

유기-무기 하이브리드 나노기공소재의 환경응용

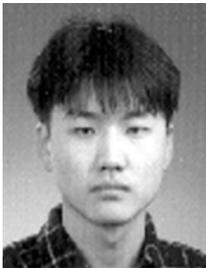
김영훈 · 윤창연 · 강태욱 · 이종협

1. 서론

노벨 물리학상을 수상한 파인만 (Richard P. Feynman) 교수는 1959년 한 강연회에서 “There’s Plenty of Room at the Bottom”이라는 내용을 발표한 바 있다.¹ 이는 나노 세계의 가치를 처음으로 알린 계기가 되었으며, 21세기를 이끌어가는 대표적인 과학기술로 자리 잡게 만드는 시발점이 되었다. 20세기 후반부터 나노기술에 대한 관심과 투자는 신기술의 개발뿐만 아니라 종래 기술의 단점 개선과 기

술의 향상을 도모하였다. 이로 인하여 기술간의 융합이 이루어 졌으며, 학문간의 벽은 점차 사라져 가고 있다. 즉 바이오기술과 나노 (예, BioMEMS), 나노소재를 이용한 환경기술 등 기술융합은 진보된 새로운 기술들을 이끌어가고 있다.

고분자공학 또한 나노기술의 한분야로서 유기-무기 하이브리드 형태의 나노기공소재 및 나노입자 제조 기술에 기여한 바가 크다. 나노기공성 물질로서 대표적인 예는 SBA-15와 같은 수 nm 기공을 지닌 메조포러스 물질이다. 이는 P123 (EO₂₀PO₇₀EO₂₀)이



김영훈
2000 고려대학교 화학공학과(학사)
2000~ 서울대학교 응용화학부
현재 석·박사통합과정



강태욱
2001 서울대학교 응용화학부(학사)
2001~ 서울대학교 응용화학부
현재 석·박사통합과정



윤창연
1999 아주대학교 화학공학과(학사)
2001 아주대학교 화학공학과(석사)
2001~ 서울대학교 응용화학부
현재 박사과정

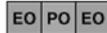
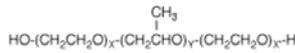
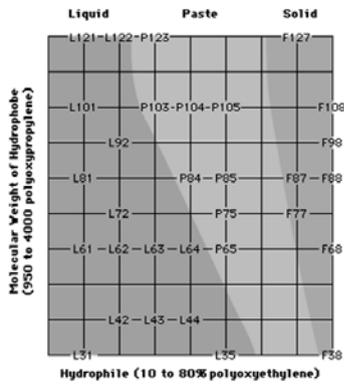


이종협
1980 서울대학교 화학공학과(학사)
1983 한국과학기술원 화학공학과(석사)
1983~ 한국과학기술연구원 화학공학부 연구원
1986 미국 시라큐스대 화학공학과(박사)
1991~ 미국 Rhone-Poulenc Project Leader
1993~ 서울대학교 응용화학부 교수
현재

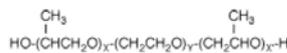
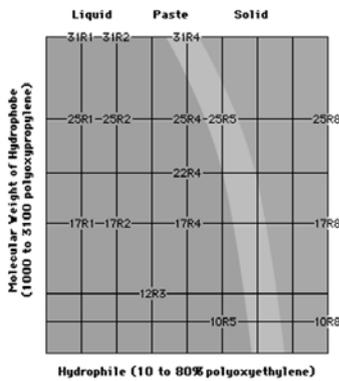
Application of Organic-Inorganic Hybrid Nanoporous Materials to Environmental Technology

서울대학교 응용화학부 (Younghun Kim, Chang Yeon Yun, Taewook Kang, and Jongheop Yi, School of Chemical Engineering, Seoul National University, San 56-1, Shillim-dong, Gwanak-gu, Seoul 151-744, Korea) e-mail: jyi@snu.ac.kr

라는 고분자를 이용하여 제조한 것으로, 액상에서의 미셀을 형성하는 조건을 조절하여 제조한다. **그림 1** 과 같이 고분자 (triblock copolymer)의 분자량을 조절하여 다양한 계면활성제를 합성할 수 있다.² 구성하



(a)



(b)

그림 1. Pluronic® 계면활성제 (a)와 Pluronic-R® 계면활성제 (b)의 친수성/소수성 경향.²

고 있는 공중합체의 비율에 따라서 친수성/소수성이 결정되며, 각기 고유한 임계미셀농도 (critical micelle concentration)를 지니게 된다. **그림 2**는 이들 계면활성제의 수용액상에서 농도변화에 따른 상 변화의 추이를 나타낸 것으로, 원하는 형태의 나노기공소재에 대한 적절한 제조조건을 찾는 데 기준이 된다.³

또한 유화제를 사용하지 않는 무유화중합법 (emulsifier-free emulsion polymerization)을 이용하여 폴리스티렌을 제조할 경우, 수십~수백 nm의 크기를 갖는 구형입자를 제조할 수 있다. **그림 3**과 같이 규칙적으로 적층된 폴리스티렌 사이에 산화물 전구체를 도포할 경우, 규칙적인 기공을 지닌 다양한 산화물 (SiO₂, Al₂O₃)을 제조할 수 있다.⁴ 유화제를 사용할 경우에는 수십~수백 μm의 크기를 갖는 균일한 구형입자가 형성된다.

본 논고에서는 다양한 기공구조를 지닌 나노기공소재의 제조방법과 친환경적 활용을 소개하고자 한다. 고분자에 국한시키지 않고, 기존의 환경기술을 대체하거나 향상시킬 수 있는 나노기술이 접목된 다양한 유기-무기 하이브리드 물질의 응용에 관해서 서술하고자 한다.

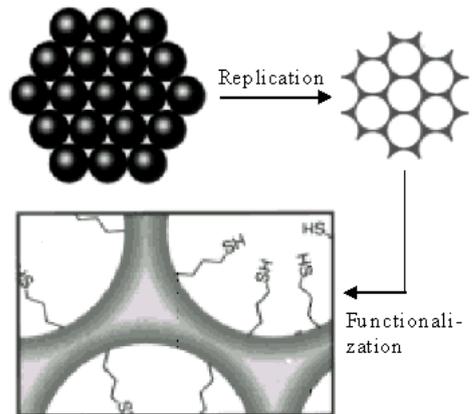


그림 3. PS 비드를 이용하여 제조한 균일한 기공을 지닌 기능성 물질의 모식도.⁴

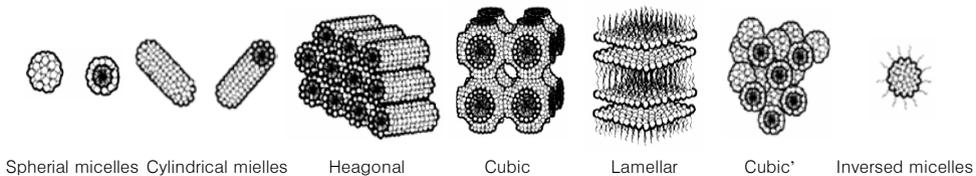


그림 2. 수용액 상에서의 계면활성제의 다양한 구조.³

2. 나노기공소재

나노기공소재는 기공배열의 규칙성이 잘 정의되어 있으며, 사용환경에 맞도록 물질특성 (기공크기, 비표면적, 표면특성)을 조절할 수 있는 물질을 말한다. 이러한 소재는 유해물질의 촉매 반응에 의한 처리 및 수용액상에서의 유해물질 제거 등 환경 분야에 유망한 물질로 주목받고 있다. 규칙적인 기공구조와 넓은 비표면적은 종래의 전통적인 기공성소재가 갖는 단점인 기공의 불규칙성에 기인한 기공의 병목으로 인한 불리한 물질전달, 적은 비표면적으로 인한 낮은 활성점 분포수 등과 같은 문제를 극복할 수 있다. 이러한 물질의 대표적인 예가 메조포러스 실리카이며, 그 외에 다양한 나노기공성 산화물이 개발되고 있다.

2.1 실리카계 나노기공소재

1992년 최초의 실리카계열의 나노기공소재인 MCM-41이 개발된 이후, FSM, SBA 계열의 나노기공과 규칙성을 지닌 물질들이 개발되었다. 이들 물질들은 계면활성제나 고분자를 구조유도체로 사용하여 제조하며, 이는 본 저널의 특징으로 소개된 바 있다.⁵ 여기서는 표면개질을 통한 특성변화 위주로 설명하고자 한다.

환경분야에 응용하기 위해서는 나노기공소재 표면을 사용용도에 맞도록 개질시켜야 한다. 일반적으로 실리카계열의 나노기공소재는 표면의 기능이 Si-OH의 형태이기 때문에 다양한 유기기능기를 가진 실란을 이용하여 표면을 개질시킬 수 있다. 유기기능기는 일반적으로 접합 (grafting), 코팅 (coating), 공중합 (co-condensation), 임프린팅 (imprinting) 등의 방법을 이용하며, 공유결합이나 반데르발스힘으로 고정하게 된다.

접합법은 제조한 실리카 표면에 존재하는 Si-OH 그룹과 유기실란을 무수조건에서 반응하는 것을 말하며, 아래의 세가지 중의 하나의 경로를 따른다.⁶

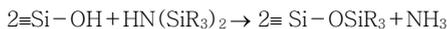
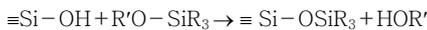
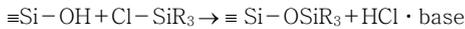


그림 4에 접합에 의한 방법이 도시되어 있다. 접합법으로 기능성 물질중의 하나인 아민기 (-NH₂)⁷

머캡토기 (-SH) 등을⁸ 도입할 수 있다. 이 방법을 적절히 변형하면 나노기공소재의 내벽과 외벽에 각각 다른 기능기를 도입할 수도 있다 (그림 5).⁹ 이 방법은 대상 유기실란의 크기가 큰 경우에 입체장애 (steric hindrance)를 유발하여 도입되는 유기기능기의 양이 제한되는 단점이 있다.

임프린팅은 아민기를 지닌 유기실란을 중금속 이온과 착화합물을 만들어 기공내에 도포시키는 것을 예로 들 수 있다. 디아민기 두 개와 하나의 구리이온으로 형성된 착화합물은 접합법과 유사하게 기공내에 고정되며, 산이나 염기처리를 통하여 구리이온을 탈착시킨다. 이 과정에서 아민기는 접합법과 유사한 형태의 기능성 물질로 변하게 되어, 추후 대상 중금속이온을 선택적으로 흡착할 수 있게 된다. 접합법은 무작위적으로 표면에 도포되는 반면, 임프린팅은 보다 균일하게 도포된다.

코팅은 접합법과는 달리 수화과정을 거치게 된다 (그림 4).¹⁰ 수화과정은 제조한 물질의 비표면적의

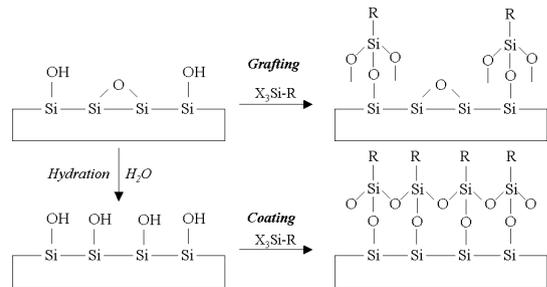


그림 4. 접합과 코팅 방법을 이용한 표면개질.

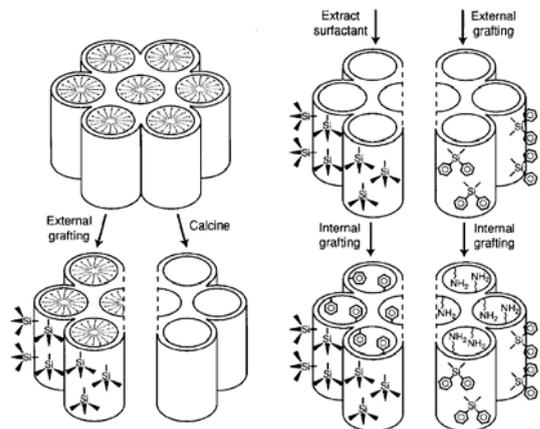


그림 5. 나노기공소재의 외벽과 내벽에 다른 기능기를 도입하는 방법.⁹

1~2층 정도 부피에 해당하는 물로 전처리하는 것을 의미한다. 코팅은 도입되는 유기기능기의 밀도가 이상적으로는 단분자용량 (monolayer capacity) 을 가질 수 있다는 장점이 있는 반면에, 수화시 사용되는 물의 양이 많을 경우 표면반응보다는 유기실란간의 중합과 같은 부반응이 수반된다는 단점을 갖는다.

이와 같은 접합, 임프린팅, 코팅 방법이 메조포러스 실리카를 만든 후에 기능기를 도입하는 방식 (post-synthesis) 인 반면에, 공중합에 의한 방법은 나노기공소체를 만드는 과정 중에 유기실란을 투입하는 방식으로써 합성과정이 비교적 간단한 장점을 가지고 있다 (그림 6).¹¹ 그러나 공중합법은 유기실란이 표면뿐만 아니라 기공 내벽에서도 중합이 일어나는 단점을 지니고 있다. 이는 접합이나 코팅으로 제조한 나노기공소체 보다 안정성을 떨어뜨리는 요인이 된다. 따라서 기능성 유기실란과 실리카 전구체간의 비율이 40% 이상을 넘지 않도록 하는 것이 중요하다.

이와 같은 표면개질 방법은 유기 기능기를 실리카 표면에 공유결합으로 고정시킨다는 공통점을 지닌다. 이러한 방법은 유기기능기가 안정한 결합을 형성하므로 실제 응용과정 중에 유기기능기의 소실을 막을 수 있는 장점을 가지고 있다. 반면에 유기기능기가 실란화합물의 형태를 띠어야 한다는 제약을 가지고 있다. 실란형태가 아닌 유기기능기가 포함된 화합물 (상용추출제) 을 도입하기 위해서는, 먼저 나노기공 실리카의 표면을 알킬기로 치환한 후에 유기기능기를 투입하여 표면의 알킬기와 유기기능기가 반데르발스힘을 이용하여 고정시켜야 한다.

2.2 비실리카계 나노기공소체

비실리카계 나노기공소체로는 알루미늄, 타이타니아, 지르코니아 등을 들 수 있다. 그러나 이들은 실리콘 전구체 (silicon alkoxide) 보다 수십배 빠른 수화와 축합속도를 지닌다. 대표적인 예로 알루미늄 전구체 (aluminum alkoxide) 는 3개의 불안정한 배위수를 지니는데 비하여, 실리콘 전구체는 1개의 안정한 배위수를 지니게 된다. 이는 친핵반응을 향상시키게 되며, 구조유도체를 사용하더라도 미량의 물과 반응하여 빠른 수화반응을 일으키게 된다.¹² 결과적으로

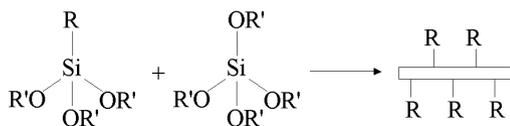


그림 6. 공중합에 의한 유기기능기의 도입.

는 그림 2의 라멜라 (lamellar hydrated hydroxide) 구조를 지니게 된다.¹³

Davis 그룹에 의해 카르복실산을 이용한 메조포러스 알루미늄의 제조가능성을 보인 이후,¹⁴ 비이온계 고분자 (tergitol, polypropylene oxide) 를 이용한 제조가 이루어졌다.¹³ 메조포러스 알루미늄은 3차원으로 연결된 기공구조를 지닌 것이 특징이다. 이러한 스폰지 구조는 대상물질에 대한 기공내부로 이동성을 향상시켜 촉매반응이나 흡착 효율을 향상시킨다.¹⁵ 최근에는 소량의 물을 촉매제처럼 사용하는 후수화법을 이용하는 방법이 개발되었다. 이는 수화를 촉진시키는 물을 반응의 마지막단계에서 사용하여 수화와 축합반응을 느리게 만들었다. 알루미늄 제조시에는 표면에 전하를 띄지 않도록 하는 pH_{HEP} 인 8~9에서 제조하였다.¹⁶

알루미늄을 촉매로 사용하기 위해서는 가장 활성도가 높은 감마상 ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) 을 지녀야 한다. 상변화는 주로 XRD를 이용하여 분석하지만, 감마와 에타상의 피크 형태가 유사하여, ²⁷Al MAS NMR을 이용한 배위비 ($\text{Al}^{\text{VI}}/\text{Al}^{\text{IV}}$) 를 통하여 구분하게 된다. 이렇게 제조된 물질은 그림 7과 같은 전형적인 질소 흡탈착 곡선을 보이며, 3~5 nm의 균일한 기공 크기를 나타낸다.

또다른 나노기공소체인 메조포러스 타이타니아는 광촉매 반응에 활용하기 위하여 제조되었다. 아세틸아세톤을 이용하여 수화속도를 제어하였으나, 구조유도체로 사용된 인산염의 인산이 소성후에도 남아있는 현상이 관찰되었다.¹⁷ 따라서 최근에는 아민류의 구조유도체를 사용하여 메조포러스 타이타니아를 제조하고 있다.¹⁸ 그러나 나노입자형 광촉매에 비하여 효율은 떨어지는 것으로 보고되고 있다.

Stucky 그룹에서는 P123 등과 같은 고분자를 구조유도체로 사용하여, 다양한 메조포러스 물질 (ZrO_2 ,

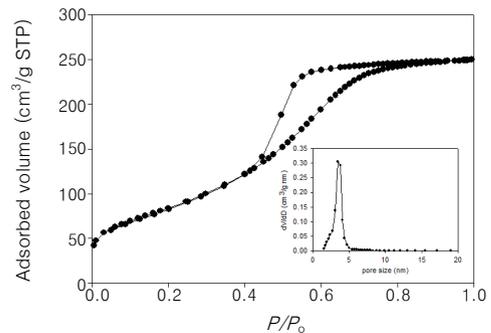


그림 7. 메조포러스 알루미늄의 질소 흡탈착 곡선.¹²

Nb₃O₅, WO₃, Ta₂O₅, HfO₂, SnO₂)과 혼합 산화물질 (SiAlO₃, SiTiO₄, ZrTiO₄, Al₂TiO₅) 등을 제조하였다.¹⁹ 혼합 산화물 형태의 메조포러스 물질 제조시에는 안정한 기공 골격을 형성시키기 위한 전구체간의 비율을 조절하여야 한다.

이외에도 PS (polystyrene) 비드를 거대기공 형성을 위한 구조유도체로 사용하여 기공성 물질을 제조할 수 있다. PS (100 nm)나 실리카겔 (200 mesh)을 나노기공을 만드는데 사용되었던 구조유도체와 함께 혼합하여 사용할 경우, 이중기공성 물질을 형성할 수 있다. **그림 8**과 같이 침출 (실리카겔)이나 소성 (PS 비드)을 거쳐 형성된 거대기공은 외부로부터의 반응물질의 접근성을 용이하게 만드는 효과가 있다.²⁰ 이러한 물질은 액상 염료 제거뿐만 아니라 촉매제조로 활용 가능하다. 메조포러스 실리카에 비하여 메조포러스 알루미늄이나 표면 산소결핍 구조로 인하여 루이스 산점을 지니게 된다. 따라서 실리카와는 다르게 표면개질을 하지 않은 상태로 촉매나 흡착제로 사용가능하다.

2.3 나노기공 구조를 지닌 가시광 광촉매

1972년 광촉매를 이용한 물분해가 성공한 이후,²¹ 광촉매의 효율을 향상시키는 연구가 진행되고 있다. 광촉매의 효과는 1970년대 초반 오일 쇼크에 대비한 청정 에너지원인 수소를 얻을 수 있는 획기적인 방법으로 주목받게 되었다. 그러나 광효율이 떨어지며 자외선 영역대의 빛을 사용하고 있어서 수소 에너지 생산의 실용화에는 부정적인 견해를 보이게 되었다.

비록 광촉매를 이용한 청정에너지원인 수소를 얻고자 하는 시도는 부정적이었지만, 광촉매의 폭넓은 띠틈 (band gap) 에너지로 인한 강한 산화력은 기상 및 액상에 존재하는 다양한 난분해성 유기 오염물질을 분해하는 환경 개선 물질로 인정받게 되었다.²² 그 중에서 이산화티탄은 띠틈 에너지 (3.2 eV)가 넓어

서 수분과 산소와의 광촉매 반응을 통하여 반응성이 큰 활성 라디칼을 형성한다. 이를 이용하여 안정한 유기 오염물로 잘 알려진 세제, 염색폐수 및 물속에 존재할 수 있는 각종 유독 물질들을 효과적으로 분해시킬 수 있다. 뿐만 아니라 산이나 염기에 강한 내성을 보이며 인체에 무해하기 때문에 환경친화적 재료로써 주목받고 있다.

이산화티탄 광촉매는 자외선 대역 (387 nm 이하)의 빛에 대하여 촉매 활성을 나타내게 된다. 자외선은 태양광 중 약 2.7%만이 지표면에 도달하기 때문에 태양광 활용을 극대화시키고 그 응용성을 확장하기 위해서는 가시광 광촉매에 대한 연구가 필수적이다.

가시광에서 광활성을 갖게 하는 다양한 연구가 시도되고 있지만, 크게 두 가지 관점이 주류를 이루고 있다. 첫 번째 접근 방향은 광 감응제 (sensitizer)를 사용하여 가시광에서 활성을 유도하는 방법이다. Ruthenium bipyridyl과 같은 유기금속 물질을 사용하거나,²³ 이산화티탄 입자와 효과적으로 띠틈 에너지 상호작용을 할 수 있는 염료를 사용하는 방법,²⁴ CdS와 같은 서로 다른 종류의 광촉매를 양자점 형태로 결합시킴으로써 띠틈 에너지의 상호보완을 유도하는 방법²⁵ 제안되고 있다.

두 번째 접근 방향은 최근 활발히 연구되고 있는 분야로써, 이산화티탄 입자에 양성 혹은 음성의 불순물을 도핑하여 띠틈 에너지를 효과적으로 감소시켜 가시광에서 활성을 갖도록 만드는 방법이다. 양성 불순물을 도핑할 경우, V, Mn, Cr, Fe 등의 전이 금속을 스퍼터링 (sputtering)으로 도핑한다.²⁶ 음성 불순물은 Ta가 그룹에서 모델링을 통해서 이산화티탄 결정에서 O를 C, N, F, P, S로 치환해 줌으로써 가전 자대의 준위를 보완해 줌으로써 가시광에서도 활성을 보일 수 있음을 보였고, 실제로 N 도핑을 통해서 가시광성하에서 활성을 나타냄을 보였다.²⁷ 그 이 후

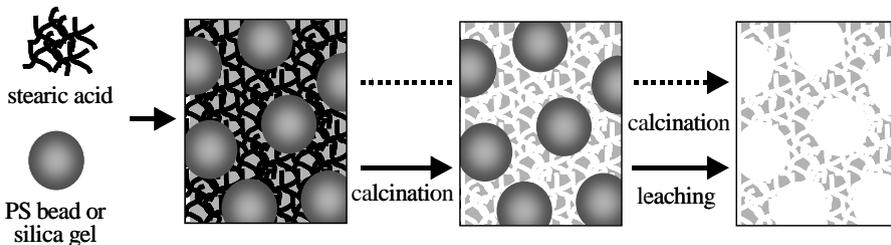


그림 8. PS 비드나 실리카 겔을 이용한 이중기공성 물질 제조 모식도.²⁰

S, F를 도핑하여 이산화탄 입자의 락뵤 에너지 겹을 줄일 수 있음이 보고되었다.^{28,29} Yi 그룹에서도 C를 도핑함으로써 가시광선 하에서 광 활성을 나타뵤를 보고하고 있다.³⁰ 이 가운데 C 도핑 이산화탄 입자의 경우, 스폰지 형태의 기공 구조를 나타뵤는 특징이 있다. **그림 9**에서 보는 바와 같이 기공의 분포가 우수하며 입자의 제조 조건에 따라서 기공의 크기를 약 5~17 nm 까지 조절 가능한 것으로 나타났다.

3. 환경분야 응용

1990년대 들어서 청정기술이라는 개념의 도입으로 환경기술의 일대 전환을 가져왔으며, 10년 뒤인 현재는 나노기술의 발전으로 환경기술에 또 다른 변화가 오고 있다. 종래의 환경기술인 유해물질의 최

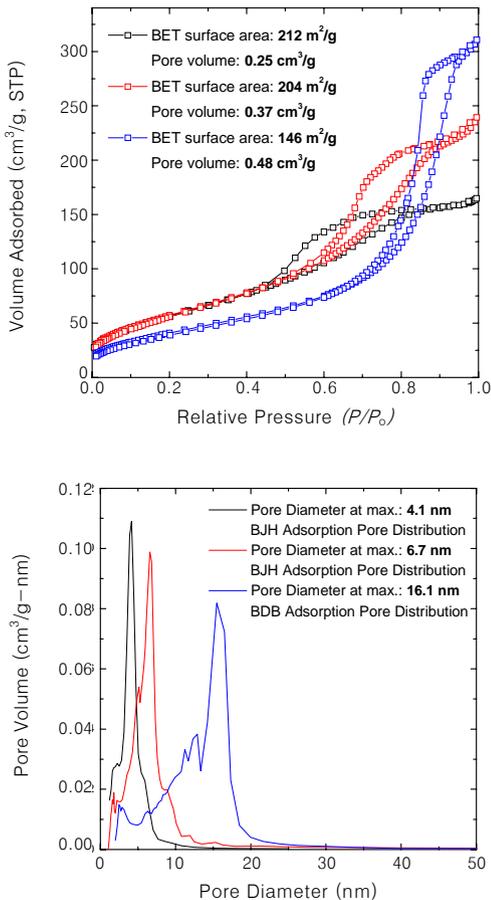


그림 9. 제조된 광촉매의 질소 흡탈착 곡선과 기공 분포도.³⁰

소화 및 제거, 그리고 에너지 변환형 기술은 나노 (소재) 기술과 융합하여 기존기술의 문제점을 해결하고 있으며, 보다 효율성이 우수한 환경기술로 향상되고 있다. 나노기술과 환경기술의 융합은 유해물질의 감지 (센서), 유해물질의 분리 및 농축 (흡착제, 멤브레인), 유해물질의 정제 및 분해 (광분해, 신축매) 등과 같은 응용분야에서 이루어지고 있다. 그중에서 유기/무기 나노입자 및 나노기공 복합재료는 액상의 중금속 및 귀금속에 대한 선택적 흡착/농축/회수에 사용되거나 촉매 금속의 고분산화와 신축매 개발을 통한 유해물질의 재자원화 등에 이용되고 있다. 이와 같이 나노소재·표면개질 기술의 발전과 NT·ET의 융합은 환경기술에 대한 새로운 패러다임으로 자리 잡고 있다. 여기서는 나노기술을 응용하여 개발한 물질을 이용한 환경기술인 유해물질의 분리 및 농축, 분해 등에 관하여 소개하고자 한다.

3.1 귀금속 및 중금속 이온의 제거

실리카계열 나노기공소재가 가장 활발하게 응용되고 있는 환경분야 중에 하나가 수용액상에서 중금속 이나 귀금속을 선택적 제거 및 농축하는 것이다. 일반적으로 이러한 나노기공소재는 대상 중금속 (귀금속)의 농도가 비교적 낮은 경우에 효과적이다. 활발하게 연구되어온 대상 중금속은 수은 (Hg²⁺)과 구리 (Cu²⁺)이다.

Feng 등은 실리카계열 나노기공소재인 MCM-41의 기공내부표면에 머캅토기 (R-SH)를 도입하여 수용액 상에서 Hg²⁺를 선택적 제거하였다.¹⁰ **그림 10**에서 보는 바와 같이 머캅토그룹에 수은은 1:1로 결합하고, 수은과 수은사이에는 산소원자로 결합되어 있음을 EXAFS 분석을 통해 확인하였다. MCM-41 이외에도 HMS,³² SBA 형태의 나노기공소재에 머캅토기능기를 담지하여 수은의 제거에 사용한 연구가 보고되었다. 나노기공소재에 머캅토 기능이 담지된 경우에 다른 중금속에 비해 수은에 대한 높은 선택

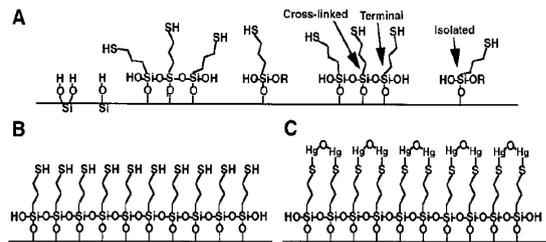


그림 10. 나노기공소재의 표면에 머캅토 기능을 도입하고 수은의 흡착에 사용한 모식도.¹⁰

도가 보이는데, Pinnavaia 그룹에서는 이러한 선택도를 열역학적으로 설명하였다.³² 나노기공소재의 표면을 머캡토 기능기로 개질하면, 머캡토기를 포함한 알킬사슬 및 머캡토의 소수성이 흡착속도에 불리하게 작용하게 된다. Yi 그룹에서는 이러한 단점을 극복하기 위해서 머캡토 기능기이외에도 친수성을 갖는 리간드를 도입하여 표면성질을 수용액상에서의 흡착에 유리하도록 개질하였다.³³

이밖에도 반도체 CMP공정 등에서 발생하는 구리의 제거에 나노기공소재를 이용한 연구들이 진행되어왔다. 구리는 수은과 달리 아민계열의 기능기를 이용하여 제거한다. 특히 구리의 경우, 디아민 (diamine) 그룹과 안정한 착화합물을 이룰 수 있다는 점에 착안하여 임프린팅 (imprinting) 하는 방법이 제시되었다 (그림 11).³⁴ 임프린팅은 먼저 구리이온수용액에 디아민 기능기를 가지는 유기실란을 투입하여 착화합물을 이루게 한 후에 나노기공소재의 표면에 고정시키는 방법이다. 임프린팅에 의하면 구리에 대한 선택도 및 흡착효율이 증가한다. 임프린팅은 유기실란을 수용액상에서 중금속과 착화합물을 이루도록 하는 것이므로 중금속과 안정된 착화합물의 형성이 주요인자이며, 착화합물을 형성하는 속도가 느릴 경우 유기실란 간의 중합으로 인하여 원하는 표면반응을 효과적으로 유도할 수 없다는 단점을 갖고 있다.

실리카에 비하여 메조포러스 알루미늄은 pH 8.5 이하에서는 양의 표면 전하를 갖기 때문에, 표면 개질을 하지 않을 경우는 음이온만 제거하게 된다. 대상 알루미늄을 아민화과 수소화시키면 구리에 대한 활성을 갖는 것이 보고된 바 있다.³⁵

이러한 중금속뿐만 아니라, 회수할 경우에 경제적 가치가 높은 백금 (Pt²⁺), 팔라듐 (Pd²⁺)과 같은 귀금속을 실리카계열 나노기공소재를 이용하여 회수

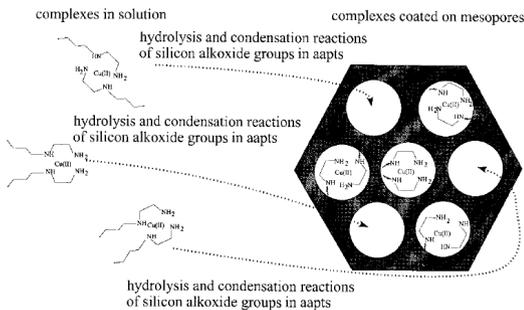


그림 11. 임프린팅 방법을 이용하여 디아민계열의 리간드를 고정시킨 구리흡착제의 모식도.³⁴

하는 연구가 보고되고 있다.^{36,37} 일반적으로 나노기공소재의 표면에 기능기를 도입해야 하기 때문에 기공은 나노기공소재중에서도 비교적 큰 SBA-15를 선택하여, 머캡토그룹과 이미다졸 기능기를 도입하여 귀금속 흡착제를 제조하였다. 그림 12는 이미다졸 기능기가 도입되는 것을 보여주는 모식도이다. 그림 13은 제조된 SBA-15의 기공배열의 규칙성이 머캡토기가 도입된 이후에도 유지되는 것을 보여주는 저각 X선 회절분석 결과이다. SBA-15에 머캡토 (-SH)기를 도입하는 경우에 귀금속에 대한 흡착효율이 구리 (Cu²⁺), 카드뮴 (Cd²⁺), 니켈 (Ni²⁺)에 대해서 선택도를 가진다는 것을 확인하였다. 흥미로운 부분은 머캡토기는 피어슨 (Pearson)의 hard/soft 산·염기 이론에 의해서 구리나 카드뮴도 선택적으로 흡착하는 것을 알려져 있으나, 보고된 결과 구리에 비해서 귀금속에 대한 선택도가 크다는 것을 알 수 있었다. 나노기공소재의 표면이 머캡토기로 개질된 경우에 귀금속을 흡착하는 과정을 다음식과 같은 화학적 반응이라 가정하여 이 반응식에 열역학

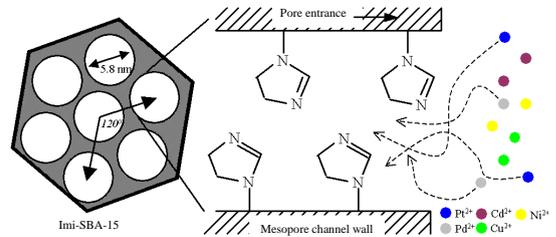


그림 12. SBA-15에 이미다졸 기능기가 도입된 귀금속 흡착제의 모식도.³⁶

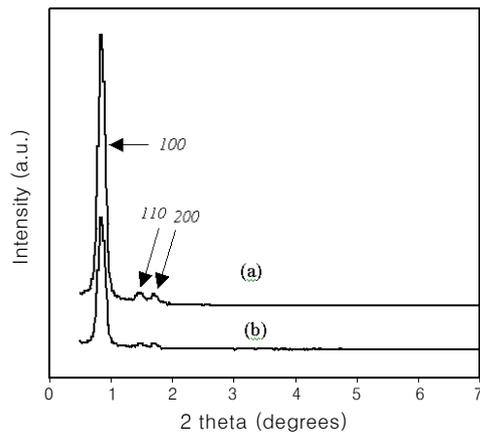
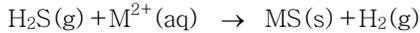


그림 13. 접합에 의해서 머캡토 기능기가 도입되기 전과 후의 SAXS패턴.³⁷

수치를 넣어 이 반응의 깃스자유에너지를 구할 수 있다. 백금, 팔라듐, 구리, 니켈, 카드뮴의 ΔG 값이 각각 -320, -210, -0.5, -85.7, -45.5 kJ/mol이었다.³⁷



나노기공소재에서의 흡착이 대부분 기공내부에서 일어나는 반응이기 때문에 엔트로피 관점에서 불리한 반응이며, 백금과 팔라듐이 충분히 큰 음의 ΔG 값을 갖기 때문에 반응의 자발성 및 선택성이 유지되는 것으로 설명이 가능하다. 이러한 나노기공에 의한 특정금속에 대한 선택성의 증가에 대한 연구가 현재 진행되고 있다.

3.2 음이온 및 유기염료의 제거

액상에 존재하는 음이온 중에 인체에 치명적인 해를 줄 수 있는 물질로는 비소를 들 수 있다. 비소는 우리나라에서도 특정수질유해 화학물질로 분류하고 있으며, 미국 환경청에서는 이를 발암성 물질로 구분하고 있다. 2006년까지 음용수 기준 0.01 ppm 까지 낮출 것을 권고하고 있다.³⁸ 기존에는 비소 제거를 위하여 주로 활성알루미나를 사용하였으나, 기공 구조의 불균일성과 낮은 흡착률, 느린 흡착 속도로 인해 새로운 흡착제 개발이 필요하게 되었다. 이에 따라 나노기공소재가 이러한 문제점을 해결할 수 있는 물질로 주목을 받았다.

표면을 아민기로 처리하여 비소 흡착을 할 수 있도록 기능을 부여한 메조포러스 실리카의 경우, 110~260 mg/g의 5가 비소를 제거할 수 있었다. MCM-41과 같이 단방향의 기공을 지닌 경우보다는 3차원 구조로 기공간에 연결되어 있는 SBA-1의 흡착량이 높게 나타났다.³⁹ SBA-1과 같은 특징을 지닌 메조포러스 알루미나 또한 비소 흡착에 활용할 수 있으며, 최근 보고된 바에 의하면 5가 비소는 121 mg/g, 3가 비소는 47 mg/g을 제거할 수 있었다. 이 수치는 활성알루미나보다 7배나 높은 흡착 효율을 보이며, 흡착 속도 또한 10배나 빠른 것으로 나타났다.¹² 일반적으로 3가 비소는 5가 비소보다 용해도와 운동성이 우수하여 흡착을 이용한 제거가 어렵다. 이런 경우 대부분이 5가 비소로 산화시켜서 제거하게 된다. 그러나 메조포러스 알루미나를 이용할 경우, 그 흡착 효율이 상당히 우수하여 3가 비소 또한 흡착제거할 수 있는 가능성을 보이고 있다. 사용한 흡착제는 NaOH를 이용하여 쉽게 재생할 수 있다.

메조포러스 물질은 음이온뿐만 아니라 염색 폐수에

도 이용할 수 있다. 대부분의 산업료는 술포기 (SO_3^-)와 같은 음전하를 갖으며, 흡착제의 표면을 양전하 (N^+)를 갖도록 만들면 이온교환에 의한 흡착을 이룰 수 있다. 표면에 PDDA (polydiallyldimethylammonium chloride)를 고정한 메조포러스 물질을 이용하였을 때, AR44 (acid red 44)를 10분 내에 모두 제거할 수 있었다.⁴⁰ 그림 8에서 예를 들었던 이종기공성 물질을 이용할 경우, 단일기공의 메조포러스 물질보다 초기 흡착 속도가 빠른 것을 확인할 수 있었다. 이는 추가적으로 존재하는 거대기공이 액상에 존재하는 대상물질의 빠른 표면전달을 도왔기에 가능하였다.

이와 같은 우수한 흡착특성은 다양한 비표면적을 지닌 메조포러스 알루미나간의 비교를 통하여 확인할 수 있다. 즉 넓은 비표면적의 효과보다는 균일한 기공을 지닌 스폰지 기공구조가 높은 흡착효율을 지니게 만들었다고 보고되고 있다.¹²

3.3 수침탈염소 반응

환경측면에서 볼 때, 소각에 의한 염화유기화합물의 분해보다는 나노기공소재를 이용한 수침탈염소화 반응이 자원의 회수와 오염물질 최소화 측면에서 장점을 가지고 있다. 소각법으로 처리할 경우, 염소로 인한 다이옥신 등과 같은 인체 유해물질의 부산물을 생성하고 고에너지를 필요로 한다.

수침탈염소화 반응에는 주로 니켈을 담지한 실리카나 제올라이트, 알루미나가 사용되고 있다. 1,2-디클로로프로판에서 Ni/SiO₂ 촉매를 이용하여 프로필렌을 선택적 환원시킨 결과도 보고되고 있다.⁴¹ 메조포러스 물질은 넓은 비표면적과 균일한 기공구조 등의 촉매로서의 이상적인 특성을 지니고 있다. 또한 이들 물질에 대한 유기물이나 무기물을 이용한 표면개질이 용이하다. 기존의 담지법 (impregnation)에서 벗어나, 보다 지능적인 표면개질 방법 (grafting, coating, imprinting)을 이용한 고분산 촉매를 제조할 수 있게 되었다.⁴²

SBA-15와 같은 메조포러스 실리카 표면을 EDTA로 개질하여 니켈 이온을 고정화시키는 방법으로 Ni-E-SBA-15 촉매를 제조할 수 있다.⁴³ 기존의 방법 (wet impregnation)으로 제조한 Ni-WI-SBA-15 촉매의 경우는 담지체 외벽에 주로 니켈 금속이 묻치는 현상이 발생한 반면에, Ni-E-SBA-15는 기공내부에 고분산된 나노미터 크기의 니켈 금속이 존재하는 것을 확인할 수 있다. 또다른 금속 담지 방법은 구조유도체로 사용되는 물질의 말단을

대상 금속 촉매 이온으로 치환하는 방법이 있다. 일례로 마그네슘이온을 지닌 스테아르산 염을 니켈 용액하에서 산이나 염기로 처리하면 마그네슘염은 침전이 발생하여 니켈이온을 지닌 스테아르산 염을 제조할 수 있다.¹⁵ 이렇게 제조된 스테아르산 염은 나노기공을 제조하는 구조유도체로 사용될 뿐만 아니라, 금속 촉매원으로 사용할 수 있다. **그림 14**와 같이 본 방법으로 제조한 Ni/Al₂O₃ 촉매는 고분산된 니켈 금속을 지님을 확인할 수 있다.

Ni-E-SBA-15를 CEa (1,1,2-trichloroethane)의 탈수산화 반응에 이용하였을 때, 상용촉매 (JRC) 보다 VCM (vinyl chloride monomer)에 대한 두배 이상의 선택적인 전환율을 보이고 있다.⁴⁴ 이는 촉매 담지체의 우수한 기공특성에 비롯되었다고 볼 수 있다. 금속 촉매의 담지방법은 촉매 활성에 영향을 미치는 것을 알 수 있다. 화학증착법 (CVD)으로 제조한 Ni-CVD-Al₂O₃ 촉매와 Ni-WI-Al₂O₃를 DCPA (1,2-dichloropropane)의 수첨탈염소화 반응에 이용하였을 때, 금속입자가 고분산된 Ni-CVD-Al₂O₃가 촉매 비활성화에 보다 강하여 프로필렌에 대한 전환율이 우수한 것으로 보고되었다.⁴²

3.4 가시광 광촉매의 활용

이산화티탄은 반도체 물질로써 띠틈 에너지 이상의 빛을 조사하게 되면 전자와 홀의 분리가 유도되고, 이들의 강한 산화 반응과 환원 반응에 의하여 난분해성 유기물의 분해, 대기·수질 정화, 항균 작용 등에 널리 이용할 수 있다.

그림 15는 휘발성 유기 화합물의 대표적인 물질 중의 하나인 페놀을 가시광선 (420 nm cut-off 필터 사용) 하에서 광산화 반응을 유도함으로써 2.3절에서 설명한 탄소 도핑 이산화티탄 입자의 광특성 평가를 수행한 결과이다. 페놀은 광산화 반응에 의해서 중간

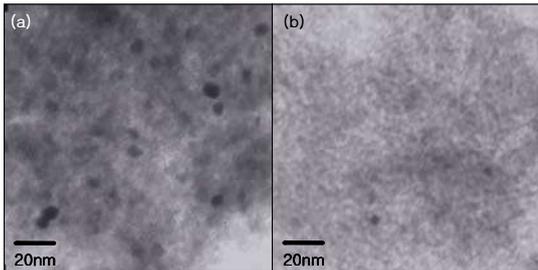


그림 14. Impregnation으로 제조한 촉매(a)와 grafting이나 이온교환으로 제조한 촉매(b)의 전형적인 투과전자 현미경 사진.¹⁵

생성체인 benzoquinone이 형성되었다가 무기질화된다.

그림 16은 아조 계열의 붉은색 염료 중의 하나인 Acid Red 44를 가시광선 하에서 광산화 반응을 유도함으로써 제조된 탄소 도핑 이산화티탄 입자의 광특성을 검증한 결과이다. 염료의 경우도 가시광선이 빛만을 이용하여 효과적으로 분해할 수 있음을 확인하였다. Degussa-P25를 이용한 광산화 반응의 경우에는 Acid Red 44가 감광제로 이용되어 가시광선 하에서 약간의 활성을 보이지만 탄소 도핑 이산화티탄 입자의 자체 광산화 반응과 비교하여 보았을 경우 그 산화능이 매우 미약한 것으로 나타났다. 이를 통하여 탄소 도핑 이산화티탄 입자의 경우 염색 폐수 등을 효과적으로 광산화 반응을 통해 분해시킬 수 있음을 확인하였고 가시광선을 이용한 친환경

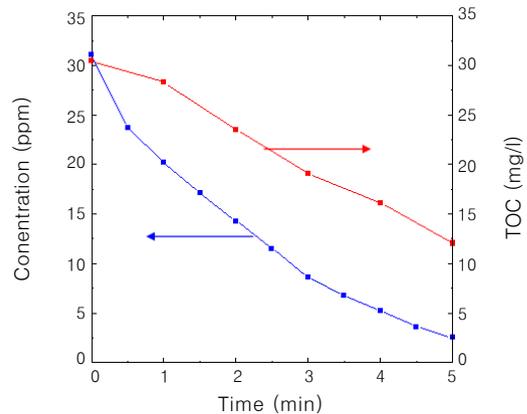


그림 15. 가시광선 하에서의 페놀의 광산화 반응 결과.³⁰

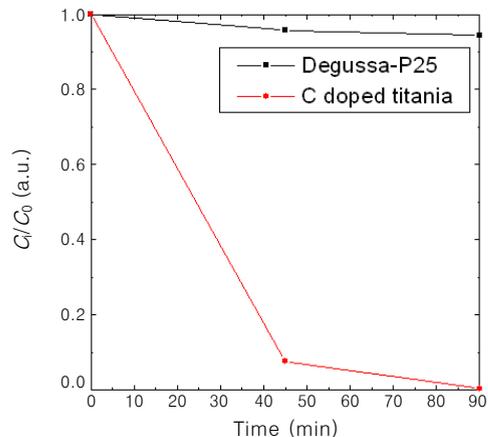


그림 16. 가시광선 하에서의 염료의 광산화 반응 결과.

적 광산화 공정에 적용할 수 있음을 나타내었다.

또한 제조된 탄소 도핑의 이산화티탄 입자의 경우 다양한 크기의 메조 기공 (약 5~17 nm)을 형성함으로써 물질 전달의 개선을 이룰 수 있었으며, 가시광선만으로 염료 및 페놀 등의 수용성 난분해 물질의 광산화 반응을 효과적으로 유도할 수 있었다. 본 방법을 통하여 광 효율을 향상시킬 수 있음은 물론, 태양 에너지 중 가장 많은 부분을 차지하고 있는 가시광선 영역대의 활용을 극대화할 수 있는 하나의 해결책으로 이용될 수 있을 것이다.

4. 결론

기존의 환경기술에 나노기술을 접목시킨 NET (nanotechnology-environmental technology)는 그 효율성에서 기존의 상업화된 방법보다 우수하다. 본 논고에서 소개한, 기능성을 강화하기 위한 표면개질 기술을 바탕으로 제조된 지능형 나노기공소재 기술은 친환경성 물질이라 할 수 있다. 그러나 기존 기술을 대체하고 상업화를 위해서는 몇가지 해결해야 하는 문제가 있다. 즉 높은 제조단가, 물질의 안정성, 공정화 기술 등을 들 수 있다. 실험실 규모에서는 분말형태로 제조하여 그 성능 평가를 충분히 할 수 있으나, 파일럿 규모에서 수행하고자 한다면 우선 제조단가가 문제가 된다. 이를 위해서는 구조유도체와 해당 산화물 전구체를 저렴한 물질로 대체하는 연구가 필요하다. 실레로 메조포러스 실리카 제조시에 주로 사용하는 전구체인 TEOS 대신에 실리카계열의 염 (sodium silicate)을 사용하거나,⁴⁵ 메조포러스 알루미늄 제조시에 구조유도체로 사용하는 스테아르산 대신에 마그네슘 스테아르염을 사용하여 제조 단가를 낮출 수 있다.⁴⁶ 반응단계에서의 물질 안정성을 위해서는 세라믹 멤브레인, 허니콤 같은 담지체를 활용하여 고정화하는 연구도 필요하다.

본 논고에서 소개한 나노기공소재의 활용은 흡착, 촉매 등 환경분야에 극히 국한된 응용에 지나지 않는다. 나노기공소재는 이 범위를 넘어서 탄소나노소재를 위한 주형으로도 사용가능하며 비선형 광학 (non-linear optic)을 위한 물질로도 활용 가능하다. 대상 응용분야에 나노기공소재를 활용하기 위해서는 기공특성을 조절할 수 있는 기술에 대한 이해가 필요하며, 표면개질 기술과 구조유도체의 기능 조절 기술, 특성 파악을 위한 분석기술 등 다양한 복

합 기술이 필요하다. 이러한 현상의 이해를 통하여 이 분야의 돌파구를 이룰 수 있는 새로운 개념의 구조유도체의 개발과 나노 스케일의 고분자 (유기)-무기물 복합체의 제조 및 분석, 그리고 응용에 대한 연구가 이루어져야 한다. 이를 통하여 다양한 기능을 갖는 새로운 실란계 고분자 물질의 개발과 맞춤형 구조유도체 개발에 관한 연구가 이루어진다면, 새로운 개념의 기공물질을 제조하여 그 응용성을 보다 넓힐 수 있게 된다.

참고문헌

1. R. P. Feynman, *J. Microelectromech. S.*, **1**, 60 (1992).
2. see Performance Chemicals of Pluronic in <http://www.basf.com>.
3. C. J. Brinker, Y. Lu, A. Sellinger, and H. Fan, *Adv. Mater.*, **11**, 579 (1999).
4. C. F. Blanford, H. Yan, R. C. Schrodin, M. Al-Daous, and A. Stein, *Adv. Mater.*, **13**, 401 (2001).
5. X. Cui, G. Yoo, W.-J. Cho, and C.-S. Ha, *Polymer Sci. Technol.*, **10**, 434 (1999).
6. A. Stein, B. J. Melde, and R. C. Schrodin, *Adv. Mater.*, **12**, 1403 (2000).
7. J. F. Diaz, K. J. Balkus, Jr., F. Bedioui, V. Kureshev, and L. Kevan, *Chem. Mater.*, **9**, 61 (1997).
8. T. Kang, Y. Park, J. C. Park, Y. S. Cho, and J. Yi, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **146**, 527 (2003).
9. M. H. Lim and A. Stein, *Chem. Mater.*, **11**, 3285 (1999).
10. X. Feng, G. E. Fryxell, L. -Q. Wang, A. Y. Kim, J. Liu, and K. M. Kemner, *Science*, **276**, 923 (1997).
11. S. L. Burkett, S. D. Sims, and S. Mann, *Chem. Commun.*, 1367 (1999).
12. Y. Kim, C. Kim, I. Choi, S. Rengaraj, and J. Yi, *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 924 (2004).
13. S. Valange, J.-L. Cuth, F. Kolenda, S. Lacombe, and Z. Gabelica, *Micropor. Mesopor. Mat.*, **35-36**, 597 (2000).
14. F. Vaudry, S. Khodabandeh, and M. E. Davis, *Chem. Mater.*, **11**, 379 (1996).
15. Y. Kim, P. Kim, C. Kim, and J. Yi, *J. Mater. Chem.*, **13**, 2355 (2003).
16. Y. Kim, C. Kim, J. W. Choi, P. Kim, and J. Yi, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **146**, 209 (2003).

17. D. M. Antonelli and J. Ying, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **34**, 2014 (1995).
18. D. M. Antonelli, *Micropor. Mesopor. Mat.*, **30**, 315 (1999).
19. P. Yang, D. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, *Nature*, **396**, 152 (1998).
20. Y. Kim, C. Kim, P. Kim, J. C. Park, and J. Yi, in *Adsorption Science and Technology*, C. Lee, Editor, World Scientific, Singapore, p. 605–609 (2003).
21. M. R. Hoffman, S. T. Martin, W. Choi, and D. W. Bahnemann, *Chem. Rev.*, **95**, 69 (1995).
22. M. H. Habibi, S. Tangestaninejad, and B. Yadollahi, *Appl. Catal. B*, **33**, 57 (2001).
23. L. Zang and M. A. J. Rodgers, *J. Phys. Chem. B.*, **104**, 468 (2000).
24. J. Moon, C. Y. Yun, K. Chung, M. Kang, and J. Yi, *Catal. Today*, **87**, 77 (2003).
25. W. Chengyu, S. Huamei, T. Ying, Y. Tong suo, and Z. Guowu, *Sep. Purifi. Tech.*, **32**, 357 (2003).
26. H. Yamashita, M. Harada, J. Misaka, M. Takeuchi, B. Neppolian and M. Anpo, *Catal. Today*, **84**, 191 (2003).
27. R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, and Y. Taga, *Science*, **293**, 269 (2001).
28. Y. Umabayashi, T. Yamaki, H. Itoh, and K. Asai, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 454 (2002).
29. T. Yamaki, T. Sumita, and S. Yamamoto, *J. Mater. Sci. Lett.*, **21**, 33 (2003).
30. C. Y. Yun, J. Lee, and J. Yi, *in preparation* (2004).
31. L. Mercier and T. J. Pinnavaia, *Adv. Mater.*, **9**, 500 (1997).
32. J. Brown, L. Mercier, and T. J. Pinnavaia, *Chem. Commun.*, 69 (1999).
33. B. Lee, Y. Kim, H. Lee, and J. Yi, *Micropor. Mesopor. Mat.*, **50**, 77 (2001).
34. S. Dai, M. C. Burleigh, Y. S. Shin, C. C. Morrow, C. E. Barnes, and Z. L. Xue, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38**, 1235 (1999).
35. S. Rengaraj, Y. Kim, C. K. Joo, and J. Yi, *J. Colloid Interf. Sci.*, **273**, 14 (2004).
36. T. Kang, Y. Park, K. Choi, J. S. Lee, and J. Yi, *J. Mater. Chem.*, **14**, 1043 (2004).
37. T. Kang, Y. Park, and J. Yi, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, 1478 (2004).
38. R. S. Oremland and J. F. Stolz, *Science*, **300**, 939 (2003).
39. H. Yoshitake, T. Yokoi, and T. Tatsumi, *Chem. Mater.*, **14**, 4603 (2002).
40. Y. Kim, C. Kim, and J. Yi, *Mater. Res. Bull.*, in press.
41. Y. H. Choi and W. Y. Lee, *Catal. Lett.*, **67**, 155 (2000).
42. P. Kim, Y. Kim, C. Kim, H. Kim, Y. Park, J. H. Lee, I. K. Song, and J. Yi, *Catal. Lett.*, **89**, 185 (2003).
43. Y. S. Cho, J. C. Park, B. Lee, Y. Kim, and J. Yi, *Catal. Lett.*, **81**, 89 (2002).
44. Y. Park, T. Kang, Y. S. Cho, P. Kim, J. C. Park, and J. Yi, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **146**, 637 (2003).
45. J. Lee, Y. Park, P. Kim, H. Kim, and J. Yi, *J. Mater. Chem.*, **14**, 1050 (2004).
45. C. Kim, Y. Kim, P. Kim, and J. Yi, *Korean J. Chem. Eng.*, **20**, 1142 (2003).