

## 계면활성제를 이용한 금속 산화물 나노튜브의 제조

이현철, 김해진\*, 이경희, 이재성  
 포항공과대학교 화학공학과, 포항공과대학교 분자생명과학부\*

## Surfactant-Driven Synthesis of Metal Oxide Nanotubes

Hyun Chul Lee, Hae Jin Kim\*, Kyung Hee Lee, and Jae Sung Lee  
 Department of Chemical Engineering, Pohang University of Science and Technology,  
 Department of Chemistry and Division of Molecular and Life Science, Pohang  
 University of Science and Technology\*

## 서론

1991년 Iijima [1]에 의해서 탄소 나노튜브가 보고된 이후로, 매우 많은 관심이 나노튜브의 제조와 응용성에의 연구에 기울여졌으며, 여러 가지 방법에 의한 다양한 물질의 나노튜브의 합성이 보고 되고 있다[2, 3]. 본 연구는 여러 가지 계면 활성제 (양이온, 음이온, 중성분자)를 사용하여 알루미늄 나노 튜브와 리튬이 첨가된 알루미늄 나노 튜브를 합성하는 방법을 제시하였다. 본 연구에 있어서 제조 하고자 하는 알루미늄은 많은 산업 공정에 있어서 중요한 촉매 및 지지체로 사용되어왔다. 새로운 형태의 나노 구조를 가지는 알루미늄의 합성은 촉매에 대한 응용성 이외에도 다양한 전기적, 광학적 응용성을 가지고 있다. 이러한 필요성에서, 특히 알루미늄을 골격으로 하는 나노 구조의 물질에 대한 합성은 최근까지도 많은 연구가 되어 있지 않은 실정임을 감안하여, 나노 구조를 갖는 알루미늄의 합성에 대한 연구를 진행하고자 한다. 나노 구조를 가지는 알루미늄 fiber의 합성은 cut-off온도까지 연속적으로 온도를 올려가며 솔-겔 공정에 의해서 합성되었다는 보고 [4]와 비이온계 계면활성제와 Aluminum hydrate를 사용하여  $\gamma$ -alumina nanofiber의 제조가 보고되어지고 있다 [5]. 알루미늄 나노 튜브의 합성은 전기 화학적인 anodizing 방법으로 합성하였다는 보고가 있다 [6]. 그러나 이 공정은 많은 물질의 양의 알루미늄 나노튜브를 얻을 수 없다는 근본적인 단점이 있다.

본 연구에 있어서의 제조하고자 하는 계면 활성제를 이용한 알루미늄 나노 튜브 및 리튬이 첨가된 알루미늄 나노 튜브는 아직까지 보고된 사례가 없으며, 지금까지는 계면활성제를 사용하여 초거대분자 조립을 이용하여 메조포러스 알루미늄 합성에서의 wormhole-like 또는 sponge-like 기공의 메조포러스 알루미늄 물질만이 보고되고 있다 [7]. 본 연구에서 제시하고 있는 계면활성제를 이용한 알루미늄 나노튜브 및 리튬이 첨가된 알루미늄 나노튜브의 제조는 합성 조건이 온화하고 대량 생산이 용이함으로써, 리튬이차 전지와 수소의 저장체등 여러 분야에 활용할 수 있을 것으로 기대된다.

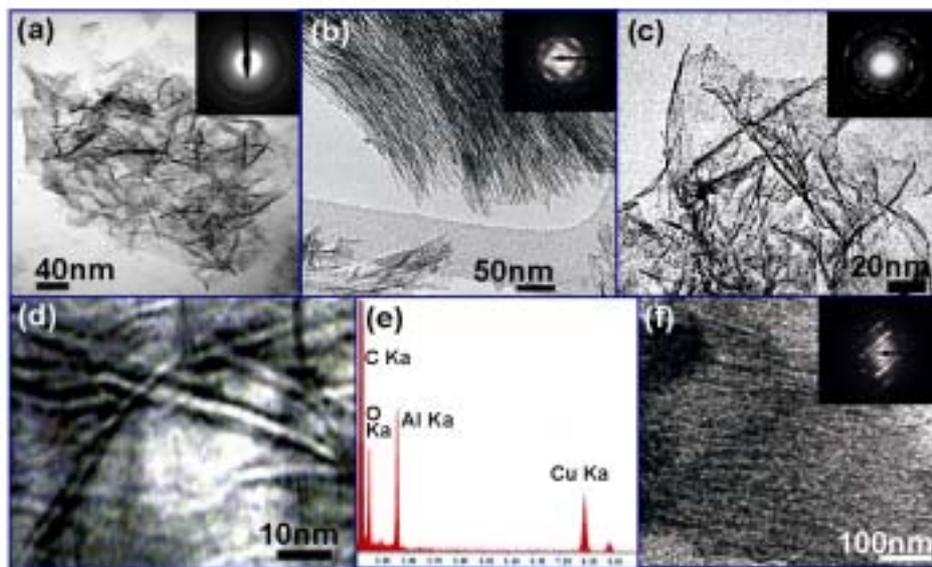
## 실험

나노 구조를 가지는 알루미늄 나노튜브 및 리튬이 첨가된 알루미늄 나노튜브를 합성하기 위해서 여러 종류의 계면 활성제 (양이온, 음이온, 중성계, 비이온계)를 사용하여 나노튜브를 제조하였다. 여기에서 사용된 계면 활성제는 양이온의 경우는  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-1}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{-Br}$  ( $n=12, 14, 16, 18$ )을, 음이온의 경우는  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-1}\text{COOH}$  ( $n=12, 16, 18$ )을, 비이온계의 경우는  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{-(PEO)}_n\text{-OH}$  ( $n=2, 10, 20$ )을, 중성계의 경우는  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-1}\text{NH}_2$  ( $n=12, 16$ )를 사용하였다. 합성은 surfactant: Al tri-sec-butoxide:  $\text{H}_2\text{O}$  가 0.5: 1: 2가 되도록 하여 여러 가지 온도 (상온, 373 K, 423 K) 에서 24-72시간의 수열 합성을 수행하였으며, 리튬이 첨가된 알루미늄 나노튜브의 합성을 위해서는 여러 가지 리

튽전구체 (LiOH, LiCl, LiNO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)를 계면활성제와 알루미나 전구체 그리고 물과의 혼합물에 첨가하여 수열합성을 수행하였다. 이렇게 얻어진 생성물은 에탄올로 여러 번 세척을 한 후, 상온에서 16시간을 건조한 후, 383 K에서 5시간을 다시 건조하였다. 메조포러스 알루미나 물질은 773 K-1025K의 온도에서 4시간동안 공기분위기에서 소성을 한 후, 얻어지게 되었다. 합성된 나노구조를 가진 물질들은 XRD (MAC Science Co, M18XHF diffractometer), 질소 등은 흡착실험 (ASAP 2010, Micromeritics), Solid state NMR (Varian Unity Inova 300 MHz spectrometer equipped with a 7mm Chemagnetics MAS probe head using a sample rotation rate of 6 KHz) 그리고 HRTEM (FE-HRTEM, JEOL JEM 2010F (Field Emission Electron Microscope) instrument operated at 200 kV)등을 사용하여 분석을 하였다.

### 결과 및 고찰

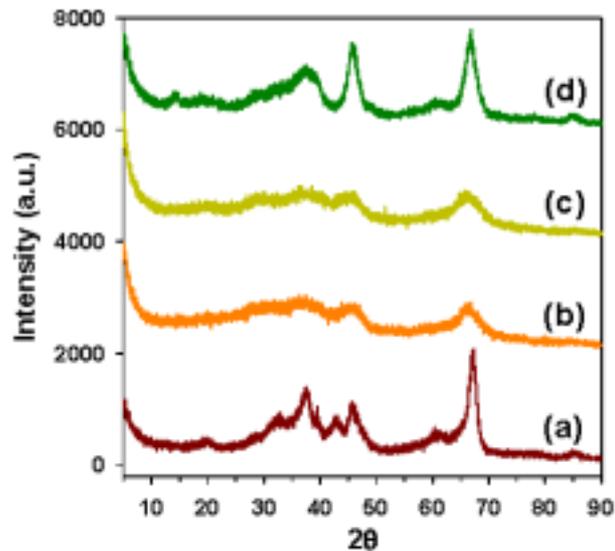
계면 활성제의 꼬리 부분의 탄소 사슬의 길이가 16인 경우에 대해서 423 K의 온도에서 72시간동안 수열합성을 통하여 제조된 알루미나 나노튜브의 TEM 결과를 Figure 1에 나타내었으며, P-ANT-(S), (POSTECH-Alumina Nanotube, 여기서 S=계면활성제의 종류, S<sup>+</sup>=양이온 계면활성제, S<sup>-</sup>=음이온 계면활성제, N<sup>0</sup>=비이온 계면활성제)로 명명하였다. 합성된 알루미나 나노튜브는 일반적인 bulk gamma-alumina (Fig.1f)와 비교하였을 때, 명백히 다른 TEM 사진을 보여주고 있다. 양이온계 계면활성제를 사용하여 제조한 알루미나 나노튜브의 낮은 배율의 이미지 (Fig.1a)는 200nm정도의 튜브형 이미지를 보여주고 있어서 bulk gamma alumina와 다른 형태의 TEM 이미지를 보여주고 있으며, 음이온계 계면활성제의 경우 (Fig. 1b)와 비이온계 계면활성제의 경우 (Fig. 1c)역시 튜브형태의 이미지를 보이고 있다.



**Figure 1.** High resolution transmission electron microscopy (HR-TEM) images of the  $\gamma$ -alumina and calcined alumina nanotubes. (a) P-ANT-S<sup>+</sup>, (b) P-ANT-S<sup>-</sup>, (c) P-ANT-N<sup>0</sup>, (d) FE-HREM for P-ANT-S<sup>+</sup>, (e) EDAX for P-ANT-S<sup>+</sup>. (f) gamma-alumina,

고배율의 HRTEM 이미지 (Fig1.d)는 약 3nm의 직경을 보이는 알루미나 나노튜브의 모습을 잘보여주고 있다. 알루미나 나노튜브의 energy dispersive X-ray analysis (EDAX) 분석을 한 결과 형성된 튜브는 Al과 O로만 이루어져 있음을 확인할 수 있었다.

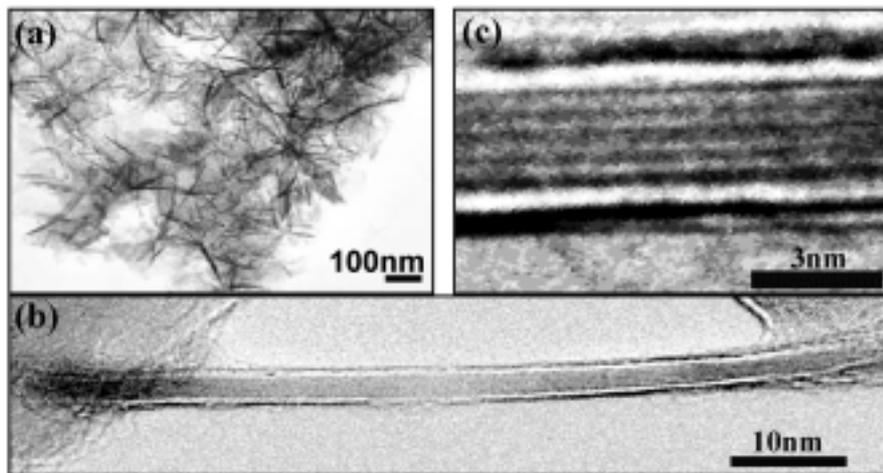
Figure 2에는 계면활성제를 이용하여 제조한 알루미나 나노튜브의 X-ray diffraction patterns을 나타내었다. 773 K에서 소성한후의 알루미나 나노튜브의 XRD는 bulk gamma alumina와 같은 피크를 보여주었으며, 이는 알루미나 나노튜브들은 낮은 결정성의 산화 알루미늄으로 구성되어 있음을 알 수 있다. 다른 계면활성제들의 경우보다, 음이온 계면활성제를 사용하여 합성한 알루미나 나노튜브는 훨씬 뛰어난 gamma alumina의 결정성을 보이고 있다.



**Figure 2.** X-ray diffraction patterns for the  $\alpha$ -alumina and calcined alumina nanotubes. (a)  $\alpha$ -alumina, (b) P-ANT-S+, (c) P-ANT-N0, (d) P-ANT-S-.

Solid state NMR로 형성된 알루미나 나노튜브의 알루미늄에 관한 구조적인 면을 bulk gamma alumina와 비교해 보았을 때, 모든 물질은 67 ppm과 2 ppm에서 두개의 well-resolved  $^{27}\text{Al}$  NMR 피크를 보이는데, 이들 두 피크는 각각 tetrahedral, octahedral geometry를 가지는 알루미늄의 site들로 해석할 수 있다. 더욱이 2 ppm에서의 octahedral site의 부분이 72 -76 %로 차지하고 있어서 합성된 알루미나 나노튜브들은 gamma alumina phase를 가짐을 확인할 수 있었다.

본 연구에서는, 또한 리튬이 첨가된 알루미나 나노튜브의 합성을 위하여 합성시 리튬 전구체를 함께 첨가하였으며, 양이온 계면활성제와 LiOH를 사용한 경우의 리튬이 첨가된 알루미나 나노튜브를 합성하였다. Figure 3에는 리튬이 첨가된 알루미나 나노튜브의 TEM결과를 나타내었다. 리튬을 첨가한 경우 역시 나노 튜브의 형태를 가지는 것을 알 수 있으며, 이를 XRD으로 분석을 한 결과 lithium aluminate의 결정성을 가지는 나노 튜브의 형성을 알 수 있다. 이러한 구조는 lithium aluminate의 Li-O-Al의 연결구조를 보이는 층상의 성질과 연관 되어진 것으로 여겨진다. 또한, 리튬이 첨가된 알루미나 나노 튜브의 XRD 패턴의 분석을 통하여 분자구조의 시뮬레이션을 수행한 결과 탄소 나노 튜브의 특성과 마찬가지로 arm-chair 와 zigzag 형태로 나노 튜브를 형성할 수 있을 것으로



**Figure 3.** TEM images for lithium inserted alumina nanotubes (a) after calcination at 773 K, (b) after calcination at 1273 K, (c) after calcination at 1273 K.

여겨지며, 리튬이 나노 튜브의 안으로 들어가 있음을 알 수 있었다.

이러한 나노튜브의 형성에 관한 가능성은 최근에 많은 연구자들에 의해서 제시되고 있으며, 이론적 또는 실험적으로 안정한 층상구조를 형성하는 물질이 나노튜브를 갖는 구조로의 형성가능성을 제시하고 있다. 본 연구에서의 계면활성제를 이용한 나노튜브의 형성은 합리적인, 낮은 온도에서의 나노 튜브의 형성이 가능하다는 것을 제시하고 있으며, 이것은 또한 여러 가지 물질의 나노 튜브의 형성에 관한 방법을 제시할 수 있을 것이며, 응용될 수 있을 것이다.

#### 감사의글

본 연구는 BK-21 프로그램에 의해서 지원되었습니다.

#### 참고문헌

- [1] S. Iijima, *Nature* **1991**, *354*, 56.
- [2] Y. Feldman, E. Wasserman, D. J. Srolovitch, D. Tenne, *Science* **1995**, *267*, 222.
- [3] M. E. Spahr, P. Bitterli, R. Nesper, M. Müller, F. Krumeich, H. U. Nissen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1263.
- [4] F. Tepper, M. Lerner, D. Ginley, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **2001**, *80*, 57.
- [5] H. Y. Zhu, J. D. Riches, J. C. Barry, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2086.
- [6] L. Pu, X. Bao, J. Zou, D. Feng, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 1490.
- [7] S. A. Bagshaw, T. J. Pinnavaia, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1102.