

# 1-Benzyl-3-butylimidazolium Hydroxide 이온성액체 합성 및 전해질 특성 조사

무함마드 살만 · 이혜진<sup>†</sup>

경북대학교 자연과학대학 화학과 및 청정나노소재 연구소  
(2020년 9월 9일 접수, 2020년 9월 24일 수정, 2020년 10월 8일 채택)

## Synthesis and Electrolyte Characterization of 1-Benzyl-3-butylimidazolium Hydroxide Ionic Liquid

Muhammad Salman and Hye Jin Lee<sup>†</sup>

Department of Chemistry and Green-Nano Materials Research Center, Kyungpook National University, Daegu 41566, Republic of Korea

(Received September 9, 2020; Revised September 24, 2020; Accepted October 8, 2020)

### 초 록

본 논문에서는 수산화기를 음이온으로 이미다졸리움, 즉 1-benzyl-3-butylimidazolium [BzBIM]을 양이온으로 구성된 친수성의 알칼라인 이온성 액체 전해질을 합성하였다. 합성한 이온성 액체의 전기화학적, 물리적 및 구조적 특성을 순환 전압전류법, 이온전도도, 점도, 열중량분석기, 시차 주사 열량 측정법, FT-IR과 <sup>1</sup>H-NMR을 이용하여 측정하였다. 합성된 이온성 액체는 0.1 M KCl 전해질과 유사한 높은 이온전도도와 낮은 점도를 나타내었으며, 또한 약 4.4 V 이상의 전위창을 나타내었다. 따라서 상기 이온성 액체는 대체 전해질로 다양한 에너지 및 환경 응용분야에 활용될 수 있을 것으로 전망된다.

### Abstract

A hydrophilic alkaline room temperature ionic liquid electrolyte (RT-IL) carrying hydroxide ion as an anion and 1-benzyl-3-butylimidazolium as a cation was synthesized. Electrochemical, physical and structural properties of the synthesized RT-IL were characterized using cyclic voltammetry, ionic conductivity, viscosity, thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), FT-IR, and <sup>1</sup>H-NMR measurements. High ionic conductivity and low viscosity characteristics comparable to 0.1 M KCl electrolyte solution were achieved for the RT-IL in addition to a wide electrochemical potential window of about 4.4 V. The results indicate that the RT-IL is promising for future applications as an alternative electrolyte to energy and environmental research fields.

**Keywords:** Alkaline ionic liquid electrolytes, Protic, 1-Benzyl-3-butylimidazolium hydroxide, Energy applications, Potential window

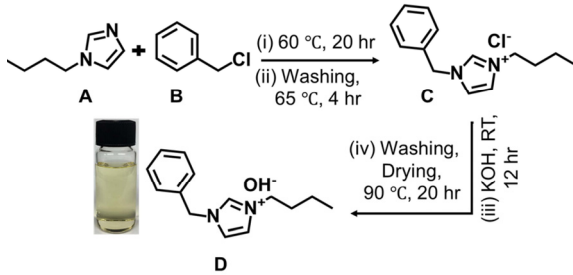
## 1. 서 론

알칼라인 전해질은 산성 전해질 대비 높은 효율과 저비용의 촉매 활성으로 에너지 연구 분야에서 각광받아왔다[1]. 예를 들어 수산화칼륨(KOH)은 우수한 전도성을 갖는 전해질로 알칼라인 연료전지에 유용하게 활용되고 있으나, 탄산염과 탄산수소염 생성, 전극 활성표면의 손상 등의 여전히 도전적인 이슈들이 있다[2-4]. 유기 또는 무기 양이온과 음이온으로 구성되어 상온에서 주로 액체로 존재하는 상온-이온

성 액체가 대체 전해질로 활용될 수 있으며[5-9], 우수한 전도도, 낮은 점도, 높은 열적 및 화학적 안정성 그리고 낮은 가연성 등의 장점 또한 갖고 있다[10,11]. 이온성 액체는 주로 양이온의 종류에 따라 종종 이미다졸리움, 피리디니움, 암모늄, 포스포늄 계열로 분류되는데, 이중 이미다졸리움 계열은 산화환원반응 조건에서 우수한 안정성과 합성의 용이함 그리고 낮은 점도로 많이 활용되고 있다[1,7,10,12,13].

본 논문에서는 음이온은 수산화기로 고정하고, 이미다졸리움 양이온(예: 1-benzyl-3-butylimidazolium)을 이용하여 [BzBIM]OH 이온성 액체를 합성하였다. 기존의 1-butyl-3-methylimidazolium hydroxide를 합성하는 방법[14]을 변형하여 좀 더 높은 순도를 갖는 이온성 액체를 합성하였다. 간단히 설명하자면, 알킬할로젠과 알킬이미다졸을 반응하여 할로젠족 음이온을 갖는 이온성 액체를 먼저 합성하고, 이를 상온에서 KOH와 반응시켜 수산화기를 갖는 이미다졸계열의 이온성 액체를 합성하였다. 합성한 이온성 액체의 이온전도도, 전위창 범위, 점도,

<sup>†</sup> 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



**Scheme 1.** Synthesis of 1-benzyl-3-butylimidazolium hydroxide ([BzBIM][OH]).

녹는점 등의 전해질 특성을 측정하였다. 이와 함께, 합성한 이온성 액체의 구조는 FT-IR과  $^1\text{H}$  NMR을 이용하여 확인하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 재료 및 시약

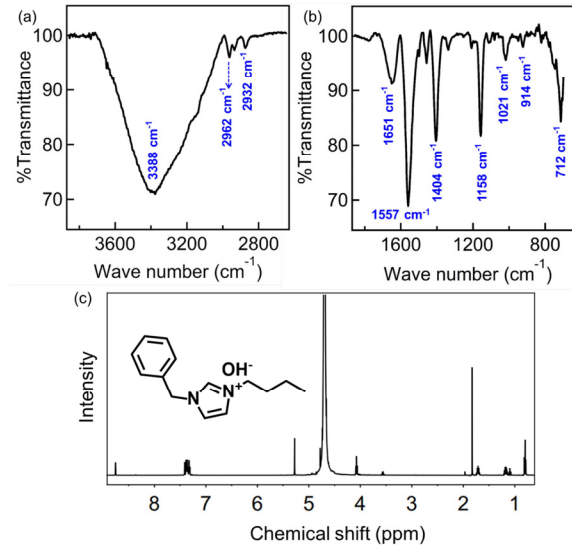
Benzyl chloride (99%, Sigma-Aldrich), 1-butylimidazole (98%, Sigma-Aldrich), potassium hydroxide (Sigma-Aldrich), deuterium oxide (99.9%, Sigma-Aldrich), ethyl acetate (99.5%, DC Chemical Co. Ltd)를 사용하였다. 이온성 액체 합성반응은 질소 기체로 포화된 글로브 박스 안에서 수행되었으며, 모든 수용액은 millipore-filtered 물을 이용하여 제조하였다.

### 2.2. 분석장비

전도도측정기(CPC-401)와 점도 측정기(SV-1A, 0.3~1000 mPa · s)를 사용하여 합성한 이온성 액체의 이온전도도와 점도를 각각 측정하였다. 전위차 측정은 PGSTAT30 (Ecochemie)의 전위차계(potentiostat)를 사용하였으며, 실온에서 수행하였다. 이때 3전극 시스템으로 측정하였으며, 작업 전극으로 유리상탄소전극(glassy carbon, GC) 또는 니켈 망사 전극을, 보조전극으로는 탄소전극을, 기준전극으로 Ag/AgCl을 사용하였다. 순환전압전류법(cyclic voltammetry, CV)을 이용하였으며, 스캔 속도는 100 mVs $^{-1}$ 이었다. 이온성 액체의 구조적 정보는 FT-IR-4100 (JASCO)과  $^1\text{H}$ -NMR (Bruker 500 MHz) 분광기를 이용하였고, 열적 특성은 시차 주사 열량 측정법(DSC Q2000 V24.4)과 열중량 분석기(TGA Q500)를 이용하여 조사하였다.

### 2.3. 이온성 액체 합성

[BzBIM]OH의 합성방법을 간략하게 Scheme 1에 나타내었으며, 이는 기존에 보고된 1-butyl-3-methylimidazolium hydroxide 합성 방법을 토대로 반응 조건을 변형하였다[14]. 먼저 [BzBIM]OH를 합성하기 위해 1-butylimidazole을 benzyl chloride를 1 : 1.1 몰 비로 약 60 °C에서 천천히 혼합한 후 약 20 h 동안 계속해서 저어주면서 반응시켰다. 이후 생성물인 1-benzyl-3-butylimidazolium chloride를 ethyl acetate로 씻어줌으로써 반응하지 않고 남아있는 반응물을 제거하였으며, 또한 65 °C로 온도를 고정한 진공오븐에서 약 4 h 정도 생성물을 건조함으로써 과량의 용매를 증발시켜 제거하였다. 합성한 1-benzyl-3-butylimidazolium chloride와 KOH를 1 : 1 몰 비율로 물에 혼합한 후 약 12 h 동안 상온에서 격렬하게 저어주면서 반응하였다. 이때 얻어진 생성물은 필터를 이용하여 거르고, ethyl acetate 용매로 씻어낸 후 90 °C에서 약 20 h 건조시킴으로써 노란색의 이온성 액체, [BzBIM]OH가 얻어졌다.



**Figure 1.** Representative (a) FT-IR and (b)  $^1\text{H}$ -NMR spectra of [BzBIM][OH]

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 이온성 액체의 구조 분석

FT-IR과  $^1\text{H}$ -NMR 분석법을 적용하여 합성한 이온성 액체의 구조적 성분을 분석하였으며 그 결과를 Figure 1(a)~(c)에 각각 나타내었다. FT-IR 분석에서 3388 cm $^{-1}$ 에서 넓은 락 모양의 피크의 존재를 통해 [BzBIM]OH에 OH기가 있음을 확인하였다. 또한 2962, 2870, 2932, 1651, 1338, 1158, 1021, 914 cm $^{-1}$ 에서 피크가 나타났으며, 이들 피크는 순차적으로 BzBIM에 존재하는 이미다졸 링으로 인한 CH $_3$  stretch, CH $_2$  stretch, C=C stretch, C-N aromatic, C-H aromatic, C-N stretch와 C-H bend가 각각 나타난 것으로 판단된다. 또한 벤젠링의 특성인 -C=C-와 C-H 방향족 밴드에 해당하는 피크가 1557과 712 cm $^{-1}$ 에서 각각 나타났다.  $^1\text{H}$ -NMR (ppm, DMSO- $d_6$ , 500 MHz) 분석을 통해 다음과 같은 피크들이 얻어졌으며, 이는 합성한 이온성 액체에 해당하는 성분으로 사료된다.[BzBIM]OH:  $\delta$  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)}.

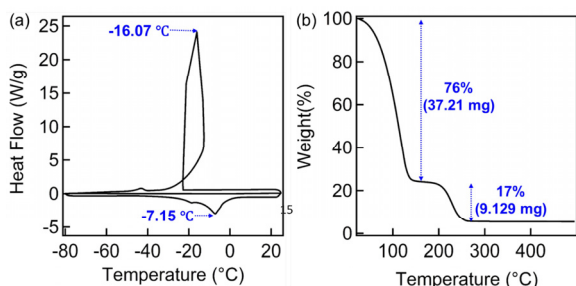
### 3.2. 열적 특성

합성한 이온성 액체의 열적 특성은 액체전해질 대체를 위해 필요한 중요한 성질 중에 하나이며, 본 실험에서 합성한 이온성 액체의 열적 특성을 시차 주사 열량 측정법(DSC)과 열중량분석법(TGA)을 이용하여 분석하였다. DSC는 이온성 액체의 녹는점을 측정하기 위해 사용하였으며, Figure 2(a)의 결과를 보면 [BzBIM]OH는 -16.07 °C에서 과냉각 영향을 받는 것으로 추측되며, 녹는점은 -7.15 °C로 측정되었으며, 합성된 이온성 액체의 녹는점 측정값은 기존의 문헌에 보고된 이미다졸리움 양이온기반의 다른 이온성 액체들과 비교하여 볼 때 비슷한 값을 나타내어 타당한 것으로 예측된다(Table 1). 예를 들어 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ([BMIM][PF $_6$ ]), 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ([BMIM][BF $_4$ ]), 1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate ([BMIM][CF $_3$ SO $_3$ ])의 보고된 녹는점은 각각 -8, 11, 13 °C이었다[9,15].

이와 함께 열적 안정성은 질소 조건에서 약 1 min당 10 °C 증가하

**Table 1. Summary of Melting Point, Ionic Conductivity, Viscosity and Thermal Stability of [BzBIM]OH Alongside Other Reported Imidazolium based ILs and KCl**

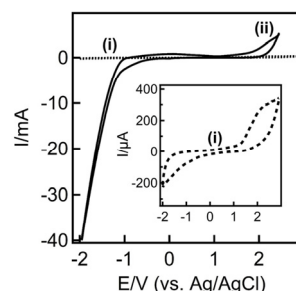
Ionic liquids	Melting points (°C)	Conductivity (mScm <sup>-1</sup> )	Viscosity (mPa · s)	Thermal stability (°C)	Potential window (V)		Ref.
					GCE	Ni mesh electrode	
[BzBIM]OH	-7.15	41.6 ± 1.4	1.72 ± 0.01	220	4.7	4.4	This work
KCl	770	12.8	0.869				[14,15]
[BMIM]BF <sub>4</sub>	11	1.7	233	423	4.10		[6,11-13,16]
[BMIM]PF <sub>6</sub>	-8	1.4	312	402	4.15		[6,11,13,16]
[BMIM]CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	13	0.037	90				[6,11,16]

**Figure 2. (a) DSC spectra and (b) TGA analysis graph of synthesized [BzBIM]OH.**

는 방식으로 25 °C에서 500 °C까지 열중량분석법 이용하여 측정하였으며, 온도에 따른 시료의 질량 손실 측정량을 Figure 2(b)에 나타내었다. 175 °C에서 76% 그리고 250 °C에서 17% 정도 추가적인 손실이 있었다. 결론적으로, 합성한 [BzBIM]OH는 190~220 °C 정도까지 안정하며, 220 °C 이상에서 이온성 액체의 분해가 일어나는 것으로 보인다. 상대적으로 이미다졸리움 계열의 양이온을 포함하지만 음이온이 다른 종의 친유성 이온성 액체[(예: [BMIM]PF<sub>6</sub> (402 °C)[16]과 [BMIM]BF<sub>4</sub> (423 °C)[17], Table 1)인 경우와 비교하였을 때 음이온으로 OH를 포함하고 있어 친수성을 나타내는 본 연구에서의 이온성 액체인 [BzBIM]OH는 200 °C 이상에서 상대적으로 덜 안정하다는 것을 알 수 있으며, 이는 불순물인 물 또는 할로젠족 음이온의 충분한 제거를 통해 좀 더 향상시킬 수 있을 것으로 사료된다. 200 °C 정도에서의 열적 안정성은 합성한 이온성 액체가 80 °C 정도에서 작동하는 알칼리인 연료전지의 경우 대체 전해질로 활용될 가능성을 충분히 내포하고 있다고 할 수 있다.

### 3.3. 전해질 특성 조사

전해질의 중요한 요소로 이온전도도, 점도, 전위창 범위 등을 들 수 있는데 합성한 이온성 액체의 이들 특성에 대해 조사하였다. 먼저 이온전도도는 이온 또는 전하의 이동도를 나타내는데 이는 이온성 액체의 양이온과 음이온의 크기에 주로 의존한다. 본 논문에서 합성한 [BzBIM]OH는 이온전도도 값이  $41.60 \pm 1.40 \text{ mScm}^{-1}$ 이었으며, 이는 0.1 M KCl의 이온전도도( $12.8 \text{ mScm}^{-1}$ )[18]에 견줄 수 있는 정도의 값으로, 이는 충분히 전해질로 우수하게 활용 가능성을 암시한다. 또한 유사한 이미다졸리움 양이온 계열의 친유성 이온성 액체와 비교할 때 상당히 높은 이온 전도도를 나타내었으며, 아마도 음이온과 양이온 모두 전극 표면으로의 쉽게 이동할 수 있다는 점에 의존한 것으로 사료된다. 높은 이온전도도를 고려해볼 때 [BzBIM]OH의 점도는 낮을 것으로 예측되며, 측정된 결과  $1.72 \pm 0.01 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 가 얻어졌다. 0.1 M

**Figure 3. Cyclic voltammograms for [BzBIM]OH using (i) glassy carbon and (ii) nickel mesh as a working electrode at a scan rate of  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . Inset shows an enlarged view of the potential window region for (i).**

KCl ( $0.896 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ )[19]과 유사한 점도 값을 갖는 점을 고려해 볼 때 좋은 전해질로 활용 가능성을 시사한다. 다른 이미다졸리움 계열의 이온성 액체(예: [BMIM]PF<sub>6</sub> ( $312 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ ), [BMIM]BF<sub>4</sub> ( $233 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ ), [BMIM]CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> ( $90 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ )[20] 대비 점도는 상대적으로 낮았다.

마지막으로 합성한 이온성 액체의 전해질 특성 조사 항목 중 작업 전극 표면에서 산화환원반응이 일어나지 않을 때 전기화학적 안정성을 제시할 수 있는 전위창 범위를 측정하였다. 작업전극으로 (i) 유리상 탄소(glassy carbon, GC) 및 (ii) Ni 망사 전극을, 사용하여 순환전압전류법으로 전위창의 범위를 측정하였다(Figure 3). Figure 3을 살펴보면 [BzBIM]OH의 경우 (i) GC 전극을 사용하였을 때 4.7 V, 그리고 (ii) Ni 망사 전극을 사용하였을 때 4.4 V의 전위창 값을 얻었다. 수용성 액체 전해질 대비 상당히 넓은 전위창 범위를 얻었으며, 이미 보고된 이미다졸계열의 다른 이온성 액체(예: [BMIM]PF<sub>6</sub>의 경우 4.15 V와 [BMIM]BF<sub>4</sub>의 경우 4.10 V[17]와 거의 유사한 범위의 넓은 전위창을 나타냈다.

## 4. 결 론

본 논문에서는 수산화 음이온을 포함하는 이미다졸리움 계열의 이온성 액체, [BzBIM]OH를 합성하였으며, 이들의 구조를 FT-IR과 <sup>1</sup>H-NMR 분석을 통해 확인하였다. 합성한 이온성 액체의 전해질로의 활용성을 살펴보기 위해 전기화학적 및 물리적 특성을 조사하였다. 그 결과 [BzBIM]OH는 알칼리 전해질로 주로 사용되고 있는 KOH에 비교 가능한 정도의 우수한 이온전도도와, 낮은 점도를 나타내었으며, 기존의 이미다졸리움 계열의 이온성 액체와 유사한 녹는점과 열적 안정성을 보여주었다. 게다가, 전위창의 범위 역시 약 4.4 V 이상으로 얻어진 점을 고려해 볼 때 본 논문에서 합성한 이온성 액체는 전기도금,

전기분해 및 알칼라인 연료전지, 커패시터, 배터리 등의 다양한 전기 화학 응용분야에 유용한 대체 액체 전해질로 활용 가능할 것으로 기대된다.

### Acknowledgement

This research was supported by Kyungpook National University Development Project Research Fund, 2018.

### References

1. D. Weingarh, I. Czekaj, Z. Fei, A. F. Schmitz, P. J. Dyson, A. Wokaun, and R. Kotz, Electrochemical stability of imidazolium based Ionic liquids containing cyano groups in the anion a cyclic voltammetry, XPS and DFT study, *J. Electrochem. Soc.*, **7**, H611-H615 (2012).
2. F. Bidault, D. J. L. Brett, P. H. Middleton, and N. P. Brandon, Review of gas diffusion cathodes for alkaline fuel cells, *J. Power Sources*, **187**, 39-48 (2009).
3. C. Cadena, J. L. Anthony, J. K. Shah, T. I. Morrow, J. F. Brennecke, and E. J. Maginn, Why is CO<sub>2</sub> so soluble in imidazolium-based ionic liquids?, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 5300-5308 (2004).
4. E. D. Bates, R. D. Mayton, I. Ntai, and J. H. Davis Jr, CO<sub>2</sub> capture by a task-specific ionic liquid, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 926-927 (2002).
5. I. J. Kim, K. S. Kim, and J. H. Lee, Ionic liquid crystal electrolytes based on ether functionalized ionic liquid for lithium batteries, *Appl. Chem. Eng.*, **31**, 305-309 (2020).
6. Q. Li, Q. Li, G. Li, W. Zhao, X. Zhao, and T. Mu, The electrochemical stability of ionic liquids and deep eutectic solvents, *Sci. China Chem.*, **59**, 571-577 (2016).
7. H. Lee, J. S. Lee, and H. S. Kim, Applications of ionic liquids: The state of art, *Appl. Chem. Eng.*, **21**, 129-136 (2010).
8. C. Chen, A functionalised ionic liquid: 1-(3-chloro-2-hydroxypropyl)-3-methyl imidazolium chloride, *Phys. Chem. Liq.*, **48**, 298-306 (2010).
9. M. Galiński, A. Lewandowski, and I. Stępnik, Ionic liquids as electrolytes, *Electrochim. Acta*, **51**, 5 567-5580 (2006).
10. C. S. Kim, and K.S.Yoo, Influence of the cation parts of imidazolium hexafluorophosphate on synthesis of Pd/C particles as a HFP

- hydrogenation catalyst, *Appl. Chem. Eng.*, **25**, 249-253 (2014).
11. H. Nakagawa, Y. Fujino, S. Kozono, Y. Katayama, T. Nukuda, H. Sakaebe, H. Matsumoto, and K. Tatsumi, Application of nonflammable electrolyte with room temperature ionic liquids (RTILs) for lithium-ion cells, *J. Power Sources*, **174**, 1021-1026 (2007).
12. C. S. Kim, B. S. Ahn, H. Tae, S. H. Jeon, and K. S. Yoo, Effect of the cation part of imidazolium ionic liquids on the synthesis of palladium particle, *Appl. Chem. Eng.*, **23**, 510-513 (2012).
13. C. Wang, H.Luo, X. Luo, H. Li, and S. Dai, Equimolar CO<sub>2</sub> capture by imidazolium-based ionic liquids and superbase systems, *Green Chem.*, **12**, 2019-2023 (2010).
14. S. Han, M. Luo, X. Zhou, Z. He, and L. Xiong, Synthesis of dipentyl carbonate by transesterification using basic ionic liquid [bmIm]OH catalyst, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **51**, 5433-5437 (2012).
15. H. L. Ngo, K. Le Compte, L. Hargens, and A. B. McEwen, Thermal properties of imidazolium ionic liquids, *Thermochim. Acta*, **357**, 97-102 (2000).
16. J. R. Jaganathan, M. Sivapragasm, and C. D. Wilfred, Thermal characteristics of 1-Butyl-3-methylimidazolium based oxidant ionic liquids, *J. Chem. Eng. Process Technol.*, **07**, 1-6 (2016).
17. Z. Tshemese, S. C. Masikana, S. Mlowe, and N. Revaprasadu. In *Recent Advances in Ionic Liquids*, 71-88 (2018).
18. Y. C. Wu, W. F. Koch, and K. W. Pratt, Proposed new electrolytic conductivity primary standards for KCl solutions, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, **96**, 191-201 (1991).
19. J. Kestin, I. R. Shankland, and R. Paul, The viscosity of aqueous KCl solutions in the temperature range 25-200 °C and the pressure range 0.1-30 MPa, *Int. J. Thermophys.*, **2**, 301-314 (1981).
20. L. W. Jing, H. B. Xing, Z. Z. Fu, T. R. Ting, and Z. J. Ling, Measurement and correlation of the ionic conductivity of ionic liquid-molecular solvent solutions, *Chin. J. Chem.*, **25**, 1349-1356 (2007).

### 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

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