

산화물 나노튜브 구조체 제작 방법 및 그 응용

유현준^a · 배창득^b · 김현철^a · 윤영진^a · 김명준^a · 신현정^{a*}

^a국민대학교 신소재공학부, 서울 136-702

^b연세대학교 신소재공학과, 서울 120-749

(2010년 1월 19일 받음, 2010년 3월 8일 수정, 2010년 3월 10일 확정)

일차원 나노튜브는 구조는 높은 비표면적, 내부의 빈 공간 및 특유의 물리적 특징을 제공한다. 1차원 산화물 나노튜브 구조물의 합성 방법에 따라 나누어 정리하여 논의하였다. 나노 기판을 이용한 나노튜브 합성은 고른 물리적 구조를 가지는 나노튜브를 대량으로 합성하는데 있어서 이상적인 방법으로서 기판의 형태를 상대적으로 용이하게 조절함으로써 1차원 나노튜브 구조물의 특성을 극대화하였다. 극대화된 특성을 이용한 여러 응용 분야에 대한 연구를 정리하여 제시하였다.

주제어 : 1차원 나노튜브 구조물, 기능성 산화물, 나노기판, 원자층 증착법

I. 서 론

1차원 나노튜브구조(tubular nanostructure)를 가지는 소재 가운데 가장 활발히 연구되고 있는 것은 탄소 나노튜브(CNT, carbon nanotubes)이다. 탄소화합물은 가장 이상적인 소재로 알려져 있으며, 탄소화합물로 만들어진 나노튜브구조물, 즉 탄소나노튜브(CNT)의 제조공정기술과 아울러 IT, ET, 그리고 BT 등 여러 산업에 응용을 위한 많은 연구가 진행되었거나 현재 진행되고 있다 [1]. 하지만 이러한 이상적인 소재 및 구조를 제공하는 탄소나노튜브라 할지라도, 산업의 특정 응용처를 위한 구조적 및 기능적 성능을 부여하는 데는 한계가 있다. 이러한 한계를 극복하고자 기능성 산화물(특히 ZnO, ZrO₂, Al₂O₃, SiO₂ 및 TiO₂) 혹은 산화물/금속 복합 나노튜브를 이용한 1차원 나노소재의 응용에 관한 연구 개발 결과가 최근에 많이 보고되고 있다. 이러한 산화물 나노튜브는 주로 높은 비표면적을 바탕으로 저 비용 염료 감응형 태양전지 [2], 광촉매 [3] 및 이를 이용한 수소 원료 제조, 리튬이온 이차전지 전극 소재 [4], 신 생체 약물 전달 체계 및 고 성능 저온 가스센서 [5] 등으로 응용하는 다양한 연구가 활발하게 진행되고 있다.

1차원 나노튜브 구조물 소재는 다른 나노 소재(나노입자, 나노로드, 나노선)들에 비해 월등하게 큰 비표면적(specific surface area), 내부의 빈 공간 구조, 내벽과 외벽을 가지는 이중 1차원 구조, 그리고 무한대에 접근하는

큰 곡률을 가진다는 구조적인 특징이 있다. 이러한 구조적 특징들은 이러한 1차원 나노튜브 구조물을 지금까지와는 전혀 다른 물리화학적 물성을 발현할 수 있는 독창적인 구조물로서 향후 새로운 응용처들이 기대된다. 이 논문에서는 이러한 1차원 나노튜브소재들의 제작법을 소개하고 가능성 있는 응용에 대해서 기술하기로 한다.

1. 비표면적의 급증

1차원 나노튜브는 대표적인 나노크기 효과 중에 하나인 비표면적을 가장 효과적으로 증대시킬 수 있는 구조를 가지고 있다. 표면면적에 크게 의존하는 일반적인 촉매의 기능 향상과 흡착 및 반응성의 증대를 가져온다. 따라서 기존의 센서 혹은 에너지 변환 소자를 고성능, 고효율, 고집적화 하는 기초 소재로 많이 연구되고 있다. 넓은 비표면적을 가지는 1차원 기능성 나노튜브소재를 이용하여 효과적인 에너지 저장 및 발생 장치로의 응용 연구가 행하여지고 있으며, 선택적 흡착을 이용한 기능성 filter와 selective ion membrane으로의 응용도 연구되고 있다. 실제로, 고효율 저비용의 염료 감응형(Dye-sensitized) 태양에너지 변환 소자의 경우 나노결정입자 소자에서 1차원 구조의 소재로 소자가 제작되면 200배 이상 빠른 전자 전달 효과의 예상 결과가 보고되었다 [6]. 또한 산화물 나노튜브의 구조와 기능성 소재를 이용하여 고 효율의 수소 발생 기술을 구현한

* [전자우편] hjshin@kookmin.ac.kr

연구가 보고되었다 [7].

2. 내부의 빈 공간 구조

나노튜브는 다른 1차원 소재와는 달리 튜브 내부에 빈 공간을 가지고 있기 때문에 이를 통한 다양한 물질의 저장 및 수송을 위한 nano-pipe, nano-pipet, nano-cavities, nano-capsule, 혹은 nano-reaction chamber 등의 나노 기구로서의 응용도 또한 폭 넓게 제시되고 있다. 특히, NEMS와 MEMS 분야에서는 유체의 전달을 위한 nano-pipe로서의 응용이 연구되고 있으며, BT 분야에서는 nano-capsule의 형태로 조형제 및 약물 전달체(drug delivery) 시스템 응용에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 현재 약물 전달체로 연구되고 있는 Hollow particles들은 대부분 고분자의 겹질로 구성되어 있어서 혈류 내에서의 안정성이 문제가 되고 있다. 표면이 친수성(hydrophilic)이며 생물학적으로 안정한 산화물 재료가 그 대안으로 떠오르고 있는데, 특히 내부 부피의 정밀 제어가 가능한 기능성 산화물 나노튜브 구조는 극소량 및 정량 약물 전달체로 가장 이상적이다.

3. 내벽과 외벽의 이중구조

1차원 기능성 나노튜브는 내벽과 외벽의 물질이 다른 이중구조를 가질 수 있으며, 이를 통해 내벽(혹은 외벽)의 기능성 및 선택성(분리성)을 보다 효율적으로 향상시킬 수 있다. 일례로서 외벽이 전도체이고 내벽이 유전체인 다층나노튜브에서 외부 전압을 가해 내/외벽 간의 서로 다른 전위를 발생시켜서 전기화학적으로 선택적 분리의 효율성을 높일 수 있다. 또한, 나노캐퍼시터 [8]로의 응용과 전도체를 부도체로 감싸서 noise를 줄인 나노케이블에 대한 나노전자소자 응용이 있으며, 다층나노소재의 소자집적 공정을 통하여 다양한 FET와 나노감지센서 및 생체센서 등으로의 적용이 가능하다.

4. 1차원적 나노소재에서의 2차원적인 quantum well 형성

나노튜브는 다른 1차원 나노소재와는 달리 극박막이 길이 방향으로 말려 있는 것이다. 따라서 나노튜브는 1차원적 양자효과와 더불어 2차원적 quantum well 양자효과가 모

두 기대된다. 특히, 10 nm 이하의 두께를 가지는 산화물/금속 혹은 금속/반도체 등의 이중접합을 가지는 나노튜브 혹은 케이블에서는 나노크기효과와 1, 2차원 복합적 양자효과와의 결합으로 새로운 물리적 화학적 현상이 기대되어지며 이를 응용한 새로운 전자논리소자의 출현도 가능할 것으로 판단된다.

5. 무한대에 접근하는 큰 곡률

100 nm 이하의 나노튜브의 직경에 의하여 무한대에 접근하는 매우 큰 곡률이 발생하게 되고 이로 인한 튜브 내외벽 간의 물질압력이 급증하게 되어 상온, 상압의 bulk나 박막에서는 나타나지 않는 새로운 상이 안정되어진다. 또한, 이러한 구조적 특징으로 인하여 전도성 캐리어의 전도 특성 거동이 전혀 새로운 물질 특징으로 나타날 수 있다. 예를 들면, 비저항이 높은 산화물이라 할지라도 벽 두께가 수 나노미터에 접근하고 큰 곡률을 가지는 나노 튜브 구조물 형태로 형성되면 전기전도도가 크게 향상될 수 있다. 그리고 이러한 전자 구조는 밴드갭의 변화도 동반하여 전자기파의 흡수 거동의 특이성도 기대할 수 있다.

II. 1차원 산화물 나노튜브 구조물의 제작

1차원 기능성 산화물 나노튜브 구조물 제작관련 연구는 1994년 미국 플로리다 대학의 C. Martin에 의해 처음 소개된 이래 활발히 진행되고 있다. 여타 다른 나노소재의 연구에서도 그러하듯이 초기의 연구는 다양한 제조 방법과 물질에 대한 것으로 내용이 국한되었다. TiO_2 , WO_3 , ZnO , V_2O_5 , MnO_2 , Co_3O_4 와 같은 여러 물질뿐 아니라 다양한 산화물/금속 복합물질의 나노튜브 제조가 보고되었다. 산화물 나노튜브의 제조방법에 있어서도 템플레이트 졸-겔법(Template-directed sol-gel synthesis), 나노선 산화법(Oxidation of nanowires), 염처리법(Alkali treatments of crystalline powder), 양극산화법(Anodization of metal plate), 커켄달 효과를 이용한 결정법(Crystallization through the Kirkendall Effect) 등이 개발되었다. 그러나 위와 같은 제조공정들은 형성되는 산화물 나노튜브의 단분산도 및 형상(길이와 두께) 정밀 제어에 있어 많은 제약을 갖는다.

1. 템플레이트 졸-겔법(Template-directed sol-gel synthesis)

1994년 미국 플로리다 대학의 Martin 교수 연구팀의 제조 방법은 실린더 형태의 나노 기공을 갖는 얇은 막을 템플레이트로 사용하여 간단한 졸-겔 용액에 담가 짧은 시간 동안에 반응을 진행시킨다. 사용되는 템플레이트는 폴리카보네이트(PC)와 양극산화알루미늄(AAO) 멤브레인이며 다양한 졸-겔 반응이 시도되었다. TiO_2 , WO_3 , ZnO , V_2O_5 , MnO_2 , Co_3O_4 와 같은 다양한 물질의 나노튜브를 제작, 보고하였다 [9]. 기본적으로 이런 템플레이트를 이용한 제작 방법은 균일한 모양의 나노튜브 제작을 가능하게 하나 사용되는 졸-겔법의 한계로 인해 몇 가지 단점을 갖게 된다. 전형적인 졸-겔 공정을 이용한 박막 형성에서와 같이 나노튜브를 형성할 때에도, 기본적으로는 표면 위에서 졸 입자의 연속된 박막 형성을 위해서는 일정한 두께 이상이 요구된다. 더구나 졸-겔 반응에서 사용되는 전구체의 높은 반응성으로 인해 두께 제어가 어려우며 많은 경우 나노튜브가 형성되기 보다는 나노섬유의 형태가 된다. 또한 템플레이트 양면에 증착된 물질을 갈아 내는 과정에서 나노튜브의 생산 효율이 떨어지게 된다.

2. 표면 졸-겔법(Surface sol-gel method)

표면 졸-겔법은 위에서 소개한 템플레이트 졸-겔법을 개선한 공정으로 원자층 증착법의 반응과정을 액상에서 유도하는 방법이다. 이 방법으로는 정밀한 나노튜브 벽 두께를 요구하면서 원자층 증착법으로는 구현할 수 없는 물질의, 예를 들어 실리카(SiO_2), 나노튜브를 제조할 수 있다 [10]. 실리카 나노튜브는 약물 전달 매개체로서 생물학적 응용에 있어 필수적인 물질인 반면 그 동안 그 제조 방법이 없었다. 특히 원자층 증착법에 있어 실리카는 전구체의 높은 반응성으로 인해 그 동안 기상 표면 반응을 유도하기가 어려웠다. 실리카의 표면 졸-겔법은 2003년 처음 보고되었는데, 우선 AAO 템플레이트를 $SiCl_4$ 용액에 담가 Si 원자를 흡착 시킨 후 CCl_4 와 에탄올 용액에서 충분히 행군 후 완전히 말린다. 이어서 물에 담가 SiO_2 단분자 층을 형성시키고 CCl_4 와 에탄올 용액에서 충분히 행군 후 완전히 말린다. 이같은 과정을 반복하여 SiO_2 단분자 층을 한층 한층 쌓아간다. 증착 거동은 원자층 증착에서와 같이 cycle에 따

라 선형적임이 보고되었다.

3. 나노선 산화법(Oxidation of nanowires)

나노선 산화법은 템플레이트 졸-겔법과 대비되는 개념의 제조공정 전략이다. 금속의 나노선을 적절한 산화 분위기에 노출시켜 표면산화를 진행하고 이후 내부 금속을 식각하여 산화물의 나노튜브를 얻는다. 예를 들어 UC Berkeley의 P. Yang 그룹은 실리콘 나노선을 열 산화시켜 표면에 실리카를 형성 시킨 후 나노선을 제거함으로써 실리카 나노튜브를 제조할 수 있음을 제안하였다 [11]. 이 방법은 촉매에 의해 제조된 단결정 실리콘 나노선의 표면을 산화시키기 때문에 매우 평탄한 표면을 갖는 나노튜브의 제작이 가능하다. 그렇지만 템플레이트로 사용되는 실리콘 나노선 직경과 단분산도 제어가 어렵기 때문에 균일하거나 원하는 외경의 1차원 나노튜브를 얻기는 어려운 기술이다.

4. 염처리법(Alkali treatments of crystalline powder)

염처리 법은 1998년 Kasuga 등에 의해 우연히 발견된 방법으로, 산화티타늄 결정 분말을 강한 알칼리 용액(~ 10 M NaOH)에서 고온 장시간 방치한 후 세척하면 이산화 티타늄 나노튜브가 만들어 진다는 것이다 [12]. 템플레이트로 사용되는 물질 없이 자발적으로 형성된다는 점이 특이하다. 그 형성 기구는 몇몇 연구자들에 의해 제안되었는데, 알칼리 용액 속에 녹아난 이산화 티타늄 단원자층이 스스로 말리면서(rolling-up) 직경 10 nm 이하의 탄소 나노튜브 같은 구조를 형성한다는 것이다. 이 때 생성되는 약 3 nm 두께의 나노튜브 벽은 탄소 나노튜브에서와 같이 단결정이다. 이러한 방법으로 제조되는 기능성 나노튜브는 자발 제조 공정으로 구조를 인위적으로 조절하기가 어렵다.

5. 양극산화법(Anodization of metal plate)

이 방법은 양극산화 알루미늄(Anodic Aluminum Oxide: AAO)를 형성하는 방법과 유사하다. 금속판을 전기화학적으로 산화시킬 때 적절한 전해질과 산도(pH) 및 전압하에서 AAO와 유사한 형태의 나노기공을 갖게 되는데, 지금까지 보고된 가능한 물질은 TiO_2 와 ZrO_2 이다 [13]. TiO_2 의 경우 이렇게 형성된 구조는 Ti 판을 바로 전극으로 사용할 수

있을 뿐 아니라 TiO₂의 반도체 성질을 이용하여 가스 센서 나 태양 전지로 사용하는 연구에 활용되고 있다. 하지만 아직 aspect ratio가 크거나 벽 두께 및 외경 등의 구조가 정밀하게 제어된 나노튜브구조소재를 만들기에는 적합하지 못한 기술로 판단되었으나 미국 Grimes 그룹에서 길이가 수백 μm에 달하는 나노튜브를 보고하기도 하였다 [14]. 양극산화법을 이용하여 자기조립된 TiO₂ 나노튜브 연구는 최근들어 전세계적으로 폭발적으로 진행되고 보고되고 있다. 이는 양극산화법의 용의성과 아울러 제조된 나노튜브를 이용한 여러 가지 소자 제작에 장점이 많기 때문이다.

6. 원자층 증착법(Template-directed atomic layer deposition)

템플레이트를 이용하여 원자층 증착법으로 산화물 나노튜브를 제조하는 방법은 국민대학교 연구그룹에서 2004년 처음 발표하였다 [15]. 산화물 나노튜브를 제조하는 과정은 템플레이트 졸-겔법과 유사하나 본 방법만이 갖는 장점들이 있다. 첫째, 원자층 증착법은 저온에서 기상의 표면반응

을 사용하기 때문에 사용하는 전구체에 따라 선택적 증착을 가능하게 한다. 예를 들어 Octadecyltrichlorosilane (OTS)과 같은 분자를 템플레이트 표면에 처리하면 전구체의 표면 증착을 강력히 제어할 수 있다. 따라서 원자층 증착으로 산화막을 선택적으로 템플레이트 내부 표면에만 증착할 시에 템플레이트 양면에 증착되는 것을 막을 수 있게 된다. 이는 템플레이트 제거 전, 통상적인 물리적 폴리싱 과정을 배제할 수 있게 한다. 둘째, 원자층 증착법은 비교적 균일한 화학 조성비를 갖는 박막을 구현한다. 원자층 증착은 순차적인 표면 포화 반응을 사용한다. 이는 금속 전구체와 산화제의 몰(Mole) 비율을 일정하게 유지하게 하여 화학 조성이 균일한 박막을 제조할 수 있다. 또한 증착 온도에 따라 원하는 결정상을 얻을 수 있기 때문에 결정형 나노튜브 또한 손쉽게 얻을 수 있다. 셋째, 이렇게 얻어지는 박막의 두께는 외부의 입력 프로그램에 따라 1옹스트롱 이하로 제어될 수 있기 때문에 나노튜브 벽두께의 초정밀 제어가 가능하다. 뿐만 아니라 템플레이트 원자층 증착법은 우수한 도포성, 대량생산 등의 기존의 원자층 증착법이 갖는 모든 장점을 동시에 갖는다. Table 1에 각 제조방법별

Table 1. Template-directed methods to preparing oxide nanotubes.

제조방법		산화물의 종류	튜브의 구조 및 특징	보고된 응용처	Ref
용액 합성법(Alkali treatments)		TiO ₂ , titanate compounds	탄소 나노 튜브 같은 결정의 얇은 막 형태, 내경: ~4 nm, 외경: ~9 nm	태양 전지, 이온 전지, 센서	[12]
의사 템플레이트법 (Quasi-templating)	Electro-spinning	TiO ₂	높은 종횡비 가능, 내경: ~200 nm 이상	약물 방출, 복합 구조	[16]
	양극산화(Anodization)	TiO ₂ , ZrO ₂	직접 성장, 내/외경 조절 어려움, 튜브정렬과 금속접합	태양 전지, 가스 센서	[13] [14]
	Biomineralization	SiO ₂	Double wall 구조 가능, 낮은 성장 속도	생체 친화 응용	[17]
템플레이트법 (Template-directed)	졸-겔(Sol-gel)	TiO ₂ , WO ₃ , ZnO, V ₂ O ₅ , MnO ₂ , Co ₃ O ₄	결정성 나노튜브, 벽두께 제어 어려움	센서, 이온 전지	[9]
	Surface sol-gel	SiO ₂	졸-겔 법으로 제조 어려운 실리카 튜브 가능	약물 전달체	[10]
	전기화학증착 (Electrochemical deposition)	TiO ₂	다단계 제조 공정	센서, 광촉매	[18]
	나노선 산화 (Oxidation of nanowire)	SiO ₂ , Bi ₂ O ₃	실리카 튜브 가능, 나노선/나노튜브 복합구조 가능	바이오센서, 나노 유동체 응용	[11]
	원자층 증착 (Atomic layer deposition)	TiO ₂ , ZrO ₂ , Al ₂ O ₃	벽두께 정밀제어, 화학조성 제어	광촉매 센서	[15]

나노튜브의 구조 및 특징 등에 대하여 정리하였다.

III. 1차원 산화물 나노튜브 구조물의 응용

1. 약물 전달

내부에 빈 공간을 지니는 나노 크기의 용기는 약물 전달 체로서 많은 관심을 받고 있다 [22] [23]. 이미 많은 연구자들에 의해 폴리머 할로우 입자, 마이셀, 덴드리머 및 다공성 콜로이드 등에 대한 연구가 진행되고 있으며, 보고되었다 [24-27]. 이 중 산화물 나노튜브는 화학적으로 안정하고 친수성을 띄는 외부면을 지니고 있어 혈액을 통한 약물 전달이 가능하다. 또한 내 외벽을 지니고 있으며 표면의 화학적 처리가 용이하여 소수성 내부 / 친수성 외부의 구현이 가능하다는 장점을 지닌다. 가장 많이 연구된 산화물 나노튜브의 소재는 SiO_2 이다. SiO_2 나노튜브는 위에서 언급한 나노튜브의 장점을 모두 지니면서 동시에 깨지기 쉬운 특징을 지니기 때문에 내부 공간에 수용한 약물을 쉽게 방출할 수 있는 특징을 지닌다. 미국의 Charles R. Martin은 AAO 나노 기판을 틀로 이용하고, sol-gel 방법을 이용하여 SiO_2 나노튜브를 합성하였고, 제조된 나노튜브에 특정 물질을 탑재하는데 성공하였다 [28]. 또한 다른 연구에서는 SiO_2 나노튜브의 내부를 amine 기로 처리하고, 개구를 막아 밀봉하는 결과를 보여주었다 [29]. 한편 독일의 Chen은 sol-gel 방법으로 제조된 SiO_2 나노튜브에 플라스미드 DNA를 실어 전달하는데 성공하였다 [30].

국민대학교 신소재공학부 기능성 산화물 응용 연구실에서는 AAO 나노 기판과 ALD방법을 이용하여 나노 약물 전달체의 합성을 보고하였다 [31]. 위 연구에서 본 연구팀은 한쪽 벽이 막힌 구조의 나노튜브를 합성하였고, 내부에 염료 및 자성 입자를 탑재 하고 개구를 SiO_2 를 이용하여 밀봉하였다. 이러한 자성입자의 탑재는 약물의 방출 위치의 조절에 대하여 매우 중요한 역할을 할 수 있다. Fig. 1은 합성한 호리병 모양의 나노 약물 전달체의 제조 방법 및 전자현미경 이미지이다.

2. 염료감응형 태양전지

염료감응형 태양전지는 1991년 스위스의 Grätzel 교수

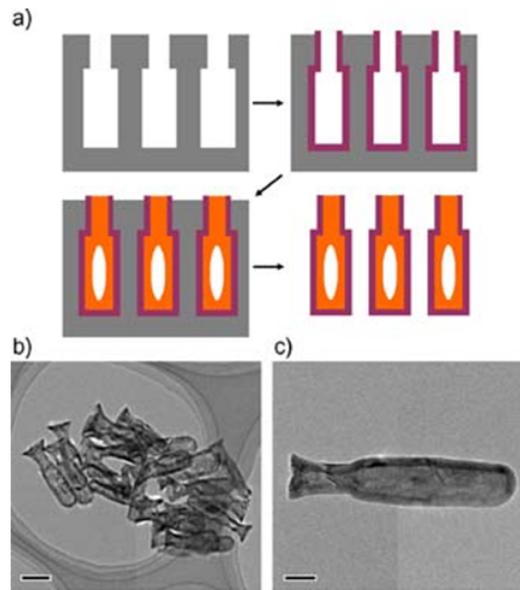


Figure 1. a) Schematic illustration of the fabrication of calabash-shaped nanoampoules. b-e) TEM images of the calabash-shaped nanoampoules prepared with a diameter-modulated alumina template. b) An assembly (scale bar: 200 nm); c) a single nanoampoule (scale bar: 50 nm).

연구팀이 처음 보고한 이후 전 세계적으로 연구되고 있다. 염료감응형 태양전지는 낮은 제작단가, 비교적 높은 광-에너지 변환 효율과 투명한 태양전지 셀의 구현 가능의 장점으로 연구계 및 산업계의 높은 관심을 받고 있다 [32]. 염료감응형 태양전지의 구동 원리는 n형 반도체 나노입자 표면에 화학적으로 흡착된 염료 분자에 빛이 흡수되면 염료 분자는 전자-홀 쌍을 생성하며, 전자는 반도체 산화물의 전도띠로 주입된다. 이 전자는 나노입자의 입자간 계면을 통하여 투명 전극으로 전달되어 전류를 형성하고, 염료분자에 생성된 홀은 전해질의 산화 환원 반응에 의하여 전자를 받아 다시 환원되어 염료감응형 태양전지의 전체 작동 과정을 이룬다. 이러한 염료감응 태양전지는 현재 약 12%의 에너지 변환 효율을 보고하였으며, 장기 안정성의 우수성 또한 보고되었다. 하지만 기존의 나노입자 기반의 염료감응형 태양전지는 TiO_2 나노입자의 네트워크 구조로 제작되어 있다. 그러나 이는 (1) TiO_2 나노 입자들 간의 수많은 입계면 결함(Ti^{3+} , Ti^{4+})에 의한 전자와 정공의 재결합, (2) TiO_2 나노 입자망을 통한 비효율적인 전자의 이동 및 (3) TiO_2 나노 입자와 투명전극 접합에 의한 제한된 전지 디자인이라는 단점을 지니고 있다. 위와 같은 이유 때문에 수년간 효율성에 대한 발전이 정체되어 있다. 이러한 단점을 극

복하기 ZnO 나노선을 직접적 전송선로로 사용한 염료감응형 태양전지가 발표되었지만 [33] 높은 전기전도도에도 불구하고, 낮은 비표면적으로 인하여 낮은 에너지 변환 효율을 보였다.

나노튜브의 높은 비표면적을 태양전지에 응용하기 위하여 미국 Grimes 교수 연구팀은 한편 양극산화 나노튜브를 이용한 염료감응형 태양전지를 제안하여 약 6%의 에너지 변환 효율을 보고하였다 [34] [35]. 나노튜브 구조는 높은 비표면적을 가지고, 전극과 직접적으로 연결되기 때문에 직접적 전자 전송 선로로서 작용할 수 있다. 이러한 특징을 이용하여 미국 NREL 의 Frank 연구팀도 양극산화 TiO₂ 나노튜브 염료감응형 태양전지를 보고하였다 [36]. 하지만 이러한 양극산화법으로 합성된 나노튜브는 구조 조절이 매우 어렵고, 또한 매우 작은 그레인으로 형성되어 있어서 낮은 전기전도도를 가진다. 한편 미국 Hupp 연구팀은 상용 AAO 나노 기판에 ZnO를 ALD방법으로 증착하여 나노 튜브 염료감응형 태양전지를 보고하였다 [37]. 하지만 낮은 비표면적 등의 이유로 인하여 1.6%의 낮은 에너지 변환 효율을 보였다.

3. 광촉매

1972년 일본의 Fujishima와 Honda가 TiO₂ 단결정을 사용하여 광전기화학적 물분해 수소 생산을 보고한 이래 [38], 광촉매 물질에 대한 광화학, 광전기화학 반응 연구가 많이 이루어졌다. 광촉매 반응은 태양에너지를 직접 화학에너지로 전환하는 공정 및 OH 라디칼 같은 강력한 산화제를 발생시키는 공정 등 넓은 응용분야에서 주목을 받아왔다. 표면자기세정, 물 정화, 공기정화, 표면살균, 김서림 방지, 열 전달 및 분산, 부식방지, photocatalytic lithography, photochromism 등 다양한 적용분야에 대한 연구가 진행되고 있다 [39]. TiO₂가 빛을 흡수하여 여기 되면서 격자 내에 전자/정공 쌍을 형성하고 이들이 표면으로 이동하여 전자전이를 일으켜 광촉매 표면에서 다양한 산화/환원 반응을 하게 된다. 여러 종류의 광촉매 중 TiO₂가 가장 널리 이용되는데, 그 이유는 다른 광촉매 물질들에 비해 강한 산화력과 화학 안정성을 갖기 때문이다. 그러나 TiO₂는 자외선 영역의 빛에서만 활성이 있고 광전환 효율이 낮은 문제점이 있다. 그래서 다양한 나노 구조물 제작으로 비표면적 확대를 위한 연구, 복합광촉매를 제조하여 가시광선 영역에

서도 광전환이 가능하도록 하는 연구, 고분자 물질 작용기를 이용한 광전환 효율 증대 연구, 비금속(N, C, S, B, P and F) 물질도핑을 통한 가시광선영역 반응성 증대, 금속도핑 및 흡착을 통한 광전환 효율 증대 연구 등 광전환 효율을 높이기 위한 다양한 연구가 진행되고 있다. 또한 TiO₂의 각각의 주요 결정면에 따라 광촉매 효율을 분석하여서 [(0 0 1) > (1 0 0) > (1 0 1)] 가장 활성을 좋은 (0 0 1)면의 면적을 화학적인 방법을 통해 상대적으로 넓어지도록 하는 연구가 진행되고 있다 [40].

최근에는 속이 비어있는 1차원의 단순한 구조를 가지는 나노튜브의 장점을 이용하여 실제 산업에 적용 가능하도록 한 연구가 진행되고 있다. 독일의 Schmuki 그룹에서는 Ti foil의 양극산화를 통해 TiO₂ nanotube array를 만들고, 이것을 membrane처럼 이용하여 수용액이 TiO₂ nanotube를 통과하면서 광촉매 반응이 일어날 수 있도록 하는 구조가 개발되었다 [41]. 이러한 나노튜브의 응용은 높은 비표면적과 1차원적 나노튜브 기공을 이용하여 높은 광촉매 응용이 가능하다. 이러한 나노튜브의 광촉매 응용은 아직 기초 단계이며, 향후 높은 응용성이 기대된다.

4. 리튬 이온 2차 전지

오늘날 리튬전지는 효율적이고 가벼우며 친 환경적인 에너지 저장소자로 노트북, 디지털 카메라, 휴대폰 그리고 하이브리드 자동차용 이차전지로 그 사용영역이 확대되고 있다. 특히 전기 자동차와 하이브리드 자동차용 전지에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있으며 이러한 전지는 높은 에너지 밀도뿐만 아니라 빠른 충·방전 특성이 요구된다. 리튬이 가진 높은 에너지 밀도에도 불구하고 기존의 리튬전지는 여러 문제점을 가지고 있다. 그중 하나는 리튬전지 구동 시 발생하는 리튬이온의 분극 현상이다. 이러한 리튬이온의 분극 현상은 리튬전지 구동 시 효율적인 에너지 생성을 방해하여 결과적으로 전지의 성능을 감소시키는데 이 현상은 마이크로 파우더 크기의 전극 활물질에 의한 리튬의 긴 확산거리 때문에 발생하는 현상이다. 리튬이온의 낮은 확산 속도로 인해 전지소자 전해액에서의 내부저항을 증가시키고 조금만 충·방전 속도가 빨라져도 전지의 성능이 크게 떨어지는 결과를 초래하게 된다. 이러한 문제를 극복하기 위해서는 나노 물질을 이용하여 리튬이온의 확산거리를 최소화하는 연구가 활발히 진행되고 있다.

최근 미국 Cui 연구팀은 Si 나노선 어레이를 이용하여 리튬 이차 전지를 연구하였다 [42]. 이러한 나노선은 리튬 전지의 전극으로 여러 장점이 있다. 첫 번째로 리튬의 삽입 반응 시 발생하는 부피 팽창으로 인한 힘을 효과적으로 억제시킬 수 있어 벌크상태에서 나타나는 재료의 붕괴현상을 줄일 수 있으며, 일차원적인 나노구조는 리튬 삽입 반응 시 생성 되는 전자의 이동을 빠르게 하여 전자의 손실을 최대로 할 수 있다. 그리고 개개의 나노선이 직접 전극과 맞닿아 있기 때문에 전자 이동을 극대화할 수 있다. 이러한 나노선의 장점에 나노튜브의 높은 비표면적을 응용한 연구가 진행되었다 [43]. 한편 중국의 Cheng 연구팀은 양극산화 TiO₂ 나노튜브를 이용하여 리튬 전지를 연구하였다 [44]. 위 연구에서 사용된 TiO₂는 화학적으로 안전한 물질이며 전지의 충전 시 전위가 현재 상용중인 탄소 음극물질에 비해 높기 때문에 안정된 소자로써 최근 연구가 지속되고 있다.

IV. 결론

본 논문에서는 1차원 산화물 나노튜브 구조물의 합성 방법 및 응용 연구에 대하여 논의하였다. 산화물 나노튜브는 넓은 비표면적과 내부 공간 등의 특징으로 인하여 신 재생 에너지 분야를 비롯한 바이오 등 많은 산업 분야에 이상적인 구조를 제공하고 있다. 특히 템플레이트와 기상 증착법을 이용한 합성법은 1차원 산화물 나노튜브의 구조를 조절할 수 있는 우수한 방법을 제시하여 준다. 1차원 산화물 나노튜브 구조물의 제조 공정 기술에 관련된 많은 연구를 통하여 나노튜브 구조물의 특징을 활용할 수 있는 많은 응용 연구가 여러 분야에서 활발히 진행되고 있다.

감사의 글

본 연구는 2010년 도약연구사업(구 국가 지정 연구실 사업) (R0A-2007-000-20105-0) 연구비에 의하여 수행되었음.

참고문헌

[1] S. Iijima, *Nature* **354**, 56 (1991).

- [2] B. O'Regan and M. Grätzel, *Nature* **353**, 737 (1991).
- [3] P. D. Cozzoli, R. Comparelli, E. Fanizza, M. L. Curri, and A. Agostiano, *Mater. Sci. Eng. C* **23**, 707 (2003).
- [4] K. Wang, M. Wei, M. A. Morris, H. Zhou, and J. D. Holmes *Adv. Mater.* **19**, 3016-3020 (2007).
- [5] O. K. Varghese, D. Gong, M. Paulose, and K. G. Ong, *Sens. & Act. B* **93**, 338 (2003).
- [6] M. Law, L. E. Greene, J. C. Johnson, R. Saykally, and P. Yang, *Nat. Mater.* **4**, 455 (2005).
- [7] J. H. Park, S. Kim, and Allen J. Bard, *Nano Lett.* **6**, 24 (2006)
- [8] P. Banerjee, I. Perez, L. Henn-Lecordier, S. B. Lee, and G. W. Rubloff, *Nat. Nanotechnol* **4**, 292 (2009)
- [9] (a) B. B. Lakshmi, C. J. Patrissi, and C. R. Martin, *Chem. Mater.* **9**, 2544 (1997). (b) B. B. Lakshmi, P. K. Dorhout, and C. R. Martin, *Chem. Mater.* **9**, 857 (1997). (c) H. Imai, Y. Takei, K. Shimizu, M. Matsuda, and H. Hirashima, *J. Mater. Chem.* **9**, 2971 (1999). (d) S. Kobayashi, K. Hanabusa, N. Hamasaki, M. Kimura, H. Shirai, S. Shinkai, and S. Shinkai, *Chem. Mater.* **12**, 1523 (2000). (e) H. Imai, M. Matsuta, K. Shimizu, H. Hirashima, and N. Negishi, *J. Mater. Chem.* **10**, 2005 (2000) (f) R. A. Caruso, J. H. Schattka, and A. Greiner, *Adv. Mater.* **13**, 1577 (2001). (g) J. Bao, D. Xu, Q. Zhou, Z. Xu, Y. Feng, Y. Zhou, *Chem. Mater.* **14**, 4709 (2002). (h) S. Z. Chu, K. Wada, and S. Inoue, *Adv. Mater.* **14**, 1752. (2002). (i) A. Michailowski, D. Almalawli, G. Cheng, and M. Moskovits, *Chem. Phys. Lett.* **349**, 1 (2001). (j) B. Cheng, and E. T. Samulski, *J. Mater. Chem.* **11**, 2901 (2001). (k) B. A. Hernandez, K.-S. Chang, E. R. Fisher, P. K. Dorhout, *Chem. Mater.* **14**, 480 (2002) (l) R. Gasparac, P. Kohli, M. O. Mota, L. Trofin, and C. R. Martin, *Nano Lett.* **4**, 513 (2004)
- [10] N. I. Kovtyukhova, T. E. Mallouk, and T. S. Mayer, *Adv. Mater.* **15**, 780 (2003).
- [11] R. Fan, Y. Wu, D. Li, M. Yue, A. Majumdar, and

- P. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 5254 (2003).
- [12] T. Kasuga, M. Hiramatsu, and A. Hoson, *Langmuir* **14**, 3160 (1998)
- [13] V. Zwilling, M. Aucouturier, and E. Darque-Ceretii, *Electrochem. Acta.* **45**, 921 (1999).
- [14] K. Shankar, G. K. Mor, H. E. Prakasam, S. Yoriya, M. Paulose, O. K. Varghese, and C. A. Grimes, *Nanotechnology* **18**, 065707 (2007).
- [15] H. Shin, D.-K. Jeong, J. Lee, M. M. Sung, and J. Kim, *Adv. Mater.* **16**, 1197 (2004).
- [16] D. Li and Y. Xia, *Adv. Mater.* **16**, 1151 (2004).
- [17] S. Baral and P. Schoen, *Chem. Mater.* **5**, 145 (1993).
- [18] P. Hoyer, *Langmuir* **12**, 1411 (1996).
- [19] M. Ferrari, *Nat. Rev. Cancer* **5**, 161 (2005).
- [20] T. M. Allen and P. R. Cullis, *Science* **303**, 1818 (2004).
- [21] E. Donath, G. B. Sukhorukov, F. Caruso, S. A. Davis, and H. Möhwald, *Angew. Chem.* **110**, 2323 (1998); *Angew. Chem. Int. Ed.* **37**, 2201 (1998).
- [22] F. Caruso, *Adv. Mater.* **13**, 11 (2001).
- [23] D. G. Shchukin and H. Möhwald, *Small* **3**, 926 (2007).
- [24] R. Savic, L. Luo, A. Eisenberg, and D. Maysinger, *Science* **300**, 615 (2003).
- [25] Y. Wang, S. Gao, W.-H. Ye, H. S. Yoon, and Y.-Y. Yang, *Nat. Mater.* **5**, 791 (2006).
- [26] M. S. Wendland and S. C. Zimmerman, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 1389 (1999).
- [27] D. A. Edwards, J. Hanes, G. Caponetti, J. Hrkach, A. Ben-Jebria, M. L. Eskew, J. Mintzes, D. Deaver, N. Lotan, and R. Langer, *Science* **276**, 1868 (1997).
- [28] D. T. Mitchell, S. B. Lee, L. Trofin, N. Li, T. K. Nevanen, H. Soderlund, and C. R. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 11864 (2002).
- [29] H. Hillebrenner, F. Buyukserin, M. Kang, M. O. Mota, J. D. Stewart, and C. R. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 4236 (2006).
- [30] C.-C. Chen, Y.-C. Liu, C.-H. Wu, C.-C. Yeh, M.-T. Su, and Y.-C. Wu, *Adv. Mater.* **17**, 404 (2005).
- [31] C. Bae, H. Kim, D. Han, H. Yoo, J. Kim, and H. Shin, *Small* **5**, 1936 (2008).
- [32] M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **44**, 6841 (2005).
- [33] M. Law, L. E. Greene, J. C. Johnson, R. Saykally, and P. Yang, *Nat. Mater.* **4**, 455 (2005).
- [34] G. K. Mor, K. Chankar, M. Paulose, O. K. Varghese, and C. A. Grimes, *Nano Lett.* **6**, 215 (2006).
- [35] O. K. Varghese, M. Paulose, and C. A. Grimes, *Nat. Nanotechnol.* **4**, 592 (2009).
- [36] K. Zhu, N. R. Neale, A. Miedaner, and A. J. Frank, *Nano Lett.* **7**, 69 (2007).
- [37] A. B. F. Martinson, J. W. Elam, J. T. Hupp, and M. J. Pellin, *Nano Lett.* **7**, 2183 (2007).
- [38] A. Fujishima and K. Honda, *Nature* **238**, 37 (1972).
- [39] A. Fujishima, X. Zhang, and D. A. Tryk, *Surf. Sci. Rep.* **63**, 515 (2008).
- [40] U. Diebold, *Surf. Sci. Rep.* **48**, 53 (2003).
- [41] S. P. Albu, A. Ghicov, J. M. Macak, R. Hahn, and P. Schmuki, *Nano Lett.* **7**, 1286 (2007).
- [42] C. K. Chan, H. Peng, G. Liu, K. Mcilwrath, X. F. Zhang, R. A. Huggins, and Y. Cui, *Nat. Nanotechnol.* **3**, 31 (2008).
- [43] M.-H. Park, M. G. Kim, J. Joo, K. Kim, J. Kim, S. Ahn, Y. Cui, and J. Cho, *Nano Lett.* **9**, 3844 (2009).
- [44] H.-T. Fang, M. Liu, D.-W. Wang, T. Sun, D.-S. Guan, F. Li, J. Zhou, T.-K. Sham, and H.-M. Cheng, *Nanotechnology* **20**, 225701 (2009).

Nanotubular Structures of Oxides and Their Applications

Hyunjun Yoo^a, Changdeuck Bae^b, Hyunchul Kim^a,
Youngjin Yoon^a, Myungjun Kim^a, and Hyunjung Shin^{a*}

^a*Department of Materials Science and Engineering, Kookmin University, Seoul 136-702*

^b*Department of Materials Science and Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749*

(Received January 19, 2010, Revised March 8, 2010, Accepted March 10, 2010)

One-dimensional nanostructures have been researched widely because of its unique physical properties such as optical, electrical, mechanical, and chemical properties in comparison with bulk structures. Especially nanotubular structures are able to provide larger surface area, capability to load purposeful materials, and unique mechanical modulus. We reviewed the oxide nanotube technology with focusing on the method of template-directed fabrication. We can easily control of physical dimensions of nanotubes by control of nanotemplate and fabrication condition. and template-directed fabrication is ideal tool to fabricate the amount of monodisperse nanotubes. They have potentials for application in solar cell, drug-delivery, Li-ion batteries and photocatalyst. We discussed these potential applications and research trends.

Keywords : Oxide nanotube, Nano template, Atomic layer deposition

* [E-mail] hjshin@kookmin.ac.kr