



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년08월22일
(11) 등록번호 10-1650207
(24) 등록일자 2016년08월16일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 263/04 (2006.01) C07D 207/04 (2006.01)
H01B 1/12 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
- (21) 출원번호 10-2010-7026545
(22) 출원일자(국제) 2009년03월31일
심사청구일자 2014년03월31일
(85) 번역문제출일자 2010년11월26일
(65) 공개번호 10-2011-0008091
(43) 공개일자 2011년01월25일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2009/002329
(87) 국제공개번호 WO 2009/132740
국제공개일자 2009년11월05일
(30) 우선권주장
10 2008 021 271.7 2008년04월29일 독일(DE)
(56) 선행기술조사문헌
JP2005251510 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌
- (73) 특허권자
바스프 에스이
독일 루트빅샤펜, 칼-보쉬-스트라쎄 38 (우:
67056)
(72) 발명자
슈미트 미하엘
독일 64342 제하임-유겐하임 바인베르크슈트라쎄 250
이그나트예브 니콜라이 (미콜라)
독일 47058 뒤스부르크 프린첸슈트라쎄 104
피트너 윌리엄-로버트
독일 60599 프랑크푸르트 게라이츠슈트라쎄 15
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 이기철

(54) 발명의 명칭 반응성 이온성 액체

(57) 요약

본 발명은, 리튬 이온 배터리 및 이중층 축전지 또는 리튬 축전지와 같은 전기화학적 전지에서의 용도를 위한, 전기화학적 환원이 가능한 기 또는 치환기를 갖는 유기 양이온, 및 플루오로알킬 포스페이트, 플루오로알킬 포스피네이트, 플루오로알킬 포스포네이트, 아세테이트, 트리플레이트, 이미드, 메타이드, 보레이트, 포스페이트 및/또는 알루미늄네이트의 음이온을 포함하는 반응성 이온성 액체에 관한 것이다.

명세서

청구범위

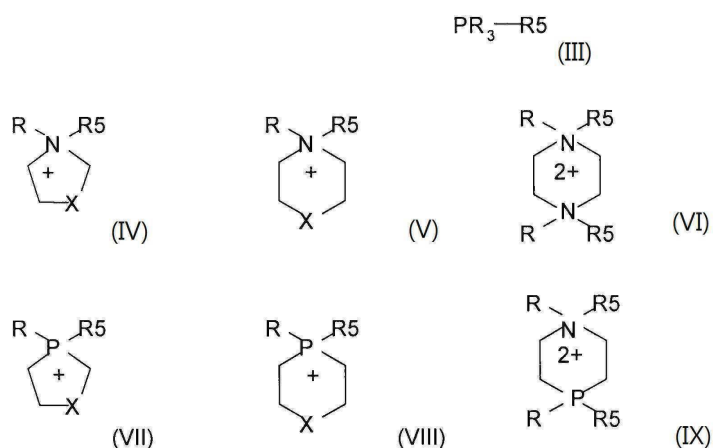
청구항 1

하기 화학식 I 의 이온성 액체:



[식 중:

K^+ 는 하기 화학식 III 내지 IX 의 군으로부터 선택되는 양이온을 나타내고,



(식 중,

X 는 CH_2 , O, S 또는 NR' 을 나타내고,

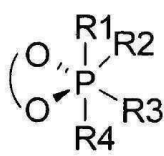
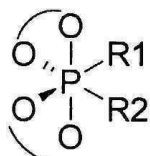
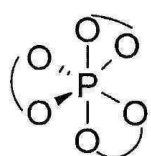
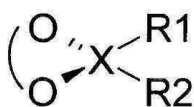
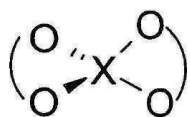
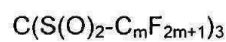
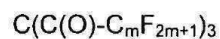
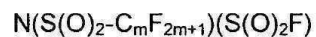
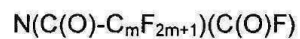
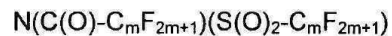
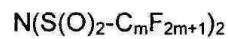
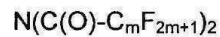
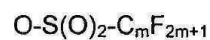
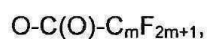
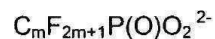
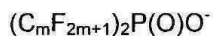
R' 은 $-(CH_2)_n-CN$, C_1- 내지 C_{16} -알킬, H 를 나타내고,

R 은 H, C_1- 내지 C_{16} -알킬을 나타내고,

R5 는 $-(CH_2)_n-O-C(O)-R$, $-(CH_2)_n-C(O)-OR$, $-(CH_2)_n-O-C(O)-OR$, $-(CH_2)_n-HC=CH-R$ 또는 $-(CH_2)_n-CN$ 을 나타내며,

식 중 개별적인 CH_2 기는 O, S 또는 NR 로 대체될 수 있고, $n = 1$ 내지 8 임. 단, K^+ 가 화학식 (IV) 또는 (V) 로부터 선택되는 경우, R5 는 $-(CH_2)_n-O-C(O)-R$, $-(CH_2)_n-O-C(O)-OR$, $-(CH_2)_n-HC=CH-R$ 또는 $-(CH_2)_n-CN$ 을 나타냄.)

A^- 는 하기의 군으로부터 선택되는 음이온을 나타냄:



(식 중,

$y = 1, 2, 3, 4$ 또는 5 이고, $m = 1$ 내지 8 이고,

CF_2 기 중의 일부는 O , $S(O)_2$, NR 또는 CH_2 로 대체될 수 있고,



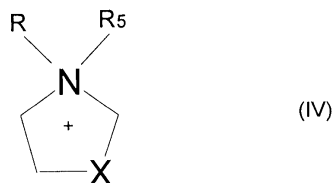
는 1,2- 또는 1,3-디올, 1,2- 또는 1,3-디카르복실산 또는 1,2- 또는 1,3-히드록시카르복실산을 나타내고,

X 는 B 또는 Al 을 나타내고,

$R1$ 내지 $R4$ 는 할로젠 또는 플루오르화 또는 비-플루오르화 알콕시 또는 카르복실 라디칼을 나타냄).

청구항 2

제 1 항에 있어서, 양이온 K^+ 가 하기 화학식 IV로부터 선택되는 화합물인 것을 특징으로 하는 이온성 액체:



[식 중,

X 는 CH_2 , O, S 또는 NR' 을 나타내고,

R' 은 $-(CH_2)_n-CN$, C_1- 내지 $C_{16}-$ 알킬, H 를 나타내고,

R 은 H, C_1- 내지 $C_{16}-$ 알킬을 나타내고,

R_5 는 $-(CH_2)_n-O-C(O)-R$, $-(CH_2)_n-O-C(O)-OR$, $-(CH_2)_n-HC=CH-R$ 또는 $-(CH_2)_n-CN$ 을 나타내며, 식 중 개별적인 CH_2 기는 O, S 또는 NR 로 대체될 수 있고, $n = 1$ 내지 8 임].

청구항 3

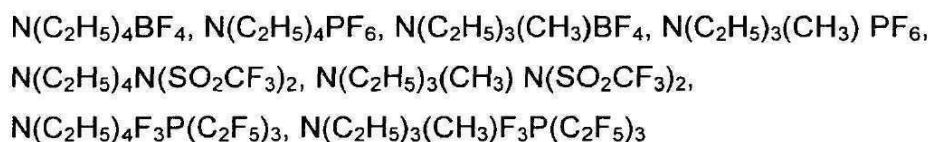
전도성염, 비양자성 용매 또는 용매 혼합물 및 제 1 항 또는 제 2 항에 따른 이온성 액체를 포함하고, 추가적인 부가제를 포함할 수 있는 전해액 조성물.

청구항 4

제 3 항에 있어서, 전도성염이 $LiPF_6$, $LiN(SO_2CF_3)_2$, $LiN(SO_2C_2F_5)_2$, $LiF_3P(C_2F_5)_3$, $LiF_3P(C_4F_9)_3$, $LiB(C_2O_4)_2$ 또는 $LiF_2B(C_2O_4)_2$ 와 같은 리튬 전도성염인 것을 특징으로 하는 전해액 조성물.

청구항 5

제 3 항에 있어서, 전도성염이 하기의 화합물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 전해액 조성물:



청구항 6

제 3 항에 있어서, 비양자성 용매가 유기 개방형-사슬 또는 시클릭 카르보네이트, 카르복실산 에스테르, 니트릴, 에테르, 락톤 또는 이의 혼합물로 이루어지는 것을 특징으로 하는 전해액 조성물.

청구항 7

하기의 단계를 포함하는, 제 1 항에 따른 화학식 I 의 이온성 액체의 제조 방법:

● 습식-화학적 방법에 의한, 상응하는 아민, 포스핀, 할로카르복실레이트, 할로카르보네이트, 할로알킬 니트릴 또는 알킬 할라이드로부터의 오늄 클로라이드 또는 브로마이드로서, 제 1 항에 따른 알킬-, 카르복실레이트-, 카르보네이트- 또는 시아노-함유 측쇄를 갖는 헤테로시클릭 양이온 K^+ 의 제조 단계.

● 이러한 양이온성 오늄 클로라이드 또는 브로마이드와, 상응하는 하기의 음이온성 물질과의 반응단계:

- 칼륨 또는 나트륨 플루오로알킬포스페이트 또는 칼륨 또는 나트륨 비스(플루오로알킬)포스피네이트 또는 칼륨 또는 나트륨 플루오로알킬포스포네이트 또는 플루오로알킬인산 또는 비스(플루오로알킬)포스핀산 또는 플루오로

알킬포스폰산 또는 알킬, 비스(플루오로알킬)포스피네이트, 또는

- 리튬 이미드 또는 메타이드 또는 트리플루오로메탄술폰산 또는 칼륨 또는 리튬 트리플루오로아세테이트 또는 트리플레이트 또는 알킬 트리플레이트 또는 트리메틸실릴 트리플레이트 또는 트리플루오로메탄술폰산 무수물 또는 트리플루오로아세트산 무수물, 또는

- 수성 또는 알콜성 매질 또는 유기 용매 또는 무용매 중 리튬 또는 칼륨 보레이트, 포스페이트 또는 알루미늄에이트.

청구항 8

제 1 항에 따른 화학식 I 의 이온성 액체를 포함하는 전해액 조성물을 함유하는 전기화학 또는 전기-광학 소자.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 태양 전지, 리튬 이온 배터리, 리튬 배터리, 이중층 축전지 또는 대형축전지, 리튬 축전지, 발광 소자, 전기화학적 센서 또는 바이오센서인 것을 특징으로 하는 전기화학 또는 전기-광학 소자.

청구항 10

제 8 항 또는 제 9 항에 있어서, 화학식 I 의 이온성 액체가 전도성염 또는 부가제로서 사용되는 것을 특징으로 하는 전기화학 또는 전기-광학 소자.

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 리튬 이온 배터리 및 이중층 축전지와 같은 전기화학적 전지에서의 사용을 위한, 전기화학적 환경의 영향을 받기 쉬운 기 또는 치환기를 갖는 유기 양이온, 및 플루오로알킬 포스페이트, 플루오로알킬 포스피네이트, 플루오로알킬 포스포네이트, 아세테이트, 트리플레이트, 메타이드, 보레이트, 포스페이트 및 알루미늄에이트로부터 수득되는 음이온을 함유하는 반응성 이온성 액체에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 이온성 액체 또는 액체 염은 유기 양이온 및 일반적으로 무기인 음이온으로 이루어지는 이온성 종이다. 이들은 어떠한 중성 분자도 함유하지 않으며, 용융점이 보통 373 K 미만이다.

[0003] "반응성 이온성 액체" 는 유기 양이온에 시아노기, 에스테르기, 카르보네이트기 또는 이중 결합을 갖는 측쇄와

같이 전기화학적 환원의 영향을 받기 쉬운 기 또는 치환기를 함유하는 이온성 액체를 의미하도록 선택된다.

[0004] 최근, 이온성 액체는 가장 증가하고 있는 관심을 받고 있으며, 다수의 총설 논문들이 이온성 액체 (축약하여 "IL") 의 독특한 특성을 기재하고 다양한 잠재적 용도를 나타내고 있다.

[0005] 특히 이온성 액체는, 전기 및 하이브리드 운송 수단에 특히 초점을 맞춘 이중층 축전지 및 배터리와 같은 에너지-저장 매체에서의 용도에 대하여, 매우 높은 잠재성을 나타낸다.

[0006] 이온성 액체의 우수한 특성은 하기를 포함한다:

[0007] - 사실상 0 인 휘발성 및 이에 따라 매우 높은 인화점,

[0008] - 매우 넓은 액체 범위, 일부 경우에는 수 100 K 초과,

[0009] - 매우 높은 극성 및 이에 따라 무기 및 유기염에 대해 일반적으로 매우 양호한 용해도.

[0010] 이온성 액체, 예를 들어 에틸메틸이미다졸리움 테트라플루오로보레이트 (EMIBF₄) 가 이미 이중층 축전지 (대형 또는 초대형축전지) 에 산업적으로 사용되고 있는 반면, 배터리, 특히 리튬 이온 배터리에서의 용도는 어려움이 계속되고 있다.

[0011] 배터리 용도의 경우, 이온성 액체를 포함하는 하기의 계가 특징지어진다:

[0012] - Li 염을 포함하는 전해질과의 조합으로 이온성 액체,

[0013] - Li 염 + 부가제를 포함하는 전해질과의 조합으로 이온성 액체.

[0014] 하기의 이온성 액체가 상기에서 사용되고 있다:

[0015] - 음이온으로서 AlCl₄ 를 갖는 이온성 액체 (0 세대, 매우 초기 성과),

[0016] - 이미다졸리움-기재 양이온 및 (페르)플루오르화 무기 또는 유기 음이온을 갖는 이온성 액체 (1 세대),

[0017] - "비-이미다졸리움"-기재 양이온 및 (페르)플루오르화 무기 또는 유기 음이온을 갖는 이온성 액체 (2 세대).

[0018] AlCl₄-기재 이온성 액체는, 가수분해에 극도로 민감하고 염산 HCl 을 유리시키면서 물과 반응한다. 이러한 이유 때문에, 배터리 계의 개발이 중단되어왔다. 이미다졸리움-기재 IL 은 불충분한 환원 안정성을 나타내고, 이에 따라 고-에너지 배터리에서의 산업적 용도에 매우 잠재성이 있는 것으로 여겨지지는 않는다. 무기 음이온을 갖는 이온성 액체, 특히 BF₄ 는 전기 용량, 특히 제 1 충전/방전 순환에서 상당한 감소를 야기한다.

현재 Li 이온 배터리에 가장 적합한 것으로 나타나는 이온성 액체는, 비스(트리플루오로메틸)이미드와의 조합으로 N,N-디알킬피롤리디늄을 사용한다 (예를 들어 JP 2006-260952 참조).

[0019] 그러나, 이러한 이온성 액체마저도 여전히 리튬 이온 배터리의 전력 밀도에 상당한 저하를 야기한다.

[0020] 이에 대한 이유는, 특히 전기화학적으로 안정한 이온성 액체의 고점도이다. 이는, 이온성 액체를 갖지 않는 표준 전해질 계와 비교하여, 상당이 더 낮은 IL-기재 전해질의 리튬 이온 전도성을 야기한다 (O. Borodin et al., J. 의 Physical Chemistry B, 2006, 110 (34), pp. 16879-16886). 따라서, IL-기재 전해질을 포함하는 리튬 이온 배터리는, 표준 전해질을 포함하는 리튬 이온 배터리와 비교하여 상당히 더 낮은 전력 밀도 및 전하-운반 용량을 오늘날 여전히 나타낸다.

[0021] 후자는, 특히 전기 및 하이브리드 운송수단에서 적용에 대하여 매우 중대하게 여겨져야만 하고 - 안정성의 증가에도 불구하고 - IL-기재 전해질의 사용을 막는다.

[0022] Lee 등 (Electrochem. Comm. 8 (2006) 460) 은, 배터리 전해질에서 질소에 에스테르 리간드를 갖는 이미다졸리움-기재 IL 이 사용은 리튬 전도성 및 Li 이온의 확산 계수에서의 개선을 야기한다는 것을 보여줄 수 있었다.

[0023] 그러나, 이러한 이미다졸리움-기재 이온성 액체는 전기화학적으로 충분히 안정하지 않다.

발명의 내용

[0024] 본 발명의 목적은, 따라서 높은 열적 안정성, 매우 양호한 산화 안정성 및 낮은 부식성을 갖고, 저렴하게 합성되고 있는 음이온을 가지며, 상기 언급된 단점을 갖지 않는 이온성 액체를 개발하는 것이다.

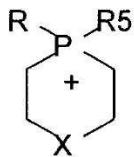
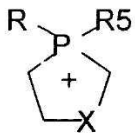
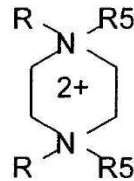
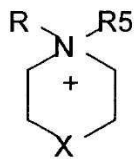
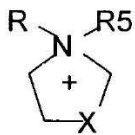
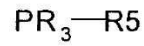
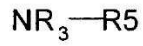
[0025] 본 목적은 하기 화학식 I 의 이온성 액체에 의해 달성된다:



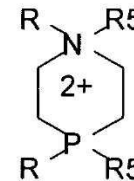
[0026]

[0027] [식 중:

[0028] K^+ 는 하기 화학식 II 내지 IX 의 군으로부터 선택되는 바람직하게는 환원-안정성인 양이온을 나타내고,



,



[0029]

[0030] (식 중,

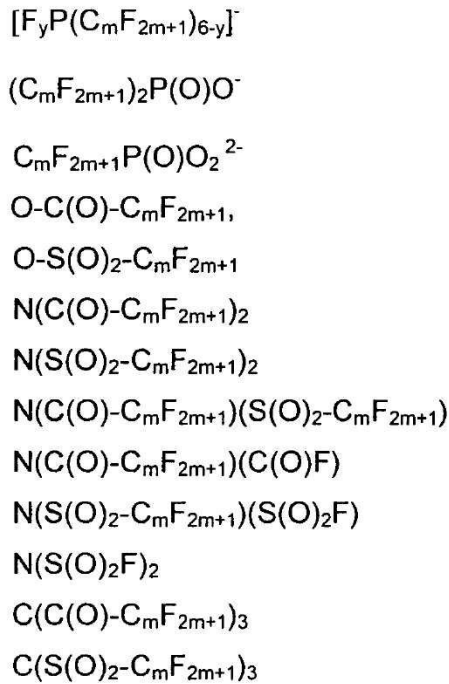
[0031] X 는 CH_2 , O, S 또는 NR' 을 나타내고,

[0032] R' 은 $-(CH_2)_n-CN$, C_1- 내지 C_{16} -알킬, 바람직하게는 메틸, 에틸, 프로필, H 를 나타내고,

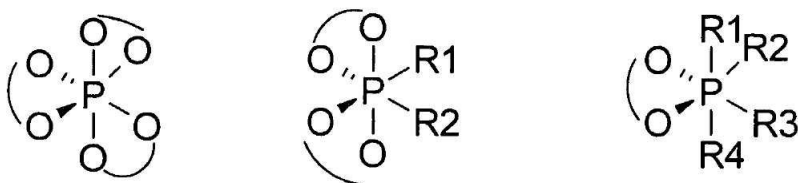
[0033] R 은 C_1- 내지 C_{16} -알킬, 바람직하게는 메틸, 에틸, 프로필을 나타내고,

[0034] R5 는 $-(CH_2)_n-O-C(O)-R$, $-(CH_2)_n-C(O)-OR$, $-(CH_2)_n-O-C(O)-OR$, $-(CH_2)_n-HC=CH-R$ 또는 $-(CH_2)_n-CN$ 을 나타내며, 식 중 개별적인 CH_2 기는 O, S 또는 NR 로 대체될 수 있고, $n = 1$ 내지 8 임)

[0035] A^- 는 하기의 군으로부터 선택되는 음이온을 나타냄:



[0036]



[0037]

(식 중,

[0038]

$y = 1, 2, 3, 4$ 또는 5 이고, $m = 1$ 내지 8 , 바람직하게는 1 내지 4 이고,

[0039]

CF_2 기 중의 일부는 O , $S(O)_2$, NR 또는 CH_2 로 대체될 수 있고,

[0040]

는 1,2- 또는 1,3-디올, 1,2- 또는 1,3-디카르복실산 또는 1,2- 또는 1,3-히드록시카르복실산을 나타내고,

[0041]

X 는 B 또는 Al 을 나타내고,

[0042]

$R1$ 내지 $R4$ 는 할로젠, 특히 F , 및/또는 플루오르화 또는 비-플루오르화 알콕시 또는 카르복실 라디칼을 나타냄).

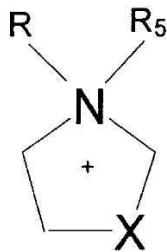
[0043]

통상적인 이온성 액체와 비교하여, 본 발명에 따른 반응성 이온성 액체는, 이들이 유기 양이온에 전기화학적 환원에 영향을 받기 쉬운 기/치환기 또는 측쇄를 함유한다는 사실로써 구별된다. 이는, 특히 하기와 같다:

- [0044] - 시아노기 $-\text{CN}$,
- [0045] - 에스테르기 $-\text{R}-\text{C}(\text{O})-\text{OR}$ 또는 $-\text{R}-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{R}$,
- [0046] - 카르보네이트 관능기 $-\text{R}-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{OR}$,
- [0047] - 측쇄에서의 이중 결합 $-\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}$.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0048] 놀랍게도, 본 발명에 따른 반응성 이온성 액체는 Li/Li^+ 대비 약 2 V 내지 0.9 V 의 전위에서 에틸렌 카르보네이트 (Li/Li^+ 대비 0.7 내지 0.8 V) 보다 상당히 더 빨리 부동화 피복층을 형성한다. 이러한 피복층은 전기적으로는 부동화이지만, 리튬 이온에 대해서는 투과성이다. 추가적인 장점은, Li/Li^+ 대비 5 V 초과 의 우수한 산화 안정성으로 이루어진다. 일부가 높은 독성 (예를 들어 프로판 술통) 인, 현재 사용되는 많은 기타 부가제와는 대조적으로, 본 발명에 따른 반응성 이온성 액체는 비-휘발성이며 측정불가능한 증기압을 갖는다.
- [0049] 본 발명에 따른 이온성 액체의 양이온 K^+ 는 바람직하게는 하기 화학식 IV 로부터 선택되는 양이온이다:



- [0050]
- [0051] [식 중,
- [0052] X 는 CH_2 , O, S 또는 NR' 을 나타내고,
- [0053] R' 은 $-(\text{CH}_2)_n-\text{CN}$, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, H 를 나타내고,
- [0054] R 은 H, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸을 나타내고,
- [0055] R_5 는 $-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{R}$, $-(\text{CH}_2)_n-\text{C}(\text{O})-\text{OR}$, $-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{OR}$, $-(\text{CH}_2)_n-\text{HC}=\text{CH}-\text{R}$ 또는 $-(\text{CH}_2)_n-\text{CN}$ 을 나타내며, 식 중 개별적인 CH_2 기는 O, S 또는 NR 로 대체될 수 있고, $n=1$ 내지 8 임].
- [0056] 본 발명에 따른 이온성 액체의 음이온 A^- 는 바람직하게는 하기의 음이온이다: $[\text{F}_2\text{P}(\text{C}_2\text{F}_5)_4]^-$, $[\text{F}_3\text{P}(\text{C}_2\text{F}_5)_3]^-$, $[\text{F}_4\text{P}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$, $[\text{F}_2\text{P}(\text{C}_3\text{F}_7)_4]^-$, $[\text{F}_3\text{P}(\text{C}_3\text{F}_7)_3]^-$, $[\text{F}_4\text{P}(\text{C}_3\text{F}_7)_2]^-$, $[\text{F}_2\text{P}(\text{C}_4\text{F}_9)_4]^-$, $[\text{F}_3\text{P}(\text{C}_4\text{F}_9)_3]^-$, $[\text{F}_4\text{P}(\text{C}_4\text{F}_9)_2]^-$, 페르플루오로알킬카르복실레이트, 페르플루오로알킬술포네이트, 비스(페르플루오로알킬술포닐)이미드, (페르플루오로알킬술포닐)(페르플루오로알킬카르복실)이미드, 트리스(페르플루오로알킬술포닐)메타이드, 특히 바람직하게는 트리플루오로아세테이트, 트리플루오로메탄술포네이트 (트리플레이트), 비스(트리플루오로메틸술포닐)이미드 및 트리스(트리플루오로메틸술포닐)메타이드.
- [0057] 스피로-옥소 보레이트 및 스피로-옥소 포스페이트, 특히 바람직하게는 스피로-옥소 보레이트가 또한 바람직하다.
- [0058] 본 발명은, 또한 하나 이상의 전도성염, 비양자성 용매 또는 혼합 용매, 본 발명에 따른 상기-언급된 화학식 I 의 하나 이상의 이온성 액체, 및 임의로는 추가적인 부가제를 포함하는 전해질에 관한 것이다.
- [0059] 바람직한 구현예에서 (예를 들어 리튬 또는 리튬 이온 배터리에서의 전해질의 사용의 경우), 전도성염은 리튬 전도성염, 예컨대 LiPF_6 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiF}_3\text{P}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$, $\text{LiF}_3\text{P}(\text{C}_4\text{F}_9)_3$, $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 또는 $\text{LiF}_2\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 이다.
- [0060] 추가로 바람직한 구현예에서 (예를 들어 이중층 축전지 또는 대형축전지에서의 전해질의 사용에서), 전도성염은

하기의 군으로부터의 화합물이다: $N(C_2H_5)_4BF_4$, $N(C_2H_5)_4PF_6$, $N(C_2H_5)_3(CH_3)BF_4$, $N(C_2H_5)_3(CH_3)PF_6$, $N(C_2H_5)_4N(SO_2CF_3)_2$, $N(C_2H_5)_3(CH_3)N(SO_2CF_3)_2$, $N(C_2H_5)_4F_3P(C_2F_5)_3$, $N(C_2H_5)_3(CH_3)F_3P(C_2F_5)_3$.

[0061] 전해질의 비양자성 용매는 바람직하게는 유기 개방형-사슬 또는 시클릭 카르보네이트, 카르복실산 에스테르, 니트릴, 에테르 또는 락톤 또는 이의 혼합물로 이루어진다. 니트릴, 특히 아세토니트릴이 바람직하게는 이중층 축전지에서 용매로서 사용된다.

[0062] 본 발명은 또한 화학식 I 의 이온성 액체의 제조를 위한 하기 단계와 같은 방법에 관한 것이다:

[0063] ● 통상적인 습식-화학적 방법에 의한, 상응하는 아민, 포스핀, 할로카르복실레이트, 할로카르보네이트, 할로알킬니트릴 또는 알킬 할라이드로부터의 오늄 클로라이드 또는 브로마이드로서, 청구항 제 1 항에 따른 알킬-, 카르복실레이트-, 카르보네이트- 또는 시아노-함유 측쇄를 함유하는 헤테로시클릭 양이온 K^+ 의 제조 단계.

[0064] ● 이러한 양이온성 오늄 클로라이드 또는 브로마이드와, 하기의 상응하는 음이온성 물질과의 반응 단계:

[0065] - 칼륨 및/또는 나트륨 플루오로알킬포스페이트 또는 칼륨 및/또는 나트륨 비스(플루오로알킬)포스피네이트 또는 칼륨 및/또는 나트륨 플루오로알킬포스포네이트 또는 플루오로알킬인산 또는 비스(플루오로알킬)포스핀산 또는 플루오로알킬포스폰산 또는 알킬, 특히 메틸, 비스(플루오로알킬)포스피네이트, 또는

[0066] - 리튬 이미드 또는 메타이드 또는 트리플루오로메탄술폰산 또는 칼륨 또는 리튬 트리플루오로아세테이트 또는 트리플레이트 또는 알킬 트리플레이트 또는 트리메틸실릴 트리플레이트 또는 트리플루오로메탄술폰산 무수물 또는 트리플루오로아세트산 무수물, 또는

[0067] - 수성 및/또는 알콜성 매질 또는 유기 용매 또는 무용매 중 리튬 또는 칼륨 보레이트, 포스페이트 또는 알루미늄네이트.

[0068] 양이온의 제조는 당업자에게 공지되어 있고, 예를 들어 하기에 기재된 바와 같은 방법에 의해 수행될 수 있다: 일반적으로는 [P. Wasserscheid and T. Welton (Eds.) "Ionic Liquids in Synthesis", Wiley-VCH, 2003, pp. 7-40] 또는 이미다졸리움 양이온에 대해서는 [N. Gathergood, P.J. Scammells, Aust. J. Chem., 55 (2002), No. 9, pp. 557-560]; [E. Alcalde, M. Gisbert, L. Perez-Garcia, Heterocycles, 43 (1996), No. 3, pp. 567-580]; [Z. Fei, D. Zhao, T. J. Geldbach, R. Scopelliti, P.J. Dyson, Chem. Europ. J., 10 (2004), No. 19, pp. 4886-4893; D. Liu, Ji. Gui, X. Zhu, L. Song, Z. Sun, Synth. Commun., 37 (2007), No. 5, pp. 759-765]; [Ya. Peng, F. Yi, G. Song, Yi. Zhang, Monatsh. Chem., 136 (2005), No. 10, pp. 1751-1755]; [J. F. Dubreuil, J.P. Bazureau, Tetrahedron Lett., 41 (2000), No. 38, pp. 7351-7356]; [S.-K. Fu, Sh.-T. Liu, Synth. Commun., 36 (2006), No. 14, pp. 2059-2067]; [M. Yoshizawa, A. Narita, H. Ohno, Aust. J. Chem., 57 (2004), No. 2, pp. 139-144]; [A. Narita, W. Shibayama, H. Ohno, J. Mater. Chem., 16 (2006), No. 15, pp. 1475-1482]; [T. Mizumo, E. Marwanta, N. Matsumi, H. Ohno, Chem. Lett., 33 (2004), No. 10, pp. 1360-1361]; [D. Zhao, Zh. Fei, T. J. Geldbach, R. Scopelliti, G. Laurenczy, P.J. Dyson, Hel. Chim. Acta., 88 (2005), No. 3, pp. 665-675]; [A. Horvath, Synthesis, 1994, pp. 102-106]; 또는 피롤리디늄 양이온에 대해서는 [L. Horner, A. Mentrup, Justus Liebigs Ann. Chem. 646 (1961), pp. 49-64]; [Bates et al., J. Chem. Soc. 1956, pp. 388-395, v.Braun Chem. Ber. 70 (1937), p. 983]; [Z. Dega-Szafran, R. Przybylak, J. Mol. Struct., 436 (1997), No. 1, pp. 107-122]; 또는 피페리디늄 양이온에 대해서는 [Walther et al., Chem. Ber., 89 (1956), pp. 60-65]; 또는 모르폴리늄 양이온에 대해서는 [Gresham et al., J. Am. Chem. Soc., 73 (1951), pp. 3168-3171]; [D. Le Berre, Bull. Soc. Chim. Fr., 1973, pp. 2404-2407]; [O.A. Kazantsev, S.A. Kazakov, K.V. Shirshin, S.M. Danov, Russ. J. Org. Chem., 36 (2000), No. 3, pp. 343-349]; 또는 피페라지늄 양이온에 대해서는 [Z. Dega-Szafran, M. Jaskolski, I. Kurzyca, P. Barczynski, M. Szafran, J. Mol. Struct., 614 (2002), No. 1-3, pp. 23-32].

[0069] 본 발명에 따른 음이온은, 표 1.1 내지 1.3 에서 볼 수 있는 바와 같이 산화-안정성이다.

[0070] 표 1.1:

[0071] 트리플레이트 및 테트라플루오로보레이트 음이온을 갖는 유사한 이온성 액체와 비교한, 트리스(펜타플루오로에틸)트리플루오로포스페이트 음이온 (FAP 음이온) 및 비스(펜타플루오로에틸)포스피네이트 음이온, $(C_2F_5)_2P(O)O^-$ 를 갖는 반응성 이온성 액체의 전기화학적 안정성.

반응성 이온성 액체	$E_{(ox)}, V$	$E_{(red)}, V$	전기화학적 창
1-에틸-3-메틸-이미다졸리움 FAP	3.9	-2.5	6.4
1-에틸-3-메틸-이미다졸리움 (C_2F_5) ₂ P(O)O ⁻	3.6	-2.6	6.2
1-에틸-3-메틸-이미다졸리움 트리플레이트	2.8	-2.5	5.3
1-에틸-3-메틸이미다졸리움 BF ₄ ⁻	2.6	-2.6	5.2

[0072]

[0073]

표 1.2:

[0074]

테트라플루오로보레이트 음이온을 갖는 이온성 액체와 비교한, 비스(트리플루오로메틸술포닐)이미드 음이온 및 트리플레이트 음이온을 갖는 반응성 이온성 액체의 전기화학적 안정성.

반응성 이온성 액체	$E_{(ox)}, V$	$E_{(red)}, V$	전기화학적 창
1-부틸-1-메틸피롤리디늄 비스(트리플루오로메틸술포닐) 이미드	-3.5	-3.3	6.8
트리헥실(테트라데실)포스포늄 비스(트리플루오로메틸술포닐)- 이미드		-3.4	6.5
1-헥실-3-메틸이미다졸리움 비스(트리플루오로메틸술포닐) 이미드	3.7	-2.6	6.3
1-에틸-3-메틸이미다졸리움 트리플레이트	2.8	-2.5	5.3
1-에틸-3-메틸이미다졸리움 BF ₄ ⁻	2.6	-2.6	5.2

[0075]

[0076]

표 1.3:

[0077] 보레이트, 포스페이트 및 알루미늄에이트 음이온을 갖는 이온성 액체의 전기화학적 안정성.

	$E_{(ox)}, : Li/Li^+$
 비스옥살라토보레이트 (BOB)	4.7-4.8 V
 디플루오로옥살라토보레이트 (DFOB)	4.8-5.0 V

[0078]

 디(트리플루오로아세타토) (D(Ac)OB) 옥살라토보레이트	4.8-5.0 V
 칼륨 트리스옥살라토포스페이트 (KTOP)	4.7-4.8 V
 테트라플루오로옥살라토포스페이트 (TFOP)	4.8-5.0 V
 디(트리플루오로아세타토)옥살라토알루미늄에이트 (D(Ac)OAl)	> 5 V

[0079]

[0080] 상응하는 양이온성 오늄 클로라이드 또는 오늄 브로마이드와, 상응하는 칼륨 또는 나트륨 플루오로알킬포스페이트 또는 플루오로알킬인산 (HFAP) 의, 수성 매질에서의 반응에 의해 플루오로알킬포스페이트-기재 반응성 이온성 액체가 제조된다.

[0081] 비스(플루오로알킬)포스피네이트-기재 이온성 액체가 하기 세 개의 상이한 방법에 의해 제조되었다:

[0082] - 포스핀산에 의한 상기 이온성 액체의 제조 방법 (실시예 5.1 참조)

[0083] - 상응하는 칼륨염 (예컨대 칼륨 플루오로알킬포스피네이트) 을 통한 상기 이온성 액체의 제조 방법 (실시예 5.2 참조)

[0084] - 상응하는 알킬 비스(플루오로알킬)포스피네이트, 바람직하게는 메틸 포스피네이트를 통한 상기 이온성 액체의

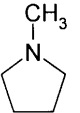
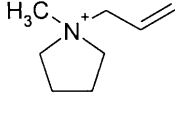
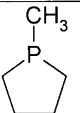
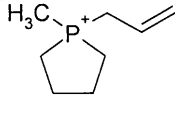
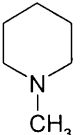
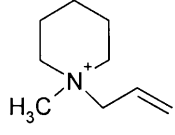
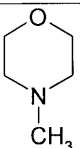
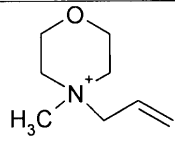
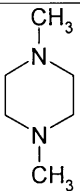
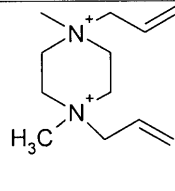
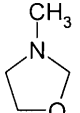
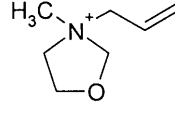
제조 방법 (실시예 5.3 참조).

- [0085] 포스핀산 및 메틸 포스피네이트를 통한 비스(플루오로알킬)포스피네이트-기재 이온성 액체의 제조 방법이 여기에서 바람직하다.
- [0086] 상응하는 양이온성 오늄 클로라이드 또는 오늄 브로마이드와, 상응하는 리튬염의, 수성 매질에서의 반응에 의해 이미드- 및 메타이드-기재 이온성 액체가 제조된다.
- [0087] 트리플루오로아세테이트- 및 트리플레이트-기재 이온성 액체가 하기 세 개의 상이한 방법에 의해 제조된다:
- [0088] - 트리플릭산에 의한 트리플레이트-기재 이온성 액체의 제조 방법 (실시예 5.1 참조)
- [0089] - 상응하는 칼륨 또는 리튬 트리플루오로아세테이트 또는 트리플레이트를 통한 이온성 액체의 제조 방법(실시예 5.2 참조)
- [0090] - 상응하는 메틸 트리플레이트, 트리메틸실릴 트리플레이트, 트리플릭산 무수물 또는 트리플루오로아세트산 무수물을 통한 이온성 액체의 제조 방법 (실시예 5.3 참조).
- [0091] 트리플릭산 또는 트리플루오로아세트산 및/또는 메틸 또는 에틸 트리플레이트 또는 트리플루오로아세테이트 또는 트리메틸실릴 트리플레이트, 트리플릭산 무수물 또는 트리플루오로아세트산 무수물을 통한 트리플루오로아세테이트- 및 트리플레이트-기재 이온성 액체의 제조 방법이 여기에서 바람직하다.
- [0092] 상응하는 양이온성 오늄 클로라이드 또는 오늄 브로마이드와, 상응하는 음이온성 칼륨 또는 리튬 보레이트, 포스페이트 또는 알루미늄네이트의, 수성 또는 유기 매질에서의 반응에 의해 보레이트-, 포스페이트- 또는 알루미늄네이트-기재 반응성 이온성 액체가 제조된다.
- [0093] 최종 생성물을 수득하기 위한 본 발명에 따른 양이온과 음이온의 반응은, 0 내지 150 °C, 바람직하게는 0 내지 50 °C 및 특히 실온에서 수행될 수 있다.
- [0094] 적합한 용매 또는 용매 혼합물은, 물 또는 탈이온화수, 알콜, 디옥산, 아세토니트릴 및 아세톤이다. 사용되 는 알콜은 바람직하게는 메탄올 또는 이소프로판올이다. 메틸 포스피네이트 사용의 경우에, 용매는 통상적 으로 필요하지 않다.
- [0095] 본 발명은 또한, 하나 이상의 화학식 I 의 이온성 액체를 포함하는 하나 이상의 전해질을 함유하는, 전기화학 및/또는 전기-광학 소자에 관한 것이다. 소자는 바람직하게는 태양 전지, 리튬 또는 리튬 이온 배터리, 이 중층 축전지 또는 대형축전지, 리튬 축전지, 발광 소자, 전기화학적 센서 및/또는 바이오센서일 수 있다.
- [0096] 본 발명은 또한, 전기화학 또는 전기-광학 전지용 전해질에서의 전도성염 또는 부가제로서, 상기 화학식 I 의 반응성 이온성 액체의 용도에 관한 것이다.
- [0097] 추가로 바람직한 구현예에서, 본 발명에 따른 반응성 이온성 액체는 배터리, 2 차 리튬 배터리, 이중층 축전지 및 대형축전지 또는 리튬 축전지용 전해질에서의 전도성염 또는 부가제로서 사용된다.
- [0098] 본 발명은 또한 전기화학 및/또는 전기-광학 소자에서의 본 발명에 따른 전해질의 용도에 관한 것이다. 이 러한 소자는, 바람직하게는 리튬 또는 리튬 이온 배터리, 이중층 축전지, 대형축전지 또는 리튬 축전지이다.
- [0099] 하기의 실시예는 본 발명을 설명하도록 의도된다. 그러나, 이것이 제한으로 여겨져서는 안된다. 조성물 에 사용될 수 있는 모든 화합물 또는 성분은 공지 및 시판되는 것 중 어느 하나이거나, 공지된 방법에 의해 합 성될 수 있다. 실시예에서 나타난 온도는 항상 °C 이다. 또한 말할 것도 없이, 상세한 설명 및 실시예 에서 모두, 조성물에 첨가되는 성분의 양은 항상 총 100 % 이하로 첨가한다. 주어진 백분율 자료는 항상 주 어진 문맥에서 고려되어야 한다. 그러나, 이는 통상적으로 항상 나타난 일부량 또는 총량의 중량에 관한 것 이다.
- [0100] **실시예**
- [0101] **양이온의 제조**
- [0102] **실시예 1: 알릴 측쇄를 함유하는 헤테로시클릭 양이온의 제조**
- [0103] 일반적인 방법:
- [0104] 1.1 mol 의 알릴 클로라이드를 1 mol 의 상응하는 아민 또는 포스핀에 적가시켰다. 이때, 온도를 반드시 30

내지 35 ℃ 로 유지해야만 한다. 반응 혼합물을 이후 40 ℃ 내지 50 ℃ 에서 3 시간 내지 48 시간 동안 교반시키고 (고체 생성물 형성의 경우, 반응 혼합물을 디클로로메탄 또는 아세토니트릴로 희석시킨다), 과다 알릴 클로라이드 및 용매를 이후 진공 (2×10^{-3} mbar) 내 증류제거 하였다. 생성물 수율은 실질적으로 정량적이었다.

[0105]

표 1

사용된 아민/포스핀	사용된 아릴클로라이드	생성물
$N(C_2H_5)_3$	$Cl-CH_2-CH=CH_2$	$[N(C_2H_5)_3(CH_2-CH=CH_2)] Cl$
$N(CH_3)(C_2H_5)_2$	$Cl-CH_2-CH=CH_2$	$[N(CH_3)(C_2H_5)_3(CH_2-CH=CH_2)] Cl$
$P(C_4H_9)_3$	$Cl-CH_2-CH=CH_2$	$[P(C_4H_9)_3(CH_2-CH=CH_2)] Cl$
	$Cl-CH_2-CH=CH_2$	 Cl^-
	$Cl-CH_2-CH=CH_2$	 Cl^-
	$Cl-CH_2-CH=CH_2$	 Cl^-
	$Cl-CH_2-CH=CH_2$	 Cl^-
	$Cl-CH_2-CH=CH_2$	 $2 Cl^-$
	$Cl-CH_2-CH=CH_2$	 Cl^-

[0106]

실시예 2: 카르복실레이트 측쇄 또는 카르보네이트 측쇄를 함유하는 헤테로시클릭 양이온의 제조

[0107]

일반적인 방법:

[0108]

300 ml 의 아세토니트릴 중 1 mol 의 상응하는 아민 또는 포스핀을 최초로 정밀 유리 교반기를 갖는 2 ℓ 다구 둥근바닥 플라스크에 도입하고, 80 ℃ 로 만들었다. 1.1 mol 의 상응하는 할로카르복실레이트 또는 -카르보네이트 (바람직하게는 브로모카르복실레이트 또는 -카르보네이트) 를, 그 후에 1.5 시간의 경과에 걸쳐 천천히 적가시켰다.

[0109]

반응 혼합물을 이후 상기 온도에서 0.5 내지 48 시간 동안 추가로 반응시키고, 1 ℓ 의 에틸 아세테이트 중에 교반시켜, 생성물 침전을 백색 고체로서 수득하였다. 생성물을 흡입으로 여과 제거하고, 에틸 아세테이트로 세척하고 건조시켰다 (약 30 ℃ 에서 수조를 갖춘 회전 증발기). 수율은 90 내지 95 % 였다.

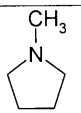
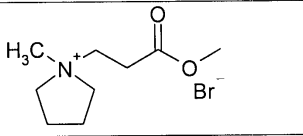
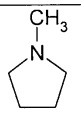
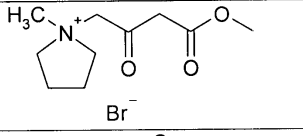
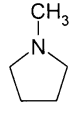
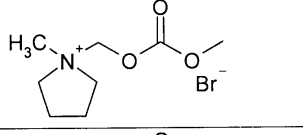
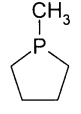
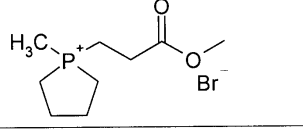
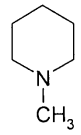
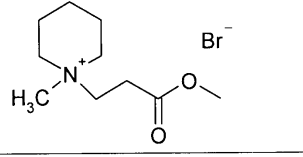
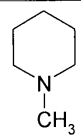
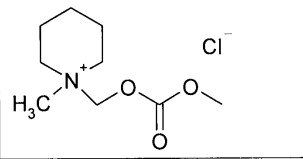
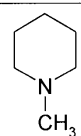
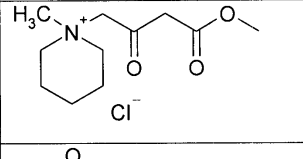
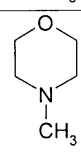
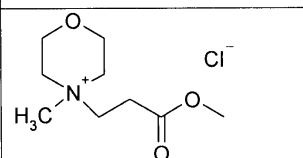
[0110]

[0111]

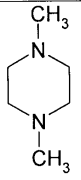
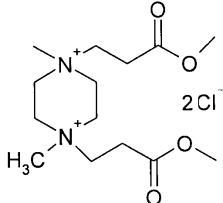
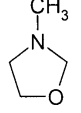
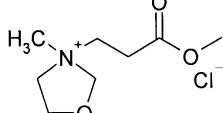
표 2

사용된 아민/포스핀	클로로(브로모)- 알킬카복실레이트	생성물
$N(C_2H_5)_3$	$Br-CH_2-C(O)-O-C_2H_5$	$[N(C_2H_5)_3(CH_2-C(O)-O-C_2H_5)] Br$
$N(CH_3)_2(C_2H_5)$	$Br-CH_2-CH_2-C(O)-O-CH_3$	$[N(CH_3)_2(C_2H_5) (CH_2-CH_2-C(O)-O-CH_3)] Br$
$N(CH_3)_2(C_2H_5)$	$Br-CH_2-C(O)-CH_2-C(O)-O-CH_3$	$[N(CH_3)_2(C_2H_5) (CH_2-C(O)-CH_2-C(O)-O-CH_3)] Br$
$N(CH_3)_2(C_2H_5)$	$Br-CH_2-O-C(O)-O-CH_3$	$[N(CH_3)_2(C_2H_5) (CH_2-O-C(O)-O-CH_3)] Br$
$P(C_4H_9)_3$	$Br-CH_2-C(O)-O-C_2H_5$	$[P(C_4H_9)_3(CH_2-C(O)-O-C_2H_5)] Br$

[0112]

	$Br-CH_2-CH_2-C(O)-O-CH_3$	
	$Br-CH_2-C(O)-CH_2-C(O)-O-CH_3$	
	$Br-CH_2-O-C(O)-O-CH_3$	
	$Br-CH_2-CH_2-C(O)-O-CH_3$	
	$Br-CH_2-CH_2-C(O)-O-CH_3$	
	$Cl-CH_2-O-C(O)-O-CH_3$	
	$Cl-CH_2-C(O)-CH_2-C(O)-O-CH_3$	
	$Cl-CH_2-CH_2-C(O)-O-CH_3$	

[0113]

	$\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{CH}_3$	
	$\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{CH}_3$	

[0114]

[0115] 실시예 3: 시아노-함유 측쇄를 함유하는 헤테로시클릭 양이온의 제조

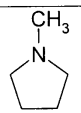
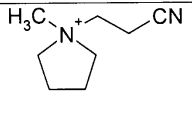
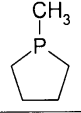
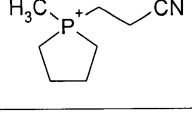
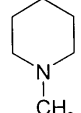
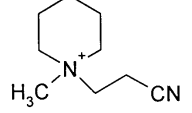
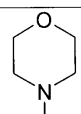
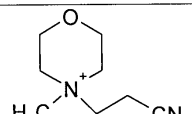
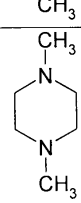
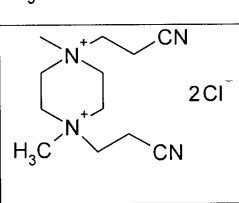
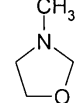
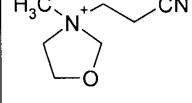
[0116] 일반적인 방법:

[0117] 1.1 mol 의 클로로알킬 니트릴 (또는 브로모- 또는 요오드알킬 니트릴) 을 1 mol 의 상응하는 아민 또는 포스핀 에 적가시켰다. 이때, 온도를 반드시 30 내지 50 °C 에 유지해야만 한다. 반응 혼합물을 이후 50 °C 내지 80 °C 에서 3 시간 내지 48 시간 동안 교반시키고 (고체 생성물 형성의 경우, 반응 혼합물을 아세트니트릴로 희석시킨다), 과다 클로로알킬 니트릴 및 용매를 이후 진공 (2×10^{-3} mbar) 내 증류제거 하였다. 생성물 수율은 실질적으로 정량적이었다.

[0118] 표 3

사용된 아민/포스핀	클로로알킬 니트릴	생성물
$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	$\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CN}$	$[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CN})] \text{Cl}$
$\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)$	$\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CN}$	$[\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CN})] \text{Cl}$
$\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$	$\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CN}$	$[\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CN})] \text{Cl}$

[0119]

	$\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CN}$	
	$\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CN}$	
	$\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CN}$	
	$\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CN}$	
	$\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CN}$	
	$\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CN}$	

[0120]

[0121] 플루오로알킬포스페이트- 및 플루오로알킬포스피네이트-기재 반응성 이온성 액체의 제조

[0122] **실시예 4: 플루오로알킬포스페이트-기재 반응성 이온성 액체의 제조**

[0123] 일반적인 방법:

[0124] 1 mol 의 상응하는 오늄 클로라이드 또는 오늄 브로마이드 (상기 기재된 실시예로부터의 것) 를 자기 교반 막대를 갖춘 플라스크에서 200 ml 의 탈이온화수에 용해시키고, 1 mol 의 상응하는 칼륨 (또는 나트륨) 플루오로알킬포스페이트를 그 후에 천천히 첨가시켰다. 2 개의 상을 즉시 형성하였다.

[0125] 이러한 두 개의 상을 실온에서 추가로 1 시간 동안 교반시켰다. 유기 상을 이후 분리 제거하고, 매번 100 ml 의 탈이온화수로 클로라이드가 없을 때까지 (증거: 1 mol 질산은 용액) 5 회 세척하고, 진공 내 80 °C ~ 90 °C 에서 건조시켰다.

[0126] **실시예 5.1: 포스폰산에 의한 비스(플루오로알킬)포스피네이트-기재 반응성 이온성 액체의 제조**

[0127] 일반적인 방법:

[0128] 1 mol 의 상응하는 오늄 클로라이드 (상기 기재된 실시예로부터의 것) 를 자기 교반 막대를 갖춘 플라스크에서 200 ml 의 탈이온화수에 용해시키고, 1 mol 의 상응하는 비스(플루오로알킬)포스핀산을 그 후에 천천히 첨가시켰다.

[0129] 반응 혼합물을 실온에서 추가로 1 시간 동안 교반시키고, 물을 형성된 염산과 함께 증류 제거하였다. 염산의 완벽한 제거를 달성하기 위해, 디옥산 및 물과의 반복되는 공비 증류를 (질산은 용액으로의 시험에 음성일 때까지) 사용할 수 있다. 진공 내 80 °C ~ 90 °C 에서 건조시켜 비스(플루오로알킬)포스피네이트를 실질적으로 정량적 수율로 수득하였다.

[0130] **실시예 5.2: 상응하는 칼륨염을 통한 비스(플루오로알킬)포스피네이트-기재 반응성 이온성 액체의 제조**

[0131] 일반적인 방법:

[0132] 1 mol 의 상응하는 오늄 클로라이드 (상기 기재된 실시예로부터의 것) 를 자기 교반 막대를 갖춘 플라스크에서 이소프로판올 (또는 메탄올 또는 아세토니트릴) 에 용해시키고, 1 mol 의 상응하는 칼륨 플루오로알킬포스피네이트를 그 후에 천천히 첨가시켰다.

[0133] 반응 혼합물을 실온에서 추가로 1 시간 동안 교반시키고, 형성된 KCl 을 여과 제거하였다. 회전 증발기의 도움으로 진공 내에서 이소프로판올 (또는 메탄올 또는 아세토니트릴) 을 제거시켜, 실질적으로 정량적 수율로 비스(플루오로알킬)포스피네이트를 수득하였다.

[0134] **실시예 5.3: 상응하는 메틸포스피네이트를 통한 비스(플루오로알킬)포스피네이트-기재 반응성 이온성 액체의 제조**

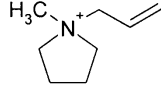
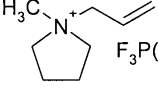
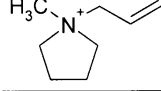
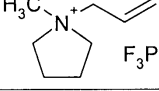
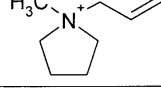
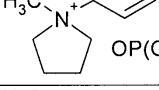
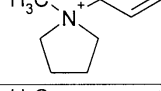
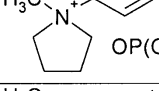
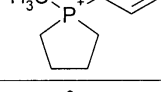
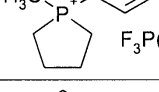
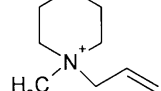
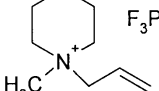
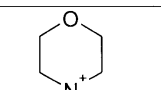
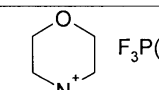
[0135] 1 내지 1.1 mol 의 상응하는 메틸 비스(플루오로알킬)포스피네이트를 자기 교반 막대를 갖춘 플라스크에서 1 mol 의 상응하는 오늄 클로라이드 (또는 브로마이드) (상기 기재된 실시예로부터의 것) 에 첨가시켰다.

[0136] 반응 혼합물을 실온 또는 100 °C 이하 가열과 함께 1 내지 20 시간 동안 교반시키고, 형성된 CH₃Cl (또는 CH₃Br) 및 과다 메틸 비스(플루오로알킬)포스피네이트를 진공 내 제거하였다. 비스(플루오로알킬)포스피네이트를 실질적으로 정량적 수율로 수득하였다.

[0137] 표 4

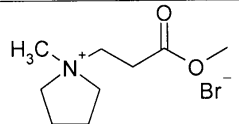
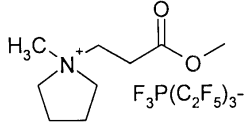
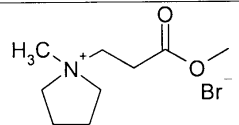
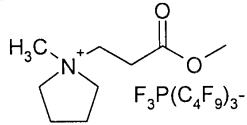
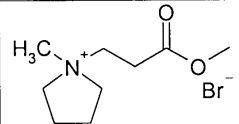
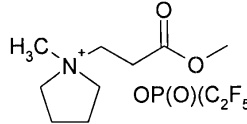
사용된 오늄염	사용된 칼륨염 또는 포스핀산 또는 메틸 포스피네이트	이온성 액체
$[N(C_2H_5)_3(CH_2-CH=CH_2)] Cl$	$K F_3P(C_2F_5)_3$	$[N(C_2H_5)_3(CH_2-CH=CH_2)] F_3P(C_2F_5)_3$
$[N(C_2H_5)_3(CH_2-CH=CH_2)] Cl$	$K F_3P(C_4F_9)_3$	$[N(C_2H_5)_3(CH_2-CH=CH_2)] F_3P(C_4F_9)_3$
$[N(C_2H_5)_3(CH_2-CH=CH_2)] Cl$	$K OP(O)(C_2F_5)_2$ $HOP(O)(C_2F_5)_2$ $CH_3OP(O)(C_2F_5)_2$	$[N(C_2H_5)_3(CH_2-CH=CH_2)] OP(O)(C_2F_5)_2$

[0138]

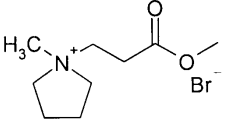
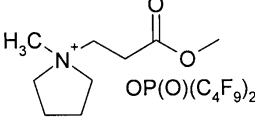
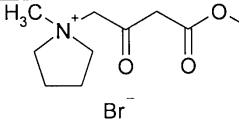
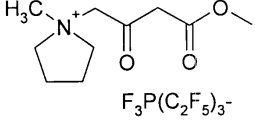
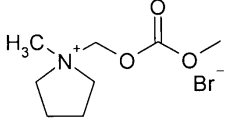
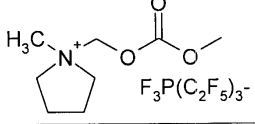
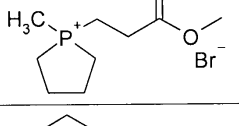
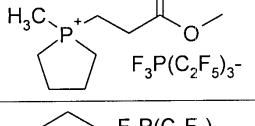
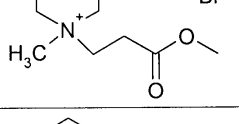
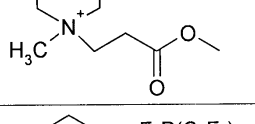
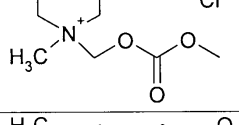
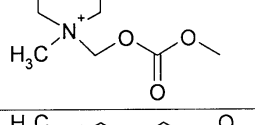
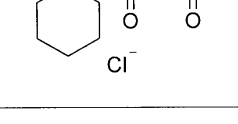
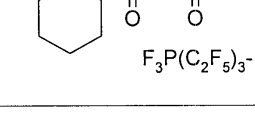
$[N(C_2H_5)_3(CH_2-CH=CH_2)] Cl$	$K OP(O)(C_4F_9)_2$ $HOP(O)(C_4F_9)_2$ $CH_3OP(O)(C_4F_9)_2$	$[N(C_2H_5)_3(CH_2-CH=CH_2)] OP(O)(C_4F_9)_2$
$[N(CH_3)(C_2H_5)_3(CH_2-CH=CH_2)] Cl$	$K F_3P(C_2F_5)_3$	$[N(CH_3)(C_2H_5)_3(CH_2-CH=CH_2)] F_3P(C_2F_5)_3$
$[P(C_4H_9)_3(CH_2-CH=CH_2)] Cl$	$K F_3P(C_2F_5)_3$	$[P(C_4H_9)_3(CH_2-CH=CH_2)] F_3P(C_2F_5)_3$
 Cl^-	$K F_3P(C_2F_5)_3$	 $F_3P(C_2F_5)_3^-$
 Cl^-	$K F_3P(C_4F_9)_3$	 $F_3P(C_4F_9)_3^-$
 Cl^-	$K OP(O)(C_2F_5)_2$ $HOP(O)(C_2F_5)_2$ $CH_3OP(O)(C_2F_5)_2$	 $OP(O)(C_2F_5)_2^-$
 Cl^-	$K OP(O)(C_4F_9)_2$ $HOP(O)(C_4F_9)_2$ $CH_3OP(O)(C_4F_9)_2$	 $OP(O)(C_4F_9)_2^-$
 Cl^-	$K F_3P(C_2F_5)_3$	 $F_3P(C_2F_5)_3^-$
 Cl^-	$K F_3P(C_2F_5)_3$	 $F_3P(C_2F_5)_3^-$
 Cl^-	$K F_3P(C_2F_5)_3$	 $F_3P(C_2F_5)_3^-$

[0139]

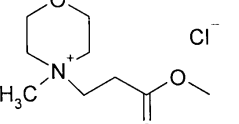
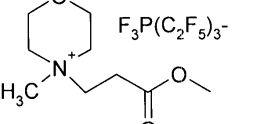
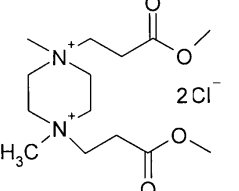
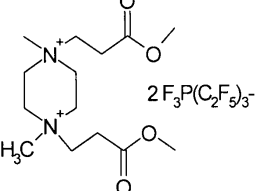
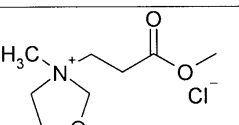
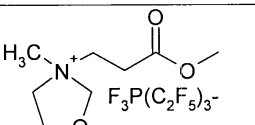
[0140] 표 5

사용된 오늄염	사용된 칼륨염 또는 메틸 포스피네이트	이온성 액체
$[N(C_2H_5)_3(CH_2-C(O)-O-C_2H_5)] Br$	$K F_3P(C_2F_5)_3$	$[N(C_2H_5)_3(CH_2-C(O)-O-C_2H_5)] F_3P(C_2F_5)_3$
$[N(C_2H_5)_3(CH_2-C(O)-O-C_2H_5)] Br$	$K F_3P(C_4F_9)_3$	$[N(C_2H_5)_3(CH_2-C(O)-O-C_2H_5)] F_3P(C_4F_9)_3$
$[N(C_2H_5)_3(CH_2-C(O)-O-C_2H_5)] Br$	$K OP(O)(C_2F_5)_2$	$[N(C_2H_5)_3(CH_2-C(O)-O-C_2H_5)] OP(O)(C_2F_5)_2$
$[N(C_2H_5)_3(CH_2-C(O)-O-C_2H_5)] Br$	$K OP(O)(C_4F_9)_2$ $CH_3OP(O)(C_4F_9)_2$	$[N(C_2H_5)_3(CH_2-C(O)-O-C_2H_5)] OP(O)(C_4F_9)_2$
$[N(CH_3)_2(C_2H_5) (CH_2-CH_2-C(O)-O-CH_3)] Br$	$K F_3P(C_2F_5)_3$	$[N(CH_3)_2(C_2H_5) (CH_2-CH_2-C(O)-O-CH_3)] F_3P(C_2F_5)_3$
$[N(CH_3)_2(C_2H_5) (CH_2-C(O)-CH_2-C(O)-O-CH_3)] Br$	$K F_3P(C_2F_5)_3$	$[N(CH_3)_2(C_2H_5) (CH_2-C(O)-CH_2-C(O)-O-CH_3)] F_3P(C_2F_5)_3$
$[N(CH_3)_2(C_2H_5) (CH_2-O-C(O)-O-CH_3)] Br$	$K F_3P(C_2F_5)_3$	$[N(CH_3)_2(C_2H_5) (CH_2-O-C(O)-O-CH_3)] F_3P(C_2F_5)_3$
$[P(C_4H_9)_3(CH_2-C(O)-O-C_2H_5)] Br$	$K F_3P(C_2F_5)_3$	$[P(C_4H_9)_3(CH_2-C(O)-O-C_2H_5)] F_3P(C_2F_5)_3$
	$K F_3P(C_2F_5)_3$	
	$K F_3P(C_4F_9)_3$	
	$K OP(O)(C_2F_5)_2$ $CH_3OP(O)(C_2F_5)_2$	

[0141]

	$\text{K OP(O)(C}_4\text{F}_9)_2$ $\text{CH}_3\text{OP(O)(C}_4\text{F}_9)_2$	
	$\text{K F}_3\text{P(C}_2\text{F}_5)_3$	
	$\text{K F}_3\text{P(C}_2\text{F}_5)_3$	
	$\text{K F}_3\text{P(C}_2\text{F}_5)_3$	
	$\text{K F}_3\text{P(C}_2\text{F}_5)_3$	
	$\text{K F}_3\text{P(C}_2\text{F}_5)_3$	
	$\text{K F}_3\text{P(C}_2\text{F}_5)_3$	

[0142]

	$\text{K F}_3\text{P(C}_2\text{F}_5)_3$	
	$\text{K F}_3\text{P(C}_2\text{F}_5)_3$	
	$\text{K F}_3\text{P(C}_2\text{F}_5)_3$	

[0143]

[0144]

표 6

사용된 오늄염	사용된 칼륨염 또는 포스핀산 또는 메틸 포스피네이트	이온성 액체
$[N(C_2H_5)_3(CH_2-CH_2-CN)] Cl$	$K F_3P(C_2F_5)_3$	$[N(C_2H_5)_3(CH_2-CH_2-CN)] F_3P(C_2F_5)_3$
$N(C_2H_5)_3(CH_2-CH_2-CN)] Cl$	$K F_3P(C_4F_9)_3$	$N(C_2H_5)_3(CH_2-CH_2-CN)] F_3P(C_4F_9)_3$
$N(C_2H_5)_3(CH_2-CH_2-CN)] Cl$	$K OP(O)(C_2F_5)_2$ $HOP(O)(C_2F_5)_2$ $CH_3OP(O)(C_2F_5)_2$	$N(C_2H_5)_3(CH_2-CH_2-CN)] OP(O)(C_2F_5)_2$
$N(C_2H_5)_3(CH_2-CH_2-CN)] Cl$	$K OP(O)(C_4F_9)_2$ $HOP(O)(C_4F_9)_2$ $CH_3OP(O)(C_4F_9)_2$	$N(C_2H_5)_3(CH_2-CH_2-CN)] OP(O)(C_4F_9)_2$
$[N(CH_3)_2(C_2H_5) (CH_2-CH_2-CN)] Cl$	$K F_3P(C_2F_5)_3$	$[N(CH_3)_2(C_2H_5) (CH_2-CH_2-CN)] F_3P(C_2F_5)_3$
$[P(C_4H_9)_3(CH_2-CH_2-CN)] Cl$	$K F_3P(C_2F_5)_3$	$[P(C_4H_9)_3(CH_2-CH_2-CN)] F_3P(C_2F_5)_3$

[0145]

	$K F_3P(C_2F_5)_3$	
	$K F_3P(C_4F_9)_3$	
	$K OP(O)(C_2F_5)_2$ $HOP(O)(C_2F_5)_2$ $CH_3OP(O)(C_2F_5)_2$	
	$K OP(O)(C_4F_9)_2$ $HOP(O)(C_4F_9)_2$ $CH_3OP(O)(C_4F_9)_2$	
	$K F_3P(C_2F_5)_3$	
	$K F_3P(C_2F_5)_3$	
	$K F_3P(C_2F_5)_3$	
	$K F_3P(C_2F_5)_3$	

[0146]

	$K F_3P(C_2F_5)_3$	
--	--------------------	--

[0147]

[0148] 아세테이트-, 트리플레이트-, 이미드- 및 메타이드-기재 반응성 이온성 액체의 제조

[0149] 실시예 5: 이미드- 및 메타이드-기재 이온성 액체의 제조

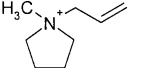
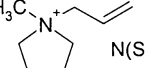
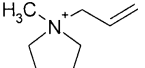
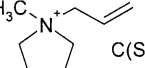
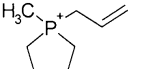
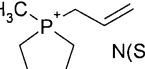
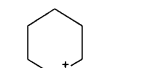
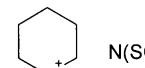
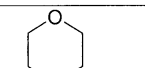
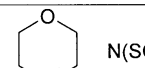
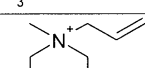
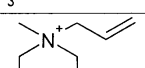
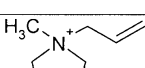
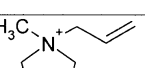
[0150] 일반적인 방법:

[0151] 1 mol 의 상응하는 오늄 클로라이드 또는 오늄 브로마이드 (상기 기재된 실시예로부터의 것) 를 자기 교반 막대를 갖춘 1 ℓ 플라스크에서 200 ~ 500 ml 의 탈이온화수에 용해 또는 일부 현탁시키고, 1 mol 의 상응하는 리튬염 또는 칼륨염 또는 1 mol 의 비스(트리플루오로메틸술포닐)이미드 (N-H 산) 또는 트리스(트리플루오로메틸술포닐)메타이드 (C-H 산) 을 그 후에 천천히 첨가시켰다. 2 개의 상을 즉시 형성하였다.

[0152] 이러한 두 개의 상을 실온에서 추가로 1 내지 10 시간 동안 교반시켰다. 유상액을 이후 매번 50 ml 의 디클로로메탄으로 3 회 진탕시킴으로써 추출하였다. 유기 상을 이후 매번 100 ml 의 탈이온화수로 클로라이드가 없어질 때 까지 (증거: 1 mol 질산은 용액) 5 회 세척하였다.

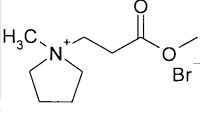
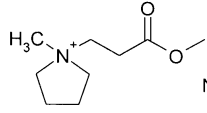
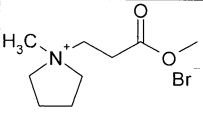
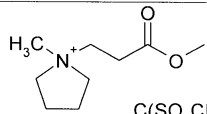
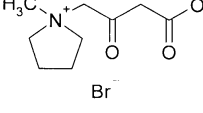
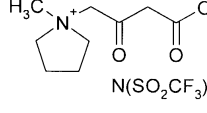
[0153] 10 g 의 Al_2O_3 및 1.4 g 의 활성탄을 유기 용액에 첨가하고, 혼합물을 약 1 시간 후에 또다시 여과하고, 약 80 °C 수조를 갖춘 회전 증발기에서 증발시켰다.

[0154] 표 7

사용된 오늄염	사용된 리튬염 또는 비스(트리플루오로메틸술포닐)-이미드 또는 트리스(트리플루오로메틸술포닐)메타이드	이온성 액체
$[N(C_2H_5)_3(CH_2-CH=CH_2)] Cl$	$Li N(SO_2CF_3)_2$ $HN(SO_2CF_3)_2$	$[N(C_2H_5)_3(CH_2-CH=CH_2)] N(SO_2CF_3)_2$
$[N(C_2H_5)_3(CH_2-CH=CH_2)] Cl$	$Li C(SO_2CF_3)_3$ $HN(SO_2CF_3)_2$	$[N(C_2H_5)_3(CH_2-CH=CH_2)] C(SO_2CF_3)_3$
$[N(CH_3)(C_2H_5)_3(CH_2-CH=CH_2)] Cl$	$Li N(SO_2CF_3)_2$ $HN(SO_2CF_3)_2$	$[N(CH_3)(C_2H_5)_3(CH_2-CH=CH_2)] N(SO_2CF_3)_2$
$[P(C_4H_9)_3(CH_2-CH=CH_2)] Cl$	$Li N(SO_2CF_3)_2$ $HN(SO_2CF_3)_2$	$[P(C_4H_9)_3(CH_2-CH=CH_2)] N(SO_2CF_3)_2$
 Cl^-	$Li N(SO_2CF_3)_2$ $HN(SO_2CF_3)_2$	 $N(SO_2CF_3)_2^-$
 Cl^-	$Li C(SO_2CF_3)_3$ $HC(SO_2CF_3)_3$	 $C(SO_2CF_3)_3^-$
 Cl^-	$Li N(SO_2CF_3)_2$ $HN(SO_2CF_3)_2$	 $N(SO_2CF_3)_2^-$
 Cl^-	$Li N(SO_2CF_3)_2$ $HN(SO_2CF_3)_2$	 $N(SO_2CF_3)_2^-$
 Cl^-	$Li N(SO_2CF_3)_2$ $HN(SO_2CF_3)_2$	 $N(SO_2CF_3)_2^-$
 $2 Cl^-$	$Li N(SO_2CF_3)_2$ $HN(SO_2CF_3)_2$	 $2 N(SO_2CF_3)_2^-$
 Cl^-	$Li N(SO_2CF_3)_2$ $HN(SO_2CF_3)_2$	 $N(SO_2CF_3)_2^-$

[0155]

[0156] 표 8

사용된 오늄염	사용된 리튬염 또는 비스(트리플루오로-메틸술포닐)-이미드 또는 트리스(트리-플루오로메틸-술포닐)메타이드	이온성 액체
$[N(C_2H_5)_3(CH_2-C(O)-O-C_2H_5)] Br$	$Li N(SO_2CF_3)_2$ $HN(SO_2CF_3)_2$	$[N(C_2H_5)_3(CH_2-C(O)-O-C_2H_5)] N(SO_2CF_3)_2$
$[N(C_2H_5)_3(CH_2-C(O)-O-C_2H_5)] Cl$	$Li OSO_2CF_3$	$[N(C_2H_5)_3(CH_2-C(O)-O-C_2H_5)] OSO_2CF_3$
$[N(C_2H_5)_3(CH_2-C(O)-O-C_2H_5)] Cl$	$Li OCOCF_3$	$[N(C_2H_5)_3(CH_2-C(O)-O-C_2H_5)] OCOCF_3$
$[N(C_2H_5)_3(CH_2-C(O)-O-C_2H_5)] Br$	$Li C(SO_2CF_3)_3$ $HC(SO_2CF_3)_3$	$[N(C_2H_5)_3(CH_2-C(O)-O-C_2H_5)] C(SO_2CF_3)_3$
$[N(CH_3)_2(C_2H_5)(CH_2-CH_2-C(O)-O-CH_3)] Br$	$Li N(SO_2CF_3)_2$ $HN(SO_2CF_3)_2$	$[N(CH_3)_2(C_2H_5)(CH_2-CH_2-C(O)-O-CH_3)] N(SO_2CF_3)_2$
$[N(CH_3)_2(C_2H_5)(CH_2-C(O)-CH_2-C(O)-O-CH_3)] Br$	$Li N(SO_2CF_3)_2$ $HN(SO_2CF_3)_2$	$[N(CH_3)_2(C_2H_5)(CH_2-C(O)-CH_2-C(O)-O-CH_3)] N(SO_2CF_3)_2$
$[N(CH_3)_2(C_2H_5)(CH_2-O-C(O)-O-CH_3)] Br$	$Li N(SO_2CF_3)_2$ $HN(SO_2CF_3)_2$	$[N(CH_3)_2(C_2H_5)(CH_2-O-C(O)-O-CH_3)] N(SO_2CF_3)_2$
$[P(C_4H_9)_3(CH_2-C(O)-O-C_2H_5)] Br$	$Li N(SO_2CF_3)_2$ $HN(SO_2CF_3)_2$	$[P(C_4H_9)_3(CH_2-C(O)-O-C_2H_5)] N(SO_2CF_3)_2$
	$Li N(SO_2CF_3)_2$ $HN(SO_2CF_3)_2$	
	$Li C(SO_2CF_3)_3$ $HC(SO_2CF_3)_3$	
	$Li N(SO_2CF_3)_2$ $HN(SO_2CF_3)_2$	

[0157]

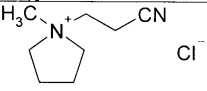
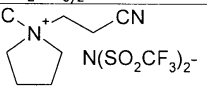
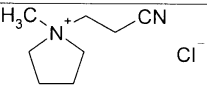
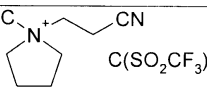
	$\text{Li N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ $\text{HN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$	
	$\text{Li N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ $\text{HN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$	
	$\text{Li N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ $\text{HN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$	
	$\text{Li N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ $\text{HN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$	
	$\text{Li N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ $\text{HN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$	
	$\text{Li N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ $\text{HN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$	

[0158]

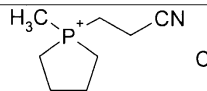
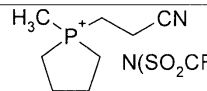
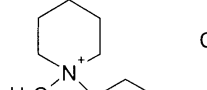
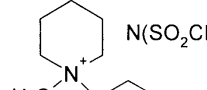
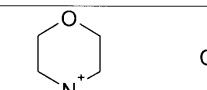
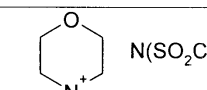
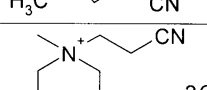
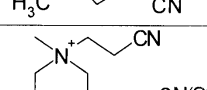
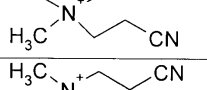
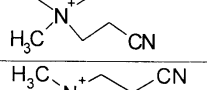
	$\text{Li N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ $\text{HN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$	
	$\text{Li N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ $\text{HN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$	

[0159]

[0160] 표 9

사용된 오늄염	사용된 리튬염 또는 비스(트리플루오로 메틸술포닐)이미드 또는 트리스(트리플루오로 메틸술포닐)메타이드	이온성 액체
$[N(C_2H_5)_3(CH_2-CH_2-CN)] Cl$	$Li N(SO_2CF_3)_2$ $HN(SO_2CF_3)_2$	$[N(C_2H_5)_3(CH_2-CH_2-CN)] N(SO_2CF_3)_2$
$[N(C_2H_5)_3(CH_2-CH_2-CN)] Cl$	$Li C(SO_2CF_3)_3$ $HC(SO_2CF_3)_3$	$[N(C_2H_5)_3(CH_2-CH_2-CN)] C(SO_2CF_3)_3$
$[N(CH_3)_2(C_2H_5)(CH_2-CH_2-CN)] Cl$	$Li N(SO_2CF_3)_2$ $HN(SO_2CF_3)_2$	$[N(CH_3)_2(C_2H_5)(CH_2-CH_2-CN)] N(SO_2CF_3)_2$
$[P(C_4H_9)_3(CH_2-CH_2-CN)] Cl$	$Li N(SO_2CF_3)_2$ $HN(SO_2CF_3)_2$	$[P(C_4H_9)_3(CH_2-CH_2-CN)] N(SO_2CF_3)_2$
 Cl^-	$Li N(SO_2CF_3)_2$ $HN(SO_2CF_3)_2$	 $N(SO_2CF_3)_2^-$
 Cl^-	$Li C(SO_2CF_3)_3$ $HC(SO_2CF_3)_3$	 $C(SO_2CF_3)_3^-$

[0161]

 Cl^-	$Li N(SO_2CF_3)_2$ $HN(SO_2CF_3)_2$	 $N(SO_2CF_3)_2^-$
 Cl^-	$Li N(SO_2CF_3)_2$ $HN(SO_2CF_3)_2$	 $N(SO_2CF_3)_2^-$
 Cl^-	$Li N(SO_2CF_3)_2$ $HN(SO_2CF_3)_2$	 $N(SO_2CF_3)_2^-$
 $2 Cl^-$	$Li N(SO_2CF_3)_2$ $HN(SO_2CF_3)_2$	 $2 N(SO_2CF_3)_2^-$
 Cl^-	$Li N(SO_2CF_3)_2$ $HN(SO_2CF_3)_2$	 $N(SO_2CF_3)_2^-$

[0162]

[0163] 트리플루오로아세테이트- 또는 트리플레이트-기재 이온성 액체의 제조

[0164] 실시예 6.1: 트리플릭산에 의한 트리플레이트-기재 이온성 액체의 제조

[0165] 일반적인 방법:

[0166] 1 mol 의 상응하는 오늄 클로라이드 (상기 기재된 실시예로부터의 것) 를 자기 교반 막대를 갖춘 플라스크에서 200 ~ 500 ml 의 탈이온화수에 용해시키고, 1 mol 의 트리플릭산 (= 트리플루오로메탄술포산) 을 그 후에 천천히 첨가시켰다.

[0167] 반응 혼합물을 실온에서 추가로 1 시간 동안 교반시키고, 물을 형성된 HCl 과 함께 증류 제거하였다. 완벽한 HCl 의 제거를 달성하기 위해, 디옥산 및 물과 함께 반복되는 공비 증류를 (질산은 용액으로의 시험에 음성 일 때까지) 사용할 수 있다. 진공 내 80 °C ~ 90 °C 에서 건조시켜, 실질적으로 정량적 수율로 상응하는 트리플레이트를 수득하였다.

[0168] 실시예 6.2: 상응하는 칼륨 또는 리튬염을 통한 트리플루오로아세테이트- 또는 트리플레이트-기재 이온성 액체

의 제조

[0169] 일반적인 방법

[0170] 1 mol 의 상응하는 오늄 클로라이드 (상기 기재된 실시예로부터의 것) 을 자기 교반 막대를 갖춘 플라스크에서 이소프로판올 (또는 메탄올 또는 아세토니트릴) 에 용해시키고, 1 mol 의 상응하는 칼륨 (또는 리튬) 트리플루오로아세테이트 또는 트리플레이트를 그 후에 천천히 첨가시켰다.

[0171] 반응 혼합물을 실온에서 추가로 1 시간 동안 교반시키고, 형성된 KCl (또는 LiCl) 을 여과 제거하였다. 회전 증발기의 도움으로 진공 내에서 이소프로판올 (또는 메탄올 또는 아세토니트릴) 을 제거시켜, 실질적으로 정량적 수율로 트리플루오로아세테이트 또는 트리플레이트를 수득하였다.

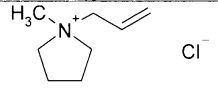
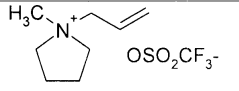
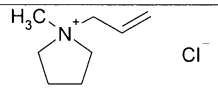
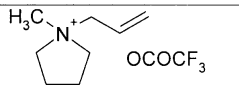
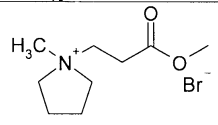
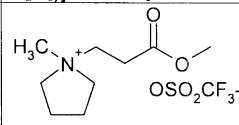
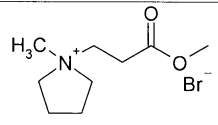
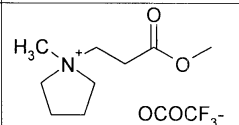
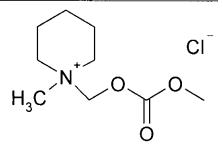
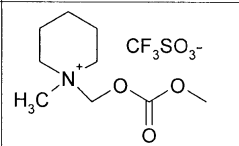
[0172] **실시예 6.3: 상응하는 메틸 트리플레이트, 트리메틸실릴 트리플레이트, 트리플릭산 무수물 또는 트리플루오로아세트산 무수물을 통한 트리플루오로아세테이트- 및 트리플레이트-기재 이온성 액체의 제조**

[0173] 1 내지 1.1 mol 의 상응하는 메틸 트리플레이트 또는 트리메틸실릴 트리플레이트 또는 트리플릭산 무수물 또는 트리플루오로아세트산 무수물을 자기 교반 막대를 갖춘 플라스크에서 1 mol 의 상응하는 오늄 클로라이드 (또는 브로마이드) (상기 기재된 실시예로부터의 것) 에 첨가하였다.

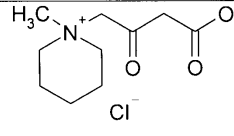
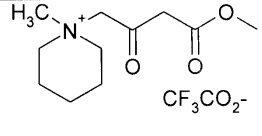
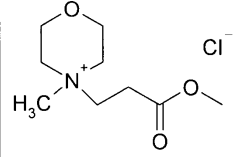
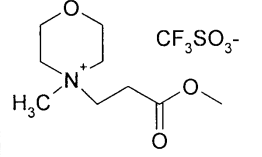
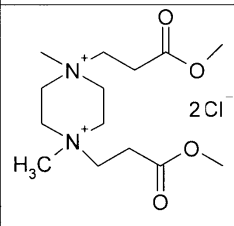
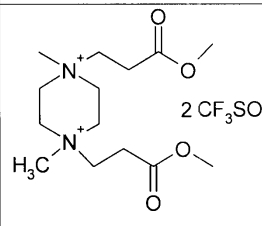
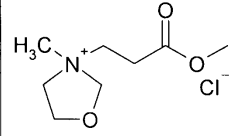
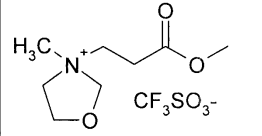
[0174] 반응 혼합물을 실온 또는 100 °C 이하의 가열과 함께 추가로 1 내지 48 시간 동안 교반시키고, 형성된 CH_3Cl (또는 CH_3Br 또는 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ 또는 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ 또는 CF_3COCl 또는 CF_3COBr), 및 과다 메틸 또는 트리메틸실릴 트리플레이트 또는 무수물을 진공 내에서 제거하였다. 트리플루오로아세테이트 또는 트리플레이트를 실질적으로 정량적 수율로 수득하였다.

[0175]

표 10

사용된 오늄염	사용된 리튬 또는 칼륨염 또는 메틸트리플레이트 또는 무수물	이온성 액체
$[N(C_2H_5)_3(CH_2-CH=CH_2)] Cl$	$K OSO_2CF_3$, $HOSO_2CF_3$, $CH_3OSO_2CF_3$, $(CH_3)_3SiOSO_2CF_3$,	$[N(C_2H_5)_3(CH_2-CH=CH_2)]$
$[N(C_2H_5)_3(CH_2-CH=CH_2)] Cl$	$Li OCOCF_3$, $(CF_3CO)_2O$	$[N(C_2H_5)_3(CH_2-CH=CH_2)]$
	$K OSO_2CF_3$, $HOSO_2CF_3$, $CH_3OSO_2CF_3$, $(CH_3)_3SiOSO_2CF_3$,	
	$Li OCOCF_3$, $(CF_3CO)_2O$	
$[N(C_2H_5)_3(CH_2-C(O)-O-C_2H_5)] Br$	$K OSO_2CF_3$, $HOSO_2CF_3$, $CH_3OSO_2CF_3$, $(CH_3)_3SiOSO_2CF_3$	$[N(C_2H_5)_3(CH_2-C(O)-O-C_2H_5)] OSO_2CF_3$
$[N(C_2H_5)_3(CH_2-C(O)-O-C_2H_5)] Br$	$K OCOCF_3$, $(CF_3CO)_2O$	$[N(C_2H_5)_3(CH_2-C(O)-O-C_2H_5)] OCOCF_3$
	$K OSO_2CF_3$, $HOSO_2CF_3$, $CH_3OSO_2CF_3$, $(CH_3)_3SiOSO_2CF_3$	
	$K OCOCF_3$, $(CF_3CO)_2O$	
	$K OSO_2CF_3$, $HOSO_2CF_3$, $CH_3OSO_2CF_3$, $(CH_3)_3SiOSO_2CF_3$	

[0176]

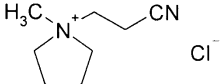
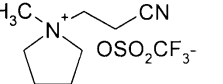
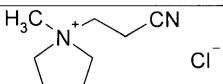
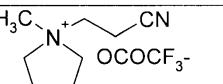
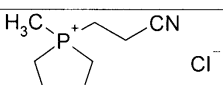
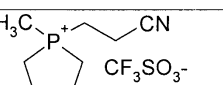
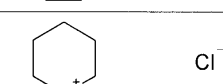
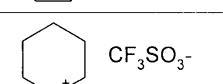
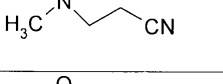
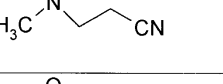
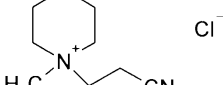
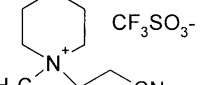
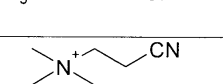
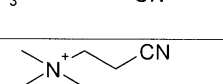
	$K OCOCF_3$, $(CF_3CO)_2O$	
	$K OSO_2CF_3$, $HOSO_2CF_3$, $CH_3OSO_2CF_3$, $(CH_3)_3SiOSO_2CF_3$	
	$K OSO_2CF_3$, $HOSO_2CF_3$, $CH_3OSO_2CF_3$, $(CH_3)_3SiOSO_2CF_3$	
	$K OSO_2CF_3$, $HOSO_2CF_3$, $CH_3OSO_2CF_3$, $(CH_3)_3SiOSO_2CF_3$	

[0177]

[0178] 표 11

사용된 오늄염	사용된 리튬 또는 칼륨염 또는 메틸트리플레이트 또는 무수물	이온성 액체
$N(C_2H_5)_3(CH_2-CH_2-CN)] Cl$	$K OSO_2CF_3$, $HOSO_2CF_3$, $CH_3OSO_2CF_3$, $(CH_3)_3SiOSO_2CF_3$	$N(C_2H_5)_3(CH_2-CH_2-CN)] OSO_2CF_3$
$N(C_2H_5)_3(CH_2-CH_2-CN)] Cl$	$K OCOCF_3$, $(CF_3CO)_2O$	$N(C_2H_5)_3(CH_2-CH_2-CN)] OCOCF_3$

[0179]

	$K OSO_2CF_3$, $HOSO_2CF_3$, $CH_3OSO_2CF_3$, $(CH_3)_3SiOSO_2CF_3$	
	$K OCOCF_3$, $(CF_3CO)_2O$	
	$K OSO_2CF_3$, $CH_3OSO_2CF_3$, $(CH_3)_3SiOSO_2CF_3$	
	$K OSO_2CF_3$, $HOSO_2CF_3$, $CH_3OSO_2CF_3$, $(CH_3)_3SiOSO_2CF_3$	
	$K OSO_2CF_3$, $HOSO_2CF_3$, $CH_3OSO_2CF_3$, $(CH_3)_3SiOSO_2CF_3$	
	$K OSO_2CF_3$, $HOSO_2CF_3$, $CH_3OSO_2CF_3$, $(CH_3)_3SiOSO_2CF_3$	
	$K OSO_2CF_3$, $HOSO_2CF_3$, $CH_3OSO_2CF_3$, $(CH_3)_3SiOSO_2CF_3$	

[0180]

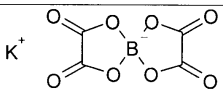
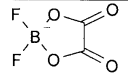
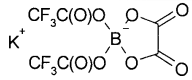
[0181] 실시예 7: 보레이트-, 포스페이트- 및 알루미늄에이트-기재 이온성 액체의 제조

[0182] 일반적인 방법:

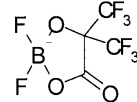
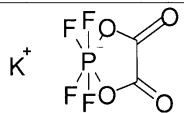
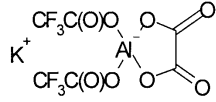
[0183] 1 mol 의 상응하는 오늄 클로라이드 또는 오늄 브로마이드 (상기 기재된 실시예로부터의 것) 를 자기 교반 막대를 갖춘 3 ℓ 플라스크에서 2 ℓ 의 디클로로메탄에 용해시키고, 1 mol 의 상응하는 칼륨 또는 리튬염을 그 후에 천천히 첨가시켰다. 첨가 후에, 반응 혼합물을 5 일 동안 교반시켰다. 500 ml 의 탈이온화수를 이후 배치에 첨가시켰다. 2 개의 상을 형성하였다. 유기상을 분리 제거하고, 수성상을 300 ml 의 디클로로메탄으로 세척하고, 모든 유기상을 결합하였다. 유기상을 매번 250 ml 의 탈이온화수로 추가로 2 회 세척한 후, 1/3 까지 증발시키고, 그 후에 1 ℓ 의 n-헥산 중에 교반시켰다.

[0184] 두 개의 상을 형성하였다. 이온성 액체를 포함하는 n-헥산 상을 하룻밤 동안 여과 제거하고, 60 내지 70 °C 수조를 갖춘 회전 증발기에서 증발시켰다.

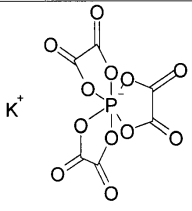
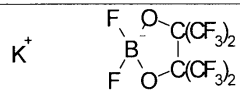
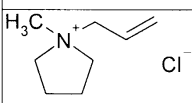
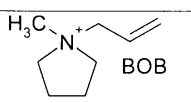
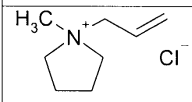
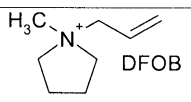
[0185] 표 12

사용된 오늄염	사용된 칼륨 또는 리튬염	이온성 액체
$[N(C_2H_5)_3(CH_2-CH=CH_2)] Cl$	K^+  칼륨 비스옥살라토보레이트 (KBO)	$[N(C_2H_5)_3(CH_2-CH=CH_2)] BOB$
$[N(C_2H_5)_3(CH_2-CH=CH_2)] Cl$	K^+  칼륨 디플루오로옥살라토보레이트 (KDFOB)	$[N(C_2H_5)_3(CH_2-CH=CH_2)] DFOB$
$[N(C_2H_5)_3(CH_2-CH=CH_2)] Cl$	K^+  칼륨 디플루오르아세타토 옥살라토보레이트 (KD(Ac)OB)	$[N(C_2H_5)_3(CH_2-CH=CH_2)] D(Ac)OB$

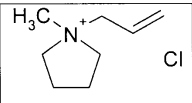
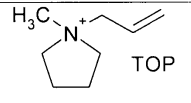
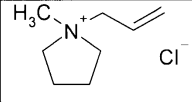
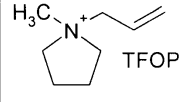
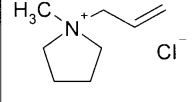
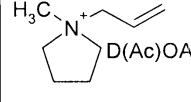
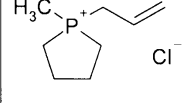
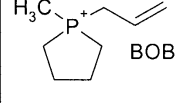
[0186]

$[N(C_2H_5)_3(CH_2-CH=CH_2)] Cl$	K^+  칼륨 디플루오로(디트리플루오로 메틸)-글리코나토보레이트 (KDFGB)	$[N(C_2H_5)_3(CH_2-CH=CH_2)] DFGB$
$[N(C_2H_5)_3(CH_2-CH=CH_2)] Cl$	K^+  칼륨 테트라플루오로옥살라토-포스페이트 (KTFOP)	$[N(C_2H_5)_3(CH_2-CH=CH_2)] TFOP$
$[N(C_2H_5)_3(CH_2-CH=CH_2)] Cl$	K^+  칼륨 디(트리플루오로아세타토) 옥살라토-알루미늄네이트 (KD(Ac)OAI)	$[N(C_2H_5)_3(CH_2-CH=CH_2)] D(Ac)OAI$

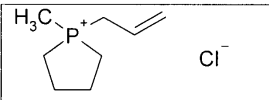
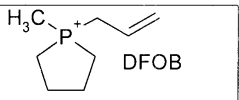
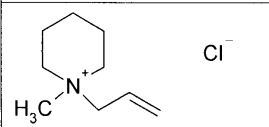
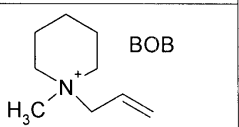
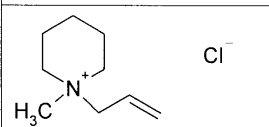
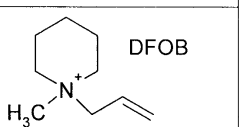
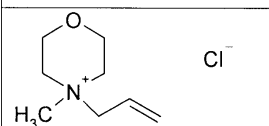
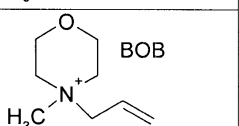
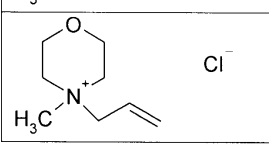
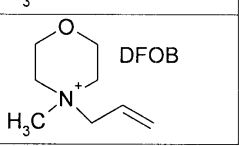
[0187]

$[N(C_2H_5)_3(CH_2-CH=CH_2)] Cl$	 <p>칼륨 트리스옥살라토포스페이트 (KTOP)</p>	$[N(C_2H_5)_3(CH_2-CH=CH_2)] TOP$
$[N(C_2H_5)_3(CH_2-CH=CH_2)] Cl$	 <p>칼륨 디플루오로페르플루오로피나콜라토보레이트 (KDFPB)</p>	$[N(C_2H_5)_3(CH_2-CH=CH_2)] DFPB$
$[N(CH_3)(C_2H_5)_3(C H_2-CH=CH_2)] Cl$	K 또는 Li BOB	$[N(CH_3)(C_2H_5)_3 (CH_2-CH=CH_2)] BOB$
$[N(CH_3)(C_2H_5)_3(C H_2-CH=CH_2)] Cl$	K 또는 Li DFOB	$[N(CH_3)(C_2H_5)_3 (CH_2-CH=CH_2)] DFOB$
$[P(C_4H_9)_3(CH_2-CH=CH_2)] Cl$	K 또는 Li BOB	$[P(C_4H_9)_3(CH_2-CH=CH_2)] BOB$
$[P(C_4H_9)_3(CH_2-CH=CH_2)] Cl$	K 또는 Li DFOB	$[P(C_4H_9)_3(CH_2-CH=CH_2)] DFOB$
	K 또는 Li BOB	
	K 또는 Li DFOB	

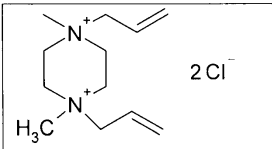
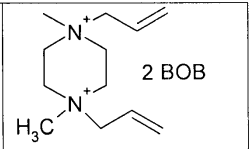
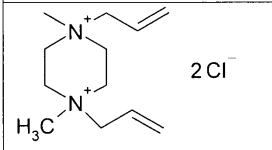
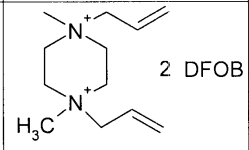
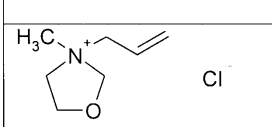
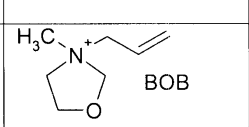
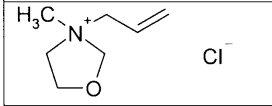
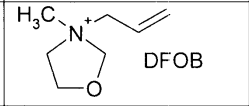
[0188]

	K 또는 Li TOP	
	K 또는 Li TFOP	
	K 또는 Li D(Ac)OAI	
	K 또는 Li BOB	

[0189]

 Cl^-	K 또는 Li DFOB	 DFOB
 Cl^-	K 또는 Li BOB	 BOB
 Cl^-	K 또는 Li DFOB	 DFOB
 Cl^-	K 또는 Li BOB	 BOB
 Cl^-	K 또는 Li DFOB	 DFOB

[0190]

 2Cl^-	K 또는 Li BOB	 2BOB
 2Cl^-	K 또는 Li DFOB	 2DFOB
 Cl^-	K 또는 Li BOB	 BOB
 Cl^-	K 또는 Li DFOB	 DFOB

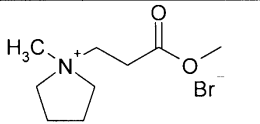
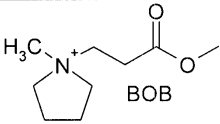
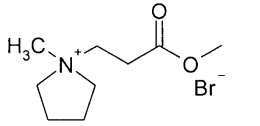
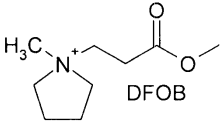
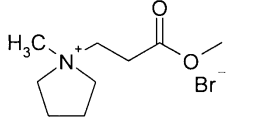
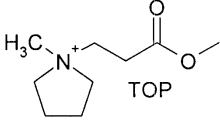
[0191]

[0192]

표 13

사용된 오늄염	사용된 칼륨 또는 리튬염	이온성 액체
$[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{CH}_2\text{-C}(\text{O})\text{-O-C}_2\text{H}_5)] \text{Br}$	K 또는 Li BOB	$[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{CH}_2\text{-C}(\text{O})\text{-O-C}_2\text{H}_5)] \text{BOB}$
$[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{CH}_2\text{-C}(\text{O})\text{-O-C}_2\text{H}_5)] \text{Br}$	K 또는 Li DFOB	$[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{CH}_2\text{-C}(\text{O})\text{-O-C}_2\text{H}_5)] \text{DFOB}$
$[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{CH}_2\text{-C}(\text{O})\text{-O-C}_2\text{H}_5)] \text{Br}$	K 또는 Li TOP	$[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{CH}_2\text{-C}(\text{O})\text{-O-C}_2\text{H}_5)] \text{TOP}$
$[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{CH}_2\text{-C}(\text{O})\text{-O-C}_2\text{H}_5)] \text{Br}$	K 또는 Li D(Ac)OAl	$[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{CH}_2\text{-C}(\text{O})\text{-O-C}_2\text{H}_5)] \text{D(Ac)Oal}$
$[\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5) (\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}(\text{O})\text{-O-CH}_3)] \text{Br}$	K 또는 Li BOB	$[\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5) (\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}(\text{O})\text{-O-CH}_3)] \text{BOB}$
$[\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5) (\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}(\text{O})\text{-O-CH}_3)] \text{Br}$	K 또는 Li DFOB	$[\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5) (\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}(\text{O})\text{-O-CH}_3)] \text{DFOB}$

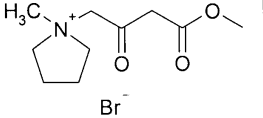
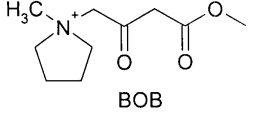
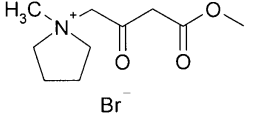
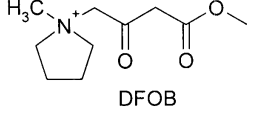
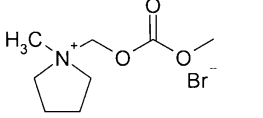
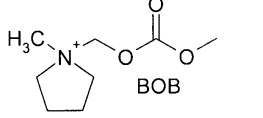
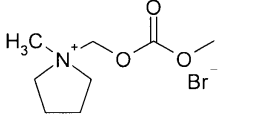
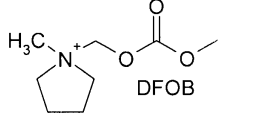
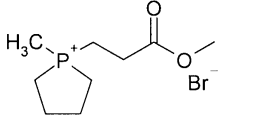
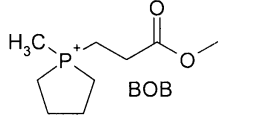
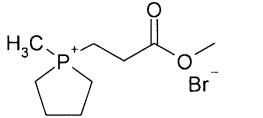
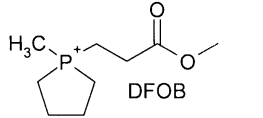
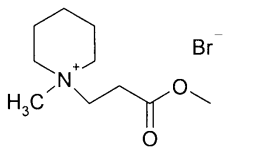
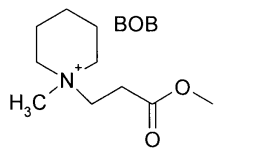
[0193]

$[N(CH_3)_2(C_2H_5)(CH_2-C(O)-CH_2-C(O)-O-CH_3)]Br$	K 또는 Li BOB	$[N(CH_3)_2(C_2H_5)(CH_2-C(O)-CH_2-C(O)-O-CH_3)]BOB$
$[N(CH_3)_2(C_2H_5)(CH_2-C(O)-CH_2-C(O)-O-CH_3)]Br$	K 또는 Li DFOB	$[N(CH_3)_2(C_2H_5)(CH_2-C(O)-CH_2-C(O)-O-CH_3)]DFOB$
$[N(CH_3)_2(C_2H_5)(CH_2-O-C(O)-O-CH_3)]Br$	K 또는 Li BOB	$[N(CH_3)_2(C_2H_5)(CH_2-O-C(O)-O-CH_3)]BOB$
$[N(CH_3)_2(C_2H_5)(CH_2-O-C(O)-O-CH_3)]Br$	K 또는 Li DFOB	$[N(CH_3)_2(C_2H_5)(CH_2-O-C(O)-O-CH_3)]DFOB$
$[P(C_4H_9)_3(CH_2-C(O)-O-C_2H_5)]Br$	K 또는 Li BOB	$[P(C_4H_9)_3(CH_2-C(O)-O-C_2H_5)]BOB$
$[P(C_4H_9)_3(CH_2-C(O)-O-C_2H_5)]Br$	K 또는 Li DFOB	$[P(C_4H_9)_3(CH_2-C(O)-O-C_2H_5)]DFOB$
	K 또는 Li BOB	
	K 또는 Li DFOB	
	K 또는 Li TOP	

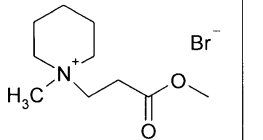
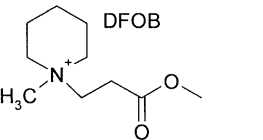
[0194]

	K 또는 Li D(Ac)OAI	
---	---------------------	---

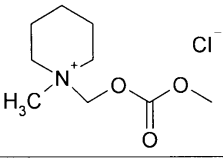
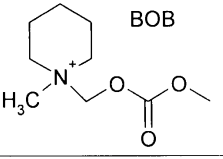
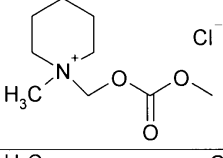
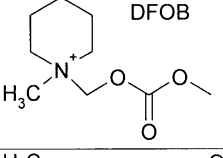
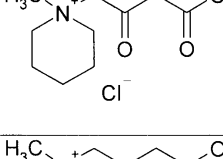
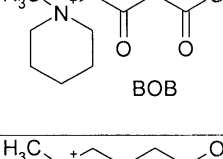
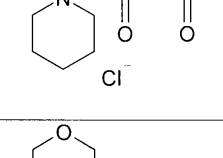
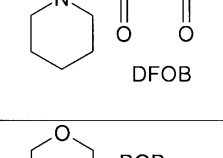
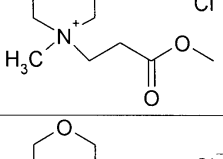
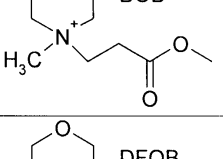
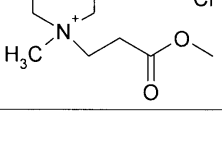
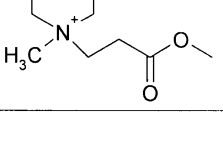
[0195]

 Br ⁻	K 또는 Li BOB	 BOB
 Br ⁻	K 또는 Li DFOB	 DFOB
 Br ⁻	K 또는 Li BOB	 BOB
 Br ⁻	K 또는 Li DFOB	 DFOB
 Br ⁻	K 또는 Li BOB	 BOB
 Br ⁻	K 또는 Li DFOB	 DFOB
 Br ⁻	K 또는 Li BOB	 BOB

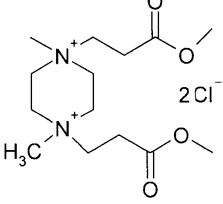
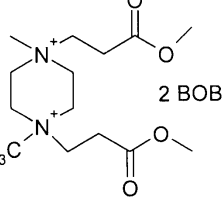
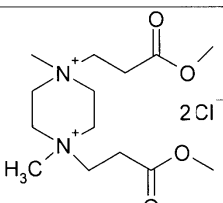
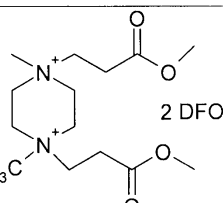
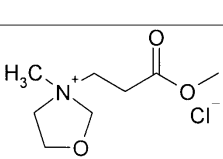
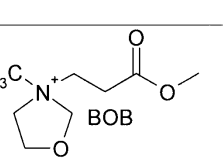
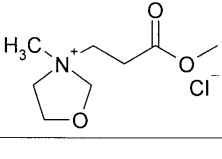
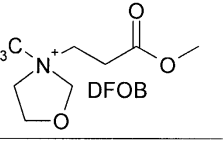
[0196]

 Br ⁻	K 또는 Li DFOB	 DFOB
--	--------------	---

[0197]

	K 또는 Li BOB	
	K 또는 Li DFOB	
	K 또는 Li BOB	
	K 또는 Li DFOB	
	K 또는 Li BOB	
	K 또는 Li DFOB	

[0198]

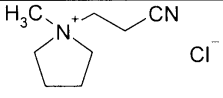
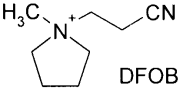
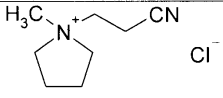
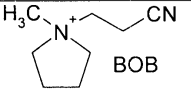
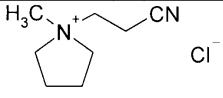
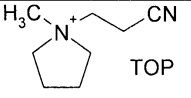
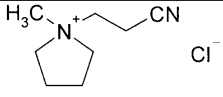
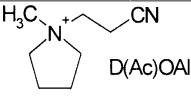
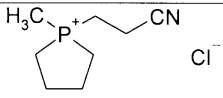
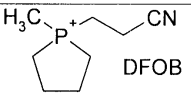
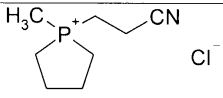
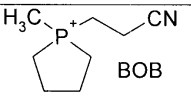
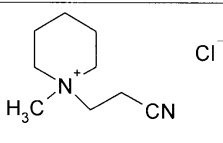
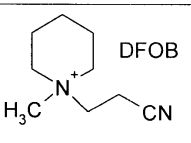
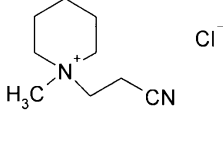
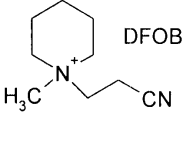
	K 또는 Li BOB	
	K 또는 Li DFOB	
	K 또는 Li BOB	
	K 또는 Li DFOB	

[0199]

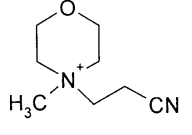
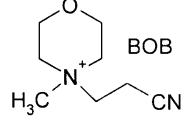
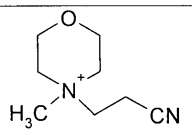
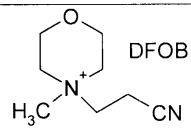
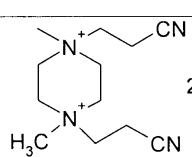
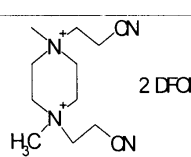
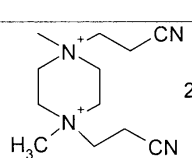
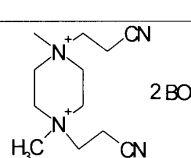
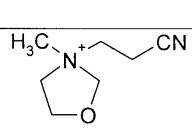
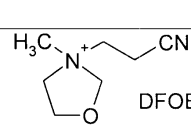
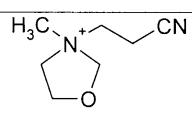
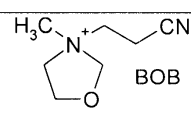
[0200] 표 14

사용된 오늄염	사용된 리튬 또는 칼륨염 또는 메틸트리플레이트 또는 무수물	이온성 액체
$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CN})]\text{Cl}$	LiBOB 또는 KBOB	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CN})]\text{BON}$
$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CN})]\text{Cl}$	K 또는 Li DFOB	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CN})]\text{DFOB}$

[0201]

	K 또는 Li DFOB	
	LiBOB 또는 KBOB	
	K 또는 LiTOP	
	K 또는 Li D(Ac)OAl	
	K 또는 Li DFOB	
	LiBOB 또는 KBOB	
	K 또는 Li DFOB	
	K 또는 Li DFOB	

[0202]

	LiBOB 또는 KBOB	
	K 또는 Li DFOB	
	K 또는 Li DFOB	
	LiBOB 또는 KBOB	
	K 또는 Li DFOB	
	LiBOB 또는 KBOB	

[0203]

[0204]

실시예 8: 흑연에서의 조사

[0205]

각 경우에서, 흑연 애노드 (SFG 44 와 PVDF 결합제), 리튬 상대전극 및 리튬 기준전극을 갖는 측정 전지에서 5 순환 전압전류를 연속적으로 기록하였다. 이때문에, 전위를 첫째로 휴지 전위로부터 출발하여 Li/Li^+ 대비 0 V 로 0.1 mV/s 의 속도로 낮춘 후, 휴지전위로 되돌렸다.

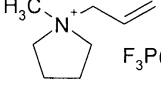
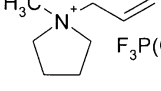
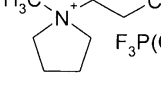
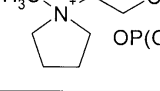
[0206]

사용된 전해질은, 에틸렌 카르보네이트 중 1 M LiPF_6 : 디에틸렌 카르보네이트 (비율 3 : 7) 이고, 각 경우에서 여기에 약 2 % 의 표 7 로부터 선택되는 반응성 이온성 액체를 첨가시켰다. 반응성 이온성 액체는 Li/Li^+ 대비 약 2 V 내지 0.9 V 의 전위에서 부동화 상부층을 형성하였다. 제 2 순환으로부터, 흑연에서의 리튬 이온의 95 % 수율 ($\pm 5\%$ 측정 오차) 의 포함 및 추출을 달성하였다.

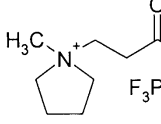
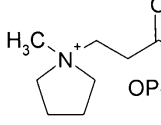
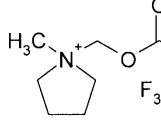
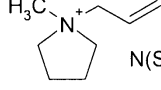
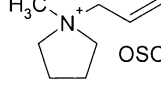
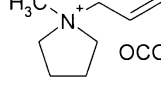
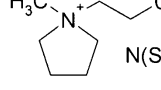
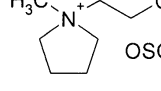
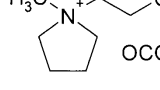
[0207]

흑연에서 표 15 로부터 선택되는 반응성 이온성 액체의 공동삽입은 관찰할 수 없었다.

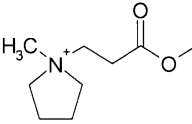
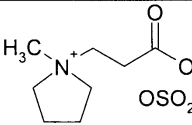
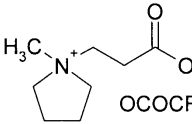
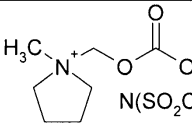
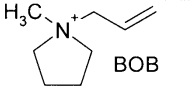
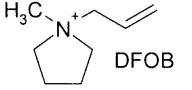
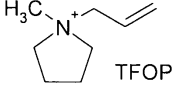
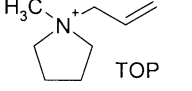
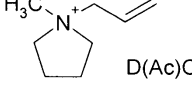
[0208] 표 15

이온성 액체	수율 (%)				
	제 1 순환	제 2 순환	제 3 순환	제 4 순환	제 5 순환
IL 부가제가 없는 기준*	80	82	90	93	95
 $\text{F}_3\text{P}(\text{C}_4\text{F}_9)_3^-$	75	95	98	99	99
 $\text{F}_3\text{P}(\text{C}_2\text{F}_5)_3^-$	76	98	99	99	99
 $\text{F}_3\text{P}(\text{C}_2\text{F}_5)_3^-$	72	96	98	98	99
 $\text{OP}(\text{O})(\text{C}_2\text{F}_5)_2^-$	70	95	98	99	99

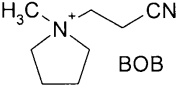
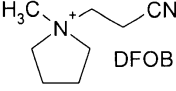
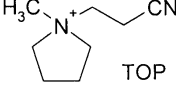
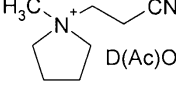
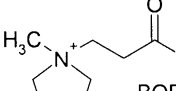
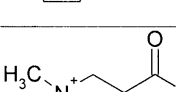

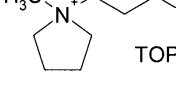
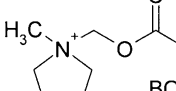
[0209]

 $\text{F}_3\text{P}(\text{C}_2\text{F}_5)_3^-$	77	97	99	99	100
 $\text{OP}(\text{O})(\text{C}_2\text{F}_5)_2^-$	72	95	97	98	99
 $\text{F}_3\text{P}(\text{C}_2\text{F}_5)_3^-$	78	97	99	99	100
 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$	75	94	96	99	99
 $\text{OSO}_2\text{CF}_3^-$	72	93	94	97	99
 OCOCF_3^-	74	99	95	99	99
 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$	74	96	98	98	99
 $\text{OSO}_2\text{CF}_3^-$	72	95	98	99	99
 OCOCF_3^-	72	95	98	99	99

[0210]

 N(SO ₂ CF ₃) ₂ ⁻	77	97	99	99	100
 OSO ₂ CF ₃ ⁻	72	94	97	98	99
 OCOCF ₃ ⁻	72	95	98	98	99
 N(SO ₂ CF ₃) ₂ ⁻	80	97	99	99	100
 BOB	75	95	97	99	100
 DFOB	72	93	97	98	99
 TFOP	74	93	95	99	99
 TOP	74	95	96	99	99
 D(Ac)OAI	72	93	95	98	99

[0211]

 BOB	74	96	98	98	99
 DFOB	72	93	96	98	99
 TOP	72	94	96	98	99
 D(Ac)OAI	72	95	98	99	99
 BOB	77	97	99	100	100
 DFOB	72	94	97	98	99
 TOP	72	95	98	98	99
 BOB	80	97	99	100	100
 DFOB	80	97	99	99	100

[0212]

[0213]

* 기준 = EC 중 LiPF_6 : DEC (3 : 7)

[0214]

실시예 9: 흑연에서의 조사

[0215]

각 경우에서, 흑연 애노드 (SFG 44 와 PVDF 결합체), 리튬 상대전극 및 리튬 기준전극을 갖는 측정 전지에서 5 순환 전압전류를 연속적으로 기록하였다. 이때문에, 전위를 첫째로 휴지 전위로부터 출발하여 Li/Li^+ 대비 0 V 로 0.1 mV/s 의 속도로 낮춘 후, 휴지전위로 되돌렸다.

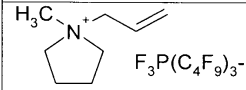
[0216]

사용된 전해질은, EC 중 1 M LiPF_6 : DEC (3 : 7) 이고, 각 경우에서 여기에 약 10 % 의 표 8 로부터 선택되는 반응성 이온성 액체를 첨가시켰다. 반응성 이온성 액체는 Li/Li^+ 대비 약 2 V 내지 0.9 V 의 전위에서 부동화 상부층을 형성하였다. 제 2 순환으로부터, 흑연에서 리튬 이온의 90 % 수율 ($\pm 5\%$ 측정 오차) 초과 포함 및 추출을 달성하였다.

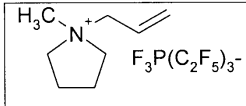
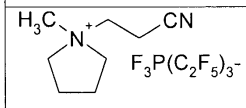
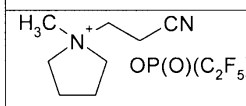
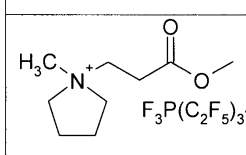
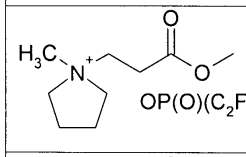
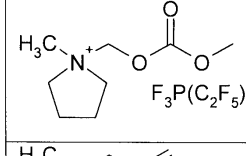
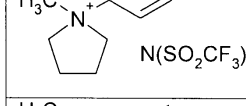
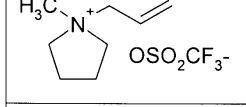
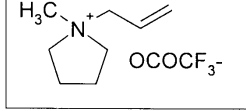
[0217]

흑연에서 표 16 로부터 선택되는 반응성 이온성 액체의 공동삽입은 관찰할 수 없었다.

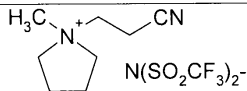
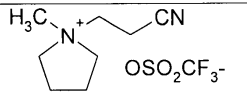
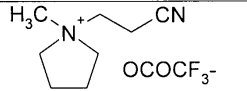
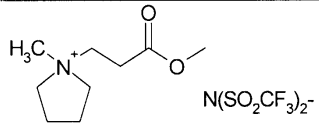
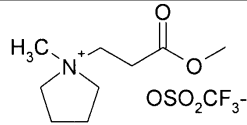
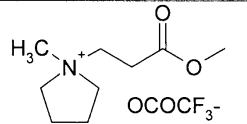
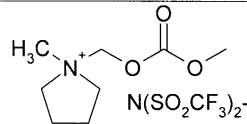
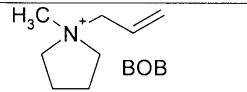
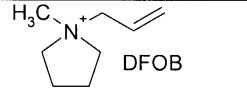
[0218] 표 16

이온성 액체 (IL)	수율 (%)				
	제 1 순환	제 2 순환	제 3 순환	제 4 순환	제 5 순환
IL 부가제가 없는 기준*	80	82	90	93	95
	70	93	98	99	99

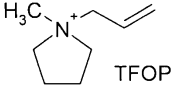
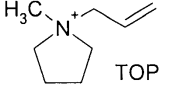
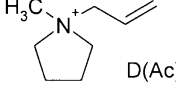
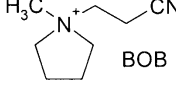
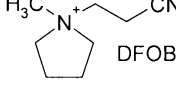
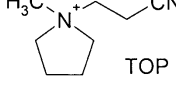
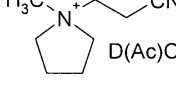
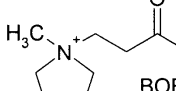
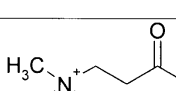
[0219]

	72	96	99	99	99
	69	90	98	98	99
	69	95	98	99	99
	72	97	99	99	100
	70	92	97	98	99
	75	95	99	99	100
	70	92	95	98	99
	69	90	93	97	99
	72	90	95	99	99

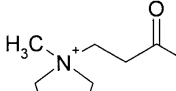
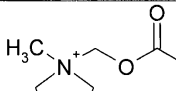
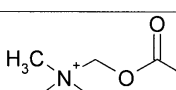
[0220]

	70	92	97	98	99
	72	90	95	99	99
	72	92	98	99	99
	73	95	99	99	100
	70	92	97	98	99
	73	95	98	98	99
	75	97	99	99	100
	70	90	96	98	100
	69	91	96	97	99

[0221]

 TFOP	71	91	95	98	99
 TOP	72	92	94	99	99
 D(Ac)OAI	70	90	92	97	99
 BOB	71	94	97	98	99
 DFOB	70	91	94	97	99
 TOP	69	93	94	98	99
 D(Ac)OAI	69	93	97	98	99
 BOB	75	95	98	198	100
 DFOB	71	91	97	98	99

[0222]

 TOP	70	93	96	98	99
 BOB	78	97	99	100	100
 DFOB	78	97	99	99	100

[0223]

[0224] * 기준 = EC 중 LiPF₆ : DEC (3:7)

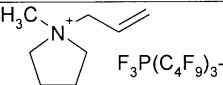
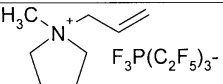
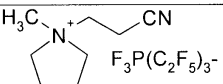
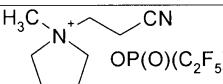
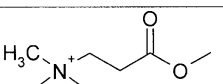
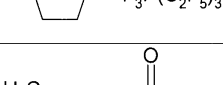
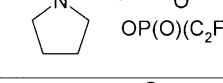
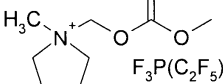
[0225] **실시예 10: 산화 안정성의 조사**

[0226] 각 경우에서, 백금 작동 전극, 리튬 상대전극 및 리튬 기준전극을 갖는 측정 전지에서 5 순환 전압전류를 연속적으로 기록하였다. 이때문에, 전위를 첫째로 휴지 전위로부터 출발하여 Li/Li⁺ 대비 6.0 V 로 10 mV/s 의 속도로 낮춘 후, 휴지전위로 되돌렸다.

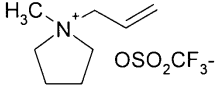
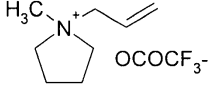
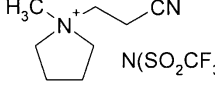
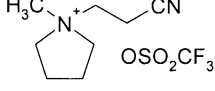
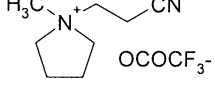
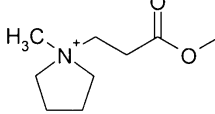
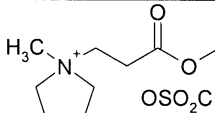
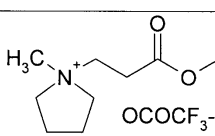
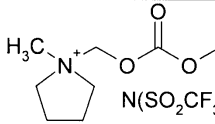
[0227] 사용된 전해질은 EC 중 1 M LiPF₆ : DEC (3 : 7) 이고, 각 경우에서 여기에 약 2 % 의 표 17 로부터 선택되는 반응성 이온성 액체를 첨가시켰다. 산화 전위를 Li/Li⁺ 대비 5 V 초과로서 측정하였다.

[0228] 기준 전해질의 산화 안정성 미만의 신호는 조사된 어떠한 계에서도 발견되지 않았다.

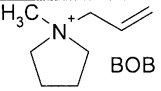
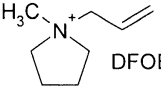
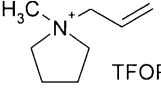
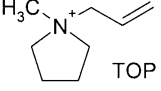
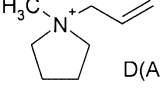
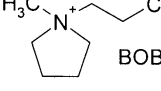
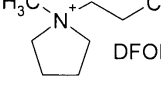
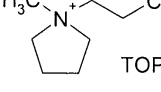
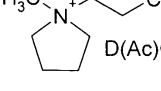
[0229] 표 17

	산화 안정성 E _{ox}
IL 부가제가 없는 기준*	> 5V
	> 5V
	> 5V
	> 5V
	> 5V
	> 5V
	> 5V
	> 5V
	> 5V

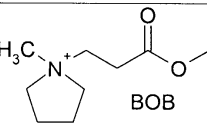
[0230]

	> 5V
	> 5V
	> 5V
	> 5V
	> 5V
	> 5V
	> 5V
	> 5V
	> 5V

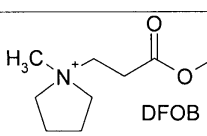
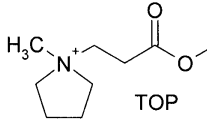
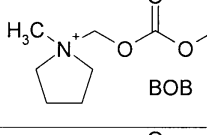
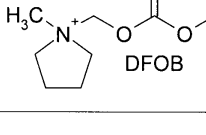
[0231]

 BOB	> 5V
 DFOB	> 5V
 TFOP	> 5V
 TOP	> 5V
 D(Ac)OAI	> 5V
 BOB	> 5V
 DFOB	> 5V
 TOP	> 5V
 D(Ac)OAI	> 5V

[0232]

 BOB	> 5V
--	------

[0233]

 DFOB	> 5V
 TOP	> 5V
 BOB	> 5V
 DFOB	> 5V

[0234]

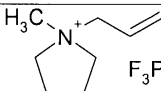
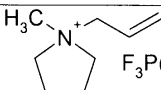
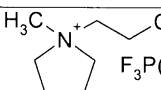
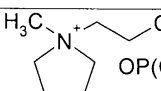
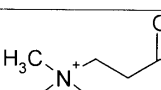

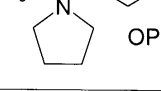
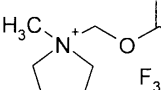
[0235] * 기준 = EC 중 LiPF_6 : DEC (3 : 7)

[0236] 실시예 11: 산화 안정성의 조사

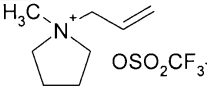
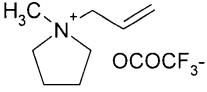
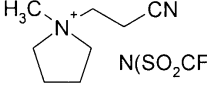
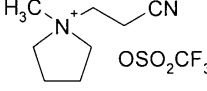
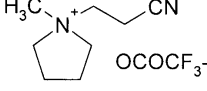
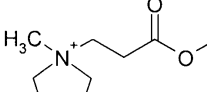
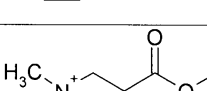
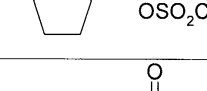
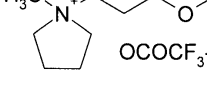
[0237] 각 경우에서, 백금 작동 전극, 리튬 상대전극 및 리튬 기준전극을 갖는 측정 전지에서 5 순환 전압전류를 연속적으로 기록하였다. 이때문에, 전위를 첫째로 휴지 전위로부터 출발하여 Li/Li^+ 대비 6.0 V 로 10 mV/s 의 속도로 낮춘 후, 휴지전위로 되돌렸다.

[0238] 사용된 전해질은 EC 중 1 M LiPF_6 : DEC 이고, 각 경우에서 여기에 약 10 % 의 표 18 로부터 선택되는 반응성 이온성 액체를 첨가시켰다. 산화 전위를 Li/Li^+ 대비 5 V 초과로서 측정하였다. 기준 전해질의 산화 안정성 미만의 신호는 조사된 어떠한 계에서도 발견되지 않았다.

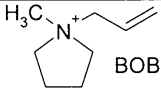
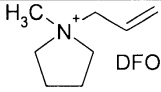
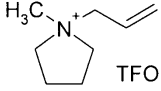
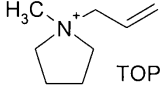
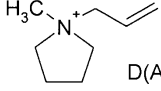
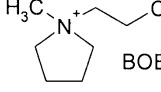
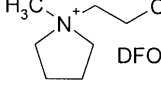
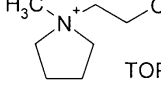
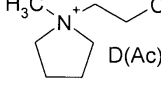
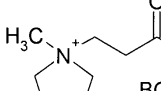
[0239] 표 18

이온성 액체	산화 안정성 E_{ox}
IL 부가제가 없는 기준*	> 5V
 $\text{F}_3\text{P}(\text{C}_4\text{F}_9)_3^-$	> 5V
 $\text{F}_3\text{P}(\text{C}_2\text{F}_5)_3^-$	> 5V
 $\text{F}_3\text{P}(\text{C}_2\text{F}_5)_3^-$	> 5V
 $\text{OP}(\text{O})(\text{C}_2\text{F}_5)_2^-$	> 5V
 $\text{F}_3\text{P}(\text{C}_2\text{F}_5)_3^-$	> 5V
 $\text{OP}(\text{O})(\text{C}_2\text{F}_5)_2^-$	> 5V
 $\text{F}_3\text{P}(\text{C}_2\text{F}_5)_3^-$	> 5V
 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$	> 5V

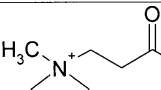
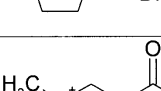
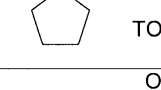
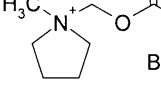
[0240]

	4.6 - 4.8V
	4.5- 4.7V
	> 5V
	4.6 - 4.8V
	4.7- 4.8V
	> 5V
	4.6 - 4.8V
	4.5- 4.7V
	> 5V

[0241]

 BOB	4.7- 4.8V
 DFOB	4.8- 5.0 V
 TFOP	4.8- 5.0 V
 TOP	4.7- 4.8V
 D(Ac)OAI	> 5V
 BOB	4.7- 4.8V
 DFOB	4.8- 5.0 V
 TOP	4.7- 4.8V
 D(Ac)OAI	> 5V
 BOB	4.7- 4.8V

[0242]

 DFOB	4.8- 5.0 V
 TOP	4.7- 4.8V
 BOB	4.7- 4.8V
 DFOB	4.8- 5.0 V

[0243]

[0244]

* 기준 = EC 중 LiPF₆ : DEC (3:7)