

원자층 증착 산화물로 보호되는 저온 고체산화물 연료전지용 박막 공기극의 작동 온도에 따른 성능 특성

이상훈^{1†} · 김원재¹ · 박나리¹ · 김미선² · 한상종¹ · 임현만¹ · 서한길³ · 서종수⁴ · 정우철⁵

¹한국건설기술연구원 환경연구본부, ²과학기술연합대학원대학교 건설환경공학전공, ³단국대학교 신소재공학과, ⁴한국에너지기술연구원 수소연구단, ⁵서울대학교 재료공학부

The Temperature Dependence of Performance of Thin-film Cathode Protected by Using ALD Oxide for Low-temperature SOFCs

SANGHOON JI^{1†}, WEONJAE KIM¹, NARI PARK¹, MI-SEON KIM², SANGJONG HAN¹, HYUN-MAN LIM¹, HAN GIL SEO³, JONGSU SEO⁴, WOOCHUL JUNG⁵

¹Department of Environmental Research, Korea Institute of Civil Engineering and Building Technology, 283 Goyang-daero, Ilsanseo-gu, Goyang 10223, Korea

²Civil and Environmental Engineering Major, University of Science and Technology, 217 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34113, Korea

³Department of Materials Science & Engineering, Dankook University, 119 Dandae-ro, Dongnam-gu, Cheonan 31116, Korea

⁴Hydrogen Research Department, Korea Institute of Energy Research, 152 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34129, Korea

⁵Department of Materials Science & Engineering, Seoul National University, 1 Gwanak-ro, Gwanak-gu, Seoul 08826, Korea

†Corresponding author :
sanghoonji@kict.re.kr

Received 12 November, 2024

Revised 21 November, 2024

Accepted 13 December, 2024

Abstract >> Platinum thin film, widely used as cathode in low-temperature solid oxide fuel cells (SOFCs), needs to provide improved thermal durability. In this study, the activation area specific resistance of half-cell configured SOFCs with Pt thin-film cathode protected using atomic layer-deposited (ALD) alumina was evaluated at operating temperatures of 450°C, 500°C, and 550°C. There was no resistance reduction by coating ALD alumina at 450°C; however, it gradually increased by to 16% at 500°C and to 45% at 550°C. In conclusion, it was confirmed that ALD alumina can improve the performance of Pt thin-film cathode.

Key words : Operating temperature(작동 온도), Atomic layer deposition(원자층 증착), Thin-film cathode(박막 공기극), Low-temperature solid oxide fuel cell(저온 고체산화물 연료전지)

1. 서론

현재 계속해서 진행 중인 지구온난화와 인간의 활동으로 인하여 증가하는 에너지 소비는 온실가스 다

배출 화석연료 기반 에너지 사회로부터 온실가스 저배출 신재생에너지 기반 에너지 사회로 전환의 필요성을 증대시키고 있다. 외부에서 공급되는 연료를 전기/열에너지로 변환하는 연료전지는 화학적 에너지를

추가적인 기계적 에너지 손실 없이 바로 전기화학에 너지로 변환할 수 있으며 이러한 작동 특성에 의하여 기존의 내연기관 기반 에너지 변환 장치와 비교하여 높은 효율을 제공하는 장점이 있다. 다양한 연료전지의 유형 중 고체산화물 전해질을 사용하는 연료전지인 고체산화물 연료전지는 높은 작동 온도로 인하여 고효율로 전기를 생산할 수 있고 양질의 폐열을 생산할 수 있는 장점으로 인하여 각광받고 있다. 이러한 장점에도 불구하고 기존 고체산화물 연료전지의 일반적인 운전 온도(800°C 또는 그 이상)는 매우 높다. 따라서 연료전지 주요 요소의 제작에 활용이 가능한 소재의 선택 범위가 매우 좁고 시스템의 시동/정지 사이클이 복잡하다는 단점이 있다. 이러한 단점을 극복하기 위해서 고체산화물 연료전지의 작동 온도를 낮추기 위한 기술 개발이 요구되고 있으며 전해질의 두께를 줄여 오믹 저항을 감소시키는 것은 고체산화물 연료전지의 작동 온도를 낮추는 효과적인 방안으로 다수 제안된 바 있다¹⁾.

기존 고체산화물 연료전지와 비교하여 수십 또는 수백 배 수준으로 얇은 전해질이 적용된 저온 고체산화물 연료전지가 저온 작동을 통해서도 높은 출력 밀도를 생성하기 위하여 박막 전해질과의 스케일 측면 양립성을 고려한 박막 전극의 사용을 고려할 수 있다¹⁻³⁾. 백금과 같은 금속 촉매는 공기극 분위기에서 열화학적으로 안정하고 높은 전기전도도와 전기화학적 반응 성질을 제공하는 소재이며 물리적 진공 증착 기법(스퍼터링, 열 증발법 등)을 통하여 다공성 박막의 형태로 간단히 제작될 수 있다. 하지만 이러한 백금 박막 공기극은 고온 운전 환경에서 발생하는 소결 현상으로 인한 다공도 저하로 인하여 성능이 빠르게 낮아지는 약점을 보인다. 이러한 약점을 극복하기 위하여 백금 박막 공기극의 표면을 산화물로 보호하기 위하여 물리적 진공 증착 기법을 통해 시도된 바 있고 소재로는 저온 영역(500°C 이하)에서도 높은 산소 빈자리(oxygen vacancy)를 보이는 가돌리늄이 도핑된 세리아가 사용된 바 있다. 하지만 위 시도는 증착 기법의 특성으로 인하여 단차 피복성(step coverage)이 낮고 대면적 제작이 어려운 한계

가 있다²⁾. 이를 보완하기 위하여 단차 피복성이 매우 높고 옹스트롬 단위로 입자의 크기 조절이 가능한 원자층증착 기법으로 제작된 산화물의 적용이 백금 박막 공기극의 소결 현상을 방지하기 위하여 제안된 바 있다(Fig. 1). 저온 고체산화물 연료전지용 백금 박막 공기극에 사용된 원자층 증착 산화물 보호제의 적용에 관한 주요 연구를 살펴보면 다음과 같다. Chang 등⁴⁾은 스퍼터링을 통해 증착된 200 nm 두께의 백금 박막 공기극을 갖는 나노 다공성 알루미늄 기판 지지형 고체산화물 연료전지(500°C 작동)를 제작하여 미세구조와 전기화학적 성능을 검토한 바 있다. 보호제로 사용된 원자층 증착 이트리아 안정화 지르코니아의 사이클 수 조절은 전기화학적 성능에 큰 영향을 미쳤다. Liu 등⁵⁾은 스퍼터링을 통해 증착된 100 nm 두께의 백금 박막 공기극을 갖는 이트리아 안정화 지르코니아 기판 지지형 고체산화물 연료전지(450°C 작동)를 제작하여 미세구조와 전기화학적 성능을 검토한 바 있다. 보호제로 사용된 원자층 증착 지르코니아의 사이클 수 조절은 전기화학적 성능과 소결 내구성에 큰 영향을 미쳤다. Seo 등⁶⁾은 스퍼터링을 통해 증착된 120 nm 두께의 백금 박막 공기극을 갖는 이트리아 안정화 지르코니아 기판 지지형 고체산화물 연료전지(450°C 작동)를 제작하여 백금 박막 공기극의 상하부 미세구조와 전기화학적 성능을 검토한 바 있다. 보호제로 사용된 원자층 증착 알루미늄의 사이클 수 조절은 전기화학적 성능과 소결 내구성에 큰 영향을 미쳤다. 한편 작동 온도는 저

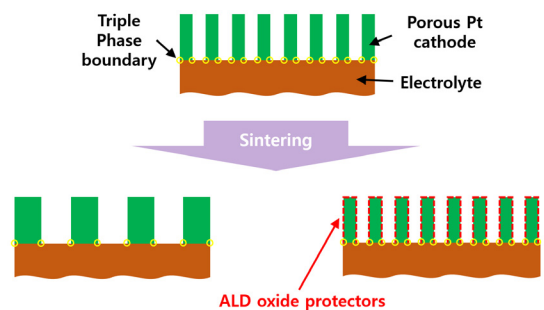


Fig. 1. The schematic diagram of low-temperature solid oxide fuel cell (LT-SOFC) with Pt thin-film cathode thermally protected using atomic layer-deposited (ALD) oxides

은 고체산화물 연료전지의 상용화에 있어서 매우 중요한 운전 파라미터이다. 위와 같은 연구들에도 불구하고 원자층 증착 산화물로 보호되는 백금 박막 공기극의 전기화학적 성능이 작동 온도에 따라 어떤 영향을 받는지에 대한 이해도는 상당히 낮은 실정이기 때문에 이를 체계적으로 살펴볼 필요가 있다.

본 연구에서는 스퍼터링을 통해 제작되는 백금 박막 공기극을 갖는 저온 고체산화물 연료전지의 작동 온도가 원자층 증착 알루미늄 보호제의 효과에 어떠한 영향을 미치는지를 살펴보았다. 그리고 이를 위하여 450-550°C에서의 초기 전기화학적 성능을 분석하였다. 특히 임피던스 분석 결과로부터 상대적으로 낮은 작동 온도에서는 원자층 증착 알루미늄의 보호 효과가 거의 없는 반면 작동 온도가 상승함에 따라 그 효과는 점차 증가함을 확인할 수 있다.

2. 방법

백금 박막 공기극을 위한 알루미늄 보호제는 4인치 크기 스테이지의 상용 원자층 증착 기법(Fig. 2)을 활용하여 증착되었다(Atomic-Classic; CN1 Co., Ltd., Hwaseong, Korea). 원자층 증착 알루미늄의 합성에 있어 알루미늄의 소스는 trimethylaluminum (TMA, $Al[CH_3]_3$), 산소의 소스는 순수가 사용되었다. 5N 순도를 가지는 아르곤 가스는 캐리어/퍼징 가스로 사용되었다. 알루미늄 보호제의 원자층 증착 단위 사이클

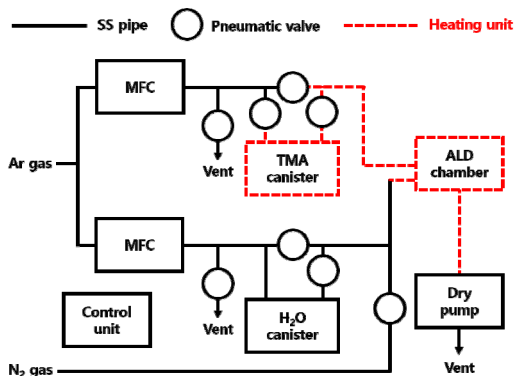


Fig. 2. The configuration of an ALD apparatus to deposit aluminum protectors using trimethylaluminum precursors and water

구성은 TMA 공급 0.5초, 아르곤 퍼징 15초, 순수 공급 1초, 아르곤 퍼징 15초로 이루어졌다. 스테이지의 온도를 233°C로 설정하였을 때 0.12 nm/cycle의 증착률을 보였고 0.5초 이상의 TMA 공급 시 증착률이 거의 같게 유지되었음에 따라 원자층 증착막 성장 특성이 보임을 확인하였다. 알루미늄 보호제의 탄소 오염도는 1% 미만으로 매우 낮은 수준이었다.

저온 고체산화물 연료전지는 0.5 mm 두께와 가로 10 mm, 세로 10 mm 크기의 단결정 이트리아 안정화 지르코니아 기판을 지지체로, 직류 마그네트론 스퍼터링 기법(Fig. 3)을 통해 양면에 120 nm 두께의 백금 박막 전극을 가지도록 제작되었다. 3인치 크기의 백금 타겟은 100 W 직류 전력으로 인가되었다. 백금 박막 공기극은 다공성 미세구조를 가지기 위하여 50 mTorr 아르곤 분위기에서 증착되었고 백금 타겟의 전력 인가 시간을 조절하여 백금 박막 공기극의 두께는 120 nm로 제작하였다. 증착된 백금 박막 공기극에는 위에서 언급된 원자층 증착 알루미늄 보호제를 증착하였으며 이때 백금 박막 공기극의 양면에 증착이 이루어질 수 있도록 기판의 상부는 개방하고 하부는 홀더 바닥으로부터 2 mm 간격을 두도록 위치시켰다. 원자층 증착 알루미늄의 사이클 수는 기존 연구를 참고하여 10으로 설정하였다⁷⁾.

저온 고체산화물 연료전지의 성능평가(활성화 저항 측정)는 알루미늄 관에 삽입된 백금 와이어를 전극 표면에 물리적으로 집전하는 반쪽 셀 테스트 스테이션을 통해 수행되었다. 연료전지의 활성 면적(공

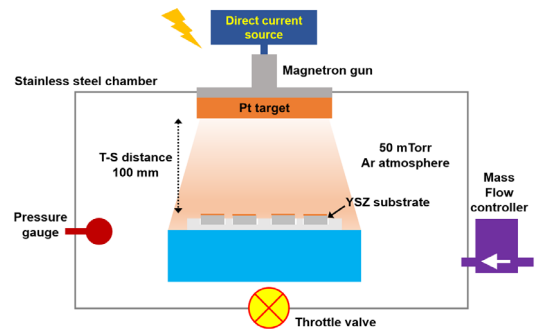


Fig. 3. The configuration of a direct current magnetron sputtering apparatus to deposit Pt thin-film cathode

기극 크기)은 64 mm²로 상하부 모두 동일하였다. 연료는 공기를 모사하여 질소와 산소의 체적 비율이 79:21인 혼합가스를 공급하였다. 전기화학적 성능평가는 임피던스 분석을 통해 수행되었다(VSP-300; Bio Logic, Seyssinet-Pariset, France). 임피던스는 2 MHz-0.1 Hz에서 20 mV 교류신호를 인가하여 측정되었다. 가열로의 승온 속도는 5°C/min이었다⁷⁾.

3. 결과 및 고찰

3.1 작동 온도 프로파일 설정

저온 고체산화물 연료전지의 작동 온도는 Fig. 4의 그래프와 같이 설정하였고 세부 순서는 다음과 같다. 상온에서부터 450°C까지 5°C/min 속도로 승온, 450°C에서 1시간 유지(초기 임피던스 측정 포함), 450°C에서 500°C까지 5°C/min 속도로 승온, 500°C에서 1시간 유지(초기 임피던스 측정 포함), 500°C에서 550°C까지 5°C/min 속도로 승온, 550°C에서 1시간 유지(초기 임피던스 측정 포함)와 자연 냉각 하온^{8,9)}. 원자층 증착 알루미늄 나노사이클 및 10사이클에 대한 연료전지들에 있어서 동일한 작동 온도 프로파일을 적용하였고 두 가지 종류의 연료전지에 대한 성능 측정 신뢰도는 높을 것으로 예상된다.

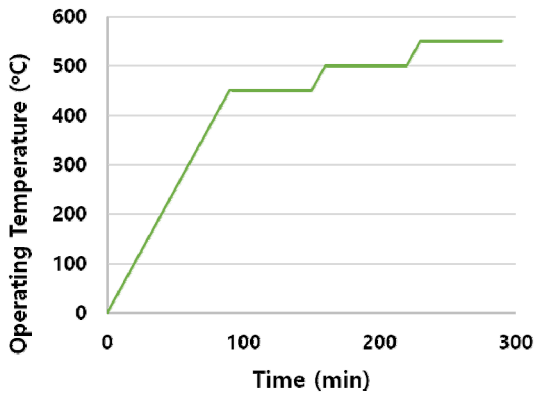


Fig. 4. An operating temperature profile with 5°C/min ramping rate and each 1 hour holding

3.2 원자층 증착 알루미늄 보호제 적용 효과

3.2.1 단면 미세구조

Fig. 5는 Fig. 4의 작동 온도 프로파일이 적용된 백금 박막 공기극, 소결된 백금 박막 공기극, 원자층 증착 알루미늄에 의해 보호되는 백금 박막 공기극의 단면 미세구조를 보여주고 있다. 기판으로는 실리콘 산화물이 코팅된 단결정 실리кон 웨이퍼가 사용되었다. Fig. 5(a)에 나타나듯이 소결 전(연료전지 작동 전) 백금 박막 공기극은 매우 미세한 수십 나노미터 폭의

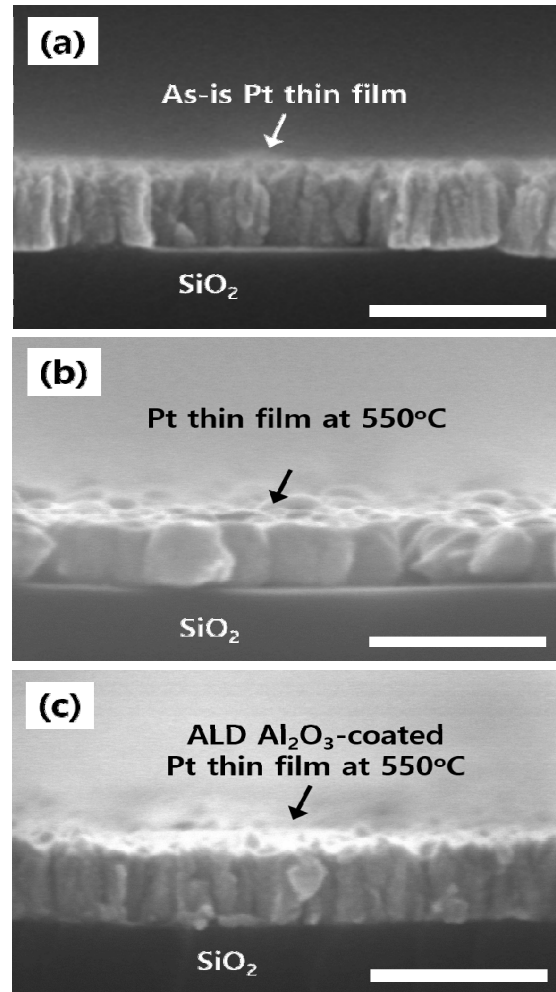


Fig. 5. Field emission scanning electron microscopic cross-sectional view images: (a) as-is Pt thin film, (b) Pt thin film sintered at 550°C, and (c) ALD Al₂O₃-coated Pt thin film sintered at 550°C (scale bar, 200 nm)

입자들로 이루어져 있다. 하지만 Fig. 5(b)에 나타나듯이 1시간 소결 후 이러한 백금 입자들은 기존보다 몇 배 커진 입자들로 이루어져 있다. 반면 Fig. 5(c)에 나타나듯이 원자층 증착 알루미늄에 의하여 보호된 백금 입자들은 Fig. 5(a)에서 관찰된 입자들과 거의 유사한 형태를 가지며 소결에 대한 보호 효과가 있음을 미세구조적으로 확인할 수 있다.

3.2.2 작동 온도에 따른 전기화학적 성능 차이

Fig. 6은 원자층 증착 알루미늄 10사이클이 증착된 백금 박막 공기극을 가지는 저온 고체산화물 연료전지에 대한 공기극 활성화 저항을 보여주고 있다. Fig. 6(a)는 450°C 운전에서 측정된 결과이며 원자층 증착 알루미늄 적용 시 오히려 저항이 약 1% 증가함을 알 수 있다. 본 연구에서 보호제로 사용된 원자층 증착 알루미늄 나노입자는 백금의 표면을 일부 덮어 산소 분자가 흡착되는 것을 방해할 수 있고 흡착 및 환원된 산소에 대한 이동성을 가지고 있지 않다. 따라서 이러한 특성으로부터 소결 내구성을 개선하기 위하여 적용한 알루미늄 보호제가 오히려 공기극 반응 속도를 감소시킬 수 있다¹⁰⁾. 이러한 소재적 특성으로부터 450°C에서는 긍정적인 효과(원자층 증착 알루미늄이 소결 현상으로부터 백금 박막 공기극 보호)가 부정적 효과(백금 박막 공기극의 성능 감소)보다 작다는 것을 알 수 있다. 반면 Fig. 6(b)에 나타나듯이 500°C에서는 저항 감소의 효과가 있음을 확인할 수 있으며 그 효과는 약 16%이다. 450°C에서와 달리 500°C에서는 저항 감소의 효과가 보이는 결과로부터 500°C에서는 긍정적인 효과(원자층 증착 알루미늄이 소결 현상으로부터 백금 박막 공기극 보호)가 부정적 효과(백금 박막 공기극의 성능 감소)보다 크다는 것을 알 수 있다. 한편 Fig. 6(c)에서와 같이 이러한 효과는 550°C에서 더욱 크게 나타나며 저항 감소는 약 45%로 증가함을 알 수 있다. 다만 저온 고체산화물 연료전지의 운전 온도 한계는 600°C로 고려됨에 따라 작동 온도 증가에 따른 저항 감소 효과는 550°C 작동에서 보인 45% 내외를 최대 수준으로 평가할 수 있다. 특히 수소를 연료로 하는 박막 기반 저온 고체산화물 연료전지의 성능 결정에 가장 큰 영향을 미치는 요소는 공기극 활성화 저항임에 따라 연료전지의 출력 증가를 이끌 수 있을 것이다¹⁾. 아울러 전력 공급망에서 요구하는 소비 전력량의 변화에 비용 효율적으로 대응하기 위해서는 한정된 에너지 시스템의 가변 출력 운전이 권장된다. 본 연구에서 대상으로 하는 450-550°C 범위는 그러한 작동을 위해

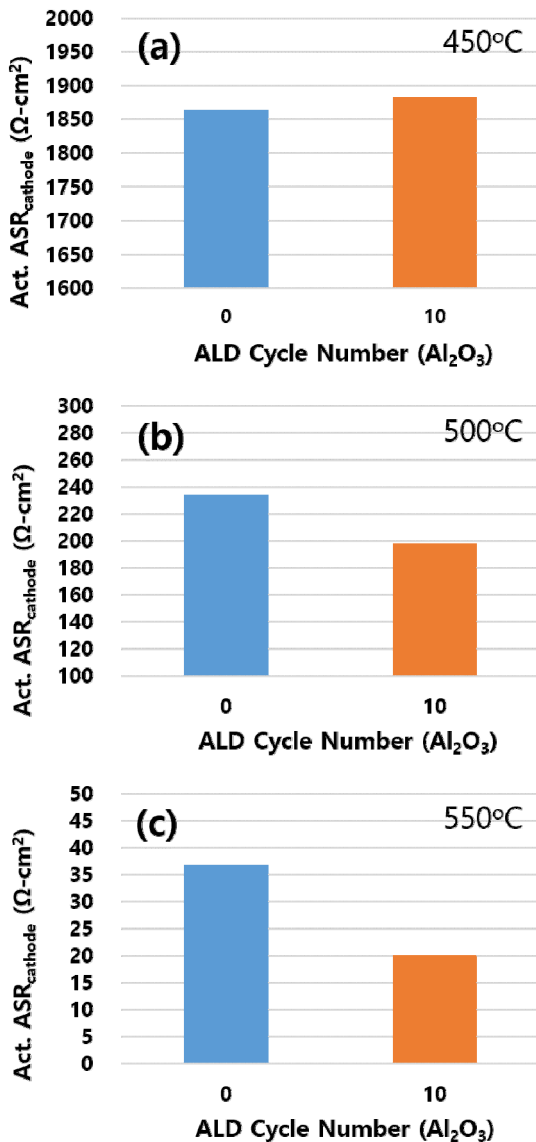


Fig. 6. The activation area specific resistance (ASR) of LT-SOFCs with Pt thin-film cathodes coated without and with ALD Al₂O₃. (a) 450°C, (b) 500°C, and (c) 550°C

고려되는 작동 온도이며 500°C와 550°C에서의 저항 감소 양상은 원자층 증착 알루미늄 보호제의 적용이 적합한 성능 확보 방안임을 보여준다. 다만 해당 작동 온도에서는 박막 전해질의 열, 기계적 안정성이 취약해질 수 있음에 따라 관련 기술이 확보될 필요가 있다.

4. 결론

본 연구에서는 원자층 증착 알루미늄에 의하여 열적으로 보호되는 백금 박막 공기극을 갖는 저온 고체산화물 연료전지의 작동 온도에 따른 소결 내구성을 평가하기 위하여 450-550°C에서의 공기극 활성화 저항의 변화를 비교 분석하였다. 공기극 활성화 저항은 상대적으로 낮은 작동 온도에서 소결 내구성 개선 효과를 보이지 않았지만 작동 온도가 높아짐에 따라 소결 내구성의 개선 효과는 눈에 띄게 증가하였다. 본 연구의 주요 결과를 요약하면 다음과 같다.

1) 원자층 증착 알루미늄이 코팅된 백금 박막 공기극의 단면 미세구조는 550°C의 작동에서도 거의 변화를 보이지 않았다.

2) 원자층 증착 알루미늄은 450°C에서 약 1%의 공기극 활성화 저항 증가를 유발하며 백금 박막 공기극을 통해 기대되는 보호제의 역할을 하지 않았다.

3) 반면 원자층 증착 알루미늄은 500°C에서 약 16%의 공기극 활성화 저항 감소 효과를 보였고 550°C에서는 약 45%만큼의 공기극 활성화 저항 감소 효과를 발생시키며 소결 내구성이 개선되었다.

후 기

본 연구는 한국건설기술연구원 내부 사업(No. 20240125)의 지원을 통해 수행되었습니다.

References

1. Y. H. Lee, I. Chang, G. Y. Cho, J. Park, W. Yu, W. H. Tanveer, and S. W. Cha, "Thin film solid oxide fuel cells operating be-

- low 600°C: a review", *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology*, Vol. 5, 2018, pp. 441-453, doi: <https://doi.org/10.1007/s40684-018-0047-0>.
2. Y. H. Lee, G. Y. Cho, I. Chang, S. Ji, Y. B. Kim, and S. W. Cha, "Platinum-based nanocomposite electrodes for low-temperature solid oxide fuel cells with extended lifetime", *Journal of Power Sources*, Vol. 307, 2016, pp. 289-296, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.12.089>.
3. J. Park, Y. Lee, I. Chang, W. Lee, and S. W. Cha, "Engineering of the electrode structure of thin film solid oxide fuel cells", *Thin Solid Films*, Vol. 584, 2015, pp. 125-129, doi: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.11.018>.
4. I. Chang, S. Ji, J. Park, M. H. Lee, and S. W. Cha, "Ulathin YSZ coating on Pt cathode for high thermal stability and enhanced oxygen reduction reaction activity", *Advanced Energy Materials*, Vol. 5, No. 10, 2015, pp. 1402251, doi: <https://doi.org/10.1002/aenm.201402251>.
5. K. Y. Liu, L. Fan, C. C. Yu, and P. C. Su, "Thermal stability and performance enhancement of nano-porous platinum cathode in solid oxide fuel cells by nanoscale ZrO₂ capping", *Electrochemistry Communications*, Vol. 56, 2015, pp. 65-69, doi: <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2015.04.008>.
6. H. G. Seo, S. Ji, J. Seo, S. Kim, B. Koo, Y. Choi, H. Kim, J. H. Kim, T. S. Kim, and W. C. Jung, "Sintering-resistant platinum electrode achieved through atomic layer deposition for thin-film solid oxide fuel cells", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 835, 2020, pp. 155347, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155347>.
7. S. Ji and W. H. Tanveer, "Thickness determination of porous Pt cathode thin film capped by atomic layer-deposited alumina for low-temperature solid oxide fuel cells", *Applied Surface Science*, Vol. 514, 2020, pp. 145931, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145931>.
8. S. Ji, "Initial performance degradation of hydrogen-fueled ceramic fuel cell with plasma-enhanced atomic layer-deposited ultra-thin electrolyte", *Journal of Hydrogen and New Energy*, Vol. 32, No. 5, 2021, pp. 340-346, doi: <https://doi.org/10.7316/KHNES.2021.32.5.340>.
9. S. Ji, "A study on the initial performance degradation of hydrogen-fueled ceramic fuel cell with atomic layer-deposited thin-film electrolyte", *Journal of Hydrogen and New Energy*, Vol. 32, No. 5, 2021, pp. 410-416, doi: <https://doi.org/10.7316/KHNES.2021.32.5.410>.
10. J. Seo, N. Tsvetkov, S. J. Jeong, Y. Yoo, S. Ji, J. H. Kim, J. K. Kang, and W. C. Jung, "Gas-permeable inorganic shell improves the coking stability and electrochemical reactivity of pt toward methane oxidation", *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 12, No. 4, 2020, pp. 4405-4413, doi: <https://doi.org/10.1021/acsami.9b16410>.