



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

鄭澤東教授指導

碩士學位 請求論文

3차원 나노다공성 백금 박막의
형태와 전기 화학적 감응에 대한
전기도금 조건의 영향

2009

誠信女子大學校 大學院

化學科

宋娟周

3차원 나노다공성 백금 박막의
형태와 전기 화학적 감응에 대한
전기도금 조건의 영향

鄭澤東 教授指導

이 論文을 碩士學位 論文으로 提出함

2008년 11월

誠信女子大學校 大學院

化學科

宋 娟 周

認 准 書

宋娟周의 碩士學位 論文으로 認准함.

審査委員_____ 印

審査委員_____ 印

審査委員_____ 印

誠信女子大學校 大學院

논문 개요

본 연구자는 비이온 계면활성제의 역미셀 (L_2) 용액에서 전기도금된 3차원 나노 다공성 백금(L_2 -ePt) 박막의 형태와 전기화학적 촉매효과에 대해 연구하였다.

지금까지 기둥과 동공 혼성구조 제조방법들 중 다공성 박막에 합금을 전기도금 시킨 후, 한 가지 금속성분을 제거하는 것이 대표적이다. 그러나 직접적 전기도금에 의한 나노 다공성 금속박막에 대한 연구는 드물다.

1장에서는 도금된 L_2 -ePt 박막의 형태를 도금 전위, 도금시 흘려주는 전하량 그리고 표면 세척 조건을 달리하여 형태를 관찰하였고, 산소의 환원, 과산화수소의 환원 그리고 글루코즈의 산화 실험을 통해 L_2 -ePt 의 전기화학적 촉매 특성과 거칠기 인자의 영향에 대해 연구하였다.

2장에서는 3차원 나노 동공들로 구성된 2차원 백금 기둥구조를 간단한 전기도금에 의해 제조하였다. 이 혼성구조는 다공성 알루미늄 박막의 1차원 채널에 역미셀 용액을 채워 전기도금에 의해 형성되었다.

이 연구에서 비이온 계면활성제의 역미셀(L_2) 용액에서 한 단계로 전기도금하여 기둥과 3차원 나노다공성 혼성구조를 갖는 백금 박막을 제조하였다.

목 차

논문 개요

그림 목록

I. 서론	1
1. 나노 기술	1
2. 나노 다공성 물질	2
3. 다공성 백금 박막의 제조	3
4. 전기화학과 나노 다공성 물질	4
5. 연구의 목적	6

II. 실험	8
--------	---

1장. 역미셀 용액으로부터 전기도금된 3차원 나노다공성 백금 박막의 특성 연구: 형태와 전기적 촉매 거동

1. 서론	8
2. 실험	10
2.1. 시약	10
2.2. 실험 기기	10
2.3. 전기 도금을 위한 용액 제조	10

2.4. 나노다공성 백금 박막의 제작	11
2.5. 전기화학 실험	11
3. 결과 및 고찰	14
3.1. 나노다공성 백금 박막의 형태	14
3.1.1. 전기도금 조건에 따른 형태	14
3.1.2. 전기화학적 특성	17
3.1.3. 세척조건에 따른 비교	23
3.2. 나노다공성 백금 박막의 전기적 촉매 작용	30
3.2.1. 다양한 거칠기 인자를 갖는 L ₂ -ePt 전극	30
3.2.2. L ₂ -ePt 의 산소 환원	32
3.2.3. L ₂ -ePt 의 과산화수소 환원	34
3.2.4. L ₂ -ePt 글루코즈 산화	36
4. 결론	38

**2장. 나노다공성 백금 기둥 혼합 구조의 제조 및 특성 연구:
형태와 전기적 촉매 거동**

1. 서론	39
2. 실험	39
2.1. 시약	39
2.2. 실험 기기	40
2.3. 전기 도금을 위한 용액 제조	40
2.4. 나노다공성 백금 박막의 제작	41
2.5. 전기화학 실험	41

3. 결과 및 고찰	43
3.1. AAO 및 특정 전위에서 도금된 L_2 -ePt 기둥 구조 관찰.....	43
3.2. 다양한 전위 조건에서의 L_2 -ePt 기둥구조 관찰.....	47
4. 결론	51

참고문헌

ABSTRACT

그림 목록

그림 1.	역미셀 용액에서 전기도금된 3차원 나노 다공성 백금 (L ₂ -ePt) 형성 과정	9
그림 2.	백금 전기도금을 위한 전기화학 셀	13
그림 3.	같은 거칠기 인자(~200)의 L ₂ -ePt의 표면 관찰을 위한 FESEM 사진	15
그림 4.	같은 거칠기 인자(~200)의 L ₂ -ePt의 측면 관찰을 위한 FESEM 사진	16
그림 5.	-0.2, -0.18, -0.16 그리고 -0.1V vs. Ag/AgCl 인 전위에서 흘러 준 전하량에 따른 거칠기 인자 비교	19
그림 6.	-0.2, -0.18, -0.16 그리고 -0.1V vs. Ag/AgCl 인 전위에서 흘러 준 전하량에 따른 박막의 두께 비교	20
그림 7.	거칠기 인자와 두께의 비교	21
그림 8.	-0.1과 -0.2V vs. Ag/AgCl 사이의 일정전위에서 같은 거칠기 인자 (~200)를 갖는 L ₂ -ePt 제조에 의한 도금 시간 비교	22
그림 9.	계면활성제 제거를 위한 세척조건에 따른 형태 관찰	25
그림 10.	세척 조건에 따른 L ₂ -ePt의 단면을 관찰하기 위한 FESEM 사진	26
그림 11.	계면활성제의 잔유물을 알아보기 위한 XPS(X-ray Photoelectron spectroscopy)	28
그림 12.	L ₂ -ePt의 세척조건에 따른 전기적 촉매 활성을 비교하기 위한 글루코즈 산화 실험	29

- 그림 13. (A) 1M 황산 용액에서 주사 속도 0.2Vs^{-1} 로 측정된 $\text{L}_2\text{-ePt}$ (거칠기 인자,234)의 순환 전압 전류그림 ; (a) $\text{L}_2\text{-ePt}$ 전기도금 하기전 금전극의 순환 전압전류그림.(B) -0.2V vs. Ag/AgCl , $40\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 도금시 흘려준 전하량에 따른 거칠기 인자31
- 그림 14. (A) PBS에서 $\text{L}_2\text{-ePt}$ 의 산소 환원을 측정하기 위한 선형 훑음 전압-전류그림(Linear sweep voltammogram,LSV) (B) $\text{L}_2\text{-ePt}$ 의 산소 환원 전류밀도를 $+0.1\text{V}$ 에서 값을 취하여 거칠기 인자에 대해 도시한 그림33
- 그림 15. (A) PBS에서 $\text{L}_2\text{-ePt}$ 의 과산화수소 환원을 측정하기 위한 선형 훑음 전압-전류그림(Linear sweep voltammogram,LSV). (B) 0V vs. Ag/AgCl 인 특정 전위에서 전류법에 의해 측정된 과산화수소 환원 전류밀도를 거칠기 인자에 대해 도시한 그림35
- 그림 16. (A) 글루코즈 농도 변화(1, 3, 6, 10, 15, 20 mM)에 따른 글루코즈 산화 전류밀도 그림. (B) 글루코즈 산화 반응에서 거칠기 인자의 영향. (C) 거칠기 인자에 따른 6 mM 글루코즈의 산화 전류 밀도를 도시한 그림. (D) 거칠기 인자에 따른 15mM 글루코즈의 산화 전류 밀도를 도시한 그림37
- 그림 17. $\text{L}_2\text{-ePt}$ 기둥 혼성구조의 제작 과정(위)와 $\text{L}_2\text{-ePt}$ 형성 과정42
- 그림 18. FESEM 을 이용한 AAO 구조 관찰44
- 그림 19. $-0.2\text{ V vs. Ag/AgCl}$ 전위에서 3 C cm^{-2} 의 전하량을 흘려주어 전기도금된 $\text{L}_2\text{-ePt}$ 기둥구조의 FESEM 사진(A and B).(C) 전기화학적 세척후의 사진. 거칠기 인자는 230으로 측정됨45
- 그림 20. $-0.2\text{ V vs. Ag/AgCl}$ 전위에서 3 C cm^{-2} 의 전하량을 흘려주어

	전기도금된 L ₂ -ePt 기둥의 TEM 사진	46
그림 21.	(A) L ₂ -ePt 기둥 구조의 순환 전압전류 그림. (B) 다양한 전위 에서 흘려준 전하량에 대한 거칠기 인자	49
그림 22.	(A) 전기도금의 초기에 L ₂ -ePt 기둥의 FESEM 사진. (B) 좀더 많은 전하량을 흘려준 L ₂ -ePt 기둥의 FESEM 사진	50

I. 서론

1. 나노 기술 (Nanotechnology)

미국 나노 기술 주도 계획 (National Nanotechnology Initiative, NNI)에 따르면 다음 세 가지와 모두 관련되어 있을 때 나노 기술이라고 부른다.

첫째, 원자, 분자, 또는 거대분자를 이용하되 1차원 길이 기준으로 1-100 nm 수준에서 이루어지는 연구개발.

둘째, 나노미터 영역의 크기 때문에 발생하는 독특한 물성과 기능성을 가지는 구조나 장치, 시스템을 이용하거나 창조하는 것.

셋째, 원자수준의 크기 영역에서 조작하거나 제어하는 기술.

통상 나노기술에는 나노 물질이 연구개발 대상 혹은 도구로 개입되는데, 나노 물질은 나노 입자(0차원), 선(1차원), 동공(2차원 내지는 3차원)등으로 구분된다.

결국 나노 기술이란 단순한 크기 차이로 인해 파생되는 여러 가지 물리, 화학적 특성을 이용하는 기술이다. 바꾸어 말하면, 화학적 조성은 같더라도 어떤 물질의 기하학적 크기나 모양이 나노미터 수준이기 때문에 독특하게 달라지는 물성을 활용하는 기술을 일컫는다.

이미 알려진 바와 같이, 나노 기술에 대한 관심이 고조 되면서, 전자산업이나 나노 소재 부품 산업에의 응용 가능성 여부가 적극적으로 타진되고 있다.[1]

2. 나노 다공성 물질 (Nanoporous material)

나노 다공성 물질(nanoporous material)이라고 하면 직경이 나노 미터 수준인 구멍들을 다수 가지고 있는 물질을 말한다.

국제 순수 및 응용 화학 연맹(IUPAC)의 공식 분류에 따르자면 2 nm이하의 구멍은 미세 동공(micropore), 2-50 nm은 중기공(mesopore), 그리고 50 nm이상은 거대 동공(macropore)으로 분류된다. 재질에 구멍이 많게 되면 겉보기 면적에 비해 표면적이 매우 넓어지게 되고 겉보기 밀도는 낮아지게 되는데, 이는 화학반응을 촉진하고 높은 흡착량을 허용하며 열전도를 제어할 수 있고 가벼우면서도 강하기 때문에 기계 재료로서 중요한 의미가 있다. 그래서 많이 응용되고 있는데, 예컨대 촉매인 제올라이트나 오랫동안 탈취제나 향균제로 쓰인 숯도 주위에서 쉽게 얻을 수 있는 다공성 재료이다.

이처럼 다공성 재질의 유용성은 나노 기술이 대두되기 훨씬 이전부터 알려져 있었고 연구도 활발히 이루어 졌다.

그러나 동공의 크기가 나노미터 수준으로 작아지면서 다공성 재료에 대한 학문적, 기술적 관점이 동시에 달라지기 시작하였다. 동공이 나노미터 수준이 되면 그 크기가 분자의 그것과 비견할만한 영역에 도달하게 된다. 이를테면 마이크로미터 수준의 직경을 가지는 금 입자는 단순히 표면적만 넓어질 뿐 물성에 있어서 거시적인 금과 다르지 않다. 그러나 나노미터 수준의 직경을 가지는 금 나노 입자는 성질이 크게 달라진다. 크기에 따라 민감하게 색깔이 변화할 뿐만 아니라 화학적인 성질도 변화한다.

입자가 아니라 동공인 경우에는 분자의 출입에 제한을 가할 수 있을 정도의 환경이 조성되고 동공 내부에 특정 분자가 들어갈 경우에는 단순한 확산에 동공 벽면과 짧은 시간에 무수한 충돌을 하게 된다. [1]

3. 다공성 백금 박막의 제조

몇 nm의 동공 크기를 갖는 나노 다공성 금속 박막은 지난 10여 년 동안 연구 되어 왔다.[2-4]

나노 다공성 백금 박막의 제조방법으로 자기 조립된 계면활성제의 주형을 이용한 전기도금이 다수 제시되어 왔고, 1차원 나노 다공성구조로 육방구조로 정렬된 나노 동공들을 갖는 액정 상 주형[3](H₁ 상), 조절 전위에 의한 계면활성제 조립[4] (반원통/원통형 미셀)등이 주형으로 사용되었다. 3차원 나노 다공성 백금 박막은 역미셀 용액상 (L₂ 상)에서 제조되었다.[2]

1차원 또는 3차원 나노 다공성 백금 박막의 발달의 주요 동기는 에너지 저장 물질[5], 촉매[6-10], 센서[11-14]의 분야에서 사용될 수 있는 능력이 뛰어나기 때문이다.

1차원 나노 다공성 백금 박막은 제조 조건, 형태, 전기화학적 특성에서 상대적으로 광범위하게 연구되어 왔다.[3-6,12,15-17] 그러나, 3차원 나노 다공성 백금 박막의 제조 방법이 보고된 후에 그것에 대한 연구는 진행되지 않았다.[2]

3차원 나노 다공성 백금의 형태 (표면 구조, 거칠기 인자, 박막 두께)의 전기도금 조건에 대한 영향은 목적된 응용을 위한 최적의 나노 다공성 전극을 규정하기에 중요한 정보이다.

한편, 나노 다공성 물질들의 매우 좁은 동공은 쉽게 막히고 물질 이동이 느려 심각한 문제를 가진다. 이 문제의 한 가지 해결책은 나노 다공성 표면에 더 잘 도달 할 수 있게 도와주는 추가적인 통로를 도입한 혼성 나노 구조를 형성하는 것이다. 하지만, 혼성 나노 구조에 관해서는 단지 몇 가지 연구만 보고되었고, 가장 일반적인 예로는 다공성 막을 통해 금속 합금의 전

기도금 후 한 가지 금속성분을 제거하는 것이다.

이와 같은 방법으로 보고된 나노 다공성 금속 박막의 제조 방법들은 다음과 같다.

Erlebacher et al. 에 의한 합금의 한 성분 제거에 의한 미세 다공성 구조 제조[19,20], Searson et al. 의 금속 제거를 위해 합금의 전기화학적 도금 방법이 있다[21,22].

금속 제거에 의해 형성된 미세 다공성 박막은 10 nm 보다 큰 동공을 보였고, 이 방법은 혼합 나노 다공성 구조에 이미 적용 되었다.

거대 동공에 합금을 채우고 다공성 주형과 금속 제거에 의해 혼합 미세 다공성 구조가 형성되는 것이 탑다운(top-down) 방식이고, 자기 조립된 계면활성제의 주형을 기반으로 전기도금 하는 것이 바텀업(bottom-up) 방식이다.

본 연구에서 혼합 나노 다공성 백금 박막은 다공성 알루미나 박막의 1차원 채널에 역미셀(L₂ 상) 구조를 갖는 백금 도금용액을 채워 전기도금하는 바텀업(bottom-up) 방식으로 제작하였다.

본 논문에서 역미셀 용액에서 전기도금으로 제작된 3차원 나노 다공성 백금 박막을 L₂-ePt 라고 명명한다.

4. 전기화학과 나노 다공성 물질

나노미터 크기의 다공성 구조가 기존의 전기화학에게 가지는 의미는 그동안 특별히 주목받지 못해왔다. 과거 주로 연구되었던 다공성 물질들이란 대부분 나노미터보다는 훨씬 더 큰 크기의 동공 구조들을 가졌기 때문이다.

전해질이 존재하는 용액 속에 도체 전극이 담겨 있을 때 전극과 용액 사이에 전위차가 걸리면 전기적 이중층이 형성되고 전기적 전위는 이 근처에서 주로 변화된다.[29]

Gouy와 Chapman, Stern의 고전적인 모델에 따르면 전극에 일정한 전위차가 걸려 있으면 전극 표면으로부터의 거리에 따라 전위가 변화한다. 흔히 걸린 전위차의 67%만큼 떨어지게 되는 위치와 전극 사이의 거리를 특이 길이(characteristic length) 또는 Debye 길이(Debye length, κ^{-1})라고 하는데 진한 전해질 수용액에서 약 1-2 nm 가량 된다. 그동안 이 길이는 전극 표면의 실제 형태에 비해 워낙 작았으므로 단지 ‘전극 표면’ 또는 ‘전극 표면 근처’라는 말로 대치되었을 뿐 자세한 논의는 할 필요가 없었다. 그러나 동공 크기가 2-4 nm 근처가 되면 이제는 더 이상 Debye 길이를 무시할 수 없게 된다.

Debye 길이는 용액 중의 전해질 농도와 긴밀한 함수 관계가 있어서 전해질 농도가 낮아짐에 따라 점점 길어진다. 즉 나노 물질, 특히 중기공성 소재를 전극으로 사용함으로써 이제 새로운 변수가 나타나게 되었다고 볼 수 있다.

액정의 자기조립 현상을 이용하면 1차원적으로 배향된 유기물 구조를 만들 수 있고, 그 위에 백금을 도금한 후 액정을 씻어내면 3 nm 내외의 직경을 가지는 동공이 균일하게 분포된 중기공 다공성 백금 구조를 만들 수 있다. 편의상 Debye 길이가 동공 반지름(1.5nm)보다 충분히 작다면 전극과 용액 사이에 걸린 전위차는 실제로 동공 내부 벽면을 따라 형성될 것이다. 그렇게 되면 겉보기 면적에 비해 매우 넓은 실제 백금 표면적이 전기화학 반응을 위해 사용가능하게 될 것이고, 용액 중 전기화학적으로 산화 또는 환원될 수 있는 물질이 있을 경우 동공이 없는 매끄러운 평면 전극에 비해 훨씬

큰 전류가 흐를 것으로 예상 되었다.[27]

보고된 바에 따르면, 1차원 나노 다공성 백금 전극은 과산화수소의 산화/환원[12], 산소의 환원[6], 그리고 글루코즈의 산화반응[14]을 위한 전기적 촉매 활성을 가진다. 3차원 나노다공성 백금은 글루코즈의 산화반응의 전기적 촉매 효과를 보였다.[2]

5. 연구의 목적

L_2 -ePt의 형태 (표면 구조, 거칠기 인자, 박막 두께) 에서 전기도금 조건의 영향에 대한 정보는 목적된 응용을 위한 최적의 나노 다공성 전극을 규정하기에 중요하다.

보고된 L_2 -ePt는 $-0.2\text{ V vs. Ag/AgCl}$ 인 특정전위에서 전기도금하여 제작되었고, 표면 구조와 흘려준 전하량에 따른 거칠기 인자의 의존성을 보여주었다.[2] 그러나, 다른 전위에서 전기도금된 L_2 -ePt의 표면 구조와 전기화학적 거동은 아직 자세히 연구되지 않았다.

본 논문은 제조 조건에 따른 형태적, 전기화학적 특성을 연구하여 L_2 -ePt의 자세한 정보를 나타내기 위함이다.

1장에서는 L_2 -ePt의 형태 (표면 구조, 거칠기 인자, 박막 두께)와 전기적 촉매 효과에 대한 전기도금 조건과 세척조건의 영향을 연구하였다.

글루코즈의 산화는 매우 느린 반응으로 충분히 큰 거칠기 인자를 필요로 하지만 산소와 과산화수소의 환원은 빠른반응으로 확산지배 반응일 것이다. 따라서 낮은 거칠기 인자에서 전기적 촉매 효과가 제한되고 산화/환원 전류가 포화될 것이라고 예상된다.

2장에서 기둥과 3차원 나노다공성 혼합구조의 백금 박막을 비이온 계면 활성제의 역미셀(L₂) 용액에서 한 단계의 전기화학도금에 의해 제조하였다.

지금까지 기둥과 동공 혼합 구조 제조 방법들 중 다공성 박막에 합금을 전기도금 시킨 후, 한 가지 금속성분을 제거하는 것이 대표적이다. 그러나 직접 전기도금된 혼합 나노다공성 금속박막에 대한 연구는 드물다.

II. 실험

1장. 역미셀 용액으로부터 전기도금된 3차원 나노다공성 백금 박막의 특성 연구

1. 서론

비이온 계면활성제의 역미셀(L_2) 용액에서 전기도금된 3차원 나노다공성 백금(L_2 -ePt) 박막의 형태와 전기화학적 촉매 효과에 대해 연구하였다.(그림 1)

도금된 L_2 -ePt 박막의 형태는 도금 전위, 도금시 흘려주는 전하량 그리고 표면 세척 조건을 달리하여 관찰하였다. 다양한 거칠기 인자를 갖는 L_2 -ePt의 전기화학적 촉매 특성은 산소의 환원, 과산화수소의 환원 그리고 글루코스의 산화 실험을 통해 연구되었다.

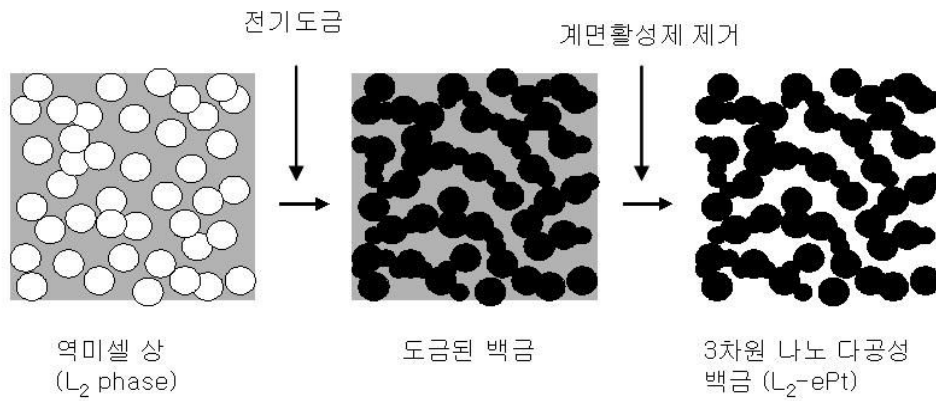
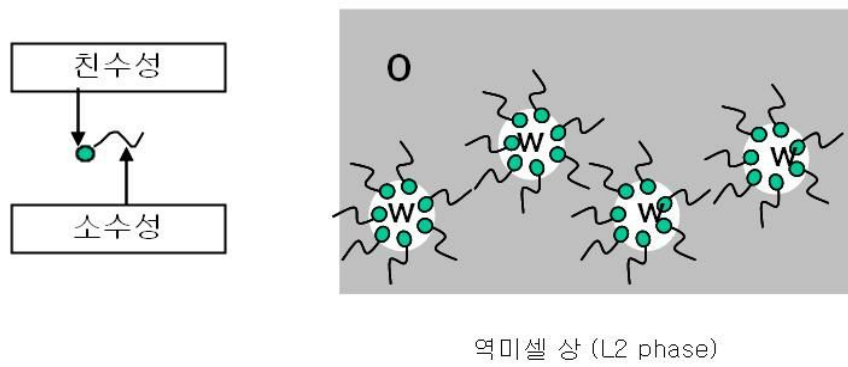


그림 1. 역미셀 용액에서 전기도금된 3차원 나노 다공성 백금(L₂-ePt) 형성 과정.; 역미셀 용액의 친수성(흰색 원), 소수성(회색), 서로 연결된 전기도금된 백금 나노입자(검은색), 계면활성제 제거 후 빈 동공(흰색).

2. 실험

2.1. 시약

트리톤 엑스-100(t-octylphenoxy polyethoxy ethanol, TX-100, Sigma), 백금 산(hydrogen hexachloroplatinate hydrate, Aldrich), 글루코즈(D-(+)-glucose, Sigma), 황산(sulfuric acid, Dae Jung), 과산화 수소(hydrogen peroxide, Dae Jung) 염화 나트륨(sodium chloride, Dae Jung), 0.3 μm 알루미나(Buehler, Lake Bluff), 0.05 μm 알루미나(Buehler, Lake Bluff)는 모두 구입하였고, 특별한 정제 없이 사용했다.

2.2. 실험 기기

백금의 전기도금과 다른 전기화학적 실험 수행을 위해 일정전위기(potentiostat)(CHI660A, Ch instrument, Austin, TX78733, USA)를 사용하였고, 전기도금의 온도를 조절하기 위해 워터자켓이 연결된 항온기를 사용하였다. 백금 박막의 동공 크기, 두께 및 표면을 관찰하기 위하여 전자투과현미경(Transmission Electron Microscopy, TEM), 전계방사형 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscopy, FESEM)을 사용하여 박막의 형태를 측정하였고, 계면활성제의 잔유물을 알아보기 위해 XPS(X-ray Photoelectron spectroscopy)를 측정하였다.

2.3. 전기 도금을 위한 용액 제조(Preparation of Deposition solution)

TX-100 50 wt%, 0.3 M NaCl 수용액 45 wt%, and 백금산 5 wt%의 혼합 용액을 만들었다. 섞여진 혼합물을 60 °C 에서 유지시켜 균일한 상태로 만들고 혼합물의 온도를 실온으로 낮추었다.(23-26 °C)

2.4. 나노다공성 백금 박막의 제작(Fabrication of nanoporous Pt film)

FESEM, TEM, XPS 측정을 위한 기판전극은 실리콘 웨이퍼에 티타늄, 금을 스퍼터로 올려 제작하였고, 전기화학 실험을 위한 기판전극은 실험실에서 직접 제작한 금 전극(직경 1 mm)을 사용하였고, 전기도금 전에 0.3 μm 와 0.05 μm 알루미나(Alumina)를 이용하여 연마한 후, 증류수에서 20분 정도 초음파 처리(sonication) 하였다.

나노 다공성 백금 박막은 백금 도금용액을 전기화학 셀에서 온도를 40 °C 로 유지시키면서 -0.1 V와 -0.2 V vs. Ag/AgCl 사이의 일정전위를 가해 기판 전극에 전기도금하여 제조하였다.(그림 2)

계면활성제를 제거하기 위한 세척조건의 영향을 알아보기 위해 몇 가지 다른 방법으로 세척하였다.

세척1은 실온에서 증류수에 하루 동안 담가 놓았고, 세척2는 실온에서 증류수에 하루 동안 담가 놓은 후 전기화학적 세척을 수행 하였다. 세척3은 증류수에 1시간 담가 놓은 후 끓는 증류수에 담가 세척하였고, 세척4는 증류수에 1시간 담가 놓은 후 끓는 증류수에 담가 세척한 후 전기화학적 세척을 수행 하였다.

2.5. 전기화학 실험

모든 전기화학 실험은 일정 전위기(potentiostat)(CHI660A, Ch instrument, Austin, TX78733, USA)를 사용하였고, 순환 전압전류 실험을 하기 위해 Ag/AgCl (in 3M KCl)을 기준전극(reference electrode)으로 사용했고, 보조전극(counter electrode)으로는 백금선을 사용하였다.

백금전극의 거칠기 인자는 1M 황산 용액에서 측정된 순환 전압전류 그림의 수소 흡착 피크의 면적에 의해 계산되었다.

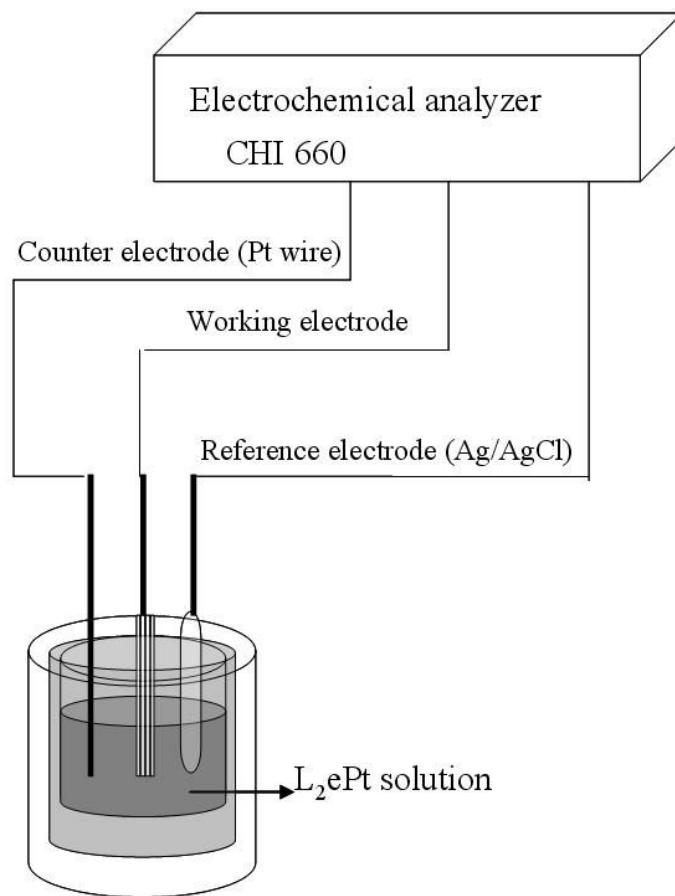


그림 2. 백금 전기도금을 위한 전기화학 셀.

L₂-ePt solution : TX-100 (50 wt%), 0.3M NaCl 수용액 (45 wt%), 백금산 시약(5 wt%) at 40°C

3. 결과 및 고찰

3.1. 나노 다공성 백금(L₂-ePt) 박막의 형태

3.1.1. 전기도금 조건에 따른 형태

일반적으로, 전기도금된 박막의 표면구조는 전기도금의 전위에 의해 정의되고 L₂-ePt 박막의 형태도 그렇다고 예측된다.

이 실험에서는 -0.2 V와 -0.1 V vs. Ag/AgCl 사이의 일정 전위에서 전기도금된 L₂-ePt의 표면 형태를 관찰하였다.

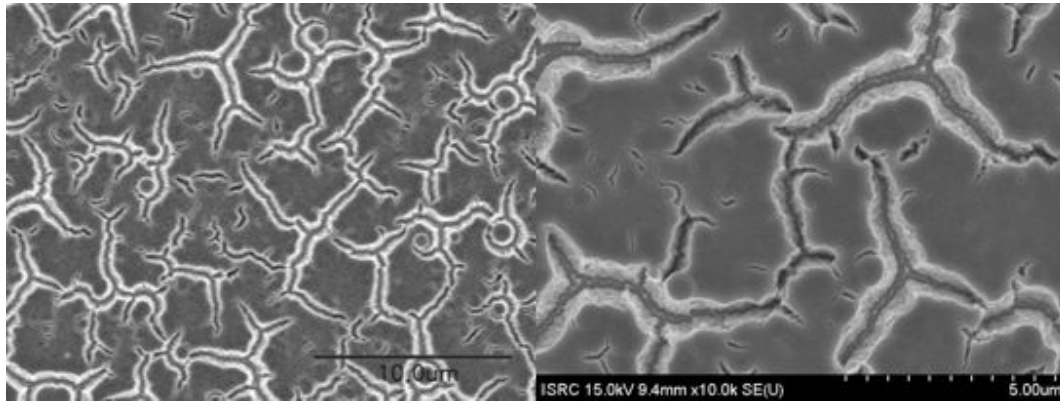
큰 환원 과전위에서 전기도금된 L₂-ePt 박막은 표면에 균열이 나타나고 작은 환원 과전위에서 전기도금된 박막은 균열이 드물고 작아지게 됨을 FES-EM사진으로 확인하였다. 이 두 가지 다른 표면의 대표적인 형태를 그림 3에서 보여준다.

그림 3(A)에서 -0.2 V vs. Ag/AgCl 전위에서 전기도금된 L₂-ePt는 깊은 균열을 보여주고, 그림 3(B)에서 그 균열들은 -0.16 V vs. Ag/AgCl의 전위에서 작아짐을 보여준다.

그림 4는 L₂-ePt 박막의 단면을 관찰한 사진이다.

큰 과전위 (-0.2 V)에서 전기 도금시킨 L₂-ePt는 표면에서 관찰된 것과 같이 깊은 균열이 관찰 되었고 작은 환원 과전위 (-0.1 V)에서 전기도금된 L₂-ePt는 균열이 드물게 있어 그림 3의 사진과 상응함을 보여준다.

(A)



(B)

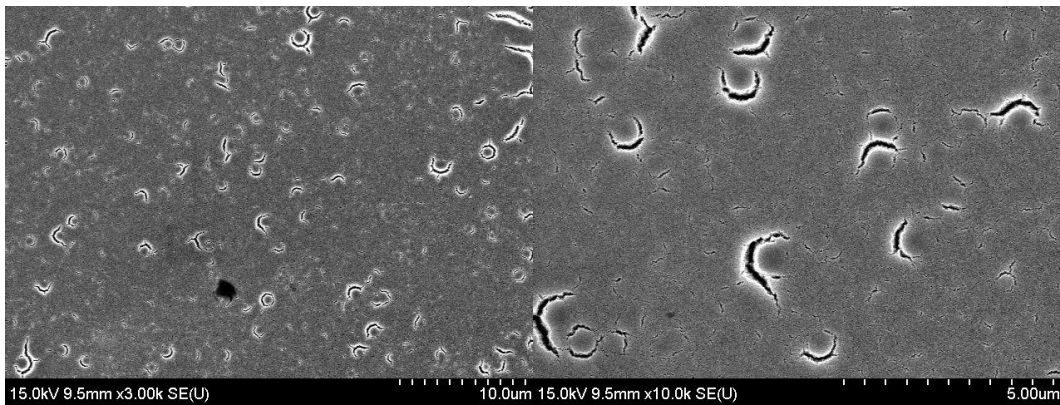


그림 3. 같은 거칠기 인자 (~ 200) 의 L_2 -ePt 의 표면 관찰을 위한 FESEM 사진. 제작 전위 : (A) -0.2 V 와 (B) -0.16 V vs. Ag/AgCl

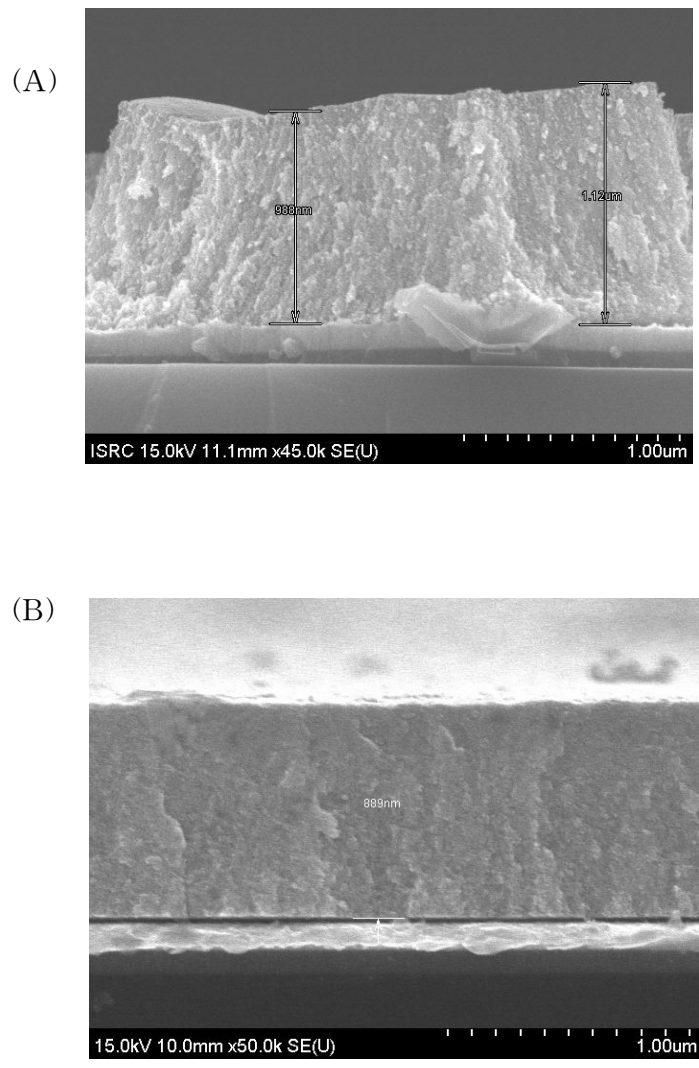


그림 4. 같은 거칠기 인자 (~200) 의 L₂-ePt 의 측면 관찰을 위한 FESEM 사진. 제작 전위 : (A) -0.2 V 와 (B) -0.1 V vs. Ag/AgCl

3.1.2. 전기화학적 특성

-0.2, -0.18, -0.16 그리고 -0.1 V vs. Ag/AgCl 인 일정 전위에서 전기도금된 L₂-ePt 의 흘려준 전하량에 따른 박막 두께와 거칠기 인자에 대해 관찰하였다.(그림 5-7)

-0.2 와 -0.16 V vs. Ag/AgCl 사이의 전위에서 도금된 L₂-ePt 의 거칠기 인자는 흘려준 전하량에 따라 비슷한 선형 관계에 있고 거칠기 인자는 전위가 음전위에서 양전위로 갈수록 오차범위 내로 조금 감소되는 경향을 나타낸다.

반면, -0.1 V에서 도금된 L₂-ePt는 거칠기 인자가 매우 작게 측정되어 다른 경향을 나타낸다.(그림 5)

다양한 거칠기 인자는 상응하는 전위와 전하량에서 전기도금된 L₂-ePt박막의 두께 변화와 일치한다고 본다. FESEM의 단면 사진에서 측정된 박막의 두께를 보았을 때 그림 5에서의 거칠기 인자와 같은 경향을 보인다.(그림 6)

그 결과, 두께와 거칠기 인자의 비교 그래프는 전기도금 전위에 관계 없이 선형관계를 보인다.(그림 7)

간단히 말하면, 거칠기 인자는 흘려주는 전하량에 의해 조절할 수 있고, 전기도금 전위는 거칠기 인자를 결정할 수 있는 또 다른 중요한 요인이 된다. 또 거칠기 인자는 전하량과 전위에 관계 없이 오로지 두께에 의해 결정될 수 있음을 나타낸다.

같은 전하량을 흘려주어 도금시킨 L₂-ePt를 도금시 상응하는 전위와 박막 두께를 비교해 보면 더 적은 음전위에서 도금된 L₂-ePt의 두께가 더 얇았고, 이는 양전위일수록 도금과정의 패러데이 효율이 감소한다는 의미인데, 다시 말해 도금시 걸어주는 전위가 도금을 위해서만 모두 사용된 것이 아니

라 다른 부가적인 일에 사용된다는 것이다.

또한 L_2 -ePt 박막의 도금시간은 패러데이 효율과는 반비례 한다. 이는 그림 8에서 -0.16 과 -0.2 V vs. Ag/AgCl 사이에서는 패러데이 효율이 커 같은 거칠기 인자인 L_2 -ePt 박막 제조의 도금 시간이 짧고, 더 양전위에서의 도금시간은 패러데이 효율이 감소되므로 도금 시간이 길어져 그래프가 가파르게 증가됨을 보여준다.

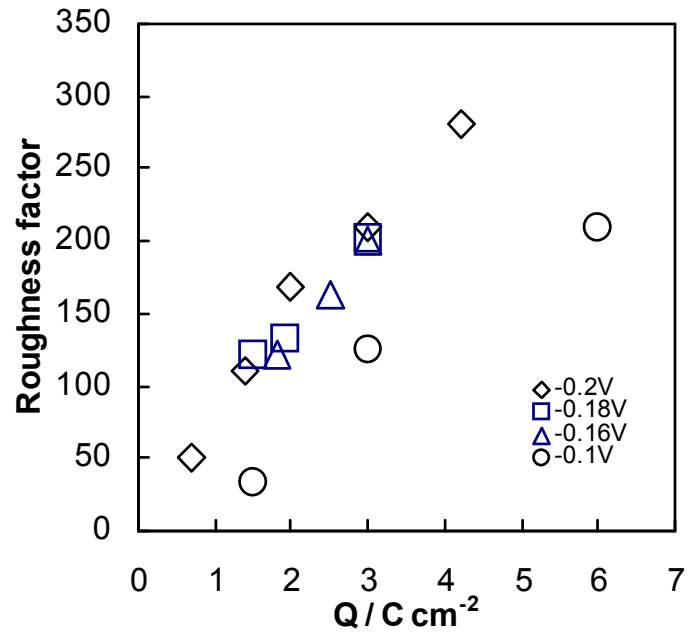


그림 5. -0.2, -0.18, -0.16 그리고 -0.1 V vs. Ag/AgCl 인 전위에서 흘려준 전하량에 따른 거칠기 인자 비교.

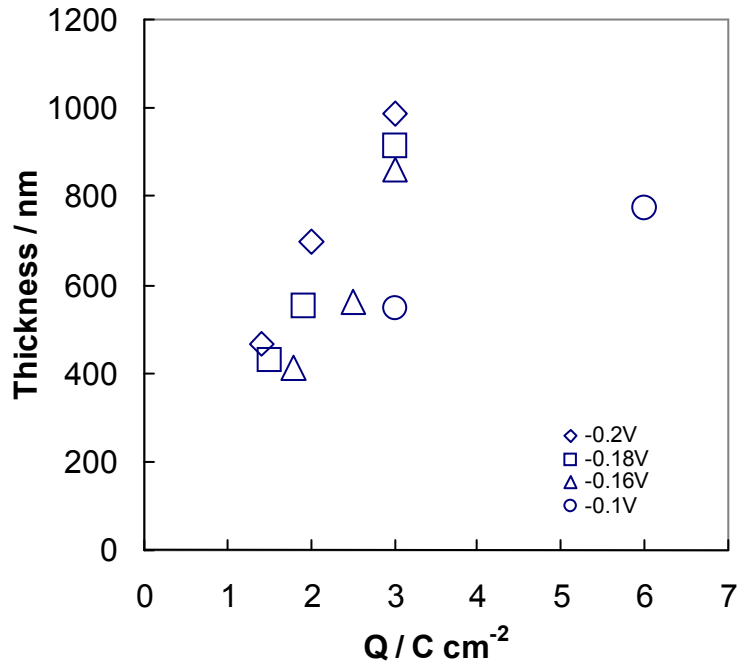


그림 6. -0.2, -0.18, -0.16 그리고 -0.1 V vs. Ag/AgCl 인 전위에서 흘려준 전하량에 따른 박막의 두께 비교.

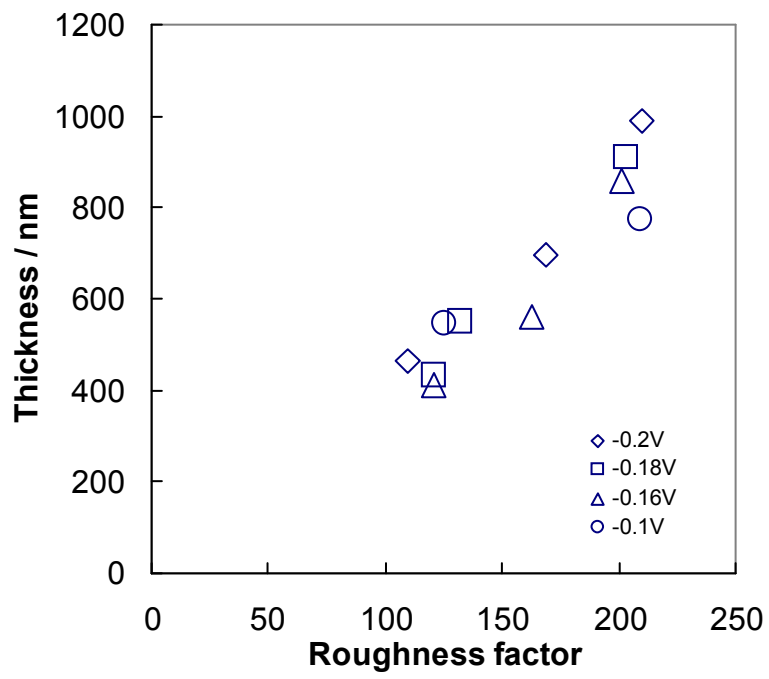


그림 7. 거칠기 인자와 두께의 비교

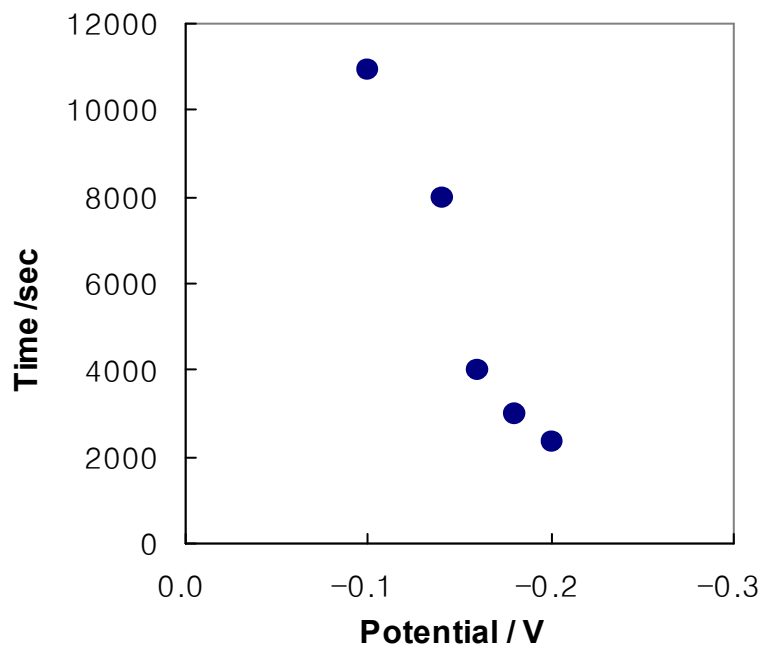


그림 8. -0.1과 -0.2 V vs. Ag/AgCl 사이의 일정전위에서 같은 거칠기 인자(~ 200)를 갖는 L_2 -ePt 제조에 의한 도금 시간 비교.

3.1.3. 세척조건에 따른 비교

계면활성제를 제거하기 위해 수행된 세척에 대한 조건을 달리하여 L_2 -ePt 박막에 어떠한 영향을 미치는지 확인하였다.

전기화학적 세척은 1 M 황산 용액에서 -0.24 와 $+1.1$ V vs. Ag/AgCl 사이의 전위순환에 의해 이루어 졌고, 현미경상에서 보았을 때 박막의 형태 변화가 없는 백금 표면 세척의 관례적인 방법이다.

그러나 쪼개짐에 의한 손상이 없는 박막의 표면 형태가 전기화학적 세척 후에 조금 변화됨을 보여준다.(그림 9(A))

그림 9(위)의 FESEM 사진을 보면 왼쪽 사진은 증류수에 하루 동안 담가 두고 계면활성제를 제거한 다음, 전기화학적 세척을 하지 않은 박막이고, 오른쪽 사진은 전기화학적 세척을 한 후의 박막 표면 사진이다. 왼쪽 사진을 보면 깊고 큰 균열과 뺨뺨하게 차여진 표면을 보이지만 오른쪽 사진을 보면 전기화학적 세척을 한 후에는 분간하기 힘든 균열들로 약간 성긴 표면으로 변화된 것을 볼 수 있다. 그림 9(아래)의 TEM 사진을 보면 나노 동공들이 좁아지는 경향을 보여 3차원 나노 다공성 구조가 전기화학적 세척 후에 손상되었음을 보여준다.

-0.2 V와 -0.1 V vs. Ag/AgCl 사이의 일정 전위에서 전기도금된 같은 거칠기 인자를 갖는 박막의 세척조건에 따른 두께를 관찰하였다. 그림 10은 FESEM 으로 측정된 박막의 단면 사진으로 전기화학적 세척으로 인해 두께가 줄어들었음을 보여준다.

이와 같은 형태의 변화 원인은 확인되지 않았지만 가능한 원인으로서는

(1) L_2 -ePt의 반복된 수축과 이완은 백금 산화물의 형성과 환원으로 수반되어 격자 부피의 변화, (2) 전기화학적 세척에 의해 계면활성제가 제거된 후

백금 나노입자들의 안정성과 그들의 응집. 또는 (3) 전기화학적 소결 효과에 의한 입자들의 덩어리화등이 있다.

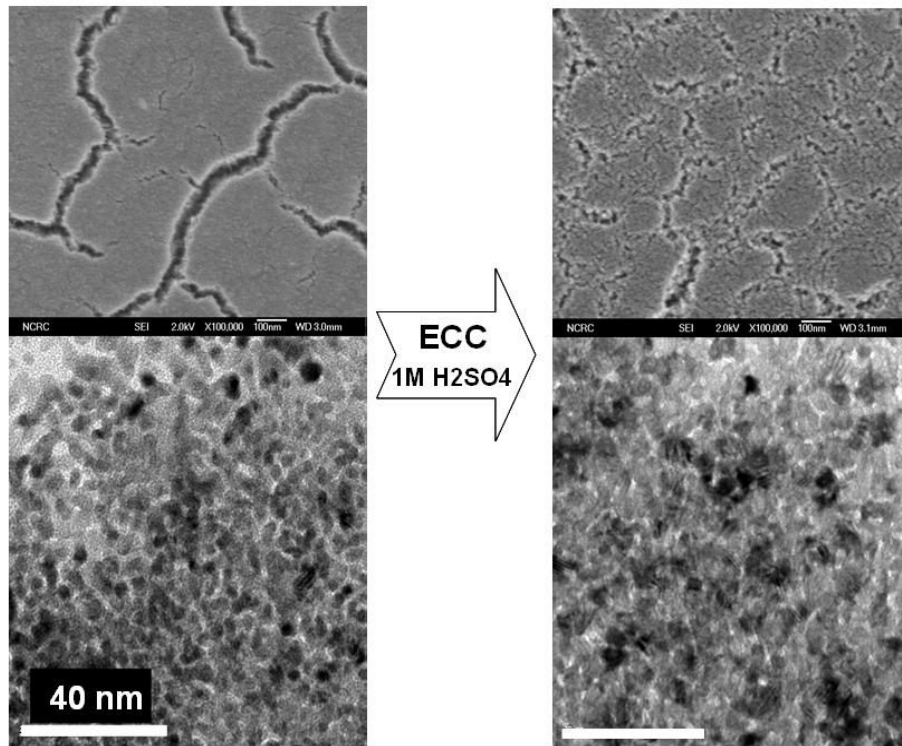
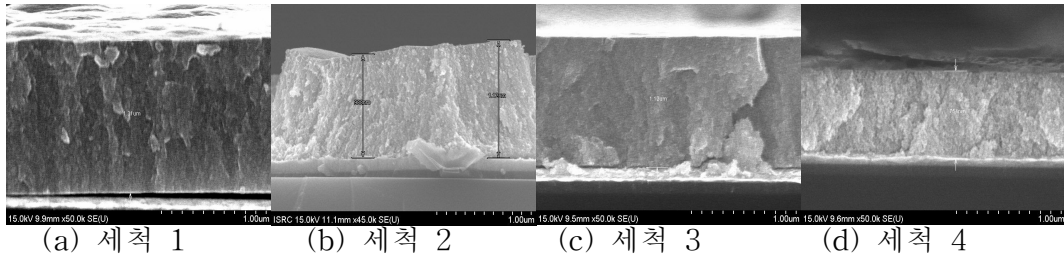


그림 9. 계면활성제 제거를 위한 세척조건에 따른 형태 관찰.

왼쪽 : 증류수에 하루 동안 담가놓기 ; FESEM(위), TEM(아래)

오른쪽 : 증류수에 하루 동안 담가놓은 후 전기화학적 세척 : FESEM(위), TEM(아래)

(A)



(B)

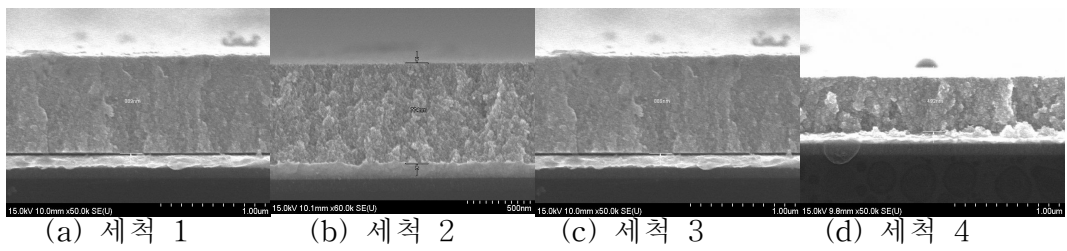


그림 10. 세척 조건에 따른 L₂-ePt 의 단면을 관찰하기 위한 FESEM 사진.

제작 조건 : (A) -0.2 V, (B) -0.1 V vs. Ag/AgCl

전기화학적 세척의 효과를 좀 더 알아보기 위해 세척 후 남아있는 C, Pt의 상대적 질량 농도를 XPS(X-ray Photoelectron spectroscopy)에 의해 관찰하였다.

그림 11에서 L_2 -ePt가 황산에서 전기화학적 세척된 후에 백금의 상대적 질량 비율이 증가된 것을 보이지만, 계면활성제는 전기화학적 세척에 의해서조차도 완전히 제거되지 않았고 탄소의 상대적 질량 비율이 약 7%에 달했음을 보여준다. 끓인 증류수에 하루 동안 담가둔 세척이 상온에서의 증류수보다 계면활성제가 더 잘 제거된다. 그러나 끓인 증류수로 세척하는 방법은 전기화학적 세척 효과가 적고 상온에서의 증류수 세척 후 전기화학적 세척(세척 2)을 한 경우보다 끓인 증류수에 세척 후 전기화학적 세척(세척 4)을 한 경우, 계면활성제의 잔유물이 더 남아있는 것으로 관찰된다.

상대적으로 더 많은 계면활성제의 잔유물은 L_2 -ePt의 전기적 촉매 활성을 적게 만든다. 그림 12은 같은 거칠기 인자를 갖는 전극들을 세척 2와 세척 4의 방법으로 세척하여 글루코즈의 산화를 측정하여 전기적 촉매 활성을 비교한 그림이다. 증류수에 세척된 것보다 끓인 증류수에 세척된 것이 전기적 촉매 활성이 작게 나온 것을 보여준다.

E	Clean	Atomic %		Mass %	
		Pt(4f)	C(1s)	Pt(4f)	C(1s)
-0.2	1	4.2	67.9	39.2	38.8
	2	36.9	43.6	89.6	6.5
	3	9.1	52.0	57.5	20.2
	4	24.9	39.7	81.1	8.0
	5	28.8	33.5	85.2	6.1
-0.1	1	3.2	62.4	32.6	38.9
	2	33.4	42.1	88.0	6.8
	3	7.6	60.3	54.8	26.6
	4	12.1	58.1	66.6	19.8
	5	28.7	42.6	85.4	7.8

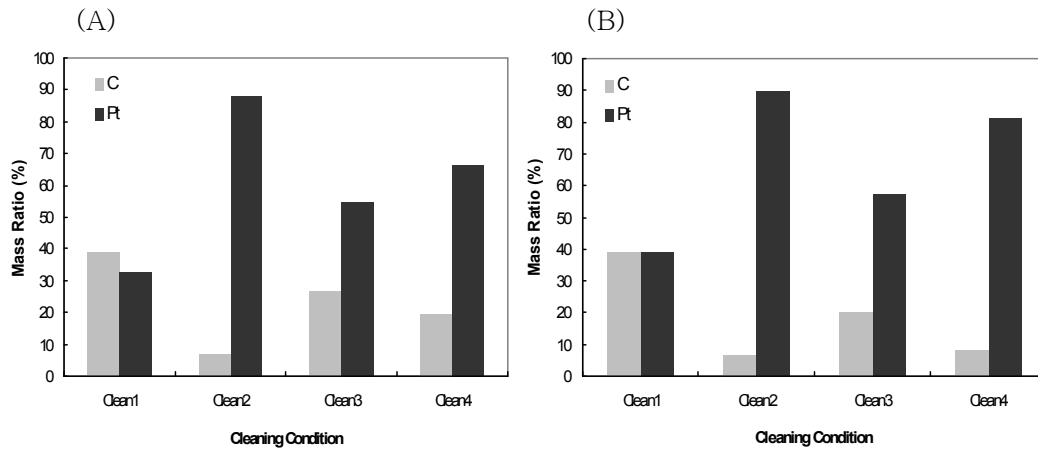


그림 11. 계면활성제의 잔유물을 알아보기 위한 XPS(X-ray Photoelectron spectroscopy). 제작 조건 : (A) -0.2V vs. Ag/AgCl, 3C cm⁻² 와 (B) -0.1 V vs. Ag/AgCl, 6C cm⁻²

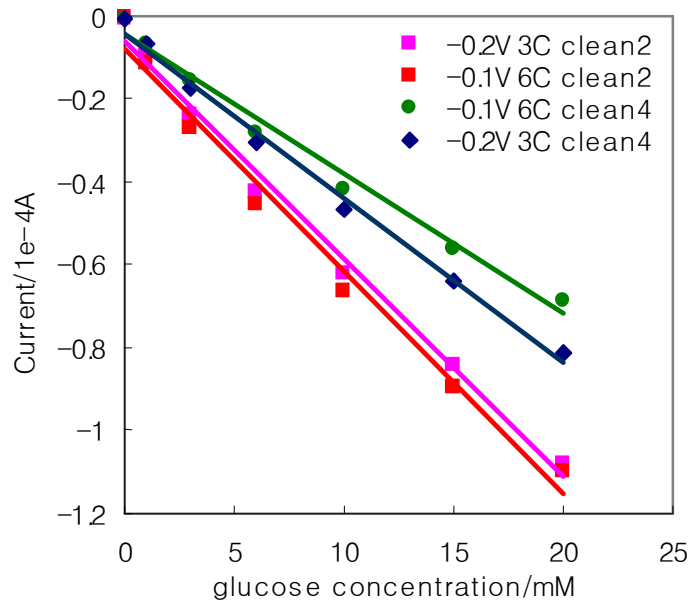


그림 12. L₂-ePt의 세척조건에 따른 전기적 촉매 활성을 비교하기 위한 글루코즈 산화 실험

3.2. 나노 다공성 백금(L₂-ePt) 박막의 전기적 촉매 작용

3.2.1. 다양한 거칠기 인자를 갖는 L₂-ePt 전극

금전극과 전기도금된 다양한 거칠기 인자의 L₂-ePt 전극의 1M 황산용액에서의 순환 전압전류그림을 확인하였다.(그림 13(A))

-0.2 V vs. Ag/AgCl 인 특정 전위에서 도금된 L₂-ePt 의 거칠기 인자는 흘려준 전하량에 대해 선형 관계를 나타냄을 확인하였다.(그림 13(B))

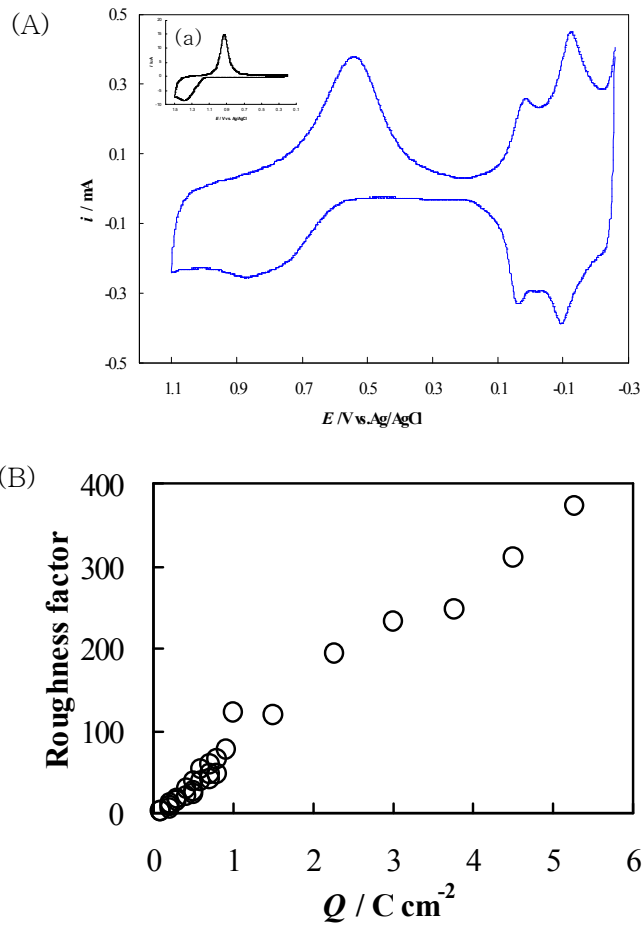


그림 13. (A) 1M 황산 용액에서 주사 속도 0.2 V s^{-1} 로 측정된 L_2 -ePt (거칠기 인자, 234)의 순환 전압 전류그림;(a) L_2 -ePt 전기도금 하기전 금전극의 순환 전압전류그림. (B) $-0.2 \text{ V vs. Ag/AgCl}$, $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 도금시 흘려준 전하량에 따른 거칠기 인자

3.2.2. L₂-ePt의 산소 환원

L₂-ePt의 산소 환원 측정 실험은 PBS(pH 7.4) 용액에서 선형 훑음 전압-전류그림(Linear sweep voltammogram, LSV)를 이용하여 측정하였다.(그림 14(A)) 산소 환원 측정실험 할 때에는 PBS 용액에 산소를 20분간 포화시킨 후 측정(실선), 산소가 없는 PBS 용액을 측정하기 위해서 질소 기체를 포화시켜 산소를 제거한 후 측정하였다.(점선)

PBS 용액에 산소를 포화시켜 L₂-ePt의 산소 환원을 측정한 LSV와 산소가 존재하지 않는 PBS에서의 LSV를 비교하면, 산소의 환원이 시작되는 전위는 대략 +0.4 V vs. Ag/AgCl 로 판단되고, 환원 전류는 +0.1 V vs. Ag/AgCl에서 최고에 이르게 되어 안정화된 전류를 보인다.

다양한 거칠기 인자의 L₂-ePt 의 산소 환원 전류는 +0.1V에서 값을 취하였고 그들의 거칠기 인자에 대해 도시한 그래프를 보면 산소 환원 전류가 거칠기 인자에 따라 증가되다가 거칠기 인자가 대략 40 만큼 증가되었을 때 전류는 제한된다.(그림 14(B))

여기서 중요한 두가지 포인트는 다음과 같다.

① 산소 환원 전류는 거칠기 인자가 평활 백금 수준인 6정도로 작음에도 불구하고 충분히 크다($756 \mu\text{Acm}^{-2}$). 이는 산소 환원이 백금 표면에서 본래부터 빠른 반응임을 나타낸다. ② 환원 전류가 거칠기 인자가 증가될 때 같이 증가될 지라도, 그 증가되는 비율은 확실히 작다. 예를 들면, 거칠기 인자가 6에서 41까지 변화하는 동안 환원 전류는 756에서 $1614 \mu\text{Acm}^{-2}$ 까지 증가되었다. 이는 백금의 증가된 내부 표면이 산소의 환원 반응을 일으키기 위해 모두 사용 되지 않았음을 의미한다.

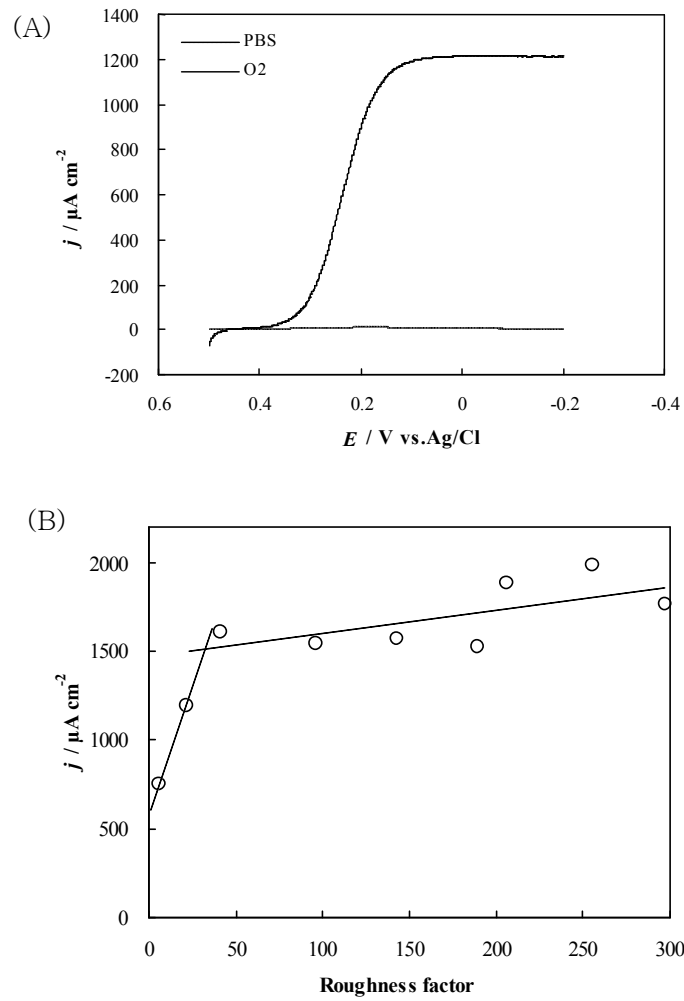


그림 14. (A) PBS에서 $\text{L}_2\text{-ePt}$ 의 O_2 환원을 측정하기 위한 선형 훔음 전압-전류그림(Linear sweep voltammogram,LSV) (B) $\text{L}_2\text{-ePt}$ 의 O_2 환원 전류밀도를 +0.1 V에서 값을 취하여 거칠기 인자에 대해 도시한 그림.

3.2.3. L₂-ePt의 과산화수소 환원

산소 환원 측정 시 사용된 LSV를 이용하여 과산화수소의 환원을 측정하였다.(그림 15(A)) 과산화수소가 없는 PBS 용액과 5mM 과산화수소 용액이 첨가된 PBS 용액에서 측정하였다. 각 용액들은 산소를 제거하기 위해 질소를 포화시킨 후 측정하였다.

그림 15(A) 를 보면 과산화수소의 환원을 측정하려고 했으나 산화 반응이 먼저 일어나는 것을 확인하였고 환원 전류도 일정하게 측정되지 않았다. 산화 전류가 최소로 흐르도록 전위 범위를 줄여 보았으나 산화 전류는 계속 측정되었고, 산화 반응이 일어나는 정도가 실험 환경에 따라 다르게 측정되는데 이는 산화 반응이 진행되면 과산화수소가 산소로 되어 용액속에 존재하는 과산화 수소의 양이 달라져 환원 전류의 크기가 일정치 않게 측정된다고 예상된다.

이와 같은 이유로 LSV를 이용한 과산화수소 환원 측정은 불가능 하다 판단되어 다른 방법인 전류법(Amperometric i-t curve)을 이용하여 실험을 수행하였다.

과산화수소의 환원은 PBS 용액에서 0 V vs. Ag/AgCl 인 특정전위를 가해 전류가 안정화 되도록 기다린 후, 5 mM 과산화수소를 첨가하는 방법으로 전류법을 이용하여 측정하였다. 그림 15(B)는 안정화된 과산화수소의 환원 전류값을 취해 전류밀도와 거칠기 인자에 대해 도시한 그림을 보여준다.

그 결과, 산소 환원에서 관찰되었던 현상들은 과산화수소의 환원에서도 관찰되었다.

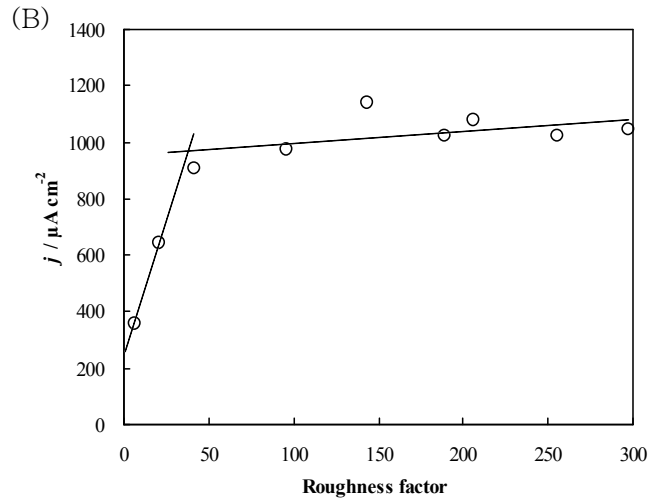
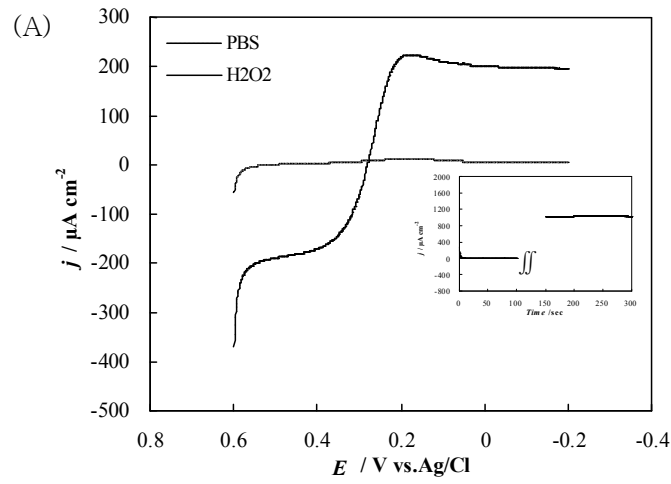


그림 15. (A) PBS에서 L_2 -ePt 의 H_2O_2 환원을 측정하기 위한 선형 훔음 전압-전류그림(Linear sweep voltammogram, LSV). ; 과산화 수소 환원 측정을 위한 전류법 그림(작은그림). (B) 0 V vs. Ag/AgCl 인 특정 전위에서 전류법에 의해 측정된 과산화 수소 환원 전류밀도를 거칠기 인자에 대해 도시한 그림.

3.2.4. L₂-ePt의 글루코즈(glucose) 산화

글루코즈는 평활 백금에서의 전기화학적 산화가 매우 느리고 반응속도론적 지배 반응 증가된 나노 다공성 표면 면적에 의해 크게 증대된다.

결과, 글루코즈의 전기화학적 산화는 거칠기 인자가 증가되는 만큼 증가될 것이라 예상된다.

L₂-ePt의 글루코즈 산화 측정은 전류법을 이용하여 전위가 +0.4 V vs. Ag/AgCl 일 때, 글루코즈 농도 변화(1, 3, 6, 10, 15, 20 mM)에 따른 산화 전류를 측정하였다.

그림 16(A)는 글루코즈의 농도 변화에 따른 산화 전류밀도 그림을 보여주고, 그림 16(B)는 글루코즈의 전기화학적 산화반응에서 거칠기 인자의 영향에 대해 보여준다. 큰 거칠기 인자를 갖는 전극일수록 글루코즈의 산화전류값이 더 크게 측정 되었다.

글루코즈 농도가 6 mM 그리고 15 mM 일때의 산화 전류값을 취한 후, 전류 밀도와 거칠기 인자에 대해 도시한 그림을 보면 전류 밀도의 크기가 같은 특징들로 보여지고, 글루코즈의 전기화학적 반응은 산소 또는 과산화수소와는 다르다.(그림 16(C)와 (D))

첫째, 작은 거칠기 인자의 L₂-ePt 의 산화 전류는 무시할 만큼 작다.

둘째, 산화 전류는 거칠기 인자의 증가를 반영한다.

이 특징들은 L₂-ePt 의 증가된 나노다공성 내부 표면이 전류가 나노동공을 따라 확산 층을 가로지르는 글루코즈의 확산에 의해 지배될 때 까지 반응속도론적 지배 반응을 증가시키고 글루코즈의 산화를 증대시키는데 참여한다는 뜻을 내포한다.

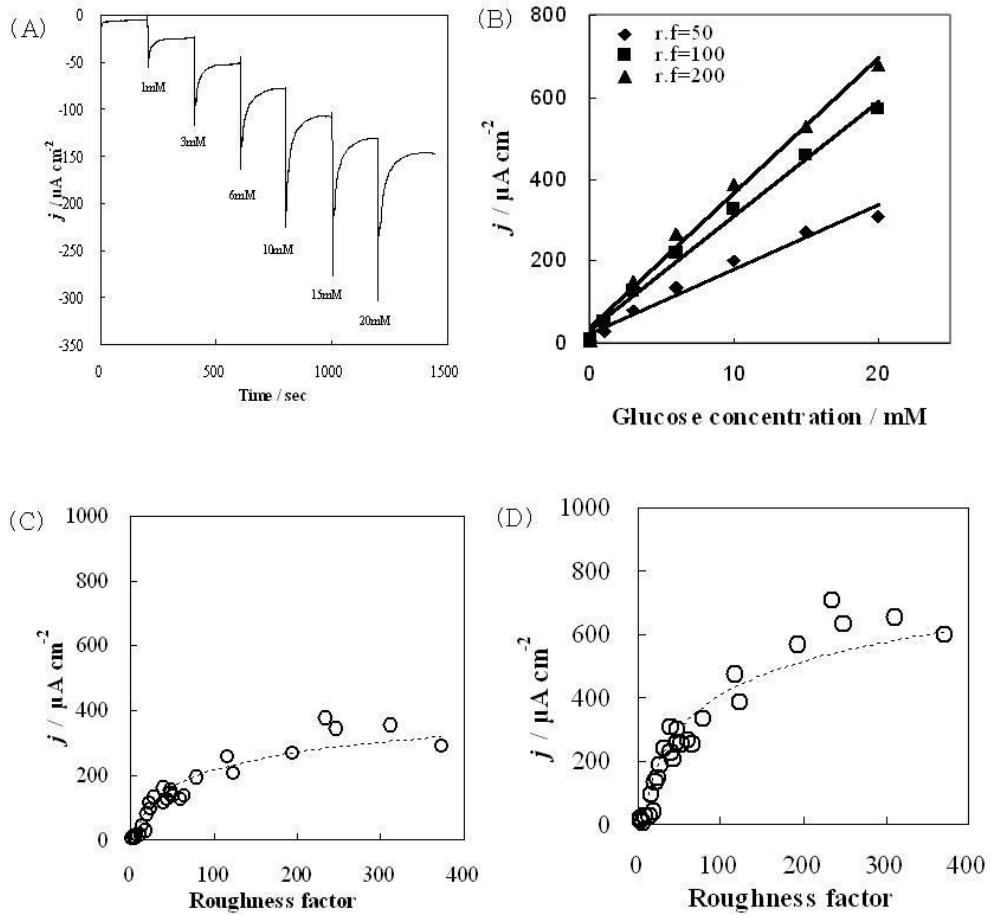


그림 16. (A) 글루코즈 농도 변화(1, 3, 6, 10, 15, 20 mM)에 따른 글루코즈 산화 전류밀도 그림. (B) 글루코즈 산화 반응에서 거칠기 인자의 영향. (C) 거칠기 인자에 따른 6 mM 글루코즈의 산화 전류 밀도를 도시한 그림. (D) 거칠기 인자에 따른 15 mM 글루코즈의 산화 전류 밀도를 도시한 그림.

4. 결 론

나노 다공성 백금 박막의 형태는 전기도금 전위와 세척 조건에 따라 다르게 관찰되었다. 큰 과전위를 가해주어 전기도금된 백금 박막의 표면은 깊은 균열이 생기고 작은 환원 과전위에서 전기도금된 백금 박막의 표면은 균열이 드물게 있음을 확인하였다. L_2 -ePt의 필요한 목적에 적합한 두께와 거칠기 인자는 전위와 전하량에 의해 조절될 수 있고, L_2 -ePt의 거칠기 인자 또한 박막의 두께로 결정될 수 있다. 도금후 세척조건은 박막의 형태와 촉매 작용에 영향을 준다. 세척은 끓는 물 보다는 상온의 증류수에 계면활성제를 제거한 후 전기화학적 세척이 더 적합하다고 판단된다. 그러나, 전기화학적 세척을 한 후에도 계면활성제가 완전히 제거 되지 않았다.

백금 박막이 손상 받지 않고 계면활성제를 완전히 제거시키며 전기화학적 활성에도 영향을 주지 않는 적합한 세척 조건의 연구가 요구된다.

전기화학적 촉매 효과는 나노다공성 백금 박막의 도금전위에 관계 없이 거칠기 인자에 의존성을 나타냈다.

반응 속도가 빠른 산소와 과산화수소의 환원반응은 매우 작은 거칠기 인자에서 큰 전류값을 보였고, 거칠기 인자가 대략 40정도 되었을 때 전류가 제한되었다. 글루코즈 산화는 산소와 과산화수소의 환원과는 다르게 무시할 만큼의 작은 전류 밀도와 L_2 -ePt의 글루코즈 산화 전류가 거칠기 인자의 증가를 반영한다. 이러한 현상 원인은 앞으로 더 연구되어야 한다.

Part II. 나노다공성 백금의 기둥 혼합 구조의 제조

1. 서론

3차원 나노 동공들로 구성된 백금 기둥들이 2차원으로 정렬된 백금 박막이 간단한 전기도금에 의해서 제조되었다.

혼성 나노 구조는 역미셀 용액을 채운 다공성 알루미나 박막의 1차원 채널에 전기도금에 의해 형성되었다.(그림 17) 알루미나가 제거된 후, 백금 기둥들의 2차원적 정렬은 다공성 알루미나 박막의 선형 구멍들과 같은 구조로 되어있다.

그 기둥의 지름은 ~ 300 nm 이고 높이는 전기도금의 조건에 의해 조절되었다. 각 백금 기둥들은 3차원 나노다공성 구조를 보유하고 있다.

2차원적 정렬된 백금 기둥구조는 FESEM 으로 관찰하였고, 각 기둥들이 보유하고 있는 3차원 나노다공성 구조는 TEM 으로 관찰하였다.

2. 실험

2.1. 시약

트리톤 엑스-100(t-octylphenoxy polyethoxyethanol, TX-100, Sigma), 백금산(hydrogen hexachloroplatinate hydrate, Aldrich), 황산(sulfuric acid, Dae Jung), 과산화 수소(hydrogen peroxide, Dae Jung) 염화 나트륨(sodium chloride, Dae Jung), $0.3 \mu\text{m}$ 알루미나(Buehler, Lake Bluff), $0.05 \mu\text{m}$ 알루미나(Bu

ehler, Lake Bluff), AAO막 (Anodic Aluminium Oxide, anodisc 13, Whatman)는 모두 구입하였고, 특별한 정제 없이 사용했다.

2.2. 실험기기

백금의 전기도금과 다른 전기화학적 실험 수행을 위해 일정정위기(potentiostat)(CHI660A, Ch instrument, Austin, TX78733, USA)를 사용하였고, 전기도금의 온도를 조절하기 위해 워터자켓이 연결된 항온기를 사용하였다. AAO막 (Anodisc 13, diameter 1.3cm, pore size 200nm)의 뒷면에 백금을 증착하기 위해 스퍼터를 사용하였다.

백금 박막의 동공 크기 및 두께를 확인하기 위하여 전자투과현미경(Transmission Electron Microscopy, TEM), 전계방사형 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscopy, FESEM)을 사용하여 박막의 구조 확인을 수행하였다.

2.3. 전기 도금을 위한 용액 제조(Preparation of Deposition solution)

Triton X(Tx-100) 50 wt%, 0.3 M NaCl 45 wt%, and hydrogen hexachloroplatinate hydrate 5 wt%가 되도록 만들었다. 섞여진 혼합물을 60 °C 에서 유지시켜 균일한 상태로 만들었다. 그리고 혼합물의 온도를 실온으로 낮추었다.(23-26 °C)

2.4. 나노다공성 백금 박막의 제작

한쪽면에 백금이 증착된 AAO 막을 금속으로 연결하여 기관 전극을 실험실에서 제작하였다.

기관 전극을 40 °C의 균일한 도금용액에 넣은 후, AAO 동공 내부에 용액을 채우기 위해 20분간 방치하였다.

다공성 백금은 -0.05 V와 -0.2 V vs.Ag/AgCl 사이의 일정 전위에서 기관 전극에 전기도금 하였다.

전기도금 후 계면활성제를 제거하기 위해 하루 동안 증류수에 담가놓았고, AAO막은 3 M NaOH 수용액에 10시간 동안 담가놓아 제거한 후, 1M 황산에서 전기화학적 방법으로 세척작업을 하였다.

2.5. 전기화학 실험

모든 전기화학 실험은 일정 전위기(potentiostat, CHI660A, Ch instrument, Austin, TX78733, USA)를 사용하였고, 순환 전압전류 실험을 하기 위해 Ag/AgCl (in 3M KCl)을 기준전극(reference electrode)으로 사용했고, 보조전극(counter electrode)으로는 Pt선을 사용하였다.

백금전극의 거칠기 인자는 1M 황산 용액에서 측정된 순환 전압전류 그림의 수소 흡착/탈착 피크의 면적에 의해 계산되었다.

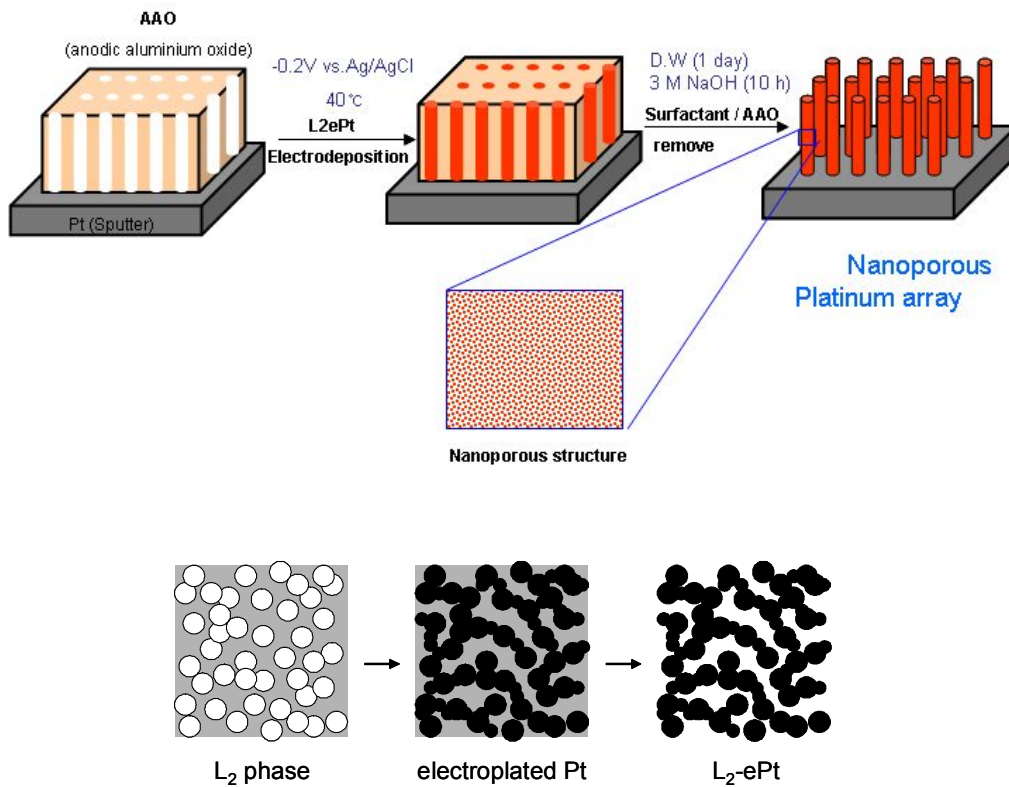


그림 17. L₂-ePt 기둥 혼성 구조의 제작 과정(위)과 L₂-ePt 형성 과정 (아래) ; 역미셀 용액의 친수성(흰색 원),소수성(회색),서로 연결된 전기도금된 백금 나노입자(검은색), 계면활성제 제거 후 빈 동공(흰색).

3. 결과 및 고찰

3.1. AAO 및 특정 전위에서 도금된 L₂-ePt 기둥 구조 관찰

기판은 AAO 막(Anodisc 13, 막 지름 1.3 cm, 동공 지름 200 nm)의 뒷면에 백금 증착에 의해 준비되었다.

Anodisc 13 은 불균형의 동공 구조를 가지고, 앞면에서의 하나의 큰 동공은 뒷면에서 여러 갈래의 동공으로 나누어진다. (그림 18) 이번 연구에서 기판인 백금층은 AAO의 뒷면에 형성되었고 전기도금된 백금은 AAO 동공을 통해 뒤쪽에서 앞쪽으로 도금되었다. AAO/Pt 기판에 역미셀(L₂) 용액에서 -0.2 V vs. Ag/AgCl 로 안정한 백금 박막을 전기도금 하였다. L₂-ePt 기둥에 의해 나타나는 광택의 진회색 표면을 나타낸다.

그림 19는 3 C cm⁻²의 전하량을 흘려주어 전기도금된 L₂-ePt 기둥의 형태를 보여준다.

각각의 백금 기둥들이 보유하고 있는 3차원 나노다공성 구조는 TEM 으로 확인하였다. (그림 20)

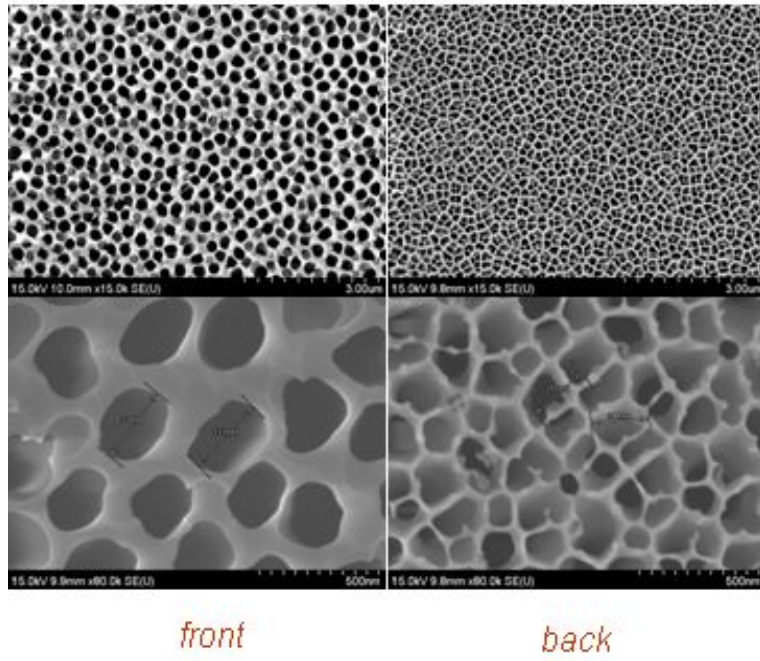


그림 18. FESEM 을 이용한 AAO 구조 관찰

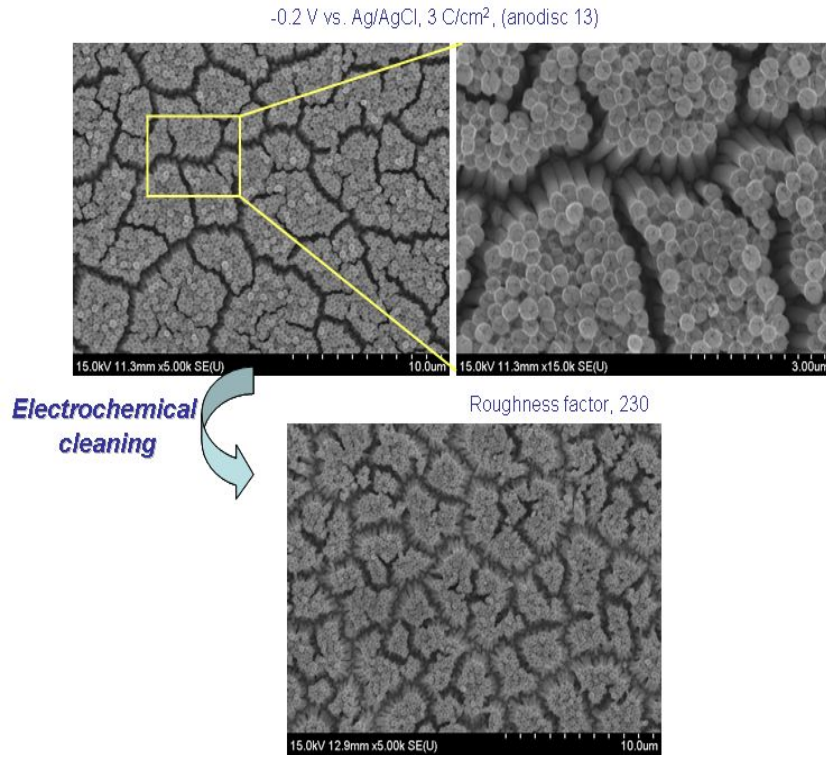


그림 19. -0.2 V vs. Ag/AgCl 전위에서 3 C cm⁻²의 전하량을 흘려주어 전기도금된 L₂-ePt 기둥구조의 FESEM 사진(A and B). (C) 전기화학적 세척 후의 사진. 거칠기 인자는 230으로 측정됨.

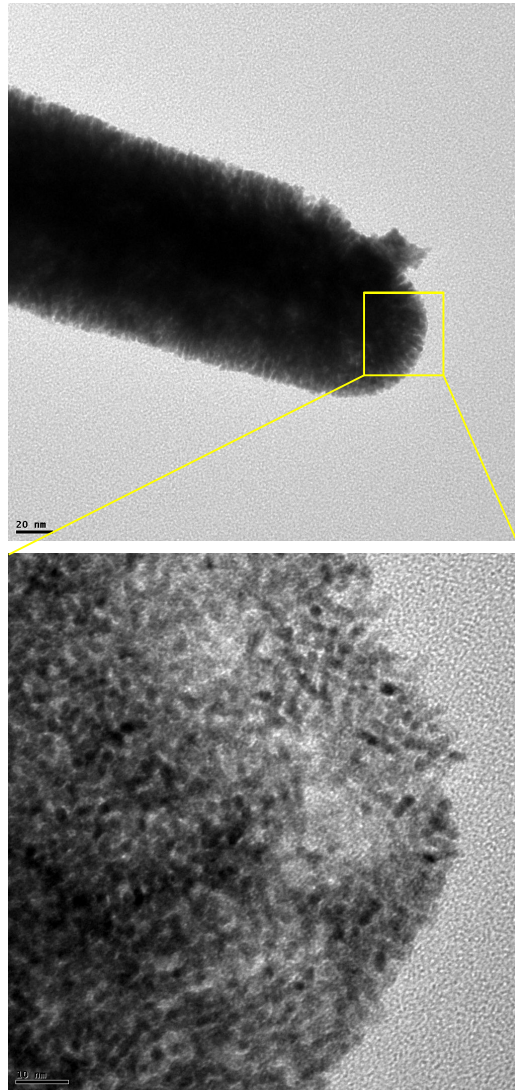


그림 20. $-0.2\text{ V vs. Ag/AgCl}$ 전위에서 3 C cm^{-2} 의 전하량을 흘려주어 전기도금된 $\text{L}_2\text{-ePt}$ 기둥의 TEM 사진.

3.2. 다양한 전위 조건에서의 L₂-ePt 기둥 구조 관찰

그림 21(A)에서 순환 전압전류법 그림을 나타낸다. 거칠기 인자는 수소 흡착/탈착 봉우리로부터 331로 계산되었다.

그림 21(B)은 -0.2, -0.15, -0.1 and -0.05 V vs. Ag/AgCl 에서 도금된 L₂-ePt 기둥 전극들의 거칠기 인자를 보여준다.

거칠기 인자는 도금하는 동안 흘려주는 전하량에 비례한다. 이는 백금 박막이 증가됨에 있어서 불감 동공들이 적음을 나타낸다.

그 결과, 흘려주는 전하량 조절에 의해 L₂-ePt 의 거칠기를 조절할수 있다. L₂-ePt 기둥의 형태는 전기도금 전위에 따라 다양하다.

큰 과전위 ($E < -0.18$ V (vs. Ag/AgCl))에서, 백금은 AAO의 구멍에 채워 전기화학적으로 도금되었고, 원통형 기둥으로 형성되었다.

반면 $E > -0.15$ 에서 전기도금된 L₂-ePt 기둥은 튜브 구조를 보인다.

AAO의 동공 내부면에서 백금의 전기화학적 환원이 일어나고 튜브 구조를 보이는 낮은 과전위에서는 AAO계면에서의 백금 도금이 우선적으로 일어난다고 추측된다.

그림 22(A)에서는 1 C cm^{-2} 의 전하량을 흘려주어 전기도금된 백금 기둥이 예상된 주형과 똑같이 바닥으로부터 자란 가지가 합쳐지는 것을 보인다.

전기도금을 계속 진행시키면, 수직으로 자라던 기둥들이 합쳐지지만, 튜브 모양의 기둥의 벽두께의 자라는 속도가 매우 느려 내부를 완벽하게 채우지 않는다.(그림 22(B))

기둥 형태는 이전에 보고된 계면활성제 없이 전기도금된 백금과 일치한다.

[19-22]

-0.1 V와 -0.05 V vs. Ag/AgCl에서 전기도금된 튜브모양의 L₂-ePt 기둥

의 거칠기 인자는 같은 전하량을 흘려주어 전기도금된 채워진 기둥모양의 거칠기 인자 보다 작은 것을 보여준다.(그림 21(B))

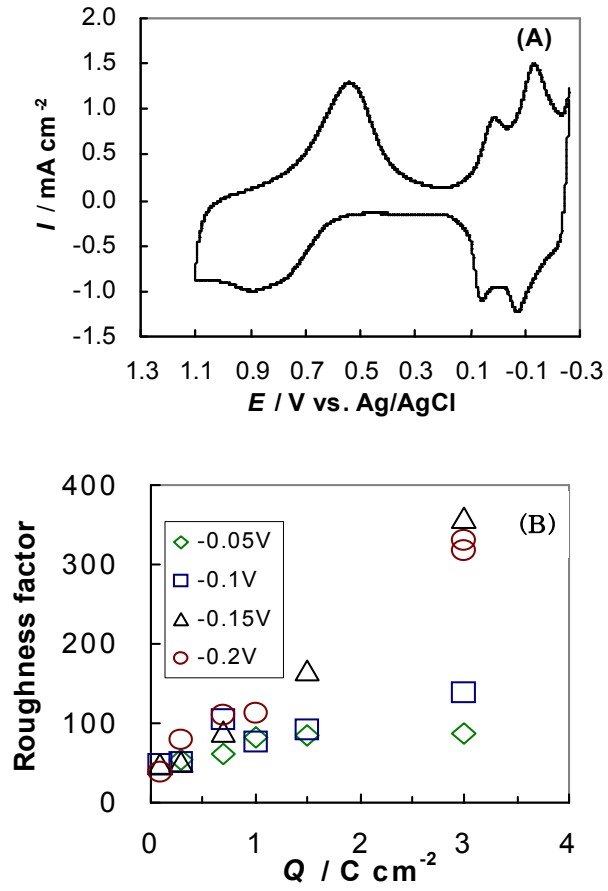


그림 21. (A) L_2 -ePt 기둥 구조의 순환 전압전류 그림.

(B) 다양한 전위에서 흘려준 전하량에 대한 거칠기 인자.

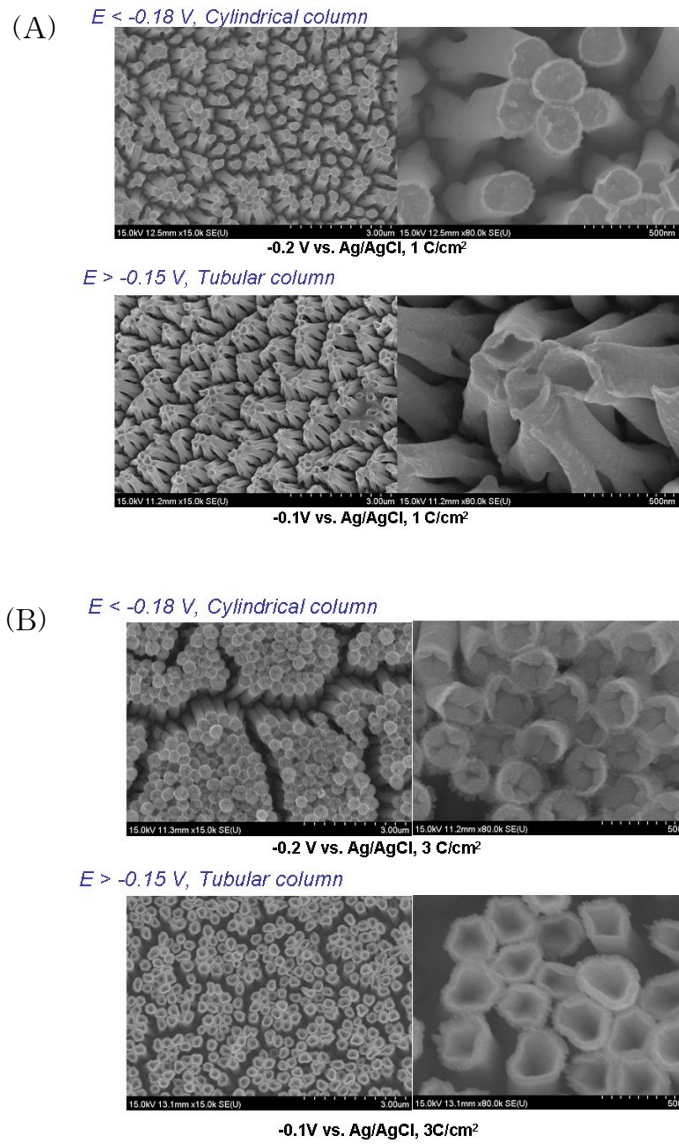


그림 22. (A) 전기도금의 초기에 L_2 -ePt 기둥의 FESEM 사진. (B) 좀더 많은 전하량을 흘려준 L_2 -ePt 기둥의 FESEM 사진.

4. 결 론

3차원 나노 동공들을 가지는 2차원으로 정렬된 백금 박막은 AAO와 그것에 역미셀 용액을 채운 혼합 체계로부터 간단한 전기도금에 의해서 제조되었다.

FESEM 사진을 통해 특정 전기도금 전위에서 백금 기둥 구조를 관찰하였고, 전기도금 전위변화에 따라 다양한 기둥 구조를 관찰하였다. 즉, 전기도금 전위에 의해 튜브모양에서부터 채워진 기둥모양까지 조절이 가능하다.

L_2 -ePt 기둥 구조는 전기도금시 흘려주는 전하량에 따라 다르다. 적은 전하량을 흘려주어 전기도금된 백금 기둥은 주형과 똑같이 바닥으로부터 자란 가지가 합쳐지는 것을 보이지만 전하량을 많이 흘려주면 기둥들이 합쳐지지만 튜브 모양의 기둥을 형성한다.

TEM 사진을 통해 백금 기둥의 내부가 3차원 나노다공성 구조로 형성되었음을 관찰하였다.

앞으로는, 목적에 적합한 혼성 구조 백금 박막의 성공적인 제조를 위한 제조 조건, 형태, 전기화학적 특성에서 자세하게 연구되어야 한다.

Ⅲ. 참 고 문 헌

- [1] 대한화학회지, 정택동, 2006, 04.
- [2] Park, S.; Lee, S. Y.; Boo, H.; Kim, H.-M.; Kim, K.-B.; Kim, H. C.; Song, Y. J.; Chung, T. D. *Chem. Mater.* 2007, 19, 3373-3375.
- [3] Attard, G. S.; Bartlett, P. N.; Coleman, N. R. B.; Elliott, J. M.; Owen, J. R.; Wang, J. H. *Science* 1997, 278, 838-840.
- [4] Choi, K. S.; McFarland, E. W.; Stucky, G. D. *Adv. Mater.* 2003, 15, 2018-2021.
- [5] Whitehead, A. H.; Elliott, J. M.; Owen, J. R.; Attard, G. S. *Chem. Commun.* 1999, 331-332.
- [6] Birkin, P. R.; Elliott, J. M.; Watson, Y. E. *Chem. Commun.* 2000, 1693-1694.
- [7] Jiang, J.; Kucernak, A. *J. Electroanal. Chem.* 2002, 533, 153-165.
- [8] Jiang, J.; Kucernak, A. *J. Electroanal. Chem.* 2002, 520, 64-70.
- [9] Kucernak, A.; Jiang, J. *Chem. Eng. J.* 2003, 93, 81-90.
- [10] Cheng, T. T.; Gyenge, E. L. *Electrochim. Acta* 2006, 51, 3904-3913.
- [11] Bartlett, P. N.; Guerin, S. *Anal. Chem.* 2003, 75, 126-132.
- [12] Evans, S. A. G.; Elliott, J. M.; Andrews, L. M.; Bartlett, P. N.; Doyle, P. J.; Denuault, G. *Anal. Chem.* 2002, 74, 1322-1326.
- [13] Park, S.; Boo, H.; Kim, Y.; Han, J.-H.; Kim, H. C.; Chung, T. D. *Anal. Chem.* 2005, 77, 7695-7701.
- [14] Park, S.; Chung, T. D.; Kim, H. C. *Anal. Chem.* 2003, 75, 3046-3049.
- [15] Gollas, B.; Elliott, J. M.; Bartlett, P. N. *Electrochim. Acta* 2000, 45,

3711-3724.

- [16] Elliott, J. M.; Birkin, P. R.; Bartlett, P. N.; Attard, G. S. *Langmuir* **1999**, *15*, 7411-7415.
- [17] Elliott, J. M.; Owen, J. R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 5653-5659.
- [18] Trasatti, S.; Petrii, O. A. *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *327*, 353-376.
- [19] Ding Y.; Erlebacher J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7772-7773.
- [20] Ding Y.; Chen M.; Erlebacher J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6876-6877.
- [21] Ji C.; Searson P. C. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 4494-4499.
- [22] Sun L.; Chien C. L.; Searson P. C. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3125-3129.
- [23] Attard G. S.; Glyde J. C.; Goeltner C. G. *Nature* **1995**, *378*, 366-368.
- [24] Attard G. S.; Goeltner C. G.; Corker J. M.; Henke S.; Templer R. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 1315-1317.
- [25] Attard G. S.; Edgar M.; Goeltner C. G. *Acta Mater.* **1998**, *46*, 751-758.
- [26] Attard G. S.; Bartlett P. N.; Coleman N. R. B.; Elliott J. M.; Owen J. R. *Langmuir* **1998**, *14*, 7340-7342.
- [27] Boo H.; Park S.; Ku B.; Kim Y.; Park J. H.; Kim H. C.; Chung T. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4524-4525.
- [28] Trasatti S.; Petrii O. A. *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *327*, 353-376.
- [29] Bard A. J. and Faulkner L. R., *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, Wiley & Sons: New York, U.S.A., **2001**.

Abstract

The effect of electroplating condition on the morphologies and the electrochemical behaviors of three-dimensional nanoporous platinum films

Youn Joo Song

Department of chemistry

Graduate school of

Sungshin Women's University

The morphologies and the electrochemical catalytic behaviors of the 3D nanoporous platinum (L_2 -ePt) films, which were electroplated from the reverse micelle (L_2) solution of nonionic surfactant, were investigated in detail.

In Part I, the morphologies of the electroplated L_2 -ePt film was observed as varying the electroplating potential, the charge passed during electroplating, and the surface cleaning condition. The characteristics of nanoporous interface were confirmed by impedance spectroscopy. The electrochemical catalytic properties of the L_2 -ePt films with various roughness factors were investigated for the oxidation of glucose and

hydrogen peroxide, and for the reduction of oxygen.

In Part II, Pt film with hybrid nano-structure of 2D arrayed Pt columns and 3D nanopores formed in each Pt columns was fabricated by simple electroplating. The hybrid nano-structure was formed by electroplating nanoporous Pt along reverse micelle solution filled in 1D channels of alumina porous membrane. After alumina being dissolved, 2D array of Pt columns was constructed as replica of the linear pores of alumina porous membrane. The diameter of the column was ~ 300 nm and the length was controlled by the electroplating condition. Each Pt columns retained well developed 3D nanoporous structure in themselves. So far, the most relevant example for such hybrid structure of columns and pores is electroplating of metal alloy along porous membrane following by dealloying of one metal component.

However, there has been rare study on the hybrid nanoporous metal film directly electroplated.

This study propose a new method to fabricate 3D nanoporous Pt thin film being hybridized with larger columnar structure via one-step electrochemical deposition in reverse micelle (L_2) solution of a nonionic surfactant.