

고온 수증기 전해 수소제조를 위한 전해질 막의 전기화학적 특성 고찰

최 호 상[†] · 손 효 석 · 심 규 성* · 황 갑 진*

경일대학교 생명화학공학과, *한국에너지기술연구원 수소에너지연구센터
(2005년 11월 22일 접수, 2005년 12월 19일 채택)

Electrochemical Characteristics of Electrolyte Membrane for Hydrogen Production in High Temperature Electrolysis

Ho-Sang Choi[†], Hyo-Seok Son, Kyu-Sung Sim*, and Gab-Jin Hwang*

Laboratory of Membrane Separation Process, Dept. of Chem. Eng., Kyungil University, Gyeongsbuk 712-701, Korea

*Hydrogen Production Research Center, Korea Institute of Energy Research, 71-2, Daejeon 305-343, Korea

(Received November 22, 2005, Accepted December 19, 2005)

요 약: 이트리아 안정화 지르코니아(yttria stabilized zirconia, YSZ)를 전해질로 선정하여 소결조건에 따른 열적 안정성과 전기적인 특성을 분석하였다. SEM사진으로 소결온도가 증가할수록 입자가 커지므로 상대적으로 기공은 줄어드는 것을 보였고, 입자크기에 따른 영향을 확인하였다. 전기적 특성을 알아보고자 2전자법(2-probe method)으로 800~1000°C의 온도에서 교류 임피던스 측정을 통하여 전해질 내의 저항과 전기전도도 측정으로 입자 내부 저항 및 전기적 성능을 평가하였다. 소결온도가 1400°C일 때 건식법과 습식법에서 밀도는 각각 6.13, 6.25 g/cm³이며, 상대밀도는 각각 98, 99%였다. 소결온도가 올라갈수록 저항은 낮아지고, 전도도는 커지는 것을 확인할 수 있으며, 건식 및 습식법으로 제작한 전해질의 전기전도도는 1000°C에서 각각 8.8×10^{-2} , 11×10^{-2} S/cm이었다.

Abstract: YSZ (yttria-stabilized zirconia) determined with an electrolyte that analyzed thermal stability along sintering condition and an electric characteristic. As sintering temperature increases by SEM, grain grows and it showed that pore decreases relatively. and confirmed effect by grain size. It evaluated that particle internal resistance and electric performance by resistance in an electrolyte and electricity conductivity measurement through ac impedance measurement in temperature of 800~1000°C in 2-probe method in order to recognize an electric characteristic. In dry process and wet process, density was each 6.13, 6.25 g/cm³ and the relative density was each 98, 99% when sintering condition is 1400°C.

Keywords: hydrogen, electrolyte membrane, yttria-stabilized zirconia (YSZ), high temperature electrolysis (HTE)

1. 서론

현재 대부분의 수소는 오일이나 천연가스를 사용하는 수증기 개질법(steam reforming method)이나 부분산화법(partial oxidation method) 등으로 제조하고 있으나, 이들 방법들은 제조 공정에서 오염물질을 배출하며, 청정에너지나 재생 에너지 시스템에는 사용될 수 없는 단점이 있다. 하지만 물의 전기분해를 이용한 수소제조는 오염되지 않고 영구적인 재생에너지 시스

템으로 이용할 수 있는 장점이 있다[1-4].

전기분해 기술은 알칼리 수용액 전기분해법, 고체고분자 전해질 전기분해법(Solid Polymer Electrolysis, SPE), 고온수증기 전기 분해법(High Temperature Electrolysis, HTE) 등이 있다. 알칼리 수용액 전기분해법은 KOH 등의 강알칼리를 사용하므로 전극의 부식문제, 낮은 전해효율로 이를 개선하는 연구가 계속 이루어지고 있고, 고체 고분자 전해질 전기분해법은 전해효율은 높으나 장치의 비용이 고가인 단점이 있는 등 많은 연구가 수행되어져 왔으나 고온 수증기 전기분해법은 전 세계적으로도 아직 기초 연구단계이며, 국내에서도

[†]주저자(e-mail : choihs@kiu.ac.kr)

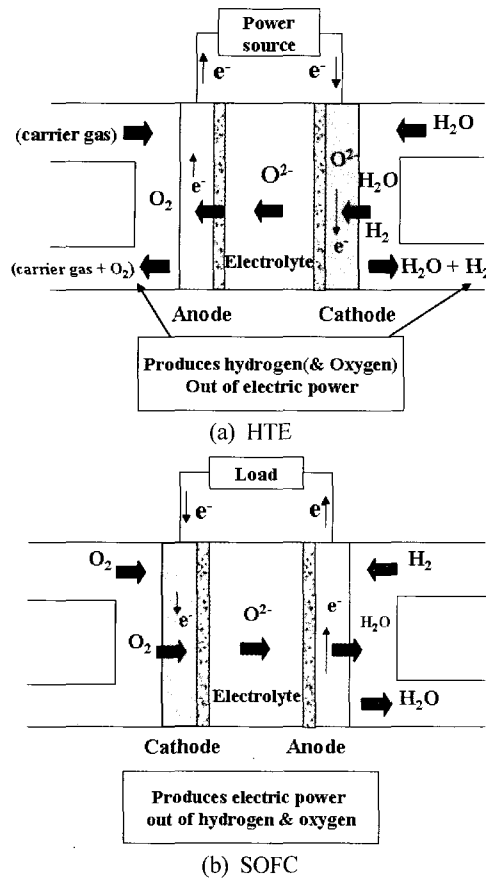


Fig. 1. Comparison of HTE and SOFC configuration.

기초 연구가 진행되고 있다[5-7].

고온 수전해에 의한 수소제조 기술은 기술적 구성면에서 고체산화물 연료전지(solid oxide fuel cell, SOFC)와 구조적 형태가 유사하지만, 전극의 구성과 흐름이 SOFC와는 정 반대로 되어 있다. Fig. 1에 나타낸 바와 같이 중앙에 전해질 막이 있고, 양쪽에 전극이 있는 구조로 되어있다. 이와 같은 고온 수증기 전기분해법은 고온에서 수증기를 전기분해 하기 때문에 저온에서 물을 전기분해 하는 것 보다 이론전해전압 $U_{o, rev, 800^{\circ}C} = 0.69V$ 로 $U_{o, rev, 25^{\circ}C} = 1.23 V$ 보다 훨씬 낮기 때문에 보다 낮은 전압으로 큰 효율을 얻을 수 있는 장점이 있으며, 또 고온에서의 수소제조는 물 분해에 필요한 에너지의 1/3을 열에너지로 대체하고 빠른 전극반응을 이용하여 제조 단가를 낮출 수 있는 장점이 있다[6]. 물은 $\Delta G < 0$ 이 되는 약 4,000 K에서 자발적으로 수소와 산소로 분해되지만 그만한 열을 얻기가 어려우므로 고온수증기 전기분해를 이용하여 상대적으로 얻기 쉬운 고온($700^{\circ}C \sim 1,000^{\circ}C$)의 열원과 전기에너지를 이

Table 1. Organic Additives Used in the Slurry

Function	Material	Content [%]
Solid	8YSZ	50.8
Solvent	Ethanol	40.6
Binder	Ethyl cellulose	1.5
Dispersant	Terpineol	5.1
Pasticizer 1	Dibutyl phthalate	1
Pasticizer 2	PEG-400	1

용해 전기분해가 수행되어지고 있다[7].

본 연구에서는 YSZ (yttria stabilized zirconia) 나노 재료를 활용하여 고온($700^{\circ}C$ 이상)에서 내구성을 지닐 수 있는 박막 성형화를 위한 실험을 수행하였다. 전해질 막 제작에 있어서 건식법과 전해질 막의 미세구조에 대한 특성을 향상시키기 위한 습식법의 두 가지 방법을 사용하였으며, 조성의 변화가 미세구조에 미치는 영향을 살펴보았다. 소결온도의 변화에 따른 전해질의 밀도를 측정하고, 전해질 막의 미세구조가 전기적 특성에 미치는 영향을 검토하였다.

2. 실험

2.1. 전해질 막 제작

유기화합물을 사용하여 slurry를 제조한 습식법과 8YSZ만을 사용한 건식법으로 전해질을 제조하였다. 전보[8]에 보고하였던 방법과 마찬가지로 출발물질로는 pre-treated powder (TOSOH-ZIRCONIA TZ-8YS)를 사용하였다. 건식법에서의 제막은 입자 크기가 불균일하기 때문에 수직원심식 볼밀(S-100, Retsch GmbH & Co. Germany)을 사용하여 20시간 미 분쇄를 하였다. 그 후에, sieve ($<150 \mu m$, DAIHAN Scientific Co.)를 사용하여 다시 입자를 균일하게 걸러내었다. Table 1은 습식법에서 사용한 유기 첨가제들의 역할, 종류와 함량을 나타내었다. 습식법에서 유기 첨가제 중 가장 중요하게 작용하는 분산제는 fish oil, phosphate ester와 비교하였을 때 Terpineol이 가장 우수한 것으로 보였다[9]. 이런 방법으로 제조한 YSZ를 금형 가압 성형법으로 5 kg/cm^2 의 압력을 가하여 전해질 디스크를 제작하였다. 소결온도는 $1300^{\circ}C \sim 1500^{\circ}C$ 의 범위에서 행하였으며, 승온 시간과 지속 시간의 변화는 전해질의 입자크기, 밀도와 같은 미세구조에 대한 다양한 변화를 보였다. 소결 이후 전해질 막은 밀도 측정기(AccuPyc

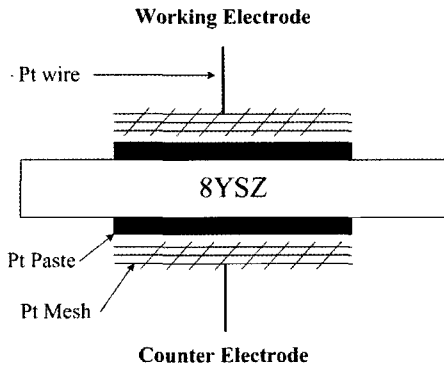


Fig. 2. Schematic of the experimental cell testing arrangement.

1330 Pycnometer, Micromeritics Co., U.S.A)를 이용하여 Archimedes법으로 소결밀도를 측정하였다. SEM (scanning electron microscope, S-2460N, Hitachi Co., Japan)을 이용하여 소결된 전해질 막의 미세구조를 단면 및 표면조직을 통해서 비교, 관찰하였다.

2.2. 전기화학 측정

양극의 전기화학적 특성을 분석하기 위해 two-probe electrode method를 이용하였다. 전해질 막의 시편에 스크린 프린팅법으로 동작전극(Working Electrode)과 반대쪽에는 반대전극(Counter Electrode)에 Pt paste를 코팅하였으며, 작동전극과 반대전극은 1,000°C에서 2시간, air 분위기에서 열처리를 하였다. 복합체전극의 두께는 3 μm이며, 작동전극과 반대전극의 면적은 0.28 cm²이다. Fig. 2에 도시한 것처럼 작동전극과 반대전극은 서로 반대에 위치하게 하였으며, 집전체(current collector)로는 백금망(Aldrich Chemical Company, Inc., 99.9%)과 접하는 부분에 Pt wire를 사용하였다. 전기화학 측정은 Solatron 1280 (solatron analytical, SI1280B, UK)으로 측정하였다. 측정온도는 800~1,000°C로 하였으며, 교류 임피던스의 경우 0.01 Hz에서 20 kHz 범위로 측정을 하였고, 비선형 응답을 피하기 위하여 AC 진폭은 10 mV로 고정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 제조 방법에 따른 영향

8YSZ Raw powder만을 사용한 건식법과 에탄올 및 유기화합물을 첨가한 습식법으로 전해질 막을 제작하

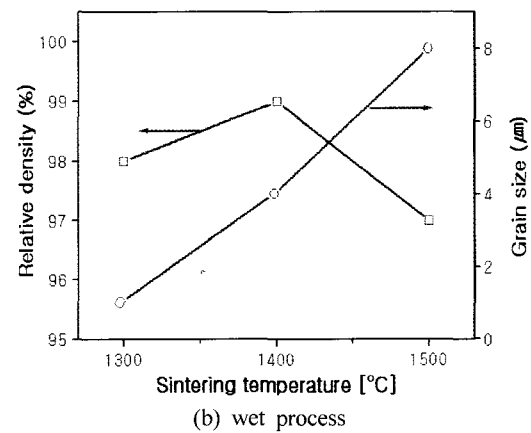
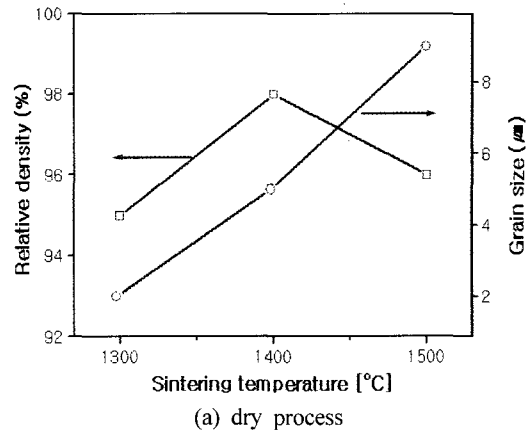


Fig. 3. Effect of sintering temperature on relative density and grain size of YSZ electrolyte.

는데 있어서 다른 특성을 보였다. 건식법으로 제조한 막은 유기 화합물을 첨가하지 않고 8YSZ만을 사용하기 때문에 pressing-후에 쉽게 크랙이 생겼으며 열처리를 한 뒤에도 약간의 뒤틀림이 있었다. 이러한 점을 보완하기 위해서 습식법을 사용하였으며, 건식법으로 제작한 막에 비해 상당히 높은 경도를 나타내었고, 이로 인해 제막을 훨씬 얇게 만들 수 있는 장점이 있었다. 이번 연구에서는 소결온도와 등온시간 및 입자의 크기가 미세구조와 전도도에 어떠한 영향이 있는지에 대해서 알아보기 위함에도 있으므로 막의 두께는 중요시하지는 않았다. 하지만, 저항을 최대한 줄이기 위해서는 제막의 두께를 박막화시키는 방법으로 내부 저항을 낮추어야 되고, 가능한 한 30 μm 이하의 두께로 치밀하게 제작하여야 한다.

3.2. 소결온도에 따른 영향

Fig. 3은 건식법과 습식법으로 제작한 전해질 막의

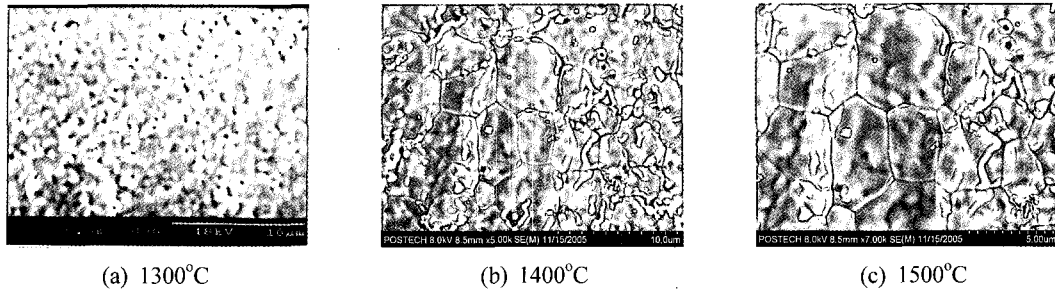


Fig. 4. Microstructure of the YSZ electrolyte membrane with sintering temperature in dry process.

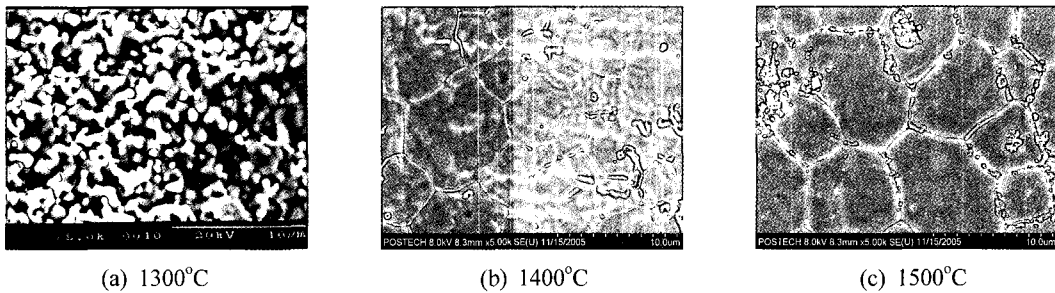


Fig. 5. Microstructure of the YSZ electrolyte membrane with sintering temperature in wet process.

소결온도에 따른 상대밀도와 입자크기를 나타낸다. 입자크기는 소결온도가 올라갈수록 $1\ \mu\text{m}$ 에서 $9\ \mu\text{m}$ 까지 증가하는 것을 보였다. 소결온도의 변화에 따른 밀도는 큰 차이를 보이지 않지만 1400°C 일 때 건식법과 습식법에서 각각 $6.13, 6.25\ \text{g/cm}^3$ 이며, 상대밀도는 각각 98, 99%로 확인되었다. 1300°C 이하의 소결온도에서는 전해질의 밀도가 낮기 때문에 입자 사이의 전기전도저항이 높은 것으로 보였다[10].

Fig. 4는 건식법으로 제작된 전해질 막의 소결온도 변화에 따른 표면사진이다. 건식법에서 중요한 인자로 작용되는 균일한 입자크기는 사진에서 확인 할 수 있듯이 분쇄와 밀링 시간이 적절한 것으로 판단된다. 1300°C 이하의 온도에서는 치밀화가 주된 소결 기구로 작용한다 1400°C 이상의 온도에서는 주로 입자 성장이 일어나고 있음을 확인할 수 있다. 사진에서 보듯이 소결온도가 증가할수록 입자가 커지므로 상대적으로 기공은 줄어드는 것을 보였고, 입자크기에 따른 영향을 확인하였다[11]. 하지만, 입자의 크기가 클수록 입자내의 불순물인 실리카의 영향으로 저항이 증가하는 것으로 보고되고 있다[12]. 이 불순물의 농도는 소결온도, 밀도, 입자크기의 증가에 따라 증가함으로, 이러한 방해 작용으로 인해 입자 경계면의 저항이 증가하는 것으로 판단하였다. 하지만, 본 연구에서는 소결

온도에 따른 전도도와 저항측정을 한 결과, 반대되는 결과를 얻었으며, 전보[8]에서 발표한 것과 같이 전해질 막에 실리카는 XRD 검사에서 검출되지 않았다.

Fig. 5는 습식공정에서 소결온도의 변화에 따른 YSZ 전해질의 표면사진이다. 1300°C 에서는 건식법에서의 사진과 비교했을 때 입자의 크기는 비슷하나, 훨씬 기공이 많은 것을 볼 수 있다. 이는 유기화합물들이 높은 온도에서 증발되고 YSZ만이 남기 때문이며, 소결온도가 높아질수록 YSZ 입자들의 성장으로 그 공간을 채우는 것으로 판단된다. 이러한 점으로 볼 때 유기화합물들의 배합비율을 적절하게 조절함으로써 입자의 성장과 기공의 최적조건을 만들 수 있을 것으로 보이며, 기공을 최소화시킴으로써 저항을 최소화할 수 있을 것이다.

3.3. 임피던스 분석

Fig. 6은 소결온도를 1400°C 에서 등온시간을 7시간으로 하였을 때 전해질 막의 임피던스곡선이다. 측정온도가 $800^\circ\text{C}, 900^\circ\text{C}$ 보다 1000°C 에서 저항이 가장 낮은 것으로 분석되었으며, 임피던스 곡선은 $1000\ \text{Hz}$ 이상(R_1) 그리고 $10\ \text{Hz}$ (R_2) 이하의 두 가지 곡선으로 구성되어 있다. 여기서 고주파 측의 실수축 (Z')점점을 나타내는 R_0 는 일정한 값을 나타내며, R_0 는 YSZ 전

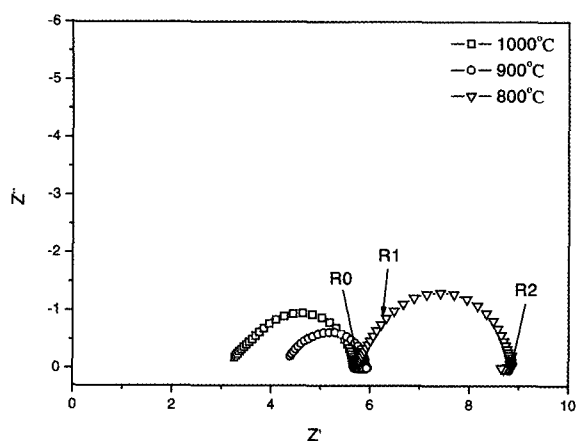


Fig. 6. Impedance plots measured at 1400°C (by dry process). Isothermal time : 3 hr.

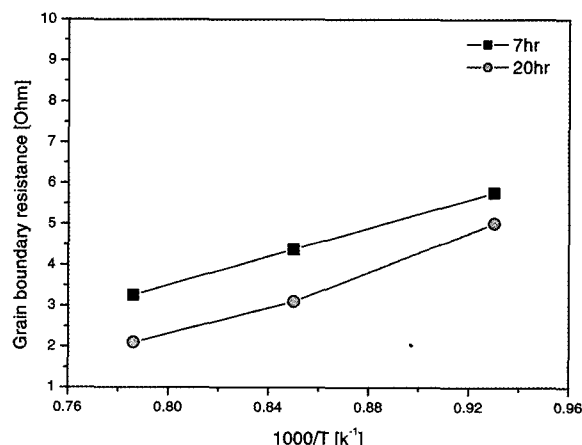


Fig. 8. Inter-granular resistance as a function of isothermal time (at dry process).

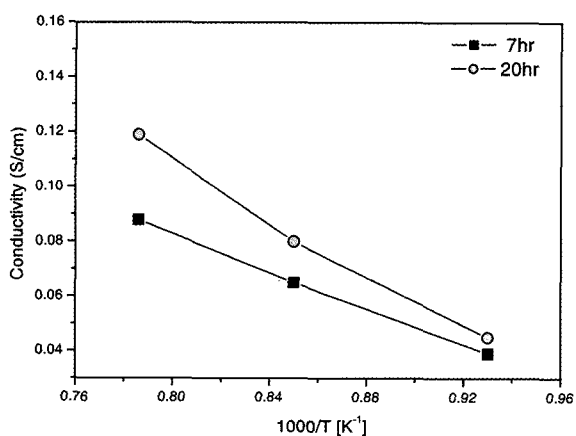


Fig. 7. Conductivity as a function of isothermal time (at dry process).

해질 저항에 대한 성분으로 해석하였다[13]. 또한 1000 Hz 이상의 고주파 영역에서 나타난 반원의 저항 성분 R1의 경우 YSZ 막을 통한 이온전도 저항 성분으로 해석할 수 있다. 10 Hz 영역의 R2의 경우 Pt/YSZ 막 계면으로의 기체 확산 저항 성분인 것으로 판단된다.

Fig. 7과 Fig. 8은 1400°C에서 등온시간의 변화를 주었을 때의 온도 변화에 따른 저항과 전도도를 나타낸

그래프이다. 측정온도가 올라갈수록 저항은 낮아지고, 전도도는 커지는 것을 확인할 수 있다. 그리고 등온시간이 길었을 때, 즉 입자의 크기가 커졌을 때 전해질 막의 전도도가 더 높은 것으로 나타났다.

Table 2에서는 Fig. 6의 저항성분들을 등가회로 분석 결과를 정리하였다. Rs는 전해질 저항을 나타내고, Rct는 계면저항을 가리킨다. 온도가 높아질수록 전해질 저항은 작아지고, 전기 전도도는 높아지며, 입자경계면 저항은 거의 같음을 알 수 있다. 두께가 다른 건식 및 습식법으로 제작한 전해질의 전기전도도는 1000°C에서 각각 8.8×10^{-2} , 11×10^{-2} S/cm이며, 전해질의 전도도가 건식법보다 습식법에서 더 높은 것을 알 수 있다. 이는 습식법에서 유기화합물들의 첨가와 불필 공정에서 입자간의 분산작용으로 인해 접촉 면적이 증가하여 전자의 이동이 원활하기 때문이며, 전해질의 미세구조가 전기적인 특성에도 영향을 미치는 것을 알 수 있다. 전도도를 더 높이기 위해서는 기공의 분포가 전지성능을 저하시키고 있으므로 기공을 최대한 줄이고 소결온도 또한 최적의 온도를 결정하여야 할 것으로 판단된다.

Table 2. The Fitted AC Impedance Parameters

temperature (°C)	dry process			wet process		
	Rs (Ωcm^2)	Rct (Ωcm^2)	Conductivity (S/cm)	Rs (Ωcm^2)	Rct (Ωcm^2)	Conductivity (S/cm)
800	5.76	2.85	4.9×10^{-2}	7.8	1.93	4.6×10^{-2}
900	4.39	1.54	6.5×10^{-2}	5.05	1.94	7×10^{-2}
1000	3.27	2.6	8.8×10^{-2}	3.19	2.16	11×10^{-2}

4. 결 론

YSZ입자 변화와 제작방법에 따른 영향과, 이를 토대로 미세구조 분석과 전기적 특성을 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) YSZ전해질 막을 소결온도의 변화에 따라서 밀도가 변하는 것을 알아 낼 수 있었으며, 소결온도가 1400°C일 때 건식법과 습식법에서 밀도는 각각 6.13, 6.25 g/cm³이며, 상대밀도는 각각 98, 99%로 가장 좋은 결과를 얻었다.

2) 미세구조에서 알 수 있듯이 소결온도가 증가할수록 입자가 성장함을 보이며, 건식법에 비해 습식법으로 제작한 막은 유기화합물의 첨가에 의해 YSZ 분말이 균일하게 분산되어진 것을 확인할 수 있으며, 이는 유기 화합물의 첨가량과 밀링 시간에 따른 것으로 판단된다.

3) 건식 및 습식법으로 제작한 전해질의 전기전도도는 1000°C에서 각각 8.8×10^{-2} , 11×10^{-2} S/cm이며, 전기전도도 측정을 통하여 습식법으로 제작한 막의 전기적 특성이 건식법으로 제작한 막에 비해 우수한 것을 알 수 있다. 이보다 더 높은 전도도를 얻기 위해서는 기공의 분포가 전지성능을 저하시키고 있으므로 기공을 최대한 줄이는 것과 유기화합물의 배합비율을 최적화 시키는 것이 중요한 것으로 판단된다.

후 기

본 연구는 과학기술부 21 C 프론티어 “고효율 수소 제조 · 이용 · 저장 연구 개발사업”의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 홍현선, 추수태, 윤용승: “고온 수전해에 의한 수소 제조 기술”, 한국수소 및 신에너지 학회 논문집, **14**(4), 335-347 (2003).
- 채의석, 박근만, 홍현선, 추수태, 윤용승, “고온 수전해 전극용 modified Ni/YSZ cermet 제조 및 전극 특성”, 한국수소에너지학회 논문집, **15**(2), 98-107 (2004).
- W. Dönitz and E. Erdle, “High-temperature Electrolysis of Water Vapor-status of Development and Perspectives for Application”, *Int. J. Hydrogen Energy*, **10**, 801 (1985).
- W. Dönitz, G. Dietrich, E. Erdle and R. Streicher, “Electrochemical high Temperature Technology for hydrogen Production or Direct Electricity Generation”, *Int. J. Hydrogen Energy*, **13**, 283 (1988).
- Tetsuro Kobayashi, Katsushi Abe, Yoshio Ukyo, and Hiroshige Matsumoto, “Study on current efficiency of steam electrolysis using a partial protonic conductor SrZr_{0.9}Yb_{0.1}O_{3- α} ”, *Solid State Ionics*, **138**, 243-251 (2001).
- Ui-Seok Chae, Keun-Man Park, Hong-Hyun Seon, Soo-Tae Choo, and Yong-seung Yun, “Preparation and characteristics of modified Ni/YSZ cermet for high temperature electrolysis” *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society* **15**(2), 98-107 (2004).
- R. Hino, Katsuhiko Haga, Hideki Aita, and Kenji Sekita, “R&D on hydrogen production by high-temperature electrolysis of steam”, *Nuclear Engineering and Design* **233**, 363-375 (2004).
- 최호상, 손효석, 심규성, 황갑진: “고온 수전해 전해질 막의 열안정화 특성 고찰”, 한국수소 및 신에너지학회 논문집, **16**(2), 150~158 (2005).
- A. K. Maiti and B. Rajender, “Terpineol as a dispersant for tape casting yttria stabilized zirconia powder”, *Materials science and Engineering A*, **333**, 35-40 (2002)
- L. Dessemond, J. Guindet, F. Grosz, and P. Zegers: *Proceedings of the 2nd International Symposium on SOFC, brussels, Belgium*, P. 409 (1991).
- A. P. Santos, R. Z. Domingues, and M. Kleitz, “Grain Boundary Blocking Effect in Tetragonal Yttria Stabilized Zirconia”, *Journal of the european Ceramic Society*, **18**, 1571-1578 (1998).
- M. J. Verkerk, B. J. Middelhuis, and A. J. Burggraaf, “Effect of grain boundaries on the conductivity of high-purity ZrO₂-Y₂O₃ ceramics”, *Solid State Ionics*, **6**, 159-170 (1982).
- 윤성필, 현상훈, 김승구, 남석우, 홍성안, “고체산화물 연료전지용 YSZ/La_{0.85}Sr_{0.15}MnO₃계 복합전극의 개발”, *Journal of the Korean Ceramic Society*, **36**, 982-990 (1999).