

나노구조와 전기화학 2

: Electrochemical Polymerization and Anodic Oxidation

한국과학기술연구원 김수길

서론

이전 편에서 electrodeposition을 이용한 다양한 나노 구조의 합성에 대해 간략히 알아보았다. Electrodeposition은 금속 및 세라믹 물질의 나노 입자, 나노링, 나노선 등 여러 나노 구조를 형성하는 유용한 방법중의 하나이다. 본 편에서는 electrodeposition 이외에 유기 및 무기 물질의 나노 구조를 형성함에 있어 유용한 몇 가지 방법을 다루고자 한다. 대표적인 방법은 전도성 고분자의 전극 표면에서의 전기화학적 중합 (electrochemical polymerization) 과 음극 산화 (anodic oxidation)에 의한 나노 구조의 형성이다. 각각에 대해 몇 가지 예를 통해 구체적으로 알아보도록 한다.

Electrochemical Polymerization

Hatano 등 [1]은 대표적인 전도성 고분자인 poly(pyrrole)과 poly(ethylenedioxythiophene)을 그들의 모노머로부터 electrochemical polymerization을 통해 nano-rod 형태로 합성하는 방법을 제시하였다 (Fig. 1). 그들은 5,10,15,20-tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrin (TPPS)가 물 속에서 rodlike structure를 띄는 현상을 이용해 TPPS를 주형으로 이용하여 고분자 나노구조체를 형성하였다. 합성법은 EDOT (10mg)과 triethylene glycol (0.1mL)을 포함하고 있는 수용액에 TPPS (1.0 mg)와 LiCl (21 mg)을 각각 첨가한 후 ITO 전극을 삽입하고 0 ~ 1.0 V (vs. Ag/AgCl) 사이의 전압을 0.05 V/s의 속도로 반복적으로 스캔함으로써 합성한다. 형성된 poly(EDOT) 박막은 TPPS의 존재 여부와 스캔 횟수에 따라 그림 2와 같이 다양한 형태를 띄게 된다. TPPS가 용액속에 존재할 경우는 약 300~500 nm의 길이와 30~50 nm의 직경을 갖는 막대 형태의 구조가 형성되며 구조의 밀도와 크기는 스캔 회수에 비례한다. 비슷한

방법으로 EDOT 대신 pyrrole의 합성도 가능하다.

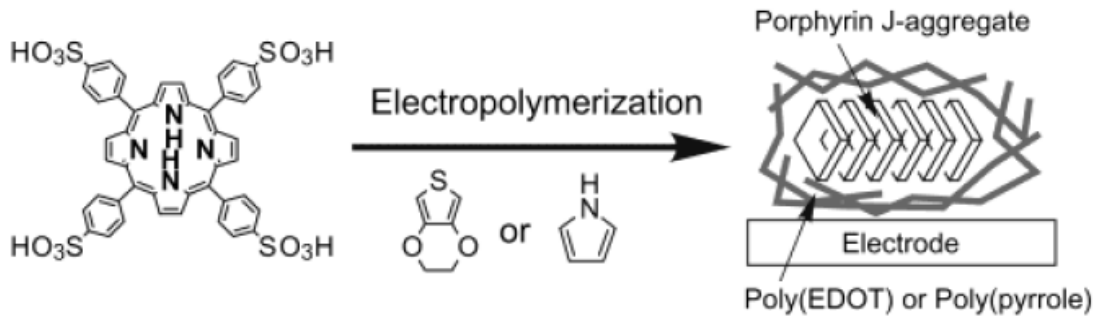


Fig. 1. TPPS의 존재 하에서 ethylenedioxythiophene (EDOT) 및 pyrrole의 electropolymerization 시 TPPS의 J-aggregate에 의한 Poly(EDOT) 및 Poly(pyrrole)의 nano rod 형성 (from ref. 1)

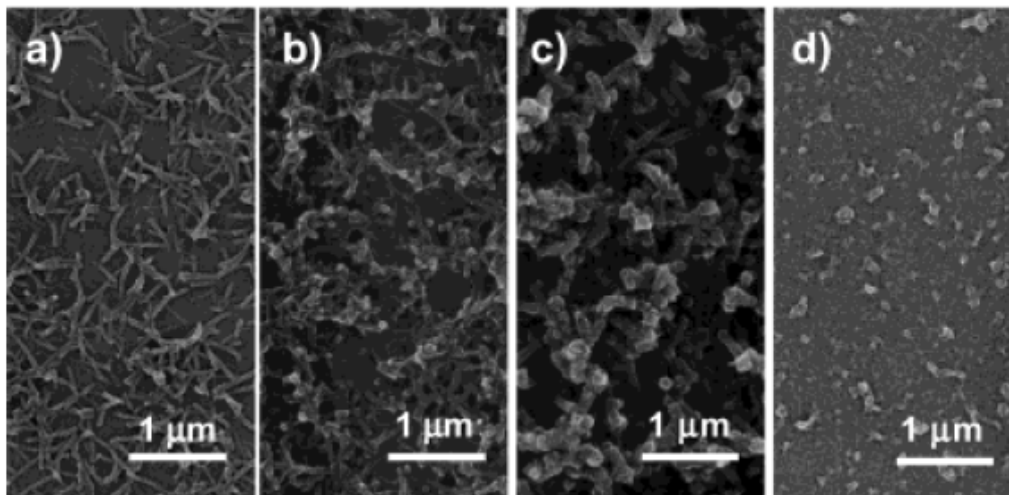


Fig. 2. TPPS 존재 하에서 potential cycling (0~1.0V vs. Ag/AgCl) 방법으로 형성된 poly(EDOT) (a) = 10 cycles, (b) = 30 cycles, (c) = 60 cycles, (d) = 10 cycles in the absence of TPPS. (from ref.1)

나노 구조를 형성함에 있어 주형으로 자주 이용되는 AAO를 이용한 polypyrrole의 합성과 응용에 대한 연구도 있다. Liu 등 [2]은 그림 3의 A와 같이 ITO 전극상에 AAO 템플레이트를 형성시키고, 이를 전극으로 삼아 0.1 M pyrrole monomer와 0.2 M LiClO₄용액 상에서 0.8 V를 인가하여 그림 3의 B와 같은 polypyrrole의 nano fiber 구조를 형성하였다. 전도성 고분자인 polypyrrole은 그림 5의 a와 같이 일반적인 저항 형태의 I-V 곡선을 나타내게 된다. 그러나 이 polypyrrole 고분자를 0.1 M NaOH 용액에 처리하게 되면 그림 4와 같은 반응을 통해 polypyrrole은 전기화학적 활성을 잃게 된다. 이렇게 알칼리 처리된 polypyrrole은 그림 5의 c와

같이 낮은 전위에서는 거의 전류를 통하지 않는 반면 높은 전위 영역에서 급격한 전류 흐름을 보이는 nano-fiber switching diode의 기능을 가지게 된다.

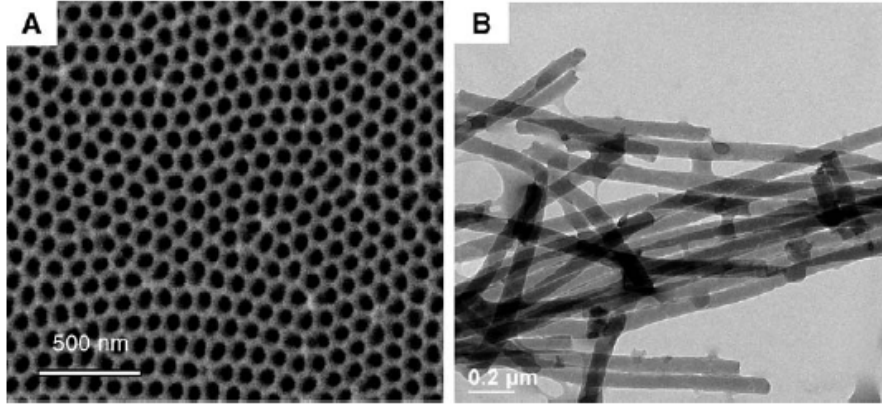


Fig. 3. ITO 기판 상에서 형성된 porous alumina film (A)과 이를 템플레트로 형성된 nano-PPy fibers (B). (from ref. 2)

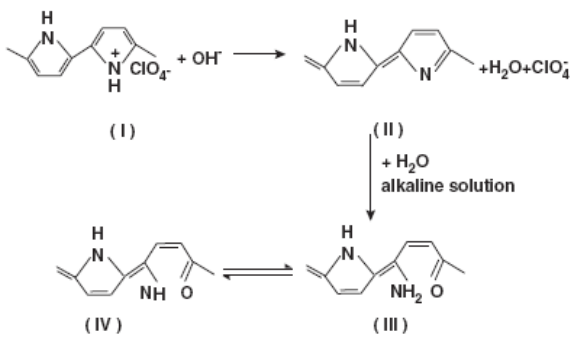


Fig. 4. PPy fiber를 알카리 처리 하는 과정에서 발생하는 구조상의 변경. (from ref. 2)

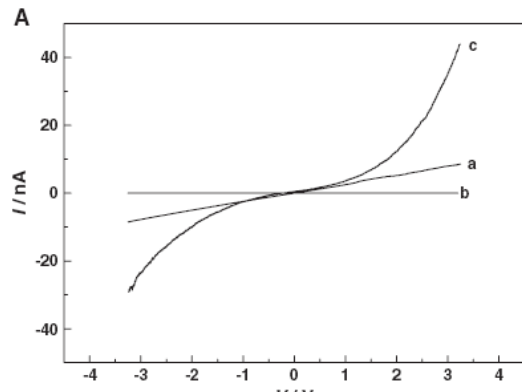


Fig. 5. I-V 커브 (a) ITO/PPy device, (b) ITO/AAO, (c) ITO/inactive PPy (알카리 처리) (from ref. 2)

Anodic Oxidation

알루미늄의 anodic oxidation은 나노 구조 형성의 주형제작에 흔히 쓰이는 기법이며 여기서는 생략하였다. 대신 Si wafer를 이용한 음극 산화와 이를 이용해 superhydrophobic (SHP) 표면을 형성하는 방법을 소개하였다. Wang 등 [3]은 p/n type Si wafer를 HF와 에탄올의 혼합용액에서 저 전류 (48 mA/cm^2)와 고전류 (170 mA/cm^2)를 이용하여 음극 산화 시켰다. 그림 6의 a,b에 도시한 바와 같이 저전류 산화시 p/n-type Si wafer는 지름 $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$ 크기의 서로 다른 형태의 macroporous한 표면이 얻어졌으며, 고전류 산화시는 그림 6의 c,d에 나타난 바와

같이 porous Si에 크랙이 형성되어 fractal-shaped hierarchical 구조가 형성됨을 볼 수 있다. Pore 구조를 pillar 구조로 바꾸기 위해 질산과 buffered oxide etchant (BOE, NH₄F와 HF의 7:1 혼합용액) 혼합액에 10분간 식각시킨 구조를 그림 6의 e,f에 각각 나타내었다. 이렇게 형성된 Si ware 표면은 그림 7의 a-d에서 나타낸 바와 같이 물방울이 random motion을 하는 불안정한 SHP 표면 특성을 나타내며, 그림 7의 e-h에 도시한 바와 같이 표면에 형성된 불순물 (실리카)를 물방울을 이용해 쉽게 제거 시킬수 있는 자가 세척 기능이 있음을 알 수 있다.

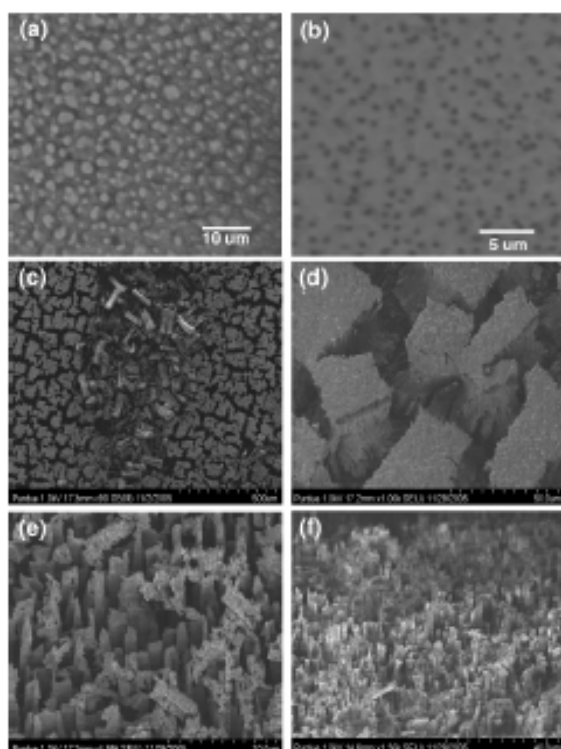


Fig. 6. (a) p-type Si after low current (48 mA/cm^2) etching, (b) n-type Si after low current etching, (c) p-type Si after high current (170 mA/cm^2) etching, (d) n-type Si after high current etching, (e) p-type Si after high current etching and buffered oxide etch, and (f) n-type Si after high current etching and buffered oxide etch. (from ref. 3)

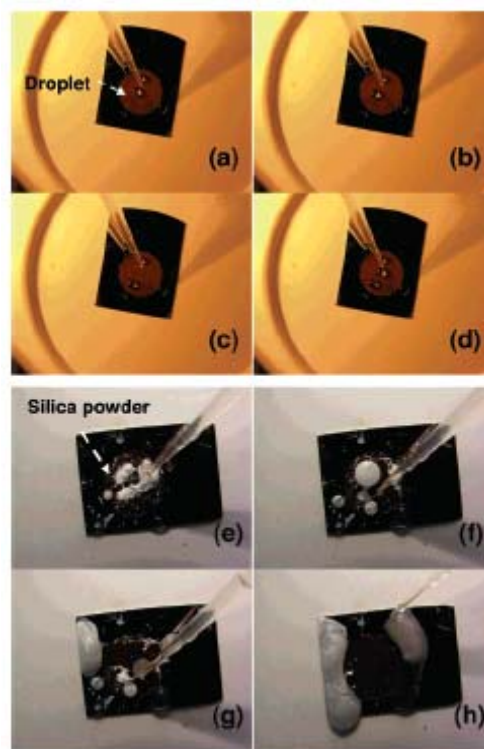


Fig. 7. Superhydrophobic (SHP) 표면 상에서의 물방울의 움직임 (a-d)과 SHP 표면의 자가 세척 기능 (e-h, SHP 표면상의 실리카 파우더가 물방울에 의해 쉽게 제거됨. (from ref. 3)

참고 문헌 (References)

1. T. Hatano, M. Takeuchi, A. Ikeda, and S. Shinkai, *Organic Letters*, 5, 1395, 2003.
2. L. Liu, Y. Zhao, N. Jia, Q. Zhou, C. Zhao, M. Yan, and Z. Jiang, *Thin Solid Films*, 503, 241, 2006.
3. M. -F. Wang, N. Raghunathan, and B. Ziaie, *Langmuir*, 23, 2300 (2007).