

## 질화알루미늄 나노분말의 자가 접착과 미세구조화 특성을 활용한 고효율 유수분리 소재 개발

### Development of Highly Efficient Oil-Water Separation Materials Utilizing the Self-Bonding and Microstructuring Characteristics of Aluminum Nitride Nanopowders

최헌주<sup>1</sup>, 조한동<sup>2\*</sup>

Heon-Ju Choi<sup>1</sup>, Handong Cho<sup>2\*</sup>

#### 〈Abstract〉

The discharge of oily wastewater into water bodies and soil poses a serious hazard to the environment and public health. Various conventional techniques have been employed to treat oil-water mixtures and emulsions; Unfortunately, these approaches are frequently expensive, time-consuming, and unsatisfactory outcomes. Porous materials and adsorbents are commonly used for purification, but their use is limited by low separation efficiencies and the risk of secondary contamination. Recent advancements in nanotechnology have driven the development of innovative materials and technologies for oil-contaminated wastewater treatment. Nanomaterials can offer enhanced oil-water separation properties due to their high surface area and tunable surface chemistry. The fabrication of nanofiber membranes with precise pore sizes and surface properties can further improve separation efficiency. Notably, novel technologies have emerged utilizing nanomaterials with special surface wetting properties, such as superhydrophobicity, to selectively separate oil from oil-water mixtures or emulsions. These special wetting surfaces are promising for high-efficiency oil separation in emulsions and allow the use of materials with relatively large pores, enhancing throughput and separation efficiency. In this study, we introduce a facile and scalable method for fabrication of superhydrophobic-superoleophilic felt fabrics for oil/water mixture and emulsion separation. AlN nanopowders are hydrolyzed to create the desired microstructures, which

1 정회원, 국립목포대학교 기계조선해양공학부

1\* School of Mechanical and Ocean Engineering, Mokpo National University

2\* 정회원, 교신저자, 국립목포대학교 기계조선해양공학부, 조교수 2\* School of Mechanical and Ocean Engineering, Mokpo National University  
E-mail: hdcho@mnu.ac.kr

firmly adhere to the fabric surface without the need for a binder resin, enabling specialized wetting properties. This approach is applicable regardless of the material's size and shape, enabling efficient separation of oil and water from oil-water mixtures and emulsions. The oil-water separation materials proposed in this study exhibit low cost, high scalability, and efficiency, demonstrating their potential for broad industrial applications.

*Keywords : Aluminum Nitride Nanopowders, Superhydrophobic-Superoleophilic, Oil-water separation, Hydrolysis Process*

## 1. 서론

석유 정제 및 금속 가공 등 다양한 산업 공정의 결과로 발생하는 기름 오염물질을 함유한 수많은 폐수가 수역 또는 토양으로 배출되어 인간뿐만 아니라 전체 생태계를 위협하고 있다[1-2]. 기름이 함유된 산업 폐수는 서로 섞이지 않는 기름과 물의 혼합물, 그리고 수십 마이크로미터 크기의 기름 방울을 함유하는 유화물의 두 가지 유형으로 분류할 수 있으며, 후자의 경우 일반적으로 분리하기가 더 어렵다. 기름/물 혼합물과 유화물을 처리하는 방법에는 중력과 원심분리를 이용한 물리적 분리, 응집제를 이용한 화학적 분리, 미생물을 이용하는 생물학적 처리[3] 등의 여러 가지 기존 기술이 보고되어 있지만, 이러한 기술들은 높은 처리 비용, 긴 처리시간, 낮은 분리 효율, 그리고 2차 오염물질의 생성 등의 한계가 있다. 기존의 기름 폐수 처리 기술 중에서 다공성 막이나 스펀지를 사용하는 여과 또는 흡수 방법은 여전히 산업에서 널리 사용되지만, 분리 효율이 낮고 서로 섞이지 않는 폐수 처리에만 적용할 수 있다는 단점이 있다. 특히 여과의 경우 막의 공극 크기에 따라 분리 효율과 처리량 사이에 상충 관계가 있다. 처리량을 높이기 위해 큰 공극을 가진 막을 사용하면 분리 효율이 감소하고, 반면에 큰 공극을 가지는 막을 사용하면 분리 효율이 증가하지만

처리량은 감소한다. 또한, 막은 분리 과정에서 기름에 의해 쉽게 오염되거나 막힐 수 있으므로 분리 성능을 유지하기 위해 주기적인 세척과 교체가 필요하며 이에 따른 추가 비용이 발생한다[4]. 반면, 고분자 스펀지를 이용한 흡수의 경우 재료의 기름 흡수 용량에 따라 처리량에 한계가 있고, 사용 후 매립 또는 소각되므로 2차 환경오염을 일으킬 수 있다. 따라서 이러한 문제점을 극복하면서 물에서 기름을 효율적이고 빠르게 분리할 수 있는 기술 개발에 관한 연구가 활발히 수행되고 있다.

최근 특수한 젖음 표면을 가진 물질을 이용하여 기름이 포함된 폐수에서 기름만 선택적으로 여과할 수 있는 기술이 개발되고 있다. 초젖음성(superwetting) 특성을 가진 표면은 물과 기름에 대해 각각 반발력(소수성)과 친화력(친유성)을 가지고 있어, 이러한 특성을 이용해 선택적으로 기름/물 혼합물을 분리할 수 있다[5]. 예를 들어, 물에 대해 150도 이상의 높은 접촉각을 보이는 초소수성을 갖는 막에서는 물은 막을 통과하지 못하지만 기름은 막을 통과하여 물과 기름을 분리하는데 활용될 수 있다(초소수성-초친유성). 이러한 초젖음성 소재를 활용한 방법은 기존 방법에 비해 상대적으로 큰 공극을 가진 소재의 사용을 가능하게 하므로, 높은 처리량과 효율로 물질을 분리할 수 있는 특성을 갖는다. 또한 우수한 내오염성으로 세척을 통해 반복적인 사용이 용이해 친환경적이다. 이러한 초소수성-초친유성 소재를 제

작하기 위하여 마이크로/나노미터 크기의 계층적 구조를 다공성 소재 표면에 부착한 후 표면 에너지가 낮은 물질로 코팅하는 방식이 적용되고 있으며, 제작방법이 비교적 단순하고 다공성 소재의 크기와 재료에 관계없이 적용 가능한 장점이 있다. 하지만 마이크로-나노 물질과 다공성 소재 사이의 접착력은 종종 약한 정전기적 상호작용에 의존하기 때문에 약한 접착 강도를 나타내어 기계적 외력에 의해 표면 구조가 쉽게 손상되고 박리될 수 있다[6]. 따라서, 나노입자와 기판 사이의 강한 결합을 기반으로 하는 초소수성-초친유성 소재의 제조를 통해, 지속적인 사용에도 표면 구조와 높은 분리 효율을 유지할 수 있는 분리소재의 개발이 필요하다.

본 연구에서는 접착제의 사용 없이 질화알루미늄(AIN) 나노분말의 가수분해 반응(hydrolysis reaction)에 의한 나노분말의 자가 접착과 미세구조화 특성을 활용하여 직물 표면에 마이크로/나노미터 크기의 계층적 미세구조를 제작하는 방법을 제안하고자 한다. 또한, AIN 층과 직물 사이에 강력한 화학 결합이 형성되도록, 플라즈마 처리된 직물 위에 AIN 나노분말이 부착되도록 하여 가수분해 반응 중에 AIN 나노분말이 직물 표면에서 이탈되는 것을 방지하고, 이를 통해 특수한 습윤 특성을 가진 얇은 코팅층이 화학결합을 통해 직물에 단단히 부착할 수 있었다. 본 연구에서는 직물에 부착된 AIN 나노구조의 표면 형태, 화학적 특성에 대해 분석하였으며, 물과 기름의 혼합물의 분리를 위한 실험을 통해 유류오염 폐수의 처리에 있어서의 적용 가능성을 입증하였다.

## 2. 초소수성-초친유성 직물의 제조와 평가

초소수성-초친유성 직물은 Fig. 1과 같이 상용

아크릴 직물에 AIN 나노분말의 부착을 통해 제작되었다. 먼저, 직물을 물과 에탄올로 세척하여 표면에 부착된 불순물을 제거한 후, 산소 플라즈마를 이용하여 (low-frequency plasma generator, COVANCE-RF, Femto- Science, Republic of Korea) 직물 조각을 100W에서 3분간 처리하였다. 그리고 AIN 나노분말이 균일하게 분산된 에탄올 용액에 직물을 침지하였다. AIN 나노분말은 에탄올에 2mg/mL 비율로 첨가하였으며, 초음파 분산기(100 W, VCX500, Sonics and Materials, Newtown, CT, USA)를 사용하여 나노분말이 균일하게 분산되도록 하였다. 용액에서 직물 샘플을 조심스럽게 들어 올린 후 손으로 부드럽게 짜서 여분의 용액을 제거하였다. 직물 샘플은 65° C의 온도에서 건조시켜 용매를 제거하였으며, AIN의 가수분해를 위

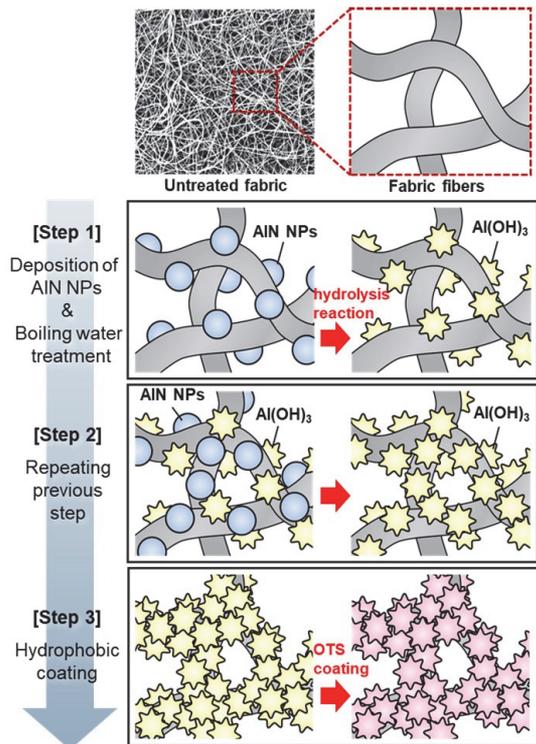


Fig. 1 (a) Schematic of the fabrication process of superhydrophobic-superoleophilic fabric

하여 10분간 95° C의 탈이온수에 담갔다 꺼내었다. 그 후 탈이온수로 여러 번 세척하고 물기를 완전히 제거되도록 충분히 건조하였다. 이 과정을 3회 반복하여 식물 표면에 고르게 나노구조가 형성되도록 하였다. 마지막으로, 식물의 표면에 초소수성을 구현하기 위하여, n-hexane (95 %)에 0.1% v/v 비율로 n-octadecyltrichlorosilane (OTS)를 희석하여 제조된 코팅 용액에 식물 샘플을 10분간 담갔다 꺼내고, 표면에 잔류하는 코팅 용액을 제거하기 위하여 n-hexane으로 수 회 헹군 뒤, 65° C 오븐에서 12시간 동안 건조하였다.

한편, 표면의 형태와 화학적 조성은 각각 주사전자현미경 (SEM, Regulus8230, Hitachi, Tokyo, Japan)과 적외선분광광도계 (FT-IR, PerkinElmer, Frontier, USA)를 사용하여 분석하였다. 제작된 식물 샘플의 표면 젖음성을 평가하기 위해 액적 형상 분석기 (SmartDrop, Femtobiomed, Korea)를 사용하여 접촉각을 측정하였으며, 접촉각은 표면의 서로 다른 위치에 10  $\mu$ l의 물방울을 떨어뜨린 후 다섯 번 측정한 접촉각의 평균값으로 하였다.

유수분리 성능을 평가하기 위해, 초소수성으로 처리된 직물을 사용하여 바구니를 제작하고 그 안에 처리되지 않은 면을 넣은 다음, 바구니를 기름-물 혼합물에 담가 흡유량을 평가하였다. 디젤, 가솔린, 대두유, 그리고 n-헥산이 담긴 혼합물에 대해서 초소수성 처리된 직물과 처리되지 않은 면에 흡수된 기름의 양을 초기 질량 대비로 정량화하여 분리 성능을 평가하였다. 흡유량은 실온에서 측정하였으며, 흡수된 기름이나 유기 용매의 증발을 방지하기 위해 용액에서 제거한 후 직물과 면의 무게를 빠르게 측정하였으며, 각 실험은 3번 반복하여 평균값을 구하였다. 추가적으로, 구멍이 난 판에 초소수성 직물(15cm x 15cm)을 고정하여 유화유의 분리성능을 평가하였다. 실험을 위하여, 디젤과 물을 1:10 (v/v)의 비율로 혼합한 후 초음

파 균질기 (100 W, 30분)를 사용하여 유화유를 제조하였다. 그리고 초소수성 직물이 부착된 판을 유화유가 담긴 통에 넣은 후 판에 압력을 가하였으며, 초소수성 직물을 통과하는 액체에 대해 광학 현미경을 통해 유화유가 분리되었는지 확인하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

초소수성-초친유성 직물의 제작 과정 중 표면 구조 및 화학적 조성의 변화를 분석하기 위해 SEM 및 FT-IR로 조사하였다. 원래 직물의 표면은 매끄럽고, 표면 거칠기를 증가시킬 수 있는 미세 또는 나노구조가 관찰되지 않지만(Fig. 2a), 나노입자가 부착된 직물을 끓는 물에 담그면 AlN이 나노미터 크기의 판상구조를 갖는 Al(OH)<sub>3</sub>로 변환되면서 마이크로/나노미터 크기의 계층적인 표면

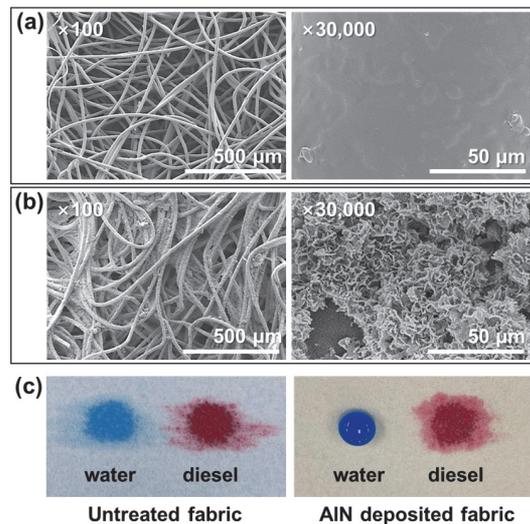


Fig. 2 Surface structure of (a) untreated fabric and (b) treated fabric, (c) Wettability change of the fabric before and after treatment

구조를 직물 표면에 형성하게 된다(Fig. 2b). Fig. 2c는 처리되지 않은 직물과 AlN 나노입자의 부착을 통해 처리된 직물 표면의 물과 기름에 대한 젖음특성을 보여준다. 처리되지 않은 직물 표면은 물과 기름이 모두 직물 표면에 침투하여, 직물은 두 액체에 의해 완전히 젖게 된다. 그러나 AlN 나노분말을 통해 처리된 직물은 초소수성 및 초친유성을 나타내어 150도 이상의 높은 물방울의 접촉각이 관찰되었지만, 기름은 빠르게 직물 표면에 흡수되었다. 이는 AlN 나노입자에 의해 섬유 표면에 형성된 계층 구조와 함께 OTS 코팅에 의한 낮은 표면 에너지로 인한 것으로, 이러한 특성은 물과 기름을 효율적으로 분리할 수 있는 여과 소재를 개발할 수 있게 한다. 한편, Fig. 3과 같이 FT-IR 분석을 사용하여 직물의 표면 처리 과정 중의 화학적 구성 변화를 관찰하였다. AlN 나노분말이 부착된 직물의 경우,  $667\text{ cm}^{-1}$ (Al-N 결합),  $450\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ (Al-O 결합),  $3,300\text{--}3,700\text{ cm}^{-1}$ (O-H 결합)에서 흡수 피크가 관찰되었으며, 이것은 질화

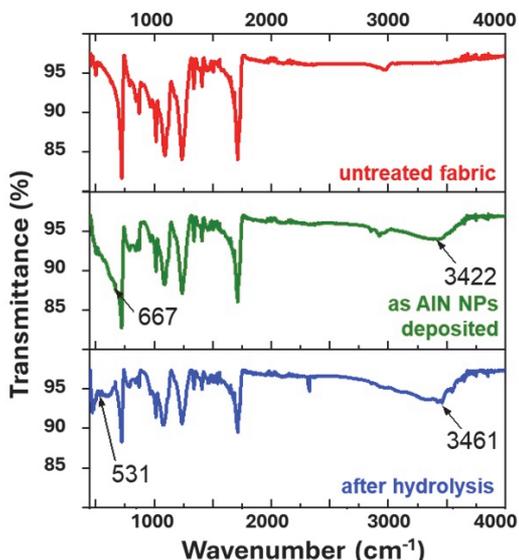
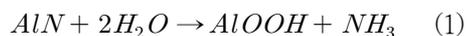


Fig. 3 FT-IR spectra results related to the fabrication of superhydrophobic-superoleophilic felt fabric

알루미늄과 질화알루미늄의 산화물에 의한 것으로 직물 표면에 AlN 나노분말이 부착되었음을 나타낸다. 반면에 끓는 물 처리 후에는  $531\text{ cm}^{-1}$ (Al-O 결합),  $3,461\text{ cm}^{-1}$ (O-H 결합)에서 흡수 피크가 두드러지게 나타났다. 이것은 (1) 식과 같은 수화반응을 통해 질화알루미늄 나노입자의 표면이 수산화알루미늄으로 변환되었음을 나타낸다[7].



특히, 수화반응 중  $\text{NH}_3$ 의 생성으로 끓는 물의 pH가 증가하며, 이로 인해 AlOOH로부터 알루미늄 이온( $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ )을 포함하고 있는 겔 형태의 물질이 형성된다. 이것은 AlN 입자와 직물, 입자와 입자 사이의 빈 공간을 채워주어 부착력을 향상할 수 있다. 입자와 직물 사이의 부착은 플라즈마 처리를 통해 직물의 표면에 생성된 수산기와 수산화알루미늄의 수소 결합 및 공유 결합을 통해 발생한다. 또한, 끓는 물 처리 과정은 후속적으로 질화알루미늄 표면의 알루미늄 이온 겔 층의 결정화에 의한 나노구조를 갖는  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 형성을 포함하며, 이는 표면 거칠기와 기계적인 견고함을 증가시킨다. 따라서 AlN의 가수분해 반응을 통해 에폭시 수지를 사용하지 않고도 입자를 단단히 부착시키고, 초소수성 표면의 구현을 가능하게 하는 계층 구조를 생성할 수 있다.

본 연구에서 제작된 직물의 우수분리에의 활용 가능성을 확인하기 위하여, 직물을 네 가지 다른 종류의 기름(디젤, 가솔린, 대두유 및 핵산)에 넣고 물의 접촉각을 측정하였다. Fig. 4a와 같이 실험에 사용된 기름에서 약 160도 정도의 높은 접촉각을 보였으며, 이러한 특성을 통해 물은 직물에 부착되거나 통과되지 않으며, 기름만 직물을 통과하여 선택적으로 분리될 수 있음을 확인할 수 있다. 한편, 우수분리 성능을 평가하기 위하여 처

리되지 않은 직물과 초소수성-초친유성 처리된 직물에 대해 초기 무계와기름이 흡수된 후 무계를 비교하여 선택적 흡착에 의한 유수분리 성능을 평가하였다. Fig. 4(b)는 초소수성-초친유성 처리된 직물과 무처리 면의 기름 흡착량을 측정된 결과로서, 초소수성-초친유성 처리된 직물은 hexane를 제외한 기름에 대해 초기 질량 대비 약 4배 이상의 흡착량을 나타내었다. 반면에 무처리 면은 초기 질량 대비 약 3배의 기름을 흡착할 수 있었다. 한편, 가장 낮은 흡수 용량은 hexane와 가솔린에서 관찰되었다. hexane와 가솔린의 흡착량 낮은 이유는 hexane의 높은 증발 속도 때문으로, 흡착 양의 상당 부분이 증발하기 때문으로 여겨진다.

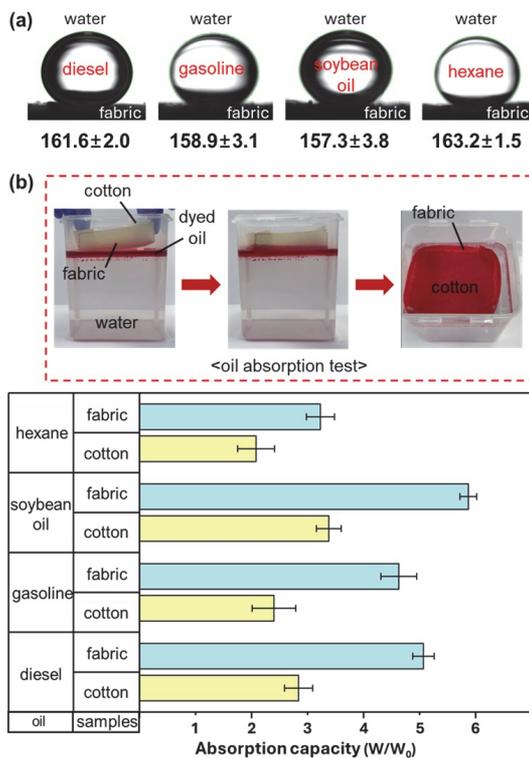


Fig. 4 (a) Contact angles of the fabric with various oils, (b) Images of selective oil absorption on water (top) and adsorption amounts of treated and untreated fabric for various oils (bottom)

초소수성-초친유성 처리된 직물은 우수한 기름 흡착 성과 더불어 유화유를 효과적으로 분리하는데 활용될 수 있다(Fig. 5). 표면 처리된 직물을 구멍이 난 판에 고정한 후 판에 압력을 가하면 우윳빛의 유화유가 직물을 통과하면서 투명한 기름으로 분리되었다. 유화유와 분리된 기름을 광학현미경을 통해 관찰하면, 분리 전의 유화유에는 수십 마이크로미터 크기의 기름 방울이 존재하였으나, 분리된 기름에는 물방울이 포함되어 있지 않아 유화유로부터 물과 기름이 선택적으로 분리된 것을 확인할 수 있었다. 이것은 직물의 초소수성-초친유성 특성으로 인해 물은 직물을 통과하지 못하지만, 기름은 직물을 지속적으로 통과하여 유화유로부터 분리되었다. 또한 직물 내부는 섬유가 뒤엎힌 거미줄 모양으로 되어 있어 작은 기름 방울들은 섬유에 포집되고, 포집된 기름 방울들은 큰

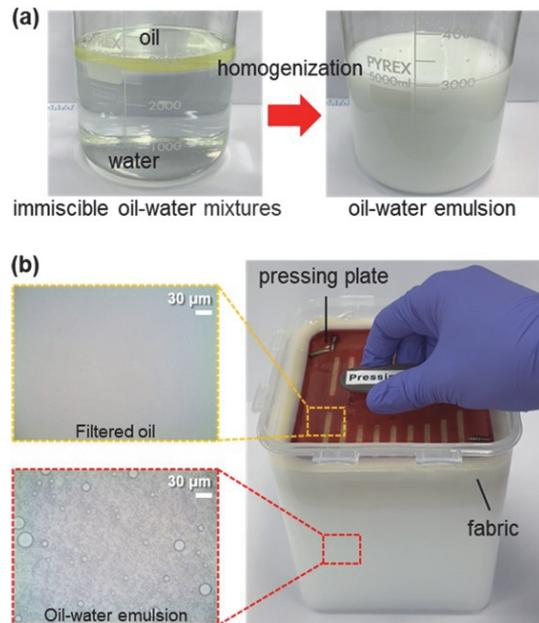


Fig. 5 (a) Preparation of O/W emulsion (oil to water volume ratio = 1:10), (b) Separation of the emulsion using a superhydrophobic-superoleophilic fabric by applying pressure on the attached plate

방울로 합체된다. 큰 기름 방울은 스토크 법칙 (Stoke's law)에 따라 부상 속도가 증가하고, 이것은 유화유로부터 기름의 분리를 촉진하게 된다. 따라서 초소수성-초친유성 처리된 직물의 활용을 통해 비교적 기공이 큰 직물을 사용하여 신속하게 유화유로부터 기름을 간단히 분리할 수 있다.

#### 4. 결론

본 연구는 질화알루미늄 나노분말의 가수분해를 기반으로 나노분말의 자가 접착 및 미세구조화에 의한 초소수성-초친유성 직물 소재의 제조를 위한 간편한 방법을 제시하였다. 이를 통해 바인더 수지를 첨가하지 않고도 나노분말과 직물 간의 약한 접착력을 극복하면서, 직물 표면에 마이크로-나노미터 크기의 계층구조의 형성이 가능하였다. 결과적으로 얻어진 초소수성-초친유성 직물은 높은 다공성과 젖음특성으로 다양한 기름에 대해 우수한 흡수 능력을 나타내어 비혼화성 물-기름 혼합물 뿐만 아니라 유화유로부터 물과 기름을 높은 효율로 선택적으로 분리할 수 있었다. 본 연구에서 제안하는 초소수성-초친유성 직물의 제조 과정에서는 강한 산 또는 염기를 사용하지 않기 때문에 친환경적이며, 용액 제조 및 표면 코팅 과정이 단순하여 낮은 비용으로 대면적의 직물 처리가 가능하다. 따라서 본 연구에서 개발된 초소수성-초친유성 직물은 유출된 기름 오염물의 처리, 연료 정제 및 유화 분리 등에 있어 높은 활용 가능성을 보여준다.

#### 사 사

본 과제(결과물)는 2023년도 전남테크노파크의 지원을 받아 수행된 산학연 연계 농공단지 연구개발지원사업의 결과입니다(과제번호: J0123019).

#### 참고문헌

- [1] J. Beyer, H. C. Trannum, T. Bakke; P. V. Hodson, and T. K. Collier. "Environmental Effects of the Deepwater Horizon Oil Spill: A Review", *Marine Pollution Bulletin*, vol. 110, no. 1, pp. 28-51, (2016).
- [2] M. N. Kavalenka, F. Vullers, J. Kumberg, C. Zeiger, V. Trouillet, S. Stein, T. T. Ava, C. Li, M. Worgull, and H. Holscher, "Adaptable Bioinspired Special Wetting Surface for Multifunctional Oil/Water Separation", *Scientific Reports*, vol. 7, no. 1, 39970, (2017).
- [3] V. Okoro, U. Azimov, J. Munoz, H. H. Hernandez, and A. N. Phan, "Microalgae Cultivation and Harvesting: Growth Performance and Use of Flocculants - A Review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 115, 109364, (2019).
- [4] S. Kim, H. Cho, and W. Hwang, "Robust Superhydrophilic Depth Filter and Oil/Water Separation Device with Pressure Control System for Continuous Oily Water Treatment on a Large Scale", *Separation and Purification Technology*, vol. 256, 117779, (2021).
- [5] S. Rasouli, N. Rezaei, H. Hamed, S. Zendejboudi, and X. Duan "Superhydrophobic and Superoleophilic Membranes for Oil-Water Separation Application: A Comprehensive Review", *Materials & Design*, vol. 204, (2021).
- [6] X.-Y. Yang, L.-H. Chen, Y. Li, J. C. Rooke, C. Sanchez, and B.-L. Su, "Hierarchically Porous Materials: Synthesis Strategies and Structure Design", *Chemical Society Reviews*, vol. 46, no. 2, pp. 481-558, (2017).
- [7] R. Kamaraja and S. Vasudevan. "Facile One-Pot Electrosynthesis of Al(OH)<sub>3</sub>- Kinetics and Equilibrium Modeling for Adsorption of 2,4,5-Trichlorophenoxyacetic Acid from Aqueous Solution", *New Journal of Chemistry*, vol. 40, no. 3, pp. 2249-2258, (2016).