

(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2017-538667

(P2017-538667A)

(43) 公表日 平成29年12月28日 (2017. 12. 28)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07F 7/12 (2006.01)	C O 7 F 7/12 C S P L	4 H O 4 9
H01M 10/0569 (2010.01)	H O 1 M 10/0569	5 E O 7 8
H01M 10/052 (2010.01)	H O 1 M 10/052	5 H O 2 9
H01M 10/0568 (2010.01)	H O 1 M 10/0568	
H01G 11/60 (2013.01)	H O 1 G 11/60	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 55 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2017-518226 (P2017-518226)
 (86) (22) 出願日 平成27年10月5日 (2015. 10. 5)
 (85) 翻訳文提出日 平成29年4月7日 (2017. 4. 7)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2015/053930
 (87) 国際公開番号 W02016/054621
 (87) 国際公開日 平成28年4月7日 (2016. 4. 7)
 (31) 優先権主張番号 62/059, 663
 (32) 優先日 平成26年10月3日 (2014. 10. 3)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 514195610
 シラトロニクス, インコーポレイテッド
 アメリカ合衆国 53704 ウィスコン
 シン州, マディソン, アンダーソン・スト
 リート 3587, スイート 108
 (74) 代理人 100094569
 弁理士 田中 伸一郎
 (74) 代理人 100088694
 弁理士 弟子丸 健
 (74) 代理人 100103610
 弁理士 ▲吉▼田 和彦
 (74) 代理人 100084663
 弁理士 稲田 篤
 (74) 代理人 100093300
 弁理士 浅井 賢治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 官能化シラン及び電解質組成物及びこれらを含む電気化学デバイス

(57) 【要約】

構造 $R_4 - Si - (Sp - Y)_a - Z_b$ の化合物について記載する。式中、「 a 」は1~4の整数であり、「 b 」は0~(3× a)の整数であり、「 b 」=0の場合は不在である「 Z 」は「 R 」又は式 (II) であり、式 (II) 中、各「 R 」はハロゲン、 C_{1-6} 直鎖若しくは分岐アルキル、アルケニル若しくはアルキニル又は C_{1-6} 直鎖若しくは分岐ハロ - アルキル、ハロ - アルケニル若しくはハロ - アルキニルであり、各「 Sp 」は C_{1-15} 直鎖若しくは分岐アルキレニル又は CMS 直鎖若しくは分岐ハロ - アルキレニルであり、各「 Y 」は有機極性基である。これらの化合物の1種以上を含有する電解質組成物についても記載する。

【選択図】 図 1

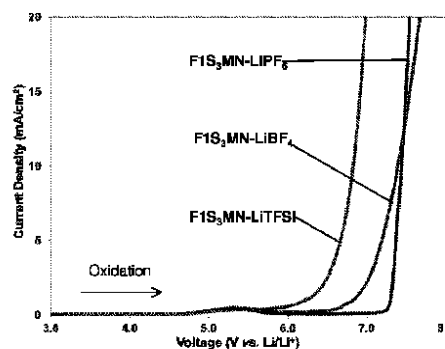
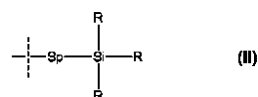


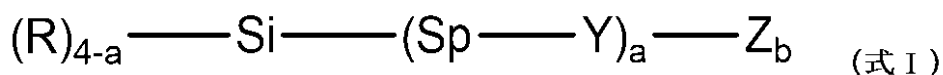
FIG. 1A



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

【化 1】

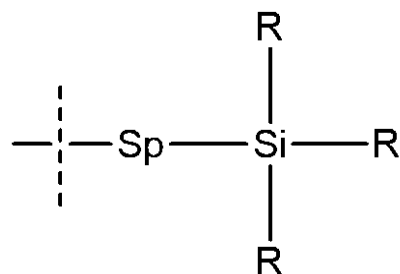


から成る群から選択され、

「a」は 1 ~ 4 の整数であり、「b」は 0 ~ (3 × a) の整数であり、

「Z」は、「b」= 0 の場合は存在せず、「R」及び

【化 2】



(式 I I)

10

から成る群から選択され、

各「R」は、独立して、ハロゲン、C₁₋₆直鎖又は分岐アルキル、アルケニル又はアルキニル及びC₁₋₆直鎖又は分岐ハロ - アルキル、ハロ - アルケニル又はハロ - アルキニルから成る群から選択され、

式 I 及び I I 中の各「Sp」は、独立して、C₁₋₁₅直鎖又は分岐アルキレニル及びC₁₋₁₅直鎖又は分岐ハロ - アルキレニルから成る群から選択され、

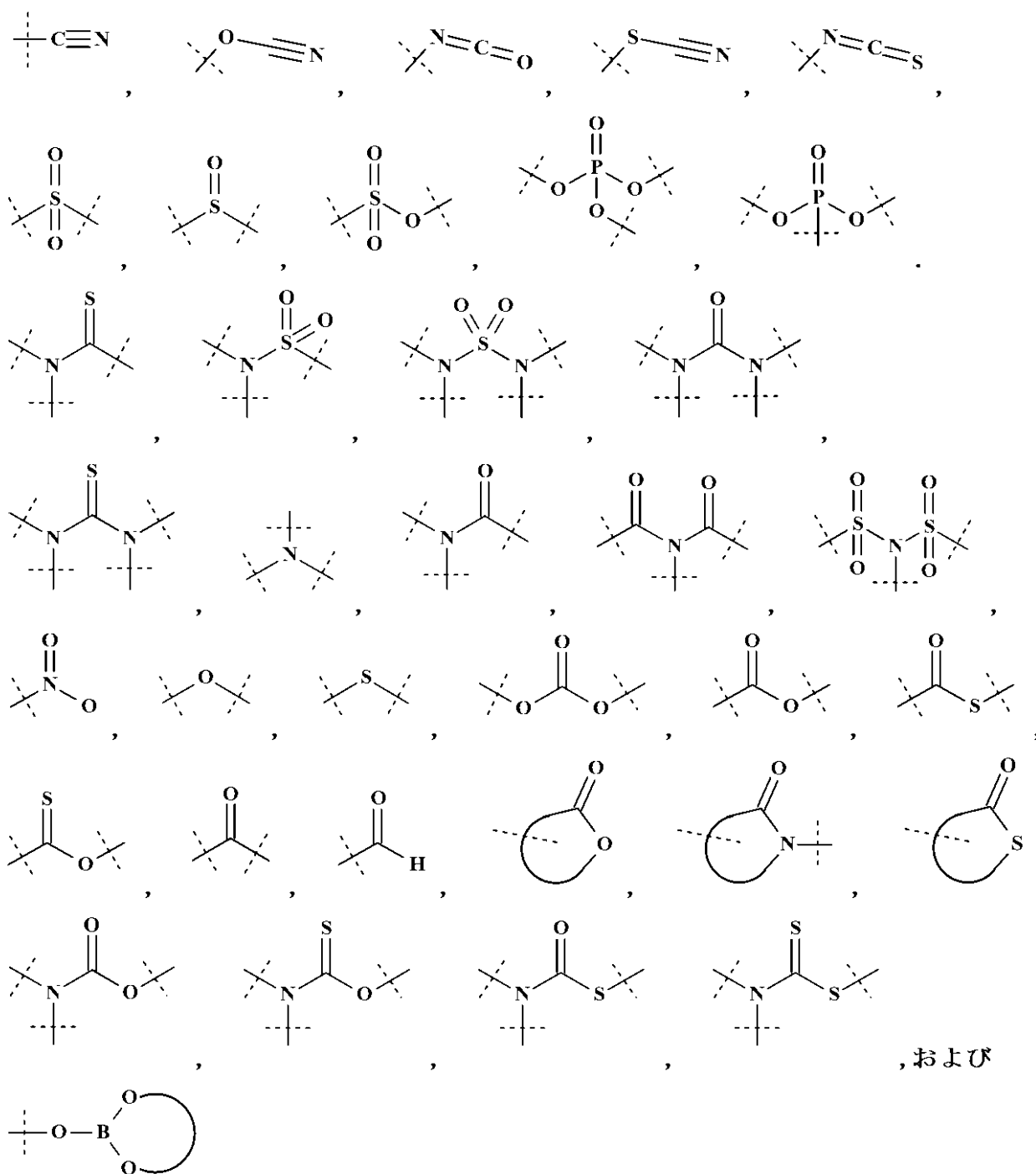
式 I 中の各「Y」は、独立して、有機極性基から成る群から選択される、化合物。

【請求項 2】

各「Y」は、独立して、

20

【化 3】



10

20

30

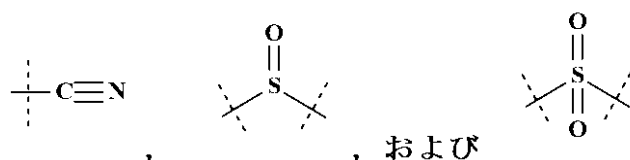
から成る群から選択される有機極性基であり、湾曲した結合はC₂₋₆アルキレン架橋部分を示す、請求項1に記載の化合物。

40

【請求項3】

各「Y」は、独立して、

【化 4】



から成る群から選択される有機極性基である、請求項2に記載の化合物。

【請求項4】

50

各「R」は、独立して、フッ素、及びC₁₋₆直鎖又は分岐フルオロ-アルキル、フルオロ-アルケニル又はフルオロ-アルキニルから成る群から選択され、
式I及びII中の各「Sp」は、独立して、C₁₋₁₅直鎖又は分岐フルオロ-アルキレニルから成る群から選択される、請求項3に記載の化合物。

【請求項5】

「a」は1であり、「b」は0～3である、請求項1～4のいずれか一項に記載の化合物。

【請求項6】

「b」は1であり、「Z」は「-R」である、請求項5に記載の化合物。

【請求項7】

少なくとも1つの「R」はフッ素であり、各「Sp」は、独立して、C₁₋₆直鎖アルキレン及びC₁₋₆直鎖フルオロ-アルキレンから成る群から選択される、請求項5に記載の化合物。

10

【請求項8】

「a」は2であり、「b」は0～6である、請求項1～4のいずれか一項に記載の化合物。

【請求項9】

「b」は1であり、「Z」は「R」である、請求項7に記載の化合物。

【請求項10】

少なくとも1つの「R」はフッ素であり、各「Sp」は、独立して、C₁₋₆直鎖アルキレンから成る群から選択される、請求項7に記載の化合物。

20

【請求項11】

「a」は3であり、「b」は0～9である、請求項1～4のいずれか一項に記載の化合物。

【請求項12】

「b」は1であり、「Z」は「R」である、請求項11に記載の化合物。

【請求項13】

少なくとも1つの「R」はフッ素であり、各「Sp」は、独立してC₁₋₆直鎖アルキレンから成る群から選択される、請求項11に記載の化合物。

30

【請求項14】

「a」は4であり、「b」は0～12である、請求項1～4のいずれか一項に記載の化合物。

【請求項15】

「b」は1であり、「Z」は「R」である、請求項14に記載の化合物。

【請求項16】

少なくとも1つの「R」はフッ素であり、各「Sp」は、独立して、C₁₋₆直鎖アルキレンから成る群から選択される、請求項14に記載の化合物。

【請求項17】

少なくとも1つの「R」はフッ素である、請求項1～4のいずれか一項に記載の化合物。

40

【請求項18】

請求項1～4のいずれか一項に記載の化合物を、塩と組み合わせて含む、電解質組成物。

【請求項19】

前記塩がリチウム含有塩である、請求項18に記載の電解質組成物。

【請求項20】

請求項18に記載の電解質組成物を含む電気化学デバイス。

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

50

関連出願の相互参照

本願に援用される2014年10月3日出願の米国仮特許出願第62/059663号の優先権をここに主張する。

【0002】

リチウムイオンバッテリー中の液状電解質は従来、リチウム塩（通常は LiPF_6 ）をエチレンカーボネート（EC）と1種以上の共溶媒、例えばジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）又はエチルメチルカーボネート（EMC）との有機溶媒ブレンド物中に含む。残念ながら、 LiPF_6 は、60を超えると、また充電電圧が4.3ボルトを超えるとこれらのカーボネート溶媒中で不安定となる。これらの温度又は電圧を超えた状態でリチウムイオンバッテリーを使用すると電極材料及びバッテリー性能が急速に劣化する。加えて、現行のリチウムイオン電解質溶媒の引火点は35前後であり、リチウムイオンセルに極端な異常が生じた際に放出されるエネルギーの主な供給源である。これらの大きな制約を考えると、現行の電解質は、携帯用製品、電気駆動車（EDV）を含めた全ての用途及び発電所規模用途向けの進化したりチウムイオンバッテリーの開発を妨げている。バッテリーの故障率を劇的に低下させることも、大型リチウムイオンバッテリーをEDV及び供給網での電気貯蔵における用途で効果的に役立てるために必要とされる。

10

【0003】

したがって、エネルギー貯蔵デバイス、例えばリチウムイオンバッテリーにおける改善された電解質溶液が求められているが、そのニーズは長きにわたって満たされていない。

20

【発明の概要】

【0004】

本明細書で開示するのは、数ある他の用途の中でもとりわけ、電気化学デバイスにおいて電解質溶媒として使用するための有機ケイ素（OS）化合物である。

【0005】

概して、OS化合物は環境に優しく、不燃性で高温耐性の材料である。こういった特徴がOS材料を、エネルギー貯蔵デバイスにおける電解質溶媒、バインダ及びコーティングとしての使用によく適したものにしている。OS系の電解質は、一次及び充電式バッテリーを含めた全てのリチウム（Li）系電気化学系（すなわち、リチウムイオン、リチウム空気）及びキャパシタ（すなわち、スーパー/ウルトラキャパシタ）に適合する。OS系電解質をリチウムバッテリーに取り入れる過程でのセルのデザインにおける変更は限られたものであり、これらの電解質は既存の製造工程及び設備での生産作業に組み入れることができる。

30

【0006】

本明細書に記載のOS化合物は、伝統的なリチウムイオンバッテリー中のカーボネート系溶媒系に代わる液状電解質溶媒として使用できる。このOS系溶媒によりリチウムイオンバッテリーの性能及び酷使に対する耐性は大幅に改善され、改善点にはより長い寿命にわたって高温での熱安定性が向上すること、電解質引火点が上昇して安全性が改善されること、電圧安定性が向上するため高電圧カソード材料の使用及びより高いエネルギー密度の達成が可能になること、EDV及び供給網での電気貯蔵用途で使用する大型リチウムバッテリーの要件と一致する低いバッテリー故障率並びに現行のデザインで採用し易くするための、リチウムイオンバッテリーで現在使用されている材料との適合性が含まれる。電気二重層キャパシタ（EDLC）デバイスもOS系電解質で機能すると実証されている。工業、軍事及び消費者向け製品デバイスにおける特定用途の要件を満たすように、本明細書に記載のOS化合物をOS系電解質ブレンド物において使用できる。

40

【0007】

本発明の化合物及び電解質調合物の目的及び利点は、以下の詳細な説明及び添付の図面から十二分に明らかとなる。

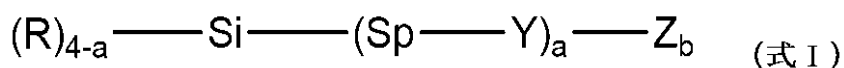
【0008】

したがって、本明細書で開示するのは以下である。

50

1 .

【化 1】

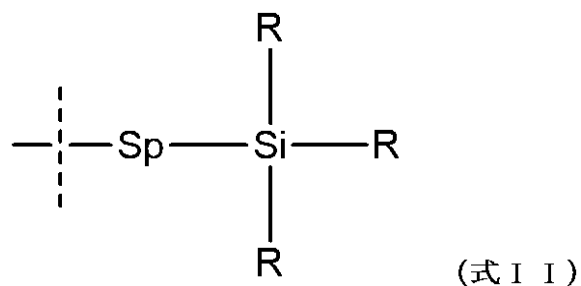


から成る群から選択され、

「a」は1～4の整数であり、「b」は0～(3×a)の整数であり、

「Z」は、「b」=0の場合は存在せず、「R」及び

【化 2】



10

から成る群から選択され、

各「R」は独立してハロゲン、C₁₋₆直鎖又は分岐アルキル、アルケニル又はアルキニル及びC₁₋₆直鎖又は分岐ハロ - アルキル、ハロ - アルケニル又はハロ - アルキニルから成る群から選択され、

20

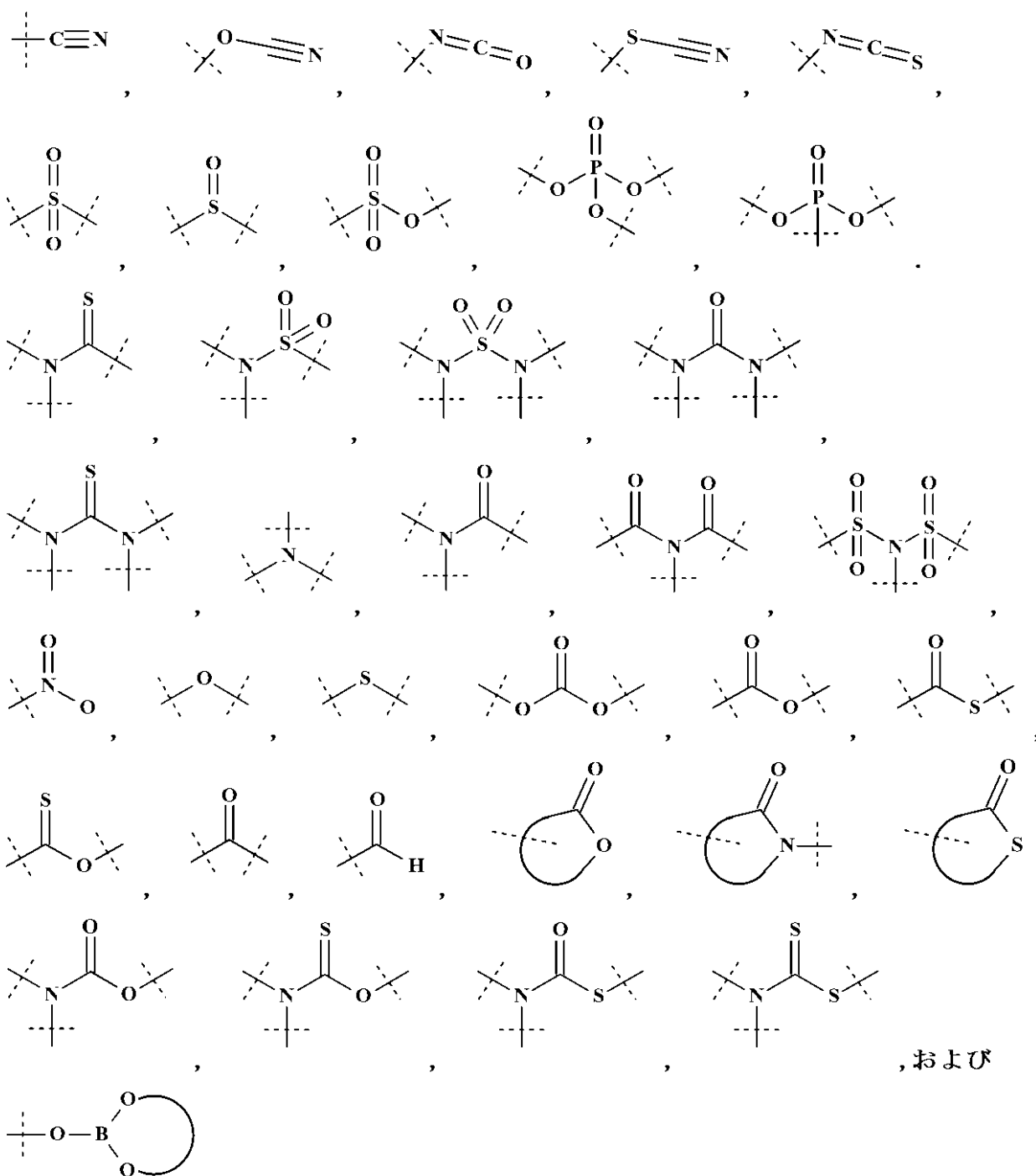
式 I 及び I I 中の各「Sp」は独立してC₁₋₁₅直鎖又は分岐アルキレニル及びC₁₋₁₅直鎖又は分岐ハロ - アルキレニルから成る群から選択され、

式 I 中の各「Y」は独立して有機極性基から成る群から選択される化合物。

【0009】

2 . 各「Y」は独立して

【化 3】



10

20

30

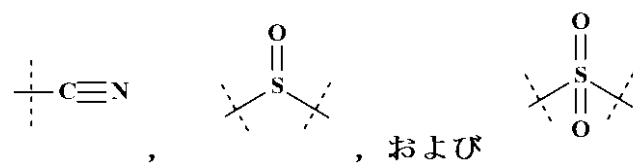
から成る群から選択される有機極性基であり、湾曲した結合は C_{2-6} アキレン (a k y l e n e) 架橋部分を示す、請求項 1 に記載の化合物。

40

【0010】

3. 各「Y」は独立して

【化 4】



から成る群から選択される有機極性基である、請求項 2 に記載の化合物。

【0011】

50

4. 各「R」は独立してフッ素及びC₁₋₆直鎖又は分岐フルオロ-アルキル、フルオロ-アルケニル又はフルオロ-アルキニルから成る群から選択され、
式I及びII中の各「Sp」は独立してC₁₋₁₅直鎖又は分岐フルオロ-アルキレニルから成る群から選択される、請求項3に記載の化合物。

【0012】

5. 「a」は1であり、「b」は0~3である、請求項1~4のいずれか一項に記載の化合物。

【0013】

6. 「b」は1であり、「Z」は「-R」である、請求項5に記載の化合物。

【0014】

7. 少なくとも1つの「R」はフッ素であり、各「Sp」は独立してC₁₋₆直鎖アルキレン及びC₁₋₆直鎖フルオロ-アルキレンから成る群から選択される、請求項5に記載の化合物。

【0015】

8. 「a」は2であり、「b」は0~6である、請求項1~4のいずれか一項に記載の化合物。

【0016】

9. 「b」は1であり、「Z」は「R」である、請求項7に記載の化合物。

【0017】

10. 少なくとも1つの「R」はフッ素であり、各「Sp」は独立してC₁₋₆直鎖アルキレンから成る群から選択される、請求項7に記載の化合物。

【0018】

11. 「a」は3であり、「b」は0~9である、請求項1~4のいずれか一項に記載の化合物。

【0019】

12. 「b」は1であり、「Z」は「R」である、請求項11に記載の化合物。

【0020】

13. 少なくとも1つの「R」はフッ素であり、各「Sp」は独立してC₁₋₆直鎖アルキレンから成る群から選択される、請求項11に記載の化合物。

【0021】

14. 「a」は4であり、「b」は0~12である、請求項1~4のいずれか一項に記載の化合物。

【0022】

15. 「b」は1であり、「Z」は「R」である、請求項14に記載の化合物。

【0023】

16. 少なくとも1つの「R」はフッ素であり、各「Sp」は独立してC₁₋₆直鎖アルキレンから成る群から選択される、請求項14に記載の化合物。

【0024】

17. 少なくとも1つの「R」はフッ素である、請求項1~4のいずれか一項に記載の化合物。

【0025】

18. 請求項1~4のいずれか一項に記載の化合物を塩と組み合わせて含む電解質組成物。

【0026】

19. 塩がリチウム含有塩である、請求項18に記載の電解質組成物。

【0027】

20. 請求項18に記載の電解質組成物を含む電気化学デバイス。

【0028】

本発明の化合物のより限定的なバージョンにおいて、各「Y」は独立して

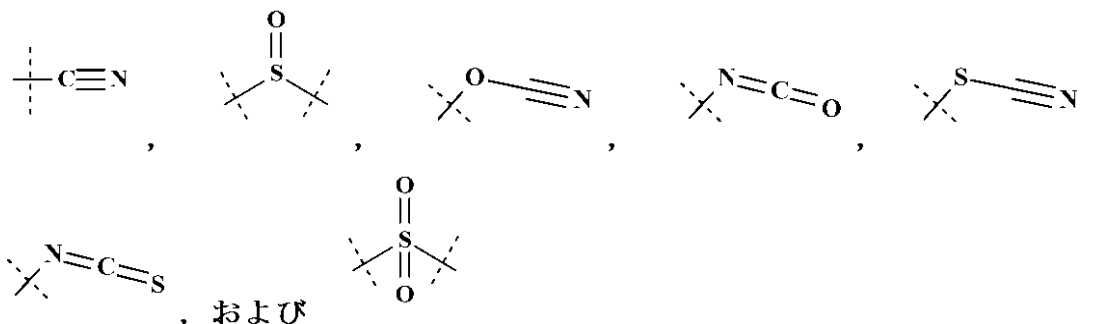
10

20

30

40

【化 5】



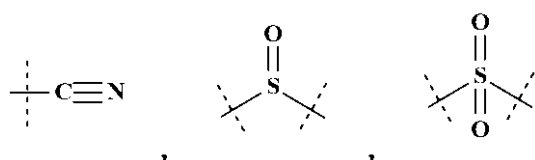
10

から成る群から選択される有機極性基である。

【0029】

加えて、各「Y」は任意で且つ独立して

【化 6】



20

から成る群から選択される有機極性基になり得る。

【0030】

本発明の化合物の代替のバージョンにおいて、「a」は1であり、「b」は0～2であり、任意で「b」は1であり、「Z」はRである。このバージョンにおいて、任意の実施形態は、少なくとも1つの「R」はフッ素であり、各「Sp」は独立して、フッ素化し得るC₁₋₆直鎖又は分岐アルキレンから成る群から選択されるものである。

【0031】

本発明の化合物の別の代替のバージョンにおいて、「a」は2であり、「b」は0～6であり、任意で「b」は1であり、「Z」はRである。このバージョンにおいて、任意の実施形態は、少なくとも1つの「R」はフッ素であり、各「Sp」は独立して、フッ素化し得るC₁₋₆直鎖又は分岐アルキレンから成る群から選択されるものである。

30

【0032】

本発明の化合物のさらに別の代替のバージョンにおいて、「a」は3であり、「b」は0～9であり、任意で「b」は1であり、「Z」はRである。このバージョンにおいて、任意の実施形態は、少なくとも1つの「R」はフッ素であり、各「Sp」は独立して、フッ素化し得るC₁₋₆直鎖又は分岐アルキレンから成る群から選択されるものである。

【0033】

本発明の化合物のさらに別の代替のバージョンにおいて、「a」は4であり、「b」は0～12であり、任意で「b」は1であり、「Z」はRである。このバージョンにおいて、任意の実施形態は、少なくとも1つの「R」はフッ素であり、各「Sp」は独立して、フッ素化し得るC₁₋₆直鎖又は分岐アルキレンから成る群から選択されるものである。

40

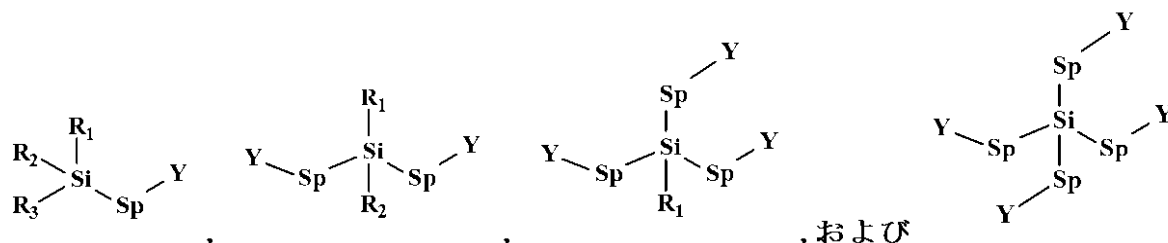
【0034】

本明細書では、本明細書に記載の化合物を塩と組み合わせて含む電解質組成物も開示する。リチウム含有塩が好ましい。本明細書では、この電解質組成物を含む電気化学デバイスも開示する。

【0035】

下付き文字「a」及び「b」の性質から、以下の一般構造は明確に本明細書で開示及び請求の化合物の範囲内にある。

【化 7】



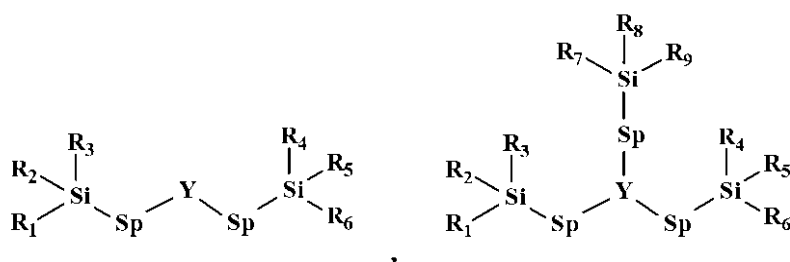
様々な R 基は「R」に関して上で定義した通りであり、Sp は上で定義した通りであり、Y は上で定義した通りである。好ましくは、本発明の化合物の全てのバージョンにおいて、Y は Li^+ に配位できる有機極性基である。

10

【0036】

極性基 Y が 2 以上の価を有する場合、基は 2 つ以上の置換部位を有する。したがって、Y にはスペーサ基を介して 2 つ以上のケイ素原子が結合し得て、Z の定義について上で述べた通りである。したがって、以下の構造も明確に本明細書で開示及び請求の化合物の範囲内にある。

【化 8】



20

など。

【0037】

本発明の化合物の全てのバージョンにおいて、「ハロゲン」はフルオロ、クロロ、ブロモ及びヨードを含む。フルオロ及びクロロは好ましいハロゲン置換基である。用語「塩」は本明細書においてその慣用的な化学的意味合いで使用され、酸及び塩基の中和反応で生じるイオン化合物を意味する。本明細書において、塩は目的をもって広く定義されており、以下に限定するものではないが、ナトリウム塩、リチウム塩、マグネシウム塩、ホウ酸塩、リン酸塩等を含めた全ての塩を含む。非限定的な例には、ナトリウムヘキサフルオロホスフェート、過塩素酸ナトリウム、ナトリウムビス-トリフルオロメタンスルホンイミド、マグネシウムヘキサフルオロホスフェート、過塩素酸マグネシウム、マグネシウムビス-トリフルオロメタンスルホンイミド、マグネシウムテトラフルオロボレート、マグネシウムトリフルオロメチルスルホネート、テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート (TEA-TFB)、テトラブチルホスホニウムテトラフルオロボレート、テトラブチルホスホニウムヘキサフルオロホスフェート、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート、テトラエチルアンモニウムヘキサフルオロホスフェート、テトラエチルアンモニウムパークロレート及びテトラエチルアンモニウムビストリフルオロメタンスルホンイミデートが含まれる。用語「リチウム含有塩」には明確に、以下に限定するものではないが、 $LiClO_4$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $Li(CF_3SO_2)_2N$ 、 $Li(CF_3SO_2)_3C$ 、 $LiN(SO_2C_2F_5)_2$ 、リチウムアルキルフルオロホスフェート及びリチウムビス(キレート(chelato))ボレートが含まれる。

30

40

【0038】

本明細書では、これまでの段落に記載された 1 種以上の有機ケイ素化合物を含む電解質組成物も開示する。本明細書では、そのような電解質組成物を含む電気化学デバイスも開示する。本明細書で開示の化合物は、ありとあらゆる種類の電荷貯蔵デバイス(例えば、

50

セル、バッテリー、キャパシタ等)で使用するための電解質の調合に極めて有用である。

【0039】

本明細書で開示の有機ケイ素溶媒分子は、慣用のカーボネート溶媒と比較して目覚しくも思いもよらない熱安定性を有する。 LiPF_6 等のリチウム塩を含む電解質組成物に調合する場合でさえ、この有機ケイ素溶媒は、高温への曝露及び動作中のブレイクダウンに対する際立った耐性を示す。実施例及び図で示すように、本明細書で開示の有機ケイ素溶媒分子の幾つかの変化形は、 LiPF_6 の存在下、175℃まで及びそれを越えた温度で熱安定性を示している。これらのデータは、有機ケイ素分子デザインにおける必須の安定化元素としてのケイ素が本質的に有する強みを実証している。本明細書で開示の分子の変化形には、非フッ素化、フッ素化、多フッ素化、多官能性及び代替のアルキル構造体、また多くの異なる Li^+ 配位官能基が含まれる。官能基には、数多くの中でもとりわけニトリル、カーボネート、スルホン及びエステルが含まれる。175℃への60分間にわたる曝露後、気相及び液相分解の両方をそれぞれEIS及びNMRで測定することで有機ケイ素溶媒に1Mの LiPF_6 塩をプラスした電解質のブレイクダウンを判定した。OS溶媒の著しい気相又は液相分解は観察されなかった。

10

【0040】

本明細書における数値範囲には、具体的に開示されているか否かに関わらず、その範囲に含まれる全ての数字及び数字の部分集合が含まれるものとする。さらに、これらの数値範囲は、その範囲内の任意の数字又は数字の部分集合を対象とした請求項をサポートすると解釈される。例えば、1～10と開示した場合、2～8、3～7、1～9、3.6～4.6、3.5～9.9等の範囲をサポートすると解釈される。

20

【0041】

本発明の単数の特徴又は制約への言及は全て、そうではないと明記されない限り又は言及した際の文脈から反対であるとはっきりと含意されない限り、対応する複数の特徴又は制約を含み、またその逆も同様である。明確に単数に限定されない限り、不定冠詞の「ある～」は「少なくとも1つ」を意味するものとする。

【0042】

そうではないと明記されない限り又は組み合わせに言及した際の文脈から反対であるとはっきりと含意されない限り、本明細書における方法又は工程ステップの組み合わせは全て任意の順序で行うことができる。

30

【図面の簡単な説明】

【0043】

【図1】図1Aは、 $\text{F1S}_3\text{MN} + \text{LiPF}_6$ 、 LiBF_4 又は LiTFSI の酸化安定性を電流密度(mA/cm^2)対電圧(V 対 Li/Li^+)で示す。図1Bは、図1Aと同じデータの詳細図である。

【図2】図2A及び図2Bは、二重に測定した $\text{F1S}_3\text{MN} + \text{LiPF}_6$ 、 LiBF_4 又は LiTFSI の還元安定性を電流密度(mA/cm^2)対電圧(V 対 Li/Li^+)で示す。

【図3】図3Aは、 $\text{F1S}_3\text{MN}$ 又は $\text{F1S}_3\text{M2} + 1\text{M}$ の LiPF_6 の酸化安定性を電流密度(mA/cm^2)対電圧(V 対 Li/Li^+)で示す。図3Bは、図3Aと同じデータの詳細図である。

40

【図4】 $\text{F1S}_3\text{MN}$ 又は $\text{F1S}_3\text{M2} + 1\text{M}$ の LiPF_6 の還元安定性を電流密度(mA/cm^2)対電圧(V 対 Li/Li^+)で示す。

【図5】図5A及び図5Bは、 $\text{F1S}_3\text{MN} + \text{LiPF}_6$ の熱安定性を示す。図5Aは、図5Bと同じデータの詳細図である。

【図6】 $\text{F1S}_3\text{M2} + \text{LiPF}_6$ の熱安定性を示す。

【図7】 $\text{F1S}_3\text{MN} + \text{LiTFSI}$ の熱安定性を示す。

【図8】 $\text{F1S}_3\text{MN} + \text{LiBF}_4$ の熱安定性を示す。

【図9】純粋な $\text{F1S}_3\text{MN}$ の熱安定性を示す。

【図10】 $\text{DF1S}_3\text{MN} + 20\% \text{EC}$ 及び VC/LiBOB の熱安定性を示す。

50

【図 1 1】脱リチウム化 N C A カソードで加熱されたカーボネートのコントロールと比較した F 1 S₃ M N 電解質の安定性の強化を示す。

【図 1 2】様々な C レート、3 0 での様々な電解質溶媒を含むセルの放電容量を示す。

【図 1 3】試験セルの構造を示す。

【図 1 4】様々な C レート、5 5 での、図 1 2 と同じ電解質溶媒を含むセルの放電容量を示す。

【図 1 5】E D L C デバイスの構造を示す。

【図 1 6】D F 1 S₂ M N 電解質 + T E A - B F₄ を含む E D L C デバイスの性能を示す。

【図 1 7】様々な電解質溶媒 + T B P - P F₆ を含む E D L C デバイスの性能を示す。

【図 1 8】1 N D 1 N + 1 M の L i P F₆ 又は 1 M の L i T F S I の酸化安定性を電流密度 (m A / c m²) 対電圧 (V 対 L i / L i⁺) で示す。

【図 1 9】1 N D 1 N + 1 M の L i P F₆ 又は 1 M の L i T F S I の還元安定性を電流密度 (m A / c m²) 対電圧 (V 対 L i / L i⁺) で示す。

【図 2 0】図 2 0 A 及び図 2 0 B は、1 N D 1 N 及び 1 M の L i P F₆ 又は 1 M の L i T F S I での 0 から 6 V、6 から 0 V でサイクル走査する場合の電流密度 (m A / c m²) 対電圧 (V 対 L i / L i⁺) を示す。図 2 0 A は第 1 サイクルを示す。図 2 0 B は第 2 サイクルを示す。

【図 2 1】図 2 1 A は、F 1 S₃ M N 又は 1 N D 1 N + 1 M の L i P F₆ の酸化安定性を電流密度 (m A / c m²) 対電圧 (V 対 L i / L i⁺) で示す。図 2 1 B は、図 2 1 A と同じデータの詳細図である。

【図 2 2】図 2 2 A は、F 1 S₃ M N 又は 1 N D 1 N + 1 M の L i T F S I の酸化安定性を電流密度 (m A / c m²) 対電圧 (V 対 L i / L i⁺) で示す。図 2 2 B は、図 2 2 A と同じデータの詳細図である。

【図 2 3】純粋な 1 N D 1 N の熱安定性を示す質量スペクトルである。

【図 2 4】1 N D 1 N + L i P F₆ の熱安定性を示す質量スペクトルである。

【図 2 5】図 2 5 A は、図 2 4 の質量スペクトルプロファイルの 2 4 ~ 3 0 m / z の詳細図である。図 2 5 B は、図 2 4 の質量スペクトルプロファイルの 4 9 ~ 5 5 m / z の詳細図である。

【図 2 6】1 N D 1 N + L i T F S I、ビニレンカーボネート (V C) 及びリチウムビス (オキサラト) ポレート (L i B O B) の熱安定性を示す。

【図 2 7】1 N D 1 N + L i B F₄ の熱安定性を示す。

【図 2 8】様々な C レートでの様々な電解質を含むセルの放電容量を示す。

【図 2 9】様々な他の電解質溶媒を含むセルの放電容量を示し、第 1 サイクルと第 5 0 サイクルとを比較している。

【図 3 0 A】様々な C レートでの 1 N D 1 N - L i P F₆ 系電解質を含むセルの放電容量を示す。

【図 3 0 B】様々な C レートでの 1 N D 1 N - L i T F S I 系電解質を含むセルの放電容量を示す。

【図 3 1】ピークを帰属させた 1 N D 1 N の¹H - N M R スペクトル (C D C l₃ 中) を示す。

【図 3 2】ピークを帰属させた F 1 S₃ M N の¹H - N M R スペクトル (C D C l₃ 中) を示す。

【図 3 3】ピークを帰属させた D F 1 S₂ M N の¹H - N M R スペクトル (C D C l₃ 中) を示す。

【図 3 4】ピークを帰属させた D F 1 S₃ M N の¹H - N M R スペクトル (C D C l₃ 中) を示す。

【図 3 5】ピークを帰属させた F 1 S₃ c M N の¹H - N M R スペクトル (C D C l₃ 中) を示す。

【図 3 6】ピークを帰属させた 1 S₃ M N の¹H - N M R スペクトル (C D C l₃ 中) を示す。

10

20

30

40

50

【図37】175 での60分後のF1S₃MC、F1S₃cMN及び1S₃DN+1MのLiPF₆の気相分解を示す。図は、175 まで顕著な気相分解がないことを示す。

【図38】175 での60分後のDF1S₂MN、TF1S₂MN及びTF1S₃MN+1MのLiPF₆の気相分解を示す。図は、175 まで顕著な気相分解がないことを示す。

【発明を実施するための形態】

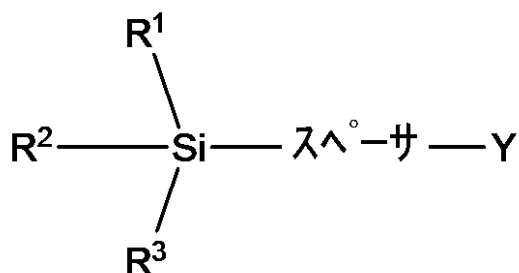
【0044】

明細書全体を通して、様々な有機ケイ素化合物をより簡単に記載するのに多数の省略した略語を用いる。以下の約束事を用いる。

【0045】

F_nS_nMN化合物は一般式：

【化9】

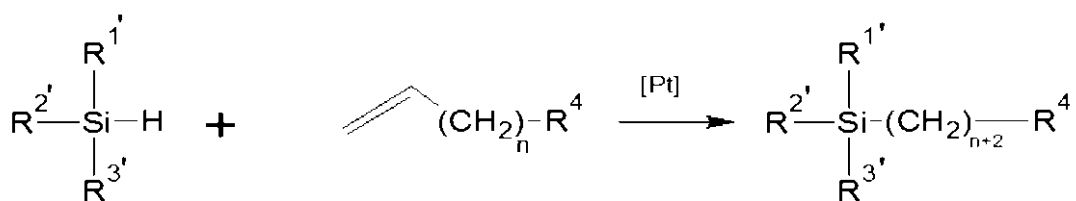


を有し、R¹、R²及びR³は同一又は異なり、独立してC₁～C₆直鎖又は分岐アルキル、アルケニル、アルキニル又はハロゲン（好ましくは、F）から成る群から選択され、「スパーサ」はC₁～C₆直鎖又は分岐アルキレン（好ましくは、C₁～C₆直鎖二価アルキレン）であり、Yは前述の極性有機部分である。

【0046】

本明細書で開示の化合物は多数の異なる経路で生成できる。化合物の生成に用いることができる一般的なアプローチは以下の通りである。

【化10】



$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ = アルキル, ハロゲン

(すなわちCl)

R¹、R²及びR³基は本明細書においてRに関して定義した通りである。R⁴はYと同じ定義を有する。「n」は正の整数である。

【0047】

本明細書で開示の化合物は以下のアプローチでも生成できる。

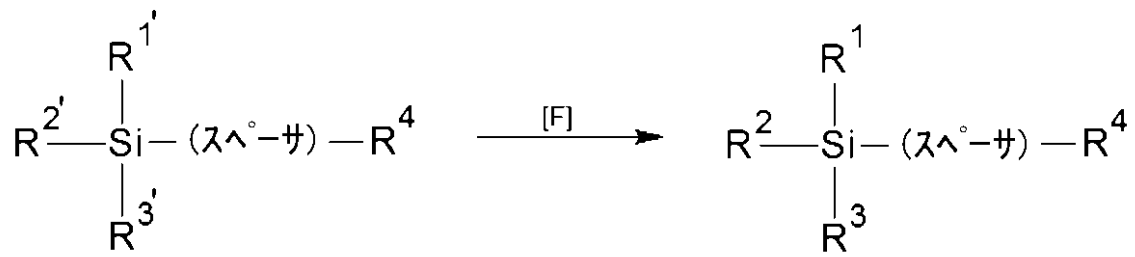
10

20

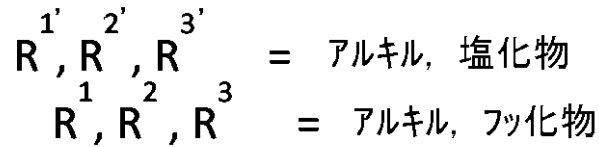
30

40

【化 1 1】



10



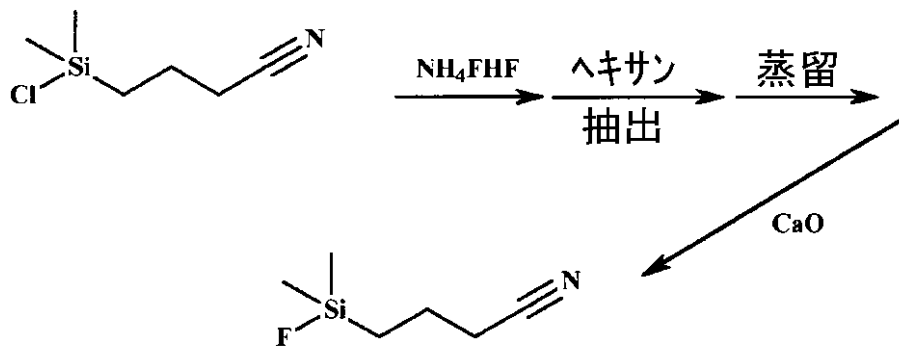
ここでもまた、 R^1 、 R^2 及び R^3 基は本明細書においてRに関して定義した通りである。
 R^4 はYと同じ定義を有する。

【0048】

本明細書で開示の化合物は、以下の反応スキームを含めた多数の特定の経路でも生成される。

20

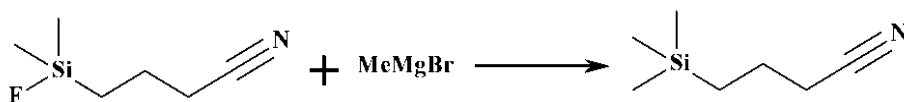
【化 1 2】



30

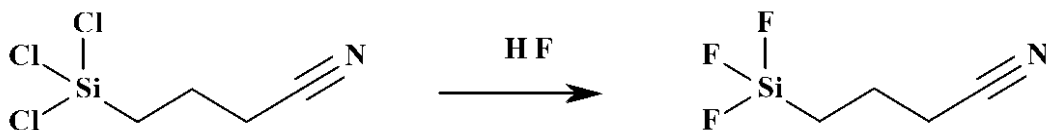
及び

【化 1 3】



及び

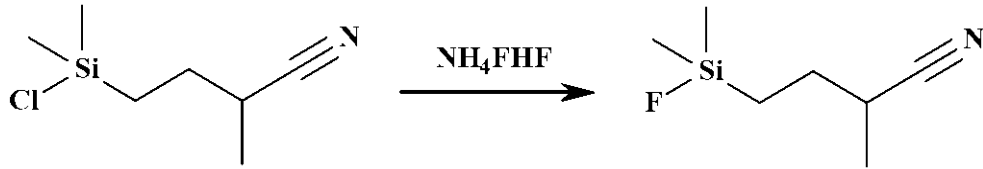
【化 1 4】



40

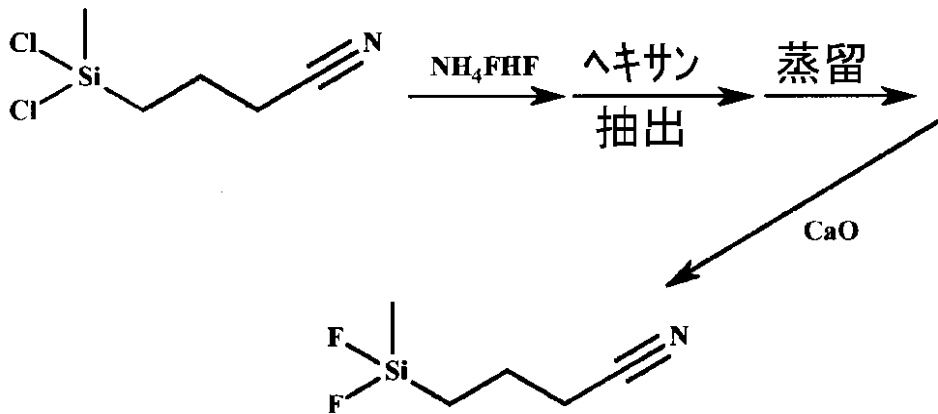
及び

【化 1 5】



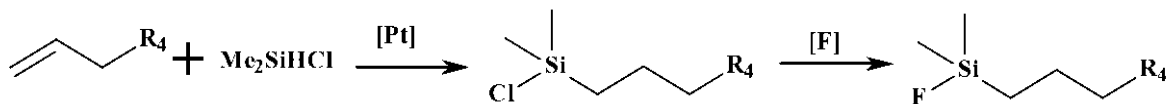
及び

【化 1 6】



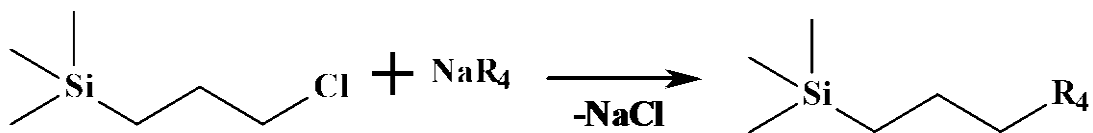
及び

【化 1 7】

(R⁴ は Y に関して上で定義した通りである)

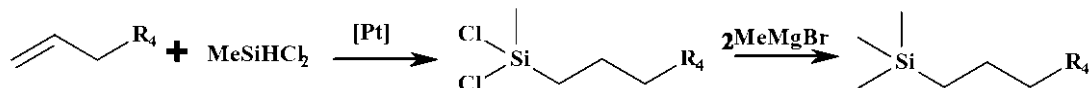
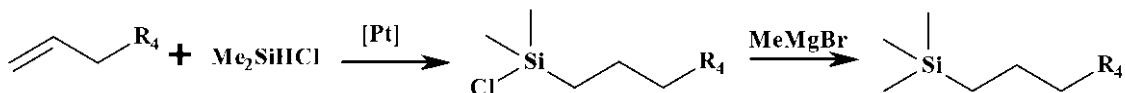
及び

【化 1 8】

(R⁴ は Y に関して上で定義した通りである)

及び

【化 1 9】

(R⁴ は Y に関して上で定義した通りである)

【 0 0 4 9】

L i T F S I、ビス(トリフルオロメタン)スルホンイミドリチウム塩 (S i g m a -

10

20

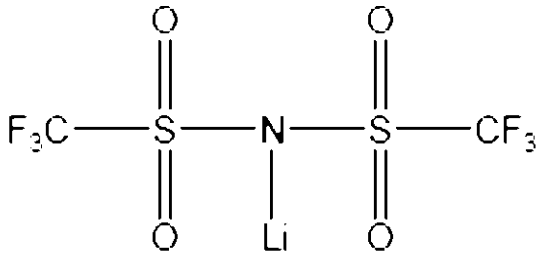
30

40

50

Aldrichカタログ番号449504)は、幾つかの国際的なサプライヤにより供給される市販品である。

【化20】



10

【0050】

明記されるか否かに関わらず、本明細書に記載の要素及び方法ステップは任意の組み合わせで用いることができる。

【0051】

そうではないと明記されない限り又は組み合わせに言及した際の文脈から反対であるとはっきりと含意されない限り、本明細書における方法ステップの組み合わせは全て任意の順序で行うことができる。

【0052】

本明細書において、文脈から明らかにそうではない場合を除いて、単数形は複数の指示物を含む。

20

【0053】

本明細書で引用する全ての特許、特許公報及び同業者により論評される出版物(すなわち、「参考文献」)は、各個別の参考文献が参照により援用されるものとして具体的且つ個別に示された場合と同程度まで参照により明確に援用される。本開示と援用した参考文献とが対立する場合は、本開示が優先される。

【0054】

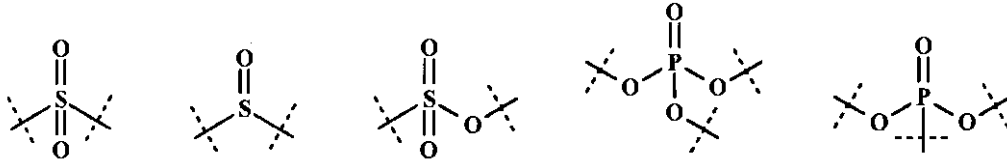
本明細書で開示の化合物及び組成物は本明細書に図示及び記載のパーツの特定の構成及び配置に限定されず、請求項の範囲内となるようなその改変された形態をも含むと理解される。

30

【0055】

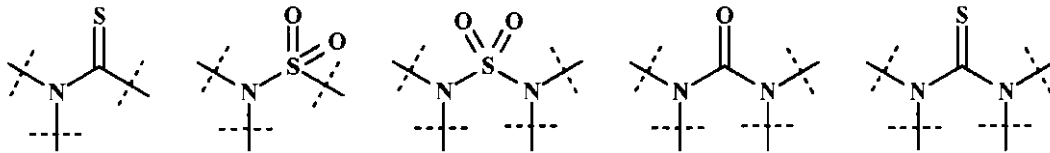
本開示の化合物は、1つ以上の末端又は内部極性有機置換基又は部分の形態の共通する構造的特徴を有する有機ケイ素化合物である。本明細書において、用語「極性有機置換基」及び「極性有機部分」は交換可能に使用される。用語は、以下に限定するものではないが、明確に以下の官能基を含む。

【化 2 1】



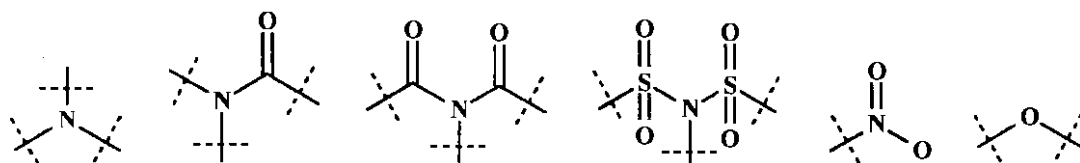
スルホン, スルホキシド, スルホネート, ホスフェート, ホスホネート,

10



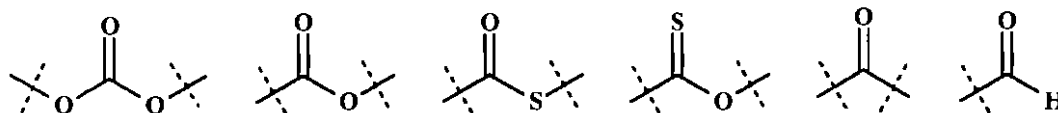
チオアミド, スルホンアミド, スルファミド, カルバミド, チオカルバミド,

【化 2 2】



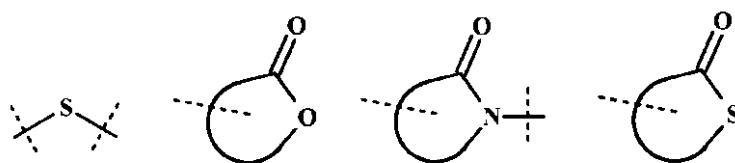
アミン, アミド, イミド, スルホンイミド, ニトロ, エーテル,

10



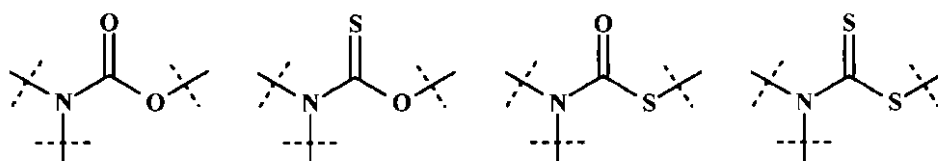
カーボネート, エステル, チオエステル, チオノエステル, ケトン, アルデヒド,

20

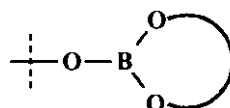


チオエーテル, ラクトン, ラクタム, チオラクトン,

30



カルバメート, O-チオカルバメート, S-チオカルバメート, ジチオカルバメート及び



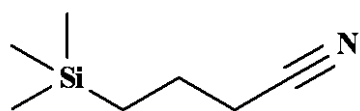
環状ボレート

40

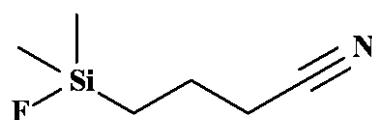
【0056】

好ましい化合物に含まれるのは、以下の構造体である。

【化 2 3】

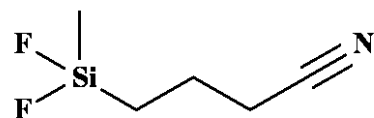
1S₃MN

4－(トリメチルシリル)ブタンニトリル
3－シアノプロピルトリメチルシラン

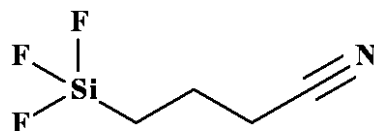
F1S₃MN

4－(フルオロジメチルシリル)ブタンニトリル
3－シアノプロピルジメチルフルオロシラン

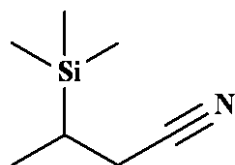
10

DF1S₃MN

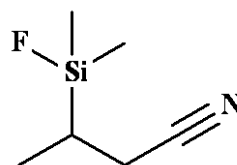
4－(ジフルオロメチルシリル)ブタンニトリル
3－シアノプロピルメチルジフルオロシラン

TF1S₃MN

4－(トリフルオロシリル)ブタンニトリル
3－シアノプロピルトリフルオロシラン

イソ 1S₃MN

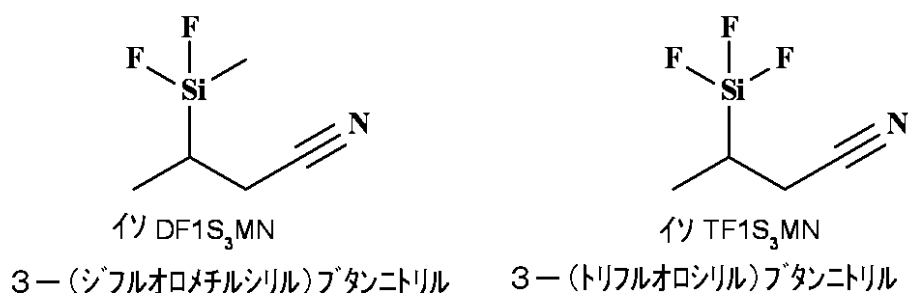
3－(トリメチルシリル)ブタンニトリル

イソ F1S₃MN

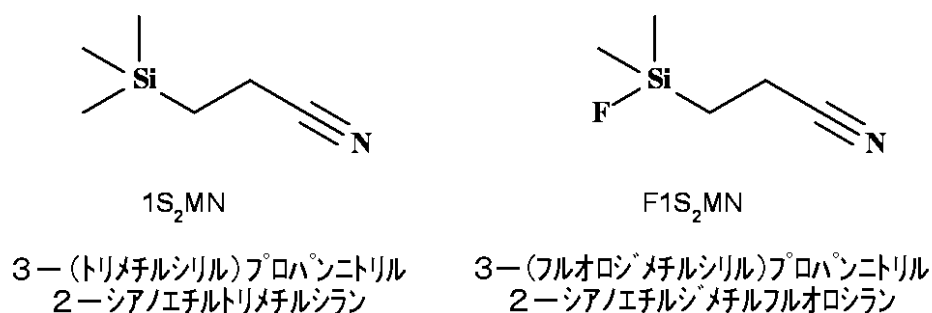
3－(フルオロジメチルシリル)ブタンニトリル

20

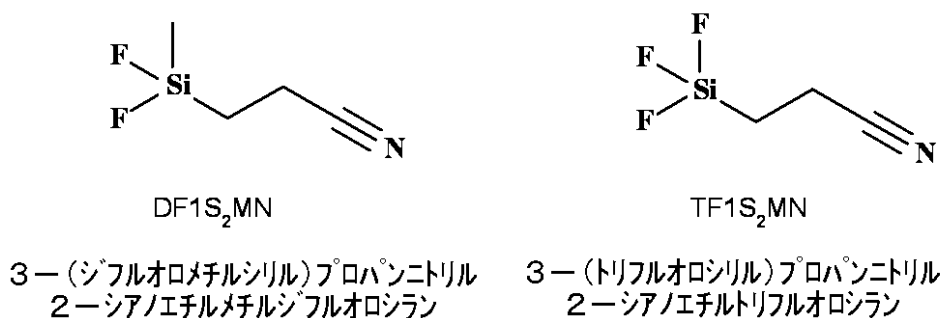
【化 2 4】



10



20



30

【0057】

上記の構造体は全て末端シアノ基をつけて描かれている。これは簡潔さを目的としたものにすぎない。シアノ部分の代わりに上述したような内部及び／又は末端極性部分を有する類似化合物は明確に本開示の範囲内にある。同様に、ハロゲン化合物を上ではフッ素化合物として描いている。フッ素原子の代わりに他のハロゲン置換基（塩素、臭素及び／又はヨウ素）を有する類似化合物は明確に本開示の範囲内にある。列挙した各化合物について、2つの択一的な系統名を与える（各対の名前の第1の名前は基礎を成すコアをニトリルとし、第2の名前は基礎を成すコアをシランとする）。加えて、各化合物には省略した名称が与えられており、DF＝ジフルオロ、TF＝トリフルオロであり、「S_n」はケイ素原子と末端シアネート、イソシアネート又はチオシアネート部分との間のアルキレンスペーサを示し、「n」はスペーサ中の炭素原子の数を表す。選択した有機ケイ素（OS）化合物の物理的性質を表1に示す。

40

【0058】

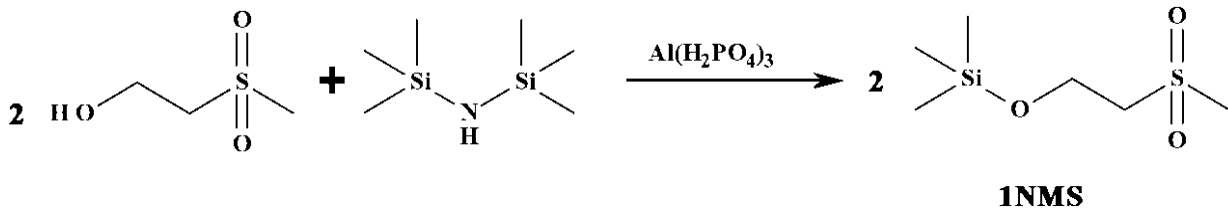
類似スルホンの合成は、以下の例証となる、記載の化合物1NMS、F1S₃MS及びDF1S₃MSの合成を用いて達成できる。本明細書に含まれるより広い開示内におさまる他のスルホンも、単に適宜開始試薬を変更することで同じ経路で生成できることに留意されたい。

【0059】

50

1 N M S の合成は以下の通りに進行した：2 - (メチルスルホニル) エタノールを 0 . 5 モル当量のヘキサメチルジシラザン及び触媒としての約 1 % モル当量の A 1 (H_2PO_4)₃ と、溶媒なしで混合した。混合物を約 80 で一晩維持し、2 回蒸留すると純粋な 1 N M S が得られた。

【化 2 5】



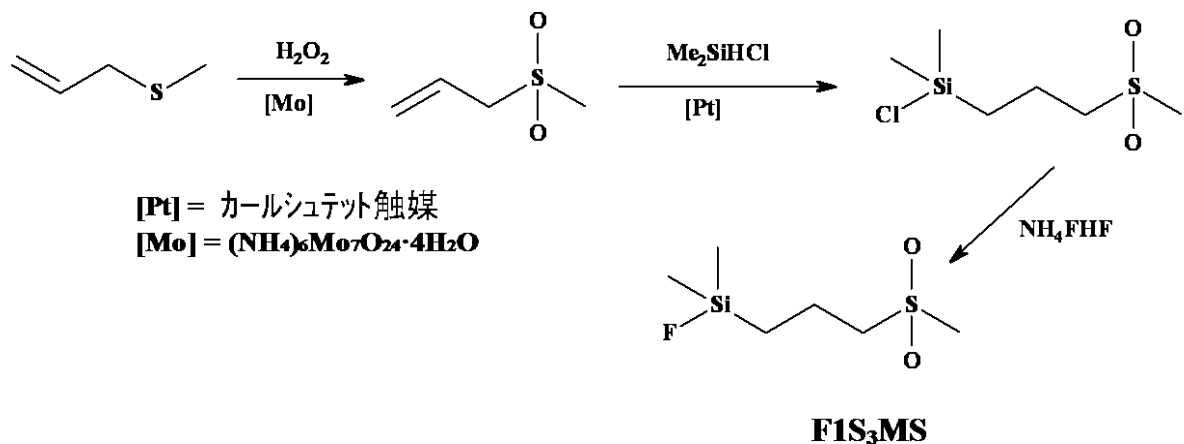
10

【 0 0 6 0】

F 1 S₃ M S の合成は以下の通りに進行した：アリルメチルスルフィドをエタノールに溶解させ、4 モル当量の H₂O₂ と混合した。約 3 % モル当量のアンモニウムヘプタモリブデートを酸化用の触媒として添加した。次の日、溶液を N a H C O₃ 溶液で中和し、C H₂ C l₂ で抽出し、水画分を廃棄し、有機層を蒸発させ、蒸留するとアリルメチルスルホンが得られた。アリルメチルスルホンを、カールシュテット触媒を使用してジメチルクロロシランでヒドロシリル化した。生成物を、N a F H F を使用して約 1 5 0 でフッ素化し、濾過し、2 回蒸留し、モレキュラーシーブ上で乾燥させると純粋な F 1 S₃ M S が得られた。

20

【化 2 6】

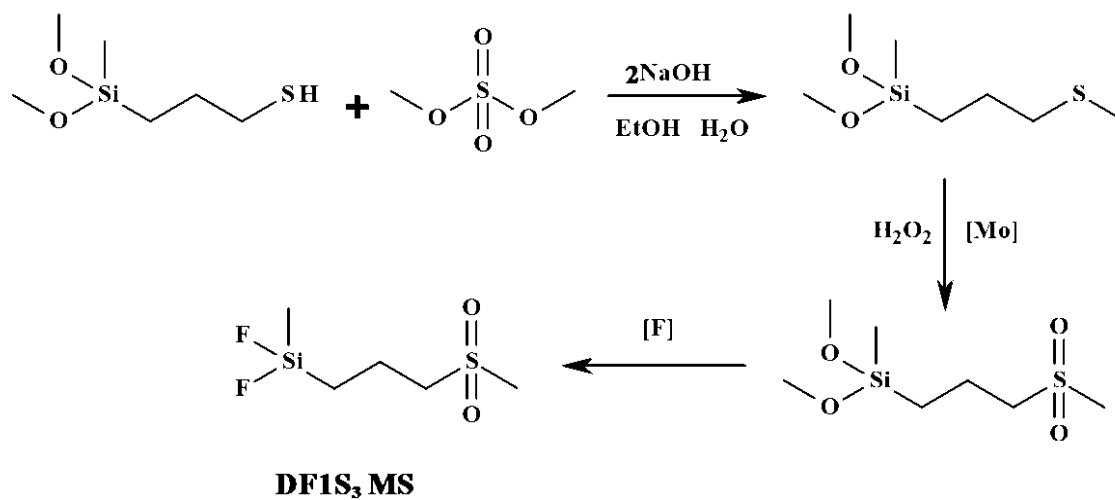


30

D F 1 S₃ M S の合成は以下の通りに進行した：3 - メルカプトプロピルメチルジメトキシシランをエタノールに溶解させ、水中の 1 モル当量の N a O H と混合した。次に、1 モル当量の M e₂ S O₄ を混合物に添加し、一晩還流させた。固形物を濾別した。粗生成物を 4 モル当量の H₂O₂ 及び 3 % モル当量のアンモニウムヘプタモリブデートで酸化させた。溶媒を蒸発させ、水中の 2 モル当量の H F を添加した。生成物を C H₂ C l₂ で抽出し、蒸留した。

40

【化 2 7】



10

【 0 0 6 1】

これらのスルホン化合物に関する追加のキャラクタリゼーションデータは、本明細書に添付、援用される付属書類に含まれる。

【 0 0 6 2】

表 1 に示すように、フッ素の追加及びスペーサ長さの短縮により粘度は低下し、伝導率は上昇し、引火点は低下した。D F 1 S₂ M N は最低粘度及び最高伝導率を有する。

20

【 0 0 6 3】

【表 1】

表 1. 物理 的性質(+20% EC、添加剤 、1M LiPF ₆) OS	純粋な溶媒の性質					30℃での電解質の性質(+1M LiPF ₆)			
						共溶媒なし		20% EC	
	MW	Diel	FP °C	BP °C	Den. g/mL	Cond. mS/cm	Vis. cP	Cond. mS/cm	Vis. cP
1S ₂ MN	127	12.3	52	n/a	0.83	2.6	7.7	n/a	n/a
1S ₃ MN	141	12.6	72	200	0.81	1.6	9.4	ECと相 分離 (Phase sep.)	ECと相 分離 (Phase sep.)
F1S ₃ MN	145	16.8	82	249	0.93	2.8	8.0	4.2	8.5
DF1S ₃ MN	149	18.2	78	202	1.09	3.5	7.9	4.8	8.3
DF1S ₂ MN	135	19.5	64	182	1.10	5.0	6.8	5.7	7.6
TF1S ₃ MN	153	16.7	68	n/a	1.22	3.0	10.2	4.0	9.5
TF1S ₂ MN	139	n/a	64	n/a	1.30	n/a	n/a	n/a	n/a
DPF1S ₃ MN	201	12.5	118	206	0.91	0.44	43	n/a	n/a

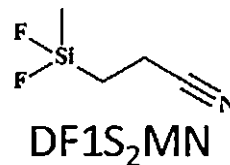
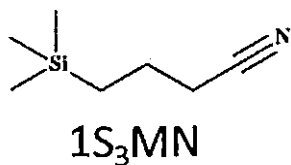
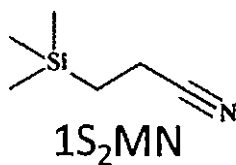
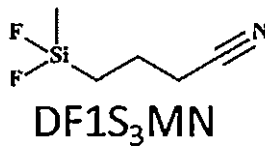
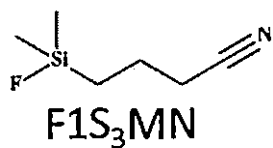
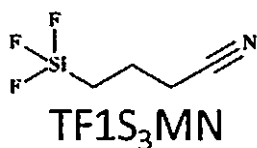
10

20

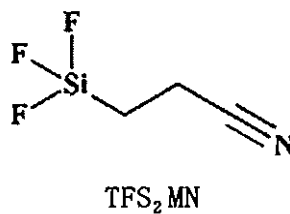
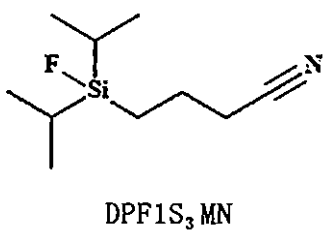
30

キ - :

【化 28】



10



【0064】

20

純粋な 1ND2、1ND1、1ND1N、F1S₃MN、DPF1S₃MN、F1S₃MC、F1S₃ME、F1S₃MA、F1S₃MS、1NMS、F1S₃M2 及び F1S_{3c}MN、またこれらの溶媒を含有する電解質溶液の物理的性質を表 2 に示す。

【0065】

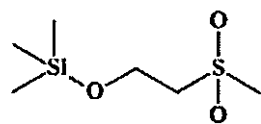
【表 2】

表 2：溶媒及び電解質の物理的性質

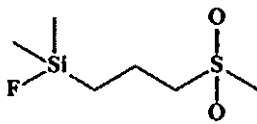
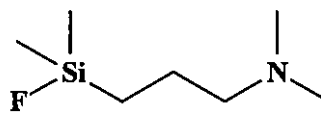
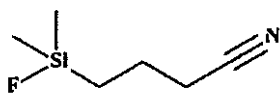
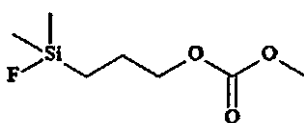
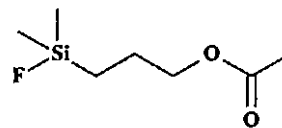
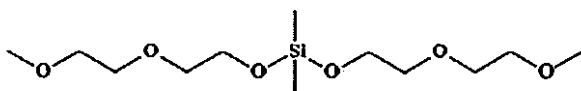
OS	純粋な溶媒の性質					30℃での電解質の性質 (+1M LiPF ₆)			
						共溶媒なし		20% EC	
	MW	Diel.	引火 点 ℃	BP ℃	密度 g/mL	Cond. mS/cm	Vis. cP	Cond. mS/cm	Vis. cP
IND2	296	6.4	138	288	1.07	n/a	n/a	3.6	12
IND1	208	8.1	85	n/a	0.94	n/a	n/a	4.5	5.1
IND1N	198	30	168	n/a	1.03	1.3	29	1.9	33
FIS ₃ MN	145	16.8	82	249	0.93	2.8	8.0	4.2	8.5
DPFIS ₃ MN	201	12.5	118	206	0.91	0.44	43	n/a	n/a
FIS ₃ MC	194	4.9	86	188	1.02	0.62	11.4	2.1	10.5
FIS ₃ ME	178	6.6	66	170	0.96	1.8	7.2	n/a	n/a
FIS ₃ MA	163	4.8	n/a	155	0.85	n/a	n/a	n/a	n/a
FIS ₃ MS	198	29.4	158	245	1.11	0.3	177	1.0	65
INMS	196	19.6	48	290	1.06	n/a	n/a	1.5	37
FIS ₃ M2	238	7.2	112	233	n/a	n/a	n/a	3.0	14.0
FIS ₃ cMN	159	16.6	80	n/a	n/a	n/a	n/a	2.6	10.6

キー：

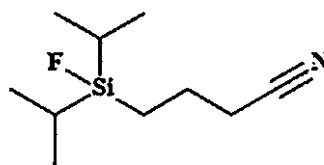
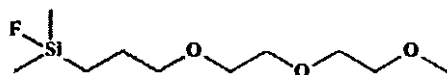
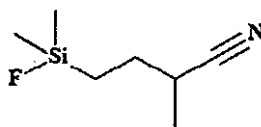
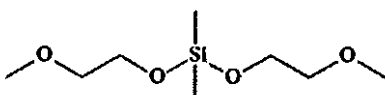
【化 29】



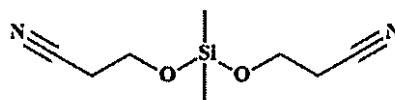
1NMS

F1S₃MSF1S₃MAF1S₃MNF1S₃MCF1S₃ME

1ND2

DPF1S₃MNF1S₃M2F1S₃cMN

1ND1



1ND1N

【0066】

本明細書で開示の有機ケイ素化合物に加えて、本発明の電解質組成物は慣用の非ケイ素共溶媒を含み得る。例えば、本発明の電解質組成物はニトリル及びカーボネート、例えばアセトニトリル、エチレンカーボネート（EC）、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）又はエチルメチルカーボネート（EMC）を含み得る。本電解質組成物は非ケイ素共溶媒を広い範囲の濃度で含み得て、以下に限定するものではないが、約1～約40質量%が含まれる。適切な共溶媒の濃度の例には、約1質量%、約5質量%、約10質量%、約15質量%、約20質量%、約25質量%、約30質量%、約40質量%又は前出の量の間及びそれを含む範囲が含まれる。

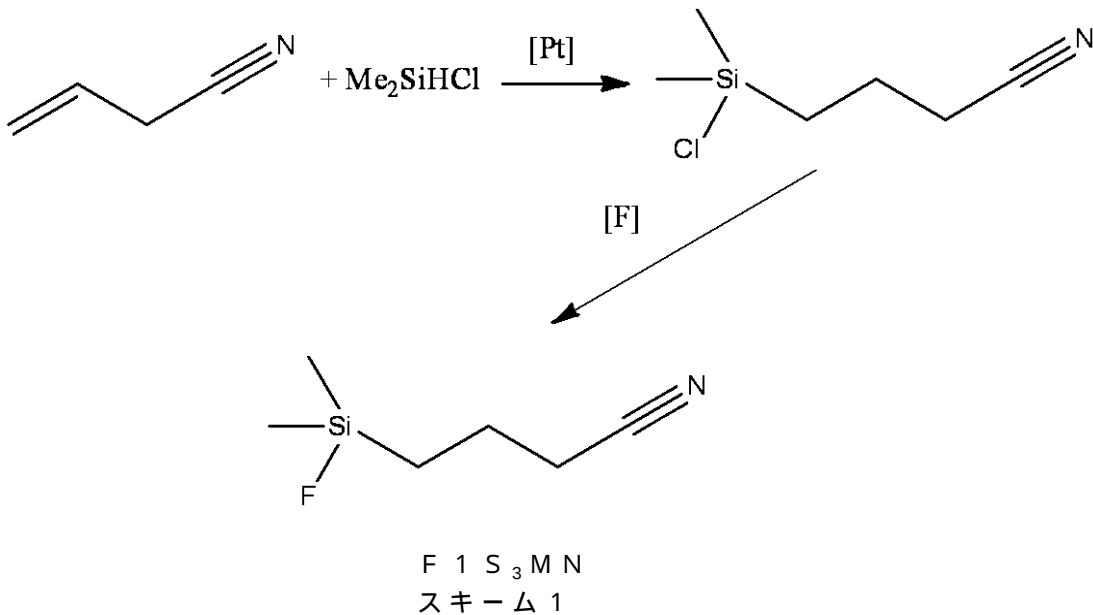
【実施例】

【0067】

F1S₃MN合成：

スキーム1は、F1S₃MNの合成スキームを示す。[F]はフッ素化剤、例えばHF、NH₄FHF又は他のフッ素化剤を示す。NH₄FHFは好ましくは実験室規模での合成向けのフッ素化剤として使用する。HFを使用するならば、唯一の副生成物はHClである。合成したF1S₃MN化合物を固形塩からヘキサンで洗い出し、蒸留し、CaOで乾燥させ、再度蒸留する。

【化 3 0】



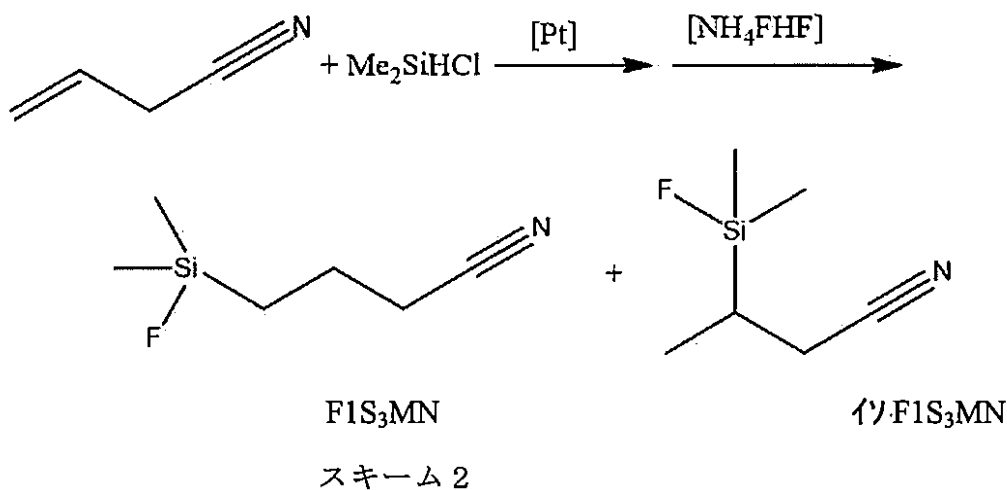
10

【0068】

スキーム 2 は、フッ素化剤として NH_4FHF を使用した F 1 S₃ M N の合成スキームを示す。カルシュテット触媒（白金（0） - 1, 3 - ジビニル - 1, 1, 3, 3 - テトラメチルジシロキサン錯体溶液、カタログ番号 479519、Sigma - Aldrich、セントルイス、ミズーリ州）を使用して、約 3 % の置換が第 2 級炭素で起き、イソ F 1 S₃ M N が生成される。このイソ F 1 S₃ M N は F 1 S₃ M N より低い沸点を有し、その大半が分留で分離できる。

20

【化 3 1】



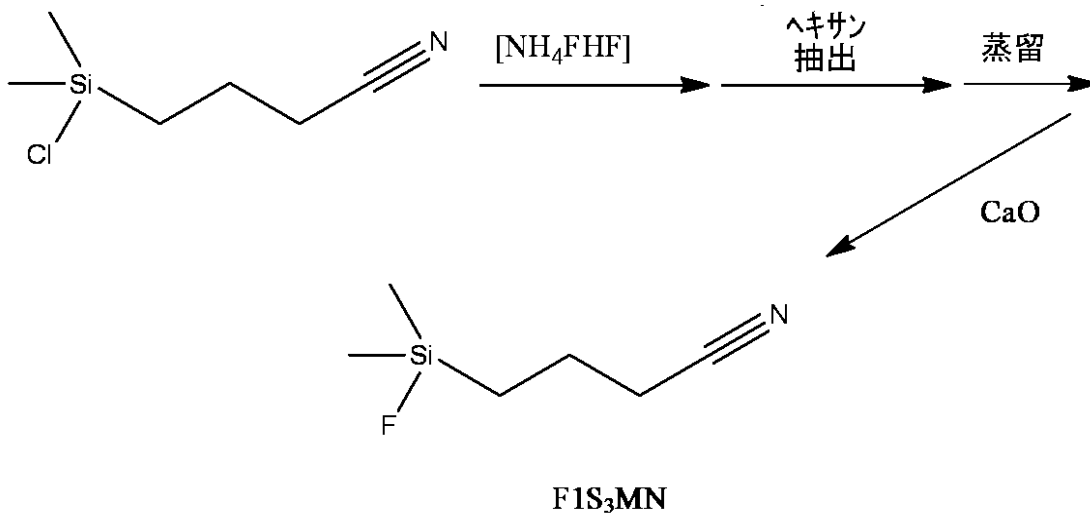
30

【0069】

スキーム 3 は、C 1 1 S₃ M N 中間体を使用した F 1 S₃ M N の代替のより短い合成スキームを示す。C 1 1 S₃ M N 中間体は G e l e s t , I n c . （製品コード S I C 2 4 5 2 . 0、11 イースト・スティーラー・ロード、モリスヴィル、ペンシルバニア州）から調達できる。C 1 1 S₃ M N 中間体の使用により合成にかかる時間が短縮される。

40

【化 3 2】



10

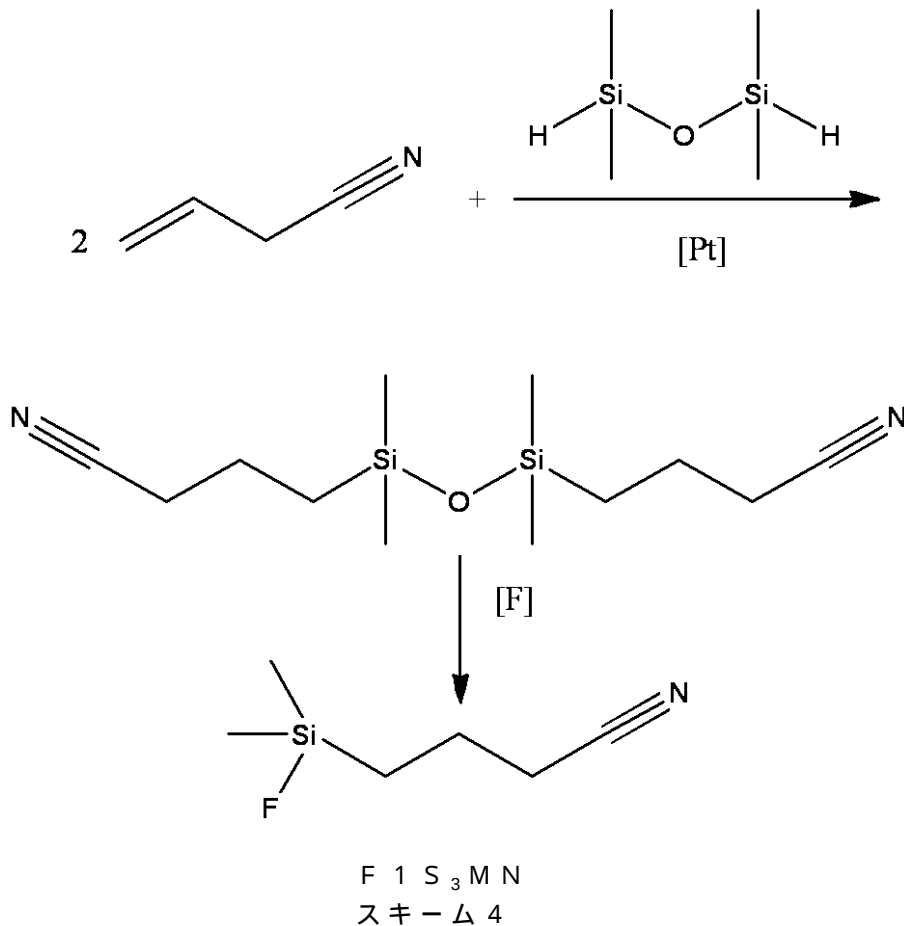
スキーム 3

【0070】

スキーム 4 は、F1S₃MN のさらに別の合成スキームを示す。スキーム 1 と同様に、[F] はフッ素化剤、例えば HF、NH₄FHF または他のフッ素化剤を示す。この合成スキームにおいて HF をフッ素化剤として使用しても固形の副生成物が発生しないため、ヘキサン抽出及び固形物の濾過は必要ない。唯一の副生成物は HCl である。

20

【化 3 3】



30

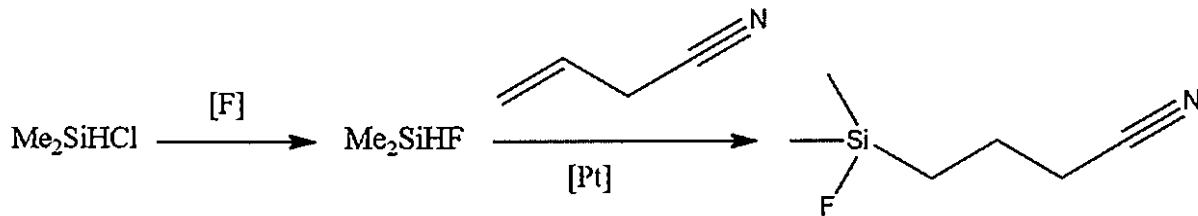
40

【0071】

スキーム 5 は、F1S₃MN のさらに別の合成スキームを示す。スキーム 1 と同様に、[F] はフッ素化剤、例えば HF、NH₄FHF または他のフッ素化剤を示す。

50

【化 3 4】



スキーム 5

【0072】

10

F1S3MNの合成：

好ましい経路において、シアン化アリルを、少量のカルシュテット触媒と共に約 100℃まで加熱する。ジメチルクロロシランを滴加し、4 時間にわたって還流させた。室温まで冷却した後、混合物を 1 モル当量のフッ化水素アンモニウムを室温で使用してフッ素化した。冷たいヘキサンを混合物に添加し、固形物を濾別し、溶媒を蒸発させた。酸化カルシウムを粗生成物に添加し、真空下、45～55℃、0.4 Torr で蒸留すると所望の生成物 F1S3MN が得られた。

【0073】

F1S3MEの合成：

【化 3 5】

20



スキーム 6

【0074】

30

好ましい経路において、酢酸アリルをジメチルクロロシランと混合し、少量のカルシュテット触媒を添加する。混合物を一晩反応させた。次の日、混合物を 0.33 モル当量の三フッ化アンチモンを室温で使用して一晩、強く攪拌しながらフッ素化した。次の日、固形物を濾別し、生成物を真空下、25～30℃、0.3 Torr で蒸留すると所望の生成物 F1S3ME が得られた。

【0075】

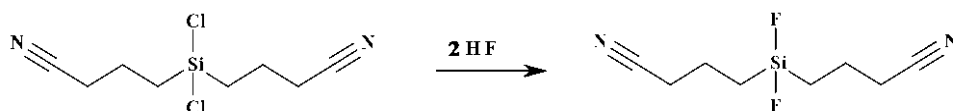
このエステルは、電解質組成物中の電気化学溶媒として適している。F1S3ME は 1 M の LiPF₆ との良好な溶解性を有し、室温で速やかに溶解する。その引火点は 66℃で許容範囲であり、その誘電率も 6.6 で同様である。その CV 酸化 / 還元挙動も同様にリチウムイオン電荷貯蔵セルに適している。80% の F1S3ME 電解質でのセルのフルサイクルは安定しており、容量は良好であった。30℃で極めて低い電流密度を 5 V 以下の電位で保持した。F1S3ME は、基礎となる Pt 酸化及びグラファイト還元により電気化学的に実行可能である。通常の変換率を第 1 サイクルで示し、第 2 サイクルでパッシベーションが観察された。26 サイクルにわたって、F1S3ME は、NMC / グラファイト電極系における 80% 電解質調合物において良好にサイクルした（データは示さず）。

40

【0076】

DF1S3DNの合成：

【化 3 6】



スキーム 7

【0077】

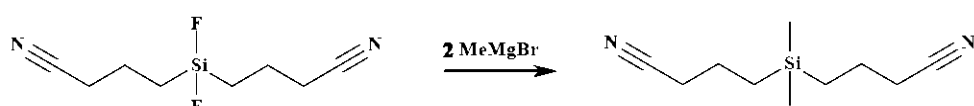
ビス(シアノプロピル)ジクロロシランを2モル当量のHF水溶液と室温で混合し、一晩反応させた。粗生成物をジクロロメタンで抽出し、溶媒を蒸発させ、生成物を真空下、165、0.1 Torrで蒸留すると所望の生成物DF1S₃DNが得られた。

10

【0078】

1S₃DNの合成：

【化 3 7】



スキーム 8

20

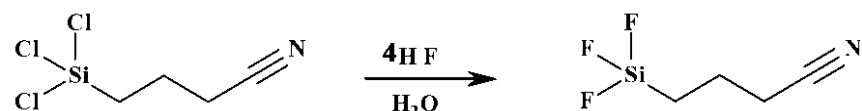
【0079】

DF1S₃DNをTHFに溶解させ、氷浴で冷却し、次に2モル当量のメチルマグネシウムブロミドを添加し、ゆっくりと室温に達するまで混合物を反応させた。混合物をエタノールでクエンチし、粗生成物をジクロロメタンで抽出し、溶媒を蒸発させ、生成物を真空下、125、0.2 Torrで蒸留すると所望の生成物1S₃DNが得られた。

【0080】

TF1S₃MNの合成：

【化 3 8】



30

スキーム 9

【0081】

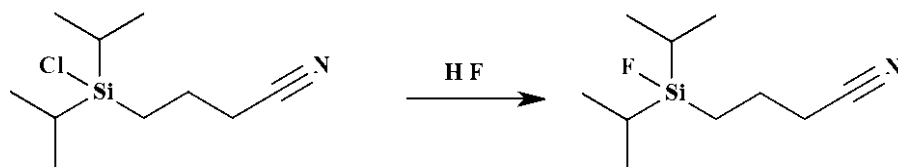
シアノプロピルトリクロロシランを氷浴で冷却し、4モル当量のHF水溶液を滴加した。混合物を2時間以下にわたって反応させた。粗生成物をジクロロメタンで抽出し、溶媒を蒸発させ、生成物を真空下、25、0.2 Torrで蒸留すると所望の生成物TF1S₃MNが得られた。

【0082】

40

DPF1S₃MNの合成：

【化 3 9】



スキーム 10

50

【 0 0 8 3 】

ビス（イソプロピル）シアノプロピルクロロシランをTHFに溶解させ、氷浴で冷却し、次に1モル当量のHF水溶液を滴加し、室温で一晩反応させた。次の日、溶媒を蒸発させ、生成物を真空下、60、0.2 Torrで蒸留すると所望の生成物DPF1S₃MNが得られた。

【 0 0 8 4 】

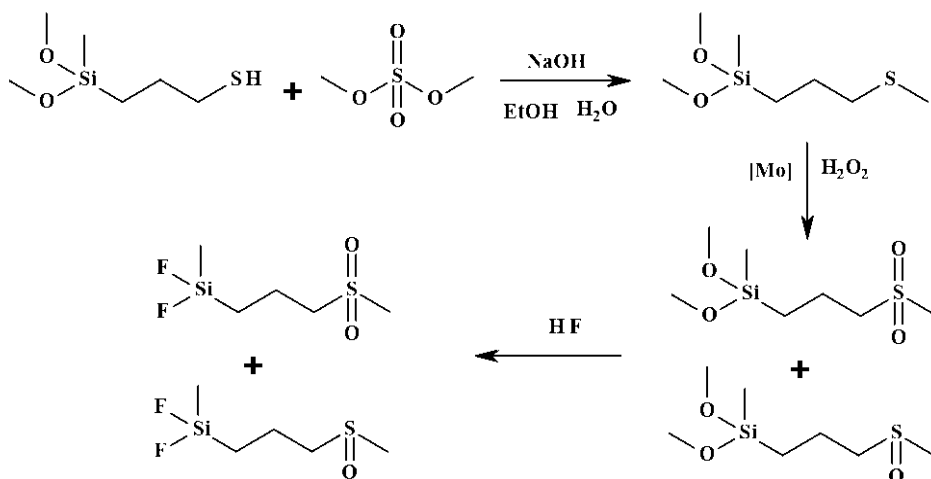
DPF1S₃MNを生成することで、ケイ素原子上のアルキル基が大きくなると分子の物理的特性及び電子的特性がどのように影響を受けるかを調べた。この化合物はLiPF₆との良好な溶解性を有し、室温で速やかに溶解する。約5Vまでサイクリックボルタムメトリ(CV)において安定した酸化挙動を示した。そのCV還元挙動も良好であり、第2サイクルでパッシベーションが起きた。この化合物は高温（引火点=118）及び約5Vまでの電位での電気化学的用途に適している。DPF1S₃MNは、基礎となるPt酸化及びグラファイト還元により電気化学的に実行可能である。

10

【 0 0 8 5 】

DF1S₃MSOの合成：

【 化 4 0 】



20

30

スキーム 1 1

【 0 0 8 6 】

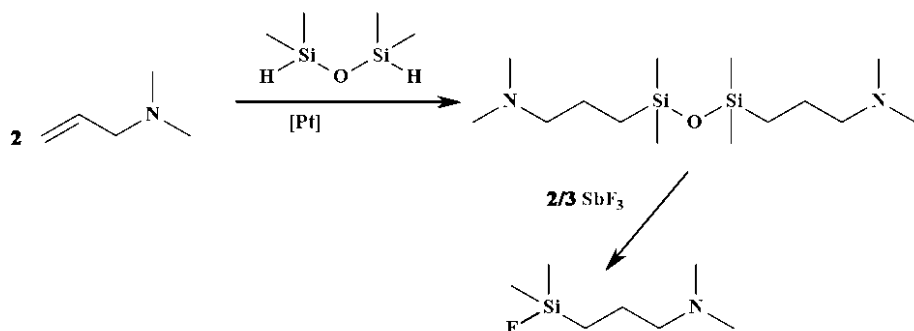
DF1S₃MSOが、記載の手順にしたがったDF1S₃MSの合成中の不完全な酸化の副生成物として得られた。DF1S₃MSOを、真空下、40、0.1 Torrでの蒸留により精製した。

【 0 0 8 7 】

F1S₃MAの合成：

40

【化 4 1】



10

スキーム 1 2

【 0 0 8 8 】

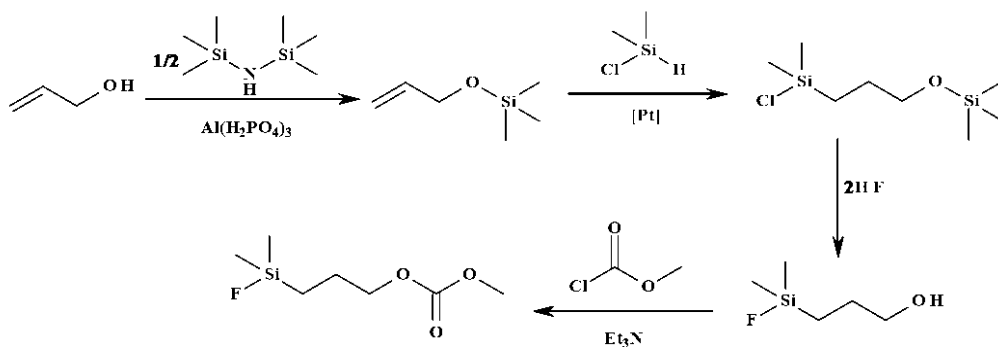
この合成においては、2モル当量のジメチルアリルアミンを1, 1, 3, 3 - テトラメチルジシロキサン及び少量のカルシュテット触媒と混合する。混合物を100℃まで加熱し、一晩反応させる。次の日、混合物を、0.67モル当量の三フッ化アンチモンを使用して150℃で一晩、力強く撹拌しながらフッ素化した。次の日、固形物を濾別し、生成物を真空下、20～25℃、0.2 Torrで蒸留すると所望の生成物F1S3MAが得られた。

20

【 0 0 8 9 】

F1S3MCの合成：

【化 4 2】



30

スキーム 1 3

【 0 0 9 0 】

アリルアルコールを、ヘキサメチルジシラザンで、触媒量のアルミニウム二水素ホスフェートを80℃で使用して一晩、シリル化した。ヒドロシリル化前に、中間体アリルオキシトリメチルシランを蒸留することで精製した。ヒドロシリル化を一晩、1モル当量のジメチルクロロシラン及び少量のカルシュテット触媒を80℃で用いて行った。次の日、混合物を2モル当量のフッ化水素酸水溶液を室温で使用し、力強く撹拌しながらフッ素化及び加水分解すると(3-ヒドロキシプロピル)ジメチルフルオロシランが得られ、次のステップの前にこれを蒸留した。最後の中間体をヘキサンに溶解させ、1モル当量のトリメチルアミンを添加し、混合物を氷浴で冷却し、メチルクロロホルメートを混合物に滴加し、次に一晩、室温で反応させた。次の日、固形物を濾別し、溶媒を蒸発させ、生成物を真空下、28℃間、0.2 Torrで蒸留すると所望の生成物F1S3MCが得られた。

40

【 0 0 9 1 】

F1S3MCを合成し、一般に使用されているカーボネートの電気化学的性能をシリル

50

類似体と比較した。F 1 S₃MC の CV 酸化及び還元は電気化学的用途に適していると判明した。合成は極めて良好であり、F 1 S₃MC が > 99.8% の純度で得られた。F 1 S₃MC は 1 M の LiPF₆ に室温で速やかに溶解した。30 で許容可能なサイクルを良好な容量でもって示した。F 1 S₃MC は、電位約 5 V まで良好な酸化安定性も示した。CV において、還元は第 1 サイクルにおいて 2 つのピークを示し (1.7 V 及び 0.6 V)、第 2 サイクルでパッシベーションが見られた。

【0092】

有機ケイ素材料の電気化学的安定性の測定

計算化学法を用いて、様々な有機ケイ素分子の電気化学的性質を計算した。発明者らは、アイオワ州立大学の Gordon 研究チームが密度汎関数理論 (DFT) 分子軌道計算のために開発した GAMESS プログラムを用いた。HOMO (最高被占分子軌道) 及び LUMO (最低空分子軌道) エネルギーレベル (化合物の還元及び酸化電位と相関) を B3LYP/DZV レベルで計算した。有機ケイ素溶媒を含有する電解質の酸化安定性を、線形掃引ボルタンメトリ (LSV) 又はサイクリックボルタンメトリ (CV) を用いて 3 電極セルで測定した。白金マイクロ電極を作用電極、リチウム金属を対電極及び基準電極の両方として使用した。系の電位を、開回路電圧 (OCV) から 6 又は 8 V (対 Li/Li⁺) へと走査速度 10 mV/s で上昇させた。得られた電流密度 (mA/cm²) を各電位で記録し、高い電流は酸化反応を示す (すなわち、低い酸化安定性)。線形掃引ボルタンメトリの場合は、8 V を最終電位として用いることで、より広い電圧範囲にわたって材料の基本的な酸化安定性を評価した。サイクリックボルタンメトリの場合は、6 V を用いて、従来のバッテリー用途により深く関係した電位で材料を複数回の走査にわたって評価した。複数回の走査をサイクリックボルタンメトリ実験で行うことで、観察された反応の可逆性/不可逆性を判定した。

【0093】

有機ケイ素溶媒を含有する電解質の還元安定性を、線形掃引ボルタンメトリ (LSV) を用いて 3 電極セルにおいて測定した。ガラス炭素電極を作用電極、リチウム金属を対電極及び基準電極の両方として使用した。系の電位を、開回路電圧 (OCV、典型的には 3 V) から 0.1 V (対 Li/Li⁺) へと走査速度 10 mV/s で低下させた。得られた電流密度 (mA/cm²) を各電位で記録し、大きい電流は還元反応を示す (すなわち、低い還元安定性)。2 回の走査を行うことで、還元工程が可逆的であるか不可逆的であるか (すなわち、パッシベーションが行われる) を評価した。

【0094】

F 1 S₃MN の電気化学安定性:

F 1 S₃MN 及び F 1 S₃M2 に関する分子軌道図は (図示せず)、最高被占分子軌道 (HOMO) と最低空分子軌道 (LUMO) とのエネルギー差は F 1 S₃MN (9.07 eV) のほうが F 1 S₃M2 (8.20 eV) より大きいことを示す。F 1 S₃MN は、F 1 S₃M2 (-6.84 eV) より高い酸化電位 (-8.75 eV) も有する。

【0095】

図 1 A 及び 1 B は、F 1 S₃MN + LiPF₆、LiBF₄ 又は LiTFSI の酸化安定性を電流密度 (mA/cm²) 対電圧 (V 対 Li/Li⁺) で示す。酸化安定性を室温で、Pt の作用電極、Li の対電極、Li/Li⁺ の基準電極及び掃引速度 10 mV/s で試験した。図 1 B は図 1 A と同じデータの詳細図である。F 1 S₃MN - LiPF₆ 電解質は最良の酸化安定性を示し、電流密度 1 mA/cm² を 7.3 V で有し、それに対して F 1 S₃MN - LiBF₄ 及び F 1 S₃MN - LiTFSI はそれぞれ電流密度 1 mA/cm² を 6.8 V 及び 6.2 V で有した。

【0096】

図 2 A 及び 2 B は、F 1 S₃MN + LiPF₆、LiBF₄ 又は LiTFSI の還元安定性を電流密度 (mA/cm²) 対電圧 (V 対 Li/Li⁺) で示す。還元安定性を室温で、Pt の作用電極、Li の対電極、Li/Li⁺ の基準電極及び掃引速度 10 mV/s で試験した。図 2 A 及び 2 B は 2 つの別々の走査である。F 1 S₃MN - LiPF₆ 電解質は最

良の還元安定性を示した。

【0097】

図3A及び3Bは、 $F1S_3MN$ 又は $F1S_3M2 + 1M$ の $LiPF_6$ の酸化安定性を電流密度 (mA/cm^2) 対電圧 (V 対 Li/Li^+) で示す。酸化安定性を室温で、Ptの作用電極、Liの対電極、 Li/Li^+ の基準電極及び掃引速度 $10mV/s$ で試験した。図3Bは図3Aと同じデータの詳細図である。 $F1S_3MN$ は、 $F1S_3M2$ より改善された酸化安定性を示した。

【0098】

図4は、 $F1S_3MN$ 又は $F1S_3M2 + 1M$ の $LiPF_6$ の還元安定性をカーボネートコントロール電解質 + $LiPF_6$ と電流密度 (mA/cm^2) 対電圧 (V 対 Li/Li^+) で2つの別々の走査において比較したものである。還元安定性を室温で、Ptの作用電極、Liの対電極、 Li/Li^+ の基準電極及び掃引速度 $10mV/s$ で試験した。 $F1S_3MN$ は、 $F1S_3M2$ より低い還元耐性を示した。

10

【0099】

純粋な溶媒及び調合した電解質の熱安定性の測定

純粋な有機ケイ素溶媒及び電解質組成物の両方の熱安定性を以下のようにして測定した。約 $0.75mL$ の液体試料を密閉セルにおいてアルゴンバージ下で加熱した。アルゴンバージを大気サンプリング質量分析計まで続けた。質量分析計ではあらゆる気相不純物及び/又は分解生成物を、電子衝撃質量分析 (EI-MS) を用いて極めて低レベルで検出できる。試料を、1時間にわたってバッテリー用途に関連した既定の温度レベル (30 、 55 、 70 、 100 、 125 、 150 、 175 及び 200) で保持した。気相分解生成物を、EI-MSで得られたフラグメンテーションパターンをNISTスタンダードと比較することで同定した。加熱実験 (及び全ての気相生成物の検出/回収) に続いて、残った液体試料をNMR分光法で分析することで分解の程度を定量的に分析した。複数の核を精査することで、有機ケイ素溶媒、カーボネート共溶媒、全ての添加剤及びリチウム塩 (存在する場合) を含めた系の全ての成分を十分に分析した。

20

【0100】

$F1S_3MN$ の熱安定性：

図5A及び5Bは、 $F1S_3MN + LiPF_6$ の熱安定性を示す。 $F1S_3MN - LiPF_6$ 電解質 (バッチZP815-01) を $30 \sim 175$ の温度に曝露し、電子衝撃質量分析 (EI-MS) 及び核磁気共鳴分光法 (NMR) により気体及び液体分解生成物についてそれぞれ分析した。突出したピークが見られた温度に注釈をつける。 $F1S_3MN$ は 175 まで顕著な気相及び/又は液相分解を示さなかった。 Me_2SiF_2 は温度 $100 \sim 125$ 、 $81m/z$ で現れ、 $MeSiF_3$ は温度 $150 \sim 175$ 、 $85m/z$ で現れた。しかしながら、 $81m/z$ 及び $85m/z$ ピークは $100 \sim 175$ で不規則に現れた。さらに、 1H NMR分析は、 175 まで加熱した後は分解がないことを示した。したがって、 $F1S_3MN$ は 175 まで一貫性のある分解を示さない。図5Aは、図5Bと同じデータの詳細図を示す。

30

【0101】

図6は、 $F1S_3M2 + LiPF_6$ の熱安定性を示す。 $F1S_3M2 - LiPF_6$ 電解質を $30 \sim 150$ の温度に曝露し、質量分析により分解生成物について分析した。突出したピークが見られた温度に注釈をつける。 $F1S_3M2$ は温度 125 で分解を示した。分解生成物には Me_2SiF_2 及び $1,4$ -ジオキサンが含まれた。 1H NMR分析は、 150 で約 6% の分解を示した。これらの結果は、図5A及び図5Bに関連して論じたものと共に、 $F1S_3MN$ が $F1S_3M2$ より熱的に安定していることを示す。

40

【0102】

図7は、 $F1S_3MN + LiTFSI$ の熱安定性を示す。 $F1S_3MN - LiTFSI$ 電解質を $30 \sim 185$ の温度に曝露し、質量分析により分解生成物について分析した。突出したピークが見られた温度に注釈をつける。気相ピークが温度 150 で観察された。 117 及び 102 のピークは、 $F1S_3MN - LiBF_4$ 電解質及び純粋な溶媒について

50

観察されたパターンとマッチした（図 8 及び 9 を参照のこと）。

【 0 1 0 3 】

図 8 は、 $F 1 S_3 M N + L i B F_4$ の熱安定性を示す。 $F 1 S_3 M N - L i B F_4$ 電解質を $30 \sim 200$ の温度に曝露し、質量分析により分解生成物について分析した。突出したピークが見られた温度に注釈をつける。気相ピークが温度 175 で観察された。 117 及び 102 のピークは、純粋な溶媒及び $F 1 S_3 M N - L i T F S I$ 電解質について観察されたパターンとマッチした（図 7 及び 9 を参照のこと）。 1H NMR 分析は、フッ素化分解生成物がないこと、また $< 0.5\%$ の非フッ素化加水分解生成物を示した。

【 0 1 0 4 】

図 9 は、純粋な $F 1 S_3 M N$ の熱安定性を示す。 $F 1 S_3 M N$ 電解質を $30 \sim 195$ の温度に曝露し、質量分析により分解生成物について分析した。突出したピークが見られた温度に注釈をつける。気相ピークが温度 150 で観察された。 150 では Me_2SiF_2 が観察されたが（ $96/81 m/z$ ）、他のピークはこの生成物に関連していなかった。 1H NMR 分析は、フッ素化分解生成物がないこと、加水分解が $< 0.5\%$ であることを示した。

10

【 0 1 0 5 】

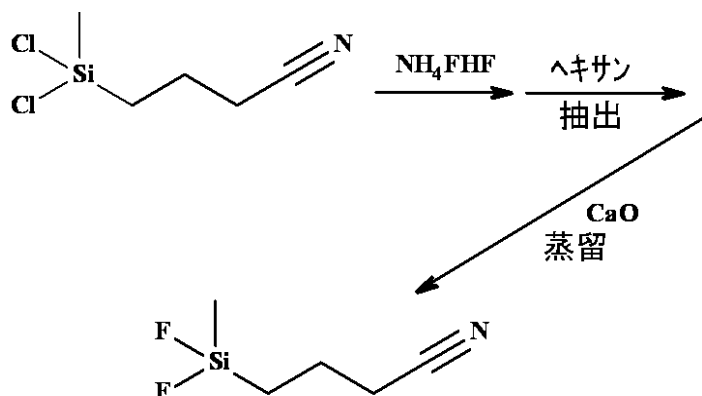
上記のデータは、 $F 1 S_3 M N$ が $L i P F_6$ と最も熱的に安定した $O S$ 溶媒であることを示す。

【 0 1 0 6 】

D F 1 S₃ M N の合成：

20

【 化 4 3 】



30

【 0 1 0 7 】

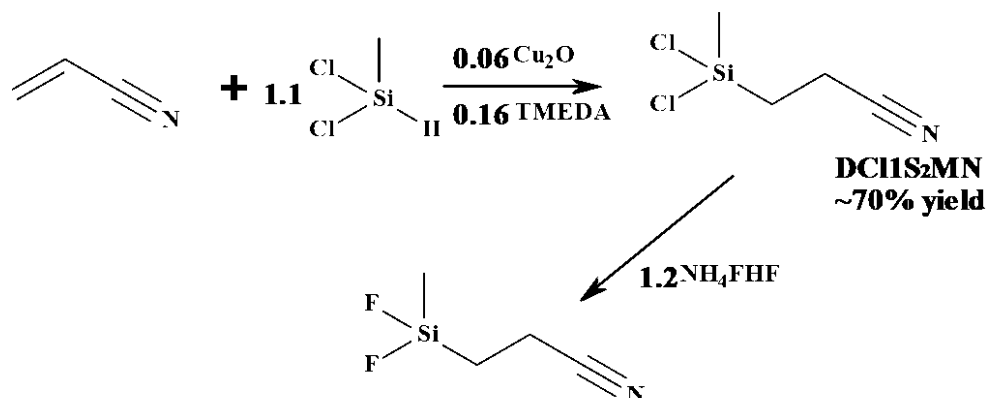
市販の 3 - シアノプロピルジクロロメチルシラン（C A S 番号 $1190 - 16 - 5$ 、Sigma Aldrich、セントルイス、ミズーリ州、米国）を室温でフッ化水素アンモニウムでフッ素化した。次に、冷たいヘキサンを混合物に添加した。固形物を濾別し、溶媒を蒸発させた。酸化カルシウムを粗生成物に添加した。溶媒を真空下、 $35 \sim 45$ 、 0.4 Torr で蒸留すると所望の生成物が極めて高い純度（約 99.8% ）及び約 90% の収率で得られた。

40

【 0 1 0 8 】

D F 1 S₂ M N の合成：

【化 4 4】



スキーム 15

【0109】

アクリロニトリルを、N, N, N', N' - テトラメチルエチレンジアミン及び酸化銅 (I) とフラスコ内で混合し、60℃まで加熱した。次に、ジクロロメチルシランを滴加し、一晚還流させた。室温まで冷却した後、混合物を真空 (43℃、0.2 Torr) 下で蒸留するとジクロロ中間体 (DC11S₂MN) が得られた。この中間体を、1.2 モル当量のフッ化水素アンモニウムを室温で又は 1.2 モル当量のフッ化水素ナトリウムを 130℃で使用してフッ素化した。次に、ジクロロメタンを添加し、固形物を濾別した。溶媒を蒸発させ、粗生成物を真空下で蒸留した。トリエチルアミン及びモレキュラーシーブを生成物に加えて、真空下、25~33℃、0.1 Torr で蒸留すると所望の生成物が極めて高い純度 (>99%)、約 75% の収率で得られた。

【0110】

DF1S₃MN の熱安定性：

図 10 は、DF1S₃MN + LiPF₆ の熱安定性を示す。DF1S₃MN - LiPF₆ 電解質 (ZP990-01) を 30~150℃の温度に曝露し、電子衝撃質量分析 (EI-MS) 及び核磁気共鳴分光法 (NMR) により気体及び液体分解生成物についてそれぞれ分析した。DF1S₃MN は 150℃まで顕著な気相及び / 又は液相分解を示さなかった。

【0111】

熱的酷使に対する耐性に関する示差走査熱量測定 (DSC) 評価：

DSC 測定を F1S₃MN 及びカーボネート系電解質について脱リチウム化カソード材料の存在下で行うことで完全なセル構成での安全上の利点であると言い換えることができる潜在的な熱的酷使に対する耐性効果を評価した。より高い開始温度、低い総熱出力及び低いピーク熱出力は全て、完全な構成のセルにおける熱的酷使に対する挙動の改善を示唆する効果である。

【0112】

図 11 は F1S₃MN + LiPF₆ 及び様々なカーボネート共溶媒の熱安定性を示し、カーボネートコントロール電解質 + LiPF₆ と比較している。各電解質を含むセルを 4.25 V まで充電し、次に解体した。リチウムニッケルコバルトアルミニウム酸化物 (NCMA) カソードをジエチレンカーボネートですすぎ、乾燥させた。5 mg の活物質及び 2 mg の新鮮な電解質を含有する各試料をステンレス鋼の DSC パンに密封した。速度 2℃/分での DSC 走査は、カーボネートコントロール電解質が、どの有機ケイ素電解質ブレンド物よりもずっと低い開始温度で反応したことを示した。加えて、EMC を有機ケイ素で置き換えた電解質はコントロール電解質よりもずっと低いピーク熱出力を有する。

【0113】

電解質の調製

電解質のブレンドを、無水分 (<5 ppm) 及び無酸素 (<20 ppm) のアルゴンゲ

ローブボックス内で完了させる。溶媒、塩及び添加剤を含めた全ての電解質成分をブレンド前に適切に乾燥させており、グローブボックス内に保存する。溶媒水分を定期的に Karl Fischer 測定によりモニタすることで水分レベルを $< 20 \text{ ppm}$ に維持する。概して、溶媒をまず別のバイアルに秤量し、均一になるまで混合する。溶媒の 70 % をメスフラスコに入れる。リチウム（又は他の）塩をゆっくりと添加し、完全に溶解するまで磁気攪拌子で攪拌する。次に、他の添加剤（すなわち、VC、LiBOB）をゆっくりと添加し、溶液が均一になるまで攪拌する。攪拌子を取り出し、残っている溶媒の一部を添加することで体積要件を満たす。攪拌子をメスフラスコに戻し、電解質を均一になるまで攪拌する。ブレンドが完了した後、電解質を、保存用の乾燥したバイアル又は代替の容器に入れる。

10

【0114】

F₁S₃MN のリチウムイオンセルにおける性能：

図 12 は、様々な電解質溶媒を含むセルの 30 での放電容量を示す。3 種の異なる電解質溶媒をリチウムイオンセルにおいて、2032 サイズのコインセルアセンブリ（図 13 に示すような積層アセンブリ）において様々なレートでの一連のサイクルにわたって試験した。アセンブリはグラファイトアノード、リチウムニッケルコバルトアルミニウム酸化物（NCA）カソード及び Celgard, LLC（シャーロット、ノースカロライナ州）製の「2500」タイプのセパレータを備える。3 種の電解質溶媒は（1）1 : 1 の体積基準でエチレンカーボネート（EC）及びジエチルカーボネート（DEC）を含むコントロール EPA6 カーボネート電解質（三角）、（2）79 % の F₁S₃MN、20 % EC、1 M の LiPF₆ 及び固形電解質相間（SEI）形成添加剤を含む F₁S₃MN 系電解質（四角）並びに（3）79 % F₁S₃M2、20 % EC、1 M の LiPF₆ 及び SEI 形成添加剤を含む F₁S₃M2 系電解質（円）である。図 12 に示すように、F₁S₃MN 系電解質は 4 C レートで EPA6 と同等である。

20

【0115】

図 14 は、図 12 で示し説明したものと同一電解質を含むセルの 55 での放電容量を示す。セルを同じやり方で組み立て、C / 2 レートでサイクルさせた。図 14 に示すように、F₁S₃MN 系溶媒は 55 で、カーボネートコントロール及び F₁S₃M2 系電解質の両方と比べて改善されたサイクル安定性を有した。

30

【0116】

電気二重層キャパシタセルにおける F₁S₃MN 及び DF₁S₂MN の性能：

対称的な電気二重層キャパシタ（EDLC）を、図 15 に示すような CR2032 コインセルに組み立てた。グラスファイバーセパレータ（AP40、Merck Millipore）を 2 枚の AC クロス電極の間に挟み、100 μL の電解質をセパレータに加えた。テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート（TEA-BF₄、Alfa Aesar、99 %）及びテトラブチルホスホニウムヘキサフルオロホスフェート（TBPP-PF₆、Sigma Aldrich、99.0 %）を塩として使用した。F₁S₃MN（99.4 %）及び DF₁S₂MN（99.8 %）の有機ケイ素溶媒は Silatronix が製造した。アセトニトリル（AN、Sigma Aldrich、無水、99.8 %）を共溶媒として使用した。

40

【0117】

Calgon carbon 製の Zorflex FM10 100 % 活性炭素（AC）クロスを両方の電極に使用した。FM10 は、表面積 1000 ~ 2000 m^2/g 、厚さ 0.5 mm 及び面密度 120 g/m^2 を有する。AC クロスを直径 15 mm のディスク状に打ち抜き、バインダ又は導電性添加剤を全く使用せずに電極として直接使用した。

【0118】

EDLC セルの性能をサイクリックボルタンメトリ（CV）により、Biological BMP300 ポテンショスタットを使用して試験した。炉内でのコントロールとしての温度の変動は ± 0.1 である。EDLC セルのサイクリックボルタンメトリ（CV）応答を 0 から 3 V、走査速度 10 mV/s で行った。正規化した比容量 C を以下の方程式 [

50

1, 2] :

【数 1】

$$C = \frac{i}{mv}$$

にしたがって導き出した。式中、 i は電流であり、 v は走査速度であり、 m は 1 つの電極の質量である。

【0119】

図 16 は、TEA - BF₄ 塩を含有する OS 電解質の EDLC セルのサイクリックボルタモグラムを示す。電解質 ZX1193 は、70 体積パーセントの DF1S₂MN 及び 30 体積パーセントのアセトニトリルに溶解させた 1.0 M の TEA - BF₄ を含んだ。電解質 ZX1190 は、体積基準 60 : 40 でブレンドされた DF1S₂MN 及びアセトニトリル溶媒に溶解させた 0.8 M の TEA - BF₄ を含んだ。両方の電解質調合物の EDLC セルは 0 の横軸に対して規則的且つ対称的な特徴を示し、これはセルの非酸化還元又は誘導電流特性を示す。

【0120】

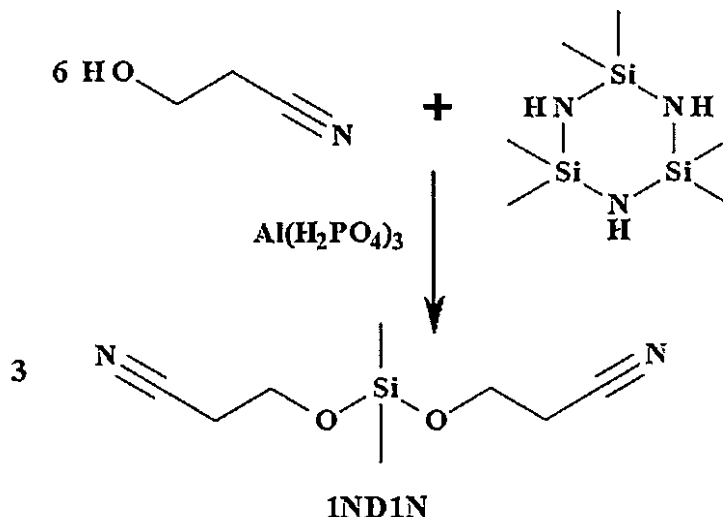
図 17 は、TBP - PF₆ 塩を含有する ZX1170 電解質及び ZX1184 電解質の EDLC セルのサイクリックボルタモグラムを示す。電解質 ZX1170 は、F1S₃MN に溶解させた 1.2 M の TBP - PF₆ を有し、電解質 ZX1184 は DF1S₂MN に溶解させた 1.2 M の TBP - PF₆ を有する。非酸化還元又は誘電電流特性も、電解質 ZX1170 及び ZX1184 調合物両方の EDLC セルから観察できる。

【0121】

1ND1N 合成 :

スキーム 16 は 1ND1N の合成スキームを示す。1ND1N は、ナトリウム (Na)、酸化カルシウム (CaO) 又は水素化カルシウム (CaH₂) で化学的に乾燥できない。

【化 45】



スキーム 16

【0122】

1ND1N の電気化学安定性 :

1ND1N 及び 1ND1 に関する分子軌道図 (図示せず) から、1ND1N の最高被占分子軌道 (HOMO) と最低空分子軌道 (LUMO) とのエネルギー差が 7.88 eV (LUMO = 0.21 eV、HOMO = -7.88 eV) であり、1ND1 では 8.36 eV (LUMO = 1.63 eV、HOMO = -6.73 eV) であることがわかる。1ND

1 N は素晴らしい酸化安定性を有するが、1 N D 1 より還元耐性は低い。

【0123】

図18は、1 N D 1 N + 1 M の LiPF_6 又は 1 M の LiTFSI の酸化安定性を電流密度 (mA/cm^2) 対電圧 (V 対 Li/Li^+) で示す。酸化安定性を室温で、Pt の作用電極、Li の対電極、 Li/Li^+ の基準電極及び掃引速度 $10\text{ mV}/\text{s}$ で試験した。

【0124】

図19は、1 N D 1 N + 1 M の LiPF_6 又は 1 M の LiTFSI の還元安定性を電流密度 (mA/cm^2) 対電圧 (V 対 Li/Li^+) で示す。還元安定性を室温で、Pt の作用電極、Li の対電極、 Li/Li^+ の基準電極及び掃引速度 $10\text{ mV}/\text{s}$ で試験した。各電解質についての2回の別々の走査を示す。

10

【0125】

図20A及び20Bは、1 N D 1 N 及び 1 M の LiPF_6 又は 1 M の LiTFSI での0から6V、6から0Vでサイクル走査する場合の電流密度 (mA/cm^2) 対電圧 (V 対 Li/Li^+) を示す。図20Aは第1サイクルを示す。図20Bは第2サイクルを示す。

【0126】

図21A及び21Bは、 $\text{F1S}_3\text{MN}$ 又は 1 N D 1 N + 1 M の LiPF_6 の酸化安定性を電流密度 (mA/cm^2) 対電圧 (V 対 Li/Li^+) で示す。酸化安定性を室温で、Pt の作用電極、Li の対電極、 Li/Li^+ の基準電極及び掃引速度 $10\text{ mV}/\text{s}$ で試験した。図21Bは図21Aと同じデータの詳細図である。 $\text{F1S}_3\text{MN} - \text{LiPF}_6$ 電解質は7.3Vで $1\text{ mA}/\text{cm}^2$ の電流密度を有し、1 N D 1 N - LiPF_6 電解質は7.2Vで $1\text{ mA}/\text{cm}^2$ の電流密度を有した。

20

【0127】

図22A及び22Bは、 $\text{F1S}_3\text{MN}$ 又は 1 N D 1 N + 1 M の LiTFSI の酸化安定性を電流密度 (mA/cm^2) 対電圧 (V 対 Li/Li^+) で示す。酸化安定性を室温で、Pt の作用電極、Li の対電極、 Li/Li^+ の基準電極及び掃引速度 $10\text{ mV}/\text{s}$ で試験した。図22Bは図22Aと同じデータの詳細図である。 $\text{F1S}_3\text{MN} - \text{LiTFSI}$ 電解質は6.2Vで $1\text{ mA}/\text{cm}^2$ の電流密度を有し、1 N D 1 N - LiTFSI 電解質は6.5Vで $1\text{ mA}/\text{cm}^2$ の電流密度を有した。

30

【0128】

1 N D 1 N の熱安定性

図23は純粋な1 N D 1 N の熱安定性を示す。1 N D 1 N を $30 \sim 189$ の温度に曝露し、質量分析により分解生成物について分析した。1 N D 1 N は 189 まで液相又は気相分解生成物を示さなかった。 ^1H NMR は約5%の分解を示した。

30

【0129】

図24は1 N D 1 N + LiPF_6 の熱安定性を示す。1 N D 1 N - LiPF_6 電解質を $30 \sim 150$ の温度に曝露し、質量分析により分解生成物について分析した。突出したピークが見られた温度に注釈をつける。1 N D 1 N は気相分解を 70 で示したが、活発な反応は 150 まで観察されなかった。 Me_2SiF_2 (81 m/z) (96 g/mol) 及びアクリロニトリル (53 g/mol) と考えられる $52/53\text{ m/z}$ のピークが温度 $125 \sim 150$ で現れた。1,4-ジオキササンガスは 150 で観察されなかった。 ^1H NMR 分析から、50.6%の1 N D 1 N が 125 で残留し、58%が 150 で残留したことが判明した。 125 では、39.7%のフッ素化生成物 F1NM1N (非加熱の試料では2.3%)、1.6%の Me_2SiF_2 (非加熱の試料では0%) 及び2.95%の加水分解 (非加熱の試料では5.5%) の存在が観察された。 150 では、41%のフッ素化生成物 F1NM1N (非加熱の試料では2.3%)、1.7%の Me_2SiF_2 (非加熱の試料では0%) 及び5.0%の加水分解 (非加熱の試料では5.5%) の存在が観察された。

40

【0130】

1 N D 1 N - LiPF_6 を $125 \sim 150$ で加熱した際に $52/53\text{ m/z}$ で観察さ

50

れたピークを同定するために、加熱した 1ND1N-LiPF₆に関する質量スペクトルプロファイルを 2-プロペンニトリル及びシアン化水素に関する国立標準技術研究所 (NIST) のスタンダードの質量スペクトルプロファイルと比較した。図 25A は、図 24 の質量スペクトルプロファイルの 24 ~ 30 m/z の詳細図である。図 25B は、図 24 の質量スペクトルプロファイルの 49 ~ 55 m/z の詳細図である。図 25A 及び 25B において突出したピークが見られた温度に注釈をつける。図 25B における 51、52 及び 53 m/z のピークは、アクリロニトリルが存在している可能性を示す。HCN の存在は、NIST スペクトルにおける 26 及び 27 m/z のピークの存在により確実に確認も否定もできない。図 25A のスペクトルは 27 m/z より 26 m/z でのピーク強度が大きいことを示し、これはアクリロニトリルの存在をサポートしている。しかしながら、27 m/z のピークのマグニチュードは、アクリロニトリル単独で見込まれるものより大きい。

10

【0131】

図 26 は、1ND1N+LiTFSI、ビニレンカーボネート (VC) 及びリチウムビス (オキサト) ボレート (LiBOB) の熱安定性を示す。1ND1N-LiTFSI-VC-LiBOB を 30 ~ 185 の温度に曝露し、質量分析により分解生成物について分析した。1ND1N-LiTFSI-VC-LiBOB は 185 まで気相分解生成物を示さなかった。¹H NMR は、3 % (非加熱試料において) から 18.7 % (加熱後) への加水分解の増加を示し、これは NMR 分析を行う前の遅れによるものと考えられる。

20

【0132】

図 27 は 1ND1N+LiBF₄ の熱安定性を示す。1ND1N-LiBF₄ を 30 ~ 125 の温度に曝露し、質量分析により分解生成物について分析した。突出したピークが見られた温度に注釈をつける。気相生成物が 30 で発生した。予期したように、Me₂SiF₂ (81 m/z) (96 g/mol) が観察された。アクリロニトリルは観察されなかった。¹H NMR は、3.7 % の加水分解及び 34.2 % のフッ素化生成物を示した (3 組のピーク)。¹⁹F NMR は、系中の全ての F が Si に結合していることを示した。BF₄ は残留しなかった。1ND1N を分解するのに十分な F がなかった (約 5 M の 1ND1N 対 4 M の F)。

30

【0133】

質量分析では加熱した 1ND1N-LiBF₄ 試料中にアクリロニトリルは観察されなかったが、非加熱のコントロールでは観察された (70 ppm)。これは 1ND1N が LiBF₄ とは室温で安定ではないことを示す。NMR 分析から、以下の表に示すように、加熱しても分解の増加に殆ど影響しないことが判明した。

【0134】

【表 3】

	¹ H (MeSi ピーク)	
	加水分解	フッ素化
加熱前	3%	43%
加熱後	4%	34%

40

【0135】

セルにおける 1ND1N の性能 :

図 28 は、様々な電解質を含むセルの様々な C レートでの放電容量を示す。電解質溶媒は、(1) 1ND1N、(2) 1ND1N + 20 % エチレンカーボネート (EC) 共溶媒

50

(1 N D 1 N _ E C) 及び (3) 1 N D 2 + 2 0 % E C 共溶媒 (1 N D 2 _ E C) であった。全ての調合物は S E I 形成添加剤及び 1 M の L i P F ₆ 塩も含有した。図 2 8 に示すように、2 0 % E C 共溶媒は 1 N D 1 N の性能を改善した。2 0 % E C 共溶媒を使用した場合、1 N D 1 N は全ての C レートで 1 N D 2 より低下した性能を示した。

【 0 1 3 6 】

図 2 9 は、様々な他の電解質溶媒を含むセルの放電容量を示す。電解質溶媒は、(1) 1 N D 1 N + 2 0 % E C 共溶媒、1 M の L i P F ₆ 及び S E I 形成添加剤 (1 N D 1 N - E C - L i P F ₆。図 2 9 において 1 N D 1 N _ E C として示す)、(2) 1 N D 1 N + 2 0 % E C 共溶媒、1 M の L i T F S I 及び S E I 形成添加剤 (1 N D 1 N - E C - L i T F S I。図 2 9 において 1 N D 1 N _ T として示す) 並びに (3) 1 N D 2 + 2 0 % E C 共溶媒、1 M の L i P F ₆ 及び S E I 形成添加剤 (1 N D 2 - E C - L i P F ₆。図 2 9 において C P 5 9 7 - 0 7 として示す) であった。1 N D 1 N - E C - L i P F ₆ の組み合わせ及び 1 N D 1 N - E C - L i T F S I の組み合わせは、1 N D 2 - E C - L i P F ₆ の組み合わせに匹敵する性能を示した。

10

20

【 0 1 3 7 】

図 3 0 A 及び 3 0 B はそれぞれ、1 N D 1 N - L i P F ₆ 系電解質又は 1 N D 1 N - L i T F S I 系電解質を含むセルの様々な C レートでの放電容量を示す。各実験に関し、S a f t A m e r i c a (コッキーズビル、メリーランド州) N C A カソード、グラファイトアノード及び C e l g a r d , L L C (シャーロット、ノースカロライナ州) 製の 2 5 0 0 セパレータを備えた C R 2 0 3 2 コインセルを使用した。セルを、定電流 / 定電圧 (C C C V) 充電法により C / 5、C / 2、1 C 又は 2 C レートで 4 . 1 V まで充電した。セルを各サイクルで 3 . 0 V まで定電流及び充電時と同じレートで放電した。図 3 0 A において、1 N D 1 N - L i P F ₆ 系電解質溶液は 1 M の L i P F ₆ 及び 1 N D 1 N (バッチ Z P 7 8 0 - 0 1) を含み、充電 / 放電を 3 0 又は 5 5 で行った。図 3 0 B において、1 N D 1 N - L i T F S I 系電解質溶液は 1 M の L i T F S I 及び 1 N D 1 N、バッチ (Z T 7 8 1 - 0 1) を含み、充電 / 放電を 3 0、5 5 又は 7 0 で行った。図 3 0 A 及び 3 8 B に示すように、1 N D 1 N - L i T F S I 系電解質は、1 N D 1 N - L i P F ₆ 系電解質より良好なレート能力を示した。

【 0 1 3 8 】

O S 溶媒及び電解質溶液の物理的性質：

30

上の表 1 は、選択した有機ケイ素 (O S) 化合物 (1 S ₃ M N、F 1 S ₃ M N、F 1 S ₃ c M N、D F 1 S ₃ M N、D F 1 S ₂ M N 及び F 1 S ₃ M 2) の純粋な溶媒及び調合した電解質溶液としての物理的性質を示す。上の表 2 は、純粋な 1 N D 2、1 N D 1、1 N D 1 N、F 1 S ₃ M N、D P F 1 S ₃ M N、F 1 S ₃ M C、F 1 S ₃ M E、F 1 S ₃ M A、F 1 S ₃ M S、1 N M S、F 1 S ₃ M 2 及び F 1 S ₃ c M N 並びにこれらを含む様々な電解質組成物の物理的性質を示す。両方の表において、伝導率は m S / c m の単位を有し、粘度は c P の単位を有し、引火点は摂氏である。

【 0 1 3 9 】

1 N D 1 N、1 N D 1 N、D F 1 S ₂ M N、D F 1 S ₃ M N、F 1 S ₃ c M N 及び 1 S ₃ M N についての C D C l ₃ 中でのプロトン (¹ H) N M R スペクトルを図 3 1 ~ 3 6 にそれぞれ示す。フッ素原子を含む選択した化合物に関し、¹⁹ F - N M R データを C D C l ₃ 及び D M S O - d ₆ 中で収集した。結果を以下にまとめる：

40

【 0 1 4 0 】

C D C l ₃ 中の ¹⁹ F - N M R

F 1 S ₃ M N	- 1 6 2 . 3 p p m、 ¹ J (¹⁹ F , ²⁹ S i) = 2 8 0 H z
イソ F 1 S ₃ M N	- 1 6 6 . 6 p p m、 ¹ J (¹⁹ F , ²⁹ S i) = 2 8 4 H z
D F 1 S ₃ M N	- 1 3 5 . 3 p p m、 ¹ J (¹⁹ F , ²⁹ S i) = 2 9 6 H z
T F 1 S ₃ M N	- 1 3 6 . 8 p p m、 ¹ J (¹⁹ F , ²⁹ S i) = 2 8 0 H z
D F 1 S ₂ M N	- 1 3 5 . 2 p p m、 ¹ J (¹⁹ F , ²⁹ S i) = 2 9 6 H z

【 0 1 4 1 】

50

DMSO - d₆中の¹⁹F - NMR

F 1 S₃MN - 159.2 ppm、¹J (¹⁹F , ²⁹Si) = 279 Hz

【 0 1 4 2 】

OS 電解質溶液の熱安定性：

図 3 7 及び 3 8 は、F 1 S₃MC、F 1 S₃cMN、1 S₃DN DF 1 S₂MN、TF 1 S₂MN 及び TF 1 S₃MN + 1 M の L i P F₆ の気相分解を示す。各電解質を 30 ~ 175 の温度に曝露し（各ステップで 60 分）、電子衝撃質量分析（EI - MS）及び核磁気共鳴分光法（NMR）により気体及び液体分解生成物についてそれぞれ分析した。顕著な気相及び / 又は液相分解は 175 まで認められなかった。

【 0 1 4 3 】

10

結論：

F 1 S₃MN 及び 1 ND 1 N は共に、リチウムイオンバッテリーにおける電解質溶媒としての使用に適している。F 1 S₃MN 及び DF 1 S₂MN は、EDLC デバイスにおける電解質溶媒としての機能を実証した。F 1 S₃MN は、試験した全ての塩で極めて高い熱安定性（¹H NMR で測定）を示す。F 1 S₃MN は OS で最も高い熱安定性を L i P F₆ に対して示し（175）、分解は観察されなかった。F 1 S₃MN は気相生成物を純粋な溶媒として L i B F₄ 及び L i T F S I で生ずる。これらの気相生成物は低レベルの F 1 S₃MN の蒸発のせいであると考えられることができる。F 1 S₃MN は F 1 S₃M 2 より高い電圧安定性（ウィンドウの広い高い酸化電位）を示す。F 1 S₃MN は 4 C のレートまで EPA 6 と同等の性能をもたらす。L i B O B の F 1 S₃MN（< 0.03 M）における溶解性は共溶媒がないと限られたものとなるが、L i B O B の溶解性は共溶媒（すなわち、20% EC）の使用により改善される（> 0.1 M）。F 1 S₃MN の分解生成物は Me₂SiF₂ 及び MeSiF₃ であり、共に気体である。

20

【 0 1 4 4 】

1 ND 1 N は、純粋な溶媒として又は L i T F S I 電解質との組み合わせにおいて 185 ~ 190 まで気相分解を示さない。1 ND 1 N の L i T F S I 電解質との組み合わせは 70 以上まで有望である。1 ND 1 N + L i P F₆ は、1 ND 1 又は 1 ND 2 + L i P F₆ より熱的に安定である。125 を超えるとアクリロニトリルを生成する。他の非スペーサ化合物と同様に、1 ND 1 N は室温で L i B F₄ と反応する。しかしながら、1 ND 1 N を完全に分解するのに十分な F はなく、アクリロニトリルを生成しない。1 ND 1 N のレート性能は 1 ND 2 より若干低い。

30

【 0 1 4 5 】

F 1 S₃ME、DPF 1 S₃MN 及び F 1 S₃MC は全て、リチウムイオンバッテリー中の電解質溶媒としての使用に適している。F 1 S₃MC、F 1 S₃cMN、1 S₃DN、DF 1 S₂MN、TF 1 S₂MN 及び TF 1 S₃MN は、L i P F₆ と熱安定性を示し（175）、分解は観察されない。

【 図 1 】

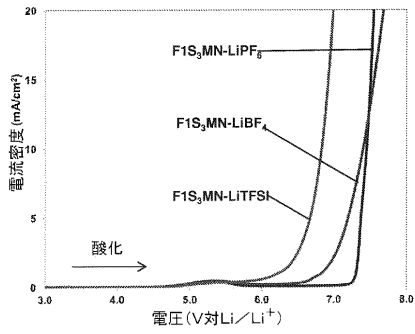


FIG. 1A

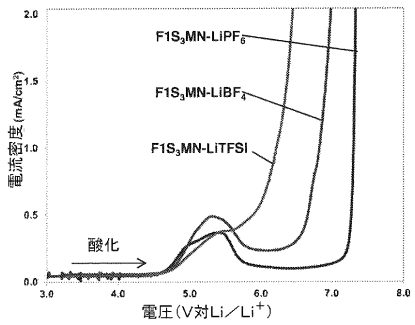


FIG. 1B

【 図 2 】

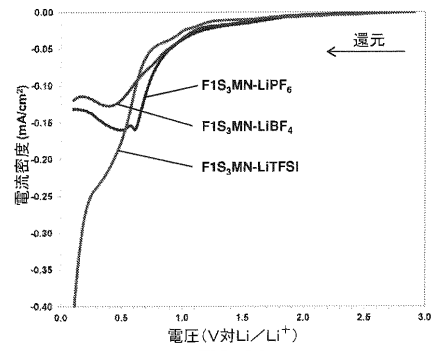


FIG. 2A

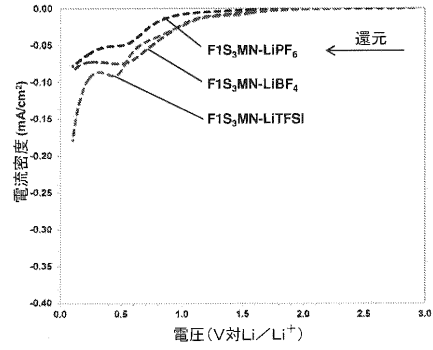


FIG. 2B

【 図 3 】

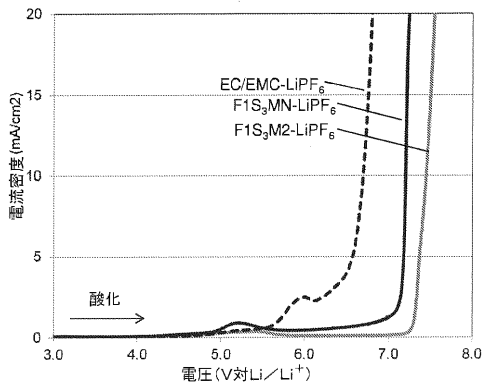


FIG. 3A

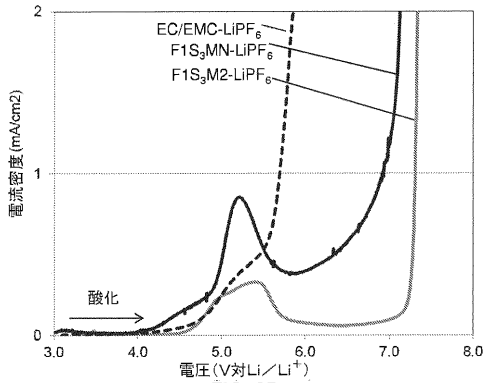


FIG. 3B

【 図 4 】

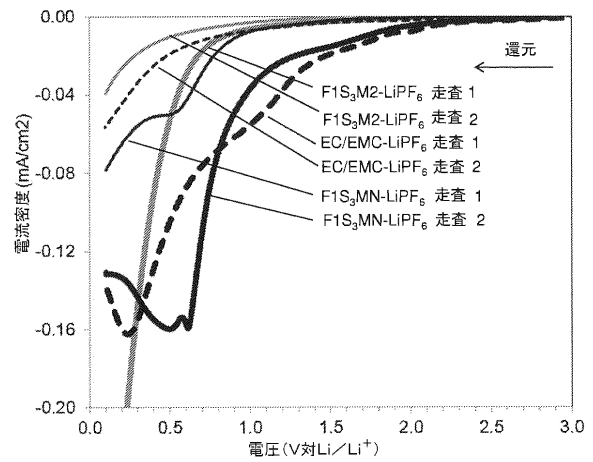


FIG. 4

【 図 5 】

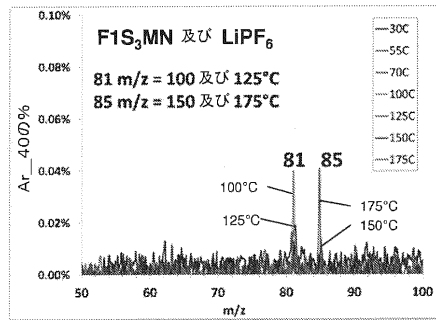


FIG. 5A

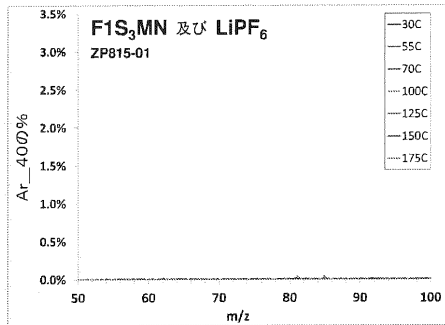


FIG. 5B

【 図 6 】

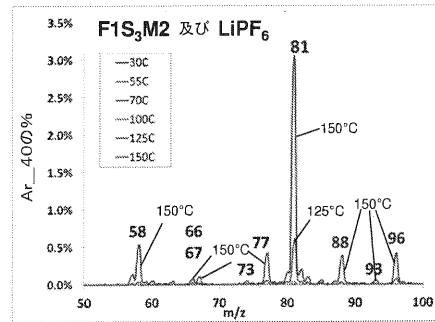


FIG. 6

【 図 7 】

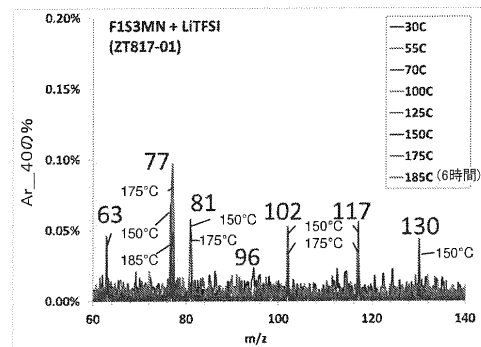


FIG. 7

【 図 8 】

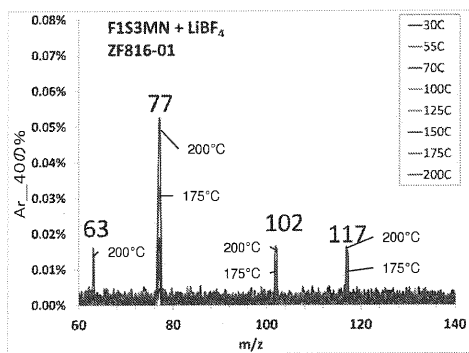


FIG. 8

【 図 10 】

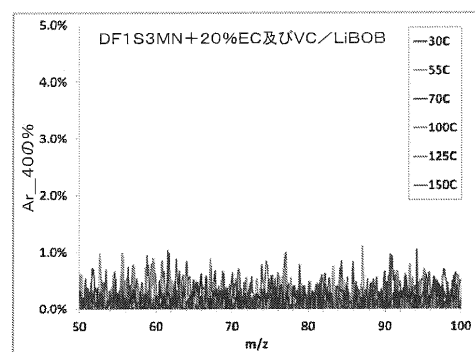


FIG. 10

【 図 9 】

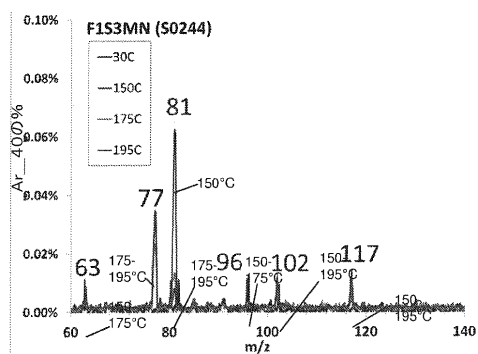


FIG. 9

【図 1 1】

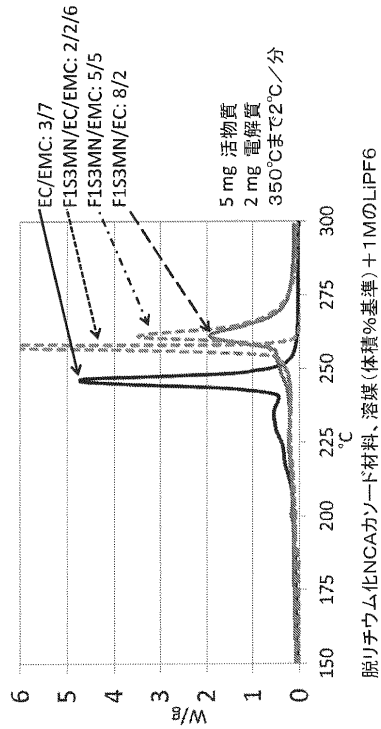


FIG. 11

【図 1 2】

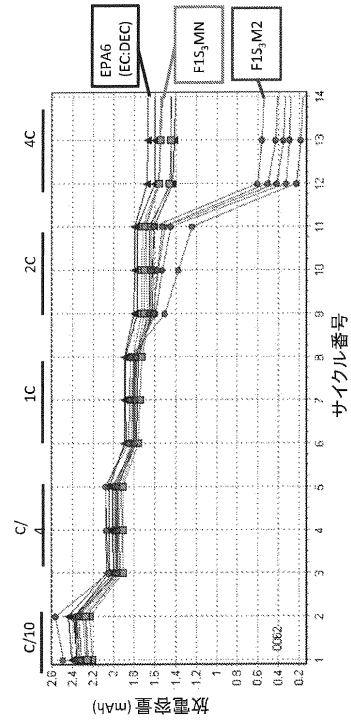


FIG. 12

【図 1 3】

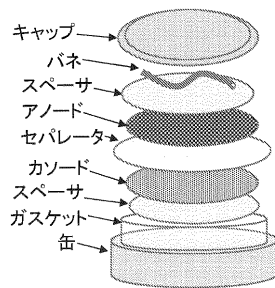


FIG. 13

【図 1 5】

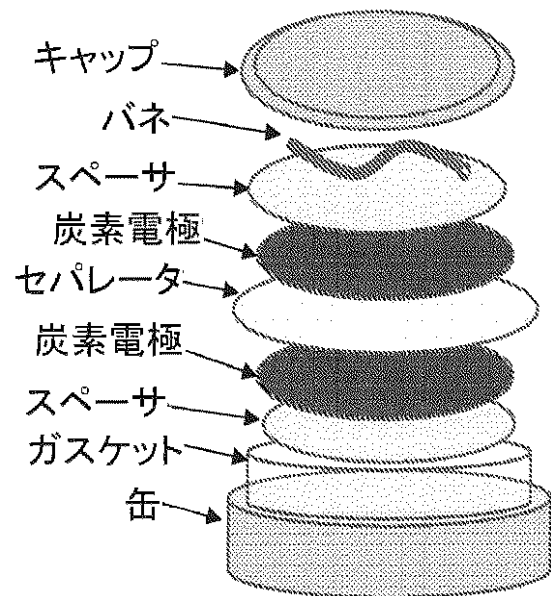


FIG. 15

【図 1 4】

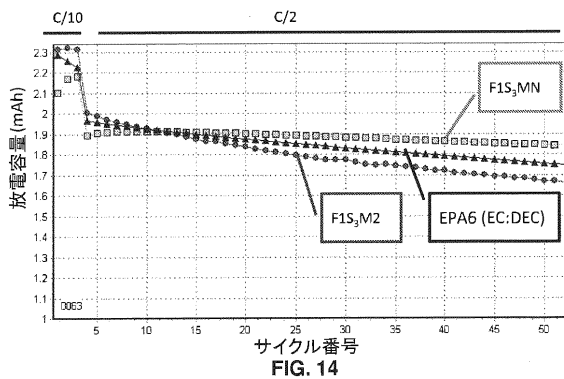


FIG. 14

【図 16】

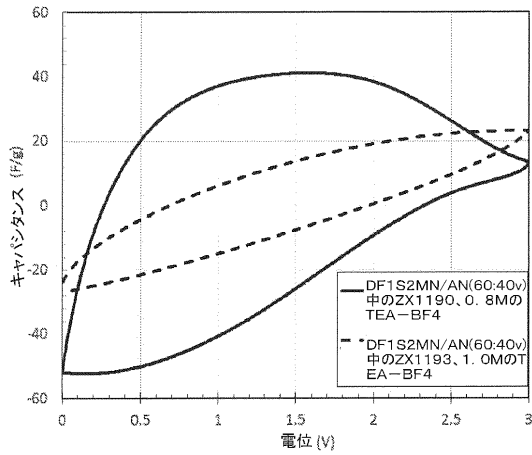


FIG. 16

【図 17】

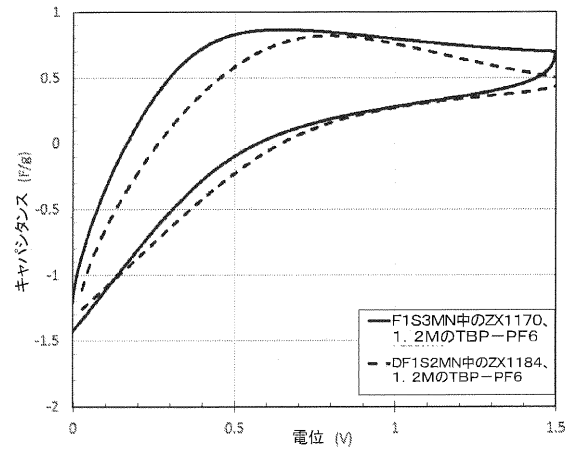


FIG. 17

【図 18】

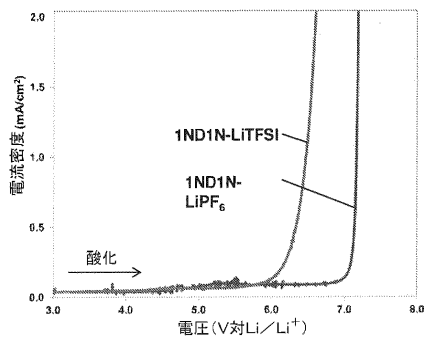


FIG. 18

【図 20】

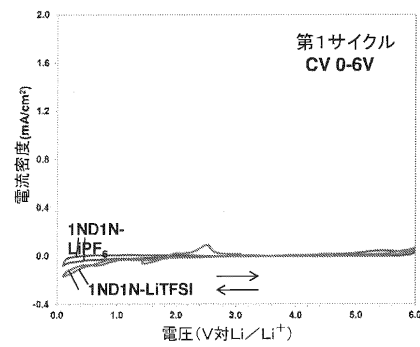


FIG. 20A

【図 19】

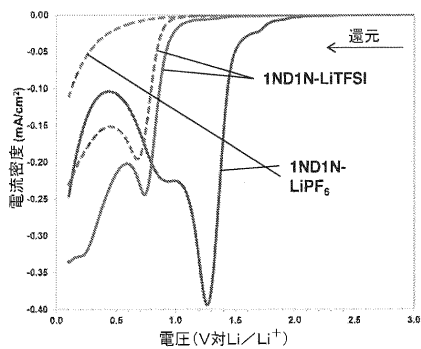


FIG. 19

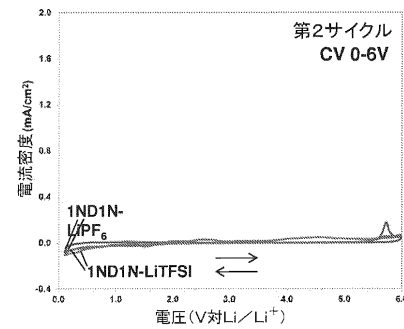
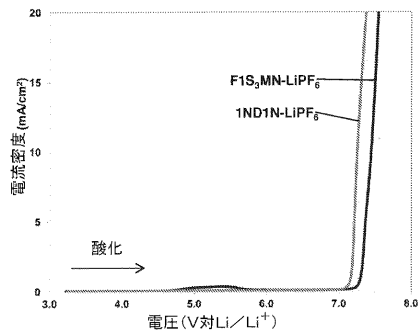
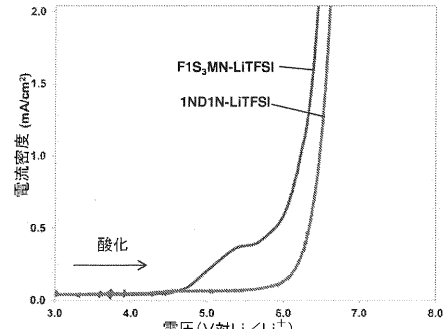
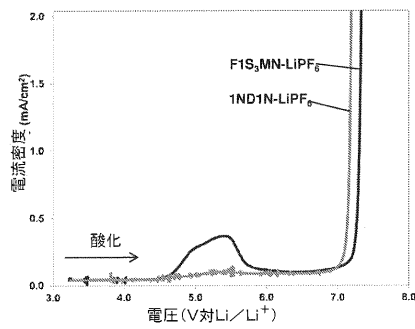
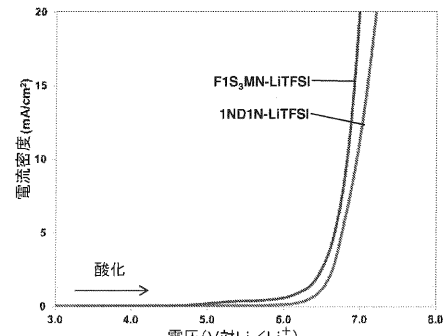


FIG. 20B

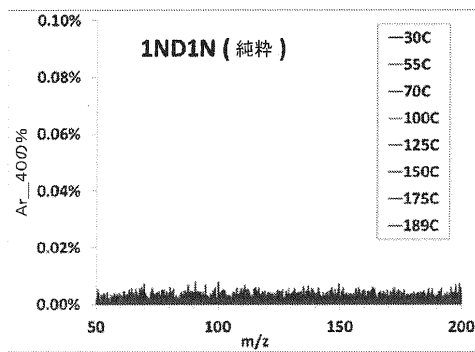
【図 2 1】



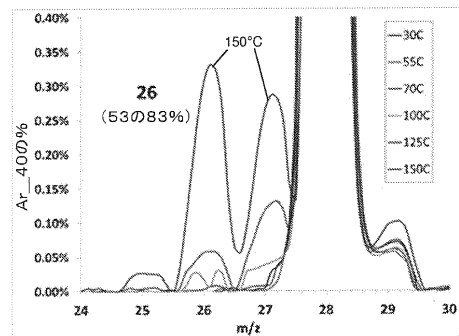
【図 2 2】



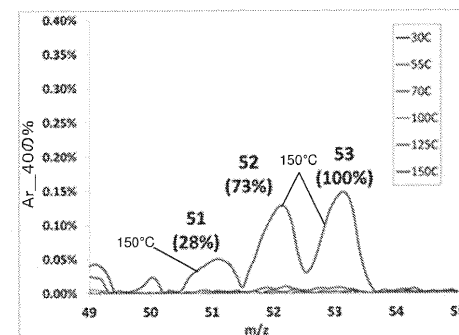
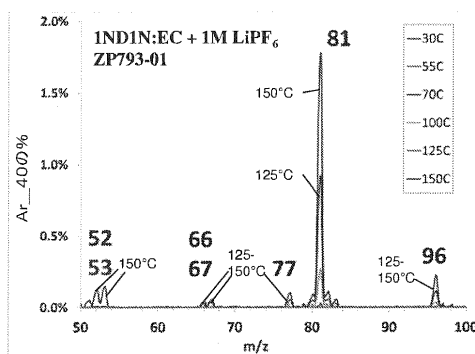
【図 2 3】



【図 2 5】



【図 2 4】



【図 26】

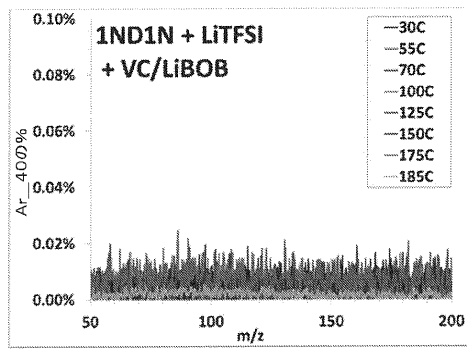


FIG. 26

【図 28】

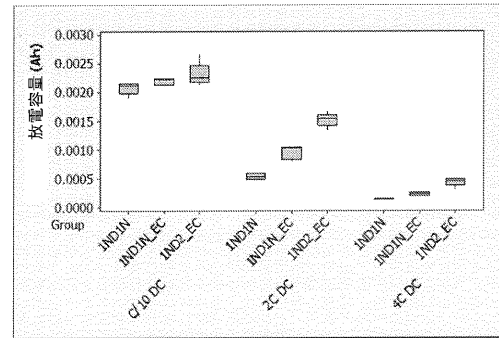


FIG. 28

【図 27】

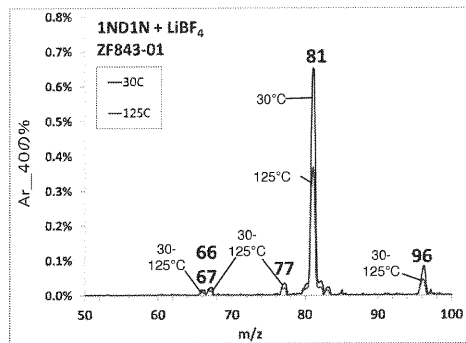


FIG. 27

【図 29】

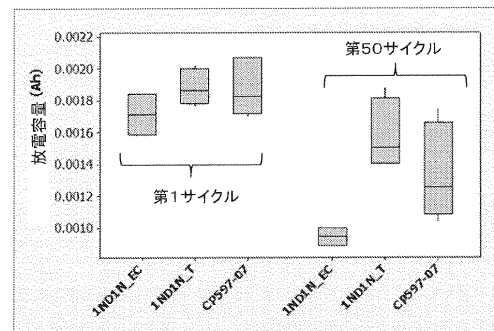


FIG. 29

【図 30 A】

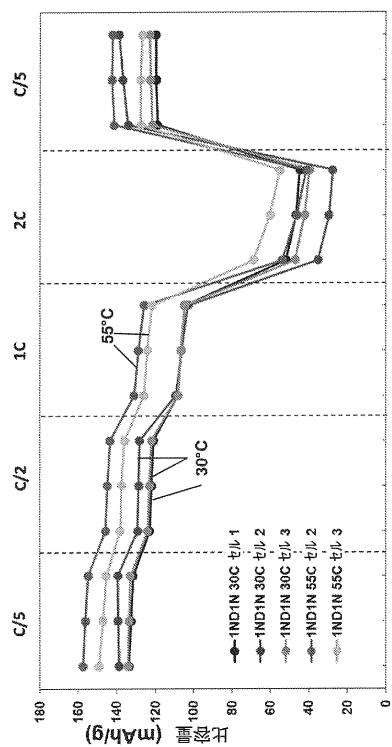


FIG. 30A

【図 30 B】

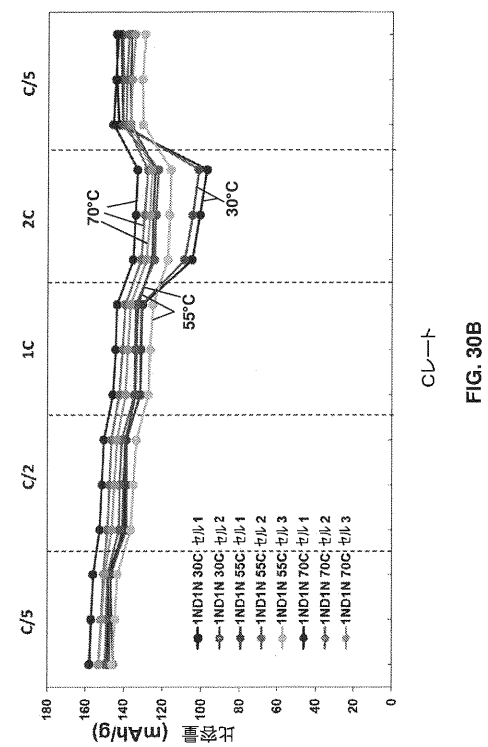
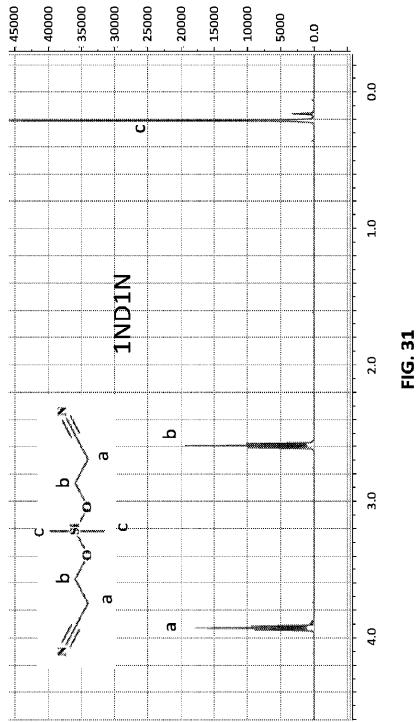
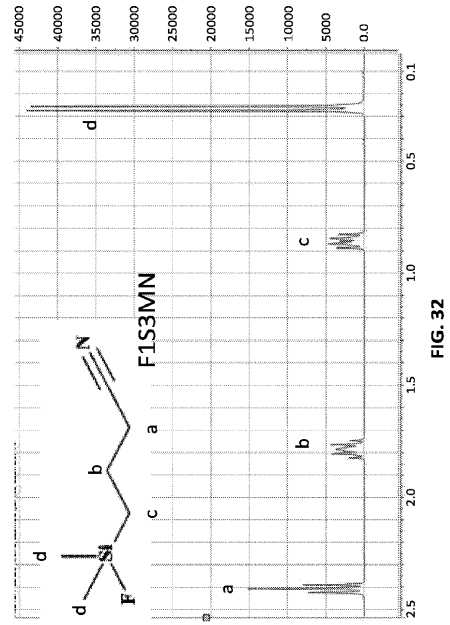


FIG. 30B

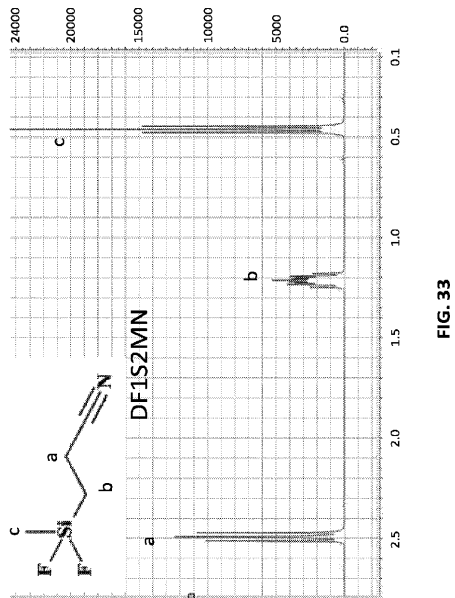
【 図 3 1 】



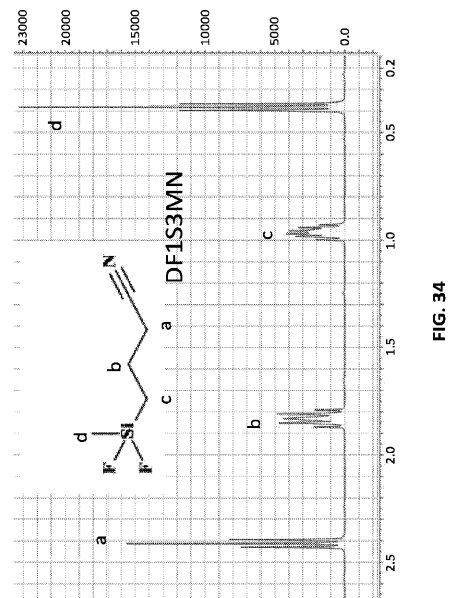
【 図 3 2 】



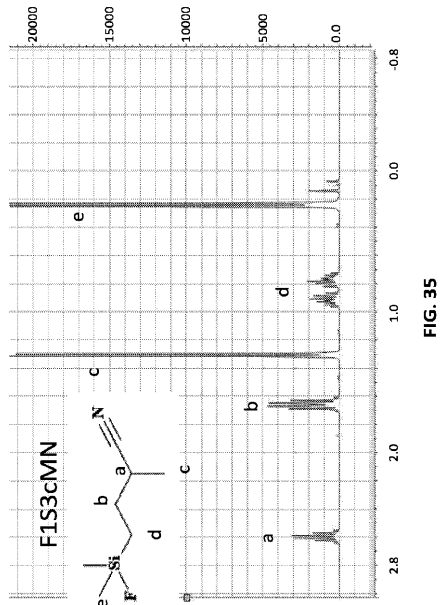
【 図 3 3 】



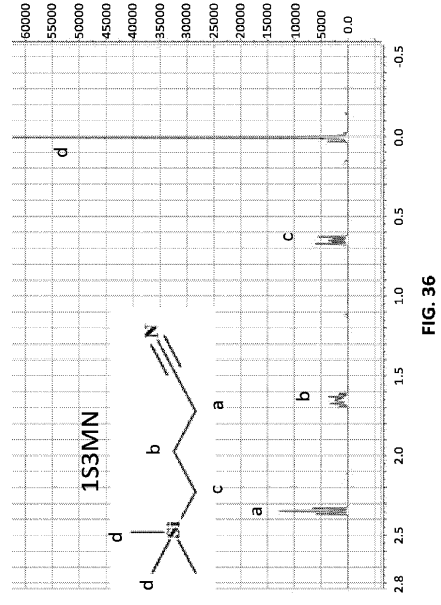
【 図 3 4 】



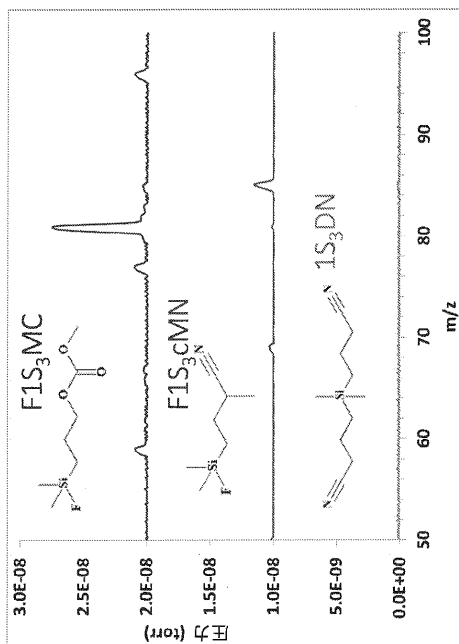
【 図 3 5 】



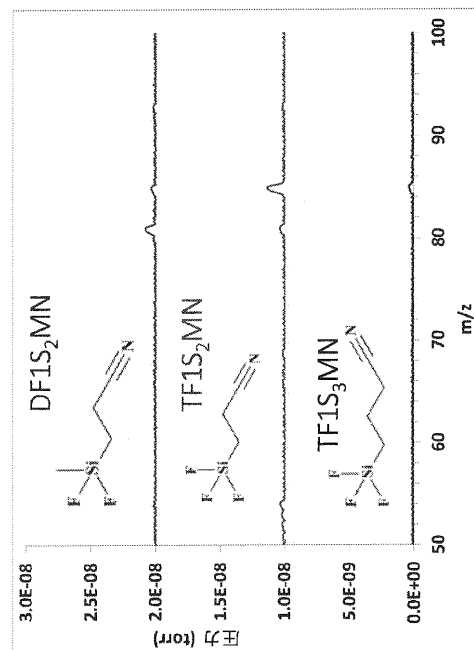
【 図 3 6 】



【 図 3 7 】



【 図 3 8 】



【 国際調査報告 】

PCT/US2015/053930 01.02.2016

INTERNATIONAL SEARCH REPORT	International application No. PCT/US2015/053930
Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)	
This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:	
1. ☐	Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐	Claims Nos.: because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐	Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).
Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)	
This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:	
Claims 1-5, 7, and 17-20 have been analyzed subject to the restriction that the claims read on the compound selected from the group consisting of: Formula I as described (See first Extra Sheet). The claims are restricted to a compound selected from the group consisting of: Formula I, wherein: "a" is 1; "b" is 0; "Z" is absent; "R" is halogen, wherein the halogen is fluorine; "Sp" in Formula I is independently C1 linear alkylenyl, which is unsubstituted; and each "Y" in Formula I is independently an organic polar group, wherein Y is -CN (cyano); compositions thereof; and devices thereof. <Continued on first Extra Sheet>	
1. ☐	As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐	As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐	As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☒	No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: 1-5, 7, 17-20
Remark on Protest	☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee. ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation. ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Form PCT/ISA/210 (continuation of first sheet (2)) (January 2015)

PCT/US2015/053930 01.02.2016

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2015/053930

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(8) - C07F 7/12 (2016.01) CPC - C07F 7/0818 (2015.12) 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) IPC(8) - C07F 7/10, 7/12; H01G 11/80; H01M 10/0569 (2016.01) CPC - C07F 7/0818, 7/10, 7/12; H01G 11/80; H01M 10/0569, 2300/0034 (2015.12) Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched USPC - 429/339; 556/415; IPC(8) - C07F 7/10, 7/12; H01G 11/80; H01M 10/0569 (2016.01); CPC - C07F 7/0818, 7/10, 7/12; H01G 11/80; H01M 10/0569, 2300/0034 (2015.12) (keyword delimited) Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) Orbit, STN, Google Patents, Google Scholar, PubChem, SureChEMBL, Google Search terms used: trifluoro, fluorinated, halogenated, Si, silane, silicon, trifluorosilyl, cyano, nitrile, lithium, electrolyte		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2009/0208809 A1 (HAMROCK et al) 20 August 2009 (20.08.2009) entire document	1-5, 7, 17-20
A	PUBCHEM. Substance Record for SID 77858884. Deposit Date: 2009-06-12. [retrieved on 15.01.2016]. Retrieved from the Internet. <URL: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/substance/77858884 >. entire document	1-5, 7, 17-20
P, X	US 2014/0356735 A1 (SILATRONIX INC) 04 December 2014 (04.12.2014) entire document	1-5, 7, 17-20
☐ 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 15 January 2016		Date of mailing of the international search report 01 FEB 2016
Name and mailing address of the ISA/ Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-8300		Authorized officer Blaine Copenheaver PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

PCT/US2015/053930 01.02.2016

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US2015/053930

<Continued from Box No. III>

This application contains the following inventions or groups of inventions which are not so linked as to form a single general inventive concept under PCT Rule 13.1. In order for all inventions to be examined, the appropriate additional examination fees need to be paid.

Group I+: claims 1-20 are drawn to a compound selected from the group consisting of Formula I and Formula (II), compositions thereof, and devices thereof.

The first invention of Group I+ is restricted to a compound selected from the group consisting of: Formula I, wherein: "a" is 1; "b" is 0; "Z" is absent; "R" is halogen, wherein the halogen is fluorine; "Sp" in Formula I is independently C1 linear alkylenyl, which is unsubstituted; and each "Y" in Formula I is independently an organic polar group, wherein Y is -CN (cyano); compositions thereof; and devices thereof. It is believed that claims 1-5, 7, and 17-20 read on this first named invention and thus these claims will be searched without fee to the extent that they read on the above embodiment.

Applicant is invited to elect additional formula(e) for each additional compound to be searched in a specific combination by paying an additional fee for each set of election. An exemplary election would be a compound selected from the group consisting of: Formula I, wherein: "a" is 2; "b" is 0; "Z" is absent; "R" is halogen, wherein the halogen is fluorine; "Sp" in Formula I is independently C1 linear alkylenyl, which is unsubstituted; and each "Y" in Formula I is independently an organic polar group, wherein Y is -CN (cyano); compositions thereof; and devices thereof. Additional formula(e) will be searched upon the payment of additional fees. Applicants must specify the claims that read on any additional elected inventions. Applicants must further indicate, if applicable, the claims which read on the first named invention if different than what was indicated above for this group. Failure to clearly identify how any paid additional invention fees are to be applied to the "+" group(s) will result in only the first claimed invention to be searched/examined.

The inventions listed in Groups I+ do not relate to a single general inventive concept under PCT Rule 13.1, because under PCT Rule 13.2 they lack the same or corresponding special technical features for the following reasons:

The Groups I+ formulas do not share a significant structural element requiring the selection of alternatives for the compound variables Sp, Y, Z, R, a, and b.

The Groups I+ share the technical features of a compound selected from the group consisting of the core structure of Formula I and Formula II; an electrolyte composition comprising a compound in combination with a salt; and an electrochemical device comprising an electrolyte composition. However, these shared technical features do not represent a contribution over the prior art.

Specifically, US 2009/0208809 A1 to Hamrock et al. teach a compound selected from the group consisting of the core structure of Formula I; wherein, a is 1; b is 0; Z is absent; each Sp is C1-15 linear alkylenyl; each Y is an organic polar group (Para. [0084], Table 2, ...see first shown monomer...); an electrolyte composition comprising a compound in combination with a salt (Para. [0029]; Para. [0036]); and an electrochemical device comprising an electrolyte composition (Paras. [0024] and [0025]).

The inventions listed in Groups I+ therefore lack unity under Rule 13 because they do not share a same or corresponding special technical feature.

<End of Box No. III>

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I		テーマコード (参考)	
H 0 1 G 11/62 (2013.01)	H 0 1 G	11/62		
C 0 7 F 7/18 (2006.01)	C 0 7 F	7/12	T	
C 0 7 F 7/10 (2006.01)	C 0 7 F	7/12	V	
	C 0 7 F	7/18	P	
	C 0 7 F	7/10	J	

(81)指定国 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,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JP,KE,KG,KN,KP,KR,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

(74)代理人 100119013
弁理士 山崎 一夫

(74)代理人 100123777
弁理士 市川 さつき

(74)代理人 100111796
弁理士 服部 博信

(74)代理人 100162422
弁理士 志村 将

(72)発明者 ベーニャ ウエソ ホセ アドリアン
アメリカ合衆国 ウィスコンシン州 5 3 7 0 5 マディソン シェボーガン アヴェニュー 4
7 0 1 アpartment 1 0 7

(72)発明者 オスマロフ デイヴィッド
アメリカ合衆国 ウィスコンシン州 5 3 7 1 6 モノナ ウォレス アヴェニュー 4 8 0 5

(72)発明者 ドン ジェン
アメリカ合衆国 コロラド州 8 0 5 2 6 フォート コリンズ デンビー コート 2 4 0 9

(72)発明者 ウスレー モニカ
アメリカ合衆国 ウィスコンシン州 5 3 7 0 5 マディソン マリネット トレイル 3 3 0

(72)発明者 ポリーナ マイケル
アメリカ合衆国 メリーランド州 2 0 1 7 5 エルクリッジ ミルストリーム コート 7 9 7
5

(72)発明者 ドゥ ポン
アメリカ合衆国 ウィスコンシン州 5 3 5 9 0 サン プレイリー ケルヴィントン ドライヴ
5 2 5 4

(72)発明者 ジョウ リウ
アメリカ合衆国 ウィスコンシン州 5 3 5 6 2 ミドルトン マニトー コート 3 8 2 6

(72)発明者 ジョンソン トビアス
アメリカ合衆国 ウィスコンシン州 5 3 7 0 4 マディソン バーニング ウッド ウェイ 9
1 7

(72)発明者 ギルバート デボラ
アメリカ合衆国 ウィスコンシン州 5 3 7 1 1 フィッツバーグ サンフラワー ドライヴ 2
7 3 5

(72)発明者 ウエスト ロバート
アメリカ合衆国 ウィスコンシン州 5 3 7 0 5 マディソン ノーティラス ドライヴ 3 0 5

F ターム(参考) 4H049 VN01 VP01 VQ41 VR23 VR31 VS12 VU24 VU25 VW02 VW31
5E078 AA09 DA03 DA06
5H029 AJ07 AJ12 AK03 AL07 AM02 AM03 AM05 AM07 HJ02