

# Thema | 금속 산화물 나노튜브

이재성 교수

(포항공대 화학공학과)

Upendra A. Joshi 연구원

(포항공대 화학공학과)

강경연 석박사 통합과정

(포항공대 화학공학과)

## 1. 서론

나노기술은 단순히 대상물의 나노미터( $1\text{ nm}$ ,  $10^{-9}\text{ m}$ ) 크기 영역을 다루는 기술이 아니라  $1\sim 100\text{ nm}$ 의 극미세 영역에서 구성성분들 간의 원자·분자 수준에서의 상호작용으로 인해 물질 자체의 물리적 화학적 전기적 성질이 크게 향상되거나, 전혀 새로운 양자현상들을 가진 새롭고 탁월한 특성의 나노소자 및 소재를 개발하는 기술을 말한다[1-3]. 이러한 나노 기술은 나노구조의 형상에 따라 나노튜브, 나노와이어, 나노입자, 나노섬유, 나노로드 등으로 나뉜다.

이 중 나노튜브는 1991년 일본의 Iijima에 의해 탄소 나노튜브가 처음 발견된 이래로[4], 벌크 물질이나 나노입자에서 관찰되지 않은 독특한 물리 화학적 특성으로 많은 연구자들의 관심의 대상이 되어 왔으며, 다양한 합성법 및 이론적 접근이 시도되고 있다. 나노튜브 구조의 가장 큰 장점은 1차원의 비등방성을 가지고 있어 전자와 정공, 이온 등 입자의 흐름을 제어할 수 있으며, 또한 많은 균일 미세세공과 넓은 비표면적으로 인해 벌크와는 다른 에너지 상태를 가지고 있어 독특한 물리적 화학적 성질이 발현된다는 것이다. 이에 나노튜브는 나노 디바이스나 디스플레이 소자, SPM/STIM 팁뿐만 아니라, 수소 및 이온 저장, 가스 감응장치, 나노저울 등 다양한 응용 가능성을 가지고 있다.

나노튜브는 구성 물질에 따라 탄소계, 질소화물계, 칼코게나이드계, 금속 산화물계로 나뉘며, 이들 중 산화물 나노튜브는 자체의 산화/환원 성질로 인하여 독특한 물리화학적 전기적 성질을 가지고 있어 전 산업분야에서 활발히 응용될 수 있다.

본문에서는 금속산화물 나노튜브에 대해 살펴보고자 한다. 산화물 나노튜브의 기본적 합성메커니즘 및 목적을 살펴본 후 다양한 산화물 나노튜브의 합성법에 대해서 자세히 살펴 볼 것이다.

## 2. 나노튜브 합성 메커니즘

일차원 나노구조 물질에 대한 합성법은 Xia그룹[5]과 Rao그룹[6]에 의해 보고되었다. 나노구조 물질 합성법 개발에서 있어 가장 중요한 것은 크기와 형상 그리고 균일성을 동시에 만족시켜야 한다는 것이다. 나노튜브 합성의 기초는 결정화로 수백 년에 걸쳐 연구되어 왔다. 완벽한 결정구조는 고체 표면

위에서 Building Block들과 액상의 반응물간의 가역적인 경로로 이루어지며, 이러한 조건에서 Building Block이 정확하고 쉽게 올바른 위치를 잡아가면서 길이가 긴 잘 발달된 결정구조가 형성된다.

### 2.1 비등방성 결정 성장

많은 고체 물질이 결정학적 구조로 볼 때, 매우 비등방성 결합을 형성하여 1차원적으로 성장한다. 탄소나노튜브, 칼코게나이드와 칼코겐은 비등방 결정성장의 대표적인 예이다. 일반적으로 얇은 판상 구조를 형성하는 모든 물질은 나노튜브 구조로 잘 전환된다. 그러나 이렇게 합성된 나노튜브의 형상과 크기는 합성 조건에 크게 영향을 받는다. 바나듐 산화물이 이러한 대표적인 예이다. 그림 1[7]에서는 대표적인 다소 차이가 나는 두 가지 합성경로를 제안하고 있다. 두 경로 모두에서, 첫 번째 단계는 첨가된(Intercalated) 유기물과의 판상물 형성이다. 이 판상물 중간체는 판상 화합물[V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O]이든지 가수분해를 통해 얻어지는 층상 화합물[VOCl<sub>3</sub>, VO(OPr)<sub>3</sub>]이든 전구체와는 상관없이 얻어진다. 그 후, 수열합성 조건에서 바나듐 산화물의 얇은 판상은 카펫이 말리는 것처럼 완벽하게 판의 한쪽 끝에서부터 말리기 시작한다. 말린 얇은 판은 원형의 실리더에 가깝게 된다. 또한 연속적으로 가까이 존재하는 다른 판이 동시에 말려 두개의 판이 2개의 층이 두루마리를 형성하기도 한다. 또 다른 경로는 여러 개의 판상이 겹쳐져 동시에 말려지는 현상으로 말려지는 판상이 층수와 판상의 길이에 따라 각각 다른 모양을 가진다. 하나의 말려진 판은 하나의 두루마리를 형성하며, 두개의 판상이 동시에 말려 2층의 두루마리를 형성한다. 한꺼번에 많은 판상이 동시에 말리면 완전히 말리지 못한 채 반-구형체를 형성하게 된다. 즉 말림 판상의 수가 많을수록 더 결합을 많이 가진 두루마리를 만든다.

### 2.2 주형체를 이용한 합성

주형체를 이용한 합성은 나노튜브 구조체를 형성하는데 아주 쉬운 방법이다. 여기에서 주형체는 합성물질과 반대되는 형상의 다른 물질로 만든 골격이라고 볼 수 있다. 즉 합성된 물질은 주형체와 상보적인 형상을 가지게 된다. 두 가지 형태의 다공성 막(Membrane)이 사용되는데, 트랙-에칭을 통해 형성된 채널이 있는 고분자 필름과 음극화에 의해 에칭된 기공을 가진 알루미늄 나 필름이다. 고분자 막에 형성된 기공은 자유롭게 분산되어 있거나 그들의 방향성이 표면 수직 방향에 34°

정도 휘어지기도 한다. 알루미늄 막은 육각형의 충전된 2차원의 수직의 기공 다발로 형성되어 있으며 아주 균일하다. 고분자 막과는 달리 알루미늄 막은 표면 방향에 대해 거의 휘지 않으며 기공 밀도가 매우 높다. 주형체를 이용한 방법은 단지 기공에 들어갈 수 있는 물질만이 사용될 수 있어 증기상 스퍼터링, 액상 물질, 전기 화학적 증착 등에 이용된다. 또한 물질이 기공 벽에 균일한 층을 형성하기 때문에 로드물질보다는 튜브구조체가 더 잘 형성된다(그림 2)[8]. 마이크로크기의 기공을 가진 막은 훨씬 더 작은 1차원 채널을 가진 매조 기공의 물질을 형성하며 이는 아주 작은 나노 구조체를 형성하는 물리적인 주형체로서 활발히 연구가 진행되고 있다 [9]. 또 다른 주형체로서 MCM 계열과 SBA 계열의 매조 기공을 가지는 실리카가 사용되고 있다.

### 2.3 계면활성제를 이용한 합성

계면활성제가 자기 조립되어 생긴 중간상 구조(Mesophase Structure)는 비교적 많은 양의 1차원 나노구조

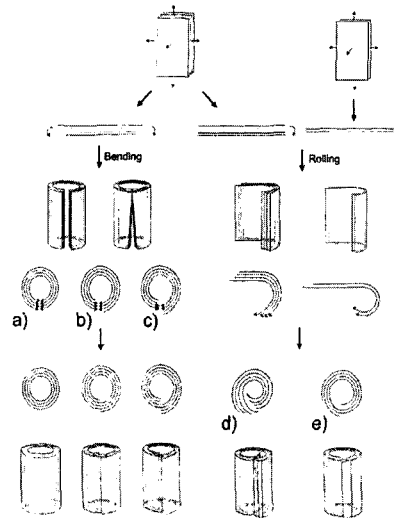


그림 1. VO<sub>x</sub>-NTs 형성 메커니즘.

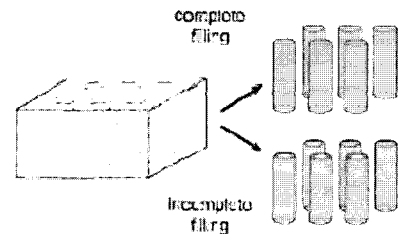


그림 2. 다공성막을 이용한 나노와이어와 나노튜브 형성 도식도.

를 생성하기 위해 사용되는 새로운 종류의 유용한 주형체이다. 계면활성제의 농도가 임계값에 도달하면, 계면활성제는 자발적으로 막대모양의 미셀(혹은 역미셀)을 형성한다. 이런 이방성 구조는 적절한 화학적 혹은 전기화학적 반응에 사용될 때 나노로드 생성을 촉진시키는 소프트 주형체로 바로 사용이 가능하다. 반응 후 비교적 순수한 나노로드를 모으기 위해서는 계면활성제 분자는 선택적으로 제거해야 한다. 이들 상호작용의 형태에 따라 나노로드 혹은 나노튜브가 형성될 수 있다. 미셀이 조성되는 경우에는 나노로드가 형성되고, 반면에 역미셀의 경우에는 나노튜브가 형성된다. 이런 메커니즘은(그림3)[10]에 도식적으로 나타내었다.

2.4 기존의 나노구조물질을 이용한 합성

기존의 나노로드나 나노튜브는 다른 나노튜브나 1차원 구조 생성을 위한 주형체로 사용된다. 특히 탄소나노튜브는 다른 물질의 나노로드나 나노튜브를 만들기 위한 물리적인 주형체로 사용된다[11]. 어떤 나노구조물질은 정교하게 제어된 조건에서 적절한 시약과 반응할 때 구조의 변화 없이 다른 물질로 변환된다. 이러한 개념은 실리콘 나노구조를 열적 산화시킬 경우 다양한 실리콘 산화물로 변환 가능하다는 점에서 분명히 확인할 수 있다.

위와 같은 주형체는 다른 방법을 통해 직접적으로 1차원 나노구조를 합성 또는 제조하기 어려운 경우 전도유망한 방법으로 제시된다. 이는 Lieber와 그의 공동연구자에[12] 의해서 처음으로 제시되었고, 탄소나노튜브를 고온에서 금속산화물 또는 금속할로겐화합물과 반응시켜 높은 결정성을 가진 금속산화물 나노로드를

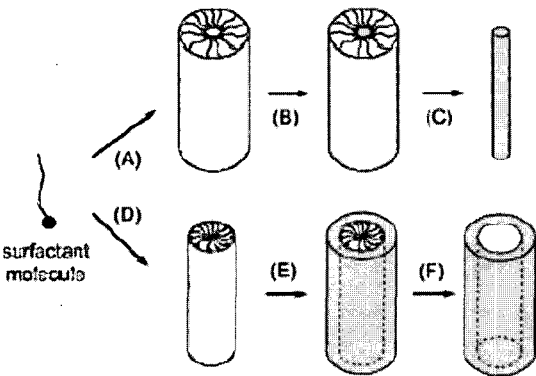


그림 3. 계면활성제로부터 자기분자조립에 의해 형성된 주형체를 이용한 나노와이어 형성 메커니즘.

만들었다. 그림 4에서 이런 형태의 예를 나타내었다.

2.5 Vapor-Liquid-Solid Methods(VLS)

Wanger 그룹은 1960년대에 마이크로 사이즈의 위스커(Whiskers)를 생성하면서 이 반응을 처음으로 제시

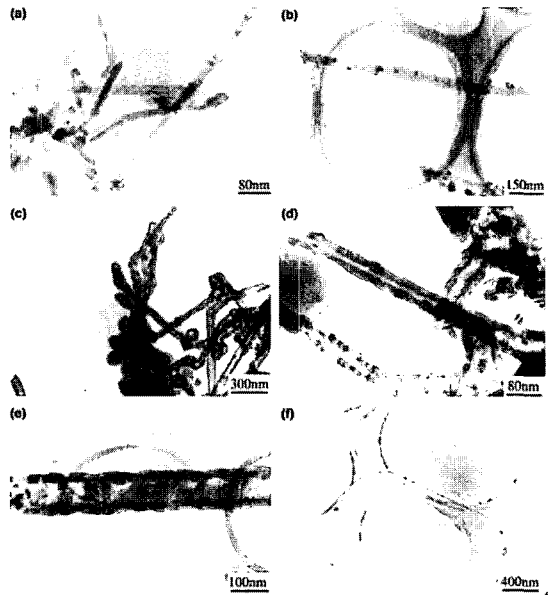


그림 4. TEM 사진 (a) AlN 나노와이어, (b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자로 코팅된 탄소나노튜브 (c) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노튜브 (d) 저배율에서의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노튜브 (e) 한 개의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노튜브 (f) 긴 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노와이어

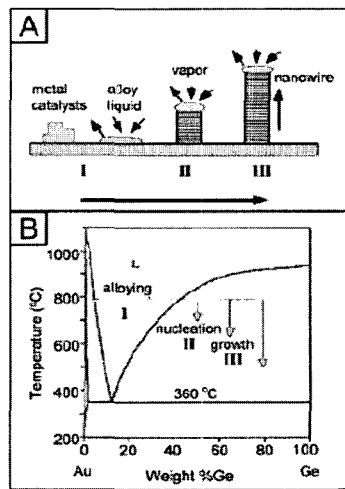


그림 5. (A) VLS 메커니즘을 통한 나노와이어 성장 도식도, (B) Au와 Ge 이성분계 상평형도.

하였다[13]. 일반적인 VLS 반응은 기체상태의 반응물이 나노크기의 촉매금속 액체방울에 녹으면서 시작되고, 결정핵이 생성된 다음 단결정의 로드나 와이어가 생성된다. 이 반응을 통해 합성된 나노튜브는 극소수의 예만 유용하다.

일차원방향으로의 성장이 액체 방울 속에서 강제되고, 와이어가 완전히 자라는 동안에 크기는 변하지 않고 그대로 유지된다. 이런 점에서, 각각의 액체방울은 개개의 와이어가 옆으로 생성하는 것을 강하게 제한하는 소프트 주형체로 사용된다. 그림 5에서 VLS 반응의 모든 중요 단계를 Ge의 성장을 예로 들어 도식적으로 나타내었다[5].

### 3. 금속 산화물 나노튜브

#### 3.1 마그네슘 산화물(Magnesium Oxide, MgO)

Yang그룹[14]에서는 Mg 금속 조각을 이용한 열 증착법(Thermal Evaporation)을 통해 MgO 나노튜브를 합성하였다. 이는 VLS 메커니즘에 따라 성장하며 온도와 운반 기체 그리고 시간에 큰 영향을 받는데, 특히, 잘 발달된 나노튜브는 아르곤과 수소의 혼합 가스 이용 조건에서 얻어진다고 보고하였다. 또한 이 연구그룹에서는 동일한 열 증착법으로 다양한 나노 구조물의 합성도 가능하다는 것을 제시하였다[15]. Li그룹[16]은 갈륨이 채워진 MgO 나노튜브를 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>과 Mg 분말을 이용한 열 증착법을 통해 합성하였다. 먼저 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말을 고온

영역에 그리고 Mg 분말을 저온 영역에 각각 넣어 진공 상태에서 가열하면 Ga가 채워진 MgO 나노튜브가 얻어진다. 이때 합성된 나노튜브내의 Ga은 가해주는 온도에서 따라 수축과 팽창을 하게 되는데 이러한 특성을 이용하여 나노온도센서로서 역할이 기대된다. Zhang그룹[17]에서는 Li그룹과 유사한 방법으로 VLS 메커니즘에 따라 MgO 나노튜브를 합성하였으나, Ga이 나노튜브 성장을 위한 촉매로서 작용한다고 보고하였다. 그림 6은 이 나노튜브 합성의 예를 보여주고 있다.

#### 3.2 알루미늄 산화물(Alumina, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

알루미늄은 절연체, 촉매 지지체, 분리된 세라믹 다층 회로 등의 다양한 용도로 많은 산업 공정에서 널리 사용되고 있다. 알루미늄이 1차원 나노튜브구조를 형성할 경우 균일한 세공분포와 비표면적 증가로 인해 벌크물질과는 다른 우수한 물성을 보인다고 알려져 있다. 알루미늄은 응용성이 다양한 만큼 나노 구조체를 만들고자하는 다양한 시도가 있어왔는데 크게 두 가지로 분류할 수 있다. 다양한 주형체를 이용한 접근과 전기화학적 산화공정을 이용한 합성이다.

Zhang그룹[18]은 1473 K에서 탄소 나노튜브를 주형으로 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노튜브를 합성하였다. Al 분말을 탄소 나노튜브와 잘 섞어준 다음 암모니아 가스 분위기의 튜브형 가열로에서 열처리 하여 외경 50 nm, 내경 10-50 nm 크기의 나노튜브를 합성하였다. Zhu그룹[19]에서는 Poly(Ethylene Oxide)를 계면활성제로 사용하여 계면활성제 유도 파이버 형성 메커니즘(SIFF : Surfactant Induced Fiber Formation Mechanism)을 통해  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노 파이버를 합성하였다. 계면활성제 미셀(Micelles)은 알루미늄 수산화물(Al-hydroxide)의 콜로이드 입자와 수소 결합하여 나노튜브 구조의 보헤마이트(Boehmite, AlOOH) 결정을 형성한다. 유사하게 Kaung그룹[20]과 Lee그룹[21]에서는 일반적인 양이온계 계면활성제인 CTABr (Cetyltrimethylammoniumbromide, CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>15</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Br)를 이용하여 나노튜브 형태의 보헤마이트를 합성하였다. 나노튜브구조의 보헤마이트는 520 °C에서 소성과정을 통해 주형체인 계면활성제가 제거됨과 동시에 보헤마이트는 탈수 중합되어  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노튜브가 얻어진다. 사용되는 계면활성제에 따라 튜브의 직경과 길이가 달라지나, 일반적으로 30-70 nm의 길이에 5-6 nm의 외경과 3-4 nm의 내경을 가진 나노튜브가 합성된다고 보고된다. 특히 Lee그룹에서는 알코올 등의 어떠한 유기 용매를 사용하지 않고 양론비의 물만

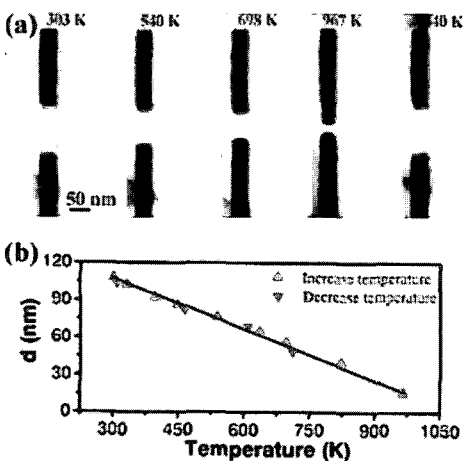


그림 6. (a) Ga이 채워진 MgO 나노튜브의 TEM 사진, (b) 온도변화에 따른 Ga 튜브간의 거리 변화.

사용하여 가수분해 속도를 조절함으로써 등방향성의 잘 발달된 나노튜브를 얻을 수 있다(그림 7).

전기 화학적 산화법은 Mei그룹[22]에 의해 보고된 이래 상업적으로 널리 이용되는 합성법이다. 알루미늄 나노튜브(PAA, Porous Anodizing Alumina)는 Al 주형의 단계적인 전기화학적 산화(Anodizing)를 통해 합성되는데 알루미늄 나노튜브가 형성되는 동안 육방정계 대칭에 의한 분리가 주요한 역할을 한다. 이는 어떠한 주형체를 사용하지 않고 자체만으로 PAA를 형성한다는 점에서 아주 경제적인 합성법이라 할 수 있다.

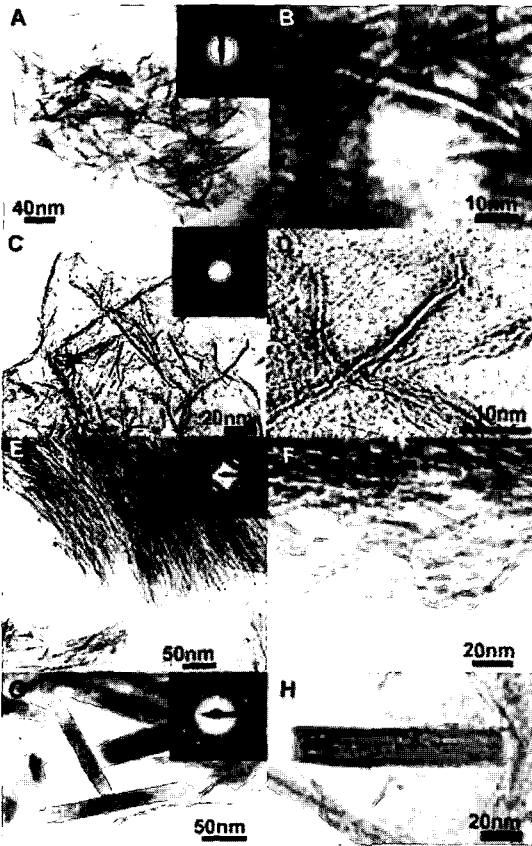


그림 7. 소성된 알루미늄 나노튜브의 고해상도TEM 사진 : (A,B) P-ANS-S+ for cationic surfactant, (C,D) P-ANS-No for nonionic surfactants, (E,F) P-ANS-S- for anionic surfactants, (G,H) P-ANS-So for neutral surfactant (B,D,F,H) FE-HREM for P-ANS materials.

### 3.3 실리콘 산화물 (Silica, SiO<sub>2</sub>)

실리콘 산화물의 합성법은 크게 열 증착법과 다양한 주형체를 이용한 합성법으로 나눌 수 있다.

Fan그룹[23]에서는 ZnSe와 SiO<sub>2</sub> 분말을 열 증착시켜 실리카나노튜브를 합성하였다. 이는 VLS와 실리카-유도성장 복합메카니즘을 따르는데, 먼저 튜브중심에 단결정 ZnSe 나노와이어가 합성되고 비정질 SiO<sub>2</sub>가 이를 둘러싼 나노케이בל이 만들어진다. 그다음, ZnSe이 고온에서 증기화되면서 SiO<sub>2</sub> 나노튜브만 남게 된다.

Chen그룹[24]은 CaCO<sub>3</sub> 나노로드를 이용하여 실리카 나노튜브를 합성하였다. 먼저 주형체인 CaCO<sub>3</sub> 나노로드를 CTAB로 코팅시킨 다음 실리카 전구체를 CaCO<sub>3</sub> 나노로드 표면에 흡착시킨다. 소성 과정을 거친 후, CaCO<sub>3</sub>를 산에 녹여내면 실리콘 나노튜브가 합성된다. 나노튜브의 크기는 CaCO<sub>3</sub> 나노로드에 의해 조절된다. 또 친유/친수에 모두 녹는 양쪽성 펩티드(PA, Peptide Amphiphiler)를 계면활성제로 사용하여 실리카 나노튜브를 합성하였다. 양쪽성 펩타이드 나노 파이버는 표면에서 결정핵성장점(Nucleation Site)을 제공함과 동시에 실리카 증합반응을 촉매화하여 실리카의 광화작용(Mineralization)을 일으킨다. 나노튜브의 크기는 PA의 크기에 의해 결정된다.

Wu그룹[25]에서는 키랄(Chiral) 매조 세공을 가지는 벽 구조체를 이용하여 실리카 나노튜브를 합성하는 새로운 방법을 제시하였다. Wall 내부에 나선형의 채널을 가진 거울 이성질체의 키랄 매조 세공 실리카는 (R)-(+)- and (S)-(-)-APP((R)-(+)- and (S)-(-)-2-amino-3-phenyl-1 Propanol)상에서 비키랄(Achiral) 계면활성제인 SDS(Sodium Dodecyl Sulfate)의 자기 조립에 의해서 만들어진다. 또 SiO<sub>2</sub> 나노튜브를 Peptidic Lipid 나노튜브 주형체를 이용하여 합성하였다. Lipid는 에탄올의 첨가로 형상 변화가 일어나며 이는 금속 알콕사이드의 술-겔 형상도 변화를 가져온다. 결과적으로 그들은 에탄올의 부피비에 따라 80-0 nm정도로 조절된 실리카 나노튜브가 얻어진다. 또한 수용액상의 제로겔(Xerogel)에 에탄올을 첨가할 경우 독특한 이중 튜브(Tube in Tube) 구조의 실리카/Lipid 나노튜브를 얻을 수 있다. Lee그룹[26]은 수소 흡착제 용도로 PAA 주형체를 이용하여 Li-SiO<sub>2</sub>나노튜브를 합성하였다. 또, Qian그룹[27]에서는 탄소 나노파이버를 주형으로 50-60 nm의 벽두께와 200 nm의 외경을 가진 SiO<sub>2</sub> 나노튜브를 합성하였으며, 이는 자외선 영역에서 강한 광루미

네션스(Photoluminescence)특성을 가진다고 보고하였다. Chen[28]은 아연 산화물을 주형체로 사용하여 대량의 실리카 나노튜브를 합성하였으며, 외벽의 두께가 5-30 nm이며 내경은 아연 산화물 나노와이어의 크기에 따라 결정된다. 또한 3차원 나노튜브 구조를 가지는 실리카가 역시 같은 방법에 의해 합성되었다. Jang그룹은 역-마이크로이멀전을 이용한 솔-겔 법으로 크기 조절이 가능한 실리카 나노튜브를 합성하였다. 역-마이크로이멀전계의 계면활성제로 사용한 ATO(Sodium Bis(2-ethylhexyl) Sulfosuccinate)은 비교적 과량의 물을 안정화시키는 역할을 한다. Wang그룹[29]은 구조개질체(Modifier)로서 Citric Acid를 사용하여 상온에서 솔-겔 과정을 거쳐 두께 0.5-20 nm, 길이 50-500 nm 정도의 단일 실리카 나노튜브를 합성하였다. 로드형태의 암모늄 시트레이트(Ammonium Citrate)가 실리카 나노튜브의 주형체 역할을 한다. Harada그룹[30]은 계면활성제인 LAHC(Laurylamine Hydrochloride)를 주형체로 사용하여 TEOS를 가수 분해시켜 튜브를 합성하였다. 후처리로서 표면의 Silanol그룹을 비활성화시키기 위해 Trimethylsilylation 처리를 하였다. 이는 서로 다른 덩어리의 Silanol그룹이 뭉치는 것을 방지하여 각각의 실리카 튜브를 얻도록 하기 위함이다.

3.4 바나듐 산화물 (Vanadium Oxide,  $V_2O_5$ ,  $VO_x$ )

최초의 바나듐 산화물 나노튜브는 탄소나노튜브를 이용하여 합성되었다[31]. 표면장력의 효과를 이용하여 탄소 나노튜브 표면에  $V_2O_5$  결정 층을 코팅한 다음 소성 과정을 통해 탄소나노튜브를 제거하여 바나듐 산화물 나노튜브를 합성하였다. 새로운 바나듐 산화물 나노튜브는 분자채 구조 유도체로서 긴 알킬 사슬을 가진 아민을 사용한 Soft-chemistry 합성법으로 가수분해 단계에서 암모니아를 첨가함으로써 스크롤형태를 얻을 수 있었다[32]. Li그룹[33]은 전극 물질로 사용하기 위해 바나듐 나노튜브를 합성하였으며, 전기화학적 능력에 영향을 미치는 인자들에 관한 연구를 진행하였다. 그들의 결과에 따르면  $VO_x$  나노튜브 물질의 형상, 구조 전기화학적 특성이 후처리 온도와 열처리 가스 분위기에 의존한다는 결과를 보였다. 최적화된 후처리 조건 ( $200\text{ }^\circ\text{C}$ , 1 hr, Ar Flow)에서 가장 높은 성능의 재현성 있는 전기용량을 보였으며 튜브모양은 그대로 잘 유지됨을 알 수 있었다.

3.5 망간 산화물 (Manganese Oxide,  $MnO_2$ )

일차원의 나노 구조체를 가진  $MnO_2$  합성 결과를 살

펴볼 때, 나노로드, 나노파이버, 코어셸(Core-shell) 구조체에 비해 나노튜브에 대한 보고는 그리 많지 않다. Ma그룹[34]은 처음으로 망간 산화물 나노튜브를 상호작용/비-상호작용 과정을 통한 합성하였다. Wang과 Li그룹[35]은 Ma그룹과 동일한 시간 동안의 상호작용 과정을 통해 말려진 형태의 층상구조  $\delta$ - $MnO_2$ 를 합성하였다. 또한 Wu그룹[36]에서는 전기화학적 증착법을 이용하여  $MnO_2$  나노튜브를 합성하였다. Zheng그룹[37]은 수열합성법을 이용하여 200-500 nm의 직경과 1-6  $\mu\text{m}$ 길이를 가진  $\beta$ - $MnO_2$  나노튜브를 합성하였다.

3.6 코발트 산화물(Cobalt Oxide,  $Co_3O_4$ )

Shi그룹[38]은 Co(III) 착화합물 전구체와 PC(Polystyrene Colloidal) 주형체를 이용하여  $Co_3O_4$  나노튜브를 합성하였다. PC입자에 코발트 전구체를 침투법으로 층층히 코팅을 시키면 PE(Polyelectrolyte) Multilayer가 형성된다. 이는 카르복실기와 아민, 티올기 등의 기능기들로 이루어진 Co(III) 착화합물들의 수소결합들로 인해 Colloidal 입자가 독특한 진주 목걸이 형태의 구조를 형성함으로써 나노튜브의 주형체로 역할을 하게 된다. 이를 소성시키면 내부의 PC는 분해되고 Co(III)는 산소와 결합하여 산화물 나노튜브가 형성된다. 또, Li그룹[39]에서는 튜브구조의  $Co_3O_4$ 를 PAA를 이용하여 합성하였다. PAA내부에 Co 와이어가 형성되고 이를 소성시키게 되면 소성 시간에 따라 내부가 빈  $Co_3O_4$  나노튜브가 합성된다. J.Verbeck[40]은 철과 코발트 나노튜브의 전기화학적 증착시킨 후 산화시켜  $Co_3O_4$  나노튜브를 합성하였다.

3.7 니켈 산화물(NiO)

Needham그룹[41]에서는 리튬 이온 배터리로 사용하기 위해 NiO 나노튜브를 합성하였다. PAA 주형체를 이용하여 NiO 나노튜브를 전기화학적 방법을 통해 합성하였으며, 유사한 방법으로 Lee그룹[42]에서도

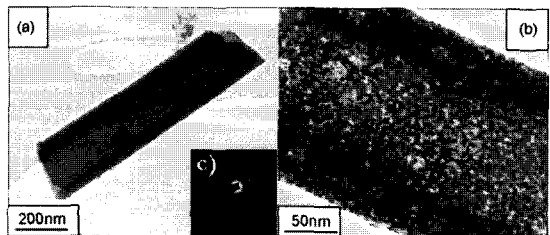


그림 8. (a)와 (b) NiO 나노튜브의 TEM 사진 (c) SAED 패턴.

Fluorinated Li-dispersed NiO 나노튜브를 합성하였다 (그림 8).

3.8 구리 산화물(Copper Oxide, CuO, Cu<sub>2</sub>O)

Malandrino그룹[43]은 MOCVD(Metal-organic Chemical Vapor Deposition)-주형과정을 이용하여 구리 산화물 나노튜브를 합성하였다. Cu(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptandion)<sub>2</sub>가 구리 전구체로, PAA가 주형체로 사용되었다. 또 Cao그룹[44]에서는 Cu, Cu<sub>2</sub>O, CuO 나노튜브를 CTABr 계면활성제를 이용하여 합성하였다. 합성반응에서 Cu(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 농도 조절을 통해 다른 일차원 구조의 Cu, Cu<sub>2</sub>O, CuO를 얻을 수 있으며, Cu(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 농도가 8 mM보다 작을 때, Cu, Cu<sub>2</sub>O, CuO 나노튜브가 합성됨을 보고하였다.

3.9 아연 산화물(Zinc Oxide, ZnO)

아연 산화물 나노 구조체는 II-VI족으로 뛰어난 반도체적 특성을 가지고 있어 많은 연구가 이루어지고 있다. ZnO 나노튜브는 MOCVD, 열 증착법, 수용액 증착법, 주형체를 이용한 성장 기법 등을 이용하여 다양하게 보고가 되고 있다. 이 중 Yuan그룹[45]은 MOCVD로 사파이어(0001) 기판위에 전구체로 Diethyl Zinc을 이용하여 균일한 육각형의 ZnO 나노튜브를 성장시켰다. Feng그룹[46]은 Si(111) 기판위에 두 단계의 플라즈마 유도 분자 빔 에피택시로 ZnO 나노튜브를 성장시켰다. 먼저 낮은 온도인 300 °C에서 실리콘 기판위에 ZnO층을 30분 동안의 O<sup>2+</sup>플라즈마 처리를 통해 올린 다음 550 °C에서 같은 양의 산소와 아연을 흘리면서 ZnO 나노튜브를 성장시킨다. 이는 어떠한 촉매와 주형체도 사용하지 않은 방법으로 Stranski-Krastanow(S-K) 모델에 의해 저온에서 Si(111) 표면위에 형성된 ZnO층 중 성장에 도움을 주지 못하는 ZnO(002)면의 원자를 O<sup>2+</sup> 플라즈마 처리로 제거하여 Si(111)에 고리모양의 구조를 형성시킨다. 이는 나노튜브 형성을 위한 좋은 주형체로서의 역할을 하게 된다.

Wang그룹[47]은 증기 반응법을 이용하여 아연 산화물을 합성하였다. 이는 VLS 메커니즘을 따르나, 다른 ZnO 나노와이어 성장 조건과 달리 Wet-oxidation 분위기에서의 아연과 아연 산화물의 혼합과정이 ZnO 나노튜브의 형성과정 중에 주요 성장 조절 인자로 작용한다. Li그룹은 수용액상에서 ZnO 나노튜브를 합성하였다. EELS(Electron Energy Loss Spectroscopy) 분석에 의하면, Zn(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>에서 기인한 질소가 중심에 위치하는 나노로드가 형성되며 수용액상에서 중심부가 녹아 속

이 빈 나노튜브가 형성된다. 균일한 ZnO 나노튜브를 대량으로 합성한 보고로는 Shen그룹[48]에 의한 주형체를 이용한 화학 증착법(CVD : Chemical Vapor Deposition)이 있다. Zinc Acetylacetonate Hydrate를 아연 전구체로, PAA를 주형체로 이용하여 100-300 nm의 직경과 수십 마이크로의 길이를 가진 ZnO 나노튜브를 합성하였다.

Wu그룹[49]은 PAA를 이용하여 ZnO 나노튜브를 합성하였다. 이는 솔-겔 유도 합성과정으로 먼저 PAA를 Zinc Nitrate와 Urea 혼합물에 담근 후 60 °C로 가열하면 Urea가 가수 분해되면서 pH가 올라가고 Zn(OH)<sub>x</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>y</sub>가 형성되며 PAA의 기공에 흡착된다. 이를 소성시키면 ZnO 층이 기공 내에 형성 되고 마지막으로 PAA를 제거하면 ZnO 나노튜브가 만들어진다. 또, Tong그룹[50]은 수열합성법을 통해 1-3 μm와 50-100 nm의 두께를 가진 육각형의 ZnO 나노튜브를 합성하였다. 먼저 낮은 온도에서의 숙성과정을 통해 ZnO 나노타위가 형성되며, 연속되는 숙성과정을 통해 계의 에너지가 감소되어 친수성의 표면이 녹아나면서 내부가 빈 나노튜브가 형성된다. 또한 Yang그룹[51]의 보고에 의하면 수열합성에서 ZnO 전구체와 TMAOH(Tetramethylamine Hydroxide), TPAOH(Tetrapropyl Amine Hydroxide) 등이 ZnO의 나노구조체의 형상에 영향을 준다. 예로 TMAOH와 TPAOH는 TMA<sup>+</sup>와 TPA<sup>+</sup>가 둘러싸인 아연 수산화물을 형성시켜 아연 산화물의 형상을 결정짓는다. TMAOH는 80-150 nm의 직경과 Aspect Ratio가 약 10정도인 로드 형태를 갖게 하는 반면 TPAOH는 튜브형태를 갖도록 한다. 또 매우 균일한 ZnO 나노튜브가 Geng그룹[52]에 의해 고분자

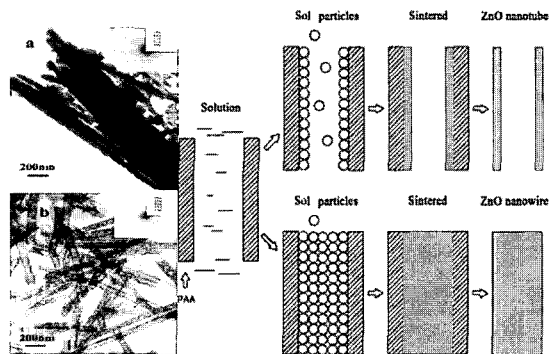


그림 9. 전형적인 ZnO 나노와이어(a)와 나노튜브(b)의 TEM사진; 제인된 ZnO 나노와이어와 나노튜브의 형성과정.

유도체법으로 합성되었다(그림 9). 염기 용액에서 딱딱한 PU(Polyurethane)사슬이 모여 PU 다발을 형성시키는데 이는 표면에 많은 친수성 -COO-그룹을 가지고 있어 아연 이온과 결합한다. 이를 산소분위기에서의 열처리를 하면 고분자 다발은 제거가 되고 아연 이온은 아연 산화물로 바뀌게 된다. 그 밖에 Duan그룹[53]은 계면활성제로 Polyethylene Glycol을 사용하여 ZnO 나노튜브를 합성하였으며, Sun그룹[54]은 실리콘 웨이퍼위에 수열합성법을 이용하여 5-15 nm의 두께와 20-40 nm의 외경을 가지는 ZnO 나노튜브를 성장시켰다.

### 3.10 갈륨 산화물(Gallium Oxide, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

갈륨 산화물 나노튜브는 Graham그룹[55]에 수소와 산소의 플라즈마에 의해 성장한다고 보고되었다. 형성 단계는 6단계의 메커니즘으로 제안될 수 있다. ① 기관에 증착된 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 polycarbonate 결정이 수소 플라즈마에 의해 환원된다. ② 나노 크기의 Ga(I)입자가 형성된다. ③ 산소와 수소가 섞인 플라즈마에 의해 평평한 Ga(I) 필름이 형성된다. ④ 오랜 시간의 노출에 의해 반응성인 큰 플라즈마가 Ga(I)을 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 재 산화시킨다. ⑤ 그 과정에 나노튜브 형태와 나노웹(Nanowebs) 형태가 만들어진다. ⑥ 마침내 나선형의 나노튜브가 각각의 방향으로 성장된다. 또, Cheng그룹[56]에서는 PAA 주형체를 이용하여 나노튜브를 합성하였으며, Sharma 그룹[57]은 용융된 갈륨과 마이크로웨이브 플라즈마를 이용하여 다양한 β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노 구조체를 합성하였다. 그들은 나노 구조체의 합성에 있어 결정핵생성과 성장이 간단한 3단계로 이루어져 있다고 가정하였다. ① 산화된 갈륨이 용융된다. ② 다단계 결정핵을 생성시키기 위해 표면에서 상분리가 일어난 후, 결정핵이 응집되어 고리모양 형태를 만든다. ③ 용융된 산화 갈륨으로부터 결정핵이 호모에피택시 성장을 통해 1차원의 구조를 가진 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 형성된다.

### 3.11 게르마늄 산화물(Germanium Oxide, GeO<sub>2</sub>)

게르마늄 산화물 나노튜브는 기상반응을 통해 Jiang 그룹[58]에 의해 합성되었다. GeO<sub>2</sub> 나노튜브의 합성은 고온 튜브형 가열로로 구성된 간단한 CVD 장치에서 합성되며, 100-150 nm의 직경과, 1 μm의 길이를 가진다(그림 10).

### 3.12 이트륨 산화물(Yttrium Oxide, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Rajasekharan그룹[59]은 양극 전기 증착법을 통해 이트륨 산화물 나노튜브를 합성하였다. 이트륨의 양극 전기증착은 일반적인 산소원자가 전자를 받아 전기적

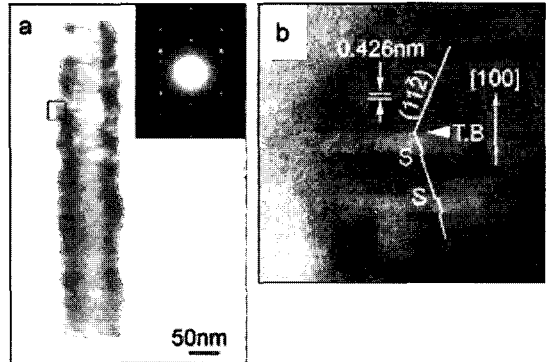


그림 10. Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanotube의 TEM 사진(a)과 고해상도 TEM 사진(b).

환원이 일어나며, 즉 산화물 주계(Oxide Donor)를 제공하는 종을 생성시킨다. Y(III) 전구체와 환원종인 N<sub>2</sub>O를 사용하여 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 증착시킨다. N<sub>2</sub>O는 양극에서 전자를 받아 N<sub>2</sub>와 산소이온을 생성시킨다. Wu그룹[60]에서는 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu 나노튜브를 PAA를 주형체로 이용하여 합성하였다. 합성된 나노튜브의 외경은 50-80 nm이며 나노튜브의 두께는 약 5 nm 정도이다.

### 3.13 지르코늄 산화물(Zirconia, ZrO<sub>2</sub>)

Tsuchiya그룹[61]에서는 지르코늄의 전기화학적 음극 산화법을 이용하여 지르코니아 나노튜브를 합성하였다. 이는 매우 잘 정렬된 지르코니아 나노튜브로 50 nm의 직경과 17 nm의 길이를 가지고 있다. 또 산화물을 탄소 나노튜브에 코팅한 후 주형체인 탄소를 태워 속이 빈 지르코니아 나노튜브를 Rao그룹[62]에서 보고하였다. 유사하게 냉각된 지질(Lipid) 나노튜브를 주형체로 이용하여 80 nm의 외경과 20-30 nm의 벽두께를 가진 지르코니아 나노튜브를 Ji그룹[63]에서 합성하였으며, 이는 타이타니아, 탄탈륨 산화물, 바나듐 산화물 등의 나노튜브 합성에도 응용될 수 있음을 보여주고 있다.

### 3.14 인듐 산화물(Indium Oxide, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Chen그룹[64]은 SDBS(Sodium Dodecylbenzene Sulfate) 주형체를 이용하여 사방정계(Orthorhombic) InOOH 나노튜브로부터 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노튜브를 합성하였다. SDBS의 상대이온으로 In<sup>3+</sup>이온이 대체되는 이온 교환이 일어난다. 형성된 착화합물을 에탄올에 녹이면 자기조립에 의해 판상 구조의 입자가 형성된다. 열을 가해주면 판상구조의 입자는 In(OH)<sub>3</sub> 나노로드 형태로



가수 분해되고 DBS-에 의해 안정화된다. 그러나 곧  $\text{In}(\text{OH})_3$ 은  $\text{InOOH}$ 형태로 전이되며 이 과정동안 “용해/재결정” 메커니즘이 진행된다. 내부의 모든  $\text{In}(\text{OH})_3$ 가 용해되었을 때,  $\text{InOOH}$ 는 가장 큰 직경을 가진 나노로드와 속이 빈 튜브구조가 형성된다.  $\text{InOOH}$  나노튜브를 300 °C에서 5시간동안 소성시켜 준안정상태의 강옥(Corundum)형태의  $\text{In}_2\text{O}_3$ 을 얻게 된다.

Li그룹[65]은 VLS메커니즘을 통해 인듐이 채워진 단결정의  $\text{In}_2\text{O}_3$ 나노튜브를 합성하였다. 나노벨트나 나노와이어보다 나노튜브로 성장되는 이유는 열을 가하는 동안에 In 증기와  $\text{In}_2\text{O}_3$ 증기로부터 응축되어 생성된 많은 In-O 액상 입자가 기판에 증착되어 고-액 경계면에서 침전되기 때문이다. 또 이 나노튜브는 최조밀(111) 평면위에 쌓임(Pile-up) 성장 속도가 우세하기 때문에 <111> 방향으로 성장한다. 또 Shen그룹[66]에서는 CVD-주형체 합성법을 통해  $\text{In}_2\text{O}_3$  나노튜브가 합성됨을 보고하였다. 이는 PAA 위에 유기금속 전구체를 기화, 담지시켜  $\text{In}_2\text{O}_3$  나노튜브를 합성하였다. 이 결과 나노튜브는 20-40 nm의 균일한 벽두께와 수 마이크로미터 크기의 길이를 가진다고 보고하였다. SAED분석을 통해,  $\text{In}_2\text{O}_3$ 는 5-15 nm의 결정을 가진 다결정성을 보인다고 보고하였다.

### 3.15 주석 산화물 (Tin Oxide, $\text{SnO}_2$ )

Li그룹[67]은 Polycarbonate 멤브레인 주형체에서 전기적 합성법을 통해 주석 산화물 나노튜브를 합성하였다. 합성된 튜브의 내경은 흘려주는 전하량에 따라 달라지며, 다결정성을 보인다. 합성 메커니즘은 다음과 같다. ① 나이트레이트(Nitrate) 이온이 전극에서  $\text{NO}_3^- + 2e^- \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  로 환원되고 이로 인해 금속 표면의 pH가 상승하게 된다. ② 전극의 근처의 pH 상승은



그림 11. 전기화학적합성법으로 합성된 주석산화물의 TEM 사진.

국부적인 주석 산화물의 침전을 유발시킨다.  $\text{Sn}^{4+} + \text{OH}^- \rightarrow \text{SnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (그림 11).

### 3.16 텅스텐 산화물 (Tungsten Oxide, $\text{WO}_3$ , $\text{WO}_x$ )

Wu그룹[68]은 육방정계 텅스텐 산화물 마이크로튜브가 약 800 °C 근처의 고습도 아르곤 분위기에서 텅스텐 와이어를 가열하여 합성된다고 보고하였다. 먼저 기판으로부터 텅스텐 산화물 나노와이어가 성장되고 이는 튜브 구조로 합쳐진다. 또, 표면위에 정렬된 단결정  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$  나노튜브와 나노와이어에 대한 연구가 Li그룹[69]에 의해서 이루어졌는데, 텅스텐 호일(Foil)에 진공 상태에서 적외선을 쬐여 주면 Ta 기판위에  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$  나노튜브와 나노와이어가 성장된다. 여기에서, 압력 조건은 다른 두개의 1차원 나노구조의 결정핵생성에 중요한 역할을 한다. 결정핵 생성단계 동안에 기상의  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$  공급이 충분하지 못한 조건이 튜브구조의 결정핵생성에 중요한 역할을 하게 된다. 합성된 나노튜브의 외경은 150-350 nm이며 내경은 50-150 nm로 보고된다. 삼각대 모양의 콜라미드-하이드로겔(Tripodal Cholanide-based Hydrogel)이  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZnO}$  등의 무기 산화물 나노튜브 합성에 있어 주형체로 이용이 가능하다는 것을 Gundiah그룹[70]에서 보고하였다. 하이드로겔의 사용은 유기금속화합물을 필요로 하지 않고 단순한 금속염을 전구체로 사용할 수 있다는 것이 큰 이점이다. 삼각대모양의 콜라미드는 소수성 표면을 가지고 있어 수용액상에서 겔 파이버를 형성하여 주형체 역할을 한다. 합성된 나노튜브는 30-40 nm 정도의 외경과 4-5 nm 정도의 내경을 갖는다. 또 Chang그룹[71]에서는  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  복합체 나노튜브를 솔-겔 방법과 음극 알루미늄 주형체 합성법을 결합시켜 합성하였다. 합성된 나노튜브는 100 nm 미터의 직경과 수 마이크로미터의 길이를 가진다.

### 3.17 납 산화물(Lead Oxide, $\text{PbO}$ )

Lee그룹[72]에서는 간단한 열 증착법을 이용하여 Si(100)기판위에 촉매를 사용하지 않고 납 이 채워진 납 산화물 나노튜브를 합성하였다. 내경과 벽두께, 그리고 튜브의 길이는 각각 10-40 nm, 5-7 nm 그리고 2-10 μm로 보고된다. 1000 °C에서  $\text{PbF}_2$ 의 증기화에 의해서 액상의 납 입자가 실리콘 기판위에 형성이 되는데, 이때 기판의 온도가 600 °C일 경우 액상의 납 입자 크기가 마이크로미터이하이며, 400 °C정도의 경우 마이크로미터 정도의 크기로 형성된다. 이 액상의 납 입자는 기판에서 튜브형태의 납 산화물로 성장하게 된다. 성장 중에

액상의 납은 모세관 현상에 의해서 나노튜브 내부를 채우게 되며, 기판을 상온으로 떨어뜨리면 액상의 납은 결정성 납으로 고체화되고 자연적으로 부피가 줄어든다. 줄어든 납부피로 인해 부분적으로 채워진 나노튜브가 만들어진다.

### 3.18 비스무트 산화물(Bismuth Oxide, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Li그룹[73]은 주형체-열처리방법을 이용하여 Bi-나노와이어, Bi-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 핵-겹질 나노와이어, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노튜브를 합성하였다. 처음 비스무트 나노와이어는 PAA 기공 속에 펄스 전기 증착법에 의해서 합성되며, 다음 단계에서 순차적인 느리고 빠른 산화공정의 다단계 합성법에 의해 Bi-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 핵-겹질 나노와이어와 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노튜브가 각각 합성된다. 나노튜브의 합성에 있어 Bi-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 핵-겹질 나노와이어의 Bi 핵의 빠른 초기 가열 속도로

인해 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 형성된다. 수열합성법을 이용한 비스무트 할로겐 산화물 나노튜브는 Deng그룹[74]에 의해 보고되었으며, pH, 반응 온도, 반응 시간, 계면활성제 등의 다양한 인자에 대한 영향 또한 보고되었다. 120 °C보다 낮은 온도와 높은 pH 조건에서 Bi<sub>24</sub>O<sub>31</sub>Br<sub>10</sub>이 나노튜브가 형성되며 이는, BiOBr이 첫 번째 반응단계에서 만들어지고 OH-가 Br을 공격하여 점차적으로 Br을 치환시켜 층상구조의 Bi<sub>24</sub>O<sub>31</sub>Br<sub>10</sub>이 형성되고 이후, 말림(Rolling) 과정을 통해 Bi<sub>23</sub>O<sub>31</sub>Br<sub>10</sub> 나노튜브가 합성된다. 또 다른 연구 결과로 Yang그룹[75]은 비스무트 나노튜브를 이용하여 β-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노튜브 합성을 보고하였다(그림 12). 전구체로 Bi-나노튜브는 자기-희생 주형체로도 사용되며, 이는 주형체 자체가 산화되어 산화물로 전이되는 동시에 본래의 튜브구조를 유지하여 주형체로서의 역할도 하게 된다.

### 3.19 희토류 금속 산화물 (Rare Earth Metal Oxide)

Yada그룹[76]은 Urea를 이용한 균일 침전법을 통해서 층상 및 6각 모양의 메조구조의 Dodecylsulfate -희토류 산화물 조립 주형체를 합성하였다. 또 다른 연구에서 역시 동일한 방법을 통해 희토류 금속(Er, Tm, Yb, Lu) 산화물 나노튜브를 합성하였다. 희토류 금속 산화물의 나노튜브 형성에 관한 연구는 Fang그룹[77]에서도 많이 진행하였는데, 수열합성법을 이용하여 먼저 수산화물 나노튜브를 만든 다음, 소성과정을 통해 산화물 나노튜브를 합성하였다. 이러한 나노튜브 합성법은 어떠한 촉매나 주형체를 사용하지 않으며 또한 사용되는 출발물질로 순수한 벌크의 희토류 산화물만을 사용한다. 성장 메커니즘은 용액-고상법으로 산화물이 먼저 녹아 수열합성 조건에서 수산화물을 만들면서 재결정화되고 이 과정이 반복적으로 이루어지는 용해-재결정 과정을 통해 튜브구조를 형성하게 된다. 수열합성 조건에서 계의 온도와 압력이 증가되면 벌크 희토류 산화물

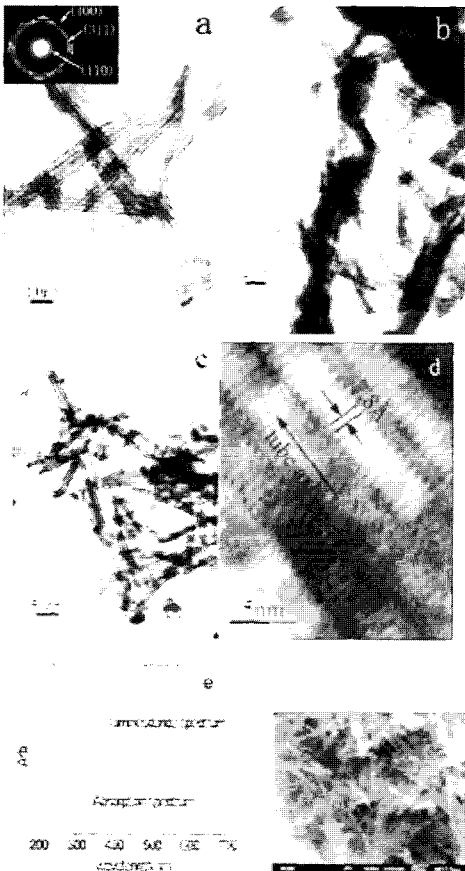


그림 12. β-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 전형적인 TEM 사진(a,b,c)과 고해상도TEM 사진(d), UV/Vis 흡수 / PL 스펙트럼(e), Bi 전구체의 FESEM 사진(f).

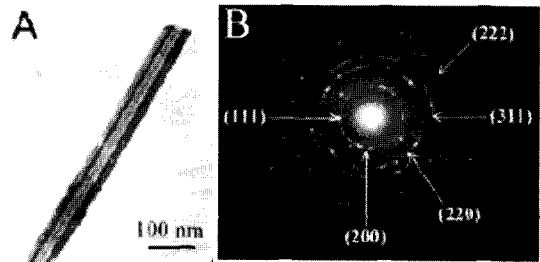


그림 13. A) Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 나노튜브의 전형적인 TEM 사진과 B) SAED 패턴

결정은 염기조건에서 점차적으로 물에 녹게 되고, 수산물의 농도가 높아져 과포화점에 도달하게 되면 나노튜브의 형태를 가진 단결정의 수산화물 결정체가 형성된다. 이 용해-재결정과정은 계의 온도와 압력에 큰 영향을 받는다. 그림 13은  $Tb_4O_7$  나노튜브를 보여준다. 유사하게 Tang 그룹[78]은 세륨 수화물로부터 세륨 산화물 합성에 대해 보고하였다. 수열합성 온도와 pH가 나노튜브 형성의 가장 중요한 인자로 작용하며,  $TiO_2$  나노튜브에 대해서도 유사한 보고를 하고 있다. 특히  $Ce(OH)_3$  나노튜브의 형상은 NaOH와 온도에 크게 영향을 받으며  $Ce(OH)_3$ 의 탈수반응을 통해 세륨 산화물로 형성된다.

#### 4. 결론

이 리뷰에서는 나노튜브형태의 나노구조를 합성하는 다양한 화학적인 방법을 제공하고, 다양한 합성법에 대해서 세부적으로 기술하였다. 각각의 방법은 특징적인 장점과 그에 반하는 단점을 가지고 있다.

주형체를 사용할 경우, 나노튜브를 균일하게 합성하는데 용이하나, 합성 이후 주형체를 제거하는 과정에서 나노튜브가 손상을 입을 수 있다. 또한 이렇게 얻어진 대부분의 생성물은 다결정상이다. 과포화상태를 이용하는 VLS 방법은 다양한 물질의 나노와이어와 나노벨트를 생성할 수 있다. 그러나 이 방법을 통한 나노튜브의 합성은 단지 몇 가지 예만 존재한다. 게다가 귀금속 촉매로 사용한다는 심각한 단점을 가진다.

여러 그룹에서 수행한 이전의 결과들을 살펴보면, 나노튜브를 최종적으로 사용하는 것은 크기, 화학적 조성, 표면상태, 순도와 결정구조를 정교하게 제어하는 능력에 따라 크게 좌우된다. 이런 기준으로 판단해보면, 나노튜브의 상업적인 활용을 찾기 이전에 이 리뷰에서 기술한 모든 방법은 여전히 크게 개선할 필요가 있다.

따라서 나노튜브를 활용하기 위해서 새로운 합성법을 찾고자 하는 요구가 증가할 것이고, 이런 요구를 만족시키기 위해서는 새로운 합성법이 제시되어야 한다.

#### 참고 문헌

- [1] (a) Handbook of Nanostructured materials and nanotechnology (Ed. H. S. Nalwa) Academic Press, New York 2000. (b) Nanostructured Materials: Clusters, Composites and Thin films (Ed. V. M. Shalaev, M. Moskovits) American Chemical Society, Washington D.C. 1997 (c) Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications (Eds. A. S. Edelstein, R. C. Cammarata) Institute of Physics, Philadelphia PA. 1996.
- [2] (a) A special issue on nanomaterials, Acc. Chem. Res. 1999, 32. (b) P. Alvisatos, P. F. Barbara, A. W. Castleman, J. Chang, D. A. Dixon, M. L. Kline, G. L. McLendon, J. S. Miler, M. A. Ratner, P. J. Rossky, S. I. Stupp, M. I. Thompson, Adv. Mater. 1998, 10, 1297. (c) Special issue on nanostructured materials, Chem. Mater. 1996, 8, 1569. (d) G. A. Ozin, Adv. Mater. 1992, 4, 612.
- [3] (a) R. Dagani, C&EN News 2000, October 27. (b) W. Schulz, C&EN News 2000, May 41. (c) A. Thiaville, J. Militat, Science 1999, 284, 1939.
- [4] S. Iijima Nature 1991, 354, 56.
- [5] Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim, H. Yan, Adv. Mater. 2003, 15, 353. and references there-of.
- [6] C. N. R. Rao, F. L. Deepak, Gautam Gundiah, A. Govindaraj, Progress in solid state chemistry, 2003, 31, 5.
- [7] R. Nesper, H. -J. Muhr, Chimia 1998, 52, 571.
- [8] (a) V. M. Cepak, C. R. Martin, Chem. Mater. 1999, 11, 1363. (b) V. M. Ceapk, J. C. Hulteen, G. Che, K. B. Jirage, D. D. Lakshmi, E. R. Fisher, C. R. Martin, Chem. Mater. 1997, 9, 1065. (c) C. R. Martin, R. V. Parthasarathy, Adv. Mater. 1995, 7, 487. (d) P. Hoyer, Adv. Mater. 1996, 8, 857. (e) M. Nishizawa, V. P. Menon, C. R. Martin, Science, 1995, 268, 700. (f) R. V. Parthasarathy, K. L. N. Phani, C. R. Martin, Adv. Mater. 1995, 7, 896.
- [9] (a) C. M. Yang, H. S. Sheu, K. J. Chao, Adv. Funct. Mater. 2002, 12, 143. (b) K. -B. Lee, S. -M. Lee, J. Cheon, Adv. Mater. 2001, 13, 517. (c) B. H. Hong, S. C. Bae, C. Lee, S. Jeong, K. S. Kim, Science, 2001, 294, 348.
- [10] H. Ringsdorf, B. Schlarb, J. Venzmer, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1988, 27, 113.
- [11] (a) Y. Zhang, H. Dai, Appl. Phys. Lett. 2000, 77, 3015. (b) Y. Zhang, N. W. Franklin, R. J. Chen, H. Dai, Chem. Phys. Lett. 2000, 331, 35. (c) P. M. Ajayan, O. Stephan, P. Redlich, C. Colliex, Nature, 1995, 375, 564.
- [12] H. Dai, E. W. Wong, Y. Z. Lu, S. Fan, C. M. Lieber, Nature, 1995, 375, 769.
- [13] R. S. Wagner, W. C. Ellis, Appl. Phys. Lett. 1964, 4, 89.

- [14] Q. Yang, J. Sha, L. Wang, Y. Wang, X. Ma, J. Wang, D. Yang, *Nanotech.* 2004, 15, 1004.
- [15] Q. Yang, J. Sha, L. Wang, J. Wang, D. Yang, *Mater. Sci. Eng. C.* 2006, 26, 1097.
- [16] Y. B. Li, Y. Bando, D. Goldberg, Z. W. Liu, *Appl. Phys. Lett.* 2003, 83, 999.
- [17] J. Zhan, Y. Bando, J. Hu, D. Goldberg, *Inorg. Chem.* 2004, 43, 2462.
- [18] Y. Zhang, J. Liu, R. He, Q. Zhang, X. Zhang, J. Zhu, *Chem. Phys. Lett.* 2002, 360, 579
- [19] H. Y. Zhu, J. D. Riches, J. C. Barry, *Chem. Mater.* 2002, 14, 2086.
- [20] D. Kuang, Y. Fang, H. Liu, C. Frommen, D. Fenske, *J. Mater. Chem.* 2003, 13, 660.
- [21] H. C. Lee, H. J. Kim, S. H. Chung, K. H. Lee, H. C. Lee, J. S. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 2882.
- [22] (a) Y. F. Mei, G. G. Siu, R. K. Y. Fu, P. Chen, X. L. Wu, T. F. Hung, P. K. Chu, Y. Yang, *J. Appl. Phys.* 2005, 97, 034305. (b) Y. F. Mei, X. L. Wu, X. F. Shao, G. S. Huang, G. G. Siu, *Phys. Lett. A.* 2003, 309, 109.
- [23] X. Fan, X. -M. Meng, X. -H. Zhang, C. -S. Lee, S. -T. Lee, *Appl. Phys. Lett.* 2007, 90, 103114.
- [24] (a) Q. -G. Xiao, X. Tao, J. -F. Chen, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007, 46, 459. (b) H. -M. Ding, L. Shao, R. -J. Liu, Q. -G. Xiao, J. -F. Chen, *J. Collo. Inter. Sci.* 2005, 290, 102.
- [25] X. Wu, J. Ruan, T. Ohsuna, O. Terasaki, S. Che, *Chem. Mater.* 2007, 19, 1577.
- [26] J. B. Lee, S. C. Lee, S. M. Lee, H. J. Kim, *Chem. Phys. Lett.* 2007, 436, 162.
- [27] H. Qian, S. -H. Yu, L. Ren, Y. Yang, W. Zhang, *Nanotech.* 2006, 17, 5995.
- [28] Y. Chen, X. Xue, T. Wang, *Nanotech.* 2005, 16, 1978.
- [29] L. Wang, S. Tomura, F. Ohashi, M. Maeda, M. Suzuki, K. Inukai, *J. Mater. Chem.* 2001, 11, 1465.
- [30] M. Harada, M. Adachi, *Adv. Mater.* 2000, 12, 839.
- [31] P. M. Ajayan, O. Stephan, P. Redlich, C. Colliex, *Nature*, 1995, 375, 564.
- [32] K. S. Pillai, F. Krumeich, H. -J. Muhr, M. Niederberger, R. Nesper, *Solid State Ionics* 2001, 141-142, 185.
- [33] H. X. Li, L. F. Jiao, H. T. Yuan, M. Zhang, J. Guo, L. Q. Wang, M. Zhao, Y. M. Wang, 2006, 8, 1693
- [34] R. Ma, Y. Bando, T. Sakai, *J. Phys. Chem. B* 2004, 108, 2115.
- [35] X. Wang, Y. D. Li, *Chem. Lett.* 2004, 33, 48.
- [36] M. S. Wu, J. T. Lee, Y. Y. Wang, C. C. Wan, *J. Phys. Chem. B* 2004, 108, 16331.
- [37] D. Zheng, S. Sun, W. Fan, H. Yu, C. Fan, G. Cao, Z. Yin, X. Song, *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 16439.
- [38] X. Shi, S. Han, R. J. Sanedrin, C. Galvez, D. G. Ho, B. Hernandez, F. Zhou, M. Selke, 2002, 2, 289.
- [39] T. Li, S. Yang, L. Huang, B. Gu, Y. Du, *Nanotech.* 2004, 15, 1479.
- [40] J. Verbeeck, O. I. Lebedev, G. Van Tendeloo, L. Cagnon, C. Bougerol, G. Tourillon. *J. Electrochem. Soc.* 2003, 150, E468.
- [41] S. A. Needham, G. X. Wang, H. K. Liu, *J. Power Sour.* 2006, 159, 254.
- [42] J. B. Lee, S. C. Lee, S. M. Lee, H. J. Kim, *Catal. Today.* 2007, 120, 363.
- [43] G. Malandrino, S. T. Finocchiaro, R. L. Nigro, C. Bongiorno, C. Spinella, I. L. Fragala, *Chem. Mater.* 2004, 16, 5559.
- [44] M. Cao, C. Hu, Y. Wang, Y. Guo, C. Guo, E. Wang, *Chem. Comm.* 2003, 1884.
- [45] X. L. Yuan, B. P. Zhang, J. Niitsuma, T. Sekiguchi, 2006, 9, 146.
- [46] J. F. Yang, Y. M. Lu, H. W. Liang, Y. C. Liu, B. H. Li, X. W. Fan, J. M. Zhou, *J. Cryst. Growth* 2005, 280, 206.
- [47] R. M. Wang, Y. J. Xing, J. Xu, D. P. Yu, N. J. Phys. 2003, 5, 11151.
- [48] X. P. Shen, A. H. Yuan, Y. M. Hu, Y. Jiang, Z. Xu, Z. Hu, *Nanotech.* 2005, 16, 2039.
- [49] G. S. Wu, T. Xie, X. Y. Yuan, Y. Li, L. Yang, Y. H. Xiao, L. D. Zhang, *Solid State Comm.* 2005, 134, 485.
- [50] Y. Tong, Y. Liu, C. Shao, Y. Liu, C. Xu, J. Zhang, Y. Lu, D. Shen, X. Fan, *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 14714.
- [51] M. Yang, G. Pang, L. Jiang, S. Feng, *Nanotech.* 2006, 17, 206
- [52] B. Geng, X. Liu, X. Wei, S. Wang, *Mater. Res. Bull.* 2006, 41, 1979.
- [53] J. Duan, X. Huang, E. Wang, *Mater. Lett.* 2006, 60, 1918
- [54] (a) Y. Sun, G. M. Fuge, N. A. Fox, D. J. Riley, M. N. R. Ashfold, *Adv. Mater.* 2005, 17, 2477. (b) Y. Sun, N. G. N. Angwafor, D. J. Riley, M. N. R. Ashfold, *Chem. Phys. Lett.* 2006, 431, 352.
- [55] U. M. Graham, S. Sharma, M. K. Sunkara, B. H. Davis, *Adv. Funct. Mater.* 2003, 13, 576.
- [56] B. Cheng, E. T. Samulski, *J. Mater. Chem.* 2001, 11, 2901.
- [57] S. Sharma, M. K. Sunkara, *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 12288.
- [58] Z. Jiang, T. Xie, G. Z. Wang, X. Y. Yuan, C. H. Ye, W. P. Cai, G. W. Meng, G. H. Li, L. D. Zhang, 2005, 59, 416.
- [59] V. V. Rajasekharan, D. A. Buttry, *Chem. Mater.* 2006, 18, 4541.
- [60] G. S. Wu, Y. Lin, X. Y. Yuan, T. Xie, B. C. Cheng, L. D. Zhang, *Nanotech.* 2004, 15, 568.
- [61] H. Tsuchiya, J. M. Macak, L. Taveira, P. Schmuki, *Chem Phys. Lett.* 2005, 410, 188.
- [62] C. N. R. Rao, B. C. Satishkumar, A. Govindaraj, *Chem. Comm.* 1997, 1581.
- [63] Q. Ji, T. Shimizu, *Chem. Comm.* 2005, 4411.
- [64] C. Chen, D. Chen, X. Jiao, C. Wang, *Chem. Comm.* 2006, 4632.
- [65] Y. Li, Y. Bando, D. Golberg, *Adv. Mater.* 2003, 15,

581.

- [66] X. P. Shen, H. J. Liu, X. Fan, Y. Jiang, J. M. Hong, Z. Xu, J. Cryst. Growth. 2005, 276, 471.
- [67] M. Lai, J. A. Gonzalez Martinez, M. Gratzel and D. J. Riley, J. Mater. Chem. 2006, 16, 2843.
- [68] Y. Wu, Z. Xi, G. Zhang, J. Y. D. Guo, 2006, 292, 143.
- [69] Y. Li, Y. Bando, D. Golberg, 2003, 15, 1294.
- [70] G. Gundiah, S. Mukhopadhyay, U. G. Tumkurkar, A. Govindaraj, U. Maitra, C. N. R. Rao, J. Mater. Chem. 2003, 13, 2118.
- [71] L. Chang, X. Zhang, B. Liu, H. Wang, Y. Li, Y. Hung, Z. Du, Nanotech. 2005, 16, 1341.
- [72] J. S. Lee, S. K. Sim, K. H. Kim, K. Cho, S. Kim, Mater. Sci. Eng. B 2005, 122, 85.
- [73] L. Li, Y. W. Yang, G. H. Li, L. D. Zhang, Small, 2006, 2, 548.
- [74] H. Deng, J. Wang, Q. Peng, X. Wang, Y. Li, Chem Eur. J. 2005, 11, 6519.
- [75] B. Yang, M. Mo, H. Hu, C. Li, X. Yang, Q. Li, Y. Qian, Eur. J. Inorg. Chem. 2004, 1785.
- [76] (a) M. Yada, H. Kitamura, M. Machida, T. Kijima, Inorg. Chem. 1998, 37, 6470. (b) M. Yada, A. Ichinose, M. Machida, T. Kijima, Angew. Chem. Int. Ed. 1999, 38, 3506.
- [77] Y. P. Fang, A. W. Xu, L. P. You, R. Q. Song, J. C. Yu, H. X. Zhang, Q. Li, H. Q. Liu, Adv. Funct. Mater. 2003, 13, 955.
- [78] C. Tang, Y. Bando, B. Liu, D. Golberg, Adv. Mater. 2005, 17, 3005.

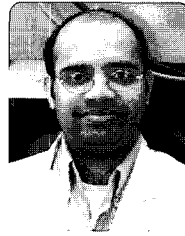
저자약력



성명 : 이재성

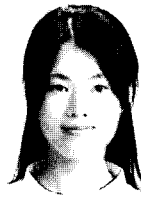
- ◆ 학력
  - 1975년 서울대 화학공학 공학사
  - 1977년 한국과학기술원 화학공학 공학석사
  - 1984년 Stanford Univ. 화학공학 공학박사

- ◆ 경력
  - 1975년 - 1980년 삼성석유화학 Process Engineer
  - 1985년 - 1986년 Catalytica Inc. Research Fellow
  - 1993년 - 1994년 Yale 대학교 방문교수
  - 1986년 - 현재 포항공대 화공과 교수, BK-21 사업단장



성명 : Upendra Anant Joshi

- ◆ 학력
  - 1997년 Shivaji Univ. Kolhapur(인도) 화학 이학학사
  - 1999년 Shivaji Univ. Kolhapur(인도) 공업화학 이학석사
  - 2006년 포항공대 화학공학 공학박사
- ◆ 경력
  - 1999년 - 2002년 인도 국립 화학연구소 (NCL) 연구원
  - 2006년 - 현재 포항공대 공학박사 후 연구원



성명 : 강경연

- ◆ 학력
  - 2003년 부산대 화학공학 공학사
- ◆ 경력
  - 현재 포항공대 화학공학과 석박사 통합과정

