

고온 수전해 전해질 막의 제막조건에 따른 미세구조 분석

최호상[†], 손효석*, 황갑진**, 배기광*

*경일대학교 생명화학공학과, **한국에너지기술연구원, 열화학수소연구원

Microstructure Analysis with Preparation Condition of Electrolyte Membrane for High Temperature Electrolysis

Ho-Sang Choi[†], Hyo-Seok Son*, Gab-Jin Hwang**, Ki-Kwang Bae**

*Laboratory of Membrane Separation Process, Dept. of Chem. Eng., Kyungil University, Gyeongsan-si, Gyeongbuk, 712-701, Korea

**Thermochemical Hydrogen Research Group, Korea Institute of Energy Research, 71-2 Jang-dong, Yusong-gu, Daejeon, 305-343, Korea

ABSTRACT

This study was carried out to analyze the microstructure characteristics of electrolyte membrane through XRD, SEM and AC impedance measurement for using in high temperature steam electrolysis(HTE). It was investigated that thermal stability and electric characteristics by sintering condition using dry and wet process, and confirmed growth of particle and density change by sintering temperature. The sintering temperature and behavior had an effect on the relative density of the ceramic and the average grain size. The more amount of dispersant in organic compound increase, the more the density increased. But the binder was shown opposite phenomenon. It was analyzed that electrolyte resistance and electrical characteristics using AC impedance. The electrical properties of YSZ grain boundary changed with the sintering temperature.

주요기술용어 : Hydrogen production(수소제조), High Temperature Electrolysis(고온 수전해), Electrolyte membrane(전해질 막), YSZ(이트리아 안정화 지르코니아) Conductivity(전도도)

1. 서 론

태양광, 풍력 등의 재생가능 에너지는 대부분 전력이나 열의 형태로 얻게 된다. 장기적인 에너

지 보장과 환경 적합성의 관점에서 이들 전력을 사용하여 물을 분해로 제조되는 수소를 매체로 하는 에너지 공급 시스템은 장기적인 에너지 사회를 구축하기 위해서 필요불가결한 기술로 알려져 있다. 그렇지만 부가가치가 높은 2차 에너지인 전력을 사용하기에는 효율적인 면에서는 약간의

[†]Corresponding author : choihs@kiu.ac.kr

문제점이 있기도 하다. 그러나 편리성이 높은 전력과 물만으로 수소가 제조될 수 있다는 측면에서 수소가스 보급소(gas station)의 수소제조법으로서 기대를 모으고 있다. Fig. 1에 도시한 것과 같이 고온 수증기 전해법은 고온에 의해 이론 분해전압을 저감시킬 수 있는 장점이 있는 전해법이다. 전해에 필요한 에너지는 자유에너지변화 ΔG 로 나타내고, 고온에서도 전해전력이 크지 않다. 지금까지 주로 저온에서 시도되어 왔으나 최근에 고온에서의 사용 가능성도 모색되고 있는 실정이다. 저온에서의 물 분해는 아주 많은 양의 전기에너지를 필요로 하기 때문에 실제 산업적으로는 이용되고 있지 않다.

고온수증기 전기분해법은 고체산화물 연료전지(SOFC, Solid Oxide Fuel Cell)의 역반응으로서 고온에서 수증기를 전기분해 하므로 이론 전해전압은 $U_{0, rev, 800^\circ\text{C}}=0.69$ V가 된다. 따라서 저온에서 물을 전기분해 하는 경우의 이론 전해전압 $U_{0, rev, 25^\circ\text{C}} = 1.23$ V보다 훨씬 낮기 때문에 낮은 전력을 이용하여 수소를 더 효율적으로 생산 할 수 있다. 또 고온에서의 수소제조는 물 분해에 필요한 에너지의 1/3을 열에너지로 대체하고 빠른 전극반응을 이용하여 제조 단가를 낮출 수 있는 장점이 있어 중요성이 점차 증대 되고 있다¹⁾. 물은 ΔG

< 0이 되는 약 4,000 K에서 자발적으로 수소와 산소로 분해되지만 이만한 고온을 얻기가 상당히 어려우므로 고온수증기 전기분해를 이용하여 상대적으로 얻기 쉬운 고온(700 °C~1,000 °C)의 열원과 전기에너지를 이용해 전기분해가 수행되어진다²⁾. 전해 온도가 1,000 °C이하인 이유는 크게 세 가지를 들 수 있는데, 첫째로 전기분해 온도는 cell을 제작하는 온도보다 낮아야 한다는 것이다. 둘째, cell을 구성하고 있는 전해질과 전극 등은 금속이나 세라믹으로 구성되어 있기 때문에 이들의 물성은 1,000 °C이상에서 상당히 안정적이지 못하다는 것이다³⁾. 셋째, 향후 고온수증기 전기분해의 고온의 열원은 원자력 고온가스로의 냉각제로 사용하는 He가스의 핵열을 이용 할 수 있다는 것이며 실제로 세계적으로 연구 중에 있다²⁾.

전해질용 세라믹 재료는 산화, 환원 조건에서 장시간 안정해야 하며, 조작온도에서 이온 전도도가 높아야 하고, 전기 전도도가 낮아야 한다. 그리고 기계적 물리적 물성이 온도 변화에 영향을 받지 않아야하며, 기체가 통과할 수 없을 정도의 치밀한 구조를 가져야 한다. 그러나 순수한 ZrO_2 의 경우는 상온에서 단사정계 결정구조를 갖고 있다. 1,170 °C이상의 온도에서는 정방정계 결정구조로, 2,370 °C이상의 온도에서는 입방정계 결정구조로 바뀐다. 또한 부피 변화에 의해 기계적 물성의 변화가 나타난다⁴⁾. 고체 전해질로서 YSZ의 성능은 정방정계 결정구조보다 입방정계 결정구조를 갖는 시료가 우수하다. Y_2O_3 의 mol%가 증가함에 따라 이온 전도도가 증가하지만 Y_2O_3 mol%의 증가는 이온 전도 활성화 에너지를 증가시킨다⁵⁾. Y_2O_3 의 조성이 20 mol%이상이 되면 새로운 Zr과 Y의 화합물인 $\text{Y}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ 와 $\text{Y}_6\text{ZrO}_{11}$ 등이 생성되기 때문에 고체 전해질로서의 성능이 감소한다. 따라서 일반적으로 Y_2O_3 mol%는 낮고 입방정계 결정구조를 갖는 시료가 고체 전해질로서 가장 우수한 특성을 나타내는 것으로 알려져 있다.

본 연구에서는 현재 SOFC에서 상용화되어 있는 이트리아 안정화 지르코니아(Yttria-stabilized zirconia, YSZ)를 전해질재료로 선정하였다^{6,7)}. 특

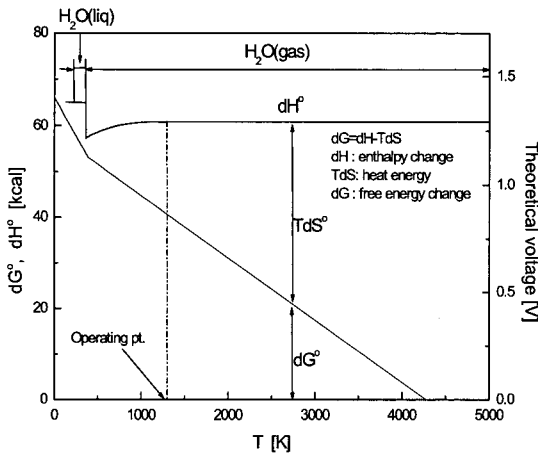
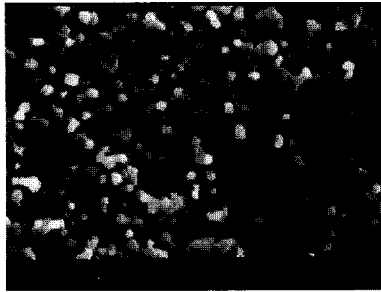
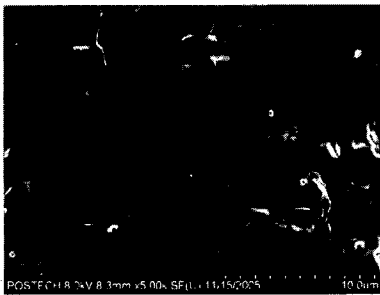


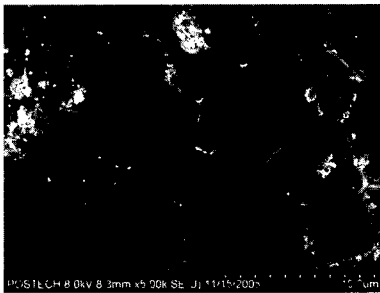
Fig. 1 Free energy and enthalpy change in the reaction $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$



(a) 1300 °C



(b) 1400 °C



(c) 1500 °C

Fig. 2 SEM images of the YSZ electrolyte membrane with sintering temperature in wet process

히 화학적 안정성, 높은 기계적 강도가 우수한 8 mol%YSZ ($(Y_2O_3)_{0.08}(ZrO_2)_{0.92}$)를 사용하여 고온 (700 °C 이상) 내구성을 지닐 수 있는 박막 성형화를 위한 실험을 하였다. 건식법과 습식법의 두 가지 방법을 사용하여 전해질 막을 제작하였으며, 유기첨가제의 종류와 배합비율, 소결온도가 미세구조에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험

전해질 막은 전보⁸⁾에 보고하였던 방법과 마찬가지로 건식법과 건식법에서의 단점 및 미세구조에 대한 특성을 향상시키기 위해서 습식법으로 제작하였다. 출발물질로는 pre-treated powder (TOSOH-ZIRCONIA TZ-8YS)을 사용하였다. 습식법에서 유기첨가제의 역할이 전해질 막의 미세구조에 미치는 영향을 알아보기 위하여 결합제, 분산제, 용매, 가소제의 배합을 달리하여 막의 특성변화를 관찰하였다. 소결온도는 1300 °C~1500 °C로 하였으며, 금형가압성법을 사용하였다. 유기첨가제의 배합비율과 소결온도에 따른 미세구조의 변화를 관찰하기 위해 SEM(scanning electron microscope, Hitachi Co. s-2460N)로 확인하였다. 전해질 막의 전기화학적 특성을 분석하기 위해 two-probe electrode method를 이용하여 전해질 저항과 전도도를 측정하였다. Disk-type의 전해질 시편에 스크린 프린팅으로 pt paste, pt mesh, pt wire를 1,100 °C에서 각각 열처리하였다. 전기화학 측정은 Solatron 1280 (solatron analytical, SII280B, UK)를 사용하였다.

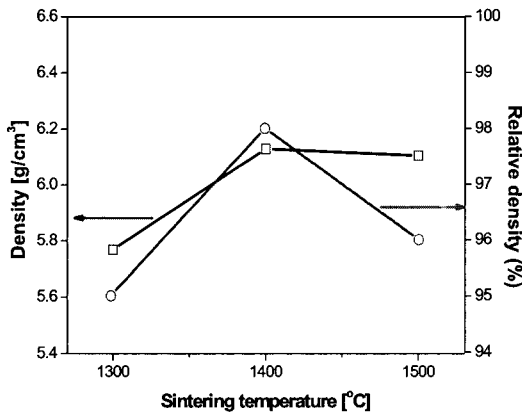
3. 결과 및 고찰

3.1 첨가제의 배합조건에 따른 영향

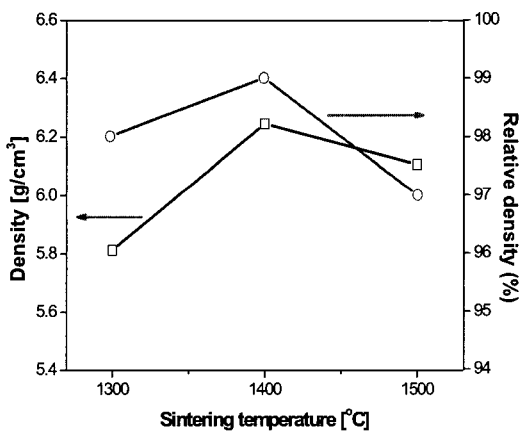
Fig. 2는 습식법으로 제작한 전해질 막으로서, 소결온도에 따른 입자의 성장과 기공분포를 확인할 수 있다. 사진에서 보는 바와 같이 소결온도가 증가할수록 YSZ입자의 성장이 눈에 띄게 변하는 것을 알 수 있다. 이것은 1300 °C이하에서는 입자의 치밀화가 주된 소결 기구로 작용하고, 1400 °C 이상의 온도에서는 주로 입자 성장이 일어나는 것으로 판단된다. YSZ입자의 성장으로 인해 기공은 줄어들어 가는 것을 보였고, 입자크기에 따른 영향을 확인할 수 있었다⁹⁾. 기공이 존재한다는 것은 입자의 접촉 면적이 낮아지게 되는 것이므로, 산

소이온의 흐름을 방해한다. 하지만, 기공의 분포는 삼상계면(전해질/가스/전극)에서의 상호작용을 고려하지 않을 수 없기 때문에 전기화학측정을 통하여 전도도 및 저항의 분석이 필요하다.

Fig. 3은 소결온도의 변화에 따라 제작되어진 YSZ 전해질 막의 밀도와 상대밀도를 나타낸 것이며, 건식법과 습식법의 두 가지 공정을 서로 비교하였다. 이 결과는 SEM사진과 연관성이 있는지를 알기 위한 것이며, 건식법에 비해 습식법에서 밀도와 상대밀도가 전반적으로 높게 나타났다.



(a) Dry process



(b) Wet process

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

두 그래프 모두 소결온도가 1400 °C일 때에 밀도와 상대밀도가 가장 높은 것을 보인다. 전보에서 알 수 있듯이 입자의 크기가 커질수록 전해질 막의 휨 현상을 유발시키는 단점이 존재하기 때문에 입자크기에 따른 밀도변화도 중요한 것으로 사료된다¹⁰⁾.

Table 1은 습식법에서 유기첨가제들의 배합종류에 따라서 전해질 막의 밀도와 미세구조에 어떠한 특성변화가 있는지를 확인하기 위한 실험으로서, 1400 °C의 동일한 소결조건에서 제작한 전해질 막의 미세구조를 측정하였다. Table 1은 혼합한 첨가제의 종류를 나타낸다.

S-1은 YSZ만을 사용한 건식법으로서 첨가제들을 사용하지 않는 조건에서 습식법으로 제작한 막과 어떠한 특성 차이를 보이는지 알기 위한 것이다. S-2는 YSZ를 에탄올로 녹이고 하소를 거친 후에 S-1과 어떠한 특성변화를 보이는지를 알기 하기 위한 것이다. S-3은 분산제인 Terpeneol을 사용하지 않고, 결합제인 Ethyl Cellulose만을 사용한 것이다. 조성은 YSZ : Ethanol : Ethyl Cellulose = 56.8 : 44 : 3.2(%)이며, 분산제의 역할이 얼마나 중요한지를 파악하기 위한 것이다. S-4는 첨가제를 전부 넣은 습식법으로서 다른 제조법과 비교하기 위한 것이다.

Table 1 Addition change of organic compounds

	Y	E	E · C	T	P	D
Sample-1	○					
Sample-2	○	○				
Sample-3	○	○	○			
Sample-4	○	○	○	○	○	○

Y : YSZ
 E : Ethanol (Solvent)
 E · C : Ethyl Cellulose (Binder)
 T : Terpeneol (Dispersant)
 P : PEG-400 (Plasticizer)
 D : Dibutyl Phthalate (Plasticizer)

고온 수전해 전해질 막의 제막조건에 따른 미세구조 분석

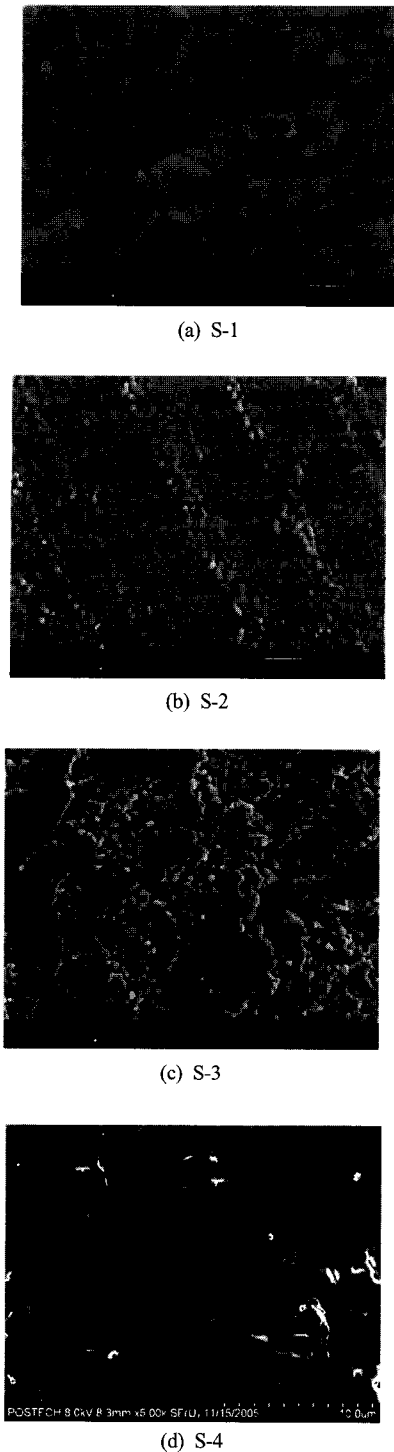
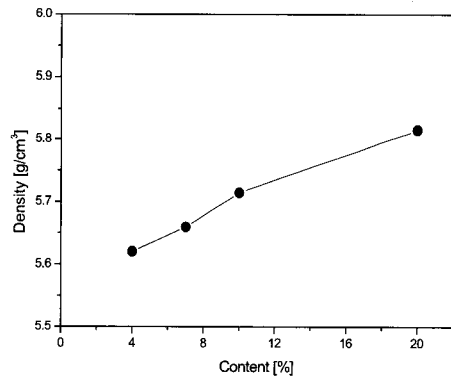
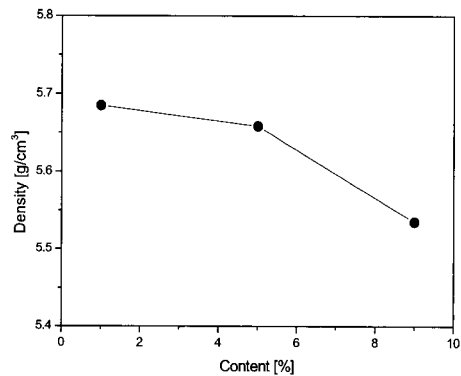


Fig. 4 SEM images of electrolyte membrane by different composition

Fig. 4는 혼합한 첨가제의 종류에 따른 미세구조를 나타낸 SEM사진이다. Fig. 4 (a)는 YSZ만을 사용한 건식법으로서 입자크기가 균일하지는 않지만 기공은 전혀 보이지 않으며, 상당히 큰 휜 현상을 나타내고 있다. Fig. 4 (b)는 약간의 기공을 포함하고 있으며, Fig. 4 (a)와 거의 비슷한 형태를 보인다. 입자의 균일함이 좋아진 것을 알 수 있다. Fig. 4 (c)는 상당히 많은 기공과, 불규칙한 구조를 보인다. 이것은 분산제는 넣지 않고 결합제만 첨가하였기 때문이며, 습식법에서는 분산제의 역할과 조성이 상당히 중요한 것을 알 수 있다. Fig. 4 (d)는 기공이 존재하지 않으며, 규칙적인 입자 형태를 보여준다. 이러한 분석을 통해서



(a) dispersant



(b) binder

Fig. 5 Effect by different content of organic additives

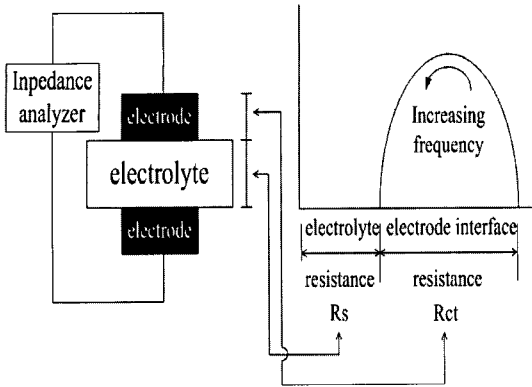


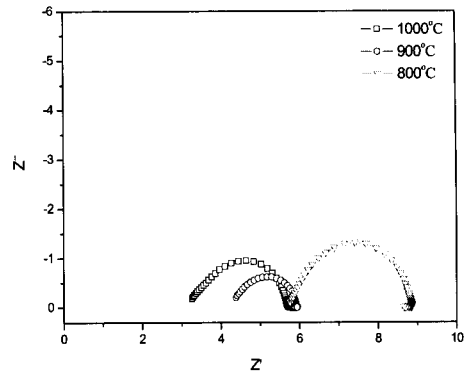
Fig. 6 Schematic representation of a complex Impedance diagram with electrode/electrolyte cells

기공과 유기첨가제의 종류와 배합비율에 따른 상관관계를 알 수 있다. 이것은 습식법에서 미세구조의 특성을 향상시키기 위해서 가장 중요한 역할을 하는 분산제의 조성을 어떻게 결정하느냐에 따라서 전해질 막의 성능과 밀접한 관련이 있을 것으로 볼 수 있다.

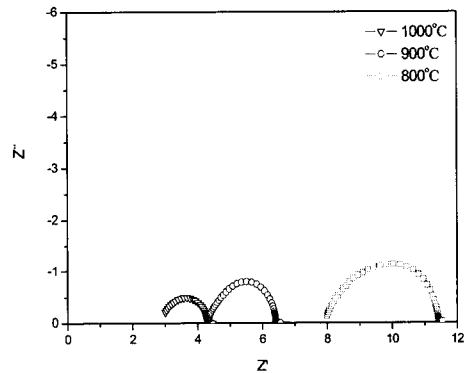
Fig. 5는 습식법에서 분산제와 결합제의 조성 변화에 따른 밀도변화를 분석한 것이다. 분산제의 양이 YSZ에 대해서 4%, 7%, 10%, 20%로 증가할수록 전해질 막의 밀도는 5.6202, 5.6596, 5.6915, 5.7246 [g/cm³]로 증가되어 분산제의 양이 많을수록 밀도가 커지는 것을 알 수 있다. 반대로 결합제인 Ethyl Cellulose의 양이 1%, 5%, 9%로 증가할수록 밀도는 5.6849, 5.6581, 5.5351 [g/cm³]로 감소되어 결합제의 양이 많아질수록 밀도가 낮아지는 것으로 나타났다. 하지만, 가소제는 배합비율을 변화시켜도 밀도와 미세구조에는 별다른 영향이 없었다. 이러한 조성의 변화를 통해서 전해질 막의 강도조절과 유기첨가제의 분산을 극대화시킴으로서 미세구조의 특성을 향상시킬 수 있는 최적의 배합비율을 찾을 수 있을 것이다.

3.2 전기적 특성평가

임피던스 측정법으로 전해질저항과 계면 저항을 구별할 수 있는 방법을 Fig. 6에 나타내었다. 일반적으로 전해질 저항은 임피던스그림에서 반



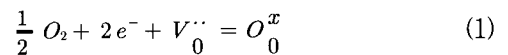
(a) Dry process

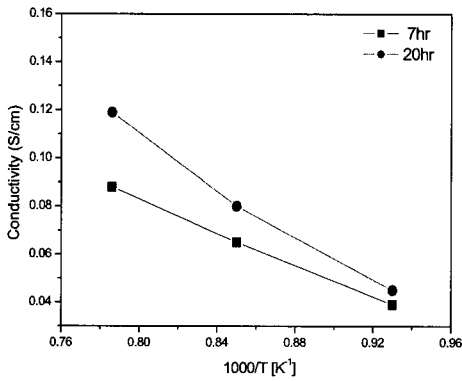


(b)Wet process

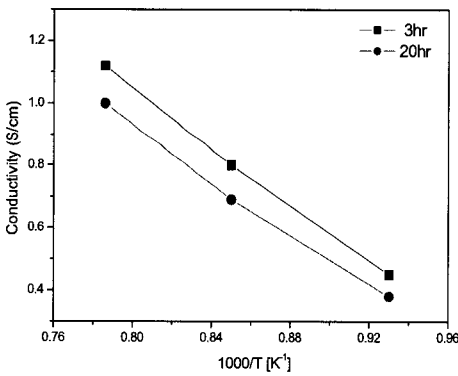
Fig. 7 Impedance plots measured at 1400 °C (thickness : 800 μm)

원의 실수축의 고주파 절편값으로 나타나며, 계면 저항값은 실수축의 고주파 절편값과 저주파 절편값의 차이로 나타난다. Fig. 6에서 나타낸 계면 저항값은 아래의 식 (2), 식 (3), 식 (4)의 흡착과 확산과정에 관련하는 저항값과 전하전달 저항값을 합친 값이다. 전해질과 전극계면에서 일어나는 전체 전극반응은 Kröger-Vink notation을 이용하여 식 (1)과 같이 표현하였다.





(a) Dry process



(b) Wet process

Fig. 8 conductivity of dry process and wet process as a function of isothermal time

$$2(O_{ad} = O_{ad,rs}) \tag{3}$$

$$2(O_{ad,rs} + 2e^- + V_0^{\cdot\cdot} = O_0^x + V_{ad}) \tag{4}$$

$V_0^{\cdot\cdot}$ 와 O_0^x 는 각각 전해질에서의 산소 빈자리 (oxygen vacancy)와 정상자리의 산소이온을 의미한다. 전극반응은 분위기중의 산소, 전극을 통해 전달된 전자, 전해질의 산소 빈자리가 만나서 이루어진다. 따라서 전극반응은 가스, 전해질, 전

극이 만나는 삼상계면(three phase boundary, TPB)에서 일어난다. 식 (1)에서 순방향의 반응, 즉 산소의 환원 반응이 일어나는 곳을 양극(수소극), 역반응인 산소의 산화반응이 일어나는 곳을 음극(산소극)이라 한다.

전해질 막의 전기적인 특성을 알아보려고 임피던스 측정결과를 Fig. 7에 나타내었다. (a)는 건식법으로서 1400 °C의 소결온도에서 제막한 전해질 막으로서 소결시간은 7시간이다. (b)는 습식법으로 제막한 막으로서 소결온도와 소결시간은 (a)와 동일하며, 전해질 막의 두께는 800 μm이다. 측정온도가 1000 °C일 때의 전해질 저항은 건식법과 습식법에서 각각 3.27, 3.19 Ωcm²이고, 전도도는 각각 8.8 × 10⁻², 11 × 10⁻² S/cm로서 습식법일 때의 전도도가 조금 더 높은 것으로 나타났다. 측정온도가 높아질수록 전해질 저항은 작아지고, 전도도는 높아지는 것으로 나타났다. 이로서 미세구조 분석결과에서도 알 수 있듯이 건식법보다 습식법으로 제막한 전해질 막의 성능이 더 우수하다는 것을 알 수 있다.

Fig. 8은 1400 °C에서 제막한 막으로서 측정온도에 따른 전해질 막의 전도도를 나타낸 것이다. 건식법과 습식법으로 제막한 막을 비교함으로써 전기적인 특성변화를 알 수 있었다. 보는 바와 같이 건식법에 비해 습식법에서의 전기적인 특성이 더 좋은 것으로 분석되었다. 소결등온시간에 따른 특성 차이를 알아보려고 비교한 것을 확인해 본 결과, 등온시간이 3, 20시간으로서 제막 시간의 큰 차이는 있지만 전도도는 크게 차이가 나지 않았다. 그러므로, 입자의 성장과 미세구조분석을 통해서 최적의 소결시간과 등온시간을 결정할 수 있을 것이다.

4. 결 론

YSZ입자의 성장과 제작방법에 따른 특성 변화를 알아보기 위해서 전해질 막의 미세구조 분석 및 전기적 특성을 연구하였다. 소결온도가 증가할수록 입자는 성장하고, 기공은 상대적으로 줄어

드는 것을 알 수 있으며, 이것은 소결온도가 1300 °C이하에서는 입자의 치밀화가 주된 소결 기구로 작용하고, 1400 °C이상의 온도에서는 주로 입자 성장이 일어나는 것으로 판단된다. 유기첨가제의 배합비율이 밀도와 전해질 막의 미세구조에 미치는 영향을 확인하였다. 분산제의 양이 YSZ에 대해서 4%, 7%, 10%, 20%로 증가할수록 전해질 막의 밀도는 5.6202, 5.6596, 5.6915, 5.7246 [g/cm³]로 증가되어 분산제의 양이 많을수록 밀도가 커지는 것을 알 수 있다. 반대로 결합제인 Ethyl Cellulose의 양이 1%, 5%, 9%로 증가할수록 밀도는 5.6849, 5.6581, 5.5351 [g/cm³]로 감소되어 결합제의 양이 많아질수록 밀도가 낮아지는 것으로 나타났다. 전기전도도 측정을 통하여 습식법으로 제작한 막의 전기적 특성이 건식법으로 제작한 막에 비해 우수한 것으로 나타났다.

후 기

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

참 고 문 헌

- 1) U. S. Chae, K. M. Park, H. H. Seon, S. T. Choo, Y. S. Yun, "Preparation and characteristics of modified Ni/YSZ cermet for high temperature electrolysis", Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy society, Vol. 15, No. 2, 2004, p. 98-107.
- 2) R. Hino, K. Haga, H. Aita, K. Sekita, "R&D on hydrogen production by high-temperature electrolysis of steam", Nuclear Engineering and Design, Vol. 233, 2004, p. 363-375.
- 3) H. Wendt, Electrochemical Hydrogen Technologies (Electrochemical Production and combustion of Hydrogen), 1st ed., ELSEVIER SCIENCE PUBLISHING COMPANY, New York, NY, 1990.
- 4) Nguyen Q. M. "Ceramic Fuel Cell", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 76, No. 3, 1993, P. 563-588.
- 5) Appleby, A.J. and Foulkes, F.R. "Fuel Cell Handbook", VNR, New York, 1989.
- 6) O. Yamamoto, Y. Arati, Y. Takeda, N. Imanishi, Solid State Ionic Materials, World Scientific Publishing Co, London, 1994, P. 51.
- 7) O. Yamamoto, Y. Arati, Y. Takeda, N. Imanishi, Solid State Ionic Materials, World Scientific Publishing Co, London, 1994, p. 733.
- 8) H.S. Choi, H.S. Son, K.S. Sim, G.J. Hwang, "Electrochemical Characteristics of Electrolyte Membrane for Hydrogen Production in High Temperature Electrolysis", The membrane society of Korea, Vol. 15, No. 4, 2005, p. 349-354.
- 9) A.P. Santos, R.Z. Domingues, M. Kleitz, "Grain Boundary Blocking Effect in Tetragonal Yttria Stabilized Zirconia", Journal of the european Ceramic Society, Vol. 18, 1998, pp. 1571-1578.
- 10) H.S. Choi, H.S. Son, K.S. Sim, G.J. Hwang, "The thermal stabilization characteristics of electrolyte membrane in high temperature electrolysis(HTE)", Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 16, No. 2, 2005, pp. 150-158.