

고온수전해용 전극물질 개발

서 민혜, 홍 현선, 강 경훈, 김 종민, 이 성규, 윤 용승

Development of preparation technology of materials for high temperature electrolysis

Min Hye Seo, Hyun Seon Hong, Kyoung Hoon Kang, Jong Min Kim, Sung Koo Lee, Yong Seung Yun

Key words : Hydrogen Production (수소제조), High Temperature Electrolysis (고온수전해), Cathode Material (음극물질), Microstructure (미세구조)

Abstract : Ni/YSZ (Y_2O_3 -stabilized ZrO_2), Cu/YSZ and CuO/YSZ composite powder for a cathode material in high temperature electrolysis (HTE) was synthesized by a mechanical alloying method with Ni (or Cu, CuO, Co) and YSZ powder. Microstructure of the composite for HTE reaction has been analyzed with various techniques of XRD, SEM to investigate effects of fabrication conditions. And conductivity of electrode was measured, Cu/YSZ cermet showed the higher electrical conductivity value than Ni/YSZ.

1. 서 론

최근 유가상승 및 화석연료 고갈에 따른 에너지 문제와, NO_x , SO_x 등 대기오염물질의 배출과 이산화탄소에 의한 지구온난화 등의 심각한 환경문제에 대한 대안으로 수소 에너지 개발의 필요성이 대두 되고 있다. 수소는 지구상에서 가장 풍부한 에너지원이지만 대부분 탄화수소 화합물 및 물로써 존재하고 있고, 대부분의 수소는 경제성 및 기술적인 측면에서 탄화수소 화합물을 이용한 수증기 개질법 (steam reforming method)이나 부분산화법(partial oxidation method) 등으로 제조하고 있다. 하지만 이들 방법들은 제조 공정에서 오염물질을 배출하며, 재생 에너지 시스템에는 사용할 수 없다는 단점을 가지고 있다. 그러나 물의 전기분해를 이용한 수소제조는 제조 단가가 비싸지만, 이산화탄소 및 기타 오염물질을 배출하지 않는 청정공정으로 강화되는 국제 환경규제에 대응할 수 있고, 영구적인 재생에너지 시스템에도 이용할 수 있는 장점이 있다.¹⁻⁵⁾

물의 전기분해에 의한 수소 제조는 작동 온도에 따라 저온 수전해와 700 °C 이상의 고온에서 작동하는 고온 수전해로 나눌 수 있으며, 저온 수전해법에 비해 고온 수전해법은 필요한 에너지의 약 1/3을 열에너지로 대체하고 빠른 전

극 반응을 이용하여 제조 단가를 낮출 수 있는 장점이 있다.⁶⁻⁸⁾ 또한 고온 수전해법에서 수소 발생 반응은 고체산화물 연료전지(solid oxide fuel cell, SOFC)의 역반응으로서 고체산화물 연료전지의 구성과 비슷하기 때문에 기술 활용 범위가 넓으나 작동 온도가 고온이기 때문에 고온에서 안정한 물질의 개발이 필요하다. Cu는 낮은 전기 저항, 높은 전기전도도 등의 특성을 가질 뿐만 아니라, 가격이 저가이므로 고온 수전해의 전극으로 사용된다면 수전해 시스템의 경제성을 높일 수 있는 장점을 가지고 있다. 반면 Cu의 melting point가 다른 금속에 비해 낮아 높은 온도에서는 사용할 수 없고, Cu 단독 전극의 촉매활성이 매우 낮기 때문에 Ceria, Cobalt 등의 다른 금속과 합금하여 사용하여야 한다. Cu계 전극은 현재 SOFC 연료전지 분야에서 일부 연구되고 있으며, 다른 전극물질보다 전기 전도도가 높고 Coke 형성이 안된다는 장점이 있어서 hydrocarbon을 연료로 사용하는 연료전지에 연구되고 있다.

SOFC의 역반응으로 수소를 생산하는 고온 수전해

1) 고등기술연구원

E-mail : hshong@iae.re.kr

Tel : (31)330-7481 Fax : (031)330-7113

시스템에서 Cathode물질로 Cu전극의 타당성 검토를 위해 기계적 합금방법을 이용하여 Cu/YSZ 및 CuO/YSZ를 제조하여 제조된 전극물질의 구조적 특징 및 전기적 특성을 연구하였다. Cu/YSZ 및 CuO/YSZ를 vol% 4:6과 6:4로 24시간동안 고에너지 볼밀을 사용하여 기계적 합금법으로 각각의 전극을 제조하였다. 제조된 전극의 구조적 특징을 알아보기 위해 FE-SEM, SEM-EDX, XRD를 분석하였다.

2. 실험방법

고온 수전해의 수소극은 반응온도 700 ~ 900 °C에서 높은 전도도 및 결정성을 유지해야 한다. Ni는 고온에서 촉매활성을 가진 물질로 SOFC의 anode로 많이 연구되고 있다. 또한 Cu는 낮은 전기 저항, 높은 전기전도도 등의 특성을 가질 뿐만 아니라, 가격이 저가이므로 고온 수전해의 전극으로 사용된다면 수전해 시스템의 경제성을 높일 수 있는 장점을 가지고 있다. 그러나 Cu의 경우 melting point가 다른 금속에 비해 낮아 높은 온도에서는 사용할 수 없으며, Cu 단독 전극의 촉매활성이 매우 낮기 때문에 Ceria, Cobalt 등의 다른 금속과 합금하여 사용해야 한다. Cu계 전극은 현재 SOFC 연료전지 분야에서 일부 연구되고 있으며, 다른 전극물질보다 전기 전도도가 높고 Coke 형성이 안 된다는 장점이 있어서 hydrocarbon을 연료로 사용하는 연료전지에 적용하여 연구되고 있다. 본 연구에서는 고온 수전해의 전극물질로 Ni계와 Cu계 물질을 Mechanical Alloy(MA)법을 이용하여 제조된 Ni 및 Cu 합금의 미세구조와 전기적 특성을 분석하였다. Ni 및 Cu 계 전극의 제조방법을 Fig. 1에 나타내었다.

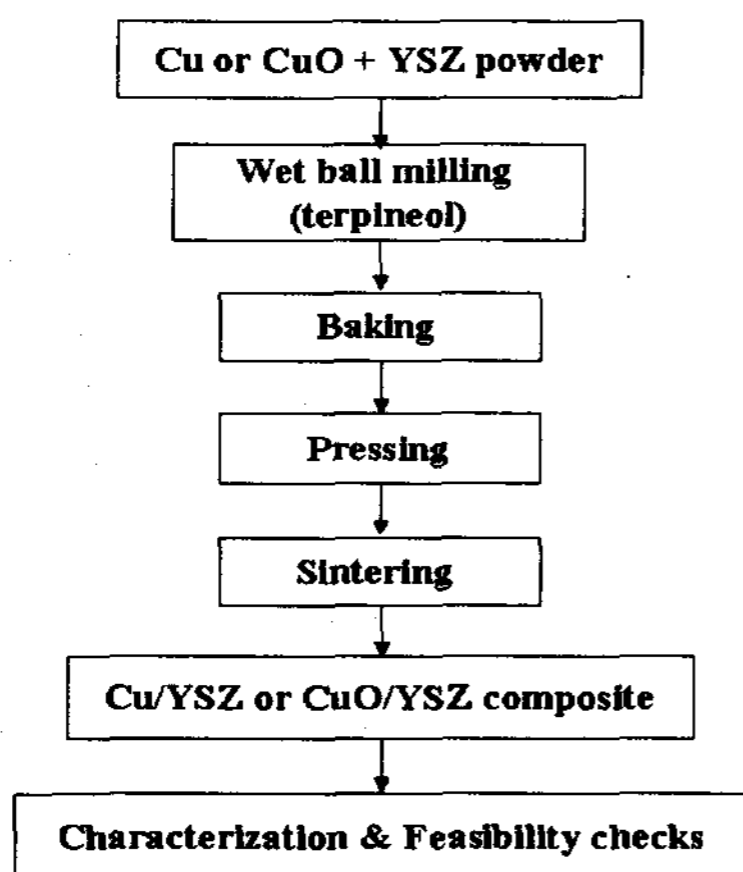


Fig. 1 Cu/YSZ 및 CuO/YSZ 제조 방법

3. 실험결과 및 고찰

제조된 전극의 구조적 특징을 알아보기 위해 Fig. 2와 같이 XRD 분석을 하였다. XRD 분석 결과 기계적 합금화가 잘 이루어졌음을 알 수 있었고, Ni/YSZ는 Ni 함량이 60 vol%에서 고에너지 볼밀로 만들어진 것이 더 좋은 합금화가 되었으며, Cu/YSZ전극의 경우 Cu의 함량 60 vol%일 때, CuO/YSZ의 경우에는 40 vol% 일 때 합금화가 더 잘 이루어진 것으로 나타났다.

Cu/YSZ 전극의 XRD 패턴을 살펴 보면 CuO peak가 관찰된다. 이것은 기계적 합금화 과정 중 Cu가 산화되어 CuO가 발생된 것으로 사료된다. 따라서 본 연구에서는 Cu의 산화정도를 파악하기 위해 Cu/YSZ전극의 XPS 분석을 실시하였으며, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Cu/YSZ 전극은 기계적 합금화 과정 중 약 20%정도가 CuO로 산화되는 것을 알 수 있었으며, 이 양은 수소 제조 성능 실험 시 진행되는 환원과정에서 환원시킬 수 있는 양이므로 별도의 환원 공정으로 CuO를 제거할 필요는 없을 것으로 판단하였다.

Ni계 및 Cu계 전극의 종류별 SEM 분석 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Cu는 dendritic type을 사용하였으며, 40 vol% 함량의 전극은 YSZ에 비해 상대적으로 Cu의 양이 적어서 Cu간의 연결이 적은 것으로 판단되었지만, 60 vol%는 Cu간의 연결이 좋으며 YSZ도 고르게 분포되어 있는 것으로 나타났다.

또한 각각의 제조된 Ni계 및 Cu계 전극들의 SEM 분석결과로 볼 때 전반적으로 기계적 합금화가 잘 이루어져 있으며, 각 금속들의 연결과 YSZ의 고른 분포가 관찰되었다.

각각의 제조된 Ni 및 Cu계 전극의 전기적 특성을 알아보기 위해서 4-point probe를 이용한 전도도 측정 분석결과를 Table 1에 나타내었다. Ni계 및 Cu계 전극의 전도도 측정결과 Cu의 함량이 많을수록 높은 전도도를 나타내었고, Cu/YSZ의 경우에는 소성온도가 높을수록 전기 전도도가 높은 결과를 나타내었으며, CuO/YSZ는 전기 전도도가 낮게 예측한 것보다, CuO의 환원을 위해 더 높은 소성온도를 고려할 필요가 있을 것으로 판단된다. Cu/Co/YSZ cermet은 높은 값의 전도도를 나타내었고, 전도도 분석결과로 Cu 단독합금보다는 CeO₂나 Co를 첨가함으로써 전도도가 향상될 것으로 예상되므로 Co, CeO₂, Ir 등의 금속 첨가에 대한 세밀한 연구가 필요한 것으로 판단된다.

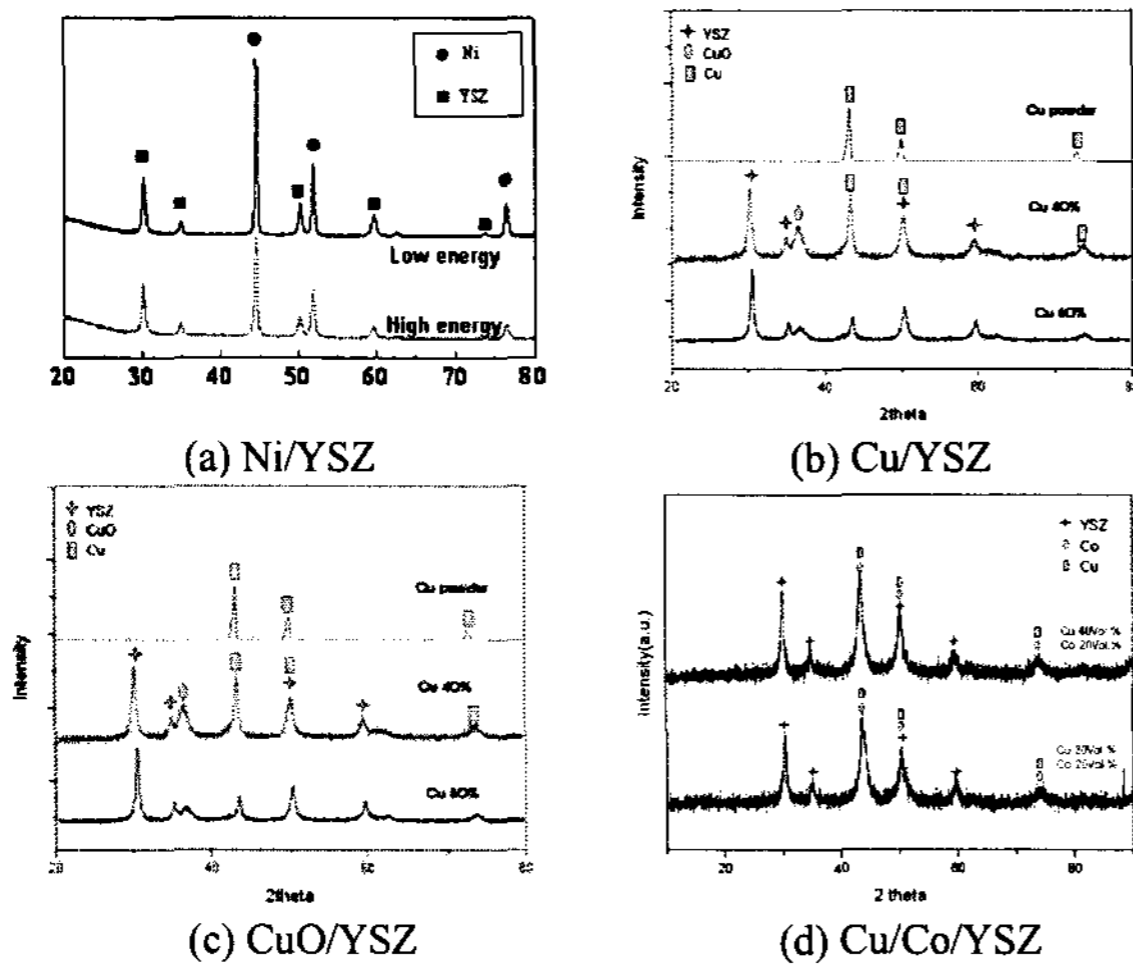


Fig. 2 제조 전극의 XRD 분석결과

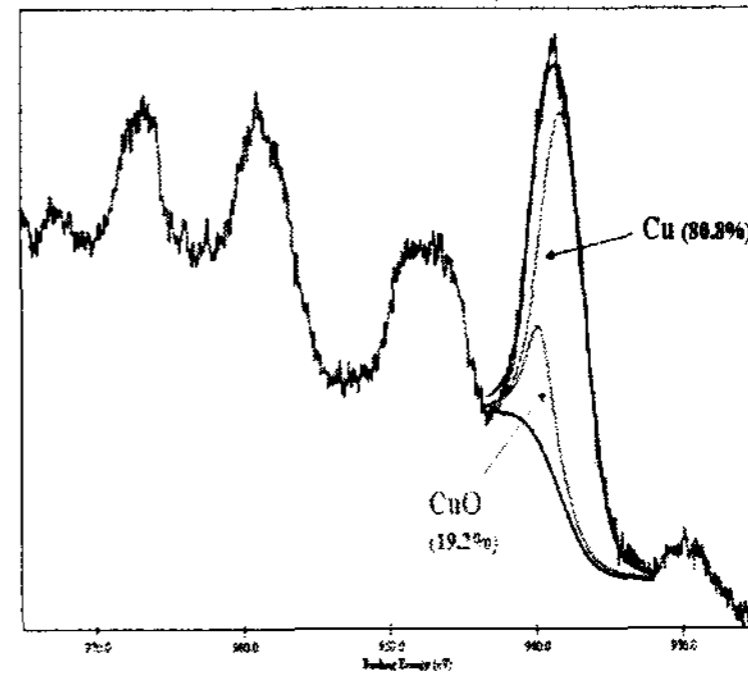


Fig. 3 Cu/YSZ 전극의 XPS 분석 결과

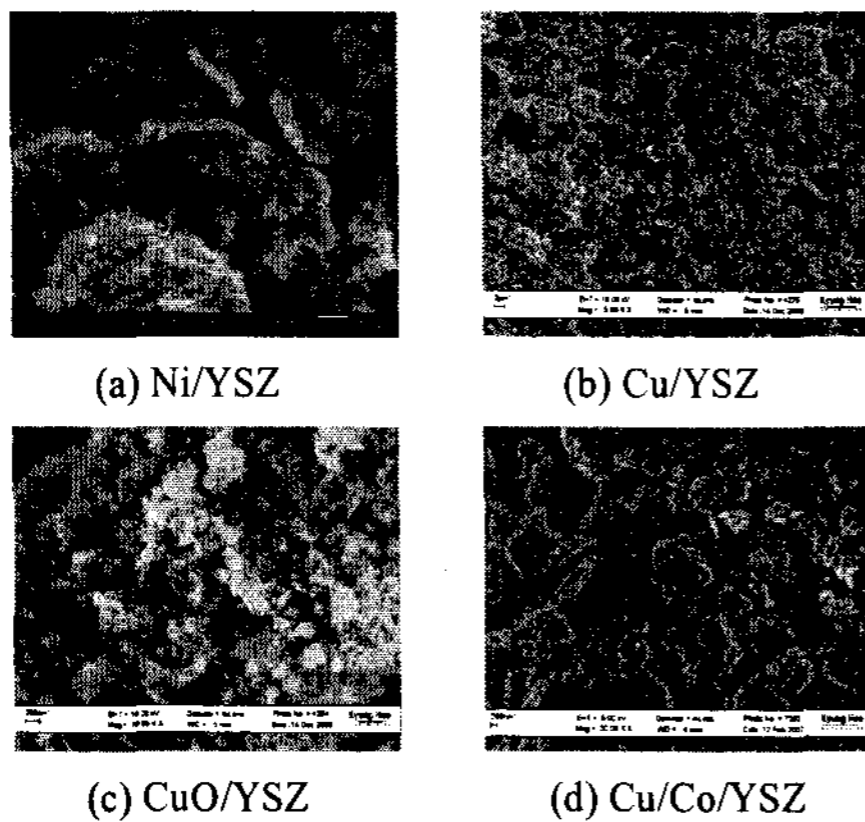


Fig. 3 제조 전극의 SEM 분석결과

Table 1 제조된 Cu계 전극의 전도도 측정결과

| Composition | Vol.% | H ₂ annealing temperature(°C) | Conductivity (S/cm) |
|-------------|------------|--|-----------------------|
| Ni/YSZ | 40, 60 | 900 | 1.9×10 ⁻² |
| Ni/YSZ | 60, 40 | 900 | 2.5×10 ⁻² |
| Cu/YSZ | 60, 40 | 900 | 1.81×10 ⁻³ |
| | | 700 | 2.22×10 ⁻³ |
| | 40, 60 | 900 | 1.45×10 ⁻² |
| | | 700 | 2.29×10 ⁻² |
| CuO/YSZ | 60, 40 | 900 | 1.94×10 ⁻² |
| | | 700 | 2.58×10 ⁻¹ |
| | 40, 60 | 900 | 3.12×10 ⁻² |
| | | 700 | 3.54×10 ⁻² |
| Cu/Co/YSZ | 30, 30, 40 | 900 | 2.13×10 ⁻³ |

4. 결론

MA법으로 제조된 Cu계 합금의 구조적 특성 분석 결과 Ni계 합금과 유사한 결과를 나타내었다. Cu:YSZ의 분석결과 Cu의 함량이 40-60% 일 때 Cu간의 연결이 잘 이루어졌으며, YSZ도 고르게 분포되어 있는 것을 알 수 있었다. 또한 Cu의 전도도는 소결온도가 높고 Cu함량이 많을수록 높은 전도도를 나타내는 것으로 나타나 수소 제조 성능이 우수할 것으로 판단된다.

후기

본 연구는 과학기술부 지원으로 수행하는 21세기 프론티어연구개발사업 (수소에너지사업단)의 일환으로 수행되었습니다.

References

- [1] 홍현선, 추수태, 윤용승, "고온 수전해에 의한 수소 제조 기술", 한국수소에너지 학회 논문집, Vol. 14, No. 4, pp. 335-347, 2003.
- [2] 채의석, 박근만, 홍현선, 추수태, 윤용승, "고온 수전해 전극용 modified Ni/YSZ cermet 제조 및 전극특성", 한국수소에너지학회 논문집, Vol. 15, No. 2, pp. 98-107, 2004.

- [3] H. S. Hong, U. S. Chae, K. M. Park and S. T. Choo, 2005, "Synthesis of Ni-YSZ cermet for an electrode of high temperature electrolysis by high energy ball milling", *Materials Science Forum*, Vol. 486-487, pp. 662-665.
- [4] H. S. Hong, U. S. Chae, S. T. Choo and K. S. Lee, 2005, "Microstructure and electrical conductivity of Ni/YSZ and NiO/YSZ composites for high-temperature electrolysis prepared by mechanical alloying", *J. Power Source*, Vol. 149, pp. 84-89.
- [5] H. S. Sparcol and C. S. Tedmon, Jr, 1969, "Electrochemical Dissociation of Water Vapor in Solid Oxide Electrolyte Cells", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 116, pp. 1618-1633.
- [6] W. Dönitz, and E. Erdle, 1985, "High-temperature Electrolysis of Water Vapor-status of Development and Perspectives for Application", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 10, No. 5; pp. 291-295.
- [7] W. Dönitz, G. Dietrich, E. Erdle and R. Streicher, 1988, "Electrochemical high Temperature Technology for hydrogen Production or Direct Electricity Generation", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 13, pp. 283-287.
- [8] F. J. Salzano, G. Skaperdas and A. Mezzina, 1985, "Water Vapor Electrolysis at High Temperature : Systems Considerations and Benefits", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 10, No. 12, pp. 801-809.