

## NiO/YSZ/Pt 전해셀의 고온 수증기 전해에 의한 수소제조 특성

유지행<sup>†</sup>, 김영운, 이시우, 서두원, 홍기석, 한인섭, 이상국

\*한국에너지기술연구원, 에너지재료 연구센터

## Hydrogen Production by the High Temperature Steam Electrolysis of NiO/YSZ/Pt Cell

Ji Haeng Yu<sup>†</sup>, Young Woon Kim, Shi Woo Lee, Doo Won Seo, Ki Suk Hong,  
In Sub Han, Sang Kuk Woo

\*Energy Materials Research Center, Korea Institute of Energy Research  
Jang-dong 71-2, Daejeon 305-343

### ABSTRACT

High temperature electrolysis is a promising technology to produce massively hydrogen using renewable and nuclear energy. Solid oxide fuel cell materials are candidates as the components of steam electrolyzers. However, the polarization characteristics of the typical electrode materials during the electrolysis have not been intensively investigated. In this study, NiO electrode was deposited on YSZ electrolyte by spin coat process and firing at 1300 °C. Pt electrode was applied on the other side of the electrolyte to compare the polarization characteristics with those by NiO during electrolysis. The H<sub>2</sub> evolution rate was also monitored by measuring the electromotive force of Lambda probe and calculated by thermodynamic consideration. At low current density, Pt showed lower cathodic polarization and thus higher current efficiency than Ni, but the oxidation of Ni into NiO caused the increase of anodic resistance with increasing current density. High overpotential induced high power consumption to produce hydrogen by electrolysis.

**주요기술용어** : Hydrogen production (수소제조), Steam electrolysis(수증기 전해), Oxygen ion conductor(산소이온전도체), Zirconia (지르코니아), Polarization (분극)

### 1. 서 론

수소는 화학공정에서의 원료로서 사용되어 왔으며 최근에 들어서는 화석연료의 고갈에 따라

미래의 전력수급과 동력장치를 위해 사용될 대체 연료로서 더욱 주목받고 있다. 수소는 연료전지와 같이 온실가스의 배출을 현저히 저감할 수 있는 대체에너지뿐만 아니라 저급의 오일로부터 수송용 연료를 합성하기 위해서도 그 수요가 매우 크

<sup>†</sup>Corresponding author : jhyu@kier.re.kr

다<sup>1)</sup>. 현재 가장 경제적인 수소제조법은 천연가스의 수증기 개질에 의한 것이며, 석탄 가스화 공정에 의한 방법 또한 대량의 수소를 제조하고 상대적으로 매장량이 풍부한 석탄자원을 이용할 수 있어 최근 들어 다시 부각되고 있는 기술이다. 그러나 천연가스의 잔존량 감소로 인하여 수소제조 비용이 증가함에 따라 풍력, 태양에너지와 같은 신재생에너지를 이용한 수소제조 기술 및 원자력을 이용한 대량의 수소제조법이 개발되고 있다<sup>2)</sup>.

원자력을 이용한 수소제조법으로서 열화학공정과 수증기 전해 공정은 대표적인 기술로서 개발되고 있다. 수증기 전해법은 고온에서 높은 이온전도성을 갖는 고체전해질에 의해 수증기를 전기분해하여 수소를 제조하는 방법으로서, 지르코니아와 같은 산소이온 전도성 전해질과 BaCeO<sub>3</sub>와 같은 proton 전도성 전해질을 이용하는 방법이 있다. 산소이온 전도성 전해질은 수증기로부터 산소를 해리시켜 양극으로 전도시켜 음극 쪽에 수소를 발생시키는 반면에 proton 전도성 전해질은 수소를 해리시켜 음극으로 수소를 전도시킴으로써 수소를 발생시킨다<sup>3)</sup>. 따라서 별도의 수소분리막이 필요 없어 시스템을 간단하게 구성할 수 있는 장점이 있으나 아직까지는 높은 이온전도도를 보이면서 화학적으로 안정한 소재 개발이 요구되고 있다<sup>4)</sup>.

반면에 산소이온전도성 전해질은 ZrO<sub>2</sub>를 비롯하여 LaGaO<sub>3</sub> 등 비교적 안정하고 높은 이온전도성을 보이며 고체산화물 연료전지 기술의 진보와 더불어 비교적 많은 연구가 이루어져 있는 것이 사실이다. 그러나 수소나 메탄연료에 대해 높은 활성을 보이는 음극물질들과 산소에 대해 높은 활성을 지닌 양극물질들을 사용하는 연료전지와는 달리 수증기 전해에 적합한 전극소재와 전해질과의 분극현상에 대한 연구는 미흡한 실정이다.

본 연구는 고체산화물 연료전지의 대표적인 음극물질인 NiO에 의한 수증기 전해특성을 고찰하고자 NiO/YSZ/Pt 수증기 전해셀을 제조하였다. 양극물질로는 Pt를 표준전극으로 사용하여 수증기 전해 특성에 있어서 NiO와 Pt에 의한 분극저

항과 수소발생 특성을 비교하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 NiO/YSZ/Pt 전해셀의 제조방법

YSZ를 이용한 수증기 전해셀을 제작하기 위하여 우선 8 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가 ZrO<sub>2</sub> 분말(Millennium, Australia)로부터 디스크형 전해질을 제조하였다. 제조방법은 일반적인 세라믹 공정에 따라 성형몰드를 이용하여 분말을 일축가압 성형한 후, 1450 °C에서 소결하여 상대밀도 98 %의 치밀한 전해질을 제조하였다. 소결하여 얻은 YSZ 전해질은 약 2 cm 직경과 두께 1 mm의 크기를 가졌다. NiO를 전극으로 사용하기 위해서는 전해질 위에 균일하게 도포되어야 하며 전해질과의 접합강도가 충분히 유지되어야 하고 충분한 전기전도도를 가져야 한다. 본 연구에서는 우선 상용화된 NiO 분말(High Purity Chemicals, Japan)에 YSZ 분말을 25 vol% 첨가하여 전해질과의 접합강도를 높이고자 하였다. 첨가된 YSZ 입자는 열처리 과정에서 YSZ 전해질과 necking을 이루어 전극의 접합강도를 높일 것으로 예상된다. NiO와 YSZ의 균일한 혼합을 위하여 24시간 동안 습식 ball-mill을 시행하였고, 건조하여 혼합분말을 얻었다. YSZ 전해질 디스크에 전극을 도포하기 위해 spin coat 방법을 이용하였다. 혼합된 전극 분말을 유기용매 및 결합제와 혼합하여 24시간 동안 ball-mill함으로써 slurry를 제조하였다. 앞서 서술된 바와 같이 제조된 YSZ 전해질 위에 NiO 전극 slurry를 떨어뜨린 후 1500 rpm으로 회전시켜 균일하게 도포하고 상온에서 건조한 후, 전기로를 이용하여 1300 °C에서 열처리하였다. 양극으로서 Pt paste를 도포한 후 900 °C에서 1시간동안 열처리하여 셀을 완성하였다.

### 2.2 수증기 전해에 의한 수소제조 평가

NiO/YSZ/Pt 전해셀을 이용한 수증기 전해장치를 Fig. 1과 같이 구성하여 평가하였다. 앞에서 제

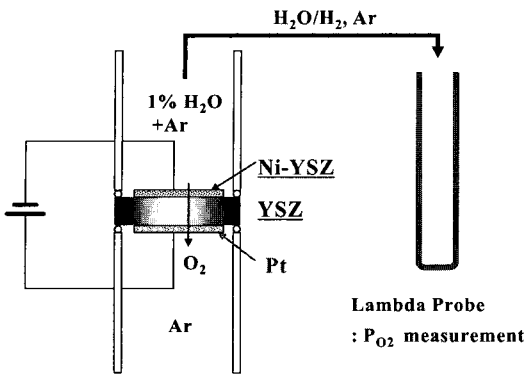
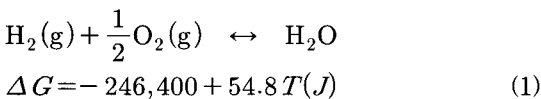


Fig. 1 Schematics of the experimental setup to monitor H<sub>2</sub> evolution by steam electrolysis

조된 전해셀을 Au 링을 이용하여 1000 °C에서 sealing한 후 900 °C에서 수증기 전해특성을 평가하였다. Ar 가스를 일정 온도의 증류수에 통과시켜 수증기압을 10 mbar로 조절하여 100 cc/min의 유속으로 YSZ 셀의 음극에 유입시킨 후, 전원장치(Keithley Source-Measure Unit, model K236)를 이용하여 전류의 양을 10~100 mA 범위에서 인가함으로써 수증기로부터 수소를 발생시켰다. 이 때 발생된 수소의 양과 주입된 수증기의 비율(H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O)이 증가함에 따라 (식 1)의 평형반응에 의해 산소분압이 감소한다. 발생된 가스의 산소분압을 자체 제작한 Lambda probe를 이용하여 실시간으로 측정하면, Gibbs 자유에너지로부터 열역학적 계산에 의해 발생된 수소의 양을 계산할 수 있었다. 또한 인가된 전류에 의해 전해셀에 걸리는 전압을 측정함으로써 수소제조에 소모되는 전력을 계산하였다.



### 3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 8 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가된 지르코니아 전해질 위에 코팅하여 1450 °C에서 열처리한 NiO (25 vol% YSZ)전극의 표면과 단면 사진을 보여준다. 전극을 구성하는 입자의 크기는 약 1-2 μm

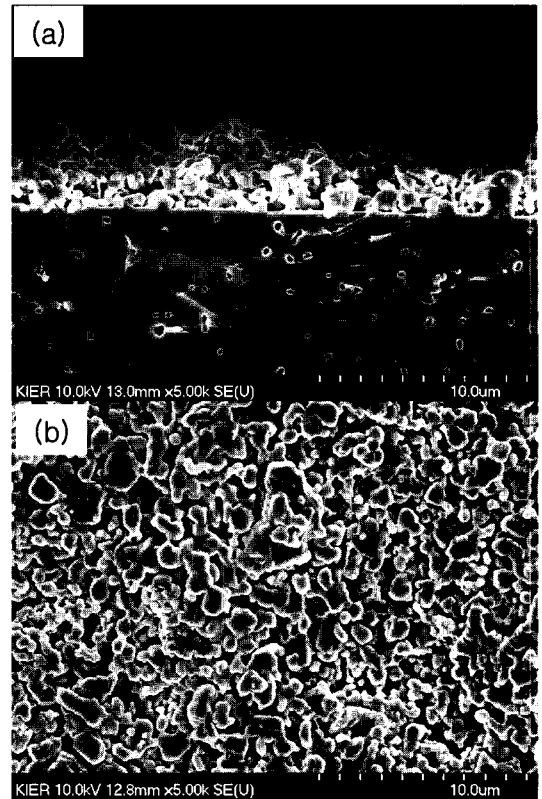


Fig. 2 SEM Micrographs of the (a) cross-sectional and (b) top surface of NiO electrode coated on YSZ electrolyte

정도로 비교적 균일한 입자크기와 기공구조를 보였다. 코팅된 전극은 열처리 후 약 3 μm의 두께를 가졌다.

구성된 NiO/YSZ/Pt 전해셀을 Fig. 1의 실험장치를 이용하여 908 °C로 가열한 후, 수증기 전해특성을 측정하였다. Fig. 3의 (a)는 NiO 전극에 1%의 수증기를 포함하는 Ar 가스를 흘려주어 전류의 양을 10-100 mA 범위에서 증가시킬 때 ((-)NiO/YSZ/Pt(+)), H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 분율의 증가에 의한 산소분압 감소를 Lambda 센서를 이용하여 측정된 EMF 값의 변화와 이에 상응하는 산소분압을 Nernst 방정식(식 2)에 의해 계산한 결과를 오른쪽 y축에 표시하였다. 또한 이때 전해셀에 인가된 전압의 변화를 왼쪽 y축에 표시하였다.

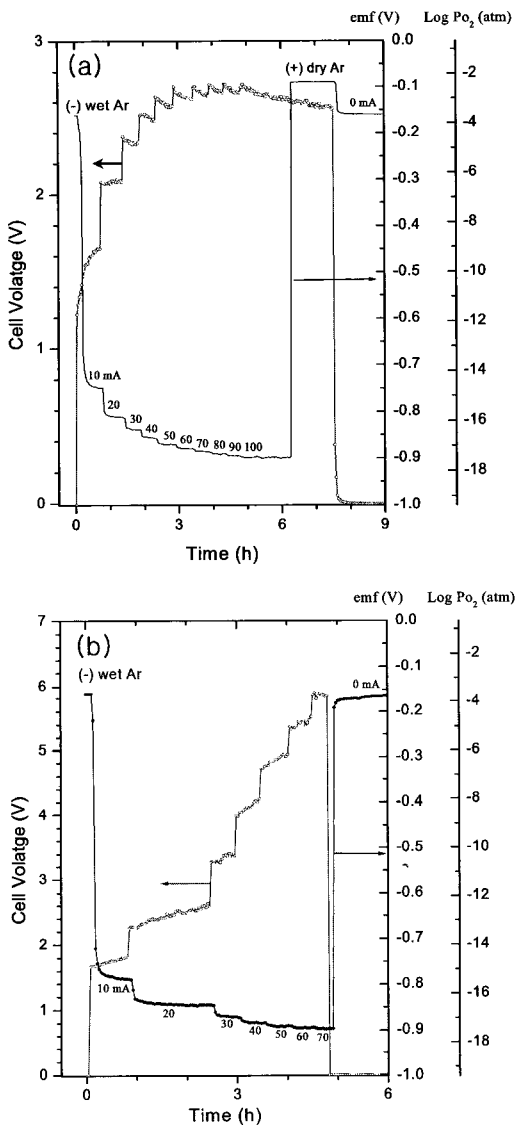


Fig. 3 Applied cell voltage and oxygen partial pressure change during the H<sub>2</sub> evolution by (a) (-)[Ar+1% H<sub>2</sub>O]/NiO/YSZ/Pt[Ar](+) and (b) (+)[Ar]/NiO/YSZ/Pt[Ar+1% H<sub>2</sub>O](-)

$$P_{O_2} = 0.21 \times \exp\left(-\frac{4F}{RT}\eta\right) \quad (2)$$

전류를 인가하기 전 Ar 가스의 산소분압은  $3 \times 10^{-4}$  atm이었으나 전류를 10 mA 인가할 때  $10^{-15}$  atm 정도로 낮은 산소분압을 나타내었다. 또한

전류를 증가시킬수록 수소의 발생량이 증가하면서 산소분압이  $10^{-17}$  atm 정도로 감소하였다. 약 6 시간 후 100 mA가 인가된 상태에서 양극(Pt)측에서 발생하는 가스의 산소분압을 측정된 결과  $10^{-2}$  atm 정도로 Ar 보다 높은 산소분압을 나타내었다. 이는 음극(NiO)에서부터 수증기의 분해에 의해 H<sub>2</sub>O 분자로부터 산소가 해리되어 YSZ 전해질을 통해 양극(Pt)으로 전도되는 것을 의미한다. 그 후 전류를 중단하면 다시 초기 값으로 환원되었다.

수증기 전해과정에서 전해셀에 인가되는 전압은 초기 10 mA의 전류에서는 시간에 따라 점차 증가하는 양상을 보이다가 전류값을 30 mA 이상 증가시킬 때는 셀에 걸리는 전압이 점차 감소하였다. 초기 10 mA 전류에서 전압의 증가는 전극/전해질 계면에서 수증기의 분해반응에 의한 분극 저항이 증가하는 것으로 판단된다. 실제 900 °C에서 YSZ 전해질의 전기전도도를 고려할 때, 전극면적이 1.5 cm<sup>2</sup>에 두께가 1 mm 인 전해질에 의한 저항은 10 Ω 이하일 것이나 10 mA에서 걸리는 전압은 1.6 V 정도로 셀의 저항이 100 Ω 이상이 된다. 이는 비교적 작은 전류에서 이미 분극에 의한 저항이 수증기 전해특성을 결정하는 것을 의미한다. 한편 높은 전류값에 의한 수증기 전해반응에서 셀에 인가된 전압이 점차 감소하는 것은 수소의 발생에 의해 환원분위기가 만들어지면서 NiO가 Ni로 환원되어 전극저항이 점차 감소하기 때문으로 생각된다.

Fig. 3의 (b)는 NiO를 양극으로 사용하고, Pt를 음극으로 사용한 (+)NiO/YSZ/Pt(-) 전해셀에 의한 수증기 전기분해 결과를 나타낸 것이다. 즉 Pt 전극으로 수증기가 함유된 Ar 가스를 주입하고 NiO 전극으로 산소가 발생하도록 하였다. Fig. 2의 (a)의 결과와는 달리 전해셀에 인가되는 전압이 비교적 높아 50 mA의 전류에 의해 걸리는 전압이 5 V 이상으로 높게 나타났다. 또한, 일정한 전류를 인가할 때 셀에 걸리는 전압의 크기가 시간에 따라 점차 증가하는 정반대의 양상을 보였다. 이는 수소에 의해 환원되었던 Ni이 다시 산화

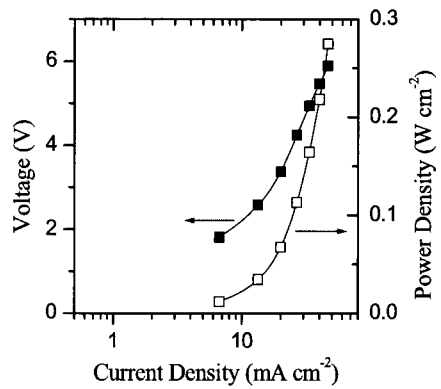
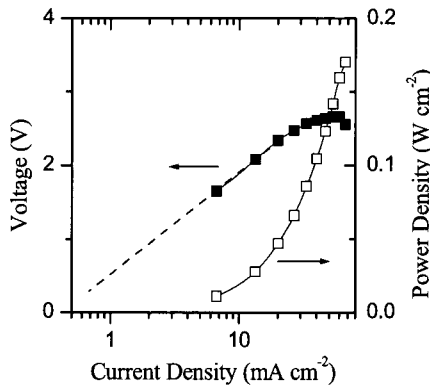
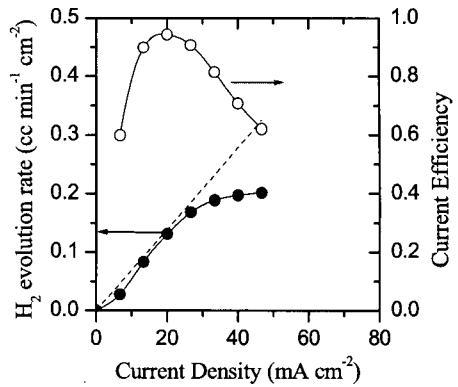
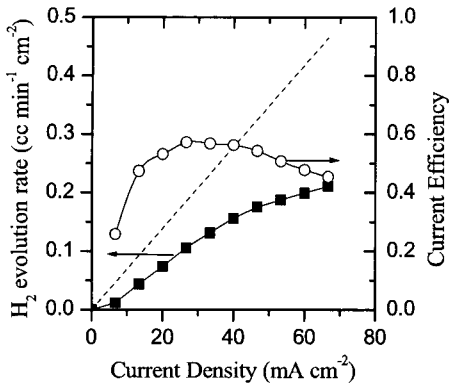


Fig. 4 (a) H<sub>2</sub> evolution rate (dashed line: theoretical H<sub>2</sub> evolution rate calculated by Faraday's law) and (b) V-I characteristics by (-)[Ar+1%H<sub>2</sub>O]NiO/YSZ/Pt [Ar](+)

Fig. 5 (a) H<sub>2</sub> evolution rate (dashed line: theoretical H<sub>2</sub> evolution rate calculated by Faraday's law) and (b) V-I characteristics by (+)[Ar]NiO/YSZ/Pt[Ar+1% H<sub>2</sub>O](-)

되어 NiO가 되면서 전극의 저항이 점차 증가하기 때문에 생각된다.

Fig. 4의 (a)는 (-)NiO/YSZ/Pt(+)의 수증기 전해실험에 의해 측정된 산소분압(Fig. 3의 (a))으로부터 열역학적 계산에 의해 H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O의 비율을 구하고 주입된 수증기양으로부터 수소의 발생량을 전류밀도에 따라 구한 결과이다. 그래프에서의 점선은 Faraday 법칙에 의해 구한 이론적인 수소발생량을 표시한 것이다. 전류밀도를 약 70 mA/cm<sup>2</sup> 까지 증가시키에 따라 수소 발생량은 0.2 cc min<sup>-1</sup>cm<sup>-2</sup> 까지 증가하였다. 그러나 전류밀도를 증가시킬수록 이론적인 값에 비해 전류의 효율은

일정 전류값 이상에서 다소 감소하는 경향을 보였다. 이에 따라 전류효율은 전류밀도가 약 25 mA/cm<sup>2</sup> 일 때 60 %의 최대값을 보였다.

(-)NiO/YSZ/Pt(+) 셀에 의한 수증기전해 과정에서 셀에 인가된 전압과 전류밀도로부터 전력밀도를 계산한 결과를 Fig. 4 (b)에 나타내었다. 전류의 증가에 의해 인가전압은 다소 증가하나 약 2.3 V 부근에서 완만한 변화를 보인다. 전류밀도가 약 40 mA/cm<sup>2</sup>로 증가하기까지의 전류-전압곡선은 전형적인 Tafel 방정식(식 3)을 따르는 것으로 보인다. 즉 높은 과전압에서 전류의 로그값과 전압이 직선적인 변화를 보인다는 것이다.

$$i = i_0 \exp \left[ \frac{(1 - \alpha_{cathodic}) z F \eta}{RT} \right] \quad (3)$$

Fig. 5의 (a)와 5의 (b)는 (+)NiO/YSZ/Pt(-)의 수증기 전해실험의 결과를 비교한 결과이다. 이 경우 (-)NiO/YSZ/Pt(+)에 비해 비교적 높은 전류 효율을 보여 20 mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도에서는 90 % 이상의 전류효율을 얻을 수 있으나 (Fig. 5의 (a)), 전류를 증가시킬수록 급격히 감소하는 경향이 있다. 또한 전류-전압곡선(Fig. 5의 (b))으로부터 셀에 인가되는 전압이 매우 높아 전력소모가 훨씬 높음을 알 수 있다. 이러한 결과는 Fig. 4의 (b)에서 시간에 따라 점차적으로 전압이 증가하는 경향을 고려할 때, 장시간 수증기 전해반응을 유지할 때 소모되는 전력이 지속적으로 증가할 것을 예상할 수 있다.

낮은 전류밀도에서의 높은 전류효율을 나타내는 것은 Pt에서 수증기의 전해반응에 의한 분극 저항이 Ni의 경우보다 작기 때문으로 생각된다. Eguchi 등<sup>5)</sup>은 음극으로서 Pt과 Ni-YSZ를 사용하였다. 그리고 양극으로서 고체산화물 연료전지의 대표적인 양극물질로 알려진 La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>MnO<sub>3</sub>와 La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>CoO<sub>3</sub>를 사용하여 수증기 전해실험을 수행하였다. 그 결과로서 Ni의 분극저항이 Pt에 비해 매우 높으며, Pt를 음극으로 사용하고 La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>CoO<sub>3</sub>를 양극으로 사용할 때 분극저항을 최소화 할 수 있다고 보고하였다. 이러한 결과는 고체산화물 연료전지의 경우 연료극(음극)으로서 사용되어온 Ni의 경우 수소에 대해 높은 활성을 가지므로 전극반응에 의한 전기화학적 저항이 낮지만, 수증기에 대한 활성은 Pt에 비해 낮다는 것을 의미한다. 그러나 높은 전류밀도에서는 Ni의 산화에 의해 생성된 NiO 높은 저항 및 분극저항 때문에 높은 전력소모를 유발한다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 SOFC에서 대표적인 음극물질

로서 사용되고 있는 NiO를 이용하여 NiO/YSZ/Pt 전해셀을 구성함으로써 900 °C에서의 수증기 전해 실험을 수행하였다. 수증기 전해과정에서 발생된 수소의 양은 Lambda probe를 이용하여 기전력을 연속적으로 측정하여 계산된 산소분압으로부터 효과적으로 산출되었다.

또한, 수증기의 주입방향과 전류의 방향을 바꿈으로써 NiO(혹은 Ni)와 Pt에 의한 수증기 전해 특성을 비교 관찰하였다. (-)NiO/YSZ/Pt(+)의 경우 비교적 낮은 전류효율을 보이나 전형적인 Tafel 식에 의한 전류-전압 특성을 보였으며 비교적 낮은 전력소모를 나타내었다. (+)NiO/YSZ/Pt(-)의 경우에는 낮은 전류에서는 Pt의 낮은 분극저항 때문에 비교적 높은 전류효율을 보였다. 그러나 전류밀도를 증가시킬수록 Ni의 산화반응에 의해 저항이 점차 증가하여 전력소모가 증가하는 경향을 나타내었다. 이러한 결과는 Ni의 경우 고체산화물 연료전지에 있어서 낮은 분극저항을 보임에도 불구하고 수증기 전해반응에 있어서는 Pt에 비해 열등한 성질을 갖는다는 것을 의미한다. 그러나 Pt은 고가의 귀금속이므로 대량의 수소제조를 위한 셀의 구성 재료로서는 다른 수소제조기술에 비해 경제적인 관점에서 경쟁력을 갖지 못한다. 따라서 낮은 산소분압에서 보다 저가의 산화물 전극을 이용하여 분극저항을 줄이는 연구가 필요할 것으로 생각된다.

#### 후 기

본 연구는 과학기술부의 지원으로 수행하는 21세기 프론티어 연구개발 사업의 일환으로 한국에너지기술연구원 수소에너지 사업단의 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

- 1) B. Yildiz and M.S. Kazimi, "Efficiency of hydrogen production systems using alternative

- nuclear energy technologies", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 31, 2006, pp. 77-92.
- 2) 심규성, 김창희, 박기배, "물의 전기분해에 의한 수소 제조기술과 경제성 분석", *한국 수소 및 신에너지학회 논문집*, Vol. 15, No. 4, 2004, pp. 324-332.
  - 3) H. Iwahara, "Hydrogen pumps using proton-conducting ceramics and their applications", *Solid State Ionics*, Vol. 125 1999, pp.271-278.
  - 4) K. Kreuer, "On the development of proton conducting materials for technological applications", *Solid State Ionics*, Vol. 97, 1997, pp. 1-15.
  - 5) K. Eguchi, T. Hatgishi, and H. Ara, "Power generation and stram electrolysis characteristics of an electrochemical cell with a zirconia- or ceria-based electrolyte", *Solid State ionics*, Vol. 86-88, 1996, pp. 1245-1249.