(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0092270
(43) 공개일자 2015년08월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0568 (2010.01) *H01M 10/056* (2010.01)
H01M 10/0566 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/0568 (2013.01)
H01M 10/056 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-7017817
(22) 출원일자(국제) 2013년10월18일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2015년07월02일
(86) 국제출원번호 PCT/US2013/065751
(87) 국제공개번호 WO 2014/088710
국제공개일자 2014년06월12일
(30) 우선권주장
13/706,207 2012년12월05일 미국(US)

(71) 출원인
이시오닉 코포레이션
미국 캘리포니아 94025 멘로 파크 아담스 드라이브 1455 스위트 1630
(72) 발명자
루퍼트 벤자민 엘.
미국 캘리포니아 94703 버클리 더비 스트리트 1709
어윈 레비 제이.
미국 버지니아 22307 알렉산드리아 그로브 드라이브 6011
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
리앤목특허법인

전체 청구항 수 : 총 44 항

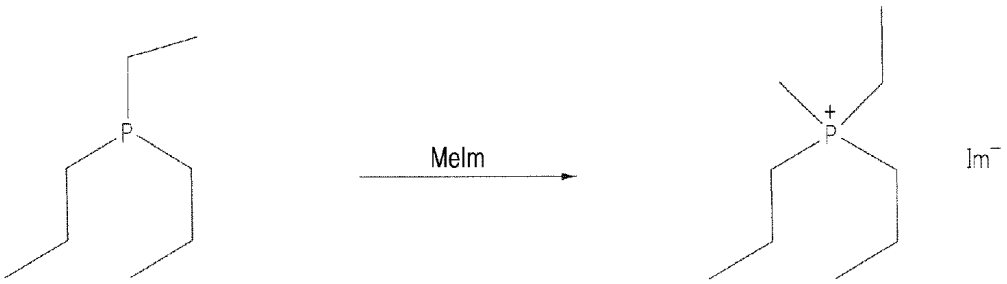
(54) 발명의 명칭 **포스포늄 이온성 액체, 염, 조성물, 이의 제조 방법 및 이로부터 형성된 장치**

(57) 요 약

본 발명은 일반적으로 포스포늄 이온성 액체, 염, 조성물 및 다음과 같은 다양한 응용에서의 이들의 용도를 포함한다. 다른 응용 중에서도, 이에 제한되지는 않으나, 스태틱, 퍼머넌트 및 다이나믹 랜덤 액세스 메모리를 포함하는 메모리 장치와 같은 전자 장치에서의 전해질로서, 전지, 전기화학적 이중층 커패시터(EDLC), 수퍼커패시터 또는 울트라커패시터, 전해 커패시터와 같은 에너지 저장 장치에서의 전해질로서, 염료 감응 태양 전지(DSSC)에서의 전해질로서, 연료 전지에서의 전해질로서, 열전달 매체로서의 사용을 포함한다. 특히, 본 발명은 일반적으로 포스포늄 이온성 액체, 염 및 조성물에 관한 것으로, 여기서 상기 조성물은 열역학 안정성, 낮은 휘발성, 넓은 액상선 범위, 이온 전도도, 및 전기화학적 안정성의 우수한 조합을 나타낸다. 본 발명은 그러한 포스포늄 이온성 액체, 염 및 조성물의 제조 방법, 및 이를 포함하는 작동 장치 및 시스템을 더 포함한다.

대 표 도

타겟팅된 열린-사슬 포스포늄 이온성 액체 및/또는 염



디-n-프로필 에틸 포스핀 | N-메틸 비스-(트리플루오로-메틸술포닐) 이미드 | 디-n-프로필 에틸 메틸 포스포늄 비스-(트리플루오로메틸 술포닐) 이미드

(52) CPC특허분류
H01M 10/0566 (2013.01)
H01M 2300/0048 (2013.01)
Y02E 10/50 (2013.01)
Y02E 60/122 (2013.01)
Y02E 60/13 (2013.01)
Y02E 60/50 (2013.01)

(72) 발명자
비어 린
미국 캘리포니아 94107 샌프란시스코 미주리 스트리트 145
윌리카 쉴파 에이.
미국 캘리포니아 94087 써니베일 싸우스 버나도 에버뉴 745 아파트먼트 디267
쉬 스티븐 지.
미국 캘리포니아 95051 산타 클라라 갈라 코트 2954

명 세 서

청구범위

청구항 1

전해질 조성물로서,

하나 이상의 포스포늄(phosphonium) 이온성 액체, 또는 용매 중에 용해된 하나 이상의 포스포늄 염을 포함하고,

상기 하나 이상의 포스포늄 이온성 액체 또는 포스포늄 염은 하나 이상의 하기 화학식의 포스포늄계 양이온; 및 하나 이상의 음이온;을 포함하는, 전해질 조성물:

$R^1R^2R^3R^4P$

여기서, R^1, R^2, R^3 및 R^4는 각각 독립적으로 알킬기이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

R^1, R^2, R^3 및 R^4는 각각 독립적으로 1 내지 4개의 탄소 원자로 구성된 알킬기인, 전해질 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

R^1, R^2, R^3 및 R^4는 각각 독립적으로 1 내지 4개의 탄소 원자로 구성된 알킬기이고, R기들 중 적어도 2개는 동일하고, 모든 R기들은 산소를 비함유한, 전해질 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,

하나 이상의 R기들 중 하나 이상의 수소 원자가 불소로 치환된, 전해질 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서,

임의의 하나 이상의 상기 포스포늄 염은 $100^{\circ}C$ 이하의 온도에서 액체 또는 고체일 수 있는, 전해질 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서,

적어도 하나의 상기 포스포늄 이온성 액체 또는 상기 포스포늄 염은 하나의 양이온 및 하나의 음이온 쌍으로 구성된, 전해질 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서,

적어도 하나의 상기 포스포늄 이온성 액체 또는 상기 포스포늄 염은 하나의 음이온 및 다수의 양이온으로 구성된, 전해질 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서,

적어도 하나의 상기 포스포늄 이온성 액체 또는 상기 포스포늄 염은 하나의 양이온 및 다수의 음이온으로 구성

된, 전해질 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서,

적어도 하나의 상기 포스포늄 이온성 액체 또는 포스포늄 염은 다수의 양이온 및 다수의 음이온으로 구성된, 전해질 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 포스포늄계 양이온은 하기 화학식으로 구성된, 전해질 조성물:

$(CH_3CH_2CH_2)_2(CH_3CH_2)(CH_3)P^+$

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 포스포늄계 양이온은 하기 화학식으로 구성된, 전해질 조성물:

$(CH_3CH_2CH_2)(CH_3CH_2)(CH_3)_2P^+$

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 포스포늄계 양이온은 하기 화학식으로 구성된, 전해질 조성물:

$(CH_3CH_2)_3(CH_3)P^+$

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 포스포늄계 양이온은 하기 화학식으로 구성된, 전해질 조성물:

$(CH_3CH_2CH_2)(CH_3CH_2)_3P^+$

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 포스포늄계 양이온은 하기 화학식으로 구성된, 전해질 조성물:

$(CH_3CH_2)_4P^+$

청구항 15

제1항에 있어서,

상기 포스포늄계 양이온은 하기 화학식으로 구성된, 전해질 조성물:

$(CH_3CH_2CH_2)_3(CH_3)P^+$

청구항 16

제1항에 있어서,

상기 포스포늄계 양이온은 하기 화학식으로 구성된, 전해질 조성물:

$(CH_3CH_2CH_2)_3(CH_3CH_2)P^+$

청구항 17

제1항에 있어서,

상기 포스포늄계 양이온은 하기 화학식으로 구성된, 전해질 조성물:

$(CF_3CH_2CH_2)(CH_3CH_2)_3P^+$

청구항 18

제1항에 있어서,

상기 포스포늄계 양이온은 하기 화학식으로 구성된, 전해질 조성물:

$(CF_3CH_2CH_2)_3(CH_3CH_2)P^+$

청구항 19

제1항에 있어서,

상기 포스포늄계 양이온은 하기 화학식으로 구성된, 전해질 조성물:

$(CF_3CH_2CH_2)_3(CH_3)P^+$

청구항 20

제1항에 있어서,

상기 포스포늄계 양이온은 하기 화학식으로 구성된, 전해질 조성물:

$(CF_3CH_2CH_2)_4P^+$

청구항 21

제1항에 있어서,

상기 포스포늄 이온성 액체 또는 상기 포스포늄 염은 PF_6, $(CF_3)_3PF_3$, $(CF_3)_4PF_2$, $(CF_3CF_2)_4PF_2$, $(CF_3CF_2CF_2)_4PF_2$, $(-OCOCOO-)PF_4$, $(-OCOCOO-)(CF_3)_3PF$, $(-OCOCOO-)_3P$, BF_4, CF_3BF_3, $(CF_3)_2BF_2$, $(CF_3)_3BF$, $(CF_3)_4B$, $(-OCOCOO-)BF_2$, $(-OCOCOO-)BF(CF_3)$, $(-OCOCOO-)(CF_3)_2B$, $(-OSOCH_2SOO-)BF_2$, $(-OSOCF_2SOO-)BF_2$, $(-OSOCH_2SOO-)BF(CF_3)$, $(-OSOCF_2SOO-)BF(CF_3)$, $(-OSOCH_2SOO-)B(CF_3)_2$, $(-OSOCF_2SOO-)B(CF_3)_2$, CF_3SO_3, $(CF_3SO_2)_2N$, $(-OCOCOO-)_2PF_2$, $(CF_3CF_2)_3PF_3$, $(CF_3CF_2CF_2)_3PF_3$, $(-OCOCOO-)_2B$, $(-OCO(CH_2)_nCOO-)BF(CF_3)$, $(-OCOCR_2COO-)BF(CF_3)$, $(-OCOCR_2COO-)B(CF_3)_2$, $(-OCOCR_2COO-)_2B$, $CF_3BF(-OOR)_2$, $CF_3B(-OOR)_3$, $CF_3B(-OOR)F_2$, $(-OCOCOCOO-)BF(CF_3)$, $(-OCOCOCOO-)B(CF_3)_2$, $(-OCOCOCOO-)_2B$, $(-OCOCR^1R^2CR^1R^2COO-)BF(CF_3)$ 및 $(-OCOCR^1R^2CR^1R^2COO-)B(CF_3)_2$(여기서, R, R^1 및 R^2은 각각 독립적으로 H 또는 F이다)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 음이온으로 구성된, 전해질 조성물.

청구항 22

제1항에 있어서,

상기 하나 이상의 음이온은 $^-O_3SCF_3$, $^-O_2CCF_3$, $^-O_2CCF_2CF_2CF_3$, $CF_3BF_3^-$, $C(CN)_3^-$, PF_6^-, NO_3^-, $^-O_3SCH_3$, BF_4^-, $^-O_3SCF_2CF_2CF_3$, $^-O_2CCF_2CF_3$, ^-O_2CH, $^-O_2CC_6H_5$, ^-OCN, CO_3^{2-}, $(-OCOCOO-)BF_2^-$, $(-OCOCOO-)(CF_3)_2B^-$, $(-OCOCOO-)_2B^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(CF_3)_2BF_2^-$, $(CF_3)_3BF^-$, $CF_3CF_2BF_3^-$ 또는 $^-N(CN)_2$ 중 임의의 하나 이상으로 구성된, 전해질 조성물.

청구항 23

제1항에 있어서,

상기 용매는 아세토니트릴, 에틸렌 카보네이트 (EC), 프로필렌 카보네이트 (PC), 부틸렌 카보네이트 (BC), 디메틸 카보네이트 (DMC), 디에틸 카보네이트 (DEC), 에틸메틸 카보네이트 (EMC) 또는 메틸에틸 카보네이트 (MEC), 메틸 프로피오네이트 (MP), 플루오로에틸렌 카보네이트 (FEC), 플루오로벤젠 (FB), 비닐렌카보네이트 (VC), 비닐에틸렌 카보네이트 (VEC), 페닐에틸렌 카보네이트 (PhEC), 프로필메틸 카보네이트 (PMC), 디에톡시에탄 (DEE), 디메톡시에탄 (DME), 테트라하이드로푸란 (THF), γ-부티로락톤(GBL), γ-발레로락톤 (GVL) 또는 이들의 혼합물 중 하나 이상으로 구성된, 전해질 조성물.

청구항 24

제1항에 있어서,

상기 포스포늄 염은 화학식 $(CH_3CH_2CH_2)(CH_3CH_2)(CH_3)_2P^+$의 양이온; 및

화학식 BF_4^-, PF_6^-, $CF_3BF_3^-$, $(-OCOCOO-)BF_2^-$, $(-OCOCOO-)(CF_3)_2B^-$, $(-OCOCOO-)_2B^-$, $CF_3SO_3^-$, $C(CN)_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$ 또는 이들의 조합 중 임의의 하나 이상의 음이온;으로 구성된, 전해질 조성물.

청구항 25

제1항에 있어서,

상기 포스포늄 염은 화학식 $(CH_3)(CH_3CH_2)_3P$의 양이온; 및

화학식 BF_4^-, PF_6^-, $CF_3BF_3^-$, $(-OCOCOO-)BF_2^-$, $(-OCOCOO-)(CF_3)_2B^-$, $(-OCOCOO-)_2B^-$, $CF_3SO_3^-$, $C(CN)_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$ 또는 이들의 조합 중 임의의 하나 이상의 음이온;으로 구성된, 전해질 조성물.

청구항 26

제1항에 있어서,

상기 포스포늄 염은 화학식 $(CH_3CH_2CH_2)(CH_3CH_2)_3P^+$의 양이온; 및

화학식 BF_4^-, PF_6^-, $CF_3BF_3^-$, $(-OCOCOO-)BF_2^-$, $(-OCOCOO-)_2B^-$, $(-OCOCOO-)(CF_3)_2B^-$, $CF_3SO_3^-$, $C(CN)_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$ 또는 이들의 조합 중 임의의 하나 이상의 음이온;으로 구성된, 전해질 조성물.

청구항 27

제1항에 있어서,

상기 포스포늄 염은 화학식 $(CH_3CH_2)_4P^+$의 양이온; 및

화학식 BF_4^-, PF_6^-, $CF_3BF_3^-$, $(-OCOCOO-)BF_2^-$, $(-OCOCOO-)(CF_3)_2B^-$, $(-OCOCOO-)_2B^-$, $CF_3SO_3^-$, $C(CN)_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$ 또는 이들의 조합 중 임의의 하나 이상의 음이온;으로 구성된, 전해질 조성물.

청구항 28

제1항에 있어서,

하나 이상의 통상적인 비포스포늄(non-phosphonium) 염을 더 포함하는, 전해질 조성물.

청구항 29

제28항에 있어서,

상기 포스포늄 이온성 액체 또는 상기 포스포늄 염은 첨가제인, 전해질 조성물.

청구항 30

제28항에 있어서,

상기 포스포늄 이온성 액체 또는 상기 포스포늄 염 및 상기 통상적인 염은 상기 전해질 조성물 중에 1:100 내지 1:1의 범위의 상기 포스포늄 이온성 액체 또는 상기 포스포늄 염: 상기 통상적인 염의 몰비로 존재하는, 전해질 조성물.

청구항 31

제28항에 있어서,

상기 하나 이상의 통상적인 염은 테트라에틸암모늄 테트라플루오로보레이트 ($TEABF_4$), 트리에틸메틸암모늄 테트라플루오로보레이트 ($TEMABF_4$), 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 테트라플루오로보레이트 ($EMIBF_4$), 1-에틸-3- 메틸이미다졸륨 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드 (EMIIm) 또는 1-에틸-3- 메틸이미다졸륨 헥사플루오로포스페이트 ($EMIPF_6$) 및 이들의 혼합물의 군으로부터 선택된, 전해질 조성물.

청구항 32

제28항에 있어서,

상기 하나 이상의 통상적인 염은 리튬계 염인, 전해질 조성물.

청구항 33

제28항에 있어서,

상기 하나 이상의 통상적인 염은 리튬 헥사플루오로포스페이트 ($LiPF_6$), 리튬 테트라플루오로보레이트 ($LiBF_4$), 리튬 퍼클로레이트 ($LiClO_4$), 리튬 헥사플루오로아르세네이트 ($LiAsF_6$), 리튬 트리플루오로메탄술포네이트 ($LiCF_3SO_3$), 리튬 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드 ($Li(CF_3SO_2)_2N$) 및 리튬 비스(펜타플루오로메탄술포닐)이미드 ($Li(CF_3CF_2SO_2)_2N$) 및 이들의 혼합물의 군으로부터 선택된, 전해질 조성물.

청구항 34

전해질 조성물로서,

하나 이상의 포스포늄 이온성 액체, 또는 용매 중에 용해된 하나 이상의 포스포늄 염을 포함하고, 상기 하나 이상의 이온성 액체 또는 염은 하기 화학식의 하나 이상의 양이온:

$P(CH_3CH_2CH_2)_y(CH_3CH_2)_x(CH_3)_{4-x-y}$ (여기서, x, y = 0 내지 4; x+y = 4) ; 및

하기 화학식의 하나 이상의 음이온:

$(CF_3)_xBF_{4-x}$ (여기서, x= 0 내지 4)

$(CF_3(CF_2)_n)_xPF_{6-x}$ (여기서, n= 0 내지 2; x= 0 내지 4)

$(-OCO(CH_2)_nCOO-)(CF_3)_xBF_{2-x}$ (여기서, n=0 내지 2; x= 0 내지 2)

$(-OCO(CH_2)_nCOO-)_2B$ (여기서, n=0 내지 2)

$(-OSOCH_2SOO-)(CF_3)_xBF_{2-x}$ (여기서, x= 0 내지 2)

$(-OCOCOO-)_x(CF_3)_yPF_{6-2x-y}$ (x = 1 내지 3; y = 0 내지 4; 2x+y = 6);을 포함하는 전해질 조성물.

청구항 35

전해질 조성물로서,

하나 이상의 포스포늄 이온성 액체, 또는 용매 중에 용해된 하나 이상의 포스포늄 염을 포함하고, 상기 하나 이

상의 이온성 액체 또는 염은 하기 화학식의 하나 이상의 양이온:

$P(-CH_2CH_2CH_2CH_2-)(CH_3CH_2CH_2)_y(CH_3CH_2)_x(CH_3)_{2-x-y}$ (여기서, x, y = 0 내지 2; x+y = 2)

$P(-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-)(CH_3CH_2CH_2)_y(CH_3CH_2)_x(CH_3)_{2-x-y}$ (여기서, x, y = 0 내지 2; x+y = 2); 및

하기 화학식의 하나 이상의 음이온:

$(CF_3)_xBF_{4-x}$ (여기서, x= 0 내지 4)

$(CF_3(CF_2)_n)_xPF_{6-x}$ (여기서, n= 0 내지 2; x= 0 내지 4)

$(-OCO(CH_2)_nCOO-)(CF_3)_xBF_{2-x}$ (여기서, n=0 내지 2; x= 0 내지 2)

$(-OCO(CH_2)_nCOO-)_2B$ (여기서, n=0 내지 2)

$(-OSOCH_2SOO-)(CF_3)_xBF_{2-x}$ (여기서, x= 0 내지 2)

$(-OCOCOO-)_x(CF_3)_yPF_{6-2x-y}$ (x = 1 내지 3; y = 0 내지 4; 2x+y = 6);을 포함하는, 전해질 조성물.

청구항 36

제34항에 있어서,

상기 하나 이상의 양이온 또는 음이온 중 하나 이상의 수소 원자가 불소로 치환된, 전해질 조성물.

청구항 37

제35항에 있어서,

상기 하나 이상의 양이온 또는 음이온 중 하나 이상의 수소 원자가 불소로 치환된, 전해질 조성물.

청구항 38

전해질 조성물로서,

용매 중에 용해된 포스포늄 염을 포함하고, 상기 포스포늄 염은 하기로 구성된, 전해질 조성물:

1:3:1 몰비의 $(CH_3CH_2CH_2)(CH_3)_3P$/$(CH_3CH_2CH_2)(CH_3CH_2)(CH_3)_2P$ /$(CH_3CH_2CH_2)(CH_3CH_2)_2(CH_3)P$로 구성된 양이온; 및

화학식 BF_4^-, PF_6^-, $CF_3BF_3^-$, $(-OCOCOO-)BF_2^-$, $(-OCOCOO-)(CF_3)_2B^-$, $(-OCOCOO-)_2B^-$, $CF_3SO_3^-$, $C(CN)_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$ 또는 이들의 조합 중 하나 이상의 음이온.

청구항 39

제38항에 있어서,

상기 음이온은 BF_4^- 및 $CF_3BF_3^-$의 혼합물로 구성되고, $[BF_4^-]$:$[CF_3BF_3^-]$ 농도의 몰비는 100/1 내지 1/1 범위인, 전해질 조성물.

청구항 40

제38항에 있어서,

상기 음이온은 PF_6^- 및 $CF_3BF_3^-$의 혼합물로 구성되고, $[PF_6^-]$:$[CF_3BF_3^-]$ 농도의 몰비는 100/1 내지 1/1의 범위인, 전해질 조성물.

청구항 41

제38항에 있어서,

상기 음이온은 PF_6^- 및 BF_4^-의 혼합물로 구성되고, $[PF_6^-]:[BF_4^-]$ 농도의 몰비는 100/1 내지 1/1의 범위인, 전해질 조성물.

청구항 42

전해질 조성물로서,

용매 중에 용해된 포스포늄 염을 포함하고, 상기 포스포늄 염은 하기로 구성된, 전해질 조성물:

1:3:1 몰비의 $(CH_3CH_2CH_2)(CH_3)_3P/(CH_3CH_2CH_2)(CH_3CH_2)(CH_3)_2P$ /$(CH_3CH_2CH_2)(CH_3CH_2)_2(CH_3)P$로 구성된 양이온; 및

$CF_3BF_3^-$로 구성된 음이온.

청구항 43

전해질 조성물로서,

용매 중에 용해된 포스포늄 염을 포함하고, 상기 포스포늄 염은 하기로 구성된, 전해질 조성물:

1:3:1 몰비의 $(CH_3CH_2CH_2)(CH_3)_3P/(CH_3CH_2CH_2)(CH_3CH_2)(CH_3)_2P$ /$(CH_3CH_2CH_2)(CH_3CH_2)_2(CH_3)P$로 구성된 양이온; 및

BF_4^-로 구성된 음이온.

청구항 44

전해질 조성물로서,

용매 중에 용해된 포스포늄 염을 포함하고, 상기 포스포늄 염은 하기로 구성된, 전해질 조성물:

1:3:1 몰비의 $(CH_3CH_2CH_2)(CH_3)_3P/(CH_3CH_2CH_2)(CH_3CH_2)(CH_3)_2P$ /$(CH_3CH_2CH_2)(CH_3CH_2)_2(CH_3)P$로 구성된 양이온; 및

PF_6^-로 구성된 음이온.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 일반적으로 포스포늄 이온성 액체, 염, 조성물 및 많은 응용에서의 이들의 용도를 포함한다. 다른 응용 중에서도, 이에 한정되는 것은 아니나, 스태틱(static), 퍼머넌트(permanent) 및 다이나믹(dynamic) 랜덤 엑세스 메모리(random access memory)를 포함하는 메모리 장치와 같은 전자 장치에서의 전해질; 전지, 전기화학적 이중층 커패시터(electrochemical double layer capacitor: EDLC) 또는 수퍼커패시터 또는 울트라커패시터, 전해 커패시터와 같은 에너지 저장 장치에서의 전해질; 염료 감응 태양 전지(dye-sensitized solar cell: DSSC)에서의 전해질; 연료 전지에서의 전해질; 열전달 매체, 고온 반응 및/또는 추출 매체로서의 용도를 포함한다. 특히, 본 발명은 포스포늄 이온성 액체, 염, 조성물 및 구조적 특징을 갖는 분자에 관한 것으로, 상기 조성물은 열역학적 안정성, 낮은 휘발성, 넓은 액상선(liquidus) 범위 및 이온 전도도(ion conductivity) 중 적어도 2 이상의 바람직한 조합을 나타낸다. 본 발명은 이러한 포스포늄 이온성 액체, 염, 조성물 및 분자의 제조 방법 및 이를 포함하는 작동(operational) 장치 및 시스템을 더 포함한다.

배 경 기 술

[0002] 이온성 액체는 부분적으로 이의 넓은 잠재적 용도 및 응용 때문에 상당히 주목을 끌었다. 용어 "이온성 액체"는 녹는점이 비교적 낮은(100℃ 이하) 염에 대하여 통상적으로 사용된다. 실온에서 액체인 염은 통상적으로 실온 이온성 액체로 지칭된다. 초기 연구자들은 디알킬이미다졸륨염계 이온성 액체를 사용하였다. 예를 들어, Wilkes 등은 전지를 생성하기 위한 시도로 디알킬이미다졸륨염계 이온성 액체를 알루미늄 금속 애노드 및 염소 캐소드와 함께 사용하는 것을 개발하였다(*J. Wilkes, J. Levisky, R. Wilson, C. Hussey, Inorg. Chem, 21, 1263 (1982)*).

[0003] 가장 광범위하게 연구되고 통상적으로 사용되는 이온성 액체 중 몇몇은 피리디늄염계이며, N-알킬피리디늄 및

N,N'-디알킬이미다졸륨피리디늄은 상당히 많이 사용된다. N-알킬-피리디늄 및 N,N'-디알킬이미다졸륨을 포함하는 피리디늄계 이온성 액체 및 질소계 이온성 이온성 액체는 일반적으로 300℃ 또는 그 미만까지 제한된 열역학적 안정성을 가지며, 쉽게 증류가능하고, 200℃보다 상당히 낮은 온도에서 측정가능한 증기압을 가지는 경향이 있다. 이러한 특성은 이들의 유용성 뿐만 아니라 응용을 제한한다. 예를 들어, 이러한 이온성 액체는 후공정(back end of line: BEOL) 열 가공 동안 분해되기 쉽다. 추가적으로, 이러한 이온성 액체는 종종 상기 이온성 액체를 300℃를 초과하는 온도까지 연속 열 사이클링하는 기타 열전달 가공 단계 동안 또한 분해될 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 이온성 액체의 다양한 성질이 계속 연구되고, 이온성 액체의 추가적인 용도가 고려되었다. 예를 들어, 전기화학적 방법 및 응용은 다양한 장치 및 응용에서 전도도를 향상시키기 위한 전해질을 필요로 한다. 최근 종래의 용매계 전해질에 대한 가능한 대안으로서 실온 이온성 액체 분야에 대하여 연구가 수행되었다.

[0005] 개발이 계속 이루어졌으나, 이온성 액체, 염 및 전해질 조성물의 신규 개발에 대한 계속적인 요구, 및 전기화학적 이중층 커패시터, 리튬 금속 및 리튬 이온 전지, 연료 전지, 염료 감응 태양 전지 및 분자 메모리 장치에서의 사용을 위한 상기 전해질이 사용될 수 있는 재료 및 용도에 대한 계속적인 요구가 남아 있음은 명백하다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명은 광범위하게는 포스포늄 이온성 액체, 염, 조성물 및 많은 응용에서의 이들의 용도를 포함한다. 다른 응용 중에서도, 이에 한정되는 것은 아니나, 스태틱, 퍼머넌트 및 다이나믹 랜덤 엑세스 메모리를 포함하는 메모리 장치와 같은 전자 장치에서의 전해질; 전지, 전기화학적 이중층 커패시터(EDLC) 또는 수퍼커패시터 또는 울트라커패시터, 전해 커패시터와 같은 에너지 저장 장치에서의 전해질; 염료 감응 태양 전지(DSSC)에서의 전해질; 연료 전지에서의 전해질; 열전달 매체, 고온 반응 및/또는 추출 매체로서의 사용을 포함한다. 특히, 본 발명은 포스포늄 이온성 액체, 염, 조성물 및 구조적 특징을 갖는 분자에 관한 것으로, 상기 조성물은 열역학적 안정성, 낮은 휘발성, 넓은 액상선 범위 및 이온 전도도 중 적어도 2 이상의 바람직한 조합을 나타낸다.

[0007] 일 측면에 있어서, 하나 이상의 하기 일반식의 포스포늄계 양이온; 및 하나 이상의 음이온;을 포함하는 이온성 액체 조성물이 제공된다:

[0008] $R^1R^2R^3R^4P$

[0009] 여기서, R^1, R^2, R^3 및 R^4는 선택적으로 그리고 각각 독립적으로 치환기이다. 몇몇 구현예들에 있어서, R^1, R^2, R^3 및 R^4는 각각 독립적으로, 2 내지 14개의 탄소 원자로 구성된 상이한 알킬기이다. 몇몇 구현예들에 있어서, R^1, R^2, R^3 및 R^4 중 적어도 하나는 지방족, 헤테로사이클릭 모이어티이다. 대안적으로, R^1, R^2, R^3 및 R^4 중 적어도 하나는 방향족, 헤테로사이클릭 모이어티이다. 다른 구현예들에 있어서, R^1 및 R^2는 동일하고, 테트라메틸렌 포스폴란(phospholane), 펜타메틸렌 포스포리난(phosphorinane), 테트라메티닐 포스폴(phosphole), 포스폴란 또는 포스포리난으로 구성된다. 다른 구현예에 있어서, R^2, R^3 및 R^4은 동일하고, 포스폴란, 포스포리난 또는 포스폴로 구성된다.

[0010] 다른 구현예에 있어서, 하나 이상의 포스포늄계 양이온 및 하나 이상의 음이온을 포함하는 이온성 액체 조성물이 제공되고, 상기 이온성 액체 조성물은 375℃초과의 열역학적 안정성, 400℃ 초과의 액상선 범위 및 실온에서 10 mS/cm 이하의 이온 전도도를 나타낸다.

[0011] 다른 측면에 있어서, 본 발명은 적절한 음이온과 함께 포스포늄계 양이온으로 구성된 전해질 조성물을 포함한다. 몇몇 구현예들에 있어서, 용어 "전해질" 또는 "전해액" 또는 "전해질 조성물" 또는 "이온성 전해질" 또는 "이온 전도성 전해질" 또는 "이온 전도성 조성물" 또는 "이온성 조성물"이 사용되는데, 이는 본 명세서에서 다음 중 하나 이상으로 정의된다: (a) 이온성 액체, (b) 실온 이온성 액체, (c) 하나 이상의 용매에 용해된 하나 이상의 염 및 (d) 적어도 하나의 폴리머와 함께 적어도 하나의 용매 중에 용해되어 겔 전해질을 형성하는 하나 이상의 염. 추가적으로, 상기 하나 이상의 염은 다음을 포함하는 것으로 정의된다: (a) 100℃ 이하의 온도에서 고체인 하나 이상의 염 및 (b) 100℃ 이하의 온도에서 액체인 하나 이상의 염.

[0012] 다른 구현예에 있어서, 용매 중에 용해된 하나 이상의 염으로 구성되고, 상기 하나 이상의 염이 하기 일반식의 포스포늄계 양이온; 및 하나 이상의 음이온을 포함하는 전해질 조성물이 제공된다:

[0013] $R^1R^2R^3R^4P$

[0014] 여기서, R^1, R^2, R^3 및 R^4는 각각 독립적으로 치환기, 예를 들어, 이에 한정되는 것은 아니나, 후술하는 바와 같은 알킬기이다. 몇몇 구현예들에 있어서, R^1, R^2, R^3 및 R^4는 각각 독립적으로, 1 내지 6개의 탄소 원자, 더욱 일반적으로 1 내지 4개의 탄소 원자로 구성된 알킬기이다. 상기 하나 이상의 염은 모두 100℃ 이하의 온도에서 액체 또는 고체일 수 있다. 몇몇 구현예들에 있어서, 염은 하나의 양이온 및 하나의 음이온 쌍(pair)으로 구성된다. 다른 구현예들에 있어서, 염은 하나의 양이온 및 다수의(multiple) 음이온으로 구성된다. 다른 구현예들에 있어서, 염은 하나의 음이온 및 다수의 양이온으로 구성된다. 추가적인 구현예들에 있어서, 염은 다수의 양이온 및 다수의 음이온으로 구성된다.

[0015] 다른 구현예에 있어서, 상기 전해질 조성물은 하나 이상의 통상적인 비포스포늄 염을 더 포함한다. 몇몇 구현예들에 있어서, 상기 전해질 조성물은 통상적인 염으로 구성될 수 있고, 본 명세서에 개시된 상기 포스포늄계 이온성 액체 또는 염은 첨가제이다. 몇몇 구현예들에 있어서, 전해질 조성물은 포스포늄계 이온성 액체 또는 염 및 하나 이상의 통상적인 염으로 구성되고, 이들은 1:100 내지 1:1 범위의 포스포늄계 이온성 액체 또는 염: 통상적인 염의 몰(또는 몰의)비로 존재한다. 통상적인 염의 예들은, $CH_3CH_2)_4N^+$, $(CH_3CH_2)_3(CH_3)N^+$, $(CH_3CH_2)_2(CH_3)_2N^+$, $(CH_3CH_2)(CH_3)_3N^+$, $(CH_3)_4N^+$과 같은 테트라알킬암모늄, 이미다졸륨, 피라졸륨, 피리디늄, 피라지늄, 피리미디늄, 피리다지늄, 피롤리디늄으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 양이온; 및 ClO_4^-, BF_4^-, $CF_3SO_3^-$, PF_6^-, AsF_6^-, SbF_6^-, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$, $(CF_3SO_2)_3C^-$로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 음이온;으로 구성된 염을 포함하나, 이에 한정되는 것은 아니다. 몇몇 구현예들에 있어서, 하나 이상의 통상적인 염은, 하기를 포함하나 이에 한정되는 것은 아니다: 테트라에틸암모늄 테트라플루오르보레이트 ($TEABF_4$), 트리에틸메틸암모늄 테트라플루오로보레이트($TEMABF_4$), 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 테트라플루오로보레이트($EMIBF_4$), 1-에틸-1-메틸피롤리디늄 테트라플루오로보레이트($EMPBF_4$), 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드(EMIIm), 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 헥사플루오로포스페이트($EMIPF_6$). 몇몇 구현예들에 있어서, 상기 하나 이상의 통상적인 염은, 이에 한정되는 것은 아니나, 하기를 포함하는 리튬계 염이다: 리튬 헥사플루오로포스페이트($LiPF_6$), 리튬 테트라플루오로보레이트($LiBF_4$), 리튬 퍼클로레이트($LiClO_4$), 리튬 헥사플루오로아세네이트($LiAsF_6$), 리튬 트리플루오로메탄술포네이트 또는 리튬 트리플레이트 ($LiCF_3SO_3$), 리튬 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드($Li(CF_3SO_2)_2N$ 또는 LiIm) 및 리튬 비스(펜타플루오로메탄술포닐)이미드($Li(CF3CF_2SO_2)_2N$ 또는 LiBETI).

[0016] 본 발명의 추가적인 측면들은, 양극; 음극; 상기 양극과 상기 음극 사이의 세퍼레이터; 및 전해질;을 포함하는 전지를 제공한다. 상기 전해질은 이온성 액체 조성물 또는 용매 중에 용해된 하나 이상의 염으로 구성되고; 상기 하나 이상의 이온성 액체 조성물 또는 염은 하나 이상의 하기 일반식의 포스포늄계 양이온 및 하나 이상의 음이온을 포함한다:

[0017] $R^1R^2R^3R^4P$

[0018] 여기서, R^1, R^2, R^3 및 R^4는 각각 독립적으로 치환기이다. 다른 구현예에 있어서, 상기 전해질은 하나 이상의 포스포늄계 양이온 및 하나 이상의 음이온을 갖는 것으로 특성분석되고(characterized), 상기 이온성 액체 조성물은 375℃ 초과의 온도까지 열역학적 안정성, 400℃ 초과의 액상선 범위, 및 실온에서 적어도 1 mS/cm, 또는 적어도 5 mS/cm, 또는 적어도 10 mS/cm의 이온 전도도를 나타낸다. 다른 구현예들에 있어서, 상기 전해질은 용매 중에 용해된 하나 이상의 포스포늄계 양이온 및 하나 이상의 음이온을 갖는 하나 이상의 염으로 구성되고, 상기 전해질 조성물은 실온에서 적어도 5 mS/cm, 또는 적어도 10 mS/cm, 또는 적어도 15 mS/cm, 또는 적어도 20 mS/cm, 또는 적어도 30 mS/cm, 또는 적어도 40 mS/cm, 또는 적어도 50 mS/cm, 또는 적어도 60 mS/cm의 이온 전도도를 나타낸다. 추가적인 일 측면에 있어서, 상기 포스포늄 전해질은 통상적인 전해질과 비교할 때 인화성(flammability)을 감소시키고, 이에 따라, 전지 작동의 안전성을 향상시킨다. 추가적인 일 측면에 있어서, 상

기 포스포늄 이온성 액체 또는 염은 고체 전해질 계면상(soild electrolyte interphase: SEI)층 또는 전극 보호층의 형성을 용이하게 하기 위한 첨가제로서 사용될 수 있다. 상기 SEI층은 전기화학적 안정성 범위를 넓힐 수 있고, 전지 열화 또는 분해 반응을 억제할 수 있고, 이에 따라 전지 사이클 수명을 향상시킬 수 있다.

[0019] 본 발명의 추가적인 구현예들은, 양극; 음극; 상기 양극과 음극 사이에 세퍼레이터; 및 전해질;을 포함하는 전기화학적 이중층 커패시터(EDLC)를 제공한다. 상기 전해질은 하나 이상의 하기 일반식의 포스포늄계 양이온 및 하나 이상의 음이온을 포함하는 이온성 액체 조성물 또는 용매 중에 용해된 하나 이상의 염으로 구성된다:

[0020] $R^1R^2R^3R^4P$

[0021] 여기서, R^1, R^2, R^3 및 R^4는 각각 독립적으로 치환기이다. 다른 구현예에 있어서, 상기 전해질은 하나 이상의 포스포늄계 양이온 및 하나 이상의 음이온을 갖는 것으로 특성화되고, 상기 이온성 액체 조성물 또는 염은 375℃ 초과의 온도까지 열역학적 안정성, 400℃ 초과의 액상선 범위, 및 실온에서 적어도 1 mS/cm, 또는 적어도 5 mS/cm, 또는 적어도 10 mS/cm의 이온 전도도를 나타낸다. 다른 구현예들에 있어서, 상기 전해질은 용매 중에 용해된 하나 이상의 포스포늄계 양이온 및 하나 이상의 음이온을 갖는 하나 이상의 염으로 구성되고, 상기 전해질 조성물은 실온에서 적어도 5 mS/cm, 또는 적어도 10 mS/cm, 또는 적어도 15 mS/cm, 또는 적어도 20 mS/cm, 또는 적어도 30 mS/cm, 또는 적어도 40 mS/cm, 또는 적어도 50 mS/cm, 또는 적어도 60 mS/cm의 이온 전도도를 나타낸다. 추가적인 일 측면에 있어서, 상기 포스포늄 전해질은 통상적인 전해질과 비교할 때 인화성을 감소시키고, 이에 따라, EDLC 작동의 안전성을 향상시킨다. 추가적인 일 측면에 있어서, 상기 포스포늄 이온성 액체 또는 염은 고체 전해질 계면(SEI)층 또는 전극 보호층의 형성을 용이하게 하기 위한 첨가제로서 사용될 수 있다. 상기 보호층은 전기화학적 안정성 범위를 넓힐 수 있고, EDLC 열화 또는 분해 반응을 억제할 수 있고, 이에 따라 EDLC 사이클 수명을 향상시킬 수 있다.

[0022] 본 발명의 구현예들은 추가적으로 하나 이상의 포스포늄계 양이온 및 하나 이상의 음이온을 포함하는, 이온성 액체 조성물 또는 용매 중에 용해된 하나 이상의 염을 포함하는 열전달 매체를 제공하며, 상기 열전달 매체는 375℃ 초과의 온도에서 열역학적 안정성, 400℃ 초과의 액상선 범위를 나타낸다.

[0023] 상기 포스포늄 이온성 액체 조성물 및 염은 다양한 하이브리드 전자 장치를 형성하는데 유용하다. 예를 들어, 일 구현예에 있어서, 제1 전극; 제2전극; 및 하나 이상의 하기 일반식의 포스포늄계 양이온; 및 하나 이상의 음이온을 포함하는, 이온성 액체 조성물 또는 용매 중에 용해된 하나 이상의 염으로 구성된 전해질;을 포함하는 장치가 제공된다:

[0024] $R^1R^2R^3R^4P$

[0025] 여기서, R^1, R^2, R^3 및 R^4는 각각 독립적으로 치환기이다. 여기서, 상기 전해질은 상기 제1 전극 및 상기 제2 전극 중 적어도 하나에 전기적으로 커플링된다. 몇몇 구현예들에 있어서, 상기 제1 전극은 산화환원 활성 분자(redox active molecule: ReAM)로 구성된다.

[0026] 다른 구현예에 있어서, 전기적 정전용량(capacitance)을 제공하도록 구성된 작업 전극 및 상대 전극; 및 하나 이상의 상기 일반식의 포스포늄계 양이온을 포함하는 이온 전도성 조성물을 포함하고, 상기 이온 전도성 조성물이 적어도 상기 작업 전극 및 상대 전극에 전기적으로 커플링된 분자 저장 장치가 제공된다.

[0027] 다른 구현예에 있어서, 본 발명은 스위칭 장치, 상기 스위칭 장치에 커플링된 비트 라인(bit line) 및 워드 라인(word line) 및 상기 스위칭 장치를 통해 접속가능한(accessible) 분자 저장 장치를 포함하는 분자 메모리 소자를 포함한다. 상기 분자 저장 장치는 2개 이상의 이산 상태(discrete)에 배치될 수 있는데, 여기서 상기 분자 저장 장치는 비트 라인 및 워드 라인에 인가된 신호에 의한 이산 상태 중 하나에 배치될 수 있다. 상기 분자 저장 장치는 제1 전극, 제2 전극 및 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 포스포늄계 양이온 및 적절한 음이온의 전해질을 포함한다.

[0028] 다른 구현예는 복수의 분자 저장 소자를 포함하는 분자 메모리 어레이를 포함하고, 이때 각각의 분자 저장 소자는 2개 이상의 이산 상태에 배치될 수 있다. 각각의 분자 저장 소자가 적어도 하나의 비트 라인 및 적어도 하나의 워드 라인에 커플링되고, 이에 의해 어드레스 지정 가능될 수 있도록 복수의 비트 라인 및 워드 라인이 복수의 분자 저장 소자에 커플링된다.

도면의 간단한 설명

[0029] 본 발명의 다른 측면들, 구현예들 및 이점들은 본 발명의 상세한 설명, 하기 제공된 청구항 및 첨부된 도면을 고려하면 명백해질 것이다:

도 1은 본 발명의 몇몇 구현예에 따른 포스포늄 이온성 액체를 형성하는 하나의 반응식을 도시한다.

도 2는 본 발명의 포스포늄 이온성 액체의 다른 구현예들을 형성하는 다른 반응식을 도시한다.

도 3은 본 발명의 다른 구현예들에 따른 포스포늄 이온성 액체를 형성하는 다른 반응식을 도시한다.

도 4는 본 발명의 추가적인 구현예들에 따른 포스포늄 이온성 액체를 형성하는 다른 반응식을 도시한다.

도 5는 실시예 1에 따라 제조된 포스포늄 이온성 액체의 예시적인 구현예에 대하여 수행된 열중량 분석(thermogravimetric analysis: TGA) 그래프이다.

도 6a는 실시예 2에 따라 제조된 포스포늄 이온성 액체의 예시적인 구현예에 대한 반응식을 도시하며, 도 6b 및 6c는 각각 열중량 분석 (TGA) 및 생성 기체 분석(evolved gas analysis: EGA) 그래프를 도시한다.

도 7a 및 7b는 각각 실시예 3에 따라 제조된 포스포늄 이온성 액체의 예시적인 구현예에 대한 열중량 분석(TGA) 및 생성 기체 분석(EGA)를 도시하는 그래프이다.

도 8a는 도 2 및 실시예 4에 기술된 바와 같이 제조된 포스포늄 이온성 액체 의 예시적인 구현예들의 반응식을 도시하고, 도 8b는 ^{1}H NMR 스펙트럼을 나타낸다.

도 9a는 실시예 5에 따라 제조된 포스포늄 이온성 액체의 예시적인 구현예들의 반응식이고, 도 9b는 열중량 분석(TGA) 결과를 보여주는 그래프이다.

도 10은 실시예 6에 따라 제조된 포스포늄 이온성 액체의 예시적인 구현예들에 대한 열중량 분석(TGA) 결과를 보여주는 그래프이다.

도 11은 실시예 7에 따라 제조된 포스포늄 이온성 액체의 예시적인 구현예들에 대한 열중량 분석(TGA) 결과를 보여주는 그래프이다.

도 12a는 실시예 8에 따라 제조된 포스포늄 이온성 액체의 예시적인 구현예들의 반응식을 도시하고, 도 12b는 열중량 분석(TGA) 결과를 보여주는 그래프이다.

도 13a 및 13b는 각각 실시예 9에서 기술된 바와 같이 제조된 포스포늄 염의 예시적인 구현예들에 대한 ^{1}H 및 ^{31}P NMR 스펙트럼을 나타낸다.

도 14는 실시예 9에 따라 제조된 포스포늄 염의 예시적인 구현예들에 대한 열중량 분석(TGA) 결과를 보여주는 그래프이다.

도 15a 및 15b는 각각 실시예 10에서 기술된 바와 같이 제조된 포스포늄 염의 예시적인 구현예들에 대한 ^{1}H 및 ^{31}P NMR 스펙트럼을 나타낸다.

도 16은 실시예 10에 따라 제조된 포스포늄 염의 예시적인 구현예들에 대한 열중량 분석(TGA) 결과를 보여주는 그래프이다.

도 17a 및 17b는 각각 실시예 11에서 기술된 바와 같이 제조된 포스포늄 염의 예시적인 구현예들에 대한 ^{1}H 및 ^{31}P NMR 스펙트럼을 나타낸다.

도 18은 실시예 11에 따라 제조된 포스포늄 염의 예시적인 구현예들에 대한 열중량 분석(TGA) 결과를 보여주는 그래프이다.

도 19a 및 19b는 실시예 12에 따라 제조된 포스포늄 이온성 액체의 예시적인 구현예들에 대한 시차 주사 열량(DSC) 결과를 보여주는 그래프이다.

도 20은 실시예 14에서 기술된 바와 같은 아세토니트릴(ACN) 중 포스포늄 염 $(CH_3CH_2CH_2)(CH_3CH_2)(CH_3)_2PC(CN)_3$에 대한 이온 전도도를 ACN/염 부피비의 함수로서 도시한다.

도 21은 실시예 15에서 기술된 바와 같은 프로필렌 카보네이트(PC) 중 포스포늄 염

$(CH_3CH_2CH_2)(CH_3CH_2)(CH_3)_2PC(CN)_3$에 대한 이온 전도도를 PC/염 부피비의 함수로서 도시한다.

도 22는 실시예 42 내지 45에서 기술된 바와 같은 프로필렌 카보네이트 중의 암모늄염과 비교하여 포스포늄 염에 대한 이온 전도도를 몰농도의 함수로서 도시한다.

도 23은 실시예 46에서 기술된 바와 같은 아세토니트릴, 1M 암모늄 염을 갖는 아세토니트릴, 및 1M 포스포늄 염을 갖는 아세토니트릴의 증기압을 온도의 함수로서 도시한다.

도 24는 실시예 51에서 기술된 바와 같이 -30 내지 60℃의 다양한 온도에서 EC:DEC 1:1 중 1.0 M LiPF6의 이온 전도도에 대한 포스포늄 염 $(CH_3CH_2CH_2)(CH_3CH_2)(CH_3)_2PC(CN)_3$의 영향을 보여준다.

도 25는 실시예 52에서 기술된 바와 같이 20 내지 90℃의 다양한 온도에서 EC:DEC 1:1 중 1.0 M LiPF6의 이온 전도도에 대한 포스포늄 염$(CH_3CH_2CH_2)(CH_3CH_2)(CH_3)_2PCF_3BF_3$의 영향을 보여준다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] **개괄**

[0031] 본 발명은 일반적으로 포스포늄 이온성 액체, 염 및 조성물 및 다양한 응용에서의 이들의 사용에 관한 것이다.

[0032] **일반적인 설명**

[0033] 본 발명은 신규 포스포늄 이온성 액체, 염, 조성물 및 다양한 응용에서의 이들의 용도를 포함하며, 이에 한정되는 것은 아니나, 스태틱, 퍼머넌트 및 다이나믹 랜덤 엑세스 메모리를 포함하는 메모리 장치와 같은 전자 장치에서의 전해질; 전지, 전기화학적 이중층 커패시터, 전해 커패시터, 염료 감응 태양 전지 및 전기변색 장치에서의 전해질로서의 사용을 포함한다. 추가적인 응용은 다른 응용들 중에서도 열전달 매체, 고온 반응 및/또는 추출 매체로서의 사용을 포함한다. 특히, 본 발명은 구조적 특징을 갖는 포스포늄 이온성 액체, 염, 조성물 및 분자에 관한 것으로, 상기 조성물은 열역학적 안정성, 낮은 휘발성, 넓은 액상선 범위, 이온 전도도 및 전기화학적 안정성 중 적어도 2개 이상의 바람직한 조합을 나타낸다. 본 발명은 이러한 포스포늄 이온성 액체, 조성물 및 분자의 제조 방법 및 이를 포함하는 작동 장치 및 시스템을 더 포함한다.

[0034] 다른 측면에 있어서, 본 발명의 구현예는 포스포늄 이온성 액체 조성물 또는 용매 중에 용해된 하나 이상의 염으로 구성된 전해질을 갖는 장치를 제공한다. 다른 측면에 있어서, 본 발명의 구현예들은 포스포늄 이온성 액체 조성물 또는 용매 중에 용해된 하나 이상의 염으로 구성된 전해질을 포함하는 전지를 제공한다. 추가적인 일 측면에 있어서, 본 발명의 구현예들은 포스포늄 이온성 액체 조성물 또는 용매 중에 용해된 하나 이상의 염으로 구성된 전해질을 포함하는 전기화학적 이중층 커패시터(EDLC)를 제공한다.

[0035] 상기 포스포늄 이온성 액체 조성물의 유리한 특성들은 특히 전자 장치, 전지, EDLC, 연료 전지, 염료 감응 태양 전지(DSSC) 및 전기변색 장치에서의 전해질로서의 응용에 특히 적절하다.

[0036] 본 발명의 추가적인 일 측면에 있어서, 포스포늄 이온성 액체 조성물 또는 용매 중에 용해된 하나 이상의 염으로 구성된 열전달 매체가 제공된다. 본 발명의 조성물의 유리한 특성들은 열전달 매체로서 매우 적절하며, 열추출 공정 및 고온 반응과 같은 열전달 매체가 사용되는 공정 및 시스템에서 유용하다.

[0037] **정의**

[0038] 본 명세서에서, 달리 표시되지 않는 한, 용어 "전해질" 또는 "전해액" 또는 "전해질 조성물" 또는 "이온성 전해질" 또는 "이온 전도성 전해질" 또는 "이온 전도성 조성물" 또는 "이온성 조성물"이 사용되는데, 이는 본 명세서에서 다음 중 하나 이상으로 정의된다: (a) 이온성 액체, (b) 실온 이온성 액체, (c) 하나 이상의 용매에 용해된 하나 이상의 염 및 (d) 적어도 하나의 폴리머와 함께 적어도 하나의 용매 중에 용해되어 겔 전해질을 형성하는 하나 이상의 염. 추가적으로, 상기 하나 이상의 염은 다음을 포함하는 것으로 정의된다: (a) 100℃ 이하의 온도에서 고체인 하나 이상의 염 및 (b) 100℃ 이하의 온도에서 액체인 하나 이상의 염.

[0039] 본 명세서에서, 달리 표시되지 않는 한, 용어 "아실"은 카르복실기의 OH가 본 명세서에서 "R" 치환기로 기술된 몇몇 다른 치환기로 대체된 유기산 기(RCO-)를 지칭한다. 예를 들어, 이에 제한되는 것은 아니나, 할로, 아세틸 및 벤조일을 포함한다.

[0040] 본 명세서에서, 달리 표시되지 않는 한, "알콕시기"는 -O- 알킬기를 의미하고, 여기서 알킬기는 본 명세서에서 정의된 바와 같다. 알콕시기는 비치환되거나 또는 1개, 2개 또는 3개의 적절할 치환기로 치환될 수 있다. 바람직하게는, 알콕시기의 알킬 사슬은 1개 내지 6개의 탄소 원자의 길이이며, 이는 본 명세서에서, 예를 들어 "(C1-C6)알콕시"로 지칭된다.

[0041] 본 명세서에서, 달리 표시되지 않는 한, "알킬기"는 그 자체 또는 다른 치환체의 일부로서, 알칸, 알켄 또는 알킨 모체(parent)의 단일 탄소 원자로부터 1개의 수소 원자가 제거되어 유래된 포화 또는 불포화의, 분지쇄, 직쇄 또는 사이클릭 1가 탄화수소 라디칼을 지칭한다. 또한, C5, C6 또는 기타 고리와 같은 사이클로알킬기 및 질소, 산소, 황 또는 인을 갖는 헤테로사이클릭 고리(헤테로사이클로알킬)이 알킬기의 정의 내에 포함된다. 알킬기는 또한, 황, 산소, 질소, 인 및 특정 구현예에서 특정 용도로 사용되는 규소와 같은 헤테로원자를 갖는 헤테로알킬기를 포함한다. 알킬기는 선택적으로 R기로 치환될 수 있고, R기는 후술하는 각각의 위치에서 독립적으로 선택된다.

[0042] 알킬기의 예는, 이에 한정되는 것은 아니나, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 2-메틸-1-프로필, 2-메틸-2-프로필, 2-메틸-1-부틸, 3-메틸-1-부틸, 2-메틸-3-부틸, 2,2-디메틸-1-프로필, 2-메틸-1-펜틸, 3-메틸-1-펜틸, 4-메틸-1-펜틸, 2-메틸-2-펜틸, 3-메틸-2-펜틸, 4-메틸-2-펜틸, 2,2-디메틸-1-부틸, 3,3-디메틸-1-부틸, 2-에틸-1-부틸, 부틸, 이소부틸, t-부틸, 펜틸, 이소펜틸, 네오펜틸 및 헥실과 같은 (C1-C6) 알킬기; 및 헵틸 및 옥틸과 같은 보다 긴 알킬기;를 포함한다.

[0043] 용어 "알킬"은 임의의 포화도 또는 포화 수준을 갖는 기, 즉, 오로지 탄소-탄소 단일 결합을 갖는 기, 하나 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 기, 하나 이상의 탄소-탄소 삼중 결합을 갖는 기 및 단일, 이중 및 삼중 탄소-탄소 결합의 혼합을 갖는 기를 구체적으로 포함하는 것으로 의도된다. 특정 포화 수준이 의도되는 경우, 표현 "알카닐", "알케닐" 및 "알키닐"이 사용된다.

[0044] "알카닐"은 그 자체 또는 다른 치환체의 일부로서, 모체 알칸의 단일 탄소 원자로부터 1개의 수소 원자의 제거로 유래된 포화 분지쇄, 직쇄 또는 사이클릭 알킬 라디칼을 지칭한다. 전술한 바와 같은 "헤테로알카닐"이 포함된다.

[0045] "알케닐"은 그 자체 또는 다른 치환체의 일부로서, 모체 알켄의 단일 탄소 원자로부터 1개의 수소 원자의 제거로 유래된 불포화 분지쇄, 직쇄 또는 사이클릭 알킬 라디칼을 지칭한다. 상기 알케닐기 이중 결합(들)에 대하여 시스 또는 트랜스 형태(conformation)일 수 있다. 적절한 알케닐기는, 이에 한정되는 것은 아니나, (C2-C6)알케닐기, 예를 들어, 비닐, 알릴, 부테닐, 펜테닐, 헥세닐, 부타디에닐, 펜타디에닐, 헥사디에닐, 2-에틸헥세닐, 2-프로필-2-부틸, 4-(2-메틸-3-부텐)-펜테닐을 포함한다. 알케닐기는 비치환되거나 또는 독립적으로 선택된 하나 이상의 R기로 치환될 수 있다.

[0046] "알키닐"은 그 자체 또는 다른 치환체의 일부로서, 모체 알킨의 단일 탄소 원자로부터 1개의 수소 원자의 제거로 유래된 적어도 하나의 탄소-탄소 삼중 결합을 갖는 불포화 분지쇄, 직쇄 또는 사이클릭 알킬 라디칼을 지칭한다.

[0047] "알킬"의 정의에 "치환된 알킬"이 또한 포함된다. "치환된"은 본 명세서에서 "R"로 표기되고 하나 이상의 수소 원자가 독립적으로 동일한 또는 상이한 치환체(들)로 대체된 기를 지칭한다. R 치환체는 독립적으로, 이에 한정되는 것은 아니나, 수소, 할로겐, 알킬(치환된 알킬(알킬 티오, 알킬아미노, 알콕시 등), 사이클로알킬, 치환된 사이클로알킬, 사이클로헤테로알킬 및 치환 사이클로 헤테로알킬을 포함함), 아릴(치환된 아릴, 헤테로아릴 또는 치환된 헤테로아릴을 포함함), 카르보닐, 알코올, 아미노, 아미도, 니트로, 에테르, 에스테르, 알데히드, 술포닐, 술폭실, 카르바모일, 아실, 시아노, 티오시아나토, 규소 모이어티, 할로겐, 황 함유 모이어티, 인 함유 모이어티 등으로부터 선택될 수 있다. 몇몇 구현예들에 있어서, 본 명세서에서 기술된 바와 같이, R 치환체는 산화환원 활성 모이어티(redox active moieties: ReAMs)를 포함한다. 몇몇 구현예들에 있어서, 선택적으로 R 및 R'은 이들이 결합된 원자들과 함께 사이클로알킬(사이클로헤테로알킬을 포함함) 및/또는 사이클로아릴(사이클로헤테로아릴을 포함함)을 형성하며, 이는 또한 원하는 바에 따라 더 치환될 수 있다. 본 명세서에 도시된 구조에서, R은 그 위치가 비치환된 경우 수소이다. 몇몇 위치는 2개 또는 3개의 치환기로서 R, R' 및 R''를 허용할 수 있는데, 이 경우, R, R' 및 R''기들은 동일하거나 상이할 수 있음에 주목해야 한다.

[0048] 몇몇 구현예에 있어서, R기(서브유닛)는 대상 화합물의 산화환원 전위(들)을 조정하기 위해 사용된다. 따라서, 이하 및 본 명세서에서 인용된 참고 문헌에 서 더욱 충분히 기술되어 있는 바와 같이, R기, 예를 들면 산화환원 활성 서브유닛은, 그 산화환원 전위를 변화시키기 위해서, 매크로사이클(macrocycle), 특히 포르피린 매크로사

이클에 첨가될 수 있다. 특정 바람직한 치환체들은, 이에 한정되는 것은 아니나, 4-클로로페닐, 3-아세트아미도페닐, 2,4-디클로로-4-트리플루오로메틸 및 페로센(페로센 유도체를 포함함)을 포함한다. 상기 치환체가 산화환원 전위를 변화시키기 위해 사용된 경우, 바람직한 치환체는 약 5 볼트 미만, 바람직하게는 약 2 볼트 미만, 더욱 바람직하게는 약 1 볼트 미만의 산화환원 전위 범위를 제공한다.

[0049] 특정 구현예들에 있어서, R기는 미국 임시 출원 번호 제60/687,464호의 도면 및 텍스트에서 정의되고 도시된 바와 같으며, 이는 인용에 의해 본 명세서에 통합된다. 적절한 치환체 뿐만 아니라, 수많은 적절한 프로리간드 및 착물이 미국 특허 번호 제6,212,093호; 제6,728,129호; 제6,451,942호; 제6,777,516호; 제6,381,169호; 제6,208,553호; 제6,657,884호; 제6,272,038호; 제6,484,394호; 및 미국 일련 번호 제/040,059호; 제10/682,868호; 제10/445,977호; 제10/834,630호; 제10/135,220호; 제10/723,315호; 제10/456,321호; 제10/376,865호에서 설명되고, 이들 모두는 인용에 의해 명시적으로 통합된다. 특히, 상기 문헌들에 도시된 구조 및 설명은, 본 명세서에 도시된 특정 매크로사이클 치환체 및 추가적으로 치환된 유도체들 모두에 대하여, 치환가능한 구현예로서 명시적으로 통합된다.

[0050] "아릴" 또는 본 명세서에서 문법적인 동등물은 (물론 더 큰 폴리사이클릭 고리 구조일 수 있으나) 일반적으로 5 내지 14개의 탄소 원자를 함유하는 방향족 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 탄화수소 모이어티 및 이들의 임의의 카르보사이클릭 케톤 유도체, 이민 유도체 또는 티오케톤 유도체를 의미하며, 여기서 자유 원자가를 갖는 탄소 원자는 방향족 고리의 일원이다. 방향족기는 아릴렌기 및 2 이상의 원자가 제거된 방향족기를 포함한다. 본 출원의 목적을 위하여, 아릴은 헤테로아릴을 포함한다. "헤테로아릴"은 표시된 1 내지 5개의 탄소 원자가 질소, 산소, 황, 인, 붕소 및 규소로부터 선택된 헤테로원자에 의해 대체된 방향족기를 의미하고, 자유 원자가를 갖는 원자는 방향족 고리 및 이들의 임의의 헤테로사이클릭 케톤 유도체 및 티오케톤 유도체의 일원이다. 따라서, 헤테로사이클은 단일 고리 및 다중 고리 시스템 모두를 포함하며, 예를 들어, 티에닐, 푸릴, 피롤일, 피리미디닐, 인돌일, 퓨리닐, 퀴놀일, 이소퀴놀일, 티아졸일, 이미다졸일, 나프탈렌, 페난트롤린 등을 포함한다. 또한, 본 명세서에서 정의되고 위에서 설명된 하나 이상의 치환기 "R"로 치환된 아릴이 아릴의 정의에 포함된다. 예를 들어, "퍼플루오로아릴"이 포함되며, 모든 수소 원자가 불소 원자로 대체된 아릴기를 지칭한다. 옥살일기 또한 포함된다.

[0051] 본 명세서에서, 용어 "할로겐"은 주기율표의 VIIA족의 전기음성 원소(electronegative element)(불소, 염소, 브롬, 요오드 및 아스타틴) 중 하나를 지칭한다.

[0052] 용어 "니트로"는 $-NO_2$ 기를 지칭한다.

[0053] "아미노기" 또는 본 명세서의 문법적 동등물은 -NH2, -NHR 및 -NRR'기를 의미하고, R 및 R'은 독립적으로 본 명세서에서 정의된 바와 같다.

[0054] 본 명세서에서, 용어 "피리딜"은 CH 단위가 질소 원자로 대체된 아릴기를 지칭한다.

[0055] 본 명세서에서, 용어 "시아노"는 -CN 기를 지칭한다.

[0056] 본 명세서에서, 용어 "티오시아나토"는 -SCN 기를 지칭한다.

[0057] 용어 "술폭실"은 조성 RS(O)-의 기를 지칭하는데, 여기서 R은 본 명세서에서 정의된 치환체로서, 알킬, (사이클로알킬, 퍼플루오로알킬 등) 또는 아릴(예를 들어, 퍼플루오로아릴기)를 포함한다. 예는, 이에 한정되는 것은 아니나, 메틸술폴실, 페닐술폭실 등을 포함한다.

[0058] 용어 "술포닐"은 조성 RSO2-의 기를 지칭하는데, 여기서 R은 본 명세서에서 정의된 치환체로서, 알킬, 아릴, (사이클로알킬기, 퍼플루오로알킬기 또는 퍼플루오로아릴기를 포함함)을 가진다. 예는, 이에 한정되는 것은 아니나, 메틸술포닐, 페닐술포닐, p-톨루엔술포닐 등을 포함한다.

[0059] 용어 "카르바모일"은 조성 R(R')NC(O)-의 기를 지칭하는데, 여기서 R 및 R'는 본 명세서에 정의된 바와 같고, 예로서, 이에 한정되는 것은 아니나, N-에틸카르바모일, N,N-디메틸카르바모일 등을 포함한다.

[0060] 용어 "아미도"는 조성 R_1CONR_2-의 기를 지칭하는데, 여기서, R_1 및 R_2는 본 명세서에서 정의된 치환체이다. 예로서, 이에 한정되는 것은 아니나, 아세트아미도, N-에틸벤즈아미도 등을 포함한다.

[0061] 용어 "이민"은 =NR을 지칭한다.

[0062] 특정 구현예들에 있어서, 금속이 예를 들어, "M" 또는 "Mn"으로 표기되는 경우(여기서 n은 정수임), 상기 금속

은 상대 이온(counterion)과 회합된(associated) 것으로 인식될 수 있다.

[0063] 본 명세서에서, 달리 표시되지 않는 한, 용어 "전류측정 장치(amperometric device)"는 특정 장 전위(field potential)("전압")를 인가함으로써 전기화학적 셀에 생성된 전류를 측정할 수 있는 장치이다.

[0064] 본 명세서에서, 달리 표시되지 않는 한, 용어 "아릴옥시기"는 -O- 아릴기를 의미하고, 여기서 아릴은 본 명세서에서 정의된 바와 같다. 아릴옥시기는 비치환되거나 또는 1개 또는 2개의 적절한 치환체로 치환될 수 있다. 바람직하게는, 아릴옥시기의 아릴 고리는 6개의 탄소 원자를 포함하는 모노사이클릭 고리이고, 이는 "(C6) 아릴옥시"로 지칭된다.

[0065] 본 명세서에서, 달리 표시되지 않는 한, 용어 "벤질"은 -CH2-페닐을 의미한다.

[0066] 본 명세서에서, 달리 표시되지 않는 한, 용어 "카르보닐"기는 화학식 -C(O)-의 2가기이다.

[0067] 본 명세서에서, 달리 표시되지 않는 한, 용어 "전량분석 장치(coulometric device)"는 전기화학적 셀에 전위장(potential field)("전압")을 인가하는 동안 발생된 순전하(net charge)를 측정할 수 있는 장치이다.

[0068] 본 명세서에서, 달리 표시되지 않는 한, 용어 "시아노"는 -CN 기를 지칭한다.

[0069] 본 명세서에서, 달리 표시되지 않는 한, 2개 이상의 산화 상태를 언급할 때 사용되는 용어 "상이하고 구별가능한"은 전체(원자, 분자, 응집물, 서브유닛 등)에 대한 순전하가 2개의 상이한 상태로 존재할 수 있음을 의미한다. 상태 사의의 차이가 실온에서의 열 에너지보다 큰 경우, 이러한 상태는 "구별가능하다"로 지칭된다.

[0070] 본 명세서에서, 달리 표시되지 않는 한, 용어 "$E_{1/2}$"은 산화환원 과정의 형식 전위(formal potential)(E_0)의 실제적인 정의로서, $E = E_0 + (RT/nF)\ln(D_{산화}/D_{환원})$ 로 정의된다. 여기서, R은 기체 상수이고, T는 온도(K)이고, n은 공정 중에 관여하는 전자의 수이고, F는 패러데이(Faraday) 상수(96,485 쿨롱/몰)이고, $D_{산화}$는 산화를 겪는 종의 확산 계수(diffusion coefficient)이고, $D_{환원}$은 환원을 겪는 종의 확산 계수이다.

[0071] 본 명세서에서, 달리 표시되지 않는 한, 저장 분자 및/또는 저장 매체 및 전극을 언급할 때 사용되는 용어 "전기적으로 커플링된(electrically coupled)"은 전자가 저장 매체/분자에서 전극으로 이동하거나 또는 전극에서 저장 매체/분자로 이동하여 저장 매체/분자의 산화 상태를 변화시키는 저장 매체 또는 분자와 전극 사이의 회합(association)을 지칭한다. 상기 전기적 커플링은 저장 매체/분자와 전극 사이의 직접 공유 연결(linkage), 간접 공유 커플링(예를 들어, 링커(linker)를 통함), 저장 매체/분자와 전극 사이의 직접 또는 간접 이온 결합, 또는 기타 결합(예를 들어, 소수성 결합)을 포함한다. 추가적으로, 실제적인 결합이 요구되지 않을 수 있으며, 저장 매체/분자는 전극 표면에 단순하게 접촉되어 있을 수 있다. 또한, 전극이 저장 매체/분자에 충분히 근접하여 매체/분자와 전극 사이에 전자 터널링(tunneling)이 가능하다면, 전극과 저장 매체/분자 사이의 접촉은 반드시 필요하지 않다.

[0072] 본 명세서에서, 달리 표시되지 않는 한, 용어 "전기화학적 셀"은 최소한으로, 기준 전극, 작업 전극, 산화환원 활성 매체(예를 들어, 저장 매체) 및 필요한 경우 전극간 및/또는 전극과 매체 간의 전기적 전도도를 제공하기 위한 몇몇 수단(예를 들어, 유전체)로 구성된다. 몇몇 구현예에 있어서, 유전체는 저장 매체의 일 성분이다.

[0073] 본 명세서에서, 달리 표시되지 않는 한, 용어 "전극"은 전하(예를 들어, 전자)를 저장 분자로 및/또는 저장 분자로부터 수송하는 것이 가능한 임의의 매체를 지칭한다. 바람직한 전극은 금속 또는 전도성 유기 분자이다. 전극은 거의 모든 2차원 또는 3차원 형상(예를 들어, 불연속 라인, 패드, 평면, 구, 실린더)으로 제조될 수 있다.

[0074] 본 명세서에서, 달리 표시되지 않는 한, 용어 "고정된 전극"은 저장 매체에 대하여 본질적으로 안정하고, 움직일 수 없는 전극이라는 사실을 반영하는 것으로 의도된다. 즉, 전극 및 저장 매체는 서로 본질적으로 고정된 기하학적 관계로 배열된다. 물론, 이러한 관계는 열적 변화에 따른 매체의 팽창 및 수축으로 인해 또는 분자를 포함하는 전극 및/또는 저장 매체의 형태의 변화로 인해 다소 변경되는 것으로 인식된다. 그럼에도 불구하고, 전체적인 공간적 배치는 본질적으로 변하지 않는다.

[0075] 본 명세서에서, 달리 표시되지 않는 한, 용어 "링커"는 2개의 상이한 분자, 2개의 분자 서브유닛 또는 분자를 기재(substrate)에 커플링시키기 위해 사용되는 분자이다.

[0076] 본 명세서에 기술된 많은 화합물들이 본 명세서에 "R"로 일반적으로 설명된 치환체를 사용한다. 적절한 R기는, 이에 한정되는 것은 아니나, 수소, 알킬, 알코올, 아릴, 아미노, 아미도, 니트로, 에테르, 에스테르, 알데히드,

술포닐, 규소 모이어티, 할로겐, 시아노, 아실, 황 함유 모이어티, 인 함유 모이어티, Sb, 이미도, 카르바모일, 링커, 부착 모이어티, ReAM 및 다른 서브유닛을 포함한다. 몇몇 위치는 2개의 치환기로서 R 및 R'를 허용할 수 있으며, 이 경우 R 및 R'기는 동일하거나 상이할 수 있으며, 일반적으로 치환기 중 하나가 수소인 것이 바람직함에 주목해야 한다. 몇몇 구현예에 있어서, R기는 미국의 도면 및 텍스트에서 정의되고 설명된 바와 동일하다. 적절한 치환체 뿐만 아니라 수많은 적절한 프로리간드 및 착물이 미국 특허 번호 제6,212,093호; 제6,728,129호; 제6,451,942호; 제6,777,516호; 제6,381,169호; 제6,208,553호; 제6,657,884호; 제6,272,038호; 제6,484,394호; 및 미국 일련 번호 제/040,059호; 제10/682,868호; 제10/445,977호; 제10/834,630호; 제10/135,220호; 제10/723,315호; 제10/456,321호; 제10/376,865호에서 설명되고, 이들 모두는 인용에 의해 명시적으로 통합된다. 특히, 상기 문헌들에 도시된 구조 및 설명은, 본 명세서에 도시된 특정 매크로사이클 치환체 및 추가적으로 치환된 유도체들 모두에 대하여, 치환가능한 구현예로서 명시적으로 통합된다.

[0077] 본 명세서에서, 달리 표시되지 않는 한, 용어 "서브유닛"은 분자의 산화환원 활성 성분을 지칭한다.

[0078] **본 발명의 포스포늄 이온성 액체, 염 및 조성물**

[0079] 본 명세서에서 상세히 기술된 바와 같이, 본 발명의 신규 포스포늄 이온성 액체, 염 및 조성물의 구현예들은 바람직한 특성, 특히, 높은 열역학적 안정성, 낮은 휘발성, 넓은 액상선 범위, 높은 이온 전도도 및 넓은 전기화학적 안정성 범위 중 적어도 2 이상의 조합을 나타낸다. 몇몇 구현예들에 있어서, 하나의 조성물에서 이들의 모든 특성의 조합이 바람직한 수준임은 예기치 못한 것이었으며, 공지의 이온성 조성물보다 상당한 이점을 제공한다. 이러한 특성을 나타내는 본 발명의 포스포늄 조성물의 구현예는 이전에 이용가능하지 않은 응용 및 장치를 가능하게 한다.

[0080] 몇몇 구현예들에 있어서, 본 발명의 포스포늄 이온성 액체는 선택된 분자량 및 치환 패턴의 포스포늄 양이온 및 이와 커플링된 선택된 음이온(들)을 포함함으로써, 열역학적 안정성, 이온 전도도, 액상선 범위 및 낮은 휘발 특성의 조절 가능한 조합을 갖는 이온성 액체를 형성한다.

[0081] 몇몇 구현예들에 있어서, 본 명세서에서, "이온성 액체"는 100℃ 이하에서 액체 상태인 염을 의미한다. 본 명세서에서, "실온" 이온성 액체는 실온 이하에서 액체 상태인 염인 것으로 추가적으로 정의된다.

[0082] 몇몇 구현예들에 있어서, 용어 "전해질" 또는 "전해액" 또는 "전해질 조성물" 또는 "이온성 전해질" 또는 "이온 전도성 전해질" 또는 "이온 전도성 조성물" 또는 "이온성 조성물"이 사용되는데, 이는 본 명세서에서 다음 중 하나 이상으로 정의된다: (a) 이온성 액체, (b) 실온 이온성 액체, (c) 하나 이상의 용매에 용해된 하나 이상의 염 및 (d) 적어도 하나의 폴리머를 갖는 적어도 하나의 용매 중에 용해되어 겔 전해질을 형성하는 하나 이상의 염. 추가적으로, 상기 하나 이상의 염은 다음을 포함하는 것으로 정의된다: (a) 100℃ 이하의 온도에서 고체인 하나 이상의 염 및 (b) 100℃ 이하의 온도에서 액체인 하나 이상의 염.

[0083] 몇몇 구현예들에 있어서, 본 발명은 대략 400℃까지, 더욱 통상적으로는 대략 375℃의 온도까지 열역학적 안정성을 나타내는 포스포늄 이온성 액체 및 포스포튬 전해질을 포함한다. 이렇게 높은 온도까지 열적 안정성을 나타내는 것은 상당한 발전이며, 이는 본 발명의 포스포늄 이온성 액체가 광범위한 응용 분야에서 사용되도록 한다. 본 발명의 포스포늄 이온성 액체 및 포스포늄 전해질의 구현예들은 실온에서 적어도 1 mS/cm, 또는 적어도 5 mS/cm, 또는 적어도 10 mS/cm, 또는 적어도 15 mS/cm, 또는 적어도 20 mS/cm, 또는 적어도 30 mS/cm, 또는 적어도 40 mS/cm, 또는 적어도 50 mS/cm, 또는 적어도 60 mS/cm의 이온 전도도를 추가로 나타낸다. 본 발명의 포스포늄 이온성 액체 및 포스포늄 전해질의 구현예들은 이들의 질소계 유사체와 비교할 때, 약 20% 더 낮은 휘발성을 나타낸다. 이러한 높은 열적 안정성, 높은 이온 전도도, 넓은 액상선 범위 및 낮은 휘발성의 조합은 매우 바람직하고, 예기치 않은 것이었다. 일반적으로, 종래 기술에서는 이온성 액체의 열적 안정성 및 이온 전도도는 역관계를 나타내는 것으로 발견된다.

[0084] 몇몇 구현예에 있어서, 포스포늄 이온성 액체 및 포스포늄 전해질은 500 달톤 이하의 분자량을 갖는 양이온으로 구성된다. 다른 구현예들에 있어서, 더 낮은 열적 안정성 범위의 이온성 액체의 경우, 포스포늄 이온성 액체 및 포스포늄 전해질은 200 내지 500 달톤의 범위의 분자량을 갖는 양이온으로 구성된다.

[0085] 본 발명의 포스포늄 이온성 조성물은 하기 일반식의 포스포늄계 양이온으로 구성된다:

[0086] $$R^1R^2R^3R^4P \qquad (1)$$

[0087] 여기서, R^1, R^2, R^3 및 R^4는 각각 독립적으로 치환기이다. 몇몇 구현예들에 있어서, 양이온은 개방 사슬로 구성된다.

[0088] 몇몇 구현예들에 있어서, R^1, R^2, R^3 및 R^4는 각각 독립적으로 알킬기이다. 일 구현예에 있어서, 적어도 하나의 알킬기는 다른 2개의 알킬기와 상이하다. 일 구현예에 있어서, 알킬기 중 어느 것도 메틸이 아니다. 몇몇 구현예들에 있어서, 알킬기는 2개 내지 7개의 탄소 원자, 더욱 통상적으로 1개 내지 6개의 탄소 원자로 구성된다. 몇몇 구현예들에 있어서, R^1, R^2, R^3 및 R^4는 각각 독립적으로 2개 내지 14개의 탄소 원자로 구성된 상이한 알킬기이다. 몇몇 구현예들에 있어서, 상기 알킬기는 분지(branch)를 비포함한다. 일 구현예에 있어서, R^1=R^2이고, 지방족, 헤테로사이클릭 모이어티이다. 대안적으로, R^1=R^2이고, 방향족, 헤테로사이클릭 모이어티이다.

[0089] 몇몇 구현예들에 있어서, R^1 또는 R^2는 페닐 또는 치환된 알킬 페닐로 구성된다. 몇몇 구현예들에 있어서, R^1 및 R^2는 동일하고, 테트라메틸렌(포스폴란) 또는 펜타메틸렌(포스포리난)으로 구성된다. 대안적으로, R^1 및 R^2는 동일하고, 테트라메티닐(포스폴)로 구성된다. 추가적인 일 구현예에 있어서, R^1 및 R^2는 동일하고, 포스폴란 또는 포스포리난으로 구성된다. 추가적으로, 다른 구현예에 있어서, R^2, R^3 및 R^4는 동일하고, 포스폴란, 포스포리난 또는 포스폴로 구성된다.

[0090] 몇몇 구현예들에 있어서, R^1, R^2, R^3 및 R^4 중 적어도 하나 이상 또는 모두는 각각이 후술하는 산화환원 활성 분자(ReAM)와 반응할 수 있는 관능기를 함유하지 않도록 선택된다. 몇몇 구현예들에 있어서, R^1, R^2, R^3 및 R^4 중 적어도 하나, 그 이상 또는 모두는 할라이드, 금속 또는 O, N, P 또는 Sb를 함유하지 않는다.

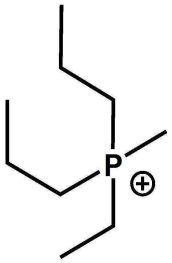
[0091] 몇몇 구현예들에 있어서, 알킬기는 1개 내지 7개의 탄소 원자를 포함한다. 다른 구현예들에 있어서, 모든 알킬기로부터의 전체 탄소 원자는 12개 이하이다. 또 다른 구현예들에 있어서, 알킬기는 각각 독립적으로 1개 내지 6개의 탄소 원자, 더욱 전형적으로, 1개 내지 5개의 탄소 원자로 구성된다.

[0092] 다른 구현예에 있어서, 용매 중에 용해된 하나 이상의 염으로 구성되고, 상기 하나 이상의 염은 하기 일반식의 하나 이상의 포스포늄계 양이온; 및 하나 이상의 음이온을 포함하는 포스포늄 이온성 조성물이 제공된다:

[0093] $$R^1R^2R^3R^4P \qquad (1)$$

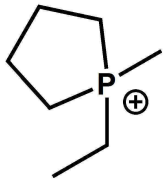
[0094] 여기서, R^1, R^2, R^3 및 R^4는 각각 독립적으로 치환기, 예를 들어, 이에 한정되는 것은 아니나, 후술하는 바와 같은 알킬기이다. 몇몇 구현예들에 있어서, R^1, R^2, R^3 및 R^4는 각각 독립적으로, 1개 내지 6개의 탄소 원자, 더욱 통상적으로 1개 내지 4개의 탄소 원자로 구성된 알킬기이다. 몇몇 구현예들에 있어서, 하나 이상의 R기들 중 하나 이상의 수소는 불소로 치환된다. 하나 이상의 상기 염은 모두 100℃ 이하의 온도에서 액체 또는 고체일 수 있다. 몇몇 구현예들에 있어서, 염은 하나의 양이온 및 하나의 음이온으로 구성된다. 다른 구현예들에 있어서, 염은 하나의 양이온 및 다수의 음이온으로 구성된다. 다른 구현예들에 있어서, 염은 하나의 음이온 및 다수의 양이온으로 구성된다. 추가적인 구현예들에 있어서, 염은 다수의 양이온 및 다수의 음이온으로 구성된다. 적절한 용매의 예시적인 구현예들은, 이에 한정되는 것은 아니나, 아세토니트릴, 에틸렌 카보네이트 (EC), 프로필렌 카보네이트 (PC), 부틸렌 카보네이트 (BC), 디메틸 카보네이트 (DMC), 디에틸 카보네이트 (DEC), 에틸메틸 카보네이트 (EMC) 또는 메틸에틸 카보네이트 (MEC), 메틸 프로피오네이트 (MP), 플루오로에틸렌 카보네이트 (FEC), 플루오로벤젠 (FB), 비닐렌카보네이트 (VC), 비닐에틸렌 카보네이트 (VEC), 페닐에틸렌 카보네이트 (PhEC), 프로필메틸 카보네이트 (PMC), 디에톡시에탄 (DEE), 디메톡시에탄 (DME), 테트라하이드로푸란 (THF), γ-부티로락톤(GBL), γ-발레로락톤 (GVL) 중 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0095] 예시적인 일 구현예에 있어서, 포스포늄 양이온은 하기 화학식으로 구성된다:



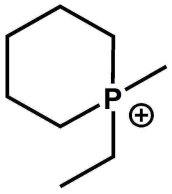
[0096]

[0097] 다른 예시적인 구현예에 있어서, 포스포늄 양이온은 하기 화학식으로 구성된다:



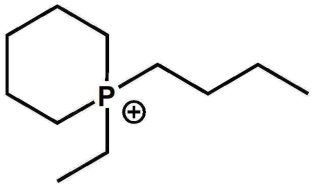
[0098]

[0099] 또 다른 예시적인 구현예에 있어서, 포스포늄 양이온은 하기 화학식으로 구성된다:



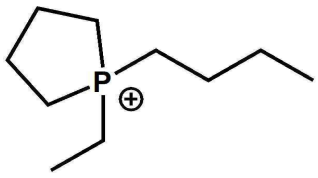
[0100]

[0101] 추가적인 예시적인 일 구현예에 있어서, 포스포늄 양이온은 하기 화학식으로 구성된다:



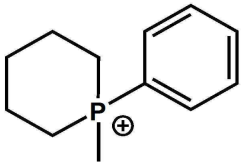
[0102]

[0103] 추가적인 예시적인 일 구현예에 있어서, 포스포늄 양이온은 하기 화학식으로 구성된다:



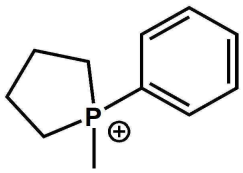
[0104]

[0105] 추가적인 예시적인 일 구현예에 있어서, 포스포늄 양이온은 하기 화학식으로 구성된다:



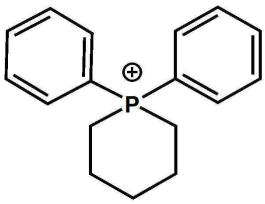
[0106]

[0107] 추가적인 예시적인 일 구현예에 있어서, 포스포늄 양이온은 하기 화학식으로 구성된다:



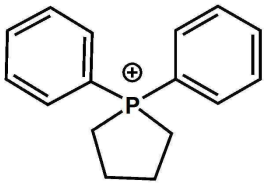
[0108]

[0109] 다른 예시적인 구현예에 있어서, 포스포늄 양이온은 하기 화학식으로 구성된다:



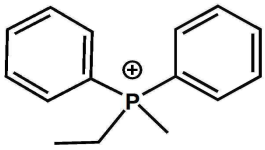
[0110]

[0111] 추가적인 예시적인 일 구현예에 있어서, 포스포늄 양이온은 하기 화학식으로 구성된다:



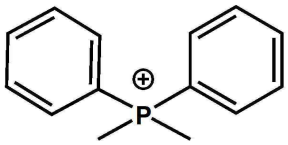
[0112]

[0113] 또 다른 예시적인 구현예에 있어서, 포스포늄 양이온은 하기 화학식으로 구성된다:



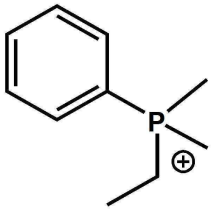
[0114]

[0115] 또 다른 예시적인 구현예에 있어서, 포스포늄 양이온은 하기 화학식으로 구성된다:



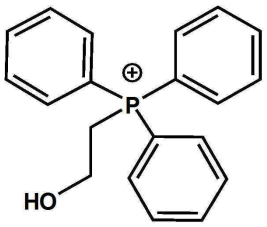
[0116]

[0117] 다른 예시적인 구현예는 하기 화학식으로 이루어진 포스포늄 양이온을 제공한다:



[0118]

[0119] 추가적으로, 하기 화학식으로 이루어진 포스포늄 양이온이 제공된다:

[0120] 

[0121] 몇몇 구현예들에 있어서, 적절한 포스포늄 양이온의 예는, 이에 한정되는 것은 아니나, 디-n-프로필 에틸 포스포늄; n-부틸 n-프로필 에틸 포스포늄; n-헥실 n-부틸 에틸 포스포늄; 등을 포함한다.

[0122] 다른 구현예들에 있어서, 적절한 포스포늄 양이온의 예는, 이에 한정되는 것은 아니나, 에틸 포스폴란; n-프로필 포스폴란; n-부틸 포스폴란; n-헥실 포스폴란; 및 페닐 포스폴란을 포함한다.

[0123] 추가적인 구현예들에 있어서, 적절한 포스포늄 양이온의 예는, 이에 한정되는 것은 아니나, 에틸 포스폴; n-프로필 포스폴, n-부틸 포스폴; n-헥실 포스폴; 및 페닐 포스폴을 포함한다.

[0124] 또 다른 구현예들에 있어서, 적절한 포스포늄 양이온의 예는, 이에 한정되는 것은 아니나, 1-에틸 포스파사이클로헥산; n-프로필 포스파사이클로헥산; n-부틸 포스파사이클로헥산; n-헥실 포스파사이클로헥산; 및 페닐 포스파사이클로헥산을 포함한다.

[0125] 본 발명의 포스포늄 이온성 액체 또는 염은 양이온 및 음이온으로 구성된다. 당해 기술분야의 통상의 기술자에게 매우 다양한 가능한 양이온 및 음이온의 조합이 있음이 이해될 것이다. 본 발명의 포스포늄 이온성 액체 또는 염은 전술한 양이온과, 하기 화학식의 시약 또는 용매와 쉽게 이온 교환되는 화합물로부터 일반적으로 선택된 음이온을 포함한다:

[0126] C^+A^-

[0127] 여기서, C^+는 양이온이고, A^+는 음이온이다. 유기 용매의 예에서, C^+는 바람직하게는, Li^+, K^+, Na^+, NH_4^+ 또는 Ag^+이다. 수성 액체의 예에서, C^+는 바람직하게는 Ag^+이다.

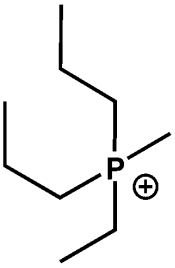
[0128] 많은 음이온들이 선택될 수 있다. 바람직한 일 구현예에 있어서, 음이온은 비스-퍼플루오로메틸 술포닐 이미드이다. 적절한 음이온의 예시적인 구현예들은, 이에 한정되는 것은 아니나, NO_3^-, $O_3SCF_3^-$, $N(SO_2CF_3)_2^-$, PF_6^-, $O_3SC_6H_4CH_3^-$, $O_3SCF_2CF_2CF_3^-$, $O_3SCH_3^-$, I^-, $C(CN)_3^-$, $^-O_3SCF_3$, $^-N(SO_2)_2CF_3$, $CF_3BF_3^-$, $^-O_3SCF_2CF_2CF_3$, SO_4^{2-}, $^-O_2CCF_3$, $^-O_2CCF_2CF_2CF_3$ 또는 $^-N(CN)_2$ 중 임의의 하나 이상을 포함한다.

[0129] 몇몇 구현예들에 있어서, 본 발명의 포스포늄 이온성 액체 또는 염은 단일 양이온-음이온 쌍으로 구성된다. 대안적으로, 2 이상의 포스포늄 이온성 액체 또는 염이 사용되어 공통의 이성분계(binary), 혼합된 이성분계, 공통의 삼성분계(ternary), 혼합된 삼성분계 등을 형성할 수 있다. 이성분계, 삼성분계 등의 조성 범위는 각각의 구성 양이온 및 각각의 구성 음이온에 대하여 1 ppm부터 999,999 ppm까지 포함할 수 있다. 다른 구현예에 있어서, 포스포늄 전해질은 용매 중에 용해된 하나 이상의 염으로 구성되고, 상기 염은 100℃의 온도에서 액체 또는 고체일 수 있다. 몇몇 구현예들에 있어서, 염은 단일 양이온-음이온 쌍으로 구성된다. 다른 구현예들에 있어서, 염은 하나의 양이온 및 다수의 음이온으로 구성된다. 다른 구현예들에 있어서, 염은 하나의 음이온 및 다수의 양이온으로 구성된다. 또 다른 구현예들에 있어서, 염은 다수의 양이온 및 다수의 음이온으로 구성된다.

[0130] 바람직한 일 구현예에 있어서, 포스포늄 이온성 액체 조성물은 하기 표 1A 및 1B에 나타난 양이온 및 음이온의 조합으로 구성된다. 다른 바람직한 구현예에 있어서, 포스포늄 전해질은 하기 표 1C, 1D, 1E 및 1F에 나타난 양이온 및 음이온으로 구성된다. 명확성을 위해, 화학식에서 전하의 표시는 생략하였다.

[0131] 표 1A는 공통의 양이온을 갖는 음이온 이성분계의 예를 예시한다:

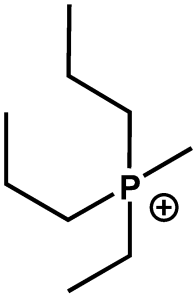
[0132] [표 1A]

양이온 구조	음이온 이성분계의 예
	$1NO_3^-/1O_3SCF_3^-$
	$3NO_3^-/1O_3SCF_3^-$
	$1NO_3^-/3O_3SCF_3^-$
	$1NO_3^-/1N(SO_2CF_3)_2^-$
	$1NO_3^-/1PF_6^-$
	$1O_3SCF_3^-/1N(SO_2CF_3)_2^-$
	$1O_3SCF_3^-/1O_3SC_6H_4CH_3^-$
	$3O_3SCF_3^-/1O_3SC_6H_4CH_3^-$
	$1O_3SCF_3^-/1O_3SCF_2CF_2CF_3^-$
	$1O_3SC_6H_4CH_3^-/3O_3SCH_3^-$
	$1O_3SC_6H_4CH_3$-/$1O_3SCF_2CF_2CF_3$-
	$3O_3SC_6H_4CH_3$-/$1O_3SCF_2CF_2CF_3$-
	$1O_3SC_6H_4CH_3$-/$3O_3SCF_2CF_2CF_3$-

[0133]

[0134] 표 1B는 양이온 및 음이온의 조합의 예를 예시한다:

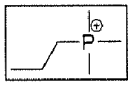
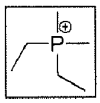
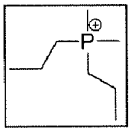
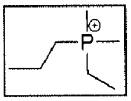
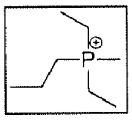
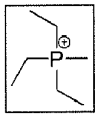
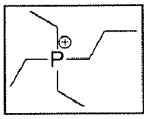
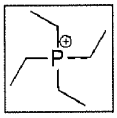
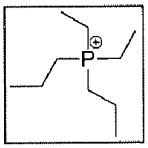
[0135] [표 1B]

양이온 구조	음이온
	I^-
	$-N(SO_2)_2CF_3$
	$-O_3SCF_3$
	$-O_2CCF_3$
	$-O_2CCF_2CF_2CF_3$
	$-O_3SC_6H_4CH_3$
	$CF_3BF_3^-$
	$C(CN)_3^-$
	PF_6^-
	NO_3^-
	$-O_3SCH_3$
	$-O_3SC_6H_4CHCH_2$
	BF_4^-
	$-O_3SCF_2CF_2CF_3$
	$-SC(O)CH_3$
	SO_4^{2-}
	$-O_2CCF_2CF_3$
	$-O_2CH$
	$-O_2CC_6H_5$
	$-OCN$
	CO_3^{2-}

[0136]

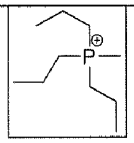
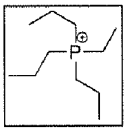
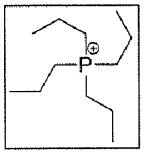
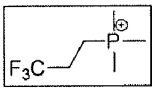
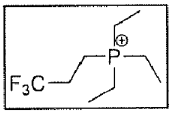
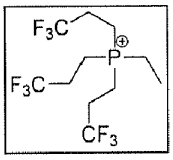
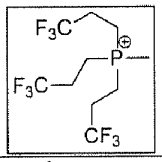
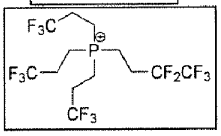
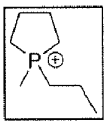
[0137] 다른 구현예에 있어서, 포스포늄 전해질은 하기 표 1C-1 내지 1C-3에 나타난 양이온을 갖는 염으로 구성된다:

[0138] [표 1C-1]

양이온	
화학식	구조
$(CH_3)_4P$	
$(CH_3CH_2)(CH_3)_3P$	
$(CH_3CH_2CH_2)(CH_3)_3P$	
$(CH_3CH_2)_2(CH_3)_2P$	
$(CH_3CH_2CH_2)_2(CH_3)_2P$	
$(CH_3CH_2CH_2)(CH_3CH_2)(CH_3)_2P$	
$(CH_3CH_2CH_2)(CH_3CH_2)_2(CH_3)P$	
$(CH_3CH_2)_3(CH_3)P$	
$(CH_3CH_2CH_2)(CH_3CH_2)_3P$	
$(CH_3CH_2)_4P$	
$(CH_3CH_2CH_2)_2(CH_3CH_2)_2P$	

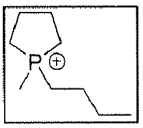
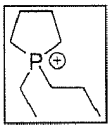
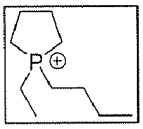
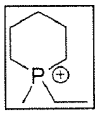
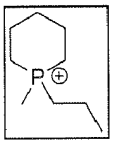
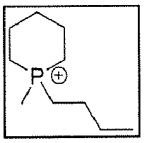
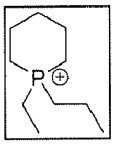
[0139]

[0140] [표 1C-2]

양이온	
화학식	구조
$(CH_3CH_2CH_2)_3(CH_3)P$	
$(CH_3CH_2CH_2)_3(CH_3CH_2)P$	
$(CH_3CH_2CH_2)_4P$	
$(CF_3CH_2CH_2)(CH_3)_3P$	
$(CF_3CH_2CH_2)(CH_3CH_2)_3P$	
$(CF_3CH_2CH_2)_3(CH_3CH_2)P$	
$(CF_3CH_2CH_2)_3(CH_3)P$	
$(CF_3CH_2CH_2)_4P$	
$(\text{-}CH_2CH_2CH_2CH_2\text{-})(CH_3CH_2)(CH_3)P$	
$(\text{-}CH_2CH_2CH_2CH_2\text{-})(CH_3CH_2CH_2)(CH_3)P$	

[0141]

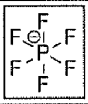
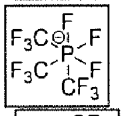
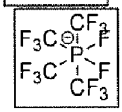
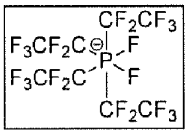
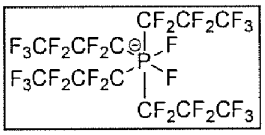
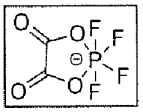
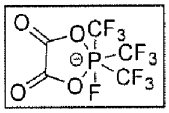
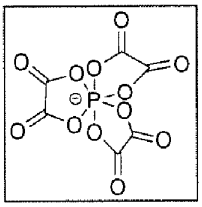
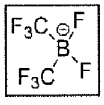
[0142] [표 1C-3]

양이온	
화학식	구조
(-$CH_2CH_2CH_2CH_2$-)($CH_3CH_2CH_2CH_2$)(CH_3)P	
(-$CH_2CH_2CH_2CH_2$-)($CH_3CH_2CH_2$)(CH_3CH_2)P	
(-$CH_2CH_2CH_2CH_2$-)($CH_3CH_2CH_2CH_2$)(CH_3CH_2)P	
(-$CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2$-)(CH_3CH_2)(CH_3)P	
(-$CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2$-)($CH_3CH_2CH_2$)(CH_3)P	
(-$CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2$-)($CH_3CH_2CH_2CH_2$)(CH_3)P	
(-$CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2$-)($CH_3CH_2CH_2$)(CH_3CH_2)P	
(-$CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2$-)($CH_3CH_2CH_2CH_2$)(CH_3CH_2)P	

[0143]

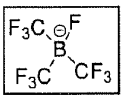
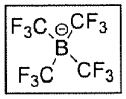
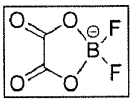
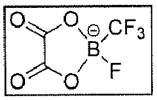
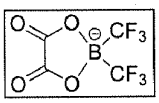
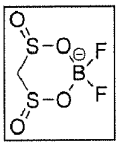
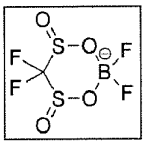
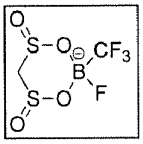
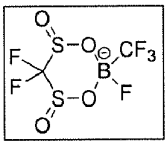
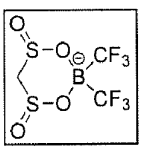
[0144] 다른 구현예에 있어서, 포스포늄 전해질은 하기 표 1D-1 내지 1D-4에 나타난 음이온을 갖는 염으로 구성된다:

[0145] [표 1D-1]

음이온	
화학식	구조
PF_6	
$(CF_3)_3PF_3$	
$(CF_3)_4PF_2$	
$(CF_3CF_2)_4PF_2$	
$(CF_3CF_2CF_2)_4PF_2$	
$(-OCOCOO-)PF_4$	
$(-OCOCOO-)(CF_3)_3PF$	
$(-OCOCOO-)_3P$	
BF_4	
CF_3BF_3	
$(CF_3)_2BF_2$	

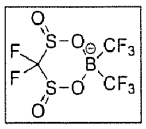
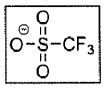
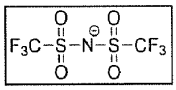
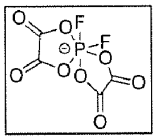
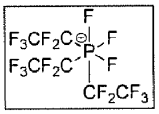
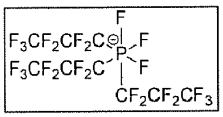
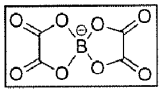
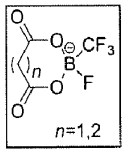
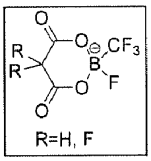
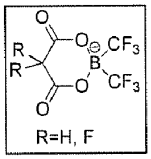
[0146]

[0147] [표 1D-2]

음이온	
화학식	구조
$(CF_3)_3BF$	
$(CF_3)_4B$	
$(-OCOCOO-)BF_2$	
$(-OCOCOO-)BF(CF_3)$	
$(-OCOCOO-)(CF_3)_2B$	
$(-OSOCH_2SOO-)BF_2$	
$(-OSOCF_2SOO-)BF_2$	
$(-OSOCH_2SOO-)BF(CF_3)$	
$(-OSOCF_2SOO-)BF(CF_3)$	
$(-OSOCH_2SOO-)B(CF_3)_2$	

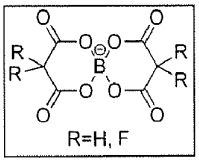
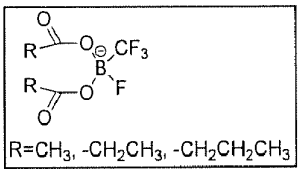
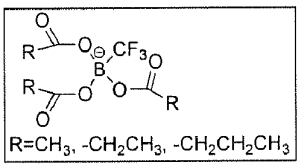
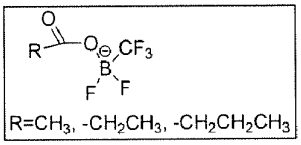
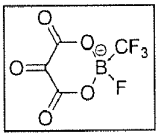
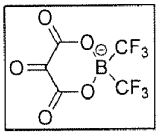
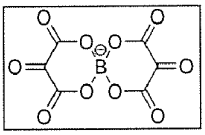
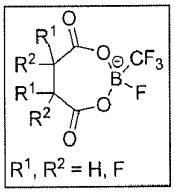
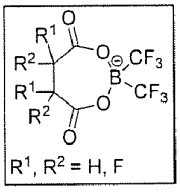
[0148]

[0149] [표 1D-3]

음이온	
화학식	구조
(-OSOCF$_2$SOO-)B(CF$_3$)$_2$	
SO$_3$CF$_3$	
(CF$_3$SO$_2$)$_2$N	
(-OCOCOO-)$_2$PF$_2$	
(CF$_3$CF$_2$)$_3$PF$_3$	
(CF$_3$CF$_2$CF$_2$)$_3$PF$_3$	
(-OCOCOO-)$_2$B	
(-OCO(CH$_2$)$_n$COO-)BF(CF$_3$)	
(-OCOCR$_2$COO-)BF(CF$_3$)	
(-OCOCR$_2$COO-)B(CF$_3$)$_2$	

[0150]

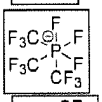
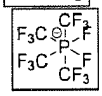
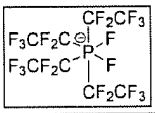
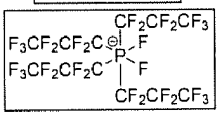
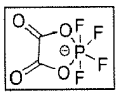
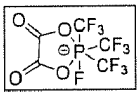
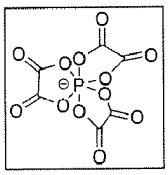
[0151] [표 1D-4]

음이온	
화학식	구조
$(-OCOCR_2COO-)_2B$	 R=H, F
$CF_3BF(-OOR)_2$	 R=CH_3, $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2CH_3$
$CF_3B(-OOR)_3$	 R=CH_3, $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2CH_3$
$CF_3B(-OOR)F_2$	 R=CH_3, $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2CH_3$
$(-OCOCOCOO-)BF(CF_3)$	
$(-OCOCOCOO-)B(CF_3)_2$	
$(-OCOCOCOO-)_2B$	
$(-OCOCR^1R^2CR^1R^2COO-)BF(CF_3)$	 R^1, R^2 = H, F
$(-OCOCR^1R^2CR^1R^2COO-)B(CF_3)_2$	 R^1, R^2 = H, F

[0152]

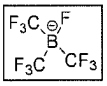
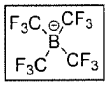
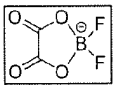
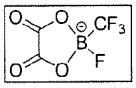
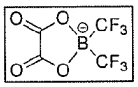
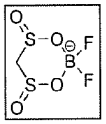
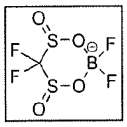
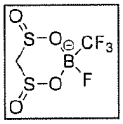
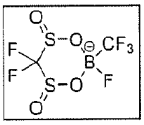
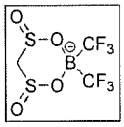
[0153] 추가적인 구현예들에 있어서, 포스포늄 전해질 조성물은 하기 표 1E-1 내지 1E-4에 나타난 양이온 및 음이온의 조합을 갖는 염으로 구성된다:

[0154] [표 1E-1]

양이온	음이온	
화학식	화학식	구조
1:3:1 비 $(CH_3CH_2CH_2)(CH_3)_3P/(CH_3CH_2CH_2)(CH_3CH_2)(CH_3)_2P/$ $(CH_3CH_2CH_2)(CH_3CH_2)_2(CH_3)P$	PF_6	
	$(CF_3)_3PF_3$	
	$(CF_3)_4PF_2$	
	$(CF_3CF_2)_4PF_2$	
	$(CF_3CF_2CF_2)_4PF_2$	
	$(-OCOCOO-)PF_4$	
	$(-OCOCOO-)(CF_3)_3PF$	
	$(-OCOCOO-)_3P$	
	BF_4	
	CF_3BF_3	
	$(CF_3)_2BF_2$	

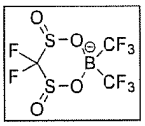
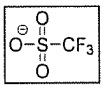
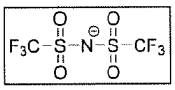
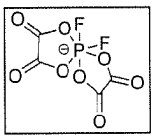
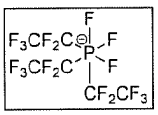
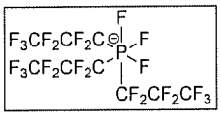
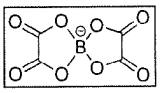
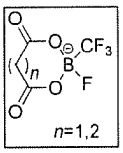
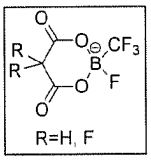
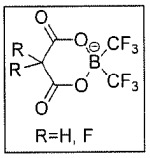
[0155]

[0156] [표 1E-2]

양이온	음이온	
화학식	화학식	구조
1:3:1 비 $(CH_3CH_2CH_2)(CH_3)_3P$/$(CH_3CH_2CH_2)(CH_3CH_2)(CH_3)_2P$/ $(CH_3CH_2CH_2)(CH_3CH_2)_2(CH_3)P$	$(CF_3)_3BF$	
	$(CF_3)_4B$	
	(-OCOCOO-)BF_2	
	(-OCOCOO-)$BF(CF_3)$	
	(-OCOCOO-)$(CF_3)_2B$	
	(-$OSOCH_2SOO$-)BF_2	
	(-$OSOCF_2SOO$-)BF_2	
	(-$OSOCH_2SOO$-)$BF(CF_3)$	
	(-$OSOCF_2SOO$-)$BF(CF_3)$	
	(-$OSOCH_2SOO$-)$B(CF_3)_2$	

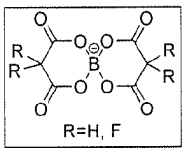
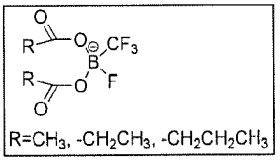
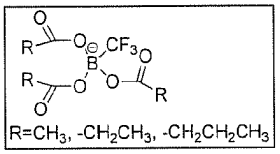
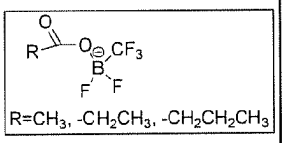
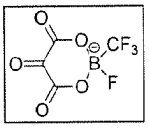
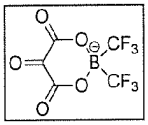
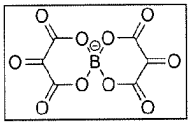
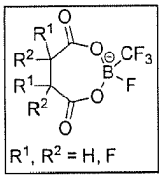
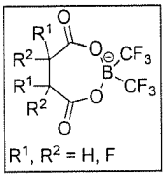
[0157]

[0158] [표 1E-3]

양이온	음이온	
화학식	화학식	구조
1:3:1 비 $(CH_3CH_2CH_2)(CH_3)_3P$/$(CH_3CH_2CH_2)(CH_3CH_2)(CH_3)_2P$/ $(CH_3CH_2CH_2)(CH_3CH_2)_2(CH_3)P$	$(-OSOCF_2SOO-)B(CF_3)_2$	
	SO_3CF_3	
	$(CF_3SO_2)_2N$	
	$(-OCOCOO-)_2PF_2$	
	$(CF_3CF_2)_3PF_3$	
	$(CF_3CF_2CF_2)_3PF_3$	
	$(-OCOCOO-)_2B$	
	$(-OCO(CH_2)_nCOO-)BF(CF_3)$	
	$(-OCOCR_2COO-)BF(CF_3)$	
	$(-OCOCR_2COO-)B(CF_3)_2$	

[0159]

[0160] [표 1E-4]

양이온	음이온	
화학식	화학식	구조
1:3:1 비 $(CH_3CH_2CH_2)(CH_3)_3P/(CH_3CH_2CH_2)(CH_3CH_2)(CH_3)_2P/$ $(CH_3CH_2CH_2)(CH_3CH_2)_2(CH_3)P$	$(-OCOCR_2COO-)_2B$	
	$CF_3BF(-OOR)_2$	
	$CF_3B(-OOR)_3$	
	$CF_3B(-OOR)F_2$	
	(-OCOCOCOO-)BF(CF3)	
	(-OCOCOCOO-)B(CF3)2	
	(-OCOCOCOO-)2B	
	$(-OCOCR^1R^2CR^1R^2COO-)BF(CF_3)$	
	$(-OCOCR^1R^2CR^1R^2COO-)B(CF_3)_2$	

[0161]

[0162] 몇몇 구현예들에 있어서, 상기 포스포늄 전해질은 용매 중에 용해된 염으로 구성되고, 상기 염은 하기 화학식의 하나 이상의 양이온:

[0163] $P(CH_3CH_2CH_2)_y(CH_3CH_2)_x(CH_3)_{4-x-y}$ (x, y = 0 내지 4; x+y ≤ 4)

[0164] $P(CF_3CH_2CH_2)_y(CH_3CH_2)_x(CH_3)_{4-x-y}$ (x, y = 0 내지 4; x+y ≤ 4)

[0165] $P(-CH_2CH_2CH_2CH_2-)(CH_3CH_2CH_2)_y(CH_3CH_2)_x(CH_3)_{2-x-y}$ (x, y = 0 내지 2; x+y ≤ 2)

[0166] $P(-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-)(CH_3CH_2CH_2)_y(CH_3CH_2)_x(CH_3)_{2-x-y}$ (x, y = 0 내지 2; x+y ≤ 2); 및

[0167] 하기 화학식의 하나 이상의 음이온:

[0168] $(CF_3)_xBF_{4-x}$ (x= 0 내지 4)

[0169] $(CF_3(CF_2)_n)_xPF_{6-x}$ (n= 0 내지 2; x= 0 내지 4)

[0170] $(-OCO(CH_2)_nCOO-)(CF_3)_xBF_{2-x}$ (n=0 내지 2; x= 0 내지 2)

[0171] $(-OCO(CF_2)_nCOO-)(CF_3)_xBF_{2-x}$ (n=0 내지 2; x= 0 내지 2)

[0172] $(-OCO(CH_2)_nCOO-)_2B$ (n=0 내지 2)

[0173] $(-OCO(CF_2)_nCOO-)_2B$ (n=0 내지 2)

[0174] $(-OOR)_x(CF_3)BF_{3-x}$ (x= 0 내지 3)

[0175] $(-OCOCOCOO-)(CF_3)_xBF_{2-x}$ (x= 0 내지 2)

[0176] $(-OCOCOCOO-)_2B$

[0177] $(-OSOCH_2SOO-)(CF_3)_xBF_{2-x}$ (x= 0 내지 2)

[0178] $(-OSOCF_2SOO-)(CF_3)_xBF_{2-x}$ (x= 0 내지 2)

[0179] $(-OCOCOO-)_x(CF_3)_yPF_{6-2x-y}$ (x = 1 내지 3; y = 0 내지 4; 2x+y ≤ 6);으로 구성된다.

[0180] 다른 구현예에 있어서, 상기 포스포늄 전해질은 용매 중에 용해된 염으로 구성되고, 상기 염은 하기 화학식의 하나 이상의 양이온:

[0181] $P(CH_3CH_2CH_2)_y(CH_3CH_2)_x(CH_3)_{4-x-y}$ (여기서 x, y = 0 내지 4; x+y ≤ 4); 및

[0182] 하기 화학식의 하나 이상의 음이온:

[0183] $(CF_3)_xBF_{4-x}$ (여기서, x= 0 내지 4)

[0184] $(CF_3(CF_2)_n)_xPF_{6-x}$ (여기서, n= 0 내지 2; x= 0 내지 4)

[0185] $(-OCO(CH_2)_nCOO-)(CF_3)_xBF_{2-x}$ (여기서, n=0 내지 2; x= 0 내지 2)

[0186] $(-OCO(CH_2)_nCOO-)_2B$ (여기서, n=0 내지 2)

[0187] $(-OSOCH_2SOO-)(CF_3)_xBF_{2-x}$ (여기서, x= 0 내지 2)

[0188] $(-OCOCOO-)_x(CF_3)_yPF_{6-2x-y}$ (x = 1 내지 3; y = 0 내지 4; 2x+y ≤ 6);으로 구성된다.

[0189] 다른 구현예에 있어서, 상기 포스포늄 전해질은 용매 중에 용해된 염으로 구성되고, 상기 염은 하기 화학식의 하나 이상의 양이온:

[0190] $P(-CH_2CH_2CH_2CH_2-)(CH_3CH_2CH_2)_y(CH_3CH_2)_x(CH_3)_{2-x-y}$ (여기서, x, y = 0 내지 2; x+y ≤ 2)

[0191] $P(-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-)(CH_3CH_2CH_2)_y(CH_3CH_2)_x(CH_3)_{2-x-y}$ (여기서, x, y = 0 내지 2; x+y ≤ 2); 및

[0192] 하기 화학식의 하나 이상의 음이온:

[0193] $(CF_3)_xBF_{4-x}$ (여기서, x= 0 내지 4)

[0194] $(CF_3(CF_2)_n)_xPF_{6-x}$ (여기서, n= 0 내지 2; x= 0 내지 4)

[0195] $(-OCO(CH_2)_nCOO-)(CF_3)_xBF_{2-x}$ (여기서, n=0 내지 2; x= 0 내지 2)

[0196] $(-OCO(CH_2)_nCOO-)_2B$ (여기서, n=0 내지 2)

[0197] $(-OSOCH_2SOO-)(CF_3)_xBF_{2-x}$ (여기서, x= 0 내지 2)

[0198] $(-OCOCOO-)_x(CF_3)_yPF_{6-2x-y}$ (x = 1 내지 3; y = 0 내지 4; 2x+y ≤ 6);으로 구성된다.

[0199] 일 구현예에 있어서, 상기 포스포늄 전해질은 용매 중에 용해된 염으로 구성되며, 상기 염은 하기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 음이온으로 구성된다: PF_6, $(CF_3)_3PF_3$, $(CF_3)_4PF_2$, $(CF_3CF_2)_4PF_2$, $(CF_3CF_2CF_2)_4PF_2$, $(-OCOCOO-)PF_4$, $(-OCOCOO-)(CF_3)_3PF$, $(-OCOCOO-)_3P$, BF_4, CF_3BF_3, $(CF_3)_2BF_2$, $(CF_3)_3BF$, $(CF_3)_4B$, $(-OCOCOO-)BF_2$, $(-OCOCOO-)BF(CF_3)$, $(-OCOCOO-)(CF_3)_2B$, $(-OSOCH_2SOO-)BF_2$, $(-OSOCF_2SOO-)BF_2$, $(-OSOCH_2SOO-)BF(CF_3)$, $(-OSOCF_2SOO-)BF(CF_3)$, $(-OSOCH_2SOO-)B(CF_3)_2$, $(-OSOCF_2SOO-)B(CF_3)_2$, CF_3SO_3, $(CF_3SO_2)_2N$, $(-OCOCOO-)_2PF_2$, $(CF_3CF_2)_3PF_3$, $(CF_3CF_2CF_2)_3PF_3$, $(-OCOCOO-)_2B$, $(-OCO(CH_2)_nCOO-)BF(CF_3)$, $(-OCOCR_2COO-)BF(CF_3)$, $(-OCOCR_2COO-)B(CF_3)_2$, $(-OCOCR_2COO-)_2B$, $CF_3BF(-OOR)_2$, $CF_3B(-OOR)_3$, $CF_3B(-OOR)F_2$, $(-OCOCOCOO-)BF(CF_3)$, $(-OCOCOCOO-)B(CF_3)_2$, $(-OCOCOCOO-)_2B$, $(-OCOCR^1R^2CR^1R^2COO-)BF(CF_3)$ 및 $(-OCOCR^1R^2CR^1R^2COO-)B(CF_3)_2$(여기서, R, R^1 및 R^2은 각각 독립적으로 H 또는 F이다).

[0200] 일 구현예에 있어서, 상기 포스포늄 전해질은 용매 중에 용해된 염으로 구성되고, 상기 염은 화학식 $(CH_3CH_2CH_2)(CH_3CH_2)(CH_3)_2P^+$의 양이온; 및

[0201] 화학식 BF_4^-, PF_6^-, $CF_3BF_3^-$, $(-OCOCOO-)BF_2^-$, $(-OCOCOO-)(CF_3)_2B^-$, $(-OCOCOO-)_2B^-$, $CF_3SO_3^-$, $C(CN)_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$ 또는 이의 조합 중 임의의 하나 이상의 음이온;으로 구성된다.

[0202] 일 구현예에 있어서, 상기 포스포늄 전해질은 용매 중에 용해된 염으로 구성되고, 상기 염은 화학식 $(CH_3)(CH_3CH_2)_3P^+$의 양이온; 및

[0203] 화학식 BF_4^-, PF_6^-, $CF_3BF_3^-$, $(-OCOCOO-)BF_2^-$, $(-OCOCOO-)(CF_3)_2B^-$, $(-OCOCOO-)_2B^-$, $CF_3SO_3^-$, $C(CN)_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$ 또는 이의 조합 중 임의의 하나 이상의 음이온;으로 구성된다.

[0204] 일 구현예에 있어서, 상기 포스포늄 전해질은 용매 중에 용해된 염으로 구성되고, 상기 염은 화학식 $(CH_3CH_2CH_2)(CH_3CH_2)_3P^+$의 양이온; 및

[0205] 화학식 BF_4^-, PF_6^-, $CF_3BF_3^-$, $(-OCOCOO-)BF_2^-$, $(-OCOCOO-)(CF_3)_2B^-$, $(-OCOCOO-)_2B^-$, $CF_3SO_3^-$, $C(CN)_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$ 또는 이의 조합 중 임의의 하나 이상의 음이온;으로 구성된다.

[0206] 다른 일 구현예에 있어서, 상기 포스포늄 전해질은 용매 중에 용해된 염으로 구성되고, 상기 염은 화학식 $(CH_3CH_2CH_2)_3(CH_3)P^+$의 양이온; 및

[0207] 화학식 BF_4^-, PF_6^-, $CF_3BF_3^-$, $(-OCOCOO-)BF_2^-$, $(-OCOCOO-)(CF_3)_2B^-$, $(-OCOCOO-)_2B^-$, $CF_3SO_3^-$, $C(CN)_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$ 또는 이의 조합 중 임의의 하나 이상의 음이온;으로 구성된다.

[0208] 다른 일 구현예에 있어서, 상기 포스포늄 전해질은 용매 중에 용해된 염으로 구성되고, 상기 염은 화학식 $(CH_3CH_2CH_2)_3(CH_3CH_2)P^+$ 의 양이온; 및

[0209] 화학식 BF_4^-, PF_6^-, $CF_3BF_3^-$, $(-OCOCOO-)BF_2^-$, $(-OCOCOO-)(CF_3)_2B^-$, $(-OCOCOO-)_2B^-$, $CF_3SO_3^-$, $C(CN)_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$

또는 이의 조합 중 임의의 하나 이상의 음이온;으로 구성된다.

[0210] 다른 일 구현예에 있어서, 상기 포스포늄 전해질은 용매 중에 용해된 염으로 구성되고, 상기 염은 화학식 $(CH_3CH_2CH_2)_2(CH_3CH_2)(CH_3)P^+$의 양이온; 및

[0211] 화학식 BF_4^-, PF_6^-, $CF_3BF_3^-$, $(-OCOCOO-)BF_2^-$, $(-OCOCOO-)(CF_3)_2B^-$, $(-OCOCOO-)_2B^-$, $CF_3SO_3^-$, $C(CN)_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$ 또는 이의 조합 중 임의의 하나 이상의 음이온;으로 구성된다.

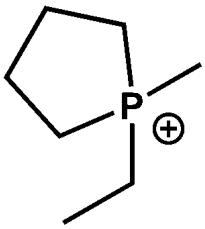
[0212] 다른 일 구현예에 있어서, 상기 포스포늄 전해질은 용매 중에 용해된 염으로 구성되고, 상기 염은 화학식 $(CH_3CH_2)_4P^+$의 양이온; 및

[0213] 화학식 BF_4^-, PF_6^-, $CF_3BF_3^-$, $(-OCOCOO-)BF_2^-$, $(-OCOCOO-)(CF_3)_2B^-$, $(-OCOCOO-)_2B^-$, $CF_3SO_3^-$, $C(CN)_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$ 또는 이의 조합 중 임의의 하나 이상의 음이온;으로 구성된다.

[0214] 추가적인 일 구현예에 있어서, 상기 포스포늄 전해질은 용매 중에 용해된 염으로 구성되고, 상기 염은 1:3:1 몰비의 $(CH_3CH_2CH_2)(CH_3)_3P$/$(CH_3CH_2CH_2)(CH_3CH_2)(CH_3)_2P$ /$(CH_3CH_2CH_2)(CH_3CH_2)_2(CH_3)P$의 양이온; 및 화학식 BF_4^-, PF_6^-, $CF_3BF_3^-$, $(-OCOCOO-)BF_2^-$, $(-OCOCOO-)(CF_3)_2B^-$, $(-OCOCOO-)_2B^-$, $CF_3SO_3^-$, $C(CN)_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$ 또는 이의 조합 중 임의의 하나 이상의 음이온;으로 구성된다. 몇몇 구현예들에 있어서, 상기 음이온은 BF_4^- 및 $CF_3BF_3^-$의 혼합물로 구성되고, $[BF_4^-]$:$[CF_3BF_3^-]$ 농도의 몰비는 100/1 내지 1/1 범위이다. 다른 구현예들에 있어서, 상기 음이온은 PF_6^- 및 $CF_3BF_3^-$의 혼합물로 구성되고, $[PF_6^-]$:$[CF_3BF_3^-]$ 농도의 몰비는 100/1 내지 1/1의 범위이다. 다른 추가적인 구현예들에 있어서, 상기 음이온은 PF_6^- 및 BF_4^-의 혼합물로 구성되고, $[PF_6^-]$:$[BF_4^-]$ 농도의 몰비는 100/1 내지 1/1의 범위이다.

[0215] 다른 바람직한 구현예에 있어서, 포스포늄 이온성 액체 조성물은 하기 표 2에 나타난 바와 같은 양이온 및 음이온의 조합으로 구성된다:

[0216] [표 2]

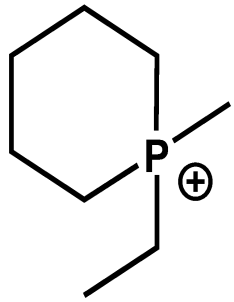
양이온 구조	음이온
	I^-
	$C(CN)_3^-$
	$-O_3SCF_3$
	$-N(SO_2)_2CF_3$
	NO_3^-
	$CF_3BF_3^-$
	$-O_3SCF_2CF_2CF_3$
	SO_4^{2-}
	$-N(CN)_2$

[0217]

[0218] 다른 바람직한 구현예에 있어서, 포스포늄 이온성 액체 조성물은 하기 표 3에 나타난 바와 같은 양이온 및 음이

온의 조합으로 구성된다:

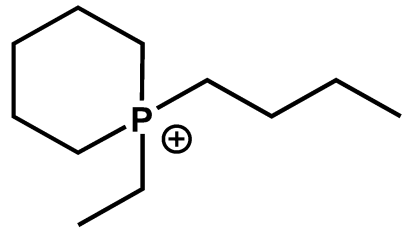
[0219] [표 3]

양이온 구조	음이온
	I^-
	$-N(SO_2)_2CF_3$
	$C(CN)_3^-$
	$-O_3SCF_2CF_2CF_3$
	NO_3^-
	$-O_2CCF_3$
	$-O_2CCF_2CF_2CF_3$

[0220]

[0221] 추가적인 바람직한 일 구현예에 있어서, 포스포늄 이온성 액체 조성물은 하기 표 4에 나타난 바와 같은 양이온 및 음이온의 조합으로 구성된다:

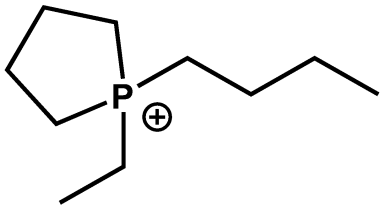
[0222] [표 4]

양이온 구조	음이온
	I^-
	$-N(SO_2)_2CF_3$
	$-O_3SC_6H_4CH_3$
	$-O_3SCF_2CF_2CF_3$
	$-O_3SCF_3$

[0223]

[0224] 또 다른 추가적인 바람직한 일 구현예에 있어서, 포스포늄 이온성 액체 조성물은 하기 표 5에 나타난 바와 같은 양이온 및 음이온의 조합으로 구성된다:

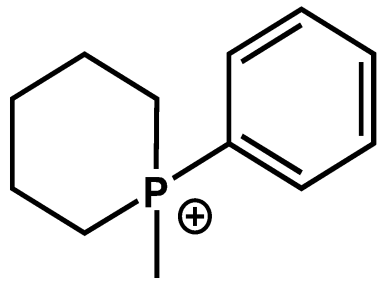
[0225] [표 5]

양이온 구조	음이온
	I^-
	$-N(SO_2)_2CF_3$
	$-O_3SCF_3$
	$-O_3SCF_2CF_2CF_3$

[0226]

[0227] 다른 바람직한 구현예에 있어서, 포스포늄 이온성 액체 조성물은 하기 표 6에 나타난 바와 같은 양이온 및 음이온의 조합으로 구성된다:

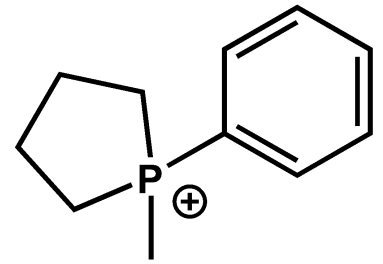
[0228] [표 6]

양이온 구조	음이온
	I^-
	$-N(SO_2)_2CF_3$
	$-O_3SCF_3$
	NO_3^-
	$C(CN)_3^-$
	PF_6^-

[0229]

[0230] 다른 바람직한 구현예에 있어서, 포스포늄 이온성 액체 조성물은 하기 표 7에 나타난 바와 같은 양이온 및 음이온의 조합으로 구성된다:

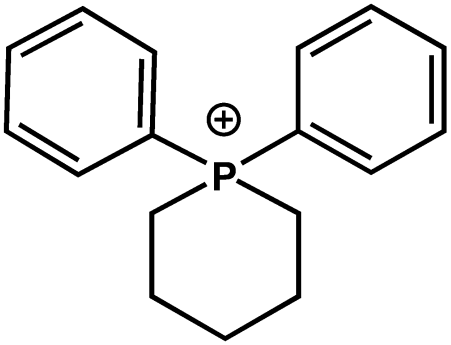
[0231] [표 7]

양이온 구조	음이온
	I^-
	NO_3^-
	$-N(SO_2)_2CF_3$

[0232]

[0233] 다른 바람직한 구현예에 있어서, 포스포늄 이온성 액체 조성물은 하기 표 8에 나타난 바와 같은 양이온 및 음이온의 조합으로 구성된다:

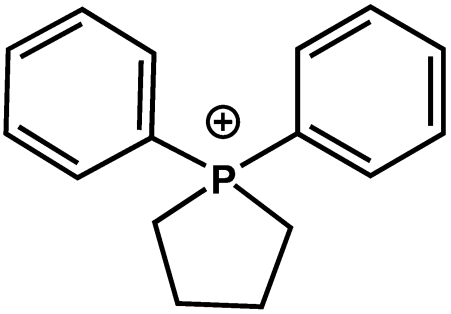
[0234] [표 8]

양이온 구조	음이온
	I^-
	$-N(SO_2)_2CF_3$

[0235]

[0236] 다른 바람직한 구현예에 있어서, 포스포늄 이온성 액체 조성물은 하기 표 9에 나타난 바와 같은 양이온 및 음이온의 조합으로 구성된다:

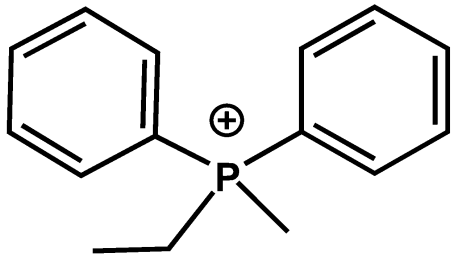
[0237] [표 9]

양이온 구조	음이온
	I^-
	$-N(SO_2)_2CF_3$

[0238]

[0239] 다른 바람직한 구현예에 있어서, 포스포늄 이온성 액체 조성물은 하기 표 10에 나타난 바와 같은 양이온 및 음이온의 조합으로 구성된다:

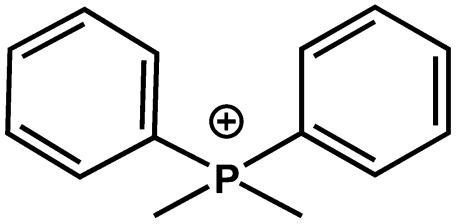
[0240] [표 10]

양이온 구조	음이온
	I^-
	NO_3^-
	$-N(SO_2)_2CF_3$

[0241]

[0242] 추가적인 바람직한 구현예들은 하기 표 11에 나타난 바와 같은 양이온 및 음이온의 조합으로 구성된 포스포늄 이온성 액체 조성물을 포함한다:

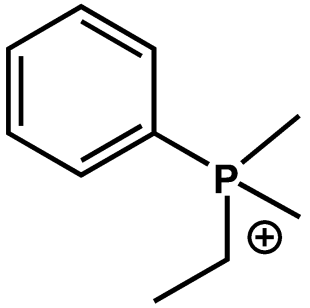
[0243] [표 11]

양이온 구조	음이온
	I^-
	NO_3^-
	$-N(SO_2)_2CF_3$

[0244]

[0245] 하기 표 12에 나타난 바와 같은 양이온 및 음이온의 조합으로 구성된 포스포늄 이온성 액체 조성물의 추가적인 바람직한 구현예들이 제공된다:

[0246] [표 12]

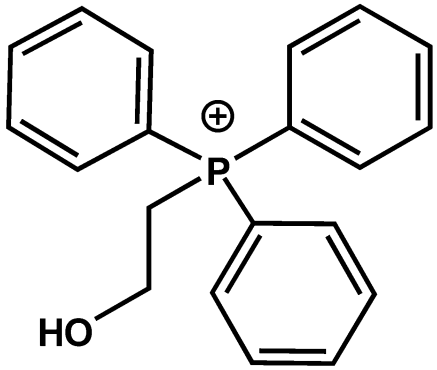
양이온 구조	음이온
	I^-
	NO_3^-
	$-N(SO_2)_2CF_3$

[0247]

[0248] 다른 바람직한 예시적인 구현예는 하기 표 13에서 나타난 바와 같은 양이온 및 음이온의 조합으로 구성된 포스

포늄 이온성 액체 조성물을 포함한다:

[0249] [표 13]

양이온 구조	음이온
	Br-
	$-N(SO_2)_2CF_3$
	$-O_3SCF_3$
	PF_6^-
	NO_3^-

[0250]

[0251] 몇몇 구현예들에 있어서, 적절한 포스포늄 이온성 액체 조성물의 추가적인 예들은, 이에 한정되는 것은 아니나, 디-n-프로필 에틸 메틸 포스포늄 비스-(트리플루오로메틸 술포닐) 이미드; n-부틸 n-프로필 에틸 메틸 포스포늄 비스-(트리플루오로메틸 술포닐) 이미드; n-헥실 n-부틸 에틸 메틸 포스포늄 비스-(트리플루오로메틸 술포닐) 이미드; 등을 포함한다.

[0252] 적절한 포스포늄 이온성 액체 조성물의 예시적인 예들은, 이에 한정되는 것은 아니나, 1-에틸-1-메틸 포스폴라늄 비스-(트리플루오로메틸 술포닐) 이미드; n-프로필 메틸 포스폴라늄 비스-(트리플루오로메틸 술포닐) 이미드; n-부틸 메틸 포스폴라늄 비스-(트리플루오로메틸 술포닐) 이미드; n-헥실 메틸 포스폴라늄 비스-(트리플루오로메틸 술포닐) 이미드; 및 페닐 메틸 포스폴라늄 비스-(트리플루오로메틸 술포닐) 이미드를 더 포함한다.

[0253] 다른 구현예에 있어서, 적절한 포스포늄 이온성 액체 조성물의 예는, 이에 한정되는 것은 아니나, 1-에틸-1-메틸 포스폴라늄 비스-(트리플루오로메틸 술포닐) 이미드; n-프로필 메틸 포스폴라늄 비스-(트리플루오로메틸 술포닐) 이미드; n-부틸 메틸 포스폴라늄 비스-(트리플루오로메틸 술포닐) 이미드; n-헥실 메틸 포스폴라늄 비스-(트리플루오로메틸 술포닐) 이미드; 및 페닐 메틸 포스폴라늄 비스-(트리플루오로메틸 술포닐) 이미드를 포함한다.

[0254] 적절한 포스포늄 이온성 액체 조성물의 추가적인 예시적인 구현예들은, 이에 한정되는 것은 아니나, 1-에틸-1-메틸 포스파사이클로헥산 비스-(트리플루오로메틸 술포닐) 이미드; n-프로필 메틸 포스파사이클로헥산 비스-(트리플루오로메틸 술포닐) 이미드; n-부틸 메틸 포스파사이클로헥산 비스-(트리플루오로메틸 술포닐) 이미드; n-헥실 메틸 포스파사이클로헥산 비스-(트리플루오로메틸 술포닐) 이미드; 및 페닐 메틸 포스파사이클로헥산 비스-(트리플루오로메틸 술포닐) 이미드를 포함한다.

[0255] 몇몇 구현예들에 따르면, 본 발명의 포스포늄 이온성 액체는 또한 하나 이상의 고형분(solids) 또는 고체(solid) 및 액체로부터 공융물(eutectic)을 형성할 수 있다. 이러한 예에서, 용어 "이온성 액체"는 이온성 고형분 또는 이온성 액체 및 이온성 고체로부터의 공융물, 예를 들어, 이성분계, 삼성분계 등을 포함하는 것으로 더 정의된다.

[0256] 산화환원 활성(redox-active) 분자

[0257] 본 명세서에 기술된 본 발명의 포스포늄 이온성 액체는 광범위한 하이브리드 부품 및/또는 장치, 예를 들어, 메모리 장치 및 소자를 합성하는데 사용될 수 있다. 예시적인 일 구현예에 있어서, 본 명세서의 포스포늄 이온성 액체는 정보가 산화환원 정보 저장 분자에 저장되는 분자 메모리 장치를 형성하는데 사용된다.

[0258] 본 명세서에서, 용어 "산화환원 활성 분자(ReAM)"은 예를 들어, 적절한 전압의 인가에 의해 산화될 수 있는 또는 환원될 수 있는 분자 또는 분자의 성분을 지칭하는 것을 의미한다. 후술하는 바와 같이, ReAM은 포르피린 및 포르피린 유도체를 포함하는 매크로사이클에 한정되는 것은 아니고, 비-매크로사이클릭 화합물도 포함할 수 있으며, 예를 들어, 본 명세서에서 기술된 바와 같은 샌드위치 화합물을 포함할 수 있다. 특정 구현예들에 있어서, 예를 들어, 다이아드(dyad) 또는 트리아드(triad)의 경우, ReAM은 다수의 서브유닛을 포함할 수 있다. ReAM은 페로센, Bipy, PAH, 비올로겐(viologen) 등을 포함할 수 있다. 일반적으로, 후술하는 바와 같이, 본 발명에서 유용한 몇 가지 유형의 ReAM이 있는데, 이들은 모두 여러자리(polydentate) 프로리간드를 기초로 하며, 이는 매크로사이클릭 모이어티 및 비-매크로사이클릭 모이어티를 포함한다. 적절한 치환체 뿐만 아니라 수많은 적합한 프로리간드 및 착물이 미국 특허 번호 제6,212,093호; 제6,728,129호; 제6,451,942호; 제6,777,516호; 제6,381,169호; 제6,208,553호; 제6,657,884호; 제6,272,038호; 제6,484,394호; 및 미국 출원 일련번호 제10/040,059호; 제10/682,868호; 제10/445,977호; 제10/834,630호; 제10/135,220호; 제10/723,315호; 제10/456,321호; 제10/376,865호에서 설명되며, 이들 모두, 특히 이들 문헌에 개시된 구조 및 설명은 인용에 의해 본 명세서에 명시적으로 통합된다.

[0259] 적절한 프로리간드는 2개의 카테고리에 속한다: 배위 원자로서 질소, 산소, 황, 탄소 또는 인 원자를 사용(금속 이온에 따라 달라짐)하는 리간드(일반적으로, 문헌에서는 시그마(σ) 주개(donor)로 지칭됨); 및 유기금속 리간드, 예를 들어 메탈로센 리간드(일반적으로, 문헌에서는 파이(π) 주개로 지칭되고, 본 명세서에서 Lm으로 설명됨).

[0260] 뿐만 아니라, 단일 ReAM은 2개 이상의 산화환원 활성을 가질 수 있다. 예를 들어, 미국 공개 번호 2007/0108438의 도 13a는 2개의 산화환원 활성 서브유닛으로서 포르피린(금속 없이 도시됨) 및 페로센을 보여준다. 유사하게는, 샌드위치 배위 화합물이 단일 ReAM으로 고려된다. 이는 이러한 ReAM이 모노머로서 중합되는 경우와 구별하기 위함이다. 뿐만 아니라, 본 발명의 금속 이온/착물은 본 명세서에서 일반적으로 설명되지 않은 상대 이온과 회합될 수 있다

[0261] 매크로사이클릭 리간드(Macrocyclic Ligands)

[0262] 일 구현예에 있어서, ReAM은 매크로사이클릭 리간드이고, 이는 매크로사이클릭 프로리간드 및 매크로사이클릭 착물 모두를 포함한다. 본 명세서에서, "매크로사이클릭 프로리간드"는 금속 이온과 결합할 수 있도록 배향되고, 금속 원자를 둘러싸기에 충분히 큰 주개 원자(본 명세서에서 때때로 "배위 원자"로서 지칭됨)를 함유한 사이클릭 화합물을 의미한다. 일반적으로, 주개 원자는 헤테로원자이고, 상기 헤테로 원자는 질소, 산소 및 황을 포함하나 이에 제한되지는 않으며, 전자가 특히 선호된다. 그러나, 당해 기술분야의 통상의 기술자에게 여러 가지 금속 이온이 여러 가지 헤테로원자에 바람직하게 결합할 수 있고, 따라서 사용되는 헤테로원자는 요구되는 금속 이온 따라 달라질 수 있음이 이해될 것이다. 추가로, 몇몇 구현예에 있어서, 단일 매크로사이클릭는 여러 종류의 헤테로원자를 함유할 수 있다.

[0263] "매크로사이클릭 착물"은 적어도 하나의 금속 이온을 갖는 매크로사이클릭 프로리간드이고; 몇몇 구현예에서 매크로사이클릭 착물은 단일의 금속 이온을 포함하나, 후술되는 바와 같이, 다핵성(polynucleate) 매크로사이클릭 착물을 포함하는 다핵성 착물 또한 고려된다.

[0264] 매우 다양한 매크로사이클릭 프로리간드의 용도가 본 발명에서 발견되고, 이는 전자적으로 공액된 것들 및 그렇지 않을 수 있는 것들을 포함하나; 본 발명의 매크로사이클릭 프로리간드는 바람직하게는 적어도 하나, 바람직하게는 특히 중요한 4, 6 및 8 개의 산화 상태를 갖는 2 개 이상의 산화 상태를 갖는다.

[0265] 적절한 매크로사이클릭 프로리간드의 개략도가 미국 공개공보 제2007/0108438호의 도 11 및 14에서 도시되고 기술되고, 그 전체는 도 11 및 14 이외에도 참조에 의해 본 명세서에 통합된다. 이 구현예에 있어서, 대략적으로 포피린계인, 16 원 고리(membered ring) (-X-모이어티가 단일 원자, 탄소와 헤테로 원자 중 하나를 함유하는 경우), 17 원 고리 (-X-모이어티 중 하나가 2 개의 골격 원자(skeletal atom)를 함유하는 경우), 18 원 고리 (-X-모이어티 중 2 개가 2 개의 골격 원자를 함유하는 경우), 19 원 고리 (-X-모이어티 중 3 개가 2 개의 골격 원자를 함유하는 경우), 또는 20 원 고리 (-X-모이어티 중 4 개 모두가 2 개의 골격 원자를 함유하는 경우) 모두가 고려된다. 각각의 -X-기는 독립적으로 선택된다. -Q- 모이어티는, 골격 -C-헤테로원자-C(탄소 및 헤테로원자를 독립적으로 연결하는 단일 결합과 이중 결합 중 하나를 가짐)와 함께, 독립적으로 선택된 R2 기로 1 또는 2(5 원 고리의 경우) 또는 1, 2, 또는 3(6 원 고리의 경우) 개가 선택적으로 치환된 5 또는 6 원 고리를

이룬다. 몇몇 구현예에 있어서, 고리, 결합 및 치환기는 상기 화합물이 전자적으로 공액됨을 낳도록, 최소한도로 적어도 2 개의 산화 상태를 갖도록 선택된다.

[0266] 몇몇 구현예에 있어서, 본 발명의 매크로사이클릭 프로리간드는 포피린(구체적으로 아래 정의된 바와 같은 포피린 유도체), 및 사이클렌(cyclen) 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0267] 포피린

[0268] 본 발명에 적절한, 매크로사이클릭의 특히 선호되는 서브세트는 포피린 유도체를 포함하는 포피린이다. 그러한 유도체는 포피린 핵에 오르쏘-접합(ortho-fused)되거나, 또는 오르쏘-페리접합된(ortho-perifused) 여분의 고리를 가진 포피린, 포피린 고리의 하나 이상의 탄소 원자가 또 다른 원소의 원자에 의해 치환(골격 치환)된 포피린, 포피린 고리의 질소 원자가 또 다른 원소의 원자에 의해 치환(질소의 골격 치환)된 유도체, 수소 이외에 포피린의 주변(peripheral) 메조-, 3- 또는 핵 원자에 위치한 치환기를 갖는 유도체, 포피린의 하나 이상의 결합이 포화된 유도체(하이드로포피린, 예를 들어 클로린(chlorins), 박테리오클로린, 이소박테리오클로린, 데카하이드로포피린, 코르핀(corphins), 피로코르핀(pyrrocorphins) 등), 포피린 고리에 삽입된 하나 이상의 원자(피롤 및 피로메텐(pyrromethenyl) 단위를 포함)를 갖는 유도체(확장 포피린), 포피린 고리에서 하나 이상의 기(group)가 제거된 유도체(수축 포피린, 예를 들어, 코린(corrin), 코롤(corrole)) 및 전술한 유도체의 조합(예를 들어, 프탈로시아닌, 서브-프탈로시아닌, 및 포피린 이성질체)을 포함한다. 추가적으로 적절한 포피린 유도체는 에티오필린(etiophyllin), 피로포피린(pyrroporphyrin), 로도포피린(rhodoporphyrin), 필로포피린(phylloporphyrin), 필로에리트린(phylloerythrin), 클로로필 a 및 b를 포함하는 클로로필기뿐만 아니라, 듀테로포피린(deuteroporphyrin), 듀테로헤민(deuterohemin), 헤민(hemin), 헤마틴(hematin), 프로토포피린(protoporphyrin), 메조헤민(mesohemin), 헤마토포피린(hematoporphyrin), 메조포피린(mesoporphyrin), 코프로포피린(coproporphyrin), 유로포피린(uroporphyrin) 및 투라신(turacin), 및 일련의 테트라아릴아자디피로메틴(tetraarylazapyrromethines)을 포함하는 헤모글로빈기를 포함하나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0269] 본 명세서에 개괄된 화합물과 마찬가지로, 당해 기술분야의 통상의 기술자에게, 각각의 불포화된 위치는, 탄소이거나 또는 헤테로 원자이거나 관계없이, 시스템의 요구되는 원자가(valency)에 따라, 본 명세서에서 정의된 하나 이상의 치환기를 포함할 수 있음이 이해될 것이다.

[0270] 일 바람직한 구현예에 있어서, 산화환원-활성 분자는 메탈로센 일 수 있고, 이는 임의의 적절한 위치에 본 명세서에서 독립적으로 선택된 R 기를 사용하여 치환될 수 있다. 본 발명에서 특정 용도가 발견된, 메탈로센은 페로센 및 그의 유도체를 포함한다. 이 구현예에 있어서, 바람직한 치환기는 4-클로로페닐, 3-아세트아미도페닐, 2,4-디클로로-4-트리플루오로메틸을 포함하나, 이에 제한되는 것은 아니다. 바람직한 치환기는 약 2 볼트 미만의 산화환원 전위 범위를 제공한다.

[0271] 상기 계열의 구성원의 산화 전위는 금속(M) 또는 치환기를 변화함으로써 일상적으로 변경될 수 있다.

[0272] 포피린으로 구성된 산화환원-활성 분자의 또 다른 예가 미국 공개공보 제2007/0108438호의 도 12H에 도시되고, 여기서 F는 산화환원-활성 서브유닛(예를 들어, 페로센, 치환된 페로센, 메탈로포피린, 또는 메탈로클로린 등)이고, J1은 링커이고, M은 금속(예를 들어, Zn, Mg, Cd, Hg, Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, Co, Rh, Ir, Mn, B, Al, Ga, Pb 및 Sn)이고, S1 및 S2는 아릴, 페닐, 사이클로알킬, 알킬, 할로겐, 알콕시, 알킬티오, 퍼플루오로알킬, 퍼플루오로아릴, 피리딜, 시아노, 티오시아네이토, 니트로, 아미노, 알킬아미노, 아실, 술폭실, 술포닐, 이미도, 아미도, 및 카바모일의 군으로부터 독립적으로 선택되고, 상기 치환기는 약 2 볼트 미만의 산화환원 전위 범위를 제공하고, K1, K2, K3 및 K4는 N, O, S, Se, Te 및 CH의 군으로부터 독립적으로 선택되고; L은 링커이고, X는 기재, 기재와의 커플링 및 기재에 이온적으로 커플링할 수 있는 반응 자리의 군으로부터 선택된다. 바람직한 구현예에 있어서, X 또는 L-X는 알콜 또는 티올일 수 있다. 몇몇 구현예에 있어서, L-X는 제거되거나 S1 또는 S2와 동일한 기로부터 독립적으로 선택된 치환기로 대체될 수 있다.

[0273] 본 발명의 메모리 장치에 사용되는 산화환원-활성 분자의 산화환원 활성 유닛의 정공 저장(hole-storage) 및 정공 호핑(hole-hopping) 특성에 대한 조절로서, 상기 메모리 장치의 설계에 대한 미세한 조절이 가능하다.

[0274] 그러한 조절은 합성 디자인을 통하여 연습된다. 정공 저장 특성은 이들 스스로 또는 본 발명의 장치에 사용되는 저장 매체를 조립하기 위해 사용되는 것인 산화환원-활성 유닛 또는 서브유닛의 산화 전위에 따라 달라진다. 정공 저장 특성 및 산화환원 전위는 기본 분자(들), 회합된 금속 및 주변(peripheral) 치환기의 선택에 의해 정밀하게 조율될 수 있고(Yang et al. (1999) J. Porphyrins Phthalocyanines, 3: 117-147), 상기 개시는 이 참

조에 의해 본 명세서에 통합된다.

[0275] 예를 들어, 포피린의 경우에, Mg 포피린은 Zn 포피린보다 보다 쉽게 산화되고, 전자 흡인(electron withdrawing) 또는 전자 방출(electron releasing) 아릴 기는 산화 특성을 예측 가능한 방식으로 조절할 수 있다. 정공 호핑은 등에너지(isoenergetic) 포피린들 중에서 일어나고, 포피린들을 연결하는 공유 링커를 통해 전달되고 (Seth et al. (1994) J. Am. Chem. Soc., 116: 10578-10592, Seth et al (1996) J. Am. Chem. Soc., 118: 11194-11207, Strachan et al. (1997) J. Am. Chem. Soc., 119: 11191- 11201; Li et al. (1997) J. Mater. Chem., 7: 1245-1262, Strachan et al. (1998) Inorg. Chem., 37: 1191-1201, Yang et al. (1999) J. Am. Chem. Soc., 121: 4008-4018), 상기 개시는 그 전체로서 이 참조에 의해 본 명세서에 명시적으로 통합된다.

[0276] 예측된 산화환원 전위를 갖는 화합물의 디자인은 당해 기술분야의 통상의 기술자에게 잘 알려져 있다. 일반적으로, 산화환원-활성 유닛 또는 서브유닛의 산화 전위는 당해 기술분야의 통상의 기술자에게 잘 알려져 있고, 검색될 수 있다 (예를 들어, Handbook of Electrochemistry of the Elements 참조). 더욱이, 일반적으로, 분자의 산화환원 전위에 대한 다양한 치환기들의 효과는 일반적으로 부가적이다. 따라서, 이론상의 산화 전위는 임의의 전위 데이터 저장 분자에 대해 쉽게 예측될 수 있다. 실제 산화 전위, 구체적으로 정보 저장 분자(들) 또는 정보 저장 매체의 산화 전위는 표준 방법에 따라 측정될 수 있다. 전형적으로 산화 전위는 기본 분자의 실험적으로 측정된 산화 전위와 하나의 치환기를 갖는 기본 분자의 실험적으로 측정된 산화 전위의 비교에 의해 예측되어, 그 특정 치환기에 의한 전위의 변화(shift)를 측정한다. 이후, 각각의 치환기에 대한 그러한 치환기-의존 전위 변화의 합이 예측된 산화 전위를 산출한다.

[0277] 본 발명의 방법에 사용되기 위한 특정 산화환원-활성 분자의 적합성은 쉽게 측정될 수 있다. 흥미있는 분자(들)은 본 발명의 방법에 따라 간단히 중합되고, 표면(예를 들어, 수소 부동태화된 표면)에 커플링된다. 이후, 사인파 전압전류법(sinusoidal voltammetry)이 (예를 들어, 본 명세서 또는 미국 등록특허 제6,272,038호; 제6,212,093호; 및 제6,208,553호, PCT 공보 WO 01/03126호에서, 또는 (Roth et al. (2000) Vac. Sci. Technol. B 18:2359-2364; Roth et al. (2003) J.Am. Chem. Soc. 125:505-517)에 의해 기술된 바와 같이) 수행되어, 1) 분자(들)이 표면에 커플링되었는지 아닌지의 여부; 2) 커버리지(커플링)의 정도; 3) 분자(들)이 커플링 절차 중에 분해되었는지 아닌지의 여부; 및 4) 다수의 판독/기입 작동에 대한 분자(들)의 안정성을 평가한다.

[0278] 뿐만 아니라, "포피린"의 정의 내에는 포피린 착물이 포함되고, 이는 포피린 프로리간드 및 적어도 하나의 금속 이온을 포함한다. 포피린 화합물에 적절한 금속은 배위 원자로서 사용된 헤테로원자에 따라 달라질 것이나, 일반적으로 전이 금속 이온으로부터 선택된다. 본 명세서에서 사용되는 용어 "전이 금속"은 전형적으로 주기율표의 3족 내지 12족의 38개의 원소를 지칭한다. 전형적으로 전이 금속은 이들의 원자가 전자, 또는 다른 원소들과 결합하는데 사용하는 전자들이 하나 이상의 껍질에 존재하며, 따라서 종종 몇 개의 공통적인 산화상태를 보인다는 사실로 특성화된다. 특정 구현예에 있어서, 본 발명의 전이 금속은 하나 이상의 스칸듐, 티타늄, 바나듐, 크롬, 망간, 철, 코발트. 니켈, 구리, 아연, 이트륨, 지르코늄, 니오븀, 몰리브덴, 테크네튬, 루테늄, 로듐, 팔라듐, 은, 카드뮴, 하프늄, 탄탈륨, 텅스텐, 레늄, 오스뮴, 이리듐, 백금, 금, 수은, 러더포듐, 및/또는 이들의 산화물, 및/또는 질화물, 및/또는 합금, 및/또는 혼합물을 포함하나, 이에 제한되지는 않는다.

[0279]

[0280] 다른 매크로사이클릭들

[0281] 사이클렌 유도체를 기초로 한 몇몇의 매크로사이클릭들이 존재한다. 미국 공개공보 제2007/0108438호의 도 17 및 13C는 대개 사이클렌/사이클램(cyclam) 유도체계의 몇몇의 매크로사이클릭 프로리간드를 도시하고, 이는 독립적으로 선택된 탄소 또는 헤테로원자의 함유에 의한 골격 확장을 포함할 수 있다. 몇몇 구현예에 있어서, 적어도 하나의 R 기는 바람직하게는 금속에 전자적으로 공액된, 산화환원 활성 서브유닛이다. 몇몇 구현예에 있어서, 적어도 하나의 R기가 산화환원 활성 서브유닛인 경우를 포함하고, 2 이상의 이웃하는 R2기는 고리(cycle) 또는 아릴 기를 형성한다.

[0282] 더욱이, 몇몇 구현예에 있어서, 유기금속 리간드에 의존하는 매크로사이클릭 착물이 사용된다. 산화환원 모이어티로서 사용하기 위한 순수한 유기 화합물, 및 헤테로사이클릭 또는 엑소사이클릭(exocyclic) 치환기로서의 주개 원자를 갖는δ-결합된 유기 리간드를 가지는 다양한 전이 금속 배위 착물 이외에도, π-결합된 유기 리간드를 갖는, 매우 다양한 전이 금속 유기금속 화합물이 이용 가능하다 (Advanced Inorganic Chemistry, 5th

Ed., Cotton Wilkinson, John Wiley Sons, 1988, chapter 26;Organometallics, A Concise Introduction, Elschenbroich et al., 2nd Ed., 1992, VCH; 및 Comprehensive Organometallic Chemistry II, A Review of the Literature 1982-1994, Abel et al. Ed., Vol. 7, chapters 7, 8, 10 & 11, Pergamon Press, 참조, 이는 참조에 의해 본 명세서에 명시적으로 통합된다). 그러한 유기금속 리간드는 사이클로펜타디에니드이온[C5H5(-1)]과 같은 사이클릭 방향족 화합물 및 비스(사이클로펜타디에닐) 금속 화합물(즉, 메탈로센)의 부류를 생성하는 인데닐라이드(indenylide)(-1) 이온과 같은 다양한 고리치환 및 고리축합 유도체(ring substituted and ring fused derivatives)를 포함하는 데, 이는 예를 들어 참조에 의해 통합된, Robins et al., J. Am. Chem. Soc. 104:1882-1893 (1982); 및 Gassman et al., J. Am. Chem. Soc. 108:4228-4229 (1986)를 참조하라. 이들 중, 페로센[(C5H5)2Fe] 및 그것의 유도체는 매우 다양한 화학적(참조에 의해 통합된, Connelly et al., Chem. Rev. 96:877-910 (1996)) 및 전기 화학적(참조에 의해 통합된, Geiger et al., Advances in Organometallic Chemistry 23:1-93; and Geiger et al., Advances in Organometallic Chemistry 24:87) 전자 전달 또는 "산화환원" 반응에 사용되어 온 전형적인 예이다. 다양한 제1, 제2 및 제3 주기의 전이 금속의 메탈로센 유도체가 산화환원 모이어티(및 산화환원 서브유닛)로서 유용하다. 다른 잠재적으로 적절한 유기금속 리간드는 벤젠과 같은 사이클릭 아렌을 포함하고, 이는 비스(아렌) 금속 화합물 및 이들의 고리치환 및 고리축합 유도체을 생성하고, 이 중 비스(벤젠) 크롬이 전형적인 예이다. 알릴(-1) 이온, 또는 부타디엔과 같은, 다른 비사이클릭(acyclic) π-결합된 리간드는 가능성 있는 적절한 유기금속 화합물을 생성하고, 모든 그러한 리간드는 다른 π-결합 및δ-결합된 리간드와 아울러, 그 안에 금속과 탄소 결합이 존재하는 유기금속 화합물의 일반적인 부류를 구성한다. 가교 유기 리간드, 및 추가의 비가교(non-bridging) 리간드를 갖는 그러한 화합물뿐만 아니라, 금속-금속 결합을 가지거나 가지지 않는 그러한 화합물의 다양한 다이머 및 올리고머의 전기 화학적 연구는 모두 유용하다.

[0283] 하나 이상의 코-리간드(co-ligand)가 유기금속 리간드인 경우, 상기 리간드는 일반적으로 유기금속 리간드의 탄소 원자 중의 하나를 통해 부착되고 있지만, 부착은 헤테로사이클릭 리간드의 경우 다른 원자를 통할 수 있다. 바람직한 유기금속 리간드는 메탈로센 리간드를 포함하고, 이는 치환된 유도체 및 메타로세네오판을 포함한다(Cotton and Wilkenson의 1174 페이지, supra 참조). 예를 들어, 메틸사이클로펜타디에닐과 같은 메탈로센 리간드의 유도체는 펜타메틸사이클로펜타디에닐과 같은 다수의 메틸기를 갖는 것이 바람직하고, 이는 메탈로센의 안정성을 증가시키기 위해 사용될 수 있다. 몇몇 구현예에 있어서, 메탈로센은 본 명세서에서 개괄된 바와 같이 하나 이상의 치환기로 유도체화되어, 특히 서브유닛 또는 모이어티의 산화환원 전위를 변화시킨다.

[0284] 본 명세서에 기술된 바와 같이, 리간드의 임의의 조합이 사용될 수 있다. 바람직한 조합은 다음을 포함한다: a) 모든 리간드가 질소 주개 리간드이고; b) 모든 리간드가 유기금속 리간드이다.

[0285] 샌드위치 배위 착물

[0286] 몇몇 구현예에 있어서, ReAM은 샌드위치 배위 착물이다. 용어 "샌드위치 배위 화합물" 또는 "샌드위치 배위 착물"은 화학식 L-Mn-L의 화합물을 지칭하고, 여기서 각각의 L은 헤테로사이클릭 리간드(후술하는 바와 같음)이며, 각각의 M은 금속이고, n은 2 이상, 가장 바람직하게는 2 또는 3이고, 각각의 금속은 한 쌍의 리간드 사이에 위치하며, 각각의 리간드 내의 하나 이상의 헤테로원자(및 전형적으로 복수의 헤테로 원자, 예를 들어, 2, 3, 4, 5)에 결합된다(금속의 산화 상태에 따라 달라짐). 따라서 샌드위치 배위 화합물은 페로센과 같은 유기금속 화합물이 아니며, 여기에서 금속은 탄소 원자에 결합된다. 샌드위치 배위 화합물에서의 리간드는 일반적으로 적층된 배향으로 배치된다 (즉, 일반적으로 서로 마주보도록 배향되고, 서로 축방향으로 정렬되지만, 서로에 대하여 그 축을 중심으로 회전할 수도 있고 회전하지 않을 수도 있다)(예를 들어, Ng and Jiang (1997) Chemical Society Reviews 26: 433-442 참조, 이는 참조에 의해 본 명세서에 통합된다). 샌드위치 배위 착물은 "더블-데커(double-decker) 샌드위치 배위 화합물" 및 "트리플-데커 샌드위치 배위 화합물"을 포함하나, 이에 제한되지는 않는다. 샌드위치 배위 화합물의 합성 및 사용은 미국 등록특허 제6,212,093호; 제6,451,942호; 제6,777,516호;에 상세히 기재되어 있고, 이러한 분자들의 중합은 미국 공개공보 제2007/0123618호에 기재되어 있고, 이들 모두는 본 명세서에 포함되고, 특히 샌드위치 착물 및 "단일 매크로사이클릭" 착물 모두에서 사용되는 각각의 치환기가 본 명세서에 포함된다.

[0287] 용어 "더블-데커 샌드위치 배위 화합물"은 전술된 바와 같은 n이 2이고, 따라서 화학식 L'-M'-LZ(여기서, L' 및 LZ 각각은 동일하거나 또는 상이할 수 있음)를 갖는 샌드위치 배위 화합물을 지칭하고 (예를 들어, Jiang et al. (1999) J. Porphyrins Phthalocyanines 3: 322-328 및 미국 특허 제6,212,093호; 제6,451,942호; 제

6,777,516호; 참조), 이들 분자의 중합은 미국 공개공보 제2007/0123618호에 기재되어 있고, 이는 그 전체가 참조에 의해 본 명세서에 통합된다.

[0288] 용어 "트리플-데커 샌드위치 배위 화합물"은 전술된 바와 같은 n이 3이고, 따라서 화학식 L'-M' LZ-MZ-L3(여기서, L', LZ 및 L3 각각은 동일하거나 또는 상이하고, M' 및 MZ는 각각 동일하거나 또는 상이할 수 있음)를 갖는 샌드위치 배위 화합물을 지칭하고 (예를 들어, Arnold et al. (1999) Chemistry Letters 483-484 및 미국 특허 제6,212,093호; 제6,451,942호; 제6,777,516호; 참조), 이들 분자의 중합은 미국 공개공보 제2007/0123618호에 기재되어 있고, 이는 그 전체가 참조에 의해 본 명세서에 통합된다.

[0289] 뿐만 아니라, 이들 샌드위치 화합물의 폴리머 또한 유용하고, 이는, 미국 특허 제6,212,093호; 미국 특허 제6,451,942호; 미국 특허 제6,777,516호에 기재된 바와 같은 "디아드(dyads)" 및 "트리아드(triads)"를 포함하고, 이들 분자의 중합은 미국 공개공보 제2007/0123618호에 기재되어 있고, 이는 그 전체가 참조에 의해 본 명세서에 통합된다.

[0290] 비매크로사이클릭 프로리간드 및 착물

[0291] 일반적인 규칙에 따라, 비매크로사이클릭 킬레이터(non-macrocyclic chelators)를 포함하는 ReAM은 금속 이온과 결합하여, 비매크로사이클릭 킬레이트 화합물을 형성하는 데, 이는 금속의 존재에 의해 다수의 프로리간드가 서로 결합하여 다수의 산화 상태를 얻을 수 있기 때문이다.

[0292] 몇몇 구현예에 있어서, 질소 주개 프로리간드가 사용된다. 적절한 질소 주개 프로리간드는 당해 기술분야에 잘 알려져 있고, NH2; NFIR; NRR'; 피리딘; 피라진; 이소니코틴아미드; 이미다졸; 비피리딘 및 비피리딘의 치환된 유도체; 터피리딘 및 치환된 유도체; 페난트롤린, 특히, 1,10-페난트롤린(약칭하여 phen) 및 4,7-디메틸페난트롤린과 같은 페난트롤린의 치환된 유도체 및 디피리돌[3,2-a:2',3'-c]페나진 (약칭하여 dppz); 디피리도페나진; 1,4,5,8,9,12-헥사아자트리페닐린 (약칭하여 hat); 9,10-페난트렌퀴논 디이민(약칭하여 phi); 1,4,5,8-테트라아자페난트렌(약칭하여 tap); 1,4,8,11-테트라-아자사이클로테트라데칸(약칭하여 cyclam) 및 이소시아나이드를 포함하나, 이에 제한되는 것은 아니다. 축합된 유도체를 포함하는 치환된 유도체 또한 사용될 수 있다. 금속 이온을 배위적으로 포화시키지 않으며, 다른 프로리간드의 첨가를 필요로하는 매크로사이클릭 리간드는 이 목적에서는 매크로사이클릭으로 간주된다는 것을 주의해야 한다. 당해 기술분야의 통상의 기술자에게, 몇몇 "비매크로사이클릭" 리간드를 공유적으로 부착하여 배위적으로 포화된 화합물을 형성하는 것이 가능하나, 이 경우 사이클릭 골격은 없음이 이해될 것이다.

[0293] 탄소, 산소, 황, 및 인을 사용하는 적절한 시그마 주개 리간드가 당해 기술분야에 알려져 있다. 예를 들어, 적절한 시그마 탄소 주개는 Cotton and Wilkenson, Advanced Organic Chemistry, 5th Edition, John Wiley & Sons, 1988, 에 있으며, 이는 참조에 의해 본 명세서에 통합되는 데; 예를 들어 38쪽을 참조하라. 유사하게는, 적절한 산소 리간드는 크라운 에테르, 물 및 당해 기술분야에서 알려진 다른 것들을 포함한다. 포스핀 및 치환된 포스핀 또한 적합한 데; Cotton and Wilkenson의 38쪽을 참조하라.

[0294] 산소, 황, 인 및 질소-주개 리간드는 헤테로원자가 배위 원자의 역할을 할 수 있도록 하는 방식으로 부착된다.

[0295] 다핵성 프로리간드 및 착물

[0296] 뿐만 아니라, 몇몇 구현예들은 다핵성 리간드인 여러 자리 리간드(polydentate)를 이용하며, 예를 들어, 이들은 하나 보다 많은 금속 이온과 결합할 수 있다. 이들은 매크로사이클릭 또는 비매크로사이클릭일 수 있다.

[0297] 몇몇의 적절한 프로리간드 및 착물뿐만 아니라, 적절한 치환기가 미국 특허 제 6,212,093호; 제 6,728,129호; 제 6,451,942호; 제 6,777,516호; 제 6,381,169호; 제 6,208,553호; 제 6,657,884호; 제 6,272,038호; 제 6,484,394호; 및 미국 특허출원 제10/040,059호; 제10/682,868호; 제10/445,977호; 제10/834,630호; 제10/135,220호; 제10/723,315호; 제10/456,321호; 제10/376,865호에 개괄되고, 이들 모두, 특히 거기에 묘사된 이들의 구조 및 설명에 대하여 참조에 의해 명시적으로 통합된다.

[0298] **포스포늄 이온성 액체 또는 염의 응용 및 용도**

[0299] 본 명세서에서 사용되고 달리 지시되지 않는 한, 용어 "메모리 소자", "메모리 셀" 또는 "저장 셀"은 정보의 저장을 위해 사용될 수 있는 전기화학적 셀을 지칭한다. 바람직한 "저장 셀"은 적어도 하나, 바람직하게는 2 개의 전극(예를 들어, 작업 전극 및 기준 전극)에 의해 어드레스 지정되는(addressed) 저장 매체의 이산 영역(discrete regions)이다. 저장 셀은 개별적으로 어드레스 지정될 수 있거나(예를 들어, 단일 전극(unique electrode)은 각각의 메모리 소자와 결합됨), 또는 특히 여러 메모리 소자의 산화 상태들이 구별가능한 경우, 다수의 메모리 소자는 단일 전극에 의해 어드레스 지정될 수 있다. 메모리 소자는 유전체(예를 들어, 상대 이온을 함유한 유전체)를 선택적으로 포함할 수 있다.

[0300] 본 명세서에서 사용되는, 용어 "전극"은 전하(예를 들어, 전자)를 저장 분자에, 및/또는 저장 분자로부터 수송하는 것이 가능한 임의의 매체를 지칭한다. 바람직한 전극은 금속 및 전도성 유기 분자이고, 이는 제III족 원소(도핑되고 산화된 제III족 원소를 포함함), 제IV족 원소(도핑되고 산화된 제IV족 원소를 포함함), 제V족 원소(도핑되고 산화된 제V족 원소를 포함함) 및 전이 금속(전이금속 산화물 및 전이금속 질화물을 포함함)을 포함하나, 이에 제한되는 것은 아니다. 전극은 사실상 2차원 또는 3차원의 형상(예를 들어, 불연속 라인, 패드, 평면, 구, 실린더)으로 제조될 수 있다.

[0301] 본 명세서에서 사용되고 달리 지시되지 않는 한, 용어 "다수의 산화 상태"는 하나보다 많은 산화 상태를 의미한다. 바람직한 구현예에 있어서, 산화 상태는 전자의 획득(환원) 또는 전자의 손실(산화)을 반영할 수 있다.

[0302] 본 명세서에서 사용되고 달리 지시되지 않는 한, 용어 "멀티포피린 어레이"은 2 개 이상의 공유적으로 연결된 포피린 매크로사이클의 이산 수(discrete number)를 지칭한다. 멀티포피린 어레이는 선형, 고리형, 또는 분지형일 수 있다.

[0303] 본 명세서에서 사용되고 달리 지시되지 않는 한, 용어 "집적 회로의 출력"은 하나 이상의 집적 회로(들) 및/또는 하나 이상의 집적 회로의 구성요소에 의해 생성된 전압 또는 신호를 지칭한다.

[0304] 본 명세서에서 사용되고 달리 지시되지 않는 한, 용어 "단일 평면상에 존재한다"는 본 발명의 메모리 장치에 관련되어 사용된 경우, 당해 구성요소(들)(예를 들어 저장 매체, 전극(들) 등)가 상기 장치 내 동일한 물리적 평면상에 존재한다 (예를 들어, 단일 박판(lamina) 상에 존재한다)는 점을 지칭한다. 동일한 평면 상에 존재하는 구성요소는 전형적으로 동시에, 예를 들어 단일의 조작으로 제작될 수 있다. 따라서, 예를 들어 단일 평면상의 모든 전극은 전형적으로 단일의 (예를 들어, 스퍼터링) 단계(이들이 모두 동일한 재료로 이루어진다고 가정함)에서 도포될 수 있다.

[0305] 본 명세서에서 사용되고 달리 지시되지 않는 한, 용어 "전위차 측정 장치(potentiometric device)"는 전기화학적 셀의 산화환원 분자의 평형 농도의 차이에 기인하는 계면을 가로지르는 전위를 측정할 수 있는 장치이다.

[0306] 본 명세서에서 사용되고 달리 지시되지 않는 한, 용어 "산화"는 원소, 화합물, 또는 화학적인 치환기/서브유닛에서의 하나 이상의 전자의 손실을 지칭한다. 산화 반응에서, 반응에 관여하는 원소(들)의 원자에 의해 전자가 손실된다. 이후,이들의 원자에 대한 전하는 보다 양성(positive)이 됨에 틀림없다. 전자는 산화를 겪는 종으로부터 손실되고, 따라서 전자는 산화 반응에서 생성물로서 나타난다. 반응 Fe2+(aq) → Fe3+(aq) + e-에서 산화가 일어나는 데, 이는 "유리된(free)" 실체로서의 전자의 분명한 생성에도 불구하고 전자가 산화될 종, Fe2+(aq)으로부터 손실되기 때문이다. 반대로, 용어 "환원"은 원소, 화합물, 또는 화학적인 치환기/서브유닛에 의한 하나 이상의 전자의 획득을 지칭한다.

[0307] 본 명세서에서 사용되고 달리 지시되지 않는 한, "산화 상태"는 전기적으로 중성 상태, 또는 원소, 화합물, 또는 화학적인 치환기/서브유닛에서의 전자의 획득 또는 손실에 의해 생성된 상태를 지칭한다. 바람직한 구현예에 있어서, 용어 "산화 상태"는 중성 상태 및 전자의 획득 또는 손실(환원 또는 산화)에 의해 야기되는 중성 상태 이외의 임의의 상태를 포함하는 상태를 지칭한다.

[0308] 본 명세서에서 사용되고 달리 지시되지 않는 한, 용어 "판독" 또는 "질문(interrogate)"은 하나 이상의 분자(예를 들어, 저장 매체를 포함하는 분자)의 산화 상태(들)의 측정을 지칭한다.

[0309] 본 명세서에서 사용되고 달리 지시되지 않는 한, 용어 "산화환원-활성 유닛」또는 "산화환원-활성 서브유닛"은 적절한 전압의 인가에 의해 산화되거나 또는 환원될 수 있는 분자 또는 분자의 성분을 지칭한다.

[0310] 본 명세서에서 사용되고 달리 지시되지 않는 한, 용어 "리프레쉬(refresh)"는 저장 분자 또는 저장 매체에 관련되어 사용된 경우에 저장 분자 또는 저장 매체에 대해 전압을 인가하여 그 저장 분자 또는 저장 매체의 산화 상태를 기정(predetermined) 상태(예를 들어, 저장 분자 또는 저장 매체가 판독하기 직전에 놓여져 있던 산화 상

태)로 재설정하는 것을 지칭한다.

[0311] 본 명세서에서 사용되고 달리 지시되지 않는 한, 용어 "기준 전극"은 작업 전극으로부터 기록된 측정을 위한 기준(예를 들어, 특정의 기준 전압)을 제공하는 하나 이상의 전극을 지칭한다. 바람직한 구현예에 있어서, 본 발명의 메모리 장치의 기준 전극들은 동일한 전위에 있지만, 몇몇 구현예의 경우에는 이것이 요구되지 않는다.

[0312] 본 명세서에서 사용되고 달리 지시되지 않는 한, 용어 "사인파 전압전류계"는 전기화학 셀의 주파수 도메인 특성을 측정하는 것이 가능한 전압전류 측정 장치이다.

[0313] 본 명세서에서 사용되고 달리 지시되지 않는 한, 용어 "저장 밀도"는 저장될 수 있는, 부피 당 비트의 수 및/또는 분자 당 비트의 수를 지칭한다. 저장 매체가 분자 당 1 비트보다 큰 저장 밀도를 가진다고 말해진 경우, 이는 저장 매체가 바람직하게는 단일 분자가 적어도 1 비트의 정보를 저장할 수 있는 분자를 포함한다는 점을 지칭한다.

[0314] 본 명세서에서 사용되고 달리 지시되지 않는 한, 용어 "저장 위치"는 저장 매체가 배치되어 있는 이산 도메인 또는 영역을 지칭한다. 하나 이상의 전극으로 어드레스 지정된 경우, 그 저장 위치는 저장 셀을 형성할 수 있다. 그러나, 2 개의 저장 위치가 동일한 저장 매체를 포함하여, 이들이 본질적으로 동일한 산화 상태를 가지고, 양쪽의 저장 장소들이 공통적으로 어드레스 지정된 경우, 이들은 하나의 기능적 저장 셀을 형성할 수 있다.

[0315] 본 명세서에서 사용되고 달리 지시되지 않는 한, 용어 "저장 매체"는 바람직하게는 기재에 결합된, 본 발명의 저장 분자를 포함하는 조성물을 지칭한다.

[0316] 기재는 바람직하게는 고체의, 하나 이상의 분자의 부착에 적절한 물질이다. 기재는 유리, 플라스틱, 규소, 미네랄(예를 들어, 석영), 반도체 재료, 세라믹, 금속 등을 포함한 물질로 형성될 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다.

[0317] 본 명세서에서 사용되고 달리 지시되지 않는 한, 용어 "전압전류 측정 장치"는 전압의 인가 결과 또는 전압의 변화 결과, 전기화학 셀에 생성된 전류를 측정할 수 있는 장치이다.

[0318] 본 명세서에서 사용되고 달리 지시되지 않는 한, 전압 공급원은 표적(예를 들어, 전극)으로 전압을 인가할 수 있는 임의의 공급원(예를 들어 분자, 장치, 회로 등)이다.

[0319] 본 명세서에서 사용되고 달리 지시되지 않는 한, 용어 "작업 전극"은 저장 매체 및/또는 저장 분자의 상태를 설정 또는 판독하기 위하여 사용되는 하나 이상의 전극을 지칭하기 위해 사용된다.

[0320] 장치

[0321] 본 발명의 포스포늄 이온성 액체 조성물의 몇몇 구현예는 다양한 하이브리드 전기 장치를 형성하는 데 유용하다. 예를 들어, 일 구현예에서 장치로서, 제1 전극; 제2 전극; 및 이온성 액체 조성물로 구성된 전해질;을 포함하고, 상기 이온성 액체 조성물이 하나 이상의 하기 일반식의 포스포늄계 양이온; 및 하나 이상의 음이온;을 포함하고:

[0322] $R^1R^2R^3R^4P$

[0323] 여기서, R^1, R^2, R^3 및 R^4는 각각 독립적으로 치환기이고, 상기 전해질은 상기 제1 및 제2 전극 중 적어도 하나에 전기적으로 커플링된 장치가 제공된다. 몇몇 구현예에 있어서, 제1 전극은 위에 상세하게 기술된 바와 같이 산화환원 활성 분자(ReAMs)로 구성된다.

[0324] 다른 구현예에 있어서, 분자 저장 장치로서, 전기 정전용량을 제공할 수 있도록 구성된 작업 전극 및 상대 전극; 상기 일반식의 하나 이상의 포스포늄계 양이온을 포함한 이온전도성 조성물을 포함하는 이온 전도성 조성물로서, 적어도 작업 전극 및 상대 전극에 전기적으로 커플링된 이온 전도성 조성물;을 포함하는 분자 저장 장치가 제공된다.

[0325] 다른 구현예에 있어서, 본 발명은 스위칭 장치, 상기 스위칭 장치에 커플링된 비트 라인 및 워드 라인, 및 상기 스위칭 장치를 통해 접근가능한 분자 저장 장치를 포함하는 분자 메모리 소자를 포함한다. 분자 저장 장치는 2 개 이상의 이산 상태에 배치될 수 있고, 여기서 분자 저장 장치는 비트 및 워드 라인에 인가된 신호에 의한 이

산 상태들 중 하나에 배치된다. 분자 저장 장치는 제1 전극, 제2 전극 및 상기 제1 및 제2 전극 사이의, 포스포늄계 양이온 및 적절한 음이온의 전해질을 포함한다. 다른 구현예는 복수의 분자 저장 소자를 포함하는 분자 메모리 어레이를 포함하고, 여기서 각각의 분자 저장 소자는 2 개 이상의 이산 상태들에 배치될 수 있다. 각각의 분자 저장 소자가 적어도 하나의 비트 라인 및 적어도 하나의 워드 라인에 커플링되고 이에 의해 어드레스 지정될 수 있도록 복수의 비트 라인 및 워드 라인이 복수의 저장 분자 소자에 커플링된다.

[0326] 분자 메모리 장치는 분자 저장 소자의 어드레스 지정가능한 어레이를 포함할 수 있다. 어드레스 디코더(address decoder)는 코드화된 어드레스를 수신하고, 이 코드화된 어드레스에 대응하는 워드 라인 신호를 생성한다. 워드 라인 드라이버는 어드레스 디코더에 커플링되어, 증폭된 워드 라인 신호를 생성한다. 증폭된 워드 라인 신호는 분자 저장 소자의 어레이의 멤버를 비트 라인에 선택적으로 커플링한 스위치를 제어한다. 비트 라인에 커플링된 판독/기입 로직은 분자 메모리 장치가 판독 모드에 있는지 또는 기입 모드에 있는지의 여부를 결정한다. 판독 모드에서, 각각의 비트 라인에 커플링된 감지 증폭기(sense amplifiers)는 선택적으로 커플링된 분자 저장 소자의 전자 상태를 검출하고, 선택적으로 커플링된 분자 저장 소자의 전자 상태를 나타내는 비트 라인에 대한 데이터 신호를 생성한다. 기입 모드에서, 판독/기입 로직은 비트 라인 및 선택적으로 커플링된 분자 저장 소자 상으로 데이터 신호를 구동시킨다.

[0327] 다른 구현예는 주문형 집적 회로(application specific integrated circuit: ASIC) 및 시스템 온 칩(system on chip: SOC) 장치 등과 같은 매입형 분자 메모리 장치로 집적된 로직을 포함하는 장치를 포함한다. 그러한 구현(implementation)은 분자 메모리 장치에 모놀리식으로 형성되어 이와 서로 연결된 하나 이상의 기능 요소를 포함한다. 기능 요소는 고체 상태 전자 장치 및/또는 분자 전자 장치를 포함할 수 있다.

[0328] 특정 구현예에 있어서, 분자 저장 장치는 내부에 형성된 활성 장치를 갖는 반도체 기재에 뒤이어, 그 위에 형성된 적층형 구조로서 구현된다. 다른 구현예에 있어서, 분자 저장 장치는 내부에 형성된 활성 장치를 갖는 반도체 기재에 마이크론 또는 나노미터 크기의 구멍으로서 구현된다. 분자 저장 장치는 반도체 기재 및 반도체 기재 내에 이전에 형성된 활성 장치에 적합성이 있는 가공 기법을 사용하여 제작된다. 분자 저장 장치는 예를 들어, 전해질(예를 들어, 세라믹 또는 고체 전해질)로 분리된 2 개 이상의 전극 표면을 갖는 전기화학 셀을 포함한다. 저장 분자(예를 들어, 저장 정보를 위해 사용될 수 있는 하나 이상의 산화 상태를 갖는 분자)는 전기화학 셀 내의 전극 표면에 커플링된다.

[0329] 본 발명의 다른 구현예는 전계 효과 트랜지스터를 포함하는 트랜지스터 스위칭 장치; 워드 라인에 연결된 로우 디코더(row decoder); 비트 라인에 연결된 컬럼 디코더(column decoder); 비트 라인에 접속된 전류 전치 증폭기(preamplifier); 비트 라인에 접속된 감지 증폭기; 코드화된 어드레스를 수신하여 상기 코드화된 어드레스에 대응하는 워드 라인 신호를 생성하는 어드레스 디코더; 어드레스 디코더에 커플링된 라인 드라이버로서, 증폭된 워드 라인 신호를 생성하는 (선택적으로(optionally) 상기 증폭된 워드 라인 신호는 분자 저장 소자의 어레이의 멤버를 비트 라인과 선택적으로 커플링된 스위치를 제어함) 라인 드라이버; 비트 라인에 연결된 판독/기입 로직으로서, 분자 저장 장치가 판독 모드에 있는지 또는 기입 모드에 있는지의 여부를 결정하는 판독/기입 로직; 각각의 비트 라인에 커플링된 감지 증폭기로서, 상기 장치가 판독 모드에 있는 경우 각각의 비트 라인에 커플링된 감지 증폭기는 선택적으로 커플링된 분자 저장 소자의 전자 상태를 검출하고, 선택적으로 커플링된 분자 저장 소자의 전자 상태를 나타내는 비트 라인에 대한 데이터 신호를 생성하는, (상기 장치가 기입 모드에 있는 경우 판독/기입 로직이 비트 라인 및 선택적으로 커플링된 분자 저장 소자 상으로 데이터 신호를 구동시키는) 감지 증폭기; 전해질 층; 및 이들의 조합으로부터 독립적으로 선택된 구성요소의 사용을 포함한다.

[0330] 추가적인 구현예는 지면에 커플링되어 있는 제2 전극, 및 수직으로 또는 수평으로 존재하는 비트 및 워드 라인을 포함한다.

[0331] 추가적인 구현예는 DRAM 또는 SRAM과 같은 휘발성 메모리, 또는 플래시 또는 강유전체(ferroelectric) 메모리와 같은 비휘발성 메모리를 포함하는 본 발명의 메모리 어레이을 갖는다.

[0332] 추가적인 구현예는 어레이로서, 여기서 분자 저장 장치가 제1 전극 상에 형성된 부착 층을 포함하고, 상기 부착층이 개구부를 포함하고, 분자 물질이 상기 개구부 내에 있어 제2 전극 층 및 상기 부착층 상에 형성된 전해질 층에 전자적으로 커플링된 어레이를 제공한다.

[0333] 다른 구현예는 특정 기능을 수행하도록 구성된 로직 장치 및 상기 로직 장치에 커플링된 본 발명의 매입형 분자 메모리 장치를 포함하는 모놀리식 집적 장치를 포함한다. 상기 장치는 선택적으로 주문형 집적회로(ASIC), 시스템 온 칩(SOC), 고체 상태 전자 장치 또는 분자 전자 장치를 포함할 수 있다.

[0334] 본 발명의 메모리 장치는 당해 기술분야의 기술자에게 잘 알려진 표준 방법을 사용하여 제작될 수 있다. 바람직한 구현예에 있어서, 표준의 잘 알려진 방법(예를 들어, Rai-Choudhury (1997) The Handbook of Microlithography, Micromachining, and Microfabrication, SPIE Optical Engineering Press; Bard Faulkner (1997) Fundamentals of Microfabrication 참조)에 따라 전극 층(들)이 적절한 기재(예를 들어, 실리카, 유리, 플라스틱, 세라믹 등)에 도포된다. 다양한 기법이 아래 및 미국 특허 제6,212,093호; 제6,728,129호; 제6,451,942호; 제6,777,516호; 제6,381,169호; 제6,208,553호; 제6,657,884호; 제6,272,038호; 제6,484,394호; 미국 특허출원 제10/040,059호; 제10/682,868호; 제10/445,977호; 제10/834,630호; 제10/135,220호; 제10/723,315호; 제10/456,321호; 제10/376,865호; 및 미국 공개공보 제2007/0123618호에도 기재되어 있고, 이들 모두, 특히 거기에서 개괄된 제작 기법에 대하여 참조에 의해 본 명세서에 명시적으로 통합된다.

[0335] 분자 메모리의 사용으로부터 혜택을 받는 매우 다양한 장치 및 시스템 구조가 존재한다.

[0336] 메모리 장치는 N-비트의 로우 어드레스를 로우 어드레스 디코더 내로, M-비트의 컬럼 어드레스를 컬럼 어드레스 디코더 내로 수신함으로써 작동된다. 로우 어드레스 디코더는 하나의 워드 라인상에 신호를 생성한다. 워드 라인은 높은 전류 시그널을 워드 라인상으로 구동하는 워드 라인 드라이버 회로도(circuitry)를 포함할 수 있다. 워드 라인이 칩 표면의 대부분에 걸쳐 연신하는, 길고 얇은 전도체인 경향이 있기 때문에, 워드 라인 시그널을 구동하기 위한 상당한 전류 및 큰 전력 스위치가 필요하다. 그 결과, 라인 드라이버 회로는 다른 로직에 대해서 작동 전력을 제공하는 전원 회로(미도시) 이외에도 종종 전원을 구비하고 있다. 따라서, 워드 라인 드라이버는 큰 구성요소를 포함하려는 경향이 있고, 대량 전류의 고속 스위칭은 노이즈를 생성하고, 전원 및 전력 조절기의 한계를 압박하고, 절연 구조를 압박하려는 경향이 있다.

[0337] 통상적인 메모리 어레이에서, 로우(워드 라인)보다 많은 컬럼(비트 라인)이 존재하는 데, 이는 리프레쉬 작동 중에 각각의 워드 라인이 그 워드 라인에 커플링된 모든 저장 소자를 리프레쉬 하도록 활성화되기 때문이다. 따라서, 로우의 수가 적을 수록, 모든 로우들을 리프레쉬하는 데 걸리는 시간이 적어진다. 본 발명의 하나의 특징은 분자 메모리 소자가 수십 초, 수백 초, 수천 초, 또는 효과적으로 무제한의 초의 순서로, 전형적인 커패시터보다 상당히 더 긴 데이터 보유성을 나타내도록 구성될 수 있다는 점이다. 따라서, 리프레쉬 사이클은 매우 낮은 빈도의 규모로 수행되거나 또는 전부 생략될 수 있다. 따라서, 메모리 어레이의 물리적 레이아웃에 실제로 영향을 미치는 리프레쉬에 대한 고려가 완화될 수 있고, 다양한 형상의 어레이가 구현될 수 있다. 예를 들어, 메모리 어레이는 보다 다수의 워드 라인으로 용이하게 제조할 수 있고, 이로써, 각각의 워드 라인이 보다 짧아질 것이다. 그 결과, 워드 라인 드라이버 회로는 더 작아지거나 또는 제거될 수 있는 데, 이는 워드 라인을 고속으로 구동하는데 보다 적은 전류가 필요하기 때문이다. 대안적으로 또는 추가적으로, 보다 짧은 워드 라인이 보다 빠르게 구동되어, 판독/기입 접근 시간을 향상시킬 수 있다. 또한 또 다른 대안으로, 메모리 장소의 각각의 로우가 복수의 워드 라인을 구비하여, 각각의 메모리 장소의 정보의 복수 상태를 저장하기 위한 메카니즘을 제공할 수 있다.

[0338] 감지 증폭기는 각각의 비트선에 커플링되고, 그 비트 라인에 커플링된 메모리 소자의 상태를 나타내는 비트 라인 109 상의 신호를 검출하도록 작동되어, 그 상태를 적합한 로직 수준 신호까지 증폭시킨다. 일 구현예에 있어서, 감지 증폭기는 실질적으로 통상적인 디자인으로 구현됨으로써, 통상적인 디자인은 분자 메모리 소자로부터 신호를 검출하고 증폭시키도록 작동할 것이다. 대안적으로, 통상적인 커패시터와는 달리, 일부 분자 저장 소자는 이들의 상태를 나타내는 매우 구분되는 신호를 제공한다. 이러한 구분되는 신호는 통상적인 감지 증폭기 로직에 대한 요구를 감소시킬 수 있는데, 이는 분자 저장 장치로부터의 상태 신호가 통상적인 커패시터에 저장된 신호보다 판독/기입 로직의 버퍼 내로 보다 용이하고 확실하게 래치(latch)될 수 있기 때문이다. 즉, 본 발명은 감지 증폭기의 필요성을 제거하도록 충분히 큰 장치를 제공할 수 있다.

[0339] 판독/기입 로직은 판독 또는 기입 상태에서 메모리 장치를 배치하기 위한 회로도를 포함한다. 판독 상태에서, 분자 어레이로부터의 데이터는 비트선 상에 배치되고(감지 증폭기의 작동 포함 또는 미포함), 판독/기입 로직에서 버퍼/래치에 의해 수집된다. 컬럼 어드레스 디코더는 어느 비트 라인이 특정의 판독 작동에서 활성인지를 선택할 것이다. 기입 작동에서, 판독/기입 로직은 선택된 비트 라인 상으로 데이터 신호를 구동함으로써, 워드 라인이 활성화된 때에 그 데이터가 어드레스 지정된 메모리 소자(들)에 이미 저장된 임의의 데이터를 겹쳐쓰기 하게 한다.

[0340] 리프레쉬 작동은 판독 작동과 실질적으로 유사하지만, 반면에 워드 라인은 외부로부터 인가된 어드레스에 의하지 않고, 오히려 리프레쉬 회로도(미도시)에 의해 구동된다. 리프레쉬 작동에서, 감지 증폭기가 사용되는 경우, 이는 메모리 소자의 전류 상태를 나타내는 신호 수준까지 비트 라인을 구동시키고, 그 값은 자동적으로

메모리 소자에 다시 쓰여지게 된다. 판독 작동과는 달리, 비트 라인의 상태가 리프레쉬 중에 판독/기입 로직에 커플링되지 않는다. 이 작동은 사용된 분자의 전하 보유 시간이 사용된 장치의 작동 수명보다 더 적은, 예를 들어 플래쉬 메모리의 경우 대략 10년인 경우에만 필요로 한다.

[0341] 중앙 처리 유닛과 분자 메모리를 포함하는 예시적인 매입형 시스템에서, 메모리 버스는 CPU와 분자 메모리 장치를 커플링하여, 어드레스, 데이터, 및 제어 신호를 교환한다. 선택적으로, 매입형 시스템은 또한 메모리 버스에 커플링된 통상적인 메모리를 포함할 수 있다. 통상적인 메모리는 랜덤 액세스 메모리(예를 들어, DRAM, SRAM, SDRAM 등), 또는 판독 전용 메모리(예를 들어, ROM, EPROM, EEPROM 등)를 포함할 수 있다. 이들의 다른 유형의 메모리는 데이터 분자 메모리 장치를 캐싱(caching)하는 것, 작동 시스템 또는 BIOS 파일을 저장하는 것 등에 유용할 수 있다. 매입형 시스템은 CPU와 외부 장치 및 시스템과의 통신을 가능하게 하는, 하나 이상의 입력/출력(I/O) 인터페이스를 포함할 수 있다. I/O 인터페이스는 시리얼 포트(serial ports), 병렬 포트, 무선 주파수 포트, 광 포트, 적외선 포트 등에 의해 구현될 수 있다. 더욱이, 인터페이스는 패킷 기반 프로토콜(packet-based protocol)을 포함하는 임의의 이용 가능한 프로토콜을 사용하여 통신하도록 구성될 수 있다.

[0342] 전지

[0343] 본 발명의 구현예에 따른 포스포늄 이온성 액체, 염, 및 조성물은 전지 용도의 전해질에 매우 적합하다. 일 구현예에 있어서, 양극(캐소드); 음극(애노드); 상기 양극과 음극 사이의 세퍼레이터; 및 전해질을 포함하는 전지가 제공된다. 전해질은 이온성 액체 조성물 또는 하나 이상의 이온성 액체 또는 용매 중에 용해된 염으로 구성되고, 하나 이상의 이온성 액체 또는 염은 하나 이상의 하기 일반식의 포스포늄계 양이온; 및 하나 이상의 음이온;을 포함하고:

[0344] $R^1R^2R^3R^4P$

[0345] 여기서, R^1, R^2, R^3 및 R^4는 각각 독립적으로 치환기이다. 몇몇 구현예에 있어서, R^1, R^2, R^3 및 R^4는 각각 독립적으로 1 내지 6 개의 탄소 원자, 보다 보통으로 1 내지 4개의 탄소 원자로 구성되는 알킬기이다. 임의의 하나 이상의 염은 100°C 이하의 온도에서 액체 또는 고체일 수 있다. 몇몇 구현예에 있어서, 염은 하나의 양이온 및 하나의 음이온 쌍으로 구성된다. 다른 구현예에 있어서, 염은 하나의 양이온 및 다수의 음이온으로 구성된다. 다른 구현예에 있어서, 염은 하나의 음이온 및 다수의 양이온으로 구성된다. 추가적인 구현예에 있어서, 염은 다수의 양이온과 다수의 음이온으로 구성된다. 일 구현예에 있어서, 전해질은 하나 이상의 포스포늄계 양이온 및 하나 이상의 음이온을 갖는 이온성 액체로 구성되고, 여기서 이온성 액체 조성물은 최대 375°C의 열역학적 안정성, 400°C 초과의 액상선(liquidus) 범위, 및 실온에서 적어도 1 mS/cm, 또는 적어도 5 mS/cm, 또는 적어도 10 mS/cm의 이온 전도도를 나타낸다. 다른 구현예에 있어서, 전해질은 용매 중에 용해된, 하나 이상의 포스포늄계 양이온 및 하나 이상의 음이온을 갖는 하나 이상의 염으로 구성되고, 여기서, 전해질 조성물은 실온에서 적어도 5 mS/cm, 또는 적어도 10 mS/cm, 또는 적어도 15 mS/cm, 또는 적어도 20 mS/cm, 또는 적어도 30 mS/cm, 또는 적어도 40 mS/cm, 또는 적어도 50 mS/cm, 또는 적어도 60 mS/cm의 이온 전도도를 나타낸다.

[0346] 본 발명의 구현예에 따른 전해질 조성물을 포함하는 전지는 본 명세서와 동시에 출원되어 같이 계류 중인 미국 특허 출원 번호_____(대리인 도킷 번호 057472-060)에 추가로 기재되어 있고, 그 전체 개시는 참조에 의해 본 명세서에 통합된다.

[0347] 몇몇 구현예에 있어서, 전해질 조성물은 하나 이상의 다음의 용매로 구성되나, 이에 제한되지는 않는다: 아세토니트릴, 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌 카보네이트(BC), 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 에틸메틸 카보네이트(EMC), 메틸에틸 카보네이트(MEC), 메틸 프로피오네이트 (MP), 플루오로에틸렌 카보네이트 (FEC), 플루오로벤젠 (FB), 비닐렌카보네이트 (VC), 비닐에틸렌 카보네이트 (VEC), 페닐에틸렌 카보네이트 (PhEC), 프로필메틸 카보네이트 (PMC), 디에톡시에탄 (DEE), 디메톡시에탄 (DME), 테트라하이드로푸란 (THF), γ-부티로락톤(GBL) 및 γ-발레로락톤 (GVL).

[0348] 몇몇 구현예에 있어서, 전해질 조성물은 다음으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 음이온을 갖는 하나 이상의 리튬 염으로 구성된다: PF_6, $(CF_3)_3PF_3$, $(CF_3)_4PF_2$, $(CF_3CF_2)_4PF_2$, $(CF_3CF_2CF_2)_4PF_2$, (-OCOCOO-)PF_4, (-OCOCOO-)$(CF_3)_3PF$, (-OCOCOO-)$_3P$, BF_4, CF_3BF_3, $(CF_3)_2BF_2$, $(CF_3)_3BF$, $(CF_3)_4B$, (-OCOCOO-)BF_2, (-OCOCOO-

)BF(CF_3), (-OCOCOO-)(CF_3)$_2$B, (-OSOCH$_2$SOO-)BF_2, (-OSOCF_2SOO-)BF_2, (-OSOCH$_2$SOO-)BF(CF_3), (-OSOCF_2SOO-)BF(CF_3), (-OSOCH$_2$SOO-)B(CF_3)$_2$, (-OSOCF_2SOO-)B(CF_3)$_2$, CF_3SO_3, (CF_3SO_2)$_2$N, (-OCOCOO-)$_2$PF_2, (CF_3CF_2)$_3$PF_3, ($CF_3CF_2CF_2$)$_3$PF_3, (-OCOCOO-)$_2$B, (-OCO(CH_2)$_n$COO-)BF(CF_3), (-OCOCR_2COO-)BF(CF_3), (-OCOCR_2COO-)B(CF_3)$_2$, (-OCOCR_2COO-)$_2$B, CF_3BF(-OOR)$_2$, CF_3B(-OOR)$_3$, CF_3B(-OOR)F_2, (-OCOCOCOO-)BF(CF_3), (-OCOCOCOO-)B(CF_3)$_2$, (-OCOCOCOO-)$_2$B, (-OCOC$R^1R^2CR^1R^2$COO-)BF(CF_3), 및 (-OCOC$R^1R^2CR^1R^2$COO-)B(CF_3)$_2$; 여기서, R, R^1 및 R^2는 각각 독립적으로 H 또는 F이다.

[0349] 추가적인 구현예에 있어서, 전해질 조성물은 하나 이상의 다음의 리튬 염으로 구성되나, 이에 제한되지는 않는다: 리튬 헥사플루오로포스페이트 ($LiPF_6$), 리튬 테트라플루오로보레이트 ($LiBF_4$), 리튬 퍼클로레이트 ($LiClO_4$), 리튬 헥사플루오로아르세네이트 ($LiAsF_6$), 리튬 트리플루오로메탄술포네이트 또는 리튬 트리플레이트 ($LiCF_3SO_3$), 리튬 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드 (Li(CF_3SO_2)$_2$N 또는 LiIm) 및 리튬 비스(펜타플루오로메탄술포닐)이미드 (Li($CF_3CF_2SO_2$)$_2$N 또는 LiBETI).

[0350] 강화된 에너지 사이클 효율 및 최대 전력의 전달에 대한 중요한 요건은 낮은 셀의 등가 직렬 저항(equivalent series resistance: ESR)이다. 따라서, 전지 전해질의 경우 이온 이동에 대하여 높은 전도도를 갖는 것이 유용하다. 놀랍게도, 본 명세서에 개시된 포스포늄 전해질 조성물이, 전술된 바와 같이, 통상적인 전해질을 대체한 경우, 또는 포스포늄 염이 통상적인 전해질과 함께 첨가제로서 사용된 경우, 이온 전도도가 상당히 증가되고, 전지 장치의 성능 안정성이 아래 실시예에서 볼 수 있는 바와 같이 매우 향상된다.

[0351] 하나의 예시적인 구현예에 있어서, 무용매의 순수한(neat) 포스포늄 이온성 액체 ($CH_3CH_2CH_2$)(CH_3CH_2)(CH_3)$_2$PC(CN)$_3$는 15.2 mS/cm의 이온 전도도를 나타낸다.

[0352] 다른 예시적인 구현예에 있어서, 포스포늄 이온성 액체 ($CH_3CH_2CH_2$)(CH_3CH_2)(CH_3)$_2$PC(CN)$_3$는 아세토니트릴(ACN)의 용매 중에 혼합된 경우 1.5 내지 2.0의 ACN/이온성 액체 부피비에서 75 mS/cm의 이온 전도도를 나타낸다.

[0353] 다른 예시적인 구현예에 있어서, 포스포늄 이온성 액체 ($CH_3CH_2CH_2$)(CH_3CH_2)(CH_3)$_2$PC(CN)$_3$는 프로필렌 카보네이트(PC)의 용매 중에 혼합된 경우 0.75 내지 1.25의 PC/이온성 액체 부피비에서 22 mS/cm의 이온 전도도를 나타낸다.

[0354] 다른 예시적인 구현예에 있어서, 다양한 포스포늄염을 아세토니트릴(ACN) 용매 중에 1.0 M의 농도로 용해시켰다. 생성된 전해질은 실온에서 약 28 mS/cm 초과, 또는 약 34 mS/cm 초과, 또는 약 41 mS/cm 초과, 또는 약 55 mS/cm 초과, 또는 약 61 mS/cm 초과의 이온 전도도를 나타내었다.

[0355] 다른 예시적인 구현예에 있어서, EC(에틸렌 카보네이트) 및 DEC(디에틸카보네이트)가 1 : 1의 중량비로 혼합된 용매(EC:DEC=1:1로서 언급됨) 중의 1.0 M의 $LiPF_6$의 통상적인 전해액에, 포스포늄염 ($CH_3CH_2CH_2$)(CH_3CH_2)(CH_3)$_2$PC(CN)$_3$를 10 w%로 첨가한다. 상기 전해질의 이온 전도도는 포스포늄 첨가제의 첨가로 -30℃에서 109%, +20℃ 및 +60℃에서 약 25%까지 증가한다. 일반적으로, 통상적인 전해액의 이온 전도도는 포스포늄 첨가제의 결과로서 적어도 25%까지 증가한다.

[0356] 추가적인 예시적인 구현예에 있어서, EC(에틸렌 카보네이트), DEC(디에틸카보네이트) 및 EMC(에틸메틸 카보네이트)가 1 : 1 : 1의 중량비로 혼합된 용매(EC:DEC:EMC 1:1:1로서 언급됨) 중의 1.0 M의 $LiPF_6$의 통상적인 전해액에, 포스포늄 염 ($CH_3CH_2CH_2$)(CH_3CH_2)(CH_3)$_2$PCF_3BF_3를 10 w%로 첨가한다. 상기 전해질의 이온 전도도는 포스포늄 첨가제의 첨가로 20℃에서 36%, 60℃에서 26%, 및 90℃에서 38%까지 증가한다. 일반적으로, 통상적인 전해액의 이온 전도도는 포스포늄 첨가제의 결과로서 적어도 25%까지 증가한다.

[0357] 본 명세서에서 개시된, 통상적인 전해질의 대체품으로 또는 첨가제로서 포스포늄 염을 사용하는, 신규의 포스포늄 전해질 조성물의 다른 중요한 이점은, 이들이 통상적인 전해질에 비하여 보다 넓은 전기화학적 전압 안정성 범위를 나타내는 것이다.

[0358] 몇몇 예시적인 구현예에 있어서, 다양한 포스포늄염이 아세토니트릴(ACN) 용매 중에 용해되어, 1.0 M의 농도로 전해액을 형성한다. 전기 화학적 전압 범위는 Pt 작업 전극, Pt 상대 전극 및 Ag/Ag+ 기준 전극을 갖는 셀에서 측정된다. 일 배치에 있어서, 안정한 전압 범위는 약 -3.0 V 내지 +2.4 V이다. 다른 배치에있어서, 전압 범위

는 약 -3.2 V 내지 +2.4 V이다. 다른 배치에 있어서, 전압 범위는 약 -2.4 V 내지 +2.5 V이다. 다른 배치에 있어서, 전압 범위는 약 -1.9V 내지 +3.0 V이다.

[0359] 통상적인 전해질의 대체품으로 또는 첨가제로서 포스포늄 염을 사용하는, 본 명세서에 개시된 포스포늄 전해질 조성물의 사용의 다른 중요한 이점은, 이들이 통상의 전해질에 비하여 감소된 증기압 및 이에 따른 감소된 인화성을 나타내고, 따라서, 전지 작동의 안정성을 향상시킨다는 점이다. 본 발명의 일 측면에 있어서, 포스포늄 염이 (통상적인, 비포스포늄염을 함유하는) 통상적인 전해질과 함께 첨가제로서 사용되는 경우, 포스포늄 염 및 통상적인 염은 전해질 중에 1/100 내지 1/1의 범위의 포스포늄 염/ 통상적인 염의 몰비로 존재한다.

[0360] 하나의 예시적인 구현예에 있어서, 전해질은 아세토니트릴(ACN)의 용매 중에 1.0 M의 농도로 포스포늄염-$(CH_3CH_2CH_2)(CH_3CH_2)(CH_3)_2PCF_3BF_3$를 용해시킴으로써 형성된다. ACN의 증기압은 25℃에서 약 39%, 105℃에서 38%까지 낮아진다. 포스포늄염에 의한 증기압의 상당한 억제는 전해액의 인화성을 감소시키는 것, 따라서 장치 동작의 안전성을 향상시키는 것에 이점이 있다.

[0361] 다른 예시적인 구현예에 있어서, EC(에틸렌 카보네이트) 및 DEC(디에틸카보네이트)가 1 : 1의 중량비로 혼합된 용매 중의 1.0 M의 $LiPF_6$의 통상적인 전해액에, 포스포늄염 $(CH_3CH_2CH_2)(CH_3CH_2)(CH_3)_2PC(CN)_3$를 20 w%로 첨가한다. 자기 소화 시간(fire self-extinguishing time)은 포스포늄 첨가제의 첨가로 53%까지 감소된다. 이는, 리튬 이온 전지의 안정성 및 신뢰성이 통상적인 전해질의 첨가제로서 포스포늄 염을 사용함으로써 실질적으로 향상될 수 있다는 것을 나타낸다.

[0362] 추가적인 일 구현예에 있어서, 포스포늄 이온성 액체 또는 염은 고체 전해질 계면상(solid electrolyte interphase: SEI) 층 또는 전극 보호층의 형성을 촉진하기 위한 첨가제로서 사용될 수 있다. SEI층은 전기 화학적 안정성 범위를 확대시켜, 전지의 열화 또는 분해 반응을 억제시키고, 이에 따라 전지의 사이클 수명이 향상되는 것을 돕는다.

[0363] 본 발명의 구현예에 따른 포스포늄 이온성 액체, 염, 및 조성물은 리튬 이온 전지 및 충전식 리튬 금속 전지를 포함하는, 다양한 전지, 예를 들어 리튬 일차 전지 및 리튬 이차 전지의 전해질로서 매우 적합하다. 리튬 일차 전지의 예는 다음을 포함하나 이에 제한되지는 않는다: 리튬/이산화 망간(Li/MnO_2), 리튬/일불화 탄소(Li/CFx), 리튬/은 바나듐 산화물($Li/Ag_2V_4O_{11}$), $Li-(CF)_x$, 리튬/ 철 이황화철(Li/FeS_2), 및 리튬/산화 구리(Li/CuO). 리튬 이온 전지(LIB)의 예는 다음을 포함하나 이에 제한되지는 않는다: 탄소, 흑연, 그래핀, 규소(Si), 주석(Sn), Si/Co 도핑된 탄소, 및 금속 산화물, 예를 들어 리튬 티탄 산화물(LTO) 등의 애노드, 및 리튬 코발트 산화물(LCO)($LiCoO_2$), 리튬 망간 산화물(LMO)($LiMn_2O_4$), 인산철 리튬(LFP)($LiFePO_4$), 리튬 니켈 망간 코발트 산화물(NMC)$(Li(NiMnCo)O_2)$, 리튬 니켈 코발트 알루미늄 산화물(NCA)$(Li(NiCoAl)O_2)$, 리튬 니켈 망간 산화물(LNMO)($Li_2NiMn_3O_8$), 및 리튬 바나듐 산화물(LVO)의 캐소드. 충전식 리튬 금속 전지의 예는 다음을 포함하나 이에 제한되지는 않는다: 리튬 금속 애노드, 및 리튬 코발트 산화물(LCO)($LiCoO_2$), 리튬 망간 산화물($LiMn_2O_4$), 인산철 리튬(LFP)($LiFePO_4$), 리튬 니켈 망간 코발트 산화물(NMC)$(Li(NiMnCo)O_2)$, 리튬 니켈 코발트 알루미늄 산화물(NCA)$(Li(NiCoAl)O_2)$, 리튬 니켈 망간 산화물(LNMO)($Li_2NiMn_3O_8$)의 캐소드, 리튬 /황 전지 및 리튬/공기 전지

[0364] 추가적인 일 구현예에 있어서, 에너지 저장에 대한 상기 접근은 전기화학적 이중층 커패시터(double layer capacitors: EDLCs)와 결합되어, 전지 셀 및 EDLC의 어레이을 포함하는 하이브리드 에너지 저장 시스템을 형성할 수 있다.

[0365] 전기화학적 이중층 커패시터

[0366] 본 발명의 구현예에 따른 포스포늄 이온성 액체, 염, 및 조성물은 전기화학적 이중층 커패시터(EDLCs)의 전해질에 매우 적합하다. 일 구현예에 있어서, 양극(캐소드); 음극(애노드); 상기 양극과 음극 사이의 세퍼레이터; 및 전해질을 포함하는 EDLC가 제공된다. 전해질은 이온성 액체 조성물 또는 하나 이상의 이온성 액체 또는 용매 중에 용해된 염으로 구성되고, 하나 이상의 이온성 액체 또는 염은 하나 이상의 하기 일반식의 포스포늄계 양이온; 및 하나 이상의 음이온;을 포함하고:

[0367] $R^1R^2R^3R^4P$

[0368] 여기서, R^1, R^2, R^3 및 R^4는 각각 독립적으로 치환기이다. 몇몇 구현예에 있어서, R^1, R^2, R^3 및 R^4는 각각 독립적으로 1 내지 6 개의 탄소 원자, 보다 보통으로 1 내지 4개의 탄소 원자로 구성되는 알킬기이다. 임의의 하나 이상의 염은 100°C 이하의 온도에서 액체 또는 고체일 수 있다. 몇몇 구현예에 있어서, 염은 하나의 양이온 및 하나의 음이온 쌍으로 구성된다. 다른 구현예에 있어서, 염은 하나의 양이온 및 다수의 음이온으로 구성된다. 다른 구현예에 있어서, 염은 하나의 음이온 및 다수의 양이온으로 구성된다. 추가적인 구현예에 있어서, 염은 다수의 양이온과 다수의 음이온으로 구성된다. 일 구현예에 있어서, 전해질은 하나 이상의 포스포늄계 양이온 및 하나 이상의 음이온을 갖는 이온성 액체로 구성되고, 여기서 이온성 액체 조성물은 최대 375°C의 열역학적 안정성, 400°C 초과의 액상선 범위, 및 실온에서 적어도 1 mS/cm, 또는 적어도 5 mS/cm, 또는 적어도 10 mS/cm의 이온 전도도를 나타낸다. 다른 구현예에 있어서, 전해질은 용매 중에 용해된, 하나 이상의 포스포늄계 양이온 및 하나 이상의 음이온을 갖는 하나 이상의 염으로 구성되고, 여기서 전해질 조성물은 실온에서 적어도 5 mS/cm, 또는 적어도 10 mS/cm, 또는 적어도 15 mS/cm, 또는 적어도 20 mS/cm, 또는 적어도 30 mS/cm, 또는 적어도 40 mS/cm, 또는 적어도 50 mS/cm, 또는 적어도 60 mS/cm의 이온 전도도를 나타낸다.

[0369] 다른 구현예에 있어서, 전해질 조성물은 하나 이상의 통상적인 비포스포늄 염을 더 포함한다. 몇몇 구현예에 있어서, 전해질 조성물은 통상적인 염으로 구성될 수 있고, 여기서 본 명세서에 개시된 포스포늄계 이온성 액체 또는 염은 첨가제이다. 몇몇 구현예에 있어서, 전해질 조성물은 포스포늄계 이온성 액체 또는 염 및 하나 이상의 통상적인 염으로 구성되고, 포스포늄계 이온성 액체 또는 염: 통상적인 염은 1:100 내지 1:1의 범위의 몰(또는 몰의) 비로 존재한다. 통상적인 염의 예는, $(CH_3CH_2)_4N^+$, $(CH_3CH_2)_3(CH_3)N^+$, $(CH_3CH_2)_2(CH_3)_2N^+$, $(CH_3CH_2)(CH_3)_3N^+$, $(CH_3)_4N^+$와 같은 테트라알킬암모늄, 이미다졸륨, 피라졸륨, 피리디늄, 피라지늄, 피리미디늄, 피리다지늄 및 피롤리디늄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 양이온; 및 ClO_4^-, BF_4^-, $CF_3SO_3^-$, PF_6^-, AsF_6^-, SbF_6^-, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(CF3CF_2SO_2)_2N^-$ 및 $(CF_3SO_2)_3C^-$로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 음이온;으로 구성된 염을 포함하나, 이에 제한되지는 않는다. 몇몇 구현예에 있어서, 하나 이상의 통상적인 염은 다음을 포함하나, 이에 제한되지는 않는다: 테트라에틸암모늄 테트라플루오로보레이트 ($TEABF_4$), 트리에틸메틸암모늄 테트라플루오로보레이트 ($TEMABF_4$), 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 테트라플루오로보레이트 ($EMIBF_4$), 1-에틸-1-메틸피롤리디늄 테트라플루오로보레이트 ($EMPBF_4$), 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드 (EMIIm), 및 1-에틸-3- 메틸이미다졸륨 헥사플루오로포스페이트 ($EMIPF_6$). 몇몇 구현예에 있어서, 하나 이상의 통상적인 염은 다음의 리튬계 염을 포함하나, 이에 제한되지는 않는다: 리튬 헥사플루오로포스페이트 ($LiPF_6$), 리튬 테트라플루오로보레이트 ($LiBF_4$), 리튬 퍼클로레이트 ($LiClO_4$), 리튬 헥사플루오로아르세네이트 ($LiAsF_6$), 리튬 트리플루오로메탈술포네이트 또는 리튬 트리플레이트 ($LiCF_3SO_3$), 리튬 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드 ($Li(CF_3SO_2)_2N$ 또는 LiIm) 및 리튬 비스(펜타플루오로메탄술포닐)이미드 ($Li(CF_3CF_2SO_2)_2N$ 또는 LiBETI).

[0370] 본 발명의 구현예에 따른 전해질 조성물을 포함하는 EDLC 장치는 본 명세서와 동시에 출원되어 같이 계류 중인 미국 특허 출원 번호_____(대리인 도킷 번호 057472-059)에 추가로 기재되어 있고, 그 전체 개시는 참조에 의해 본 명세서에 통합된다.

[0371] 몇몇 구현예에 있어서, 전해질 조성물은 하나 이상의 다음의 용매로 구성되나, 이에 제한되지는 않는다: 아세토니트릴, 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌 카보네이트(BC), 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 에틸메틸 카보네이트(EMC), 메틸에틸 카보네이트(MEC), 메틸 프로피오네이트 (MP), 플루오로에틸렌 카보네이트 (FEC), 플루오로벤젠 (FB), 비닐렌카보네이트 (VC), 비닐에틸렌 카보네이트 (VEC), 페닐에틸렌 카보네이트 (PhEC), 프로필메틸 카보네이트 (PMC), 디에톡시에탄 (DEE), 디메톡시에탄 (DME), 테트라하이드로푸란 (THF), γ-부티로락톤(GBL), 및 γ-발레로락톤 (GVL).

[0372] 강화된 에너지 사이클 효율 및 최대 전력의 전달에 대한 중요한 요건은 낮은 셀의 등가 직렬 저항(ESR)이다. 따라서, 전지 전해질의 경우 이온 이동에 대하여 높은 전도도를 갖는 것이 유용하다. 놀랍게도, 본 명세서에 개시된 포스포늄 전해질 조성물은, 전술된 바와 같이, 통상적인 전해질을 대체한 경우, 또는 포스포늄 염이 통상적인 전해질과 함께 첨가제로서 사용된 경우, 이온 전도도가 상당히 증가되고, 전지 장치의 성능 안정성이 아

래 실시예에서 볼 수 있는 바와 같이 매우 향상된다.

[0373] 하나의 예시적인 구현예에 있어서, 무용매의 순수한 포스포늄 이온성 액체 $(CH_3CH_2CH_2)(CH_3CH_2)(CH_3)_2PC(CN)_3$는 15.2 mS/cm의 이온 전도도를 나타낸다.

[0374] 다른 예시적인 구현예에 있어서, 포스포늄 이온성 액체 $(CH_3CH_2CH_2)(CH_3CH_2)(CH_3)_2PC(CN)_3$는 아세토니트릴(ACN)의 용매 중에 혼합된 경우 1.5 내지 2.0의 ACN/이온성 액체 부피비에서 75 mS/cm의 이온 전도도를 나타낸다.

[0375] 다른 예시적인 구현예에 있어서, 포스포늄 이온성 액체 $(CH_3CH_2CH_2)(CH_3CH_2)(CH_3)_2PC(CN)_3$는 프로필렌 카보네이트(PC)의 용매 중에 혼합된 경우, 0.75 내지 1.25의 PC/이온성 액체 부피비에서 22 mS/cm의 이온 전도도를 나타낸다.

[0376] 다른 예시적인 구현예에 있어서, 다양한 포스포늄염을 아세토니트릴(ACN) 용매 중에 1.0 M의 농도로 용해시켰다. 생성된 전해질은 실온에서 약 28 mS/cm 초과, 또는 약 34 mS/cm 초과, 또는 약 41 mS/cm 초과, 또는 약 55 mS/cm 초과, 또는 약 61 mS/cm 초과의 이온 전도도를 나타내었다.

[0377] 다른 예시적인 구현예에 있어서, EC(에틸렌 카보네이트) 및 DEC(디에틸카보네이트)가 1 : 1의 중량비로 혼합된 용매(EC:DEC=1:1로서 언급됨) 중의 1.0 M의 $LiPF_6$의 통상적인 전해액에, 포스포늄염 $(CH_3CH_2CH_2)(CH_3CH_2)(CH_3)_2PC(CN)_3$를 10 w%로 첨가한다. 상기 전해질의 이온 전도도는 포스포늄 첨가제의 첨가로 -30℃에서 109%, +20℃ 및 +60℃에서 약 25%까지 증가한다. 일반적으로, 통상적인 전해액의 이온 전도도는 포스포늄 첨가제의 결과로서 적어도 25%까지 증가한다.

[0378] 추가적인 예시적인 구현예에 있어서, EC(에틸렌 카보네이트), DEC(디에틸카보네이트) 및 EMC(에틸메틸 카보네이트)가 1 : 1 : 1의 중량비로 혼합된 용매(EC:DEC:EMC 1:1:1로서 언급됨) 중의 1.0 M의 $LiPF_6$의 통상적인 전해액에, 포스포늄 염 $(CH_3CH_2CH_2)(CH_3CH_2)(CH_3)_2PCF_3BF_3$를 10 w%로 첨가한다. 상기 전해질의 이온 전도도는 포스포늄 첨가제의 첨가로 20℃에서 36%, 60℃에서 26%, 및 90℃에서 38%까지 증가한다. 일반적으로, 통상적인 전해액의 이온 전도도는 포스포늄 첨가제의 결과로서 적어도 25%까지 증가한다.

[0379] 본 명세서에서 개시된, 통상적인 전해질의 대체품으로 또는 첨가제로서 포스포늄 염을 사용하는, 신규의 포스포늄 전해질 조성물의 다른 중요한 이점은, 이들이 통상적인 전해질에 비하여 보다 넓은 전기화학적 전압 안정성 범위를 나타내는 것이다.

[0380] 몇몇 예시적인 구현예에 있어서, 다양한 포스포늄염이 아세토니트릴(ACN) 용매 중에 용해되어, 1.0 M의 농도로 전해액을 형성한다. 전기 화학적 전압 범위는 Pt 작업 전극, Pt 상대 전극 및 Ag/Ag+ 기준 전극을 갖는 셀에서 측정된다. 일 배치에 있어서, 안정한 전압 범위는 약 -3.0 V 내지 +2.4 V이다. 다른 배치에있어서, 전압 범위는 약 -3.2 V 내지 +2.4 V이다. 다른 배치에 있어서, 전압 범위는 약 -2.4 V 내지 +2.5 V이다. 다른 배치에 있어서, 전압 범위는 약 -1.9V 내지 +3.0 V이다.

[0381] 통상적인 전해질의 대체품으로 또는 첨가제로서 포스포늄 염을 사용하는, 본 명세서에 개시된 포스포늄 전해질 조성물의 사용의 다른 중요한 이점은, 이들이 통상의 전해질에 비하여 감소된 증기압 및 이에 따른 감소된 인화성을 나타내고, 따라서, 전지 작동의 안정성을 향상시킨다는 점이다. 본 발명의 일 측면에 있어서, 포스포늄염이 (통상적인, 비포스포늄염을 함유하는) 통상적인 전해질과 함께 첨가제로서 사용되는 경우, 포스포늄 염 및 통상적인 염은 전해질 중에 1/100 내지 1/1의 범위의 포스포늄 염/ 통상적인 염의 몰비로 존재한다.

[0382] 하나의 예시적인 구현예에 있어서, 전해질은 아세토니트릴(ACN)의 용매 중에 1.0 M의 농도로 포스포늄염-$(CH_3CH_2CH_2)(CH_3CH_2)(CH_3)_2PCF_3BF_3$를 용해시킴으로써 형성된다. ACN의 증기압은 25℃에서 약 39%, 105℃에서 38%까지 낮아진다. 포스포늄염에 의한 증기압의 상당한 억제는 전해액의 인화성을 감소시키는 것, 따라서 장치 동작의 안전성을 향상시키는 것에 이점이 있다.

[0383] 다른 예시적인 구현예에 있어서, EC(에틸렌 카보네이트) 및 DEC(디에틸카보네이트)가 1 : 1의 중량비로 혼합된 용매 중의 1.0 M의 $LiPF_6$의 통상적인 전해액에, 포스포늄염 $(CH_3CH_2CH_2)(CH_3CH_2)(CH_3)_2PC(CN)_3$를 20 w%로 첨가한다. 자기 소화 시간은 포스포늄 첨가제의 첨가로 53%까지 감소된다. 이는, 리튬 이온 전지의 안정성 및 신뢰성이 통상적인 전해질의 첨가제로서 포스포늄 염을 사용함으로써 실질적으로 향상될 수 있다는 것을 나타낸다.

[0384] 추가적인 일 구현예에 있어서, 포스포늄 이온성 액체 또는 염은 고체 전해질 계면상(SEI) 층 또는 전극 보호층의 형성을 촉진하기 위한 첨가제로서 사용될 수 있다. 전극 보호층은 전기 화학적 안정성 범위를 확대시켜, EDLC의 열화 또는 분해 반응을 억제시키고, 이에 따라 EDLC의 사이클 수명이 향상되는 것을 돕는다.

[0385] 본 발명의 구현예에 따른 포스포늄 이온성 액체, 염, 및 조성물은 다양한 EDLC의 전해질로서 매우 적합하고, 카본 블랙, 흑연, 그래핀; 탄소-금속 복합물;폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리티오펜; 리튬, 루테늄, 탄탈륨, 로듐, 이리듐, 코발트, 니켈, 몰리브덴, 텅스텐, 또는 바나듐, 및 이들의 조합의 산화물, 염화물, 브롬화물, 황산염, 질산염, 황화물, 수소화물, 질화물, 인화물, 또는 셀렌화물로 이루어진 군에서 임의의 하나 이상으로부터 선택된다.

[0386] 추가적인 일 구현예에 있어서, EDLC 장치는 본 명세서에 개시된 포스포늄 전해질 조성물, 높은 표면적의 활성화된 탄소로 이루어진 캐소드(양극) 및 리튬 이온 삽입된 흑연으로 이루어진 애노드(음극)를 사용하여 제조될 수 있다. 형성된 EDLC는 리튬 이온 커패시터(LIC)로 불리는 비대칭 하이브리드 커패시터이다.

[0387] 추가적인 일 구현예에 있어서, EDLC는 전지와 결합되어 전지 셀 및 EDLC의 어레이를 포함하는 커패시터-전지 에너지 저장 시스템을 형성할 수 있다.

[0388] 전해 커패시터

[0389] 본 발명의 구현예에 따른 포스포늄 이온성 액체, 염, 및 조성물은 전해 커패시터(electrolytic capacitors)의 전해질에 매우 적합하다. 일 구현예에 있어서, 양극(캐소드); 음극(애노드); 상기 양극과 음극 사이의 세퍼레이터; 및 전해질을 포함하는 전해 커패시터가 제공된다. 전해질은 이온성 액체 조성물 또는 하나 이상의 이온성 액체 또는 용매 중에 용해된 염으로 구성되고, 하나 이상의 이온성 액체 또는 염은 하나 이상의 하기 일반식의 포스포늄계 양이온; 및 하나 이상의 음이온;을 포함하고:

[0390] $R^1R^2R^3R^4P$

[0391] 여기서, R^1, R^2, R^3 및 R^4는 각각 독립적으로 치환기이다. 일 구현예에 있어서, 전해질은 하나 이상의 포스포늄계 양이온 및 하나 이상의 음이온을 갖는 이온성 액체로 구성되고, 여기서 이온성 액체 조성물은 최대 375°C의 열역학적 안정성, 400°C 초과의 액상선 범위, 및 실온에서 적어도 1 mS/cm, 또는 적어도 5 mS/cm, 또는 적어도 10 mS/cm의 이온 전도도를 나타낸다. 다른 구현예에 있어서, 전해질은 용매 중에 용해된, 하나 이상의 포스포늄계 양이온 및 하나 이상의 음이온을 갖는 하나 이상의 염으로 구성되고, 여기서 전해질 조성물은 실온에서 적어도 5 mS/cm, 또는 적어도 10 mS/cm, 또는 적어도 15 mS/cm, 또는 적어도 20 mS/cm, 또는 적어도 30 mS/cm, 또는 적어도 40 mS/cm, 또는 적어도 50 mS/cm, 또는 적어도 60 mS/cm의 이온 전도도를 나타낸다. 몇몇 구현예에 있어서, 전해질 조성물은 하나 이상의 다음의 용매로 구성되나, 이에 제한되지는 않는다: 아세토니트릴, 에틸렌 카보네이트 (EC), 프로필렌 카보네이트 (PC), 부틸렌 카보네이트 (BC), 디메틸 카보네이트 (DMC), 디에틸 카보네이트 (DEC), 에틸메틸 카보네이트 (EMC), 메틸에틸 카보네이트 (MEC), 메틸 프로피오네이트 (MP), 플루오로에틸렌 카보네이트 (FEC), 플루오로벤젠 (FB), 비닐렌카보네이트 (VC), 비닐에틸렌 카보네이트 (VEC), 페닐에틸렌 카보네이트 (PhEC), 프로필메틸 카보네이트 (PMC), 디에톡시에탄 (DEE), 디메톡시에탄 (DME), 테트라하이드로푸란 (THF), γ-부티로락톤(GBL), 및 γ-발레로락톤 (GVL). 일 구현예에 있어서, 양극-애노드는 전형적으로 전해질 산화물 또는 애노드화에 의해 형성된 산화물 박막을 갖는 알루미늄 호일(foil)이다. 알루미늄이 애노드에 대한 바람직한 금속이지만, 탄탈륨, 마그네슘, 티타늄, 니오븀, 지르코늄 및 아연과 같은 다른 금속도 사용될 수 있다. 음극-캐소드는 보통 에칭된 알루미늄 호일이다. 추가적인 일 측면에 있어서, 포스포늄 전해질은 통상적인 전해질에 비하여 감소된 인화성을 나타내고, 따라서 전해 커패시터 작동의 안정성을 향상시킨다.

[0392] 염료 감응 태양 전지

[0393] 본 발명의 구현예에 따른 포스포늄 이온성 액체, 염, 및 조성물은 염료 감응 태양 전지(dye sensitized solar cells: DSSCs)의 전해질에 매우 적합하다. 일 구현예에 있어서, 염료 분자 부착된 애노드, 산화환원 시스템을 포함하는 전해질, 및 캐소드를 포함하는 DSSC가 제공된다. 전해질은 이온성 액체 조성물 또는 하나 이상의 이온성 액체 또는 용매 중에 용해된 염으로 구성되고, 하나 이상의 이온성 액체 또는 염은 하나 이상의 하기 일반

식의 포스포늄계 양이온; 및 하나 이상의 음이온;을 포함하고:

[0394] $R^1R^2R^3R^4P$

[0395] 여기서, R^1, R^2, R^3 및 R^4는 각각 독립적으로 치환기이다. 다른 구현예에 있어서, 전해질은 하나 이상의 포스포늄계 양이온 및 하나 이상의 음이온을 갖고, 여기서 전해질 조성물은 열역학적 안정성, 낮은 휘발성, 넓은 액상선 범위, 이온 전도도, 화학적 안정성, 및 전기화학적 안정성 중 적어도 2 개 이상을 나타내는 것으로 특성화된다. 다른 구현예에 있어서, 전해질은 하나 이상의 포스포늄계 양이온 및 하나 이상의 음이온을 갖고, 여기서 전해질 조성물은 최대 대략적으로 375°C 이상의 온도의 열역학적 안정성, 및 최대 10 mS/cm의 이온 전도도를 나타내는 것으로 특성화된다.

[0396] 전해 필름

[0397] 본 발명의 구현예에 따른 포스포늄 이온성 액체, 염, 및 조성물은 전해 또는 전해질 필름으로 매우 적합하다. 일 구현예에 있어서, 기재에 도포된 포스포늄 이온성 액체 조성물을 포함하는 전해 필름이 제공된다. 다른 구현예에 있어서, 기재에 도포된 하나 이상의 포스포늄 이온성 액체 또는 용매 중에 용해된 염을 포함하는 전해 필름이 제공된다. 일 실시예에 있어서, 하나 이상의 포스포늄 이온성 액체 또는 염은 용매 중에 용해되어 코팅액을 형성한다. 상기 코팅액을 임의의 적절한 방식, 예를 들어, 스프레이, 스핀 코팅 등에 의해 기재에 도포한다. 이후, 상기 기재를 가열하여 용매를 부분적으로 또는 전부 제거하고, 전해질 또는 이온 전도성 필름을 형성한다. 다른 구현예에 있어서, 적절한 용매 중에 용해된 이온성 액체, 염 및 폴리머의 용액을, 예를 들어 스프레이 또는 스핀 코팅에 의하여기재 상으로 코팅하고, 다음으로 용매를 부분적으로 또는 전부 증발시킨다. 이로써, 이온 전도성 폴리머 겔/필름이 형성된다. 그러한 필름은 특히 전지, EDLC, 및 DSSC의 전해질, 및 연료전지 멤브레인으로서 적합하다.

[0398] 열전달 매체

[0399] 본 발명의 포스포늄 이온성 액체의 높은 열역학적 안정성, 낮은 휘발성 및 넓은 액상선 범위의 바람직한 특성은 열전달 매체로서 매우 적합하다. 본 발명의 몇몇 구현예는, 열전달 매체로서 이온성 액체 조성물 또는 용매 중에 용해된 하나 이상의 염을 포함하고, 하나 이상의 염은 하나 이상의 포스포늄계 양이온 및 하나 이상의 음이온을 포함하고, 여기서 열전달 매체는 최대 대략적으로 375°C의 온도의 열역학적 안정성 및 400°C 초과의 액상선 범위를 나타내는 열전달 매체를 제공한다. 몇몇 구현예에 있어서, 본 발명의 열전달 매체는 고온 반응 매체이다. 다른 구현예에 있어서, 본 발명의 열전달 매체는 방열 매체(heat extraction media)이다.

[0400] 다른 응용

[0401] 본 발명의 포스포늄 이온성 액체는 추가의 응용에서의 용도가 발견된다. 일 예시적인 구현예에 있어서, 매입형 커패시터가 입증된다. 일 구현예에 있어서, 매입형 커패시터는 2 개의 전극들 사이에 배치된 유전체로 구성되고, 상기 유전체는 전술된 바와 같은 포스포늄 이온성 조성물의 전해 필름으로 구성된다. 본 발명의 매입형 커패시터는 집적 회로 패키지에 매입될 수 있다. 추가적인 구현예는 "온 보드(on-board)" 커패시터 배치를 포함한다.

[0402] **실시예**

[0403] 본 발명의 구현예들은 이하 구체적인 실시예를 참조하여 보다 상세하게 기술된다. 아래 제공된 실시예는 예시적인 목적만을 의도하며 본 발명의 범위 및/또는 교시를 제한하려는 것이 아니다.

[0404] 일반적으로, 포스포늄 이온성 액체를 적절하게 치환된 포스포늄 염과 적절하게 치환된 금속 염과의 복분해 반응(metathesis reactions), 또는 적절하게 치환된 포스핀 전구체와 적절하게 치환된 음이온 전구체와의 반응 중 어느 하나에 의하여 제조하였다. 도 1 내지 4는 본 발명의 포스포늄 이온성 액체의 4 개의 예시적인 구현예를 제조하기 위한 반응식을 예시한다.

[0405] 실시예 1

[0406] 포스포늄 이온성 액체를 제조하였다. $AgSO_3CF_3$를 50 ml 둥근 바닥(Rb) 플라스크 내로 채우고, 3 cm 스위블 프릿(swivel frit)에 조립하였다. 상기 플라스크를 비우고(evacuated), 글러브 박스 내로 가지고 왔다. 상기 글러브 박스에서, 디-n-프로필 에틸 메틸 포스포늄 아이오다이드를 첨가하고, 상기 플라스크를 재조립하고, 이를 진공 라인으로 가지고 와서, 비우고, 무수 THF를 이 안으로 진공 이송하였다. 상기 플라스크를 실온까지 따뜻하게 하고, 그 다음 2 시간 동안 40℃까지 가열시켰다. 이로써, 옅은 녹색의 비드형 고체가 형성되었다. 이 고체를 여과하여 제거하였다. 이로써 진주같은 유백색의 용액을 얻었다. 휘발성 물질을 30℃의 고온 배스를 사용하여 가열하면서 고진공 하에서 제거하였다. 이로써, 0.470g의 수량을 갖는 백색 결정성 물질이 생성되었다. 상기 물질에 대하여 열중량 분석(TGA)을 수행하고, 그 결과를 도 5에 도시하였다.

[0407] 실시예 2

[0408] 추가의 포스포늄 이온성 액체를 제조하였다. 디-n-프로필 에틸 메틸 포스포늄 아이오다이드를 글러브 박스 내에서 100 ml Rb 플라스크에 첨가하고, 그 다음 50 ml의 DI H_2O 중에서 분리 및 용해시켰다. 이 용액에, AgO_2CCF_3를 첨가하였고, 즉시 황색의 비드형 침전물을 얻었다. 2 시간 동안 교반 후에, AgI를 여과에 의해 분리하고, 상기 덩어리(cake)를 각각 5 ml의 DI H_2O로 3회 씻어내었다. 대부분의 물을 회전식 증발기 상에서 제거하였다. 이로써, 투명한, 저점도의 액체를 얻었고, 그 다음 이를 가열 및 교반과 함께 고진공 하에서 건조하였다. 이로써 상기 물질이 응고되었다. 따뜻한 수조에서 백색 고체의 온화한 가온(warming)으로 액체가 생겼고, 이는 실온 바로 위에서 용융되는 것으로 보였다. 이 실험으로 0.410g의 물질을 얻었다. 상기 반응식을 도 6a에 도시하였다. 상기 물질에 대하여 열중량 분석 (TGA) 및 생성 가스 분석(evolved gas analysis: EGA) 테스트를 수행하였고, 그 결과를 도 6b 및 6c에 각각 도시하였다.

[0409] 실시예 3

[0410] 이 실시예에서는, 디-n-프로필 에틸 메틸 포스포늄 아이오다이드를 글러브 박스 내에서 100 ml Rb 플라스크에 첨가하고, 다음으로 이를 흄 후드(fume hood)에서 꺼내어, 70 ml MeOH 중에 용해시켰다. 다음으로, $AgO_2CCF_2CF_2CF_3$를 첨가하였고, 즉시 황색의 슬러리를 얻었다. 3 시간 동안 교반 후에, 고체를 여과에 의해 분리하고, 대부분의 MeOH를 회전식 증발기에 의해 제거하고, 남아있는 잔여물을 고진공 하에서 건조하였다. 이로써, 황색의 겔형 슬러시 물질을 얻었다. "액체" 타입의 결정이 Rb 플라스크의 측면 상에 형성되어 있는 것이 관찰되었고, 다음으로 이를 플라스크의 스크랩핑(scraping)으로 "용융시켜" 분리하였다. 이 실험으로 0.618g의 물질을 얻었다. 상기 물질에 대하여 열중량 분석(TGA)을 수행하였고, 그 결과를 도 7a에 도시하였다. 또한, 상기 생성 가스 분석(EGA)을 수행하였고, 그 결과를 도 7b에 도시하였다.

[0411] 실시예 4

[0412] 압력 플라스크를 상기 글러브 박스 내로 가지고 와서, 0.100g 의 $P(CH_2OH)_3$, 뒤이어 5mL의 THF-d8로 채웠다. 일단 고체가 용해되면, Me_2SO_4를 첨가하였다. 다음으로, 상기 플라스크를 밀봉하고 글러브 박스에서 꺼냈다. 이를 110℃ 오일 배스에서 10 분 동안 가열 후 냉각하였고, 글러브 박스 안으로 다시 가지고 와서, ^{1}H NMR 용으로 1 mL의 부분 표준(aliquot)을 분리하였다. 상기 반응식을 도 8a에 예시하였다. ^{1}H NMR은 도 8b에 도시하였다.

[0413] 실시예 5

[0414] 이 실험에서, 1-에틸-1-메틸 포스폴라늄 질산염을 글러브 박스 내에서 100 ml 14/20 Rb 플라스크에 첨가하였다. 여기에, $KC(CN)_3$을 첨가하고, 그 다음 Rb를 3 cm 스위블 프릿에 조립하였다. 상기 프릿을 상기 라인에서 꺼내고, $CHCl_3$를 이 안으로 진공 이송하였다. 상기 플라스크를 약 12 시간 동안 교반하였다. 끈끈한(gooey) 갈색 물질이 상기 플라스크의 바닥 상에서 관찰되었다. 상기 용액을 여과하여 진주같은 유백색의 여과물을 얻었고, 이로부터 갈색 오일을 분리하였다. 상기 갈색 오일을 재활용된 $CHCl_3$로 2 차례 씻어냄으로써, 보다 백색으로 그리고 더욱 과립형으로 되었다. 모든 휘발성 성분들을 고진공 하에서 제거하였고, 이로써 저점도 갈색 오일을 얻었다. 이 실험으로 1.52g의 물질을 얻었다. 상기 반응식을 도 9a에 도시하였다. 상기 물질에 대하여 열중량 분석(TGA)을 수행하였고, 그 결과를 도 9b에 도시하였다.

[0415] 실시예 6

[0416] 이 실시예에서는, 1-에틸-1-메틸 포스포리나늄 아이오다이드를 글러브 박스 내에서 100 ml Rb 플라스크에 첨가하였고, 그 다음 이를 흄 후드에서 꺼내고, 70 ml MeOH 중에서 용해시켰다. 다음으로, $AgO_2CCF_2CF_2CF_3$를 첨가하였고, 즉시 황색의 침전물을 얻었다. 상기 플라스크를 18 시간 동안 교반하고, 그 다음 상기 고체를 여과에 의해 제거하였다. 대부분의 MeOH를 회전식 증발기에 의해 제거하고, 잔여물을 고진공 하에서 건조하였다. 이 절차로써, 회백색(off-white)의, 황색 착색된 고체를 얻었다. 이 실험으로 0.620g의 물질을 얻었다. 상기 물질에 대하여 열중량 분석(TGA)을 수행하였고, 그 결과를 도 10에 도시하였다.

[0417] 실시예 7

[0418] 다른 실험에 있어서, 1-부틸-1-에틸 포스폴라늄 아이오다이드를 흄 후드 내에서 Rb 플라스크에 첨가하였고, 그 다음 이를 물 중에 용해시키고 교반하였다. AgO_3SCF_3를 첨가하였고, 즉시 황색 침전물이 형성되었다. 상기 플라스크를 2 시간 동안 교반하고, 다음으로 이를 진공 여과하였다. 상기 용액은 여과 중에 거품이 생겼고, 우유빛 물질이 여과 후 관찰되었다. 상기 물질을 회전식 증발시키고, 고체를 용융시킨 오일 배스 상의 진공 하에서 잔여물을 건조시켰다. 이 실험으로 0.490g의 물질을 얻었다. 상기 물질에 대하여 열중량 분석(TGA)을 수행하였고, 그 결과를 도 11에 도시하였다.

[0419] 실시예 8

[0420] 추가적인 일 실험에 있어서, 1-부틸-1-에틸 포스폴라늄 아이오다이드를 흄 후드 내에서 플라스크에 첨가하였다. MeOH를 첨가하였고, 그 다음 상기 플라스크를 15 분 동안 교반하였다. 은 p-톨루엔 술포네이트를 첨가하였다. 상기 플라스크를 4 시간 동안 교반하였다. 황색 침전물이 형성되었다. 상기 물질을 중력 여과하였고, 그 다음 회전 증발시켰다. 상기 물질을 진공 하에서 건조시킴으로써, 액체를 얻었다. 이 실험으로 0.253g의 물질을 얻었다. 상기 반응식을 도 12a에 도시하였다. 상기 물질에 대하여 열중량 분석(TGA)을 수행하였고, 그 결과를 도 12b에 도시하였다.

[0421] 실시예 9

[0422] 다른 실험에 있어서, 250 mg (0.96 mmol) 트리에틸메틸포스퓸 아이오다이드를 15 mL 탈이온수에 첨가하였고, 뒤이어 163 mg (0.96 mmol) 질산은을 5.0 mL 탈이온수에 예비 용해시켰다. 상기 반응물을 10 분 동안 교반하였고, 이 때에 상기 백색 내지 황색 침전물을 여과하였다. 다음으로, 상기 고체를 5.0 mL 탈이온수로 씻어내고 상기 수용액 분획물(fractions)을 혼합하였다. 상기 물을 회전식 증발기 상의 진공 하에서 제거하여 백색 고체 잔여물을 남기고, 이를 에틸 아세테이트 및 아세토니트릴의 3:1 혼합물로부터 재결정화하여 트리에틸메틸포스포늄 질산염을 얻었다. 수율: 176 mg, 94%. 상기 포스포늄 질산염(176 mg, 0.90 mmol)을 5 mL 무수 아세토니트릴 중에 용해시켰다. 5 mL 무수 아세토니트릴 중에 용해된 113 mg (0.90 mmol) 포타슘 테트라플루오로보레이트를 포스포늄 염에 첨가하였고, 교반 5 분 후에 고체를 여과에 의해 분리하였다. 용매를 회전식 증발기 상에서 제거하였고, 이로써 고온 2-프로판올으로부터 재결정화된 회백색 고체를 얻어, 분석적으로 순수한 트리에틸메틸포스포늄 테트라플루오로보레이트를 얻었다. 수율: 161 mg, 81%. 상기 조성물을 도 13a에 도시된 ^{1}H NMR 스펙트럼 및 도 13b에 도시된 ^{31}P NMR에 의해 확인하였다. 상기 물질에 대하여 열중량 분석(TGA)을 수행하였고, 그 결과를 도 14에 도시하였다.

[0423] 실시예 10

[0424] 다른 실험에 있어서, 250 mg (1.04 mmol)의 트리에틸프로필포스포늄 브로마이드 및 135 mg (1.06 mmol)의 포타슘 테트라플루오로보레이트를 10 mL의 아세토니트릴에서 혼합하였다. KBr의 미세한 백색 침전물이 즉시 형성되기 시작하였다. 상기 혼합물을 1 시간 동안 교반하였고, 이를 여과하였고, 상기 용매를 회전식 증발기 상에서 제거하여 백색 고체를 얻었다. 수율: 218 mg, 85%. 이 미정제 생성물을 2-프로판올로부터 재결정화하여 분석적으로 순수한 물질을 얻을 수 있었다. 상기 조성물을 도 15a에 도시된 ^{1}H NMR 스펙트럼 및 도 15b에 도시된 ^{31}P NMR에 의해 확인하였다. 상기 물질에 대하여 열중량 분석(TGA)을 수행하였고, 그 결과를 도 16에 도시하였다.

[0425] 실시예 11

[0426] 추가적인 일 실험에 있어서, 상기 반응을 글러브 박스 내에서 질소의 대기 하에서 수행하였다. 트리에틸프로필

포스포늄 아이오다이드 1.00 g, 3.47 mmol을 20 mL 무수 아세토니트릴 중에 용해시켰다. 이 용액에, 은 헥사플루오로포스페이트 877 mg (3.47 mmol)을 계속하여 교반하면서 첨가하였다. 은 아이오다이드의 백색 침전물이 즉시 형성되었고, 상기 반응물을 5 분 동안 교반하였다. 상기 침전물을 여과하였고, 무수 CH_3CN으로 여러 차례 씻었다. 상기 침전물을 글러브 박스에서 꺼내고 증발시켜 백색 고체를 얻었다. 상기 미정제 물질을 고온 이소프로판올 중에 용해시켰고, 이를 0.2 ㎛ PTFE 멤브레인에 통과시켰다. 상기 여과물을 냉각시켜 여과에 의해 수집한 백색 결정을 얻었다. 수율: 744 mg, 70%. 상기 조성물을 도 17a에 도시된 ^{1}H NMR 스펙트럼 및 도 17b에 도시된 ^{31}P NMR에 의해 확인하였다. 상기 물질에 대하여 열중량 분석(TGA)을 수행하였고, 그 결과를 도 18에 도시하였다.

[0427] 실시예 12

[0428] 이 실시예에 있어서, 1:3:1 몰비의 $(CH_3CH_2CH_2)(CH_3)_3PCF_3BF_3$/ $(CH_3CH_2CH_2)(CH_3CH_2)(CH_3)_2P$ CF_3BF_3 /$(CH_3CH_2CH_2)(CH_3CH_2)_2(CH_3)P$ CF_3BF_3를 포함하는 3 성분 포스포늄 이온성 액체 조성물을 $(CH_3CH_2CH_2)(CH_3CH_2)(CH_3)_2P$ CF_3BF_3를 포함하는 단일 성분 조성물과 비교하였다. 상기 물질에 대하여 시차주사 열량측정(Differential Scanning Calorimetry: DSC)을 수행하였고, 그 결과를 단일 성분 조성물의 경우 도 21a에, 3 성분 조성물의 경우 도 21b에 도시하였다. 도 19a 및 19b에 도시된 바와 같이, 3 성분 조성물이 단일 성분 조성물에 비하여 더 낮은 냉각 온도 및 이에 따른 더 큰 액상선 범위의 이점을 나타낸다.

[0429] 실시예 13

[0430] 다른 실험에 있어서, 포스포늄 염 $(CH_3CH_2CH_2)(CH_3CH_2)(CH_3)_2PC(CN)_3$를 제조하였다. Pt 작업 전극, Pt 상대 전극 및 Ag/Ag^+ 기준 전극을 갖는 전기화학적 셀에서 측정되는 경우, 이 염은 25℃에서 19.5 cP의 저점도, -10.0℃의 녹는점, 396.1℃의 온셋 분해 온도, 407℃의 액체 범위, 15.2 mS/cm의 이온 전도도, 및 -1.5 V 내지 +1.5 V의 전기화학적 전압 범위를 나타낸다. 그 결과를 아래 표 14에 요약하였다.

[0431] [표 14]

RT에서의 점도 (cP)	열 안정성 (^{o}C)	녹는 점 (^{o}C)	액체 범위 (^{o}C)	순 전도도 (mS/cm)	전기 화학적 전압 범위 (V)
19.5	396.1	-10.9	407	13.9	-1.5 V 내지 +1.5 V

[0432]

[0433] 실시예 14

[0434] 다른 실험에 있어서, 포스포늄 염 $(CH_3CH_2CH_2)(CH_3CH_2)(CH_3)_2PC(CN)_3$를 제조하였다. 상기 염을 아세토니트릴(ACN)의 용매 중에 ACN/염 부피비가 0 내지 4의 범위가 되도록 용해시켰다. 상기 생성된 전해액의 이온 전도도를 실온에서 측정하였고, 그 결과를 도 20에 도시하였다. 도 20에서 도시하는 바와 같이, 이온 전도도는 ACN/염 비의 증가와 함께 0 비(순수한 이온성 액체)에서 13.9 mS/cm에서 1.5 내지 2.0 비에서 75 mS/cm의 피크값으로 증가하였다.

[0435] 실시예 15

[0436] 다른 실험에 있어서, 포스포늄 염 $(CH_3CH_2CH_2)(CH_3CH_2)(CH_3)_2PC(CN)_3$를 제조하였다. 상기 염을 프로필렌 카보네이트(PC)의 용매 중에 PC/염 부피비가 0 내지 2.3의 범위가 되도록 용해시켰다. 상기 생성된 전해액의 이온 전도도를 실온에서 측정하였고, 그 결과를 도 21에 도시하였다. 도 21에서 도시하는 바와 같이, 이온 전도도는 PC/염 비의 증가와 함께 0 비(순수한 이온성 액체)에서 13.9 mS/cm에서 0.75 내지 1.25 비에서 22 mS/cm의 피크값으로 증가하였다.

[0437] 실시예 16-35

[0438] 추가적인 실험에 있어서, 다양한 포스포늄 염을 제조하였다. 상기 염을 아세토니트릴(ACN)의 용매 중에 용해시켜, 1.0M 농도로 전해액을 형성하였다. 생성된 전해액의 이온 전도도를 실온에서 측정하였다. 전기화학적 전압 범위를 Pt 작업 전극, Pt 상대 전극 및 Ag/Ag+ 기준 전극을 갖는 전기화학적 셀에서 측정하였다. 그 결과를 표 15에 요약하였다. 전해질은 실온에서 약 28mS/cm 초과, 또는 약 34mS/cm 초과, 또는 약 41mS/cm 초과, 또는 약 55mS/cm 초과, 또는 약 61mS/cm 초과의 이온 전도도를 나타내었다. 일 배치에 있어서, 전기화학적 전압 범위는 약 -3.2 V 내지 +3.2 V였다. 다른 배치에있어서, 전기화학적 전압 범위는 약 -2.0 V 내지 +2.4 V였다. 다른 배치에 있어서, 전기화학적 전압 범위는 약 -1.5 V 내지 +1.5 V였다. 또 다른 배치에 있어서, 전기화학적 전압 범위는 약 -1.0 V 내지 +1.0 V였다.

[0439] [표 15]

실시예	양이온	음이온	전도도 (mS/cm)	전기 화학적 전압 범위 (V)
16	$(CH_3CH_2CH_2)(CH_3CH_2)(CH_3)_2P^+$	$C(CN)_3^-$	69.0	-1.7 내지 +1.1
17	$(CH_3CH_2CH_2)(CH_3CH_2)(CH_3)_2P^+$	CF_3BF_3-	64.0	-3.0 내지 +2.4
18	$(CH_3CH_2CH_2)(CH_3CH_2)(CH_3)_2P^+$	$CF_3SO_3^-$	43.7	-2.0 내지 +1.9
19	$(CH_3CH_2CH_2)(CH_3CH_2)(CH_3)_2P^+$	BF_4^-	55.5	-2.0 내지 +1.9
20	$(CH_3CH_2CH_2)(CH_3CH_2)(CH_3)_2P^+$	$(CF_3CO)_2N^-$	41.5	-1.6 내지 +2.0
21	$(CH_3CH_2CH_2)(CH_3CH_2)(CH_3)_2P^+$	$(CF_3)_2PO_2^-$	45.6	-1.8 내지 +1.8
22	$(CH_3CH_2CH_2)_2(CH_3)_2P^+$	$CF_3SO_3^-$	38.7	-2.0 내지 +2.4
23	$(CH_3CH_2CH_2)_2(CH_3)_2P^+$	$CH_3C_6H_4SO_3^-$	28.6	N/A
24	$(CH_3CH_2CH_2)_2(CH_3)_2P^+$	$C(CN)_3^-$	61.5	-1.8 내지 +1.1
25	$(CH_3CH_2CH_2)_2(CH_3)_2P^+$	$(CF_3SO_2)_2N^-$	43.1	-3.2 내지 +2.4
27	$(CH_3CH_2CH_2)_2(CH_3)_2P^+$	$CH_2CHBF_3^-$	41.0	-1.0 내지 +1.0
28	$((CH_3)_2CH)(CH_3CH_2)(CH_3)_2P^+$	$C_4H_4SO_4N$	32.5	N/A
29	$((CH_3)_2CH)(CH_3CH_2)(CH_3)_2P^+$	$C_6H_5BF_3^-$	37.6	N/A
30	$((CH_3)_2CH)(CH_3CH_2)(CH_3)_2P^+$	$C_6H_3F_2BF_3^-$	37.1	N/A
31	$((CH_3)_2CHCH_2)(CH_3CH_2)(CH_3)_2P^+$	$CH_2CHBF_3^-$	45.7	-1.8 내지 +1.8
32	$((CH_3)_2CHCH_2)_2(CH_3CH_2)(CH_3)P^+$	$CF_3SO_3^-$	46.8	N/A
33	$((CH_3)_2CHCH_2)_2(CH_3CH_2)(CH_3)P^+$	$(CF_3SO_2)_2N^-$	37.5	N/A
34	$((CH_3)_2CHCH_2)_2(CH_3CH_2)(CH_3)P^+$	$CH_3CH_2BF_3^-$	34.3	N/A
35	$((CH_3)_2CHCH_2)_2(CH_3CH_2)(CH_3)P^+$	BF_4^-	33.9	N/A

[0440]

[0441] 실시예 36-41

[0442] 추가적인 실험에 있어서, 다양한 포스포늄 염을 제조하였고, 이를 대조군으로서의 암모늄 염과 비교하였다. 상기 염을 프로필렌 카보네이트(PC)의 용매 중에 용해시켜, 1.0M 농도로 전해액을 형성하였다. 생성된 전해액의 이온 전도도를 실온에서 측정하였다. 전기화학적 전압 범위를 Pt 작업 전극, Pt 상대 전극 및 Ag/Ag+ 기준 전극을 갖는 전기화학적 셀에서 측정하였다. 그 결과를 표 16에 요약하였고, 이로써 포스포늄염이 대조군-암모늄 유사물에 비하여 더 높은 전도도와 더 넓은 전기화학적 전압 안정성 범위를 나타낸다는 것을 입증하였다.

[0443] [표 16]

실시예	전해질 염	전도도 (mS/cm)	전기 화학적 전압 범위 (V)
36	$(CH_3CH_2CH_2)(CH_3CH_2)(CH_3)_2PBF_4$	16.9	-2.6 내지 +2.1
37	$(CH_3CH_2CH_2)(CH_3CH_2)(CH_3)_2PCF_3BF_3$	15.9	-1.9 내지 +3.0
38	[1:3:1 비의 $(CH_3CH_2CH_2)(CH_3)_3P$/$(CH_3CH_2CH_2)(CH_3CH_2)(CH_3)_2P$/ $(CH_3CH_2CH_2)(CH_3CH_2)_2(CH_3)P]BF_4$	15.2	-2.0 내지 +2.3
39	$(CH_3CH_2CH_2)(CH_3CH_2)_3PBF_4$	17.6	-2.5 내지 +2.2
40	$(CH_3CH_2)_4PBF_4$	17.4	-2.4 내지 +2.5
41	$(CH_3CH_2)_3(CH_3)NBF_4$	14.9	-1.7 내지 +1.9

[0444]

[0445] 실시예 42-45

[0446] 추가적인 실험에 있어서, 다양한 포스포늄 염을 제조하였고, 이를 대조군으로서의 암모늄 염과 비교하였다. 상기 염을 프로필렌 카보네이트(PC)의 용매 중에 용해시켜, 0.6 내지 5.4M 범위의 농도로 전해액을 형성하였다. 생성된 전해액의 이온 전도도를 실온에서 측정하였고, 그 결과를 도 22에 나타내었다. 2.0 M 농도의 전도도 수치 값을 표 17에 나타내었고, 이로써 상기 포스포늄 염이 대조군-암모늄 유사물에 비하여 더 높은 전도도를 나타낸다는 것을 예증하였다.

[0447] [표 17]

실시예		염	전도도 (mS/cm)
42	포스포늄 염 1	$(CH_3CH_2CH_2)(CH_3CH_2)(CH_3)_2PBF_4$	19.8
43	포스포늄 염 2	$(CH_3CH_2CH_2)(CH_3CH_2)(CH_3)_2PCF_3BF_3$	18.9
44	포스포늄 염 3	[1:3:1 비의 $(CH_3CH_2CH_2)(CH_3)_3P$/$(CH_3CH_2CH_2)(CH_3CH_2)(CH_3)_2P$/ $(CH_3CH_2CH_2)(CH_3CH_2)_2(CH_3)P]BCF_3F_3$	17.6
45	암모늄 염 대조군	$(CH_3CH_2)_3(CH_3)NBF_4$	16.6

[0448]

[0449] 실시예 46

[0450] 다른 실험에 있어서, 포스포늄 염-$(CH_3CH_2CH_2)(CH_3CH_2)(CH_3)_2PCF_3BF_3$를 제조하였고, 이를 대조군으로서의 암모늄 염 $(CH_3CH_2)_3(CH_3)NBF_4$와 비교하였다. 상기 염을 아세토니트릴(ACN) 용매 중에 용해시켜, 1.0M 농도로 전해액을 형성하였다. 상기 용액의 증기압을 압력 시차주사 열량측정(Differential Scanning Calorimetry: DSC)에 의해 25 내지 105℃의 온도에서 측정하였다. 도 23에 도시된 바와 같이, ACN의 증기압은 25℃에서는 암모늄 염을 갖는 경우의 27%에 비하여 포스포늄 염을 갖는 경우 39%까지, 105℃에서는 암모늄 염을 갖는 경우의 13%에 비하여 포스포늄 염을 갖는 경우 38%까지 낮아진다. 포스포늄 염에 의한 증기압의 상당한 억제는 전해액의 인화성을 감소시켜 이에 따라 전해질 조성물을 이용하는 장치, 예를 들어 전지, EDLC 장치 등의 안정성을 향상시키는 것에 이점이 있다.

[0451] 실시예 47-50

[0452] 다른 실험에 있어서, 포스포늄 염을 리튬 전지 표준 전해액의 첨가제로서 사용하였다. 본 발명의 일 구현예에 있어서, EC (에틸렌 카보네이트) 및 DEC (디에틸 카보네이트)가 1 : 1의 중량비로 혼합된 혼합 용매(EC:DEC 1:1로서 언급됨) 중의 1.0 M의 $LiPF_6$의 표준 전해액을 Novolyte Technologies (BASF 그룹의 계열사)에서 제공받았다. 상기 포스포늄 염$(CH_3CH_2CH_2)(CH_3CH_2)(CH_3)_2PCF_3BF_3$를 상기 표준 전해액에 20 w%로 첨가하였다. 본 발명의 다른 구현예에 있어서, EC(에틸렌 카보네이트), DEC(디에틸카보네이트) 및 EMC(에틸메틸 카보네이트)가 1 : 1 : 1의 중량비로 혼합된 용매(EC:DEC:EMC 1:1:1로서 언급됨) 중의 1.0 M의 $LiPF_6$의 표준 전해액을 Novolyte Technologies (BASF 그룹의 계열사)에서 제공받았다. 상기 포스포늄 염 $(CH_3CH_2CH_2)(CH_3CH_2)(CH_3)_2PCF_3BF_3$를 상기 표준 전해액에 10 w%로 첨가하였다. 자기 소화 테스트를 수행하기 위하여, 1 g의 상기 전해액의 샘플을 유리 접시 내로 넣고, 상기 샘플을 연소시키고, 그 불꽃이 소화되는 데 요구되는 시간을 기록하였다. 그 결과를 아래 표 18에 요약하였다. 10 및 20 w% 사이의 농도에 있는 포스포늄 첨가제는 자기 소화 시간(s/g)이 33 에서 53%로 감소하였다. 이는, 리튬 이온 전지의 안정성 및 신뢰성이 통상적인 리튬 이온 전해질의 첨가제로서 포스포늄 염을 사용함으로써 실질적으로 향상될 수 있음을 나타낸다.

[0453] [표 18]

실시예	용매	통상적인 염	포스포늄 첨가제 (w%)	SET (s/g)
47	EC:DEC 1:1	1.0 M $LiPF_6$	0	67
48	EC:DEC 1:1	1.0 M $LiPF_6$	20	31
49	EC:DEC:EMC 1	1.0 M $LiPF_6$	0	75
50	EC:DEC:EMC 1	1.0 M $LiPF_6$	10	51

[0454]

[0455] 실시예 51

[0456] 다른 실험예에 있어서, 포스포늄 염을 리튬 전지 표준 전해액의 첨가제로서 사용하였다. 본 발명의 일 구현예에 있어서, EC (에틸렌 카보네이트) 및 DEC (디에틸 카보네이트)가 1 : 1의 중량비로 혼합된 혼합 용매(EC:DEC 1:1로서 언급됨) 중의 1.0 M의 $LiPF_6$의 표준 전해액을 Novolyte Technologies (BASF 그룹의 계열사)에서 제공받았다. 상기 포스포늄염 $(CH_3CH_2CH_2)(CH_3CH_2)(CH_3)_2PC(CN)_3$를 상기 표준 전해액에 10 w%로 첨가하였다. 상기 표준 전해액 및 포스포늄 첨가제를 갖는 용액 모두의 이온 전도도를 -30 내지 +60℃의 여러 온도에서 측정하였다. 도 24에서 도시된 바와 같이, 상기 포스포늄 첨가제는 넓은 온도 범위에서 전해액의 이온 전도도를 향상시켰다. -30℃에서, 이온 전도도는 상기 포스포늄 첨가제의 결과로서 109%까지 증가하였다. +20℃에서, 이온 전도도는 상기 포스포늄 첨가제의 결과로서 23%까지 증가하였다. +60℃에서, 이온 전도도는 상기 포스포늄 첨가제의 결과로서 약 25%까지 증가하였다. 일반적으로, 상기 표준 전해액의 이온 전도도는 포스포늄 첨가제의 결과로서 적어도 25%까지 증가하였다.

[0457] 실시예 52

[0458] 다른 실험에 있어서, 포스포늄 염을 리튬 전지 표준 전해액의 첨가제로서 사용하였다. 본 발명의 일 구현예에 있어서, EC(에틸렌 카보네이트), DEC(디에틸카보네이트) 및 EMC(에틸메틸 카보네이트)가 1 : 1 : 1의 중량비로 혼합된 용매(EC:DEC:EMC 1:1:1로서 언급됨) 중의 1.0 M의 $LiPF_6$의 표준 전해액을 Novolyte Technologies (BASF 그룹의 계열사)에서 제공받았다. 상기 포스포늄 염 $CH_3CH_2CH_2)(CH_3CH_2)(CH_3)_2PCF_3BF_3$를 상기 표준 전해액에 10 w%로 첨가하였다. 상기 표준 전해액 및 포스포늄 첨가제를 갖는 용액 모두의 이온 전도도를 20 내지 90℃의 여러 온도에서 측정하였다. 도 25에서 도시된 바와 같이, 상기 포스포늄 첨가제는 넓은 온도 범위, 특히 고온에서 전해액의 이온 전도도를 향상시켰다. 20℃에서, 이온 전도도는 상기 포스포늄 첨가제의 결과로서 36%까지 증가하였다. 60℃에서, 이온 전도도는 상기 포스포늄 첨가제의 결과로서 약 26%까지 증가하였다. 90℃에서, 이온 전도도는 상기 포스포늄 첨가제의 결과로서 약 38%까지 증가하였다. 일반적으로, 상기 표준 전해액의 이온 전도도는 포스포늄 첨가제의 결과로서 적어도 25%까지 증가하였다.

[0459] 본 발명은 본 발명의 몇몇 측면의 예시로서 의도된 실시예에 개시된 특정 구현예로 범위를 제한하려는 것이 아니며, 기능적으로 균등한 임의의 구현예들이 본 발명의 범위 이내에 해당한다. 사실상, 본 명세서에 도시되고 기술된 것 이외의 본 발명의 다양한 변형이 당해 기술분야의 통상의 기술자에게 분명할 것이며, 이는 첨부된 청구 범위 내에 해당하는 것으로 의도된다.

[0460] 몇몇 참조 문헌이 인용되었고, 그의 전체 개시가 참조에 의해 본 명세서에 통합된다.

도면

도면1

타겟팅된 열린-사슬 포스포늄 이온성 액체 및/또는 염
디-n-프로필 에틸 포스핀
N-메틸 비스-(트리플루오로메틸술포닐) 이미드
Melm
디-n-프로필 에틸 메틸 포스포늄 비스-(트리플루오로메틸 술포닐) 이미드
P
+
P
Im⁻

도면2

타겟팅된 포스폴란 및 포스폴계-포스포늄 이온성 액체 및/또는 염
"에틸 포스폴란"
1-에틸 포스파-
사이클로펜탄
Melm
N-메틸 비스-(트리플루오로-
메틸술포닐) 이미드
1-에틸-1-메틸포스폴라늄
비스-(트리플루오로메틸 술포닐) 이미드
P
+
P
Im⁻

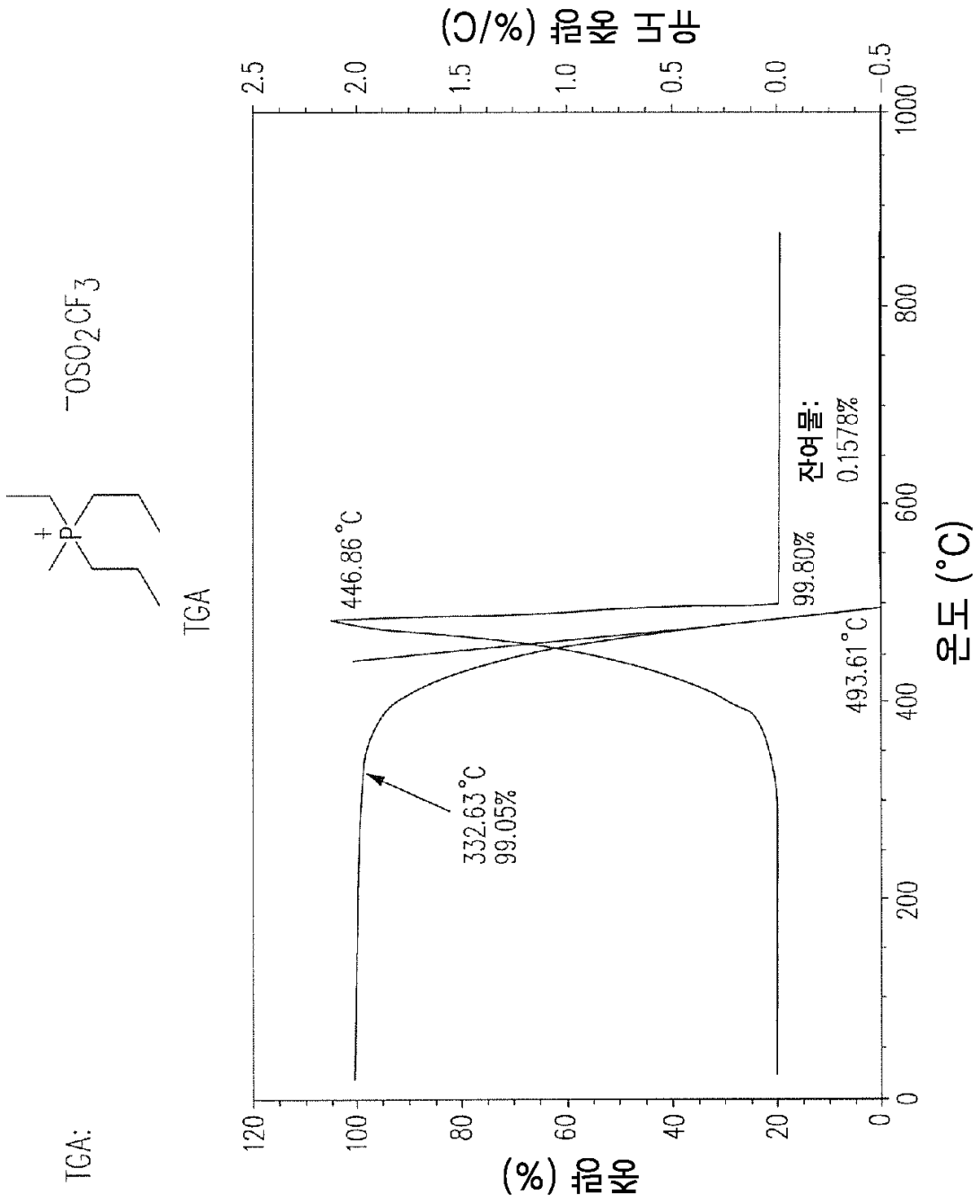
도면3

타겟팅된 포스폴리움 ILS
Melm
"에틸 포스폴"
1-에틸 포스파-
사이클로펜탄-2, 4-디엔
N-메틸 비스-(트리플루오로-
메틸술포닐) 이미드
1-에틸-1-메틸포스폴리움
비스-(트리플루오로메틸 술포닐) 이미드
P
+
P
Im

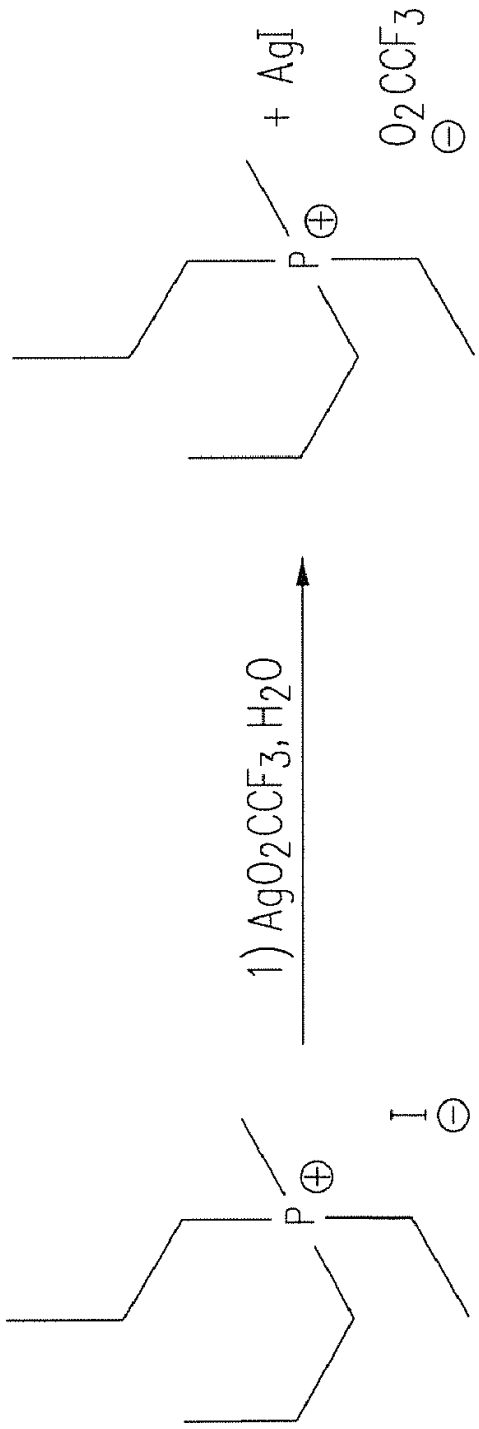
도면4

타겟팅된 포스포리나늄 ILS
MeIm
N-메틸 비스-(트리플루오로-
메틸술포닐) 이미드
"에틸 메틸 포스포리나늄"
비스-(트리플루오로메틸술포닐) 이미드
1-에틸 포스파-
사이클로헥산
P
+
P
Im⁻

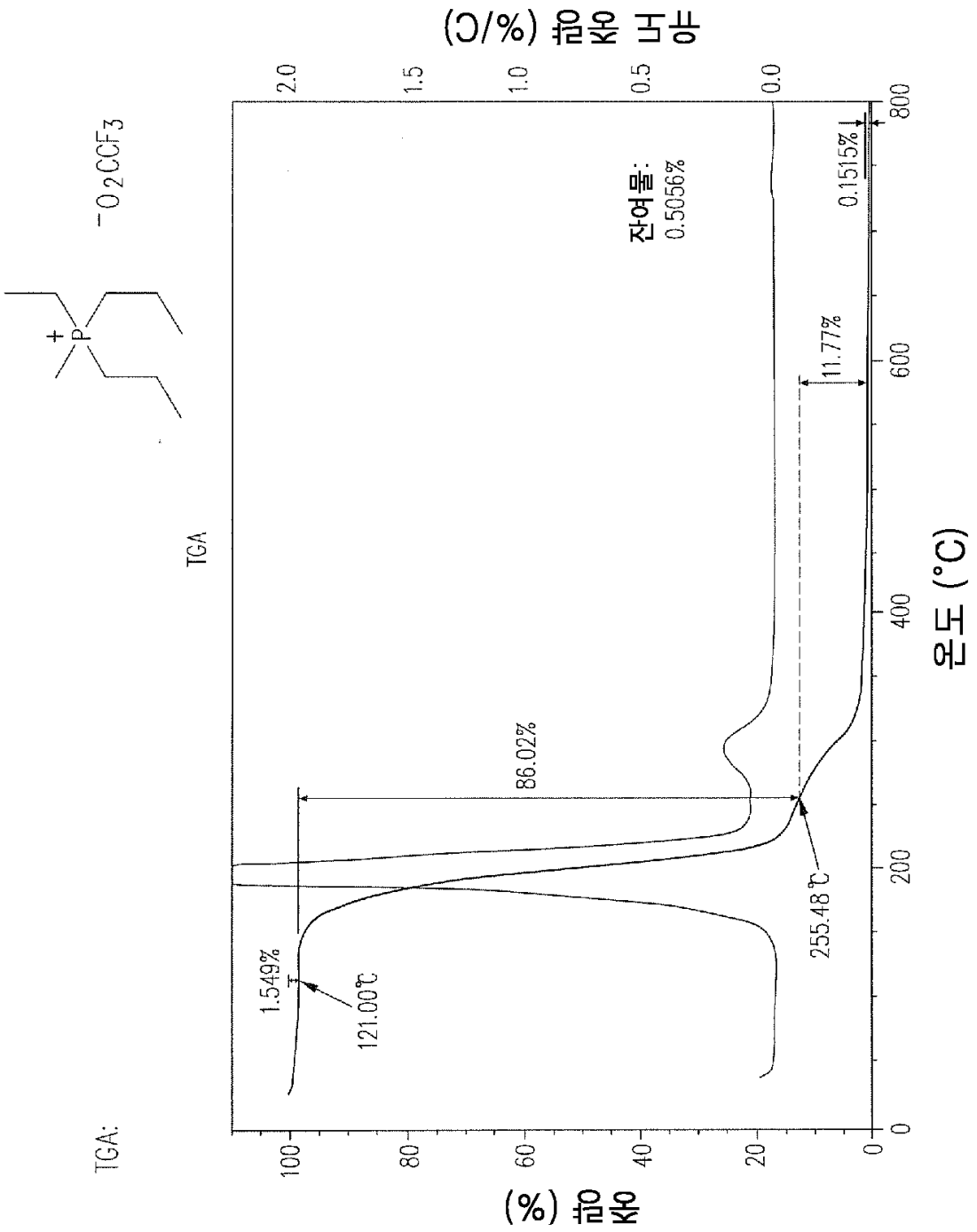
도면5


TGA:
TGA
$-OSO_2CF_3$
중량 (%)
온도 (°C)
446.86°C
493.61°C
332.63°C
99.05%
99.80%
잔여물:
0.1578%

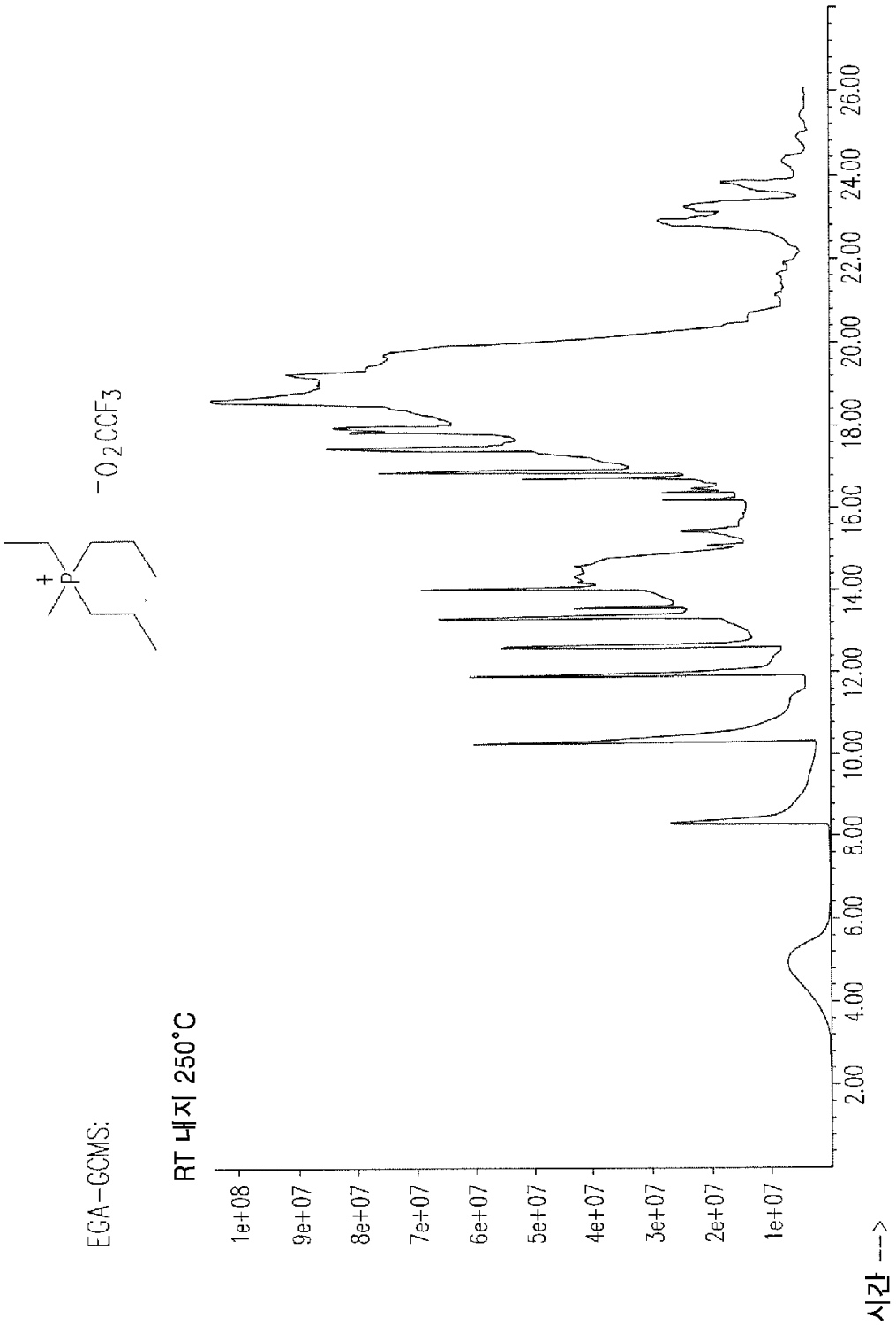
도면6a



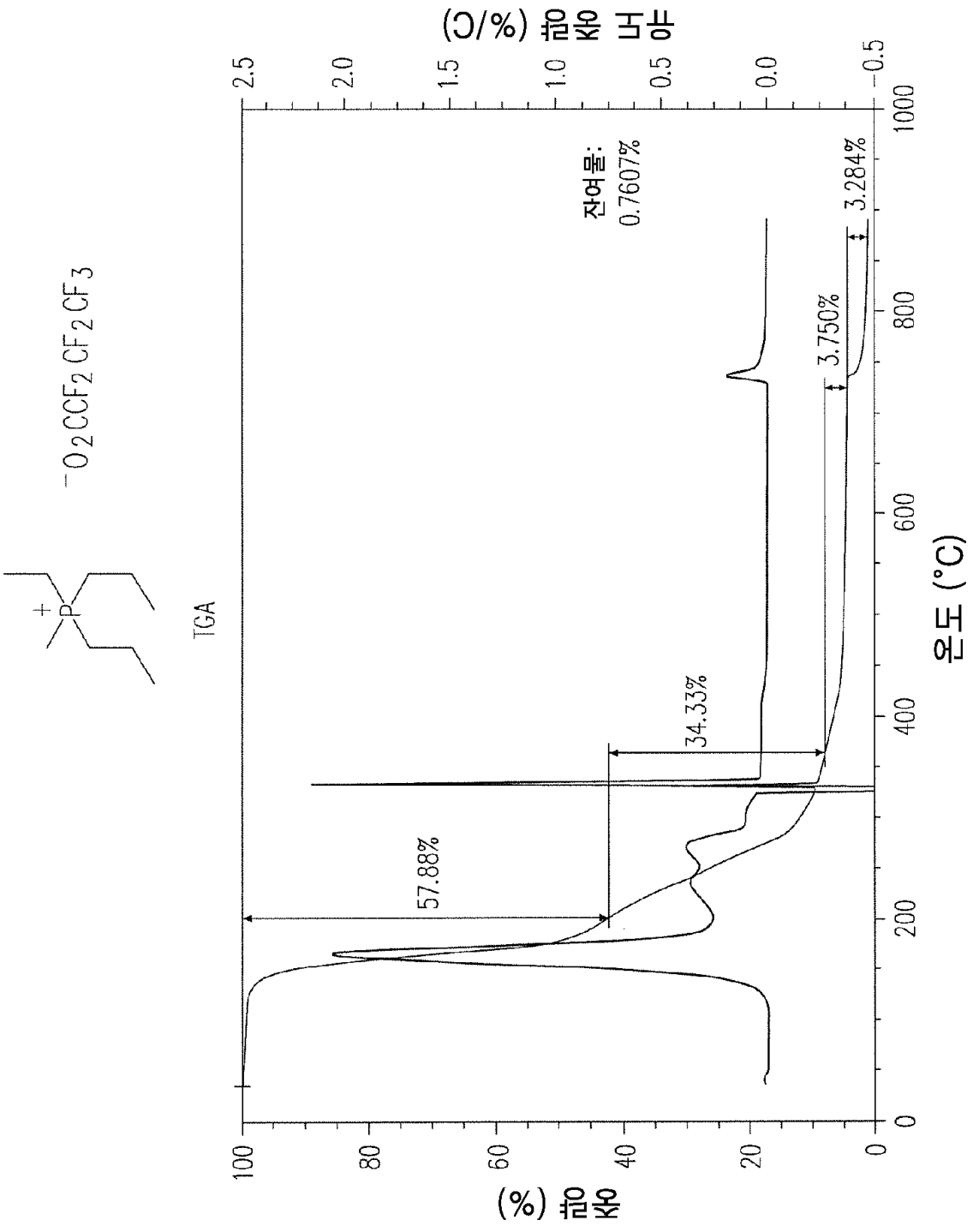
도면6b


TGA:
TGA
$-O_2CCF_3$
+
P
중량 (%)
중량 변화율 (%/℃)
온도 (℃)
100
80
60
40
20
0
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
0
200
400
600
800
잔여물:
0.5056%
86.02%
11.77%
0.1515%
1.549%
121.00℃
255.48℃

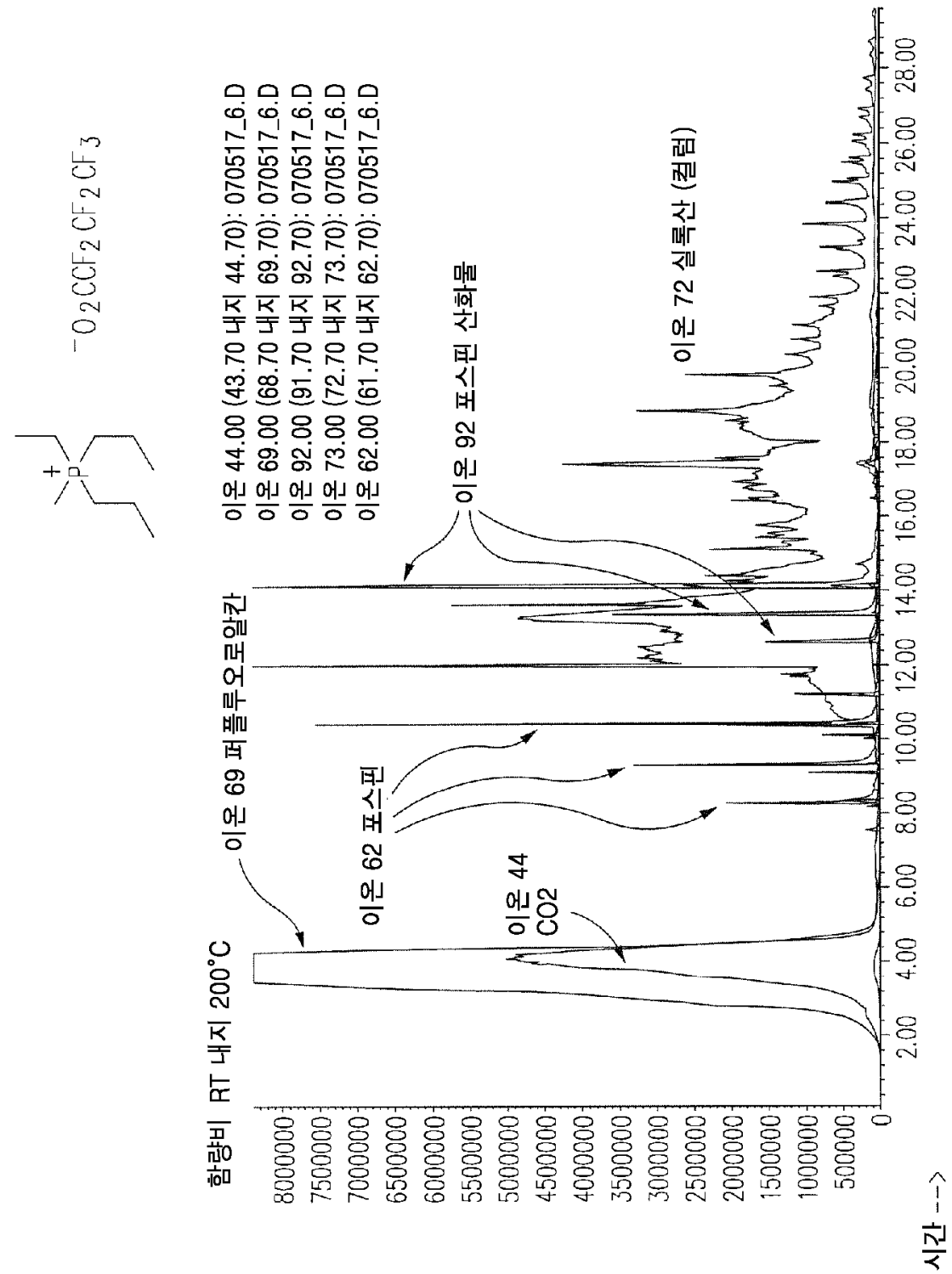
도면6c


EGA-GCMS:
RT 내지 250°C
1e+08
9e+07
8e+07
7e+07
6e+07
5e+07
4e+07
3e+07
2e+07
1e+07
2.00
4.00
6.00
8.00
10.00
12.00
14.00
16.00
18.00
20.00
22.00
24.00
26.00
시간 -->

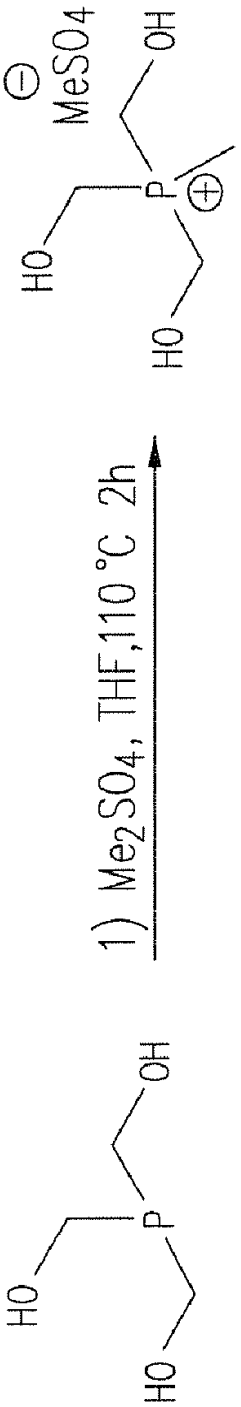
도면7a


$^{-}O_2CCF_2CF_2CF_3$
TGA
잔여물:
0.7607%
57.88%
34.33%
3.750%
3.284%
중량 (%)
미분 중량 (%/C)
온도 (°C)
100
80
60
40
20
0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
-0.5
0
200
400
600
800
1000

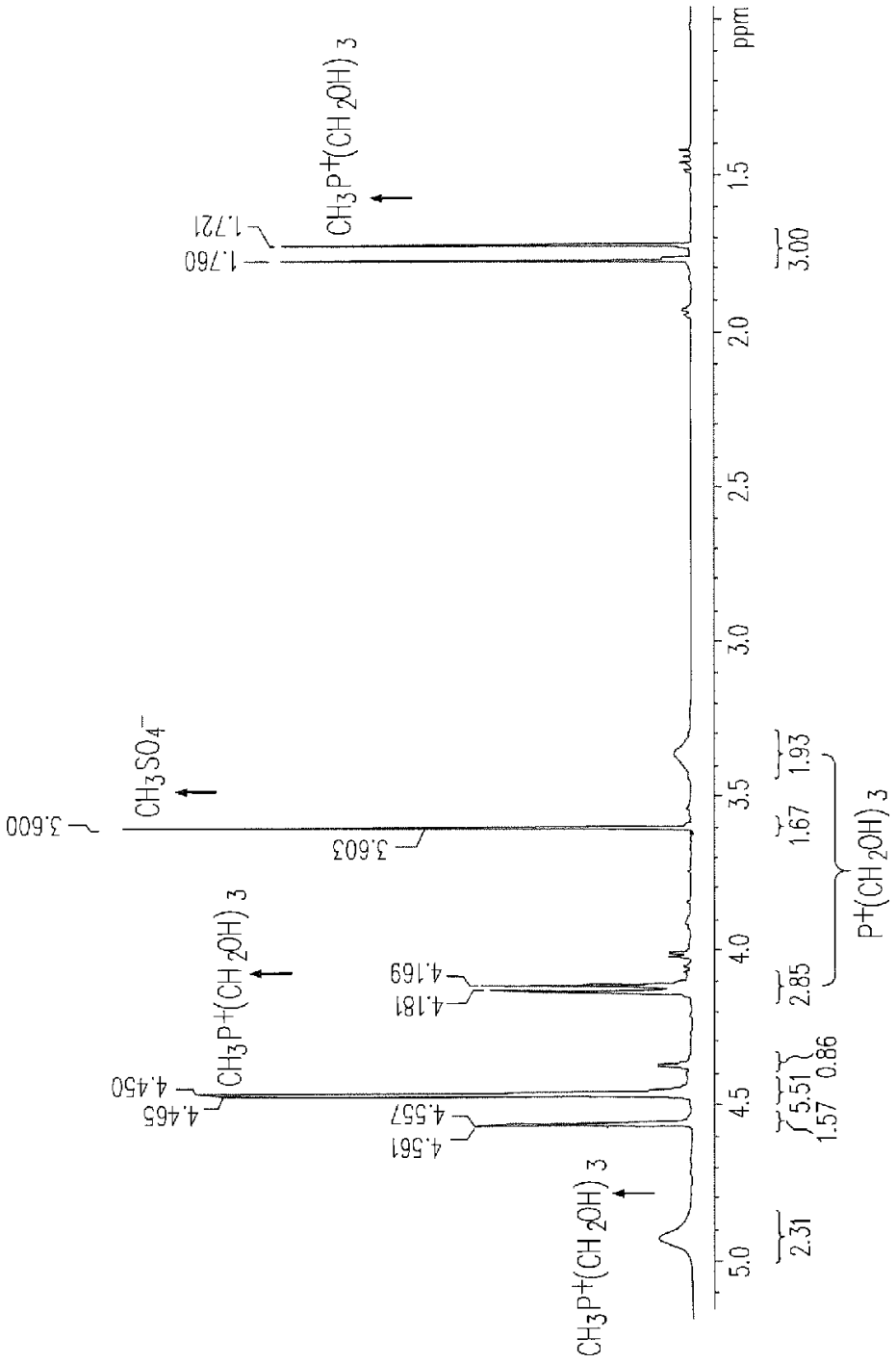
도면7b


$^{-}O_2CCF_2CF_2CF_3$
이온 44.00 (43.70 내지 44.70): 070517_6.D
이온 69.00 (68.70 내지 69.70): 070517_6.D
이온 92.00 (91.70 내지 92.70): 070517_6.D
이온 73.00 (72.70 내지 73.70): 070517_6.D
이온 62.00 (61.70 내지 62.70): 070517_6.D
함량비 RT 내지 200°C
이온 69 퍼플루오로알칸
이온 62 포스핀
이온 44
CO2
이온 92 포스핀 산화물
이온 72 실록산 (컬럼)
시간 -->

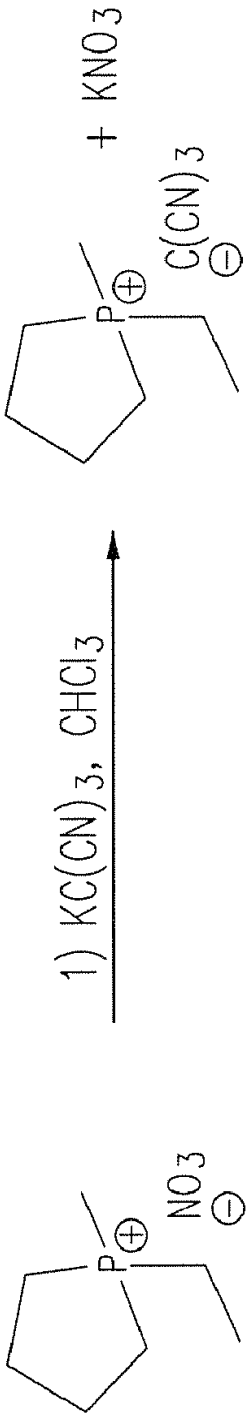
도면8a



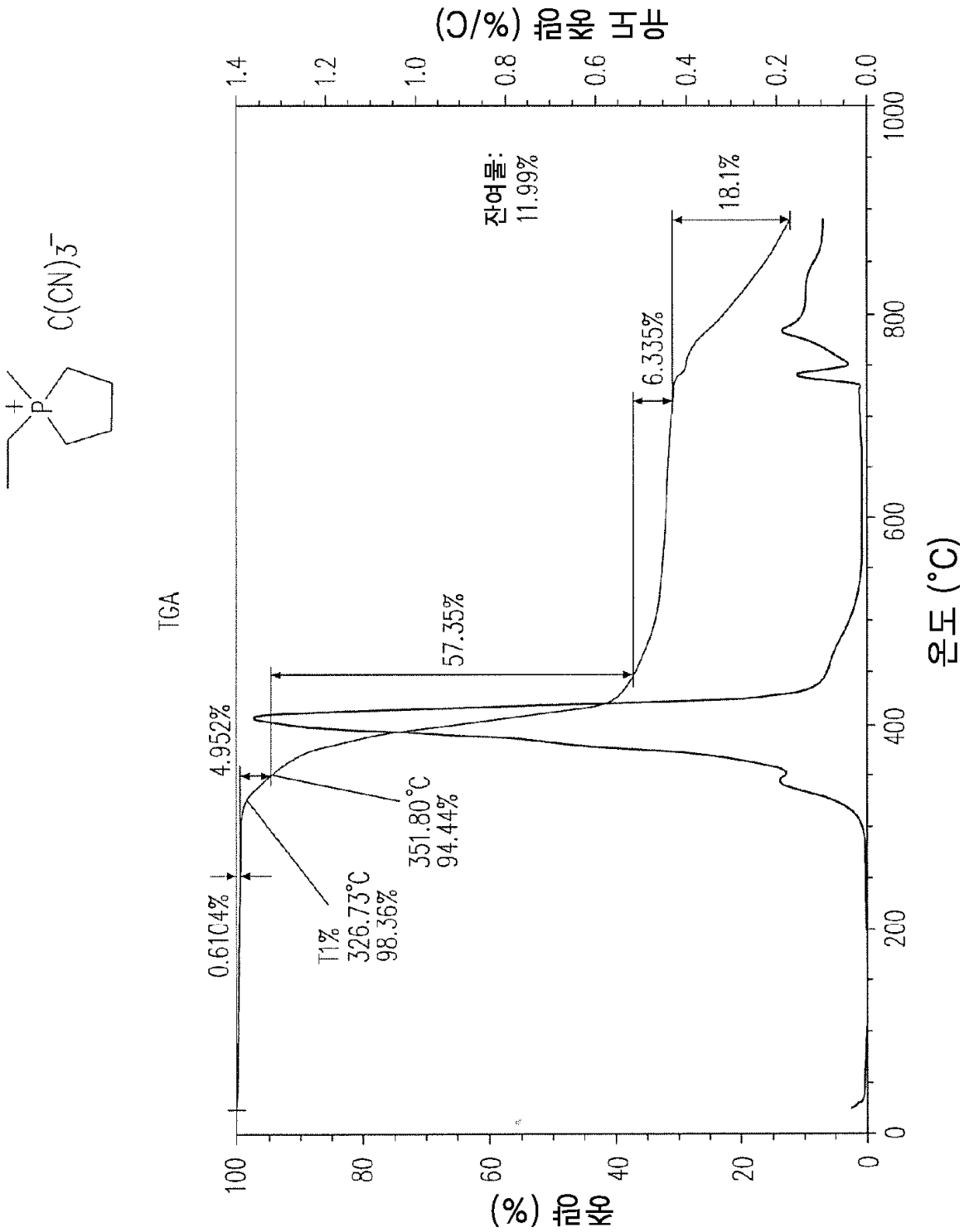
도면8b


ppm
5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
$CH_3P^+(CH_2OH)_3$
1.760
1.721
3.00
$CH_3SO_4^-$
3.600
3.603
4.450
4.465
4.557
4.561
4.169
4.181
2.31
5.51
1.57
0.86
2.85
1.67
1.93
$P^+(CH_2OH)_3$

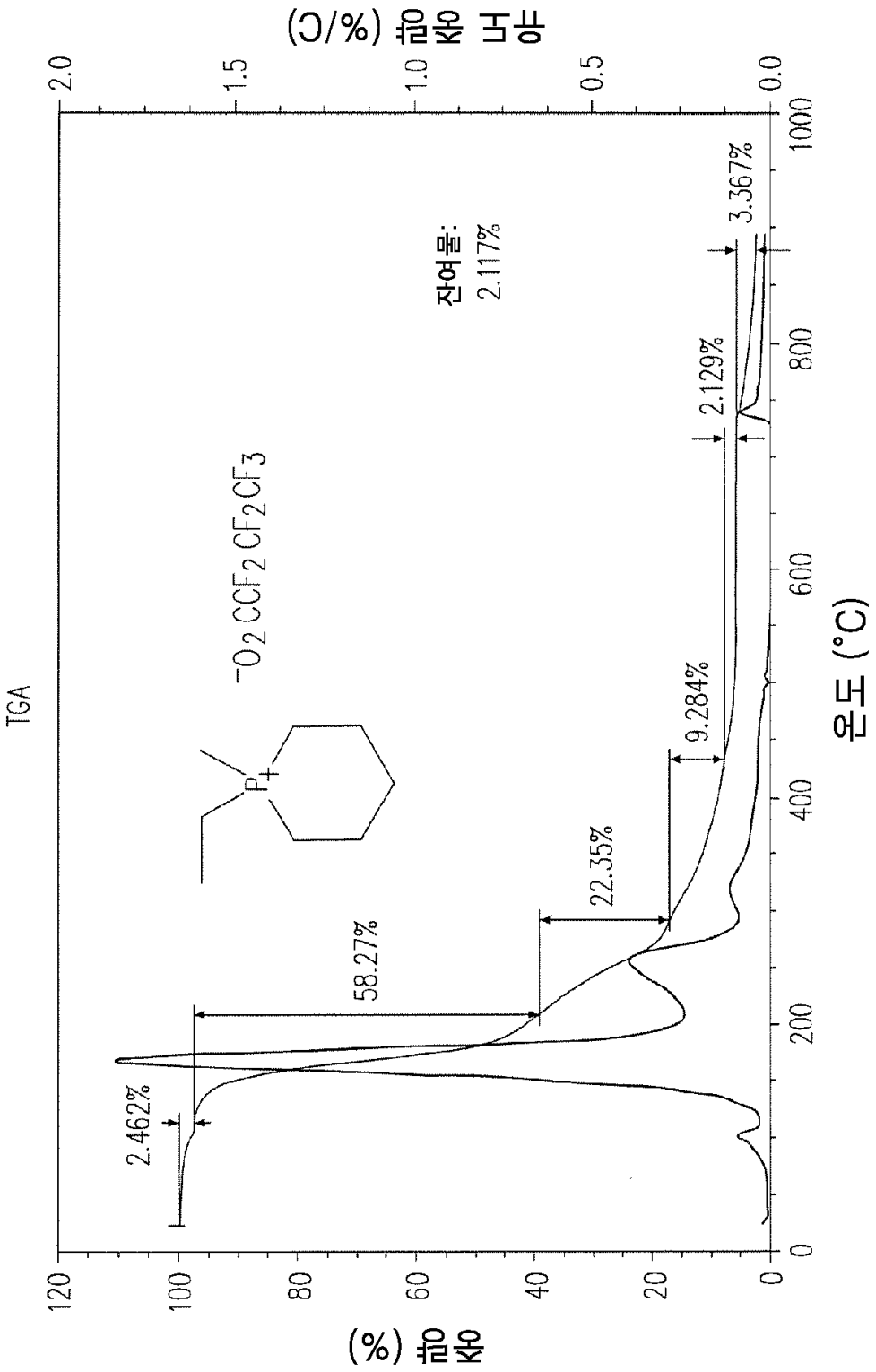
도면9a



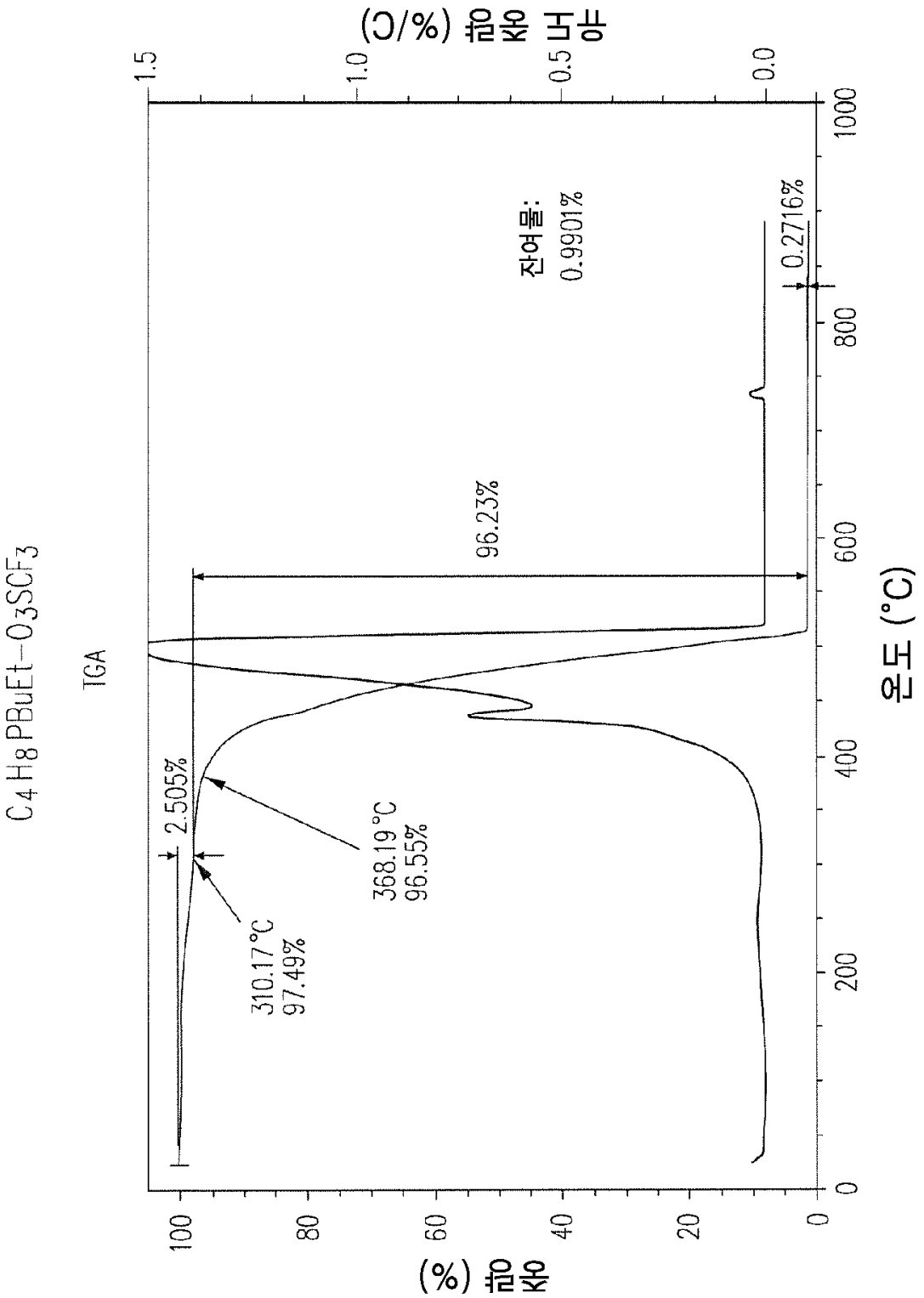
도면9b


C(CN)3−
TGA
0.6104%
4.952%
57.35%
6.335%
18.1%
잔여물:
11.99%
T1%
326.73°C
98.36%
351.80°C
94.44%
중량 (%)
중량 변화 (%/°C)
온도 (°C)

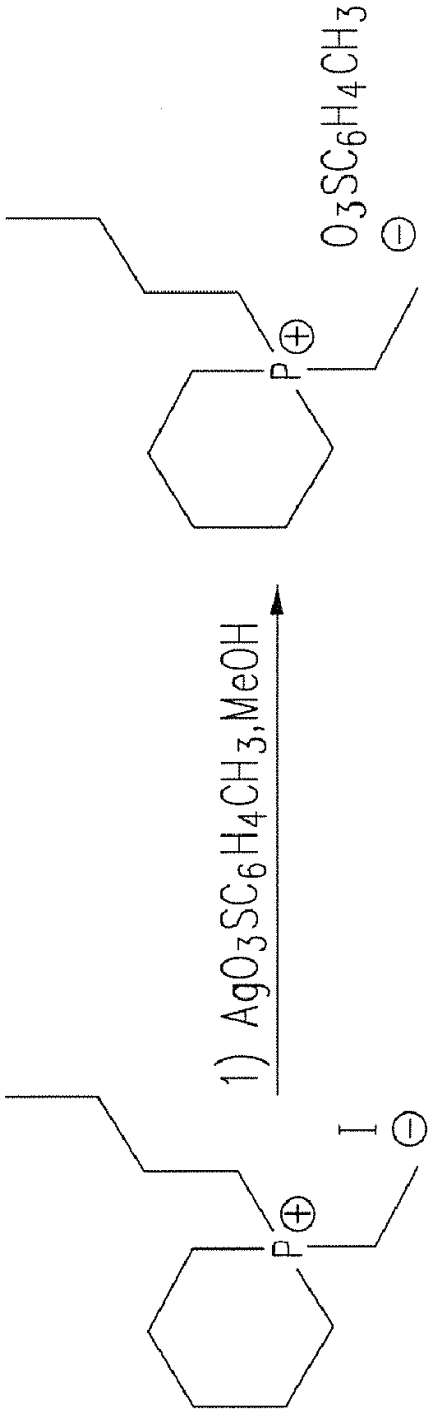
도면10


TGA
중량 (%)
온도 (°C)
미분 중량 (%/°C)
2.462%
58.27%
22.35%
9.284%
2.129%
3.367%
잔여물:
2.117%
-O2CCF2CF2CF3

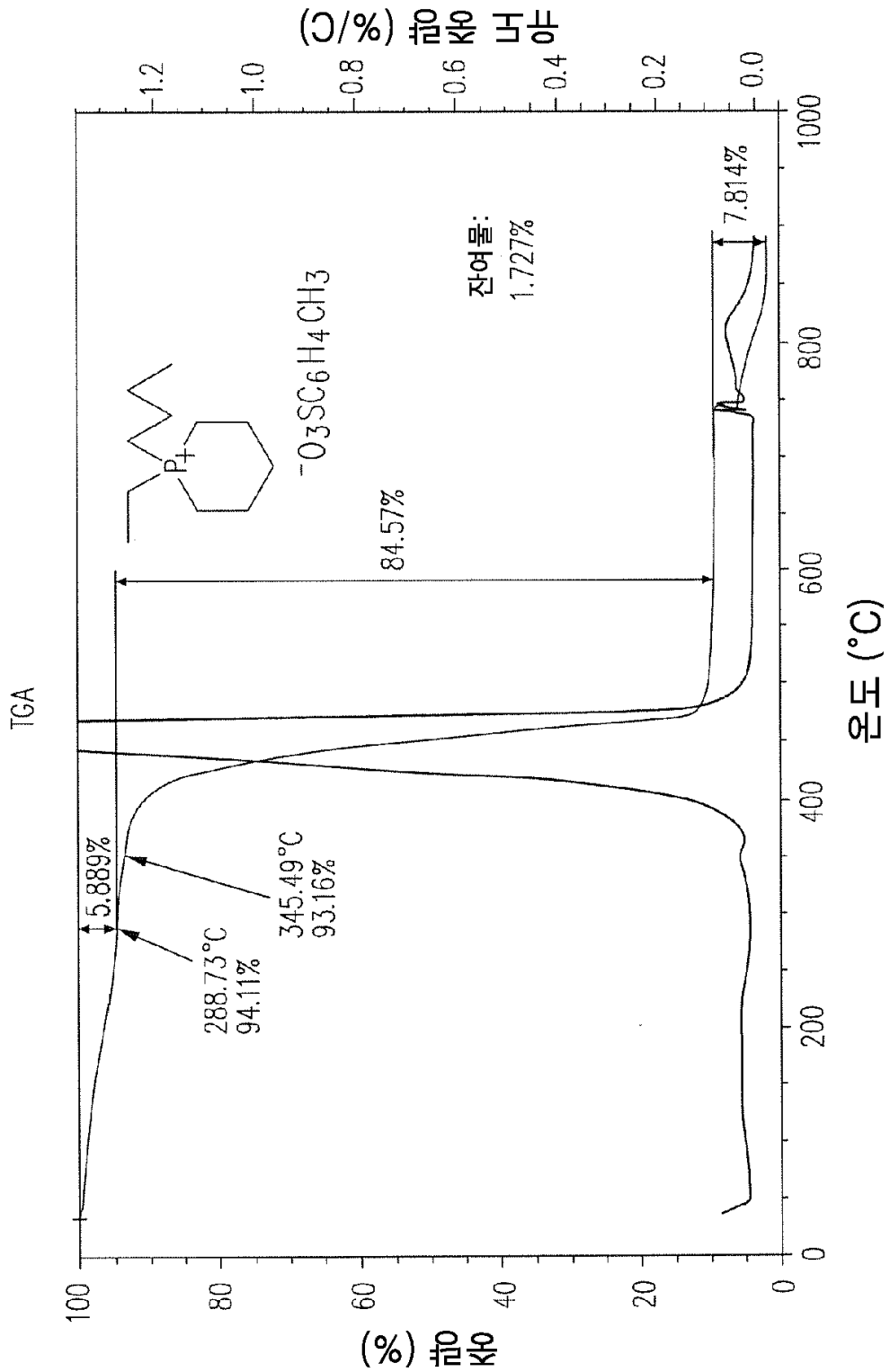
도면11


C4H8PBuEt-O3SCF3
TGA
중량 (%)
온도 (°C)
미분 중량 (%/°C)
2.505%
310.17°C
97.49%
368.19°C
96.55%
96.23%
잔여물:
0.9901%
0.2716%

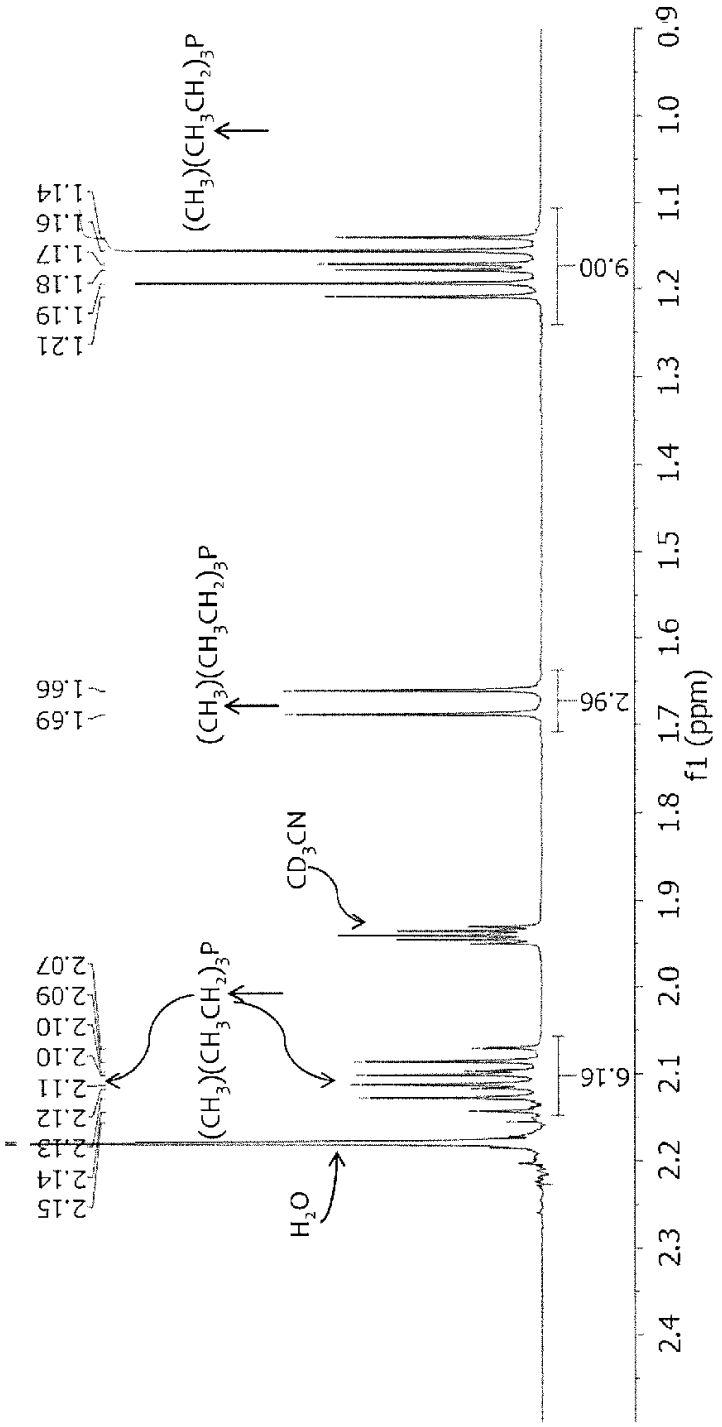
도면12a



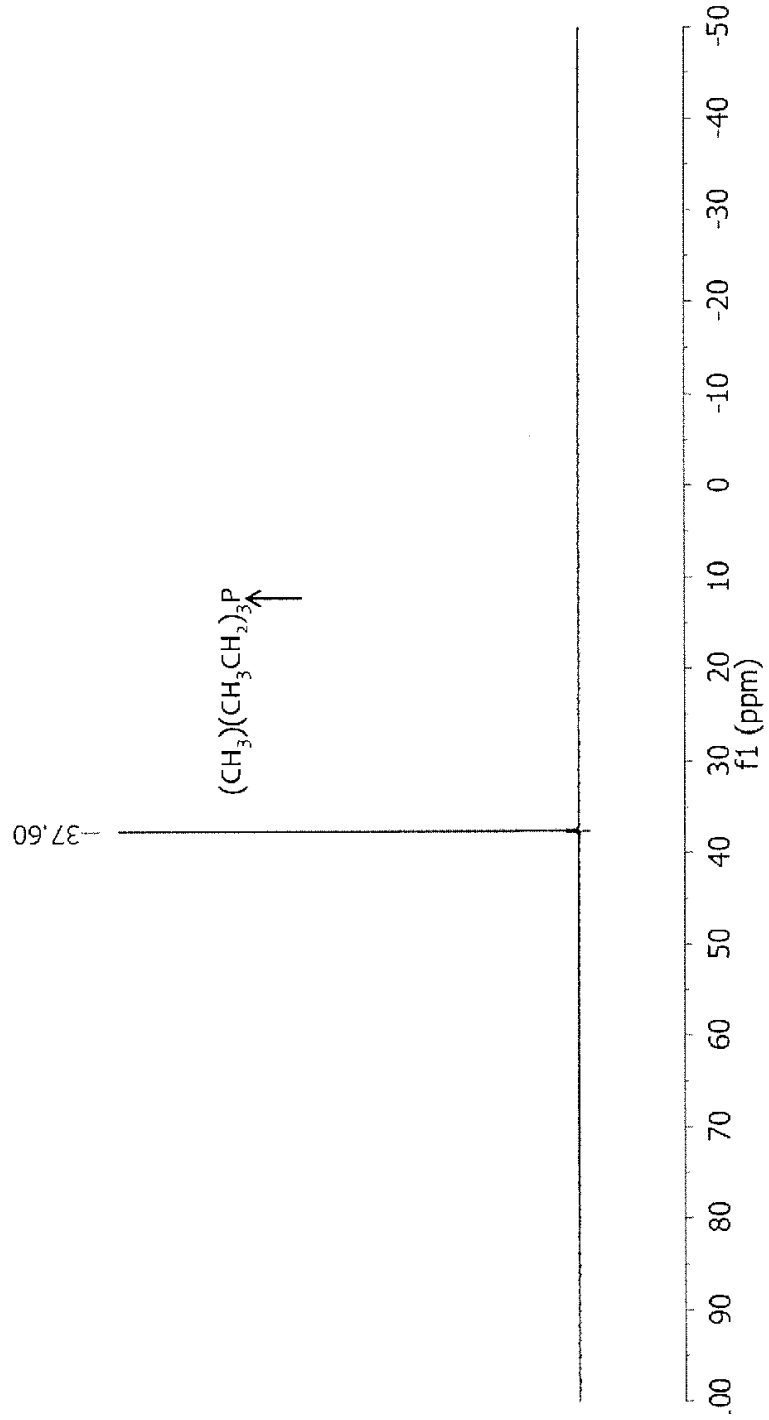
도면12b


TGA
중량 (%)
온도 (°C)
미분 중량 (%/°C)
5.889%
288.73°C
94.11%
345.49°C
93.16%
84.57%
잔여물:
1.727%
7.814%
$^{-}O_3SC_6H_4CH_3$

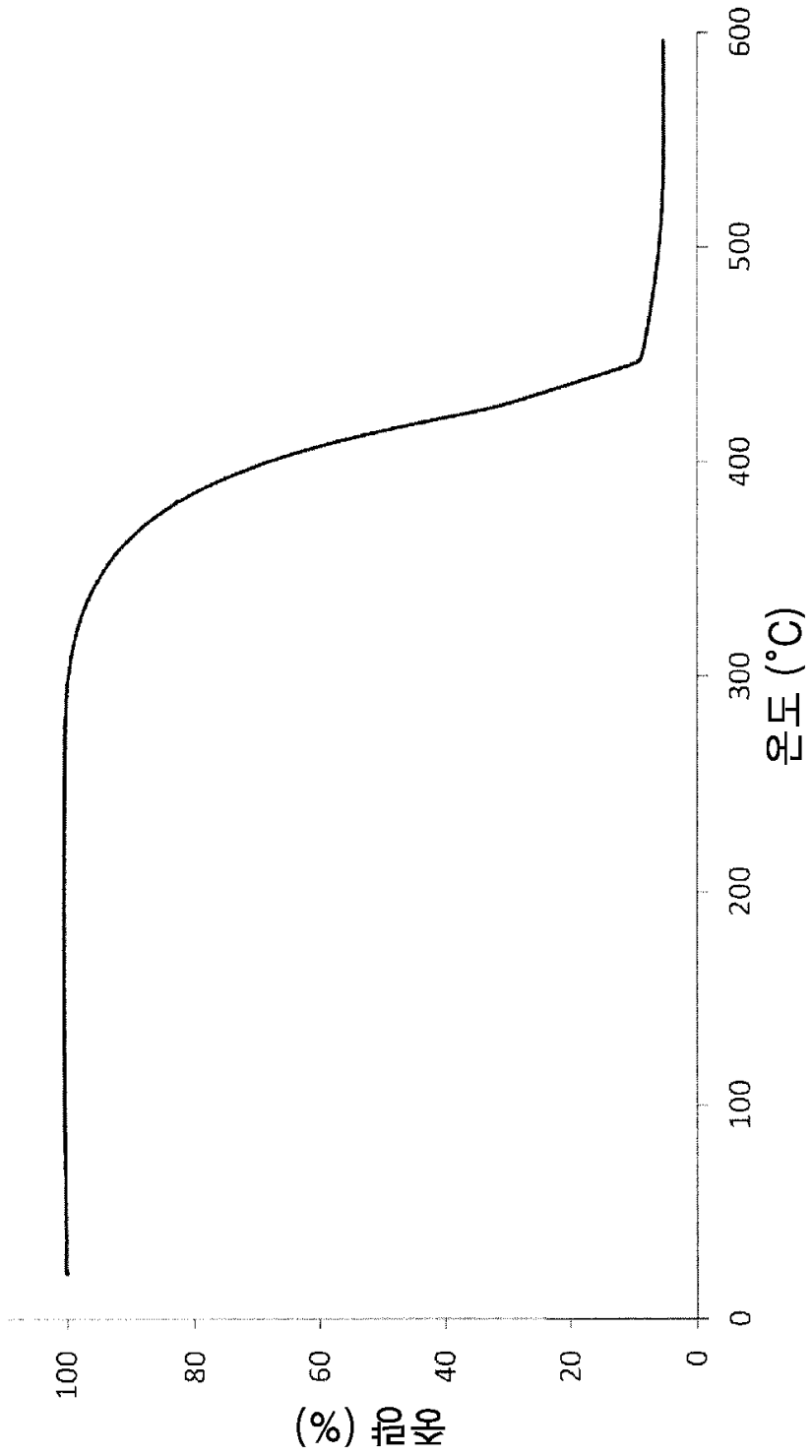
도면13a


(CH3)(CH3CH2)3P
1.14
1.16
1.17
1.18
1.19
1.21
9.00
(CH3)(CH3CH2)3P
1.66
1.69
2.96
CD3CN
(CH3)(CH3CH2)3P
2.07
2.09
2.10
2.10
2.11
2.12
2.13
2.14
2.15
6.16
H2O
0.9
1.0
1.1
1.2
1.3
1.4
1.5
1.6
1.7
1.8
1.9
2.0
2.1
2.2
2.3
2.4
f1 (ppm)

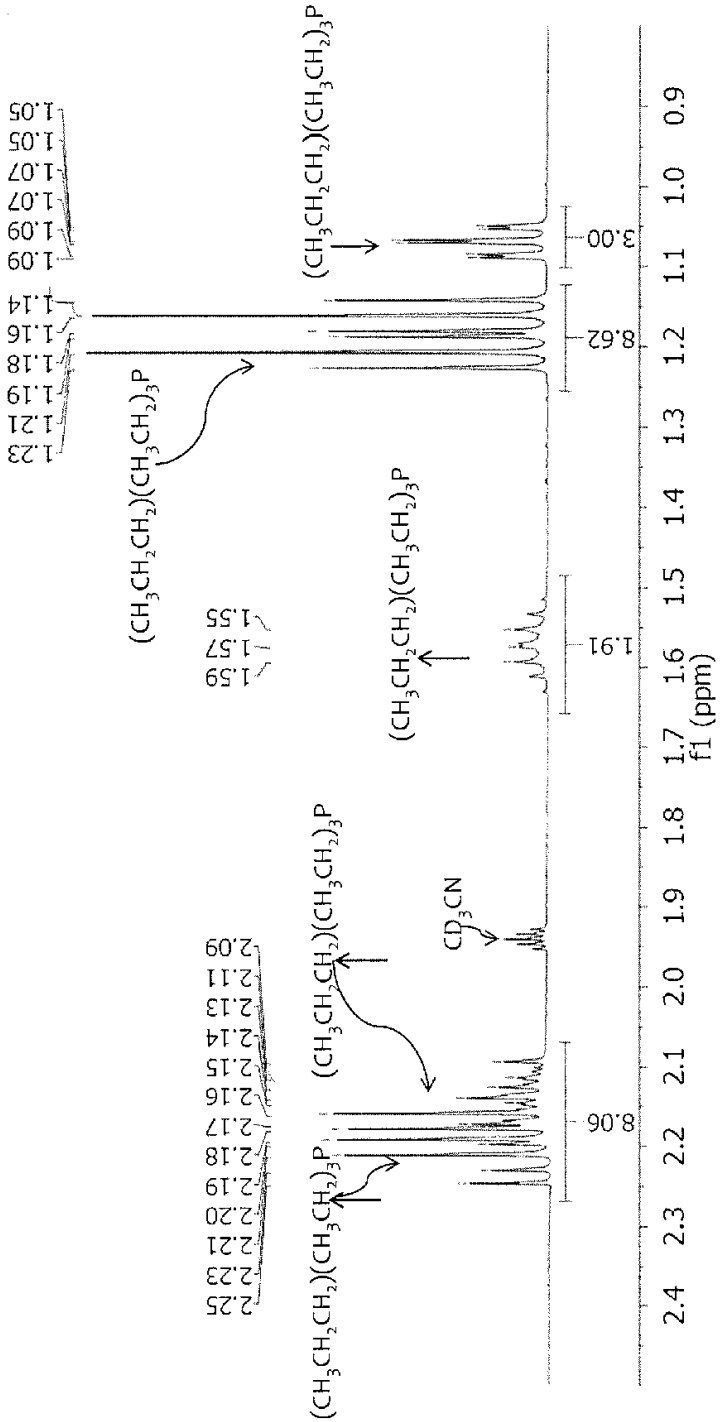
도면13b


37.60
(CH3)(CH3CH2)3P
f1 (ppm)
-50
-40
-30
-20
-10
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100

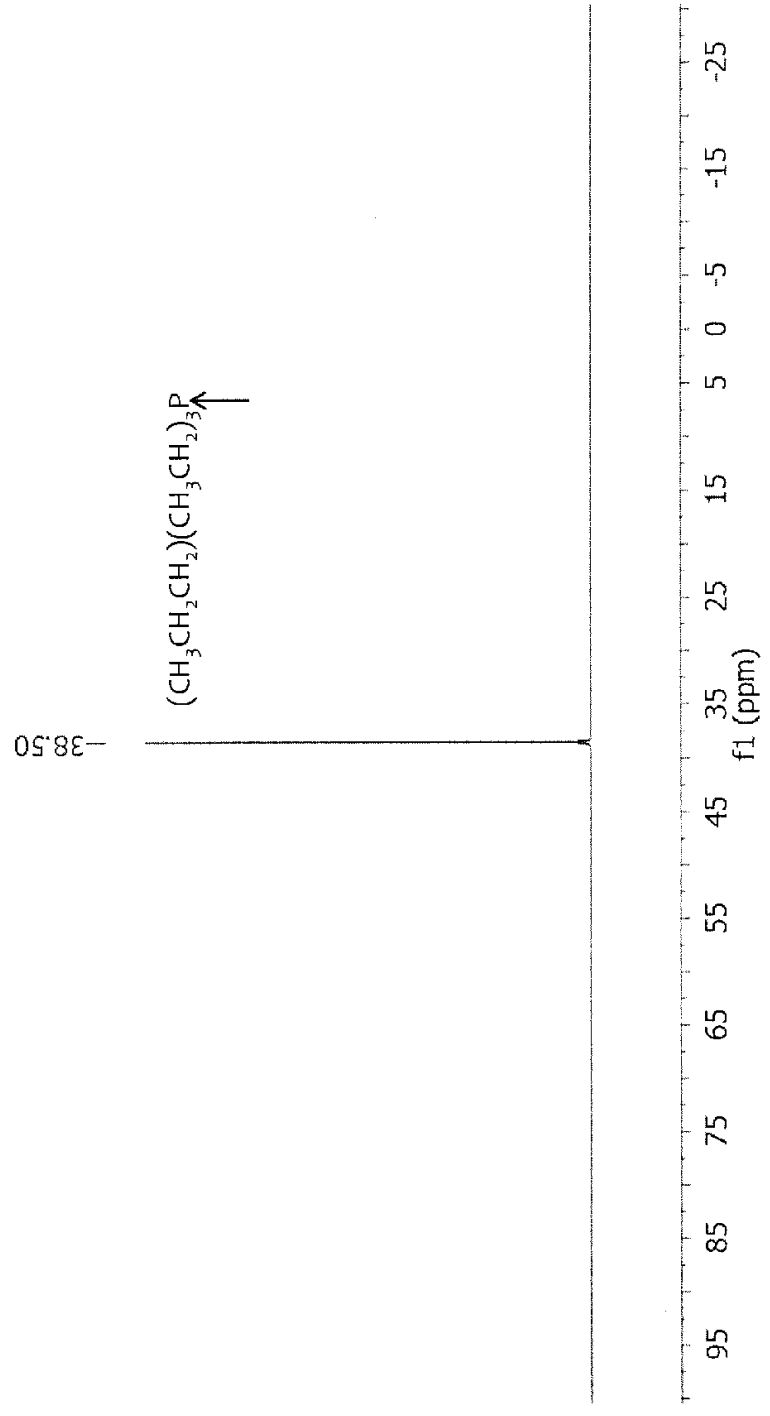
도면14



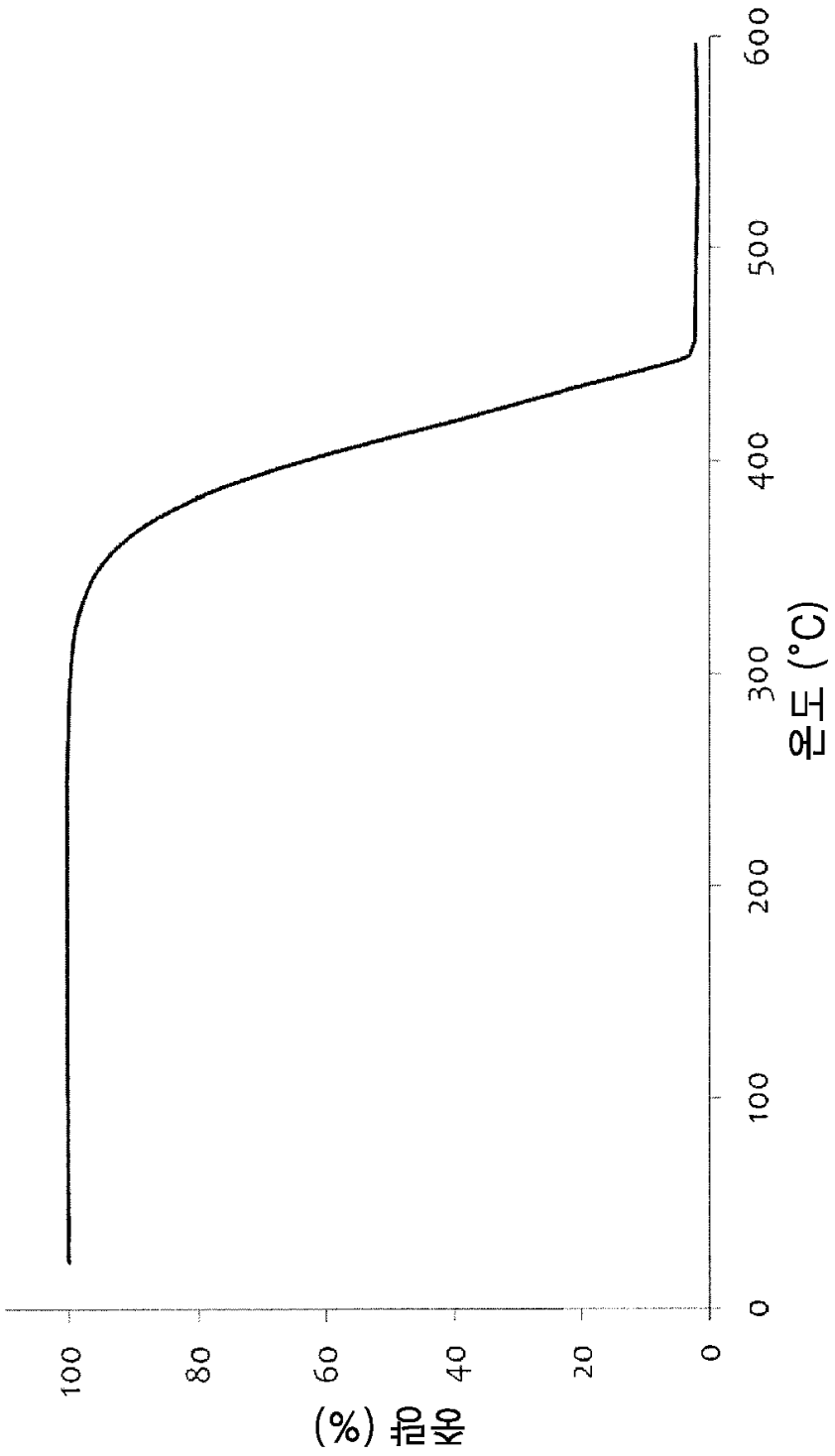
도면15a


(CH3CH2CH2)(CH3CH2)3P
(CH3CH2CH2)(CH3CH2)3P
(CH3CH2CH2)(CH3CH2)3P
(CH3CH2CH2)(CH3CH2)3P
CD3CN
(CH3CH2CH2)(CH3CH2)3P
3.00
8.62
1.91
8.06
f1 (ppm)

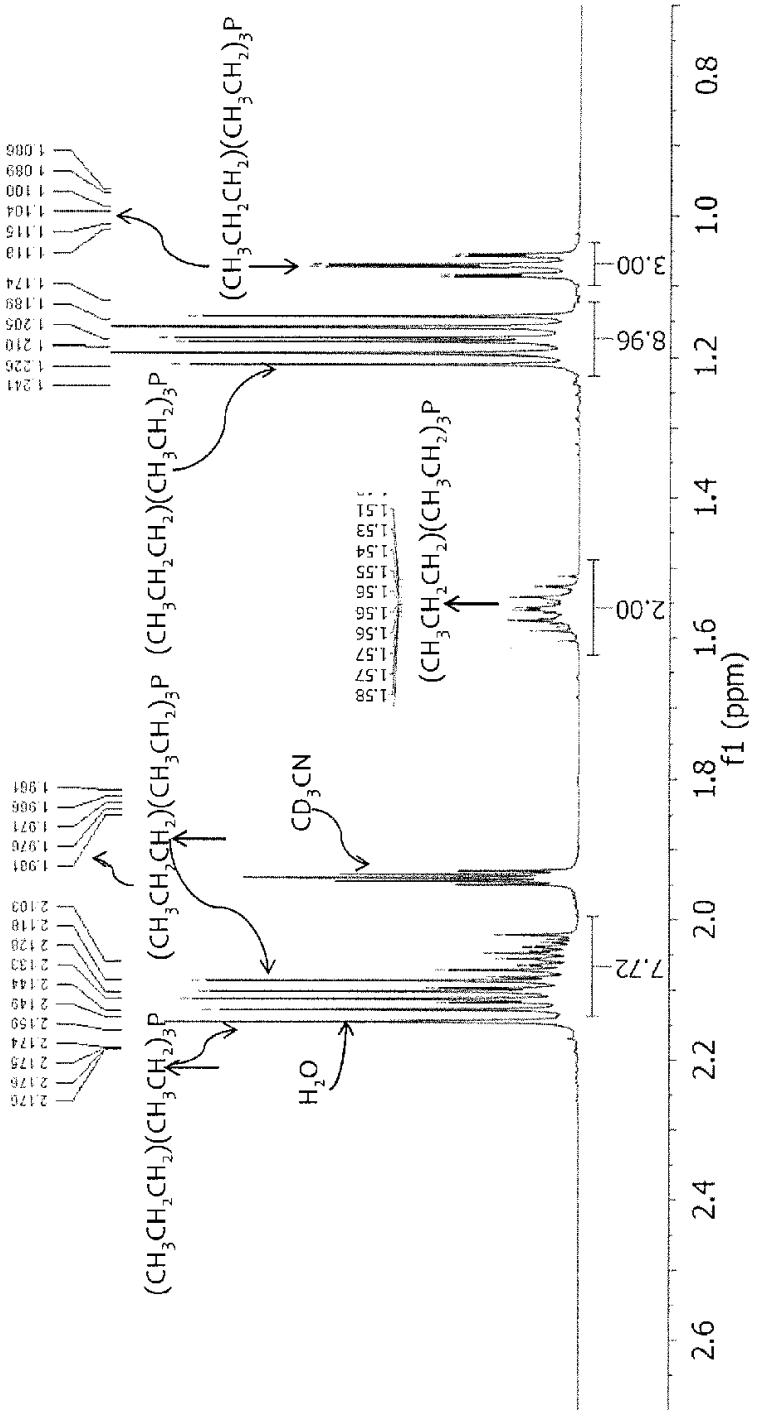
도면15b


38.50
(CH3CH2CH2)(CH3CH2)3P
95 85 75 65 55 45 35 25 15 5 0 -5 -15 -25
f1 (ppm)

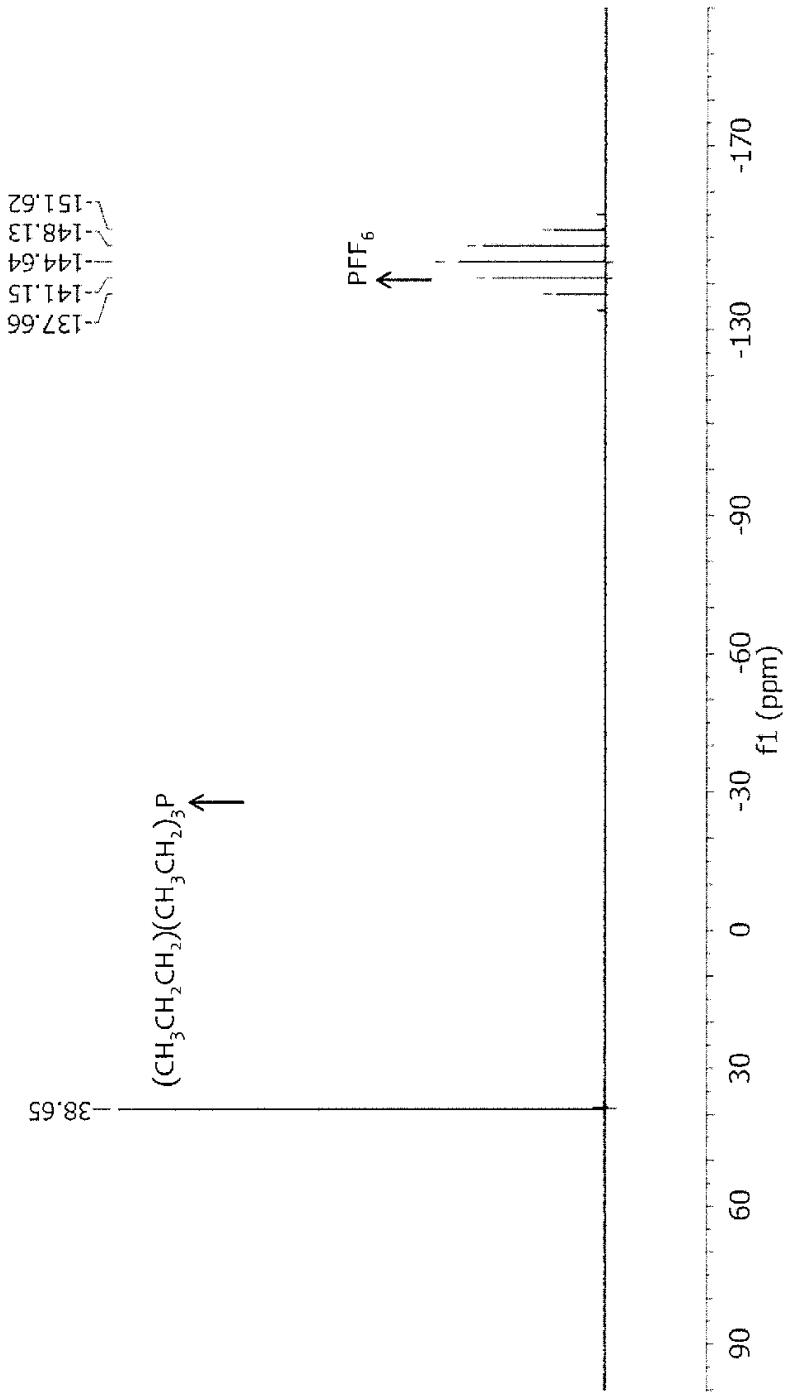
도면16



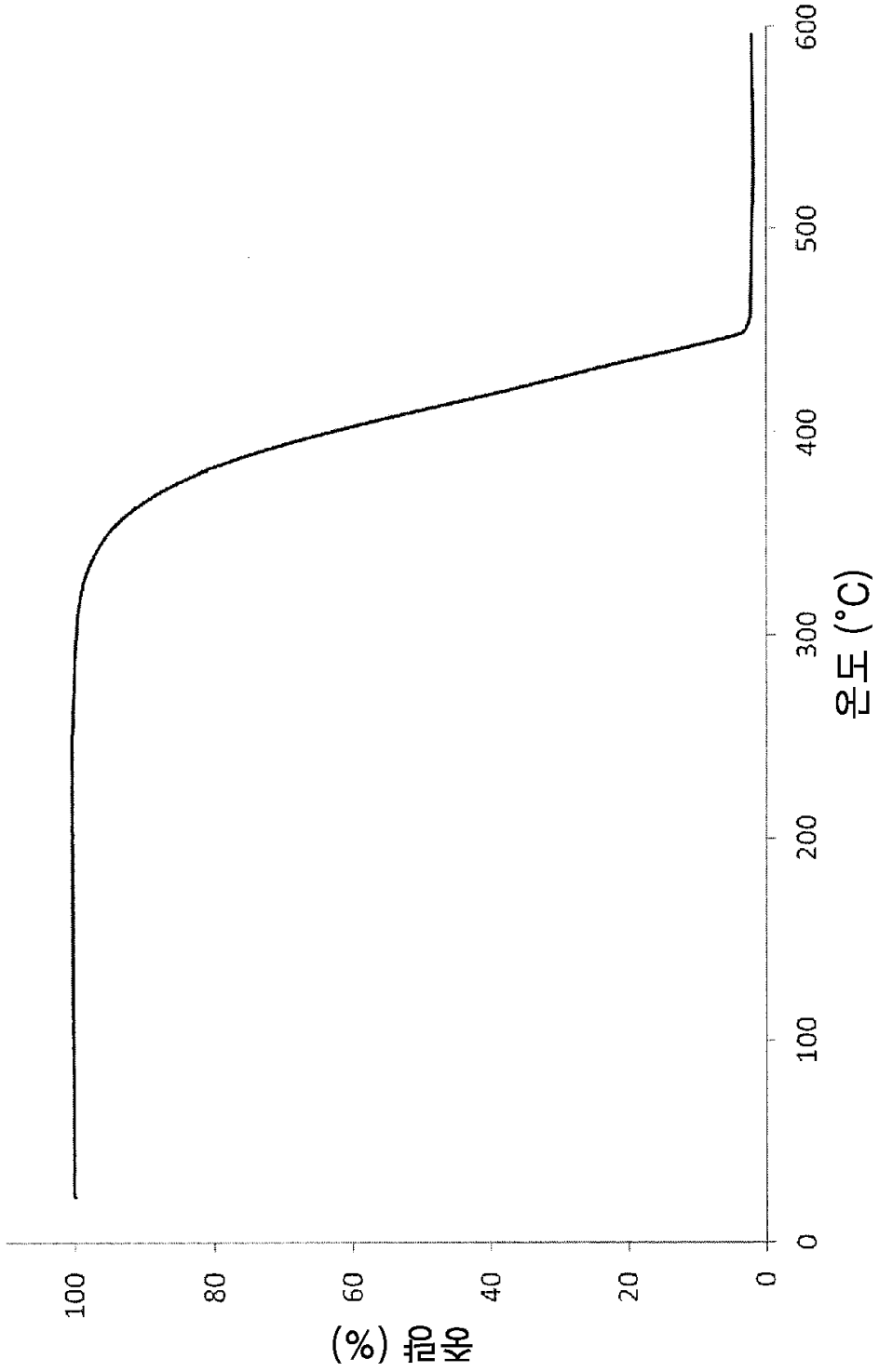
도면17a


(CH3CH2CH2)(CH3CH2)3P
(CH3CH2CH2)(CH3CH2)3P
(CH3CH2CH2)(CH3CH2)3P
(CH3CH2CH2)(CH3CH2)3P
(CH3CH2CH2)(CH3CH2)3P
CD3CN
H2O
3.00
8.96
2.00
7.72
f1 (ppm)

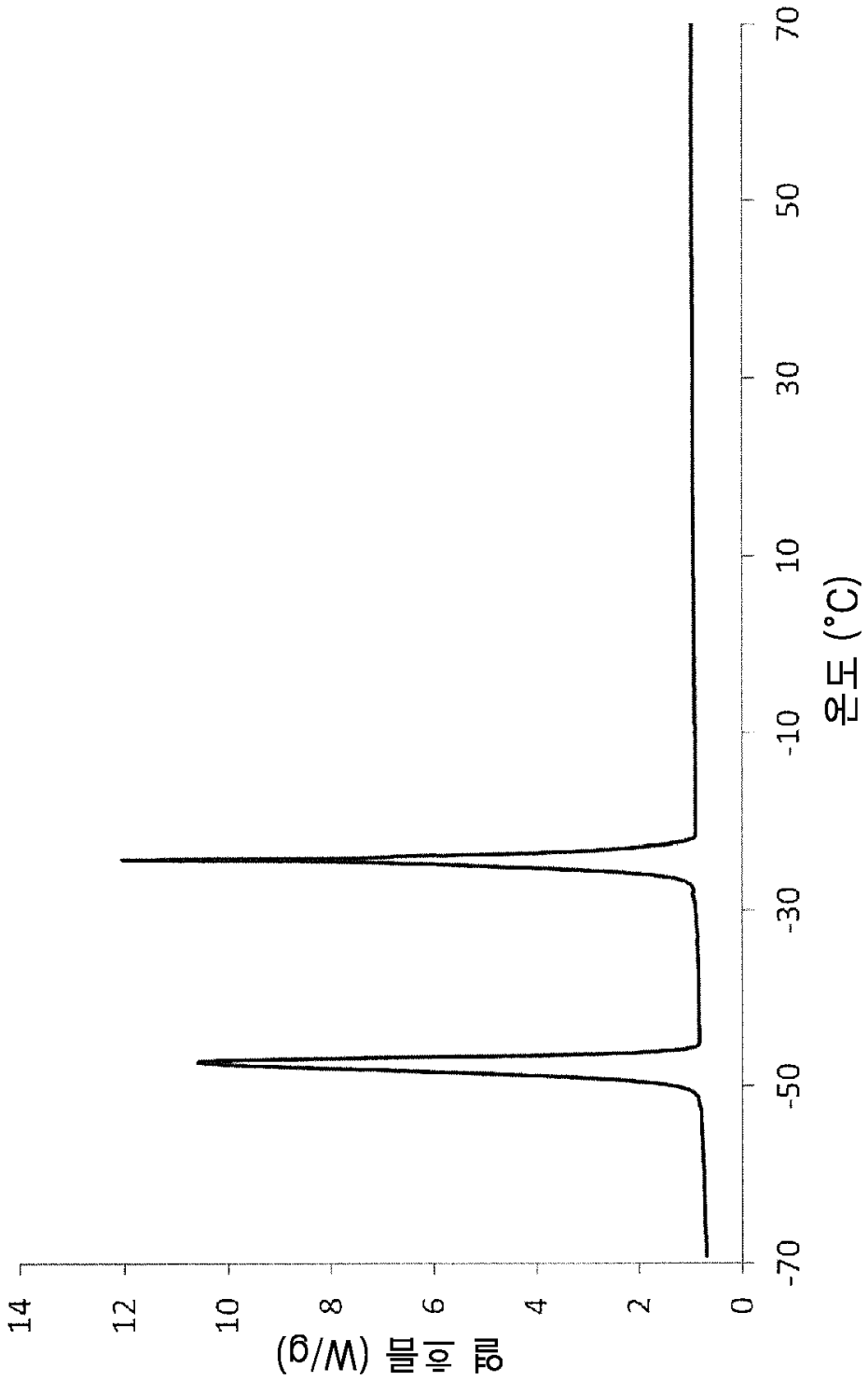
도면17b


90
60
30
0
-30
-60
-90
-130
-170
f1 (ppm)
PF6
(CH3CH2CH2)(CH3CH2)3P
38.65
137.66
141.15
144.64
148.13
151.62

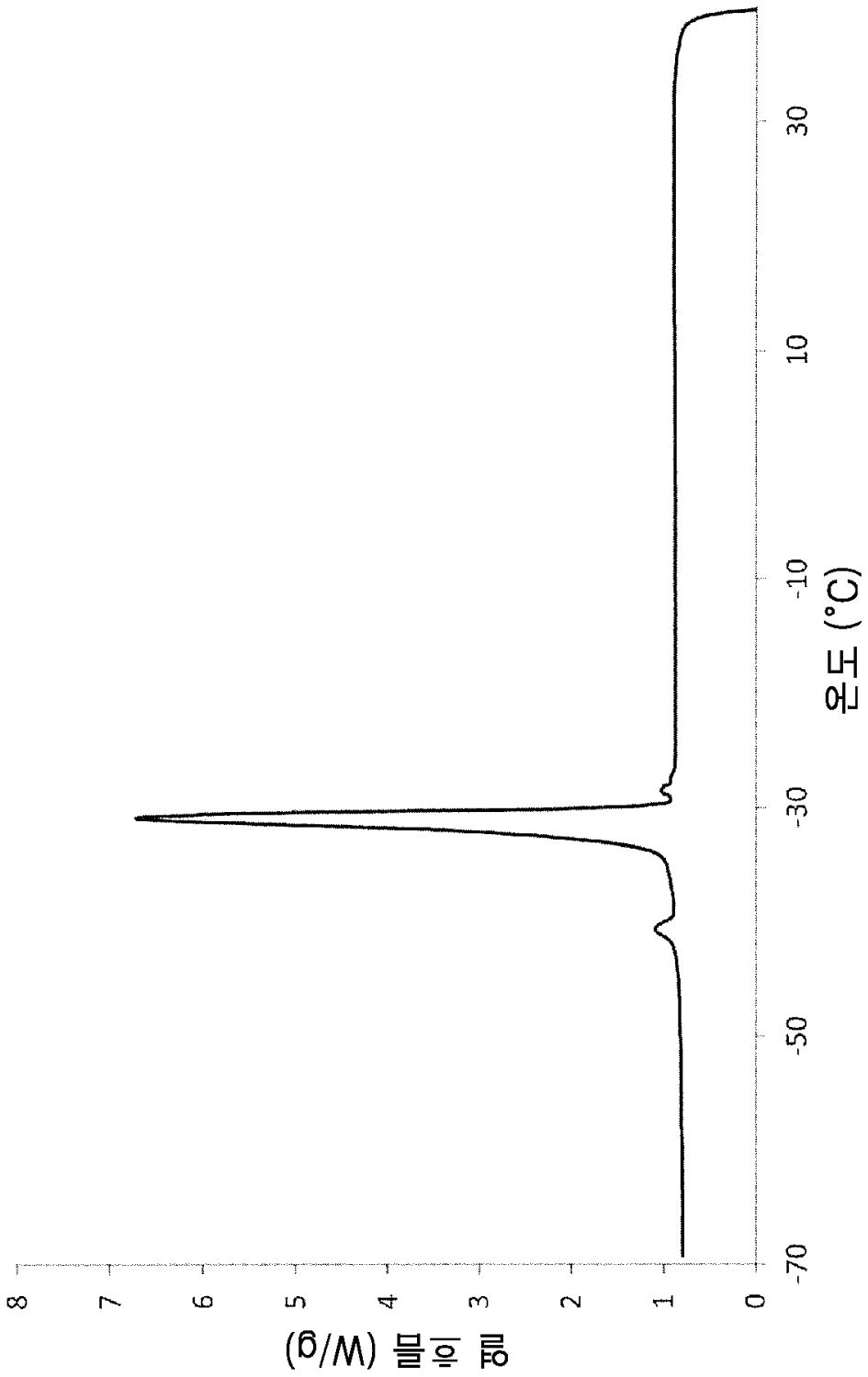
도면18



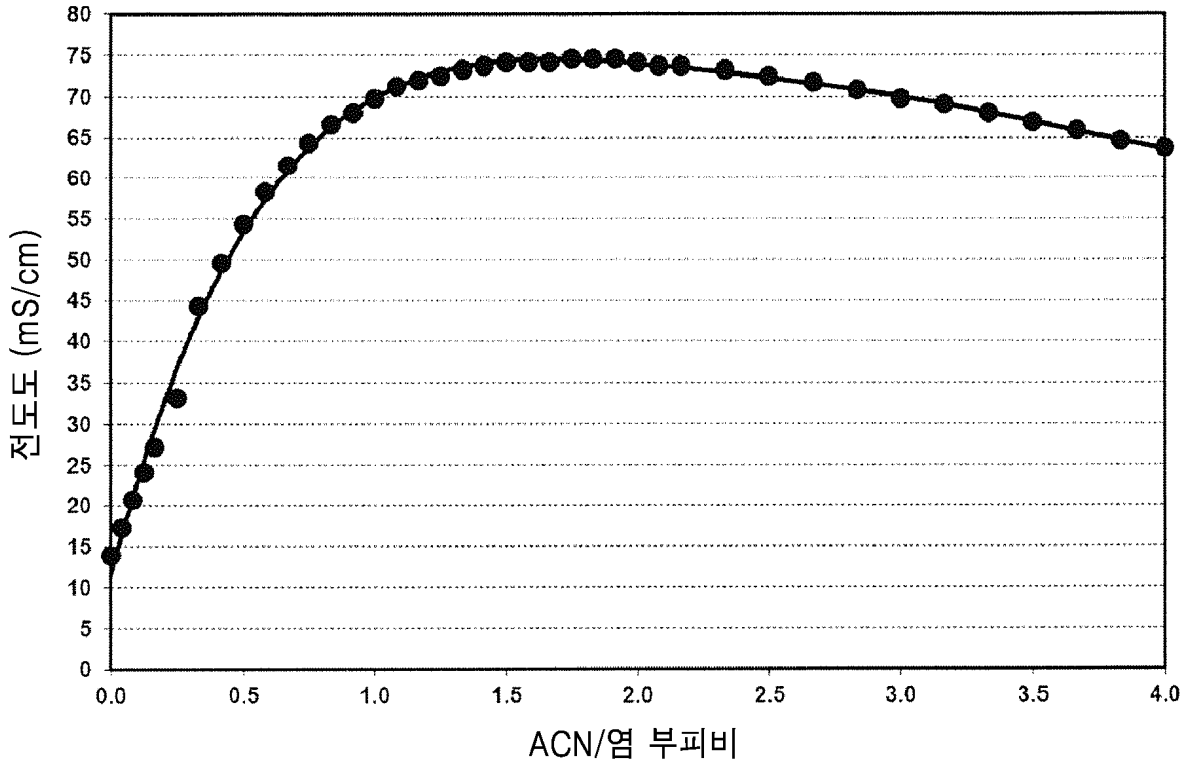
도면19a



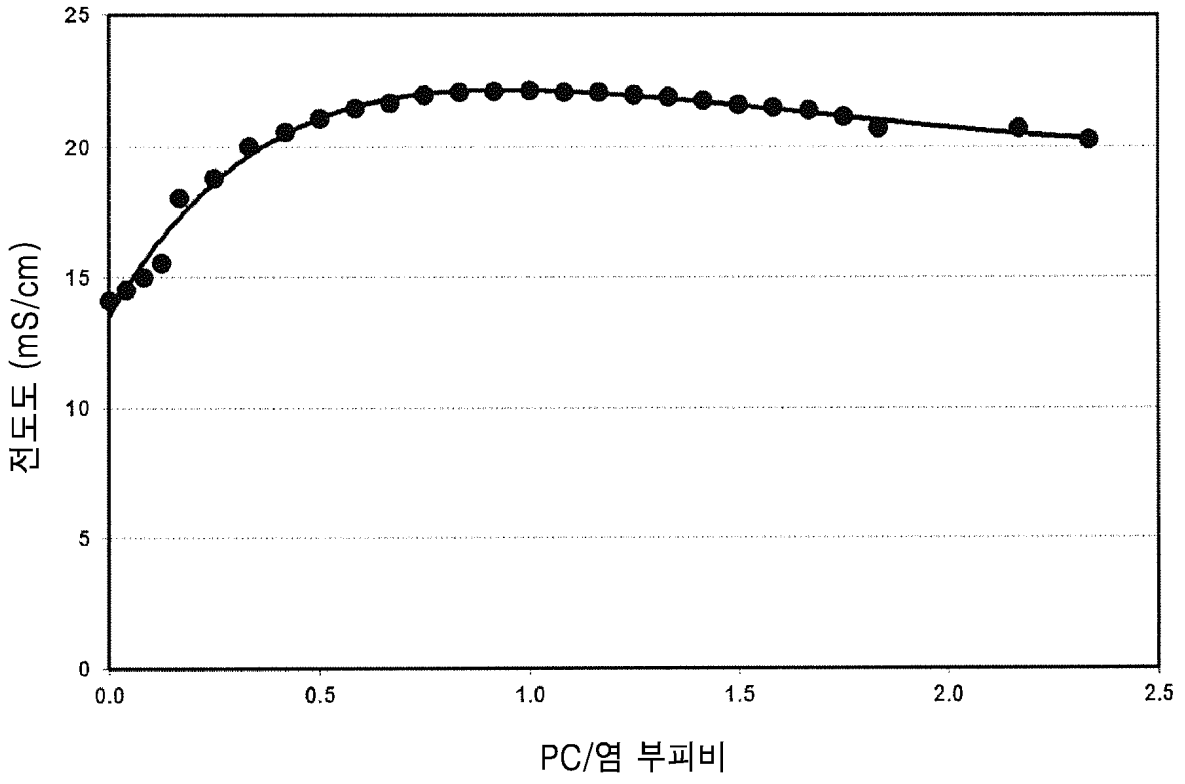
도면19b



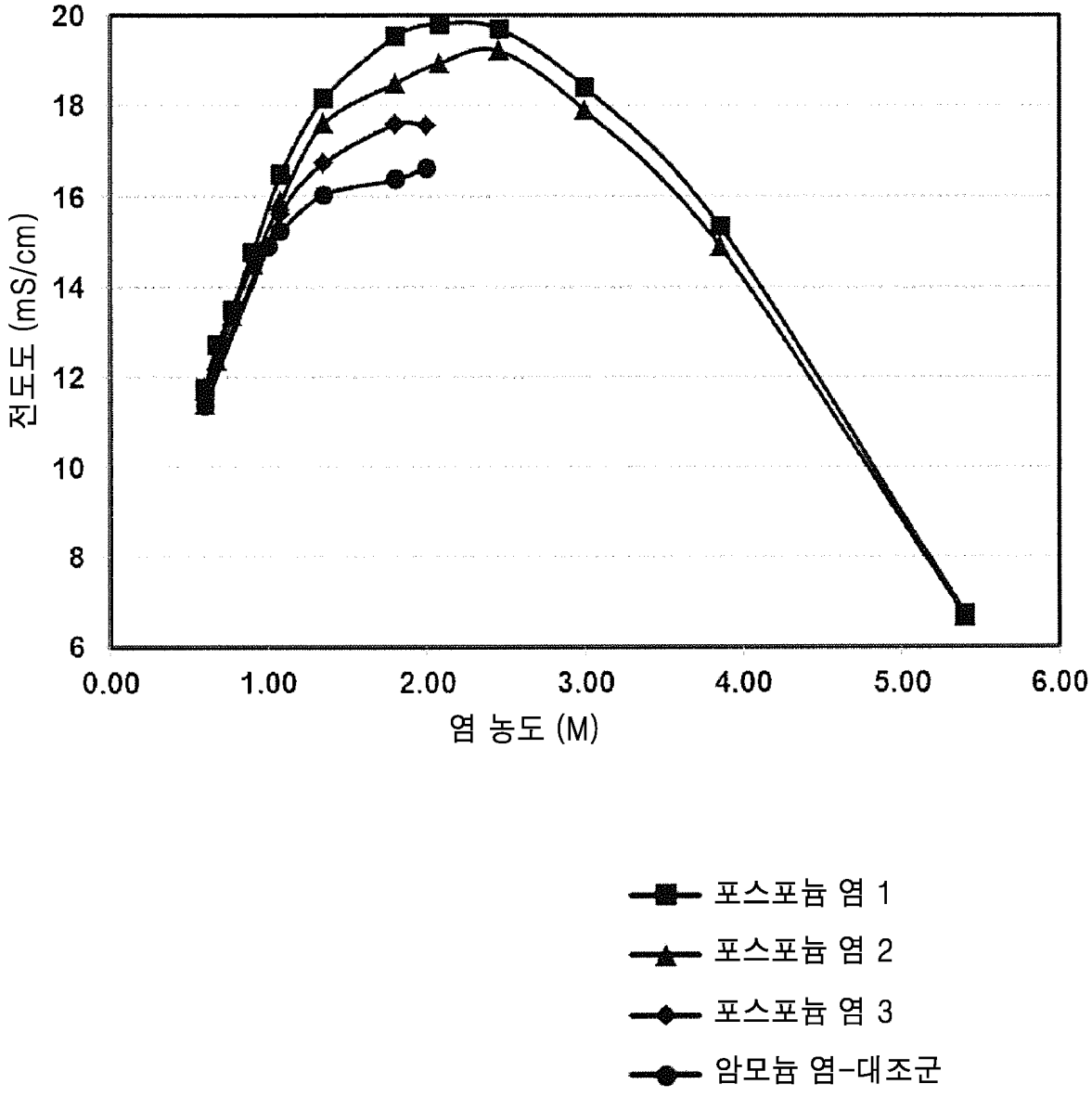
도면20


전도도 (mS/cm)
ACN/염 부피비
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
70
75
80
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
2.5
3.0
3.5
4.0

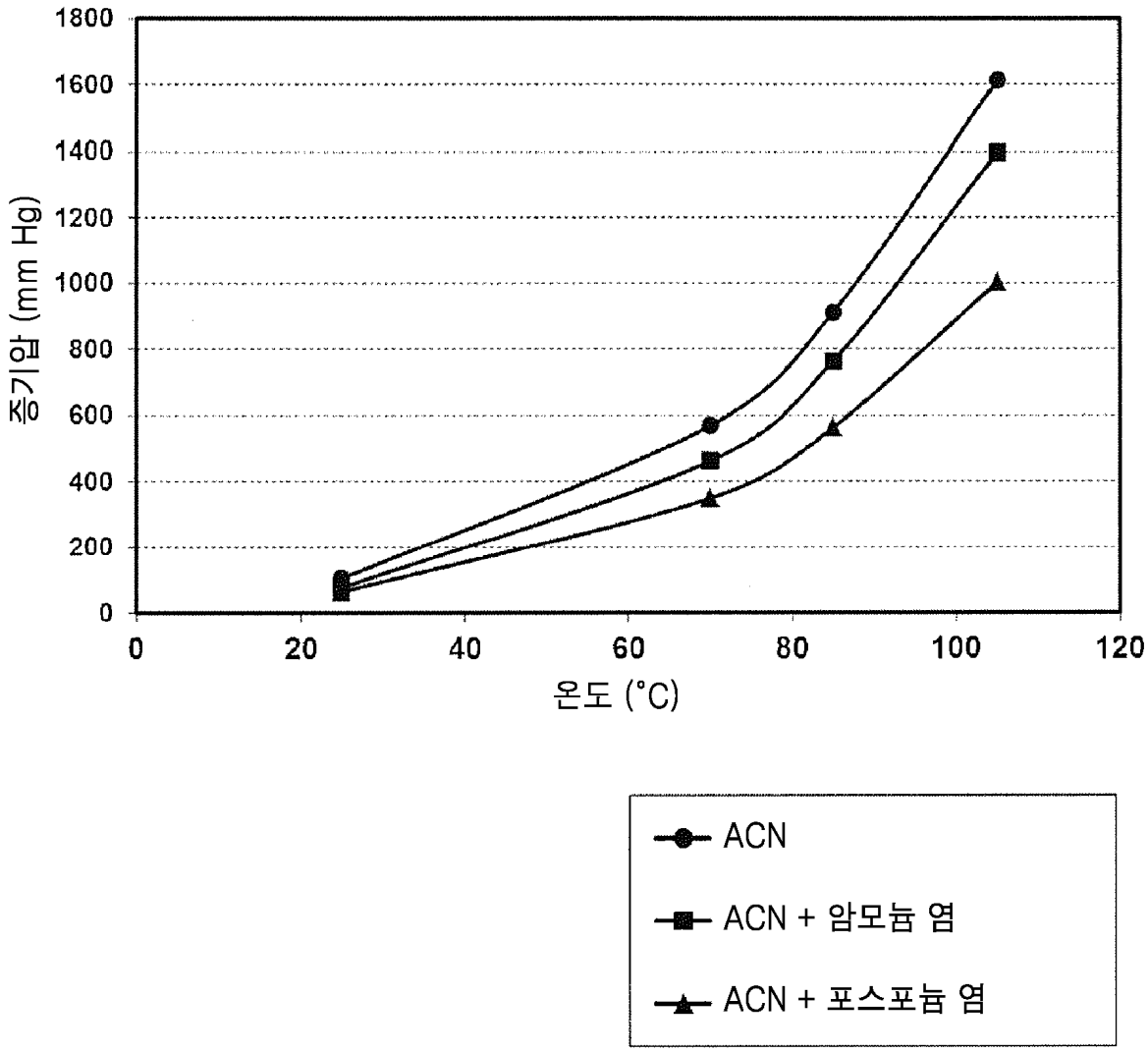
도면21


전도도 (mS/cm)
PC/염 부피비
0
5
10
15
20
25
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
2.5

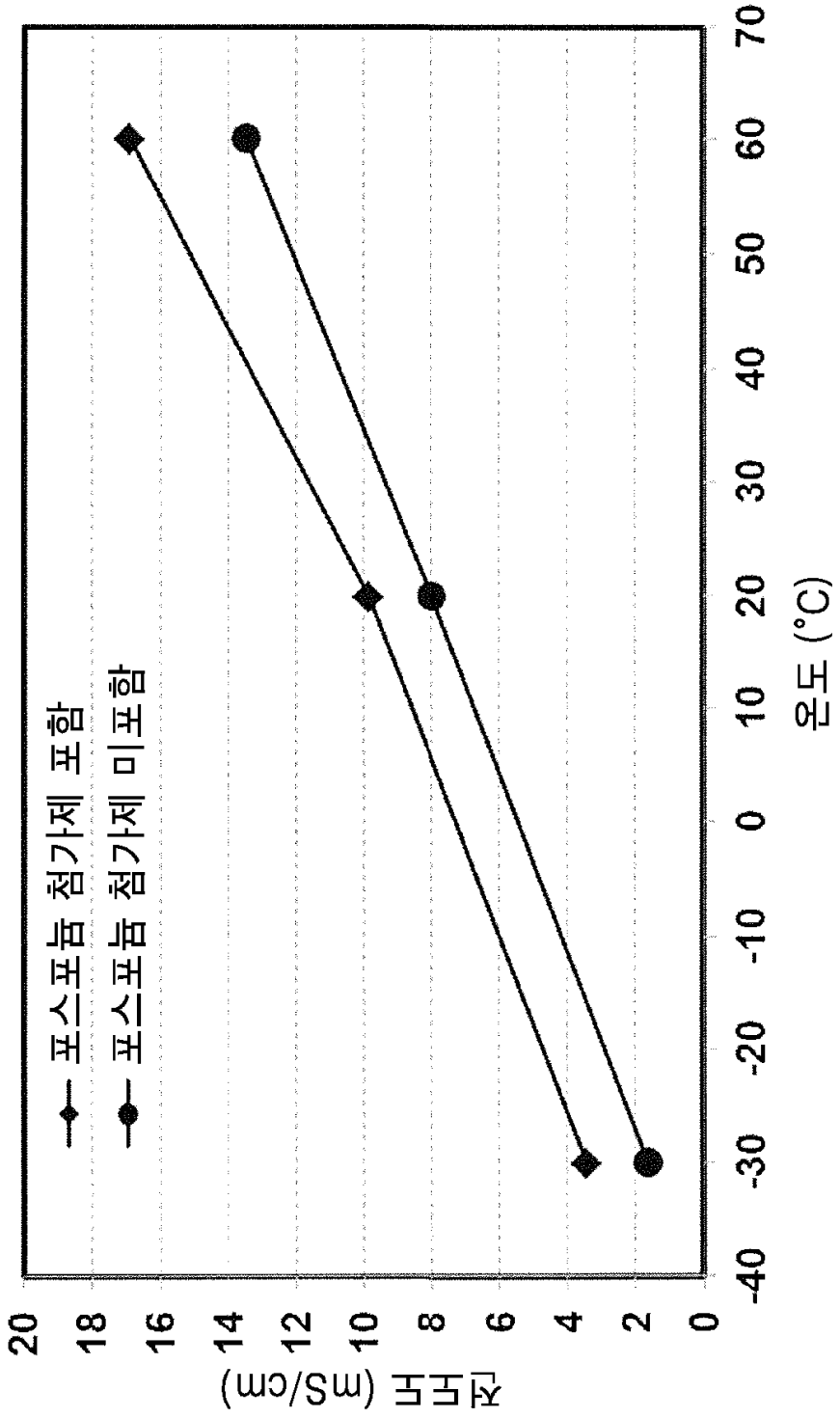
도면22


20
18
16
14
12
10
8
6
전도도 (mS/cm)
0.00
1.00
2.00
3.00
4.00
5.00
6.00
염 농도 (M)
포스포늄 염 1
포스포늄 염 2
포스포늄 염 3
암모늄 염-대조군

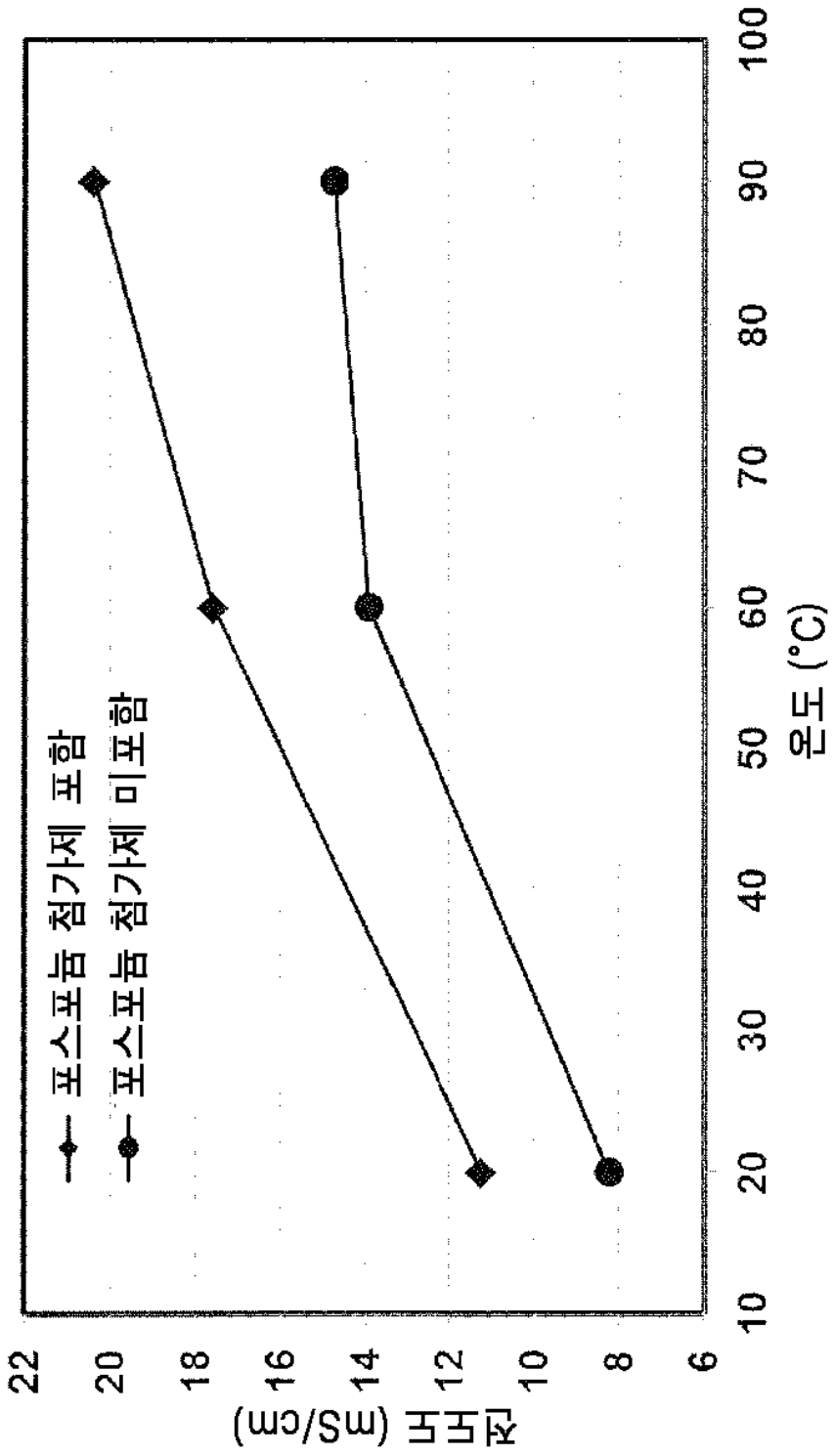
도면23


1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400
200
0
증기압 (mm Hg)
0
20
40
60
80
100
120
온도 (°C)
ACN
ACN + 암모늄 염
ACN + 포스포늄 염

도면24


포스포늄 첨가제 포함
포스포늄 첨가제 미포함
전도도 (mS/cm)
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
-40
-30
-20
-10
0
10
20
30
40
50
60
70
온도 (°C)

도면25


포스포늄 첨가제 포함
포스포늄 첨가제 미포함
전도도 (mS/cm)
온도 (°C)
22
20
18
16
14
12
10
8
6
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100