creative commons

COMMONS DEED

저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

[UCI]I804:24011-200000265415

2016년 2월

석사학위 논문

열처리 조건 및 광 조사에 따른 이미다졸계 이온성 액체의 색변화

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

김 기 현

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

열처리 조건 및 광 조사에 따른 이미다졸계 이온성 액체의 색변화

Color Change of Imidazolium Based Ionic Liquids According to Temperature, Atmosphere, and UV Irradiation

2016년 2월 25일

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

김 기 현

dCollection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

열처리 조건 및 광 조사에 따른 이미다졸계 이온성 액체의 색변화

지도교수 신 동 찬

이 논문을 석사학위 신청 논문으로 제출함

2015년 10월

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

김 기 현

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

김기현의 석사학위논문을 인준함

위원장 조선대학교 교 수 이 종 국 (인)

위 원 조선대학교 부교수 강 현 철 (인)

위 원 조선대학교 교 수 신 동 찬 (인)

2015년 11월

조선대학교 대학원

dCollection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

목 차

List of Tables ····· Ⅲ

List of Figures ····· Ⅳ

Abstract ····· Ⅶ

Ⅰ. 서론 ····· 1

Ⅱ. 이론적 배경 ····· 3

1. 이온성 액체 ····· 3

1) 이온성 액체의 정의 ····· 3

2) 이온성 액체의 물리화학적 특징 ····· 4

2) 이미다졸계 양이온 ····· 8

3) 음이온 ····· 11

2. 이온성 액체의 열분해에 대한 메커니즘 ····· 13

3. 이온성 액체의 색변화에 대한 메커니즘 ····· 16

4. 광 조사에 따른 이온성액체의 분해 메커니즘 ····· 18

Ⅲ. 실험 방법 ····· 20

1. 시약 ····· 20

2. 이온성 액체의 열처리 방법 ····· 22

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

3. 이온성 액체의 물성 및 특성평가 ····· 25
1) 열분석 ····· 25
2) 광 특성 평가 ····· 25
3) 구조 분석 ····· 25
4) pH 측정 ····· 25
4. 이온성 액체의 탈색 방법 ····· 26

Ⅳ. 결과 및 고찰 ····· 28
1. 열분석 ····· 28
2. 이온성 액체의 열처리 조건에 따른 색변화 ····· 30
1) 이온성 액체의 색변화 및 광학적 특성 ····· 30
(1) 이온성 액체의 색변화 ····· 30
(2) 열처리에 따른 이온성 액체의 광흡수도 ····· 32
3. 이온성 액체의 pH 변화 ····· 37
1) Litmus paper ····· 37
2) pH meter ····· 39
3) Universal Indicator ····· 45
4. 이온성 액체의 구조적 변화 ····· 47
5. 이온성 액체의 탈색 ····· 50
1) UV Light Irradiation ····· 50

Ⅴ. 결론 ····· 53
【참고문헌】 ····· 54

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

List of Table

Table 1. pH changes of ionic liquids according to heat-treatment temperature and atmosphere ····· **44**
Table 2. pH changes of ionic liquids by UV irradiation ····· **51**

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

List of Figures

Fig. 1. Applications of ionic liquids in the chemical industry ·· **2**
Fig. 2. Cations of the ionic liquid ····· **7**
Fig. 3. Anions of the ionic liquid ····· **7**
Fig. 4. Changes in melting point according to alkyl chain of imidazolium based ionic liquids ····· **10**
Fig. 5. Hydrophobic of anion ····· **12**
Fig. 6. (a)[C_4mim][PF_6], Activation energy and mechanism of decomposition (b)[C_4mim][TFSI], Activation energy and mechanism of decomposition ····· **14**
Fig. 7. [C_4mim][CF_3SO_3], mechanism of decomposition ····· **15**
Fig. 8. UV-Vis spectra of ionic liquids after r-irradiation at 550kGy under nitrogen atmosphere (dilution factor 600) ····· **17**
Fig. 9. UV-Vis spectra of irradiated [C_4mim][TFSI] before(1) and after contacting with HNO_3 solution for 30min(20), 1day(3) and 1week(4) ····· **17**
Fig. 10. Influence of UV irradiation on the degradability of imidazolium ionic liquids ····· **19**
Fig. 11. Effect of H_2O_2 on the direct photodegradation of imidazolium ionic liquids ····· **19**
Fig. 12. Structural formula of imidazolium based cations and anion [TFSI] ····· **21**

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Fig. 13. Heat-treatment system of ionic liquids ····· **23**
Fig. 14. Schematic of Procedure Conditions ····· **23**
Fig. 15. Heat treatment process of ionic liquids ····· **24**
Fig. 16. UV irradiation system used 254nm, 306nm and 352nm UV lamp ····· **27**
Fig. 17. UV-Vis spectra of 254nm, 306nm and 352nm UV lamp ····· **27**
Fig. 18. (a)(b)TGA and DTG curves for pyrolysis of [C_2mim][TFSI], [C_8mim][TFSI] and [C_{12}mim][TFSI] ···· **29**
Fig. 19. Color changes of ionic liquids by heat-treatment conditions ····· **31**
Fig. 20. Absorbance of (a)[C_2mim][TFSI], (b)[C_8mim][TFSI], (c)[C_{12}mim][TFSI] by temperature and atmosphere ····· **36**
Fig. 21. The pH value of the ionic liquids was measured using litmus paper ····· **38**
Fig. 22. pH values of (a)[C_2mim][TFSI], (b)[C_8mim][TFSI] and (c)[C_{12}mim][TFSI] by heat-treatment temperature and atmosphere ····· **43**
Fig. 23. pH values of [C_2mim][TFSI] and [C_{12}mim][TFSI] by universal indicator ····· **46**
Fig. 24. 1H-NMR spectrum of [C_{12}mim][TFSI] at heat-treatment 250℃ for 1h in the air ····· **48**
Fig. 25. 19F-NMR spectrum of [C_{12}mim][TFSI] at heat-treatment 250℃ for 1h in the air ····· **49**
Fig. 26. Color changes of ionic liquids by UV irradiation ····· **51**

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Fig. 27. Absorbance of dark [C_{12}mim][TFSI] according to different UV light ····· **52**

dCollection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

ABSTRACT

Color Change of Imidazolium Based Ionic Liquids According to Temperature, Atmosphere, and UV Irradiation

Ki-Hyun Kim
Advisor : Prof. Dong-Chan Shin, Ph.D.
Department of Advanced Materials Engineering
Graduate School of Chosun University

Recently ionic liquids have attracted attention as a solvent to replace the toxic highly organic solvent to save environment through using green solvents. Ionic liquids have low volatility, minor toxicity, stability in the liquid state at high temperature, thus there is no comparable candidate in terms of environment friendly solvents. However, the high temperature stability of ionic liquids should carefully be investigated to substitute the organic solvent in industrial processes. A few research showed the darkened color change of ionic liquids at elevated temperature, the exact mechanism is not fully understood yet. We investigated color change mechanism of imidazolium based ionic liquids according to temperature, atmosphere, and UV irradiation. Mass variation of the ionic liquid corresponding to the temperature was analyzed by thermogravimetric analyzer(TGA). Imidazolium based ionic liquids of [C_2mim][TFSI], [C_8mim][TFSI], [C_{12}mim][TFSI], which have different alkyl chain length, were used. The color change was evaluated by UV-visible spectrophotometer. The structure change was verified by pH measurements and NMR. As the temperature and oxygen concentration increase, the color of the ionic liquid turns to dark brown. The pH number was lowered according to color darkening. [C_8mim][TFSI] showed faster color change compared to [C_2mim][TFSI]. Color change of [C_{12}mim][TFSI] was slower and light brown despite long alkyl chain than [C_8mim][TFSI]. The color change is strongly related to the thermal stability. Coulombic packing by symmetry affects the thermal stability larger than Van der Waals force generated by the alkyl chain. The deprotonation of the 2-position of the

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

cation was revealed to cause the color change by the pH measurement and the NMR measurement. To turn back to original color, ionic liquid was illuminated by UV-A (352nm), UV-B (306nm), and UV-C (254nm). UV-B (306nm) was proved to be effective to returning color compared to UV-A and UV-C because absorption wavelength (330nm) of imidazole is similar to UV-B. This research might enlarge application of ionic liquid in chemical processes by providing color change mechanism of imidazolium based ionic liquids according to temperature, atmosphere, and UV irradiation.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

ABSTRACT

열처리 조건 및 광 조사에 따른 이미다졸계 이온성 액체의 색변화

Ki-Hyun Kim
Advisor : Prof. Dong-Chan Shin, Ph.D.
Department of Advanced Materials Engineering
Graduate School of Chosun University

최근 녹색성장과 함께 녹색용매에 대한 관심이 높아지면서 유해성이 높은 유기용매를 대체할 용매로 이온성 액체가 주목받고 있다. 이온성 액체는 휘발성이 낮고 독성이 적으며 고온에서도 액체 상태로 안정하기 때문에 친환경적인 용매로 손색이 없다. 그러나 산업공정에서 유기용매를 대체하기 위해서는 이온성 액체의 안정성이 검증되어야 한다. 현재 이온성 액체에 대한 많은 연구가 진행되고 있지만 색변화에 대한 정확한 메커니즘은 규명되지 못하고 있다. 본 연구에서는 열처리 조건 및 광 조사에 따른 이미다졸계 이온성 액체의 색변화에 관하여 고찰하였다. 이온성 액체는 양이온의 알킬 체인 길이가 다른 [C_2mim][TFSI], [C_8mim][TFSI], [C_{12}mim][TFSI] 세 종류를 사용하였다. 이온성 액체의 온도에 따른 질량 변화는 열 중량분석(TGA)으로 분석하였고, 색변화는 분광 광도계, 구조변화는 NMR, pH 변화는 리트머스 종이와 pH meter로 분석하였다. 온도와 산소의 농도가 증가할수록 이온성 액체의 색은 짙은 갈색으로 변하였다. pH수치는 이온성 액체의 색변화가 짙어질수록 산성화되었다. 색의 변화는 [C_8mim][TFSI] > [C_{12}mim][TFSI] > [C_2mim][TFSI] 순으로 나타났다. 색변화는 열 안정성과 비례하고 열 안정성은 대칭성에 의한 coulombic packing이 알킬 체인에 의해 발생하는 Van der Waals 힘 보다 영향이 크다는 것을 알 수 있다. 색변화의 원인은 pH 측정과 NMR 측정을 통하여 양이온의 2-position의 탈 양성자로 확인하였다. 색 변화된 이온성 액체의 색을 가역하기 위해 UV-A(352nm), UV-B(306nm),

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

UV-C(254nm) 램프로 광 조사하였다. 이미다졸의 흡수파장(330nm)을 포함하는 UV-B(306nm) 램프로 조사한 이온성 액체에서 연한 갈색으로 색깔이 옅어지는 것을 확인하였다. 열처리 온도 및 분위기에 따른 색변화의 메커니즘을 제시함으로써 화학공정에서 이온성 액체가 다양한 용도로 활용될 것으로 기대한다.

dCollection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Ⅰ. 서론

다양한 화학공정에서 주로 사용되는 유기용매는 휘발성과 폭발성이 매우 높고, 독성이 높기 때문에 이를 대체하고자 하는 노력이 지속되고 있다.**[1]** 이에 부응하여 이온성 액체는 100℃이하에서 액체 상태로 존재하며, 고온에서도 액체 상태로 안정적으로 존재하고 증기압이 0에 가깝기 때문에 비휘발성 특징을 가지는 친환경적인 용매로 관심을 주목 받고 있다. 뿐만 아니라 이온성 액체는 용해성이 높아 무기물, 유기물 등 다양한 화학 물질을 용해시킬 수 있고, 소수성 및 낮은 용융점, 가스용해 등 다양한 장점을 가지고 있다. 그리고 양이온과 음이온의 다양한 조합에 따라 다양한 특성을 가지는 이온성 액체를 제조 할 수 있기 때문에 유기용매를 대체할 차세대 용매로 각광받고 있다.**[2]** 그 중요성과 응용성은 학문적으로나 산업적으로 엄청난 파급 효과를 불러일으키고 있다. 이러한 장점에도 불구하고 이온성 액체의 산업화와 시장성이 미진한 이유는 이온성 액체의 정확한 특성과 안정성 검증이 부족하기 때문이다. 현재 이온성 액체의 온도와 분위기, 광 조사에 따른 이온성 액체의 색변화에 대해 많은 연구가 보고 되고 있지만, 정확한 메커니즘은 확립되지 않았다. 따라서 본 연구에서는 열처리 조건에 따른 이온성 액체의 색변화에 대하여 조사하였으며 색변화 된 이온성 액체에 UV 광조사하여 이온성 액체의 특성 변화를 확인하였다. 이를 통하여 이온성 액체의 안정성에 대한 메커니즘을 제시하고자 한다.

dCollection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Fig. 1. Applications of ionic liquids in the chemical industry

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

II. 이론적 배경

1. 이온성 액체

1) 이온성 액체의 정의

이온성 액체(Ionic liquid)는 헤테로 고리의 유기 양이온과 무기 음이온으로 이루어진 염이다. 대표적인 무기염 NaCl을 용융 시키는데 800℃이상의 온도가 필요하지만 이온성 액체는 100℃이하의 낮은 용융점을 가지고 있다.**[3]** 이온성 액체는 일반적인 유기 용매에 비해 독성이 적고, 증기압이 거의 없어 비휘발성의 특징을 가지며, 극성이 커서 무기 및 유기 화학물을 잘 용해 할 수 있어 유기용매를 대체할 “Green Solvent"로 주목받고 있다. 또한 높은 이온전도성을 가지고 있으며, 전기 화학적 범위가 넓고, 우수한 열안정성을 가지고 있다. 이러한 이온성 액체의 우수한 성질을 이용하여 2차 전지의 전해질, 촉매, 액체-액체 추출용매, 이산화탄소 포집, 열 유체 등 다양한 분야에서 사용되고 있다. 뿐만 아니라 이온성 액체의 가장 큰 장점으로는 양이온과 음이온의 크기와 구조의 변화에 따라 이온성 액체의 성질이 변하는 것으로 두 이온의 다양한 조합으로 산업공정의 사용목적에 맞게 설계 할 수 있어 ”Designer Solvent"로 불리며, 현재 연구소나 기업에서 활발히 연구가 이루어지고 있다.**[4]**

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2) 이온성 액체의 물리화학적 특징

이온성 액체의 중요한 특성은 대부분 이온성 액체의 구조 및 조성에 관련이 있다. 양이온과 음이온의 크기와 모양, 기능 등을 조절하면 이온성 액체의 용융점, 점도, gas 용해도, 극성 등 다양한 특성 조절이 가능하다.

이온성 액체는 구성 성분이 전부 이온화 되어있고, 이온들 간의 interaction을 통하여 결정 구조를 이루고 있다. 분해 온도에서는 기화보다 열분해가 주로 이루어진다. 음이온 종류에 따른 분해온도는 $[TFSI]^-$ > $[PF_6]^-$ ~ $[BF_4]^-$ > Cl^- 순으로 나타난다.**[5]** 그 이유는 음이온의 친핵성이 낮을수록 높은 분해 온도를 가지기 때문이다. 이온들의 크기와 모양, 전하의 크기에 따라서 결정격자 에너지에 영향을 주어 용융점의 변화를 준다. 여기서 가장 고려해야 할 영향은 이온들 간의 쿨롱 인력이다. 전하를 띄는 두 물체 사이에서 작용하는 힘의 크기를 나타내는 Coulomb's law은 (1-1)과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$F = \frac{kQ_1Q_2}{R^2} \tag{1-1}$$

여기서 F는 전하를 띄는 두 물체 사이에 작용하는 전기력, K는 쿨롱상수, Q는 전하의 크기, 그리고 R은 두 전하 사이의 거리를 나타낸다.**[6]** 쿨롱 인력과 용융점은 비례 한다. 용융점이 낮은 경우는 이온들의 charge가 ± 1일 때와 이온들의 크기가 클 경우 이다. 이때 이온들의 크기가 증가하면 전하가 delocalization이 되고, 전체적 전하의 밀도가 감소하게 되어 이온들 간의 거리가 멀어지기 때문이다. 즉 쿨롱 인력의 감소는 용융점의 감소로 이어진다. 음이온의 크기가 증가하면 쿨롱 인력이 감소하기 때문에 용융점이 감소하지만 쌍극자가 유발되면 수소결합을 하여 용융점이 증가하게 된다. 양이온 역시 크기가 증가하면 용융점이 감소하게 된다.**[7]** 그리고 용융점의 영향을 주는 요인으로 양이온의 대칭성이 있다. 대칭성이 증가하면 이온들이 효율적인 ion-ion packing이 가능해져 용융점이 증가한다. 대칭성이 감소하면 이온의 결정격자 뒤틀림이

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

유발되어 격자에너지가 감소하고 용융점이 낮아진다. 또한 대칭성 저하는 어는점 저하와 상온 액체구간을 증가 시킨다.**[1]**

이온성 액체는 전단응력과 유속 변화율이 선형적으로 비례하는 유체인 newtonian액체로 분류하여 점도를 측정을 한다.**[8]** 이미다졸계 이온성 액체의 경우 양이온의 알킬 치환기가 길어질수록 van der Waal's에 의한 interaction이 증가하여 점도가 증가하지만 haloaluminate계 이온성 액체는 알킬 치환기에 의한 높은 비대칭성에 의해 점도를 낮춘다. 음이온의 크기는 점도에 큰 영향을 주지 않는다.**[4]**

이온성 액체의 극성을 측정하는 것은 어렵지만 몇몇 연구에서는 Reichardt's dye를 사용하여 E_T(electronic transition energy in kilocalories/mole)와 Kamlet-Taft에 의해 측정하였다. 이온성 액체의 극성은 크다고 알려졌지만 H_2O와 짧은 체인의 알코올보다는 작다.**[9]**

이온성 액체의 gas solubility는 저압에서 Henry's law로 측정하는 방법과 고압에서 가스의 몰 분율로 측정하는 2가지 방법이 있다. Henry's law는 (1-2)과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$H_1(T,P) = \lim_{x_1 \to 0} \frac{f_1^L}{x_1} \tag{1-2}$$

f_1^L은 액체상에서 gas에 대한 열역학적 압력을 말하고, x_1은 액체상 안에 gas의 mole fraction을 나타낸다. Henry's law의 값이 크면 low gas solubility를 나타내고 작으면 high gas solubility가 된다. (1-3)식과 같이 γ_1^∞로 간단히 표현 가능하다.

$$\gamma_1^\infty = H_1(T,P) P_1^{sat}(T) \tag{1-3}$$

γ_1^∞는 infinite dilution activity coefficient이다. CO_2 gas는 이온성 액체에서 높은 용해도를 가진다.**[1]** O_2, H_2, CO Gas는 이온성 액체와 반응하여 oxidations, hydrogenations등을 일으킨다. N_2, Ar Gas는 비활성 gas로 이온성 액체에 용해도가

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

낮아 측정에 어려움이 있다. H_2O는 $[PF_6]^-$, $[BF_4]^-$, $[CF_3SO_3]^-$와 같은 음이온과 H-bonding을 한다. $[PF_6]^- < [SbF_6]^- < [BF_4]^- < [(CF_3SO_2)_2N]^- < [ClO_4]^- < [CF_3SO_3]^- < [NO_3]^- < [CF_3CO_2]^-$ 의 순서로 H_2O 분자와 음이온 사이에 강한 H-bonding을 하고 있다. **[10]** 앞서 설명한 이온성 액체의 gas 용해도를 이용하여 gas storage, gas separations, ionic liquid recycling, extraction 등 응용분야에 적용 가능하다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

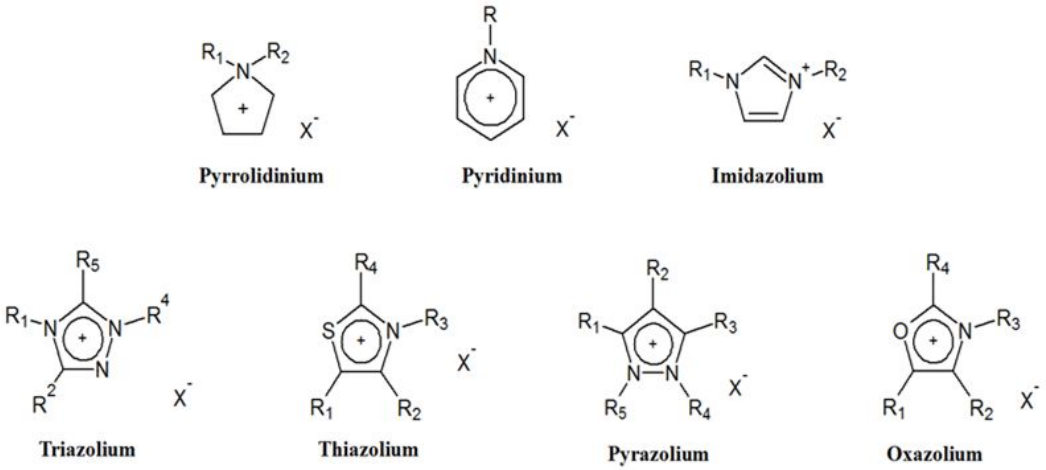


Fig. 2. Cations of the ionic liquid

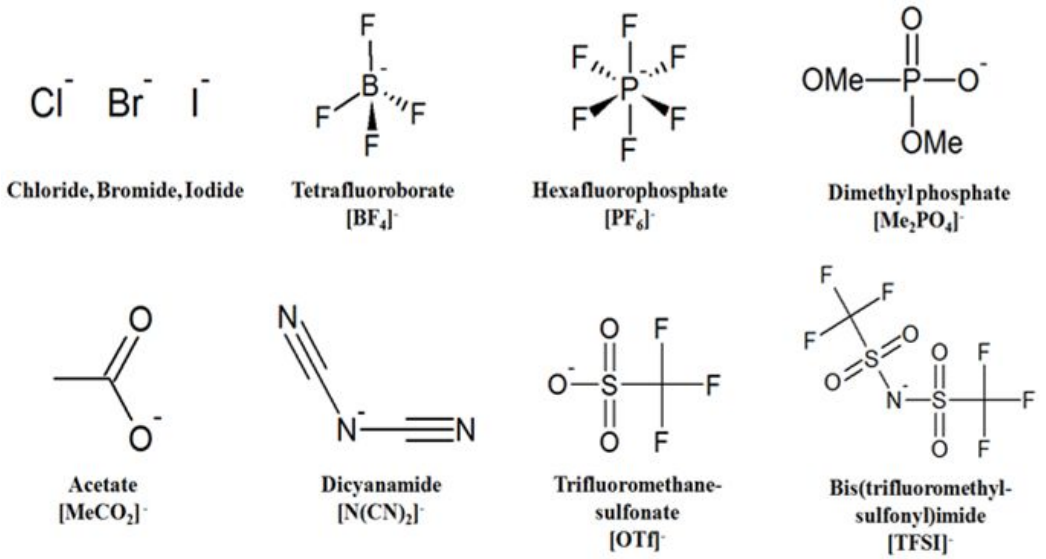


Fig. 3. Anions of the ionic liquid

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2) 이미다졸계 양이온

이미다졸은 방향족 5원자 헤테로 고리로 diazole로 분류되고, $(CH)_2N(NH)CH$를 가진 유기 화합물이다. 이미다졸은 2개의 equivalent tautomeric forms를 취하는데 2개의 N 원자들 중 하나에 H 원자가 위치 할 수 있기 때문이다. 방향족으로 분류되는 이유는 π-electron sextet의 존재 때문이다.**[11]** 양이온에 이미다졸 링으로 구성되어있는 염은 이미다졸 염으로 잘 알려져 있다. 이미다졸 염은 이미다졸의 N 원자에 protonation 되거나 substitution 되어 형성된다.**[12]** 이미다졸 염의 용융점은 링의 substitution pattern에 따라 변화 한다. H-bonding의 interactions의 변화나 대칭성의 변화로 예상할 수 있는데, 이미다졸 링의 C2,C4,C5 position에서의 substitution은 이미다졸 양이온의 packing과 space-filling에 영향을 주기 때문이다.**[1]** 이미다졸의 양이온에서 치환으로 인해 대칭성이 높으면 이온들이 일정한 배열로 적층 할 수 있기 때문에 용융점은 높아지게 되고, 대칭성이 낮아지면 적층이 잘되지 않아 격자 에너지의 감소로 용융점은 낮아지게 된다. 따라서 이미다졸 양이온의 링에 치환된 알킬 체인의 길이에 따라서 용융점이 변하게 된다. 알킬 체인에 탄소수 2~8개 까지는 탄소수가 늘어날수록 용융점은 낮아지게 된다. 이는 앞서 설명한 대칭성 감소에 의한 coulombic packing의 불안정과 glass formation하는 경향 때문이다. 하지만 알킬 체인의 탄소수 10개 이상부터는 탄소수가 늘어날수록 용융점이 증가하는데 탄화수소 체인들 사이의 van der Waals 힘의 영향에 의해 구조의 ordering이 향상되는 이유와 구조화된 액정의 형성 때문이다.**[13]** 이미다졸 링의 3-Position에 있는 알킬 체인의 branching 정도에 따라 용융점이 바뀌는데 branching의 정도가 증가 할수록 crystal packing 향상과 원자 밀도의 증가로 용융점이 증가한다.**[14]** 열분해 과정은 S_N1 반응을 통하여 진행될 경우 N 원자에 접한 탄화수소 체인의 영향이고, S_N2 반응일 경우 음이온의 친핵성 또는 염기도의 영향에 의해 진행된다. 열분해 또한 용융점과 마찬가지로 알킬 체인에 탄소수 8개까지 증가할수록 열분해가 빨리 이루어지지만 탄소수 10개 이상부터는 체인의 길이가 증가할수록 열분해 온도는 낮아진다. 거시적으로 보이는 이온성 액체의 점도는

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

$[C_8mim][(CF_3SO_2)_2N]$ > $[C_6mim][(CF_3SO_2)_2N]$ > $[C_4mim][(CF_3SO_2)_2N]$ > $[Cmim][(CF_3SO_2)_2N]$ > $[C_2mim][(CF_3SO_2)_2N]$순으로 높다.**[15]** **m**icrowave dielectric spectroscopy를 이용하여 이미다졸계의 이온성 액체를 측정한 결과 알킬 체인의 길이가 증가할수록 유전 상수가 감소하였는데 이는 알킬 체인 부분이 무극성이기 때문이다.**[1]**

dCollection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

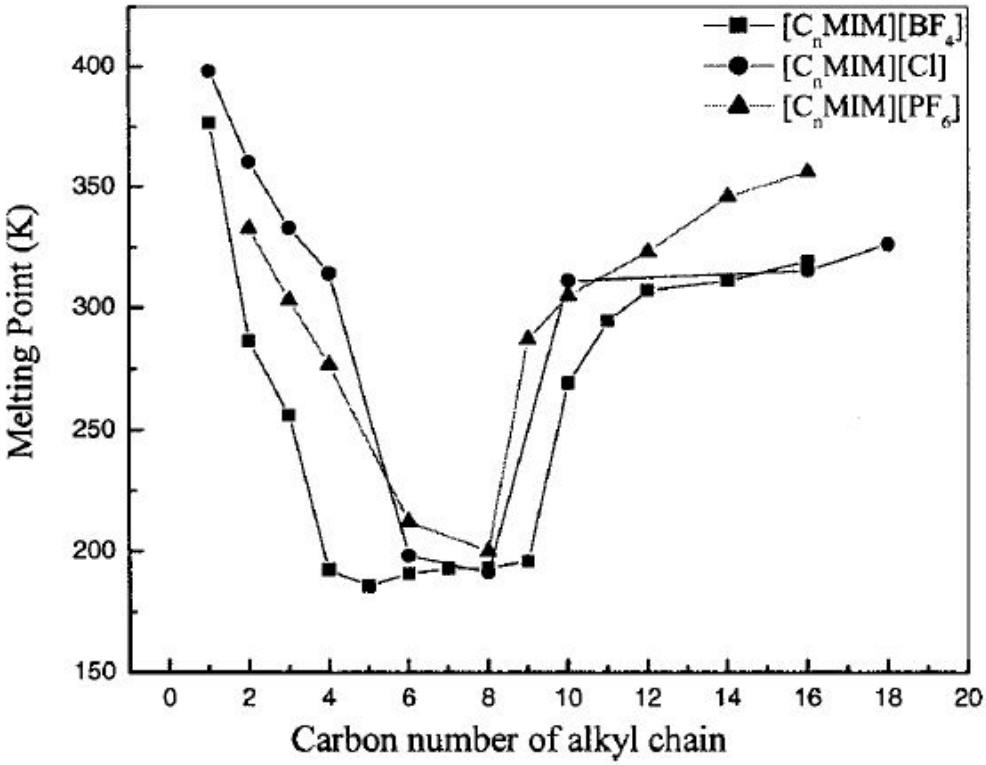


Fig. 4. Changes in melting point according to alkyl chain of imidazolium based ionic liquids **[16]**

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

3) 음이온

이온성 액체는 사용되는 음이온의 종류에 따라 열적 안정성, 밀도, 소수성 등 다양한 특성이 바뀐다. 음이온의 종류에 따른 열적 안정성은 $[PF_6]$ > $[BF_4]$ ≈ $[(CF_3SO_2)_2N]$ > $[CF_3SO_3]$ > $[(C_2F_5SO_2)_2N]$ ≫ $[CF_3CO_2]$순으로 나타난다. 친핵성이 높은 원자를 포함하는 경우에 낮은 열적 안정성을 보인다. 이는 염기성이 강한 음이온이 S_N2반응 통하여 양이온의 분해 촉매 역할을 하기 때문이다.**[17]** 밀도는 음이온이 크거나 강한 결합을 할 경우 증가하는 경향이 있는데, $[TCB]^-$ < $[DCA]^-$ < $[TCM]^-$ < $[SCN]^-$ ≪ $[BF_4]^-$ < $[ATF]^-$ < $[OTF]^-$ ≪ $[PF_6]^-$ < $[NTF]^-$ <<< $[FAP]^-$ 순으로 밀도가 증가한다.**[18]** 소수성은 양이온과 음이온 모두에게 영향을 받지만 특히 음이온의 영향이 더 크다. 음이온에 F 원소가 많을수록 소수성이 증가하고 Cl^-, I^-, B^- < $[BF_4]^-$ < $[PF_6]^-$ < $[(CF_3SO_2)_2N]^-$ 순으로 소수성이 크다.**[1]**

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

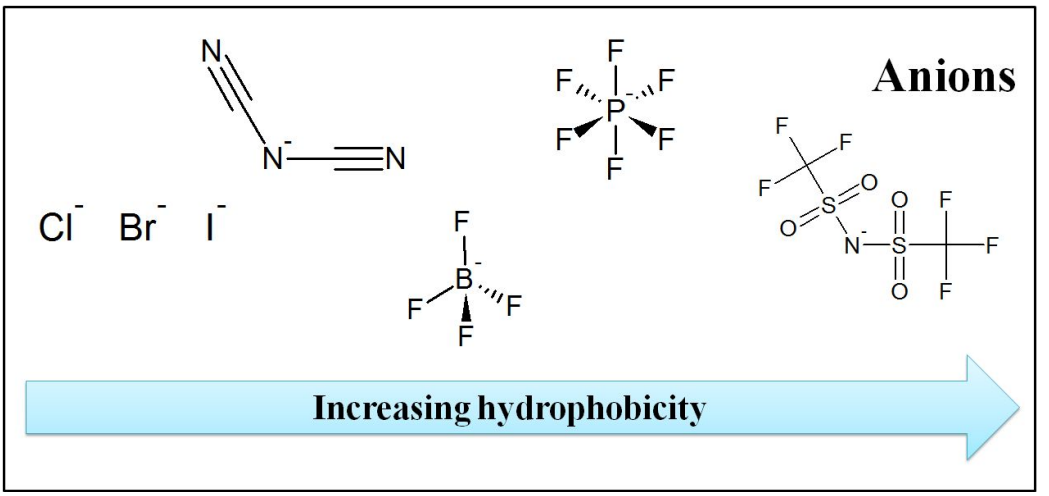


Fig. 5. Hydrophobic of anion

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2. 이온성 액체의 열분해에 대한 메커니즘

Maaike C. Kroon *et el.* **[19]**은 Quantum chemical calculations(DFT-B3LYP)를 통하여 이온성 액체의 열분해 메커니즘을 제시하였다. 활성화 에너지로부터 열분해 반응의 동역학을 예상하여 온도에 따른 이온성 액체의 구조적 변화를 예측하였다. 활성화 에너지는 (2-1)의 식으로 구할 수 있다.

$$\triangle E^a = E_{transition\ state} - E_{reactant1} - E_{reactant2} - \cdots \tag{2-1}$$

$\triangle E^a$는 활성화 에너지, $E_{transition\ state}$는 전이 상태의 에너지, $E_{reactant}$는 반응물의 에너지 크기를 나타낸다. 열분해 반응의 반응속도계수를 통하여 간단하게 추정할 수 있는데 (2-2)의 식으로 표현하였다.

$$k_r = (\frac{k_B T}{h})\exp(-\frac{\triangle E^a}{RT}) \tag{2-2}$$

k_r은 반응속도계수이고 k_B는 볼츠만 상수, h는 플랑크상수 이다. [C_4mim][PF_6]의 열분해 메커니즘은 2가지로 예상 할 수 있는데, 첫 번째 가설은 음이온에 의한 양이온에 이미다졸 링 C2-position의 변형이다. DFT-B3LYP를 통하여 활성화 에너지를 구한 결과 $\triangle E^a = 313 kJ/mol$로 나왔다. 두 번째 가설은 음이온 [$PF_6$]$^-$와 양이온의 C1-position의 S_N2 반응을 통한 이미다졸 링의 변형으로 활성화 에너지를 구한 결과 $\triangle E^a = 213 kJ/mol$가 나왔다. 따라서 [$C_4$mim][$PF_6$] 열분해에 대한 동역학은 S_N2 반응을 통한 이온성 액체의 변형이고 흡열반응을 예상 할 수 있다. Fig. 6 (a)을 통해 나타내었다. [PF_6]$^-$와 달리 [TFSI]$^-$는 비친핵성 음이온으로, 양이온의 탈알킬 또는 양성자 변형이 불가능하기 때문에 음이온 자체의 분해만 가능하다. 따라서 Fig. 6 (b)와 같이 이온성 액체가 변형되고 DFT-B3LYP로 활성화 에너지를 구한 결과 $\triangle E^a = 255 kJ/mol$가 된다. [$C_4$mim][TFSI] 열분해에 대한 동역학은 음이온이 이산화황으로 분해되고 발열반응임을 알 수 있다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

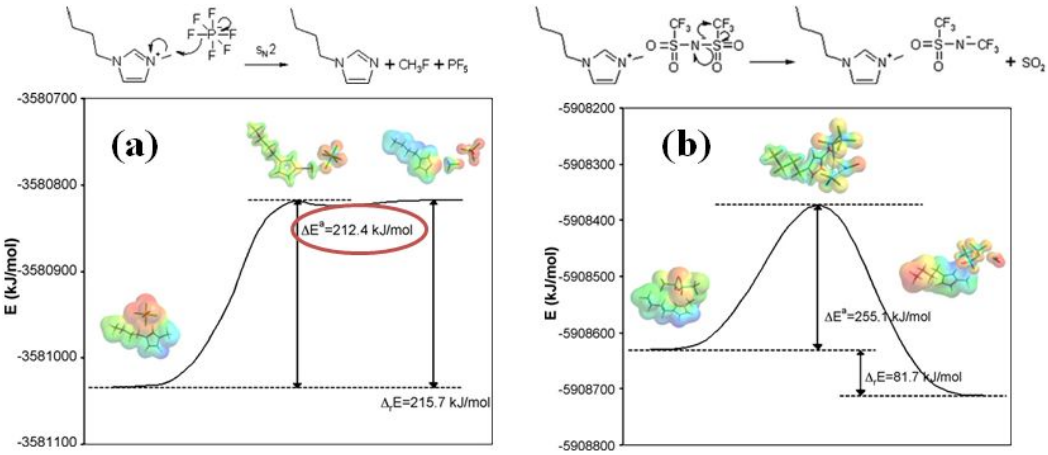


Fig. 6.(a)[C_4mim][PF_6], Activation energy and mechanism of decomposition
(b)[C_4mim][TFSI], Activation energy and mechanism of decomposition

Ohtani *et al*. **[20]**는 pyrolysis-gas chromatography를 사용하여 다양한 이미다졸계 이온성 액체의 열분해 거동을 설명하였다. 연구를 통하여 [C_4mim][CF_3SO_3]는 부틸 체인의 C-N 결합이 분해되고, 음이온 또한 trifluoromethane과 이산화황으로 열분해가 이루어지지 않는 것을 관찰하였다. 550℃에서 [C_4mim][CF_3SO_3]를 가열하여 flame ionization detector (FID)를 통해 이미다졸 링과 부틸체인의 결합이 끊어지는 것을 확인하였다. FID 측정 결과에서 확인 되지 않은 피크가 MS 측정에서는 확인 되었는데 음이온 $CF_3SO_3^-$에서 C-F 결합의 분해로 예상하였다. Fig. 7은 [C_4mim][CF_3SO_3]의 열분해에 대한 모식도를 나타낸 그림이다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

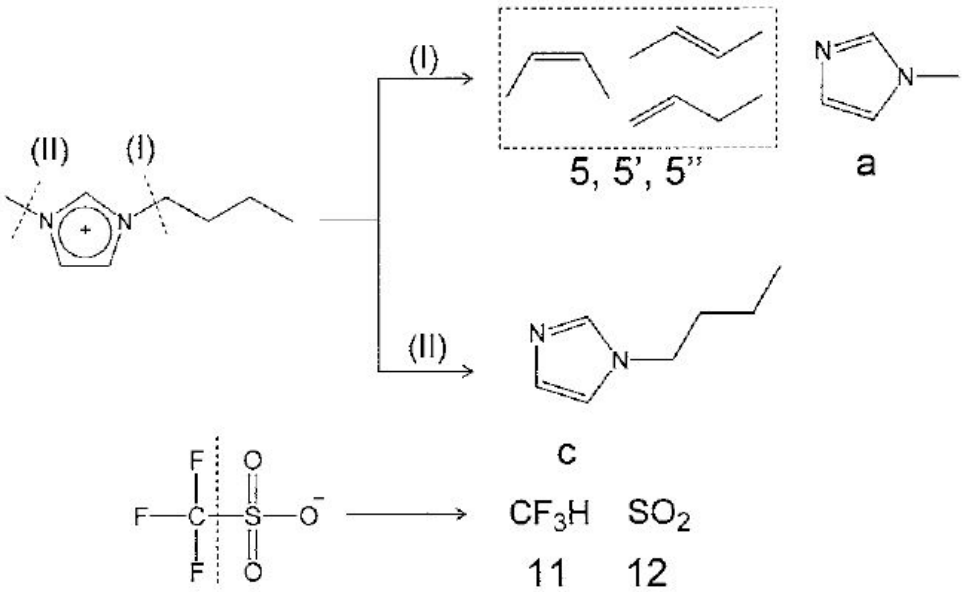


Fig. 7. $[C_4mim][CF_3SO_3]$, mechanism of decomposition

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

3. 이온성 액체의 색변화에 대한 메커니즘

Scoot T. Handy *et al.* **[21]**는 염기성분위기에서 이미다졸 C2-position의 중수소 교환이 쉽게 이루어지는 것을 확인하였고 아실화를 통하여 이온성 액체의 색이 짙은 갈색으로 변색하는 것을 관찰하였다. 이온성 액체의 변색의 원인을 C2-position의 변형과 이로 인해 발생된 이미다졸 부산물로 제시하였다. 또한 산성 분위기를 조성하거나 C2-position의 수소를 메틸기로 치환하여 이온성 액체의 색변화를 억제할 수 있다고 설명하고 있다.

L. Yuan *et al.* **[22]**는 소수성 이온성 액체인 1-butyl-3-methyl-imidazolium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imide ([C_4mim][TFSI])를 질소 분위기에서 감마선을 조사하여 방사선량에 따른 이온성 액체의 색변화를 확인하였다. 또한 $KMnO_4$와 HNO_3 용액과 같은 산화제를 사용하여 변색된 [C_4mim][TFSI]의 탈색효과를 조사하였다. [C_4mim][TFSI]에 조사된 감마선량이 증가할수록 이온성 액체의 색이 짙어짐을 관찰하였다. 발색단을 알아보기 위해 아세토니트닐에 용해 후 UV-Vis spectra를 사용하여 흡수 피크를 확인하였다. 감마선량이 증가할수록 290nm 파장의 흡수 피크가 증가하는 것을 볼 수 있었고, Fig. 8을 통해 나타내었다. 양이온의 종류에 따라 흡수 피크 위치가 바뀌므로 방사선 분해는 양이온에 영향을 주는 것으로 예상하였다. 감마선 조사에 의해 짙은 색으로 변색된 이온성 액체를 $KMnO_4$와 HNO_3 용액을 사용하여 290nm 파장의 흡수피크 감소와 색이 옅어짐을 확인하였고, Fig. 9을 통해 나타내었다. 이와 같은 결과를 통해 감마선은 양이온에 영향을 끼치는 것을 확인하였다. 색변화의 원인을 양이온에서 외향 고리의 이중결합 생성과 카르벤 또는 나이트렌 생성, 방향족 다이머 생성으로 3가지 가정을 제시하였다. 외향 고리의 이중결합 생성과 방향족 다이머의 생성에 대한 가설은 오존처리를 통하여 이온성 액체의 광 조사에 대한 색변화와 관련이 없음을 확인하였다. 따라서 카르벤 또는 나이트렌의 종류가 발색단 또는 290nm 파장을 흡수하는 물질로 추론하였다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

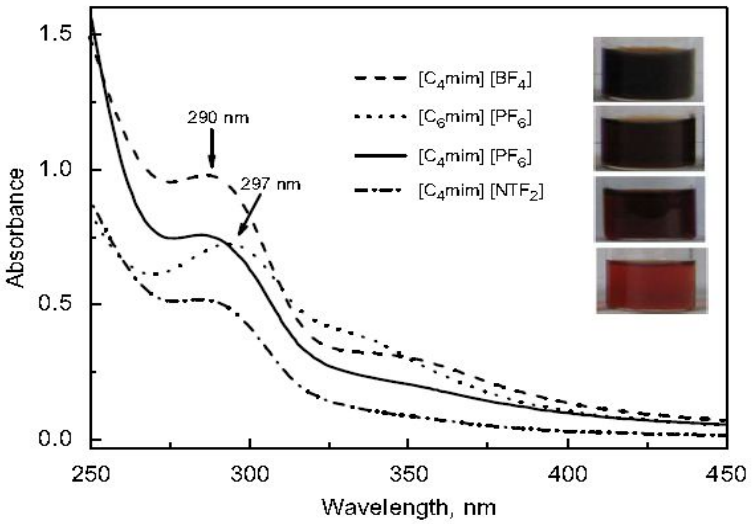


Fig. 8. UV-Vis spectra of ionic liquids after *r*-irradiation at 550kGy under nitrogen atmosphere (dilution factor 600)

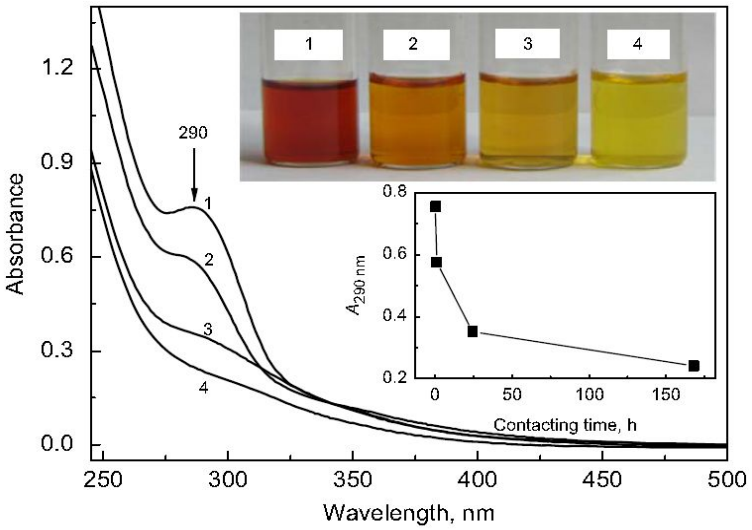


Fig. 9. UV-Vis spectra of irradiated [C_4mim][TFSI] before(1) and after contacting with HNO_3 solution for 30min(20), 1day(3) and 1week(4)

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

4. 광 조사에 따른 이온성 액체의 분해에 대한 메커니즘

P. Stepnowski *et al.* **[23]**는 이미다졸계 이온성 액체 수용액에 UV 광분해, 과산화수소의 UV 광분해, UV 광이 조사된 이산화티타늄을 이용한 광촉매, 이 세 가지 광분해 방법을 사용하여 알칸, 알켄, 알코올, 방향족 화합물, 페놀 등의 이물질의 분해를 성공적으로 확인 하였다. 우선적으로 UV 광원이 이온성 액체에 끼치는 영향을 확인하였다. 400분 동안 이미다졸계 이온성 액체에 UV 광을 조사한 후 HPLC로 이온성 액체의 농도를 측정한 결과 $[C_4mim][BF_4]$가 $[C_8mim][BF_4]$, $[C_{10}mim][BF_4]$에 비해 광분해가 빨리 발생하는 것을 관찰하였고, 광분해는 N1-Position의 알킬 체인 길이와 관련됨을 알 수 있었다. Fig. 10에 UV 광 조사에 따른 이온성 액체의 열화에 대하여 나타내었다. 유기화합물 열화 방법 중 하나로 잘 알려진 advanced oxidation prosess(AOPs)을 적용하여 H_2O_2를 사용한 이온성 액체의 분해 촉진을 확인하였다. H_2O_2는 쉽게 광분해 되어 $^{\bullet}OH$ 라디칼을 형성하고 이온성 액체와 반응을 통해 산화에 의한 분해가 이루어진다. H_2O_2/UV 기술로 이온성 액체를 광분해 한 결과 H_2O_2를 0.5% 첨가한 $[C_{10}mim][BF_4]$가 $[C_4mim][BF_4]$보다 빨리 광분해 되는 것을 관찰하였다. Fig. 11에 H_2O_2/UV 시스템의 이미다졸계 이온성 액체 광촉매에 대한 결과를 나타내었다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

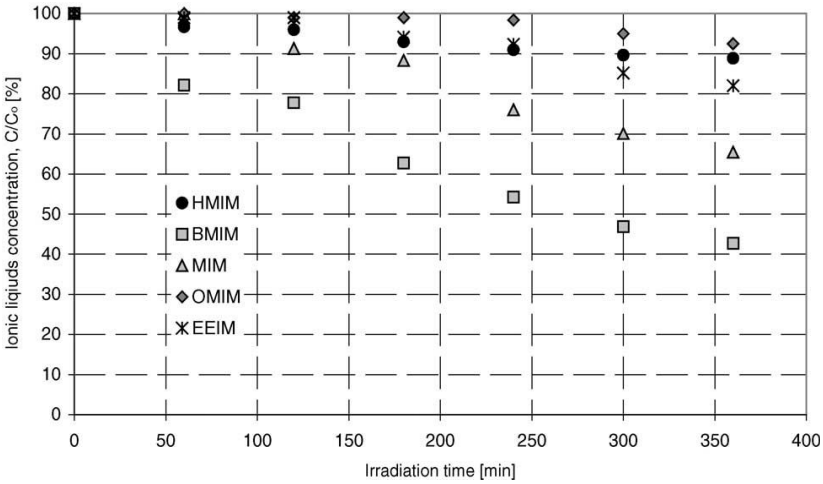


Fig. 10. Influence of UV irradiation on the degradability of imidazolium ionic liquids

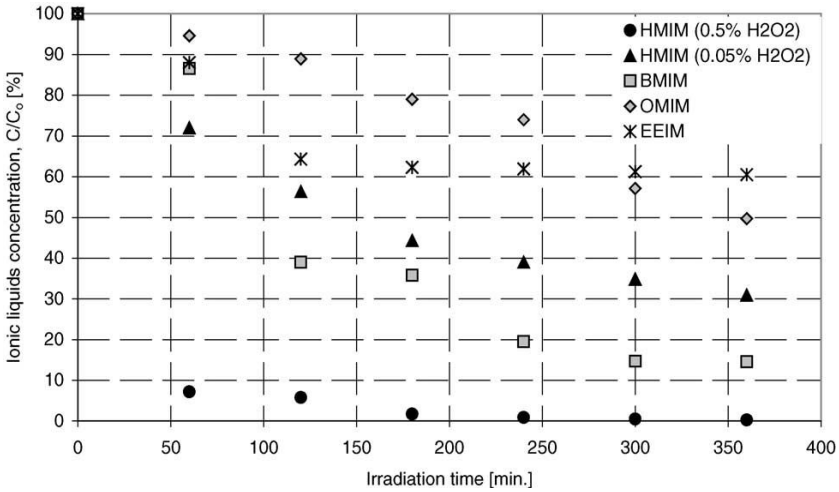


Fig. 11. Effect of H_2O_2 on the direct photodegradation of imidazolium ionic liquids

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

III. 실험 방법

1. 시약

본 실험에서 사용한 이온성 액체는 Fig. 12에서 보여주는 것과 같이 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide [C_2mim][TFSI] (Iolitec Co., 99 %), 1-methyl-3-octylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide [C_8mim][TFSI] (Iolitec Co., 99%), 1-dodecyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide [C_{12}mim][TFSI] (Iolitec Co. 98%)로 소수성을 가지는 음이온 $TFSI^-$와 알킬 체인 길이가 다른 3종류의 이미다졸계 양이온을 사용하였다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

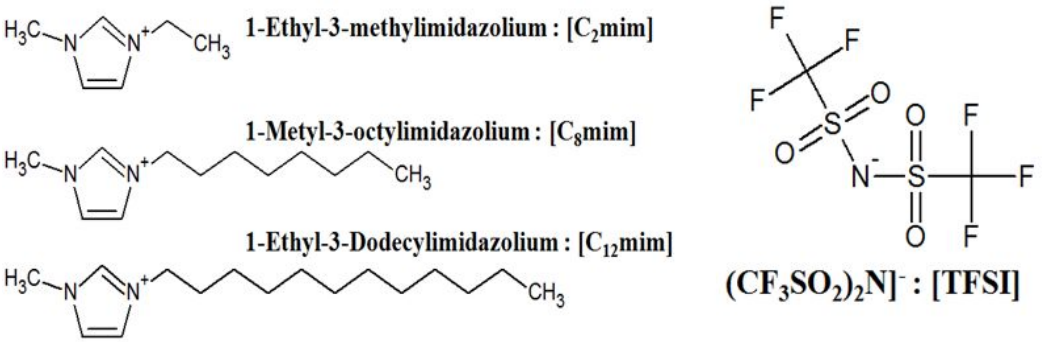


Fig. 12. Structural formula of imidazolium based cations and anion [TFSI]

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2. 이온성 액체의 열처리 방법

이온성 액체의 온도와 분위기에 따른 색변화를 관찰하기 위해 Fig. 13와 같이 설계 제작한 heating chamber를 이용하였다. 3종류의 이온성 액체 [C_2mim][TFSI], [C_8mim][TFSI], [C_{12}mim][TFSI]를 1000μl씩 사용하였다. 열처리 조건은 TGA를 통하여 목표 온도를 설정하였고 Fig. 15와 같은 패턴으로 150℃, 200℃, 250℃까지 5℃/min로 승온 시켰다. 목표 온도에 도달하면 1시간 동안 유지하여 등온 열처리 하였고 chamber 내에서 노냉을 하였다. 분위기는 N_2, O_2, Air로 변화를 주었고, 실험 1시간 전부터 200ml/mim으로 모든 실험과정이 마칠 때까지 purging 시켰다. 실험 방법에 대한 모식도는 Fig. 14에 나타내었다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

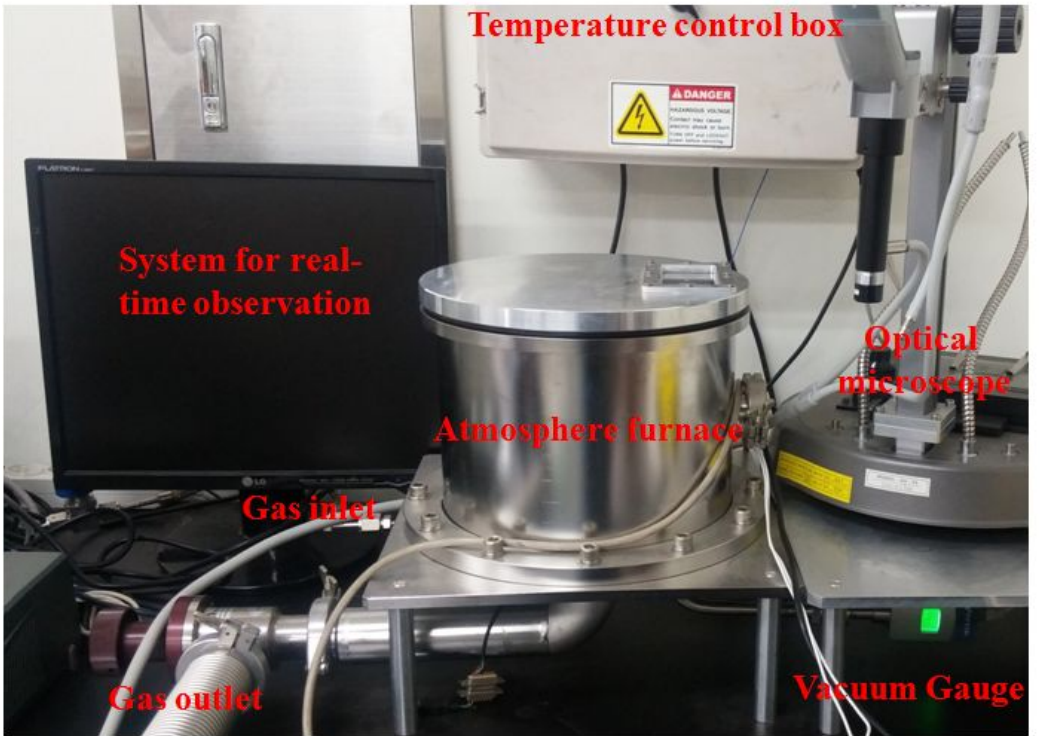


Fig. 13. Heat-treatment system of ionic liquids

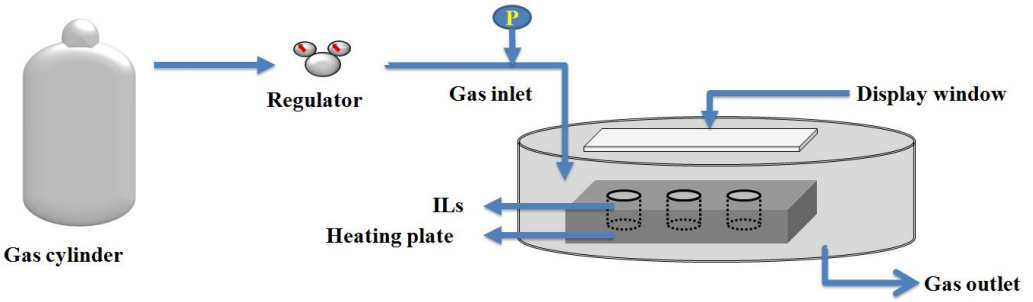


Fig. 14. Schematic of procedure conditions

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

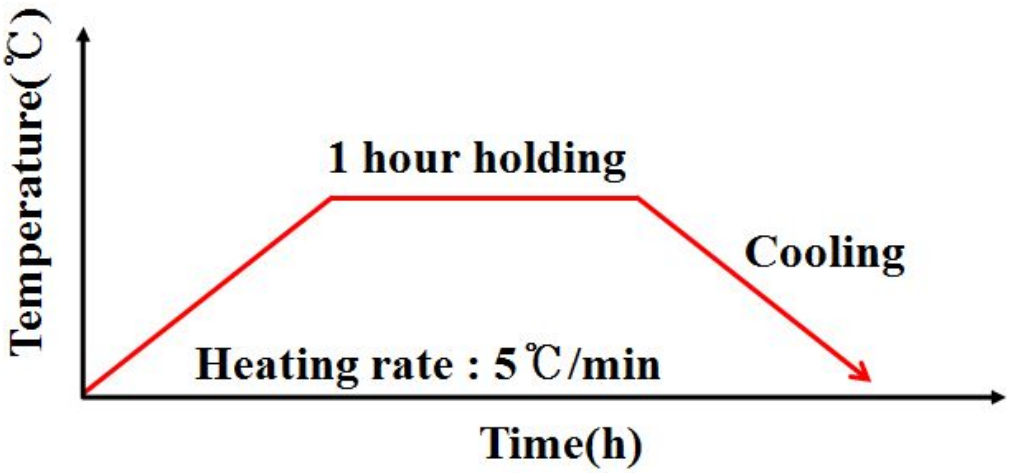


Fig. 15. Heat treatment process of ionic liquids

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

3. 이온성 액체의 물성 및 특성평가

1) 열분석

이온성 액체의 온도에 따른 열분해 온도를 관찰하기위해 Thermogravimetric Analyzer(TGA2050, TA instrument Co.)를 사용하여 측정하였다. 열분해 측정 온도는 50℃에서 600℃까지 10℃/mim의 가열속도로 설정하였고, N_2 분위기에서 진행하였다.

2) 광 특성 평가

열처리 조건에 따른 이온성 액체의 색변화를 확인하기 위해 UV-Vis Spectrophotometer(Lambda35, PerkinElmer)를 사용하였고, 250nm ~ 800nm 영역에서 흡광도 변화를 측정하였다.

3) 구조 분석

열처리 조건에 따라 색변화된 이온성 액체의 구조적 변화를 확인하기 위해 ^{1}H-NMR(JNM-AL300, JEOL)와 ^{19}F-NMR(Unity Inova 500, Varian)을 사용하여 측정하였다. 이때 사용된 표준 용매는 $CDCl_3$를 사용하였다.

4) pH 측정

열처리 조건 및 광조사에 따른 이온성 액체의 색변화 메커니즘 규명을 위해 pH meter, Universal pH indicator, Litmus paper를 사용하여 pH 변화를 측정하였다. litmus paper에 의한 pH 측정은 일정 크기로 잘라 그 위에 색변화된 이온성 액체를 일정량 떨어뜨려 측정하였다. pH meter를 사용한 측정은 이온성 액체를 1000μl씩 정량하여 Lutron Co.의 PH-220s pH 측정기를 사용하였다. universal pH indicator를 사용한 측정은 이온성 액체와 H_2O을 1000μl씩 1:1로 혼합하여 30분간 마그네틱 바로 혼합한 후 원심분리기를 이용하여 층분리 시켜 상부에 있는 H_2O만 채취하여 universal pH indicator로 색변화를 통해 pH를 측정하였다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

4. 이온성 액체의 탈색 방법

앞에서 명시한 열처리 방법 중 Air 분위기에서 250℃로 제조된 [C_{12}mim][TFSI] 이온성 액체를 이용하여 탈색 실험을 하였다. UV 광 조사에 따른 이온성 액체의 탈색은 Fig. 16과 같이 아크릴박스로 제작된 암실에서 실험하였고, 254nm의 메인 피크를 가진 UV-C와 306nm 메인 피크를 가진 UV-B, 352nm 메인 피크를 가진 4W의 lamp를 사용하여 상온에서 10일 동안 광 조사하였다. UV lamp의 흡광도는 Fig. 17에 나타내었다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

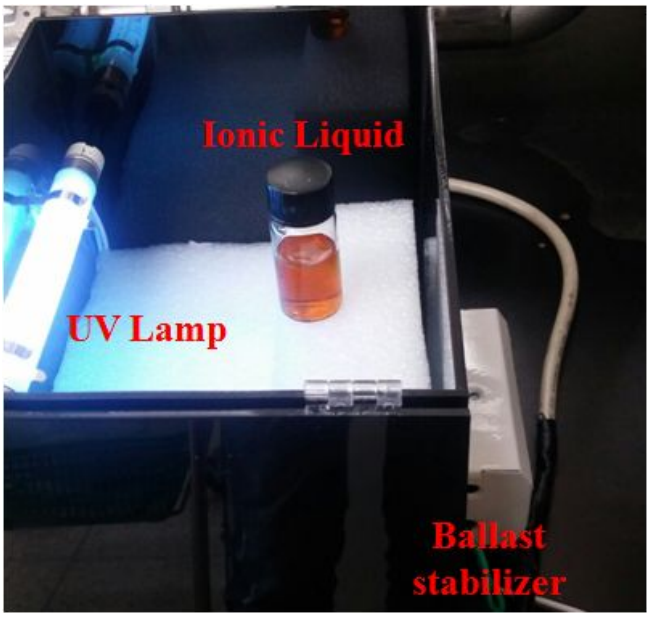


Fig. 16. UV irradiation system used 254nm, 306nm and 352nm UV lamp

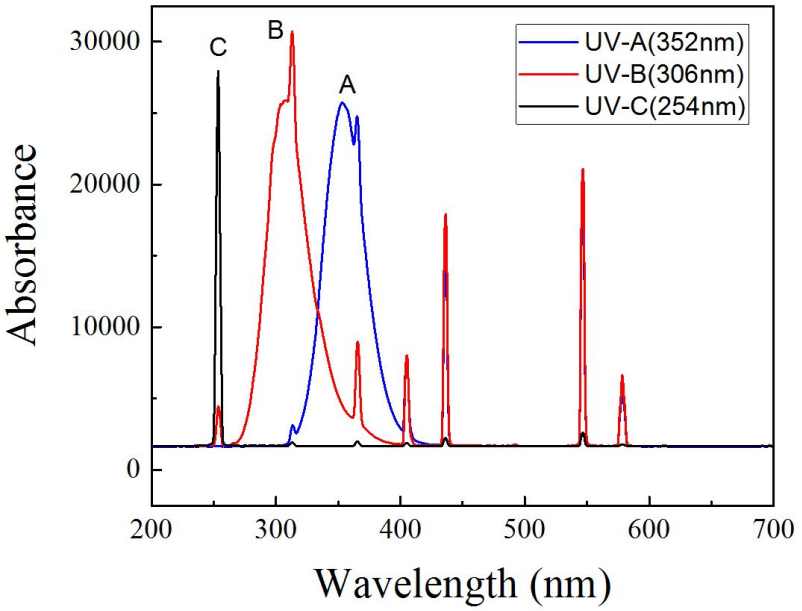


Fig. 17. UV-Vis spectra of 254nm, 306nm and 352nm UV lamp

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Ⅳ. 결과 및 고찰

1. 열분석

Fig. 18(a)은 온도에 따른 무게 변화를 관찰하기 위하여 TGA로 측정한 결과를 나타낸 것이다. TGA 분석을 통하여 이온성 액체의 알킬 체인 길이와 상관없이 열 열화는 약 260℃에서 시작하는 것을 확인 할 수 있었다. Fig. 18(b)는 Derivative TG(DTG) 그래프로 이온성 액체의 질량 감소 속도를 나타낸다. DTG_{max}로 열화의 최대 속도를 나타내었고 이온성 액체의 열안정성 비교 지표로 사용하였다.**[24]** [C_2mim][TFSI]의 DTG_{max}값은 465℃이고 [C_8mim][TFSI]는 436℃, [C_{12}mim][TFSI]는 456℃이었다. 이와 같이 이온성 액체의 알킬 체인 길이에 따라 [C_2mim][TFSI] > [C_{12}mim][TFSI] > [C_8mim][TFSI]의 순으로 열안정성이 나타난 이유는 [C_2mim][TFSI]와 [C_8mim][TFSI]는 알킬 체인 길이가 증가할수록 대칭성이 감소하여 Coulombic Packing이 불안정하기 때문이고, [C_{12}mim][TFSI]는 알킬 체인의 탄소수가 12개로 [C_8mim][TFSI] 비해 길지만 체인의 탄화수소 사이에서 van der Waals 힘이 발생하여 이온사이의 구조적 결합력이 증가하기 때문이다.**[25]** DTG 그래프에서 2 step의 형상이 나오는 이유는 이온성 액체가 양이온과 음이온으로 이루어진 염이기 때문이다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

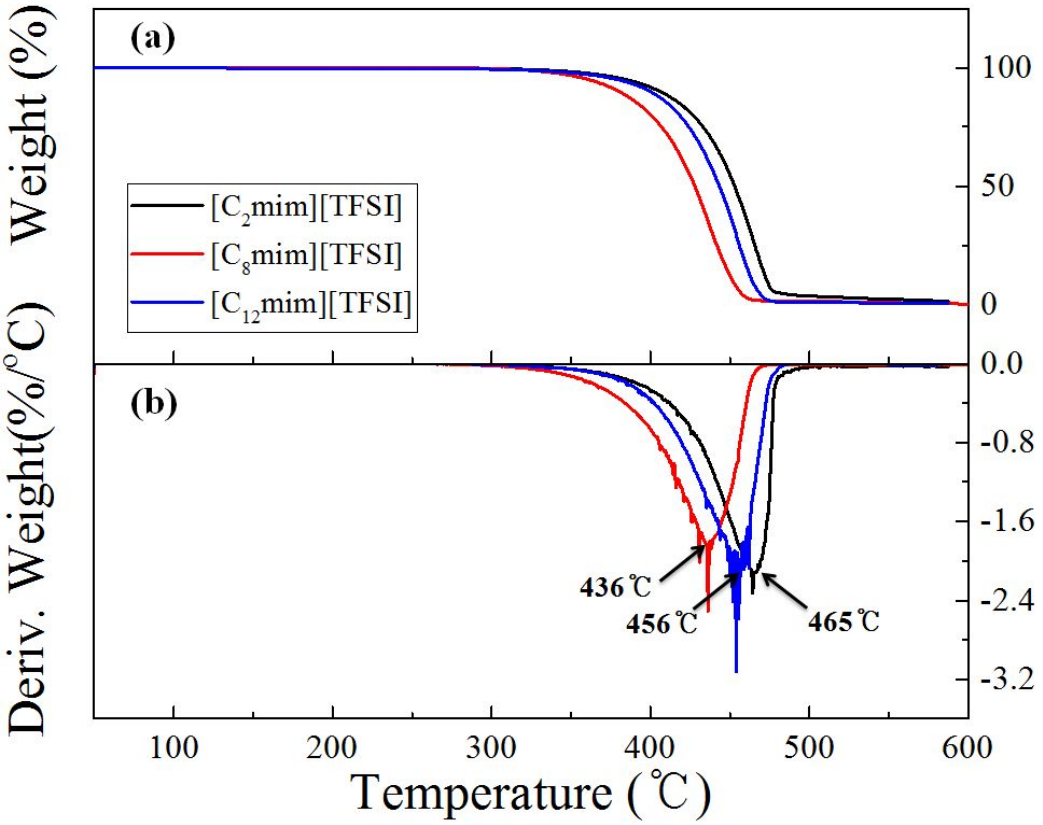


Fig. 18.(a) (b) TGA and DTG curves for pyrolysis of [C_2mim][TFSI], [C_8mim][TFSI] and [C_{12}mim][TFSI]

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2. 이온성 액체의 열처리 조건에 따른 색변화

1) 이온성 액체의 색변화 및 광학적 특성

(1) 이온성 액체의 색변화

Fig. 19는 알킬 체인 길이가 다른 3종류의 이온성 액체 [C_2mim][TFSI], [C_8mim][TFSI], [C_{12}mim][TFSI]를 사용하여 Air, N_2, O_2 분위기 중에서 150℃, 200℃, 250℃까지 가열하여 1시간 등온 유지 후 chamber 내에서 노냉하여 얻은 이온성 액체의 색변화를 접사한 사진이다. 온도가 상승 할수록 모든 이온성 액체에서 색상이 짙어지는 변화가 있었다. 무색의 이온성 액체인 [C_2mim][TFSI]는 yellowish의 색이 된다. yellowish인 [C_8mim][TFSI], [C_{12}mim][TFSI]는 dark brown이 되었다. 이온성 액체의 종류에 따른 색 변화 차이는 [C_2mim][TFSI]가 가장 색 변화가 적었고, [C_8mim][TFSI]가 색 변화 정도가 컸다. 이는 FIg. 18의 결과와 같이 이온성 액체 양이온의 알킬 체인 길이에 따른 이온 사이의 배열 또는 이온 간의 Interaction 강도 차이에 따라 열 안정성의 차이가 보인다. 따라서 이온성 액체의 색변화 관찰을 통하여 열 안정성을 잠정적으로 예측 할 수 있다. 또한 [C_2mim][TFSI]와 [C_{12}mim][TFSI]를 비교를 통하여, 양이온의 대칭성에 의한 coulombic Packing이 알킬 체인에 발생하는 van der Waals 힘 보다 이온성 액체의 열 안정성과 색변화에 더 영향을 주는 것을 알 수 있다. 분위기 변화에 따른 이온성 액체의 색 변화를 관찰한 결과 산소 분압이 높은 O_2 분위기에서 열처리한 이온성 액체의 색변화가 가장 컸다. 이와 같은 결과는 비활성 gas인 N_2와 달리 O_2 분위기에서 산화가 많이 이루어져 이온성 액체의 색변화가 촉진되었다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

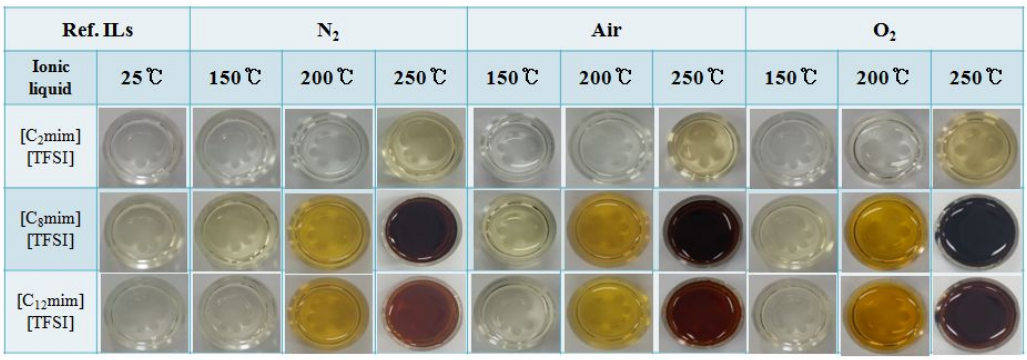


Fig. 19. Color changes of ionic liquids by heat-treatment conditions

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

(2) 열처리에 따른 이온성 액체의 광흡수도

UV-Vis Spectrophotometer를 이용하여 이온성 액체의 색상 및 분광학적 특성을 측정하였다. Fig. 20(a), (b), (c)는 양이온의 알킬 체인길이가 다른 3종류의 이온성 액체를 사용하여 Air, N_2, O_2 분위기 중에서 150℃, 200℃, 250℃로 가열하여 1시간 유지 후 노냉 시켜 이온성 액체의 흡수 스펙트럼을 측정한 그래프 이다. Fig. 20(a)는 [C_2mim][TFSI]의 흡수 스펙트럼을 나타낸 것으로 Ref.는 290nm 파장에서 흡수 피크가 나타났다. 150℃에서 열처리된 [C_2mim][TFSI]는 흡수 스펙트럼의 큰 변화가 보이지 않았다. 250℃에서 열처리한 [C_2mim][TFSI]는 Ref.에 비해 290nm에서 흡수 피크가 증가하였고, 320nm와 450nm에서 숄더 피크가 나타났다. 뿐만 아니라 Air, N_2 분위기 보다 O_2 분위기에서 흡수 피크가 강하게 일어났다. 290nm에서 나타난 흡수 피크는 $\pi \rightarrow \pi^*$ 전이에 의해 나타나는 피크이고, 320nm와 450nm에서 나타난 흡수 피크는 $n \rightarrow \pi^*$ 전이로 양이온과 음이온 사이의 전하 전이 변화로 인해 나타난 피크이다.**[26]** Fig. 20(b)는 [C_8mim][TFSI]의 흡수 스펙트럼을 나타낸 것으로 Ref.는 340nm에서 흡수 피크가 나타났다. 150℃에서 열처리된 [C_8mim][TFSI]는 340nm의 흡수 피크가 상승하였고, 분위기에 따른 차이가 있었는데 O_2 > N_2 > Air 분위기 순으로 흡수 피크의 증가를 보였다. 이는 [C_2mim][TFSI]의 흡광도와 같이 340nm에서 나타난 흡수 피크는 $n \rightarrow \pi^*$ 전이로 양이온과 음이온 사이의 전하 전이 변화로 인해 흡광도의 차이가 나타났다. 250℃에서 열처리한 [C_8mim][TFSI]는 530nm 파장 이하에서는 흡수 피크가 최대치를 나타내었고, 530nm 파장 이상에서 O_2 > Air > N_2 분위기 순으로 흡수 테일이 나타났다. 530nm 이하에서 흡수도 피크가 최대치를 나타낸 이유는 이온성 액체 내 분자 사이의 전하 전이가 국부적으로 변화가 생겨 다양한 밴드 갭을 가지는 Ordering의 발생으로 사료된다.**[27]** 각각의 gas 영향에 따른 산화 차이에 따라 흡수도 차이가 나타나고 있다. Fig. 20(c)는 [C_{12}mim][TFSI]의 흡수 스펙트럼을 나타낸 것으로 Ref.는 330nm에서 흡수 피크가 나타났다. 150℃에서 열처리된 [C_{12}mim][TFSI]의 흡수 스펙트럼은 330nm에서 O_2 > Air > N_2 분위기 순서로

Collection @ chosun

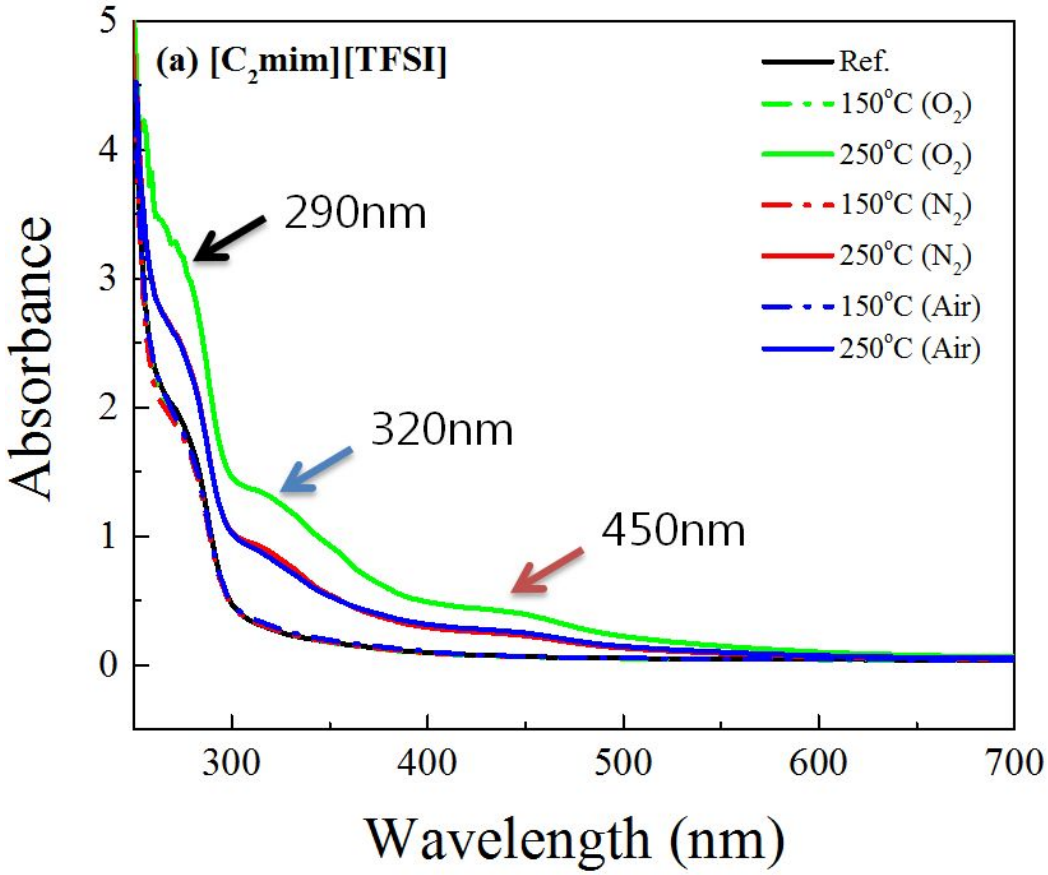
조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

흡수 피크의 증가가 나타났다. N_2 분위기에서 250℃로 열처리한 [C_{12}mim][TFSI]는 445nm 파장 이하에서 흡수 피크가 최대치를 나타내었고 Air 분위기는 475nm 이하, O_2 분위기는 485nm 파장 이하에서 흡수피크 최대치를 보였다. [C_8mim][TFSI]의 흡광도와 마찬가지로 흡광도 영역이 gas 분위기에 따라 변화를 보이는 것을 확인할 수 있었다. 이와 같은 흡광도를 전체적으로 평가하면 알킬체인에 따른 안정성은 [C_2mim][TFSI] > [C_{12}mim][TFSI] > [C_8mim][TFSI] 순으로 나타났으며 [C_{12}mim][TFSI]와 [C_8mim][TFSI]은 유사한 결과를 나타내었고 그에 비교해서 [C_2mim][TFSI]는 안정하다는 것을 알 수 있다. 또한 열처리 분위기에 따른 평가는 N_2 > Air > O_2 순으로 산소분압이 높을수록 색변화에 따른 흡광도가 높게 나타났다.

위 결과들은 M.C. Kroon *et al.*과 H.Ohtani *et al.*이 제시한 이온성 액체의 양이온과 음이온의 열분해에 의해 이산화황의 발생과 알킬체인의 분해와는 다소 다른 결과 값이다. 양이온과 음이온의 분해로 인해 발생된 부산물은 250℃에서 열처리된 [C_8mim][TFSI]와 [C_{12}mim][TFSI]의 흡수피크처럼 전범위에서 최대치를 나타내지 않기 때문이다. Scott T. Handy *et al.*가 제시한 양이온의 C2-position의 탈 양성자가 위 측정과 가장 근접한 결과로 보인다. C2-position의 탈 양성자가 진행되면서 양이온과 음이온 사이의 결합력이 약해져 서로 다른 밴드갭을 가지는 결정 구조가 발생하고 이로 인해 흡수 스펙트럼의 변화가 생기는 것으로 설명할 수 있다.

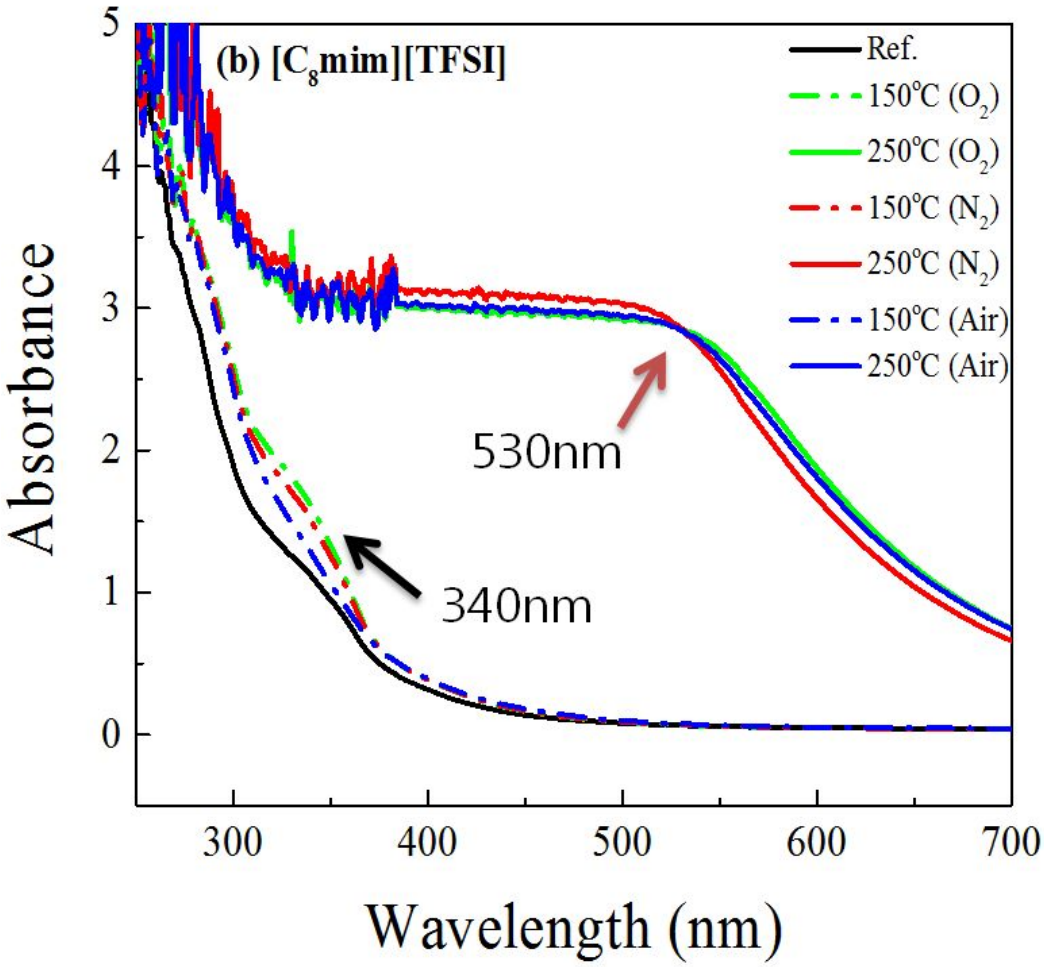
Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

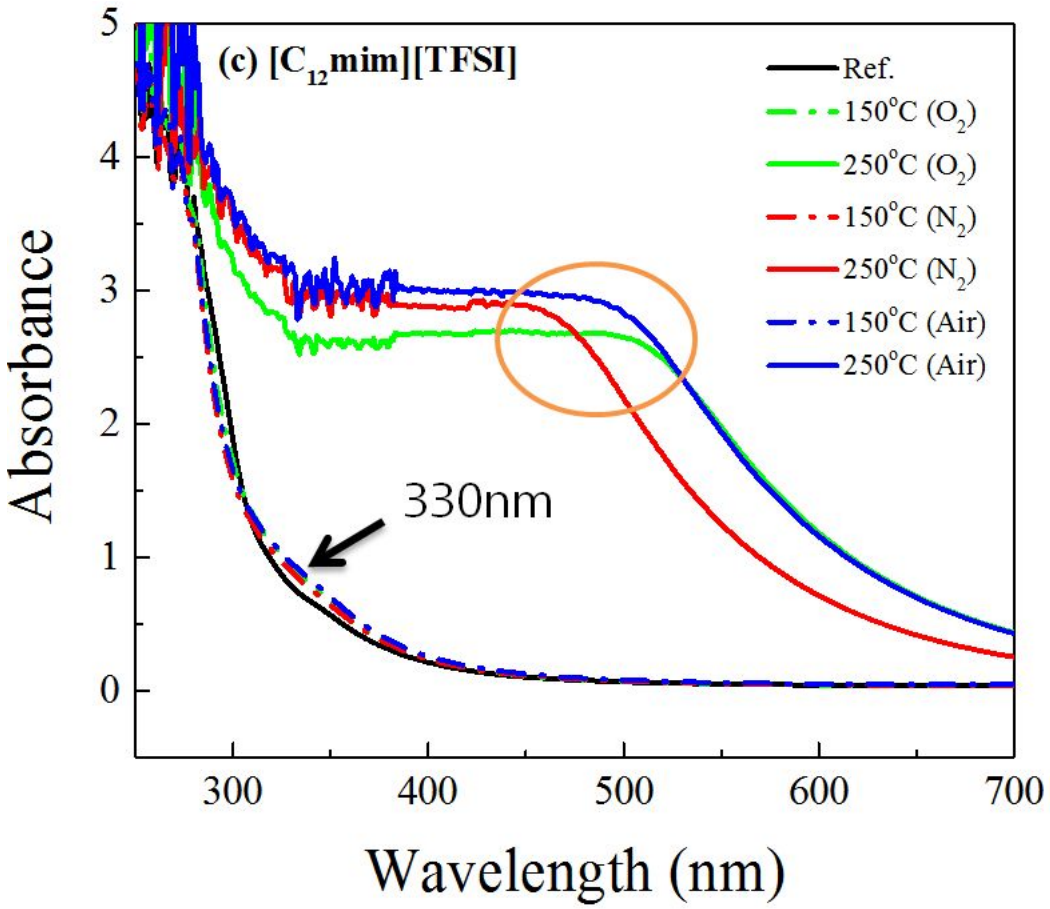


Fig. 20. Absorbance of (a)[C_2mim][TFSI], (b)[C_8mim][TFSI], (c)[C_{12}mim][TFSI] by temperature and atmosphere

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

3. 이온성 액체의 pH 변화

1) Litmus paper

UV-Vis Spectrophotometer를 통하여 이온성 액체의 분광학적 특성을 측정한 결과 온도와 분위기에 의한 이온성 액체의 변화는 양이온의 C2-position의 탈양성자로 추정하였는데 이를 확인하고자 이온성 액체의 pH를 측정하였다. litmus paper를 사용하여 pH 변화를 확인하였고 Air분위기에서 150℃, 250℃로 열처리한 [C_2mim][TFSI], [C_8mim][TFSI], [C_{12}mim][TFSI]의 pH 변화를 Fig. 21에 나타냈다. Ref. [C_2mim][TFSI]는 pH6, [C_8mim][TFSI]는 pH6.5, [C_{12}mim][TFSI]는 pH5의 값을 나타내었다. 150℃로 열처리된 [C_2mim][TFSI]는 pH5, [C_8mim][TFSI]는 pH6, [C_{12}mim][TFSI]는 pH5의 값을 나타내었다. 250℃로 열처리된 이온성 액체는 짙은 갈색으로 변색되어 litmus paper의 색과 중첩되어 정확한 pH의 측정이 불가하였다. litmus paper를 통한 pH 측정법은 이온성 액체의 변색으로 인해 정확한 pH를 측정하기 힘들기 때문에 효율적인 측정법이 아니다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

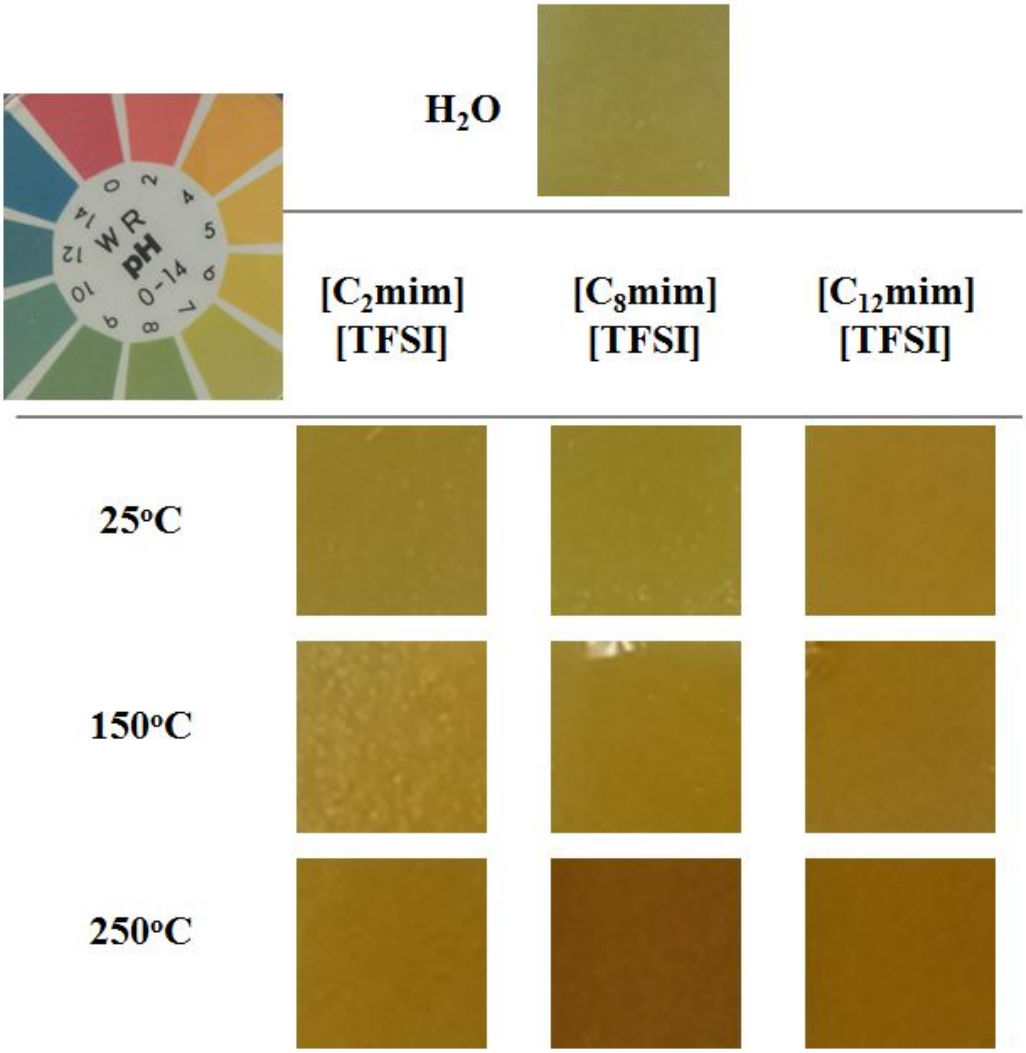


Fig. 21. The pH value of the ionic liquids was measured using litmus paper

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2) pH meter

Litmus paper를 이용한 pH 측정은 정확한 pH 값을 얻기 어렵기 때문에 pH meter를 사용하여 색 변화한 이온성 액체의 pH를 측정하였다. Fig. 22(a), (b), (c)는 온도와 분위기 변화에 따른 이온성 액체의 pH 수치를 pH meter를 통하여 측정한 결과이다. [C_2mim][TFSI]의 pH는 상온에서 5.24를 나타내었고 N_2, 분위기에서 150℃로 열처리한 [C_2mim][TFSI]의 pH는 4.58이고 200℃로 열처리한 [C_2mim][TFSI]의 pH는 3.32, 250℃로 열처리한 [C_2mim][TFSI]의 pH는 2.18를 나타내었다. Air 분위기에서 150℃로 열처리한 [C_2mim][TFSI]의 pH는 4.68이고 200℃로 열처리한 [C_2mim][TFSI]의 pH는 3.28, 250℃로 열처리한 [C_2mim][TFSI]는 pH는 2.4를 나타내었다. O_2 분위기에서 150℃로 열처리한 [C_2mim][TFSI]의 pH는 4.58이고 200℃로 열처리한 [C_2mim][TFSI]의 pH는 3.70이며 250℃로 열처리한 [C_2mim][TFSI]의 pH는 2.30를 나타내었다. 열처리의 온도가 증가할수록 pH의 값이 감소하는 것을 확인하였다. [C_8mim][TFSI]의 pH는 상온에서 7.02를 나타내었고 N_2, 분위기에서 150℃로 열처리한 [C_8mim][TFSI]의 pH는 5.36이고 200℃로 열처리한 [C_8mim][TFSI]의 pH는 0.63, 250℃로 열처리한 [C_8mim][TFSI]의 pH는 0.00를 나타내었다. Air 분위기에서 150℃로 열처리한 [C_8mim][TFSI]의 pH는 5.80이고 200℃로 열처리한 [C_8mim][TFSI]의 pH는 0.95, 250℃로 열처리한 [C_8mim][TFSI]는 pH는 0.24를 나타내었다. O_2 분위기에서 150℃로 열처리한 [C_8mim][TFSI]의 pH는 6.31이고 200℃로 열처리한 [C_8mim][TFSI]의 pH는 0.32이며 250℃로 열처리한 [C_8mim][TFSI]의 pH는 0.12를 나타내었다. [C_8mim][TFSI]의 경우 200℃ 이상의 온도에서 pH meter의 측정 한계 값인 pH1 이하로 감소하였고, 150℃ 이후부터 pH의 급격한 감소를 확인 할수 있었다. [C_{12}mim][TFSI]의 pH는 상온에서 4.83를 나타내었고 N_2, 분위기에서 150℃로 열처리한 [C_{12}mim][TFSI]의 pH는 3.68이고 200℃로 열처리한 [C_{12}mim][TFSI]의 pH는 1.76, 250℃로 열처리한 [C_{12}mim][TFSI]의 pH는 0.76를 나타내었다. Air 분위기에서 150℃로 열처리한 [C_{12}mim][TFSI]의 pH는 3.95이고 200℃로 열처리한 [C_{12}mim][TFSI]의 pH는 1.07, 250℃로 열처리한 [C_{12}mim][TFSI]는 pH는 1.04를 나타내었다. O_2 분위기에서 150℃로 열처리한 [C_{12}mim][TFSI]의 pH는 3.67이고

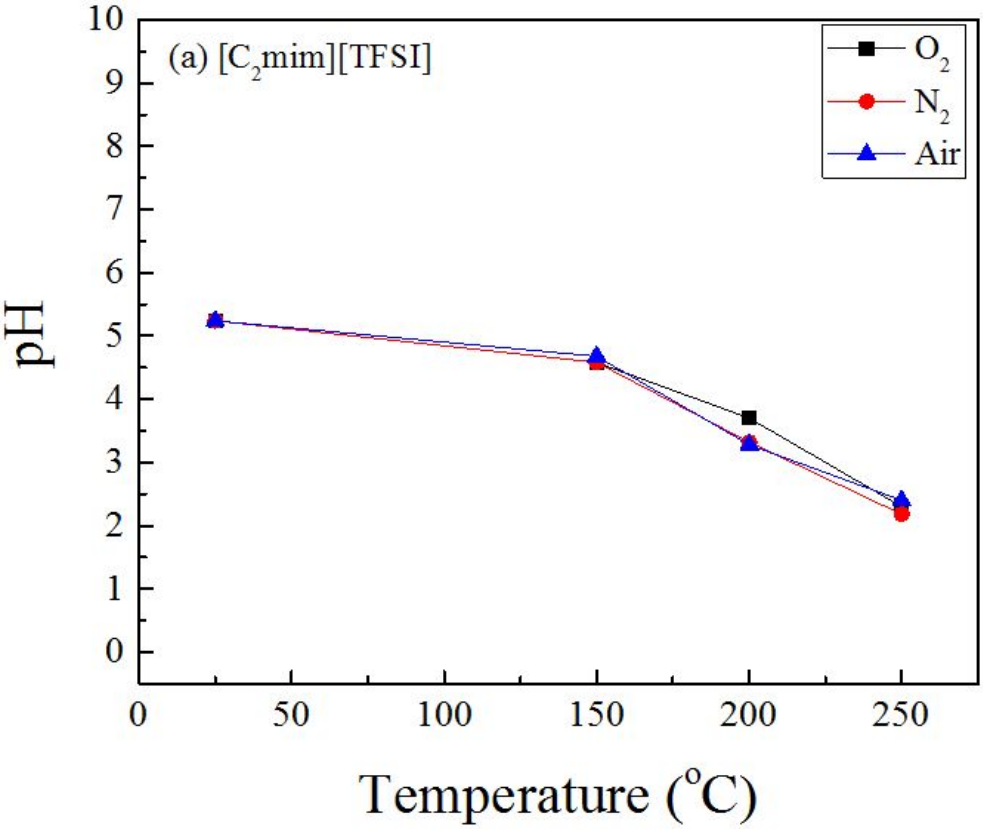
Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

200℃로 열처리한 [C_{12}mim][TFSI]의 pH는 0.92이며 250℃로 열처리한 [C_{12}mim][TFSI]의 pH는 0.77로 측정하였다. [C_{12}mim][TFSI]도 200℃ 이후의 온도에서는 pH meter의 측정 한계 값을 벗어나는 pH 값이 관찰되었다. [C_{12}mim][TFSI]가 pH의 변화폭이 가장 크게 나타났고 [C_8mim][TFSI], [C_2mim][TFSI]순으로 변화폭 변화가 생겼다. O_2 > Air > N_2 분위기 순으로 pH 변화가 크게 나타났는데 이온성액체의 산화에 의한 pH 변화로 보인다. 이 결과는 양이온의 C2-position의 탈 양성자에 의해 pH 값이 산성으로 변화하였다고 설명 할 수 있다.

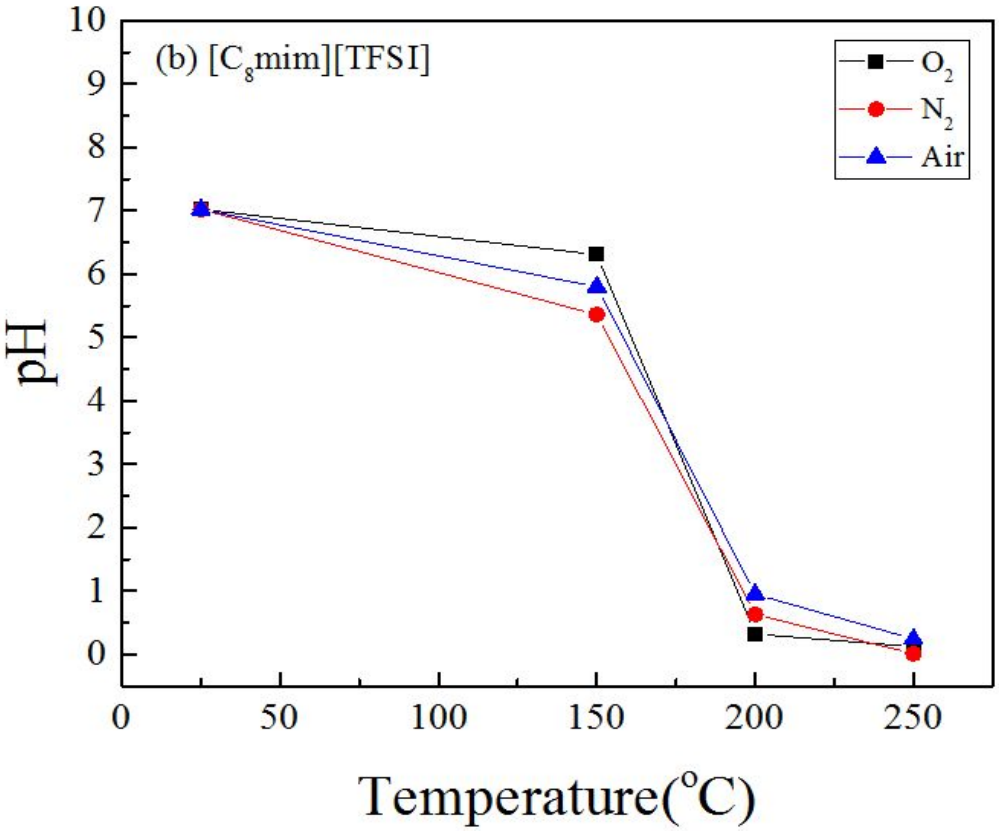
dCollection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

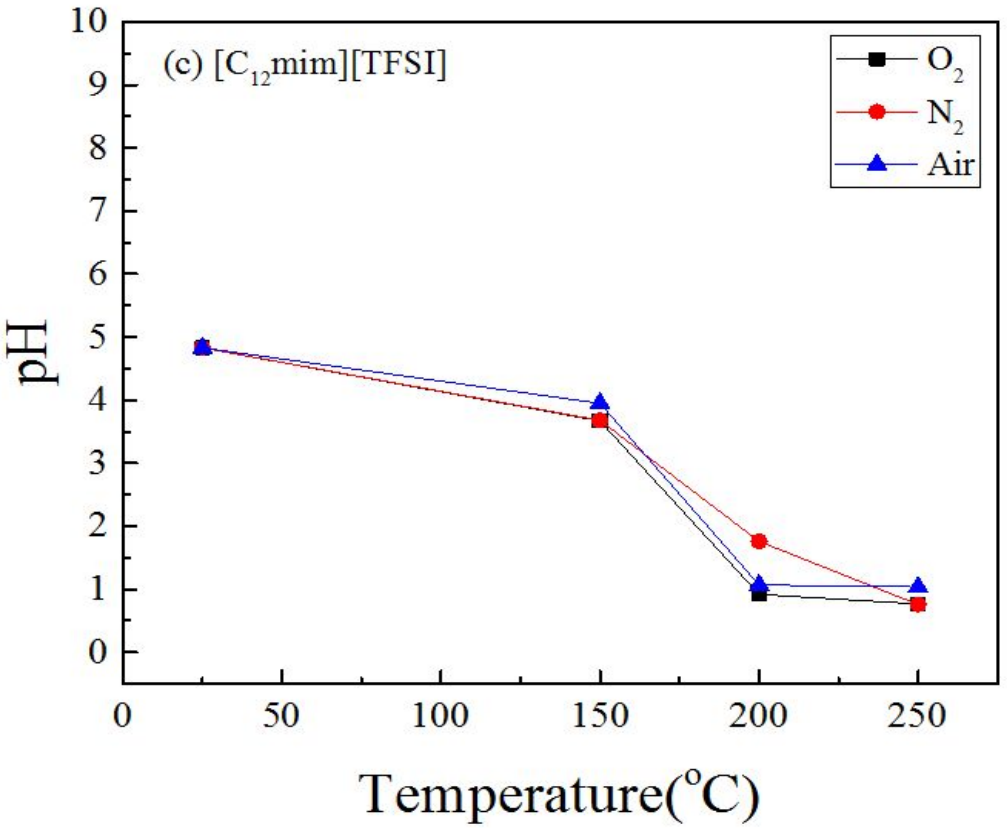


Fig. 22. pH values of (a)[C_2mim][TFSI], (b)[C_8mim][TFSI] and (c)[C_{12}mim][TFSI] by heat-treatment temperature and atmosphere

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Table. 1 pH changes of ionic liquids according to heat-treatment temperature and atmosphere

		N_2 atmosphere			Air atmosphere			O_2 atmosphere		
Ionic Liquid	25℃	150℃	200℃	250℃	150℃	200℃	250℃	150℃	200℃	250℃
[C_2mim] [TFSI]	5.24	4.58	3.32	2.18	4.68	3.28	2.4	4.58	3.70	2.30
[C_8mim] [TFSI]	7.02	5.36	0.63	0.00	5.80	0.95	0.24	6.31	0.32	0.12
[C_{12}mim] [TFSI]	4.83	3.68	1.76	0.76	3.95	1.07	1.04	3.67	0.92	0.77

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

3) Universal Indicator

pH meter를 이용한 pH 측정법 이외의 방법으로 pH의 변화를 관찰하기 위해 universal indicator를 사용하여 실험하였다. 이온성 액체와 H_2O 사이의 분배계수 차이에 의한 수소의 이동을 통하여 H_2O로 확산된 수소의 양을 universal indicator로 측정함으로써 이온성 액체의 pH를 확인하였다.**[28]** 상온에서의 [C_2mim][TFSI], [C_8mim][TFSI], [C_{12}mim][TFSI]의 pH는 각각 pH5, pH7, pH5가 나왔다. 150℃에서 열처리된 [C_2mim][TFSI], [C_8mim][TFSI], [C_{12}mim][TFSI]의 pH는 각각 pH4, pH6, pH4가 나왔고 250℃에서 열처리된 [C_2mim][TFSI], [C_8mim][TFSI], [C_{12}mim][TFSI]의 pH는 각각 pH4, pH4, pH3로 나타났다. pH meter의 결과와 유사하게 pH 값이 감소함을 확인 할 수 있었다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

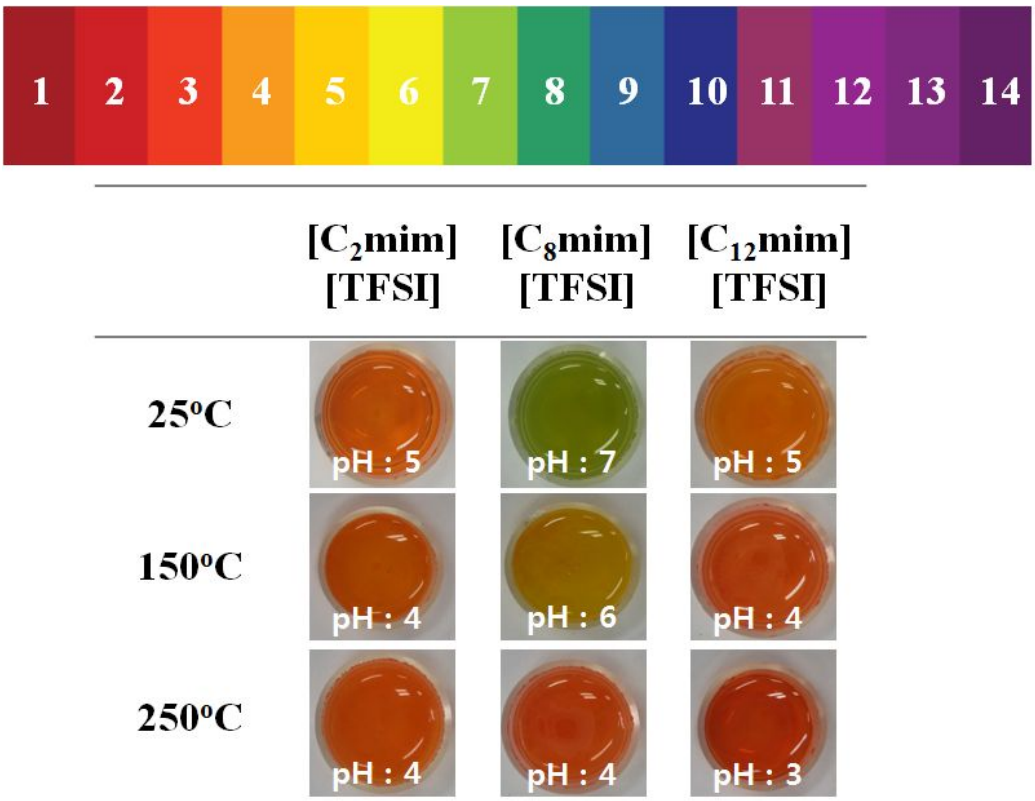


Fig. 23. pH values of [C_2mim][TFSI] and [C_{12}mim][TFSI] by universal indicator

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

4. 이온성 액체의 구조적 변화

Fig. 24는 양이온의 구조적 변화를 관찰하기 위해 Air분위기에서 250℃로 1시간 열처리한 [C_{12}mim][TFSI]를 ^{1}H-NMR로 측정한 그래프이다. ^{1}H-NMR을 측정한 결과 Ref.[C_{12}mim][TFSI]의 C2-position 피크는 8.76로 나왔고 [C_{12}mim][TFSI](250℃,air)의 피크는 오른쪽으로 shift한 8.71로 나왔다. Fig. 25는 음이온의 C-F결합 변화를 관찰하기 위해 Air 분위기에서 250℃로 열처리한 [C_{12}mim][TFSI]를 ^{19}F-NMR로 측정한 결과를 나타내었다. ^{19}F-NMR의 피크는 변화가 나타나지 않았다.**[29]** 이는 열처리에 따라 색 변화된 이온성 액체는 C2-position의 탈 양성자에 의한 전자 밀도의 변화가 생겼다고 설명할 수 있다.

Spectral data for [C_{12}mim][TFSI] : ^{1}H-NMR($CDCl_3$, 300MHz): δ/ppm= 0.87(t, 3H, $N(CH_2)_{11}C\boldsymbol{H_3}$), 1.25-1.32(18H, $NCH_2CH_2(C\boldsymbol{H_2})_{9-}$), 1.86(t, 2H, $NCH_2C\boldsymbol{H_2}$), 4.16(t, 2H, $NC\boldsymbol{H_2}$), 7.27(s, 1H, $CDCl_3$), 7.29(s, 1H, NC***H***), 7.31(s, 1H, NC***H***), 8.76(s, 1H, NC***H*N**). ^{19}F-NMR($CDCl_3$, 470MHz): δ/ppm= -79.12.

Spectral data for [C_{12}mim][TFSI](250℃,O_2) : ^{1}H-NMR($CDCl_3$, 300MHz): δ/ppm= 0.87(t, 3H, $N(CH_2)_{11}C\boldsymbol{H_3}$), 1.25-1.32(18H, $NCH_2CH_2(C\boldsymbol{H_2})_{9-}$), 1.86(t, 2H, $NCH_2C\boldsymbol{H_2}$), 4.16(t, 2H, $NC\boldsymbol{H_2}$), 7.27(s, 1H, $CDCl_3$), 7.32(s, 1H, NC***H***), 7.36(s, 1H, NC***H***), 8.71(s, 1H, NC***H*N**). ^{19}F-NMR($CDCl_3$, 470MHz): δ/ppm= -80.44.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

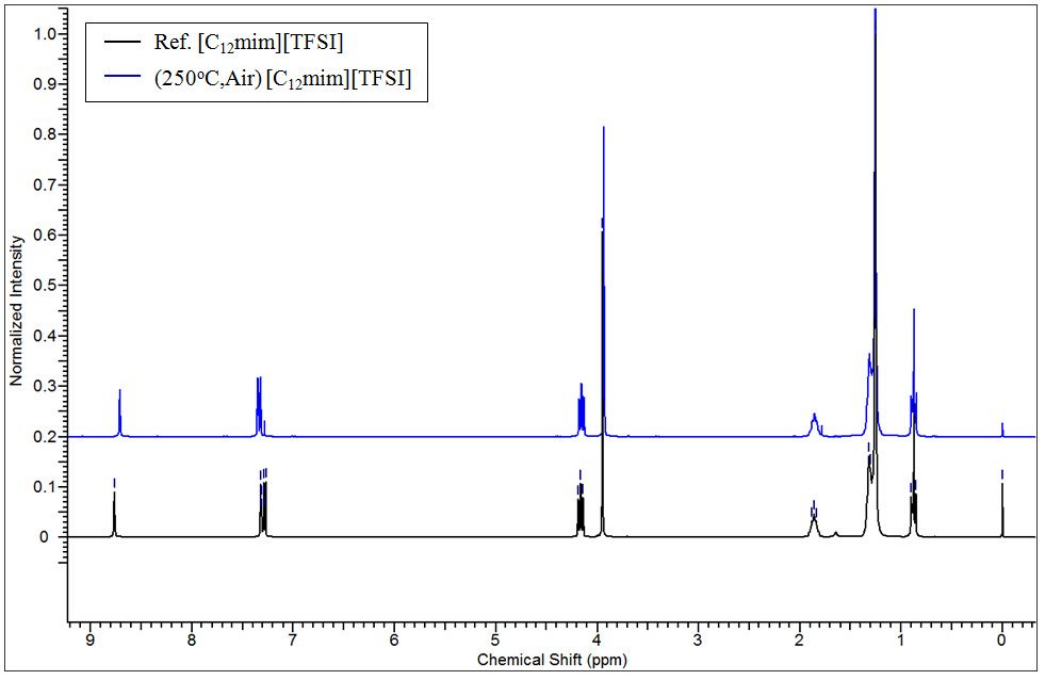


Fig. 24. ^{1}H-NMR spectrum of [C_{12}mim][TFSI] at heat-treatment 250℃ for 1h in the air

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

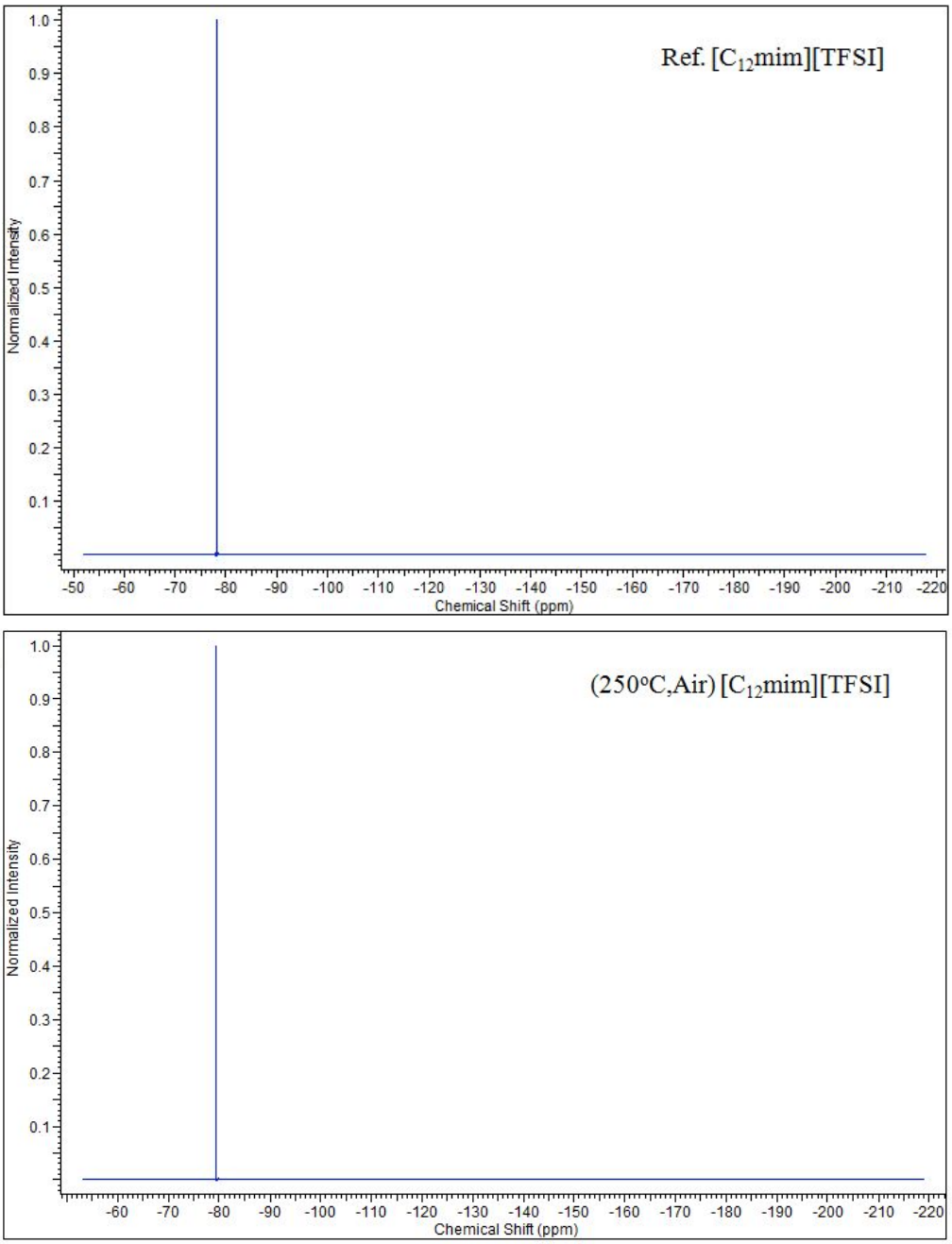


Fig. 25. ^{19}F-NMR spectrum of [C_{12}mim][TFSI] at heat-treatment 250℃ for 1h in the air

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

5. 이온성 액체의 탈색

1) UV Light Irradiation

광 조사에 의한 이미다졸 링의 C2-position 변화를 알아보기 위해 Air 분위기에서 250℃로 가열하여 변색된 [C_{12}mim][TFSI]를 기존 [C_{12}mim][TFSI]의 고유한 흡수 파장(330nm)과 비슷한 UV-A(352nm), UV-B(306nm), UV-C(254nm) lamp로 10일 동안 광 조사하여 색변화를 관찰하였다. Fig. 26와 Table. 2는 10일 동안 광 조사한 이온성 액체의 색변화를 나타낸 이미지와 pH 변화를 보여주고 있다. 250℃에서 열처리한 초기의 이온성 액체는 짙은 갈색으로 아무처리 없이 상온에서 10일 유지하여도 색의 변화가 없었다. 그러나 UV-B(306nm), UV-A(352nm) lamp를 사용하여 광을 조사하면 광 조사 시간이 증가할수록 옅은 갈색으로 변화하는 것이 관찰되었고 UV-C(254nm)의 파장을 가지는 lamp에서는 거의 효과가 없는 것으로 나타났다. 따라서 10일간 광 조사된 이온성 액체의 색변화는 UV-B(306nm) > UV-A(352nm) > UV-C(254nm) 순으로 Lamp의 광파장이 [C_{12}mim][TFSI]의 고유 흡수 파장(330nm) 영역을 많이 포함할수록 탈색 효과가 큰 것을 알 수 있다. Table. 2는 광 조사된 [C_{12}mim][TFSI]의 pH를 측정한 결과 값으로 Ref. [C_{12}mim][TFSI]의 pH는 1.04로 강산성을 나타냈지만 UV-B에 조사된 [C_{12}mim][TFSI]의 값은 2.87로 증가하였다. Fig. 27은 UV-Vis spectra로 광 조사된 [C_{12}mim][TFSI]의 흡수도를 측정한 결과 흡광도 피크가 단파장으로 이동하였으며 이미지 사진과 같은 경향을 나타내었다. 이와 같은 결과로부터 양이온의 C2-position에서 탈 양성자 되어 짙은 갈색으로 변색되었고, 양이온의 흡수 파장과 상응하는 광을 조사함으로써 양이온의 구조가 가역되어 색이 옅어지는 것으로 해석할 수 있다. 하지만 gas에 의해 산화되어 타 원소로 치환된 C2-position는 색 회복이 되지 않는 것으로 생각된다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

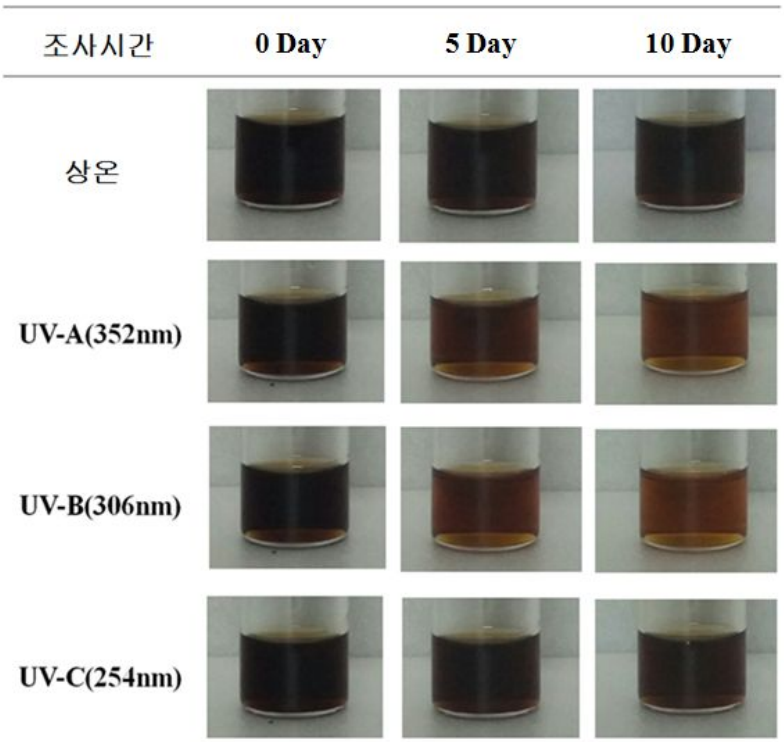


Fig. 26. Color changes of ionic liquids by UV irradiation

Table. 2. pH changes of ionic liquids by UV irradiation

Ionic Liquid	pH
$[C_{12}mim][TFSI]$	4.83
$[C_{12}mim][TFSI]$, 250℃,Air 분위기	1.04
UV-A	2.27
UV-B	2.87
UV-C	1.09

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

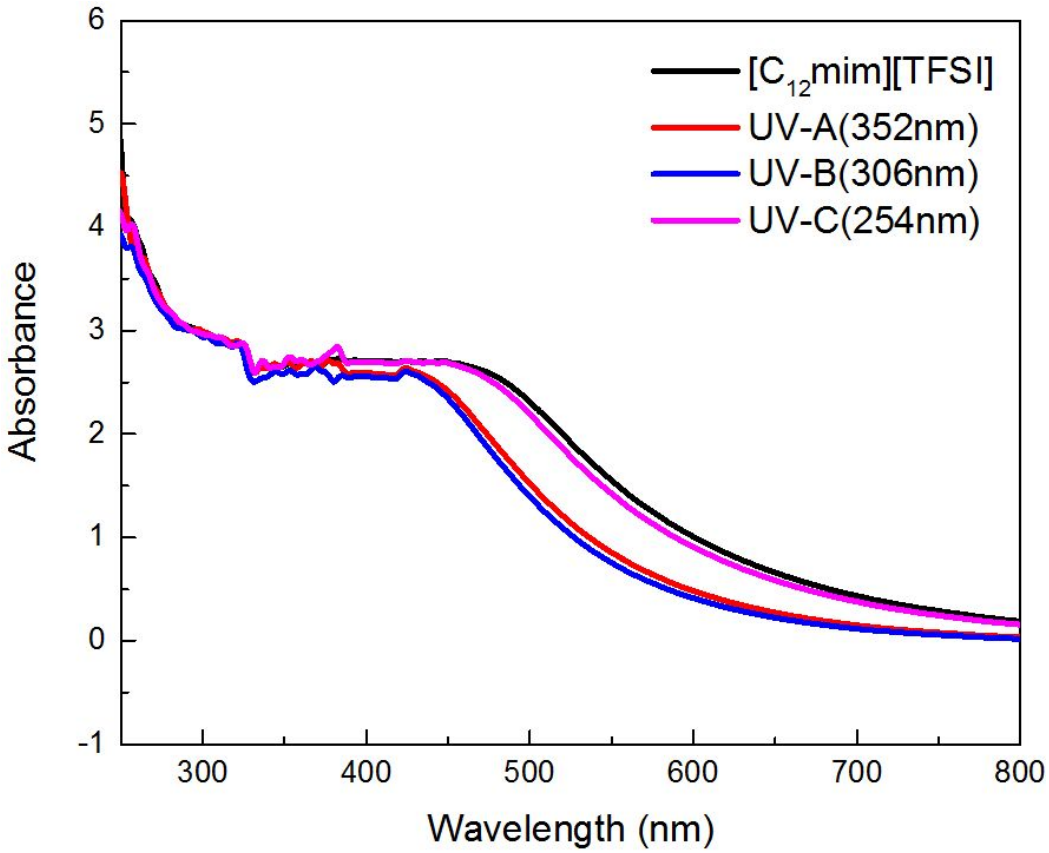


Fig. 27. Absorbance of dark [C_{12}mim][TFSI] according to different UV light

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Ⅴ. 결론

본 연구에서는 다양한 화학 공정에서 응용되고 있는 이미다졸계의 양이온과 $[TFSI]^-$ 음이온을 사용하여 열처리 조건에 따른 색 변화에 대하여 조사하였고 UV lamp를 이용하여 변색된 이온성 액체의 탈색을 유도하여 색변화에 대한 메커니즘을 규명하였다. 온도가 증가할수록 짙은 갈색으로 변색하였고 양이온의 알킬 체인 길이에 따른 이온성 액체의 열안정성은 $[C_2mim][TFSI]$가 가장 열안정성이 높았고 $[C_{12}mim][TFSI]$, $[C_8mim][TFSI]$순으로 열안정성이 높았다. 분위기 영향에 따른 이온성 액체의 색변화는 불활성 가스인 N_2에서 가장 색 변화가 적었고 산소의 분압이 높을수록 짙은 갈색으로 변색 하였다. UV-Vis 스펙트럼을 분석한 결과 C2-Postion의 탈 양성자가 진행되면서 양이온과 음이온 사이의 결합력이 약해지고 서로 다른 밴드갭을 가지는 결정 구조가 발생하여 이로 인한 흡수 스펙트럼의 변화가 생기는 것으로 이해하였다. 또한 이온성 액체의 색변화가 클수록 pH는 산성화 되었으며 산성화의 원인은 C2-Position의 탈 양성자로 인해 pH의 감소가 생기는 것으로 판단된다. 뿐만 아니라 ^{1}H-NMR을 통하여 C2-position의 전자 밀도 변화를 확인 할 수 있었다. 따라서 이온성 액체의 색변화는 C2-position의 탈 양성자에 의해 발생한다고 메커니즘을 규명하였다. 또한 광 조사에 따른 이온성 액체의 탈색효과는 양이온의 흡수파장과 상응하는 UV 광원을 조사하여 확인하였다. 305nm의 파장을 가진 UV-B가 가장 탈색에 효과가 있음을 확인하였다. 이온성 액체의 탈색 효과를 확인함으로써 이온성 액체의 색은 양이온과 연관되었다고 판단하였다. 이러한 열처리 조건에 따른 이온성 액체의 색변화에 대한 연구의 결과는 국내외에서 이온성 액체를 연구, 활용하는 연구자들과 산업체에게 응용분야의 공정에 활용할 수 있는 근거 자료로 활용될 것이다. 뿐만 아니라 변색된 이온성 액체를 가역시킴으로써 재사용을 통한 이온성 액체의 상용화에 기여 할 수 있을 것이다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

【참고문헌】

[1] Peter Wasserscheid, Tom Welton(Eds.), Ionic liquids in Synthesis(2nd Edition), WILEY-VCH (2007)

[2] 오수연, 강정원, 박병홍, 김기섭, 이미다졸계 이온성 액체의 물성, 이미다졸계 이온성 액체의 물성 - 오수연 강정원 박병홍 김기섭, Korean Chem. Eng. Res., 50, (2012) pp708~712

[3] 손영목, 강종석, 이온성 액체의 반응성 및 전기화학적 특성 연구동향, Tech-Isuue Emerging S&T Report, (2005)

[4] Nageshewar D Khupse, Anil Kumar, Ionic liquids:New materials with wide applications, Indian Journal of Chemistry, 79, (2010) pp635~648

[6] 한국물리학회, 전기와 자기의 밀고 당기기, 동아싸이언스, (2006) 65~68

[5] John D. Holbrey, Kenneth R. Seddon, The phase behaviour of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborates; ionic liquids and ionic liquid crystals, J.Chem. Soc., Dalton Trans, (1999) 2133~2139

[7] Rooney, D.W., Seddon, K.R. Ionic liquids, in Handbook of Solvents, G.Wypych(Ed.), ChemTech Publishing, Toronto, (2001) 1459~1484

[8] Wazer, J.R. Van, J.W.Lyoins, K. Y. Kim and R.E. Colwell, Viscosity and flow measurement,A laboratory handbook of rheology, Interscience Publishers-John Wiley, New York, (1963) Ch.2,4,5.

[9] Berlyn R. Mellein, Sudhir N. V. K. Aki, Rebecca L. Ladewski, and Joan F. Brennecke, Solvatochromic Studies of Ionic Liquid/Organic Mixtures, J. Phys. Chem B (2007), 111, 131~138

[10] L.cammarata, S.G Kazarian, P.A. Salter and T.welton, Molecular states of water in room temperature ionic liquids, Phys.Chem.Chem.Phys (2001),3, 5192-5200

[11] Bhatnagar A, Sharma P.K, Kumar N, A Review on "Imidazoloes":Their Chemistry and Pharmacological Potentials, Int.J.PharmTech Res., (2011), 3, 268~282

[12] Thomas Hickman, Synthesis of Ionic Liquid Monomers Using Fluorinated Sulfonyl Imide Anions And The 1,3-dialkylimidazolium Cation, UMI, (2009), 10

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

[13] Christoper P.Fredlake, Jacob M. Crosthwaite , Daniel G. Hert , Sudhir N. V. K. Aki , and Joan F. Brennecke, Thermophysical Properties of Imidazolium-based Ionic Liquids, J. Chem. Eng. Data, 49, (2004) 954~964

[14] Jonathan G. Huddleston, Ann E. Visser, W. Matthew Reichert, Heather D. Willauer, Grant A. Broker and Robin D. Rogers, Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation, Green Chemistry, 3, (2001) 156~164

[15] Hiroyuki Tokuda, Kikuko Hayamizu, Kunikazu Ishii, Md. Abu Bin Hasan Susan, and Masayoshi Watanabe, Physicochemical Properties and Structures of Room Temperature Ionic Liquids. 2. Variation of Alkyl Chain Length in Imidazolium Cation, J.Phys.Chem. 109, (2005) 6103~6110

[16] Suojiang Zhang, Ning Sun, Xuezhong He, Xingmel Lu and Xiangping Zhang, Physical Properties of Ionic Liquids: Database and Evaluation, J.Phys.Chem.Ref.Data, 35, (2006)

[17] Hiroyuki Tokuda, Kikuko Hayamizu, Kunikazu Ishii, Md. Abu Bin Hasan Susan, and Masayoshi Watanabe, Physicochemical Properties and Structures of Room Temperature Ionic Liquids. 1. Variation of Anionic Species, J.Phys.Chem, 108, (2004) 16593-16600

[18] Frank Endres, Douglas MacFarlane, Andrew Abbott, Electrodeposition from Ionic Liquids, WILEY, 2 synthesis of Ioinc Liquids, 30

[19] Maaike C. Kroon, Wim Buijs, Cor J. Peters, Geert-Jan Witkamp, Quantum chemical aided prediction of the thermal decomposition mechanisms and temperatures of ionic liquids, Thermochimica Acta 465, (2004) 40-47

[20] Hajime OHTANI, Shinji ISHIMURA, and Miyuki KUMAI, Thermal Decomposition Behaviors of Imidazolium-type Ionic Liquids Studied by pyrolysis-Gas Chromatography, Analytical Sciences, 24, (2008) 1335~1340

[21] Scott T. Handy and Maurice Okello, The 2-Position of Imidazolium Ionic Liquids: Substitution and Exchange, J. Org. Chem., 70 (5), (2005) 1915-1918

[22] Liyong Yuan, Jing Peng, Ling Xu, Maolin Zhai, Radiation-induced darkening of

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

ionic liquid [C4mim][NTf2] and its decoloration, Physics and Chemistry, 78, (2009) 1133~1136

[23] Piotr Stepnowski, Adriana Zaleska, Comparison of different advanced oxidation processes for the degradation of room temperature ionic liquids, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 170, (2005) 45~50

[24] Amadou Diop, Amel Hadj Bouazza, Claude Daneault, and Daniel Montplaisir, BioResources, New Ionic Liquid for the Dissolution of Lignin, 2013, 8(3), 4270~4282

[25] Suvendu Sekhar Mondal, Holger M ller, Matthias Junginger, Alexandra Kelling, Uwe Schilde, Veronika Strehmel, and Hans-Jrgen Holdt, Imidazolium 2-Substituted 4,5-Dicyanoimidazolate Ionic Liquids:Synthesis, Crystal Structures and Structure-Thermal Property Relationships, Chem. Eur. J., 2014, 20, 8170 - 8181

[26] Madhulata Shukla, Nitin Srivastava and Satyen Saha, Interactions and Transitions in Imidazolium Cation Based Ionic Liquids, InTech 2011, 153~170

[27] Ryan P. Morco, J. Clara Wren, Effect of Gamma Radiation on the Interfacial Reactions and Transfer Processes of Phosphoniumbased Ionic Liquids with Carbon Steel, Western, The University of Western Ontario Graduate&PostdoctoralStudies, 2014

[28] Oplawski. Sarah, Extraction of Indicator Dyes into Imidazolium-Based Ionic Liquids, 2014.

[29] Zhi-Bin Zhou, Hajime Matsumoto and Kuniaki Tatsumi, Cyclic Quaternary Ammonium Ionic Liquids with Perfluoroalkyltrifluoroborates: Synthesis, Characterization, and Properties, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 69451 Weinheim, 2006

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

감사의 글

세상 물정 모르고 천방지축이었던 제가 어느덧 2년의 석사과정을 마치고 공학도로서의 길을 가고자 합니다. 부족함을 채우기 위해 열심히 공부하고 노력하였지만 되돌아보면 아쉬움이 많은 것 같습니다. 하지만 2년동안 주위의 많은 격려와 지도 덕분에 무사히 석사과정을 마칠 수 있었던 것 같습니다.

먼저, 부족한 저를 석사과정동안 아낌없는 격려와 지도로 이끌어 주신 신동찬 교수님께 진심으로 감사의 뜻을 전합니다. 교수님의 가르침을 잊지 않고 가슴깊이 새겨 교수님의 명성에 누가 되지 않는 제자가 되겠습니다. 그리고 바쁘신 와중에도 졸업논문 심사를 맡아주신 이종국 교수님과 강현철 교수님께 진심으로 감사의 말씀을 드립니다. 그리고 항상 애정과 관심으로 지도해주신 오용택 교수님께도 감사인사를 드립니다.

2년동안 많은 경험을 할 수 있게 도와주시고 격려해주신 DMS 이종관 부장님께 감사드립니다. 내가 좋아하는 용우형, 준탁이형에게 고맙다는 말을 전하고 싶습니다. 또한 2년동안 동고동락했던 나노광소재 실험실원에게도 감사의 말을 전합니다. 부족한 후배에게 아낌없는 사랑과 조언으로 이끌어주신 세연누나, 효균이형, 석의형, 건웅이형, 무열이형, 인하형에게 모두 진심으로 감사드립니다. 석사생활의 의지가 되어준 우진, 보라, 유리, 그리고 선배 잔소리에도 곁에서 도움을 준 지프 세원, 비글 은선, 불곰 동범이 너무 고맙다.

항상 엉뚱한 나를 응원해주고 사랑해준 내 친구 선종,석만,병문,기원,종민,형수,정수,현도,지훈,성은,진우,성현,홍기,강식,신호. 곁에서 힘이 되어준 민지 너무 고맙고 그 외에도 도움을 주신 분들께 감사드립니다.

마지막으로 말썽만 피우는 아들을 사랑으로 보살펴주시고 물심양면으로 지원해주신 부모님, 그리고 사랑하는 여동생 현서,주아. 언제나 나를 아껴주고, 지지해줘서 정말 감사합니다. 이 글을 빌어 진심으로 사랑한다고 전하고 싶습니다.

모두의 도움을 잊지 않고 사회에 도움이 되는 사람이 되겠습니다. 감사합니다.

Collection @ chosun