

환경오염물 흡착제로 탄소 나노튜브의 응용

한국과학기술정보연구원
전문연구위원 양용식
(yys807@reseat.re.kr)

1. 서론

- 탄소 나노튜브(carbon nanotube)는 튜브의 길이와 직경, 원자배열, 나노 구조 등에 따라 기계적 특성, 열적 특성, 전기적 특성, 광전자적(optoelectronic) 특성이 독특하기 때문에 이들에 대한 연구범위와 응용범위가 급속하게 확산되고 있다.
- 본 논문에서는 단일벽(single walled)과 다중벽(multi walled) 탄소 나노튜브가 기체 상태나 수용액 상태로 존재하는 유기 및 무기 오염물의 제거에 응용된 연구사례들을 탄소 나노튜브의 흡착특성에 초점을 맞추어 살펴보았다.

2. 탄소 나노튜브의 흡착특성

- 활성탄의 흡착특성은 기공크기 분포와 흡착에너지 분포로 설명되지만 탄소 나노튜브의 경우에는 원자단위의 구조와 흡착질 분자(adsorbate molecule)가 흡착될 수 있는 흡착점(adsorption sites)에 대한 특징들이 잘 밝혀져 있기 때문에 이들을 통해 흡착특성이 설명되게 된다.
- 탄소 나노튜브도 활성탄과 같이 큰 비표면적과 기공부피를 갖고 있어 물리흡착(physical adsorption)성능이 우수하기 때문에 중금속이온, 방사성 핵종(radionuclides), 유기화합물, 수소와 같은 작은 기체분자의 흡착 등에 탄소 나노튜브를 응용한 연구사례들이 발표되고 있다.
- 탄소 나노튜브는 구조적으로 잘 규명된 물질이기 때문에 이에 대한 흡착특성 연구결과는 흡착제로서의 응용 가능성을 판단하는 목적 이외에 다른 복잡한 흡착현상들을 밝히는 데 중요한 자료로 활용될 수 있다.

- 탄소 나노튜브의 흡착특성은 흡착점, 산소함량, 불순물함량, 금속이나 비금속 원소의 도핑(doping), 나노튜브의 끝이 열려 있느냐 아니면 닫혀 있느냐 등에 따라 차이를 보인다.
 - 탄소 나노튜브 묶음(bundle)에는 개개 튜브의 내부(internal), 인접한 튜브들에 의해 형성된 내부통로(interstitial channel), 외부 홈(external groove site), 외부표면(external surface)과 같은 4개의 서로 다른 형태의 흡착점들이 존재하며 일반적으로 동일한 온도와 압력조건에서 튜브 내부나 내부통로보다 외부표면이나 외부 홈이 흡착평형상태에 먼저 도달한다.
 - 끝이 열려있는 탄소 나노튜브가 닫혀있는 것보다 흡착속도가 빠르고 포화흡착용량(saturation adsorption capacity)이 크다는 연구결과가 있다.
 - 탄소를 코팅된 촉매입자, 그을음(soot) 등 탄소 나노튜브에 존재하는 불순물들로 인해 비표면적과 기공부피가 감소하게 되어 흡착성이 떨어진다는 연구결과가 있다.
 - 탄소 나노튜브의 제조나 정제과정에서 -OH, -C=O, -COOH 등과 같은 산소를 함유한 작용기(functional group)들이 표면에 생성될 수 있으며 이들은 탄소 나노튜브 표면이 친수성(hydrophilic)을 띠도록 하여 극성화합물의 흡착에 유리하게 작용할 수 있으나 흡착질 분자(adsorbate molecule)의 확산을 방해하거나 비표면적을 감소시켜 흡착에 불리하게 작용할 수도 있다.
 - 탄소 나노튜브에 B(붕소), N(질소), Pt(백금), Se(셀레늄), Al(알루미늄), Li(리튬), K(칼륨)와 같은 원소들을 도핑하면 탄소 나노튜브의 탄소 고리와 도핑된 원자 사이의 상호작용으로 흡착특성에 변화가 생기며 단일벽 탄소 나노튜브에 B(붕소)나 N(질소)을 도핑하면 수소분자의 흡착에너지(adsorption energy)가 감소된다는 연구결과가 있다.

3. 흡착제로의 응용

3.1 기체흡착에 응용

- 탄소 나노튜브 묶음에 의한 기체흡착은 개개의 나노튜브 내부와 표면 뿐 아니라 나노튜브들이 서로 인접하면서 형성된 기공이나 표면에서도 일어나기 때문에 개개 나노튜브와 묶음의 기하학적 구조가 흡착특성에 영향을 미친다.
 - 2007년 Arab 등의 비활성기체 흡착에 관한 연구결과에 의하면 개개 나노튜브의 직경, 길이, 튜브 끝의 개폐여부, 묶음을 이루는 나노튜브의 수, 그리고 비활성기체의 종류에 따라 흡착등온선(adsorption isotherm curve)의 모양이 다르게 나타났다.
 - 탄소 나노튜브의 내부(internal)나 인접한 튜브들에 형성된 틈새(interstitial channel)가 외부표면보다 흡착에너지가 크며 결손부위(defects)에서 흡착이 잘 일어난다.
 - 2003년 Hou 등의 튜브외경이 13~53nm 크기인 다중벽 탄소 나노튜브에 의한 수소 흡탈착 연구결과, 튜브외경이 클수록 수소 흡착용량(adsorption capacity)이 크게 나타났다.
 - 2006년 Zill등의 다중벽 탄소 나노튜브에 대한 질소흡착 연구결과, 개개의 나노튜브가 수직으로 배열되어 튜브 사이의 틈새가 많이 형성될수록 질소 흡착용량이 크게 나타났다.

3.2 액체흡착에 응용

- 활성탄과 같은 다른 흡착제들보다 탄소 나노튜브가 액체상의 중금속이온에 대한 흡착용량이 우수하다는 연구결과들이 있다.
 - 중금속이온의 종류에 따라 흡착용량에 차이가 있으며 중금속이온의 이온반경(ionic radius)보다 탄소 나노튜브의 구조적 특성이나 표면화학적 특성이 흡착용량에 영향을 미친다.
 - 중금속이온의 흡착에는 물리흡착 작용보다는 탄소 나노튜브 표면의 작용기와 중금속이온 간에 착화합물(complex)을 형성하는 화학작용의 기여도가 크다.

- 용액의 산도(pH)는 중금속이온의 이온상태뿐 아니라 탄소 나노튜브의 표면전하(surface charge)상태에 영향을 주기 때문에 중금속이온의 흡착에 중요한 역할을 하며 일반적으로 산도가 높을수록 흡착에 유리하다.
 - 탄소 나노튜브 표면의 작용기가 중금속이온 흡착에 중요한 역할을 하기 때문에 탄소 나노튜브를 산이나 알칼리로 화학적으로 활성화시키면 표면 작용기의 밀도가 증가되어 흡착용량을 증가시킬 수 있다.
- 방사성 핵종(radionuclide)의 흡착에 탄소 나노튜브를 응용한 사례는 많지 않으나 란타넘계열(lanthanides)과 악티늄계열(actinides)의 몇 가지 원소들을 대상으로 한 흡착연구들이 있다.
- 탄소 나노튜브에 의한 방사성 핵종의 흡착은 화학흡착이나 표면에서의 강한 착화합물 형성에 기인한 것으로 설명하고 있으며 튜브의 내부나 튜브 사이의 내부통로에 흡착된 것은 탈착이 잘 되지 않기 때문에 방사성 핵종을 장기간 안전하게 처리하는 데 유리하다.
 - 2008년 Chen 등의 산화 처리한 다중벽 탄소 나노튜브에 의한 Sr(II)과 Eu(III)의 흡착실험결과, 용액의 산도가 높고 이온강도(ionic strength)가 낮을수록 흡착용량이 증가하였다.
 - 2009년 Fan 등과 Chen 등은 흡착질 용액 중에 각각 휴믹산(humic acid)이나 폴리아크릴산(polyacrylic acid)이 존재하면 다중벽 탄소 나노튜브에 의한 Eu(III)의 흡착용량이 증가한다는 사실을 밝혀냈다.
 - 2009년 Shao 등은 carboxymethyl cellulose(CMC)를 다중벽 탄소 나노튜브에 그래프팅(grafting)하면 순수한 다중벽 탄소 나노튜브에서 보다 UO_2^{2+} 흡착성이 향상된다는 사실을 밝혀냈다.
- 탄소 나노튜브는 여러 가지 유기오염물들을 흡착할 수 있지만 특히 방향족 유기화합물에 대한 흡착성이 우수하며 방향족화합물의 크기와 형상에 따라 선택성을 지니고 있고 암모니아 가스로 처리한 다중벽 탄소 나노튜브는 활성탄보다 염화페놀화합물에 대한 흡착속도가 빠르다는 연구결과들이 있다.

- 탄소 나노튜브의 유기오염물 흡착성에 영향을 미치는 요소로는 용액의 산도와 이온강도, 유기오염물의 극성, 소수성, 분자크기, 작용기, 그리고 탄소 나노튜브의 크기, 형상, 비표면적, 기공부피와 같은 구조적 특성들을 들 수 있다.
 - 탄소 나노튜브 묶음에는 흡착에너지가 서로 다른 여러 흡착점들이 존재하고 흡착과정에 표면응축이나 모세관응축(capillary condensation) 현상이 수반되기 때문에 탄소 나노튜브 묶음에 의한 유기오염물 흡착 불균일(adsorption heterogeneity)이 일어나고 흡착탈착이력현상(adsorption desorption hysteresis)을 보이는 특징을 나타낸다.
 - 탄소 나노튜브의 유기오염물 흡착 메커니즘은 나노튜브의 탄소 고리와 유기오염물의 방향족 고리 사이의 π - π 결합, 정전기적 상호작용, 수소결합, 소수성 상호작용(hydrophobic interaction) 등으로 설명되고 있다.
- 탄소 나노튜브의 유기오염물 흡착성 연구는 대부분 용액 중에 한 종류의 흡착질이 존재하는 경우에 대한 것이고 여러 가지 오염물들이 복합적으로 존재하는 경우에 대한 연구결과는 제한적이다.
- 2008년 Chen 등은 다중벽 탄소 나노튜브에 의한 atrazine의 흡착연구에서 Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} 등의 금속이온들이 공존할 때 atrazine의 흡착성이 저하됨을 밝혀냈다.
 - 2006년 Yang 등은 다중벽 탄소 나노튜브에 의한 phenanthrene, naphthalene, pyrene의 경쟁적 흡착(competitive adsorption)에 관한 연구에서 제1 용질(primary solute)의 농도가 낮을 때 경쟁적 흡착이 두드러지며 흡착질 분자의 크기가 클수록 흡착용량이 적다는 사실을 밝혀냈다.

4. 결론 및 향후 연구방향

- 탄소 나노튜브는 내부 및 외부 표면에 흡착에너지가 다른 여러 종류의 흡착점들이 존재하여 수용액 중의 유기오염물과 금속이온에 대하여 독특한 흡착특성을 나타내고 있다.

- 앞으로 탄소 나노튜브의 흡착제로서의 응용성을 높이기 위해서는 비 표면적이나 기공크기 등과 같은 구조적 특성을 개선하기 위한 제조공정 연구와 표면화학적 특성을 개선하기 위한 물리화학적 처리기술 연구들이 계속되어야 한다.

출처 : Xuemei Ren, Changlun Chen, Masaaki Nagatsu, Xiangke Wang, "Carbon nanotubes as adsorbents in environmental pollution management: A review", *Chemical Engineering Journal* , 170, 2011, pp.395~410



◁ 전문가 제언 ▷

- 본 논문에서는 탄소 나노튜브의 흡착특성과 이를 기체나 액체상의 흡착제로 응용한 연구사례들을 개괄적으로 언급하였다. 그러나 기체흡착에 응용한 사례는 수소나 비활성기체에 국한되어 휘발성 유기화합물이나 기타 대기오염물질의 흡착에 대한 부분이 언급되지 않았으며 액체 흡착에 응용한 사례도 주로 중금속이온과 방향족 유기화합물로 제한되어 있었다.
- 따라서 탄소 나노튜브가 환경오염물질의 흡착에 응용되기 위해서는 본 논문에서 검토되지 못한 여러 가지 대기 및 수질 오염물질에 대한 흡착실험결과들이 앞으로 추가될 필요가 있다.
- 많은 흡착실험들이 수행되더라도 탄소 나노튜브는 활성탄, 제올라이트, 실리카, 알루미나, 탄소분자체(carbon molecular sieve) 등 기존의 흡착제들에 비하여 제조단가가 높고 액체상의 오염물질 제거에 사용된 후에 분리, 회수하는 데 어려움이 예상되기 때문에 환경오염물질을 제거하기 위한 일반적인 흡착제로 실용성을 갖기는 쉽지 않을 것으로 판단된다.
- 따라서 기존의 흡착제나 촉매들로 제거하기 어려운 환경오염물질에 초점을 맞추어 탄소 나노튜브의 구조적 특성과 표면화학적 특성을 다양하게 변화시키면서 특수한 응용분야를 모색하는 것이 바람직하다.
- 국내에서 탄소 나노튜브에 대한 연구는 다양한 응용분야들을 겨냥하여 활발하게 진행되어 오고 있으나 흡착제로 응용하기 위한 연구사례는 극히 제한적으로 이산화탄소와 휴믹산(humic acid)의 흡착특성에 관한 연구와 백금 촉매의 담체로 응용한 연구사례가 있는 정도이다.
- 지금까지 이 분야의 연구는 초보적 단계로 탄소 나노튜브의 일반적인 흡착특성을 규명하는 데 초점을 맞추고 있는 실정이다. 앞으로 응용가능성이 높은 환경오염물질을 발굴하여 실제 환경에서 오염제거효율이나 처리공정 변수들을 최적화하기 위한 연구들이 수행되어야 할 것으로 본다.

이 분석물은 **교육과학기술부 과학기술진흥금**을 지원받아 작성하였습니다.