

전기화학적 방법을 통한 3차원 금속 다공성 막의 제조

강대근 · 허정호 · 신현철[†]
부산대학교 재료공학부

Fabrication of Three-Dimensional Network Structures by an Electrochemical Method

Dae-Keun Kang, Jung-Ho Heo and Heon-Cheol Shin[†]

School of Materials Science and Engineering, Pusan National University Busan 609-735, Korea

(2008년 2월 22일 접수 : 2008년 3월 13일 채택)

Abstract The morphology of three-dimensional (3D) cross-linked electrodeposits of copper and tin was investigated as a function of the content of metal sulfate and acetic acid in a deposition bath. The composition of copper sulfate had little effect on the overall copper network structure, whereas that of tin sulfate produced significant differences in the tin network structure. The effect of the metal sulfate content on the copper and tin network is discussed in terms of whether or not hydrogen evolution occurs on electrodeposits. In addition, the hydrophobic additive, i.e., acetic acid, which suppresses the coalescence of evolved hydrogen bubbles and thereby makes the pore size controllable, proved to be detrimental to the formation of a well-defined network structure. This led to a non-uniform or discontinuous copper network. This implies that acetic acid critically retards the electrodeposition of copper.

Key words network structure, electrodeposition, copper, tin.

1. 서 론

에너지 변환 장치와 센서 등으로 대변되는 기능성 전기화학 소자는 의료용 전자 장비, 정보 저장 장치, 통신 기기 등의 소형화, 다기능화 및 하이브리드 전기 자동차, 전기 자전거, 전동 공구 등 신 분야에서의 요구 증대로 인해, 현재보다 월등한 성능을 가지는 핵심 소재의 출현을 요구하고 있다. 이러한 요구에 부응하는 미래형 센서 및 에너지 저장 장치를 개발하기 위해, 현재 이 분야는 크게 고성능을 낼 수 있는 신소재의 개발과 기존 소재의 효율성 및 반응 속도를 높여, 성능을 극대화할 수 있는 새로운 구조의 창제라는 두 가지 방향으로 연구 개발이 진행되고 있다. 이중 새로운 구조의 창제는 나노 기술의 발전과 더불어 연구 개발이 가속화되고 있는 부분으로, 최근 신소재 개발의 부진으로 인한 에너지 관련 분야의 침체를 회복시키고, 첨단 다기능 장치의 요구에 부응할 차세대 전극 소재의 창출을 견인할 것으로 기대되고 있다.

기존의 에너지 변환 장치용 전극들은 주로 2차원적 구조를 갖는다. 이러한 구조에서는 에너지 밀도와 출력 밀

도가 서로 배타적인 관계를 가지게 되는데, 예를 들어 전지의 경우 극판의 두께가 줄어들면 충방전시 반응 이온의 이동 거리가 짧아져, 전체 반응 속도가 빨라짐으로써 순간 출력 밀도는 증가하나, 한편으로는 타 구성 요소들(집전체, 세퍼레이터, 전해액)의 상대적인 비율이 증가하여 에너지 밀도는 감소하게 된다. 또한, 2차원적 구조를 가지는 연료 전지용 전극의 경우는 반응물인 gas phase가 전극의 2차원적 면적에만 제한적으로 접촉하고 있는 상태로, 계면 저항이 비교적 크고, 이로 인해 전기화학 반응 효율이 저하되어, 큰 출력 밀도를 기대하기 어렵다.

이러한 2차원적 전극 재료의 한계는 3차원 구조를 가지는 나노 전극을 통해 극복될 수 있다. 이것은 기본적으로 활물질이 3차원적 구조를 가지는 것으로 반응 물질이 3차원적 활물질에 접촉하여 반응을 일으키기 때문에, 반응 속도론적으로 매우 유리한 구조이다. 또한 더욱 중요하게는 3차원적 구조가 얼마나 균일하게 만들어졌느냐의 여부에 따라 두께가 증가할수록 에너지 밀도는 물론 출력 밀도까지 상승하는 효과를 볼 수 있어, 더 이상 출력 밀도와 에너지 밀도가 trade-off 관계에 놓이지 않는다. 현재까지 3차원적 활물질 구조는 졸-겔법,¹⁾ 템프레이팅 법²⁾ 및 MEMS 법³⁾ 등에 의해 만들어져 왔으나, 그 구조적인 특성상 반응 면적은 넓으나, 3차원적 구조 내부로 반응 물질이 침투하기는 어렵다는 것이 문제

[†]Corresponding author
E-Mail : hcshin@pusan.ac.kr (H. C. Shin)

로 지적되어 왔다. 즉, 고 반응 면적에 기인한 순간적인 고 응답 속도는 얻을 수 있으나, 반응 물질의 투과 원 활성화에 의해 결정되는 장시간 동안의 지속적인 고 응답 속도는 얻기 어렵다는 것이다. 따라서, 에너지 저장 재료로 적합한 고 신뢰성의 3차원적 구조를 만드는 일은 여전히 이 분야의 큰 도전 과제 중의 하나이다.

본 논문의 저자는 이전 연구에서 3차원 ramification 현상을 보이는 Cu 및 Sn 을 특정한 조건하에서 전착 (electrodeposition) 시켜, 자기지지(self-supported) 가 가능하고, 열린 3차원적 나노 구조를 가지는 Cu 및 Sn 전착물을 만들어 내고,^{4,5)} 나아가, 소수성 제어 및 전착 속도(및 성장 양상) 의 제어를 통해 기공 크기 및 다공성 구조 벽의 미세 구조를 제어하는 방법을 제안한 바 있다.⁶⁾ 본 연구는 이러한 연구의 연속선상에 있는 것으로 전해질 조성에 따른 Cu 및 Sn 의 미세 구조 변화에 대해 다루었다. 아울러, 전착시 발생하는 수소 기체의 크기를 조절하기 위해 첨가되는 소수성 첨가제의 농도에 따른 다공성 구조의 변화에 대해서도 다루었다. 본 연구의 결과는 전착에 의해 제조된 3차원 다공성 구조의 morphology 의 변화에 대한 정보를 완성하는데 도움을 줄 수 있을 것으로 사료된다.

2. 실험 방법

기재로 사용된 Cu (Aldrich, 99.98%) 는 묽은 염산 (Aldrich, 37%) 에서 전 처리하여 표면의 산화 막을 제거한 뒤, 아세톤(Junsei) 과 증류수에서 차례로 세척하였다. Fig. 1은 Cu 및 Sn의 전착(electrodeposition) 에 사용된 셀 및 전극의 기본 구성을 보여준다. 작동 전극 (working electrode) 이 되는 Cu 기재는 셀의 바닥에 놓여지며, 그 위로 Cu 전착시에는 Cu foil 을, Sn 전착시에는 Sn foil (Alfa Aesar, 99.9985%)을 대전극(counter

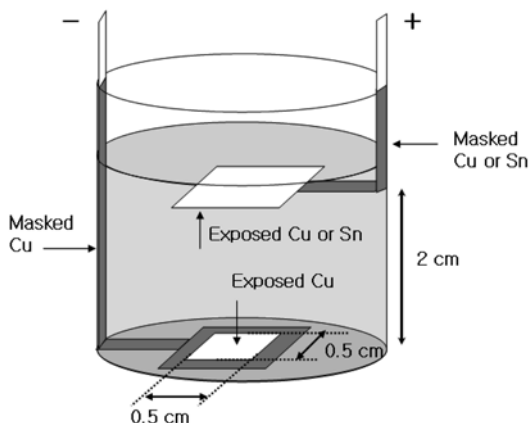


Fig. 1. Cell configuration for the electrochemical deposition of copper or tin network structure.

electrode) 으로 위치시켰다. 전착은 1 M H₂SO₄ (Aldrich, 95-98%)를 기본 전해액으로 하여, Cu 전착시에는 0.1, 0.5, 1.0 M의 CuSO₄ · 5H₂O (Alfa Aesar, 98%), Sn 전착시에는 동일한 조성의 SnSO₄ (Alfa Aesar, 95.5%) 를 첨가하여 진행하였다. 소수성 첨가제로는 아세트산(Junsei, 99.7%)을 사용하였고, 1 M H₂SO₄+0.4 M CuSO₄ 에 0.05~1.0 M 까지의 아세트산을 첨가하여 첨가제의 영향을 검토하였다. Cu 및 Sn 전착물은 모든 경우에 동일하게 1 A 의 캐소딕 전류를 인가하여 제조하였다. 전착 후 전착물은 증류수로 세척하였고, 건조 후의 morphology 는 주사 전자현미경(JEOL, JSM-35CF) 을 통하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Cu 및 Sn 의 전착시 3차원 네트워크 구조 형성 기구는 본 연구원의 기존 연구에서 자세히 밝힌바 있다.⁴⁾ 간략하게 설명하면, 3차원 네트워크 구조는 전착 과정 중 기판(substrate) 혹은 전착물에서 발생하는 수소 기체가 동적 템플릿(dynamic template) 의 역할을 함으로써 형성된다. 즉, 수소 기체의 발생 속도가 금속의 전착 속도와 필적할 만한 수준이 될 경우, 성장하는 금속 전착물은 수소 기체가 존재하는 방향으로 성장하지 못하게 됨으로써 수소 기체를 템플릿으로 하는 3차원 구조가 형성된다. 또한, 수소 기체는 발생 후 시간이 지남에 따라 서로 간에 융합(coalescence) 이 진행되므로, 기판에서 멀어질수록 다공성 구조의 기공이 커지는 소위 경사형 기공 구조가 만들어진다. 이러한, 경사형 기공 구조는 전기화학 기능성 소자의 전극 재료로 활용되는 경우, 반응 물질의 내부 침투를 극대화시켜 지속적인 고효율, 고반응 속도를 가능하게 한다.

Fig. 2 는 CuSO₄ 의 농도에 따른 Cu 전착물의 morphology 를 보여준다. 가장 낮은 CuSO₄ 농도(0.1 M)에서조차 3차원적 네트워크 구조를 유지하고 있으며, 농도가 증가함에 따라 전체 구조에 큰 변화 없이 기공 크기만 현저히 커지는 것을 확인할 수 있었다. 한편, 단면의 두께를 측정된 결과 기공의 크기에 비례하여 두께가 두꺼워지는 것으로 확인되었다. 즉, 전해액 내에서 CuSO₄ 농도(혹은 Cu²⁺ 이온의 농도) 증가는 단순히 Cu 3차원 구조의 성장 속도만을 증가시키는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는, 3차원적 다공성 Cu 구조가 형성되기 위한 조건이 CuSO₄ 의 농도에는 크게 민감하지 않음을 의미하는 것으로서, 상이한 용액 농도에서 관찰한 기존의 연구 결과와 일치하는 것이다.⁶⁾

Fig. 3 은 SnSO₄ 의 농도에 따른 Sn 전착물의 morphology 를 보여준다. Cu 전착의 경우에 CuSO₄ 의 농도 변화에 따라 전체 구조의 변화 없이 단순히 전착층의 두께(그에 따른 기공의 크기) 만 변화하였음에 반해, Sn 전착

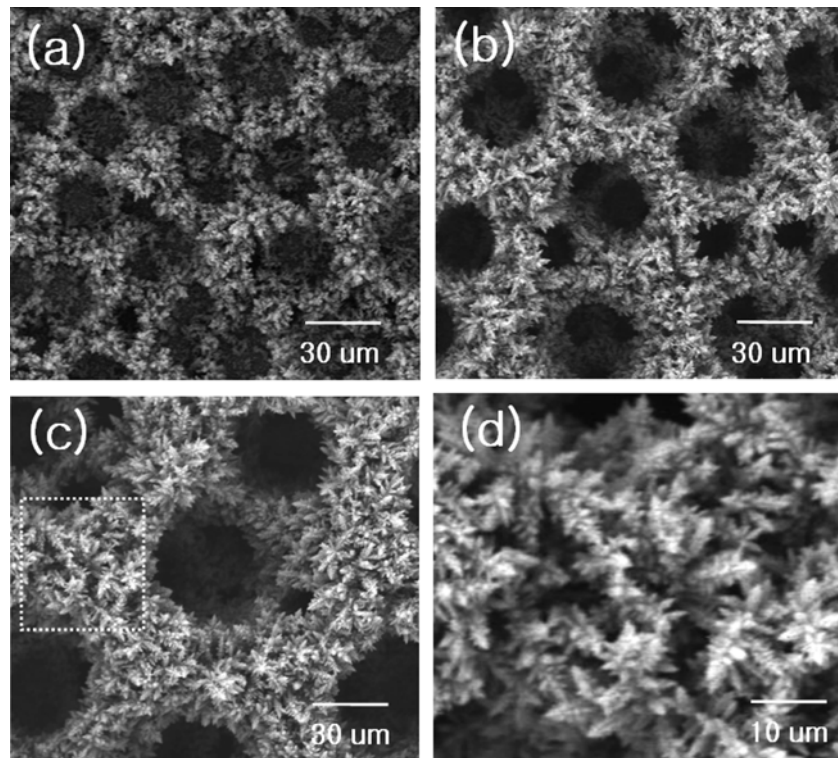


Fig. 2. SEM images of copper electrodeposits as a function of the CuSO_4 content. (a) 0.1 M, (b) 0.5 M, (c) 1.0 M CuSO_4 and (d) represents the magnified image of the square dot in (c).

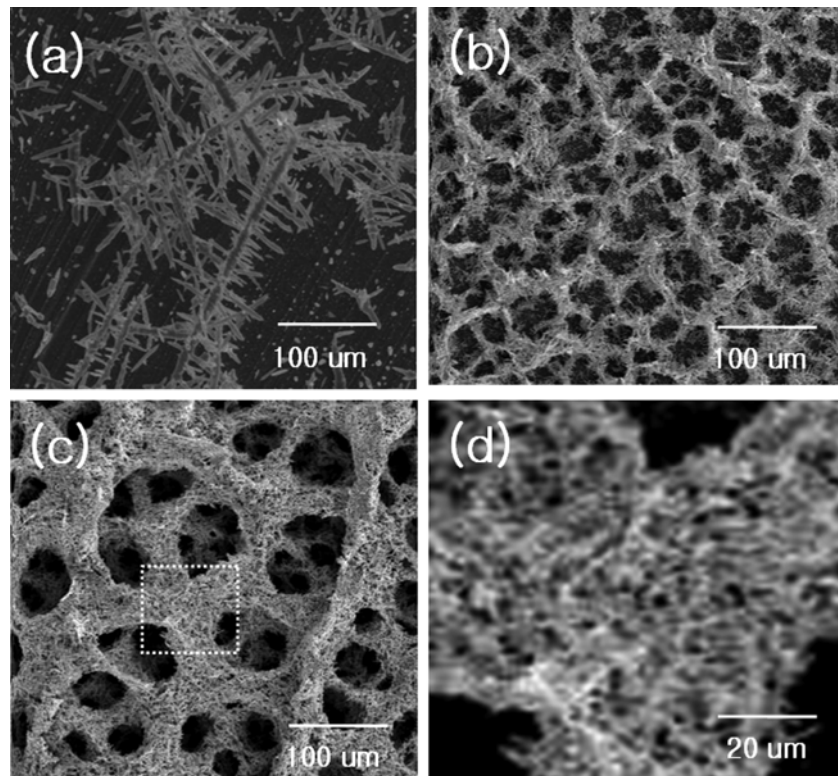


Fig. 3. SEM images of tin electrodeposits as a function of the SnSO_4 content. (a) 0.1 M, (b) 0.5 M, (c) 1.0 M SnSO_4 and (d) represents the magnified image of the square dot in (c).

의 경우는 SnSO_4 의 농도 변화에 따라 전체 구조가 크게 변화하고 있음을 볼 수 있다. 즉, 전체적으로는 Cu 전착물에 비해 동일한 농도에서 전착되는 양이 적은 것으로 관찰된다. 또한, 농도가 증가함에 따라서는 다공성 전착물의 벽의 두께가 두꺼워져 과성장하기 시작하고, 동일한 조건의 Cu 전착물의 경우(Fig. 2(d))와 비교할 때, Sn 다공성 벽 내의 기공이 점차 막혀버리는 모습을 보여주고 있다(Fig. 3(d)). 이는 Sn 전착의 경우 전해액 중의 SnSO_4 농도가 3차원 네트워크 구조에 큰 역할을 함을 보여주는 것이다. 본 연구에서 사용된 조건 하에서, 잘 발달된 3차원 Sn 네트워크 구조를 얻기 위한 최적 농도는 0.5 M 에서 1 M SnSO_4 인 것을 알 수 있다.

3차원 네트워크 구조 형성에 있어, 위와 같은 Cu 와 Sn 의 상이한 거동은 아래와 같이 설명될 수 있다. Cu 는 Sn 에 비해 금속 환원 전위(reduction potential) 가 높아,⁷⁾ Cu 의 교환 전류 밀도(exchange current density) 가 Sn 에 비해 크게 낮지 않는 한, 캐소딕 과전압 하에서 Cu 전착은 Sn 전착에 비해 매우 빠른 속도로 진행될 수 있다. Cu 의 전착이 Sn 에 비해 매우 활성화되고 있는 본 연구의 결과로 미루어 보자면, 본 연구에서 시행한 조건 하에서 Cu 와 Sn 의 환원 전위 차이를 역전시킬 정도의 교환 밀도 차이는 발생하지 않는 것으로 판단된다. 이러한 상황에서, Cu 전착의 경우에는 저 농도의 CuSO_4 에서도 충분한 Cu 의 전착으로 3차원 네트워크 구조 형성이 가능하나, Sn 의 경우는 저 농도의 SnSO_4 하에서 전착되는 Sn 의 양이 적어 네트워크의 형성이 어려울 수 있다. 3차원 네트워크 구조를 형성시키는 전해액 조건 하에서, 교환 전류 밀도 및 금속 환원 전위가 네트워크 구조에 어떠한 영향을 미치는가 하는 것은 앞으로 중요한 연구 과제 중의 하나가 되어야 할 것이다.

한편, 이미 언급한 바와 같이 동적 템플릿의 역할을 하는 수소 기체는 3차원 네트워크 구조 형성에 있어 큰 역할을 한다. 우선, Cu 전착시에 수소 기체는 Cu 기재 및 Cu 전착물 두 부분에서 동시에 격렬하게 발생하는 것으로 관찰되었다. 이 중 Cu 기재에서 발생하는 기체는 수십 마이크로 크기의 3차원 다공성 골격을 만들어 내는 역할을 하고, Cu 전착물에서 격렬하게 발생하는 수소는 프랙털 형상으로 자라나는 Cu 전착물 사이를 통과하면서, 반응 이온(Cu^{2+}) 의 원활한 공급을 방해하여, 다공성 벽이 두꺼워 지는 것을 막는 동시에 벽의 다공성 구조가 유지되도록 하는 역할을 하는 것으로 보인다. 반면에 Sn 전착시에는, Sn 의 높은 수소 과전압과⁸⁾ 상대적으로 낮은 수소 교환 전류 밀도로 인해⁷⁾ Sn 전착물 위에서는 수소 기체가 실제적으로 발생하지 않고, 격렬한 수소 발생 반응은 Cu 기재에서만 일어나게 되며, 이는 실험 중 육안으로도 확인된다. 위와 같은 이유로 인해 3차원 네트워크 구조는 CuSO_4 의 농도(Cu 전착시) 에는 민감

하지 않으나, SnSO_4 의 농도(Sn 전착시) 변화에는 민감하게 변화하며, 특히 고농도의 SnSO_4 하에서는 과성장 양상을 띠게 되는 것으로 사료된다.

3차원 네트워크 구조의 기공 크기는, 기능성 전기화학 소자용 전극으로 적용 시에 소자의 성능을 결정하는 중요 인자가 된다. 3차원 네트워크 구조 및 마이크로 기공의 크기는 앞서 언급한 네트워크 구조 형성 메커니즘을 생각할 때, 동적 템플릿의 역할을 하는 수소 기체의 크기 즉, 발생된 수소 기체의 용합 속도에 의해 결정된다. 수소 기체의 용합 속도는 수소 기체와 전해액 간의 계면 특성에 관계하므로, 단순히 전해액내의 금속 이온 농도나 산도(acidity), 전류 밀도를 조절하는 등의 방법을 통해서 제어는 어렵다.⁶⁾ 일반적으로 기체의 용합은 기체간의 소수성 결합력(hydrophobic force) 에 의해 일어난다고 알려져 있다.⁹⁻¹²⁾ 즉, 기체 방울 사이에 작용하는 소수성 결합력이 그들 사이를 가로막고 있는 액상을 밀어내는 데 필요한 힘(hydrodynamic repulsive force) 이 상인 경우, 기체 방울의 용합이 일어난다. 따라서, 기체 방울의 용합 속도를 낮추어 네트워크 구조의 기공 크기를 줄이기 위해서는, 기체 방울들의 소수성 결합력을 낮추는 것이 관건이라 하겠다.

본 연구에서는 3차원 네트워크 구조의 기공 크기를 줄이기 위해, 전해액에 포함되는 소수성 첨가제(아세트산)가 네트워크 구조에 미치는 영향에 대해 조사하였다. 즉, 본 연구원에 의한 기존의 연구가 첨가제 농도에 따른 기공의 크기 변화에만 초점을 두었던데 반해,⁶⁾ 본 연구에서는 소수성 첨가제에 의한 전체 네트워크 구조의 변화, 특히 비 이상적인 구조 형성에 대해 초점을 두고 조사하였다. 이러한 시도는 기존의 연구 결과와 함께, 소수성 첨가제 존재 하에서 전기화학적 전착에 의해 제조된 3차원 다공성 구조의 morphology 에 대한 정보를 완성하는데 도움을 줄 것이라 생각된다.

Fig. 4 는 소수성 첨가제인 아세트산의 농도에 따른 Cu 전착물의 morphology 를 보여 준다. 크게 두가지 점이 주목할만 하다. 하나는 아세트산의 농도가 0.1 M 이상인 경우부터 현저하게 국부적으로 비이상적인 성장이 이루어지고 있다는 것이다. Fig. 4(b) 및 (c)의 점선 부분은 다른 부분이 비해 비이상 성장된 부분으로, 주변부와의 높이 및 두께의 차이가 나타난다. 이러한 현상을 극대화하여 관찰하기 위해, 0.2 M 아세트산 내에서 90초 동안 전착한 Cu 의 구조를 조사한 결과(Fig. 5), 비이상 성장된 부분의 기공이 막히고 벽 두께가 현저히 두꺼워지는 것을 볼 수 있었다. 이것은 아세트산이 전착물의 기공 크기를 줄이는 순기능을 하기는 하나, 3차원 네트워크 구조의 균일성에는 악영향을 주고 있음을 보여주는 것이다. 주목할 만한 다른 한가지는 아세트산의 농도가 0.2 M 이상인 경우, 수십 초의 전착시간이 지난 후에도 3

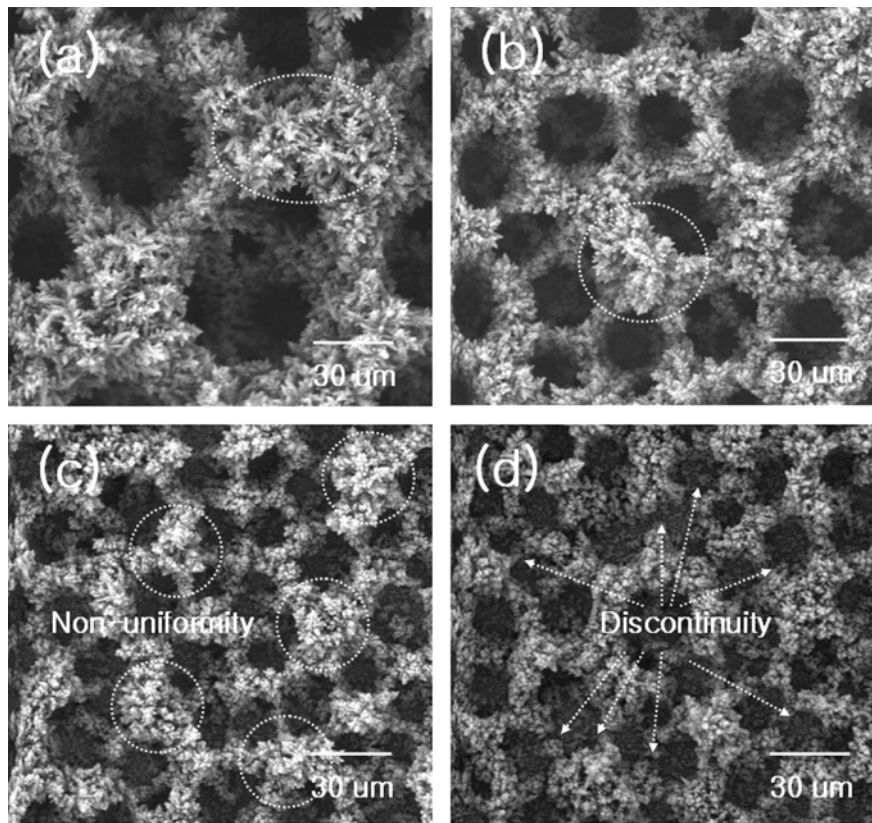


Fig. 4. SEM images of copper electrodeposits as a function of the content of acetic acid. (a) 0.05 M, (b) 0.1 M, (c) 0.2 M and (d) 1.0 M CH_3COOH .

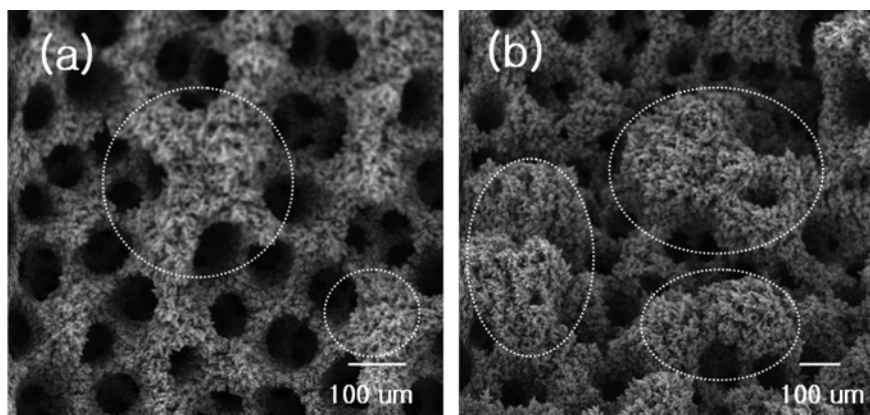


Fig. 5. (a) Top and (b) inclined (30°) view of copper network structure electrodeposited at 0.2 M acetic acid for 90 s.

차원 네트워크 구조가 잘 발달되지 못한다는 것이다. Fig. 4(c) 및 (d)에서 보듯이 20 초의 전착에도 불구하고, 부분적으로 비이상 성장한 부분을 형성하면서, 전체적으로 불연속적인 네트워크 구조를 보이고 있다. 이것은 고농도의 아세트산이 Cu의 전착 속도를 줄여 3차원 네트워크 구조의 형성을 방해하는 요소로 작용하고 있음을 시사한다.

위의 두가지 현상(비이상 성장과 불연속적 네트워크 구조)의 정확한 원인은 추가적인 연구가 필요한 부분이

다. 그럼에도 불구하고, 부분적인 비이상 성장이라는 결과를 놓고 보자면, 전착시에 등전위면(equi-potential line)의 혼란으로 인한 전류 분포의 교란을 이러한 현상의 원인으로 지목할 수 있다.¹³⁾ 등전위면의 불균일성이 일어나는 이유는 여러 가지가 있을 수 있겠지만, 전착된 Cu 표면의 전기화학적 활성화도가 국부적으로 주변과 다른 값을 가지게 되는 상황을 생각할 수 있다. 실제로 금속 위로의 아세트산의 흡착/탈착 및 아세트산을 포함한 용

액 하에서 금속의 전착/탈착을 연구한 기존의 문헌에서도 아세트산에 의한 금속 표면의 활성화도의 감소 가능성이 보고되고 있다.¹⁴⁻¹⁶⁾ 한편, 본 연구와 같이 수소 발생 반응을 동반하는 Cu 전착의 경우, 수소 기체의 격렬한 움직임 및 그로 인한 전해액의 강제 교반(forced convection)에 의해 국부적으로 아세트산의 흡착이 적은 부분이 생길 가능성이 있고, 이 부분은 주변부에 비해 상대적으로 Cu 전착이 활성화되어 주변부에 비해 과성장하게 된다. 아울러, 고농도의 아세트산 첨가시 불연속적인 네트워크 구조의 형성도, Cu 표면의 전기화학적 활성화도 감소로 인한 결과로써, 비이상 성장의 경우와 같은 맥락에서 이해될 수 있을 것이다.

Sn의 3차원 네트워크 구조 형성은, Fig. 2의 결과에 의하면 Sn 전착 속도와 기체에서의 수소 발생 반응 속도가 필적할 만한 수준이 되는 좁은 전해액 농도 영역 내에서만 가능하고, 첨가제에 의해 최적 구조 형성 전해액 영역이 바뀔 가능성이 크므로, 본 연구에서는 다루지 않았다. 추후, 이 부분에 대한 추가적인 연구가 필요하다고 하겠다.

4. 결 론

본 연구에서는 전착(electrodeposition)에 의한 다공성 막의 형성과 관련하여, 전해액의 농도가 3차원 금속 네트워크 구조에 미치는 영향을 조사하였으며, 아래와 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. Cu 3차원 네트워크 구조가 전해액 중의 CuSO_4 의 농도에 크게 의존하지 않는데 반해, Sn 3차원 네트워크 구조는 SnSO_4 의 농도에 따라 큰 차이를 보였다. 이는 Cu 3차원 구조 형성시에는 Cu 기체 및 Cu 전착물 모두에서 격렬한 수소 발생 반응이 일어나 다공성 벽에서의 Cu 과성장이 억제되나, Sn 3차원 구조 형성 시에는 Cu 기체에서만 수소 발생 반응이 진행되어 Sn 다공성 벽의 과성장이 제어되지 못하기 때문인 것으로 판단된다.

2. 소수성 첨가제인 아세트산의 농도가 증가함에 따라, 국부적으로 Cu 다공성 벽의 비이상 성장이 진행되다가, 고농도의 아세트산 하에서는 3차원 네트워크 구조가 형성되지 못하였다. 이는, 아세트산이 3차원 네트워크 구조

형성에 있어 Cu 전착의 속도에 크게 영향을 주기 때문으로, Cu 위로의 아세트산의 흡착 가능성 및 이로 인한 전기화학적 활성화도의 감소, 전류 분포의 교란과 관련하여 추가적인 연구가 필요하다.

감사의 글

이 논문은 부산대학교 자유과제 학술연구비(2년)에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

1. J. W. Long, C. P. Rhodes, A. L. Young and D.R. Rolison, *Nano Letters*, **3**, 1155 (2003).
2. J. S. Sakamoto and B. Dunn, *J. Mater. Chem.*, **12**, 2859 (2002).
3. S. Ranganathan, R. McCreery, S. M. Majji and M. Madou, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 277 (2000).
4. H. C. Shin, J. Dong and M. Liu, *Adv. Mater.*, **15(19)**, 1610 (2003).
5. H. C. Shin and M. Liu, *Adv. Funct. Mater.*, **15(4)**, 582 (2005).
6. H. C. Shin and M. Liu, *Chem. Mater.*, **16(25)**, 5460 (2004).
7. M.G. Fontana, *Corrosion Engineering*, 3rd ed., p.445, McGraw-Hill, New York, USA (1987).
8. D. A. Jones, *Principles and Prevention of Corrosion*, 2nd ed., p.75, Prentice Hall, New Jersey, USA (1996).
9. V. S. J. Craig, B. W. Ninham and R.M. Pashley, *J. Phys. Chem.*, **97**, 10197 (1993).
10. V. S. J. Craig, B. W. Ninham and R. M. Pashley, *Nature*, **364**, 317 (1993).
11. L. A. Deschenes, J. Barrett, L. J. Muller, U. Mohanty and J. T. Fourkas, *J. Phys. Chem.*, **B101**, 5777 (1997).
12. L. A. Deschenes, J. Barrett, L. J. Muller, J. T. Fourkas and U. Mohanty, *J. Phys. Chem.*, **B102**, 5115 (1998).
13. M. Paunovic and M. Schlesinger, *Fundamentals of Electrochemical Deposition*, 2nd ed., p.209, Wiley-Interscience, New Jersey, USA (2006).
14. J.H. White and H.D. Abruna, *J. Electroanal. Chem.*, **300**, 521 (1991).
15. E. Herrero and H.D. Abruna, *Langmuir*, **13**, 4446 (1997).
16. T. Fukuda and A. Aramata, *J. Electroanal. Chem.*, **467**, 112 (1999).