

이온성 액체 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (EMI-BF₄)의 합성과 정제에 관한 분석 연구

양경철 · 이영환*

경원대학교 화학과

(2011. 11. 7. 접수, 2011. 12. 5. 수정, 2011. 12. 12. 승인)

The analytical study on synthesis and purification of high purity ionic liquid, 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate

Kyung-Chul Yang and Young-Hwan Lee*

Department of Chemistry, Kyungwon University, San65, Bokjeong-Dong,
Sujeong-Gu Sungnam city, Kyunggido 461-701 Korea

(Received November 7, 2011; Revised December 5, 2011; Accepted December 12, 2011)

요 약: 본 연구는 supercapacitor에 사용되는 전해액인 이온성 액체 EMI-BF₄(1-ethyl-3-methyl imidazolium tetrafluoroborate)를 제조 한 다음 산화알루미늄과 활성탄 그리고 액체/액체 연속 추출방법을 이용하여 고순도의 이온성 액체를 얻기 위한 정제방법을 연구하였다. 산화알루미늄과 활성탄을 이용한 정제는 고순도 이온성 액체를 얻기에는 부적합 하였고 액체/액체 연속 추출을 통한 정제과정에서 용매제의 변화에 따른 전기적 용량을 비교한 결과 이온성 액체 대비 증류수 비율을 높게 할수록 불순물제거율이 높으며 또한 supercapacitor의 전기적 성능이 좋게 나왔다. 그리고 추출용매는 1,2-dichloroethane을 이용할 경우 methylene chloride으로 추출할 때 보다 고순도의 이온성 액체를 얻었으며 또한 전기적 용량이 높게 나왔다.

Abstract: This work is on the synthesis of EMI-BF₄(1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate) and purification of spectroscopic grade using aluminium oxide method, activated charcoal method, and liquid/liquid fractional extraction method in order to make supercapacitor finally. But the aluminum oxide method and the activated charcoal method were not suitable for obtaining high-purity ionic liquids. The liquid/liquid fractional distillation method turned out that as the concentration of solvent (H₂O) was increased, the higher purity of EMI-BF₄ was obtained and the electrical capacity of this compound was increased to higher value. When the solvent was changed to from methylene chloride to 1,2-dichloroethane, the higher purity of EMI-BF₄ was obtained.

Key words : ionic liquids, supercapacitor, 1-Ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)31-750-5408 Fax : +82-(0)31-750-5389

E-mail : leeyh@kyungwon.ac.kr

1. 서 론

이온성 액체는 양이온과 음이온으로 이루어진 염으로서 상온에서 액체로 존재하는 이온을 이온성 액체(room temperature ionic liquid; RTIL)라 한다.¹ 1-Alkyl-3-methylimidazolium 양이온을 갖는 이온성 액체는 1982년에 최초로 보고되었는데² 이온성 액체는 일반적으로 높은 온도에서 화학적 안정성을 가지면서 넓은 온도 범위에서 액체상태를 유지하여 열적 안정성 및 화학적 안정성과 넓은 전위차등 많은 유용한 성질을 가지고 있다. 또한 공기와 물에 안정한 이온성 액체는 Wolkes와 Zawrotko에 의해 1992년에 tetrafluoroborate 음이온을 기본으로 개발되었다.³ 그 이후 다양한 양이온과 음이온을 가진 이온성 액체가 보고되고 있는 실정이다.⁴ 상온 이온성 액체의 대표적인 양이온은 imidazolium, quaternary ammonium, pyridinium, pyrazolium 등이 있으며, 음이온으로는 과플로오로화(perfluorinated)계열의 음이온을 사용한다. 본 연구는 supercapacitor에 보편적으로 가장 많이 사용되는 전해액인 이온성 액체 EMI-BF₄(1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate)를 제조하여 실험하였다.

이온성 액체를 합성하는 과정에서 포함되어 있는 주요 불순물은 알칼리 금속과 유기염, 잔류 할라이드 등이 존재한다. 할라이드 이온은 이온성 액체와 쉽게 결합하여 이온성 액체로부터 완전히 제거 하는 것이 용이 하지 않고 이온성 액체의 고유의 화학적, 물리적 성질에 영향을 주어 이온성액체의 밀도, 전기적 성질에 영향을 준다. Supercapacitor는 1980년대부터 생산되었던 전자부품으로 supercapacitor의 특성은 이온성 액체의 특성에 따라 크게 영향을 받으므로 이온성액체의 성능에 따라 supercapacitor의 특성은 달라진다.⁵⁻⁷ 따라서 supercapacitor에 사용되는 전해질 이온성액체는 불순물의 거의 없는 고순도의 이온성 액체가 사용되어야 하는데 고순도의 이온성 액체를 얻기 위해서는 무엇보다도 정제과정이 중요하다.

일반적인 정제방법으로 산화알루미늄⁸을 이용하거나 활성탄⁹⁻¹⁰을 이용한 정제법이 있지만 이온성 액체에 남아있는 불순물 흡착시 산화알루미늄이나 활성탄은 불순물 흡착이 잘 이루어지지 않아 전기적 용량값이 낮게 나왔다. 또한 산화알루미늄이나 활성탄에 함유되어 있는 불순물이 이온성액체에 녹아 나올 수 있어 고순도의 이온성 액체를 얻기 위한 방법으로는 한계가 있는 것으로 판단된다. 따라서 본 연구는 액체/액체 연속추출을 이용한 정제법으로 정제되지 않은

이온성 액체를 증류수에 녹인 후 추출용 유기 용매를 이용한 추출 과정에서 증류수의 비율과 추출용 유기 용매의 종류를 변화시켜 불순물 제거율을 높였으며, supercapacitor을 제조시에 이온성 액체와 분극성 전극간의 전기 이중층 용량을 측정하고 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%), aluminum oxide (sigma-aldrich, Type CG-20), activated charcoal (sigma-aldrich, granula, 8-20 mesh), 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. 실험방법

2.2.1. 1-Ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate(EMI-BF₄)의 제조방법

EMI-BF₄ 제조하기 위하여 출발물질로 1-methylimidazole과 bromoethane을 사용하였고 음이온 치환을 위해 sodium tetrafluoroborate을 사용하였다.

고순도의 질소 가스로 충전되어진 완전히 밀폐되어진 glove box 안에서 먼저 CH₃CN 70 mL에 1-methylimidazole (8.2 g, 100 mmol)과 bromoethane (12 g, 110 mmol)를 일정 몰비로 첨가하여 환류 교반 시키며 24 시간 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 anion exchange 가 이루어지면서 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoro borate가 제조되며 NaBr은 침전되어 진다. 침전물을 여과시켜 침전물과 용액을 분리시킨다. 분리된 용액을 감압증류 하여 용매제인 acetone과 acetonitrile를 제거함으로써 순수한 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (15.8 g, 80%)

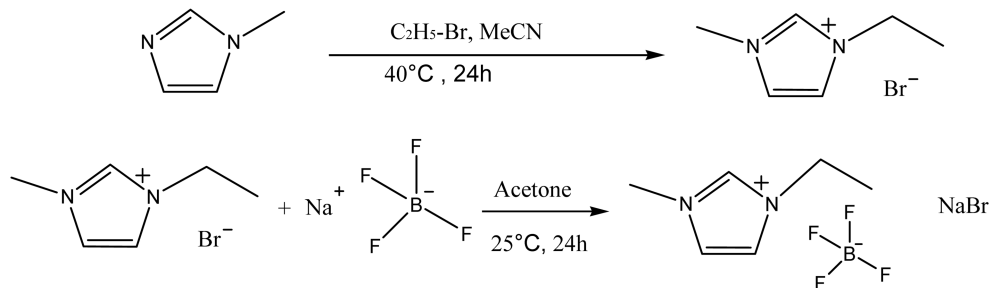


Fig. 1. The reaction mechanism of 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (EMI-BF₄).

Table 1. Purification conditions

Sample	H ₂ O and ionic liquid ratio (H ₂ O : ionic liquid)	Solvent
A	4 : 1	Methylene chloride
B	10 : 1	
C	15 : 1	
D	4 : 1	1,2-Dichloroethane
G	10 : 1	
F	15 : 1	

를 얻었다. 합성 과정의 메카니즘은 Fig. 1에 도시하였다.

2.2.2. 1-Ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (EMI-BF₄)의 정제방법

이온성 액체의 제조법에 따라 EMI-BF₄를 제조하고 제조된 EMI-BF₄를 이용하여 산화알루미늄과 활성탄 그리고 액체/액체 연속추출을 통해 정제과정을 진행하였으며, 불순물 흡착시 활성탄에서 불순물이 용출될 수 있으므로 활성탄 사용시 활성탄을 증류수와 ether로 24시간 이상 세척하여 사용하였다. 산화알루미늄은 glass filter를 이용하여 여과지 위에 산화알루미늄을 1 cm로 압축하여 깔고 여과하였으며 활성탄은 이온성 액체와 24시간 교반하여 흡착시켰다. 액체/액체 연속추출은 Table 1의 조건에 따라 정제과정을 진행하였고 전체적인 실험과정은 Fig. 2에 나타내었다. 이온성 액체의 정제시 증류수와 이온성 액체의 혼합비율과 추출유기용매의 조건은 Table 1과 같다.

다음 Fig. 2는 합성과 정제과정을 도식화하여 나타내었다.

2.2.3. 분석방법

본 실험은 정제된 고순도의 이온성 액체를 얻기 위한 연구로 제조된 EMI-BF₄는 IR-spectro meter와 NMR-

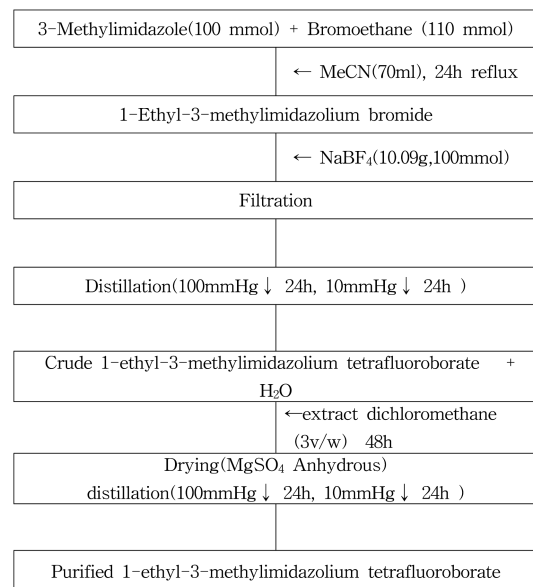


Fig. 2. The outline of preparation of 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (EMI-BF₄).

spectrometer를 통해 구조를 분석하였고 열적 안정성을 알아보기 위해 열중량분석기를 이용하였으며 질소 gas 하에서 분당 10 °C로 승온 시켜 600 °C까지 실시하였다. 그리고 제조된 이온성 액체의 순도 분석을 위해 HPLC (Column type UG120)이용하였고, element analysis로 C,H,N을 분석 하였다. 주된 불순물인 나트륨(Na)을 분석하기 위해 ICP-AES로 분석하였다. 전기 용량 측정을 위해 0.07F 초소형 코인 셀에 제조한 이온성 액체 전해액을 넣고 셀을 제작하여 충전은 100 uA/3.3V/30 min, 방전 20uA/1.5V 조건하에서 MACCOR 4000 series로 측정하였다. H¹-NMR solvent는 DMSO-d6를 사용하였고, IR 셀은 NaCl neat을 사용하였다. 제조에 사용된 시약은 전처리 과정 없이 사용하였으며 위 모든 실험 반응은 glove-box (H₂O<1 ppm)내에서

질소 gas 하에 반응시켰다.

3. 결 과

정제조건에 따라 정제한 이온성 액체, 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate를 supercapacitor 충전하고 충전조건은 100 uA/3.3V 하에 30분 동안 하였을 경우 전기적 용량 값을 비교 검토한 결과를 Table 2에 나타내었다.

산화알루미늄과 활성탄을 이용한 정제시 전기적 용량 값이 각각 0.056F과 0.064F이고 순도는 95%이상으로 액체/액체 순환정제 과정을 통한 것보다 전기적 용량 값과 순도가 낮게 나타난 것을 볼 수 있다. 또한 액체/액체 순환정제 과정에서 증류수의 비율에 따라 전기적 용량 값이 다르게 나타나는 것을 확인할 수 있는데 증류수의 비율이 낮은 sample A의 경우 전기적 용량 값이 0.068F로 증류수의 비율이 높은 sample

C 0.077F 보다 전기적 용량 값이 적게 나타났다. 이것은 증류수의 비율이 증가함에 따라 이온성 액체의 전기용량 값도 점차 증가함을 알 수 있는데 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 용량 값도 증가하는 것으로 판단된다. 또한 유기용매로서 methylene chloride 보다 1,2-dichloroethane이 보다 더 나은 전기적 용량의 값을 얻을 수 있었는데 그 이유는 1,2-dichloroethane이 유기체인 1-ethyl-3-methylimidazolium과의 친화력이 더 강하기 때문인 것으로 판단된다.

또한, 추출용매를 다르게 한 sample C와 sample F의 IR분석 값을 Fig. 3, 4에 나타내었다.

IR data에 의하면 sample C와 sample F가 3400 cm⁻¹ 부근에서 강한 absorption peak가 나타나는데 이것은

Table 2. The electrical characteristics of EMI-BF₄ with purified conditions.

Sample	Purified methods	CAP(F)	ESR(O)	LC(μA)	Purity(%)
A		0.068	69.7	23.5	>97
B		0.074	62.1	20.0	>99
C	Liquid/liquid fractional	0.077	76.2	21.0	>99
D		0.075	71.0	19.2	>98
E		0.077	68.8	21.2	>99
F		0.077	71.7	21.3	>99
G	Activated charcoal	0.064	80.2	26.7	>95
I	Aluminium oxide	0.056	74.0	33.8	>95

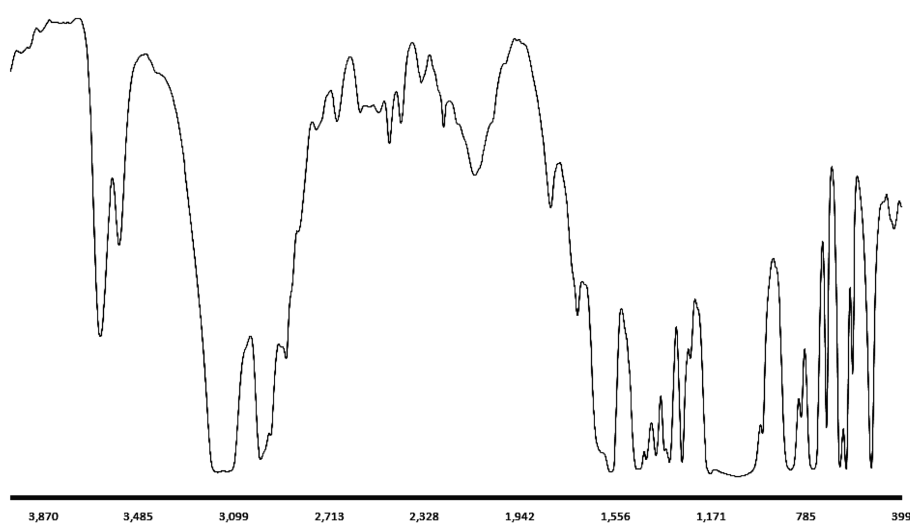


Fig. 3. FT-IR spectrum of sample C.

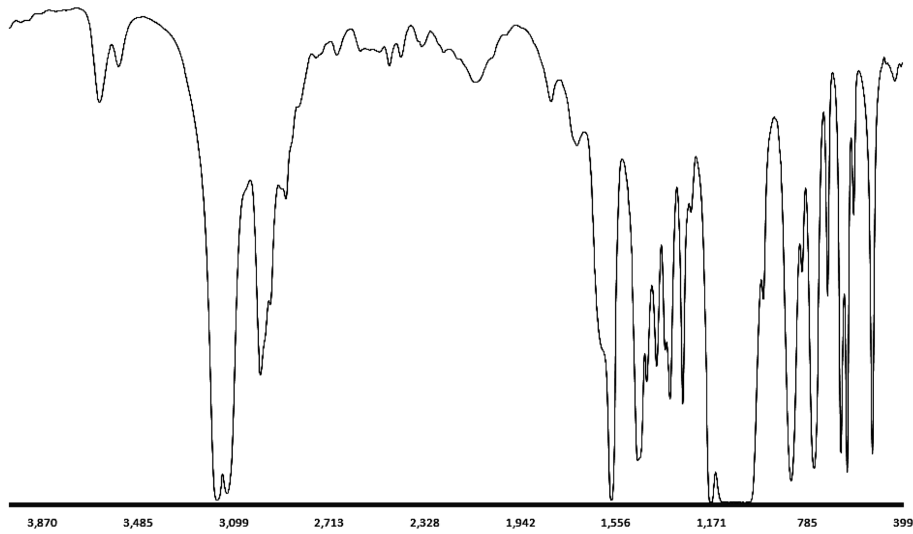
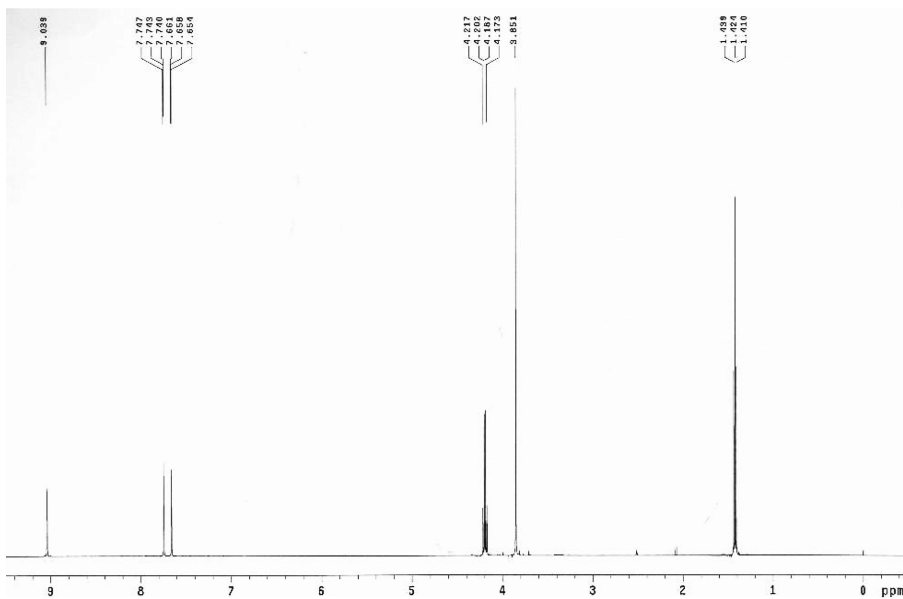


Fig. 4. FT-IR spectrum of sample F.

Fig. 5. ¹H-NMR spectra of sample C.

물이 포함되어 있는 것으로 사료되며 sample C가 sample F 보다 peak가 강하게 나타나는 것으로 보아 sample C에 보다 많은 수분이 함유되어 있는 것으로 판단된다. 이것은 감압증류시 유기용매의 제거에 있어 유기용매 methylene chloride의 끓는점 38 °C보다 1,2-dichloroethane의 끓는점이 84 °C로 훨씬 높기 때문에 유기용매 제거시 좀 더 높은 온도로 증류되기 시작하여 유기용매의 증류와 함께 남아있는 수분이 더 많이 제거된 것으로 판단된다.

그리고, 추출용매를 다르게 한 sample C와 sample F의 NMR분석 값을 Fig. 5, 6에 나타내었다.

데이터를 분석해 보면 제조된 이온성 액체 sample C, F에 나타난 peak를 분석해 보면 1.42 ppm에서 triplet (3H, -CH₂-CH₃), 3.85 ppm에서 singlet (3H, -CH₃), 4.18 ppm에서는 quartet (2H, -CH₂-CH₃), 7.66 ppm과 7.74 ppm에서는 singlet (H, -CH=CH-), 9.03 ppm singlet (H, =CH-)이 나타나는 것을 확인 할 수 있다.

분석결과 제조된 sample C, F는 1-ethyl,3-methy-

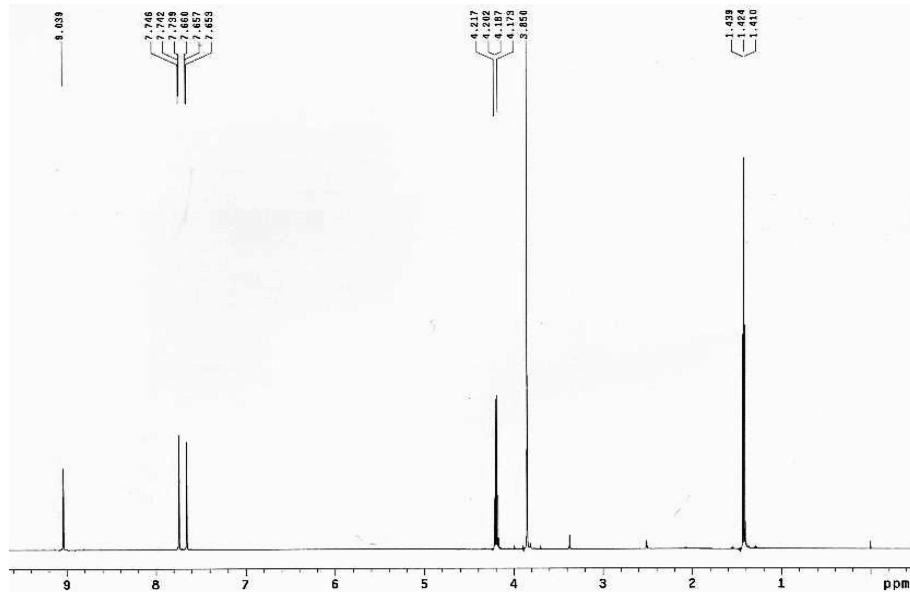


Fig. 6. ^1H -NMR spectrum of sample F.

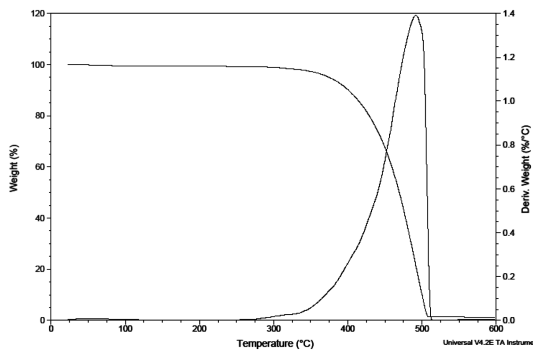


Fig. 7. The TGA of sample C.

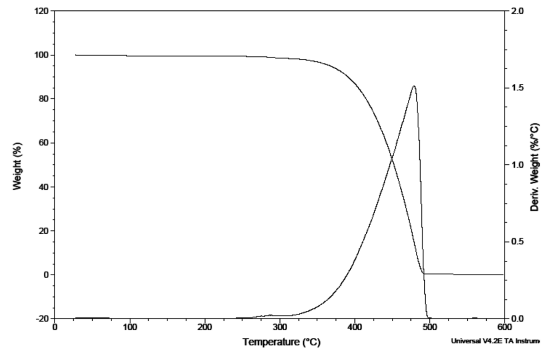


Fig. 8. TGA of sample F.

imidazolium tetrafluoroborate 의 예상되는 구조와 일치하는 것으로 확인되어 용매제와 상관없이 이온성 액체의 구조는 그대로 유지되는 것으로 판단된다.

Fig. 7, 8은 제조된 이온성 액체의 열적 안정성을 살펴보기 위해 600 °C까지 승온하여 TGA 결과를 도 시하였다.

질량감소온도(weight loss start temperature)는 TGA 그래프에서 감소가 시작되는 부분의 접선과 두개의 base line과의 교차점을 외삽하여 확인 한 결과 제조된 이온성 액체의 경우 350 °C에서 질량감소가 일어났으며 흡열 분해 곡선은 흡열 분해 곡선에서 꼭지점으로 확인 한 결과 480 °C 인걸로 나타났다. 제조된 모든 이온성 액체는 기존에 EMI-BF₄에 나타는 TGA 곡선과 일치하는 것으로 나타나 제조된 이온성 액체의 열

적 안정성이 있는 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구는 이온성 액체 EMI-BF₄를 제조하고 고순도 이온성 액체를 얻기 위한 정제과정의 연구로 산화 알루미늄과 활성탄을 이용한 정제와 액체/액체 연속 추출을 통한 정제과정을 연구하였다. 그 결과 산화알루미늄과 활성탄을 이용한 정제는 전기적 용량 값이 낮게 나타나 고순도 이온성 액체의 제조에는 적합하지 않았으며 액체/액체 연속 추출을 이용한 정제시 고순도 이온성 액체를 얻기위한 방법으로 더 적합한 것으로 판단된다. 또한 액체/액체 연속 추출시 용매제의 변화에 따른 전기적 용량의 변화를 검토한 결과 정제

시 증류수의 비를 높게 할수록 전기적 용량 값이 더 좋게 나왔으며 추출용매는 1,2-dichloroethane을 이용할 경우 methylene chloride으로 추출할 때 보다 고순도의 이온성 액체를 얻을 수 있었다. FT-IR과 H¹-NMR을 통한 구조분석결과 용매제와 상관없이 예상되는 구조와 같게 나왔다. 그리고 TGA를 통한 열안정성을 검토한 결과 용매제와 상관없이 열적 안정성 갖는 것으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 중소기업기술개발지원 연구사업(과제명:supercapacitor용 이온성 액체계 전해질 개발, 공고 번호 제2010-48호)의 위탁과제 연구로 캡슐루션의 분석 지원으로 공동 연구하였음. 연구에 도움을 주신 전경수 교수님께 감사를 드립니다.

참고문헌

1. (a) Wasserscheid, P. and W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, 3772-3789 (2000). (b) P. J. Dyson, *Transition Met. Chem.*, **27**, 353-358 (2002).
2. J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson and C. L. Hussey, *Inorg. Chem.*, **21**, 1263-1264 (1982).
3. J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko and J. Chem. Soc. *Chem. Commun.*, 965-967 (1992).
4. S. Zhang, X. Lu, Q. Zhou, X. Li and X. Zhang, Ionic liquids physicochemical properties. 2008.
5. D. L. Boos, H. A. Adams, T. H. Hacha and J. E. Metcalfe. 21st, *Electronics Components Conf.*, **33**, 10-12 (1971).
6. A. Nishino, A. Yoshida and I. Tanahashi, *U.S. patent*-4562511, 1985.
7. A. Yoshida, A. Nishino and I. Tanahashi, *U.S. patent*-4597028, 1986.
8. G. B. Appetecchi, S. Scaccia, C. Tizzani, F. Alessandrini and S. Passerini, *J. Electrochem. Soc.*, **153**(9), A1685-A1691 (2006).
9. M. J. Earle, C. M. Gordon, N. V. Plechkova, K. R. Seddon and T. Welton, *Anal. Chem.*, **79**, 758-764 (2007).
10. P. Nochemann, K. Binnemans and K. Driesen, *Chem. Phys. Lett.*, **415**, 131-136 (2005).