

## 모폴린계 이온성 액체의 열 및 전기화학적 안정성

김현택\* · 홍연기\* · 강정원\*\* · 이영우\*<sup>†</sup> · 김기섭\*<sup>‡</sup>

\*한국교통대학교 화공생물공학과

380-702 충북 충주시 대학로 50

\*\*한국교통대학교 컴퓨터공학과

380-702 충북 충주시 대학로 50

(2012년 3월 12일 접수, 2012년 4월 15일 채택)

## Thermal and Electrochemical Stability of Morpholinium Ionic Liquids

Hyun-Taek Kim\*, Yeon Ki Hong\*, Jeong Won Kang\*\*, Young-Woo Lee\*<sup>†</sup> and Ki-Sub Kim\*<sup>‡</sup>

\*Chemical and Biological Engineering, Korea National University of Transportation, 50 Daehak-ro, Chungju, Chungbuk 380-702, Korea

\*\*Computer Engineering, Korea National University of Transportation, 50 Daehak-ro, Chungju, Chungbuk 380-702, Korea

(Received 12 March 2012; accepted 15 April 2012)

### 요 약

지난 수십 년간 다양한 산업에서 사용된 유독 화학물질은 심각한 환경오염을 초래했다. 그리고 이산화탄소나 메탄 가스 같은 부산물로 인해 지구 온난화를 가속화 시켰다. 그래서 현재 사용하고 있는 유기 용매를 대체할 새로운 환경 친화적인 소재 개발의 중요성이 부각되고 있다. 이온성 액체는 비휘발성, 비가연성, 화학적 불활성과 같은 친환경적인 물성을 지니고 있다. 이 밖에도 넓은 전기화학적 범위, 높은 전기전도도, 넓은 열적 작용 범위 그리고 유기용매와의 높은 용해성과 같은 물성을 지니고 있어 합성용매, 촉매제, 가스추출제로서 각광받고 있는 물질이다. 이번 연구에서는 모폴린 계열의 이온성 액체인 N-ethyl-N-methylmorpholine Bromide, N-butyl-N-methylmorpholine Bromide, N-octyl-N-methylmorpholine Bromide, N-ethyl-N-methylmorpholine Tetrafluoroborate, N-butyl-N-methylmorpholine Tetrafluoroborate, N-octyl-N-methylmorpholine Tetrafluoroborate, N-ethyl-N-methylmorpholine Hexafluorophosphate, N-butyl-N-methylmorpholine Hexafluorophosphate, N-octyl-N-methylmorpholine Hexafluorophosphate를 합성하였다. 합성물의 녹는점, 분해 온도, 전기화학적 안정성은 각각 DSC, TGA, CV로 측정하였다. 할로겐 음이온(Br<sup>-</sup>)을 지닌 이온성 액체는 대체로 높은 온도(150~200 °C)에서 녹는점 갖고, 비교적 낮은 열분해 온도(200~230 °C), 좁은 전기화학적 안정성(3.4~3.6 V)을 보였다. 반면에 무기 음이온(BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>)을 지닌 이온성 액체들은 비교적 낮은 온도(50~110 °C)에서 녹는점을 가졌고, 높은 열분해 온도(250~380 °C), 넓은 영역에 걸친 전기화학적 안정성(6.1~6.3 V)을 보였다. 뿐만 아니라 동일한 음이온에서도 양이온의 탄소 사슬의 길이에 따라 물성이 상이함을 확인할 수 있었다. 이번 연구를 통해 얻은 자료들은 이온성 액체의 상용화에 밑거름이 될 것이다.

**Abstract** – During the last few decades, toxic chemicals used in various industries have caused global pollution and the side products such as carbon dioxide and methane gas have contributed to global warming. Thus, it is desirable to develop new alternative solvents. It is well known that ionic liquids display a variety of environmentally friendly physical properties: nonvolatile, nonflammable, wide electrochemical windows, high inherent conductivities, wide thermal operating ranges, chemically inert, and limited miscibilities with organic solvents. Because of these characteristics, ionic liquids are promising candidates as solvents for synthetic chemistries, catalysis, and gas separations. In this study, we synthesized morpholinium salts as N-ethyl-N-methylmorpholine Bromide, N-butyl-N-methylmorpholine Bromide, N-octyl-N-methylmorpholine Bromide, N-ethyl-N-methylmorpholine Tetrafluoroborate, N-butyl-N-methylmorpholine Tetrafluoroborate, N-octyl-N-methylmorpholine Tetrafluoroborate, N-ethyl-N-methylmorpholine Hexafluorophosphate, N-butyl-N-methylmorpholine Hexafluorophosphate, and N-octyl-N-methylmorpholine Hexafluorophosphate. The melting points, decomposition temperatures and electrochemical stabilities of the salts were measured by DSC, TGA, and CV, respectively. The salts with halide anion showed high melting points (150~200 °C), low decomposition temperatures (200~230 °C), narrow electrochemical stabilities (3.4~3.6 V). The synthesized salts with inorganic anions, on the other

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: kks1114@ut.ac.kr or ywlee@ut.ac.kr

<sup>‡</sup>이 논문은 KAIST 홍원희 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

hand, presented low melting point (50~110 °C), high decomposition temperatures (250~380 °C), wide electrochemical stabilities (6.1~6.3 V). We also found that the properties depend on the length of the carbon chain.

Key words: Ionic Liquid, Morpolinium Salt, DSC, TGA, Thermal Property, Electrochemical Property

## 1. 서 론

무분별한 발전이 낳은 환경오염 및 지구 온난화 문제는 현재 산업 분야에 가장 큰 난제가 되고 있다. 근래 환경오염에 의한 폐해가 두드러지게 나타나면서 휘발성 유기화합물의 사용에 대한 규제가 강화되고 있으며, 이에 따라 휘발성 유기용매를 대체하기 위한 차세대 청정용매에 대한 개발이 시급히 요구된다[1].

최근 연구 중인 차세대 청정용매로는 이온성 액체(Ionic Liquids, ILs), 초임계 유체, 물, liquid polymer 등이 있다. 이 중 이온성 액체는 넓은 액체 상의 범위, 비휘발성, 높은 인화성, 다양한 무기, 유기 용매에 대한 용해도 등의 특성으로 화학 산업을 포함한 다양한 산업 분야에서 유기용매를 대체할 안전하고 친환경적인 대체 용매로 연구되고 있다[2-4]. 이온성 액체는 이온만으로 구성된 액체를 말하며, 양이온과 음이온으로 이루어져 있는 용융염(molten salt)이라 할 수 있다. 이러한 구조는 결정 구조의 격자에너지를 감소시켜 매우 넓은 온도 범위에서 액체 상태로 존재하게 한다. 그리고 증기압이 거의 없어 휘발성 유기용매를 분리할 때 대기오염을 배출하지 않아 친환경적이다[5-7]. 이 밖에도 이온성 액체는 높은 이온 전도도, 넓은 전기 화학적 범위, 높은 열적 안정성의 특성을 지닌다[8]. 이러한 독특한 물성을 기반으로 이온성 액체는 추출용매 및 전해질, 나노입자를 합성하기 위한 안정제 등의 응용 등, 다양한 분야에서 이용 가능하다는 연구 결과가 보고되었다[3,9]. 그러나 양이온과 음이온의 종류 및 조합에 따른 다양한 열적 특성과 전기화학적 특성은 아직 명확하게 밝혀져 있지 않다. 뿐만 아니라, 불순물 및 습도의 함량이 물성에 영향을 끼치기 때문에 재현성 있는 결과를 얻기에 어려움이 있다.

이온성 액체는 음이온 또는 양이온 치환기의 조합으로 용도에 맞게 물성을 설계할 수 있다. 이렇게 만들어진 이온성 액체는 그 용도에 따라 맞춤형 사용이 가능하다. 여러 이온성 액체 중 할로젠 음이온을 가진 이온성 염은 4-methylmorpholine, 1-methylimidazole, 1-methylpyrrolidine 등과 같은 양이온 소스가 되는 물질과 할로젠화 알킬 반응에 의해 만들어진다. 할로젠 음이온을 지닌 염들은 일반적으로 고점성도, 부적합한 열적 특성, 좁은 전기화학적 범위 등의 특성을 지녀 실제 용용을 하기에 적합하지 못하다[10]. 이온성 액체의 물리적, 전기화학적 특성을 향상시킬 수 있는 가장 일반적인 방법은 음이온 치환 반응을 통해 할로젠 음이온을  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{TFSI}^-$  같은 무기 음이온으로 치환하는 것이다.

본 연구에서는 모폴린(morpholinium) 계열의 이온성 액체를 합성하고, 합성된 이온성액체의 열적 특성과 전기화학적 안정성이 양이온 사슬 길이와 음이온의 종류에 따라 어떻게 변하는지를 조사하였다. 이번 연구를 통해 얻은 자료는 다양한 분야에서 이온성 액체를 연구하는 연구자에게 정확한 물성 정보를 제공해 줄 것이다.

## 2. 실험

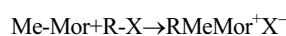
### 2-1. 시료

본 연구에 사용된 시약 4-methylmorpholine (99%), bromoethane

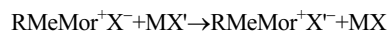
(99%), 1-bromobutane (99%), 1-bromooctane (99%), sodium fluoroborate (99%), potassium hexafluorophosphate (99%)은 Sigma Aldrich에서 구입하여 사용하였고, acetone (99.7%), acetonitrile (99.5%), dichloromethane (99.5%)는 JUNSEI와 MERCK에서 구입하였다. 모든 시약은 추가 정제를 거치지 않고 사용하였다.

### 2-2. 이온성 액체 합성

[EMMor][Br], [BMMor][Br], [OMMor][Br]는 아래와 같은 반응식으로 1차 반응이 이루어진다(Scheme 1).



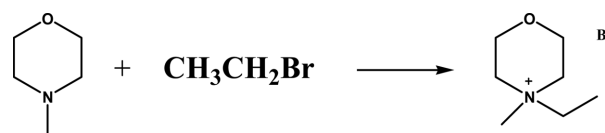
이후 아래와 같은 반응식과 같이  $\text{Br}^-$ 를  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ 로 이온교환시키는 2차 반응을 통해 [EMMor][ $\text{BF}_4$ ], [BMMor][ $\text{BF}_4$ ], [OMMor][ $\text{BF}_4$ ], [EMMor][ $\text{PF}_6$ ], [BMMor][ $\text{PF}_6$ ], [OMMor][ $\text{PF}_6$ ]을 합성한다(Scheme 2).



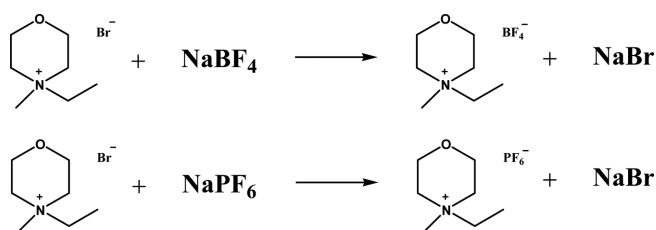
#### 2-2-1. N-ethyl-N-methylmorpholine Bromide ([EMMor][Br])

환류냉각기와 funnel가 설치된 1000 mL 삼구 플라스크에 마그네틱바를 미리 넣어주고 30분 동안 질소를 주입하여 질소 분위기를 만든다. 이후 bromoethane 32.69 g (0.30 mol)을 1시간 동안 4-methylmorpholine 30.35 g (0.30 mol)이 포함된 acetonitrile 150 ml에 dropping하여 주입하고 70~75 °C 상에서 질소분위기 하에 72 h 이상 가열 교반시킨다. 반응 후 재결정을 시키고, 분별 깔대기를 이용하여 생성물을 용매로부터 분리한다. 분리된 생성물인 [EMMor][Br]에 acetone 100 mL를 첨가하여 정제하고 70 °C, 낮은 압력에서 회전 증발기를 통해 acetone을 제거한다. 그리고 고체의 [EMMor][Br]을 진공 오븐에서 48시간 동안 건조시켜 [EMMor][Br] 56.70 g (0.27 mol)을 합성하였다.

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO,  $\delta$ /ppm, relative to TMS) 3.92-3.91 (s, 4H), 3.57-3.49 (q, 2H), 3.42-3.39 (t, 4H), 3.11 (s, 3H), 1.28-1.23 (t, 3H). FAB MS:  $m/z=130.01$  [ $\text{Mor}_{1,2}$ ] $^+$ .



Scheme 1. Synthesis process of Morpolinium cation based ILs.



Scheme 2. Metathesis reaction process of Morpolinium cation based ILs.

## 2-2-2. N-butyl-N-methylmorpholine Bromide ([BMMor][Br])

4-methylmorpholine 30.35 g (0.30 mol)과 bromobutane 41.11 g (0.30 mol)을 반응하여 [BMMor][Br] 58.52 g (0.246 mol)을 합성하였다.

$^1\text{H-NMR}$  (Acetone,  $\delta/\text{ppm}$ , relative to TMS) 4.12-4.05 (m, 4H), 3.68-3.61 (m, 6H), 3.38 (s, 3H), 1.94-1.87 (m, 2H), 1.48-1.41 (m, 2H), 1.00-0.97 (t, 3H). FAB MS:  $m/z=158.05$  [ $\text{Mor}_{1,4}$ ] $^+$ .

## 2-2-3. N-octyl-N-methylmorpholine Bromide ([OMMor][Br])

4-methylmorpholine 30.35 g (0.30 mol)과 bromooctane 57.94 g (0.30 mol)을 반응하여 [BMMor][Br] 81.23 g (0.276 mol)을 합성하였다.

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO,  $\delta/\text{ppm}$ , relative to TMS) 3.92-3.90 (m, 4H), 3.49-3.41 (m, 6H), 3.15 (s, 3H), 1.73-1.66 (m, 2H), 1.30-1.27 (t, 10H), 0.89-0.85 (t, 3H). FAB MS:  $m/z=214.08$  [ $\text{Mor}_{1,8}$ ] $^+$ .

2-2-4. N-ethyl-N-methylmorpholine Tetrafluoroborate ([EMMor][BF<sub>4</sub>])

[EMMor][Br] 41.98 g (0.2 mol)와 sodiumtetrafluoroborate (NaBF<sub>4</sub>) 20.96 g (0.2 mol)을 200 mL acetone 하에서 48 h 동안 상온에서 교반시켜준다. 생성된 NaBr을 거름종이를 이용하여 걸러내고 [EMMor][BF<sub>4</sub>]는 dichloromethane을 이용하여 정제해준다. 이후 진공오븐을 이용하여 건조시켜 [EMMor][BF<sub>4</sub>] 35.55 g을 합성하였다.

$^1\text{H-NMR}$  (Acetone) 4.14-4.04 (4H), 3.79-3.75 (2H), 3.67-3.61 (4H), 3.39-3.36 (3H), 1.50-1.46 (3H). FAB MS:  $m/z=130$  [ $\text{Mor}_{1,2}$ ] $^+$ . Br content: 5.6 ppm.

2-2-5. N-butyl-N-methylmorpholine Tetrafluoroborate ([BMMor][BF<sub>4</sub>])

[BMMor][Br] 47.50 g (0.2 mol)과 NaBF<sub>4</sub> 20.96 g (0.2 mol)을 반응하여 [BMMor][BF<sub>4</sub>] 40.00 g을 합성하였다.

$^1\text{H-NMR}$  (Acetone) 4.12-4.03 (4H), 3.67-3.60 (6H), 3.36 (3H), 1.92-1.85 (2H), 1.48-1.40 (2H), 1.00-0.97 (3H). FAB MS:  $m/z=158$  [ $\text{Mor}_{1,4}$ ] $^+$ . Br content : 145 ppm.

2-2-6. N-octyl-N-methylmorpholine Tetrafluoroborate ([OMMor][BF<sub>4</sub>])

[OMMor][Br] 58.78 g (0.2 mol)과 NaBF<sub>4</sub> 20.96 g (0.2 mol)을 반응하여 [OMMor][BF<sub>4</sub>] 51.14 g을 합성하였다.

$^1\text{H-NMR}$  (Acetone) 4.13-4.05 (4H), 3.70-3.63 (6H), 3.39 (3H), 1.97-1.90 (2H), 1.44-1.36 (4H), 1.35-1.26 (6H), 0.88-0.86 (3H). FAB MS:  $m/z=214$  [ $\text{Mor}_{1,8}$ ] $^+$ . Br content : 101.1 ppm.

2-2-7. N-ethyl-N-methylmorpholine Hexafluorophosphate ([EMMor][PF<sub>6</sub>])

[EMMor][Br] 41.98 g (0.2 mol)와 sodiumhexafluorophosphate (NaPF<sub>6</sub>) 33.59 g (0.2 mol)을 200 mL acetone 하에서 48 h 동안 상온에서 교반시켜준다. 생성된 NaBr을 거름종이를 이용하여 걸러내고 [EMMor][PF<sub>6</sub>]는 dichloromethane을 이용하여 정제해준다. 이후 진공오븐을 이용하여 건조시켜 [EMMor][PF<sub>6</sub>] 49.42 g을 합성하였다.

$^1\text{H-NMR}$  (Acetone) 4.16-4.07 (4H), 3.82-3.78 (2H), 3.69-3.66 (4H), 3.40 (3H), 1.52-1.48 (3H). FAB MS:  $m/z=130$  [ $\text{Mor}_{1,2}$ ] $^+$ . Br content : 57.4 ppm.

2-2-8. N-butyl-N-methylmorpholine Hexafluorophosphate ([BMMor][PF<sub>6</sub>])

[BMMor][Br] 47.50 g (0.2 mol)과 NaPF<sub>6</sub> 33.59 g (0.2 mol)을 반응

하여 [BMMor][PF<sub>6</sub>] 40.64 g을 합성하였다.

$^1\text{H-NMR}$  (Acetone) 4.13-4.11 (4H), 3.73-3.67 (6H), 3.43 (3H), 1.96-1.90 (2H), 1.48-1.43 (2H), 1.01-0.98 (3H). FAB MS:  $m/z=158$  [ $\text{Mor}_{1,4}$ ] $^+$ . Br content : 80.1 ppm.

2-2-9. N-octyl-N-methylmorpholine Hexafluorophosphate ([OMMor][PF<sub>6</sub>])

[OMMor][Br] 58.78 g (0.2 mol)과 NaPF<sub>6</sub> 33.59 g (0.2 mol)을 반응하여 [OMMor][PF<sub>6</sub>] 70.36 g을 합성하였다.

$^1\text{H-NMR}$  (Acetone) 4.12-4.11 (4H), 3.73-3.66 (6H), 3.44 (3H), 1.98-1.95 (2H), 1.45-1.38 (4H), 1.35-1.26 (6H), 0.88-0.86 (3H). FAB MS:  $m/z=214$  [ $\text{Mor}_{1,8}$ ] $^+$ . Br content : 89.3 ppm.

## 2-3. 실험장치

## 2-3-1. 열적 특성

열 의존성 상전이는 DSC Q1000 V9.0 Build 275를 통해 10 °C/min의 가열 속도로 헬륨 분위기에서 측정되었다. 그리고 염의 열적 안정성은 TGA Q500 V5.0 Build 164를 통해 질소 분위기 하에 10 °C/min의 속도로 가열하며 측정하였다.

## 2-3-2. 전기 화학적 특성

전기 화학적 안전성은 Solartron 1287A potentiostat/galvanostat에 의해 상온에서 측정되었다. 전도체(electric conductor)로서의 직경 3 mm의 유리상 탄소(glassy carbon)는 상대전극(counter electrode)의 백금 와이어(platinum wire)와 기준전극(reference electrode)의 은 와이어(silver wire)와 함께 사용되었다.

## 3. 결과 및 고찰

## 3-1. 열적 특성

Table 1은 Morpholinium 계열의 이온성 액체들의 녹는점을 보여준다. 음이온이 Br<sup>-</sup>인 것은 모두 100 °C 이상의 높은 녹는점을 가지고 이 밖에 무기 음이온(BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>)으로 이루어진 이온성 액체는 대부분이 100 °C 이하의 녹는점을 보여 주고 있다. 이는 할로젠 음이온의 강한 전기음성도와 관련이 있다. 할로젠 음이온의 매우 큰 전기음성도로 인해 양이온과 음이온 사이에 작용하는 인력이 강해져 자연스럽게 높은 녹는점을 지니게 된다.

Fig. 1은 앞서 합성된 9개의 이온성 액체에 대해 시차 주사 열량 측정계(Differential Scanning Calorimetry, DSC)로 조사된 열적 특성을 보여주고 있다. 할로젠 음이온(Br<sup>-</sup>)을 포함한 이온성 액체와 무기 음이온(BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>)을 포함한 이온성 액체는 흡열 반응이 나타난다. BF<sub>4</sub><sup>-</sup>를 음이온으로 가지는 이온성 액체는 양이온의 탄소 체인 길이가 길어질수록 녹는점이 낮아지는 경향을 보이고 있고, 반대로 PF<sub>6</sub><sup>-</sup>를 음이온으로 포함하는 이온성 액체는 양이온의 탄소 체인길이가 길어질수록 녹는점이 높아지는 경향을 보이고 있다. 할로젠 음이온인 Br<sup>-</sup>을 포함한 이온성 액체는 일반적인 경향과는 달리 중간 길이

Table 1. Melting point of Morpholinium Salts

	Melting point (°C)		
	[Br]	[BF <sub>4</sub> ]	[PF <sub>6</sub> ]
[EMMor]	189.66	85.53	86.70
[BMMor]	208.13	78.28	94.86
[OMMor]	155.49	50.51	107.83

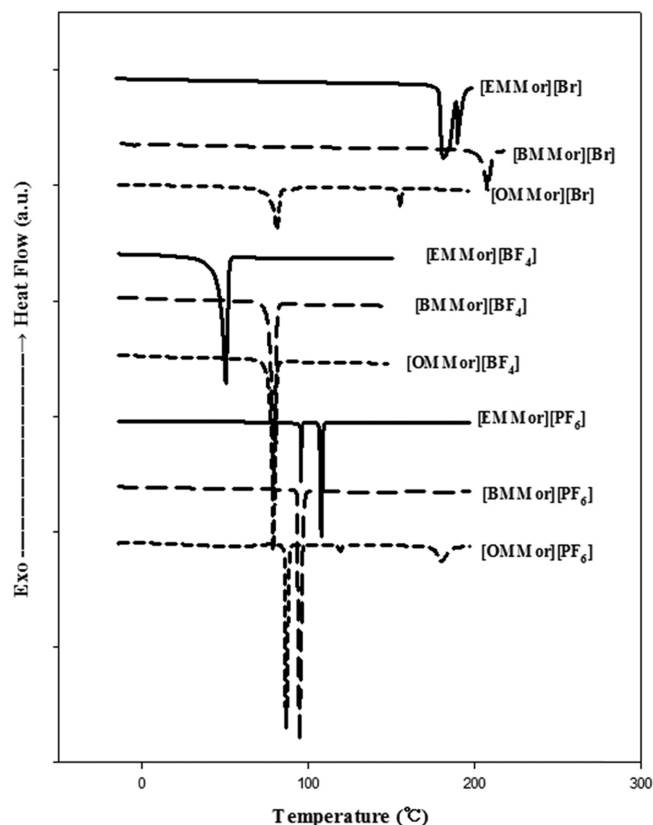


Fig. 1. DSC results of synthesized ILs.

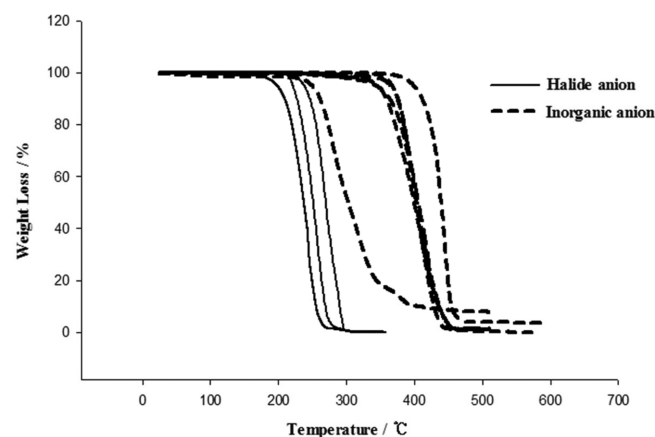


Fig. 2. TGA results of synthesized ILs (Halide anion, Inorganic anion).

인 [BMMor][Br]이 가장 높은 녹는점을 가진다.

Fig. 2는 할로젠 음이온과 무기 음이온의 이온성 액체들에 대하여 열중량 분석(Thermo Gravimetric Analyzer, TGA) 결과들을 각각 보여주고 있다. 이 그래프에서 확인할 수 있듯이 전체적으로 무기 음이온을 포함한 이온성 액체는 할로젠 음이온을 포함한 이온성 액체에 비해 대부분 약 100 °C 이상 높은 온도에서 분해됨을 알 수 있다. Table 2는 이번에 합성한 이온성 액체의 열 분해 온도를 나타내고 있다. Table 2를 보면 할로젠 음이온을 지닌 이온성 액체는 양이온의 체인길이가 길어질수록 더 낮은 온도에서 분해되는 경향성을 보인다. 이는 할로젠 음이온의 강한 전기음성도와 관련이 있다. 할로젠 음이온을 포함한 이온성 액체는 아주 큰 전자의 편극성을 띄게 된다. 따

Table 2. Decomposition temperature of Morpholinium Salts

Decomposing temperatures (°C)	
[EMMor][Br]	230.8
[BMMor][Br]	208.3
[OMMor][Br]	184.7
[EMMor][BF <sub>4</sub> ]	231.8
[BMMor][BF <sub>4</sub> ]	324.8
[OMMor][BF <sub>4</sub> ]	379.1
[EMMor][PF <sub>6</sub> ]	353.2
[BMMor][PF <sub>6</sub> ]	356.4
[OMMor][PF <sub>6</sub> ]	343.7

라서 양이온의 탄소 체인이 길어질수록 편극성이 커져 비교적 낮은 온도에서 분해한다. 반면에 무기 음이온인 BF<sub>4</sub><sup>-</sup>로 이루어진 이온성 액체는 양이온의 탄소 체인 길이가 짧을수록 낮은 온도에서 분해되는 경향성을 보인다. PF<sub>6</sub><sup>-</sup>을 음이온으로 갖는 이온성 액체 또한 매우 작은 폭이긴 하지만 BF<sub>4</sub><sup>-</sup>의 경우와 같은 경향성을 보이고 있다. 이는 비교적 전기음성도가 약한 무기 음이온에 의한 전자 편극성이 크지 않기 때문에 체인의 길이가 길어질수록 더욱 안정해지기 때문이다.

### 3-2. 전기화학적 특성

Fig. 3는 본 연구에서 합성된 이온성 액체의 전기화학적 안정성(Electrochemical windows)을 보여주고 있다. 이 전기화학적 안정성은 Fig. 4처럼 각 이온성 액체의 순환 전류 전압법(Cyclic Voltammograms, CV) 데이터를 측정 후 특정 전압 사이에서 전기화학적 안정성을 보여주는 구간을 측정하여 나타낸다. Fig. 3에서 확인할 수 있듯이 이온 교환 반응을 통하여 BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>의 무기 음이온으로 치환된 이온성 액체가 Br<sup>-</sup>을 포함하는 할로젠 음이온을 지닌 이온성 액체보다 더 넓은 전기화학적 안정성을 보여준다.

Table 3을 보면 각 이온성 액체들의 음이온과 양이온의 체인길이에 따른 전기화학적 안정성을 수치적으로 비교할 수 있다. [EMMor][Br]은 3.41 V의 산화/환원 사이의 전기화학적 안정성을 보여주고 있다. 그리고 [BMMor][Br]은 3.58 V, [OMMor][Br]은 3.49 V의 결과를 보여준다. 이는 양이온의 탄소 체인길이가 전기화학적 안정성에 큰 영향을 미치지 않음을 보여준다. [EMMor][BF<sub>4</sub>]은 6.14 V, [BMMor][BF<sub>4</sub>]은 6.37 V, [OMMor][BF<sub>4</sub>]은 6.39 V, [EMMor][PF<sub>6</sub>]은 6.14 V,

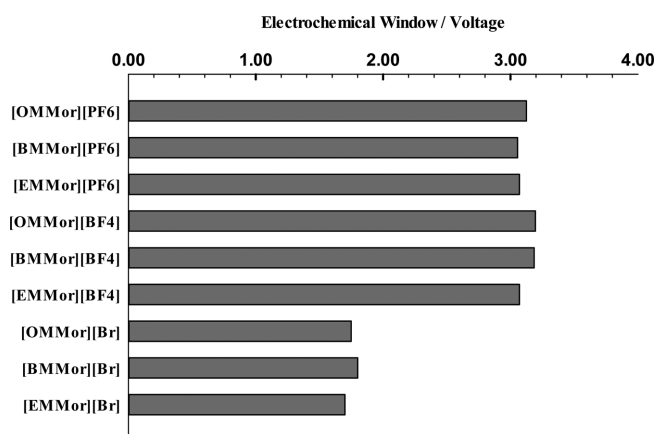


Fig. 3. CV results of synthesized ILs.

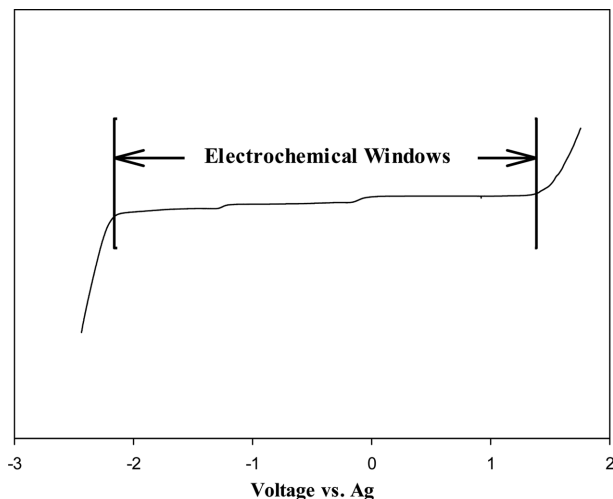


Fig. 4. Measure a range of Electrochemical stability.

Table 3. Electrochemical windows of Morpholinium Salts

Electrochemical Window/Voltage					
[EMMor][Br]	3.41	[EMMor][BF <sub>4</sub> ]	6.14	[EMMor][PF <sub>6</sub> ]	6.14
[BMMor][Br]	3.58	[BMMor][BF <sub>4</sub> ]	6.37	[BMMor][PF <sub>6</sub> ]	6.11
[OMMor][Br]	3.49	[OMMor][BF <sub>4</sub> ]	6.39	[OMMor][PF <sub>6</sub> ]	6.25

[BMMor][PF<sub>6</sub>]은 6.11 V, [OMMor][PF<sub>6</sub>]은 6.25 V로 전기화학적 범위에서 거의 중첩되고 안정적이다. 일반적으로 전기화학적 관점에서 CV의 환원전위는 양이온의 분해와 관련이 있다[11,12]. 하지만 양이온의 변화에 따른 환원 한계 전위의 차이는 거의 변하지 않는다. 그러므로 환원 한계 전위는 모폴린 양이온의 탄소 체인길이에 거의 영향을 받지 않을 것으로 예상된다. 그리고 실험적으로 할로젠 음이온인 Br<sup>-</sup>의 전기화학적 안전성에 비하면 약 1.8배의 안정성을 보여주고 있다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 모폴린계 양이온을 기초로 Br<sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>의 음이온을 갖고, 각 음이온마다 양이온의 탄소 체인길이(ethyl, butyl, octyl)를 각기 달리하며 총 9가지의 이온성 액체를 합성하였다. 이를 이용하여 DSC, TGA, CV를 측정하여 열적, 전기화학적 특성에 대해 알아보았다. 일반적으로 BF<sub>4</sub><sup>-</sup>나 PF<sub>6</sub><sup>-</sup>와 같은 무기 음이온을 지닌 이온성 액체가 Br<sup>-</sup>을 지닌 이온성 액체보다 더 낮은 온도에서 녹는 점을 지닌다. 그리고 무기 음이온의 경우 양이온의 탄소 체인 길이가 길어질수록 녹는점이 감소하는 경향을 보였다. 그리고 무기 음이온이 Br<sup>-</sup>보다 더 높은 온도에서 분해됨을 확인할 수 있었다. 무기 음이온을 지니는 이온성 액체는 양이온의 탄소 체인길이가 길어질수록 분해 온도가 증가하는 경향을 보였고, 할로젠 음이온 Br<sup>-</sup>을 지니는 이온성 액체는 양이온의 탄소 체인길이가 길어질수록 분해 온도가 감소하는 경향을 보여준다. 이는 음이온에 따른 각 이온성 액체의 전자의 편극화 때문에 나타나는 현상으로 알려져 있다. 전기 화학적 측면에서는 무기 음이온(BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>)이 할로젠 음이온(Br<sup>-</sup>)보다 약 1.8배 더 넓은 전기화학적 안전성 범위를 가지고 있다. 양이온에 체인길이에 따른 영향은 두드러지게 나타나지 않았다.

실험을 통해 얻어진 특성을 기반으로, 할로젠 음이온은 무기 음이온에 비해 상대적으로 높은 녹는점, 낮은 분해 온도, 좁은 액상 범위와 좁은 전기 화학적 안전성 범위를 가지고 있다. 그러나 2차 반응을 통해 할로젠 음이온을 BF<sub>4</sub><sup>-</sup>나 PF<sub>6</sub><sup>-</sup>로 치환할 경우 열적, 전기화학적 특성에서 놀라울 정도의 향상된 물성을 보이고 있다. 이러한 향상된 물성은 이온성 액체의 적용범위를 넓혀 줄 것이다.

#### 감 사

이 논문은 2012년도 한국교통대학교 교내학술연구비의 지원을 받아 수행한 연구임.

#### 사용기호

ILs	Ionic Liquids
DSC	Differential Scanning Calorimetry
TGA	Thermo Gravimetric Analyzer
CV	Cyclic Voltammogram
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
[EMMor][Br]	N-ethyl-N-methylmorpholine Bromide
[BMMor][Br]	N-butyl-N-methylmorpholine Bromide
[OMMor][Br]	N-octyl-N-methylmorpholine Bromide
[EMMor][BF <sub>4</sub> ]	N-ethyl-N-methylmorpholine Tetrafluoroborate
[BMMor][BF <sub>4</sub> ]	N-butyl-N-methylmorpholine Tetrafluoroborate
[OMMor][BF <sub>4</sub> ]	N-octyl-N-methylmorpholine Tetrafluoroborate
[EMMor][PF <sub>6</sub> ]	N-ethyl-N-methylmorpholine Hexafluorophosphate
[BMMor][PF <sub>6</sub> ]	N-butyl-N-methylmorpholine Hexafluorophosphate
[OMMor][PF <sub>6</sub> ]	N-octyl-N-methylmorpholine Hexafluorophosphate

#### 참고문헌

- Martyn, J. E. and Kenneth, R. S., "Ionic Liwuids. Green Solvents for the Future," *Pure Appl. Chem.*, **72**(7), 1391-1398(2000).
- Ngo, H. L., Lecompte, K., Hargens, L. and McEwen, A. B., "Thermal Properties of Imidazolium Ionic Liquids," *Thermochim. Acta*, **357-358**, 97-102(2000).
- Welton, T., "Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis," *Chem. Rev.*, **99**, 2071(1999).
- Marsh, K. N., Deev, A., Wu, A. C.-T., Tran, E. and Klamt, A., "Room Temperature Ionic Liquids as Replacements for Conventional Solvents - A Review," *Korean J. Chem. Eng.*, **19**(3), 357 (2002).
- Lee, H. J., Lee, J. S., Ahn, B. S. and Kim, H. S., "Technology Trend in Ionic Liquids," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **16**(5), 595-602(2005).
- Lee, H. J., Lee, J. S. and Kim, H. S., "Applications of Ionic Liquids: The State of Arts," *Appl. Chem. Eng.*, **21**(2), 129-136(2010).
- Jang, W. J., "A Study of Absorbent for Pre-Combustion CO<sub>2</sub> Capture System," Chung nam National University(2009).
- Yinzhe, J., Jinzhu, Z., Yulia, P., Koo, Y. M. and Row, K. H., "Influence of Ionic Liquid for Separation of D-tryptophan and H-CBZ-D-phenylalanine," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **44**(5), 453-459(2006).
- Yoshizawa, M., Ogihara, W. and Ohno, H., "Novel Polymer

- Electrolytes Prepared by Copolymerization of Ionic Liquid Monomers," *Polym. Adv. Technol.*, **13**(8), 589(2002).
10. Bonhote, P., Dias, A. P., Papageorgiou, N., Kalyanasundaram, K. and Gratzel, M., "Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-temperature Molten Salts," *Inorg. Chem.*, **35**, 1168(1996).
  11. Hagiwara, R., Matsumoto, K., Nakamori, Y, Tsuda, T., Ito, Y., Matsumoto, H. and Momota, K., "Physicochemical Properties of 1,3-dialkylimidazolium Fluorohydrogenate Room-temperature Molten Salts," *J. Electrochem. Soc.*, **150**(12), D195(2003).
  12. Hagiwara, R. and Ito, Y., "Room Temperature Ionic Liquids of Alkylimidazolium Cations and Fluoroanions," *J. Fluorine Chem.*, **105**(2), 221(2000).