

양극산화를 통한 다공성 니오븀 산화물 성장의 계면활성제 영향

유정은 · 최진섭*

인하대학교 화학공학과

(2010년 6월 14일 접수: 2010년 8월 22일 채택)

Effects of Surfactants on the Growth of Anodic Nanoporous Niobium Oxide

Jeong Eun Yoo and Jinsub Choi*

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

(Received June 14, 2010 : Accepted August 22, 2010)

초 록

본 연구에서는 양극 산화를 통해 얻어지는 다공성 니오븀 산화물 제조에 양이온 계면활성제인 Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide (CTAB)와 음이온 계면활성제인 Sodium Dodecyl Sulfate (SDS)의 영향을 비교 관찰하였다. SDS가 전해질에 첨가되어 제조된 다공성 니오븀 산화 막은 표면에 장시간 용출이 발생하지 않았고, 계면활성제가 첨가되지 않고 제조된 다공성 니오븀 산화 막의 두께와 비교 하였을 때 두께가 두 배 이상 증가된 값을 얻을 수 있었다. 하지만 CTAB가 전해질에 첨가되어 제조된 다공성 니오븀 산화물의 표면에는 용출이 일어났다. 이러한 차이점을 양성으로 대전된 니오븀산화물과 음이온/또는 양이온 계면활성제 사이의 상호작용에 근거하여 설명하였다.

Abstract : Effects of Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide (CTAB), which is a kind of cationic surfactants, and Sodium Dodecyl Sulfate (SDS), which is a kind of anionic surfactants on the anodic formation of nanoporous niobium oxide were compared. The addition of SDS could protect the surface from dissolution for long time, leading to the formation of niobium oxide with a double thickness (~400 nm) compared to that prepared without surfactant, whereas dissolution seriously occurred in the solution containing CTAB. The different behaviors were attributed to the interaction between the surfactants with positive (or negative) charge and positively charged niobium oxide.

Keywords : Niobium oxide, Anodization, Surfactant, CTAB, SDS

1. 서 론

니오븀 산화물은 물리적 특이성과 대량 생산화가 가능하기 때문에 염료 감응 형 태양전지나 커패시터, 바이오 센서 등 다양한 분야에서 활용이 예상되는 물질이다.¹⁻³⁾

예를 들어 니오븀 산화물은 유전율($\epsilon \sim 40$)이 알루미늄 산화물($\epsilon \sim 13.7$)에 비하여 3배 이상 크기 때문에 전해 커패시터로 적합하다.²⁾ 또한 다공성 니오븀 산화물을 기반으로 하는 바이오 센서의 민감도는 기존의 바이오 센서와 비교하여 2.3배 이상 큰 것으로 보고되었다.³⁾

니오븀 산화물은 수열합성법, ligand-assisted templating 등 다양한 방법으로 제조 가능하나, 최근 전기화학 양극 산화법에 의해 다공성 니오븀 산화물이 제조될 수 있음

*E-mail: jinsub@inha.ac.kr

이 보고되었다.^{4,7)} 전기화학적 양극산화방법은 제조방법이 쉽고 다공의 제어 가능성이 높으며 대량생산이 가능하다는 장점이 있다.⁸⁾

양극산화 방법의 니오븀 산화물의 제조는 일반적으로 불산과 황산(또는 인산)이 섞여있는 전해질에서 니오븀을 양극산화 하여 다공성 니오븀 산화물을 제조한다. 전해질 속의 인산은 불산으로부터 용출을 억제시키고 불산의 플루오르이온(F⁻)은 산화물의 용출을 일으켜 다공을 만드는 역할을 한다. 인산과 불산의 양을 조절하여 니오븀 산화물의 제조 시 2시간 이상 양극 산화를 하면 표면에서 용출이 일어나게 되어 다공성 산화 막의 성장두께는 200 nm로 제한된다.⁹⁾ 니오븀 산화물의 표면 용출을 제한시키고 다공의 깊이를 증가시키기 위한 연구로 열처리를 포함한 양극산화 연구가 보고되었다.¹⁰⁾ 이렇게 제조된 니오븀 산화물은 다공 깊이는 증가되지만 다공과 다공 사이에 연결되지 않은 층이 생성되어 제한적으로 니오븀 산화물을 이용하게 한다. 최근에 발표된 160°C, phosphate-glycerol 전해질에서 제조된 니오븀 산화물은 다공구조의 깊이가 수십 마이크로미터까지 제조될 수 있음을 보였다.¹¹⁾ 그러나 이 방법은 전해질 속의 수분을 모두 제거해야 하고 실험온도가 높아 다공성 니오븀 산화물을 만드는데 큰 어려움이 있다.

본 연구팀에서는 상온에서 쉽게 다공성 산화 막의 두께를 증가시키는 방법으로 전해질에 계면활성제를 첨가하여 양극산화를 하는 실험을 진행하였다. 전해질에 계면활성제를 첨가하여 니오븀을 양극산화 한 연구는 아직 보고되지 않았지만 실리콘의 경우 다공성 실리콘 산화막의 성장을 제어하기 위하여 계면활성제를 첨가한 양극산화 연구가 보고 되었다.¹²⁻¹⁴⁾ 특히 p-타입의 실리콘의 양극산화는 Cetyltrimethyl Ammonium Chloride(CTAC)를 전해질에 첨가 하였을 때 다공이 매우 잘 정렬된다고 보고되었다.¹²⁾ 고분자물질의 경우 계면활성제가 포함된 전해질에서 전기화학적 에칭을 통하여 고분자 표면의 다공의 모양과 깊이, 정렬도를 제어하는 연구가 보고되었다.¹⁵⁾

본 연구팀에서 선행 되었던 음이온 계면활성제 Sodium Dodecyl Sulfate(SDS)를 전해질에 소량 첨가하여 양극 산화를 하는 연구결과와 양이온 계면활성제인 Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide(CTAB)를 전해질에 첨가하여 같은 조건으로 양극산화 하여 제조된 니오븀 산화물을 비교 관찰하여 양극산화에 미치는 계면활성제의 영향을 살펴보았다.

2. 실험

두께가 0.25 mm인 니오븀(순도 99.9%)호일을 Goodfellow(England)로부터 구입한다. 실험에서 전해 용액으로 사용된 불산과 인산은 Aldrich로부터 구입하고

탈 이온수로는 저항이 18 MΩ이상인 3차 증류수를 이용하였다. Aldrich로부터 구매한 SDS 및 CTAB는 CMC (Critical Micelle Concentration)의 농도를 제조후 ml 단위로 용액에 첨가되었다. SDS 및 CTAB의 CMC농도는 25°C에서 각각 0.0082 mol/L 및 0.000933 mol/L이다. 니오븀 호일을 아세톤용액에 넣고 5분간 초음파세척기를 사용하여 세척한 후 에탄올과 증류수를 이용하여 다시 세척해 주고 질소기체로 말려준다. 니오븀 산화물의 제조를 위한 실험 온도는 15°C를 유지하였고 전압은 2.5 V를 인가해 주었다. 전해용액으로는 1 M의 인산과 1 wt%의 불산이 섞인 용액에 CMC 농도로 미리 제조된 소량의 CTAB 또는 SDS를 첨가하여 사용하였다. Potentiostat/galvanostat (AutoLab PGSTAT12, Eco Chemie)와 컴퓨터를 사용하여 1 cm²의 니오븀 호일은 working 전극, Pt는 counter 전극, Ag/AgCl/3 M KCl를 reference 전극으로 하는 3-전극 장치를 사용하여 양극산화 하였다. 양극 산화가 되는 동안에 교반 속도는 일정하게 유지하였다. (~180 rpm).

니오븀 산화물의 특징은 전기방사형 주사전자현미경(FE-SEM, S-4300)을 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

양극 산화된 니오븀 산화물의 다공의 두께는 Fig. 1과 Table 1에서처럼 시간이 증가 할수록 다공의 두께도 함께 증가한다. 하지만 2시간이상 양극 산화하면 Fig. 1의 (b)에 서처럼 니오븀 산화물의 표면에 용출이 일어나기 시작하여 양극 산화 후 4시간이 지나게 되면(Fig. 1의 (c)) 니오븀 산화물의 표면은 전부 용출로 뒤덮여 표면에서 다공의 모습을 관찰 하기 어려워진다.

니오븀 다공성 산화 막은 전해질 속 플루오르 이온(F⁻)의 공격성으로 인하여 다공이 생성되게 되지만 다공의 깊이가 깊어질수록 다공 속으로 플루오르이온의 이동이 어려워 지므로 플루오르 이온의 공격이 표면에 집중되어 니오븀 산화 막에 용출이 발생한다. 플루오르 이온의 공격으로 인하여 생성되는 용출로부터 산화 막을 보호해 주기 위해 전해질에 소량의 계면활성제를 첨가하여 니오븀을 양극산화 하였다.

Fig. 2는 15°C에서 SDS를 전해질에 소량 첨가하여 실험한 SEM이미지로 SDS의 양이 변화함에 따라 니오븀 산화 막의 두께가 달라지는 것을 관찰 할 수 있다. Fig. 2의 (a)-(b)는 SDS의 양이 증가 할수록 다공의 두께가 증가하는 이미지를 보여주고 Fig. 2의 (b)-(e)에서는 SDS의 양이 증가 할수록 다공의 두께가 감소하는 이미지를 보여준다. 이처럼 SDS의 양의 증가에 따라 다공의 두께가 증가하였다가 감소하는 현상은 니오븀 산화 막과 SDS의 charge-charge interaction으로 설명 될 수 있다.¹⁶⁾ 본 실험

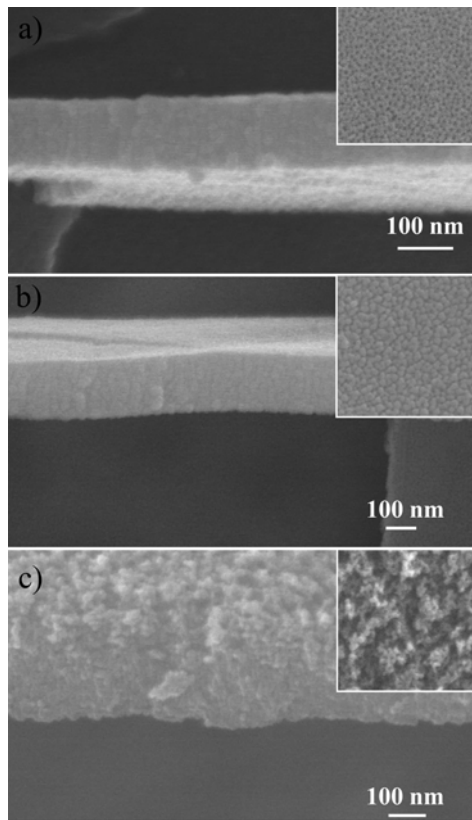


Fig. 1. FE-SEM cross-sectional images of niobium oxide prepared by anodization of Nb foils at 2.5 V in a mixture of 1 wt% HF and 1 M H_3PO_4 at 15°C for (a) 1 h, (b) 2 h, and (c) 4 h. Note that the insets show the top view images of each sample. Surface dissolution of anodic niobium oxide is observed in Figs. 1 (b) and (c).

Table 1. Thicknesses of anodic nanoporous niobium oxides as functions of concentrations of surfactants and anodizing time of niobium.

	Condition/c15°C	Time/h	Thickness/nm
None	.	1	113
	.	2	206
	.	4	260
SDS	0.001 ml	2	287
	0.01 ml	2	420
	0.1 ml	2	368
	1 ml	2	345
	10 ml	2	316
CTAB	0.001 ml	2	267
	0.01 ml	2	320
	0.1 ml	2	346
	1 ml	2	362
	10 ml	2	378

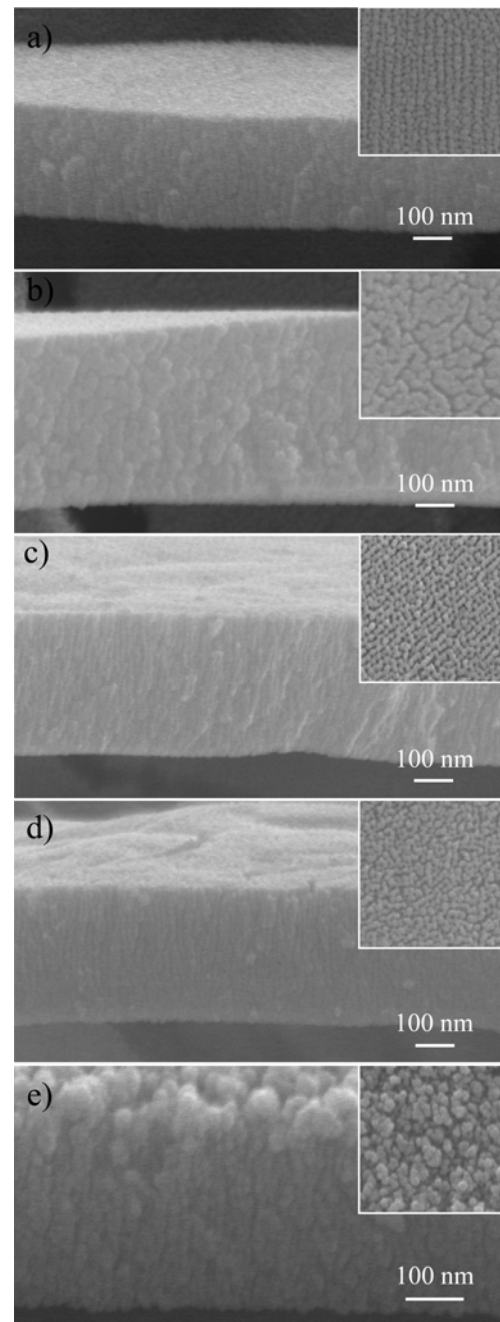


Fig. 2. FE-SEM cross-sectional images of niobium oxide prepared by anodizing Nb at 2.5 V for 2 h at 15°C in a mixture of 1 wt% HF and 1 M H_3PO_4 by adding (a) 0.001 ml SDS, (b) 0.01 ml SDS, (c) 0.1 ml SDS, (d) 1 ml SDS, and (e) 10 ml SDS. Note that the insets show the top view images of each sample. The thickness of niobium oxide that is prepared by addition of SDS increases compared to that prepared without surfactant.

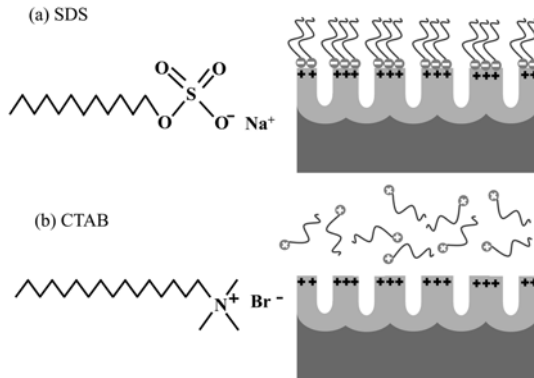


Fig. 3. Schematic diagram of surfactant assisted anodic growth of niobium with (a) SDS and (b) CTAB. Note that SDS that is a negative surfactant can be adsorbed on positively charged niobium oxide and (b) CTAB that is a positively surfactant cannot be adsorbed.

에서 사용된 전해질의 pH는 2.04로 강한 산성의 성질이고 니오븀 산화 막의 등전자 포인트는 4.1이므로 전해질 안에서 니오븀 산화 막의 표면은 양전하를 띄게 된다. 따라서 Fig. 3의 (a)에서처럼 음이온 계면활성제는 니오븀 산화 막의 표면에 물리적 흡착을 하여 표면을 용출로부터 보호하게 되고 다공성 산화 막의 두께는 증가 하게 된다.¹⁶⁾ 하지만 SDS의 양이 증가되면 SDS는 표면뿐 아니라 다공 벽에도 흡착되어 다공의 지름이 줄어들게 되고, 일정량 이상의 많은 양의 SDS를 첨가하여 양극산화 하게 되면 다공의 끝까지 SDS가 흡착하여 결국 다공의 길이 증가를 방해 하여 많은 양의 SDS 첨가는 다공의 두께를 감소시키는 역할을 하게 된다. 니오븀 산화 막 표면의 용출과 다공의 길이를 고려하였을 때 전해질 속 가장 적절 한 SDS의 양은 0.01 ml라고 판단된다.

CTAB를 전해질에 첨가하여 양극 산화된 니오븀 산화 막의 표면은 Fig. 4에서 관찰 할 수 있고, 다공의 길이는 Table 1에서 관찰 가능하다. 전해질 속 CTAB의 첨가량이 증가 할수록 니오븀 산화 막 다공의 두께도 증가하였지만 첨가된 CTAB의 양에 관계 없이 표면의 용출이 심하여 표면에서 다공을 관찰 하기 어려웠다. Fig. 4의 (a)-(e)를 보면, Fig. 1의 (b)와 비교 하였을 때 두 이미지 모두 같은 온도와 시간 조건에서 양극 산화 된 니오븀 산화 막임에도 불구하고 Fig. 1의 (b)는 용출이 시작되려고 하는 반면 Fig. 4의 (a)-(e)에서는 이미 표면에 심한 용출이 일어난 것을 볼 수 있다. CTAB의 첨가로 인하여 표면의 용출 정도가 심해 지는 것은 CTAB가 전해질 속에서 F⁻ 이온의 이동을 돕거나 용출되어 나오는 니오븀 이온을 빠르게 계면으로부터 이동시켜 니오븀의 용출이 용이하게 만드는 것으로 여겨진다. 이것은 Fig. 5의 그래프에서도 관찰이 가능

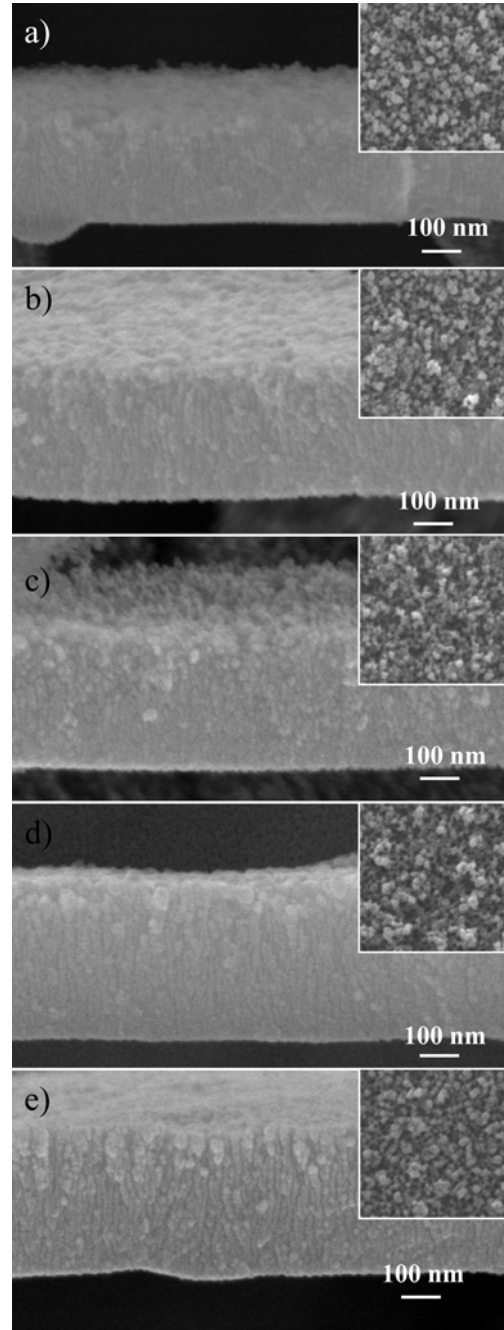


Fig. 4. FE-SEM images of niobium oxide prepared by anodizing Nb at 2.5 V for 2 h at 15°C in a mixture of 1 wt% HF and 1 M H₃PO₄ by adding (a) 0.001 ml CTAB, (b) 0.01 ml CTAB, (c) 0.1 ml CTAB, (d) 1 ml CTAB, and (e) 10 ml CTAB. Note that the insets show the top view images of each sample. The thickness of niobium oxide that is prepared by addition of CTAB does not increase compared to that prepared without surfactant.

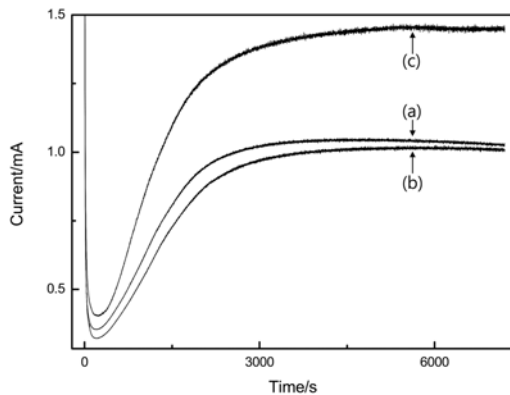


Fig. 5. Current-time transient of anodization of niobium (a) without surfactant, (b) with SDS, and (c) with CTAB. Note that anodization is carried out at 2.5 V in a mixture of 1 wt% HF and 1 M H_3PO_4 at 15°C with(or without) surfactant.

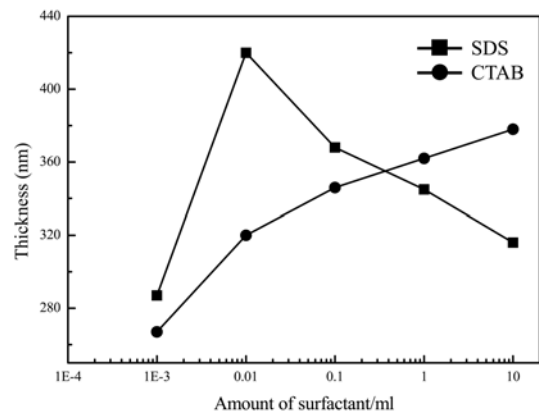


Fig. 6. Thickness of anodic nanoporous niobium oxides as a function of concentrations of anionic SDS (■) and cationic CTAB (●) surfactants.

한데, SDS가 포함된 전해질과 계면활성제가 포함되지 않고 제조된 니오븀 산화물의 그래프에 비하여 CTAB가 포함되어 제조된 니오븀 산화물의 전류의 값이 월등히 큰 것을 볼 수 있다. 언급하였듯이, CTAB는 전해질 속에서 플루오르 이온의 이동을 돕는 역할을 하여 플루오르 이온의 속도를 높이고, 이로 인해 플루오르 이온과 니오븀 산화막 표면 사이의 반응은 촉진되어 전류의 값은 월등히 커지고 표면 용출이 일어나기까지의 시간이 짧아지는 것으로 예상된다. 또한 전해질 속 CTAB의 양이 증가할 수록 다공 안에 용출되어 나오는 니오븀 이온의 이동이 원활해져서 길이가 증가되지만 표면의 용출도 매우 활발하게 일어나게 되어 길이의 증가만큼이나 표면이 전해질에 용해도 빨라져서 SDS의 경우만큼 길이의 성장은 일어날 수 없게 된다.

Fig. 6는 전해질에 계면활성제가 첨가되어 제조된 다공성 니오븀 산화막의 두께 그래프이다. 니오븀 산화막의 다공의 두께를 위한 SDS의 최적의 농도는 0.01 ml이고 이때의 두께는 Table 1에서 420 nm임을 알 수 있지만 CTAB의 최적의 농도는 알 수 없었다. 전해질에 포함된 CTAB의 양이 증가 할수록 다공성 니오븀 산화막의 두께도 함께 증가 했기 때문이다. 전해질 속에 CTAB를 첨가하여 제조된 다공성 니오븀 산화막의 최대 길이는 378 nm로 이는 표면의 용출도 함께 포함된 길이로 SDS를 첨가하여 제조된 다공의 최대 두께보다 약 40 nm 짧았다. 또한 CTAB의 농도와 관계없이 다공성 니오븀 산화막의 표면에 심한 용출이 발생 하였기 때문에 다공성 니오븀 산화막의 제조 시 최적의 CTAB의 농도는 얻을 수 없었다.

4. 결 론

본 실험은 니오븀 산화막의 표면 용출을 억제하고 다

공의 두께를 증가시키기 위하여 전해질 속에 SDS와 CTAB를 소량 첨가하여 양극 산화의 방법으로 니오븀 산화막을 제조 하였다. 양극 산화 시 전해질 속에 SDS의 첨가는 니오븀 산화막 표면과 SDS간의 물리적 흡착을 발생시켰고 그 결과 플루오르 이온으로부터 산화막의 표면을 보호하고 다공의 두께를 증가시키는 것을 볼 수 있었다.

전해질에 포함된 소량의 CTAB는 니오븀 산화막의 다공의 두께 증가는 가져 왔지만 산화막의 표면을 용출로부터 보호 하지 못했고, CTAB가 전해질에 첨가되지 않고 제조된 니오븀 산화막보다 더 많은 용출을 산화막의 표면에 발생시켰다. 이는 전해질에 SDS를 첨가하여 제조된 니오븀 산화막과 비교하였을 때 표면의 용출도 심하고 다공의 두께도 크게 증가되지 않았기 때문에 다공성 니오븀 산화막의 두께 증가를 위한 방법으로 전해질 속 CTAB의 첨가는 크게 유용하지 않은 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 인하대학교 교내 연구비 지원을 받았습니다.

참고문헌

1. R. Katoh, A. Furube, T. Yoshihara, K. Hara, G. Fujihashi, S. Takano, S. Murata, H. Arakawa, and M. Tachiya, 'Efficiencies of Electron Injection from Excited N3 Dye into Nanocrystalline Semiconductor (ZrO_2 , TiO_2 , ZnO , Nb_2O_5 , SnO_2 , In_2O_3) Films' *J. Phys. Chem. B*, **108**, 4818 (2004).
2. V. Fischer, H. Starmer, D. Gerthsen, M. Stenzel, H. Zillgen, and E. Ivers-Tiffke, 'Niobium as new material for electrolyte

- capacitors with nanoscale dielectric oxide layers' in *Proc. 7th Int. Conf. Properties Applications Dielectric Materials*, **3**, 1134 (2003).
3. S. Rho, D. Jahng, J. H. Lim, J. Choi, J. H. Chang, S. C. Lee, and K. J. Kim, 'Electrochemical DNA biosensors based on thin gold films sputtered on capacitive nanoporous niobium oxide' *Biosens. Bioelectron.*, **23**, 852 (2008).
 4. I. C. M. S. Santos, L. H. Loureiro, M. F. P. Silva, and A. M. V. Cavaleiro, 'Studies on the hydrothermal synthesis of niobium oxides' *Polyhedron*, **21**, 2009 (2002).
 5. D. M. Antonelli, 'Synthesis of macro-mesoporous niobium oxide molecular sieves by a ligand-assisted vesicle templating strategy' *Microporous Mesoporous Mater.*, **33**, 209, (1999).
 6. D. M. Antonelli, and Y. J. Ying, 'Synthesis of hexagonally packed mesoporous TiO_2 by a modified sol-gel method' *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **34**, 2014 (1995).
 7. D. Velten, E. Eisenbarth, N. Schanne, and J. Breme, 'Bio-compatible Nb_2O_5 thin films prepared by means of the sol-gel process' *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, **15**, 457 (2004).
 8. R. L. Karlinsey, 'Preparation of self-organized niobium oxide microstructures via potentiostatic anodization' *Electrochem. Commun.*, **7**, 1190 (2005).
 9. 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 $\text{HF}/\text{H}_3\text{PO}_4$ ' *Electrochim. Acta*, **51**, 5502 (2006).
 10. J. Choi, J. H. Lim, J. Lee, K. and J. Kim, 'Porous niobium oxide films prepared by anodization-annealing-anodization' *Nanotechnology*, **18**, 055603 (2007).
 11. H. Habazaki, Y. Oikawa, K. Fushimi, Y. Aoki, K. Shimizu, P. Skeldon, and G. E. Thompson, 'Importance of water content in formation of porous anodic niobium oxide films in hot phosphate-glycerol electrolyte' *Electrochim. Acta*, **54**, 946 (2009).
 12. K. J. Chao, S. C. Kao, C. M. Yang, M. S. Hseu, and T. G. Tsai, 'Formation of high aspect ratio macropore array on p-type silicon' *Electrochem. Solid-state Lett.*, **3**, 489 (2000).
 13. G. Sotgiu, L. Schirone, and F. Rallo, 'On the use of surfactants in the electrochemical preparation of porous silicon' *Thin solid films*, **297**, 18 (1997).
 14. Y. H. Oga, A. Koyama, F. A. Harraz, M. S. Salem, and T. Sakka, 'Electrochemical formation of porous silicon with medium-sized pores' *Electrochemistry*, **75**, 270 (2007).
 15. P. Yu. Apel, I. V. Blonskaya, S. N. Dmitriev, T. I. Mamonova, O. L. Orellovitch, B. Sartowska, and Yu. Yamauchi, 'Surfactant-controlled etching of ion track nanopores and its practical applications in membrane technology' *Radiat. Meas.*, **43**, S552 (2008).
 16. J. E. Yoo and J. Choi, 'Surfactant-assisted growth of anodic nanoporous niobium oxide with a grained surface' *Electrochim. Acta*, **55**, 5142 (2010).