

금속산화물의 나노튜브 (Metal oxide nanotubes)

한국에너지기술연구원

이승재

금속산화물 나노튜브는 템플레이트 반응, 졸-겔 화학, 수열방법 등을 이용한 다양한 기술에 의해 제조되고 있다. CNT 외에도 산화 나노튜브를 성장시키는 데 유기 계면활성제가 이용된다. 양극산화 알루미늄의 세공은 TiO_2 와 Al_2O_3 나노튜브의 성장을 위한 템플레이트로 사용되고 있다.

1. VO_x 나노튜브

바나듐 산화물은 구조적 유연성과 촉매와 전기화학적 성질로 인해 많은 관심을 끌고 있다. V_2O_5 는 층구조로 이루어져 있으며, 여기에는 VO_5 정방형 피라미드의 꼭지점과 변들이 연결되어 층을 형성한다. V-O 간의 거리가 멀어 층간 상호작용은 약하다. 이러한 구조적 특성으로 층간의 공간 사이에 다양한 양이온 들이 삽입될 수 있다. Alkylammonium 이온의 경우에는 수열조건에서 층 사이에 쉽게 삽입될 수 있다. 따라서 이러한 계는 graphite와 층을 이루는 dichalcogenide와 유사하다. 1998년에는 alkylammonium이 삽입된 VO_x 나노튜브가 수열 방법으로 합성되었다. 바나듐 알콕시드 전구체를 hexadecylamine의 존재 하에서 가수분해시키면, 바나듐 산화물과 계면활성제가 층별로 구성되어 수열조건에서 삽입된 아민을 따라 VO_x 나노튜브가 생성된다. 이렇게 생성된 바나듐 산화물 나노튜브의 특징은 바나듐이 혼합된 결합 원자가를 가지고 있어 산화-환원 반응에 활성을 나타낸다. 523K 이상의 온도에서는 구조적 안정성을 잃게 되므로, 템플레이트는 소성으로 제거될 수 없다. 그렇지만, 순한 산성의 조건에서 계면활성제를 부분적으로 추출하는 것은 가능하다. 나노튜브 사이의 공간에 존재하는 alkylamine은 α,ω -diamine과 같이 다양한 사슬의 alkylamine으로 교환될 수 있는 것으로 나타났다. VO_x 나노튜브의 층간 거리는 아민 템플레이트의 $-\text{CH}_2-$ 사슬의 길이에 따라 조절될 수 있다. Diamine으로 만들어진 튜브의 벽이 monoamine으로 만든 튜브의 벽보다 두꺼웠다. XRD 패턴을 살펴보면 alkyl 사슬 길이에 따른 층간 거리의 변화는 층 사이에 존재하는 아민 분자의 단분자 층 배열에 의한 것으로 보인다. VO_x 나노튜브에서 아민은 구조를 유도하는 요소로 작용하며, 튜브의 벽 사이에 들어있다.

수열조건에서 합성된 대부분의 VO_x 나노튜브는 끝이 개방되어 있다. 끝이 평평하거나 원뿔형의 팁 모양으로 닫혀 있는 경우는 거의 없다. 나노튜브의 TEM 단면 사진을 살펴보면, 튜브는 하나나 두개의 층이 소용돌이 형태를 이루어 나선형 같은 모양을 띤다. 튜브 벽에 있는 비대칭형의 줄무늬 패턴은 대부분의 나노튜브가 회전하였을 때 대칭형이 아니라 놀리고 벽에 구멍이 있다는 것을 보여주는 좋은 예이다.

Diamine이 삽입된 VOx 나노튜브는 다층의 소용돌이 모양으로 좁은 중심부와 두꺼운 벽을 가지고 있으며, 여러 바나듐 산화물 층이 다발로 구성되어 있다. 또한 diamine을 포함하는 VOx 나노튜브는 벽에 있는 구멍의 숫자가 비교적 적으며, 튜브 길이를 따라 튜브들이 균일한 거리를 유지하며 정렬되어 있다. 이러한 나노튜브의 소용돌이 같은 구조로 인하여 높은 구조적 유연성을 나타내며, 따라서 교환 반응이 쉽게 일어난다. 이 같은 VOx의 소용돌이 구조는 탄소나 금속 dichalcogenide으로 생성된 나노튜브와는 다르다.

Alkylammonium이 삽입된 VOx 나노튜브는 상자성의 성질을 가지며, 반금속성 (semimetallic)을 나타내는데 이는 아마도 혼합된 결합 원자가를 가진 V 센터에 기인하는 것으로 보인다. V(IV)의 함량을 계산하여 보면 약 45-50 % 정도인 것으로 나타나며, tetrahedral의 VO₄와 square-pyramid의 VO₅가 동시에 존재한다.

모세관에 마이크로 주물 (micromolding in capillaries: MIMIC) 방법을 이용하면, 아민이 삽입된 VOx 나노튜브를 합성된 채로 유리 기판에 정렬시킬 수 있다. 탄성을 가지는 polydimethylsiloxane (PDMS) 스탬프에 5 μm의 모세관들을 병렬로 패터닝시켜 주물로 사용한다. 옥탄올에 VOx 나노튜브를 현탁시킨 용액으로 모세관을 채운 다음, 용매를 증발시키고 주물을 제거하면, 나노튜브들이 잘 정렬된 뭉치들이 얻어진다.

긴 알킬 사슬을 가지는 모노아민을 포함하는 바나듐 산화물 나노튜브는 VOCl₃와 V₂O₅ 같이 알콕시드가 아닌 바나듐 전구체를 이용하여 제조되기도 한다. 그러면 바나듐 전구체의 아민 복합체가 가수분해되고, 전구체를 수열처리하여 수율이 좋은 아민이 포함된 VOx 나노튜브를 얻는다. 층간의 거리는 알킬 아민의 사슬 길이와 비례하여, 나노튜브의 구조를 유도하는 템플레이트로 작용한다. TEM의 단면 사진을 보면, 동심의 튜브 보다는 나선형의 소용돌이 형태가 지배적이다.

바나듐 산화물-dodecylamine 복합 나노튜브로부터 출발하여 Mn-V-oxide를 제조할 수 있다. 복합 나노튜브는 V₂O₅와 dodecylamine을 에탄올과 물에 혼합하여 얻어진다. 아민 템플레이트는 알코올 수용액에 존재하는 Mn²⁺와 같은 이온들과 쉽게 치환되거나 이온교환되어, Mn-V-O 나노튜브를 얻을 수 있다. 대부분의 나노튜브 끝은 개방되어 있지만, 끝 주위가 튜브의 측면으로 싸여 막히는 경우도 있다. Mn²⁺ 이온은 구조 내의 유기 양이온으로 대체되어 층간에 삽입될 수 있다.

2. TiO₂

층 구조를 가지고 있지 않은 TiO₂와 ZrO₂와 같은 전이금속 산화물의 나노튜브는 졸-겔 방법, 막을 이용한 성장, 그리고 템플레이트 성장 등으로 제조할 수 있다. 티타니아 튜브는 먼저 전기화학적 방법으로 만들어 졌다. 양극산화 알루미늄 다공성 막의 네거티브 구조를 가지는 고분자 주물을 사용하여 티타니아 나노튜브를 전기적으로 침착시킨다. 얻어진 티타니아 상은 무정형이며, 소성을 통해 결정화를 이루도

록 하여 튜브 구조의 변형을 야기시킨다. 튜브의 지름은 약 70-100 nm 정도이며, 막의 세공 크기를 이용하여 조절될 수 있다. SiO_2 와 TiO_2 의 혼합물로 이루어진 겔에서 침상의 anatase 나노튜브를 침전시킬 수 있다. Titanium isopropoxide와 tetraethylorthosilicate (TEOS)의 혼합물을 가수분해 시키고 배양기에서 겔화 시킨다. 만들어진 겔을 다시 870 K로 가열하면 미세한 TiO_2 (anatase) 결정을 얻을 수 있다. 이것을 380 K에서 20 시간 동안 NaOH로 처리하면 TiO_2 나노튜브의 상을 얻게 된다. 생성물 안에 존재하는 무정형의 SiO_2 관련 상은 화학적 처리를 통해 제거된다. 이러한 방법으로 생성된 나노튜브의 지름은 약 8nm이며, 길이는 100 nm 정도까지 얻을 수 있다.

알루미나 막의 세공에 TiF_4 를 직접 침착시켜 티타니아 나노튜브를 생성할 수도 있다. 전기화학적으로 얻어진 다공성 알루미나 막을 TiF_4 와 암모니아 수용액에 담궈 60 °C로 유지시킨다. 생성된 나노튜브의 벽에는 anatase의 작은 나노입자들이 붙어있다. 침착 시간을 오래 주면 티타니아 막대가 형성된다. 티타니아가 과포화된 초기의 용액에서는 anatase 핵들이 형성되어 다공성 막의 내벽에 붙어 나노튜브를 형성하게 된다. 이와 같이 형성된 anatase 나노튜브의 광촉매 활성은 기존의 방법으로 만들어진 anatase 분말과 유사한 것으로 나타났다. 또한 전기적으로 자아낸 고분자 섬유를 템플레이트로 사용하여 티타니아 나노튜브를 만들 수 있다. 고분자 섬유를 titanium isopropoxide 용액에 담근 다음 에탄올-물에 담궈 가수분해 시키고 응축시켜, 고분자 섬유에 티타늄 산화물을 코팅한다. 고분자 섬유에 코팅된 티타늄 산화물을 열처리함으로써 고분자를 제거하여 내부가 빈 나노튜브의 티타니아를 얻게 된다. HREM 사진을 살펴보면, 나노튜브의 벽을 이루는 각각의 입자들이 anatase 상의 결정들로 이루어져 있다. 졸-겔 코팅 방법을 이용하면, 고분자 섬유의 미세한 부분까지 모방할 수 있어, 튜브의 내벽에 마디를 형성할 수 있다. 순수한 Ti 판을 0.5 - 3.5 %의 HF 수용액에서 양극산화 처리를 하여 잘 정렬되고 균일한 티타니아 나노튜브를 얻을 수 있다. 이들 튜브의 위쪽 끝은 대부분 개방되어 있다. 최근에는 TiF_4 를 산성의 조건과 60 °C에서 가수분해 시켜 단결정의 TiO_2 (anatase) 나노튜브를 만들었다. 생성된 TiO_2 나노튜브의 대부분은 끝이 구형이나 다면체의 형태로 막혀있다.

양극산화 알루미나의 세공을 이용하여, SiO_2 나노튜브에 싸인 TiO_2 나노튜브를 성장시킬 수 있다. 먼저 SiO_2 나노튜브를 양극산화 알루미나 막의 세공안에서 성장시킨 다음, TiO_2 나노튜브를 SiO_2 나노튜브의 안쪽에서 성장시킨다. 무정형의 덩개 사이에 존재하는 Ti-O-Si 결합을 통해 이러한 복합 나노튜브가 생성되는 것으로 판단된다.

3. SiO_2 와 Al_2O_3 나노튜브

3.1 SiO_2

졸-겔 방법을 이용하여 주로 실리카 겔 나노튜브와 mesoporous 실리카 나노튜브

를 만든다. TEOS를 암모니아와 D,L-tartaric acid의 존재 하에서 가수분해 시켜 실리카 나노튜브를 얻었다. 또한 mesoporous 실리카 물질을 암모니아 수열 후처리함으로써 mesoporous 실리카 나노튜브를 만든다. 이러한 방법을 통해 세공의 크기와 나노채널의 규칙성, mesoporous 물질의 형태를 동시에 재구성할 수 있다. 이렇게 재구성된 생성물은 매우 잘 정렬된 형태의 실리카 나노튜브를 이룬다. 계면활성제를 이용하여 성장시키면 매우 긴 형태의 실리카 나노튜브를 얻을 수 있다. Laurylamine hydrochloride를 계면활성제 템플레이트로 사용하여 TEOS를 가수분해 시켜 튜브를 형성하고, trisilylation 처리를 한다. Trimethylsilylation은 튜브 표면의 silanol 그룹을 비활성화 시켜, 서로 다른 덩어리의 silanol 그룹이 뭉치는 것을 방지하여 각각의 실리카 튜브를 얻을 수 있도록 한다. Trisilylation 처리의 또 다른 장점은 소성을 거치지 않아도 계면활성제를 제거할 수 있다는 것이다. 구조를 조정하기 위해 구연산을 사용하여 졸-겔 방법으로 각각의 실리카 나노튜브를 만들 수 있다. 그러나 얻어진 실리카 나노튜브는 대부분 무정형인 것으로 나타났다. 전자현미경 사진을 살펴보면, 개개의 실리카 튜브는 지름이 크고 길이가 0.5-20 μm 으로 긴 것으로 나타났다.

졸-겔 방법을 이용하여 TiO_2 나노튜브에 실리카를 불순물로 첨가하였다. TiO_2 나노튜브에 Si의 담지량을 달리하기 위해, tetrapropylorthotitanate가 들어있는 butanediol의 출발용액 속에 TEOS의 함량을 변화시켰다. 여러 날 동안 숙성시킨 다음, 건조된 겔을 소성하여 결정화를 이루어 나노튜브를 형성하도록 유도하였다. 나노튜브의 세공 크기는 Si 함량이 증가할수록 감소하는 것으로 나타났다. EDAX를 이용한 mapping 사진에서는 Ti와 Si가 나노튜브에 고르게 분포되어 있는 것으로 나타났다. Si를 첨가는 소결 공정에 영향을 미쳐 티타니아 나노입자의 grain 성장을 억제하는 것으로 보인다. 그 결과 Si가 첨가된 튜브의 비표면적이 증가하게 된다.

튜브안에 튜브가 층져있는 mesoporous 실리카 물질을 만들 수도 있다. 이러한 물질은 강한 photoluminescence를 가지며, 이는 나노튜브의 표면 위에 존재하는 Si-OH 복합체에 기인하는 것으로 설명된다. 또한 이 복합체의 존재로 펄핑 레이저가 꺼진 후에도 잠깐 동안 신호를 유지하는 것으로 보인다.

3.2 Al_2O_3

알루미나 나노튜브는 전기화학적인 방법으로 만들어 진다. 수직의 단계별 양극산화 (normal stepwise anodization: NSA)와 측면의 단계별 양극산화 (lateral stepwise anodization: LSA)의 두 가지 다른 제조 방법이 있다. 이 두 방법의 주된 다른 점은 전압을 걸어주는 방법의 차이에 있다. p-형 Si 기판에 부착된 알루미늄 막을 묽은 황산용액에서 양극산화시키는 데, NSA에서는 전압을 Si 기판의 바닥 표면에 걸어주는 반면, LSA에서는 알루미나 막의 위쪽 표면에 걸어준다. 생성된 나노튜브는 양극산화의 다공성 알루미나 막에 붙어있게 된다. NSA로 만들어진 튜브가 LSA의 것보다 더 작았다. 같은 방법으로 만든 나노튜브에서도 곧은 형태의 알루미나 나노튜브

뿐만 아니라 가지친 형태의 나노튜브도 얻어졌다.

4. 나노유체역학 면에서의 무기나노튜브의 전망

무기물의 나노튜브는 광전자와 나노유체역학 분야에 적용하기 유리한 여러 특성들을 지니고 있다. 나노튜브들은 1-100 nm의 안지름을 가지도록 조절할 수 있으며, 구조적으로 견고하고, 내부와 외부의 표면을 기능화 시키기 쉽다. 또한 조성과 중형비의 조절이 가능하다. 특히 이온적 그리고 정전기적 분위기를 시공간적으로 조절할 수 있기 때문에, 펨토 리터의 부피를 가지고 생물학적, 화학적 분석이 가능한 도구를 만들 수 있다. 단일 나노튜브 트랜지스터를 이용하면 전하를 띠는 소량의 화학종이나 단일 생물학적 분자를 감지해 낼 수 있다. 금속 산화물 반도체의 field effect 트랜지스터와 유사하게, 나노유체 트랜지스터는 단일 분자를 정확하게 조정할 수 있는 집적된 나노유체 회로를 구성하기 위한 기본 단위를 형성할 수 있다.

반도체 박막은 화학적, 생물학적 field effect 트랜지스터 분야에서 활발하게 연구되었다. 반도체의 나노튜브 (GaN)는 기계적으로 견고성을 가지며, 전기적/광학적으로 활성을 가진다. 또한 매우 높은 내외 표면을 제공한다. 이러한 나노튜브의 표면에 서로 다른 분자들이 붙게 되면 다른 표면 전하/전위를 유도하게 되며, 많은 경우에서 전자전달 현상이 일어난다. 양쪽 인자 모두 반도체 GaN 나노튜브 안에서 쉽게 전도도를 변화시킨다. 내부와 외부 표면 모두는 감도를 크게 향상시키므로 감지를 목적으로 하는 탐침 역할을 할 수 있다. 또한 필요에 따라 이온의 흐름을 동시에 측정할 수도 있다. 다중의 전기적 신호를 동시에 피드백함으로써 화학적, 생물학적 감지를 행하는데 감도와 특성은 높이고 오류는 줄일 수 있다. 1 차원의 나노구조물들은 기존의 광학과 전자 분야에서 이루어지던 나노과학 연구들에서 나아가 생-나노 경계에 있는 나노유체 역학의 새로운 연구 분야를 열게 되었다.

참고문헌

- C.N.R. Rao and M. Nath, "Inorganic nanotubes", Dalton Trans., 2003, 1-24.
- J. Goldberger, R. Fan and P. Yang, "Inorganic nanotubes: A novel platform for nanofluidics", Acc. Chem. Res. 39, 2006, 239-248.