

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2009-0071814 (43) 공개일자 2009년07월02일
(51) Int. Cl. C25D 3/56 (2006.01)	(21) 출원번호 10-2007-0139719 (22) 출원일자 2007년12월28일 심사청구일자 2007년12월28일	(71) 출원인 인하대학교 산학협력단 인천 남구 용현동 253 인하대학교 (72) 발명자 백성현 인천광역시 용현동 253번지 인하대학교 2동 341 박은경 인천광역시 남구 송의2동 281-29 김영수 인천광역시 용현동 253번지 인하대학교 본관 032-A (74) 대리인 이원희

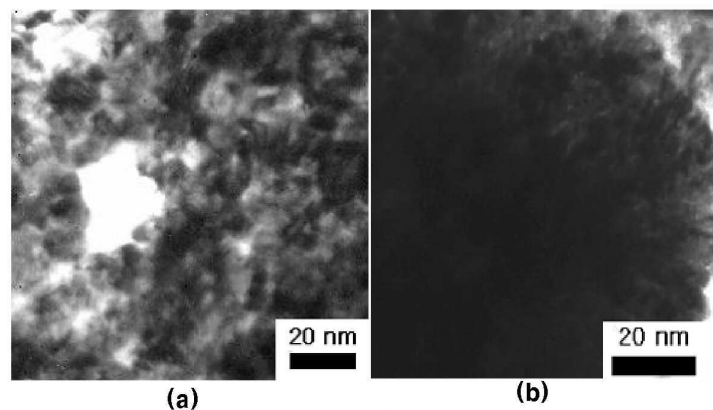
전체 청구항 수 : 총 11 항

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

(57) 요약

본 발명은 전기화학적 증착법에 의한 중간세공 구조를 갖는 백금-금 합금박막의 제조방법 및 이를 이용하여 제조되는 백금-금 합금 박막에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 염화백금산 분말과 염화금산 분말을 질소 분위기에서 증류수에 각각 용해시킨 후, 상기 두 용액을 혼합하여 혼합용액을 제조하는 단계; 상기 혼합용액에 P123 분말을 첨가하여 반응을 일으킴으로써 전해질 용액을 제조하는 단계; 상기에서 제조된 전해질 용액에 기판을 침지하고, 전기화학적으로 증착시켜 중간세공 구조를 갖는 백금-금 합금 박막을 제조하는 단계; 및 상기 제조된 박막을 세척용액으로 세척한 후, 건조하여 P123을 제거하는 단계를 포함하여 이루어지는 중간세공 구조를 갖는 백금-금 합금 박막의 제조방법 및 이를 이용하여 제조되는 백금-금 합금 박막에 관한 것이다. 본 발명에 따른 백금-금 합금 박막은 추가적인 처리공정 없이 직접적으로 전극으로 사용할 수 있고, 소량의 구조배양 물질을 이용함으로써 처리 공정의 단순화와 제조비용을 절감할 수 있으며, 또한 박막의 균일한 기공 크기로 인해 비표면적이 증가되고 금입자의 첨가로 인해 전극의 안정성이 증가되어 이를 이용한 촉매 등에 유용하게 사용될 수 있다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

염화백금산(H_2PtCl_6) 분말과 염화금산(HAuCl_4) 분말을 질소 분위기에서 증류수에 각각 용해시킨 후, 상기 두 용액을 혼합하여 혼합용액을 제조하는 단계(단계 1);

상기 단계 1의 혼합용액에 폴리(에틸렌글리콜)-블록-폴리(프로필렌글리콜)-블록-폴리(에틸렌글리콜)(Poly(ethylene glycol)-block-poly(propylene glycol)-block-poly(ethylene glycol))(이하 "P123") 분말을 첨가하여 반응을 일으킴으로써 전해질 용액을 제조하는 단계(단계 2);

상기 단계 2에서 제조된 전해질 용액에 기판을 침지하고, 전기화학적으로 증착시켜 중간세공 구조를 갖는 백금-금 합금 박막을 제조하는 단계(단계 3); 및

상기 단계 3에서 제조된 박막을 세척용액으로 세척한 후, 건조하여 P123을 제거하는 단계(단계 4)를 포함하여 이루어지는 중간세공 구조를 갖는 백금-금 합금 박막의 제조방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 단계 1의 염화백금산 용액 및 염화금산 용액은 0.001~1 M 농도로 제조되는 것을 특징으로 하는 중간세공 구조를 갖는 백금-금 합금 박막의 제조방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 단계 1의 염화금산 용액과 염화백금산 용액을 1:99 ~ 50:50 부피%로 혼합하는 것을 특징으로 하는 중간세공 구조를 갖는 백금-금 합금 박막의 제조방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서, 상기 단계 2의 염화백금산 용액과 염화금산 용액의 혼합용액에 P123을 0.1~5 중량% 범위에서 첨가하여 반응을 일으키는 것을 특징으로 하는 중간세공 구조를 갖는 백금-금 합금 박막의 제조방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서, 상기 단계 3의 전기화학적 증착은 -0.1 ~ -1 V 범위의 전압을 가하여 수행되는 것을 특징으로 하는 중간세공 구조를 갖는 백금-금 합금 박막의 제조방법.

청구항 6

청구항 1에 있어서, 상기 단계 3의 전기화학적 증착은 10 ~ 600 초간 수행되는 것을 특징으로 하는 중간세공 구조를 갖는 백금-금 합금 박막의 제조방법.

청구항 7

청구항 1에 있어서, 상기 단계 3의 전기화학적 증착은 3원 전극시스템을 사용하는 것을 특징으로 하는 중간세공 구조를 갖는 백금-금 합금 박막의 제조방법.

청구항 8

청구항 7에 있어서, 상기 3원 전극시스템은 기준전극을 Ag/AgCl 전극 또는 SCE 전극으로, 상대전극을 백금전극으로, 작업전극을 증착되는 기판으로 하여 구성되는 것을 특징으로 하는 중간세공 구조를 갖는 백금-금 합금 박막의 제조방법.

청구항 9

청구항 1에 있어서, 상기 단계 2의 기판은 ITO 유리, 스테인레스 스틸, 구리 또는 백금판인 것을 특징으로 하는 중간세공 구조를 갖는 백금-금 합금 박막의 제조방법.

청구항 10

청구항 1 내지 청구항 9 중 어느 한 항의 제조방법에 의해 제조되는 중간세공 구조의 백금-금 합금 박막.

청구항 11

청구항 10에 있어서, 상기 중간세공 구조의 백금-금 합금 박막은 2~3 nm의 기공크기 및 2~3 nm의 입자두께를 갖는 것을 특징으로 하는 백금-금 합금 박막.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

- <1> 본 발명은 전기화학적 증착법에 의해 중간세공 구조를 가짐으로써 비표면적 및 효율이 증가되고, 종래 백금 박막에 금을 첨가함으로써 안정성이 증가된 백금-금 합금 박막의 제조방법 및 이를 이용하여 제조되는 백금-금 합금 박막에 관한 것이다.

배경 기술

- <2> 도금이란, 보통은 금속 표면에 다른 금속 또는 합금의 얇은 층을 입히는 조작을 말한다. 도금은 서양에서는 로마시대, 동양에서는 중국의 전한시대부터 시작되었다. 한국에서는 삼국시대에 중국으로부터 기술이 전해져서 많은 불상에 도금이 이용되었다. 이 시대에 한국을 통해 일본에도 기술이 전달되었다. 고대의 도금은 아말감을 칠하고 수은을 증발시키는 방법, 박을 고열로 고착시키는 방법 등으로 금도금에 한정되었다.
- <3> 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. 도금방법·용도에 따라 다소 차이가 있지만, 전기도금의 일반적인 공정은 탈수 → 연마 → 탈지 → 화학적 침지처리 → 전기도금 → 후처리 → 건조의 순서이다. 도금을 개선하는 목적에 따라 분류하면 크게 방식, 표면경화, 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, 표면경화는 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 높다는지 또는 매우 평활하고 광택이 좋은 금속의 박층을 붙이는 것을 말한다.
- <4> 이러한 도금 중에서 전기화학적 증착법은 전구체에 전기적 에너지를 가하여, 기관 표면에서 화학적 합성을 일으켜 박막을 제조하는 방법을 말한다. 전기화학적 증착법은 금속 및 금속산화물의 얇은 막을 합성시킬 때, 합성에 적합한 전구체를 용액상으로 제조한 뒤, 외부에서 전기에너지를 가하여 기관표면에 증착시키는 방법이다.
- <5> 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 강하며, 니켈이나 구리 광석이나 자연 금속 상태로 산출된다. 장신구나 실험 장비, 전기 콘센트, 의료 기기, 자동차 배출 가스 제어 장치 등에 사용되며 플라티나라고도 한다. 녹는점 1772 ℃, 비중 21.45(18 ℃)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 흡수하는데, 흡수된 수소나 산소는 활성화되므로 산화, 환원의 촉매로써 중요하다.
- <6> 전기화학적 증착법을 이용한 백금 제조법의 종래기술로는 26 mM의 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{HPO}_4$ 수용액의 pH를 조절하기 위해 30 mM의 인산나트륨(sodium phosphate) 용액을 첨가하고, 온도를 368 K가 되도록 용액을 가열한 후 질소 퍼징을 시킨다. 이 용액을 3원 전극시스템을 이용하여 외부에서 일정한 전압을 흐르게 하여 Ebonex[®] 표면에 백금 박막을 전기 증착시키는 방법이 알려져 있다[*Electrochimica Acta*, 42 (1997) 1269-1279)].
- <7> 또한, 백금은 대표적인 산화, 환원 촉매로써, 최근 본래의 백금이 가지고 있는 전극촉매로써의 성능을 향상시키기 위해, 나노제조기술이 부합되어 중간세공 구조를 가지는 백금의 제조방법이 발명되었으며, 이 중에서 대표적인 방법[*Acta Materialia* 49 (2001) 1957-1962]은 Tergitol 15-S-12와 같은 중간세공(mesoporous) 실리카에 $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_4$ 를 넣고 교반시킨 후, 방치 및 여과시켜 얻은 고체를 건조시켜 합성하는 중간세공 구조의 백금 분말

을 제조하는 방법이다.

<8> 그러나 상기의 중간세공 실리카를 이용한 중간세공 구조의 백금 제조방법은 제조된 분말을 전극촉매로 사용하기 위해 다시 탄소 또는 구리 집전체 위에 증착시키는 추후 공정이 필수적이며, 이에 따른 공정비용 증가와 추가 증착에 따른 재료의 성능저하가 발생된다. 또한 제조시 오랜 시간이 걸리며, 주형틀로 사용되는 중간세공 실리카를 제조할 때 많은 양의 계면활성제를 사용해야하는 등의 단점이 있다.

<9> 이에 본 발명자들은 종래의 전기화학적 증착법이 가지고 있는 장점을 이용하여, 합성과 동시에 전극으로 사용이 가능하여 추후에 공정이 필요 없고, 벌크상태의 미셀 형성이 아닌 기판표면에서 미셀을 형성시킴으로써 소량의 계면활성제를 사용할 수 있으며, 금입자의 첨가로 인해 전극의 안정성도 크게 증가된 규칙적인 중간세공 구조의 백금-금 합금 박막의 제조방법을 알아내고, 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

<10> 본 발명의 목적은 중간세공 구조를 갖는 백금-금 합금 박막의 제조방법을 제공하는데 있다.

<11> 본 발명의 다른 목적은 중간세공 구조를 갖는 백금-금 합금 박막을 제공하는데 있다.

과제 해결수단

<12> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 중간세공 구조를 갖는 백금-금 합금 박막의 제조방법을 제공한다.

<13> 또한 본 발명은 중간세공 구조를 갖는 백금-금 합금 박막을 제공한다.

효 과

<14> 본 발명에 따른 백금-금 합금 박막은 추가적인 처리공정 없이 직접적으로 전극을 사용할 수 있어, 공정의 편의성을 상승시키고 재료의 성능저하를 막을 수 있으며, 소량의 구조배양 물질을 이용하여 중간세공 구조의 백금-금 합금 박막을 제조할 수 있어 경제적으로 유리하고 생성되는 박막의 균일한 기공 크기로 인해 비표면적이 증가됨으로써 종래 백금 박막에 비해 성능이 월등히 향상되었을 뿐만 아니라, 금입자의 첨가로 인해 전극의 안정성 또한 증가되어 이를 이용한 촉매 등에 유용하게 사용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<15> 본 발명은 염화백금산(H_2PtCl_6) 분말과 염화금산(HAuCl_4) 분말을 질소 분위기에서 증류수에 각각 용해시킨 후, 상기 두 용액을 혼합하여 혼합용액을 제조하는 단계(단계 1);

<16> 상기 단계 1의 혼합용액에 폴리(에틸렌글리콜)-블록-폴리(프로필렌글리콜)-블록-폴리(에틸렌글리콜)(Poly(ethylene glycol)-block-poly(propylene glycol)-block-poly(ethylene glycol))(이하 "P123") 분말을 첨가하여 반응을 일으킴으로써 전해질 용액을 제조하는 단계(단계 2);

<17> 상기 단계 2에서 제조된 전해질 용액에 기판을 침지하고, 전기화학적으로 증착시켜 중간세공 구조를 갖는 백금-금 합금 박막을 제조하는 단계(단계 3); 및

<18> 상기 단계 3에서 제조된 박막을 세척용액으로 세척한 후, 건조하여 P123을 제거하는 단계(단계 4)를 포함하여 이루어지는 중간세공 구조를 갖는 백금-금 합금 박막의 제조방법을 제공한다.

<19> 이하, 본 발명을 단계별로 더욱 구체적으로 설명한다.

<20> 본 발명에 따른 단계 1은 염화백금산 분말과 염화금산 분말을 질소 분위기에서 증류수에 각각 용해시킨 후, 상기 두 용액을 혼합하여 혼합용액을 제조하는 단계이다.

<21> 상기 염화백금산 및 염화금산 용액은 각각 0.001~1 M로 하여 사용할 수 있다. 만약 상기 용액들이 0.001 M 미만일 경우 전기화학적 증착 반응이 일어나기 어려운 문제가 있고, 또한 1 M를 초과할 경우 전기화학적 증착 반응이 너무 빨리 일어나 반응을 조절하기 어렵다는 문제가 있다.

<22> 또한 상기 염화금산 용액과 염화백금산 용액은 바람직하게는 1:99 ~ 50:50 부피%로 혼합하여 혼합용액을 제조할 수 있다. 만약 이 경우 염화금산이 1부피% 미만이면 백금 입자에 비해 금 입자의 비율이 상대적으로 작아 전기

화학적 증착이 어려워짐으로써 백금-금 합금입자가 제조되지 않는 문제가 있고 반면 염화금산이 50부피%를 초과할 경우에는 금 입자의 증착 속도가 백금 입자의 증착 속도보다 빠르기 때문에 전기화학적 합성시 금입자만 증착되어 백금-금 합금입자의 제조가 어렵다는 문제가 있다.

- <23> 본 발명에 따른 단계 2는 상기 단계 1의 혼합용액에 P123 분말을 첨가하여 반응을 일으킴으로써 전해질 용액을 제조하는 단계이다.
- <24> 상기 P123은 트리-블록코폴리머로서 계면활성제이며, 중간세공 구조를 형성하기 위한 구조배양체로서 사용될 수 있다. 또한 염화백금산·염화금산 용액과 상호작용을 일으키며, 전기화학적 증착시 기관표면에서 미셀을 형성하여 전기화학적 증착을 할 경우 기공이 전체적으로 고르게 발달된 중간세공 구조의 백금-금 합금을 형성하는 역할을 수행할 수 있다. 이 경우 상기 P123은 바람직하게는 0.1~5 중량%를 첨가하여 사용할 수 있다. 만일 상기 첨가되는 P123의 양이 0.1 중량% 미만일 경우에는 미셀을 형성하기 어렵고, 5 중량%를 초과할 경우에는 첨가량에 비하여 형성되는 미셀의 양이 증가하지 않으며, 규칙적인 중간세공 구조의 백금-금 합금 박막을 제조하기 어렵다는 문제가 있다.
- <25> 본 발명에 따른 단계 3은 상기 단계 2에서 제조된 전해질 용액에 기관을 침지하고, 전기화학적으로 증착시켜 중간세공 구조를 갖는 백금-금 합금 박막을 제조하는 단계이다.
- <26> 상기 기관을 특별히 한정하는 것은 아니나, 바람직하게는 ITO 유리, 스테인레스 스틸, 백금판 등을 사용할 수 있으며, 증착하고자 하는 기관의 불순물을 제거하기 위해 세척하는 단계를 더 포함할 수 있다. 세척시 사용되는 용액은 C₁~C₄의 알코올과 아세톤의 혼합용액을 사용할 수 있으며 바람직하게는 이소프로판올과 아세톤의 1:1 혼합용액을 사용할 수 있다.
- <27> 또한 상기 전기화학적 증착시 증착 전압은 바람직하게 -0.1~-1 V의 범위로 가할 수 있다. 만일 상기 가해지는 증착 전압이 -0.1 V 미만일 경우에는 충분한 중간세공 구조의 증착을 기대하기 어렵고, -1 V를 초과할 경우에는 가해주는 전압에 비하여 더 이상 증착이 증가하지 않고, 오히려 증착되었다가 떨어지는 현상이 발생하는 문제가 있다. 이 경우, 상기 증착 시간은 10~600 초 범위에서 선택하여 합성박막의 두께를 조절할 수 있다. 만일 상기 증착 시간의 범위를 벗어날 경우 증착시간이 10 초 미만인 경우에는 입자가 충분히 성장하지 못하여 가시적으로 확인하기 어려운 문제가 있고, 증착 시간이 600 초를 초과하는 경우에는 박막의 두께가 크게 증가되어 박막의 기관 접착력이 중력을 이겨내지 못하여 떨어지는 문제가 있다.
- <28> 아울러 상기 전기화학적 증착은 3원 전극시스템을 사용할 수 있으며, 이때 기준전극을 Ag/AgCl 전극 또는 SCE 전극으로, 상대전극을 백금전극으로, 작업전극을 증착되는 기관으로 하여 실시할 수 있다.
- <29> 본 발명에 따른 단계 4는 상기 단계 3에서 제조된 박막을 세척용액으로 세척한 후, 건조하여 P123을 제거하는 단계이다.
- <30> 백금-금 합금입자가 기관 표면에 증착할 때, 기관에 고착되어 있던 구조배양 물질을 제거하는 방법은 크게 두 가지가 있다. 그 중에 하나는 소성법이고, 다른 하나는 추출법이다. 일반적으로 두 가지 방법이 모두 사용되고 있으나, 소성법의 경우 열에너지에 의해 입자끼리 서로 뭉치는 현상이 발생하게 되어, 합성된 중간세공 구조가 파괴될 위험이 있어 추출법을 사용하는 것이 바람직하다.
- <31> 상기 P123은 상기 세척용액에 의해 박막에서 제거될 수 있다. 이 경우 상기 세척용액은 증류수, C₁~C₃ 알코올 또는 이들을 혼합하여 사용할 수 있으며, 바람직하게는 증류수와 C₁~C₃ 알코올의 혼합용액을 사용할 수 있고, 더욱 바람직하게는 증류수와 에탄올의 1:1 혼합용액을 사용할 수 있다. 상기 세척용액에 상기 단계 3에서 제조된 박막을 침지하고, 용액을 1분 동안 교반하여 상기 P123을 제거할 수 있다.
- <32> 상기 혼합용액에 의해 세척된 기관은 건조하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 건조 방법을 특별히 한정하는 것은 아니지만, 바람직하게는 상온의 공기분위기에서 24 시간동안 건조시킬 수 있다.
- <33> 또한 본 발명은 상기 제조방법에 의해 제조되는 중간세공 구조의 백금-금 합금 박막을 제공한다.
- <34> 상기 제조방법에 의해 제조되는 중간세공 구조의 백금-금 합금 박막은 2~3 nm의 기공크기와 2~3 nm의 입자두께를 가질 수 있다. 이러한 균일한 크기의 기공크기 및 입자두께를 갖는 중간세공 구조는 증착되는 박막의 비표면적을 증가시키고 동시에 균일한 기공의 발달로 인한 활성의 향상으로 박막의 성능이 향상될 수 있으며, 소량의 금이 첨가되어 전극으로써의 안정성이 향상될 수 있다.
- <35> 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.

<36> **<실시예 1> 중간세공 구조의 백금-금 합금 박막의 제조**

<37> 단계 1: 염화백금산 분말, 염화금산 분말을 사용한 혼합용액의 제조

<38> 본 발명의 중간세공 구조의 백금-금 합금 박막의 합성을 위해 하기와 같이 전해질 용액을 제조하였다.

<39> 질소 분위기의 글러브박스 안에서 250 ml 비이커 두 개에 10 mM의 농도가 되도록 각각 1 g의 염화백금산 분말과 증류수 195.18 ml 및 1 g의 염화금산 분말과 증류수 246.04 ml를 넣고 각각 5분간 교반하여 용질을 완전히 용해시켰다. 질소분위기에서 제조된 상기 염화백금산 용액과 염화금산 용액을 부피비로 95:5로 섞어 혼합용액을 제조했다.

<40> 단계 2: 혼합용액과 P123 분말을 반응시킨 전해질 용액의 제조

<41> 상기 단계 1의 혼합용액 중 50 ml를 덜어내고 구조배양체로서 P123 분말 1.5 g(3 중량%)을 정량하여 넣어 30분간 교반함으로써 반응시켜 완전히 용해시켜 전해질 용액을 제조하였다.

<42> 단계 3: 전기화학적 증착법을 통한 백금-금 합금 박막의 제조

<43> 기관으로 사용되는 ITO 유리의 불순물을 제거하기 위하여, ITO 유리를 세척액(isopropanol:acetone = 1:1 혼합용액)에 담그고, 초음파 세척기로 10분간 세척하였다. 상기 세척된 ITO 유리를 증류수에 행구고, 공기 중에서 건조시켰다. 상기 ITO 유리를 전기화학적으로 증착하기 위하여 기준전극은 Ag/AgCl 전극으로, 상대전극은 백금 전극으로, 작업전극은 상기 세척된 ITO 유리를 사용하여 3원 전극시스템을 준비하였다.

<44> 상기 단계 1에서 제조된 전해질 용액에 각각의 전극을 반응기에 넣고, 기준전극을 기준으로 -0.4 V의 전압차를 반응기에 30초간 가해주어 ITO 유리판에 중간세공구조를 가진 백금-금 합금 박막을 제조하였다.

<45> 단계 4: 용액세척법을 통한 P123의 추출 및 건조

<46> 상기 단계 2에서 제조된 백금-금이 증착된 ITO 유리 기관을 세척액(증류수:에탄올 = 1:1 혼합용액)에 담그고, 이를 1분 동안 교반시켜 박막을 세척하였다. 상기 세척이 끝난 백금-금 합금 박막을 상온의 공기분위기에서 24시간 건조하였다.

<47> **<비교예 1> 중간세공 구조의 백금 박막의 제조**

<48> 상기 실시예 1의 단계 1에서 염화금산 용액을 혼합하지 않은 염화백금산 용액만을 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 중간세공 구조의 백금 박막을 제조하였다.

<49> **<비교예 2> 중간세공 구조가 없는 백금 박막의 제조**

<50> 상기 실시예 1의 단계 1에서 염화금산 용액을 혼합하지 않고 단계 2에서 구조배양체로서 P123 분말을 첨가하지 않은 염화백금산 용액만을 사용하는 것은 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 중간세공 구조가 없는 백금 박막을 제조하였다.

<51> **<실험예 1> 백금-금 합금 박막의 전자현미경 관찰**

<52> 상기 실시예 1에 의해 제조된 백금-금 합금 박막의 미세세공 구조 및 표면의 입자 형태를 관찰하기 위하여 투과전자현미경 및 주사전자현미경을 통하여 관찰하였다.

<53> 상기 실시예 1에 의해 제조된 백금-금 합금 박막과 비교예 1 및 비교예 2에 의해 제조된 백금 박막의 미세세공 구조 및 표면의 입자 형태를 관찰하기 위하여 투과전자현미경(Philips, CM200) 및 주사전자현미경(Hitach, S-4200)으로 제조된 박막을 관찰하고, 이를 도 1 및 도 2에 나타내었다.

<54> 도 1에 나타난 바와 같이, 상기 실시예 1에 의해 제조된 중간세공 구조의 백금-금 합금 박막(a)과 비교예 2에 의해 제조된 중간세공 구조가 없는 백금 박막(b)의 투과전자현미경 사진에서 입자(어두운 영역)와 기공의 명암 차이가 나타나는 것으로 보아, 나노영역의 다공성 입자구조를 형성하였음을 알 수 있었다.

<55> 또한, 도 2에 나타난 바와 같이, 비교예 1에 의해 제조된 백금 박막의 주사전자현미경 사진(a)에는 첨가된 P123의 영향으로 변형된 표면 입자 형태(바늘 모양)를 보여주고 있는 반면에, 비교예 2에 의해 제조된 백금 박막의 주사전자현미경 사진인 (b)에는 전기화학적 증착법으로 합성된 일반적인 백금의 표면 입자 형태(구 모양)를 나타내고 있다.

<56> <실험예 2> 에너지 분포 X선

<57> 상기 실시예 1에 의해 제조된 백금-금 합금 박막의 특징을 알아보기 위하여 백금-금 합금 박막의 에너지 분산형 X선 분광기(EDAX, DX-4)로 분석하여 그 결과를 도 3에 나타내었다.

<58> 도 3에 나타낸 바와 같이, 실시예 1에서 제조된 중간세공 구조를 가지는 백금-금 합금 박막은 금입자의 비율이 약 12%인 것을 확인하였다.

<59> <실험예 3> X선 회절분석

<60> 상기 실시예 1에 의해 제조된 백금-금 합금 박막의 특징을 알아보기 위하여 백금-금 합금 박막을 X선 회절분석기(Rigaku, D/max-2200)로 분석하여 그 결과를 도 4에 나타내었다.

<61> 도 4에 나타낸 바와 같이, 비교예 1에서 제조된 중간세공 구조를 가지는 백금과 비교예 2에서 제조된 중간세공 구조가 없는 백금에서는 40° 부근에서 백금 피크가 나타났지만, 실시예 1에서 제조된 중간세공 구조를 갖는 백금-금 합금 박막에서는 백금 피크가 사라짐을 확인할 수 있었다.

도면의 간단한 설명

<62> 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 중간세공 구조의 백금-금 합금 박막(a)과 세공 구조가 없는 백금 박막(b)을 나타내는 투과전자현미경 사진이고,

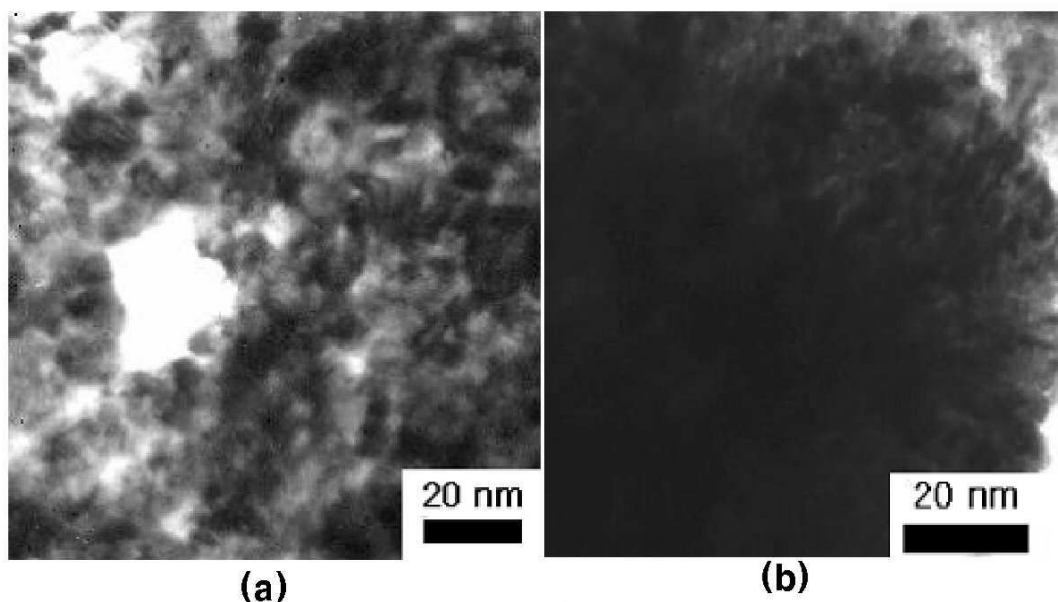
<63> 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 중간 세공 구조의 백금 박막(a)과 세공 구조가 없는 백금 박막(b)을 나타내는 주사전자현미경 사진이고,

<64> 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 중간세공 구조의 백금-금 합금 박막의 에너지 분포 X-선을 나타내는 그래프이고,

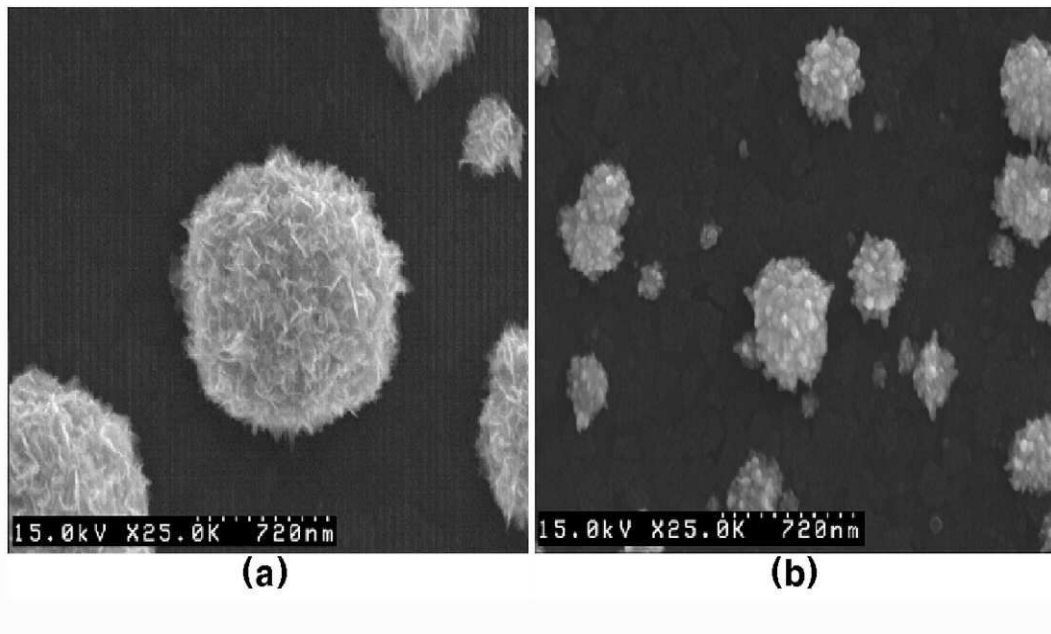
<65> 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 중간세공 구조의 백금-금 합금 박막(a), 중간세공 구조의 백금 박막(b), 세공 구조가 없는 백금 박막(c) 및 ITO 박막(d)의 X선 회절분석 결과를 나타내는 그래프이다.

도면

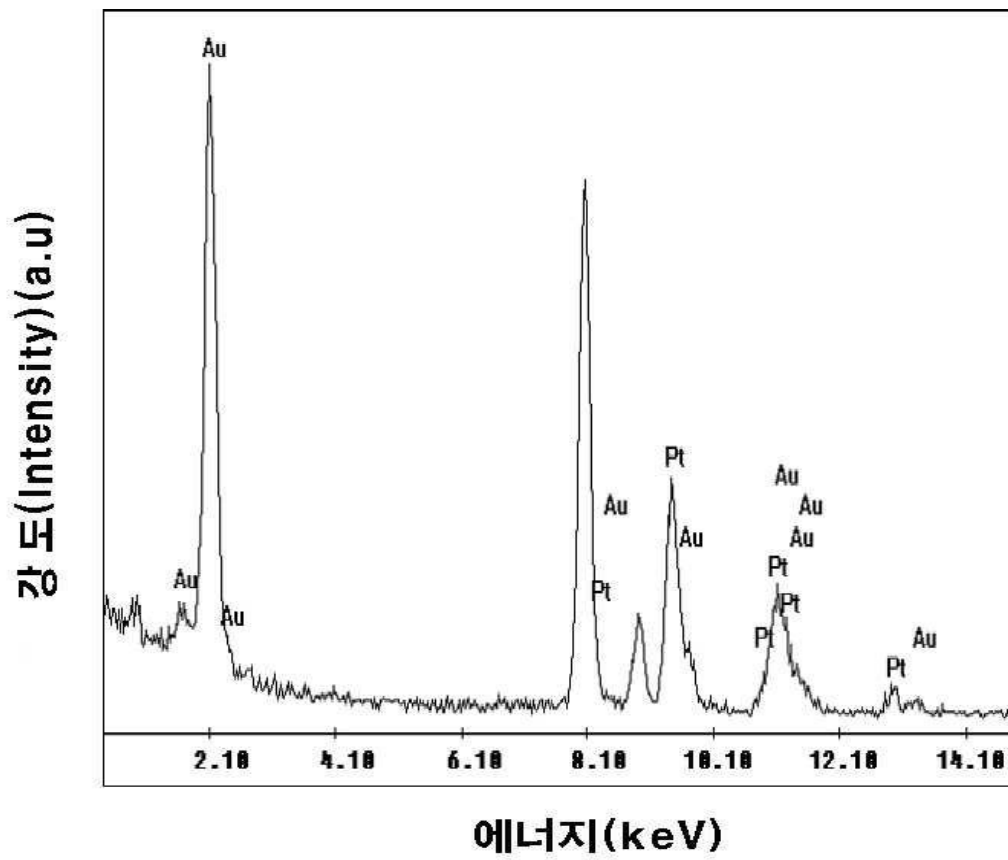
도면1



도면2



도면3



도면4

