

나노 다공성 소재 개발 동향

글 _ 임형미, 김대성, 유중환, 이승호 || 요업기술원 나노소재응용본부 복합재료팀
lim@kicet.re.kr

1. 서 론

나노다공성 소재(nanoporous materials)는 일정한 다공성 구조를 가지는 소재로, 대개 0.4~100 nm 크기¹⁾(혹은 1~100 nm^{2,3)}의 배열된 또는 무질서한 기공구조로 구성되며 0.2~0.95⁴⁾ 정도의 기공도를 가지는 분말, 박막/후막 및 벌크 형태의 소재를 말한다. 국제 순수응용화학연합(IUPAC)의 정의에 따라 기공 크기별로 직경 2 nm 이하의 마이크로(micro)기공, 2~50 nm 메조(meso)기공, 50 nm 이상의 매크로(macro)기공으로 구분할 수 있다. 따라서 나노다공성 소재는 모든 메조기공 소재와 모든⁵⁾(혹은 정의에 따라 일부) 마이크로기공 소재를 포함한다고 볼 수 있다.

기공의 형태에 따라 표면에 기공이 노출된 열린 기공과 외부와는 독립된 닫힌 기공으로 구분되며, 매크로 기공의 경우 주로 수증압입법으로 기공도(porosity)를 평가할 수 있지만, 나노 기공의 경우 질소 분자의 출입 가능 여부를 기준으로 기공의 크기와 분포를 평가할 수 있다. 닫힌 기공은 흡착, 촉매, 센서와 같은 응용에는 적용되지 못하지만, 음향 차단, 단열, 경량 구조재료 응용에는 유용하다. 기공의 모양과 형상은 구형, 채널형, 슬릿형, 육각형 등으로 다양하다. 기공은 입자내 기공과 입자간 기공으로 구분할 수 있는데, 입자내 기공은 또 1차 입자가 결정구조인가 아닌가에 따라 결정성 기공과 비결정성 기공으로 분류된다. 특히 입자간 기공은 매크로기공을 제공하지만, 균일한 나노입자의 제조 여부와 입자의 패킹 균일도에 따라 나노크기의 기공 및 분포를 제어하는 것이 가능하다. 구성 성분에 따라서는 유기, 무기(세라믹), 금속, 하이브리드형 나노다공성 소재로 구분이 가능한데,

세라믹 나노다공성 소재는 주로 무독성, 불활성, 화학적 안정성과 열안정성 등의 특성이 있다. Table 1에서는 화학 조성과 주요 특성에 따라 나노다공성 소재를 분류하였다.

가장 대표적인 마이크로기공 소재인 제올라이트는 다양한 분야에 적용되어 왔고, 기공의 크기가 커지면 더욱 다양한 분야로의 적용 확대가 예상되어 최근 20여 년 동안 1 nm 이상의 메조기공 소재의 제조와 특성, 적용분야에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 관련 분야의 연구 결과를 주로 보고하는 학술지인 Microporous and mesoporous materials(Elsevier)지도 전신인 Zeolites지가 제올라이트 연구 범위의 확대에 따라 그 명칭을 바꾸었을 정도로 제올라이트 연구에서 기공의 크기가 커지는 방향으로 연구의 관심이 이동되어 왔다. 관련 학회로 International Zeolite Conference(15차 2007. 8. 12-17: 중국, 16차 2010. 7. 4-9 : 이탈리아)⁶⁾ 외에 Gordon Research Conference의 나노기공소재(Nanoporous Materials) 학회(2008. 6. 15-20, 미국)⁷⁾에서는 제올라이트와 같은 마이크로기공 소재와 메조기공 소재, 유기금속 재료를 대상으로 하지만, 제 5회 Nanoporous Material 학회⁸⁾(2008. 5. 25-28, 캐나다)에서는 1 nm 이상의 기공 소재, 점토 및 이중층상화합물, 다공성 고분자, 유기금속재료, 졸겔과 주형으로 만든 무기 혹은 유기 재료, 자기조립 유기 혹은 실리콘 포함하지 않는 제올라이트 유사 구조 소재를 대상으로 한다. 따라서 나노다공성 소재 관련 학회에서도 마이크로기공 소재인 제올라이트가 포함된 경우도 있고, 포함되지 않은 경우도 있다.

나노다공성 소재는 부피 대비 높은 비표면적, 높은 기공성, 유체 투과성, 규칙성, 균일한 기공 구조로 인해 분자체(molecular sieve), 형상선택성, 흡착성, 안정성과 내구

Table 1. 나노다공성 소재의 분류²⁾

구분	고분자	탄소	유리	알루미늄도 실리케이트	산화물	금속
기공크기	메조-마이크로	마이크로-메조	메조-마이크로	마이크로-메조	마이크로-메조	메조-마이크로
비표면적	하	상	하	상	중	하
기공도	>0.6	0.3-0.6	0.3-0.6	0.3-0.7	0.3-0.6	0.1-0.7
투과도	하-중	하-중	상	하	하-중	상
강도	중	하	상	하	하-중	상
열안정성	하	상	중상	중-상	중-상	상
화학적안정성	하-중	상	상	상	최상	상
가격	하	상	상	중-상	중	중
수명	하	상	상	중-상	상	상

성 등의 다양한 특성을 보이므로, 촉매, 전기전자, 분리, 센서 등 응용범위가 매우 넓다. 나노다공성 소재의 종류에 따라 기공의 크기, 기공도, 기공분포, 조성, 표면 특성이 달라서 응용분야에 따라 적절한 소재를 선택할 수 있다. 나노다공성 소재는 각종 분리막, 에너지절약/저장/변화소재, 화학적/전기적 활성소재, 정보/전자용 소재의 개발을 위한 핵심기술로 각광받고 있어 고부가가치의 중요한 기술로 인식되고 있다.

형상의 측면에서는 분말, 코팅막, 벌크가 가능하고, 분말의 경우 구형, 중공구형, 화이버, 튜브형 등 다양한 형상이 가능하며, 분말을 그대로 사용하는 경우도 있지만, 이를 출발물질로 코팅막, 벌크 형상을 제조하여 사용하는 경우가 많은데, 나노기공성 분말의 경우 이를 이용하여 막(필름상) 혹은 벌크로 제조하는 공정에 대한 연구가 함께 이루어져 왔다. 저가로 나노다공성 물질을 제조하는 기술과 기공성이 유지되는 막 혹은 벌크 제조기술이 함께 개발되면 산업적 적용 사례가 증폭될 것으로 기대된다.

2 nm 이하의 마이크로 기공을 포함하는 제올라이트는 흡착, 이온교환, 작은 분자의 분리, 촉매로 널리 활용되어 왔으나, 한정된 작은 기공의 크기 때문에 약물 분자와 같은 거대분자를 포함하는 반응에는 거의 쓸모가 없고, 알루미늄, 실리콘, 산소 등으로 만들어지므로 부도체이다. 따라서 제올라이트는 전자, 광학, 전자광학적 성질들이 요구되는 분야에는 응용이 거의 전무하다. 반도체 물질군으로 합성된 소재는 전자소자, 광전소자, 전기촉매, 전기분석, 센서 등 분야에 응용이 가능할 것으로 기대되며 표면적이 큰 전극으로 사용될 수도 있을 것이다. 다공성 소재의 특성은 그 공간적 구조와 화학적 조성에 밀접하게 관련되어 있다. 그러므로, 새로운 조성과 구조를 가진

다공성 소재를 개발하는 것은 완전히 새로운 응용을 가능하게 하고 기존의 응용을 획기적으로 개선하게 해준다. 따라서 마이크로기공의 제올라이트에 대한 연구의 전개 방향은 다음과 같다. (1) 기공 크기를 크게 하는 것과 마이크로/메조 기공이 공존하는 소재의 개발 (2) 기공을 host로 guest 분자를 넣어 복합체를 제조하는 것, (3) 실리카 외의 네트워크 구조를 가지는 비실리카계 소재를 제조하는 것, (4) 유기 단위체와 금속이온을 활용하여 다양한 유무기하이브리드 다공성 화합물(coordination polymers)을 제조하고 이의 응용 및, (5) 기공 내벽의 개질을 통한 응용에 대한 다양한 연구가 진행되고 있다.

본 고에서는 나노다공성 소재의 개발 현황에 대하여 주로 무기(세라믹)와 유무기하이브리드 소재를 대상으로 제조 공정(Table 2)과 적용분야를 중심으로 기술하고자 한다.

Table 2. 나노다공성 소재의 제조법과 주요 관련 소재

제조방법	소재	형상
공침/수열합성	Aluminosilicate	powder
	Aluminophosphates(ALPOs)	
	Silicoaluminophosphates(SAPOs)	
자기조립, 주형	SiO ₂ , C	powder, film, bulk
양극산화	Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , SiO ₂ , ZnO	film
전기화학적 에칭	porous Si	film
졸-겔	SiO ₂ , TiO ₂ ,	powder, film, bulk
배위화학	유기금속 화합물 배위화합물	powder, film

2. 본 론

2.1 자기조립과 주형법을 이용한 다공체 제조기술

1992년 미국 Mobil사의 연구진이 브롬화세틸트라이메틸암모늄(CTAB, cetyltrimethyl ammonium bromide)

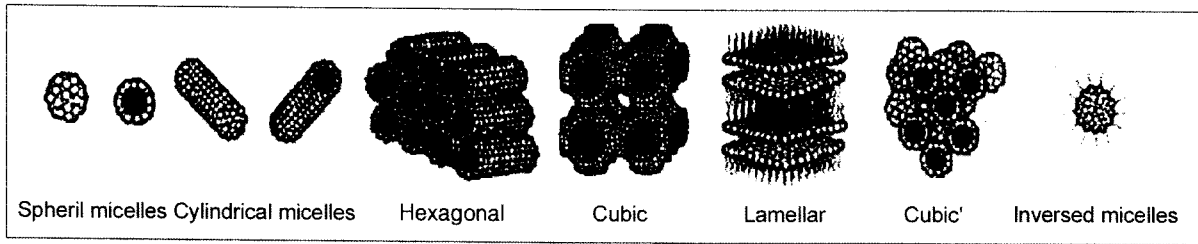


Fig. 1. 수용액 상에서의 계면활성제의 다양한 구조¹¹⁾

계면활성제를 사용하여 자기조립 공정 메조기공 실리카를 합성하는데 성공하였다. 이와 같이 마이셀(micelle)을 주형으로 메조기공 물질을 제조한 후 열분해법으로 유기물의 주형을 연소시켜 메조기공의 나노다공체를 제조하는 방법이 널리 개발되고 있다. 자기조립을 이용한 나노기공성 세라믹의 합성과 응용⁹⁾에 대해서는 최근 많은 연구가 이루어지고 있으나, 산업에 활용은 흡착제 분야 외에는 아직 뚜렷한 실적은 없는 상태이다. 계면활성제의 종류와 제조 조건에 따라 기공의 크기와 두께를 제어하는 것이 가능하여 다양한 구조체가 개발되었으나, 결정성 결여와 낮은 열적/화학적 안정성이 응용분야의 개척에 문제점으로 알려져 있다. 또한 실리카는 전기, 자기, 광학적 특성이 거의 없기 때문에 다양한 산업적 응용에는 제약을 받고 있어, 비실리카계의 나노크기 기공 소재의 합성과 응용에 관한 많은 관심과 연구가 이루어지고 있다.¹⁰⁾ 그러나, 실리카계 물질과 달리 비실리카계 나노다공체는 금속이온의 가수분해 반응, 축합 반응, 및 산화/환원 반응 등의 조절이 어렵기 때문에 이 분야에 대한 연구의 장애가 되고 있다.

계면활성제는 구성되는 공중합체 비율에 따라 친수성/소수성이 결정되며, Fig. 1은 계면활성제의 수용액상에서 농도변화에 따른 상변화 추이를 나타낸 것으로 원하는 형태의 나노기공소재에 대한 적절한 제조 조건을 찾는 데 기준이 된다. 계면활성제가 구형, 실린더형, 육각기둥, 직사각형, 판상 등의 자기조립하는 형상에 따라 다양한 기공을 지닌 다공성 물질을 제조하는 것이 가능하다.

특히 나노다공성 실리카의 구조와 형상은 다양한 응용분야에서의 특성을 결정하는 주요한 요인 중 하나이므로 구형, 실린더형, 육각기둥, 직사각형, 판상 외에도 원반

형, 콘형이나 나선형 등의 다양한 형상이 생성되는 메커니즘에 대한 이해는 중요하며, 최근에 선-원반 메커니즘(용매 상)과 종이접기형 메커니즘(기체-용매 계면)으로 설명하는데, 특히 나선모양과 같은 복합형상의 생성 메커니즘을 밴드 형태의 슈트가 등골게 말리고, 건조하면서 이루어진 것으로 설명하면 이론적인 예측과 잘 부합되는 것으로 설명하고 있다.¹²⁾

스폰지 형태의 메조기공 실리카(sponge mesoporous silica, SMS)는 천연 난황 혹은 콩에서 추출한 인지질(phospholipid)인 레시틴(lecithin)과 dodecylamine의 mixed-micelle과 TEOS(tetraethoxysilane)의 자기조립 반응에 의해 생성 가능하며, TEOS의 졸겔반응의 변수인 아민, TEOS, 물, 알콜, 염 외에도 레시틴의 종류가 기공의 크기를 제어하는 변수로 알려졌으며, 효소를 담지하는 것이 가능함을 보임으로써 생화학 반응의 촉매나 센서, 바이오, 연료전지 등의 응용 분야로 적용 가능성을 보였다.¹³⁾

국내에서도 KAIST 유룡 교수팀에서 2001년 Nature지에 소개한 바와 같이 메조기공의 실리카(SBA-15)를 주형으로 탄소 나노기공 소재를 제조하는 방법이 알려져 있으며¹⁴⁾ 혹은 역으로 메조기공 탄소를 주형으로 메조기공 제올라이트를 제조하는 것도 가능하다. 각종 메조기공 실리카를 주형으로 제조되는 메조기공 탄소인 CMK 시리즈(carbon molecular sieve at KAIST)는 균일한 카본 입자의 응집구조로 형성되며, sucrose나 resorcinol formaldehyde(RF) 에어로젤과 같은 탄소원을 불활성 분위기에서 열분해시켜 제조 가능하다.

유화제를 템플레이트로 하여 에멀전법으로 혹은 유화제를 사용하지 않는 무유화중합법(emulsifier-free emulsion polymerization)을 이용하여 폴리스티렌을 제조할 경

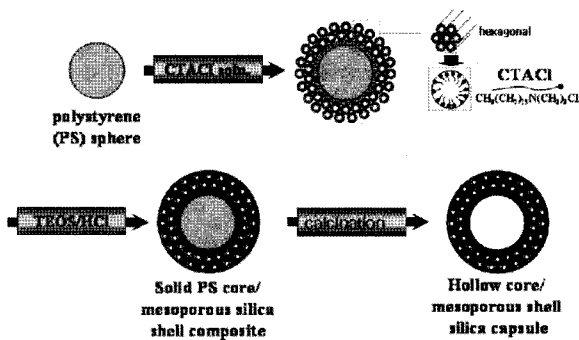


Fig. 2. 중공구 메조포러스 실리카 제조법.¹⁴⁾

우, 수십~수백 nm 크기를 갖는 구형입자를 제조할 수 있다. Fig. 2에서 구형 폴리스티렌을 코어(core)로 표면에 메조기공 실리카를 코팅하면, 코어셸(core-shell) 복합체를 제조할 수 있고, 이것을 소결하면 중공구 형태의 다공성 실리카를 제조하는 것이 가능하고 이렇게 제조된 중공구 형태의 메조기공 실리카가 2.1 nm의 균일한 기공크기와 1300 m²/g의 높은 비표면적이 관찰되어 촉매, 분리, 저유전체, 경량 소재 등으로 응용이 기대된다.¹⁴⁾

메조기공 실리카와 메조기공 탄소 소재 외에도 인산염계, 각종 전위금속 산화물 등 여러 가지 조성의 비실리카(Non-silicious) 산화물이 합성 가능하며^{10,15)}, 이에 대한 상세는 여기에서는 언급하지 않겠다.

2.2 졸겔 공정 및 나노캐스팅법을 이용한 다공체 제조 기술

TEOS(tetraethoxysilane)를 에탄올 용액 내에서 가수분해시켜 제조한 습윤겔을 증발, 용매추출, 건조 또는 가열공정 등을 거쳐 에어로겔로 합성한다. 습윤겔의 건조 방법에 따라 크세로겔(xerogel) 또는 에어로겔로 변화하기 때문에 이러한 합성공정 중 가장 중요한 단계는 건조 공정이다. 일반적으로 건조공정은 알코올과 같은 용매를 초임계유체로 건조하는 방법, 이산화탄소나 또는 다른 낮은 임계점을 갖는 용제로 치환하는 방법, 낮은 건조속도를 유지하면서 대류건조를 하거나 DCCA(drying control chemical additive)를 이용하는 건조법, 동결건조법 등으로 구분한다. 초임계유체를 이용하여 다공성 고체에서 잔류용액을 제거하는 경우에는 기-액 계면이 생기지

않아 모세관력에 의한 심한 수축과 균열을 방지할 수 있어 고형물질의 형태를 유지하며 건조하여 높은 기공성의 투명한 에어로겔을 제조할 수 있는 장점이 있으나 높은 압력이 요구되는 공정이기 때문에 위험부담이 크고 또한 경제성의 한계점이 있다.

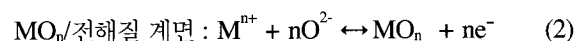
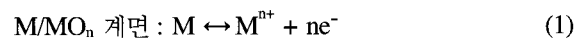
실린더 형태의 나노기공을 갖는 얇은 막을 템플레이트로 사용하여 졸겔용액에 담가 짧은 시간 동안에 반응을 진행하여 TiO₂, WO₃, ZnO, V₂O₅, MnO₂, Co₃O₄와 같은 물질 뿐 아니라 다양한 복합물질의 나노튜브를 제조할 수 있다.

콜로이드를 사용한 나노캐스팅법도 템플레이트로 colloid-imprinted 메조기공성 소재를 제조하는 것이 가능하고, 규칙적인 기공의 배열을 활용하여 염료를 담지한 나노기공성 소재를 파장 크기의 레조네이터로 삼아 micro-laser를 제조하는데 사용될 수 있다.¹⁶⁾

2.3 전기화학적 방법

2.3.1 양극산화법

금속을 전기화학적으로 산화시켜 금속산화물로 만드는 양극산화 기술은 다양한 크기의 나노기공을 제조하는 기술로 각광을 받고 있다. 재현성이 우수하고 경제이며, 나노 기공의 크기 및 형상제어가 비교적 쉽기 때문에 알려져 있다. 1995년 일본 Masuda 연구팀이 성공적으로 다공성 알루미늄 제조에 성공한 이후에 폭발적으로 연구범위가 확장되고 있다. 양극산화 기술은 다공성 알루미늄 제조 뿐 아니라 다공성 티타니아 제조에¹⁷⁾ 널리 적용되는데, 양극산화과정은 알칼리 세척, 산 활성화, 전해질 양극산화로 진행된다. 양극산화의 전기화학 전지는 금속(Al, Ti 등) 양극, 백금 음극, Ag/AgCl 기준전극이 사용된다. 일정한 전압과 전류가 양극과 음극사이에 인가되었을 때, 이온확산에 의해 양극 표면에 산화막이 형성된다. 티타늄의 양극산화에 대한 주 화학반응식은 (1), (2)에서와 같다.



금속 전해질은 금속보다 저항이 크기 때문에 인가된

전압은 양극산화막에서 떨어진다. 이온이 산화막을 통과하여 전달될 정도로 강하다면 산화막은 계속 성장할 것이다. 이것은 최종 산화막의 두께(d)가 인가된 전압(U)에 선형적으로 비례하는 이유이다.

$$d \approx aU \quad (3)$$

여기에서 a는 1.5~3 nm/V 범위의 상수이다. 양극산화막의 형태(두께, 거칠기, 형상)와 화학적 성질 등은 인가된 전압과 전류, 전해질의 조성, pH, 온도 등과 같은 전기화학적 공정 변수에 따라 다양하게 변한다. 티타늄 양극산화 전해질로는 일반적으로 인산, 황산, 아세트산, 중성염(neutral salt), 알칼리 용액이 사용된다. 인가된 전압이 유전체 파괴한도를 넘으면 산화막은 더 이상 전류의 이동에 따른 산화막 성장을 방해하지 못하며 기체가 발생하여 스파킹을 야기한다. 이 기술은 양극 스파크 코팅(Anodic Spark Deposition, ASD) 혹은 Micro-Arc Oxidation(MAO)으로 알려져 있으며, 고전압으로 스파크를 유도하여 이 때 발생하는 고온으로 인하여 국부적으로 마이크로 크기의 다공을 형성하는 방법이다. 자기정렬된 나노 다공성 산화막은 크롬산, 불산 혹은 HF/H₂O, CH₃COOH/NH₄F, 유기질의 전해질 용액에서 10~40V 전압을 인가 후 양극산화하여 제조할 수 있는 것으로 알려져 있다.¹⁷⁾

2.3.2 전기화학적 에칭

실리콘 표면을 산처리하여 전기화학적 방법으로 제조되는 다공성 실리콘은 실온 대기압 조건 하에서 발광 특성이¹⁸⁾ 있고, 생체친화성이 있어 광학 특성의 이용이나 생체소재로의 활용이 기대된다.⁵⁾ 특히 전자기파의 파장 크기와 유사한 크기의 기공을 가지는 경우 전자기파의 경로를 변화시킬 수 있는 굴절율을 가지게 하거나 열적 자극을 통해 음파를 만들어내는 특성의 응용이 주목된다.

실리콘 웨이퍼 표면을 HF:에탄올(3:1) 혼합액에 넣어 5mA/cm² 90초와 50mA/cm² 3초의 주기적인 패턴으로 전류를 인가 후 표면을 에칭하여 다공성 실리콘을 제조하고, 460mA/cm² 고전류를 40초간 적용하여 다공성 실리콘을 실리콘 기체에서 분리한다. 이렇게 제조된 다공성

실리콘에 카페인을 담지하여 방출특성을 관찰하고, 광반사 스펙트럼을 측정하여 광학적인 특성을 연구하고¹⁹⁾ 다공성 실리콘의 표면을 개질하여 휘발성 유기화합물에 대한 센서로의 응용 가능성을 제시²⁰⁾ 하였다. 또한 Au 코팅된 다공성 실리콘 위에 실란 개질 후에 -SH와 cystein 연결고리를 사용하여 DNA 담지가 가능함을 보였다.²¹⁾ 전기화학적 에칭을 통해 생성되는 다공성 실리콘이 일부 산화막과 실리콘 나노결정으로 구성되어있는 것으로 가정하였을 때 기공도에 따른 전기전도도 결과 분석이 이론적인 추정치와 일치되는 결과를 얻었다. 따라서 기존에 다공성 실리콘으로 분류된 것은 일부 표면에 산화막이 형성된 것으로 추정된다.

2.4 유기금속화합물 및 배위고분자

유기금속화학 분야에서 분자, 클러스터와 같은 분자의 집합체, 금속 입자, 무기물 배합의 기본단위(산화물이나 황화물 등)의 나노크기의 단위체를 최소단위의 벽돌로 삼아 중합, 배위, 초분자 자기조립(supramolecular self-assembling) 등의 경로를 거쳐 제조될 수 있으며, 특히 구조 유도체(structure-directing agent)로 만들어지는 나노 다공성 유기하이브리드 소재는 다양한 기능 소재로 가능성을 입증하고 있다.²²⁾

2007년 Science지에 발표된 Ferey 그룹의 연구결과에 따르면, Fig. 3에서와 같이 유기 금속 화합물로 3차원의 나노다공성 기공이 가역적으로 부풀어서 그 형상이 유연한데다가 선택성이 높아서 환경친화적이고 경제적인 온실가스의 분리, 회수에 응용이 가능할 것으로 기대되고 있다. Cr³⁺ 혹은 Fe³⁺ 이온과 유기 단위체가 결합하여 만

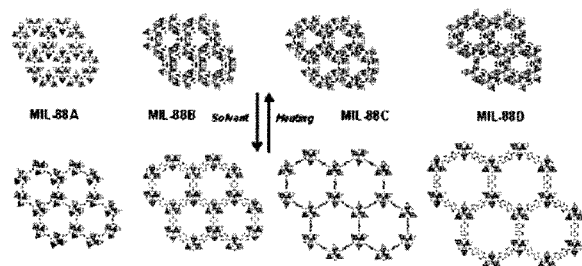


Fig. 3. MIL-88A, B, C, D 구조(along c-축) 상단은 건조형태이고 하단은 열린 기공형태.²³⁾

들어진 구조로 압력, 온도, 빛 등의 외부요인에 따라 기공이 열리고 닫히는 것이 가능한 신소재이다. 용매에 담갔을 때 그 부피가 85~230%까지도 확장하는 것이 가능한 것으로, 인체의 폐가 숨을 쉬는 것과 유사하게 볼 수 있는데, 폐의 경우 약 40% 팽창한다고 한다. 건조 형태의 경우 기공이 거의 없지만, 수화형은 유기 단위체의 특성에 따라 극성/비극성 기체에 대한 높은 선택성을 보이는 것으로 보고되었다.

2.5 마이크로파 적용 나노다공성 물질 합성

다양한 나노다공성 물질의 합성에 마이크로파가 적용되어 다양한 구조의 제올라이트 합성 속도를 10배 이상 수준으로 빠르게 하고, 균일하며, 다양한 조성으로 제조 가능한 것이 알려지면서 많은 연구가 이루어졌고, 최근에 Geoffrey 등이 나노다공성 소재의 마이크로웨이브 합성에 대한 최근 10년간의 결과를 리뷰하면서, 마이크로파 가열속도가 일반 가열 속도보다 빠르고, 균일한 가열이 가능하며, 종(species)의 조합에 변화를 줄 수 있으며, 국부적으로 과하게 가열되는 것이 가능하여 국부적으로 과열(hot spot)될 수 있으며, 겔의 용해를 빠르게 하여 핵생성을 촉진하는 것으로 평가하였다.²⁴⁾ 하지만, 자세한 반응 메커니즘에 대한 연구나 반응요인에 대한 분석 및 산업화 적용을 위해서는 더 많은 연구가 이루어져야 할 것으로 예상된다.

2.6 나노다공성 소재의 개질 및 응용

2.6.1 이온교환과 코팅을 통한 개질 및 복합화

제올라이트는 구조에 따라 기공의 크기 및 흡착물의 출입이 가능한 창(aperture, window)의 크기에 따라 흡착 가능한 분자의 종류가 정해지고, 그 밖에 구조를 이루는 양이온의 종류, Si/Al 몰비 등에 따라서도 흡착성능에 많은 차이가 있다. 특히 제올라이트는 분자체의 특성으로 저압에서도 흡착력이 우수한 특성을 보이지만, 비극성 분자에 대해서는 선택성이 떨어지며 이는 Si/Al 몰비를 높이는 것으로 어느 정도까지는 개선 가능하다. 실내공기질 제어용으로 적용을 목적으로 Na형

faujasite형 제올라이트(NaY)를 이온교환하여 H형 제올라이트로 만들어 톨루엔이나 벤젠과 같은 비극성 기체에 대한 탈취력이 개선되는 것을 확인하였다. 이러한 흡착성 소재를 적용할 때 포화에 이르러서는 더 이상 도움이 되지 않을 것에 대한 걱정을 흔히 하는데, 이는 분해작용을 하는 광촉매를 표면에 코팅하여 개선하였다. Fig. 4는 개

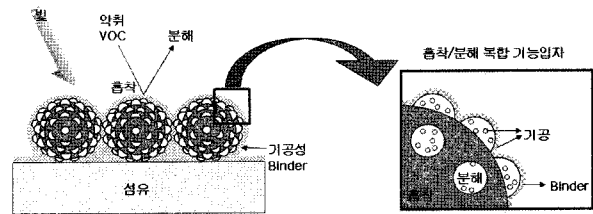


Fig. 4. 흡착/분해 복합기능 입자와 실내공기 제어용 부직포 내장재 모식도

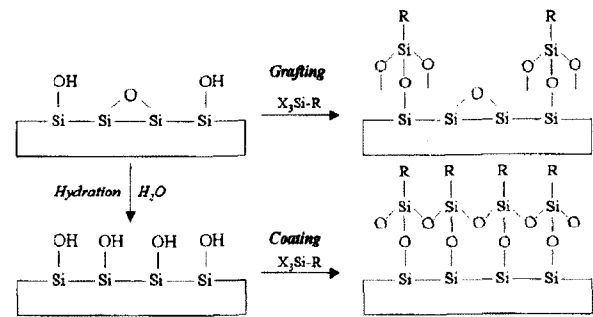


Fig. 5. 접합과 코팅 방법을 이용한 표면개질²⁶⁾

Table 3. 나노다공성 소재의 응용분야

응용분야	응용	기공크기
환경	음용수 제조, 중금속 제거, 이온교환	0.05-0.2
	물 내 박테리아 제거	0.2
	폐수처리 ²⁸⁾ 및 농축	<0.2
	기름함유한 물의 처리	0.2-0.8
	기계용 냉각수의 재생	0.05-3
기체상 흡착/분리	실내공기질 제어 ²⁵⁾ /에어필터	0.1<
	가스 흡착/분리/정제/농축 단열재	0.1< 단원기공
에너지	수소저장장치	0.04<
전자/정보	센서, 액츄에이터	micro-meso
	저유전박막 ²⁹⁾ 연료전지 전극 디스플레이(전기변색)	micro-meso meso
식품	우유 내 단백질 농축, 와인/식초 정제/필터	0.1-0.2
	우유/중류맥주 내 박테리아 제거	0.2-0.5
바이오	효모/세포 파편의 필터	0.2-1.6
	플라즈마 분리	0.2-1
	백신, 효소 외 약물 농축/담지 아미노산 및 유기산의 정제 바이오센서	micro-meso 0.1-0.2 micro-meso

질형 제올라이트 표면에 TiO₂ 광촉매를 복합화하여 제올라이트-TiO₂ 복합입자를 제조하고, 이를 부직포에 코팅하여 실내공기질 제어용 내장재로 적용 가능성이 연구된 바 있다.²⁵⁾

2.6.2 접합, 공중합 등을 통한 기공 표면의 개질

나노기공 소재의 표면은 사용 용도에 맞게 개질하는 것이 가능한데, 실리카 계열의 나노기공소재는 표면의 관능기가 Si-OH 형태이기 때문에 다양한 유기기를 가진 실란을 이용하여 표면을 개질시킬 수 있다. 유기 기능기는 Fig. 5에서 보는 바와 같이 일반적으로 접합(grafting), 코팅(coating), 공중합(co-condensation), 임프린팅(imprinting) 등의 방법을 이용하며, 공유결합이나 반데르발스힘으로 고정하게 된다.²⁶⁾

접합법은 실리카 표면의 Si-OH 그룹과 유기실란을 무수조건에서 반응하는 것을 말하며, R₃SiX (X = Cl, OR, NH₂, SH 등)를 표면에서 축합반응한다.



여기에서 X는 Cl, OR, NH₂, SH 등을 나타낸다.

SBA-15 기공 내부의 실리카 표면에 Co(III) 복합체를 접합에 의해 안정화시켜서 p-xylene 및 각종 올레핀의 산화반응 촉매로 특성이 우수한 것을 보였다.²⁷⁾ 이처럼 기공의 내부에 기능성 작용기 혹은 촉매 특성이 있는 금속복합체로 개질하여 다양한 분야로 적용이 가능하다.

2.6.3 다양한 응용분야

나노기공 소재들은 Table 3에서와 같이 다양한 분야로의 응용이 가능하다. 실제 응용의 측면에서는 다공성 소재 제공자에 따라 제시하는 결과가 다양할 수 있고, 일괄적이지 않아서 새로운 소재가 개발되더라도 적용이 쉽지는 않다. 따라서 다공성 소재관련 생산품 및 문헌을 찾아 데이터베이스를 구축하고 전문가 그룹의 논의 및 일부 비교검토 실험을 통해서 관련 자료를 계속 업데이트하고 문제점을 개선하는 것이 필요하다. 이를 위해 세라믹스 소재 Material Bank 물성 DB 구축 사업(요업기술원, 2007~2011, 산업자원부 지원)에서 다공성 소재에 대한 DB 구축을 시작되어(Table 4) 향후 이 분야에 대한 일관적인 자료의 축적이 기대된다.

Table 4. 세라믹스 Material Bank의 다공성 소재 DB 구축 내용 및 세부내용

소재	조성	합성 DB	공정 DB	물성 DB	품목
Zeolites(Synthetic, Natural) 1. Aluminosilicates 2. AlPOs 3. SAPOs 4. Silicates	결정성/비결정성을 지닌 Ordered/Disordered 물질의 다공성 소재	○ 제조방법 - 수열법 - hydro/solvothermal법 - 마이크로파 조사법 - 초음파 조사법 - 템플레이트법 - 졸겔/공침법 ○ 분말 입도 Nano-millimeter ○ 다공성 크기 2nm이하, 2~50nm, 50nm이상	○ 다공성 제어 - 템플레이트종류 - 온도 제어 - 시간 제어 - 첨가제 제어 ○ 표면개질 - 이온교환 - 실란처리 - OH기 제어	○ 기본 물성 - 결정학 D/B - 결정성 - 세공크기 - 밀도 - 입자표면전하 - 입자크기 - 원소비 - 세공종류 ○ 흡착 물성 - 이온교환능 - 금속이온흡착능 기체/액체 흡착능 (H, NH ₄ , VOC, CVOC, BTX 등) ○ 강도 물성 - 구조(압력) ○ 열적 물성 - 내열성 - 내산화/환원성 ○ 화학적 물성 - 내화학적성 - 내온수성	○ 필터소재 ○ 촉매소재 ○ 에너지소재 ○ 센서소재 ○ 건축내장재소재 ○ 복합소재 ○ 흡착 소재 ○ 섬유 필터 소재 ○ 형광 소재
Mesoporous Materials 1. Aluminosilicates 2. Metalphosphates 3. Silicates					
Zeolitic Materials 1. Pillared layered Materials 2. Metalphosphates 3. Nitrides, Sulfates, Hydrides etc.					
Inorganic-organic Hybrid Materials 1. coordination polymers 2. Hybrid metal oxides 기타 1. 실리카/알루미늄나계 2. 카본계					

3. 결 론

나노다공성 소재의 제조방법을 중심으로 최근 연구동향과 적용 분야에 대하여 소개하였다. 주로 템플레이트법, 전기화학적 양극산화법 및 에칭, 졸겔법으로 제조되는 산화물들과 중합, 배위, 초분자 자기조립 등의 경로를 거쳐 제조되는 유기금속화합물로 구분하였다. 또한 마이크로파를 이용한 합성의 특성을 소개하였다. 특히 주로 마이크로기공소재에 국한되었던 소재가 다양한 메조기공 소재로 확대되어 응용분야의 확대가 예상되지만, 이는 저가 제조공정 기술의 확보를 전제로 한다고 생각된다. 또한 분말 소재를 출발물질로 코팅막, 벌크 형상을 제조하여 사용하게 되는 경우가 많으므로, 막(필름상) 혹은 벌크로 제조하는 공정에 대한 연구가 함께 이루어져야 하며, 따라서 기공성 바인더의 제조와 적용에 대한 연구가 필요하다. 현재 이미 촉매, 식품, 바이오, 환경 분야에서는 많이 적용되고 있으며, 수소제조/저장, 연료전지 전극 소재 등의 에너지, 전자/정보 분야로의 적용 가능성도 매우 높다.

참고문헌

1. B.G. Choi, K.H. Kim, H. S. Lee, and S. T. Oh, "Preparation and Application of Nanoporous Materials (in Korean)," *KISTI*, 2003.
2. G. Q. Lu and X. S. Zhao, "Nanoporous Materials: Science and Engineering in Series on Chemical Engineering," **Vol. 4** - Imperial College Press, 2004.
3. S. Polarz, B. Smarsly, "Nanoporous Materials," *J. Nanoscience and Nanotechnology*, **2(6)** 581-612 (2002).
4. K. Ishizaki, S. Komarneni, M. Nanko, "Porous Materials- Process technology and applications," Kluwer Academic Publishers, Boston, 1998 p. 2.
5. P. Holister, C. Romn, T. Harper, "Nanoporous Materials," *Technology White Papers nr. 5*, Cientifica, Ltd. 2003.
6. <http://www.iza-online.org/>
7. <http://www.grc.org/programs.aspx?year=2008&program=nanopor>
8. <http://www.science.uottawa.ca/nano-5/>
9. J.H. Moon, "Synthesis and Application of nanoporous ceramics by self-assembly molecules (in Korean)," *Ceramist*, **4(6)** 69-73 (2001).
10. (a) F. Schüth, "Non-siliceous Mesostructured and Mesoporous Materials," *Chem. Mater.*, **13** 3184-3195 (2001). (b) U. Ciesla, F. Schüth, "Ordered mesoporous materials," *Microporous and Mesoporous Materials*, **27** 131 (1999).
11. C. J. Brinker, Y. Lu, A. Sellinger, and H. Fan, "Evaporation-Induced Self-Assembly: Nanostructures Made Easy," *Adv. Mater.*, **11** 579 (1999).
12. I. Sokolov, Y. Kievsky, "3D Design of self-assembled nanoporous colloids," *Studies in Surface Science and Catalysis*, **156** 433-442 (2005).
13. A. Galarneau, G. Renard, M. Mureseanu, A. Tourrette, C. Biolley, M. Choi, R. Ryoo, F. Di Renzo, F. Fajula, "Synthesis of sponge mesoporous silica from lecithin/dodecylamine mixed-micelles in ethanol/water media: A route toward efficient biocatalysts," *Microporous and Mesoporous Materials*, **104** 103-114 (2007).
14. S.B. Yoon, J.Y. Kim, J.H. Kim, S.G. Park, J.Y. Kim, C.W. Lee, J.-S. Yu, "Template synthesis of nanostructured silica with hollow core and mesoporous shell structures," *Current Applied Physics*, **6(6)** 1059-1063 (2005).
15. Y.G. Hwang, Y.W. Kwon, "Synthesis of mesoporous transition metal oxides-mesoporous titania thin film," *KSIEC*, **4(6)** 1-9 (2001).
16. F. Laeri, J. U. Nockel, "Nanoporous compound materials for optical applications -Microlasers and microresonators," in Handbook of Advanced Electronics and Photonic Materials, ed. by H. S. Nalwa, Academic Press, San Diego (2001).
17. (a) S.J. Kim, J.S. Choi, "Preparation of porous titania by anodizing and application technology to implants," *Ceramist*, **10(2)**, 18-27 (2007). (b) D. Gong, C. A. Gremes, O. K. Varghese, W. Hu, R. S. Singh, Z. Chen, and E. C. Dickey, "Titanium Oxide Nanotube Arrays Prepared by Anodic Oxidation," *J. Mater. Res.*, **16** 3331 (2001).
18. J.-S. Lee, N.-H. Cho, "Nanostructural and photoluminescence features of nanoporous silicon prepared by anodic etching," *Applied Surface Science*, **190** 171-175 (2002).
19. Y. Kho, S. Jang, J. Kim, S. Kim, Y.C. Ko, S. Cho, H. Sohn, "DBR PSi/PMMA composite materials for smart patch application," *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng., Aspects* (2007), in press.
20. S.G. Kim, S. Kim, Y.C. Ko, S. Cho, H. Sohn, "DBR-structured smart particles for sensing applications," *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng., Aspects*



- (2007) in press.
21. M. Simion, I. Kleps, T. Neghina, A. Angelescu, M. Miu, A. Bragaru, M. Danila, E. Condac, M. Costache, L. Savu, "Nanoporous silicon matrix used as bio-material," *Journal of Alloys and Compounds*, **434-435** 830-832 (2007).
 22. R. Corriu, A. Mehdi, C. Reyé "Nanoporous materials: a good opportunity for nanosciences," *J. Organometallic Chem.*, **689** 4437-4450 (2004).
 23. C. Serre, C. Mellot-Draznieks, S. Surblé, N. Audebrand, Y. Filinchuk, G. Férey, *Science*, 315 1828 (2007).
 24. G. A. Tompsett, W. C. Conner, and K. S. Yngvesson, "Microwave Synthesis of Nanoporous Materials," *ChemPhysChem*, **7** 296-319 (2006).
 25. (a) H.M. Lim, J. S. Jung, D.S. Kim, D.J. Lee, S.H. Lee, W.N. Kim, "Modification of Natural Zeolite Powder and Its Application to Interior Non-Woven Textile for Indoor Air Quality Control," *Materials Science Forum*, **510-511** 934-937 (2006). (b) H.M. Lim, J.S. Jung, B.Y. Kim, S.H. Lee, "Application of Zeolites on Cellulose Fiber," *Key Engineering Materials*, **316-318** 777-780 (2006). (c) H.M. Lim, J.S. Jung, D.J. Lee, S.H. Lee, "Preparation of TiO₂-natural zeolite composite with silica coating and characterization," *Kor. J. Mater. Res.*, **16**(11) 692-297 (2006).
 26. Y.H. Kim, C. Y. Yoon, T.W. Kang, J.H. Lee, "Application to organic-inorganic hybrid nanoporous materials," *Polymer Science and Technology*, **15**(2) 173-183 (2004).
 27. S.-E. Park, Sujandi, "Green approaches via nanocatalysis with nanoporous materials: Functionalization of mesoporous materials for single site catalysis," *Current Applied Physics* (2007) in press.
 28. D. S. Jung, H. Jung, K.T. Hwang, "Environmental application of porous ceramics (in Korean)," *Materials Madang*, **15**(6) 49 (2002).
 29. J. Shen, A. Luo, L. Yao, X. Lin, B. Zhou, G. Wu, X. Ni, "Low dielectric constant silica film with ordered nanoporous structure," *Materials Science and Engineering C*, **27** 1145-1148 (2007).

●● 임형미



- 1990. 이화여자대학교 화학과 학사
- 1997. 미국 일리노이대 화학과 이학박사
- 1997-1999. 전남대학교 화학과 Post-doc.
- 1999-2000. 조선대학교 화학공학과 연구원
- 2000-현재. 요업(세라믹)기술원 책임연구원

●● 김대성



- 1989-1997. 고려대학교 화학과 학사, 석사
- 2001. 고려대학교 화학과 이학박사
- 2001-2002. 한국화학연구원 Post-doc.
- 2002-2004. 미국 UCSB대 MRL Post-doc.
- 2004-현재. 요업(세라믹)기술원 선임연구원

●● 유중환



- 1986-1994. 한국고원대학교 화학교육과 학사, 석사
- 2000. 고려대학교 화학과 이학박사
- 2000-2002. 미국 조지아공대 Post-doc.
- 2002-2003. 동부기술원 책임연구원
- 2003-현재. 요업(세라믹)기술원 선임연구원

●● 이승호



- 1973-1982. 부산대학교 무기재료공학과 학사, 석사
- 1989. 부산대학교 재료공학과 공학박사
- 1991-1994. 경북지방공업기술원 공업연구원
- 1994-1996. 미국 Clarkson대 Post-doc.
- 1996-1997. 국립기술품질원 공업연구원
- 2000-2002. 미국 Clarkson대 초빙연구원
- 1997-현재. 요업(세라믹)기술원 수석연구원
나노소재응용본부 본부장