

Aluminogermanate Precursor의 자기조합(Self-assembly)을 통한 단일 벽을 갖는 나노-볼형 및 나노-튜브형 광물 유도

송윤구^{1*} · Bui Hoang Bac¹ · 이영부²

¹연세대학교 지구시스템과학과, ²한국기초과학지원연구원 전주센터

Single-walled Hollow Nano-tubes and Nano-balls Assembled from the Aluminogermanate Precursors

Yungoo Song^{1*}, Bui Hoang Bac¹ and Young-Boo Lee²

¹Department of Earth System Sciences, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

²Korea Basic Science Institute, Jeonju Center, Jeonju 561-756, Korea

Ordered single-walled hollow aluminogermanate (ALGE) nano-balls(NBs) and nano-tubes(NTs) have been self-assembled from the ALGE precursors having an Al/Ge ratio of 1.33 using simple pH-control. The hollow ALGE NBs with average monodisperse diameters of 5 nm and chemistry of Al/Ge=1.5~1.6 were formed through structural assembly in the ALGE solution (Al/Ge=1.33) highly basified to pH=13(Na/Al=28~30) and followed by immediate acidification to pH=9. When the basified solution(pH=13) were acidified to pH=4, ALGE S-NTs (Short-fiber nano-tubes) with diameters of 3.3 nm, 15~20 nm in length, and chemistry of Al/Ge=2.6~2.8 were successfully synthesized. Whereas the solution was basified to pH=9, and subsequently acidified to pH=4, L-NTs(Long-fiber nano-tubes) with >100 nm in length were synthesized for the first time. The self-assembly of the hollow NBs, S-NTs, and L-NTs from the ALGE precursors can be explained by the degree of H⁺-dissociation of the -Ge-OH inner surfaces, which was controlled by amount of Na⁺ and pH conditions of ALGE precursor solutions. This results indicate that target forms of ALGE nanomaterials can be synthesized by simple pH controls.

Key words : aluminogermanate, self-assembly, nano-balls(NBs), nano-tubes(NTs), imogolite, allophane

본 연구에서는 단일 벽(Single-wall) 구조를 갖는 나노크기의 속이 빈(hollow) 볼(Ball)형(NBs; Nano-balls), 짧은 길이 튜브(S-NTs; Short-fiber Nano-tubes)형 및 긴 길이 튜브(L-NTs; Long-fiber Nano-tubes) 물질을 동일한 조성 Al/Ge=1.33을 갖는 Aluminogermanate(ALGE) Precursor 최초 혼합용액의 단순한 pH 조절 과정에서 자기조합(Self-assembly)을 통해 성공적으로 합성하였다. 먼저 pH=13으로의 염기성화(Na/Al=28~30) 및 최종 pH=9 조건에서 5 nm의 균질한 크기를 갖으며, 화학조성인 Al/Ge=1.5~1.6인 속이 빈 구조의 NBs가 합성되었다. pH=13으로의 염기성화 및 최종 pH=4 조건에서는 3.3 nm 지름, 길이 15~20 nm, Al/Ge=2.6~2.8의 S-NTs가 합성되었다. 그러나 pH=9로 염기성화(Na/Al=3.8) 시킨 후 최종 pH=4 조건에서는 나노-튜브의 길이가 100 nm 이상인 L-NTs가 처음으로 합성되었다. 이러한 결과는 ALGE Precursor로부터 -Ge-OH 표면에서의 H⁺-dissociation 정도 차이, 즉, Na⁺ 양 및 최종 pH 조건을 달리함으로써 의도하는 형태의 ALGE 나노물질 유도가 가능함을 시사한다.

주요어 : aluminogermanate, 자기조합, 나노-볼형, 나노-튜브형, 이모골라이트, 알로페인

1. 서 론

단일 벽(Single-wall) 구조를 갖는 나노크기의 속이

빈(hollow) 볼(Ball)형 및 튜브(Tube)형 물질은 그 다양한 응용성(의학분야의 약물 저장매체 및 전달체, 제한된 공간에서의 촉매제, 분리체, chromatography, 등)

*Corresponding author: yungoo@yonsei.ac.kr

때문에 핵심연구대상이 되고 있다(Tanev *et al.*, 1994; Schacht, *et al.*, 1996; Lin and Mou, 1996; Yang *et al.*, 1998; Huang, *et al.*, 1999). 다수의 연구자들이 속이 빈(hollow) 불형 물질 개발을 시도하였지만 (Mecking and Thomann, 2000; Zhu *et al.*, 2001; Yu *et al.*, 2002; Li *et al.*, 2003), 단일 벽 구조를 갖는 나노크기 불형 물질은 자연계에서 산출되고, 합성이 가능한 규산염광물인 알로페인(Allophane, Al/Si=1~3, 지름 3~5 nm)이 유일하다(Henmi and Wada, 1976; van der Gaast *et al.*, 1985; Wada and Wada, 1977; Wada *et al.*, 1979, 1988; Ohashi *et al.*, 2002). 알로페인은 합성조건이 최적화 되었지만(Wada *et al.*, 1979, 1988; Ohashi *et al.*, 2002), 합성 알로페인의 낮은 결정도(Poorly ordered)를 갖는 결정구조, 그리고 균질한 크기로의 합성 어려움 등으로 그 활용도가 매우 낮다.

나노-튜브 물질은 탄소 나노-튜브가 만들어진 이후 다수의 연구자들이 지속적으로 연구가 이루어지고 있으나, 조성과 특성변화가 가능하며, 저온 용액-고상 반응계에서 합성이 될 수 있는 산화광물 나노-튜브 물질이 최근 새로운 관심을 끌고 있다(Rao and Nath, 2003; Remskar, 2004; Xiong *et al.*, 2005; Mukherjee *et al.*, 2005). 이모골라이트(Imogolite)는 자연계에서 생성되는 유일한 단일 벽 구조의 나노-튜브형 규산염광물로, 화학식 $(OH)_3Al_2O_3SiOH$, Al/Si=2, 지름 ~2 nm, 길이 >100 nm의 특성을 갖으며, 주로 알로페인과 함께 화산회를 모재로 하는 Andisols 토양에서 흔히 발견된다(Wada *et al.*, 1970; Parfitt *et al.*, 1980). 알로페인에 비하여 결정도가 높아 Farmer *et al.*(1977)에 의해 합성이 이루어진 이후, 합성조건이 최적화 되어왔다. 알로페인과 이모골라이트는 모두 Al-OH 팔면체 외곽 벽(Outer gibbsite wall)과 독립된 Si-OH 사면체의 내부 벽(Inner wall)으로 구성된 구조를 갖으나, 그 결정도 차이로 각각 불형 및 튜브형으로 구분되는 것으로 알려져 있다(Cradwick *et al.*, 1972).

최근 연구에서 이모골라이트와 유사한 구조를 갖는 Al/Ge=2.6~2.8, 지름 3.3 nm, 길이 15-20 nm의 나노-튜브형 Aluminogermanate(ALGE)가 ALGE precursor로부터 산성환경에서 성공적으로 합성되었다(Wada and Wada, 1982; Mukherjee, *et al.*, 2005, 2007; Levard *et al.*, 2008). 그러나 이모골라이트의 길이가 >100 nm 인 것에 비해 매우 짧은 길이를 갖는다. 보다 최근 본 연구자들에 의해 알로페인과 유사한 구조의, 균질한 크기(Monodisperse)의 Al/Ge=1.5~1.6, 지름 5 nm의 나노-불형 ALGE가 ALGE precursor로부터 염기성환경

에서 최초로 합성되었다(Bac *et al.*, 2009). 이러한 최근 연구결과를 기초로 본 연구에서는 동일한 조성의 최초 ALGE 용액으로부터 단순한 pH 조절을 통해 염기성화(Basification) 환경에서의 ALGE 나노-불형(Nano-balls, NBs) 뿐 아니라, 산성화를 통한 20 nm 이하(Short-fiber nano-tubes, S-NTs) 및 100 nm 이상(Long-fiber nano-tubes, L-NTs) 길이를 달리하는 두 종류의 ALGE 나노-튜브형(Nano-tubs, NTs) 합성에 성공하였으며, 그 결과를 보고하고자 한다. 본 연구의 결과는 보다 구조적으로 규칙성이 향상된 나노-불형 및 길이 조절이 가능한 나노-튜브형 물질의 응용성을 제고시킬 수 있을 것이다.

2. 합성실험 및 분석방법

2.1. 합성실험

단일 벽(Single-wall) 구조를 갖는 나노크기의 속이 빈 NBs, S-NTs 및 L-NTs 물질의 합성은 Al/Ge=1.33의 최초 혼합용액의 염기성화 및 산성화 과정의 3가지 실험조건으로부터 다음의 과정을 통해 합성되었다.

- (1) 2 mM $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 용액에 Tetra-ethyl-orthogermanate (TEOG, $Ge(OC_2H_5)_4$, 99.95 wt%, Aldrich) 용액을 Al/Ge=1.33 비율이 되도록 넣은 후 1시간 동안 강하게 혼합하였다. 이 과정에서 ALGE precursor가 생성되었으며, pH는 약 3.8 정도의 값을 갖는다.
- (2) 혼합액 중 일부분을 0.1 M NaOH를 0.5 ml/min의 속도로 pH=13(Na/Al=18~20)이 되도록 가하였다. 이후 곧바로 0.1 M HCl+0.2 M Acetic acid 혼합산을 0.5 ml/min 속도로 가해서 절반은 pH=9로, 나머지 절반은 pH=4로 각각 조절하였다. 각 시료용액을 ALGE-1 및 ALGE-2로 명명하였다.
- (3) 혼합액의 나머지는 동일한 방법으로 pH=9(Na/Al=~3.8)로 높인 후, 바로 혼합산을 이용하여 pH=4로 조절하였다. 이 시료용액을 ALGE-3으로 명명하였다.
- (4) 위에서 만들어진 3 시료용액을 상온에서 3시간 동안 강하게 저은 후, 95°C에서 5일 동안 Aging 하였다.
- (5) ALGE 각 시료용액에 NaCl 포화용액 수 방울을 가하여 합성물을 Flocculation 시킨 후, 생성된 졸(sol)을 원심분리하였다. 여기에 12 M HCl 수 방울을 가한 후, 투석막(Dialysis bag)을 이용해서

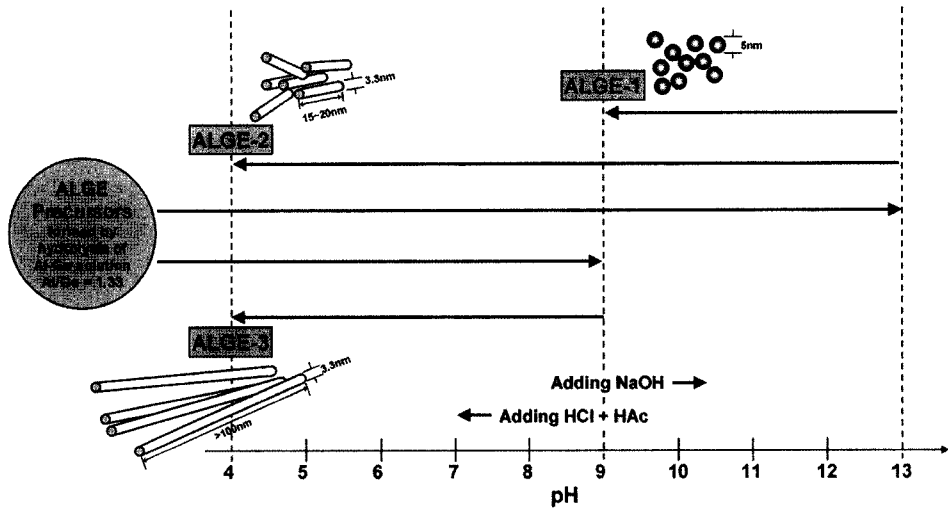


Fig. 1. Schematic illustration of the experimental conditions of ALGE-1, 2, and 3 for the synthesis of ALGE NBs, S-NTs, and L-NTs.

증류수에 넣어 3일 동안 투석시켰다.

위의 ALGE 합성과정을 Fig. 1에 종합하였다. 최종 합성된 줄 몇 방울을 투과전자현미경(TEM, Transmission electron microscope) 관찰을 위해 Former-backed copper grid에 떨어뜨렸으며, 나머지는 동결건조(Freeze drying)하여 분말화하였다. 본 실험을 통해 합성된 ALGE-1, 2, 3 시료와의 비교를 위해 Mukherjee *et al.*(2005)의 방법을 따라 ALGE S-NTs를 합성하였다(ALGE-ref). 이 방법은 pH=5로 높인 후, 최종 pH=4.5로 조절한 점에서 차이가 있다.

2.2. 분석방법

TEM 관찰은 한국기초과학지원연구원 전주센터의 Omega-filter 장치가 부착된 JEOL JEM-2200FS TEM을 이용하여 200 kV 조건에서 실시하였다. X-선 회절 분석(XRD; X-ray diffraction analysis)은 동결건조된 시료를 대상으로 MXP 18A RINT-2500 XRD(MAC Science, Japan)을 이용하여 Cu-K α radiation으로 분석하였다. 적외선 흡광분석(FT-IR; Fourier-transform infrared spectroscopy)분석은 Perkin-Elmer Paragon 1000을 이용하여 실시하였다. 분석은 1 mg의 건조시료와 약 170 mg의 KBr을 혼합하여 Pellet을 제작한 후 Transmission mode에서 분석하였다.

3. 결 과

실험을 통해 합성된 ALGE-1~3 시료 및 ALGE-

ref 시료에 대한 TEM 관찰 결과를 Fig. 2에 제시하였다. ALGE-1(pH=13 염기화 후 pH=9로 조절) 시료는 Bac *et al.*(2009)의 합성조건과 동일한 조건에서 합성된 것이다. 이 시료에 대한 TEM 관찰결과, 5 nm의 균질한 크기의 속이 빈 단일 벽 구조 NBs ALGE이 성공적으로 합성되었음을 알 수 있다(Fig. 2a). Al/Ge 비율은 1.5~1.6으로 나타났다. 동일한 ALGE precursor를 pH=4로 조절한 ALGE-2 시료의 TEM 관찰결과, 지름이 3.3 nm, 길이가 20 nm 이하의 S-NTs가 생성되었음을 보여준다(Fig. 2b). 이 물질의 Al/Ge 비율은 2.6~2.8로 나타났다. ALGE-2 시료는 Mukherjee *et al.*(2005) 방법에 의해 합성된 ALGE-ref 시료(Fig. 2d)와 외형과 화학조성에서 동일하다. 그러나 pH=9로 염기성화시킨 후 pH=4로 조절된 ALGE-3 시료의 경우 ALGE-2 및 ALGE-ref와는 달리 약 100 nm 이상의 L-NTs가 생성되었다(Fig. 2c). 이는 규산염광물인 자연 및 합성 이모골라이트와 유사한 형태로 ALGE precursor로부터는 최초로 합성된 것이다.

동일 시료에 대한 XRD 결과를 Fig. 3에 제시하였다. ALGE-1 시료는 3.64 및 2.33Å의 매우 넓은 회절값을 보였다. 이는 전형적인 자연 및 합성 알로페인의 회절 값인 3.4 및 2.2Å(Wada *et al.*, 1979, 1988; Ohashi *et al.*, 2002)과 대응된다. 회절값에서의 차이는 Si 치환하여 구조 내로 들어간 Ge이 결정구조 단위포 크기의 증가를 지시하며, 따라서 ALGE NBs의 성공적인 생성을 의미한다(Fig. 3a). ALGE-2 및 ALGE-3 시료의 XRD 회절 값은 기존의 S-NTs 시료인 ALGE-

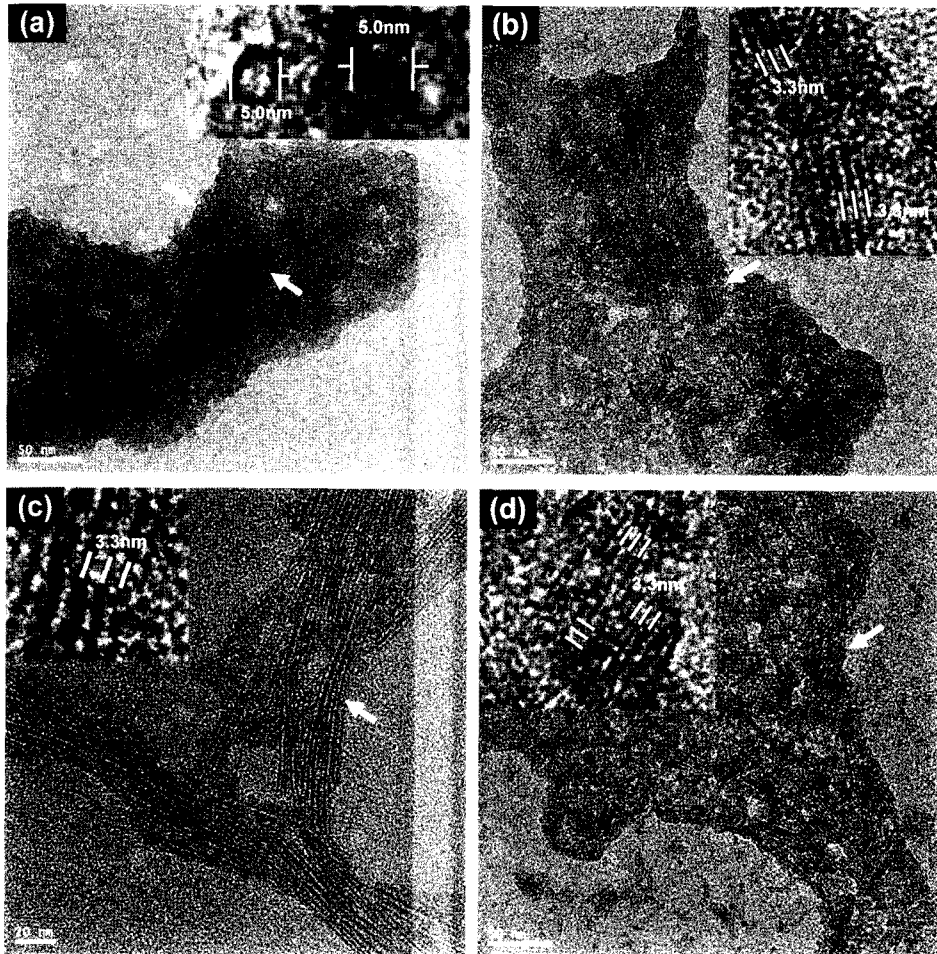


Fig. 2. Transmission electron micrographs of (a) ordered single-walled hollow nano-balls(NBs), (b) short-fiber nano-tubes(S-NTs) of ~ 20 nm in length, (c) long-fiber nano-tubes(L-NTs) of >100 nm in length, and (d) reference S-NTs of ~ 20 nm in length, synthesized under the condition of ALGE-1, 2, 3, and ALGE-ref, respectively, as mentioned in text.

ref와 거의 동일하였다. 약 $33\sim 34\text{\AA}$ 에서 가장 강한 회절강도를 갖는데, 이는 Overall packed 구조 (100) 면과 연관된 것으로 나노-튜브의 지름을 지시하며, TEM을 통해 직접 관찰된 나노-튜브 지름과 일치한다. 또한 8.33\AA 회절 강도는 (001) 면에 의한 회절로 해석된다 (Fig. 3b~d)(Wada *et al.*, 1982; Mukherjee *et al.*, 2005, 2007; Levard *et al.*, 2008). L-NTs 인 ALGE-3 시료에서 (100)면 회절강도가 보다 뚜렷한 것은 100 nm 이상의 연장된 나노-튜브 구조에 따른 향상된 결정도를 반영하는 것으로 해석된다.

동일 시료에 대한 FT-IR 분석결과를 Fig. 4에 제시하였다. NBs인 ALGE-1은 NTs인 ALGE-2~4 시료 사이에는 유사한 부분과 뚜렷한 차이를 보이는 부분이

나타났다. 먼저 ALGE framework 구조에 기인하는 것으로 보이는 ALGE-1 시료의 422 및 562 cm^{-1} 흡수 띠는 ALGE-2~4 시료의 420 및 558 cm^{-1} 흡수 띠와 잘 일치하였다. 반면에 ALGE-1 시료에서는 ALGE-2~4 시료에서 관찰되는 466 cm^{-1} 흡수 띠가 나타나지 않았다 (Fig. 4). $400\sim 600\text{ cm}^{-1}$ 구간의 흡수 띠들은 Al-O-Al bend mode와 연관된 것으로 알려져 있으며 (Wada *et al.*, 1982; Mukherjee *et al.*, 2007), 여기서의 차이는 NBs와 NTs 구조에서의 차이점을 반영하는 것으로 해석된다. NBs인 ALGE-1 시료에서 나타나는 746 cm^{-1} 흡수 띠는 Al-O-Al stretching mode와 연관된 것으로, NTs인 ALGE-2~4 시료의 690 cm^{-1} 과 대응되는 것으로 보인다 (Fig. 4). ALGE-1 시료의 844 및 906 cm^{-1}

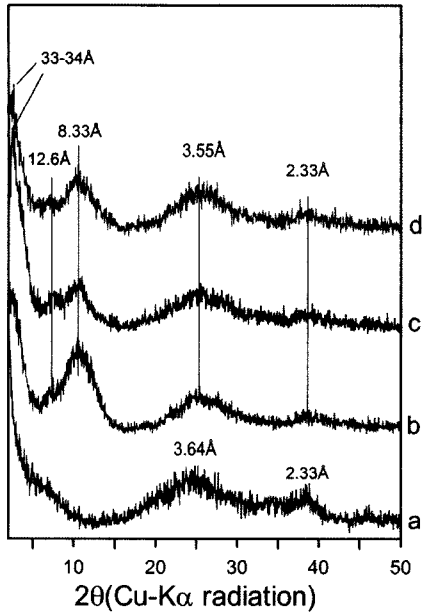


Fig. 3. X-ray diffractions patterns (Cu-K α) of (a) NBs, (b) S-NTs, (c) L-NTs, and (d) reference S-NTs, synthesized under the condition of ALGE-1, 2, 3, and ALGE-ref, respectively.

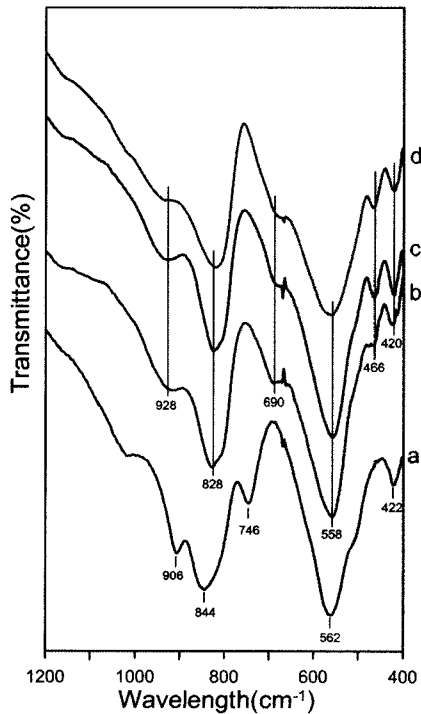


Fig. 4. Fourier-transform infrared (FT-IR) spectra of (a) NBs, (b) S-NTs, (c) L-NTs, and (d) reference S-NTs, synthesized under the condition of ALGE-1, 2, 3, and ALGE-ref, respectively.

흡수 띠는 ALGE-2~4 시료의 828 및 928 cm^{-1} 흡수 띠와 대응되는데, 이는 AL-O-Ge와 Ge-O stretching mode, 즉, 구조 내 GeO_4 사면체의 연결구조와 연관된 것으로 해석된다. 이는 Ge이 구조 내로 incorporation 되었음을 지시한다(Wada *et al.*, 1982; Mukherjee *et al.*, 2007). 흡수 띠의 차이는 NBs와 NTs의 결정구조에서의 차이를 반영한다.

4. 요약 및 토의

본 연구의 결과를 요약하면, 단일 벽 구조를 갖는 나노크기의 속이 빈 ALGE NBs, S-NTs 및 L-NTs 물질들을 동일한 조성 $\text{Al/Ge}=1.33$ 을 갖는 최초 혼합 용액의 염기성화 및 산성화 과정의 pH 조절만을 통해 성공적으로 합성하였다. 먼저 $\text{pH}=13$ 으로의 염기성화 ($\text{Na/Al}=28\sim30$) 및 최종 $\text{pH}=9$ 조건에서 5 nm의 균질한 크기를 갖으며, 화학조성인 $\text{Al/Ge}=1.5\sim1.6$ 인 속이 빈 구조의 NBs가 합성되었다. $\text{pH}=13$ 으로의 염기성화 및 최종 $\text{pH}=4$ 조건에서는 3.3 nm 지름, 길이 15~20 nm, $\text{Al/Ge}=2.6\sim2.8$ 의 S-NTs가 합성되었다. 그러나 $\text{pH}=9$ 로 염기성화($\text{Na/Al}=3.8$) 시킨 후 최종 $\text{pH}=4$ 조건에서는 나노-튜브의 길이가 100 nm 이상인 L-NTs가 최초로 합성되었다.

이러한 NBs 및 NTs의 생성과정은 ALGE precursor의 자기조립(Self-assembly) 현상으로 설명될 수 있다. 자기조립의 정도 및 방법은 pH 조절을 위해 가해지는 Na^+ 양(염기성화를 위해 가해지는 NaOH 양), 즉, Na/Al 비율과 pH 조건에 의해 영향을 받는 것으로 보인다. Abidin *et al.*(2007)은 Al-Si 게로부터 합성되는 알로페인과 이모골라이트의 자기조립현상을 실험적인 방법과 이론적인 분자구조 시뮬레이션(Molecular orbital simulation) 방법을 이용하여 설명하였다. 이들은 동일한 Al-Si 용액으로부터 다른 형태인 NBs와 NTs가 생성되는 원인을 Na^+ , K^+ , Ca^{2+} 등과 같은 염기성 양이온에 의한 Si-OH의 H^+ -dissociation 정도에 기인하는 것으로 보았다. 즉, 염기성 양이온에 의한 H^+ -dissociation 정도가 증가될 경우 알로페인과 같은 나노-불형 유도가 촉진되는 반면, 이모골라이트인 나노-튜브형 유도는 제한된다는 것이다. 이 같은 해석은 본 연구의 ALGE precursor 자기조립 현상도 유사하게 적용될 수 있을 것이다. Bac *et al.*(2009)은 NBs의 자기조립 생성과정을 ALGE-1 시료처럼 $\text{pH}=13$ ($\text{Na/Al}=28\sim30$)으로 강하게 염기성화 된 경우, Na^+ 에 의해 -Ge-OH 내부 표면의 H^+ -dissociation이 증가되면

서 NBs 구조로 자기조합을 하는 반면, ALGE-2 및 3과 같은 산성환경에서는 주변의 높은 H^+ 농도에 기인한 $-Ge-OH$ 표면의 H^+ -dissociation 정도가 낮아지면서 NBs 보다는 NTs로 자기조합을 할 수 있고 제시하였다. 이와 유사하게, 본 연구에서 처음으로 유도된 ALGE-3의 L-NTs는 ALGE 계에 적절한 양의 Na^+ ($Na/Al=3.8$)와 pH 조건이 $-Ge-OH$ 표면의 H^+ -dissociation 정도를 달리하게 하여 NTs의 결정도(길이)에 영향을 줄 수 있음을 지시한다. 따라서 NBs, NTs, 그리고 NTs 길이는 H^+ -dissociation 정도, 즉, Na^+ 양 및 최종 pH 조건에 의해 결정될 수 있음을 시사한다. 결론적으로 ALGE Precursor로부터 Na^+ 양 및 최종 pH 조건을 달리함으로써 의도하는 형태의 ALGE 나노물질 유도가 가능함을 시사한다.

본 연구에서는 동일한 최초용액으로부터 단순한 pH-조절을 통해 형태를 달리하는 나노크기 ALGE NBs, S-NTs 및 L-NTs 합성조건을 확립하였다. 이러한 결과는 표면 특성 개질이 상대적으로 용이한 $Al-OH$, $Ge-OH$ 표면을 갖는, 결정도가 향상된 ALGE NBs, S-NTs 및 L-NTs 물질의 응용성 제고를 통해 의학분야의 약물 저장매체 및 전달체, 제한된 공간에서의 촉매제, 분리체 등에서 기존 물질보다 효율적으로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

사 사

본 연구는 한국과학재단의 특정기초연구사업(과제번호 R01-2005-000-11039-0)의 연구비 지원으로 수행되었다.

참고문헌

- Abidin, Z., Matsue, N. and Henmi, T. (2007) Differential formation of allophane and imogolite: experimental and molecular orbital study. *J. Computer-Aided Mater. Des.*, v.14, p.5-18.
- Bac, B.H., Song, Y., Kim, M.H., Lee, Y.-B. and Kang, I.M. (2009) Single-walled hollow nanospheres assembled from the aluminogermanate precursors. *Chem Commun*, p.5740-5742.
- Cradwick, P.D.G., Farmer, V.C., Russell, J.D., Masson, C.R., Wada, K. and Yoshinaga, N. (1972) Imogolite, a hydrated aluminium silicate of tubular structure. *Nature Phys. Sci.*, v.240, p.187-189.
- Farmer, V.C., Fraser, A.R. and Tait, J.M. (1977) Synthesis of imogolite. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, p.462-463.
- Henmi, T. and Wada, K. (1976) Morphology and composition of allophane. *Am. Mineral.*, v.61, p.379-390.
- Huang, H., Remaen, E.E., Kowalewski, T. and Wooley, K.L. (1999) Nanocages Derived from Shell Cross-Linked Micelle Templates. *J. Am. Chem. Soc.*, v.121, p.3805-3806.
- Levard, C., Rose, J., Masion, A., Doelsch, E., Borschneck, D., Olivi, L., Dominici, C., Grauby, O., Woicik, J.C. and Bottero, J.-Y. (2008) Synthesis of large quantities of single-walled aluminogermanate nanotube. *J. Am. Chem. Soc.*, v.130, p.5862-5863.
- Li, Y., Shi, J., Hua, Z., Chen, H., Ruan, M. and Yan, D. (2003) Hollow Spheres of Mesoporous Aluminosilicate with a Three-Dimensional Pore Network and Extraordinarily High Hydrothermal Stability. *Nano Lett.*, v.3, p.609-612.
- Lin, H.-P. and Mou, C.-Y. (1996) "Tubules-Within-a-Tubule" Hierarchical Order of Mesoporous Molecular Sieves in MCM-41. *Science*, v.273, p.765-768.
- Mecking, S. and Thomann, R. (2000) Core-Shell Microspheres of a Catalytically Active Rhodium Complex Bound to a Polyelectrolyte-Coated Latex. *Adv. Mater.*, v.12, p.953-956.
- Mukherjee, S., Bartlow, V.M. and Nair, S. (2005) Phenomenology of the growth of single-walled aluminosilicate and aluminogermanate nanotubes of precise dimensions. *Chem. Mater.*, v.17, p.4900-4909.
- Mukherjee, S., Kim, K. and Nair, S. (2007) Short, highly ordered, single-walled mixed-oxide nanotubes assemble from amorphous nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.*, v.129, p.6820-6826.
- Ohashi, F., Wada, S.-I., Suzuki, M., Maeda, M. and Tomura, S. (2002) Synthetic allophane from high-concentration solutions: nanoengineering of the porous solid. *Clay Miner.*, v.37, p.451-456.
- Parfitt, R.L., Furkert, R.J. and Henmi, T. (1980) Identification and structure of two types of allophane from volcanic ash soils and tephra. *Clays Clay Miner.*, v.28, p.328-334.
- Rao, C.N. and Nath, M. (2003) Inorganic nanotubes. *Dalton Trans.*, v.1, p.1-24.
- Remskar, M. (2004) Inorganic Nanotubes. *Adv. Mater.*, v.16, p.1497-1504.
- Schacht, S., Huo, Q., Voigt-Martin, I.G., Stucky, G.D. and Schuth, F. (1996) Oil-Water Interface Templating of Mesoporous Macroscale Structures. *Science*, v.273, p.768-771.
- Tanev, P.T., Chibwe, M. and Pinnavaia, T.J. (1994) Titanium-containing mesoporous molecular sieves for catalytic oxidation of aromatic compounds. *Nature*, v.368, p.321-323.
- van der Gaast, S.J., Wada, K., Wada, S.-I. and Kakuto, Y. (1985) Small-angle X-ray powder diffraction, morphology, and structure of allophane and imogolite. *Clays Clay Miner.*, v.33, p.237-243.
- Wada, K., Wilson, M., Kakuto, Y. and Wada S.-I. (1988) Synthesis and characterization of a hollow spherical form of monolayer aluminosilicate. *Clays Clay Miner.*, v.36, p.11-18.
- Wada, K., Yoshinaga, N., Yotsumoto, H., Ibe, K. and Aida, S. (1970) High resolution electron micrographs of imogolite. *Clay Miner.*, v.8, p.487-489.
- Wada, S.-I., Eto, A. and Wada, K. (1979) Synthetic allophane and imogolite. *J. Soil Sci.*, v.30, p.347-355.
- Wada, S.-I. and Wada, K. (1977) Density and structure of

- allophane. *Clay Miner.*, v.12, p.289-298.
- Wada, S.-I. and Wada, K. (1982) Effects of substitution of germanium for silicon in imogolite. *Clays Clay Miner.*, v.30, p.123-128.
- Xiong, Y., Mayers, B.T. and Xia, Y. (2005) Some recent developments in the chemical synthesis of inorganic nanotubes. *Chem Commun.*, v.40, p.5013-5022.
- Yang, P.D., Zhao, D.Y., Chmelka, B.F. and Stucky, G.D. (1998) Triblock-Copolymer-Directed Syntheses of Large-Pore Mesoporous Silica Fibers. *Chem. Mater.*, v.10, p.2033-2036.
- Yu, C., Tian, B., Fan, J., Stucky, G.D. and Zhao, D. (2002) Synthesis of Siliceous Hollow Spheres with Ultra Large Mesopore Wall Structures by Reverse Emulsion Templating. *Chem. Lett.*, p.62-63.
- Zhu, G., Qiu, S., Terasaki, O. and Wei, Y. (2001) Polystyrene Bead-Assisted Self-Assembly of Microstructured Silica Hollow Spheres in Highly Alkaline Media. *J. Am. Chem. Soc.*, v.123, p.7723-7724.