

마그네슘 금속으로부터의 산화마그네슘 나노와이어 제조

이병건 · 최진섭[†]

인하대학교 화학공학과

(2011년 7월 29일 접수, 2011년 8월 11일 심사, 2011년 8월 12일 채택)

Preparation of Magnesium Oxide Nanowires from a Magnesium Foil

Byung Gun Lee and Jinsub Choi[†]

Department of Chemical Engineering, Inha University, Incheon 402-020, Korea

(Received July 29, 2011; Revised August 11, 2011; Accepted August 12, 2011)

본 실험에서는 옥살산과 알코올계 용매를 사용하여 마그네슘 호일의 화학적 식각에 의해서 마그네슘 옥살레이트(Magnesium oxalate) 나노구조를 제조하였다. 알코올계 용매 중 에탄올 용매에서 마그네슘 옥살레이트 나노와이어를 얻을 수 있었다. 시간에 따른 나노와이어의 형성 과정을 살펴보았고, FE-SEM을 통하여 형상을 살펴보았다. TGA 분석을 통하여 열처리 조건을 결정하였다. 열처리를 통하여 마그네슘 옥살레이트 나노와이어에서 산화마그네슘(MgO) 나노와이어로 전환시켰고, 이를 FE-SEM과 FT-IR을 통하여 확인하였다.

Herein, we fabricated magnesium oxalate nanostructures by chemical etching of a magnesium foil in alcoholic solvents containing acidic media. Interestingly, we could obtain magnesium oxalate nanowires in ethanolic oxalic acid. Growth mechanism for magnesium oxalate nanowires was investigated in terms of etching time. Annealing conditions were determined from TGA results. Magnesium oxalate nanowires were converted to magnesium oxide nanowires by thermal treatment and the magnesium oxide nanowires were examined by FE-SEM and FT-IR measurement.

Keywords: magnesium oxide, nanowires, oxalic acid, ethanol

1. 서 론

최근 산화마그네슘(MgO)은 독특한 물리적 성질 때문에 많은 분야에서 다양한 연구가 진행되고 있다. 예를 들어, 낮은 밀도와 무독성의 특징 때문에 전자광학기기, 형광 디스플레이, 강유전체 물질로 이용되고 있으며[1-4], 강한 기계적, 온도 안정성을 지니고 있어 초전도체의 기판, 리튬이온배터리의 전극 물질 및 화학반응의 촉매로 이용된다[5-9].

이러한 산화마그네슘은 줄-겔 합성법[10], 수열합성법[11], 용매열 합성법[12], 레이저 기화법[13], 화학기체상 증착법[14], 계면활성제법[15], 마이크로 웨이브 합성법[16], 양극산화법[17] 등에 의해서 제조되며, 형성방법에 따라 나노입자[18], 나노섬유[19], 나노시트[20], 나노로드[21], 나노튜브[22], 나노벨트[23] 등으로 다양하게 제조된다.

본 연구진에서는 이미 옥살산이 용해되어 있는 알코올 용액에 금속 기판을 담지하여 산화아연 나노와이어(ZnO nanowire)[24]와 산화니켈 나노와이어(NiO nanowire)[25]를 합성하는 방법에 대한 연구를 보고한 바 있다. 옥살산을 에탄올 용매에 용해시켜 반응시키면 아연 옥살레이트 나노와이어가 형성되게 되는데, 이를 열처리를 통하여 성공적으로 산화아연 나노와이어로 전환시켰다. 또한 산화니켈 나노와이어

어의 합성에 있어서는 반응용액에 물을 첨가하는 것이 필수적으로 필요하며 이를 통하여 니켈 옥살레이트 나노와이어가 형성됨을 발견하였다.

이번 실험에서는 위에서 제시한 방법과 유사하게 알코올계 용매에 옥살산을 용해시켜서 금속 마그네슘을 담지 후, 마그네슘 옥살레이트 나노와이어(Mg oxalate nanowire)를 제조하였다. 이후에 열처리를 통하여 산화마그네슘 나노와이어(MgO nanowire)로 전환시키는 방법을 사용하였다. 본 실험은 마그네슘 옥살레이트 나노와이어의 생성과 이전 금속(Zn, Ni)의 차이점 또는 유사점을 찾고, 향후 다른 금속으로의 연구 확장성을 타진하는 중요한 의미를 가지고 있다.

2. 실험

두께가 0.25 mm인 마그네슘(순도 99.9%)호일을 Goodfellow (England)로부터 구입하였다. 1 M의 옥살산(Sigma-Aldrich, 99.0%)을 각각 메탄올(Sigma-Aldrich, 99.9%), 에탄올(Duksan Chemical, 99.9%), 1-프로판올(Sigma-Aldrich, 99.5%), 1-부탄올(Sigma-Aldrich, 99.4%)에 용해시킨 용액에 마그네슘 호일을 1 h 동안 담지하고 교반시켜 주었다. 용액은 30 °C로 유지시켰다. 시간에 따른 마그네슘 옥살레이트의 형상 변화를 살펴보기 위해서, 1 M의 옥살산(에탄올 용매)에 1 min, 30 min, 4 h, 10 h 동안 교반시킨 후, 전계방사형 주사전자현미경

† 교신저자 (e-mail: jinsub@inha.ac.kr)

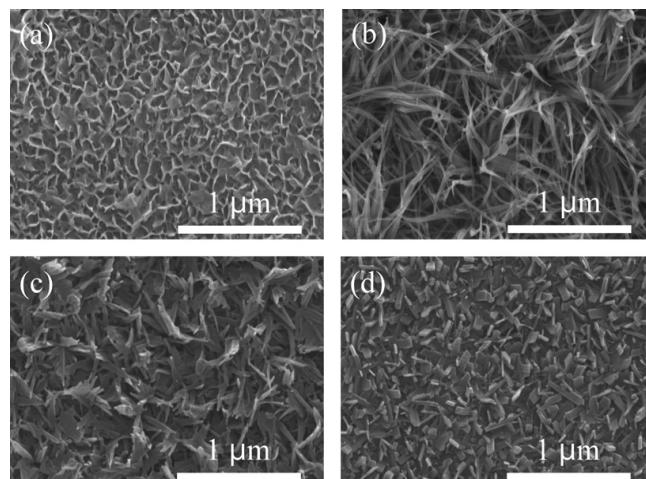


Figure 1. FE-SEM images of magnesium nanostructures on Mg foils prepared in different alcoholic solvents containing 1 M oxalic acid : (a) methanol, (b) ethanol, (c) 1-propanol, and (d) 1-butanol.

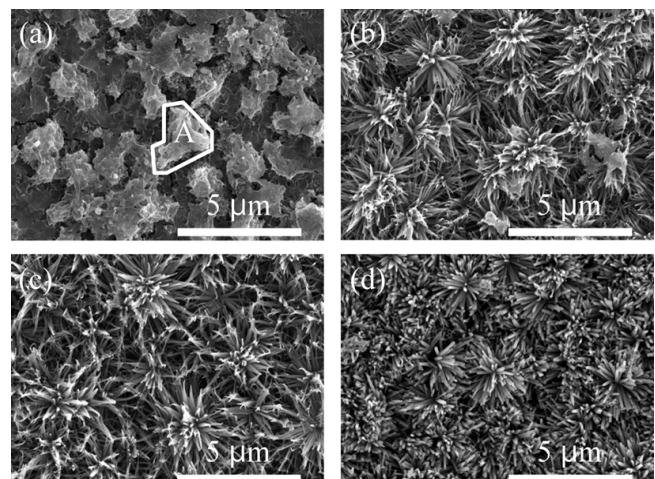


Figure 2. Growth of magnesium nanowires on a Mg foil in terms of etching time. (a) 1 min, (b) 30 min, (c) 4 h, and (d) 10 h. Solvent is 1 M ethanolic oxalic acid.

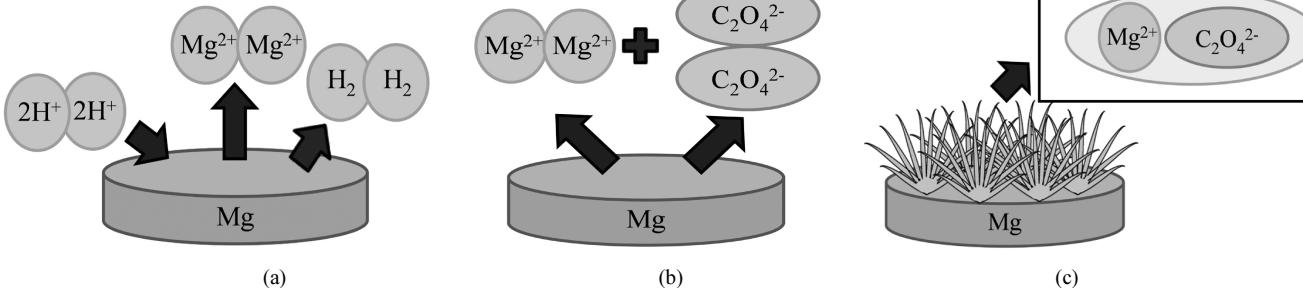


Figure 3. Mechanism of formation of magnesium oxalate nanowires : (a) local dissolution of Mg by hydrogen ions, (b) formation of magnesium oxalate ions, and (c) precipitation of magnesium oxalate ions due to the solubility of solvent.

(Field Emission Scanning Electron Microscope, S-4300, Hitatchi)으로 각각 용액에서 생성된 마그네슘 옥살레이트의 형상을 살펴보았다.

대기 중에서 25 °C에서 600 °C까지 범위에서 10 °C/min의 속도로 TGA (Thermal Gravimetric Analyzer, STA 409 PC, Netzsch) 분석을 통하여 온도에 따른 무게 변화를 관찰하였고, 이를 토대로 대기 중에서 500 °C에서 시간을 달리하여 열처리를 하였다(승온속도 : 5 °C/min). 마그네슘 옥살레이트 나노와이어에서 산화마그네슘 나노와이어로의 전환을 확인하기 위해, FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectrometer, VERTEX 80V, Bruker)를 통해 분석을 실시하였고, 열처리 전·후의 형상 변화를 살펴보기 위해 FE-SEM 분석을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

각각 다른 용매에 1 M의 옥살산을 용해시켜 1 h 동안 30 °C에서 실험한 결과를 Figure 1에 나타내었다. 용매에 따라서 마그네슘 옥살레이트의 형상은 크게 달라진다. 메탄올 용매에서는 시트와 같은 형상을 보이고(Figure 1(a)), 에탄올 용매에서는 나노와이어 구조를 갖게 된다(Figure 1(b)). 1-프로판올 용매의 경우에는, 에탄올 용매에서보다 짧고 둥쳐진 형태의 나노와이어의 형상을 지닌다(Figure 1(c)). 1-

부탄올 용매에서는 1-프로판올 용매 경우보다 더 짧은 나노와이어가 관찰되었다((Figure 1(d))). 이는 이전의 아연 옥살레이트 나노와이어 연구에서 보여준 결과와 정확히 일치하는 결과이다.

나노와이어의 형성 과정을 살펴보기 위해, 에탄올 용매에서 1 min, 30 min, 4 h, 10 h 동안 실험을 실시하였고, FE-SEM으로 관찰한 결과를 Figure 2에 나타내었다. 1 min이 경과하였을 때는 나노와이어 같은 특정 형상이 보이지 않는다. 그러나 사진에서 보이는 밝은 부분(A in Figure 2(a))이 시드의 역할을 하여 초기의 나노와이어의 성장점이 되는 것으로 예상된다((Figure 2(a))). 30 min이 경과하게 되면 1 h이 경과하였을 때보다 나노와이어의 밀도가 높지 않지만 나노와이어 형성이 관찰된다((Figure 2(b))). 4 h이 경과하게 되면 나노와이어 밀도가 증가되나 나노와이어의 길이가 감소하는 것을 확인할 수 있다((Figure 2(c))). 10 h이 경과한 후에는 4 h의 경우보다 밀도는 매우 높으나 나노와이어의 길이가 매우 감소된 형태를 관찰할 수 있다. 이러한 구조의 변화는 시간에 따라 계속적으로 나노와이어가 생성이 되며, 생성된 나노와이어는 불안정성 때문에 용액 내에 다시 녹거나 유실이 되어 시간에 따른 밀도의 증가와 길이 감소가 관찰되는 것으로 판단된다. 위 결과와 아연 및 니켈 옥살레이트 나노와이어 제조실험 결과를 비교하였을 때, 아연 옥살레이트 나노와이어의 형성 메커니즘이 마그네-

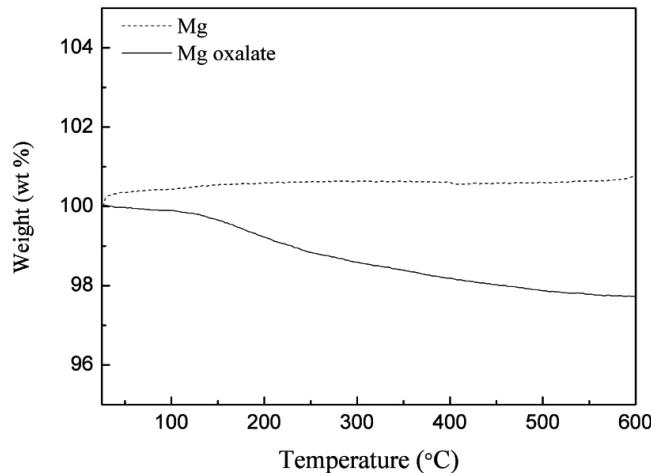


Figure 4. TGA curves of magnesium foil (dotted line) and magnesium oxalate nanostructures (solid line).

습 옥살레이트 나노와이어의 형성 메커니즘에 동일하게 적용될 수 있는 것으로 판단된다.

마그네슘 옥살레이트 나노와이어의 형성 메커니즘을 자세히 살펴보면, 용액 내의 수소이온이 마그네슘 표면에서 격렬히 반응한 결과 마그네슘을 Mg^{2+} 이온으로 산화시킴과 동시에 수소 기체로 환원될 것으로 예측된다(Figure 3(a)). 계속적으로 용출된 Mg^{2+} 이온은 용액 내의 $C_2O_4^{2-}$ 이온과 결합(Figure 3(b))하여 표면에 침전되면서 마그네슘 옥살레이트 나노와이어를 형성한다(Figure 3(c)).

마그네슘 옥살레이트 나노와이어를 산화마그네슘 나노와이어로 변환시키는 데 필요한 열처리 온도를 찾아내기 위해, 25 °C에서 600 °C까지 범위에서 10 °C/min의 속도로 TGA 분석을 실시하였다(Figure 4). 대조군으로 Mg 호일을 같은 조건에서 분석을 실시하였다. 순수한 마그네슘의 녹는점은 650 °C이므로, Mg 호일은 질량변화를 거의 보이지 않았다. 반면에 마그네슘 옥살레이트의 경우에는 100 °C 부근에서 질량이 감소하기 시작하는데, 이는 마그네슘 옥살레이트에 존재하는 수분이 기화하기 때문에 발생한다. 이 결과로부터 제조된 마그네슘 옥살레이트가 수화물의 형태로 존재하는 것을 확인할 수 있다. 온도가 계속 증가함에 따라, 질량이 계속 감소하는 양상을 보이며, 질량감소가 500 °C 부근에서 완만히 감소한다.

TGA 분석결과를 토대로 하여 1 h 동안 반응시켜 생성한 마그네슘 옥살레이트 나노와이어를 500 °C에서 각각 3, 5, 10 h 동안 공기 분위기에서 열처리를 실시하였다. 열처리 후의 변화를 살펴보기 위해서 FT-IR과 FE-SEM을 통하여 확인하였다(Figure 5). FT-IR 분석결과를 살펴보면(Figure 5(a)), 마그네슘 옥살레이트의 경우에는 3415 cm^{-1} 에서 hydroxyl stretching에 의한 피크를 확인할 수 있다. 또한, 2958 cm^{-1} 와 2850 cm^{-1} 에서의 피크는 C-H stretch 또는 hydroxyl stretching에 의한 것으로 확인할 수 있다[26]. 1373 cm^{-1} 와 1325 cm^{-1} 에서의 피크는 $\nu_s(\text{C}-\text{O}) + \delta(\text{OC}=\text{O})$ mode에 대한 피크이다. 일반적으로 이온화되지 않은 COO의 경우에는 단일 피크를 보인다. 하지만 $C_2\text{O}_4^{2-}$ 이온형태로 금속이온과 결합하게 되면, 피크가 나타나는 파장이 낮아지고 단일 피크가 두 개의 피크로 분리되는 현상을 보인다[27]. 따라서 1664 cm^{-1} 와 1639 cm^{-1} 에서의 피크는 마그네슘 옥살레이트임을 입증하는 피크이다. 831 cm^{-1} 와 503 cm^{-1} 에서의 피크는 각각 Mg-O vibration과 H_2O 의 liberation에 대한 피크이다. 이것으로부터 마그네슘 옥살레이트에 H_2O 가 결합된 수화물의 형태로 존재함을 확인할 수 있다. 산화

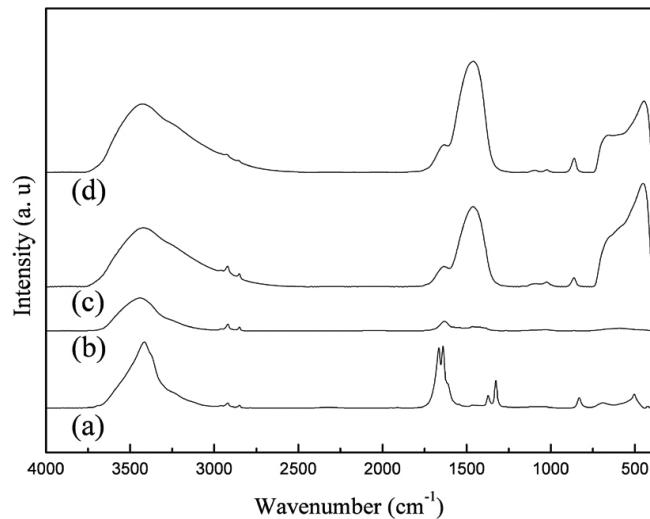


Figure 5. FT-IR spectra of magnesium oxalate (a) as-prepared magnesium oxalate nanostructures, and (b-d) annealed nanostructures. Annealing was performed at 500 °C in air for (b) 3 h, (c) 5 h, and (d) 10 h.

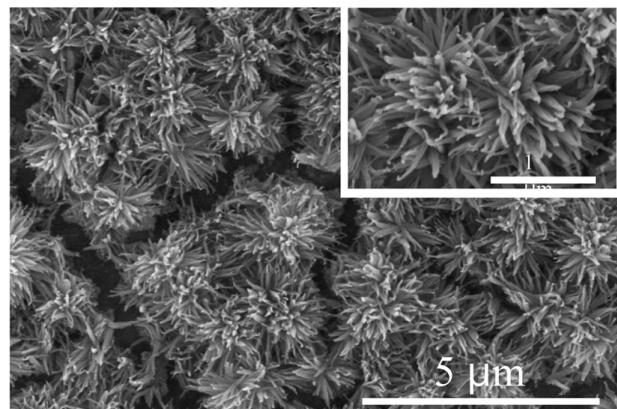


Figure 6. FE-SEM images of MgO nanowires which are converted by annealing of magnesium oxalate nanowires at 500 °C for 3 h.

마그네슘의 경우에는 3440 cm^{-1} 에서 hydroxyl stretching에 의한 피크를 확인할 수 있었다. 마그네슘 옥살레이트에서 확인할 수 있는 1373 cm^{-1} 와 1325 cm^{-1} 에서의 피크가 열처리를 통해 사라지게 된다. 또한, 1664 cm^{-1} 와 1639 cm^{-1} 에서의 피크가 하나로 합쳐지는 것으로 보아 표면의 COO가 금속이온과 결합하지 않은 상태임을 알 수 있다. 860 cm^{-1} 부근에서의 Mg-O vibration에 의한 피크가 열처리 시간의 증가에 따라 강도가 커짐을 확인할 수 있고[28], 이를 통해 마그네슘 옥살레이트가 열처리를 통하여 산화마그네슘으로 전환되었음을 확인할 수 있다. FE-SEM 사진(Figure 6)을 보면, 3 h 동안 열처리를 실시한 후에도 나노와이어의 형상이 유지됨을 알 수 있다. 또한, 열처리로 인하여 수분이 빠져나가 수축되어 일정한 군락을 이룸을 확인할 수 있다.

4. 결 론

1 M의 옥살산과 각기 다른 알코올 용매를 사용하여, 30 °C에서 1 h 동안 화학적 식각을 실시한 결과, 에탄올 용매 하에서 마그네슘 옥살레이트 나노와이어가 형성됨을 알 수 있었다. 또한, 식각 초기에 생기

는 성장점 역할을 하는 구조로부터 나노와이어가 형성되고, 시간이 증가할수록 나노와이어의 밀도가 증가하고 길이가 감소하는 것을 관찰하였다. 산화마그네슘 나노와이어로 전환시키기 위해서, TGA 분석을 실시하여 열처리 온도를 결정하였다. 분석 결과를 토대로 열처리를 대기 중에서 500 °C에서 실시하였고, 열처리 후의 시료를 XRD와 FT-IR을 통하여 분석하였다. 분석 결과, 마그네슘 옥살레이트 나노와이어에서 산화마그네슘 나노와이어로 전환된 것을 알 수 있었고, 또한 열처리 후에 나노와이어의 형상이 변하지 않고 그대로 유지됨을 확인할 수 있었다.

감 사

이 논문은 인하대학교의 지원에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

- R. Hahn, J. G. Brunner, J. Kunze, P. Schmuki, and S. Virtanen, *Electrochim. Commun.*, **10**, 288 (2008).
- S. Shen, P. S. Chow, F. Chen, and R. B. H. Tan, *Chem. Pharm. Bull.*, **55**, 985 (2007).
- F. Haraguchi, K. Inoue, N. Toshima, S. Kobayashi, and K. Takatoh, *J. Appl. Phys.*, **46**, 796 (2007).
- J. P. Boeuf, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **36**, 53 (2003).
- S. W. Liu, J. Weaver, Z. Yuan, W. Donner, C. L. Chen, J. C. Jiang, E. I. Meletis, W. Chang, S. W. Kirchoefer, J. Horwitz, and A. Bhalla, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 142905 (2005).
- J. M. Phillips, *J. Appl. Phys.*, **79**, 1829 (1996).
- Y. Gu, D. Chen, X. Jiao, and F. Liu, *J. Mater. Chem.*, **17**, 1769 (2007).
- S. H. C. Liang and I. D. Gay, *J. Catal.*, **101**, 293 (1986).
- H. Tsuji, F. Yagi, H. Hattori, and H. Kita, *J. Catal.*, **148**, 759 (1994).
- H. Fang, B. Hu, L. Wang, R. Lu, and C. Yang, *Front. Chem. China*, **3**, 193 (2008).
- Y. Ding, G. Zhang, H. Wu, B. Hai, L. Wang, and Y. Qian, *Chem. Mater.*, **13**, 435 (2001).
- H. Niu, Q. Yang, K. Tang, and Y. Xie, *J. Nanoparticle Res.*, **8**, 881 (2006).
- M. El-Shall, W. Slack, W. Vann, D. Kane, and D. Hanley, *J. Phys. Chem.*, **98**, 3067 (1998).
- J. S. Matthews, O. Just, B. Obi-Johnson, and W. S. Rees Jr., *Chem. Vapour Deposition*, **6**, 129 (2000).
- F. Khairallah and A. Glisenti, *J. Mol. Catal. Chem.*, **274**, 137 (2007).
- S. Makhluf, R. Dror, Y. Nitzan, Y. Abramovich, R. Jelinek, and A. Gedanken, *Adv. Funct. Mater.*, **15**, 1708 (2005).
- J. G. Brunner, R. Hahn, J. Kunze, and S. Virtanen, *J. Electrochem. Soc.*, **156**, C62 (2009).
- M. A. Aramendia, V. Borau, C. Jimenz, J. M. Marinas, A. Porras, and F. J. Urbano, *J. Mater. Chem.*, **6**, 1943 (1996).
- Y. He, J. Wang, H. Deng, Q. Yin, and J. Gong, *Ceram. Int.*, **34**, 1399 (2008).
- C. Yan, C. Sun, Y. Shi, and D. Xue, *J. Cryst. Growth*, **310**, 1708 (2008).
- P. Jeevanandam, R. S. Mulukutla, Z. Yang, H. Kwen, and K. J. Klabunde, *Chem. Mater.*, **19**, 5395 (2007).
- Y. Yan, L. Zhou, J. Zhang, H. Zeng, Y. Zhang, and L. Zhang, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 10412 (2008).
- Z. Zhou, Q. Sun, Z. Hu, and Y. Deng, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 13387 (2006).
- S. J. Kim, Y. T. Kim, and J. Choi, *J. Cryst. Growth*, **312**, 2946 (2010).
- I. Jung, J. Choi, and Y. Tak, *J. Mater. Chem.*, **20**, 6164 (2010).
- L. D. Site, A. Alavi, and R. M. Lynden-Bell, *J. Chem. Phys.*, **113**, 3344, (2000).
- K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, p. 206, Wiley, London.
- M. Sharma and P. Jeevanandam, *J. Alloys Compounds*, **509**, 7881 (2011).