



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2007년11월08일
(11) 등록번호 10-0774425
(24) 등록일자 2007년11월01일

(51) Int. Cl.

C25D 11/00(2006.01)

(21) 출원번호 10-2006-0089589

(22) 출원일자 2006년09월15일

심사청구일자 2006년09월15일

(56) 선행기술조사문헌

JP06065779 A

JP20060233272 A

KR1020010008729 A

KR1020060096870 A

(73) 특허권자

이화여자대학교 산학협력단

서울 서대문구 대현동 11-1 이화여자대학교내

(72) 발명자

김성진

경기 고양시 일산구 탄현동 탄현마을 아파트
104-302

정영리

경기 부천시 소사구 심곡본동 극동아파트 6동 60
2호

(74) 대리인

한양특허법인

전체 청구항 수 : 총 6 항

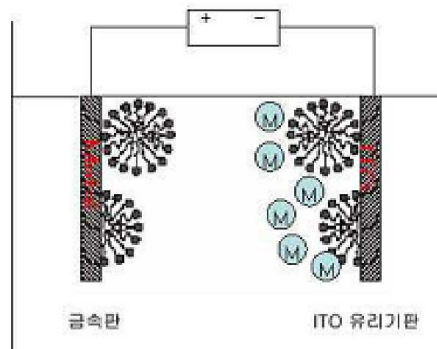
심사관 : 이성렬

(54) 표면적이 증가된 금속필름 또는 금속산화물필름의 제조방법및 표면적이 증가된 금속촉매

(57) 요약

본 발명은 표면적이 증가된 금속필름 또는 금속산화물필름의 제조 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 계면활성제를 이용한 전기화학적 방법에 의해 표면적이 증가된 금속필름 또는 금속산화물필름을 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 방법에 의해 제조된 금속 및 금속 산화물은 금속촉매로 유용하게 이용될 수 있다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

금속표면 또는 전도성 코팅체를 전기화학적 방법을 이용하여 계면활성제를 포함한 금속용액에서 반응시킴으로써 이들 표면위에 표면적이 증가된 금속필름 또는 금속산화물필름을 제조하는 방법으로서, 상기 계면활성제는 니켈 A (Nikal A, diisopropyl-naphthalene Na-sulfonate), 니켈 B (Nikal B, dibutyl-naphthalene Na-sulfonate), 라스(LAS), 직쇄 알킬벤젠설포네이트(linear alkyl benzene sulfonate), ALS(ammonium lauryl sulfate), SLS(sodium lauryl sulfate), SLES (sodium laureth sulfate) 및 SDS (sodium dodecyl sulfate, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$)로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는, 표면적이 증가된 금속필름 또는 금속산화물필름의 제조방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 금속필름 또는 금속산화물필름의 금속은 구리(Cu), 코발트(Co), 금(Au), 은(Ag), 철(Fe), 팔라듐(Pd), 아연(Zn), 니켈(Ni), 크롬(Cr) 및 몰리브덴(Mo)으로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는, 표면적이 증가된 금속필름 또는 금속산화물필름의 제조방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

청구항 1에 있어서, 상기 계면활성제의 함량은 금속용액 총 중량 중 1~10%인 것을 특징으로 하는, 표면적이 증가된 금속필름 또는 금속산화물필름의 제조방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서, 상기 금속용액에 글리콜류를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는, 표면적이 증가된 금속필름 또는 금속산화물필름의 제조방법.

청구항 6

청구항 1에 있어서, 상기 전기화학적 방법은 시간 30~60초 동안 계면활성제를 포함하는 금속용액에 전압 0.01V ~ 0.5V의 전원을 인가하는 것을 특징으로 하는, 표면적이 증가된 금속필름 또는 금속산화물필름의 제조방법.

청구항 7

청구항 1의 방법으로 제조된 표면적이 증가된 금속필름 또는 금속산화물필름을 이용한 촉매.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <8> 본 발명은 표면적이 증가된 금속필름 또는 금속산화물필름의 제조 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 계면활성제를 이용한 전기화학적 방법에 의해 표면적이 증가된 금속필름 또는 금속산화물필름을 제조하는 방법 및 이를 이용한 금속촉매에 관한 것이다.
- <9> 일반적으로, 나노 크기를 갖는 큰 표면적의 재료는 마이크론 또는 서브마이크론 재료가 갖지 못하는 특성을 갖고 있기 때문에 여러 분야에서 이용되고 있다.
- <10> 한편 금속을 촉매로 이용할 시, 금속 촉매의 효율을 증대시키기 위하여 여러 가지 방법과 기술이 연구되고 있는데 특히 금속의 표면적을 넓히는 방법에 대해 많은 연구가 이루어지고 있다. 이러한 표면적을 증가시키는 방법으로, 금속을 전자로 때리기, 금속의 크기를 작게 하여 나노 분말 소재로 제조하기, 또는 표면을 불규칙적으로

만들기 등이 있다.

<11> 그러나, 나노 분말 금속을 촉매로 이용하는 경우, 나노 분말 금속의 입자가 너무 작아 자기응집력이 강해지면서 촉매 활성이 떨어져 수회 반복 사용하는 것이 어렵다는 단점이 있으며, 회수가 어렵다는 단점이 있다. 또한 나노 분말의 제조 공정이 복잡하다는 단점이 있다.

<12> 이러한 나노 분말 금속의 단점을 개선하기 위하여, 금속 표면에 구멍을 내고 여기에 금속 분말을 넣어 사용하는 방법이 연구되어 왔다. 그러나 이러한 방법은 금속에 구멍을 내기가 어려우며, 금속의 회수도 용이하지 않아 경제적인 면이나 공정상의 면에서 바람직하지 않다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

<13> 이에, 본 발명자들은 저렴한 비용과 간단한 방법으로 금속의 표면적을 증가시킬 수 있는 방법에 대해 연구하던 중, 계면활성제를 포함한 금속용액에서 전기화학적 방법을 이용하면 표면적이 증가된 금속필름이 제조되는 것을 확인하고 본 발명을 완성하였다.

발명의 구성 및 작용

<14> 본 발명은 금속표면 또는 ITO와 같은 전도성 코팅체를 전기화학적 방법을 이용하여 계면활성제를 포함한 금속용액에서 반응시킴으로써 이들 표면위에 표면적이 증가된 금속필름 또는 금속산화물 필름을 제조하는 방법을 제공한다.

<15> 또한, 본 발명은 상기 표면적이 증가된 금속필름 또는 금속산화물 필름을 이용한 촉매 특히 나노촉매를 제공한다.

<16> 이하, 본 발명에 대해 상세히 설명한다.

<17> 계면활성제가 포함된 금속용액에 전극을 담그고 전원을 연결하면 전극표면에 금속 또는 금속산화물이 전착된다. 이때 상기 전극표면, 즉 전극과 용액의 계면에는 계면활성제가 마이셀(micelle)을 형성하고 있으며, 금속 또는 금속산화물은 그 마이셀의 표면에 전착됨으로써 표면적이 넓은 금속 또는 금속산화물 필름을 형성하게 되는 것이다.

<18> 상기 계면활성제에 의한 마이셀의 패턴은 전극표면의 전하밀도와 친수성, 계면활성제의 농도와 종류, 상대이온(counter ion)의 종류 등 여러 가지 요인에 의해 영향을 받는데, 그 중에서 전극표면의 전하밀도는 외부에서 걸어준 전압으로 조절할 수 있다. 이와같이 계면활성제에 의한 마이셀의 패턴을 변화시킴으로써, 원하는 다양한 패턴의 금속층을 제조할 수 있게 되는 것이다.

<19> 본 발명의 일 실시예인 도 1을 예로 본 발명을 설명한다.

<20> 도 1에 따르면, 양극에는 금속판을, 음극에는 ITO 유리기판을 연결하고 계면활성제가 포함된 금속용액에 담그고 전원을 연결한다. 이때, 전극표면에는 계면활성제에 의한 마이셀이 형성되며, 음극에서는 상기 마이셀의 표면에 용액 중 금속이온이 환원되어 금속으로 전착되게 되며, 그 형태는 마이셀의 패턴에 따르게 된다. 한편 양극에서는 금속전극이 전자를 잃고 금속이온으로 산화되어 용액상으로 녹아나오게 되면서 용액 중 산소와 결합하여 금속산화물 필름이 형성된다. 즉, 음극에서 금속필름이 생성되고 양극에서 금속산화물필름이 형성된다.

<21> 본 발명의 제조방법에서 사용되는 금속은 구리(Cu), 코발트(Co), 금(Au), 은(Ag), 철(Fe), 팔라듐(Pd), 아연(Zn), 니켈(Ni), 크롬(Cr) 및 몰리브덴(Mo)으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으며, 바람직하게는 구리(Cu) 또는 코발트(Co)이다. 상기 금속은 금속염 형태로 수용액 중에 용해되어 있으며, 이때 금속염은 금속이온의 무기염 또는 유기염으로, 바람직하게는 황산염, 질산염, 염화염 등이다. 금속용액 중 금속염의 농도는 계면활성제의 농도를 고려하여 결정될 수 있다.

<22> 본 발명의 방법에 사용된 계면활성제로는 수용액 중에서 이온해리하여 음이온 부분이 계면활성을 나타내는, 음이온 계면활성제가 바람직하다. 음이온 계면활성제는 친수기로, 많은 제품 속에 카르복실산, 황산에스테르, 설폰산의 3종류가 존재하며, 대개는 이들은 가용성염의 형태로 존재하고 있다. 이들 중, 카르복실산염(비누)이 내경수성, 내가수분해성, 내염성 등의 안정성이 가장 저조하며, 설폰산염이 가장 우수하고, 황산에스테르염은 중간의 위치를 차지하고 있다.

<23> 계면활성제는 금속 전극이 담긴 용액 내에서 전극과 용액의 계면에 주로 분포하게 된다. 특히 계면활성제의 농도가 임계 마이셀농도(CMC, critical micelle concentration) 보다 낮은 한편, 일정 농도 이상이 되면 금속

표면에 마이셀이 형성된다. 이때 표면에 생성된 마이셀의 모양은 전극표면의 친수성, 계면활성제의 종류, 상대 이온(counter ion)의 종류 등 여러 가지 요인에 의해 영향을 받게 된다. 그 중에서 전극표면의 전하밀도는 외부에서 걸어준 전압으로 조절할 수 있다. 전기화학적 전위만을 조절하여 계면활성제의 마이셀 모양을 조절할 수 있다는 것은 이미 연구되어져 있다. [(1) S. Manne et al, Langmuir, 1994, 10, 4409, (2) E. J. Wanless et al, J. Phys. Chem. 1996, 100, 3207, (3) K. Hu et al, Langmuir, 1997, 13, 5418, (4) I. Burgess et al, Langmuir, 1999, 15, 2607, (5) S. Sotiropoulos et al, J. Electroanal. Chem. 1993, 356, 201] 본 발명은 이러한 마이셀의 패턴을 조절함으로써 각기 다른 금속구조체를 형성할 수 있는 것이다.

<24> 본 발명에서 사용된 계면활성제는 니켈 A (Nekal A, diisopropyl-naphthalene Na-sulfonate), 니켈 B (Nekal B, dibutyl-naphthalene Na-sulfonate), 라스(LAS, Liner alkybenzene sulfonate), 직쇄 알킬벤젠설포네이트(linear alkyl benzene sulfonate), ALS(ammonium lauryl sulfate), SLS(sodium lauryl surfate), SLES(sodium laureth sulfate) 및 SDS(sodium dodecyl sulfate, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$)로 이루어진 군으로부터 선택되며, 이 중에서 SDS가 가장 바람직하다. 또한, 계면활성제의 함량은 금속용액 총 중량 중 1~10%가 바람직하며, 만일 10% 이상이면 금속 전극에 계면활성제가 너무 많이 붙어있게 되고, 1% 이하이면 금속 전극에 계면활성제가 너무 적게 붙어있게 된다.

<25> 도 2a 및 도 3a는 전극표면에 형성된 마이셀의 다양한 패턴을 보여 주는 것으로, 본 발명에서 계면활성제로 2 % 소듐 도데실 설페이트를 사용한 경우 구리전극 표면에 계면활성제가 구형 형태로 붙어있는 모양을 관찰할 수 있으며(도 2a 참조), 계면활성제로 5 % 소듐 도데실 설페이트를 사용한 경우 구리전극 표면에 계면활성제가 실린더 형태로 붙어있는 모양을 관찰할 수 있다(도 3a 참조).

<26> 한편, 상기 금속용액에 에틸렌글리콜 등의 글리콜류를 첨가하면 다른 형태의 다공성 구조를 제조할 수 있다(도 4a 참조). 이때 글리콜류는 표면분산제로써 계면활성제의 마이셀을 독립적으로 분산시켜줌으로써 다공성 표면을 제조할 수 있다. 표면분산제 역할을 하는 물질로 에틸렌글리콜 이외에 디에틸글리콜, 트리에틸렌글리콜 등이 있다.

<27> 본 발명에서 전기화학적 방법이란 음극환원된 전기전착법, 양극산화된 전기전착법 등을 의미하며, 전기화학적 방법의 반응 조건은, 전압이 0.01V ~ 0.5V, 시간이 30~60초 사이가 바람직하다. 만일 전압이 0.5V 초과이거나 시간이 30초 미만이면 금속 또는 금속이온이 전극 표면에 많이 붙게 되고, 금속의 표면적 변화 관찰이 불가능해진다. 또한 전압이 0.01V 미만이거나 시간이 60초를 초과하면 금속 이온이 전극 표면에 붙지 않게 되므로, 반응에 참여하는 금속 이온이 줄어들게 된다.

<28> 본 발명은 전기화학적 방법 및 계면활성제를 이용함으로써, 표면적이 증가된 금속필름 또는 금속산화물필름을 제조할 수 있다. 본 발명의 방법에 따라 제조된 표면적이 증가된 금속 또는 금속산화물은 나노 금속 촉매로 유용하게 이용될 수 있다. 또한, 글리콜류를 첨가함으로써 생성되는 금속 또는 금속산화물의 다공성 구조 표면은 다른 디바이스 제조에서 템플레이트(template)로 사용될 수 있다.

<29> 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 이에 의해 본 발명의 내용이 한정되는 것은 아니다.

<30> 실시예 1 :

<31> Cu 필름은 0.02 M CuSO_4 와 2 % 소듐 도데실 설페이트(Sodium Dodecyl Sulfate; SDS)의 혼합용액에서 음극(cathodic)환원된 전기전착법에 의해 제조되었다. 작업전극(working electrode)으로는 구리판(Cu plate), 상대전극(counter electrode)으로는 백금 와이어(Pt wire), 기준전극(reference electrode)으로는 Ag/AgCl 전극의 세 개의 전극을 사용하였다. 전압은 0.1V, 시간은 50초로 일정하게 하였다.

<32> 결과는 도 2b에 나타내었다.

<33> 도 2b에 나타난 바와 같이, 계면활성제로 2 % 소듐 도데실 설페이트를 사용한 경우 구리전극 표면에 구리가 3차원 입체구형(○) 마이셀형 패턴의 형태로 붙어있는 모양을 관찰할 수 있다.

<34> 실시예 2 :

<35> 2 % 소듐 도데실 설페이트 대신 5 % 소듐 도데실 설페이트를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 하였다.

<36> 결과는 도 3b에 나타내었다.

<37> 도 3b에 나타난 바와 같이, 계면활성제로 5 % 소듐 도데실 설페이트를 사용한 경우 구리전극 표면에 구리가 실린더형 마이셀 패턴의 형태로 붙어있는 모양을 관찰할 수 있다.

<38> **실시예 3 :**

<39> Co 필름은 240g/l CoSO₄, 40g/l 보론산, 2 % 소듐 도데실 설페이트 (SDS), 및 에틸렌글리콜의 혼합용액에서 음극환원된 전기전착법으로 제조하였다. 작업전극으로는 ITO 유리, 상대전극으로는 백금 와이어, 기준전극으로는 Ag/AgCl 전극의 세 개의 전극을 사용하였다. 전압은 0.02 V, 시간은 50초 동안 일정하게 가해준 후 순수한 물로 세척하였다.

<40> 결과는 도 4b에 나타내었다.

<41> 도 4b에 나타난 바와 같이, 계면활성제로 2 % 소듐 도데실 설페이트를 사용하고 여기에 에틸렌글리콜을 가한 경우, ITO전극 표면에 코발트가 평면구형() 마이셀형 패턴 형태로 붙어있고, 주변에 다공성 구조를 관찰할 수 있다.

발명의 효과

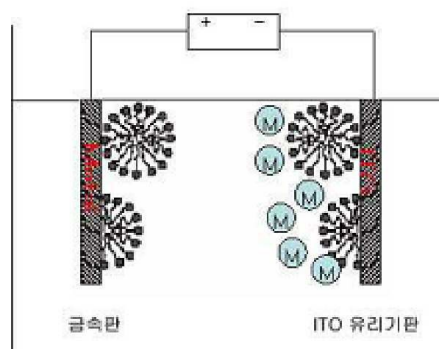
<42> 본 발명에 따른 방법은 계면활성제 및 전기화학적 방법을 이용함으로써, 표면적이 증가된 금속필름 또는 금속산화물필름을 제조할 수 있는 효과가 있다. 본 발명의 방법에 따라 제조된 표면적이 증가된 금속 또는 금속산화물은 나노 금속 촉매로 유용하게 이용할 수 있다. 또한, 글리콜류를 첨가함으로써 생성되는 금속의 다공성 구조 표면은 다른 디바이스 제조에서 형판(template)으로 사용할 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 방법은 방법이 간단하고 비용이 저렴한 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

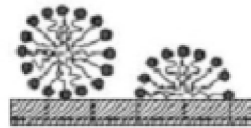
- <1> 도 1은 본 발명의 일 실시예를 나타내는 도이다.
- <2> 도 2a는 구(sphere) 및 반구(semisphere) 형태의 마이셀의 모식도이다.
- <3> 도 2b는 실시예 1의 방법에 의해 구리 전극 표면에 형성된 구리필름을 전자현미경으로 관찰한 도이다(계면활성제로 2% 소듐 도데실 설페이트 사용).
- <4> 도 3a는 실린더(cylinder) 및 반실린더(hemicylinder) 형태의 마이셀의 모식도이다.
- <5> 도 3b는 실시예 2의 방법에 의해 구리 전극 표면에 형성된 구리필름을 전자현미경으로 관찰한 도이다(계면활성제로 5% 소듐 도데실 설페이트 사용).
- <6> 도 4a는 에틸렌글리콜의 추가에 따른 다른 형태의 다공성 구조에 대한 모식도이다.
- <7> 도 4b는 실시예 3의 방법에 의해 ITO 전극 표면에 형성된 코발트필름을 전자현미경으로 관찰한 도이다(2% 소듐 도데실 설페이트 + 에틸렌글리콜).

도면

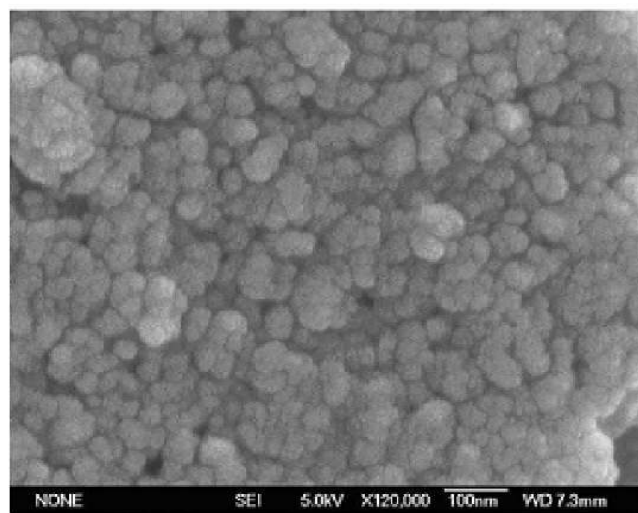
도면1



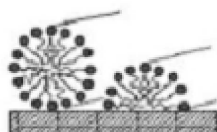
도면2a



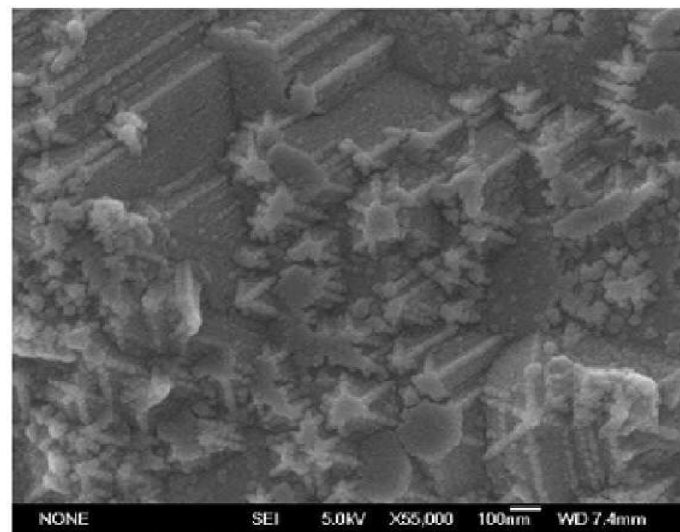
도면2b



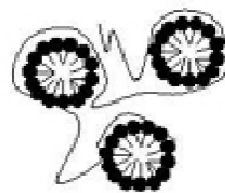
도면3a



도면3b



도면4a



도면4b

