

# 스퍼터링기법을 통해 증착된 백금의 전기화학적 특성 평가

## Electrochemistry characterization of sputtered thin film Pt

\*장익황<sup>1</sup>, #차석원<sup>2</sup>, 지상훈<sup>1</sup> 이윤호<sup>2</sup>

\*I. Chang<sup>1</sup>, #S.W. Cha(swcha@snu.ac.kr)<sup>2</sup>, S. Ji<sup>1</sup>, Y.H. Lee<sup>2</sup>

<sup>1</sup>서울대학교 지능형융합시스템과, <sup>2</sup>서울대학교 기계항공공학부

Key words : Sputtering, Platinum, Thin-film, Cyclic voltammetry, Porosity, Fuel Cell

### 1. 서론

백금은 연료전지, 센서등에 가장 중요한 촉매로서 사용되고 있다<sup>1</sup>. 촉매로서 가장 비싼 물질임으로 사용량을 줄이거나 팔라듐, 루테튬, 은 등과 함께 혼합해서 만드는 연구도 많이 진행되고 있다. 본 연구는 촉매의 성능은 유지하면서 촉매의 함유량을 최소화하는 방법에 대해 설명하고자 한다. 일반적으로 연료전지에서 백금 촉매를 만드는 공정은 Wet 공정으로서 카본담지체(Vulcan-72)와 백금 나노 파우더를 섞은 다음 스크린 프린팅(Screen printing) 또는 스프레이(Spray) 방법으로 하는 것이 매우 일반적이다. 그러나 이러한 방법은 일관된 공정을 유지하는 것이 어렵고 외부 환경에 영향을 많이 받는 문제점이 있다. 그러나 D. Gruber는 백금 박막을 스퍼터로 GDL에 직접적으로 증착하면 촉매 로딩량을 최소화할 수 있으며 백금 박막 두께와 연료전지 성능에 대한 연관성에 대해 고찰하였다<sup>2</sup>. S. Yoo는 다공성 스퍼터링 방법으로서 일반적인 비활성기체대신 헬륨가스를 아르곤 가스와 1:1 비율로 혼합하여 나노 클러스터 백금 촉매를 만들었다<sup>3</sup>. 또한 R. O'hayre도 백금 박막 두께와 성능에 대한 연관성에 대해 고찰을 하였는데 연구 결과 가장 높은 성능을 보이는 백금 박막 두께가 10나노미터라고 제시하였다<sup>4</sup>.

본 연구는 스퍼터를 통하여 백금 전극의 기공율(porosity)를 조절하고 이것을 바탕으로 원자현미경 및 전자현미경을 통하여 확인하였다. 마지막으로 전기화학적 기법인 Cyclic Voltammetry(CV)를 통해서 실질적인 수소의 흡착반응이 일어나는 전기화학적을 구하였으며 이것을 바탕으로 백금 전극의 교환전류밀도(Exchange current density)를 예측해보았다.

### 2. 실험 방법

백금 박막은 스퍼터(Atech Inc. Korea)를 통해서 증착하였으며 증착압력은 5-120mtorr로 조절하였다. 백금 박막을 증착시에 사용한 가스는 아르곤 가스이며 증착 시간은 1-3분으로 하였다. CV기법은 3전극 실험 방법을 통해서 측정하는데 Glassy Carbon(Bioanalytical Systems, USA) 위에 백금 박막을 증착하고 이것은 Working Electrode으로 사용하였다. Counter Electrode는 백금 와이어를 사용하였으며, Reference Electrode는 Ag/AgCl을 사용하였다. 용액은 0.5몰 황산 용액을 사용하였다. 호 CV는 Auto-Lab사 장비를 통해서 50mV/s으로 측정하였다. 표면 분석과 거칠기 분석을 위해서 원자현미경(SPA-400, Seiko, Japan)과 전자현미경(Carl Zeiss, Germany)를 통해서 분석하였다.

### 3. 결과 및 토의

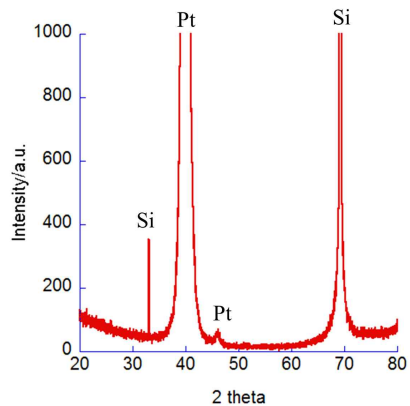


Fig. 1. XRD pattern of sputtered Pt

그림 1은 백금 박막의 XRD를 통한 결정구조 분석을 한 결과이다. 40도에서 (111)방향의 결정을 가짐을 확인하였고, 또한 45도에서 (200)방향의 결정성도 확인하였다. 이것은 백금 박막이 다결정 구조로 성장하였음을 보여주는 것이며 다결정 구조 백금 촉매는 교환전류밀도 구간은 일반적으로  $10^3 A/cm^2$ 으로 알려져 있으므로 실질적인 교환전류 밀도를 측정하는데 매우 중요한 결과이다.

백금 박막은 증착압력에 따라 표면 거칠기 (RMS)값이 매우 다르게 나타나는데 그림 2에서 보듯이 5mtorr에서 증착한 백금 박막과 60,120mtorr에서 증착한 백금 박막의 표면 거칠기가 매우 다를 것을 확인하였다. 이것은 5mtorr의 경우에는 매우 치밀한 백금 박막임으로 추측되는 반면 60,120mtorr의 경우에는 상대적으로 표면이 거칠고 다공성임으로 예상할 수 있다.

RMS 결과를 바탕으로 증착압력(5,60,120mtorr)와 증착 두께 60-300nm 별로 CV 기법을 통해서 분석한 결과 전기화학적 면적이  $0.47cm^2$ 당 실질 전기화학적 면적 $0.64-3.06m^2$ 으로 측정되었다. 이것은 명목상의 값이 아니라 실질적으로 수소가 흡착/탈착되는 면적을 의미하며 표면이 매우 다공성임을 말해주고 있다. 이값을 바탕으로 실질 교환전류 밀도의 최대값은  $10A/cm^2$ 까지 측정이 되었다. 이것은 앞에서 말한 문헌상의 백금 박막의 교환전류 밀도보다 1000배정도 높은 다공성 전극이 만들어 졌음을 보여주는 것이다.

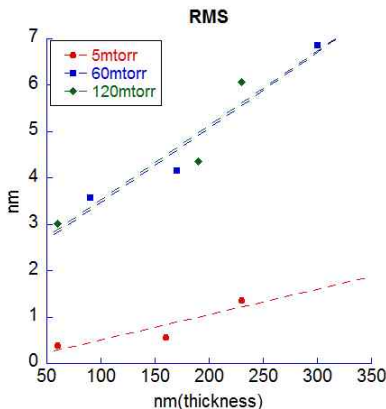


Fig. 2. RMS Comparison of Sputtered Pt

#### 4. 결론

본 연구에서는 스퍼터링을 통한 다공성 박막 백금 전극을 증착하였다. 그 결과 다공성 박막 공정 증착 압력이 60mtorr를 기준으로 다공성 박막이 증착됨을 관찰하였고 CV 기법을 통하여 전기화학적 면적을 확인 한 결과 60mtorr 및 120mtorr 모두 두께에 따라 비슷한 경향을 보여짐을 확인하였다. 또한 측정된 값을 바탕으로 교환전류밀도를 측정 한 결과 결정을 가진 백금 전극에 비해서 약 1000배 높은 교환전류 밀도를 가진 전극이 만들어 졌음을 확인하였다.

#### 후기

본 연구는 교육과학기술부 중견연구자-협동(2011-0029576)과제의 지원 및 서울대학교 BK21 및 정밀공동기계설계연구소 지원으로 이루어졌습니다

#### 참고문헌

1. M.-K. Min, J. Cho, K. Cho, H. Kim, "Particle size and alloying effects of Pt-based alloy catalysts for fuel cell applications" *Electrochim. Acta*, **45**, 4211-4217, 2000.
2. D. Gruber, N. Ponath, J. Müller, F. Lindstaedt, "Sputter-deposited ultra-low catalyst loadings for PEM fuel cells" *J. Power Sources*, **150**, 67-72, 2005.
3. S.J. Yoo, Y.-H. Cho, H.-S. Park, J.K. Lee, Y.-E. Sung, "High utilization of Pt nanocatalysts fabricated using a high-pressure sputtering technique" *J. Power Sources*, **178**, 547-553, 2008.
4. R. O'hayre, S.-J. Lee, S.-W. Cha, F.B. Prinz, "A sharp peak in the performance of sputtered Platinum," *J. Power Sources*, **109**, 483-493, 2002.