

# 短链羟基甲基咪唑离子液体的合成与电化学性能

赵艳青<sup>a,b</sup> 王宏宇<sup>a</sup> 高桂天<sup>b</sup> 齐力<sup>a\*</sup>

(<sup>a</sup>中国科学院长春应用化学研究所电分析化学国家重点实验室 长春 130022;

<sup>b</sup>吉林大学材料科学与工程学院 长春 130022)

**摘 要** 通过2-(2-氯乙氧基)乙醇和2-溴乙醇分别与1-甲基咪唑反应,合成乙醇基甲基咪唑溴(EMIMBr)和乙氧基乙醇基甲基咪唑氯(EEMIMCl)2种羟基咪唑离子液体,用<sup>1</sup>H NMR和FT-IR表征结构,TG和DSC进行热性能测试,并研究了其电化学性能。结果表明,羟基类咪唑离子液体具有高的热稳定性,这种含醚氧键和羟基的短链离子液体有利于电导率的提高,导电机理符合Vogel-Tmman-Fulcher(VTF)方程。乙醇基甲基咪唑溴和乙氧基乙醇基甲基咪唑氯的室温电导率分别为 $1.2 \times 10^{-4}$ 和 $1.7 \times 10^{-4}$  S/cm。对于碳酸丙二醇酯、乙氧基乙醇基甲基咪唑氯和钾盐体系,室温电导率最高可达 $3.82 \times 10^{-3}$  S/cm。乙氧基乙醇基甲基咪唑氯的电化学窗口为3.4 V。

**关键词** 离子液体,聚乙二醇,锂离子电池,VTF方程,电化学性能

中图分类号:O631

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2012)12-1457-06

DOI:10.3724/SP.J.1095.2012.20434

离子液体不仅被广泛作为绿色溶剂,而且由于具有离子电导率高、电化学窗口宽、热稳定性性能好和环境友好等优良特性,在燃料电池和二次电池的电解质、电化学电容器等方面得到大规模推广<sup>[1-4]</sup>。室温离子液体与聚合物合成或改性得到的离子液体低聚物电解质兼具离子液体和聚合物电解质的优点,能有效提高电池的安全性和稳定性,是离子液体在电化学应用中的另一热点<sup>[5-6]</sup>。离子液体在电化学中的应用极具潜力,但仍有不少问题亟待解决,如粘度相对较高、有些种类对环境敏感以及电导率低等。近几年,研究者通过改变阴阳离子的组合,设计了各种功能化的离子液体,以更好的适应电化学研究的要求,同时也探索了离子液体今后功能化的发展方向。目前,咪唑类离子液体以其各方面的优势已逐渐成为离子液体研究的主流<sup>[7-11]</sup>。研究表明,将咪唑类离子液体丁基甲基咪唑四氟硼酸盐应用于质子导电凝胶电解质,电化学性能优良,室温电导率可达 $1.2 \times 10^{-3}$  S/cm<sup>[12]</sup>,将咪唑类离子液体丁基甲基咪唑氯进行有机无机杂化可得到400℃稳定和高质子导电率的复合材料<sup>[13]</sup>。

羟基类短链咪唑离子液体电导率相对较高,稳定性好<sup>[13]</sup>。羟基的存在,使得此类离子液体同时具有亲水性和亲油性,可用于多种不同的领域。醚氧键和羟基的存在有利于碱金属离子与极性官能团的配合,促进离子定向迁移,提高电导率。因此,本文合成了乙醇基甲基咪唑溴(EMIMBr)和乙氧基乙醇基甲基咪唑氯(EEMIMCl)2种羟基咪唑离子液体,其分子链短,在提高电导率的同时,制备过程简单,方便快速合成。乙氧基乙醇基甲基咪唑氯同时含有短链、醚氧键与羟基3种结构,是多功能离子液体化合物,有希望在电化学能源领域得到广泛应用。

## 1 实验部分

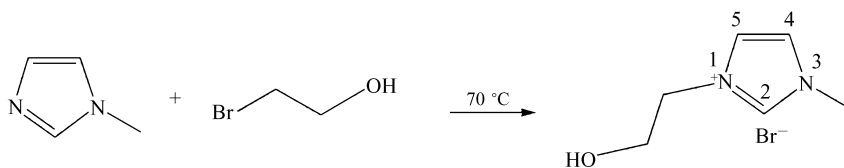
### 1.1 试剂和仪器

2-溴乙醇(96%)、2-(2-氯乙氧基)乙醇(99%)和1-甲基咪唑均为分析纯试剂,直接使用;硫氰酸钾:60℃真空干燥16 h后使用;碳酸丙二醇酯在氢化钙中蒸馏后使用。Vertex 70型FT-IR光谱仪(瑞士

Bruker 公司),扫描波长  $2\text{ cm}^{-1}$ ,频率范围  $4000 \sim 500\text{ cm}^{-1}$ ;AV400 型核磁共振仪(瑞士 Bruker 公司),频率 400 MHz,溶剂用二甲基亚砜(DMSO);Perkin-Elmer 系列热失重分析仪(TGA),升温速度  $10\text{ K/min}$ , $\text{N}_2$  气保护;Perkin-Elmer 系列差示扫描量热仪(DSC),扫描范围  $-50 \sim 200\text{ }^\circ\text{C}$ ,升温速率  $10\text{ K/min}$ ;DDS-11A 型电导率仪(上海富华公司),测量前将样品在  $50\text{ }^\circ\text{C}$  下真空干燥  $12\text{ h}$ ,将 DJS-1C 电极(铂电极)插入样品内测量;CHI-700d 型电化学分析仪(上海辰华仪器公司),铂电极插入样品内,进行循环伏安测试,扫描速率  $10\text{ mV/s}$ 。

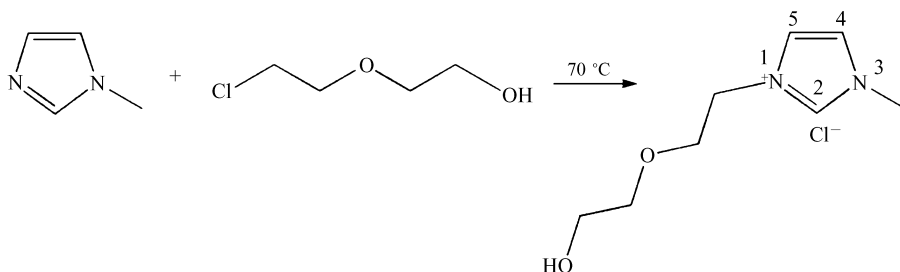
## 1.2 EMIMBr 和 EEMIMCl 的合成

取  $25\text{ g}$  2-溴乙醇于圆底烧瓶中,然后将  $19.7\text{ g}$  1-甲基咪唑缓慢倒入烧瓶中(1-甲基咪唑与 2-溴乙醇摩尔比为  $1.2:1$ ),在磁力加热搅拌器上回流,控制温度在  $70\text{ }^\circ\text{C}$  左右。待反应一周后,将烧瓶中的反应物倒入塑料瓶中,用无水乙醚洗涤生成物数次,得到固体产物乙醇基甲基咪唑溴(EMIMBr)。反应如 Scheme 1 所示<sup>[14]</sup>。



Scheme 1 Synthesis of EMIMBr

乙氧基乙醇甲基咪唑氯(EEMIMCl)采用同样的合成方法,2-(2-氯乙氧基)乙醇和 1-甲基咪唑摩尔比为  $1:1.2$ ,所得到的产物在室温时为液体。反应如 Scheme 2 所示。



Scheme 2 Synthesis of EEMIMCl

## 2 结果与讨论

### 2.1 产物结构表征

**2.1.1  $^1\text{H}$  NMR 分析** 为了验证合成的是目的产物,对所得产物进行了 $^1\text{H}$  NMR 测试。1-乙醇基 3-甲基咪唑溴的核磁谱中,各个峰对应的化学位移  $\delta$ :  $9.13(\text{s}, 10\text{H})$ ,  $7.73(\text{d}, J = 11.6\text{ Hz}, 21\text{H})$ ,  $4.22(\text{t}, J = 4.9\text{ Hz}, 21\text{H})$ ,  $3.86(\text{d}, J = 7.7\text{ Hz}, 32\text{H})$ ,  $3.73(\text{s}, 12\text{H})$ ,  $3.72 \sim 2.84(\text{m}, 32\text{H})$ 。对其每个峰进行了归属<sup>[15]</sup>:  $3.34(\text{N}-\text{CH}_2\text{—上的 H})$ ,  $3.73(\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—O 上的 H})$ ,  $3.86(\text{—CH}_3\text{上的 H})$ ,  $4.22(\text{—OH 上的 H})$ ,  $7.73(\text{咪唑环 4 位和 5 位上的 H})$ ,  $9.13(\text{咪唑环上 2 位的 H})$ 。1-乙氧基乙醇 3-甲基咪唑氯的核磁谱中,各个峰对应的化学位移  $\delta$ :  $9.46(\text{s}, 5\text{H})$ ,  $7.88(\text{dd}, J = 10.2, 8.5\text{ Hz}, 6\text{H})$ ,  $7.80(\text{d}, J = 1.5\text{ Hz}, 5\text{H})$ ,  $4.39(\text{t}, J = 4.8\text{ Hz}, 11\text{H})$ ,  $3.89(\text{s}, 15\text{H})$ ,  $3.75(\text{t}, J = 4.9\text{ Hz}, 10\text{H})$ ,  $3.68(\text{s}, 4\text{H})$ ,  $3.44(\text{s}, 20\text{H})$ 。分析每个峰的归属如下:  $3.44(\text{N}-\text{CH}_2\text{—上的 H})$ ,  $3.68 \sim 3.76(\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—O 上的 H})$ ,  $3.89(\text{—CH}_3\text{上的 H})$ ,  $4.37 \sim 4.39(\text{—OH 上的 H})$ ,  $7.79 \sim 7.91(\text{咪唑环 4 位和 5 位上的 H})$ ,  $9.46(\text{咪唑环上 2 位的 H})$ 。由核磁图谱分析可知,按预计的路线合成了 1-乙醇基 3-甲基咪唑溴和 1-乙氧基乙醇 3-甲基咪唑氯。

**2.1.2 红外光谱分析** 为了对产物的结构进一步分析,对其进行了红外光谱测试。图 1 谱线 *a* 为 1-乙醇基 3-甲基咪唑溴红外光谱,主要峰进行归属如下<sup>[16-17]</sup>:  $3146$  和  $3061\text{ cm}^{-1}$  为咪唑环上 C—H 的伸缩振

动峰,  $940\text{ cm}^{-1}$  为咪唑环上  $\text{C}-\text{H}_2$  的面内摇摆振动,  $2961$  和  $2877\text{ cm}^{-1}$  为 1-乙醇基 3-甲基取代基上  $\text{H}-\text{O}-\text{C}-\text{H}_2$  中  $\text{C}-\text{H}_2$  的反对称和对称伸缩振动峰,  $1443\text{ cm}^{-1}$  为 1-乙醇基 3-甲基取代基上  $\text{C}-\text{H}_2$  的变形振动峰,  $1350\text{ cm}^{-1}$  是 1-乙醇基 3-甲基取代基上  $\text{C}-\text{H}_2$  的面外摇摆振动峰,  $1253\text{ cm}^{-1}$  为 1-乙醇基 3-甲基取代基上醚键的面外摇摆振动峰,  $1170$ 、 $1071$  和  $1035\text{ cm}^{-1}$  为 1-乙醇基 3-甲基取代基上醚键的伸缩振动峰,  $3330$  和  $3247\text{ cm}^{-1}$  为 1-乙醇基 3-甲基取代基上羟基的伸缩振动峰。相对溴乙醇, 所合成化合物少了  $\text{Br}-\text{C}-$  化学键对应的  $668$  和  $569\text{ cm}^{-1}$  2 个峰, 表明 1-甲基咪唑和 2-溴乙醇发生了化学反应。以上红外波谱的分析进一步证明了 1-乙醇基 3-甲基咪唑溴的合成。

图 1 谱线 *b* 为 1-乙氧基乙醇 3-甲基咪唑氯的红外光谱, 归属如下:  $3089$  和  $3148\text{ cm}^{-1}$  为咪唑环上的  $\text{C}-\text{H}$  的振动吸收峰,  $2869$  和  $2951\text{ cm}^{-1}$  为 1-乙氧基乙醇 3-甲基咪唑氯取代基上  $\text{H}-\text{O}-\text{C}-\text{H}_2$  中  $\text{C}-\text{H}_2$  的反对称和对称伸缩振动峰,  $1234$ 、 $1171$ 、 $1127$  和  $1069\text{ cm}^{-1}$  为 1-乙氧基乙醇 3-甲基咪唑氯取代基上醚键的伸缩振动,  $1453\text{ cm}^{-1}$  为取代基乙氧基乙醇基上  $\text{C}-\text{H}_2$  的变形振动,  $967\text{ cm}^{-1}$  为咪唑环上  $\text{C}-\text{H}_2$  的面内摇摆振动,  $1353$ 、 $1338$  和  $1287\text{ cm}^{-1}$  为取代基乙氧基乙醇基上  $\text{C}-\text{H}_2$  的面内摇摆。所合成的 1-乙氧基乙醇 3-甲基咪唑氯, 相对于 2-(2-氯乙氧基) 乙醇少了  $\text{Cl}-\text{C}-$  化学键对应的  $746\text{ cm}^{-1}$  处峰, 表明 2-(2-氯乙氧基) 乙醇和 1-甲基咪唑发生了化学反应。结果表明, 实验成功的按预计路线合成了 1-乙醇基 3-甲基咪唑溴和 1-乙氧基乙醇 3-甲基咪唑氯 2 种离子液体。

## 2.2 热性能测定

为了了解 2 种离子液体的热性能, 对其进行了 DSC 测试。由图 2 可以看出, 乙氧基乙醇甲基咪唑氯的玻璃化温度在室温以下, 而乙醇基甲基咪唑溴的熔融温度为  $71\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。而且乙醇基甲基咪唑溴有明显的结晶峰, 乙氧基乙醇甲基咪唑氯没有结晶峰。乙氧基乙醇甲基咪唑氯室温下为液体, 有利于提高其电导率高, 方便应用于电化学器件的电解质。

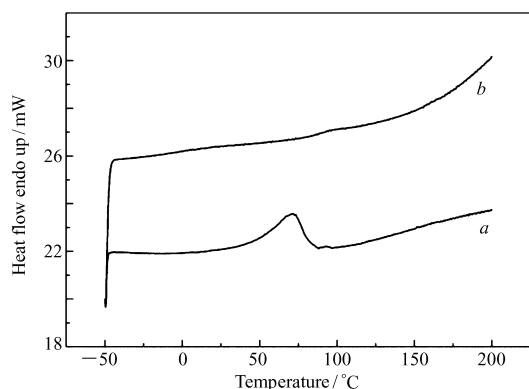


图 2 EMIMBr(*a*) 和 EEMIMCl(*b*) 的 DSC 曲线

Fig. 2 DSC curves of EMIMBr(*a*) and EEMIMCl(*b*)

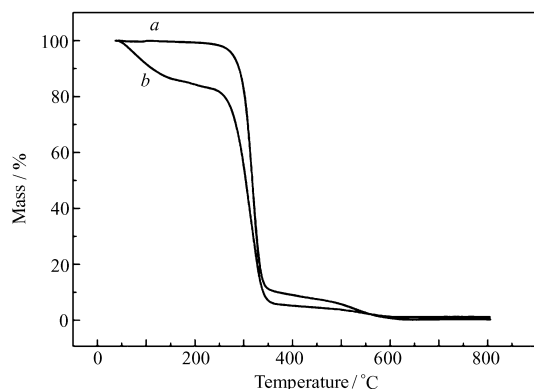


图 3 EMIMBr(*a*) 和 EEMIMCl(*b*) 的 TG 曲线

Fig. 3 TG curves of EMIMBr(*a*) and EEMIMCl(*b*)

离子液体的热稳定性对材料的应用起很大作用, 为此也测试了 2 种离子液体的 TG 曲线。由图 3 可以看出, 乙醇基甲基咪唑溴变化稳定, 在升温始初一直保持平稳, 在  $295\text{ }^{\circ}\text{C}$  前, 质量变为原来的  $99.3\%$ , 几乎不变, 温度  $>295\text{ }^{\circ}\text{C}$  迅速发生分解, 分解速率在  $318.5\text{ }^{\circ}\text{C}$  时达到最大。乙氧基乙醇甲基咪唑氯在升温初期热性能稳定, 随后便有稍许分解, 在  $284\text{ }^{\circ}\text{C}$  时发生迅速分解, 分解速率在  $312\text{ }^{\circ}\text{C}$  时达到最大。2 种

咪唑离子液体在室温均能保持稳定,在  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  到室温到  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  范围内稳定性很好,均可以应用。

### 2.3 电化学性能测定

为了研究所合成的乙醇基甲基咪唑溴和乙氧基乙醇基甲基咪唑氯的电化学性能,测试了其纯化合物的电导率和在碳酸丙二醇酯及硫氰酸钾溶液中的电导率,如图 4 所示。由图 4 可以看出,乙醇基甲基咪唑溴室温电导率为  $1.2 \times 10^{-4}\text{ S/cm}$ ,随温度升高而变大, $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  时达到  $6.36 \times 10^{-3}\text{ S/cm}$ 。乙氧基乙醇基甲基咪唑氯室温电导率为  $1.7 \times 10^{-4}\text{ S/cm}$ ,也随温度升高而变大, $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  时达到  $5.97 \times 10^{-3}\text{ S/cm}$ 。2 种化合物在  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  左右曲线有交叉,乙醇基甲基咪唑溴随温度的降低逐渐结晶,结晶完毕后电导率继续随温度降低而降低。乙氧基乙醇基甲基咪唑氯的室温电导率较乙醇基甲基咪唑溴高,这是其室温为液体的缘故。

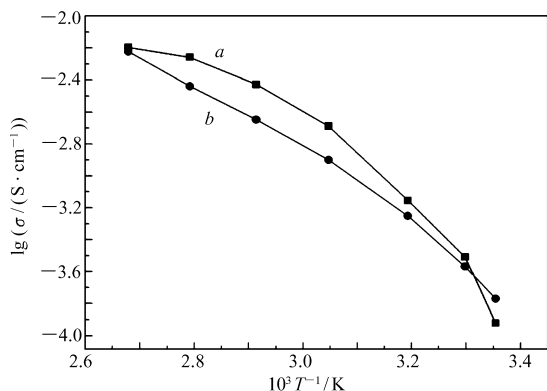


图 4 EMIMBr(a) 和 EEMIMCl(b) 的电导率图

Fig. 4 Conductivity polts of EMIMBr (a) and EEMIMCl(b)

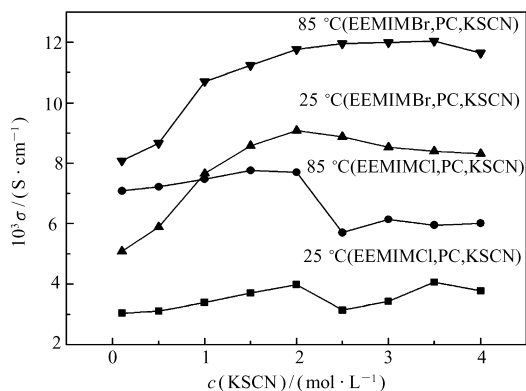


图 5 碳酸丙二醇酯和咪唑离子液体含量一定时改变 KSCN 浓度的电导率图

Fig. 5 Dependence of conductivity on different KSCN concentration with fixed PC and imidazole ionic liquid mixture

由图 5 可看出,碳酸丙二醇酯  $1.5\text{ mol}$ 、乙醇基甲基咪唑溴  $0.5\text{ mol}$ 、硫氰酸钾浓度变化的体系,温度恒定条件下,电解质的电导率先随硫氰酸钾浓度的增大而增大,在硫氰酸钾浓度为  $3\text{ mol/L}$  时达最大,然后开始随浓度增大而减小。温度  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  以上,钾盐浓度高于  $2\text{ mol/L}$  时,电导率便可达到  $10^{-2}\text{ S/cm}$ 。乙氧基乙醇基甲基咪唑氯  $0.5\text{ mol}$ 、碳酸丙二醇酯浓度  $0.5\text{ mol}$  时,电解液的电导率随钾盐浓度的增大呈先增大后减小又增大的趋势。电导率的大小是由迁移离子的数目和迁移速率共同决定的。在温度一定的条件下,导电离子浓度随着钾盐浓度增大而增大,载流子数目增多,电导率提高。当浓度达到一定程度时,溶液库仑作用力和粘度增大,离子解离也随之受阻,电导率降低。当浓度达到另一高度时,醚氧键的存在促进钾盐与离子液体的相互作用,增大迁移离子的数目,提高电导率。故相对乙醇基甲基咪唑溴体系,乙氧基乙醇基甲基咪唑氯体系电导率随浓度关系变化曲线,在高浓度区出现了增大的现象。

由于碳酸丙二醇酯、乙氧基乙醇基甲基咪唑氯和钾盐体系的电导率与温度的关系,不符合阿累尼乌斯 (Arrhenius) 方程<sup>[15]</sup>,进而用 Vogel-Tmmann-Fulcher (VTF) 方程<sup>[18]</sup>:  $\sigma = AT^{-0.5} \exp[-E_a/R(T - T_0)]$  (式中,  $A$  为指前因子,  $E_a$  为表观活化能,  $R$  为气体常数,  $\sigma$  为温度  $T$  时离子电导率,  $T_0$  为理想的玻璃化温度,可以近似为  $T_g$ , 本文取  $T_0 = 203.15\text{ K}$ , 为 PEO 的玻璃化温度)。结果见图 6, 其中  $1000/(T_0 - T) - \ln(\sigma \cdot T^{1/2})$  呈直线,符合 VTF 方程,分析其导电机理,与分子运动导致的自由体积密切相关<sup>[19]</sup>。在该体系中,碱金属离子同离子液体上的极性醚氧键和羟基官能团相互作用,并与分子上其它的基团作用,通过这种不断的相互作用,而实现离子的定向迁移。各浓度表观活化能  $E_a$  变化不大,在  $1.5\text{ kJ/mol}$  左右,与凝胶聚合物电解质的表观活化能 ( $>4\text{ kJ/mol}$ ) 相比有较大降低,有利于体系电导率的提高。

图 7 为乙醇基甲基咪唑溴和乙氧基乙醇基甲基咪唑氯两种咪唑离子液体的循环伏安曲线。由图 7 可知,乙醇基甲基咪唑溴在  $-1$  和  $1\text{ V}$  有对称的 2 个峰,说明所合成的离子液体含有少量的杂质,其电化学稳定窗口为  $2.4\text{ V}$  ( $-1.2 \sim 1.2\text{ V}$ , 铂电极)。所合成的乙氧基乙醇基甲基咪唑氯比较纯,电化学稳定窗

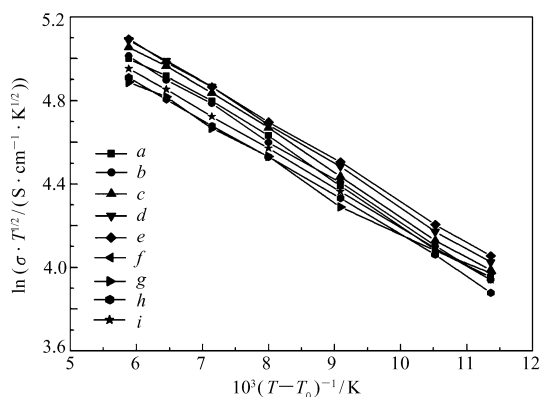


图 6 碳酸丙二醇酯和乙氧基乙醇甲基咪唑氯浓度一定时,不同硫氰酸钾浓度下的 VTF 方程图

Fig. 6 Polt of VTF equation with different concentration of KSCN at constant concentration of PC and EEMIMCl

$n(\text{KSCN})/\text{mol}$ : a. 0.1; b. 0.5; c. 1.0; d. 1.5; e. 2.0; f. 2.5; g. 3.0; h. 3.5; i. 4.0

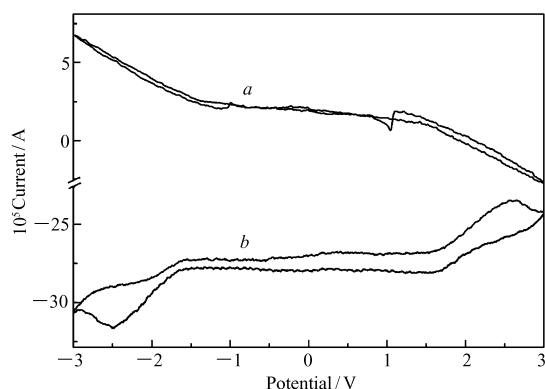


图 7 EMIMBr(a)和 EEMIMCl(b)的循环伏安曲线

Fig. 7 Cyclic voltammograms of EMIMBr(a) and EEMIMCl(b)

口为 3.4 V (−1.7 ~ 1.7 V, 铂电极)。可满足电池或超级电容器对电解质的要求。

### 3 结 论

通过核磁分析,证明成功的合成了乙醇基甲基咪唑溴和乙氧基乙醇甲基咪唑氯 2 种咪唑离子液体。进一步测试了其红外光谱,从分子水平上证明了按预计的路线合成了 2 种离子液体。DSC 测试表明,乙氧基乙醇甲基咪唑氯的玻璃化温度在室温以下。TG 曲线表明,羟基类咪唑离子液体具有高的热稳定性,在 −50 ℃ 到室温到 100 ℃ 范围内均可以应用。羟基类咪唑离子液体同时也具有高的电导率,乙醇基甲基咪唑溴和乙氧基乙醇甲基氯的室温电导率分别为  $1.2 \times 10^{-4}$  和  $1.7 \times 10^{-4}$  S/cm。碳酸丙二醇酯、乙氧基乙醇甲基咪唑氯和硫氰酸钾体系,溶液的电导率随温度的升高而增大,室温电导率最大可达  $3.82 \times 10^{-3}$  S/cm,温度为 100 ℃ 时电导率可达到  $8.78 \times 10^{-3}$  S/cm。2 种体系导电机理均符合 VTF 方程。乙氧基乙醇甲基咪唑氯的电化学窗口为 3.4 V。所合成的短链羟基基咪唑离子液体在电化学领域有很大的应用价值。

### 参 考 文 献

- [1] Freemantle M, Welton T, Rogers R D. An Introduction to Ionic Liquids[M]. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2009: 31-39.
- [2] Ohno H. Electrochemical Aspects of Ionic Liquids[M]. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons Inc., 2011: 27-111.
- [3] Wasserscheid P, Welton T. Ionic Liquids in Synthesis[M]. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons Inc., 2008.
- [4] LEI Yanqiu, HUANG Xiaoling, LIU Ying, et al. Development of Imidazolium-Based Ionic Liquid for CO<sub>2</sub> Separation[J]. Chinese J Appl Chem, 2012, 29(4): 367-375 (in Chinese).  
雷艳秋, 黄晓玲, 刘鹰, 等. 咪唑基离子液体固定分离 CO<sub>2</sub> 的研究进展[J]. 应用化学, 2012, 29(4): 367-375.
- [5] Wang M, Xiao X R, Zhou X W, et al. Investigation of PEO-imidazole Ionic Liquid Oligomer Electrolytes for Dye-sensitized Solar Cells[J]. Solar Energy Mater Solar Cells, 2007, 91: 785-790.
- [6] Kantam M L, Neelima B, Reddy C V, et al. Aza-Michael Addition of Imidazoles to  $\alpha, \beta$ -Unsaturated Compounds and Synthesis of  $\beta$ -Amino Alcohols via Nucleophilic Ring Opening of Epoxides Using Copper (II) Acetylacetonate (Cu(acac)<sub>2</sub>) Immobilized in Ionic Liquids[J]. Ind Eng Chem Res, 2007, 46: 8614-8619.
- [7] Hasaninejad A, Zare A, Shekouhy M, et al. Catalyst-Free One-Pot Four Component Synthesis of Polysubstituted Imidazoles in Neutral Ionic Liquid 1-Butyl-3-methyl Imidazolium Bromide[J]. J Comb Chem, 2010, 12: 844-849.
- [8] Lowe H, Axinte R D, Breuch D, et al. Flow Chemistry: Imidazole-based Ionic Liquid Syntheses in Micro-scale[J]. Chem Eng J, 2010, 163: 429-437.
- [9] Yoshizawa M, Oghara W, Ohno H. Design of New Ionic Liquids by Neutralization of Imidazole Derivatives with Imide-Type Acids[J]. Electrochem Solid-State Lett, 2001, 4(6): 25-27.

- [10] Liu H, Liu Y, Li J H. Ionic Liquids in Surface Electrochemistry[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2010, **12**(8):1685-1697.
- [11] Li Z Y, Liu H T, Liu Y, *et al.* A Room-Temperature Ionic-Liquid-Templated Proton-Conducting Gelatinous Electrolyte[J]. *J Phys Chem, B*, 2004:17512-17518.
- [12] Li Z Y, Zhang Q, Liu H T, *et al.* Organic Inorganic Composites Based on Room Temperature Ionic Liquid and 12-Phosphotungstic Acid Salt with High Assistant Catalysis and Proton Conductivity[J]. *J Power Sources*, 2006, **158**:103-109.
- [13] Gong L F, Guo W L, Xiong J M, *et al.* Structures and Stability of Ionic Liquid Model with Imidazole and Hydrogen Fluorides Chains: Density Functional Theory Study[J]. *Chem Phys Lett*, 2006, **425**:167-178.
- [14] Rodriguez H, Gurau G, Holbrey J D, *et al.* Reaction of Elemental Chalcogens with Imidazolium Acetates to Yield Imidazole-2-chalcogenones: Direct Evidence for Ionic Liquids as Proto-carbenes[J]. *Chem Commun*, 2011, **47**:3222-3224.
- [15] LI Ruxiong. Green Solvents-Synthesis and Application of Ionic Liquids[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003:38 (in Chinese).  
李汝雄. 绿色溶剂-离子液体的合成与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003:38.
- [16] ZHENG Lili, GUO Chen, LIU Huizhou. The FTIR Study of the 1-Butyl-3-Methylimidazolium Based Ionic Liquids[J]. *Spectrosc Spectr Anal*, 2006, **26**(27):33-34 (in Chinese).  
郑丽丽, 郭晨, 刘会洲. 离子液体的红外光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, **26**(7):33-34.
- [17] Yu S, Li S, Kantam M L, *et al.* Basic Ionic Liquids with Imidazole Anion: New Reagents to Remove Naphthenic Acids from Crude Oil with High Total Acid Number[J]. *Fuel*, 2012, **99**:83-87.
- [18] CHEN Fang, MA Xiaoyan, QU Xiaohong, *et al.* Progress in the Novel Gel Polymer Electrolyte for Lithium-ion Battery[J]. *Polym Bull*, 2006, **10**:70-74 (in Chinese).  
陈芳, 马晓燕, 屈小红, 等. 锂离子电池凝胶聚合物电解质改性的研究现状[J]. 高分子通报, 2006, **10**:70-74.
- [19] ZHENG Honghe. Lithium Ion Battery Electrolyte[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006:407-408 (in Chinese).  
郑洪河. 锂离子电池电解质[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006:407-408.

## Synthesis and Electrochemical Properties of Short-Chain Hydroxyl Methyl Imidazole Ionic Liquids

ZHAO Yanqing<sup>a,b</sup>, WANG Hongyu<sup>a</sup>, GAO Guitian<sup>b</sup>, QI Li<sup>a\*</sup>

(<sup>a</sup>State Key Laboratory of Electroanalytical Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China;

<sup>b</sup>School of Materials Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130022, China)

**Abstract** Ethanol methylimidazole bromide and ethoxy ethanol methylimidazole chloride were synthesized by the reaction of 1-methylimidazole with 2-(2-chloro-ethoxy)-ethanol and 2-bromoethanol, respectively. The structures were characterized using <sup>1</sup>H NMR and FT-IR. The thermal performances of the products were examined by TG and DSC, and the electrochemical properties were also studied. The results show that the hydroxyl imidazole ionic liquid has an eminent thermal stability. The short-chain ionic liquid containing an ether bond and a hydroxyl is beneficial to improving the conductivity, and the conductive mechanism can be rationalized by the Vogel-Tmmann-Fulcher (VTF) function. the ethanol methylimidazole bromide and ethoxy ethanol methylimidazole chloride have conductivities of  $1.2 \times 10^{-4}$  S/cm and  $1.7 \times 10^{-4}$  S/cm, respectively, at room temperature. For the system containing propylene carbonate, ethoxy ethanol methylimidazole chloride and potassium, the maxium conductivity can reach  $3.82 \times 10^{-3}$  S/cm. The electrochemical window of the ethoxy ethanol methylimidazole chloride is 3.4 V.

**Keywords** ionic liquids, polyethylene glycol, lithium ion battery, Vogel-Tmmann-Fulcher function, electrochemical properties