

STM 이미지와 산소 흡탈착 그리고 N-docosyl-N'-methyl viologen의 흡착으로부터 구한 다결정 금 전극 표면의 거칠기의 비교

이치우[†] · 장재만

고려대학교 자연과학대학 자연과학부
(2000년 2월 3일 접수 : 2000년 3월 6일 채택)

Comparison of Roughnesses of Polycrystalline Gold Electrode Calculated from STM Images, Oxygen Adsorption-Desorption and Adsorption of N-Docosyl-N'-methyl Viologen

Chi-Woo Lee[†], Jai-Man Jang

Division of Natural Sciences, College of Sciences & Engineering, Korea University,
Jochiwon, Choongnam 339-700, Korea

(Received February 3, 2000 : Accepted March 6, 2000)

초 록

전기화학에 있어서 전극 물질의 실제 거칠기(real roughness)를 아는 것은 매우 중요하다. 그러나 여러 가지 이유 때문에 전극 물질의 절대적인 거칠기를 아는 것은 불가능하다. 여기에서는 scanning tunneling microscopy (STM), 순환전압전류법을 이용하여 전기화학에서 자주 사용하는 다결정 금 전극의 거칠기를 구하여 Au(111), HOPG로부터 구한 거칠기와 비교해 보았다. STM으로부터 얻은 다결정 금전극의 거칠기는 $1.1(\pm 0.1)$, 산소의 탈착으로부터는 $2.4(\pm 0.7)$, N-docosyl-N'-methyl viologen의 흡착으로부터는 $1.6(\pm 0.1)$ 이 얻어졌다.

Abstract : It is very important to know the real roughness of electrode surface in electrochemistry. But it is impossible to know absolute roughness of electrode surface for various reasons. In this work, we compared the roughnesses of polycrystalline gold electrode often used in electrochemistry calculated from the images of scanning tunneling microscopy (STM) and cyclic voltammetry with those of Au (111) and HOPG. The roughness of polycrystalline gold calculated from STM image was $1.1(\pm 0.1)$, that from adsorption-desorption of oxygen was $2.4(\pm 0.7)$ and that from adsorption of N-docosyl-N'-methyl viologen was $1.6(\pm 0.1)$.

Key words : Roughness, Gold electrode, Self-assembly, STM

1. 서 론

표면 거칠기는 고체 표면의 물리적 성질 및 물리적 현상과 매우 밀접한 관계가 있다. 전극 표면 특성은 모든 전기화학 과정에서 매우 중요하다. 그 중에서도 특히 표면 거칠기는 고체 전극의 전기화학에서 가장 중요한 파라미터 중 하나이다. 왜냐하면 이것은 전극의 흡착이나 전자 전달과 같은 모든 전기화학 적 행동을 결정할 수 있기 때문이다. 그렇기 때문에 전극 반응과 에너지 변환 등 많은 실제적인 응용을 위해 활성이 큰 표면을 얻으려고 한다.¹⁾ 그러나 실제 표면의 거칠기는 이론적으로나 정량적으로나 기술하기 매우 힘들다. 특히 작은 크기에서 고체 전극의 작업 면적의 결정은 submicroscopic 수준에서의 비규칙성 때문에 특히나 어려운 문제이다.²⁾ 이러한 어려움 때문

에 기초적인 연구에서는 대부분 기준 데이터를 얻기 위해 편평한 표면에 초점을 둔다.

실제 표면에 관계된 실험적으로 얻을 수 있는 값은 거칠기, 즉 Rf도 주어지는데 이것은 Areal/Ageom의 비이다. 여기에서 Areal은 실험적으로 결정된 표면적이고 Ageom는 기하학적인 표면적이다.³⁾ 고체 전극의 실제 표면적을 결정하기 위해 in situ와 ex situ 법이 사용되고 있다. in situ 실험법에서 각종 고체 전극의 실제 표면적을 전기화학적으로 결정하는 방법들은 크게 다음과 같이 생각할 수 있다. (a) 균일 전류 분포라는 가정 하에서 확산 지배 하의 물질 이동 과정, (b) 전극 표면에서의 유기 화합물, 수소, 산소 또는 금속 단분자층의 흡착 과정, (c) Gouy-Chapman 이론을 적용하여 전기이중층 영역의 미분 전기 용량을 측정하는 방법⁵⁻¹⁰⁾ 등에 의한 것들이 있다[4]. 전기화학적 이외의 방법으로는 microscopy (광학, 전자, STM, AFM), 수정 진동자를 이용한 것도 있다. 현재는 scanning probe

[†]E-mail: cwlee@tiger.korea.ac.kr

microscope (SPM, 예를 들면 scanning tunneling microscope (STM), atomic force microscope (AFM))를 사용하여 원자 크기까지 표면 모양을 관찰할 수 있다. 그럼에도 불구하고 이것들 또한 표면 거칠기를 수학적으로 묘사하기 어렵기 때문에 정량하기 곤란하다. 일부 연구자들은 거칠기를 기술하기 위해 수직, 공간적인 통계학적인 파라미터를 사용하기도 했지만 그러한 방법은 상대적인 또는 정성적인 측정에 유용할 뿐이다.¹¹⁾

표면의 거칠기를 구하기 위한 위와 같은 여러 가지 방법이 제안되어 있지만 문제는 표면적의 값이 측정법과 적용 방법의 조건에 의존한다는 것이다.

본 논문에서는 다결정 금의 STM 이미지, 산소의 흡탈착, N-docosyl-N'-methyl viologen (C₂₂VC₁Br₂)의 흡착으로부터 금 전극의 거칠기를 구하고 이것과 운모 위에 얇게 입혀진 금(111)과 신선하고 매우 편평한 표면을 쉽게 얻을 수 있는 HOPG로부터 구한 거칠기 값을 비교 분석하고자 한다.

2. 실험

2.1. 시료 표면 준비

다결정 금 표면을 다음과 같은 방법으로 세정과 연마를 했다. 우선 디스크 모양의 시료에서 유기물을 없애기 위해 에탄올에 넣고 초음파 세척을 한 후 탈이온화된 물에 넣고 초음파 세척을 했다. 그런 다음 시료를 Buehler사의 3 μm와 0.3 μm 알루미늄-물 슬러리로 연마패드 위에서 연마했다. 이것을 행군 후 다시 탈이온화된 물에 넣고 10분 동안 초음파 세척을 했다. 운모 위에 입혀진 금(Molecular Imaging사)은 산소의 흡탈착 실험을 하기 전에 수소 불꽃으로 annealing과 quenching을 반복하여 (111)결정으로 만들어 주었다.¹²⁻¹⁴⁾ HOPG는 Advanced Ceramics Corporation의 것을 사용했는데, 신선한 HOPG 표면을 얻기 위해 실험 직전에 HOPG 표면의 몇 층을 벗겨내어 그대로 사용하였다.

2.2. 전기 화학적 측정

전기화학적 측정에는 3 전극계를 사용했다. 상대 전극으로는 백금 선을 사용했으며 기준 전극으로는 포화 칼로멜 전극 (SCE)을 사용했다. 일정전위기는 EG & G사의 M283을 사용했다. N-docosyl-N'-methyl viologen (C₂₂VC₁)은 문헌에 따라 합성했다.^{15,16)} C₂₂VC₁Br₂의 흡착량 측정 실험을 할 때에는 산소의 방해막을 막기 위해 실험 전에 고순도 아르곤 기체를 용액에 불어넣어 주었으며 실험 중에는 용액의 표면으로 아르곤 기체를 넣어 주었다. 그러나 H₂SO₄ 용액에서 금 전극 표면으로의 산소의 흡탈착 실험을 할 때는 용액의 표면으로만 아르곤 기체를 넣어 주었다. 실험시의 온도는 24±1°C로 유지하였다.

2.3. STM 이미지

거칠기를 계산하기 위한 다결정 금의 STM 이미지는 일정 전류 모드로 공기 중에서 얻었다. STM 이미지는 크기를 9800×9800 nm에서부터 100×100 nm로 줄여가면서 각각의 크기에서 무작위로 위치를 선택하여 약 10개씩을 얻었다. 픽셀은 모두 512×512였다. 텅시료 바이어스 전압은 0.2 V, 터널링 전류는 0.2 nA로 일정하게 유지하였다. STM 이미지는 Molecular Imaging사의 Picoscan이라는 제품을 사용하여 얻었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. STM 이미지로부터 거칠기 구하기

모든 물질들은 일정한 형태로 이루어져 있다. 삼각형, 사각

형, 원, 구 등 우리가 알고 있는 대부분의 모양은 이러한 모양을 하고 있거나 이들 모양들이 조합된 것이다. 물질이 어떤 특정한 모양을 가지고 있지는 않더라도 기본점을 정하여 일정한 형태의 모양으로 분해할 수 있다. 예를 들면 사각형을 일정한 모양의 삼각형으로 나눌 수 있는 것도 마찬가지이다. 삼각측정법의 적용 분야는 매우 넓다. 크게는 건축학에서 이용하는 건물 대지의 면적 측정, 작게는 물질의 표면적 측정이다. 여기에서는 microscopic 물질의 표면적 측정에 삼각법을 적용해 보려고 한다.

삼각표면측정법은 세 개의 점으로 구성된 모든 삼각형의 면적을 계산하여 합산함으로써 표면적을 계산할 수 있다는데 근거한다. 먼저 3차원 공간 내에서 세 개의 점이 주어지면 다음과 같은 방법으로 면적을 계산할 수 있다:

- ① 세 점의 좌표를 이용한 면적 계산법
- ② 두 변과 두 변 사이각을 이용한 계산법

여기에서는 첫 번째 방법을 이용하였다. 이 방법에서는 삼각형의 면적을 계산하는 다음 공식을 사용한다.

$$s = \frac{a+b+c}{2}$$

$$A(\text{면적}) = \sqrt{s(s-a)(s-b)(s-c)}$$

여기에서 a, b, c는 각각 삼각형의 변 BC, 변 AC, 변 AB의 길이이다.

그리고 물질의 표면적을 계산하기 위해서 픽셀의 개념을 도입하는데 다시 말해 3차원 공간 내에 물질이 존재할 때 x, y축의 점들은 일정한 간격으로 실험치가 칭하고 측정 기구를 통해 물질의 높이를 측정한다. 일반적으로 물질의 측정된 점들은 개수가 많기 때문에 계산 프로그램을 이용하는데 여기에서는 Quick BASIC으로 계산 프로그램을 직접 작성하여 계산하였다.

Fig. 1은 다결정 금의 많은 STM 이미지들 중 하나를 예로 든 것으로, 크기가 5000×5000 nm인 이미지이다. (A)는 2차원 이미지인데 시료 표면이 알루미늄으로 연마된 흔적을 볼 수 있다. (B)는 (A)의 3차원 이미지이다.

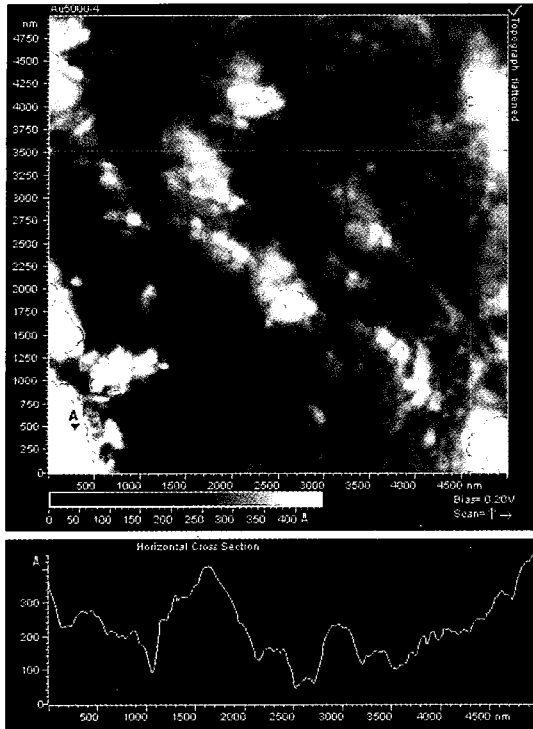
Fig. 2는 픽셀이 512×512에서의 이미지 크기에 따른 거칠기를 보여준다. 작은 그림 (A)는 x축을 '차(이미지 크기를 픽셀로 나눈 값)'의 크기로 놓은 것이다. 거칠기는 이미지 크기가 1000×1000 nm(자의 크기가 1.953 nm)인 부분부터 증가하기 시작한다. 이것은 측정하는 '자의 크기'가 작아지면 면적이 크게 나올 것이라는 예측과 일치한다.

다결정 금 전극과 같은 조건에서 얻은 Au(111)과 HOPG의 STM 이미지로부터 계산한 거칠기는 9800×9800 nm에서 100×100 nm까지 모두 1.0(±0.1)였다. 여기에는 신지 않았지만 STM 이미지를 보면 Au(111)과 HOPG는 표면이 매우 편평하다는 것을 알 수 있다

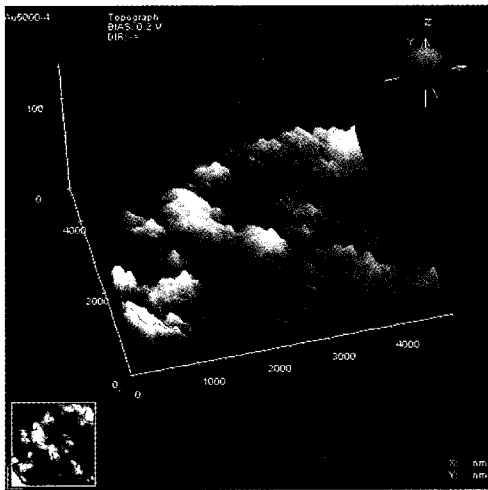
3.2. 전기화학적인 방법으로부터 거칠기 구하기

3.2.1. 산소 흡탈착으로부터 거칠기 구하기

실제 표면적은 기하학적인 면적보다 훨씬 더 크다. 흡착과 촉매 반응은 실제 표면적에 의존하므로 이 양을 측정하는 것은 매우 중요하다. 또한 실험 중에 표면이 거칠어지거나 편평해질 수 있기 때문에 산화/환원 처리가 포함되는 전위 프로그램이 전극에 인가되는 곳에서는 항상 표면적을 모니터 하는 것이 중요하다. 산소 흡탈착 측정으로부터 표면적을 구하기 위해서는 산소가 단일층으로 피복될 때의 전하량, Q₀를 얻을 수 있어야 한다. 이 양을 금 표면 사이트의 수라고 가정하는데 이것은 각 표면 금 원자가 화학흡착된 각 산소 원자와 결합된다는 가정, 즉



(a)



(b)

Fig. 1. 지름이 3 μm , 0.3 μm 인 알루미늄으로 연마한 후 물로 헹구고 초음파 세척을 한 후의 다결정 금 전극의 STM 이미지. 픽셀 : 512 \times 512, 팁 - 샘플 바이어스 전압 : 0.2 V, 터널링 전류 : 0.2 nA, 이미지 크기 : 5000 \times 5000 nm. (A) 2-D 이미지, (B) 3-D 이미지.

산소 원자와 금 원자가 1:1로 쌓여 있다는 가정 때문이다. 이외에도 실제 표면적으로 변환하기 위해서는 금속 표면에서의 사이트 밀도에 관계되는 더 많은 가정이 필요하다.

산소의 단일 흡착층에 해당하는 실제 cm^2 당 전하는 Au(100) 면에서 390 μC 이다.¹⁷⁾ 일반적으로 Au(100)면을 기준으로 하므로 거칠기는 $Q_0(\mu\text{C})/390$ 이 된다. Fig. 3 (A)는 금 전극을 지름이 3 μm , 0.3 μm 인 알루미늄으로 연마한 후 0.5 M H_2SO_4 용액에서 얻은 순환전압전류곡선이다. 산소의 탈착파에 해당하는 부분, 즉 -0.225~0.125 V (vs. SCE) 사이를 적분하여 전하량을 구하고 이것을 390 μC 으로 나누면 거칠기를 알 수 있는데 계산하면 2.4(\pm 0.7)가 나온다. (B)는 같은 방법으로 얻은

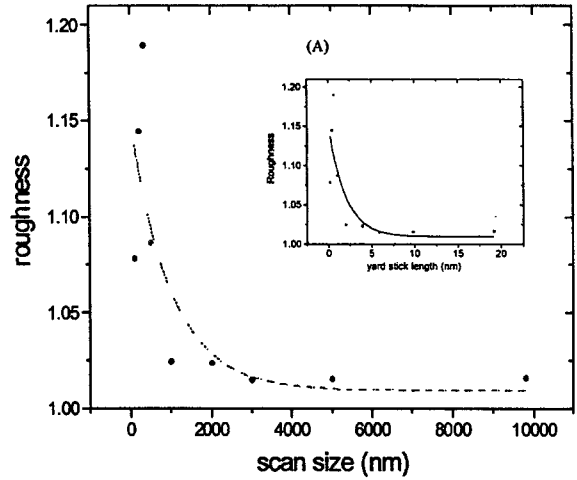


Fig. 2. 다결정 금 전극의 여러 크기의 STM 이미지로부터 계산한 거칠기. 픽셀 : 512 \times 512, 팁 - 샘플 바이어스 전압 : 0.2 V, 터널링 전류 : 0.2 nA. 각 한 점은 10 개의 거칠기 값을 평균한 것이다. (A)는 x 축을 자의 크기로 바꾼 것이다.

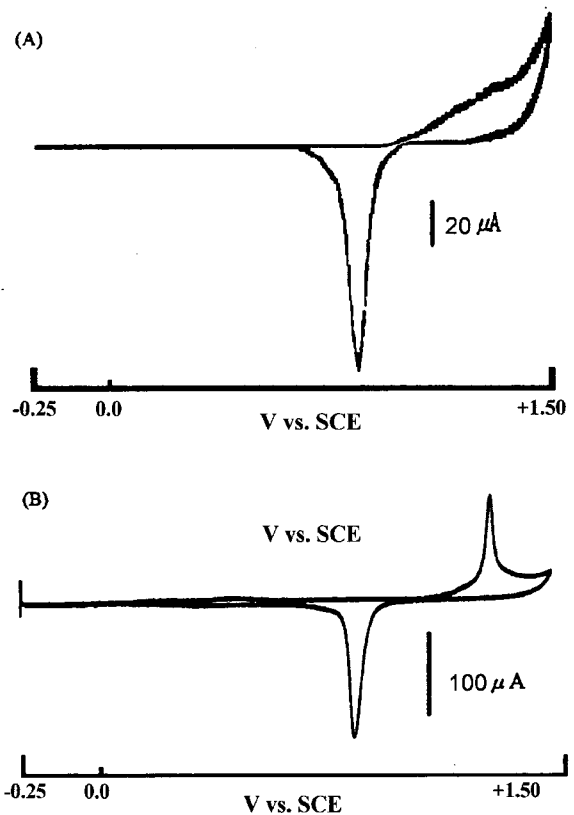


Fig. 3. 지름이 0.3 μm 인 알루미늄으로 연마한 후 물로 헹구고 초음파 세척을 한 후의 다결정 금 전극의 순환 전압전류곡선 (A), 운모 위에 입혀진 Au(111)의 순환 전압전류곡선 (B). 용액 : 0.5 M H_2SO_4 , 주사 속도 : 40 mV/s, 전극 면적 : 0.635 cm^2 .

Au(111)/운모의 순환전압전류 곡선으로 이것으로부터는 거칠기가 1.0(\pm 0.1)이 나온다.

3.2.2. $\text{C}_{22}\text{VC}_1\text{Br}_2$ 의 흡착으로부터 거칠기 구하기

제조제의 좋은 작용기를 가지고 있다고 알려져 왔으며 생화학 및 광화학 시스템에서 전자 매개체로 널리 이용되고 있는

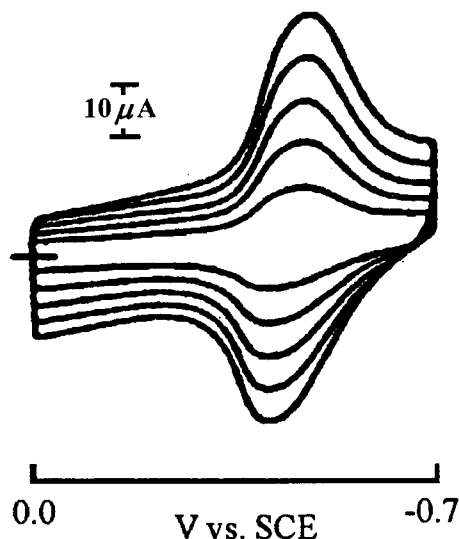


Fig. 4. 0.1 M NaCl + 10 μM C₂₂VC₁Br₂ 용액에 60 시간 담귀놓은 후의 금 전극의 순환 전압 전류곡선. 주사 속도 (mV/s): 100, 200, 300, 400, 500. 전극 면적: 0.071 cm².

중요한 물질로 가역 산화환원 성질을 보여주는, 친수성과 소수 성기를 가지고 있는 분자인 C₂₂VC₁Br₂를 녹인 수용액에 전극 물질을 넣어 두면 소수성기로 인하여 전극 물질에 C₂₂VC₁²⁺가 물리적으로 흡착된다. 금 전극에 형성된 C₂₂VC₁²⁺ 자기 조립체 분자막은 명확하지는 않지만 현재로서는 단분자층을 이룬다고 알려져 있다.¹⁹⁾ 흡착된 분자막이 단분자층이라고 가정한다면 흡착량을 알면 전극의 거칠기를 알 수 있게 된다.

Fig. 4은 지름이 3 μm, 0.3 μm인 알루미늄으로 연마한 다결정 금 전극을 0.1 M NaCl + 10 μM C₂₂VC₁Br₂ 용액에 약 60시간 담가놓아 자기조립체 분자막이 형성되게 한 후에 얻은 순환전압전류곡선이다. 이 순환전압전류곡선으로부터 단위 면적당 전하량을 계산하여 거칠기를 구하면 1.6(±0.1)이 나온다. HOPG로 한 동일한 실험으로 HOPG의 거칠기는 1.0(±0.1)이 얻어졌다.

Table 1은 앞의 결과들을 정리해 놓은 것이다. 먼저 산소의 탈착과 C₂₂VC₁²⁺의 흡착으로부터 구한 거칠기값을 비교해 보자. 산소의 탈착으로부터는 거칠기가 2.4 (±0.7), C₂₂VC₁²⁺의 흡착으로부터는 1.6 (±0.1)이 나왔다. 상당히 큰 차이를 보이는데 이것은 측정하는 '자'의 크기에 따른 문제라고 판단된다. 즉 산소의 탈착에서의 측정 자는 산소원자(또는 금원자) 한 개의 크기이고, C₂₂VC₁²⁺의 흡착에서는 이 물질이 수직으로 단분자층을 이룬다고 가정할 때 분자 한 개당 약 41 Å²의 면적을 차지할 것으로 계산되므로 측정 자의 크기는 6.4 Å이다. 측정하는 자의 크기가 작아지게 되면 자의 크기가 큰 경우에 비해 전극표

면위에 존재할 수 있는 나노바위의 옆부분 등 더 세밀한 부분 까지도 측정할 수 있으므로 자가 작아질수록 거칠기는 더 큰 값을 갖게 될 것이라 쉽게 추론할 수 있다.

STM으로부터 구한 거칠기 1.1 (±0.1)은 C₂₂VC₁²⁺의 흡착으로부터 구한 거칠기와 비교해 보기 위해 328×328 nm 이미지로부터 구한 것이다. 즉 픽셀이 512×512이고 이미지의 크기가 328×328이므로 측정 자의 크기는 6.4 Å이 된다. 이들 두 거칠기 값을 비교해 볼 때 1.1 (±0.1)이라는 값은 납득할 수 없는 수치이다. STM이라는 것은 터널링 전류를 측정하여 이미지화하는 것이므로 STM 팁 자체로부터 오는 문제(모양이나 재질 등), 매우 깊이 들어간 곳(계곡)과 매우 높이 올라온 곳(봉우리)에서도 Tersoff와 Hamann 식, I ∝ exp(-2ks)이 적용될지의 여부, 팁-샘플 바이어스 전압과 터널링 전류에 따라 이미지가 달라진다는 문제, 픽셀의 수에 따른 문제(같은 크기를 다른 픽셀로 이미지를 얻을 때 측정하는 '자'가 달라지기 때문에 발생하는 문제) 등 때문에 STM은 근본적으로 거칠기를 정량적으로 측정할 수 없는 도구인 것으로 판단된다. 그러므로 STM 이미지로부터 얻은 금 전극의 거칠기는 실제 물리적 신빙성이 없는 것으로 볼 수 있다. Au(111)의 거칠기는 STM으로부터 1.0, 산소의 탈착으로부터도 1.0이 나온다. HOPG도 마찬가지이다. 비록 이들 값들이 좋은 일치를 보이긴 하지만 위에 언급한 STM의 근본적인 문제로 서로 비교한다는 것은 무리가 있다. 그렇지만 산소의 탈착으로부터 구한 Au(111)의 거칠기와 C₂₂VC₁²⁺의 흡착으로부터 구한 거칠기는 상당히 합리적이다.

4. 결 론

전기화학에서 매우 중요한 거칠기를 해결하기 위해 표면측정 삼각법을 이용하여 STM 이미지로부터 거칠기 계산을 시도해 보았다. 그러나 STM의 근본적 문제로 인하여 거칠기를 정량적으로 측정할 수 없었다. 산소 탈착으로부터 구한 금전극의 표면 거칠기가 2.4 (±0.7), C₂₂VC₁Br₂의 흡착으로부터 구한 표면 거칠기가 1.6 (±0.1)으로 계산되었다. 이들 값들은 'Au(111)'으로의 산소 탈착, HOPG로의 C₂₂VC₁Br₂의 흡착으로부터 계산한 거칠기와 비교해 볼 때 상당히 합리적임을 알 수 있었다.

참고문헌

1. L. I. Daikhin, A. A. Kornyshev and M. Urbakh, *Electrochim. Acta*, **42**, 2915 (1998).
2. E. Lust, A. Janes, V. Sammelselg, P. Miidla, K. Lust, *Electrochim. Acta*, **44**, 373 (1998).
3. G. Jarzabek and Z. Borkowska, *Electrochim. Acta*, **42**, 2915 (1998).
4. S. Trasatti and O. A. Petrii, *Pure & Appl. Chem.*, **6**, 711 (1991).
5. J. Gala and A. Budniok, *Surf. Technol.*, **24**, 89 (1985).
6. G. Valette and A. Hamelin, *J. Electroanal. Chem.*, **45**, 301 (1973).
7. G. Valette, *J. Electroanal. Chem.*, **122**, 285 (1981); **138**, 37 (1982).
8. G. Valette and A. Hamelin, *J. Electroanal. Chem.*, **260**, 425 (1989).
9. A. Bagotskaya, B. B. Damaskin and M. D. Levi, *J. Electroanal. Chem.*, **115**, 189 (1980).
10. A. J. Arvia, R. C. Salvarezza and J. M. Vara, *Electrochim. Acta*, **37**, 2155 (1992).
11. N. Almqvist, *Surf. Sci.*, **335**, 221 (1996).
12. J. Clavilier, R. Faure, G. Guinet and R. Durand, *J. Electroanal. Chem.*, **107**, 205 (1980).
13. J. Clavilier, *J. Electroanal. Chem.*, **107**, 211 (1980).
14. A. Hamelin, "Modern Aspects of Electrochemistry", No. 16, B. E. Conway, R. E. White and J. O'M Bockris (Eds.), Plenum Press, New York (1985) p.1.

Table 1. STM 이미지와 전기 화학적인 방법으로부터 구한 표면의 거칠기 비교

도구	측정 방법	거칠기		
		다결정 Au	Au(111)	HOPG
STM	삼각 측정법	1.1 (±0.1)	1.0 (±0.1)	1.0 (±0.1)
순환전압 전류법	산소의 탈착	2.4 (±0.7)	1.0 (±0.1)	
	C ₂₂ VC ₁ Br ₂ 의 흡착	1.6 (±0.1)		1.0 (±0.1)

15. C.-W. Lee, A. J. Bard, *Chem. Phys. Lett.*, **170**, 57 (1990).
16. M.-P. Pileni, A. M. Braun and M. Grazel, *Photochem. Photobiol.*, **31**, 423 (1980) ; P. Tundo, D. J. Kippenberger, M. J. Politi, P. Klahn and J. H. Fendler, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 5355 (1982).
17. R. Woods, "Electroanalytical Chemistry", A. J. Bard(Ed.), Marcel Dekker, Vol. 9. Chap. 1 (1976).
18. A. J. Bard, L. R. Faulkner, "Electrochemical Methods", Wiley, pp. 540 (1980).
19. Y.-S. Park, J.-M. Jang, C.-W. Lee, *J. Electroanal. Chem.*, **468**, 70 (1999).