

# 이온성 액체의 물리화학적 특성

서울대학교 화학생물공학부

임지훈

## 서론

이온성 액체는 유기 양이온과 무기 음이온으로 이루어진 이온성염으로 액체 상태로 존재하는 온도 범위가 300°C 에 달하고 100°C 이하에서 액체 상태(room temperature ionic liquid)로 존재하므로 액체 상태 온도 범위가 100°C인 물이나 44°C인 암모니아에 비해 활용 영역이 넓다고 할 수 있다. 이온성 액체는 독성이 적고 비가연성이며 증기압이 거의 없는 비휘발성인 특성을 가지고 있고, 극성이 커서 무기 및 유기금속 화합물을 잘 용해시키며, 원유, 플라스틱, DNA 등의 유기물질도 잘 용해시키기 때문에 휘발성 유기용매를 대체하기 위한 친환경청정용매로 많은 연구가 진행되고 있다. 그리고 높은 이온전도도를 가지고 있어, 배터리용 전해질로의 응용도 기대되고 있다. 또한 일부 유기 반응에서는 이온성 액체 자신이 촉매로서 작용할 수 있음이 밝혀져 반응, 촉매 분야에서도 활발히 연구가 진행되고 있다. 이온성 액체의 가장 큰 특징은 앞서 언급한 이온성 액체의 독특한 물성들이 양이온과 음이온의 크기 및 구조에 따라 달라진다는 것이다. 즉 사용목적에 따라 적절한 이온성 액체를 설계할 수도 있다는 것이다. 예를 들어 음이온과 양이온의 크기가 커짐에 따라 이온성 액체의 용융점은 낮아지고, 양이온의 대칭성과 가교도가 커질수록 용융점은 올라간다. 또한 양이온의 크기가 커질수록 이온성 액체의 밀도는 작아지고, 음이온의 질량이 증가할수록 밀도는 증가한다. 이런 의미에서 이온성 액체를 “Designer Solvent”라고도 부른다.

이런 여러 장점을 가지고 있는 이온성 액체를 실제 산업에 이용하기 위해서는 이온성 액체의 물리화학적 특성에 대한 이해가 선행되어야 한다. 이에 양이온과 음이온 혹은 양이온에 달린 치환기의 종류 및 길이에 따른 이온성 액체의 물리화학적 물성에 대한 다양한 연구가 활발히 진행되어 왔다. 여기서는 이러한 이온성 액체의 물리화학적 특성들을 알아보고, 이온성 액체의 물리화학적 물성치를 검색해 볼 수 있는 IUPAC Ionic Liquids Database - ILThermo에 대해 소개하고자 한다.

## 이온성 액체의 물리화학적 특성

## 용융점

앞서 언급했듯이 이온성 액체는 300°C의 넓은 영역 100°C 미만에서 액체 상태로 존재한다. 이온성 액체의 용융점은 이온성 액체의 구조와 이온간의 상호작용에 따라 달라진다. 음이온의 크기가 커질수록 용융점은 낮아지는데, 결정 격자 내의 쿨롱 상호작용이 더 약해지기 때문이다. 나트륨 염의 경우, 음이온의 크기가  $\text{Cl}^-$ ,  $[\text{BF}_4]^-$ ,  $[\text{PF}_6]^-$ ,  $[\text{AlCl}_4]^-$  순으로 커질수록 용융점이 801°C 에서 185°C로 낮아진다. 표 1 에서 [EMIM]X 염의 용융점에 대한 음이온 크기에 의한 영향을 볼 수 있다.

표 1. 음이온에 따른 [EMIM]X 염의 용융점

음이온 [X]	용융점 (°C)
$\text{Cl}^-$	87
$\text{Br}^-$	81
$\text{I}^-$	79~81
$[\text{BF}_4]^-$	15
$[\text{PF}_6]^-$	62
$[\text{NO}_3]^-$	38
$[\text{NO}_2]^-$	55
$[\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2^-$	70
$[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$	-9
$[\text{CF}_3\text{CO}_2]^-$	-14
$[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]^-$	-3
$[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]^-$	122
$[\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{Cl}_6]^-$	114
$[\text{CH}_3\text{CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$	59

양이온의 크기와 형태도 이온성 액체의 용융점을 결정하는 중요한 인자이다. 양이온의 크기가 커질수록 용융점을 낮추는 경향이 있다. 표 2 에서 tetraalkylammonium bromide의 양이온이 커짐에 따라 용융점이 낮아지는 결과를 확인할 수 있다. 또한 양이온의 대칭성도 유기염의 용융점을 변화시키는 요인이다. 양이온의 대칭성이 커지면 이온들이 결정 구조 내에서 잘 적층 될 수 있으므로 용융점은 높아지게 된다. 반면 대칭성이 낮아지면 적층 구조가 엉성해지면서 격자 에너지가 낮아지면서 용융점도 낮아지게 된다. 양이온의

대칭성이 낮아지면 용융점이 내려갈 뿐 아니라 액체 상태 영역도 넓어지게 된다. Imidazolium의 경우에는 고리에 치환되어 있는 알킬 체인의 길이에 따라 용융점이 변화된다. 어느 정도까지는 치환기의 길이가 길어질수록 용융점이 낮아지지만 특정 길이 이후부터는 치환기 길이가 길어질수록 용융점이 커지게 된다. 그림 1을 보면 1-alkyl-3-methylimidazolium tetraborate 와 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(triflyl)imide의 용융점이 처음에는 알킬 체인이 길어질수록 낮아지지만 체인 길이가 탄소수 10 이상부터는 길이가 길어질수록 용융점이 커지는 것을 확인할 수 있다. 또한 imidazolium 고리에 치환된 알킬 체인의 가교도도 용융점 변화에 영향을 끼칠 수 있는데, 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ([BMIM][PF<sub>6</sub>]) 와 1-propyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ([PMIM][PF<sub>6</sub>]) 의 경우, 가교도가 커짐에 따라 용융점이 높아지는 현상이 발견되었다.

표 2. tetraalkylammonium bromide의 양이온 크기에 따른 용융점의 변화

양이온	용융점 (°C)
[NMe <sub>4</sub> ]	>300
[NEt <sub>4</sub> ]	284
[NBu <sub>4</sub> ]	124~128
[NHex <sub>4</sub> ]	99~100
[NOct <sub>4</sub> ]	95~98

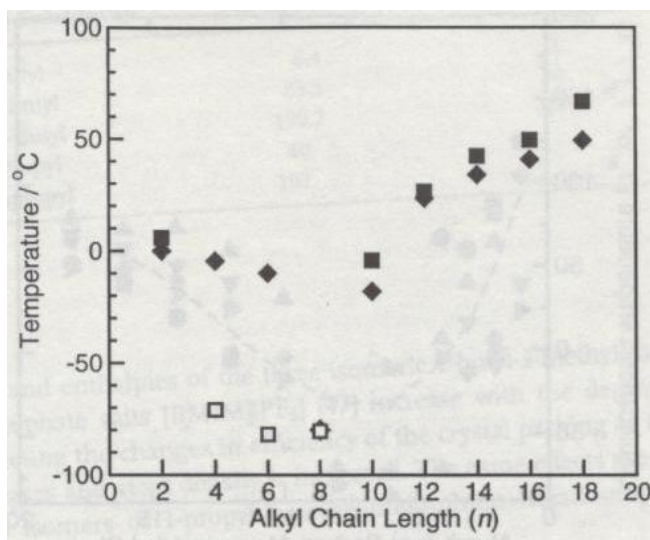


그림 1. 알킬 체인 길이에 따른 1-alkyl-3-methylimidazolium tetraborate 와 1-alkyl-3-

methylimidazolium bis(triflyl)imide의 용융점 (■,◆: 용융점; □,◇: 유리전이온도)

## 이온성 액체의 점도

이온성 액체의 상온에서의 점도는 작게는 10cP 근처에서 크게는 500cP를 넘는다. 이온성 액체의 점도는 온도에 크게 영향을 받는다. [BMIM][PF<sub>6</sub>]는 298K에서 295K으로 단지 5도가 낮아졌을 뿐이지만 점도는 27%나 증가하였다. 또한 이온성 액체 내의 불순물의 영향도 크다는 보고도 있는데, non-haloaluminate alkylimidazolium의 경우 불순물인 chloride의 농도가 1.5에서 6wt%로 변하였는데 점도는 30%에서 600%까지 증가 하였다고 한다. 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ([BMIM][BF<sub>4</sub>])의 경우는 2wt%의 물의 함유만으로 점도가 50%나 감소하였다. 양이온에 의한 효과도 있는데, non-haloaluminate alkylimidazolium계 이온성 액체는 imidazolium 고리에 치환되어 있는 알킬 체인이 커질수록 점도가 높아진다. 그리고 chloroaluminate의 경우 같은 음이온과 있을 때 양이온의 크기가 커질수록 점도가 커지는 경향이 있다. 공용매의 첨가에 의해 이온성 액체의 점도를 급격하게 낮출 수도 있다. Haloaluminate 이온성 액체에 5~15wt%의 acetonitrile, benzene, methylene chloride 등의 공용매를 첨가함으로 점도를 50% 정도 감소시킬 수 있었다. non-haloaluminate 이온성 액체도 물, toluene, acetonitrile 등의 공용매의 첨가로 비슷한 결과를 얻을 수 있는데, [BMIM][BF<sub>4</sub>]에 20mol%의 공용매의 첨가로 점도를 50% 감소시킬 수 있었다.

## 이온성 액체의 밀도

이온성 액체의 밀도는 온도에는 덜 민감한 것으로 알려져 있다. 실제로 50:50mol%인 [EMIM]Cl/AlCl<sub>3</sub>의 밀도는 온도가 298K 에서 303K으로 5도 상승했을 때 밀도 변화는 불과 0.3% 감소하는데 그쳤다. 이온성 액체 내에 있는 불순물의 영향도 점도의 경우보다는 덜 민감하다. 20wt%의 물이 함유되어 있는 [BMIM][BF<sub>4</sub>]의 경우, 밀도는 4% 밖에 감소하지 않았다. 그러나 음이온과 양이온에 따라서는 이온성 액체의 밀도가 변화하는데, 음이온의 질량이 증가할수록 밀도는 증가한다. 일반적으로 하나의 양이온에 대해 음이온에 의한 밀도 증가는 다음과 같다. [CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup> ≈ [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> < [CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>]<sup>-</sup> < [CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup> < [C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>CO<sub>2</sub>]<sup>-</sup> < [(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]. 또한 양이온 크기가 증가할수록 밀도는 감소한다.

## 용해도와 용매화

이온성 액체는 보통 극성 용매로 간주되는데, 짧은 체인의 알코올이나 다른 극성 용매와 비슷한 극성을 가지고 있다. 이온성 액체의 극성은 보통 물과 염소화된 유기용매의 중간 정도의 수치를 갖는다. 이것은 이온성 액체의 음이온에 따라 달라진다.

용매에 대한 이온성 액체의 혼합성도 음이온이나 양이온에 영향을 받는다. 물에 대한 혼합성은 음이온이  $\text{Cl}^-$ 나  $[\text{PF}_6]^-$ 이냐에 따라 완전 혼합성에서 전혀 섞이지 않는 상태로 바뀐다.  $[\text{BMIM}][\text{Cl}]$ 이나  $[\text{BMIM}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ 는 물과 잘 혼합되는 반면에  $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$ 나  $[\text{BMIM}][(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$ 은 물과 섞이지 않고 액액 분리 상태로 존재한다. 이온성 액체는 알칸이나 기타 비극성 유기용매와는 섞이지 않는 경향이 있다. 하지만, 양이온의 알킬 치환기에 따라 친유도가 변화되는데, 알킬기의 길이가 길어질수록 친유도가 커져서 알칸이나 비극성 용매의 용해도가 커진다.

소수성인  $[\text{PF}_6]^-$ 의 음이온을 가지고 있는 이온성 액체에 알코올을 첨가하면 이온성 액체에 대한 물의 용해도를 증가시킬 수 있다. 그림 2의  $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]/\text{water}/\text{ethanol}$ 의 삼성분계 상평형도를 보면 세 성분이 모두 섞이는 영역을 볼 수 있다. Ethanol 농도가 증가 할수록 이온성 액체 내의 물의 양이 증가하다가 결국 한 상으로 섞이게 된다. 이러한 현상을 이용하여 생산물로부터 이온성 액체를 제거하거나 이온성 액체와 수용액의 액액 추출 등을 할 수 있다.

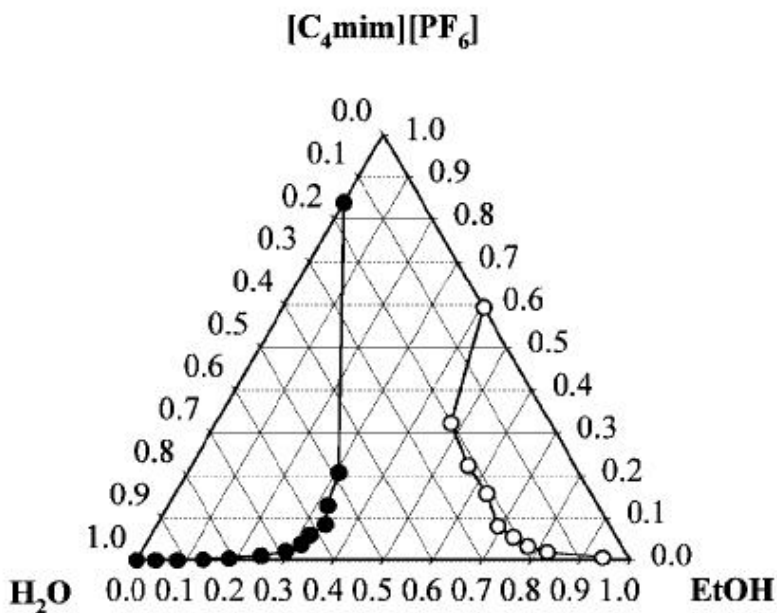


그림 2.  $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]/\text{water}/\text{ethanol}$ 의 삼성분계 상평형도

## 기체 용해도

양이온, 양이온에 치환되어 있는 알킬기, 그리고 음이온에 따라 다른 물질 내에서의 이온성 액체의 용해도와 이온성 액체 내에서의 다른 물질의 용해도가 커지거나 작아질 수 있다.

미국 노틀담 대학의 J. F. Brennecke 교수 연구팀은 수년간 이온성 액체의 기체 용해도 연구를 수행하였다. 표 3에 이 연구팀의 용해도 실험 결과로 얻은 [OMIM][BF<sub>4</sub>], [BMIM][PF<sub>6</sub>], [OMIM][PF<sub>6</sub>]에서의 물의 헨리상수를 나타내었다. 수증기의 용해도는 [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> 음이온을 가지고 있는 이온성 액체가 가장 큰 것을 알 수 있다. 이는 전하 밀도가 더 크고, 물 분자가 들어갈 공간이 상대적으로 더 크기 때문인 것으로 생각된다. Imidazolium 고리에 치환된 알킬 체인의 길이가 길어질수록 물의 용해도는 감소되었다.

표 3. [OMIM][BF<sub>4</sub>], [BMIM][PF<sub>6</sub>], [OMIM][PF<sub>6</sub>]에서의 물의 헨리상수

T(°C)	P <sub>sat</sub> (bar)	[OMIM][BF <sub>4</sub> ]	[BMIM][PF <sub>6</sub> ]	[OMIM][PF <sub>6</sub> ]
10	0.014	0.033±0.014	0.09±0.02	0.11±0.03
25	0.031	0.055±0.006	0.17±0.02	0.20±0.03
35	0.055	0.118±0.014	0.25±0.04	0.30±0.02

표 4는 [BMIM][PF<sub>6</sub>]에서의 다양한 기체에 대한 헨리상수를 나타내었다. CO<sub>2</sub>가 가장 큰 용해도를 보였다. 실제로 고압에서는 CO<sub>2</sub>의 용해도가 70mol% 이상이었던 보고도 있다. CO<sub>2</sub>는 상당수의 이온성 액체에 대해 높은 용해도를 보이는 것으로 알려져 있다. 또한 CO<sub>2</sub>가 이온성 액체에 녹아 들어갈 때 액상의 부피가 약간 증가하는 부피팽창 현상도 관찰되었다. 하지만 높은 압력에서도 단일상으로 존재하지 않았고, 기상에서도 이온성 액체는 검출되지 않는 특성을 보였다. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, CH<sub>4</sub>도 CO<sub>2</sub> 다음으로 이온성 액체에 대한 어느 정도의 용해도를 보였다. O<sub>2</sub>와 Ar도 크지는 않지만 측정 할 만한 수준의 용해도를 보였지만, N<sub>2</sub>, CO는 측정이 불가능한 수준으로 이온성 액체에 용해 되지 않았다. 표 4의 N<sub>2</sub>와 CO의 헨리상수는 예측 값이다. 앞의 결과를 종합해서 보면 물이 이온성 액체에 가장 좋은 용해도를 보였다. 이는 수소결합을 포함하는 물 분자와 이온성 액체간의 강한 상호작용에 기인하는 결과로 보인다. 다음으로 CO<sub>2</sub>가 좋은 용해도를 보였는데, CO<sub>2</sub>의 사중극자 모멘트에 의해 잘 분극화되어 이온성 액체와 상호작용하기 때문인 것으로 보인다.

앞서 언급했듯이 이온성 액체에 CO<sub>2</sub>는 잘 용해되나, O<sub>2</sub>는 이온성 액체에 잘 용해되지 않는다. 이 연구 팀에서는 CO<sub>2</sub>가 이온성 액체에 잘 용해되지 않는 O<sub>2</sub>등의 기체의 이온성

액체에 대한 용해도를 증가시킨다는 사실을 발표하였다. 1-hexyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ([HMIM][Tf2N])에서의 CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>혼합 기체의 용해도를 측정된 결과, CO<sub>2</sub> 존재 하에서는 낮은 압력에서도 O<sub>2</sub>가 [HMIM][Tf2N]에 잘 용해되는 결과를 얻었다.

표 4. [BMIM][PF<sub>6</sub>]에서의 다양한 기체에 대한 헨리상수 (25°C)

	헨리상수 (bar)
CO <sub>2</sub>	53.4±0.3
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	173±17
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	355±36
CH <sub>4</sub>	1690±180
O <sub>2</sub>	8000±5400
Ar	8000±3800
N <sub>2</sub>	>20000
CO	>20000

## IUPAC Ionic Liquids Database – ILThermo

2003년에 IUPAC task group이 온라인으로 무료로 접근하여 이온성 액체에 대한 다양한 물성 정보를 검색할 수 있는 공개 데이터베이스를 구축하자는 목표 아래 여러 이온성 액체 관련 연구팀들과 공동으로 프로젝트에 착수하였다. 2006년 2월에 206개 이온과 315개 이온성 액체를 포함하는 현재의 버전이 완료되었다. 1982년부터 2006년 까지 발표된 이온성 액체의 순수 물성과 이온성 액체를 포함한 이성분계 및 삼성분계 혼합물의 물성 데이터를 포함한 17958개의 실험 데이터 포인트를 수록하고 있다. 이 데이터베이스에서 상전이, 전달 물성, 굴절율, 부피·열물성 관련 물성 뿐만 아니라 전기 전도도, 표면 장력, 증기압, 활동도 계수 등의 정보를 얻을 수 있다. 데이터베이스의 웹사이트 주소는 <http://ilthermo.boulder.nist.gov> 이다. 이 데이터베이스를 통해 연구에 필요한 이온성 액체 물성 관련 정보를 쉽게 찾아볼 수 있게 되어 관련 연구 분야에 크게 기여할 것으로 기대된다.

## 요약

이온성 액체의 물성들은 양이온과 음이온의 크기 및 구조 등에 따라 달라진다. 용융점의

경우 이온성 액체의 구조와 이온간 상호작용에 따라 음이온과 양이온의 크기가 커질수록 낮아지게 되며, 양이온의 대칭성과 치환되어 있는 알킬 체인의 길이 및 가교도에 따라서도 변화하게 된다. 이온성 액체의 점도는 온도의 영향을 크게 받는데, 그 외에도 이온성 액체 내 불순물의 양, 양이온의 크기 및 이에 치환되어 있는 알킬 체인 등에도 영향을 받는다. 밀도의 경우는 온도 변화에는 덜 민감하기는 하지만 음이온과 양이온에 따라 영향을 받으며, 음이온의 질량이 증가할수록, 양이온 크기가 감소할수록 증가하게 된다. 이온성 액체는 보통 극성 용매로 간주되기는 하지만 극성 및 용매의 혼합성 역시 음이온과 양이온의 종류에 따라 변화하게 된다. 양이온 또는 양이온에 치환되어 있는 알킬기, 음이온에 따라서도 다른 물질과 이온성 액체의 용해도는 커지거나 작아질 수 있으며 이에 대한 여러 실험 결과들도 발표되었다. "Designer Solvent"로써 이온성 액체가 가지는 여러 장점들을 바탕으로 실제 산업에 적용하기 위한 노력들이 활발히 이루어지고 있으며, 2003년 이후로는 이온성 액체에 대한 다양한 물성 정보를 검색할 수 있는 공개 데이터베이스가 구축되어 이와 관련된 연구 분야에 크게 기여할 것으로 기대를 모으고 있다.



## 참고 문헌

- Anthorny, J.L.; Maginn, E.J.; Brennecke, J.F., ACS Symp. Series 818, 2002, 260.
- Anthorny, J.L.; Maginn, E.J.; Brennecke, J.F., J.Phys.Chem.B, 2002, 106, 7315.
- Baker, S.N.; Baker, G.A.; Kane, M.A.; Bright, F.V., J.Phys.Chem.B 2001, 9663.
- Blanchard, L.A.; Gu, Z.; Brennecke, J.F., J.Phys.Chem.B, 2001, 105, 2437.
- Freemantle, M., C&EN, March 1998, 32.
- Holbrey, J.D.; Seddon, K.R., J.Chem.Soc., Dalton Trans. 1999,2133.
- Jureviciute, I.; Bruckenstein, S.; Hillman, A.R., J.Electroanal.Chem. 2000, 488, 73.
- McEwen, A.B.; Ngo, H.L.; LeComte, K.; Goldman, J.L., J.Electrochem.Soc. 1999, 146, 1687.
- Moy, R; Emmenegger, R.-P., Electrochimica Acta 1992, 37, 1061.
- Papageorgiou, N.; Athanassov, Y.; Armand, M.; Bonhote, P.; Patterson, H.; Azam, A.; Grätzel, M., J.Electrochem.Soc. 1996, 143, 3099.
- Perry, R.L.; Jones, K.M.; Scott, W.D.; Liao, Q.; Hussey, C.L., J.Chem.Eng.Data, 1995, 40, 615.
- Robinson, J.; Bugle, R.C.; Chum, H.L.; Koran, D.; Osteryoung, R.A., J.Am.Chem.Soc. 1979, 101, 3776.
- Seddon, K.R., J.Chem.Tech.Biotechnol. 1997, 68, 351.
- Seddon, K.R.; Stark, A.; Torres, M.J., Pure Appl.Chem., 2000, 72, 2275.
- Swatloski, R.P.; Visser, A.E.; Reichert, W.M.; Broker, G.A.; Farina, L.M.; Holbrey, J.D.; Gogers, R.D., Chem.Commun. 2001, 2070.
- Wasserscheid, P.; Welton, T., Ionic Liquid in Synthesis, Wiley-VCM, 2003.