

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2011-0092764 (43) 공개일자 2011년08월18일
(51) Int. Cl. <i>B82B 3/00</i> (2006.01) <i>B82B 1/00</i> (2006.01) (21) 출원번호 10-2010-0012381 (22) 출원일자 2010년02월10일 심사청구일자 2010년02월10일	(71) 출원인 인하대학교 산학협력단 인천 남구 용현동 253 인하대학교 (72) 발명자 최진섭 경기도 부천시 중동 무지개마을 LG 아파트 1212동 401호 유정은 강원도 춘천시 후평동 797-12 (74) 대리인 특허법인태백	

전체 청구항 수 : 총 10 항

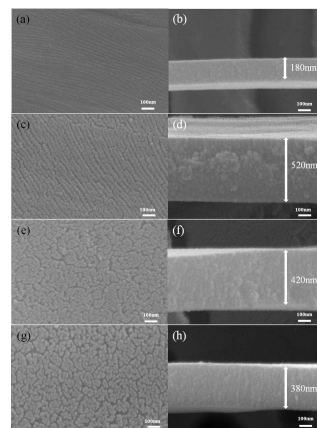
(54) 계면활성제를 통해 양극산화된 니오븀 옥사이드 나노구조 제조방법

(57) 요약

본 발명은, 음이온 계면활성제가 첨가된 전해액을 제조하는 단계, 및 상기 전해액 내에서 니오븀(Nb) 박막을 양극산화 반응시켜 상기 니오븀 박막에 니오븀 옥사이드 나노 다공구조를 형성하는 단계를 포함하는 계면활성제를 통해 양극산화된 니오븀 옥사이드 나노구조 제조방법을 제공한다.

상기 계면활성제를 통해 양극산화된 니오븀 옥사이드 나노구조 제조방법에 따르면, 음이온 계면활성제의 첨가를 통해 니오븀 옥사이드의 표면을 보호하고 니오븀 옥사이드의 화학적 저항을 향상시켜서, 상기 옥사이드의 표면 용출을 저지하고, 그에 따라 종래보다 긴 길이의 다공구조를 효과적으로 형성 가능한 이점이 있다. 더욱이, 별도의 고온 열처리가 필요 없으며 낮은 온도에서 니오븀를 간단히 양극산화하는 것에 의해 다공의 길이를 손쉽게 증가시킬 수 있다. 따라서, 상기 니오븀 옥사이드 나노 다공구조의 제조방법이 경제적이고 손쉬울 뿐만 아니라 대량생산이 가능한 이점이 있다.

대표도 - 도2



특허청구의 범위

청구항 1

음이온 계면활성제가 첨가된 전해액을 제조하는 단계; 및

상기 전해액 내에서 니오븀(Nb) 박막을 양극산화 반응시켜 상기 니오븀 박막에 니오븀 옥사이드 나노 다공구조를 형성하는 단계를 포함하는, 계면활성제를 통해 양극산화된 니오븀 옥사이드 나노구조 제조방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 음이온 계면활성제는,

소듐 도데실 설페이트(Sodium Dodecyl Sulfate; SDS), 암모늄 라우릴 설페이트(Ammonium Lauryl Sulfate; ALS), 소듐 라우릴 에틸렌 설페이트(Sodium Lauryl Ethylene Sulfate; SLES), 리니어 알킬벤젠 설포네이트(Linear Alkylbenzene Sulfonate; LAS), 알파-올레핀 설포네이트(α -Olefin Sulfonate; AOS) 알킬 설페이트(Alkyl Sulfate; AS), 알킬 에테르 설페이트(Alkyl Ether Sulfate; AES) 소듐 알칸 설포네이트(Sodium Alkane Sulfonate; SAS)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인, 계면활성제를 통해 양극산화된 니오븀 옥사이드 나노구조 제조방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 음이온 계면활성제는,

소듐 도데실 설페이트(SDS; Sodium Dodecyl Sulfate)인, 계면활성제를 통해 양극산화된 니오븀 옥사이드 나노구조 제조방법.

청구항 4

청구항 2에 있어서, 상기 전해액은,

불산과 인산 또는 황산 중 선택된 산성물질, 그리고 상기 음이온 계면활성제가 혼합되어 형성된, 계면활성제를 통해 양극산화된 니오븀 옥사이드 나노구조 제조방법.

청구항 5

청구항 4에 있어서,

상기 전해액에서, 상기 음이온 계면활성제는 8.2×10^{-8} 내지 8.2×10^{-2} 몰농도를 포함하는, 계면활성제를 통해 양극산화된 니오븀 옥사이드 나노구조 제조방법.

청구항 6

청구항 4에 있어서,

상기 전해액의 반응 온도는 -10°C 내지 50°C 인, 계면활성제를 통해 양극산화된 니오븀 옥사이드 나노구조 제조방법.

청구항 7

청구항 4에 있어서,

상기 양극산화시 상기 음이온 계면활성제에 의해 상기 다공구조의 표면 상에 니오븀과 산소의 이중 결합(Nb=O)이 형성되어 상기 다공구조의 표면 용출을 지연시키는, 계면활성제를 통해 양극산화된 니오븀 옥사이드 나노구조 제조방법.

청구항 8

청구항 7에 있어서,

상기 양극산화는 30분 내지 2시간으로 수행하는, 계면활성제를 통해 양극산화된 니오븀 옥사이드 나노구조 제조 방법.

청구항 9

청구항 1에 있어서,

상기 양극산화된 니오븀 박막을 세척하는 단계를 더 포함하는, 계면활성제를 통해 양극산화된 니오븀 옥사이드 나노구조 제조방법.

청구항 10

청구항 1 내지 청구항 9 중 어느 한 항의 제조방법으로 제조된 상기 니오븀 옥사이드 나노 다공구조를 이용한, 바이오 나노센서.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 계면활성제를 통해 양극산화된 니오븀 옥사이드 나노구조 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 계면활성제가 첨가된 전해질 상에서 양극산화에 의해 니오븀 옥사이드 나노 다공구조를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 백금속의 양극산화는 다양한 분야에서 응용 가능한 기능성 금속 옥사이드의 제조방법으로서, 표면처리를 위한 중요한 기법 중 하나이다. 알루미늄, 타이타늄, 탈탄 등의 몇몇 금속들은, 다양한 전해질(수성 용액, 유기 용액, 또는 수성 및 유기 용액의 혼합) 조건과 넓은 전압범위에서 양극산화가 이루어졌다. 또한, 다공의 크기 및 길이의 다양성은 제한된 조건 하에서 특정 금속들에서 얻어질 수 있다. 예를 들어, cm 스케일의 길이로 양극 산화된 알루미늄 산화물 다공구조는, 산성 전해질 내에 알루미늄을 며칠 간 양극 산화시켜 얻을 수 있었다. 또한, mm 스케일의 길이를 갖는 타이타늄 산화물 다공구조는, 물과 플루오라이드 이온(F^-)이 첨가된 유기 전해액 내에서 제조될 수 있었다.

[0003] 그런데, 양극산화 방법으로 제조된 니오븀 옥사이드의 나노 다공구조는, 표면의 용출로 인하여 알루미늄과 타이타늄의 다공구조처럼 길게 자랄 수 없다. 이는 양극산화의 시간이 길어지면 다공의 밑에서 옥사이드가 성장하는 속도와 다공의 입구에서 용출되는 속도가 같아지기 때문이다.

[0004] 그리고, 불산과 황산(또는 인산)이 섞여있는 전해질에서 생성된 니오븀 옥사이드의 나노 다공구조의 길이는 200nm이하로 제한되어 있다. 불산은 니오븀의 용출을 일으키는 역할을 하여 다공구조의 생성을 돕는다. 황산(또는 인산)은 플루오라이드 이온과 경쟁적 반응을 통해 플루오라이드 이온과 대항하여 용출을 억제하는 일을 한다.

[0005] 니오븀 옥사이드의 나노 다공구조에서 다공의 길이를 증가시키기 위하여, 종래에는 3단계 양극산화 방법(양극산화-열처리-양극산화)를 사용하였다. 이는 양극산화된 옥사이드의 화학적 저항이 열처리에 의해 크게 향상된다는 아이디어에 기초한 것이다. 이러한 3단계 양극산화 방법은 1단계만으로 제조된 니오븀 옥사이드에 비하여 다공의 길이를 증가시킬 수는 있지만, 제조된 니오븀 옥사이드가 비연속적인 2개의 층을 가지고 있어서 응용 분야가 제한적인 단점이 있다.

[0006] 이외에도, 인산 글리세롤(phosphate-glycerol) 전해질 내에서 160℃ 온도에서 니오븀 옥사이드를 제조하여, 나노 다공구조의 길이를 크게 증가시키는 방법이 있었다. 이에 따르면, 다공의 길이가 28μm인 옥사이드를 제조할 수 있었지만, 전해질 속의 수분을 모두 제거해야 하며, 별도의 열처리 수단(ex, 고온의 열처리조(bath))이 필요한 단점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은, 별도의 고온의 열처리가 필요없을 뿐만 아니라, 저온에서 계면활성제를 이용하여 양극산화함에 따라

니오븀 옥사이드의 다공 길이를 증가시킬 수 있는 계면활성제를 통해 양극산화된 니오븀 옥사이드 나노구조 제조방법을 제공하는데 목적이 있다.

과제의 해결 수단

- [0008] 본 발명은, 음이온 계면활성제가 첨가된 전해액을 제조하는 단계, 및 상기 전해액 내에서 니오븀(Nb) 박막을 양극산화 반응시켜 상기 니오븀 박막에 니오븀 옥사이드 나노 다공구조를 형성하는 단계를 포함하는 계면활성제를 통해 양극산화된 니오븀 옥사이드 나노구조 제조방법을 제공한다.
- [0009] 여기서, 상기 음이온 계면활성제는, 소듐 도데실 설페이트(Sodium Dodecyl Sulfate; SDS), 암모늄 라우릴 설페이트(Ammonium Lauryl Sulfate; ALS), 소듐 라우릴 에틸렌 설페이트(Sodium Lauryl Ethylene Sulfate; SLES), 리니어 알킬벤젠 설포네이트(Linear Alkylbenzene Sulfonate; LAS), 알파-올레핀 설포네이트(α -Olefin Sulfonate; AOS) 알킬 설페이트(Alkyl Sulfate; AS), 알킬 에테르 설페이트(Alkyl Ether Sulfate; AES) 소듐 알칸 설포네이트(Sodium Alkane Sulfonate; SAS)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.
- [0010] 또한, 상기 전해액은, 불산과 인산 또는 황산 중 선택된 산성물질, 그리고 상기 음이온 계면활성제가 혼합되어 형성될 수 있다.
- [0011] 그리고, 상기 전해액에서, 상기 음이온 계면활성제는 8.2×10^{-8} 내지 8.2×10^{-2} 몰농도를 포함할 수 있다.
- [0012] 또한, 상기 전해액의 반응 온도는 -10°C 내지 50°C 일 수 있다.
- [0013] 그리고, 상기 양극산화시 상기 SDS에 의해 상기 다공구조의 표면 상에 니오븀과 산소의 이중 결합($\text{Nb}=\text{O}$)이 형성되어 상기 다공구조의 표면 용출을 지연시킬 수 있다.
- [0014] 여기서, 상기 양극산화는 30분 내지 2시간으로 수행할 수 있다.
- [0015] 또한, 상기의 제조방법은, 상기 양극산화된 니오븀 박막을 세척하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0016] 그리고, 본 발명은, 상기 계면활성제를 통해 양극산화된 니오븀 옥사이드 나노구조 제조방법으로 제조된 상기 니오븀 옥사이드 나노 다공구조를 이용한 바이오 나노센서를 제공한다.

발명의 효과

- [0017] 본 발명에 따른 계면활성제를 통해 양극산화된 니오븀 옥사이드 나노구조 제조방법에 따르면, 음이온 계면활성제의 첨가를 통해 니오븀 옥사이드의 표면을 보호하고 니오븀 옥사이드의 화학적 저항을 향상시켜서, 상기 옥사이드의 표면 용출을 저지하고, 그에 따라 종래보다 긴 길이의 다공구조를 효과적으로 형성 가능한 이점이 있다.
- [0018] 더욱이, 별도의 고온 열처리가 필요 없으며 낮은 온도에서 니오븀를 간단히 양극산화하는 것에 의해 다공의 길이를 손쉽게 증가시킬 수 있다. 따라서, 상기 니오븀 옥사이드 나노 다공구조의 제조방법이 경제적이고 손쉬울 뿐만 아니라 대량생산이 가능한 이점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0019] 도 1은 0.1M 불산과 1M 인산의 혼합 전해액 내에서(SDS 미첨가), 반응시간을 달리하여, 니오븀 박막을 2.5V로 양극산화시켜 제조된 니오븀 옥사이드 나노 다공구조의 FE-SEM 이미지이다.
- 도 2는 0.1M 불산과 1M 인산, 그리고 8.2×10^{-7} M SDS의 혼합 전해액 내에서, 반응온도를 달리하여, 니오븀 박막을 2.5V로 2시간 양극산화시켜 제조된 니오븀 옥사이드 나노 다공구조의 FE-SEM 이미지이다.
- 도 3은 0.1M 불산과 1M 인산, 그리고 서로 다른 농도의 SDS 혼합 전해액 내에서 니오븀 박막을 2.5V 및 5°C 조건에서 2시간 양극산화시켜 제조된 니오븀 옥사이드 나노 다공구조의 FE-SEM 이미지(좌: 평면도, 우: 단면도)이다.
- 도 4는 전해액 내에서 니오븀 옥사이드 나노 다공구조의 최대 화학적 내성시간의 실험 결과를 나타내는 FE-SEM 이미지(좌: 평면도, 우: 단면도)이다.
- 도 5는 SDS의 미첨가 및 첨가시, 2.5V, 20°C 조건에서 양극산화된 니오븀 옥사이드의 FT-IR 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 이하에서는, 본 발명의 실시예에 따른 계면활성제를 통해 양극산화된 니오븀 옥사이드 나노구조 제조방법에 관하여 상세히 알아본다. 다만, 본 발명은 이하의 실시예에 의해 한정되는 것은 아님은 자명하다.
- [0021] 그 실시예는 다음과 같다. 먼저, 음이온 계면활성제가 첨가된 전해액을 제조한다. 상기 음이온 계면활성제로는, 소듐 도데실 설페이트(Sodium Dodecyl Sulfate; SDS), 암모늄 라우릴 설페이트(Ammonium Lauryl Sulfate; ALS), 소듐 라우릴 에틸렌 설페이트(Sodium Lauryl Ethylene Sulfate; SLES), 리니어 알킬벤젠 설포네이트(Linear Alkylbenzene Sulfonate; LAS), 알파-올레핀 설포네이트(α -Olefin Sulfonate; AOS) 알킬 설페이트(Alkyl Sulfate; AS), 알킬 에테르 설페이트(Alkyl Ether Sulfate; AES) 소듐 알칸 설포네이트(Sodium Alkane Sulfonate; SAS)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나가 사용된다.
- [0022] 본 발명의 실시예에서는 상기 음이온 계면활성제로서 SDS(Sodium Dodecyl Sulfate; 소듐 도데실 설페이트)를 사용한다. 물론, 상기 음이온 계면활성제의 종류가 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0023] 상기 전해액은 불산(HF)과 인산(H_3PO_4), 그리고 상기 음이온 계면활성제(ex, SDS)가 혼합되어 형성된다. 여기서, 상기 인산 대신에 황산(H_2SO_4)이 사용되어도 무방하다. 또한, 상기 전해액 제조를 위한 용매는 증류수 등이 사용될 수 있다.
- [0024] 상기와 같이 음이온 계면활성제(ex, SDS)가 첨가된 전해액을 제조한 다음에는, 상기 전해액 내에서 니오븀(Nb) 박막을 양극산화 반응시켜 상기 니오븀 박막에 니오븀 옥사이드 나노 다공구조를 형성한다.
- [0025] 여기서, 음이온 계면활성제, 즉 SDS는 양전하를 띄고 있는 니오븀 옥사이드의 표면에 잘 흡착되어, 표면 용출을 막아주는 역할을 한다. 즉, 상기 SDS는 니오븀 옥사이드의 화학적 저항을 향상시켜서 옥사이드 표면을 보호하는 역할을 한다. 상기 SDS가 니오븀 옥사이드의 표면 용출을 저지함에 따라, 니오븀 옥사이드의 다공의 성장을 돕고, 보다 긴 길이의 다공의 형성이 가능하게 한다.
- [0026] 더 상세하게는, 상기 SDS는 양극산화 시에 상기 다공구조의 표면 상에 니오븀과 산소의 이중 결합($Nb=O$)의 형성을 유도하여, 상기 다공구조의 표면 용출을 방해함에 따라, 옥사이드의 표면을 보호하고 긴 길이의 다공의 형성이 가능하게 한다. 여기서, 상기 SDS의 사용 농도 및 상기 전해액의 반응 온도를 조절하면, 상기 다공구조의 길이, 표면 패턴, 직경 등을 조절할 수 있다. 이를 위하여 상기 전해액에서, 상기 음이온 계면활성제는 8.2×10^{-8} 내지 8.2×10^{-2} 몰농도를 포함하여 사용한다. 또한, 상기 전해액의 반응 온도는 $-10^\circ C$ 내지 $50^\circ C$ 를 사용한다.
- [0027] 상기 SDS는 상술한 방법으로 양극산화된 니오븀 박막을 세척한 이후에 제거될 수 있다.
- [0028] 한편, 2시간 이상 양극산화를 하면 상기 니오븀 옥사이드의 표면 용출이 진행되어 다공의 길이가 짧아지고, 긴 길이의 다공을 형성할 수 없게 된다. 따라서, 상기 SDS가 첨가된 전해액 내에서 니오븀 박막을 30분 내지 2시간 동안 양극산화하는 것이 효과적이다.
- [0029] 이상과 같은 본 발명의 제조방법에 따르면, 별도의 열처리가 필요 없고, 비교적 낮은 온도(ex, 실온 이하)에서 간단히 1단계의 양극산화의 공정을 통해 니오븀 옥사이드 나노 다공구조의 길이를 증가시킬 수 있다. 따라서, 그 제조방법이 경제적이고 손쉬울 뿐만 아니라 대량생산이 가능한 이점이 있다.
- [0030] 더욱이, 니오븀 옥사이드 나노 다공구조 위에 금(Au)을 코팅하면, 바이오 나노센서 용도로도 사용할 수 있다. 바이오 나노센서로는 DNA 디텍팅 센서 등의 공지된 다양한 센서가 해당될 수 있다. 이외에도 상기 니오븀 옥사이드 나노 다공구조는 상기 바이오 센서용도 뿐만 아니라, 태양전지의 기초재료로 사용될 수 있다.
- [0031] 이하에서는, 상술한 방법에 관한 구체적인 실시예로서, 음이온 계면활성제로서 SDS를 사용하여 양극산화된 니오븀 옥사이드 나노구조 제조방법에 관하여 상세히 설명하기로 한다.
- [0032] <실시예 1> 양극산화를 위한 전해액의 준비(불산, 인산, SDS)
- [0033] 상기 인산(H_3PO_4)과 불산(HF)은, 알드리치(Aldrich) 사로부터 구입한 시약급 화학물질(reagent-grade chemicals)과 저항 18M Ω 이상의 증류수로부터 준비한다.
- [0034] 그리고, 0.0082M 농도의 SDS는 시약급 화학물질(reagent-grade chemicals)과 탈이온수(DI water)를 통해 준비한다. 참고로, $25^\circ C$ 의 순수 내에서 SDS의 임계미셀농도CMC (critical micelle concentration) 는 0.0082M이다.
- [0035] 상기의 방법으로 준비된 1M의 인산, 0.1M의 불산, 그리고 SDS를 서로 혼합하여 전해액을 제조한다. 여기서, SDS의 농도에 따른 효과를 알아보기 위하여, 상기 SDS는 서로 다른 농도로 혼합되어 사용된다.

[0036] <실시예 2> SDS를 통해 양극산화된 니오븀 옥사이드 나노구조의 제조

[0037] 먼저, 굿펠로우(Goodfellow)사에서 판매하는 순도 99.9%, 두께 0.25mm의 니오븀(Nb) 박막을 준비한다. 그리고, 상기 준비된 니오븀 박막을 아세톤으로 5분간 초음파 세척한 다음, 에탄올로 세척하여 질소 가스(N_2)로 건조시킨다.

[0038] 이후, 상기 세척 및 건조된 니오븀 박막을, 앞서 제조한 전해액 내에 침지시키고 양극산화하여 반응시킨다. 여기서, 상기 니오븀 박막은, 서로 다른 농도의 SDS가 첨가된 1M 인산과 0.1M 불산의 혼합 용액 내에서, 2.5V 전압으로 $-5\sim 20^\circ C$ 범위 내에서 양극산화되는데, 이때 컴퓨터와 연결되어 있는 일정전위/일정전류기(potentiostat/galvanostat(AutoLab PGSTAT12, Ecc Chemie))를 사용한다.

[0039] 그리고, 양극산화를 위해, 카운터 전극(counter electrode)을 백금 메쉬(Pt mesh)로, 참조 전극을 Ag/AgCl/3M KCl(은/염화은/3M 염화칼륨)로, 동작 전극(working electrode)을 1cm²의 니오븀 박막으로 사용한, 3전극 셀 시스템을 이용한다. 양극산화하는 동안, 전해액의 교반 속도는 일정한 속도(ex, 180rpm)를 유지시킨다.

[0040] <분석 방법> 나노 구조의 형태, 성분 확인

[0041] 니오븀 옥사이드 나노 다공구조의 형태, 성분의 확인은 각각 주사전자현미경(FE-SEM, Hitachi S-4300), 적외선 분광기(FT-IR, VERTEX 80V)를 사용하였다.

[0042] <결과 1> 0.1M 불산과 1M 인산이 혼합된 전해액 내에서 서로 다른 반응 시간으로 양극산화된 니오븀 옥사이드의 구조(SDS를 미첨가한 대조군)

[0043] 도 1은 0.1M 불산과 1M 인산의 혼합 전해액 내에서(SDS 미첨가), 반응시간을 달리하여, 니오븀 박막을 2.5V로 양극산화시켜 제조된 니오븀 옥사이드 나노 다공구조의 FE-SEM 이미지이다. 여기서, 도 1의 (a)는 1시간, (b)는 2시간, 그리고 (c)는 4시간 동안 양극산화 반응시킨 결과이다.

[0044] 도 1의 (b)와 (c)를 참조하면, 0.1M 불산과 1M 인산의 혼합 전해액 내에서 니오븀 박막을 2시간 이상 양극산화하면, 니오븀 옥사이드의 표면에 용출이 일어나기 시작함을 알 수 있다. 그에 반해, 1시간 동안 양극산화한 도 1의 (a)의 경우, 나노 다공구조의 형태가 명확히 관찰된다.

[0045] <결과 2> $8.2\times 10^{-7} M$ SDS, 0.1M 불산, 그리고 1M 인산이 혼합된 전해액 내에서 서로 다른 반응 온도에서 양극산화된 니오븀 옥사이드의 구조(반응 온도에 따른 영향)

[0046] 도 2는 0.1M 불산과 1M 인산, 그리고 $8.2\times 10^{-7} M$ SDS의 혼합 전해액 내에서, 반응온도를 달리하여, 니오븀 박막을 2.5V로 2시간 양극산화시켜 제조된 니오븀 옥사이드 나노 다공구조의 FE-SEM 이미지(좌: 평면도, 우: 단면도)이다.

[0047] 도 2의 '(a)와 (b)'는 $-5^\circ C$, '(c)와 (d)'는 $5^\circ C$, '(e)와 (f)'는 $15^\circ C$, 그리고 '(g)와 (h)'는 $20^\circ C$ 에서 양극산화 반응시킨 결과를 나타내는 평면도 및 단면도이다.

[0048] 이러한 도 2는 일정 농도($8.2\times 10^{-7} M$)의 SDS를 첨가했을 때, 니오븀 옥사이드 나노 다공구조의 형성을 위한 전해액의 온도에 따른 효과를 보여준다. 다공의 정렬도 및 다공의 길이 모두, 상기 전해액의 온도에 강하게 영향을 받을 수 있다. 이 같은 온도에 의한 강한 의존성은, SDS가 첨가되지 않고 양극산화로 형성된 니오븀 옥사이드에서는 발견되지 않으므로, 상기의 결과는 SDS의 영향인 것으로 판단된다.

[0049] 참고로, 니오븀 옥사이드는 등전자 포인트가 4.1이기 때문에, 산성 전해질 용액(pH=2.04)을 사용하면 표면에 양전하를 갖는다. 이러한 사실로부터, 음이온 표면활성제 중 하나인 상기 SDS는, 양전하를 띄고 있는 니오븀 옥사이드의 표면에 잘 흡착되어, 이 흡수된 SDS가 니오븀 옥사이드의 표면 용출을 막아주는 것으로 판단된다. 실제로, 양이온 계면활성제인 CTAB(Cetyl trimethylammonium bromide)를 사용한 결과, 다공의 길이를 조절하는 등의 어떠한 효과로 발견할 수 없었다.

[0050] 도 2의 (a),(c)를 참조하면, 다공의 줄무늬 패턴은 낮은 온도 범위(ex, $-5\sim 5^\circ C$)에서 관찰된다. 반면, 도 2의 (e),(g)와 같이, 높은 온도 범위(ex, $15\sim 20^\circ C$)에서는 많은 틈(crevices) 들을 갖는 옥사이드 섬(island oxide)을 확인할 수 있다. 또한, 도 2의 (a),(c)에 나타난 다공의 줄무늬 패턴을 보면, 반응 온도가 낮을수록, 줄무늬의 폭이 좁아지는 것을 관측된다.

[0051] 더욱이, 도 2에서 가장 긴 다공의 길이, 즉 520nm의 길이를 갖는 니오븀 옥사이드 나노 다공구조는, 도 2의

(b)의 결과와 같이 5℃ 온도에서 관측되었다. 이것은 SDS(음이온 계면활성제)를 첨가하지 않고 양극산화되어 제조된 니오븀 옥사이드의 경우에 비하여 다공의 길이가 2배 증가한 값이다.

- [0052] 이로부터, 음이온 계면활성제인 SDS의 첨가는 니오븀 옥사이드의 화학적 저항을 향상시킬 수 있으며, 상기 SDS가 첨가되지 않은 경우에 비하여 더 긴 길이의 다공의 형성이 가능함을 알 수 있다. 또한, 이것은 전하와 전하 간의 상호 작용으로 인하여 니오븀 옥사이드 표면 상에 SDS가 물리적으로 흡수되는 것에 따른 표면 보호에 따른 것이며, 또한 SDS에 의해 니오븀 옥사이드 표면 상에 니오븀과 산소 간의 이중결합 즉, Nb=O가 형성된 것에 기인한다.
- [0053] 한편, 반응온도가 5℃ 이상인 도 2의 (c), (d)의 경우, 다공의 길이가 점차로 감소하는 것이 확인된다. 이를 통해 상기 SDS에 의한 옥사이드 표면의 보호 능력이 반응온도의 증가에 따라 감소함을 알 수 있다. 이는 높은 온도에서 활성화되는 플루오라이드 이온의 활동과 SDS 막의 용출에 의한 것이다.
- [0054] 이상과 같이, 상기 전해액의 반응 온도를 조절하면, 상기 나노 다공구조의 길이, 표면 패턴을 조절할 수 있음이 확인된다.
- [0055] <결과 3> 0.1M 불산과 1M 인산, 그리고 서로 다른 농도의 SDS가 혼합된 전해액 내에서 양극산화된 니오븀 옥사이드의 구조(SDS 농도에 따른 영향)
- [0056] 도 3은 0.1M 불산과 1M 인산, 그리고 서로 다른 농도의 SDS 혼합 전해액 내에서 니오븀 박막을 2.5V 및 5℃ 조건에서 2시간 양극산화시켜 제조된 니오븀 옥사이드 나노 다공구조의 FE-SEM 이미지(좌: 평면도, 우: 단면도)이다.
- [0057] 도 3의 '(a)와 (b)'는 4.1×10^{-7} M SDS, '(c)와 (d)'는 8.2×10^{-6} M SDS, '(e)와 (f)'는 8.2×10^{-5} M SDS, 그리고 '(g)와 (h)'는 8.2×10^{-4} M SDS를 사용한 것이다.
- [0058] (이때, 0.1M의 불산, 1M 인산, 그리고 8.2×10^{-7} M SDS를 사용한 경우(도 2의 '(c)와 (d)' 참조)는, 도 3의 '(a)와 (b)'에 비해 SDS 농도만 2배로 사용한 경우이다.)
- [0059] 도 2 내지 도 3의 결과로부터, 다공의 두께와 줄무늬 패턴은 SDS의 농도에 의해 강하게 영향을 받음을 알 수 있다. 또한, 니오븀 옥사이드를 최대 두께(나노 다공구조의 길이: 520nm)로 얻을 수 있는 가장 최적의 SDS 농도는 8.2×10^{-7} M임을 알 수 있다(도 2의 (d) 참조). 이에 반해, 이것의 절반의 농도인 4.1×10^{-7} M SDS를 사용한 경우, 나노 다공구조의 길이가 그 보다 작은 405nm 정도임이 확인된다(도 3의 (b) 참조).
- [0060] 또한, SDS 농도가 상기의 최적값(8.2×10^{-7} M) 보다 높게 첨가되는 경우, 다공의 길이 및 크기는 SDS의 농도의 증가에 따라 감소함을 알 수 있다(도 3의 (d), (f), (h) 참조). 이로부터, 상기 SDS는 표면 용출에 대한 방어뿐만 아니라, 다공의 성장에도 영향을 미친다는 것을 알 수 있다.
- [0061] 흥미롭게도, 줄무늬 패턴은 SDS가 8.2×10^{-6} M 미만일 때 관측되었다.(도 3의 (a), (c) 참조). 그러나, 이러한 도 3의 (a)와 (c)에 사용된 농도(4.1×10^{-7} M, 8.2×10^{-6} M)는 니오븀 옥사이드의 최대 두께를 얻기 위한 농도(8.2×10^{-7} M)로는 알맞지 않다. 따라서, 줄무늬 패턴의 형성이 니오븀 옥사이드의 최대 두께의 형성을 의미하지는 않는다.
- [0062] 오히려, 니오븀 옥사이드의 최대 두께를 위한 것은 옥사이드 표면 상에 SDS 층이 형성되는 것에 강한 영향을 받는다. 낮은 농도의 SDS를 사용하는 경우, 니오븀 옥사이드의 표면 전체를 SDS 층이 덮을 수 없기 때문에, SDS가 덮이지 못한 옥사이드 표면 상에서 용출이 일어나기 시작하고, 긴 길이의 다공 형성 즉, 최대 두께의 옥사이드를 얻을 수 없게 된다.
- [0063] 반면, SDS의 농도가 많이 사용된다고 하여, 최대 길이의 다공이 형성되는 것은 결코 아니다. 다시 말해서, 상기 SDS의 농도는 니오븀 옥사이드의 표면 전체를 모두 덮을 수 있는 농도(ex, 8.2×10^{-7} M) 이상일 때, SDS 층이 니오븀 옥사이드의 표면 상에 과도하게 성장함에 따라, 오히려 다공의 성장을 방해한다. 즉, 상기 SDS는 다공의 입구에서 이온 덩어리의 이동 장애를 유발한다.
- [0064] 게다가, SDS의 과다 첨가는 SDS를 니오븀 옥사이드의 표면뿐만 아니라, 다공의 내벽에도 붙도록 만든다. 따라서, 다공의 지름도 SDS의 첨가량(농도)에 따라 줄어들게 된다.

- [0065] 이상과 같이, 상기 SDS의 사용 농도를 조절하면, 상기 나노 다공구조의 길이, 표면 패턴, 다공의 지름을 조절할 수 있음이 확인된다.
- [0066] <결과 4> 니오븀 옥사이드 나노 다공구조의 표면 용출을 저지하는 SDS의 최대 내성시간
- [0067] 도 4는 전해액 내에서 니오븀 옥사이드 나노 다공구조의 최대 화학적 내성시간의 실험 결과를 나타내는 FE-SEM 이미지(좌: 평면도, 우: 단면도)이다.
- [0068] 도 4의 (a),(b)는 0.1M 불산과 1M 인산, 그리고 8.2×10^{-7} M SDS가 혼합된 전해액 내에서 니오븀 박막을 2.5V 및 5°C 조건에서 4시간 양극산화시켜 제조된 니오븀 옥사이드 나노 다공구조의 평면도 및 단면도로서, 니오븀 옥사이드의 표면 용출을 보여준다.
- [0069] 도 1의 (c)의 결과와 유사하게, 도 4의 (a),(b)를 참조하면, 니오븀 옥사이드의 나노 다공구조의 표면 용출 현상은 불산과 인산, 그리고 SDS의 혼합 전해질 내에서 4시간 동안 양극산화를 수행한 결과시에도 관측되었다. 즉, 4시간 동안 SDS와 불산과 인산이 혼합된 전해액을 사용하여 니오븀 박막을 양극산화하면, SDS를 첨가하지 않고 4시간 동안 양극산화한 니오븀 옥사이드의 표면과 비슷한 용출을 모양을 나타낸다.
- [0070] 이로부터, SDS의 첨가에 의해 강화되었던 화학적 용출의 저지는 분명한 내성시간을 갖는다는 것을 알 수 있다. 상기 표면 용출을 저지하는 SDS의 내성시간은 SDS의 두 단계 첨가 실험을 통해 알아볼 수 있었다(도 4의 (c),(d) 참조).
- [0071] 도 4의 (c),(d)는 앞서 도 4의 (a),(b)와 동일한 조건 즉, 0.1M 불산과 1M 인산, 그리고 8.2×10^{-7} M SDS가 혼합된 전해액 내에서 니오븀 박막을 2.5V 및 5°C 조건에서 '2시간' 양극산화한 다음, 다시 8.2×10^{-7} M SDS를 첨가하여 2시간 더 양극산화한 경우이다. 따라서, 이 경우 총 SDS의 양은 1.6×10^{-6} M 이고, 전체 양극산화 시간은 총 4 시간이다.
- [0072] 즉, 8.2×10^{-7} M SDS를 첨가한 전해액 상에서 니오븀 박막을 2시간 양극산화 수행한 이후, 이 전해액 상에 8.2×10^{-7} M SDS를 다시 첨가하여 2시간 양극산화 반응시킨 것이다. 이 실험은 총 4시간의 양극산화가 진행된 것으로서, 표면의 용출은 보이지 않았다. 이것은 화학적 용출에 대항하는 상기 SDS의 다공 보호 허용시간이 약 2시간임을 의미한다. 부연 설명하면, 8.2×10^{-7} M SDS의 다공 보호 시간이 약 2시간이므로 그 이후에는 다공의 보호 능력이 떨어져서 옥사이드 표면의 용출이 일어나게 되지만(도 4의 (a),(b) 참조), 2시간 이후 다시 동일 농도의 SDS를 첨가하면, 다공이 보호되면서 옥사이드 표면의 용출을 저지할 수 있는 것이다.
- [0073] 그러나, 이렇게 8.2×10^{-7} M의 SDS를 두 단계로 첨가하여 양극산화한 니오븀 옥사이드(도 4의 (c),(d) 참조)는, 동일 농도의 SDS를 한번 첨가하여 양극산화한 니오븀 옥사이드(도 2의 (c),(d))의 경우에 비하여 다공의 길이가 증가하지 않았다. 이것은 SDS가 옥사이드의 표면뿐만 아니라, 다공의 뾰족한 끝(tip)에까지 코팅되어, 다공의 성장반응을 방해한 것으로 보인다. 또한, SDS가 코팅된 옥사이드 표면에서의 용출은 다공의 끝에서의 용출보다 훨씬 더 빠르게 일어난다. 따라서, 두 단계의 양극산화를 이용한 방식은 다공의 길이 증가에 크게 도움이 되지 않는다.
- [0074] <결과 5> SDS 미첨가 및 첨가에 따라 양극산화된 니오븀 옥사이드의 FT-IR 특성
- [0075] 도 5는 SDS의 미첨가 및 첨가시, 2.5V, 20°C 조건에서 양극산화된 니오븀 옥사이드의 FT-IR 결과이다.
- [0076] 도 5의 (a)는 SDS 첨가 없이, 0.1M 불산과 1M 인산의 혼합 전해액 내에서 니오븀 박막을 1시간 B 양극산화한 경우이다. 그리고, 도 5의 (b) 및 (c)는 0.1M 불산과 1M 인산, 그리고 8.2×10^{-7} M SDS가 혼합된 전해액 내에서 니오븀 박막을 각각 1시간 및 2시간 양극산화한 경우이다.
- [0077] 도 5를 참조하면, 피크의 강도와 위치가 (a)~(c)의 모든 경우에서 비슷하다. 이로부터, SDS가 첨가되어 제조된 니오븀 옥사이드의 화학성분이 SDS가 미첨가되어 제조된 그것과 비슷하다는 것을 입증해준다. 3454cm^{-1} , 1635cm^{-1} 의 피크는 H_2O 의 분자를 나타내고, 2927cm^{-1} , 2921cm^{-1} , 2854cm^{-1} , 1433cm^{-1} , 1382cm^{-1} 는 니오븀 옥사이드의 위에 있는 탄소성분의 잔여물에 기인한 것이다.
- [0078] 1124cm^{-1} 는 C-O-C 또는 Nb-O-C결합을 나타내고, 711cm^{-1} , 516cm^{-1} 은 Nb-O이다. 그리고, Nb-S(467cm^{-1})과 S=O(1350

cm^{-1})은 관찰되지 않는데, 이는 SDS의 잔여물이 니오븀 옥사이드의 표면에 남아있지 않다는 증거이다. 즉, 니오븀 옥사이드 다공 나노구조가 형성된 상기 니오븀 박막을 추후 초순수(DI 워터)에서 세척하면, 옥사이드 표면에 코팅되어 있던 SDS 층이 완벽히 제거되는 것이다.

[0079] 한편, SDS를 첨가하여 제조한 니오븀 옥사이드에서 관찰된 880cm^{-1} 의 피크는 니오븀과 산소 사이의 이중결합 즉, Nb=O 결합을 의미한다(도 5의 (b), (c) 참조). 이는 니오븀 옥사이드 표면 상에 Nb=O의 결합이 생성되고, 이것으로 인하여 단일 결합 Nb-O를 갖는 옥사이드와 비교하여 볼 때, 표면 용출이 지연되는 것으로 판단된다.

[0080] < 결과 요약 >

[0081] 상기의 모든 결과들을 요약하면 다음과 같이 정리된다.

[0082] 본 발명은 니오븀 옥사이드 다공 나노구조의 형성시 음이온 표면활성제의 영향에 대하여 연구하였다. 이를 통해, 0.1M 불산, 1M 인산, 그리고 $8.2 \times 10^{-7}\text{M}$ SDS를 혼합한 전해질 내에 2.5V, 5°C의 조건에서 니오븀 박막을 2시간 양극산화한 경우, 니오븀 옥사이드의 두께(다공의 길이)가 500nm 이상으로 확장될 수 있음을 확인하였으며, 종래와 비교하여 볼 때 두 배의 두께를 확인하였다.

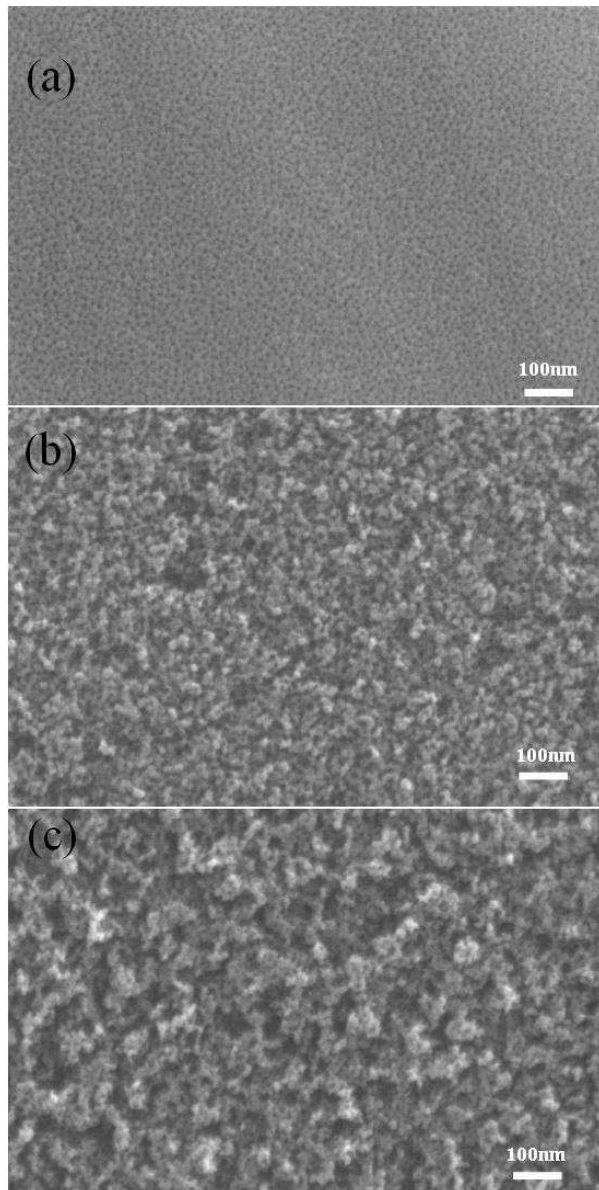
[0083] 또한, 다공의 정렬뿐만 아니라 다공의 길이는 SDS의 농도에 강하게 영향을 받음을 확인하였다. SDS는 니오븀과 산소 사이의 이중결합(Nb=O)의 형성을 유도하는데, 단일 결합(Nb=O)의 니오븀 옥사이드와 비교하여, 형성된 다공의 용출을 지연시킬 수 있다. 게다가, 양극산화에 의해 옥사이드 표면 상에 물리적으로 흡수되는 SDS 층은 니오븀 옥사이드의 표면 용출을 방해한다. 물론, 이러한 SDS 층은 니오븀 박막의 세척 이후에 완벽히 제거되었다.

[0084] 물론, 니오븀 옥사이드 표면의 화학적 용출에 대항하는 SDS의 내성 시간이 존재하긴 하지만, 양극산화를 수행하는 동안 음이온 계면활성제(ex, SDS)의 첨가가 니오븀 옥사이드의 표면 형태와 두께(다공 길이)를 제어하는 데에 효과적임을 확인할 수 있었다. 이렇게 양극산화 시에 음이온 계면활성제를 첨가하여 다공구조의 길이 및 패턴을 조절하는 것은, 상기 니오븀 금속에 한하지 아니하며, 다른 금속 물질에서도 적절히 활용될 수 있으리라 기대된다.

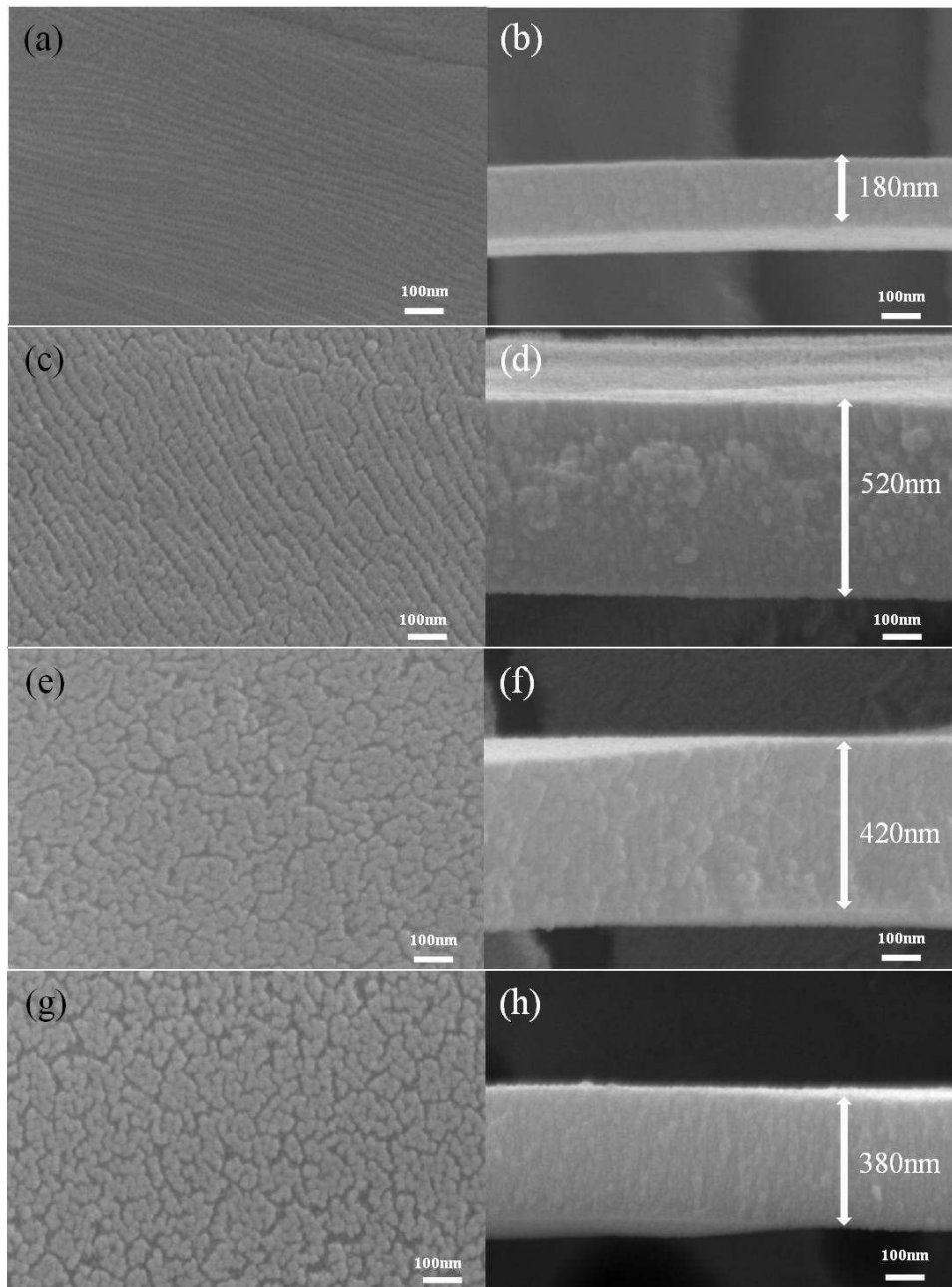
[0085] 본 발명은 도면에 도시된 실시예를 참고로 설명되었으나 이는 예시적인 것에 불과하며 본 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 다른 실시예가 가능한 점을 이해할 것이다. 따라서, 본 발명의 진정한 기술적 보호범위는 첨부된 특허청구범위의 기술적 사상에 의하여 정해져야 할 것이다.

도면

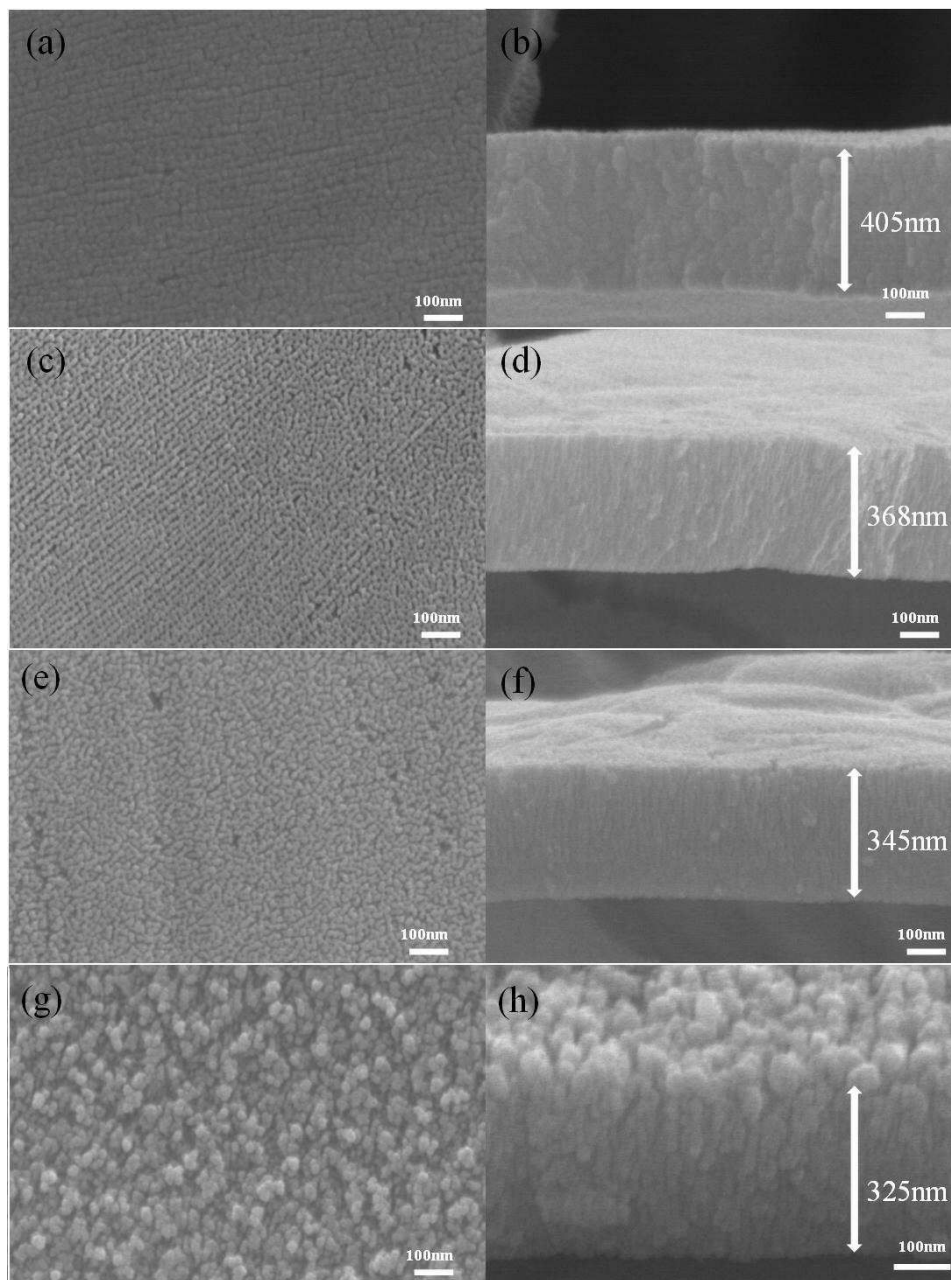
도면1



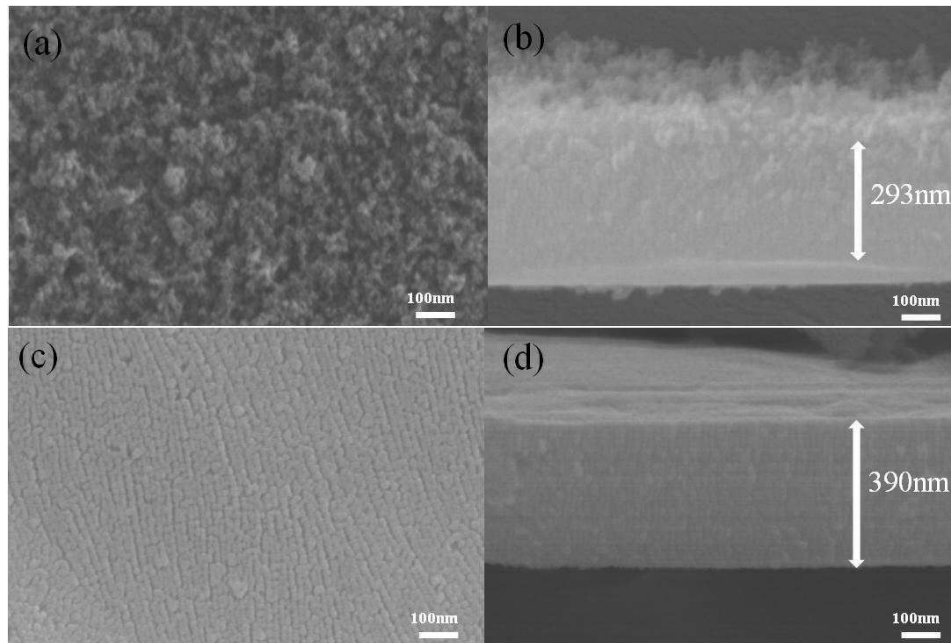
도면2



도면3



도면4



도면5

