



전위 - pH 도표를 이용한 금속 나노입자 형성

이규환*

한국기계연구원 부설 재료연구소 표면기술연구본부

Formation of Metallic Nanoparticles Using Potential-pH Diagram

Kyu Hwan Lee*

Surface Technology Division, Korea Institute of Materials Science, Changwon 51508, Korea

(Received April 16, 2017 ; revised April 27, 2017 ; accepted April 28, 2017)

Abstract

This article introduces how to use potential-pH diagram for the formation of metallic nanoparticles, based upon the data obtained from the experiments. It is important to measure the values of equilibrium potentials of the reactions for the use of potential-pH diagram in aqueous and non-aqueous solutions. This article includes how to obtain the potential-pH diagrams in solutions containing particles and in non-aqueous solutions.

본 기술해설은 일본의 표면 처리 학술지인 表面技術 (2013년, 64권 2호)에 게재된 ‘Eh-pH 도표의 표면기술에의 응용’이라는 제하의 총 6편의 논문으로 구성된 소특집 중 두 번째인 ‘전위-pH 도표를 이용한 금속 나노입자 형성 프로세스 구축’ 논문을 소개한 것으로서, 원문을 읽고 싶다면 表面技術을 참조하길 바란다.

Keywords : Potential - pH Diagram, Nanoparticle, Thermodynamics

서 론

금속 나노입자는 현대의 과학기술에 필수적이다. 예를 들어 높은 촉매 활성을 나타내는 백금 나노입자는 연료 전지 및 유해가스 분해용 촉매로 이용되고 있다. 또한, 전기 저항이 낮은 은과 구리 나노입자 페이스트는 미세 배선용 잉크로 이용되고 있다. 그 이외에도 액정의 응답 속도를 향상시키기 위한 첨가제로 은 - 바나듐 합금 나노입자를 이용하거나, 표면 플라즈몬 공명에 의한 특유의 흡광 특성을 활용하여 금속 나노입자를 색소 재료나 센서

등으로 응용하는 시도도 이루어지고 있다. 이처럼 다양한 분야에서 연구가 이루어지고 있는 금속 나노입자의 합성방법으로 다양한 방법이 제안되고 있으나, 실제 생산 단계에서는 대량생산 및 경제성 측면에서 (비)수용액내에서의 습식 합성법을 채택하는 예가 많다. 그러나 금속 나노입자 최적 합성조건을 찾아내는 데는 시행착오와 경험적인 접근으로 결정되는 것이 많다.

이러한 경우 전위를 세로축으로 하고 pH를 가로축으로 하고 화학종의 안정영역을 나타내는 전위 - pH 도표를 이용하면 금속 나노입자의 형성 공정 조건을 매우 효율적으로 찾을 수 있다. 그러나 금속 나노입자 형성 반응은 용액 중에서의 균일 핵생성 반응이며, 벌크 기반의 무전해 도금 등 불균일 핵생성 반응보다 전위 결정에 주의가 필요하다. 또한 액상만으로 이루어진 용액뿐만 아니라 금속 나노입자의 원재료로 산화물 등의 분말을 분산시킨 현탁액을 반응욕 (bath)으로 사용할 수도 있다. 더구

*Corresponding Author: Kyu Hwan Lee (Surface Technology Division, Korea Institute of Materials Science)
Tel: +82-55-280-3545 ; Fax: +82-55-280-3570
E-mail: lgh1636@kims.re.kr

본 논문은 일본 表面技術 64권 2호의 소특집 ‘전위 - pH 도표의 표면기술에의 응용’ 중에서 ‘전위 - pH 도표를 이용한 금속 나노입자 형성 프로세스 구축, Shunsuke YAGI’을 저역한 것임.

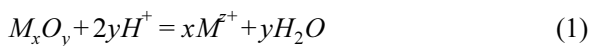
나 전위 - pH 도표를 그리는 데 필요한 열역학데이터가 불충분한 비수용액계 용매에서도 합성 반응이 이루어지는 경우도 많다. 이상과 같이 금속 나노입자 형성 공정을 찾기 위한 전위 - pH 도표의 활용은 그리 간단하지 않다. 본 논문에서는 이러한 문제에 대하여 전위 - pH 도표 및 그와 관련된 열역학정보를 금속 나노입자 형성 공정을 확립한 결과와 그와 관련된 이론적 지식을 소개하였다.

2. 나노입자 현탁 수용액에서의 전위 - pH 도표

2.1 현탁 수용액 중의 금속 이온 활동도를 구하는 방법

전위 - pH 도표의 모양은 온도나 이온의 활동도, 용존 화학종의 종류에 의해 변하기 때문에 실제 반응계에 가능한 가까운 조건으로 그리고 그 조건을 명기할 필요가 있다. 여기에서는 예로서 수용액에 난용성 금속 산화물 분말(M_xO_y) 현탁 수용액을 반응 용으로 사용한 금속 나노입자 형성 공정을 고려하였다. 이러한 시스템에서 대응하는 전위 - pH 도표를 그리기 위해서는 현탁 수용액 중의 금속 이온 (역자 주: 원문에는 용액내에서 금속 이온이 수화된 상태임을 충실히 나타내기 위해 금속 아쿠오 이온으로 칭하였으나 본 고에서는 일반적 용례를 사용하여도 무방하다고 판단하여 단순히 금속 이온으로 표기함)의 활동도를 구할 필요가 있다.

금속 산화물 분말의 현탁 수용액에서 금속 산화물과 금속 이온의 평형 반응은 다음과 같이 표시된다.



식 (1)의 전하의 균형을 생각하면 $2y = xz$ 관계가 성립된다. 또한, 평형상태에서는 좌측항의 전기화학포텐셜 $\tilde{\mu}_i (= \mu_i + n_i F \Phi)$ 의 합과 우측항의 전기화학포텐셜의 총합이 같으므로 식 (2)가 성립된다.

$$\begin{aligned} \mu_{M_xO_y} + 2y\tilde{\mu}_{H^+} &= x\tilde{\mu}_{M^{z+}} + y\tilde{\mu}_{H_2O} \\ \mu_{M_xO_y} + 2y(\mu_{H^+} + F\Phi_s) &= x(\mu_{M^{z+}} + zF\Phi_s) + y\mu_{H_2O} \quad (2) \\ \mu_{M_xO_y} + 2y\mu_{H^+} &= x\mu_{M^{z+}} + y\mu_{H_2O} \end{aligned}$$

여기서 n_i 는 화학종 i 의 전하수, F 는 패러데이 상수(96485C/mol), Φ_s 는 용액의 내부 전위이다. 균일한 현탁 용액 내에서 용액의 내부 전위는 모든 곳에서 같다고 가정하면 식 (2)에 표시한 것처럼 원

계와 생성계의 화학포텐셜 μ_i 의 총합은 균형을 이룬다. 화학종 i 의 화학포텐셜 μ_i 는 표준상태(일정온도, 일정압력 하에서 활동도 1의 상태)에서 화학포텐셜 μ_i^0 와 다음 식으로 관계를 정한다.

$$\mu_i \equiv \left(\frac{\delta G}{\delta n_i} \right)_{P, T, n_j(j \neq i)} = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (3)$$

여기서 G 는 계의 깃스 자유에너지, R 은 기체상수, a_i 는 화학종 i 의 활동도이다. 따라서 식 (2)는 표준반응 깃스 자유에너지 $\Delta_r G_T^0 (= x\mu_{M^{z+}}^0 + y\mu_{H_2O}^0 - (\mu_{M_xO_y}^0 + 2y\mu_{H^+}^0))$ 를 이용하여 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\Delta_r G_T^0 + RT \ln \frac{a_{M^{z+}}^x a_{H_2O}^y}{a_{M_xO_y} a_{H^+}^{2y}} = 0 \quad (4)$$

좌변 제 1 항의 표준반응 깃스 자유에너지 $\Delta_r G_T^0$ 는 원계와 생성계에서 화학종의 표준 화학포텐셜 μ^0 의 총합의 차이이고, 이것은 원계와 생성계에서 화학종의 표준생성 깃스 자유에너지 $\Delta_f G_T^0$ 의 총합의 차이와 동일하므로¹⁾ 열역학데이터 표에 게재된 데이터를 사용하여 식 (5)에서 계산할 수 있다.

$$\begin{aligned} \Delta_r G_T^0 &= \Delta_r H_T^0 - T\Delta_r S_T^0 \\ &= \Delta_r H_{298.15}^0 + \int_{298.15}^T \Delta_r C_p dT \\ &\quad - T \left(\Delta_r S_{298.15}^0 + \int_{298.15}^T \frac{\Delta_r C_p}{T} dT \right) \quad (5) \end{aligned}$$

$\Delta_r H_{298.15}^0$ 와 $\Delta_r S_{298.15}^0$ 는 각각 원계와 생성계의 화학종의 표준 생성 엔탈피와 표준 엔트로피의 총합의 차이이다. 또한, $\Delta_r C_p$ 는 원계와 생성계의 화학종의 정압 열용량의 총합의 차이이며, 온도의 함수이다. 여기서 실온 (298.15K)에서는 식 (5)의 적분 항이 0이 되기 때문에 $\Delta_r G_{298.15}^0$ 는 원계와 생성계에서 화학종의 표준생성 깃스 자유에너지 $\Delta_f G_{298.15}^0$ 의 총합의 차이로 간단하게 구할 수 있다. 순물질의 활동도는 1이며, 매우 희석이 된 수용액에서 물의 활동도가 1에 가까우므로, 식 (4)는 식 (6)과 같이 금속 이온의 활동도와 pH와의 관계로 표시되고, pH가 정해지면 산화물 M_xO_y 와 평형한 금속 이온의 활동도가 결정이 됨을 알 수 있다.

$$2ypH = -\frac{\Delta_r G_T^0}{\ln 10 RT} - x \log a_{M^{z+}} \quad (6)$$

또한, 반대로 금속 이온의 활동도를 지정하면 평형 pH가 결정된다. 그러므로 식 (1)에 표현한 것과 같이 단순한 브뤼스테드 산염기 반응은 금속 이온의 활동도를 결정하여 그린 전위 - pH 도표 상에서 일정한 pH를 나타내는 수직선에 표시된다 (그림 1 직선 ①). 예를 들어 pH를 9로 조정 한 욕 온도 298K의 CuO 분말 현탁 수용액에서 Cu²⁺ 이온의 활동도는 Latimer의 열역학데이터²⁾를 이용하여 약 7.8 × 10⁻¹¹로 구해진다. 즉 pH 9의 CuO 현탁액에서 활동도가 7.8 × 10⁻¹¹인 Cu²⁺ 이온과 고체상태의 CuO가 평형을 이룬다. 만약 여기에서 pH가 9보다 작은 경우는 CuO와 평형을 이루는 Cu²⁺ 이온의 활동도가 커지고, 반대로 pH가 9보다 큰 경우는 평형을 이루고 있는 Cu²⁺ 이온의 활동도가 작아진다. 또한, CuO의 용해도는 평형을 이루는 Cu²⁺이온의 활동도와 함께 HCuO₂나 CuO₂²⁻등을 고려하여 얻은 전체 Cu(II)이온 용존 화학종의 활동도의 총합으로 구하는 것이 가능하다.

2.2 현탁 수용액에서 평형전위를 구하는 방법

앞 절에서는 금속산화물 현탁 수용액 중에서 금속 이온의 활동도를 구하는 방법에 대해 설명하였다. 사용하는 열역학 데이터의 값이 조금 다른 것만으로 계산 결과가 크게 달라지는 것에서 알 수 있듯이 식 (6)을 이용하여 구한 금속 이온의 활동도는 유효숫자가 기껏해야 1 ~ 2자리 정도의 수치임을 의식하길 바란다 [3]. 그러나 이 활동도 값을 이용하여 금속과 이온의 평형 전위 등의 중요한 값을 얻을 수 있다. 그 예로 활동도를 구한 열역학 데이터와 구한 활동도를 세트르 이용함으로써 더 정확한 값이 구해진다.

온도 T에서 Cu²⁺/Cu 산화환원 쌍의 표준수소전극에 대한 평형전위 E_T는 다음의 두 전극계를 조합한 전지(M₁|S₁|S₂|M₂|M₁')의 기전력으로 구할 수 있다. 양단자 전극 M₁과 M₁'은 화학적 조성이 같은 전극으로 여기에서는 구리 전극이다. 또한, M₂은 불활성이며 전극 상의 H⁺/H₂ 산화환원 쌍의 교환전류밀도가 큰 전극, 예를 들면 백금 - 백금흑 전극으로 한다. S₁와 S₂는 각각 전극계 1과 2의 용액을 나타낸다.

Cu²⁺/Cu 산화환원 쌍의 전극계 (전극계 1)



표준수소전극 (전극계 2: H⁺이온과 H₂ 가스의 활동도가 1)



표준수소전극의 평형전위를 모든 온도에서 0과 같다고 하였을 때⁴⁾의 양 전극계의 전극-용액 계면에서의 각각의 평형을 생각하면

$$\begin{aligned} \tilde{\mu}_{Cu^{2+}} + 2\tilde{\mu}_{e, M_1} &= \tilde{\mu}_{Cu} \\ (\mu_{Cu^{2+}} + 2F\Phi_{S_1}) + 2(\mu_{e, M_1} - f\Phi_{M_1}) &= \mu_{Cu} \end{aligned} \tag{9}$$

$$\begin{aligned} 2\tilde{\mu}_{H^+} + 2\tilde{\mu}_{e, M_2} &= \tilde{\mu}_{H_2} \\ 2(\mu_{H^+} + F\Phi_{S_2}) + 2(\mu_{e, M_2} - f\Phi_{M_2}) &= \mu_{H_2} \end{aligned} \tag{10}$$

이 얻어진다. M₂와 M₁'의 다른종 전극계면이 전기화학적으로 평형이 되면 (μ_{e, M₁}) = μ_{e, M₁'}이므로, 식 (10)으로부터 다음 식 (11)을 얻을 수 있다.

$$\begin{aligned} 2\tilde{\mu}_{H^+} + 2\tilde{\mu}_{e, M_1'} &= \tilde{\mu}_{H_2} \\ 2(\mu_{H^+} + F\Phi_{S_2}) + 2(\mu_{e, M_1'} - f\Phi_{M_1'}) &= \mu_{H_2} \end{aligned} \tag{11}$$

양 단자 전극의 화학적 조성이 같으므로 μ_{e, M₁} = μ_{e, M₁'}이 성립되는 것에 주의하면 용액의 내부전위의 차(액간전위차 Φ_{S₁} - Φ_{S₂})는 무시할 수 있는 경우, 온도 T에서 Cu²⁺/Cu 산화환원 쌍의 평형전위 E_T는 식 (9)와 식 (11)에 의해 유도된 다음 (12)식으로 구할 수 있다.

$$E_T = emf = \Phi_{M_1} = \Phi_{M_1'} = -\frac{\Delta_r G_T}{nF}$$

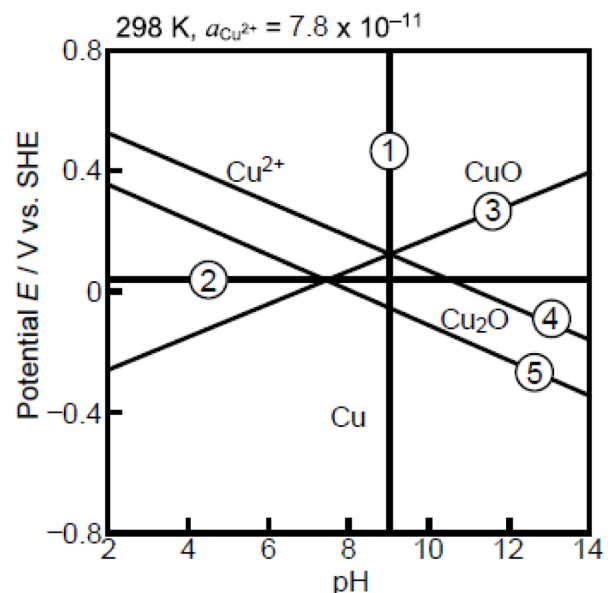


Fig. 1. Activity of Cu²⁺ ion when CuO and Cu²⁺ ion are in equilibrium at pH 9 (line ①) in Cu-H₂O system
 ① equilibrium of Cu²⁺ and CuO
 ② equilibrium of Cu²⁺ and Cu
 ③ equilibrium of Cu²⁺ and Cu₂O
 ④ equilibrium of CuO and Cu₂O
 ⑤ equilibrium of Cu₂O and Cu

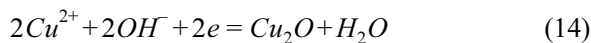
$$\begin{aligned}
 &= -\frac{1}{nF}(\Delta_r G_T^0 + RT \ln Q) \\
 &= -\frac{1}{nF}[(\Delta_r H_T^0 - T\Delta_r S_T^0) + RT \ln Q] \\
 &= -\frac{1}{nF} \left[\left(\Delta_r H_{298.15}^0 + \int_{298.15}^T \Delta_r C_p dT \right) \right. \\
 &\quad \left. - T \left(\Delta_r S_{298.15}^0 + \int_{298.15}^T \frac{\Delta_r C_p}{T} dT \right) + RT \ln Q \right]
 \end{aligned}$$

여기에서 n은 반응에서 주고받는 전자의 수(여기에서는 2), Q는 반응 상수이다. 온도 (T=298.15K)에서는 식 (12)의 적분 항이 제로가 되기 때문에 E_{298.15}은 원계와 생성계의 각 화학종의 표준생성 깃스 자유에너지의 총합의 차이와 반응 상수 Q로부터 간단하게 구할 수 있다. 본 계에서 반응 상수는 식 (13)에 나타낸 것처럼 Cu²⁺ 이온의 활동도의 역수가 된다.

$$Q = \frac{a_{Cu} a_{H^+}^2}{a_{Cu^{2+}} a_{H_2}} = \frac{1}{a_{Cu^{2+}}} \quad (13)$$

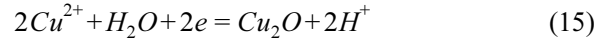
이상에서처럼 Cu²⁺/Cu 산화환원 쌍의 평형 전위 E_r는 앞의 절 (2.1)의 평형 pH와 마찬가지로 Cu²⁺ 이온의 활동도를 지정하면 곧바로 결정된다. 즉, 식 (7)에 표시된 단순한 산화환원반응은 전위 - pH 도표 상에서는 일정한 전위를 나타내는 가로 직선으로 표시된다 (그림 1의 직선②에 해당). 예를 들어, Cu²⁺ 이온의 활동도가 7.8 × 10⁻¹¹인 경우, 온도 298K에서 Cu²⁺/Cu 산화환원 쌍의 평형전위 E₂₉₈는 0.038V vs. SHE로 구해진다. 이 직선보다 높은 전위 영역에서는 Cu와 평형을 이루는 Cu²⁺ 이온의 활동도가 커지고 이 직선보다 낮은 영역에서는 평형 Cu²⁺ 이온의 활동도가 작아진다. 또한, 액간전위차가 무시할 수 없을 정도로 큰 경우는 계산된 평형 전위와 실제 계의 평형 전위 사이에 그만큼의 차이가 있을 수 있음을 유의하기 바란다.

Cu²⁺/CuO 산화환원 쌍의 평형전위도 앞서와 마찬가지로 다음의 식 (14)에 나타낸 평형 반응에 대해 식 (12)를 계산하는 것으로 구할 수 있다.



이 경우, Cu²⁺ 이온의 활동도를 지정하면 평형전위와 pH의 일차식이 얻어지므로, Cu²⁺/Cu₂O 산화환원 쌍의 평형은 전위 - pH 도표 상에서는 대각선으로 표시된다 (그림 1의 직선 ③에 해당). 또한 염기성 수용액의 반응을 생각하는 경우는 식 (14)와 같이 우세한 화학종으로 OH⁻이온을 포함한 반응식에서 반응을 표현하지만, 평형전위와 pH의 관계식

을 구하는 경우는 열역학적으로 등가의 식인 H⁺ 이온을 포함(OH⁻ = H₂O + H⁺) 한 반응식 (15)으로 생각하면 계산이 간단해진다.



CuO/Cu₂O, Cu₂O/Cu 산화환원 쌍의 평형전위도 식 (12)를 이용하여 pH의 일차함수로 구할 수 있다. (그림 1의 직선 ④와 ⑤에 해당) 이상을 정리하면 전위-pH도 상에서 H⁺이온 또는 OH⁻이온을 포함하는 평형 반응은 수직선, 전자를 포함한 평형 반응은 수평선, 그 어느 쪽을 포함한 평형 반응은 대각선으로 나타난다. 여기에서 Cu - H₂O계의 전위 - pH 도표를 그리려면 Cu 화학종이 공통으로 안정한 영역을 둘러싸는 직선부분을 남기고 그 나머지 부분을 삭제하면 된다. 이 방법에 의해 3개의 온도 (298K, 323K, 353K)에서 그린 Cu - H₂O계의 전위 - pH 도표를 그림 2에 나타내었다.

2.3 열역학 데이터의 이용

2.1, 2.2 절에서 이온의 활동도 계산이나 평형전위의 계산에 필요한 화학종의 표준생성 깃스 자유에너지, 표준생성 엔탈피, 표준 엔트로피, 정압열용량 등의 값은 열역학 데이터 표에 정리되어 있다 [2,5,6]. 또한 Criss와 Cobble 등은 각 온도의 표준 상태에서 H⁺ 이온의 부분 몰 엔트로피를 시행착오하에 잘 ‘선택’하여 기타 이온의 상대적인 부분 몰 엔트로피 값이 선형 관계로 정리되는 Correspondence principle을 이용하여 이온의 부분 몰 정압열용량의 온도평균치를 추정하는 방법에 대해 상세하게 보고하고 있다 [7,8]. 그들의 보고 값은 상온 이상의 온도에서 전위 - pH 도표를 그리는 경우에 이용할 수 있다. 현재에도 많은 연구자에 의해 신뢰성이 높은 데이터의 수집과 넓은 온도 압력 범위에서의 미지 데이터를 정밀하게 추정하는 방법의 제안이 이루어지고 있으며 특히 Shock 와 Helgeson 등의 공헌이 현저하다 [9,10]. 또한 H⁺ 이온의 표준생성 부분 몰 깃스 자유에너지, 표준생성 부분 몰 엔탈피, 표준 부분 몰 엔트로피(그리고 부수적으로 부분 몰 정압열용량)를 모두 0으로 하고 기타 이온의 열역학 데이터 (부분 몰량의 상대치)를 순차적으로 결정한 Shock 와 Helgeson이나 Latimer 등의 방법 [11,12]과 Criss와 Cobble 등이 방법에는 기준이 다르므로 양방의 데이터를 혼재하여 사용하는 경우에는 주의가 필요하다. 화학반응이나 전기화학반응의 전후에는 원자의 수나 전하가 보존되기 때문에 반응 전후의 열역학 양의 ‘변화’에 주목하면 항상 기

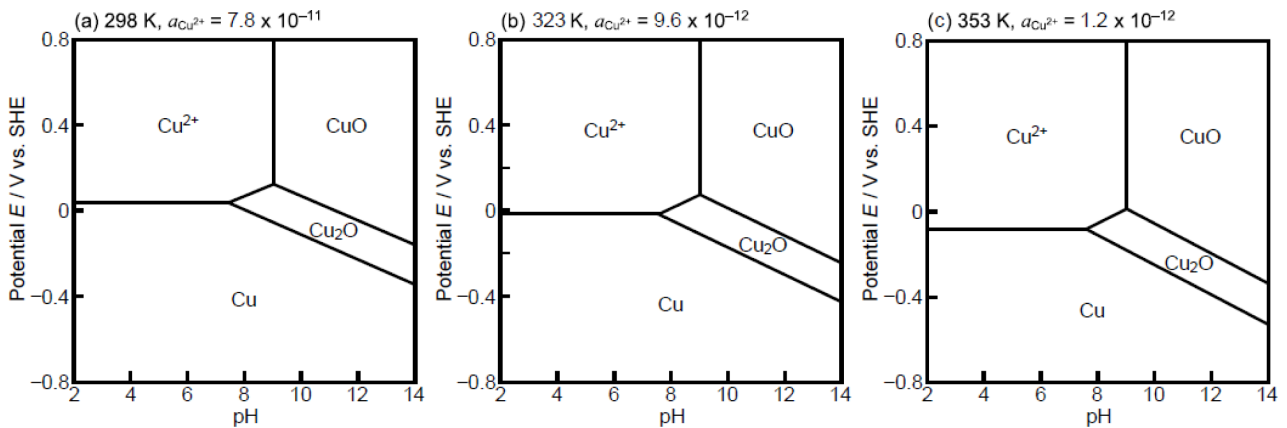


Fig. 2. Potential – pH diagram in Cu - H₂O system when CuO and Cu²⁺ ion are in equilibrium at pH 9. (a) 298K (b) 323K (c) 353K

준에 상당하는 부분이 상쇄되므로 이러한 임의성이 인정되지만 여러 데이터 표로부터 얻은 열역학데이터를 혼재하여 사용하는 경우는 각각의 열역학데이터가 어떠한 기준에서 결정되었는가에 대해 확실하게 확인하는 것이 필요하다. 이처럼 열역학적 데이터를 직접 구하기는 어렵지만 훌륭한 선학자들에게 의해 여러분들은 쉽게 데이터를 구할 수 있다는 사실은 반드시 알고 지나가길 바란다[4,13].

3. 수용액에서 전위의 결정

앞의 장에서는 pH 9에서 CuO와 Cu²⁺ 이온이 평형할 때의 Cu²⁺ 이온의 활동도에서 그린 Cu - H₂O 계의 전위 - pH 도표를 나타내었다(그림 2). 만약 Cu 나노입자를 형성하고 싶은 경우에는 욱 중의 전위를 Cu의 안정영역으로 하여 진행하면 된다. 그러나 여기에서 2가지의 문제가 발생한다. 첫 번째는 욱 중의 전위를 어떻게 제어할 것인가이고 두 번째 문제는 욱 중의 전위를 어떻게 측정할 것인가 라는 것이다.

우선 전위의 제어방법에 관해서 무전해 도금 방법에서 혼성 전위의 개념을 따르면 된다. 무전해 도금 욱에서 침지 시킨 시료의 표면에서는 다양한 산화 반응과 환원 반응이 진행된다. 예를 들면 수소 이온의 환원반응, 물의 산화환원반응, 금속 이온종의 산화환원반응 등이다. 시료를 침지 시킨 상태에서는 당연히 외부에 전류를 흐르게 할 수 없다. 즉 시료 표면에서 진행되는 모든 산화 반응의 전류의 합과 모든 환원반응의 전류의 합이 같게 된다. 다시 말하면 시료를 침지 시킨 경우에 나타나는 전위(침지 전위)는 이 조건이 성립하는 값에서 결정된다. 이 전위는 복수의 전극반응 속도에 의해 결정되기 때문에 혼성 전위라고 한다 [14]. 이상을 모식

도로 나타내면 그림 3과 같이 된다. 이러한 개념을 조금 확장하여 용액 중의 어느 작은 한 위치에서 전위를 생각해보면, 이 경우도 산화 전류의 합과 환원전류의 합은 같다. 만약 거기에 금속 나노입자가 존재하는 경우 그 표면의 전위도 무전해 도금 욱에 침지한 재료 표면의 전위와 마찬가지로 결정된다. 예를 들어 환원제를 첨가하면 그 자체가 산화되기 쉬우므로 같은 전위에서 산화 전류의 값이 커진다. 그러므로 산화 전류와 환원전류가 균형을 이룬 전위(혼성 전위)는 음의 방향으로 시프트된다(그림 4a). 반면 산화제를 첨가하면 그 자체가 환원되기 쉬우므로 같은 전위에서의 환원전류의 값이 커져서 혼성 전위는 양의 방향으로 시프트된다(그림 4b). 실제에서는 환원제나 산화제의 첨가 때문에 pH가 변화하거나 착체를 형성하는 경우가 있다. 또한, 소량의 환원제나 산화제의 첨가로 급격히 전위가 변화하는 경우도 있으므로 그 정도로 단순하지 않지만, 기본적으로는 이 산화 전류와 환원전류의 균형을 생각하는 것으로 전위제어의 지침을 얻을 수 있다.

한편, 전위의 측정은 매우 고심되는 문제이다. 우선 금속 나노입자는 반응 초기에는 용액 전체로부터 핵이 석출하는 균일핵성 반응이지만 용액의 내부전위는 원리적으로 측정할 수 없다. 거기서 한 걸음 양보하여 석출 초기의 금속 핵 상에서의 금속의 석출(불균일 핵생성반응)을 논의하기 위해 금속 핵의 전위를 측정하려 해도 거기에 전위 측정용 단자를 연결하는 것은 사실상 불가능하다. 그러므로 현재 제일 나은 방법은 석출시키고 싶은 금속 나노입자와 같거나 비슷한 촉매 활성을 가지며 전기화학적으로 안정한 금속재료를 전극으로 이용하여 전위측정을 하고 그 값을 금속 나노입자 표면에서의 혼성 전위와 거의 같다고 가정하여 사용하는 것이다. 석출시키고 싶은 금속 나노 입자와 같거나 그

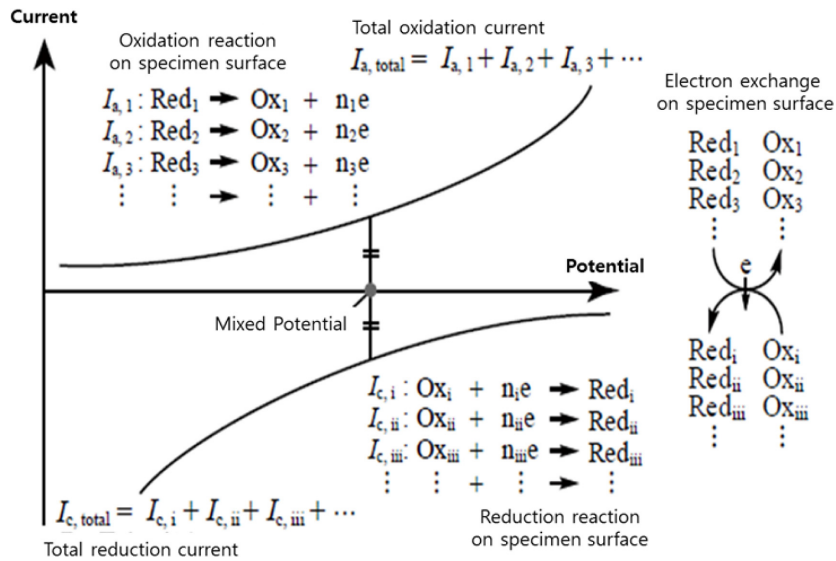


Fig. 3. i-v curve and mixed potential of specimen surface in electroless plating solution.

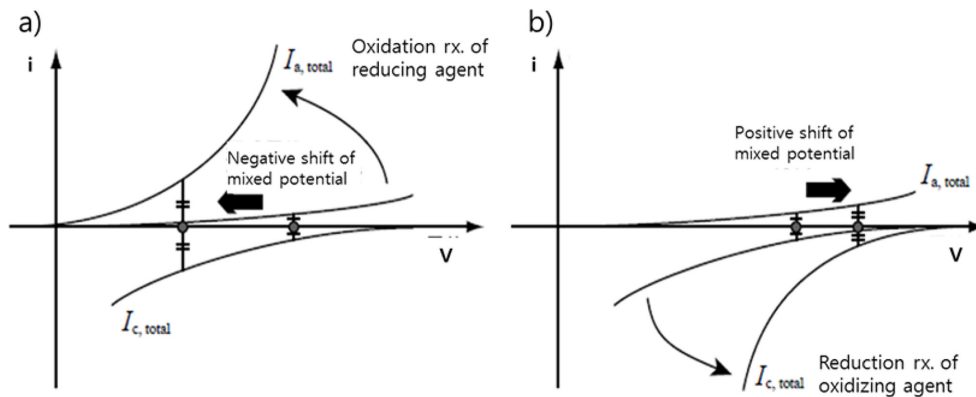
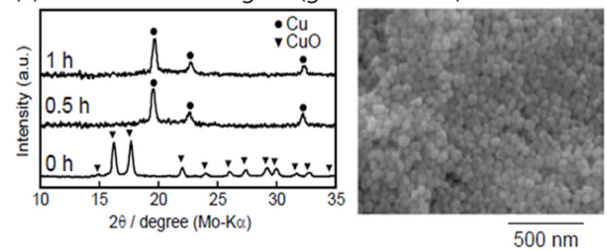


Fig. 4. Mixed potential variation when (a) reducing agent and (b) oxidizing agent are added.

와 유사한 촉매 활성이 필요한 것은 전극을 침지시키는 것에 의해 옥 중의 산화 전류와 환원전류의 균형(및 혼성전위)이 크게 변화하는 것을 방지하기 위해서이다.

필자는 이상의 개념이 유효한지 아닌지를 확인하는 실험을 실시하였다 [15]. 그림 5는 CuO 현탁 수용액에 금 전극을 침적한 뒤, 히드라진 첨가를 첨가하여 Cu의 안정영역 혹은 Cu₂O의 안정영역으로 유지시킨뒤 금 전극에서 얻은 생성물의 Cu의 안정영역에 전위를 유지한 경우 30 분 후에는 모든 CuO가 금속 Cu로 환원되는 것에 반해 Cu₂O의 안정영역에 전위를 유지한 경우, 1 시간 후에 모두 Cu₂O로 환원되었다. 이처럼 똑같은 원료인 CuO 분말로부터 다른 산화 상태의 입자를 얻는 것이 가능하였다. 첨가제로 젤라틴을 첨가한 경우 입자의 성장과 응집이 제어되어 입경 30 ~ 40nm 정도의 입자가 얻어졌지만, 젤라틴을 첨가하지 않은 경우는 입경이 500nm 정도의 큰 입자가 얻어졌다. 전위 - pH 도

(a) From Cu stable region (gelatin added)



(b) From Cu₂O stable region (no gelatin)

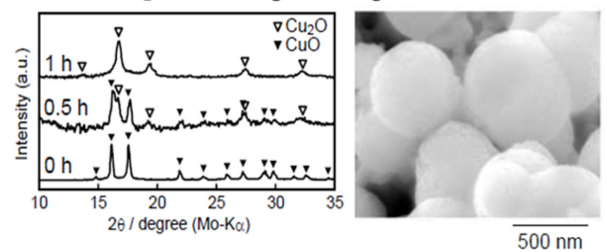


Fig. 5. XRD patterns and SEM images of precipitates on gold electrode from CuO emulsion. (pH adjust: hydrazine) (a) Cu stable region (b) Cu₂O stable region.

표는 열역학데이터를 사용하여 그린 상태도이며 속도론적인 정보는 포함하고 있지 않다. 그러므로 반응의 속도나 입자의 크기를 제어하기 위해서는 첨가제나 원료인 CuO 분말의 형상 - 비표면적 등의 검토가 더욱 필요하다. 그렇지만 이상과 같이 전위 측정에 약간의 오차가 있음을 고려하면서, 그 값을 전위 - pH 도표와 대조하면 금속 입자가 석출 가능한지 아닌지 또는 어떠한 산화 형태가 안정한지 등을 즉시 판별할 수 있으므로 금속 나노입자의 합성 공정을 신속하게 찾을 수 있다.

4. 비수용액계 용매에서 금속 나노입자의 형성

금속 나노입자의 형성은 물보다 전기화학적으로 안정한 비 수계용매에서 행하는 경우가 많다. 그렇지만 매우 많은 종류의 비수용액계 용매에서의 열역학데이터가 한정되어 있는 상황에서 산화환원전위나 용해도 등을 계산하는 것이 어렵다. 그러나 이러한 경우에도 금속이온/금속의 평형전위를 실측하는 것에 의해 수용액계와 같은 열역학적 고려가 가능할 것으로 기대된다. 여기에서는 에틸렌글리콜 (Ethylene glycol: EG) 용매에서 Co(II)/Co 산화환원 쌍의 평형전위를 구하고 그 정보를 이용하여 코발트 나노입자를 얻는 것을 실험한 결과에 대해 소개한다 [16]. 그림 6에 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 을 용해한 EG에서 측정된 cyclic voltamogram (CV)을 나타내었다. 점선은 potentiostat에 의해 측정된 통상의 CV이고 실선은 potentiostat와 QCM (Quartz Crystal Microbalance)법을 조합하여 Au sputter 한 수정진동자 기관의 중량변화로부터 코발트의 석출용해반응의 전류효율을 100%로 가정하여 전류밀도를 계산하는 것으로부터 구하여 그린 CV이다. 그림 6의 점선으로 표시한 통상의 CV에서 약 0.9V vs. Ag/

AgCl보다 비한(낮은) 전위에서 EG의 환원분해반응이 기인하는 큰 전류의 상승이 보인다. 통상의 CV에서는 이 EG의 환원분해반응에 기인하는 전류가 너무 커서 코발트의 환원석출반응에 기인하는 전류가 관찰되지 않았다. 이처럼 용매의 환원분해와 함께 금속이 석출하는 프로세스에서는 통상의 CV에 의해 금속이온/금속의 평형전위를 아는 것은 어렵다. 이에 비해 QCM법을 병용하여 구한 CV은 중량변화를 수반하는 코발트의 환원석출이나 산화용해의 정보만 포함되어 있다. 그림 6의 실선에 표시한 QCM법을 병용하여 구한 CV로부터 1.3V까지 전위를 주사하는 Au sputter 한 수정진동자 기관의 표면이 모두 코발트로 덮인 후에는 약 0.77V를 경계로 산화전류와 환원전류가 바뀌는 것을 알 수 있다. 따라서 본 계에서 Co(II)/Co 산화환원 쌍의 평형전위는 약 0.77V vs. Ag/AgCl로 구해진다.

이상의 결과로부터, 코발트가 전착된 수정진동자 기관의 침지 전위가 0.77V vs. Ag/AgCl 이하가 되기 위해 필요한 하이드라진의 양을 실험을 통해 구

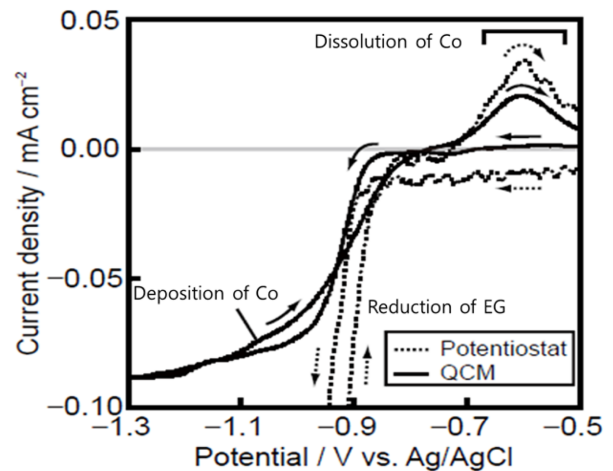


Fig. 6. CV in 0.05M $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and 0.2M NaOH in ethylene glycol solution using potentiostat and QCM.

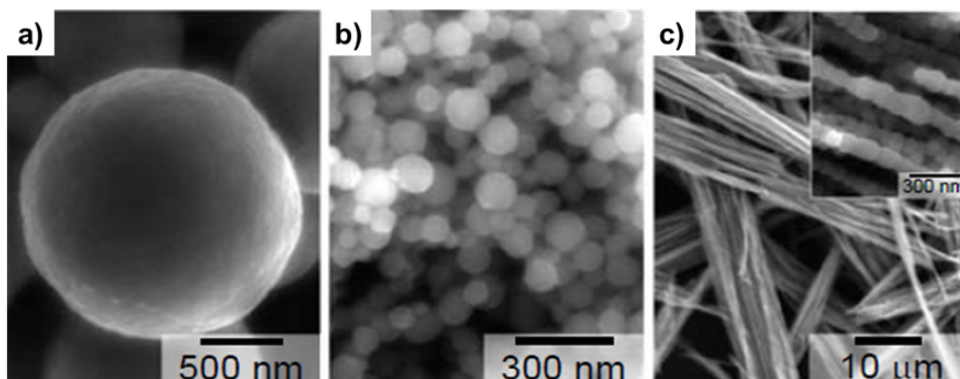


Fig. 7. Co nanoparticles and nanowires from 0.05M $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and 0.2M NaOH in ethylene glycol solution. (a) Without $\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (b) $[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ added (c) $\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and magnetic field were applied.

했다. 실제로 필요한 량의 하이드라진을 첨가한 욕에서 반응을 한 것에 의해 평균 입경이 약 1.3 μm 의 코발트 입자를 얻을 수 있었다. 그림 7a에 얻은 코발트 입자의 주사전자현미경 사진을 나타내었다. 또한, 핵 형성제로 헥사클로로백금(IV)산 6수화물(hexachloroplatinate(IV), $[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)을 0.10 mM 첨가하는 것에 의해 평균 입경이 약 97 nm의 코발트 나노입자를 얻었다(그림 7b). 또한 자기장에서 반응을 하는 것에 의해 평균직경이 약 97 nm, 길이 100 nm 이상의 코발트 나노 와이어를 얻을 수 있었다(그림 7c). 실측한 평형전위는 전위 - pH 도표와 마찬가지로 속도론적인 정보는 포함하고 있지 않지만, 금속의 석출 조건은 즉시 결정할 수 있다. 금속 나노입자를 얻기 위해서는 또한 입자 성장 시의 핵의 수를 결정하는 핵형성제나 입자성장을 억제하는 분산제 - 응집억제제 등의 첨가에 의한 반응속도의 제어가 필요하지만, 열역학정보를 이용하면 거기에 이르기까지의 과정이 매우 쉬워지고 그 결과, 그 전에 있는 입경이나 형태의 제어방법 개발에 보다 주력하는 것이 가능하다.

5. 결 론

본 논문에서는 원저자가 전위 - pH 도표로 대표되는 열역학 정보를 어떻게든 실제의 금속 나노입자 형성 프로세스의 구축에 이용할 수 없을까 시행착오를 거쳐 얻은 지식과 결과를 소개했다. 여기에서 소개한 개념, 특히 전위측정에 관해서는 엄밀하지 않을 수도 있다. 그러나 엄밀하지 않기 때문에 전위측정을 하지 않고 이에 관련한 유익한 열역학정보를 이용하지 않는 것은 매우 아깝다. 이것이 본 논문에서 소개한 일련의 연구를 시작한 동기이다. 전위측정에 관한 엄밀성의 문제는 존재하지만, 다행히 금속 나노입자 형성 프로세스의 구축에 대해서도 열역학정보에 기초한 고찰이 매우 유효하다는 것을 나타내는 것이 가능하였다. 열역학정보는 많은 연구자의 피와 땀의 결과인 방대한 데이터 집에서 가져와도 좋고, 본 논문에서 소개한 것처럼 실측하여도 좋다. 특히 열역학데이터가 충분히 정비되어 있지 않은 유기용매나 이온 액체 등의 비수계용매를 이용하는 경우는 평형전위 등의 실측이 가장 빠르고 중요한 것으로 생각된다.

감사의 글

본 논문은 산업자원부 에너지기술개발사업(과제번호 20143010031770)의 연구비로 작성되었고, 정

확한 번역을 도와주신 INCRENO의 김상호 박사와 편집을 도와준 김민경 연구원께 감사함을 전합니다.

Nomenclature

- $\tilde{\mu}_i$: 화학종 i 의 전기화학포텐셜
- μ_i : 화학종 i 의 화학포텐셜
- a_i : 화학종 i 의 활동도
- Φ_S : 용액의 내부 전위
- $\Delta_f G_T^0$: 반응 화학종의 표준 생성 깃스 자유에너지
- $\Delta_f H_T^0$: 반응계와 생성계 화학종의 생성 엔탈피 총합의 차이
- $\Delta_f H_{298.15}^0$: 반응계와 생성계 화학종의 표준 생성 엔탈피 총합의 차이
- $\Delta_f S_T^0$: 반응계와 생성계의 화학종 반응 엔트로피 차이
- $\Delta_f S_{298.15}^0$: 반응계와 생성계의 화학종의 표준 반응 엔트로피의 총합의 차이
- $\Delta_f C_p$: 반응 화학종의 정압 열용량 차이

References

- [1] 渡邊 正, 金村聖志, 益田秀樹, 渡邊正義, 電氣化學; p.31 (丸善(株)), (2001).
- [2] W. M. Latimer; The Oxidation States of the Elements and their Potentials in Aqueous Solutions (2nd ed.), (Prentice-hall INC., Englewood Cliffs, N. J., (1959).
- [3] 高橋正雄, 増子 昇, 電解百話-第9話, ソーダと塩素, **1**, p.34 (1999).
- [4] 玉虫伶太, 電氣化學第 2版, p.111, 東京化学同人, (1991).
- [5] O. Kubaschewski, C. B. Alcock ; Metallurgical Thermochemistry (5th ed. Revised and enlarged), Elsevier, New York, (1979).
- [6] D. R. Stull, H. Prophet, JANAF Thermochemical Tables (2nd ed.), NSRDS-NBS, Washington, DC, (1971).
- [7] C. M. Criss, J. W. Cobble, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, (1964) 5385.
- [8] C. M. Criss, J. W. Cobble; *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, (1964) 5390.
- [9] E. L. Shock, H. C. Helgeson; *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52**, (1988) 2009.
- [10] E. L. Shock, D. C. Sassani, M. Willis, D. A. Sverjensky; *Geochim. Cosmochim. Acta*, **61**, (1997) 907.
- [11] W. M. Latimer, R. M. Buffington ; *J. Am. Chem. Soc.*, **48**, (1926) 2297.
- [12] W. M. Latimer, K. S. Pitzer, W. V. Smith; *J. Am.*

- Chem. Soc.*, **60**, (1938) 1829.
- [13] J. O'M. Bockris, A. K. N. Reddy, M. Gamboa-Aldeco, *Modern Electrochemistry 2A Fundamentals of Electroics* (2nd. ed.), KLUWER ACADEMIC/PLENUM PUBLISHERS, (2001).
- [14] 春山志郎, 表面技術者のための電気化学, 第2版, (丸善 (株)) 2005.
- [15] S. Yagi, H. Nakanishi, T. Ichitsubo, E. Matsubara, *J. Electrochem. Soc.*, **156**, 8, (2009) D321.
- [16] M. Kawamori, S. Yagi, E. Matsubara, *J. Electrochem. Soc.*, **159** 2, (2012) E37.