C 0 7 D 233/90 (2006.01)	C 0 7 D 233/90	B

(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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT

F ターム(参考) 5H029 AJ05 AK01 AK02 AK03 AL02 AL03 AL07 AL11 AL12 AM02
AM03 AM04 AM05 AM07 HJ02 HJ07 HJ10 HJ14