

이미다졸계 이온성 액체의 물성

오수연* · 강정원** · 박병홍* · 김기섭*[†]

*한국교통대학교 화공생물공학과

380-702 충북 충주시 대학로 50

**한국교통대학교 컴퓨터공학과

380-702 충북 충주시 대학로 50

(2012년 3월 12일 접수, 2012년 4월 13일 채택)

Physical and Thermodynamic Properties of Imidazolium Ionic Liquids

Sooyeoun Oh*, Jeong Won Kang**, Byung Heung Park* and Ki-Sub Kim*[†]

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

***Department of Computer Engineering, Korea National University of Transportation, 50 Daehak-ro, Chungju-si, Chungbuk 380-702, Korea
(Received 12 March 2012; accepted 13 April 2012)*

요 약

이온성 액체는 일반적으로 거대 헤테로 고리 양이온과 무기 음이온으로 이루어진 염으로, 상온에서 액체로 존재한다. 따라서 이온성 액체의 물성은 양이온과 음이온의 종류, 알킬기의 수에 영향을 받으므로 그 조합에 의해 이온성 액체 각각의 물성이 달라진다. 또한 비휘발성, 열적 안정성, 넓은 전기 화학적 범위를 가지므로 기존의 유기용매를 대체할 주목할 만한 청정 용매(Green solvent)이다. 본 연구에서는 1-Butyl-3-methylimidazolium bromide ([BMIM][Br]), 1-butyl-3-methylimidazolium Chloride ([BMIM][Cl]), 1-butyl-3-methylimidazolium iodide ([BMIM][I]) 그리고 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ([BMIM][BF₄])를 합성하였으며, 그 중 [BMIM][Br], [BMIM][I], [BMIM][BF₄]의 밀도, 점도, 굴절률, 열용량과 이온전도도를 293.2~323.2 K의 온도범위에서 측정하였다. 밀도와 굴절률은 [BMIM][I]가 세 이온성 액체 중 가장 높았으며, 점성은 [BMIM][Br]가 가장 높았다. 열용량은 [BMIM][Br]보다 [BMIM][BF₄]가 높았으며, 이온 전도도는 [BMIM][I]보다 [BMIM][BF₄]가 더 높았다.

Abstract – Ionic liquids (ILs) existing as liquid state at room temperature are composed of a immense heterocyclic cation and inorganic anion which is smaller than cation's size. Thus, the species of cation and anion as well as the length of alkyl group on the cation have influence on their physical properties. Their outstanding properties such as non-volatility, thermal stability and wide range of electrochemical stability make these materials excellent candidates for green solvent which can substitute the conventional organic solvents. In this study, ILs based on imidazolium cation have been synthesized such as 1-butyl-3-methylimidazolium bromide ([BMIM][Br]), 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ([BMIM][Cl]), 1-butyl-3-methylimidazolium iodide ([BMIM][I]), and 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ([BMIM][BF₄]). The density, viscosity, refractive index, heat capacity and ionic conductivity of [BMIM][Br], [BMIM][I], and [BMIM][BF₄] were measured over range of temperature of 293.2 to 323.2 K. The density and refractive index values of [BMIM][I] were the highest among three ILs and the viscosity values of [BMIM][Br] were the highest among three ILs. The heat capacities [BMIM][BF₄] were higher than those of [BMIM][Br]. The ionic conductivities of [BMIM][BF₄] were higher than those of [BMIM][I].

Key words: Ionic Liquid, Imidazolium Salt, Physical Property, Ionic Liquid Synthesis

1. 서 론

오늘날 유기용매는 다양한 화학 산업에서 흔히 사용되고 있지만, 대부분의 유기용매의 강한 독성에 의해 공해를 유발함으로써 환경오염에 심각한 영향을 끼치고 있다. 이러한 유기용매를 대체할 청정용

매로서 이온성 액체(Ionic Liquid, IL)가 주목받고 있다.

이온성 액체란 일반적으로 거대 헤테로 고리 양이온과 BF₄, PF₆와 같은 무기 음이온으로 이루어진 염으로, 소금과 유사하지만 용점이 1074 K인 소금과 달리, 373 K 이하에서 액체로 존재하는 염이다. 이온성 액체는 대부분 끓는점이 낮아 휘발성으로 발생한 증기압으로 인해 사용온도가 제한되어 있는 일반적인 유기 용매와 달리 증기압이 거의 없으며, 비휘발성, 낮은 용해점, 높은 이온전도성, 넓은 전기 화학적 범위 그리고 높은 열적 안정성을 지닌 액체 염이다. 이러한

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: kks1114@ut.ac.kr

[‡]이 논문은 KAIST 후원회 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

특성으로 인하여 액체-액체 추출 용매, Li 2차 전지의 전해질, 겔 형태의 고분자 전해질, 흡수식 열펌프, 촉매, 나노튜브, 나노입자를 합성하기 위한 안정제 등 다양한 산업 분야에서 사용되고 있다[1-4]. 또한 비휘발성으로 인한 용매를 재활용 할 수 있고 고압의 초임계 시스템을 이용하지 않고 저압의 이산화탄소 가스를 이용하여 반응혼합물로부터 이온성 액체를 분리할 수 있는 방법이 고안됨에 따라 이온성 액체의 확대 보급에 대한 단점인 경제성을 보완할 수 있게 되었다[5].

이온성 액체는 양이온과 음이온으로 구성된 염이므로, 양이온과 음이온의 종류와 그 조합에 따라 이온성 액체를 무한한 수로 합성할 수 있다. 합성된 이온성 액체는 각기 다른 물성을 지닐 것으로 예상됨에 따라, 다양한 산업 분야에 응용할 수 있다. 기존 산업에서 이용되는 유기용매를 대체하기 위해서는 공정에서 필요로 하는 유기용매와 같은 물성을 가진 이온성 액체를 디자인 할 수 있어야 한다. 또한 이온성 액체의 물성은 양이온과 음이온의 종류, 알킬기의 수에 영향을 받으므로 각각의 이온성 액체에 대한 물성 연구는 필수적이다[6,7].

이에 본 연구에서는 공기와 물에 대한 안정성이 높고 넓은 온도범위에서 액체로 존재하여 다양한 분야에서 응용 가능성이 모색되고 있는 Imidazole 계열의 이온성 액체 1-Butyl-3-methylimidazolium bromide ([BMIM][Br]), 1-butyl-3-methylimidazolium Chloride ([BMIM][Cl]), 1-butyl-3-methylimidazolium iodide ([BMIM][I]) 그리고 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ([BMIM][BF₄])를 합성하였으며, 그 중 [BMIM][Br], [BMIM][I], [BMIM][BF₄]의 밀도, 점성, 굴절률, 열용량과 이온전도도를 293.2~323.2 K의 온도범위에서 측정하였다.

본 연구에서는 동일한 양이온과 알킬기 그리고 할로겐화물 음이온으로 이루어진 이온성 액체와 2차 반응으로 얻어진 무기 음이온 BF₄⁻로 이루어진 이온성 액체의 물성을 조사하였다.

2. 실험

2-1. 시료

본 연구에 사용된 시약 1-methylimidazole (99%), 1-chlorobutane (99.5%), 1-bromobutane (99%), 1-iodobutane (99%), sodium tetrafluoroborate (98%)는 Sigma Aldrich에서 공급받아 사용하였고, acetonitrile, acetone (99.7%), dichloromethane (99.5%), 1,1,1-trichloroethane은 JUNSEI와 SAMCHUNG에서 공급받아 사용하였다. 사용된 모든 시약은 추가 정제하지 않고 사용하였다.

2-2. 실험장치

2-2-1. 밀도(Density)

두 개의 피코노미터(pycnometer)를 이용하여 측정하였다. 온도변화에(298.2~323.2 K) 따른 부피를 측정하기 위한 피코미터의 계기눈금을 3차 증류수를 이용하여 측정하였다. 각각의 피코미터의 부피 불확도는 0.2% 안이었으며, 온도를 유지하기 위하여 air bath를 사용하였다[8].

2-2-2. 점도(Viscosity)

세 개의 적절한 우베로테 점도계(Ubbelohde viscometer)를 이용하였다. 점도를 고려하여 알맞은 점도계를 선택하고, 점도계를 향한 수조 안에서 온도를 유지하면서 일정 부피의 이온성이 모세관을 통하여

흘러내리는데 소요되는 시간, 유출시간 $t(s)$ 를 측정하여 운동점도 ν 를 계산한다. 온도에서의 액체의 밀도 $\rho(g/mL)$ 를 측정하고 다음과 같은 식에 의해 점도를 구한다. 그에 따른 불확도는 1.0% 미만이다[8,9].

$$\eta = \nu \cdot \rho = t \cdot K \cdot \rho$$

2-2-3. 굴절률(Refractive index)

굴절률을 측정하기 위해서 아베 굴절기(Abbe refractometer) 3T (Atago Co.)를 사용하여 측정하였다. 실험장비는 온도 측정을 위한 온도센서와 항온수조(bath circulator), 주장치로 이루어져 있으며, 외부 항온수조를 이용하여 시료의 온도 오차 범위를 $\pm 0.1 K$ 이내로 유지하였다. 모든 시료의 측정은 3번씩 하였으며, 불확도는 0.4% 이내이다[10].

2-2-4. 열용량(Heat capacity)

시차주사열량계(TA Instruments DSC Q100)를 이용하여 열용량을 측정하였으며, 합성 사파이어를 표준물질로 온도에 따른 열용량을 측정함으로써 열량계의 눈금을 조정하였다. Lithium bromide, 1,3-propanediol 그리고 물로 이루어진 혼합물을 이용한 재현 실험이 이루어졌으며, 오차 범위는 1.5% 안이었다. 이온성 액체 샘플은 5 mg 씩 스테인리스강 재질의 용기에 넣은 다음 실험을 진행하였다. 같은 사이즈의 용기를 이용하여 재현 실험 결과 불확도는 1.5%이다[11].

2-2-5. 이온 전도도(Ionic conductivity)

이온 전도도 측정은 두 개의 스테인리스강 전극사이에 이온성액체 전해질을 두고, 100 Hz~1 MHz의 주파수 범위에서 컴퓨터에 연결된 Solartron 1260A 주파수 응답 분석기를 사용하여 복잡한 임피던스 분석에 의해 이온성 액체의 이온 전도도를 측정하였다. 10 mV의 교류섭동은 cell에도 적용이 된다. 복잡한 임피던스의 실수와 허수 부분 나타내었으며, 이온 전도도는 복잡한 임피던스 다이어그램에서 보이는 대량 저항(R_b)으로 계산하였다. 이 실험에서는 불확도는 2%이다[8].

3. 결과 및 고찰

3-1. 이온성액체 합성

[BMIM][Br], [BMIM][Cl]과 [BMIM][I]는 아래의 반응식과 같이 반응이 일어난다(Scheme 1).

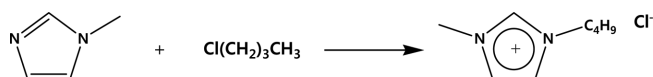


또한 [BMIM][BF₄]는 아래의 반응식과 같이 이온교환을 해줌으로써 얻어진다(Scheme 2).

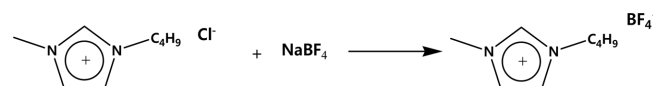


3-1-1. [BMIM][Br]

1000 ml 삼구플라스크에 마그네틱바를 미리 넣어주고, 환류냉각



Scheme 1. Synthesis mechanism of [BMIM][Cl].



Scheme 2. Synthesis mechanism of [BMIM][BF₄].

기와 질소가스 주입기 그리고 Bromobutane 68.39 ml (53.62 g, 0.5 mol)을 넣어줄 funnel을 연결한다. 질소가스를 30분 이상 흘려주어 질소 분위기를 만든 다음, Bromobutane을 1시간 동안 1-methylimidazole 39.67 ml (41.05 g, 0.5 mol)과 acetonitrile 150 ml 혼합용액에 떨어뜨린다. 이 혼합물을 70~75 °C 상에서 N₂ 분위기 하에 72 h 이상 가열 교반시킨다. 반응 후 재결정을 시키고, Rotary-evaporator를 이용하여 반응 용매를 제거한 후 1,1,1-trichloroethane으로 세척한다. Rotary-evaporator를 이용하여 용매 제거 후, 진공오븐을 이용하여 40 °C에서 3일 동안 건조시킨다.

¹H NMR (ppm, D₂O): δ 8.91 [s, 1H, H(2)], 7.64 [s, 1H, H(4)], 7.59 [s, 1H, H(2)], 4.32 [t, 2H, NCH₂], 4.02 [s, 3H, NCH₃], 1.95 [m, 2H, NCH₂CH₂], 1.42 [m, 2H, NCH₂CH₂CH₂], 1.00 [t, 3H, CH₃].

3-1-2. [BMIM][Cl]

1000 ml 삼구플라스크에 마그네틱바를 미리 넣어주고, 환류냉각기와 질소가스 주입기 그리고 Chlorobutane 52.6 ml (46.29 g, 0.5 mol)을 넣어줄 funnel을 연결한다. 질소가스를 30분 이상 흘려주어 질소 분위기를 만든 다음, Chlorobutane을 1시간 동안 1-methylimidazole 39.67 ml (41.05 g, 0.5 mol)과 acetonitrile 150 ml 혼합용액에 떨어뜨린다. 이 혼합물을 70~75 °C 상에서 N₂ 분위기 하에 72 h 이상 가열 교반시킨다. 반응 후 재결정을 시키고, Rotary-evaporator를 이용하여 반응 용매를 제거한 후 acetone으로 세척한다. 남은 용매를 Rotary-evaporator를 이용하여 제거한 다음, 염을 진공오븐에서 12 h 동안 건조시킨다.

¹H NMR (ppm, D₂O): δ 8.7 [s, 1H, H(2)], 7.5 [s, 1H, H(4)], 7.4 [s, 1H, H(5)], 4.2 [t, 2H, NCH₂], 3.9 [s, 3H, NCH₃], 1.8 [m, 2H, NCH₂CH₂], 1.3 [m, 2H, NCH₂CH₂CH₂], 0.9 [t, 3H, CH₃].

3-1-3. [BMIM][I]

1000 ml 삼구플라스크에 마그네틱바를 미리 넣어주고, 환류냉각기와 질소가스 주입기 그리고 Iodobutane 57 ml (92.01 g, 0.5 mol)을 넣어줄 funnel을 연결한다. 질소가스를 30분 이상 흘려주어 질소 분위기를 만든 다음, Iodobutane을 1시간 동안 1-methylimidazole 39.67 ml (41.05 g, 0.5 mol)과 acetonitrile 150 ml 혼합용액에 떨어뜨린다. 이 혼합물을 70~75 °C 상에서 N₂ 분위기 하에 72 h 이상 가열 교반시킨다. 반응 후 재결정을 시키고, Rotary-evaporator를 이용하여 반응 용매를 제거한 후 acetone으로 세척한다. 남은 용매를 Rotary-evaporator를 이용하여 제거한 다음, 염을 진공오븐에서 24 h 동안 건조시킨다.

¹H NMR (ppm, D₂O): δ 8.75 [s, 1H, H(2)], 7.51 [s, 1H, H(4)], 7.46 [s, 1H, H(5)], 4.21 [t, 2H, NCH₂], 3.92 [s, 3H, NCH₃], 1.86 [m, 2H, NCH₂CH₂], 1.34 [m, 2H, NCH₂CH₂CH₂], 0.96 [t, 3H, CH₃].

3-1-4. [BMIM][BF₄]

[BMIM][Cl] 52.5 g (0.3 mol)과 Sodium tetrafluoroborate (NaBF₄) 32.94 g (0.3 mol)을 300 ml acetone 하에서 48 h 이상 교반시켜준다. 반응 후 생성물 NaCl을 거름종이를 이용하여 제거하여준다. Dichloromethane을 이용하여 생성물을 세척하여준다. Rotary-evaporator를 이용하여 용매를 제거하고, 진공오븐에서 3일 동안 건조시킨다.

¹H NMR (ppm, D₂O): δ 8.71 [s, 1H, H(2)], 7.49 [s, 1H, H(4)], 7.44 [s, 1H, H(5)], 4.21 [t, 2H, NCH₂], 3.91 [s, 3H, NCH₃], 1.87 [m, 2H, NCH₂CH₂], 1.35 [m, 2H, NCH₂CH₂CH₂], 0.94 [t, 3H, CH₃].

Table 1. Measured refractive index of [BMIM][Br], [BMIM][I] and [BMIM][BF₄]

| T/K | [BMIM][Br] | [BMIM][I] | [BMIM][BF ₄] |
|-------|------------|-----------|--------------------------|
| | r | | |
| 298.2 | 1.5450 | 1.5695 | 1.4227 |
| 303.2 | 1.5446 | 1.5680 | 1.4214 |
| 308.2 | 1.5420 | 1.5670 | 1.4200 |
| 313.2 | 1.5410 | 1.5662 | 1.4192 |
| 318.2 | 1.5398 | 1.5639 | 1.4188 |
| 323.2 | 1.5369 | 1.5608 | 1.4172 |

Table 2. Measured heat capacities of the [BMIM][Br] and [BMIM][BF₄]

| T/K | [BMIM][Br] | [BMIM][BF ₄] |
|-------|--|--------------------------|
| | C _p /J·g ⁻¹ ·K ⁻¹ | |
| 298.2 | 1.35 | 1.72 |
| 301.2 | 1.39 | 1.73 |
| 303.2 | 1.41 | 1.75 |
| 305.2 | 1.44 | 1.77 |
| 308.2 | 1.47 | 1.78 |
| 310.2 | 1.49 | 1.79 |
| 313.2 | 1.52 | 1.80 |
| 315.2 | 1.54 | 1.83 |
| 318.2 | 1.58 | 1.84 |
| 320.2 | 1.60 | 1.85 |
| 323.2 | 1.64 | |

3-2. 이온성 액체의 물성

합성된 이온성 액체들을 298.2 K 또는 298.2~323.2 K 온도범위에서 이온성 액체들의 밀도, 점도, 굴절률, 열용량, 이온 전도도 등 측정 결과를 Table 1, 2. 그리고 Figure 1, 2, 3에 나타내었다. 온도가 올라갈수록 [BMIM][BF₄], [BMIM][Br], [BMIM][I]의 밀도와 점도, [BMIM][BF₄]와 [BMIM][I]의 이온 전도도는 감소하며, [BMIM][BF₄]와 [BMIM][Br]의 열용량은 증가하는 것을 확인할 수 있다. 굴절률은 온도에 따라 수치의 변화가 없는 것으로 보아 온도에 큰 영향을 받지 않는 것으로 나타났다. 세 가지 이온성 액체들 중에서 298.2 K에서 1.46 g·cm⁻³, 1.569로 [BMIM][I]의 밀도와 굴절률 수치

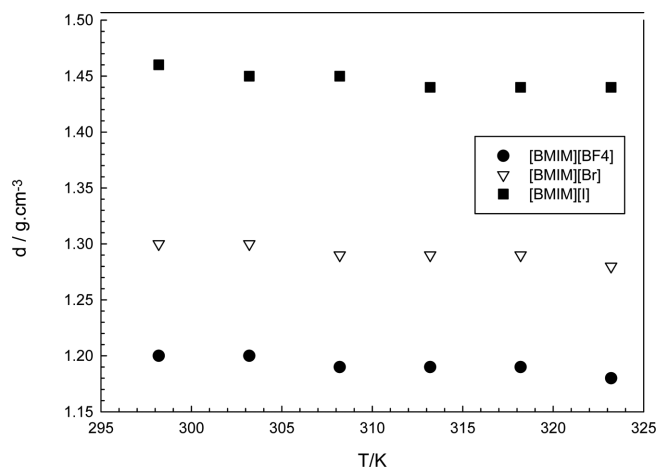


Fig. 1. Measured densities of [BMIM][Br](○), [BMIM][I](▼) and [BMIM][BF₄](●).

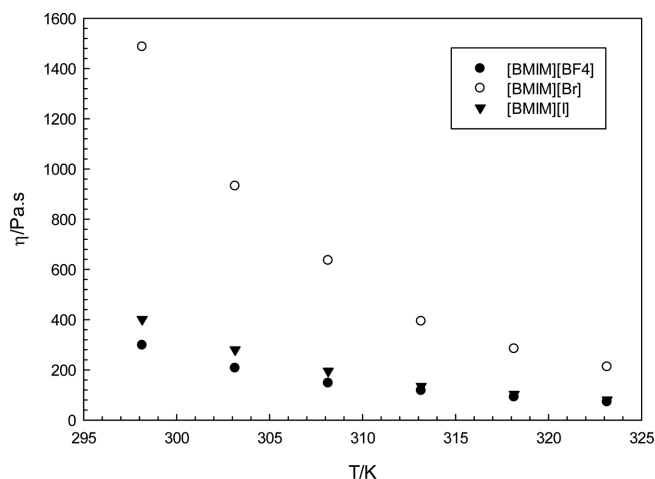


Fig. 2. Measured viscosities of [BMIM][Br] (●), [BMIM][I] (■) and [BMIM][BF₄] (▲).

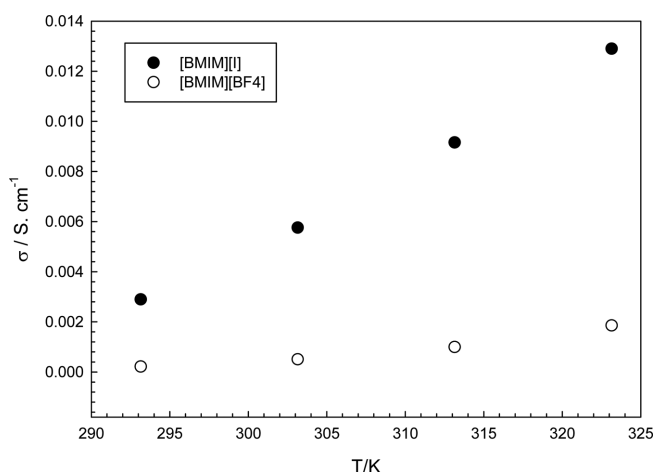


Fig. 3. Measured ionic conductivities of [BMIM][BF₄] (○) and [BMIM][I] (●).

가 가장 높았으며, 점도 수치에서는 1486.49 $\eta/\text{mPa}\cdot\text{s}$ 로 [BMIM][Br], 열용량 수치는 1.72 $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 로 [BMIM][BF₄]가 가장 높게 나타났다.

이온의 수와 이온이 전도되는 매질의 점성에 의존하는 이온 전도도는 염의 해리상태가 같다고 가정하면 이온이 이동하기 쉬운 환경, 즉 점성이 감소하면 이온전도도가 증가한다. 이와 같이 온도가 증가함에 따라 점도가 감소하여 이온 전도도가 증가하는 것을 Fig. 1과 Fig. 2에서 알 수 있다. 따라서 점도가 낮은 [BMIM][BF₄]가 [BMIM][I]보다 높은 이온 전도도를 가지는 것 또한 확인할 수 있다. 할로젠화물 음이온으로 구성된 염은 일반적으로 고점성, 불충분한 열적 특성, 좁은 전기화학적 범위 등의 특성을 가진다. 그 중 고점성적 특성은 Fig. 2에서 알 수 있듯이 할로젠화물 음이온으로 구성된 [BMIM][Br], [BMIM][I]의 점도가 [BMIM][BF₄]보다 높은 것을 알 수 있다. 그러므로 할로젠화 음이온을 음이온 교환 반응에 의해 무기 음이온으로 전환하면 점도가 낮아지는 것을 확인할 수 있다.

4. 결 론

이온성 액체는 상온에서 액체로 존재하는 염으로서 증기압이 거의 없어 기존의 유기용매를 대체할 주목받고 있는 청정 용매이다. 이

온성 액체의 물성은 양이온과 음이온의 종류, 알킬기의 길이에 영향을 받으므로 그 조합에 의해 이온성 액체 각각의 물성이 달라진다.

본 연구에서는 다양한 산업 분야로 응용이 모색되고 있는 1-methylimidazole을 양이온과 할로젠화물 음이온으로 구성된 [BMIM][Br], [BMIM][Cl], [BMIM][I] 그리고 이온교환반응으로 [BMIM][BF₄]를 합성해 보았고, [BMIM][Br], [BMIM][I], [BMIM][BF₄]의 밀도, 점도, 열용량 등의 물성과, 전기적 특성을 넓은 온도 범위에서 알아보았다. 밀도는 [BMIM][I]가 가장 컸으며, 점도 수치는 [BMIM][Br]이 [BMIM][BF₄]보다 높게 나타났다. 온도가 증가할수록 열용량은 증가하였고, 이온 전도는 감소함을 확인할 수 있었다. 이 세 가지 이온성 액체의 물성은 특정 음이온에 따른 변화이며, 이러한 특성을 가진 이온성 액체는 추출 용매, Li 2차 전지의 전해질, 흡수 열펌프, 촉매 등 다양한 분야에서 사용될 수 있음을 알 수 있다.

본 연구를 통하여 구조에 따른 물성치가 명확히 확립되어있지 않은 이미다졸계 이온성 액체의 물성을 제시할 수 있었다. 이번 연구 결과는 이온성 액체를 연구, 활용하는 연구자들에게 응용분야의 목적에 적합한 이온성 액체를 선택하는 근거 자료로 활용될 것이다. 아울러 이온성 액체가 다양한 산업 현장에서 활용되기 위해서는 양이온과 알킬기의 수, 음이온에 따른 수많은 이온성 액체의 물성 데이터의 확립이 광범위하게 이루어져야 할 것이다.

감 사

이 논문은 2011년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업 지원을 받아 수행된 것입니다(과제번호-20110005348).

사용기호

| | |
|----------|---|
| d | : density |
| η | : viscosity |
| r | : refractive index |
| C_p | : heat capacity, $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ |
| δ | : chemical shift in NMR |
| T | : temperature [K] |
| s | : conductivity |
| IL | : ionic liquid |
| ρ | : density of liquid |
| ν | : kinematic viscosity |
| K | : correction factor of viscometer [mm^2/s^2] |

참고문헌

1. Ngo, H. L., Lecompte, K., Hargens, L. and McEwen, A. B., "Thermal Properties of Imidazolium Ionic Liquids," *Thermochim. Acta.*, **97**, 357-361(2000).
2. Huddleston, J. G., Willauer, H. D., Swatoski, R. P., Visser, A. E. and Rogers, R. D., "Room Temperature Ionic Liquids as Novel Media for 'clean' Liquid - Liquid Extraction," *Chem. Comm.*, 1765-1766 (1998).
3. Ryu, S.-W. and Song, E.-H., "Characterization of Ionic Liquid Contained Polymer Gel Electrolyte," *Polymer (Korea)*, **32**(1),

- 85-89.
4. Zhao, D., Fei, Z., Geldbach, T. J., Scopelliti, R. and Dyson, P. J., "Nitrile-functionalized Pyridinium Ionic Liquids: Synthesis, Characterization, and Their Application in Carbon-carbon Coupling Reactions," *J Am Chem Soc.*, 15876-15882(2004).
 5. Scurto, A. M., Aki, S. N. V. K. and Brennecke, J. F., "Carbon Dioxide Induced Separation of Ionic Liquids and Water," *Chem Comm.*, 572-573(2003).
 6. 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), 357-363(2002).
 7. Gale, R. J. and Osteryoung, R. A., "Potentiometric Investigation of Dialuminium Heptachloride Formation in Aluminum Chloride-1-butylpyridinium Chloride Mixtures," *Inorg. Chem.* **18**(6), 1603-1605(1979).
 8. Hagiware, R. and Ito, Y., "Room Temperature Ionic Liquids of Alkylimidazolium Cations and Fluoroanions - A Review," *J. Fluor. Chem.*, **105**, 221-227(2000).
 9. Bonhte, P., Dias, A.-P., Papafeorgiou, N., Kalyanasundaram, K. and Grtzel, M., "Hydrophbic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts," *Inorg. Chem.*, **35**, 1168-1178(1996).
 10. Pereiro, A. B., Verdia, P., Tojo, E. and Rodriguez, A., "Physical Properties of 1-Butyl-3-methylimidazolium Methyl Sulfate as a Function of Temperature," *J. Chem. Eng. Data.*, **52**, 377-380(2007).
 11. Gordon, C. M., Holbrey, J. D., Kennedy, A. R. and Seddon, K. R., "Ionic Liquid Crystals: Hexafluorophosphate Salts," *J. Mater. Chem.*, **8**, 2627-2636(1998).