



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사학위논문

박막 고체산화물 연료전지 GDC 확산방지층의
나노구조 및 밀도 제어를 통한 성능 최적화 연구

Research on Performance optimization through
nanostructure and density control of thin film solid oxide
fuel cell Gadolinia doped ceria diffusion barrier layer

울산대학교 대학원

기계자동차공학과

장성도

박막 고체물 연료전지 GDC 확산방지층의
나노구조 및 밀도 제어를 통한 성능 최적화 연구

지도교수 이윤호

이 논문을 공학석사학위 논문으로 제출함

2024년 2월

울산대학교 대학원

기계자동차공학과

장성도

장성도의 공학석사학위 논문을 인준함

심 사 위 원

김보홍



심 사 위 원

김동



심 사 위 원

이윤희



울 산 대 학 교 대 학 원

2024 년 02월

감사의 글

오랜 고생 끝에 이 논문이 완성되기까지 많은 도움을 주신 분들께 감사한 마음을 담아 글을 써 내려갑니다.

우선, 2년간의 석사 과정 동안 큰 가르침을 주신 이윤호 교수님께 진심으로 감사드립니다. 교수님께서 보여주셨던 열정과 올바른 가르침으로 여기까지 올 수 있었습니다. 교수님의 지도를 통해 제게 부족한 점이 무엇이고 어떤 방향으로 나아가야 할지에 대해 알 수 있었던 것 같습니다. 그리고 바쁘신 가운데에도 제 학위논문의 심사위원을 맡아 주시고 좋은 조언을 해 주신 두 분께 감사드립니다. 졸업 심사 때 날카로운 코멘트들로 큰 도움을 주셨던 김보흥 교수님, 다양한 피드백으로 논문 작성에 도움을 주셨던 김동 교수님께 큰 감사를 드립니다.

같은 길을 걷고 있는 사람이 있다는 것, 그것이 제게 얼마나 큰 힘이 되는지 모릅니다. 에너지 공학 연구실 선후배 여러분 감사드립니다. 모르는 것 있을 때마다 여쭙보면 항상 막힘없이 대답해 주는 호연이형, 늘 안 도와준다면서 부탁하면 다해주는 해수형, 친구이면서 선배인 제가 뭐 도와준 거 없어 항상 미안한 상철이와 동섭이에게 큰 감사를 표하고 싶습니다.

석사 동기 여러분 감사드립니다. 학부 시절부터 저에게 늘 큰 힘이 되었던 진철이형과 현석이형, 형들이 있어서 석사 생활을 잘 마무리할 수 있었습니다. 그리고 고등학교 선배 용준이형, 근로 장학 동기 세진이 형, 형들이 있어서 행복했던 2년이었습니다.

힘들어하는 저에게 늘 큰 힘이 되었던 친구들에게도 감사드립니다. 만나면 이유 없이 즐겁고 어린 시절부터 나에게 큰 힘이 되어준 동네 친구들에게 고맙습니다. 상운, 재현, 동현, 성우, 철완, 영수, 진혁이 있어서 석사생활을 잘 버텨낼 수 있었습니다. 졸업 이후에도 늘 연락해 주고 많은 도움과 행복을 준 성근, 주현, 유나에게도 고맙습니다. 함께 밥 먹고 영화 보고 저의 이야기를 잘 들어줘 생각을 정리할 수 있게 도와주었습니다. 더욱더 발전해 가는 제가 되도록 도움이 되어준 이주, 정주, 민영, 유경에게도 고맙습니다. 옆에서 좋은 영향을 주고, 힘들 때마다 의지할 수 있는 존재가 되어주어서 감사합니다.

항상 저를 믿어 주시고 묵묵히 응원해 주시는 사랑하는 가족들에게 감사드립니다. 제멋대로인 아들인데 항상 이해해 주시고 믿어 주신 어머니 덕분에 여기까지 올 수 있었습니다. 열심히, 그리고 잘하셔서 해주신 은혜에 보답할 수 있는 자랑스러운 아들이 되도록 하겠습니다. 저를 잘 이끌어주고 친구처럼 대해주는 누나에게도 고마움을 표합니다. 지금까지 늘 의지만 하였지만 앞으로는 누나에게 힘이 되어줄 수 있는 동생이 되겠습니다. 이모와 이모부에게 감사드립니다. 진심 어린 조언과 격려 덕분에 제가 여기까지 올 수 있었습니다. 진현이형, 진동이형, 큰형수님, 작은형수님에게도 감사드립니다. 늘 잘 챙겨 주시고 응원해 주셔서 큰 힘이 되었습니다. 외삼촌, 외숙모, 민정이 누나, 서진이에게도 감사드립니다. 묵묵히 지켜봐 주시고 응원해 주셔서 감사드립니다.

이외에도 여기에 미처 적지 못한 많은 분들께 감사드립니다. 여러분이 있어 제가 있었고, 저도 여러분께 힘이 될 수 있는 존재가 될 수 있도록 하겠습니다. 감사합니다.

2023년 12월
장성도 올림

국문 요약

박막 고체물 연료전지 GDC 확산방지층의 나노구조 및 밀도 제어를 통한 성능 최적화 연구

울산대학교 일반대학원

기계자동차공학과

장성도

박막 고체산화물 연료전지의 전해질 재료로 사용된 YSZ와 Cathode로 사용된 LSC는 연료전지 작동 도중 화학 반응이 일어난다. 이를 막기 위해 방지막 역할을 하는 GDC interlayer의 증착이 필요하다. 방지막으로서 GDC 증착에 앞서 산소환원반응(Oxygen reduction reaction, ORR) 증가시키기 위해 GDC interlayer의 입자크기를 조절하여 최적의 공정변수를 찾기 위한 연구를 진행하였다.

압력에 따른 나노 구조와 입자 크기를 조절하기 위해 세라믹 GDC 타겟을 Sputtering 하여 증착 하였다. 인가 전력과 증착 거리를 고정 후 압력을 조절하여 나노 구조와 입자 크기를 확인하였다. 여러 조건에서 증착 후 기둥 모양의 단면을 가지며 입자 크기가 작아 성능이 가장 좋은 Sputtering 공정변수를 확보하였다.

거리에 따른 나노 구조와 입자 크기를 조절하기 위해 세라믹 GDC타겟의 인가 전력과 압력을 고정 후 증착 거리를 조정하여 박막의 구조를 확인하였다. 증착 후, 입자의 크기에 따른 성능을 평가하고 최적의 증착 거리를 찾아내었다.

거리와 압력에 따른 공정 변수를 더욱 최적화하기 위해 GDC Map을 제작하였다. 증착 압력과 증착 거리에 따라 선형적으로 입자의 크기가 변하는 것이 아니라는 것을 알게 되었다. 입자 크기가 가장 작은 조건에서 $1.762\text{W}/\text{cm}^2$ 의 최대 전력 밀도가 측정되었으며 입자가 크기가 작아 짐에 따라 반응이 활발해져 성능이 증가한다는 것을 증명할 수 있었다.

목 차

그림 목차.....	1
표 목차.....	3
제1장 서론	
1.1 연구 배경	4
제2장 연구목적	
2.1 연구 목적	8
제3장 실험 장치 및 증착 조건별 나노구조	
3.1 실험 장치	
3.1.1 스퍼터링 장비	9
3.1.2 SOFC Cell 테스트 장비	11
3.2 실험 방법과 증착 조건별 나노 구조 및 셀 테스트	
3.2.1 압력에 따른 나노 구조 및 셀 테스트.....	13
3.2.2 거리에 따른 나노 구조 및 셀 테스트.....	19
3.2.3 GDC Map.....	23
제4장 결론	33
참고문헌 (References)	
Abstract	

그림 목 차

Fig. 1-1 연료전지의 종류.....	4
Fig. 1-2 연료전지 Ohmic resistance.....	5
Fig. 1-3 연료전지 Activation resistance.....	6
Fig. 1-4 물리 기상 증착(Physical Vapor Deposition, PVD)	7
Fig. 3-1 RF & DC Magnetron Sputtering System(마그네트론 스퍼터링 장비)	9
Fig. 3-2 DC Power Supply.....	10
Fig. 3-3 RF Power Supply.....	11
Fig. 3-4 (a) 전기로 TB50200 모델 본체 (b) Solartron analytical (c) 전기로 사양 (d) 온도 조절기.....	12 123
Fig. 3-5 Island 입자 형성 과정.....	13
Fig. 3-6 Si-Wafer에 증착 된 GDC 증착 압력에 따른 박막 단면 미세구조 (a), (b) 3mTorr (c), (d) 20mTorr (e), (f) 50mTorr.....	14
Fig. 3-7 Si-Wafer에 증착 된 GDC 증착 압력에 따른 표면 SEM image (a), (b) 3mTorr (c), (d) 50mTorr.....	15
Fig. 3-8 AAO 기반 셀 구성.....	16
Fig. 3-9 셀 테스트 구성.....	17
Fig. 3-10 AAO 기판 SOFC GDC interlayer 압력 별 500℃ 성능 곡선.....	18
Fig. 3-11 기판과 타겟 사이의 거리 개략도.....	19
Fig. 3-12 마그네트론 스퍼터링 장비의 Z-motion(거리 조절 장치)	20
Fig. 3-13 Si-Wafer에 증착 된 GDC 증착 거리에 따른 표면 SEM image(50mTorr).....	20
Fig. 3-14 AAO 기판 SOFC GDC interlayer 50mTorr 거리 별 500℃ 성능 곡선.....	21

Fig. 3-15 Si-Wafer에 증착 된 GDC 증착 거리에 따른 표면 단면 미세구조(10mTorr)	
(a), (b) 18.5cm (c), (d) 16.7cm (e), (f) 15cm (g), (h) 13.3cm	24
Fig. 3-16 Si-Wafer에 증착 된 GDC 증착 거리에 따른 표면 단면 미세구조(30mTorr)	
(a), (b) 18.5cm (c), (d) 16.7cm (e), (f) 15cm (g), (h) 13.3cm	25
Fig. 3-17 Si-Wafer에 증착 된 GDC 증착 거리에 따른 표면 단면 미세구조(50mTorr)	
(a), (b) 18.5cm (c), (d) 16.7cm (e), (f) 15cm (g), (h) 13.3cm	26
Fig. 3-18 압력과 거리 별 평균 입자 크기	27
Fig. 3-19 Si-Wafer에 증착 된 GDC 증착 거리에 따른 표면 SEM image(30mTorr)	
(a), (b) 16.7cm (c), (d) 13.3cm	29
Fig. 3-20 AAO 기판 SOFC GDC interlayer 30mTorr 거리 별 500℃ 성능 곡선	29
Fig. 3-21 AAO 기판 SOFC GDC interlayer 압력 및 거리 별 500℃ 성능 곡선	30
Fig. 3-22 AAO 기판 SOFC GDC interlayer 30mTorr 거리 별 500℃ 성능 곡선	
Fig. 3-23 GDC interlayer 30mTorr 거리별 전기화학 임피던스 분광법(EIS) 500℃	31

표 목 차

Table. 1-1 물리 기상 증착(Physical Vapor Deposition, PVD)공정 특징.....	7
Table. 3-1 DC Power Supply 사양.....	10
Table. 3-2 RF Power Supply 사양.....	11
Table. 3-3 AAO Wafer 사양.....	16
Table. 3-4 평균 입자 크기(nm)	21
Table. 3-5 GDC Map 평균 입자 크기.....	27
Table. 3-6 TF-SOFC 조건별 500℃ 테스트 성능.....	32

제1장 서론

1.1 연구 배경

세계적으로 이산화탄소 배출량이 증가하고 있다. 이로 인해 이상기후 발생과 지구온난화가 가속화되고 있다. 이러한 환경 문제를 비롯해 자원 감소로 인한 에너지 공급의 지속가능성에 대한 문제 또한 심각한 고민 속에 있다. 이를 해결하기 위해 태양열, 연료전지 그리고 풍력과 같은 신재생 에너지의 연구가 활발히 진행되고 있다.

연료전지는 연료(수소와 산소)가 가진 화학에너지를 전기화학반응을 통해 직접 전기에너지로 바꾸는 에너지 변환 장치이다. 배터리와 달리 연료가 공급되는 한 재충전 없이 계속해서 전기를 생산할 수 있다.

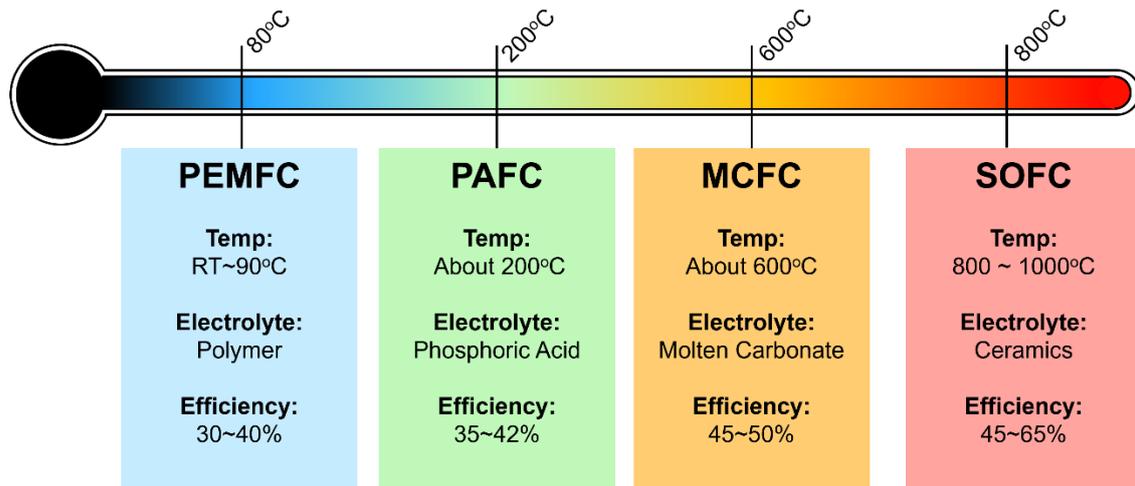


Fig. 1-1 연료전지의 종류

연료전지는 전해질의 종류에 따라 분류된다. 고분자를 전해질로 사용하는 고분자 전해질 연료전지(polymer electrolyte membrane fuel cell, PEMFC), 액체 인산을 전해질로 사용하는 인산형 연료전지(phosphoric acid fuel cell, PAFC), 용융 탄산염을 전해질로 사용하는 용융 탄산염 연료전지(molten carbonate fuel cell, MCFC) 그리고 고체 산화물을 전해질로 사용하는 고체 산화물 연료전지(solid-oxide fuel cell, SOFC)가 있다. 이 중 PAFC와 MCFC는 액체 연료전지를 사용하기 때문에 액체가 새어 나올 가능성이 있으며 내구성이 떨어진다는 단점이 있다[1-3]. 따라서 PEMFC와 SOFC의 연구가 활발히 이루어지고 있으며 가장 발전된 연료전지의 유형이다.

SOFC는 PEMFC에 비해 효율이 높지만 고온(800 ~ 1000℃)에서만 적절하게 작동한다는 단점이 존재한다. 높은 운전온도로 인한 문제점을 제거하기 위해서는 600℃이하의 온도에서 고체 산화물 연료전지를 작동시켜야 한다.[4] 그러나 저온에서 연료전지가 작동 시 전해질 내의 이온 전달 저항과 전해질과 전극 계면에서 전기화학적 손실이 증가하여 연료전지의 성능이 감소하는 문제가 발생한다. 낮은 온도로 인한 전해질과 전극의 저항을 최소화하기 위해 박막 증착 공정(Thin Film Deposition Process)을 적용한 고체 산화물 연료전지가 박막 고체 산화물 연료전지(Thin Film Solid Oxide Fuel Cells, TF-SOFCs)이고 많은 연구가 수행되었다[5-8].

TF-SOFCs는 전해질과 전극 제작 측면에서 크게 두가지 장점을 가지고 있다. 전해질 제작 측면에서의 장점은 두께 감소로 인한 옴 저항 감소이다. 고체산화물 연료전지의 작동 온도가 낮아짐에 따라 이온 전도도가 감소하여 옴 저항이 증가한다. 하지만 기존 고체 산화물 연료전지 전해질의 두께(>>500nm)에 비해 TF-SOFCs의 전해질 두께(50nm ~ 3μm) 매우 얇다. 두께 감소로 인해 감소하는 저항 값이 이온 전도도가 감소함에 따라 증가한 저항보다 크므로 전체적인 연료전지의 옴저항을 감소시킬 수 있다.

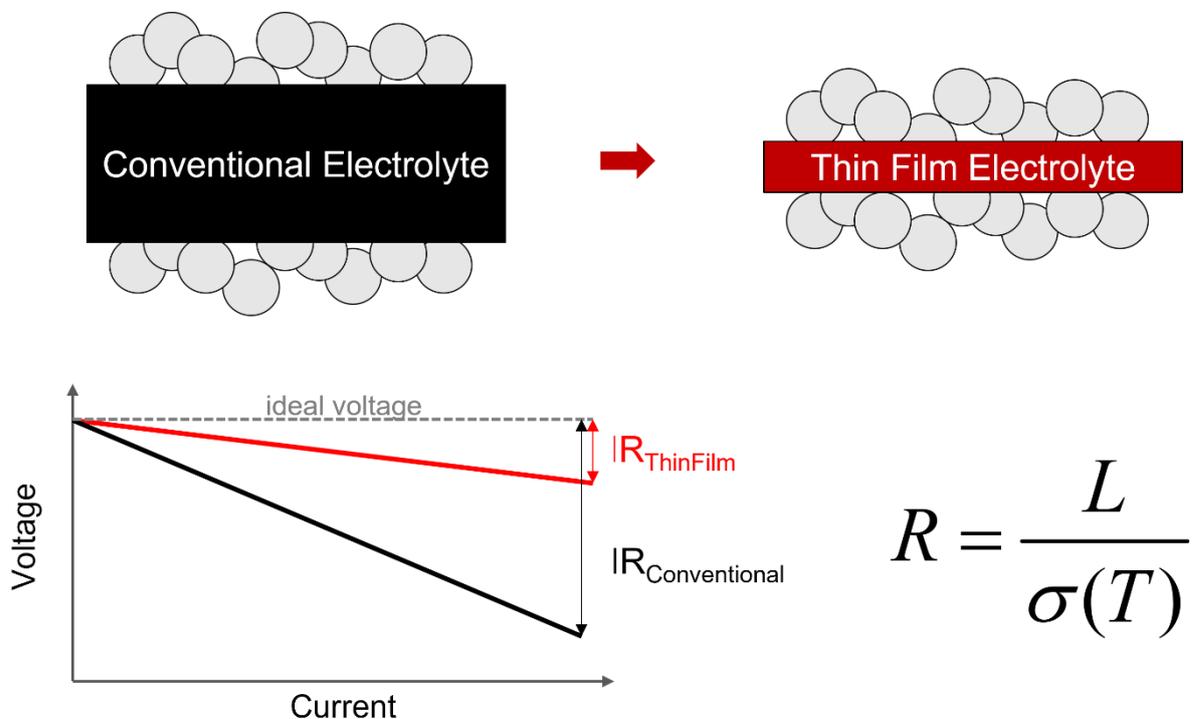


Fig. 1-2 연료전지 Ohmic resistance

전극 제작 측면에서의 장점은 전극의 입자 크기 감소로 인한 활성화 손실 감소이다. 전극은 연료 혹은 공기의 전달이 원활하고 전기화학 반응이 일어나는 전해질-촉매-기체가 만나는 삼상계면(Triple phase Boundary) 최적화를 위해 표면적이 넓어야 한다. TF-SOFCs 전극의 입자 크기(1nm~50nm)는 기존 고체 산화물 연료전지 전극 입자의 크기(>>500nm)에 비해 작아 표면적이 넓다. 표면적이 넓어지면 반응 면적이 늘어나 삼상 계면이 많아 교환 전류 밀도(j_0)가 증가하게 된다. 이로 인해 활성화 손실(η_{act})이 감소하며 연료 전지의 성능이 증가하게 된다[1].

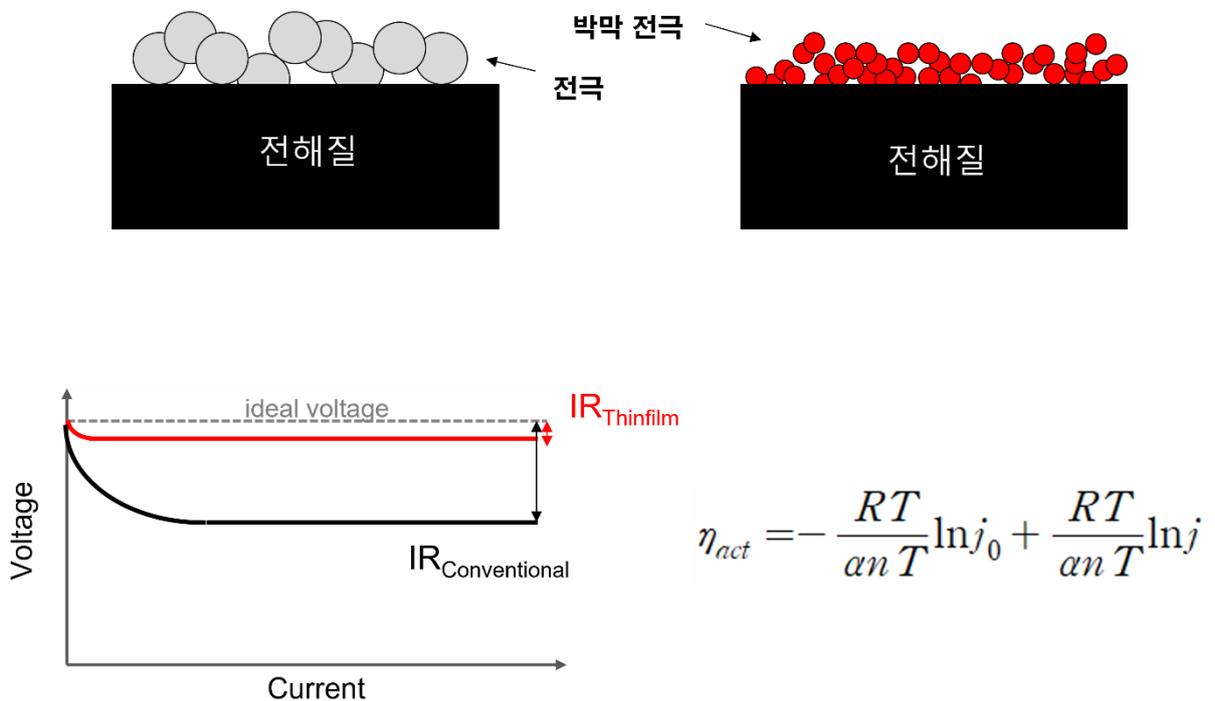


Fig. 1-3 연료전지 Activation resistance

이러한 박막 고체산화물 연료전지 제조는 물리 기상 증착(Physical Vapor Deposition, PVD) 및 화학 기상 증착(Cheical Vapor Deposition, CVD)과 같은 나노기술을 사용한 제조방법을 적용하고 있다. 화학 기상 증착은 우수한 Step Coverage 장점이 있지만, Dense한 박막만 제작 가능함으로써 하나의 장치로 연료전지 전체 셀을 제작하기에는 적합하지 않다. 상대적으로 step coverage는 떨어지지만 수직으로 박막이 성장가능하고 Dense하고 Porous한 박막 모두 제작 가능한 물리 기상 증착 공정이 하나의 장치로 연료전지 전체 셀을 제작하기에 적합하다[9-14].

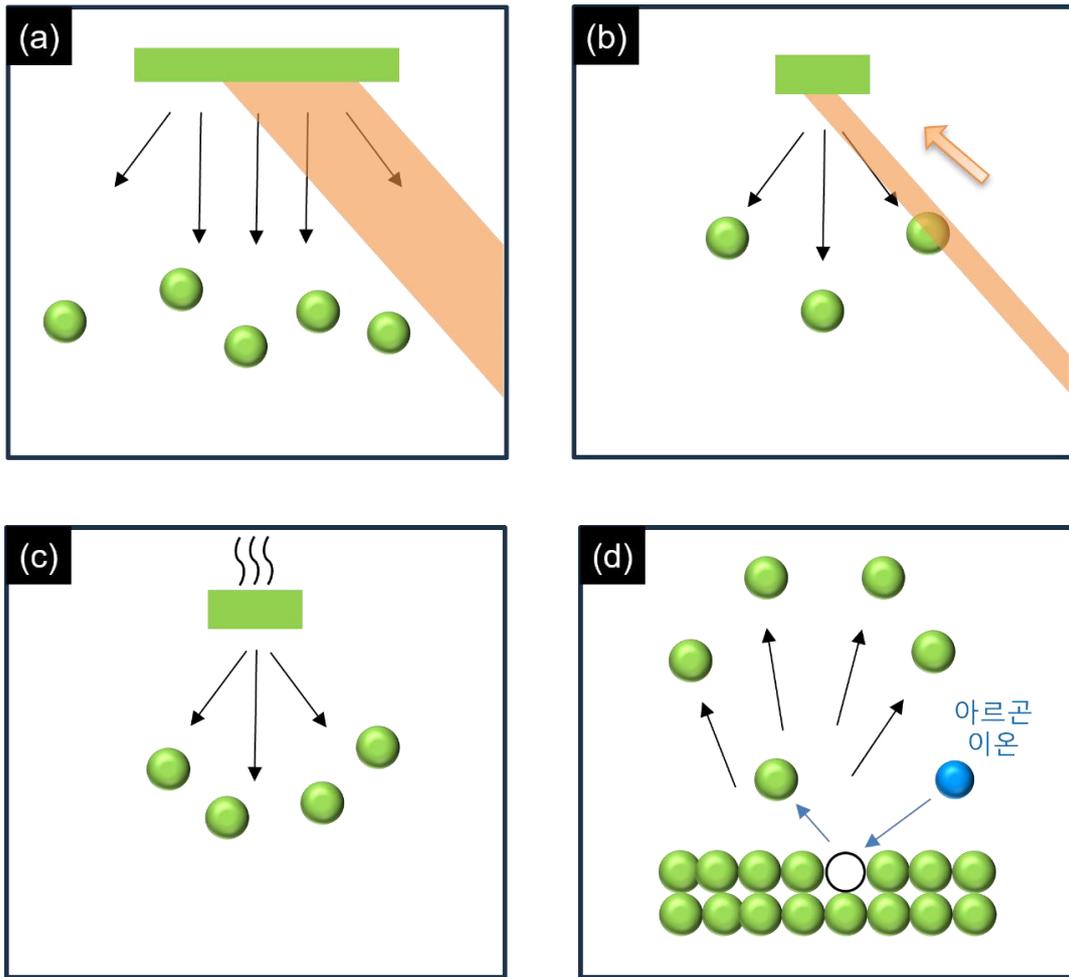


Fig. 1-4 물리 기상 증착(Physical Vapor Deposition, PVD)

(a) Ion Beam Deposition (b) Pulsed Laser Deposition (c) Evaporation (d) Sputtering

Table. 1-1 물리 기상 증착(Physical Vapor Deposition, PVD)공정 특징

특징	PVD Process
Quality of Films(Uniformity, Low Defects)	Sputtering, Ion Beam, Pulsed Laser
Large Area Deposition	Sputtering, Evaporation

물리 기상 증착(Physical Vapor Deposition, PVD)은 다양한 종류가 있다. 스퍼터링(sputtering), 이온 빔 증착(Ion Beam Deposition), 펄스 레이저 증착(Pulsed Laser Deposition), 증발(Evaporation)등이 있다. Fig. 1-4는 각 물리 기상 증착법의 원리를 개략적으로 보여준다. 그 중 스퍼터링 공정은 공정 변수 제어를 통해서 박막의 구조와 특성을 변화시키기 용이하여 TF-SOFC 연구에 많이 이용된다[15].

박막 고체산화물 연료전지의 전극으로 주로 사용되는 Pt와 Ni과 같은 금속재료는 고온에서 뭉치는 경향이 있다. 이는 내구성 저하와 성능 감소를 초래한다. 이를 방지하기 위해 LSC와 LSCF와 같은 세라믹 물질이 첨가된 전극이 개발되고 있으나 연료 전지 동작 과정에서 전해질인 YSZ와 반응하여 성능 감소를 초래한다[12,16]. 이를 방지하고 성능 향상을 위해 전해질과 Cathode 사이 방지막이 필요하고, 세라믹 타겟인 GDC(Gadolinia-Doped Ceria)를 interlayer로서 증착 한 연구가 진행중에 있다. 세라믹 GDC의 입자 크기를 조절하기 위해 온도 조절한 연구가 주로 진행되고 있다. 하지만 이는 시간이 오래 걸린다는 단점이 존재해 다양한 증착 조건에서의 GDC interlayer 연구 진행되어야 할 필요성이 있다[18-19].

제2장 연구 목적

2.1 연구 목적

본 연구는 박막 고체산화물 연료전지(TF-SOFC)의 제작을 위해 물리 기상 증착(PVD) 중 하나인 스퍼터링(Sputtering)법을 적용하여 다양한 공정 변수를 바꿈으로써 입자 크기와 나노 구조를 최적화하는 연구를 진행하였다.

기존 박막 고체산화물 연료전지의 전극으로 주로 사용되는 Ni과 Pt는 고온에서 뭉치는 경향이 있다. 이를 방지하기 위해 세라믹 물질이 첨가된 전극이 개발되고 있으나, LSC와 LSCF와 같은 세라믹 재료는 연료전지 동작 과정에서 전해질인 YSZ와 반응하여 성능 감소를 초래한다. 이를 방지하고 성능 향상을 위해 전해질과 Cathode사이 방지막이 필요하고, GDC를 interlayer로서 증착 함으로서 화학 반응을 방지하고 성능을 향상시키고자 하였다. 방지막으로서 GDC 증착에 앞서 GDC interlayer의 나노 구조와 입자 크기의 최적화를 통해 산소환원반응(Oxygen reduction reaction, ORR)을 증가시키고 이를 통한 연료전지의 성능 향상을 위해 다양한 공정 변수를 조절함으로써 GDC interlayer의 나노 구조와 입자 크기의 경향성을 파악한다.

- ① 증착 압력에 따른 나노 구조 및 표면 형상 확인
- ② 증착 거리에 따른 나노 구조 및 표면 형상 확인

이 후 최적의 나노 구조와 입자 크기를 갖는 GDC interlayer를 적용한 고체산화물 연료전지를 제작하고 성능 실험을 통해 최적의 GDC interlayer의 조건을 확인한다.

제3장 실험 장치 및 증착 조건별 나노구조

3.1 실험 장치

3.1.1 스퍼터링 장비

TF-SOFC 제작을 위해 PVD(물리 기상 증착)중 스퍼터링 공정을 사용하였다. Fig 3-1은 증착에 사용된 RF & DC Magnetron Sputtering System(KVS-2000L, Korea vacuum tech)사진이다. 마그네트론 스퍼터링 공정은 에너지를 가진 이온이 물질 표면과 충돌하는 현상을 이용한 공정이다. 진공 잡힌 챔버 내에 아르곤(Ar)이온이 자기장에 의해 가속화되어 타겟에 충돌한다. 이때, 타겟에서 튀어나온 원자가 기판에 부착되어 박막을 형성한다.



Fig. 3-1 RF & DC Magnetron Sputtering System(마그네트론 스퍼터링 장비)

셀 제작 시 Anode와 Cathode는 주로 금속 재료를 사용한다. 박막을 증착 하기 위해서 도체인 금속 타겟에 음극 직류를 인가 하여야 하는데 DC power supply 음극 직류를 인가한다. Fig 3-2는 실험에 사용된 DC Power Supply(SDC-1022A, PSPLASMA) 장치이며 사양은 Table. 3-1에 나타내었다.

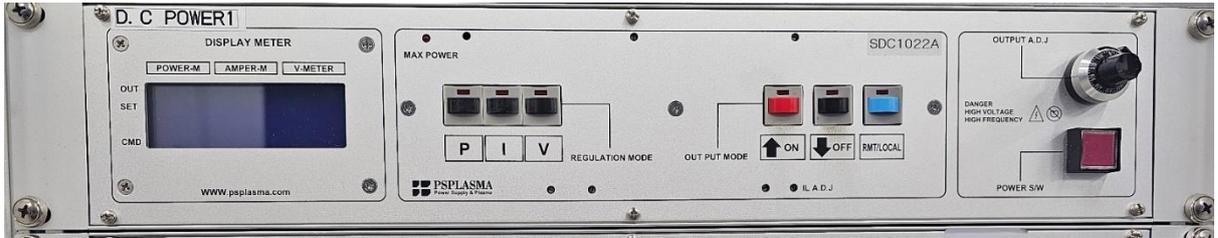


Fig. 3-2 DC Power Supply

Table. 3-1 DC Power Supply 사양

최대출력	1.0KW (단 500V, 2A, Z=250 저항부하)
최대출력전압	무부하시 -1000V 2V
최대출력전류	-2A (0A~105% 반고정 V.R로 가변 가능)
SHORT CURRENT	-2A
사용 전압	AC 210 ~ 220V / 50 ~ 60 Hz 8A단상
온도 특성	10~40°C 250 ppm 이내
사용 온도	0 ~ 45 °C
보존 온도	-10°C ~ 75°C

셀 제작 시 전해질은 세라믹 재료를 사용하여 증착을 진행한다. 부도체인 세라믹을 증착 하기 위해서 RF Power Supply를 사용하여 RF Magnetron sputtering으로 증착 한다. RF는 (-)와 (+)가 빠른 속도로 바뀌며 타겟에 인가되고 이로 인해 부도체 타겟에 아르곤 양이온의 충돌과 떨어짐이 반복되면서 증착이 이루어진다. Fig 3.3는 실험에 사용된 RF Power Supply(YSR-06MF, 영신알에프) 장치이며 사양은 Table 3-2에 나타내었다.

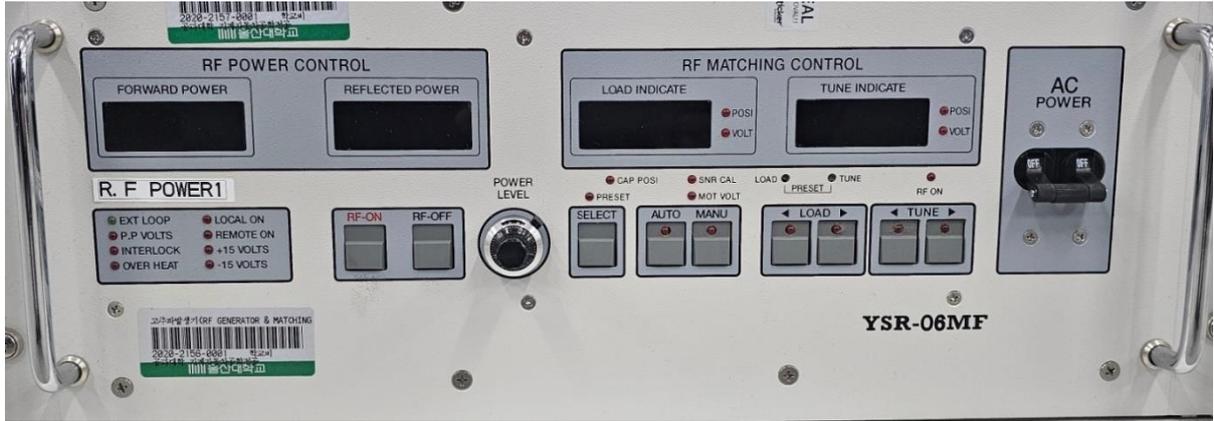


Fig. 3-3 RF Power Supply

Table. 3-2 RF Power Supply 사양

출력 주파수	13.56MHz
주파수 안정도	0.005%
RF 출력 임피던스	50 ohm nominal
AC 입력 Power Line	220Vac/단상 50~60Hz
RF Power Control	Local or Remote(Analog) 선택가능
정격 Power Output	600W @ 50 ohm

3.1.2 SOFC Cell 테스트 장비

TF-SOFC의 작동온도는 500 ~ 800℃로 고온 환경을 조성해야 한다. (주) 고려전기로의 TB50200 모델을 사용하여 테스트 환경을 구성했다. Solartron analytical을 사용하여 개방 회로 전압(Open Circuit Voltage, OCV), 전기화학 임피던스 분광법(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)과 I-V Curve test를 하여 전기화학 성능 측정을 하였다. Fig.3-4는 셀 테스트시 사용한 실험 장치를 나타낸다.

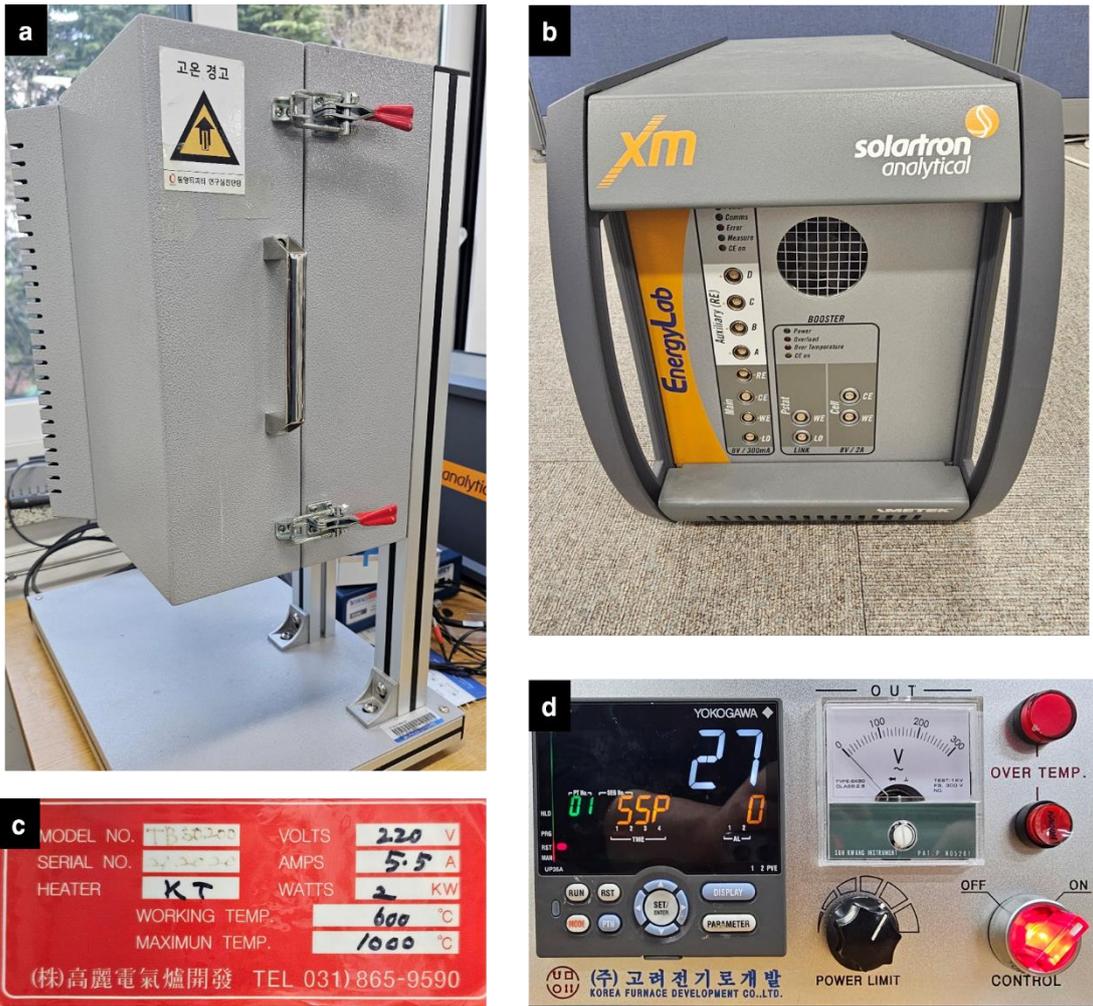


Fig. 3-4 (a) 전기로 TB50200 모델 본체 (b) Solartron analytical
(c) 전기로 사양 (d) 온도 조절기

3.2 실험 방법과 증착 조건 별 나노 구조 및 셀 테스트

3.2.1 압력에 따른 나노 구조 및 셀 테스트

박막의 성장은 입자의 충돌 횟수와 관련이 있다. 증착 과정에서 적은 충돌 횟수를 가지는 입자가 기판에 도달할 경우 많은 에너지를 가진 상태로 증착이 이루어지게 된다. 이러한 에너지로 인해 확산이 일어나고 큰 island 형상으로 증착 된다. 큰 island 형상은 큰 입자 크기를 가지게 되고 반응 표면적이 줄어들어 성능에 영향을 미치게 된다.

island가 형성되는 과정에서 박막이 수직으로 성장하기보다는 넓게 퍼지는 구조를 형성한다. 두께가 증가함에 따라 넓게 퍼지는 구조는 잔류응력의 영향을 받게 된다. 잔류응력은 leak을 초래할 뿐만 아니라 박막의 내구성 및 SOFC 성능 손실에 대한 근본적인 이유 중 하나이다. 잔류 응력은 일반적으로 박막의 증착 및 성장 중에 생성되며, 이를 줄이기 위해서 박막의 미세 조직인 나노 기둥 모양을 제어해야 한다. 따라서 본 연구에서는 증착 압력과 거리를 달리하여 GDC 증착을 진행하고 미세구조를 확인하여 최적의 증착 조건을 찾는 연구를 진행하였다.

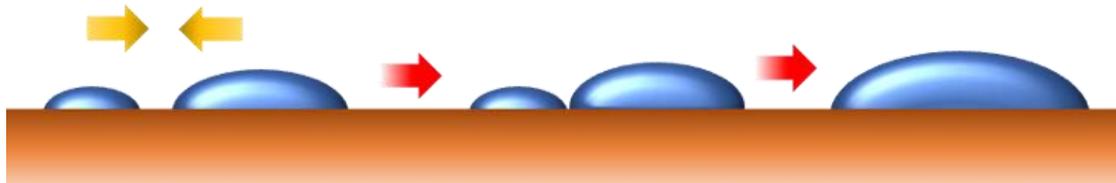


Fig. 3-5 Island 입자 형성 과정

GDC interlayer의 나노 구조와 입자 크기를 조절하기 위해 증착 조건을 인가 전력 RF 150W, 거리는 13.3cm를 고정 후 진공 챔버 내의 증착 압력을 3mTorr, 20mTorr, 50mTorr 총 3가지 조건으로 하였다. 우선 나노 구조와 증착물을 보기 위해 Si-Wafer에 증착 하여 단면을 FE-SEM으로 관찰한다. Si Wafer는 Cell 제작에 사용하는 AAO에 비해 단가가 저렴하고 표면이 연마(Polishing)가 되어있어서 단면을 관찰하기에 유용하다.

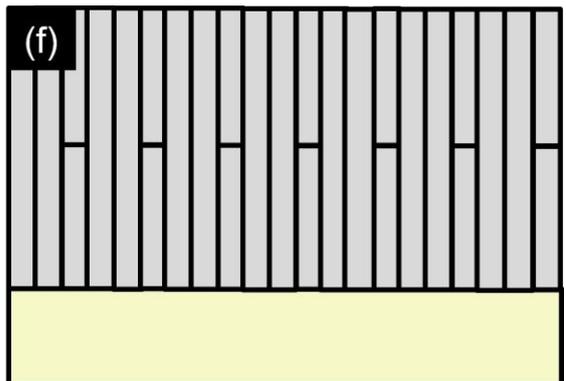
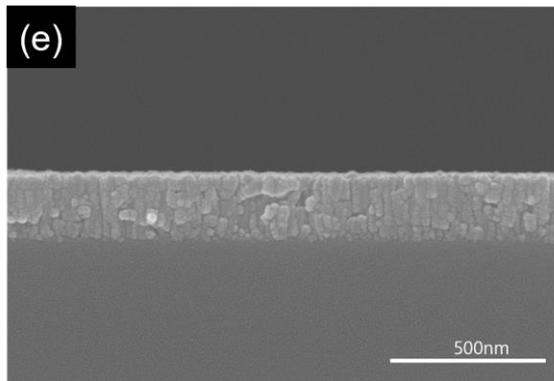
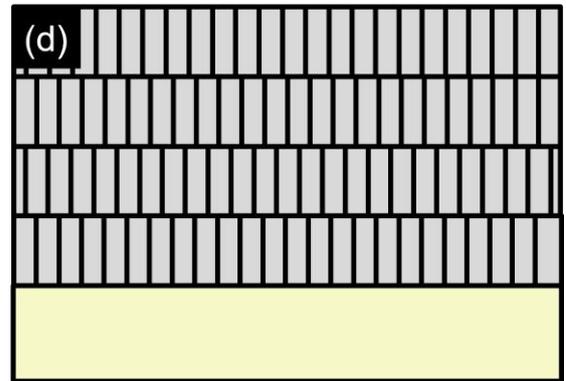
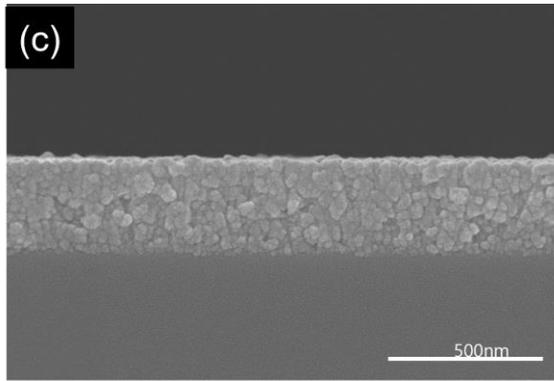
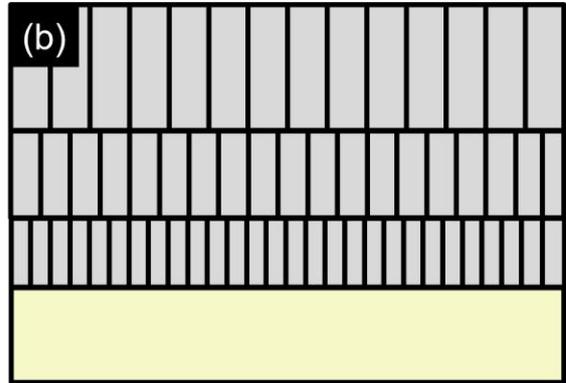
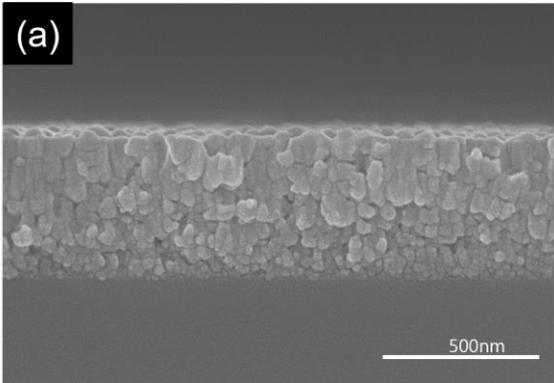


Fig. 3-6 Si-Wafer에 증착 된 GDC 증착 압력에 따른 박막 단면 미세구조
(a), (b) 3mTorr (c), (d) 20mTorr (e), (f) 50mTorr

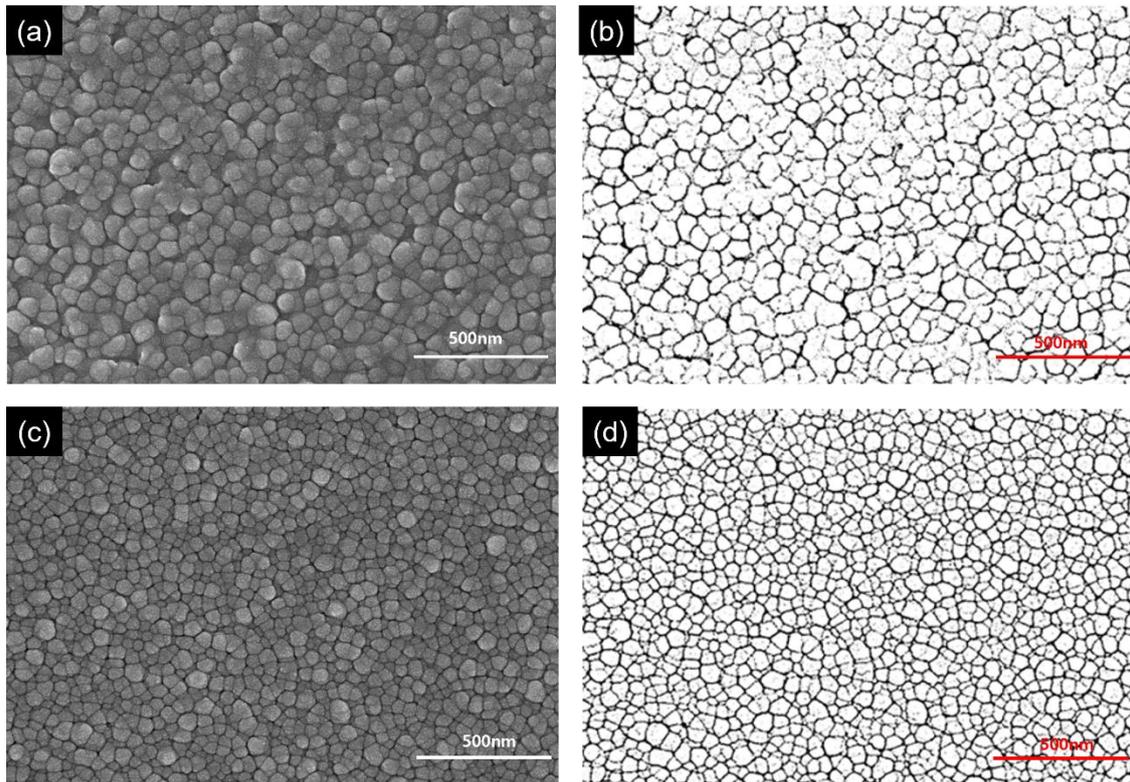


Fig. 3-7 Si-Wafer에 증착 된 GDC 증착 압력에 따른 표면 SEM image

(a), (b) 3mTorr (c), (d) 50mTorr

Fig. 3-6 는 GDC 증착 압력에 따른 박막의 단면 SEM image이다. 3mTorr에서 증착한 GDC 박막(Fig. 3-6 (a), (b))은 상대적으로 주상 구조가 이어진 형태를 보이지만 두께가 두꺼워질수록 기둥의 지름이 커지는 형태로 박막이 성장하였다. 두께가 두꺼워질수록 입자가 성장하여 tensile stress를 야기시키고 이러한 잔류응력이 성능 감소를 초래한다. 20mTorr에서 증착한 GDC 박막(Fig. 3-6 (c), (d))은 박막이 성장하는 과정에서 주상 구조가 이어지지 않고 작은 입자가 누적된 형태로 증착이 이루어졌다. 이러한 형태에서는 두께가 두꺼워질수록 다층 계면이 형성되어 계면 간 저항이 발생하여 성능 감소를 초래한다. 50mTorr에서 증착한 GDC 박막(Fig. 3-6 (e), (f))은 주상 구조가 가장 뚜렷하게 발견되었다.

Fig. 3-7을 통해 박막의 두께가 두꺼워질수록 기둥의 지름이 커지는 형태로 성장한 3mTorr의 증착 압력에서의 입자 크기(평균 입자 크기 68nm)가 박막이 주상 구조로 성장한 50mTorr에서 증착 압력에서의 입자 크기(평균 입자 크기 50nm)보다 큰 것을 확인하였다. 따라서 본 연구는 GDC interlayer를 증착 하여 입자 크기에 따른 실험을 제시한다.

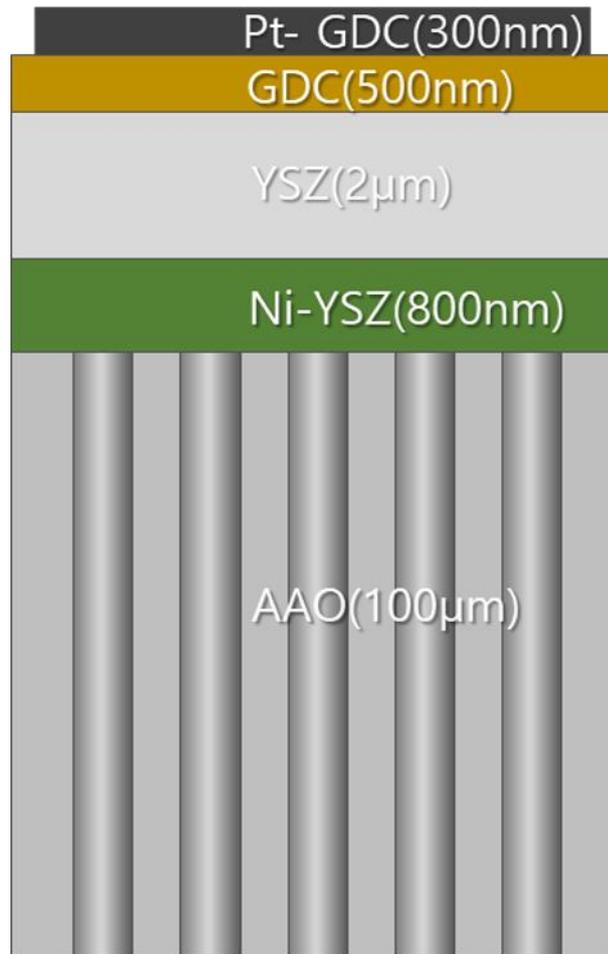


Fig. 3-8 AAO 기반 셀 구성

Table. 3-3 AAO Wafer 사양

Wafer Size	$10 \pm 0.1 \times 10 \pm 0.1$ mm
Thickness	$100 \pm 5 \mu\text{m}$
Pore Diameter	250 ± 30 nm
Pore Density	$5 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$
Porosity	$25 \pm 3\%$

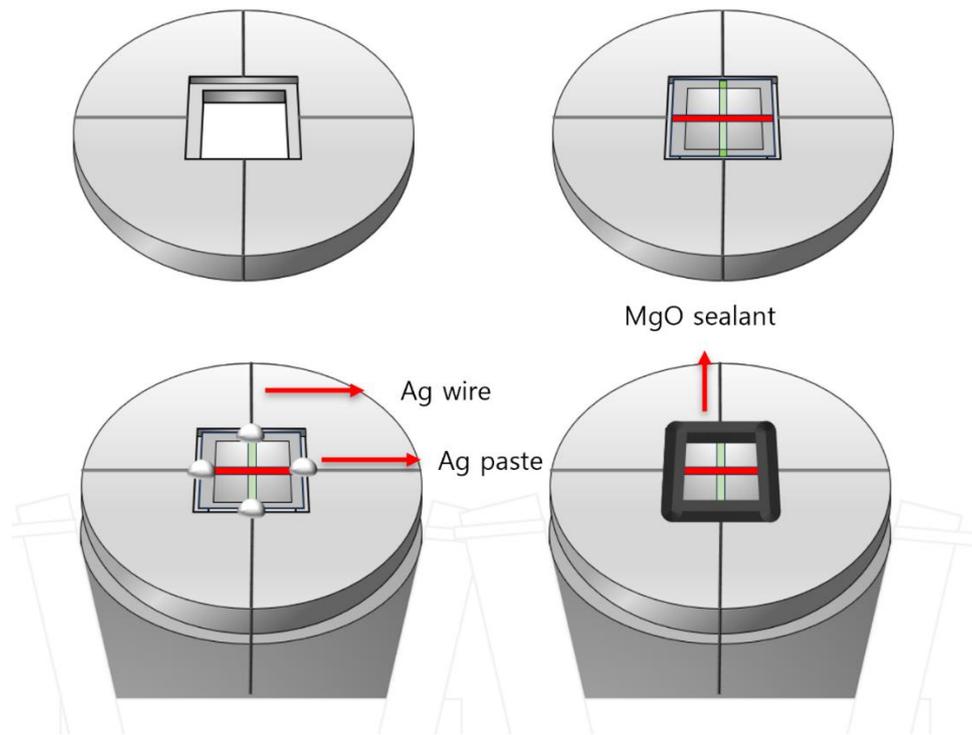


Fig. 3-9 셀 테스트 구성

셀 테스트를 위해 양극 산화알루미늄(Anodic Aluminum Oxide, AAO)을 사용하였다. AAO Wafer는 다공성 구조이기 때문에 연료 공급에 알맞은 구조이며 나노 구조를 제어하기 적합하다. 따라서 본 연구에서는 AAO 기판을 바탕으로 TF-SOFC셀을 제작하였다.

SOFC-Cell 테스트를 위해 interlayer는 GDC로 증착 거리 13.3cm, RF 150W 조건에서 증착 압력별로(3mTorr, 20mTorr, 50mTorr) 증착을 진행하였다. Anode는 Co-sputtering을 통해 Ni-YSZ로 30mTorr 증착압력 DC 200W-RF 75W에서 두께는 800nm 고정하였고, 전해질은 YSZ 3inch 타겟으로 4mTorr 증착 압력 RF 200W에서 두께는 2 μ m로 고정하였다. Cathode는 Co-sputtering을 통해 Pt-GDC로 50mTorr 증착압력 DC 50W-RF 65W에서 두께는 300nm로 고정하였다.

셀 테스트는 비전도성 알루미늄으로 만들어진 테스트 홀더를 사용한다. 테스트 홀더 위에 만들어진 셀을 올린 후 Ag 페이스트를 사용하여 각 전극과 Ag 와이어를 연결한다. 이후 수소가 세는 것을 막기 위해 MgO실린트를 사용하여 셀을 밀봉하고 알루미늄 튜브를 연결한다. 수소 연료를 알루미늄 튜브를 통해 셀 아래로 공급하고 외부는 공기에 노출된다. 테스트는 50sccm의 수소를 공급하고 500 $^{\circ}$ C에서 진행한다.

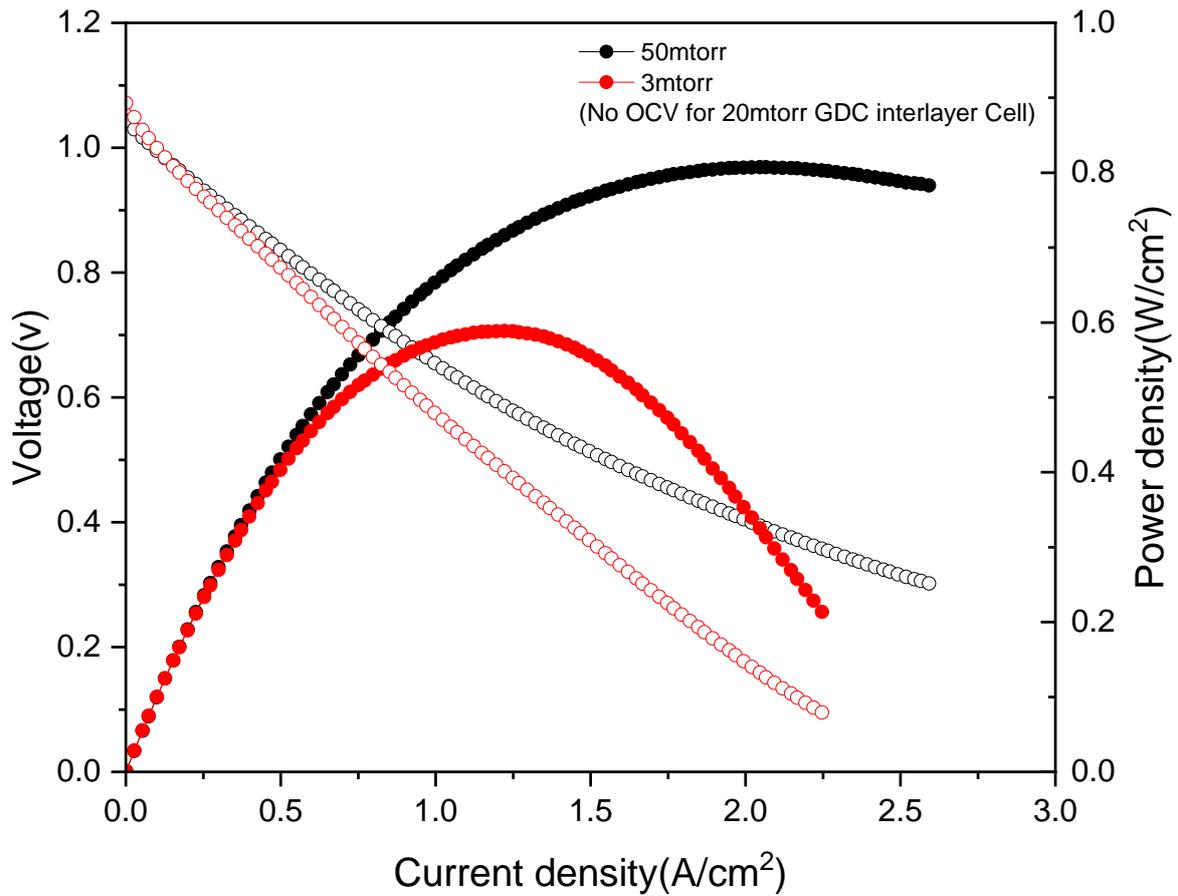


Fig. 3-10 AAO 기판 SOFC GDC interlayer 압력 별 500°C 성능 곡선

Fig. 3-10를 통해 최대 전력 밀도는 3mTorr에서 $0.577\text{W}/\text{cm}^2$, 50mTorr에서 $0.807\text{W}/\text{cm}^2$ 이며 GDC interlayer의 표면 입자 크기가 커질수록 낮아지는 것을 확인하였다. 20mTorr로 interlayer가 증착 된 Cell 은 층간 구조로 인한 높은 계면 저항으로 인해 성능을 측정하지 못하였다. interlayer의 압력 조건을 제외하고 다른 조건은 같아 전력 밀도 차이는 interlayer의 압력에 따른 입자 크기에만 기인한다. 따라서 성능 증가의 중요한 요소는 interlayer 표면의 입자 크기이다. 작은 입자 크기가 반응 표면적을 넓혀 ORR(Oxygen reduction reaction)를 증가시켜 성능에 영향을 미쳤다.

3.2.2 거리에 따른 나노구조 및 셀 테스트

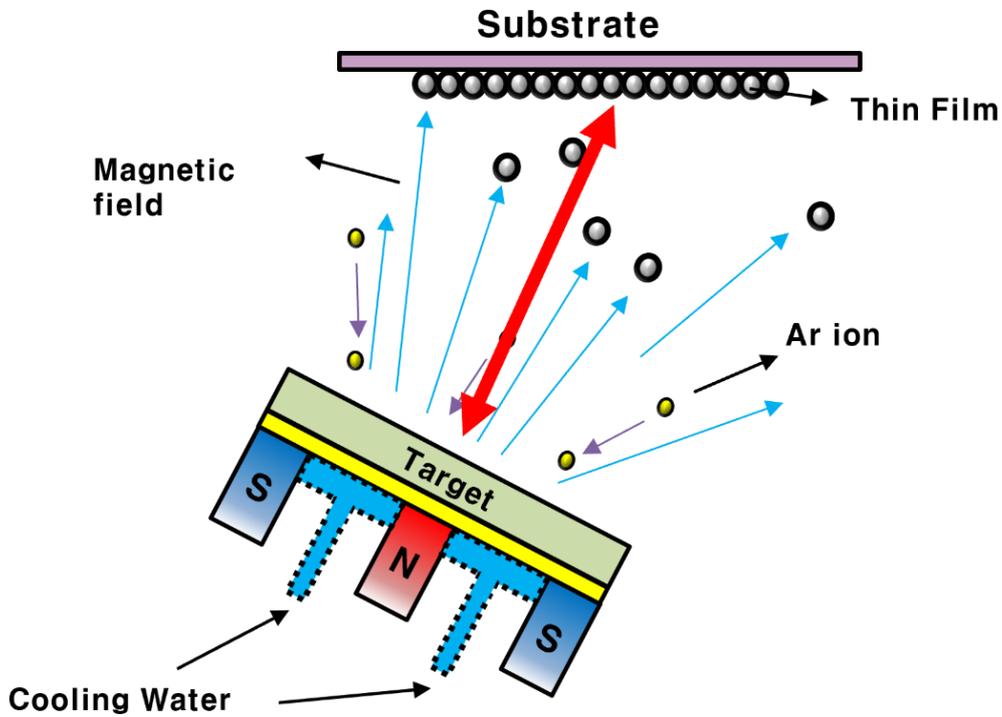


Fig. 3-11 기판과 타겟 사이의 거리 개략도

증착 시 충돌 횟수는 증착 압력뿐만 아니라 타겟과 기판 사이의 거리에도 영향을 받는다. Fig. 3-5를 참고하면 island 형상으로 입자가 확산하게 되면 입자의 크기가 커지는 것을 확인할 수 있다. 타겟과 기판 사이의 거리가 가까워질수록 충돌 횟수가 감소하게 되고 큰 island가 형성되어 입자 크기가 커지게 된다. 본 연구에서는 실험 장치에 z-motion를 조절하여 거리를 조절함으로써 입자 크기를 조절하였다.

GDC interlayer의 입자 크기를 조절하기 위해 증착 조건을 인가 전력 RF 150W, 압력은 50mTorr로 고정 후 타겟과 기판과의 거리를 13.3cm(가까운 거리), 16.7cm(먼 거리) 총 2가지 조건으로 하였다. 입자의 크기를 확인하기 위해 Si-Wafer에 증착하여 표면을 FE-SEM으로 관찰한다.



Fig. 3-12 마그네트론 스퍼터링 장비의 Z-motion
(거리 조절 장치)

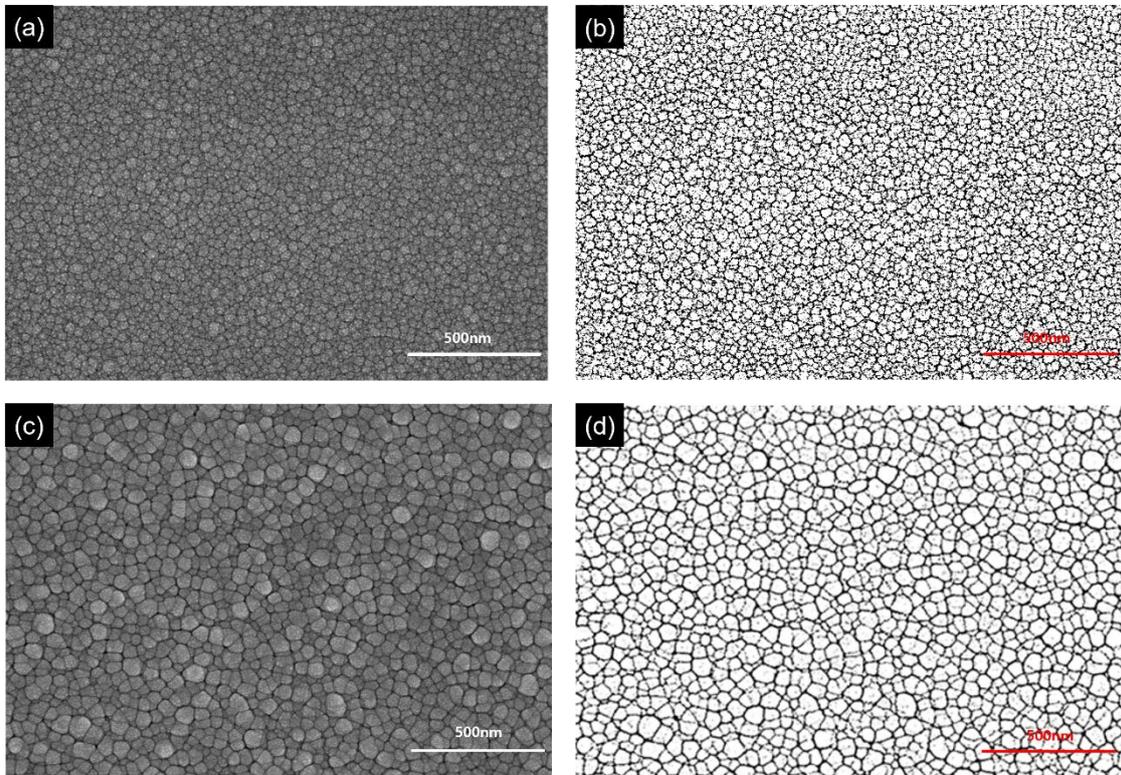


Fig. 3-13 Si-Wafer에 증착 된 GDC 증착 거리에 따른 표면 SEM image(50mTorr)
(a), (b) 16.7cm (c), (d) 13.3cm

Table. 3-4 평균 입자 크기(nm)

평균 입자 크기(nm)	13.3cm	16.7cm
3mTorr	68	x
50mTorr	50	32

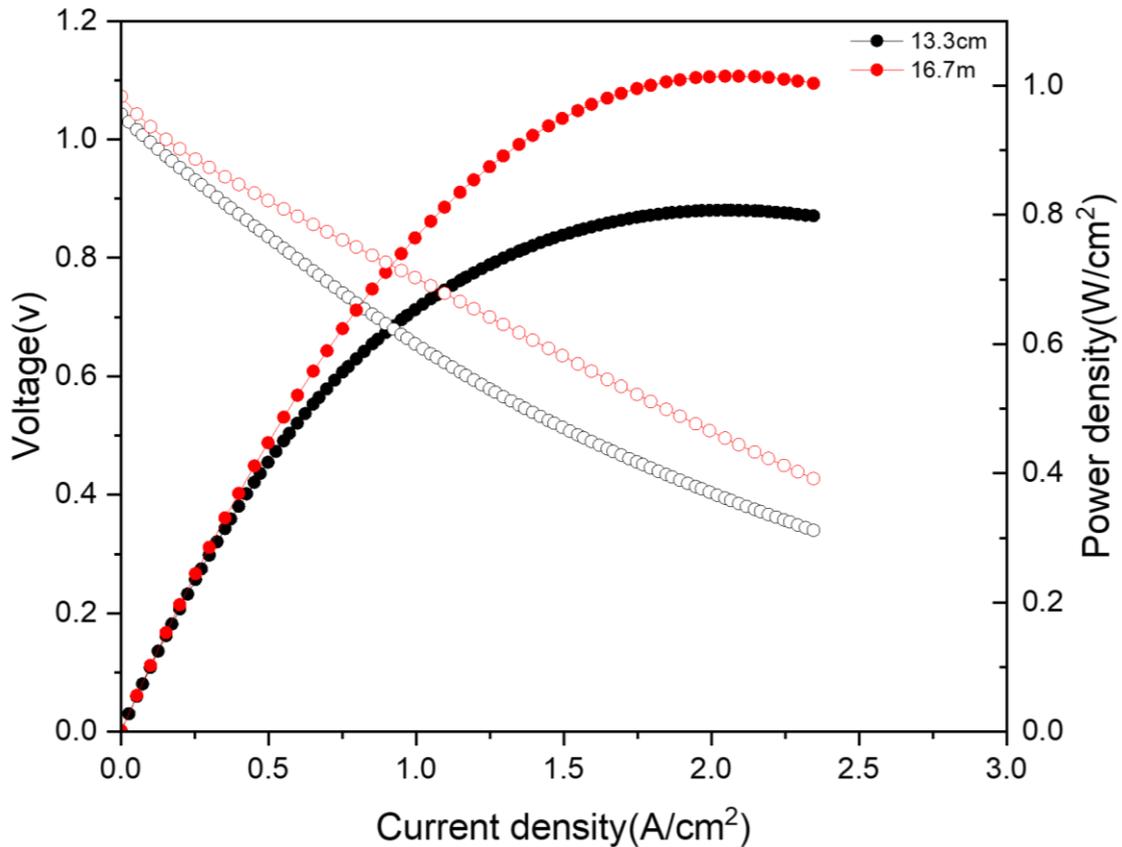


Fig. 3-14 AAO 기판 SOFC GDC interlayer 50mTorr 거리 별 500℃ 성능 곡선

3mTorr의 증착 압력에서는 두께가 증가함에 따라 입자가 커진다. 이에 따라 인장 응력이 발생하였고 높은 응력으로 박리현상이 발생하였다. 이는 적합하지 않은 증착 조건이며 거리에 따른 증착은 50mTorr의 증착 압력에서만 진행하였다.

Fig. 3-13과 Table 3-4를 통해 13.3cm(가까운 거리)의 증착 거리에서의 입자 크기(평균 입자 크기 50nm)가 16.7cm(먼 거리)의 증착 거리에서의 입자 크기(평균 입자 크기 32nm)보다 큰 것을 확인하였다. 이는 거리가 가까울수록 충돌 횟수가 적어지므로 형성되는 큰 island 형상 때문이다. 따라서 본 연구는 GDC interlayer를 증착 하여 입자 크

기에 따른 실험을 제시한다. 셀 제작 구성은 Fig. 3-8과 같으며 interlayer의 증착 거리에 따른 두 가지 조건(13.3cm, 16.7cm)에서 증착을 진행하였다.

Table 3-4와 Fig. 3-14을 통해 최대 전력 밀도는 13.3cm에서 $0.807\text{W}/\text{cm}^2$, 16.7cm에서 $1.0147\text{W}/\text{cm}^2$ 이며 GDC interlayer의 표면 입자 크기가 커질수록 낮아지는 것을 확인하였다. interlayer의 거리 조건을 제외하고 다른 조건은 같아 전력 밀도 차이는 거리에 따른 interlayer의 입자 크기에만 기인한다.

3.2.3 GDC Map

앞선 실험은 GDC 타겟을 RF Power Supply로 Sputtering하여 전해질과 Cathode 사이 interlayer를 증착 하여 TF-SOFC Cell의 GDC interlayer의 입자 크기 별 성능 테스트를 하였다. 그 결과 압력이 감소하고 거리가 가까워질수록 입자 크기가 커지고 성능이 감소하였다. 이는 입자의 크기가 커짐에 따라 반응 표면적이 감소하였기 때문이다. Fig. 3-7, 3-13와 Table. 3-4를 참고하면 압력이 낮아지고 타겟과의 증착 거리가 가까워지게 되면 입자의 크기가 커지는 것을 확인할 수 있었다. 이는 증착 되는 원자의 충돌 횟수와 관련이 있다. 낮은 압력과 짧은 거리는 증착 과정 중의 충돌 횟수를 감소시키며 높은 에너지 상태로 기판에 도달하고 입자 간 확산이 발생한다. 이로 인해 큰 island가 형성되어 입자의 크기가 커진다. 하지만, 증착 압력이 증가하고 타겟과의 증착 거리가 계속 증가함에 따라 입자의 크기가 선형적으로 감소한다고 확정 지을 수 없다.

본 실험에서는 압력과 타겟과의 거리를 더욱 다양화하여 그에 따른 입자 크기를 확인하고 성능 최적화를 위한 증착을 진행하였다.

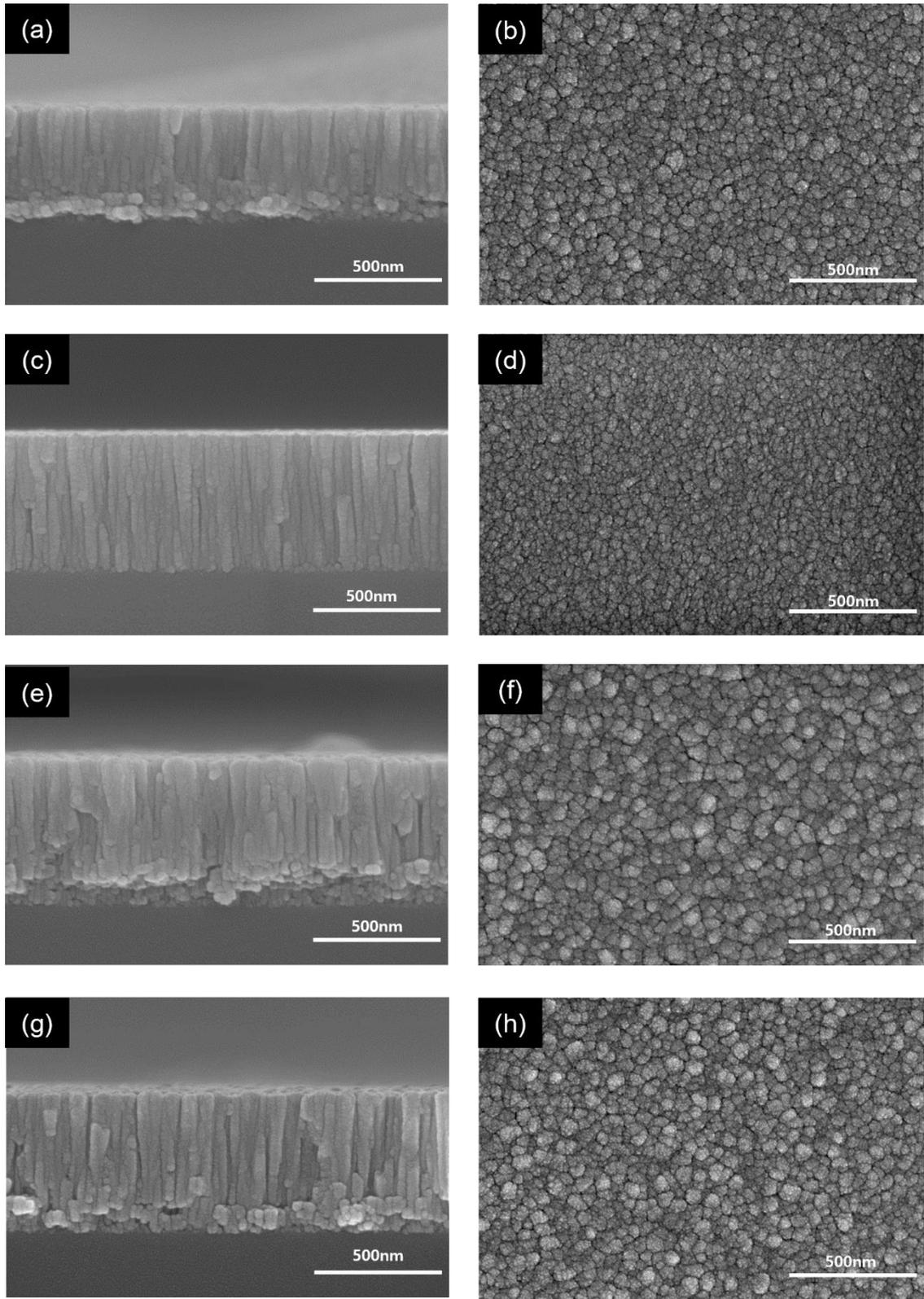


Fig. 3-15 Si-Wafer에 증착 된 GDC 증착 거리에 따른 표면 단면 미세구조(10mTorr)

(a), (b) 18.5cm (c), (d) 16.7cm (e), (f) 15cm (g), (h) 13.3cm

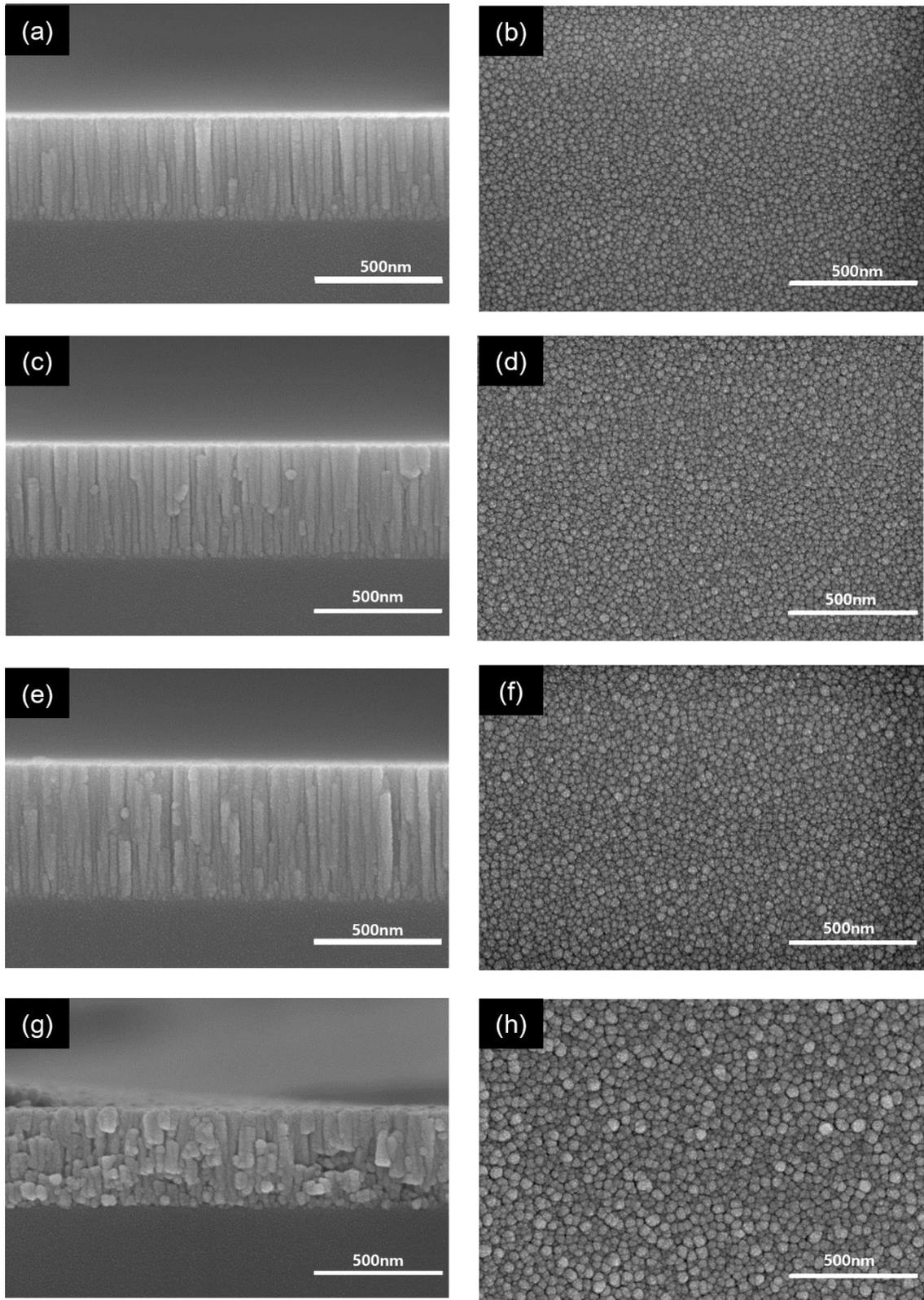


Fig. 3-16 Si-Wafer에 증착 된 GDC 증착 거리에 따른 표면 단면 미세구조(30mTorr)

(a), (b) 18.5cm (c), (d) 16.7cm (e), (f) 15cm (g), (h) 13.3cm

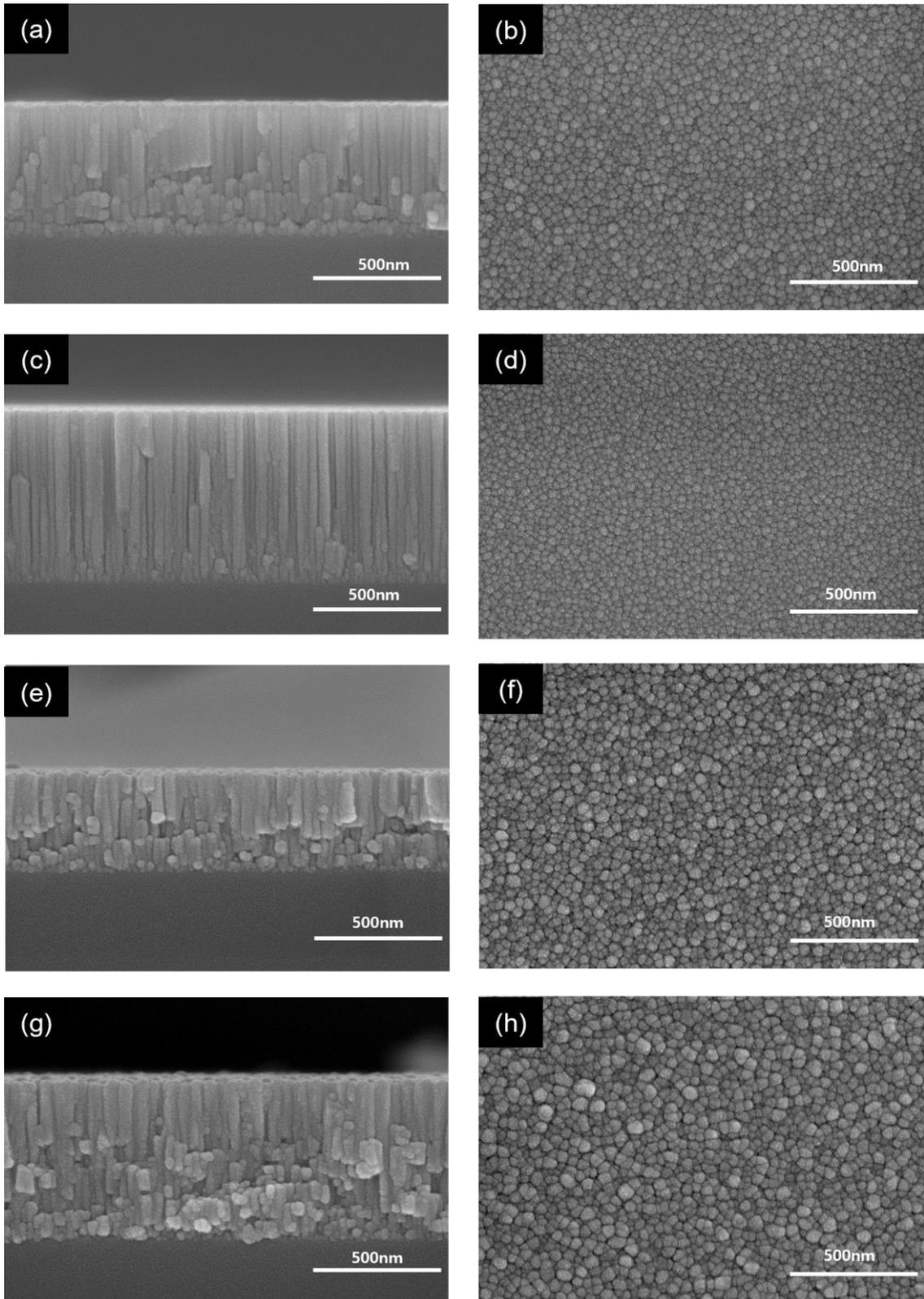


Fig. 3-17 Si-Wafer에 증착 된 GDC 증착 거리에 따른 표면 단면 미세구조(50mTorr)

(a), (b) 18.5cm (c), (d) 16.7cm (e), (f) 15cm (g), (h) 13.3cm

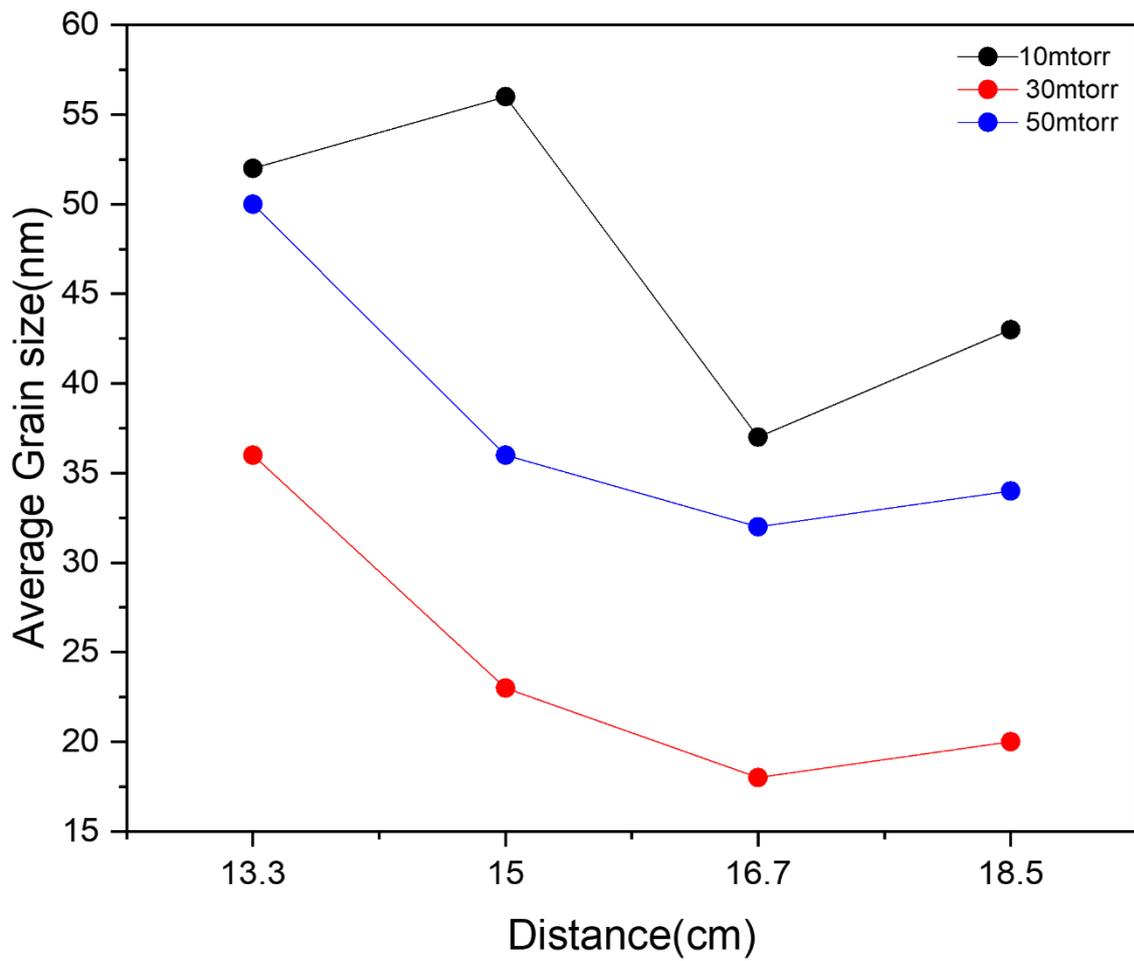


Fig. 3-18 압력과 거리 별 평균 입자 크기

Table. 3-5 GDC Map 평균 입자 크기

평균 입자 크기(nm)	10mTorr	30mTorr	50mTorr
13.3cm	52	36	50
15cm	56	23	36
16.7cm	37	18	32
18.5cm	43	20	34

GDC interlayer의 입자 크기를 조절하기 위해 증착 조건을 인가 전력 RF 150W를 고정 후 증착 압력 10mTorr, 30mTorr, 50mTorr, 타겟과 기관과의 거리를 13.3cm, 15cm, 16.7cm, 18.5cm로 바꾸어 가며 총 12가지 조건으로 증착 하였다. 입자의 크기와 단면의 형상을 확인하기 위해 Si-Wafer에 증착 하여 표면과 단면을 FE-SEM으로 관찰한다.

Fig. 3- 15, 3-16, 3-17은 각각 증착 압력 10mTorr, 30mTorr, 50mTorr에서의 거리 별 표면과 단면 SEM image를 나타낸다. 10mTorr의 증착 압력의 단면은 낮은 압력으로 인해 두께가 두꺼워질수록 기둥의 지름이 커지는 형태로 박막이 성장하였다. 50mTorr의 증착 압력에서는 주상 구조가 이어진 형태를 관찰할 수 있었지만, 증착 초반 작은 입자가 누적된 형태로 증착이 이루어졌다. 30mTorr에서 증착한 박막은 주상 구조가 가장 뚜렷하게 발견되었다.

Fig. 3- 18와 Table. 3-5은 증착 압력과 거리 별 평균 입자 크기를 나타낸다. 증착 압력에서는 30mTorr, 50mTorr 그리고 10mTorr 순으로 입자 크기가 작았고, 증착 거리에서는 16.7cm, 18.5cm, 15cm 그리고 13.3cm 순으로 입자 크기가 작은 것을 확인할 수 있었다. 10mTorr의 증착 조건에서는 두께가 두꺼워짐에 따라 지름이 커지는 형태로 박막이 성장하여 표면 입자 크기가 가장 크게 나타났다. 10mTorr 13.3cm 증착 조건에서 입자 크기가 15cm의 입자 크기보다 작았다. 일반적인 증착 진공도는 6.6×10^{-6} Torr인데 15cm의 환경에서의 진공이 더 많이 잡혀 충돌 횟수의 감소로 인한 평균 입자의 크기가 증가한 것으로 보인다. 새 타겟을 사용할 때의 타겟 Erosion 영역의 감소로 인한 증착물의 감소도 원인이 될 수 있다. 입자의 크기 차이가 크지 않아 일정한 진공도 및 비슷한 상태의 타겟을 사용하면 입자의 크기가 바뀔 것으로 예상된다. 압력이 가장 높은 50mTorr보다 30mTorr의 입자 크기가 작았다. 이를 통해 증착 압력과 증착 거리가 커짐에서 따라 선형적으로 입자의 크기가 감소하는 것이 아닌 특정 조건에서의 입자 크기가 가장 작다는 것을 알 수 있었다.

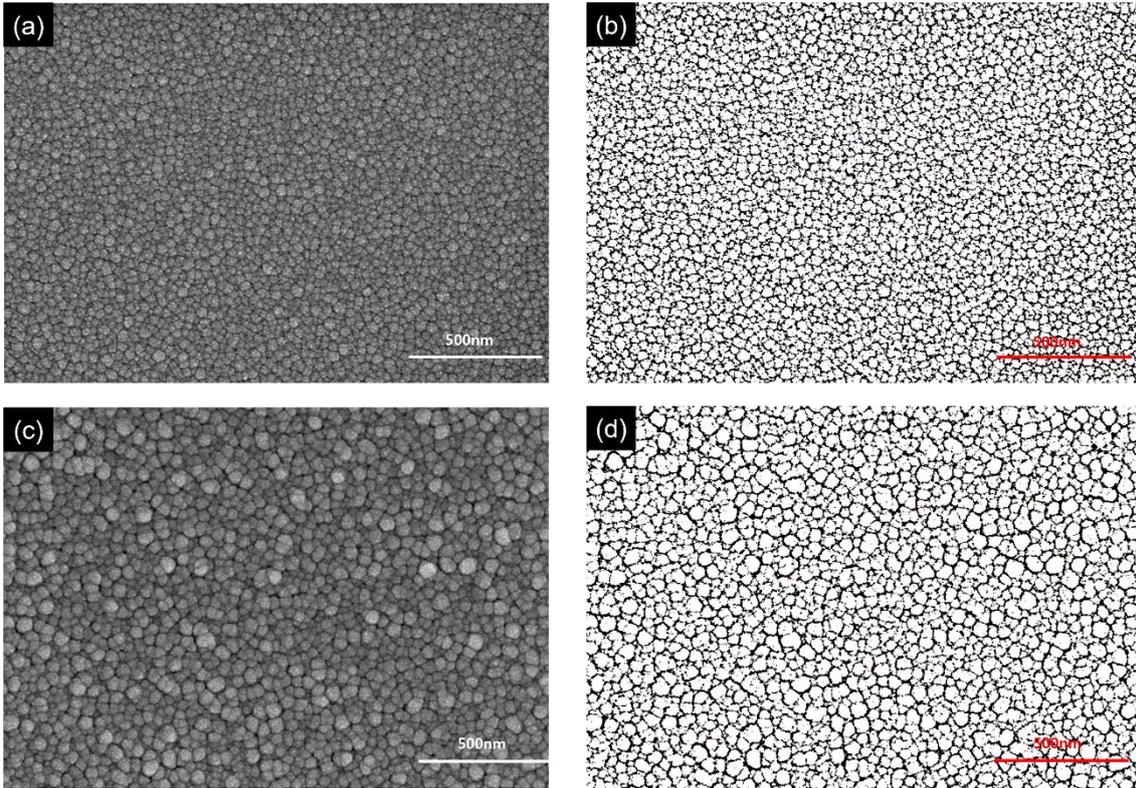


Fig. 3-19 Si-Wafer에 증착 된 GDC 증착 거리에 따른 표면 SEM image(30mTorr)
 (a), (b) 16.7cm (c), (d) 13.3cm

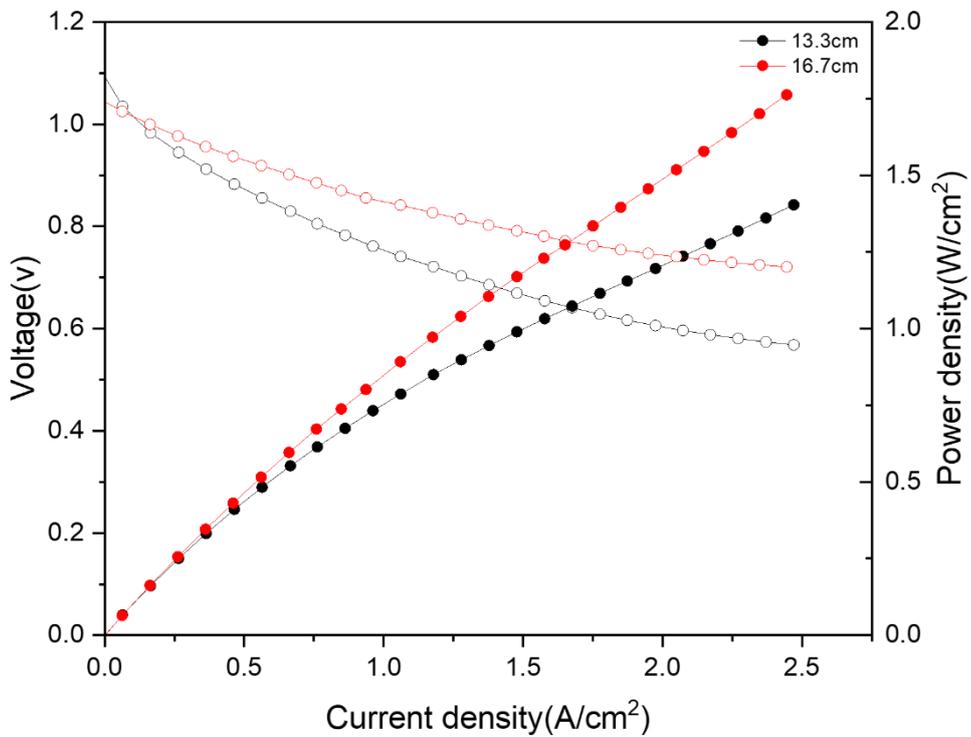


Fig. 3-20 AAO 기판 SOFC GDC interlayer 30mTorr 거리 별 500°C 성능 곡선

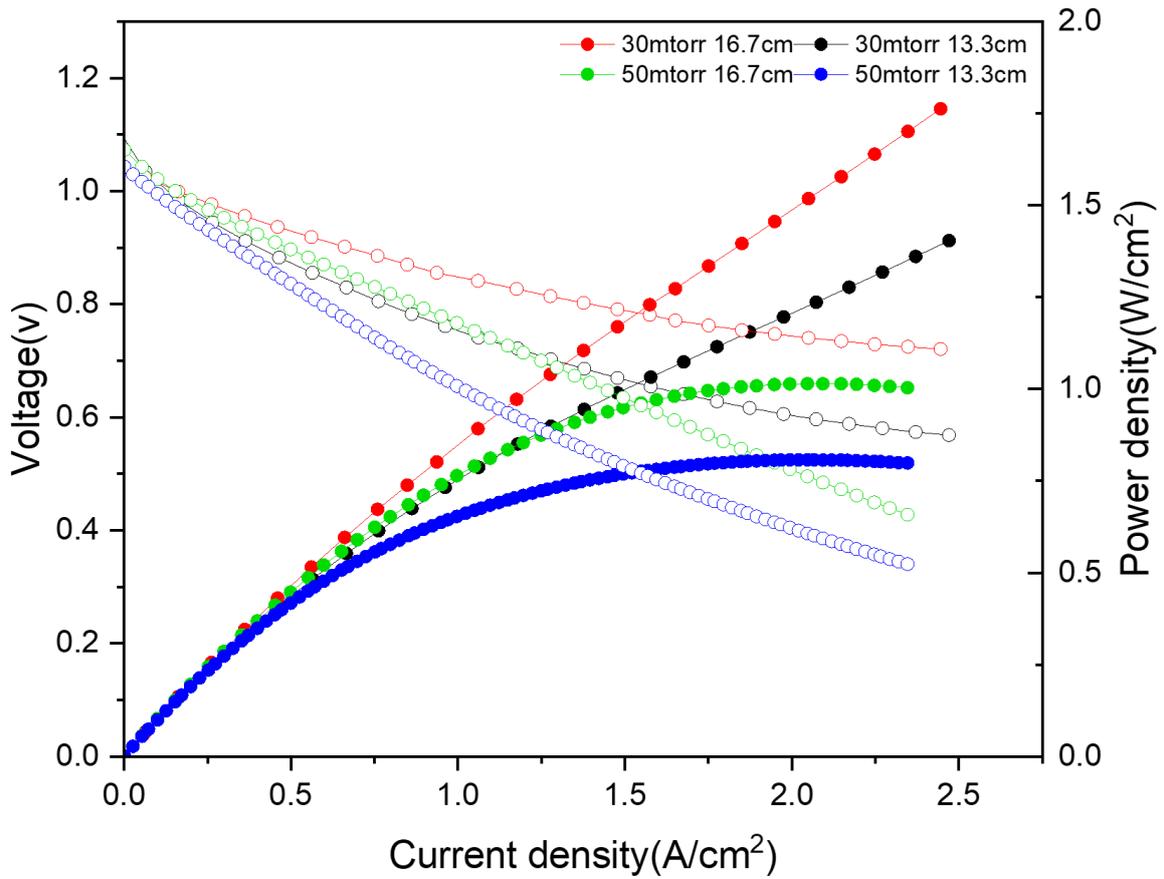


Fig. 3-21 AAO 기판 SOFC GDC interlayer 압력 및 거리 별 500°C 성능 곡선

입자의 크기가 가장 작은 30mTorr의 성능과 50mTorr의 성능을 비교하기 위해 30mTorr 증착 압력에서 13.3cm, 16.7cm 두 가지 조건에서 증착을 진행하였다. 셀 제작 구성은 Fig. 3-8과 같다.

Fig. 3-20을 통해 30mTorr 증착 압력 조건에서 최대 전력 밀도는 13.3cm에서 $1.403\text{W}/\text{cm}^2$, 16.7cm에서 $1.762\text{W}/\text{cm}^2$ 이며 GDC interlayer의 표면 입자 크기가 커질수록 낮아지는 것을 확인하였다. 이 결과를 50mTorr 증착 조건과 비교해 보았다. Table 3.5와 Fig. 3-21을 통해 알 수 있듯이 입자 크기가 가장 큰 50mTorr 13.3cm의 증착 조건에서 성능이 가장 낮았고, 입자 크기가 가장 작은 30mTorr 16.7cm 가장 높은 성능을 확인할 수 있었다. 50mTorr 16.7cm에 비해 30mTorr 13.3cm의 성능이 좋은 것을 확인할 수 있었다. 이는 두께 증가로 인한 성능감소이다. 500nm의 증착 조건에 맞추기 위해 증착을 진행하였지만 50mTorr 16.7cm의 진공도가 높아 interlayer의 두께가 증가하였다. 이는 Fig. 3-17의 (c)와 Fig. 3-16의 (g) 비교를 통해 알 수 있다.

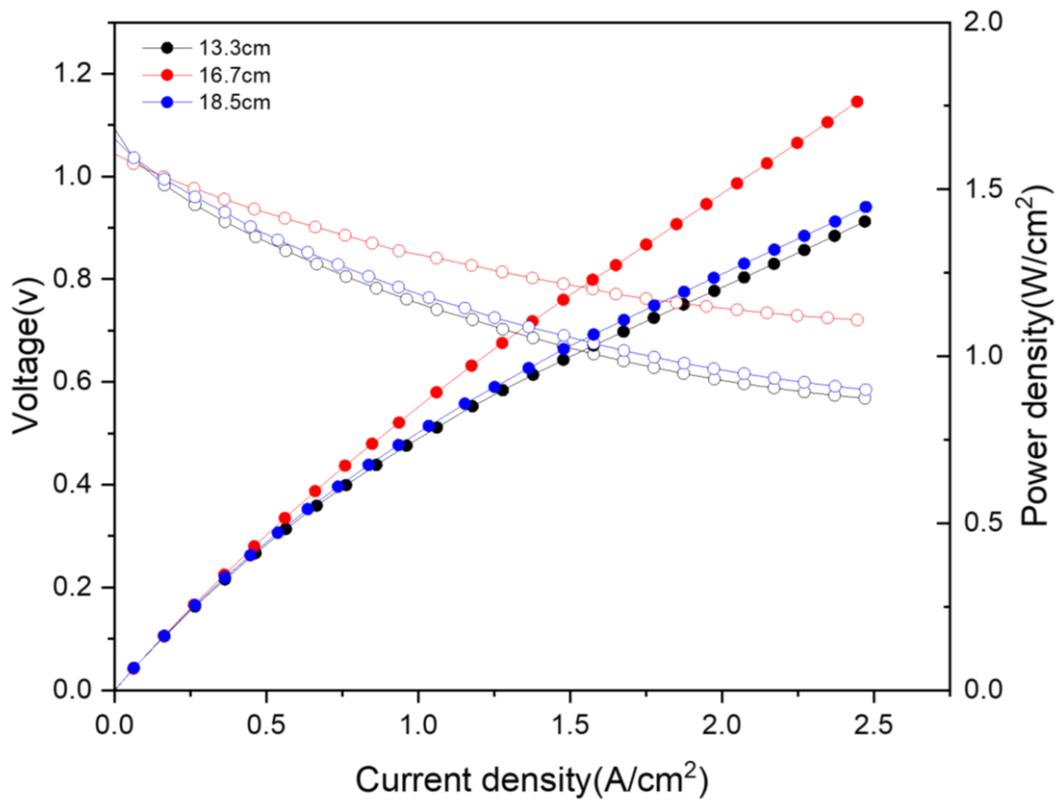


Fig. 3-22 AAO 기판 SOFC GDC interlayer 30mTorr 거리 별 500°C 성능 곡선

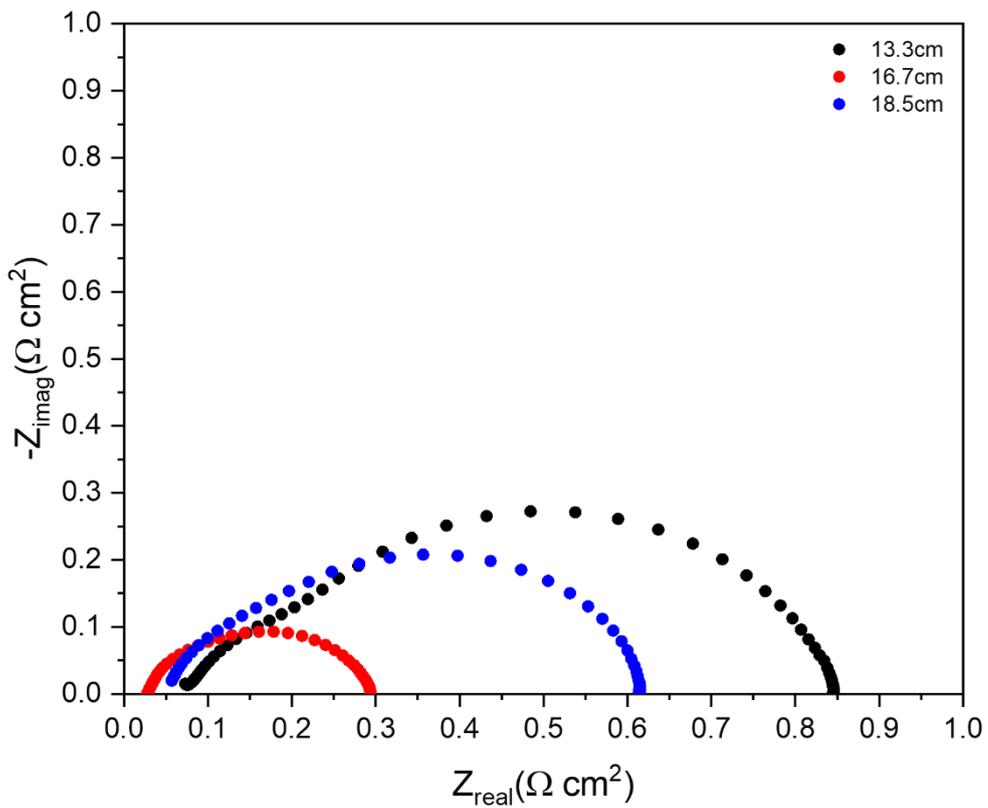


Fig. 3-23 GDC interlayer 30mTorr 거리별 전기화학 임피던스 분광법(EIS) 500°C

Table. 3-6 TF-SOFC 조건별 500℃ 테스트 성능

	최대전력밀도 (mW/cm ²)
3mTorr 13.3cm	0.587
50mTorr 13.3cm	0.807
50mTorr 16.7cm	1.014
30mTorr 13.3cm	1.403
30mTorr 16.7cm	1.762
30mTorr 18.5cm	1.446

Fig. 3-18와 Table 3-5을 통해 타겟과 기관과의 거리가 증가함에 따라 입자의 크기가 계속 감소하는 것이 아니라는 것을 확인하였다. 30mtorr 증착 압력 조건에서 최대 전력 밀도는 13.3cm에서 1.403W/cm², 16.7cm에서 1.762W/cm² 그리고 18.5cm 1.446W/cm² 이며 GDC interlayer의 표면 입자 크기가 커질수록 낮아지는 것을 확인하였다.

Fig. 3-23 EIS 그래프는 분극 손실과 저항 손실을 알 수 있다. 30mtorr의 증착 압력 조건에서 음 저항은 각각 0.0576Ω·cm² (18.5cm), 0.0271Ω·cm² (16.7cm), 0.0731Ω·cm² (13.3cm)로 전하이동으로 생긴 전기장으로 인해 이온 이동에 저항이 생겨 손실이 발생한다. 동일 조건의 두께로 증착하였기 때문에 음 저항의 차이가 크게 없는 것을 확인할 수 있다. 분극 저항은 각각 0.554Ω·cm² (18.5cm), 0.267Ω·cm² (16.7cm), 0.772Ω·cm² (13.3cm)로 입자 크기와 반 비례하는 것을 알 수 있다. 입자 크기가 커지면 반응 표면적과 반응 속도가 작아질 것이며 이로 인해 분극 손실이 증가한다. 결론적으로 평균 입자 크기가 18nm로 가장 작은 30mTorr 16.7cm가 interlayer의 최적의 조건이다.

제4장 결론

본 연구에서는 전해질 재료로 사용된 YSZ와 Cathode로 사용된 LSC의 화학 반응을 막기 위한 GDC interlayer의 최적의 조건을 찾기 위한 연구를 진행하였다.

압력에 따른 나노 구조와 입자 크기를 조절하기 위해 세라믹 GDC 타겟을 Sputtering 하여 증착 하였다. GDC 타겟의 인가 전력 RF 150W, 거리는 13.3cm 고정 후 증착 압력(3mTorr, 20mTorr, 50mTorr)을 조정하여 박막의 구조를 확인하였다. 이후 증착 압력 별로 Ni-YSZ / YSZ / GDC / Pt-GDC SOFC Cell을 500℃에서 실험한 결과 입자 크기가 작았던 50mTorr 증착 압력에서 GDC interlayer를 증착 한 셀의 성능이 0.807W/cm²로 가장 좋았다.

거리에 따른 나노 구조와 입자 크기를 조절하기 위해 GDC타겟의 인가 전력 RF 150W, 압력을 50mTorr로 고정 후 증착 거리(13.3cm, 16.7cm)를 조정하여 박막의 구조를 확인 하였다. 증착 거리가 멀어질수록 입자의 크기가 작았다. 이후 증착 거리별로 Ni-YSZ / YSZ / GDC / Pt-GDC SOFC Cell을 500℃에서 실험한 결과 16.7cm(먼 거리) 증착 거리에서 GDC interlayer를 증착 한 셀의 성능이 1.0147W/cm²로 가장 좋았다.

GDC interlayer의 최적화를 위해 GDC Map을 제작하였다. 인가 전력 150W 고정 후 증착 압력 (10mTorr, 30mTorr, 50mTorr)과 증착 거리(13.3cm, 15cm, 16.7cm, 18.5cm)를 조정하여 박막의 구조를 확인하였다. 증착 압력과 증착 거리가 커짐에 따라 선형적으로 입자의 크기가 감소하는 것이 아닌 특정 조건에서의 입자 크기가 가장 작았다. 30mtorr 16.7cm의 증착 조건에서 입자 크기가 가장 작게 증착 되었다. Ni-YSZ / YSZ / GDC / Pt-GDC SOFC Cell 성능 평가 결과 최대 전력 밀도 1.762W/cm²로 30mTorr 16.7cm 조건에서 가장 좋았다. 입자 크기가 가장 작은 GDC RF 150W, 30mTorr, 16.7cm가 최적의 조건임을 알 수 있다.

참고문헌 (References)

- [1] Ryan O'Hayre, Suk-Won Cha, Whitney Colella, Fritz B. Prinz, Fuel Cell Fundamentals 연료전지 개론 (2017).
- [2] T. Yoshida., K. Kojima., Toyota MIRAI fuel cell vehicle and progress toward a future hydrogen society, Electrochem. Soc. Interface 24, 2015, 45 - 49
- [3] R. Peters., L. Blum., R. Deja., I. Hoven., W. Tiedemann., S. Kupper., D. Stolten., Operation experience with a 20kW SOFC system, in; Fuel Cells, John Wiley and Sons Ltd 2014, 489-499
- [4] Brett, D.J., Atkinson, A., Brandon, N.P., Skinner, S.J., Intermediate temperature solid oxide fuel cells. Chem. Soc. Rev. 2008, 347, 1568 - 1578.
- [5] Steele, B. C., and Heinzel, A., "Materials for Fuel-Cell Technologies," Materials for Sustainable Energy, pp. 224-231, 2011.
- [6] Wachsman, E. D. and Lee, K. T., "Lowering the Temperature of Solid Oxide Fuel Cells, Science, Vol. 334, No. 6058, pp. 935-939, 2011.
- [7] Shao, Z., Haile, S. M., Ahn, J., Ronney, P. D., Zhan Z., et al., "A Thermally Self-Sustained Mirco Solid-Oxide Fuel-Cell Stack with High Power Density." Nature, Vol. 435, No. 7043, pp. 795-798, 2005.
- [8] Murray, E. P., Tsai, T., and Barnett, S.A., "A Direct-Methane Fuel Cell with a Ceria-Based Anode," Nature, Vol. 400, No.6745, pp.649-651, 1999.
- [9] Shim, J.H., Chao, C.-C., Huang, H., Prinz, F.B., Atomic Layer Deposition of Yttria-Stabilized Zirconia for Solid Oxide Fuel Cells. Chem. Mater. 2007, 19, 3850 - 3854.

- [10] Choi, H.J., Bae, K., Grieshammer, S., Han, G.D., Park, S.W., Kim, J.W., Shim, J.H. Surface tuning of solid oxide fuel cell cathode by atomic layer deposition. *Adv. Energy Mater.* 2018, 8, 1802506.
- [11] An, J., Kim, Y.B., Park, J., Gur, T.M., Prinz, F.B., Three-dimensional nanostructured bilayer solid oxide fuel cell with $1.3\text{W}/\text{cm}^2$ at 450°C . *Nano Lett.* 2013,13, 4551 - 4555
- [12] Lee, Y.H., Ren, H, Wu, E.A., Fullerton, E.E., Meng, Y.S., Minh, N.Q. All-sputtered, superior power density thin-film solid oxide fuel cells with a novel nanofibrous ceramic cathode. *Nano Lett.* 2020, 20, 2943 - 2949.
- [13] Ren, H., Lee, Y.H., Wu, E.A., Chung, H., Meng, Y.S., Fullerton, E.E., Minh, N.Q., Nano-ceramic cathodes via Co-sputtering of Gd-Ce alloy and lanthanum strontium cobaltite for low-temperature thin-film solid oxide fuel cells. *ACS Appl. Energy Mater.* 2020, 3, 8135 - 8142.
- [14] Chang, I., Ji, S., Park, J.H., Lee, M.H., Cha, S.W., Ultrathin YSZ coating on Pt cathode for high thermal stability and enhanced oxygen reduction reaction activity. *Adv. Energy Mater.* 2015, 5, 1402251.
- [15] Cho, G.Y., Lee, H.H., Cha, S.W., Thin Film Process for Thin Film Solid Oxide Fuel Cells - A Review, *Journal of the Korean Society for Precision Engineering*, 2018, 35(12), 1119 - 1129
- [16] Lee, H.Y., Yu, W.J., Lee, Y.H., High-performance low-temperature solid oxide fuel cell with nanostructured lanthanum strontium cobaltite/yttria-stabilized zirconia cathode via advanced co-sputtering, *journal of Alloys and Compounds* 2023, 972, 172740

- [17] Yue Teng, Ho Yeon Lee, Haesu Lee, Yoon Ho Lee, Effect of Sputtering Pressure the Nanostructure and Residual Stress of Thin-Film YSZ Electrolyte, *Sustainability* 2022, 14(15), 9704
- [18] Bae, J.W., Hong, S.W., Koo, B.J., An, J.W., B. Prinz, Fritz., Kim, Y.B., Influence of the grain size of samaria-doped ceria cathodic interlayer for enhanced surface oxygen kinetics of low-temperature solid oxide fuel cell, *Journal of the European Ceramic Society* 2014, 34, 3763–3768
- [19] Lee, W.Y., Jung, H.J., Lee, M.H., Kim, Y.B., Park, J.S., Sinclair, Robert., B. Prinz, Fritz., Oxygen Surface Exchange at Grain Boundaries of Oxide Ion Conductors, *Adv. Funct. Mater.*, 2012, 22, 965–971
- [20] Shim, J.H., Park, J.S., P. Holme, Crabb, Kevin., Lee, W.Y., Kim, Y.B., Enhanced oxygen exchange and incorporation at surface grain boundaries on an oxide ion conductor, *Acta Materialia*, 2012, 60, 1–7
- [21] Hong, S.W., Yang, Hwicheul., Lim, Y.H., B. Prinz, Fritz., Kim, Y.B., Grain-Controlled Gadolinia-Doped Ceria(GDC) Functional Layer for Interface Reaction Enhanced Low-Temperature Solid Oxide Fuel Cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, 11, 41338–41346
- [22] Bae, J.W., Hong, S.W., Koo, B.J., An, J.W., B. Prinz, Fritz., Kim, Y.B., Influence of the grain size of samaria-doped ceria cathodic interlayer for enhanced surface oxygen kinetics of low-temperature solid oxide fuel cell, *Journal of the European Ceramic Society* 2014, 34, 3763–3768

Abstract

Research on Performance optimization through nanostructure and density control of thin film solid oxide fuel cell Gadolinia doped ceria diffusion barrier layer

Ulsan of University Graduate School
Department of Mechanical & Automotive Engineering
Jang Seong Do

During fuel cell operation, YSZ as an electrolyte material and LSC as a cathode in thin-film solid oxide fuel cells are subject to chemical reactions. To prevent this, it is necessary to deposit a GDC interlayer as barrier film. Prior to the deposition of GDC as a barrier film, a study was conducted to find the optimal process parameters by controlling the particle size of the GDC interlayer to increase the oxygen reduction reaction (ORR).

Ceramic GDC targets were deposited by sputtering to control the nanostructure and grain size depending on pressure. After fixing the applied power and deposition distance, the pressure was adjusted to check the nanostructure and grain size. Under various conditions, the best sputtering process parameters were obtained with columnar cross-section and small grain size after deposition.

To control the nanostructure and grain size with distance, the applied power and pressure of the ceramic GDC target were fixed and the deposition distance was adjusted to check the structure of the thin film. After deposition, we evaluated the performance according to the grain size and found the optimal deposition distance.

To further optimize the process parameters based on distance and pressure, a GDC Map was created. They found that the grain size didn't vary linearly with deposition pressure and deposition distance. A maximum power density of 1.762W/cm^2 was measured at the smallest grain size, demonstrating that as the grain size decreases, the reaction becomes more active, resulting in increased performance.