

양극산화법에 의한 니오븀 산화물 나노로드 제조

정은혜 · 장정호[†] · 정봉용^{†,*}

인하대학교 화학공학과

[†]한국세라믹기술원 미래융합세라믹본부

(2011년 10월 20일 접수 : 2011년 11월 2일 채택)

Fabrication of Niobium Oxide Nanorods by the Anodization Method

Eunhye Jung, Jeong Ho Chang[†], and Bong-Yong Jeong^{†,*}

Department of Chemical Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

[†]Future Convergence Ceramic Division, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul 153-801, Korea

(Received October 20, 2011 : Accepted November 2, 2011)

초 록

본 연구에서는 니오븀 산화물을 비교적 저온에서 단시간 동안의 양극산화법을 통해 제조하였다. 이때, 전해질로는 NaF와 HF를 혼합하여 사용하였으며, 20~120 V의 다양한 전압 조건에 따라 생성되는 니오븀 산화물의 미세구조를 관찰하였다. 일반적으로 니오븀 금속의 양극산화 시 초기에 생성된 니오븀 산화물은 무정형 구조이나 반응이 경과함에 따라 점차 결정형 산화물로 성장하게 된다. 이러한 산화물은 XRD 분석을 통하여 결정형의 Nb₂O₅ 임을 확인하였고, FE-SEM 분석결과, 그 표면은 매우 밀집된 형태의 나노로드로 이루어진 마이크로콘 산화물임을 알 수 있었다. 적절한 공정변수로 제조된 니오븀 산화물은 마이크로콘 구조 전체 표면에 걸쳐 동일한 크기를 갖는 나노로드 다발을 형성하고 있으며, 이러한 나노 구조는 또한 넓은 표면적을 기대할 수 있어 염료 감응 태양전지나 바이오 소재 등에 대한 다양한 분야에 응용될 수 있을 것으로 기대된다.

Abstract : The formation of niobium oxide microcones on niobium substrates was investigated in NaF to the HF electrolytes. This condition builds on the uniqueness of the microstructures niobium oxide. The dimensions and integrity of the bulk microstructures were found to be strongly dependent on potential, temperature, electrolyte composition, and anodization time. The anodic oxide was initially amorphous at all temperatures, but crystalline oxide nucleated during anodization. From XRD patterns of the anodized specimens, the microcones consisted of crystalline Nb₂O₅. We demonstrated niobium oxide microcone structures with nanorods. The anodized niobium oxide microcone texture revealed nanorod bundles. The surface of Nb₂O₅ microcones is very regular and has a nano-scale. The surface morphologies of the nanorods were examined using FE-SEM. EDS analyses show that the anodically prepared niobium oxide consists of Nb₂O₅. The aim of this study is to find the condition of forming the favorable nanorods by anodization method.

Keywords : Niobium oxide, Anodization, Micro-cone, Crystalline, Nano-rod

*E-mail: jby@kicet.re.kr

1. 서 론

전기적으로 반도체 특성을 갖는 나노와이어는 나노미터 규모의 다이오드 FET 등과 같은 소자들의 기본 소재가 될 수 있으며, 급속한 기술발전에 힘입어 이제는 물리, 화학, 바이오, 공학 등 거의 모든 과학기술 분야로 그 응용 범위를 넓혀가고 있다.¹⁾ 기존의 개발되고 보고된 다양한 나노 구조 중 나노와이어, 나노튜브, 나노리본 및 나노로드를 일차원(one-dimension, 1D) 나노 구조로 분류된다. 이러한 일차원 구조의 나노 물질들은 대단히 우수한 전기적, 광학적, 기계적, 열적 특성을 나타내는 것으로 알려져 있다.²⁾ 특히, 1D 나노 구조는 비표면적이 뛰어난 장점으로 인해 센서 분야에서 각광을 받고 있으며, 여러 종류의 가스 센서로 응용 되고 있다.

나노 구조화된 금속산화물을 제조하기 위해서는 전기화학 기술을 이용한 금속표면개질법이 공정제어가 매우 간단하고 경제적인 장점이 있다. 특히, 전기화학적 증착법에 비하여 양극산화법은 상대적으로 넓은 면적의 금속산화물을 적절히 제어 할 수 있으며, 제조 중에 음이온 도핑이 가능할 뿐만 아니라 매우 균일하며 규칙적으로 정렬된 나노 구조 산화물을 제조할 수 있는 장점이 있다.³⁻⁵⁾ 일반적으로 금속을 양극으로 하고 직류전원을 이용하여 정전압으로 직류전류를 흘리면 금속 표면에 산화피막이 형성되고 일정한 피막 두께가 되면 전류가 거의 흐르지 않게 된다. 이러한 산화피막은 산성, 중성과 같은 전해액에서 금속표면에 두껍고 균일하게 생성시킬 수 있다. 또한, 인가 전압 조절을 통해 산화피막 두께를 손쉽게 제어할 수 있다.^{6,7)} 이와 같은 금속의 부동화 과정에서 생성되는 산화막은 반도체의 성질을 띠는 경우가 흔하며, 전기 및 전자 산업에 널리 활용될 수 있기 때문에 금속의 부동화에 관한 전기화학적 연구는 크게 주목받고 있다.^{8,9)}

최근 들어 마이크로콘(micro-cone) 구조의 결정형 니오븀 산화물에 대한 연구 또한 관심의 대상이 되고 있다.¹⁰⁻¹²⁾ 니오븀 금속의 양극산화는 불산과 인산(또는 황산) 혼합액을 전해질로 사용하여 다공성 니오븀 산화물을 제조하는 것이 일반적이다.^{13,14)} 또한, 열처리 방법을 통해 니오븀 산화물 나노와이어를 제조한 사례가 보고되고 있다.¹⁵⁾ 한편, Nb₂O₅는 염료감응 태양전지에 있어 TiO₂ 나노전극의 에너지 장벽 역할을 하기 때문에 Nb₂O₅ 코팅 두께에 따라 에너지 변환효율에 큰 영향을 미치는 것으로 보고되고 있는 등 최근 들어 큰 주목을 받고 있는 나노 소재라 할 수 있다.¹⁶⁾

이처럼 매우 다양한 전해질을 이용하여 니오븀 금속을 양극산화 처리할 수 있지만 전술한 바와 같이 다공성 산화물 제조가 대부분이며, 전기화학적 양극산화법을 이용한 니오븀 산화물의 나노와이어 혹은 나

노로드를 제조한 연구결과는 아직 보고된 바 없다. 비표면적을 극대화시킬 수 있는 나노로드 등을 포함하는 나노 구조체는 염료감응 태양전지 등에 응용이 가능하기 때문에 중요한 의미를 갖는다.¹⁷⁾ 따라서 본 연구에서는 0.5 M NaF + 1.5 wt.% HF 수용액을 이용한 양극산화법으로 니오븀 금속 표면에 나노로드 구조를 포함한 다양한 형상의 Nb₂O₅ 나노 구조체 제조를 시도하였다. 이때 사용한 공정변수는 양극산화 처리 시간과 전압 등이며, FE-SEM을 이용하여 니오븀 산화물의 표면 및 단면구조를 정밀하게 관찰하였다.

2. 실험

니오븀 산화물의 나노로드 구조를 만들기 위해 0.25 mm(Goodfellow, 순도 99.9%) 두께의 니오븀 금속 디스크를 이용하였다. 0.5 mm 지름의 백금을 망 형태로 엮어 니오븀 디스크의 양극 산화에 필요한 상대전극으로 준비하였으며, 니오븀 디스크를 아세트론 용액으로 5분간 초음파 세척한 후 에탄올과 증류수를 이용하여 재차 세척하여 건조시켰다. 니오븀 디스크를 양극산화 반응기에 장착하고 컴퓨터로 제어되는 키슬리(Keithley, SourceMeter 2400) 전원 공급장치를 이용하여 양극산화하였다. 이때, 양극산화 반응에 사용된 전해액의 조성은 0.5 M NaF + 1.5 wt.% HF였고, 전해질의 온도는 20°C로 유지하였으며 전기화학 반응이 진행되는 동안 균일한 전기분해 반응을 일으키기 위해 자석바를 넣어 회전시킴으로서 전해액이 일정한 온도와 조성을 유지할 수 있도록 교반시켰다.

나노로드가 생성될 수 있는 적합한 양극산화 공정 조건을 결정하기 위해 각 실험마다 양극산화 시간 및 인가전압을 변화시킴으로서 각각의 조건에서 만들어지는 니오븀 산화물의 형상을 분석하였다. 양극산화법으로 제조된 Nb₂O₅ 나노로드의 표면구조는 FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Microscope, Jeol Co. JSM 6700F)을 통해 표면 및 단면을 관찰하였고 이때 Nb₂O₅ 나노로드의 길이 및 직경의 크기를 조사하였다. 니오븀 산화물의 결정구조는 XRD(X-ray diffraction, Rigaku D/max-RB apparatus, Tokyo, Japan) 회절패턴을 검출하여 분석함으로써 Nb₂O₅의 존재를 확인하고자 하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 0.5 M NaF와 1.5 wt.% HF를 혼합한 전해질에 인가전압을 20 V에서 120 V까지 변화시켜 양극산화 처리한 니오븀 산화물의 미세구조이며, 우측 사진은 좌측의 마이크로콘 부위를 확대하여 나타낸 것이다.

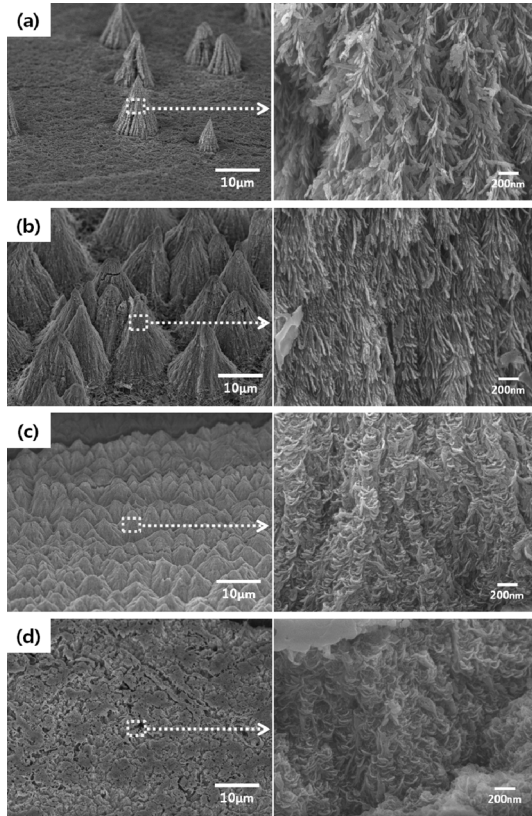


Fig. 1. FE-SEM images of niobium oxide anodized for 1 h in 0.5 M NaF + 1.5 wt% HF solution at (a) 20 V, (b) 40 V, (c) 80 V, (d) 120 V.

Fig. 1(a)는 무정형 니오븀 산화물 표면에 산발적으로 마이크로콘 형태의 결정형 니오븀 산화물이 생성되고 있음을 잘 보여주고 있다. 이때 Fig. 1(a) 우측에서 보이는 바와 같이 마이크로콘 표면에는 나노 크기의 판상 다발이 생성되어 있음을 관찰할 수 있다. 이와 같은 판상의 표면 구조는 인가전압을 40 V로 증가시킴에 따라 점차 나노로드 형태로 바뀌며, 이때 표면은 Fig. 1(b)에서와 같이 약 20 μm 높이의 마이크로콘이 조밀하게 형성된다. 그러나 80 V의 인가전압에서는 이러한 마이크로콘의 크기가 다시 감소하며, 표면 또한 나노로드 형태를 상실한 판상 다발 구조를 보이고 있다. 이는 마이크로콘 생성에 적합한 일정 전압 이상에서는 Fig. 1(b)에서와 같이 마이크로콘이 생성되어 성장하기 위한 충분한 공간이 확보되지 않은 채 급격히 다수의 결정형 니오븀 산화물 생성이 표면에서 동시 다발적으로 발생되기 때문에 인접한 마이크로콘으로 인해 성장이 제한 받기 때문이라 판단된다. 한편, 120 V까지 인가전압이 높아지면 니오븀 산화물의 마이크로콘 구조는 더 이상 생성되지 않으며

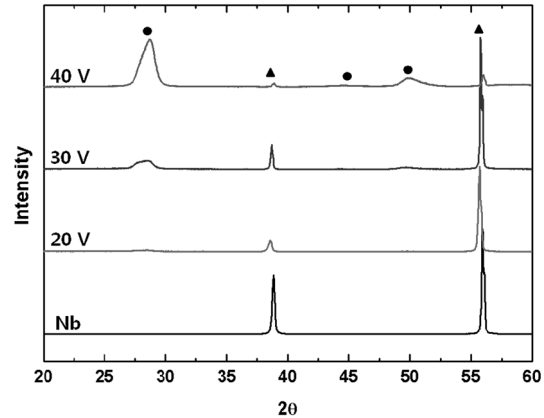


Fig. 2. XRD patterns of the Niobium anodized in 0.5 M NaF + 1.5 wt% HF at various voltage for 1h. Note that the symbols represent the following phase : circle : orthorhombic Nb_2O_5 (JCPDS #: 30-873), and triangle : Nb peak.

심하게 부식되어 균열이 발생된 표면 형태를 나타내고 있다. 즉, 양극산화가 이루어지는 동안 고전압으로 인한 부식이 전기화학 반응에 의한 산화물 생성 속도보다 빠르게 진행되기 때문에 Fig. 1(d)에서와 같이 전형적인 금속 부식 표면을 나타내고 있는 것이라 사료된다. 따라서 니오븀 금속의 양극산화 시 바람직한 형태의 니오븀 산화물 특히 나노로드 형태를 갖는 나노구조체를 얻기 위해서 필요한 전압 조건은 40 V임을 알 수 있다.

Fig. 2는 이와 같은 니오븀 산화물 결정구조의 인가 전압에 따른 변화를 알아보기 위한 XRD 분석 결과를 나타낸 것이다. 순수한 니오븀 금속과 비교할 때, 20 V에서는 결정화 피크가 나타나지 않는 것으로 보아 무정형의 산화물이 존재함을 알 수 있으며, 30 V의 인가전압에서는 결정형 니오븀 산화물 피크가 출현하기 시작한다. 이러한 피크는 40 V에서 더욱 명확하게 나타나는데 이는 결정성이 보다 증가된 산화물이 생성되었음을 확인할 수 있는 것이다. 일반적으로 양극산화법으로 제조한 니오븀 산화물은 무정형으로 존재하기 때문에 결정화를 위해서는 열처리가 수반되어야 한다. 그러나 본 실험에서와 같이 NaF와 HF 혼합 전해질을 이용하여 30 V 이상의 조건에서는 한 번의 양극산화 처리만으로 매우 조밀한 마이크로콘 형태와 표면에 나노로드를 갖는 결정형 니오븀 산화물을 제조할 수 있음을 알 수 있다.

이상과 같은 실험에서 확인한 최적의 공정변수를 이용하여 보다 건전한 형태의 나노로드를 갖는 니오븀 산화물 제조를 시도하였다. 즉, 0.5 M NaF와 1.5 wt.% HF를 혼합한 전해질에 40 V의 전압을 인가하여 니오븀의 양극 산화를 실시하였으며 Fig. 3에 그 미세조직을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 매우 잘 정렬된 약

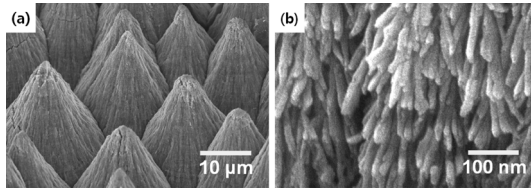


Fig. 3. FE-SEM surface images of niobium oxide anodized at 40 V in 0.5 M NaF + 1.5 wt% HF electrolyte for 1 h. (a) Micro-cone structure, (b) Nano-rod structure.

20 μm 높이의 니오븀 산화물 마이크로콘이 형성되었으며 이때 마이크로콘 각각의 표면에는 Fig 3(b)와 같이 약 15 nm 직경을 갖는 나노로드가 매우 조밀하게 생성되어 있음을 알 수 있다.

한편, 니오븀 산화물에 대한 EDS 분석을 통해 그 조성을 파악하고자 하였으며 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. NaF와 HF 혼합 전해질을 사용하였음에도 불구하고 Nb, O, F 성분만이 검출되었다. 따라서 Na는 니오븀 산화물의 형성에 기여하지 않음을 추론할 수 있으며, 전해질 중 플루오르 이온이 니오븀 금속의 용출 반응에 관여하기 때문에 산화물 표면에 F 성분이 잔류하고 있는 것이라 판단된다.

Fig. 1과 3에서 살펴본 바와 같이 특정한 전해질과 양극산화 조건에서 니오븀 산화물 나노로드 구조체가 잘 생성될 수 있음을 알았다. 일반적으로 양극산화 반응 초기에 생성되는 비정질의 니오븀 산화물 박막층이 부피팽창에 따른 미세 균열이 발생되며, 이를 통해 마이크로콘 형태의 결정질 니오븀 산화물이 성장하는 것으로 알려져 있다. 본 실험에서는 마이크로콘 산화물 표면에 매우 조밀하게 생성되는 나노로드의 생성기구를 파악하기 위해 양극산화 처리 시간을 변화시켜 그에 따른 거동

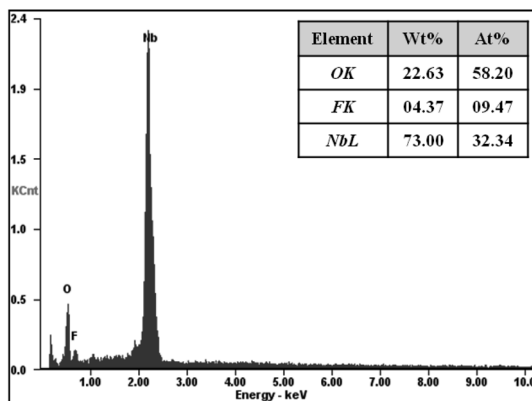


Fig. 4. EDS spectrum of niobium oxide anodized in electrolyte showing elemental contributions from O, F and Nb.

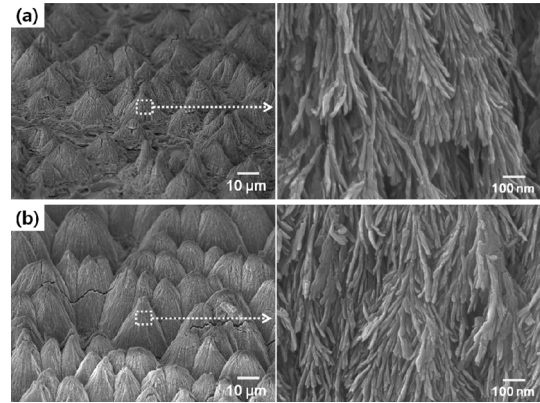


Fig. 5. The size patterns of Nb_2O_5 microcones and nanorods for anodization times : (a) 40 min, (b) 90 min.

을 관찰하였으며 Fig. 5에 대표적인 미세조직을 나타내었다. 처리 시간이 짧은 경우에는 결정질의 마이크로콘 구조가 만들어지지 않기 때문에 나노로드 또한 생성되지 않는다. 이후 적정 시간이 경과함에 따라 마이크로콘 구조가 생성되는데 이와 동시에 표면에 나노로드가 나타나기 때문에 그 경계 부근에서의 생성 단계를 구분지어 파악하기가 용이하지 않다. Fig. 5는 0.5 M NaF/1.5 wt% HF 전해질에서 40 V를 인가하여 각각 40분, 90분 간 처리한 결과를 보여주고 있는데, 단지 시간 경과에 따라 마이크로콘이 다소 성장할 뿐이며 나노로드의 모양과 크기는 거의 변화가 없음을 관찰할 수 있다. 따라서 나노로드는 결정질의 마이크로콘 산화물의 생성과 동시에 발생되지만 본 실험에서와 같이 양극산화 처리 시간에는 그 성장 거동이 영향받지 않음을 알 수 있으며, 전해질과 인가전압에 따른 나노로드의 생성거동에 대한 후속 연구가 필요할 것이라 생각된다.

4. 결 론

매우 손쉽고 재현성이 우수한 양극산화법을 이용하여 니오븀 산화물의 나노구조체를 제조하기 위해 0.5 M NaF과 1.5 wt% HF의 혼합 전해질을 이용하여 1시간 동안 전기화학적 처리를 하였다. 이때, 인가전압을 20~120 V로 선정하였으며 그에 따른 나노 구조의 변화를 관찰하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

니오븀 산화물은 30 V 이상의 조건에서 생성 가능하지만 어느 임계값을 초과하면 오히려 용출 반응이 과도해짐으로써 금속의 부식이 진행된다. 즉, 본 실험의 경우 40 V에서 정렬도가 우수하고 일정한 모양과 크기를 갖는 양호한 마이크로콘 니오븀 산화물을 제조할 수 있었으며, 이때 산화물 표면은 약 15 nm 직경의 나노

로드가 조밀하게 쌓여 있는 구조임을 알 수 있었다.

이와 같은 나노 로드로 구성된 니오븀 산화물은 대단히 큰 표면적을 갖기 때문에 염료감응 태양전지에 응용 시 염료의 흡착 면적을 최대화할 수 있어 태양전지 효율 향상에 기여할 수 있으며, 바이오 소재 등에 대한 다양한 분야에 응용될 수 있을 것으로 기대되고 있다.

감사의 글

본 논문은 지식경제부의 소재원천기술개발사업 및 한국세라믹기술원에서 지원한 정책과제의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. J. Gao, C. M. Bender, and C. J. Murphy, 'Dependence of the Gold Nanorod Aspect Ratio on the Nature of the Directing Surfactant in Aqueous Solution' *Langmuir*, **19**, 9065 (2003).
2. Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim, and H. Yan, 'One-Dimensional Nanostructures: Synthesis, Characterization, and Applications' *Adv. Mater.*, **15**, 353 (2003).
3. J. Choi, 'Fabrication of Monodomain Porous Alumina Using Nanoimprint Lithography and its Applications' Dr.-ing. Thesis, Martin-Luther-Universitt, Germany (2004).
4. V. Birss, S. Xia, R. Yue, and R. G. Rateick, 'Characterization of Oxide Films Formed on Mg-based WE43 Alloy Using AC/DC Anodization in Silicate Solutions' *J. Electrochem. Soc.*, **151**, B1 (2004).
5. J. L. Delplancke, M. Degrez, A. Fontana, and R. Winand, 'Self-Color Anodizing of Titanium' *Surf. Technol.*, **16**, 153 (1982).
6. H. Badekas and C. Panagopoulos, 'Titanium Anodization under Constant Voltage Conditions' *Surf. Coat. Tech.*, **30**, 381 (1987).
7. O. Jessensky, F. Muller, and U. Gosele, 'Self-Organized Formation of Hexagonal Pore Arrays in Anodic Alumina' *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 1173 (1998).
8. G. E. Brown, et al., 'Metal Oxide Surfaces and Their Interactions with Aqueous Solutions and Microbial Organisms' *Chem. Rev.*, **99**, 77 (1999).
9. G. R. Engelhardt, D.D. Macdonald, and M. Urquidí-Macdonald, 'Development of Fast Algorithms for Estimating Stress Corrosion Crack Growth Rate' *Corros. Sci.*, **41**, 2267 (1999).
10. R. L. Karlinsey, 'Preparation of Self-Organized Niobium Oxide Microstructures via Potentiostatic Anodization' *Electrochem. Commun.*, **7**, 1190 (2005).
11. R. L. Karlinsey, 'Self-Assembled Nb₂O₅ Microcones with Tailored Crystallinity' *J. Mater. Sci.*, **41**, 5017 (2006).
12. S. Yang, Y. Aoki, and H. Hanazaki, 'Effect of Electrolyte Temperature on the Formation of Self-Organized Anodic Niobium Oxide Microcones in Hot Phosphate-Glycerol Electrolyte' *Appl. Surf. Sci.*, **257**, 8190 (2011).
13. J. Choi, J. H. Lim, S. C. Lee, J. H. Chang, K. J. Kim, and M. A. Cho, 'Porous Niobium Oxide Films Prepared by Anodization in HF/H₃PO₄' *Electrochim. Acta*, **51**, 5502 (2006).
14. J. Choi, J. H. Lim, J. Y. Lee, and K. J. Kim, 'Porous Niobium Oxide Films Prepared by Anodization-Annealing-Anodization' *Nanotechnology*, **18**, 055603 (2007).
15. J. H. Lim and J. Choi, 'Formation of Niobium Oxide Nanowires by Thermal Oxidation' *J. Ind. Eng. Chem.*, **15**, 860 (2009).
16. S. Park, S. Jung and J. H. Kim, 'Enhancement of Conversion Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cells(DSSCs) by Nb₂O₅ Coating on TiO₂ Electrode' *Korean Chem. Eng. Res.*, **48**, 506 (2010).
17. S. H. Ko, D. H. Lee, H. W. Kang, K. H. Nam, J. Y. Yeo, S. J. Hong, C. P. Grigoropoulos, and H. J. Sung, 'Nanoforest of Hydrothermally Grown Hierarchical ZnO Nanowires for a High Efficiency Dye-Sensitized Solar Cell' *Nano Lett.*, **11**, 666 (2011).