

이온성 액체를 이용한 CO₂ 분리기술

조민호 · 이현주 · 김홍곤*

한국과학기술연구원 청정에너지연구센터
136-791 서울특별시 성북구 하월곡동 39-1
(2009년 10월 8일 접수, 2009년 11월 26일 채택)

CO₂ Separation Techniques Using Ionic Liquids

Min Ho Cho, Hyunjoo Lee and Honggon Kim[†]

Clean Energy Research Center, Korea Institute of Science and Technology, 39-1 Hawolgok-dong, Seongbuk-gu, Seoul 136-791, Korea
(Received 8 October 2009; accepted 26 November 2009)

요 약

이산화탄소(CO₂)가 지구온난화의 주요 원인으로 밝혀지면서 CO₂를 분리, 회수, 저장하는 기술의 개발과 적용에 대한 관심이 높아지고 있다. 아민화합물은 대표적인 CO₂ 흡수제이지만 재생 시 많은 에너지가 필요하고 흡수제가 열분해되며 증발하여 소실되는 단점이 있다. 이러한 단점을 개선할 수 있는 흡수제로 이온성 액체가 개발되고 있다. 이온성 액체는 양이온, 음이온으로 구성된 염이지만 상온에서도 액체상태를 유지하는 물질로서, 높은 열적 안정성, 낮은 휘발성, 특정 기체에 대한 선택적 흡수능력 등의 특성을 보인다. 여기서는 CO₂ 흡수능력이 큰 것으로 보고된 이온성 액체들을 바탕으로 이온성 액체의 구조와 온도, 압력, 수분 등 CO₂ 흡수량에 영향을 미치는 요인들을 비교하고, CO₂ 분리제로서 이온성 액체의 활용 가능성을 알아보았다.

Abstract – Since carbon dioxide, CO₂, was revealed as a major greenhouse gas, techniques for its separation, capture, and storage have received increasing interest in recent years. Aqueous amines are the most widely accepted CO₂ absorbents, but they cause the problems such as high regeneration energy, thermal degradation, and loss of absorbents due to their volatility. Ionic liquids having high thermal stability, extremely low vapor pressure, and capability of selectively absorbing specific gases have been proposed as new CO₂ capturing solvents which may potentially replace aqueous amines. By reviewing the ionic liquids having capability to absorb CO₂ reported in previous papers, we seek to develop a comprehensive understanding on the factors that influence the CO₂ solubility in ionic liquids such as their structures, absorption temperature, pressure, water content, etc., and to estimate the potential of ionic liquids as CO₂ separating media.

Key words: CO₂, Ionic Liquid, CO₂ Solubility, CO₂ Absorbent

1. 서 론

이산화탄소(CO₂)는 인간과 동물의 호흡을 통해 배출되기도 하지만 많은 부분은 에너지원으로 화석연료를 사용하는 산업활동과 교통, 운송에서 배출되고 있다. 산업이 발전하고 교통수단이 발달함에 따라서 인간의 활동량과 범위는 증가하고 있으며, 이에 따라 CO₂ 배출량도 증가하고 있다. 현재, CO₂는 자연에 의해 흡수, 소멸되는 양보다 인간활동에서 생성되는 양이 많음에 따라 점차 성층권에 누적되는 양이 증가하면서 지구온난화에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다[1]. 지구상에 배출되는 CO₂ 양을 줄이기 위해 화석연료를 환경친화적인 태양광, 태양열, 풍력, 수력, 조력, 지열 등의 재생에너지와 연료전지나 수소에너지와 같은 신에너지로 전환하려는 노력이 범세계적으로 진행되고 있다. 그러나 아직은 기술적으로 부족할

뿐만 아니라 경제성이 낮아 화석연료를 전면적으로 대체하기는 어렵다. 결국 당분간은 에너지원의 대부분을 화석연료에 의존해야 하는 상황이고, 따라서 현재로서는 인간활동에서 배출되는 CO₂를 포집하여 저장하는 방법이 대기 중의 CO₂ 농도를 줄이는 핵심적인 방법으로 인식되고 있다. 이와 같은 이유로 최근에 CO₂를 분리, 회수, 저장하는 기술의 개발과 적용에 대한 관심이 높아지고 있다.

CO₂를 포집하기 위해서는 일차적으로 혼합기체로부터 CO₂를 선택적으로 분리해야 한다. CO₂ 분리에는 여타 기체물질의 분리와 같이 흡수분리법, 흡착분리법, 막분리법, 저온분리법 등이 적용될 수 있다(Table 1). 이 중에서 흡수분리법이 상대적으로 CO₂ 처리용량이 커서 실용화 가능성이 큰 방법으로 기대되고 있다. 특히 용매에 대한 CO₂ 용해도를 이용하는 물리적 흡수법보다 CO₂와의 반응성을 이용하는 화학적 흡수법이 CO₂ 흡수속도가 빠르고 흡수량이 많은 장점을 갖고 있어 오랫동안 실용화 연구의 대상이 되어 왔다[2]. CO₂ 흡수효과가 큰 아민화합물 수용액을 흡수제로 사용하는 경우,

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hkim@kist.re.kr

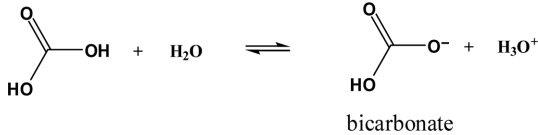
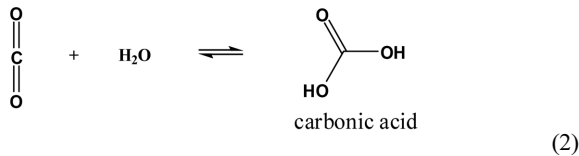
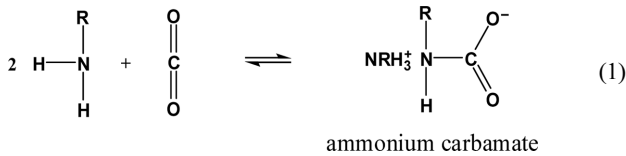
Table 1. CO₂ separation techniques

Separation technique	Separation principles	Separation media or applied processes
Absorption separation	chemical absorption (reactivity)	MEA, DEA, TEA in water ¹⁾ , aqueous NaOH, K ₂ CO ₃ , Na ₂ CO ₃
	physical absorption(solubility)	water, methanol, dimethylether, NMP ²⁾ , polyethylene glycol, propylene carbonate
Adsorption separation	chemical affinity to solid adsorbents	zeolite, active carbon, alumina, silicate carbonate, hydrotalcite
Membrane separation	permeability of membrane	polymers, ceramics, ion transport membrane
Cryogenic separation	condensation and evaporation	liquefaction, low-temperature distillation

¹⁾MEA, DEA, TEA: mono-, di-, tri-ethanol amine

²⁾NMP: 1-methyl-2-pyrrolidinone

아민화합물은 식 (1)과 같이 CO₂와 반응하여 암모늄카바메이트(ammonium carbamate)를 형성하고, 물은 식 (2)과 같이 CO₂와 반응하여 탄산(carbonic acid)과 중탄산염(bicarbonate)을 형성한다. 이와 같이 아민화합물 수용액은 CO₂와의 화학결합을 통해 CO₂를 흡수하기 때문에 흡수속도가 빠르고 흡수량이 큰 편이어서 CO₂ 흡수 분리에 가장 보편적으로 적용되고 있다.



그러나, CO₂와 화학적으로 결합된 아민화합물로부터 CO₂를 분리, 회수하고 흡수제를 재생하기 위해서는 높은 온도의 열에너지가 필요하다. 이 재생과정 중에 흡수제의 일부가 열분해되어 기능이 손실되며 높은 온도에서 흡수제의 부식성이 증가하는 단점이 나타난다. 또한 재생과정에서 손실되는 기능을 보완하기 위해 새로운 아민화합물을 계속 보충해야 하는 문제가 있다. 기존에 제시된 많은 화학적 흡수제도 유사한 문제점을 갖고 있다. 이러한 단점을 개선하기 위해 CO₂ 흡수 능력이 뛰어나고 재생이 용이하며 가격이 저렴한 새로운 CO₂ 흡수제의 개발에 관심이 증가되고 있고 이 부분에 대한 연구가 전 세계적으로 활발하게 진행되고 있다[3,4]. 가장 이상적인 CO₂ 흡수제는 다음과 같은 조건을 충족시키는 물질이다.

1. 높은 CO₂ 흡수량
2. 빠른 CO₂ 흡수속도
3. 높은 CO₂ 선택성
4. 손쉬운 재생(빠른 CO₂ 탈기속도)
5. 열적, 화학적 안정성
6. 낮은 점도
7. 낮은 휘발성
8. 저렴한 가격
9. 낮은 독성

근래에 열적 안정성이 높고, 휘발성이 낮으며, CO₂ 흡수특성을 갖

는 액상 흡수제로 이온성 액체(ionic liquid, IL)가 제시되어 관심을 끌고 있다. 이온성 액체는 유기 양이온과 유기 또는 무기 음이온이 결합된 염 형태의 물질로, 증기압이 거의 없고 극성이 높으며 상온과 같이 비교적 낮은 온도에서도 액체로 존재하는 물질을 지칭한다[4]. 특히, 상온에서 액체로 존재하는 이온성 액체를 상온 이온성 액체(RTIL, room temperature ionic liquid)라고 한다. 이온성 액체는 일반적으로 이온전도도가 높고, 열적 안정성이 우수하고, 독성이 낮고, 휘발성이 거의 없어 회수가 용이하므로 재사용이 가능한 특징을 갖는다. 특히, 사용되는 양이온 그룹과 음이온 그룹의 구조를 변화시킴에 따라 극성을 쉽게 제어할 수 있고 다양한 유기물과 무기물에 대한 용해도를 변화시킬 수 있다. 또한 화학적 활성도 변화시킬 수 있어서 기존에 사용되던 독성이 강한 유기용매를 대체할 수 있는 환경친화적인 용매 후보로 대두되고 있다[5,6]. 이온성 액체의 화학적, 물리적 특성은 이온성 액체를 구성하고 있는 양이온과 음이온의 종류 및 구조에 의해서 결정되며, 양이온과 음이온의 조합에 따라 이온성 액체의 물성을 조절할 수 있기 때문에 ‘designer solvent’라고도 한다.

이온성 액체는 20세기 초에 합성되어 알려지기 시작하였다. 초기의 이온성 액체는 공기와 수분에 불안정하여 그 응용분야가 제한적이었다. 그러나 1990년대부터 합성방법이 다양하게 개발되고 이를 통해 다양한 이온성 액체가 합성되고 새로운 물질의 합성이 지속적으로 발표되면서 현재는 유·무기 합성 과정의 반응용매 및 촉매 또는 연료전지, 태양전지, 이차전지 등의 전해질, 다양한 분리공정의 분리매체 등으로 사용되거나 응용연구의 대상이 되고 있다[7]. 이온성 액체를 이용한 CO₂의 흡수, 분리에 관한 연구는 1990년대 후반부터 서서히 증가하기 시작하였다[8]. 현재까지 CO₂ 흡수제로 연구되고 있는 이온성 액체들은 대체로 imidazolium, pyridinium, pyrrolidinium, ammonium, 또는 phosphonium 형태의 양이온을 갖는 것이 많았다[9,10].

본 논문에서는 CO₂ 흡수제로 현재까지 보고된 이온성 액체들을 바탕으로 이온성 액체의 형태별 CO₂ 흡수량을 비교하고, CO₂ 흡수 온도 및 압력, 수분 등과 같은 CO₂ 흡수량 변화에 영향을 미치는 주요 요인과 그들의 영향 정도를 알아보고자 한다. Table 2와 3은 CO₂ 흡수제로 연구되고 있는 다양한 이온성 액체를 구성하는 양이온과 음이온의 예이다.

2. 압력과 온도 영향

일반적으로 기체의 용해도는 압력이 증가하거나 온도가 내려가면 증가한다. 이온성 액체를 이용한 CO₂ 흡수 실험에서도 이와 같은 현상이 동일하게 관찰된다. Fig. 1은 [bmim][Tf₂N](1-butyl-3-methylimidazolium 1,1,1-trifluoro-N-[(trifluoromethyl)sulfonyl]methanesul-

Table 2. List of cations

Structure	Name	MW	Abbreviation
	1-ethyl-3-methylimidazolium	111.16	[emim] ⁺
	1-ethyl-2,3-dimethylimidazolium	125.19	[emmim] ⁺
	1-butyl-3-methylimidazolium	139.22	[bmim] ⁺
	1-butyl-2,3-dimethylimidazolium	153.24	[bmmim] ⁺
	1-pentyl-3-methylimidazolium	153.24	[p ₅ mim] ⁺
	1-hexyl-3-methylimidazolium	167.27	[hmim] ⁺
	1-octyl-3-methylimidazolium	195.32	[omim] ⁺
	1-methyl-3-(3,3,4,4,5,5,6,6,6-nonafluoro hexyl)imidazolium	329.19	[C ₆ H ₄ F ₉ mim]
	1-methyl-3-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctyl)imidazolium	429.20	[C ₈ H ₄ F ₁₃ mim]
	trimethyl-butylammonium	116.22	[N ₄₁₁₁] ⁺
	tetraethylammonium	130.25	[N ₂₂₂₂] ⁺
	tetrabutylammonium	242.46	[N ₄₄₄₄] ⁺
	1-hexyl-3-methylpyridinium	128.29	[hmpy] ⁺
	1-butyl-1-methylpyrrolidinium	142.26	[MeBuPyr] ⁺
	1-(<i>p</i> -vinylbenzyl)-3-butyl-imidazolium	241.35	[VBBI] ⁺
	1-[2-(methacryloyloxy)ethyl]-3-butylimidazolium	239.29	[MABI] ⁺
	3-(3-aminopropyl)-1-butyl-imidazolium	182.29	[ap ₃ bim] ⁺
	1-methyl-3-neopentyl-imidazolium	153.24	[MNPI] ⁺
	1-methyl-3-trimethylsilyl-methylimidazolium	169.32	[MTMSiMI] ⁺

fonamide)를 CO₂ 흡수제로 사용한 예로, 압력과 온도 변화에 따른 CO₂ 흡수량을 몰분율(mole fraction) 형태로 나타낸 것이다[11]. Fig. 1(a)에서 보듯이 압력이 증가하면 CO₂의 흡수량이 일정하게 증가하는 것을 알 수 있다. [bmim][Tf₂N]⁻뿐만 아니라 물리적 흡수에 의존하는 대부분의 이온성 액체에서도 이와 같은 현상이 관찰된다[10, 12-15]. 기존에 CO₂ 흡수제로 많이 사용되던 MEA(mono-ethanol amine)와 같이 화학적 흡수 능력이 큰 이온성 액체의 경우에도 일단 화학적으로 많은 양의 CO₂를 흡수하고 나면 그 이후는 주로 물리적 흡수에 의존하여 흡수하게 되므로 CO₂ 압력 증가에 비례하여 CO₂ 흡수량이 증가하는 현상을 보인다. 온도의 경우는 Fig. 1(b)와

Table 3. List of anions

Structure	Name	MW	Abbreviation
	nitrate	62.01	[NO ₃] ⁻
	dicyanamide	66.04	[DCA] ⁻
	tetrafluoroborate	86.80	[BF ₄] ⁻
	2-aminopropanoate	88.09	[Ala] ⁻
	trifluoroacetate	113.02	[CF ₃ CO ₂] ⁻
	hexafluorophosphate	144.96	[PF ₆] ⁻
	trifluoromethanesulfonate	149.07	[TfO] ⁻
	<i>o</i> -benzoic sulphimide	182.18	[Sac] ⁻
	1,1,1-trifluoro-N-((trifluoromethyl)sulfonyl)-methanesulfonamide	280.15	[Tf ₂ N] ⁻
	tris((trifluoromethyl)sulfonyl)-methide	411.22	[methide] ⁻
	docusate	421.57	[doc] ⁻
	tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate	445.01	[eFAP] ⁻
	tris(heptafluoropropyl)trifluorophosphate	595.03	[pFAP] ⁻
	tris(nonafluorobutyl)trifluorophosphate	745.05	[bFAP] ⁻

같이 압력 경우와 반대로 온도가 증가하면 CO₂ 흡수량은 비례하여 감소한다.

3. 흡수 시간

이온성 액체에 흡수되는 CO₂의 양은 동일한 조건에서 흡수시간이 증가할수록 증가한다. 그러나 시간이 충분히 경과되면 CO₂의 흡수량이 더 이상 증가하지 않고 일정한 평형상태에 도달하게 된다. Fig. 2는 다양한 이온성 액체에 대해서 흡수시간에 따른 CO₂ 흡수량 변화를 나타낸 그래프이다[17]. 이온성 액체의 종류에 따라서 CO₂의 최대 흡수량까지 도달하는 시간이 다르다. 즉, 흡수속도가 차이 나는 것을 알 수 있다. 짧은 시간 안에 평형에 도달할 수 있는 이온성 액체가 우수한 흡수제이나, 이 경우 대부분 화학적 흡수력이 강하므로 재생 시 압력만을 낮춰서는 CO₂ 탈기가 어렵고 온도를 많이 높여줘야 탈기가 가능해진다.

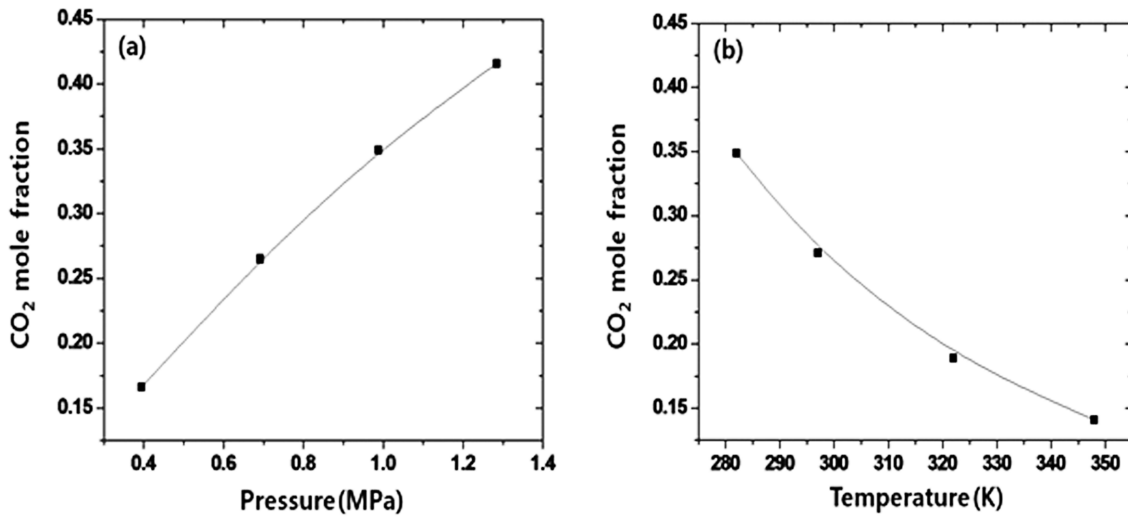


Fig. 1. Effect of (a) pressure and (b) temperature on CO₂ solubility in [bmim][Tf₂N][11].

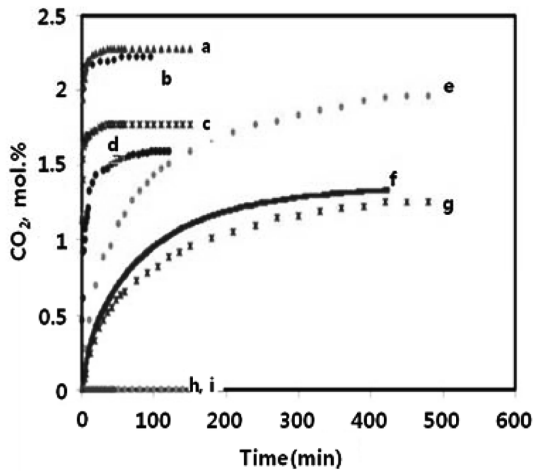


Fig. 2. CO₂ solubility in the poly(ionic liquids) (a) P[VBBI][BF₄], (b) P[VBBI][Tf₂N], (c) P[MABI][BF₄], and (d) P[VBBI][Sac], with that of their corresponding monomers (e) [VBBI][Tf₂N], (g) [MABI][BF₄], (h) [VBBI][BF₄], and (i) [VBBI][Sac], and of an ionic liquid (f) [bmim][BF₄] as a function of time (592.3 mmHg CO₂, 22 °C)[17].

4. 수분 함량

이온성 액체의 순도에 따라서 녹는점, 점도, 밀도 등과 같은 이온성 액체의 물성이 변한다[5]. 특히 공기 중에서 쉽게 접촉할 수 있는 수분에 의해서도 이온성 액체의 물성이 변한다[1,5]. 이와 같은 이유로 이온성 액체에 포함된 수분 함량에 의해서도 CO₂ 흡수량의 변화가 관찰된다. Baltus 등은 [omim][Tf₂N]를 흡수제로 사용한 경우, 습도 40% 이하에서는 CO₂ 흡수량의 차이가 거의 없다고 보고 하였다[18]. [Tf₂N]가 음이온인 대부분의 이온성 액체는 수분에 안정하고 [Tf₂N] 음이온과 수분과의 수소결합이 [Tf₂N]과 CO₂의 결합을 방해할 정도로 크지 않기 때문에 수분에 의한 CO₂ 흡수량의 변화는 거의 없다[12,18,19]. 그러나 [PF₆]를 음이온으로 가지는 [bmim][PF₆] 경우는 Fig. 3과 같이 수분 함량이 1.6 wt%까지는 CO₂ 흡수량의 변화가 그다지 나타나지 않지만 수분 함량이 2.3 wt%일 때는 CO₂ 흡수량이 급격하게 감소하는 것을 볼 수 있다[20,21]. 즉, [bmim][PF₆]의 경우 CO₂ 흡수에 영향을 미치지 않는 최대 수분 함량이 존재하는 것을 알 수 있다. CO₂는 높은 압력하에서도 물에 대해 매우 낮은 용해도를 가질 정도로 물 자체는 CO₂-phobic 물질이

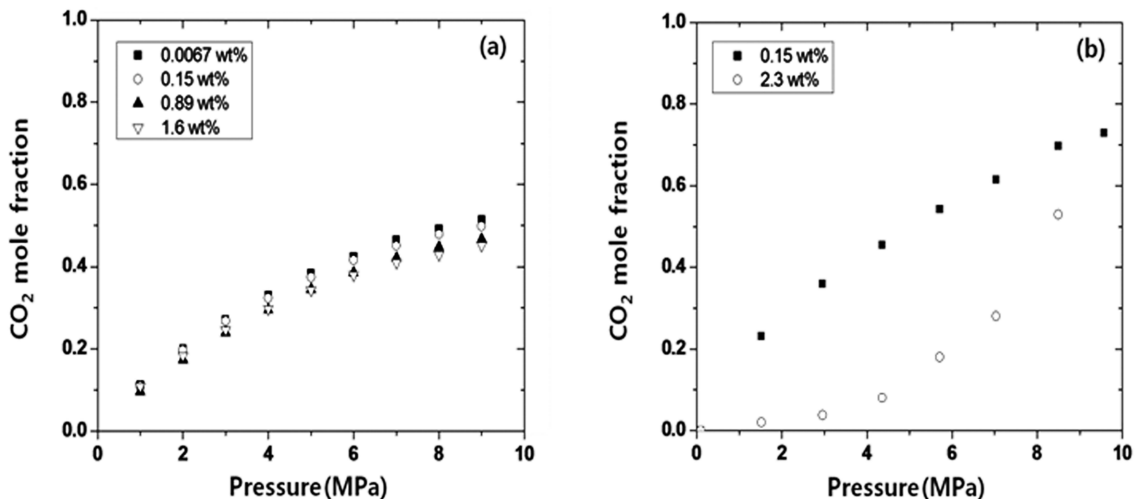


Fig. 3. Effect of water content on CO₂ solubility in [bmim][PF₆] at (a) 50 °C and (b) 40 °C[20,21].

다[21]. 물과 CO₂가 반응하면 탄산이 생성되어 산성화 된다[22]. 또한, [PF₆]⁻ 음이온을 가진 이온성 액체는 과량의 수분에 의해 분해되어 HF를 생성하고[23] 이에 따라 용액의 pH가 낮아지며, 이온성 액체의 산성화로 CO₂ 흡수량은 감소하게 된다. 이와 같은 이유로 [bmim][PF₆]에 포함된 수분 함량이 증가하면 CO₂ 흡수량이 감소하는 것으로 이해되고 있다. 수분에 의한 CO₂ 흡수량의 감소를 최소화하기 위해서는 이온성 액체를 CO₂ 흡수제로 사용하기 전에 건조한 후 사용해야 한다.

5. 양이온의 종류 및 구조

CO₂ 흡수제로 연구되는 이온성 액체는 imidazolium, pyridinium, pyrrolidinium, piperidinium, morpholinium, ammonium, phosphonium 등의 양이온을 갖는 것이 많으며, 양이온 형태에 따라서 CO₂ 흡수량이 변하는 것이 여러 문헌에서 보고되고 있다. Fig. 4는 [Tf₂N]⁻ 음이온과 다양한 형태의 양이온으로 구성된 이온성 액체에 대한 CO₂ 흡수량을 비교한 것으로, Fig. 4(a)는 1 MPa, 298 K 조건에서 흡수시킨 경우, Fig. 4(b)는 그보다 압력이 낮은 0.1 MPa, 283 K 조건에서 [hmim][Tf₂N]은 282 K에서) pyrrolidinium[24], pyridinium[14], imidazolium[11,14], ammonium[16] 형태의 이온성 액체의 CO₂ 흡수량을 비교한 것이다. 흡수제와 흡수된 CO₂를 몰(mol) 단위로 비교할 때 imidazolium 형태의 [hmim][Tf₂N]의 경우가 다른 이온성 액체들보다 CO₂를 더 많이 흡수하는 것으로 조사되었다. 그러나 양이온 형태에 따른 CO₂ 흡수량 차이는 그다지 크지 않다.

Fig. 5는 [Tf₂N]⁻를 음이온으로 하는 imidazolium 형태의 이온성 액체 중, 양이온의 알킬그룹(alkyl group)의 chain 길이에 따른 CO₂ 흡수량을 비교한 결과이다[12]. 양이온의 알킬 chain 길이가 증가할수록 이온성 액체에 흡수되는 CO₂ 양이 증가하는 것을 볼 수 있다. [Tf₂N]⁻뿐만 아니라 [PF₆]⁻[25,26] 또는 [BF₄]⁻[21]를 음이온으로 하는 imidazolium 형태의 이온성 액체 또한 양이온의 알킬 chain 길이가 증가할수록 CO₂ 용해도가 증가한다. 이는 양이온의 알킬 chain 길이가 증가할수록 이온성 액체의 자유부피 (free volume)가 증가하고 이 공간에 흡수될 수 있는 CO₂의 양이 증가하므로 전체적인 CO₂ 흡수량이 증가한다[12]. 또한 알킬 chain이 길어질수록 입체적 장애 (steric constraints)로 인해 양이온과 음이온 간의 결합력이 약해지고 상대적으로 양이온과 CO₂ 간의 결합력은 증가하여 CO₂ 용해도는

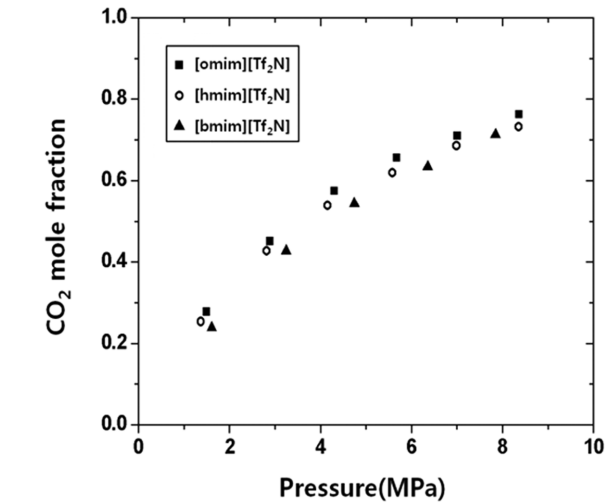
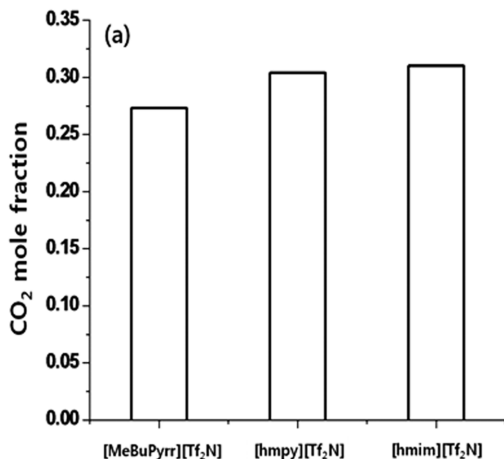


Fig. 5. Effect of alkyl chain length on the cation on CO₂ solubility in [Tf₂N]⁻ anion based ILs at 40 °C[12].

증가한다[18].

Imidazolium 형태의 이온성 액체의 경우 imidazolium ring의 C2 위치에 -H가 존재하는지에 따라서 CO₂ 흡수량의 차이가 관찰된다. C2 위치에 -H 대신 메틸기(-CH₃)가 존재하면 CO₂ 흡수량이 약간 감소하는 것을 Fig. 6의 비교에서 볼 수 있다[13]. C2 위치의 -H는 산성도(acidity)가 높기 때문에 CO₂와의 수소결합이 용이하여 CO₂ 흡수량이 증가하는 것으로 이해되고 있다. C2 위치에 -H가 존재하면 메틸기가 존재하는 경우보다 CO₂ 흡수량이 약간 많아지지만, -H를 함유한 경우는 메틸기를 함유하는 경우보다 상대적으로 분자량이 작으므로 이온성 액체의 단위무게 당 흡수되는 CO₂ 흡수량은 더 많아지게 된다. 그러나 C2 위치에 -H가 존재하는지 여부는 다른 인자들에 비해 CO₂ 흡수량 차이에 그다지 큰 영향을 미치지 않는다[13].

플루오르화알킬기(fluoroalkyl group)는 초임계상(supercritical) CO₂에 대한 용해도가 높은 것으로 알려져 있다[27]. 이것을 바탕으로 Anderson[9]을 비롯한 여러 연구자들은 이온성 액체의 알킬기를 플루오르화알킬기로 치환하여 CO₂ 흡수 실험을 진행하였다. Fig. 7은 298 K, 1.3 MPa 조건에서 imidazolium 형태의 이온성 액체인 [hmim][Tf₂N]과 [C₆H₄F₉mim][Tf₂N]의 CO₂ 흡수량을 비교한 그래프이다

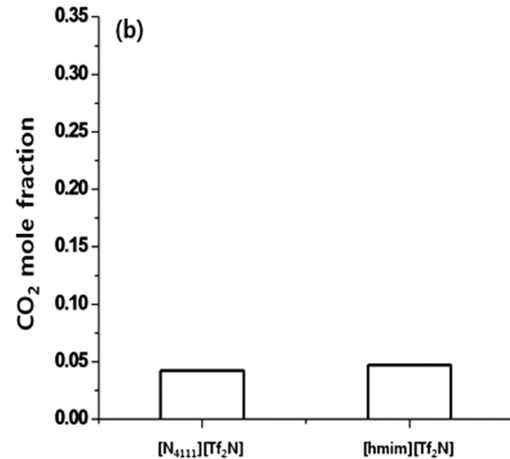


Fig. 4. CO₂ solubility in various [Tf₂N]⁻ anion based ILs at (a)1 MPa, 298 K, (b)0.1 MPa, 283 K([hmim][Tf₂N]; at 282 K).

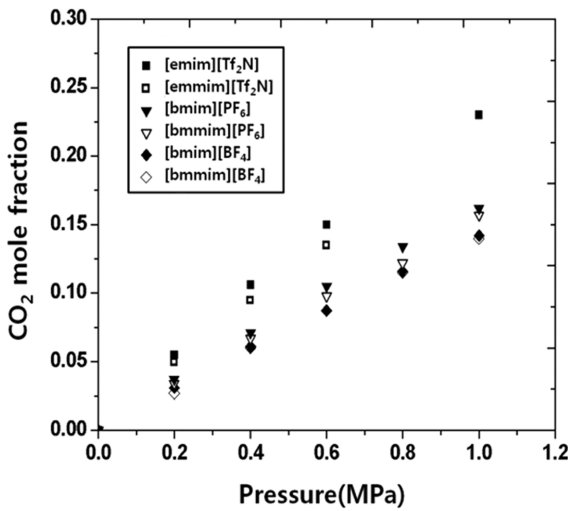


Fig. 6. Effect of the hydrogen at the 2-position of imidazolium on CO₂ solubility in imidazolium based ILs at 25 °C[13].

[14]. Fig. 7(a)에서 보듯 흡수제와 CO₂의 몰비율로 비교할 때 [hmim][Tf₂N]보다 그 알킬기에 붙어있는 H의 일부를 F로 치환시킨 [C₆H₄F₉mim][Tf₂N]의 경우가 CO₂ 흡수량이 높음을 알 수 있다. 그

러나 이온성 액체 단위무게당 녹는 CO₂ 양을 비교하면 앞의 경향과는 반대인 결과가 나타난다(Fig. 7(b)). 이것은 H 대신 F를 도입하여서 증가되는 CO₂ 흡수량보다 이온성 액체의 분자량 증가가 상대적으로 크기 때문에 나타나는 현상이다. 흡수제의 단위무게당 CO₂ 흡수량은 실제 공정에서는 매우 중요한 요소로서, 위의 결과를 통해 알 수 있듯이 플루오르화알킬이 많은 이온성 액체를 상용 CO₂ 흡수제로 사용하는 데에는 가격 상승의 문제뿐만 아니라 흡수제 단위무게당 CO₂ 흡수량이 감소하는 문제가 따른다.

6. 음이온의 종류 및 구조

Kazarian 등은 CO₂와 [bmim][PF₆]와 [bmim][BF₄]의 반응성을 ATR-IR을 이용하여 분석하여 CO₂와 이온성 액체의 음이온 간에 약한 Lewis 산-염기 결합이 존재한다고 보고하였다[28]. 이것을 바탕으로 염기도(basicity)가 높은 음이온으로 구성되어 있는 이온성 액체의 경우가 CO₂와 결합이 용이하여 CO₂ 용해도가 더 높을 것으로 예상되었으나 여러 실험결과에서 음이온의 염기도와 CO₂ 용해도는 그다지 뚜렷한 상관관계가 없는 것으로 보고하고 있다. Fig. 8(a)는 1-butyl-3-methyl imidazolium 양이온과 다양한 형태의 음이온으로 구성되어 있는 이온성 액체의 CO₂ 흡수량을 CO₂ 몰분율 형

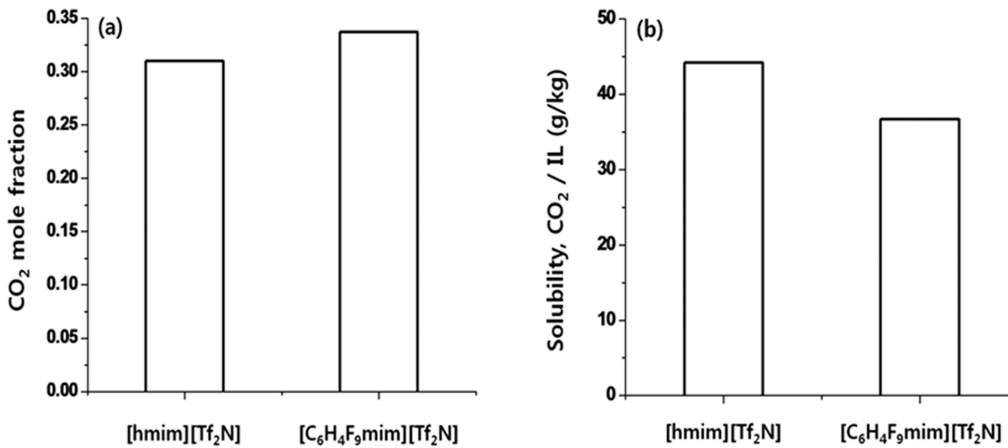


Fig. 7. CO₂ solubility as (a) CO₂ mole fraction and (b) CO₂/IL (g/kg) in [hmim][Tf₂N] and [C₆H₄F₉mim][Tf₂N] at 298 K, 1.3 MPa[14].

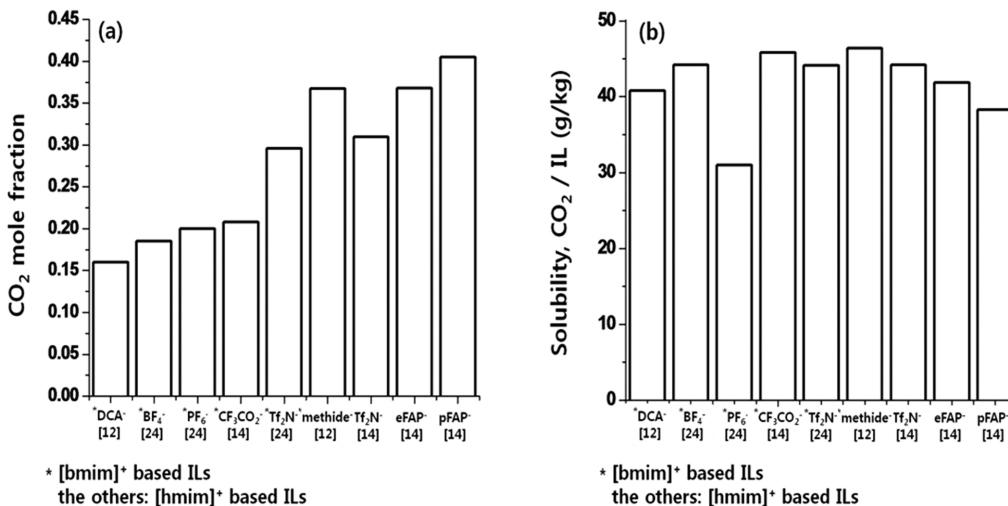


Fig. 8. CO₂ solubility as (a)CO₂ mole fraction and (b)CO₂/IL (g/kg) in various imidazolium based ILs at 298 K, 1.3 MPa.

태로 비교한 그래프이다. CO₂ 용해도는 [DCA]⁻<[BF₄]⁻<[PF₆]⁻<[CF₃CO₂]⁻<[Tf₂N]⁻<[methide]⁻, [eFAP]⁻<[pFAP]⁻ 순으로 높게 나타났다. 이것은 Aki[12] 등이 언급한 음이온 종류별 염기도 크기의 경향([PF₆]⁻<[Tf₂N]⁻<[BF₄]⁻)과는 차이가 있다. 이 결과는 CO₂와 이온성 액체는 Lewis 산-염기 작용 외에도 다른 상호작용이 존재한다는 것을 말해주고 있다. 음이온 형태에 따른 CO₂ 용해도 결과를 보면 대체로 음이온에 F 함량이 많을수록, 특히 플루오르화알킬기가 많을수록 CO₂를 더 많이 흡수하는 것으로 나타나고 있다. 이는 부분적으로 양전하를 띄는 CO₂의 C와 부분적으로 음전하를 띄는 F와의 상호작용으로 CO₂ 흡수량이 증가하는 것으로 이해되고 있다. Anthony[24] 등은 solubility parameter(δ)의 개념을 도입하여 플루오르화알킬기와 CO₂ 용해도의 상관관계에 대해 논하였다. 용매의 Solubility parameter, δ 는 다음 식 (3)과 같이 기화열(heat of vaporization, ΔU^{vap})과 몰부피(molar volume, v)로 표현된다.

$$\delta = (\Delta U^{vap}/v)^{1/2} \quad (3)$$

CO₂와 이온성 액체의 결합이 non specific van der Waals 상호작용으로 이루어진다면 같은 조건에서 solubility parameter 값이 CO₂와 유사하게 작은 이온성 액체에 CO₂가 더 많이 녹을 것이다. 대부분의 이온성 액체의 기화열은 큰 값을 나타내면서 비슷하다. 그러나 플루오르화알킬기가 많은 이온성 액체일수록 몰부피는 커지므로 solubility parameter 값은 감소하고, 따라서 CO₂의 solubility parameter 값에 더 근접하게 되고 이로 인해 CO₂의 용해도는 증가한다.

Fig. 8(b)는 CO₂ 용해도를 몰분율로 비교한 Fig. 8(a)의 결과를 이온성 액체의 단위무게당 CO₂ 흡수량(무게비)으로 변환하여 비교한 그래프이다. 앞에서 언급한 바와 같이 실제의 CO₂ 흡수공정에서는 흡수제의 무게와 부피가 중요하므로 이온성 액체의 단위무게당 CO₂ 흡수량은 최적의 흡수제 개발에 있어서 반드시 고려해야 하는 항목이다. Fig. 8(b)에서 알 수 있듯이 플루오르화알킬기가 많이 붙어있는 음이온일수록 몰분율로 나타낸 CO₂ 흡수량은 높지만 이온성 액체의 단위무게당 CO₂ 흡수량은 플루오르화알킬기가 없는 음이온과 큰 차이가 없다. 이러한 관점에서 봤을 때 합성단계가 복잡하고 까다로운, F가 많이 함유된 긴 플루오르화알킬기를 가진 이온성 액체 보다는 [CF₃CO₂]⁻, [Tf₂N]⁻, [methide]⁻와 같이 적당한 수(1~3개)의 플루오르화알킬기를 가진 이온성 액체가 실제 공정에서는 더 유용하게 사용될 수 있다.

7. 기 타

고분자 형태의 이온성 액체를 CO₂ 흡수제로 이용하는 연구도 진행되고 있다. Tang[17,29] 등은 P[VBBI][BF₄](poly[1-(p-vinylbenzyl)-3-butyl-imidazolium tetrafluoroborate]), P[VBBI][PF₆](poly[1-(p-vinylbenzyl)-3-butyl-imidazolium hexafluorophosphate]), P[VBBI][Tf₂N](poly[1-(p-vinylbenzyl)-3-butyl-imidazolium trifluoromethane sulfonamide]), P[MABI][BF₄](poly{1-[2-(methacryloyl-oxo)ethyl]-3-butyl-imidazolium tetrafluoroborate}) 등의 이온성 액체 고분자를 합성하고, 이것들을 CO₂ 흡수제로 사용한 실험 결과를 발표하였다. 앞에서 보았듯이 이온성 액체의 알킬 chain이 증가할수록 CO₂ 흡수 능력이 좋아지는 것과 유사하게 알킬 chain이 많은 고분자 형태의 이온성 액체를 CO₂ 흡수제로 사용하면 많은 양의 CO₂를 흡수할 수 있을 것으로 예상할 수 있다. 그러나 흡수제의 단위무게당 녹는 CO₂의 양으

로 비교해 보면 고분자의 단량체(monomer) 자체를 CO₂ 흡수제로 사용했을 경우보다 더 낮은 CO₂ 용해도를 갖는 것으로 나타났다.

위에서 언급한 이온성 액체들을 비롯하여 대부분의 이온성 액체 경우는 물리적 흡착을 통해서 CO₂를 흡수한다. 물리적 결합을 통한 CO₂ 흡수는 흡수제의 재생과정이 쉬운 반면에 CO₂를 흡수하기 위해서는 고압 조건과 긴 흡수시간 등의 극한 조건이 필요하다. 이러한 점을 개선하기 위해 CO₂와 화학적 결합이 가능하면서 재생이 용이한 작용기를 가지는 이온성 액체의 개발이 필요하다. 어떤 특정한 성질이나 반응성을 개선하기 위해 특별한 작용기를 붙인 이온성 액체를 TSIL(task specific ionic liquid)로 일컫는다. CO₂ 흡수를 위해 사용되는 대표적인 TSIL로 현재까지 CO₂ 흡수제로 많이 사용되고 있는 아민 수용액과 같이 CO₂와 화학적 결합을 통해 암모늄 카바메이트를 형성할 수 있는 아민 작용기를 가진 이온성 액체들을 들 수 있다. 아민기를 가진 imidazolium 형태의 [ap₃bim][BF₄]은 상온, 상압 하에서의 CO₂ 흡수량이 몰분율로 최대 약 0.33 정도로 높게 나타났다[30]. 이 수치는 위에서 CO₂ 흡수 능력이 우수하다고 언급한 [bmim][methide]의 10기압, 상온에서 측정된 CO₂ 흡수량(0.37의 CO₂ 몰분율[12])과 비슷한 값이다. CO₂ 흡수량을 몰분율 형태가 아닌 이온성 액체의 단위무게당 흡수된 CO₂ 양으로 표현해 보면 [bmim][methide]은 46.40 g/kg이고 [ap₃bim][BF₄]은 무려 80.56 g/kg으로 높게 나타났다.

[ap₃bim][BF₄]와 같이 양이온에 아민기를 붙인 이온성 액체 외에도 음이온에 아민기를 가진 아미노산 형태를 도입하여 CO₂ 흡수 능력을 높인 이온성 액체에 대한 연구도 진행되고 있다. Tetrabutylphosphonium amino acids[31], tetraalkylammonium amino acids[32] 등과 양이온과 음이온 모두에 아민기를 도입한(3-aminopropyl)tributylphosphonium amino acids[33] 등은 높은 CO₂ 흡수 능력을 나타냈다. 이렇듯 이온성 액체에 아민기를 도입하면 CO₂와 화학적 결합을 하여 물리적인 흡수 방법보다 CO₂를 더 많이 흡수할 수 있다. 그러나 이러한 형태의 이온성 액체들은 흡수제의 재생과정에서 이온성 액체와 CO₂ 간의 화학결합을 끊어주기 위해 많은 에너지가 필요하고, 흡수제 재생 후에는 CO₂를 재흡수하는 능력이 떨어지는 단점이 있다. 또한 아민기 도입에 따라 점도가 높아져서 CO₂ 흡수와 탈기가 연속적으로 일어나는 공정에 적용하기 어려운 문제도 있다.

이온성 액체의 점도를 낮추는 방법으로 점도가 높은 이온성 액체를 다른 용매와 혼합하는 방법이 고려되고 있다. Baltus[18] 등은 점도가 높은 이온성 액체와 그것보다 상대적으로 점도가 낮은 이온성 액체를 혼합하여 이온성 액체의 점도를 효과적으로 낮추었으나 혼합용액에 녹는 CO₂ 흡수량은 각각의 이온성 액체에 대한 CO₂ 흡수량의 평균값을 나타냈다. 이온성 액체의 점도를 낮추는 또 다른 방법으로 Shirota[34] 등은 imidazolium 형태의 이온성 액체에 trimethylsilylmethyl group을 도입하였다. 그 결과, 다음 예와 같이 trimethylsilylmethyl group을 도입한 이온성 액체가 도입 전 형태의 이온성 액체보다 점도가 눈에 띄게 감소하였다

$$[\text{MNPIIm}][\text{BF}_4]=4638 \text{ cP}, [\text{MTMSiMIm}][\text{BF}_4]=631 \text{ cP}, \\ [\text{MNPIIm}][\text{Tf}_2\text{N}]=161 \text{ cP}, [\text{MTMSiMIm}][\text{Tf}_2\text{N}]=98.3 \text{ cP}, \text{ at } 295 \text{ K}$$

8. 결 론

온실가스에 의한 지구온난화 현상이 심각해지고 있는 상황에서

대표적인 온실가스인 CO₂를 감축하는 기술은 점점 중요해지고 있다. CO₂의 대기 배출량을 줄이는 방안으로 CO₂를 분리하고 포집, 저장하는 기술이 연구되고 있다. 본 논문에서는 CO₂를 흡수분리하는 기술 중, 이온성 액체를 흡수제로 이용하는 방법에 대해 알아보았다. 현재까지 발표된 문헌들을 통해 이온성 액체의 형태 및 구조를 비롯하여 CO₂ 흡수 조건에 따라서도 CO₂ 흡수량이 달라지는 것을 알 수 있었다.

CO₂ 압력이 증가하고 흡수 온도가 낮아지면 CO₂ 흡수량이 증가하였으며, 수분함량이 적은 이온성 액체일수록 더 많은 CO₂를 용해할 수 있음을 알았다. 양이온의 골격이 imidazolium 형태인 이온성 액체가 비슷한 알킬기 수를 가진 pyrrolidinium, pyridinium, ammonium 형태보다 CO₂ 흡수량이 약간 높은 것으로 나타났다. 또한 알킬기, 특히 플루오르화알킬기가 많은 이온성 액체일수록 흡수되는 CO₂의 물분율이 증가하였다. 그러나 알킬기나 플루오르화알킬기가 많을수록 이온성 액체의 점도가 비례하여 증가하고, 이온성 액체의 단위 무게당 흡수되는 CO₂ 양은 역으로 감소하는 경향을 보였다. 음이온 형태에 따라서도 CO₂ 용해도가 크게 차이 나는데, 대체로 음이온에 F 함량이 많을수록, 특히 플루오르화알킬기가 많을수록 CO₂를 더 많이 흡수하는 것으로 나타났다. 그러나 이 경우에도 이온성 액체의 단위 무게당 흡수되는 CO₂ 양은 역으로 감소하는 경향을 보였다.

대부분의 이온성 액체는 물리적인 흡착을 통해서 CO₂를 흡수한다. 따라서 이온성 액체의 CO₂ 용해도는 화학적 결합을 통해서 CO₂를 흡수하는 아민 수용액에 비해 매우 작았다. 이러한 점을 보완하기 위해서 아민 수용액과 같이 CO₂와 화학결합을 할 수 있는 아민 작용기를 가진 목적지향성 이온성 액체(TSIL)를 개발하고 있으며, 예상대로 물리적 흡수를 통해 CO₂를 흡수하는 이온성 액체들보다 CO₂ 흡수 능력이 높게 나타났다. 그러나 아민 작용기를 가진 TSIL은 아민 수용액과 같이 CO₂를 흡수한 후 흡수제의 재생단계에서 많은 에너지를 필요로 했으며, 흡수제 재생 후 이온성 액체의 일부에 구조적 변형이 일어나서 재사용 시 CO₂ 흡수 능력이 떨어지는 것으로 나타났다.

상온에서 증기압이 거의 없고 열적 안정성이 우수하며 독성이 거의 없는 이온성 액체는, 기존의 CO₂ 흡수 능력은 높지만 재생에 많은 에너지가 필요하고 부식성이 크고 안정성이 낮은 문제점이 있는 아민 수용액을 대체할 새로운 CO₂ 흡수제 후보임은 분명하다. 그러나 문헌들을 통해 발표된 이온성 액체들은 대부분 높지 않은 온도 범위에서 가역적 흡수, 탈거가 가능하도록 물리적으로 CO₂를 흡수하므로 아직까지 아민 수용액에 비해 CO₂ 흡수 능력이 현저하게 떨어진다. CO₂ 용해도를 높이기 위해서 이온성 액체의 양이온과 음이온에 플루오르화알킬기를 도입하고 아민 작용기와 같이 CO₂와 화학결합을 할 수 있는 작용기를 붙이면 이온성 액체의 CO₂ 흡수 능력은 크게 향상되지만, 점도가 증가하고 흡수제 단위 무게당으로 환산된 CO₂ 흡수량은 오히려 감소하는 것으로 나타났다. 점도와 이온성 액체의 단위 무게당 흡수되는 CO₂ 양은 이온성 액체를 CO₂ 흡수제로 사용하는 공정을 상용화할 때 고려해야 할 중요한 요소이다. 점도가 높은 이온성 액체의 경우 유동성이 낮아서 흡수제가 CO₂ 흡수탑과 탈거탑 간을 이동하는 연속공정에 적용하기 어렵다. 또한, 단위 무게당 CO₂ 흡수량이 적은 이온성 액체 경우는 원하는 양만큼의 CO₂를 흡수하기 위해서는 흡수장치를 크게 만들고 이온성 액체의 순환속도를 높여야 한다. 따라서 이에 필요한 이온성 액체의 양도 증가하기 때문에 에너지 소모가 많고 경제성이 낮아지는 문제가 발

생한다.

이온성 액체가 CO₂ 흡수제로 개발되기 시작한 것은 최근 몇 년에 불과하여 아직까지는 아민 수용액보다 CO₂ 흡수 능력이 떨어지며 가격도 비싼 편이다. 그럼에도 화학적 안정성이 높고 사용 중 증발에 의한 흡수제의 손실이 극히 적어 장기적 사용 측면에서 경제성이 있는 청정용매로 예측되고 있다. 특히 다양한 형태의 양이온과 음이온의 조합에 의해 다양한 물성과 기능을 갖도록 합성할 수 있는 이온성 액체의 특성을 고려해 볼 때, CO₂와 친화력이 높으면서도 가역적으로 흡수와 탈거가 용이한 이온성 액체를 합성하고 개발할 여지가 있다. 따라서 CO₂ 흡수제로 이온성 액체의 발전 가능성은 충분히 큰 것으로 사료된다.

참고문헌

- Baltus, R. E., Counce, R. M., Culbertson, B. H., Luo, H., DePaoli, D. W., Dai, S. and Duckworth, D. C., "Examination of the Potential of Ionic Liquids for Gas Separation," *Sep. Sci. Technol.*, **40**, 525-541(2005).
- Alejandre, J., Rivera, J. L., Mora, M. A. and Garza, V. D. L., "Force Field of Monoethanolamine," *J. Phys. Chem. B*, **104**, 1332-1337(2000).
- Gutowski, K. E. and Maginn, E. J., "Amine-Functionalized Task-Specific Ionic Liquids: A Mechanistic Explanation for the Dramatic Increase in Viscosity upon Complexation with CO₂ from Molecular Simulation," *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 14690-14704(2008).
- Lee, H., Kim, D. S., Kim, H. and Kim, H. S., "Ionic Liquids as a Carbon Dioxide Capturing Agent," *KIC News*, **12**, 1-8(2009).
- Seddon, K. R., Stark, A. and Torres, M.-S., "Influence of Chloride, Water, and Organic Solvents on the Physical Properties of Ionic Liquids," *Pure Appl. Chem.*, **72**, 2275-2287(2000).
- Zhang, W., Li, Z., Han, B., Ha, S., Song, J., Xie, Y. and Zhou, X., "Switching the Basicity of Ionic Liquids by CO₂," *Green Chem.*, **10**, 1142-1145(2009).
- Sen, M. and Paolucci, S., "Using Carbon Dioxide and Ionic Liquids for Absorption Refrigeration," *IIR Gustav Lorentzen Conference on Natural Working Fluids, 7th, Trondheim, Norway, May 28-31*(2006).
- Blanchard, L. A., Hancu, D., Beckmann, E. J. and Brennecke, J. F., "Green Processing Using Ionic Liquids and CO₂," *Nature*, **399**, 28-29(1999).
- Anderson, J. L., Dixon, J. K. and Brennecke, J. F., "Solubility of CO₂, CH₄, C₂H₆, C₂H₄, O₂, and N₂ in 1-Hexyl-3-methylpyridinium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide: Comparison to Other Ionic Liquids," *Acc. Chem. Roc.*, **40**, 1208-1216(2007).
- Zhang, X., Liu, Z. and Wang, W., "Screening of Ionic Liquids to Capture CO₂ by COSMO-RS and Experiments," *AIChE Journal*, **54**, 2717-2728(2008).
- Shiflett, M. B. and Yokozeki, A., "Solubility of CO₂ in Room Temperature Ionic Liquids [hmim][Tf₂N]," *J. Phys. Chem. B*, **111**, 2070-2074(2007).
- Aki, S. N. V. K., Mellein, B. R., Saurer, E. M. and Brennecke, J. F., "High-Pressure Phase Behavior of Carbon Dioxide with Imidazolium-Based Ionic Liquids," *J. Phys. Chem. B*, **108**, 20355-20365(2004).
- Cadena, C., Anthony, J. L., Shah, J. K., Morrow, T. I., Brennecke, J. F. and Maginn, E. J., "Why Is CO₂ So Soluble in Imi-

- dazolium-Based Ionic Liquids?"; *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 5300-5308(2004).
14. Muldoon, M. J., Aki, S. N. V. K., Anderson, J. L., Dixon, J. K. and Brennecke, J. F., "Improving Carbon Dioxide Solubility in Ionic Liquids"; *J. Phys. Chem. B*, **111**, 9001-9009(2007).
 15. Yuan, X., Zhang, S., Liu, J. and Lu, X., "Solubilities of CO₂ in Hydroxyl Ammonium Ionic Liquids at Elevated Pressures"; *Fluid Phase Equilibria*, **257**, 195-200(2007).
 16. Jacquemin, J., Husson, P. and Majer, V., "Influence of the Cation on the Solubility of CO₂ and H₂ in Ionic Liquids Based on the Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide Anion"; *J. Solution Chem.*, **36**, 967-979(2007).
 17. Tang, J., Tang, H., Sun, W., Radosz, M. and Shen, Y., "Poly(ionic liquid)s as New Materials for CO₂ Absorption"; *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **43**, 5477-5489(2005).
 18. Baltus, R. E., Culbertson, B. H., Dai, S., Luo, H. and DePaoli, D. W., "Low-Pressure Solubility of Carbon Dioxide in Room-Temperature Ionic Liquids Measured with a Quartz Crystal Microbalance"; *J. Phys. Chem. B*, **108**, 721-727(2004).
 19. Scovazzo, P., Camper, D., Kieft, J., Poshusta, J., Koval, C. and Noble, R., "Regular Solution Theory and CO₂ Gas Solubility in Room-Temperature Ionic Liquids"; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, 6855-6860(2004).
 20. Fu, D., Sun, X., Pu, J. and Zhao, S., "Effect of Water Content on the Solubility of CO₂ in the Ionic Liquid [bmim][PF₆];" *J. Chem. Eng. Data*, **51**, 371-375(2006).
 21. Blanchard, L. A., Gu, Z. and Brennecke, J. F., "High-Pressure Phase Behavior of Ionic Liquid/CO₂ Systems"; *J. Phys. Chem. B*, **105**, 2437-2444(2001).
 22. Toews, K. L., Schroll, R. M., Wai, C. M. and Smart, N. G., "pH-Defining Equilibrium between Water and Supercritical CO₂: Influence on SFE of Organics and Metal Chelates"; *Anal. Chem.*, **67**, 4040-4043(1995).
 23. Visser, A. E., Swatloski, R. P., Reichert, W. M., Griffin, S. T. and Rogers, R. D., "Traditional Extractants in Nontraditional Solvents: Groups 1 and 2 Extraction by Crown Ethers in Room-Temperature Ionic Liquids"; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 3596-3604(2000).
 24. Anthony, J. L., Anderson, J. L., Marginn, E. J. and Brennecke, J. F., "Anion Effects on Gas Solubility in Ionic Liquids"; *J. Phys. Chem. B*, **109**, 6366-6374(2005).
 25. Shariati, A. and Peters, C. J., "High-Pressure Phase Behavior of Systems with Ionic Liquids: Part II. The Binary System of Carbon Dioxide+1-Ethyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate"; *J. Supercrit. Fluids*, **29**, 43-48(2004).
 26. Shariati, A. and Peters, C. J., "High-Pressure Phase Behavior of Systems with Ionic Liquids: Part III. The Binary System of Carbon Dioxide+1-Hexyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate"; *J. Supercrit. Fluids*, **30**, 139-144(2004).
 27. Beckman, E. J., "A Challenge for Green Chemistry: Designing Molecules that Readily Dissolve in Carbon Dioxide"; *Chem. Commun.*, **17**, 1885-1888(2004).
 28. Kazarian, S. G., Briscoe, B. J. and Welton, T., "Combining Ionic Liquids and Supercritical Fluids: *in situ* ATR-IR Study of CO₂ Dissolved in Two Ionic Liquids at High Pressures"; *Chem. Commun.*, 2047-2048(2000).
 29. Tang, J., Sun, W., Tang, H., Radosz, M. and Shen, Y., "Enhanced CO₂ Absorption of Poly(ionic liquid)s"; *Macromolecules*, **38**, 2037-2039(2005).
 30. Bates, E. D., Mayton, R. D., Ntai, I. and Davis, J. H. Jr. "CO₂ Capture by a Task-Specific Ionic Liquid"; *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 926-927(2002).
 31. Zhang, J. M., Zhang, S. J., Dong, K., Zhang, Y. Q., Shen, Y. Q. and Lv, X. M., "Supported Absorption of CO₂ by Tetrabutylphosphonium Amino Acid Ionic Liquids"; *Chem. Eur. J.*, **12**, 4021-4026(2006).
 32. Jiang, Y. Y., Wang, G. N., Zhou, Z., Wu, Y. T., Geng, J. and Zhang, Z. B., "Tetraalkylammonium Amino Acids as Functionalized Ionic Liquids of Low Viscosity"; *Chem. Commun.*, 505-507(2008).
 33. Zhang, Y., Zhang, S., Lu, X., Zhou, Q., Fan, W. and Zhang, X., "Dual Amino-Functionalised Phosphonium Ionic Liquids for CO₂ Capture"; *Chem. Eur. J.*, **15**, 3003-3011(2009).
 34. Shirota, H. and Castner, E. W. Jr., "Why Are Viscosities Lower for Ionic Liquids with -CH₂Si(CH₃)₃ vs -CH₂C(CH₃)₃ Substitutions on the Imidazolium Cations?"; *J. Phys. Chem. B*, **109**, 21576-21585 (2005).