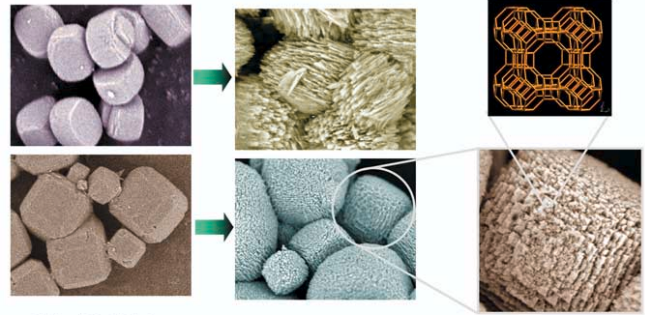


# ‘위계적 나노다공구조’의 제올라이트



일반 제올라이트      위계나노다공성 제올라이트

일반 제올라이트와 위계나노다공성 제올라이트 물질의 전자현미경 사진

글 | 유 룡 \_ 한국과학기술원 화학과 교수 rryoo@kaist.ac.kr

아주 오래 전부터 숯은 악취 및 각종 오염물질을 제거하는 용도로 널리 이용되어 왔다. 이는 숯이 내부에 수 나노미터 크기(머리카락 굵기의 5~10만분의 1정도의 크기)의 무수히 많은 구멍들이 뚫려 있어 오염물질을 그 안에 저장할 수 있기 때문이다. 현대과 학기술에서는 이렇게 나노미터 정도의 구멍들이 스펀지나 벌집처럼 무수히 뚫려 있는 물질을 ‘나노다공성 물질’이라고 하며, 이러한 물질은 화학반응을 빨리 일어나게 하는 촉매재료나 오염물질을 제거하거나 분리하는 흡착재료로 이용되고 있다.

## 촉매·흡착재료로 각광 받는 ‘나노다공성 물질’

나노다공성 물질이 각광을 받는 이유는 물질 내부에 나노구멍이 무수히 많이 뚫려 있을 때 나타나는 물질의 물리화학적 특이성 때문이다. 이러한 특성은 다음과 같이 2가지로 표현할 수 있다. 첫째, 물질의 내부에 무수히 많은 나노구멍이 뚫려 있으면 표면적이 매우 커진다. 생물 시간에 동물들의 창자나 위 같은 소화기관이 엄청나게 주름져 있다는 것을 배운 적이 있는데, 이것은 매끄러운 것 보다 주름진 것이 훨씬 큰 표면적을 가지고 영양소를 잘 흡수할 수 있기 때문이다. 이와 마찬가지로 원리로 ‘나노구멍’ 또는 ‘나노주름’이 무수히 많은 물질은 5그램 정도의 물질 안에 축구 경기장 넓이라는 6천㎡의 경이적인 표면적이 존재하게 된다. 둘째, 기공 표면을 구성하고 있는 분자는 물질의 내부에 존재하는 분자에 비하여 화학적으로 불안정한 상태이다. 물질의 내부에 존재하는 분자는 그 분자의 주위에 여러 개의 이웃한 분자들과 접촉하고 있지만, 표면을 구성하고 있는 분자에는 표면 위쪽에 다른 분자가 존재하지 않는다. 이웃한 분자가 많을수록 분자와 분자 사이의 인력이 증가하여 안정한 상태로 된다. 이에 따라 표면 분자는 내부 분자에 비하여 불안정한 상태가 된다. 표면 분자는 이러한 불안정 상태를 극복하기 위하여 기체나 용액 중으로부터 다른 분자를 끌어 들여 자신을 덮어 버리려는 경향이 있다. 이

것이 바로 흡착 현상의 원동력이다. 또한 나노다공성 물질이 다른 분자를 흡착할 때 좁은 공간 속에 흡착된 분자들의 농도가 아주 높아지게 된다. 이때 흡착된 분자들은 표면에 붙어 있는 상태로 서로 가까이 접근하게 되어 기체나 용액 상태에서 서로 멀리 떨어져 있을 때에 비하여 서로간의 화학반응이 쉽게 일어날 수 있게 된다. 이것이 바로 나노다공성 물질이 화학반응을 촉진시키는 촉매 물질로서 각광 받는 이유이다. 이러한 특성으로 말미암아 나노다공성 물질들은 고효율 연료전지, 수소저장 물질, 센서 물질, 정밀화학 합성용 촉매 및 환경오염물질의 흡착분리소재 등 21세기의 과학기술과 사회경제의 발전을 선도할 새로운 기술의 핵심소재로 각광받고 있다.

## 친환경 고성능 촉매 ‘끓는 돌’ 제올라이트

나노다공성 물질 중에서 촉매재료로 가장 중요한 물질은 제올라이트이다. 제올라이트는 지구상에 풍부한 이산화규소(석영이나 수정, 유리 등의 주성분)와 알루미늄으로 이루어진 결정성 물질인데, 결정 내부에 작은 분자들이 출입할 수 있도록 무수히 많은 나노구멍(나노미터 이하)이 규칙적으로 뚫려 있다. 제올라이트라는 용어는 ‘끓는 돌’이라는 그리스어에서 유래되었는데, 이는 나노구멍 속에 많은 물이 흡착되어 있어 이 돌을 불속에 넣었을 때 많은 양의 수증기가 끓어 나오기 때문이다. 제올라이트의 미세한 나노구멍은 대부분의 화학 분자들과 그 크기와 유사하기 때문에 여러 가지 분자들을 그 크기 및 모양에 따라 선택적으로 받아들일 수 있는 독특한 기능이 있다. 게다가 제올라이트 골격은 황산과 같은 강한 산성을 가지고 있기 때문에 환경에 유해한 황산을 대신해서 각종 분자를 원하는 분자로 변환하는 촉매 물질로서 응용될 수 있다. 이러한 제올라이트의 분자 선택성과 강한 촉매 활성은 친환경 고성능 촉매로서 제올라이트의 응용을 가능하게 한다. 현재 제올라이트 물질들은 증질유를 휘발성이 높은 기술원으로 분해하는 촉매로 사용되고 있다. 제올라이트는 세

계 기술린 생산의 90%이상과 각종 석유화학물질, 의약품을 만드는 촉매로 이용될 만큼 경제적으로 엄청난 중요성을 갖는 촉매 물질이다. 이들 제올라이트 물질의 촉매 기능을 향상시키는 것은 곧 막대한 경제적 부가가치로 연결이 되므로 세계 유수의 연구진들이 이를 위해 매진하고 있다.

### 분자의 자가 조립 통한 합성법 최초 개발

현재까지 제올라이트의 기능을 제약하는 가장 큰 문제 중 하나는 제올라이트 나노구멍의 직경이 너무 작아 분자의 이동이 매우 느리다는 것이다. 이들 작은 나노구멍은 분자 선택성과 촉매 활성 등 제올라이트의 독특한 장점을 부여하는 동시에 분자의 이동을 어렵게 하여 활성을 저해하는 단점으로 작용하고 있다. 이에 세계의 많은 과학자들은 제올라이트의 구조 내에서 분자의 이동을 빠르게 하려는 연구를 1990년대 이후부터 집중적으로 수행하여 왔다. 이러한 연구의 원리는 매우 간단하다. 제올라이트의 결정 사이사이에 보다 큰 직경(3~10 나노미터)의 나노 통로를 뚫어서 이들을 분자 이동의 '고속도로'로 사용하는 것이다. 이는 도시계획을 할 때 도시 전체에 1차선 도로만 건설한다면 도로를 아무리 많이 뚫어 놓더라도 교통체증이 일어나지만, 도시 곳곳에 잘 연결된 8차선 도로를 함께 건설해 놓으면 교통이 원활하게 이루어지는 것과 같은 원리이다. 즉, 분자의 이동은 주로 8차선 도로에 해당하는 큰 나노기공을 통해서 일어나고, 실제 화학반응은 1차선 도로에 해당하는 제올라이트 본래의 1나노미터짜리 미세 나노기공에서 일어나게 하는 것이다.

현대과학에서는 이렇게 서로 다른 크기의 직경의 나노구멍들을 체계적으로 뚫어 놓은 물질을 '위계적 나노다공성' 또는 '위계나노다공성' 물질이라고 일컫는다. 사실 우리 주변의 자연계에는 이렇게 위계적인 구조의 나노구멍을 갖는 물질들이 예전부터 발견되어 왔다. 예를 들어 돌말(규조류)로 불리는 식물플랑크톤은 자신을 보호하기 위해 크고 작은 나노기공 구조들이 모여서 복잡한 구조를 이루는 위계 나노 다공구조의 실리카 껍질을 지녀 많은 과학자들의 이목을 집중시켜 왔다. 돌말이 죽어서 퇴적된 흙이 규조토이므로 노벨이 규조토에 니트로글리세린을 흡수시켜서 다이내마이트를 만든 것은 일종의 나노기술이라고 할 수 있다. 하지만 안타깝게도 인류의 나노기술은 '자연의 나노기술'에 비견하여 아직도 매우 원시적인 수준으로, 현재까지 이렇듯 복잡한 구조의 위계나노다공성 구조의 물질들은 합성되어진 바가 없다. 특히, 앞에서 언급한 위계나노다공성 제올라이트의 경우 그 경제적 중요성으로 말미암아 미국의 최대 석유화학회

사인 엑손모빌사를 비롯한 세계의 많은 연구진들이 여러해 동안 노력했음에도 불구하고 그다지 성공적인 결과가 발표된 바가 없었다. 이러한 가운데 필자가 이끄는 한국과학기술원의 기능성나노물질연구단(창의연구단)에서는 큰 나노기공(3~10나노미터 직경)과 작은 나노기공(1나노미터)이 체계적으로 공존하는 위계나노다공성 제올라이트의 합성법을 개발하여 '네이처 머티리얼스' 지의 표지논문으로 발표하였다. 연구팀은 위계나노다공성 제올라이트의 합성을 위하여 특별하게 디자인한 계면활성제 분자를 제올라이트의 합성 조성에 첨가하였다. 그러자 계면활성제 분자는 제올라이트가 형성하는 과정에서 자기들끼리 조립하여 나노구조를 형성하고 이들 주변을 따라 제올라이트 결정이 형성되게 되었다. 이렇게 형성된 제올라이트를 불에 태우면 비누분자만 타 없어져 그 자리가 큰 나노기공으로 남게 되었다. 이러한 연구 성과는 분자의 자가 조립을 통해 위계다공구조의 제올라이트를 합성할 수 있는 방법을 최초로 보여준 것이다.

### 정밀화학·친환경 촉매공정 개발 이끌 것으로 기대

이렇게 합성된 위계나노다공구조를 갖는 제올라이트 물질은 큰 나노기공을 이용하여 기존의 제올라이트의 기공이 너무 작아서 반응을 시킬 수 없었던 큰 분자들의 화학적 처리가 가능하였다. 따라서 위계나노다공성 구조의 제올라이트 물질은 앞으로 경제적인 가치가 적은 중질유와 천연가스 등을 기술린으로 변환시키는 고부가가치 공정이나 페플라스틱 분해공정과 같은 미래 친환경 공정에서 촉매기술 개발의 핵심요소로 이용될 수 있을 것으로 예상된다.

더욱이 연구팀이 합성한 위계나노다공성 제올라이트 물질은 여러 가지 화학반응에서 기존의 제올라이트 촉매에 비해서 활성저하가 수 배 또는 수십 배 느리게 일어나는 특이한 현상을 보여 주었다. 즉 촉매의 수명이 비약적으로 증진되는 현상을 발견하였다. 이러한 현상은 명확하게 설명하려면 좀 더 많은 연구가 이루어져야 한다. 현 단계에서는 기존의 제올라이트 촉매 물질에 비해 분자확산이 비약적으로 증진되어 반응물의 과반응이 일어나지 않기 때문에 촉매 비활성화의 가장 큰 원인인 코크스의 생성이 억제되기 때문이라고 추측하고 있다. 앞으로 이러한 연구가 진척됨에 따라 위계다공구조의 제올라이트를 이용한 석유화학 및 정밀화학 촉매공정 개선과 친환경 촉매공정 개발 연구에 진척이 있을 것으로 예상된다. ㉔



글쓴이는 서울대학교 화학과 졸업 후 한국과학기술원에서 석사학위를, 스탠퍼드대학교에서 박사학위를 받았다. 한국원자력연구소 연구원을 지냈으며, 현재 국가지정 창의연구단인 '기능성나노물질연구단' 단장을 겸임하고 있다.