나노구조와 전기화학 1
: Electrodeposition 기법을 중심으로

한국과학기술연구원 김수길

서론

다양한 물질의 나노 구조체는 촉매, 광/전자 소자, 센서 등 광범위한 분야에 응용될 수 있다. 일 예로 같은 물질로 구성된 (ex, 탄소) 서로 다른 크기의 입자들을 촉매 담지체로 사용함에 있어 입자크기가 10 um일 경우 약 0.22 m^2/g의 표면적을 가지지만 이 물질의 크기를 50 nm 까지 작게 만들게 되면 약 44 m^2/g의 면적을 가지게 된다. 이는 나노 구조를 통해 같은 양의 물질로 약 200배 정도 높은 표면적을 가짐으로써 고분산 (highly dispersed) 촉매의 제작이 가능함을 의미하며 촉매 효율의 획기적인 증가를 가져오게 된다. 이러한 나노 구조는 화학기상증착법 (carbon nano tube), 졸-젤법 (metal/oxide nano particle), 템플레이트를 이용한 합성 (meso-porous carbon, metal nanowire) 및 electrospinning 법 (carbon/metal nanowire) 등 다양한 방법을 통해 형성될 수 있다. 특히 전해 도금 (electrodeposition)은 금속 및 반도체의 나노 구조 제작에 효과적이며, 템플레이트와 결합하여 나노 입자 (nano particle), 나노막대 (nano rod), 나노선 (nano wire)등 원하는 형태의 나노 구조를 쉽게 형성할 수 있는 장점이 있다. 아래의 몇 가지 예를 통해 구체적으로 알아보고자 한다.

Nano ring

Duan 등 [1]은 polystyrene sphere와 alumina를 연속적으로 템플레이트로 사용한 electrodeposition 방법을 통해 Ni nano ring을 그림 1과 같이 합성하였다. 합성법은 1000 nm의 직경을 가지는 polystyrene sphere (PS)를 glass 기판에 스핀 코팅 법으로 형성시킨 후, $Al(NO_3)_3$ 수용액을 다시 스핀 코팅으로 이미 형성되어 있는 PS 입자 사이사이에 고루 분포 시킨다. 이때 PS층 대비 $Al(NO_3)_3$층의 두께에 따라 그림 1에 도시된 바와 같이 두가지 형태의 1차 템플레이트가 형성된다. 이 후 CH_2Cl_2으로 PS층을 제거하고 150°C에서 8시간 가열하여 $Al(NO_3)_3$를 알루미나 (Al_2O_3)로 변환 시킨다. 이러한 방법으로 형성된 Al_2O_3층을 기판으로 하여 $NiCl_2$

용액에서 Ni electrodeposition을 수행하면 기판의 모양에 따라 그림 1의 우측과 같은 형태의 Ni nano ring이 형성된다.

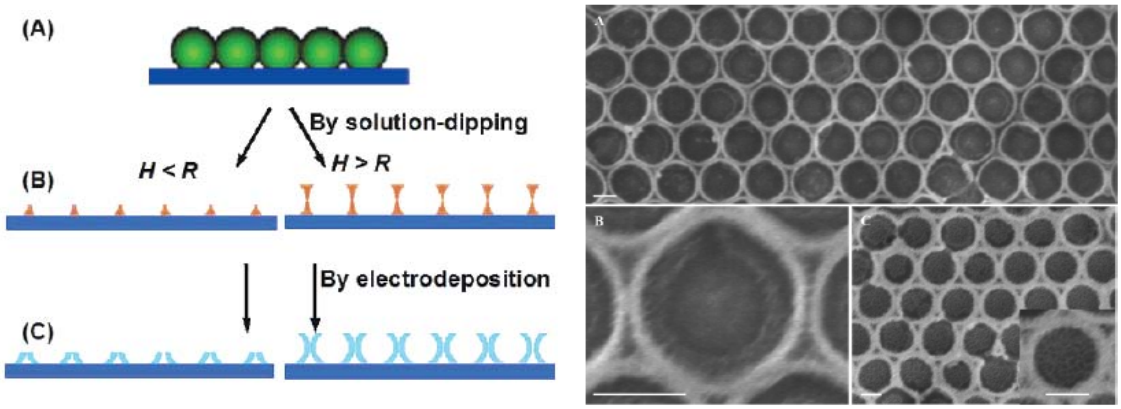

Fig. 1. Polystyrene sphere 및 알루미나 템플레이트를 이용한 Ni nano ring 제작 모식도 및 실제 형성된 Ni nano ring. (from ref.1)

Nano rod

Chu 등 [2]은 잘 알려진 anodic aluminum oxide (AAO)를 템플레이트로 사용하여 다양한 조성의 금속 산화물 nano rod를 그림 2와 같이 합성하였다. 우선 Al film을 ITO 기판에 RF-sputtering으로 형성한 후 3 w% 옥살산에서 40V를 인가하여 Al film을 anodization 시키고 인산으로 에칭하면 그림 2의 좌측과 같은 AAO

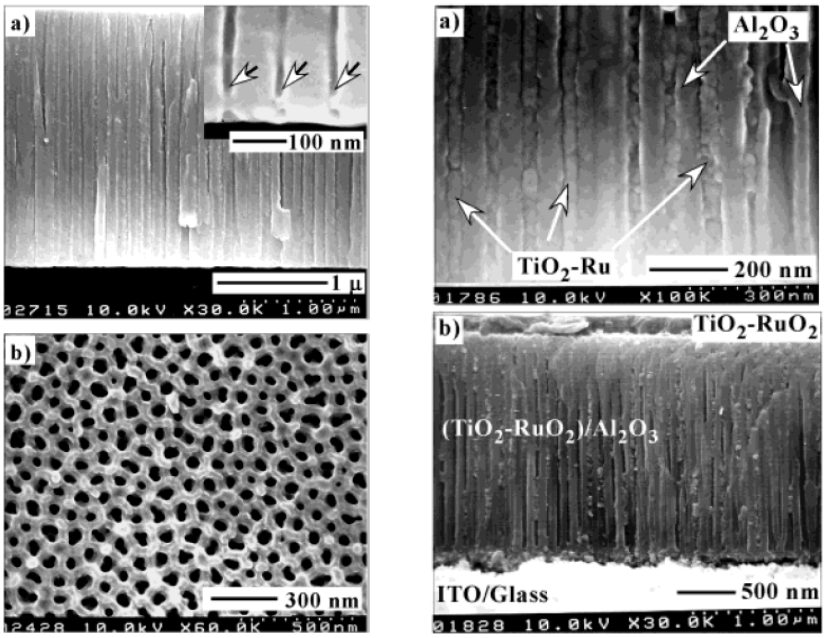

Fig. 2. ITO 기판 상에서 형성된 porous alumina film (좌)과 이를 템플레이트로 형성된 TiO_2-RuO_2 nano rod (우). (from ref. 2)

템플레이트가 형성된다. 이후 $TiCl_3$ 및 $RuCl_3nH_2O$를 포함하는 에탄올 -물-과산화수소 혼합액에서 100mA/cm^{2}으로 electrodeposition을 수행하면 그림 2의 우측과 같은 TiO_2-RuO_2 nano rod가 형성된다. 우측 그림의 아래쪽은 재결정화를 위해 600°C에서 2시간 동안 열처리 후의 nano rod이다.

Nano particle

Li 등 [3]은 ITO 표면에 polypyrrole (PPY)을 electrodeposition으로 다양한 두께로 형성하여 표면을 개질한 후 Au electrodeposition을 통해 여러 형태의 Au nano particle을 그림 3과 같이 형성 하였다. 우선 pyrrole을 포함하는 dodecylbenzne sulfonate 용액에서 ITO를 전극으로 사용하여 2.45mA/cm^{2}의 전류밀도로 electrodeposition을 통해 PPY film을 형성 시킨 후 $KAuCl_4$와 황산 수용액 상에서 다양한 전류 밀도로 electrodeposition을 수행하여 Au nano particle을 형성하였다. 형성된 Au nano particle은 표면 PPY의 두께에 따라 (그림 3의 좌) 또는 전류 밀도에 따라 (그림 3의 중 및 우) dendritic rod, sheet, flower-like, 및 pinecone-like structure등 다양한 형태를 나타내고 있다.

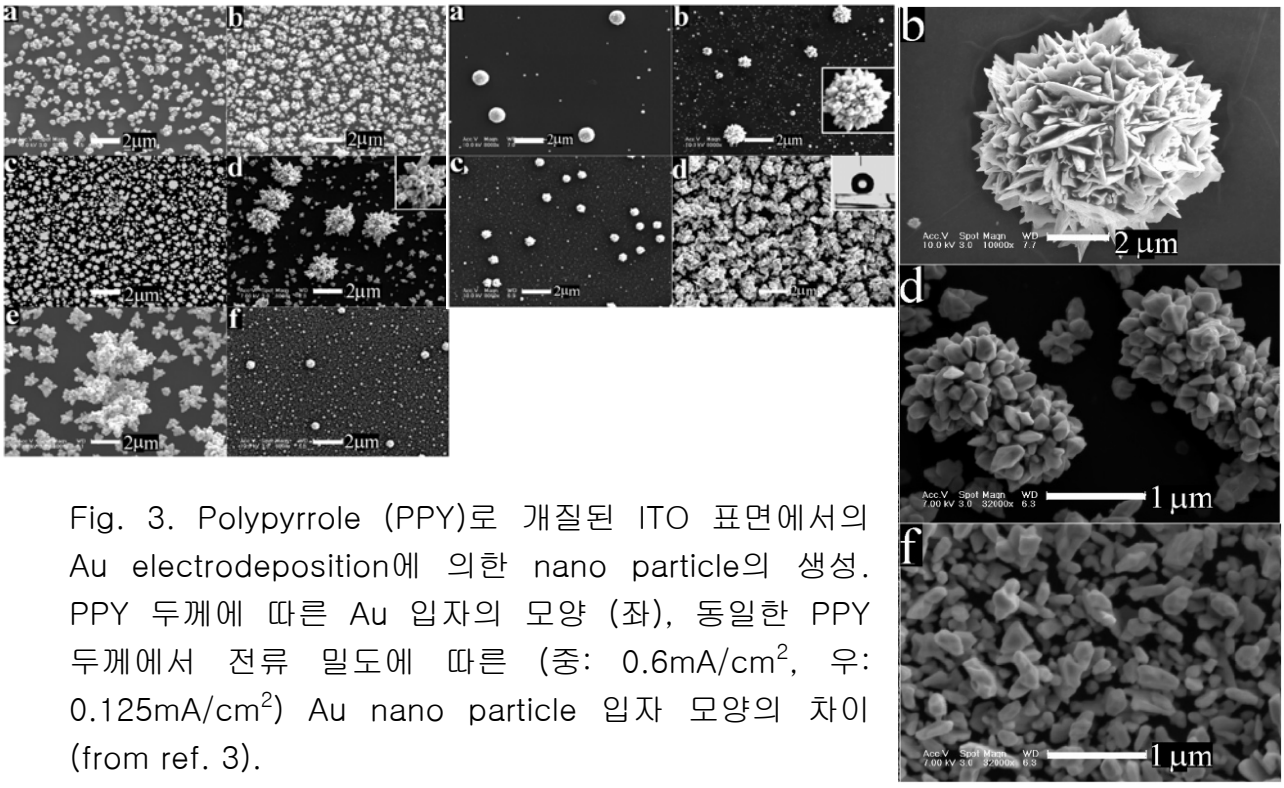

Fig. 3. Polypyrrole (PPY)로 개질된 ITO 표면에서의 Au electrodeposition에 의한 nano particle의 생성. PPY 두께에 따른 Au 입자의 모양 (좌), 동일한 PPY 두께에서 전류 밀도에 따른 (중: 0.6mA/cm^2, 우: 0.125mA/cm^2) Au nano particle 입자 모양의 차이 (from ref. 3).

Nano wire

Bentley 등 [4]은 AAO 템플레이트상에서 순차적인 electrodeposition을 통해 Ni로

싸여진 CuSn nano wire를 그림 4와 같이 형성하였다. 우선 은 (Ag) 표면에 형성된 AAO 템플레이트상에서 -1.0 V를 인가하여 Ni electrodeposition을 수행 한 후 6:1의 Sn/Cu 비율을 가지는 용액상에서 -0.2 ~ -0.9V 사이의 전압을 펄스 형태로 인가하여 Ni-CuSn-Ni nanowire를 그림 4의 좌측과 같이 합성하였다. 양끝이 Ni로 싸여진 이러한 nano wire는 용액 형태로 적당한 자기장을 인가한 Ni plate 상에 도포한 후 용액을 건조 시키면 그림 4의 우측과 같이 배열시킬 수 있다.

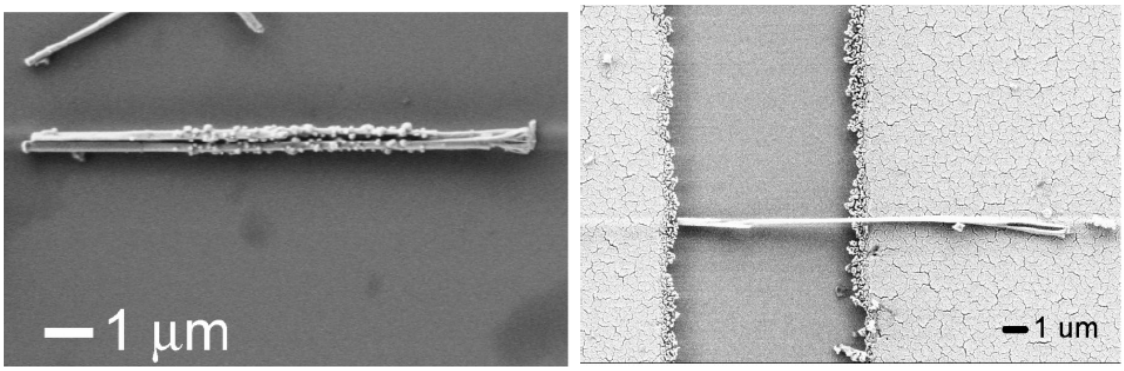

Fig. 4. AAO 템플레이트 상에서 순차적인 electrodeposition을 통해 형성된 Ni-CuSn-Ni nano wire (좌) 및 magnetic field를 이용해 생성된 nano wire를 Ni 판 사이에 배열한 모습 (from ref. 4).

참고 문헌 (References)

1. G. Duan, W. Cai, Y. Luo, Z. Li, and Y. Lei, J. Phys. Chem. B, 110, 15729, 2006.
2. S. -Z. Chu, K. Wasa, S. Inoue, S. -i. Hishita, and K. Kurashima, J. Phys. Chem. B, 107, 10180, 2003.
3. Y. Li and G. Shi, J. Phys. Chem. B, 109, 23787, 2005.
4. A. K. Bentley, J. S. Trethewey, A. B. Ellis, and W. C. Crone, Nano Letters, 4, 487, 2004.