

박막공정을 이용한 중온형 고체산화물 연료전지 제작 Fabrication of Thin Film Solid Oxide Fuel Cells

*이윤호¹, 장익황², 강상균³, 허필원³, 차석원⁴

*Y. H. Lee¹, I. W. Chang², S. K. Kang³, P. W. Heo³, S. W. Cha⁴(swcha@snu.ac.kr)

¹ 서울대학교 협동과정:자동차공학, ² 서울대학교 지능형융합시스템학과, ³ 삼성종합기술원, ⁴ 서울대학교 기계항공공학부

Key words : PLD, SOFC, Thin film, BYZ

1. Introduction

연료전지에는 여러 가지 종류가 있지만 그 중 고분자막을 전해질로 이용하는 고분자막 연료전지(PEMFC)와 고체산화물을 전해질로 사용하는 고체산화물 연료전지(SOFC)의 연구가 가장 활발히 진행되고 있다.

고분자막 연료전지의 경우 100도 이하의 온도에서 작동하기 때문에 시동이 빠르다는 장점이 있으나 액상의 물이 이온전도의 중요한 매개체이기 때문에 물이 기화되는 100도 이상의 온도에서는 작동시킬 수 없다. 이 때문에 활성도가 높은 백금 촉매를 사용해야 하며 운전 중 저온유지가 필수적이고, 냉각 및 물 관리 등의 문제가 있다.

고체산화물 연료전지의 경우 전해질의 특성상 700도 이상의 높은 온도에서 이온전도도를 띄기 때문에 고온의 작동온도에서 오는 높은 효율과 백금촉매의 의존에서 벗어날 수 있다는 점, 탄화수소 계열의 연료를 개질 없이 사용할 수 있다는 장점이 있지만 고온의 작동에서 오는 재료선정, 시동시간이 길다는 문제점을 해결하기 힘들다.

이런 연료전지의 작동온도 한계를 극복하기 위해 기존에 쓰이는 재료를 그대로 이용하되, 전해질의 두께를 보다 얇게 제작 한다면 줄어드는 ohmic loss 때문에¹ 고체산화물 연료전지의 장점은 가져가면서도 연료전지로는 이상적인 온도인 3~400도에서 작동시킬 수 있다². 이와 같은 이유로 전해질의 두께를 기존보다 현저하게 줄인 박막형 고체산화물 연료전지의 경우 발전 가능성이 높은 차세대 전력 변환장치라고 할 수 있다.

고체산화물 연료전지의 박막화를 위해 chemical vapor deposition(CVD), physical vapor Deposition(PVD), lithography 등의 반도체 공정이 응용되고 있지만 단순한 조성의 물질을 증착하는 현재 반도체 공정에 비해 복잡한 조성의 고체산화물 연료전지의 전해질 특성 때문에 보다 신중한 반도체 공정의 선택이 필요하다. 또한 고체산화물 연료전지의 전해질은 재료의 결정성이 이온전도도에 가장 큰 영향을 주기 때문에 스피터와 같이 일반적으로 쓰이는 반도체 공정을 이용할 경우 결정성에 문제가 나타난다.

본 연구에서는 연료전지 각 부분의 구조 특성에 알맞도록 전극으로는 스피터를, 전해질로는 pulsed laser deposition (PLD)를 이용하였다. 스피터의 경우 챔버 압력에 따라 증착막의 밀도를 달리 할 수 있기 때문에 치밀한 전극과 다공성의 전극 증착이 모두 필요한 본 연구에 알맞은 공정이다. 전해질 증착에 사용된 PLD의 경우 진공이 형성된 챔버에 높은 에너지의 레이저를 렌즈를 이용하여 타겟 표면에 집중을 시키게 되면 입자가 떨어져 나와서 기판에 증착이 되는 원리이며, 이때 떨어져 나오는 입자는 원자 단위가 아닌 cluster 단위가기 때문에 복잡한 조성의 산화물 증착에 유리하다는 장점이 있다. 또한 증착시 챔버 온도를 높일 수 있어 결정성이 뛰어난 막을 얻을 수 있다.

이번 실험에 쓰인 전해질은 Yttrium 이 20 mol% 도핑된 Barium Zirconate(BYZ)로 연료전지의 이상적 작동온도인 300~400도의 중온 영역에서 YSZ, GDC 등의 보편적인 고체산화물 전해질보다 높은 이온전도도를 갖고, 도핑된 Barium Cerate 계열보다 높은 화학적 안정성을 띄기 때문에 전해질로는 우수한 특성을 두루 지니고 있다³.

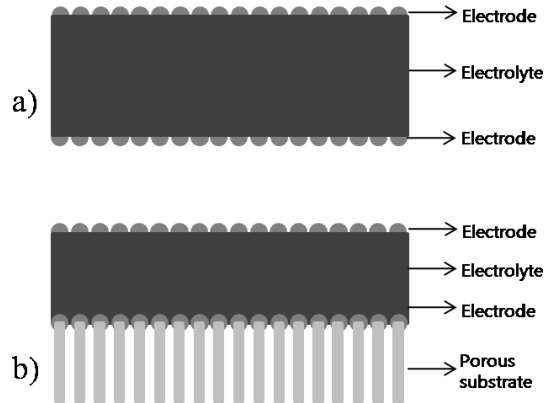


Fig 1. a) Typical SOFC cell structure, b) Thin film SOFC structure using porous substrate.

기존 SOFC 구조는 기계적 강도 문제상 수백 나노 단위의 전극, 전해질을 제작하기 힘들기 때문에 본 실험에서는 나노 공극을 지닌 다공성 기판 위에 전극과 전해질을 증착하여 이 문제를 해결하였다⁴.

2. Experimental

이번 실험에 쓰인 연료전지의 구조와 공정으로는 a) 다공성 기판인 AAO 위에, b) 백금 전극을 공극을 막지 않는 선에서 부분 증착시키고, c) 그위에 PLD 로 BYZ 전해질을 증착한다, e) 마지막으로 기계가 투과할 수 있도록 다공성 백금 전극층을 증착한다.

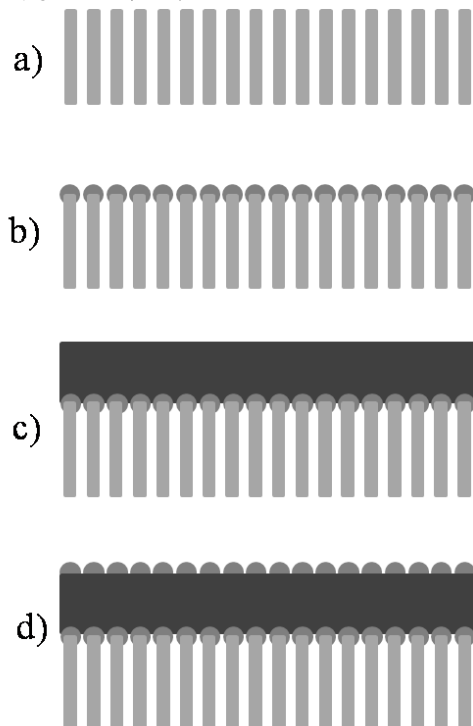


Fig 2. Fabrication sequence for thin film SOFC

다공성 기판은 Synkera 사의 Anodic Alumina Oxide (AAO) 로 25mm 의 지름과 100 μ m 의 두께, 80nm 의 공극 크기를 가지고 있다.

이와 같은 다공성 기판 위에 백금을 PVD 방식인 스퍼터로 증착을 했기 때문에, 기판의 높이 방향과 평면 방향에 증착되는 속도가 다르게 나타나 시간이 진행될수록 공극이 막히는 것을 확인할 수 있었다. 이 때문에 공극을 완전히 막지 않는 선에서 촉매를 증착하는 것이 중요하다. 스퍼터 조건으로는 챔버 내의 압력을 3mtorr, 출력은 DC 200W 에서 진행하였고 8 분을 증착하였을 때 공극이 부분적으로 막힘을 확인할 수 있었다.

BYZ 전해질 증착에 이용된 PLD 타겟은 PRAXAIR (BaZr0.8Y0.2O3- δ , 4.25g/cm³)사 제품으로, 200mJ 의 Laser 출력과 35mtorr 챔버 압력의 PLD 조건에서 위 타겟을 증착하였을 때 결정성이 잘 나타남을 XRD 분석을 통해 확인할 수 있었다.

전해질 위에 증착되는 음극의 경우 50mtorr 의 압력에서 200W 로 7분 증착하여 다공성의 백금 전극을 구성하였다.

셀의 성능 측정은 Solartron1287 에 연결시킨 미세탐침을 이용하여 각각 양극과 음극을 접촉시킨 상태에서 진행하였고 양극에만 실은 가습된 수소를 50sccm 공급하고 음극은 개방형 구조를 이용하였다.

3. Result and Discussion

Fig 3 은 완성된 박막형 고체산화물 연료전지의 모습을 나타낸다. 양극 - 전해질 - 음극이 쇼트 없이 형성되어 있고 전해질 역시 치밀하게 잘 증착되어 있음을 확인할 수 있다. 하지만 부분적으로 AAO 기판의 결함이 발견되었고 그 위에 증착된 막 역시 불안정한 모습을 확인할 수 있었다. 양극 - 전해질 - 음극의 두께는 각각 300nm, 1 μ m, 200nm 이다.

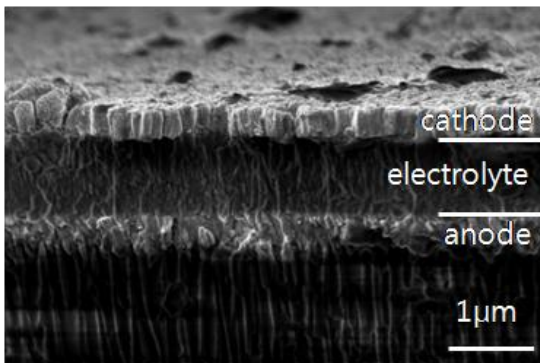


Fig. 3 A scanning electron microscopy(SEM) analysis of a thin film solid oxide fuel cell

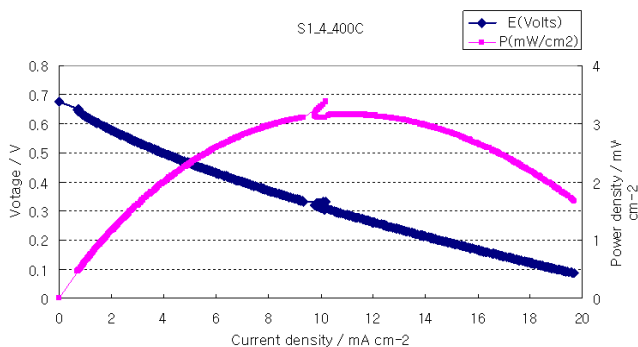


Fig. 4 i-V curve of thin film solid oxide fuel cell at 400°C

400 도에서 측정된 셀의 open circuit voltage(OCV)는 0.7V 이며 출력밀도는 3.2mW/cm²이다. 예측보다 낮게 나온 성능은 기판으로 사용된 AAO 의 부분 결함에 따른 증착막의 불안정성, 셀의 sealing 문제로 인한 수소의 누출 때문이라고 판단된다.

4. Conclusion

본 연구를 통해 기존에 반도체 공정에 주로 쓰였던 박막기술을 연료전지에 접합시켜 보았고 박막형 연료전지의 가능성을 확인하였다. 다공성 기판을 결함 없이 제작 하는 나노기술 및 결정성과 밀도가 우수한 박막 기술이 발전함에 따라 이번 실험에서 나타난 문제점들을 해결 할 수 있을 것이다.

Acknowledgement

본 연구는 삼성종합기술원의 지원으로 이루어졌습니다.

References

1. R. O'Hayre, S. W. Cha, W. Colella, and F. B. Prinz, "Fuel Cell Fundamentals," John Wiley and Sons, New York, 2006.
2. Joon H. Shim, Suk Won Cha, Turgut M. Gür, and Fritz B. Prinz "Fuel Cells for Intermediate Temperature Operations", Journal of the Korean Ceramic Society, Vol. 43, No. 12, pp. 751~757, 2006.
3. T. Uda, P. Babilo, and S. M. Haile, "Thermodynamic Analysis and Conductivity of Yttrium Doped Barium Zirconate,"207th Meeting of the Electrochemical Society, Quebec,Canada 2005.