

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0118069 (43) 공개일자 2014년10월08일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C25C 1/22 (2006.01) C09K 9/00 (2006.01) G02F 1/15 (2006.01)	(71) 출원인 고려대학교 산학협력단 서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)	
(21) 출원번호 10-2013-0033313	(72) 발명자 이치우 서울 서초구 서운로 200, 113동 204호 (서초동, 롯데캐슬클래식아파트)	
(22) 출원일자 2013년03월28일 심사청구일자 2013년03월28일	이상민 경기 평택시 방혜동길 38-5, (가재동) 사지, 비스와나판 울산 울주군 언양읍 유니스트길 50,	
	(74) 대리인 한양특허법인	

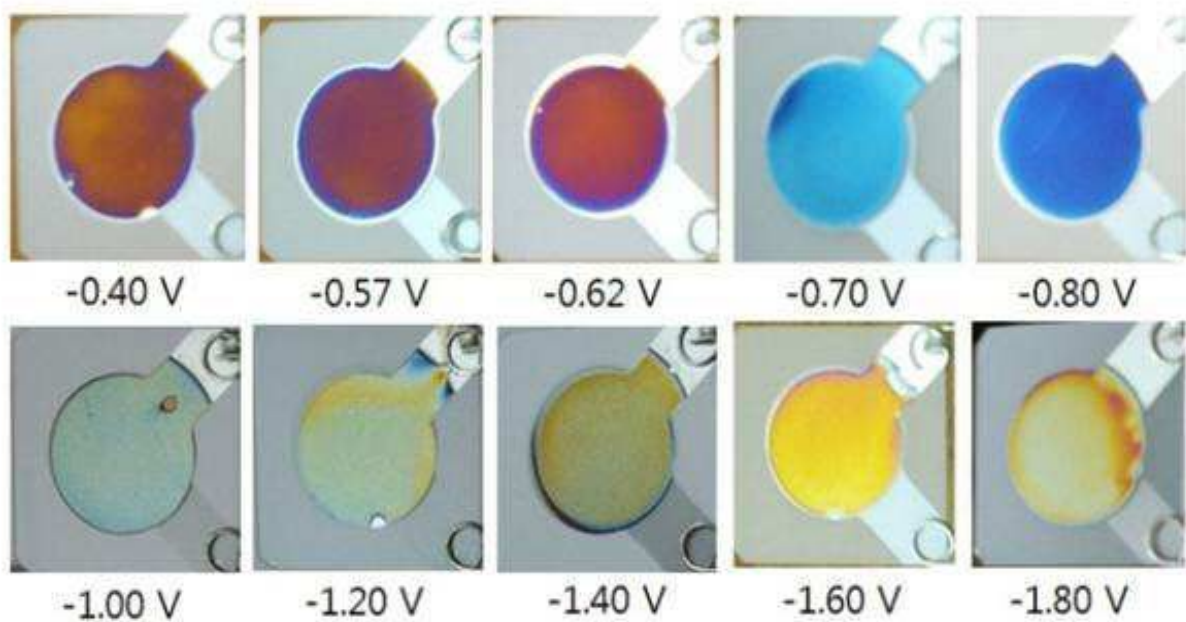
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 전기화학적 방법을 이용한 몰리브데늄 브론즈의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 전해질 수용액에서 전기화학적 방법으로 몰리브데늄 브론즈를 제조하는 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도3



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20120008708

부처명 한국연구재단

연구관리전문기관 세종산학협력실

연구사업명 중견연구자지원_도약연구(전략)

연구과제명 [3차년도] 전기화학적 반도체 가공/제조 기술을 활용한 차세대 태양전지 및 태양에너지 저
장 변환재료 기술

기 여 율 1/1

주관기관 고려대학교 산학협력단

연구기간 2012.09.01 ~ 2013.08.31

특허청구의 범위

청구항 1

전해질 수용액에서

- (1)선형주사전위법(LSV, Linear sweep voltammetry)으로 전압을 인가하는 단계;
 - (2)시간대전류법(CA, chronoamperometry)으로 전압을 인가하는 단계; 및
 - (3)다시 선형주사전위법(LSV, Linear sweep voltammetry)으로 전압을 인가하는 단계를 포함하며,
- 상기 (1)단계는 -0.9V 내지 -0.05V로 전압을 인가하는 단계인
- 몰리브데늄 브론즈의 제조 방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 전해질 수용액은 SO_4^{2-} 음이온과, H^+ , Li^+ , K^+ , Cs^+ , Na^+ 및 Mg^{2+} 양이온으로 이루어진 군으로부터 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 몰리브데늄 브론즈의 제조 방법.

청구항 3

청구항 2에 있어서, 상기 전해질 수용액은 Li_2SO_4 수용액 및 K_2SO_4 수용액 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 몰리브데늄 브론즈의 제조 방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서, 상기 전해질 수용액이 K_2SO_4 전해질 수용액이고, 상기 (3)단계에서

빨간색 몰리브데늄 브론즈를 얻기 위하여 -0.4V 내지 -0.65V로 전압을 인가하거나,

파란색 몰리브데늄 브론즈를 얻기 위하여 -0.7V 내지 -0.9V로 전압을 인가하거나,

노란색 몰리브데늄 브론즈를 얻기 위하여 -1.4V 내지 -1.8V로 전압을 인가하는 것을 특징으로 하는 몰리브데늄 브론즈의 제조 방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서, 상기 전해질 수용액이 Li_2SO_4 전해질 수용액이고, 상기 (3)단계에서

빨간색 몰리브데늄 브론즈를 얻기 위하여 -0.5V 내지 -0.75V로 전압을 인가하거나,

파란색 몰리브데늄 브론즈를 얻기 위하여 -0.9V 내지 -1.4V로 전압을 인가하거나,

노란색 몰리브데늄 브론즈를 얻기 위하여 -1.6V 내지 -1.8V로 전압을 인가하는 것을 특징으로 하는 몰리브데늄 브론즈의 제조 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 전기화학적 방법을 이용하여 다양한 조성을 갖는 몰리브데늄 브론즈의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 전기변색(electrochromism)이란 용어는 1961년 Platt에 의해 처음으로 사용되었으며, 전극 물질에 전기화학적으로 산화 또는 환원 반응을 일으킬 때 가역적으로 색 변화가 일어나는 현상을 말한다. 유기 또는 무기 전기변색 물질로 이루어진 소자는 기존의 음극선관, 액정 디스플레이, 발광 다이오드에 비교하여 응답속도가 느리지만 적

은 비용으로 넓은 면적의 소자로 제작될 수 있고, 소비전력이 낮기 때문에 스마트 창, 스마트 거울, 전자 종이 등에 응용될 수 있다.

- [0003] 그 중에서도 몰리브데늄과 산화 몰리브데늄은 다양한 색깔 구현이 가능하여 전기 변색 물질로 널리 사용되는 것 중 하나이다. 산화 몰리브데늄의 전기변색 성질은 양이온과 전자의 동시 공급을 통하여 몰리브데늄 브론즈로 합성된 형태인 $A_xMo_yO_z$ 로 정의된다. 상기 화학식에서 A는 H^+ , NH_4^+ 또는 알칼리, 알칼리 토류 및 희토류 금속이온이다. 또한, 상기 A_x 에서 x값에 따라 몰리브데늄 브론즈의 색이 다르게 나타난다. 일반적으로 몰리브데늄 브론즈는 주로 세가지 유형인 파란색($A_{0.3}MoO_3$), 빨간색($A_{0.33}MoO_3$) 및 보라색($A_{0.9}Mo_6O_{17}$)으로 나타낼 수 있다. 하지만 일정 전압을 인가하였을 때, 한 가지 색만을 발현할 수 있다는 단점을 지니고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0004] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 10-2011-0091319
(특허문헌 0002) 대한민국 등록특허 10-0939842

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0005] 본 발명에서는 전해질 수용액에서 전기화학적 방법을 이용하여 인가 전압에 따라 다양한 색깔을 나타내는 전기 변색 물질인 몰리브데늄 브론즈를 제조하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0006] 상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명에서는 전해질 수용액에서
[0007] (1)선형주사전위법(LSV, Linear sweep voltammetry)으로 전압을 인가하는 단계;
[0008] (2)시간대전류법(CA, chronoamperometry)으로 전압을 인가하는 단계; 및
[0009] (3)다시 선형주사전위법(LSV, Linear sweep voltammetry)으로 전압을 인가하는 단계를 포함하며,
[0010] 상기 (1)단계는 -0.9V 내지 -0.05V로 전압을 인가하는 단계인 몰리브데늄 브론즈의 제조 방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0011] 본 발명은 전해질 수용액에서 전기화학적 방법을 이용하여 전압에 따라서 색이 변하는 몰리브데늄 브론즈의 제조 방법을 제공함으로써, 간단한 공정으로 다양한 색의 몰리브데늄 브론즈를 디스플레이나 광 저장 매체에 응용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0012] 도 1은 전기화학 진동 수정저울(EQCM, Electrochemical quartz crystal microbalance) 측정 방법을 나타낸 모식도이다.

도 2는 실시예 1의 (a)는 빨간색 몰리브데늄 브론즈의 최종전위 -0.62V, (b)는 파란색 몰리브데늄 브론즈의 최종전위 -0.8V, (c)는 노란색 몰리브데늄 브론즈의 최종전위 -1.6V에서 전류주파수를 측정한 그래프이며, (d)는 시간대 전류법 실험 중 전류주파수를 측정한 그래프이다. 도 2의 (a)의 (i), (ii) 및 (iii)은 실시예 1의 (1), (2) 및 (3)에 해당하는 전압에 따른 전류의 결과이며, A, B 및 C는 전압에 따른 진동수의 변화를 나타낸다.

도 3은 실시예 1의 몰리브데늄 브론즈의 착색 변화를 나타낸 것이다.

도 4는 실시예 2의 몰리브데늄 브론즈의 착색 변화를 나타낸 것이다.

도 5는 실시예 1의 (a)는 Mo-Quartz 전극, (b)는 빨간색 몰리브데늄 브론즈의 최종전위 -0.62V, (c)는 파란색

몰리브데늄 브론즈의 최종전위 $-0.8V$, (d)는 노란색 몰리브데늄 브론즈의 최종전위 $-1.6V$ 에서 측정한 XRD 그래프이다.

도 6은 실시예 2의 (a)는 빨간색 몰리브데늄 브론즈의 최종전위 $-0.7V$, (b)는 파란색 몰리브데늄 브론즈의 최종전위 $-0.9V$, (c)는 노란색 몰리브데늄 브론즈의 최종전위 $-1.7V$ 에서 측정한 XRD 그래프이다.

도 7은 실시예 1의 (a)는 빨간색 몰리브데늄 브론즈의 최종전위 $-0.62V$, (b)는 파란색 몰리브데늄 브론즈의 최종전위 $-0.8V$, (c)는 노란색 몰리브데늄 브론즈의 최종전위 $-1.6V$ 에서 측정한 SIMS 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 이하 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

[0014] 상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명에서는 전해질 수용액에서

[0015] (1)선형주사전위법(LSV, Linear sweep voltammetry)으로 전압을 인가하는 단계;

[0016] (2)시간대전류법(CA, chronoamperometry)으로 전압을 인가하는 단계; 및

[0017] (3)다시 선형주사전위법(LSV, Linear sweep voltammetry)으로 전압을 인가하는 단계를 포함하며,

[0018] 상기 (1)단계는 $-0.9V$ 내지 $-0.05V$ 로 전압을 인가하는 단계인 몰리브데늄 브론즈의 제조 방법을 제공한다.

[0019] 상기 (1), (2) 및 (3) 단계로 실험을 진행하였을 때, 원하는 색의 몰리브데늄 브론즈를 얻을 수 있다.

[0020] 상기 (2)단계는 상기 (1)단계의 마지막 전압($-0.05V$)을 30초 내지 120초 동안 인가하며, 상기 (3)단계는 상기 (2)단계의 전압($-0.05V$) 내지 $-2.0V$ 로 전압을 인가한다.

[0021] 상기 몰리브데늄 브론즈는 H^+ , Li^+ , K^+ , Cs^+ , Na^+ , Mg^{2+} 등 다양한 양이온에 의하여 전기변색이 일어날 수 있다. 따라서, 사용하는 전해질 수용액은 SO_4^{2-} 음이온과, H^+ , Li^+ , K^+ , Cs^+ , Na^+ 및 Mg^{2+} 양이온으로 이루어진 군으로부터 1종 이상을 포함하는 전해질 수용액을 사용하며, 바람직하게는 Li_2SO_4 또는 K_2SO_4 를 사용하며, 더욱 바람직하게는 K_2SO_4 를 사용한다.

[0022] 또한, 상기 (3)단계에서 몰리브데늄 브론즈가 제조되며, 사용하는 전해질 수용액에 따라 착색되는 색깔의 전압 범위가 다르게 나타난다.

[0023] K_2SO_4 전해질 수용액을 사용했을 경우 상기 (3)단계에서 전압을 $-0.4V$ 내지 $-0.65V$ 로 인가한 범위에서 빨간색, $-0.7V$ 내지 $-0.9V$ 로 인가한 범위에서 파란색, $-1.4V$ 내지 $-1.8V$ 로 인가한 범위에서 노란색 몰리브데늄 브론즈가 생성되었다.

[0024] 또한, Li_2SO_4 전해질 수용액을 사용했을 경우 상기 (3)단계에서 전압을 $-0.5V$ 내지 $-0.75V$ 로 인가한 범위에서 빨간색, $-0.9V$ 내지 $-1.4V$ 로 인가한 범위에서 파란색, $-1.6V$ 내지 $-1.8V$ 로 인가한 범위에서 노란색 몰리브데늄 브론즈가 생성되었다.

[0025] 본 발명은 여러 가지 색을 나타내는 몰리브데늄 브론즈의 특성을 이용하여 금속장식으로 사용할 수 있다. 따라서, 본 발명은 상기 (1), (2) 및 (3)단계로 제조된 금속장식을 제공한다.

[0026] 상기 몰리브데늄 브론즈의 제조 방법은 전압에 따른 몰리브데늄 브론즈의 착색 변화를 관찰하는데 효율적인 전기화학 진동 수정저울(EQCM, Electrochemical quartz crystal microbalance)을 사용하였다.

[0027] 또한, XRD 측정을 통하여 몰리브데늄 브론즈의 구조를 분석하였으며, SIMS를 통하여 몰리브데늄 브론즈의 표면에서의 깊이에 따른 원소의 성분을 분석하였다.

[0028] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 상세히 설명한다.

[0029] 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

- [0030] 실시예 1. EQCM(Electrochemical quartz crystal microbalance)을 이용하여 몰리브데늄 브론즈 착색 측정
- [0031] 모든 실험은 공기 중에서 상온, 상압 조건으로 수행하였다. 9MHz AT-cut quartz의 Ti/crystal 표면에 몰리브데늄 (Mo) 박막을 형성하여 0.196cm^2 의 Mo quartz QCM(Quartz crystal microbalance) 전극을 만들었다. QCM(QCM 922, Princeton applied research)과 포텐시오스탯(Versastat 3, Princeton applied research)을 연결하고, 전해질로는 $0.5\text{M K}_2\text{SO}_4$ 수용액을 사용하여 EQCM 장치를 만들었다. 상대전극으로 백금(Pt)를 사용하였고, 기준전극으로 Hg/HgSO_4 (Koslow Instruments)를 사용하였다. 전극은 물과 에탄올로 세척한 뒤 사용하였다. 전기화학 실험은 열린회로 전압(OCP, Open circuit potential)을 -0.69V 내지 -0.66V 로 5분간 인가한 후 EQCM 측정을 시작하였다. 20mV/s 의 주사속도로 (1)선형주사전위법(LSV, Linear sweep voltammetry)으로 -0.7V 에서 -0.1V 로 전압을 인가하는 단계, (2)시간대전류법(CA, chronoamperometry)으로 60초 동안 -0.1V 의 전압을 인가하는 단계 및 그 후 (3)다시 선형주사전위법(LSV, Linear sweep voltammetry)으로 -0.1V 에서 -1.8V 로 전압을 인가하는 단계를 거쳐 몰리브데늄 브론즈를 제조하여 착색 변화를 관찰하였다. 상기 (1), (2)단계에서는 전극 표면에서 산화물과 수산화물 형성의 활성화를 이루고 상기 (3)단계에서 몰리브데늄 브론즈가 제조되어 착색이 나타났다.
- [0032] 실시예 2.
- [0033] 상기 실시예 1의 $0.5\text{M K}_2\text{SO}_4$ 수용액 대신 $0.5\text{M Li}_2\text{SO}_4$ 수용액을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 몰리브데늄 브론즈를 제조하여 착색을 관찰하였다.
- [0034] 실험예 1. 실시예 1의 전류주파수(current frequency) 측정
- [0035] 주파수의 변화를 통하여 상기 실시예 1의 (2)단계에서 질량이 감소하고, 상기 (3)단계에서 질량이 증가했다는 것을 알 수 있었다. 또한, 상기 실시예 1의 (1)단계의 -0.7V 에서 -0.4V 로 전압을 인가하는 단계에서 질량의 변화는 나타나지 않았지만, -0.4V 이상으로 전압을 인가한 단계에서는 질량의 감소가 나타났다. 상기 -0.4V 이상의 전압에서 상기 실시예 1의 (1) 및 (3)단계와 상기 (2)단계에서 질량의 감소가 나타났다. 반면, 상기 실시예 1의 (3)단계의 -0.4V 이하의 전압에서는 전극 표면에 산화물 층과 수산화물 층이 생성되고, 상기 층에 양이온이 삽입되어 질량의 증가가 나타났다.
- [0036] 또한, 상기 실시예 1의 (3)단계에서 -1.0V 와 -1.3V 에서 뚜렷한 환원 신호가 나타났다. -1.0V 에서 나타난 환원 신호는 산화 몰리브데늄의 일차적 환원으로 인하여 나타났으며, -1.3V 에서 나타난 환원 신호는 산화 몰리브데늄의 이차적 환원으로 인하여 발생하였다. 상기 두 환원 반응시 질량이 증가하여 주파수가 감소하였다.
- [0037] 또한, 상기 실시예 1의 (3)단계에서 제조된 몰리브데늄 브론즈의 착색이 나타났다. -0.62V 에서 빨간색, -0.8V 에서 파란색, -1.6V 에서 노란색몰리브데늄 브론즈가 제조되었다.
- [0038] 실험예 2. 실시예 1과 실시예 2의 구조 분석
- [0039] 몰리브데늄 브론즈의 구조를 XRD를 이용하여 분석하였다.
- [0040] 상기 실시예 1의 (3)단계에서 -0.4V 에서는 주로 빨간색 몰리브데늄 브론즈가 생성되었다. 빨간색은 -0.4V 에서 -0.62V 까지 계속되며, 이후는 파란색으로 변화한다. 이 때의 정확한 경계는 나타나지 않으며, 상이 분리되지 않는다. 이는 빨간색과 파란색에서 산화 몰리브데늄의 제한된 용해도 때문이라고 보이며, 다결정인 빨간색 몰리브데늄 브론즈의 단결정이 분쇄되면서 빨간색의 감소로 인하여 파란색으로 상변화가 일어난 것으로 볼 수 있다.
- [0041] 또한, 본 발명의 상기 실시예 1의 (3)단계에서 전압이 변화함에 따라 Mo-Quartz 전극 표면 구조가 단계적으로 변화했다고 할 수 있다. 실시예 1의 (3)단계에서 주파수는 감소하는 반면 질량은 증가하였다. 이는 전자와 양이온의 흡착과 삽입이 동시에 일어나 표면의 구조가 변화하며 질량이 증가한 것으로 볼 수 있다. 노란색 몰리브데늄 브론즈는 더욱 더 음전위인 -1.6V 에서 나타났으며, 이는 양이온의 삽입으로 인한 전극 표면 물질의 변화에 기인한 것이다.
- [0042] 전기화학 실험 전 Mo-Quartz 전극은 몰리브데늄 (Mo) peak(JCPDS: 89-4896)과 함께 사방정계인 산화 몰리브데늄 (Mo-O) peak(JCPDS: 65-2421)이 나타나는 반면, 전기화학 실험 후에는 무정형의 수산화된 몰리브데늄 브론즈

(Mo-B) peak(JCPDS: 47-0457)이 나타났다. 전기화학 실험 후 -0.62V에서 산화 몰리브데늄 (Mo-O) peak이 존재 하지만 전기화학 실험 전에 비하여 낮은 강도를 보였으며, -0.82V와 -1.6V에서는 산화 몰리브데늄 (Mo-O) peak이 거의 사라졌다. 또 다른 두 개의 peak은 Mo-Quartz전극의 특성으로 전기 화학 실험 이후 증가하였고, 이러한 변화는 음전위로 갈수록 더욱 증가하는 경향을 보였다.

[0043] 실시예 2는 실시예 1과 비슷한 착색 변화를 보였지만 -0.7V에서 빨간색, -0.9V에서 파란색, -1.7V에서 노란색 몰리브데늄 브론즈가 제조되어 실시예 1에 비하여 최종 전위가 음전위로 조금씩 옮겨졌다. 이는 착색하기 위하여 실시예 2의 전해질 수용액의 Li^+ 의 진입이 실시예 1의 전해질 수용액의 K^+ 의 진입보다 더 많은 에너지가 필요하기 때문이다. 실시예 2의 XRD 분석 역시 실시예 1의 XRD 분석에서 무정형의 수산화된 몰리브데늄 브론즈(Mo-B)의 형태와 유사한 변화를 보여주었다.

[0044] 실험예 3. 실시예 1의 표면 분석

[0045] K는 빨간색 몰리브데늄 브론즈의 14.5nm의 깊이에서 가장 높은 강도를 보였지만 이후 급격한 감소를 보였다. 파란색 몰리브데늄 브론즈는 20.14nm의 깊이에서 가장 높은 강도를 보였으며 이후 급격한 감소를 보이며 빨간색 몰리브데늄 브론즈와 비슷한 경향을 보였다. 노란색 몰리브데늄 브론즈는 62.6nm의 깊이에서 고원 형태를 보였으며, 이는 K^+ 의 진입과 흡착으로 인하여 빨간색에서 노란색으로의 색 변화가 일어난 것으로 볼 수 있다.

[0046] EQCM과 SIMS 결과를 보았을 때, 환원 과정에서 용해된 표면 중의 상당 부분은 Mo-Quartz 전극 표면에 상당 부분 남아있다는 것을 알 수 있으며, Mo의 고원 모형의 변화로부터 나타난다. 고원 모형은 빨간색 몰리브데늄 브론즈에서 25nm, 파란색 몰리브데늄 브론즈에서 40nm, 노란색 몰리브데늄 브론즈에서 80nm부터 나타난다. 또한, 빨간색에서 노란색으로 착색의 변화가 일어날 때 산화물과 수산화물의 두꺼운 층 형성을 수반한다. 이는 상기 실시예 1의 (3)단계의 실험예 1과 일치한다.

[0047] 또한, Ti의 신호는 SIMS 실험 시 발생하는 오존(O_3)에 의한 간섭이다. 하기 표 1에 EDX 결과를 나타내었다.

표 1

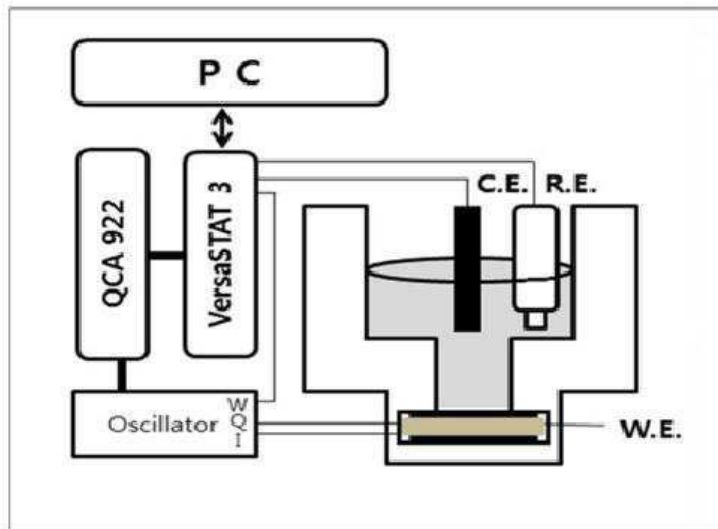
Elements	Atomic %			
	Mo quartz	Red	Blue	Yellow
Mo	99.57	48.47	47.43	39.70
K	-	51.40	52.40	58.34
O	0.57	0.13	0.17	1.96

[0049] Mo는 빨간색에서 노란색으로 착색 변화가 일어나면서 함량이 감소하였다. 이는 중성용액에서 Mo를 용해할 수 있는 표면 중의 형성으로 인한 것으로 볼 수 있다. 또한, O의 증가는 다공성의 두꺼운 수산화물 층이 형성된 결과이다.

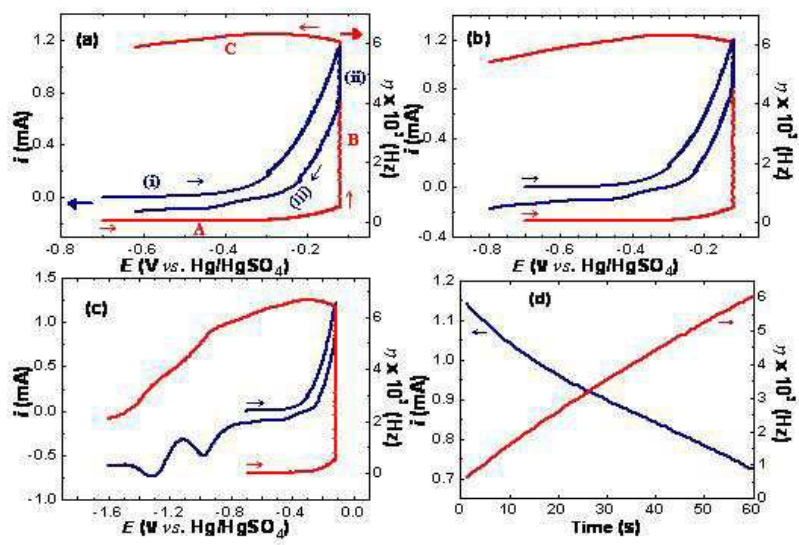
[0050] 빨간색에서 노란색으로 착색 변화가 일어날 때 K^+ 의 증가는 최종전위와 산화물 및 수산화물 층의 두께와 연관이 있다. 음전위로 갈수록 K^+ 의 함유량이 많아지는 것으로 보아 K^+ 의 진입이 많이 일어나는 것을 알 수 있으며 SIMS 결과가 이를 뒷받침한다. 빨간색에서 파란색으로 착색 변화가 일어나는 것은 단순히 표면으로의 K^+ 의 삽입이라고 볼 수 없으며, 몰리브데늄 브론즈의 구조 변화에 의한 것이라고 할 수 있다. 반면에 노란색 착색은 K^+ 의 삽입에 의한 결과라고 볼 수 있으며, $\text{KMo}_6\text{O}_{44}$ 형태의 몰리브데늄 브론즈를 형성했다고 볼 수 있다.

도면

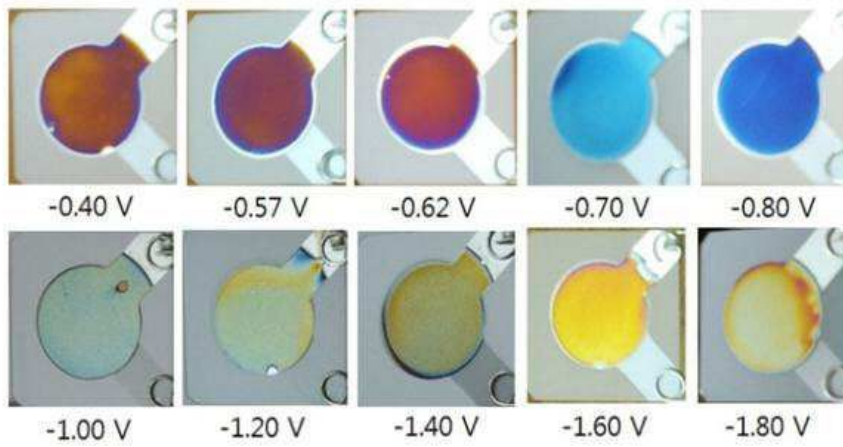
도면1



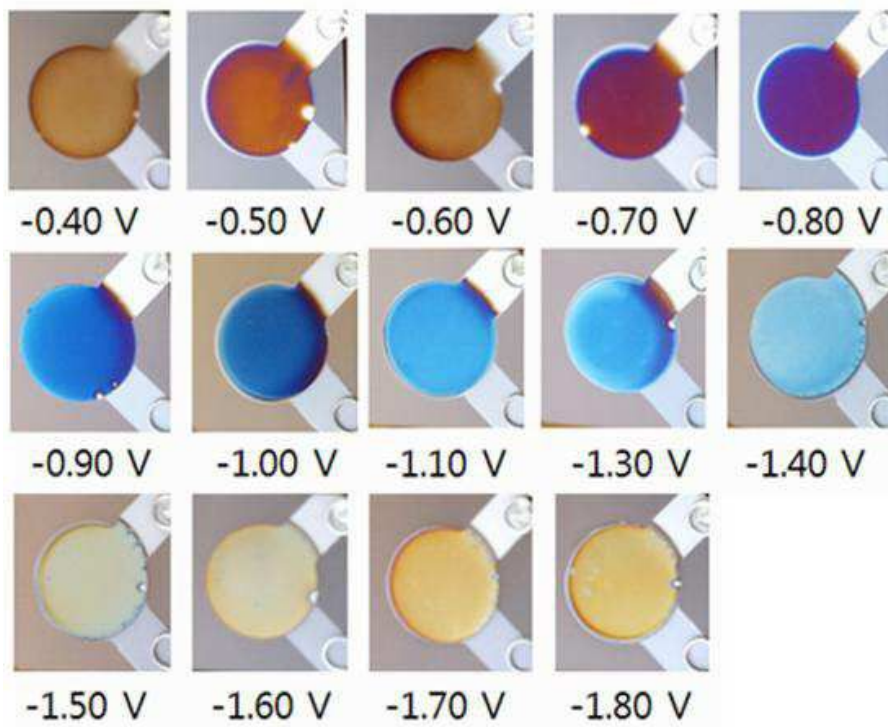
도면2



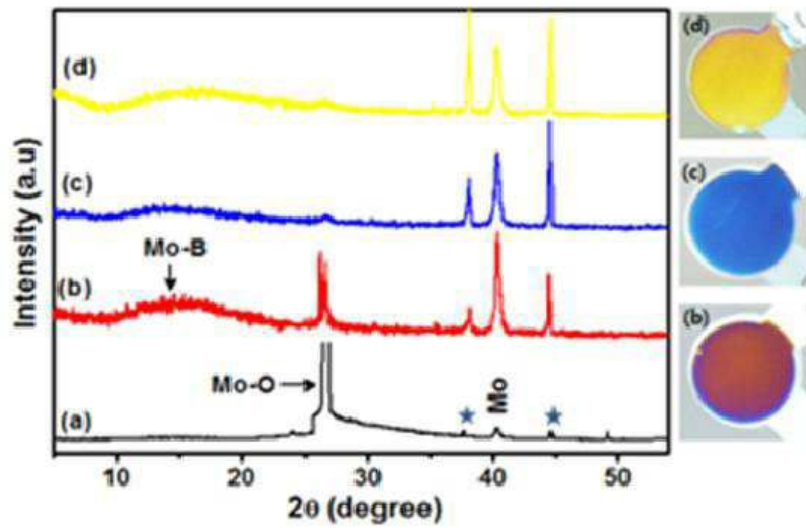
도면3



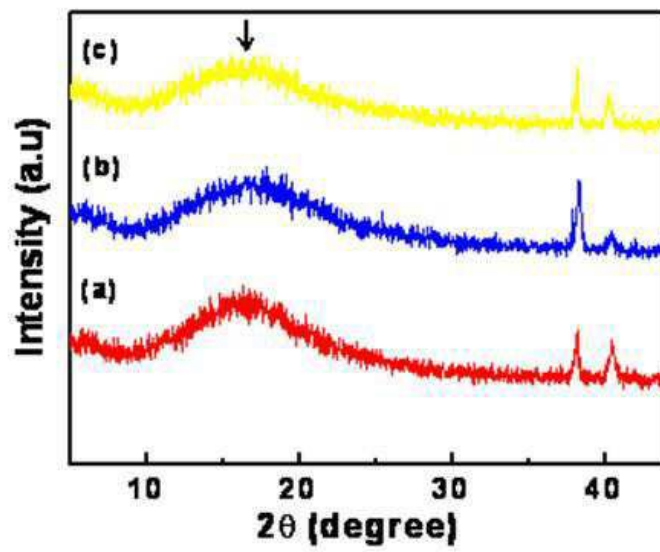
도면4



도면5



도면6



도면7

