

鄭澤東 教授指導  
碩士學位 請求論文

비이온성 계면활성제를 이용하여  
전해석출 한 나노 다공성 금속  
박막의 제작에 관한 연구

2006

誠信女子大學校 大學院

化學科

李善英

비이온성 계면활성제를 이용하여  
전해석출 한 나노 다공성 금속  
박막의 제작에 관한 연구

鄭澤東 教授指導

이 論文을 碩士學位 論文으로 提出함

2005년 11월

誠信女子大學校 大學院

化學科

李善英

# 認 准 書

李善英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

나노 다공성 금속의 박막은 겉보기 면적에 비해 표면적이 크게 넓어지게 되고 겉보기 밀도는 낮아지게 되어 화학반응을 촉진하고 높은 흡착량을 허용하며 열전도를 제어할 수 있고 가벼우면서도 강하기 때문에 다양한 산업에 응용되어왔다. 이러한 많은 이점에도 불구하고 그 제작 방법은 몇 가지에 국한되어왔다.

그래서 더 편리하고 유용하며 재현성 있는 제작방법이 요구된다. 본 연구는 비이온성 계면활성제를 이용하여 지금까지 많이 알려져 있는 제작 방법인 액정 상에서 전극 표면에 거푸집을 만들어 제작하는 방법 뿐 만아니라 상대적으로 많은 양의 물을 포함하고 있는 역미셀 ( $L_2$ ) 상에서와 아주 적은 양의 계면활성제로 전극 표면에 미셀을 형성하는 상에서 나노 다공성 백금 박막을 제작할 수 있음을 보고한다.

전해석출 방법으로 나노 다공성 백금박막을 제작하고 제작된 박막을 순환 전압전류법을 이용하여 표면적이 수백배 증가하는 것을 관찰하였다. 또한 X-선 회절 분석기(XRD)를 이용하여 규칙적인 나노구조를 갖는 박막이 형성되었음을 확인하고 전자투과 현미경(TEM)의 이미지로부터 나노구조가 형성되었음을 확인했다.

# 목 차

논문개요

그림 목록

<b>I. 서론</b> .....	<b>1</b>
1. 나노기술 .....	1
2. 나노동공재료 .....	2
3. 전기화학과 나노동공재료 .....	4
4. 연구의 목적 .....	13
<b>II. 실험</b> .....	<b>16</b>
1. 시약 및 분석기기 .....	16
(1) 시약 .....	16
(2) 실험기기 .....	16
2. 전극의 제작 .....	18
3. 전기화학 실험 .....	21
<b>III. 결과 및 고찰</b> .....	<b>22</b>
1. 액정상에서 나노 다공성 백금박막의 제작 .....	22
(1) 액정상에서의 제작 방법 .....	22
(2) 액정상에서 제작된 박막의 특성 규명 .....	25
(3) 액정상에서 제작된 박막의 전기화학적 성질 .....	28
2. 역미셀(L <sub>2</sub> )상에서 나노 다공성 백금 박막의 제작 .....	31
(1) 역미셀(L <sub>2</sub> )상에서의 제작 방법 .....	31

(2) 역미셀(L <sub>2</sub> )상에서 제작된 박막의 특성 규명 .....	36
(3) 역미셀(L <sub>2</sub> )상에서 제작된 박막의 전기화학적 성질 ..	40
3. 다양한 조성의 Triton X-100을 이용하여 미셀상에서 나노 다공성 금속 박막의 제작 시도 .....	45
(1) 미셀상에서 나노 다공성 백금 박막 제작의 이점 ....	45
(2) 미셀상에서 나노 다공성 백금 박막의 제작 .....	46
4. 역미셀(L <sub>2</sub> )상에서 나노 다공성 금속 박막의 제작 시도 ·	49
(1) 역미셀(L <sub>2</sub> )상에서의 나노 다공성 니켈 박막의 제작 .....	49
(2) 역미셀(L <sub>2</sub> )상에서의 나노 다공성 루테튬 박막의 제작 · .....	51
<b>IV. 결론</b> .....	<b>53</b>

참고 문헌

ABSTRACT

## 그림 목록

그림 1.	전기적 이중층과 전기적 포텐셜 .....	7
그림 2.	전해질 농도에 따른 동공 내외부의 전기적 이중층의 분포 .....	8
그림 3.	전해질 농도에 따른 축전 용량의 변화 .....	11
그림 4.	전해질 농도에 따른 산소 환원의 전류의 변화 .....	12
그림 5.	Triton X-100과 C <sub>16</sub> EO <sub>8</sub> 분자구조 .....	13
그림 6.	20°C에서 백금 혼합 용액을 편광현미경으로 관찰한 그림 .....	23
그림 7.	0.5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 에서 평평한 백금과 txH <sub>1</sub> -ePt 전극의 순환 전압전류 그림 (주사속도 25mV/sec) .....	24
그림 8.	TxH <sub>1</sub> -ePt의 TEM 사진 .....	26
그림 9.	TxH <sub>1</sub> -ePt의 SAXS 패턴 .....	27
그림 10.	TxH <sub>1</sub> -ePt의 글루코즈와 다른 방해물질의 시간에 따른 전류 감응도. 0.4V vs. Ag/AgCl에서 수행 .....	29
그림 11.	Triton X-100 : 0.3M NaCl : 백금산을 50 : 45 : 5로 혼합한 용액에서 온도를 달리하여 전해 석출한 백금의 거칠기 인자: -0.2 V vs Ag/AgCl에서 25 mC(3.16 C cm <sup>-2</sup> )의 전하량을 흘려주어 제작 .....	33
그림 12.	Triton X-100 : 0.3M NaCl : 백금산을 50 : 45 : 5로 혼합한 용액에서 전압을 달리하여 전해 석출한 백금의 거칠기 인자 ; 40 °C 에서 25 mC(3.16 C cm <sup>-2</sup> )의 전하량 을 흘려주 제작 .....	34

그림 13. 1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 에서 역미셀 상에서 제작된 나노 다공성 백금의 순환 전압전류도 : -0.2 V vs Ag/AgCl, 40 °C에서 제작 된 전극, 주사속도 0.2 V/sec, 25 mC(3.16 C cm <sup>-2</sup> )의 전하량을 흘려주어 제작 .....	35
그림 14. L <sub>2</sub> -ePt의 TEM 사진 : -0.2 V vs Ag/AgCl, 40 °C에서 제작 .....	37
그림 15. L <sub>2</sub> -ePt의 SAXS 패턴 : -0.2 V vs Ag/AgCl, 40 °C에서 제작 .....	38
그림 16. 흘려준 전하량에 따른 L <sub>2</sub> -ePt의 거칠기 인자 : -0.2V vs Ag/AgCl, 40 °C에서 제작 .....	39
그림 17. 0.1M PBS 용액(pH 7.4)에서 글루코즈 농도를 1, 3, 6, 10, 15, 20 mM, 아스코르브산 0.1 mM, 아세트아미도페놀 0.1 mM 을 첨가하면서 관찰한 시간에 따른 L <sub>2</sub> -ePt : -0.2 V vs Ag/AgCl, 40 °C에서 3.1 C cm <sup>-2</sup> 의 전하량을 흘려주어 제작 .....	41
그림 18. 0.1M PBS 용액(pH 7.4)에서 글루코즈 농도에 대한 L <sub>2</sub> -ePt 전극의 산화 전류 밀도 그림 : -0.2 V vs Ag/AgCl, 40 °C 에서 3.1 C cm <sup>-2</sup> 의 전하량을 흘려주어 제작 .....	42
그림 19. 0.1 M Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 용액에서 pH변화에 따른 L <sub>2</sub> -ePt 전극의 전위 변화를 측정 한 그림 : -0.2 V vs Ag/AgCl, 40 °C 에서 제작, 0.1 M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 를 가하여 pH를 낮추고 0.1 M Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 를 가하여 pH를 증가시킴 .....	43
그림 20. 0.1 M Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 용액에서 pH변화에 따른 L <sub>2</sub> -ePt 전극의 전위 변화를 나타낸 그림 : -0.2 V vs Ag/AgCl, 40 °C 에서 제작, 0.1 M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 를 가하여 pH를 낮추고 0.1 M	

	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 를 가하여 pH를 증가시킴 .....	44
그림 21.	전극 표면에 형성된 몇 가지 계면활성제 조립 모양 .....	45
그림 22.	미셀상에서 제작된 전극의 계면활성제 농도에 따른 거칠기 인자 : -0.2 V vs Ag/AgCl, 40 °C에서 3.1 C cm <sup>-2</sup> 의 전하량을 흘려주어 제작 .....	47
그림 23.	3M KOH 에서 역미셀 상에서 제작된 나노 다공성 니켈의 순환 전압전류도 : -0.85 V vs Ag/AgCl, 40 °C에서 제작된 전극, 주사속도 20 mV/sec, 1.8 C cm <sup>-2</sup> 의 전하량을 흘려주어 제작 .....	50
그림 24.	0.5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 에서 역미셀 상에서 제작된 나노 다공성 루테튬의 순환 전압전류도 : -0.22 V vs Ag/AgCl, 40 °C에서 제작된 전극, 주사속도 10 mV/sec, 5.1 C cm <sup>-2</sup> 의 전하량을 흘려주어 제작 .....	52
표 1.	txH <sub>1</sub> -ePt와 평평한 백금의 글루코즈와 다른 방해종에 대한 반응 ; a. 거칠기 인자, 310 b. 거칠기 인자, 3.2 .....	30
표 2.	미셀상에서 계면활성제 농도를 변화시켜 제작된 나노 다공성 백금의 그루코즈에 대한 감응 : 0.4V vs. Ag/AgCl에서 수행 .....	48

# I. 서론

## 1. 나노기술(NanoTechnology)

나노기술이 세인의 이목을 끌게 된 것은 1999년 미국에서 발표된 나노기술 연구에 관한 보고서인 NNI(National Nanotechnology Initiative)를 시발점으로 한다. 이 보고서에 따르면 나노기술은 21세기에 미국의 가장 중요한 전략적 과학기술 분야가 될 것이며, 이를 통해 제조, 의약, 국방, 에너지, 운송, 통신, 컴퓨터, 그리고 교육 등 전반적인 분야에 현재의 마이크로기술을 대체할 것이라고 쓰여 있다.

현재 나노기술의 중요성에 대하여 필요성이 요구되고 있는데 첫 언급된 것은 1959년 12월에 리처드 파인만(1965년 양자역학 연구로 노벨상 수상)이었다. 그는 분자의 세계가 특정한 임무를 수행하는 모든 종류의 매우 작은 구조물을 만들어 세울 수 있는 건물 터가 될 것이라고 하였으나, 참석자들은 대부분 농담으로 받아들였다. 왜냐하면, 그 당시 나노 크기는 성능이 가장 우수한 현미경으로도 볼 수 없는 미지의 영역이었기 때문이었다. 그러나, 극미한 분자 세계를 우주의 공간처럼 광대한 영역으로 상상한 파인만의 선견지명은 실로 놀라운 것이었다. 훗날 드렉슬러(1992년)는 이러한 분자수준의 물질들을 조작하고 제어하는 기술을 나노기술(nanotechnology)이라 칭하였다. “나노”란 본래 그리스어로 ‘난쟁이’를 의미하는 말이다. 나노기술은 오랫동안 과학기술자들의 주목을 끌지 못했으나 근래에는 미국과 한국의 대통령 입에 오르내리는 용어가 될 만큼 국가적 관심사가 되었다.

이렇듯 나노기술이란 나노미터(nm) 크기의 물질이 갖는 독특한 성

질과 현상을 이용하는 과학과 기술을 말한다. 나노기술의 핵심은 원자나 분자의 수준에서 물질들을 조작하고 만들어서 전혀 새로운 성질과 기능을 가진 소자나 시스템을 구현하는 것이다. 이제까지 소형화의 제조방식은 이미 존재하는 큰 물질을 쪼개어 원하는 크기로 만드는 것이었다(top-down 방식). 그러나 나노과학은 원자나 분자를 모아 새로운 물질을 제조하는 방식(bottom-up)을 지향한다.

나노기술은 지난 10여 년 동안 과학과 공학의 전 분야에 걸쳐 가장 활발하게 연구가 진행되고 있는 분야이며, 21세기에는 더욱 활발히 연구가 진행되어 실제 산업과 생활에서 응용 가능한 제품들이 생산될 것으로 예상된다. 이를 가능케 하는 것이 나노과학기술이다.

## 2. 나노 동공 재료(Nanoporous material)

흔히 나노 동공 재료(nanoporous material)라고 하면 직경이 나노미터 수준인 구멍들을 다수 가지고 있는 물질을 지칭한다. 국제 순수 및 응용 화학 연맹(IUPAC)의 공식 분류에 따르자면 2 nm이하의 구멍이면 미세 동공(micropore), 2-50 nm이면 중기공(mesopore), 그리고 50 nm이상이면 거대 동공(macropore)으로 나뉜다. 재질에 구멍이 많게 되면 겉보기 면적에 비해 표면적이 크게 넓어지게 되고 겉보기 밀도는 낮아지게 된다. 이는 화학반응을 촉진하고 높은 흡착량을 허용하며 열전도를 제어할 수 있고 가벼우면서도 강하기 때문에 기계 재료로서 중요한 의미가 있다. 그래서 수많은 산업에 응용될 수 있는데, 예컨대 석유화학 업계를 비롯한 다양한 산업에서 널리 활용되고 있는 촉매제인 제올라이트라든가 오랫동안 탈취제나 향균제로 쓰인 숯도 주위에서 쉽게 얻을 수 있는 다공성 재료라고 할 수 있다. 이처럼

럼 다공성 재료의 유용성은 나노 기술이 대두되기 훨씬 이전부터 알려져 있었고 연구도 활발히 이루어졌다.

그러나 동공의 크기가 나노 미터 수준으로 작아지면서 다공성 재료에 대한 학문적, 기술적 관점이 동시에 달라지기 시작하였다. 동공이 나노 미터 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 매우 민감하게 색깔이 변화할 뿐만 아니라 화학적인 성질도 변화무쌍해진다. 입자가 아니라 동공인 경우에는 단순한 확산에 의해서 하더라도 짧은 시간에 무수한 층들을 동공 벽면과 하게 된다. 또한 고분자의 경우는 그 길이가 동공 지름보다 훨씬 더 길게 되므로 비로소 구조적인 형태로 분자를 제어할 수 있는 정도의 길이에 도달하게 된다<sup>1</sup>.

나노다공성(nanoporous) 금속 박막의 제작 방법들 중 액정 상(liquid crystal phase)에서 제작되는 방법이 대표적이다. 여러 가지 미세다공성 금속 중 백금의 전해석출을 위한 방법은 Attard와 공동 연구자들에 의해 보고되었다<sup>2</sup>. 그 후로도 그의 동료들이 미세다공성(mesoporous) 금속 박막의 제작 방법과 응용에 관한 논문을 꾸준히 보고해왔다<sup>3-13</sup>. 그들은 비이온성 계면활성제(nonionic surfactant)인 옥타에틸렌 글리콜 모노헥사데실 에테르(octaethylene glycol monohexadecyl ether, C<sub>16</sub>EO<sub>8</sub>)와 물로 조성된 액정 상(LC Phase)에서 나노구조로 된 실리카 주형을 사용하여 제작했다<sup>3</sup>. 백금산(hexachloroplatinic acid, H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>)의 환원을 이용하여 육방구조(hexagonal, H<sub>1</sub>)의 액정 주형(LC template)에서 나노구조로 된 백금 분말을 제작했다<sup>4</sup>. 육방구조 배열(he

xagonal array, H<sub>1</sub>)의 원통형 구멍을 가지는 미세다공성(mesoporous) 백금 박막은 H<sub>1</sub> 액정 상(LC phase)에서 전해석출에 의해 제작되었다<sup>2</sup>. 다른 금속들 (예. Pd-Pt<sup>11</sup>, Pt-Ru<sup>14</sup>, Sn<sup>7</sup>, 그리고 nickel/nickel oxide<sup>1</sup><sup>2</sup>)과 반도체(Se<sup>15</sup>) 또한 전해석출 방법으로 미세다공성(mesoporous) 박막이 제작되었다.

박막의 제작뿐만 아니라 나노다공성 표면에 관한 많은 전기화학적 연구가 되어 왔다. 나노다공성 표면구조를 이용하여 고전 전기 이중층 이론을 확장하는 새로운 실험<sup>16</sup>을 할 수 있었고 전기화학 센서로의 흥미있는 적용<sup>17-19</sup>과 연료전지 전극을 위한 촉매<sup>20-23</sup>로의 응용이 가능함을 보였다. 특히, 무효소 혈당센서를 위한 육방형 나노다공성 백금(H<sub>1</sub>-ePt)의 응용에서 확산에 의존하는 반응보다 반응 속도에 의존하는 반응이 급격히 증가함을 이전 우리의 연구에서 보고한바 있다<sup>19</sup>.

기존의 나노다공성 박막의 제작은 액정 상 주형에서 전기화학적 혹은 화학적 석출 이외에도<sup>3-10,24-26</sup> 물은 미셀 상에서 표면 전압을 통해 계면활성제 조립을 만들어 전기화학적으로 제작했다<sup>26</sup>. 본 논문에서는 거름막에 무전해 코팅이나 탈 합금화<sup>27-30</sup>에 의해 제작된 나노구조를 갖는 금속 박막은 구멍 크기가 10 nm이상이기 때문에 고려하지 않을 것이다.

### 3. 전기 화학과 나노 동공 재료

전기화학은 글자 그대로 전기와 화학 현상 사이의 상호작용을 대상으로 하는 학문이다. 따라서 전기화학자들은 전자회로와 화학 시스템 사이의 경계를 넘나드는 전자의 움직임에 관심을 기울인다. 빛이

분자 내부의 양자적 거동을 엿보고 활용하는데 유용한 도구라면, 전기는 분자의 산화환원과 거시적인 운동을 제어할 수 있는 매력적인 수단이다. 컴퓨터와 같은 디지털 기기와 화학시스템 사이의 정보 교류를 가장 직접적으로 실현시켜 주는 전기화학은 분자들의 제어 및 검출에 있어서 뛰어난 정밀함과 압도적인 간이함이라는 덕목을 갖추고 있다. 때문에 우리는 새로 발견된 화학적 현상이나 지식을 실용화하는데 있어 가장 먼저 고려하는 방식 중의 하나가 전기화학적 방법론이다. 특히 최근 나노 기술이라는 새로운 물질 영역이 주목받고 초미세 전극이 개발되면서 전기화학은 새삼스레 그 잠재력을 드러내고 있다.

나노미터 크기의 동공이 기존의 전기화학에서 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 포텐셜은 이 근처에서 주로 변화된다. Gouy와 Chapman, Stern의 고전적인 모델에 따르면 전극에 일정한 전위차가 걸려있으면 그림 1과 같이 전해질이 분포하고 전극 표면으로부터의 거리에 따라 포텐셜이 변화한다. 흔히 걸린 전위차의 67%만큼 떨어지게 되는 위치와 전극 사이의 거리를 특이길이(characteristic length) 또는 Debye 길이(Debye length,  $\lambda_D^{-1}$ )라고 하는데 진한 전해질 수용액에서 약 1-2nm 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 2-4nm 근처가 되면 이제는  $\lambda_D$  이상 Debye 길이를 무시할 수 없게 된다. De

bye 길이는 용액 중의 전해질 농도와 긴밀한 함수 관계가 있어서 전해질 농도가 낮아짐에 따라 점점 길어진다. 즉 나노 물질을 사용함으로써 새로운 변수가 나타나게 되었다고 볼 수 있다.

액정(liquid crystal)의 자기조립(self-assembly) 현상을 이용하면 1차원적으로 배향된 유기물 구조를 만들 수 있고, 그 위에 백금을 도금한 후 액정을 씻어내면 3 nm 내외의 직경을 가지는 동공이 균일하게 분포된 미세다공성 백금 구조를 만들 수 있다. 편의상 Debye 길이가 동공 반지름(1.5 nm)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 사용될 것이고, 용액 중 전기화학적으로 산화 또는 환원될 수 있는 물질이 있을 경우 동공이 없는 매끄러운 평면 전극에 비해 훨씬 큰 전류가 흐를 것으로 기대된다.

반면 Debye 길이가 동공 반지름(1.5 nm)과 비교할 만하거나 크다면 동공 내부 용액 사이에 걸린 전위차의 대부분은 동공 외부에서 실현된다. 이렇게 되면 사실상 동공 전극은 평면 전극과 겉보기 거동상 다른 점이 거의 없게 될 것이다. 여기서 주목해야 할 점은 Debye 길이는 전해질의 농도와 식 1과 같은 상관관계를 가지고 있다는 점이다. 전해질 농도를 변화시킴으로써 Debye 길이를 쉽게 조절할 수 있고 특히 1.5 nm 내외의 Debye 길이는 생체 액이나 환경 분석을 위한 민물 등의 전해질 농도 범위에서 민감하게 조절할 수 있다(그림 2).

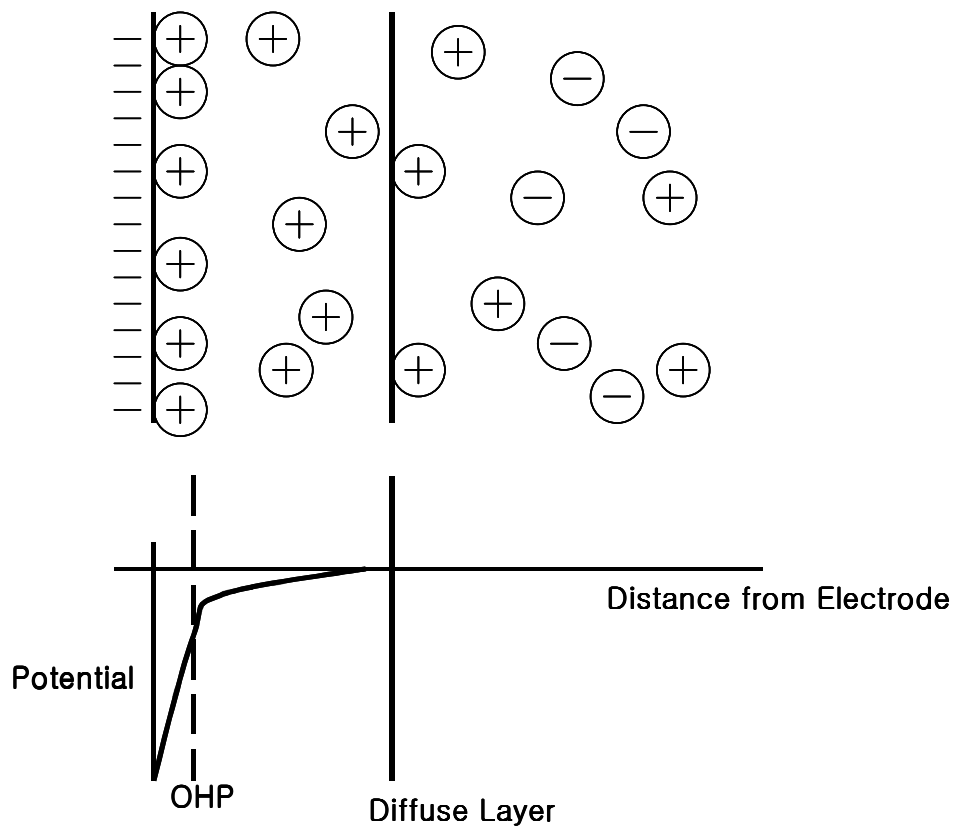


그림 1. 전기적 이중층과 전기적 포텐셜

$$\kappa^{-1} = (3.04 \times 10^{-8}) z^{-1} C^{*-1/2} \text{ (cm}^{-1}\text{) at } 25^\circ\text{C} \quad (\text{식1})$$

$C^*$ ; the bulk electrolyte concentration in mol/L

⊖

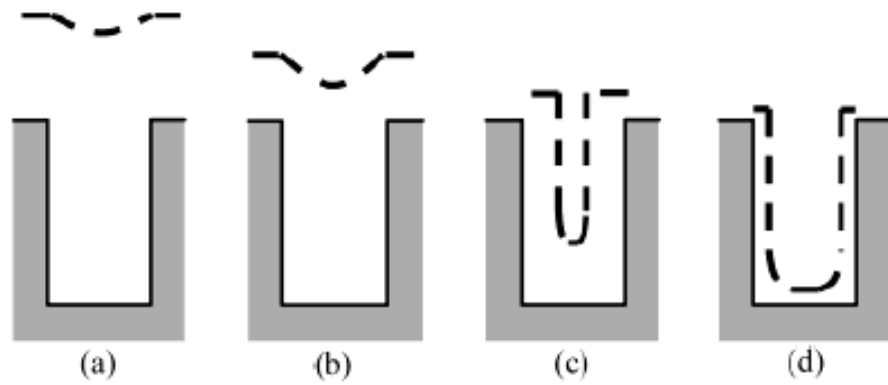


그림2. 전해질 농도에 따른 동공 내외부의 전기적 이중층의 분포

직경 3 nm짜리 나노다공성 백금 동공 재료를 전극으로 써서 NaF 용액에 담가 전위차를 걸어 실제로 이러한 가설이 실현 가능한 것인지 실험적으로 확인할 수 있다. NaF는 흡착성이 매우 적다고 알려져 있으므로 이 실험에 적합한 전해질이라고 할 수 있다. 그림 3은 NaF의 농도를 변화시켜 가면서 전기적 이중층에 의한 축전용량( $C_d$ )의 변화를 보여주고 있다. 축전용량은 명백히 전기적 이중층의 면적에 비례하므로 Debye 길이가 1.5 nm보다 충분히 작다면 축전용량은 동공 내부 벽면을 포함한 실제 나노 동공 재료 면적 전체를 대변하게 된다. 한편 Debye 길이가 1.5 nm보다 크다면 전기적 이중층은 동공 외부에 평면 전극과 비슷하게 형성되고 축전용량 역시 나노다공성 전극이든 평면 전극이든 큰 차이가 없을 것이다.

그림 3에서 발견할 수 있는 것은 10 mM 근처의 전해질 농도를 기점으로 뚝은 영역에서는 나노다공성 전극과 평면전극의 겉보기 면적이 거의 같지만 진한 영역에서 뚜렷한 차이를 보인다는 점이다. 이는 앞서 기술한 고전적인 Gouy-Chapman모델이 나노 동공 재료 근처에서의 전기적 포텐셜 상황을 성공적으로 예측, 설명해줄 수 있음을 보여준다. 이런 현상을 실용적으로 응용할 수 있는 가능성은 실제로 전기화학적 산화 및 환원 반응을 전해질의 농도의 조절을 통해서 제어할 수 있다는 점에서 찾을 수 있다. 그림 4는 실제로 나노다공성 백금 전극을 산소센서로 활용했을 경우 10 mM 이상의 전해질 농도에서 평면 전극에 비해 확연히 큰 신호를 얻을 수 있음을 보여준다.

다른 각도에서 생각하면 높은 전해질 농도만 보장되면 반응 속도가 느려서 감응 신호를 작게 내는 화학종들에 대한 센서를 나노 동공 재료를 도입함으로써 대폭 개선할 수 있다는 점도 발견할 수 있다. 예컨대 수용액 속의 산소량을 재는 센서는 산소의 전기화학적 환원에

따른 전류의 크기로부터 산소량을 감지한다. 그런데 용존 산소는 환원 속도가 느려서 그 농도에 비해 전류의 크기는 그다지 크지 못하다. 그림 4는 통상적인 생체액의 전해질 농도인 150 mM 내에서 나노 동공 재료를 활용한 산소 센서가 월등한 성능을 보일 수 있음을 실증한다<sup>16</sup>.

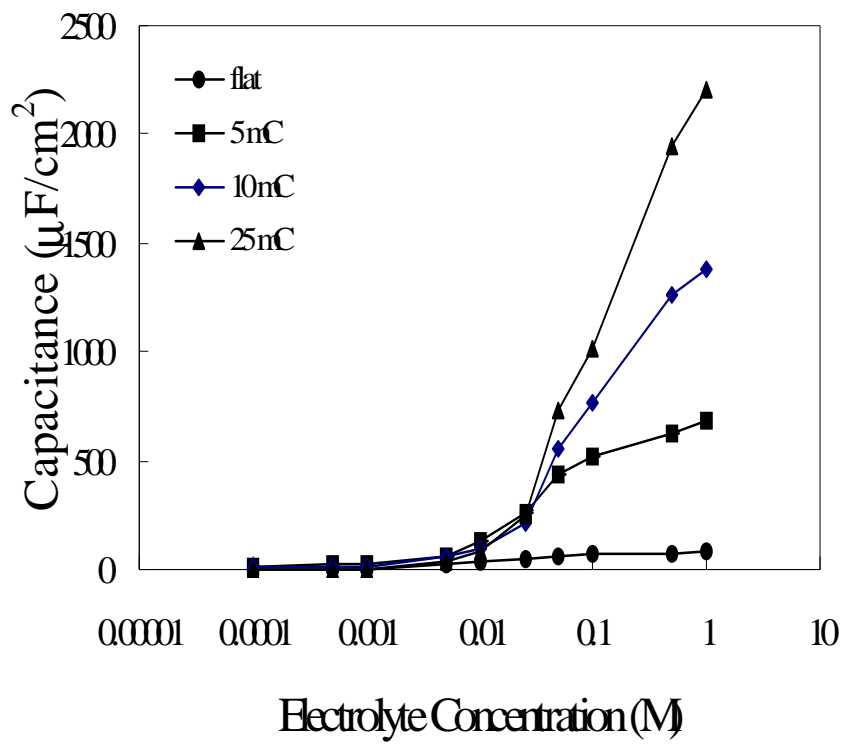


그림 3. 전해질 농도에 따른 이중층 축전용량(Cd)의 변화<sup>16</sup>

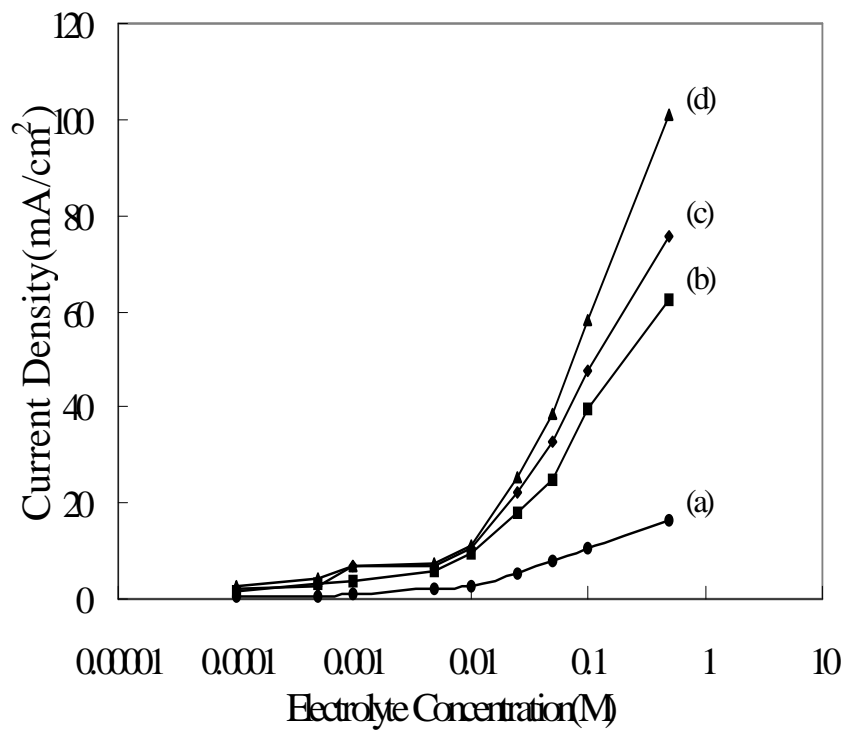
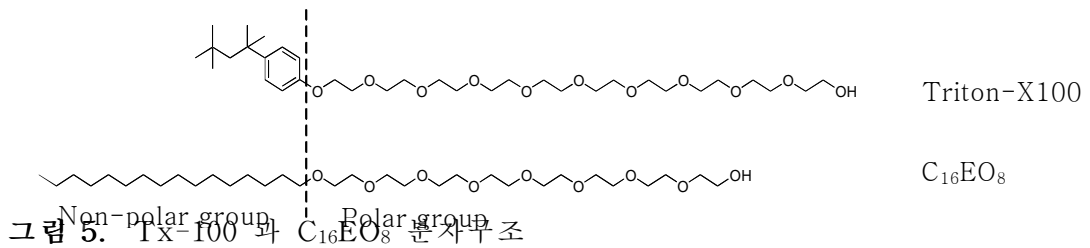


그림 4. 전해질 농도에 따른 산소 환원 전류의 변화<sup>16</sup>

#### 4. 연구의 목적

지금까지, 전해석출한 나노다공성 백금과 관련된 연구는 제한된 범위에서 수행되어 왔다. 오직 몇몇 지방족 비극성 그룹을 갖는 이온성 계면활성제(예,  $C_{12}EO_8$ ,  $C_{16}EO_8$ )가 1.8-2.5 nm사이의 직경을 갖는 미세구멍을 만드는데 사용되어 왔고 *n*-Heptane을 추가하여 미세구멍을 4 nm까지 커지게 만들었다<sup>13</sup>. 다양한 구조의 많은 계면활성제가 우리 생활에 사용되고 있는 것을 고려하면 증명된 주형의 구조적인 다양성이 극히 제한돼 있다.

우리는 더 이용 가능하고 저렴한 다른 계면활성제를 사용하여 나노구조를 갖는 백금 박막을 제작하려 한다. 가장 일반적인 계면활성제 중의 하나인 Tx-100은 그 길이가  $C_{16}EO_8$ 과 비슷하지만, 페닐기를 포함하는 비극성 사슬의 길이가  $C_{16}EO_8$  보다 반이나 작다(그림 5). 25 °C 에서 38.5-53.5 wt%의 Tx-100 은 H<sub>1</sub>상을 형성한다<sup>33,34</sup>.



액정주형 방법에서 전해도금 조건인 온도, 전압 그리고 상조건 등은 별로 중요하지 않다. 그러나 액정 상의 높은 점성도 때문에 반응물의 확산 속도가 느려 전해도금 속도가 매우 느리다. 게다가 반응물인 Pt의 소모와 부산물인 수소나 염소의 축적 때문에 전극 표면의 분극화가 일어난다. 전기화학 계면의 화학 분극화는 일반적으로 전기화학 반응 속도와 메커니즘에서의 비 균일성을 초래한다.

본 연구는 비이온성 계면활성제(Tx-100)와 물 그리고 백금산(hexachloroplatinic acid, HCPA)로 조성된 등방성 용액에서 나노다공성 백금 박막을 전해도금 하였다. 그 결과 3 nm의 직경을 갖고 구멍 사이의 간격이 6 nm인 나노다공성 백금 박막이 제작 되었고 매우 큰 거칠기 인자(roughness factor)를 가짐을 확인했다. 벌크 액정 상<sup>3-10,25</sup> 뿐만 아니라 비 액정 상(균일 역미셀 용액)<sup>25</sup>에서 직접적으로 전해 석출되어 나노다공성 백금을 형성한 것은 매우 흥미로운 일이다. 비 액정 상에서 전해 도금에 의한 제작 방법은 조절된 전압을 통한 계면활성제 조립 방법을 제외하고는 매우 드물게 보고되었다.

조절된 전압을 통한 계면활성제 조립 방법은 Stucky<sup>26</sup>와 공동 연구자들에 의해 보고되었다. 그들은 임계 미셀 농도(critical micelle concentration, CMC) 보다 낮은 용액에서 전극과 용액 사이 계면에서 전기장에 의해 원통/반원통 미셀 조립을 형성하여 나노다공성 Pt 박막을 위한 주형을 형성하게 된다고 보고했다. 또한 나노다공성 구조는 CMC 이상인 5%의 SDS 미셀 용액(L<sub>1</sub>)에서도 제작이 가능하다고 언급했다. 그리고 30초 이내에 100 nm 두께의 Pt박막이 석출된다. 하지만 이 방법에서 표면에 걸여준 전기장이 도금된 Pt의 형태에 영향을 미친다. 나노다공성 Pt는 -0.2 V vs. Ag/AgCl 근처

의 전압에서 석출된다. 다른 전압에서는 이중층 조립이 형성되고 그것이 나노다공성 구조의 형성을 방해한다.

우리는 나노다공성 백금의 제작이 액정 상(LC Phase)이나 전압 조절 조립 방법 뿐만 아니라 수용액 방울이 계면활성제에 둘러싸여 있는 역미셀 상태 용액에서도 가능성을 보였다.

직관적으로 계면활성제의 무극성 반쪽에 의해 수용액 부분과 분리되기 때문에 수용액에서의 백금 석출은 어렵다고 생각되었다. 하지만 Coppola<sup>32</sup>와 공동연구자들의 보고에 따르면 13 wt% 이상의 물과 Tx-100이 혼합된 L<sub>2</sub> 상에서는 수용액 구역을 따라 수소이온의 자체 확산이 증가된다고 한다. 그러므로 우리는 상대적으로 많은 물을 포함하는 L<sub>2</sub> 상에서 나노다공성 백금 전해석출이 가능하다고 믿는다. 이 방법은 많은 물을 포함하여 높은 유동성을 갖고 전기장 없이 역미셀이 어디에나 존재하기 때문에 나노다공성 백금 전극을 제작하는데 더 편리하다.

## II. 실험

### 1. 시약 및 분석기기

#### (1) 시약

초미세 다공성 박막을 만드는 데 필요한 백금산(hydrogen hexachloroplatinate hydrate, Aldrich, 99.995%), 트리톤 엑스-100(TX-100, *t*-Octylphenoxypolyethoxyethanol, Sigma), 황산(sulfuric acid, YAKURI PURE CHEMICALS CO., LTD., 97%), 염화나트륨(sodium chloride, Junsei chemicals CO., LTD., 99.5%), 염화루테튬(ruthenium(III) chloride, RuCl<sub>3</sub>, Aldrich), 초산 나트륨(sodium acetate trihydrate, Aldrich, 99.99%+), 초산 니켈(nickel(II) acetate tetrahydrate, Aldrich, 99.998%), 보릭산(boric acid, Aldrich), Brij 56 (Aldrich), 0.3 μm 알루미늄(Buehler, Lake Bluff, IL), 0.05 μm 알루미늄(Buehler, Lake Bluff, IL)는 모두 구입하였고, 특별한 정제 없이 사용했다. 탈염수는 Nano pure System (Barnsted)을 사용하여 제작하였다.

μ

μ

#### (2) 실험기기

전기화학적인 거동을 확인하기 위해 일정전위기(potentiostat)(CHI 660A, CH instrument, Austin, TX78733, USA)를 사용하여 전압전류법(Voltammetry) 수행하였다. 박막의 동공 크기와 동공 사이의 간격을 확인하기 위하여 X-선 회절 분석기 (Bruker AXS, D8 Focus)를 사용하여 X-선 회절 분석법을 수행하였다. 박막의 동공 크기 및 두께를 확인하기 위하여 전자투과현미경(Transmission Electron Microscope, TEM)을 사용하여 박막의 구조 확인을 수행하였다.

액정 상을 확인하기 위하여 편광 현미경 (Nikon ECLIPSE, TE2000-U)을 사용하여 편광 이미지를 관찰하였다. 유리 위에 백금이나 금의 증착을 위하여 스퍼터(A-Tech system)과 이베퍼레이트 (A-Tech system)를 사용하였다.

## 2. 전극의 제작

### (1) 전해석출 용액 제법(Preparation of Deposition Solution)

백금 전해석출을 위한 용액

- ① 유리병 속에 H<sub>2</sub>O 29 wt%, Tx-100 42 wt%, 백금산(hydrogen hexachloroplatinate hydrate) 29 wt%과 반응하지 않는 유리막대를 이용하여 잘 섞었다. 섞여진 혼합물질을 60 °C 에서 약 10분간 유지시켜 균일한 상태로 만들었다.
- ② 유리병 속에 0.3 M NaCl 45 wt%, Tx-100 50 wt%, 백금산(hydrogen hexachloroplatinate hydrate) 5 wt%과 반응하지 않는 유리막대를 이용하여 잘 섞었다. 섞여진 혼합물질을 60 °C 에서 약 10분간 유지시켜 균일한 상태로 만들었다.
- ③ 유리병 속에 Tx-100 : 0.3M NaCl : 백금산(hydrogen hexachloroplatinate hydrate) 의 비율이 0.005 : 49.995 : 50 (wt%), 0.01 : 49.99 : 50 (wt%), 0.02 : 49.98 : 50 (wt%), 0.03 : 49.97 : 50 (wt%), 0.05 : 49.95 : 50 (wt%) 되도록 만들었다. 섞여진 혼합물질을 60 °C 에서 약 10분간 유지시켜 균일한 상태로 만들었다.

니켈 전해석출을 위한 용액

유리병 속에 0.4 M 초산니켈(nickel acetate), 0.5 M 초산나트륨(sodium acetate), 0.2 M 붕산(boric acid) 가 혼합되어 있는 용액 50 wt%와 Tx-100 50 wt% 을 반응하지 않는 유리막대를 이용하여 잘 섞이도록 제어 주었다. 섞여진 혼합물질을 60 °C 에서 약 10분간 유지시켜 균일한 상태로

만들었다.

루테늄 전해석출을 위한 용액

유리●병 속에  $\text{RuCl}_3$  10 wt%,  $\text{H}_2\text{O}$  15 wt%, 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  25 wt%, Tx-100 50 wt%을 반응하지 않는 유리막대를 이용하여 잘 섞이도록 저어 주었다. 섞여진 혼합 물질을  $60^\circ\text{C}$  에서 약 10분간 유지시켜 균일한 상태로 만들었다.

## (2)나노 다공성 박막의 전해석출

사용한 전극은 실험실에서 직접 제작한 금 전극(직경 : 1 mm)이다. 전해석출 전에 전극은 탈염수에 분산된 0.3  $\mu\text{m}$ 와 0.05  $\mu\text{m}$  알루미나(Alumina)를 이용하여 연마하였고, 탈염수에서 20분 정도 초음파처리(sonication)하였다.

나노 다공성 백금 박막의 전해석출

백금 석출(deposition)은 최적화 된 일정 전위에서 기준전극  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  에 대하여 연마된 금 전극에서 수행되었으며, 위에서 만든 용액에서 석출된다. 석출된 후 계면활성제를 제거하기 위해 하루 동안 증류수에 담가놓았다. 다시 전기화학적인 방법으로 세척작업을 해주었다.

나노 다공성 니켈 박막의 전해석출

니켈 석출은 일정 전위 ( $-0.85\text{ V vs. Ag}/\text{AgCl}$ )에서 연마된 금 전극에서 수행되었으며, 위에서 만든 용액에서 석출된다. 석출된 후 계면활성제를 제거하기 위해 하루 동안 증류수에 담가 놓았다.

나노 다공성 루테늄 박막의 전해석출

루테늄 석출은 일정 전위 ( $-0.22\text{ V vs. Ag}/\text{AgCl}$ )에서 연

●

마된 금 전극에서 수행되었으며, 위에서 만든 용액에서 석출된다. 석출된 후 계면활성제를 제거하기 위해 하루 동안 증류수에 담가 놓았다.

### 3. 전기화학실험

모든 전기화학 실험은 일정 전위기(potentiostat)(CHI 660A, CH instrument, Austin, TX78733, USA) 를 사용하여 수행했다. 수용매에서는 금 전극(직경 1 mm)을 작업 전극(working electrode)으로 사용했다.

수용매에서는 전압전류 실험을 하기위해 Ag/AgCl(in 3 M KCl)을 기준전극(reference electrode)으로 사용했고, 보조전극(counter electrode)으로는 Pt선을 사용하였다. 모든 전극은 실험 전 탈염수로 세척했다.

### Ⅲ. 결과 및 고찰

#### 1. Tx-100을 이용한 액정 상에서 나노 다공성 백금박막의 제작

##### (1) 액정 상에서 나노 다공성 백금박막의 제작

Ahir<sup>38</sup>과 공동연구자들의 보고에 따르면 20 °C에서 Tx-100 과 물 (50/50 wt%)의 조성은 육방형상을 형성한다. Tx-100(0.42 g), H<sub>2</sub>O (0.29 g), 백금산 (0.29 g)의 혼합용액은 실온근처에서 비등방성상을 형성함을 편광현미경으로 확인했다(그림 6). 모자이크 구조와 줄무늬 패턴은 비등방성상이 육방형(H<sub>1</sub>) 액정임을 보여준다. 그러므로 육방형(H<sub>1</sub>) 상에서 나노 다공성 백금 제작 시 액정 주형을 만드는 것을 알 수 있다.

-0.06V vs. Ag/AgCl에서 전해 석출 된 백금 박막(txH<sub>1</sub>-ePt)은 어두운 회색이지만 황산 수용액에서 전기화학적 세척 후에 반짝이는 표면으로 변한다. 반짝이는 표면은 도금된 백금 박막의 좋은 평평도를 나타냄을 H<sub>1</sub>-ePt 를 제작한 논문에서 보고했다<sup>2,9</sup>.

txH<sub>1</sub>-ePt와 평평한 백금 전극의 순환 전압전류도에서 수소 흡착 부분으로 txH<sub>1</sub>-ePt 전극의 면적이 뚜렷하게 증가함을 보여준다(그림 7). txH<sub>1</sub>-ePt의 거칠기 인자가 수소흡착 피크로부터 310으로 계산된 것은 매우 큰 면적을 가짐을 증명한다.

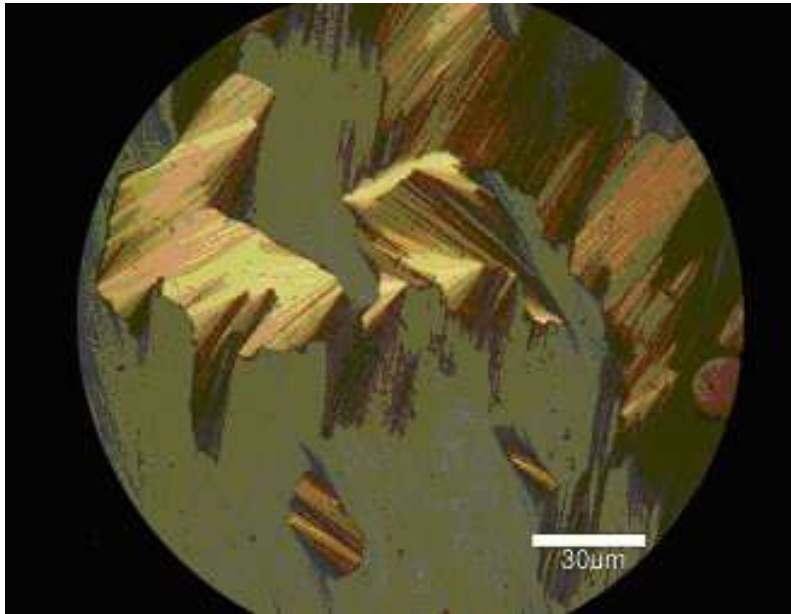


그림 6. 20 °C에서 백금 혼합 용액을 편광현미경으로 관찰한 그림.

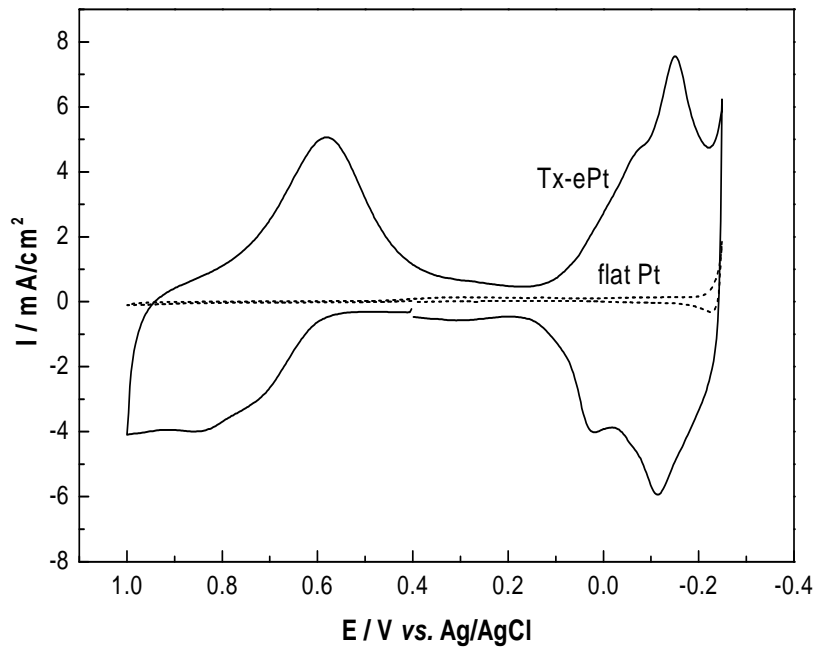


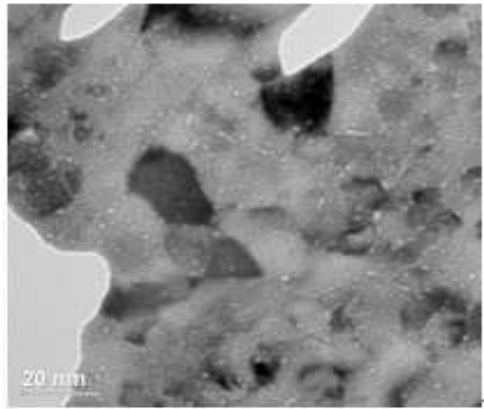
그림 7. 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>에서 평평한 백금과 txH<sub>1</sub>-ePt 전극의 순환 전압전류 그림 (주사속도 25 mV s<sup>-1</sup>)

(2) 액정 상에서 제작된 백금 박막의 특성 규명

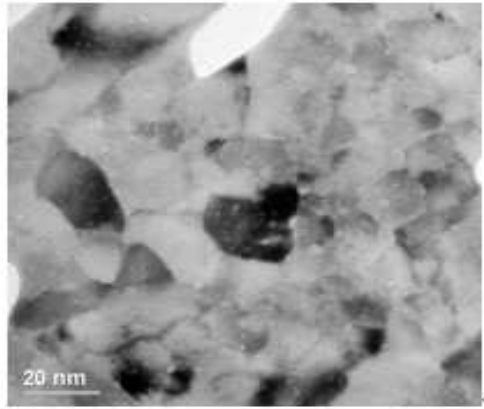
전해석출된 백금 박막이 나노 다공성 구조임을 증명하기 위해 전자투과 현미경(TEM)을 이용하여 확인한다. 그림 8에서 전해 석출 과정동안 나노 다공성 구조가 형성됨을 보여준다. 나노 구멍의 직경은 3 nm, 구멍사이의 간격은 6 nm 인 촘촘한 백금 박막임을 알 수 있다. 나노 구멍이  $H_1$ -ePt에서 보고되었던 육방형 배열 같은 전형적인 패턴을 갖는지는 증명하기 어렵다.

그림 9에서는  $txH_1$ -ePt의 저각 X선 회절 패턴(small angle X-Ray Scattering, SAXS)이  $1.68^\circ$  ( $2\theta$ )에서 뚜렷한 피크가 나타남을 보여준다. 만약 육방형 구조의 (100)으로서 나타나는 피크라면 상응하는 면의  $d$ -간격( $d=2/a$ )은  $5.3(d_{100})$ 과 격자 파라미터 (즉, 구멍간격)  $a=(2/3)d_{100}$  는 6.1 nm로 측정된다.

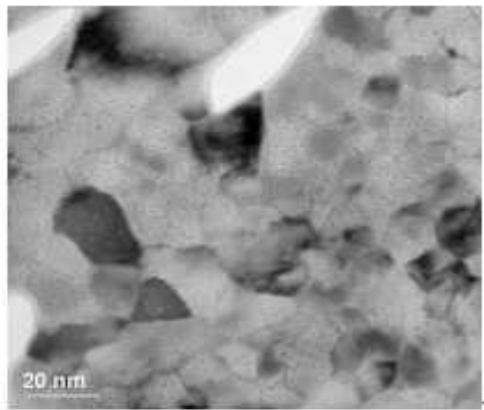
SAXS에서 얻은 데이터로부터 격자 파라미터는 5.95 nm로 측정된다. SAXS의 피크가 작고 넓은 것은 구멍이 덜 규칙적임을 나타낸다.



(A) Under-focus



(B) In-focus



그림

(C) Over-focus

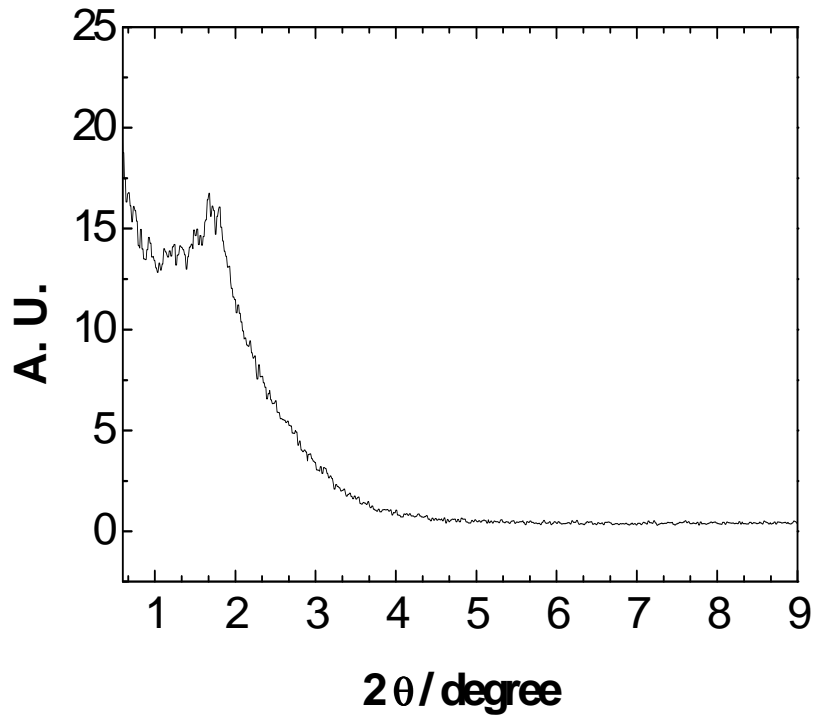


그림 9. txH<sub>1</sub>-ePt의 SAXS 패턴

(3) 액정 상에서 제작된 txH<sub>1</sub>-ePt의 전기화학적 성질

우리의 이전 보고에서 나노 다공성 백금(H<sub>1</sub>-ePt)이 평평한 백금 전극에서는 관찰되지 않는 글루코즈 산화에 대한 반응이 크게 증가함을 밝혔다<sup>19</sup>. 눈에 띄게 증가한 면적과 특이한 구조 때문에 글루코즈에 대한 산화 반응이 크게 증가하는 것이다. 위에서 제작된 txH<sub>1</sub>-ePt 또한 H<sub>1</sub>-ePt와 같이 글루코즈 산화 반응의 증가와 다른 방해 물질에 대한 감응도와 선택성을 그림 10에 나타냈다.

평평한 백금 전극은 0.14 A cm<sup>-2</sup>의 산화 전류를 나타내는 반면 txH<sub>1</sub>-ePt는 6 mM 글루코즈 농도에 0.41 mA cm<sup>-2</sup>의 산화 전류를 나타낸다. txH<sub>1</sub>-ePt의 나노 다공성<sup>19</sup>구조 때문에 약 2900 배 가까이 산화전류가 증가한다. 글루코즈와는 달리 아스코르브산과 아세트아미도페놀에 대한 산화 전류는 증가하지 않음을 보여준다(표1).

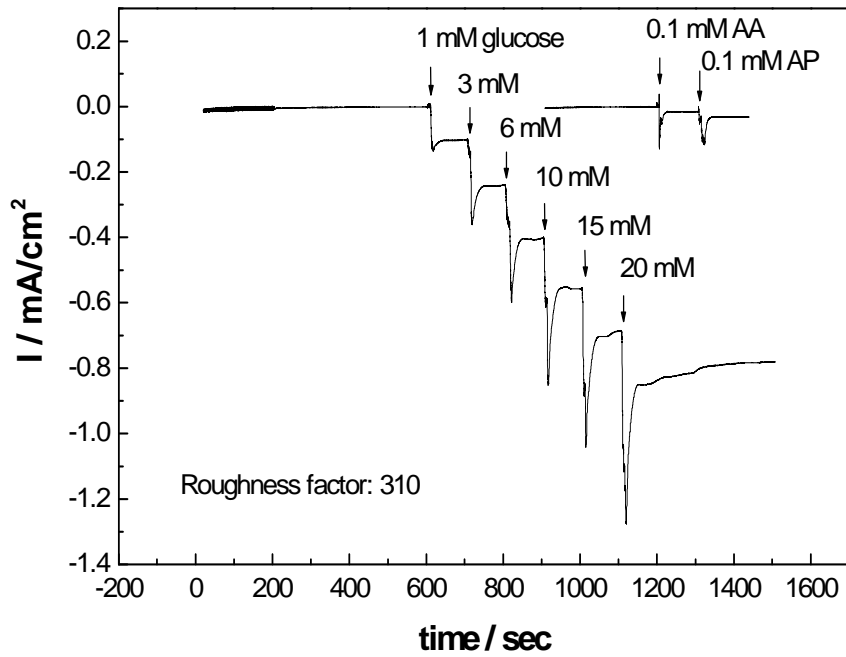


그림 10. txH<sub>1</sub>-ePt의글루코즈와 다른 방해물질의 시간에 따른 전류 감응도 : 0.1 M PBS 용액(pH 7.4) 0.4V vs. Ag/AgCl 에서 수행.

Electrode	Signal / mA cm <sup>-2</sup>		
	Glucose (6 mM)	Ascorbic acid (0.1 mM)	4-acetamidoph enol (0.1 mM)
txH <sub>1</sub> -ePt <sup>a</sup>	0.41	0.016	0.016
Flat Pt <sup>b</sup>	0.00014	0.012	0.009

<sup>a</sup> Roughness factor, 310. <sup>b</sup> Roughness factor, 3.2

**표 1.** txH<sub>1</sub>-ePt와 평평한 백금의 글루코즈와 다른 방해종에 대한 반응 ; a. 거칠기 인자, 310 b. 거칠기 인자, 3.2

## 2. Tx-100을 이용한 L<sub>2</sub>상에서 나노 다공성 백금박막의 제작

### (1)역미셀(L<sub>2</sub>) 상에서 나노 다공성 백금박막의 제작

Tx-100 38.5-53.5 wt% 과 물의 두 혼합액은 30 °C 이상에서는 역미셀 상(L<sub>2</sub> phase)으로 존재 한다<sup>30</sup>. Galatanu<sup>33</sup>에 의해 보고된 상평형도에서 40 °C 에서 Tx-100이 40 wt%이상 일 때 세 가지 물질이 존재 하더라도 역미셀 상이 지배적임을 알 수 있다.

Tx-100과 물 대신에 이온성 용액을 사용한 혼합 용액에서 전해도금을 수행한다. 이 경우 상평형도가 변할지 모르지만, 일반적으로 혼합용액은 Tx-100과 이온성 용액으로 조성된 이성분계와 비슷하다고 간주한다. 전하는 바에 의하면 Tx-100과 0.03 M AgNO<sub>3</sub> 수용액의 50 : 50 wt%인 삼성분계에서 20-30 °C 사이에서 H<sub>1</sub>에서 L<sub>2</sub>로 상전이가 일어난다<sup>36</sup>.

위의 내용을 바탕으로 Tx-100과 백금산을 포함하는 이온성용액의 50:50 wt%인 유사 이성분계에서도 같은 거동을 보일 것이라고 생각한다.

Tx-100 : 0.3 M NaCl : 백금산을 50 : 45 : 5의 비율로 혼합한 용액을 60 °C 까지 온도를 올려 균일한 상이 되도록 섞은 후에 전해석출 할 온도까지 서서히 실온에서 식힌다. 그림 11에서 20-45 °C 사이의 온도 범위에서 전해 석출한 백금의 거칠기 인자는 200근처의 값으로 유사함을 보여준다. 우리는 40 °C에서 50 : 50 wt% 의 조성을 갖는 이성분계는 역미셀 상이며 앞으로 이 온도와 조성에서 전해석출을 수행한다.

40 °C 역미셀 상에서 제작된 나노 다공성 백금의 거칠기 인자는 전해석출시 전압에 큰 영향을 받는다. 그림 12 에서 가장 큰 거칠기

인자를 나타내는 백금은  $-0.2 \text{ V vs. Ag/AgCl}$  에서 제작된 것이다.

역미셀 상에서 제작된 백금 박막은  $\text{H}_1\text{-ePt}$ 와 마찬가지로 1M 황산수용액에서 수행된 순환 전압전류도의 수소 흡착 피크로부터 거칠기 인자가 크게 증가함을 보여준다(그림13).

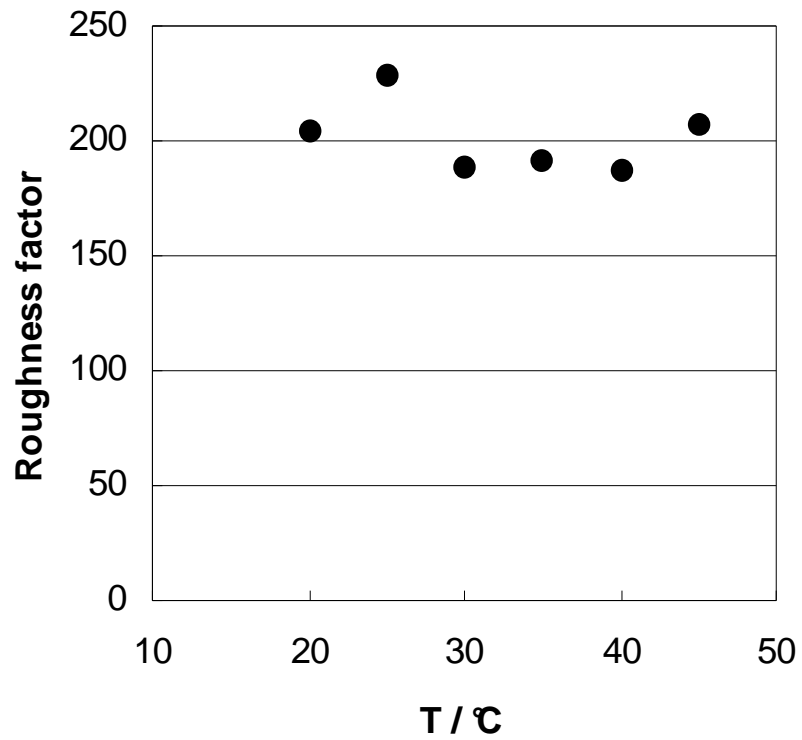


그림 1. 용액에서 온도를 달리하여 전해 석출한 백금의 거칠기 인자 : -0.2 V vs. Ag/AgCl에서 25 mC(3.16 C cm<sup>-2</sup>)의 전하량을 흘려주어 제작.

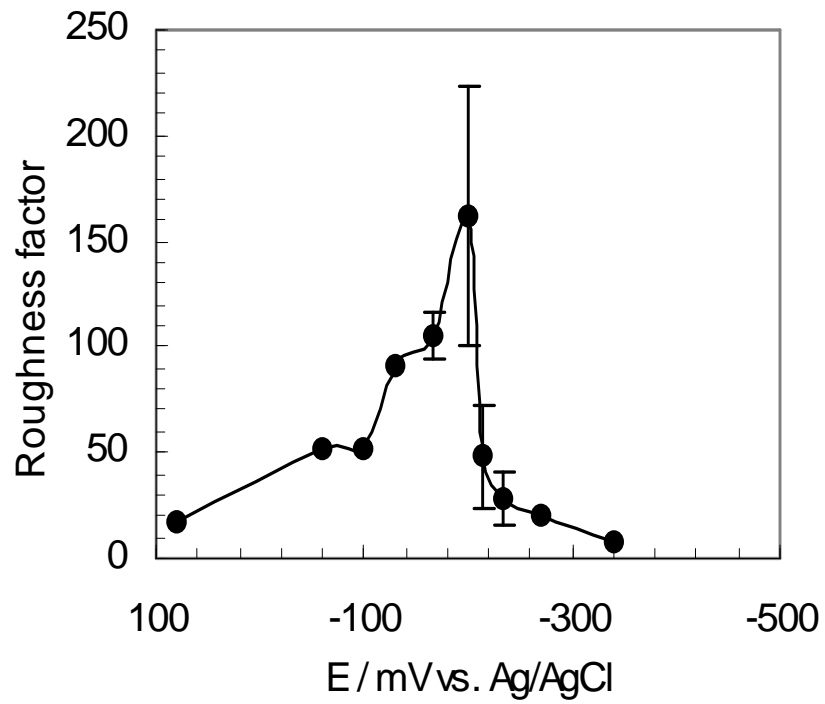


그림 12. Tx-100 : 0.3 M NaCl : 백금산을 50 : 45 : 5로 혼합한 용액에서 전압을 달리하여 전해 석출한 백금의 거칠기 인자 : 40 °C 에서 25 mC(3.16 C cm<sup>-2</sup>)의 전하량을 흘려주어 제작.

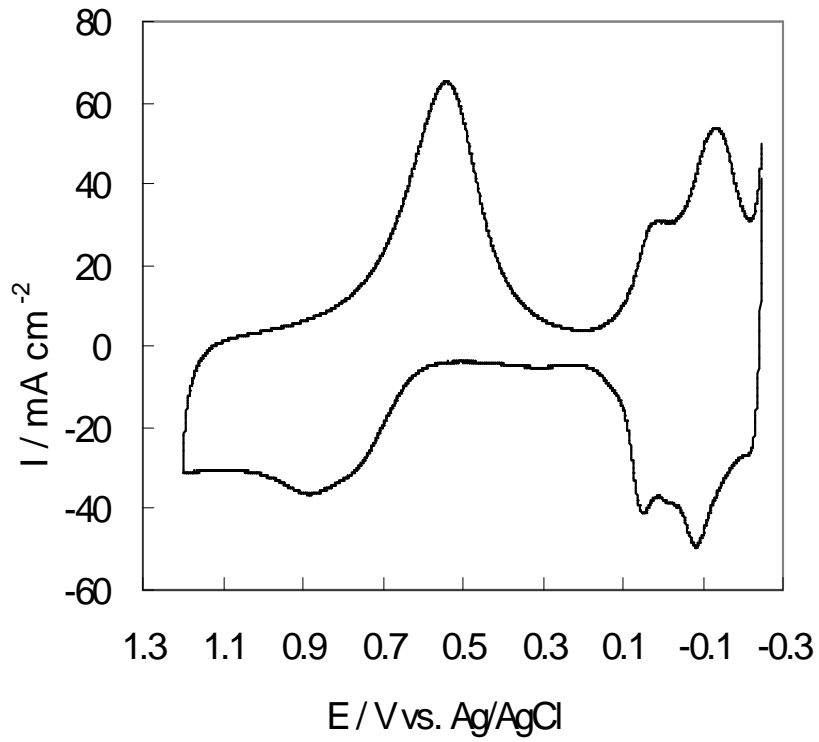


그림 13. 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>에서 역미셀 상에서 제작된 나노 다공성 백금의 순환 전압전류도 : -0.2 V vs. Ag/AgCl, 40 °C에서 제작된 전극, 주사속도 0.2 V s<sup>-1</sup>, 25 mC(3.16 C cm<sup>-2</sup>)의 전하량을 흘려주어 제작. 전극의 거칠기 인자 227.

(2) 역미셀(L<sub>2</sub>) 상에서 제작된 나노 다공성 백금 박막의 특성 규명  
 역미셀 상에서 전해석출된 백금 박막(L<sub>2</sub>-ePt)이 나노 다공성 구조임을 증명하기 위해 전자투과현미경(TEM)을 이용하여 확인한다. 그림 14에서 전해 석출 과정동안 나노 다공성 구조가 형성됨을 보여준다. 나노 구멍의 직경은 3 nm, 구멍사이의 간격은 6 nm 인 촘촘한 백금 박막임을 알 수 있다. 나노 구멍이 H<sub>1</sub>-ePt에서 보고되었던 육방형 배열 같은 전형적인 구조를 갖는지는 증명하기 어렵다.

그림 15에서는 L<sub>2</sub>-ePt의 저각 X선 회절 패턴(small angle X-Ray Scattering, SAXS)이 1.54° (2θ)에서 뚜렷한 피크가 나타남을 보여준다. 만약 육방형 구조의 (100)면으로서 나타나는 피크라면 상응하는 면의 d-간격( $d = a / \sqrt{3}$ )은 5.7 nm( $d_{100}$ )과 격자 파라미터 (즉, 구멍간격)  $a = \sqrt{3} d_{100}$  는 6.6 nm 로 측정된다.

그림 16에서는 전해 석출 과정 동안 전하량을 조절함으로써 L<sub>2</sub>-ePt의 거칠기 인자를 쉽게 제어할 수 있음을 보여준다.

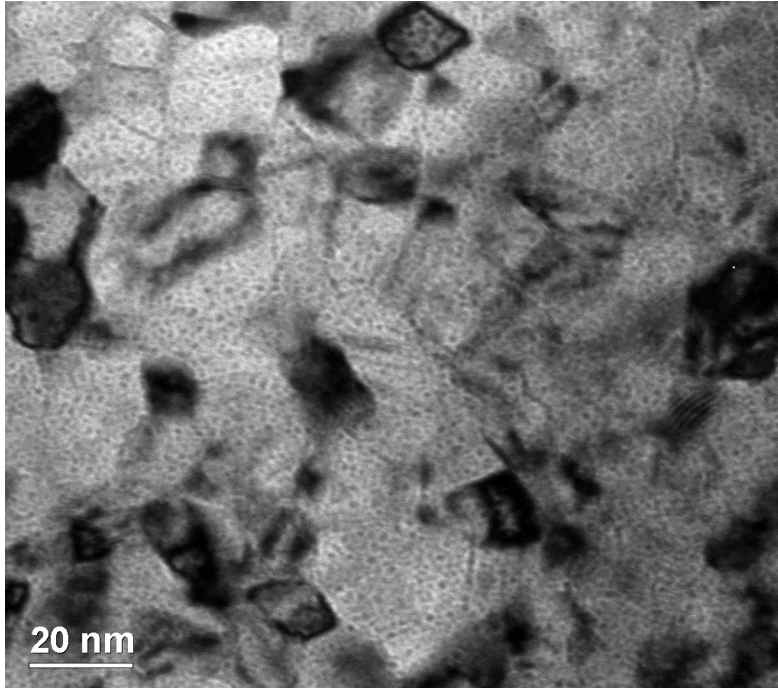


그림 14. L<sub>2</sub>-ePt의 TEM 사진 : -0.2 V vs Ag/AgCl, 40 °C에서 제작.

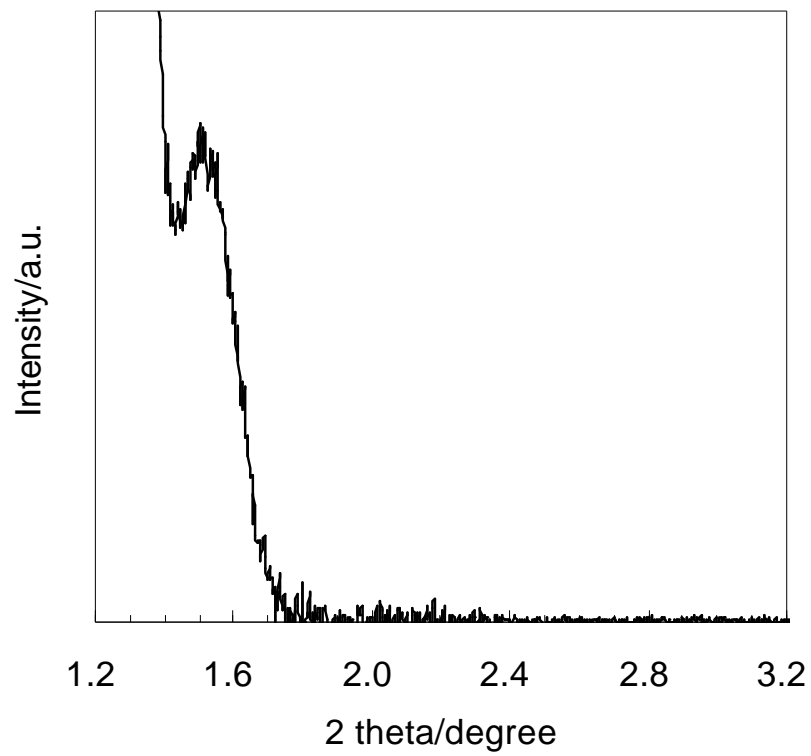


그림 15. L<sub>2</sub>-ePt의 SAXS 패턴 : -0.2 V vs Ag/AgCl, 40 °C에서 제작.

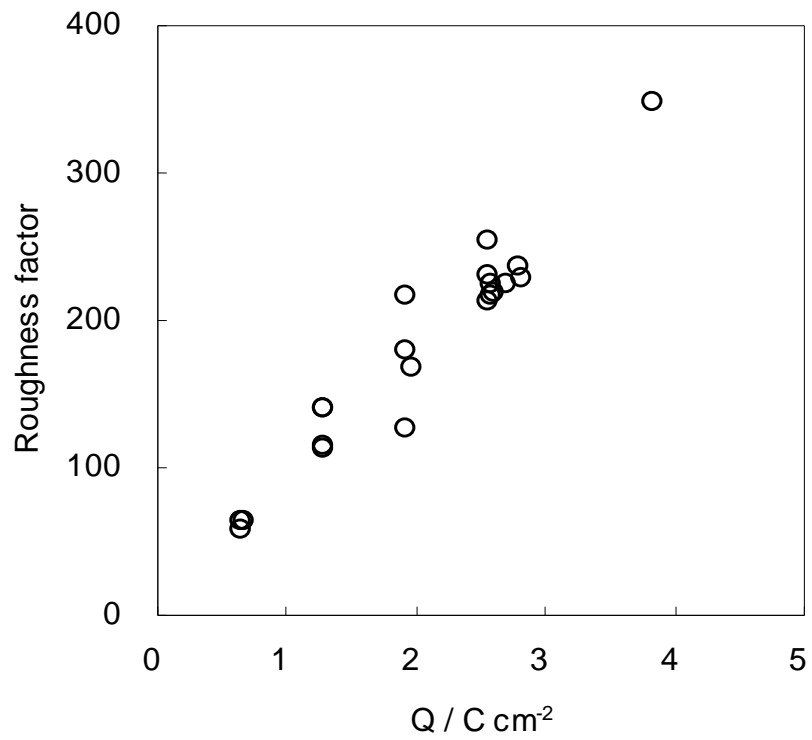


그림 16. 흘려준 전하량에 따른 L<sub>2</sub>-ePt의 거칠기 인자 : -0.2 V vs Ag/AgCl, 40 °C에서 제작

(3) 역미셀(L<sub>2</sub>) 상에서 제작된 L<sub>2</sub>-ePt의 전기화학적 성질

우리의 이전 연구에서 나노 다공성 구조를 갖는 백금의 특이한 전기화학적 거동에 대하여 보고한바 있다<sup>16,19,37</sup>. L<sub>2</sub>-ePt 또한 나노 다공성 구조를 갖기 때문에 나타나는 전기화학적 성질인 글루코즈 산화에 대한 선택적인 증가 뿐 아니라 pH 변화에 따라서도 빠른 감응을 나타냄을 그림 17,18,19와 20에서 보여준다.

제작된 L<sub>2</sub>-ePt 또한 txH<sub>1</sub>-ePt, H<sub>1</sub>-ePt와 같이 글루코즈 산화 반응의 증가와 다른 방해 물질에 대한 감응도와 선택성을 그림 17에 나타냈다. 글루코즈와는 달리 아스코르브산과 아세트아미도페놀에 대한 산화 전류는 증가하지 않음을 보여준다. 그림 18에서는 0-20 mM의 글루코즈 농도 변화에 대하여 전류가 선형으로 증가한다. 그림 19에서는 pH가 변화함에 따라 전위가 안정하고 빠르게 변화함을 보여주고 그림 20에서는 pH 센서를 위한 물질로서 네른스트형 전위 감응과 적은 히스테리시스를 보임을 알 수 있다.

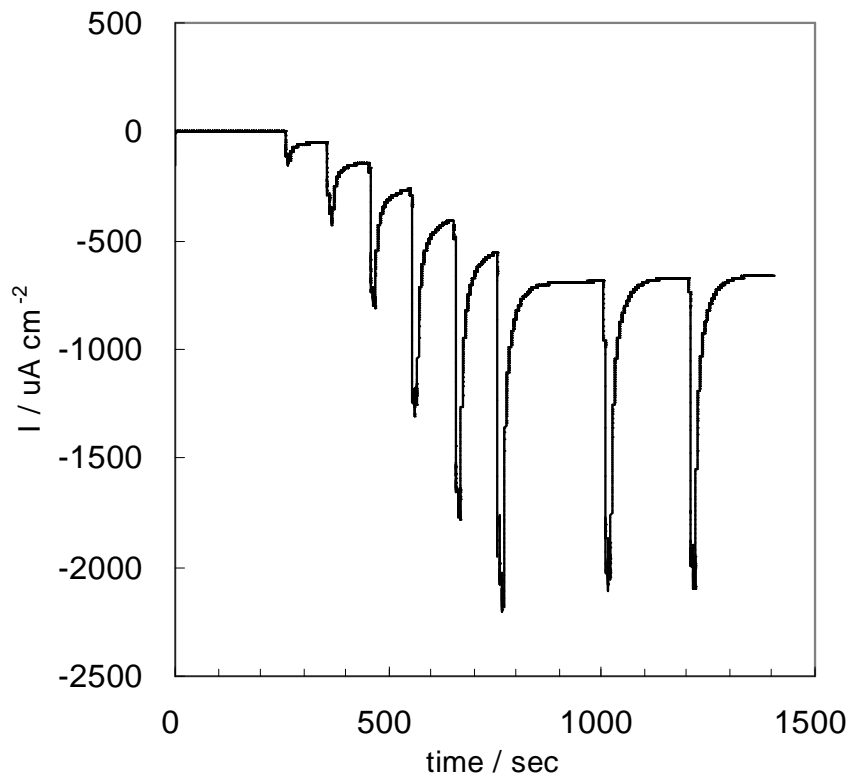


그림 17. 0.1 M PBS 용액(pH 7.4)에서 글루코즈 농도를 1, 3, 6, 10, 15, 20 mM, 아스코르브산 0.1mM, 아세트아미도페놀 0.1mM을 첨가하면서 관찰한 시간에 따른 L<sub>2</sub>-ePt 전극의 산화 전류 그림 : -0.2 V vs Ag/AgCl, 40 °C에서 3.1 C cm<sup>-2</sup> 의 전하량을 흘려주어 제작.

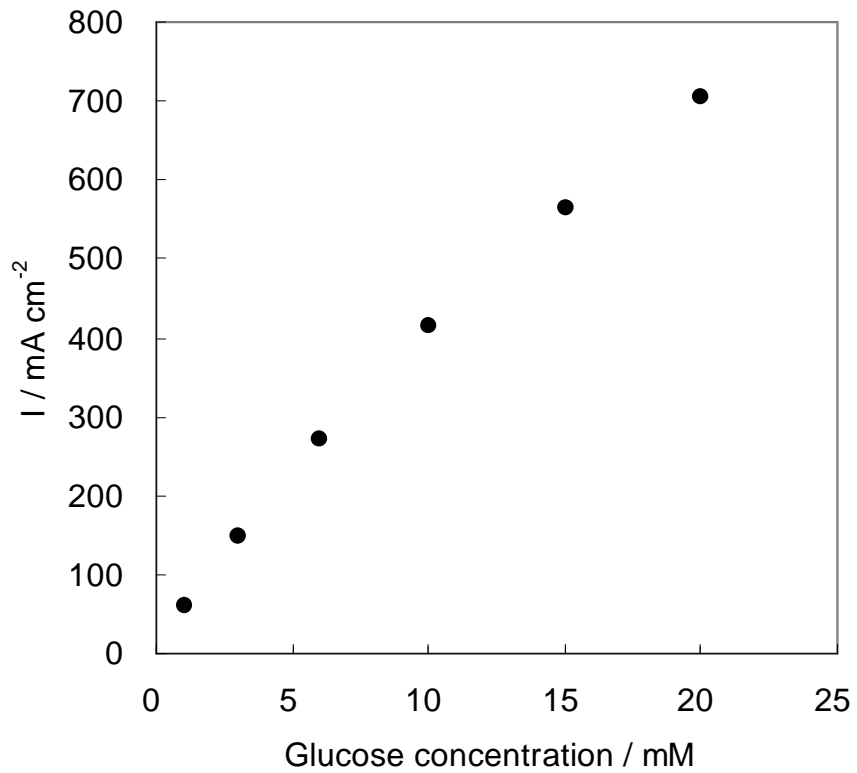
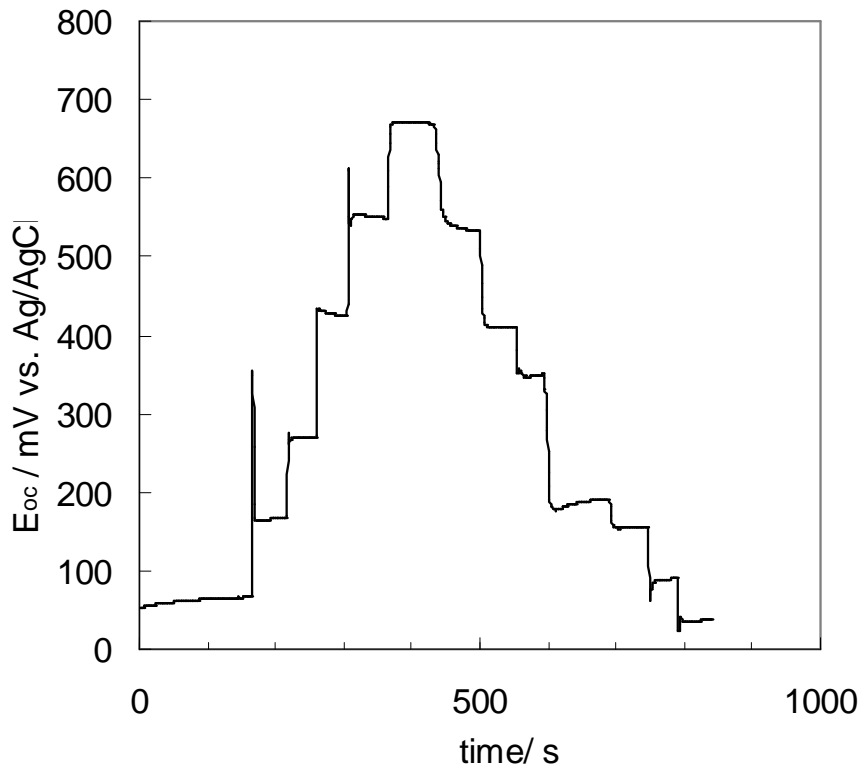


그림 18. 0.1 M PBS 용액(pH 7.4)에서 글루코즈 농도에 대한 L<sub>2</sub>-ePt 전극의 산화 전류 밀도 그림 : -0.2 V vs Ag/AgCl, 40 °C 에서 3.1 C cm<sup>-2</sup> 의 전하량을 흘려주어 제작.



그림

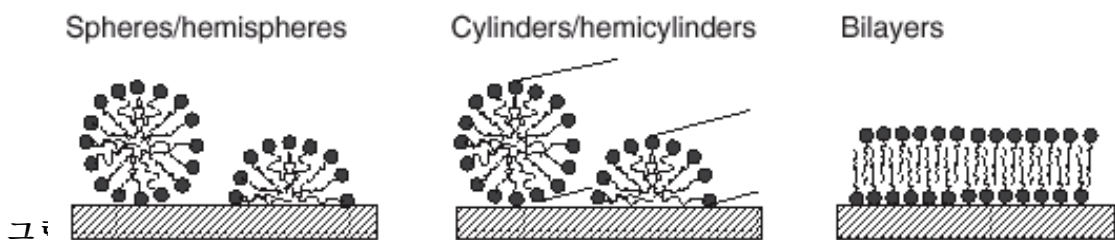
전위 변화를 측정한 그림 :  $-0.2 \text{ V vs Ag/AgCl}$ ,  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 제작,  
 $0.1 \text{ M H}_3\text{PO}_4$ 를 가하여 pH를 낮추고  $0.1 \text{ M Na}_3\text{PO}_4$ 를 가하여 pH를  
 증가시킴.



### 3. 다양한 조성의 Tx-100을 이용하여 미셀 상에서 나노 다공성 백금 박막의 제작 시도

#### (1) 미셀 상에서 나노 다공성 백금 박막 제작의 이점

용액 안에 존재하는 계면활성제는 고체-액체 경계에서 계면활성제의 머리 부분과 표면 전하 사이의 정전기적 인력 같은 표면 힘 때문에 자발적으로 모이게 된다. 계면활성제 농도가 임계 미셀 농도 (critical micelle concentration, CMC) 이하이더라도 표면 힘이 계면활성제 분자를 고체 표면 근처에 많이 존재하도록 하기 때문에 미셀이 형성될 수 있다. 표면에 계면활성제의 조합을 만드는데 영향을 주는 요인 중 하나인 표면의 전하 밀도는 전극의 전압을 조절하여 제어될 수 있다. 그림 21은 전극 표면에 형성된 몇 가지 계면활성제 조립 모양이다.<sup>26</sup>



이렇게 미셀 상에서 전극 표면에 형성된 계면활성제 조립을 이용한 방법은 나노 다공성 백금 박막의 형성을 가능하게 할 뿐만 아니라 극도로 묽은 용액 상태이므로 높은 유동성을 갖고 전기장 없이 미셀이 어디에나 존재하기 때문에 나노다공성 백금 전극을 제작하는데 더 매우 편리하다. 또한 계면활성제의 양이 적기 때문에 세척이 훨씬 쉽다.

## (2) 미셀 상에서 나노 다공성 백금 박막의 제작

계면활성제 농도를 다양하게 변화시켜 제작한 백금 전해석출 혼합 용액을 60 °C 까지 올려 균일한 상을 만든 후 25 °C에서 전해석출을 수행한다. 그림 22는 계면활성제 농도를 변화시켜 제작된 나노 다공성 백금 전극의 거칠기 인자를 나타낸다. 이는 위에서 언급한 다른 두 상에서 제작한 백금 전극 보다 거칠기 인자가 적게 나타남을 알 수 있다.

표2에서는 제작된 전극이 글루코즈에 감응을 하는지 확인하였다. 글루코즈에 대하여 감응을 한다는 것은 나노 구조를 갖고 있음을 증명한다<sup>19</sup>. 하지만 그 감응도가  $txH_1-ePt$ ,  $L_2-ePt$  백금 전극 보다 현저히 떨어짐을 알 수 있다. 향후 XRD, TEM 을 이용하여 미셀 상에서 제작된 백금 박막의 표면에 관한 연구를 진행하여 나노 구조인지를 확인해야 한다.

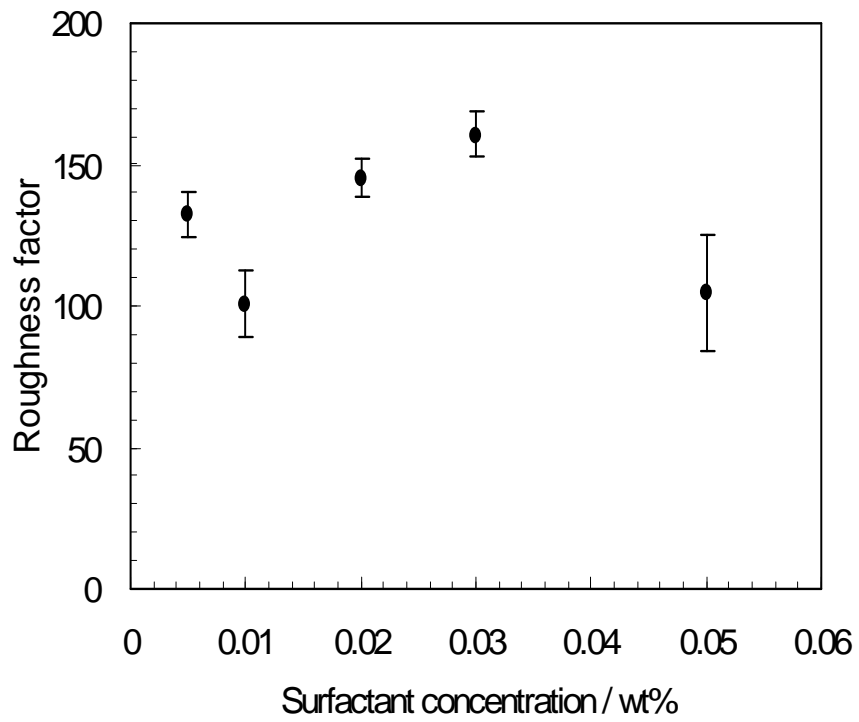


그림 22. 미셀 상에서 제작된 전극의 계면활성제 농도에 따른 거칠기 인자 :  $-0.2 \text{ V vs Ag/AgCl}$ ,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  에서  $3.1 \text{ C cm}^{-2}$  전하량을 흘려 제작.

Surfactant concentration / %	Signal / $\mu\text{A cm}^{-2}$
0.005	5.05
0.01	7.34
0.02	6.74
0.03	13.3
0.05	14.6

**표 2.** 미셀 상에서 계면활성제 농도를 변화시켜 제작된 나노 다공성 백금의 1 mM 글루코즈에 대한 감응 : 0.1 M PBS 용액(pH 7.4) 0.4V vs. Ag/AgCl 에서 수행.

#### 4. Tx-100을 이용한 L<sub>2</sub>상에서 나노 다공성 금속박막의 제작시도

##### (1)역미셀(L<sub>2</sub>) 상에서 나노 다공성 니켈 박막의 제작

니켈은 배터리나 연료 전지 산업에서 전극물질로 널리 사용(예, 카드뮴-산화니켈, 아연-산화니켈, 수소-산화니켈 등)되어 왔다. 이러한 니켈을 나노 구조를 갖도록 한다면 배터리나 연료전지에서 촉매, 선택적인 분리 그리고 전기화학적인 장치로의 응용이 가능하다고 생각된다. 그리하여 액정 상에서 전해도금 방법으로 제작한 나노 다공성 니켈이 보고되었다<sup>12</sup>.

위에서 언급한 백금과 마찬가지로 액정 상에서 제작시의 단점을 보완하여 역미셀(L<sub>2</sub>) 상에서 나노 다공성 니켈박막을 제작한 결과 그림 20과 같이 박막의 실제 면적이 크게 증가함을 전기화학적으로 확인했다. 0.4 M Nickel acetate, 0.5 M Sodium acetate, 0.2 M Boric acid 가 혼합되어 있는 용액 50 wt%와 Tx-100 50 wt%을 60 °C 까지 올려 균일한 상을 만든 후 40 °C에서 전해석출을 수행한다.

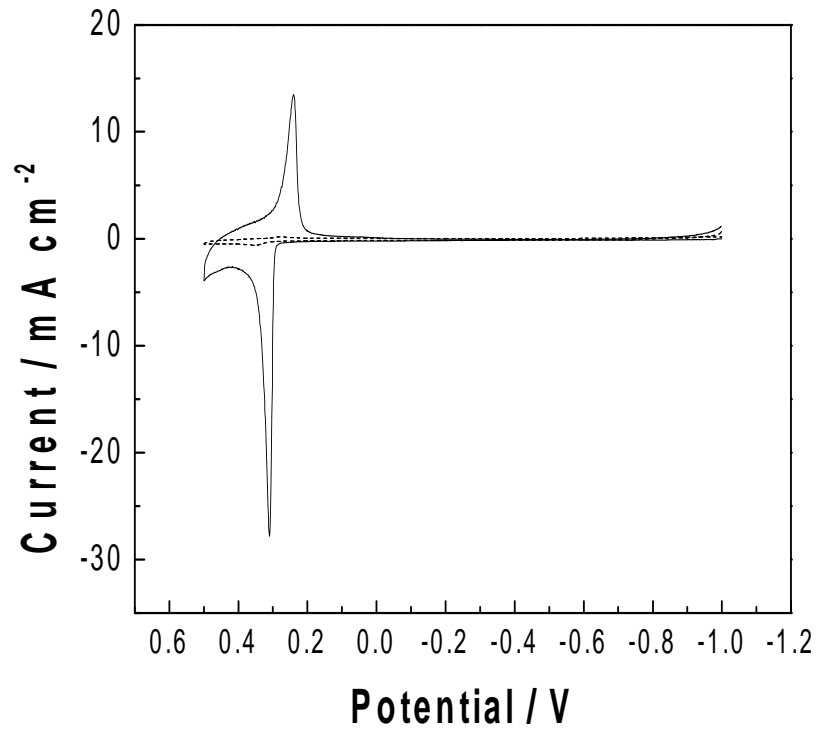


그림 23. 3 M KOH 에서 역미셀 상에서 제작된 나노 다공성 니켈의 순환 전압전류도 : -0.85 V vs Ag/AgCl, 40 °C에서 제작된 전극, 주사속도 20 mV s<sup>-1</sup>, 1.8 C cm<sup>-2</sup>의 전하량을 흘려주어 제작.

## (2)역미셀(L<sub>2</sub>) 상에서 나노 다공성 루테늄 박막의 제작

루테늄의 산화물은 슈퍼캐패시터를 위한 전극물질로 사용되는 것 중 가장 가능성 있는 물질이다. 금속산화물을 전극 활성물질로 사용하는 슈퍼캐패시터는 전기 이중층 캐패시터에 비해 우수한 에너지 밀도를 가지며 금속산화물 전극의 낮은 내부저항으로 인해 펄스형 고전류 출력이 가능한 에너지 저장 시스템이다. 또한 표면 반응을 이용하는 전기화학 캐패시터의 경우 나노 전극 소재의 응용을 통한 성능 향상을 위한 연구가 이루어지고 있다.

이러한 많은 이점이 있음에도 불구하고 많은 비용이 들기 때문에 비용절감을 위한 RuO<sub>2</sub>의 제작이 발전하고 있다<sup>38,39</sup>. 그래서 전해석출방법으로 나노 구조의 다공성을 갖는 RuO<sub>2</sub>의 박막의 제작을 시도하였다. 그림 21에서처럼 전기화학적으로 실제 면적이 크게 증가하는 것을 확인했다. RuCl<sub>3</sub> 10 wt%, H<sub>2</sub>O 15 wt%, 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 25 wt%, Tx-100 50 wt% 을 60 °C 까지 올려 균일한 상을 만든 후 40 °C에서 전해석출을 수행한다.

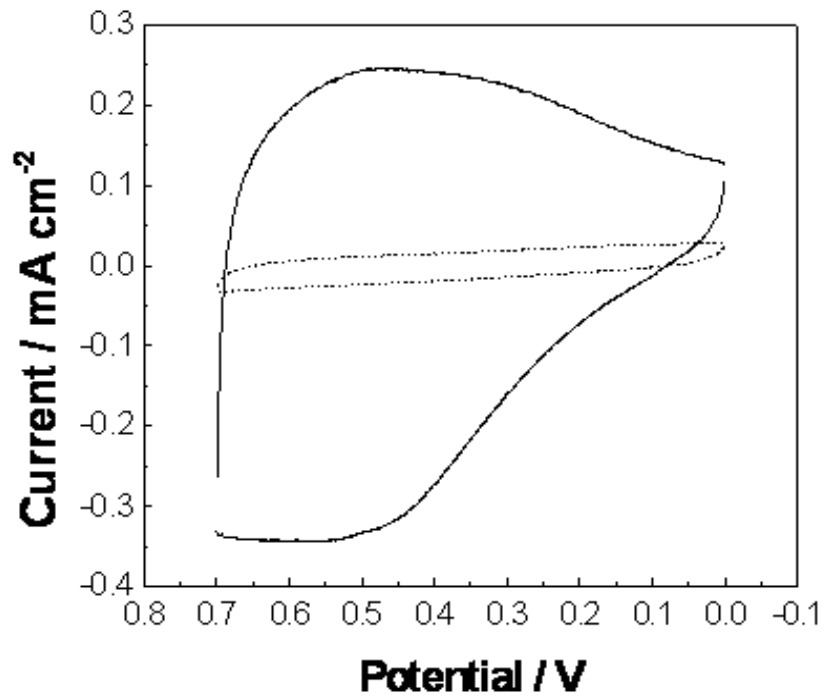


그림 24. 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 에서 역미셀 상에서 제작된 나노 다공성 루테튬의 순환 전압전류도 : -0.22 V vs Ag/AgCl, 40 °C에서 제작된 전극, 주사속도 10 mV s<sup>-1</sup>, 5.1 C cm<sup>-2</sup>의 전하량을 흘려주어 제작.

## IV. 결 론

Tx-100 은 (1) 가장 유용한 계면활성제 중의 하나이고 (2) 걸어주는 전압에 의한 영향이 적은 비이온성 계면활성제 이고 (3) 넓은 범위의 온도와 조성에서 등방성 미셀 수용액으로 존재하기 때문에 이 계면활성제를 선택하여 나노 구조를 갖는 금속 박막을 육방형 ( $H_1$ ) 액정 상에서 뿐만 아니라 역미셀용액 상( $L_2$ )에서도 제작이 가능함을 보였다. 액정 상에서 제작하는 방법은 높은 점성도 때문에 반응 속도가 느리고 값비싼 귀금속을 많은 양을 사용해야 하기 때문에 많은 비용이 들었다. 하지만 비 액정 상에서 제작하면 이러한 단점을 보완할 수 있었고 큰 면적의 물질이나 여러 가지 모양의 물질에 제작할 수 있었다.

이러한 이유로 역미셀 상( $L_2$ )에서 제작된 나노 구조를 갖는 백금 박막을 전기화학적으로 분석하고 XRD와 TEM을 이용하여 박막의 표면 구조를 분석하였다. 그 결과 나노미터 크기를 갖는 다공성 백금 박막이 제작되었음을 확인했다. 니켈과 루테튬은 전기화학적 방법으로 실제 면적이 증가되었음을 확인 하였지만 XRD나 TEM으로 나노 다공성 구조를 갖는 표면인지를 확인 하는 연구가 요구된다.

향후 이러한 나노 다공성 금속은 배터리나 연료전지, 그리고 촉매나 센서로의 응용이 가능할 것이다. 예를 들어 백금은 산소와 수소가 반응해 물과 전기를 만들도록 도와주며 이 반응의 속도를 크게 높여준다. 즉 이 촉매를 이용하면 산소와 수소를 이용해 전기를 만드는 '나노 전지'가 될 수 있다고 생각한다. 특히 기존 촉매보다 나노 촉매는 반응을 일으키는 백금의 표면적을 크게 넓힐 수 있어 촉

매 기능이 더 뛰어날 것이고 이런 성질을 이용하면 미래에 수소자동차의 동력 발생장치에 이용할 수 있을 것이라 예상된다.

## 참 고 문 헌

1. 물리학과 첨단 기술 October 2004
2. Attard, G. S.; Bartlett, P. N.; Coleman, N. R. B.; Elliott, J. M.; Owen, J. R. *Langmuir*, **1998**, *14*, 7340
3. Attard, G. S.; Glyde, J. C.; Goeltner, C. G. *Nature* **1995**, *378*, 366
4. Attard, G. S.; Goeltner, C. G.; Corker, J. M.; Henke, S.; Templer, R. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 1315
5. Gollas, B.; Elliott, J. M.; Bartlett, P. N. *Electrochimica Acta* **2000**, *45*, 3711
6. Elliott, J. M.; Birkin, P. R.; Bartlett, P. N.; Attard, G. S. *Langmuir* **1999**, *15*, 7411
7. Whitehead, A. H.; Elliott, J. M.; Owen, J. R.; Attard, G. S. *Chem. Commun.* **1999**, 331
8. Attard, G. S.; Edgar, M.; Goeltner, C. G. *Acta Mater.* **1998**, *46*, 751
9. Attard, G. S.; Bartlett, P. N.; Coleman, N. R. B.; Elliott, J. M.; Owen, J. R. *Langmuir* **1998**, *14*, 7340
10. Elliott, J. M.; Owen, J. R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 5653
11. Guerin, S.; Attard, G. S. *Electrochemistry Communications* **2001**, *3*, 544
12. Nelson, P. A. N.; Elliott, J. M.; Attard, G. S.; Owen, J. R. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 524

13. Elliott, J. M.; Attard, G. S.; Bartlett, P. N.; Coleman, N. R. B.; Merckel, D. A. S.; Owen, J. R. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 3602
14. Attard, G. S.; Leclerc, S. A. A.; Maniguet, S.; Russell, A. E.; Nandhakumar, I.; Bartlett, P. N. *Chem. Mat.* **2001**, *13*, 1444-+.
15. Nandhakumar, I.; Elliott, J. M.; Attard, G. S. **2001**, *13*, 3840
16. Boo, H.; Park, S.; Ku, B.; Kim, Y.; Park, J. H.; Kim, H. C.; Chung, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4524
17. Evans, S. A. G.; Elliott, J. M.; Andrews, L. M.; Bartlett, P. N.; Doyle, P. J.; Denuault, G. *Anal. Chem.* **2002**, *74*, 1322
18. Bartlett, P. N.; Guerin, S. *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 126
19. Park, S.; Chung, T. D.; Kim, H. C. *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 3046
20. Birkin, P. R.; Elliott, J. M.; Watson, Y. E. *Chem. Commun.* **2000**, 1693
21. Jiang, J. J.; Kucernak, A. *Electrochem. Solid State Lett.* **2000**, *3*, 559
22. Jiang, J. H.; Kucernak, A. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2002**, *533*, 153
23. Jiang, J.; Kucernak, A. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2002**, *520*, 64
24. Evans, S. A. G.; Elliott, J. M.; Andrews, L. M.; Bartlett, P. N.; Doyle, P. J.; Denuault, G. *Anal. Chem.* **2002**, *74*, 1322
25. Kuhn, A. T. *Industrial Electrochemical Processes*, Elsevier, A

msterdam, **1971**

26. Choi, K.-S.; McFarland, E. W.; Stucky, G. D. *Advanced Materials* **2003**, *15*, 2018
27. Ji, C.; Searson, P. C. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 4494
28. Ding, Y.; Erlebacher, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7772
29. Ding, Y.; Chen, M.; Erlebacher, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6876
30. Sun, L.; Chien, C.-L.; Searson, P. C. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3125
31. Bard, A. J. ; Faulker, L. R. *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*; Wiley & Sons: NY, U.S.A., **2001**
32. Coppola, L.; La Mesa,; Ranieri, C. G. A.; Terenzi, M. *J. Colloid Interface Sci.* **1991**, *147*, 517
33. Galatanu, A. N.; Chronakis, I. S.; Anghel, D. F.; Khan, A. *Langmuir* **2000**, *16*, 4922-4928
34. Beyer, K. *J. Colloid Interface Sci.* **1992**, *86*, 73
35. Ahir, S. V.; Petrov, P. G.; Terentjev, E. M. *Langmuir* **2002**, *18*, 9140
36. Lee, M.-H.; Oh, S.-G.; Suh, K.-D.; Kim, D.-G.; Sohn, D. *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2002**, *210*, 49
37. Park, S.; Boo, H.; Kim, Y.; Han, J.-H.; Kim, H. C.; Chung, T. D. *Anal. Chem.* **2005**, *77*, 7695
38. Park, B.-O.; C.D. Lokhande, Park, H.-S.; Jung, K.-D.; Joo, O.-S. *J. Power Sources* **2004**, *134*, 148

39. Zheng, J.P.; Cygan, P.J.; Jow, T.R. *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *145*, 2669

# Abstract

## **Study on electrodeposition of nanoporous metal films fabricated utilizing nonionic surfactant**

Sunyoung Lee

Department of chemistry

Graduate school of

Sungshin Women's University

We intend to propose the new method to fabricate a nanoporous Pt films. It will be demonstrate that nanoporous Pt films can be electrochemically grown not only in anisotropic metaphase (liquid crystalline phase) or in potential controlled assembly, but also in reverse micelle solution, in which aqueous droplets are surrounded by surfactant. This method may provide more convenient pathways to produce nanoporous Pt films , because of the high fluidity of reverse micelle solution owing to high water content and the omnipresence of micelle assembly regardless of electric field.

We selected a micelle solution of triton X-100, considering following facts. (1) It is one of the most available surfactant. (2) It is nonionic surfactant, which is less subject to the subject of applied potential. (3) Aqueous mixture containing it exists as

isotropic micelle solution in wide range of temperature and composition.

The electroplating in  $L_2$  phase shows fast plating speed and alleviates the electrode polarization.

The high fluidity of the  $L_2$  phase may let itself to be adopted for the electroplating bath acceptable for the automated plating process for mass production, such as roller plating bath. The use of nonionic surfactant is expected to make the structure of electroplated platinum be less sensitive to the applied potential. In terms of electroplating nanoporous metals, these results extend the scope that has been limited within liquid crystal, micelle solution, and surfactant solution below cmc.