

이온성액체의 응용기술 동향

이현주 · 이제승* · 김훈식*[†]

한국과학기술연구원, 청정에너지연구센터, *경희대학교 화학과
(2010년 3월 20일 접수, 2010년 3월 22일 채택)

Applications of Ionic Liquids: The State of Arts

Hyunjuo Lee, Je Seung Lee*, and Hoon Sik Kim*[†]

Clean Energy Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea

*Department of Chemistry, Kyung Hee University, Seoul 130-701, Korea

(Received March 20, 2010; Accepted March 22, 2010)

이온성 액체는 휘발성이 거의 없고, 열적 안정성이 높으며, 탄화수소화물에 잘 섞이지 않고, 다양한 무기 및 유기금속 화합물을 쉽게 용해시킬 뿐만 아니라 전기전도도가 높고 산도와 염기도를 용이하게 조절할 수 있는 등 독특한 물리화학적 성질로 인하여 청정용매, 촉매, 분리, 전해질, 바이오 분야에서 다양하게 응용되고 있다. 본 총설에서는 이온성 액체에 대한 기본지식과 함께 현재 이온성 액체를 응용한 상용화 예를 포함하여 이온성 액체의 다양한 활용분야, 특히 CO₂ 흡수 및 전환분야에 대한 최근 연구 동향을 기술하였다.

Ionic liquids are expanding their applications in various fields of chemistry, due to their unique properties such as negligible volatility, immiscibility with hydrocarbons, high electrical conductivity, and tunable acidity and basicity. In this paper, the physical properties, synthesis, and commercial applications of ionic liquids are discussed. Recent research trends are also briefly reviewed, particularly on application of ionic liquids to catalysis, biomass, and CO₂ capture and utilization.

Keywords: ionic liquids, CO₂ capture, catalysis, biomass, extraction, gas storage

1. 서 론

이온성 액체(ionic liquids, ILs)는 이온만으로 구성된 액체를 말하며, 일반적으로 질소를 포함하는 거대 양이온과 보다 작은 음이온으로 이루어져 있는 넓은 의미의 용융염(molten salt)이다. 이러한 구조에 의해 결정구조의 격자에너지가 감소하게 되고 결과적으로 낮은 용점을 가지게 된다. 특히 상온에서 액체로 존재하는 이온성 액체를 상온 이온성 액체(room temperature ionic liquid; RTIL)라 한다.

이온성액체는 2000년대 초반 전 세계 과학자들의 이목을 집중시키기 시작하여 기존의 “염(salt)은 고체(solid)”라는 일반상식을 뒤집었을 뿐만 아니라 촉매, 반응 용매, 분리 매체, 전해질 용매 등 여러 부분에서도 기존 기술의 한계를 뛰어넘는 우수한 성능을 보여주었고, 이는 폭발적인 연구의 확산 및 응용으로 이어졌다. 이러한 배경에는 ‘이온성액체’의 독특한 성질, 즉 열적안정성, 낮은 휘발성, 높은 이온전도성 뿐만 아니라 금속, 유기물, 유기금속에 대한 높은 용해성과 구조에 대한 다양한 변환 가능성 등 타 물질에서 찾아볼 수 없는 물리, 화학적 성질에 기인한다.

이온성액체의 존재는 1900년대 초반부터 알려지기 시작했는데, 이미 1948년에 1-ethylpyridinium halide와 AlCl₃의 용융염이 알려졌으나

이 물질들의 물리화학적 특성은 1978년에서야 이루어졌다[1]. 가장 체계화된 실험은 미국 Air Force Academy에서 시작되었다. L. A. King 박사는 LiCl-KCl의 용융염의 녹는점이 355 °C까지 내려가는 것을 발견하였고, 더 낮은 녹는점을 갖는 물질들을 조사하는 도중 NaCl-AlCl₃ 염의 경우 107 °C의 녹는점을 갖는 것을 발견하였다. 그 후 실온에서 액체로 존재하는 이온성 액체 구조인 [EMIM]Cl/AlCl₃의 발견으로 이어진 후, 수분에 안정한 BF₄, PF₆, NO₃, CH₃CO₂ 계 음이온을 갖는 이온성 액체들이 합성되어 1992년 논문으로 발표되기에 이르렀다[2]. 이 후 다양한 구조를 지닌 수 많은 이온성액체가 합성되었고, 특히 실온(100 °C 이하)에서 액체로 존재하는 염에 대해서 RTILs라고 명명하였다.

현재 이온성 액체는 단순히 양이온-음이온의 조합을 넘어서 고분자, 올리고머, 양쪽성분자(Zwitterion) 혹은 덴드리머 등 실온에서 액체로 존재하지 않지만 유기양이온과 음이온이 결합되어 있는 물질에 총체적으로 부여되어 불리는 경향이 있다.

본 총설에서는 이온성 액체에 대한 기본지식과 함께 현재 이온성 액체를 응용한 상용화 예를 포함하여 이온성 액체의 다양한 활용분야에 대한 최근 연구 동향을 기술하고자 한다.

[†] 교신저자(e-mail: khs2004@khu.ac.kr)

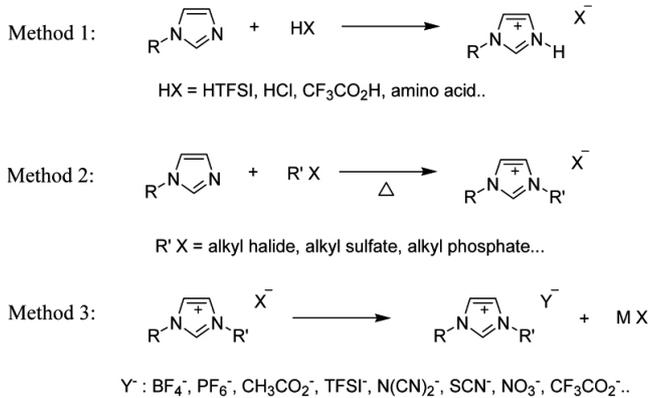
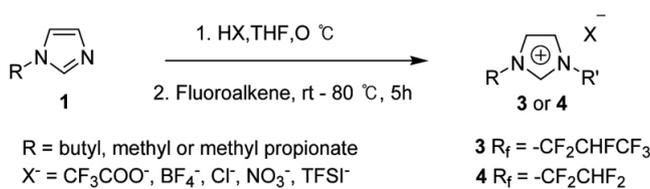


Figure 1. Representative synthesis of ILs.



Scheme 1. One-pot synthesis of alkyl polyfluoroalkyl imidazolium-based ILs.

2. 이온성 액체의 합성 및 물리화학적 특성

2.1. 이온성액체의 합성

이온성 액체를 합성하는 방법은 최종 목적물의 구조에 따라 달라진다. 가장 간단한 방법으로는 Figure 1의 Method 1처럼 산과 염기를 단순히 섞어서 합성되는 형태이다. 이 제조 방법은 때로는 용매가 없는 상태로 간단하게 합성할 수 있지만 생성물이 염기에 안정하지 않아 적용 범위가 제한된다.

두 번째 일반적인 방법은 반응물들 간에 공유결합이 형성되어 생성물이 제조되는 구조이다(Figure 1, Method 2). 친핵체(nucleophile)인 N-alkyl imidazole과 electrophile인 alkyl halide를 반응시키면 N,N'-dialkyl imidazolium 양이온과 halide 음이온이 형성된다. 유사하게 dialkyl sulfate, dialkyl phosphate 등을 반응시켜 N,N'-dialkyl imidazolium 양이온과 alkyl sulfate 혹은 alkyl phosphate 음이온으로 이루어진 이온성 액체를 제조할 수 있다. 이 방법은 첫 번째 방법에 비하여 긴 반응시간, 높은 반응온도를 필요로 한다.

세 번째 방법은 앞의 두 번째 방법으로 만들어진 생성물을 중간체로 하여 anion metathesis를 통해 합성될 수 있다(Figure 1의 Method 2와 3). BF₄⁻, PF₆⁻, NTf₂⁻를 포함한 많은 종류의 음이온을 이온성 액체에 도입할 때 사용하는 방법으로, 이 때 사용되는 M⁺는 H, Li, K, Ag 등 다양하다. 이 방법에서는 목적하는 음이온의 치환에 의해 동량의 금속염(metal salt, MX)이 생성되어 분리 등 추가 정제단계를 거쳐야 하는 단점과 이로 인한 생성물의 순도저하 등의 문제가 있으나 많은 종류의 이온성액체가 이 방법을 이용해 만들어진다.

이러한 이유로 최근 H. Lee *et al.* 등이 개발한 one-pot 반응은 부산물의 생성이 없이 간단한 방법으로 불소가 치환된 다양한 이온성 액체를 제조할 수 있다는 장점을 갖는다(Scheme 1)[3].

Table 1. Melting Points of Na and EMIM Salts

X ⁻	Melting point (°C)	
	NaX	[EMIM]X
Cl ⁻	801	87
[BF ₄] ⁻	384	6
[PF ₆] ⁻	>200	60
[AlCl ₄] ⁻	185	7
[CF ₃ SO ₃] ⁻	253	-9
[CF ₃ CO ₂] ⁻	205	-14
[CH ₃ CO ₂] ⁻	> 300	-45

2.2. 물성

2.2.1. 녹는점

이온성 액체의 녹는점은 양이온과 음이온의 종류에 의해 달라진다. 즉 양이온과 음이온의 크기, 모양, 치환체에 의해, 특히 전하가 퍼져있거나(delocalized) 전하를 띠지 않는 부분이 분자 내에 존재할 때 결정의 격자에너지는 줄어들고 이는 결국 녹는점의 강하로 이어진다.

이온으로 이루어진 분자 간에 존재하는 가장 큰 힘은 이온간의 정전기 인력(coulombic attraction)이다. Coulombic attraction은 이온의 전하에 비례하고 이온간 거리에 반비례하는 값이다. 따라서 크기가 작은 Na⁺ 이온(반경 1.2 Å)에 비하여 훨씬 큰 크기의 1-ethyl-3-methyl imidazolium ([Emim], 반경 2 × 2.7 Å)은 그만큼 음이온과의 거리가 멀어지고 결과적으로 훨씬 낮은 녹는점을 갖게 된다(Table 1). 또한 동일한 양이온의 경우 음이온의 크기가 증가하거나 전하가 분산되어 있을 때 그 녹는점은 더 낮아지게 된다.

양이온, 음이온의 크기 외에도 양이온의 대칭성(Symmetry), 다중음이온(음이온의 전하수), 알킬기의 구조(입체장에 정도)에 의해서도 녹는점은 크게 변한다.

2.2.2. 열적 안정성

일반적으로 상압에서 액체의 온도를 계속 올리면 기체로 되지만 이온성액체의 경우 온도를 계속 올리면 분해된다. 최근 열적으로 크게 안정한 몇몇 이온성 액체의 경우 높은 온도와 진공 하에서 증발할 수 있다는 연구결과도 발표되어 있지만[4] 대부분의 이온성액체는 500 °C 이하에서 분해된다.

이온성액체의 분해온도는 양이온과 음이온의 구조에 따라 달라지고, 만일 N,N'-dialkyl imidazolium 양이온이라면 열적 안정성은 음이온의 염기도 혹은 nucleophilicity에 따라 달라진다. 또한 양이온이나 음이온에 ester, ketone, alcohol 등 작용기의 존재는 이온성 액체의 열적 안정성을 크게 감소시킬 수 있다.

2.2.3. 전기화학적 특성

이온성 액체의 가장 중요한 특성 중 하나는 그 자체로 전해질과 전해질 용매로 동시에 작용할 수 있다는 것이다. 전해질 물질로 사용하기 위한 기본 물성으로 전기화학적 안정도와 전도도이다. Table 2에서 볼 수 있는 것처럼 많은 이온성 액체들의 전기화학창이 4 V 이상이고 구조에 따라서 6 V에 해당하는 것들도 있다. 그러나 점도가 일반적인 유기용매나 물보다 훨씬 큰 값을 갖고 있어 이온전도도는 상대적으로 크지 않다.

전기화학적 특성은 현재 국내외적으로 큰 이슈가 되고 있는 이차전

Table 2. Physicochemical and Electrochemical Properties of Representative ILS

Ionic liquid	Melting point (°C)	Viscosity (mm/s, 25 °C)	Conductivity (mS/cm)	Electrochemical Window (V)
[EMI-BTI]	-17	18	8.8	4.1
[BMP-BTI]	-50	71	2.2	5.5
[HMI-HFP]	-80	548	1	5.5
[EMI-DCA]	-21	17	27	5.9
[MOI-TFB]	-88	422	0.43	6

Table 3. Commercialized Processes using ILS

Company	Process	Role of IL	Scale
BASF	Acid scavenging	Auxiliary	Commercial
BASF	Extractive	Extractant	Pilot
BASF	distillation Chlorination	Solvent	Commercial
IFP	Olefin dimerization	Solvent	Pilot
Degussa	Hydrosilylation Compatibilizer	Solvent Performance additive	Pilot Commercial
Arkema	Fluorination	Solvent	Pilot
Chevron Phillips	Olefin oligomerization	Catalyst	Pilot
Scionix	Electroplating (Cr)	Electrolyte	Pilot
Eli Lily	Cleavage of ether	Catalyst/reagent	Pilot
Air Products	Storage of gases	Liquid support	Pilot
Iolitec/Wandres	Cleaning fluid	Performance additive	Commercial
Linde	Gas compression	Liquid piston	Pilot

지, 태양전지 및 연료전지의 성능과 밀접한 관계가 있다.

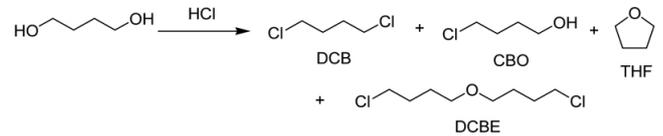
3. 이온성 액체를 이용한 상용화 공정

1990년 BASF는 녹는점이 낮은 염 혼합물을 촉매존재 하에서 유기산을 당량의 phosgene과 반응시켜 산염화물(acid chloride)을 합성하는 공정을 상용화 하였다. 그 당시만 해도 이온성액체라는 개념이 널리 퍼져있지는 않았지만 이 반응은 이온성액체의 장점을 정확하게 이용한 예이다. 즉, 용매를 사용하지 않은 무용매 반응, 높은 촉매활성에 의한 수율 향상, 반응 후 촉매와 생성물의 용이한 상분리 등의 장점을 최대로 이용하고 있다.

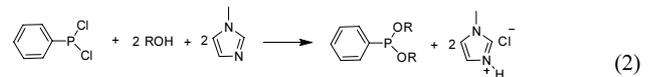
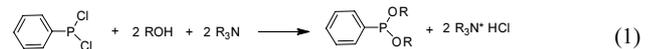
Table 3에서 볼 수 있는 것처럼 현재 이온성액체와 관련하여 4종류의 공정이 이미 상용화되어 있고, 9종류의 공정은 Pilot 규모로 운전되고 있다. 지금부터는 각 반응에 대한 이온성 액체의 역할을 살펴보겠다.

3.1. Acid Scavenging: The BASIL Process

2002년 BASF는 photoinitiator의 원료인 alkylphenylphosphine 합성 반응에 BASIL™ (Biphasic Acid Scavenging utilizing Ionic Liquids)라는 공정을 적용시켜 상용화하였다. 반응식 1과 같이 기존의 alkylphe-

**Scheme 2. Chlorination of butane diol using HCl.**

nylphosphine 제조 반응에서는 반응 중 생성되는 HCl을 3차 아민으로 제거하는데, 생성된 3차 아민-HCl 염은 부피가 매우 크고 생성물로 부터 제거가 용이하지 않았다. 이를 해결하기 위해 BASF의 연구자들은 3차 아민 대신 이온성액체의 전구체인 1-methylimidazole을 HCl 제거제로 사용하였고, 예상한 것처럼 생성된 1-methylimidazolium chloride는 75 °C의 녹는점을 갖고 있었다(반응식 2). 즉 약간의 가열을 통해 염을 액체로 변환시킬 수 있었고 따라서 단순한 층 분리를 통하여 생성물을 1-methylimidazolium chloride로부터 분리할 수 있었다. BASF의 발표에 따르면 전체적인 반응속도도 매우 빨라져 기존의 대형 반응장치를 소형 Jet형 반응기로 바꿀 수 있고 결과적으로 80000배의 생산성 증대를 가져왔다고 보고하고 있다. BASIL™의 성공 사례는 유사한 반응 구조를 가진 acylation, silylation 그리고 elimination 반응에도 적용이 검토되고 있다[5].



3.2. 추출 증류(Extractive Distillation)

화학공정에서는 종종 2-3종의 용매가 공비 혼합물(azeotrope)을 형성하게 되는데 이를 분리하기 위하여 entrainer라고 하는 제 3의 용매를 첨가한다. 대표적인 공비 혼합물은 물/THF인데, 지금까지는 DMF와 같은 용매를 entrainer로 사용해 왔다. BASF는 이온성 액체를 entrainer로 물/THF 분리에 사용해 본 결과 기존 시스템에 비하여 약 37% 에너지와 22%의 설비 비용을 절감할 수 있었다고 보고하였다[6]. 이는 이온성액체의 낮은 휘발성, 높은 열적 안정성으로 인하여 entrainer 정제를 위한 별도의 정제시스템이 필요하지 않고 장시간 사용할 수 있는데서 기인한다.

3.3. Chlorination

포스젠(phosgene)이나 SOCl_2 , PCl_3 그리고 PCl_5 등을 이용한 알코올의 염소화는 높은 수율을 얻을 수 있는 장점 때문에 현재까지도 산업계에서 널리 사용되고 있는데, 이러한 염소화제들은 자체 독성 뿐만 아니라 반응 후 필연적으로 발생하는 부산물로 인하여 많은 환경비용이 소비된다.

이에 반하여 HCl은 가격면에서도 훨씬 저가이고 부생성물로 단지 물만 만든다는 장점이 있지만 낮은 반응성과 많은 부산물이 생성되는 단점이 있다(Scheme 2). BASF社は 가스상의 HCl을 이용한 butandiol의 염소화 반응에서 이온성액체를 용매로 사용할 경우 Cl의 친핵도가 크게 증가하여 반응의 수율이 100% 수준으로 증가할 뿐만 아니라 부산물의 생성도 크게 억제된다고 발표하였다[7]. 또한 반응 후 이온성액체는 생성물인 dichlorobutane (DCB)와 섞이지 않아 생성물의 분리도 매우 쉽다.

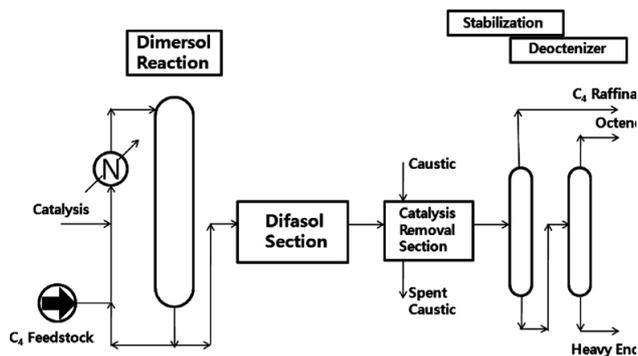
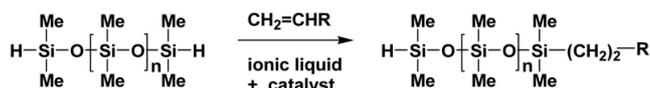


Figure 2. Dimersol-Difasol process scheme for 1-butene dimerization.



Scheme 3. Hydrosilylation of olefins using IL-based Pt catalysts.

3.4. Dimerization과 oligomerization

The Institut Francaise du Petrol (IFP)社は 이온성액체-Ni complex- AlCl_3 로 이루어진 촉매계를 이용해 1-butene을 이량화 하는 Dimersol-Difasol 공정을 상용화하였다. Dimersol은 Ni과 Al계로 이루어진 균일계 촉매를 사용한 공정이고, Difasol은 이온성액체-Ni-Al로 구성된 비균일계 촉매를 사용하는 공정이지만 촉매가 액체로 존재하므로 생성물과 섞이지 않는 장점을 지니고 있어 반응 후 생성물 및 촉매 분리가 용이한 장점이 있다. IFP는 Dimersol 단일 방법에 비하여 Dimersol-Difasol을 함께 적용하는 방법이 여러 가지 면에서 유리하다고 발표하였다(Figure 2).

또한 Chevron Phillips는 2004년 Acidic ionic liquid를 Olefin oligomerization에 촉매로 사용하는 pilot plant를 운전하여 450 톤의 합성 윤활유(polyalphaolefins, PAOs)을 제조하였다[8]. 흥미로운 점은 이온성액체계 촉매를 사용하였을 때 100 °C에서 약 25 cSt의 점도를 갖는 윤활유가 합성되는데(CPChem's Synfluid PAO 25 cSt) 이는 Gear oil이나 그리스, 그리고 산업용 윤활유 용도에 적합한 것으로 기존에 단일반응으로 만들기 어려운 물질이라고 알려져 있다.

3.5. Hydrosilylation

Degussa는 hydrosilylation 반응을 이용하여 silane과 siloxane을 제조하는 반응에서 생기는 고가의 Pt 촉매의 손실문제를 이온성액체를 도입하여 해결하였다. 즉 Pt-이온성액체 복합 촉매계는 반응혼합물과 다른 상에 존재하여 반응 후 단순한 decantation 방법으로 촉매계와 생성물계를 분리할 수 있다. Pt-이온성액체 복합촉매계는 반응 전환율을 99% 이상으로 증가시켰고 생성물에 존재하는 Pt량을 1 ppm 미만으로 감소시켰다[9].

3.6. 전기화학적 응용

이온성 액체는 크롬의 도금용 전기화학반응의 전해질로 사용될 수 있다. 기존의 크롬 도금은 수용액 전해질을 이용하여 +6의 산화 상태를 갖는 크롬을 이용하였는데, 이 때 크롬의 독성 및 수소 발생으로 인한 도금상태의 질이 낮아지는 단점을 갖고 있다. 이온성액체를 사용하는 경우 독성이 낮은 +3의 산화상태의 크롬을 사용할 뿐만 아니라 전해질 내 물이 존재하지 않아 수소의 발생을 원천적으로 줄일 수

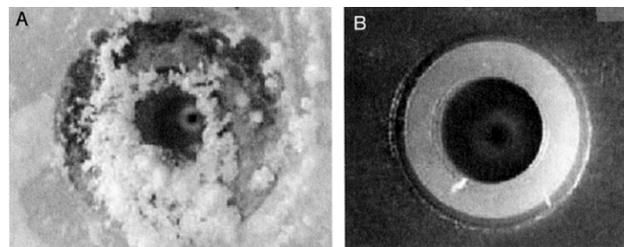


Figure 3. Photographs of Venturi nozzle after 10 h use: (A) with 1 wt% aq. NaCl, B. with ionic liquid.

있다. Leicester대학과 Whyte chemical Ltd.의 합작회사인 Scionix는 이온성 액체를 전해질로 사용한 50 L 규모의 전기도금 장치를 90% 이상의 current efficiency를 달성하였다고 발표하였다[10].

Scionix社は 이온성액체 전해질 기술을 stainless steel의 eletropolishing에도 적용하였다. 기존의 황산-인산 계 전해질의 경우 전해조의 부식문제 뿐만 아니라 에너지효율도 20% 정도로 매우 낮았다. 그러나 choline chloride 계 이온성액체 전해질은 80% 이상의 에너지 효율과 함께 금속의 polishing 효과도 우수한 결과를 보여주었다. 더불어 전해질과 침전금속의 재사용이 가능하여 환경적인 면에서도 기존 전해질 시스템에 비하여 크게 개선되었다. 이러한 결과를 바탕으로 Scionix社は 상용화를 진행시키고 있고 현재 1200 L 규모의 데모모듈을 운전하고 있다.

3.7. Performance Chemicals 및 Engineering Fluids

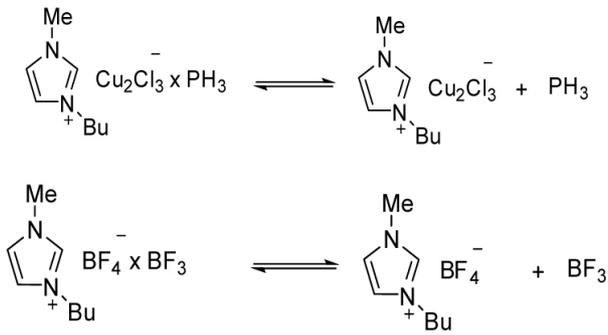
3.7.1. 정전기 방지제(Antistatic Additives for Cleaning Fluids)

전하를 띠고 있는 작은 입자들을 전자제품 등에서 없애는 방법으로 Wadres Micro-Cleaning GmbH사는 표면이 물로 코팅된 필라멘트를 솔로 사용한다. 그런데 필라멘트 표면의 정전기를 방지하기 위해 코팅용 물에는 NaCl과 같은 염들이 녹아 있는데 때때로 이 염들이 석출되어 물이 나오는 노즐을 막는 결과를 초래한다. 이에 Iolitec과 Wadres Micro-Cleaning GmbH는 NaCl을 이온성 액체로 바꾸어 필라멘트표면에서 Salt의 석출을 방지하는 기술을 개발하였다(Figure 3).

3.7.2. 가스 저장

독성 가스는 그 증기압으로 인해 누출되었을 때 액체나 고체의 경우보다 훨씬 더 위험하다. 따라서 고압 실린더를 사용하여 가스를 보관하는 것이 법으로 금지되어 있다. 또한 반도체 성능이 나날이 향상되면서 이때 요구되는 가스들의 순도도 더욱 증가되고 있고, 이를 위한 고압 gas cylinder 및 valve의 품질과 가격 또한 상승하고 있는 추세이다. 선진국에서는 유해성 가스의 고압저장과 취급에 대해 이미 안전법규가 제정되고 있고, 국내에서도 이에 대한 법규를 준비하고 있다.

최근 미국의 Air product 사는 PH_3 및 BF_3 와 같은 반도체용 독성가스를 이온성액체에 녹였을 때 상온, 상압에서 1:1 혹은 1:2 complex를 형성하고, 이들은 압력을 낮추면 complex가 깨져 원래의 가스 상태로 돌아간다는 사실을 발견하였다. 한 예로 PH_3 가스의 경우 실온에서 40 기압의 고압이 걸리는데 이를 이온성액체에 녹이는 경우 1 기압 정도의 압력으로 안정하게 보관할 수 있다. 그리고 이를 약간의 감압 하에 노출시켜 가스로 분리, 재생시켜 사용할 수 있다고 보고하고 있다(Scheme 4, Table 4).

Scheme 4. Interactions of ILs with PH_3 or BF_3 .Table 4. Gas Storage Capacity of Various ILs for PH_3 and BF_3

Gas	Support	Temp.	Load (mol L ⁻¹)	Reversibility (%) (pressure (Torr))	Working capacity (mol L ⁻¹)
PH_3	[BMIM][Al ₂ Cl ₇]	RT	1.8	89 (20-760)	1.6
PH_3	[BMIM][AlCl ₄]		0.06		
PH_3	[BMIM][Cu ₂ Cl ₃]	RT	7.6	84 (736)	6.4
PH_3	[BMIM][CuCl ₂]	RT	1.4		
PH_3	$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$	RT	0.86	75 (20-514)	0.6
PH_3	$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$	RT	5.3	0 (20-721)	0
PH_3	TiCl_4	12°C	13.8	41 (44-428)	5.6
PH_3	Zeolite 5A			66 (20-710)	1.9
BF_3	[BMIM][BF ₄]	RT	5.2	70 (20-724)	3.6
BF_3	tetraglyme		12.3		0

4. 이온성액체의 최근 연구 동향

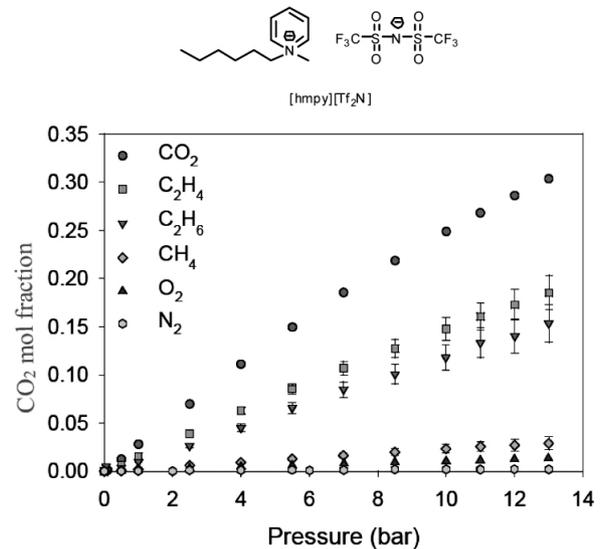
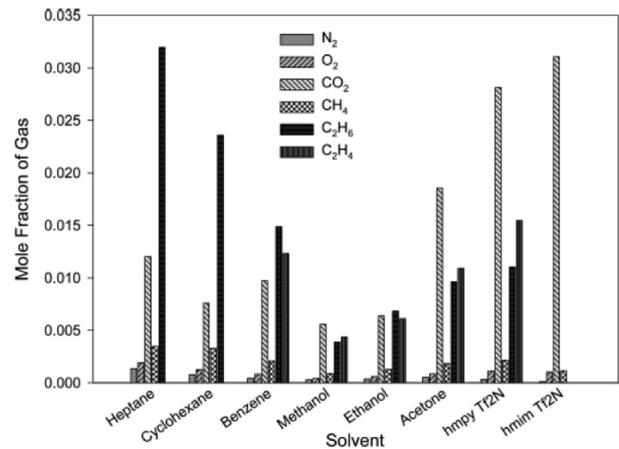
지금까지는 이온성 액체의 기본구조 및 성질과 현재 산업계에서 적용되고 있는 예에 대하여 살펴보았다. 그러나 앞에서도 언급했던 것처럼 이온성액체의 다양한 물성을 적용할 수 있는 분야는 훨씬 다양하다. 지금부터는 에너지와 환경에 관련하여 이온성액체를 이용해 전 세계적으로 활발하게 연구되고 있는 분야에 대해 살펴보려고 한다.

4.1. CO₂ 흡수제로의 이온성액체

이산화탄소 포집, 저장기술 중 습식 흡수기술은 액상의 흡수액을 이용하여 이산화탄소를 물리/화학적 방법으로 흡수시킨 후 탈착시키는 방법을 통해 고농도의 이산화탄소를 질소로부터 분리하는 기술이다. 이때 사용하는 흡수액은 1, 2, 3차 아민, 폴리에틸렌글리콜 유도체, NMP, PC와 같은 유기용매 계로 종류에 따라 열적안정성, 휘발성 등의 문제를 내포하고 있거나 이산화탄소 흡수능에서 충분하지 않은 단점을 갖고 있다. 이러한 점을 개선하기 위해 신규 이산화탄소 흡수제를 개발하고자 하는 연구가 전 세계적으로 매우 활발하게 진행되고 있다.

이상적인 이산화탄소 흡수제가 되기 위해서는 1) 높은 이산화탄소 흡수능과 선택성, 2) 손쉬운 재생, 3) 열적, 화학적 안정성 4) 낮은 점도, 5) 저렴한 가격과 같은 성질을 갖고 있어야 한다. 이와 같은 조건을 만족시킬 수 있는 다양한 방법 중 많은 관심을 모으고 있는 분야 중 하나가 이온성 액체를 이산화탄소 흡수제로 활용하는 것이다.

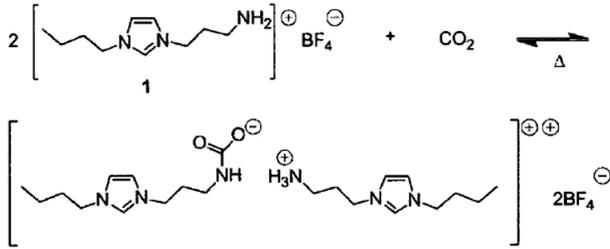
이온성 액체는 높은 열적 안정성, 낮은 휘발성 그리고 다양한 물질

Figure 4. Gas solubility in [hmpy][Tf₂N] at 25 °C.Figure 5. CO₂ solubility at 25 °C in various solvents.

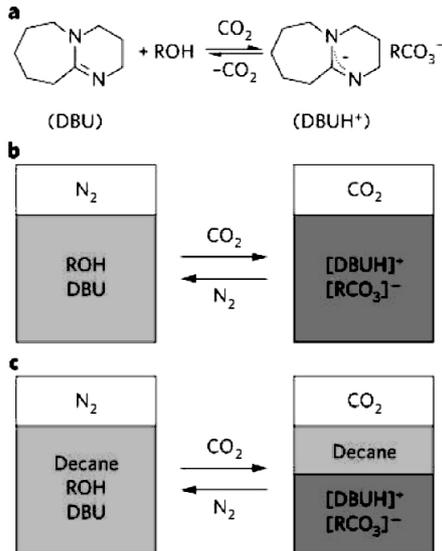
에 대한 높은 용해성 등을 특징으로 한다. 따라서 이산화탄소를 흡수, 재생하는 과정에서 흡수액에 의한 오염, 흡수액 양의 감소, 흡수액의 대기 노출에 의한 공기 오염 및 회수를 위한 추가의 에너지, 흡수액의 한 성분으로 물을 사용함으로써 야기되는 많은 문제들로부터 비교적 자유로울 수 있다. 동시에 기존의 흡수액 공정의 변화를 최소화 하면서 저에너지, 친환경 공정으로 이산화탄소를 분리할 수 있는 가능성을 갖는 물질이다.

4.1.1. 물리 흡수법

가스처리의 관점에서 본다면 이온성 액체는 매우 훌륭한 흡수제이다. 그러나 모든 가스성분들에 대해서 높은 흡수능을 갖는 것은 아니다. 미국 노트르담 대학의 Brenneck 교수팀은 [hmpy]Tf₂N 이온성액체에 대하여 다양한 가스들과 CO₂에 대한 용해도를 조사하였다[11]. Figure 4에서 볼 수 있는 것처럼 CO₂에 대한 흡수도가 가장 높고 이에 비하여 메탄, 산소, 질소에 대한 용해도는 상대적으로 낮다. 따라서 천연가스 중의 CO₂ 분리와 배기가스 중의 CO₂ 분리에 매우 유리하다. 또한 다른 유기용매들, 특히 극성이라고 알려져 있는 메탄올, 에탄올, 아세톤에 비교했을 때에도 CO₂에 대한 용해도는 매우 크다(Figure 5).



Scheme 5. Mechanism for the chemical absorption of CO₂ by an imidazolium-based IL with an amine functionality on the cation.



Scheme 6. Mechanism for the reversible CO₂ absorption in DBU.

이러한 결과는 이온성 액체가 CO₂의 이상적인 흡수제로의 가능성이 매우 크다는 것을 보여준다.

4.1.2. 화학 흡수법

물리흡수를 통한 CO₂ 흡수는 이를 실제로 적용하기에는 그 흡수량이 너무 작다. 이러한 점을 개선하기 위해 기존의 에탄올아민계 CO₂ 흡수제와 동일하게 CO₂와 화학적인 반응을 할 수 있는 화학흡수법이 또한 관련 연구자들의 주된 관심사이다.

TSIL (Task specific ionic liquids)은 양이온, 음이온, 혹은 양쪽 이온 모두에 작용기를 붙여 특정한 성질이나 반응성을 부여한 이온성액체의 총칭이다. CO₂ 흡수용 TSIL의 대표적인 물질은 미국 알라바마 대학교의 J. H. Davis 교수가 개발한 아민그룹이 달려있는 이미다졸륨염이다(Scheme 5)[12]. 이 화합물은 CO₂와 가역적으로 반응하여 이론적인 최대값인 0.5 mol CO₂/mol IL를 잡을 수 있다고 기술되어 있다.

한편 아민과 CO₂의 반응을 통해 이온화합물이 형성되는 것을 캐나다 Queen's 대학의 C. L. Liotta 교수는 CO₂의 가역적 흡수, 탈기에 이용하였다[13]. DBU라는 약칭으로 불리우는 1,8-diazabicyclo-[5,4,0]-undec-7-ene을 알코올 용매 하에서 CO₂ 가스와 반응시키면 Scheme 6에서 볼 수 있는 것처럼 DBUH⁺RCO₃⁻로 바뀌고 이러한 화합물은 질소 치환이나 진공에 의해 원래 화합물인 DBU와 CO₂로 바뀔 수 있다고 기술하고 있다.

Table 5. Catalytic Activities of Various Zn-containing ILs in the Carboxylation of EO and PO^a

Entry	Catalyst	TOF (h ⁻¹)	
		EO	PO
1	[Bmim]Cl	10	5
2	[Bmim]Br	78	37
3	ZnBr ₂	n.r	n.r
4	[Bmim]Cl + ZnBr ₂	2112	1295
5	[Bmim]Br + ZnBr ₂	3545	1679
6	[Dmim] ₂ ZnBr ₂ Cl ₂	2697	1001
7	[Emim] ₂ ZnBr ₂ Cl ₂	2137	1335
8	[Emim] ₂ ZnBr ₄	3588	1617
9	[Bmim] ₂ ZnBr ₂ Cl ₂	2538	1328
10	[Bmim] ₂ ZnBr ₄	3579	1683
11	(1-Benzyl-3-methylimidazolium) ₂ ZnCl ₄	210	79
12	(1-Benzyl-3-methylimidazolium) ₂ ZnBr ₂ Cl ₂	2527	1201
13	(1-Benzyl-3-methylimidazolium) ₂ ZnBr ₄	3424	1846

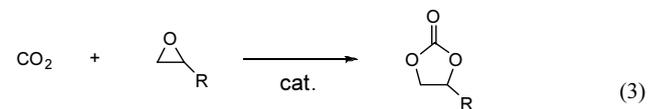
^a100 °C, 3.5 MPa of CO₂

4.2. CO₂ 화학적 변환

CO₂는 탄소가 완전히 산화된 상태로 열역학적으로는 매우 안정하지만 카보닐기(C=O)의 존재로 인해 화학적으로는 어느 정도 취약한 면을 가지고 있다. 즉 알코올이나 아민과 같은 electrophile과 반응하여 최종적으로 carbonate나 carbamate 혹은 urea로 변환될 수 있다. 또한 반응성이 큰 epoxide와 반응하여 cyclic carbonate를 형성하거나 Ni, Pd 등의 금속촉매의 존재 하에 alkene, alkyne 및 diene 등과 반응하여 5각형의 metallalactone을 형성하기도 한다. 이와 같이 CO₂를 이용한 다양한 chemistry가 알려져 있고 몇몇 반응들은 이미 상용화되어 있다 [14].

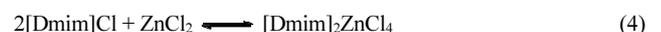
4.2.1. Cyclic carbonate 제조 반응

삼각형 고리화합물인 epoxide는 그 자체가 갖고 있는 ring strain으로 인하여 촉매의 존재하에 이산화탄소와 반응하여 반응식 3과 같이 5각형 고리구조의 carbonate를 만든다.

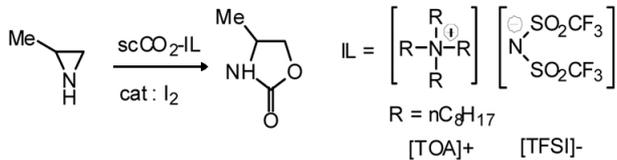


Epoxide와 CO₂로부터 cyclic carbonate를 합성하는 데 사용되는 촉매는 매우 다양한 종류가 알려져 있으나 특히 이온성액체와 metal halide 화합물과 이온성 액체를 고정화시킨 촉매계가 특히 활성이 높다.

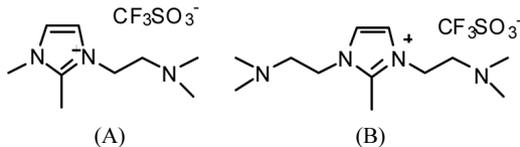
Halide 음이온을 가진 이온성 액체에 zinc halide를 가하면 아래 식 (4)와 같은 새로운 형태의 아연을 함유한 온성액체(IL-Zn)가 얻어진다 [15].



이 새로운 이온성액체는 CO₂와 epoxide 간의 cycloaddition에 매우 효과적으로 작용하여 ethylene oxide (EO) 반응의 경우 최대 3500, PO



Scheme 7. Synthesis of oxazolidinone from aziridine in the co-presence of supercritical CO₂ and IL.



Scheme 8. Structures of ILs bearing an amine functionality on the cation.

의 경우 최대 1800의 TOF를 보여준다(Table 5)[16]. 이와 같은 이온성 액체-metal halide의 높은 반응성은 epoxide ring의 산소원자가 Zinc에 배위함으로써 epoxide의 반응성을 더욱 증가시켜 halide 이온에 의한 ring opening 속도가 빨라지기 때문이라고 설명된다. 즉 metal의 Lewis acidity가 증가할수록 또한 halide의 친핵도는 증가할수록 반응속도는 빨라지게 되어 Zn의 경우 $ZnBr_2 > ZnI_2 > ZnCl_2$ 의 순으로, 이온성액체의 음이온이 $Br^- > Cl^- > F^-$ 순의 촉매활성을 보여준다. Zn외 다른 metal들도 유사한 활성을 보여주는데 Zn와의 활성을 비교해 보면 $Zn^{2+} > Fe^{3+} > Fe^{2+} > Mg^{2+} > Li^+ > Na^+$ 순으로 metal의 Lewis acidity와 hard-soft interaction에 비례한다.

4.2.2. Urea 제조 반응

CO₂를 아민과 반응시키면 매우 안정한 carbamic acid가 형성되고 이로부터 물을 제거해 주면 urea를 제조할 수 있다. Urea는 carbamate나 isocyanate의 원료가 되는 등 상업적으로 매우 중요한 중간체이다. 그러나 물을 제거하기 위해서 탈수제 등을 사용해야 하는 점 때문에 경제성 면에서 CO나 phosgene을 사용하는 방법에 비해 불리하다.

Deng 등은 이러한 CO₂와 알킬아민의 반응에서 [BMIM]BF₄ 혹은 [BMIM]Cl과 같은 이온성 액체와 CsOH 혹은 KOH로 구성된 촉매계를 사용했을 때 탈수제가 존재하지 않아도 50~80%의 수율로 dialkyl urea를 합성할 수 있다고 보고하고 있다[17]. 이온성 액체 음이온의 종류가 $Cl^- > BF_4^- > PF_6^-$ 인 순으로 촉매활성을 보여주었고 염기도가 약한 aniline으로부터도 약 27%의 수율로 diphenyl urea를 합성할 수 있다. 그러나 이 방법이 경제성을 갖기 위해서는 4~36 h이라는 긴 반응 시간, 170 °C의 높은 반응 온도, 실온기준 60 기압이라는 고압 반응 조건을 좀 더 온화하게 바꿀 필요가 있다고 여겨진다.

4.2.3. 2-Oxazolidinone 제조 반응

Cyclic carbamate인 1,3-oxazolidin-2-one 역시 cyclic carbonate와 유사한 방법으로 oxirane 대신 aziridine을 원료로 합성될 수 있다. 일본의 Kawanami 등은 I₂를 촉매로 하여 초임계 CO₂와 이온성 액체 용매 하에 90% 이상의 수율과 선택적으로 oxazolidinone을 합성할 수 있다고 보고하고 있다(Scheme 7)[18].

4.2.4. CO₂ 환원반응

CO₂를 수소화 시켜 formic acid (HCO₂H)로 바꾸는 반응은 Gibbs

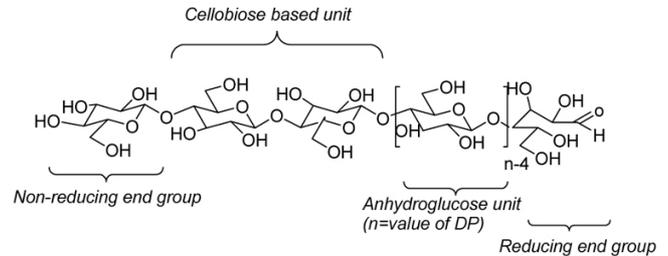


Figure 6. Structures of cellulose.



Figure 7. Cellulose fiber obtained by dissolving cellulose in [EMIM]AcO.

free energy가 32.9 kJ/mol로 자발적인 반응은 아니다. 따라서 반응을 진행시키기 위해서 유기 혹은 무기 염기를 사용하는데 이로부터 formic acid의 회수를 위해서는 다시 강산으로 처리가 필요하다. 중국의 Han 그룹에서는 염기가 치환되어 있는 이온성 액체를 이용하고 silica에 고정된 Ru complex를 이용하여 CO₂로부터 formic acid를 제조하였다[19]. 이때 사용한 이온성 액체의 구조에 따라 반응성은 달라진다. 즉 염기가 한 개 치환되어 있는 이온성액체(Scheme 7, 구조 A)를 사용했을 때 TOF는 50 정도이었던 반면, 두개의 염기로 치환되어 있는 이온성 액체(Scheme 8, 구조 B)를 사용했을 때 TOF는 60 °C에서 100에 이르고 80 °C에서는 920까지 증가한다. 이 방법의 장점은 생성된 이온성액체-formic acid salt를 약 130 °C의 온도에서 질소를 흘려주어 이온성액체로부터 formic acid를 분리할 수 있다는 점이다.

4.3. Biomass 변환

이온성액체의 가장 큰 특징 중 하나는 물질에 대한 용해도가 크다는 점이다. 즉 이온으로 이루어져 있지만 구조에 따라 친수성, 소수성을 조절할 수 있을 뿐만 아니라 종류에 따라 유기화합물, 무기화합물, 그리고 금속에 대해 좋은 용해도를 갖고 있다. 이러한 이온성액체의 뛰어난 용해성질과 관련하여 가장 획기적인 결과 중 하나가 셀룰로오스에 대한 용해도이다.

셀룰로오스는 글루코오스(glucose)가 수소결합을 통해 초분자구조(Figure 6)를 형성하고 있기 때문에 일반적인 유기용매나 물에 전혀 용해되지 않는다. 따라서 이황화탄소를 이용한 비스코스(Viscose) 공정을 통해 20세기 초 레이온(Rayon)과 셀로판(cellophane)이 대규모로 생산되었지만 환경오염 문제로 인하여 디메틸아세트아미드/염화리튬 용매계, 염화아연 수용액 용매계, 엔-메틸모폴린 엔-옥시드/물(NMMO/H₂O) 용매계 등으로 바뀌었다. 그러나 대량의 염과 유기용매의 사용, NMMO의 가연성 및 폭발성 등의 환경 문제가 여전히 남

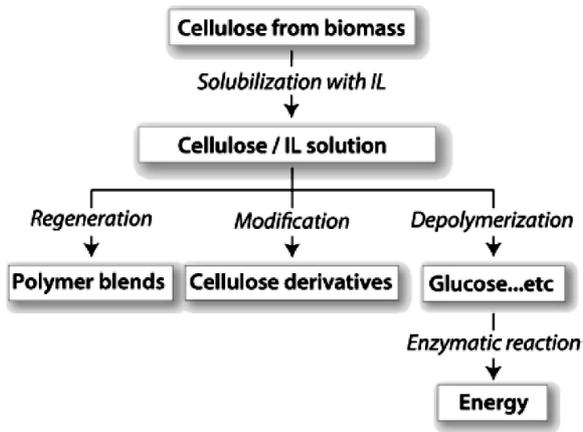


Figure 8. Application of cellulose-based materials as energy sources.

아있는 상태이다.

2002년 미국 알라바마대학 Robin D. Rogers 교수팀이 이미다졸류계 이온성액체를 사용하여 셀룰로오스를 용해/재생하는 연구 내용을 발표하였다[20]. Rogers 교수팀이 발표한 일련의 특허 및 논문에서는 셀룰로오스에 대해 가장 우수한 용해력을 갖는 이온성액체로 [Bmim]Cl을 꼽고 있는데, 약 25 wt%까지 셀룰로오스를 녹일 수 있고 그 때 음이온의 종류가 셀룰로오스에 대한 용해도에 큰 영향을 미친다고 한다. 즉 할라이드계(Cl⁻, Br⁻) 혹은 유사할라이드계(SCN⁻, N(CN)₂⁻)의 경우 5~25 wt% 까지 셀룰로오스를 녹일 수 있지만 BF₄⁻, PF₆⁻와 같은 비배위성 음이온의 경우에 전혀 용해도를 갖지 않는 것으로 알려졌다. 또한 이온성액체에 녹인 후 재생한 셀룰로오스는 SEM 사진 측정 결과 재생 전후의 형태가 많이 변형되었으나 고분자 사슬의 길이나 분산도(polydispersity)는 크게 변하지 않은 것으로 나타났다.

이와 같은 결과를 통해 Rogers 교수는 2005년 US Presidential Green Chemistry Challenge Awards를 수상하였고 관련 기술은 독일 BASF社로 이전되었다. 이후 독일 BASF社는 이온성액체 셀룰로오스에 대한 최상의 용해성과 환경친화성을 갖는 이온성액체를 선정하여 이를 실제로 셀룰로오스 섬유제조에 응용하였다(Figure 7).

셀룰로오스에 대한 이러한 결과가 발표된 후 이온성 액체는 셀룰로오스뿐만 아니라 유산한 구조인 실크 및 키토산을 비롯하여 해조류, 탄수화물, 나무, 사탕수수 등 여러 바이오 물질에 대해 높은 용해도가 있는 것으로 알려졌고, 이는 바이오품질의 전환에 중요한 시발점이 되었다. 현재에는 이온성액체를 이용하여 셀룰로오스의 유도체화, 약산당화를 통한 셀룰로오스-리그닌의 분리와 같이 기존의 황산, VOC 등 환경문제를 이용했던 방법을 대체하거나, 목질 및 해조류와 같이 Biomass로 처리되는 물질로부터 글루코오스 및 알코올과 같은 에너지를 얻으려는 연구가 활발하게 이루어지고 있다(Figure 8).

5. 결 론

본 총론에서는 이온성액체의 독특한 물리화학적 특성, 합성 방법, 실제 상용화 사례 및 현재의 연구동향에 대해 간략히 기술하였다. 이온성 액체는 본문에서 언급한바와 같이 많은 장점과 무한한 잠재력을 지닌 물질임에는 틀림없으나 이온성액체의 응용범위를 보다 확대하기 위해서는 여전히 해결해야 할 많은 문제가 남아 있다. 예를 들어 이온성액체의 가격은 현재 사용되고 있는 대부분의 유기용매에 비해 현저히 높은 편이고 독성문제 또한 미제로 남아 있으며 또 실제 상용

공정에 적용했을 때 예상하지 못한 문제점들도 발생할 수 있을 것이다.

그러나 분명한 사실은 이온성액체가 그 동안 우리가 오랫동안 사용했던 물질들, 예를 들어 기존의 유기용매 또는 촉매 등이 하지 못한 일들을 ‘할 수도 있다’는 점이다. 이러한 관점에서 이온성액체가 21세기 우리가 겪고 있는 ‘환경오염’과 ‘에너지 고갈’ 문제를 해결하는데 일정 부분 역할을 해줄 것으로 기대해 본다.

감 사

본 연구는 경희대학교 교비학술연구비(KHU-2007-0617)의 지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- R. J. Gale, B. Gilbert, and R. A. Osteryoung, *Inorg. Chem.*, **17**, 2728 (1978).
- J. S. Wilkes and M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 965 (1992).
- D. S. Kim, D. Natalia, D. Q. Nguyen, D. J. Suh, H. Kim, H. S. Kim, and H. Lee, *Synlett*, 2101 (2009).
- M. J. Earle, J. M. S. S. Esperanca, M. A. Gilea, J. N. Canongia Lopes, L. P. N. Rebelo, J. W. Magee, K. R. Seddon, and J. A. Widegren, *Nature*, **439**, 831 (2006).
- M. Masse, COIL meeting, 19-22. July 2005, Salzburg. www.oeea.de.
- C. Jork, M. Seiler, Y.-A. Beste, and W. Arlt, *J. Chem. Eng. Data*, **49**, 852 (2004).
- WO 05/026089 (2005).
- U. S. Patent 6,395,948 (2002).
- B. Weyerhausen, K. Hell, and U. Hesse, *Green Chem.*, **5**, 283 (2005).
- A. P. Abbott, G. Capper, d. L. Davies, R. K. Rasheed, J. Archer, and C. John, *Trans Inst. Met. Fin.*, **82**, 14 (2004).
- J. L. Anderson, J. K. Dixon, and J. F. Brennecke, *Acc. Chem. Res.*, **40**, 1208 (2007).
- E. D. Bates, R. D. Mayton, I. Ntai, and J. H. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 926 (2002).
- P. G. Jessop, D. J. Heldebrant, X. Li, C. A. Eckert, and C. L. Liotta, *Nature*, **436**, 1102 (2005).
- T. Sakadura, J.-C. Choi, and H. Yasuda, *Chem. Rev.*, 2365 (2007).
- J. Palunadi, O-S. Kwon, H. Lee, J. Y. Bae, B. S. Ahn, N.-Y. Min, and H. S. Kim, *Catal. Today*, **98**, 511 (2004).
- H. S. Kim, J. J. Kim, H. Kim, and H. G. Jang, *J. Catal.*, **220**, 44 (2003).
- F. Shi, Y. Deng, T. Sima, J. Peng, Y. Gu, and B. Qiao, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 3257 (2003).
- H. Kawanami, H. Matsumoto, and Y. Ikushima, *Chem. Lett.*, **34**, 60 (2005).
- Z. Zhang, Y. Xie, W. Li, S. Hu, J. Song, T. Jiang, and B. Han, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 1127 (2008).
- R. P. Swatloski, S. K. Spear, J. D. Holbrey, and R. D. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 4974. (2002).