Co-sputtering 기법을 이용한 NiO-GDC 고체 산화물 연료전지 연료극 제작 및 특성 평가

Fabrication and characterization of NiO-GDC anode for SOFCs by Co-sputtering method

*조구영[1], #차석원[1], 이윤호[1]
*G. Y. Cho[1], #S. W. Cha(swcha@snu.ac.kr)[1] , Y.H.Lee[1]
[1]서울대학교 기계항공공학부

Key words : NiO-GDC, Anode, SOFCs, Co-sputtering

1. 서론

연료전지는 전기 화학 반응을 이용하여 직접 전기 에너지로 변환하는 장치로서 많은 장점을 가지고 있다. 특히 고체 산화물 연료전지 (Solid Oxide Fuel Cells, SOFCs)는 높은 전기 효율, 고온 작동에 따른 저가 촉매 사용 및 물 관리 문제의 해결, 탄화수소 계열의 다양한 연료사용이 가능하다는 장점을 바탕으로 많은 연구가 진행되어 왔다.**[1]**

하지만 산화물 세라믹 전해질을 사용하는 고체 산화물 연료전지는 산화물 전해질의 낮은 이온 전도도를 높이기 위하여 700℃에서 1000℃정도의 높은 온도에서 운전해야 하며, 이러한 높은 작동 온도는 고체 산화물 연료전지뿐만 아니라, 기타 시스템 구성품들의 재료적, 화학적, 기계적인 많은 문제를 야기했다.

따라서 고체 산화물 연료전지의 작동 온도를 낮추기 위한 여러 연구가 진행되었다. 그 중에 전해질의 낮은 이온전도도로 인한 전기적 손실을 줄이기 위하여 전해질을 박막으로 제작하여 낮은 온도에서도 높은 성능을 낼 수 있는 것을 확인하였다.**[2,3]**

이러한 박막 연료전지들은 대부분 다공성의 백금 전극을 연료극 및 공기극으로 사용한다. 백금은 낮은 온도에서 촉매적 성질이 다른 금속들에 비하여 월등하고, 전기 저항도 무척 낮다. 하지만 백금 전극은 가격이 비싸고, 고온에서 열에 의한 열화 (thermal degradation)이 무척 심해 짧은 시간에 연료전지의 성능이 감소한다는 단점을 가지고 있다. 또한 전해질 위해 백금 단일 물질을 증착함으로서 연료전지의 전기화학 반응이 일어나는 삼상계면 (triple phase boundary)가 제한된다는 단점을 가지고 있다.

반면에 금속 촉매와 세라믹 지지체로 이루어진 Mixde ionic electronic conducting (MIEC) 전극은 세라믹 지지체로 인해 열에 의한 열화가 금속으로만 이루어진 전극에 비해 훨씬 완화되고, 삼상계면이 전극 전체에 걸쳐서 분포하여 연료전지의 성능을 높여준다.**[1]**

본 연구에서는 대표적인 물리적 기상 증착법 (Physical vapor deposition technique)인 스퍼터를 이용하여 대표적인 MIEC 연료극 전극인 NiO-GDC를 증착하고 그 특성을 평가했다.

2. 실험

NiO-GDC MIEC 전극을 제작하기 위하여 두 개의 서로 다른 타겟을 동시에 사용하여 증착하는 Co-sputtering 방법을 사용하였다. 금속 촉매에는 니켈 금속을 사용하였고, 세라믹 지지체에는 GDC 타겟을 이용하였다. 증착은 상온에서 이루어졌으며, 증착시 내부에는 20%의 산소가 포함된 아르곤 혼합 기체를 사용하였다. 또한 타겟과 기판의 거리는 6cm를 유지하였고, 고르고 균일한 증착이 이루지기 위하여, 기판을 2rpm으로 회전시켰다. 증착 압력의 영향을 확인하기 위하여 스퍼터 챔버 내부의 압력을 50mtorr일 경우와, 10mtorr 일 경우로 나누어서 증착하였으며, 각 샘플에 대하여 서로 다른 온도에서 annealing을 하여 annealing 온도에 따른 전극의 변화를 FESEM을 이용하여 확인하였다. 또한 각 샘플의 성분 비율을 변화를 확인하기 위하여 니켈 타겟의 파워는 일정하게 유지하고, GDC 타겟의 파워를 각각 50W, 100W 로 변화시키

면서 전극을 제작하였다. 샘플 제작 조건을 정리한 결과는 표 1에 정리하였다.

	DC power	RF power	Pressure
1	50	50	50
2	50	50	10
3	50	100	50

Table 1 Deposition conditions of samples

3. 분석

각 sample을 증착한 후 서로 다른 온도에서 annealing을 한 후 표면의 형상 변화를 FESEM으로 분석하였다. 그 결과는 그림 1에 정리하였다.

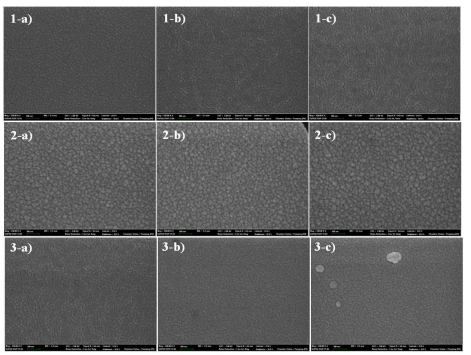

Fig 1 Surface morphology of NiO-GDC samples

위 FESEM 결과를 보면 각기 다른 annealing 온도에 따른 NiO-GDC의 표면 변화를 확인 할 수 있다. a) 사진은 증착이 완료 된 후의 표면 사진이고, b)는 증착 후 550℃에서 2시간, c)는 증착 후 650℃에서 2시간동안 annealing 한 후 표면모습이다. FESEM 결과 높은 온도에서 annealing을 할수록 grain의 크기가 커지고, grain boundary가 뚜렷해지는 것을 확인할 수 있다. 또한 낮은 압력에서 증착한 경우 annealing 온도와 상관없이 거칠고 울퉁불퉁한 표면을 확인할 수 있으며, 낮은 증착압력으로 치밀한 박막이 형성되었기 때문이라 생각된다.

증착이 완료된 후의 각 샘플에 대하여 EDX 분석을 통해서 각 성분의 조성비를 확인하였으며 그 결과를 표 2에 정리하였다.

wt%	Ni	Gd+Ce	Ni/(Gd+Ce)
1	9.95	11.03	0.902
2	10.62	10.24	1.037
3	9.05	25.11	0.360

Table 2 Composition ratio of samples

EDX 분석 결과 Ni과 GDC 타겟에 작용하는 power가 동일하면 압력조건이 변화해도 각 구성 물질의 성분비는 비슷한다는 것을 확인하였다. 또한 GDC에 작용하는 power를 증가시킬 경우, NiO-GDC 타겟에 포함되어 있는 GDC의 성분비가 높아지는 것을 확인할 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 Co-sputtering 기법을 활용하여 금속 니켈 타겟과 GDC 타겟을 이용해 NiO-GDC 전극은 성공적으로 제작하였다. 이후 제작된 NiO-GDC 박막 전극에 대하여 각기 다른 온도에서 annealing을 한 후 전극 표면의 변화를 FESEM을 이용하여 측정하였으며, annealing 온도가 높을수록 grain 크기가 커지고, grain boundary가 뚜렷해짐을 확인할 수 있었다. 또한 EDX 분석을 통해서 각 타겟에 작용하는 power를 변화시켜 구성 성분비를 변화시킬 있음을 확인하였다.

후기

본 연구는 교육과학기술부 중견연구자 협동(2011-0029576)과제의 지원 및 서울대학교 BK21 및 정밀공동기계설계연구소 지원으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Ryan O'Hayre, Suk-Won Cha, Whitney Colella and Fritz B. Prinz, "Fuel Cell Fundamentals 2nd edition", John Wiley&Sons, Hoboken, 9~12, 2009.
2. Pei-Chen Su, Cheng-Chieh Chao, Jonn Hyung Shim, Rainer Fasching, and Fritz b. Prinz, "Solid Oxide Fuel Cell with Corrugated Thin Film Electrolyte", Nanoletters 2008 Vol. 8, No. 8, 2289-2292
3. Young Beom Kim, Joon Hyung Shim, Turgut M. Gur, and Fritz B. Prinz, "Epitaxial and Polycrystalline Gadolinia-Doped Ceria Cathode Interlayers for Low Temperature Solid Oxide Fuel Cells", J. Electrochem. Soc. 2011, vol. 158, Issue 11, B 1453-B1457