

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特 許 公 報(B2)

(11)特許番号
特許第7012660号
(P7012660)

(45)発行日 令和4年2月14日(2022.2.14)

(24)登録日 令和4年1月20日(2022.1.20)

(51)Int. Cl.

C 0 7 F 9/09 (2006.01)

H 0 1 M 10/0567 (2010.01)

H 0 1 M 10/0569 (2010.01)

H 0 1 M 10/0568 (2010.01)

H 0 1 G 11/64 (2013.01)

F I

C 0 7 F 9/09

H 0 1 M 10/0567

H 0 1 M 10/0569

H 0 1 M 10/0568

H 0 1 G 11/64

V C S P

請求項の数 4 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2018-551807(P2018-551807)	(73)特許権者	518343040
(86)(22)出願日	平成29年3月31日(2017.3.31)		ノームズ テクノロジーズ インコーポレ
(65)公表番号	特表2019-513717(P2019-513717A)		イテッド
(43)公表日	令和1年5月30日(2019.5.30)		アメリカ合衆国 1 4 6 1 5 ニューヨー
(86)国際出願番号	PCT/US2017/025464		ク、ロチェスター、リッジウェイ アヴェ
(87)国際公開番号	W02017/173323		ニュー 1 2 0 0、スウィート 1 1 0
(87)国際公開日	平成29年10月5日(2017.10.5)	(74)代理人	110000855
審査請求日	令和2年3月11日(2020.3.11)		特許業務法人浅村特許事務所
(31)優先権主張番号	62/317,025	(72)発明者	モガンティー、シュリヤ
(32)優先日	平成28年4月1日(2016.4.1)		アメリカ合衆国、ニューヨーク、ヘンリエ
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)		ッタ、リーハイ ステーション ロード
		(72)発明者	1 2 0 0
			シニクロピ、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
			最終頁に続く

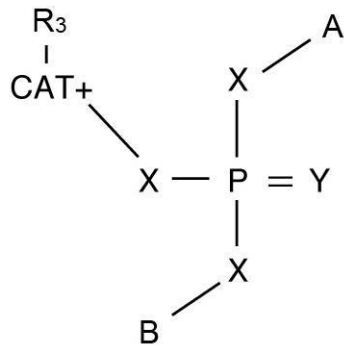
(54)【発明の名称】リン含有修飾イオン性液体

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

アニオンとしてハライドイオン又はイミドイオンと、
次の式による、リン部分に結合したカチオンと、
を含んでなるイオン性液体化合物。

【化1】



(式中、
Aは、 CAT^+ 又は R_1 であり；
Bは、 CAT^+ 又は R_2 であり；

CAT⁺は、ピロリジニウムであり；
R₁及びR₂は独立して、C₁－C₈アルキル基又はアリール基であり；
R₃はH又はCH₃であり、
Yは、Oであり；そして
Xは、Oである。）

【請求項2】

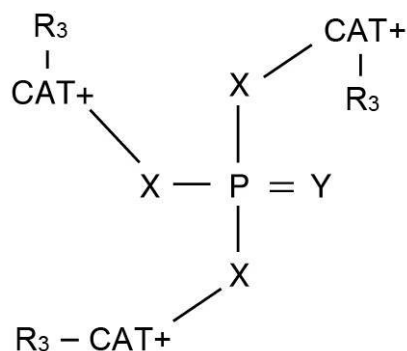
a) 非プロトン性有機溶媒系として鎖式カーボナートと、
b) アルカリ金属塩としてリチウム塩と、
c) 添加剤として少なくとも1つの不飽和炭素－炭素結合を含有する化合物と、
d) 請求項1に記載のイオン性液体化合物と、
を含む、電気エネルギー貯蔵装置電解質。

10

【請求項3】

アニオンとしてイミドイオンと、
次の式による、リン部分に結合したカチオンと、
を含んでなるイオン性液体化合物。

【化2】



20

(式中、
CAT⁺は、ピロリジニウムであり；
R₁及びR₂は独立して、C₁－C₈アルキル基であり；
Yは、Oであり、；そして
Xは、Oである。)

30

【請求項4】

a) 非プロトン性有機溶媒として鎖式カーボナートと、
b) アルカリ金属塩としてリチウム塩と、
c) 添加剤として少なくとも1つの不飽和炭素－炭素結合を含有する化合物と、
d) 請求項3に記載のイオン性液体化合物と、
を含む、電気エネルギー貯蔵装置電解質。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、参照によりその全体が本明細書に組入れられる、2016年4月1日出願された米国仮特許出願第62/317,025号の出願日の利益を主張する。

【0002】

本開示は、カチオンがリン部分を含むイオン性液体及び該イオン液体を含有する電気化学セル用の電解質に関する。

【背景技術】

【0003】

室温イオン性液体（IL）の合成及び電気化学的分析における最近の進歩により、次世代

50

のリチウムイオン電池向け電解質としてのこの独自のクラスの材料の将来性が確立されている。ILは、100℃を下回る融点を有する有機塩であり、一般にかさ高いカチオン及び無機アニオンからなる。カチオンのサイズが大きいことにより、電荷の非局在化及びスクリーニングが可能となり、結果として格子エネルギーが低減され、こ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、不燃性、良好な室温イオン伝導性、広い電気化学的窓並びに良好な化学的及び熱的安定性などの独特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、誤用条件下又は通常の状態下でさえも、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。Narangaらの米国特許第5,830,600号は、ホスファート系非水性溶媒を含有する難燃性電解質組成物の使用を教示しているが、イオン性液体の使用について言及していない。従って、難燃性機能を有する新規なイオン性液体をリチウムイオン電池に組入れる必要がある。

10

【発明の概要】

【0005】

本開示は、アニオン及びカチオンを含むイオン性液体であって、カチオンが少なくとも1つのリン部分を有するイオン性に関する。

【0006】

本開示の一態様により、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、アルカリ金属塩、添加剤及び少なくとも1つのリン部分を含有するイオン性液体化合物を含む電解質が提供される。

20

【0007】

本開示の別の態様により、電気エネルギー貯蔵装置内の電解質であって、該電解質が非プロトン性有機溶媒、アルカリ金属塩、添加剤及び少なくとも1つのリン部分を含むイオン性液体化合物を含み、該有機溶媒が鎖式若しくは環式カーボナート、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の混合物である、電解質が提供される。

【0008】

本開示の別の態様により、電気エネルギー貯蔵装置内の電解質であって、該電解質が非プロトン性有機溶媒、アルカリ金属塩、添加剤及び少なくとも1つのリン部分を含むイオン性液体化合物を含み、該アルカリ金属塩のカチオンがリチウム、ナトリウム、アルミニウム又はマグネシウムである、電解質が提供される。

30

【0009】

本開示の別の態様により、電気エネルギー貯蔵装置内の電解質であって、該電解質が非プロトン性有機溶媒、アルカリ金属塩、添加剤及び少なくとも1つのリン部分を含むイオン性液体化合物を含み、該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、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、無水カルボン酸又はその混合物を含有する、電解質が提供される。

【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となる。

40

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】ジブチルホスファートと四級化ジブチルホスファート-エチルピロリジンとの熱重量分析の比較を示す。

【図2】本開示によるイオン性液体電解質を含有するセルの放電プロファイルのグラフである。

【図3】本開示によるイオン性液体電解質を含有するセルの充放電プロファイルのグラフである。

50

【発明を実施するための形態】

【0012】

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つのカチオンが少なくとも1つのリン部分イオン性に共有結合している、イオン性液体化合物に関する。

【0013】

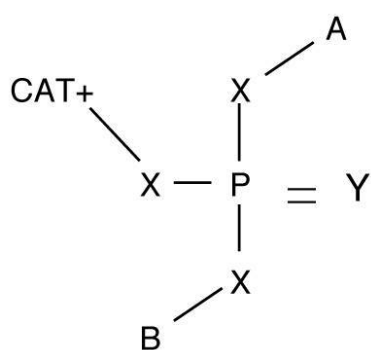
一実施形態において、電気エネルギー貯蔵装置電解質は、a) 非プロトン性有機溶媒系、b) アルカリ金属塩、c) 添加剤及びd) 少なくとも1つのカチオン及び少なくとも1つのアニオンを含み、少なくとも1つのカチオンが少なくとも1つのリン部分に共有結合しているイオン性液体化合物を含む。

10

【0014】

一実施形態において、イオン性液体化合物はアニオンを含み、カチオンは、次式に従って、リン部分に結合している：

【化1】



20

式中、AはCAT⁺又はR₁であり；BはCAT⁺又はR₂であり；CAT⁺は、ピロリジニウム、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、ピリジン又は窒素、酸素、ケイ素若しく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員若しくは6員複素環であり；R₁及びR₂は独立して、C₁～C₈アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アリール基、アルキニル基、アルキルシロキシ基、フェニル基、ベンジル基、シリル基、チオエーテル基、スルホキシド基、アゾ基、アミノ基又はシラン基であり、ここでその中の炭素原子又は水素原子のいずれかが、ハライド、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、アミノ又はシランによって任意にさらに置換され；YはO、S又はNであり、但し、YがOである場合、CAT⁺はイミダゾリウム又はピリジンではなく；並びにXは（a）C₁～C₈アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、エステル基、カルボニル基、フェニル基、チオエーテル基、スルホキシド基、アゾ基又はアリール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がハライドによって任意にさらに置換されている、リンカー；（b）O、S、N若しくはC；又は（c）リンカーに結合したO、S、N又はCである。

30

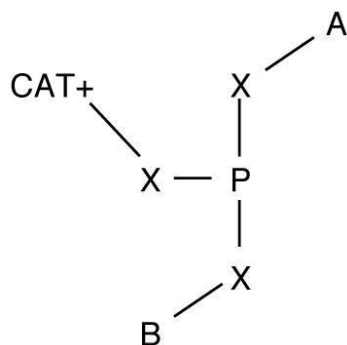
40

【0015】

一実施形態において、イオン性液体化合物はアニオンを含み、カチオンは、次式に従って、リン部分に結合している：

50

【化2】



10

式中、AはCAT⁺又はR₁であり；BはCAT⁺又はR₂であり；CAT⁺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、ピリジン又は窒素、酸素、ケイ素若しく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員若しくは6員複素環であり；R₁及びR₂は独立して、C₁～C₈アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アリール基、アルキニル基、アルキルシロキシ基、フェニル基、ベンジル基、シリル基、チオエーテル基、スルホキシド基、アゾ基、アミノ基又はシラン基であり、ここでその中の炭素原子又は水素原子のいずれかが、ハライド、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、アミノ又はシランによって任意にさらに置換され；並びにXは（a）C₁～C₈アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、エステル基、カルボニル基、フェニル基、チオエーテル基、スルホキシド基、アゾ基又はアリール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がハライドによって任意にさらに置換されている、リンカー；（b）O、S、N若しくはC；又は（c）リンカーに結合したO、S、N又はCである。

20

【0016】

本開示に従う好適なアニオンは、これに限定されるわけではないが、ハライド（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）、ボレート（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、ニトライト、ベンゾアート、カーボナート、クロラート、クロライト、クロマート、スルファート、サルファイト、シリカート、チオスルファート、カルコゲニド、プニクトゲニド、クリスタロゲニド、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挙げられる。

30

【0017】

本開示は、リンカチオンを合成する方法及び電気化学セル用のイオン性液体中でのそのような官能化カチオンの使用をさらに含む。これらの化合物は電解質により高い熱安定性を与える。

【0018】

通例、最初にリンカチオン塩を合成するために、合成反応は、有機化合物の存在下で触媒を用いて又は用いずに実施される。好適な有機化合物としては、置換又は非置換アルキル基、例えばN-アルキル-N-アルキルピロリジン、N-アルキル-N-アルキルピリジン、N-アルキル-N-アルキルイミダゾリン、N-アルキル-N-アルキルホスフィン、N-アルキル-N-アルキルスルホン、N-アルキル-N-アルキルアミン又はN-アルキル-N-アルキルピペリジンが挙げられる。

40

【0019】

合成反応は、塩基の存在下で行うことも好ましい。好適な塩基としては、アルカリ金属カーボナート、例えばナトリウムカーボナート、カリウムカーボナート又はリチウムカーボナート；アルカリ金属アルコキシド、例えばナトリウムアルコキシド、カリウムアルコキシド又はリチウムアルコキシド；アルカリ金属メトキシド、アルカリ金属エトキシド；ア

50

ルカリ金属プロポキシド又はアルカリ金属ブトキシド、例えばナトリウムメトキシド、カリウムメトキシド、リチウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムエトキシド、リチウムエトキシド、ナトリウムプロポキシド、カリウムプロポキシド、リチウムプロポキシド、ナトリウム t -ブトキシド、カリウム t -ブトキシド、ナトリウムヒドリド、カリウムヒドリド、ピリジン、トリエチルアミン、 N 、 N -ジエチルアミン、 N 、 N -ジイソプロピルアミン、 N 、 N -ジイソプロピルエチルアミン（ヒューニツヒ塩基）、1，8-ジアザビシクロ〔5．4．0〕ウンデカ-7-エン（DBU）、1，5-ジアザビシクロ〔4．3．0〕ノン-5-エン（DBN）又は1，4-ジアザビシクロ〔2．2．2〕オクタン（DABCO）； KHCO_3 ； NaHCO_3 ； BaCO_3 ； CaCO_3 ； Cs_2CO_3 ； MgCO_3 ； KOH ； NaOH 及び LiOH が挙げられる。好ましい塩基は、ナトリウムカーボナート又はカリウムカーボナートである。

10

【0020】

合成反応は、有機溶媒の存在下でも行われる。有機溶媒の例は、ジクロロメタン、テトラヒドロフラン、トルエン、クロロホルム、アセトニトリル、メチルアセタート、エチルアセタート、イソプロピルアセタート、プロピルアセタート、ブチルアセタート、アセトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、1，2-ジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、1，4-ジオキサン、メチル t -ブチルエーテル（MTBE）、クロロベンゼン、キシレン、ヘプタン、ヘキサン、シクロヘキサン、シクロヘキサノン、DMF、ジメチルスルホキシド、 N -メチルピロリジノン、MTBE、メタノール、エタノール、イソプロパノール、 n -ブタノール、 t -ブタノール及びエチレングリコールである。好ましい溶媒は、ジクロロメタン又はテトラヒドロフランである。

20

【0021】

有機溶媒は、ホスファート及び有機化合物の反応混合物の約3 mL/g～約15 mL/gの範囲、好ましくは有機化合物のリンの反応混合物の約5 mL/g～約10 mL/gの範囲内の量で用いられる。

【0022】

リンと有機化合物との反応は、比較的温和な条件下、約10℃～約30℃、好ましくは約15℃～約25℃の範囲の温度で、少なくとも約85%の収率、及び88～92%の収率、及び90%を超える効力を確保する期間にわたって行う。

【0023】

該反応はさらに、有機化合物のホスファートの反応混合物の約3 mL/g～約15 mL/g、好ましくは約5 mL/g～約10 mL/gの範囲、好ましくは有機化合物のリンの反応混合物の約5 mL/g～約10 mL/gの範囲内の量の水の存在下で行う。

30

【0024】

リン修飾有機化合物は、メチルヨード及び溶媒の存在下で四級化され、好適な溶媒としては、ジクロロメタン、テトラヒドロフラン、トルエン、クロロホルム、アセトニトリル、メチルアセタート、エチルアセタート、イソプロピルアセタート、プロピルアセタート、ブチルアセタート、アセトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、1，2-ジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、1，4-ジオキサン、メチル t -ブチルエーテル（MTBE）、クロロベンゼン、キシレン、ヘプタン、ヘキサン、シクロヘキサン、シクロヘキサノン、DMF、ジメチルスルホキシド、 N -メチルピロリジノン、MTBE、メタノール、エタノール、イソプロパノール、 n -ブタノール、 t -ブタノール及びエチレングリコール、好ましくはアセトニトリルが挙げられる。次いで、得られたホスファート-有機カチオンは、リチウム塩の存在下でメタセシスに供する。

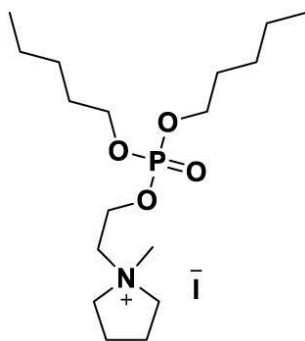
40

【0025】

好ましい実施形態において、リン化合物はジブチルホスファートであり、有機化合物は N -(2-クロロエチル)ピロリジンである。最も好ましくは、ピロリジンは1つのジブチルホスファートに結合し、ジブチルホスファートエチルピロリジニウムに四級化される。

50

【化3】



10

【0026】

本開示において、電解質は、電気化学セルに使用するための、熱安定性イオン性液体、リチウムなどのアルカリ金属、添加剤及び非プロトン性溶媒を含む。イオン性液体は有機カチオン及び無機／有機アニオンを含有し、有機カチオンは、N-アルキル-N-アルキルピロリジニウム、N-アルキル-N-アルキルピリジニウム、N-アルキル-N-アルキルスルホニウム、N-アルキル-N-アルキルアンモニウム、N-アルキル-N-アルキルピペリジニウム (piperdinium) などであり、アニオンは、ヘキサフルオロホスファート、ビス (トリフルオロメチルスルホニル) イミド、ビス (ペンタフルオロエチルスルホニル) イミド、トリフルオロアセタートなどである。電解質中のポリマーとしては、可変分子量が約 150 g/mol ~ 約 $10,000,000 \text{ g/mol}$ の範囲に及ぶ、ポリ (エチレングリコール) 誘導体が挙げられる。好適な非プロトン性溶媒としては、カーボナート、エーテル、アセトアミド、アセトニトリル、対称スルホン、1,3-ジオキソラン、ジメトキシエタン、グリム、シロキサン及びそのブレンドが挙げられる。アルカリ金属塩は、 LiBF_4 、 LiNO_3 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、リチウムビス (トリフルオロメチルスルホニル) イミド (LiTFSI)、リチウムビス (ペンタフルオロエチルスルホニル) イミド、リチウムトリフルオロアセタート又は同様の化合物であり得る。

20

【0027】

いくつかの実施形態において、電解質は、イオン性液体に加えてリチウム塩を含む。例えば $\text{Li}[\text{CF}_3\text{CO}_2]$; $\text{Li}[\text{C}_2\text{F}_5\text{CO}_2]$; $\text{Li}[\text{ClO}_4]$; $\text{Li}[\text{BF}_4]$; $\text{Li}[\text{AsF}_6]$; $\text{Li}[\text{PF}_6]$; $\text{Li}[\text{PF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$; $\text{Li}[\text{PF}_4\text{C}_2\text{O}_4]$; $\text{Li}[\text{CF}_3\text{SO}_3]$; $\text{Li}[\text{N}(\text{CP}_3\text{SO}_2)_2]$; $\text{Li}[\text{C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3]$; $\text{Li}[\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2]$; リチウムアルキルフルオロホスファート ; $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$; $\text{Li}[\text{BF}_2\text{C}_2\text{O}_4]$; $\text{Li}_2[\text{B}_{12}\text{Z}_{12-j}\text{H}_j]$; $\text{Li}_2[\text{B}_{10}\text{X}_{10-j'}\text{H}_{j'}]$; 又はその任意の2つ以上の混合物を含む各種のリチウム塩が使用され得て、式中、Zは各出現において独立してハロゲンであり、jは0~12の整数であり、j'は1~10の整数である。

30

【0028】

リチウムイオン電池用配合物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イオン性液体と組合せて粘度を低下させ、電解質の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もたず、環状炭酸エステル、直鎖炭酸エステル、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が挙げられる。これらの溶媒は、単独で用いてもよく、その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、これに限定されるわけではないが、ジメチルカーボナート、エチルメチルカーボナート、ジエチルカーボナート、メチルプロピルカーボナート、エチルプロピルカーボナート、ジプロピル

40

50

カーボナート、ビス（トリフルオロエチル）カーボナート、ビス（ペンタフルオロプロピル）カーボナート、トリフルオロエチルメチルカーボナート、ペンタフルオロエチルメチルカーボナート、ヘプタフルオロプロピルメチルカーボナート、パーフルオロブチルメチルカーボナート、トリフルオロエチルエチルカーボナート、ペンタフルオロエチルエチルカーボナート、ヘプタフルオロプロピルエチルカーボナート、パーフルオロブチルエチルカーボナートなど、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ーボナート、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ーブチロラクトンが挙げられる。

10

【0029】

いくつかの実施形態において、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。このように、本技術の電解質は、負極表面で還元又は重合されて負極表面に不動態膜を形成する添加剤を含み得る。同様に、電解質は、正極表面で酸化又は重合されて正極表面に不動態膜を形成することができる添加剤を含み得る。いくつかの実施形態において、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。

20

【0030】

いくつかの実施形態において、添加剤は、少なくとも1つの酸素原子及び少なくとも1つのアリール基、アルケニル基又はアルキニル基を含む、置換又は非置換の直鎖、分枝又は環状の炭化水素である。このような添加剤から形成された不動態膜は、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も形成され得て、該添加剤は少なくとも1つの酸素原子を含む。又は、2つの添加剤の組合せが使用され得る。このようにいくつかの実施形態において、1つのイオン及び他の添加剤は、アノードにおける金属イオンの還元を防止又は低減のためのアノード表面の不動態化について選択的であり得る。

【0031】

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-ブタジエンカーボナート、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、アクロレイオ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、ジビニルブチルカーボナート、ジビニルカーボナート、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ーボナ

30

40

50

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ーボナート、エチルホスファート、メトキシ-*o*-ターフェニル、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、ビニルカーボナート、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、ビニルエチレンカーボナート、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、 β -ビニル- γ -ブチロラクトン又はその任意の2つ以上の混合物が挙げられる。いくつかの実施形態において、添加剤は、F、アルキルオキシ基、アルケニルオキシ基、アリールオキシ基、メトキシ基、アリールオキシ基又はその組合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化合物、(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化合物、(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化合物、(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化合物若しくは(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2つ以上のこのような化合物の混合物である。いくつかの実施形態において、添加剤は、ビニルエチレンカーボナート、ビニルカーボナート若しくは1, 2-ジフェニルエーテル又は任意の2つ以上のこのような化合物の混合物である。

【0032】

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、フッ素化カーボナート、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チルスルフィド、フルオロエチレンカーボナート、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ーボナート、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(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(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ァイト、トリラウリルトリチオホスファイト、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、コハク酸無水物、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(aryloxypyrrole)、アリールオキシエチレンスルファート、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*-ターフェニル、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

チルカーボナートーアリルアニソール、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、アリールオキシオキセタン、アリールオキシフェニルカーボナート、アリールオキシペペリジン、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ン、2-ジアリールオキシフロアート、4-アリルアニソール、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ホスファゼン、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スルファート、アリールオキシエチレンスルファイト、アリールオキシイミダゾール、アリールオキシメタクリレート、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ーボナート、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ーボナート、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スルファート、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ーボナート、ジアリールオキシプロピレンカーボナート、ジアリールオキシプロピレンカーボナート、ジフェニルカーボナート、ジフェニルジアリールシリカート、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ーボナート、メトキシカルバゾール、若しくは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、ビニルエチレンカーボナート、ビニルカーボナート、イミダゾール、ビニルイミダゾール、ペペリジン、ビニルペペリジン、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-ターフェニル、N-メチルピロール、ナフタレン又は任意の2つ以上のこのような化合物の混合物であり得る。

10

20

30

【0033】

いくつかの他の実施形態において、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、上述のものの誘導体、上述のもののコポリマー、上述のものの架橋及び網目構造体、上述の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）、上述のものの誘導体、上述のもののコポリマー並びに上述のものの架橋及び網目構造体から誘導されたポリマーマトリックスを含む。

40

【0034】

官能性イオン性液体及び塩を含有する電解質溶液は、導電性及び有機溶媒への溶解性が高く、電気化学デバイス用の電解液として好適である。電気化学デバイスの例は、電気二重層キャパシタ、二次電池、顔料増感剤型太陽電池、エレクトロクロミックデバイス及びコンデンサであり、これに限定されるものではない。電気化学デバイスとしてとりわけ好適であるのは、電気二重層キャパシタ及びリチウムイオン電池などの二次電池である。

【0035】

また別の態様において、カソード、アノード及び本明細書に記載のイオン性液体を含む電

50

解質を含む、電気化学デバイスが提供される。一実施形態において、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において、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において、電気化学デバイスは、キャパシタなどの電気化学セルである。いくつかの実施形態において、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において、電気化学セルは一次電池である。いくつかの実施形態において、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において、電気化学セルは太陽電池である。

【0036】

好適なカソードとしては、これに限定されるわけではないが、リチウム金属酸化物、スピネル、オリビン、炭素被覆オリビン、LiFePO₄、LiCoO₂、LiNiO₂、LiNi_{1-x}Co_yMet_zO₂、LiMn_{0.5}Ni_{0.5}O₂、LiMn_{0.3}Co_{0.3}Ni_{0.3}O₂、LiMn₂O₄、LiFeO₂、Li_{1+x}Ni_αMn_βCo_γMet'_δO_{2-z'}F_{z'}、A_{n'}B₂(XO₄)₃(NASICON)、酸化バナジウム、過酸化リチウム、硫黄、ポリスルフィド、一フッ化炭素リチウム(LiCF_xとしても既知)又はその任意の2つ以上の混合物が挙げられ、式中、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；並びに式中、0 ≤ x ≤ 0.3、0 ≤ y ≤ 0.5、0 ≤ z ≤ 0.5、0 ≤ x' ≤ 0.4、0 ≤ α ≤ 1、0 ≤ β ≤ 1、0 ≤ γ ≤ 1、0 ≤ δ ≤ 0.4、0 ≤ z' ≤ 0.4及び0 ≤ h' ≤ 3である。いくつかの実施形態により、スピネルは、式：Li_{1+x}Mn_{2-z}Met''''_yO_{4-m}X'_nの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；並びに式中、0 ≤ x ≤ 0.3、0 ≤ y ≤ 0.5、0 ≤ z ≤ 0.5、0 ≤ m ≤ 0.5及び0 ≤ n ≤ 0.5である。他の実施形態において、オリビンは、Li_{1+x}Fe_{1-z}Met''''_yPO_{4-m}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；並びに式中、0 ≤ x ≤ 0.3、0 ≤ y ≤ 0.5、0 ≤ z ≤ 0.5、0 ≤ m ≤ 0.5及び0 ≤ n ≤ 0.5である。

【0037】

好適なアノードとしては、リチウム金属、黒鉛材料、アモルファス炭素、Li₄Ti₅O₁₂、スズ合金、シリコン合金、金属間化合物又は任意の2つ以上のこのような材料の混合物などのアノードが挙げられる。好適な黒鉛材料としては、天然黒鉛、人工黒鉛、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アモルファス炭素材料が挙げられる。いくつかの実施形態において、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。

【0038】

リチウム電池用のセパレータは、微多孔性ポリマー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、ポリビニリデンフルオリド、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリブテン又は任意の2つ以上のこれらのポリマーのコポリマー若しくはブレンドが挙げられる。いくつかの場合において、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。電子処理は、セパレータの変形温度を改善することができ、従って、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℃までの温度で動作できるようにするために、約130℃を上回るトリガ温度を有することができる。

【0039】

以下の具体的な例を参照して、本開示をさらに説明する。これらの例は、例証のために与

10

20

30

40

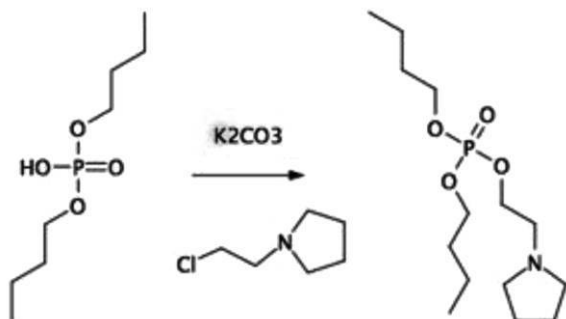
50

えるものであり、本開示又は後述の特許請求の範囲を限定するものではないことを理解されたい。

例 1

ホスファート官能性イオン性液体の合成

A) 表 1 によるジブチル 2-1 (−ピロリジニル) エチルホスファートの合成
【化 4】



【表 1】

表 1

試薬	分子量	当量	モル	質量 (g)	密度	体積 (mL)	濃度	収量 (計算値)
ジブチルホスファート	210. 21	1. 00	0. 067	14. 0	1. 060	13. 2		
N-(2-クロロエチル)ピロリジン	133. 62	1. 00	0. 067	8. 9		8. 9		8. 9
DCM				38. 2	1. 33	28. 8	60%	
K ₂ CO ₃	138. 21	1. 05	0. 070	9. 7				
ジブチルホスファート−エチルピロリジン	307. 33	1. 00	0. 000					20. 5
KCl	74. 55	1. 00						4. 97
KHCO ₃	100. 11	1. 00						6. 67

【0040】

カリウムカーボナート、ジクロロメタン (DCM)、ジブチルホスファート及び (N-(2-クロロエチル)ピロリジン)HC1 から遊離アミンを再生することにより調製した) N-(2-クロロエチル)ピロリジンを、磁気攪拌棒を装備した 250 mL フラスコに添加した。わずかな発熱が認められた。混合物を室温で攪拌し、全体の反応時間は 4 日間であった。

【0041】

反応中、カリウムカーボナートは、遊離 HC1 を除去する間に徐々に消費されて、カリウムクロリド及びカリウムバイカーボナート約 11. 6 g を形成した。

【0042】

DCM (60 mL) 及び脱イオン水 (60 mL) を反応混合物に加え、有機相を抽出した。回転蒸発により溶媒を除去した。収量：暗琥珀色油、7. 7 g (38%)。

【0043】

H⁺NMR: (CDCl₃) δ ppm 4. 15 (q, 2H), 4. 05 (q, 4H), 2. 78 (t, 2H), 2. 57 (m, 4H), 1. 78 (m, 4H), 1. 67 (q, 4H), 1. 41 (s, 4H), 0. 94 (t, 6H)。

【0044】

B) 表 2 によるホスファート官能性ピロリジニウム及びそれを含有するイオン性液体の合成

10

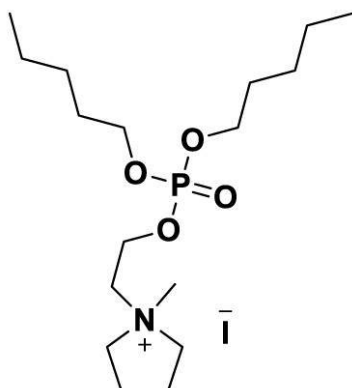
20

30

40

50

【化5】



10

【表2】

表 2

試薬	分子量	当量	モル	質量 (g)	密度	体積 (mL)	濃度	収量 (計算値)
ジブチルホスファート-エチルピロリジン	307.33	1.00	0.025	7.7		7.7		
メチルヨージド	141.94	1.00	0.025	3.6	2.28	1.6		
アセトニトリル				14.1	0.786	17.9	80%	
Pyr12DBP-I	449.27	1.00	0.024	11.0				11.3
脱イオン水				46.0	1.00	46.0	40%	
LiTFSI	287.09	1.05	0.026	7.4				
Pyr12DBP-TFSI	602.51							14.8

20

【0045】

四級化、ジブチルホスファート-エチルピロリジン及びアセトニトリルを磁気攪拌棒、水冷却縮器、N₂入口及び熱電対を備えた250mLの3口フラスコに添加した。混合物を室温で攪拌した。

30

【0046】

攪拌しながら、メチルヨージドをシリンジで混合物に滴加し、発熱の証拠について内部温度を監視した。温度を30℃未満に維持した。添加完了後、混合物を40℃に1時間にわたって加熱した。全反応時間は3時間であった。

【0047】

混合物を室温まで冷却し、回転蒸発により溶媒を除去した。収量：暗琥珀色油、11.0g(97%)。

【0048】

メタセシス(TFSI)

40

ステップ1から得たヨージド塩及びリチウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミドを、それぞれ脱イオン水30mLに溶解した2つの別個の溶液として、磁気攪拌棒を装備した100mLのキャップドボトルに添加した。白濁沈殿物が急速に形成され、その後、フラスコの底に緻密な琥珀色の層が沈殿した。混合物を室温にて20分間攪拌した。

【0049】

水層をデカンテーションして、DCM(20mL)を添加し、混合物全体を分液漏斗に注入した。有機層を脱イオン水(2×20mL)で洗浄し、分離して、MgSO₄で脱水し、濾過して、溶媒をロータリーエバポレーターで除去した。油を高真空下で2時間圧送して、真空下(5mbar、60℃)で乾燥させた。収量：暗琥珀色油、13.7g(93%)。

50

【0050】

キャラクタリゼーション ^1H NMR: (CDCl_3) δ ppm 4.44 (t, 2H), 4.08 (q, 4H), 3.76 (t, 2H), 3.64 (m, 4H), 3.15 (s, 3H), 2.29 (m, 4H), 1.68 (q, 4H), 1.41 (s, 4H), 0.95 (s, 6H). ^{19}F NMR: (CDCl_3) δ ppm -79.0.

【0051】

例2. ピロリジニウムカチオン付加ジブチルホスファート官能性イオン性液体の熱安定性と比較例であるジブチルホスファートの熱安定性を、熱重量分析を用いて比較し、測定は室温から $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の走査速度で行った。

【0052】

図1は、温度の関数としての重量変化を示す。図1に示すように、ジブチルホスファートは約 250°C で80%近い重量減少を受け、ジブチルホスファートピロリジニウムカチオンを含むイオン性液体は 250°C にて20%の重量減少を受けただけであった。新規イオン性液体は、非イオン性ジブチルホスファートと比較して、熱安定性の明らかな改善を示した。

【0053】

例3. 電気化学デバイスにおけるホスファート官能性イオン性液体電解質

【0054】

バイアル中の全ての電解質成分を混合し、塩を確実に完全に溶解させるために24時間攪拌することによって、電解質配合物を乾燥アルゴンを充填したグローブボックス中で調製した。1Mリチウムヘキサフルオロホスファート「 LiPF_6 」が溶解された、エチレンカーボナート「EC」とエチルメチルカーボナート「EMC」との重量比3:7の混合物を含むベース電解質配合物に、ホスファート官能性イオン性液体を添加剤として添加する。調製した電解質配合物を表3にまとめる。

【表3】

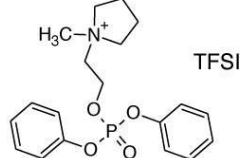
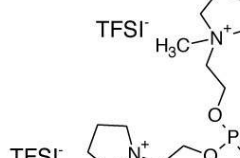
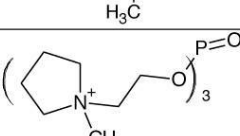
電解質	ベース	イオン性液体添加剤(15重量%)
1	1 M LiPF_6 ; EC:EMC; 3:7w/w	なし
2	1 M LiPF_6 ; EC:EMC; 3:7w/w	
3	1 M LiPF_6 ; EC:EMC; 3:7w/w	
4	1 M LiPF_6 ; EC:EMC; 3:7w/w	

表3. 電解質配合物

【0055】

調製した電解質配合物を、リチウムニッケルコバルトアルミニウムオキシドカソード活物質及びアノード活物質としての黒鉛を含む、 $40\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 35\text{ mm}$ のリチウムイオンポリマーパウチセルにおいて、電解質として使用する。各セルに電解質配合物1.1gを添加して、真空封止及び試験の前に、セルに1時間浸漬する。次いでセルを 4.2 V

まで充電し、最初のサイクルではC／15レートで、以降はC／5で2.5Vまで放電した。セルはC／5にて200mAhの公称容量を有する。図2に、各電解質に帰する第1放電電圧プロファイルを示す。

【0056】

図2は、ホスファート官能性イオン性液体電解質を含むNCA-黒鉛200mAhパウチセルの放電プロファイルを示す。図2から分かるように、各種のホスファート官能性イオン性液体電解質は異なる電気化学性能を示し、電解質3及び4が最も見込みを示している。

【0057】

図3は、ホスファート官能性イオン性液体電解質を含むNCA-黒鉛200mAhパウチセルの充電及び放電プロファイルを示す。図3では、C／5での第4サイクルの充電及び放電プロファイルが示され、ホスファート官能性イオン性液体電解質のサイクル性を実証している。サイクル4におけるクーロン効率を表4にまとめる。

【表4】

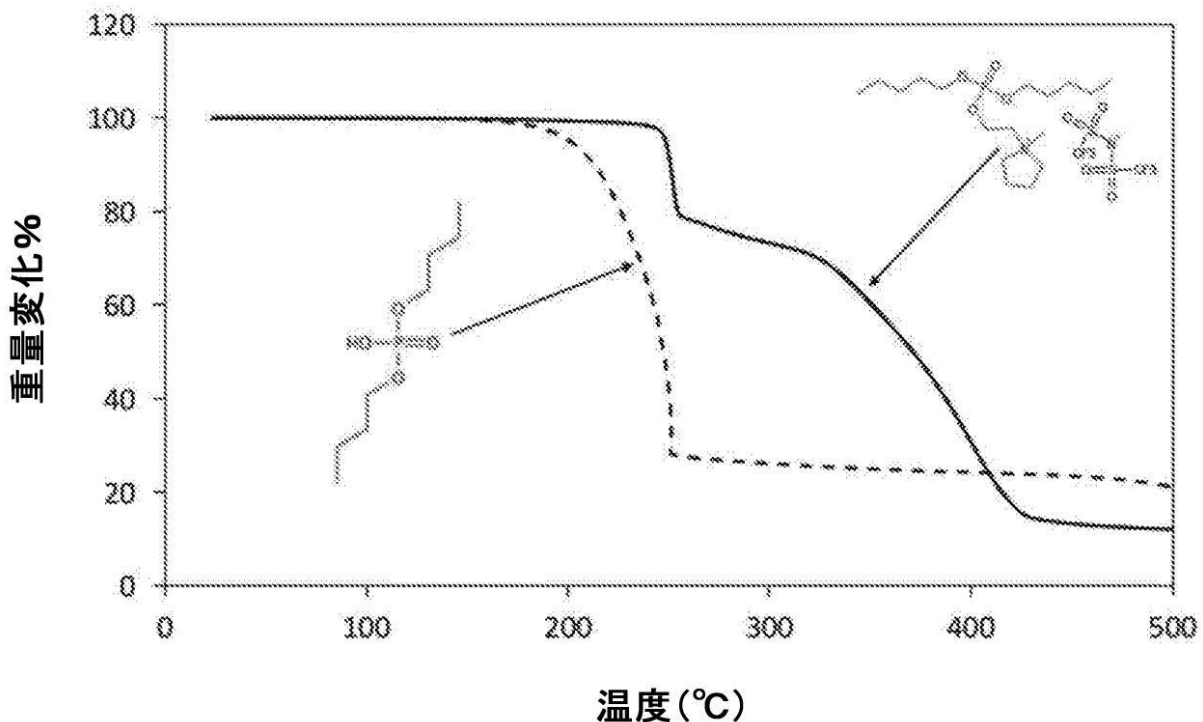
電解質	クーロン効率(%)
1	99.7
2	99.5
3	99.0
4	99.9

表4. ホスファート官能性イオン性液体電解質を含むNCA-黒鉛200mAhパウチセルの第4サイクルにおけるクーロン効率

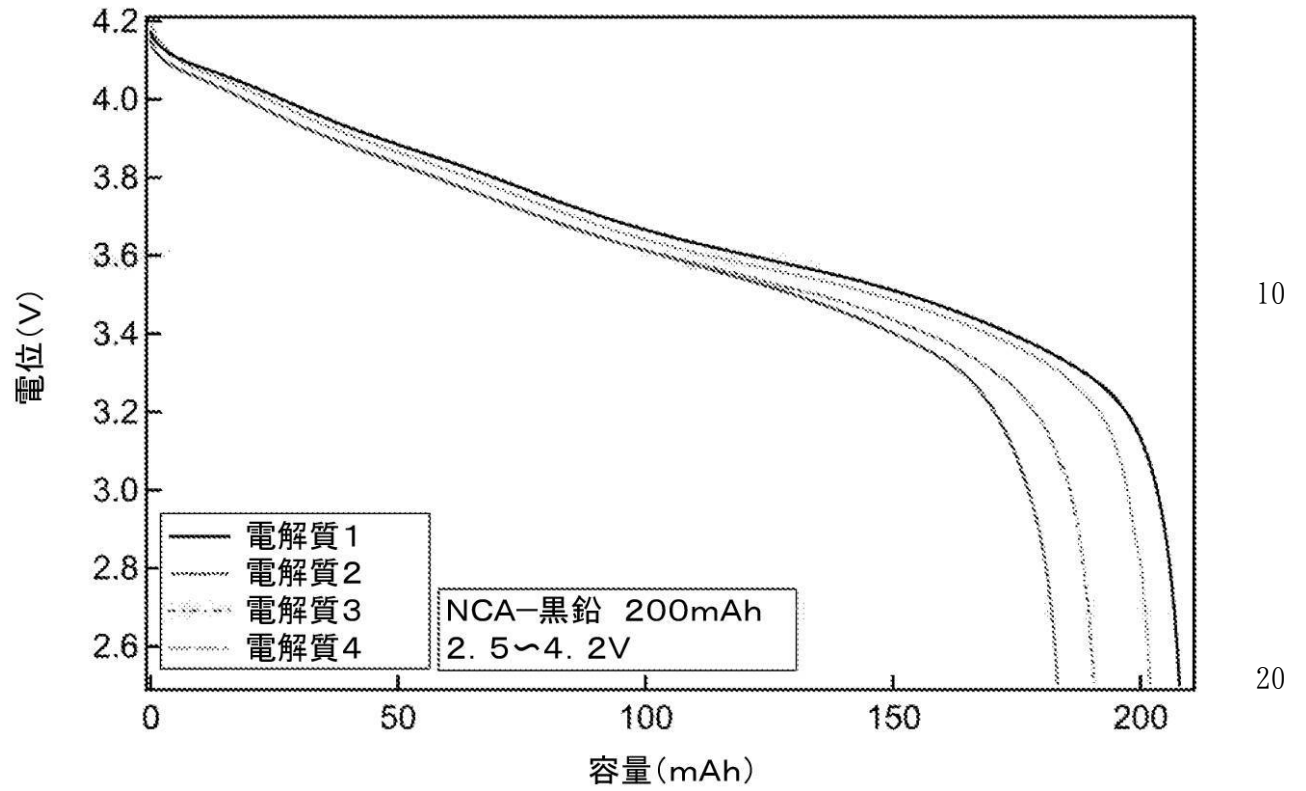
【0058】

本明細書では各種の実施形態を詳細に叙述及び記載してきたが、開示の要旨から逸脱することなく、各種の修正、追加、置換などを行うことができ、従ってこれらが、後続の特許請求の範囲に定義された開示の範囲内にあることが、関連当業者に明らかとなる。

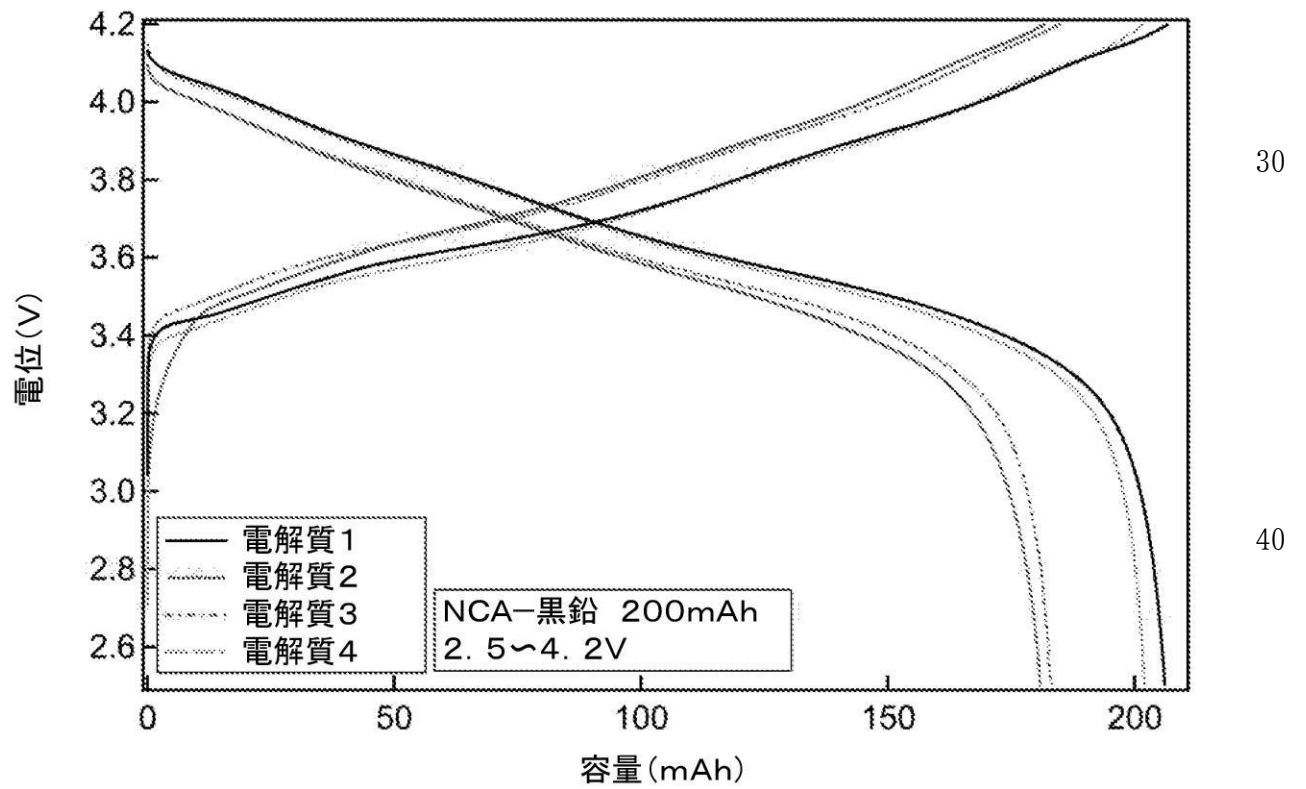
【図1】



【図2】



【図3】



 フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 G 11/60 (2013.01) H 0 1 G 11/60
H 0 1 G 11/62 (2013.01) H 0 1 G 11/62
H 0 1 M 10/052 (2010.01) H 0 1 M 10/052

(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、パーク アヴェニュー 100、アパートメント
 23

(72)発明者 アッベイト、ルイジ
 アメリカ合衆国、ニューヨーク、ロチェスター、フィールド ストリート 114

(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

審査官 前田 憲彦

(56)参考文献 特開2012-204100 (JP, A)
 中国特許出願公開第105254667 (CN, A)
 特表2015-514717 (JP, A)
 国際公開第2014/124892 (WO, A1)
 Guangzhou Huagong, 2006年, 34(5), P.26-29
 Green Chemistry, 2015年, 17(2), P.1259-1268
 Green Chemistry, 2007年, 9(11), P.1160-1162
 Russian Journal of General Chemistry, 1983年, 53(5), P.1049-1052

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
 C 0 7 F 9/00
 H 0 1 M 10/00
 H 0 1 G 11/00
 C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)