

정전위 양극 산화에 의한 나노다공성 금 구조의 초미세 전극 제작

신서인 · 이시연 · 김종원*

충북대학교 화학과

(접수 2022. 8. 29; 게재확정 2022. 9. 17)

Fabrication of Ultramicroelectrodes with Nanoporous Gold Structures by Potentiostatic Anodization

Seoin Shin, Siyeon Lee, and Jongwon Kim*

Department of Chemistry, Chungbuk National University, Cheongju, Chungbuk 28644, Korea.

*E-mail: jongwonkim@chungbuk.ac.kr

(Received August 29, 2022; Accepted September 17, 2022)

요약. 나노 다공성 구조를 가지는 전극은 매우 큰 전기화학적 표면적을 지니기 때문에 그 형성 방법에 대한 연구가 다양하게 이루어져 왔다. 본 논문에서는 정전위 양극 산화를 이용하여 초미세전극(ultramicroelectrode, UME) 표면에 나노 다공성 금(nanoporous gold, NPG) 구조를 도입하는 방법을 연구하였다. 1 M KCl을 포함하는 0.1 M 인산완충용액(pH 8)에서 1.3 V의 정전위를 가해 주면 잘 정의된 NPG 구조가 UME 표면에 도입되었다. NPG-UME 형성에서 인가 전위와 반응 시간, 그리고 전극의 크기가 형성된 NPG 전극의 거칠기 인자(roughness factor, R_f)에 미치는 영향을 관찰하여 양극 산화 효율을 조사하였다. 10분 정도의 짧은 시간에 2000정도의 큰 R_f 값을 가지는 NPG-UME를 만들 수 있었는데, 전기화학적 글루코오스 검출에 효과적으로 활용 가능하였다. 본 연구 결과는 적은 시료량으로 전기화학적 분석을 수행하는 경우 응용성이 클 것으로 기대한다.

주제어: 초미세전극, 나노다공성 금, 양극 산화, 정전위, 거칠기 인자

ABSTRACT. Because the nanoporous electrodes has large electrochemical surface areas, extensive studies have been focused on their fabrication methods. In this paper, a method for introducing a nanoporous gold (NPG) structure on the surface of an ultramicroelectrode (UME) using potentiostatic anodization was investigated. A well-defined NPG structure was introduced on the surface of the UME when a potential of 1.3 V was applied in 0.1 M phosphate buffer solution (pH 8) containing 1 M KCl. The anodic oxidation efficiency was investigated by observing the effect of the applied potential, the reaction time, and the size of the electrode on the roughness factor (R_f) of the prepared NPG-UMEs. In a short time of about 10 minutes, NPG-UME with a large R_f value of about 2000 could be prepared, which could be effectively used for electrochemical glucose detection. The results shown in this work are expected to have great applicability when performing electrochemical analysis with a small sample volume.

Key words: Ultramicroelectrode, Nanoporous gold, Anodization, Potentiostatic, Roughness factor

서론

전기화학 측정에서 전극 표면적은 전류 측정에 직접적으로 영향을 주기 때문에, 표면적의 조절은 매우 중요한 실험 변수 중의 하나이다. 전극의 기하학적 표면적 크기를 조절하는 것이 일차적으로 중요하지만, 제한된 기하학적 전극 크기에서 표면 거칠기를 변화시켜 실제 전기화학 측정에서 전자 전달 과정에 참여하는 전기화학적 표면적(electrochemical surface area, ESA)을 조절하는 것도 중요하다. 나노미터 수준의 다공성 구조를 도입하여 ESA를 크게 증가시키는 방법은 제한된 기하학적 면적의 전극에

서 전기화학 측정 과정의 전류를 증가시키는 방법으로 널리 연구되어 왔다.¹

나노다공성 구조를 형성하는 방법중의 하나로 나노다공성 금(nanoporous gold, NPG) 구조를 형성하는 방법과 응용에 대한 연구가 다양하게 이루어져 왔다.^{2,3} 진한 질산 용액에서 Ag-Au 합금층의 Ag만을 선택적으로 녹여 내 NPG를 형성하는 방법과 그 응용에 대한 연구가 널리 수행되었다.^{4,5} 진한 질산을 사용하는 가혹한 NPG 형성 조건의 대안으로 전기화학적 양극 산화 기법이 개발이 되었는데,⁶ 본 연구진은 양극 산화 기법을 이용하여 NPG 전극을 형성하는 방법에 대하여 꾸준히 연구를 수행해왔다. 큰

ESA를 지니는 NPG 전극은 카복실산 전해질 조건에서 양극 산화 기법으로 효율적으로 형성될 수 있음이 보고되었다.⁷ 본 연구진은 염소 이온이 포함된 완충 용액 조건하에서 짧은 시간에 잘 정의된 NPG 전극 제작이 가능함을 보고한 바 있다.⁸

최근 본 연구진은 수십 마이크로미터 수준의 크기를 가지는 초미세전극(ultramicroelectrode, UME)에 간단한 전위 주사 방법을 이용해 NPG 구조를 도입하는 방법을 보고하였다.⁹ UME는 매우 작은 전극 크기에서 유래하는 낮은 저항 강하, 빠른 이중층 충전 등의 고유한 전기화학적 특성을 가진다.¹⁰ 이러한 고유한 장점 때문에 UME는 다양한 전기화학 및 분석화학적 응용에 활용되어 왔다.^{11,12} 하지만 UME는 크기가 매우 작기 때문에 측정되는 전류의 크기도 비례하여 작아진다는 단점을 가지고 있다. UME에 NPG 구조를 도입하는 연구는 작은 전극 크기를 유지하면서도 ESA를 증가시켜 전기화학적 측정을 유리하게 하고자 하는 데 의의가 있다. 본 연구에서는 정전위 조건에서 양극 산화를 통해 NPG 구조가 도입된 UME(NPG-UME)를 형성하는 방법에 대한 연구를 수행하였다. 최적의 양극산화 정전위 조건을 찾아내고, 양극 산화 반응 시간에 따른 NPG 형성 효율을 관찰하였다. 형성된 NPG-UME의 특성을 규명하였고 전기화학적 글루코오스 검출 전극으로서 응용 가능성을 제시하였다.

실 험

실험에 사용한 용액은 3차 증류수(Milli-Q, 18.2 M Ω ·cm)로 제조하였다. 진한 H₂SO₄ (95%)는 Merck에서 구입하였고, 그 외 다른 시약은 Aldrich에서 구입해 사용하였다. 0.1 M 인산완충용액(pH 8) 및 0.1 M H₂SO₄ 용액을 각각 산성 및 중성 조건의 지지전해질로 사용하였다. 모든 전기화학 실험 전에 질소 가스를 5분동안 불어넣어 주어 산소를 제거하였다. 전기화학 측정은 CHI600E (Instrument) 전압전류기를 사용하여 수행하였다. 기준 전극과 보조 전극은 각각 Pt 코일과 Ag/AgCl (3 M NaCl)을 활용하였다. 나노다공성 전극의 구조를 관찰하기 위해 Carl Zeiss사의 Ultra plus 모델을 사용하여 전계방사형 주사전자현미경(scanning electron microscopy, SEM) 사진을 얻었다.

UME는 Au 선(지름 12.7 μ m, 25 μ m, 50 μ m)을 유리 모세관(Kimble)에 삽입한 후 진공에서 가열하여 감싸는 방법으로 제작하였다.¹³ 만들어진 UME는 모래종이 또는 알루미나 가루를 이용해 연마한 후 0.1 M H₂SO₄ 용액에서 전압 순환을 통해 세척하는 과정을 거친 후 사용하였다. 통상적으로 사용하는 Au 막대 전극(지름 2 mm, CH Instrument)도 비교 목적으로 사용하였다. NPG-UME는 1 M KCl을

포함하는 0.1 M 인산완충용액에서⁹ 정전위를 일정한 시간 가해주는 방법으로 형성하였다. 형성된 전극의 ESA는 0.1 M H₂SO₄에서 얻은 Au 표면의 순환전압전류도(cyclic voltammograms, CV)에서 산화물 환원 피크에 소모된 전하량을 적분하여 산출하였다.¹⁴ 거칠기 인자(Roughness factor, R_f)는 나노다공성 전극의 ESA를 전극의 기하학적 면적으로 나누어 계산하였다.

결과 및 고찰

양극 산화를 활용한 전기화학적 NPG 형성 법에서는 일반적으로 일정한 전위를 걸어주는 정전위 기법이 활용되어 왔다.^{7,15} 1 M KCl을 포함하는 0.1 M 인산완충용액 조건하의 Au 막대 전극의 경우 양극 산화에 의한 NPG 형성은 매우 좁은 한정된 범위의 정전위 조건에서만 가능하다는 것이 보고된 바 있다.⁸ Au 막대 전극에 전위 주사를 가하면 갑자기 전류가 떨어지는 전위가 관찰이 되는데(Fig. 1a, left inset), 이 전위보다 약간 작은 전위 값을 걸어 주는 경우에만 양극 산화가 가능하였다. 이와는 대조적으로 Au UME의 경우에는 전위 주사 과정에서 급격하게 전류가 떨어지지 않고 1.1 V 부근에서 최대 전류치를 나타내고 이후 서서히 전류가 감소하다가 1.3 V 근처에서 전류가 빠르게 감소하였다(Fig. 1a, right inset). 따라서 Au UME의 경우에는 NPG 형성을 위한 양극 산화 정전위를 전위 주사 과정으로부터 정할 수가 없었고, 대신 임의의 정전위를 가하여 양극 산화 가능 여부를 조사하였다.

Fig. 1a는 1 M KCl을 포함하는 0.1 M 인산완충용액에서 Au UME에 1.3 V의 정전위를 가해 주었을 때 시간에 따른 전류 거동을 보여준다(양극 산화 전위 결정에 관한 내용은 뒤에 설명한다). 시간에 따라 약간 감소하기는 하지만 일정한 전류가 100초 동안 흘러 양극 산화가 진행되는 것을 확인할 수 있다. 양극 산화 과정을 거친 후 0.1 M H₂SO₄에서 얻은 Au UME의 CV를 Fig. 1b에 나타냈는데, R_f 값이 양극 산화 전(Fig. 1b inset)의 2에서 743으로 크게 증가한 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 Au UME의 경우에도 특정 정전위 조건에서 짧은 시간에 NPG-UME 형성이 효과적으로 가능함을 보여 준다. 정전위를 걸어 주어 양극 산화를 하기 전에 전위 주사 과정(Fig. 1a, right inset)을 수행하지 않았을 때는, 형성된 NPG-UME의 R_f 값이 60%정도 감소하는 결과를 얻었다. 옥살산 전해질 조건에서 정전위를 가해 NPG를 형성하는 경우에도 정전위 인가 전에 전위 주사 과정이 필요 하였다.⁷ 전극 표면에 바로 정전위를 인가 하는 것에 비해 전위 주사 과정이 있으면 표면 전처리 효과가 있는 것으로 추정되어, 앞으로 보고하는 결과에서는 정전위 양극 산화를 수행하기 전에 전위 주사 과정을 거

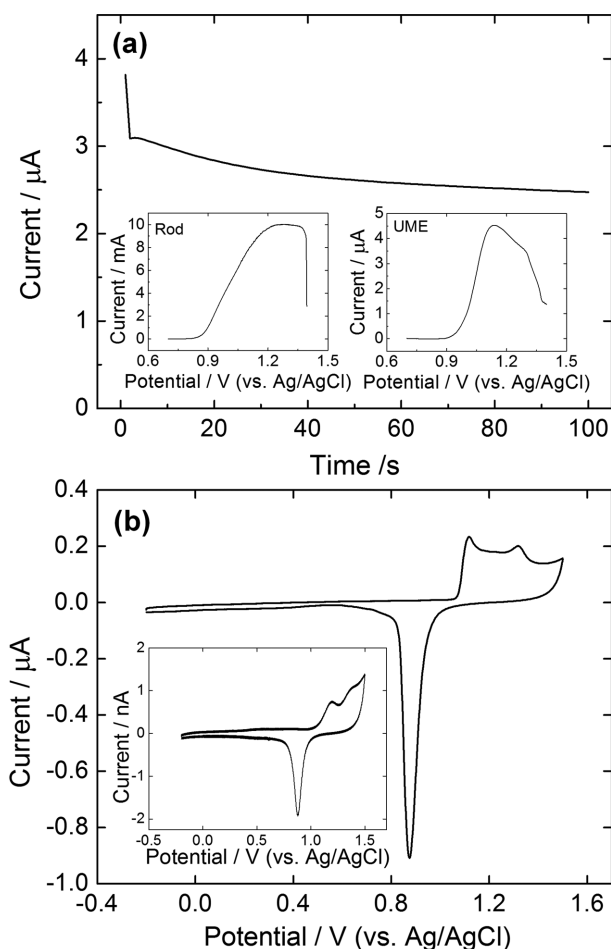


Figure 1. (a) Amperometric response of UME ($25\ \mu\text{m}$) at a constant applied potential of $1.3\ \text{V}$ in $0.1\ \text{M}$ phosphate buffer ($\text{pH}\ 8$) containing $1.0\ \text{M}$ KCl. The insets show the linear scan voltammograms of the Au rod electrode (left) and UME (right). (b) Cyclic voltammogram of a UME ($25\ \mu\text{m}$) after the formation of NPG in $0.1\ \text{M}$ H_2SO_4 . The inset shows the cyclic voltammogram of the bare UME before NPG formation.

쳤다.

UME에서 양극 산화를 통해 NPG를 형성할 때, 작동 가능한 정전위 영역을 조사하기 위하여 몇 가지 다른 전위 조건에서 양극 산화를 시도하여 얻어진 NPG-UME의 R_f 값을 Fig. 2에 도시하였다. $1.3\ \text{V}$ 에서 양극 산화의 효율이 가장 크게 나타났고, 정전위가 이 값보다 커지거나 작아지면 양극 산화에 의한 NPG의 R_f 값은 급격히 감소하였다. 양극 산화가 가능한 전위 범위는 $50\ \text{mV}$ 정도로 좁은 범위에 한정되었는데, 이는 Au 막대 전극의 경우에도 수십 mV의 좁은 범위에서만 양극 산화가 가능한 선행 연구 결과와 잘 일치한다.⁸ UME의 크기가 감소할수록 형성되는 NPG의 R_f 값은 커져 양극 산화가 더 효과적으로 일어난다는 것을 확인할 수 있다. 전위 주사에 의해 NPG-UME를 형성하는

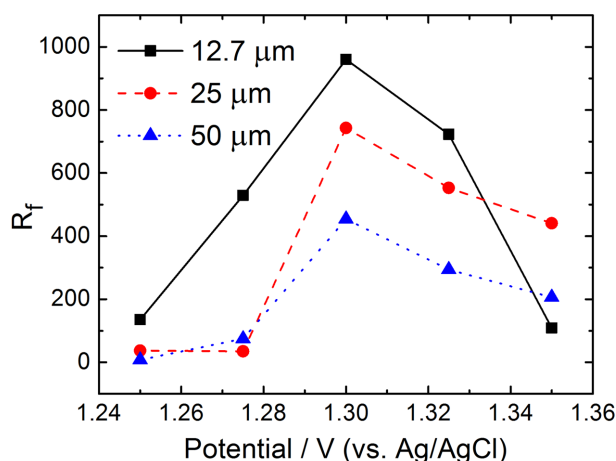


Figure 2. Dependence of R_f of NPG-UMEs on the applied potentials during the anodization for $100\ \text{s}$ in $0.1\ \text{M}$ phosphate buffer ($\text{pH}\ 8$) containing $1.0\ \text{M}$ KCl.

이전의 연구에서도 UME의 크기가 작아질수록 양극 산화의 효율이 증가한다는 결과가 보고된 바 있다.⁹ 통상적인 전극에 비해 UME는 그 크기가 수십 마이크로 미터로 작아 물질 전달이 향상되는데,¹⁰ UME가 더 작아 질수록 물질 전달 향상 효과가 더 커져 좀 더 효과적인 양극 산화가 가능한 것으로 추측된다.

UME에서 양극 산화의 최적 전위로 확인된 $1.3\ \text{V}$ 조건에서 양극 산화 반응 시간에 따라 형성되는 NPG-UME의 R_f 값을 Fig. 3에 도시하였다. 반응 시간이 증가함에 따라 형성되는 NPG-UME의 R_f 값은 선형으로 증가하였다. UME의 크기에 따라 약간의 차이는 있었지만 일정 반응 시간 후에는 형성된 NPG-UME의 R_f 값이 감소하였다. 10분 내외의 반응 시간으로 2000 수준의 매우 큰 R_f 값을 가지는 NPG-

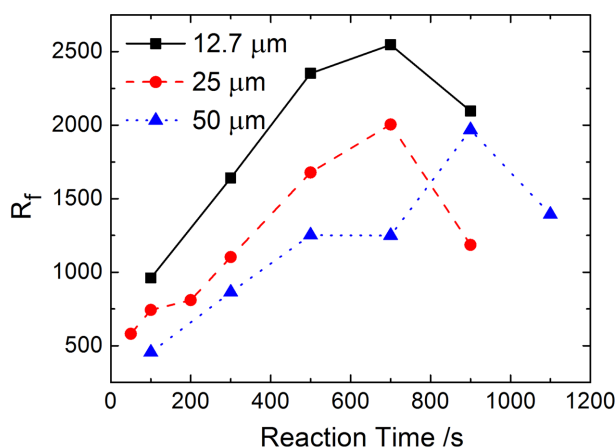


Figure 3. Dependence of R_f of NPG-UMEs on the anodization times at $1.3\ \text{V}$ in $0.1\ \text{M}$ phosphate buffer ($\text{pH}\ 8$) containing $1.0\ \text{M}$ KCl.

UME를 형성하는 것이 가능하였다. 반응시간이 증가할수록 UME에서 NPG 형성되는 층의 두께가 깊어지고 따라서 NPG의 R_f 값이 증가하는 것은 쉽게 이해할 수 있다. 하지만, 더 긴 시간의 양극 산화에서 형성된 NPG-UME의 R_f 값이 감소하는 것은 다소 이해하기 어렵다. Au 막대 전극에서는 반응 시간에 따라 초기에는 NPG의 R_f 값이 증가하다가 더 이상 증가하지 않고 일정하게 유지되었다.⁸

본 연구에서 보고하는 정전위 양극 산화에 의해 형성된 NPG-UME의 R_f 값은 이전에 다양한 방법으로 형성되어 보고된 NPG들과 비교해 매우 큰 값이다. Au 막대 전극과 비교하여 동일한 시간의 양극 산화에 비해 두배 이상 더 큰 R_f 값의 NPG를 UME에서 얻어 낼 수 있었다. 전위 주사 방법에 의한 NPG-UME의 형성은 매우 간단하기는 하지만 R_f 값이 수백 정도로 제한되었다. Fig. 3에서도 UME의 크기가 감소할수록 R_f 값이 증가하였는데, 이는 Fig. 2에서 얻어진 결과와 유사한 것이다. 본 연구 결과를 종합하면 정전위 양극 산화를 통해 통상적으로 많이 사용되는 25 μm 내외의 크기를 가지는 UME에 R_f 값 1000 이상의 NPG 구조를 수 분 이내에 도입하는 것이 가능하였다.

Fig. 4는 정전위 양극 산화로 얻어진 NPG-UME의 SEM 형상을 보여주고 있다. 정전위 양극 산화를 통해 전극 표면 전체에 걸쳐 균일한 나노다공성 구조가 형성된 것을 확인할 수 있다. UME의 크기가 작아짐에 따라 다공성 구조가 다소 조밀하게 형성이 되는 것처럼 보인다. SEM 형상의 차이가 명확하지는 않지만 이 결과는 이전 연구에서도 보고된 바 있듯이⁹ UME 크기 감소에 따른 NPG의 R_f 값의 증가 경향성을 뒷받침해 준다고 볼 수도 있다. 양극 산화 전에 평평한 전극의 표면은 양극 산화를 거치고 나면 Au 전극 부분이 함몰되어 주위의 유리 영역보다 아래로

내려간 모습을 보인다. 또한 형성된 NPG 영역과 주위 유리 모세관 벽 사이에 틈이 생기는 것도 확인이 된다. 여러 번의 반복 측정을 통해 우리는 이러한 전극 함몰과 틈새 간격이 전극마다 달라 지는 것을 확인하였다. 이번 연구를 통해 반복적인 전극 형성 과정에서 동일한 전극의 R_f 값에 재현성이 다소 떨어지는 경향이 있었는데, SEM 형상이 이러한 결과를 부분적으로 설명해 준다. 일반적으로 금속 전극과 절연체 사이의 틈은 충전 전류를 증가시켜 전기 화학적 분석 과정에서 단점으로 작용하므로, NPG-UME를 활용할 때 주의해야 할 것이다.

Fig. 5a는 NPG-UME를 이용하여 전기화학적 글루코오스 검출을 수행한 결과를 보여주고 있다. 글루코오스 농도를 증가시켜 줌에 따라 산화 전류는 직선적으로 증가하여 글루코오스 농도와 전류 사이에 직선 관계를 가지는

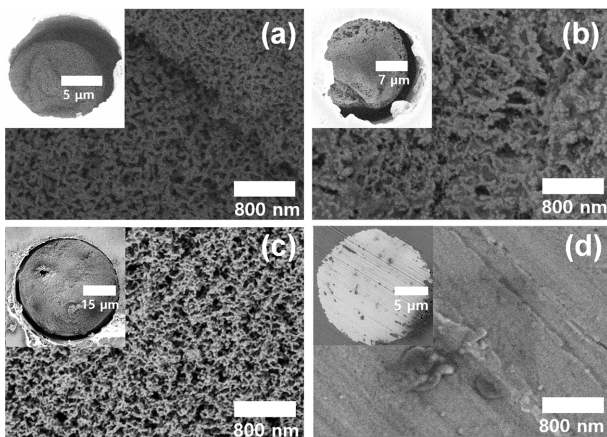


Figure 4. SEM images of UMEs after anodization at 1.3 V for 100 s with electrode sizes of (a) 12.7 μm , (b) 25 μm , and (c) 50 μm . (d) SEM images of a bare UMEs before anodization.

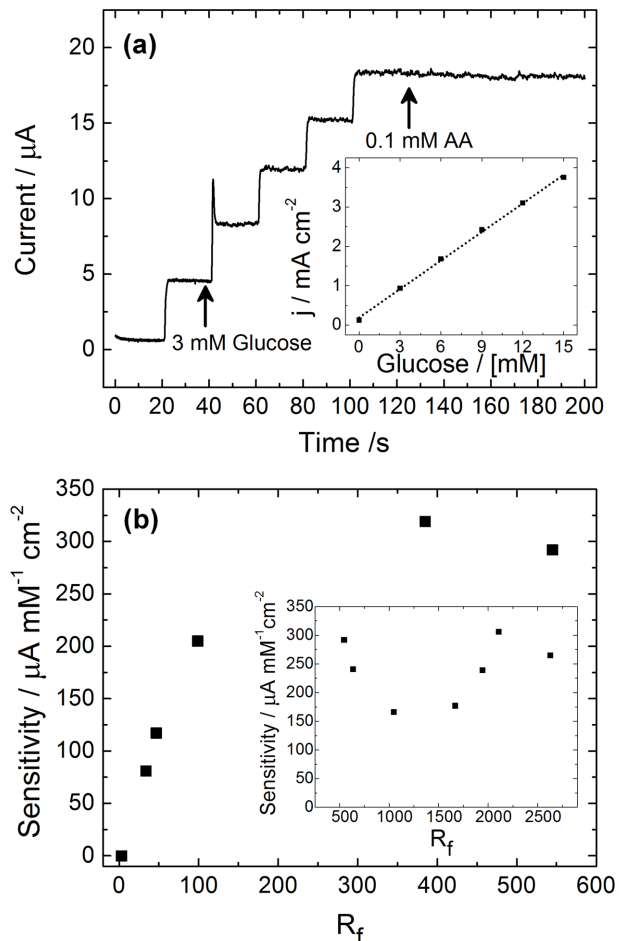


Figure 5. (a) Amperometric responses of NPG-UME (25 μm , R_f = 635) to added glucose (3, 6, 9, 12, and 15 mM) at 0.2 V in 0.1 M phosphate buffers (pH 7). The inset shows calibration plot obtained from amperometric responses. (b) Dependence of sensitivity during glucose detection on the R_f of NPG-UMEs (Inset corresponds to the extended R_f regions).

검증 곡선을 얻을 수 있었다(Fig. 5a inset). 검증 곡선에서 얻어낸 글루코오스 검출 민감도(sensitivity)가 NPG-UME의 R_f 값의 변화에 따라 어떻게 달라지는지 반복 측정하여 Fig. 5b에 도시하였다. R_f 값이 400 정도까지 증가할 때 민감도는 비례하여 증가하였지만, 그 보다 더 큰 R_f 값의 NPG-UME에서는 민감도가 더 이상 증가하지 않았다. NPG의 R_f 값이 커지면 전기화학적으로 활용 가능한 ESA가 커져 글루코오스 산화 전류가 증가하므로 검출 민감도가 증가하게 된다. 하지만, 나노다공성 구조 내부로 확산하는 물질의 전달 속도에 한계가 있으므로 다공성 구조에서 민감도 증가에는 한계가 있다.¹⁶ NPG-UME를 글루코오스 검출의 최대 민감도는 $300 \text{ A mM}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ 정도 수준으로 측정되었다. NPG-UME의 R_f 값이 500 이상으로 더 커지는 경우에는 검출 과정에서 전류가 불안정해지고 측정의 재현성이 나쁘게 나타났다(Fig. 5b inset). 본 연구에서 정전위 양극 산화를 이용해 매우 큰 R_f 값의 NPG-UME를 만들 수 있었는데, 아쉽게도 이렇게 매우 큰 R_f 값을 가지는 전극이 전기화학적 글루코오스 검출에는 큰 장점으로 작용하지는 못했다.

Fig. 6에서는 NPG-UME의 글루코오스 검출 민감도를 Au 막대 전극에 형성된 NPG 전극과 비교해 나타내고 있다. 비슷한 R_f 값의 NPG 전극 표면에 대하여 UME에서 얻어진 민감도가 Au 막대 전극에 비하여 두 배 정도 큰 결과를 확인할 수 있었다. 이 결과는 UME의 크기가 마이크로미터 수준으로 작은 데서 기인하는 빠른 물질 전달을 반영하는 것으로 해석할 수 있다. 비록 매우 큰 R_f 값의 NPG-UME의 제작이 전기화학적 글루코오스 검출의 민감도를 획기적으로 개선하지만 못하였지만 통상적인 Au 막대 전극과

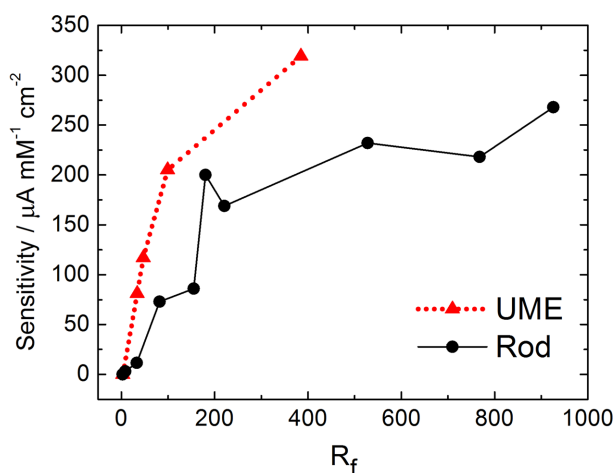


Figure 6. Dependence of sensitivity during glucose detection on the R_f of Au rod electrodes. The sensitivities of UMEs are same as those presented in Fig. 5b and included here for comparison purpose.

비교해서는 장점을 가진다고 할 수 있다. 나아가 UME를 이용해 분석하는 경우 통상적인 막대 전극에 비해 매우 적은 양의 시료로 충분하다는 장점이 있다.^{9,17} 따라서 이번에 보고하는 정전위 양극 산화를 이용하여 큰 R_f 값의 NPG-UME 제작하는 방법은 앞으로 전기화학적 분석 방법을 개발하는 과정에서 응용성이 있을 것으로 기대한다.

결론

본 연구에서는 정전위 양극 산화 방법을 활용하여 NPG 구조가 도입된 UME를 제작하고 그 전기화학적 응용을 탐구하였다. 1 M KCl을 포함하는 0.1 M 인산완충용액 조건에서 정전위를 인가하여 양극 산화 반응을 진행하면 잘 정의된 NPG 구조가 UME 표면에 도입되었다. NPG-UME 형성이 가능한 정전위는 좁은 범위에 한정되었는데, 1.3 V에서 최적의 양극 산화 효율을 얻을 수 있었다. 1.3 V 정전위 양극 산화 조건에서 반응 시간을 증가시켜 주면 NPG의 R_f 가 선형으로 증가하였는데, 일정 반응 시간 이후로 더 이상 R_f 가 증가하지는 않았다. 10분 정도의 반응 시간으로 2000정도의 큰 R_f 값을 가지는 NPG-UME를 만들 수 있었다. UME의 전극 크기가 작아질수록 동일한 반응 조건에서 더 R_f 값의 NPG 전극이 형성되었다. 양극 산화로 만든 NPG-UME는 전기화학적 글루코오스 검출에 효과적으로 사용하는 것이 가능하였지만, 매우 큰 R_f 값이 검출 민감도 측면에서 크게 도움이 되지 않는다는 점을 고려할 때, NPG-UME를 형성하는 정전위 양극 산화에 관한 본 연구는 앞으로 응용 가능성이 클 것으로 기대한다.

Acknowledgments. This work was supported by the National Research Foundation of Korea (NRF) grants funded by the Korean government (MSIP) (NRF-2019R1A2C1084725).

REFERENCES

- Bae, J. H.; Han, J.-H.; Chung, T. D. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 448.
- Dong, H.; Cao, X. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 603.
- Collinson, M. M. *ISRN Anal. Chem.* **2013**, *2013*, 21.
- Erlebacher, J. J. *Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, C614.
- Seo, B.; Kim, J. *Electroanalysis* **2010**, *22*, 939.
- Nishio, K.; Masuda, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1603.
- Jeong, H.; Kim, J. *Electrochim. Acta* **2012**, *80*, 383.
- Kim, M.; Kim, J. *Langmuir* **2014**, *30*, 4844.
- Lee, S.; Kim, J. *Electroanalysis* **2021**, *33*, 1277.

10. Zoski, C. G. *Electroanalysis* **2002**, *14*, 1041.
 11. van der Zalm, J.; Chen, S.; Huang, W.; Chen, A. *J. Electrochem. Soc.* **2020**, *167*, 037532.
 12. Schulte, A.; Schuhmann, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8760.
 13. Cho, Y.-B.; Lee, C.; Lee, Y. *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162*, H792.
 14. Trasatti, S.; Petrii, O. A. *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 711.
 15. Jeong, H.; Kim, J. *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *297*, 84.
 16. Park, S.; Song, Y. J.; Han, J. H.; Boo, H.; Chung, T. D. *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 2029.
 17. Zhang, D.-W.; Liu, J.-X.; Nie, J.; Zhou, Y.-L.; Zhang, X.-X. *Anal. Chem.* **2013**, *85*, 2032.
-