

# 전해질로의 이온성 액체 응용

김동범 · 원종옥 · 김훈식

## 1. 서론

이온성 액체 (ionic liquid)는 유기 양이온과 유기 (또 는 무기) 음이온으로 이루어진 화합물이다. 이온들이 작 아, 서로 가깝게 packing되어 있는 일반 이온성 염 (상온 에서 고체상)과는 다르게, 이온성 액체는 양이온과 음 이온의 크기가 상대적으로 커서, packing이 잘 되지 않 아 낮은 lattice energy를 갖고 있게 되어,<sup>1</sup> 100 ℃나 그 이하의 낮은 녹는점을 갖는 염이다. 녹는점, 밀도, 점 도, 친수성 및 소수성 특성은 주어진 이온성 액체의 양이 온과 음이온을 적절히 선택하면 얼마든지 조절할 수 있 어, 이온성 액체를 designer solvent로 부르고 있다. 낮 은 녹는점 외에도, 증기압이 낮아, 휘발이 거의 되지 않 고, 비가연성, 높은 이온전도도, 저렴한 제조비용 등의 장점을 지닌 이온성 액체는 유기 합성.<sup>2,3</sup> 촉매와<sup>4,5</sup> 같은 정밀화학이나,<sup>6,7</sup> 캐패시터,<sup>8</sup> 염료 감응 태양 전지,<sup>9</sup> lightemitting electrochemical cells이나<sup>10</sup> 전지와<sup>11</sup> 같은



김동범 2003 세종대학교 화학과 (학사) 2003~ 세종대학교 화학과 석사과정 혀재



전기화학적 기기나, 디스플레이용 전해질로 응용가능 성이 높다.

본고에서는 이온성 액체의 전해질로의 연구방 향 및 응용을 주로 정리하였고, 다양한 이온성 액 체의 체계적 개발을 위한 이론화학에 대해 간단히 소개하겠다.

# 2. 전해질로의 이온성 액체

de la	원종옥	
	1986	연세대학교 화학과 (학사)
kal.	1991	University of Minnesota 화학 (석사)
27	1993	University of Minnesota 화학 (박사)
	1994~ 2002	한국과학기술연구원 (책임연구원)
1 An	2002~ 현재	세종대학교 응용화학과 부교수
	김훈식	
	1976	서울대 공업화학과 (학사)
	1978	서울대 공업화학과 (석사)
	1978 1979~	서울대 공업화학과 (석사) 한국과학기술연구원 연구원
	1978 1979~ 1982	서울대 공업화학과 (석사) 한국과학기술연구원 연구원
app.	1978 1979~ 1982 1986	서울대 공업화학과 (석사) 한국과학기술연구원 연구원 Yale 대 (박사)
	1978 1979~ 1982 1986 1986~ 1987	서울대 공업화학과 (석사) 한국과학기술연구원 연구원 Yale 대 (박사) University of Illinois, post doc
	1978 1979~ 1982 1986 1986~ 1987 1987~	서울대 공업화학과 (석사) 한국과학기술연구원 연구원 Yale 대 (박사) University of Illinois, post doc Lawrence Berkeley National
	1978 1979~ 1982 1986 1986~ 1987~ 1987~ 1988	서울대 공업화학과 (석사) 한국과학기술연구원 연구원 Yale 대 (박사) University of Illinois, post doc Lawrence Berkeley National Lab, post doc
	1978 1979~ 1982 1986 1986~ 1987~ 1987~ 1988 1988~	서울대 공업화학과 (석사) 한국과학기술연구원 연구원 Yale 대 (박사) University of Illinois, post doc Lawrence Berkeley National Lab, post doc 한국과학기술연구원
	1978 1979~ 1982 1986 1986~ 1987~ 1987~ 1988 1988~ 현재	서울대 공업화학과 (석사) 한국과학기술연구원 연구원 Yale 대 (박사) University of Illinois, post doc Lawrence Berkeley National Lab, post doc 한국과학기술연구원 (책임연구원)
	1978 1979~ 1982 1986 1986~ 1987~ 1987~ 1988 1988~ 현재	서울대 공업화학과 (석사) 한국과학기술연구원 연구원 Yale 대 (박사) University of Illinois, post doc Lawrence Berkeley National Lab, post doc 한국과학기술연구원 (책임연구원)

#### **Ionic Liquids for Electrolytes**

세종대학교 응용화학과 (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.	Density	Viscosity	Conductivity	Electrochemical
	(°C)	$(g/cm^3)$	(cP) (25 ℃)	(mS/cm)	Window (V)
[emim] [BF <sub>4</sub> ]	15	1.24	37.7	20 (30 °C)	4.3
[bmim] [BF <sub>4</sub> ]	-71	1.21	118.3	_	-
[hmim] [BF <sub>4</sub> ]	-82	1.15	234	-	-
[emim] [CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]	-9	1.39	45 (20 ℃)	9.2	4.1
[emim] [CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]	13~17	1.29	99 (20 °C)	-	
[hmim] [CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]	18~23	—	—	_	
[emim] [PF <sub>6</sub> ]	60	-	-	-	
[bmim] [PF <sub>6</sub> ]	6.5	1.37	272.1	_	
[hmim] [PF <sub>6</sub> ]	-73.5	1.30	497	-	
[emim] [CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ]	-14	1.29	35	9.6	3.4
[emim] [CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N]	-3	1.52	34	8.8	4.3
[emim] [F(HF) <sub>n</sub> ]	-90	1.13	4.9	120	3.3
[bp] [PF <sub>6</sub> ]	76	-	35 (80 ℃)	-	
[bp] [BF₄]	45.8			3 (30 ℃)	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 제 조 방법 개념도. (a) 고분자-이온성 액체 복합 전해질, (b) 이온성 액체-고분자 전해질.

지난 수년 동안 이온성 액체의 전해질로의 응용 연구가 활발하다.<sup>12-14</sup> 이온성 액체가 갖고 있는 전 해특성과 아울러, 일반 액상 용매와 달리 낮은 증기 압은 기존 전지가 갖고 있는 안정성 문제를 해결할 수 있을 것으로 기대되고, 25 ℃에서 10<sup>-2</sup> S/cm이 상의 전해도를 갖는 이온성 액체도 있다. 다음의 **표** 1에 주로 잘 알려진 이온성 액체의 특성을 정리하 였다.

이온성 액체의 전해특성을 응용하기 위한 방법은 고체형 고분자 형태이다. 고체형 고분자는, (a) 고분 자와 이온성 액체의 단순 blending에 의한 고분자-이온성 액체 복합 (composite) 전해질, (b) 이온성 액체 단량체를 설계, 합성하고, 중합반응을 통해 이 온성 액체 -고분자 전해질 (polyelectrolytes)로 제 조가 가능하다 (**그림 1**).

#### 2.1 고분자-이온성 액체 복합 전해질

고분자-이온성 액체 복합 전해질은 처음에 chloroaluminate 용융염 (molten salts)에 고분자를 섞 어 제조되었고, 이 전해질은 높은 전도도를 갖고 고무 상 성질을 보인다.<sup>15,16</sup> 그러나 chloroaluminate 용 융염이 수분에 민감하고, 가수분해 되면 HCl을 형 성하는 문제점이 있어 직접 응용은 불가능했다.

Poly (vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) 과<sup>17,18</sup> 나피온 소재에<sup>19,20</sup> 비 chloroaluminate 이온 성 액체를 넣어 제조된 고분자-이온성 액체 복합 전 해질이 보고되었다. Poly (ethyleneoxide) (PEO)-Li 복합체에 N-methyl-N-propylpyrrolidinium bis (trifluoromethanesulfonyl)imide 이온성 액체를 섞 어, Li 이온 전도도가 첨가된 이온성 액체의 전도도 값인  $8 \times 10^{-4}$  S/cm (30 °C) 정도의 값을 얻었다.<sup>11</sup>

이온성 액체와 matrix로 사용된 고분자와의 상 용성을 증가시키기 위해, 이온성 액체와 잘 섞이는 단량체인 2-hydroxyethyl methacrylate와 ethylene glycol dimethacrylate를 섞어, 1-butylpyrodinium tetrafuloroborate의 존재하에서 고분 자 network를 얻었다. 이 고분자 전해질은 투명하 고, 기계적 강도가 높고, 전도도는 30 ℃에서 10<sup>-3</sup> S/cm으로 이온성 액체가 갖고 있는 전도도값과 거 의 같은 수준의 값이다. <sup>21</sup>

라디칼 반응으로 합성된 poly(N-vinylimidazole) (PVI)를 methyloimide로 quaternize시키고 이를 BF<sub>3</sub>나 I<sub>2</sub>로 dope하여 이온 전해질 막을 제조하였다.

표 2. BF<sub>3</sub>와 I<sub>2</sub>가 dope된 PVI필름의 특성

	$T_g$ (°C)	Conductivity (S/cm)
PVI	100	10 <sup>-9</sup>
QPVI	81	10 <sup>-9</sup>
$QPVI + BF_3$ dope	flexible at room temp	$1 \times 10^{-5}$
$QPVO + I_2 dope$	flexible at room temp	$10^{-4}$



그림 2. 양쪽성 이온염 구조(1).

다음의 표 2에 결과를 정리하였다.

Quaternize된 PVI에 I<sub>2</sub>나 BF<sub>3</sub>가 가소제 (plastifying agent) 역할을 하는 것이 확인되었으나, 시간 이 지나면 이온 전도도가 감소하는 문제가 있다.<sup>22</sup>

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

# 2.2 이온성 액체를 단량체로 하여 이온성 액체 고분 자 전해질 합성

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

가장 간단한 구조인 N-vinylimidazolium tetrafluoroborate로부터 얻은 고분자 (2)는 이온전도도가 단량체인 1.0×10<sup>-4</sup> S/cm에서 고분자화 되면 2.0× 10<sup>-9</sup> S/cm으로 현저히 감소한다.<sup>24</sup> 1-ethyl-3vinylimidazolium [bis(trifluoromethylanesulfonylimide)] (**3a**)로부터 합성된 고분자의 *T<sub>g</sub>*는 단량체 일 때 -76.5 ℃에서 고분자의 경우 -75.4 ℃로 변 화가 거의 없으나, 이온전도도는 30 ℃에서 8.8× 10<sup>-3</sup>에서 ~10<sup>-7</sup> S/cm로 감소한다.<sup>25,26</sup> 고분자 **2**, **3**의 이온성 액체 구조가 유연성이 적어 이온전도 가 될 공간이 작아 낮은 이온전도도를 보이는 것으 로 판단된다.

고분자과학과 기술 제 15 권 4 호 2004년 8월

이온성 액체가 보다 유연하게 고분자 사슬에 존재 하기 위해, 이온성 액체가 graft된 형식으로 된 단량 체를 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 3**에서 볼 수 있 듯이, 짝-음이온의 크기에 상관없이 모두 낮은 T 값을 보이고는 있으나, 이온 전도도 값은 Cl인 경 우가 TFSI인 경우보다 20배 정도 낮은 이온 전도 도 값을 보인다. 고분자가 되면, 이온성 액체염을 형 성하는 상호작용과 더불어 ether oxygen과 음이온 과의 상호작용이 영향을 미치는 것으로 생각된다.<sup>27</sup> 고분자 Film에 유연성 도입을 위해. imidazolium과 고분자 주 사슬 사이에 benzyl기를 도입하여 막의 기계적 강도를 향상시켰다 (고분자 7).<sup>26</sup> Imidazolium과 주사슬 사이의 ethylene oxide기, alkyl 기 등의 길이를 변화시키면서 (고분자 5, 6) 주사 슬과 imidazolium과의 거리와 이온전도도와의 상관 관계가 있음을 확인하였다.28

상온에서 액체인 이온성 액체 자체의 전도도는 매 우 높으나, 이를 고분자화하면 이온전도도의 값이 현 저히 감소하거나, 심지어 전도도가 나타나지 않는 결 과로 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 리튬이 온전지용 전해질이다. PEO를 리튬이온의 용매로 사용한 고체상 전해질이 발표된 이후로, 수많은 연 구가 진행되었으나, 리튬 이온의 전도도는 ~10<sup>-4</sup> S/cm를 넘지 못하고 있는 것이 현실이다. 낮은 전 도도를 극복하기 위한 물질이 기대되는데, 이온성 액 체가 그 역할을 할 것으로 생각된다.

리튬 이온 전지에서는 Li<sup>+</sup>이 양 전극 사이를 이 동해야 하므로, 이온성 액체는 Li염에 의해 dope 되어야 한다.<sup>11-13</sup> 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 전지 가 높은 에너지 밀도를 갖기 위해서는 탄소 anode 대신 Li 금속을 사용하는 Li 금속 전지 방향으로

# 표 3. 이온성 고분자 전해질의 특성

	구조	Х	단량체 Tg	단량체	고분자 Tg	고분자	dope한	dope후 Tg	dope후 이온전도도	ref.
2	$(-CH-CH_2)_n$ $(+)_N X^*$	BF <sub>4</sub>	55.4	이온선도도 1.0×10 <sup>-4</sup> 30 ℃	(°C)	이온선도도 2.0×10 <sup>-9</sup> 30 ℃	Li salt LiTFSI LiBF4	(0)	$\sim 10^{-4}$ $1.6 \times 10^{-5}$	24
3	$(-CH-CH_2)_n$	TFSI (a) TOS (b)	-76.5	8.8×10 <sup>-3</sup> 30 ℃	-75.4	~10 <sup>-7</sup> (30 ℃)	LiTFSI LiTFSI	-47 -70	7.52×10 <sup>−6</sup> (30 °C) 3.0×10 <sup>−4</sup>	25,26
4	$(CH_2CH_2)_n$ $(CH_2CH_2O)_m$	CI TFSI	-74 -72	2.8×10 <sup>-5</sup> 5.51×10 <sup>-4</sup> (30 ℃)	-62 -64	1.49×10 <sup>-4</sup> (30 ℃)				27
5	$( \begin{array}{c} -C - CH_2 \\ C = O \\ C$	TFSI	-73	~2×10 <sup>-4</sup>	-66	~3×10 <sup>-5</sup>				28
6	$(CH_2 - \frac{1}{n})_n$ $(CH_2 -$	TFSI	-62	~1×10 <sup>-4</sup>	-58	~5×10 <sup>-5</sup>				28
7	$(CH-CH_2)_n$ $H_2C$ N $X^*$	TFSI					LiTFSI	-50	1.0×10 <sup>-5</sup> (30 ℃)	26

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



**그림 3.** TMFSLi, PAMPSLi, PAMPSLi/PVF, N<sub>6444</sub>MS의 화 학적 구조.

가야 할 것으로 기대되나, 리튬 금속과 액체 용매 를 사용하는 기존의 전해질과는 상용성이 없어, 새 로운 고체상 전해질로, 이온성 액체의 응용가능성 이 높다.

Li 이온이 고체상 전해질에서 이온전도를 증진할 수 있는 방법으로는 1)고분자-이온성 액체 복합 전 해질에 Li염을 첨가하는 방법, 2) Li-polyelectrolytes에 이온성 액체를 첨가하는 방법, 그리고 3) Li 이온의 이동도를 높이기 위한 양쪽성 이온 고분 자/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 종 류의 Li염들을 dope한 경우 연구 결과들을 **표 3**에 표시하였다. LiCl, LiTFSI, LiBF<sub>4</sub> 등을 dope한 경우 고분자 되기 전의 이온성 액체 단량체 자체의 전도 도 값과 거의 같은 수준의 이온 전도도를 보이고, 특히 고분자 **3**의 경우는 3×10<sup>-4</sup> S/cm까지 증가 하는 결과를 보이고 있다.

# 3.2 Li-고분자전해질 + 이온성 액체

다음 그림에 연구에 사용한 Li-polyelectrolyte 와 이온성 액체의 구조를 나타내었다. Lithium trifluoromethanesulfonamide기를 갖고 있는 음이온 성 고분자 (TFMSLi, 8)는  $T_g$ 가 -22.3 °C이고, 50 °C 에서도  $10^{-9}$  S/cm의 매우 낮은 이온전도도를 보인 다. 이 Li-고분자 전해질에 1,2-dimethylimidazolium TFSI 이온성 액체를 dope한 결과 *T<sub>g</sub>*가 -82.3 ℃로 낮아지고, 기계적 강도의 증가와 함께 매우 높은 이온 전도도를 보였다. 같은 양의 이온성 액체를 첨가했을 경우, 전도도는 30 ℃에서 1.62× 10<sup>-6</sup> S/cm, 과량의 이온성 액체가 첨가되었을 경우, 1.88×10<sup>-4</sup> S/cm의 높은 전도도를 보인다.<sup>24,25, 27</sup>

Poly(lithium 2-acrylamido-2-methyl propanesulfonate) homopolymer (PAMPSLi) (고분 자 9)와 *N*-vinyl formamide와의 공중합 고분자 (PAMPSLi/PVF) (고분자 10)를 합성해서 이를 *N*hexyl- *N,N,N*-tributyl ammonium methanesulfonate ionic liquid (N<sub>6444</sub>MS)와 섞어서 전해질 특 성을 측정하였다.

N<sub>6444</sub>MS의 이온전도도는 30 °C에서 6×10<sup>-6</sup> S/cm 이고, PAMPSLi-N<sub>6444</sub>MS는 30 °C에서 1.5×10<sup>-6</sup> S/cm, PAMPSLi/PVF-N<sub>6444</sub>MS는 3.5×10<sup>-6</sup> S/cm 의 전도도를 갖는다. 공중합체인 PAMPSLi/PVP와 같이, 이온기를 갖고 있는 고분자들은 이온 기들이 서로 떨어져 있는 것이 sulfonate기와 lithium 염 의 해리에 더 유용함을 알 수 있다.<sup>29</sup>

# 3.3 양쪽성 이온 고분자 + Li염

Li 이온만의 이동에 대한 선택도를 높이기 위해, 이온성 액체에 음이온이 화학적 공유결합으로 연결 된 양쪽성 이온성 액체를 blend하여 이온이동도를 높이는 연구가 시도되었다.<sup>23</sup> poly(vinylidene fluoride-*co*-hexafluoro propylene)에 양쪽성 이온 성 액체 (1)을 도입하여, LiTFSI의 Li의 이온 전도 도를 50 ℃에서 양쪽성 이온성 액체 (1)의 전도도 와 같은 수준인 10<sup>-5</sup> S/cm로 높였다.

Zwitterionic의 위치가 이온전도도에 미치는 영향 을 보기위해, 이온 특성이 고분자 사슬에 있어서 다른 위치에 있는 단량체를 설계하여 고분자를 합 성하였다 (표 4). 모두 상온에서 액체이고 고무상 고 분자 특성을 보이고 있으나, LiTFSI로 dope되었을 때, 주사슬과 가까운 곳에 양이온이 있는 경우(고 분자 11)에는 전도도가 거의 나타나지 않았으나, 주 사슬과 떨어져 있고 (고분자 12) LiTFSI와 imidazolium이 1:1로 배위 되었을 때 50 ℃에서의 이온 전도도가 10<sup>-5</sup> S/cm의 값을 보여 이온성 액체와 비슷한 값을 얻었다.<sup>30</sup>

일반적으로 양이온성 고분자와 음이온성 고분자가 같이 있으면 높은 dielectric constant를 갖는 구조 를 이루게 되어 결과적으로 Li salt의 해리를 증가 시키게 되고, 따라서 Li이온의 이동도를 증가시키

표 4. 양쪽성 이온 고분자 전해질 특성

	구조	단량체 <i>Tg</i> (℃)	단량체 이온전도도 (S/cm)	dope된 Li염	dope후 $T_g$ (℃)	dope후 이온전도도 (S/cm)	ref.
11	$(-CH-CH_2)_n$ $(+)_n$ $(+)_n$ $(-CH_2CH_2)$ $(-CH_2CH_2)$ $(-CH_2CH_2)$ $(-CH_2CF_3)$	-4		LiTFSI	-16	10 <sup>-9</sup>	28,30
12	$(CH-CH_2)_n$ $C=O$ $N \odot$ $SO_2$ $(CH_2)_m$ $N$ $(CH_2)_m$ $CH-CH_2$	m=2-9 m=3-43			-15 -33	~10 <sup>-6</sup> ~10 <sup>-5</sup> (50 ℃)	23, 28, 30~31

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

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

이온성 액체 전해질의 다른 응용으로는 분리소재 로서 은이온을 함유하고 있는 이온성 액체를 들 수 있다. 올레핀에 대한 촉진수송 능력이 있는 은염을 이온성 액체와 섞어 제조된 은 전해액에 올레핀/파 라핀 혼합물을 첨가시키면 Ag<sup>+</sup>와 올레핀 간 complex를 형성하며 이를 이용하면 올레핀이 파라핀으 로부터 분리가 된다. [bmim]BF<sub>4</sub> 이온성 액체를 Ag<sup>+</sup> 의 매질로 사용하면 올레핀을 분리할 수 있고, Ag<sup>+</sup> 이온의 안정성이 향상될 수 있다.<sup>32-34</sup>

이온성 액체의 알킬기를 SO<sub>3</sub><sup>-</sup>로 치환한 양쪽성 이온과, 은염의 화합물로 제조된 촉진 수송 분리막 에 이소프렌/펜탄 혼합물을 투과 시키면 은염과 올 레핀간의 상호작용을 형성하며 올레핀 화합물을 선 택적으로 분리 할 수 있는 양쪽성 이온 액체 분리막 의 투과 성능을 확인하였다.<sup>34</sup>



그림 4. 양쪽성 이온 단량체 구조.

Ħ	5.	양쪽	성	이온	단량체	및	コ	단량체로부터	공중합으
로	합성	성한	고늰	문자의	특성				

	단량체	단량체의	고분자	고분자의	LiTFSI로 dope한
	$T_g$	이온전도도	$T_g$	이온전도도	후 이온전도도
	(°C)	(S/cm)	(°C)	(S/cm)	(S/cm)
D19	0.2	$2 = 10^{-3}$		<10 <sup>-9</sup>	$7.2 \times 10^{-7}$
P15	-00	5.5 ^ 10	_	50℃	(50 ℃)
D14	70	$G = \times 10^{-4}$	01	<10 <sup>-9</sup>	$1.2 \times 10^{-5}$
P14	-73	0.0×10	-31	50 °C	(50 °C)

## 4. 이온성 액체의 이론적 계산

상온에서 액체인 이온성 액체를 형성할 양이온과 음이온의 조합 가능성은 1조개 정도 존재할 수 있 다고 계산하고 있다.<sup>35</sup> 따라서 적당한 양이온과 음 이온의 조합에 대한 체계적인 상관관계를 아는 것 이 원하는 새로운 이온성 액체를 설계 하는데 매우 중요하다. 이온성 액체의 물리적인 성질과 이온성 액 체의 특성에 대한 이론적인 연구가 최근에 진행되었 다. Monte Carlo simulation이나<sup>36</sup> CODESSA program을 통해<sup>37</sup> 이온성 액체의 구조와 녹는점과의 상 관 관계를 연구하고 있고, 물리적인 성질, 특히 녹는 점과의 상관관계를 보기 위해서는 양이온과 음이온 의 interaction energy가 중요하고 이는 양자화학 에 기초를 둔 *ab initio* 계산으로 가능하다.<sup>1,38</sup>

예를 들어 interaction energy와 녹는점과의 상 관관계를 *ab initio* 방법으로 고찰할 수 있는데, 1n-butyl-3-methylimidazolium (bmim) halide 계뿐 아니라, 1-alkyl-3-methylimidazolium iodide 계의 경우 녹는점과의 직선적인 상관관계를 보이긴 하나, 녹는점은 양이온의 종류, 음이온의 종류, 다 른 이온들간의 정전기력 인력이나, imidazolium 양 이온에 붙은 alkyl 기간의 van der Walls repulsion에 따라 영향을 받음을 알 수 있다.<sup>1</sup> 이와 같 이 *ab initio*계산을 하면, interaction energy 와 이 온성 액체의 녹는점, 안정하게 존재하는 화합물의 예상, 확인 및 원하는 특성을 갖는 새로운 이온성 액 체를 설계하는데 도움이 될 것이다.

본 연구실에서는 *ab initio*를 이용하여, 이온성 액체 -silver salt, 그리고 olefin과의 안정한 complex 를 얻고, 이를 기초로 olefin 촉진 수송실험을 수행 하였다. AgNO<sub>3</sub>는 lattice energy가 커서, olefin과 상호작용을 하는 Ag-olefin complex를 형성하지 못한다. 그러나 AgNO<sub>3</sub>에 이온성 액체 또는 zwitterion를 첨가하면, Ag 이온이 음이온인 NO<sub>3</sub>로부 터 자유로와져서 olefin과 complex를 이루고, 결과적 으로 AgNO<sub>3</sub>-이온성 액체가 olefin을 촉진 수송하

**그림 5.** [Mmim][NO<sub>3</sub>]-AgNO<sub>3</sub>-ethylene과 [Mmim-SO<sub>3</sub>]-AgNO<sub>3</sub>-ethylene complex의 최적화된 구조 [에너지 계 산=b3lyp; basis set: 6-31g(d); lanl2dz for Ag].

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

이온성 액체와 zwitterion 모두 AgNO<sub>3</sub>와 안정한 complex를 이루고, 이온성 액체와 complex를 이 룬 silver와 에틸렌이 배위결합을 하고 있는 계산 결과는,<sup>39</sup> 실험적으로 얻은 olefin 촉진 수송의<sup>34</sup> 기 본이 되는 complex형성을 확인할 수 있다.

#### 5. 결론

낮은 휘발성, 비가연성 특성을 갖고 있는 이온성 액체의 전해 특성 및 응용가능성에 대해 고찰하였 다. 이온성 액체가 갖고 있는 높은 전해 특성은 안 정성 및 성능에 있어서 요구가 가장 절실한 리튬이 차전지에 주로 응용이 기대되고 있고, 이에 대한 연 구가 주로 이루어지고 있는 현실이나, 유기태양전지, 디스플레이와 같이 전해질이 중요한 역할을 하는 응용에 이온성 액체의 활약이 기대된다. 이온성 액 체의 특성은 선택하는 양이온과 음이온의 조합으로 바뀌므로 이론적 연구를 통해 원하는 특성을 갖는 이온성 액체의 설계 및 합성이 가능하며, 이론과 실 험을 통해 이온성 액체에 대한 연구가 궁극적으로 요구되는 특성을 갖는 소재 개발에 있어 중요한 역 할을 할 것으로 보인다.

**감사의 글**:이 논문은 과학기술부 지원으로 수행하는 21세기 프론티어사업 (이산화탄소 저감 및 처리기 술개발; 102KP010019-04K1601-01911)의 일환 으로 수행되었습니다.

# 참고문헌

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

- A. G. Fadeev and M. M. Meagher, *Chem. Commun.*, 295 (2001).
- E. D. Bates, R. D. Mayton, I. Ntai, and J. H. Davis, J. Am. Chem. Soc. Commun., 124, 926 (2002).
- A. Lewandowski and A. Świderska, Solid State Ionics, 161, 243 (2003).
- P. Wang, S. M. Zakeeruddin, I. Exnar, and M. Grätzel, *Chem. Commun.*, 2972 (2002).
- S. Panozzo, M. Armand, and O. Stephan, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 679 (2002).
- J. H. Shin, W. A. Henderson, and S. Passerini, *Electrochem. Commun.*, 5, 1016 (2003).
- Y. S. Fung and S. M. Chau, J. Appl. Electrochem., 23, 346 (1993).
- D. R. MacFarlane, J. Huang, and M. Forsyth, *Nature*, 402, 792 (1999).
- P. Bonhôte, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, and M. Grätzel, *Inorg. Chem.*, 35, 1168 (1996).
- M. Watanabe, S. Yamada, K. Sanui, and N. Ogata, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 929 (1993).
- M. Watanabe, S. Yamada, and N. Ogata, *Electrochim. Acta*, **40**, 2285 (1995).
- J. Fuller, A. C. Breda, and R. T. Carlin, J. Electrochem. Soc., 144, L67 (1997).
- J. Fuller, A. C. Breda, and R. T. Carlin, J. Electroanal. Chem., 459, 29 (1998).
- 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).
- Z. Kucukyavuz, S. Kucukyavuz, and N. Abbasnejad, *Polymer*, **37**, 3215 (1996).
- H. Ohno, M. Yoshizawa, and W. Ogihara, *Electrochimica Acta*, 48, 2079 (2003).

- 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).
- M. Yoshizawa and H. Ohno, *Electrochimica Acta*, 46, 1723 (2001).
- J. Sun, D. R. MacFarlane, and M. Forsyth, *Solid State Ionics*, **147**, 333 (2002).
- M. Yoshizawa, M. Hirao, K. Ito-Akita, and H. Ohno, *J. Mater. Chem.*, 11, 1057 (2001).
- 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.
- 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.
- J. D. Holbrey and K. R. Seddon, *Clean Products Processes*, 1, 223 (1999).
- 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).
- M. S. Sitze, E. R. Schreiter, E. V. Patterson, and R. G. Freeman, *Inorg. Chem.*, 40, 2298 (2001).
- J. Won, D. B. Kim, H. S. Kim, and Y. S. Kang, J. Chem. Phys., (submit).