

전해질로의 이온성 액체 응용

김동범 · 원종욱 · 김훈식

1. 서론

이온성 액체 (ionic liquid)는 유기 양이온과 유기 (또는 무기) 음이온으로 이루어진 화합물이다. 이온들이 작아, 서로 가깝게 packing되어 있는 일반 이온성 염 (상온에서 고체상)과는 다르게, 이온성 액체는 양이온과 음이온의 크기가 상대적으로 커서, packing이 잘 되지 않아 낮은 lattice energy를 갖고 있게 되어,¹ 100 °C나 그 이하의 낮은 녹는점을 갖는 염이다. 녹는점, 밀도, 점도, 친수성 및 소수성 특성은 주어진 이온성 액체의 양이온과 음이온을 적절히 선택하면 얼마든지 조절할 수 있어, 이온성 액체를 designer solvent로 부르고 있다. 낮은 녹는점 외에도, 증기압이 낮아, 휘발이 거의 되지 않고, 비가연성, 높은 이온전도도, 저렴한 제조비용 등의 장점을 지닌 이온성 액체는 유기 합성,^{2,3} 촉매외^{4,5} 같은 정밀화학이나,^{6,7} 커패시터,⁸ 염료 감응 태양 전지,⁹ light-emitting electrochemical cells이나¹⁰ 전지와¹¹ 같은

전기화학적 기기나, 디스플레이용 전해질로 응용가능성이 높다.

본고에서는 이온성 액체의 전해질로의 연구방향 및 응용을 주로 정리하였고, 다양한 이온성 액체의 체계적 개발을 위한 이론화학에 대해 간단히 소개하겠다.

2. 전해질로의 이온성 액체



원종욱

1986 연세대학교 화학과 (학사)
1991 University of Minnesota
화학 (석사)
1993 University of Minnesota
화학 (박사)
1994~2002 한국과학기술연구원 (책임연구원)
2002~ 현재 세종대학교 응용화학부 부교수



김동범

2003 세종대학교 화학과 (학사)
2003~ 현재 세종대학교 화학과 석사과정



김훈식

1976 서울대 공업화학과 (학사)
1978 서울대 공업화학과 (석사)
1979~1982 한국과학기술연구원 연구원
1986 Yale 대 (박사)
1986~1987 University of Illinois, post doc
1987~1988 Lawrence Berkeley National Lab, post doc
1988~ 현재 한국과학기술연구원 (책임연구원)

Ionic Liquids for Electrolytes

세종대학교 응용화학부 (Dong Bum Kim and Jongok Won, Department of Applied Chemistry, Sejong University, 98 Gunja, Gwangjin, Seoul 143-747, Korea) e-mail: jwon@sejong.ac.kr
한국과학기술연구원 반응매체연구센터 (Hoon Sik Kim, Division of Environment and Process Technology, Korea Institute of Science and Technology, P.O. Box 131, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea)

표 1. 이온성 액체의 특성

	M.P. (°C)	Density (g/cm ³)	Viscosity (cP) (25 °C)	Conductivity (mS/cm)	Electrochemical Window (V)
[emim] [BF ₄]	15	1.24	37.7	20 (30 °C)	4.3
[bmim] [BF ₄]	-71	1.21	118.3	-	-
[hmim] [BF ₄]	-82	1.15	234	-	-
[emim] [CF ₃ SO ₃]	-9	1.39	45 (20 °C)	9.2	4.1
[emim] [CF ₃ SO ₃]	13~17	1.29	99 (20 °C)	-	-
[hmim] [CF ₃ SO ₃]	18~23	-	-	-	-
[emim] [PF ₆]	60	-	-	-	-
[bmim] [PF ₆]	6.5	1.37	272.1	-	-
[hmim] [PF ₆]	-73.5	1.30	497	-	-
[emim] [CF ₃ CO ₂]	-14	1.29	35	9.6	3.4
[emim] [CF ₃ SO ₃] ₂ N]	-3	1.52	34	8.8	4.3
[emim] [F(HF) _n]	-90	1.13	4.9	120	3.3
[bp] [PF ₆]	76	-	35 (80 °C)	-	-
[bp] [BF ₄]	45.8	-	-	3 (30 °C)	3.4

(emim = 1-ethyl-3-methylimidazolium, bmim = 1-*n*-butyl-3-methylimidazolium, hmim = 1-*n*-hexyl-3-methylimidazolium, bp = 1-butylpyridinium).

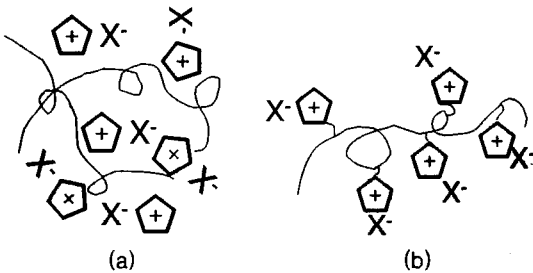


그림 1. 이온성 액체를 이용한 고체형 고분자 전해질 제조 방법 개념도. (a) 고분자-이온성 액체 복합 전해질, (b) 이온성 액체-고분자 전해질.

지난 수년 동안 이온성 액체의 전해질로의 응용 연구가 활발하다.¹²⁻¹⁴ 이온성 액체가 갖고 있는 전해특성과 아울러, 일반 액상 용매와 달리 낮은 증기압은 기존 전지가 갖고 있는 안정성 문제를 해결할 수 있을 것으로 기대되고, 25 °C에서 10⁻² S/cm 이상의 전도도를 갖는 이온성 액체도 있다. 다음의 표 1에 주로 잘 알려진 이온성 액체의 특성을 정리하였다.

이온성 액체의 전해특성을 응용하기 위한 방법은 고체형 고분자 형태이다. 고체형 고분자는, (a) 고분자와 이온성 액체의 단순 blending에 의한 고분자-이온성 액체 복합 (composite) 전해질, (b) 이온성 액체 단량체를 설계, 합성하고, 중합반응을 통해 이온성 액체-고분자 전해질 (polyelectrolytes)로 제조가 가능하다 (그림 1).

2.1 고분자-이온성 액체 복합 전해질

고분자-이온성 액체 복합 전해질은 처음에 chloroaluminate 용융염 (molten salts)에 고분자를 섞어 제조되었고, 이 전해질은 높은 전도도를 갖고 고무상 성질을 보인다.^{15,16} 그러나 chloroaluminate 용융염이 수분에 민감하고, 가수분해 되면 HCl을 형성하는 문제점이 있어 직접 응용은 불가능했다.

Poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene)과^{17,18} 나피온 소재에^{19,20} 비 chloroaluminate 이온성 액체를 넣어 제조된 고분자-이온성 액체 복합 전해질이 보고되었다. Poly(ethyleneoxide) (PEO)-Li 복합체에 *N*-methyl-*N*-propylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide 이온성 액체를 섞어, Li 이온 전도도가 첨가된 이온성 액체의 전도도 값인 8 × 10⁻⁴ S/cm (30 °C) 정도의 값을 얻었다.¹¹

이온성 액체와 matrix로 사용된 고분자와의 상용성을 증가시키기 위해, 이온성 액체와 잘 섞이는 단량체인 2-hydroxyethyl methacrylate와 ethylene glycol dimethacrylate를 섞어, 1-butylpyridinium tetrafluoroborate의 존재하에서 고분자 network를 얻었다. 이 고분자 전해질은 투명하고, 기계적 강도가 높고, 전도도는 30 °C에서 10⁻³ S/cm으로 이온성 액체가 갖고 있는 전도도값과 거의 같은 수준의 값이다.²¹

라디칼 반응으로 합성된 poly(*N*-vinylimidazole) (PVI)를 methyloimide로 quaternize시키고 이를 BF₃나 I₂로 dope하여 이온 전해질 막을 제조하였다.

표 2. BF₃와 I₂가 dope된 PVI필름의 특성

	T _g (°C)	Conductivity (S/cm)
PVI	100	10 ⁻⁹
QPVI	81	10 ⁻⁹
QPVI+BF ₃ dope	flexible at room temp	1×10 ⁻⁵
QPVO+I ₂ dope	flexible at room temp	10 ⁻⁴

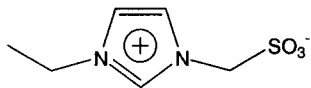


그림 2. 양쪽성 이온염 구조(1).

다음의 표 2에 결과를 정리하였다.

Quaternize된 PVI에 I₂나 BF₃가 가소제 (plasticizing agent) 역할을 하는 것이 확인되었으나, 시간이 지나면 이온 전도도가 감소하는 문제가 있다.²²

이온성 액체는 양이온과 음이온 모두 자유로와 potential gradient에 따라 양이온, 음이온이 같이 움직이게 되고, 따라서 원하는 특정 이온의 이동도를 낮추는 문제가 있다. blend에 의한 고분자-이온성 액체 복합체에 있어서 이온성 액체의 용매효과는 좋으나 특정 이온 이동에 대한 선택도를 높이기 위해, 음이온이 이온성 액체에 화학결합으로 붙어있는 양쪽성 이온염 (zwitterionic type salt)을 이용하여 blend하여 이온 이동도를 높이는 시도가 진행되고 있다 (그림 2).²³

2.2 이온성 액체를 단량체로 하여 이온성 액체 고분자 전해질 합성

Imidazolium 기능기나 sulfonamide기를 갖고 있는 비닐 단량체를 합성하여 용융염 형태의 고분자를 만드는 방법은 주로 일본 Ohno교수 연구실에서 연구되어오고 있다. 연구된 이온성 액체 고분자의 구조 및 특성을 정리하여 표 3에 나타내었다.

가장 간단한 구조인 N-vinylimidazolium tetrafluoroborate로부터 얻은 고분자 (2)는 이온전도도가 단량체인 1.0×10⁻⁴ S/cm에서 고분자화 되면 2.0×10⁻⁹ S/cm으로 현저히 감소한다.²⁴ 1-ethyl-3-vinylimidazolium [bis(trifluoromethanesulfonylimide)] (3a)로부터 합성된 고분자의 T_g는 단량체일 때 -76.5 °C에서 고분자의 경우 -75.4 °C로 변화가 거의 없으나, 이온전도도는 30 °C에서 8.8×10⁻³에서 ~10⁻⁷ S/cm로 감소한다.^{25,26} 고분자 2, 3의 이온성 액체 구조가 유연성이 적어 이온전도가 될 공간이 작아 낮은 이온전도도를 보이는 것으로 판단된다.

이온성 액체가 보다 유연하게 고분자 사슬에 존재하기 위해, 이온성 액체가 graft된 형식으로 된 단량체를 합성하여 고분자 4를 제조하였다. 고분자 4의 구조는 동일하게 하고, 상응하는 음이온의 크기를 작은 Cl (181 pm)과 크기가 큰 TFSI (325 pm)로 선택하여 그 특성을 측정하였다. 표 3에서 볼 수 있듯이, 짝-음이온의 크기에 상관없이 모두 낮은 T_g 값을 보이고는 있으나, 이온 전도도 값은 Cl인 경우가 TFSI인 경우보다 20배 정도 낮은 이온 전도도 값을 보인다. 고분자가 되면, 이온성 액체염을 형성하는 상호작용과 더불어 ether oxygen과 음이온과의 상호작용이 영향을 미치는 것으로 생각된다.²⁷ 고분자 Film에 유연성 도입을 위해, imidazolium과 고분자 주 사슬 사이에 benzyl기를 도입하여 막의 기계적 강도를 향상시켰다 (고분자 7).²⁶ Imidazolium과 주사슬 사이의 ethylene oxide기, alkyl기 등의 길이를 변화시키면서 (고분자 5, 6) 주사슬과 imidazolium과의 거리와 이온전도도와의 상관관계가 있음을 확인하였다.²⁸

상온에서 액체인 이온성 액체 자체의 전도도는 매우 높으나, 이를 고분자화하면 이온전도도의 값이 현저히 감소하거나, 심지어 전도도가 나타나지 않는 결과로 보아, 이온성 액체를 고분자화 하는데 있어서, 이온전도를 위한 mobility를 감소시키는 근본적인 문제를 해결해야 할 것으로 판단된다.

3. 리튬 전지용 이온성 액체 응용

이온성 액체가 전해질로 기대되는 분야는 리튬이온전지용 전해질이다. PEO를 리튬이온의 용매로 사용한 고체상 전해질이 발표된 이후로, 수많은 연구가 진행되었으나, 리튬 이온의 전도도는 ~10⁻⁴ S/cm를 넘지 못하고 있는 것이 현실이다. 낮은 전도도를 극복하기 위한 물질이 기대되는데, 이온성 액체가 그 역할을 할 것으로 생각된다.

리튬 이온 전지에서는 Li⁺이 양 전극 사이를 이동해야 하므로, 이온성 액체는 Li염에 의해 dope되어야 한다.¹¹⁻¹³ 한편 휴대 기기의 발전에 맞춰 에너지 요구량이 계속 높아지고 있기 때문에, 현재 사용되고 있는 탄소를 anode로 쓰고, 용액상태나, 고분자 젤 같은 전해질을 사용하는 리튬 이온 전지가 높은 에너지 밀도를 갖기 위해서는 탄소 anode 대신 Li 금속을 사용하는 Li 금속 전지 방향으로

표 3. 이온성 고분자 전해질의 특성

	구조	X	단량체 T_g (°C)	단량체 이온전도도	고분자 T_g (°C)	고분자 이온전도도	dope한 Li salt	dope후 T_g (°C)	dope후 이온전도도 (S/cm)	ref.
2		BF ₄	55.4	1.0×10^{-4} 30 °C		2.0×10^{-9} 30 °C	LiTFSI LiBF ₄		$\sim 10^{-4}$ 1.6×10^{-5}	24
3		TFSI (a) TOS (b)	-76.5	8.8×10^{-3} 30 °C	-75.4	$\sim 10^{-7}$ (30 °C)	LiTFSI LiTFSI	-47 -70	7.52×10^{-6} (30 °C) 3.0×10^{-4}	25,26
4		Cl TFSI	-74 -72	2.8×10^{-5} 5.51×10^{-4} (30 °C)	-62 -64	1.49×10^{-4} (30 °C)				27
5		TFSI	-73	$\sim 2 \times 10^{-4}$	-66	$\sim 3 \times 10^{-5}$				28
6		TFSI	-62	$\sim 1 \times 10^{-4}$	-58	$\sim 5 \times 10^{-5}$				28
7		TFSI					LiTFSI	-50	1.0×10^{-5} (30 °C)	26

TFSI : ${}^{-}N(SO_2CF_3)_2$ (bis(trifluoromethanesulfonylimide)) : TOS : *p*-toluenesulfonate.

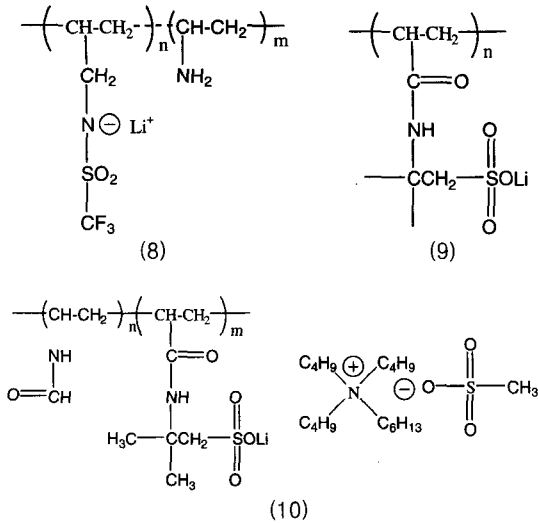


그림 3. TMFSLi, PAMPSLi, PAMPSLi/PVF, N₆₄₄₄MS의 화학적 구조.

가야 할 것으로 기대되나, 리튬 금속과 액체 용매를 사용하는 기존의 전해질과는 상용성이 없어, 새로운 고체상 전해질로, 이온성 액체의 응용가능성이 높다.

Li 이온이 고체상 전해질에서 이온전도를 증진할 수 있는 방법으로는 1) 고분자-이온성 액체 복합 전해질에 Li염을 첨가하는 방법, 2) Li-polyelectrolytes에 이온성 액체를 첨가하는 방법, 그리고 3) Li 이온의 이동도를 높이기 위한 양쪽성 이온 고분자/소재에 Li염을 첨가하는 것 등이다.

3.1 고분자-이온성 액체 복합 전해질 + Li염

앞 절에 소개한 고분자-이온성 액체 복합 전해질 및 이온성 액체가 graft된 고분자 전해질에 여러 종류의 Li염들을 dope한 경우 연구 결과들을 표 3에 표시하였다. LiCl, LiTFSI, LiBF₄ 등을 dope한 경우 고분자 되기 전의 이온성 액체 단량체 자체의 전도도 값과 거의 같은 수준의 이온 전도도를 보이고, 특히 고분자 3의 경우는 3×10^{-4} S/cm까지 증가하는 결과를 보이고 있다.

3.2 Li-고분자전해질 + 이온성 액체

다음 그림에 연구에 사용한 Li-polyelectrolyte와 이온성 액체의 구조를 나타내었다. Lithium trifluoromethanesulfonamide기를 갖고 있는 음이온성 고분자 (TFMSLi, 8)는 T_g 가 -22.3 °C이고, 50 °C에서도 10^{-9} S/cm의 매우 낮은 이온전도도를 보인다. 이 Li-고분자 전해질에 1,2-dimethylimida-

zolum TFSI 이온성 액체를 dope한 결과 T_g 가 -82.3 °C로 낮아지고, 기계적 강도의 증가와 함께 매우 높은 이온 전도도를 보였다. 같은 양의 이온성 액체를 첨가했을 경우, 전도도는 30 °C에서 1.62×10^{-6} S/cm, 과량의 이온성 액체가 첨가되었을 경우, 1.88×10^{-4} S/cm의 높은 전도도를 보인다.^{24,25,27}

Poly(lithium 2-acrylamido-2-methyl propanesulfonate) homopolymer (PAMPSLi) (고분자 9)와 *N*-vinyl formamide와의 공중합 고분자 (PAMPSLi/PVF) (고분자 10)를 합성해서 이를 *N*-hexyl-*N,N,N*-tributyl ammonium methanesulfonate ionic liquid (N₆₄₄₄MS)와 섞어서 전해질 특성을 측정하였다.

N₆₄₄₄MS의 이온전도도는 30 °C에서 6×10^{-6} S/cm이고, PAMPSLi-N₆₄₄₄MS는 30 °C에서 1.5×10^{-6} S/cm, PAMPSLi/PVF-N₆₄₄₄MS는 3.5×10^{-6} S/cm의 전도도를 갖는다. 공중합체인 PAMPSLi/PVP와 같이, 이온기를 갖고 있는 고분자들은 이온 기들이 서로 떨어져 있는 것이 sulfonate기와 lithium 염의 해리에 더 유용함을 알 수 있다.²⁹

3.3 양쪽성 이온 고분자 + Li염

Li 이온만의 이동에 대한 선택도를 높이기 위해, 이온성 액체에 음이온이 화학적 공유결합으로 연결된 양쪽성 이온성 액체를 blend하여 이온이동도를 높이는 연구가 시도되었다.²³ poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoro propylene)에 양쪽성 이온성 액체 (1)을 도입하여, LiTFSI의 Li의 이온 전도도를 50 °C에서 양쪽성 이온성 액체 (1)의 전도도와 같은 수준인 10^{-5} S/cm로 높였다.

Zwitterionic의 위치가 이온전도도에 미치는 영향을 보기위해, 이온 특성이 고분자 사슬에 있어서 다른 위치에 있는 단량체를 설계하여 고분자를 합성하였다 (표 4). 모두 상온에서 액체이고 고무상 고분자 특성을 보이고 있으나, LiTFSI로 dope되었을 때, 주사슬과 가까운 곳에 양이온이 있는 경우(고분자 11)에는 전도도가 거의 나타나지 않았으나, 주사슬과 떨어져 있고 (고분자 12) LiTFSI와 imidazolium이 1:1로 배워 되었을 때 50 °C에서의 이온 전도도가 10^{-5} S/cm의 값을 보여 이온성 액체와 비슷한 값을 얻었다.³⁰

일반적으로 양이온성 고분자와 음이온성 고분자가 같이 있으면 높은 dielectric constant를 갖는 구조를 이루게 되어 결과적으로 Li salt의 해리를 증가시키게 되고, 따라서 Li이온의 이동도를 증가시키

표 4. 양쪽성 이온 고분자 전해질 특성

	구조	단량체 T_g (°C)	단량체 이온전도도 (S/cm)	dope된 Li염	dope후 T_g (°C)	dope후 이온전도도 (S/cm)	ref.
11		-4		LiTFSI	-16	10^{-9}	28,30
12		$m=2-9$ $m=3-43$			-15 -33	$\sim 10^{-6}$ $\sim 10^{-5}$ (50 °C)	23, 28, 30~31

는 것으로 알려져 있다. 따라서 그림 4와 같은 양쪽 이온성 액체의 비닐계 단량체로부터 공중합을 통해 고분자를 합성하여 이온전도도를 측정하였고 그 결과를 표 5에 나타내었다.

위의 표에서 볼 수 있듯이, 음이온에 있는 alkyl space기가 고분자를 보다 유연하게 하여 free volume을 증가시켜서 이온 전도도가 증가되는 것으로 판단된다.³¹

이온성 액체 전해질의 다른 응용으로는 분리소재로서 음이온을 함유하고 있는 이온성 액체를 들 수 있다. 올레핀에 대한 촉진수송 능력이 있는 음염을 이온성 액체와 섞어 제조된 은 전해액에 올레핀/파라핀 혼합물을 첨가시키면 Ag^+ 와 올레핀 간 complex를 형성하며 이를 이용하면 올레핀이 파라핀으로부터 분리가 된다. [bmim]BF₄ 이온성 액체를 Ag^+ 의 매질로 사용하면 올레핀을 분리할 수 있고, Ag^+ 이온의 안정성이 향상될 수 있다.³²⁻³⁴

이온성 액체의 알킬기를 SO_3^- 로 치환한 양쪽성 이온과, 음염의 화합물로 제조된 촉진 수송 분리막에 이소프렌/펜탄 혼합물을 투과 시키면 음염과 올레핀간의 상호작용을 형성하며 올레핀 화합물을 선택적으로 분리할 수 있는 양쪽성 이온 액체 분리막의 투과 성능을 확인하였다.³⁴

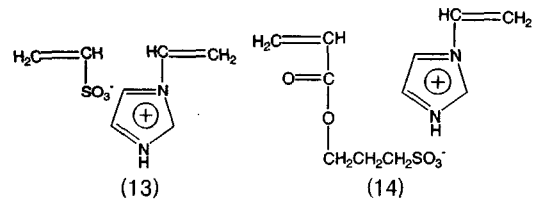


그림 4. 양쪽성 이온 단량체 구조.

표 5. 양쪽성 이온 단량체 및 그 단량체로부터 공중합으로 합성한 고분자의 특성

	단량체 T_g (°C)	단량체의 이온전도도 (S/cm)	고분자 T_g (°C)	고분자의 이온전도도 (S/cm)	LiTFSI로 dope한 후 이온전도도 (S/cm)
P13	-83	3.5×10^{-3}	-	$< 10^{-9}$ 50°C	7.2×10^{-7} (50 °C)
P14	-73	6.5×10^{-4}	-31	$< 10^{-9}$ 50 °C	1.2×10^{-5} (50 °C)

4. 이온성 액체의 이론적 계산

상온에서 액체인 이온성 액체를 형성할 양이온과 음이온의 조합 가능성은 1조개 정도 존재할 수 있다고 계산하고 있다.³⁵ 따라서 적당한 양이온과 음

이온의 조합에 대한 체계적인 상관관계를 아는 것이 원하는 새로운 이온성 액체를 설계 하는데 매우 중요하다. 이온성 액체의 물리적인 성질과 이온성 액체의 특성에 대한 이론적인 연구가 최근에 진행되었다. Monte Carlo simulation이나³⁶ CODESSA program을 통해³⁷ 이온성 액체의 구조와 녹는점과의 상관 관계를 연구하고 있고, 물리적인 성질, 특히 녹는점과의 상관관계를 보기 위해서는 양이온과 음이온의 interaction energy가 중요하고 이는 양자화학에 기초를 둔 *ab initio* 계산으로 가능하다.^{1,38}

예를 들어 interaction energy와 녹는점과의 상관관계를 *ab initio* 방법으로 고찰할 수 있는데, 1-n-butyl-3-methylimidazolium (bmim) halide 계뿐만 아니라, 1-alkyl-3-methylimidazolium iodide 계의 경우 녹는점과의 직선적인 상관관계를 보이긴 하나, 녹는점은 양이온의 종류, 음이온의 종류, 다른 이온들간의 정전기력 인력이나, imidazolium 양이온에 붙은 alkyl 기간의 van der Waals repulsion에 따라 영향을 받음을 알 수 있다.¹ 이와 같이 *ab initio* 계산을 하면, interaction energy 와 이온성 액체의 녹는점, 안정하게 존재하는 화합물의 예상, 확인 및 원하는 특성을 갖는 새로운 이온성 액체를 설계하는데 도움이 될 것이다.

본 연구실에서는 *ab initio*를 이용하여, 이온성 액체-silver salt, 그리고 olefin과의 안정한 complex를 얻고, 이를 기초로 olefin 촉진 수송실험을 수행하였다. AgNO₃는 lattice energy가 커서, olefin과 상호작용을 하는 Ag-olefin complex를 형성하지 못한다. 그러나 AgNO₃에 이온성 액체 또는 zwitterion를 첨가하면, Ag 이온이 음이온인 NO₃로부터 자유로워져서 olefin과 complex를 이루고, 결과적으로 AgNO₃-이온성 액체가 olefin을 촉진 수송하

는 carrier 역할을 함을 확인하였다. 이온성 액체와 zwitterion과 올레핀인 에틸렌과의 complex를 *ab initio*로 계산해서 얻은 안정한 구조를 다음 그림 5에 나타내었다.

이온성 액체와 zwitterion 모두 AgNO₃와 안정한 complex를 이루고, 이온성 액체와 complex를 이룬 silver와 에틸렌이 배위결합을 하고 있는 계산 결과는,³⁹ 실험적으로 얻은 olefin 촉진 수송의³⁴ 기본이 되는 complex형성을 확인할 수 있다.

5. 결론

낮은 휘발성, 비가연성 특성을 갖고 있는 이온성 액체의 전해 특성 및 응용가능성에 대해 고찰하였다. 이온성 액체가 갖고 있는 높은 전해 특성은 안정성 및 성능에 있어서 요구가 가장 절실한 리튬이차전지에 주로 응용이 기대되고 있고, 이에 대한 연구가 주로 이루어지고 있는 현실이나, 유기태양전지, 디스플레이와 같이 전해질이 중요한 역할을 하는 응용에 이온성 액체의 활약이 기대된다. 이온성 액체의 특성은 선택하는 양이온과 음이온의 조합으로 바뀌므로 이론적 연구를 통해 원하는 특성을 갖는 이온성 액체의 설계 및 합성이 가능하며, 이론과 실험을 통해 이온성 액체에 대한 연구가 궁극적으로 요구되는 특성을 갖는 소재 개발에 있어 중요한 역할을 할 것으로 보인다.

감사의 글 : 이 논문은 과학기술부 지원으로 수행하는 21세기 프론티어사업 (이산화탄소 저감 및 처리기술개발; 102KP010019-04K1601-01911)의 일환으로 수행되었습니다.

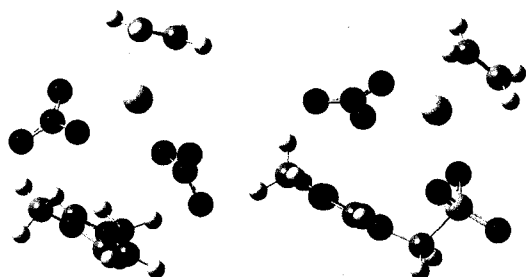


그림 5. [Mmim][NO₃]-AgNO₃-ethylene과 [Mmim-SO₃]-AgNO₃-ethylene complex의 최적화된 구조 [에너지 계산=b3lyp; basis set: 6-31g(d); lanl2dz for Ag].

참고문헌

1. E. A. Turner, C. C. Pye, and R. D. J. Singer, *Phys. Chem. A.*, **107**, 2277 (2003).
2. C. Chiappe, D. Capraro, V. Conte, and D. Pieraccini, *Org. Lett.*, **3**, 1061 (2001).
3. A. Stark, B. MacLean, and R. D. J. Singer, *Chem. Soc. Dalton, Trans.*, 63 (1999).
4. R. Sheldon, *Chem. Commun.*, 2399 (2001).
5. H. S. Kim and Y. J. Kim, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **41**, 4300 (2002).

6. A. G. Fadeev and M. M. Meagher, *Chem. Commun.*, 295 (2001).
7. E. D. Bates, R. D. Mayton, I. Ntai, and J. H. Davis, *J. Am. Chem. Soc. Commun.*, **124**, 926 (2002).
8. A. Lewandowski and A. Świdarska, *Solid State Ionics*, **161**, 243 (2003).
9. P. Wang, S. M. Zakeeruddin, I. Exnar, and M. Grätzel, *Chem. Commun.*, 2972 (2002).
10. S. Panozzo, M. Armand, and O. Stephan, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 679 (2002).
11. J. H. Shin, W. A. Henderson, and S. Passerini, *Electrochem. Commun.*, **5**, 1016 (2003).
12. Y. S. Fung and S. M. Chau, *J. Appl. Electrochem.*, **23**, 346 (1993).
13. D. R. MacFarlane, J. Huang, and M. Forsyth, *Nature*, **402**, 792 (1999).
14. P. Bonhôte, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, and M. Grätzel, *Inorg. Chem.*, **35**, 1168 (1996).
15. M. Watanabe, S. Yamada, K. Sanui, and N. Ogata, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 929 (1993).
16. M. Watanabe, S. Yamada, and N. Ogata, *Electrochim. Acta*, **40**, 2285 (1995).
17. J. Fuller, A. C. Breda, and R. T. Carlin, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, L67 (1997).
18. J. Fuller, A. C. Breda, and R. T. Carlin, *J. Electroanal. Chem.*, **459**, 29 (1998).
19. M. Doyle, S. K. Choi, and G. Proulx, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 34 (2000).
20. O. Savadog, *J. New Electrochem. Syst.*, **1**, 47 (1998).
21. A. Noda and M. Watanabe, *Electrochimica Acta*, **45**, 1265 (2000).
22. Z. Kucukyavuz, S. Kucukyavuz, and N. Abbasnejad, *Polymer*, **37**, 3215 (1996).
23. H. Ohno, M. Yoshizawa, and W. Ogihara, *Electrochimica Acta*, **48**, 2079 (2003).
24. M. Hirao, K. Ito, and H. Ohno, *Electrochimica Acta*, **45**, 1291 (2000).
25. H. Ohno and K. Ito, *Chem. Lett.*, 751 (1998).
26. M. Hirao, K. Ito-Akita, and H. Ohno, *Polym. Adv. Technol.*, **11**, 534 (2000).
27. M. Yoshizawa and H. Ohno, *Chem. Lett.*, 889 (1999).
28. M. Yoshizawa and H. Ohno, *Electrochimica Acta*, **46**, 1723 (2001).
29. J. Sun, D. R. MacFarlane, and M. Forsyth, *Solid State Ionics*, **147**, 333 (2002).
30. M. Yoshizawa, M. Hirao, K. Ito-Akita, and H. Ohno, *J. Mater. Chem.*, **11**, 1057 (2001).
31. M. Yoshizawa, W. Ogihara, and H. Ohno, *Polym. Adv. Technol.*, **13**, 589 (2002).
32. P. Scovazzo, A. E. Visser, J. H. Davis, Jr., R. D. Rogers, C. A. Koval, D. L. DuBois, and R. D. Noble, in "Industrial Applications of Ionic Liquids", R. Rogers & K. Seddon, Eds., Capt. 6, ACS series.
33. D. B. Kim, J. Won, H. S. Kim, and H. Lee, NAMS, Sheraton Waikiki, Honolulu, Hawaii, June 26-30 (2004).
34. H. Lee, D. B. Kim, S.-H. Kim, H. S. Kim, S. J. Kim, D. K. Choi, Y. S. Kang, and J. Won, *Angewandte Chem. Int. Ed.*, in press.
35. J. D. Holbrey and K. R. Seddon, *Clean Products Processes*, **1**, 223 (1999).
36. J. K. Shah, J. F. Brennecke, and E. J. Maginn, *Green Chem.*, **4**, 112 (2002).
37. A. R. Katritzky, A. Lomaka, R. Petrukhin, R. Jain, M. Karelson, A. E. Vsser, and R. D. J. Rogers, *Chem. Inf. Comput. Sci.*, **42**, 71 (2002).
38. M. S. Sitze, E. R. Schreiter, E. V. Patterson, and R. G. Freeman, *Inorg. Chem.*, **40**, 2298 (2001).
39. J. Won, D. B. Kim, H. S. Kim, and Y. S. Kang, *J. Chem. Phys.*, (submit).