

전착법을 이용한 메조포러스 니켈 필름의 제조와 특성 분석

이지훈^{a,b}, 백영남^a, 김영석^b, 신승한^{b*}

^a경희대학교 기계산업시스템 공학부, ^b한국생산기술연구원 나노표면기술팀

Preparation and Characterization of Mesoporous Ni Film Made by Electroplating Method

Ji-Hoon Lee^{a,b}, YoungNam Baik^a, YoungSeok Kim^b, Seunghan Shin^{b*}

^aDepartment of Mechanical and Industrial System Engineering, KyungHee University

^bSurface Nano-Technology Team, Korea Institute of Industrial Technology(KITECH),

(Received August 20, 2006 ; accepted November 19, 2006)

Abstract

Recently, mesoporous metallic materials are becoming more and more important in various applications like catalysts, electrochemical detectors, batteries, and fuel cells because of their high surface area. Among the various methods for manufacturing mesoporous structure, surfactant templating method followed by electroplating has been tried in this study. A mesoporous metallic film was prepared by electrodeposition from electroplating solution mixed with surfactant template. Nonionic type lyotropic liquid crystalline surfactant, Brij56, and nickel acetate based solution were selected as a template material and electroplating solution, respectively. To determine the content of surfactant forming a hexagonal column structure, the phase diagram of electroplating solution and surfactant mixture has been exploited by polarized optical microscopy equipped with heating and cooling stage. Nickel films were electroplated on Cu foil by stepwise potential input method to alleviate the concentration polarization occurred during the electroplating process. TEM and XRD analyses were performed to characterize the size and shape of mesostructures in manufactured nickel films, and electrochemical characterization was also carried out using cyclic voltammetry.

Keywords: Liquid crystal, Surfactant, Template, Phase diagram, Electroplating, Mesoporous nickel

1. 서 론

메조포러스(mesoporous) 물질은 포아(pore)의 크기가 2~50 nm의 범주에 해당하는 미세 기공을 갖는 물질로 나노포러스 물질이라고도 하며, 포아의 크기 및 구조를 주형물질(template)인 이온성 또는 비이온성 계면활성제의 선택에 따라 비교적 용이하게 조절할 수 있는 소재이다. 이러한 메조포러스 물질은 학계나 산업계에서 획기적인 발전을 거듭해오고 있으며 최근에는 나노 소재 기술의 핵심으로서 부각되고 있다¹⁻⁴⁾. 특히, 분자 단계의 물질들을 선택적으로 분리 흡착할 수 있는 장점으로 인해 다양한 화학 반응의 촉매 및 촉매의 담체를 비롯하여

전자 및 광학용 기반 재료, 의용 재료 등의 다양한 분야로 그 응용분야가 활발히 모색되고 있다⁵⁻⁷⁾.

최근 들어 일반적인 계면활성제 주형(surfactant templating) 방법과는 다른 여러 가지 형태의 메조포러스 물질 합성방법이 각광 받고 있는데, 그 중의 하나가 리오토로픽 액정 주형(lyotropic liquid crystal templating) 방법이다. 이 방법은 과량의 계면활성제를 수용액에 녹여 에멀전 형태의 액정을 얻고, 형성된 유기상 액정 주변의 수용액 상에 국한되어 도입되어진 tetraethoxyorthosilicate(TEOS), tetramethoxyorthosilicate(TMOS), Carbosil 등과 같은 무기전구체의 졸-겔 수화 및 축합을 통해 메조포러스 물질을 합성하는 것이다⁸⁾. 이 때 중성 계면활성제인 octaethylene glycol monododecyl/hexadecyl ether(C₁₂EO₈/C₁₆EO₈)나 양이온 계면활성제인 cetyl-

*Corresponding author. E-mail : shshin@kitech.re.kr

trimethylammonium bromide, 그리고 양친매성 공중합체(amphilphilic block copolymer) 등을 모두 액정 주형물질로서 사용할 수 있다. 이와 같이 상대적으로 높은 계면활성제의 농도 조건에서는 액정만 형성되면 계면활성제 주형방법에서 요구되는 무기 전구체 올리고머(oligomer)와 계면활성제 분자들 간의 결합, 수용액/유기상 계면에서의 무기 전구체의 중합, 그리고 계면에서의 전하균형(charge matching)과 같은 필수 조건이 메조포러스 물질의 성공적인 합성에는 영향을 미치지 않는 장점이 있다. 한편, 과량의 계면활성제가 합성에 요구되고, 메조물질 합성 후 세공 내 충전되어 있는 계면활성제의 제거가 합성의 부담이 될 수도 있다.

한편, 1998년 영국 Southampton 대학의 G.S. Attard 그룹은 액정으로 이루어진 주형을 이용하여 나노구조를 갖는 메조포러스 실리카를 개발한 이후, 나노미터 크기의 규칙적인 채널을 갖는 메조포러스 금속 필름 제조에 대한 지속적 연구를 통해 백금을 액정 주형 내에서 전착하여 메조포러스 백금 필름을 제조하는 연구 성과를 발표하였다⁸⁻¹¹⁾. 주형 전착반응의 원리는 미국 Colorado 대학의 C.R. Martin에 의해 제안된 것으로 전착반응은 전극 표면에 주형물질이나 마스크를 도입한 후, 전해액에 노출되어 전도성을 띠는 영역에만 한정되어 진행되고 반응이 완료되면 주형물질을 적절한 방법으로 제거하여 메조포러스 구조의 금속 필름을 얻게 되는 것이다¹²⁾.

이러한 전착반응을 통해 제작된 나노미터 크기의 규칙적인 채널을 갖는 메조포러스 금속 소재는 일정 강도를 가지면서 오픈 포어(open pore)가 균일하게 분포되어 비표면적이 매우 높아 촉매, 전기화학 디바이스, 센서 등에 그 활용도가 매우 높다. 특히, 육방형 기둥(hexagonal column) 형태를 갖는 메조포러스 금속 소재는 나노입자가 코팅된 일반적인 전극과 비교시 연속적인 채널 구조를 갖고 있어 가스와 같은 반응물질의 이동이 쉽고, 접촉 가능한 전극면적이 넓으며 취급이 용이한 장점이 있으므로 하이브리드 슈퍼커패시터, 고출력 셀과 배터리, 연료전지 등의 전극재료로서 큰 장점을 가지고 있다.

본 연구에서는 이러한 주형 전착반응의 원리를 이용하여 일반 전해도금에 의해 형성된 니켈 필름에 비해 비표면적이 크고 메조 포어의 규칙적인 배열을 얻을 수 있는 메조포러스 니켈을 제작하고자 한다. 메조포러스 구조의 형성 여부, 세공 구조 및 질서도는 XRD와 FE-TEM을 사용하여 확인하였다. 또한 메조포러스 니켈의 전기화학적 특성을 확인하기 위해 cyclic voltammetry 측정을 실시하였다.

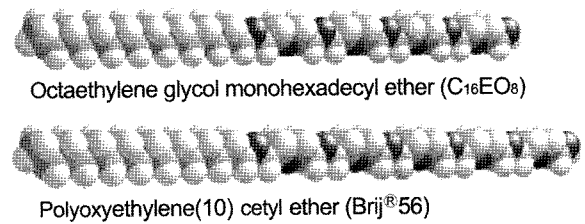


Fig. 1. Molecular structure of non-ionic surfactants.

2. 실험방법

2.1 액정/니켈 도금액 혼합물 제조

본 실험에서는 메조포러스 니켈 제조를 위한 액정 주형물질로 Brij56(Aldrich)을 사용하였다. Brij56의 구조는 그림 1에 제시되어 있듯이, 전하를 띠고 작용기가 없는 비이온 양친매성 물질로 리오토로픽 액정 거동을 보이는 octaethylene glycol monohexadecyl ether (C₁₆EO₈)와 유사한 polyoctaethylene (10) octyl ether 구조를 갖는다. 전해니켈 도금액은 Brij56과의 상용성을 고려하여 아세테이트 기를 갖는 금속염을 선택하였다. 전기니켈 도금액은 니켈 아세테이트(Ni(OCH₃)₂ · 4H₂O, 97%, Aldrich) 0.2 M, 소듐 아세테이트(NaOCH₃ · 3H₂O, 98%, Aldrich) 0.5 M, 붕산(H₃BO₄, Sigma) 0.2 M을 3차 증류수에 녹여 제조하였다. 그리고 Brij56과 니켈 도금액의 균일혼합물은 상온에서 고흡인 Brij56을 60°C까지 가열하여 점도를 낮춘 다음, 도금액을 서서히 첨가하면서 유리막대로 격렬하게 혼합한 후, 기포제거(degassing) 작업을 거쳐 제조되었다.

2.2 상태도 작성

다양한 형태를 갖는 메조포러스 니켈 금속을 제조하기 위해서는 주형역할을 수행하는 비이온성 계면활성제인 Brij56의 공간 구조 제어가 필수적이다. 이를 위해서는 니켈 도금액과 계면활성제 혼합액의 상태도 분석이 선행되어야 한다. 일반적으로 혼합액 내에서 리오토로픽 성질을 갖는 계면활성제의 공간적 구조 및 분포는 계면활성제의 농도 및 혼합액의 온도에 의해 결정되는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 리오토로픽 액정과 니켈 도금액 혼합물의 상태도 작성을 위해 Brij56의 조성을 30~85 wt% 범위로 변화시켜 혼합물을 제조한 후, heating/cooling stage(Linkam TMS 90)을 이용하여 상온에서 90°C까지 5°C/min 속도로 가열하면서 온도변화에 따른 Brij56/니켈 도금액 혼합물의 상변화(phase transformation) 거동을 편광현미경(polarized optical microscopy; Olympus BH-2)을 이용하여 관찰하였다. 이를 통해 Brij56이 육방형 기둥 배열을 보이는

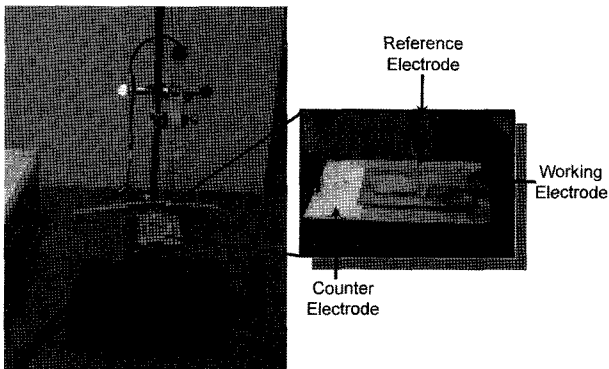


Fig. 2. Electroplating apparatus for mesoporous Ni film.

조성과 온도를 결정하여, 메조포러스 니켈 전기도금 조건으로 활용하였다.

2.3 메조포러스 니켈 전해 도금

메조포러스 니켈도금을 위한 전기화학 셀을 그림 2에 제시하였다. 순도 99.999%의 구리 포일(두께 100 μm, Aldrich)을 반응극(Working Electrode)으로, 백금 판을 상대극(Counter Electrode)으로 하고, SCE(Saturated Calomel Electrode) 전극을 기준극(Reference Electrode)으로 하여 전기도금을 이용한 메조포러스 니켈 필름제조를 시도하였다. 전착에 앞서 Potentiostat/Galvanostat 273A(EG&G)를 사용 potentiodynamic 방법으로 0~-2V까지 전압을 인가하여 반응전압 조건을 결정하였다.

전기화학 셀은 그림 2와 같이 백금 판에 테플론 스페이서를 놓고, 그 사이에 혼합액을 주입한 다음 그 위에 구리 호일을 밀착시킨 후, 혼합액이 완전히 응고되기 전에 기준극을 반응극과 상대극 사이에 위치시켜 구성하였다. 혼합액이 완전히 응고되면, 전압인가 장비를 이용하여 전착을 실시하였다.

2.4 메조포러스 니켈의 특성 분석

액정주형 및 전기도금법에 의해 제조된 니켈 전착층이 메조포러스한 구조를 형성하는지 여부와 시편의 포아 구조는 X-ray diffraction(XRD; Philips X'pert Pro)을 사용하여 관찰하였다. Cu K_α radiation을 이용한 line focus mode로 2θ = 0.1~5° 범위를 scan rate 0.01%/sec으로 측정하여 육방형 기둥 구조의 메조포어에 해당하는 피크의 존재 유무를 확인하였다. 메조포어 세공의 구조 및 질서도는 Field Emission Transmission Electron Microscopy(FE-TEM; FEI, Technai G2F3 S-Twin)를 이용하여 확인하였다. 시편을 Focused Ion Beam(FIB; FEI, Nova 200)으로 가공하여 박판 시편을 제조한 후, 200 kV의 전압에서 구조 분석을 시행하였다.

한편, 메조포러스 니켈의 전기화학적 특성분석을 위해 시편을 6M KOH 용액에 침지한 후, cyclic voltammetry 실험을 수행하였다. 구리 포일에 일반 전기니켈 도금법으로 제조한 시편과 Brij56과 니켈 도금액의 균일혼합물을 이용하여 메조포러스 전기도금을 실시한 시편을 제조하여 각각의 전기화학적 활성을 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 상태도 작성

Brij56 함량 변화 및 온도에 따른 니켈 도금액과 계면활성제 혼합물의 상태도 변화를 그림 3에 제시하였다. 그림에서의 각 point는 주어진 조성에서 편광이 변화하는 온도를 의미한다. 그림 3에 제시된 편광현미경 사진을 보면, 전체 조성범위에 걸쳐 35, 36°C를 기준으로 혼합물의 편광특성이 변화하고 있음을 알 수 있다. 이는 조성에 따라 Van der Waals 힘에 의해 특정한 상을 형성하는 액정이 온도 상승에 따른 열에너지 증가로 유동성이 증가하게 되고, 그로인해 규칙성이 낮은 구조로 이동하기 때문이다. 문헌에 의하면 리오트로픽 액정 특성을 갖는 octaethylene glycol mono hexadecyl ether(C₁₆EO₈) 계면활성제는 농도 증가에 따라 micelle 구조에서 cubic micelle, hexagonal, bicontinuous cubic, lamellar 구조를 거쳐 inverse micelle 구조를 갖는 것으로 알려져 있다¹³⁾. 본 실험에서는 다소 넓은 분자량 분포를 갖는 bulk 상의 Brij56을 계면활성제로 사용하였으나 C₁₆EO₈과 대체로 유사한 상변화 거동이 예상된다. 실험결과 분명한 상형태를 확정짓기 다소

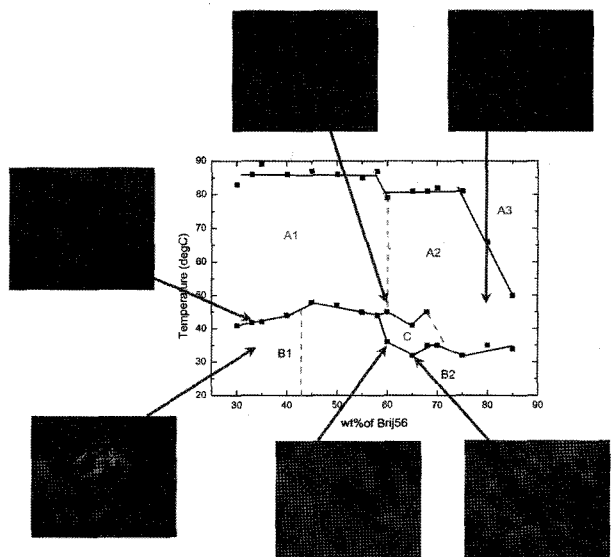


Fig. 3. Liquid crystalline phase diagram of the Brij56/Nickel electroplating solution templating system.

어려웠으나, 문헌상에 제시된 $C_{16}EO_8$ 의 상태도와 편광현미경 분석을 토대로 관측된 Brij56/니켈 도금액 혼합물의 상변화를 비교해 가면서 그림 3에 제시된 상태도를 완성하였다.

편광현미경 관찰 결과, 저함량의 계면활성제가 존재하는 영역에서는 상온에서 80°C까지의 온도변화로 인해 2종류의 상이, 55 wt% 이상의 고함량 영역에서는 3종류의 상이 관찰되었다. $C_{16}EO_8$ 의 상태도 결과를 고려할 때, 고농도의 영역이며 30~40°C 범위에서 새롭게 관찰되는 상은 bicontinuous cubic phase인 것으로 추정된다¹⁴⁾. 상변화 실험결과, 상온의 경우 Brij56의 액정성으로 인해 전체적으로 편광특성이 우수하며 특히, 계면활성제의 함량이 일단 50 wt% 이상이 되면 계면활성제가 일정한 방향으로 방향성을 갖고 배열하는 것을 알 수 있었다. 이러한 실험결과를 토대로 육방형 기둥 구조의 메조포러스 니켈 제조를 위해 본 실험에서는 Brij56의 함량을 50 wt% 이상으로 고정하고 상온(25°C)에서 모든 전착실험을 수행하였다.

3.2 전착 조건 결정

전착에서 중요한 변수 중 하나가 전해액의 전도도이다. 전도도가 낮을 경우에는 셀 시스템의 전체 저항이 증가하게 되고, 특히 전해액 내의 금속이온이 전극으로 쉽게 이동하지 못하므로 전해액과 전극사이의 계면에서 저항이 증가하여 셀의 전착효율이 크게 저하된다. 그림 4는 상온에서 측정된 Brij56의 함량에 따른 Brij56/니켈 도금액 혼합물의 전도도 변화를 나타낸 것이다. 유기물인 Brij56의 함량이 증가함에 따라 혼합물 시스템의 전도도는 크게 감소하는 것을 알 수 있다. 니켈 도금액만의 전도도는 실험온도인 25°C에서 28.5 ms/cm로 Brij56 50 wt% 시스템의 전도도인 1.0 ms/cm의 약 28배에

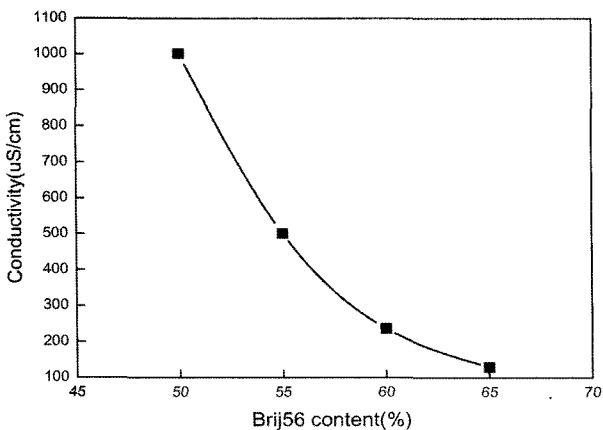


Fig. 4. Conductivities of the Brij56/Ni electroplating solution templating system as a function of Brij's content.

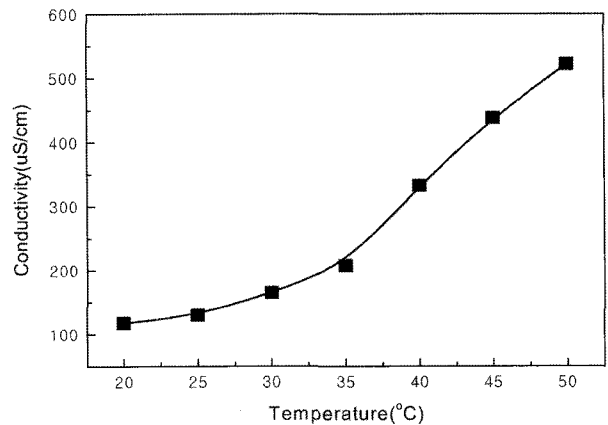


Fig. 5. Conductivities of the Brij56/Ni electroplating solution templating system (65 wt%/35 wt%) as a function of temperature.

해당하며, Brij56 65 wt% 대비 200배 정도로 상당히 높은 값을 알 수 있다. 또한, Brij56/니켈 도금액 혼합물의 온도에 따른 전도도 변화를 측정해 보면, 그림 5에서 보듯이 온도가 증가함에 따라 시스템의 전도도는 증가하고 35°C를 기준으로 전도도가 급격히 증가하였다. 이는 계면활성제인 Brij56의 녹는점이 38°C이므로 온도증가에 따른 Brij56의 유동성 증가에 기인한다고 하겠다. Brij56은 상온에서 파라핀과 같은 고상으로 존재한다.

Brij56이 50 wt% 이상의 높은 함량이고 상온인 경우, Brij56/니켈 도금액 혼합물 내에서 이온의 이동이 상당한 제약을 받아 액상인 니켈 도금액만의 전도도와는 비교할 수 없을 정도로 낮은 값을 보이게 된다. 따라서 Brij56/니켈 도금액 시스템의 저항을 낮추기 위해서는 보조 전해액을 첨가하거나, 반응극과 상대극간 극간 거리를 대폭 줄여 주어야만 한다. 그러나 전해액 첨가에 따른 농도변화는 혼합시스템의 상변화를 초래하므로 바람직하지 않아 극간 거리를 조절하여 저항을 낮추었다.

계면활성제/Ni 도금액 혼합체의 전착실험을 수행하기 위해 혼합액의 전기화학적 기초 특성을 조사하였다. 그림 6의 potential curve를 보면 0~-0.5 V에서 물분해로 인한 수소발생이 관찰되고 있으며, -0.9 V 부근에서 반응은 도금액의 조성분과 문헌 등을 참조해 볼 때 Ni 이온의 환원반응임을 알 수 있다. 정전압 실험에 의한 메조포러스 니켈 제조를 위해 반응극과 상대극의 극간거리를 2.0 cm로 밀착시키고, 반응극의 면적은 6.65 cm²로 하여 -0.9 V 정전압 조건에서 전착실험을 수행하였다. 그 결과를 그림 7에 제시하였다. 그래프를 보면 평균 전류밀도는 -32 $\mu A/cm^2$ 에서 시작되었고 전착반응중 반응극과 전해질 계면에서 특이한 현상은 관찰되지 않

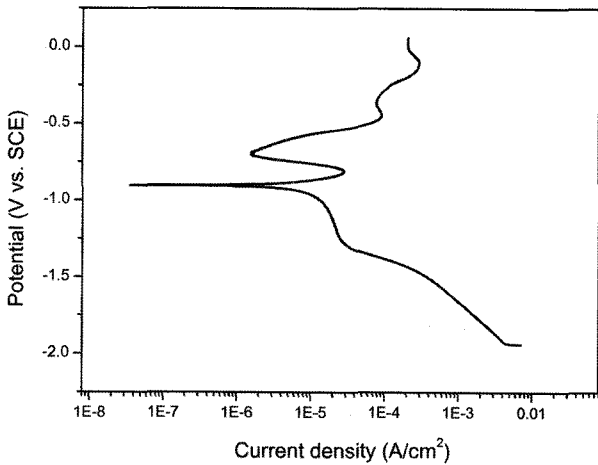


Fig. 6. Potentiodynamic curves of the Brij56/Ni electroplating solution templating system.

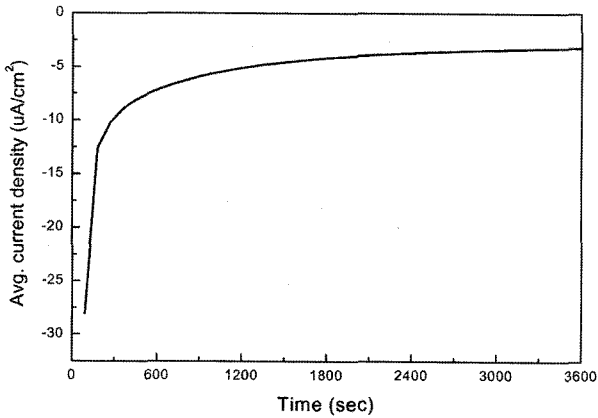


Fig. 7. Average current density of WE with 2.0 cm of electrode distance.

왔다. 초기 전류밀도가 매우 낮은 값임에도 불구하고 반응시작에서 약 5분까지 전류밀도는 급격히 감소하였다. 이는 전극표면 부근의 이온 농도가 급격히 감소하기 때문이다. 전극표면에 존재하는 이온의 수가 일정하게 유지된다면 일정한 크기의 전류가 흐를 것이나, 이온이 전극표면으로 충분히 이동하지 못할 경우 표면 이온 농도의 감소에 의해 전류는 급격히 감소하기 때문이다. 앞서 언급한 것처럼 Brij56/니켈 도금액 혼합액이 반응온도인 상온에서 파라핀 형태의 고상으로 존재하므로 혼합액 내의 이온의 이동은 극히 어려울 것으로 판단된다. 실제로 전기화학 반응은 전해질 내 이온의 이동에 의해 크게 좌우되므로 이와 같은 정전압에 의한 전착으로는 기대하는 메조포러스 니켈을 얻기 어려울 것으로 판단되었다.

이러한 농도분극 현상을 완화하기 위해 전착반응을 2단계로 나누어 시행하였다. 1단계는 기준전극 대비 -0.85 V로 2단계는 -0.9 V로 전압을 인가하였다. 그림 8은 전류-시간 곡선을 나타낸 것으로 확

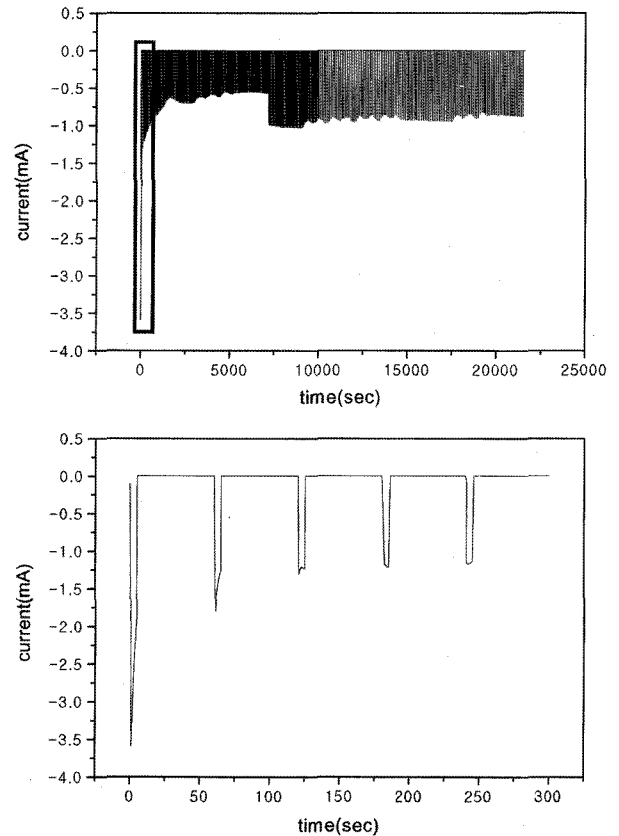


Fig. 8. Current-time curve of the 50wt% of Brij56 mixture obtained by 2 step potential method; down one is a close-up of initial stage in upper graph.

대된 부분에서 나타나는 면적에 해당하는 부분이 전하량을 의미한다. 그림 8에서처럼 전압인가 사이에 완화시간(relaxation time)을 두어 이온의 확산에 의한 분극완화를 유도하였으며 그로인해 비교적 장시간 동안 일정한 크기의 전류가 유지되고 있음을 알 수 있다.

3.3 메조포러스 니켈 분석

전착된 니켈 필름의 포아 구조와 크기는 FE-TEM 을 이용한 표면분석으로 확인할 수 있다. TEM 분석은 나노구조를 시각적으로 확인할 수 있는 가장 좋은 분석 방법이나, 국부적인 관찰에 한정된다는 문제점도 있다. TEM 분석에 의하면 넓은 영역에서 메조포러스 구조 형성없이 니켈 필름으로 전착되었으나, 일부는 그림 9에서 제시하는 것과 같은 전형적인 육방형 기둥 구조가 관찰되었다. 한편 단면 분석을 통해 그림 10에서 제시된 형태의 특이한 구조도 일부 관찰되었다. 이 구조는 직경 5 nm 크기의 메조 니켈입자가 석출된 형태로 추정되나, 넓은 지역에서 관찰되지는 않았다.

문헌에 의하면 육방형 기둥 구조는 XRD 패턴에서 2θ가 약 1° 부근에서 관련 특성 피크를 발현

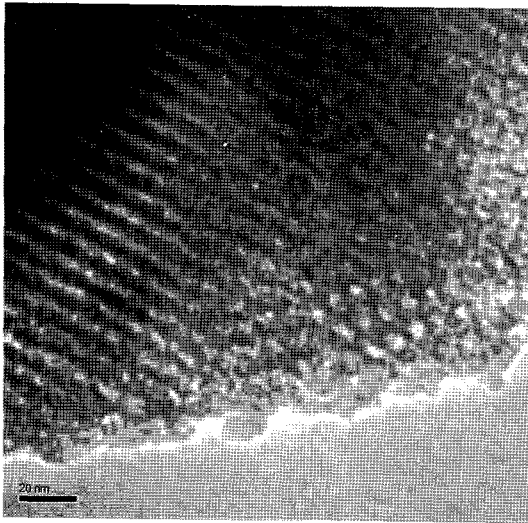


Fig. 9. TEM photo of mesoporous Ni film with hexagonal column structure.

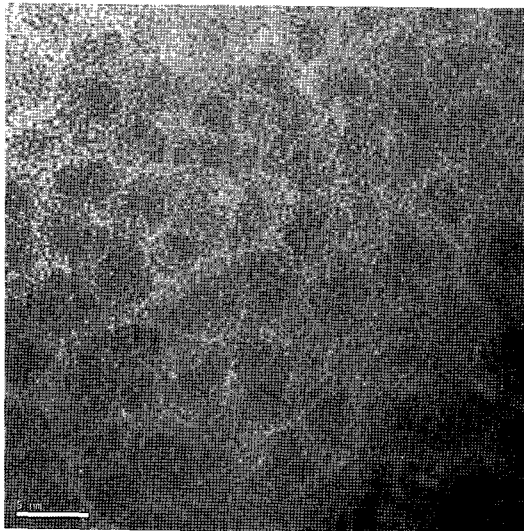


Fig. 10. TEM photo of meso Ni deposited on the Cu foil.

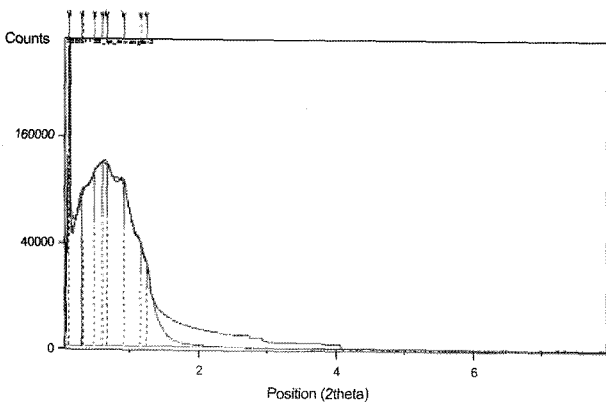


Fig. 11. XRD pattern and peak position of mesoporous Ni film.

Table 1. Peak lists of mesoporous Ni film

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel.Int. [%]	Tipwidth [°2Th.]
0.3058	89799.91	0.3166	288.63	29.47	0.3799
0.4809	114562.20	0.1303	183.54	37.60	0.1564
0.5947	124802.30	0.4325	148.42	40.96	0.5190
0.6553	125535.50	0.2658	134.71	41.20	0.3190
0.9020	102252.30	0.2579	97.86	33.56	0.3095
1.1508	41868.01	0.1759	76.70	13.74	0.2111
1.2339	26109.14	0.0452	71.54	8.57	0.0543

림 11을 보면 0.5~1.0 범위에서 관련 특성 피이크가 관찰되나, 피이크 브로드닝(peak broadening) 현상이 있어 제조된 니켈 막의 규칙성은 다소 낮음을 알 수 있다. 이에 피이크 디콘볼루션(deconvolution)에 의한 피이크 검색을 수행하여 표 1에 제시하였다. 피이크 위치를 정확히 읽기가 어려웠으나, 주요 피이크는 0.6° 주위에서 관찰되고 0.5°, 0.9° 순으로 높은 세기를 보였다. 앞서 언급한 것처럼 제조된 니켈 필름에는 다소 다양한 구조가 존재하는 것으로 판단된다.

육방형 기둥 형태의 규칙적인 구조를 갖는 메조포러스 물질의 포아 간격과 XRD 피이크 패턴과의 상관관계를 보면 2θ 약 1° 부근에서 관찰되는 결정면 {100}의 면간거리(d₁₀₀)와 포아간 거리는 d₁₀₀/cos30의 관계를 보이므로 2θ = 0.65° 값으로부터 d₁₀₀ = 13.4 nm로 계산되고 이 때 포아간 거리는 15.4 nm임을 알 수 있다. TEM 분석에 의하면 Brij56에 의해 형성된 포아의 직경이 약 5 nm에 해당하므로 본 조건에서 제작된 니켈 필름에는 10 nm 간격에 크기 약 5 nm의 포아가 형성된 형태가 존재하는 것으로 추정된다.

제작된 니켈 필름의 전기화학적 활성을 확인하기 위해 그림 12와 같이 일반적인 전해도금으로 얻어진 니켈 시편과 Brij56과 니켈 도금액의 균일혼합물을 사용하여 전착시킨 시편을 각각 6M KOH 용액에 침지한 후, 플랫 셀(flat cell)을 구성하여 순환전압전류법(cyclic voltammetry)을 수행하였다. -1.3 V에서 0.5 V까지의 범위를 200 mV/sec의 속도로 스캔하였으며, 각 시편에 대한 CV scan 결과를 그림 13에 제시하였다. 그림에서 0.15 V에서는 Ni(OH)₂의 생성 피이크가, 0.3 V에서는 Ni(OOH) 생성 피이크가 관찰되었다¹⁶⁾. Ni(OH)₂에서 NiOOH로의 산화반응에 해당하는 0.3 V 부근의 피이크를 주목해보면, 메조포러스 니켈 전착층이 일반적인 전해니켈 도금층보다 피이크 면적이 4배 이상 크다는 것을 알 수 있다. 동일한 실험 조건임을 고려해 볼

시키는 것으로 알려져 있으므로 제조된 시편의 XRD 분석을 통해 관련 피이크 유무를 확인하였다¹⁵⁾. 그

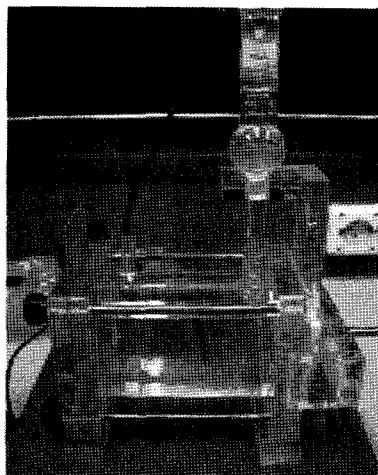


Fig. 12. Flat cell for electrochemical characterization.

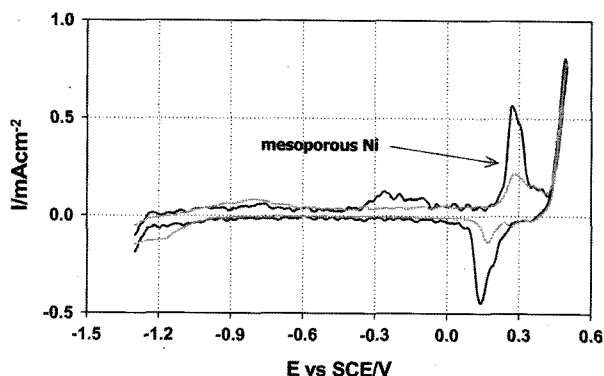


Fig. 13. Cyclic voltammograms of mesoporous and plain Ni films.

때, 이러한 반응성 향상은 니켈의 표면적이 증가에 기인한 것으로 판단된다. 그러나 반응성의 증가 정도가 예상보다 높지 않아 제조된 메조포러스 니켈 필름의 규칙성이 다소 낮고, 육방형 기둥 구조를 갖는 부분이 전체적으로 넓게 분포되지 않고 국부적으로 분포하고 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

비표면적이 크고 메조포아의 규칙적인 배열을 갖는 메조포러스 니켈 제조를 위해 액정주형법과 전기도금법을 이용하였다. Brij56은 $C_{16}EO_8$ 에 비해 분명한 상태를 얻을 수 없었으나, 함량이 50 wt% 이상, 상온에서 육방형 기둥 구조의 주형을 형성함을 알았다. 비이온성 계면활성제인 Brij56의 함량 증가는 도금액의 전도도 감소와 전기화학 셀의 저항 증가를 초래하여 전착반응을 저해하였으나, 극간 거리 조정 및 전압인가 방법을 조절을 통해 문

제점이 다소 해소되었다. TEM, XRD 분석결과를 종합해 보면 약 10 nm의 간격에 5 nm 전후의 크기를 갖는 포아가 분포된 형태로 관찰되었으나, XRD 피크의 브로드닝 현상과 메조포러스 니켈의 전기화학적 활성이 예상보다 낮아 규칙적인 형상을 갖는 부위가 국부적으로 존재할 것으로 판단되었다. 이러한 문제점을 해결하기 위해서는 향후 반응극과 액정주형니켈 도금액 혼합물의 접촉제어, 세밀한 전압인가 방법 등에 대한 연구 진행되어야 할 것으로 생각된다.

참고문헌

1. C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature*, 359 (1992) 710.
2. Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chmelka, F. Schuth, G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, 6 (1994) 1176.
3. S. A. Bagshaw, T. J. Pinnavaia, *Angew. Chem. Intl. Ed. Engl.*, 35 (1996) 1102.
4. D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, 120 (1998) 6024.
5. F. Leroux, B. E. Koene, L. F. Nazar, *J. Electrochem. Soc.*, 143 (1996) L181.
6. S. Ye, A. K. Vijn, L. H. Dao, *J. Electrochem. Soc.*, 143 (1996) L7.
7. W. G. Pell, B. E. Conway, *J. Power Sources*, 63 (1996) 255.
8. G. S. Attard, J. C. Glyde, C. G. Goltner, *Nature*, 378 (1995) 366.
9. G. S. Attard, P. N. Bartlett, N. R. B. Coleman, J. M. Elliott, J. R. Owen, J. Wang, *Science*, 278 (1997) 838.
10. G. S. Attard, M. Edgar, C. G. Goltner, *Acta. Mater.*, 46 (1998) 751.
11. J. M. Elliott, P. R. Birkin, P. N. Bartlett, G. S. Attard, *Langmuir*, 15 (1999) 7411.
12. C. J. Brumlik, C. R. Martin, *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (1991) 3174.
13. P. A. Nelson, J. M. Elliot, G. S. Attard, J. R. Owen, *Chem. Mater.* 14 (2002) 524.
14. Pulickel M. Ajayan, Linda S. Schadler, Paul V. Braun, *Nanocomposite Science and Technology*, Wiley-VCH, (2003) 178.
15. P. N. Bartlett, P. N. Birkin, M. A. Ghanem, *J. Electrochem. Soc.*, 148(2) (2001) C119.
16. L. D. Burke, T. A. M. Twomey, *J. Electroanal. Chem.*, 162 (1984) 101.