(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0131743
(43) 공개일자 2011년12월07일

(51) Int. Cl.
B82B 3/00 (2006.01) *B22F 9/16* (2006.01)
C25D 11/02 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-0051330
(22) 출원일자 2010년05월31일
심사청구일자 2010년05월31일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천 남구 용현동 253 인하대학교
(72) 발명자
최진섭
경기도 부천시 원미구 중동 무지개마을 LG아파트 1212동 401호
(74) 대리인
특허법인태백

전체 청구항 수 : 총 5 항

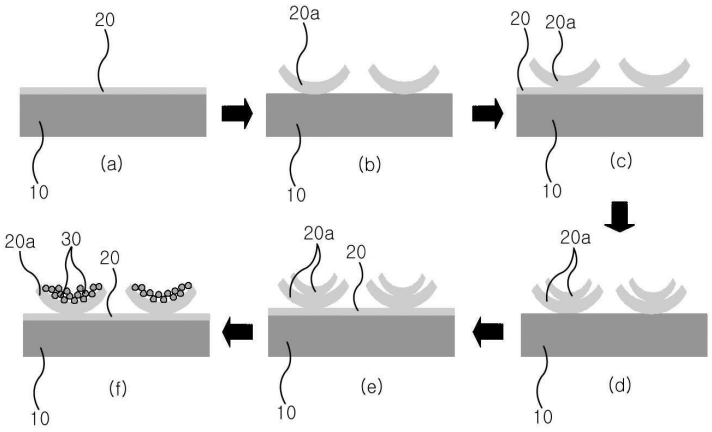
(54) 양극산화를 이용한 니오븀 산화물 나노파우더 제조방법

(57) 요 약

본 발명은, 니오븀 박막을 고전압 조건에서 양극산화하는 단계, 및 상기 양극산화에 의해 상기 니오븀 박막 상에 니오븀 산화물 나노파우더를 생성하는 단계를 포함하는 양극산화를 이용한 니오븀 산화물 나노파우더 제조방법을 제공한다.

양극산화를 이용한 니오븀 산화물 나노파우더 제조방법에 따르면, 니오븀 박막을 고전압 조건에 양극산화하여 니오븀 박막 상에 니오븀 산화물 나노파우더를 대량 생산할 수 있는 이점이 있다. 또한, 기존에 양극산화를 통해 나노파우더를 생산한 니오븀 박막을 이후 몇 차례 재사용한 경우에도 나노파우더의 생산량은 최초 니오븀 박막으로부터 획득한 양과 거의 동일하므로 생산성 및 재사용성이 우수한 이점이 있다.

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

니오븀 박막을 고전압 조건에서 양극산화하는 단계; 및

상기 양극산화에 의해 상기 니오븀 박막 상에 니오븀 산화물 나노파우더를 생성하는 단계를 포함하는, 양극산화를 이용한 니오븀 산화물 나노파우더 제조방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 나노파우더는 원형 나노입자들과 침상 나노입자들을 포함하는, 양극산화를 이용한 니오븀 산화물 나노파우더 제조방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 양극산화 시, 상기 니오븀 박막의 파괴 및 재생 반복 과정과 상기 니오븀 산화물의 화학적 용출 과정에 의해, 상기 나노파우더는 상기 니오븀 박막 상에 돌기형의 나노입자들로 형성된, 양극산화를 이용한 니오븀 산화물 나노파우더 제조방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 양극산화 단계는,

양극산화 용액으로서, 암모늄플루오라이드(NH4F)를 포함하는 에틸렌 글리콜(Ethylene glycol) 용액을 사용하는, 양극산화를 이용한 니오븀 산화물 나노파우더 제조방법.

청구항 5

청구항 4에 있어서,

상기 양극산화 단계는,

60V 내지 100V의 고전압 조건에서 5 내지 6시간 수행하는, 양극산화를 이용한 니오븀 산화물 나노파우더 제조방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 양극산화를 이용한 니오븀 산화물 나노파우더 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 니오븀 박막을 양극산화하여 니오븀 산화물 나노파우더를 대량 생산할 수 있는 양극산화를 이용한 니오븀 산화물 나노파우더 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 니오븀 산화물 관련 금속들은 강유전성 화합물, 염료감응형 태양전지셀, 생체적합성 이식물, 고효율 광촉매 등을 위한 핵심 요소로 사용될 수 있다. 예를 들어, 니오븀 산화물 나노파우더를 사용하는 메탄올의 광촉매 분해 반응에서 수소 생성 양자 수율은 6% 이상인 것으로 보고되고 있다. 특히, 니오븀산화물 파우더는 니오븀 커패시터 제조에 필수 핵심 소재이다.

[0003] 또한, 니오븀 산화물의 물리적 속성을 향상시키기 위하여 표면적의 확장이 선호되고 있으며, 대량 생산이 가능한 단순분산계의 니오븀 산화물 나노 입자들 또는 나노다공성 필름의 제조를 위하여 많은 연구가 진행되고 있다. 예를 들어, 솔-겔 기반 방법과 기상 증착 방법(gas phase deposition)은 니오븀 산화물의 형태 및 속성을

제어하기 위하여 집중적으로 연구되고 있다.

[0004] 밸브금속의 전기화학적 양극산화는 금속 표면 상에 배리어(barrier) 타입의 얇은 산화물 필름, 나노사이즈의 다공 산화물 필름, 또는 마이크로 사이즈의 다공 산화물 필름을 생산하는데 잘 정립된 방식이다. 일반적으로, 배리어 타입의 산화물 필름은 중성 전해질 내에서 양극산화가 수행될 때 금속 표면 상에 형성되는 반면, 나노사이즈의 다공 산화물 필름은 적절한 전위 범위에서 산성 또는 불소(fluoride)를 포함하는 전해질 내에서 형성된다. 이러한 양극산화 방식은 금속 표면의 조직 제어를 용이하게 수행할 수 있는 이점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은, 니오븀 박막을 고전압 조건에 양극산화하여 니오븀 박막 상에 니오븀 산화물 나노파우더를 대량 생산할 수 있는, 양극산화를 이용한 니오븀 산화물 나노파우더 제조방법을 제공하는데 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명은, 니오븀 박막을 고전압 조건에서 양극산화하는 단계, 및 상기 양극산화에 의해 상기 니오븀 박막 상에 니오븀 산화물 나노파우더를 생성하는 단계를 포함하는 양극산화를 이용한 니오븀 산화물 나노파우더 제조방법을 제공한다.

[0007] 여기서, 상기 나노파우더는 원형 나노입자들과 침상 나노입자들을 포함할 수 있다.

[0008] 그리고, 상기 양극산화 시, 상기 니오븀 박막의 파괴 및 재생 반복 과정과 상기 니오븀 산화물의 화학적 용출 과정에 의해, 상기 나노파우더는 상기 니오븀 박막 상에 돌기형의 나노입자들로 형성될 수 있다.

[0009] 또한, 상기 양극산화 단계는, 양극산화 용액으로서, 암모늄플루오라이드(NH4F)를 포함하는 에틸렌 글리콜(Ethylene glycol) 용액을 사용할 수 있다.

[0010] 여기서, 상기 양극산화 단계는, 60V 내지 100V의 고전압 조건에서 5 내지 6시간 수행할 수 있다.

발명의 효과

[0011] 본 발명에 따른 양극산화를 이용한 니오븀 산화물 나노파우더 제조방법에 따르면, 니오븀 박막을 고전압 조건에 양극산화하여 니오븀 박막 상에 니오븀 산화물 나노파우더를 대량 생산할 수 있는 이점이 있다. 또한, 기존에 양극산화를 통해 나노파우더를 생산한 니오븀 박막을 이후 몇 차례 재사용한 경우에도 나노파우더의 생산량은 최초 니오븀 박막으로부터 획득한 양과 거의 동일하므로 생산성 및 재사용성이 우수한 이점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 양극산화를 이용한 니오븀 산화물 나노파우더 제조방법을 나타내는 단면도이다.

도 2는 도 1에 의해 생성된 나노파우더의 개념도를 나타낸다.

도 3은 본 발명에 따른 0.25 wt%를 포함하는 에틸렌 글리콜 용액 내에서 60V 조건에서 5시간 동안 양극산화에 의해 제조된 니오븀 산화물의 촬영 이미지를 나타낸다.

도 4는 본 발명에 따른 0.25 wt% NH_4F를 포함하는 에틸렌 글리콜 용액 내에서 니오븀 박막을 서로 다른 전압 조건에서 5시간 동안 양극산화하여 제조된 니오븀 산화물의 FE-SEM 이미지를 나타낸다.

도 5는 본 발명에 따른 0.25 wt% NH_4F를 포함하는 에틸렌 글리콜 용액 내에서 니오븀 박막을 60V의 조건에서 서로 다른 시간 동안 양극산화하여 제조된 니오븀 산화물의 FE-SEM 이미지를 나타낸다.

도 6은 본 발명에 따른 0.25wt% NH_4F를 포함하는 에틸렌 글리콜 용액 상에 60V 조건에서 니오븀 박막을 양극산화하여 제조된 나노파우더의 XRD 해석 결과를 나타낸다.

도 7은 본 발명에 따른 200kV와 400kV에서 획득된 니오븀 산화물 나노입자들의 TEM 이미지를 보여준다.

도 8은 본 발명에 따른 나노파우더의 TG-DSC 결과이다.

도 9는 본 발명에 따른 0.25wt% NH4F를 포함하는 에틸렌 글리콜 용액 내에서 120V 조건에서 양극산화에 의해 획득된 침상 형태의 니오븀 산화물의 FE-SEM 이미지이다

도 10은 본 발명에 따른 양극산화 시간에 따른 전류 밀도 특성 즉, 전류의 요동을 보여주는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 이하에서는, 본 발명의 실시예에 따른 양극산화를 이용한 니오븀 산화물 나노파우더 제조방법에 관하여 상세히 알아본다. 다만, 본 발명은 이하의 실시예에 의해 한정되는 것은 아님은 자명하다.

[0014] 실시예는 다음과 같다. 먼저, 니오븀 박막을 준비하여 이를 고전압 조건에서 양극산화한다. 이때, 상기 양극산화에 사용되는 전해질 용액으로서, 암모늄플루오라이드(NH4F)를 포함하는 에틸렌 글리콜(Ethylene glycol) 용액을 사용한다.

[0015] 상기 양극산화는 60V 내지 100V의 고전압 조건에서 5 내지 6시간 수행한다. 60V 이하의 전압을 사용하는 경우, 나노 단위보다 큰 마이크로 단위의 입자들이 생성되거나 나노입자들이 불안정하게 생성되므로, 원하는 나노파우더의 형성이 어려운 단점이 있다. 또한, 100V 이상의 고전압을 사용하는 경우 전력 소모가 많고 경제적이지 못하여 나노파우더의 생산성을 떨어뜨리는 문제점이 있다.

[0016] 또한, 5시간 미만의 양극산화를 수행하는 경우 니오븀 산화물의 형성에 소요되는 시간이 부족하여 원하는 나노파우더의 형성이 어려워지는 단점이 있으며, 6시간 이상의 양극산화는 6시간 미만의 경우와 거의 동일한 산화물의 형성이 가능하므로 그 이상의 시간을 사용하는 경우 제조 시간이 낭비되며 나노파우더의 생산성을 떨어뜨리는 문제점이 있다.

[0017] 이상과 같은 양극산화를 수행함에 따라, 상기 니오븀 박막 상에 니오븀 산화물 나노파우더를 생성하게 된다. 이때, 상기 생성된 나노파우더는 원형 나노입자들(round nanoparticles)과 침상 나노입자들(needle-like nanoparticles)로 이우러진다. 또한, 상기 나노파우더를 구성하는 대부분의 나노입자들은 침상 나노입자들로서, 이에 관한 상세한 설명은 후술하기로 한다.

[0018] 이상과 같이 니오븀 박막에 대해 고전압의 양극산화 과정을 거쳐서, 원형 및 침상 나노구조로 이루어진 니오븀 산화물 파우더가 손쉽게 형성되고 대량 생산이 가능해진다.

[0019] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 양극산화를 이용한 니오븀 산화물 나노파우더 제조방법을 나타내는 단면도이다. 도 1은 본 발명에 다른 나노파우더의 생성 매커니즘을 나타낸다.

[0020] 먼저, 양극산화의 초기 단계에는 니오븀 박막(10) 상에 매우 얇은 산화물층(20)이 형성된다(a). 이후, 계속되는 양극산화 과정에 따른 절연 파괴(dielectric breakdown) 과정을 거침에 따라 파괴된 산화물층(20a)이 형성된다(b). 여기서, 양극산화 과정에 의해 산화물층(20)의 두께가 최대에 도달할 때 절연파괴가 발생된다. 이러한 절연파괴는 항복파괴 이론(avalanche breakdown theory)에 기반하여 발생한다.

[0021] 이렇게 파괴된 산화물층(20a)의 바로 아래에는 다시 산화물층(20)이 즉시 형성(build-up)된다(c). 이상과 같은 양극산화 과정에 따라, 니오븀 산화물의 파괴 및 재생 과정은 반복하여 계속적으로 발생한다(d~e).

[0022] 이러한 과정을 반복적으로 거침에 따라, 니오븀 박막(10)의 상부, 더 상세하게는 파괴된 산화물층(20a)의 상부에 나노파우더(30)들을 형성하게 된다(f).

[0023] 또한, 산화물층(20a)과 전해질 용액 사이의 경계면에서는 산화물층(20a)의 화학적 용출이 발생하게 됨에 따라, 상기 나노파우더(30)들의 표면 상에 나노 크기의 돌기들을 형성하게 된다. 즉, 나노 크기의 돌기들을 갖는 니오븀 산화물 나노파우는 파괴된 산화물층(20a)의 화학적 용출에 의해 획득된다.

[0024] 여기서, 상기 에틸렌글리콜 전해질 용액은 점성을 갖는 용액으로서, 니오븀 산화물이 양극산화되는 동안 야기되는 반응열을 니오븀 산화물 상에 더욱 집중시킬 수 있으며, 이는 신화물 파괴와 지역적인 화학적 에칭 과정을 용이하게 하는 이점이 있다. 이러한 결과는 침상 형태의 나노입자의 형성을 유도하는 것으로 판단되며, 침상의 방향은 전계의 방향과 동일할 것으로 예측된다.

[0025] 이상과 같이, 상기 양극산화 시, 상기 니오븀 박막의 '파괴 및 재생의 반복 과정'과 상기 '니오븀 산화물의 화학적 용출' 과정에 의해, 상기 나노파우더는 상기 니오븀 박막 상에 돌기형의 나노입자들로 형성됨을 알 수 있다.

[0026] 도 2는 도 1에 의해 생성된 나노파우더의 개념도를 나타낸다. 상기 니오븀 산화물은 Nb_2O_5의 형태를 갖는다. 도 2를 참조하면, 상기 나노파우더가 원형 나노입자들과 침상 나노입자들로 이루어짐을 알 수 있다.

[0027] 이하에서는, 상술한 방법에 관한 구체적인 실시예에 관하여 상세히 설명하기로 한다.

[0028] **<실시예 1> 재료 및 양극산화 조건**

[0029] 순도 99.9%(Goodfellow, UK)를 갖는 0.25mm 두께의 니오븀(Nb) 박막을 시작 재료로 사용하였다. 모든 전해질은 알드리치(Aldrich) 사의 시약급 화학물질(reagent-grade chemicals)과 저항 18MΩ 이상의 탈이온수(DI water)를 통해 준비하였다. 상기 니오븀 박막은 초음파 배스(ultrasonic bath) 내에서 아세톤으로 5분 간 세척한 후, 다시 에탄올로 세척한 다음, N2 가스의 스팀으로 건조하였다.

[0030] 상기 니오븀 박막은 0.25 wt% NH_4F을 포함하는 에틸렌 글리콜 용액 내에서 서로 다른 전압 조건(5~60V)으로 실온 환경에서 수행하였다. 양극산화 전압은 컴퓨터와 연결되어 있는 파워 서플라이 장치(SourceMeter 2400, Keithley)를 사용하였다.

[0031] 그리고, 양극산화를 위해, 카운터 전극(counter electrode)을 백금 메쉬(Pt mesh)로, 동작 전극(working electrode)을 1㎠의 니오븀 박막으로 사용한 2전극 셀 시스템을 이용하였다. 양극산화를 수행하는 동안, 전해질의 교반 속도는 일정한 속도(ex, 180rpm)를 유지시킨다.

[0032] **<실시예 2> 결과 측정 방법**

[0033] 니오븀 박막으로부터 형성된 니오븀 산화물 나노파우더의 양은 양극산화 이전 및 그 이후에 대하여 샘플의 무게를 재는 것(SDT Q600를 사용(TA Instruments, Delaware, USA))에 의해 결정되었다. 형성된 니오븀 산화물 나노파우더의 형태는 10kV의 가속 전압으로 동작하는 주사전자현미경(FE-SEM)으로 측정하였다.

[0034] 세부적인 형태 관찰은 투과전자현미경(TEM)을 사용하였으며, 이는 200kV(JEM-2000EX, JEOL, Japan)와 400kV(JEM-4010, JEOL, Japan)의 가속 전압으로 동작한다.

[0035] 나노파우더의 결정성 확인은 X-선회절분석기(XRD, graphite-monochromatized Cu Ka radiation(l = 1.542 A°)를 사용하였다. 데이터는 스텝 사이즈와 스텝 시간을 각각 0.05° 및 5초로 하여, 10° 에서 90° 까지 수집하였다.

[0036] 그리고, TG(Thermogravity)와 DSC(differential scanning calorimetry)의 측정은 100 cm^3/min의 공기 흐름을 가지고 분당 10℃의 비율로 실온에서 800℃까지 수행하였다.

[0037] **<결과 1> 양극산화된 니오븀 산화물의 형태**

[0038] 도 3은 0.25 wt%를 포함하는 에틸렌 글리콜 용액 내에서 60V 조건에서 5시간 동안 양극산화에 의해 준비된 니오븀 산화물의 촬영 이미지를 나타낸다. (a)는 양극산화 이후의 상태이다. (b)는 양극산화 이후 건조한 상태이며, (c)는 (b)의 정면도를 나타낸다. 축적은 3mm로 모두 동일하다.

[0039] 니오븀 박막이 양극 산화될 때, 배리어 또는 다공 타입의 니오븀 산화물이 생성되는데, 이는 적용된 전압, 전류밀도, 전극, 전해질, 교반속도와 같은 전기화학적 조건을 통해 금속 표면 상에 생산된다. 도 3의 (a)를 보면, 부분적으로 블랙-그레이-옐로우 색상으로 보여지는 화이트 니오븀 파우더가 간단한 양극산화 과정에 의해 금속 표면 상에 획득된 것을 알 수 있다.

[0040] 또한. 도 3 (b)는 양극산화 이후 건조 처리한 다음의 상태로서 누르스름한 화이트 파우더로의 색상 변화를 볼 수 있다. 도 3 (c)를 참조하면, 생성된 파우더의 체적은 본래의 니오븀 박막의 두께인 250um(0.25mm)와 비교하여 크게 증가한 것을 관찰할 수 있었다. 즉, 본 발명에 따르면, 사용되는 니오븀 박막의 두께에 비해 많은 양의 니오븀 나노파우더가 생산될 수 있음을 알 수 있다.

[0041] 아래의 표 1은 양극산화에 의해 생산된 니오븀 산화물 나노파우더의 양과, 소비된 니오븀 박막의 양을 나타낸다.

표 1

[0042]

	양극산화 전(A)	양극산화 후(B)	양극산화 후 건조(C)
샘플의 무게(g)	0.3742	0.4616	0.4007

[0043] 양극산화 이후 5시간 동안 생산된 나노파우더의 양(C-A 값)은 2.65 mg/cm^2인데, 생산된 나노파우더는 Nb_2O_5이다. 나노파우더의 생산에 참여한 전자의 개수가 5개라고 가정한다면, 68%의 패러데이 효율과 일치한다.

[0044] TEM 및 XRD 측정 결과 상에서 상기 나노파우더는 F(플루오라이드) 이온을 좋아하는 Nb_2O_5로 이루어짐을 알 수 있는데, 이에 관해서는 후술할 것이다. 패러데이 효율의 손실 부분은 상기 니오븀 금속이 산화물 형성을 위한 소비뿐만 아니라 단순히 전해질 내로 배출되는 것에 의한 소비를 포함하는 것을 설명하여 준다.

[0045] 이러한 니오븀 박막을 한번 양극산화하여 나노파우더를 생산한 다음, 사용된 니오븀 박막을 다시 나노파우더 생산을 위한 소스로서 몇 차례 재사용한 이후의 경우, 생산된 나노파우더의 양은 최초 니오븀 박막으로부터 획득한 파우더의 양과 거의 일치하는 결과를 나타낸다. 즉, 본 발명에 따르면, 한 번 나노파우더를 생산한 니오븀 박막을 다시 재사용하여 양극산화시켜도, 최초 나노파우더 생산량과 동일한 양의 니오븀 산화물 나노파우더를 획득할 수 있으므로, 대량의 생산성뿐만 아니라 재사용성이 우수함을 알 수 있다.

[0046] **<결과 2> 전압 조건에 따른 니오븀 산화물 양극산화 결과**

[0047] 도 4는 0.25 wt% NH_4F를 포함하는 에틸렌 글리콜 용액 내에서 니오븀 박막을 서로 다른 전압 조건에서 5시간 동안 양극산화하여 제조된 니오븀 산화물의 FE-SEM 이미지를 나타낸다.

[0048] 도 4 (a)와 같이, 5V 조건에서 양극산화 시, 10nm 이하의 직경을 갖는 나노 다공성의 니오븀 산화물이 획득된다. 도 4 (b)와 같이 전압을 5V에서 10V로 증가시키면, 표면 상에 깊고 큰 구멍 또는 틈새가 생성되며, 이는 산화물에 비균질한 용출이 발생함을 의미한다. 삽입된 이미지 상에는 확장된 이미지를 나타내고 있는데, 나노다공성 산화물 박막에 틈새 또는 균열이 보여진다. 이러한 결과는 고전압에서 표면 상에 비균질 반응에 의해 야기된 산화물의 파괴가 있음을 입증한다.

[0049] 도 4 (c)와 같이, 적용된 전압을 30V로 증가시키면 나노 크기의 돌기들이 형성된 마이크로 입자들이 박막 상에 형성된다. 다음, 도 4 (d)와 같이, 전압을 60V로 증가시키면 나노입자들이 또렷이 관측된다.

[0050] **<결과 3> 시간 조건에 따른 니오븀 산화물 양극산화 결과**

[0051] 도 5는 양극산화 시간에 따른 니오븀 박막 표면의 형태 변화를 나타내는 것으로서, 0.25 wt% NH_4F를 포함하는 에틸렌 글리콜 용액 내에서 니오븀 박막을 60V의 조건에서 서로 다른 시간 동안 양극산화하여 제조된 니오븀 산화물의 FE-SEM 이미지를 나타낸다.

[0052] 도 5 (a)를 참조하면, 양극산화를 수행한지 1분 이내에 양극산화에 따른 절연파괴(breakdown)가 이루어지면서 니오븀 박막 표면 상에 균열이 발생하고 분리된다. 이후, 도 5 (b)와 같이, 양극산화 더 진행됨에 따라 산화물층은 더욱 두꺼워지며 그 형태는 마이크로 입자에서 나노 크기의 돌기를 갖는 형태로 변한다.

[0053] 1시간 양극산화 이후 도 5 (c)를 참조하면, 니오븀 금속 표면 상에 마이크로 입자들이 전체적으로 생산되는 것을 명백히 관찰할 수 있다. 도 5 (d)에서는 표면의 비균질한 밝기가 관측되는데, 이는 나노입자로 이루어진 두꺼운 산화물층이 오랜 양극산화 시간 동안 형성되는 것임을 간접적으로 증명하는 것이다.

[0054] **<결과 4> XRD 해석 결과**

[0055] 도 6은 0.25wt% NH_4F를 포함하는 에틸렌 글리콜 용액 상에 60V 조건에서 니오븀 박막을 양극산화하여 제조된 나노파우더의 XRD 해석 결과를 나타낸다. 이때, γ'-Nb_2O_5는 검은색 원으로 도시되었다.

[0056] 도 6의 XRD 측정 결과를 보면, 형성된 나노파우더가 결정형의 Nb_2O_5로 이루어짐을 알 수 있다. 절연파괴 전압 이하에서 제조된 양극 산화물은 일반적으로 비결정상을 가지며, 이러한 비결정 상은 애노다이징 이후 열처리에 의해 다결정 상으로 변화될 수 있다.

[0057] 상기 XRD 결과는 나노파우더들이 절연파괴 전압 이상에서 생산됨을 다시 한번 확인시켜 준다. 물론, 산화물층의 절연파괴는 지역적으로 수천 켈빈(Kelvin) 온도까지의 상승하는 것에 따르며 그 결과로 인해 표면이 지역적으로 녹는 과정을 수반한다.

[0058] **<결과 5> TEM, FE-SEM, HR-TEM 해석 결과**

[0059] 도 7은 200kV와 400kV에서 획득된 니오븀 산화물 나노입자들의 TEM 이미지를 보여준다. 이는 0.25wt% NH4F를 포함하는 에틸렌 글리콜 용액 내에서 60V 조건에서 5시간 동안 양극산화에 의해 제조된 경우에 관한 것이다. 도 7 (a)는 원형의 나노입자들, (b)는 침상의 나노입자들, (c)와 (d)는 각각 (a)와 (b)를 큰 해상도로 관찰한 결과이다.

[0060] 생성된 나노입자들은 50~20nm 범위의 직경을 갖는 원형 나노입자들과 침상의 나노입자들로 구성됨을 알 수 있다. 침상의 나노입자들은 TEM 그리드 상에서 더욱 자주 관측되며, 원형의 나노입자들은 더 적게 관측된다. 이는 대부분의 나노입자들이 침상 형태로 이루어짐을 의미한다.

[0061] 그리고, 이 두 형태의 나노입자들은 다른 결정 구조를 갖는다(도 7 (c),(d)). TEM 회절 패턴을 보면, 원형 나노입자들은 비결정성을 가지고, 침상 나노입자들은 높은 결정도를 가짐을 알 수 있다. 이러한 결정성은 앞서 도 6의 XRD 측정으로도 증명된다.

[0062] 여기서, 상이 2개 이상 존재하는 Co-결정상(Co-phase)은 DSC-TC의 해석으로 확인된다. 도 8은 본 발명에 따른 나노파우더의 TG-DSC 결과이다. 무게 상의 큰 감소 없이 430도 온도에서의 발열 피크는 상의 변화(phase transformation)로 파악된다.

[0063] 상기 Co-결정상의 존재는 니오븀 산화물층의 파괴가 전체 표면을 아울러 지역적으로 발생하는 사실로부터 설명될 수 있다. 이는 비파괴 영역이 존재함을 의미한다. 적용된 전압이 증가함에 따라 산화물 파괴가 더 이루어지면서, 침상 형태의 나노입자들이 대부분 형성되며, 이들은 도 9의 FE-SEM에 의해 관측된다. 도 9는 0.25wt% NH4F를 포함하는 에틸렌 글리콜 용액 내에서 120V 조건에서 양극산화에 의해 획득된 침상 형태의 니오븀 산화물의 FE-SEM 이미지를 나타낸다.

[0064] 표 2는 HR-TEM(고해상도 TEM)으로 측정된 EDS(energy dispersive X-ray spectrometer)의 화학적 합성물 해석 결과이다.

표 2

[0065]

Elements	Weight%	Atomic%	Formula
Fluoride	2.89	5.61	
Niobium	67.89	26.97	Nb_2O_5
Oxygen	29.23	67.42	
Totals	100.00		

[0066] EDS 해석을 갖는 HR-TEM는 F 이온의 불순물을 포함하는 Nb_2O_5로 이루어진 침상 나노파우더가 형성됨을 증명할 수 있다. HR-TEM 측정 및 회절 패턴으로부터, 침상 형태의 나노파우더는 a=7.348 Å, b=8.962 Å를 갖는 단사정계(monoclinic) 구조로 이루어진 γ'-Nb_2O_5임을 발견할 수 있다.

[0067] **<결과 6> 양극산화 시간에 따른 전류 밀도 변화**

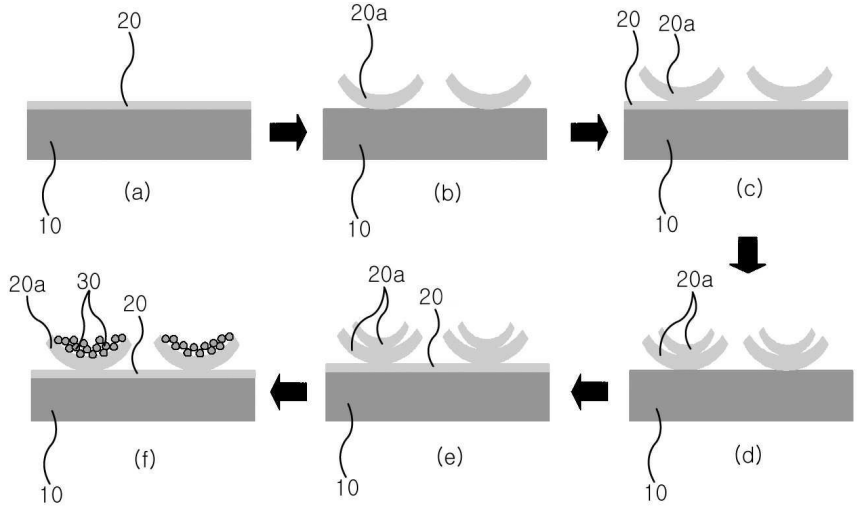
[0068] 도 10은 양극산화 시간에 따른 전류 밀도 특성 즉, 전류의 요동을 보여주는 그래프이다. 전류 밀도는 양극산화 시간에 따라 변하되, 주기적으로 파동하는데, 이는 양극산화 동안 파괴 및 빌드업 중 어느 한 과정이 반복되는 것을 증명하여 준다.

[0069] 결론적으로, 다결정상과 비결정상의 혼합으로 이루어진 나노사이즈 니오븀 산화물 나노파우더(γ'-Nb_2O_5)는 간단히 니오븀 금속의 양극산화를 통해 조직 제어가 가능하며 대량 생산 또한 가능함을 알 수 있다. 이는 고전압에서 양극 산화된 금속 산화물의 파괴와 빌드업의 반복 매커니즘과, 금속 산화물의 화학적 용출에 기초한 것이다. 이러한 간단한 과정은 원형 및 침상 나노구조로 이루어진 니오븀 산화물 나노파우더의 대량생산을 가능하게 한다. 또한, 이러한 본 발명의 방법은 캐패시터(Capacitor), 촉매 등의 다방 분야의 제조에 유용하게 적용될 수 있다.

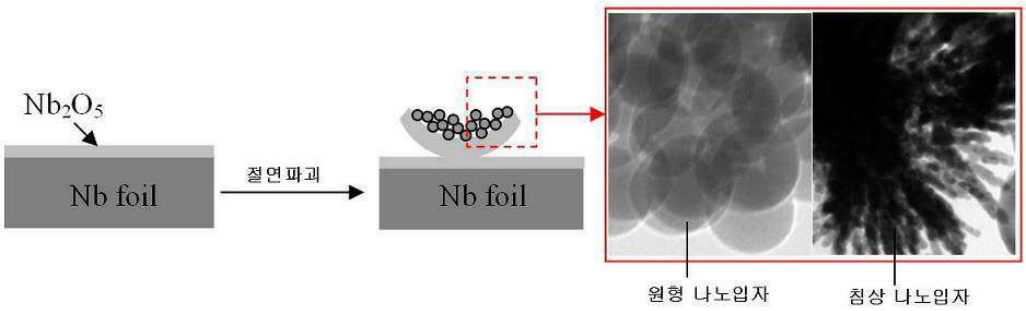
[0070] 본 발명은 도면에 도시된 실시예를 참고로 설명되었으나 이는 예시적인 것에 불과하며 본 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 다른 실시예가 가능한 점을 이해할 것이다. 따라서, 본 발명의 진정한 기술적 보호범위는 첨부된 특허청구범위의 기술적 사상에 의하여 정해져야 할 것이다.

도면

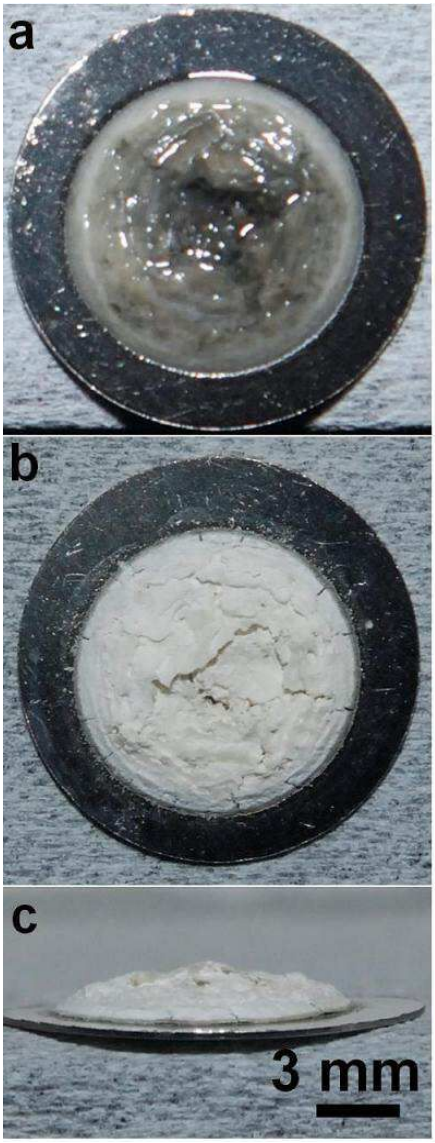
도면1


20
20a
20
20a
(a)
(b)
(c)
10
10
10
20a
30
20
20a
20
20a
(f)
(e)
(d)
10
10
10

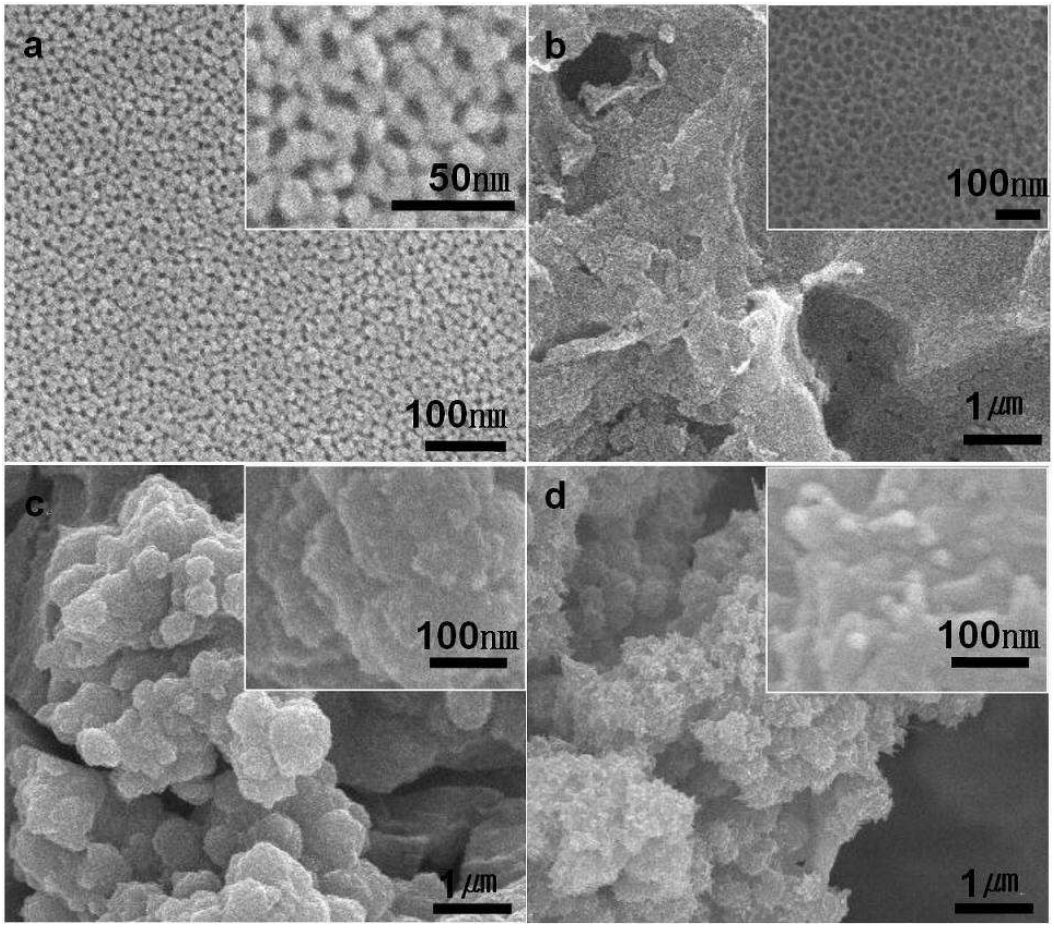
도면2


Nb_2O_5
Nb foil
절연파괴
Nb foil
원형 나노입자
첨상 나노입자

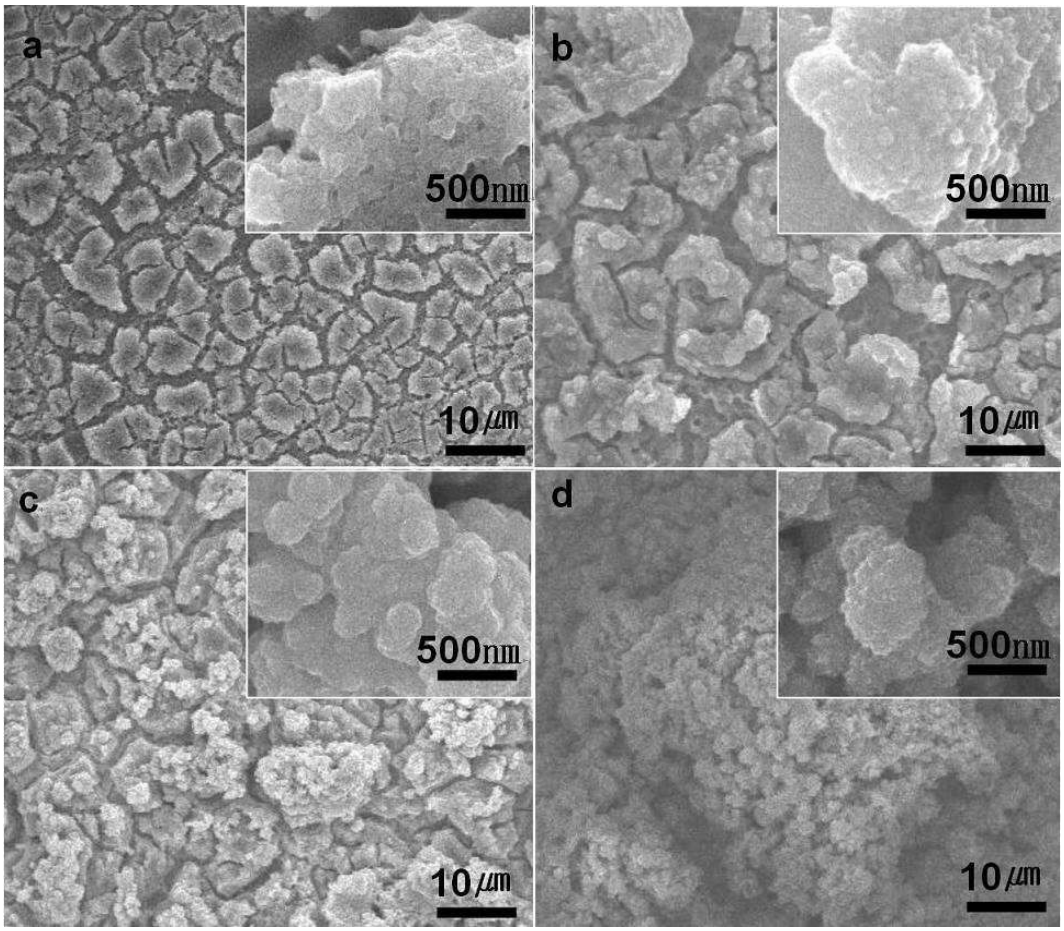
도면3



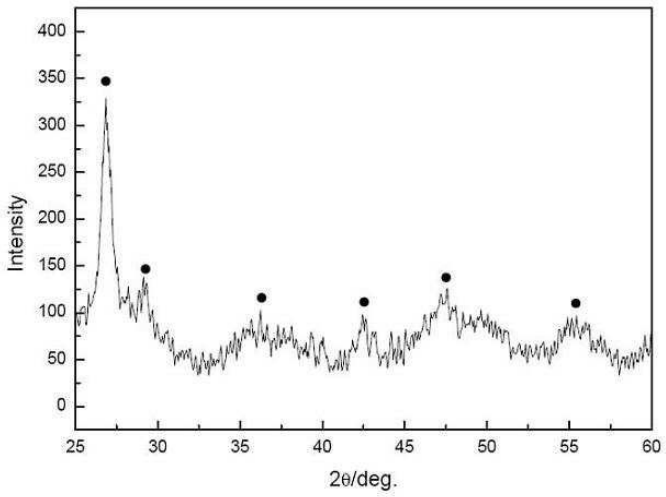
도면4



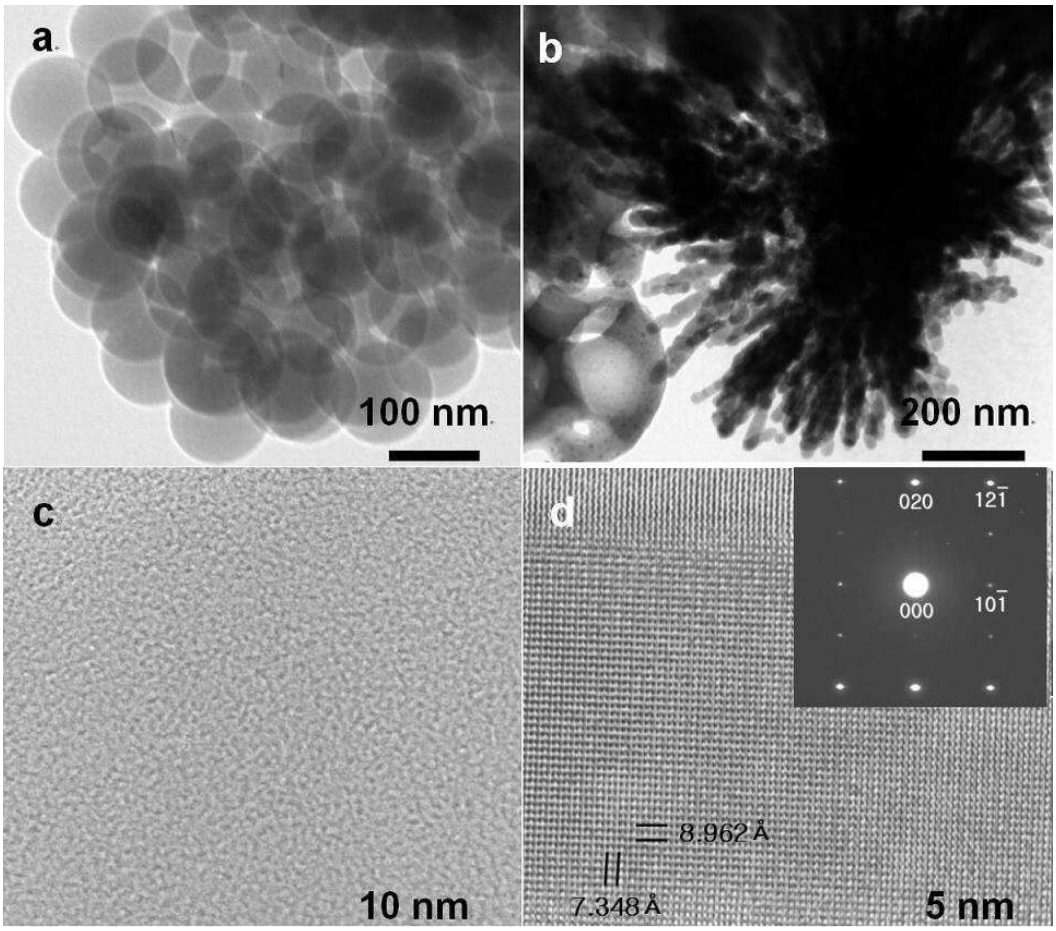
도면5


a
500nm
10㎛
b
500nm
10㎛
c
500nm
10㎛
d
500nm
10㎛

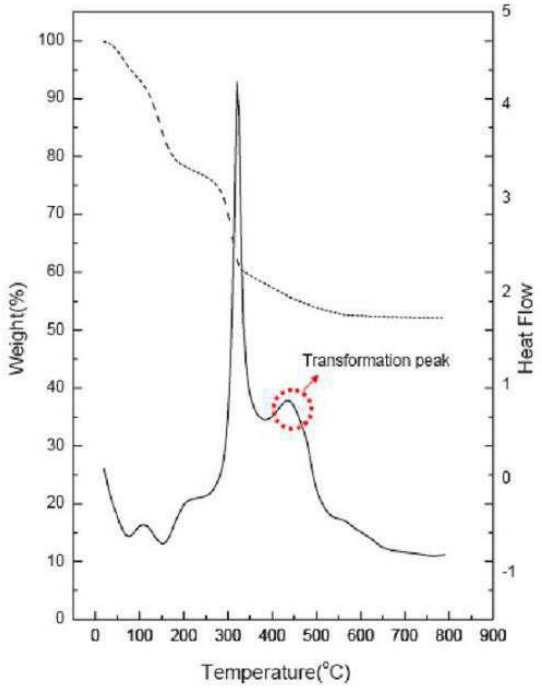
도면6


Intensity
2θ/deg.
0
50
100
150
200
250
300
350
400
25
30
35
40
45
50
55
60

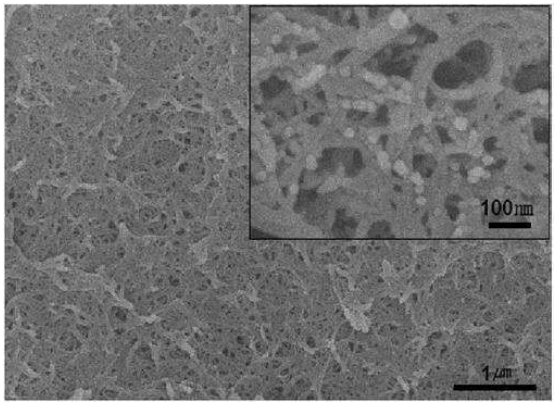
도면7


a
100 nm
b
200 nm
c
10 nm
d
020
12$\bar{1}$
000
10$\bar{1}$
8.962 Å
7.348 Å
5 nm

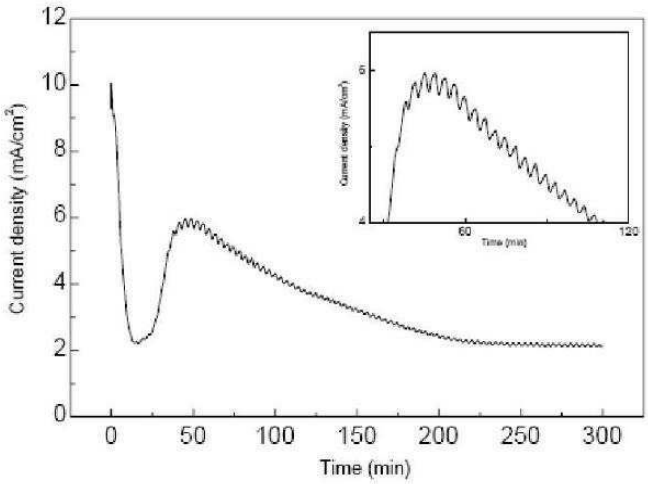
도면8


Weight(%)
Heat Flow
Transformation peak
Temperature(°C)
0
100
200
300
400
500
600
700
800
900
10
20
30
40
50
60
70
80
90
-1
1
2
3
4
5

도면9


100㎚
1㎛

도면10


Current density (mA/cm²)
Time (min)
0
2
4
6
8
10
12
0
50
100
150
200
250
300
60
120