

The Analytical Study on Synthesis and Optimization of Purification of Ionic Liquid, 1-ethyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate

Kyung-Chul Yang and Kyung-Soo Chun[†]

Department of Nano Chemistry, Gachon University, Sunghnam-si 461-701, Korea
(Received December 11, 2012; Revised March 11, 2013; Accepted March 15, 2013)

이온성 액체 1-ethyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate의 정제 최적화 조건에 따른 특성 변화 분석 연구

양경철 · 전경수[†]

가천대학교 나노화학과

(2012년 12월 11일 접수 ; 2013년 3월 11일 수정 ; 2013년 3월 15일 채택)

ABSTRACT

In this study, the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (EMI-BF4) was synthesized and purified using the liquid/liquid fractional distillation method to apply a supercapacitor. EMI-BF4 was extracted with dichloromethane from the liquid/liquid extraction method in acidic, neutral, and alkali conditions for removal of impurity, and then the electrical capacities of the purified ionic liquids were measured and compared. The electrical capacities of ionic liquids under acidic condition showed higher value than those of neutral or alkali conditions. As the ratio of ionic liquid to solvent became higher, the electrical capacity value was increased.

Key words: Ionic liquids, Supercapacitor, 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate

1. 서 론

이온성 물질은 보통 금속 양이온과 비금속 음이온으로 결합되어 상호간에 강한 인력으로 인해 상온에서 고체를 유지하게 된다. 그러나 이온성 액체는 양이온과 음이온의 구조가 비대칭성을 가짐으로써 상온에서 액체 상태를 유지할 수 있게 되는데 이렇게 상온에서 액체로 존재하는 이온성 물질을 이온성 액체(room temperature ionic liquid; RTIL)라 한다.¹⁾ 이온성 액체는 1950년대부터 연구가 진행되기 시작하여 1-alkyl-3-methylimidazolium 양이온을 갖는 이온성 액체는 1982년에 최초로 보고되었다.²⁾ 이온성 액체는 일반적으로 높은 온도에서 화학적 안정성을 가지면서 넓은 온도 범위에서 액체상태를 유지하며 낮은 증기압과 열적 안정성 및 화학적 안정성을 가진다.³⁻⁵⁾ 또한 난연성 이면서 높은 전기 전도도와 넓은 전위창 등 많은 유용한 성질을 가지고 있어 전지의 전해질로 많은 주목을 받고 있다.

이온성 액체의 대표적인 양이온으로는 imidazolium, quaternary ammonium, pyridinium, pyrazolium 등이 사용

되며 음이온으로는 과플로오로화(perfluorinated) 계열의 음이온이 많이 사용되며 매우 다양한 구조를 가질 수 있고 이온성 액체의 구조에 따라 다양한 특성의 이온성 액체를 얻을 수 있다. 공기와 물에 안정한 이온성 액체의 연구는 1992년에 tetrafluoroborate 음이온을 기본으로 연구 개발되었다.⁶⁾ 그 이후 다양한 양이온과 음이온을 가진 이온성 액체가 보고되고 있는 실정이다.⁷⁾ 이온성 액체 중 imidazolium 염은 현재 리튬 건전지나 커패시터에서 사용되는 카보네이트 계열의 비수용성 전해질에 비해 열적 안정성이 높으며 낮은 온도(-50°C)에서도 액체상태를 유지하며 전기전도도 값이 우수하여 가장 적합한 전해액으로서 인정받고 있다. 본 연구는 supercapacitor에 보편적으로 가장 많이 사용되는 전해액인 이온성 액체 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate(이하 EMI-BF4라 함)를 제조하여 실험하였다.

이온성 액체 합성 과정에서 포함되어 있는 주요 불순물은 알칼리 금속과 유기염, 잔류 할라이드 등이 존재하게 되는데 이러한 불순물은 이온성 액체와 쉽게 결합하여 이온성 액체로부터 완전히 제거 하는 것이 용이하지 않다. 그리고 이러한 불순물은 이온성 액체의 고유의 화학적, 물리적 성질에 영향을 주어 이온성액체의 밀도, 전

[†]Corresponding author : Kyung-Soo Chun

E-mail : chunks@gachon.ac.kr

Tel : +82-31-750-5405 Fax : +82-31-750-5389

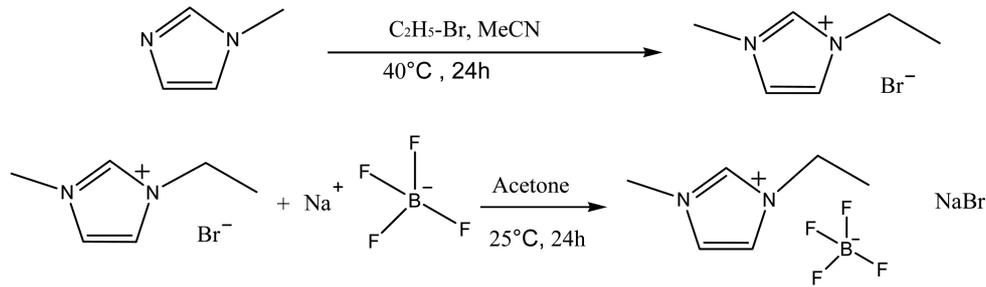


Fig. 1. Synthesis reaction mechanism of 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (EMI-BF₄).

기적 성질에 많은 영향을 준다. Supercapacitor는 1980년 대부터 생산되었던 전자부품으로 전기용량의 성능을 강화하여 전지의 목적으로 사용하도록 한 부품이다. supercapacitor의 특성은 이온성 액체의 특성에 따라 크게 영향을 받으므로 이온성 액체의 성능에 따라 supercapacitor의 특성은 달라진다.⁸⁻¹⁰⁾ 따라서 supercapacitor에 사용되는 전해질 이온성액체는 불순물의 거의 없는 고순도의 이온성 액체 이어야 하며 고순도의 이온성 액체를 얻기 위해서는 무엇보다도 정제과정이 중요하다.

본 연구는 액체/액체 연속추출 방법을 이용하여 이온성 액체를 정제하는 과정에서 불순물을 제거하기 위한 용매로서 증류수를 사용하는데 증류수의 비율에 따른 성능 변화와 증류수를 산성과 염기성으로 만들어 추출하므로써 supercapacitor의 성능이 어떻게 변화되는지 supercapacitor를 제조시에 이온성 액체와 분극성 전극간의 전기 이중층 용량을 측정하여 추출 조건에 따른 전기적 특성을 비교 검토하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 기기

1-Methylimidazole(Sigma-Aldrich, ≥ 99%), bromoethane(Sigma-Aldrich, 98%), sodium tetrafluoroborate(Sigma-Aldrich, ≥ 98%), acetonitrile-anhydrous(Sigma-Aldrich, 99.8%), acetone(Sigma-Aldrich, 99%), magnesium sulfate-anhydrous(Sigma-Aldrich, ≥ 99.5%), IR-spectrometer(model : Shimadzu IR470 JAPAN), NMR spectrometer(BRUKER 400 MHZ Germany), HPLC(ACME 9000), TGA(TA Instruments TGA 2050), ICP-AES(UL TIM A2C), Elemental Analyzer(Flash EA EA1112/CE Instruments), Glove-box(MBRAUN unilab Germany).

2.2. EMI-BF₄의 제조방법

EMI-BF₄ 제조하기 위하여 출발물질로 1-methylimidazole과 bromoethane을 사용하였고 음이온 치환을 위해 sodium tetrafluoroborate를 사용하였다. 고순도의 질소 가스로 충전되어진 완전히 밀폐되어진 glove box 안에서 먼저 CH₃CN

70 ml에 1-methylimidazole(8.2 g, 100 mmole)과 bromoethane(12 g, 110 mmole)를 일정 몰비로 첨가하여 환류 교반 시키며 24시간 반응시킨다. 이 과정을 통해 1-methylimidazole은 bromide 이온과 결합하여 1-ethyl-3-methylimidazolium bromide가 제조되고, 제조된 1-ethyl-3-methylimidazolium bromide은 acetone(70 ml)에 녹인 NaBF₄(10.9 g, 100 mmol)를 첨가하여 24시간 동안 교반 반응시켜준다. 이 반응에서 음이온 교환이 이루어지면서 EMI-BF₄가 제조되며 NaBr은 침전되어 진다. 침전물을 여과시켜 침전물과 용액을 분리시킨다. 분리된 용액을 감압증류 하여 용매제인 acetone과 acetonitrile를 제거함으로써 순수한 EMI-BF₄(15.8 g, 80%)를 얻었다. 합성 과정의 반응 메커니즘은 Fig. 1에 나타내었다.

2.3. EMI-BF₄의 정제방법

제조된 이온성 액체 EMI-BF₄를 이용하여 Table 1의 조건에 따라 액체/액체 연속추출을 통해 정제과정을 진행하였고 전체적인 실험과정은 Fig. 2에 나타내었다. 산성 중성 염기성 조건을 만들기 위해 아세트산을 이용 증류수와 혼합하여 10%의 아세트산 용액을 만들어 사용하였고 염기성을 조건은 암모니아를 이용 암모니아 10% 용액을 만들어 사용하였으며 추출용매는 dichloromethane을 사용하였다. 추출이 끝나고 용매제에 첨가되어진 아세트산과

Table 1. Purification Conditions of EMI-BF₄ by Liquid/Liquid Extraction

Sample	H ₂ O and ionic liquid ratio (H ₂ O : ionic liquid)	Solvent condition
A	4 : 1	
B	10 : 1	acidic(10%)
C	15 : 1	
D	4 : 1	
E	10 : 1	neutral
F	15 : 1	
G	4 : 1	
H	10 : 1	alkaline(10%)
I	15 : 1	

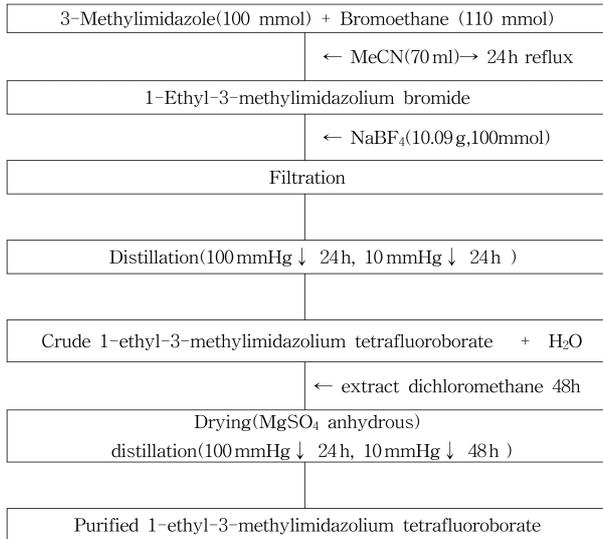


Fig. 2. Flow chart for preparation of 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (EMI-BF₄).

암모니아는 dichloromethane 제거 시에 함께 감압증류를 통해 완전히 제거하여 중성으로 만들어 사용하였다. 이온성 액체의 정제용매와 이온성 액체의 혼합 비율과 추출 유기용매의 조건은 Table 1과 같고, Fig. 2에 합성과 정제 과정을 나타내었다.

2.4. EMI-BF₄ 분석 방법

본 실험은 정제조건에 따른 이온성 액체의 전기적 특성을 분석하기 위한 연구로 제조된 EMI-BF₄는 IR-spectrometer와 NMR-spectro meter를 통해 구조를 분석하였고 열적 안정성을 알아보기 위해 열중량분석기를 이용하였으며 질소가스가 충전된 상태 하에서 분당 10°C로 승온시켜 600°C까지 실시하였다. 그리고 제조된 이온성 액체의 순도 분석을 위해 element analysis로 C, H, N을 분석하였고, 주된 불순물인 나트륨(Na)을 분석하기 위해 ICP-AES로 분석하였다. 전기 용량 측정을 위해 0.07 F 초소형

코인 셀에 제조한 이온성 액체 전해액을 넣고 셀을 제작하여 충전은 100 uA/ 3.3 V/ 30 min, 방전 20 uA/1.5 V 조건하에서 MACCOR 4000 series로 측정하였다. H¹-NMR 용매는 DMSO-d₆을 사용하였고, IR 셀은 NaCl neat을 사용하였다. 제조에 사용된 시약은 전처리 과정 없이 사용하였으며 위 모든 실험 반응은 glove-box(H₂O < 1 ppm)내에서 질소 가스 상태에서 반응시켰다.

3. 결과 및 고찰

이온성 액체 EMI-BF₄를 supercapacitor에 충전하고 충전 조건을 100 uA/3.3 V 하에 30분 동안 하였을 경우 전기적 용량값을 비교 검토한 결과를 Table 2에 나타내었다. 액체/액체 순환정제 과정에서 증류수의 비율과 산성, 중성, 염기성 조건하에 따라 전기적 용량값이 다르게 나타나는 것을 확인 할 수 있는데 산성 조건하에 추출할 경우 전기적 용량값이 0.076 F, 0.081 F로 중성(0.068, 0.074, 0.077)과 염기성(0.069, 0.070, 0.068) 조건하에서 보다 높은 전기적 용량값을 나타내는 것으로 나타났다. 그리고 산성 조건하에서 증류수의 비율이 적은 시료 A의 경우 전기적 용량값이 0.076 F로 증류수의 비율이 높은 시료 B 0.081 F 보다 전기적 용량값이 적게 나왔는데 이것은 증류수의 비율이 증가함에 따라 이온성 액체의 전기 용량값도 점차 증가함을 알 수 있다. 이것은 증류수와 이온성 액체의 혼합시 증류수량이 많을수록 이온성 액체에 존재하는 불순물이 증류수에 더 많이 녹아 들어갈 수 있기 때문에 불순물제거가 더 용이하여 불순물 제거율이 높으며 따라서 불순물의 제거율에 따라 전기적 용량값도 증가하는 것으로 판단된다. 산성 중성 염기성 조건에 있어서 산성 조건이 중성이나 염기성에서보다 전기적 용량값이 높게 나왔는데 추출시 반트 호프의 법칙에 의해 산성조건에서는 음이온 보다 양이온이 비교적 더 많이 추출되어 전극 충전시 전자를 더 많이 받아들여 충전량이 그 만큼 증가하는 것으로 판단된다. 반대로 염기성하에서는 음이온의 양이

Table 2. Electrical Characteristics of EMI-BF₄ with Purified Conditions

Solvent	H ₂ O and ionic liquid ratio (H ₂ O : ionic liquid)	CAP(F)	ESR(Ω)	LC(μA)	Purity(%)
Acidic	4:1	0.076	60	33.88	> 98
	10:1	0.081	84.3	26.94	> 99
	15:1	0.081	60.3	32.28	> 99
Neutral	4:1	0.068	36.7	23.54	> 98
	10:1	0.074	62.1	20	> 99
	15:1	0.077	76.2	21.04	> 99
Alkaline	4:1	0.069	54.5	49.05	> 98
	10:1	0.070	73.3	45.88	> 98
	15:1	0.068	54.5	49.05	> 98

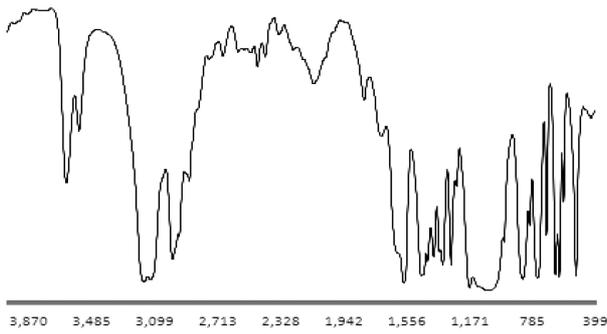


Fig. 3. FT-IR spectrum of sample B.

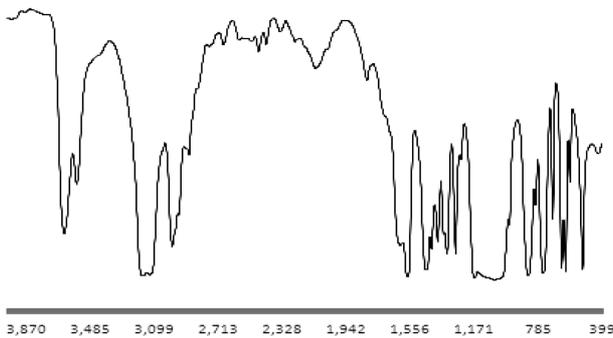


Fig. 4. FT-IR spectrum of sample E.

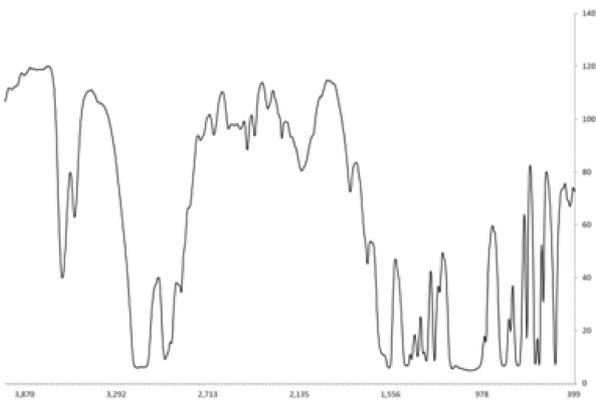


Fig. 5. FT-IR spectrum of sample H.

온 보다 비교적 더 많이 추출되어 전극 충전시에 충전이 적게 되는 것으로 판단된다.

산성, 중성, 염기성 조건에서 정제한 이온성 액체의 IR 분석값을 Fig. 3, 4, 5에 나타내었는데 시료 B의 IR 값에 의하면 C=O 결합은 나타나지 않아 아세트산은 완전히 제거된 것으로 판단되며 정제 조건에 따른 이온성 액체의 구조적 변화는 나타나지 않는 것으로 판단된다. 그리고, 산성과 중성, 염기성 조건에서 추출한 시료 B와 시료 E, 그리고 시료 H의 NMR 분석값을 Fig. 6, 7, 8에 나타내었다. NMR 데이터를 분석해 보면 제조된 이온성 액체 시료 B, E에 나타난 피크를 분석해 보면 1.42 ppm에서 triplet($3H, -CH_2-CH_3$), 3.85 ppm에서 singlet($3H, -CH_3$), 4.18 ppm에서는 quartet($2H, -$

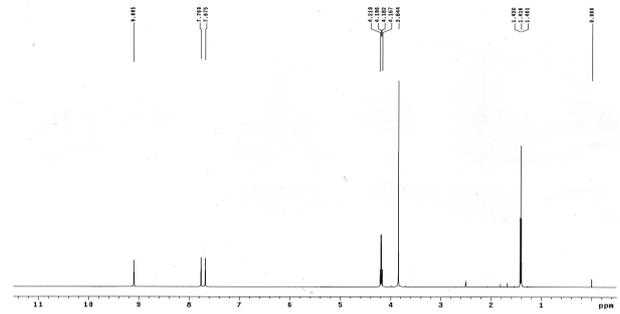


Fig. 6. 1H -NMR spectra of sample B.

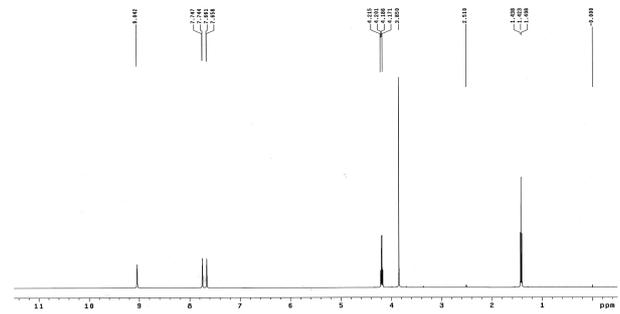


Fig. 7. 1H -NMR spectrum of sample E.

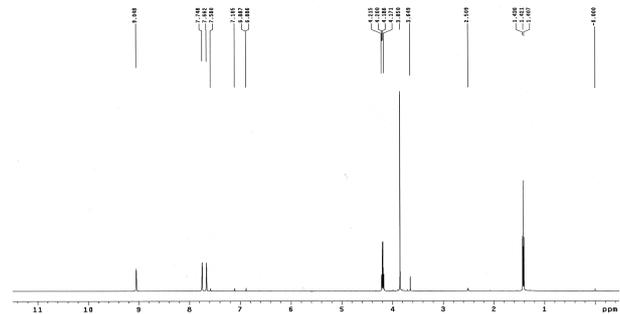


Fig. 8. 1H -NMR spectrum of sample H.

CH_2-CH_3), 7.66 ppm과 7.74 ppm에서는 singlet($H, -CH=CH-$), 9.03 ppm singlet($H, =CH-$)이 나타나는 것을 확인 할 수 있다. 또한, 제조된 시료 B, E는 $EMI-BF_4$ 의 예상되는 구조와 일치하는 것으로 확인되며 이것은 용매의 조건과는 상관없이 이온성 액체의 구조는 그대로 유지되는 것으로 판단된다.

Fig. 9, 10, 11은 제조된 이온성 액체의 열적 안정성을 살펴보기 위해 $600^\circ C$ 까지 승온하여 TGA 결과를 나타내었다. 질량감소온도(weight loss start temperature)는 TGA Fig. 9, 10, 11에서 감소가 시작되는 부분의 접선과 두개의 base line과의 교차점을 외삽하여 확인 한 결과 제조된 이온성 액체의 경우 $350^\circ C$ 부근 에서 질량감소가 일어났으며 흡열 분해 곡선은 흡열 분해 곡선에서 꼭지점으로 확인 한 결과 $480^\circ C$ 인 것으로 나타났다. 제조된 모든 이온성 액체는 기존에 $EMI-BF_4$ 에 나타는 TGA 곡선과 일치하는 것으로 나타나 제조된 이온성 액체의 열적 안정

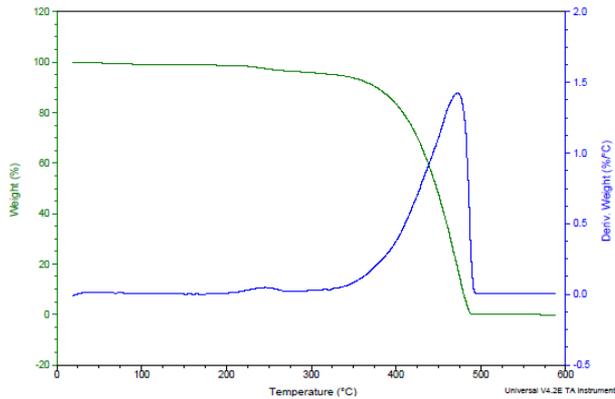


Fig. 9. TGA graph of sample B.

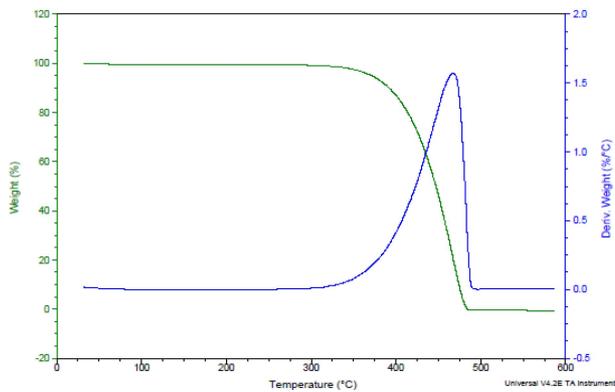


Fig. 10. TGA graph of sample E.

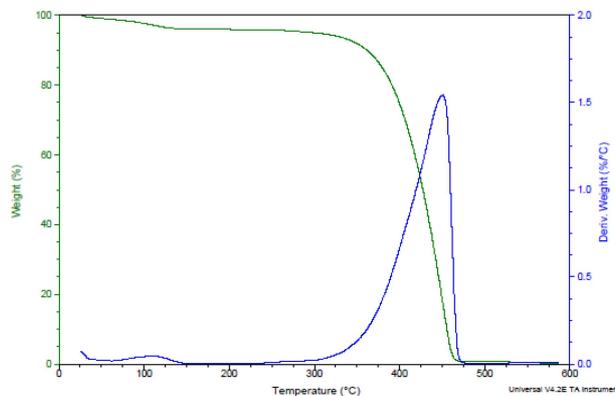


Fig. 11. TGA graph of sample H.

성이 있는 것으로 판단된다.

4. 결 론

이온성 액체 EMI-BF₄를 합성 제조하고 액체/액체 연속 추출을 통한 정제과정에서 용매제를 산성 중성 염기성 하에 methylene chloride로 추출하여 구조적 변화와 전기적 용량의 변화를 검토한 결과 FT-IR과 H¹-NMR을 통한 구

조분석결과 산성도와 상관없이 예상되는 EMI-BF₄ 구조와 같게 나왔다. 정제시 산성조건하에서 추출한 결과 전기적 용량값 0.081F로 가장 높게 나왔으며 또한 증류수의 비율을 높게 할수록 전기적 용량값이 더 좋게 나왔다. 하지만 증류수의 비율이 너무 높으면 수분함유량도 증가하여 누전율이 증가하는 것으로 사료된다. 따라서 증류수 비율은 10:1이 가장 적합한 것으로 판단된다. 그리고 TGA를 통한 열안정성을 검토한 결과 산성도와 상관없이 열적 안정성을 갖는 것으로 나타났다.

Acknowledgment

본 연구는 중소기업기술개발지원 연구사업(과제명 : Supercapacitor용 이온성 액체계 전해질 개발, 공고 번호 제2010-48호)의 위탁과제 연구로 캡슐루션의 분석지원으로 공동 연구하였고 연구에 도움을 주신 이영환 교수님에게 감사드립니다.

REFERENCES

1. P. J. Dyson, "Transition Metal Chemistry in Ionic Liquids," *Transition Met. Chem.*, **27** 353-58 (2002).
2. J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson, and C. L. Hussey, "Dialkylimidazolium Chloroaluminate Melts: A New Class of Room-Temperature Ionic Liquids for Electrochemistry, Spectroscopy and Synthesis," *Inorg. Chem.*, **21** [3] 1263-64 (1982).
3. H. Sakaebe, H. Matsumoto, and K. Tatsumi, "Application of Room Temperature Ionic Liquids to Li Batteries," *Electrochim. Acta*, **53** 1048-54 (2007).
4. Z. B. Zhou, H. Matsumoto, and K. Tatsumi, "Structure and Properties of New Ionic Liquids Based on Alkyl and Alkenyltrifluoroborates," *Chem. Phys. Chem.*, **6** [7] 1324-32 (2005).
5. H. Matsumoto, H. Kageyama, and Y. Miyazaki, "Room Temperature Ionic Liquids Based on Small Aliphatic Ammonium Cations and Asymmetric Amide Anions," *Chem. Commun.*, **43** 1726-27 (2002).
6. J. S. Wilkes and M. J. Zaworotko, "Air and Water Stable 1-ethyl-3-methylimidazolium Based Ionic Liquids" *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **13** 965-67 (1992).
7. S. Zhang, X. Lu, Q. Zhou, X. Li, and X. Zhang, "Ionic Liquids Physicochemical Properties," *Elsevier, Amsterdam*, 2008.
8. D. L. Boos, H. A. Adams, T. H. Hacha, and J. E. Metcalfe., "A 3 Cubic Inch 200,000 Microfarad. Capacitor," *21st Electronics Components Conf.*, **33** 10-12 (1971).
9. A. Nishino, A. Yoshida, and I. Tanahashi, "Electric Double Layer Capacitor," *U.S. Pat No: 4562511* (Dec. 31, 1985).
10. A. Yoshida, A. Nishino, and I. Tanahashi, "Electric Double Layer Capacitor and Method for Producing the Same," *U.S. Pat No: 4597028* (Jun. 24, 1986).