



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2007년09월07일
(11) 등록번호 10-0757166
(24) 등록일자 2007년09월03일

(51) Int. Cl.

C07D 207/10(2006.01) C07D 295/08(2006.01)

(21) 출원번호 10-2005-7025342

(22) 출원일자 2005년12월29일

심사청구일자 2006년02월07일

변역문제출일자 2005년12월29일

(65) 공개번호 10-2006-0026904

공개일자 2006년03월24일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2004/009623

국제출원일자 2004년06월30일

(87) 국제공개번호 WO 2005/003108

국제공개일자 2005년01월13일

(30) 우선권주장

JP-P-2003-00270225 2003년07월01일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

WO 2002/076924 A1

전체 청구항 수 : 총 151 항

(73) 특허권자

오츠카 가가쿠 가부시기가이샤

일본 오사카 오사카시 추오구 오테도리 3초메 2-27

스텔라 케미파 코포레이션

일본국 오사카후 오사카시 추오구 아와지마치 3-6-3 엔애플라자 미도수지

(72) 발명자

니시다, 테츠오

일본 595-0075 오사카후 이즈미오츠시 린카이초 1조메 41 스텔라케미파 코포레이션내

타시로, 야스타카

일본 595-0075 오사카후 이즈미오츠시 린카이초 1조메 41 스텔라케미파 코포레이션내

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

위혜숙, 주성민

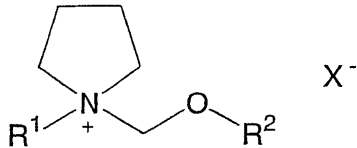
심사관 : 성선영

(54) 제4급 암모늄염 및 전해질 및 전기 화학 디바이스

(57) 요약

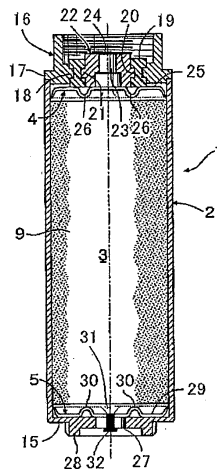
화학식 (1)로 표시되는 제4급 암모늄염 및 전해질 및 전기 화학 디바이스.

<화학식 (1)>



식 중, R¹은 탄소 1 내지 4의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기를 나타내고, R²는 메틸기 또는 에틸기를 나타낸다. X⁻는 불소 함유 음이온을 나타낸다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

토미사키, 메구미

일본 595-0075 오사카후 이즈미오즈시 린카이초 1
쵸메 41 스텔라케미파 코포레이션내

야마모토, 마사시

일본 595-0075 오사카후 이즈미오즈시 린카이초 1
쵸메 41 스텔라케미파 코포레이션내

히라노, 카즈타카

일본 595-0075 오사카후 이즈미오즈시 린카이초 1
쵸메 41 스텔라케미파 코포레이션내

나베시마, 아키히로

일본 771-0193 토쿠시마켄 토쿠시마시 카와우치초
카가스노 463오즈카 가가쿠 가부시키가이샤 겐쿄기
쥬즈 센타내

토쿠다, 히로아키

일본 771-0193 토쿠시마켄 토쿠시마시 카와우치초
카가스노 463오즈카 가가쿠 가부시키가이샤 겐쿄기
쥬즈 센타내

사토, 켄지

일본 330-0061 사이타마켄 사이타마시 우라와쿠 토
키와 1쵸메1-11

히고노, 타카시

일본 321-0945 토치기켄 우츠노미야시 슈쿠고 3쵸
메 9-2

특허청구의 범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

청구항 46

삭제

청구항 47

삭제

청구항 48

삭제

청구항 49

삭제

청구항 50

삭제

청구항 51

삭제

청구항 52

삭제

청구항 53

삭제

청구항 54

삭제

청구항 55

삭제

청구항 56

삭제

청구항 57

삭제

청구항 58

삭제

청구항 59

삭제

청구항 60

삭제

청구항 61

삭제

청구항 62

삭제

청구항 63

삭제

청구항 64

삭제

청구항 65

삭제

청구항 66

삭제

청구항 67

삭제

청구항 68

삭제

청구항 69

삭제

청구항 70

삭제

청구항 71

삭제

청구항 72

삭제

청구항 73

삭제

청구항 74

삭제

청구항 75

삭제

청구항 76

삭제

청구항 77

삭제

청구항 78

삭제

청구항 79

삭제

청구항 80

삭제

청구항 81

삭제

청구항 82

삭제

청구항 83

삭제

청구항 84

삭제

청구항 85

삭제

청구항 86

삭제

청구항 87

삭제

청구항 88

삭제

청구항 89

삭제

청구항 90

삭제

청구항 91

삭제

청구항 92

삭제

청구항 93

삭제

청구항 94

삭제

청구항 95

삭제

청구항 96

삭제

청구항 97

삭제

청구항 98

삭제

청구항 99

삭제

청구항 100

삭제

청구항 101

삭제

청구항 102

삭제

청구항 103

삭제

청구항 104

삭제

청구항 105

삭제

청구항 106

삭제

청구항 107

삭제

청구항 108

삭제

청구항 109

삭제

청구항 110

삭제

청구항 111

삭제

청구항 112

삭제

청구항 113

삭제

청구항 114

삭제

청구항 115

삭제

청구항 116

삭제

청구항 117

삭제

청구항 118

삭제

청구항 119

삭제

청구항 120

삭제

청구항 121

삭제

청구항 122

삭제

청구항 123

삭제

청구항 124

삭제

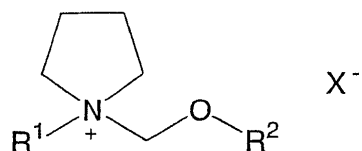
청구항 125

삭제

청구항 126

화학식 (1)로 표시되는 제4급 암모늄염.

<화학식 (1)>



식 중, R^1 내지 R^2 는 메틸기 또는 에틸기를 나타내고, X^- 는 BF_4^- 또는 $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ 를 나타낸다.

청구항 127

제126항에 있어서, R^1 =메틸기, R^2 =메틸기, $\text{X}^-=\text{BF}_4^-$ 인 것인 제4급 암모늄염.

청구항 128

제126항에 있어서, R^1 =메틸기, R^2 =메틸기, $\text{X}^-=\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ 인 것인 제4급 암모늄염.

청구항 129

제126항에 있어서, R^1 =메틸기, R^2 =에틸기, $\text{X}^-=\text{BF}_4^-$ 인 것인 제4급 암모늄염.

청구항 130

제126항에 있어서, R^1 =메틸기, R^2 =에틸기, $\text{X}^-=\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ 인 것인 제4급 암모늄염.

청구항 131

제126항에 있어서, R^1 =에틸기, R^2 =메틸기, $\text{X}^-=\text{BF}_4^-$ 인 것인 제4급 암모늄염.

청구항 132

제126항에 있어서, R^1 =에틸기, R^2 =에틸기, $\text{X}^-=\text{BF}_4^-$ 인 것인 제4급 암모늄염.

청구항 133

제126항 기재의 제4급 암모늄염과 유기용매를 포함하며, 유기용매가 환상 탄산 에스테르, 쇄상 탄산 에스테르, 인산 에스테르, 환상 에테르, 쇄상 에테르, 락톤 화합물, 쇄상 에스테르, 니트릴 화합물, 아미드 화합물, 술폰 화합물 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 134

제127항 내지 제132항 중 어느 한 항 기재의 제4급 암모늄염 중 1종 이상과 유기용매를 포함하며, 유기용매가 환상 탄산 에스테르, 쇄상 탄산 에스테르, 인산 에스테르, 환상 에테르, 쇄상 에테르, 락톤 화합물, 쇄상 에스테르, 니트릴 화합물, 아미드 화합물, 술폰 화합물 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 135

제134항에 있어서, 유기용매가 환상 탄산 에스테르, 쇄상 탄산 에스테르, 니트릴 화합물 및 술폰 화합물로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 유기용매인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 136

제134항에 있어서, 유기용매가 프로필렌카르보네이트, 디메틸카르보네이트, 에틸메틸카르보네이트, 아세토니트릴 및 술포란으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 유기용매인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 137

제134항에 있어서, 유기용매가 프로필렌카르보네이트인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 138

제134항에 있어서, 유기용매가 디메틸카르보네이트인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 139

제134항에 있어서, 유기용매가 에틸메틸카르보네이트인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 140

제134항에 있어서, 유기용매가 아세토니트릴인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 141

제134항에 있어서, 유기용매가 프로필렌카르보네이트, 에틸렌카르보네이트, 디메틸카르보네이트 및 에틸메틸카르보네이트로부터 선택되는 2종 이상의 혼합 유기용매인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 142

제134항에 있어서, 유기용매가 디메틸카르보네이트 및 에틸메틸카르보네이트를 포함하는 혼합 유기용매인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 143

제127항 기재의 제4급 암모늄염과 유기용매를 포함하며, 유기용매가 환상 탄산 에스테르, 켈상 탄산 에스테르, 인산 에스테르, 환상 에테르, 켈상 에테르, 락톤 화합물, 켈상 에스테르, 니트릴 화합물, 아미드 화합물, 술폰 화합물 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 144

제143항에 있어서, 유기용매가 환상 탄산 에스테르, 켈상 탄산 에스테르, 니트릴 화합물 및 술폰 화합물로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 유기용매인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 145

제143항에 있어서, 유기용매가 프로필렌카르보네이트, 디메틸카르보네이트, 에틸메틸카르보네이트, 아세토니트릴 및 술포란으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 유기용매인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 146

제143항에 있어서, 유기용매가 프로필렌카르보네이트인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 147

제143항에 있어서, 유기용매가 디메틸카르보네이트인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 148

제143항에 있어서, 유기용매가 에틸메틸카르보네이트인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 149

제143항에 있어서, 유기용매가 아세토니트릴인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 150

제143항에 있어서, 유기용매가 프로필렌카르보네이트, 에틸렌카르보네이트, 디메틸카르보네이트 및 에틸메틸카르보네이트로부터 선택되는 2종 이상의 혼합 유기용매인 것을 특징으로 하는 조성물.

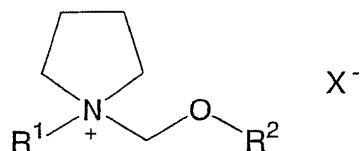
청구항 151

제143항에 있어서, 유기용매가 디메틸카르보네이트 및 에틸메틸카르보네이트를 포함하는 혼합 유기용매인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 152

화학식 (3)으로 표시되는 전해질.

화학식 (3)



식 중, R^1 내지 R^2 는 메틸기 또는 에틸기를 나타내고, X^- 는 BF_4^- 또는 $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ 를 나타낸다.

청구항 153

제152항에 있어서, R^1 =메틸기, R^2 =메틸기, $\text{X}^-=\text{BF}_4^-$ 인 것인 전해질.

청구항 154

제152항에 있어서, R^1 =메틸기, R^2 =메틸기, $\text{X}^-=\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ 인 것인 전해질.

청구항 155

제152항에 있어서, R^1 =메틸기, R^2 =에틸기, $\text{X}^-=\text{BF}_4^-$ 인 것인 전해질.

청구항 156

제152항에 있어서, R^1 =메틸기, R^2 =에틸기, $\text{X}^-=\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ 인 것인 전해질.

청구항 157

제152항에 있어서, R^1 =에틸기, R^2 =메틸기, $\text{X}^-=\text{BF}_4^-$ 인 것인 전해질.

청구항 158

제152항에 있어서, R^1 =에틸기, R^2 =에틸기, $\text{X}^-=\text{BF}_4^-$ 인 것인 전해질.

청구항 159

제152항 기재의 전해질을 포함하는 것을 특징으로 하는 전기 화학 디바이스용 전해액.

청구항 160

제153항 기재의 전해질을 포함하는 것을 특징으로 하는 전기 화학 디바이스용 전해액.

청구항 161

제154항 기재의 전해질을 포함하는 것을 특징으로 하는 전기 화학 디바이스용 전해액.

청구항 162

제155항 기재의 전해질을 포함하는 것을 특징으로 하는 전기 화학 디바이스용 전해액.

청구항 163

제156항 기재의 전해질을 포함하는 것을 특징으로 하는 전기 화학 디바이스용 전해액.

청구항 164

제157항 기재의 전해질을 포함하는 것을 특징으로 하는 전기 화학 디바이스용 전해액.

청구항 165

제158항 기재의 전해질을 포함하는 것을 특징으로 하는 전기 화학 디바이스용 전해액.

청구항 166

제152항 기재의 전해질과 유기용매를 포함하며, 유기용매가 환상 탄산 에스테르, 켈상 탄산 에스테르, 인산 에스테르, 환상 에테르, 켈상 에테르, 락톤 화합물, 켈상 에스테르, 니트릴 화합물, 아미드 화합물, 술폰 화합물 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 전기 화학 디바이스용 전해액.

청구항 167

제153항 내지 제158항 중 어느 한 항 기재의 전해질 중 1종 이상과 유기용매를 포함하며, 유기용매가 환상 탄산 에스테르, 켈상 탄산 에스테르, 인산 에스테르, 환상 에테르, 켈상 에테르, 락톤 화합물, 켈상 에스테르, 니트릴 화합물, 아미드 화합물, 술폰 화합물 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 전기 화학 디바이스용 전해액.

청구항 168

제167항에 있어서, 유기용매가 환상 탄산 에스테르, 켈상 탄산 에스테르, 니트릴 화합물 및 술폰 화합물로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 유기용매인 것을 특징으로 하는 전기 화학 디바이스용 전해액.

청구항 169

제167항에 있어서, 유기용매가 프로필렌카르보네이트, 디메틸카르보네이트, 에틸메틸카르보네이트, 아세토니트릴 및 술포란으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 유기용매인 것을 특징으로 하는 전기 화학 디바이스용 전해액.

청구항 170

제167항에 있어서, 유기용매가 프로필렌카르보네이트인 것을 특징으로 하는 전기 화학 디바이스용 전해액.

청구항 171

제167항에 있어서, 유기용매가 디메틸카르보네이트인 것을 특징으로 하는 전기 화학 디바이스용 전해액.

청구항 172

제167항에 있어서, 유기용매가 에틸메틸카르보네이트인 것을 특징으로 하는 전기 화학 디바이스용 전해액.

청구항 173

제167항에 있어서, 유기용매가 아세토니트릴인 것을 특징으로 하는 전기 화학 디바이스용 전해액.

청구항 174

제167항에 있어서, 유기용매가 프로필렌카르보네이트, 에틸렌카르보네이트, 디메틸카르보네이트 및 에틸메틸카르보네이트로부터 선택되는 2종 이상의 혼합 유기용매인 것을 특징으로 하는 전기 화학 디바이스용 전해액.

청구항 175

제167항에 있어서, 유기용매가 디메틸카르보네이트 및 에틸메틸카르보네이트를 포함하는 혼합 유기용매인 것을 특징으로 하는 전기 화학 디바이스용 전해액.

청구항 176

제153항 기재의 전해질과 유기용매를 포함하며, 유기용매가 환상 탄산 에스테르, 켈상 탄산 에스테르, 인산 에스테르, 환상 에테르, 켈상 에테르, 락톤 화합물, 켈상 에스테르, 니트릴 화합물, 아미드 화합물, 술폰 화합물 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 전기 화학 디바이스용 전해액.

청구항 177

제176항에 있어서, 유기용매가 환상 탄산 에스테르, 켈상 탄산 에스테르, 니트릴 화합물 및 술폰 화합물로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 유기용매인 것을 특징으로 하는 전기 화학 디바이스용 전해액.

청구항 178

제176항에 있어서, 유기용매가 프로필렌카르보네이트, 디메틸카르보네이트, 에틸메틸카르보네이트, 아세토니트릴 및 술포란으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 유기용매인 것을 특징으로 하는 전기 화학 디바이스용 전해액.

청구항 179

제176항에 있어서, 유기용매가 프로필렌카르보네이트인 것을 특징으로 하는 전기 화학 디바이스용 전해액.

청구항 180

제176항에 있어서, 유기용매가 디메틸카르보네이트인 것을 특징으로 하는 전기 화학 디바이스용 전해액.

청구항 181

제176항에 있어서, 유기용매가 에틸메틸카르보네이트인 것을 특징으로 하는 전기 화학 디바이스용 전해액.

청구항 182

제176항에 있어서, 유기용매가 아세토니트릴인 것을 특징으로 하는 전기 화학 디바이스용 전해액.

청구항 183

제176항에 있어서, 유기용매가 프로필렌카르보네이트, 에틸렌카르보네이트, 디메틸카르보네이트 및 에틸메틸카르보네이트로부터 선택되는 2종 이상의 혼합 유기용매인 것을 특징으로 하는 전기 화학 디바이스용 전해액.

청구항 184

제176항에 있어서, 유기용매가 디메틸카르보네이트 및 에틸메틸카르보네이트를 포함하는 혼합 유기용매인 것을 특징으로 하는 전기 화학 디바이스용 전해액.

청구항 185

제159항 기재의 전해액을 이용한 것을 특징으로 하는 전기 화학 디바이스.

청구항 186

제160항 기재의 전해액을 이용한 것을 특징으로 하는 전기 화학 디바이스.

청구항 187

제161항 기재의 전해액을 이용한 것을 특징으로 하는 전기 화학 디바이스.

청구항 188

제162항 기재의 전해액을 이용한 것을 특징으로 하는 전기 화학 디바이스.

청구항 189

제163항 기재의 전해액을 이용한 것을 특징으로 하는 전기 화학 디바이스.

청구항 190

제164항 기재의 전해액을 이용한 것을 특징으로 하는 전기 화학 디바이스.

청구항 191

제165항 기재의 전해액을 이용한 것을 특징으로 하는 전기 화학 디바이스.

청구항 192

제166항 기재의 전해액을 이용한 것을 특징으로 하는 전기 화학 디바이스.

청구항 193

제167항 기재의 전해액을 이용한 것을 특징으로 하는 전기 화학 디바이스.

청구항 194

제168항 기재의 전해액을 이용한 것을 특징으로 하는 전기 화학 디바이스.

청구항 195

제169항 기재의 전해액을 이용한 것을 특징으로 하는 전기 화학 디바이스.

청구항 196

제170항 기재의 전해액을 이용한 것을 특징으로 하는 전기 화학 디바이스.

청구항 197

제171항 기재의 전해액을 이용한 것을 특징으로 하는 전기 화학 디바이스.

청구항 198

제172항 기재의 전해액을 이용한 것을 특징으로 하는 전기 화학 디바이스.

청구항 199

제173항 기재의 전해액을 이용한 것을 특징으로 하는 전기 화학 디바이스.

청구항 200

제174항 기재의 전해액을 이용한 것을 특징으로 하는 전기 화학 디바이스.

청구항 201

제175항 기재의 전해액을 이용한 것을 특징으로 하는 전기 화학 디바이스.

청구항 202

제176항 기재의 전해액을 이용한 것을 특징으로 하는 전기 화학 디바이스.

청구항 203

제177항 기재의 전해액을 이용한 것을 특징으로 하는 전기 화학 디바이스.

청구항 204

제178항 기재의 전해액을 이용한 것을 특징으로 하는 전기 화학 디바이스.

청구항 205

제179항 기재의 전해액을 이용한 것을 특징으로 하는 전기 화학 디바이스.

청구항 206

제180항 기재의 전해액을 이용한 것을 특징으로 하는 전기 화학 디바이스.

청구항 207

제181항 기재의 전해액을 이용한 것을 특징으로 하는 전기 화학 디바이스.

청구항 208

제182항 기재의 전해액을 이용한 것을 특징으로 하는 전기 화학 디바이스.

청구항 209

제183항 기재의 전해액을 이용한 것을 특징으로 하는 전기 화학 디바이스.

청구항 210

제184항 기재의 전해액을 이용한 것을 특징으로 하는 전기 화학 디바이스.

청구항 211

제159항 기재의 전해액을 이용한 것을 특징으로 하는 캐패시터.

청구항 212

제160항 기재의 전해액을 이용한 것을 특징으로 하는 캐패시터.

청구항 213

제161항 기재의 전해액을 이용한 것을 특징으로 하는 캐패시터.

청구항 214

제162항 기재의 전해액을 이용한 것을 특징으로 하는 캐패시터.

청구항 215

제163항 기재의 전해액을 이용한 것을 특징으로 하는 캐패시터.

청구항 216

제164항 기재의 전해액을 이용한 것을 특징으로 하는 캐패시터.

청구항 217

제165항 기재의 전해액을 이용한 것을 특징으로 하는 캐패시터.

청구항 218

제166항 기재의 전해액을 이용한 것을 특징으로 하는 캐패시터.

청구항 219

제167항 기재의 전해액을 이용한 것을 특징으로 하는 캐패시터.

청구항 220

제168항 기재의 전해액을 이용한 것을 특징으로 하는 캐패시터.

청구항 221

제169항 기재의 전해액을 이용한 것을 특징으로 하는 캐패시터.

청구항 222

제170항 기재의 전해액을 이용한 것을 특징으로 하는 캐패시터.

청구항 223

제171항 기재의 전해액을 이용한 것을 특징으로 하는 캐패시터.

청구항 224

제172항 기재의 전해액을 이용한 것을 특징으로 하는 캐패시터.

청구항 225

제173항 기재의 전해액을 이용한 것을 특징으로 하는 캐패시터.

청구항 226

제174항 기재의 전해액을 이용한 것을 특징으로 하는 캐패시터.

청구항 227

제175항 기재의 전해액을 이용한 것을 특징으로 하는 캐패시터.

청구항 228

제176항 기재의 전해액을 이용한 것을 특징으로 하는 캐패시터.

청구항 229

제177항 기재의 전해액을 이용한 것을 특징으로 하는 캐패시터.

청구항 230

제178항 기재의 전해액을 이용한 것을 특징으로 하는 캐패시터.

청구항 231

제179항 기재의 전해액을 이용한 것을 특징으로 하는 캐패시터.

청구항 232

제180항 기재의 전해액을 이용한 것을 특징으로 하는 캐패시터.

청구항 233

제181항 기재의 전해액을 이용한 것을 특징으로 하는 캐패시터.

청구항 234

제182항 기재의 전해액을 이용한 것을 특징으로 하는 캐패시터.

청구항 235

제183항 기재의 전해액을 이용한 것을 특징으로 하는 캐패시터.

청구항 236

제184항 기재의 전해액을 이용한 것을 특징으로 하는 캐패시터.

청구항 237

제159항 기재의 전해액을 이용한 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지.

청구항 238

제160항 기재의 전해액을 이용한 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지.

청구항 239

제161항 기재의 전해액을 이용한 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지.

청구항 240

제162항 기재의 전해액을 이용한 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지.

청구항 241

제163항 기재의 전해액을 이용한 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지.

청구항 242

제164항 기재의 전해액을 이용한 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지.

청구항 243

제165항 기재의 전해액을 이용한 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지.

청구항 244

제166항 기재의 전해액을 이용한 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지.

청구항 245

제167항 기재의 전해액을 이용한 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지.

청구항 246

제168항 기재의 전해액을 이용한 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지.

청구항 247

제169항 기재의 전해액을 이용한 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지.

청구항 248

제170항 기재의 전해액을 이용한 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지.

청구항 249

제171항 기재의 전해액을 이용한 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지.

청구항 250

제172항 기재의 전해액을 이용한 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지.

청구항 251

제173항 기재의 전해액을 이용한 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지.

청구항 252

제174항 기재의 전해액을 이용한 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지.

청구항 253

제175항 기재의 전해액을 이용한 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지.

청구항 254

제176항 기재의 전해액을 이용한 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지.

청구항 255

제177항 기재의 전해액을 이용한 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지.

청구항 256

제178항 기재의 전해액을 이용한 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지.

청구항 257

제179항 기재의 전해액을 이용한 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지.

청구항 258

제180항 기재의 전해액을 이용한 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지.

청구항 259

제181항 기재의 전해액을 이용한 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지.

청구항 260

제182항 기재의 전해액을 이용한 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지.

청구항 261

제183항 기재의 전해액을 이용한 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지.

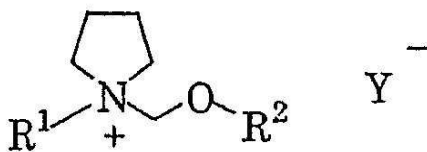
청구항 262

제184항 기재의 전해액을 이용한 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지.

청구항 263

화학식 (5)로 표시되는 제4급 암모늄염과 화학식 (9)로 표시되는 화합물을 반응시키는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 화학식 (1)로 표시되는 제4급 암모늄염의 제조 방법.

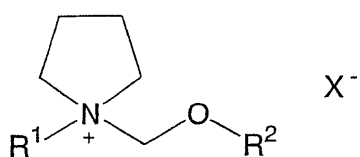
화학식 (5)



화학식 (9)

MX

<화학식 (1)>



식 중, R¹ 내지 R²는 메틸기 또는 에틸기를 나타내고, Y는 Cl, Br, I를 나타내고, M은 수소 원자, 알칼리 금속

원자, 알칼리 토류 금속 원자 또는 금속 원자를 나타내고, X는 BF 또는 $N(CF_3SO_2)_2$ 를 나타낸다.

청구항 264

제263항에 있어서, R^1 =메틸기, R^2 =메틸기, $X=BF_4^-$ 인 것인 제4급 암모늄염의 제조 방법.

청구항 265

제263항에 있어서, R^1 =메틸기, R^2 =메틸기, $X=N(CF_3SO_2)_2^-$ 인 것인 제4급 암모늄염의 제조 방법.

청구항 266

제263항에 있어서, R^1 =메틸기, R^2 =에틸기, $X=BF_4^-$ 인 것인 제4급 암모늄염의 제조 방법.

청구항 267

제263항에 있어서, R^1 =메틸기, R^2 =에틸기, $X=N(CF_3SO_2)_2^-$ 인 것인 제4급 암모늄염의 제조 방법.

청구항 268

제263항에 있어서, R^1 =에틸기, R^2 =메틸기, $X=BF_4^-$ 인 것인 제4급 암모늄염의 제조 방법.

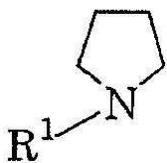
청구항 269

제263항에 있어서, R^1 =에틸기, R^2 =에틸기, $X=BF_4^-$ 인 것인 제4급 암모늄염의 제조 방법.

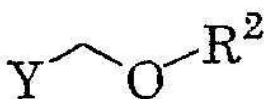
청구항 270

(a) 화학식 (7)의 알킬피롤리딘과 화학식 (8)의 화합물을 반응시킴으로써 화학식 (5)로 표시되는 제4급 암모늄염을 제조하는 공정, (b) 화학식 (5)로 표시되는 제4급 암모늄염과 화학식 (9)로 표시되는 화합물을 반응시키는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 화학식 (1)로 표시되는 제4급 암모늄염의 제조 방법.

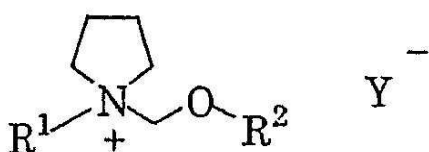
화학식 (7)



화학식 (8)



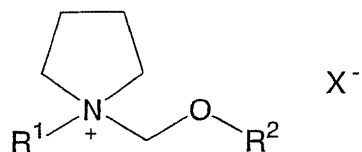
<화학식 (5)>



<화학식 (9)>

MX

<화학식 (1)>



식 중, R^1 내지 R^2 는 메틸기 또는 에틸기를 나타내고, Y는 Cl, Br, I를 나타내고, M은 수소 원자, 알칼리 금속 원자, 알칼리 토류 금속 원자 또는 금속원자를 나타내고, X는 BF_4^- 또는 $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ 를 나타낸다.

청구항 271

제270항에 있어서, R^1 =메틸기, R^2 =메틸기, $\text{X}^-=\text{BF}_4^-$ 인 것인 제4급 암모늄염의 제조 방법.

청구항 272

제270항에 있어서, R^1 =메틸기, R^2 =메틸기, $\text{X}^-=\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ 인 것인 제4급 암모늄염의 제조 방법.

청구항 273

제270항에 있어서, R^1 =메틸기, R^2 =에틸기, $\text{X}^-=\text{BF}_4^-$ 인 것인 제4급 암모늄염의 제조 방법.

청구항 274

제270항에 있어서, R^1 =메틸기, R^2 =에틸기, $\text{X}^-=\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ 인 것을 특징으로 하는 제4급 암모늄염의 제조 방법.

청구항 275

제270항에 있어서, R^1 =에틸기, R^2 =메틸기, $\text{X}^-=\text{BF}_4^-$ 인 것인 제4급 암모늄염의 제조 방법.

청구항 276

제270항에 있어서, R^1 =에틸기, R^2 =에틸기, $\text{X}^-=\text{BF}_4^-$ 인 것인 제4급 암모늄염의 제조 방법.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 제4급 암모늄염 및 전해질, 전해액 및 전기 화학 디바이스에 관련된다. 자세하게는 유기용매에 대한 용해성이 높고, 내전압, 전기 전도성이 높은 전해질로서 사용할 수 있는 기능성 재료에 관한 것이다.

배경기술

<2> 최근, 배터리나 캐패시터를 비롯한 전기 화학 디바이스의 출력 밀도, 에너지 밀도 향상의 요구가 높아지고 있어, 내전압성의 관점에서 전해액은 수계보다도 유기계가 많이 이용되고 있다. 유기 전해액으로는 프로필렌 카르보네이트 등의 유기용매에 알칼리 금속염이나 고체 암모늄염을 용해시킨 예를 들 수 있고, 전자는 리튬 이온 배터리의 전해액으로서 후자는 전기 이중층 캐패시터용의 전해액으로서 사용되고 있다. 유기 전해액은 수계에 비해 전기 전도성이 뒤떨어져 전기 전도성을 향상하기 위해서 유기용매나 전해질에 관한 연구가 많이 행해져 왔다. 이 결과, 특허 문헌 1(일본 특허공개 평 3-58526호 공보)에서는 전기 이중층 캐패시터의 전해질로서 비대칭형 암모늄염이 나타내어져 있다. 테트라알킬암모늄염의 종류와 전기 전도성에 관해서는 문헌 [Ue et al., J. Electrochem. Soc. 141(2989), 1994]에서 상세하게 검토되어 있고, 테트라에틸암모늄테트라플루오로보레이트나 트리에틸메틸암모늄테트라플루오로보레이트가 이용되고 있는 것이 일반적이다.

- <3> 이러한 고체상 전해질을 용매에 용해시킨 비수 전해액에서는 전해액의 전기 전도성은 전해질의 농도와 함께 변화한다. 농도의 상승과 함께 전해액 중의 이온 농도가 증가함으로써 전기 전도도가 증가하는데, 이윽고 극대점에 이른다. 전기 전도도가 극대점에 이르러 감소하기 시작하는 것은 전해액 중에 이온의 수가 증가함에 따라, 용매-이온, 이온-이온 간의 상호작용의 증대에 의해 전해질이 해리하기 어려워지고, 동시에 전해액의 점도가 증가하기 때문이라고 생각되고 있다. 전해질 농도가 더욱 증가하면 그 이상 해리할 수 없게 되어 전해질 농도가 포화한다. 따라서 전해질 농도를 높이려고 했을 경우에는 전해질이 용해되기 어려워진다는 문제가 있었다. 또 고농도의 전해질을 용해시킨 전해액을 저온 환경하에서 사용하면 염의 석출이 생겨 전해액의 전기 전도성이 나빠져 버린다는 문제도 생긴다. 전해질의 해리도를 높이기 위해서는 통상 고유전율 용매가 선호되어, 프로필렌 카르보네이트, 에틸렌카르보네이트, γ -부티로락톤 등이 사용되어 왔다. 또 전해질에는 테트라에틸암모늄테트라플루오로보레이트나 트리에틸메틸암모늄테트라플루오로보레이트 등이 바람직하게 이용되어 왔지만, 이들 전해질은 고유전율 용매에는 비교적 용해하지만 상온에 있어서 2M정도가 한계이며, 그 이상의 농도, 또는 저온역에서는 결정의 석출이 생긴다는 판단이 있었다. 또 저유전율 용매에는 거의 용해되지 않고, 전해액으로서는 사용할 수 없는 수준이었다.
- <4> 또 고전압을 요구하는 사용에 있어서, 용매에 프로필렌카르보네이트, 에틸렌카르보네이트, γ -부티로락톤 등을 사용했을 경우, 전해질을 고내전압 타입으로 변환해도 용매의 분해 전압에 지배되어, 종래의 캐패시터의 동작 전압은 2.5V정도가 상한이었다. 2.5V를 넘는 전압으로 동작시키면 전해액(주로 용매)의 전기 화학적 분해가 일어나 성능의 현저한 열화, 가스 발생 등의 바람직하지 않은 현상이 발생한다. 하이브리드 자동차, 전기 자동차와 같은 이동체의 에너지 저장 디바이스로서의 캐패시터의 응용에 있어서는 에너지 밀도의 향상이 요구되고 있어 동작 전압의 향상은 에너지 밀도를 향상시키는 유효한 수단이지만, 종래의 전해액에서는 내전압을 향상하는 것이 불가능하고, 보다 내전압이 높은 전해질, 용매가 요구되고 있었다. 보다 내전압이 높은 용매로서 쇠상 카르보네이트계를 들 수 있지만, 유전율이 낮은 이들 용매에는 종래의 테트라에틸암모늄테트라플루오로보레이트나 트리에틸메틸암모늄테트라플루오로보레이트 등의 전해질은 용해도가 낮아 전해액으로서는 사용할 수 없는 수준이었다.
- <5> 최근, 용점을 상온 근방에 가지는 염, 또는 용점이 상온 이하인 염(상온 용융염)이 발견되었다. 이러한 염은 상온에서 고체여도 통상의 전해질에 비해 고농도로 유기용매에 용해되는 것이 알려져 있다. 또 상온 용융염은 특징의 유기용매와는 임의의 비율로 서로 섞인다. 그러므로, 종래의 고체상 전해질을 유기용매에 용해해도 달성할 수 없었던 고농도의 전해액을 얻을 수 있고, 게다가 고농도이면서 저온 환경하에서도 염이 석출된다는 문제가 생기기 어렵다. 또한 상온 용융염은 염 그 자체가 액체이기 때문에, 염 단체를 전해액으로서 사용하는 일도 가능하다.
- <6> 한편, 상온 용융염은 액체이면서, 이온만을 포함하기 때문에 증기압이 낮고 난연성인 것이 알려져 있다. 그러므로, 상온 용융염을 유기용매에 고농도로 용해함으로써 전해액을 난연화하는 것이 가능하다.
- <7> 대표적인 상온 용융염으로서 1-에틸-3-메틸이미다졸륨테트라플루오로보레이트(EMI·BF₄)를 들 수 있다. EMI·BF₄는 높은 전기 전도성을 가져 리튬 2차 전지나 전기 이중층 캐패시터를 비롯한 전기 화학 디바이스에의 응용이 검토되어 왔다. 그렇지만, 이미다졸륨염의 전기 화학적 안정성은 4V정도이며, 전기 이중층 캐패시터에 적용했을 경우, 동작 전압은 2.5V정도가 상한이 되어 응용의 폭이 넓어지지 않는 상황이다.
- <8> 최근, 보다 넓은 전위 범위에서 안정적인 상온 용융염이 검토되고 있다. 예를 들면 특허 문헌 2(특허 제 2981545호 공보)에 나타나는 바와 같은 양이온 성분에 지방족 암모늄계의 골격을 가지는 상온 용융염은 5.8V이상의 내전압을 가져 리튬 2차 전지에의 적용이 가능하다고 되어 있다. 그렇지만, 지방족 암모늄 골격을 양이온 성분에 가지는 상온 용융염은 일반적으로 점성이 높고, 전기 전도도가 낮다는 결점이 있다. 유기용매와 혼합함으로써 전기 전도성의 개선은 볼 수 있지만, 종래의 고체상 전해질을 유기용매에 용해시킨 전해액이 나타내는 전기 전도성에는 미치지 않았다.
- <9> 특허 문헌 3(WO 02/076924호 공보)에는 알콕시알킬기를 도입한 지방족 암모늄염은 비수계 유기용매에의 용해성이 뛰어나 저온 시에 있어서의 염의 석출이 일어나기 어렵다는 것이 기재되어 있지만, 유기용매에 대한 용해성이 보다 높고, 내전압, 전기 전도성의 높은 전해질이 요구되고 있다.
- <10> 특허 문헌 3에 기재되어 있는 디에틸메틸메톡시에틸암모늄을 양이온으로 하는 상온 용융염을 유기용매에 용해시켰을 경우에 있어서도, 종래의 고체상 전해질(예를 들면 트리에틸메틸암모늄테트라플루오로보레이트 등)을 유기용매에 용해시킨 전해액이 나타내는 전기 전도도에는 미치지 않았다. 또 쇠상 카르보네이트에의 용해성도 만족

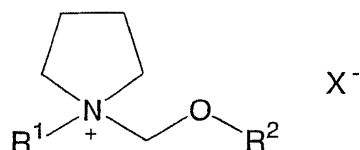
할 수 있는 것은 아니고, 유기용매에 대한 용해성이 보다 높고, 내전압, 전기 전도도가 높은 전해질이 요구되고 있다.

- <11> 본 발명의 목적은 높은 전기 전도성, 내전압을 가지는 제4급 암모늄염을 제공하는 것에 있다.
- <12> 본 발명의 목적은 유기용매에 대한 용해성이 높고, 내전압, 전기 전도도가 높은 전해질을 제공하는 것에 있다.
- <13> 본 발명의 목적은 내전압, 전기 전도성이 높은 전해액을 제공하는 것에 있다.
- <14> 본 발명의 목적은 용매에 용해시켰을 경우에는 고농도인 전해질을 포함한 전해액을 제공할 수 있고, 그 결과, 고전압, 고방전 용량, 대전류 방전 성능을 가지는 전기 화학 디바이스를 제공하는 것에 있다.

발명의 상세한 설명

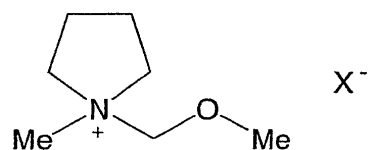
- <15> 본 발명은 화학식 (1)로 나타내어지는 제4급 암모늄염이며 전해질이다.

화학식 (1)



- <16>
- <17> (식 중, R¹은 탄소 1 내지 4의 직쇄 또는 분기의 알킬기를 나타내고, R²는 메틸기 또는 에틸기를 나타낸다. X⁻는 불소 함유 음이온을 나타낸다.)
- <18> 또, 화학식 (2)로 나타내어지는 제4급 암모늄염이며 전해질이다.

화학식 (2)



- <19>
- <20> (식 중, X⁻는 불소 함유 음이온을 나타낸다. Me는 메틸기를 나타낸다.)
- <21> 본 발명자 등은 전기 전도성의 향상이라는 과제를 해결할 수 있는 신규 화학물질을 개발하기 위해 예의 연구를 거듭한 결과, 화학식 (1)로 나타내어지는 N,0-아세탈 골격 구조를 분자 내에 가지는 양이온이 높은 전기 전도성을 가지고, 그 중에서도 특히 피롤리딘 골격과 N,0-아세탈기를 가지는 암모늄 양이온이 전기 전도성, 내전압, 유기용매에 대한 용해성이 높다는 것을 발견했다.
- <22> 이하에 본 발명의 실시 형태를 설명한다.
- <23> 본 발명은 화학식 (1)로 나타내어지는 제4급 암모늄염이며, 제4급 암모늄 양이온과 불소 함유 음이온으로 구성된다. 제4급 암모늄 양이온의 구체적인 예로서는 N-메틸-N-메톡시메틸피롤리디늄양이온(N-메톡시메틸-N-메틸피롤리디늄양이온), N-에틸-N-메톡시메틸피롤리디늄양이온, N-메톡시메틸-N-n-프로필피롤리디늄양이온, N-메톡시메틸-N-이소-프로필피롤리디늄양이온, N-n-부틸-N-메톡시메틸피롤리디늄양이온, N-이소-부틸-N-메톡시메틸피롤리디늄양이온, N-tert-부틸-N-메톡시메틸피롤리디늄양이온, N-에톡시메틸-N-메틸피롤리디늄양이온, N-에틸-N-에톡시메틸피롤리디늄양이온(N-에톡시메틸-N-에틸피롤리디늄양이온), N-에톡시메틸-N-n-프로필피롤리디늄양이온, N-에톡시메틸-N-이소-프로필피롤리디늄양이온, N-n-부틸-N-에톡시메틸피롤리디늄양이온, N-이소-부틸-N-에톡시메틸피롤리디늄양이온, N-tert-부틸-N-에톡시메틸피롤리디늄양이온 등을 들 수 있고, 보다 바람직하게는 N-메틸-N-메톡시메틸피롤리디늄양이온(N-메톡시메틸-N-메틸피롤리디늄양이온), N-에틸-N-메톡시메틸피롤리디늄양이온, N-에톡시메틸-N-메틸피롤리디늄양이온 등을 들 수 있다. 불소 함유 음이온의 구체적인 예로서는 예를 들면 CF₃CO₂⁻, CF₃SO₃⁻, N(CF₃SO₂)₂⁻, N(CF₃CF₂SO₂)₂⁻, C(CF₃SO₂)₃⁻, N(CF₃SO₂)(CF₃CO)⁻, BF₄⁻, PF₆⁻ 등을 들 수 있고, 단 F⁻는 포함되지 않는다. 이들 중 바람직하게는 CF₃SO₃⁻, N(CF₃SO₂)₂⁻, N(CF₃CF₂SO₂)₂⁻, C(CF₃SO₂)₃⁻ 등을 들 수 있고,

보다 바람직하게는 CF_3CO_2^- , $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$, BF_4^- , PF_6^- 등을 들 수 있다. 특히 바람직한 것은 $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$, BF_4^- 이다. 이들 양이온 성분과 음이온 성분의 조합을 포함하는 염 중 특별히 우수한 것은 N-메틸-N-메톡시메틸 피롤리디늄테트라플루오로보레이트(N-메톡시메틸-N-메틸피롤리디늄테트라플루오로보레이트), N-에틸-N-메톡시메틸피롤리디늄테트라플루오로보레이트, N-에톡시메틸-N-메틸피롤리디늄테트라플루오로보레이트, N-메틸-N-메톡시메틸피롤리디늄비스트리플루오로메탄술포닐이미드(N-메톡시메틸-N-메틸피롤리디늄비스트리플루오로메탄술포닐이미드), N-에틸-N-메톡시메틸피롤리디늄비스트리플루오로메탄술포닐이미드, N-에톡시메틸-N-메틸피롤리디늄비스트리플루오로메탄술포닐이미드, N-메틸-N-메톡시메틸피롤리디늄트리플루오로메탄술포레이트(N-메톡시메틸-N-메틸트리플루오로메탄술포레이트)이다.

- <24> 본 발명에서 얻어지는 제4급 암모늄염은 상온에서 액상을 나타내는 상온 용융염으로서, 해당 염 그 자체를 전해액으로서 이용할 수 있다. 이 경우, 1종류를 단독으로 이용할 수 있고, 또 2종류 이상을 혼합해서 이용할 수 있다.
- <25> 본 발명에서 얻어지는 제4급 암모늄염을 전해질로서 사용하는 경우는 적당한 유기용매에 혼합해서 이용할 수 있고, 유기용매로서는 환상 탄산 에스테르, 켈상 탄산 에스테르, 인산 에스테르, 환상 에테르, 켈상 에테르, 락톤 화합물, 켈상 에스테르, 니트릴 화합물, 아미드 화합물, 술폰 화합물 등을 들 수 있다. 예를 들면 이하의 화합물을 들 수 있으나 이것들로 한정되는 것은 아니다.
- <26> 환상 탄산 에스테르로서는 에틸렌카르보네이트, 프로필렌카르보네이트, 부틸렌카르보네이트 등을 들 수 있고, 바람직하게는 프로필렌카르보네이트가 좋다.
- <27> 켈상 탄산 에스테르로서는 디메틸카르보네이트, 에틸메틸카르보네이트, 디에틸카르보네이트 등을 들 수 있고, 바람직하게는 디메틸카르보네이트, 에틸메틸카르보네이트가 좋다.
- <28> 인산 에스테르로서는 인산 트리메틸, 인산 트리에틸, 인산 에틸디메틸, 인산디에틸메틸 등을 들 수 있다.
- <29> 환상 에테르로서는 테트라히드로푸란, 2-메틸테트라히드로푸란 등을 들 수 있다.
- <30> 켈상 에테르로서는 디메톡시에탄 등을 들 수 있다.
- <31> 락톤 화합물로서는 γ -부티로락톤 등을 들 수 있다.
- <32> 켈상 에스테르로서는 메틸프로피오네이트, 메틸아세테이트, 에틸아세테이트, 메틸포르메이트 등을 들 수 있다.
- <33> 니트릴 화합물로서는 아세토니트릴 등을 들 수 있다.
- <34> 아미드 화합물로서는 디메틸포름아미드 등을 들 수 있다.
- <35> 술폰 화합물로서는 술폰란, 메틸술폰란 등을 들 수 있다.
- <36> 바람직하게는 환상 탄산 에스테르, 켈상 탄산 에스테르, 니트릴 화합물, 술폰 화합물이 좋다.
- <37> 이들 용매는 1종류이거나 2종류 이상을 혼합할 수 있다. 바람직한 혼합 유기용매로서는 환상 탄산 에스테르와 켈상 탄산 에스테르, 예를 들면 에틸렌카르보네이트와 디메틸카르보네이트, 에틸렌카르보네이트와 에틸메틸카르보네이트, 에틸렌카르보네이트와 디에틸카르보네이트, 프로필렌카르보네이트와 디메틸카르보네이트, 프로필렌카르보네이트와 에틸메틸카르보네이트, 프로필렌카르보네이트와 디에틸카르보네이트, 켈상 탄산 카르보네이트끼리, 예를 들면 디메틸카르보네이트와 에틸메틸카르보네이트, 술폰란 화합물끼리, 예를 들면 술폰란과 메틸술폰란이 좋다. 더욱 바람직하게는 에틸렌카르보네이트와 에틸메틸카르보네이트, 프로필렌카르보네이트와 에틸메틸카르보네이트, 디메틸카르보네이트와 에틸메틸카르보네이트가 좋다.
- <38> 본 발명의 제4급 암모늄염을 전해질로서 사용하는 경우, 전해질 농도는 0.1M이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.5M이상이며, 더욱 바람직한 것은 1M이상이다. 0.1M에 미달인 경우에는 전기 전도성이 낮아져 전기 화학 디바이스의 성능을 저하시켜 버린다. 상한 농도는 상온에서 액체의 염에 관해서는 분리하는 농도로 한다. 분리하지 않는 경우는 100%로 한다. 또, 상온에서 고체의 염에 관해서는 염이 포화하는 농도를 상한 농도로 한다.
- <39> 본 발명의 전해질은 본 발명 이외의 전해질과 혼합 사용할 수 있다. 본 발명의 전해질과 혼합해서 사용하는 전해질로서는 예를 들면 알칼리 금속염, 4급 암모늄염, 4급 포스포늄염 등을 들 수 있고, 이들 전해질 중 1종류라도, 또는 2종류 이상을 병용하여, 혼합해서 사용할 수 있다. 알칼리 금속염으로서는 리튬염, 나트륨염, 칼륨염

을 들 수 있고, 예를 들면 6불화 인산리튬, 붕불화 리튬, 과염소산리튬, 트리플로로메탄술폰산리튬, 술폰이미드리튬, 술폰메틸리튬 등을 들 수 있으나 이것들로 한정하는 것은 아니다. 나트륨염으로서는 6불화 인산나트륨, 붕불화 나트륨, 과염소산나트륨, 트리플루오로메탄술폰산나트륨, 술폰이미드나트륨, 술폰메틸나트륨 등을 들 수 있다. 칼륨염으로서는 6불화 인산칼륨, 붕불화 칼륨, 과염소산칼륨, 트리플루오로메탄술폰산칼륨, 술폰이미드칼륨, 술폰메틸칼륨 등을 들 수 있으나 이것들로 한정하는 것은 아니다.

<40> 4급 암모늄염으로서는 테트라알킬암모늄염, 이미다졸륨염, 피라졸륨염, 피리디늄염, 트리아졸륨염, 피리다지늄염 등을 들 수 있으나 이것들로 한정되는 것은 아니다. 테트라알킬암모늄염으로서는 테트라에틸암모늄테트라플루오로보레이트, 테트라메틸암모늄테트라플루오로보레이트, 테트라프로필암모늄테트라플루오로보레이트, 테트라부틸암모늄테트라플루오로보레이트, 트리에틸메틸암모늄테트라플루오로보레이트, 트리메틸에틸암모늄테트라플루오로보레이트, 디메틸디에틸암모늄테트라플루오로보레이트, 트리메틸프로필암모늄테트라플루오로보레이트, 트리메틸부틸암모늄테트라플루오로보레이트, 디메틸에틸프로필암모늄테트라플루오로보레이트, 메틸에틸프로필부틸암모늄테트라플루오로보레이트, N,N-디메틸피롤리딘늄테트라플루오로보레이트, N-에틸-N-메틸피롤리딘늄테트라플루오로보레이트, N-메틸-N-프로필피롤리딘늄테트라플루오로보레이트, N-에틸-N-프로필피롤리딘늄테트라플루오로보레이트, N,N-디메틸피페리딘늄테트라플루오로보레이트, N-메틸-N-에틸피페리딘늄테트라플루오로보레이트, N-메틸-N-프로필피페리딘늄테트라플루오로보레이트, N-에틸-N-프로필피페리딘늄테트라플루오로보레이트, N,N-디메틸모르폴리늄테트라플루오로보레이트, N-메틸-N-에틸모르폴리늄테트라플루오로보레이트, N-메틸-N-프로필모르폴리늄테트라플루오로보레이트, N-에틸-N-프로필모르폴리늄테트라플루오로보레이트 등을 들 수 있으나 이것들로 한정되는 것은 아니다. 이미다졸륨염으로서는 1,3-디메틸이미다졸륨테트라플루오로보레이트, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨테트라플루오로보레이트, 1,3-디에틸이미다졸륨테트라플루오로보레이트, 1,2-디메틸-3-에틸이미다졸륨테트라플루오로보레이트, 1,2-디메틸-3-프로필이미다졸륨테트라플루오로보레이트 등을 들 수 있으나 이것들로 한정되는 것은 아니다. 피라졸륨염으로서는 1,2-디메틸피라졸륨테트라플루오로보레이트, 1-메틸-2-에틸피라졸륨테트라플루오로보레이트, 1-프로필-2-메틸피라졸륨테트라플루오로보레이트, 1-메틸-2-부틸피라졸륨테트라플루오로보레이트 등을 들 수 있으나 이것들로 한정되는 것은 아니다. 피리디늄염으로서는 N-메틸피리디늄테트라플루오로보레이트, N-에틸피리디늄테트라플루오로보레이트, N-프로필피리디늄테트라플루오로보레이트, N-부틸피리디늄테트라플루오로보레이트 등을 들 수 있으나 이것들로 한정되는 것은 아니다. 트리아졸륨염으로서는 1-메틸트리아졸륨테트라플루오로보레이트, 1-에틸트리아졸륨테트라플루오로보레이트, 1-프로필트리아졸륨테트라플루오로보레이트, 1-부틸트리아졸륨테트라플루오로보레이트 등을 들 수 있으나 이것들로 한정되는 것은 아니다. 피리다지늄염으로서는 1-메틸피리다지늄테트라플루오로보레이트, 1-에틸피리다지늄테트라플루오로보레이트, 1-프로필피리다지늄테트라플루오로보레이트, 1-부틸피리다지늄테트라플루오로보레이트 등을 들 수 있으나 이것들로 한정되는 것은 아니다.

<41> 4급 포스포늄염으로서는 테트라에틸포스포늄테트라플루오로보레이트, 테트라메틸포스포늄테트라플루오로보레이트, 테트라프로필포스포늄테트라플루오로보레이트, 테트라부틸포스포늄테트라플루오로보레이트, 트리에틸메틸포스포늄테트라플루오로보레이트, 트리메틸에틸포스포늄테트라플루오로보레이트, 디메틸디에틸포스포늄테트라플루오로보레이트, 트리메틸프로필포스포늄테트라플루오로보레이트, 트리메틸부틸포스포늄테트라플루오로보레이트, 디메틸에틸프로필포스포늄테트라플루오로보레이트, 메틸에틸프로필부틸포스포늄테트라플루오로보레이트 등을 들 수 있는데 이것들로 한정하는 것은 아니다. 이것들은 1종이거나 2종 이상을 병용할 수 있다.

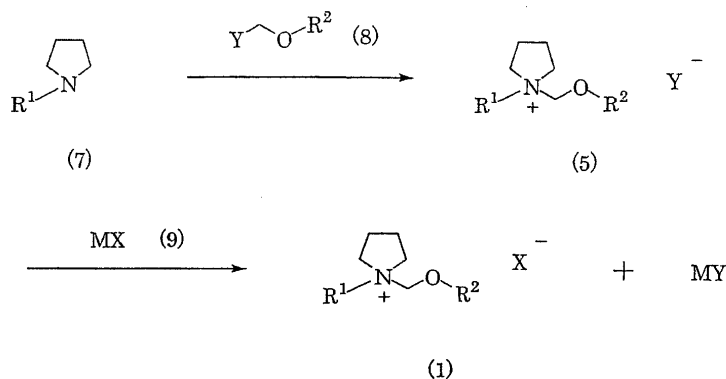
<42> 또한 상기 테트라플루오로보레이트를 비스트리플루오로메탄술폰이미드, 헥사플루오로인산염, 트리플루오로아세테이트로 대신하는 것도 포함된다.

<43> 본 발명의 전해질과 상기 전해질을 혼합하여 전해질로서 사용할 때, 혼합 사용하는 상기 전해질의 상한 농도는 전해질의 석출 또는 분리를 일으키는 농도로 한다. 혼합 사용하는 전해질의 하한 농도는 적용하는 전기 화학 디바이스의 종류에 따른다. 예를 들면 전기 이중층 캐패시터의 전해질로서 사용할 때는 본 발명의 제4급 암모늄염만으로도 사용 가능하므로, 혼합 사용하는 전해질의 하한 농도는 0M이다. 리튬 전지에 사용할 때는 적어도 상기한 리튬염을 혼합 사용한다. 리튬염 농도는 0.1M이상, 2.0M이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.15M이상, 1.5M이하인 것이 바람직하고, 더욱 바람직한 것은 0.2M이상, 1.2M이하이다. 특히 바람직한 것은 0.3M이상, 1.0M이하이다.

<44> 본 발명의 제4급 암모늄염 (1)은 여러 가지 방법에서 제조된다. 그 대표적인 합성 방법을 하기 반응식 (1) 및 반응식 (2)로 나타낸다.

<45> 반응식 (1)에 나타내는 제조 방법

반응식 (1)



<46>

<47> 화학식 (7)의 알킬피롤리딘(R¹은 상기와 같다)과 화학식 (8)의 화합물(R²는 상기와 같고 Y는 Cl, Br, I 등을 나타낸다)을 반응시킴으로써 화학식 (5)로 나타내어지는 제4급 암모늄염이 제조되고, 그 다음에 얻어지는 화학식 (5)로 나타내어지는 제4급 암모늄염과 화학식 (9)로 나타내어지는 화합물을 반응시킴으로써 X가 Y 이외의 X를 나타내는 화학식 (1)로 나타내어지는 제4급 암모늄염이 제조된다. 화학식 (9)에 있어서 M으로 나타나는 원자는 H 또는 Na, K, Li 등의 알칼리 금속 원자, Ca, Mg, Ba 등의 알칼리 토류 금속 원자, Ag 등의 금속 원자를 포함한다. X는 CF₃CO₂, CF₃SO₃, N(CF₃SO₂)₂, N(CF₃CF₂SO₂)₂, C(CF₃SO₂)₃, N(CF₃SO₂)(CF₃CO), BF₄, PF₆ 등을 나타낸다.

<48> 화학식 (7)의 알킬피롤리딘과 화학식 (8)의 화합물을 반응시킴으로써 본 발명의 화학식 (5)로 나타내어지는 제4급 암모늄염이 제조된다.

<49> 출발 원료로서 이용되는 화학식 (7)의 알킬피롤리딘과 화학식 (8)로 나타내어지는 화합물은 모두 공지 물질이다. 화학식 (7)의 알킬피롤리딘으로서 메틸피롤리딘, 에틸피롤리딘, n-프로필피롤리딘, 이소-프로필피롤리딘, n-부틸피롤리딘, 이소-부틸피롤리딘, tert-부틸피롤리딘 등을 들 수 있다. 화학식 (8)의 화합물로서는 클로로메틸메틸에테르, 브로모메틸메틸에테르, 요오드메틸메틸에테르, 클로로메틸에틸에테르, 브로모메틸에틸에테르, 요오드메틸에틸에테르 등을 들 수 있고, 양자의 반응은 적당한 용매 중에서 행해진다.

<50> 이용되는 용매로서는 화학식 (7)의 알킬피롤리딘 및 화학식 (8)의 화합물을 용해할 수 있고, 반응에 악영향을 미치지 않는 용매인 한, 공지의 것을 넓게 사용할 수 있다. 이러한 용매로서는 예를 들면 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소, 디클로로메탄, 클로로포름, 사염화탄소 등의 할로젠화 탄화수소, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, n-부탄올, tert-부탄올 등의 저급 알코올, 아세톤, 메틸에틸케톤 등의 케톤, 디에틸에테르, 디이소프로필에테르 등의 에테르, n-헥산, n-헵탄 등의 지방족 탄화수소, 시클로헥산 등의 지방족 탄화수소 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 톨루엔 등의 방향족 탄화수소, 클로로포름 등의 할로젠화 탄화수소, 아세톤 등의 케톤이 바람직하다. 이러한 용매는 1종 단독으로 또는 2종 이상 혼합해서 사용할 수 있다. 또 용매는 무수 용매(수분 1000ppm 이하)로서의 사용이 특히 바람직하다.

<51> 화학식 (7)의 알킬피롤리딘과 화학식 (8)의 화합물의 사용 비율로서는 통상 전자 1몰에 대해서 후자를 통상 0.5 내지 5몰, 바람직하게는 0.9 내지 1.2몰 사용한다.

<52> 화학식 (7)의 알킬피롤리딘과 화학식 (8)의 화합물의 반응은 통상 -30 내지 100℃에서 행해지고, 더욱 자세하게는 -10 내지 40℃에서 행해진다. 일반적으로 수시간 내지 24시간 정도로 완결된다.

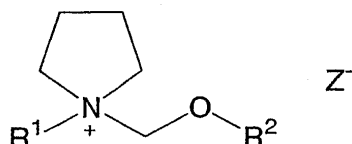
<53> 상기에서 얻어지는 화학식 (5)로 나타내어지는 제4급 암모늄염과 화학식 (9)의 화합물의 반응은 통상 염 교환 반응에 의해 행해진다.

<54> 출발 원료로서 이용되는 화학식 (9)의 화합물은 공지 화합물이며, 예를 들면 CF₃CO₂H, CF₃CO₂Li, CF₃CO₂Na, CF₃CO₂K, CF₃SO₃H, CF₃SO₃Li, CF₃SO₃Na, CF₃SO₃K, HN(CF₃SO₂)₂, LiN(CF₃SO₂)₂, NaN(CF₃SO₂)₂, K(CF₃SO₂)₂, HN(CF₃CF₂SO₂)₂, LiN(CF₃CF₂SO₂)₂, NaN(CF₃CF₂SO₂)₂, KN(CF₃CF₂SO₂)₂, HC(CF₃SO₂)₃, LiC(CF₃SO₂)₃, NaC(CF₃SO₂)₃, KC(CF₃SO₂)₃, HN(CF₃SO₂)(CF₃CO), LiN(CF₃SO₂)(CF₃CO), NaN(CF₃SO₂)(CF₃CO), KN(CF₃SO₂)(CF₃CO), HBF₄, LiBF₄,

NaBF_4 , KBF_4 , AgBF_4 , HPF_6 , LiPF_6 , NaPF_6 , KPF_6 , AgPF_6 등을 들 수 있다.

- <55> 이 반응은 적당한 용매 중에서 행해진다. 사용되는 용매로서는 화학식 (5)의 제4급 암모늄염 및 화학식 (9)의 화합물을 용해할 수 있고, 반응에 악영향을 미치지 않는 용매인 한, 공지의 것을 넓게 사용할 수 있다. 이러한 용매로서는 예를 들면 물 또는 디클로로메탄, 클로로포름, 사염화탄소 등의 할로젠화 탄화수소, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, n-부탄올, tert-부탄올 등의 저급 알코올, 아세톤, 메틸에틸케톤 등의 케톤, 아세트산 에틸, 아세트산 부틸 등의 에스테르, 디메틸술폭시드, 디메틸포름아미드 등의 비양성자성 극성 용매를 들 수 있다. 이들 중에서도 메탄올 등의 저급 알코올류, 클로로포름 등의 할로젠화 탄화수소, 물이 바람직하다. 이들 용매는 1종 단독으로 또는 2종 이상 혼합해서 사용할 수 있다.
- <56> 화학식 (5)의 제4급 암모늄염과 화학식 (9)의 화합물의 사용 비율로서는 통상 전자 1몰에 대해서 후자를 통상 0.3 내지 5몰, 바람직하게는 0.9 내지 1.2몰 사용한다.
- <57> 화학식 (5)의 제4급 암모늄염과 화학식 (9)의 화합물의 반응은 통상 신속하게 진행되므로, 예를 들면 양자를 용매에 용해한 용액을 5℃ 내지 150℃로 10분 내지 2시간 정도 반응시킨다.
- <58> 상기 각 반응에서 얻어지는 목적물은 통상의 분리 수단, 예를 들면 원심분리, 농축, 세정, 유기용매 추출, 크로마토그래피, 재결정 등의 관용의 단리 및 정제 수단에 의해 반응 혼합물로부터 용이하게 단리, 정제된다.
- <59> 또 할로겐의 혼입을 꺼리는 용도의 경우, 한 번 할로겐염을 중화, 염 교환하여 할로겐을 제외로 제거한 후, 다시 목적에 따른 염으로 변환함으로써 할로겐의 혼입을 삭감할 수도 있다. 중화제로서는 각종 알칼리 금속염, 알칼리 토류 금속염, 유기 알칼리 금속염, 은염 등을 들 수 있다. 구체적으로는 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산리튬, 탄산칼슘, 탄산수소나트륨, 탄산수소칼륨, 탄산수소리튬, 탄산수소칼슘, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화리튬, 수산화칼슘, 과염소산나트륨, 과염소산칼륨, 과염소산리튬, 아세트산나트륨, 아세트산칼륨, 황산은, 질산은, 과염소산은 등을 들 수 있다. 반응 형식은 앞의 화학식 (1)로 나타내어지는 제4급 암모늄염을 합성하는 수법으로 행할 수 있고, 탈 할로겐 중간체로서는 화학식 (6)으로 나타낼 수 있다.

화학식 (6)



- <60>
- <61> (식 중, R^1 은 탄소 1 내지 4의 직쇄 또는 분기의 알킬기를 나타낸다. R^2 는 메틸기 또는 에틸기를 나타낸다. Z^- 는 $1/2\text{CO}_3^{2-}$, HCO_3^- , $1/2\text{SO}_4^{2-}$, ClO_4^- , CH_3CO_2^- , OH^- 를 나타낸다.)
- <62> 구체적으로는 1-메톡시메틸-1-메틸피롤리디늄카르보네이트, 1-메톡시메틸-1-메틸피롤리디늄히드록시드, 1-메톡시메틸-1-메틸피롤리디늄술포네이트, 1-메톡시메틸-1-메틸피롤리디늄퍼클로레이트, 1-메톡시메틸-1-메틸피롤리디늄아세테이트, 1-메톡시메틸-1-메틸피롤리디늄하이드로카르보네이트, 1-메톡시메틸-1-메틸피롤리디늄카르보네이트, 1-메톡시메틸-1-메틸피롤리디늄히드록시드, 1-메톡시메틸-1-메틸피롤리디늄술포네이트, 1-메톡시메틸-1-메틸피롤리디늄퍼클로레이트, 1-메톡시메틸-1-메틸피롤리디늄아세테이트, 1-메톡시메틸-1-메틸피롤리디늄하이드로카르보네이트, 1-에틸-1-메톡시메틸피롤리디늄카르보네이트, 1-에틸-1-메톡시메틸피롤리디늄히드록시드, 1-에틸-1-메톡시메틸피롤리디늄술포네이트, 1-에틸-1-메톡시메틸피롤리디늄퍼클로레이트, 1-에틸-1-메톡시메틸피롤리디늄아세테이트, 1-에틸-1-메톡시메틸피롤리디늄하이드로카르보네이트등을 들 수 있다. 또한 계속되는 목적에 따른 염으로 변환하는 수법도 화학식 (1)로 나타내어지는 제4급 암모늄염을 합성하는 수법을 적용할 수 있다.
- <63> 화학식 (5)의 제4급 암모늄염으로부터 X가 BF_4 를 나타내는 화학식 (1)의 제4급 암모늄염을 제조하는 경우의 반응 조건을 구체적으로 나타내면, 화학식 (5)의 제4급 암모늄염을 상기 저급 알코올에 용해시키고, 이 용액에 소정량(예를 들면 붕불화 수소산농도 70중량% 이하)의 메탄올붕불화 수소산, 붕불화은 등의 불화 붕소염을 첨가하고, 5℃ 내지 150℃로 30분 정도 반응시킨다. 반응에 의해 생성되는 할로젠화 수소를 증류 제거하고, 또 할로젠화은 등의 할로젠염을 여과 분리하고, 여과액을 감압 농축하여 건조시킴으로써 목적 화합물을 단리할 수 있다. 또한, 할로젠화 수소의 증류 제거에는 예를 들면 원심분리, 열시하(熱時下) N_2 버블링(예를 들면 60℃

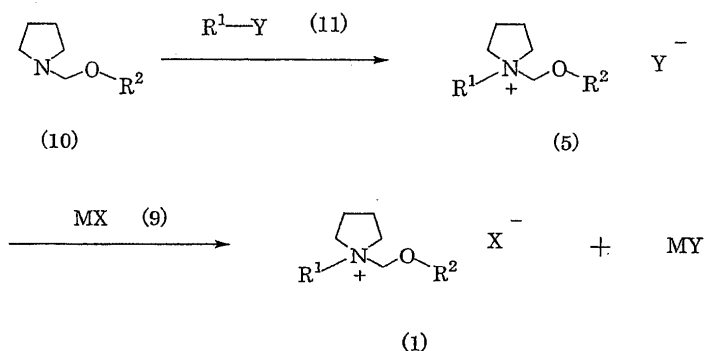
내지 150℃)에 의한 증류 제거, 감압에 의한 증류 제거 등을 적용할 수 있다. 상기 방법에서 얻어진 본 발명의 제4급 암모늄염을 전해질로서 사용할 때에는 수분이 디바이스 성능에 악영향을 주기 때문에 수분을 충분히 제거할 필요가 있다. 수분은 열시하 N₂ 버블링에 의한 증류 제거, 감압에 의한 증류 제거 등을 적용할 수 있지만 이들 수법으로 한정되는 것은 아니다. 수분 함량은 100ppm 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 50ppm 이하, 더욱 바람직한 것은 30ppm 이하이며, 특히 바람직한 것은 10ppm 이하이다.

<64> 화학식 (5)의 제4급 암모늄염으로부터 X가 N(SO₂CF₃)₂를 나타내는 화학식 (1)의 제4급 암모늄염을 제조하는 경우의 반응 조건을 구체적으로 나타내면, 화학식 (5)의 제4급 암모늄염을 물에 용해시키고, 이 용액에 소정량의 비스 트리플루오로메탄술폰이미드의 알칼리 금속염(비스트리플루오로메탄술폰이미드의 리튬염, 나트륨염, 칼륨염 등)을 첨가하고, 0 내지 50℃로 30분 내지 수시간 반응시킨다. 생성되는 목적물을 적당한 용매(예를 들면 디클로로메탄, 클로로포름, 아세트산 에틸 등)로 추출하고, 추출액을 물로 세정한 후, 감압 농축하여 건조시킴으로써 목적 화합물을 단리할 수 있다. 상기 방법에서 얻어진 본 발명의 제4급 암모늄염을 전해질로서 사용할 때에는 수분이 디바이스 성능에 악영향을 주기 때문에 수분을 충분히 제거할 필요가 있다. 수분은 열시하 N₂ 버블링에 의한 증류 제거, 감압에 의한 증류 제거 등을 적용할 수 있지만 이들 수법으로 한정되는 것은 아니다. 수분 함량은 100ppm 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 50ppm 이하, 더욱 바람직한 것은 30ppm 이하이며, 특히 바람직한 것은 10ppm 이하이다.

<65> 또 할로겐의 혼입을 꺼리는 용도의 화학식 (1)의 제4급 암모늄염을 제조하는 경우의 반응 조건을 구체적으로 나타내면, 화학식 (5)의 제4급 암모늄염을 메탄올 또는 물 등에 용해시키고, 이 용액에 소정량의 탄산나트륨이나 황산 등의 할로겐 이외의 금속염을 첨가하고, 0 내지 50℃로 1시간 정도 반응시킨다. 용매를 감압 농축, 진공 건조한 후, 반응에 의해 생성한 할로겐화 금속염이 불용이고, 제4급 암모늄염이 가용인 용매, 예를 들면 디클로로메탄 등의 할로겐 용매나 이소프로판올, 부탄올 등의 알코올류 등에 재용해시키고, 할로겐염을 여과 분리한다. 여과액을 감압 농축하여 건조시킴으로써 대부분의 할로겐을 제거한 제4급 암모늄염을 제조할 수 있다. 또한 목적염이 예를 들면 불소 함유 음이온염인 경우, 변환법을 구체적으로 나타내면, 대부분의 할로겐을 제거한 제4급 암모늄염을 물에 용해시키고, 이 용액에 소정량의 비스 트리플루오로메탄술폰이미드의 알칼리 금속염(비스트리플루오로메탄술폰이미드의 리튬염, 나트륨염, 칼륨염 등)이나 헥사플루오로인산염(헥사플루오로인산칼륨, 헥사플루오로인산나트륨, 헥사플루오로인산리튬)을 첨가하고, 0 내지 50℃로 30분 내지 수시간 반응시킨다. 생성되는 목적물을 적당한 용매(예를 들면 디클로로메탄, 클로로포름, 아세트산 에틸 등)로 추출하고, 추출액을 물로 세정한 후, 감압 농축하여 건조시킴으로써 할로겐을 극히 미량까지 제거한 목적 화합물을 제조할 수 있다.

<66> 반응식 (2)에 나타내는 제조 방법

반응식 (2)



<67>

<68> 화학식 (10)의 알콕시피롤리딘(R²는 상기와 같다)과 화학식 (11)의 화합물(R¹ 및 Y는 상기와 같다)을 반응시킴으로써 화학식 (5)로 나타내어지는 제4급 암모늄염이 제조되고, 그 다음에 얻어지는 화학식 (5)로 나타내어지는 제4급 암모늄염과 화학식 (9)로 나타내어지는 화합물(M 및 X는 상기와 같다)을 반응시킴으로써 X가 Y 이외의 X를 나타내는 화학식 (1)로 나타내어지는 제4급 암모늄염이 제조된다.

<69> 화학식 (10)의 알콕시피롤리딘과 화학식 (11)의 화합물을 반응시킴으로써 본 발명의 화학식 (5)로 나타내어지는 제4급 암모늄염이 제조된다.

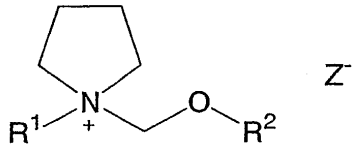
<70> 출발 원료로서 이용되는 화학식 (10)의 알콕시피롤리딘은 공지의 수법에 의해 합성할 수 있다. 예를 들면 문헌

([C. M. McLeod und G. M. Robinson, J. Chem. Soc. 119, 1470(1921)], [G. M. Robinson und R. Robinson, J. Chem. Soc. 123, 532(1923)], 및 [Stewart, T. D; Bradly, W. E., J. Am. Chem. Soc. 1932, 54, 4172-4183])에 예시되어 있다.

- <71> 화학식 (10)의 알콕시피롤리딘의 일반적인 합성 방법은 원료에 피롤리딘, 포름알데히드 또는 파라포름알데히드, 알코올, 탄산 알칼리를 이용해서 합성한다. 사용 비율은 피롤리딘 1몰에 대해서 포름알데히드 또는 파라포름알데히드를 0.5 내지 3.0몰, 바람직하게는 0.6 내지 1.5몰 사용하고, 알코올을 0.5 내지 3.0몰, 바람직하게는 2.0 내지 3.0몰 사용하고, 탄산 알칼리를 0.2 내지 3.0몰, 바람직하게는 0.4 내지 1.0몰 사용해서 행한다. 반응 온도는 -5 내지 100℃로, 반응 시간은 수시간 내지 24시간 정도로 종료한다. 목적물은 추출, 정류(精溜)에 의해 분리할 수 있다.
- <72> 화학식 (11)로 나타내어지는 화합물은 공지 물질이며, 예를 들면 메틸클로라이드, 메틸브로마이드, 메틸아이오다이드, 에틸아이오다이드, 에틸브로마이드, n-프로필클로라이드, n-프로필브로마이드, n-프로필아이오다이드, 이소-프로필클로라이드, 이소-프로필브로마이드, 이소-프로필아이오다이드, n-부틸클로라이드, n-부틸브로마이드, n-부틸아이오다이드, 이소-부틸클로라이드, 이소-부틸브로마이드, 이소-부틸아이오다이드, tert-부틸클로라이드, tert-부틸브로마이드, tert-부틸아이오다이드 등을 들 수 있다. 화학식 (10)의 알킬피롤리딘과 화학식 (11)의 화합물의 반응은 적당한 용매 중에서 행해진다.
- <73> 이용되는 용매로서는 화학식 (10)의 알콕시피롤리딘 및 화학식 (11)의 화합물을 용해할 수 있고, 반응에 악영향을 미치지 않는 용매인 한, 공지의 것을 넓게 사용할 수 있다. 이러한 용매로서는 예를 들면 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소, 디클로로메탄, 클로로포름, 사염화탄소 등의 할로겐화 탄화수소, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, n-부탄올, tert-부탄올 등의 저급 알코올, 아세톤, 메틸에틸케톤 등의 케톤, 디에틸에테르, 디이소프로필에테르 등의 에테르, n-헥산, n-헵탄 등의 지방족 탄화수소, 시클로헥산 등의 지방족 탄화수소 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 아세톤 등의 케톤, 톨루엔 등의 방향족 탄화수소, 클로로포름 등의 할로겐화 탄화수소가 바람직하다. 이러한 용매는 1종 단독으로 또는 2종 이상 혼합해서 사용할 수 있다. 또 용매는 무수 용매(수분 1000ppm 이하)로서의 사용이 특히 바람직하다.
- <74> 화학식 (10)의 알콕시피롤리딘과 화학식 (11)의 화합물의 사용 비율로서는 통상 전자 1몰에 대해서 후자를 통상 0.5 내지 5몰, 바람직하게는 0.9 내지 1.2몰 사용한다.
- <75> 화학식 (10)의 알콕시피롤리딘과 화학식 (11)의 화합물의 반응은 통상, 0 내지 150℃에서 행해지고, 일반적으로 24시간 내지 72시간 정도로 완결된다. 저비점의 할로겐화 알킬로 4급화하는 경우 오토클레이브(autoclave)를 사용하는 것이 바람직하다.
- <76> 상기에서 얻어지는 화학식 (5)로 나타내어지는 제4급 암모늄염과 화학식 (9)의 화합물의 반응은 통상 염 교환 반응에 의해 행해진다.
- <77> 이 반응은 적당한 용매 중에서 행해진다. 사용되는 용매로서는 화학식 (5)의 제4급 암모늄염 및 화학식 (9)의 화합물을 용해할 수 있고, 반응에 악영향을 미치지 않는 용매인 한, 공지의 것을 넓게 사용할 수 있다. 이러한 용매로서는 예를 들면 물 또는 디클로로메탄, 클로로포름, 사염화탄소 등의 할로겐화 탄화수소, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, n-부탄올, tert-부탄올 등의 저급 알코올, 아세톤, 메틸에틸케톤 등의 케톤, 아세트산 에틸, 아세트산 부틸 등의 에스테르, 디메틸술폭시드, 디메틸포름아미드 등의 비양성자성 극성 용매를 들 수 있다. 이들 중에서도 메탄올 등의 저급 알코올류, 클로로포름 등의 할로겐화 탄화수소, 물이 바람직하다. 이들 용매는 1종 단독으로 또는 2종 이상 혼합해서 사용된다.
- <78> 화학식 (5)의 제4급 암모늄염과 화학식 (9)의 화합물의 사용 비율로서는 통상 전자 1몰에 대해서 후자를 통상 0.3 내지 5몰, 바람직하게는 0.9 내지 1.2몰 사용한다.
- <79> 화학식 (5)의 4급 암모늄염과 화학식 (9)의 화합물의 반응은 통상 신속하게 진행하므로, 예를 들면 양자를 용매에 용해한 용액을 5℃ 내지 150℃부근에서 10분 내지 2시간 정도 반응시킨다.
- <80> 상기 각 반응에서 얻어지는 목적물은 통상의 분리 수단, 예를 들면 원심분리, 농축, 세정, 유기용매 추출, 크로마토그래피, 재결정 등의 관용의 분리 및 정제 수단에 의해 반응 혼합물로부터 용이하게 분리, 정제된다.
- <81> 또 할로겐의 혼입을 꺼리는 용도의 경우, 한 번 할로겐염을 중화, 염 교환하여 할로겐을 제외로 제거한 후, 다시 목적에 따른 염으로 변환함으로써 할로겐의 혼입을 삭감할 수도 있다. 중화제로서는 각종 알칼리 금속염, 알칼리 토류 금속염, 유기 알칼리 금속염, 은염 등을 들 수 있다. 구체적으로는 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산리

튴, 탄산칼슘, 탄산수소나트륨, 탄산수소칼륨, 탄산수소리튴, 탄산수소칼슘, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화리튴, 수산화칼슘, 과염소산나트륨, 과염소산칼륨, 과염소산리튴, 아세트산나트륨, 아세트산칼륨, 황산은, 질산은, 과염소산은 등을 들 수 있다. 반응 형식은 앞의 화학식 (1)로 나타내어지는 제4급 암모늄염을 합성하는 수법으로 행할 수 있고, 탈 할로젠 중간체로서는 화학식 (6)으로 나타낼 수 있다.

<82> <화학식 (6)>



<83>

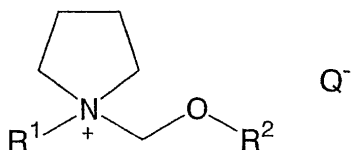
<84> (식 중, R¹은 탄소 1 내지 4의 직쇄 또는 분기의 알킬기를 나타낸다. R²는 메틸기 또는 에틸기를 나타낸다. Z⁻는 $1/2\text{CO}_3^{2-}$, HCO_3^- , $1/2\text{SO}_4^{2-}$, ClO_4^- , CH_3CO_2^- , OH^- 를 나타낸다.)

<85> 구체적으로는 1-메톡시메틸-1-메틸피롤리디늄카르보네이트, 1-메톡시메틸-1-메틸피롤리디늄히드록시드, 1-메톡시메틸-1-메틸피롤리디늄술포네이트, 1-메톡시메틸-1-메틸피롤리디늄퍼클로레이트, 1-메톡시메틸-1-메틸피롤리디늄아세테이트, 1-메톡시메틸-1-메틸피롤리디늄하이드로카르보네이트, 1-메톡시메틸-1-메틸피롤리디늄카르보네이트, 1-메톡시메틸-1-메틸피롤리디늄히드록시드, 1-메톡시메틸-1-메틸피롤리디늄술포네이트, 1-메톡시메틸-1-메틸피롤리디늄퍼클로레이트, 1-메톡시메틸-1-메틸피롤리디늄아세테이트, 1-메톡시메틸-1-메틸피롤리디늄하이드로카르보네이트, 1-에틸-1-메톡시메틸피롤리디늄카르보네이트, 1-에틸-1-메톡시메틸피롤리디늄히드록시드, 1-에틸-1-메톡시메틸피롤리디늄술포네이트, 1-에틸-1-메톡시메틸피롤리디늄퍼클로레이트, 1-에틸-1-메톡시메틸피롤리디늄아세테이트, 1-에틸-1-메톡시메틸피롤리디늄하이드로카르보네이트등을 들 수 있다. 또한 계속되는 목적에 따른 염으로 변환하는 수법도 화학식 (1)로 나타내어지는 제4급 암모늄염을 합성하는 수법을 적용할 수 있다.

<86> 또 알콕시피롤리딘과 산 에스테르 등을 반응시킴으로써 할로젠을 포함하지 않는 할로젠 프리 중간체를 제조할 수 있다. 산 에스테르로서는 탄산 에스테르, 황산 에스테르, 알킬에스테르, 인산 에스테르 등을 들 수 있고, 그 중에서도 탄산 에스테르가 바람직하다. 탄산 에스테르로서는 디메틸카르보네이트, 디에틸카르보네이트, 디프로필카르보네이트, 디이소프로필카르보네이트 등을 들 수 있고, 반응은 통상 오토클레이브 중 50 내지 160℃에서 행하는 것이 효율적이다. 반응 시간은 수시간 내지 48시간 정도로 충분하다.

<87> 할로젠 프리 중간체는 화학식 (12)로 나타낼 수 있다.

화학식 (12)



<88>

<89> (식 중, R¹은 탄소 1 내지 4의 직쇄 또는 분기의 알킬기를 나타낸다. R²는 메틸기 또는 에틸기를 나타낸다. Q⁻는 ROCO_2^- 를 나타낸다.)

<90> 구체적으로는 1-메톡시메틸-1-메틸피롤리디늄메틸카르보네이트, 1-메톡시메틸-1-메틸피롤리디늄메틸카르보네이트, 1-에틸-1-메톡시메틸피롤리디늄메틸카르보네이트 등을 들 수 있다.

<91> 화학식 (5)의 제4급 암모늄염으로부터 X가 BF_4 를 나타내는 화학식 (1)의 제4급 암모늄염을 제조하는 경우의 반응 조건을 구체적으로 나타내면, 화학식 (5)의 제4급 암모늄염을 상기 저급 알코올에 용해시키고, 이 용액에 소정량(예를 들면 붕불화 수소산농도 70중량% 이하)의 메탄올붕불화 수소산, 붕불화은 등의 불화 붕소염을 첨가하고, 5℃ 내지 150℃로 30분 정도 반응시킨다. 반응에 의해 생성되는 할로젠화 수소를 증류 제거하고, 또 할로젠화은 등의 할로젠염을 여과 분리하고, 여과액을 감압 농축하여 건조시킴으로써 목적 화합물을 분리할 수 있다. 또한, 할로젠화 수소의 증류 제거에는 예를 들면 원심분리, 열시하 N_2 버블링(예를 들면 60℃ 내지 150

℃)에 의한 증류 제거, 감압에 의한 증류 제거 등을 적용할 수 있다. 상기 방법에서 얻어진 본 발명의 제4급 암모늄염을 전해질로서 사용할 때에는 수분이 디바이스 성능에 악영향을 주기 때문에 수분을 충분히 제거할 필요가 있다. 수분은 열시하 N_2 버블링에 의한 증류 제거, 감압에 의한 증류 제거 등을 적용할 수 있지만 이들 수법으로 한정되는 것은 아니다. 수분 함량은 100ppm 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 50ppm 이하, 더욱 바람직한 것은 30ppm 이하이며, 특히 바람직한 것은 10ppm 이하이다.

<92> 화학식 (5)의 4급 암모늄염으로부터 X가 $N(SO_2CF_3)_2$ 를 나타내는 화학식 (1)의 제4급 암모늄염을 제조하는 경우의 반응 조건을 구체적으로 나타내면, 화학식 (5)의 제4급 암모늄염을 물에 용해시키고, 이 용액에 소정량의 비스트리플루오로메탄술폰이미드의 알칼리 금속염(비스트리플루오로메탄술폰이미드의 리튬염, 나트륨염, 칼륨염 등)을 첨가하고, 0 내지 50℃로 30분 내지 수시간 반응시킨다. 생성되는 목적물을 적당한 용매(예를 들면 디클로로메탄, 클로로포름, 아세트산 에틸 등)로 추출하고, 추출액을 물로 세정한 후, 감압 농축하여 건조시킴으로써 목적 화합물을 분리할 수 있다. 상기 방법에서 얻어진 본 발명의 제4급 암모늄염을 전해질로서 사용할 때에는 수분이 디바이스 성능에 악영향을 주기 때문에 수분을 충분히 제거할 필요가 있다. 수분은 열시하 N_2 버블링에 의한 증류 제거, 감압에 의한 증류 제거 등을 적용할 수 있지만 이들 수법으로 한정되는 것은 아니다. 수분 함량은 100ppm 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 50ppm 이하, 더욱 바람직한 것은 30ppm 이하이며, 특히 바람직한 것은 10ppm 이하이다.

<93> 또 할로겐의 혼입을 꺼리는 용도의 화학식 (1)의 제4급 암모늄염을 제조하는 경우의 반응 조건을 구체적으로 나타내면, 화학식 (5)의 제4급 암모늄염을 메탄올 또는 물 등에 용해시키고, 이 용액에 소정량의 탄산나트륨이나 황산 등의 할로겐 이외의 금속염을 첨가하고, 0 내지 50℃로 1시간 정도 반응시킨다. 용매를 감압 농축, 진공 건조한 후, 반응에 의해 생성한 할로겐화 금속염이 불용이고, 제4급 암모늄염이 가용인 용매, 예를 들면 디클로로메탄 등의 할로겐 용매나 이소프로판올, 부탄올 등의 알코올류 등에 재용해시키고, 할로겐염을 여과 분리한다. 여과액을 감압 농축하여 건조시킴으로써 대부분의 할로겐을 제거한 제4급 암모늄염을 제조할 수 있다. 또한 목적염이 예를 들면 불소 함유 음이온염인 경우, 변환법을 구체적으로 나타내면, 대부분의 할로겐을 제거한 제4급 암모늄염을 물에 용해시키고, 이 용액에 소정량의 비스트리플루오로메탄술폰이미드의 알칼리 금속염(비스트리플루오로메탄술폰이미드의 리튬염, 나트륨염, 칼륨염 등)이나 hexa플루오로인산염(hexa플루오로인산칼륨, hexa플루오로인산나트륨, hexa플루오로인산리튬)을 첨가하고, 0 내지 50℃로 30분 내지 수시간 반응시킨다. 생성되는 목적물을 적당한 용매(예를 들면 디클로로메탄, 클로로포름, 아세트산 에틸 등)로 추출하고, 추출액을 물로 세정한 후, 감압 농축하여 건조시킴으로써 할로겐을 극히 미량까지 제거한 목적 화합물을 제조할 수 있다.

<94> 상기와 같이 본 발명의 제4급 암모늄염이나 해당 염을 유기용매에 용해시킨 용액은 전기 이중층 캐패시터나 2차 전지 등의 전기 화학 디바이스용 전해액으로서 사용할 수 있다.

<95> 제4급 암모늄염을 유기용매에 용해시킨 용액을 전기 화학 디바이스용 전해액으로서 사용하는 경우, 전해질 농도는 0.1M이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.5M이상이며, 더욱 바람직한 것은 1M이상이다. 0.1M에 미달인 경우에는 전기 전도성이 낮아져 전기 화학 디바이스의 성능을 저하시켜 버린다. 상한 농도는 상온에서 액체의 염에 관해서는 유기용매와 분리하는 농도로 한다. 분리하지 않는 경우는 100%로 한다. 또, 상온에서 고체의 염에 관해서는 염이 유기용매에 포화되는 농도를 상한 농도로 한다.

<96> 본 발명의 제4급 암모늄염을 이용해서 전기 화학 디바이스용 전해액을 적합하게 조제할 수 있다. 본 발명에서 얻어지는 전해액은 전기 에너지를 물리적인 작용 또는 화학적인 작용에 의해 축적할 수 있는 전기 화학 디바이스에 사용할 수 있는데, 전기 이중층 캐패시터나 리튬 전지에 적합하게 사용할 수 있다.

<97> 이하, 본 발명의 제4급 암모늄염을 이용한 전기 이중층 캐패시터용 전해액의 조제 방법을 설명한다. 본 발명의 제4급 암모늄염은 염 단체가 액체인 경우는 그것 자체를 전해액으로서 사용할 수 있지만, 적당한 유기용매와 혼합해서 사용할 수 있다. 합성한 제4급 암모늄염을 취급하는 경우, 또는 유기용매와 혼합하는 경우, 작업을 행하는 환경으로서는 수분이 전기 이중층 캐패시터의 성능에 악영향을 주기 때문에, 대기가 혼입되지 않는 환경이면 특별히 한정하지 않지만, 아르곤이나 질소 등의 불활성 분위기의 글로브 박스 안에서 조제 작업하는 것이 바람직하다. 작업 환경의 수분은 노점계로 관리할 수 있고, 마이너스 60℃이하인 것이 바람직하다. 마이너스 60℃이상이 되면, 작업시간이 길어지는 경우, 전해액이 분위기 중의 수분을 흡수하기 때문에 전해액 중의 수분이 상승되어 버린다. 전해액 중의 수분은 컬 피셔계로 측정할 수 있다.

<98> 본 발명의 제4급 암모늄염을 유기용매에 용해시킨 용액을 전기 화학 디바이스용 전해액으로서 사용하는 경우, 상기한 바와 같이 전해질 농도는 전해액의 전기 전도성의 관점에서 0.1M이상이면 전해질의 분리를 일으키지 않

는 한 한정은 하지 않지만, 바람직한 것은 0.5M 이상이며, 더욱 바람직한 것은 1M 이상이다. 상한 농도는 전해질의 석출 및 분리를 일으키지 않는 한 한정하지 않는다. 사용하는 유기용매로서는 상기한 바와 같이 여러 가지 용매를 들 수 있는데, 용매 종류에 따라 유전율이나 점성, 융점 등의 물성이 다르기 때문에, 용매 종류와 혼합 사용하는 본 발명의 제4급 암모늄염의 조합에 따라 혼합 조성을 결정하는 것이 바람직하다. 예를 들면 N-메톡시메틸-N-메틸피롤리디늄테트라플루오로보레이트와 프로필렌카르보네이트를 포함하는 전해액의 경우, N-메톡시메틸-N-메틸피롤리디늄테트라플루오로보레이트의 조성은 10 내지 80중량%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 15 내지 70중량%, 더욱 바람직하게는 20 내지 60중량%이다. N-메톡시메틸-N-메틸피롤리디늄테트라플루오로보레이트와 아세토니트릴을 포함하는 전해액의 경우, N-메톡시메틸-N-메틸피롤리디늄테트라플루오로보레이트의 조성은 10 내지 90중량%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 20 내지 70중량%, 더욱 바람직하게는 30 내지 60중량%이다. N-메톡시메틸-N-메틸피롤리디늄테트라플루오로보레이트와 디메틸카르보네이트를 포함하는 전해액의 경우, N-메톡시메틸-N-메틸피롤리디늄테트라플루오로보레이트의 조성은 40 내지 90중량%가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 60 내지 80중량%이다. N-메톡시메틸-N-메틸피롤리디늄테트라플루오로보레이트와 에틸메틸카르보네이트를 포함하는 전해액의 경우, N-메톡시메틸-N-메틸피롤리디늄테트라플루오로보레이트의 조성은 65 내지 90중량%가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 65 내지 80중량%이다. 또 유기용매를 혼합 사용할 수도 있고, 디메틸카르보네이트와 에틸메틸카르보네이트의 혼합 용매를 사용하는 경우, N-메톡시메틸-N-메틸피롤리디늄테트라플루오로보레이트의 조성은 40 내지 80중량%가 바람직하다.

<99> 본 발명의 제4급 암모늄염은 리튬 전지용 전해액에 사용할 수도 있다. 전기 이중층 캐패시터용 전해액의 조제 시와 마찬가지로 수분이 리튬 전지 특성에 악영향을 주기 때문에, 조제 작업을 행하는 작업 환경으로서는 노점이 관리된 글로브 박스 안이 바람직하다.

<100> 본 발명의 제4급 암모늄염은 염 단체가 액체인 경우는 제4급 암모늄염에 리튬염을 용해하면 전해액으로서 사용할 수 있다. 또는 본 발명의 제4급 암모늄염은 적당한 유기용매와 혼합하여 리튬염을 용해하면 전해액으로서 사용할 수 있다. 사용하는 리튬염은 상기한 바와 같이 여러 가지 염을 들 수 있는데, 염의 석출이 생기지 않으면 특별히 한정은 하지 않는다. 리튬염 농도는 0.1M 이상, 2.0M 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.15M 이상, 1.5M 이하인 것이 바람직하고, 더욱 바람직한 것은 0.2M 이상, 1.2M 이하이다. 특히 바람직한 것은 0.3M 이상, 1.0M 이하이다. 리튬염 농도가 0.1M에 미달인 경우에는 충방전 속도가 큰 경우에 전극 근방에 있어서 리튬 이온의 고갈이 생겨 충방전 특성이 저하한다. 또 리튬 이온 농도가 2.0M를 넘으면 전해액의 점도가 높아져 전기 전도성이 낮아져 버린다. 또한 본 발명의 제4급 암모늄염 및 리튬염을 형성하는 음이온 중 어느 한 쪽에는 BF_4^- 가 포함되어 있는 것이 바람직하다. 그 이유는 확실하지 않지만, 테트라플루오로보레이트를 포함한 경우에는 플러스극 집전체로서 사용되는 알루미늄의 표면에 부동태피막이 형성되어 알루미늄의 용출을 억제할 수 있기 때문이 아닐까 생각된다. BF_4^- 의 함유량 이온수가 전해액 중의 전 음이온수의 0.5% 이상이 되도록 조제하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.8% 이상이 되도록 조제하는 것이 좋다. 상한 농도는 BF_4^- 의 함유 이온수가 전해액 중의 전 음이온수의 100%로 한다.

<101> 또 본 전해액은 유기용매에 희석해서 사용할 수도 있다. 사용할 수 있는 유기용매로서는 환상 탄산 에스테르,쇄상 탄산 에스테르, 환상 에테르,쇄상 에테르, 니트릴 화합물, 및 술폰 화합물 등을 들 수 있고, 환상 탄산 에스테르에서는 에틸렌카르보네이트나 프로필렌카르보네이트 등을,쇄상 탄산 에스테르에서는 디메틸카르보네이트, 에틸메틸카르보네이트 등을 들 수 있고, 환상 에테르에서는 테트라히드로푸란,헥사히드로피란 등을,쇄상 에테르에서는 1,2-디메톡시에탄 등을, 니트릴 화합물로는 아세토니트릴 등을, 술폰 화합물로는 술폰 등을 들 수 있다. 또 이들 용매는 혼합해서 이용할 수 있고, 에틸렌카르보네이트와 디메틸카르보네이트, 에틸렌카르보네이트와 에틸메틸카르보네이트, 에틸렌카르보네이트와 프로필렌카르보네이트, 에틸렌카르보네이트와 테트라히드로푸란 등을 들 수 있다.

<102> 또한 본 발명에서 사용되는 전해액에는 특정의 유기 첨가제를 포함하는 것이 바람직하다. 특정의 유기 첨가제란 하기 (식 A), (식 B), (식 C)로 나타내어지는 화합물을 나타낸다. 그 이유는 해당 유기 첨가제를 포함함으로써 리튬 전지 마이너스극 표면에 SEI(Solid Electrolyte Interface)로 알려진 리튬 이온 선택적 투과막이 형성되어 상온 용융염을 형성하는 암모늄 양이온의 분해나 마이너스극 재료에의 삽입을 억제할 수 있기 때문이라고 생각된다. 그 결과, 안정된 충방전 특성을 얻을 수 있다. 이들 유기 첨가제는 종류에 따라서는 희석 유기용매로서의 기능도 겸비하는 물질도 있다. (식 A)로 나타내어지는 구조를 가지는 것으로서 예를 들면 에틸렌카르보네이트, 비닐렌카르보네이트, 부틸렌카르보네이트 등을 들 수 있고, (식 B)의 구조를 가지는 것으로서 예를

들면 에틸렌트리티오카르보네이트, 비닐렌트리티오카르보네이트 등을 들 수 있고, (식 C)의 구조를 가지는 것으로서는 예를 들면 에틸렌술폰화이트 등을 들 수 있는데, 이것들로 한정되는 것은 아니다. 이들 첨가제는 1종류이거나 2종류 이상을 혼합할 수 있다. 이들 (식 A), (식 B), (식 C)로 나타내어지는 유기 첨가제의 함유량은 사용하는 유기 첨가제가 모두 (식 A), (식 B), (식 C)로 나타내어지는 구조를 가지는 유기 첨가제일 수 있지만, 바람직한 것은 전 전해액 중량에 대한 이들 유기 첨가제의 비율이 1중량% 이상, 40중량% 이하이며, 더욱 바람직한 것은 1중량% 이상, 30중량% 이하이며, 특히 바람직한 것은 1중량% 이상, 20중량% 이하이며, 또한 최적인 농도는 1중량% 이상, 10중량% 이하이다. 1중량% 이하의 경우에는 마이너스극 표면에 충분한 피막이 형성되지 않기 때문에, 상온 용융염의 분해나 삽입이 발생해 버린다.

<103> $R^3-O(CO)-O-R^4$ (식 A)

<104> $R^5-S-(CS)-S-R^6$ (식 B)

<105> $R^7-O(SO)-O-R^8$ (식 C)

<106> (R^3 내지 R^8 은 탄소수가 1 내지 3의 포화 탄화 수소기 또는 불포화탄화수소기를 나타내고,

<107> R^3 과 R^4 , R^5 와 R^6 , R^7 과 R^8 이 단결합 또는 2중 결합 또는 3중 결합으로 서로 결합되어 환을 형성하고 있을 수 있다.)

<108> 이상과 같이 해서 얻어지는 본 발명의 전해액을 이용해서 전기 이중층 캐패시터를 적합하게 제작할 수 있다. 이 전기 이중층 캐패시터의 일례로서는 예를 들면 도 7에 나타내는 바와 같은 것을 들 수 있다. 이하, 도 7과 함께 설명을 계속한다.

<109> 도 7은 본 발명의 전기 이중층 캐패시터의 단면을 나타내는 도면이다. 도중, (41)은 전기 이중층 캐패시터, (42)는 제1의 용기체, (43)은 제1의 전극, (44)는 제2의 용기체, (45)는 제2의 전극, (46)은 격막, (47)은 비전도성 재료, (48)은 전해액을 나타낸다.

<110> 제1의 용기체(42) 및 제1의 전극(43), 제2의 용기체(44) 및 제2의 전극(45)은 각각 전기적으로 접속된다. 그러나, 제1의 전극(42)과 제2의 전극(45) 사이는 격막(46)에 의해 격리되어 있다. 이 제1의 전극(43) 및 제2의 전극(45)은 대향 배치되어 있는 것이 바람직하다.

<111> 상기 제1의 용기체(42) 및 제2의 용기체(44)는 전해액(48)에 의해 부식되지 않는 전도성의 물질일 수 있고, 예를 들면 알루미늄, 스테레스강 등의 재료가 사용된다. 한편, 이것과 전기적으로 접속하는 제1의 전극(43) 및 제2의 전극(45)은 전도성의 것일 수 있지만, 고용량을 얻기 위해서 그 표면적이 큰 다공성 전극인 것이 바람직하고, 예를 들면 전도성 물질의 분말을 바인더와 혼합해서 성형한 것이 바람직하게 이용된다. 또, 전도성 물질의 분말을 바인더와 함께 피롤리돈 등의 유기용제에 혼합하여 페이스트상으로 만든 것을 알루미늄박 등의 집전체에 도공 후, 건조시켜 얻은 시트상 전극이 바람직하게 이용된다. 전도성 물질로서는 활성탄 분말, 활성탄 섬유 등의 탄소 재료; 귀금속 산화물 재료; 도전성 고분자 재료 등이 이용되는데, 이 중 탄소 재료가 값싸기 때문에 바람직하다. 또한, 제1의 전극(43)과 제2의 전극(45) 사이에 끼워지고, 이것들을 격리하는 격막(46)으로서 는 전해액이 통과하기 쉽고, 전자 전도에 관해서는 절연체이고, 화학적으로 안정된 재질이면 특별히 한정되지 않지만, 레이온계 초지, 폴리에틸렌계 다공질 필름, 폴리에틸렌 부직포, 폴리프로필렌 부직포, 셀룰로오스 등이 적합하게 이용된다.

<112> 본 발명의 전기 이중층 캐패시터는 상기한 제1의 용기체(42)와 제2의 용기체(44) 사이를 전해액(48)으로 채우고, 다시 비전도성 재료(47)로 전기적으로 접속하지 않게 밀봉함으로써 제조된다.

<113> 전해액(48)으로서 는 상기한 것이 사용되지만, 그 충전은 충전되는 용기체 등을 진공 건조한 후, 불활성 가스를 채운 글로브 박스 안에서 전해액(8)을 주입하고, 에이징을 함으로써 행하는 것이 바람직하다. 또한 진공 건조는 120 내지 300℃로 가열해서 행하는 것이 바람직하고, 그 시간은 캐패시터의 크기에 따라서도 달라지지만, 5 내지 100시간 정도 행하는 것이 바람직하다. 또, 에이징은 전극, 특히 활성탄 등에서 제조된 다공성 전극의 세공 심부까지 이온을 흡착시켜 미량에 포함되는 불순물을 전기적으로 분해시키기 위해서 행해지는 것으로, 실온에서 2 내지 3V의 범위에서, 5 내지 100시간 정도의 충전을 행하는 것이 바람직하다. 마지막으로, 바람직하게는 감압 탈포하여 본 발명의 전기 이중층 캐패시터를 완성시킨다.

<114> 이상과 같이 해서 제작되는 본 발명의 전기 이중층 캐패시터는 제1의 용기체(42) 및 제2의 용기체(44)가, 각각

의 내면측에서 제1의 전극(43)과 제2의 전극(45)의 집전체가 되는 동시에, 각각의 외면측을 제1의 전극(43)과 제2의 전극(45)의 접속 단자로서 이용할 수 있다.

<115> 이상과 같이 해서 얻어지는 본 발명의 전해액을 이용해서 리튬 2차 전지를 바람직하게 작성할 수 있다. 본 발명의 리튬 2차 전지의 형태는 코인형, 원통형, 각형, 래미네이트 등을 들 수 있지만, 특별히 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 리튬 2차 전지의 일례로서는 예를 들면 도 9에 나타내는 코인형 셀의 형태를 들 수 있다. 이하, 도 9와 함께 설명을 계속한다. 코인형 셀은 플러스극·마이너스극의 전극이 세퍼레이터를 개재시켜 배치되고, 이들 플러스극·마이너스극의 활물질층 및 세퍼레이터에게 전해액이 함침되어 있다. 한 쌍의 플러스극·마이너스극 및 세퍼레이터가 도 9에 나타내는 바와 같이 스페이서, 스프링과 함께 플러스극 캔 및 마이너스극 캔 내부에 개스킷을 개재시켜 코킹되어 밀폐된다.

<116> 본 발명에서 사용하는 플러스극으로서는 활물질로서 예를 들면 LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y$, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$, LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 등의 리튬과 천이 금속의 복합 산화물, TiO_2 , V_2O_5 등의 산화물, TiS_2 , FeS 등의 황화물 등을 들 수 있지만, 전지 용량·에너지 밀도의 관점에서 리튬과 천이 금속의 복합 산화물이 바람직하다. 이들 플러스극 활물질을 플러스극으로서 성형할 때에는 공지의 도전 조제(導電 助劑)나 결합제와 함께 가압 성형할 수 있고, 또는 플러스극 활물질을 공지의 도전 조제나 결합제와 함께 피롤리돈 등의 유기용제에 혼합하여 페이스트상으로 만든 것을 알루미늄박 등의 집전체에 도공 후, 건조시켜 얻을 수 있다.

<117> 또 본 발명에서 사용하는 마이너스극으로서는 리튬 금속, 리튬 금속과 타금속의 합금, 리튬 이온이 삽입 이탈하는 재료가 사용된다. 리튬 금속과 타금속의 합금으로서는 Li-Al , Li-Sn , Li-Zn , Li-Si 등을 들 수 있고, 또 리튬 이온이 삽입 이탈하는 재료로서는 수지나 피치 등을 소성한 카본 재료나 이들 카본 재료에 붕소 화합물을 첨가한 카본 재료, 천연 흑연 등을 사용할 수 있다. 이들 마이너스극 재료는 단독으로 이용하거나 2종 이상을 혼합해서 사용할 수도 있다. 이들 마이너스극 재료를 마이너스극으로서 성형할 때에는 공지의 도전 조제나 결합제와 함께 가압 성형할 수 있고, 또는 마이너스극 활물질을 공지의 도전 조제나 결합제와 함께 피롤리돈 등의 유기용제에 혼합하여 페이스트상으로 만든 것을 동박 등의 집전체에 도공 후, 건조시켜 얻을 수 있다.

<118> 또, 본 발명에서 사용하는 세퍼레이터로서는 전해액이 통과하기 쉽고, 절연체이고, 화학적으로 안정된 재질이면 특별히 한정되지 않는다.

<119> 본 발명의 제4급 암모늄염 및 이것을 함유하는 전해액은 내전압, 전기 전도성이 높고, 유기용매에 대한 용해성이 높아 전기 화학 디바이스의 전해액으로서 매우 적합하다. 전기 화학 디바이스로서는 예를 들면 전기 이중층 캐패시터, 2차 전지, 색소 증감형 태양전지, 일렉트로크로믹 소자, 콘덴서 등을 예시할 수 있지만 이것으로 한정되는 것은 아니다. 특히 적합한 전기 화학 디바이스는 전기 이중층 캐패시터, 2차 전지이다.

실시예

<130> 이하에 참고예, 실시예, 시험예를 들어 본 발명을 구체적으로 설명하는데, 하등 이것으로 한정되는 것은 아니다.

<131> 실시예 1

<132> N-메틸-N-메톡시메틸피롤리디늄클로라이드(N-메톡시메틸-N-메틸피롤리디늄클로라이드)의 합성

<133> N-메틸피롤리딘(시약:토요 화학제) 30.0g을 120g의 톨루엔에 용해시켜 질소 치환했다. 5℃에서 클로로메틸메틸 에테르(시약:토요 화학제) 31.2g을 1시간동안 적하했다. 5℃에서 1시간 교반하고, 서서히 승온, 실온에서 10시간 교반하고, 반응을 종료했다. 반응액을 여과 분리하고, 얻어진 고체를 150g의 톨루엔, 150g의 아세톤으로 세정했다. 감압 건조시켜 53.7g의 목적물(백색 고체)을 얻었다.

<134> $^1\text{H-NMR}(\text{D}_2\text{O})$ δ ppm:

<135> 2.08(br 4H), 2.96(s 3H), 3.31(m 2H), 3.47(m 2H), 3.55(s 3H), 4.50(s 2H)

<136> 실시예 2

<137> N-메틸-N-메톡시메틸피롤리디늄테트라플루오로보레이트(N-메톡시메틸-N-메틸피롤리디늄테트라플루오로보레이트)의 합성

<138> 실시예 1에서 제조한 N-메틸-N-메톡시메틸피롤리디늄클로라이드(N-메톡시메틸-N-메틸피롤리디늄클로라이드)

15.0g을 MeOH 35g에 용해시키고, 30% HBF_4 의 메탄올 용액 27.83g을 첨가했다. 감압 하에서, 염화수소와 과잉의 HBF_4 를 제거하여 목적물(박황색 액체) 19.6g을 얻었다.

<139> $^1\text{H-NMR}(\text{d-DMSO}) \delta \text{ ppm}$:

<140> 2.07(br 4H), 3.00(s 3H), 3.42(m 4H), 3.60(s 3H), 4.62(s 2H)

<141> 실시예 3

<142> N-메틸-N-메톡시메틸피롤리디늄비스트리플루오로메탄술폰닐이미드(N-메톡시메틸-N-메틸피롤리디늄비스트리플루오로메탄술폰닐이미드)의 합성

<143> 실시예 1에서 제조한 N-메틸-N-메톡시메틸피롤리디늄클로라이드(N-메톡시메틸-N-메틸피롤리디늄클로라이드) 15.0g을 물 85g에 용해시키고, 실온 하에서, 리튬비스트리플루오로메탄술폰닐이미드(시약: 엘드리치(Aldrich)제) 26.9g을 첨가했다. 30분 교반한 후, 클로로포름을 첨가하여 추출했다. 유기층을 50g의 물로 15회 세정한 후, 감압 농축하여 건조시켰다. 무색 액체의 목적물 33.4g을 얻었다.

<144> $^1\text{H-NMR}(\text{d-DMSO}) \delta \text{ ppm}$:

<145> 2.08(br 4H), 3.00(s 3H), 3.42(m 4H), 3.59(s 3H), 4.63(s 2H)

<146> 실시예 4

<147> 실시예 2에서 제조한 N-메틸-N-메톡시메틸피롤리디늄테트라플루오로보레이트(N-메톡시메틸-N-메틸피롤리디늄테트라플루오로보레이트)의 전기 전도도, 내전압의 측정을 했다.

<148> 전기 전도도의 측정에는 라디오미터(Radiometer)사제 전기 전도도 미터를 사용했다. 측정 셀에는 라디오미터사제 CDC641T를 사용했다.

<149> 내전압의 측정에는 3극식 전기 화학 셀을 사용했다. 작용극으로서 $\phi 1.0\text{mm}$, 전극 면적 0.0079cm^2 의 그라시 카본 전극(BAS 주식회사제), 참조극으로서 $\phi 0.5\text{mm}$ 의 은와이어(주식회사 니라코제, 순도 99.99%), 반대극으로서 $\phi 0.5\text{mm} \times 50\text{mm}$ 의 백금 전극(BAS 주식회사제, 11-2233)을 사용했다. 리니어 스위프 볼타메트리(linear sweep voltammetry)를 행하고, 산화 전류 밀도 및 환원 전류 밀도가 0.5mAcm^{-2} 가 되는 전위를 따로따로 조사했다. 이들의 전위의 차이를 내전압으로 했다. 또한 전위의 삽입 인가 속도는 50mVs^{-1} 로 했다. 전기 화학 측정에는 복두 전공제, HZ-3000을 사용했다. 측정 결과를 표 1에 나타냈다.

<150> 실시예 5

<151> 실시예 4와 같은 수법으로 실시예 3에서 제조한 N-메틸-N-메톡시메틸피롤리디늄비스트리플루오로메탄술폰닐이미드(N-메톡시메틸-N-메틸피롤리디늄비스트리플루오로메탄술폰닐이미드)의 전기 전도도, 내전압의 측정을 했다. 측정 결과를 표 1에 나타냈다.

<152> 실시예 6

<153> 실시예 2에서 제조한 N-메틸-N-메톡시메틸피롤리디늄테트라플루오로보레이트(N-메톡시메틸-N-메틸피롤리디늄테트라플루오로보레이트)와 프로필렌카르보네이트(키시다 화학 주식회사제, 리튬 배터리 그레이드)를 여러 가지 농도로 혼합하여 혼합 용액의 전기 전도도를 측정했다. 전기 전도도의 측정은 실시예 4와 같이 했다. 측정 결과를 표 2에 나타냈다.

<154> 실시예 7

<155> 실시예 2에서 제조한 N-메틸-N-메톡시메틸피롤리디늄테트라플루오로보레이트(N-메톡시메틸-N-메틸피롤리디늄테트라플루오로보레이트)와 아세토니트릴(키시다 화학 주식회사제, 리튬 배터리 그레이드)을 여러 가지 농도로 혼합하여 혼합 용액의 전기 전도도를 측정했다. 전기 전도도의 측정은 실시예 4와 같이 했다. 측정 결과를 표 3에 나타냈다.

<156> 실시예 8

<157> 실시예 3에서 제조한 N-메틸-N-메톡시메틸피롤리디늄비스트리플루오로메탄술폰닐이미드(N-메톡시메틸-N-메틸피

폴리디늄비스트리플루오로메탄술폰닐이미드)와 프로필렌카르보네이트(키시다 화학 주식회사제, 리튬 배터리 그레이드)를 여러 가지 농도로 혼합하여 혼합 용액의 전기 전도도를 측정했다. 전기 전도도의 측정은 실시예 4와 같이 했다. 측정 결과를 표 4에 나타냈다.

<158> 비교예 1

<159> N-메톡시에틸-N-메틸피롤리디늄테트라플루오로보레이트의 합성

<160> N-메틸피롤리딘(시약:토요 화성제) 31.10g을 124.30g의 톨루엔에 용해시켜 질소 치환했다. 27℃에서 브로모에틸메틸에테르(시약:엘드리치제) 61.22g을 1시간동안 적하했다. 서서히 승온시켜 60 내지 70℃에서 37시간 교반하고, 반응을 종료했다. 실온까지 냉각시켜 생긴 고체를 질소 하에서 여과 분리했다. 70g의 톨루엔으로 세정한 후, 감압 건조시켰다(다갈색 고체 78.99 g). 얻어진 고체는 200g의 아세톤에 현탁하고, 실온에서 교반 세정, 질소 하에서 여과 분리했다(×2회 반복했다). 감압 건조시켜 수량 62.64g을 얻었다. 착색이 있기 때문에, 물 131.83g에 용해시키고, 활성탄(카르보라핀 타케다 약품공업(주)제) 6.00g을 가하여 12시간 90 내지 95℃에서 교반 처리했다. 실온까지 냉각시켜 활성탄을 여과 분리했다. 감압 농축, 감압 건조시켜 수량 58.34g을 얻었다. 아세톤 200.48g, 클로로포름 27.22g의 혼합 용매에 가열 용해시켜 재결정했다. 생성한 백색 고체는 질소 하에서 여과 분리하고, 아세톤 50g으로 세정, 감압 건조시켜 N-메톡시에틸-N-메틸피롤리디늄브로마이드 34.10g을 얻었다.

<161> $^1\text{H-NMR}(\text{CD}_3\text{OD}) \delta \text{ ppm:}$

<162> 2.24(m 4H), 3.15(s 3H), 3.40(s 3H), 3.65(m 6H), 3.83(m 2H)

<163> 계속해서 상기에서 제조한 N-메톡시에틸-N-메틸피롤리디늄브로마이드 40.0g을 MeOH 40.0g에 용해시키고, 30중량 % HBF_4 의 메탄올 용액 54.0g을 첨가했다. 130℃의 가열 하에서, 질소 기류 중에서, 부생하는 염화수소와 과잉의 HBF_4 를 제거하여 목적물(백색 고체) 39.9g을 얻었다.

<164> $^1\text{H-NMR}(\text{CD}_3\text{OD}) \delta \text{ ppm:}$

<165> 2.22(m 4H), 3.10(s 3H), 3.39(s 3H), 3.58(m 6H), 3.81(m 2H)

<166> 상기에서 제조한 N-메틸-N-메톡시에틸피롤리디늄테트라플루오로보레이트(N-메톡시에틸-N-메틸피롤리디늄테트라플루오로보레이트)를 실시예 4와 같은 측정을 했다. 측정 결과를 표 1에 나타냈다.

<167> 비교예 2

<168> N-메틸-N-메톡시에틸피롤리디늄비스트리플루오로메탄술폰닐이미드(N-메톡시에틸-N-메틸피롤리디늄비스트리플루오로메탄술폰닐이미드)를 합성하여 실시예 4와 같은 측정을 했다. 측정 결과를 표 1에 나타냈다.

<169> 비교예 3

<170> N-메톡시메틸-N-메틸피페리디늄테트라플루오로보레이트의 합성

<171> N-메틸피페리딘(시약:토요 화성제) 54.50g을 탈수 아세톤(시약:와코순약제) 700g에 용해시켜 질소 치환했다. 5℃에서 클로로메틸메틸에테르(시약:토요 화성제를 증류 정제) 44.30g을 1시간동안 적하했다. 적하 종료 후에는 15℃이하에서 5시간 교반하고, 반응을 종료했다. 5℃까지 냉각시켜 생성한 고체를 질소 하에서 여과 분리했다. 400g의 아세톤으로 세정한 후, 감압 건조시켰다. 얻어진 백색 고체는 아세톤 550g에 현탁하고, 환류 하에서 30분 교반했다. 여과해서 아세톤 300g으로 세정했다(2회 반복했다). 감압 건조시켜 목적물(N-메톡시메틸-N-메틸피페리디늄클로라이드) 66.0g을 얻었다.

<172> $^1\text{H-NMR}(\text{CD}_3\text{OD}) \delta \text{ ppm:}$

<173> 1.60 내지 1.96(m 6H), 3.05(s 3H), 3.35(m 4H), 3.69(s 3H), 4.65(s 2H)

<174> 계속해서 상기에서 제조한 N-메톡시메틸-N-메틸피페리디늄클로라이드 35.0g을 MeOH 35.0g에 용해시키고, 30중량 % HBF_4 의 메탄올 용액 59.9g을 첨가했다. 130℃의 가열 하에서, 질소 기류 중에서, 부생하는 염화수소와 과잉의 HBF_4 및 메탄올을 제거하여 목적물 43.7g을 얻었다.

- <175> $^1\text{H-NMR}(\text{CD}_3\text{OD})$ δ ppm:
- <176> 1.55 내지 2.00(m 6H), 3.04(s 3H), 3.34(m 4H), 3.67(s 3H), 4.62(s 2H)
- <177> 상기에서 제조한 N-메틸-N-메톡시메틸피페리디늄테트라플루오로보레이트(N-메톡시메틸-N-메틸피페리디늄테트라플루오로보레이트)를 실시예 4와 같은 측정을 했다. 측정 결과를 표 1에 나타냈다.
- <178> 비교예 4
- <179> N-메틸-N-메톡시메틸피페리디늄비스트리플루오로메탄술폰닐이미드(N-메톡시메틸-N-메틸피페리디늄비스트리플루오로메탄술폰닐이미드)를 합성하여 실시예 4와 같은 측정을 했다. 측정 결과를 표 1에 나타냈다.
- <180> 비교예 5
- <181> N-메톡시메틸-N-메틸모르폴리늄테트라플루오로보레이트의 합성
- <182> N-메틸모르폴린(시약:토요 화성제) 92.13g을 탈수 2-부탄온(시약:와코순약제) 670g에 용해시켜 질소 치환했다. 5℃에서 클로로메틸메틸에테르(시약:토요 화성제를 증류 정제) 76.47g을 1시간동안 적하했다. 적하 종료 후에는 15℃이하에서 2시간 교반하고, 반응을 종료했다. 5℃까지 냉각시켜 생성한 고체를 질소 하에서 여과 분리했다. 500ml의 2-부탄온으로 세정한 후, 감압 건조시켰다. 얻어진 백색 고체는 아세톤 500ml에 현탁하고, 환류 하에서 30분 교반했다. 여과해서 아세톤 500ml로 세정했다(2회 반복했다). 감압 건조시켜 목적물(N-메톡시메틸-N-메틸모르폴리늄클로라이드) 150.46g을 얻었다.
- <183> $^1\text{H-NMR}(\text{CD}_3\text{OD})$ δ ppm:
- <184> 3.22(s 3H), 3.36 내지 3.42(m 2H), 3.52 내지 3.61(m 2H), 3.71(s 3H), 4.01(m 4H), 4.77(s 2H)
- <185> 계속해서 상기에서 제조한 N-메톡시메틸-N-메틸모르폴리늄클로라이드 30.0g을 MeOH 30.0g에 용해시키고, 30중량 % HBF_4 의 메탄올 용액 50.8g을 첨가했다. 130℃의 가열 하에서, 질소 기류 중에서, 부생하는 염화수소와 과잉의 HBF_4 및 메탄올을 제거하여 목적물 37.2g을 얻었다.
- <186> $^1\text{H-NMR}(\text{CD}_3\text{OD})$ δ ppm:
- <187> 3.19(s 3H), 3.31(m 2H), 3.52(m 2H), 3.70(s 3H), 4.00(m 4H), 4.72(s 2H)
- <188> 상기에서 제조한 N-메틸-N-메톡시메틸모르폴리늄테트라플루오로보레이트(N-메톡시메틸-N-메틸모르폴리늄테트라플루오로보레이트)를 이용해서 1M의 프로필렌카르보네이트 용액을 조제했다. 실시예 4와 같은 측정법으로 내전압을 측정했다. 측정 결과를 표 1에 나타냈다.
- <189> 비교예 6
- <190> N-메틸-N-메톡시메틸모르폴리늄비스트리플루오로메탄술폰닐이미드(N-메톡시메틸-N-메틸모르폴리늄비스트리플루오로메탄술폰닐이미드)를 합성하여 실시예 4와 같은 측정을 했다. 측정 결과를 표 1에 나타냈다.
- <191> 비교예 7
- <192> N-에틸-N-메톡시메틸-N,N-디메틸암모늄테트라플루오로보레이트의 합성
- <193> 에틸디메틸아민(시약:토요 화성제) 47.50g을 탈수 아세톤(시약:와코순약제) 300g에 용해시켜 질소 치환했다. 5℃에서 클로로메틸메틸에테르(시약:토요 화성제를 증류 정제) 52.30g을 1시간동안 적하했다. 적하 종료 후에는 15℃이하에서 5시간 교반하고, 반응을 종료했다. 5℃까지 냉각시켜 생성한 고체를 질소 하에서 여과 분리했다. 150g의 아세톤으로 세정한 후, 감압 건조시켰다. N-에틸-N-메톡시메틸-N,N-디메틸암모늄클로라이드(백색고체) 85.90g을 얻었다.
- <194> $^1\text{H-NMR}(\text{CD}_3\text{OD})$ δ ppm:
- <195> 1.35(m 3H), 3.03(s 6H), 3.40(q 2H), 3.68(s 3H), 4.61(s 2H)
- <196> 계속해서 상기에서 제조한 N-에틸-N-메톡시메틸-N,N-디메틸암모늄클로라이드 40.0g을 MeOH 40.0g에 용해시키고,

30중량% HBF_4 의 메탄올 용액 80.0g을 첨가했다. 130°C 의 가열 하에서, 질소 기류 중에서, 부생하는 염화수소와 과잉의 HBF_4 및 메탄올을 제거하여 목적물 51.6g을 얻었다.

<197> $^1\text{H-NMR}(\text{CD}_3\text{OD}) \delta \text{ ppm}$:

<198> 1.34(m 3H), 3.00(s 6H), 3.38(q 2H), 3.66(s 3H), 4.57(s 2H)

<199> 상기에서 제조한 디메틸에틸메톡시메틸암모늄테트라플루오로보레이트(N-에틸-N-메톡시메틸-N,N-디메틸암모늄테트라플루오로보레이트)를 이용하여 실시예 4와 같은 측정을 했다. 측정 결과를 표 1에 나타냈다.

<200> 비교예 8

<201> 디메틸에틸메톡시메틸암모늄비스트리플루오로메탄술폰닐이미드(N-에틸-N-메톡시메틸-N,N-디메틸암모늄비스트리플루오로메탄술폰닐이미드)를 합성하여 실시예 4와 같은 측정을 했다. 측정 결과를 표 1에 나타냈다.

<202> 비교예 9

<203> N,N-디에틸-N-메톡시에틸-N-메틸암모늄테트라플루오로보레이트의 합성

<204> 디에틸메틸아민(시약:토요 화성제) 35.53g을 161.37g의 톨루엔에 용해시켜 질소 치환했다. 27°C 에서 브로모에틸메틸에테르(시약:엘드리치제) 68.00g을 1시간동안 적하했다. 서서히 승온시켜 60 내지 70°C 에서 44시간 교반하고, 반응을 종료했다. 실온까지 냉각시켜 생긴 고체를 질소 하에서 여과 분리했다. 70g의 톨루엔으로 세정한 후, 감압 건조시켰다(다갈색 고체 67.30g). 착색이 심하기 때문에, 물 131.52g에 용해시키고, 활성탄(카르보라핀 타케다 약품공업(주)제) 7.02g을 가하여 12시간 90 내지 95°C 에서 교반 처리했다. 실온까지 냉각시켜 활성탄을 여과 분리했다. 감압 농축, 감압 건조시켜 수량 58.34g을 얻었다. 아세톤 200.48g, 클로로포름 27.22g의 혼합 용매에 가열 용해시켜 재결정했다. 생성한 백색 고체는 질소 하에서 여과 분리하고, 아세톤 50g으로 세정, 감압 건조시켜 목적물(N,N-디에틸-N-메톡시에틸-N-메틸암모늄브로마이드) 47.58g을 얻었다.

<205> $^1\text{H-NMR}(\text{CD}_3\text{OD}) \delta \text{ ppm}$:

<206> 1.35(m 6H), 3.07(s 3H), 3.39(s 3H), 3.40 내지 3.57(m 6H), 3.80(m 2H)

<207> 계속해서 상기에서 제조한 N,N-디에틸-N-메톡시에틸-N-메틸암모늄브로마이드 30.0g을 MeOH 30.0g에 용해시키고, 30중량% HBF_4 의 메탄올 용액 40.8g을 첨가했다. 130°C 의 가열 하에서, 질소 기류 중에서, 부생하는 염화수소와 과잉의 HBF_4 및 메탄올을 제거하여 목적물 30.2g을 얻었다.

<208> $^1\text{H-NMR}(\text{CD}_3\text{OD}) \delta \text{ ppm}$:

<209> 1.33(m 6H), 3.03(s 3H), 3.38(s 3H), 3.39 내지 3.52(m 6H), 3.77(m 2H)

<210> 상기에서 제조한 디에틸메틸메톡시에틸암모늄테트라플루오로보레이트(N,N-디에틸-N-메톡시에틸-N-메틸암모늄테트라플루오로보레이트)를 이용하여 실시예 4와 같은 측정을 했다. 측정 결과를 표 1에 나타냈다.

<211> 비교예 10

<212> 디에틸메틸메톡시에틸암모늄비스트리플루오로메탄술폰닐이미드(N,N-디에틸-N-메톡시에틸-N-메틸암모늄비스트리플루오로메탄술폰닐이미드)를 합성하여 실시예 4와 같은 측정을 했다. 측정 결과를 표 1에 나타냈다.

<213> 비교예 11














<214> N,N,N-트리에틸-N-메틸암모늄테트라플루오로보레이트(TEMA)

<215> 트리에틸메틸암모늄클로라이드(시약:토요 화성제) 100g을 메탄올 100g에 용해시키고, 30중량% HBF_4 의 메탄올 용액 200.0g을 첨가했다. 30분 교반하면 트리에틸메틸암모늄테트라플루오로보레이트의 결정이 석출되었다. 용액을 여과 후, 결정을 이소프로필알코올로 세정하고 나서, 130°C 의 가열 하에서, 질소 기류 중에서 건조시켜 부생한 염화수소와 과잉의 HBF_4 및 메탄올, 이소프로필알코올을 제거하여 목적물(백색 고체) 127.1g을 얻었다.

<216> $^1\text{H-NMR}(\text{CD}_3\text{OD}) \delta \text{ ppm}$:

- <217> 1.31(m 9H), 2.95(S 3H), 3.34(q 6H)
- <218> 상기에서 제조한 트리에틸메틸암모늄테트라플루오로보레이트(N,N,N-트리에틸-N-메틸암모늄테트라플루오로보레이트)를, 1M의 프로필렌카르보네이트 용액을 조정했다. 실시예 4와 같은 측정법으로 내전압을 측정했다. 측정 결과를 표 1에 나타냈다.
- <219> 비교예 12
- <220> 상기에서 제조한 N-메틸-N-메톡시에틸피롤리디늄테트라플루오로보레이트(N-메톡시에틸-N-메틸피롤리디늄테트라플루오로보레이트)와 프로필렌카르보네이트를 여러 가지 농도로 혼합하여 혼합 용액의 전기 전도도를 측정했다. 전기 전도도의 측정은 실시예 4와 같이 했다. 측정 결과를 표 5에 나타냈다.
- <221> 비교예 13
- <222> 상기에서 제조한 N-메틸-N-메톡시에틸피롤리디늄테트라플루오로보레이트(N-메톡시에틸-N-메틸피롤리디늄테트라플루오로보레이트)와 아세토니트릴을 여러 가지 농도로 혼합하여 혼합 용액의 전기 전도도를 측정했다. 전기 전도도의 측정은 실시예 4와 같이 했다. 측정 결과를 표 6에 나타냈다.
- <223> 비교예 14
- <224> 상기에서 제조한 디에틸메틸메톡시에틸암모늄테트라플루오로보레이트(N,N-디에틸-N-메톡시에틸-N-메틸암모늄테트라플루오로보레이트)와 프로필렌카르보네이트를 여러 가지 농도로 혼합하여 혼합 용액의 전기 전도도를 측정했다. 전기 전도도의 측정은 실시예 4와 같이 했다. 측정 결과를 표 7에 나타냈다.
- <225> 비교예 15
- <226> 상기에서 제조한 트리에틸메틸암모늄테트라플루오로보레이트(N,N,N-트리에틸-N-메틸암모늄테트라플루오로보레이트)와 프로필렌카르보네이트를 여러 가지 농도로 혼합하여 혼합 용액의 전기 전도도를 측정했다. 전기 전도도의 측정은 실시예 4와 같이 했다. 측정 결과를 표 8에 나타냈다.
- <227> 비교예 16
- <228> 트리메틸헥실암모늄비스트리플루오로메탄술폰닐이미드(N-헥실-N,N,N-트리메틸암모늄비스트리플루오로메탄술폰닐이미드)와 프로필렌카르보네이트를 여러 가지 농도로 혼합하여 혼합 용액의 전기 전도도를 측정했다. 전기 전도도의 측정은 실시예 4와 같이 했다. 측정 결과를 표 9에 나타냈다.

【표 1】

	제4급 암모늄염		성상 (25℃)	전도도 / mScm ⁻¹ (25℃)	내전압 / V
	양이온 성분	음이온 성분			
실시예 4		BF ₄ ⁻	액체	7.1	6.1
실시예 5		TFSI ⁻	액체	5.4	5.7
비교예 1		BF ₄ ⁻	액체	2.8	5.4
비교예 2		TFSI ⁻	액체	3.7	5.5
비교예 3		BF ₄ ⁻	액체	0.9	6.0
비교예 4		TFSI ⁻	액체	2.5	5.9
비교예 5		BF ₄ ⁻	고체	—	5.6
비교예 6		TFSI ⁻	액체	1.0	6.1
비교예 7		BF ₄ ⁻	액체	4.4	6.1
비교예 8		TFSI ⁻	액체	4.4	5.8
비교예 9		BF ₄ ⁻	액체	1.2	5.6
비교예 10		TFSI ⁻	액체	2.5	5.8
비교예 11		BF ₄ ⁻	고체	—	6.0

<229>

<230> BF₄⁻ (테트라플루오로보레이트)

<231> TFSI⁻ (비스트리플루오로메탄술폰이미드)

【표 2】

<232>

제4급 암모늄염: N-메틸-N-메톡시메틸피롤리디늄테트라플루오로보레이트(N-메톡시메틸-N-메틸피롤리디늄테트라플루오로보레이트)	
용매: 프로필렌카르보네이트(PC)	
농도(%)	전기 전도도/mScm ⁻¹ (25℃)
0	0
1.8	2.1
8.9	8.5
10	9.3
17.8	13.1
20	13.9
30	15.7
40	15.8
50	15.4
60	14.5
70	13.1
80	11.5
90	9.4
100	7.1

【표 3】

<233>

제4급 암모늄염:N-메틸-N-메톡시메틸피롤리디늄테트라플루오로보레이트(N-메톡시메틸-N-메틸피롤리디늄테트라플루오로보레이트)	
용매:아세트니트릴(AN)	
농도(%)	전기 전도도/mScm ⁻¹ (25℃)
0	0
2.7	9.8
10	28.7
13.2	34.7
20	44.5
25	49.7
30	53.9
40	59.1
50	60.1
60	56.2
70	47.5
80	35.1
90	20.8
100	7.1

【표 4】

<234>

제4급 암모늄염:N-메틸-N-메톡시메틸피롤리디늄비스트리플루오로메탄술폰닐이미드(N-메톡시메틸-N-메틸피롤리디늄비스트리플루오로메탄술폰닐이미드)	
용매:프로필렌카르보네이트(PC)	
농도(%)	전기 전도도/mScm ⁻¹ (25℃)
0	0
3.6	1.9
10	5.0
16.8	7.7
20	8.8
30	11.3
40	12.4
50	12.5
60	11.8
70	10.7
80	9.4
90	7.8
100	5.4

【표 5】

<235>

제4급 암모늄염:N-메틸-N-메톡시에틸피롤리디늄테트라플루오로보레이트(N-메톡시에틸-N-메틸피롤리디늄테트라플루오로보레이트)용매:프로필렌카르보네이트(PC)	
농도(%)	전기 전도도/mScm ⁻¹ (25℃)
0	0
10	8.9
20	12.2
30	13.2

40	13.0
50	11.8
60	10.1
70	8.2
80	6.3
90	4.5
100	2.8

【표 6】

<236>

제4급 암모늄염:N-메틸-N-메톡시에틸피롤리디늄테트라플루오로보레이트(N-메톡시에틸-N-메틸피롤리디늄테트라플루오로보레이트)용매:아세토니트릴(AN)	
농도(%)	전기 전도도/mScm ⁻¹ (25℃)
0	0
10	27.2
20	41.7
30	49.2
40	51.9
50	50.3
60	44.8
70	36.0
80	25.3
90	14.1
100	2.8

【표 7】

<237>

제4급 암모늄염:디에틸메틸메톡시에틸암모늄테트라플루오로보레이트(N,N-디에틸-N-메톡시에틸-N-메틸암모늄테트라플루오로보레이트)	
용매:프로필렌카르보네이트(PC)	
농도(%)	전기 전도도/mScm ⁻¹ (25℃)
0	0
10	8.5
20	11.8
30	12.6
40	12.0
50	10.4
60	8.5
70	6.6
80	4.8
90	3.1
100	1.2

【표 8】

<238>

제4급 암모늄염:트리에틸메틸암모늄테트라플루오로보레이트(N,N,N-트리에틸-N-메틸암모늄테트라플루오로보레이트)용매:프로필렌카르보네이트(PC)	
농도(%)	전기 전도도/mScm ⁻¹ (25℃)
0	0
10	10.0
20	14.1

30	15.4
38	15.0(포화)
40	포화
50	포화
60	포화
70	포화
80	포화
90	포화
100	포화

【표 9】

<239>

제4급 암모늄염:트리메틸헥실암모늄비스트리플루오로메탄술폰닐이미드(N-헥실-N,N,N-트리메틸암모늄비스트리플루오로메탄술폰닐이미드)	
용매:프로필렌카르보네이트(PC)	
농도(%)	전기 전도도/mScm ⁻¹ (25℃)
0	0
10	4.3
20	6.9
30	8.3
40	8.6
50	8.2
60	7.1
70	5.6
80	3.8
90	2.2
100	1.0

<240>

실시예 9

<241>

N-메톡시메틸-N-메틸피롤리디늄클로라이드의 합성

<242>

N-메틸피롤리딘(시약:토쿄 화성제를 정류에 의해 정제 피롤리딘, 물 함유량 모두 0.1% 이하) 50.0g을 292.0g의 탈수 아세톤(물 함유량 0.1% 이하)에 용해시켜 질소 치환했다. 5℃에서 클로로메틸메틸에테르(시약:토쿄 화성제를 증류 정제) 47.3g을 1시간동안 적하했다. 5℃에서 1시간 교반하고, 5 내지 15℃이하에서 4시간 교반하고, 반응을 종료했다. 반응액을 여과 분리하고, 얻어진 고체를 120g의 아세톤으로 세정했다. 감압 건조시켜 92.5g의 목적물(백색 고체)을 얻었다.

<243>

¹H-NMR(CD₃OD) δ ppm:

<244>

2.22(m 4H), 3.11(s 3H), 3.46(m 2H), 3.60(m 2H), 3.67(s 3H), 4.65(s 2H)

<245>

실시예 10

<246>

N-메톡시메틸-N-메틸피롤리디늄클로라이드의 합성

<247>

N-메틸피롤리딘(시약:토쿄 화성제) 30.0g을 150g의 톨루엔에 용해시켜 질소 치환했다. 5℃에서 클로로메틸메틸에테르(시약:토쿄 화성제) 31.2g을 1시간동안 적하했다. 5℃에서 1시간 교반하고, 서서히 승온, 실온에서 10시간 교반하고, 반응을 종료했다. 반응액을 여과 분리하고, 얻어진 고체를 150g의 아세톤으로 세정했다. 감압 건조시켜 53.7 g의 백색 고체를 얻었다. 얻어진 제4급 암모늄염을 아세톤 150g에 현탁하고 5시간 교반했다. 여과, 세정, 건조시켜 백색 고체 48.3g을 얻었다. 계속해서 얻어진 제4급 암모늄염은 클로로포름/아세톤(1/6(W/W)) 420g로 재결정, 감압 건조시켜 36.2g의 목적물(백색 고체)을 얻었다.

<248>

¹H-NMR(CD₃OD) δ ppm:

- <249> 2.22(m 4H), 3.11(s 3H), 3.46(m 2H), 3.60(m 2H), 3.67(s 3H), 4.65(s 2H)
- <250> 실시예 11
- <251> N-메톡시메틸-N-메틸피롤리디늄브로마이드의 합성
- <252> N-메틸피롤리딘 17.0g을 160g의 탈수 아세톤(물 0.1% 이하)에 용해시켜 질소 치환했다. 5℃에서 브로모메틸메틸에테르(시약:토쿄 화성제) 24.6g을 1.5시간동안 적하했다. 5 내지 15℃이하에서 4시간 교반하고, 반응을 종료했다. 반응액을 여과 분리하고, 얻어진 고체를 160g의 아세톤으로 세정했다. 감압 건조시켜 30.9g의 목적물(백색 고체)을 얻었다.
- <253> $^1\text{H-NMR}(\text{CD}_3\text{OD}) \delta \text{ ppm}:$
- <254> 2.21(m 4H), 3.11(s 3H), 3.48(m 2H), 3.60(m 2H), 3.67(s 3H), 4.65(s 2H)
- <255> 실시예 12
- <256> N-메톡시메틸-N-메틸피롤리디늄아이오다이드의 합성
- <257> N-메틸피롤리딘(시약:토쿄 화성제를 정류에 의해 정제 피롤리딘, 물 함유량 모두 0.1% 이하) 2.46g을 21.74g의 탈수 2-부탄온(물 0.1% 이하)에 용해시켜 질소 치환했다. 5℃에서 요오드메틸메틸에테르(시약:엘드리치제를 정류에 의해 정제) 5.07g을 1.5시간동안 적하했다. 5 내지 15℃에서 5시간 교반하고 반응을 종료했다. 반응액을 여과 분리하고, 여과액을 감압 건조시켜 6.40g의 목적물(박적갈색 액체)을 얻었다.
- <258> $^1\text{H-NMR}(\text{CD}_3\text{OD}) \delta \text{ ppm}:$
- <259> 2.23(m 4H), 3.13(s 3H), 3.50(m 2H), 3.62(m 2H), 3.68(s 3H), 4.68(s 2H)
- <260> 실시예 13
- <261> N-메톡시메틸-N-메틸피롤리디늄아이오다이드의 합성
- <262> 파라포름알데히드(시약:와코순약제) 25.3g과 탄산칼륨 58.3g을 메탄올 81.0g에 현탁하고, 피롤리딘(시약:토쿄 화성제) 60.0g을 실온 하에서 1시간에 걸쳐 적하했다. 적하 종료 후에는 승온시켜 70℃로 3시간 반응시켰다. 반응 종료 후, 실온까지 냉각시켜 여과했다. 여과액은 정류하여 무색 투명 액체 메톡시메틸피롤리딘 68.9g을 얻었다. 얻어진 메톡시메틸피롤리딘은 아세톤 600g에 용해시키고, 요오드화 메틸 93.6g을 첨가하고, 질소 치환한 오토클레이브 중 80℃에서 3일간 교반했다. 여과하고, 여과액을 감압 건조시킴으로써 목적물(적갈 액체) 107.3g을 얻었다.
- <263> 메톡시메틸피롤리딘의 $^1\text{H-NMR}$ 데이터
- <264> $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3) \delta \text{ ppm}:$
- <265> 1.77(m 4H), 2.76(m 4H), 3.31(s 3H), 4.14(s 2H)
- <266> N-메톡시메틸-N-메틸피롤리디늄아이오다이드의 $^1\text{H-NMR}$ 데이터
- <267> $^1\text{H-NMR}(\text{CD}_3\text{OD}) \delta \text{ ppm}:$
- <268> 2.23(m 4H), 3.13(s 3H), 3.50(m 2H), 3.62(m 2H), 3.68(s 3H), 4.68(s 2H)
- <269> 실시예 14
- <270> N-메톡시메틸-N-메틸피롤리디늄카르보네이트의 합성
- <271> 탄산나트륨(와코순약제) 1.60g을 탈이온수 18g에 용해시키고, N-메톡시메틸-N-메틸피롤리디늄클로라이드 5.01g을 첨가했다. 실온에서 0.5시간 반응시키고 반응을 종료했다. 농축 진공 건조한 후, 잔사에 에틸알코올 100ml를 가하여 불용의 염화 나트륨을 제거했다. 디클로로메탄에 용해시켜 멤브란 필터에 의한 재여과를 하고, 감압 농축, 건조시켜 목적물 5.41g을 얻었다.

- <272> $^1\text{H-NMR}(\text{CD}_3\text{OD})$ δ ppm:
- <273> 2.21(m 4H), 3.11(s 3H), 3.47(m 2H), 3.59(m 2H), 3.67(s 3H), 4.64(s 2H)
- <274> 실시예 15
- <275> N-메톡시메틸-N-메틸피롤리디늄술포네이트의 합성
- <276> 황산은(와코순약제) 3.14g을 탈이온수 400mℓ에 용해시키고, N-메톡시메틸-N-메틸피롤리디늄클로라이드 3.34g을 첨가했다. 실온에서 0.5시간 반응시키고 반응을 종료했다. 생긴 염화은을 여과해서 농축 진공 건조시켰다. 메탄올에 용해시켜 멤브란 필터에 의한 재여과를 하고, 감압 농축, 건조시켜 목적물 3.99g을 얻었다.
- <277> $^1\text{H-NMR}(\text{CD}_3\text{OD})$ δ ppm:
- <278> 2.21(m 4H), 3.11(s 3H), 3.48(m 2H), 3.61(m 2H), 3.67(s 3H), 4.65(s 2H)
- <279> 실시예 16
- <280> N-메톡시메틸-N-메틸피롤리디늄퍼클로레이트의 합성
- <281> 과염소산나트륨(와코순약제) 5.91g을 에틸알코올 77g에 용해시키고, N-메톡시메틸-N-메틸피롤리디늄클로라이드 7.99g을 첨가했다. 실온에서 1.5시간 반응시키고 반응을 종료했다. 생긴 염화 나트륨을 여과해서 농축 진공 건조시켰다. 디클로로메탄에 용해시켜 멤브란 필터에 의한 재여과를 하고, 감압 농축, 건조시켜 목적물 10.94g을 얻었다.
- <282> $^1\text{H-NMR}(\text{CD}_3\text{OD})$ δ ppm:
- <283> 2.21(m 4H), 3.10(s 3H), 3.46(m 2H), 3.58(m 2H), 3.66(s 3H), 4.61(s 2H)
- <284> 실시예 17
- <285> N-메톡시메틸-N-메틸피롤리디늄플루오라이드의 합성
- <286> 불화 칼륨(와코순약제) 0.44g을 탈이온수 11g에 용해시키고, N-메톡시메틸-N-메틸피롤리디늄퍼클로레이트 1.74g을 첨가했다. 실온에서 1.5시간 반응시키고 반응을 종료했다. 메탄올 100mℓ를 첨가하여 여과했다. 농축 진공 건조한 후, 디클로로메탄에 용해시켜 멤브란 필터에 의한 재여과를 했다. 농축 건조시켜 목적물 1.05g을 얻었다.
- <287> $^1\text{H-NMR}(\text{CD}_3\text{OD})$ δ ppm:
- <288> 2.20(m 4H), 3.09(s 3H), 3.46(m 2H), 3.58(m 2H), 3.66(s 3H), 4.60(s 2H)
- <289> 실시예 18
- <290> N-메톡시메틸-N-메틸피롤리디늄메틸카르보네이트의 합성
- <291> 메톡시메틸피롤리딘 10.00g과 탄산디메틸 117.39g을 오토클레이브에 첨가했다. 120℃에서 24시간 반응시켰다. 생긴 고체를 여과해서 탄산디메틸로 세정했다. 감압 건조시켜 목적물 10.70g을 얻었다.
- <292> $^1\text{H-NMR}(\text{CD}_3\text{OD})$ δ ppm:
- <293> 2.21(m 4H), 3.10(s 3H), 3.34(s 3H), 3.45(m 2H), 3.58(m 2H), 3.66(s 3H), 4.62(s 2H)
- <294> 실시예 19
- <295> N-메톡시메틸-N-메틸피롤리디늄아세테이트의 합성
- <296> 아세트산나트륨(와코순약제) 9.46g을 메탄올 95g에 용해시키고, N-메톡시메틸-N-메틸피롤리디늄클로라이드 19.10g을 첨가했다. 실온에서 1.5시간 반응시키고 반응을 종료했다. 여과한 후, 농축 진공 건조시켰다. 잔사에 디클로로메탄 100mℓ를 가하여 멤브란 필터에 의한 여과를 하고, 감압 농축, 건조시켜 목적물 20.38g을 얻었다.

- <297> $^1\text{H-NMR}(\text{CD}_3\text{OD})$ δ ppm:
- <298> 1.89(s 3H), 2.20(m 4H), 3.10(s 3H), 3.44(m 2H), 3.60(m 2H), 3.66(s 3H), 4.61(s 2H)
- <299> 실시예 20
- <300> N-메톡시메틸-N-메틸피롤리디늄테트라플루오로보레이트의 합성
- <301> 실시예 9에서 제조한 N-메톡시메틸-N-메틸피롤리디늄클로라이드 50.0g을 MeOH 120g에 용해시키고, 30% HBF_4 의 메탄올 용액 92.8g을 첨가했다. 130°C 의 가열 하에서, N_2 버블링을 해서 염화수소와 과잉의 HBF_4 를 제거하여 목적물(미황색 액체) 65.2g을 얻었다.
- <302> $^1\text{H-NMR}(\text{CD}_3\text{OD})$ δ ppm:
- <303> 2.19(m 4H), 3.08(s 3H), 3.43(m 2H), 3.56(m 2H), 3.65(s 3H), 4.59(s 2H)
- <304> 실시예 21
- <305> N-메톡시메틸-N-메틸피롤리디늄비스트리플루오로메탄술폰닐이미드의 합성
- <306> 실시예 14에서 제조한 N-메톡시메틸-N-메틸피롤리디늄카르보네이트 5.32g을 물 24g에 용해시키고, 실온 하에서, 리튬비스트리플루오로메탄술폰닐이미드(시약:엘드리치제) 9.53g을 첨가했다. 30분 교반한 후, 디클로로메탄을 첨가하여 추출했다. 유기층은 50g의 물로 6회 세정한 후, 감압 농축하여 건조시켰다. 무색 액체의 목적물 10.89g을 얻었다.
- <307> $^1\text{H-NMR}(\text{CD}_3\text{OD})$ δ ppm:
- <308> 2.19(m 4H), 3.08(s 3H), 3.42(m 2H), 3.56(m 2H), 3.65(s 3H), 4.57(s 2H)
- <309> 실시예 22
- <310> N-메톡시메틸-N-메틸피롤리디늄비스트리플루오로메탄술폰닐이미드의 합성
- <311> 실시예 16에서 제조한 N-메톡시메틸-N-메틸피롤리디늄피클로레이트 2.45g을 물 10g에 용해시키고, 실온 하에서, 리튬비스트리플루오로메탄술폰닐이미드(시약:엘드리치제) 3.06g을 첨가했다. 30분 교반한 후, 디클로로메탄을 첨가하여 추출했다. 유기층은 50g의 물로 6회 세정한 후, 감압 농축하여 건조시켰다. 무색 액체의 목적물 3.28g을 얻었다.
- <312> $^1\text{H-NMR}(\text{CD}_3\text{OD})$ δ ppm:
- <313> 2.19(m 4H), 3.08(s 3H), 3.42(m 2H), 3.56(m 2H), 3.65(s 3H), 4.57(s 2H)
- <314> 실시예 23
- <315> N-메톡시메틸-N-메틸피롤리디늄비스트리플루오로메탄술폰닐이미드의 합성
- <316> 실시예 18에서 제조한 N-메톡시메틸-N-메틸피롤리디늄메틸카르보네이트 10.50g에 메탄올 100g을 가하고, 실온 하에서, 비스트리플루오로메탄술폰닐이미드(시약:엘드리치제) 14.70g을 첨가했다. 30분 교반한 후, 농축 건조(乾固)시켰다. 디클로로메탄, 물을 첨가하여 추출했다. 유기층은 100g의 물로 6회 세정한 후, 감압 농축하여 건조시켰다. 무색 액체의 목적물 14.71g을 얻었다.
- <317> $^1\text{H-NMR}(\text{CD}_3\text{OD})$ δ ppm:
- <318> 2.19(m 4H), 3.08(s 3H), 3.42(m 2H), 3.56(m 2H), 3.65(s 3H), 4.57(s 2H)
- <319> 실시예 24
- <320> N-메톡시메틸-N-메틸피롤리디늄트리플루오로메탄술폰레이트의 합성
- <321> 실시예 10에서 제조한 N-메톡시메틸-N-메틸피롤리디늄클로라이드 30.0g을 MeOH 30.0g에 용해시키고, 35중량% 트리플루오로메탄술폰산의 메탄올 용액 80.0g을 첨가했다. 130°C 의 가열 하에서, 질소 기류 중에서, 부생하는 염

화수소와 과잉의 트리플루오로메탄술폰산 및 메탄올을 제거하여 목적물 49.0g을 얻었다.

<322> 얻어진 화합물의 전기 전도도, 내전압의 측정을 실시예 4와 같이 했다.

<323> $^1\text{H-NMR}(\text{CD}_3\text{OD})$ δ ppm:

<324> 2.20(m 4H), 3.09(s 3H), 3.45(m 2H), 3.57(m 2H), 3.66(s 3H), 4.59(s 2H)

<325> 정상(25℃):액체

<326> 전도도(25℃): 4.9mScm^{-1}

<327> 내전압:5.7V

<328> 실시예 25

<329> N-메톡시메틸-N-메틸피롤리디늄트리플루오로아세테이트의 합성

<330> 트리플루오로아세트산나트륨 14.94g을 메탄올 100g에 용해시키고, 실온 하에서, N-메톡시메틸-N-메틸피롤리디늄 클로라이드 18.20g을 첨가했다. 1시간 교반한 후, 감압 농축, 진공 펌프로 감압 건조시켰다. 디클로로메탄 500ml에 용해시키고, 멤브란 필터에 의한 여과를 하고, 감압 농축, 건조시켜 목적물인 무색 액체 26.52g을 얻었다.

<331> $^1\text{H-NMR}(\text{CD}_3\text{OD})$ δ ppm:

<332> 2.20(m 4H), 3.09(s 3H), 3.43(m 2H), 3.57(m 2H), 3.65(s 3H), 4.59(s 2H)

<333> 실시예 26

<334> N-메톡시메틸-N-메틸피롤리디늄헥사플루오로포스페이트의 합성

<335> 실시예 10에서 제조한 N-메톡시메틸-N-메틸피롤리디늄클로라이드 20.0g을 물 120g에 용해시키고, 포타시움헥사플루오로포스페이트 22.2g을 첨가하면 백색 고체가 석출되었다. 30분 교반한 후, 디클로로메탄을 첨가하여 추출했다. 유기층은 120g의 물로 6회 세정한 후, 건조시켰다. 백색 고체의 목적물 25.1g을 얻었다.

<336> $^1\text{H-NMR}(\text{CD}_3\text{OD})$ δ ppm:

<337> 2.19(m 4H), 3.07(s 3H), 3.43(m 2H), 3.55(m 2H), 3.65(s 3H), 4.56(s 2H)

<338> 실시예 27

<339> N-메톡시메틸-N-메틸피롤리디늄헥사플루오로포스페이트의 합성

<340> 실시예 15에서 제조한 N-메톡시메틸-N-메틸피롤리디늄술포네이트 2.85g을 물 15g에 용해시키고, 실온 하에서, 헥사플루오로인산칼륨(스텔라케미파제) 2.65g을 첨가했다. 1시간 교반한 후, 디클로로메탄을 첨가하여 추출했다. 유기층은 30g의 물로 6회 세정한 후, 감압 농축, 감압 건조시켜 목적물 1.51g을 얻었다.

<341> $^1\text{H-NMR}(\text{CD}_3\text{OD})$ δ ppm:

<342> 2.19(m 4H), 3.07(s 3H), 3.43(m 2H), 3.55(m 2H), 3.65(s 3H), 4.56(s 2H)

<343> 실시예 28

<344> N-메톡시메틸-N-메틸피롤리디늄비스(펜타플루오로에탄술포닐)이미드의 합성

<345> 실시예 10에서 제조한 N-메톡시메틸-N-메틸피롤리디늄클로라이드 15.0g을 물 50g에 용해시키고, 리튬비스(펜타플루오로에탄술포닐)이미드 35.1g을 첨가했다. 30분 교반한 후, 디클로로메탄을 첨가하여 추출했다. 유기층은 50g의 물로 10회 세정한 후, 건조시켰다. 무색 액체의 목적물 31.4g을 얻었다.

<346> 실시예 29

<347> N-메톡시메틸-N-메틸피롤리디늄클로라이드의 합성

- <348> N-메틸피롤리딘(시약:토쿄 화성제를 정류에 의해 정제), 피롤리딘, 물 모두 0.1% 이하) 87.0g을 510g의 탈수 아세톤(물 0.1% 이하)에 용해시켜 질소 치환했다. 3℃에서 클로로메틸에틸에테르(시약:토쿄 화성제를 증류 정제) 96.6g을 1시간동안 적하했다. 5℃에서 1시간 교반하고, 5 내지 15℃이하에서 4시간 교반하고, 반응을 종료했다. 반응 종료 후 농축하여 진공 펌프에 의해 감압 건조시켰다. 2-부탄온/아세톤 혼합 용매(8/2=V/V) 700ml를 가하고, -30℃에서 재결정했다. 여과 후, 2-부탄온/아세톤 혼합 용매로 세정하고, 감압 건조시켜 목적물인 153.1g의 백색 결정을 얻었다.
- <349> $^1\text{H-NMR}(\text{CD}_3\text{OD}) \delta \text{ ppm}$:
- <350> 1.30(t 3H), 2.23(m 4H), 3.12(s 3H), 3.47(m 2H), 3.60(m 2H), 3.89(q 2H), 4.71(s 2H)
- <351> 실시예 30
- <352> N-에톡시메틸-N-메틸피롤리디늄테트라플루오로보레이트의 합성
- <353> 실시예 29에서 제조한 N-에톡시메틸-N-메틸피롤리디늄클로라이드 30.0g을 MeOH 30.0g에 용해시키고, 30중량% HBF_4 의 메탄올 용액 51.3g을 첨가했다. 130℃의 가열 하에서, 질소 기류 중에서, 부생하는 염화수소와 과잉의 HBF_4 및 메탄올을 제거하여 목적물 37.2g을 얻었다.
- <354> 얻어진 화합물의 전기 전도도, 내전압의 측정을 실시예 4와 같이 했다.
- <355> $^1\text{H-NMR}(\text{CD}_3\text{OD}) \delta \text{ ppm}$:
- <356> 1.29(t 3H), 2.20(m 4H), 3.08(s 3H), 3.44(m 2H), 3.56(m 2H), 3.86(q 2H), 4.63(s 2H)
- <357> 성상(25℃):액체
- <358> 전도도(25℃): 5.4mScm^{-1}
- <359> 내전압:6.0V
- <360> 실시예 31
- <361> N-에톡시메틸-N-메틸피롤리디늄비스트리플루오로메탄술폰닐이미드의 합성
- <362> 실시예 29에서 제조한 N-에톡시메틸-N-메틸피롤리디늄클로라이드 15.5g을 물 92g에 용해시키고, 실온 하에서, 리튬비스트리플루오로메탄술폰닐이미드(시약:엘드리치제)30.0g을 첨가했다. 30분 교반한 후, 디클로로메탄을 첨가하여 추출했다. 유기층은 200g의 물로 6회 세정한 후, 감압 농축하여 건조시켰다. 무색 액체의 목적물 31.8g을 얻었다.
- <363> 얻어진 화합물의 전기 전도도, 내전압의 측정을 실시예 4와 같이 했다.
- <364> $^1\text{H-NMR}(\text{CD}_3\text{OD}) \delta \text{ ppm}$:
- <365> 1.29(t 3H), 2.21(m 4H), 3.08(s 3H), 3.43(m 2H), 3.56(m 2H), 3.86(q 2H), 4.62(s 2H)
- <366> 성상(25℃):액체
- <367> 전도도(25℃): 5.0mScm^{-1}
- <368> 내전압:5.7V
- <369> 실시예 32
- <370> N-에틸-N-메톡시메틸피롤리디늄클로라이드의 합성
- <371> N-에틸피롤리딘(시약:토쿄 화성제를 정류에 의해 정제) 피롤리딘, 물 모두 0.1% 이하) 34.71g을 189g의 탈수 아세톤(물 0.1% 이하)에 용해시켜 질소 치환했다. 5℃에서 클로로메틸에틸에테르(시약:토쿄 화성제를 증류 정제) 28.18g을 1시간동안 적하했다. 5℃에서 5시간 교반하고 반응을 종료했다. 여과 후, 100g의 아세톤으로 세정, 감압 건조시켜 백색 고체 50.08g을 얻었다.

- <372> $^1\text{H-NMR}(\text{CD}_3\text{OD})$ δ ppm:
- <373> 1.36(m 3H), 2.17(m 4H), 3.41 내지 3.64(m 6H), 3.64(s 3H), 4.59(s 2H)
- <374> 실시예 33
- <375> N-에틸-N-메톡시메틸피롤리디늄테트라플루오로보레이트의 합성
- <376> 실시예 32에서 제조한 N-에틸-N-메톡시메틸피롤리디늄클로라이드 29.5g을 MeOH 30.0g에 용해시키고, 30중량% HBF_4 의 메탄올 용액 50.4g을 첨가했다. 130°C 의 가열 하에서, 질소 기류 중에서, 부생하는 염화수소와 과잉의 HBF_4 및 메탄올을 제거하여 목적물 36.5g을 얻었다.
- <377> $^1\text{H-NMR}(\text{CD}_3\text{OD})$ δ ppm:
- <378> 1.33(m 3H), 2.16(m 4H), 3.41 내지 3.62(m 6H), 3.62(s 3H), 4.54(s 2H)
- <379> 실시예 34
- <380> N-에틸-N-메톡시메틸피롤리디늄비스트리플루오로메탄술폰닐이미드의 합성
- <381> 실시예 32에서 제조한 N-에틸-N-메톡시메틸피롤리디늄클로라이드 15.38g을 물 88g에 용해시키고, 실온 하에서, 리튬비스트리플루오로메탄술폰닐이미드(시약:엘드리치제) 30.13g을 첨가했다. 30분 교반한 후, 디클로로메탄을 첨가하여 추출했다. 유기층은 200g의 물로 7회 세정한 후, 감압 농축하여 건조시켰다. 무색 액체의 목적물 30.5g을 얻었다.
- <382> $^1\text{H-NMR}(\text{CD}_3\text{OD})$ δ ppm:
- <383> 1.33(m 3H), 2.16(m 4H), 3.39 내지 3.62(m 6H), 3.62(s 3H), 4.54(s 2H)
- <384> 실시예 35
- <385> N-메톡시메틸-N-에틸피롤리디늄클로라이드의 합성
- <386> N-에틸피롤리딘(시약:토요 화성제를 정류에 의해 정제) 피롤리딘, 물 모두 0.1% 이하) 34.90g을 203g의 탈수 아세톤(물 0.1% 이하)에 용해시켜 질소 치환했다. 5°C 에서 클로로메틸에틸에테르(시약:토요 화성제를 증류 정제) 33.27g을 1시간동안 적하했다. 5°C 에서 5시간 교반하고 반응을 종료했다. -30°C 까지 냉각시켜 여과, 100g의 냉 아세톤으로 세정, 감압 건조시켜 52.10g의 목적물을 얻었다.
- <387> $^1\text{H-NMR}(\text{CD}_3\text{OD})$ δ ppm:
- <388> 1.27 내지 1.37(m 6H), 2.18(m 4H), 3.41 내지 3.68(m 6H), 3.84(q 2H), 4.64(s 2H)
- <389> 실시예 36
- <390> N-메톡시메틸-N-에틸피롤리디늄테트라플루오로보레이트의 합성
- <391> 실시예 35에서 제조한 N-메톡시메틸-N-에틸피롤리디늄클로라이드 25.0g을 MeOH 25.0g에 용해시키고, 30중량% HBF_4 의 메탄올 용액 36.7g을 첨가했다. 130°C 의 가열 하에서, 질소 기류 중에서, 부생하는 염화수소와 과잉의 HBF_4 및 메탄올을 제거하여 목적물 30.4g을 얻었다.
- <392> $^1\text{H-NMR}(\text{CD}_3\text{OD})$ δ ppm:
- <393> 1.26 내지 1.36(m 6H), 2.16(m 4H), 3.39 내지 3.61(m 6H), 3.83(q 2H), 4.59(s 2H)
- <394> 실시예 37
- <395> N-메톡시메틸-N-프로필피롤리디늄클로라이드의 합성
- <396> N-프로필피롤리딘 36.33g을 186g의 탈수 아세톤(물 0.1% 이하)에 용해시켜 질소 치환했다. 5°C 에서 클로로메틸에틸에테르(시약:토요 화성제를 증류 정제) 25.76g을 1시간동안 적하했다. 5°C 에서 5시간 교반하고 반응을 종

료했다. 여과, 100g의 아세톤으로 세정, 감압 건조시켜 백색 고체 58.10g을 얻었다.

<397> $^1\text{H-NMR}(\text{CD}_3\text{OD}) \delta \text{ ppm}:$

<398> 0.99(t 3H), 1.76(m 2H), 2.18(m 4H), 3.28 내지 3.64(m 6H), 3.63(s 3H), 4.58(s 2H)

<399> 실시예 38

<400> N-메톡시메틸-N-프로필피롤리딘늄테트라플루오로보레이트의 합성

<401> 실시예 37에서 제조한 N-메톡시메틸-N-프로필피롤리딘늄클로라이드 28.0g을 MeOH 28.0g에 용해시키고, 30중량% HBF_4 의 메탄올 용액 44.4g을 첨가했다. 130°C 의 가열 하에서, 질소 기류 중에서, 부생하는 염화수소와 과잉의 HBF_4 및 메탄올을 제거하여 목적물 34.0g을 얻었다.

<402> $^1\text{H-NMR}(\text{CD}_3\text{OD}) \delta \text{ ppm}:$

<403> 1.00(t 3H), 1.75(m 2H), 2.16(m 4H), 3.26 내지 3.62(m 6H), 3.61(s 3H), 4.54(s 2H)

<404> 실시예 39

<405> N-메톡시메틸-N-프로필피롤리딘늄비스트리플루오로메탄술폰닐이미드의 합성

<406> 실시예 37에서 제조한 N-메톡시메틸-N-프로필피롤리딘늄클로라이드 15.31g을 물 71g에 용해시키고, 실온 하에서, 리튬비스트리플루오로메탄술폰닐이미드(시약:엘드리치제) 28.01g을 첨가했다. 30분 교반한 후, 디클로로메탄을 첨가하여 추출했다. 유기층은 200g의 물로 7회 세정한 후, 감압 농축하여 건조시켰다. 무색 액체의 목적물 32.10g을 얻었다.

<407> $^1\text{H-NMR}(\text{CD}_3\text{OD}) \delta \text{ ppm}:$

<408> 1.00(t 3H), 1.74(m 2H), 2.16(m 4H), 3.26 내지 3.61(m 6H), 3.61(s 3H), 4.54(s 2H)

<409> 실시예 40

<410> N-에톡시메틸-N-프로필피롤리딘늄클로라이드의 합성

<411> N-프로필피롤리딘 36.22g을 200g의 탈수 아세톤(물 0.1% 이하)에 용해시켜 질소 치환했다. 5°C 에서 클로로메틸 에틸에테르(시약:토요 화성제를 증류 정제) 30.25g을 1시간동안 적하했다. 5°C 에서 5시간 교반하고 반응을 종료했다. 여과 후, 100g의 아세톤으로 세정, 감압 건조시켜 백색 고체 53.30g을 얻었다.

<412> $^1\text{H-NMR}(\text{CD}_3\text{OD}) \delta \text{ ppm}:$

<413> 1.01(t 3H), 1.31(t 3H), 1.76(m 2H), 2.18(br 4H), 3.31(m 2H) 3.50(m 2H), 3.61(m 2H), 3.84(q 2H) 4.63(s 2H)

<414> 실시예 41

<415> N-에톡시메틸-N-프로필피롤리딘늄테트라플루오로보레이트의 합성

<416> 실시예 40에서 제조한 N-에톡시메틸-N-프로필피롤리딘늄클로라이드 30.0g을 MeOH 30.0g에 용해시키고, 30중량% HBF_4 의 메탄올 용액 44.4g을 첨가했다. 130°C 의 가열 하에서, 질소 기류 중에서, 부생하는 염화수소와 과잉의 HBF_4 및 메탄올을 제거하여 목적물 35.9g을 얻었다.

<417> $^1\text{H-NMR}(\text{CD}_3\text{OD}) \delta \text{ ppm}:$

<418> 1.00(t 3H), 1.28(t 3H), 1.75(m 2H), 2.16(br 4H), 3.29(m 2H) 3.47(m 2H), 3.56(m 2H), 3.82(q 2H) 4.59(s 2H)

<419> 실시예 42

<420> N-메톡시메틸-N-이소프로필피롤리딘늄클로라이드의 합성

- <421> N-이소프로필피롤리딘 40.00g을 탈수 2-부탄온(시약:와코순약제) 361g에 용해시켜 질소 치환했다. 5℃에서 클로로메틸메틸에테르(시약:토요 화성제를 증류 정제) 28.76g을 0.5시간동안 적하했다. 적하 종료 후에는 서서히 승온시켜 실온에서 10시간 교반하고, 반응을 종료했다. 5℃까지 냉각시켜 생성한 고체를 질소 하에서 여과 분리했다. 200ml의 2-부탄온으로 세정한 후, 감압 건조시켜 목적물 66.40g을 얻었다.
- <422> $^1\text{H-NMR}(\text{CD}_3\text{OD}) \delta \text{ ppm}:$
- <423> 1.41(m 6H), 2.15(m 4H), 3.58(m 4H), 3.60(s 3H), 3.84(m 1H), 4.60(s 2H)
- <424> 실시예 43
- <425> N-메톡시메틸-N-이소프로필피롤리디늄테트라플루오로보레이트의 합성
- <426> 실시예 42에서 제조한 N-메톡시메틸-N-이소프로필피롤리디늄클로라이드 30.0g을 MeOH 30.0g에 용해시키고, 30중량% HBF_4 의 메탄올 용액 47.6g을 첨가했다. 130℃의 가열 하에서, 질소 기류 중에서, 부생하는 염화수소와 과잉의 HBF_4 및 메탄올을 제거하여 목적물 36.7g을 얻었다.
- <427> $^1\text{H-NMR}(\text{CD}_3\text{OD}) \delta \text{ ppm}:$
- <428> 1.40(m 6H), 2.14(m 4H), 3.54(m 4H), 3.59(s 3H), 3.82(m 1H), 4.57(s 2H)
- <429> 실시예 44
- <430> N-메톡시메틸-N-이소프로필피롤리디늄비스트리플루오로메탄술폰닐이미드의 합성
- <431> 실시예 42에서 제조한 N-메톡시메틸-N-이소프로필피롤리디늄클로라이드 15.48g을 물 90g에 용해시키고, 실온 하에서, 리튬비스트리플루오로메탄술폰닐이미드(시약:엘드리치제) 27.98g을 첨가했다. 30분 교반한 후, 디클로로메탄을 첨가하여 추출했다. 유기층은 200g의 물로 10회 세정한 후, 감압 농축하여 건조시켰다. 무색 액체의 목적물 26.84g을 얻었다.
- <432> $^1\text{H-NMR}(\text{CD}_3\text{OD}) \delta \text{ ppm}:$
- <433> 1.42(m 6H), 2.13(m 4H), 3.55(m 4H), 3.59(s 3H), 3.82(m 1H), 4.56(s 2H)
- <434> 실시예 45
- <435> N-메톡시메틸-N-이소프로필피롤리디늄클로라이드의 합성
- <436> N-이소프로필피롤리딘 40.09g을 탈수 2-부탄온(시약:와코순약제) 361g에 용해시켜 질소 치환했다. 5℃에서 클로로메틸메틸에테르(시약:토요 화성제를 증류 정제) 33.54g을 0.5시간동안 적하했다. 적하 종료 후에는 서서히 승온시켜 실온에서 10시간 교반하고, 반응을 종료했다. 5℃까지 냉각시켜 생성한 고체를 질소 하에서 여과 분리했다. 200ml의 2-부탄온으로 세정한 후, 다시 200ml의 아세톤으로 세정했다. 감압 건조시켜 목적물 55.72g을 얻었다.
- <437> $^1\text{H-NMR}(\text{CD}_3\text{OD}) \delta \text{ ppm}:$
- <438> 1.29(t 3H), 1.43(m 6H), 2.15(m 4H), 3.57(m 4H), 3.83(q 2H), 3.85(m 1H), 4.66(s 2H)
- <439> 실시예 46
- <440> N-메톡시메틸-N-이소프로필피롤리디늄테트라플루오로보레이트의 합성
- <441> 실시예 45에서 제조한 N-메톡시메틸-N-이소프로필피롤리디늄클로라이드 30.0g을 MeOH 30.0g에 용해시키고, 30중량% HBF_4 의 메탄올 용액 47.6g을 첨가했다. 130℃의 가열 하에서, 질소 기류 중에서, 부생하는 염화수소와 과잉의 HBF_4 및 메탄올을 제거하여 목적물 36.7g을 얻었다.
- <442> $^1\text{H-NMR}(\text{CD}_3\text{OD}) \delta \text{ ppm}:$
- <443> 1.28(t 3H), 1.41(m 6H), 2.14(m 4H), 3.55(m 4H), 3.81(m 3H), 4.62(s 2H)

- <444> 비교예 17
- <445> 테트라에틸암모늄테트라플루오로보레이트(TEA)
- <446> 테트라에틸암모늄브로마이드(시약:토요화성제) 120g을 메탄올 120g에 용해시키고, 30중량% HBF_4 의 메탄올 용액 172g을 첨가했다. 30분 교반하면 테트라에틸암모늄테트라플루오로보레이트의 결정이 석출되었다. 용액을 여과 후, 결정을 이소프로필알코올로 세정하고 나서, 130℃의 가열 하에서, 질소 기류 중에서 건조시켜 부생한 브롬화수소와 과잉의 HBF_4 및 메탄올, 이소프로필알코올을 제거하여 목적물(백색 고체) 118g을 얻었다.
- <447> $^1\text{H-NMR}(\text{CD}_3\text{OD}) \delta \text{ ppm}$:
- <448> 1.28(m 12H), 3.29(q 8H)
- <449> 실시예 47
- <450> 실시예 30에서 제조한 N-에톡시메틸-N-메틸피롤리디늄테트라플루오로보레이트와 프로필렌카르보네이트(키시다 화학 주식회사제, 리튬 배터리 그레이드)를 여러 가지 농도로 혼합하여 혼합 용액의 전기 전도도를 측정했다. 전기 전도도의 측정은 실시예 4와 같이 했다. 측정 결과를 표 10에 나타냈다.
- <451> 실시예 48
- <452> 실시예 33에서 제조한 N-에틸-N-메톡시메틸피롤리디늄테트라플루오로보레이트와 프로필렌카르보네이트(키시다 화학 주식회사제, 리튬 배터리 그레이드)를 여러 가지 농도로 혼합하여 혼합 용액의 전기 전도도를 측정했다. 전기 전도도의 측정은 실시예 4와 같이 했다. 측정 결과를 표 11에 나타냈다.
- <453> 실시예 49
- <454> 실시예 36에서 제조한 N-에톡시메틸-N-에틸피롤리디늄테트라플루오로보레이트와 프로필렌카르보네이트(키시다 화학 주식회사제, 리튬 배터리 그레이드)를 여러 가지 농도로 혼합하여 혼합 용액의 전기 전도도를 측정했다. 전기 전도도의 측정은 실시예 4와 같이 했다. 측정 결과를 표 12에 나타냈다.
- <455> 실시예 50
- <456> 실시예 38에서 제조한 N-메톡시메틸-N-프로필피롤리디늄테트라플루오로보레이트와프로필렌카르보네이트(키시다 화학 주식회사제, 리튬 배터리 그레이드)를 여러 가지 농도로 혼합하여 혼합 용액의 전기 전도도를 측정했다. 전기 전도도의 측정은 실시예 4와 같이 했다. 측정 결과를 표 13에 나타냈다.
- <457> 실시예 51
- <458> 실시예 41에서 제조한 N-에톡시메틸-N-프로필피롤리디늄테트라플루오로보레이트와프로필렌카르보네이트(키시다 화학 주식회사제, 리튬 배터리 그레이드)를 여러 가지 농도로 혼합하여 혼합 용액의 전기 전도도를 측정했다. 전기 전도도의 측정은 실시예 4와 같이 했다. 측정 결과를 표 14에 나타냈다.
- <459> 실시예 52
- <460> 실시예 43에서 제조한 N-메톡시메틸-N-이소프로필피롤리디늄테트라플루오로보레이트와프로필렌카르보네이트(키시다 화학 주식회사제, 리튬 배터리 그레이드)를 여러 가지 농도로 혼합하여 혼합 용액의 전기 전도도를 측정했다. 전기 전도도의 측정은 실시예 4와 같이 했다. 측정 결과를 표 15에 나타냈다.
- <461> 실시예 53
- <462> 실시예 46에서 제조한 N-에톡시메틸-N-이소프로필피롤리디늄테트라플루오로보레이트와프로필렌카르보네이트(키시다 화학 주식회사제, 리튬 배터리 그레이드)를 여러 가지 농도로 혼합하여 혼합 용액의 전기 전도도를 측정했다. 전기 전도도의 측정은 실시예 4와 같이 했다. 측정 결과를 표 16에 나타냈다.
- <463> 실시예 54
- <464> 실시예 31에서 제조한 N-에톡시메틸-N-메틸피롤리디늄비스트리플루오로메탄술폰닐이미드와프로필렌카르보네이트(키시다 화학 주식회사제, 리튬 배터리 그레이드)를 여러 가지 농도로 혼합하여 혼합 용액의 전기 전도도를 측정했다. 전기 전도도의 측정은 실시예 4와 같이 했다. 측정 결과를 표 17에 나타냈다.

- <465> 실시예 55
- <466> 실시예 39에서 제조한 N-메톡시메틸-N-프로필피롤리디늄비스트리플루오로메탄술폰닐이미드와프로필렌카르보네이트(키시다 화학 주식회사제, 리튬 배터리 그레이드)를 여러 가지 농도로 혼합하여 혼합 용액의 전기 전도도를 측정했다. 전기 전도도의 측정은 실시예 4와 같이 했다. 측정 결과를 표 18에 나타냈다.
- <467> 실시예 56
- <468> 실시예 31에서 제조한 N-에톡시메틸-N-메틸피롤리디늄비스트리플루오로메탄술폰닐이미드와에틸렌카르보네이트/디메틸카르보네이트=1/1(V/V)(키시다 화학 주식회사제, 리튬 배터리 그레이드)를 여러 가지 농도로 혼합하여 혼합 용액의 전기 전도도를 측정했다. 전기 전도도의 측정은 실시예 4와 같이 했다. 측정 결과를 표 19에 나타냈다.
- <469> 실시예 57
- <470> 실시예 39에서 제조한 N-메톡시메틸-N-프로필피롤리디늄비스트리플루오로메탄술폰닐이미드와에틸렌카르보네이트/디메틸카르보네이트=1/1(V/V)(키시다 화학 주식회사제, 리튬 배터리 그레이드)를 여러 가지 농도로 혼합하여 혼합 용액의 전기 전도도를 측정했다. 전기 전도도의 측정은 실시예 4와 같이 했다. 측정 결과를 표 20에 나타냈다.

【표 10】

<471>

제4급 암모늄염:N-에톡시메틸-N-메틸피롤리디늄테트라플루오로보레이트(EOMMP-BF ₄)	
용매:프로필렌카르보네이트(PC)	
농도(%)	전기 전도도/mS cm^{-1} (25℃)
0	0
20	12.6
29	15.0
40	14.6
60	12.7
80	9.2
100	5.4

【표 11】

<472>

제4급 암모늄염:N-에틸-N-메톡시메틸피롤리디늄테트라플루오로보레이트(EMMP-BF ₄)	
용매:프로필렌카르보네이트(PC)	
농도(%)	전기 전도도/mS cm^{-1} (25℃)
0	0
20	12.7
29	15.5
35	15.7
40	15.6
50	15.1
60	13.5
80	9.2

【표 12】

<473>

제4급 암모늄염:N-에톡시메틸-N-에틸피롤리디늄테트라플루오로보레이트(EEMP-BF ₄)	
용매:프로필렌카르보네이트(PC)	
농도(%)	전기 전도도/mS cm^{-1} (25℃)
0	0
20	12.3
31	14.9
40	14.7
60	12.7
80	8.8

【표 13】

<474>

제4급 암모늄염:N-메톡시메틸-N-프로필피롤리디늄테트라플루오로보레이트(MMPP-BF ₄)	
용매:프로필렌카르보네이트(PC)	
농도(%)	전기 전도도/mS cm^{-1} (25℃)
0	0
20	11.8
40	13.6
60	11.3
80	포화

【표 14】

<475>

제4급 암모늄염:N-에톡시메틸-N-프로필피롤리디늄테트라플루오로보레이트(EMPP-BF ₄)	
용매:프로필렌카르보네이트(PC)	
농도(%)	전기 전도도/mS cm^{-1} (25℃)
0	0
20	11.5
40	12.9
60	10.4
80	6.5

【표 15】

<476>

제4급 암모늄염:N-메톡시메틸-N-이소프로필피롤리디늄테트라플루오로보레이트(MMIP-BF ₄)	
용매:프로필렌카르보네이트(PC)	
농도(%)	전기 전도도/mS cm^{-1} (25℃)
0	0
20	8.3
40	13.5
60	10.7
80	포화

【표 16】

<477>

제4급 암모늄염:N-에톡시메틸-N-이소프로필피롤리디늄테트라플루오로보레이트(EMIP-BF ₄)	
용매:프로필렌카르보네이트(PC)	
농도(%)	전기 전도도/mScm ⁻¹ (25℃)
0	0
20	11.4
40	12.9
60	9.9
80	포화

【표 17】

<478>

제4급 암모늄염:N-에톡시메틸-N-메틸피롤리디늄비스트리플루오로메탄술포닐이미드(EOMMP-TFSI)	
용매:프로필렌카르보네이트(PC)	
농도(%)	전기 전도도/mScm ⁻¹ (25℃)
0	0
20	8.2
40	11.4
60	11.2
80	8.7
100	5.0

【표 18】

<479>

제4급 암모늄염:N-메톡시메틸-N-프로필피롤리디늄비스트리플루오로메탄술포닐이미드(MMPP-TFSI)	
용매:프로필렌카르보네이트(PC)	
농도(%)	전기 전도도/mScm ⁻¹ (25℃)
0	0
20	8.0
40	11.4
60	11.1
80	8.4
100	4.6

【표 19】

<480>

제4급 암모늄염:N-에톡시메틸-N-메틸피롤리디늄비스트리플루오로메탄술포닐이미드(EOMMP-TFSI)	
용매:에틸렌카르보네이트/디메틸카르보네이트 [EC/DMC=1/1(V/V)]	
농도(%)	전기 전도도/mScm ⁻¹ (25℃)
0	0
20	12.3
30	15.1

40	16.8
50	16.9
60	16.1
80	11.2
100	5.0

【표 20】

<481>

제4급 암모늄염:N-메톡시메틸-N-프로필피롤리디늄비스트리플루오로메탄술폰닐이미드(MMPP-TFSI)	
용매:에틸렌카르보네이트/디메틸카르보네이트 [EC/DMC=1/1(V/V)]	
농도(%)	전기 전도도/mScm ⁻¹ (25℃)
0	0
20	12.2
30	14.9
40	16.5
50	16.6
60	15.3
80	10.5
100	4.6

<482>

<전기 이중층 캐패시터용 전해액의 조성

<483>

실시예 58(MMPP-BF₄/PC)

<484>

실시예 20에서 제조한 N-메톡시메틸-N-메틸피롤리디늄테트라플루오로보레이트와프로필렌카르보네이트(PC)(키시다 화학 주식회사제, 리튬 배터리 그레이드)를, 여러 가지 농도로, 노점(露點)이 -60℃이하인 질소 분위기 드라이박스 안에서 혼합했다. 혼합 후의 용액의 수분을 켄 피셔 수분계(히라누마 산업 주식회사제, 히라누마 미량수분 측정 장치 AQ-7)로 측정하여 30ppm 이하인 것을 확인했다. 혼합 농도는 표 21에 기재한 대로 했다.

<485>

실시예 59(MMPP-BF₄/DMC)

<486>

실시예 20에서 제조한 N-메톡시메틸-N-메틸피롤리디늄테트라플루오로보레이트와디메틸카르보네이트(DMC)(키시다 화학 주식회사제, 리튬 배터리 그레이드)를, 여러 가지 농도로, 노점이 -60℃이하인 질소 분위기 드라이박스 안에서 혼합했다. 혼합 후의 용액의 수분을 켄 피셔 수분계(히라누마 산업 주식회사제, 히라누마 미량수분 측정 장치 AQ-7)로 측정하여 30ppm 이하인 것을 확인했다. 혼합 농도는 표 22에 기재한 대로 했다.

<487>

실시예 60(MMPP-BF₄/EMC)

<488>

실시예 20에서 제조한 N-메톡시메틸-N-메틸피롤리디늄테트라플루오로보레이트와에틸메틸카르보네이트(EMC)(키시다 화학 주식회사제, 리튬 배터리 그레이드)를, 여러 가지 농도로, 노점이 -60℃이하인 질소 분위기 드라이박스 안에서 혼합했다. 혼합 후의 용액의 수분을 켄 피셔 수분계(히라누마 산업 주식회사제, 히라누마 미량수분 측정 장치 AQ-7)로 측정하여 30ppm 이하인 것을 확인했다. 혼합 농도는 표 23에 기재한 대로 했다.

<489>

실시예 61(MMPP-BF₄/DMC+EMC)

<490>

실시예 20에서 제조한 N-메톡시메틸-N-메틸피롤리디늄테트라플루오로보레이트와디메틸카르보네이트(키시다 화학 주식회사제, 리튬 배터리 그레이드) 및 에틸메틸카르보네이트(키시다 화학 주식회사제, 리튬 배터리 그레이드)를, 여러 가지 농도로, 노점이 -60℃이하인 질소 분위기 드라이박스 안에서 혼합했다. 혼합 후의 용액의 수분을 켄 피셔 수분계(히라누마 산업 주식회사제, 히라누마 미량수분 측정 장치 AQ-7)로 측정하여 30ppm 이하인 것을 확인했다. 혼합 농도는 표 24에 기재한 대로 했다.

<491>

실시예 62(EOMMP-BF₄/EMC)

<492>

실시예 30에서 제조한 N-메톡시메틸-N-메틸피롤리디늄테트라플루오로보레이트와에틸메틸카르보네이트(EMC)(키

시다 화학 주식회사제, 리튬 배터리 그레이드)를, 여러 가지 농도로, 노점이 -60℃이하인 질소 분위기 드라이 박스 안에서 혼합했다. 혼합 후의 용액의 수분을 켄 피서 수분계(히라누마 산업 주식회사제, 히라누마 미량 수분 측정 장치 AQ-7)로 측정하여 30ppm 이하인 것을 확인했다. 혼합 농도는 표 25에 기재한 대로 했다.

<493> 실시예 63(EMMP-BF₄/EMC)

<494> 실시예 33에서 제조한 N-에틸-N-메톡시메틸피롤리딘늄테트라플루오로보레이트와에틸메틸카르보네이트(EMC)(키시다 화학 주식회사제, 리튬 배터리 그레이드)를, 여러 가지 농도로, 노점이 -60℃이하인 질소 분위기 드라이 박스 안에서 혼합했다. 혼합 후의 용액의 수분을 켄 피서 수분계(히라누마 산업 주식회사제, 히라누마 미량 수분 측정 장치 AQ-7)로 측정하여 30ppm 이하인 것을 확인했다. 혼합 농도는 표 26에 기재한 대로 했다.

<495> 실시예 64(EEMP-BF₄/EMC)

<496> 실시예 36에서 제조한 N-에톡시메틸-N-에틸피롤리딘늄테트라플루오로보레이트와에틸메틸카르보네이트(EMC)(키시다 화학 주식회사제, 리튬 배터리 그레이드)를, 여러 가지 농도로, 노점이 -60℃이하인 질소 분위기 드라이 박스 안에서 혼합했다. 혼합 후의 용액의 수분을 켄 피서 수분계(히라누마 산업 주식회사제, 히라누마 미량 수분 측정 장치 AQ-7)로 측정하여 30ppm 이하인 것을 확인했다. 혼합 농도는 표 27에 기재한 대로 했다.

<497> 실시예 65(EMPP-BF₄/EMC)

<498> 실시예 41에서 제조한 N-에톡시메틸-N-프로필피롤리딘늄테트라플루오로보레이트와 에틸메틸카르보네이트(EMC)(키시다 화학 주식회사제, 리튬 배터리 그레이드)를, 여러 가지 농도로, 노점이 -60℃이하인 질소 분위기 드라이 박스 안에서 혼합했다. 혼합 후의 용액의 수분을 켄 피서 수분계(히라누마 산업 주식회사제, 히라누마 미량 수분 측정 장치 AQ-7)로 측정하여 30ppm 이하인 것을 확인했다. 혼합 농도는 표 28에 기재한 대로 했다.

<499> 비교예 18(TEMA-BF₄/PC)

<500> 비교예 11에서 제조한 N,N,N-트리에틸-N-메틸암모늄테트라플루오로보레이트와프로필렌카르보네이트(키시다 화학 주식회사제, 리튬 배터리 그레이드)를, 여러 가지 농도로, 노점이 -60℃이하인 질소 분위기 드라이 박스 안에서 혼합했다. 혼합 후의 용액의 수분을 켄 피서 수분계(히라누마 산업 주식회사제, 히라누마 미량 수분 측정 장치 AQ-7)로 측정하여 30ppm 이하인 것을 확인했다. 혼합 농도는 표 29에 기재한 대로 했다.

<501> 비교예 19(TEA-BF₄/PC)

<502> 비교예 17에서 제조한 테트라에틸암모늄테트라플루오로보레이트와프로필렌카르보네이트(키시다 화학 주식회사제, 리튬 배터리 그레이드)를, 테트라에틸암모늄테트라플루오로보레이트의농도가 0.8M이 되도록, 노점이 -60℃이하인 질소 분위기 드라이 박스 안에서 혼합했다. 혼합 후의 용액의 수분을 켄 피서 수분계(히라누마 산업 주식회사제, 히라누마 미량 수분 측정 장치 AQ-7)로 측정하여 30ppm 이하인 것을 확인했다. 혼합 농도는 표 30에 기재한 대로 했다. 또한 테트라에틸암모늄테트라플루오로보레이트와디메틸카르보네이트 및 에틸메틸카르보네이트(키시다 화학 주식회사제, 리튬 배터리 그레이드)를, 여러 가지 농도로 혼합했지만 불용이었다.

<503> 비교예 20(EMI-BF₄/PC)

<504> 1-에틸-3-메틸이미다졸륨테트라플루오로보레이트(EMI-BF)와 프로필렌카르보네이트(키시다 화학 주식회사제, 리튬 배터리 그레이드)를, 여러 가지 농도로, 노점이 -60℃이하인 질소 분위기 드라이 박스 안에서 혼합했다. 혼합 후의 용액의 수분을 켄 피서 수분계(히라누마 산업 주식회사제, 히라누마 미량 수분 측정 장치 AQ-7)로 측정하여 30ppm 이하인 것을 확인했다. 혼합 농도는 표 31에 기재한 대로 했다.

<505> 비교예 21(TEMA-BF₄/EMC)

<506> 비교예 11에서 제조한 N,N,N-트리에틸-N-메틸암모늄테트라플루오로보레이트와에틸메틸카르보네이트(키시다 화학 주식회사제, 리튬 배터리 그레이드)를, 여러 가지 농도로, 노점이 -60℃이하인 질소 분위기 드라이 박스 안에서 혼합했다. 혼합 후의 용액의 수분을 켄 피서 수분계(히라누마 산업 주식회사제, 히라누마 미량 수분 측정 장치 AQ-7)로 측정하여 30ppm 이하인 것을 확인했다. 혼합 농도는 표 32에 기재한 대로 했다.

<507> 비교예 22(TEMA-BF₄/DMC)

<508> 비교예 11에서 제조한 N,N,N-트리에틸-N-메틸암모늄테트라플루오로보레이트와디메틸카르보네이트(키시다 화학

주식회사제, 리튬 배터리 그레이드)를, 여러 가지 농도로, 노점이 -60°C 이하인 질소 분위기 드라이 박스 안에서 혼합했다. 혼합 후의 용액의 수분을 켄 피서 수분계(히라누마 산업 주식회사제, 히라누마 미량 수분 측정 장치 AQ-7)로 측정하여 30ppm 이하인 것을 확인했다. 혼합 농도는 표 33에 기재한 대로 했다.

<509> 비교예 23(EMI-BF₄/EMC)

<510> 1-에틸-3-메틸이미다졸륨테트라플루오로보레이트와에틸메틸카르보네이트(키시다 화학 주식회사제, 리튬 배터리 그레이드)를, 여러 가지 농도로, 노점이 -60°C 이하인 질소 분위기 드라이 박스 안에서 혼합했다. 혼합 후의 용액의 수분을 켄 피서 수분계(히라누마 산업 주식회사제, 히라누마 미량 수분 측정 장치 AQ-7)로 측정하여 30ppm 이하인 것을 확인했다. 혼합 농도는 표 34에 기재한 대로 했다.

<511> 비교예 24(EMI-BF₄/DMC)

<512> 1-에틸-3-메틸이미다졸륨테트라플루오로보레이트와 디메틸카르보네이트(키시다 화학 주식회사제, 리튬 배터리 그레이드)를, 여러 가지 농도로, 노점이 -60°C 이하인 질소 분위기 드라이 박스 안에서 혼합했다. 혼합 후의 용액의 수분을 켄 피서 수분계(히라누마 산업 주식회사제, 히라누마 미량 수분 측정 장치 AQ-7)로 측정하여 30ppm 이하인 것을 확인했다. 혼합 농도는 표 35에 기재한 대로 했다.

<513> 비교예 25

<514> 비교예 7에서 제조한 N-에틸-N-메톡시메틸-N,N-디메틸암모늄테트라플루오로보레이트와에틸메틸카르보네이트(키시다 화학 주식회사제, 리튬 배터리 그레이드)를, 여러 가지 농도로, 노점이 -60°C 이하인 질소 분위기 드라이 박스 안에서 혼합했다. 혼합 후의 용액의 수분을 켄 피서 수분계(히라누마 산업 주식회사제, 히라누마 미량 수분 측정 장치 AQ-7)로 측정하여 30ppm 이하인 것을 확인했다. 혼합 농도는 표 36에 기재한 대로 했다.

<515> 비교예 26

<516> 비교예 9에서 제조한 N,N-디에틸-N-메톡시에틸-N-메틸암모늄테트라플루오로보레이트와에틸메틸카르보네이트(키시다 화학 주식회사제, 리튬 배터리 그레이드)를, 여러 가지 농도로, 노점이 -60°C 이하인 질소 분위기 드라이 박스 안에서 혼합했다. 혼합 후의 용액의 수분을 켄 피서 수분계(히라누마 산업 주식회사제, 히라누마 미량 수분 측정 장치 AQ-7)로 측정하여 30ppm 이하인 것을 확인했다. 혼합 농도는 표 37에 기재한 대로 했다.

<517> 비교예 27(MMEP-BF₄/EMC)

<518> 비교예 1에서 제조한 N-메톡시에틸-N-메틸피롤리디늄테트라플루오로보레이트와에틸메틸카르보네이트(키시다 화학 주식회사제, 리튬 배터리 그레이드)를, 여러 가지 농도로, 노점이 -60°C 이하인 질소 분위기 드라이 박스 안에서 혼합했다. 혼합 후의 용액의 수분을 켄 피서 수분계(히라누마 산업 주식회사제, 히라누마 미량 수분 측정 장치 AQ-7)로 측정하여 30ppm 이하인 것을 확인했다. 혼합 농도는 표 38에 기재한 대로 했다.

<519> 비교예 28(MMMPi-BF₄/EMC)

<520> 비교예 3에서 제조한 N-메톡시메틸-N-메틸피페리디늄테트라플루오로보레이트(MMMPi-BF₄)와에틸메틸카르보네이트(키시다 화학 주식회사제, 리튬 배터리 그레이드)를, 여러 가지 농도로, 노점이 -60°C 이하인 질소 분위기 드라이 박스 안에서 혼합했다. 혼합 후의 용액의 수분을 켄 피서 수분계(히라누마 산업 주식회사제, 히라누마 미량 수분 측정 장치 AQ-7)로 측정하여 30ppm 이하인 것을 확인했다. 혼합 농도는 표 39에 기재한 대로 했다.

<521> 비교예 29(MMMM-BF₄/EMC)

<522> 비교예 5에서 제조한 N-메톡시메틸-N-메틸모르폴리늄테트라플루오로보레이트(MMMM-BF₄)와 에틸메틸카르보네이트(키시다 화학 주식회사제, 리튬 배터리 그레이드)를, 여러 가지 농도로, 노점이 -60°C 이하인 질소 분위기 드라이 박스 안에서 혼합했다. 혼합 후의 용액의 수분을 켄 피서 수분계(히라누마 산업 주식회사제, 히라누마 미량 수분 측정 장치 AQ-7)로 측정하여 30ppm 이하인 것을 확인했다. 혼합 농도는 표 40에 기재한 대로 했다.

<523> <혼합 상태의 관찰>

<524> 실시예 58 내지 실시예 65 및 비교예 18 내지 비교예 29에서 얻어진 각종 조성물을, 드라이 박스 안에서 4cc씩, 스크루 마개가 붙은 유리 용기로 옮겨 드라이 박스의 밖으로 꺼냈다. 각종 용액이 들어간 유리 용기를 항온조에 침지하고, 25°C , 0°C , -30°C 로 각각 5시간 유지하여 눈으로 상태를 확인했다. 결과를 표 21 내지 표 40에

나타냈다. 표에 있어서, 「-」은 2층 분리를, 「고」는 고체상태를 나타낸다.

<525>

<전기 전도도의 측정>

<526>

혼합 상태의 관찰 후, 분리되어 있지 않은, 또는 고체화되어 있지 않은 액체 상태의 조성 용액에 대해서 재차 드라이 박스 안에서 용액을 꺼내 전기 전도도를 측정했다. 전기 전도도의 측정에는 도전율계(CDM210 라디오미터사제)를 사용했다. 측정 셀에는 XE-100(라디오미터사제)을 사용했다. 결과를 표 21 내지 표 40에 나타냈다.

【표 21】

<527>

N-메톡시메틸-N-메틸피롤리 디늄테트라플루오로보레이 트(중량%)	프로필렌카르보네이트(중량%)	전도도 (25℃)mScm ⁻¹	전도도 (0℃)mScm ⁻¹	전도도 (-30℃)mScm ⁻¹
14.5	85.5	11.8	6.7	2.3
17.8	82.2	13.1	7.4	2.5
27	73	15.4	8.4	2.6
35.6	64.4	15.9	8.4	2.5
44.3	55.3	15.7	8.1	2.4
71.0	29.0	13.0	5.7	1.3

【표 22】

<528>

N-메톡시메틸-N-메틸피 롤리디늄테트라플루오 로보레이트 (중량%)	디메틸카르보 네이트 (중량%)	전도도 (25℃)mScm ⁻¹	전도도 (0℃)mScm ⁻¹	전도도 (-10℃)mScm ⁻¹	전도도 (-30℃)mScm ⁻¹
20	80	-	-	-	-
40	60	16.5	고(固)	고	고
60	40	19.2	10.7	고	고
65	35	18.9	10.4	7.6	고
80	20	14.9	7.1	4.9	1.6

【표 23】

<529>

N-메톡시메틸-N-메틸피롤리 디늄테트라플루오로보레이 트(중량%)	에틸메틸카르보네이트 (중량%)	전도도 (25℃)mScm ⁻¹	전도도 (0℃)mScm ⁻¹	전도도 (-30℃)mScm ⁻¹
20	80	-	-	-
40	60	-	-	-
60	40	-	-	-
65	35	14.8	8.1	2.5
80	20	11.9	5.6	1.4
100중량%	0	7.1	2.5	0.4

【표 24】

<530>

N-메톡시메틸-N-메 틸피롤리디늄테트 라플루오로보레이트 (중량%)	디메틸카르보네이트 (중량%)	에틸메틸카르보네 이트(중량%)	전도도 (25℃)mScm ⁻¹	전도도 (0℃)mScm ⁻¹	전도도 (-30℃)mScm ⁻¹
60	10	30	15.6	8.4	2.6
60	20	20	16.9	9.1	2.8
60	30	10	18.0	9.8	고

【표 25】

<531>

N-에톡시메틸-N-메틸피롤리 디늄테트라플루오로보레이 트(중량%)	에틸메틸카르보네이트 (중량%)	전도도 (25℃)mScm ⁻¹	전도도 (0℃)mScm ⁻¹	전도도 (-30℃)mScm ⁻¹
20	80	-	-	-
40	60	-	-	-
60	40	11.9	6.2	1.9
80	20	9.9	4.3	1.0
100중량%	0	5.4	1.8	0.2

【표 26】

<532>

N-에틸-N-메톡시메틸피롤리 디늄테트라플루오로보레이 트(중량%)	에틸메틸카르보네이트 (중량%)	전도도 (25℃)mScm ⁻¹	전도도 (0℃)mScm ⁻¹	전도도 (-30℃)mScm ⁻¹
20	80	-	-	-
40	60	-	-	-
60	40	13.2	6.9	0.8
80	20	10.6	고	고

【표 27】

<533>

N-에톡시메틸-N-에틸피롤리 디늄테트라플루오로보레이 트(중량%)	에틸메틸카르보네이트 (중량%)	전도도 (25℃)mScm ⁻¹	전도도 (0℃)mScm ⁻¹	전도도 (-30℃)mScm ⁻¹
20	80	-	-	-
40	60	8.8	5.3	2.1
60	40	11.8	6.2	1.8
80	20	9.3	3.9	0.8

【표 28】

<534>

N-에톡시메틸-N-프로필피롤 리디늄테트라플루오로보레이 이트(중량%)	에틸메틸카르보네이트 (중량%)	전도도 (25℃)mScm ⁻¹	전도도 (0℃)mScm ⁻¹	전도도 (-30℃)mScm ⁻¹
20	80	-	-	-
40	60	7.3	4.2	1.6
60	40	9.1	4.6	1.3
80	20	6.7	2.5	고

【표 29】

<535>

(TEMA-BF₄/PC)

N,N,N-트리에틸-N-메틸암모 늄테트라플루오로보레이트 (중량%)	프로필렌카르보네이트 (중량%)	전도도 (25℃)mScm ⁻¹	전도도 (0℃)mScm ⁻¹	전도도 (-30℃)mScm ⁻¹
10	90	10.0	5.6	1.9
20	80	14.1	7.8	2.4

30	70	15.4	7.9	2.2
38	62	15.0	7.6	고

【표 30】

(TEA-BF₄/PC)

테트라에틸암모늄테트라플루오로보레이트 (중량%)	프로필렌카르보네이트 (중량%)	전도도 (25℃)mScm ⁻¹	전도도 (0℃)mScm ⁻¹	전도도 (-30℃)mScm ⁻¹
14.5	85.5	12.0	염의 석출이 심하다	염의 석출이 심하다

【표 31】

(EMI-BF₄/PC)

에틸메틸이미다졸륨테트라플루오로보레이트 (중량%)	프로필렌카르보네이트 (중량%)	전도도 (25℃)mScm ⁻¹	전도도 (0℃)mScm ⁻¹	전도도 (-30℃)mScm ⁻¹
20	80	15.7	8.4	2.7
40	60	19.8	10.3	2.8
60	40	20.0	9.4	2.2
80	20	18.2	7.7	1.5
100중량%	0	15.3	5.9	고

【표 32】

(TEMA-BF₄/EMC)

N,N,N-트리에틸-N-메틸암모늄테트라플루오로보레이트 (중량%)	에틸메틸카르보네이트 (중량%)	전도도 (25℃)mScm ⁻¹	전도도 (0℃)mScm ⁻¹	전도도 (-30℃)mScm ⁻¹
불용: 1>	99<	0.00003	-	-

【표 33】

(TEMA-BF₄/DMC)

N,N,N-트리에틸-N-메틸암모늄테트라플루오로보레이트 (중량%)	디메틸카르보네이트 (중량%)	전도도 (25℃)mScm ⁻¹	전도도 (0℃)mScm ⁻¹	전도도 (-30℃)mScm ⁻¹
불용: 1>	99<	0.00003	-	-

【표 34】

<540> (EMI-BF₄/EMC)

1-에틸-3-메틸이미다졸륨테트라플루오로보레이트(중량%)	에틸메틸카르보네이트(중량%)	전도도 (25℃)mScm ⁻¹	전도도 (0℃)mScm ⁻¹	전도도 (-30℃)mScm ⁻¹
20	80	-	-	-
40	60	-	-	-
60	40	-	-	-
80	20	18.6	8.7	2.1
100중량%	0	15.3	5.9	고

【표 35】

<541> (EMI-BF₄/DMC)

1-에틸-3-메틸이미다졸륨테트라플루오로보레이트(중량%)	디메틸카르보네이트(중량%)	전도도 (25℃)mScm ⁻¹	전도도 (0℃)mScm ⁻¹	전도도 (-30℃)mScm ⁻¹
20	80	-	-	-
40	60	20.3	12.8	고
60	40	25.4	13.8	고
80	20	21.9	10.5	2.6
100중량%	0	15.3	5.9	고

【표 36】

<542>

N-에틸-N-메톡시메틸-N,N-디메틸암모늄테트라플루오로보레이트(중량%)	에틸메틸카르보네이트(중량%)	전도도 (25℃)mScm ⁻¹	전도도 (0℃)mScm ⁻¹	전도도 (-30℃)mScm ⁻¹
20	80	-	-	-
40	60	-	-	-
60	40	-	-	-
80	20	10.0	3.9	0.6
100중량%	0	4.4	1.0	0.1

【표 37】

<543>

N,N-디에틸-N-메톡시에틸-N-메틸암모늄테트라플루오로보레이트(중량%)	에틸메틸카르보네이트(중량%)	전도도 (25℃)mScm ⁻¹	전도도 (0℃)mScm ⁻¹	전도도 (-30℃)mScm ⁻¹
20	80	-	-	-
40	60	-	-	-
60	40	8.1	3.5	0.8
80	20	4.7	1.4	0.1
100중량%	0	1.2	0.2	고

【표 38】

<544> (MMEP-BF₄/EMC)

N-메톡시에틸-N-메틸피롤리 디늄테트라플루오로보레이 트(중량%)	에틸메틸카르보네이트 (중량%)	전도도 (25℃)mScm ⁻¹	전도도 (0℃)mScm ⁻¹	전도도 (-30℃)mScm ⁻¹
20	80	-	-	-
40	60	-	-	-
60	40	-	-	-
80	20	6.6	2.4	0.4
100중량%	0	2.8	0.7	고

【표 39】

<545> (MMMPI-BF₄/EMC)

N-메톡시메틸-N-메틸피롤리 디늄테트라플루오로보레이 트(중량%)	에틸메틸카르보네이트 (중량%)	전도도 (25℃)mScm ⁻¹	전도도 (0℃)mScm ⁻¹	전도도 (-30℃)mScm ⁻¹
20	80	-	-	-
40	60	-	-	-
60	40	-	-	-
80	20	4.8	1.4	0.1
100중량%	0	0.9	0.1	고

【표 40】

<546> (MMMM-BF₄/EMC)

N-메톡시메틸-N-메틸모르폴 리늄테트라플루오로보레이 트(중량%)	에틸메틸카르보네이트 (중량%)	전도도 (25℃)mScm ⁻¹	전도도 (0℃)mScm ⁻¹	전도도 (-30℃)mScm ⁻¹
20	80	-	-	-
40	60	-	-	-
60	40	-	-	-
80	20	-	-	-
100중량%	0	고	고	고

<547> 실시예 66 내지 67 및 비교예 30

<548> <원통형 전기 이중층 캐패시터의 제조 등

<549> 도 1에 있어서, 원통형 전기 이중층 캐패시터(1)는 원통형 밀폐 용기(2)를 가지고, 그 밀폐 용기(2) 내에 전극 권회체(3), 2개의 원반상 집전체(4, 5) 및 전해액이 수용되어 있다.

<550> 도 2에 나타내는 바와 같이, 전극 권회체(3)는 대상 플러스극(6), 대상 마이너스극(7) 및 그것들 중 한 쪽, 실시예에서는 대상 플러스극(6)을 사이에 두는 2개의 대상 세퍼레이터(8, 9)를 포함하는 중합물을, 대상 플러스극(6)의 외측에 있는 한 쪽 대상 세퍼레이터(8)가 가장 안쪽에 위치하도록 Al제 권심(10)을 중심으로 소용돌이상으로 감아 돌린 것이다. 이 경우, 대상 플러스극(6), 대상 마이너스극(7), 사이에 있는 다른 쪽 대상 세퍼레이터(9)는 외주의 대상 마이너스극(7)을 덮기 위해 대략 한번 감는 분량만큼 대상 마이너스극(7)의 종단에서 연장되어 있다.

<551> 대상 플러스극(6)은 각각 대상 집전체(11) 및 그 대상 집전체(11)의 양면에 적층 형성된 한 쌍의 분극성 전극(12)을 가진다. 대상 플러스극(6)에 있어서, 집전체(11) 양면의 길이 방향 한쪽 테두리부는 전극 부존재 영역으로서 플러스극 단자와의 접촉부(13)로서 기능한다. 대상 마이너스극(7)은 대상 플러스극(6)과는 점대칭의 관

계에 있고, 그 집전체(11) 양면의 길이 방향 다른 쪽 테두리부는 전극 부존재 영역으로서 마이너스극 단자와의 접속부(14)로서 기능한다.

<552> 도 1에 나타내는 바와 같이, 밀폐 용기(2)는 A1제 바닥이 있는 통형 본체(15)와 그 통로를 폐쇄하는 덮개판(16)을 포함한다. 그 덮개판(16)은 본체(15)에 용접된 A1제 환상 외주판(17)과, 그 외주판(17)의 내주연에 외주홈(18)을 끼워 붙인 전기 절연성 수지제 환상 중간판(19)와, 그 중간판(19)의 내주홈(20)에 외주 볼록부(21)를 끼워 붙인 A1합금제 통 모양 플러스극 단자(22)를 가진다.

<553> 한쪽의 A1합금제 원반상 집전체(4)에 있어서, 그 중심에 있는 보스(23)는 통 모양 플러스극 단자(22)의 중심구멍(24)에 끼워 맞춰 거기에 용접되어 있다. 또 원반부(25)는 방사상으로 배열되어 아래쪽으로 돌출하는 복수의 V형 볼록 줄기(26)를 가지고, 이들 볼록 줄기(26)의 저부에 도 2에 나타내는 대상 플러스극(6)의 접속부(13)가 용접되어 있다.

<554> 다른 쪽 A1합금제 원반상 집전체(5)에 있어서, 그 중심에 있는 보스(27)는 마이너스극 단자(28)인 바닥이 있는 통형 본체(15)의 저벽에 용접되어 있다. 또 원반부(29)는 방사상으로 배열되어 위쪽으로 돌출하는 복수의 산형 볼록 줄기(30)를 가지고, 이들 볼록 줄기(30)의 능선부에 도 2에 나타내는 대상 마이너스극(7)의 접속부(14)가 용접되어 있다.

<555> 전해액은 마이너스극측 원반상 집전체(5)의 보스(27)에 형성된 주입구멍(31)으로 밀폐 용기(2) 내에 주입되고, 그 후, 주입구멍(31)은 고무마개(32)에 의해 봉쇄된다.

<556> 도 2에 나타내는 각 분극성 전극(12)는 활성탄, 도전 필러 및 바인더를 포함한다. 원료로서 활성탄을 80중량%, 케첸블랙 EC 10중량% 및 테플론 6J(상품명, 미쓰이듀폰플로로케미칼사제) 10중량%를 혼련하고, 그 다음에 혼련 물을 이용해서 압연을 하여 두께 150 μ m의 전극 시트를 제작했다. 전극 시트로부터 폭 103mm, 길이 1400mm의 복수의 대상 분극성 전극(12)을 잘라내고, 그 다음에 2매의 분극성 전극(12)과, 폭 109mm, 길이 1400mm, 두께 30 μ m의 알루미늄박을 포함하는 대상 집전체(11)를 한 쌍의 가압 롤러를 이용해서 선압 6t로 압착해서 대상 플러스극(6)을 제작했다. 또 같은 방법으로 대상 마이너스극(7)을 제작했다.

<557> 대상 플러스극(6), 대상 마이너스극(7) 및 대상 플러스극(6)을 사이에 두는 양 대상 세퍼레이터(8, 9)를 포함하는 중합물을, 대상 플러스극(6)의 외측에 있는 한 쪽 대상 세퍼레이터(8)가 가장 안쪽에 위치하도록 A1제 권심(10)을 중심으로 소용돌이상으로 감아 돌려, 외경 D1가 38.5mm이고, 길이가 115mm인 전극 권회체(3)를 제조했다.

<558> 전극 권회체(3)를, 내경 D2가 39.5mm이고, 길이가 120mm인 바닥이 있는 통형 본체(15) 내에 넣고, 그 다음에 그 본체(15) 내에 실시예 59 내지 60 및 비교예 18의 전해액을 주입했다. 그 후, 주입구멍(31)을 고무마개(32)에 의해 봉쇄했다.

<559> 상기와 같이 해서 작성된 원통형 전기 이중층 캐패시터의 내구 신뢰성을 확인하기 위해, 45℃의 환경하에서 연속적으로 2.5V의 전압을 인가했을 때의 성능 변화를 하기에 나타낸다.

<560> <원통형 전기 이중층 캐패시터에 의한 결과>

<561> 상기와 같이 해서 작성된 원통형 전기 이중층 캐패시터의 내구 신뢰성을 확인하기 위해, 45℃의 환경하에서 1000시간 동안, 연속적으로 2.5V의 전압을 인가했을 때의 1000시간 후의 성능을 아래 표에 나타낸다.

<562> 표 41, 및 도 3 내지 5에 있어서, 정전 용량, 저항, 발생 가스량의 값은 비교예 30의 값을 100으로 하는 상대치로 나타내어져 있다.

【표 41】

전기 이중층 캐패시터	전해액	전해액 조성	정전 용량(%)	저항(%)	발생 가스(%)
실시예 66	실시예 59	MMMP-BF ₄ /DMC	113	89	57
실시예 67	실시예 60	MMMP-BF ₄ /EMC	105	121	70
비교예 30	비교예 18	TEMA-BF ₄ /PC	100	100	100

<564> <전기 이중층 캐패시터의 제조>

- <565> 실시예 68
- <566> 실시예 58에서 조제된 전해액을 사용해서 도 6의 구조를 가지는 전기 이중층 캐패시터 A를 제조했다. 전극(33) 및 전극(34)은 활성탄을 주성분으로 하는 전도성 물질, 바인더, N-메틸피롤리돈과 함께 혼련하여 얻어진 페이스트를 알루미늄박에 150 μ m의 두께로 도공 후, 건조시켜 얻어진 시트상 전극을 원판상으로 자른 것이다. 용기체(36), 용기체(37), 스페이서, 스프링은 모두 스테인레스강재이며, 세퍼레이터는 폴리프로필렌 부직포이다. 전기 이중층 캐패시터의 조립은 아르곤 가스를 채운 글로브 박스 안에서 행했다. 전극(33), 전극(34), 용기체(36), 용기체(37), 스프링, 스페이서는 120℃의 가열 하에서, 24시간 진공 건조한 후, 글로브 박스 안에 반입했다. 실시예 58의 전기 이중층 캐패시터용 전해액을 전극(33), 전극(34), 세퍼레이터에게 함침시켜, 도 6의 구성으로 용기체(36)와 용기체(37)를 개스킷을 개재시켜 코킹함으로써 전기 이중층 캐패시터를 얻었다.
- <567> 비교예 31
- <568> 실시예 68에 있어서, 실시예 58에서 조제한 전해액에 대신해서, 비교예 18에서 조제한 전해액을 사용한 것 이외에는 실시예 68과 같이 해서 전기 이중층 캐패시터를 얻었다.
- <569> 비교예 32
- <570> 실시예 68에 있어서, 실시예 58에서 조제한 전해액에 대신해서, 비교예 19에서 조제한 전해액을 사용한 것 이외에는 실시예 68과 같이 해서 전기 이중층 캐패시터를 얻었다.
- <571> 측정예
- <572> 실시예 68 및 비교예 31, 비교예 32에서 제작된 코인형 전기 이중층 캐패시터에 관해서, 내부 저항 및 정전 용량을 25℃, -30℃에서 측정했다. 코인형 셀을 전용의 홀더에 세트한 후, 저온 항온조에 침지해서 코인형 셀의 온도를 일정하게 유지하도록 했다. 이 때, 홀더 전체를 비닐 봉투로 덮고, 코인형 셀이 항온조 내의 냉매에 접촉하지 않도록 했다. 소정의 온도로 설정한 항온조에, 코인형 셀을 침지하고, 4시간 보존 유지한 후, 전기 이중층 캐패시터의 충방전을 개시했다. 전류 밀도가 2.0mA의 정전류 충전을 하고, 전압이 2.5V에 이른 시점에서 정전압 충전으로 전환했다. 2.5V로 120분 보존 유지한 후, 2.0mA의 정전류 방전을 하고, 전압이 0V에 이른 시점에서 저전압 방전으로 전환하여 0V로 120분간 보존 유지했다. 방전 시의 전기 에너지의 적산치로부터 정전 용량을 산출했다. 또, 방전 직후의 전압강하의 값과 방전 전류의 값으로부터 셀의 내부 저항을 산출했다. 실시예 68의 25℃와 -30℃에서의 내부 저항과 정전 용량을 100으로 했을 때의 비교예 31과 비교예 32의 결과를 표 42에 나타냈다.

【표 42】

<573> 전기 이중층 캐패시터	전해액	전해액 조성	내부 저항		정전 용량	
			-30℃	25℃	-30℃	25℃
실시예 68	실시예 58	1.5M MMMP-BF ₄ /PC	100	100	100	100
비교예 31	비교예 18	1.5M TEMA-BF ₄ /PC	122	134	99	89
비교예 32	비교예 19	0.8M TEA-BF ₄ /PC	147	192	98	91

- <574> <전기 이중층 캐패시터의 제조 ▶
- <575> 실시예 69
- <576> 다음에, 실시예 59 내지 61에서 조제된 전해액을, 도 7의 구조를 가지는 용기에 충전하여 전기 이중층 캐패시터 B를 제조했다. 또한 제1의 전극(43) 및 제2의 전극(45)은 모두 활성탄을 주성분으로 하는 전도성 물질을 바인더와 혼련하여 원판상으로 성형한 것으로, 제1의 용기(42) 및 제2의 용기(44)는 모두 알루미늄재이며, 제1의 전극(43) 및 제2의 전극(45)은 각각 전도성 접착제 등에 의해 접착되어 있다. 또, 격리막(46)은 레이온계 초지이다.
- <577> 전기 이중층 캐패시터는 도 7의 구조, 상기의 재질의 용기를 150℃로, 5시간 진공 건조한 후, 아르곤 가스를 채운 글로브 박스 안에서, 실시예 59 내지 61에서 조제한 전해액을 주입함으로써 제조했다.

- <578> 비교예 33 내지 비교예 36
- <579> 실시예 69에 있어서, 실시예 59 내지 61에서 조제한 전해액에 대신해서, 비교예 18, 20, 23 및 24에서 조제한 전해액을 사용한 것 이외에는 실시예 69와 같이 해서 전기 이중층 캐패시터를 얻었다.
- <580> <전기 이중층 캐패시터의 반응 전류치의 측정>
- <581> 실시예 69 및 비교예 33에서 제조된 전기 이중층 캐패시터에 대해서 충방전 시험 장치를 이용해서 단계적으로 전압을 인가하고, 각 전압마다, 전해액의 분해에 의해 생기는 반응 전류를 측정함으로써 실시예 59 내지 61과 비교예 18, 20, 23 및 24의 전해액의 내전압을 구했다.
- <582> 즉, 우선 25℃에서 2.4V까지 정전류로 충전을 한 후, 2.4V로 2시간 보존 유지 충전했을 때의 전해액의 분해에 의한 반응 전류치를 측정했다. 그 다음에, 정전류로 소정 전압(0.1V)까지 방전하고, 2.6V까지 정전류로 충전을 한 후, 2.6V로 2시간 보존 유지 충전했을 때의 반응 전류치를 측정했다. 이후 마찬가지로 해서 4.0V까지 0.2V 씩 단계적으로 전압을 상승시켜 가고, 그 때마다 반응 전류치를 측정했다. 반응 전류치가 처음으로 0.1mA를 넘는 전압을 내전압치로 한다. 결과를 도 8 및 표 43에 나타낸다. 또한 이 전기 이중층 캐패시터는 실제로는 약 2.5V로 사용하는데, 이 내전압치가 높을수록 장기의 내구성이 우수한 것을 알 수 있다.

【표 43】

<583>	전기 이중층 캐패시터	전해액	전해액 조성	내전압치(V)	3.6V에 있어서의 반 응 전류(mA)
	실시예 69	실시예 59	MMMP-BF ₄ /DMC	3.7	0.05
	실시예 70	실시예 60	MMMP-BF ₄ /EMC	3.7	0.0
	실시예 71	실시예 61	MMMP-BF ₄ /DMC + EMC	3.7	0.0
	비교예 33	비교예 18	TEMA-BF ₄ /PC	3.3	0.5
	비교예 34	비교예 20	EMI-BF ₄ /PC	3.1	2.5
	비교예 35	비교예 23	EMI-BF ₄ /EMC	2.9	5.0
	비교예 36	비교예 24	EMI-BF ₄ /DMC	2.9	8.1

- <584> 실시예 69 내지 71에서 제조된 전기 이중층 캐패시터는 3.2 내지 3.4V까지 반응 전류가 발생하지 않았지만, 비교예 33 내지 36에서 제조된 전기 이중층 캐패시터에서는 3.0V를 넘으면 반응 전류가 발생했다. 또, 실시예 69 내지 71에서 제조된 전기 이중층 캐패시터가 모든 전압에서 반응 전류가 작았다.
- <585> 이상으로부터, 실시예 59 내지 61의 전해액(MMMP-BF₄/DMC, MMMP-BF₄/EMC, MMMP-BF₄/DMC + EMC)이, 종래의 전기 이중층 캐패시터용 전해액으로서 일반적으로 이용되고 있는 비교예 18 및 20의 전해액(TEMA-BF₄/PC, EMI-BF₄/PC)과 비교해서 내전압이 높고, 내구성이 뛰어난 것을 알 수 있었다. 또한, 높은 전압에 있어서도 반응 전류치가 작은 것으로부터, 고전압으로 작동시켜도 정전 용량의 저하가 작고, 장기 신뢰성이 높은 것을 알 수 있었다.
- <586> <리튬 2차 전지용 전해액의 조제>
- <587> 실시예 72
- <588> 실시예 20에서 얻어진 N-메톡시메틸-N-메틸피롤리디늄테트라플루오로보레이트(MMMP-BF)에 리튬테트라플루오로보레이트(LiBF₄)를 0.6M의 농도로 혼합했다. 노점이 -60℃이하인 질소 분위기 드라이 박스 안에서 혼합했다. 혼합 후의 용액의 수분을 켄 피셔 수분계(히라누마 산업 주식회사제, 히라누마 미량 수분 측정 장치 AQ-7)로 측정하여 30ppm 이하인 것을 확인했다.
- <589> 실시예 73
- <590> 실시예 3에서 얻어진 N-메톡시메틸-N-메틸피롤리디늄비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드(MMMP-TFSI)에리튬비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드(LiTFSI)를 0.6M의 농도로 혼합했다. 노점이 -60℃이하인 질소 분위기 드라이 박스 안에서 혼합했다. 혼합 후의 용액의 수분을 켄 피셔 수분계(히라누마 산업 주식회사제, 히라누마 미량

수분 측정 장치 AQ-7)로 측정하여 30ppm 이하인 것을 확인했다.

- <591> 실시예 74
- <592> 실시예 3에서 얻어진 N-메톡시메틸-N-메틸피롤리디늄비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드(MMMP-TFSI)에리튬비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드(LiTFSI)를 0.4M의 농도로, 및 리튬테트라플루오로보레이트(LiBF₄)를 0.2M의 농도로 혼합했다. 노점이 -60℃이하인 질소 분위기 드라이 박스 안에서 혼합했다. 혼합 후의 용액의 수분을 쥔 피셔 수분계(히라누마 산업 주식회사제, 히라누마 미량 수분 측정 장치 AQ-7)로 측정하여 30ppm 이하인 것을 확인했다.
- <593> 실시예 75
- <594> 실시예 3에서 얻어진 N-메톡시메틸-N-메틸피롤리디늄비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드(MMMP-TFSI)에리튬비스 테트라플루오로보레이트(LiBF₄)를 0.6M의 농도로 혼합했다. 노점이 -60℃이하인 질소 분위기 드라이 박스 안에서 혼합했다. 혼합 후의 용액의 수분을 쥔 피셔 수분계(히라누마 산업 주식회사제, 히라누마 미량 수분 측정 장치 AQ-7)로 측정하여 30ppm 이하인 것을 확인했다.
- <595> 실시예 76
- <596> 실시예 3에서 얻어진 N-메톡시메틸-N-메틸피롤리디늄비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드(MMMP-TFSI)와에틸렌 카르보네이트(EC)·에틸메틸카르보네이트(EMC)의 혼합 용액(키시다 화학 주식회사제, 리튬 배터리 그레이드, EC와 EMC의 체적 혼합비가 EC:EMC=1:3)을 여러 가지 농도로 혼합하고, 이 혼합 용액에 리튬비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드(LiTFSI)를 0.6M의 농도로 혼합했다. 노점이 -60℃이하인 질소 분위기 드라이 박스 안에서 혼합했다. 혼합 후의 용액의 수분을 쥔 피셔 수분계(히라누마 산업 주식회사제, 히라누마 미량 수분 측정 장치 AQ-7)로 측정하여 30ppm 이하인 것을 확인했다. 액 조성은 표 44에 기재한 대로 했다.
- <597> 비교예 37
- <598> 비교예 9에서 얻어진 N,N-디에틸-N-메톡시에틸-N-메틸암모늄테트라플루오로보레이트(DEMME-BF₄)에 리튬테트라플루오로보레이트(LiBF₄)를 0.6M의 농도로 혼합했다. 노점이 -60℃이하인 질소 분위기 드라이 박스 안에서 혼합했다. 혼합 후의 용액의 수분을 쥔 피셔 수분계(히라누마 산업 주식회사제, 히라누마 미량 수분 측정 장치 AQ-7)로 측정하여 30ppm 이하인 것을 확인했다.
- <599> 비교예 38
- <600> 비교예 10에서 얻어진 N,N-디에틸-N-메톡시에틸-N-메틸암모늄비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드(DEMME-TFSI)에 리튬비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드(LiTFSI)를 0.6M의 농도로 혼합했다. 노점이 -60℃이하인 질소 분위기 드라이 박스 안에서 혼합했다. 혼합 후의 용액의 수분을 쥔 피셔 수분계(히라누마 산업 주식회사제, 히라누마 미량 수분 측정 장치 AQ-7)로 측정하여 30ppm 이하인 것을 확인했다.
- <601> 비교예 39
- <602> 비교예 10에서 얻어진 N,N-디에틸-N-메톡시에틸-N-메틸암모늄비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드(DEMME-TFSI)에 리튬비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드(LiTFSI)를 0.4M의 농도로, 및 리튬테트라플루오로보레이트(LiBF₄)를 0.2M의 농도로 혼합했다. 노점이 -60℃이하인 질소 분위기 드라이 박스 안에서 혼합했다. 혼합 후의 용액의 수분을 쥔 피셔 수분계(히라누마 산업 주식회사제, 히라누마 미량 수분 측정 장치 AQ-7)로 측정하여 30ppm 이하인 것을 확인했다.
- <603> 비교예 40
- <604> 비교예 10에서 얻어진 N,N-디에틸-N-메톡시에틸-N-메틸암모늄비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드(DEMME-TFSI)에 리튬테트라플루오로보레이트(LiBF₄)를 0.6M의 농도로 혼합했다. 노점이 -60℃이하인 질소 분위기 드라이 박스 안에서 혼합했다. 혼합 후의 용액의 수분을 쥔 피셔 수분계(히라누마 산업 주식회사제, 히라누마 미량 수분 측정 장치 AQ-7)로 측정하여 30ppm 이하인 것을 확인했다.
- <605> 비교예 41
- <606> 실시예 10에서 얻어진 N,N-디에틸-N-메톡시에틸-N-메틸암모늄비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드(DEMME-

TFSI)와 에틸렌카르보네이트(EC)·에틸메틸카르보네이트(EMC)의 혼합 용액(키시다 화학 주식회사제, 리튬 배터리 리 그레이드. EC와 EMC의 체적 혼합비가 EC:EMC=1:3)을 여러 가지 농도로 혼합하고, 이 혼합 용액에 리튬비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드(LiTFSI)를 0.6M의 농도로 혼합했다. 노점이 -60℃이하인 질소 분위기 드라이 박스 안에서 혼합했다. 혼합 후의 용액의 수분을 켄 피셔 수분계(히라누마 산업 주식회사제, 히라누마 미량 수분 측정 장치 AQ-7)로 측정하여 30ppm 이하인 것을 확인했다. 액 조성은 표 44에 기재한 대로 했다.

<전기 전도도의 측정>

실시예 72 내지 실시예 76 및 비교예 37 내지 비교예 41의 전해액의 전기 전도도를 측정했다. 전기 전도도의 측정에는 도전용계(CDM210 라디오미터사제)를 사용했다. 측정 셀에는 XE-100(라디오미터사제)을 사용했다. 결과를 표 44 내지 표 46에 나타냈다.

【표 44】

전해액	조성	전기 전도도(mS cm^{-1})(25℃)
실시예 72	0.6M LiBF_4 /MMMP- BF_4	4.4
실시예 73	0.6M LiTFSI/MMMP-TFSI	1.9
실시예 74	0.4M LiTFSI+0.2M LiBF_4 /MMMP-TFSI	2.4
실시예 75	0.6M LiBF_4 /MMMP-TFSI	2.4
비교예 37	0.6M LiBF_4 /DEMME- BF_4	0.8
비교예 38	0.6M LiTFSI/DEMME-TFSI	1.0
비교예 39	0.4M LiTFSI+0.2M LiBF_4 /DEMME-TFSI	1.3
비교예 40	0.6M LiBF_4 /DEMME-TFSI	1.4

【표 45】

리튬염 농도	실시예 76의 전해액의 용매 조성(중량%)		전기 전도도(mS cm^{-1})(25℃)
	MMMP-TFSI	EC+EMC(체적비 EC:EMC=1:3)	
0.6M(LiTFSI)	0	100	7.1
	10	90	8.8
	20	80	9.7
	30	70	10.7
	40	60	10.0

【표 46】

<611>

리튬염 농도	비교예 41의 전해액의 용매 조성(중량%)		전기 전도도(mS cm^{-1}) (25℃)
	DEMME-TFSI	EC+EMC(체적비 EC:EMC=1:3)	
0.6M(LiTFSI)	0	100	7.1
	10	90	8.5
	20	80	8.8
	30	70	9.4
	40	60	9.3

<612>

<리튬 2차 전지의 제작>

<613>

실시에 77

<614>

도 9에 나타내는 바와 같은 코인형 리튬 2차 전지를 제작했다. 도 9에 있어서, (49)는 플러스극, (50)은 마이너스극, (51)은 세퍼레이터, (52)는 플러스극 캔, (53)은 마이너스극 캔, (54)는 개스킷, (55)는 스페이서, (56)은 스프링이다. 도 9에 나타내는 리튬 2차 전지를 이하에 나타내는 순서로 작성했다. 플러스극 캔(52), 마이너스극 캔(53), 스페이서(55) 및 스프링(56)은 스텐레스제인 것을 사용했다. 마이너스극(50)에는 두께 200 μm 의 리튬 금속박을 원형 모양으로 자른 것을 사용했다. 다음에 플러스극(49)의 제작을 나타낸다. LiCoO_2 분말과 도전 조제인 아세틸렌 블랙과 결합제인 PVdF를 85:10:5의 중량비로 혼합하고, N-메틸피롤리돈을 가하여 페이스트상으로 만들었다. 이것을 두께 30 μm 의 알루미늄박 위에 전극 도공용 어플리케이터로 균일하게 도공했다. 이것을 120℃로 8시간, 진공 건조한 후, 전극 펀칭기로 원형 모양으로 잘라 플러스극(49)를 얻었다. 세퍼레이터 및 잘라낸 플러스극에 실시예 73에서 얻어진 전해액을 함침시켜 둔다. 플러스극을 플러스극 캔(52)의 저면에 싣고, 그 위에 세퍼레이터를 얹은 후, 개스킷(54)을 삽입했다. 그 후, 마이너스극(50)과 다시 그 위에, 스페이서(55)와 스프링(56)과 마이너스극 캔(53)을 차례차례에 세퍼레이터 위에 재치하고, 코인형 전지 코킹기를 사용하여 플러스극 캔(52)의 개구부분을 안쪽으로 절곡함으로써 입구를 봉하여 리튬 2차 전지를 작성했다.

<615>

실시에 78, 및 비교예 42, 비교예 43은 표 47에 나타난 전해액을 사용한 것 이외에는 실시예 77과 같은 조작을 해서 리튬 2차 전지를 작성했다.

<616>

상기대로 작성한 전지를 하기와 같이 해서 충방전 시험을 실시했다. 충전은 0.21mA의 일정 전류로 행하고, 전압이 4.2V에 도달한 시점에서 4.2V로 30분간 정전압 충전했다. 방전은 0.21mA의 정전류로 행하고 전압이 3V가 될 때까지 방전했다. 전압이 3V에 도달하면 3V로 30분간 보존 유지하고, 이상의 충전과 방전을 합해 1 사이클로 했다. 실시예 77의 충방전 곡선을 도 10에 나타냈다. 또한 실시예 77의 방전 직후에 있어서의 iR손해를 100으로 했을 때의 실시예 78의 iR손해, 및 비교예 42, 비교예 43의 iR손해를 비교한 결과를 표 47에 나타냈다.

【표 47】

<617>

	전해액	iR드롭
실시예 77	실시예 73	100
실시예 78	실시예 74	58
비교예 42	비교예 38	171
비교예 43	비교예 39	135

산업상 이용 가능성

<618>

본 발명의 전해질을 사용하면, 내전압, 전기 전도성이 높은 전해액을 제공할 수 있고, 용매에 용해시켰을 경우에는 종래의 고체상 전해질을 유기용매에 용해시킨 전해액을 증가하는 전기 전도성을 가지고, 고농도인 전해질을 포함한 전해액을 제공할 수 있고, 그 결과, 고전압, 고방전 용량, 대전류 방전 성능을 가지는 전기 화학 디바이스를 얻을 수 있다. 또 쇠상 카르보네이트에의 용해성도 뛰어나 높은 내전압을 필요로 하는 용도에도 적합

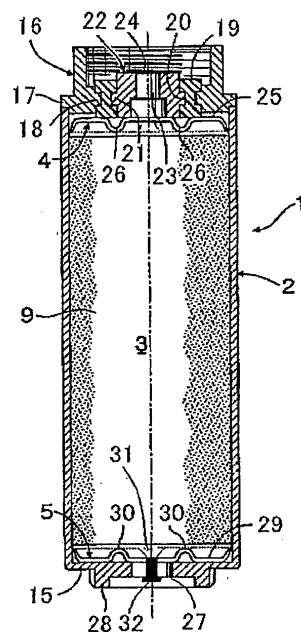
하게 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

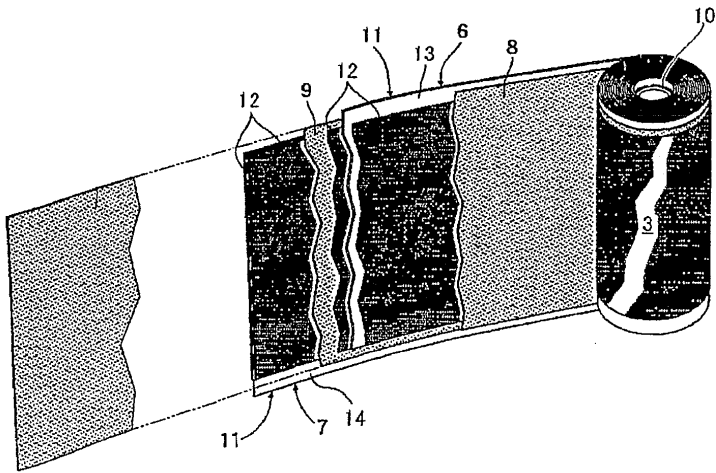
- <120> 도 1은 본 발명의 전기 이중층 캐패시터의 단면도이다.
- <121> 도 2는 본 발명의 전기 이중층 캐패시터의 구성도이다.
- <122> 도 3은 연속적으로 2.5V의 전압을 1000시간 인가했을 때의 원통형 전기 이중층 캐패시터의 정전 용량의 변화를 나타내는 그래프이다.
- <123> 도 4는 연속적으로 2.5V의 전압을 1000시간 인가했을 때의 원통형 전기 이중층 캐패시터의 저항의 변화를 나타내는 그래프이다.
- <124> 도 5는 연속적으로 2.5V의 전압을 1000시간 인가했을 때의 원통형 전기 이중층 캐패시터의 가스 발생량의 변화를 나타내는 그래프이다.
- <125> 도 6은 다른 구조를 가지는 전기 이중층 캐패시터의 단면도이다.
- <126> 도 7은 또 다른 구조를 가지는 전기 이중층 캐패시터의 단면도이다.
- <127> 도 8은 전기 이중층 캐패시터에 인가한 전압과 반응 전류의 관계를 나타내는 그래프이다.
- <128> 도 9는 코인형 리튬 2차 전지의 단면도이다.
- <129> 도 10은 실시예 77의 충방전 곡선이다.

도면

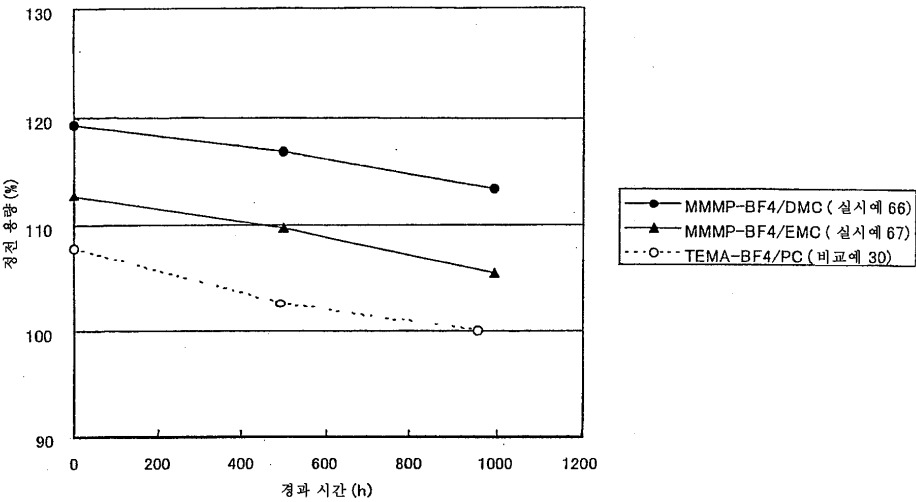
도면1



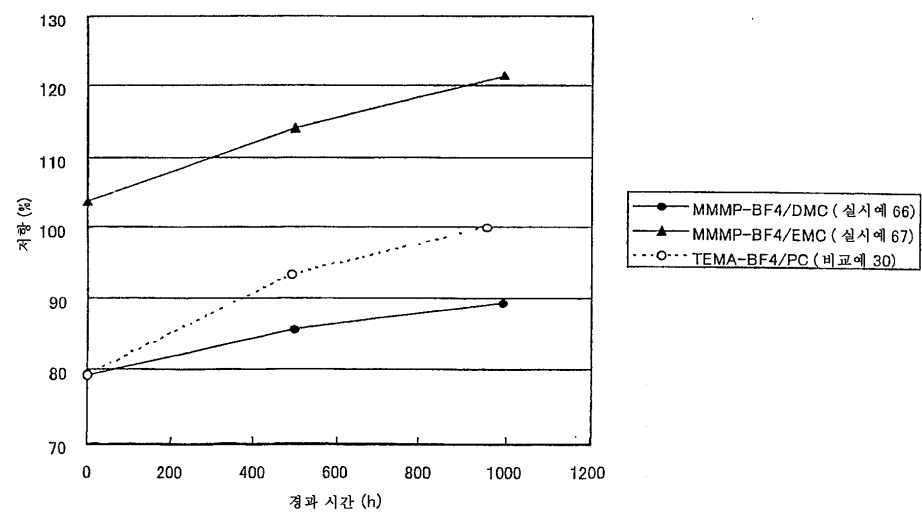
도면2



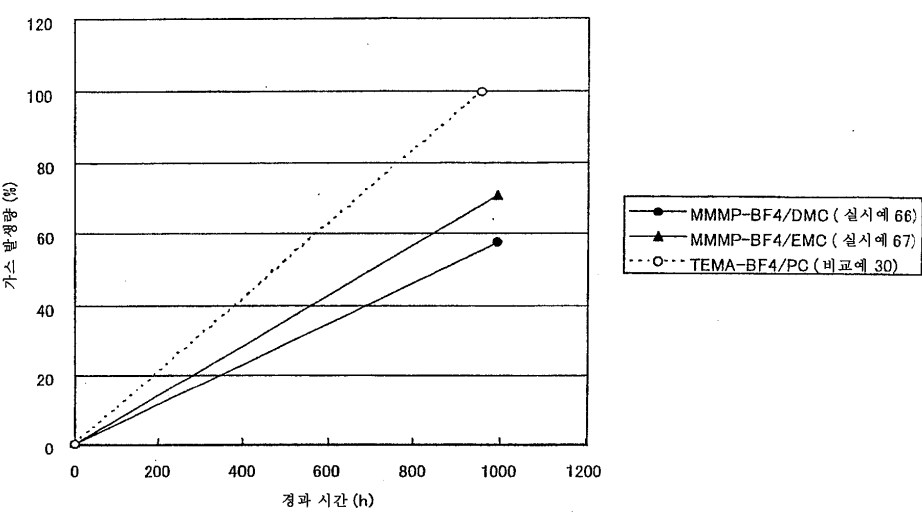
도면3



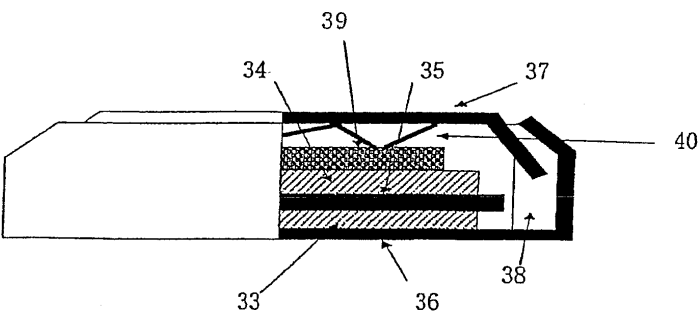
도면4



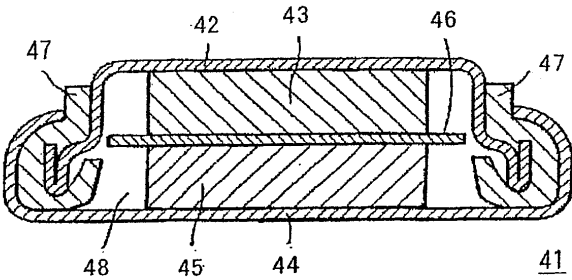
도면5



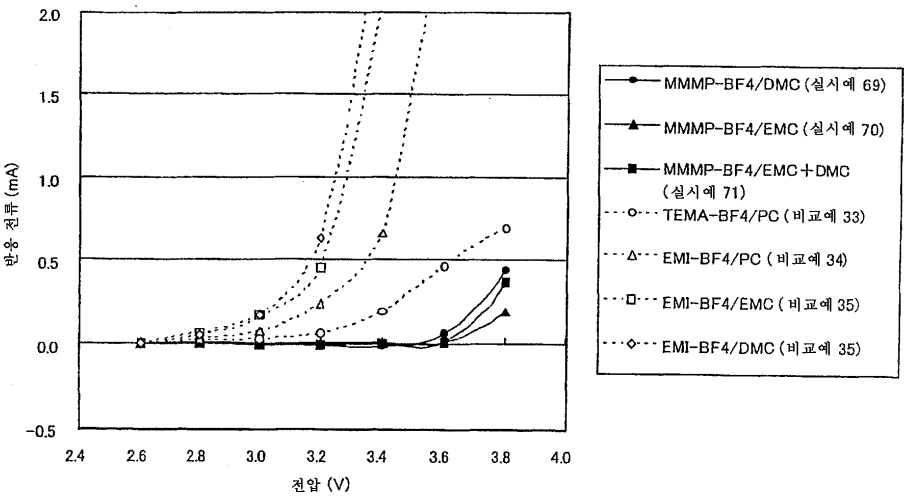
도면6



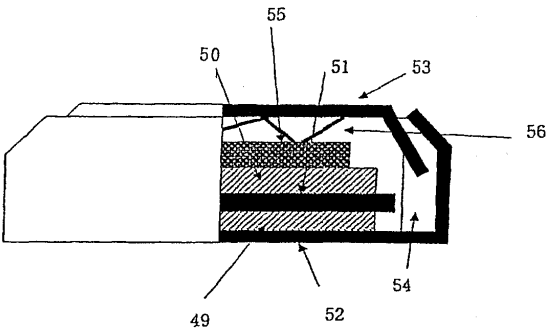
도면7



도면8



도면9



도면10

