



센서 응용을 위한 다공성 골드의 제조

김희로 · *김영훈 · 고재욱

광운대학교 화학공학과

(2008년 5월 19일 접수, 2008년 6월 4일 수정, 2008년 6월 4일 채택)

Preparation of Porous Gold for Sensor Applications

Hero Kim · *Younghun Kim · Jae Wook Ko

Departments of Chemical Engineering, Kwangwoon University, Seoul 139-701, Korea

(Received May 19, 2008, Revised June 4, 2008, Accepted June 4, 2008)

요 약

U-safety system 구축을 위한 휴대 및 설치가 편리한 액상/기상 센서가 요구되고 있다. 나노다공성 알루미늄을 구조유도체로 사용한 다공성 골드(Au)를 제조하여 센서의 전극 및 센서기질로 사용하였다. 제조한 다공성 골드는 평균 200~300 nm의 윈도우 기공을 갖고, 4.8 m²/g의 비표면적을 갖는 100% 순수한 골드로 구성되어 있다. 다공성 골드는 우수한 전기전도성, 불순물의 탈·부착에 따른 저항 변화 측정의 간편성, 좋은 재현성을 가져 액상/기상 센서의 기질로 사용하기에 적합하다. 본 연구에서는 검증실험으로 실시간 수은 검출실험을 실시하여, 센서로서의 활용 가능성을 확인하였다.

Abstract – For a development of U-safety system, liquid/gas-sensors that are easy to carry and install in any place are needed. Therefore, in this work, we prepared porous gold using a templating method with nanoporous alumina, and it was used as sensing materials and electrode. The resulting materials showed high purity macroporous structure with 200~300 nm of window-pore and 4.8 m²/g of surface area. Because porous gold had good electric conductivity, convenience to measure the change of electric resistivity and good reproducibility, it could be used as potential sensing materials. As a proof-of-concept test, the detection test for mercury ion was carried out.

Key words : porous gold, nanoporous alumina, templating method, sensor

I. 서 론

1970년대 이후 LPG 대량 생산체제가 구축되면서 정부는 도시 연료의 현대화를 목표로 도시가스 사업을 추진하였다. 도시가스 수요증가는 1980년대에 들어서자 더욱 가속화 되었고, 천연가스의 수입과 함께 도시가스 시설이 확충되면서 가스 수요가 더욱 가속화 되었다. 오늘날 전국의 98% 이상의 가정에서 연료용/취사용으로 가스를 사용하고 있으며, 이중 LPG 사용 가구는 줄어드는 반면 도시가스 사용 가구는 꾸준히 증가하고 있는 추세이다. 도시가스 사용인구가 점차 증가함에 따라 이현동 도시가스 폭발사고와 대구 지하철 공사장 가스 폭발사고 등 도시가스의 보급에 따른 대형사고 또한 점차 증가하고 있다. 잇따른 대형 도시가스 사고로 인하여 보다 적극적이고 체계적인 가스안전관리의 필요성

이 제기되어 가스사고예방을 위한 각종 수행지침서가 작성되었으며, 가스 안전관리에 사용되어왔다[1]. 그러나, 기존의 안전관리 방식은 많은 인력을 필요로 하고, 위험여부를 즉각적으로 판단할 수 없다는 단점을 가지고 있다. 이를 개선하기 위해 U-safety system을 도입하여 원격제어가 가능하며 가스누출 및 이상여부를 즉각적으로 판단할 수 있는 시스템을 구축하려는 시도가 많이 이루어지고 있다. 이러한 시스템의 구축을 위해서는 가스의 누출 및 이상여부를 즉각적으로 판단할 수 있는 센서의 개발이 필수적이라 할 수 있다.

센서의 조건으로는 빠른 반응속도, 선택성, 최저농도 반응성, 재사용 가능성 등이 있다. 현재 개발된 이산화탄소가스센서[2], 폭발성가스검지용 센서어레이[3], 분자인식을 이용한 중금속 센서 등 다양한 액상/기상용 센서들이 제안되고 있으며 반응속도, 선택성, 재사용 가능성에 있어서 우수한 성능을 보이고 있다. 그러나, 극미량 검출 및 빠른 반응성을 위해 사용되는 센싱 기

*주저자:korea1@kw.ac.kr

질이나 전극물질이 귀금속(플래티늄(Pt), 골드(Au), 팔라듐(Pd) 등)으로 구성되어 있으며, 이들이 다량 포함되어 있어서 비용 측면에 문제점을 가지고 있어 U-safety system에 적용에 어려움이 있다.

다공성 물질은 일정 크기의 기공과 넓은 비표면적을 가져 흡착제, 촉매, 특정 물질의 지지체 등 다양한 분야에 걸쳐 활용되고 있다[4-6]. 나노바이오센서 분야에서 다공성 금속 물질은 생체친화적, 전도성, 안정성과 높은 비표면적으로 인해 많은 관심을 받고 있다[7]. 이중 다공성 골드는 촉매, 센서, 지지구조체로의 적용에 있어 좋은 특성을 가지고 있다[8-13]. 임신진단 테스트기 등에서 골드나노입자에 단백질을 연결시켜 센서로서 사용하고 있는데, 골드 나노입자보다 다공성 골드를 지지체로 사용하는 것이 더 높은 반응표면적을 가지며, 전기전달 측면에 있어서도 더욱 좋아 나노바이오센서 분야에서 큰 관심을 받고 있다[13].

다공성 골드를 제조하기 위한 방법으로는 폴리스티렌 비드나 실리카 비드 등의 구조체를 적층시키고 공극에 골드나노입자를 채워 연결하는 템플레이팅(templating) 방법[12]과, 골드-실버(Ag)의 합금에서 실버를 선택적으로 제거하는 디얼로잉(dealloying) 방법[9]이 있다. 전자는 생체물질 부착이 용이한 매크로 수준의 기공을 제공하지만 제조에 어려움이 있으며 대량 생산이 어렵다. 후자는 나노크기의 기공을 제공하며 제조가 매우 쉽고 대량생산이 가능하지만, 귀금속인 실버를 부산물로 제거해야 하는 비용적인 문제점과 기공크기 조절이 용이하지 않다는 단점이 있다.

따라서 본 연구에서는 기공크기 제어가 가능하며 서브마이크로 수준의 기공을 보이는 다공성 골드를 제조할 수 있는 간편한 방법을 제안하고자 하였다. 또한 센서로서의 필요조건인 빠른 반응속도, 선택성, 재사용 가능성을 충족시키며, 비용 측면에 있어서도 우수하며, 휴대 및 설치에도 이점을 갖는 가스 검출용 센서의 핵심재료를 제조하려 한다.

II. 실험방법

2.1. 다공성 골드의 제조

알루미늄 전구체(aluminum sec-butoxide)와 계면활성제(magnesium stearate, stearic acid)를 sec-부탄올(sec-butanol)에 각각 용해시키고, 골드 전구체(HAuCl₄)를 계면활성제가 용해된 sec-부탄올 용액에 녹였다. 이후 알루미늄 전구체가 용해된 용액과 섞는다. 두 용액이 잘 섞이면 1 ml/min의 속도로 증류수를 첨가한다. 혼합물은 점차 갈색을 띄게 되며 24시간 동안 교반시킨다. 이

결과물을 자연 건조 시킨 후 550°C 공기조건에서 소성하여 나노기공을 확보한 뒤, 추가적으로 인산 혼합액(11.8 M H₃PO₄+0.6 M HNO₃)으로 35°C 조건에서 알루미늄의 선택적 제거를 실시한다. 이를 통해 100% 순수한 다공성 골드를 얻게 된다.

2.2. 센서 활용 검증 실험

제조한 다공성 골드 표면에 분자인식 가능성을 부여하기 위하여 SH기능기를 지닌 1,6-Hexandithiol(1,6-HDT) 용액을 이용한 grafting을 실시하였다. -SH 기능이 충분히 고정된 뒤 잔류물질은 에탄올로 세척하였다. 0.05 mM Hg²⁺를 SH-다공성 골드의 센싱 가능성 여부 테스트로 사용하였다. 검출후에는 재생을 위해 0.1 M NaOH를 사용하였다. 센싱과정은 전기저항도의 변화를 통해 관찰하였다.

2.3. 특성 분석

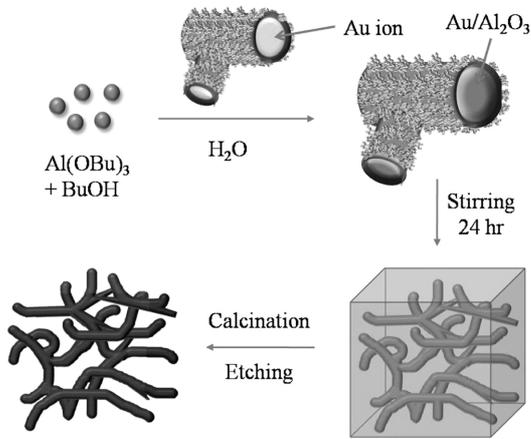
표면분석 및 성분분석을 위해 주사전자현미경(SEM, scanning electron microscopy)과 EDS(energy dispersive spectroscopy)는 JSM-6700F(Jeol)을 이용하였다. 소성후에 형성되는 나노 기공의 크기 및 비표면적 측정을 위하여 질소흡탈착실험은 ASAP 2010(Micromeritics)를 이용하였다. 에칭을 통해 확보된 매크로 기공은 수은투과법을 사용하였으며 Autopore 9500(Micromeritics)를 이용하였다. 결정성 분석을 위해 M18XHF-SRA(MAC/Science)를 사용하였다. 제조한 물질의 전기전도성은 수제 4-point 프로브를 사용하였고, 저항의 변화는 multimeter 87-V(Fluka)를 사용하여 측정하였다.

III. 결과 및 의견

3.1. 다공성 골드의 제조 및 분석

Scheme 1은 다공성 골드의 제조에 관한 간략한 모식도이다. 혼합된 알루미늄과 골드의 전구체는 반응하지 않으며 안정한 상태를 유지한다. 알루미늄 전구체가 증류수에 의해 수화되면서 골드 이온을 환원시켜 골드 입자를 제조하고 알루미늄은 계면활성제에 의해 일정한 형태를 유지하게 된다. 일정한 형태를 이룬 알루미늄의 공극에는 골드 입자들이 위치하게 되고, 550°C 공기조건하의 소성·소결과정에 의해 계면활성제는 제거되고, 골드 입자들은 서로 연결되어 하나의 단일구조를 이루게 된다. 35°C에서 인산혼합용액에 의해 알루미늄이 선택적으로 제거되고, 알루미늄이 이루어진 틀의 역 형태를 갖는 다공성 골드가 얻어진다.

계면활성제를 사용하지 않을 경우, 최종적으로 얻게



Scheme 1. Schematic diagram of porous gold prepared by using templating method.

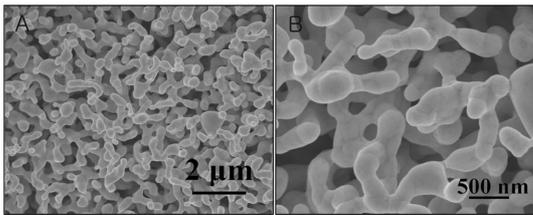


Fig. 1. SEM images of porous gold prepared with magnesium stearate.

되는 골드의 기공배열이 무질서 해지고 에칭과정에서 구조적으로 불안정한 형태를 보이게 된다. 따라서 계면활성제는 에칭 전까지 나노기공을 형성하는 역할과 함께 에칭과정에서 알루미늄 원자의 배출을 돕는 역할을 하고 있다.

Fig. 1은 소성 및 에칭을 통해 얻은 최종 결과물로서 내부기공이 뚜렷한 다공성 형태를 보이고 있다. 다공성 골드의 골격 두께는 200~300 nm 이며, 다양한 크기의 원도우 기공을 보이고 있다. Fig. 1의 형태는 Scheme 1에서 예상한 결과와 매우 유사하며, 골드 골격내 기공 부분은 기존에 알루미늄이 차지하던 공간으로 상호역상 관계를 갖는다. 즉, 에칭 전에는 이중연속상(bicontinuous phase)을 보인다. 소성과정에서 골드 입자들은 서로간에 경계가 사라지고 연속상 형태로 바뀌게 된다. 소성없이 에칭과정만을 거친 다공성 골드의 경우, 골격자체가 구형 골드들이 뭉친 형태를 보이게 되어 연속상을 만들지 못함을 알 수 있다. 따라서 소성과정을 통한 소결과정이 연속상이며 구조적으로 안정적인 다공성 골드를 제조하게 만드는 인자라고 할 수 있다.

Table 1. SEM-EDS results of before and after selective etching.

Element	Weight%	Atomic%
Before selective etching		
C K	5.15	8.99
O K	46.35	60.68
Al K	37.57	29.17
Au M	10.93	1.16
Totals	100.00	
After selective etching		
C K	0	0
O K	0	0
Al K	0	0
Au M	100	100
Totals	100.00	

SEM-EDS에 의한 성분 분석결과, 소성후 측정된 성분은 각각 탄소(C), 산소(O), 알루미늄(Al), 골드(Au)로 에칭전의 구조물의 골격이 알루미늄과 골드를 알 수 있다(Table 1). 소성과정에서 완전히 소성되지 않은 미량의 계면활성제의 잔류로 인해 탄소의 성분이 검출되기도 하였으나, 인산을 이용한 에칭과정에서 알루미늄과 함께 잔류 탄소성분도 함께 제거됨을 확인하였다. 위의 소성·소결 결과물을 35°C의 인산혼합에칭용액(11.8 M H₃PO₄, 0.6 M HNO₃)으로 선택적 에칭과정을 거친 후 측정한 결과 100% 순수한 골드만으로 구성된 다공성 골드를 얻을 수 있었다. 불순물이 섞이지 않은 순수한 골드는 에칭 조건에 따라 미세분말형태, 입자형태, 비드형태 등 다양한 고체상으로 제조가 가능하다. 특히 비드 형태의 경우 표면의 기공은 일부 사라지지만 내부기공을 유지하는 특성을 지니며 균일한 크기와 우수한 전도성으로 인해 반도체 패키징을 위한 솔더볼(solder ball)로도 응용가능하다.

Fig. 2는 소성 후와 에칭 후의 SEM-EDS 피크를 보여준다. 소성/소결 과정 이후의 결과물은 높은 알루미늄의 피크 외에도 골드의 피크 또한 나타난다. 이것은 골드구조가 알루미늄의 내부에 위치해 있다가 선택적 에칭을 통해 표면에 보이는 것이 아니라, 알루미늄과 골드는 서로 역구조의 형태를 가지고 이중연속상을 구성하고 있다는 것을 나타낸다. SEM-EDS 피크를 살펴보면 두가지 골드의 특성 피크가 나타나고 있다. 알루미늄과 겹치는 부분의 골드 피크는 에칭과정에서 사라지고 100% 순수한 골드 피크만이 보이게 된다.

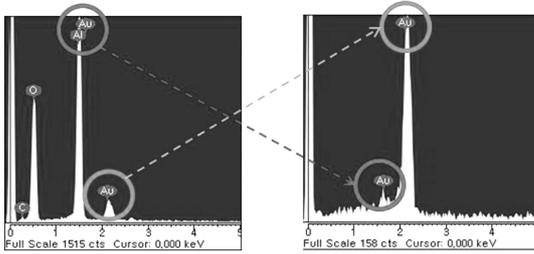


Fig. 2. Element analysis using SEM-EDS for calcined and etched materials.

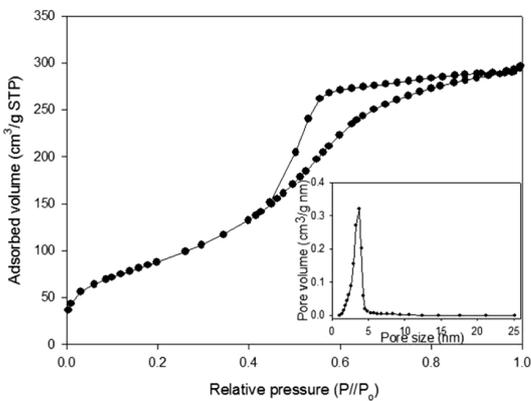


Fig. 3. N₂ adsorption/desorption isotherm of calcined material prepared with stearic acid as a surfactant.

질소흡탈착법에 의한 기공크기의 측정결과 선택적 에칭 전의 소성/소결 결과물은 Fig. 3과 같이 3.5 nm의 기공을 보인다. 이는 알루미늄아 골격내에 포함되어 있는 계면활성제의 제거로 인해 발생된 기공이다.

선택적 에칭 이후의 순수한 다공성 골드는 수 나노미터단위의 작은 기공이 아닌 수백나노미터 단위의 기공을 가지고 있어 질소흡탈착법으로는 측정이 어려우며 수은을 이용한 투과기공측정장치(mercury porosimeter)를 사용하였다. 측정된 결과 평균 200~300 nm의 기공이 나타났으며, 3.6 nm의 나노기공은 사라졌다. 계면활성제를 사용하지 않으면, 표면자체가 단단하지 않으며 쉽게 부서지는 무정형의 알루미늄아 상을 얻게 된다. 따라서 계면활성제는 다공성 골드의 틀인 알루미늄아의 구조적 안정성을 향상하는 물질로 사용되고 있음을 알 수 있다. 형성된 나노기공은 에칭으로 제거되지만, 에칭과정에서 알루미늄아의 용이한 제거를 돕는 통로 역할을 수행하기도 한다. 따라서 계면활성제는 제조과정에서 알루미늄 수화물의 골격을 안정하게 하고, 소성과정에서 나노기공을 확보하여 에칭과정에서 용해되는 알루미늄

의 배출통로로 제공된다. 형성된 순수한 다공성 골드는 4.8 m²/g의 비표면적을 갖는다. 골드·실버의 합금에서 실버의 선택적 제거를 통해 얻은 나노기공성 골드의 경우 2 m²/g의 비표면적을 갖는 것과 비교해 보면 두 배 가량의 넓은 비표면적을 갖는다. 일반적으로 벌크 골드의 경우 19.3 g/cm³의 밀도를 갖지만 제조된 다공성 골드의 경우 8.12 g/cm³의 밀도로 계산결과 약 45%의 기공을 갖는 것으로 확인되었다.

3.2. 다공성 골드의 전기적 특성 분석

서브마이크로 수준의 기공은 생체분자를 포함한 벌크분자가 기공사이로 침투하기에 이상적이다. 나노기공을 지닌 다공성 골드보다 더 적은 양의 골드를 이용하여 전극을 구성하였다는 장점도 지니고 있다. 순수한 골드로 이루어진 구조체는 우수한 전기적 특성을 보이고 있어서 전극물질이나 생체물질의 담지체로도 활용가능하다. 이 결과물을 센서로 사용하기 위해서는 전기적 특성 변화에 민감하게 반응할 필요가 있다. 제조한 다공성 골드의 전기적 특성을 체크하기 위해서 직경 1 cm의 펠렛(pellet)으로 제조하게 되는데, 이 과정에서 다공성 골드의 서브마이크로 수준의 기공은 무너지지 않고 그 형태를 유지한다. 펠렛 형태의 다공성 골드는 Fig. 4와 같은 4-point 프로브 법으로 측정하였다.

4개의 프로브 탐침이 일정한 간격으로 떨어져서 일렬로 정렬되어 있어, 프로브 단자 1과 4에 일정한 전류를 흘려주고 프로브 단자 2와 3 사이의 전압을 측정하여 전압과 전류사이의 비율을 이용하여 저항률을 계산하였다. 전류가 흐르는 지점을 기준으로 일정거리 떨어진 곳의 전압(V)은 (1)식에 의해 구해진다. 여기서 ρ는 도체의 저항률(resistivity), r은 전류가 흐르는 지점과의 거리, I는 흐르는 전류값을 나타낸다.

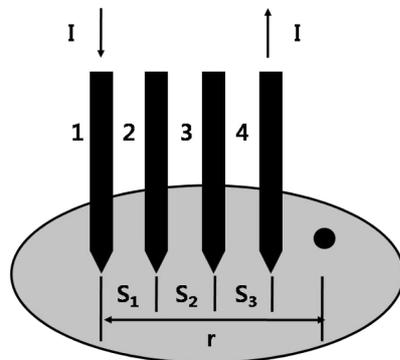


Fig. 4. Collinear type of 4-point probe.

$$V = \frac{\rho I}{2\pi r} \quad (1)$$

프로브 1에서 흘러들어가는 전류와 프로브 4에서 흘러나오는 전류를 모두 고려하여 임의의 지점에서의 전압식 (2)를 계산한다. 여기서 r_1 은 프로브 1과의 거리, r_2 는 프로브 4와의 거리를 나타낸다.

$$V_0 = \frac{\rho I}{2\pi} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_4} \right) \quad (2)$$

Fig. 4에서 두 번째와 세 번째 프로브에서의 포텐셜을 (2)식을 이용하여 표현할 수 있으며 프로브 2와 프로브 3과의 전압차는 (3)식과 같이 나타낼 수 있다. 구하고자 하는 저항률 ρ 는 (4)식과 같이 표현되고 각 프로브 거리를 동일하게 하면 $s_1 = s_2 = s_3 = s$ 이므로 (4)식은 최종적으로 (5)식과 같이 계산이 가능하다.

$$V = V_2 - V_3 = \frac{\rho I}{2\pi} \left(\frac{1}{s_1} - \frac{1}{s_2 + s_3} - \frac{1}{s_1 + s_2} + \frac{1}{s_3} \right) \quad (3)$$

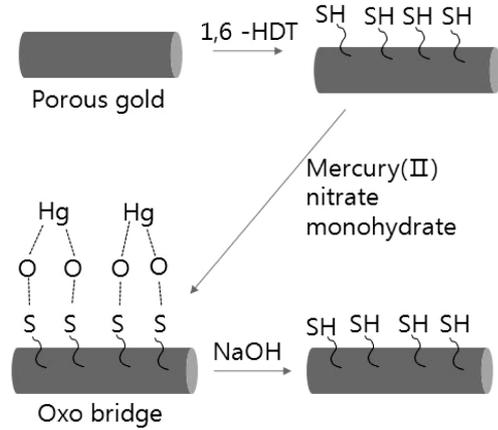
$$\rho = \frac{\frac{2\pi V}{I}}{\frac{1}{s_1} - \frac{1}{s_2 + s_3} - \frac{1}{s_1 + s_2} + \frac{1}{s_3}} \quad (4)$$

$$\rho = 2\pi s \left(\frac{V}{I} \right) \quad (5)$$

4-point 프로브를 이용하여 다공성 골드의 저항률을 구한 결과, $3.3 \times 10^{-5} \Omega/\text{cm} \sim 5 \times 10^{-5} \Omega/\text{cm}$ 정도를 나타내었고, $2 \times 10^4 \text{ S/cm} \sim 3 \times 10^4 \text{ S/cm}$ 의 전기전도도를 보였다. 벌크 골드의 전기전도도인 $4.5 \times 10^4 \text{ S/cm}$ 와 비교했을 때 유사한 정도의 전기전도도를 보이고 있어서 매크로 기공 부여를 통해서도 전기적 특성을 크게 잃지 않음을 알 수 있다.

3.3. 다공성 골드의 센서로의 응용

Scheme 2는 다공성 골드의 센서로서의 적용가능성을 판단하기 위한 수은 흡탈착 실험의 모식도이다. 다공성 골드에 불순물을 부착하게 될 경우 전기전도도가 증가하거나 혹은 감소하는 경향을 보인다. 불순물 자체가 전류의 흐름에 기여하는 것이 아니라 불순물이 음이온 또는 양이온이 되면서 정공 또는 전자를 방출하는데, 이 정공 또는 전자가 전류의 흐름에 기여하게 된다. 다공성 골드에 부착되는 불순물의 경우 골드의 전기전도도가 매우 우수하기 때문에 약간의 불순물의 첨가에도 전도도에 많은 영향을 주게 된다. 이러한 전기저항 특성 변화를 이용하여 센서로서의 활용가능성을 검증할



Scheme 2. Schematic diagram of Hg^{2+} adsorption/desorption test.

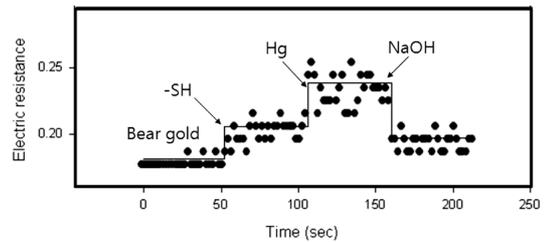


Fig. 5. Electric resistance variation of porous gold due to addition and separation of Hg.

수 있다.

Dithiol의 한쪽 SH는 골드표면에 고정되고 나머지 한쪽은 대상물질과 결합하는 데 사용된다. SH는 금속이온과 oxo 결합을 하게 되어 선택적 결합을 유도하게 된다. 기공성 골드표면에 부착된 SH와 Hg에 의해 전기전도도의 변화가 발생하게 된다. 실제 각각의 과정에 대해서 저항의 변화를 측정해본 결과, Fig. 5에서 보이는 바와 같이 순수한 다공성 골드에 -SH, Hg가 붙을 때마다 저항값은 단계적으로 증가하였다. 이를 통해 대상물질의 검출에 활용 가능성을 평가하였다.

순수한 다공성 골드를 1,6-HDT 용액에 담그면 골드 표면에 -SH작용기가 달라붙게 되고 작용기의 부착에 따른 다공성 골드의 저항이 변하게 되며, 측정시 평균 0.206 Ω 의 결과를 얻었다. SH 기능이 붙어있는 다공성 골드를 Mercury(II) nitrate monohydrate에 담그면 -SH 작용기와 수은이 oxo bridge를 형성하며 이때 평균 0.239 Ω 을 나타낸다. 흡착된 금속이온은 NaOH 처리를 통해 제거되어 센서 표면 자체를 재생시킬 수 있

다. 이때 일부 SH 기능기의 탈착으로 인해 저항값은 평균 0.197Ω 으로 감소되었다. 수은의 결합으로 인해 전기전도성이 감소, 즉 전기저항도가 증가하였다. 이러한 현상은 수은의 저항이 골드에 비하여 40배 이상 크기 때문에 작용기의 연결에 의한 저항도 감소보다 수은이 기여하는 저항의 크기가 우세하여 나타나는 것으로 보인다.

이상의 실험에서 알 수 있듯, 다공성 골드의 표면에 부착시키는 기능기의 종류를 변화시킨다면 다양한 대상물에 대한 선택적, 실시간 검출이 가능하리라 판단된다.

IV. 결 론

전기전도성이 우수하고 수백 nm의 기공을 지닌 다공성 골드를 나노다공성 알루미늄 주형을 이용하여 제조하였다. 제조과정에서 사용된 계면활성제는 알루미늄 주형의 구조적 안정성에 기여하고, 에칭과정에서 알루미늄의 제거를 용이하게 하였다. 최종 결과물인 다공성 골드는 알루미늄 골격의 역할을 보이며, 에칭 전까지는 이중연속상(bicontinuous phase)를 지니고 있음을 확인하였다. 다공성 물질의 전기전도도 분석결과, 벌크상의 골드와 비교했을 때 전기전도도의 큰 변화가 없었다. 이를 통해 센서 전극 또는 센싱 기질로 활용가능함을 판단할 수 있었다. 이는 수은 검출을 위한 검증실험에서 증명하였다. 이상의 결과를 통해, 제조한 다공성 골드는 액상 또는 기상용 센서로 활용 가능한 잠재력을 지닌 것으로 파악되었다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부의 에너지기술혁신 프로그램으로 지원되었으며 이 논문은 “차세대에너지안전연구단”의 연구 결과입니다(세부과제번호: 2007-M-CC23-P-02-1-000).

참고문헌

[1] 液化石油가스의 安全管理및事業法 (2007.12. 21)
 [2] 포항산업과학연구원, “고체 전해 질을 이용한 후막형

이산화탄소 가스 센서 및 그 제조방법”, (특허10-1998-0046220), (1999)
 [3] 이덕동, “폭발성가스 검지용 후막형 반도체 가스 센서어레이 및 그 제조방법”, (특허10-1999-0058578), (1999)
 [4] Kim, Y., C. Kim, I. Choi, S. Rengaraj and J. Yi, “Arsenic Removal Using Mesoporous Alumina Prepared via a Templating Method”, *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 924, (2004)
 [5] Mercier, L. and T. Pinnavaia, “Access in Mesoporous Materials : Advantages of a Uniform Pore Structure in the Design of a Heavy Metal Ion”, *J. Adv. Mater.*, **9**, 500, (1997)
 [6] Kim, Y., P. Kim, C. Kim and J. Yi, “A Novel Method for Synthesis of a Ni/Al₂O₃ Catalyst with a Mesoporous Structure Using Stearic Acid Salts”, *J. Mater. Chem.*, **13**, 2353, (2003)
 [7] Li, Y., W.-Z. Jia, Y.-Y. Song and X.-H. Xia, “Superhydrophobicity of 3D Porous Copper Films Prepared Using the Hydrogen Bubble Dynamic Template”, *Chem. Mater.*, **19**, 5758, (2007)
 [8] Ding, Y., Y.-J. Kim and J. Erlebacher, “Nanoporous Gold Leaf: “Ancient Technology”/Advanced Material”, *J. Adv. Mater.*, **16**, 1897, (2004)
 [9] Erlebacher, J., M.J. Aziz, A. Karma, N. Dimitrov and K. Sieradzki, “Evolution of Nanoporosity in Dealloying”, *Nature*, **410**, 450, (2001)
 [10] Huang, J.-F. and I.-W. Sun, “Fabrication and Surface Functionalization of Nanoporous Gold by Electrochemical Alloying/Dealloying of Au-Zn in an ionic Liquid, and the Self-assembly of L-Cysteine Monolayers”, *Adv. Funct. Mater.*, **15**, 989, (2005)
 [11] Hakamada, M. and M. Mabuchi, “Nanoporous Gold Prism Microassembly through a Self-Organizing Route”, *Nano Lett.* **6**, 882, (2006)
 [12] Nyce, G.W., J.R. Hayes, A.V. Hamza and J.H. Satcher Jr., “Synthesis and Characterization of Hierarchical Porous Gold Materials”, *Chem. Mater.*, **19**, 344, (2007)
 [13] Jia, F., C. Yu, Z. Ai and L. Zhang, “Fabrication of Nanoporous Gold Films Electrodes with Ultrahigh Surface Area and Electrochemical Activity”, *Chem. Mater.*, **19**, 3648, (2007)