

(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2022-514776
(P2022-514776A)

(43)公表日 令和4年2月15日(2022.2.15)

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
<i>C 0 7 F</i> <i>5/04</i> <i>(2006.01)</i>	<i>C 0 7 F</i> <i>5/04</i> <i>A C S P</i>	<i>4 H 0 4 8</i>
<i>H 0 1 M</i> <i>10/0568</i> <i>(2010.01)</i>	<i>H 0 1 M</i> <i>10/0568</i>	<i>5 E 0 7 8</i>
<i>H 0 1 M</i> <i>10/0569</i> <i>(2010.01)</i>	<i>H 0 1 M</i> <i>10/0569</i>	<i>5 H 0 2 9</i>
<i>H 0 1 M</i> <i>10/054</i> <i>(2010.01)</i>	<i>H 0 1 M</i> <i>10/054</i>	
<i>H 0 1 M</i> <i>10/052</i> <i>(2010.01)</i>	<i>H 0 1 M</i> <i>10/052</i>	

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2021-536164(P2021-536164)	(71)出願人	518343040
(86)(22)出願日	令和1年12月20日(2019.12.20)		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4日(2021.8.4)		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/US2019/067910		
(87)国際公開番号	W02020/132479	(74)代理人	110000855
(87)国際公開日	令和2年6月25日(2020.6.25)		特許業務法人浅村特許事務所
(31)優先権主張番号	62/783,380	(72)発明者	モガンティー、シュリヤ、エス、
(32)優先日	平成30年12月21日(2018.12.21)		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
(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】 ホウ素を含む変性イオン液体

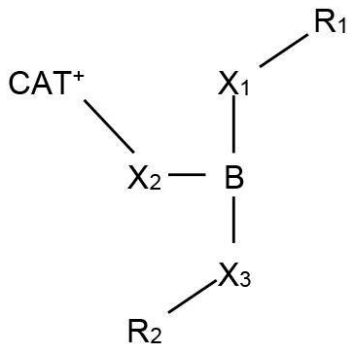
(57)【要約】

本開示は、ホウ素修飾イオン液体化合物、その合成、及びホウ素修飾イオン液体化合物を含む電気化学セル電解質に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】

陰イオンと、
次式によりホウ素部分に結合した陽イオンと、を含む、イオン液体化合物であって、
【化1】



10

式中、

CAT⁺が、ピロリジニウム、ピペルジニウム、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、あるいは窒素、酸素、ケイ素又は硫黄を含む環員として1～3個のヘテロ原子を有する5又は6員の複素環であり、

20

R₁及びR₂が、独立して、CAT⁺、メチル、又はC₂～C₈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、その中の炭素原子又は水素原子のいずれかは、ハリド、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更に置換されていてもよく、

X₁、X₂、及びX₃が、独立して、(a)メチレン、あるいはC₂～C₈アルキレン、アルケニレン、アルキニレン、アルコキシ、エステル、カルボニレン、フェニレン、チオエーテル、スルホキシド、アゾ又はアリーレン基を含むリンカーであって、その中の炭素原子又は水素原子のいずれかは、ハリドで更に置換されていてもよいリンカー、(b)O、S、又はC、あるいは(c)リンカーに結合したO、S、N、又はCである、上記イオン液体化合物。

30

【請求項2】

陰イオンが、ハリド、アルミナート、アルセニド、シアニド、チオシアナート、ニトリット、ベンゾアート、クロラート、クロリット、クロマート、スルファート、スルフィット、シリカート、チオスルファート、オキサラート、アセタート、ホルマート、ヒドロキシド、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】

電気エネルギー貯蔵装置の電解質であって、

40

- a) 非プロトン性有機溶媒系と、
- b) 金属塩と、
- c) 添加剤と、
- d) 請求項1に記載のイオン液体化合物と、を含む、上記電気エネルギー貯蔵装置の電解質。

【請求項4】

陰イオンが、ハリド、アルミナート、アルセニド、シアニド、チオシアナート、ニトリット、ベンゾアート、クロラート、クロリット、クロマート、スルファート、スルフィット、シリカート、チオスルファート、オキサラート、アセタート、ホルマート、ヒドロキシド、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3に記載の電解質。

【請求項5】

50

非プロトン性有機溶媒が、鎖状又は環状カルボナート、カルボン酸エステル、ニトリット、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、ホスファート、ホスフィット、モノ又はポリホスファゼンあるいはそれらの混合物を含む、請求項 3 に記載の電解質。

【請求項 6】

金属塩の陽イオンが、アルミニウム又はマグネシウムを含む、請求項 3 に記載の電解質。

【請求項 7】

金属塩の陽イオンが、アルカリ金属塩を含む、請求項 3 に記載の電解質。

【請求項 8】

アルカリ金属塩の陽イオンが、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 10

。【請求項 9】

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 3 に記載の電解質。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

相互参照

本出願は、2018 年 12 月 21 日に出願された米国仮特許出願第 62/783,380 20
号の出願日の利益を主張し、その全体が参照により本明細書に組み込まれる。

【0002】

本開示は、陽イオンがホウ素部分を含むイオン液体、及びイオン液体を含む電気化学セル用の電解質に関する。

【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、次世代リチウムイオン電池用の電解質としてのこの独特のクラスの材料の有望性を確立している。IL は、100℃未満の融点を有する有機塩であり、一般に嵩高い陽イオン及び無機陰イオンからなる。陽イオンサイズが大きいと、電荷の非局在化及びスクリーニングが可能になり、30
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 系電解質を提供するために望ましい。

【0004】

しかし、乱用条件下又は更には通常条件下でのリチウムイオン電池の可燃性などの安全上の課題が依然として存在する。Yoon らによる米国特許第 8,304,118 号は、ホウ素系非水溶媒を含有する電解質組成物の使用を教示しているが、イオン液体、又はホウ素を含有する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、難燃性を有する新規なイオン液体をリチウムイオン電池に組み込む必要がある。また 40
、Li イオン陰極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、電流発生電解質は 4.2V を超えると安定しない。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0005】

本開示は、陰イオン及び陽イオンを含むイオン液体に関し、陽イオンは少なくとも 1 つのホウ素部分を有する。

【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が提供され、電解質は、非プロトン性有機溶媒、金属塩、添加剤、及び少なくとも 1 つのホウ素部分を含むイオン液体 50

化合物を含み、金属塩の陽イオンは、アルミニウム又はマグネシウム、あるいはリチウム又はナトリウムなどのアルカリ金属塩である。

【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、金属塩、添加剤、及び少なくとも1つのホウ素部分を含むイオン液体化合物を含み、有機溶媒は、鎖式又は環状カルボナート、カルボン酸エステル、ニトリット、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、ホスフィット、モノ又はポリホスファゼン、あるいはそれらの混合物であり、金属塩の陽イオンは、アルミニウム又はマグネシウム、あるいはリチウム又はナトリウムなどのアルカリ金属塩である。

10

【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、金属塩、添加剤、及び少なくとも1つのリン部分を含むイオン液体化合物を含み、金属塩の陽イオンは、アルミニウム又はマグネシウム、あるいはリチウム又はナトリウムなどのアルカリ金属塩である。

【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、金属塩、添加剤、及び少なくとも1つのリン部分を含むイオン液体化合物を含み、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み、金属塩の陽イオンは、アルミニウム又はマグネシウム、あるいはリチウム又はナトリウムなどのアルカリ金属塩である。

20

【0010】

本開示のこれらの態様及び他の態様は、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つの陽イオン及び少なくとも1つの陰イオンを含み、少なくとも1つの陽イオンが少なくとも1つのホウ素部分に共有結合しているイオン液体化合物に関する。

30

【0012】

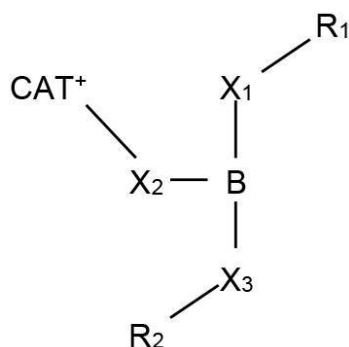
一実施形態では、電気エネルギー貯蔵装置の電解質は、a) 非プロトン性有機溶媒系、b) 金属塩、c) 添加剤、d) 少なくとも1つの陽イオン及び少なくとも1つの陰イオンを含むイオン液体化合物を含み、少なくとも1つの陽イオンは、少なくとも1つのホウ素部分に共有結合しており、金属塩の陽イオンは、アルミニウム又はマグネシウム、あるいはリチウム又はナトリウムなどのアルカリ金属塩である。

【0013】

一実施形態では、イオン液体化合物は陰イオン、及び式に従ってホウ素部分に結合した陽イオンを含み、

40

【化1】



10

式中、CAT⁺は、ピロリジニウム、ピペルジニウム、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、あるいは窒素、酸素、ケイ素又は硫黄を含む環員として1～3個のヘテロ原子を有する5又は6員の複素環であり、R₁及びR₂は、独立して、CAT⁺、メチル、又はC₂～C₈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、その中の炭素原子又は水素原子のいずれかは、ハリド、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更に置換されていてもよく、X₁、X₂、及びX₃は、独立して、(a)

20

【0014】

本開示による適切な陰イオンには、ハリド（例えば、Cl、Br）、ニトレート（例えば、NO₃）、ホスファート（例えば、PF₆、TFOP）、イミド（例えば、TFSI、BETI）、ボラート（例えば、BOB、BF₄）、アルミナート、アルセニド、シアニド、チオシアナート、ニトリット、ベンゾアート、カルボナート、クロラート、クロリット、クロマート、スルファート、スルフィット、シリカート、チオスルファート、カルコゲニド、ニクトゲニド、オキサラート、アセタート、ホルマート、又はヒドロキシドが含まれるが、これらに限定されない。

30

【0015】

本開示は、ホウ素陽イオンを合成する方法、及び電気化学セル用のイオン液体中でのそのような官能化イオン液体の使用を更に含む。これらの化合物は、より大きな熱安定性を電解質に与える。

【0016】

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[CF₃CO₂]_j、Li[C₂F₅CO₂]_j、Li[ClO₄]_j、Li[BF₄]_j、Li[AsF₆]_j、Li[PF₆]_j、Li[PF₂(C₂O₄)₂]_j、Li[PF₄C₂O₄]_j、Li[CF₃SO₃]_j、Li[N(CP₃SO₂)₂]_j、Li[C(CF₃SO₂)₃]_j、Li[N(SO₂C₂F₅)₂]_j、リチウムアルキルフルオロホスファート、Li[B(C₂O₄)₂]_j、Li[BF₂C₂O₄]_j、Li₂[B₁₂Z_{12-j}H_j]_j、Li₂[B₁₀X_{10-j'}H_{j'}]_j、又はZが各出現時に独立してハロゲンであり、jが0～12の整数であり、j'が1～10の整数である、その任意の2種以上の混合物を含む様々なリチウム塩を使用することができる。

40

【0017】

リチウムイオン電池用製剤などの本電解質のいくつかの用途では、非プロトン性溶媒を本

50

イオン液体と組み合わせて、電解質の粘度を低下させ、導電性を増加させる。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、直鎖状炭酸エステル、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、ホスフィット、モノ又はポリホスファゼンなどを含む。これらの溶媒は、単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。電解質系を形成するための非プロトン性溶媒又は担体の例としては、ジメチルカルボナート、エチルカルボナート、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、ペル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、ペルフルオロブチルエチルカルボナートなど、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ニン、トリフェニルホスフィット、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γ-ブチロラクトンが挙げられるが、これらに限定されない。

【0018】

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更に含む。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して、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して、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種の添加剤の混合物を更に含む。

【0019】

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あるいは置換又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種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、アノードでの金属イオンの還元を防止又は低減するためにアノード表面を不動態化するために選択的であってもよい。

【0020】

代表的な添加剤としては、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-ジオキサソラン、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-ジオキサソラン-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、ジビニルエチレンスルファート、ジビニルエチレンスルフィット、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、ビニルエチレンスルファート、ビニルエチレンスルフィット、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、 β -ビニル- γ -ブチロラクトン又はそれらの任意の2つ以上の混合物が挙げられる。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ってもよい。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あるいは2つ以上のそのような化合物の混合物であってもよい。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、あるいは任意の2つ以上のそのような化合物の混合物である。

【0021】

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ィッ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-ジオキサソラン-2-オン、4-[(2, 2, 2-トリフルオロエトキシ)メチル]、1, 3-ジオキサソラン-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、トリシロキシ(1H, 1H-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シロキシ(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、トリシロキシ(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、フェニルトリシロキシ(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、トリシロキシ(トリメチルシリル)ホスファート、トリシロキシ(1H, 1H, 5H-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ィット、トリラウリルトリチオホスフィット、トリシロキシ(2, 4-ジ-*tert*-ブチルフェニル)ホスフィット、トリ-*p*-トリルホスフィット、トリシロキシ(2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル)ホスファート

ト、無水コハク酸、1, 5, 2, 4-ジオキサジチアン2, 2, 4, 4-テトラヒドロフラン、トリプロピルトリチオホスファート、アリアルオキシピロール、アリアルオキシエチレンスルファート、アリアルオキシピラジン、アリアルオキシカルバゾールトリビニルホスファート、アリアルオキシエチル-2-フロアート、アリアルオキシ-*o*-テルフェニル、アリアルオキシピリダジン、ブチル-アリアルオキシエーテル、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-アリアルアニソール、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、アリアルオキシオキセタン、アリアルオキシフェニルカルボナート、アリアルオキシピペリジン、アリアルオキシテトラヒドロフラン、2-アリアル-シクロプロパノン、2-ジアリアルオキシフロアート、4-アリアルアニソール、アリアルオキシカルバゾール、アリアルオキシ-2-フロアート、アリアルオキシクロトナート、アリアルオキシシクロブタン、アリアルオキシシクロペンタノン、アリアルオキシシクロプロパノン、アリアルオキシシクロホスファゼン、アリアルオキシエチレンシリカート、アリアルオキシエチレンスルファート、アリアルオキシエチレンスルフィット、アリアルオキシイミダゾール、アリアルオキシメタクリラート、アリアルオキシホスファート、アリアルオキシピロール、アリアルオキシキノリン、ジアリアルオキシシクロトリホスファゼン、ジアリアルオキシエチレンカルボナート、ジアリアルオキシフラン、ジアリアルオキシメチルホスファート、ジアリアルオキシブチルカルボナート、ジアリアルオキシクロトナート、ジアリアルオキシジフェニルエーテル、ジアリアルオキシエチルシリカート、ジアリアルオキシエチレンシリカート、ジアリアルオキシエチレンスルファート、ジアリアルオキシエチレンスルフィット、ジアリアルオキシフェニルカルボナート、ジアリア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、ジフェニルジアリア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、*o*-テルフェニル、*N*-メチルピロール、ナフタレン、あるいは任意の2つ以上のそのような化合物の混合物であってもよい。

【0022】

いくつかの他の実施形態では、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。適切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、前述のものの誘導体、前述のもののコポリマー、前述のものの架橋構造及び網目構造、前述のもののブレンドなどが挙げられ、これに適切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）、前述のものの誘導体、前述のもののコポリマー並びに前述の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。

10

20

30

40

50

【0023】

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いため、電気化学デバイス用の電解液としての使用に適している。電気化学デバイスの例は、電気二重層コンデンサ、二次電池、顔料増感剤型の太陽電池、エレクトロクロミック素子及びコンデンサであり、このリストは限定的ではない。電気化学デバイスとして特に適しているのは、電気二重層コンデンサ及び二次電池、例えばリチウムイオン電池である。

【0024】

更に別の態様では、陰極、陽極、及び本明細書に記載のイオン液体を含む電解質を含む電気化学デバイスが提供される。一実施形態では、電気化学デバイスは、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、電気化学デバイスは、コンデンサなどの電気化学セルである。いくつかの実施形態では、コンデンサは非対称コンデンサ又は超コンデンサである。いくつかの実施形態では、電気化学セルは一次電池である。いくつかの実施形態では、一次電池は、リチウム/MnO₂電池又はLi/ポリ（一フッ化炭素）電池である。いくつかの実施形態では、電気化学セルは太陽電池である。

【0025】

適切なカソードとしては、リチウム金属酸化物、スピネル、橄欖石、炭素被覆橄欖石、 LiFePO_4 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_y\text{Met}_z\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 、 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 (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挙げられるが、これらに限定されず、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、式中、 $0 \leq x \leq 0.3$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、 $0 \leq z \leq 0.5$ 、 $0 \leq x' \leq 0.4$ 、 $0 \leq \alpha \leq 1$ 、 $0 \leq \beta \leq 1$ 、 $0 \leq \gamma \leq 1$ 、 $0 \leq \delta \leq 0.4$ 、 $0 \leq z' \leq 0.4$ 、 $0 \leq h' \leq 3$ である。いくつかの実施形態によれば、スピネルは、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-z}\text{Met}'_y\text{O}_{4-m}\text{X}'_n$ 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、式中、 $0 \leq x \leq 0.3$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、 $0 \leq z \leq 0.5$ 、 $0 \leq m \leq 0.5$ 、 $0 \leq n \leq 0.5$ である。他の実施形態では、橄欖石は、 $\text{Li}_{1+x}\text{Fe}_{1-z}\text{Met}'_y\text{PO}_{4-m}\text{X}'_n$ の式を有し、式中、Met'は、Al、Mg、Ti、B、Ga、Si、Ni、Mn又はCoであり、X'はS又はFであり、式中、 $0 \leq x \leq 0.3$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、 $0 \leq z \leq 0.5$ 、 $0 \leq m \leq 0.5$ 及び $0 \leq n \leq 0.5$ である。

【0026】

適切なアノードとしては、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、又は任意の2つ以上のそのような材料の混合物などのアノードが挙げられる。適切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、並びに任意の非晶質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に分離される。

【0027】

リチウム電池用セパレータは、微多孔性の高分子フィルムであることが多い。フィルム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、あるいは任意の2つ以上のそのようなポリマーのコポリマー又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微多孔性ポリ

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、セパレータの高温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、電気化学セルが約130℃までの温度で動作することを可能にするために、約130℃を超えるトリガ温度を有することができる。

【0028】

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。

【0029】

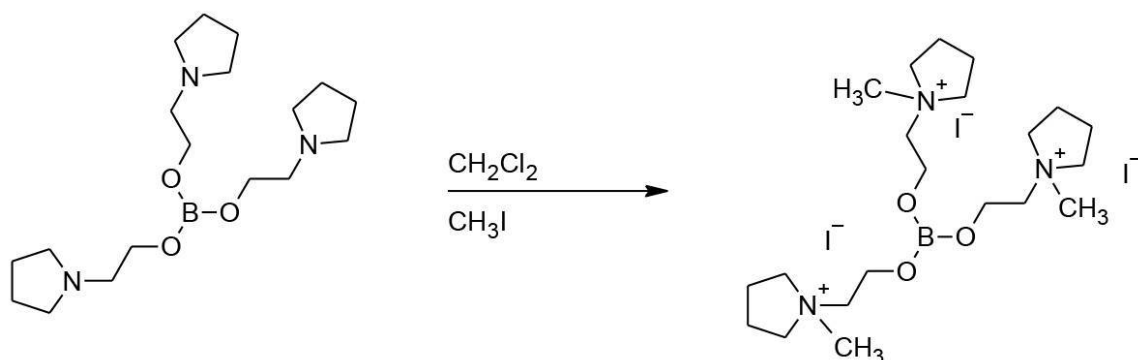
本開示は、以下の具体例を参照して更に説明される。この例は例示として与えられており、本開示又は以下の特許請求の範囲を限定することを意味しないことが理解される。

【実施例】

【0030】

例ー（メチルヒドロキシエチルピロリジン－ヨウ化物）3－ボラートの合成

【化2】



【表1】

試薬	MW	分子量	当量	質量(g)	密度	体積(mL)	濃度	収率(計算値)
トリスエチルピロリジンボラート	353.31	1.00	0.081	28.6				
ヨウ化メチル	141.94	3.00	0.243	34.5	0.985	35.0	0.8 M	
ジクロロメタン				173.0	0.865	200.0	86%	
			0.000	0.0				
(Pyr120-I)3ボラート	779.12	1.00	0.081					63.1
			0.000					0.0

【0031】

DS2-54で調製したトリスエチルピロリジンボラートを200mlのジクロロメタンに溶解し、窒素入口、添加漏斗及び熱伝対を備えた1000mlの三口丸底フラスコに入れた。反応物を磁氣的に攪拌し、3当量のヨウ化メチル（34.5グラム）で滴加処理した。添加中、温度は22℃～40.7℃に上昇し、穏やかな還流を生じさせ、これは添加中持続した。添加中に透明な溶液も濁った。混合物を3時間、又は温度が室温に低下するまで磁氣的に攪拌した。

【0032】

3時間後、攪拌を停止した。生成物は、ジクロロメタンから溶出し、2つの層を形成した。反応物を分液漏斗に移し、2つの層を分離した。

【0033】

下層をロータ蒸発器に入れ、濃縮して、依然として存在する溶媒を除去した。83グラムの淡橙色油状物（量は理論値より多いので、依然として溶媒が存在する）を得た。

【0034】

NMRは予想される構造と一致する。

【0035】

^1H -NMR: (CDCl₃) δ ppm 3.83 (b, 2H) 3.50 (m, 4H) 3.43 (t, 2H) 3.05 (s, 2H) 2.08 (m, 4H) 及びいくつかの溶媒及び微量の不純物。

【0036】

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。

10

20

30

40

50

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US 19/67910
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC - C07C 209/00; C07C 209/04; C07C 209/28 (2020.01) CPC - C07C 209/00; C07C 209/04; C07C 209/28; C07C 211/28; C07C 211/63; C07C 213/02		
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) 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		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE GEORGIO et al. "Effect of lithium ions on oxygen reduction in ionic liquid-based electrolytes", Electrochemistry Communications. 2011. Vol. 13, pp 1090-1093, entire document, especially: pg 1091, Scheme 1.	1-9
A	ZHU et al. "Ionic Liquids: Recent Advances and Applications in Boron Chemistry", Eur. J. Inorg. Chem. 2017. Issue 38-39, pp 4369-4377, entire document, especially: pg 4375, Figure 12.	1-9
A	US 2007/0099079 A1 (MATSUMOTO et al.) 3 May 2007 (03.05.2007), entire document, especially: para [0013]; para [0014]; para [0015]; para [0074] formula C6; para [0083] Chemical Formula 3.	1-9
A	US 8,304,118 B2 (YOON et al.) 6 November 2012 (06.11.2012), entire document.	1-9
<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 28 February 2020		Date of mailing of the international search report 18 MAR 2020
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</i>	<i>10/0567</i>	<i>(2010. 01)</i>	H O 1 M 10/0567
<i>H O 1 G</i>	<i>11/62</i>	<i>(2013. 01)</i>	H O 1 G 11/62
<i>H O 1 G</i>	<i>11/60</i>	<i>(2013. 01)</i>	H O 1 G 11/60
<i>H O 1 G</i>	<i>11/64</i>	<i>(2013. 01)</i>	H O 1 G 11/64
<i>H O 1 G</i>	<i>11/14</i>	<i>(2013. 01)</i>	H O 1 G 11/14

(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, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 アッバツテ、ルイジ
アメリカ合衆国、ニューヨーク、ロチェスター、ハイランドドライブ 2100、アパートメント 34

(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 ブラウン、ケビン
アメリカ合衆国、ニューヨーク、ロチェスター、ウエストフォール ロード 40

(72)発明者 スティール、デイビッド
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

F ターム(参考) 4H048 AA01 AB91 VA14 VA20 VA32 VA75 VB10
5E078 AA03 AA11 AB02 DA04 DA05 DA06 DA13 DA14
5H029 AJ02 AJ03 AK02 AK03 AK05 AL03 AL06 AL07 AL11 AL12
AM02 AM03 AM04 AM05 AM07 HJ02