

Y-doped BaZrO₃ 을 이용한 저온형 박막 연료전지 연구

장익황* · 지상훈* · 백준열** · 이윤호** · 박태현** · 차석원***†

* 서울대학교 지능형융합시스템학과, ** 서울대학교 기계항공공학부

Study on Low-Temperature Solid Oxide Fuel Cells Using Y-Doped BaZrO₃

Ikwhang Chang*, Sanghoon Ji*, Jun Yeol Paek**, Yoon Ho Lee**, Taehyun Park**
and Suk Won Cha***†

* Dept. of Intelligent Convergence Systems, Seoul Nat'l Univ.

** School of Mechanical and Aerospace Engineering, Seoul Nat'l Univ.

(Received March 13, 2012 ; Revised July 1, 2012 ; Accepted July 2, 2012)

Key Words: Y-doped Barium Zirconate(이트륨이 도핑된 바륨 지르코네이트), Proton Conductor(프로톤 전도체), Solid Oxide Fuel Cell(고체 산화물 연료전지), Thin Film(박막), Polarization Curve(I-V 곡선), Electrochemical Impedance Spectroscopy(전기화학 분석기)

초록: 본 연구에서는 저온형 연료전지와 고온형 연료전지의 작동 및 구성 요소 측면 단점들을 보완하기 위해 중온 영역에서 작동하는 박막 연료전지를 제작하였다. 박막 연료전지는 이트륨이 도핑된 바륨 지르코네이트(BYZ) 전해질과 백금 수소극/공기극으로 이루어져 있으며, 성능은 350°C에서 측정하였다. 350nm 의 두께를 가지는 백금 수소극은 다공성 기판 위에 스퍼터링 기법을 이용하여 증착하였다. BYZ 전해질은 펄스레이저 기법을 이용하여 1µm 증착하였고, 상부에 스퍼터링 기법을 이용하여 200nm 의 두께를 가지는 백금 공기극을 증착하였다. 개회로 전압은 약 0.81V 이었고, 최대 출력 성능은 11.9mW/cm² 이었다.

Abstract: In this study, we fabricate and investigate low-temperature solid oxide fuel cells with a ceramic substrate/porous metal/ceramic/ porous metal structure. To realize low-temperature operation in solid oxide fuel cells, the membrane should be fabricated to have a thickness of the order of a few hundreds nanometers to minimize IR loss. Yttrium-doped barium zirconate (BYZ), a proton conductor, was used as the electrolyte. We deposited a 350-nm-thick Pt (anode) layer on a porous substrate by sputter deposition. We also deposited a 1-µm-thick BYZ layer on the Pt anode using pulsed laser deposition (PLD). Finally, we deposited a 200-nm-thick Pt (cathode) layer on the BYZ electrolyte by sputter deposition. The open circuit voltage (OCV) is 0.806 V, and the maximum power density is 11.9 mW/cm² at 350°C. Even though a fully dense electrolyte is deposited via PLD, a cross-sectional transmission electron microscopy (TEM) image reveals many voids and defects.

1. 서 론

신재생에너지는 연료를 자연에서 무한히 얻을 수 있고 공해물질을 발생시키지 않는 친환경적인 에너지이기 때문에 화석 에너지를 대체할 수 있는 에너지원으로 각광받고 있다.⁽¹⁾ 신재생에너지에는 일반적으로 태양열, 태양광, 풍력, 조력, 연료전지 등이 있는데 그 중 연료전지는 수소와 산소를 연료로 하여 전기 에너지를 발생시키는 수소 연료전

지가 대표적으로서 다른 신재생에너지에 비해 안정적이고 높은 출력의 전기에너지를 생산할 수 있다는 장점이 있다.⁽²⁾

연료전지의 종류에는 크게 고분자 전해질 연료 전지(PEMFC, Polymer Electrolyte Fuel Cell), 직접 메탄올 연료전지(DMFC, Direct Methanol Fuel Cell), 고체 산화물연료전지(SOFC, Solid Oxide Fuel Cell), 세 가지로 분류할 수 있고 작동 온도에 따라 저온형(30°C~80°C), 중온형(200~400°C), 고온형(700°C 이상)으로 분류할 수 있다.⁽³⁾

아래의 화학식은 대표적인 저온형 연료전지인 DMFC(1)와 PEMFC(2)의 반응식이다. 두 연료전지

† Corresponding Author, swcha@snu.ac.kr

© 2012 The Korean Society of Mechanical Engineers

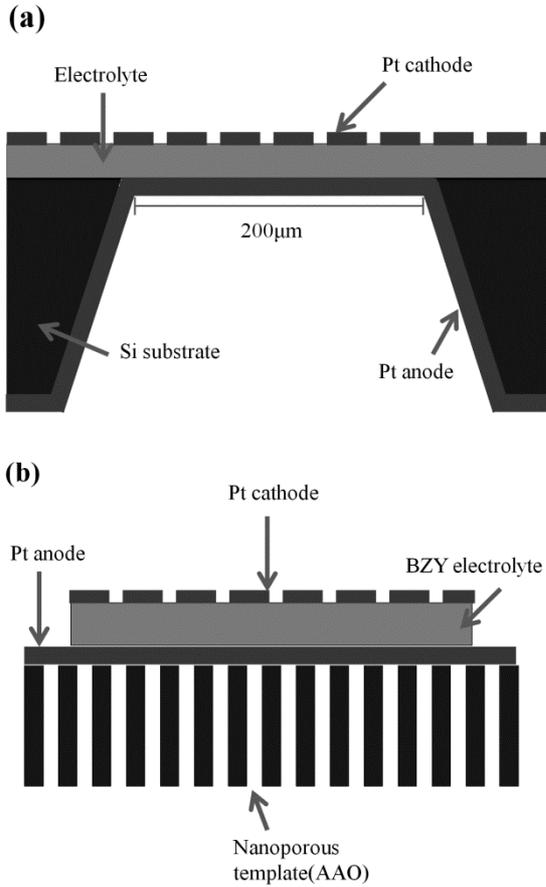
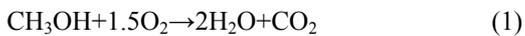


Fig. 1 Two types of thin film solid oxide fuel cells (TFSOFCs): (a) TFSOFCs using Si substrate via microfabrications, (b) TFSOFCs using nanoporous template

의 가장 큰 차이는 연료의 차이이다. 이것으로 인하여 반응에 필요한 촉매의 양과 전해질의 두께가 달라지게 된다.⁽⁴⁾



저온형 연료전지는 PEMFC 가 대표적으로서 작동 온도가 낮은 장점이 있지만 낮은 온도에서 반응이 활성화되어야 하기 때문에 백금과 같은 고가의 촉매를 사용해야 하는 단점이 있다. 고온형 연료전지는 SOFC 가 대표적으로서 전극의 저항이 낮아서 굳이 귀금속 촉매를 사용할 필요가 없고 또한 하이드로카본(Hydrocarbon)계열의 다양한 연료를 사용할 수 있는 장점이 있다.⁽⁶⁾ 그러나 초기 작동시간이 오래 걸린다는 점, 고온에서의 물질의 안정성, 연료의 기밀성 등에서 단점을 보인다.⁽⁷⁾

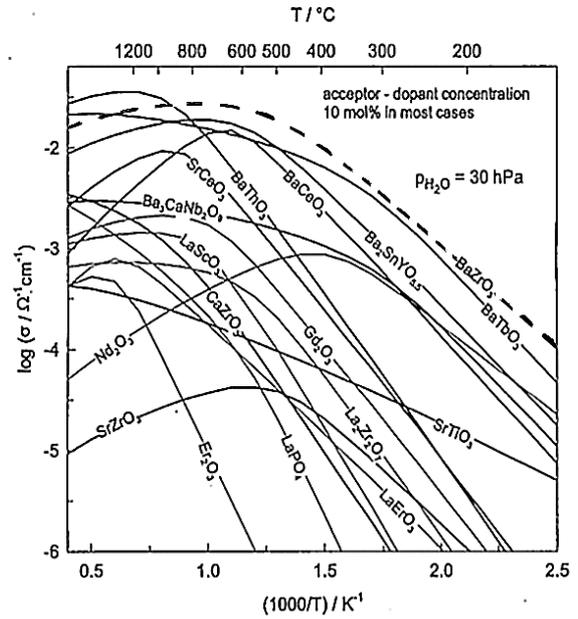


Fig. 2 Proton conductivities of various oxides as calculated from data on proton concentrations and mobilities. Conductivities of oxides with perovskite-type structure are shown by dotted lines⁽⁵⁾

이러한 문제점을 해결하기 위해 새로운 작동 영역인 중온 영역(200~400℃)에서 작동시키기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.

대표적인 연구로는 200℃에서 작동하는 고온형 PEMFC, 기존의 전해질 막을 수 백 나노미터로 얇게 제작한 박막형 SOFC 가 있다. 그 중 박막형 SOFC 는 기존 수 마이크로미터 두께를 지닌 SOFC 에서 전해질 두께를 1/10~1/1000 수준으로 줄여서 산소이온 혹은 수소이온이 이동하면서 생겨나는 전해질 저항(IR loss)을 최소화시킴으로써 연료전지의 성능을 향상시킬 수 있는 새로운 형태의 SOFC 이다.⁽⁸⁾

박막형 연료전지의 플랫폼은 Fig. 1 에서 나타난 것과 같이 크게 두 가지로 나뉘는데 나노/마이크로 공정을 사용하여 Si 기판에 수 백 μm²의 전극 면적을 지니는 Si 기반 박막형 SOFC(Figure 1(a))와 다공성 기판을 이용한 박막형 SOFC (Figure 1(b))로 나눌 수 있다. 그러나 Figure 1(a)과 같은 공정을 사용할 경우에는 면적을 넓히는데 상당한 제약이 가지고 있다. 하지만 Figure 1(b)와 같이 수 백 nm 박막 전해질을 지지할 수 있는 단단하고 다공성의 기판을 사용하면 면적의 제약 없이 반응면적을 늘리는 것이 가능하다. 이러한 이유로 본 연구에서는 대면적화의 장점을 가지는 다공성 기판

(Nanoporous Template)을 사용하는 박막형 SOFC 를 제작하였다. 또한 박막형 SOFC 를 중/저온영역에서 작동시키기 위해서는 기존의 산소 이온을 전도하는 전해질을 사용할 수 없고 중/저온 영역에서 우수한 전도성을 가지는 수소 이온을 전도하는 전해질을 사용해야 한다.⁽⁹⁾ Figure 2 를 보면 저온 작동 영역에서 우수한 전도도를 가지는 영역(우측 상단 영역, 점선 표시)에 위치하는 대표적인 물질이 프로톤(Proton) 전도체인 페로브스카이트(Perovskite)계열의 물질이다. 대표적인 프로톤 전도체로는 이트륨(Yttrium)이 도핑된 바륨 세라이트(BCY, Y-doped BaCeO₃)와 역시 이트륨이 도핑된 바륨 지르코네이트(BZY, Y-doped BaZrO₃)가 있다. BCY 는 중온(400~600°C)에서 프로톤 전도도가 높은 편이고 셀 내부 저항이 상대적으로 낮아서 높은 성능을 기대할 수 있는 장점이 있지만 CO₂ 와의 반응성이 높아서 화학적인 안정성이 떨어지는 단점이 있다. BZY 는 BCY 보다 높은 프로톤 전도도를 가지고 있지만 셀 내부 저항이 높아서 BCY 보다는 높은 성능을 기대할 수 없다. 하지만 CO₂ 와의 반응성이 낮아서 화학적 안정성이 높다.⁽¹⁰⁾ 본 연구에서는 전극과 전해질 단일층의 전기화학적 평가가 아닌, 전극/전해질/전극인 셀 상태로 구현하여 나노스케일에서의 이온, 전자 이동에 따른 성능 변화를 관찰하고, 분석 장비를 통한 미세 구조 변화를 관찰하여 차세대 박막형 SOFC 의 구조를 제안하는 것을 목표로 한다. 이에 따라 저온영역에서 우수한 전도도를 갖고 상대적으로 물질의 안정성이 우수한 BZY 를 전해질로 이용하고 연료극(anode)은 치밀한 백금층(Dense Pt), 공기극(cathode)은 다공성 백금층(Porous Pt)으로 구성된 박막 SOFC 를 제작하고 350°C 의 온도에서 성능을 평가하였다.

2. 실험 방법

이 실험에서는 우리는 Synkera 사의 80nm 기공, 기공율 15%을 가진 다공성 기관인 Anodic Aluminum Oxide(AAO)를 사용하였다. 그 위에 연료극으로 사용하기 위해서 스퍼터(sputter) 공정을 이용하여 아르곤(Ar) 5mTorr 압력으로 치밀한 조직의 백금(Anode) 전극을 350nm 두께로 증착하였다. 여기서 전극임에도 치밀한 백금 박막을 증착해야 하는 이유는 기관 위에 결함없는 다층구조 박막을 증착해야 하므로 가장 하부 박막이 치밀하고 단단해야 전해질과 공기극 백금 전극이 결함 없이 증착될 수 있기 때문이다.⁽¹¹⁾

연료극 백금 박막 위에 전해질로써 BZY 를 펄스 레이저 증착법(PLD, Pulsed Laser Deposition)을 이용하여 박막화하여 증착하였다. 증착할 때의 압력은 30mTorr, 레이저 진동수는 6Hz, 레이저의 에너지는 1.6mJ/cm² 으로 설정하여 1 μ m 의 두께로 증착하였다. 30mTorr 보다 더 높은 압력에서 증착 할 경우에는 BZY 가 다공성으로 증착되어 셀의 전기적인 단락현상으로 인해 전해질에 leakage 전류가 생성될 수 있기 때문에 30mTorr 의 압력에서 증착 하였다. 치밀한 BZY 박막 위에 공기극 전극으로써 다공성의 공기극 백금 전극을 증착하였다. 연료극과 동일한 스퍼터 증착법을 사용하였고 90mTorr 압력 조건에서 200nm 두께로 증착하였다.

셀 성능 측정은 Solartron 1287/1260 으로 측정하였고 전류-전압 성능과 임피던스를 측정하였다. 여기서 전류-전압 성능을 측정 시에는 초당 3mV 의 속도로 Potentiodynamic 모드로 측정하였다. 박막의 표면 분석은 전자현미경(FESEM, Field-Emission Secondary Electron Microscope)을 이용하여 분석하였다. FESEM 장비는 Zeiss 사의 SUPRA 55VP 모델을 이용하였고 표면은 시편의 2 차전자

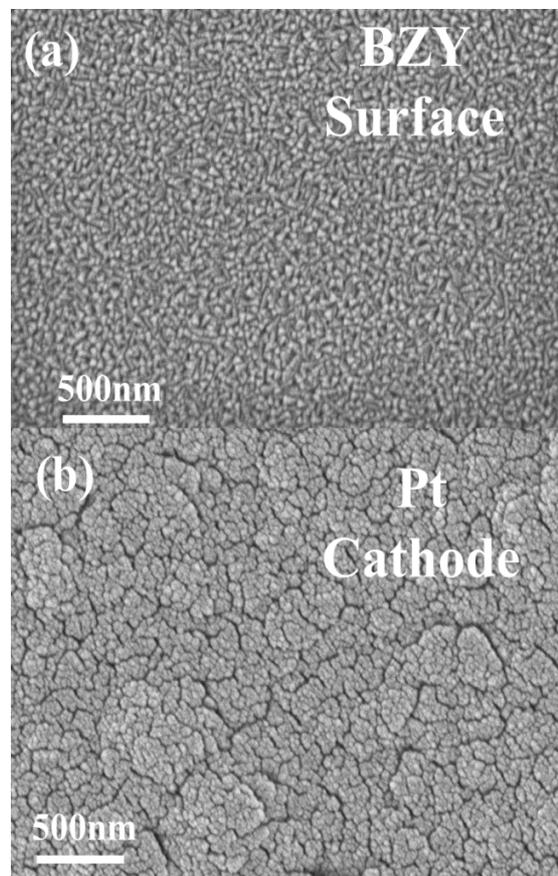


Fig. 3 Film surface morphologies: (a) Fully dense BZY film (b) Porous Pt surface

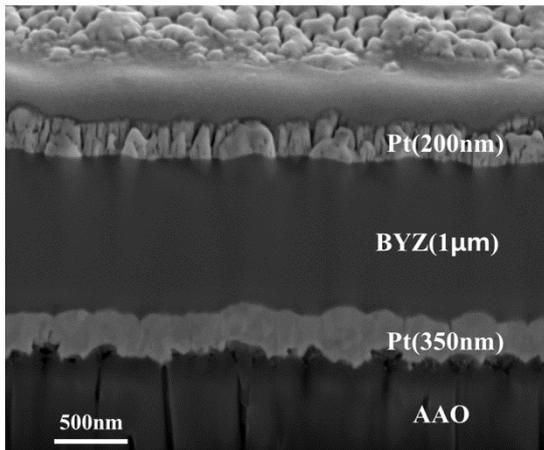


Fig. 4 FIB image of cross-section of thin film fuel cell on porous substrate

(secondary electron) 정보를 통하여 분석하였다. 단위 셀의 단면(FIB, Focused Ion Beam)의 분석은 Quanta 3D FEI 장비를 이용해 수행 하였다. 또한 전해질 분석은 투과 전자현미경(TEM, Transmission Electron Microscope)으로 분석하였는데 JEOL-3000F 를 통해 관찰하였다.

3. 실험 결과

Figure 3(a)는 BZY 를 실험 방법에서 언급한 조건으로 증착한 경우에 얻을 수 있는 박막 전해질의 표면 상태이다. 표면에 crack 이 거의 발견되지 않는 것으로 보아 치밀하게 증착된 것을 알 수 있다. 그리고 Figure 3(b)은 공기극 백금전극의 표면 상태이다. 백금전극의 표면에 crack 이 많이 생긴 것으로 보아 산소가 통과할 수 있는 다공성 구조로 증착된 것을 알 수 있다.

Figure 4 는 본 연구에서 실제로 제작한 다공성 기관 기반 박막 연료전지의 단면을 보여주고 있다. AAO 는 지지체 역할을 하는 다공성 기관이다. 그 위에 Pt(350nm)는 연료극 백금 전극, BZY(1µm)는 전해질, Pt(200nm)는 다공성 공기극 백금 전극을 나타내고 있다. Figure 4 에 나타난 두 개의 백금 전극은 같은 물질임에도 불구하고 구조적인 측면에서 차이가 나타나는데 이것은 연료극보다 공기극의 상대적으로 다공성 구조로 증착 되었기 때문이다. 즉 연료극의 역할을 하는 백금 전극이 수소를 산화시키는 기능과 전해질인 BZY 가 치밀하게 증착될 수 있도록 하는 지지체 역할을 동시에 수행해야 하지만 공기극에 사용된 백금전극은 지지체의 기능이 아닌 오직 수소의 환원반응만을 원활히 수행하면 되므로 기공을 많이 가지는 것이 유리하다.

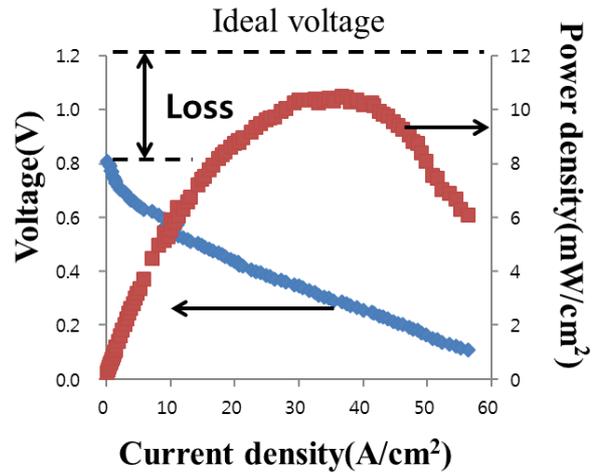


Fig. 5 Measured I-V curve of thin film SOFC at 350°C

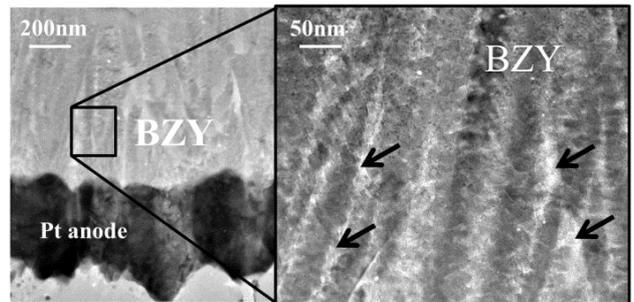


Fig. 6 TEM image of thin film SOFC

Figure 5 는 350°C에서의 IV 및 최대 출력 밀도 성능을 보여주고 있다. 이론적인 전압(Ideal voltage)은 연료전지의 이상적인 산화·환원 반응에서 발생하는 전압으로 1.229V 이다.⁽¹²⁾



하지만 본 실험에서 측정된 개회로전압(OCV)은 약 0.81V 이었다. 이것은 연료전지의 이론적인 전압보다 상당히 낮은 값이 측정되었다. 첫 번째 이유는 전해질의 기밀(gas tightness)이 충분히 유지 못한 것으로 추정된다. 치밀한 박막을 증착 하였으나 실제로는 Figure 6 과 같이 전해질 내에 많은 결함들이 발견되었다.(검은색 화살표) 이 결함들은 박막 성장이 진행되면서 상당수가 막혔을 것으로 보이나 극소수의 결함으로 인해 연료 가스가 전해질을 바로 통과해서 직접적으로 양전극의 전위차가 낮출 수 있다. 결함들의 모양을 보면 삼각형 모양으로 나타나는데 이는 연료극 백금전극에서 전해질이 증착되면서 초기에는 결함이 넓게 존재

하다가 박막이 성장하면서 그 기공을 막았기 때문에 이러한 박막 성장을 보이는 것이다.

두 번째 이유는 BZY 의 전도도가 350℃ 근처에서 충분히 높지 않기 때문이다. Fig. 2 에서 보듯 350℃ 에서 BZY 의 전도도는 10⁻² 구간까지 도달하지 못한다. 전해질의 전도도가 고체산화물 연료전지의 전해질로 구현되기 위한 최소한의 전도도인 10⁻² 구간에 미치지 못하였을 경우에는 개회로 전압(Open Circuit Voltage)이 상당히 낮게 나올 수 있다. 이것은 전해질 자체의 저항이 상당히 높다는 것을 의미한다. 이 두 가지 이유로 인해 개회로 전압이 낮게 나온 것으로 추측한다.

최대 출력 밀도는 350℃에서 약 11.9mW/cm² 이었다. 이는 130nm 두께의 BZY 를 이용한 Shim 등의 연구에서 보인 22mW/cm² 보다 낮은 값이다.⁽¹³⁾ 그 이유는 Shim 등의 논문에서는 전해질의 두께가 130nm 이지 만 본 연구에서는 전해질 두께가 약 1μm 이므로 전해질의 두께가 약 8 배 정도 두껍고 이것은 직접적으로 전해질 저항이 동일하게 8 배 높기 때문이다. 하지만 본 실험에서는 Shim 등의 연구와는 달리 다공성 기판을 사용함으로써 전해질 저항으로 인해 발생하는 성능 저하를 보완했으며 전해질 두께가 같다면 Shim 등의 연구에서 나타난 성능보다 높은 성능을 발생시킬 수 있을 것으로 기대된다. 따라서 이 실험 결과를 토대로 추후에 전해질의 두께를 계속적으로 줄여가면서 성능 증가를 관찰 할 예정이다.

4. 결 론

본 연구에는 다공성 기판을 이용하여 중/저온형 박막형 연료전지를 제작하였다. 전극은 모두 백금이 사용되었고 특히 다공성 나노기판/치밀한 백금 연료극(350nm)/BZY 전해질(1μm)/다공성 백금 공기극(200nm) 구조를 가지고 있다. 성능은 350℃에서 측정하였으며 11.9mW/cm² 가 측정되었다. 본 연구를 통해 1μm 두께를 가지는 BZY 를 전해질로 한 박막 SOFC 는 저온영역(350℃)에서 구현이 가능함을 확인하였다. 또한 TEM 분석을 통해서 전해질 증착될 때 상당히 많은 결함들이 존재하고 증착 두께가 두꺼워짐에 따라 결함이 줄어드는 경향을 확인 하였다. 향후에는 전극/전해질의 계면을 개선시키고 전해질 두께를 좀 더 줄여 나가면서 성능을 개선 시켜나가하고자 한다.

후 기

본 연구는 교육과학기술부 중견연구자 사업(2011-0031569) 및 서울대학교 BK21 및 정밀공동기

계설계연구소 지원으로 이루어졌습니다.

참고문헌

- (1) Hoffert, M. I., 2002, "Advanced Technology Paths to Global Climate Stability : Energy for a Greenhouse Planet," *Science*, Vol. 298, p. 981.
- (2) Bull, S. R., 2001, "Renewable Energy Today and Tomorrow," *Proceedings of the IEEE*, Vol. 89, No. 8, pp. 1220~1221.
- (3) O'Hayre, R., Cha, S.-W., Colella, W. and Prinz, F. B., 2009, "Fuel Cell Fundamentals 2nd edition," John Wiley & Sons, Hoboken , pp.9~12.
- (4) Schultz, T. and Sundmacher, K., 2006, "Mass, Charge and Energy Transport Phenomena in a Polymer Electrolyte Membrane(PEM) Used in a Direct Methanol Fuel Cell(DMFC): Modelling and Experimental Validation of Fluxes," *Journal of Membrane Science* 276, pp. 272~275.
- (5) Kreuer, K.D., 2003, "Proton-Conducting Oxides," *Annu.Rev.Mater.Res*, pp. 333~359.
- (6) Basu, S., 2007, "Recent Trends in Fuel cell Science and Technology," Springer, New York, pp. 40~41.
- (7) O'Hayre, R., Cha, S.-W., Colella, W. and Prinz, F. B., 2009, "Fuel Cell Fundamentals 2nd edition," John Wiley & Sons, Hoboken, pp. 270~272.
- (8) de Souza, S., Visco, S. J. and De Jonghe, J. C., 1997, "Thin-Film Solid Oxide Fuel Cell with High Performance at Low Temperature," *N-H Elsevier, Solid state Ionics* 98, pp. 57~61.
- (9) Ito, N., Iijima, M., Kimura, K. and Iguchi, S., 2005, "New Intermediate Temperature Fuel Cell with Ultra-Thin Proton Conductor Electrolyte," *Journal of Power Sources* 152, pp. 200~203.
- (10) Sun, W., Yan, L., Shi, Z., Zhu, Z. and Liu, W., 2010, "Fabrication and Performance of a Proton-Conducting Solid Oxide Fuel Cell Based on a Thin BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ} Electrolyte Membrane," *Journal of Power Sources* 195, pp. 4727~4730.
- (11) Klein, S., Finger, F., Carius, R., Dylla, T., Rech, B., Grimm, M., Houben, L. and Stutzmann, M., 2003, "Intrinsic Microcrystalline Silicon Prepared by Hot-Wire Chemical Vapour Deposition for Thin Film Solar Cells," *Thin Solid Films* 430, pp. 202~207.
- (12) Bard, A. J. and Faulkner, L. R., 2001, "Electrochemical Methods: Fundamentals and Application 2nd edition," John Wiley & Sons, Hamilton, pp. 88~90.
- (13) Shim, J. H., Park, J. S., An, J., Gür, T. M., Kang, S. and Prinz, F. B., 2009, "Intermediate-Temperature Ceramic Fuel Cells with Thin Film Yttrium-Doped Barium Zirconate Electrolytes," *Chemistry of Materials*, Vol. 21, No. 14, pp. 3290~3296.