

청정 공학 액체(“Green” Engineering Liquids)로서의

이온성 액체의 응용

인하대학교 초정밀생물분리기술연구소

하 성호, 이 상현, 구 윤모

1. 서론

과거 10년간 이온성 액체는 뛰어난 물리화학적 성질로 인해 화학자들과 공학자들 사이에서 가장 빠른 속도로 성장하는 청정용매중의 하나로, 특히 반응과 추출공정에서 염(salts)을 적용하는 연구가 광범위하게 진행되어 왔다. 그러나 본 리뷰에서는 열전달 유체, 공비혼합물 분리 유체, 윤활유, 전해질, 액정, 이온성 액체 막, 가소제 등을 포함하는 다양한 산업적 응용에서 이용될 수 있는 다목적 청정 공학 액체(“green” engineering liquids)로서의 이온성 액체의 최근의 발전에 대해 초점을 맞추고자 한다. 또한 본 리뷰는 포괄적인 내용보다는 다양한 산업적 적용으로의 잠재성에 관해 토의하고자 한다.

2. 공학 유체(Engineering Fluids)로서의 이온성 액체

화학반응에서의 이온성 액체의 이용에 관한 수많은 보고들과는 달리, 공학 유체로서의 이온성 액체의 가능성에 관한 연구는 현재까지 그렇게 많지는 않다. 과거 5년간, 이온성 액체의 공학적 측면에 초점을 맞춘 연구들은 열전달 유체, 공비혼합물 분리 유체, 그리고 윤활유 등과 같은 응용 분야에서 찾을 수 있다.

열전달 유체

열전달 유체는 냉동 시스템과 태양에너지 집열 시스템 등과 같이 많은 분야에서 응용성을 가지고 있다. 글로벌에너지에 대한 관심으로 인해 태양에너지 집열 시스템이 특히

주목을 받고 있다. 무공해 에너지중의 하나인 태양 에너지는 또한 무한정으로 존재한다. 보관을 위해서 태양에너지는 통상 열에너지나 전기를 전환되는데, 열에너지로 보관하는 것이 더욱 경제적이다. 태양에너지를 열형태로 바꾸기 위해서는 현재 상업적으로 이용가능한 자원이 가지지 못한 독특한 열적, 물리적 특성을 가진 열전달 유체를 필요로 한다 (예를 들어, 가장 흔한 열전달 유체인 물은 액상으로의 존재범위가 비교적 좁고 또한 상당한 양의 증기를 생성하는 반면, molten inorganic nitrate salts는 어느점이 200°C이상이고, thermal oil은 300°C에서의 낮은 분해 온도(decomposition temperature)을 가진다). 열전달 유체가 가져야 할 중요한 성질들로는 보관 밀도, 어는점, 열적 안정성, 가격경쟁력, solar plant에 맞는 충분한 양, 증기압, 물질 적합성, 그리고 점도 등이 있다. 이러한 요구조건을 충족시키면서, 전통적인 열전달 유체(글라이콜 기반의 그리고 실리콘 기반의 유체와 같은)와의 비교를 위해서는, 이온성 액체의 열적 성질을 측정할 필요가 있다. Imidazolium 계열의 이온성 액체의 녹는점, 열적 안정성, 용융 열용량, 현열축열 밀도, 잠열축열 밀도, 열전도도, 밀도 그리고 점도는 최근의 연구결과를 통해 보고되고 있는데, 이에 의하면 이온성 액체는 열적으로 더 안정하고, 큰 열용량을 가지는 것으로 알려져 있다. 흥미로운 것은 [Emim][BF₄]는 48.2 J/g의 용융열과 60.4 MJ/m³의 잠열 축열 밀도를 가지며, [C8mim][PF₆]는 378 MJ/m³의 잠열 축열 밀도를 가지는데, 이는 현재 사용중인 열전달 유체에 비교시 훨씬 높다. 이러한 발견은 이온성 액체의 많은 성질들이 현재 사용중인 열전달 유체에 비해 우수하다는 것을 보여준다. 이온성 액체는 상당한 양의 열을 저장할 수 있으며, 액상으로의 존재범위가 넓고, 낮은 증기압 그리고 높은 열적 안정성을 가지고 있다.

공비혼합물 분리 유체

공비혼합물의 분리는 증류나 막공정에서 매력적인 주제이다. 이 공학 문제는 종종 추출 시약이나 공비첨가제 (entrainer)를 이용하여 해결된다. 비휘발성 공비첨가제로서의 이온성 액체는 기존의 공비첨가제에 비해 많은 장점을 가지고 있다: 1) 이온성 액체는

끓는점이 높고 열적으로 안정한 물질이므로 최소한의 증류액 오염을 야기한다 (그러나 고온에서 생성물의 분해로 인한 오염의 가능성은 있을 수 있다); 2) 가능한 이온성 액체의 다양한 선택성과 맞춤 성질 (tailor-made property)로 인해 이온성 액체는 높은 선택성과 용량을 제공한다; 3) 이온성 액체와 같은 알맞은 공비첨가제가 사용되었을 때에는 환류비가 낮아져서 추출 증류가 에너지 효율적이다; 4) 비휘발성 공비첨가제는 스트리핑, 증발, 건조, 또는 결정화를 통해 재생이 가능하다.

최근의 연구결과에 의하면 이온성 액체를 사용하여 에탄올-물, 아세톤-메탄올, THF-물, methylcyclohexane-toluene, 그리고 아세트 산-물과 같은 공비혼합물을 분리할 수 있음을 실험적으로 보여주고 있다. 특히, 에탄올-물의 분리에서, [Emim][BF₄]는 추출 증류를 위한 좋은 공비첨가제이고, 이 공정은 1,2-ethanediol을 공비첨가제로 사용한 기존의 공정보다 더 적은 양의 에너지가 사용된다. [Emim][BF₄], [Bmim][BF₄], [Bmim][Cl] 또는 [C₈mim][BF₄]와 같은 이온성 액체를 포함한 에탄올-물 그리고 THF-물의 공비혼합물에 관한 상상 기-액 평형(VLE)과 액-액 평형(LLE)에 관한 열역학적 데이터가 보고되었다. 두 건의 특허 신청은 이온성 액체가 비용 효율과 이온성 액체의 폭넓은 선택성으로 인해 공비혼합물 분리에 유리하다는 것을 보여주고 있다.

윤활제

기름 같이 점성이 있는 형상은 이온성 액체가 윤활제로서 사용되기에 이상적인 후보로 부각시켰다. 사실, 이온성 액체는 좋은 윤활제가 가져야 하는 탁월한 성질들을 가지고 있다: 낮은 휘발성, 높은 열적 안정성 그리고 낮은 온도 유동성. [C₆mim][BF₄]와 [C₆Etim][BF₄] 두 종류의 이온성 액체를 강철-강철, 강철-알루미늄, 강철-구리, 강철-SiO₂, Si₃N₄-SiO₂, 강철-Si, 강철-sialon ceramics, 그리고 Si₃N₄-sialon ceramics의 접촉표면에서의 윤활제로 사용한 초기의 연구를 통해, 이 두 종류의 이온성 액체들이 뛰어난 마찰 감소와 마모방지 성능 그리고 높은 부하능력을 보여주었다.

윤활제로서의 이온성 액체의 마찰 성능(tribological performance; 마찰과 마모 작용에 관한)은 여러 다른 시스템에서 평가되었다: 강철-강철 접촉면에서의 alkyimidazolium tetrafluoroborate, [C6Etim][Tf2N] 그리고 alkyimidazolium hexafluorophosphates, 강철-알루미늄 표면에서의 [C6Etim][BF4], 강철 시스템에서의 알루미늄을 위한 imidazolium 계열의 새로운 이온성 액체(*O,O*-diethylphosphonyl group을 가지고 있음), 세라믹 표면에서의 [Bmim][PF6]와 [Emim]BF4. Phosphazene 계열의 [BF4]⁻와 [Tf2N]⁻ 이온성 액체들을 Si3N4/Si3N4 세라믹 표면에서 사용하였을 때 조정기간(running-in period)이 줄어들었다. 이러한 실험으로부터 “이온성 액체는 마찰 감소와 마모 방지 효과가 있는 훌륭한 성질을 가지고 있다”는 결론을 내릴 수 있었다. 이온성 액체들은 심지어 상업적으로 이용되고 있는 phosphazene(X-1P)과 perfluoropolyether(PEPE)와 같은 윤활유보다 성능이 뛰어난 것으로 보고되었다.

3. 새로운 재료로서의 이온성 액체

이온성 액체의 독특하고 사용자가 바꿀수 있는 특성들로 인해, 여러 공학 분야에서 재료적인 측면에서의 이온성 액체에 관한 관심이 증진되고 있다. 이온성 액체는 다양한 전기화학적 장치를 위한 전해질, 액정, 이온성 액체 막, 분석 장치를 위한 새로운 재료, 그리고 가소제 등으로 응용되고 있다.

전기화학 공업을 위한 전해질

사실 이온성 액체의 개발 초기의 많은 부분들은 전기화학 용매로의 응용성에 초점이 맞추어 졌었다. 이온성 액체는 넓은 전기화학적 전위 창, 높은 전기 전도성과 용매의 이동성, 넓은 액체 범위, 그리고 다양한 유기물질, 무기물질과 유기금속 화합물들을 용해할 수 있는 능력과 같은 전기화학 공업에 유리한 많은 성질들이 있어서, 배터리, 액추에이터, 축전기, 연료 전지, 태양 전지, 막이 없는 현미전극 센서, 전기 합성과 같은 다양한 분야에서 전해질로 응용되고 있다.

거기에 더해, 전기화학에서 이온성 액체의 새로운 응용들이 있다. 예를 들어, 이온성 액체/중합체(polymer) 전해질 혼성물(electrolyte composite)과 이온성 액체 내에 중합체가 있는 전해질들이 합성되었으며, 이들의 전기화학적 성질들이 연구되었다. 이 새로운 전해질들은 센서, 액추에이터 그리고 리튬 전지와 같이 최근에 만들어진 전기화학 장치에서 잠재적 응용성을 보이고 있다. 최근에는 탄소 나노 튜브 전극과 관련된 전해질로서의 이온성 액체의 이용에 관해 연구되었는데, 이온성 액체내에서 탄소 나노튜브 전극의 넓은 전위 창과 전해질의 비휘발성과 같은 뛰어난 전기화학적 작용들이 관찰되었다. 심지어 imidazolium 계열의 이온성 액체들을 단일벽 나노튜브(single-walled nanotube)의 제조에서 겔 매개물(gelling media)로 이용하여, 탄소 나노튜브 기반의 부드러운 재료를 만들었다. 이러한 새로운 재료들은 강화된 기계적 강도와 증진된 전기 전도도를 가지기 때문에, 전기 장치의 구성 성분으로서의 잠재적 응용성을 가진다.

액정 (Liquid Crystal)

액정은 독특하게 동적이면서 이방성인 물질이다. 액정은 이온과 전자들을 전달하기 때문에 전기 광학 장치와 고강도 섬유에서 다양한 응용성을 가진다. 수많은 액정의 분자 열방성 재료들이 밝혀졌음에도 불구하고, 단지 몇 종의 이온성 액체의 결정 구조만이 연구되고 있다. 초기에 연구된 이온성 액정(ionic liquid crystal)은 알칼리 금속 비누들(alkali metal soaps)이다. 다른 종류들로는 alkylammonium, *N*-alkylpyridinium, quaternary phosphonium, 그리고 imidazolium salts 들이다. 대부분의 연구들은 $[\text{CoCl}_4]^-$, $[\text{NiCl}_4]^-$, $[\text{CuCl}_4]^-$ 와 같은 할로겐화 염(halide salt)과 금속 액정(metallomesogen)에 집중되어 있다. Metal alkanoate 또한 이온성 액정을 형성하는 것으로 밝혀졌다. 최근에는, 이온성 액체의 액정 작용이 imidazolium 계열의 $[\text{NO}_3]^-$, $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{PF}_6]^-$, $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$, $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ 그리고 dodecylsulfonate salts에서 관찰되었다.

$[\text{C}_n\text{MIM}][\text{BF}_4]$ 의 상 평형도에 관한 연구에 의하면, 알킬기의 탄소수(n)가 1개이거나

9개보다 많을 경우에는 냉각시 이온성 액체가 결정을 형성하는 경향이 있으며, n 이 2-9이면 과냉각(supercooling)되면서 점성이 더 높은 유체가 되고 결국에는 유리가 된다. 알킬기의 탄소수(n)가 5이하이면, 알킬 길이가 길어질수록 녹는점과 glass point가 감소한다. 반면, n 이 12보다 크면, liquid crystalline mesomorphism이 관찰되었다.

Supported Ionic Liquid Membranes

막은 생분리를 포함한 많은 분리 공정에서 사용되는 기능성 물질이다. 이러한 공정들은 에너지 효율적이며, 적당한 온도와 압력에서 작동되며, 또한 과량의 폐기 용매를 방출하지 않는다. 막 중에서 독특한 형태로 다공성의 고체에 액체가 주입된 supported liquid membrane(SLM)이 있다. 전통적인 SLM은 두 가지 문제점을 가지고 있는데, 하나는 기화나 접촉상로의 용해로 인한 액체의 소실이며 또 다른 하나는 제한된 하중이다. 한편, 이온성 액체는 비휘발성이고 막 용매의 성질을 선택적으로 바꿀 수 있기 때문에, 이온성 액체를 다공성 막에 결합시켜서 functional supported ionic liquid membranes(SILMs)를 만드는 연구가 진행 중이다. SILMs은 기체 분리, 유기물과 생분자의 분리, 막 반응기(membrane reactor)을 포함하는 수 많은 응용분야에서 적용이 되고 있다.

4. 공학 액체로서의 이온성 액체의 전망

이온성 액체에 관한 연구가 급속히 발달함에 따라, 새로운 이온성 액체가 합성되고 있으며, 또한 여러 회사들로부터 상업적으로 구입이 가능해지고 있다. 이온성 액체가 전통적인 유기용매에 비해 다소 비용이 높에도 불구하고, 여러 산업적 공정에서 점차적으로 적용되고 있다. 1990년에 BASF가 염소화 공정에 (chloromethylene)dialkylammonium chloride 이온성 액체를 촉매로 이용한 후로, Eastman Chemical이 1996년에 tetraalkylphosphonium iodide 이온성 액체를 이용한 액상 공정, BASF AG가 2003년에 1-methylimidazole을 이용하여 생성된 산을 제거하는 BASIL process 등이 현재 이용되고 있는 대표적인 상업적 공정들이다.

5. 결론

이온성 액체가 아직까지는 다소 몇 가지 제약들이 있음에도 불구하고, 이온성 액체가 가진 많은 특성들로 인해 이온성 액체의 혁신적인 응용의 개발은 여전히 전망이 좋다. 더 많은 기초적인 연구가 진행됨에 따라, 가까운 장래에 이온성 액체가 대규모로 이용되리라 전망된다.

References

1. K. N. Marsh, J. A. Boxall and R. Lichtenthaler, *Fluid Phase Equilibria*, 219, 93-98 (2004).
2. H. Zhao, *Chem. Eng. Comm.*, 193, 1660-1677 (2006)
3. M. Freemantle, *C&EN*, 83, 33-38 (2005)