

소수성의 이미다졸리움 이온성 액체 합성과 이들의 물리화학적 특성 조사

무함마드 살만 · 이수영 · 이혜진[†]

경북대학교 자연과학대학 화학과 및 청정나노소재 연구소
(2021년 3월 16일 접수, 2021년 4월 7일 수정, 2021년 4월 12일 채택)

Synthesis of Hydrophobic Imidazolium Ionic Liquids and Studies of Their Physicochemical Properties

Muhammad Salman, Sooyoung Lee and Hye Jin Lee[†]

Department of Chemistry and Green-Nano Materials Research Center, Kyungpook National University, Daegu 41566, Republic of Korea
(Received March 16, 2021; Revised April 7, 2021; Accepted April 12, 2021)

초 록

본 연구에서는 PF₆를 음이온으로 하며, 이미다졸리움 계열의 양이온을 변화시키면서 2종의 소수성을 띠는 이온성 액체 전해질을 합성하였다. 합성한 이온성 액체는 1-benzyl-3-butylimidazolium hexafluorophosphate [BzBIM]PF₆와 1-pentyl-3-butylimidazolium hexafluorophosphate [PBIM]PF₆이며 이들 각각의 구조는 푸에리에 변환 적외선 분광기와 핵자기 공명 분광기를 이용하여 분석하였다. 이와 함께, 합성한 이온성 액체 전해질의 물리적(점도, 이온전도도, 열적 안정성) 및 전기화학적 특성을 조사하고 비교 분석하였다. 그 결과, [BzBIM]PF₆의 경우 [PBIM]PF₆와 다르게 이미다졸리움 양이온에 π - π 분자 간 결합이 강하게 존재하는 벤질링 기능을 가지고 있어서 열적 및 전기화학적 특성에서 더 우수한 안정성을 보여주었다.

Abstract

Two hydrophobic imidazolium based ionic liquids including 1-benzyl-3-butylimidazolium hexafluorophosphate [BzBIM]PF₆ and 1-pentyl-3-butylimidazolium hexafluorophosphate [PBIM]PF₆ having the same anion and different cation parts were synthesized. The structural composition of these ionic liquids were confirmed with Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR) and proton nuclear magnetic resonance (¹H-NMR). Their physicochemical properties such as viscosity, ionic conductivity and thermal stability alongside electrochemical potential window range for both ionic liquid electrolytes were characterized and compared to each other. The overall results revealed that [BzBIM]PF₆ has higher thermal and electrochemical stabilities and viscosity than that of [PBIM]PF₆ probably due to the presence of benzyl ring in the imidazolium cation providing strong intermolecular π - π interactions.

Keywords: Ionic liquids, Hydrophobic electrolytes, 1-Benzyl-3-butylimidazolium hexafluorophosphate, 1-Pentyl-3-butylimidazolium hexafluorophosphate, Thermal stability, Potential window

1. 서 론

소수성 이온성 액체 전해질에서 물은 이온성 액체의 물리화학적 특성에 영향을 미치는 중요한 불순물이며 또한 이로 인해 그 응용성에 제한을 주는 경우가 많다[1-3]. 따라서 높은 열적 안정성[4], 넓은 전위창 범위 및 전기화학적 안정성[2], 낮은 유리온도 및 녹는점[5]을 가지면서 물에 대한 용해도를 최소화[6]할 수 있는 소수성 이온성 액체 개발 연

구가 많이 수행되어왔다. 이러한 특성을 갖는 소수성 이온성 액체는 전기화학분야[7,8], 암모니아 용해도 향상[9,10], 촉매[11] 그리고 추출 분석법[12,13] 등을 포함한 다양한 연구 분야에 활용되어 왔다. 예를 들어, Nakagawa *et al.*은 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate 이온성 액체와 lithium tetrafluoroborate를 혼합하여 리튬 배터리에 전해질로 활용하였으며[14], Zhu *et al.*은 1,3-dimethyl-3-imidazolium hexafluorophosphate 이온성 액체를 페로브스카이트(perovskite) 태양전지에 적용하고, 이온성 액체의 소수성 특징을 이용하여 습기 침투를 막음으로써 페로브스카이트 디바이스의 안정성을 증대할 수 있었다고 보고하였다[15].

이온성 액체는 양이온과 음이온의 선택에 따라 소수성이 증대될 수 있는데, 양이온의 경우에는 알킬 사슬 작용기의 길이를 증가시키는

[†] Corresponding Author: Kyungpook National University, Department of Chemistry and Green-Nano Materials Research Center, Daegu 41566, Republic of Korea
Tel: +82-53-950-5336 e-mail: hyejinlee@knu.ac.kr

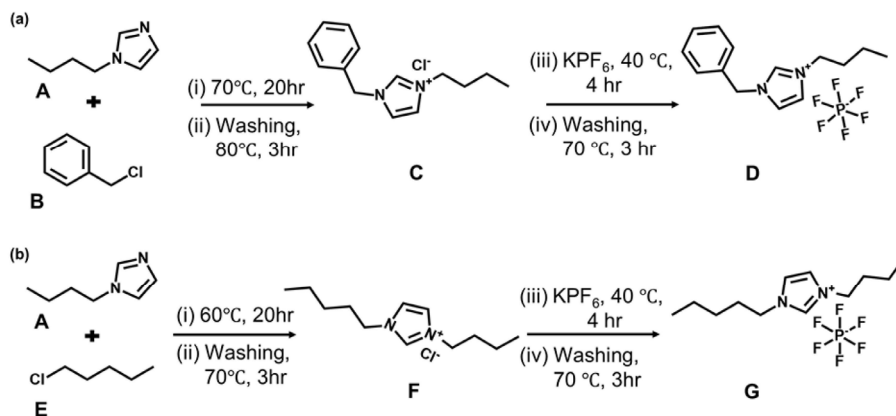


Figure 1. Synthesis scheme for (a) 1-benzyl-3-butylimidazolium hexafluorophosphate ([BzBIM]PF₆) and (b) 1-pentyl-3-butylimidazolium hexafluorophosphate ([PBIM]PF₆) ionic liquids. A: 1-butylimidazole, B: benzyl chloride, C: 1-benzyl-3-butylimidazolium chloride, D: 1-benzyl-3-butylimidazolium hexafluorophosphate, E: 1-chloropentane, F: 1-pentyl-3-butylimidazolium chloride, G: 1-pentyl-3-butylimidazolium hexafluorophosphate.

방법이 활용되고 있으며, 그 대표적인 양이온으로 이미다졸리움 양이온이 있다[5,16,17]. 음이온의 경우, 불소가 첨가된 화합물이 사용되는데 그 대표적인 예로 hexafluorophosphate (PF₆), tetrafluoroborate (BF₄) bis(trifluoromethanesulfonyl) imide (Tf₂N), trifluoromethanesulfonate (OTf) 등을 들 수 있으며, 이들의 공통된 특성은 높은 전기음성도로 인해 전자 밀도가 낮아지고 그 결과 음이온의 알짜 전하가 작아져 친수성이 감소되는 것이다[18,19]. 이뿐 아니라 양이온의 크기, 모양 및 전하분배를 고려하여 다양한 소수성의 이온성 액체를 합성하여 원하는 응용분야에 따라 활용할 수 있는데 이는 주로 양이온에 알킬사슬의 길이 또는 알킬 및 방향족 화합물을 첨가하는 방식으로 합성한다[20]. 이미다졸리움 양이온에 알킬사슬의 길이를 변화하거나 작용기를 첨가함으로써 전도도, 열적 및 전기화학적 안정성과 점도 등을 변화시킬 수 있다[21,22].

본 논문에서는 2종의 소수성 이온성 액체, 1-benzyl-3-butylimidazolium hexafluorophosphate [BzBIM]PF₆와 1-pentyl-3-butylimidazolium hexafluorophosphate [PBIM]PF₆를 합성하였다. 음이온은 hexafluorophosphate로 고정하고 이미다졸리움의 알킬사슬을 벤질과 펜틸로 바꾸어서 이온성 액체를 합성하였다. 기존에 보고된 1-butyl-3-methylimidazolium hydroxide와 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate 이온성 액체의 합성법을 변형하여 총 2종의 이온성 액체를 합성하였다. 합성된 이온성 액체 2종의 구조는 FT-IR과 ¹H-NMR 분석법을 이용하여 확인하였으며, 점도, 이온전도도, 열적 안정성을 조사하였다. 전기화학적 특성은 순환전압전류법을 사용하여 얻었다.

2. 실험

2.1. 시약

Potassium hexafluorophosphate (Sigma-Aldrich), benzyl chloride (99%, Sigma-Aldrich), 1-butylimidazole (98%, Sigma-Aldrich), 1-chloropentane (99%, Sigma-Aldrich), ethyl acetate (99.5% Sigma-Aldrich), acetonitrile (99.9% Sigma-Aldrich), dimethyl sulfoxide-D₆ (DMSO-D₆, 99.9%) + 0.05% V/V tetramethylsilane (TMS) (Cambridge isotope laboratories, Inc.)를 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

2.2. 분석 장비

합성한 이온성 액체 2종의 열적, 전기화학적, 물리적 특성은 아래의

분석장비를 이용하여 측정하였다. 먼저 열적 특성은 열중량 분석기(TA instruments, SDT Q600)로, 순환전압전류법을 이용한 전위창 범위 측정은 general purpose electrochemical system 프로그램(version 4.9)과 연계된 전위차계(Ecochemie, PGSTAT128N)를 사용하였다. 이때 3-전극 전기화학 셀 시스템을 이용하였으며, 기준 전극은 Metrohm사의 Ag/AgCl 전극을, 작업 전극으로는 Metrohm사의 유리상 탄소전극(d = 2 mm)을 그리고 상대전극으로는 Pt 와이어(Sigma-Aldrich)를 사용하였고 순환전압전류법(cyclic voltammetry)을 이용하여 전위창 범위를 측정하였다. 이온전도도는 전도도측정기(CPC-401), 점도는 점도 측정기(A&D Company, Limited, SV-1A, 0.3~1000 mPa·s)로 측정하였으며, 구조는 푸에리에 변환 적외선 분광기(JASCO, FT-IR 4100)와 핵자기 공명 분광기(Bruker, 500 MHz)를 이용하여 분석하였다.

2.3. [BzBIM]PF₆ 및 [PBIM]PF₆ 합성 방법

[BzBIM]PF₆와 [PBIM]PF₆ 이온성 액체는 Figure 1a와 b에 나타낸 방법으로 각각 합성하였으며, 이는 Han *et al.*[23]과 Dharaskar *et al.*[24]가 보고한 합성법을 변형한 것이다. [BzBIM]PF₆의 경우 1-butylimidazole 용액에 benzyl chloride를 한 방울씩 떨어뜨리면서 20 h 동안 반응시켜서 1-butylimidazole의 알킬화 반응을 실시하였다. 이 때 온도는 70 °C로 유지하였고, 자석교반기로 격렬하게 교반하면서 진행하였다. 이를 통해 합성된 1-benzyl-3-butylimidazolium chloride 용액은 에틸아세테이트 용매로 여러 번 씻어준 후 80 °C 진공오븐에서 3 h 동안 건조하였다. 이후 합성한 1-benzyl-3-butylimidazolium chloride 용액과 0.5 M potassium hexafluorophosphate (KPF₆) 수용액을 1 : 1 부피비로 40 °C에서 4 h 동안 반응시킨 후 여과 과정을 거치고 에틸아세테이트 용매로 여러 번 씻어주어 얻은 노란색의 [BzBIM]PF₆ 이온성 액체를 합성하였다. 과량의 용매는 70 °C의 진공오븐에서 3 h 동안 건조시켜서 제거하였다. [PBIM]PF₆의 경우, [BzBIM]PF₆ 합성법과 유사하게, 먼저 1-butylimidazole 용액을 60 °C에서 자석교반기로 격렬하게 교반함과 동시에 1-chloropentane을 한 방울씩 떨어뜨리면서 20 h 동안 반응시켜서 1-pentyl-3-butylimidazolium chloride를 합성하였다. 에틸아세테이트 용매로 1-pentyl-3-butylimidazolium chloride 용액을 여러 번 씻어준 후 70 °C 진공 오븐에서 3 h 동안 건조하였다. 0.2 M KPF₆와 1-pentyl-3-butylimidazolium chloride 용액을 1 : 1 부피비로 40 °C에서 4 h 동안 반응시킨 후 여과 과정을 거치고 에틸아세테이트 용매로 여러 번 씻어주어 무색의 [PBIM]PF₆ 이온성 액체를 합성하였

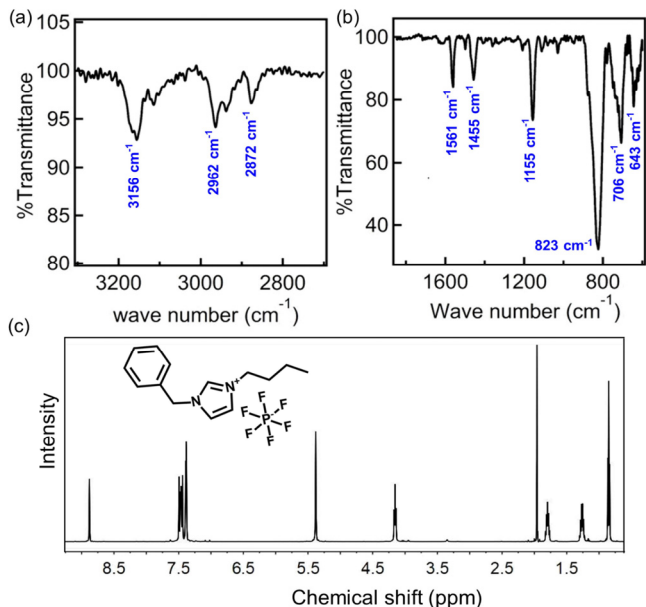


Figure 2. Representative (a, b) FTIR spectra and (c) ¹H NMR spectrum for [BzBIM]PF₆.

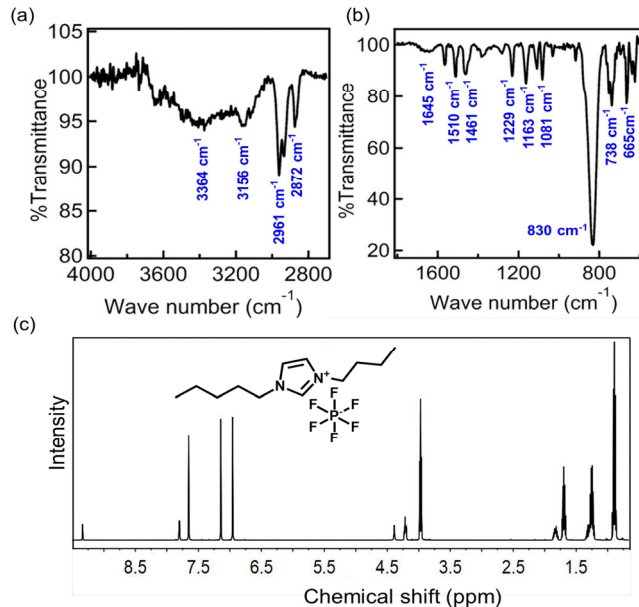


Figure 3. Typical (a, b) FTIR spectra and (c) ¹H NMR spectrum for [PBIM]PF₆.

다. 과량의 용매는 [PBIM]PF₆ 합성과 같은 방식으로 제거하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 구조적 분석

합성한 이온성 액체인 [BzBIM]PF₆와 [PBIM]PF₆의 구조적인 특성 중 주요 기능기의 존재 유무를 확인하기 위해 FT-IR 분석법과 NMR 분석법으로 측정하였으며, Figure 2(a,b)와 3(a,b)에는 4000에서 600 cm⁻¹ 파수 영역에서 측정된 FT-IR 스펙트럼을 각각 나타내었다. 피크를 좀 더 명확하게 보기 위해서 a에서는 파수를 4000에서 2700 cm⁻¹ 범위까지 나타내었으며, b에서는 1800에서 600 cm⁻¹ 범위까지 나타내었다. [BzBIM]PF₆의 경우 벤질링(1562와 708 cm⁻¹), 이미다졸리움 링(3156, 2961, 2870, 1641, 1508, 1208과 915 cm⁻¹), 그리고 이에 고정된 알킬 체인(706과 1445 cm⁻¹)에 해당하는 고유의 피크들이 언어졌으며 이 IR 피크값은 이전 논문에서 보고된 벤질링 이미다졸리움 양이온을 갖는 친수성의 이온성 액체(1-benzyl-3-butylimidazolium hydroxide)값과 매우 비슷한 것을 알 수 있다[25]. 하지만 본 실험에서 합성한 이온성 액체의 경우, 음이온으로 OH⁻ 대신 PF₆⁻를 사용하였기에 3388 cm⁻¹에서 매우 넓게 나타나는 OH⁻에 해당하는 특징적인 피크는 볼 수 없었다.

[PBIM]PF₆의 경우 [BzBIM]PF₆와 유사하게 이미다졸리움 링 구조를 가지고 있어 이에 해당하는 특징적인 IR 피크 값을 3156, 2961, 2870, 1641, 1508, 1208과 915 cm⁻¹에서 볼 수 있었으며, 이는 N-H stretch, CH₃ stretch, CH₂ stretch, C=C stretch, C-C stretch aromatic, N-H stretch 및 C-H bend에 해당하는 것으로 확인되었다. 또한 1463, 1379, 746과 665 cm⁻¹에서 나타난 피크들은 각각 CH₃ bend, CH₂ rocking와 C-H bend에 해당하는 것으로 이는 긴 알킬 체인 작용기(예: 펜틸기)가 존재한다는 것을 뜻하므로 1-pentyl-3-butylimidazolium 양이온이 합성한 이온성 액체에 존재하는 것을 확인해 줄 수 있는 단서이다.

FT-IR 결과 외에도 ¹H-NMR (ppm, DMSO-D₆, 500 MHz) 분석을 통해 이온성 액체의 각 화학적 성분의 존재를 확인하였으며 [BzBIM]PF₆

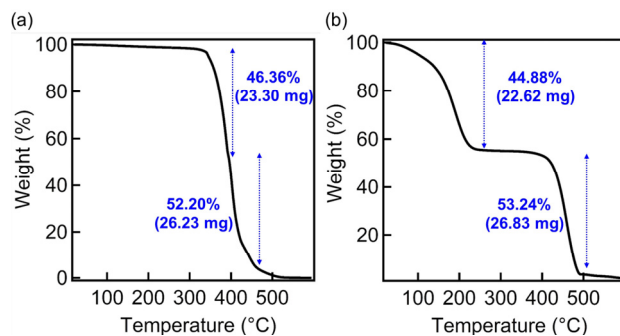


Figure 4. Thermogravimetric analysis graphs for the synthesized (a) [BzBIM]PF₆ and (b) [PBIM]PF₆ ionic liquids.

의 화학적 이동(chemical shift, δ) 값은 다음과 같다: [BzBIM]PF₆: δ 8.75 (s, 1H), 7.41 (s, 5H), 5.27 (s, 2H), 4.08 (t, 2H), 1.82 (s, 2H), 1.72 (m, 2H), 1.20 (m, 2H), 0.81 (t, 3H) (Figure 2c 참조). 이는 기존 문헌에 보고된 [BzBIM] 양이온에 해당하는 값과 같음을 알 수 있다[25]. [PBIM]PF₆의 경우 δ 값은 다음과 같다: δ 8.72 (s, 1H), 7.42 (s, 2H), 4.11 (t, 4H), 1.82 (m, 2H), 1.79 (m, 4H), 1.22 (m, 4H), 0.84 (t, 3H), 0.78 (t, 3H) (Figure 3c 참조).

3.2. 열적 안정성

합성한 이온성 액체의 열적 안정성은 열중량분석법(TGA)을 사용하였으며, 질소 환경에서 10 °C/min의 속도로 25에서 600 °C까지 온도를 변화시키면서 측정하였고 그 결과 얻어진 시료의 질량손실 백분율을 온도변화에 따라 Figure 4a와 b에 나타내었다. [BzBIM]PF₆의 경우 이온성 액체 시료 질량의 46.36%가 319 °C까지 온도를 올렸을 때 손실됨을 볼 수 있으며, 508 °C까지 올렸을 때 52.20%의 손실이 있었음을 볼 수 있다(Figure 4a). 이와 유사하게 [PBIM]PF₆의 경우, 224 °C까지 약 44.88%의 이온성 액체 시료 무게 손실이 있었으며, 온도를 490 °C까지 올렸을 때 약 53.24% 이온성 액체 시료의 손실이 발생한 것을

Table 1. Summary of Viscosities, Ionic Conductivities and Electrochemical Window of Synthesized Ionic Liquids

Ionic liquids	Viscosity (mPa · s)	Conductivity (mS cm ⁻¹)	Electrochemical window (V)	References
[BzBIM]PF ₆	881	0.178	5.5	This work
[PBIM]PF ₆	43.1	2.9	5.0	This work
[BzBIM]OH	1.72	41.6	4.7	[25]

볼 수 있다(Figure 4b 참고). 이온성 액체의 열적 안정성은 양이온보다는 음이온의 화학적 성분에 좀 더 의존하는 것으로 보고되었으며, 예시로 이온성 액체의 양이온이 1-butyl-3-methylimidazolium [BMIM]으로 갈 때, 음이온이 NO₃⁻에서 OTF⁻ 다른 경우, 열적 안정성이 290 °C에서 382 °C로 달라진 것을 확인할 수 있다[26]. 본 연구에서 합성한 2종의 이온성 액체의 음이온 성분은 PF₆⁻로 동일하므로 열적 안정성도 비슷한 경향을 보이며, 또한 불소화된 음이온인 PF₆⁻는 Tf₂N⁻, BF₄⁻ 및 할로겐화[26] 음이온보다 열적으로 더 안정하므로 본 실험에서 합성한 이온성 액체가 우수한 열적 안정성을 보인 것으로 판단된다.

또한, [BzBIM]PF₆가 [PBIM]PF₆보다 좀 더 열적 안정성을 갖는 것으로 보이며 그 이유는 이미다졸리움 양이온에 존재하는 벤질 작용기가 갖고 있는 강한 분자 간 π - π 결합으로 인해 펜틸과 같은 긴 알킬 체인 작용기보다 좀 더 열적으로 안정하기 때문이다[21,27]. 한 가지 특이점으로는 Figure 4b에서 85와 224 °C사이에서 [PBIM]PF₆의 초기 무게 손실이 있는 것으로 보이며 이는 합성과정에서 완전히 제거되지 못한 물 분자 또는 할로겐족 음이온 불순물에 의한 것으로 보인다[28]. 특히 할로겐 족 음이온이 PF₆⁻ 음이온보다 적어도 100 °C[28,29] 이상 더 낮은 온도에서 분해되는 특성을 고려해볼 때 합성과정에서 완전히 제거되지 않은 할로겐족 음이온의 불순물일 것으로 추정된다.

3.3. 전해질 성능 분석

합성한 이온성 액체를 전기화학 응용분야에 전해질로 활용하기 위해 필요한 성질인 점도, 이온 전도도 및 전기화학적 전위창 범위를 측정하였으며 각 얻어진 값을 Table 1에 정리하였다.

3.3.1. 점도 분석

이온 전도도가 높을수록 이와 반대로 낮아지는 성질인 점도는 이온성 액체가 좀 더 소수성 특성을 갖는지 예측할 수 있는 파라미터 중에 하나이다[30]. 특히 이온성 액체의 점도는 각 양이온과 음이온 화학종의 종류 및 크기의 조합에 따라 물과 기타 용매 대비 몇 배에서 몇 천배 이상 낮아질 수 있다[31]. Table 1을 보면 [BzBIM]PF₆ (881 mPa · s)의 점도가 [PBIM]PF₆ (43.1 mPa · s)보다 훨씬 높은 것을 볼 수 있는데 두 가지 이온성 액체의 음이온이 같다는 점을 고려해 볼 때 점도 차이는 주로 양이온에서 기인한 것으로 보인다. 즉, [BzBIM] 양이온의 경우 이미다졸리움 링에 벤질 방향족을 작용기로 가지고 있어서 이들 사이에서 회전 자유도가 이미다졸리움 링에 긴 알킬 사슬을 작용기로 갖고 있는 [PBIM] 양이온보다 감소하여 분자간 π - π 결합이 좀 더 강해지므로 더 높은 점도를 나타내는 것으로 사료된다[21]. 또한, [BzBIM]PF₆의 경우 방향족을 갖는 유사한 이미다졸리움 계열의 이온성 액체 [(예: 1-butyl-2-phenylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (753.71 mPa · s))와 매우 비슷한 점도 값을 갖는 것으로 확인되었다[21]. 한편 [PBIM]PF₆의 경우 알킬 사슬을 작용기로 가지고 있는 다른 이미다졸리움 양이온[예: 1-ethyl-3-methylimidazolium bis-(trifluoromethylsulfonyl)imide (34 mPa · s) and 1-butyl-3-methylimidazolium bis-(trifluoromethylsulfonyl)imide (52 mPa · s)][32,33]와

유사한 점도 값을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

3.3.2. 이온전도도 분석

Table 1을 보면, 합성한 2종의 이온성 액체 모두 소수성을 갖는 전해질로 친수성을 갖는 이온성 액체인 1-benzyl-3-butylimidazolium hydroxide ([BzBIM]OH) (41.6 mS cm⁻¹) 대비 상대적으로 이온전도도가 낮은 것을 볼 수 있다. 또한 [PBIM]PF₆ (2.9 mS cm⁻¹)가 [BzBIM]PF₆ (0.178 mS cm⁻¹)보다 좀 더 높은 이온 전도도를 나타내며 이는 이온전도도 성질이 이온성 액체를 구성하는 양이온과 음이온의 이동도에 의해 결정된다는 점을 고려해볼 때 타당한 것으로 보인다[34]. 즉, 본 실험에서 합성한 이온성 액체의 음이온이 같기 때문에 양이온만을 고려해 볼 때 [BzBIM]PF₆ 경우 이미다졸리움 양이온에 붙어있는 벤질 작용기가 [PBIM]PF₆의 이미다졸리움 양이온에 존재하는 알킬 체인보다 좀 더 강한 분자 간 π - π 결합을 하므로[21] 이온의 이동도를 낮추어 이온 전도도가 낮아진 것으로 볼 수 있다. 본 실험에서 측정된 이온전도도 값은 소수성의 유사한 이미다졸리움 양이온을 갖는 다른 이온성 액체 전해질[예: 1,5-bis(3-benzyl-2-methylimidazolium)pentane di-bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (0.22 mS cm⁻¹)[35], 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethyl sulfonyl) amide (3.9 mS cm⁻¹) and 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate (1.4 mS cm⁻¹)[36]과 유사한 값을 나타내었다.

3.3.3. 전기화학적 전위창 범위 측정

연료전지, 태양전지, 부식, 도금 등의 전기화학응용분야에서 전해질과 용매의 중요한 특성 중에 하나로 전기화학적 전위창의 범위(즉, 관심 있는 산화환원화학종의 산화환원반응이 일어나지 않는 전해질의 전위 범위)를 들 수 있다[37]. 본 논문에서는 유리상 탄소전극을 작업 전극으로, 은/염화은 전극을 기준전극으로 그리고 Pt전극을 상대전극으로 한 3전극 전기화학셀과 순환전압전류법을 이용하여 합성한 이온성 액체의 전위창 범위를 측정하였다. Figure 5(a,b)에 [BzBIM]PF₆과 [PBIM]PF₆을 전해질로 하여 cyclic voltammogram을 나타내었으며 각각 5.0과 5.5 V에 해당하는 전위창 범위를 갖는 것을 확인할 수 있다. 이온성 액체 모두 넓은 전위창 범위를 갖지만 [PBIM]PF₆의 경우 [BzBIM]PF₆보다 약 0.5 V 정도 전위창 범위가 좁은 것을 볼 수 있는데 이미다졸리움 그룹에 알킬 사슬 기능기의 길이가 좀 더 긴 것에 기인한 것으로 판단된다[26]. 수용액 전해질인 KOH (약 2.0 V)[38] 등에 비해 매우 넓은 전위창 범위를 나타내었으며, 수용성의 이미다졸리움 이온성 액체인 [BzBIM]OH (4.7 V)보다 더 넓은 전위창 범위를 갖는 것을 볼 수 있다[25]. 또한 [BzBIM]PF₆와 [PBIM]PF₆ 이온성 액체 모두 유사한 이미다졸리움 양이온을 갖지만 다른 음이온으로 구성된 이온성 액체들[예: 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (5.18 V), 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium tetrafluoroborate (5.21 V)][39]과 비교할 만한 전위창 범위를 갖는 것을 확인할 수 있으며, 이를 통해 본 논문에서 합성한 2종의 이온성 액체 모두 다양한 전기화학 응용분야에 전해질로 활용될 수 있을 것으로 판단된다.

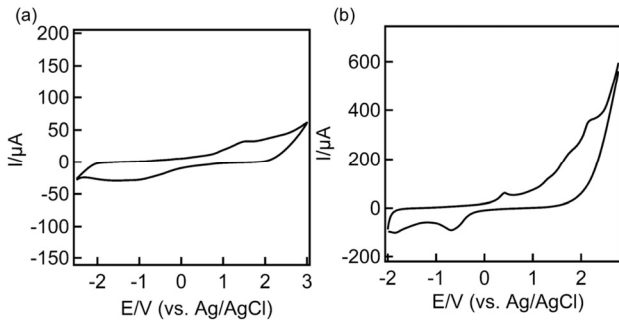


Figure 5. Cyclic voltammograms for (a) [BzBIM]PF₆ and (b) [PBIM]PF₆ using a glassy carbon electrode as a working electrode at scan rate of 0.1 V/s.

4. 결 론

음이온을 PF₆⁻로 고정하고 이미다졸리움 계열 양이온을 바꾸며 2종의 소수성 이온성 액체 [BzBIM]PF₆ 및 [PBIM]PF₆를 합성하였으며 이들의 물리화학적 특성을 비교 분석하였다. [BzBIM]PF₆는 [PBIM]PF₆에 비해 이미다졸리움 양이온에 붙어있는 벤질 기능기로 인해 높은 열적 안정성(508 °C) 및 높은 점도(881 mPa·s)를 갖는 것으로 확인되었다. 반면에 [PBIM]PF₆는 [BzBIM]PF₆보다 상대적으로 높은 이온 전도도(~2.9 mS cm⁻¹)를 나타내었다. 두 종의 이온성 액체 모두 약 5.0 V 이상의 넓은 전위창 범위를 나타내었으며, 이는 다양한 전기화학분야에 유용한 전해질로 활용될 가능성을 암시한다.

Acknowledgement

This research was supported by Korea Electric Power Corporation (Grant number: R20XO02-24).

References

- J. M. Andanson, X. Meng, M. Traïkia, and P. Husson, Quantification of the impact of water as an impurity on standard physico-chemical properties of ionic liquids, *J. Chem. Thermodyn.*, **94**, 169-176 (2016).
- N. V. Plechkova, and K. R. Seddon, Applications of ionic liquids in the chemical industry, *Chem. Soc. Rev.*, **37**, 123-150 (2008).
- A. M. O'Mahony, D. S. Silvester, L. Aldous, C. Hardacre, and R. G. Compton, Effect of water on the electrochemical window and potential limits of room-temperature ionic liquids, *J. Chem. Eng. Data*, **53**, 2884-2891 (2008).
- J. Salminen, N. Papaiconomou, R. A. Kumara, J. M. Lee, J. Kerr, J. Newman, and J. M. Prausnitz, Physicochemical properties and toxicities of hydrophobic piperidinium and pyrrolidinium ionic liquids, *Fluid Ph. Equilibria*, **261**, 421-426 (2007).
- N. Papaiconomou, N. Yakelis, J. Salminen, R. Bergman, and J. M. Prausnitz, Synthesis and properties of seven ionic liquids containing 1-methyl-3-octylimidazolium or 1-butyl-4-methylpyridinium cations, *J. Chem. Eng. Data*, **51**, 1389-1393 (2006).
- H. Luo, S. Dai, and P. V. Bonnesen, Solvent extraction of Sr²⁺ and Cs⁺ based on room-temperature ionic liquids containing monoaza-substituted crown ethers, *Anal. Chem.*, **76**, 2773-2779 (2004).
- E. Simonetti, M. De Francesco, M. Bellusci, G. T. Kim, F. Wu, S. Passerini, and G. B. Appetecchi, A more sustainable and cheaper one-pot route for the synthesis of hydrophobic ionic liquids for electrolyte applications, *ChemSusChem*, **12**, 4946-4952 (2019).
- M. Montanino, F. Alessandrini, S. Passerini, and G. B. Appetecchi, Water-based synthesis of hydrophobic ionic liquids for high-energy electrochemical devices, *Electrochim. Acta*, **96**, 124-133 (2013).
- Z. Li, X. Zhang, H. Dong, X. Zhang, H. Gao, S. Zhang, J. Li, and C. Wang, Efficient absorption of ammonia with hydroxyl-functionalized ionic liquids, *RSC Adv.*, **5**, 81362-81370 (2015).
- L. G., Q. Zhou, X. Zhang, L. Wang, S. Zhang, and J. Li, Solubilities of ammonia in basic imidazolium ionic liquids, *Fluid Phase Equilib.*, **297**, 34-39 (2010).
- M. Sureshkumar and C. K. Lee, Biocatalytic reactions in hydrophobic ionic liquids, *J. Mol. Catal. B Enzym.*, **60**, 1-12 (2009).
- R. Sulaiman, I. Adeyemi, S. R. Abraham, S. W. Hasan, and I. M. AlNashef, Liquid-liquid extraction of chlorophenols from wastewater using hydrophobic ionic liquids, *J. Mol. Liq.*, **294**, 111680 (2019).
- C. Wang, Y. Tong, Y. Huang, H. Zhang, and Y. Yang, Selone behavior towards palladium(ii) extraction with hydrophobic ionic liquids and mechanism studies, *RSC Adv.*, **5**, 63087-63094 (2015).
- H. Nakagawa, S. Izuchi, K. Kuwana, T. Nukuda, and Y. Aihara, Liquid and polymer gel electrolytes for lithium batteries composed of room-temperature molten salt doped by lithium salt, *J. Electrochem. Soc.*, **150**, A695 (2003).
- X. Zhu, M. Du, J. Feng, H. Wang, Z. Xu, L. Wang, S. Zuo, C. Wang, Z. Wang, C. Zhang, X. Ren, S. Priya, D. Yang, and S. F. Liu, High-efficiency perovskite solar cells with imidazolium-based ionic liquid for surface passivation and charge transport, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **60**, 4238-4244 (2021).
- K. Fukumoto, and H. Ohno, Design and synthesis of hydrophobic and chiral anions from amino acids as precursor for functional ionic liquids, *Chem. Commun.*, **29**, 3081-3083 (2006).
- P. Bonhote, A. P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, and M. Gratzel, Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts, *Inorg. Chem.*, **35**, 1168-1178 (1996).
- N. Papaiconomou, J. Salminen, J. M. Lee, and J. M. Prausnitz, Physicochemical properties of hydrophobic ionic liquids containing 1-octylpyridinium, 1-octyl-2-methylpyridinium, or 1-octyl-4-methylpyridinium cations, *J. Chem. Eng. Data*, **52**, 833-840 (2007).
- S. Keskin, D. Kayrak-Talay, U. Akman, and O. Hortacsu, A review of ionic liquids towards supercritical fluid applications, *J. Supercrit. Fluid*, **43**, 150-180 (2007).
- R. R. Hawker, R. S. Haines, and J. B. Harper, Variation of the cation of ionic liquids the effects on their physicochemical properties and reaction outcome, *Targets Heterocycl. Syst. Prop.*, **18**, 141-213 (2015).
- M. Kermanioryani, M. I. A. Mutalib, Y. Dong, K. C. Lethesh, O. B. Ben Ghanem, K. A. Kurnia, N. F. Aminuddin, and J. M. Leveque, Physicochemical properties of new imidazolium-based ionic liquids containing aromatic group, *J. Chem. Eng. Data*, **61**, 2020-2026 (2016).
- P. A. Hunt, Why does a reduction in hydrogen bonding lead to an increase in viscosity for the 1-butyl-2,3-dimethyl-imidazolium-based ionic liquids?, *J. Phys. Chem. B*, **111**, 4844-4853 (2007).
- S. Han, M. Luo, X. L. Zhou, Z. He, and L. P. Xiong, Synthesis of dipentyl carbonate by transesterification using basic ionic liquid [bmIm]OH catalyst, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **51**, 5433-5437 (2012).

24. S. A. Dharaskar, K. L. Wasewar, M. N. Varma, D. Z. Shende, and C. Yoo, Synthesis, characterization and application of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate for extractive desulfurization of liquid fuel, *Arab. J. Chem.*, **9**, 578-587 (2016).
25. M. Salman and H. J. Lee, Synthesis and electrolyte characterization of 1-benzyl-3-butylimidazolium hydroxide, *Appl. Chem. Eng.*, **31**, 603-606 (2020).
26. Z. Xue, L. Qin, J. Jiang, T. Mu, and G. Gao, Thermal, electrochemical and radiolytic stabilities of ionic liquids, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20**, 8382-8402 (2018).
27. S. M. Mahurin, T. Dai, J. S. Yeary, H. Luo, and S. Dai, Benzyl-functionalized room temperature ionic liquids for CO₂/N₂ separation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **50**, 14061-14069 (2011).
28. H. L. Ngo, K. LeCompte, L. Hargens, and A. B. McEwen, Thermal properties of imidazolium ionic liquids, *Thermochim. Acta*, **357-358**, 97-120 (2000).
29. M. Kosmulski, J. Gustafsson, and J. B. Rosenholm, Thermal stability of low temperature ionic liquids revisited, *Thermochim. Acta*, **412**, 47-53 (2004).
30. C. Comminges, R. Barhdadi, M. Laurent, and M. Troupel, Determination of viscosity, ionic conductivity, and diffusion coefficients in some binary systems: Ionic liquids + molecular solvents, *J. Chem. Eng. Data*, **51**, 680-685 (2006).
31. K. Padaszynski and U. Domanska, Viscosity of ionic liquids: An extensive database and a new group contribution model based on a feed-forward artificial neural network, *J. Chem. Inf. Model.*, **54**, 1311-1324 (2014).
32. H. O. Bourbigou, and L. Magna, Ionic liquids perspectives for organic and catalytic reactions, *J. Mol. Catal. A Chem.*, **182**, 419-437 (2002).
33. C. Hardacre, J. D. Holbrey, S. P. Katdare, and K. R. Seddon, Alternating copolymerisation of styrene and carbon monoxide in ionic liquids, *Green Chem.*, **4**, 143-146 (2002).
34. H. Jin, B. O'Hare, J. Dong, S. Arzhantsev, G. A. Baker, J. F. Wishart, A. J. Benesi, and M. Maroncelli, Physical properties of ionic liquids consisting of the 1-butyl-3-methylimidazolium cation with various anions and the bis(trifluoromethylsulfonyl)imide anion with various cations, *J. Phys. Chem. B*, **112**, 81-92 (2008).
35. J. Pitawala, A. Matic, A. Martinelli, P. Jacobsson, V. Koch, and F. Croce, Thermal properties and ionic conductivity of imidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide dicationic ionic liquids, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 10607-10610 (2009).
36. S. Carda-Broch, A. Berthod, and D. W. Armstrong, Solvent properties of the 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ionic liquid, *Anal. Bioanal. Chem.*, **375**, 191-199 (2003).
37. H. Matsumoto. In *Electrochemical Aspects of Ionic Liquid*, pp 43-63, H. Ohno, Ed.; John Wiley & Sons, Inc. (2011).
38. R. P. Putra, H. Horino, and I. I. Rzeznicka, An efficient electrocatalyst for oxygen evolution reaction in alkaline solutions derived from a copper chelate polymer via *in situ* electrochemical transformation, *Catalysts*, **10**, 233 (2020).
39. Q. B. Li, J. Y. Jiang, G. F. Li, W. C. Zhao, X. H. Zhao, and T. C. Mu, The electrochemical stability of ionic liquids and deep eutectic solvents, *Sci. China Chem.*, **59**, 571-577 (2016).

Authors

Muhammad Salman, M.Sc., Graduate Student, Department of Chemistry and Green-Nano Materials Research Center, Kyungpook National University, Daegu 41566, Republic of Korea; salmank0346@gmail.com

Sooyoung Lee, M.Sc., Graduate Student, Department of Chemistry and Green-Nano Materials Research Center, Kyungpook National University, Daegu 41566, Republic of Korea; Isy956@gmail.com

Hye Jin Lee, Ph.D., Professor, Department of Chemistry and Green-Nano Materials Research Center, Kyungpook National University, Daegu 41566, Republic of Korea; hyejinlee@knu.ac.kr