

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0067495
(43) 공개일자 2011년06월22일

(51) Int. Cl.
C25D 5/10 (2006.01) C25D 3/50 (2006.01)
C25D 3/54 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-0124107
(22) 출원일자 2009년12월14일
심사청구일자 2009년12월14일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천 남구 용현동 253 인하대학교
(72) 발명자
백성현
서울특별시 양천구 목 6동 한신청구아파트 108동 1509호
신주경
인천광역시 연수구 청학동 469-1 4층
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이원희

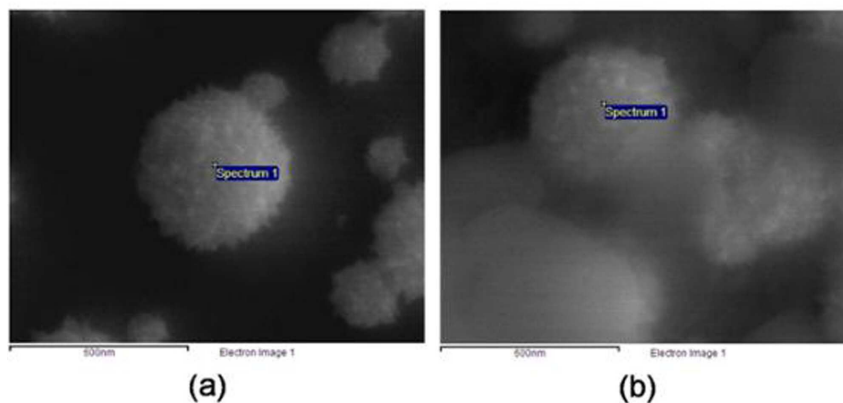
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 전기화학적 증착법에 의한 이중층 구조를 갖는 삼산화몰리브데늄-백금 박막의 제조방법 및 이를 이용하여 제조되는 삼산화몰리브데늄-백금 박막

(57) 요약

본 발명은 본 발명은 전기화학적 증착법에 의한 이중층 구조를 갖는 삼산화몰리브데늄-백금 박막의 제조방법에 관한 것으로, 구체적으로 염화백금산 전해질 용액을 제조하는 단계(단계 1); 몰리브데늄 전해질 용액을 제조하는 단계(단계 2); 상기 단계 1에서 제조된 염화백금산 전해질 용액에 기판을 침지시킨 후 전기화학적 증착법을 통하여 기판 위에 백금 박막을 제조하는 단계(단계 3); 및 상기 단계 2에서 제조된 몰리브데늄 전해질 용액에 상기 단계 3에서 제조된 백금 박막이 형성된 기판을 침지시킨 후 전기화학적 증착법을 통하여 이중층 구조의 삼산화몰리브데늄-백금 박막을 제조하는 단계(단계 4)를 포함하는 이중층 구조를 갖는 삼산화몰리브데늄-백금 박막의 제조방법 및 이에 의해 제조된 삼산화몰리브데늄-백금 박막에 관한 것이다. 본 발명에 따른 삼산화몰리브데늄-백금 박막은 추가적인 처리공정없이 직접적으로 전극을 사용할 수 있어, 공정의 편의성을 상승시키고 재료의 성능저하를 막을 수 있으며, 경제적으로 유리하고 종래 백금 박막에 비해 성능이 월등히 향상되었을 뿐만 아니라, 적당량의 삼산화몰리브데늄의 첨가로 인하여 전극의 안정성 또한 증가되어 이를 이용한 촉매 등에 유용하게 사용될 수 있다.

대표도 - 도2



(72) 발명자

김경화

인천광역시 서구 석남 3동 491-7번지 삼보빌라 B동
102호

정소미

인천광역시 남구 용현동 253 인하대학교 본관 032A

탁용석

인천광역시 남구 용현동 253 인하대학교 2남 317

특허청구의 범위

청구항 1

염화백금산 전해질 용액을 제조하는 단계(단계 1);

몰리브데늄 전해질 용액을 제조하는 단계(단계 2);

상기 단계 1에서 제조된 염화백금산 전해질 용액에 기판을 침지시킨 후 전기화학적 증착법을 통하여 기판 위에 백금 박막을 제조하는 단계(단계 3); 및

상기 단계 2에서 제조된 몰리브데늄 전해질 용액에 상기 단계 3에서 제조된 백금 박막이 형성된 기판을 침지시킨 후 전기화학적 증착법을 통하여 이중층 구조의 삼산화몰리브데늄-백금 박막을 제조하는 단계(단계 4)를 포함하는 이중층 구조를 갖는 삼산화몰리브데늄-백금 박막의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 단계 1의 염화백금산 전해질 용액은 염화백금산 분말을 1 mM~1 M이 되도록 증류수에 용해시켜 제조하는 것을 특징으로 하는 이중층 구조를 갖는 삼산화몰리브데늄-백금 박막의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 단계 2의 몰리브데늄 전해질 용액은 몰리브데늄과 과산화수소의 몰비(Mole ratio)가 1:2~1:20(Mo:H₂O₂)이 되도록 몰리브데늄을 과산화수소에 용해시켜 제조하는 것을 특징으로 하는 이중층 구조를 갖는 삼산화몰리브데늄-백금 박막의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 단계 3의 전기화학적 증착은 0.1~0.5 V 범위의 전압을 가하여 10~600초간 수행하는 것을 특징으로 하는 이중층 구조를 갖는 삼산화몰리브데늄-백금 박막의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 단계 4의 전기화학적 증착은 -0.01 ~ -0.4 V 범위의 전압을 가하여 0.5~200분간 수행하는 것을 특징으로 하는 이중층 구조를 갖는 삼산화몰리브데늄-백금 박막의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 단계 3 및 단계 4의 전기화학적 증착은 3원 전극 시스템을 사용하여 수행되는 것을 특징으로 하는 이중층 구조를 갖는 삼산화몰리브데늄-백금 박막의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 3원 전극 시스템은 기준전극으로서 Ag/AgCl 전극 또는 포화 카멜 전극(Sat'd Camel Electrode, SCE), 상대전극으로서 백금전극, 및 작업전극으로서 증착되는 기판을 이용하는 것을 특징으로 하는 이중층 구조를 갖는 삼산화몰리브데늄-백금 박막의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 단계 2의 기판은 인듐-주석 산화물(ITO) 유리, 스테인레스 스틸 및 백금판으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 이중층 구조를 갖는 삼산화물리브데늄-백금 박막의 제조방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 의해 제조된 이중층 구조를 갖는 삼산화물리브데늄-백금 박막.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전기화학적 증착법에 의한 이중층 구조를 갖는 삼산화물리브데늄-백금 박막의 제조방법 및 이를 이용하여 제조되는 삼산화물리브데늄-백금 박막에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 도금이란, 보통은 금속 표면에 다른 금속 또는 합금의 얇은 층을 입히는 조작을 말한다. 도금은 서양에서는 로마시대, 동양에서는 중국의 전한 시대부터 시작되었다. 한국에서는 삼국시대에 중국으로부터 기술이 전해져서 많은 불상에 도금이 이용되었다. 고대의 도금은 아말감을 칠하고 수은을 증발시키는 방법, 박을 고열로 고착시키는 방법 등으로 금도금에 한정되었다.

[0003] 반면, 오늘날 일반적으로 도금이라고 하면, 전기도금을 말하는 경우가 많다. 이러한 전기도금의 목적은 장식적인 미화, 방식 및 내마모성, 접촉저항의 개선, 침탄 방지 등의 공업적인 응용 및 이것들을 겸하는 경우가 있다. 도금 방법·용도에 따라 다소 차이가 있지만, 전기도금의 일반적인 공정은 탈수 → 연마 → 탈지 → 화학적 침지처리 → 전기도금 → 후처리 → 건조의 순서이다. 도금을 개선하는 목적에 따라 분류하면 크게 방식, 표면의 경화, 표면의 미화, 표면의 평활화 또는 빛 등의 반사율 개선 등으로 나눌 수 있다. 방식은 원재료의 내식성 부족을 보완하고자 특정한 환경 속에서도 견딜 수 있는 금속을 입히는 것을 말하며, 표면의 경화는 마모에 견딜 수 있도록 소재보다 단단한 금속의 박층을 붙이는 것을 말한다. 또한, 표면의 미화는 귀금속 또는 색채가 아름다운 금속합금의 박층을 물건의 표면에 붙여서 아름답게 보이도록 한 것이며, 표면의 평활화 또는 빛 등의 반사율 개선은 반사율이 높든지 또는 매우 평활하고 광택이 좋은 금속의 박층을 붙이는 것을 말한다.

[0004] 이러한 도금 중에서 전기화학적 증착법은 전구체에 전기적 에너지를 가하여, 기판 표면에서 화학적 합성을 일으켜 박막을 제조하는 방법을 말한다. 전기화학적 증착법은 금속 및 금속산화물의 얇은 막을 합성시킬 때, 합성에 적합한 전구체를 용액 상으로 제조한 뒤, 외부에서 전기에너지를 가하여 기판 표면에 증착시키는 방법이다.

[0005] 한편, 백금(白金, platinum)은 화학 원소로 기호는 Pt, 원자 번호는 78이다. 무겁고, 가단성과 연성이 있는 귀금속으로, 전이 금속에 속한다. 백금은 부식에 대한 저항이 가하며, 니켈이나 구리 광석이나 자연 금속 상태로 산출된다. 장신구나 실험장비, 전기 콘센트, 의료 기기, 자동차 배출 가스 제어 장치 등에 사용되며 플라티나라고도 한다. 녹는점 1772, 비중 21.45(18 °C)이며, 공기나 수분 등에는 매우 안정하여 고온으로 가열해도 변하지 않고, 왕수에는 서서히 녹는다. 미세한 분말로 된 백금은 그 부피의 100배 이상의 수소를 흡수하며, 적열(赤熱)한 백금은 수소를 흡수하여 투과시킨다. 또한 산소, 헬륨 등도 흡수하는 데, 흡수된 수소나 산소는 활성화되므로 산화, 환원의 촉매로써 중요하다.

[0006] 전기화학적 증착법을 이용한 백금 제조법의 종래기술로는 26 mM의 $Pt(NH_3)_4HPO_4$ 수용액의 pH를 조절하기 위해 30 mM의 인산나트륨(sodium phosphate) 용액을 첨가하고, 온도를 368 K가 되도록 용액을 가열한 후 질소 퍼징(purging)을 시킨다. 이 용액을 3원 전극 시스템을 이용하여 외부에서 일정한 전압을 흐르게 하여 Ebonex 표면에 백금 박막을 전기 증착시키는 방법이 알려져 있다[Electrochimica Acta, 42 (1997) 1269-1279].

[0007] 또한, 백금은 대표적인 산화, 환원 촉매로써, 최근 본래의 백금이 가지고 있는 전기촉매로써의 성능을 향상시키기 위해, 전기화학적 증착법이 부합된 이중층 구조를 갖는 백금의 제조방법이 발명되었으며, 이중에서 대표적인 방법[Journal of Power Sources, 155 (2006) 95-110; International Journal of hydrogen energy, 34 (2009)

2426-2434]은 Ru, Sn, Mo 등과 같은 저가의 금속을 백금에 첨가하여 합성하는 방법이다.

[0008] 그러나 상기의 기술한 촉매를 이용한 백금 제조 방법은 제조된 촉매를 사용하기 위해 다시 탄소 또는 구리 집전체 위에 증착시키는 후 공정 필요성이 필수적이며, 이에 따른 공정비용 증가와 추가 증착에 따른 재료의 성능저하가 발생된다. 또한 제조 시 오랜 시간이 걸리는 등의 단점이 있다.

[0009] 이에 본 발명자들은 종래의 전기화학적 증착법이 가지고 있는 장점을 이용하여, 합성과 동시에 전극으로 사용이 가능하여 후공정에 공정이 필요 없고, 적당량의 삼산화몰리브데늄의 첨가로 인하여 고가의 귀금속인 백금의 양을 줄여 제조비용을 절감할 수 있으며, 촉매적 활성 및 전극의 안정성이 크게 증가된 이중층 구조의 삼산화몰리브데늄-백금 박막의 제조방법을 알아내고, 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0010] 본 발명의 목적은 전기화학적 증착법을 이용한 이중층 구조를 갖는 삼산화몰리브데늄-백금박막의 제조방법을 제공하는 데 있다.

[0011] 본 발명의 다른 목적은 상기 제조방법으로 제조된 이중층 구조를 갖는 삼산화몰리브데늄-백금 박막을 제공하는 데 있다.

과제 해결수단

[0012] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은

[0013] 염화백금산 전해질 용액을 제조하는 단계(단계 1);

[0014] 몰리브데늄 전해질 용액을 제조하는 단계(단계 2);

[0015] 상기 단계 1에서 제조된 염화백금산 전해질 용액에 기판을 침지시킨 후 전기화학적 증착법을 통하여 기판 위에 백금 박막을 제조하는 단계(단계 3); 및

[0016] 상기 단계 2에서 제조된 몰리브데늄 전해질 용액에 상기 단계 3에서 제조된 백금 박막이 형성된 기판을 침지시킨 후 전기화학적 증착법을 통하여 이중층 구조의 삼산화몰리브데늄-백금 박막을 제조하는 단계(단계 4)를 포함하는 이중층 구조를 갖는 삼산화몰리브데늄-백금 박막의 제조방법을 제공한다.

[0017] 또한, 본 발명은 상기 제조방법으로 제조된 이중층 구조를 갖는 삼산화몰리브데늄-백금 박막을 제공한다.

효 과

[0018] 본 발명에 따른 삼산화몰리브데늄-백금 박막은 추가적인 처리공정없이 직접적으로 전극을 사용할 수 있어, 공정의 편의성을 상승시키고 재료의 성능저하를 막을 수 있으며, 경제적으로 유리하고 종래 백금 박막에 비해 성능이 월등히 향상되었을 뿐만 아니라, 적당량의 삼산화몰리브데늄의 첨가로 인하여 전극의 안정성 또한 증가되어 이를 이용한 촉매 등에 유용하게 사용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0019] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0020] 본 발명은

[0021] 염화백금산 전해질 용액을 제조하는 단계(단계 1);

- [0022] 몰리브데늄 전해질 용액을 제조하는 단계(단계 2);
- [0023] 상기 단계 1에서 제조된 염화백금산 전해질 용액에 기관을 침지시킨 후 전기화학적 증착법을 통하여 기관 위에 백금 박막을 제조하는 단계(단계 3); 및
- [0024] 상기 단계 2에서 제조된 몰리브데늄 전해질 용액에 상기 단계 3에서 제조된 백금 박막이 형성된 기관을 침지시킨 후 전기화학적 증착법을 통하여 이중층 구조의 삼산화몰리브데늄-백금 박막을 제조하는 단계(단계 4)를 포함하는 이중층 구조를 갖는 삼산화몰리브데늄-백금 박막의 제조방법을 제공한다.
- [0025] 먼저, 단계 1은 염화백금산 전해질 용액을 제조하는 단계이다.
- [0026] 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 상기 염화백금산 전해질 용액은 염화백금산 분말을 증류수에 충분히 용해시킴으로써 제조할 수 있다.
- [0027] 이때, 상기 염화백금산 전해질 용액은 1 mM 내지 1 M 농도로 제조하는 것이 바람직하다. 만약 상기 용액의 농도가 1 mM 미만일 경우 전기화학적 증착 반응이 일어나기 어려운 문제가 있고, 1 M을 초과할 경우에는 전기화학적 증착 반응이 너무 빨리 일어나 반응을 조절하기 어렵다는 문제가 있다.
- [0028] 다음으로, 단계 2는 몰리브데늄 전해질 용액을 제조하는 단계이다.
- [0029] 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 상기 몰리브데늄 전해질 용액은 몰리브데늄 분말을 과량의 과산화수소에 용해시킨 후, 반응 후 남은 과량의 과산화수소를 증류수로 산화시킴으로써 제조할 수 있다.
- [0030] 상기 삼산화몰리브데늄 전해질 제조 시, 몰리브데늄 분말은 물에 녹지 않기 때문에 수용액의 제조가 어려우므로 과량의 과산화수소에 용해시켜 원하는 농도의 삼산화몰리브데늄 전해질을 제조할 수 있다. 이때 몰리브데늄과 과산화수소의 몰비(Mole ratio)는 1:2~1:20(Mo:H₂O₂)인 것이 바람직하다.
- [0031] 첨가한 과산화수소를 몰리브데늄 분말과 충분히 반응시킨 후에는 반응 후 남은 과량의 과산화수소를 Pt Black으로 제거한다.
- [0032] 다음으로, 단계 3은 전기화학적 증착법을 통하여 기관 위에 백금 박막을 제조하는 단계이다.
- [0033] 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 기관 위에 백금 박막을 제조하는 방법은 상기 단계 1에서 제조된 염화백금산 전해질 용액에 기관을 침지하고, 전압을 가함으로써 전기화학적 증착법을 이용하여 수행할 수 있다.
- [0034] 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 상기 기관은 특별히 한정하는 것은 아니나, 바람직하게는 인듐-주석 산화물(ITO) 유리, 스테인레스 스틸, 백금판 등을 사용할 수 있으며, 증착하고자 하는 기관의 불순물을 제거하기 위해 세척하는 단계를 더 포함할 수 있다. 세척 시 사용되는 용액은 C₁~C₄의 저급 알코올과 아세톤의 혼합용액을 사용할 수 있으며 바람직하게는 이소프로판올과 아세톤의 1:1 혼합 용액을 사용할 수 있다.
- [0035] 또한, 상기 전기화학적 증착 시 증착 전압은 바람직하게는 0.1 V~0.5 V 범위로 가할 수 있다. 만일 상기 가해지는 증착 전압이 0.1 V 미만일 경우에는 충분한 두께의 백금 증착을 기대하기 어렵고, 0.5 V를 초과할 경우에는 가해주는 전압에 비해 더 이상 증착이 증가하지 않고, 오히려 증착되었다가 떨어지는 현상이 발생하는 문제가 있다. 이 경우, 상기 증착 시간은 10~600초 범위에서 선택하여 박막의 두께를 조절할 수 있다. 증착 시간이 10초 미만인 경우에는 백금 입자가 충분히 기관에 증착되지 못하여 가시적으로 확인하기에 어려운 문제가 있고, 증착시간이 600초를 초과하는 경우에는 박막의 두께가 크게 증가되어 박막의 기관 접착력이 증력을 이겨내지 못하여 떨어져나가는 문제가 있다.
- [0036] 다음으로, 단계 4는 상기 백금 박막 위에 삼산화몰리브데늄 박막을 증착하여 이중층 구조의 삼산화몰리브데늄-백금 박막을 제조하는 단계이다.
- [0037] 구체적으로, 상기 단계 4는 상기 단계 3에서 백금이 증착된 박막 기관을 단계 2에서 제조된 몰리브데늄 전해질 용액에 침지하고, 전기화학적 증착법으로 삼산화몰리브데늄-백금의 이중층 박막을 제조하는 단계이다.

- [0038] 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 상기 단계 4의 전기화학적 증착 시 가해주는 전압은 $-0.01 \sim -0.4 \text{ V}$ 범위로 가할 수 있다. 전압이 -0.01 V 미만인 경우에는 삼산화몰리브데늄 입자가 충분히 합성되지 못하고, -0.4 V 를 초과하는 경우에는 기판에 박막이 고르게 입혀지지 못하고, 가하는 전압 대비 더 이상의 증착량의 증가가 발생되기 힘들며, 증착시킨 박막이 떨어져 나가는 현상이 발생한다. 더불어 전기화학적으로 박막 합성 시, 증착 시간은 10~60분 범위에서 선택하여 삼산화몰리브데늄의 박막 두께를 조절할 수 있다. 증착 시간이 10초 미만인 경우, 박막 형성을 가시적으로 확인하기 어렵고, 60분을 초과하는 경우에는 합성한 박막과 상기 단계 3에서 합성한 백금 박막과의 접착력이 증력을 이겨내지 못하여 떨어져나가는 문제가 발생한다.
- [0039] 또한, 본 발명은 상기 제조방법에 의해 제조되는 이중층 구조의 삼산화몰리브데늄-백금 박막을 제공한다.
- [0040] 상기 제조방법에 의해 제조된 삼산화몰리브데늄-백금 박막은 이러한 이중층 구조로 인하여 추가적인 처리공정없이 직접적으로 전극을 사용할 수 있어, 공정의 편의성을 상승시키고 재료의 성능저하를 막을 수 있으며, 경제적으로 유리하고 종래 백금 박막에 비해 성능이 월등히 향상되었을 뿐만 아니라(도 5 참조), 적당량의 삼산화몰리브데늄의 첨가로 인하여 전극의 안정성 또한 증가되어 이를 이용한 촉매 등에 유용하게 사용될 수 있다.
- [0041] 이하에서 본 발명을 실시예에 의하여 더욱 상세히 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.
- [0042]
- [0043] **<실시예> 이중층 구조를 갖는 삼산화몰리브데늄-백금 박막의 제조**
- [0044] **단계 1: 염화백금산 전해질 용액(전해질 1)의 제조**
- [0045] 염화백금산 분말 1 g을 증류수에 넣어 녹이고 전체 전해질의 몰농도가 20 mM가 되도록 정량하여 제조하였다.
- [0046] **단계 2: 몰리브데늄 전해질 용액(전해질 2)의 제조**
- [0047] 50 ml 비커에 0.048 g의 몰리브데늄 분말과 1 ml 과산화수소를 정량하여 넣고, 20분 동안 초음파 교반기로 교반하여 용질을 완전히 용해시켰다. 몰리브데늄 분말이 완전히 용해된 후 남은 과량의 과산화수소는 Pt black을 넣어 제거하였다. 과산화수소 제거 후 전체용액이 50 ml가 되도록 증류수를 채웠다.
- [0048] **단계 3: 전기화학적 증착법을 통한 백금 박막의 제조**
- [0049] 기판으로 사용되는 ITO 유리 기판의 불순물을 제거하기 위하여, ITO 유리를 세척액(이소프로판올:아세톤=1:1 혼합용액)에 담그고 초음파 세척기로 20분간 세척하였다. 상기 세척된 ITO 유리 기판을 증류수에 행구고, 공기중에서 건조시켰다. 상기 ITO 유리를 전기화학적으로 증착하기 위하여 기준 전극은 Ag/AgCl 전극으로, 상대 전극은 백금 전극으로, 작업 전극은 상기 세척된 ITO 유리를 사용하여 3원 전극 시스템을 준비하였다.
- [0050] 상기 단계 1에서 제조된 염화백금산 전해질 용액(전해질 1)에 각각의 전극을 넣고, 기준 전극을 기준으로 -0.4 V 의 전압차를 반응기에 30초간 가해주어 ITO 유리기판에 백금 박막을 제조하였다.
- [0051] **단계 4: 전기화학적 증착법을 통한 이중층 구조의 삼산화몰리브데늄-백금 박막의 제조**
- [0052] 이후, 상기 단계 2에서 제조된 몰리브데늄 전해질 용액(전해질 2)에 상기 단계 3에서 제조된 백금 박막을 침지하여 -0.02 V 로 10분간 전기 증착하여 이중층 구조의 삼산화몰리브데늄-백금 박막을 제조하였다.
- [0053] **<비교예> 삼산화몰리브데늄이 첨가되지 않은 백금 박막의 제조**
- [0054] 상기 실시예의 단계 2에서 백금 박막 위에 삼산화몰리브데늄 박막을 전기화학적으로 증착시키는 것을 제외하고는 상기 실시예와 동일한 방법으로 백금 박막을 제조하였다.

[0055] <분석>

[0056] (1) X-선 회절분석

[0057] 상기 실시예에 의해 제조된 삼산화몰리브데늄-백금 박막의 성분 확인을 위하여 삼산화몰리브데늄-백금 박막을 박막용 X-선 회절분석기(Philips, X'pert MPD)로 분석하여 그 결과를 도 1에 나타내었다.

[0058] 도 1에 나타난 바와 같이, 실시예(b)에서 20° 와 30° 사이에서 삼산화몰리브데늄의 특성 피크 패턴이 나타나며, 40° 부근에서 백금 특성 피크를 볼 수 있다. 하지만 비교예(a)에서는 삼산화몰리브데늄 피크가 사라짐을 확인할 수 있었다.

[0059] (2) 주사전자현미경 관찰

[0060] 본 발명에 따른 삼산화몰리브데늄-백금 박막의 표면의 입자 형태를 관찰하기 위해, 주사전자현미경을 이용하여 몰리브데늄(Mo)과 백금(Pt)의 몰비율(Mole ratio)에 따른 박막의 표면을 도 2에 나타내었다.

[0061] 도 2에 나타난 바와 같이, 비교예(a)에는 뚜렷한 입자 모양을 갖는 백금 박막을 형성하고 있는 것을 확인하였다. 그러나 상기 실시예(b)의 경우, 삼산화몰리브데늄의 첨가로 인해 백금입자 모양이 변하는 것을 볼 수 있다. 구체적으로 둥근 입자형태의 백금 위로 자성을 나타내지 않는 삼산화몰리브데늄 박막이 덮여져 점점 흐려지는 것을 볼 수 있다. 이를 통해 이중층 구조를 갖는 삼산화몰리브데늄-백금 박막이 형성되었음을 확인하였다.

[0062] (3) X-선 광전자 분광분석

[0063] 본 발명에 따른 삼산화몰리브데늄-백금 박막내 백금 원소와 몰리브데늄 원소의 결합에너지를 측정하기 위해, 실시예에서 제조된 박막을 X-선 광전자분광분석을 실시하여 도 3에 나타내었다.

[0064] 도 3(a)에 나타난 바와 같이, 실시예의 백금원소 결합에너지 피크 위치가 Pt 4f_{7/2}(71.3 eV) 및 Pt 4f_{5/2}(74.6 eV)에서 나타남으로써 백금의 화학적 결합상태가 백금 금속 형태임을 확인하였다. 또한 상기 실시예의 몰리브데늄 원소의 경우도 도 3(b)에 나타난 바와 같이, Mo 3d_{5/2}(232.8 eV)와 Mo 3d_{3/2}(235.9 eV)에서 결합에너지 피크가 나타나는 것으로 보아, 삼산화몰리브데늄의 형태로 합성되었음을 확인하였다.

[0065] 또한, 상기 실시예에서 제조된 삼산화몰리브데늄-백금 박막이 이중층 구조로 합성되었는지 알아보기 위하여 X-선 광전자 분광 분석기의 Depth profile을 시행하였고, 그 결과를 도 4에 나타내었다.

[0066] 도 4(a)는 상기 삼산화몰리브데늄-백금 박막의 표면을 1초당 0.03 nm의 속도로 식각하면서 그 때의 몰리브덴, 백금, 그리고 산소의 원소의 상대적 비율을 원자백분율(at %) 나타낸 그래프이다. 도 4(a)에 나타난 바와 같이, 시간이 흐름에 따라 맨 위층에 증착된 삼산화몰리브덴의 양은 감소하고, 상대적으로 백금의 양은 증가함을 볼 수 있다. 산소 원소는 ITO 기판의 성분으로써, 시간이 지나도 그 비율은 일정함을 볼 수 있다.

[0067] 도 4(b) 및 도 4(c)는 식각 시간에 따른 몰리브데늄 및 백금원소의 결합에너지 피크를 나타낸 그래프이다. 도 4(b) 및 도 4(c)에 나타난 바와 같이, 결합에너지 피크 결과, 도 4(a)의 결과와 마찬가지로 시간이 지남에 따라 백금 원소의 결합에너지 피크는 강도가 증가하는 반면, 삼산화몰리브데늄의 피크 강도는 감소하는 경향성을 볼 수 있다. 이로 보아 이중층 구조를 갖는 삼산화몰리브데늄-백금 박막이 형성되었음을 확인하였다.

[0068] <실험예> 이중층 구조를 갖는 삼산화몰리브데늄-백금 박막의 순환전압전류 특성

[0069] 본 발명에 따른 삼산화몰리브데늄-백금 박막의 촉매적 활성을 측정하기 위해, 실시예 및 비교예의 순환전압전류를 측정하여 도 5에 나타내었다.

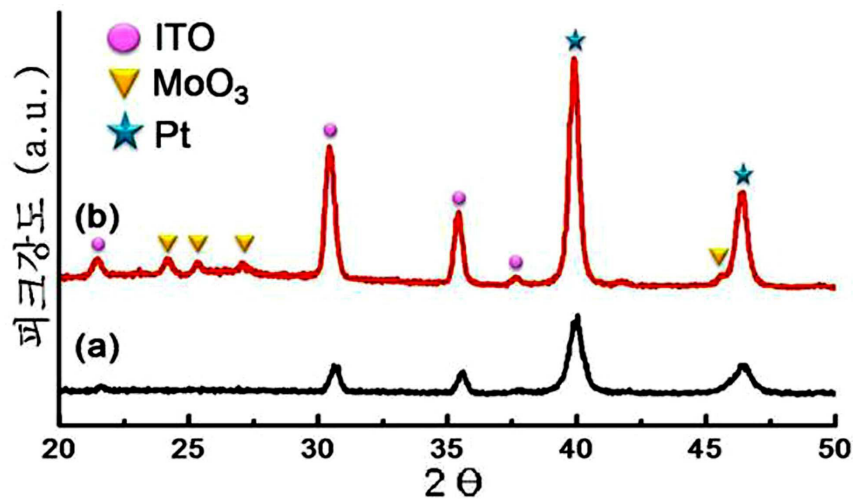
[0070] 도 5에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 삼산화몰리브데늄-백금 박막은 삼산화몰리브데늄이 포함되지 않은 백금 박막과 비교하여 단위면적당 더 높은 전류밀도를 나타냄을 확인하였다. 따라서, 본 발명에 따른 삼산화몰리브데늄-백금 박막은 종래 백금 박막에 비해 전기적 성능이 월등히 향상되어 촉매로서 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

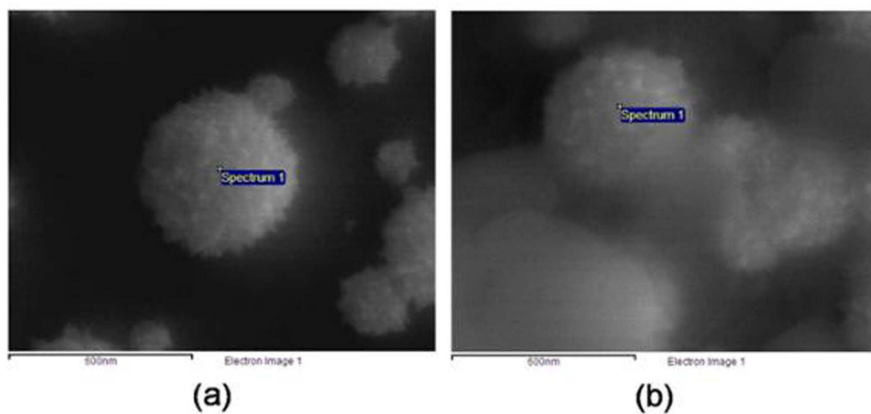
- [0071] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 삼산화몰리브데늄-백금 박막(b)과 비교예의 백금 박막(a)의 X-선 회절 분석 결과를 나타내는 그래프이다.
- [0072] 도 2는 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 삼산화몰리브데늄-백금 박막(b)과 비교예의 백금 박막(a)의 주사전 자현미경 사진이다.
- [0073] 도 3은 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 삼산화몰리브데늄-백금 박막 내의 백금(a)과 몰리브데늄(b)의 X-선 광전자 분광 분석 결과를 나타내는 그래프이다.
- [0074] 도 4는 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 삼산화몰리브데늄-백금 박막의 X-선 광전자 분광 분석 Depth profile(a)과 백금(b) 및 몰리브데늄(c)의 식각시간 변화에 따른 X-선 광전자 분광 분석 결과를 나타내는 그래프이다.
- [0075] 도 5는 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 삼산화몰리브데늄-백금 박막(b)과 비교예의 백금 박막(a)의 순환전 압전류 분석 결과를 나타내는 그래프이다.

도면

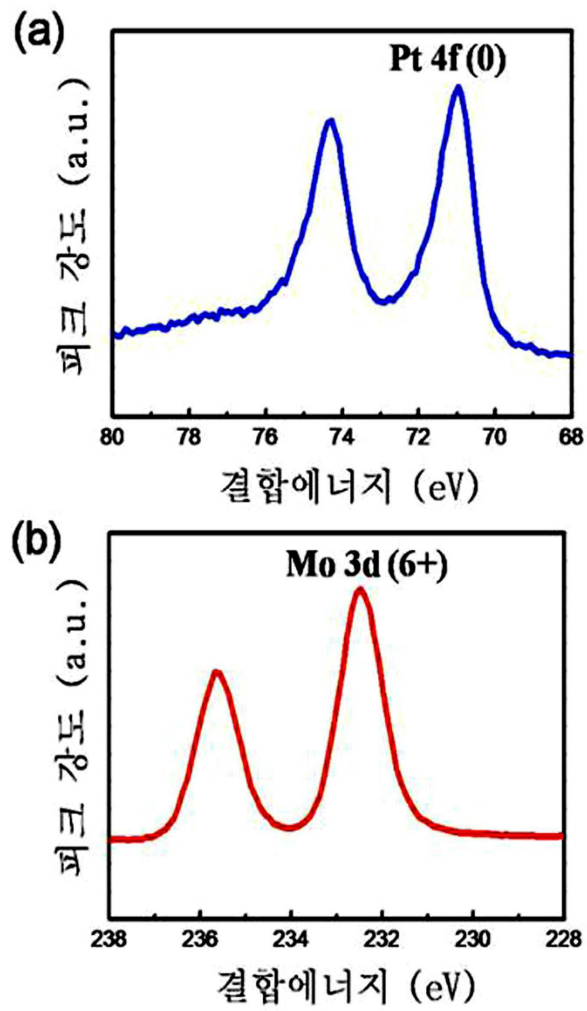
도면1



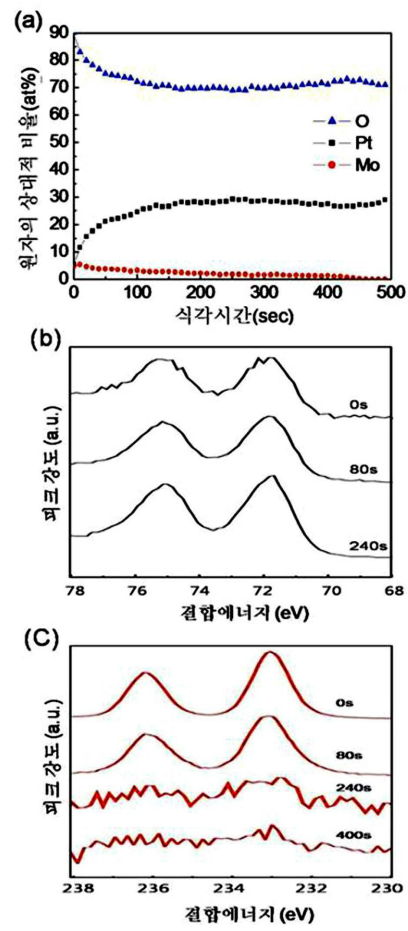
도면2



도면3



도면4



도면5

