



나노기술(NT)/환경기술(ET) 융합형 에코재료의 연구 동향

김동석 · 전재덕 · 정재우 · 최정수 · 곽승엽

1. 서론

인류는 급격한 산업화가 몰고 온 부작용으로 물, 공기, 토양 오염을 통한 생태계 파괴라는 엄청난 환경재앙을 맞고 있다. 물에는 각종 화학물질이 흘러들고, 공기에는 유해한 기체가 과도하게 함유되며, 토양에는

중금속이 축적됨으로 인해 인간을 비롯한 모든 동식물에게 있어 생명의 원천이며 삶의 터전인 지구의 생태계 균형이 파괴되고 있다. 최근 이런 환경문제를 해결하기 위해 환경기술 (environmental technology, ET)과 다양한 기술을 융합해 상승효과를 얻고자 하는 융합기술 (fusion technology, FT)에 대

김동석

1999 연세대학교 화학과(학사)
2001 한국과학기술원 화학과(석사)
2003~ 서울대학교 재료공학부
현재 (박사과정)

전재덕

2001 충남대학교 고분자공학과(학사)
2003 서울대학교 재료공학부(석사)
2003~ 서울대학교 재료공학부
현재 (박사과정)

정재우

2000 숭실대학교 섬유공학과(학사)
2003 서울대학교 재료공학부(석사)
2003~ 서울대학교 재료공학부
현재 (박사과정)

최정수

1998 서울대학교 섬유고분자공학과
(학사)
2000 서울대학교 재료공학부(석사)
2000~ 서울대학교 재료공학부
현재 (박사과정)

곽승엽

1987 서울대학교 섬유공학과(학사)
1989 에크론대학교 고분자공학과
(석사)
1992 에크론대학교 고분자공학과
(박사)
1993 한국과학기술연구원(KIST)
신임연구원
1996~ 서울대학교 재료공학부
현재 조교수, 부교수

김동석



전재덕



정재우



최정수



곽승엽



Research Trends in Nanotechnology (NT)/Environmental Technology (ET) Fusion Eco-Materials

서울대학교 재료공학부 (Dong Suk Kim, Jae-Deok Jeon, Jae Woo Chung, Jeongsoo Choi, and Seung-Yeop Kwak, School of Materials Science and Engineering, Seoul National University, San 56-1, Shillim-dong, Gwanak-gu, Seoul 151-744, Korea) e-mail: sykwak@snu.ac.kr

한 시도와 연구가 활발히 진행되고 있다. 그중에서도 나노기술 (nanotechnology, NT)을 접목한 나노 (NT)/환경 (ET) 융합형 기술이 실적용에 따른 획기적인 환경 개선효과의 가능성으로 인해 최근 가장 큰 주목을 받고 있다.

‘나노기술’이라 함은 분자 또는 원자 단위의 수준에서 물질을 제어하여 유용한 재료, 소자 및 시스템을 창출하고, 나노 크기에서의 새로운 특성이나 현상을 탐구하는 기술을 의미한다. 특히 나노미터 (10^{-9} m) 크기인 원자·분자수준에서 현상을 규명하고, 구조 및 구성요소를 조작·제어하는 기술이며, 나노기술로 인해 제어된 재료는 기존의 재료와는 현저히 다른 물성이 부가되므로 각 분야에서 그 중요성이 더욱 부각되고 있다. 이러한 나노기술이 환경기술에 접목된다면 과거 환경 개선을 위한 재료 및 시스템의 한계를 극복할 수 있을 뿐만 아니라 새로운 환경기술의 패러다임을 열 것으로 예상된다.

이와 같은 맥락에서 본 고에서는 환경문제를 해결하기 위한 하나의 방안으로 나노기술 (NT)/환경기술 (ET) 융합을 통한 에코재료 개발을 주제로 선정하여 (1) 가시광선활성 광촉매, (2) 청정발전 연료전지용 나노복합 전해질막, (3) 방사능물질 누출 감지용 싸이클로덱스트린 나노튜브 등의 나노/환경 융합 기술 연구동향에 초점을 맞추어 소개하고자 한다.

2. 가시광선활성 광촉매

빛 (자외선)을 조사하면 촉매활성을 가지는 것으로 알려진 광촉매는 뛰어난 화학적 안정성, 높은 광활성 등의 특성과 다양한 크기 및 제조의 용이점 등의 장점이 알려지면서 대기정화, 수질정화, 탈취, 항균 및 방호 등에 있어서의 환경적인 문제를 해결할 수 있는 좋은 소재로 각광받고 있다. 특히 최근 새집증후군이라는 말과 함께 새로 지은 주택이나 아파트 등의 건축자재로부터 포름알데히드나 휘발성 유기화합물 등의 유해물질이 다량으로 방출되어 인간의 건강에 좋지 않은 영향을 미친다고 보도되면서, **그림 1**과 같은 메커니즘에 의해 유해물질을 분해하여 제거하는데 탁월한 효과가 있는 것으로 알려진 광촉매를 건축자재 등에 혼합하여 유해물질을 분해하려는 시도가 다각도로 진행되고 있다.

이와 같은 장점에도 불구하고 광촉매가 자외선에서만 활성 (이하 자외선활성 광촉매)을 가진다는 특성

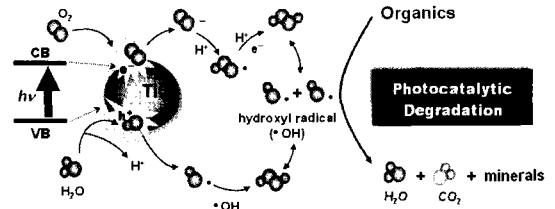


그림 1. TiO_2 광촉매의 유해유기물 광분해 메커니즘.

으로 인하여 그들의 실사용에 가장 큰 단점으로 지적되고 있다. 자외선은 우리 인간에게 직접적인 해를 줄 수 있으므로 노출되지 않은 형태로 광촉매가 부분적으로 사용되어야 하는데, 이는 실내 건축자재에 광촉매로 코팅하여 유해물질을 분해하려는 시도에 한계로 작용되고 있다. 실제로, 태양광선을 분석해 보면 전체의 약 50%가 가시광선으로 이루어져 있고, 광촉매 활성에 사용될 수 있는 자외선 부분은 전체의 5%에 불과하므로 자외선 영역의 빛을 받아야 높은 활성을 지니는 광촉매를 가시광선 영역의 빛을 사용해야 하는 실내에 사용한다는 것은 매우 비현실적이라 할 수 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해 가시광선 영역에서 고효성을 가지는 광촉매 (이하 가시광선활성 광촉매)에 대한 기술개발이 시도되고 있으며, 태양광 가시광선을 이용한 고효성 광촉매 개발은 환경문제의 대부분을 차지하고 있는 대기정화, 수질정화, 토양, 항균 및 악취제거 분야뿐만 아니라 매우 다양한 분야에서 각광을 받고 있는 연구분야로 자리잡고 있다. 또한 기존의 자외선활성 광촉매가 사용되고 있는 모든 분야를 대체할 수 있으므로 경제적으로나 산업적으로 아주 중요한 연구개발이라 할 수 있겠다. 이에 따라, 가시광선활성 광촉매의 연구는 크게 반도체 표면의 금속도금 (metalization on semiconductor), 복합 반도체 광촉매 (composite or coupled semiconductor), 전이금속도핑 (transition metal doping), 표면감광응체 (surface sensitization) 기술 등을 들 수 있으며, 각각의 분야에 대한 연구동향 및 이에 따른 환경으로의 응용기술을 소개하고자 한다.

2.1 금속을 이용한 반도체 광촉매의 띠틈 (band gap) 변화기술

광촉매에 사용되는 여러 가지 반도체는 고유의 띠틈을 가지고 있다. **그림 2**는 다양한 종류의 반도체에 대한 띠틈을 설명하고 있다. 광촉매 활성이 가장 좋다고 알려진 아나타제형 TiO_2 광촉매는 3.2 eV 띠틈을 가지고 있어, 이것은 자외선 부분인 385.7 nm 파장의 에너지를 가장 효율적으로 받아들일도록 되어

있다. 그러므로 가시광선활성 광촉매를 만들기 위해서는 3.2 eV 보다 적은 에너지 또는 400 nm 이상의 파장을 흡수해야 한다. 이러한 접근 방법은 주로 전이금속이온 (cations)을 도핑하여 띠틈을 변화시키거나 질소나 카본 등을 이용하여 띠틈을 변화시키는 방법으로 연구되어져 왔다.

전이금속을 이용하여 띠틈을 변화시키는 기술은 도핑기술 (doping)과 금속이온을 삽입시키는 기술 (metal ion implantation) 등이 연구되어지고 있다. 대표적인 금속은 V, Cr, Ru, Au/Au³⁺ 등을 들 수 있다.¹⁻⁷ 이와 같은 전이금속들은 TiO₂의 전도대 (conduction band) 또는 가전자대 (valence band)와 금속이온의 d-오비탈 사이의 전자이동에 의해서 장파장 전이 (red shift)를 이루는 것으로 400 nm 이상에서 흡수가 가능하도록 하게 해준다. **그림 3**은 TiO₂ 광촉매에 전이금속 Au를 농도별로 첨가했을 때의 흡수파장의 변화를 보여주고 있다.

이와 같은 전이금속의 도핑이 가시광선영역에서 활성을 가지게 하는 특성을 가질 뿐만 아니라 광촉매의 유해물질에 대한 분해속도를 향상시켜주는 것으로 알려지면서 많은 연구가 시도되어 왔다. 하지만 특정농도 이상의 금속이 도핑되었을 경우에는 광촉매의 특

성을 잃어버리는 단점이 있다. 한편, 카본이나 질소 등을 도핑시킨 결과도 좋은 활성을 나타내는 것으로 연구되었다. 열분해 (flame pyrolysis)를 이용하여 만들어진 TiO₂(TiO_{2-x}C_x : x~15)나 질소를 이용하여 만들어진 TiO₂(TiO_{2-x}N_x) 등이 대표적인 경우라고 할 수 있다.^{8,9} 특히, TiO₂(TiO_{2-x}C_x : x~15)의 경우 총 전환효율이 11%까지 되는 것으로 알려지면서 가시광선활성 광촉매의 실용화를 한층 발전시켰다. Lettmann 그룹에서는 9×5 플라스크 활용하여 다양한 종류의 금속을 반도체 광촉매에 혼합시킴으로써 여러 가지의 물질을 동시에 실험할 수 있는 방법도 연구되었다.¹⁰

2.2 보조촉매제를 이용한 가시광선활성 광촉매 기술

전이금속을 이용하는 방법은 반도체 광촉매의 띠틈을 변화시켜서 가시광선 영역의 빛을 흡수하도록 하게 하는 반면에 감응제와 같은 보조 촉매를 이용하는 경우에는 광촉매의 띠틈은 변화시키지 않고 유기 착화합물 (organometallic complexes)이나^{11,12} 유기염료 (organic dyes)¹³ 및 무기양자점 (inorganic quantum dots) 등을¹⁴ 보조촉매제를 이용하여 빛이 조사되면 들뜬 상태의 전자가 TiO₂의 전도대 (conduction band)로 전이되면서 가시광선 영역에서 광활성을 가지도록 만드는 방법이다. **그림 4**는 TiO₂의 나노입자에 tris(4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridyl) ruthenium(II) 화합물이 가시광선 영역의 빛을 받아 CCl₄를 분해하는 모식도이다.

또한, 전이금속으로 도핑된 광촉매에 감응제를 흡착시켜 광활성을 증가시키는 연구도 진행되었다. 유기화합물뿐만 아니라 유기염료와 보조촉매제를 이용하여 가시광선활성 광촉매를 만드는 방법도 많이 시도되고 있다. 나노기술이 발달함에 따라 CdS으로 나노크기의 입자를 만들고 광촉매 표면에 접착시켜 감광제와 같은 원리로 전자가 전이되도록 하여 가시광선 활성 광촉매를 만드는 방법도 연구되었다.¹⁴

2.3 Perovskite 화합물

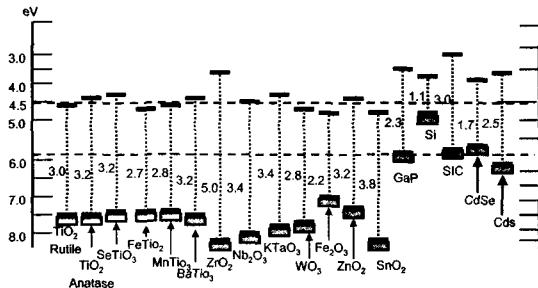


그림 2. 다양한 종류의 반도체 띠틈.

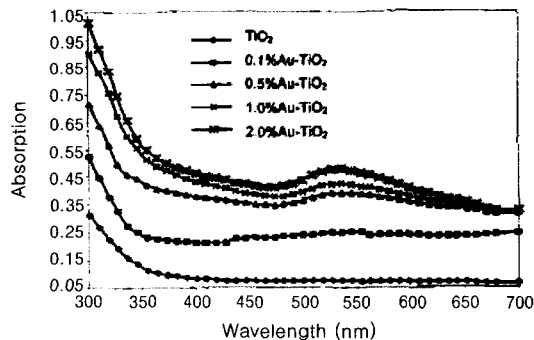


그림 3. TiO₂에 Au를 도핑시켰을 때의 UV-Spectrum.⁵

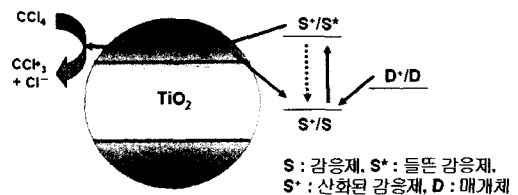


그림 4. Ru계 착화합물을 이용한 가시광선활성 광촉매의 모식도.¹²

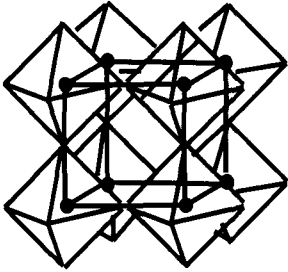


그림 5. 층상구조를 가지고 있는 Perovskite.

최근 가시광선활성 광촉매 개발에 있어 TiO_2 반도체 광촉매보다 광촉매의 활성이 매우 우수한 층상구조의 $K_4Nb_6O_{17}$ 와 같은 Perovskite 화합물에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그림 5는 Perovskite의 층상구조를 나타내는 그림이다.

층상구조의 $K_4Nb_6O_{17}$ 광촉매는 기존의 산화물 반도체 (TiO_2 , $SrTiO_3$) 광촉매들과 다른 구조의 반응활성을 가지고 있는 것이 특징이며, 메탄올과 같은 정공소비체를 첨가할 경우 수소발생 속도가 매우 높게 나오는 것이 특징이다. 이온교환이 가능한 층상구조를 가진 $K_4Nb_6O_{17}$ 에 전구체를 담지시켜 산화·환원처리하면 $K_4Nb_6O_{17}$ 광촉매의 A층에 약 5 Å의 Ni가 도입되고 B층에는 Ni가 도입되지 않는 특이한 구조를 가지고 있다. 그리고 빛이 광촉매에 조사되면, Perovskite는 빛을 흡수하여 e^- 와 h^+ 를 형성한 다음 서로 다른 성질을 가진 두 층에서 산화와 환원반응이 일어나게 되는데 A 층에는 Ni로 이동한 e^- 가 환원반응을 일으키고 B층에서는 h^+ 와 반응하여 산화반응이 일어나게 된다. 전이금속 전구체를 담지시킨 $K_4Nb_6O_{17}$ 촉매가 광촉매적 성질을 가진다고 보고된 이후 Niobium계 층상 Perovskite 화합물의 광촉매적 성질 및 물성에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.

기타 가시광선활성 광촉매를 제조하는 방법은 광촉매 TiO_2 표면에 H_2O_2 를 이용하여 가시광선활성 광촉매를 제조하는 방법이 있으며,¹⁵ 제올라이트를 이용한 방법이라든지 혼합된 시스템에서도 연구가 진행 중이다.^{16,17}

2.4 가시광선활성 광촉매의 환경응용

가시광선활성 광촉매 나노기술의 발전은 환경오염 개선에 크게 기여하고 있다. 특히 무공해 태양에너지를 이용하여 태양전지를 만들 수 있으며, 물을 분해하여 청정에너지인 산소와 수소를 만들 수도 있다. 또한, 아직까지 많이 연구되지는 않았지만 수질오염

정화, 대기 정화, 실내공기 정화, 방호, 항균 및 탈취 등에 사용되어 환경오염 개선효과에 크게 기여할 것으로 기대된다. 다음은 나노기술을 접목한 가시광선활성 광촉매를 이용하여 환경분야 응용되는 대표적인 예를 소개하고자 한다.

2.4.1 무한한 태양에너지를 이용한 태양전지

가시광선활성 광촉매의 개발로 가장 주목을 받고 있는 분야는 태양에너지를 이용한 태양전지를 개발하는 것이다. 일반적으로 태양에너지를 태양전지로 실용화시키기 위해서는 양자수율이 10% 이상을 넘어야 한다고 보고 있다. 실리콘 반도체나 금속화합물 (II·III족의 CdS, CdTe이나 III·V족의 GaAs, LnP 및 I·III·VI족의 $CuLnSe_2$ 등)이 효율이 좋은 태양전지로 많이 연구되었다. 하지만 고비용의 문제로 실용화에는 많은 어려움이 있었다. 이러한 문제를 해결하기 위해 염료감응형의 태양전지가 90년대부터 많은 연구가 진행되었다. 90년대 초에 Grätzel에 의해서 개발된 태양전지는 Ru계의 착화합물을 염료로 사용하여 TiO_2 입자에 결합시킴으로써 가시광선 영역의 빛을 흡수한 Ru의 들뜬 전자가 TiO_2 로 전이되면서 고효성을 가지는 것으로 발표되었고 10% 이상의 양자효율을 가지는 것으로 알려지면서 실용화의 가능성을 보여주었다.¹⁸ 이러한 연구의 근본적인 바탕은 메조크기의 반도체 물질이 개발되면서 그 효율성을 향상시킬 수 있었다. 이러한 메조크기의 반도체 물질은 내부표면적이 높은 섬세한 구조적인 특성을 가지고 있는 것으로 최근까지 많은 연구자들이 관심을 가지고 있다.

염료감응형 태양전지는 그림 6과 같이 광전극, 방해층, 염료가 흡착된 광촉매, 전해질 및 대전극으로 구성된다. 광전극은 전도성 indium tin-oxide (ITO)가 코팅되어 있는 투명유리를 사용하여 빛을 받아 광촉매에 전달할 수 있도록 되어있고, 전극사이의 단락전류를 방해하기 위해 만들어진 방해층 위에 TiO_2

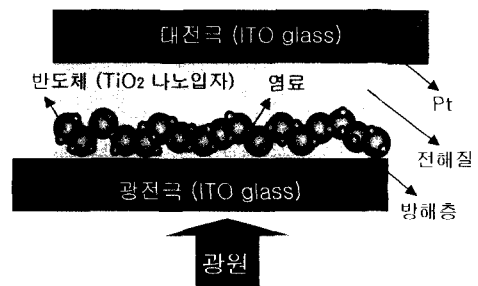


그림 6. 염료감응제를 이용한 태양전지의 모식도.

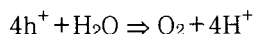
나노입자 막을 5~10 μm 정도 캐스팅 후, 염료용액 (흔히 Ru 계열의 염료)에 담가놓아 염료가 TiO₂ 나노입자에 흡착되도록 설계된다. 이때 전해질은 외부회로와 대전극을 통해 전달되어진 전자를 산화·환원 반응에 의해 이미 산화된 염료가 다시 공급하는 역할을 함으로써 태양전지를 만들 수 있다. 이때 태양전지가 최대효율을 가지기 위해서는 염료감응체가 흡착된 광촉매와 전해질과의 접촉면적이 최대한 넓어야 효과적으로 전자를 공급하게 되어 높은 효율을 가질 수 있게 된다. 이와 같은 접촉면적의 문제를 해결하기 위하여 메조기공 옥사이드 필름을 이용하여 메조기공 크기로 측정되는 미세한 결정구조로 만드는 것이 연구되었다. 이와 같은 결과는 전해질과 광촉매 입자 사이의 넓은 접촉면적 연결을 가져오게 되고 높은 양자효율을 가지게 할 수 있다.^{19,20} 또한 광촉매 나노입자를 멀티 레이어 필름으로 만들어 표면적을 증대시키면서 광효율을 증대시키는 연구도 진행되었다.²¹

2.4.2 청정 수소에너지

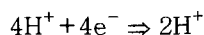
가시광선활성 광촉매의 환경분야 응용에서의 또 하나의 장점은 태양에너지만으로도 물을 분해하여 수소와 산소를 만들 수 있다는 것이다. 현재 수소의 생산방법은 열화학 사이클 이용, 천연가스 열분해 등을 열거할 수 있으나, 이 방법들은 대체로 화석연료를 변환시키거나 화석연료를 연소시키며 생산된 전기를 사용하여 만드는 것이다. 반면에 태양에너지를 이용할 수 있는 가시광선활성 광촉매는 광분해를 통하여 물을 수소에너지로 변환시킬 수 있다는 장점이 있어 물이라는 자원의 무한성과 무공해성 때문에 새로운 청정에너지로 주목을 받고 있다. 광촉매에 의한 수소분해연구는 1972년 Fujishima와 Honda에 의해 n형 TiO₂ 반도체 전극과 백금전극을 이용하면 수소가 발생될 수 있다는 것이 밝혀지면서 본격적으로 연구되어지기 시작하였다.²² 70년대 후반에 전이금속 Pt를 사용하여 물분해를 함으로써 보조촉매의 첨가로 인한 광분해 효율을 높일 수 있다는 연구결과도 나왔다.²³ 가시광선활성 광촉매를 이용하여 수소 제조 기술은 90년대 후반 들어서 본격적으로 연구되기 시작하였는데, 98년에 TiO₂ 광촉매의 결합구조에 금속이온 삽입법 (metal ion-implantation method)을 이용하여 다른 금속을 강제 이식시키거나 스퍼터링 (sputtering) 또는 CVD 법을 통하여 광촉매 표면에 금속을 증착 또는 도핑시켜서 광촉매의 활성을 증대시키고 흡수 파장대를 가시광선 영역으로 전이시키는 연구가 진행되었다.²⁴ 2000년에 들어서는 TiO₂ 나

노입자로부터의 접근방법에서 벗어나 Perovskite 화합물을 이용하여 광의 흡수파장대를 장파장으로 증대시키고 활성이 높은 수소를 제조하는 연구가 시작되었다.²⁵ 또한, 2단계 시스템으로 한쪽의 광촉매에서는 수소를 발생시키고, 다른 한쪽에서는 산소를 발생시켜 두 광촉매 사이에 전자와 정공을 소비 없이 이동시켜 줄 중간 매개체를 이용하는 방법도 연구되었다.²⁶ 최근에는 태양에너지를 이용하여 저비용으로 물을 산소와 수소로 분해하는 tandem device가²⁹ 연구되어졌는데, 이것은 **그림 7**과 같이 광합성에서 볼 수 있는 두 개의 연속적으로 연결된 전자흐름과 같은 개념에서 출발하였다.

WO₃ 나노결정구조의 얇은 필름 또는 Fe₂O₃은 전극 (top electrode) 역할을 하며 블루영역의 빛을 흡수한다. 필름에서는 띠틈에 의해서 만들어진 가전자대 (valence band) 홀 (h⁺)이 물을 산화시켜 산소를 만든다.



또한, 두 번째 시스템을 구성하고 있는 염료감광제 TiO₂는 셀로부터 그린과 레드부분의 파장을 흡수하게 되며 수소를 발생하게 한다.



이것은 식물이 광합성을 하는 방법과 같은 방식으

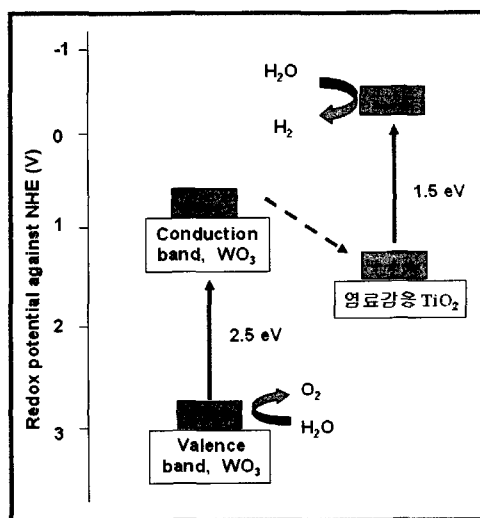


그림 7. Tandem cell을 이용한 수소발생의 모식도.²⁹

로 녹색식물이 두 개의 연속적으로 연결된 광합성시스템으로 구성되어 하나는 물을 산화시켜 산소를 만들고 나머지 하나는 CO₂를 고정화시키는데 사용되는 NADPH를 활성화시키는 개념에서 출발하였다. 이와 같은 방식으로 태양에너지의 효율을 4.5%에 까지 달성하였다.

2.4.3 가시광선활성 광촉매의 수질정화 및 유해물질 분해

가시광선활성 광촉매를 이용한 수질정화기능은 염료감응제를 이용한 광촉매와 전이금속 도핑을 이용한 광촉매가 주로 사용된다. Azo 계열의 염색염료인 Acid Red 44를 이용하여 가시광선 영역에서 수질 유독 물질인 페놀을 가시광선 하에서 분해하는 실험을 수행하였다.³⁰ 전이금속을 도핑하여 가시광선 영역에서 활성을 가지는 광촉매를 이용하여 수질을 정화하는 연구도 진행되었다.⁵ 하지만 아직까지 가시광선활성 광촉매의 수질정화기능은 여러 가지의 문제점이 노출되어 실용화에는 어려운 점이 지적되고 있으며 스크러버 등과 같은 청정화 장치를 이용한 여러 가지 유해물질을 분해하는 연구 등이 계속 진행되어야 할 것으로 사려된다.

3. 청정발전 연료전지용 나노복합 전해질막

3.1 연료전지의 개요

세계 각국은 유해물질 배출에 대한 엄격한 관리 체제를 확립하고 있으며, 각국이 연합된 협약의 형태로 타국가의 유해물질 배출을 규제, 감독하고 있다. 즉, 유해물질 처리 및 관리기술의 확보 없이는 지속적인 경제 발전 및 생활 편의성을 약속받지 못하게 되었다. 이러한 이유로 청정발전 기술을 이용하는 연료전지 (fuel cell)의 중요성이 점점 높아지고 있다.

연료전지는 화학에너지를 전기에너지로 변환하는 에너지 변환기로 지난 1839년 영국의 과학자 William Grove에 의해 처음으로 개발되었지만, 120년이 흐른 이후에서야 미국의 NASA에 의해 우주선에 전기와 물을 공급하는 장치로 처음 이용되었다. 이때의 성공으로 1960년부터 상업적 응용의 잠재력이 인정되어 기초 연구가 시작되었고, 최근에는 폭발적인 인구 및 전기수요의 증가로 대체 에너지 개발의 필요성이 대두되면서 활발한 연구가 진행되고 있다. 이러한 연료전지는 NO_x, SO_x 등 환경오염물질을 거의 배출하지 않는 무공해 발전 장치로써, 높은 발전효율과 폐열 이용률 등으로 전체 에너지효율의 향상을 도모할

수 있어 신 에너지의 선두 주자로 부상하고 있으며 수력, 화력, 원자력에 이어 제 4세대 발전 기술로써 기대되고 있다.

연료전지는 사용되는 전해질에 따라 알칼리형 (alkaline fuel cell, AFC), 고분자 전해질형 (polymer electrolyte membrane fuel cell, PEMFC), 인산형 (phosphoric acid fuel cell, PAFC), 용융탄산염형 (molten carbonate fuel cell, MCFC), 고체산화물형 (solid oxide fuel cell, SOFC) 연료전지로 구분되며, PEMFC 중 메탄올을 직접 연료로 사용하는 직접 메탄올 연료전지 (direct methanol fuel cell, DMFC)가 있다.^{31,32} 본 기고에서는 전해질로 고분자 전해질막 (polymer electrolyte membrane)을 이용하는 PEMFC와 DMFC에 대해서 살펴보고자 한다.

3.2 PEMFC/DMFC용 고분자 전해질막의 특징

PEMFC용 고분자 전해질막은 음극과 양극 사이의 프로톤 전달체 및 산소와 수소의 접촉을 막는 분리막 역할을 한다. 따라서 전해질막은 프로톤 전도도가 높아야 하고, 이온의 이동에 비하여 반응기체나 물의 이동이 적어야 하며, 기계적 및 화학적 안정성이 높아야 한다. 이러한 성질을 대부분 만족시켜 일반적으로 많이 사용되고 있는 전해질로는 퍼플루오르술폰산 (perfluorosulfonic acid, PFSA) 고분자막이 있으며, 대표적인 고분자로는 DuPont 사의 Nafion이 있다 (그림 8). Nafion은 C-F 주쇄로 이루어진 소수성 영역과 SO₃⁻기를 갖는 친수성 영역이 미세상분리가 일어난 상태로 존재하며, 이온 군 (ionic cluster)이라 불리는 친수성 부분을 통해 프로톤 고

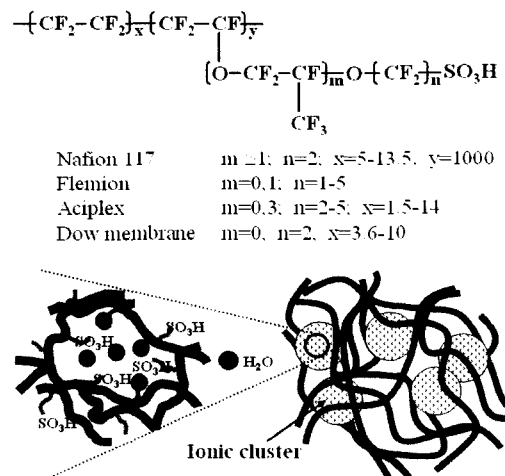


그림 8. PFSA계 고분자의 화학구조 및 Nafion의 미세상 분리 구조 모식도.

환 및 전달이 일어난다. PFSA 고분자막의 단점으로는 낮은 가슴이나 고온 (100 °C 이상)에서 전도도의 하락과 같은 성능 저하가 발생한다는 것이다.³³

DMFC는 PEMFC 기술을 기초로 하여 만들어진 연료전지로, PEMFC와 비슷한 온도 (상온~100 °C)에서 작동하며 연료로 메탄올을 직접 사용하기 때문에 많은 장점들을 가진다. 즉, DMFC는 수소 발생용 개질기가 필요 없어 소형화가 가능할 뿐만 아니라, 완전연소 시 CO₂와 H₂O만 생성되는 청정 연료인 메탄올은 수소나 다른 연료에 비해 가격이 저렴하고 취급 및 저장이 용이하기 때문에 전기 자동차용 연료원이나 휴대기기의 전원으로써 이용 가능성이 높다. 하지만, 물과 잘 섞이는 메탄올이 전해질막을 투과하여 연료의 손실과 전지의 성능저하를 일으키는 메탄올 crossover 현상이 발생하는 문제점이 있다.³⁴

그러므로, PEMFC/DMFC용 고분자 전해질막의 연구는 낮은 운전 온도, 낮은 가슴 하에서 프로톤 전도도 저하 및 메탄올 crossover와 같은 문제점들을 해결하기 위한 방향으로 진행되고 있다. 특히, 고온 (100 °C 이상)에서의 운전은 전극 반응속도의 증가, 끓는점 이상에서 단일상 물로 PEMFC 작동, 냉각 시스템의 단순화, CO 잔류허용 한계량 증가 등의 많은 장점들을 가지므로 고온용 전해질 개발에 대한 연구가 활발히 진행 중이다.³³ 이러한 고온용 전해질 개발을 통한 청정발전 연료전지의 성능 향상을 위해 고분자 전해질에 나노입자를 도입한 나노복합 전해질막의 연구 동향에 대해 소개하고자 한다.

3.3 PEMFC/DMFC용 고분자/무기물 나노복합 전해질막

3.3.1 흡습 산화물 복합막

PFSA 전해질막의 운전 온도를 높이는 효과적인 방법으로서 Nafion에 TiO₂나 SiO₂와 같은 흡습 산화물 (hygroscopic oxide)들을 혼합하여 복합막을 제조하는 방법이 제안되었다. Watanabe 그룹은 3 wt%의 SiO₂를 포함한 Nafion 복합막의 물 흡수력 (water absorbing ability)이 순수 Nafion 막에 비해 26 wt% 정도 증가함을 확인하였다.³⁵ 흡습 산화물은 표면에 있는 산소에 물이 흡착하기 때문에 산화물 복합막은 물 흡수 (water uptake)가 높아지며, 물이 cathode에서 anode로 이동하는 역확산 (back diffusion)이 향상된다. 이러한 복합막은 낮은 운전 온도에서 자가 가슴 (self humidification)을 목표로 연구된 바 있다.³⁶ Antonucci 그룹은 고온 운전을 목표로 3 wt%의 SiO₂를 포함한 DMFC용 Nafion 복합막을 제조하였다.³⁷ 막은 145 °C, 4.5 atm (메탄올-

물)/5.5 atm (공기) 압력 조건에서 0.5 V일 때 350 mA/cm²의 성능을 보였다. 또한 phosphotungstic acid (PWA)를 함침시켜 제조한 Nafion/SiO₂/PWA 복합막은 Nafion/SiO₂ 복합막 및 Nafion/SiO₂/silicotungstic acid (SiWA) 복합막에 비해 145 °C에서 산소 (최대 출력밀도: 400 mW/cm²) 및 공기 (최대 출력밀도: 250 mW/cm²) 조건하에서 좋은 성능을 보였다.³⁸ 즉, Nafion에 무기 흡습 산화물 첨가로 PEMFC 및 DMFC의 운전 온도 범위가 넓어졌다.

Panero 그룹은 PVDF/SiO₂ 복합막을 H₃PO₄ 수용액으로 팽윤시켜 프로톤 고분자 전해질을 제조하였다.³⁹ 이 복합막은 SiO₂ 함량에 따른 팽윤 증가로 인해 전도도가 증가하였다. 또한 상온에서의 최대 전도도는 SiO₂ 함량이 25 wt%일 때 3.5×10⁻² S/cm 값을 보였고, 열적 특성이 뛰어난 SiO₂ 첨가로 인해 전해질막의 열적 성질이 크게 향상되었다. H₃PO₄/SiO₂/PVDF 복합막에 대한 메탄올 crossover는 SiO₂ 함량의 25 wt% 이상에서 급격히 증가하였는데, 이는 높은 SiO₂ 함량에서 다공 채널을 통해 메탄올이 분산되어 crossover가 증가하며, 낮은 함량에서는 잘 분산된 실리카 입자들에 의해 메탄올이 방해받아 crossover가 감소한다고 보고하였다 (그림 9).

최근에는 메탄올 crossover 현상을 저하시키는 방법으로 SPEK (sulfonated polyetheretherketone) 고분자에 흡습 산화물인 SiO₂, TiO₂ 및 ZrO₂를 혼합하여 복합막을 제조하는 방법이 제안되었다.⁴³ SPEK/ZrO₂ 복합막은 메탄올 flux를 60배나 감소시켰지만, 프로톤 전도도 감소가 수반되는 문제점이 발생하였다 (그림 10). 높은 전도도와 낮은 메탄올 crossover 는 ZrO₂와 지르코늄 포스페이트의 혼합을 통해 가능

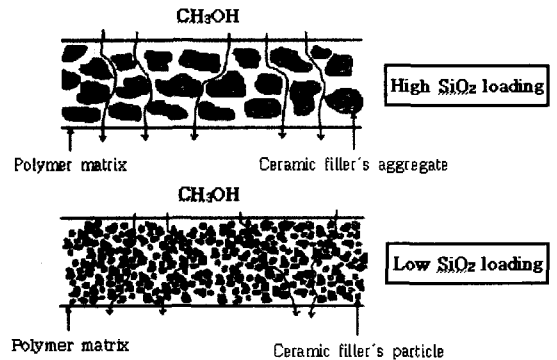


그림 9. H₃PO₄/SiO₂/PVDF 전해질막에서 SiO₂ 함량이 메탄올 crossover에 미치는 영향.³⁹

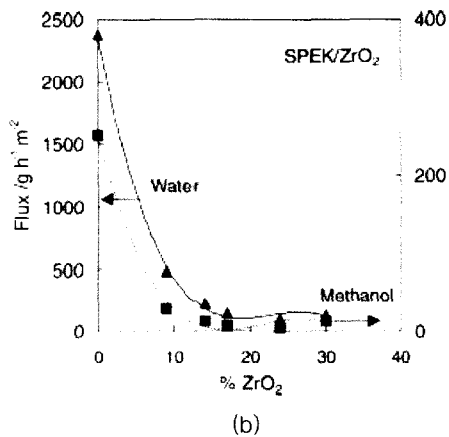
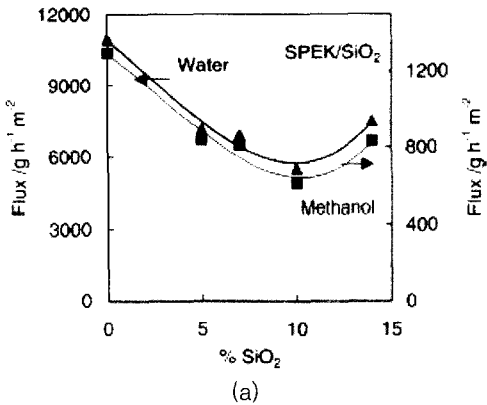


그림 10. (a) SPEK/SiO₂ 복합막 및 (b) SPEK/ZrO₂ 복합막에 대한 메탄올과 물 flux.⁴³

해졌으며, 이러한 SPEK/Zr(HPO₄)₂/ZrO₂ 복합막은 10~30%의 전도도 감소만으로 메탄올 flux가 28배까지 저하된 것으로 보고되었다. 표 1에 PEMFC/DMFC용 흡습 산화물 복합막의 특성을 요약하여 나타내었다.

3.3.2 무기 프로톤 전도체 복합막

고체 무기 화합물은 무정형 실리카 (amorphous silica)와 같은 흡습 산화물 및 무기 프로톤 전도체를 포함하며, 무기 프로톤 전도체는 물 보유 (water retention)라는 단기능성 흡습 산화물과는 달리 친수성 및 프로톤 전도 역할을 동시에 수행하는 다기능성 물질이다.³³ 무기 프로톤 전도체로는 지르코늄 포스페이트 (zirconium phosphates), heteropolyacids, metal hydrogen sulfate 등이 있으며, 그 중 지르코늄 포스페이트는 PEMFC용 고온 복합막 개발을 위해 많이 사용되고 있다.

1960년대에 결정형 Zr(HPO₄)₂·H₂O가 제조된

이후, 지르코늄 포스페이트 화합물들은 무기 이온 교환체로 연구가 활발히 진행되고 있다.⁴⁵ 이 화합물은 M^{IV}(RXO₃)₂·nS로 표현되며, α와 γ라는 두 가지 형태의 층상 구조 (layered structure)를 가진다. 여기서 M은 Zr, Ti, Ce, Th, Sn과 같은 4가 금속을, R은 -H, -OH, -CH₃OH, (CH₂)_n과 같은 무기 또는 유기 그룹을, X는 P 또는 As를, S는 H₂O와 같은 용매를 나타낸다. 지르코늄 화합물들은 300 °C 이내의 온도 범위에서도 높은 전도도를 나타낸다고 보고되고 있다. 표 2에 100 °C 이상의 온도에서 측정된 지르코늄 화합물의 전도도 값을 나타내었다.

지르코늄 포스페이트는 적당한 용매에서 높은 팽창력을 보이기 때문에 고분자 프로톤 전해질막에 많이 이용된다. Alberti 그룹은 α-(M^{IV}(O₃P-R)₂·nH₂O) 및 γ-(M^{IV}PO₄(O₂P(OH)R)·nH₂O)의 층상 구조를 가지는 금속 포스페이트를 무기/유기 프로톤 전도체로 간주하여 전해질막을 제조하였다.⁵¹ R은 -COOH,

표 1. 흡습 산화물 복합막의 특성³³

Polymer ^a	Modifiers ^b	Remarks ^c	ref
Nafion	SiO ₂	> 0.2 S/cm, 100 °C, 100% RH	36
Nafion	SiO ₂	DMFC, 145 °C, 4.5/5.5 atm (air), 350 mA/cm ² at 0.5 V	37
Nafion	SiO ₂ , PWA/SiO ₂ , SiWA/SiO ₂	DMFC, 145 °C, 3/4 atm, 400 mW/cm ² (O ₂), 250 mW/cm ² (air)	38
PVDF	SiO ₂ /H ₃ PO ₄	> 0.03 S/cm at 25 °C	39
Nafion	SiO ₂ /siloxane	H ₂ /O ₂ , 130 °C, 3/3 atm	40
Aciplex	SiO ₂ /siloxane	H ₂ /O ₂ , 130 °C, 3/3 atm	41
Nafion	SiO ₂ /PMoA	DMFC, > 0.3 S/cm at 90 °C	42
SPEK, SPEEK	ZrP/(SiO ₂ , TiO ₂ , ZrO ₂)	reduced methanol crossover	43
PVDF	SiO ₂ , TiO ₂ , Al ₂ O ₃ , doping acids	> 0.45 S/cm at 25 °C, DMFC at 80 °C	44

^aPVDF: poly(vinylidene fluoride), SPEK: sulfonated polyetheretherketone, SPEEK: sulfonated polyetheretherketone.

^bPWA: phosphotungstic acid, SiWA: silicotungstic acid, PMoA: H₃PMo₂O₁₀·nH₂O, 'RH': relative humidity, DMFC: direct methanol fuel cell.

표 2. 고온에서의 지르코늄 화합물의 전도도³³

Compound	Conductivity, S/cm	ref
α-Zr(O ₃ POH) ₂ ·H ₂ O	5×10 ⁻⁶ , 100 °C, 60% RH	46
	1×10 ⁻⁴ , 100 °C, 95% RH	46
α-Zr(O ₃ PC ₂ H ₃) _{1.15} (O ₃ PC ₆ H ₅ SO ₃ H) _{0.85}	5~12×10 ⁻⁶ , 180 °C, dry N ₂	47
α-Zr(O ₃ PCH ₂ OH) _{1.27} (O ₃ PC ₆ H ₄ SO ₃ H) _{0.73} ·nH ₂ O	8×10 ⁻³ , 100 °C, 60% RH	48
α-Zr(O ₃ PC ₆ H ₄ SO ₃ H) ₂ ·3.6H ₂ O	2.1×10 ⁻² , 105 °C, 85% RH	49
γ-Zr(PO ₄)(H ₂ PO ₄) _{0.54} (HO ₃ PC ₆ H ₄ SO ₃ H) _{0.46} ·nH ₂ O	5×10 ⁻² , 100 °C, 95% RH	50

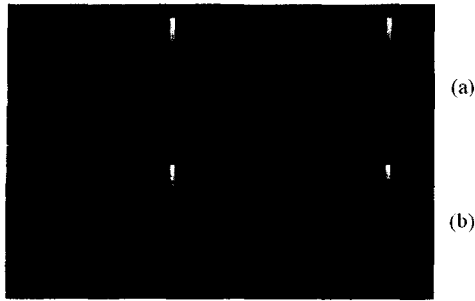


그림 11. 전자 미세탐침 원소분석을 이용하여 측정된 포스포르스 (왼쪽) 및 지르코늄 (오른쪽) 분산 사진: (a) 순수 Nafion 115 막 및 (b) Nafion 115/지르코늄 포스페이트 복합막.⁵²

-PO₃H, -SO₃H, NH₃⁺ 그룹을 포함하기 때문에 이 화합물은 프로톤 전도체로 간주되며, 적당한 R 그룹을 선택하면 Nafion 전해질막과 비슷한 0.05 S/cm의 전도도 값을 보인다고 보고하였다. 최근에는 고온 PEMFC용 Nafion/지르코늄 포스페이트 복합막이 보고되었다.⁵² 막을 끓는 메탄올-물 혼합물에 넣어 팽윤시킨 후, 지르코닐 클로라이드 (zirconyl chloride) 용액에 담가 이온 교환에 의한 Zr⁴⁺ 이온을 도입하는 방법을 통해 Nafion 막의 나노기공에 지르코늄 포스페이트 염을 가워 복합막을 제조하였고, 복합막에 지르코늄 포스페이트가 잘 분산되어 있음을 확인하였다 (그림 11). 이 복합막을 이용하여 제조한 막-전극 접합체 (membrane-electrode assembly, MEA)는 130 °C, 3 bar, 0.45 V 조건 하에서 1,000 mA/cm²의 H₂/O₂ PEMFC 성능을 보였다. 이 결과는 같은 조건하에서 250 mA/cm² 값을 보인 순수 Nafion 막과 비교하여 성능이 매우 우수하기 때문에, 130 °C 이상의 고온에서도 PEMFC의 운전이 가능함을 확인할 수 있다.

3.3.3 제올라이트 복합막

전형적인 미세다공성 제올라이트 (zeolite)는 알칼리 및 알칼리토금속의 규산알루미늄수화물로 이루어진 광물질을 총칭하며, 그 중 중요한 종류로는 analcime, chabazite, clinoptilolite, erionite, ferrierite, heulandite, laumontite, mordenite, phillipstie, mazzite 등이 있다 (그림 12). 천연광물 뿐만 아니라, 여러 가지 우수한 응용적 측면 때문에 150여종 이상의 합성 제올라이트가 개발되어 사용되고 있는데, 주기율표상의 I족 알루미늄노실리케이트 구성비와 II A족 금속성분에 따라 제올라이트 A, 제올라이트 X,

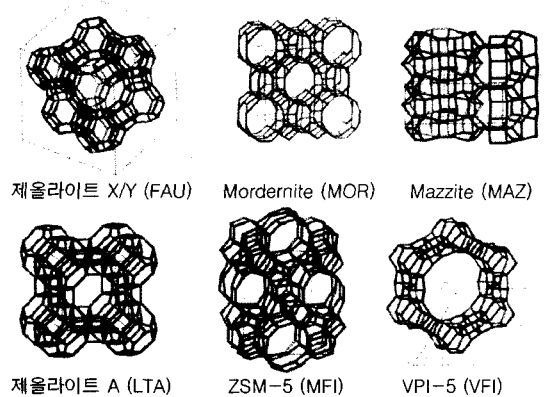


그림 12. 대표적인 제올라이트 결정구조.⁵⁶

제올라이트 Y, 제올라이트 L, ZSM-5, VPI-5 등의 다른 구조와 이름을 갖는다 (그림 12). 제올라이트는 미세다공 (기공 크기: 0.3~0.8 nm) 특성으로 표면적이 넓고 흡착용량이 크며 흡착성과 친수성을 조절할 수 있을 뿐만 아니라, 골격에 활성을 가질 수 있어 촉매 (catalyst)나 분자체 (molecular sieve) 및 흡착제 (adsorbent materials)로 널리 응용되고 있다. 최근에는 제올라이트를 이용하여 제조한 제올라이트/고분자 복합막을 연료전지용 전해질로 응용하려는 시도들이 보고되고 있다.⁵³⁻⁵⁵

Tricenzo 그룹은 천연 제올라이트인 chabazite와 clinoptilolite를 이용하여 제올라이트/Nafion 복합막을 제조하였다.⁵³ 복합막은 제올라이트 함량이 40 vol%까지 제올라이트의 균일한 분산도를 보였지만, 순수한 Nafion 전해질막에 비해 프로톤 전도도 및 메탄올 선택적 투과성이 낮은 것으로 보고되었다. Poltarzewski 그룹은 poly(tetrafluoroethylene) (PTFE)에 직접 합성한 제올라이트 Zeolon 100 H를 분산시켜 복합막을 제조하였다.⁵⁴ 이러한 복합막은 상온에서 대략 10⁻² S/cm의 높은 전도도와 50 mA/cm²의 최대 전류밀도 및 4 mW/cm²의 최대 출력밀도를 보였다. 하지만, 제올라이트 첨가에 따른 기계적 성질 및 전극과의 접촉력 저하와 같은 문제점은 개선되어야 한다고 보고하였다. 최근에는 H⁺-form mordenite를 이용하여 제조한 PEMFC용 Nafion/mordenite 복합막이 보고되었다 (그림 13).⁵⁵ 이 복합막은 mordenite 함량이 10 wt% 일 때 가장 좋은 성능을 보였으며, 100 °C 이상의 고온에서 순수한 Nafion 115를 이용하여 제조한 전해질막에 비해 높은 전도도를 보였다. 이는 mordenite의 흡습성

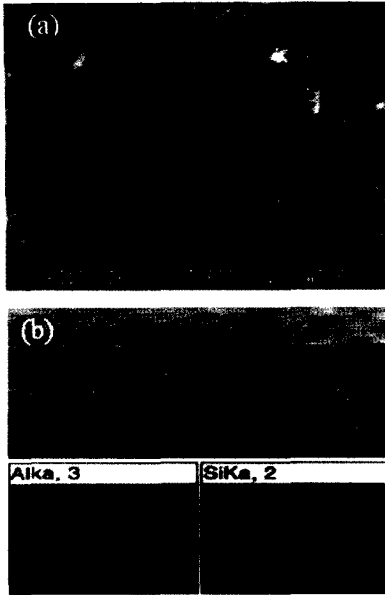


그림 13. (a) H⁺-form mordenite 분말의 SEM 사진 및 (b) 10 wt% mordenite를 포함한 Nafion/mordenite 복합막의 알루미늄 및 실리콘 분포 사진.⁵⁵

및 높은 이온 교환성 때문에 물 보유가 많아져 전도도가 증가된다고 보고하였다.

4. 방사능물질 누출 감지용 싸이클로덱스트린 나노튜브

분자 수준에서의 조작을 통해 구조를 설계하고 그에 따른 새로운 물리적, 화학적, 생물학적 물성이 생성될 수 있는 대표적 구조로는 나노입자 (nanoparticles), 나노판상 (nanolayers), 나노튜브 (nanotubes) 등이 있으며 이들의 적용을 통해 환경문제에 새로운 접근이 계속적으로 진행되고 있다. 본 내용에서는 합성 및 2차 결합 등의 분자 조작을 통해 제어된 싸이클로덱스트린 나노튜브를 이용한 나노/환경 융합형 기술에 대한 최신 연구 동향에 대해 소개하고자 한다.

4.1 싸이클로덱스트린 (Cyclodextrin)의 특성

환경기술은 크게 유해물질의 분리, 유해물질의 감지, 유해물질의 폐기처리 기술 등과 같은 분야에서 그 응용이 이루어지고 있다. 이미 산업체 등에서는 활성탄소나 금속이온 봉쇄제 등과 같이 흡착성을 지닌 물질을 이용하여 대기오염 및 수질오염 저감화 기술을 실용화하고 있으며 최근에는 주거 공간 및 생활

용품에 이르기까지 그러한 기술이 활용되고 있다. 특히 화학연료를 태우거나 자동차 배출가스로 인해 증가되고 있는 SO_x나 NO_x의 피해가 심각해지고 있는 가운데 특정 물질을 인식하여 결합하는 물질의 개발은 환경문제 개선의 핵심이 되고 있다. 1960년대 찰스 페더슨 (Charles pedersen)에 의해 발견된 고리형 에테르 분자가 그들의 사이즈에 따라 특정 금속과 배위 결합하여 콤플렉스를 형성할 수 있다는 host-guest 반응이 알려지게 된 이후로, 크립텐드 (cryptand), 칼릭사렌 (calixarene), 싸이클로판 (cyclophane), 스피렌드 (spherand) 등과 같은 고리형 화합물을 이용한 분자인식의 기술진보가 계속적으로 거듭되어져 왔고, 이런 분자인식 기술은 각종 환경기술과 결합, 환경 오염물질을 인식하여 제거하거나 감지할 수 있는 핵심 기술로 자리잡게 되었다.

싸이클로덱스트린은 글루코스 내 1, 4번 탄소의 수산기가 α-linkage로 6~8개 정도 연결되도록 합성된 튜브상 고리형 화합물이다. 일반적으로 글루코스 유닛 6개가 묶여진 것을 ‘α-싸이클로덱스트린’ 이라고 하며, 7개 혹은 8개가 묶인 고리형 화합물을 각각 ‘β-싸이클로덱스트린’ 혹은 ‘γ-싸이클로덱스트린’ 이라 부른다 (그림 14).⁵⁷

이들 싸이클로덱스트린은 가운데가 비어 있는 튜브 형태를 띠고 있는데 이런 분자 튜브의 빈 공간은 약 0.4~0.9 nm 정도의 지름을 갖으며 공간 크기는 인식할 수 있는 분자를 결정하는 중요한 요소가 된

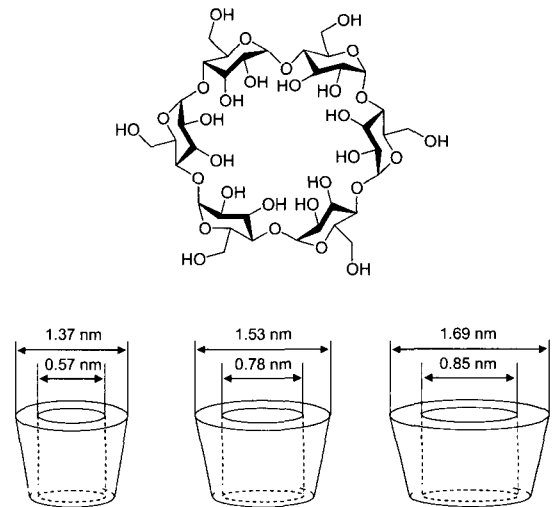


그림 14. 싸이클로덱스트린의 구조 및 크기.⁵⁸

다. 아울러 글루코스의 2, 3, 6번 탄소 위치에 결합되어 있는 수산기 (OH)는 싸이클로덱스트린의 친수성을 증가시켜 물에 잘 녹을 수 있게 해주며, 이러한 특성으로 인해 산업체에서 적용이 수월하고 여타의 분자와 다양한 형태의 수소결합을 형성할 수 있다. 그러나 무엇보다 싸이클로덱스트린의 가장 큰 특징은 친수성을 지닌 외부와는 달리 내부 빈 공간이 소수성을 지니고 있어 다양한 소수성 물질과 콤플렉스를 이룰 수 있다는 것이다 (그림 15).

싸이클로덱스트린과 콤플렉스된 guest 물질은 평상시 나타나지 않았던 물성들의 변화를 갖는다. 물에 잘 안 녹던 물질의 용해성이 증가된다거나, 열 및 자외선에 의해 산화되기 쉬웠던 물질의 안정성이 증가된다거나, 또는 승화나 휘발이 억제되기도 하고, 악취 물질을 흡착하여 쾌적한 환경을 유지토록 해주기도 한다. 이러한 이유로 싸이클로덱스트린은 음식 산업,⁵⁹ 제약업,⁶⁰ 화장품 제조업,⁶¹ 섬유 산업 등⁵⁷ 다양한 분야에서 사용이 이루어지고 있으며 무엇보다도 환경개선⁶² 측면에서 가장 큰 두각을 나타내고 있다. 이런 특징은 싸이클로덱스트린이 대기나 수질 혹은 토양에 존재하는 중금속, 유기 오염물질을 제거하여 환경 문제 개선에 큰 역할을 할 수 있도록 해주며, 특히 물에 존재하는 오염원을 흡착하거나 캡슐화시켜 수질 오염을 감소시키는 역할을 할 수 있다.^{63,64}

싸이클로덱스트린은 aliphatic chains, aldehydes, ketones, alcohols, organic acids, fatty acids, aromatics, halogens 및 amines 등의 극성물질 등과 다양하게 콤플렉스를 이룰 수 있는데 이들 host-guest 반응을 통한 콤플렉스 형성에 가장 중요한 요소는 guest 물질과 싸이클로덱스트린간의 크기 관계이다. 일반적으로 α -싸이클로덱스트린은 낮은 분자량의 화합물과 콤플렉스를 형성하기 쉽다고 알려져 있으며, β -싸이클로덱스트린은 aromatic 및 hetero-

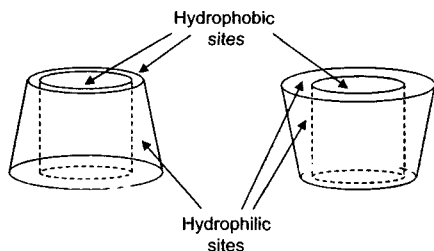


그림 15. 싸이클로덱스트린에서 친수성과 소수성 영역에 대한 모식도.⁵⁸

cycle류의 화합물과 콤플렉스 형성이 쉽다고 알려져 있다. γ -싸이클로덱스트린의 경우 steroids 같은 보다 큰 분자와 상호 결합이 수월하다 (그림 16).⁶⁵ 그러나 싸이클로덱스트린의 내부 공간 크기가 크다 해서 분자량이 작은 물질이 무조건 상호결합할 수 있는 것은 아니며, 상호 작용하기에 적합한 크기의 분자만이 싸이클로덱스트린과 분자 내 결합을 할 수 있다. Host-guest 반응의 두 번째 요소는 싸이클로덱스트린에 존재하는 수산기 (OH)와 guest 물질간의 2차 결합력 및 소수성 결합력으로 싸이클로덱스트린 내부의 좁은 공간내 guest가 침투할 때, 감소되는 엔트로피를 극복할 수 있을 만큼의 작용력이 host-guest 반응에 중요한 요소로 작용한다.⁶⁵

싸이클로덱스트린은 host-guest 반응을 통해 다양한 유해물질과 콤플렉스를 형성하여 오염원이 자연계로 배출되는 것을 막아준다. 그 응용분야는 매우 다양하여 수질 및 대기, 토양의 환경오염 해결에 적용될 수 있으며, 이들은 분자조립 및 치환기의 개질을 통해 더욱 다양한 분야로 적용되어질 수 있다. Ruben Dario Sinisterra는 α -싸이클로덱스트린을 이용하여 수은의 한 형태인 methylmercury (MeHg)의 독성을 저감화시킨 연구결과를 최근 발표하였다.⁶⁶ F. Fava는 토양 내에 존재하는 polychlorinated biphenyls (PCBs)를 hydroxypropyl- β -싸이클로덱스트린 (HPCD)과 γ -싸이클로덱스트린을 이용, 생분해하여 토양을 치유하는 연구를 진행하였고 실험실 스케일이 아닌 대규모 스케일의 ex-situ 방법으로도 그 적용이 가능함을 보였다.⁶⁷ M. A. Schlautman은 소수성 유기 오염물 (hydrophobic organic contaminants; HOCs)로 미생물에 의해 분해가 잘 되지 않아 토양오염의 원인이 되고 있는 phenanthrene의 제거를 촉진시키기 위해 electrokinetic (EK)을 이용한 방법에 HPCD를 도입하여 그 효율을 향상시켰다.⁶⁸ 이와 같은 결과 이외에도 phenanthrene, pyrene 등과 같은 물질의 분해성을 HPCD를 이용하여

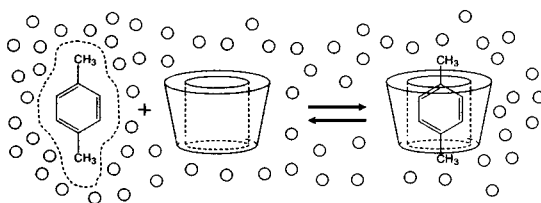
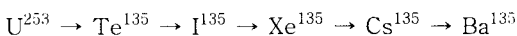


그림 16. 물 용매(O)하 p-Xylene과 싸이클로덱스트린간의 콤플렉스 형성 모식도.⁵⁸

여 증가시켰다는 유사한 보고도 발표되고 있다.⁷¹ 지금까지 언급한 연구 동향 이외에도 싸이클로텍스트린을 이용해서 페놀, *p*-클로로페놀, 벤젠 등과 같은 산업폐수 내 aromatic hydrocarbon과 같은 유해 물질을 현격히 감소시켰다는 보고도 이루어지고 있을 뿐만 아니라, trichlorfon과 같은 독성의 물질을 90% 정도 저감시켰다는 보고도 발표되고 있으며, 유기화학 산업체 현장의 가스 상 물질을 싸이클로텍스트린을 이용하여 저감시켰다는 결과도 발표되고 있다는 점에서 싸이클로텍스트린을 이용한 환경 개선 기술의 적용은 매우 우수하면서도 유용한 기술임을 확인할 수 있다.^{57,58}

4.2 나노튜브형 싸이클로텍스트린을 이용한 방사능 물질의 흡착 및 감지

최근 들어 에너지 문제의 심각성과 함께 핵발전체에 대한 관심이 날로 급증하고 있는 실정이다. 그러나 핵발전은 차세대 핵심 에너지 기술임에도 불구하고 폐기물 처리 및 방사능 오염에 대한 불안으로 설비에 많은 어려움이 존재한다. 이에 많은 연구진들은 방사능 및 핵폐기물의 환경오염 해결 방안에 대한 연구를 진행하고 있으며 특히 방사능 물질의 유출에 대한 흡착 및 감지 기술에 대해 많은 이목이 집중되고 있다. 아래의 도식은 우라늄이 분열되면서 생성되는 물질을 나타낸 것으로, 이때 방사성 요오드 (I^{135})와 방사성 제논 (Xe^{135})은 가스 상의 우라늄 분열 중간체이다.



요오드와 싸이클로텍스트린간의 반응에 대해서는 이미 1940년대부터 연구가 진행되어져 왔고, 싸이클로텍스트린이 요오드 혹은 요오드 이온 (I_3^-)과 매우 안정한 콤플렉스를 형성함이 밝혀졌다.⁷⁰⁻⁷² 최근 A. Khan에 의하면 싸이클로텍스트린과 I_3^- 이온은 싸이클로텍스트린 하나에 요오드 이온 하나가 결합한 1 : 1 구조보다 싸이클로텍스트린 2개에 1개의 요오드 이온이 갇혀있는 듯한 2 : 1 구조가 더 안정하며 콤플렉스의 농도가 증가할수록 360 nm 파장에 대한 흡수가 증가함을 밝혔다.⁷³ 이런 콤플렉스는 녹말과 요오드로 인해 형성되는 콤플렉스와 유사한 메커니즘을 따라 형성되며 콤플렉스 형성 시 검붉은 색으로 착색됨이 알려져 있다.⁷⁰ 이런 착색현상은 물질내의 녹말 및 요오드의 존재 여부를 알려주는 지시약의 역할을 하기도 한다.

최근 싸이클로텍스트린을 이용, 우라늄의 분열로 발생하는 방사성 요오드를 흡착시켜 더 이상의 방사능 유출을 억제하고자 하는 연구가 L. Szente에 의해 진행되었다 (그림 17).⁷⁴ L. Szente는 싸이클로텍스트린이 요오드를 흡착하여 충분히 안정화될 수 있음을 실험을 통해 확인하였고, 이를 통해 기존 수질 오염 및 대기 오염 저감화의 일반적 환경개선 효과 외에 방사능 오염에 대한 흡착제로서 싸이클로텍스트린의 사용에 대한 활용도를 넓혔다. 아울러 이들은 α, β, γ -싸이클로텍스트린 중 α -싸이클로텍스트린이 요오드에 대한 흡착 안정화도가 가장 높음을 확인하였고, 이들 보다 수산기가 methyl기로 개질된 dimethyl α -싸이클로텍스트린의 경우가 치환되지 않은 것보다 2배 이상 안정도가 높음을 밝혀냈다. 또한 일반적으로 흡착제로 많이 쓰이는 활성탄소 (activated carbon)보다 싸이클로텍스트린을 이용할 시 더 우수한 흡착효과를 지님을 실험적으로 확인하였다.

이와 같은 방사성 요오드 외에도 방사성 라돈 (radon) 가스를 α -싸이클로텍스트린으로 콤플렉스시켜 방사능에 대한 위험을 줄여준 연구결과도 보고되고 있다.⁷⁵

싸이클로텍스트린의 구조를 제어하지 않은 채 단순히 혼합해주었던 기존 연구 동향과는 달리, A. Harada는 싸이클로텍스트린에 자기집합적 성향을 부여하여 신개념의 나노튜브를 제조하는데 성공했다. A. Harada는 말단이 아민으로 치환된 폴리에틸렌글라이콜 (PEG)에 α -싸이클로텍스트린 포화용액을 투입하여 콤플렉스를 형성시킨 후 PEG 말단을 부피가 큰 물질로 막아주어 고분자 사슬에 싸이클로텍스트린이 꿰어진 목걸이 형태의 폴리토크세인을 제조하였다 (그림 18). 이들의 이러한 보고는 싸이클로텍스트린이 저분자 물질과 host-guest 반응을 보일뿐만 아니라 고분자도 host-guest 반응으로 고분자 사슬에 꿰

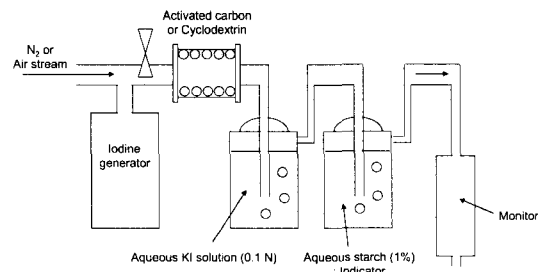


그림 17. 요오드의 흡착을 위한 실험 장치 모식도.⁷²

어진 목걸이 형태의 콤플렉스가 형성될 수 있다는 점에서 새로운 분자튜브 제조법에 대한 가능성을 열어 주는 계기가 되었다.⁷⁶ 폴리로텍세인이 제조가 가능함을 보인 이듬해, 목걸이 형태의 콤플렉스에서 사이클로덱스트린에 가교를 형성시켜준 뒤 긴 고분자 사슬을 빼내어 가운데가 비어 있는 나노튜브를 제조하는 방법을 발표하였다 (그림 19).⁷⁷ 이들은 이후로도 사슬길이, 구조, 치환기에 따른 고분자와 사이클로덱스트린간의 콤플렉스에 대해 연구를 계속 진행해 나가고 있다.⁷⁸⁻⁸¹

특히 A. Harada는 제조된 나노튜브에서 흥미로운 사실을 발견했다. 나노기술에 의해 구조가 제어되지 않은 사이클로덱스트린에 희석된 요오드 용액을 투입하였을 때는 색의 변이가 발생되지 않았지만, 구조가 제어된 자기집합적 사이클로덱스트린 분자튜브에 희석 요오드 용액을 넣었을 때는 짙은 자주색으로 즉석에서 착색이 된다는 것을 발견했다.⁷⁷ 아울러 고분자 사슬에 꿰어지지 않은 채로 epichlorohydrin으로 가교된 경우에도 착색이 되지 않았다. 이런 착색현상은 녹말과 요오드가 콤플렉스를 형성할 때 색을 띄는 것과 유사한 것으로 알려져 있다.⁷⁰ 녹말성분

의 20% 정도를 차지하고 있는 아밀로오즈 (amylose)는 글루코스 간의 α -linkage로 helical 구조를 갖게 된다. 이때 요오드 이온은 아밀로오즈의 helical 구조로 인해 생성된 빈 공간으로 침투하게 되고 콤플렉스를 형성하여 전하의 변이를 일으키는 것으로 알려져 있다. 이와 유사하게 사이클로덱스트린 분자튜브도 물에서 이온화된 요오드 상태인 I_3^- 이온이 튜브상의 내부 빈 공간으로 미끌어져 들어가게 되고 요오드 이온과 사이클로덱스트린의 글루코스 유닛간에 전기적 상호작용력에 의해 전하의 변화를 가져오게 된다.⁸² 특히 상호작용력 및 튜브형 사이클로덱스트린의 기하학적 구조로 인해 콤플렉스 내의 전자의 밀집상태가 변하게 되고 콤플렉스의 에너지 준위를 낮추어주어 장파장의 가시광선을 흡수하게 된다. 이런 장파장의 흡수는 짙은 자주색을 띄게 만들며, 특히 튜브 구조로 이루어져 있기 때문에 용매에 의한 영향력도 줄어들 뿐만 아니라 단일 사이클로덱스트린을 이용하였을 때보다 더 안정적인 콤플렉스를 형성할 수 있고 고집적화되어 있으므로 색 변이에 대한 민감도도 크게 증가한다. 실제 방사능 물질의 유출에 대한 환경 및 사회적 위기감은 더 뛰어난 방사능 물질의 감지 및 흡착성을 요구하고 있다. 이런 점에서 구조적으로 제어되어 방사성 요오드를 흡착할 뿐만 아니라 미세한 양에서도 감응을 보이는 나노튜브형 사이클로덱스트린은 보다 진보된 형태의 나노/환경기술로 주목받을 수 있다.

5. 결론

환경문제는 쾌적한 삶의 영위에 대한 인류의 욕구를 넘어 인류의 존폐와 관련되어 있는 문제이므로 반드시 해결되어야 할 것이다. 자외선에서만 광활성이 가능하다고 알려진 광촉매에 나노기술을 도입함으로써 가시광선에서도 활성이 가능하게 한 가시광선활성 광촉매, 최적 조건에 맞는 나노입자를 도입함으로써 청정발전 연료전지의 성능 향상을 가능케 할 수 있는 나노복합 전해질막, 독특한 분자구조로 제어되어 환경유해물질을 감지 혹은 저감화시킬 수 있는 사이클로덱스트린, 이들은 모두 나노기술과 융합된 환경기술이 기존 재료로서는 구현할 수 없었던 한계를 극복하여 날로 심각해지는 환경문제를 해결할 수 있는 핵심적 기술로 급부상하고 있음을 보여주고 있다. 이들 융합 기술은 환경문제 개선 효율을 극대화시킬 수 있을 뿐

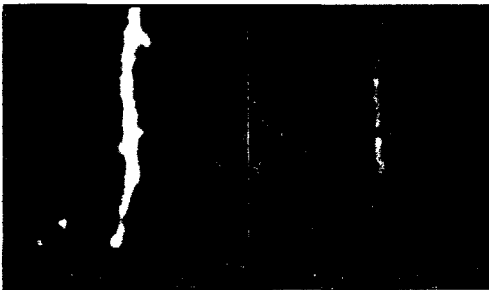


그림 18. α -사이클로덱스트린을 이용하여 제조한 폴리로텍세인의 AFM 사진.

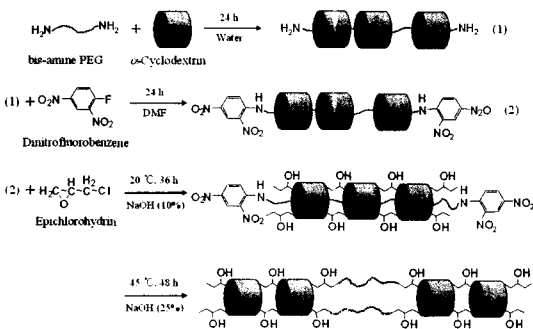


그림 19. α -사이클로덱스트린을 이용하여 제조한 나노튜브.⁷⁷

만 아니라, 보다 다양한 환경문제에 대한 해결책을 제시할 수 있을 것이다. 아울러 환경문제 개선을 통해 국가 경쟁력 우위를 확보할 수 있고 각종 환경 규제에 의해 발생된 수·출입 장벽을 넘을 수 있다는 점에서 경제적 파급효과도 크리라 예상된다. 이런 점에서 나노/환경 융합형 기술에 대한 발전 및 실적용이 시급하다 할 수 있다. 현재 나노/환경 융합형 기술에 대한 적용은 초기 단계에 있지만 환경문제 개선에 대한 요구의 급증으로 그에 대한 연구가 더욱 발전하리라 생각되며 본 기술은 환경문제 개선에 가장 중요하고 핵심적 위치를 차지하게 될 것으로 예상되어진다.

참고문헌

1. E. Borgarello, J. Kiwi, M. Graetzel, E. Pelizzetti, and M. Visca, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 2996 (1982).
2. W. Choi, A. Termin, and M. R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.*, **98**, 13669 (1994).
3. R. Abe, K. Hara, K. Sayama, K. Domen, and J. Arakawa, *J. Photochem. Photobiol. A*, **137**, 63 (2000).
4. S. Klosek and D. Raftery, *J. Phys. Chem.*, **105**, 2815 (2001).
5. X. Z. Li and F. B. Li, *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 2381 (2001).
6. Z. Zou, J. Ye, K. Sayama, and H. Arakawa, *Nature*, **414**, 625 (2001).
7. H. Yamashita, M. Harada, J. Misaka, M. Takeuchi, K. Ikeue, and M. Anpo, *J. Photochem. Photobiol. A*, **148**, 257 (2002).
8. R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, and Y. Taga, *Science*, **293**, 269 (2001).
9. U. M. Shahed, A.-S. M. Khan, and B. William, *Science*, **297**, 2243 (2002).
10. C. Lettmann, H. Hinrichs, and W. F. Maier, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 3160 (2001).
11. K. B. Dhanalakshmi, S. Latha, S. Anandan, and P. Maruthamuthu, *Int. J. Hydrogen Energy*, **26**, 669 (2001).
12. Y. Cho, W. Choi, C.-H. Lee, T. Hyeon, and H.-I. Lee, *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 966 (2001).
13. E. Bae and W. Choi, *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 147 (2003).
14. S. Arimori, S. Ushiroda, L. M. Peter, A. Jenkins, and T. D. James, *Chem. Commun.*, **10**, 1030 (2002).
15. X. Li, C. Chen, and J. Zhao, *Langmuir*, **17**, 4118 (2001).
16. A. Sanjuan, M. Alvaro, H. Garcia, and G. Aguirre, *Appl. Catal. B: Environ.*, **15**, 247 (1998).
17. B. W. Kim and K. J. Yoon, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **168**, 257 (2001).
18. B. O'Regan and M. Grätzel, *Nature*, **353**, 315 (1999).
19. A. Hagfeldt and M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.*, **33**, 269 (2000).
20. M. Hilgendorff, L. Spanhel, C. Rothenhasuler, and G. Miller, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 3632 (1998).
21. S. Ito, T. Takeuchi, and T. Katayama, *Chem. Mater.*, **15**, 2824 (2003).
22. A. Fujishima and K. Honda, *Nature*, **283**, 37 (1972).
23. A. Fujishima, T. N. Rao, and D. A. Tryk, *J. Photochem. Photobiol. C*, **1**, 1 (2000).
24. C.-H. Huang, T.-Y. Tseng, C.-H. Chien, M.-J. Yang, C.-C. Leu, T.-C. Chang, P.-T. Liu, and T.-Y. Huang, *Thin Solid Films*, **421**, 377 (2002).
25. M. Yoshino and M. Kakihana, *Chem. Mater.*, **14**, 3369 (2002).
26. M. Papageoriou, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 898 (1999).
27. R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, and Y. Taga, *Science*, **293**, 269 (2001).
28. Y. Umebayashi, T. Yamaki, H. Itoh, and K. Asai, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 454 (2002).
29. M. Grätzel, *Nature*, **414**, 338 (2001).
30. V. Durgakumari, M. Subrahmanyam, K. V. Subba Rao, A. Ratnamala, M. Noorjahan, and K. Tanaka, *Appl. Catal. A*, **234**, 155 (2002).
31. B. C. H. Steele and A. Heinzl, *Nature*, **414**, 345 (2001).
32. J. Larminie and A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*, Wiley, New York, 2000.
33. Q. Li, R. He, J. O. Jensen, and N. J. Bjerrum, *Chem. Mater.*, **15**, 4896 (2003).
34. A. Heinzl and V. M. Barragan, *J. Power Sources*, **84**, 70 (1999).
35. M. Watanabe, H. Uchida, Y. Seki, M. Emori, and P. Stonehart, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3847 (1996).
36. H. Wang, B. A. Holmberg, L. Huang, Z. Wang, A. Mitra, J. M. Norbeck, and Y. Yan, *J. Mater. Chem.*, **12**, 834 (2002).
37. P. L. Antonucci, A. S. Aricó, P. Creti, E. Rammunni, and V. Antonucci, *Solid State Ionics*, **125**, 431 (1999).
38. P. Staiti, A. S. Aricó, V. Baglio, F. Lufrano, E.

- Passalacqua, and V. Antonucci, *Solid State Ionics*, **145**, 101 (2001).
39. S. Panero, F. Ciuffa, A. D'Epifano, and B. Scrosati, *Electrochim. Acta*, **48**, 2009 (2003).
 40. K. T. Adjemian, S. Srinivasan, J. Benziger, and A. B. Bocarsly, *J. Power Sources*, **109**, 356 (2002).
 41. K. T. Adjemian, S. J. Lee, S. Srinivasan, J. Benziger, and A. B. Bocarsly, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, A256 (2002).
 42. P. Dimitrova, K. A. Friedrich, U. Stimming, and B. Vogt, *Solid State Ionics*, **150**, 115 (2002).
 43. S. P. Nunes, B. Ruffmann, E. Rikowski, S. Vetter, and K. Richau, *J. Membr. Sci.*, **203**, 215 (2002).
 44. E. Peled, T. Duvdevani, A. Aharon, and A. Melman, *Electrochim. Solid State Lett.*, **3**, 525 (2000).
 45. A. Clearfield and J. A. Stynes, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 117 (1964).
 46. G. Alberti, M. Casciola, and R. Palombari, *J. Membr. Sci.*, **172**, 233 (2000).
 47. G. Alberti, M. Casciola, and R. Palombari, *Solid State Ionics*, **58**, 339 (1992).
 48. G. Alberti, M. Casciola, U. Costantino, A. Peraio, and E. Montoneri, *Solid State Ionics*, **50**, 315 (1992).
 49. E. W. Stein, A. Clearfield, and M. A. Subramanian, *Solid State Ionics*, **83**, 113 (1996).
 50. G. Alberti, L. Boccali, M. Casciola, L. Massinelli, and E. Montoneri, *Solid State Ionics*, **84**, 97 (1996).
 51. G. Alberti and M. Casciola, *Solid State Ionics*, **97**, 177 (1997).
 52. P. Costamagna, C. Yang, A. B. Bocarsly, and S. Srinivasan, *Electrochim. Acta*, **1023**, 1033 (2002).
 53. V. Tricoli and F. Nannetti, *Electrochim. Acta*, **48**, 2625 (2003).
 54. Z. Poltarzewski, W. Wiecek, J. Przulski, and V. Antonucci, *Solid State Ionics*, **119**, 301 (1999).
 55. S.-H. Kwak, T.-H. Yang, C.-S. Kim, and K. H. Yoon, *Solid State Ionics*, **160**, 309 (2003).
 56. E. L. Clennan, *Coordination Chemistry Reviews*, in press (2004).
 57. A. R. Hedges, *Chem. Rev.*, **98**, 2035 (1998).
 58. J. Szejtli, *Chem. Rev.*, **98**, 1743 (1998).
 59. N. Fujishima, K. Kusaka, T. Umino, T. Urushinata, and K. Terumi, JP 136,898 (2001).
 60. R. Bhardwaj, T. R. Dorr, and J. Blanchard, *J. Pharm. Sci. Technol.*, **54**, 233 (2000).
 61. L. Holland, G. Rizzi, and P. Malton, *PCT Int. Appl.*, WO 67,716 (1999).
 62. M. Lezcano, W. Ai-Soufi, M. Novo, E. Rodriguez-Nunez, and V. J. Tato, *J. Agric. Food Chem.*, **50**, 108 (2002).
 63. S. Gao and L. Wang, *Huanjing Kexue Jinzhan*, **6**, 80 (1998).
 64. C. Wu and J. Fan, *Shuichuli Jishu*, **24**, 67 (1998).
 65. E. M. Martin Del Valle, *Process Biochem.*, in press (2003).
 66. R. D. Sinisterra, *Appl. Organometal. Chem.*, **14**, 507 (2000).
 67. F. Fava, D. D. Gioia, and L. Marchetti, *Biotechnol. Bioeng.*, **58**, 345 (1998).
 68. S.-O. Ko, M. A. Schlautman, and E. R. Carraway, *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 1535 (2000).
 69. J. B. Reid, D. J. Stokes, C. K. Jones, and T. K. Semple, *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 3174 (2000).
 70. J. A. Thoma and D. J. French, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 6142 (1958).
 71. I. Sanemasa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 2269 (1986).
 72. J. Diard, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **189**, 113 (1985).
 73. J. W. Minns and A. Khan, *J. Phys. Chem. A*, **106**, 6421 (2002).
 74. L. Szenté, E. Fenyvsi, and J. Szejtli, *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 4495 (1999).
 75. S. V. Andreev, I. I. Gusarov, and K. A. Kurrinen, *Izobreteniya*, **1**, 162 (1996).
 76. A. Harada, J. Li, and M. Kamachi, *Nature*, **356**, 325 (1992).
 77. A. Harada, J. Li, and M. Kamachi, *Nature*, **364**, 516 (1993).
 78. A. Harada, J. Li, and M. Kamachi, *Nature*, **370**, 126 (1994).
 79. M. Okada, M. Kamachi, and A. Harada, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 2607 (1999).
 80. Y. Kawaguchi and A. Harada, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 3797 (2000).
 81. H. Okumura, Y. Kawaguchi, and A. Harada, *Macromolecules*, **36**, 6422 (2003).
 82. R. J. Fessenden and J. S. Fessenden, *Organic Chemistry*, 4th ed., Brooks/Cole Publishing Company, California, 1990.