(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0006385
(43) 공개일자 2014년01월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 16/44 (2006.01) *H01L 21/205* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0073138
(22) 출원일자 2012년07월05일
심사청구일자 2012년07월05일

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
이충균
대전광역시 유성구 덕명로 63 (덕명동, 하우스토리네오미아아파트 107동 502호)
(74) 대리인
박영우

전체 청구항 수 : 총 10 항

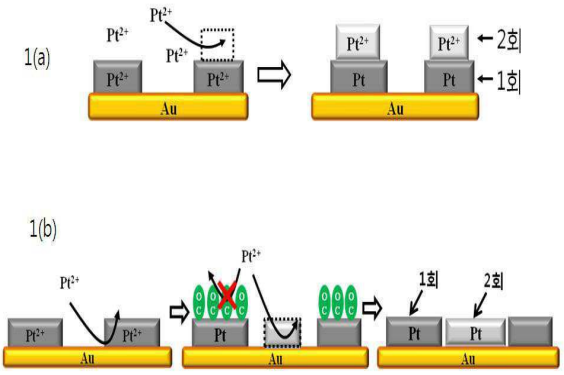
(54) 발명의 명칭 **전이금속 박막의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명에 따른 전이금속 박막의 제조방법은 지지체에 전이금속 전구체를 비가역적으로 흡착시키는 단계와, 상기 전이금속 전구체를 환원함으로써 상기 지지체의 적어도 일부의 표면이 환원된 전이금속을 포함하도록 하는 단계와, 이후 과정으로서 일산화탄소를 상기 지지체의 표면보다 상기 지지체내 환원된 전이금속의 표면에 더 높은 농도로 흡착시키는 단계와, 상기 일산화탄소가 흡착된 전이금속을 포함하는 지지체에 전이금속 전구체를 비가역적으로 2차 흡착시킴으로써, 전이금속 전구체가 지지체내 일산화탄소가 흡착된 전이금속의 표면보다 지지체의 표면상으로 흡착되도록 하는 단계와, 상기 지지체의 표면에 흡착된 전이금속 전구체를 환원시키는 단계를 포함하여 이루어질 수 있다.

본 발명에 의한 전이금속 박막의 제조방법은 보다 균일한 전이금속 박막층을 형성할 수 있으며, 또한 전이금속 박막을 형성하기 위한 전이금속 전구체의 함량을 줄일 수 있는 장점이 있다.

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

1) 지지체에 전이금속 전구체를 비가역적으로 흡착시키는 단계;

2) 상기 전이금속 전구체를 환원하여 상기 지지체의 적어도 일부의 표면이 환원된 전이금속을 포함하도록 상기 지지체내 전이금속 전구체를 환원하는 단계;

3) 일산화탄소를 상기 지지체의 표면보다 상기 지지체내 환원된 전이금속의 표면에 더 높은 농도로 흡착시키는 단계;

4) 상기 일산화탄소가 흡착된 전이금속을 포함하는 지지체에 전이금속 전구체를 비가역적으로 2차 흡착시킴으로써, 전이금속 전구체가 지지체내 일산화탄소가 흡착된 전이금속의 표면보다 지지체의 표면상으로 흡착되도록 하는 단계; 및

5) 상기 지지체의 표면에 흡착된 전이금속 전구체를 환원시키는 단계;

를 포함하는 전이금속 박막의 제조방법

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 지지체는 전이금속, 세라믹, 실리카, 실리콘 기판, 알루미나, 카본 및 코어-쉘 형태의 나노입자로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는, 전이금속 박막의 제조방법

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 지지체는 금, 은 및 구리로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는, 전이금속 박막의 제조방법

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 전이금속은 백금, 팔라듐, 로듐 및 이리듐로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상의 귀금속인 것을 특징으로 하는, 전이금속 박막의 제조방법

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 3) 내지 5)단계를 2 내지 7회 중에서 선택된 어느 하나의 횟수만큼 반복하여 수행하는 것을 특징으로 하는, 전이금속 박막의 제조방법

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 일산화탄소를 상기 지지체의 표면보다 상기 지지체내 환원된 전이금속의 표면에 더 높은 농도로 흡착시키는 단계는 지지체에 일산화탄소가 흡착되는 정도보다 전이금속에 일산화탄소가 흡착되는 정도가 더 강한 전이금속을 선택함으로써 이루어지는 것을 특징으로 하는, 전이금속 박막의 제조방법

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 지지체에 전이금속 전구체를 비가역적으로 흡착시키는 방법은 0.1 M 내지 0.5 M 황산에 전이금속 전구체를

녹인 후 이에 지지체를 30분 내지 10시간 담금으로서 이루어지는 것을 특징으로 하는, 전이금속 박막의 제조방법

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 지지체에 전이금속 전구체를 환원하는 단계는 전기화학적 환원을 이용하는 것을 특징으로 하는, 전이금속 박막의 제조방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 기재된 제조방법에 의해 얻어지는, 전이금속 박막을 포함하는 지지체.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 전이금속 박막의 두께는 2개 또는 3개의 원자층을 포함하는 초박막(ultra-thin film)의 형태인 것을 특징으로 하는, 전이금속 박막을 포함하는 지지체.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 전이금속 박막의 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 전이금속 전구체를 이용하여 지지체상에 순차적으로 전이금속 박막을 제조하는 방법 및 이에 의해 얻어지는 전이금속 박막을 포함하는 지지체에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 지지체상에 전이금속 박막을 제조하는 방법은 다양한 분야에서 활용될 수 있다. 상기 지지체 상에 형성되는 전이금속 박막은 특정한 화학반응에서 촉매로서 작용할 수 있고 전지시스템에서 전극으로서 사용할 수 있으며, 또한 반도체 분야에서 기판상에 전이금속 배선을 형성하기 위해서도 필요하다.

[0003] 일예로서, 대표적인 전이금속에 해당하는 백금은 전기화학적 활성이 높고, 생체 친화적이며, 강산이나 강염기 등과 같은 전해질에서도 안정성이 높아, 다양한 전지시스템에서 캐소드로 사용이 가능하다. 그러나, 백금은 고가이므로 이를 대량으로 사용하지 않으면서도 동일한 목적을 달성할 수 있기 위하여 금속 등의 지지체에 소량의 백금을 균일하게 도포하는 기술이 필요하다.

[0004] 상기 지지체 상에 전이금속 박막을 형성하기 위해서는 현재 스퍼터링법, 전착법 등이 사용되고 있다. 그러나 상기의 방법들은 기판과 전이금속의 접착력을 증가시키기 위하여 복잡한 전처리 또는 후처리 과정이 필요하며, 전착법의 경우 다양한 종류의 착화제가 사용되어야 한다.

[0005] 종래기술로서 지지체 상에 전이금속 전구체를 이용하여 전이금속 박막을 형성하기 위한 방법에 관해서, 공개특허공보 10-2011-0043860호에서는 전착법을 이용하여 지지체 상에 활성이 높은 나노구조의 백금 박막을 제조하는 방법에 관해 제시되어 있고, 공개특허공보 10-2011-0085611호에서는 전기분무법(electrospray deposition)을 이용하여 금속지지체 상에 활성이 높은 나노구조의 백금 박막을 제조하는 방법에 관해 기재되어 있다.

[0006] 또한 Langmuir 2007, 23, 10831-10836에서는 금 결정을 포함하는 전극에 백금전구체를 흡착하고 이를 환원함으로써 백금 박막을 형성하는 방법에 관해 기재되어 있으며, Langmuir 2010, 26(6), 4497 - 4505에서는 탄소재료 상에 분산된 금 나노입자표면에 자발적 증착(spontaneous deposition)에 의해 백금 박막을 형성하는 방법에 관해 기재되어 있다.

[0007] 그러나, 상기 방법들은 전이금속 박막을 지지체상에 균일하게 형성하지 못하는 문제점이 있거나, 또는 전이금속 전구체를 사용하여 전이금속 박막을 순차적으로 형성하는 과정에 있어, 전이금속 전구체가 지지체에만 흡착되지 않고 환원된 전이금속의 표면에도 흡착됨으로써, 지지체내에 형성되는 전이금속 박막이 불연속성을 가질 수 있어 금속박막층이 지지체 상에 불균일하게 형성될 수도 있으며, 또한 전이금속 박막을 형성하기 위해 소모되는 전이금속 전구체의 함량도 많아질 수 있는 문제점이 있다.

[0008] 따라서 지지체 표면에 보다 균일하게 전이금속 박막을 형성시키면서도 사용되는 전이금속 전구체의 함량은 적게 소모될 수 있는, 지지체상에 금속 박막의 불연속성을 감소시키면서도 경제성을 가지는 전이금속 박막의 새로운 제조방법에 대한 연구개발의 필요성이 지속적으로 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 공개특허공보 10-2011-0043860호

(특허문헌 0002) 공개특허공보 10-2011-0085611호

비특허문헌

[0010] (비특허문헌 0001) Langmuir 2007, 23, 10831-10836

(비특허문헌 0002) Langmuir 2010, 26(6), 4497 - 4505

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 따라서, 상기와 같은 문제점을 감안하여 본 발명은 전이금속 전구체를 이용하여 지지체에 전이금속 박막을 순차적으로 형성함에 있어, 형성되는 전이금속 박막의 불연속성을 감소시켜 박막을 균일하게 형성시킬 수 있는 전이금속 박막의 제조방법 및 이에 의해 제조되는 전이금속 박막을 포함하는 지지체를 제공하고자 한다.

[0012] 또한 본 발명은 지지체 표면에 보다 균일하게 전이금속 박막을 형성시키면서도 사용되는 전이금속 전구체의 함량은 적게 소모될 수 있는 전이금속 박막의 제조방법을 제공하는데 또 다른 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 전이금속 박막의 제조방법은 지지체에 전이금속 전구체를 비가역적으로 흡착시키는 단계와, 상기 전이금속 전구체를 환원함으로써 상기 지지체의 적어도 일부의 표면이 환원된 전이금속을 포함하도록 하는 단계와, 이후 과정으로서 일산화탄소를 상기 지지체의 표면보다 상기 지지체내 환원된 전이금속의 표면에 더 높은 농도로 흡착시키는 단계와, 상기 일산화탄소가 흡착된 전이금속을 포함하는 지지체에 전이금속 전구체를 비가역적으로 2차 흡착시킴으로써, 전이금속 전구체가 지지체내 일산화탄소가 흡착된 전이금속의 표면보다 지지체의 표면상으로 흡착되도록 하는 단계와, 상기 지지체의 표면에 흡착된 전이금속 전구체를 환원시키는 단계를 포함하여 이루어질 수 있다.

[0014] 일실시예로서, 상기 지지체의 종류는 전이금속, 세라믹, 실리카, 실리콘 기판, 알루미나, 카본, 코어-쉘 형태의 나노입자로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들의 혼합물일 수 있다.

[0015] 일실시예로서, 상기 지지체의 종류는 금, 은 또는 구리일 수 있고, 상기 전이금속의 종류는 백금, 팔라듐, 로듐, 이리듐 중에서 선택되는 귀금속일 수 있다.

[0016] 일실시예로서, 본 발명에서 상기 일산화탄소를 흡착시키는 단계;와 전이금속 전구체를 비가역적으로 2차 흡착시킨 후 이를 환원시키는 단계;를 2 내지 7회 내로 반복하여 수행할 수 있다.

[0017] 일실시예로서, 상기 일산화탄소를 상기 지지체의 표면보다 상기 지지체내 환원된 전이금속의 표면에 더 높은 농도로 흡착시키는 단계는 지지체에 일산화탄소가 흡착되는 정도보다 전이금속에 일산화탄소가 흡착되는 정도가 더 강한 전이금속을 선택함으로써 이루어질 수 있다.

[0018] 일실시예로서, 상기 지지체에 전이금속 전구체를 비가역적으로 흡착시키는 방법은 0.1 M 내지 0.5 M 황산에 전이금속 전구체를 녹인 후 이에 지지체를 30분 내지 10시간 담금으로서 이루어질 수 있다.

[0019] 일실시예로서, 상기 지지체에 전이금속 전구체를 환원하는 단계는 전기화학적 환원을 이용할 수 있다.

[0020] 또한 본 발명은 상기 제조방법에 의해 얻어지는, 전이금속 박막을 포함하는 지지체를 제공할 수 있다.

[0021] 일실시예로서, 상기 박막의 두께는 2-3개층의 원자층을 포함하는 초박막(ultra-thin film)의 형태일 수 있다.

발명의 효과

[0022] 본 발명에서, 일산화탄소를 전이금속 표면에 흡착하고 후속단계에서 새로이 제공되는 전이금속 전구체가 지지체 상에 포함된 전이금속 표면보다 지지체의 표면에 비가역적으로 흡착되도록 유도함으로써, 지지체 상에 전이금속 박막을 제조하는 방법은 지지체상에 형성되는 전이금속박막의 불연속성을 제거할 수 있어 보다 균일한 전이금속 박막층을 형성할 수 있으며, 또한 전이금속 박막을 형성하기 위한 전이금속 전구체의 함량도 줄일 수 있어, 경제적인 장점이 있다.

[0023] 또한 본 발명에서 얻어지는 전이금속 박막은 다양한 종류의 전이금속의 전구체를 반응물로 사용하여 얻어질 수 있고, 최종적으로 얻어지는 박막의 두께도 2-3개층의 원자층을 포함하는 초박막(ultra-thin film)의 형태로 제조할 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1(a)는 일산화탄소 흡착을 이용하지 않은 전이금속 박막의 제조방법을 도시한 그림이고, 도 1(b)는 본 발명의 일산화탄소를 이용하는 전이금속 박막의 제조방법을 도시한 그림이다.

도 2(a) 내지 도2(j)는 본 발명에서 일산화탄소 흡착을 이용하여 백금 박막을 제조한 것과 일산화탄소 흡착을 이용하지 않고 백금 박막을 제조였을 때의 STM 이미지(10^{-5} M의 K2PtCl6 용액을 이용해 백금을 각각 1 내지 5회 흡착한 Au(111)을 환원전압(0V)에서 관찰한 STM 이미지)이다.

도 3(a) 내지 도3(j)는 본 발명에서 일산화탄소 흡착을 이용하여 백금 박막을 제조한 것과 이용하지 않고 백금 박막을 제조였을 때의 STM 이미지(10^{-3} M의 K2PtCl6 용액을 이용해 백금을 각각 1 내지 5회 흡착한 Au(111)을 환원전압(0V)에서 관찰한 STM 이미지)이다.

도 4(a) 내지 도4(j)는 10^{-5} M의 K2PtCl6 용액을 이용해 백금을 각각 1 내지 5회 흡착한 Au(111) 전극의 일산화탄소 스트리핑 피크(CO stripping peak)를 도시한 이미지이다.

도 5(a) 내지 도5(g)는 일산화탄소 흡착을 이용하지 않은 10^{-5} M 백금 농도의 Au(111)/Pt(II) 다중 비가역 흡착에 의한 에탄올 활성 정도의 CV 및 활성도를 나타낸 이미지이다.

도 6(a) 내지 도6(g)은 본 발명에서의 일산화탄소 흡착을 이용한 10^{-5}M 백금 농도에서의 Au(111)/Pt(II) 다중 비가역 흡착에 의한 에탄올 활성 정도의 CV 및 활성도를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 실시예에 따른 발명에 대해 상세히 설명한다. 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 첨부된 도면에 있어서, 구조물들의 치수는 본 발명의 명확성을 기하기 위하여 실제보다 확대하여 도시한 것이다.

[0026] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0027] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적

인 의미로 해석되지 않는다.

[0028] 본 발명에 따른 전이금속 박막의 제조방법은 지지체에 전이금속 전구체를 비가역적으로 흡착시키는 단계와, 상기 전이금속 전구체를 환원함으로써 상기 지지체의 적어도 일부의 표면이 환원된 전이금속을 포함하도록 하는 단계와, 이후 과정으로서 일산화탄소를 상기 지지체의 표면보다 상기 지지체내 환원된 전이금속의 표면에 더 높은 농도로 흡착시키는 단계와, 상기 일산화탄소가 흡착된 전이금속을 포함하는 지지체에 전이금속 전구체를 비가역적으로 2차 흡착시킴으로써, 전이금속 전구체가 지지체내 일산화탄소가 흡착된 전이금속의 표면보다 지지체의 표면상으로 흡착되도록 하는 단계와, 상기 지지체의 표면에 흡착된 전이금속 전구체를 환원시키는 단계를 포함하여 이루어질 수 있다.

[0029] 본 발명의 상기 제조방법을 도 1(a)와 1(b)을 참조하여 보다 구체적으로 설명한다.

[0030] 도 1(a)는 전이금속 전구체를 지지체에 비가역 흡착시키되, 일산화탄소 흡착을 이용하지 않고 전이금속 전구체를 환원하는 방법을 순차적으로 적용함으로써 얻어질 수 있는 전이금속 박막의 제조방법을 도시한 것이다.

[0031] 보다 구체적으로 도 1(a)는 지제체로서는 금 단결정을 사용하였으며, 전이금속으로서 백금을 사용하여 백금 박막을 제조하는 과정을 나타내고 있다. 상기 지지체는 일산화탄소의 흡착정도가 낮은 다양한 종류의 전이금속, 세라믹, 실리카, 실리콘 기판, 알루미나, 카본, 코어-쉘 형태의 나노입자 등이 사용될 수 있고, 바람직하게는 금, 은 또는 구리 중에서 선택되는 금속이 사용될 수 있다.

[0032] 상기 도 1(a)에 따르면, 금 결정상에 백금 전구체가 비가역적으로 1차 흡착되고 이를 환원하게 되면 금 결정상에 환원된 백금이 섬(island) 형태로 금 단결정 표면상에 분포되게 된다.

[0033] 상기 지지체에 백금 전구체를 비가역적으로 흡착시키는 방법은 0.1 내지 0.5 M 황산에 전이금속 전구체를 녹인 후 이에 지지체를 30분 내지 10시간 담금으로서 이루어질 수 있다.

[0034] 상기 전이금속으로 사용된 백금의 환원방법으로서는 환원제에 의한 환원, 전기화학적 환원 등이 가능하지만 바람직하게는 전기화학적 환원방법을 사용할 수 있다.

[0035] 상기 섬(island) 형태의 백금을 포함하는 금 단결정 표면에 백금 전구체를 비가역적으로 2차 흡착시키게 되는 경우, 상기 백금 전구체는 지지체인 금 단결정의 표면에 흡착될 수도 있고, 또한 이미 환원되어 금 단결정상에 분포하는 백금의 표면에 흡착될 수 있다. 상기 도 1(a)는 금 단결정상에 분포하는 백금 표면에 백금전구체가 2차 흡착된 후 환원됨으로써 형성된 백금층을 도시하고 있다.

[0036] 따라서 일산화탄소 흡착을 이용하지 않은 도 1(a)의 방법에 따르면, 지지체상에 전이금속 전구체를 흡착 및 환원과정을 순차적으로 진행하게 되는 경우 지지체에 전이금속이 고르게 분포되지 않고 전이금속 전구체의 환원에 의해 얻어지는 금속 박막이 불연속성을 나타낼 수 있는 단점이 있다.

[0037] 상기 문제점을 해결하기 위한 본 발명의 전이금속 박막의 제조방법을 도 1(b)에 도시하였다.

[0038] 이를 보다 구체적으로 살펴보면, 금 결정상에 백금전구체가 비가역적으로 1차 흡착되고 이를 환원하게 되면 금 결정상에 환원된 백금이 섬(island) 형태로 금 단결정의 표면상에 분포되게 되는 단계는 도 1(a)와 동일한 과정을 따르게 된다.

[0039] 이후의 과정으로서, 상기 환원된 백금이 섬(island) 형태로 금 결정상에 분포하는 금 결정에 일산화탄소를 흡착시킨다.

[0040] 이 경우 일산화탄소는 지지체인 금 결정의 표면보다 상기 금 결정내 분포하는 백금의 표면에 흡착하려는 성질이 더 강하기 때문에 대부분의 일산화탄소가 백금 표면에 흡착되게 된다.

[0041] 즉, 본 발명은 지지체와 지지체내 박막을 형성시키고자 하는 금속과의 일산화탄소 흡착정도 차이를 이용하여, 지지체내 섬 형태로 이미 형성된 전이금속 층을 일산화탄소를 흡착시킴으로써 이후 단계에서 사용되는 전이금속 전구체로부터 보호(protecting)하여, 이후 단계에서 사용되는 전이금속 전구체가 지지체의 표면쪽으로 비가역 흡착할 수 있도록 유도하는 것이다.

[0042] 따라서, 본 발명에서 사용될 수 있는 전이금속은 지지체 표면에서 일산화탄소가 흡착되는 정도보다 일산화탄소가 흡착되는 정도가 더 강한 전이금속인 경우 종류에 상관없이 적용 가능할 수 있다.

[0043] 이후 단계로서, 일산화탄소가 흡착된 전이금속(백금)을 포함하는 지지체(금 결정)에 백금 전구체를 비가역적으로 2차 흡착시키게 되면, 상기 백금 전구체는 이미 형성된 백금층의 표면에는 일산화탄소로 인하여 비가역적 흡

착이 불가능하여 지지체의 표면에만 흡착할 수 있다. 이후에 상기 지지체에 흡착된 백금 전구체를 환원하게 되면 지지체에 백금 박막층이 고르게 분포되며 얻어지는 백금층 박막이 불연속성을 나타내지 않게 될 수 있다.

[0044] 본 발명은 상기 일산화탄소를 흡착시키는 단계; 및 백금전구체를 2차 흡착후 환원하는 단계;는 복수회 반복하여 수행할 수 있다. 이 경우 바람직하게는 2 내지 7회 중에서 선택된 어느 하나의 횟수만큼 반복할 수 있으며, 반응조건, 전이금속 전구체의 사용량 등에 따라 적절히 조절할 수 있다.

[0045] 이하 본 발명에 따른 전이금속 박막의 제조방법을 바람직한 일 실시예를 통해 설명하고자 한다.

[0046] **I. 금 단결정상에 백금 박막의 제조**

[0047] 1. Au(111) 단결정 준비

[0048] 본 실험에서 Au(111) 전극은 잘 알려진 bead method로 제작하였다. Au wire (Aldrich, 지름 0.5 mm, 99.99%)를 왕수에 5분 동안 세척한 증류수(>18 MΩ cm-1, Barnsted)로 세척하였다. 수소 불꽃에서 10분간 가열하여 금 선 외부에 남아 있는 유기 불순물을 제거하였다. 깨끗해진 금선을 수소, 산소 불꽃으로 녹여, 지름이 약 2 mm 정도의 bead를 만들었다. 위와 같은 방법으로 만들어진 금 bead는 8개의 (111) 면과 6개의 (100) 면을 갖는다. 이중 한 개의 (111) 면을 기준으로 연삭 하고 거울 면이 되도록 연마하여 (111)의 단결정을 제작하였다.

[0049] 2. 비교예 1(전구체의 비가역 흡착 및 환원방법을 이용한 백금 박막 제조)

[0050] Au(111) 전극에 백금을 비가역 흡착하여 다음과 같은 방법으로 백금 박막을 만들었다. Au(111) 단 결정을 0.5 M H2SO4 (95-97%) 용액을 바탕 용액으로 제조한 K2PtCl4 수용액에 10분 담근다. 그 후에 전극 표면에 잔여하는 백금 용액을 물로 즉시 씻어내고, 백금 흡착층을 환원시키기 위해 환원 전압을 걸어주었다. 이와 같은 방법을 2회 내지 5회 반복적으로 실시하여 반복적으로 흡착한 Au(111)/Pt(II) 전극을 제조하였다.

[0051] 3. 실시예 1(본 발명의 일산화탄소 흡착을 이용한 백금 박막 제조)

[0052] 상기 Au(111) 단결정 준비하고, 이에 상기 비교예 1에 기재된 조건하에 백금 전구체를 흡착하고 이를 환원시켜 금 단결정상에 환원된 백금을 포함하는 전극을 얻었다. 상기 환원된 백금을 포함하는 전극 표면에 일산화탄소를 흡착시킨 후, 상기 K2PtCl4 수용액(백금전구체)을 이용하여 백금전구체를 2차 흡착시키고 이에 환원 전압을 걸어주어 백금 박막을 금 단결정 표면에 형성하였다.

[0053] 상기 비교예 1과 마찬가지로 일산화탄소를 흡착한 후 백금 전구체를 2차 흡착 후 환원하는 단계를 2회 내지 5회 반복적으로 실시하여 반복적으로 흡착한 Au(111)/Pt(II) 전극을 제조하였다.

[0054] **II. 금 단결정상에 형성된 백금 박막의 분석**

[0055] 1. Scanning Tunneling Microscope (STM, 주사탐침현미경)

[0056] 은 비드(Au bead)에 상기와 같은 방법으로 샘플을 제조한 후 Au(111) 단 결정 면을 찾아서 STM 이미지를 얻었다. 일정 전류 방식(constant current mode)을 이용하여 넓은 영역의 지형(topography)의 이미지를 얻었고, 일정 높이 방식(constant height mode)를 이용하여 원자층의 높이를 계산할 수 있었다.(Scan size : 500 × 500 nm, 0.5 M 황산에서 관찰함.)

[0057] 도 2에서는 10^{-5} M의 K2PtCl6용액을 이용해 백금을 각각 1 내지 5회 흡착한Au(111)을 환원전압(0V)에서 관찰한 STM 이미지이다.

[0058] 도 2a) 내지 2e)는 백금을 각각 1 내지 5회 흡착한 비교예 1의 결과를 도시한 것이고 도 2f) 내지 2j)는 백금을 각각 1 내지 5회 흡착한 실시예 1의 결과를 도시한 것이다.

[0059] 상기 비교예 1에서 얻은 회차별 각 층들의 덮힘면적과 덮힘율을 표 1에 도시하였고, 실시예 1에서 얻은 회차별 각 층들의 덮힘면적과 덮힘율을 표 2에 도시하였다.

표 1

흡착횟수	1st layer		2nd layer		3rd layer		over layer		총 덮힘 면적 (%)	총 덮힘량 (표면에 존재한 Pt총량)
	덮힘 면적 (%)	덮힘율 (Pt량)	면적 (%)	덮힘율 (Pt량)	면적 (%)	덮힘율 (Pt량)	면적 (%)	덮힘율 (Pt량)		
1	15	0.05	2	0.015	-	-	-	-	15	0.065
2	40	0.13	6	0.06	1	0.01	-	-	40	0.2
3	59	0.2	23	0.24	12	0.06	4	0.03	59	0.53
4	75	0.25	37	0.375	15	0.15	5	0.075	75	0.85
5	90	0.266	48	0.48	18	0.2	5	0.08	90	1.026

[0060]

표 2

흡착횟수	1st layer		2nd layer		3rd layer		over layer		총 덮힘 면적 (%)	총 덮힘량 (표면에 존재한 Pt총량)
	덮힘 면적 (%)	덮힘율 (Pt량)	면적 (%)	덮힘율 (Pt량)	면적 (%)	덮힘율 (Pt량)	면적 (%)	덮힘율 (Pt량)		
1	20	0.07	1	0.01	-	-	-	-	20	0.08
2	45	0.15	5	0.045	-	-	-	-	45	0.195
3	70	0.23	14	0.14	-	-	-	-	70	0.37
4	85	0.28	17	0.17	-	-	-	-	85	0.45
5	90	0.3	18	0.18	-	-	-	-	90	0.48

[0061]

[0062] 상기 표 1 및 표 2의 결과를 살펴보면, 본 발명의 일산화탄소를 흡착한 방법을 사용하는 경우에 3번째 흡착까지 백금 면적이 50%(20%에서 70%로)증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 그러나 비교예 1에서는 3번째 흡착시까지의 백금 면적은 44%(15%에서 59%로) 증가하는 것에 그침을 볼 수 있다. 또한 상기 실시예 1에서는 2차층(second layer) 까지는 관찰되지만 3차층(third layer) 이상이 형성된 것을 관찰할 수 없는데, 이는 본 발명의 실시예 1이 백금층 위에 백금이 흡착되는 현상은 억제되며 백금 전구체의 흡착이 금 단결정 표면쪽으로 유도 된다는 것을 증명하는 결과라 볼 수 있다.

[0063] 도 3에서는 10^{-3} M의 K2PtCl6 용액을 이용해 백금을 각각 1 내지 5회 흡착한Au(111)을 환원전압(0V)에서 관찰한 STM 이미지이다.

[0064] 도 3a) 내지 도 3e)는 백금을 각각 1 내지 5회 흡착한 비교예 1의 결과를 도시한 것이고 도 3f) 내지 도 3j)는 백금을 각각 1 내지 5회 흡착한 실시예 1을 도시한 것이다.

[0065] 상기 비교예 1에서 얻은 회차별 각 층들의 덮힘 면적과 덮힘율을 표 3에 도시하였고, 실시예 1에서 얻은 회차별 각 층들의 덮힘 면적과 덮힘율을 표 4에 도시하였다.

표 3

흡착횟수	1st layer		2nd layer		3rd layer		over layer		총 덮힘 면적 (%)	총 덮힘량 (표면에 존재한 Pt총량)
	덮힘 면적 (%)	덮 힘율 (Pt량)	면적 (%)	덮힘율 (Pt량)	면적 (%)	덮힘율 (Pt량)	면적 (%)	덮힘율 (Pt량)		
1	40	0.13	4	0.04	-	-	-	-	40	0.17
2	70	0.233	28	0.28	3	0.035	-	-	70	0.268
3	80	0.266	48	0.48	14	0.12	6	0.08	80	0.946
4	85	0.28	64	0.64	22	0.21	8	0.128	85	1.258
5	90	0.3	72	0.72	31	0.27	10	0.28	90	1.57

[0066]

표 4

흡착횟수	1st layer		2nd layer		3rd layer		over layer		총 덮힘 면적 (%)	총 덮힘량 (표면에 존재한 Pt총량)
	덮힘 면적 (%)	덮 힘율 (Pt량)	면적 (%)	덮힘율 (Pt량)	면적 (%)	덮힘율 (Pt량)	면적 (%)	덮힘율 (Pt량)		
1	50	0.17	5	0.025	-	-	-	-	50	0.195
2	85	0.283	13	0.11	-	-	-	-	85	0.293
3	95	0.316	19	0.19	-	-	-	-	95	0.506
4	95	0.316	24	0.237	-	-	-	-	95	0.553
5	95	0.316	29	0.285	-	-	-	-	95	0.601

[0067]

[0068] 상기 도 3(a)에서는 비교예 1의 방법을 사용한 결과 흡착 횟수가 증가함에 따라 표면이 많이 거칠게 변하는 것을 볼 수 있다. 1회 흡착 시 평균 5 nm 크기의 백금 섬(Pt island)이 Au(111) 스텝(step)과 테라스(terrace)에 흡착하였고, 2회 흡착했을 시 두 번째층(second layer)과 3번째 층(third layer) 백금 층이 관찰 되었다. 3회 이상 흡착시 3번째(third layer) 백금 층보다 높은 층도 관찰되었다. 그러나 실시예 1에 의한 결과인 도 3(b)에서는 흡착 횟수가 3회 이상 되어도 두 번째층(second layer)까지만 관찰 되었고, 상기 두 번째 층의 비율도 비교예 1에 의한 결과에 비해서 절반정도로 작게 관찰 되었다

[0069] 2. 전기화학적 측정

[0070] 전기화학적 측정 장비는 순환 전압-전류법 측정과 대 시간-전류법 측정 모두 일정 전위기(potentiostat, M362, EG&G, PINE, CHI)를 사용하였다. 제조된 전극의 촉매 활성을 평가하기 위해 0.5 M H2SO4 용액으로 제조한 2M 에탄올을 사용하였다. 순환 전압-전류법 측정을 위하여 다음 그림과 같은 3전극 장치(three elelctrode cell)를 사용하였다. 대 시간-전류법 측정을 위하여 그림과 같은 장비를 구성하여 실험에 사용하였다. 지시전극은 백금선(Aldrich, 지름 0.5mm, 99.99%)을 사용하였고, 기준전극은 자체 제작한 Ag/AgCl을 사용하였다.

[0071] 도 4에서는 10^{-5} M의 K2PtCl6 용액을 이용해 백금을 각각 1 내지 5회 흡착한Au(111) 전극의 일산화탄소 스트리핑 피크(CO stripping peak)를 도시한 것이다.

[0072] CO의 특성상 Au 표면에는 흡착이 일어나지 않으므로, Pt가 흡착된 전극에 CO를 전기화학적으로 흡착시킨 후 산화시켜 이때 흐르는 전류를 측정하면, Au(111) 표면 위에 흡착된 백금의 전기화학적 활성 면적(electrochemically active surface area)을 측정할 수 있다.

[0073] 도 4(a) 내지 도4(e)는 상기 비교예 1에서 백금을 각각 1 내지 5회 흡착한 일산화탄소 탈착 CV 그래프이고 도 4(f) 내지 도4(j)는 상기 실시예 1에서 백금을 각각 1 내지 5회 흡착한 일산화탄소 탈착 CV 그래프이다.

[0074] 상기 실시예 1 및 비교예 1에 의한 백금 박막의 제조방법 모두 흡착 횟수를 증가시킴에 따라서 CO 탈착 전류가 증가하는 것을 관찰 할 수 있었다.

[0075] 상기 금 단결정상에 백금의 덮힘율(coverage)은 일산화탄소 벗김 전하량(stripping charge)과 금 결정 전극의 AuOx 환원 전하량(reduction charge)를 통해서 결정하였다.

[0076] $$\theta_{Pt} = (Q_{CO}/420\ uC \cdot cm^{-2})/(Q_{Au}/400\ uC \cdot cm^{-2})$$

[0077] 여기서, Qco는 Au(111)에 흡착된 Pt에서의 CO 벗김 전하량이고, QAu는 깨끗한 Au(111) 전극의 AuO 환원 전하량을 통해서 계산하였다. 단위 면적당 일산화탄소 벗김 전하량은 Pt(111)면에서 나타나는 420uC○cm-2 를 사용하였다.

[0078] 상기 실험에 의한 백금의 덮힘율은 표 5에서 보는 것과 같은 경향을 나타내고 있는 바, 비교예 1의 방법은 1 내지 5회 흡착이 진행되면서 증가폭의 큰 차이 없이 증가하나, 실시예 1에 의한 방법은 1회 또는 2회 흡착이 진행되면서 Pt의 면적이 크게 증가하는 모습을 나타내고 있다.

표 5

[0079]

10^{-5}M	Coverage			
	비교예1	std	실시예 1	std
1	24.33	1.52	24.66	4.72
2	37.00	4.58	49.66	8.32
3	40.66	1.57	56.33	7.57
4	44.66	1.52	50.66	11.01
5	50.33	4.93	56.66	7.23

[0080] 3. CV(cyclic voltammatry)를 이용한 에탄올 활성측정 실험

[0081] 본 발명에 의해 제조된 백금 박막의 특성을 일산화탄소 흡착을 이용하지 않은 방법에 의해 제조된 백금 박막

과 비교하기 위해 CV를 통한 에탄올 활성을 측정하였다.

[0082] 도 5(a) 내지 도5(g)에서는 비교예 1의 방법을 이용한 10^{-5} M 백금 농도에서의 Au(111)/Pt(II) 다중 비가역 흡착에 의한 에탄올 활성 CV 및 활성도를 나타낸 그래프를 보여주고 있고, 도 6(a) 내지 도6(g)에서는 본 발명의 실시예 1의 방법을 이용한 10^{-5}M 백금 농도에서의 Au(111)/Pt(II) 다중 비가역 흡착에 의한 에탄올 활성 CV 및 활성도를 나타낸 그래프를 보여주고 있다.

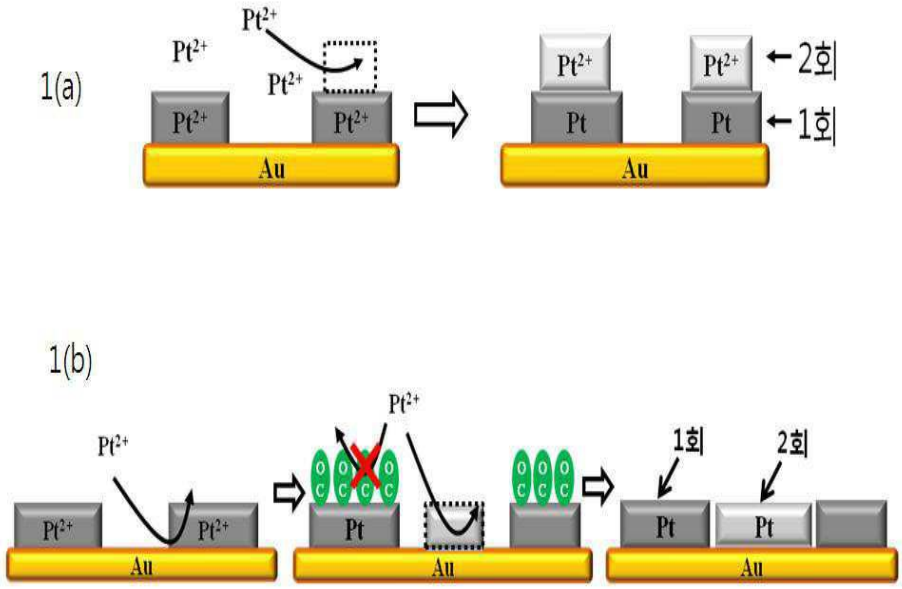
[0083] 도 5(a) 및 도 6(a)는 Pt(poly)에서의 활성을 나타내고 있고, 도 5(b) 내지 도 5(f)와 도 6(a) 내지 도6(f)는 1회 내지 5회의 흡착횟수에 따른 활성을 나타내고 있으며, 도 5(g) 및 도 6(g)는 Pt(poly)와 1회 내지 5회의 흡착횟수에 따른 활성을 도시하여 보여주고 있다.

[0084] 상기 도 6(g)는 도 5(g)와 비교하여 명확하게 본 발명에 의한 백금 박막이 에탄올 산화특성에 있어 더 좋은 활성을 보여주고 있다. 1번째 흡착에서는 두 방법 모두 에탄올 산화 활성이 거의 나타나지 않았다. 비교예 1에 의한 백금 박막은 3회 흡착까지도 활성의 거의 관찰되지 않았는데, 본 발명의 실시예 1에 의한 방법은 2회 내지 5회까지 흡착을 거듭할수록 에탄올 산화가 증가함을 볼 수 있다.

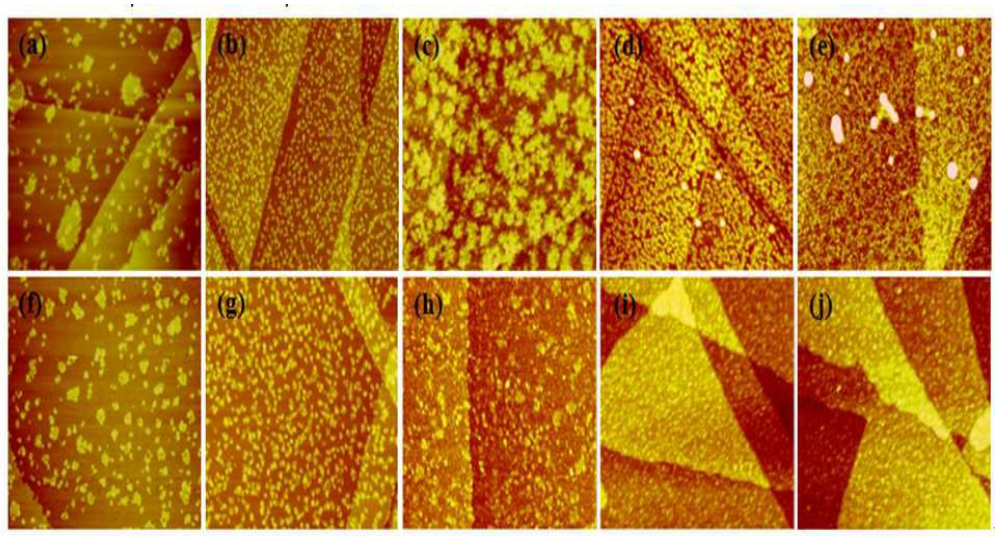
[0085] 이상으로, 본 발명 내용의 특정예를 상세히 기술하였는 바, 이는 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐으로, 이에 의해 본 발명의 보호받고자 하는 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다.

도면

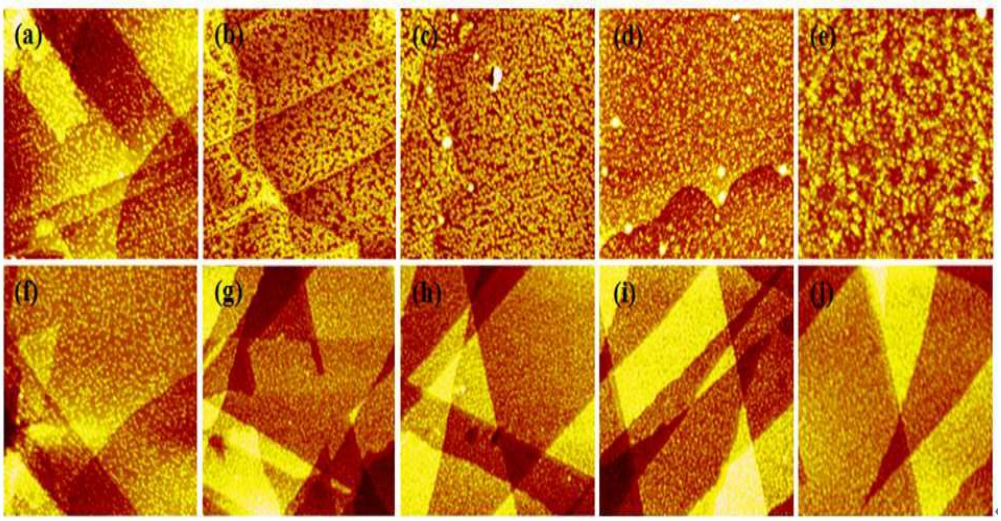
도면1



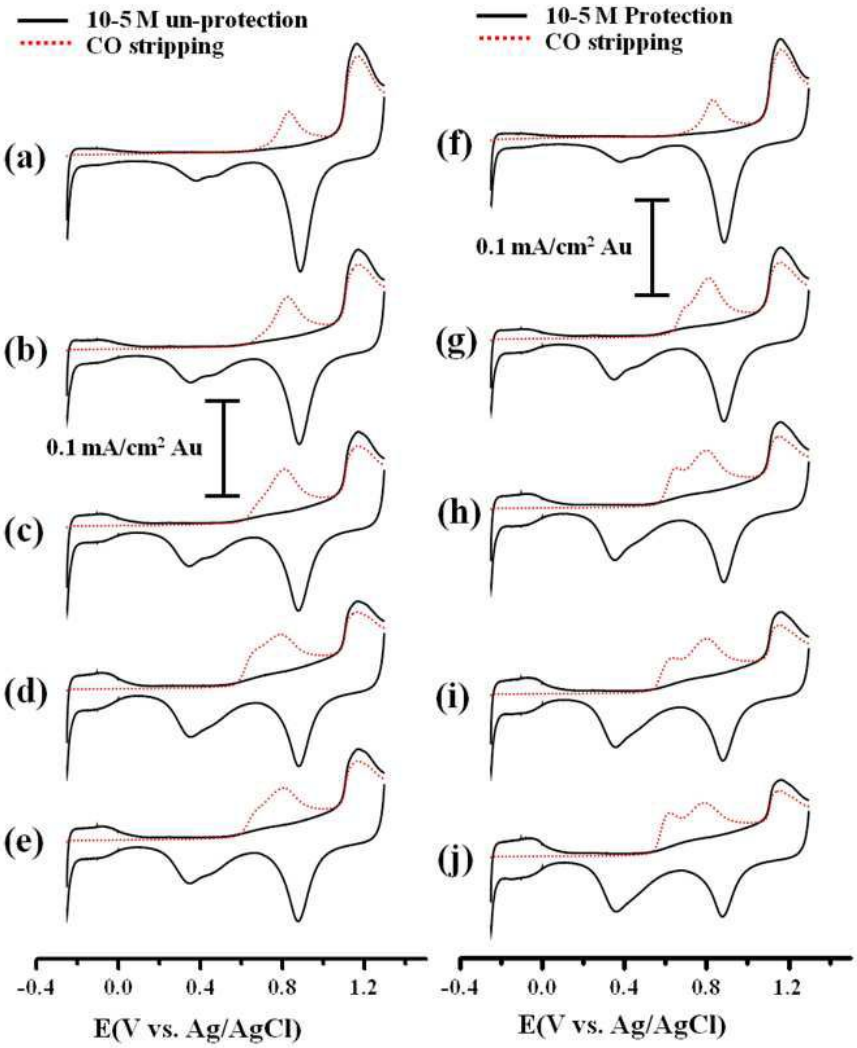
도면2



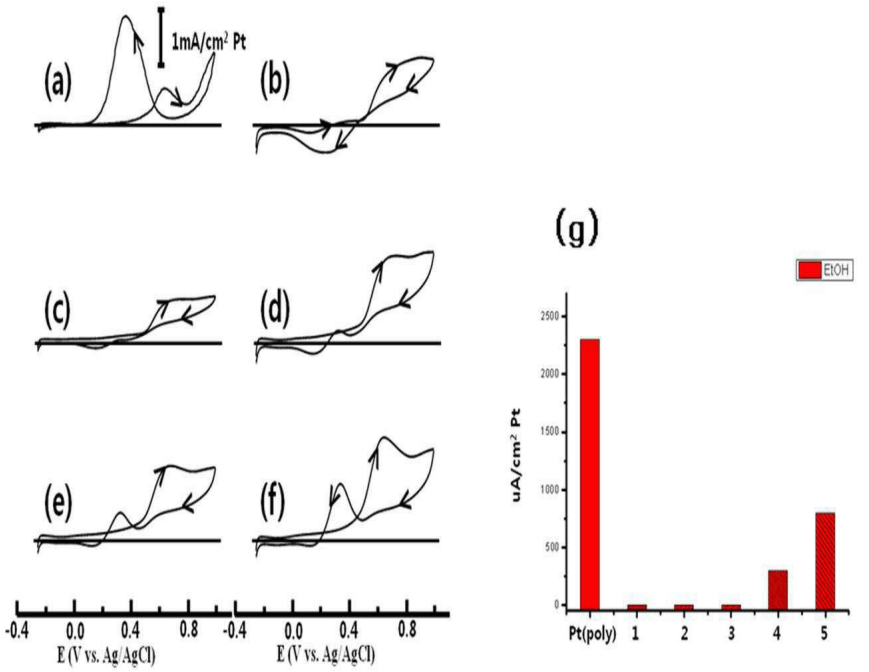
도면3



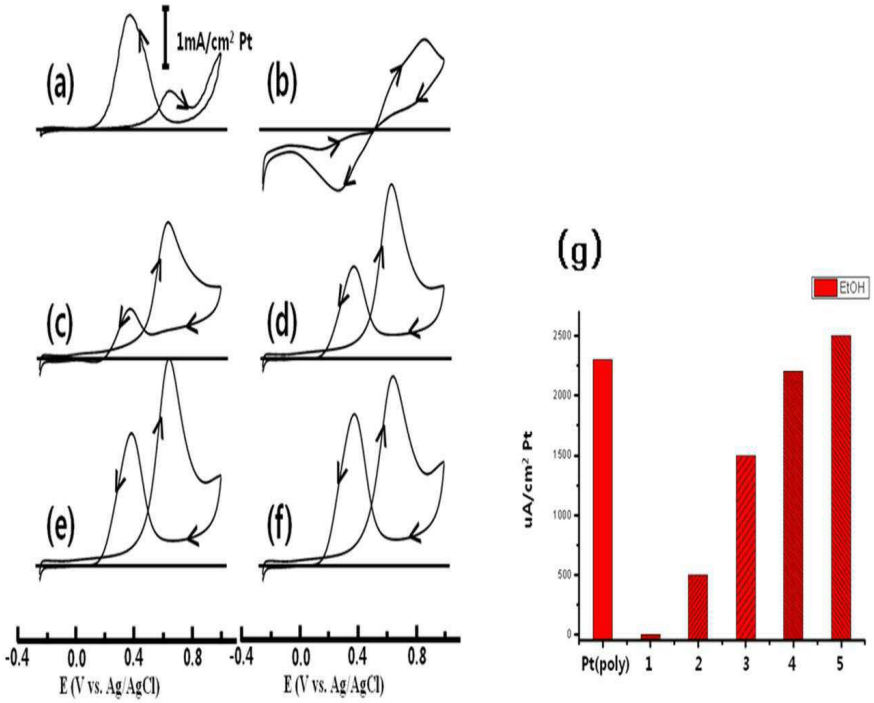
도면4


10-5 M un-protection
CO stripping
10-5 M Protection
CO stripping
(a)
(b)
(c)
(d)
(e)
(f)
(g)
(h)
(i)
(j)
0.1 mA/cm² Au
0.1 mA/cm² Au
-0.4
0.0
0.4
0.8
1.2
E(V vs. Ag/AgCl)
-0.4
0.0
0.4
0.8
1.2
E(V vs. Ag/AgCl)

도면5


1mA/cm² Pt
(a)
(b)
(c)
(d)
(e)
(f)
-0.4 0.0 0.4 0.8
E (V vs. Ag/AgCl)
-0.4 0.0 0.4 0.8
E (V vs. Ag/AgCl)
(g)
EtOH
uA/cm² Pt
2500
2000
1500
1000
500
0
Pt(poly) 1 2 3 4 5

도면6


1mA/cm² Pt
(a)
(b)
(c)
(d)
(e)
(f)
-0.4 0.0 0.4 0.8
E (V vs. Ag/AgCl)
-0.4 0.0 0.4 0.8
E (V vs. Ag/AgCl)
(g)
EtOH
uA/cm² Pt
2500
2000
1500
1000
500
0
Pt(poly) 1 2 3 4 5