

# 원자층 증착법을 이용한 양성자 전도성 연료전지용 전극 촉매 개발에 관한 연구

## Development of Electrode Catalyst for Proton Conducting Fuel Cell by Atomic Layer Deposition

\*지상훈<sup>1</sup>, #차석원<sup>2</sup>, 장익황<sup>1</sup>, 백준열<sup>2</sup>, 하진수<sup>3</sup>

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

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

<sup>3</sup>삼성종합기술원 에너지랩

Key words : Atomic Layer Deposition, Electrode, Catalyst, Ruthenium, Fuel Cell

### 1. 서론

고체산화물 연료전지는 고분자 전해질 연료전지에 비해 물 관리 측면에서 유리하지만 상대적으로 높은 작동 온도를 가진다. 이는 고온 환경에서도 안정성을 확보 할 수 있는 고가 재료의 적용을 요구한다. 이와 관련하여 최근 박막 전해질을 가지는 저온 작동형 연료전지에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다<sup>[1]</sup>. 본 연구에서는 기존 고체산화물 연료전지에 비해 작동 온도를 대폭 감소시킬 수 있는 양성자 전도성 박막 고체산화물 연료전지용 고성능 촉매 전극을 개발하고자 한다. 전극의 물성은 불순물 함유량, 전기 전도도 그리고 삼상계면 극대화를 위한 전극 구조 형성을 통해 평가 한다.

### 2. 실험 장치 및 방법

원자층 증착 공정은 ULTECH 社의 Space Series ALD system, (샤위헤드 타입), 을 통해 진행하였다. 운반 및 퍼징용 기체는 아르곤 가스를 이용하였다. 전구체는 버블러 타입 캐니스터에 충전하였다. 증착을 위한 웨이퍼는 4 inch SiO<sub>2</sub> 로 이용하였다. 루세늄 박막 증착용 전구체는 Ru(EtCp)<sub>2</sub> 을 사용하였고, 캐니스터 온도는 80°C로 유지하였다. 박막 원소의 성분 및 상대적 양을 분석하기 위해 XPS와 SIMS를, 형상 분석을 위해 FE-SEM 을 이용하였다. 전도성 평가를 위해 4-probe 저항 측정과 FE-SEM 분석으로 도출된 단면의 두께 정보를 조합하여 비저항 값을 산출하였다.

### 3. 실험 결과 및 토의

본 연구에서 이용하는 원자층 증착기에 적합한 루세늄 박막의 증착 온도를 얻기 위해 350~450°C 까지 증착을 시도하였다. 400 사이클 증착 시, 350~425°C 에서의 증착 결과물은 벌크 루세늄의 색을 띄며 육안으로도 쉽게 금속 박막이 형성 되었음을 확인할 수 있었다. 이에 비해 450°C 에서 증착한 박막은 다른 색을 띄었다. 루세늄 박막의 깊이 방향에 따른 불순물 함유 정도를 파악하기 위해 증착한 박막의 개별 원소의 상대적 양을 살펴보았다(Fig. 1). 그래프의 x-축은 깊이 방향 정보를, y-축은 이차 이온 강도를 나타내고 있다. 그래프는 각각 350°C(close), 400°C(open) 에서의 증착 결과물을 의미한다.

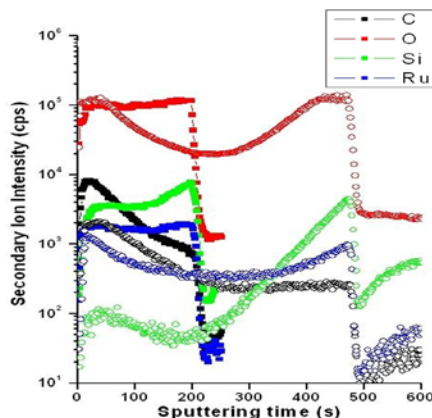


Fig. 1 Compositional depth profile of Ruthenium thin film at 350 and 400°C during 400 cycle

400°C 에서 증착한 루세늄 박막은 전반적으로 탄소와 산소에 의한 불순물 함유 정도가 350°C 의 그것에 비해 낮음을 알 수 있다. 이차 이온 강도가 급격히 감소되는 시점을 살펴보면 동일한 공정 사이클이 적용되었기 때문에 400°C 에서의 증착율이 더 높다는 것을 알 수 있다. 본 결과를 바탕으로 순도 측면에서 유리한 400°C 에서 증착을 통해 진행하였다.

전극촉매가 삼상계면에서 발생한 전자를 빠른 속도로 외부 부하에 이동시키기 위해서는 전도성이 확보되어야 하며 이를 위해 불순물 함유량을 감소시킬 필요가 있다. 실제로 루세늄은 반응물의 촉매 효과를 발휘할 수 없지만 양성자 전도형 연료전지에서의 일산화탄소 피독 방지 작용을 할 수 있다. 이에 따라 개별 원소에 대한 상대적 조성비와 박막에 대한 전도도를 측정해 보았다. 막의 순도를 증가시키기 위해 주어진 루세늄 전구체의 공급 시간과 유량(압력), 산화제의 공급 시간과 유량을 적절히 조절하여 불순물 함유량을 감소시켰다. 개별 원소에 대한 함유량을 확인하기 위해 XPS 분석을 통해 루세늄, 탄소, 산소에 대한 원소 조성비를 분석하였다. 공정 조건을 적절하게 조절하여 탄소와 산소를 포함한 불순물 함유량이 각각 5% 이하인 루세늄 박막을 얻을 수 있었다. 이를 통해 본 증착에서 적용한 공정 조건은(1s-10s-0.5s-10s, 전구체공급/퍼징/산화제공급/퍼징) 고 전도도 전극 촉매를 얻기에 적절한 것으로 판단할 수 있다. 본 공정을 통해 얻은 백금 박막의 전도성을 평가하기 위해 4-probe 저항 측정과 FE-SEM의 단면 형상 정보를 통해 비저항 값을 산출하였다. 400 사이클의 백금 박막은 약  $36\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 의 비저항 값 범위를 보였고 이는 기존 연구에서 보인 결과 값에 근접했음을 알 수 있다<sup>[2]</sup>.

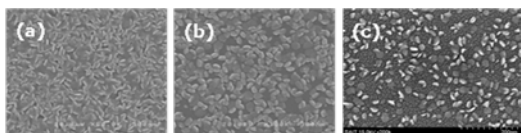


Fig. 2 Morphology of Ruthenium thin film on various cycle number of (a)300, (b)200 and (c) 10

연료전지의 전기화학 반응은 삼상계면에서 발생한다. 따라서 단위 면적 당 출력 밀도를 높이기 위해서는 촉매와 전해질의 접합 길이를 증가시켜야 하고 동시에 다공성 구조를 가지며 원활한 연료 공급을 가능하게 해야 한다. 본 연구에서는 이를 위해 Island 형태를 가지는 박막을 얻기 위해 치밀한 박막에 대하여 사이클 수를 점차 감소시키며 증착을 시도하였다. FE-SEM 분석으로 백금 박막의 증착 형태를 살펴본 결과 300 사이클에서 치밀한 박막을 형성한 반면 사이클 수를 감소시킴에 따라 점차 다공성 구조를 띄며 최종적으로 Island 구조를 보인다는 것을 확인하였다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 원자층 증착법을 통해 양성자 전도성 고체산화물 박막 연료전지 성능 향상을 위한 고성능 전극촉매 제작을 시도하였다. 다양한 분석 기법을 바탕으로 공정 조건을 조절하여 불순물 함유량을 5% 이하, 비저항 값  $\sim 36\mu\Omega\cdot\text{cm}$  그리고 삼상계면의 극대화를 위한 Island 구조의 전극 촉매를 제작하였다.

#### 후기

본 연구는 삼성전자 종합기술원의 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

#### 참고문헌

1. Shim, J. H, Park, J. S., An, J., Gur, T. M., Kang, S., Prinz, F. B., 2009, "Intermediate-Temperature Ceramic Fuel Cells with Thin Film Yttrium-Doped Barium Zirconate Electrolytes", Chemistry of Materials, Vol. 21, pp. 3290-3296
2. O. -K. Kwon., J. -H, Kim., H. -S. Park., and S. -W. Kang., 2004, "Atomic Layer Separation of Ruthenium Thin Films for Copper Glue Layer", Journal of the Electrochemical Society, Vol. 151, pp. G109-G112