

# 하이브리드 기능성 다공체 환경소재 제조기술

글 \_ 장한권, 장희동\* || 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 나노물질연구팀  
hkchang@kigam.re.kr, \*hdjang@kigam.re.kr

## 1. 서 론

하이브리드 기능성 다공체 환경소재라 함은 수 nm에서 수 백 nm의 기공을 지닌 다공성 구조체에 환경오염 물질을 분해할 수 있는 기능을 부가한 소재를 의미한다. 본 고에서는 다공성 구조체에 유기물질을 광(光)분해시키는 광기능성을 부가한 소재에 국한하고자 한다. 즉, 환경오염물질을 흡착할 수 있는 다공성 구조체와 그 오염 물질을 광분해할 수 있는 광촉매를 결합시킨 형태로서 흡착 및 광분해의 하이브리드 기능을 보유한 물질을 의미한다. 쉽게 설명하면 흡착제와 광촉매가 결합된 형태라 할 수 있다. 넓은 비표면적을 지니는 다공성 구조체는 제거 대상물인 환경오염물질을 흡착시키고 다공성 구조체에 접목된 광촉매 나노소재는 광화학반응을 통하여 그 오염물질을 분해시키는 하이브리드 기능성을 지닌다.

환경오염물질을 제거하기 위하여 흡착제 및 광촉매에 대한 개별적인 연구는 지금까지 많은 연구들이 수행되었다. 하지만 흡착제는 환경오염물질을 흡착시킨 후 지속적인 흡착기능의 유지 및 환경오염물질의 탈착을 방지하기 위해서는 흡착제의 주기적인 재생공정이 필수적이었다. 한편 광촉매의 경우는 환경오염물질의 분해가 광촉매의 접촉면에서 이루어지기 때문에 그 효율이 낮았다. 하지만 하이브리드 기능성 다공체 환경소재는 환경오염 물질을 흡착시킨 후 능동적으로 분해시키는 하이브리드 기능을 갖기 때문에 진보된 개념의 첨단 환경소재로서 환경오염물질 제거에 효율적이라 할 수 있다.

산업화와 도시화가 가속되면서 인구집중에 따른 주거 환경오염이 가속화되었다. 또한 신축아파트 및 새 자동차 등에서 발생하는 휘발성유기오염물질의 위해성에 대해서는 이미 널리 알려진 사실이며, 최근 중국으로부터의 발생하는 빈번한 황사현상은 실내의 환경오염 및 저감기술에 대한 국민적 관심을 증폭시키고 있다. 이에 따른 하이브리드 기능성의 첨단 환경소재 개발은 그 중요성이 매우 높아지고 있다. 또한 최근 실내 공기 오염 규제법규의 제정 등과 같은 강제성이 수반됨에 따라 환경소재 개발에 대한 투자효율성이 매우 높다고 할 수 있다. 따라서 하이브리드 기능성 환경소재의 제조기술 개발은 국민적 관심사이자 시대적 요구사항인 실내 대기질 개선을 위해 능동적으로 대처할 수 있는 효율적인 기술임에 틀림없다.

하이브리드 기능성 다공체 환경소재 제조기술은 다공성 구조체 제조, 광촉매 나노분말 합성 및 광촉매 나노분말과 다공체의 하이브리드화 기술로 이루어진 첨단 복합 기술이다. 본 고에서는 에너지관리공단의 연구비지원으로 한국지질자원연구원 나노물질연구팀에서 수행하고 있는 하이브리드 기능성 다공체 환경소재 제조기술의 지금까지의 개발 결과를 소개하고자 한다.

## 2 하이브리드 기능성 다공체 환경소재 제조 기술

상기한바와 같이 하이브리드 기능성 다공체 환경소재 제조기술은 고효율 광촉매 나노분말 제조기술, 다공체



합성기술 및 하이브리드화 기술로 나눌 수 있으며, 본 고에서는 이러한 기술분류에 따라 현재까지 개발된 나노분말 제조기술 및 다공체 합성기술에 대하여 기술하고, 향후 연구계획인 하이브리드화 기술을 간략하게 소개하고자 한다.

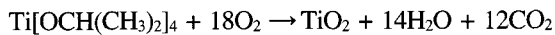
2.1 가시광 고효율성 TiO<sub>2</sub>계 복합 나노분말 제조 기술

TiO<sub>2</sub> 입자는 높은 광촉매활성, 화학 및 광부식에 대한 뛰어난 안정성, 상업적 유용성 및 낮은 가격으로 인해 가장 넓게 사용되는 광촉매 중 하나이다. 그러나 TiO<sub>2</sub>는 단일성분의 물질로서 가장 우수한 광촉매 입에도 불구하고 자외선 주사 시에 작용하는 광(자외선)이용 효율이 1% 미만으로 대단히 저조하다. 더욱이 건축물의 창문으로 사용되는 유리는 불행하게도 자외선을 잘 흡수하기 때문에 실내로 유입되는 태양광 중 자외선 양은 극히 적어 실내에서의 광촉매 효율은 더욱 낮아 가시광선에서 활성이 높은 광촉매 원료 소재의 개발이 Hot Issue로 부각되고 있다.

가시광 고효율성 TiO<sub>2</sub>계 복합 나노분말 제조를 위하여 복합 나노분말의 성분제어가 용이하고 고온의 화염을 이용하기 때문에 분말의 순도가 높고, 대량생산을 위한 scale up이 용이한 화염분무열분해공정을 채택하였다.

Fig. 1에 나타낸 바와 같이 화염분무열분해법은 반응물질 용액을 미세액적화시키기 위한 초음파 분무기, 복합 나노분말합성을 위한 화염버너, 합성된 나노분말을 채취하기 위한 분말포집부로 이루어져 있다.

TiO<sub>2</sub> 나노분말 합성을 위하여 티타늄알콕사이드(Ti[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>)를 원료물질로 사용하였으며, 티타늄알콕사이드로부터 TiO<sub>2</sub> 분말로의 화학반응은 다음식으로 나타낼 수 있다.



또한, 가시광영역에서도 고효율을 유지하는 TiO<sub>2</sub>계 복합 나노분말을 합성하기 위하여 철질산화물 및 바나듐유기물을 원료물질로하여 TiO<sub>2</sub> 나노분말에 철과 바나듐을 첨가하여 TiO<sub>2</sub>:Fe,V 복합 나노분말을 합성하였다.

Fig. 2는 출발물질 용액의 농도변화가 최종적으로 합성된 분말의 입자크기 및 형상에 미치는 영향을 보기 위

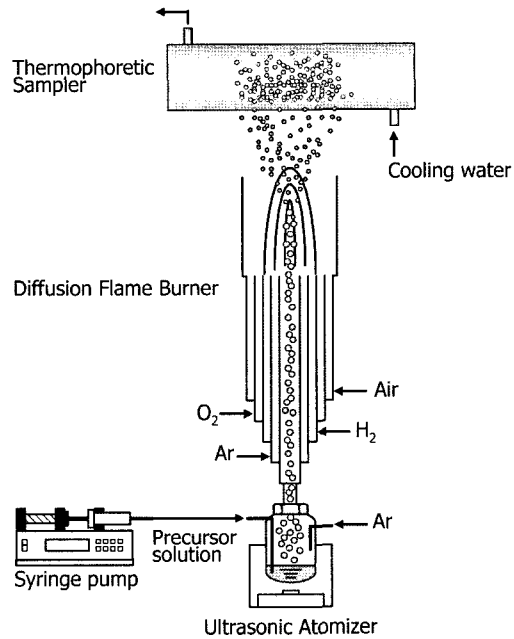


Fig. 1. A schematic drawing of an experimental apparatus for the synthesis of TiO<sub>2</sub> composite nanoparticles by flame spray pyrolysis.

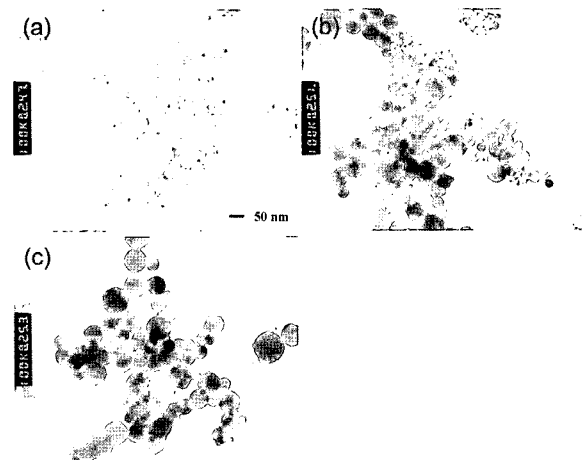


Fig. 2. TEM micrographs of TiO<sub>2</sub> nanoparticles produced at three different precursor molar concentrations in the solution: (a) 0.1 M, (b) 0.5 M, (c) 1.0 M.

하여 출발물질 용액 농도를 0.1 M ~ 1.0 M의 범위로 변화시켜 TiO<sub>2</sub> 나노분말을 합성하고 채취된 분말을 투과형 전자현미경(TEM)을 이용하여 촬영한 사진을 나타낸다. 사진에서 보는 바와 같이 화염분무열분해공정으로 합성된 TiO<sub>2</sub> 나노분말은 구형의 형상을 지니며 농도가 증가함에 따라 평균입자크기가 증가함을 알 수 있다. 이는 농

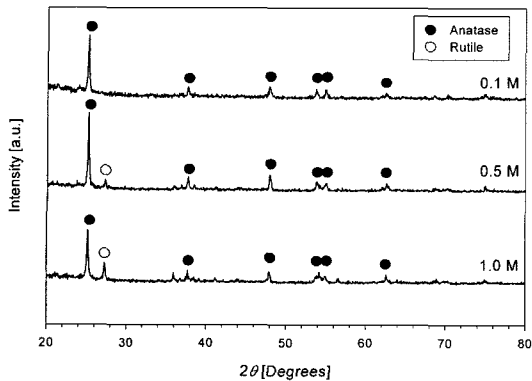


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of TiO<sub>2</sub> nanoparticles produced at various concentrations of the precursor solution.

도조절을 통하여 TiO<sub>2</sub>의 입자크기를 제어할 수 있음을 의미한다. 농도변화에 따라 합성된 분말의 평균크기는 0.1 M의 경우 9 nm, 0.5 M의 경우 14 nm, 1.0 M의 경우 49 nm로 변화하였다.

화염분무열분해 공정으로 합성된 TiO<sub>2</sub> 나노분말의 결정성 분석을 위해 X-선 회절분석을 실시하였고 그 결과는 Fig. 3에 나타내었다. 출발물질 용액의 농도에 상관없이 전 농도영역에서 결정성의 TiO<sub>2</sub> 입자가 합성되었으며 출발물질 용액의 농도가 0.1 M인 경우에는 광촉매활성이 좋은 anatase 결정형을 보였지만 농도가 증가함에 따라 rutile 결정형이 생성됨이 확인되었다.

TiO<sub>2</sub> 나노분말의 광촉매특성은 일반적으로 자외선-가시광선 영역에서의 광흡수특성을 살펴봄으로써 간접적으로 확인할 수 있다. 본 연구에서 합성한 순수 TiO<sub>2</sub> 나노분말의 광촉매특성을 확인하기 위하여 자외선-가시광선 영역에서의 광흡수특성을 UV-Vis. spectrophotometer를 이용하여 측정하였고, 현재 상용으로 판매되고 있는 독일 Degussa의 P25 광촉매와 비교하여 Fig. 4에 나타내었다. 본 연구에서 화염분무열분해 공정으로 합성된 순수 TiO<sub>2</sub> 입자는 자외선 영역인 400 nm 이하의 파장에서 광흡수특성이 상용분말보다 약 20% 정도 우수하다는 것을 확인할 수 있다. 그러나 순수 TiO<sub>2</sub> 입자는 400 nm에서 700 nm의 파장영역인 가시광선 영역에서는 광흡수특성이 매우 낮다는 것을 알 수 있다.

따라서 가시광선 영역에서 광흡수특성을 향상시키기 위해 순수 TiO<sub>2</sub> 분말에 철성분을 도핑한 TiO<sub>2</sub>:Fe 복합

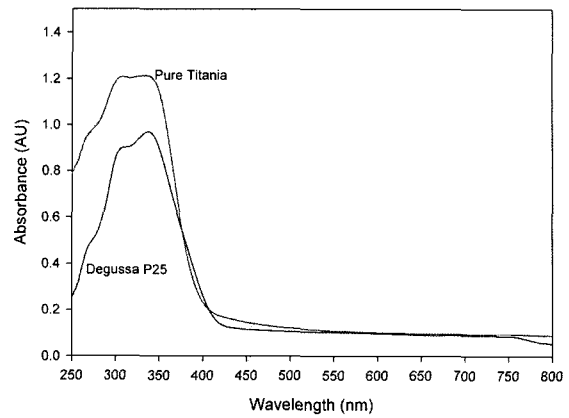


Fig. 4. Comparison of the absorption spectra in the UV-Vis range of a commercial and the prepared TiO<sub>2</sub> nanoparticles in this study.

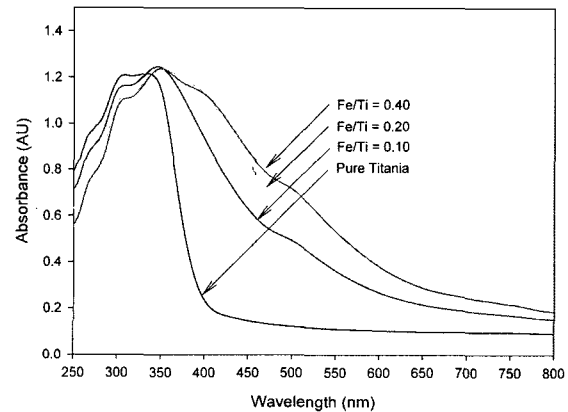
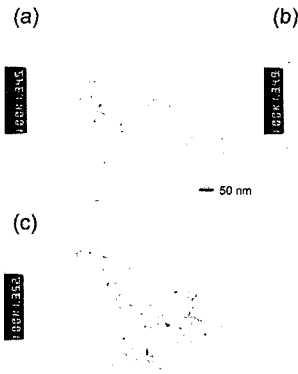
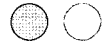


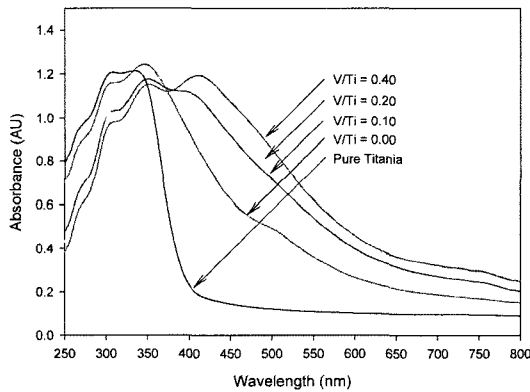
Fig. 5. Absorption spectra in the UV-Vis range of the different iron-doped titania nanoparticles.

나노분말을 합성하였다. 출발물질 용액 중 티타늄알콕사이드의 농도를 0.1 M로 고정하고 철과 티타늄의 원소비인 Fe/Ti의 비율을 0.1에서 0.4까지 변화시키면서 철성분의 도핑량에 따른 복합 나노분말의 광흡수특성을 평가하였고 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 순수 TiO<sub>2</sub> 분말에 비해 Fe성분이 도핑된 TiO<sub>2</sub>:Fe 복합 나노분말의 경우 Fe/Ti의 비율이 증가함에 따라 가시광선 영역에서의 광흡수특성이 비약적으로 증가함을 확인할 수 있다.

또한, 본 연구에서는 가시광선 영역에서 광촉매의 광흡수특성을 증가시키기 위해서 TiO<sub>2</sub> 분말에 Fe 성분과 아울러 바나듐(V) 성분을 복합적으로 도핑하였다. Fe/Ti 원소비가 0.1인 상태에서 V/Ti 원소비를 0.1에서 0.4까지 변화시키며 TiO<sub>2</sub>:Fe,V 복합 나노분말을 합성하였고



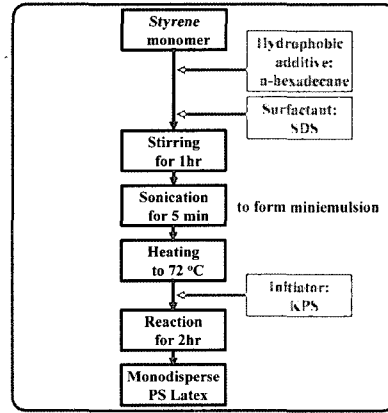
**Fig. 6.** TEM micrographs of  $TiO_2:Fe,V$  composite nanoparticles produced at various precursor molar ratios of V to Ti while keeping the precursor concentration and molar ratios of Fe to Ti at 0.1 M and 0.1, respectively: (a)  $V/Ti = 0.0$ , (b)  $V/Ti = 0.1$ , (c)  $V/Ti = 0.2$  (d)  $Fe/Ti = 0.4$ .



**Fig. 7.** Absorption spectra in the UV-Vis range of the different vanadium- and iron-doped titania nanoparticles.

투과 전자현미경을 통하여 분말의 형상을 관찰하였다. Fig. 6의 전자현미경 사진에서 알 수 있듯이 V/Ti 원소비 변화에 상관없이 분말의 형상에는 변화가 없으며 분말의 크기는 약 10 nm 크기를 유지하였다. 또한  $TiO_2:Fe,V$  복합 나노분말의 광흡수특성을 평가하고 Fig. 7에 그 결과를 나타내었다. V/Ti 원소비가 증가함에 따라 가시광선 영역에서의 광흡수특성이 Fe성분이 도핑된 경우와 같이 비약적으로 증가함을 알 수 있다.

이로써 가시광선영역에서 고효성을 지닌  $TiO_2:Fe,V$  복합 나노분말을 화염분무열분해 공정을 이용하여 성공적으로 합성하였다고 할 수 있으며, 하이브리드 기능성



**Fig. 8.** Procedure for the synthesis of polystyrene latex particles as an organic template by miniemulsion method.

다공체 환경소재의 핵심기술 중 하나를 개발하였다.

## 2.2 유기 Template 입자의 합성

하이브리드 다공체 환경소재 합성에 있어서 또 하나의 핵심기술인 다공체 합성기술은 다공체용 유기 template 입자 제조 기술과 이를 이용한 다공체 합성기술로 구성된다. 먼저 다공체용 유기 template 입자의 제조에 관하여 설명하고자 한다. 다공체용 유기 template 입자는 styrene monomer를 친유성 첨가제인 n-hexadecane 및 계면활성제인 sodium dodecyl sulfate(SDS)와 섞어 잘 혼합한 후 균일한 miniemulsion 형성을 위해 5분동안 초음파를 가하고 72°C로 가열한 후 개시제인 potassium persulfate(KPS)를 주입하여 2시간 동안 반응시켜 합성하였다. Fig. 8은 다공체용 유기 template 입자로서 사용될 단분산 polystyrene latex(PSL) 입자의 합성을 위한 공정도를 나타낸 것이다.

유기 template 입자의 크기는 다공체의 공극크기를 결정하는 중요한 인자이므로 유기 template 입자의 크기 제어 기술은 다공체 합성기술의 핵심기술임에 틀림없다. 따라서 styrene monomer 및 계면활성제의 주입량을 조절함으로써 PSL 입자의 크기제어 연구를 수행하였다. Fig. 9 및 Fig. 10은 각각 styrene monomer 및 계면활성제의 주입량에 따라 합성된 PSL 입자의 전자현미경 사진을 나타낸다.

Styrene monomer 및 계면활성제 첨가량에 관계없이 입자크기가 균일한 구형 PSL 입자가 합성되었음을 확인할 수 있다. 또한 Fig. 9에서는 styrene monomer의 주입

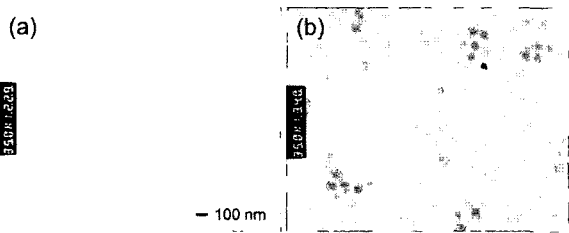


Fig. 9. TEM micrographs of polystyrene latex particles synthesized with the different amounts of styrene monomer: (a) 6 g, (b) 24 g.

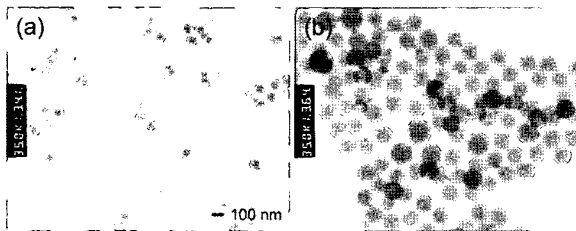


Fig. 10. TEM micrographs of polystyrene latex particles synthesized with the different amounts of surfactant: (a) 72 mg, (b) 18 mg.

량을 증가시키기에 따라 PSL 입자의 직경이 70 nm에서 130 nm로 증가함을 알 수 있으며, Fig. 10에서는 계면활성제의 첨가량을 72 mg에서 18 mg으로 감소시키기에 따라 평균 입자직경이 130 nm에서 210 nm로 증가함을 알 수 있다. 이로써 다공체 합성을 위한 유기 template 입자인 PSL 입자의 입경을 제어하며 합성하는 기술을 성공적으로 개발하였다고 할 수 있다.

### 2.3 다공체의 합성

하이브리드 다공체 환경소재 합성에 있어서 또 하나의 핵심기술인 유기 template 입자를 이용한 다공체 합성기술을 소개하고자 한다. Fig. 11은 유기 template 입자인 PSL 입자를 이용하여 실리카 다공체를 합성하는 공정의 개념도를 나타낸 것이다.

유기 template인 PSL 입자를 실리카 나노분말과 혼합하여 콜로이드 용액을 준비한 후 이를 초음파를 이용하여 미세 콜로이드액적으로 분무한 후 저온의 관형전기로서 건조시켜 실리카+PSL 혼합입자를 제조한다. 그런 후 이 혼합입자를 전기로의 고온영역으로 이송시켜 유기물인 PSL 입자를 증발시켜 다공체를 제조한다는 개념이다. 이 개념을 실현시키기 위해 본 연구에서는 Fig. 12와

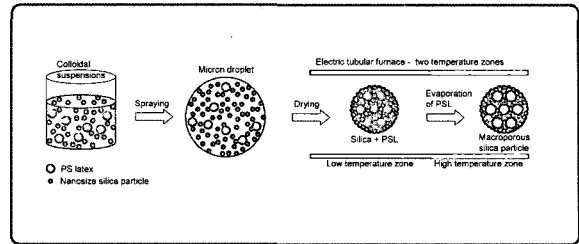


Fig. 11. Conceptual diagram for the preparation of porous silica particles by spray drying.

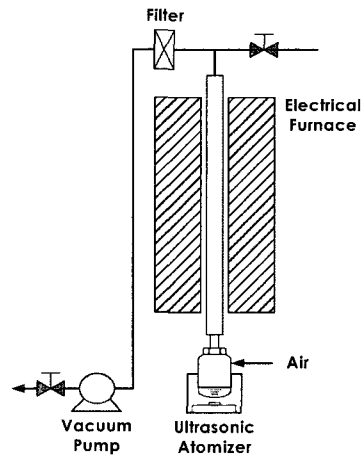


Fig. 12. A schematic drawing of an experimental apparatus for the synthesis of porous SiO<sub>2</sub> particles by spray drying.

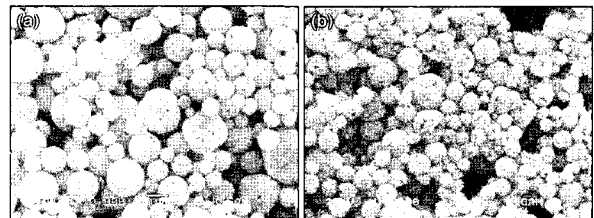


Fig. 13. SEM micrographs of porous silica particles prepared with the different mixing ratios of SiO<sub>2</sub> to PSL while keeping the temperature at 800°C: (a) 1:0.05, (b) 1:0.15.

같이 콜로이드 용액을 분무시키기 위한 초음파 분무기, 고온 건조를 위한 원형 전기로 및 분말 포집을 위한 필터로 이루어진 소규모 실험장치를 구축하였다.

다공체 합성을 위한 주요 공정변수로는 SiO<sub>2</sub>:PSL의 혼합비와 PSL 입자크기를 들 수 있다. 먼저 SiO<sub>2</sub>:PSL 입자의 혼합비를 1:0.05에서 1:0.15로 변화시키기에 따라 다공체를 합성하였고 주사전자현미경(SEM)을 통하여 합성된 입자의 형상을 관찰하였다(Fig. 13).

전자현미경사진에서 볼 수 있듯이 평균입자크기 약 1

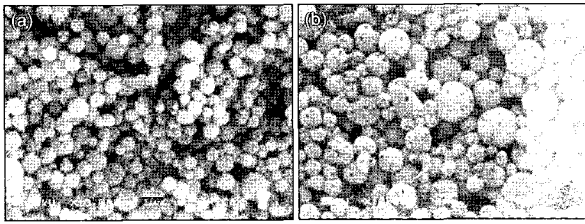


Fig. 14. SEM micrographs of porous silica particles prepared with the different sizes of PSL diameter while keeping the temperature at 800°C: (a) 70 nm, (b) 210 nm.

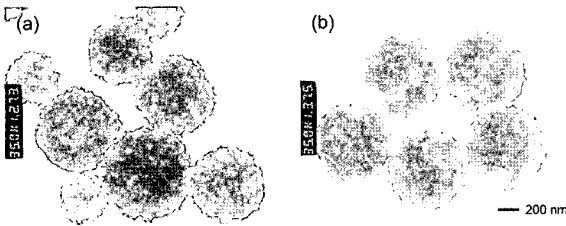


Fig. 15. TEM micrographs of porous silica particles prepared with the different sizes of PSL diameter while keeping the temperature at 800°C: (a) 70 nm, (b) 210 nm.

μm의 구형 다공체가 성공적으로 합성되었음을 알 수 있다. 또한 PSL의 혼합비가 증가함에 따라 입자의 공극이 증가함을 알 수 있다. 이렇게 합성된 다공체의 비표면적을 BET분석을 통하여 측정한 결과 약 160 m<sup>2</sup>/g으로 비표면적이 큰 다공체임을 확인하였다.

유기 template 입자크기에 따른 다공체의 형상변화를 관찰하기 위해 PSL 입자크기를 변화시키면서 다공체를 합성하였고 SEM 및 TEM 사진을 Fig. 14 및 Fig. 15에 각각 나타내었다. 유기 template로 사용된 PSL 입자의 크기를 변경함에 따라 다공체의 공극크기가 성공적으로 변경됨을 확인할 수 있다. 이로써 다공체의 공극크기 및

공극률을 제어하며 제조하는 기술을 성공적으로 개발하였다고 할 수 있다.

### 3. 향후기술개발 계획 및 기대효과

하이브리드 기능성 다공체 환경소재 제조기술 개발을 위한 1차년도 연구가 완료된 현시점에서 기술개발을 성공적으로 추진하기 위해 향후 다음과 같은 기술개발을 추진하고자 한다.

- 3성분계 TiO<sub>2</sub> 복합 나노분말 합성 최적화 기술 개발
- 복합 나노분말과 다공체의 하이브리드화 기술 개발
- 환경소재 특성 평가 시스템 확립
- 고효율 하이브리드 환경소재 제조 최적화 기술 개발
- Ag계 금속-비금속 하이브리드 응용소재 제조 기술 개발
- 하이브리드 환경소재 특성 평가 및 응용

계획대로 성공적인 기술개발이 이루어진다면 고효율 하이브리드 기능성 다공체 환경 나노소재 제조기술의 산업 재산을 취득할 것이며, 환경 나노소재에 의한 오염물질의 흡착/분해 반응의 메커니즘 해석기술과 제조 공정의 운용기술의 결합으로 기술력 고도화가 기대된다. 최적화된 제조공정으로 인한 환경 나노소재 생산 능력과 품질향상 및 개발된 소재 제조 공정기술을 이용하여 재료 및 환경 분야에 전반적으로 이용될 수 있는 기반기술이 확보될 것으로 기대된다. 이러한 기술의 확보를 통하여 대상 하이브리드 기능성 소재의 상용생산으로 제품화 및 다양한 복합 재료의 응용 개발을 추진할 수 있을 것으로 기대된다.

#### ◎ 장한권



- ◎ 2003. 3. 일본 Hiroshima 대학 화학 공학과 공학박사
- ◎ 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재 연구부 나노물질연구팀 선임연구원

#### ◎ 장희동



- ◎ 1993. 2. 서강대학교 대학원 화학공학과 공학박사
- ◎ 2005. 9. 일본 Hiroshima 대학 물질화학 시스템공학 공학박사
- ◎ 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재 연구부 나노물질연구팀 책임연구원/팀장