



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0089890
(43) 공개일자 2017년08월04일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0567 (2010.01) H01G 11/62 (2013.01)
H01M 10/054 (2010.01) H01M 10/0568 (2010.01)
H01M 10/0569 (2010.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
H01M 10/0567 (2013.01)
H01G 11/62 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2017-7016886</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2015년11월27일
심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2017년06월20일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2015/083325</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2016/084924
국제공개일자 2016년06월02일</p> <p>(30) 우선권주장
JP-P-2014-240753 2014년11월28일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
와코 준야꾸 고교 가부시키키가이샤
일본 오사카시 류오구 도쇼마찌 3-1-2</p> <p>(72) 발명자
사토 카즈히코
일본국 3501101 사이타마현 가와고에시 오아자 마
토바 1633
키요스 타카히로
일본국 3501101 사이타마현 가와고에시 오아자 마
토바 1633
(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
황이남</p> |
|--|---|

전체 청구항 수 : 총 10 항

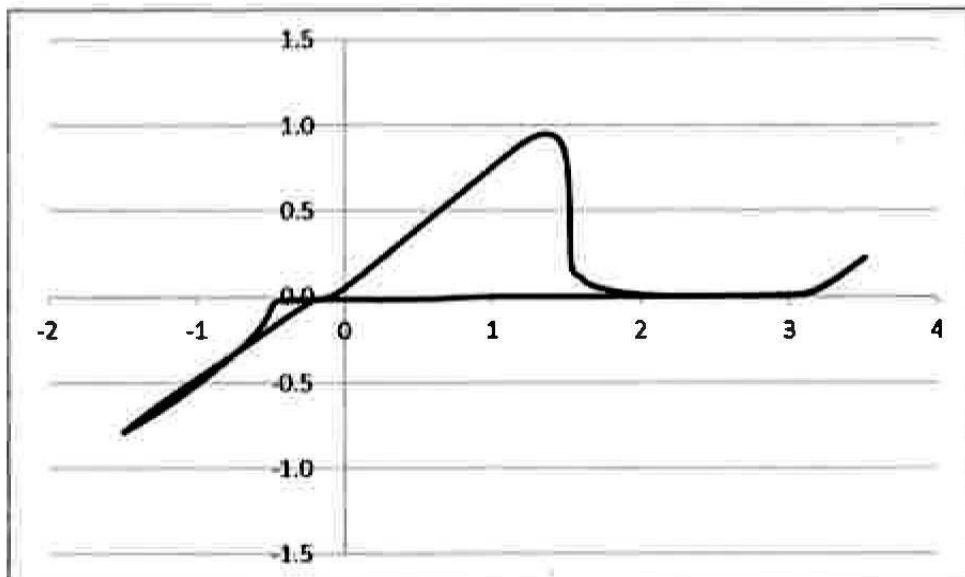
(54) 발명의 명칭 마그네슘 함유 전해액

(57) 요약

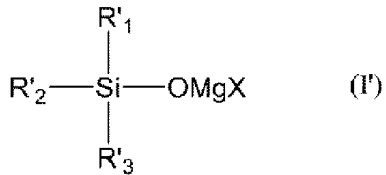
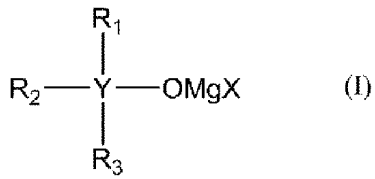
본 발명은 비친핵적인 알콕시드계 마그네슘염을 사용하여, 산화 분해 전위가 높고 마그네슘의 용해 석출이 반복적으로 안정되게 진행되는 전해액의 제공을 목적으로 한다. (1) 하기 일반식 (I)로 표시되는 화합물과 루이스산과 용매를 혼합하여 이루어진 마그네슘 전지용 전해액, (2) 상기 전해액, 양극 및 음극을 포함하는 전기 화학 디

(뒷면에 계속)

대표도 - 도3



바이스, 및 (3) 하기 일반식 (I')로 표시되는 화합물에 관한 것이다.



(52) CPC특허분류

H01M 10/054 (2013.01)

H01M 10/0568 (2013.01)

H01M 10/0569 (2013.01)

H01M 2300/0028 (2013.01)

Y02E 60/12 (2013.01)

Y02E 60/13 (2013.01)

(72) 발명자

미즈타 히로노리

일본국 3501101 사이타마현 가와고에시 오아자 마
토바 1633

모리 고로

일본국 3501101 사이타마현 가와고에시 오아자 마
토바 1633

오카모토 쿠니아키

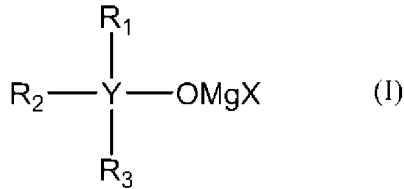
일본국 3501101 사이타마현 가와고에시 오아자 마
토바 1633

명세서

청구범위

청구항 1

하기 일반식 (I)로 표시되는 화합물과 루이스산과 용매를 혼합하여 이루어지는 마그네슘 전지용 전해액:



(식 중, Y는 탄소 원자 또는 규소 원자를 나타내고, X는 염소 원자 또는 브롬 원자를 나타내며,

R₁은 할로게노기, 알킬기, 할로게노알킬기, 또는 알콕시기를 치환기로서 갖고 있어도 좋은 탄소수 6~10의 아틸기를 나타내고,

R₂ 및 R₃은 각각 독립적으로, 마그네슘클로라이드옥시기(-OMgCl); 마그네슘브로마이드옥시기(-OMgBr); 탄소수 1~6의 알케닐기; 할로게노기 또는 알콕시기를 치환기로서 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~6의 알킬기; 혹은, 할로게노기, 알킬기, 할로게노알킬기, 또는 알콕시기를 치환기로서 갖고 있어도 좋은 탄소수 6~10의 아틸기를 나타낸다.).

청구항 2

제1항에 있어서,

루이스산은 베릴륨, 붕소, 알루미늄, 규소, 주석, 티타늄, 크롬, 철, 또는 코발트를 원소로 포함하는 것인, 마그네슘 전지용 전해액.

청구항 3

제1항에 있어서,

루이스산은 알루미늄을 원소로 포함하는 것인, 마그네슘 전지용 전해액.

청구항 4

제1항에 있어서,

루이스산이 염화알루미늄인, 마그네슘 전지용 전해액.

청구항 5

제1항에 있어서,

마그네슘 화합물 중의 R₁은 할로게노기, 알킬기, 또는 알콕시기를 치환기로서 갖고 있어도 좋은 탄소수 6~10의 아틸기이며,

R₂ 및 R₃은 각각 독립적으로, 마그네슘클로라이드옥시기(-OMgCl); 탄소수 1~6의 알케닐기; 탄소수 1~6의 알킬기; 혹은, 할로게노기, 알킬기, 또는 알콕시기를 치환기로서 갖고 있어도 좋은 탄소수 6~10의 아틸기인, 마그네슘 전지용 전해액.

청구항 6

제1항에 있어서,

마그네슘 화합물 중의 R₁은 할로게노기, 알킬기, 또는 알콕시기를 치환기로서 갖고 있어도 좋은 페닐기이고,

R₂ 및 R₃은 각각 독립적으로, -OMgCl; 탄소수 1~6의 알케닐기; 탄소수 1~6의 알킬기; 혹은, 알킬기를 치환기로서 갖고 있어도 좋은 페닐기인, 마그네슘 전지용 전해액.

청구항 7

제1항에 있어서,

마그네슘 화합물 중의 X가 염소 원자인, 마그네슘 전지용 전해액.

청구항 8

제1항에 있어서,

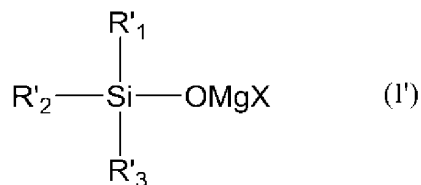
용매가 에테르계, 할로젠화 탄화수소계, 카보네이트계, 니트릴계인, 마그네슘 전지용 전해액.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항의 전해액, 양극 및 음극을 포함하는 전기 화학 디바이스.

청구항 10

하기 일반식 (I')로 표시되는 화합물:



(식 중, X는 염소 원자 또는 브롬 원자를 나타내고, R'₁은 할로게노기, 알킬기, 할로게노알킬기, 또는 알콕시기를 치환기로서 갖고 있어도 좋은 탄소수 6~10의 아릴기를 나타내며,

R'₂ 및 R'₃은 각각 독립적으로, 마그네슘클로라이드옥시기(-OMgCl); 마그네슘브로마이드옥시기(-OMgBr); 탄소수 1~6의 알케닐기; 할로게노기 또는 알콕시기를 치환기로서 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~6의 알킬기; 혹은, 할로게노기, 알킬기, 할로게노알킬기, 또는 알콕시기를 치환기로서 갖고 있어도 좋은 탄소수 6~10의 아릴기를 나타낸다.).

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 마그네슘 이온을 함유하는 전해액 및 이 전해액을 포함하는 전기 화학 디바이스에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 마그네슘은 그 이온이 다가이온이기 때문에, 단위 체적당 전기 용량이 크다. 또한, 마그네슘은 리튬에 비해 용점이 높아 안전하다는 것 외에도, 지구상에서의 자원 분포의 편중이 작고 자원량이 풍부하여 저렴하다는 장점도 있다. 그 때문에, 금속 마그네슘을 음극으로 한 마그네슘 이온전지는 리튬 이온전지를 대체하는 차세대 전지로서 주목받고 있다.

[0003] 그러나, 금속 마그네슘을 음극으로 한 마그네슘 이온전지에서는 마그네슘이 그 높은 환원성으로 인해 전해액과 반응함으로써, 전극 표면에 부동태 피막이 형성된다. 그 결과, 마그네슘의 가역적인 용해, 석출을 저해하여 음극 반응이 곤란하게 된다.

[0004] 이러한 부동태 피막을 형성하지 않는 전해액으로는 그리냐르 시약 RMgX(R은 알킬기 또는 아릴기이고, X는 염소 또는 브롬이다.)를 테트라하이드로퓨란에 용해시킨 전해액이 알려져 있으며, 마그네슘의 가역적인 용해, 석출이

확인되고 있다.

- [0005] 한편, Aurbach 등은 디부틸마그네슘(Bu₂Mg)과 에틸알루미늄디클로라이드(EtAlCl₂)를 사용해 Mg(AlCl₂BuEt)₂의 THF 용액을 조제하여, 마그네슘에 대해 2.4V 정도의 전위까지 사용가능함을 보고하고 있다(비특허문헌 1).
- [0006] 그러나, 이들 그리냐르 시약이나 알킬마그네슘을 사용한 전해액은 친핵적 성질을 갖기 때문에, 양극에 사용되는 화학적으로 활성이 높은 활물질이나 유황과 직접 반응할 우려가 있어, 실용 전지에서의 사용상 제한이 있었다.
- [0007] 이에 반해, Wang 등은 비친핵적인 폐녹사이드계 마그네슘염과 염화알루미늄을 혼합함으로써, 마그네슘에 대해 2.6V 정도까지 사용가능한 전해액을 보고하고 있다(비특허문헌 2).
- [0008] 또한, Liao 등은 비친핵적인 알콕사이드계 마그네슘염과 염화알루미늄을 혼합함으로써, 마그네슘에 대해 2.5V 정도의 산화 내성을 갖는 전해액을 보고하고 있다(비특허문헌 3).

선행기술문헌

비특허문헌

- [0009] (비특허문헌 0001) Nature, 407, p724-727(2000)
- (비특허문헌 0002) Chem.Commun, 2012, 48, 10763-10765
- (비특허문헌 0003) J.Mater.Chem.A, 2014, 2, 581-584

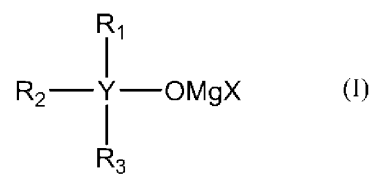
발명의 내용

해결하려는 과제

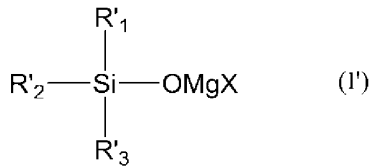
- [0010] 비특허문헌 2나 비특허문헌 3에 기재된 전해액은 상기와 같이 비친핵적인 마그네슘염을 사용함에 있어 넓은 전위창(potential window)을 갖는 전해액을 보고하고 있는데, 보다 고전위에서 작동가능한 전해액이 현재 요구되고 있다.
- [0011] 즉, 본 발명은 비친핵적인 알콕사이드계 마그네슘염을 사용하여, 산화 분해 전위가 높고 마그네슘의 용해 석출이 반복적으로 안정되게 진행되는 전해액의 제공을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0012] 본 발명은 "하기 일반식 (I)로 표시되는 화합물과 루이스산과 용매를 혼합하여 이루어지는 마그네슘 전지용 전해액:



- [0013]
- [0014] (식 중, Y는 탄소 원자 또는 규소 원자를 나타내고, X는 염소 원자 또는 브롬 원자를 나타내며, R₁은 할로게노기, 알킬기, 할로게노알킬기, 또는 알콕시기를 치환기로서 갖고 있어도 좋은 탄소수 6~10의 아틸기를 나타내고, R₂ 및 R₃은 각각 독립적으로; 마그네슘클로라이드옥시기(-OMgCl); 마그네슘브로마이드옥시기(-OMgBr); 탄소수 1~6의 알케닐기; 할로게노기 또는 알콕시기를 치환기로서 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~6의 알킬기; 혹은, 할로게노기, 알킬기, 할로게노알킬기, 또는 알콕시기를 치환기로서 갖고 있어도 좋은 탄소수 6~10의 아틸기를 나타낸다.), "상기 전해액, 양극 및 음극을 포함하는 전기 화학 디바이스" 및 "하기 일반식 (I)로 표시되는 화합물:



[0015]

[0016]

(식 중, X는 염소 원자 또는 브롬 원자를 나타내고, R'₁은 할로게노기, 알킬기, 할로게노알킬기, 또는 알콕시기를 치환기로서 갖고 있어도 좋은 탄소수 6~10의 아릴기를 나타내며, R'₂ 및 R'₃은 각각 독립적으로, 수소 원자; -OMgCl; -OMgBr; 탄소수 1~6의 알케닐기; 할로게노기 또는 알콕시기를 치환기로서 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~6의 알킬기; 혹은, 할로게노기, 알킬기, 할로게노알킬기, 또는 알콕시기를 치환기로서 갖고 있어도 좋은 탄소수 6~10의 아릴기를 나타낸다.)"에 관한 것이다.

발명의 효과

[0017]

본 발명의 전해액은 종래의 전해액에 비해 산화 분해 전위가 높기 때문에, 고전압 마그네슘 전지의 전해액으로서 사용할 수 있다. 또한, 본 발명의 전해액은 마그네슘 이차전지의 전해액으로 사용할 경우, 마그네슘의 용해 석출이 반복적으로 안정되게 진행된다는 효과를 갖는다. 또한, 본 발명의 전해액은 우수한 보존안정성도 갖는다.

도면의 간단한 설명

[0018]

도 1은 실시예 7에 있어서, 전해액 1[트리페닐메톡시마그네슘클로라이드-염화알루미늄/테트라하이드로퓨란(THF) 용액]을 사용한 CV 측정으로 10 사이클을 반복 실시한 결과를 나타내는 그래프.

도 2는 실시예 7에 있어서, 전해액 2[트리페닐메톡시마그네슘클로라이드-염화알루미늄/트리글라이머 용액]을 사용한 CV 측정으로 10 사이클을 반복 실시한 결과를 나타내는 그래프.

도 3은 실시예 7에 있어서, 전해액 2[트리페닐메톡시마그네슘클로라이드-염화알루미늄/트리글라이머 용액]을 사용한 CV 측정으로 40 사이클을 반복 실시한 결과를 나타내는 그래프.

도 4는 비교예 3에 있어서, 비교전해액 1[(tert-BuOMgCl)₆-AlCl₃/THF 용액]을 사용한 CV 측정으로 10 사이클을 반복 실시한 결과를 나타내는 그래프.

도 5는 비교예 3에 있어서, 비교전해액 2[MgCl₂-Me₂AlCl-Bu₄NCl/THF 용액]을 사용한 CV 측정으로 10 사이클을 반복 실시한 결과를 나타내는 그래프.

도 6은 실시예 16에 있어서, 전해액 7[트리페닐실록시마그네슘클로라이드-염화알루미늄/THF 용액]을 사용한 CV 측정으로 10 사이클을 반복 실시한 결과를 나타내는 그래프.

도 7은 비교예 5에 있어서, 비교전해액 3[(Me₃SiOMgCl)₆-AlCl₃/THF 용액]을 사용한 CV 측정으로 10 사이클을 반복 실시한 결과를 나타내는 그래프.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019]

[일반식 (I)로 표시되는 화합물]

[0020]

일반식 (I)로 표시되는 화합물의 Y는 탄소 원자 또는 규소 원자를 나타내며, 규소 원자가 바람직하다. Y가 규소 원자인 일반식 (I)로 표시되는 화합물은 Y가 탄소 원자인 경우보다도 더 우수한 보존안정성을 나타낸다.

[0021]

일반식 (I)로 표시되는 화합물의 X는 염소 원자 또는 브롬 원자를 나타내고, 염소 원자가 바람직하다.

[0022]

일반식 (I)로 표시되는 화합물의 R₁-R₃에서의 탄소수 6~10의 아릴기로서는 페닐기 또는 나프틸기를 들 수 있으며, 페닐기가 바람직하다.

[0023]

R₁-R₃에서의 탄소수 6~10의 아릴기의 치환기인 할로게노기로는 플루오로기, 클로로기, 브로모기, 요오드기 등을 들 수 있으며, 플루오로기가 바람직하다.

[0024]

R₁-R₃에서의 탄소수 6~10의 아릴기의 치환기인 알킬기로는 통상적으로 탄소수 1~6의 알킬기이고, 탄소수 1~4가

바람직하며, 직쇄상이어도 분지상이어도 환상이어도 좋다. 구체적으로는, 예를 들면 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, 이소펜틸기, sec-펜틸기, tert-펜틸기, 네오펜틸기, n-헥실기, 이소헥실기, sec-헥실기, tert-헥실기, 3-메틸펜틸기, 2-메틸펜틸기, 1,2-디메틸부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등을 들 수 있으며, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, n-부틸기가 바람직하고, 메틸기가 보다 바람직하다.

[0025] R₁-R₃에서의 탄소수 6~10의 아틸기의 치환기인 할로게노알킬기로는 직쇄상이어도 분지상이어도 환상이어도 좋지만, 직쇄상이 바람직하고, 탄소수는 통상 1~6, 바람직하게는 1~3이다. 구체적으로는, 플루오로알킬기, 클로로알킬기, 브로모알킬기 등을 들 수 있으며, 플루오로알킬기가 바람직하고, 그 중에서도 퍼플루오로알킬기가 특히 바람직하다. 보다 구체적으로는, 예를 들면 플루오로메틸기, 퍼플루오로메틸기, 플루오로에틸기, 퍼플루오로에틸기, 플루오로-n-프로필기, 퍼플루오로-n-프로필기, 플루오로-n-부틸기, 퍼플루오로-n-부틸기, 플루오로-n-펜틸기, 퍼플루오로-n-펜틸기, 플루오로-n-헥실기, 퍼플루오로-n-헥실기, 클로로메틸기, 퍼클로로메틸기, 클로로에틸기, 퍼클로로에틸기, 클로로-n-프로필기, 퍼클로로-n-프로필기, 클로로-n-부틸기, 퍼클로로-n-부틸기, 클로로-n-펜틸기, 퍼클로로-n-펜틸기, 클로로-n-헥실기, 퍼클로로-n-헥실기, 브로모메틸기, 퍼브로모메틸기, 브로모에틸기, 퍼브로모에틸기, 브로모-n-프로필기, 퍼브로모-n-프로필기, 브로모-n-부틸기, 퍼브로모-n-부틸기, 브로모-n-펜틸기, 퍼브로모-n-펜틸기, 브로모-n-헥실기, 퍼브로모-n-헥실기 등을 들 수 있으며, 그 중에서도 퍼플루오로메틸기, 퍼플루오로에틸기, 퍼플루오로-n-프로필기, 퍼플루오로-n-부틸기, 퍼플루오로-n-펜틸기, 퍼플루오로-n-헥실기가 바람직하고, 퍼플루오로메틸기, 퍼플루오로에틸기, 퍼플루오로-n-프로필기가 보다 바람직하다.

[0026] R₁-R₃에서의 탄소수 6~10의 아틸기의 치환기인 알콕시기로는 통상 탄소수 1~6이며, 탄소수 1~4가 바람직하고, 구체적으로는 예를 들면, 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, 이소프로폭시기, n-부톡시기, 이소부톡시기, sec-부톡시기, tert-부톡시기, n-펜틸옥시기, n-헥실옥시기 등을 들 수 있으며, 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, 이소프로폭시기, tert-부톡시기 등이 바람직하다.

[0027] R₁-R₃에서의 할로게노기, 알킬기, 할로게노알킬기, 또는 알콕시기를 치환기로서 갖고 있어도 좋은 탄소수 6~10의 아틸기로는 할로게노기를 치환기로서 갖는 아틸기, 알킬기를 치환기로서 갖는 아틸기, 알콕시기를 치환기로서 갖는 아틸기, 비치환의 아틸기 등이 바람직하다. 또한, R₁-R₃에서의 할로게노기, 알킬기, 할로게노알킬기, 또는 알콕시기를 치환기로서 갖는 탄소수 6~10의 아틸기의 치환기의 수는 통상 1~7개, 바람직하게는 1~5개, 보다 바람직하게는 1~2개이다.

[0028] R₁-R₃에서의 할로게노기, 알킬기, 할로게노알킬기, 또는 알콕시기를 치환기로서 갖고 있어도 좋은 탄소수 6~10의 아틸기는 구체적으로는 예를 들면, 페닐기, 나프틸기; 플루오로페닐기, 클로로페닐기, 브로모페닐기, 요오드페닐기, 퍼플루오로페닐기, 퍼클로로페닐기, 퍼브로모페닐기, 퍼요오드페닐기; 메틸페닐기, 에틸페닐기, n-프로필페닐기, 이소프로필페닐기, n-부틸페닐기, 이소부틸페닐기, sec-부틸페닐기, tert-부틸페닐기, n-펜틸페닐기, 이소펜틸페닐기, sec-펜틸페닐기, tert-펜틸페닐기, 네오펜틸페닐기, n-헥실페닐기, 이소헥실페닐기, sec-헥실페닐기, tert-헥실페닐기, 3-메틸펜틸페닐기, 2-메틸펜틸페닐기, 1,2-디메틸부틸페닐기, 시클로프로필페닐기, 시클로펜틸페닐기, 시클로헥실페닐기; 플루오로메틸페닐기, 퍼플루오로메틸페닐기, 플루오로에틸페닐기, 퍼플루오로에틸페닐기, 플루오로-n-프로필페닐기, 퍼플루오로-n-프로필페닐기, 플루오로이소프로필페닐기, 퍼플루오로이소프로필페닐기, 플루오로-n-부틸페닐기, 퍼플루오로-n-부틸페닐기, 플루오로이소부틸페닐기, 퍼플루오로이소부틸페닐기, 플루오로-sec-부틸페닐기, 퍼플루오로-sec-부틸페닐기, 플루오로-tert-부틸페닐기, 퍼플루오로-tert-부틸페닐기, 플루오로-n-펜틸페닐기, 퍼플루오로-n-펜틸페닐기, 플루오로이소펜틸페닐기, 퍼플루오로이소펜틸페닐기, 플루오로-sec-펜틸페닐기, 퍼플루오로-sec-펜틸페닐기, 플루오로-tert-펜틸페닐기, 퍼플루오로-tert-부틸페닐기, 플루오로네오펜틸페닐기, 퍼플루오로네오펜틸페닐기, 플루오로-n-헥실페닐기, 퍼플루오로-n-헥실페닐기, 플루오로이소헥실페닐기, 퍼플루오로이소헥실페닐기, 플루오로-sec-헥실페닐기, 퍼플루오로-sec-헥실페닐기, 플루오로-tert-헥실페닐기, 퍼플루오로-tert-헥실페닐기, 플루오로-3-메틸펜틸페닐기, 퍼플루오로-3-메틸펜틸페닐기, 플루오로-2-메틸펜틸페닐기, 퍼플루오로-2-메틸펜틸페닐기, 플루오로-1,2-디메틸부틸페닐기, 퍼플루오로-1,2-디메틸부틸페닐기, 플루오로시클로프로필페닐기, 퍼플루오로시클로프로필페닐기, 플루오로시클로부틸페닐기, 퍼플루오로시클로부틸페닐기, 플루오로시클로펜틸페닐기, 퍼플루오로시클로펜틸페닐기, 플루오로시클로헥실페닐기, 퍼플루오로시클로헥실페닐기, 클로로메틸페닐기, 퍼클로로메틸페닐기, 클로로에틸페닐기, 퍼클로로에틸페닐기, 클로로-n-프로필페닐기, 퍼클로로-n-프로필페닐기, 클로로이소프로필페닐기, 퍼클로로이소프로필페닐기, 클로로-n-부틸페닐기, 퍼클로로-n-부틸페닐기, 클로로이소부틸페닐기, 퍼클로로이소부틸페닐기, 클로로-sec-부틸페닐기, 퍼클로로-sec-부틸페닐기, 클로로-tert-부틸페닐기, 퍼클로로-tert-부틸페닐기, 클로로-

n-펜틸페닐기, 퍼클로로-n-펜틸페닐기, 클로로이소펜틸페닐기, 퍼클로로이소펜틸페닐기, 클로로-sec-펜틸페닐기, 퍼클로로-sec-펜틸페닐기, 클로로-tert-펜틸페닐기, 퍼클로로-tert-부틸페닐기, 클로로 네오펜틸페닐기, 퍼클로로네오펜틸페닐기, 클로로-n-헥실페닐기, 퍼클로로-n-헥실페닐기, 클로로이소헥실페닐기, 퍼클로로이소헥실페닐기, 클로로-sec-헥실페닐기, 퍼클로로-sec-헥실페닐기, 클로로-tert-헥실페닐기, 퍼클로로-tert-헥실페닐기, 클로로-3-메틸펜틸페닐기, 퍼클로로-3-메틸펜틸페닐기, 클로로-2-메틸펜틸페닐기, 퍼클로로-2-메틸펜틸페닐기, 클로로-1,2-디메틸부틸페닐기, 퍼클로로-1,2-디메틸부틸페닐기, 클로로시클로프로필페닐기, 퍼클로로시클로프로필페닐기, 클로로시클로부틸페닐기, 퍼클로로시클로부틸페닐기, 클로로시클로펜틸페닐기, 퍼클로로시클로펜틸페닐기, 클로로시클로헥실페닐기, 퍼클로로시클로헥실페닐기, 브로 모메틸페닐기, 퍼브로모메틸페닐기, 브로모에틸페닐기, 퍼브로모에틸페닐기, 브로모-n-프로필페닐기, 퍼브로모-n-프로필페닐기, 브로모이소프로필페닐기, 퍼브로모이소프로필페닐기, 브로모-n-부틸페닐기, 퍼브로모-n-부틸페 닐기, 브로모이소부틸페닐기, 퍼브로모이소부틸페닐기, 브로모-sec-부틸페닐기, 퍼브로모-sec-부틸페닐기, 브로 모-tert-부틸페닐기, 퍼브로모-tert-부틸페닐기, 브로모-n-펜틸페닐기, 퍼브로모-n-펜틸페닐기, 브로모이소펜틸 페닐기, 퍼브로모이소펜틸페닐기, 브로모-sec-펜틸페닐기, 퍼브로모-sec-펜틸페닐기, 브로모-tert-펜틸페닐기, 퍼브로모-tert-부틸페닐기, 브로모네오펜틸페닐기, 퍼브로모네오펜틸페닐기, 브로모-n-헥실페닐기, 퍼브로모-n-헥실페닐기, 브로모이소헥실페닐기, 퍼브로모이소헥실페닐기, 브로모-sec-헥실페닐기, 퍼브로모-sec-헥실페닐기, 브로모-tert-헥실페닐기, 퍼브로모-tert-헥실페닐기, 브로모-3-메틸펜틸페닐기, 퍼브 로모-3-메틸펜틸페닐기, 브로모-2-메틸펜틸페닐기, 퍼브로모-2-메틸펜틸페닐기, 브로모-1,2-디메틸부틸페닐기, 퍼브로모-1,2-디메틸부틸페닐기, 브로모시클로프로필페닐기, 퍼브로모시클로프로필페닐기, 브로모시클로부틸페 닐기, 퍼브로모시클로부틸페닐기, 브로모시클로펜틸페닐기, 퍼브로모시클로펜틸페닐기, 브로모시클로헥실페닐기, 퍼브로모시클로헥실페닐기; 메톡시페닐기, 에톡시페닐기, n-프로폭시페닐기, 이소프로 폭시페닐기, n-부톡시페닐기, 이소부톡시페닐기, sec-부톡시페닐기, tert-부톡시페닐기, n-펜틸옥시페닐기, 이 소펜틸옥시페닐기, sec-펜틸옥시페닐기, tert-펜틸옥시페닐기, 네오펜틸옥시페닐기, n-헥실옥시페닐기, 이소헥 실옥시페닐기, sec-헥실옥시페닐기, tert-헥실옥시페닐기, 3-메틸펜틸옥시페닐기, 2-메틸펜틸옥시페닐기, 1,2- 디메틸부톡시페닐기, 시클로프로필옥시페닐기, 시클로부틸옥시페닐기, 시클로펜틸옥시페닐기, 시클로헥실옥시페 닐기 등을 들 수 있다.

[0029] 상기 구체적인 예 중에서도, 페닐기, 메틸페닐기, 에틸페닐기, n-프로필페닐기, 이소프로필페닐기, n-부틸페닐 기, 이소부틸페닐기, sec-부틸페닐기, tert-부틸페닐기, n-펜틸페닐기, 이소펜틸페닐기, sec-펜틸페닐기, tert- 펜틸페닐기, 네오펜틸페닐기, n-헥실페닐기, 이소헥실페닐기, sec-헥실페닐기, tert-헥실페닐기, 3-메틸펜틸페 닐기, 2-메틸펜틸페닐기, 1,2-디메틸부틸페닐기, 시클로프로필페닐기, 시클로펜틸페닐기, 시클로헥실페닐기; 플 루오로메틸페닐기, 퍼플루오로메틸페닐기, 플루오로에틸페닐기, 퍼플루오로에틸페닐기, 플루오로-n-프로필페 닐기, 퍼플루오로-n-프로필페닐기, 플루오로-n-부틸페닐기, 퍼플루오로-n-부틸페닐기, 플루오로-n-펜틸페닐기, 퍼 플루오로-n-펜틸페닐기, 플루오로-n-헥실페닐기, 퍼플루오로-n-헥실페닐기, 클로로메틸페닐기, 퍼클로로메틸페 닐기, 클로로에틸페닐기, 퍼클로로에틸페닐기, 클로로-n-프로필페닐기, 퍼클로로-n-프로필페닐기, 클로로-n-부 틸페닐기, 퍼클로로-n-부틸페닐기, 클로로-n-펜틸페닐기, 퍼클로로-n-펜틸페닐기, 클로로-n-헥실페닐기, 퍼클로 로-n-헥실페닐기, 브로모메틸페닐기, 퍼브로모메틸페닐기, 브로모에틸페닐기, 퍼브로모에틸페닐기, 브로모-n-프 로필페닐기, 퍼브로모-n-프로필페닐기, 브로모-n-부틸페닐기, 퍼브로모-n-부틸페닐기, 브로모-n-펜틸페닐기, 퍼 브로모-n-펜틸페닐기, 브로모-n-헥실페닐기, 퍼브로모-n-헥실페닐기; 메톡시페닐기, 에톡시페닐기, n-프로폭시 페닐기, 이소프로폭시페닐기, n-부톡시페닐기, 이소부톡시페닐기, sec-부톡시페닐기, tert-부톡시페닐기, n-펜 틸옥시페닐기, n-헥실옥시페닐기 등이 바람직하고, 페닐기, 메틸페닐기, 에틸페닐기, n-프로필페닐기, 이소프로 필페닐기; 플루오로메틸페닐기, 클로로메틸페닐기, 브로모메틸페닐기, 요오드메틸페닐기; 메톡시페닐기, 에톡시 페닐기, n-프로폭시페닐기, 이소프로폭시페닐기, tert-부톡시페닐기 등이 보다 바람직하다.

[0030] 일반식 (I)로 표시되는 화합물의 R₂ 및 R₃에서의 탄소수 1-6의 알케닐기로서는 직쇄상이어도 분지상이어도 혹은 환상이어도 좋고, 탄소수 1-3의 것이 바람직하다. 구체적으로는, 예를 들면 비닐기, 알릴기, 1-프로페닐기, 이 소프로페닐기, 3-부테닐기, 2-부테닐기, 1-부테닐기, 1,3-부타디에닐기, 4-펜테닐기, 3-펜테닐기, 2-펜테닐기, 1-펜테닐기, 1-메틸-1-부테닐기, 5-헥세닐기, 4-헥세닐기, 3-헥세닐기, 2-헥세닐기, 1-헥세닐기 등을 들 수 있 으며, 그 중에서도 비닐기, 알릴기, 1-프로페닐기, 이소프로페닐기가 바람직하고, 알릴기가 보다 바람직하다.

[0031] 일반식 (I)로 표시되는 화합물의 R₂ 및 R₃에서의 탄소수 1-6의 알킬기로서는 탄소수 1-4가 바람직하고, 직쇄상이 어도 분지상이어도 혹은 환상이어도 좋다. 구체적으로는 예를 들면 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, 이소펜틸기, sec-펜틸기, tert-펜틸기,

네오펜틸기, n-헥실기, 이소헥실기, sec-헥실기, tert-헥실기, 3-메틸펜틸기, 2-메틸펜틸기, 1,2-디메틸부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등을 들 수 있으며, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, n-부틸기가 바람직하다.

[0032] R₂ 및 R₃에서의 탄소수 1~6의 알킬기의 치환기인 할로게노기로는 플루오로기, 클로로기, 브로모기, 요오드기 등을 들 수 있으며, 플루오로기가 바람직하다.

[0033] R₁-R₃에서의 탄소수 1~6의 알킬기의 치환기인 알콕시기로는 통상 탄소수 1~6이며, 탄소수 1~3이 바람직하고, 구체적으로는 예를 들면, 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, 이소프로폭시기, n-부톡시기, 이소부톡시기, sec-부톡시기, tert-부톡시기, n-펜틸옥시기, n-헥실옥시기 등을 들 수 있으며, 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, 이소프로폭시기 등이 바람직하다.

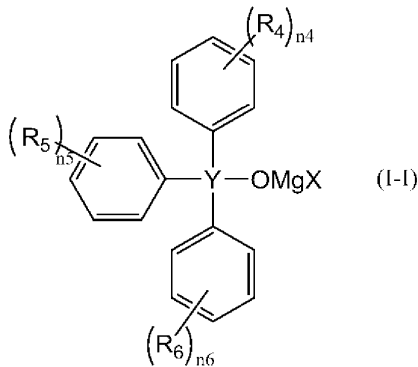
[0034] R₁-R₃에서의 할로게노기 또는 알콕시기를 치환기로서 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~6의 알킬기로는 구체적으로는 예를 들면, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, 이소펜틸기, sec-펜틸기, tert-펜틸기, 네오펜틸기, n-헥실기, 이소헥실기, sec-헥실기, tert-헥실기, 3-메틸펜틸기, 2-메틸펜틸기, 1,2-디메틸부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기; 퍼플루오로메틸기, 퍼플루오로에틸기, 퍼플루오로-n-프로필기, 퍼플루오로이소프로필기, 퍼플루오로-n-부틸기, 퍼플루오로이소부틸기, 퍼플루오로-sec-부틸기, 퍼플루오로-tert-부틸기, 퍼플루오로-n-펜틸기, 퍼플루오로이소펜틸기, 퍼플루오로-sec-펜틸기, 퍼플루오로-tert-펜틸기, 퍼플루오로네오펜틸기, 퍼플루오로-n-헥실기, 퍼플루오로이소헥실기, 퍼플루오로-sec-헥실기, 퍼플루오로-tert-헥실기, 퍼플루오로-3-메틸펜틸기, 퍼플루오로-2-메틸펜틸기, 퍼플루오로-1,2-디메틸부틸기, 퍼플루오로시클로펜틸기, 퍼플루오로시클로헥실기, 플루오로메틸기, 플루오로에틸기, 플루오로-n-프로필기, 플루오로이소프로필기, 플루오로-n-부틸기, 플루오로이소부틸기, 플루오로-sec-부틸기, 플루오로-tert-부틸기, 플루오로-n-펜틸기, 플루오로이소펜틸기, 플루오로-sec-펜틸기, 플루오로-tert-펜틸기, 플루오로네오펜틸기, 플루오로-n-헥실기, 플루오로이소헥실기, 플루오로-sec-헥실기, 플루오로-tert-헥실기, 플루오로-3-메틸펜틸기, 플루오로-2-메틸펜틸기, 플루오로-1,2-디메틸부틸기, 플루오로시클로펜틸기, 플루오로시클로헥실기; 퍼클로로메틸기, 퍼클로로에틸기, 퍼클로로-n-프로필기, 퍼클로로이소프로필기, 퍼클로로-n-부틸기, 퍼클로로-sec-부틸기, 퍼클로로-tert-부틸기, 퍼클로로-n-펜틸기, 퍼클로로이소펜틸기, 퍼클로로-sec-펜틸기, 퍼클로로-tert-펜틸기, 퍼클로로네오펜틸기, 퍼클로로-n-헥실기, 퍼클로로이소헥실기, 퍼클로로-sec-헥실기, 퍼클로로-tert-헥실기, 퍼클로로-3-메틸펜틸기, 퍼클로로-2-메틸펜틸기, 퍼클로로-1,2-디메틸부틸기, 퍼클로로시클로펜틸기, 퍼클로로시클로헥실기, 클로로메틸기, 클로로에틸기, 클로로-n-프로필기, 클로로이소프로필기, 클로로-n-부틸기, 클로로이소부틸기, 클로로-sec-부틸기, 클로로-tert-부틸기, 클로로-n-펜틸기, 클로로이소펜틸기, 클로로-sec-펜틸기, 클로로-tert-펜틸기, 클로로네오펜틸기, 클로로-n-헥실기, 클로로이소헥실기, 클로로-sec-헥실기, 클로로-tert-헥실기, 클로로-3-메틸펜틸기, 클로로-2-메틸펜틸기, 클로로-1,2-디메틸부틸기, 클로로시클로펜틸기, 클로로시클로헥실기; 퍼브로모메틸기, 퍼브로모에틸기, 퍼브로모-n-프로필기, 퍼브로모이소프로필기, 퍼브로모-n-부틸기, 퍼브로모-sec-부틸기, 퍼브로모-tert-부틸기, 퍼브로모-n-펜틸기, 퍼브로모이소펜틸기, 퍼브로모-sec-펜틸기, 퍼브로모-tert-펜틸기, 퍼브로모네오펜틸기, 퍼브로모-n-헥실기, 퍼브로모이소헥실기, 퍼브로모-sec-헥실기, 퍼브로모-tert-헥실기, 퍼브로모-3-메틸펜틸기, 퍼브로모-2-메틸펜틸기, 퍼브로모-1,2-디메틸부틸기, 퍼브로모시클로펜틸기, 퍼브로모시클로헥실기, 브로모메틸기, 브로모에틸기, 브로모-n-프로필기, 브로모이소프로필기, 브로모-n-부틸기, 브로모이소부틸기, 브로모-sec-부틸기, 브로모-tert-부틸기, 브로모-n-펜틸기, 브로모이소펜틸기, 브로모-sec-펜틸기, 브로모-tert-펜틸기, 브로모네오펜틸기, 브로모-n-헥실기, 브로모이소헥실기, 브로모-sec-헥실기, 브로모-tert-헥실기, 브로모-3-메틸펜틸기, 브로모-2-메틸펜틸기, 브로모-1,2-디메틸부틸기, 브로모시클로펜틸기, 브로모시클로헥실기; 퍼요오드메틸기, 퍼요오드에틸기, 퍼요오드-n-프로필기, 퍼요오드이소프로필기, 퍼요오드-n-부틸기, 퍼요오드-sec-부틸기, 퍼요오드-tert-부틸기, 퍼요오드-n-펜틸기, 퍼요오드이소펜틸기, 퍼요오드-sec-펜틸기, 퍼요오드-tert-펜틸기, 퍼요오드네오펜틸기, 퍼요오드-n-헥실기, 퍼요오드이소헥실기, 퍼요오드-sec-헥실기, 퍼요오드-tert-헥실기, 퍼요오드-3-메틸펜틸기, 퍼요오드-2-메틸펜틸기, 퍼요오드-1,2-디메틸부틸기, 퍼요오드시클로펜틸기, 퍼요오드시클로헥실기, 요오드메틸기, 요오드에틸기, 요오드-n-프로필기, 요오드이소프로필기, 요오드-n-부틸기, 요오드이소부틸기, 요오드-sec-부틸기, 요오드-tert-부틸기, 요오드-n-펜틸기, 요오드이소펜틸기, 요오드-sec-펜틸기, 요오드-tert-펜틸기, 요오드네오펜틸기, 요오드-n-헥실기, 요오드이소헥실기, 요오드-sec-헥실기, 요오드-tert-헥실기, 요오드-3-메틸펜틸기, 요오드-2-메틸펜틸기, 요오드-1,2-디메틸부틸기, 요오드시클로펜틸기, 요오드시클로헥실기; 메톡시메틸기, 에톡시메틸기, n-프로폭시메틸기, 이소프로폭시메틸기, n-부톡시메틸기, 이소부톡시메틸기, sec-부톡시메틸기, tert-부톡시메틸기, n-펜틸옥시메틸기, 네오펜틸옥시메틸기, n-헥실옥시메틸기, 메톡시에틸기, 에톡시에틸기, n-프로폭시에틸기, 이소프로폭시에틸기, n-부톡시에틸기, 이소부톡시에틸기, sec-부톡시에틸기, tert-부톡시에틸기, n-펜틸옥시에틸기

기, 네오펜틸옥시에틸기, n-헥실옥시에틸기, 메톡시-n-프로필기, 에톡시-n-프로필기, n-프로폭시-n-프로필기, 이소프로폭시-n-프로필기, n-부톡시-n-프로필기, 이소부톡시-n-프로필기, sec-부톡시-n-프로필기, tert-부톡시-n-프로필기, n-펜틸옥시-n-프로필기, 네오펜틸옥시-n-프로필기, n-헥실옥시-n-프로필기, 메톡시-n-부틸기, 에톡시-n-부틸기, n-프로폭시-n-부틸기, 이소프로폭시-n-부틸기, n-부톡시-n-부틸기, 이소부톡시-n-부틸기, sec-부톡시-n-부틸기, tert-부톡시-n-부틸기, n-펜틸옥시-n-부틸기, 네오펜틸옥시-n-부틸기, n-헥실옥시-n-부틸기 등을 들 수 있다.

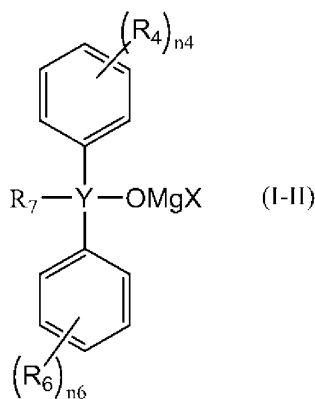
[0035] 그 중에서도, 퍼플루오로메틸기, 퍼플루오로에틸기, 퍼플루오로-n-프로필기, 퍼플루오로이소프로필기, 퍼플루오로-n-부틸기, 퍼플루오로-sec-부틸기, 퍼플루오로-tert-부틸기, 메톡시메틸기, 에톡시메틸기, 메톡시에틸기, 에톡시에틸기 등이 바람직하다.

[0036] 일반식 (I)로 표시되는 화합물에서의 R₂ 및 R₃은 마그네슘클로라이드옥시기(-OMgCl); 탄소수 1~6의 알케닐기; 탄소수 1~6의 알킬기; 혹은 할로게노기, 알킬기, 할로게노알킬기, 또는 알콕시기를 치환기로서 갖고 있어도 좋은 탄소수 6~10의 아릴기가 바람직하고, 마그네슘클로라이드옥시기(-OMgCl); 탄소수 1~6의 알케닐기; 탄소수 1~6의 알킬기; 혹은 알킬기를 치환기로서 갖고 있어도 좋은 탄소수 6~10의 아릴기가 보다 바람직하다. 이들 바람직한 구체적인 예는 마그네슘클로라이드옥시기(-OMgCl), 비닐기, 알릴기, 1-프로페닐기, 이소프로페닐기, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, n-부틸기, 페닐기, 메틸페닐기, 에틸페닐기, n-프로필페닐기, 이소프로필페닐기; 플루오로메틸페닐기, 클로로메틸페닐기, 브로모메틸페닐기, 요오드메틸페닐기; 메톡시페닐기, 에톡시페닐기, n-프로폭시페닐기, 이소프로폭시페닐기, tert-부톡시페닐기 등을 들 수 있으며, 마그네슘클로라이드옥시기(-OMgCl), 비닐기, 알릴기, 1-프로페닐기, 이소프로페닐기, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, n-부틸기, 페닐기, 메틸페닐기, 에틸페닐기, n-프로필페닐기, 이소프로필페닐기 등이 보다 바람직하다.

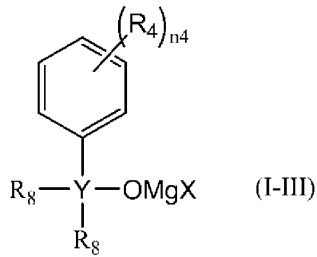
[0037] 일반식 (I)로 표시되는 화합물의 바람직한 구체적인 예로는 하기 일반식 (I-I), (I-II) 또는 (I-III)로 표시되는 화합물을 들 수 있다.



[0038] (식 중, R₄, R₅ 및 R₆은 각각 독립적으로 할로게노기, 알킬기, 할로게노알킬기, 또는 알콕시기를 나타내고, n₄, n₅ 및 n₆은 각각 독립적으로 0~5의 정수를 나타낸다. X, Y는 상기와 동일하다.)



[0040] (식 중, R₇은 마그네슘클로라이드옥시기(-OMgCl); 탄소수 1~6의 알케닐기 또는 탄소수 1~6의 알킬기를 나타내고, R₄, R₆, n₄, n₆ 및 X, Y는 상기와 동일하다.)



[0042]

[0043]

(식 중, 2개의 R₉은 각각 독립적으로, 마그네슘클로라이드옥시기(-OMgCl); 탄소수 1~6의 알케닐기 또는 탄소수 1~6의 알킬기를 나타내고, R₄, n₄, X 및 Y는 상기와 동일하다.)

[0044]

(I-I), (I-II) 또는 (I-III)으로 표시되는 화합물에 있어서, Y는 규소 원자가 바람직하다. 또한, X는 염소 원자가 바람직하다.

[0045]

상기 R₄, R₅ 및 R₆에서의 할로게노기, 알킬기, 할로게노알킬기, 또는 알콕시기로는 할로게노기, 알킬기, 또는 알콕시기가 바람직하다. 그 구체적인 예는 상기 R₁~R₃에서의 탄소수 6~10의 아릴기의 치환기로서 기재한 것과 동일한 것을 들 수 있으며, 바람직한 것도 동일하다.

[0046]

상기 n₄, n₅ 및 n₆은 0~2가 바람직하다.

[0047]

상기 R₇ 및 R₈에서의 탄소수 1~6의 알케닐기 및 탄소수 1~6의 알킬기의 구체적인 예는 각각 R₂ 및 R₃에서의 탄소수 1~6의 알케닐기 및 탄소수 1~6의 알킬기와 동일한 것을 들 수 있으며, 바람직한 것도 동일하다.

[0048]

R₇은 마그네슘클로라이드옥시기(-OMgCl) 또는 탄소수 1~6의 알케닐기가 바람직하다. R₈은 탄소수 1~6의 알킬기가 바람직하다.

[0049]

[루이스산]

[0050]

본 발명에 관한 루이스산은 베릴륨(Be), 붕소(B), 알루미늄(Al), 규소(Si), 주석(Sn), 티타늄(Ti), 크롬(Cr), 철(Fe), 코발트(Co)를 원소로 포함하는 것이다. 구체적으로는 불화베릴륨(II), 염화베릴륨(II), 브롬화베릴륨(II) 등의 베릴륨 화합물; 염화붕소(III), 불화붕소(III), 브롬화붕소(III), 트리페녹시보란, 페닐디클로로보란, 트리페닐보란 등의 붕소 화합물; 염화알루미늄(III), 브롬화알루미늄(III), 요오드화알루미늄(III), 디메틸알루미늄클로라이드, 디에틸알루미늄클로라이드, 메틸알루미늄디클로라이드, 에틸알루미늄디클로라이드, 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄 등의 알루미늄 화합물; 트리메틸실릴트리플라이드, 트리메틸실릴요오드, tert-부틸디메틸실릴트리플라이드 또는 트리아이소프로필실릴트리플라이드 등의 실릴 화합물; 염화주석(IV), 브롬화주석(IV), 염화주석(II), 주석(II), 트리플라이드 등의 주석 화합물; 염화티타늄(IV), 불화티타늄(IV), 브롬화티타늄(IV), 요오드화티타늄(IV) 등의 티타늄 화합물; 불화크롬(II), 불화크롬(III), 염화크롬(II), 염화크롬(III), 브롬화크롬(II), 브롬화크롬(III), 요오드화크롬(II), 요오드화크롬(III) 등의 크롬 화합물; 불화철(II), 염화철(II), 염화철(III), 브롬화철(II), 요오드화철(II) 등의 철화합물; 또는, 불화코발트(II), 염화코발트(II), 브롬화코발트(II), 요오드화코발트(II) 등의 코발트 화합물을 들 수 있다.

[0051]

그 중에서도, 붕소 화합물 또는 알루미늄 화합물이 바람직하고, 알루미늄 화합물이 보다 바람직하다. 구체적으로는 염화알루미늄(III), 메틸알루미늄디클로라이드, 디메틸알루미늄클로라이드, 염화붕소(III) 등이 바람직하며, 염화알루미늄(III)이 특히 바람직하다.

[0052]

[용매]

[0053]

본 발명에 관한 용매로는 상기 본 발명에 관한 일반식 (I)로 표시되는 화합물을 용해시킬 수 있는 것이 바람직하다. 이러한 용매로는 예를 들면 에테르계 용매, 할로젠화 탄화수소계 용매, 카보네이트계 용매, 니트릴계 용매, 실론계 용매 등을 들 수 있다.

[0054]

상기 에테르계 용매로는 예를 들면 디에틸에테르, 디글라임, 트리글라임, 테트라글라임, 테트라하이드로퓨란, 2-메틸테트라하이드로퓨란, 디이소프로필에테르, 1,2-디메톡시에탄, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 트리에틸렌글리콜디메틸에테르, 시클로펜틸메틸에테르, t-부틸메틸에테르, 1,4-디옥산 등을 들 수 있으며; 할로젠화 탄화수소계 용매로는 예를 들면 디클로로메탄, 클로로포름, 사염화탄소, 1,2-디클로로에탄 등을 들 수 있고; 카보네이트계 용매로는 예를 들면, 탄산디메틸, 탄산디에틸, 탄산에틸메틸, 탄산프로필렌 등을 들 수 있으며; 니트릴계

용매로는 예를 들면 아세토니트릴, 프로피오니트릴, 부티로니트릴, 석시노니트릴, 피델로니트릴, 메톡시프로피오니트릴 등을 들 수 있고; 설펜계 용매로는 예를 들면 설포란, 디메틸설펜, 에틸메틸설펜, 메틸-n-프로필설펜, 메틸이소프로필설펜, n-부틸-메틸설펜, 이소부틸메틸설펜, sec-부틸메틸설펜, tert-부틸메틸설펜, 디에틸설펜, 에틸-n-프로필설펜, 에틸이소프로필설펜, n-부틸에틸설펜, 이소부틸에틸설펜, sec-부틸에틸설펜, tert-부틸에틸설펜, 디-n-프로필설펜, 디이소프로필설펜, n-부틸-n-프로필설펜, 디-n-부틸설펜 등을 들 수 있다.

[0055] 상기 구체적인 예 중에서도, 에테르계 용매, 설펜계 용매 등이 바람직하며, 구체적으로는 1,2-디메톡시에탄, 디글라임, 트리글라임, 테트라글라임, 테트라하이드로퓨란, 설포란이 특히 바람직하고, 디글라임, 트리글라임, 테트라글라임, 테트라하이드로퓨란이 특히 바람직하다.

[0056] 본 발명에 관한 용매는 상기 용매 2종 이상을 혼합한 것이어도 좋다.

[0057] 전해액

[0058] 본 발명의 전해액은 본 발명에 관한 일반식 (I)로 표시되는 화합물과 본 발명에 관한 루이스산을 본 발명에 관한 용매에 혼합하여 이루어지는 것이다.

[0059] 이 전해액 중의 일반식 (I)로 표시되는 화합물의 농도는 통상 0.1~5mol/mL, 바람직하게는 0.1~3mol/mL, 보다 바람직하게는 0.2~2mol/mL이다.

[0060] 본 발명의 전해액에서 사용되는 루이스산의 양은 본 발명에 관한 일반식 (I)로 표시되는 화합물의 통상 0.1~5mol배, 바람직하게는 0.1~3mol배이다.

[0061] 본 발명의 전해액은 통상 이 분야에서 사용되는 피막형성제, 과충전 방지제, 탈산소제, 탈수제, 난연제 등의 첨가제 및 크라운에테르 등의 배위성 첨가제를 포함하고 있어도 좋다.

[0062] 이러한 본 발명의 전해액은 마그네슘 전지에 사용할 수 있으며, 마그네슘 이차전지인 경우, 높은 산화 분해 전위를 나타내고, 안정적으로 반복하여 사용할 수 있다.

[0063] 본 발명의 전해액은 상기 본 발명에 관한 일반식 (I)로 표시되는 화합물과 본 발명에 관한 루이스산을 본 발명에 관한 용매에 용해(혼합)함으로써 제조된다. 보다 구체적으로는, 상기 본 발명에 관한 일반식 (I)로 표시되는 화합물 1mol에 대해 본 발명에 관한 루이스산을 0.1~5mol 사용하며, 이들을 상기 농도가 되도록 본 발명에 관한 용매에 첨가하여 혼합함으로써 제조된다. 또한, 혼합시에 필요에 따라 -78~300℃의 범위로 가열 또는 냉각하여도 좋고, 바람직하게는 0~70℃이다.

[0064] 전기 화학 디바이스

[0065] 본 발명의 전기 화학 디바이스는 양극과 음극과 본 발명의 전해액을 갖는 것이다. 구체적으로는 일차전지, 이차전지, 전기 이중층 커패시터 등을 들 수 있으며, 그 중에서도 이차전지가 바람직하다.

[0066] 본 발명의 전기 화학 디바이스에서의 양극은 마그네슘 또는 마그네슘 이온을 그 내부, 또는 표면 및 그 근방에 함유할 수 있는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 구체적으로는 예를 들면, 코발트, 망간, 바나듐, 알루미늄, 철, 규소, 인, 니켈, 몰리브덴, 티타늄 등을 포함하는 산화물, 또는 황화물을 활물질로서 포함하는 전극 등을 들 수 있다.

[0067] 또한, 이 양극에는 유황 등의 마그네슘 또는 마그네슘 이온을 흡착 저장 가능한 활물질, 산화력이 높은 유기 화학 물질, 다공질 탄소나 활성탄 등의 전기 이중층을 형성하는 재료가 포함되어 있어도 좋으며, 마그네슘이 산화된 형태로 포함되어 있어도 좋다.

[0068] 본 발명의 전기 화학 디바이스에서의 음극은 마그네슘 또는 마그네슘 이온을 그 내부, 또는 표면 및 그 근방에 함유할 수 있는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 구체적으로는 예를 들면, 마그네슘의 용해 석출이 가능한 금속 마그네슘, 마그네슘 합금이나, 마그네슘과 합금화될 수 있는 금속, 마그네슘 또는 마그네슘 이온의 인터칼레이션이 가능한 카본 재료 등을 들 수 있다.

[0069] 또한, 본 발명의 전기 화학 디바이스는 양극, 음극 및 본 발명의 전해액 이외에, 추가로 세퍼레이터를 가지고 있어도 좋다. 상기 세퍼레이터로는 양극과 음극을 전기적으로 절연하고 또한 마그네슘 이온이 투과가능한 것이면 좋고, 예를 들면 다공성 폴리올레핀 필름 등의 미세다공성 고분자 필름을 들 수 있다. 다공성 폴리올레핀 필름의 구체적인 예로는 예를 들면 다공성 폴리에틸렌 필름 단독, 또는 다공성 폴리에틸렌 필름과 다공성 폴리프로필렌 필름을 중첩시켜 복층 필름으로 한 것 등을 들 수 있다.

[0070] [일반식 (I')로 표시되는 화합물]

[0071] 일반식 (I')로 표시되는 화합물의 X는 염소 원자 또는 브롬 원자를 나타내고, 염소 원자가 바람직하다.

[0072] 일반식 (I')로 표시되는 화합물의 R₁'은 할로게노기, 알킬기, 할로게노알킬기, 또는 알콕시기를 치환기로서 갖고 있어도 좋은 탄소수 6~10의 아릴기를 나타내고, 할로게노기, 알킬기, 할로게노알킬기 또는 알콕시기를 치환기로서 갖고 있어도 좋은 탄소수 6~10의 아릴기의 구체적인 예 및 바람직한 것은 일반식 (I)로 표시되는 화합물의 R₁과 동일한 것을 들 수 있다.

[0073] 일반식 (I')로 표시되는 화합물의 R₂' 및 R₃'은 각각 독립적으로; 마그네슘클로라이드옥시기(-OMgCl); 탄소수 1~6의 알케닐기; 할로게노기 또는 알콕시기를 치환기로서 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~6의 알킬기; 혹은, 할로게노기, 알킬기, 할로게노알킬기, 또는 알콕시기를 치환기로서 갖고 있어도 좋은 탄소수 6~10의 아릴기를 나타낸다. 탄소수 1~6의 알케닐기; 할로게노기 또는 알콕시기를 치환기로서 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~6의 알킬기; 및, 할로게노기, 알킬기, 할로게노알킬기, 또는 알콕시기를 치환기로서 가지고 있어도 좋은 탄소수 6~10의 아릴기의 구체적인 예 및 바람직한 것은 일반식 (I)로 표시되는 화합물의 R₂ 및 R₃과 동일한 것을 들 수 있다.

[0074] R₂' 및 R₃'의 바람직한 구체적인 예는 일반식 (I)로 표시되는 화합물의 R₂ 및 R₃과 동일한 것을 들 수 있다.

[0075] 일반식 (I')로 표시되는 화합물의 구체적인 예로서는 예를 들면 마그네슘브로마이드 화합물을 들 수 있으며, 구체적으로는, 트리페닐실록시마그네슘브로마이드; 트리스(2-메틸페닐)실록시마그네슘브로마이드, 트리스(3-메틸페닐)실록시마그네슘브로마이드, 트리스(4-메틸페닐)실록시마그네슘브로마이드, 트리스(2,2-디메틸페닐)실록시마그네슘브로마이드, 트리스(3,3-디메틸페닐)실록시마그네슘브로마이드, 트리스(2,3-디메틸페닐)실록시마그네슘브로마이드, 트리스(2,4-디메틸페닐)실록시마그네슘브로마이드, 트리스(3,4-디메틸페닐)실록시마그네슘브로마이드, 트리스(2,4,6-트리메틸페닐)실록시마그네슘브로마이드, 트리스(2,3,4,5-테트라메틸페닐)실록시마그네슘브로마이드, 트리스(2,3,4,6-테트라메틸페닐)실록시마그네슘브로마이드, 트리스(2,3,5,6-테트라메틸페닐)실록시마그네슘브로마이드, 트리스(2,3,4,5,6-펜타메틸페닐)실록시마그네슘브로마이드; 트리스(2-플루오로페닐)실록시마그네슘브로마이드, 트리스(3-플루오로페닐)실록시마그네슘브로마이드, 트리스(4-플루오로페닐)실록시마그네슘브로마이드, 트리스(2,2-디플루오로페닐)실록시마그네슘브로마이드, 트리스(3,3-디플루오로페닐)실록시마그네슘브로마이드, 트리스(2,3-디플루오로페닐)실록시마그네슘브로마이드, 트리스(2,4-디플루오로페닐)실록시마그네슘브로마이드, 트리스(3,4-디플루오로페닐)실록시마그네슘브로마이드, 트리스(2,4,6-트리플루오로페닐)실록시마그네슘브로마이드, 트리스(2,3,4,5-테트라플루오로페닐)실록시마그네슘브로마이드, 트리스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)실록시마그네슘브로마이드, 트리스(2,3,5,6-테트라플루오로페닐)실록시마그네슘브로마이드, 트리스(2,3,4,5,6-펜타플루오로페닐)실록시마그네슘브로마이드; 트리스(2-메톡시페닐)실록시마그네슘브로마이드, 트리스(3-메톡시페닐)실록시마그네슘브로마이드, 트리스(4-메톡시페닐)실록시마그네슘브로마이드, 트리스(2,2-디메톡시페닐)실록시마그네슘브로마이드, 트리스(3,3-디메톡시페닐)실록시마그네슘브로마이드, 트리스(2,3-디메톡시페닐)실록시마그네슘브로마이드, 트리스(2,4-디메톡시페닐)실록시마그네슘브로마이드, 트리스(3,4-디메톡시페닐)실록시마그네슘브로마이드, 트리스(2,4,6-트리메톡시페닐)실록시마그네슘브로마이드, 트리스(2,3,4,5-테트라메톡시페닐)실록시마그네슘브로마이드, 트리스(2,3,4,6-테트라메톡시페닐)실록시마그네슘브로마이드, 트리스(2,3,4,5,6-펜타메톡시페닐)실록시마그네슘브로마이드; 디메틸페닐실록시마그네슘브로마이드, 메틸디페닐실록시마그네슘브로마이드, 디에틸페닐실록시마그네슘브로마이드, 에틸디페닐실록시마그네슘브로마이드, 디(tert-부틸)페닐실록시마그네슘브로마이드, tert-부틸디페닐실록시마그네슘브로마이드; 디메틸(메틸페닐)실록시마그네슘브로마이드, 메틸디(메틸페닐)실록시마그네슘브로마이드, 디메틸(디메틸페닐)실록시마그네슘브로마이드, 메틸디(디메틸페닐)실록시마그네슘브로마이드, 디메틸(트리메틸페닐)실록시마그네슘브로마이드, 메틸디(트리메틸페닐)실록시마그네슘브로마이드, 디메틸(테트라메틸페닐)실록시마그네슘브로마이드, 메틸디(테트라메틸페닐)실록시마그네슘브로마이드, 디메틸(펜타메틸페닐)실록시마그네슘브로마이드, 메틸디(펜타메틸페닐)실록시마그네슘브로마이드; 디메틸(플루오로페닐)실록시마그네슘브로마이드, 메틸디(플루오로페닐)실록시마그네슘브로마이드, 디메틸(디플루오로페닐)실록시마그네슘브로마이드, 메틸디(디플루오로페닐)실록시마그네슘브로마이드, 디메틸(트리플루오로페닐)실록시마그네슘브로마이드, 메틸디(트리플루오로페닐)실록시마그네슘브로마이드, 디메틸(테트라플루오로페닐)실록시마그네슘브로마이드, 메틸디(테트라플루오로페닐)실록시마그네슘브로마이드, 디메틸(펜타플루오로페닐)실록시마그네슘브로마이드, 메틸디(펜타플루오로페닐)실록시마그네슘브로마이드; 디메틸(메톡시페닐)실록시마그네슘브로마이드, 메틸디(메톡시페닐)실록시마그네슘브로마이드, 디메틸(디메톡시페닐)실록시마그네슘브로마이드, 메틸디(디메톡시페

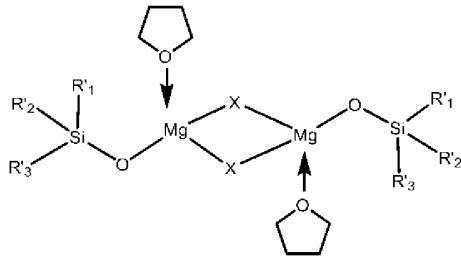
닐)실록시마그네슘브로마이드, 디메틸(트리메톡시페닐)실록시마그네슘브로마이드, 메틸디(트리메톡시페닐)실록시마그네슘브로마이드, 디메틸(테트라메톡시페닐)실록시마그네슘브로마이드, 메틸디(테트라메톡시페닐)실록시마그네슘브로마이드, 디메틸(펜타메톡시페닐)실록시마그네슘브로마이드, 메틸디(펜타메톡시페닐)실록시마그네슘브로마이드; 디메틸(트리플루오로메틸페닐)실록시마그네슘브로마이드, 메틸디(트리플루오로메틸페닐)실록시마그네슘브로마이드, 디메틸(디(트리플루오로메틸)페닐)실록시마그네슘브로마이드, 메틸디(디(트리플루오로메틸)페닐)실록시마그네슘브로마이드, 디메틸(트리(트리플루오로메틸)페닐)실록시마그네슘브로마이드, 메틸디(트리(트리플루오로메틸)페닐)실록시마그네슘브로마이드, 디메틸(테트라(트리플루오로메틸)페닐)실록시마그네슘브로마이드, 메틸디(테트라(트리플루오로메틸)페닐)실록시마그네슘브로마이드, 디메틸(펜타(트리플루오로메틸)페닐)실록시마그네슘브로마이드, 메틸디(펜타(트리플루오로메틸)페닐)실록시마그네슘브로마이드, 디(tert-부틸)(트리플루오로메틸페닐)실록시마그네슘브로마이드, 메틸디(트리플루오로메틸페닐)실록시마그네슘브로마이드, 디메틸(디(트리플루오로메틸)페닐)실록시마그네슘브로마이드, 디메틸(트리(트리플루오로메틸)페닐)실록시마그네슘브로마이드, 메틸디(트리(트리플루오로메틸)페닐)실록시마그네슘브로마이드, 디메틸(테트라(트리플루오로메틸)페닐)실록시마그네슘브로마이드, 메틸디(테트라(트리플루오로메틸)페닐)실록시마그네슘브로마이드, 디메틸(펜타(트리플루오로메틸)페닐)실록시마그네슘브로마이드, 메틸디(펜타(트리플루오로메틸)페닐)실록시마그네슘브로마이드; 디페닐실란디옥시비스(마그네슘브로마이드), 디(메틸페닐)실란디옥시비스(마그네슘브로마이드), 디(디메틸페닐)실란디옥시비스(마그네슘브로마이드), 디(트리메틸페닐)실란디옥시비스(마그네슘브로마이드), 디(테트라메틸페닐)실란디옥시비스(마그네슘브로마이드), 디(펜타메틸페닐)실란디옥시비스(마그네슘브로마이드); 디(플루오로페닐)실란디옥시비스(마그네슘브로마이드), 디(디플루오로페닐)실란디옥시비스(마그네슘브로마이드), 디(트리플루오로페닐)실란디옥시비스(마그네슘브로마이드), 디(테트라플루오로페닐)실란디옥시비스(마그네슘브로마이드), 디(펜타플루오로페닐)실란디옥시비스(마그네슘브로마이드); 디(메톡시페닐)실란디옥시비스(마그네슘브로마이드), 디(디메톡시페닐)실란디옥시비스(마그네슘브로마이드), 디(트리메톡시페닐)실란디옥시비스(마그네슘브로마이드), 디(테트라메톡시페닐)실란디옥시비스(마그네슘브로마이드), 디(펜타메톡시페닐)실란디옥시비스(마그네슘브로마이드); 디(트리플루오로메틸페닐)실란디옥시비스(마그네슘브로마이드), 디(디(트리플루오로메틸)페닐)실란디옥시비스(마그네슘브로마이드), 디(트리(트리플루오로메틸)페닐)실란디옥시비스(마그네슘브로마이드), 디(테트라(트리플루오로메틸)페닐)실란디옥시비스(마그네슘브로마이드), 디(펜타(트리플루오로메틸)페닐)실란디옥시비스(마그네슘브로마이드) 등을 들 수 있다.

[0076] 또한, 일반식 (I')로 표시되는 화합물의 구체적인 예로서는 예를 들면 마그네슘클로라이드 화합물을 들 수 있고, 구체적으로는, 트리페닐실록시마그네슘클로라이드; 트리스(2-메틸페닐)실록시마그네슘클로라이드, 트리스(3-메틸페닐)실록시마그네슘클로라이드, 트리스(4-메틸페닐)실록시마그네슘클로라이드, 트리스(2,2-디메틸페닐)실록시마그네슘클로라이드, 트리스(3,3-디메틸페닐)실록시마그네슘클로라이드, 트리스(2,3-디메틸페닐)실록시마그네슘클로라이드, 트리스(2,4-디메틸페닐)실록시마그네슘클로라이드, 트리스(3,4-디메틸페닐)실록시마그네슘클로라이드, 트리스(2,4,6-트리메틸페닐)실록시마그네슘클로라이드, 트리스(2,3,4,5-테트라메틸페닐)실록시마그네슘클로라이드, 트리스(2,3,4,6-테트라메틸페닐)실록시마그네슘클로라이드, 트리스(2,3,5,6-테트라메틸페닐)실록시마그네슘클로라이드, 트리스(2,3,4,5,6-펜타메틸페닐)실록시마그네슘클로라이드; 트리스(2-플루오로페닐)실록시마그네슘클로라이드, 트리스(3-플루오로페닐)실록시마그네슘클로라이드, 트리스(4-플루오로페닐)실록시마그네슘클로라이드, 트리스(2,2-디플루오로페닐)실록시마그네슘클로라이드, 트리스(3,3-디플루오로페닐)실록시마그네슘클로라이드, 트리스(2,3-디플루오로페닐)실록시마그네슘클로라이드, 트리스(2,4-디플루오로페닐)실록시마그네슘클로라이드, 트리스(3,4-디플루오로페닐)실록시마그네슘클로라이드, 트리스(2,4,6-트리플루오로페닐)실록시마그네슘클로라이드, 트리스(2,3,4,5-테트라플루오로페닐)실록시마그네슘클로라이드, 트리스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)실록시마그네슘클로라이드, 트리스(2,3,5,6-테트라플루오로페닐)실록시마그네슘클로라이드, 트리스(2,3,4,5,6-펜타플루오로페닐)실록시마그네슘클로라이드; 트리스(2-메톡시페닐)실록시마그네슘클로라이드, 트리스(3-메톡시페닐)실록시마그네슘클로라이드, 트리스(4-메톡시페닐)실록시마그네슘클로라이드, 트리스(2,2-디메톡시페닐)실록시마그네슘클로라이드, 트리스(3,3-디메톡시페닐)실록시마그네슘클로라이드, 트리스(2,3-디메톡시페닐)실록시마그네슘클로라이드, 트리스(2,4-디메톡시페닐)실록시마그네슘클로라이드, 트리스(3,4-디메톡시페닐)실록시마그네슘클로라이드, 트리스(2,4,6-트리메톡시페닐)실록시마그네슘클로라이드, 트리스(2,3,4,5-테트라메톡시페닐)실록시마그네슘클로라이드, 트리스(2,3,4,6-테트라메톡시페닐)실록시마그네슘클로라이드, 트리스(2,3,5,6-테트라메톡시페닐)실록시마그네슘클로라이드, 트리스(2,3,4,5,6-펜타메톡시페닐)실록시마그네슘클로라이드; 디메틸페닐실록시마그네슘클로라이드, 메틸디페닐실록시마그네슘클로라이드, 디에틸페닐실록시마그네슘클로라이드, 에틸디페닐실록시마그네슘클로라이드, 디(tert-부틸)페닐실록시마그네슘클로라이드, tert-부틸디페닐실록시마그네슘클로라이드; 디메틸(메

틸페닐)실록시마그네슘클로라이드, 메틸디(메틸페닐)실록시마그네슘클로라이드, 디메틸(디메틸페닐)실록시마그네슘클로라이드, 메틸디(디메틸페닐)실록시마그네슘클로라이드, 디메틸(트리메틸페닐)실록시마그네슘클로라이드, 메틸디(트리메틸페닐)실록시마그네슘클로라이드, 디메틸(테트라메틸페닐)실록시마그네슘클로라이드, 메틸디(테트라메틸페닐)실록시마그네슘클로라이드, 디메틸(펜타메틸페닐)실록시마그네슘클로라이드, 메틸디(펜타메틸페닐)실록시마그네슘클로라이드; 디메틸(플루오로페닐)실록시마그네슘클로라이드, 메틸디(플루오로페닐)실록시마그네슘클로라이드, 디메틸(디플루오로페닐)실록시마그네슘클로라이드, 메틸디(디플루오로페닐)실록시마그네슘클로라이드, 디메틸(트리플루오로페닐)실록시마그네슘클로라이드, 메틸디(트리플루오로페닐)실록시마그네슘클로라이드, 디메틸(테트라플루오로페닐)실록시마그네슘클로라이드, 메틸디(테트라플루오로페닐)실록시마그네슘클로라이드, 디메틸(펜타플루오로페닐)실록시마그네슘클로라이드, 메틸디(펜타플루오로페닐)실록시마그네슘클로라이드; 디메틸(메톡시페닐)실록시마그네슘클로라이드, 메틸디(메톡시페닐)실록시마그네슘클로라이드, 디메틸(디메톡시페닐)실록시마그네슘클로라이드, 메틸디(디메톡시페닐)실록시마그네슘클로라이드, 디메틸(트리메톡시페닐)실록시마그네슘클로라이드, 메틸디(트리메톡시페닐)실록시마그네슘클로라이드, 디메틸(테트라메톡시페닐)실록시마그네슘클로라이드, 메틸디(테트라메톡시페닐)실록시마그네슘클로라이드, 디메틸(펜타메톡시페닐)실록시마그네슘클로라이드, 메틸디(펜타메톡시페닐)실록시마그네슘클로라이드; 디메틸(트리플루오로메틸페닐)실록시마그네슘클로라이드, 메틸디(트리플루오로메틸페닐)실록시마그네슘클로라이드, 디메틸(디(트리플루오로메틸)페닐)실록시마그네슘클로라이드, 메틸디(디(트리플루오로메틸)페닐)실록시마그네슘클로라이드, 디메틸(트리(트리플루오로메틸)페닐)실록시마그네슘클로라이드, 메틸디(트리(트리플루오로메틸)페닐)실록시마그네슘클로라이드, 디메틸(테트라(트리플루오로메틸)페닐)실록시마그네슘클로라이드, 메틸디(테트라(트리플루오로메틸)페닐)실록시마그네슘클로라이드, 디메틸(펜타(트리플루오로메틸)페닐)실록시마그네슘클로라이드, 디(tert-부틸)(트리플루오로메틸페닐)실록시마그네슘클로라이드, 메틸디(트리플루오로메틸페닐)실록시마그네슘클로라이드, 디메틸(디(트리플루오로메틸)페닐)실록시마그네슘클로라이드, 메틸디(디(트리플루오로메틸)페닐)실록시마그네슘클로라이드, 디메틸(트리(트리플루오로메틸)페닐)실록시마그네슘클로라이드, 메틸디(트리(트리플루오로메틸)페닐)실록시마그네슘클로라이드, 디메틸(테트라(트리플루오로메틸)페닐)실록시마그네슘클로라이드, 메틸디(테트라(트리플루오로메틸)페닐)실록시마그네슘클로라이드, 디메틸(펜타(트리플루오로메틸)페닐)실록시마그네슘클로라이드, 메틸디(펜타(트리플루오로메틸)페닐)실록시마그네슘클로라이드; 디페닐실란디옥시비스(마그네슘클로라이드), 디(메틸페닐)실란디옥시비스(마그네슘클로라이드), 디(디메틸페닐)실란디옥시비스(마그네슘클로라이드), 디(트리메틸페닐)실란디옥시비스(마그네슘클로라이드), 디(테트라메틸페닐)실란디옥시비스(마그네슘클로라이드), 디(펜타메틸페닐)실란디옥시비스(마그네슘클로라이드); 디(플루오로페닐)실란디옥시비스(마그네슘클로라이드), 디(디플루오로페닐)실란디옥시비스(마그네슘클로라이드), 디(트리플루오로페닐)실란디옥시비스(마그네슘클로라이드), 디(테트라플루오로페닐)실란디옥시비스(마그네슘클로라이드), 디(펜타플루오로페닐)실란디옥시비스(마그네슘클로라이드); 디(메톡시페닐)실란디옥시비스(마그네슘클로라이드), 디(디메톡시페닐)실란디옥시비스(마그네슘클로라이드), 디(트리메톡시페닐)실란디옥시비스(마그네슘클로라이드), 디(테트라메톡시페닐)실란디옥시비스(마그네슘클로라이드), 디(펜타메톡시페닐)실란디옥시비스(마그네슘클로라이드); 디(트리플루오로메틸페닐)실란디옥시비스(마그네슘클로라이드), 디(디(트리플루오로메틸)페닐)실란디옥시비스(마그네슘클로라이드), 디(트리(트리플루오로메틸)페닐)실란디옥시비스(마그네슘클로라이드), 디(테트라(트리플루오로메틸)페닐)실란디옥시비스(마그네슘클로라이드), 디(펜타(트리플루오로메틸)페닐)실란디옥시비스(마그네슘클로라이드) 등을 들 수 있다.

[0077] 일반식 (I')로 표시되는 화합물은 상기 마그네슘클로라이드 화합물이 바람직하며, 그 중에서도, 트리페닐실록시마그네슘클로라이드, 트리스(2-메틸페닐)실록시마그네슘클로라이드, 트리스(3-메틸페닐)실록시마그네슘클로라이드, 트리스(4-메틸페닐)실록시마그네슘클로라이드, 트리스(2-플루오로페닐)실록시마그네슘클로라이드, 트리스(3-플루오로페닐)실록시마그네슘클로라이드, 트리스(4-플루오로페닐)실록시마그네슘클로라이드, 트리스(2-메톡시페닐)실록시마그네슘클로라이드, 트리스(3-메톡시페닐)실록시마그네슘클로라이드, 트리스(4-메톡시페닐)실록시마그네슘클로라이드, 디메틸페닐실록시마그네슘클로라이드, 디페닐실란디옥시비스(마그네슘클로라이드) 등이 바람직하다.

[0078] 상기 일반식 (I')로 표시되는 화합물은 배위체이어도 좋고, 예를 들면 상기 본 발명에 관한 용매와 형성하는 배위체이어도 좋다. 예를 들면, THF와 배위체를 형성하는 경우, 하기와 같은 이량체의 배위체를 형성할 것으로 추정된다.



[0079]

[0080]

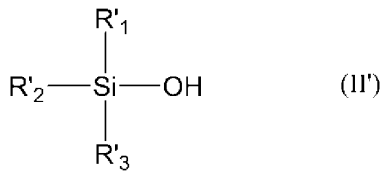
(식 중, X, R₁, R₂ 및 R₃은 상기와 동일하다.)

[0081]

[일반식 (I')로 표시되는 화합물의 제조방법]

[0082]

일반식 (I')로 표시되는 화합물은, 예를 들면 하기 일반식 (II')로 표시되는 실라놀 화합물과 그리냐르 시약을 적당한 용매 중에서 반응시킴으로써 얻을 수 있다.



[0083]

[0084]

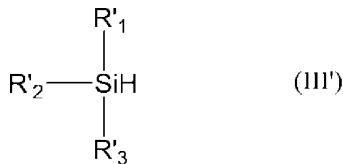
(식 중, R₁~R₃은 상기와 동일하다.)

[0085]

일반식 (II')로 표시되는 화합물의 구체적인 예는 상기 일반식 (I')로 표시되는 화합물의 구체적인 예에 준한 것을 들 수 있으며, 바람직한 것도 일반식 (I')로 표시되는 화합물의 바람직한 것에 준한 것을 들 수 있다.

[0086]

일반식 (II')로 표시되는 화합물은 시판품을 사용하여도, 자체 공지의 방법으로 제조한 것을 사용하여도 상관없다. 자체 공지의 방법으로서 예를 들면 Paul D. Price et al, Dalton Transactions, (2), 271-282, 2008에 기재된 방법에 준하여, 하기 일반식 (III')로 표시되는 화합물을 제조한 후, 이 화합물을 자체 공지의 산화 방법에 적용함으로써 이루어진다.



[0087]

[0088]

(식 중, R₁~R₃은 상기와 동일하다.)

[0089]

일반식 (III')로 표시되는 화합물의 구체적인 예는 상기 일반식 (I')로 표시되는 화합물의 구체적인 예에 준한 것을 들 수 있으며, 바람직한 것도 일반식 (I')로 표시되는 화합물의 바람직한 것에 준한 것을 들 수 있다.

[0090]

상기 그리냐르 시약으로는 예를 들면 RMgX로 표시되는 화합물(R은 치환기를 갖는 탄소수 1-6의 알킬기 또는 치환기를 갖는 페닐기를 나타내고, X는 상기와 동일하다.)을 들 수 있다.

[0091]

R에서의 탄소수 1-6의 알킬기로는 R₂ 및 R₃에서의 탄소수 1-6의 알킬기와 동일한 것을 들 수 있다. R에서의 알킬기와 페닐기의 치환기로는 예를 들면 할로게노기, 알킬기, 할로게노알킬기, 또는 알콕시기 등을 들 수 있으며, 그 구체적인 예로는 R₁에서의 알킬기의 치환기 향에서 설명한 것과 동일한 것을 들 수 있다.

[0092]

일반식 (II')로 표시되는 실라놀 화합물과 그리냐르 시약의 반응에서 사용되는 그리냐르 시약의 사용량은 일반식 (II')으로 표시되는 화합물 1몰에 대하여 통상 0.5-2몰, 바람직하게는 0.5-1몰이다.

[0093]

일반식 (II')로 표시되는 실라놀 화합물과 그리냐르 시약과의 반응 온도는 통상 -78~80℃이며, 그 반응 시간은 통상 5초~5시간이다. 또한, 상기 반응은 아르곤, 질소 등의 불활성 가스 분위기하에서 실시하는 것이 바람직하고, 아르곤 분위기하에서 실시하는 것이 보다 바람직하다. 이 때 사용되는 용매로는 일반식 (II')로 표시되는 실라놀 화합물, 또는 그리냐르 시약 중 적어도 한쪽이 용해되는 것이면 되며, 양자를 용해시키는 것이 바람직하

다. 구체적으로는 예를 들면 상기 본 발명에 관한 용매와 동일한 것을 들 수 있으며, 그 중에서도 디에틸에테르, 디글라임, 트리글라임, 테트라글라임, 테트라하이드로퓨란, 2-메틸테트라하이드로퓨란, 디이소프로필에테르, 1,2-디메톡시에탄, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 트리에틸렌글리콜디메틸에테르, 시클로펜틸메틸에테르, t-부틸메틸에테르, 1,4-디옥산 등의 에테르계 용매를 들 수 있으며, 바람직하게는 테트라하이드로퓨란이다.

[0094] 또한, 얻어진 반응물은 농축 건조 후, 필요에 따라 디이소프로필에테르 등의 용매로 세정하여도 상관없다.

[0095] 일반식 (I')로 표시되는 화합물은 구체적으로는 예를 들면 이하와 같이 제조된다.

[0096] 즉, 아르곤 가스 분위기하에서, 상기 일반식 (II')로 표시되는 실라놀 화합물을 테트라하이드로퓨란 등의 용매에 용해시킨다. 또한, 실라놀 화합물 1몰에 대하여 0.1~2몰의 페닐마그네슘클로라이드를 용해시킨 테트라하이드로퓨란 용액 등을 적하하여 5초~5시간 반응시킨다. 필요에 따라, 반응 용액을 농축 건조 등의 고체를 얻는 조작을 실시하여, 얻어진 고체를 디이소프로필에테르 등의 용매로 세정하고, 건조시킴으로써, 일반식 (I')로 표시되는 화합물은 제조된다.

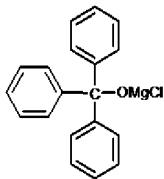
[0097] 이하에, 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명을 더 구체적으로 설명하는데, 본 발명은 이들에 의해 전혀 한정되는 것은 아니다.

[0098] 실시예

[0099] 실시예 1 : 전해액 1의 조제

[0100] (1) 마그네슘염의 합성

[0101] 아르곤 가스 분위기하에서, 벤조페논(와코순야꾸공업(주) 제품) 7.29g (40mmol)을 테트라하이드로퓨란(THF)(와코순야꾸공업(주) 제품) 20ml에 용해시켜, 농도 2M의 페닐마그네슘클로라이드(PhMgCl)의 THF 용액(도교화학공업(주) 제품) 20ml(40mmol)를 적하하였다. 4시간 동안 교반한 후, 결정을 여과분리하여 건조시킴으로써, 트리페닐메톡시마그네슘클로라이드(Ph₃COMgCl)를 얻었다.



[0102]

[0103] (2) 전해액의 조제

[0104] 아르곤 가스 분위기하에서, 상기 트리페닐메톡시마그네슘클로라이드(Ph₃COMgCl) 1.60g(5mmol)을 THF 20ml에 혼합하여 50℃로 가열한 후, 염화알루미늄(AlCl₃) 0.67g(5mmol)을 첨가하였다. 50℃에서 5분간 유지한 후, 냉각 여과하여 전해액 1[트리페닐메톡시마그네슘클로라이드-염화알루미늄/THF 용액]을 얻었다.

[0105] 실시예 2 : 전해액 2의 조제

[0106] 아르곤 가스 분위기하에서, 실시예 1의 (1)에서 얻은 트리페닐메톡시마그네슘클로라이드(Ph₃COMgCl) 1.60g(5mmol)을 트리글라임 20ml에 혼합하여 50℃로 가열한 후, 염화알루미늄(AlCl₃) 0.17g(1.25mmol)을 첨가하였다. 50℃에서 5분간 유지한 후, 냉각 여과하여 전해액 2[트리페닐메톡시마그네슘클로라이드-염화알루미늄/트리글라임 용액]를 얻었다.

[0107] 실시예 3 : 전해액 3의 조제

[0108] 아르곤 가스 분위기하에서, 실시예 1의 (1)에서 얻은 트리페닐메톡시마그네슘클로라이드(Ph₃COMgCl) 1.60g(5mmol)을 THF 20ml에 혼합하여 35℃로 가열한 후, 디메틸알루미늄클로라이드(Me₂AlCl)(칸토화학(주) 제품)의 헥산 용액을 농축) 0.48g(5mmol)을 첨가하였다. 50℃에서 5분간 유지한 후, 냉각하여 전해액 3[트리페닐메톡시마그네슘클로라이드-디메틸알루미늄클로라이드/THF 용액]을 얻었다.

[0109] 실시예 4 : 전해액 4의 조제

- [0110] (1) 마그네슘염의 합성
- [0111] 아르곤 가스 분위기하에서, 농도 2M의 페닐마그네슘클로라이드(PhMgCl)의 THF 용액(도쿄화학공업(주) 제품) 10ml(20mmol)에 THF(와코순야쿠공업(주) 제품) 30ml를 넣고, 아세톤(와코순야쿠공업(주) 제품) 1.28g(22mmol)을 적하하였다. 2시간 동안 교반한 후, 결정을 여과분리하여 건조시킴으로써, 디메틸페닐메톡시마그네슘클로라이드($\text{Me}_2\text{PhCOMgCl}$)를 얻었다.
- [0112] (2) 전해액의 조제
- [0113] 아르곤 가스 분위기하에서, 디메틸페닐메톡시마그네슘클로라이드($\text{Me}_2\text{PhCOMgCl}$) 0.97g(5mmol)에 THF를 혼합하여 50℃로 가열한 후, 염화알루미늄(AlCl_3) 0.17g(1.25mmol)을 첨가하였다. 50℃에서 5분간 유지한 후, 냉각하여 전해액 4[디메틸페닐메톡시마그네슘클로라이드-염화알루미늄/THF 용액]을 얻었다.
- [0114] 실시예 5 : 전해액 5의 조제
- [0115] 아르곤 가스 분위기하에서, 벤조페논(와코순야쿠공업(주) 제품) 7.29g(40mmol)을 THF(와코순야쿠공업(주) 제품) 20ml에 용해시킨 후, 농도 1M의 알릴마그네슘클로라이드($(\text{C}_3\text{H}_5)\text{MgCl}$)의 THF 용액(도쿄화학공업(주) 제품) 40ml(40mmol)을 적하하여 4시간 동안 교반하였다. 얻어진 용액 12ml(8mmol)에 대해, 실온에서 염화알루미늄(AlCl_3) 0.17g(2mmol)을 첨가하고 1시간 동안 교반하여, 전해액 5[1,1-디페닐-1-(2-프로페닐)메톡시마그네슘클로라이드-염화알루미늄/THF 용액]을 얻었다.
- [0116] 실시예 6 : 전해액 6의 조제
- [0117] 아르곤 가스 분위기하에서, 4,4-디플루오로벤조페논(와코순야쿠공업(주) 제품) 4.36g(20mmol)을 테트라하이드로퓨란(THF)(와코순야쿠공업(주) 제품) 15ml에 용해시키고, 농도 2M의 페닐마그네슘클로라이드(PhMgCl)의 THF 용액(도쿄화학공업(주) 제품) 10ml(20mmol)을 적하하여 4시간 동안 교반하였다. 얻어진 용액 6.8ml(5mmol)를 40℃로 가열한 후, 염화알루미늄(AlCl_3) 0.67g(5mmol)을 첨가하여 냉각하고, 전해액 6[1,1-디(4-플루오로페닐)-1-페닐메톡시마그네슘클로라이드-염화알루미늄/THF 용액]을 얻었다.
- [0118] 비교예 1 : 비교전해액 1의 조제
- [0119] 아르곤 가스 분위기하에서, 농도 2M의 에틸마그네슘클로라이드(EtMgCl)의 THF 용액(도쿄화학공업(주) 제품) 10ml(20mmol)와 THF(와코순야쿠공업(주) 제품) 10ml를 혼합하여, tert-부탄올(와코순야쿠공업(주) 제품) 1.48g(20mmol)을 적하하였다. 그 후, 염화알루미늄(와코순야쿠공업(주) 제품) 0.44g(3.3mmol)을 첨가 교반하여, 비교전해액 1[(tert-BuOMgCl)₆- AlCl_3 /THF 용액]을 얻었다.
- [0120] 비교예 2 : 비교전해액 2의 조제
- [0121] 아르곤 가스 분위기하에서, 염화마그네슘(와코순야쿠공업(주) 제품) 0.5g(5.3mmol)을 THF(와코순야쿠공업(주) 제품) 21ml에 용해하여, 디메틸알루미늄클로라이드(Me_2AlCl)(칸토화학(주) 제품)의 헥산 용액을 농축) 0.97g(10.5mmol)을 적하한 후, 테트라부틸암모늄클로라이드(Bu_4NCl)(도쿄화학공업(주) 제품) 1.46g (5.3mmol)을 첨가하였다. 60℃에서 2일간 교반한 후, 냉각하여 비교전해액 2[MgCl_2 - Me_2AlCl - Bu_4NCl /THF 용액]을 얻었다.
- [0122] 실시예 7/비교예 3 : 각종 전해액의 사이클릭 볼타메트리(CV) 측정
- [0123] 전해액 1~6을 사용하여 사이클릭 볼타메트리(CV) 측정을 실시하였다(실시예 7). 또한, 동일한 방법으로 비교전해액 1 및 2를 사용하여 CV 측정을 실시하였다(비교예 3).
- [0124] CV 측정은 구체적으로는 다음과 같이 실시하였다. 즉, 3극식의 비이커 셀을 사용하고, 작용극에 백금 전극(직경 3mm; BAS사 제품), 대극에 Mg 로드(직경 1.6mm; 니라코사 제품), 참조극에 Mg 로드(직경 1.6mm; 니라코사 제품)를 사용하였다. 비이커에는 전해액 2ml를 첨가하고, 실온하(25℃), 5mV/s의 소인(sweep) 속도로 -1.5~3.5V 범위의 측정을 실시하였다. 상기 측정에는 전기 화학 측정 시스템(BioLogic사 제품)을 사용하였다.
- [0125] 각 전해액의 산화 분해 전위(10사이클째)의 결과를 하기 표에 나타낸다.
- [0126] 또한, 전해액 1의 10사이클째의 결과를 도 1에 나타내고, 전해액 2의 10사이클째와 40사이클째의 결과를 각각 도 2 및 도 3에 나타내며, 비교전해액 1 및 2의 10 사이클째의 결과를 도 4 및 5에 나타낸다. 또한, 도면 중의

가로축은 참조극의 전위를 기준으로 한 작용극의 전위를 나타내고, 세로축(mA/cm²)은 각 전위에서 관측된 전류값을 작용극의 표면적으로 나눈 전류 밀도를 나타낸다.

표 1

전해액	마그네슘염	용매	루이스산	산화 분해 전위
전해액 1	Ph ₃ COMgCl	THF	AlCl ₃	+3.4V
전해액 2	Ph ₃ COMgCl	트리글라임	AlCl ₃	+3.2V
전해액 3	Ph ₃ COMgCl	THF	Me ₂ AlCl	+2.8V
전해액 4	Me ₂ PhCOMgCl	THF	AlCl ₃	+3.1V
전해액 5	(C ₃ H ₅)Ph ₂ COMgCl	THF	AlCl ₃	+3.4V
전해액 6	(C ₆ H ₄ F) ₂ PhCOMgCl	THF	AlCl ₃	+2.8V
비교전해액 1	t-BuOMgCl	THF	AlCl ₃	+2.4V
비교전해액 2	MgCl ₂	THF	Me ₂ AlCl	+2.8V

[0128] 표 1의 결과로부터, 본원 발명의 전해액은 산화 분해 전위가 +2.8V~+3.4V이며, 종래법과 동등 또는 그 이상의 고전압에서 사용할 수 있음을 알 수 있었다. 또한, 도 3의 결과로부터, 전해액 2는 마그네슘의 용해 석출을 40 회 반복하여도 열화(劣化)되는 일 없이 안정적으로 사용할 수 있음을 알 수 있었다.

[0129] 한편, 비교전해액 2[(t-BuOMgCl)₆-AlCl₃의 THF 용액]는 J.Mater.Chem.A, 2014, 2, 581-584(비특허문헌 3)에 기재되어 있는 전해액이다. 이 전해액을 사용하여 CV 측정을 실시한 결과, 그 산화 분해 전위는 거의 문헌값대로인 +2.4V임을 확인하였다.

[0130] 실험예 1 : 주사전자현미경(SEM)에 의한 동판 표면의 확인

[0131] 전해액 1의 사이클릭 볼타메트리(CV) 측정에서의 전류가 Mg의 용해 석출에 따른 결과인지를 SEM(히타치 하이테크놀로지스사 제품)으로 확인하였다.

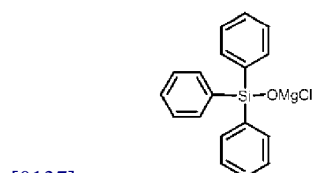
[0132] 구체적으로는 3극식의 비이커 셀을 사용하고, 작용극에 동판(두께 0.1mm; 니라코사 제품), 대극에 Mg 로드(직경 1.6mm; 니라코사 제품), 참조극에 Mg 로드(직경 1.6mm; 니라코사 제품)를 사용하였다. 비이커에는 실시예 1의 전해액 2ml를 넣고, 실온하(25℃), 전류값 0.1mA에서 5시간, 동판 상으로 마그네슘을 석출시켰다. 이 실험에는 전기 화학 측정 시스템(BioLogic사 제품)을 사용하였다.

[0133] 석출시킨 후, 동판 표면을 SEM으로 확인한 결과, 마그네슘의 석출을 확인하였다. 또한, 마그네슘, 알루미늄, 구리, 염소, 탄소, 산소의 원소 분석을 EDS(에너지 분산형 X선 분석)로 실시하여, 석출물이 마그네슘인 것도 확인하였다.

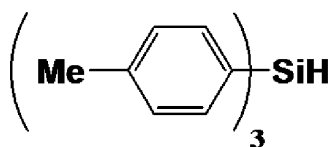
[0134] 실시예 8 : 전해액 7의 조제

[0135] (1) 마그네슘염의 합성

[0136] 아르곤 가스 분위기하에서, 트리페닐실라놀(도쿄화학공업(주) 제품) 11.1g(40mmol)을 테트라하이드로퓨란(THF)(와코순야꾸공업(주) 제품) 20ml에 용해시키고, 농도 2M의 페닐마그네슘클로라이드(PhMgCl)의 THF 용액(도쿄화학공업(주) 제품) 20ml(40mmol)를 적하하여 1시간 동안 교반하였다. 그 후, 용액을 농축건조시켜 생긴 분말체를 디이소프로필에테르(와코순야꾸공업(주) 제품) 70ml로 세정하였다. 분말체를 여과분리하여 건조시킴으로써, 트리페닐실록시마그네슘클로라이드(Ph₃SiOMgCl)를 얻었다.



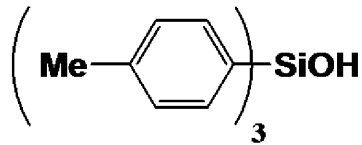
- [0138] 이하에, $^1\text{H-NMR}$ 의 측정 결과를 나타낸다.
- [0139] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 7.25-7.80(m, 15H)
- [0140] (2) 전해액의 조제
- [0141] 아르곤 가스 분위기하에서, 트리페닐실록시마그네슘클로라이드($\text{Ph}_3\text{SiOMgCl}$) 3.35g(10mmol)에 THF(와코순야꾸공업(주) 제품) 40ml를 혼합하고, 50°C로 가열한 후, 염화알루미늄(AlCl_3)(와코순야꾸공업(주) 제품) 1.33g(10mmol)을 첨가하였다. 50°C에서 10분간 유지한 후, 냉각하고, 1주일 후에 여과하여 전해액 7[트리페닐실록시마그네슘클로라이드-염화알루미늄/THF 용액]을 얻었다.
- [0142] 실시예 9 : 전해액 8의 조제
- [0143] 아르곤 가스 분위기하에서, 실시예 8의 (1)에서 얻은 트리페닐실록시마그네슘클로라이드($\text{Ph}_3\text{SiOMgCl}$) 0.84g(2.5mmol)에 THF(와코순야꾸공업(주) 제품) 10ml를 혼합하고, 실온에서 농도 1M의 트리클로로보란(BCl_3)의 디클로로메탄(CH_2Cl_2) 용액(와코순야꾸공업(주) 제품) 0.5ml(0.5mmol)를 적하하였다. 가열하여 50°C에서 10분간 유지한 후에 농축하여, 테트라하이드로퓨란(THF)(와코순야꾸공업(주) 제품) 10ml를 첨가하였다. 얻어진 용액 8ml(2mmol)를 50°C로 가열한 후, 염화알루미늄(AlCl_3)(와코순야꾸공업(주) 제품) 0.21g(1.6mmol)을 첨가하였다. 50°C에서 10분간 유지한 후, 냉각하여 전해액 8[트리페닐실록시마그네슘클로라이드-염화알루미늄-트리클로로보란/THF 용액]을 얻었다.
- [0144] 실시예 10 : 전해액 9의 조제
- [0145] 아르곤 가스 분위기하에서, 실시예 8의 (1)에서 얻은 트리페닐실록시마그네슘클로라이드($\text{Ph}_3\text{SiOMgCl}$) 0.84g(2.5mmol)에 트리글라이미(와코순야꾸공업(주) 제품) 10ml를 혼합하고, 50°C로 가열한 후, 염화알루미늄(AlCl_3)(와코순야꾸공업(주) 제품) 0.33g(2.5mmol)을 첨가하였다. 50°C에서 10분간 유지한 후, 냉각하고, 1주일 후에 여과하여 전해액 9[트리페닐실록시마그네슘클로라이드-염화알루미늄/트리글라이미 용액]을 얻었다.
- [0146] 실시예 11 : 전해액 10의 조제
- [0147] (1) 트리스(4-메틸페닐)실라놀
- [0148] 질소 분위기하에서, 1000mL 플라스크에 4-메틸페닐마그네슘브로마이드의 THF 용액(1.0M, 도쿄화성공업(주) 제품)을 288mL(288mmol) 첨가하였다. 그 후, 트리클로로실란(도쿄화성공업(주) 제품) 12.2g(90mmol)을 THF 302mL에 용해시킨 용액을, 플라스크 내의 용액의 온도를 35°C 이하로 유지하면서 1시간 걸쳐 적하하였다. 적하 종료 후, 추가로 실온에서 2시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후, 염산(1.0M) 45mL를 적하하여 중화하였다. 이어서, 디이소프로필에테르(와코순야꾸공업(주) 제품)를 450mL 첨가하여 분액하였다. 추가로, 유기층을 염산(1.0M) 45mL로 세정하여 분액하였다. 유기층에 황산마그네슘 30g(와코순야꾸공업(주) 제품)을 첨가하여 건조시켰다. 황산마그네슘을 여과 후, 여과액을 감압 농축하여, 트리스(4-메틸페닐)실란 조생성물(crude product)을 얻었다. 또한, 조생성물을 디이소프로필에테르 50mL와 에탄올 50mL에 용해시킨 후, 감압 농축하여 결정석 출하였다. 석출한 백색 고체를 여과 후, 에탄올(60mL)로 세정하였다. 얻어진 고체를 감압 건조시킴으로써, 트리스(4-메틸페닐)실란 20.44g(67.6mmol, 수율 75%, 백색 고체)을 얻었다.
- [0149] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) 2.36 (s, 9H, Me), 5.41 (s, 1H, SiH), 7.18 (d, 6H, J = 8.2Hz, Ar), 7.46 (d, 6H, J = 8.2Hz, Ar)



- [0150]
- [0151] 이어서, 질소 분위기하에서, 얻어진 트리스(4-메틸페닐)실란 6.05g(20mmol)과 THF 375mL를 1000mL 플라스크에 첨가하였다. 추가로, 과망간산칼륨(와코순야꾸공업(주) 제품) 3.32g(21mmol)과 이온교환수(3.8ml)를 첨가하였다. 초음파 세정기(US-2, 애즈완사 제품)를 이용하여 플라스크에 초음파를 걸면서 60°C에서 13시간 동

안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후, 혼합액을 실리카겔 C-200(와코순야쿠공업(주) 제품) 60g에 통과시켜 부생성물인 산화망간을 여과하였다. 여과액을 감압 농축하여, 트리스(4-메틸페닐)실라놀 조생성물을 얻었다. 얻어진 조생성물을 디클로로메탄(와코순야쿠공업(주) 제품) 30mL와 n-헥산(와코순야쿠공업사) 60mL에 용해시킨 후, 감압 농축하여 결정석출하였다. 석출한 백색 고체를 여과한 후, n-헥산(10mL)으로 세정하였다. 얻어진 고체를 감압 건조시킴으로써, 트리스(4-메틸페닐)실라놀 3.1g(9.58mmol, 수율 48%, 백색 고체)을 얻었다.

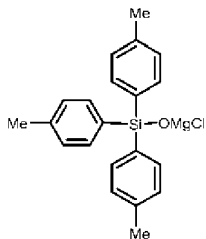
[0152] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, C_6D_6) (ppm) : 1.89 (s, 1H, SiOH), 2.10 (s, 9H, Me), 7.06 (d, 6H, J = 8.2Hz, Ar), 7.68 (d, 6H, J = 8.2Hz, Ar)



[0153]

[0154] (2) 마그네슘염의 합성

[0155] 아르곤 가스 분위기하에서, 얻어진 트리스(4-메틸페닐)실라놀 2.55g(8mmol)을 테트라하이드로퓨란(THF)(와코순야쿠공업(주) 제품) 12mL에 용해시키고, 농도 2M의 페닐마그네슘클로라이드(PhMgCl)의 THF 용액(도교화성공업(주) 제품) 3.8mL(7.6mmol)을 적하하여 1시간 동안 교반하였다. 그 후, 용액을 농축 건조시켜 생긴 분말체를 디이소프로필에테르(와코순야쿠공업(주) 제품) 30mL로 세정하였다. 분말체를 여과분리하여 건조시킴으로써, 트리스(4-메틸페닐)실록시마그네슘클로라이드($((4\text{-Me-C}_6\text{H}_4)_3\text{SiOMgCl})$)를 얻었다.



[0156]

[0157] 이하에, $^1\text{H-NMR}$ 의 측정 결과를 나타낸다.

[0158] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 2.33 (s, 9H) 7.14-7.17 (d, 6H, J = 7.0Hz) 7.58-7.61 (d, 6H, J = 7.0Hz)

[0159] (3) 전해액의 조제

[0160] 아르곤 가스 분위기하에서, 트리스(4-메틸페닐)실록시마그네슘클로라이드($((4\text{-Me-C}_6\text{H}_4)_3\text{SiOMgCl})$) 0.94g(2.5mmol)에 THF(와코순야쿠공업(주) 제품) 10mL를 혼합하고 50°C로 가열한 후, 염화알루미늄(AlCl_3)(와코순야쿠공업(주) 제품) 0.33g(2.5mmol)을 첨가하였다. 50°C에서 10분간 유지한 후에 냉각하고, 전해액 10[트리스(4-메틸페닐)실록시마그네슘클로라이드-염화알루미늄/THF 용액]을 얻었다.

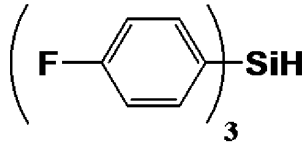
[0161] 실시예 12 : 전해액 11의 조제

[0162] (1) 트리스(4-플루오로)실라놀의 합성

[0163] 질소 분위기하에서, 1000mL 플라스크에 4-플루오로페닐마그네슘브로마이드의 THF 용액(1.0M, 도교화성공업(주) 제품)을 288mL(288mmol) 첨가하였다. 그 후, 트리클로로실란(도교화성공업(주) 제품) 12.2g(90mmol)을 THF 302mL에 용해시킨 용액을, 플라스크 내의 용액의 온도를 35°C 이하로 유지하면서 1시간에 걸쳐 적하하였다. 적하 종료 후, 추가로 실온에서 2시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후, 염산(1.0M) 45mL를 적하하여 중화하였다. 이어서, 디이소프로필에테르를 450mL 첨가하여 분액하였다. 추가로, 유기층을 염산(1.0M) 45mL로 세정하여 분액하였다. 얻어진 유기층에 황산마그네슘 30g(와코순야쿠공업(주) 제품)을 첨가하여 건조시켰다. 황산마그네슘을 여과 후, 여과액을 감압 농축하여, 트리스(4-플루오로페닐)실라놀 조(粗)물질을 얻었다. 또한, 조생성물에 n-펜탄(와코순야쿠공업(주) 제품) 30mL를 첨가하고, 오일 아웃한 착색 성분만을 스폐이드로 제거하였다. 남은 용액을 감압 농축하였다. 석출한 고체를 여과하고 에탄올 30mL로 세정하였다. 얻어진 백색 고체를 감압 건조

조시켜, 트리스(4-플루오로페닐)실란 22.68g(72.1mmol, 수율 80%, 백색 고체)을 얻었다.

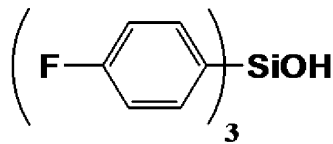
[0164] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) 5.44 (s, 1H, SiH), 7.05-7.11 (m, 6H, Ar), 7.47-7.52 (m, 6H, Ar)



[0165]

[0166] 이어서, 질소 분위기하에서, 얻어진 트리스(4-플루오로페닐)실란 6.29g(20mmol)과 THF 375mL를 1000mL 플라스크에 첨가하였다. 추가로, 과망간산칼륨(와코순야꾸공업(주) 제품) 3.32g(21mmol)과 이온교환수(3.8ml)를 첨가하였다. 초음파 세정기(US-2, 애즈완사 제품)를 사용하여 플라스크에 초음파를 걸면서, 실온 이하의 온도를 유지하며 4시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후, 혼합액을 실리카겔 C-200(와코순야꾸공업(주) 제품) 60g에 통과시켜 부생성물인 산화망간을 여과하였다. 여과액을 감압 농축하여, 트리스(4-플루오로페닐)실라놀 조생성물을 얻었다. 실리카겔 컬럼(전개 용매 : 아세트산에틸/n-헥산 = 1/9(아세트산에틸, n-헥산 모두 와코순야꾸공업(주) 제품))으로 정제한 후, 감압 건조하여, 트리스(4-플루오로페닐)실라놀 2.55g(7.72 mmol, 수율 39%, 백색 고체)을 얻었다.

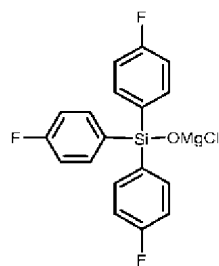
[0167] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) δ : 2.50 (s, 1H, SiOH), 7.07-7.14 (m, 6H, Ar), 7.54-7.60 (m, 6H, Ar)



[0168]

[0169] (2) 마그네슘염의 합성

[0170] 아르곤 가스 분위기하에서, 얻어진 트리스(4-플루오로페닐)실라놀 2.15g(6.5mmol)을 테트라하이드로퓨란(THF)(와코순야꾸공업(주) 제품) 19.5ml에 용해시키고, -78도에서 농도 2M의 페닐마그네슘클로라이드(PhMgCl)의 THF 용액(도쿄화학공업(주) 제품) 3.1ml(6.2mmol)을 적하하여 1시간 동안 교반하였다. 용액을 농축 건조시켜 생긴 오일에 헥산(와코순야꾸공업(주) 제품) 50ml, 디이소프로필에테르(와코순야꾸공업(주) 제품) 30ml를 첨가하여, 분말체를 생성시켰다. 분말체를 여과분리하여 건조시킴으로써, 트리스(4-플루오로페닐)실록시마그네슘클로라이드($(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3\text{SiOMgCl}$)을 얻었다.



[0171]

[0172] 이하에, $^1\text{H-NMR}$ 의 측정 결과를 나타낸다.

[0173] $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 7.06-7.11 (t, 6H, J = 8.8Hz) 7.64-7.68 (t, 6H, J = 7.0Hz)

[0174] (3) 전해액의 조제

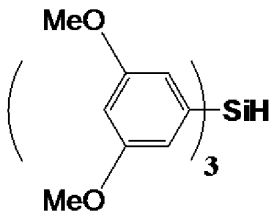
[0175] 아르곤 가스 분위기하에서, 트리스(4-플루오로페닐)실록시마그네슘클로라이드($(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3\text{SiOMgCl}$) 0.86g(2.2mmol)에 THF(와코순야꾸공업(주) 제품) 8.8ml를 혼합하여 50℃로 가열한 후, 염화 알루미늄(AlCl_3) (와코순야꾸공업(주) 제품) 0.29g(2.2mmol)을 첨가하였다. 50℃에서 10분간 유지한 후에 냉각하여, 전해액 11 [트리스(4-플루오로페닐)실록시마그네슘클로라이드-염화알루미늄/THF 용액]을 얻었다.

[0176] 실시예 13 : 전해액 12의 조제

[0177] (1) 트리스(3,5-디메톡시페닐)실라놀의 합성

[0178] 2000mL 플라스크에 Mg 절삭물(와코준야꾸공업사 제품) 6.36g(0.262mol)과 요오드(와코준야꾸공업사 제품) 10mg 을 첨가하여 1시간 감압 건조시켰다. 또한, 질소 분위기하에서, 테트라하이드로퓨란(와코준야꾸공업사 제품) 222mL를 첨가하였다. 이어서, 1-브로모-3,5-디메톡시벤젠(도쿄화성공업사 제품) 52.1g(0.240mol)을 테트라하이드로퓨란(와코준야꾸공업사 제품) 274mL에 용해시킨 용액을, 1.5시간에 걸쳐 적하하였다. 적하 종료 후, 실온에서 1시간 동안 교반하였다. 또한, 트리클로로실란(도쿄화성공업사 제품) 10.2g(0.075mol)을 테트라하이드로퓨란(와코준야꾸공업사 제품) 252mL에 용해시킨 용액을, 플라스크 내의 온도를 35℃ 이하로 유지하면서 1시간에 걸쳐 적하하였다. 적하 종료 후, 실온에서 1시간 동안 반응시켰다. 반응 종료 후, 염산(1.0M, 와코준야꾸공업사 제품) 45mL를 적하하여 중화하고, 디이소프로필에테르(와코준야꾸공업사 제품)를 450mL 첨가하여 분액하였다. 또한, 유기층을 염산(1.0M, 와코준야꾸공업사 제품) 45mL로 세정하여 분액하였다. 유기층을 황산마그네슘 30g(와코준야꾸공업사 제품)을 첨가하여 건조시켰다. 그 후, 황산마그네슘을 여과 후, 여과액을 감압 농축하고, 트리스(3,5-디메톡시페닐)실란 조생성물을 얻었다. 얻어진 조생성물을 디이소프로필에테르(와코준야꾸공업사 제품) 50mL와 에탄올(와코준야꾸공업사 제품) 30mL에 용해하고 감압 농축하여 결정 석출하였다. 석출한 백색 고체를 여과 후, 에탄올(30mL)로 세정하였다. 얻어진 고체를 감압 건조시킴으로써, 트리스(3,5-디메톡시페닐)실란 28.7g(65.0mmol, 수율 87%, 백색 고체)을 얻었다.

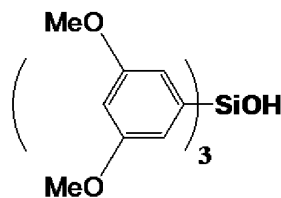
[0179] ¹H-NMR (400MHz, CDC13) δ (ppm) : 3.75 (s, 18H, OMe), 5.34 (s, 1H, SiH), 6.50 (t, 3H, J = 2.4Hz, Ar), 6.71 (d, 6H, J = 2.4Hz, Ar)



[0180]

[0181] 이어서, 질소 분위기하에서, 얻어진 트리스(3,5-디메톡시페닐)실란 8.81g(20mmol)과 THF 375mL를 1000mL 플라스크에 첨가하였다. 또한, 과망간산칼륨(와코준야꾸공업(주) 제품) 3.32g(21mmol)과 이온교환수(3.8ml)를 첨가하였다. 초음파 세정기(US-2, 애즈완사 제품)를 사용하여 플라스크에 초음파를 걸면서, 실온 이하의 온도를 유지하며 1시간 동안 교반 반응시켰다. 반응 종료 후, 혼합액을 실리카겔 C-200(와코준야꾸공업(주) 제품) 60g에 통과시켜 부생성물인 산화망간을 여과하였다. 여과액을 감압 농축하고, 트리스(3,5-디메톡시페닐)실라놀 조생성물을 얻었다. 얻어진 조생성물을 디클로로메탄(와코준야꾸공업사 제품) 20mL와 n-헥산(와코준야꾸공업사 제품) 30mL에 용해 후, 농축하여 결정 석출하였다. 석출한 백색 고체를 여과 후, n-헥산(30mL)으로 세정하였다. 얻어진 고체를 감압 건조시킴으로써, 트리스(3,5-디메톡시페닐)실라놀 7.68g(16.8mmol, 수율 84%, 백색 고체)을 얻었다.

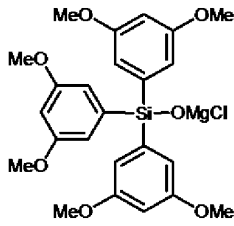
[0182] ¹H-NMR (400MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 2.46 (s, 1H, SiOH), 3.75 (s, 18H, OMe), 6.52 (t, 3H, J = 2.4Hz, Ar), 6.76 (d, 6H, J = 2.4Hz, Ar)



[0183]

[0184] (2) 마그네슘염의 합성

[0185] 아르곤 가스 분위기하에서, 얻어진 트리스(3,5-디메톡시페닐)실라놀 3.65g(8mmol)을 THF 30mL에 용해하여, 농도 2M의 페닐마그네슘클로라이드(PhMgCl)의 THF 용액(도쿄화성공업(주) 제품) 3.8ml(7.6mmol)를 적하하여 1시간 동안 교반하였다. 그 후, 용액을 농축 건조시켜 생긴 분말체를 디이소프로필에테르(와코준야꾸공업(주) 제품) 36.5mL로 세정하였다. 분말체를 여과 건조시켜, 트리스(3,5-디메톡시페닐)실록시마그네슘클로라이드((3,5-(MeO)₂-C₆H₃)₃SiOMgCl)을 얻었다.



[0186]

[0187] 이하에, $^1\text{H-NMR}$ 의 측정 결과를 나타낸다.

[0188] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 3.75 (s, 18H) 6.44-6.48 (t, 3H, $J = 2.4\text{Hz}$) 6.80-6.91 (d, 6H, $J = 2.4\text{Hz}$)

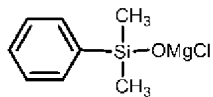
[0189] (3) 전해액의 조제

[0190] 아르곤 가스 분위기하에서, 트리스(3,5-디메톡시페닐)실록시마그네슘클로라이드($((3,5-(\text{MeO})_2-\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{SiOMgCl})$) 1.29g(2.5mmol)에 THF 10ml를 혼합하고 50°C로 가열한 후, 염화알루미늄(AlCl_3)(와코순야꾸공업(주) 제품) 0.33g(2.5mmol)을 첨가 하였다. 50°C에서 10분간 유지한 후에 냉각하고, 전해액 12[트리스(3,5-디메톡시페닐)실록시마그네슘클로라이드-염화알루미늄/THF 용액]을 얻었다.

[0191] 실시예 14 : 전해액 13의 조제

[0192] (1) 마그네슘염의 합성

[0193] 아르곤 가스 분위기하에서, 디메틸페닐실라놀(와코순야꾸공업(주) 제품) 4.57g(30mmol)을 테트라하이드로퓨란(THF)(와코순야꾸공업(주) 제품) 15ml에 용해하여, 농도 2M의 페닐마그네슘클로라이드(PhMgCl)의 THF 용액(도쿄화학공업(주) 제품) 15ml(30mmol)을 적하하여 1시간 동안 교반하였다. 용액을 농축 건조시켜 생긴 오일에 헥산(와코순야꾸공업(주) 제품) 30ml, t-부틸메틸에테르(와코순야꾸공업(주) 제품) 85ml를 첨가하여 분말체를 생성시켰다. 분말체를 여과분리하여 건조시킴으로써, 디메틸페닐실록시마그네슘클로라이드($\text{Me}_2\text{PhSiOMgCl}$)를 얻었다.



[0194]

[0195] 이하에, $^1\text{H-NMR}$ 의 측정 결과를 나타낸다.

[0196] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 0.20-0.60 (m, 6H) 7.20-7.40 (m, 3H) 7.50-7.70 (m, 2H)

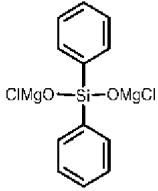
[0197] (2) 전해액의 조제

[0198] 아르곤 가스 분위기하에서, 디메틸페닐실록시마그네슘클로라이드($\text{Me}_2\text{PhSiOMgCl}$) 1.06g(5mmol)에 THF(와코순야꾸공업(주) 제품) 20ml를 혼합하고 50°C로 가열한 후, 염화알루미늄(AlCl_3)(와코순야꾸공업(주) 제품) 0.67g(5mmol)을 첨가하였다. 50°C에서 10분간 유지한 후에 냉각하여, 전해액 13[디메틸페닐실록시마그네슘클로라이드-염화알루미늄/THF 용액]을 얻었다.

[0199] 실시예 15 : 전해액 14의 조제

[0200] (1) 마그네슘염의 합성

[0201] 아르곤 가스 분위기하에서, 디페닐실라디올(도쿄화학공업(주) 제품) 8.65g(40mmol)을 테트라하이드로퓨란(THF)(와코순야꾸공업(주) 제품) 20ml에 용해시키고, 농도 2M의 페닐마그네슘클로라이드(PhMgCl)의 THF 용액(도쿄화학공업(주) 제품) 40ml(80mmol)를 적하하여 1시간 동안 교반하였다. 그 후, 용액을 농축 건조시켜 생긴 분말체를 디이소프로필에테르(와코순야꾸공업(주) 제품) 50ml로 세정하였다. 분말체를 여과분리하여 건조시킴으로써, 디페닐실라디옥시시비스(마그네슘클로라이드)($\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OMgCl})_2$)를 얻었다.



[0202]

[0203] 이하에, $^1\text{H-NMR}$ 측정 결과를 나타낸다.

[0204] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 6.90-8.00 (m, 10H)

[0205] (2) 전해액의 조제

[0206] 아르곤 가스 분위기하에서, 디페닐실란디옥시비스(마그네슘클로라이드)($\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OMgCl})_2$) 0.83g(2.5mmol)에 THF (와코순야꾸공업(주) 제품) 20ml를 혼합하고 50°C로 가열한 후, 염화알루미늄(AlCl_3)(와코순야꾸공업(주) 제품) 0.67g(5mmol)을 첨가하였다. 50°C에서 10분간 유지한 후에 냉각하여, 전해액 14[디페닐실란디옥시비스(마그네슘클로라이드)-염화알루미늄/THF 용액]을 얻었다.

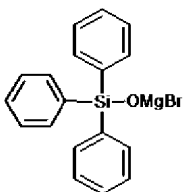
[0207] 비교예 4 : 비교전해액 3의 조제

[0208] 아르곤 가스 분위기하에서, 농도 2M의 에틸마그네슘클로라이드(EtMgCl)의 THF 용액(도쿄화학공업(주) 제품) 5ml(10mmol)에 대해, 트리메틸실라놀(Me_3SiOH) (알드리치사 제품) 0.90g(10mmol)을 적하하여 공냉하였다. 실온 하에서, 염화알루미늄(AlCl_3)(와코순야꾸공업(주) 제품) 0.22g(1.67mmol)을 첨가하여 1시간 동안 교반함으로써, 비교전해액 3[($\text{Me}_3\text{SiOMgCl}$)₆- AlCl_3 /THF 용액]을 얻었다.

[0209] 실시예 16 : 전해액 15의 조제

[0210] (1) 마그네슘염의 합성

[0211] 아르곤 가스 분위기하에서, 트리페닐실라놀(도쿄화학공업(주) 제품) 5.53g(20mmol)을 테트라하이드로퓨란(THF) (와코순야꾸공업(주) 제품) 20ml에 용해하여, 농도 1M의 페닐마그네슘브로마이드(PhMgBr)의 THF 용액(도쿄화학공업(주) 제품) 10ml(10mmol)을 적하하여 1시간 반응시켰다. 그 후, 용액을 농축 건조시켜 생긴 오일을 디이소프로필에테르(와코순야꾸공업(주) 제품) 40ml에 분말화시켰다. 분말체를 여과분리하여 건조시킴으로써, 트리페닐실록시마그네슘브로마이드($\text{Ph}_3\text{SiOMgBr}$)를 얻었다.



[0212]

[0213] 이하에, $^1\text{H-NMR}$ 측정 결과를 나타낸다.

[0214] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 6.95-7.90 (m, 15H)

[0215] (2) 전해액의 조제

[0216] 아르곤 가스 분위기하에서, 트리페닐실록시마그네슘브로마이드($\text{Ph}_3\text{SiOMgBr}$) 0.95g에 THF(와코순야꾸공업(주) 제품) 10ml를 혼합하고 50°C로 가열한 후, 염화알루미늄(AlCl_3)(와코순야꾸공업(주) 제품) 0.33g(2.5mmol)을 첨가하였다. 50°C에서 10분간 유지한 후, 냉각, 여과하여 전해액 15[트리페닐실록시마그네슘브로마이드-염화알루미늄/THF 용액]을 얻었다.

[0217] 실시예 17/비교예 5 : 각종 전해액의 사이클릭 볼타메트리(CV) 측정

[0218] 전해액 7~15를 사용하여 실시예 7과 동일한 방법으로 사이클릭 볼타메트리(CV) 측정을 실시하였다(실시예 17).

또한, 마찬가지로, 비교전해액 3을 사용하여 실시예 7과 동일한 방법으로 CV 측정을 실시하였다(비교예 5).

[0219] 각 전해액의 산화 분해 전위의 결과를 하기 표 2에 나타낸다.

[0220] 또한, 전해액 7의 10사이클째의 결과를 도 6에 나타내고, 비교전해액 3의 10사이클째의 결과를 도 7에 나타낸다. 또한, 도면 중의 가로축은 참조극의 전위를 기준으로 한 작용극의 전위를 나타내고, 세로축(mA/cm^2)은 각 전위에서 관측된 전류값을 작용극의 표면적으로 나눈 전류 밀도를 나타낸다.

표 2

[0221]

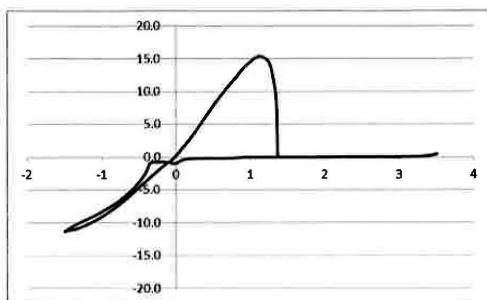
전해액	마그네슘염	용매	루이스산	산화 분해 전위
전해액 7	$\text{Ph}_3\text{SiOMgCl}$	THF	AlCl_3	+3.2V
전해액 8	$\text{Ph}_3\text{SiOMgCl}$	THF	$\text{AlCl}_3/\text{BCl}_3$	+3.0V
전해액 9	$\text{Ph}_3\text{SiOMgCl}$	트리글라이임	AlCl_3	+3.1V
전해액 10	$(4\text{-Me-C}_6\text{H}_4)_3\text{SiOMgCl}$	THF	AlCl_3	+3.1V
전해액 11	$(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3\text{SiOMgCl}$	THF	AlCl_3	+3.0V
전해액 12	$(3,5\text{-(MeO)}_2\text{-C}_6\text{H}_3)_3\text{SiOMgCl}$	THF	AlCl_3	+2.9V
전해액 13	$\text{Me}_2\text{PhSiOMgCl}$	THF	AlCl_3	+3.1V
전해액 14	$\text{Ph}_2\text{Si(OMgCl)}_2$	THF	AlCl_3	+2.9V
전해액 15	$\text{Ph}_3\text{SiOMgBr}$	THF	AlCl_3	+2.8V
비교전해액 3	$\text{Me}_3\text{SiOMgCl}$	THF	AlCl_3	+2.5V

[0222] 표 2의 결과로부터, 실리콘계 화합물을 사용한 본원 발명의 전해액은 산화 분해 전위가 +2.8V~+3.2V로, 종래법보다도 높은 값을 나타내고 있어, 높은 전압에서의 사용이 가능함을 알 수 있다.

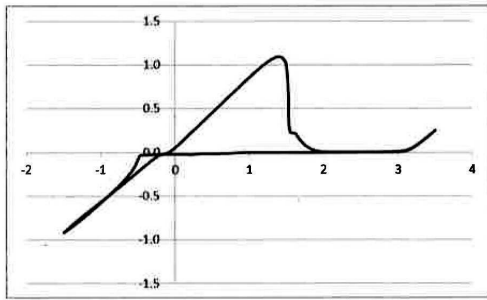
[0223] 또한, 전해액 7에 대해서는 1개월 보존 후의 것을 사용하여 CV 측정을 실시하여, +3.2V의 산화 분해 전위를 나타내는 것도 확인하였다. 따라서, 본원의 전해액은 보존안정성이 우수한 것도 알 수 있었다.

도면

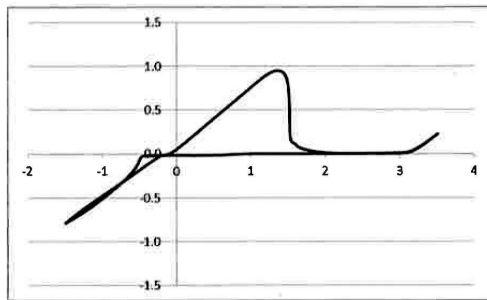
도면1



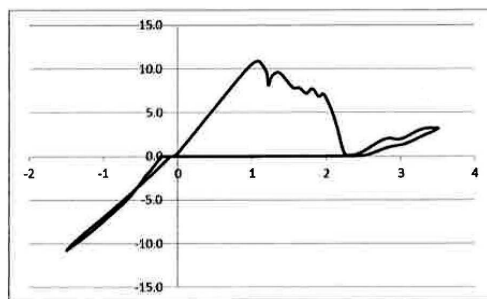
도면2



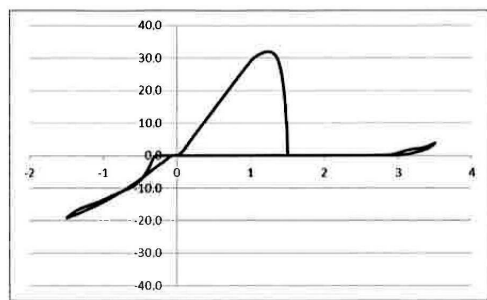
도면3



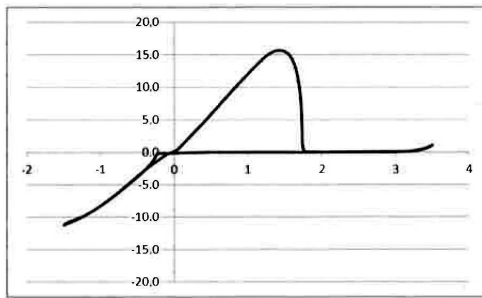
도면4



도면5



도면6



도면7

