

나노다공성 금 표면상에서 구조 변화에 따른 전기화학적 산소환원 촉매활성

최수희 · 최경민 · 김종원*

충북대학교 화학과

(2012년 3월 6일 접수 : 2012년 4월 13일 채택)

Structure Dependent Electrocatalysis for Electroreduction of Oxygen at Nanoporous Gold Surfaces

Suhee Choi, Kyoungmin Choi, and Jongwon Kim*

Department of Chemistry, Chungbuk National University, Cheongju, Chungbuk 361-763, Korea

(Received March 6, 2012 : Accepted April 13, 2012)

초 록

전기화학적 석출에 의해 Ag-Au 합금층을 전극표면에 형성한 후 진한 질산으로 Ag만을 녹여내는 기법으로 나노다공성 금 (nanoporous gold, NPG) 구조를 만들어 전기화학적 산소환원에 대한 촉매현상을 관찰하였다. 석출과정의 전구체의 농도비를 달리하였을 때 나타나는 NPG 표면 구조의 변화를 주사전자현미경으로 관찰하고 전기화학적 표면적을 측정하였다. 전기화학적 산소환원 촉매 효율은 NPG 표면의 구조에 따라 달라졌는데, Ag/Au 비율이 2.0에 해당하는 NPG 구조에서 가장 우수한 촉매 현상이 관찰 되었다. 표면구조의 변화에 따른 촉매 활성 변화에서 다공성 구조의 역할이 매우 큰 기여를 하는 반면 표면적의 변화는 큰 영향을 미치지 않았다. 최적 조건의 NPG 구조상의 전기화학적 산소환원 과정의 메커니즘을 회전원판전극 실험을 통해 관찰하였는데, 산성 조건에서 NPG 전극에서 전기화학적 산소환원은 과산화수소를 거쳐 물이 생성되는 2-단계 4-전자 환원 메커니즘으로 진행되었고 염기성 조건에서는 산소가 4개의 전자 전달을 통해 물로 직접적으로 환원 되었다.

Abstract : We investigate the electrocatalytic activities for oxygen reduction at nanoporous gold (NPG) surfaces fabricated by selective dissolution of Ag from electrodeposited Ag-Au layers on electrode surfaces. The structure of NPG was controlled by changing the concentration ratios of precursor metal complexes during the electrodeposition of Ag-Au layers and the corresponding surface morphology and surface area was examined. NPG structures with Ag/Au ratio of 2.0 exhibited the highest electrocatalytic activity for oxygen reduction, where the nanoporous structure plays a key role, but the surface area does not affect on the electrocatalytic activity. The mechanism of electroreduction of oxygen was investigated by rotating disk electrode techniques. In acidic media, oxygen was first reduced to hydrogen peroxide followed by further reduction to water through 2-step 4-electron mechanism, whereas the oxygen was reduced directly to water by 4-electron mechanism in basic media.

Keywords : Nanoporous gold, Electrocatalysis, Oxygen reduction, Rotating disk electrode

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

1. 서 론

전기화학적 산소환원은 전기화학 분야에서 가장 중요한 반응중의 하나로서 연료전지, 부식, 그리고 다양한 공업적 과정에서 핵심적인 역할을 한다.¹⁾ 특히 효율이 높은 연료전지의 환원전극 개발을 위해서 전기화학적 산소환원에 대한 관심이 최근 지속적으로 증가하고 있으며 관련 연구도 활발하게 수행되고 있다. 일반적으로 산성 조건 하에서 Pt 표면상의 전기화학적 산소환원이 가장 효율이 좋은 것으로 알려져 있지만, 산소분자의 높은 해리에너지 (494 kJ/mol) 때문에 Pt 표면에서도 전기화학적인 산소 환원은 큰 과전위 (overpotential)를 필요로 하며 반응 속도도 느리다.²⁾ 염기성 조건하에서는 Au 표면상의 전기화학적 산소환원 활성이 상당히 우수한 것으로 알려져 있는데, (100) 배향을 가지는 Au 단결정은 염기성 조건에서 Pt보다도 더 우수한 전기화학적 산소환원 활성을 나타내는 것으로 알려져 있다.^{3,4)}

나노다공성 금 (nanoporous gold, NPG) 구조는 매우 큰 표면적을 가지면서 동시에 잘 정의된 균일한 구조를 지니고 있기 때문에 최근 많은 관심을 끌고 있는 나노구조체이다. 다양한 NPG 형성 방법 중에서 Ag-Au 합금 박막을 진한 질산에 넣어 Ag만을 선택적으로 녹여 내는 기법이 널리 활용되고 있다.⁵⁾ NPG 표면상의 고유한 나노구조에 기반을 두어 비균질 촉매, 전기화학적 바이오센서, 전기화학적 촉매 현상 등의 다양한 분야에서 응용이 되고 있다.^{6,7)} 본 연구진은 NPG 구조를 형성하기 위해 Ag-Au 합금 박막 대신 전극 표면에 전기화학적 석출에 의해 형성된 Ag-Au 합금층을 활용하는 기법을 보고한 바 있다.⁸⁾ 이 방법이 가지는 장점은 합금층 석출 과정의 전하량을 조절함으로써 최종적으로 형성되는 NPG 구조의 두께, 표면적, 구조를 미세하게 변화시키는 것이 가능하다는 점인데, NPG구조의 변화에 따른 글루코오스 산화 촉매 현상의 차이를 보고하였다.

본 연구에서는 NPG 구조의 변화에 따라 전기화학적 산소환원 과정의 촉매 활성이 어떤 변화를 나타내는지 보고하고자 한다. Ag-Au 합금 박막으로부터 형성된 NPG 구조가 전기화학적 산소환원 과정에 촉매 활성을 보인다는 보고는 있었지만,⁹⁾ NPG 구조의 변화가 전기화학적 촉매 활성에 미치는 영향에 대한 연구는 보고된 바가 없다. 전기화학적 석출에 의해 형성된 Ag-Au 합금층을 형성하는 과정에서 석출 전구체의 농도 조절에 따라 NPG 표면 구조를 제어하고 이에 따른 전기화학적 산소환원 과정의 촉매 현상의 변화를 관찰하는 연구는 NPG 구조상의 촉매 활성의 근본적인 원인을 규명하는데 의의가 있을 것이다. 또한

NPG 구조상의 전기화학적 산소환원 메커니즘을 산성 및 염기성 조건하에서 규명하는 연구도 수행 하였고, 이를 바탕으로 나노다공성 구조체 상의 전기화학적 산소환원의 효율에 영향을 미치는 다양한 인자들에 대한 토의를 전개하였다.

2. 실험

모든 용액은 3차 증류수 (Milli-Q, 18.2 MΩ·cm)를 사용하여 제조하였다. KAg(CN)₂, KAu(CN)₂, Na₂CO₃ 및 그 외의 시약들은 Sigma Aldrich에서 구입하여 사용하였다. 0.1 M H₂SO₄ 및 0.1 M NaOH 용액을 각각 산성 조건 및 염기성 조건의 지지 전해질로 사용하였다. 전기화학 측정은 BSA 100 BW (Bioanalytical Systems) 을 사용하여 수행하였다. Pt선과 Ag/AgCl (3 M KCl) 은 각각 보조 전극과 기준 전극으로 사용되었다. Pine Model MSR-X 회전자를 작업전극의 동역학 측정을 위해서 전극을 회전시키는데 사용하였으며, LEO 1530 장방출 주사 전자 현미경 (FE-SEM, Carl Zeiss) 을 사용하여 주사 전자 현미경의 이미지를 얻어 나노 구조의 표면 형상을 관찰하였다.

NPG 구조는 전기화학적 석출법으로 형성된 Au-Ag 합금층을 진한 질산에 넣어 Ag 만을 선택적으로 녹여 내는 방법으로 제작하였다.¹⁰⁾ 전기화학적 산소환원 관찰을 위해서는 Au rod 전극 (지름 2 mm, CHI) 을 기관으로 사용하였고, 전자현미경을 통한 표면 구조 관찰을 위해서는 Si 웨이퍼 상에 진공 증착된 Au층 (Au/Si, KMAC, Korea)을 지름 2.9 mm 오링에 물려 기관으로 사용하였다. 본 논문에서 보고하는 전류밀도 (*j*) 값은 측정된 전류를 전극의 기하학적 면적으로 나누어 준 값에 해당한다. Au 기관 위에 Au-Ag 합금층을 석출시키기 위해서 0.25 M Na₂CO₃ 용액에 다양한 농도 비율을 가지는 KAu(CN)₂, KAg(CN)₂ 혼합 용액을 제조하였다. 이 때 KAu(CN)₂의 농도는 15 mM로 고정시키고 KAg(CN)₂의 농도를 15 mM 부터 90 mM 까지 증가시켜 주었다. 본 실험에서 사용한 혼합 용액상의 KAu(CN)₂ 농도에 대한 KAg(CN)₂ 농도의 비율은 1.0, 1.3, 1.5, 2.0, 4.0, 6.0이고 편의상 이 비율을 'Ag/Au 비율' 칭하기로 한다. 전기화학적 석출은 -0.95 V의 일정전위 하에서 이루어 졌으며, 총 석출전하량은 Au rod 전극의 경우 0.010 C 이고 Au/Si 의 경우 0.021 C 이었는데 이는 단위면적당 전하량으로 환산하면 0.32 C/cm²에 해당한다. 석출된 Au-Ag 합금층은 진한 질산 (~15 M)에서 잘 흔들어 주어 Ag를 녹여 내고난 후 증류수로 여러 번 세척한 후에 전기화학적인 실험을 수행하였다. 필요에 따라 질소 또는 산소를 지지전해질에 5분간 불어넣어 주었다.

3. 결과 및 고찰

다양한 Ag/Au 비율로 형성된 Ag-Au 합금층으로부터 얻어진 NPG 구조의 표면 나노 구조를 Fig. 1에서 보여주고 있다. Ag/Au 비율이 1.0인 경우에는 표면에 작은 구멍들이 드문드문 나타난다(Fig. 1A). Ag/Au 비율이 증가함에 따라 표면에 많은 수의 구멍이 형성되는데, Ag/Au 비율이 1.5가 되었을 때, NPG 구조에서 나타나는 구멍-인대 (pore-ligament) 형태가 나타나기 시작하는 것을 확인 할 수 있다 (Fig. 1C). Ag/Au 비율이 2.0일때 전형적으로 잘 정의된 NPG 구조가 형성되었는데 (Fig. 1D), 인대와 구멍의 크기는 약 20 nm 정도에 해당한다. 석출에 사용되는 $\text{KAu}(\text{CN})_2$ 와 $\text{KAg}(\text{CN})_2$ 혼합 용액의 농도 변화에 따른 표면구조를 관찰한 이전 연구에서도 비슷한 현상이 보고되었는데,¹⁰⁾ Ag-Au 합금층을 전기화학적 석출로 형성할 때 $\text{KAg}(\text{CN})_2$ 의 농도가 $\text{KAu}(\text{CN})_2$ 의 두 배 이상인 혼합용액을 사용하여 합금층에 존재하는 Ag의 비율이 Au보다 상대적으로 큰 경우에만 전형적인 NPG 구조가 형성된다고 알려져 있다. Ag/Au 비율이 4.0로 증

가하였을 때는 전극 표면에 빈 공간이 생기면서 NPG 구조가 성기게 형성이 되며 (Fig. 1E), 이 경우 인대의 크기가 Ag/Au 비율이 2.0 인 경우 보다 증가하는 것을 알 수 있다. Ag/Au 비율이 6.0으로 증가하면 NPG 구조의 성긴 정도가 더 증가하여 전극 표면에 빈 공간이 증가하고 인대의 크기도 커진다.

다양한 형태의 NPG 구조의 전기화학적 표면적 (electrochemical surface area, ESA)은 0.1 M H_2SO_4 용액에서 NPG 전극상의 Au 산화물 층의 형성 및 벗겨짐 영역에 해당하는 순환전압전류도 (cyclic voltammograms)를 얻어 측정하였다.¹¹⁾ Au 표면에서 Au 산화물 층이 환원되어 벗겨지면서 생길때 소모되는 총 전하량을 $400 \text{ mC}/\text{cm}^2$ 으로 나누어 주면 전극 표면의 ESA를 구할 수 있다. Table 1에 Fig. 1에 나타난 6개의 NPG 구조에 대하여 측정된 ESA 값들을 나열하였다. Ag/Au 비율이 1.0인 경우 형성된 NPG 구조의 ESA는 0.22 cm^2 으로 측정되었는데, 이 값은 기판으로 사용된 평평한 Au 전극 (bare Au)에서 측정되는 ESA (0.077 cm^2)의 2.8 배에 해당한다(이하에서 이 값을 ‘상대적 ESA’ 칭하기로 한다). 6개의

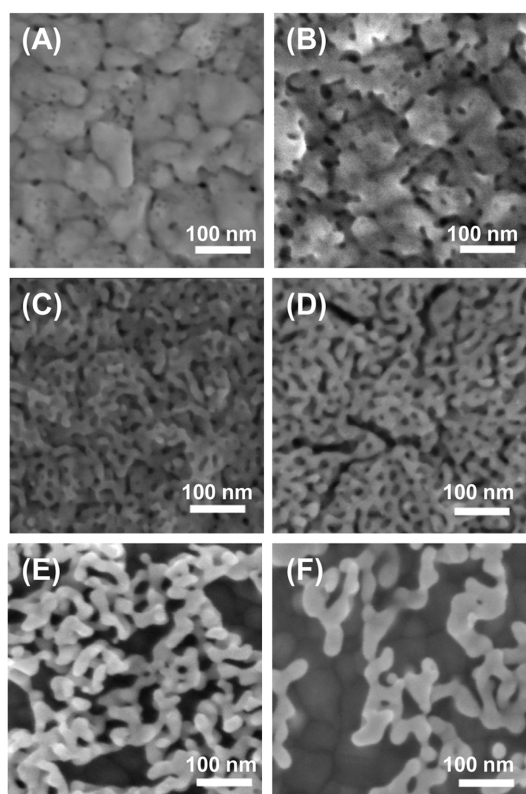


Fig. 1. SEM images of NPG structures electrodeposited on Au surfaces. Ag/Au ratios were (A) 1.0, (B) 1.3, (C) 1.5, (D) 2.0, (E) 4.0, and (F) 6.0.

Table 1. Variation of ESA depending on Ag/Au ratios

SEM Image	Ag/Au Ratio	ESA ^a (cm^2)	Relative ESA ^b
A	1.0	$0.22 (\pm 0.04)$	2.8
B	1.3	$1.73 (\pm 0.04)$	22.4
C	1.5	$2.34 (\pm 0.12)$	30.3
D	2.0	$1.14 (\pm 0.04)$	14.8
E	4.0	$0.52 (\pm 0.03)$	6.7
F	6.0	$0.36 (\pm 0.02)$	4.6

^aAs calculated from the waves of Au oxide reduction.

^bNormalized with respect to the ESA of bare Au electrode (0.077 cm^2).

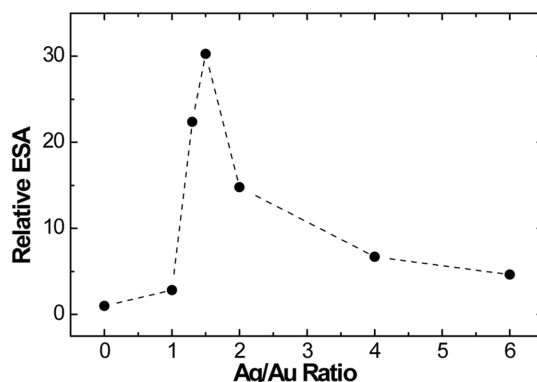


Fig. 2. Relative ESAs of NPG electrodes normalized with respect to that of a bare gold surface as a function of Ag/Au ratios.

다른 NPG 구조에 대한 상대적 ESA 값이 Table 1에 나열되어 있는데, 이 수치의 변화를 Ag/Au 비율에 대하여 도시하면 Fig. 2와 같이 나타난다. Ag/Au 비율이 1.3이 되면 상대적 ESA는 급격하게 증가하게 되고 1.5의 비율에서 최댓값을 나타낸 후 ESA는 Ag/Au 비율의 증가에 따라 감소하는 경향을 나타낸다. NPG 구조의 형성에 따라 전극 표면에 구멍 구조가 생성이 되고 거칠기 또한 증가하게 되는데, 이것이 ESA의 증가에 기여하는 것으로 추측이 된다. Ag/Au 비율이

4.0인 경우 NPG 구조가 형성되는 표면 영역이 다소 감소하고 구멍-인대의 전체적인 크기 또한 증가하게 됨에 따라 ESA가 감소하게 되고, 이러한 경향은 Ag/Au 비율이 6.0인 경우 더 확연해져 ESA는 더 감소하게 된다. 동일한 석출전하량 조건 하에서 석출이 이루어 질때, 상대적으로 높은 비율의 Ag/Au 용액에서 석출되는 Au의 절대적인 양이 줄어 드는 것이 ESA 감소의 원인으로 생각이 된다.

0.1 M H₂SO₄ 용액하의 산성 조건에서 전기화학적 산소환원과정에서 나타나는 NPG 전극의 전기화학적 활성을 Fig. 3A, 3B에서 보여주고 있다. Ag/Au 비율이 1.0에 해당하는 NPG 구조는 평평한 Au 전극에 비하여 약간 음의 방향으로 이동한 전위에서 전기화학적 산소환원이 일어나는데 반해, Ag/Au 비율이 1.3 및 1.5로 증가함에 따라 전기화학적 산소환원은 각각 100mV와 150 mV 양의 방향으로 이동한 곳에서 첫 번째 환원 봉우리 전위를 나타내며 일어나는 것을 알 수 있다. 이는 NPG 구조가 전기화학적 산소환원에 대하여 촉매활성을 나타내는 것을 의미하는데, Ag/Au 비율이 2.0에 해당하는 NPG 구조에서 평평한 Au 전극에 비해 환원 봉우리 전위의 이동이 190 mV의 최댓값을 나타내었다. Ag/Au 비율이 더 증가했을 때는 양의 방향으로의 봉우리 전위의 이동이 감소하면서 130 mV 정도로 유지되는 것을 알 수 있다. Ag/Au 비율에 따른 환원 봉우리 전위의 변화를 Fig. 3C에 도시하였다.

NPG 전극 상에서 전기화학적 산소환원이 일어날 때는 첫 번째 환원 봉우리 외에 또 하나의 환원 봉우리가 약 150 mV 정도의 음의 전위 영역에서 나타나는 것을 확인 할 수 있다. 이러한 현상은 Au 전극 표면에 전기화학적 석출에 의해 생성된 Au 나노입자에서 나타나는 것으로 보고 된 바 있다.¹²⁾ 본 연구진도 sulfite 계열의 Au(I) 착화합물의 전기화학적 석출에 의해 형성된 덴드라이트 모양을 지니는 Au 구조체 상에서도 비슷한 현상이 나타나는 것을 보고하였다.¹³⁾ 선행 연구에서 첫 번째 산소환원 봉우리는 산소 분자에 두 개의 전자가 전달이 되어 과산화수소로 환원이 되는 아래의 반응에 기인하는 것으로 간주 되었다.



한편 두 번째 환원 봉우리는 반응(1)에서 생성된 과산화수소가 추가로 2 개의 전자를 전달 받아서 물로 환원되는 아래의 반응(2)에 의한 것으로 해석할 수 있다.

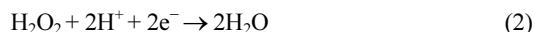


Fig. 3C에 도시한 것과 같이 두 번째 산소환원 봉우리 전위는 Ag/Au 비율이 변화함에 따라 첫 번째 환원 봉우리와 비슷한 경향으로 변화하는 것을 알 수 있다.

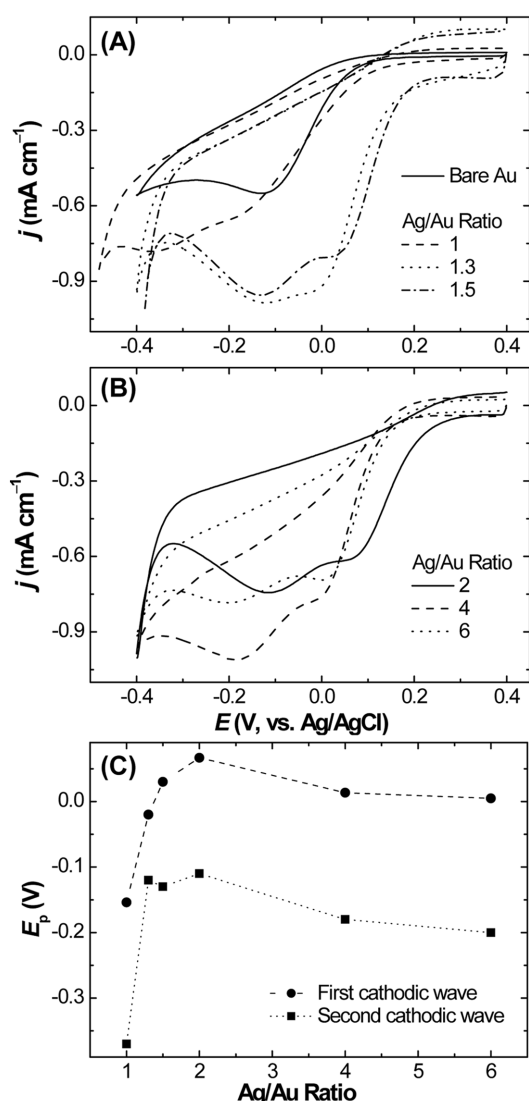


Fig. 3. (A and B) Cyclic voltammograms obtained on NPG and bare Au surfaces in O₂-saturated 0.1 M H₂SO₄. Scan rate = 50 mV/s. (C) Dependence of peak potentials on Ag/Au ratios.

NPG 상에서의 산소의 전기화학적 산소환원 메커니즘을 자세히 살펴보기 위하여 Ag/Au 비율이 2.0에 해당하는 NPG 전극을 활용한 회전원판전극 (rotating disk electrode, RDE) 실험을 수행하여 그 결과를 Fig. 4A에 도시하였다. RDE 실험에서 측정된 전기화학적 산소환원 과정의 전류 밀도의 역수 ($1/j$)를 회전수 제곱근의 역수 ($\omega^{-1/2}$)에 대하여 도시한 Koutecky-Levich plot을¹⁴⁾ Fig. 4B에 나타내었다. 첫 번째 산소환원 봉우리 전위에 해당하는 0.1 V에서는 관여하는 전자의 수가 2.4로 계산이 되었고, 두 번째 봉우리 전위에 해당하는 -0.1 V에서는 전자의 수가 3.9로 계산되었다. 이러한 결과는 0.1 V의 전극 전위에서는 반응 (1)이 일어나서 산소가 과산화수소로 환원이 되지만, -0.1 V에서는 산소의 환원과 함께 부산물로 생성되는 과산화수소의 환원에 해당하는 반응(2)가 동시에 진행되어 총 4개의 전자 전달이 일어나는 것을 의미한다. 따라서 NPG 표면이 전기화학적 산소환원반응에 대한 촉매 활성은 두개의 전자가 관여하는 산소의 전기화학적 환원 봉우리 전위의 양의 방향으로의 이동과 함

께 이 과정에서 생성되는 과산화수소가 물로 환원되는 반응의 촉매활성을 수반하는 2-단계 4-전자 환원 메커니즘으로 해석할 수 있다.

Au 표면상의 전기화학적 산소환원은 산소분자가 Au 표면의 활성부위로 확산하는 단계, 표면에 흡착되는 단계, 그리고 전자가 전달되는 단계를 거쳐서 일어난다. 이러한 세 가지의 단계 중에서 속도결정단계 (rate-determining step) 가 어떤 단계인지에 따라 기공도 및 표면적 변화에 대한 전기화학반응 속도의 의존성이 달라질 것이다. 나노다공성 금속 구조상에서 나타나는 전기화학적 산소환원 과정의 촉매 현상에 관해서는 나노다공성 Pt 구조에 대하여 최초로 보고된 바 있는데,^{15,16)} 최근 나노다공성 구조가 유발하는 촉매 활성의 원인의 규명에 관한 논문이 발표되었다.^{17,18)} 일반적으로 나노다공성 구조를 포함하는 나노구조체상의 전기화학적 촉매현상은 표면적의 증가 또는 촉매적 활성이 높은 결정면에 기조하여 이해가 되었다. 최근 연구에 따르면 나노다공성 구조에 존재하는 나노미터 수준으로 제한된 영역 (nano-confined space) 이 촉매 활성의 증대에 큰 기여를 한다는 것이 밝혀졌는데, 나노미터 수준으로 제한된 영역에서의 분자동역학은 전기화학적 활성종과 전극 표면사이의 더 많은 상호작용 기회를 제공하게 된다.¹⁸⁾ NPG 구조의 변화에 따른 전기화학적 산소환원 촉매 활성의 차이를 보여주는 본 연구의 결과 (Fig. 3)에서 나노다공성 구조가 잘 형성된 Ag/Au 비율이 2.0에 해당하는 NPG 구조에서 전기화학적 촉매활성이 최대가 되는 것을 확인할 수 있다. 이것은 나노다공성 구조에 의한 효과 및 촉매활성이 높은 Au 결정면에 의한 효과가 Ag/Au 비율이 2.0에 해당하는 NPG 구조에서 가장 높게 나타나는 것으로 해석이 가능할 것이다. Ag/Au 비율이 4.0 또는 6.0으로 증가하여 NPG 상의 나노다공성 구조가 감소한 경우에도 촉매활성이 일정한 정도 유지가 되는 것은 NPG 구조의 형성에 따라 Au 표면에 형성되는 전기화학적 활성이 높은 결정면의 존재에 기인하는 것으로 생각할 수 있다. Ag/Au 비율이 1.5에 해당하는 NPG의 경우 표면적은 가장 크지만 전기화학적 촉매 활성이 Ag/Au 비율 2.0의 NPG에 비하여 약간 낮게 나타나는 것은 나노다공성 구조에 존재하는 촉매활성이 높은 Au 결정면이 상대적으로 적게 존재하기 때문인 것으로 추측한다.

한편 NPG 표면적의 변화에 따른 전기화학적 산소환원 전류밀도를 살펴보면 표면적의 증가가 온전하게 전류밀도의 증가에 활용이 되지 않는 것을 알 수 있다. 예를 들어 Ag/Au 비율이 1.3에서 2.0까지의 NPG 구조는 평형한 Au 전극에 비해 표면적이 15배 이상 크지만 산소환원과정의 전류밀도는 2배 정도 증가하

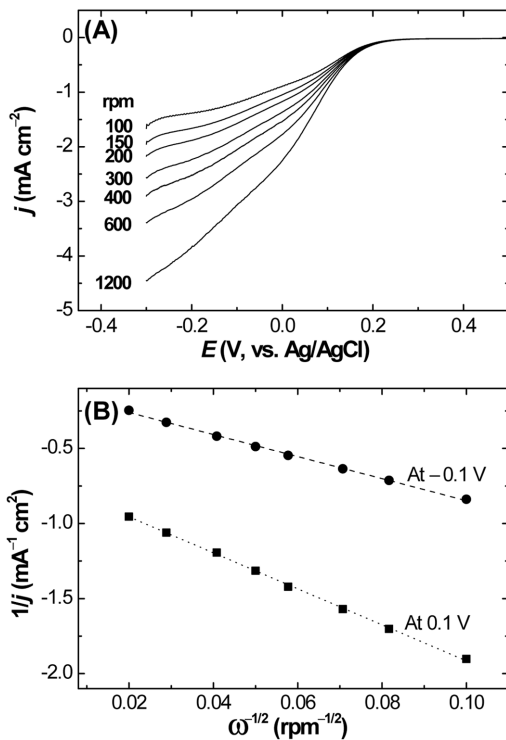


Fig. 4. (A) Rotating disk electrode voltammograms obtained from NPG (Ag/Au ratio = 2.0) surfaces in O₂-saturated 0.1 M H₂SO₄. Scan rate = 10 mV/s. (B) Koutecky-Levich plots obtained at 0.1 V and -0.1 V of electrode potentials.

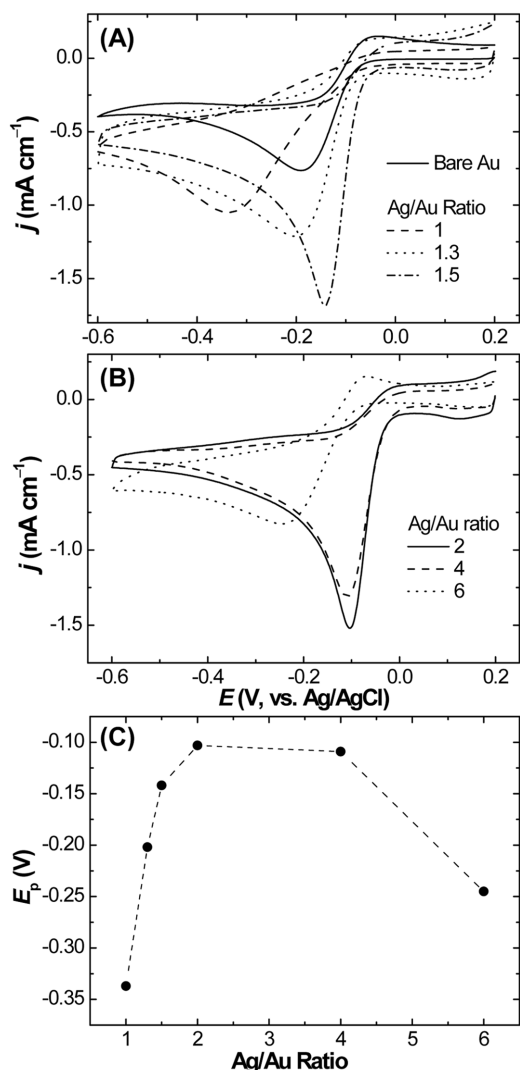


Fig. 5. (A and B) Cyclic voltammograms obtained on NPG and bare Au surfaces in O₂-saturated 0.1 M NaOH. Scan rate = 50 mV/s. (C) Dependence of peak potentials on Ag/Au ratios.

는 것에 그치는 것을 알 수 있다. 일정한 Ag/Au 비율 하에서 석출전하량을 순차적으로 증가시켜 ESA를 증가시켜 주는 경우에도 전기화학적 산소환원 과정에서 NPG 표면에서 측정되는 전류 밀도는 평평한 Au 전극의 2배 정도 수준으로 일정하게 유지 되는 것을 확인 할 수 있었다. 이것은 전기화학적 산소환원의 전극 반응속도 (electrode kinetics)가 상대적으로 빠르게 일어나기 때문에 NPG 구조의 형성에 따라 증가되는 ESA를 완전히 전기화학 반응에 활용하지 못하기 때문이다.¹⁸⁾ 아스코르빈산과 같이 전극 반응 속도가 빠

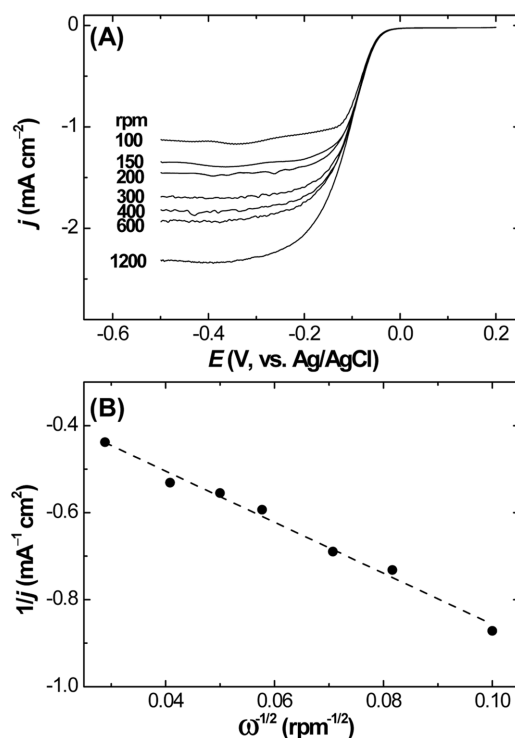


Fig. 6. (A) Rotating disk electrode voltammograms obtained from NPG (Ag/Au ratio = 2.0) surfaces in O₂-saturated 0.1 M NaOH. Scan rate = 10 mV/s. (B) Koutecky-Levich plots obtained at -0.3 V of electrode potential.

른 경우에도 비슷한 현상이 나타나는 반면 글루코스와 같이 느린 전극 반응 속도를 가지는 물질에 대해서는 ESA가 증가함에 따라 일정 수준까지 전기화학 반응에서 측정되는 전류 밀도가 증가한다는 사실을 보고한 바 있다.⁸⁾ 따라서 전기화학적 산소환원에 대하여 NPG구조의 표면적 증가는 촉매활성 증가에 크게 기여하지 않는다고 결론지을 수 있다.

본 연구에서는 염기성 조건하에서의 전기화학적 산소환원에 대한 NPG 구조의 촉매 활성에 대하여도 연구를 수행하였다. NPG 전극이 0.1 M NaOH 용액상의 전기화학적 산소환원과정에서 나타나는 전기화학적 활성을 Fig. 5A, 5B에 도시하였다. Ag/Au 비율의 변화에 따른 전기화학적 촉매 활성의 추이는 산성 조건과 유사하게 나타나는데 (Fig. 5C), Ag/Au 비율이 1.5부터 4.0에 해당하는 NPG 구조상에서 전기화학적 산소환원은 평평한 Au 전극에 비해 100 mV 이상 양의 방향으로 이동한 곳에서 환원 봉우리 전위를 나타내며 일어났다. 산성 조건과 마찬가지로 나노다공성 구조가 잘 형성이 된 Ag/Au 비율이 2.0에 해당하는 NPG 구조에서 촉매활성은 가장 크게 측정이 되는 것으로부터

나노다공 구조가 촉매활성에 크게 기여 하는것을 알 수 있다. Ag/Au 비율 2.0에 해당하는 NPG 표면에서 측정된 RDE 결과 및 Koutecky-Levich plot을 Fig. 6에 도시 하였는데, 산소환원 봉우리 전위에 해당하는 -0.3 V 에서 관여하는 전자의 수가 4.0으로 계산되었다. 이 결과는 염기성 조건 하에서는 NPG 표면상에서 산소 분자가 4개의 전자 전달을 통해 물로 직접적으로 환원이 된다는 것을 의미한다.

4. 결 론

본 연구에서는 전기화학적 석출에 의해 형성되는 Ag-Au 합금층으로부터 NPG 구조를 만들 때 사용하는 $\text{KAu}(\text{CN})_2$, $\text{KAg}(\text{CN})_2$ 혼합 용액의 조성비를 달리하여 NPG 표면의 구조를 조절하여 이에 따른 전기화학적 산소환원의 촉매현상을 산성 및 염기성 조건에서 관찰하였다. NPG 전극상의 촉매 활성은 표면의 다공성 구조가 잘 정의 되는 Ag/Au 비율 2.0의 경우에 최대로 측정이 되었는데, 이 경우 나노다공성 구조에 의한 효과 및 촉매활성이 높은 Au 결정면에 의한 효과가 가장 크게 구현 되는 것으로 판단이 된다. NPG 구조의 형성에 따른 표면적의 증가는 촉매 활성에 크게 기여하지 않았다. 산성 조건에서 NPG 전극에서 산소의 전기화학적 반응은 과산화수소를 거쳐 물로 환원이 되는 2-단계 4-전자 환원 메커니즘으로 해석되었고, 염기성 조건에서는 산소가 4개의 전자 전달을 통해 물로 직접적으로 환원이 되는 것으로 관찰되었다. 나노 다공성 구조의 촉매 활성이 나노 구멍의 크기와 모양 및 다공성 구조상의 표면특성에 따라 달라지는 것을 감안할 때, 보다 세밀한 나노다공성 구조의 제어를 통한 표면구조의 형성이 전기화학적 산소환원의 촉매 현상을 규명하는데 필요할 것이다.

감사의 글

이 논문은 2010년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비 지원에 의하여 연구되었음.

참고문헌

1. M. R. Tarasevich, A. Sadkowski, and E. Yeager, "Oxygen Electrochemistry" in Comprehensive Treatise of Electrochemistry, **301**, Plenum, New York (1983).
2. J. Kim and A. A. Gewirth, 'Mechanism of oxygen electroreduction on gold surfaces in basic media', *J. Phys. Chem.*, **B110**, 2565 (2006).
3. R. R. Adzic, N. M. Markovic, and V. B. Vesovic, 'Structural effects in electrocatalysis - oxygen reduction on the Au(100) single-crystal electrode', *J. Electroanal. Chem.*, **165**, 105 (1984).
4. S. Strbac, N. A. Anastasijevic, and R. R. Adzic, 'Oxygen reduction on Au(100) and vicinal Au(910) and Au(11,1,1) faces in alkaline-solution - A rotating-disk ring study', *J. Electroanal. Chem.*, **323**, 179 (1992).
5. Y. Ding and J. Erlebacher, 'Nanoporous metals with controlled multimodal pore size distribution', *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 7772 (2003).
6. A. Wittstock, V. Zielasek, J. Biener, C. M. Friend, and M. Baumer, 'Nanoporous Gold Catalysts for Selective Gas-Phase Oxidative Coupling of Methanol at Low Temperature' *Science*, **327**, 319 (2010).
7. Z. Liu, J. Du, C. Qiu, L. Huang, H. Ma, D. Shen, and Y. Ding, 'Electrochemical sensor for detection of p-nitrophenol based on nanoporous gold', *Electrochem. Commun.*, **11**, 1365 (2009).
8. B. Seo and J. Kim, 'Electrooxidation of Glucose at Nanoporous Gold Surfaces: Structure Dependent Electrocatalysis and Its Application to Amperometric Detection', *Electroanalysis*, **22**, 939 (2010).
9. R. Zeis, T. Lei, K. Sieradzki, J. Snyder, and J. Erlebacher, 'Catalytic reduction of oxygen and hydrogen peroxide by nanoporous gold', *J. Catal.*, **253**, 132 (2008).
10. C. X. Ji and P. C. Searson, 'Synthesis and characterization of nanoporous gold nanowires', *J. Phys. Chem., B*, **107**, 4494 (2003).
11. S. Trasatti and O. A. Petrii, 'Real surface-area measurements in electrochemistry', *Pure Appl. Chem.*, **63**, 711 (1991).
12. M. S. El-Deab and T. Ohsaka, 'An extraordinary electrocatalytic reduction of oxygen on gold nanoparticles-electrodeposited gold electrodes', *Electrochem. Commun.*, **4**, 288 (2002).
13. M. Hyun, S. Choi, Y. W. Lee, S. H. Kwon, S. W. Han, and J. Kim, 'Simple Electrodeposition of Dendritic Au Rods from Sulfite-Based Au(I) Electrolytes with High Electrocatalytic and SERS Activities', *Electroanalysis*, **23**, 2030 (2011).
14. A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York (2001).
15. P. R. Birkin, J. M. Elliott, and Y. E. Watson, 'Electrochemical reduction of oxygen on mesoporous platinum microelectrodes', *Chem. Commun.*, 1693 (2000).
16. S. Tominaka, C.-W. Wu, T. Momma, K. Kurodab, and T. Osaka, 'Perpendicular mesoporous Pt thin films: electrodeposition from titania nanopillars and their electrochemical properties', *Chem. Commun.*, 2888 (2008).
17. J.-H. Han, E. Lee, S. Park, R. Chang, and T. D. Chung, 'Effect of Nanoporous Structure on Enhanced Electrochemical Reaction', *J. Phys. Chem.*, **C114**, 9546 (2010).
18. J. H. Bae, J.-H. Han, and T. D. Chung, 'Electrochemistry at nanoporous interfaces: new opportunity for electrocatalysis', *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 448 (2012).