

폴리(에틸렌 글리콜) 디아크릴레이트/이온성 액체 젤형 고분자 전해질의 제조 및 특성 연구

신보라 · 조미숙 · 김덕준 · 심상준 · 김지홍 · 이동현 · 남재도* · 이영관†
성균관대학교 화학공학과, *성균관대학교 고분자공학과
(2005년 2월 25일 접수, 2005년 3월 17일 채택)

A Study on the Preparation and Characterization of Gel Polymer Electrolyte from Poly(ethylene glycol) Diacrylate in Ionic Liquid

Bora Shin, Mi Suk Cho, Dukjoon Kim, Sang Jun Sim, Ji-Heung Kim,
Dong Hyun Lee, Jae-Do Nam*, and Youngkwan Lee†
Department of Chemical Engineering,
*Department of Polymer Science & Engineering,
Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea
(Received February 25, 2005; accepted March 17, 2005)

초록 : 본 연구에서는 폴리(에틸렌 글리콜) 디아크릴레이트(PEGDA) 고분자 매트릭스에 이온성 액체인 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethyl) sulfonyl) amide(BuMeIm⁺Tf₂N⁻)로 구성된 전해질 용액을 함유하는 젤 형태의 고분자 전해질을 제조하였다. 이온성 액체가 고분자 전해질의 이온 전도도에 미치는 영향을 조사하였으며, 기존의 유기 용매를 넣은 고분자 전해질보다 높은 이온 전도도(ca. 10⁻³ S/cm)와 전기 화학적 안정성을 나타냄을 알 수 있었다.

Abstract: A new type of polymer gel electrolyte was prepared from poly(ethylene glycol) diacrylate(PEGDA) and 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethyl) sulfonyl) amide(BuMeIm⁺Tf₂N⁻) ionic liquid. The effect of the ionic liquid on ionic conductivity of the gel polymer electrolyte was investigated. It was observed that the gel polymer electrolyte having the ionic liquid exhibited higher ionic conductivity (ca. 10⁻³ S/cm) as well as electrochemical stability than that using organic solvent.

Keywords: polymer gel electrolyte, PEGDA, ionic liquid.

1. 서론

최근 노트북, 휴대폰, PDA와 같은 휴대용 전자 기기의 사용이 증가함에 따라 고에너지 밀도를 가지며 소형화가 가능한 전지에 대한 관심이 높아지고 있다. 이와 같은 요구에 부응하여 최근 가장 많은 각광을 받고 있는 고성능 차세대 전지 중의 하나가 리튬 고분자 이차 전지(LPBI)이다. 고분자 전해질을 사용하는 LPBI는 액체 전해질을 사용한 기존의 리튬이온 전지(LIB)가 가지는 안정성의 문제, 제조 비용의 고가, 고용량화의 어려움 등의 문제점을 보완해 줄 수 있는 차세대 전지이다.

고분자 전해질은 폴리(에틸렌 옥사이드)(PEO), 폴리아크릴로니트릴(PAN) 또는 폴리(비닐 클로라이드)(PVC) 등과 같은 고분자 내에 해리된 염에 의해 형성된 이온 전도체로 정의되며 비용매 고분자 전해질과 가소화된 고분자 전해질로 나누어진다.¹ 극성기(O, S, N)를 가진 고분자와 염만으로 구성된 비용매 고분자 전해질은 비교적 낮은 이온 전도도를 나타내며 이를 해결하기 위하여 비교적 높은 유전상수(dielectric constant)를 갖는 유기 용매를 이용한 것이 가소화된 고분자 전해질이다.^{2,3} 가소화된 고분자 전해질은 첨가된 유기용매가 가소제 역할을 하여 고분자의 결정성을 감소시키며, 고분자

분질 운동을 원활하게 하며, 또한 리튬 염의 이온간 또는 고분자 극성기와 리튬 이온간의 상호 작용을 감소시켜 비용매 고분자 전해질보다 향상된 이온 전도도를 나타내고 있다.^{4,7}

가소화된 고분자 전해질이 이온 전도의 면에서 실용적인 수준이 되려면 액체 전해질을 다량 함유해야 하는데, 이 경우 기계적 물성이 취약해지게 되는 문제점을 가지고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해서 물리적인 가교 결합이나 화학적인 가교 결합을 이용하는 젤형 고분자 전해질이 소개되었다. 물리적 가교 형태의 경우 열에 의하여 팽윤되거나 용해될 수 있으며 시간이 경과함에 따라 액체 성분의 누액이 발생할 수 있다. 그러나 화학적 가교에 의해 제조된 젤형 고분자 전해질은 열적으로 안정하여 시간에 따른 구조변화가 거의 없는 장점이 있다.

본 실험실에서는 말단에 아크릴기가 있는 폴리(에틸렌 글리콜-co-프로필렌 글리콜)를 합성하여 화학적 가교 구조를 가진 젤형 고분자 전해질을 제조하였으며 이온 전도도와 기계적 물성을 향상시키기 위하여 나노 크기의 무기 충전제를 첨가한 젤형 고분자 전해질을 제조하여 전해질의 이온 전도도와 기계적 물성에 대한 연구를 수행해 왔다.⁸⁻¹⁰

고분자 전해질에서 액체 전해질로서 이용되고 있는 유기 용매는 휘발성이며 가연성이기 때문에 리튬 이차 전지에 적용시 안정성 측면에서 문제점을 가지고 있다. 뿐만 아니라 유기 용매와 리튬 염을

†To whom correspondence should be addressed. E-mail: yklee@skku.edu

사용하여 제조한 고분자 전해질의 이온 전도도는 한계가 있다. 이온 전도도의 향상을 위해 리튬 염의 함량을 높이면, 어느 이상의 함량에서는 고분자의 유리전이 온도가 상승하게 되어 이온 전도도가 감소하게 된다.¹¹⁻¹⁴ 이러한 문제점을 해결하기 위해서는 열적, 전기 화학적으로 안정하면서도 리튬 이온의 이동을 보다 효율적으로 증가시켜 줄 수 있는 새로운 형태의 가스체를 도입하는 것이 필요하다.

이온성 액체(ionic liquid, IL)는 100 °C 이하의 온도에서 액체로 존재하는 이온성 염을 의미하며 그 중 상온에서 액체로 존재하는 것을 상온 이온성 액체(room temperature ionic liquid, RTIL)라 한다. 이온성 액체는 유기 양이온과 음이온으로 구성되어 있으며 양이온으로는 디알킬이미다졸륨, 알킬피리디늄, 4급 암모늄, 4급 포스포늄 등이 있으며 음이온으로는 NO₃⁻, BF₄⁻, PF₆⁻, AlCl₄⁻, Al₂Cl₇⁻, AcO⁻, TfO⁻, CF₃SO₂)₂N⁻, CH₃CH(OH)CO₂⁻ 등이 있다. 이온성 액체는 청정 용매로서 비휘발성, 무독성, 비가연성이며 우수한 열적 안정성, 높은 이온 전도도, 넓은 전위창 등을 가지고 있다.^{15,16} 이러한 특성 때문에 이온성 액체는 촉매와 유기 합성 시 용매로서 사용되며, 액-액 분리¹⁷ 그리고 전기 화학 분야 등의¹⁸⁻²⁰ 다양한 분야에서 이용되고 있다. 이온성 액체가 갖고 있는 높은 전해 특성과 아울러, 일반 유기 용매와는 다르게 낮은 증기압은 기존 전지가 갖고 있는 안정성 문제를 해결할 수 있을 것으로 기대되어진다.

본 실험에서는 이온성 액체로 1-butyl-3-methyl imidazolium bis(trifluoromethyl sulfonyl) amide(BuMeIm⁺Tf₂N⁻)를 합성하여²¹ 높은 이온 전도도를 가지면서도 우수한 전기 화학적 안정성을 가지는 젤형 고분자 전해질의 제조에 이용하였다.

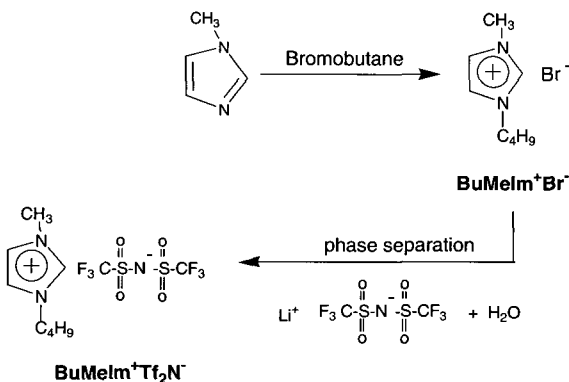
2. 실험

2.1 시약

BuMeIm⁺Tf₂N⁻를 제조하기 위해서 메틸이미다졸(99%, Aldrich), 브로모부탄(99%, Aldrich), 트리클로로에탄(Aldrich), 리튬 비스트리플로로메틸 설프오닐아미드(97%, Aldrich)와 디클로로메탄(Junsei)을 사용하였다.

젤 상태의 고분자 전해질을 제조하기 위해 PEGDA(Mn ca. 700, Aldrich), 벤조일 퍼옥사이드(BPO, Aldrich), 리튬 트리플로로메탄설프오네이트(Li⁺TfO⁻, Aldrich), 프로필렌카보네이트(PC, Aldrich), 에틸렌 카보네이트(EC, Aldrich)를 사용하였다.

실험에 사용한 모든 시약들은 별도의 정제과정 없이 사용하였다.



Scheme 1. Synthesis of BuMeIm⁺Tf₂N⁻.

2.2 상온 이온성 액체, BuMeIm⁺Tf₂N⁻의 합성

BuMeIm⁺Tf₂N⁻는 P. Bonhote와 같은 방법으로 합성하였다.²¹ 합성된 BuMeIm⁺Tf₂N⁻의 구조는 ¹H-NMR와 ¹⁹F-NMR로 확인하였다. ¹H-NMR δ(TMS, ppm) : 9.02(s, 1H), 7.76(t, 1H), 7.71(t, 1H), 4.37(t, 2H), 4.07(s, 3H), 2.00~1.90(m, 2H), 1.39(sext, 2H), 0.95(t, 3H).

2.3 젤 상태의 고분자 전해질의 제조

젤 상태의 고분자 전해질(polymer gel electrolyte, PGE)은 EC와 PC를 1대 4의 부피 비로 혼합하여 만든 혼합 용매에 0.5 mol Li⁺TfO⁻을 녹인 액체 전해질에 PEGDA와 개시제 BPO를 넣어 혼합 후 테프론 주형 판에 부은 다음 밀봉하여 80 °C의 오븐에 넣어 열 경화시킨다 [PGE(EC/PC+Li)].⁸ 위와 같은 조건에서 EC와 PC 혼합 용매 대신에 합성한 이온성 액체인 BuMeIm⁺Tf₂N⁻를 용매로 하여 다른 종류의 고분자 전해질을 만든다 [PGE(BuMeIm⁺Tf₂N⁻+ Li)].

또한 이온성 액체만으로 전해질을 제조하여 [PGE(BuMeIm⁺Tf₂N⁻)] 리튬 염이 들어간 고분자 전해질과의 특성을 비교하였다

PEGDA와 액체 전해질의 비율은 질량 비로 1대 3이고, 개시제는 고분자 대비 1 wt%이다. 이로써 얻어진 고분자 전해질 필름은 200 μm의 두께를 가지며 유연한 젤 상태이다. 본 실험은 아르곤 가스 분위기 하의 드라이 박스 내에서 행하였다.

2.4 측정 및 분석

2.4.1 ¹H-NMR과 ¹⁹F-NMR 분석

실험을 통해 얻은 이온성 액체인 BuMeIm⁺Tf₂N⁻의 구조를 확인하기 위하여 Varian사의 Varian 500 NB 기기를 사용하여 ¹H-NMR과 ¹⁹F-NMR을 측정하였다.

2.4.2 DSC 분석

DSC를 이용하여 BuMeIm⁺Tf₂N⁻와 고분자 전해질의 열적 성질을 분석하였다. 측정 기기로 Seiko사의 Exstar 6000(DSC 6100) 제품을 사용하였다.

BuMeIm⁺Tf₂N⁻의 경우에는 -50~6 °C의 온도 범위에서 5 °C/min의 승온 속도로 질소 기류 하에 측정하였다.

PGE(EC/PC+Li)과 PGE(BuMeIm⁺Tf₂N⁻+Li)의 유리전이 온도의 거동을 알아보기 위해 -80~40 °C의 온도 범위에서 5 °C/min의 승온 속도로 질소 기류 하에 측정하였다.

2.4.3 TGA 분석

BuMeIm⁺Tf₂N⁻와 EC/PC 용액의 열적 안정성을 비교 분석하기 위하여 TGA를 측정하였다. 측정 기기로는 Perkin-Elmer사의 TGA-6을 사용하였으며 25~500 °C의 온도 범위에서 10 °C/min의 승온 속도로 질소 기류 하에 시행하였다.

2.4.4 이온 전도도의 측정

제조한 세 종류의 고분자 전해질의 이온 전도도는 교류를 흘려주며 임피던스를 측정함으로써 구하였다. 측정에 사용된 장비는 Solartron사의 SI 1260 Impedance/Gain phase analyzer이다. 교류 전압의 진폭은 5 mVrms이고 주파수는 10 mHz~100 kHz로 변화시켰다. 이온 전도도는 스테인리스 스틸 전극을 사용한 비활성 전극 셀을 구성한 후 21 °C에서 84 °C 온도 범위에서 30분간 유지한 후 측정하였다.

2.4.5 전기 화학적 분석

고분자 전해질 필름의 전기 화학적 안정성을 알아보기 위하여 순환 전압 전류법(cyclic voltammetry, CV)을 측정하였다. 측정 기기로 Ametek사의 PARSTAT 2263 Potentiostat/Galvanostat를 사용하였다. 이때 cell은 SS//고분자 전해질//Li//SS로 만들어, 작업전극으로는 스테인레스 스틸 전극을 사용하고 기준 전극 및 상대 전극으로는 리튬 전

극을 사용하여 -5~10 V 전위 구간에서 100 Mv sec의 속도로 순환하여 측정하였다. 전압 변화에 따른 전류 변화로부터 전기화학적 안정 전위 범위를 구하였다.

3. 결과 및 토론

3.1 BuMeIm⁺Tf₂N⁻와 고분자 전해질의 열적 특성

Figure 1은 BuMeIm⁺Tf₂N⁻의 DSC thermogram으로 열적 거동을 나타낸다. Figure 1로 BuMeIm⁺Tf₂N⁻의 녹는점이 -13.4 °C 임을 관찰하였으며 상온에서 액체임을 확인할 수 있다.

Figure 2는 고분자 전해질의 DSC thermogram으로, 이를 통해 PGE (BuMeIm⁺Tf₂N⁻+Li)이 PGE(EC/PC+Li)보다 낮은 유리전이 온도를 가짐을 확인하였다.

고분자 전해질이 높은 이온 전도성을 갖기 위해서는 낮은 유리전이 온도를 가져 고분자 사슬의 분절 운동이 원활해야 한다. 아래 고분자 전해질의 DSC 결과로부터 PGE(BuMeIm⁺Tf₂N⁻+Li)이 PGE(EC/PC+Li)보다 고분자 사슬의 유연성이 좋음을 확인할 수 있었다.

이온성 액체는 유기 용매와 달리 열적 안정성이 우수하다고 알려져 있다.²¹ 이는 EC와 PC의 혼합 용매와 BuMeIm⁺Tf₂N⁻의 TGA 그래프를 통해 확인할 수 있었다. Figure 3을 보면 EC와 PC의 혼합 용매는 약 170 °C에서 급격한 무게 감소를 보이는 반면에 BuMeIm⁺Tf₂N⁻는 450 °C 이상에서 무게 감소를 보였다. 이를 통해 BuMeIm⁺Tf₂N⁻가 유기 용매보다 훨씬 넓은 온도 범위에서 열적으로 안정함을 확인할 수 있었다.

3.2 고분자 전해질의 이온 전도도

Figure 4는 세 종류의 고분자 전해질의 온도에 대한 이온 전도도를 비교한 것으로 전 온도 범위에서 PGE(BuMeIm⁺Tf₂N⁻+Li)이 가장 높은 이온 전도도를 보여준다.

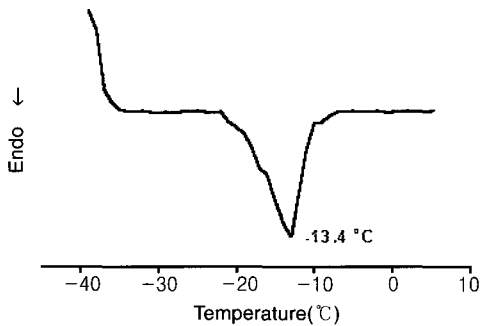


Figure 1. DSC thermogram of BuMeIm⁺Tf₂N⁻.

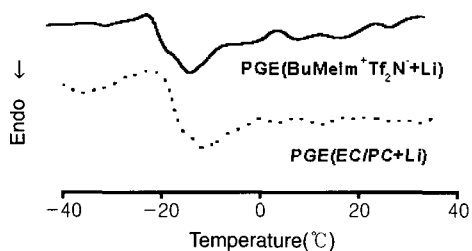


Figure 2. DSC thermogram of PGE(EC/PC+Li) and PGE(BuMeIm⁺Tf₂N⁻+Li).

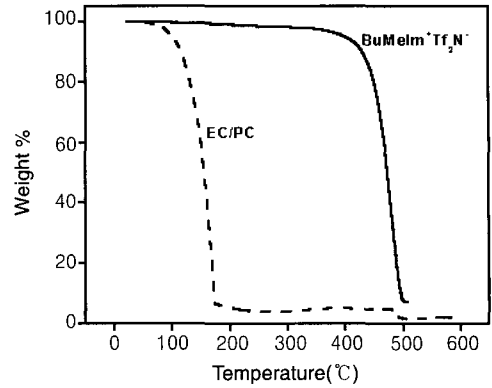


Figure 3. TGA traces of BuMeIm⁺Tf₂N⁻ and EC/PC under nitrogen atmosphere.

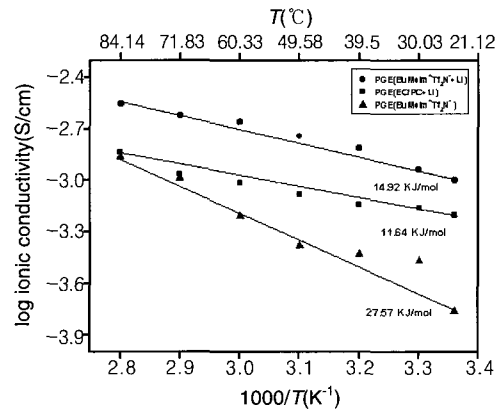


Figure 4. Arrhenius plots of ionic conductivity of polymer gel electrolytes with EC/PC and BuMeIm⁺Tf₂N⁻.

이온성 액체만으로 만든 고분자 전해질의 경우 상온에서 1.7×10⁴ S/cm의 이온 전도도를 나타내며 온도가 높아짐에 따라 이온 전도도도 증가하여 84 °C에서는 1.3×10³ S/cm의 이온 전도도를 나타내었다. PGE(BuMeIm⁺Tf₂N⁻)은 다른 두 종류의 전해질에 비해 낮은 전도도를 가지나 리튬 염의 부가적인 첨가 없이 이온성 액체만으로도 비교적 높은 전도도를 가진다는 점에서 주목할 만하다고 생각된다. 이온성 액체는 기존 유기 용매와는 달리 이온의 형태로 존재하는 용매이기 때문에 부가적인 이온의 첨가 없이도 이온 전도도를 가질 수 있음을 확인할 수 있었다. MacFarlane과 그의 동료들의 연구에서도 위와 유사한 결과를 볼 수 있었다.²² 그의 연구에서는 본 연구와 유사한 종류인 EtMeIm⁺Tf₂N⁻ 이온성 액체에 PMMA와 P(VP-co-VA)를 이용하여 고분자 전해질을 제조하여 이온 전도도를 측정하였는데 그 값이 10³ S/cm를 상회한다. 또한 Fuller의 경우에는 P(VdF-HFP)과 이온성 액체인 EtMeIm triflate로 젤형 고분자 전해질을 제조하였고, 상온에서의 이온 전도도는 ~10³ S/cm이다.²³

유기 용매를 함유하는 PGE(EC/PC+Li)의 경우, 상온에서 6.3×10⁴ S/cm의 전도도를 보였으나 온도가 증가함에 따라 증가하여 84.14 °C에서는 1.47×10³ S/cm 이온 전도도를 나타냈다. 이온성 액체를 함유하는 PGE(BuMeIm⁺Tf₂N⁻+Li)의 경우에는 다른 두 종류의 고분자 전해질보다 모든 온도 범위에서 우수한 이온 전도도를 보였는데 상온에서 1.01×10³ S/cm, 84.14 °C에서는 2.8×10³ S/cm의 전도도를 나

타냈다.

위의 결과는 유기 용매를 함유하는 PGE(EC/PC+Li) 전해질 시스템보다 이온성 액체를 함유하는 PGE(BuMeIm⁺Tf₂N⁻+Li)에서 해리된 리튬 이온의 수가 많고 리튬 이온의 움직임이 활발하기 때문이라고 고려된다. BuMeIm⁺Tf₂N⁻는 EC/PC에 비하여 극성이 큰 용매이며 일반적으로 극성이 큰 용매는 유전율 또한 높은 것으로 알려져 있다. 리튬 염은 높은 유전상수를 가진 용매에 의해 이온화되어 있는데 이온성 액체를 사용함으로써 더 많은 리튬 이온을 얻을 수 있고 이로 인해 더 많은 이온(charge carrier)이 전도 과정에 참여하게 될 것이다.^{24,26} Raiendran과 그의 동료들의 연구에서도 위와 유사한 결과를 확인할 수 있었다.²⁷

고분자 전해질에서 리튬 이온은 고분자 주사슬의 분절 운동으로 인해 움직인다. 그러나 고분자 주사슬에 존재하는 극성 에테르기의 강한 전자 주개 성질은 리튬 이온이 자유로이 움직이는데 방해 요소로 작용할 수 있다. PGE(BuMeIm⁺Tf₂N⁻+Li)의 경우, 이온과 고분자의 극성 에테르기간의 상호 작용이 더 효율적으로 감소되어 리튬 이온이 더 자유로이 움직일 수 있다. 분자간의 인력을 효율적으로 감소시킬 수 있는 용매의 성질은 유전 상수인데, 아마도 BuMeIm⁺Tf₂N⁻+Li의 유전 상수가 EC/PC+Li 보다 높을 것으로 예상되며 따라서 이온과 고분자의 극성 에테르기간의 상호 작용이 더 효율적으로 감소되어 리튬 이온이 더 자유로이 움직일 수 있다. 그러나 현재까지 이온성 액체의 유전상수 값을 보고한 예는 찾을 수 없었다. 또한 고분자 사슬의 분절 운동이 원활함은 낮은 유리전이 온도를 가지는 것으로 알 수 있었다. 이는 고분자 전해질의 DSC 결과(Figure 2)에서도 확인할 수 있었다.

이러한 이유들로 인하여 PGE(BuMeIm⁺Tf₂N⁻+Li)의 이온 전도도가 PGE(EC/PC+Li)보다 높다고 사료된다.

3.3 고분자 전해질의 전기화학적 안정성

고분자 전해질을 리튬 2차 전지에 응용하기 위해서는 사용하는 전위 범위 내에서 산화 환원 반응에 따른 열화 반응이 일어나지 않아야 한다. 일반적으로 4 V 이상의 높은 전위를 갖는 양극의 출현으로 인하여 이에 부응할 수 있는 전해질은 높은 전위 구간에서 전기 화학적으로 안정해야 한다. 이를 위해 순환 전위-전류법을 이용하여 고분자 전해질의 전기 화학적인 안정성을 알아보았다.

Figure 5는 PGE(EC/PC+Li)의 전위-전류 특성 곡선으로서, 2~5 V 범위에서 전기 화학적으로 안정한 것으로 보여진다. Figure 6은 PGE(BuMeIm⁺Tf₂N⁻+Li)의 전위-전류 특성 곡선으로 -4~4.5 V의 범위에서 전기 화학적으로 안정한 것을 알 수 있다. 이로부터 PGE(BuMeIm⁺

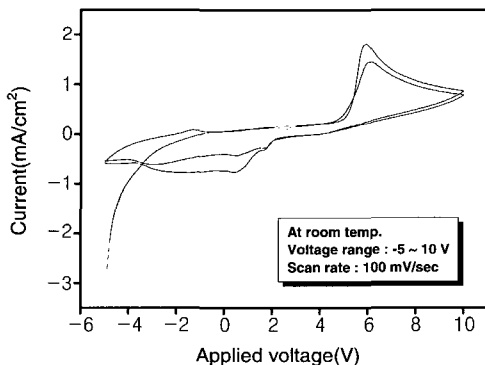


Figure 5. Cyclic voltammogram of gel polymer electrolytes with EC/PC.

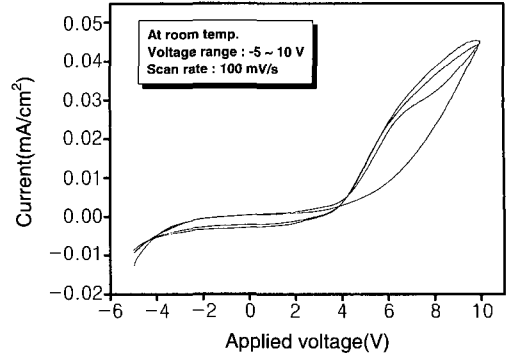


Figure 6. Cyclic voltammogram of gel polymer electrolytes with BuMeIm⁺Tf₂N⁻.

Tf₂N⁻+Li)이 PGE(EC/PC+Li)보다 더 넓은 범위에서 전기 화학적으로 안정하다는 것을 알 수 있었다.

4. 결론

PEGDA에 이온성 액체, BuMeIm⁺Tf₂N⁻를 이용하여 새로운 종류의 젤형 고분자 전해질을 제조하였다. 이 제조된 고분자 전해질은 기존의 유기 용매를 가소제로 이용하여 만든 고분자 전해질보다 높은 이온 전도도와 전기 화학적 안정성을 보여준다. BuMeIm⁺Tf₂N⁻를 이용하여 상온에서 2.29×10³ S/cm의 높은 이온 전도도를 가지며 4.5 V 까지 전기 화학적으로 안정한 고분자 전해질을 얻을 수 있었다. 이온성 액체는 고분자 전해질의 이온 전도도 및 전기 화학적 안정성을 향상시킴을 알 수 있었다.

감사의 글 : 본 연구는 학술진흥재단의 중점연구소 지원사업 (과제번호 KRF 2004-005-D00063)에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. K. Murata, S. Izuchi, and Y. Yoshihisa, *Electrochim. Acta*, **45**, 1501 (2000).
2. A. M. Voice, J. P. Southall, V. Rogers, and K. H. Matthews, *Polymer*, **35**, 3363 (1994).
3. K. M. Abraham and M. Alamgir, *J. Power Sources*, **43**, 195 (1993).
4. M. Kono, M. Nishiura, and E. Ishiko, *J. Power Sources*, **81**, 748 (1999).
5. M. Kono, M. Nishiura, and E. Ishiko, *Electrochim. Acta*, **45**, 1307 (2000).
6. M. Alamgir and K. M. Abraham, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, L96 (1993).
7. Y. Kang and C. Lee, *Polymer Science and Technology*, **14**, 396 (2003).
8. H. R. Jung and M. S. Cho, J. H. Ahn, J. D. Nam, and Y. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**, 894 (2004).
9. M. S. Cho, B. Shin, J. D. Nam, Y. Lee, and K. Song, *Polymer International*, **53**, 1523 (2004).
10. M. S. Cho, B. Shin, S. D. Choi, Y. Lee, and K. G. Song, *Electrochimica Acta*, **50**, 331 (2004).
11. R. Ryati and R. W. Murry, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 401 (1996).
12. M. Watanabe and T. Mizumura, *Solid State Ionics*, **86**, 353 (1996).
13. A. Noda and M. Watanabe, *Electrochim. Acta*, **45**, 1265 (2000).
14. J. Sun, D. R. MacFarlane, and M. Forsyth, *Solid State Ionics*, **147**, 333 (2002).
15. T. Welton, *Chem. Rev.*, **99**, 2071 (1999).

16. J. H. Davis and P. A. Fox, *Chem. Commun.*, **11**, 1209 (2003).
17. K. R. Seddon *et al.*, *Chem. Commun.*, **19**, 2097 (1998).
18. C. Lagrost, D. Carrie, M. Vaultier, and P. Hapiot, *J. Phys. Chem. A*, **107**, 745 (2003).
19. U. Schroder, R. G. Compton, F. Marken, S. D. Bull, S. G. Davies, and S. Gilman, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 1344 (2001).
20. B. M. Quinn, Z. Ding, R. Moulton, and A. J. Bard, *Langmuir*, **18**, 1734 (2002).
21. P. Bonhote, A. P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyasundaram, and M. Gratzel, *Inorg. Chem.*, **35**, 1168 (1996).
22. C. Tiyaiboonchaiya, D. R. MacFarlane, J. Sun, and M. Forsyth, *Macromol Chem. Phys.*, **203**, 1906 (2002).
23. J. Fuller, A. C. Breda, and R. T. Carlin, *J. Electroanal. Chem.*, **459**, 29 (1998).
24. J. Kim, S. Moon, B. Jin, H. Gu, and M. Yun, *J. of KIEEME(in Korean)*, **8**, 487 (1995).
25. J. H. Shin, W. A. Henderson, and S. Passerini, *Electrochem. Commun.*, **5**, 1016 (2003).
26. D. R. MacFarlane, J. Huang, and M. Forsyth, *Nature*, **402**, 792 (1999).
27. S. Rajendran, M. Sivakumar, and R. Subadevi, *Mater. Lett.*, **58**, 641 (2004).