Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society(2012. 4), Vol. 23, No. 2, pp. 117~124
DOI: http://dx.doi.org/10.7316/KHNES.2012.23.2.117

알칼리 수전해용 전극에 관한 연구

최호상[1] · 임두순[2] · 유철휘[2] · 김재철[2] · 황갑진[2†]
[1]경일대학교 화학공학과, [2]호서대학교 일반대학원 그린에너지 공학과

Study on the Electrode Characteristics for the Alkaline Water Electrolysis

HOSANG CHOI[1], DOOSOON YIM[2], CHEOLHWE RHYU[2], JAECHUL KIM[2], GAB-JIN HWANG[2†]
[1]Dep. Chemical Engineering, Kyungil University, Gyeongsan-si 712-701, Korea
[2]Grad. School, Dep.Grenn Energy, Hoseo University, Asan City 336-795, Korea

Abstract >> Alkaline electrolysis needs the electrode having a low overvoltage and good corrosion resistance in alkaline solution such as KOH and NaOH, for the oxygen and hydrogen production. The commercial materials such as SUS(stainless steel)-316, Ni and NiFe were evaluated for the electrode in alkaline electrolysis. The test solution for the alkaline electrolysis used 1~9M NaOH and 1~9M KOH. The voltage increased with an increase of current density in each solution. As for the 15wt.% (about 5M) NaOH, the voltage of the tested electrode under the current density of 1.8A/cm^2 showed the almost same value. The voltage over the current density of 1.8A/cm^2 deceased in the order: Ni≒NiFe<SUS-316. As for the 30wt.% (about 7M) KOH, the voltage of the tested electrode under the current density of 1.8A/cm^2 showed the almost same value. The voltage over the current density of 1.8A/cm^2 deceased in the order: NiFe<Ni≒SUS-316. From the results, it was estimated that NiFe and Ni was suitable as the electrode for the alkaline water electrolysis using NaOH and KOH electrolyte.

Key words : Hydrogen production(수소제조), Alkaline water electrolysis(알칼리 수전해), Electrode(전극), Electrode property(전극특성), Hydrogen(수소)

1. 서 론

화석연료 사용에 의한 범지구적인 환경문제와 이를 해결하기 위한 대책의 하나로 청정하고 재생가능한 수소에너지의 개발과 이용에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 수소에너지는 청정에너지로서 2차 에너지원이고, 에너지담체로도 사용이 가능하다.

수소에너지는 수소의 제조, 저장, 이용기술에 관한 연구가 같이 진행되어야, 전 세계적으로 진행되고 있는 수소에너지 경제 사회로의 진입이 가능할 것이다.

수소제조 방법 중에서, 특히, 수전해를 이용한 방법은 신재생 에너지원과의 접목을 고려할 때 가장 효율적이고 실용적인 방법으로 여겨지고 있다[1]. 수전해 수소제조 기술은 전기를 이용하여 수소를 물로부터 직접 제조하는 방법으로, 화석연료 이용 제조방법과 비교하여 수소를 제조할 때 지구환경 오염물질인 이산화탄소의 배출이 없다.

30Nm^3/hr의 수소제조 용량을 기준으로 수증기 개질 과 알칼리 수전해의 수소제조 가격을 비교해 보

†Corresponding author : gjhwang@hoseo.edu
[접수일 : 2012.3.20 수정일 : 2012.4.18 게재확정일 : 2012.4.27]

면 알칼리 수전해가 18,403원/Kg-H_2, 수증기개질 방법이 21,412원/Kg-H_2이며, 알칼리 수전해가 수증기 개질보다 수소제조 가격 면에서 유리한 것으로 나타난다[2].

수전해 방법 중에서 알칼리 수전해는 오래전부터 알려진 수소제조 방법으로 전해액으로 20~30wt.%의 KOH 혹은 15~20wt.%의 NaOH용액을 사용하며, 셀은 수산화이온(OH^-) 만을 선택적으로 통과시키는 격막, 그리고, 수소와 산소를 발생시키는 전극으로 구성된다[3].

알칼리 수전해용 전극으로는 산소 또는 수소 발생 시 과전압이 낮고, 내식성이 큰 물질이 필요하다. 또한 전극은 수전해 장치의 전압효율을 높이기 위해서 사용하는 전해액에 대해 낮은 저항 값을 가지지 않으면 안 된다[3].수전해의 경우 산소가 발생하는 양극에서 전극의 내식성이 문제가 되며, 양극에서의 과전압에 의한 효율 저하를 해결해야 한다. 최근 이러한 문제점을 해결하기 위해 많은 연구가 진행되고 있다. 전극으로는 Ni, Co, Fe, Cu와 같은 금속 또는 합금이 많이 이용되고 있다. 수소가 발생하는 음극용 전극으로 Ni-Cu-Fe를 1M NaOH 수용액에서 실험한 결과, 353K에서 0.15V의 낮은 과전압을 보인다고 보고하고 있다[4]. 또한 산소가 발생하는 양극용 전극으로 다공성 Co-Ni를 제작하여 1M NaOH 수용액에서 실험한 결과, 0.35~0.53V의 낮은 과전압을 보인다고 보고하고 있다[5].

본 연구에서는 알칼리 수전해용 전극으로 사용하기 위해 시판중인 stainless steel과 Ni계열 메탈의 특성평가 연구를 진행하였다. 특성평가는 1~9M(mol/L)의 KOH와 NaOH 수용액을 전해액으로 하고 산소가 발생하는 양극을 가정하여 전류밀도에 따른 전위를 측정함으로서 진행하였다.

2. 실 험

2.1 전극

시판중인 3종류의 메탈의 전극 특성을 측정하여, 알칼리 수전해용 전극으로서 사용가능성에 대해 평가하였다.

Table 1 3types of commercial electrode

Company	Electrode material	Thickness (mm)
Johnson Mattey	Ni foil (99.5%)	1.05
(주)이엠코리아	SUS-316	0.90
TDK	NiFe (NiO:11wt.% Fe_2O_3:89wt.%)	1.00

Table 1은 본 연구에서 평가한 시판의 전극을 나타낸다.

2.2 전해액

전극의 전압을 측정하기 위하여 측정용 전해액으로 1~9M(mol/L) KOH(93.0%, DAEJUNG), 1~9M NaOH(97%, KANTO) 수용액을 제조하여 사용하였다.

2.3 전극 특성 평가

Fig. 1은 전극의 전기화학적 특성 측정 실험 장치를 나타낸다.

백금 메쉬를 비교전극(counter electrode)으로 사용하였고, 측정전극을 비교전극과 같이 전해액이 담겨있는 비이커에 설치하였다. 전극의 면적은 0.64cm^2 이었다. 전위를 측정하기 위해 다른 쪽 비이커에 같은 전해액을 주입하고, 염교로 연결한 뒤 기준전극(Ag/AgCl)을 이용하였다. 비교전극과 측정전극은 백

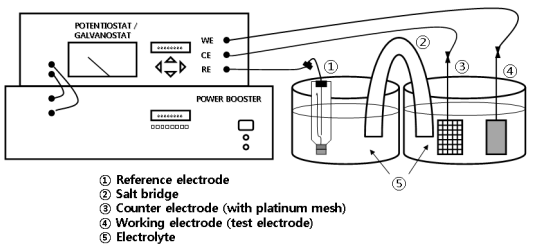


Fig. 1 Experimental set-up for the electrochemical property measurement of electrode

금 와이어로 체결하여 정전류/정전압계에 연결하였다.

염교(salt bridge)는 3.5M의 KCl(99.5%, YAKURI) 포화수용액과 한천을 1:4 비율로 혼합한 뒤, 전극의 전압에 영향을 주는 기포가 발생하지 않도록 주의하면서 실리콘 튜브에 주입하고 상온에서 건조하여 제작하였다[6].

전극의 전기화학적 특성은 전류를 10mA～2A로 10초 동안 인가하면서 전위를 측정함으로서 진행하였다.

또한 측정이 종료한 뒤 SEM(scanning electron microscope)을 이용하여 전극 표면을 관찰함으로서 부식여부를 확인하였다.

3 실험 결과 및 고찰

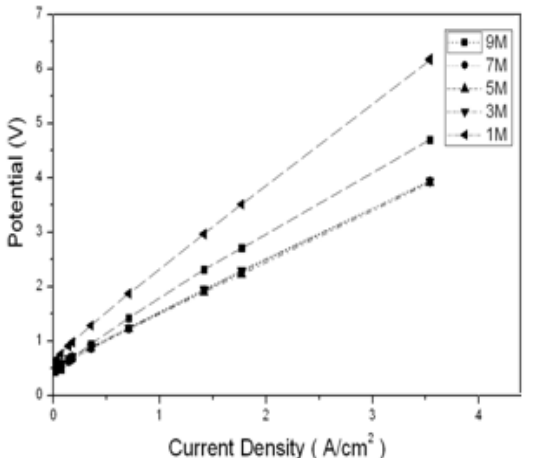
3.1 전극의 전기화학적 특성

Fig. 2는 1～9M NaOH 전해액 에서 측정한 SUS-316, Ni, NiFe전극의 전류밀도에 따른 전위 변화를 나타낸다.

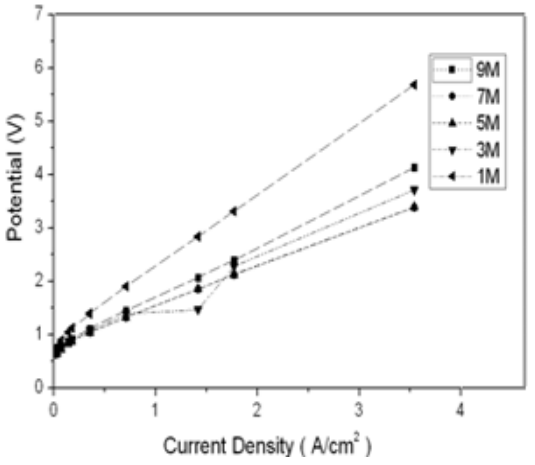
그림을 보면 알 수 있듯이, 각 전극에서의 전위는 전류밀도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 보였다. 또한 측정한 전극의 전위는 1M과 9M NaOH 전해액에서 가장 높은 값을 보였다. 이는 NaOH 수용액의 경우 실온에서 전도도가 가장 좋은 영역이 약 15wt.%(약 5M)임을 보여주는 결과이다[3]. 즉, 1M과 9M의 NaOH 수용액의 전도도가 높기 때문에 다른 조성의 전해액보다 전극의 전위도 높게 나타났다고 판단된다.

SUS-316전극의 경우, 전류밀도에 따른 전위는 3M, 5M, 7M NaOH 전해액에서 모두 거의 비슷한 값을 보였다. Ni전극의 경우, 전류밀도에 따른 전위는 5M과 7M NaOH 전해액에서 거의 비슷한 값을 보였으나 3M NaOH 전해액에서 약간 높은 값을 보였다. NiFe전극의 경우, 전류밀도에 따른 전위는 3M>5M>7M NaOH 전해액 순서로 낮은 값을 보였다.

Table 2는 15wt.%(약 4.7M≒5M) NaOH 전해액을 이용하여 1.8과 3.5A/cm^{2}의 전류밀도에서 측정한 각

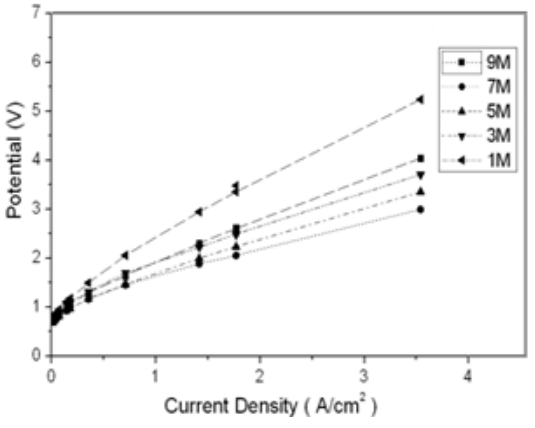


(a) SUS-316



(b) Ni

Current Density (A/cm^2)



(c) NiFe

Fig. 2 The relationship between the current density and potential in each electrode tested in each mol concentration of NaOH electrolyte

Table 2 The potential value of electrode at the current density of 1.8 and 3.5 A/cm^2 tested in 5M NaOH electrolyte

Kind of electrode	Potential (V)	
	Current density (A/cm^2)	
	1.8	3.5
SUS-316	2.2	3.9
Ni	2.1	3.4
NiFe	2.2	3.4

전극의 전위 값을 나타낸다.

1.8A/cm^{2}의 전류밀도와 5M NaOH 전해액에서의 측정한 각 전극의 전위 값은 거의 비슷한 값을 보였다. 3.5A/cm^{2}의 전류밀도와 5M NaOH 전해액에서의 측정한 각 전극의 전위는 SUS-316이 높은 값을 보였으며, Ni와 NiFe는 거의 비슷한 값을 보였다.

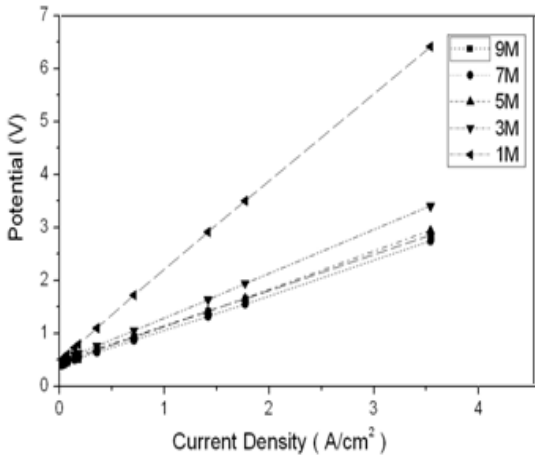
이 결과로부터, NaOH 전해액을 사용하는 알칼리 수전해를 높은 전류밀도에서 운전할 경우 전극의 전위 측면에서 Ni, NiFe를 전극으로 사용하는 것이 유리하다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 3은 1~9M KOH 전해액 에서 측정한 SUS-316, Ni, NiFe전극의 전류밀도에 따른 전위 변화를 나타낸다.

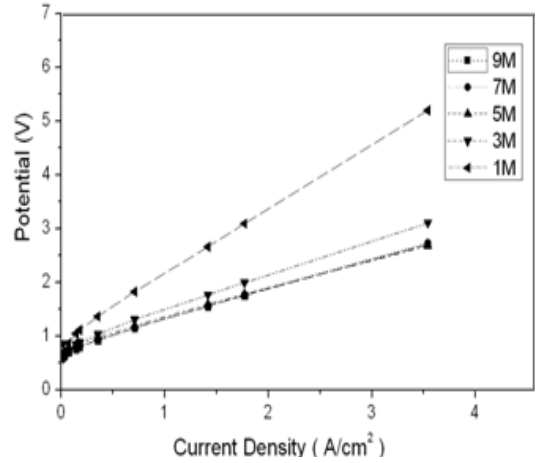
그림을 보면 알 수 있듯이, 각 전극에서의 전위는 전류밀도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 보였다. 또한 측정한 전극의 전위는 1M KOH 전해액에서 가장 높은 값을 보였다. 이는 1M KOH 전해액의 전도도가 다른 농도의 전해액과 비교하여 높기 때문에 전극의 전위도 높게 나타났다고 판단된다.

SUS-316전극의 경우, 전류밀도에 따른 전위는 3M KOH 전해액에서 약간 높게 나타났고, 5M, 9M KOH 전해액에서 거의 비슷한 값을 보였으며, 7M KOH 전해액에서 제일 낮은 값을 보였다. Ni전극의 경우, 전류밀도에 따른 전위는 3M KOH 전해액에서 약간 높게 나타났고, 5M, 7M, 9M KOH 전해액에서 거의 비슷한 값을 보였다. NiFe전극의 경우, 전류밀도에 따른 전위는 9M>3M>5M>7M KOH 전해액 순서로 낮은 값을 보였다.

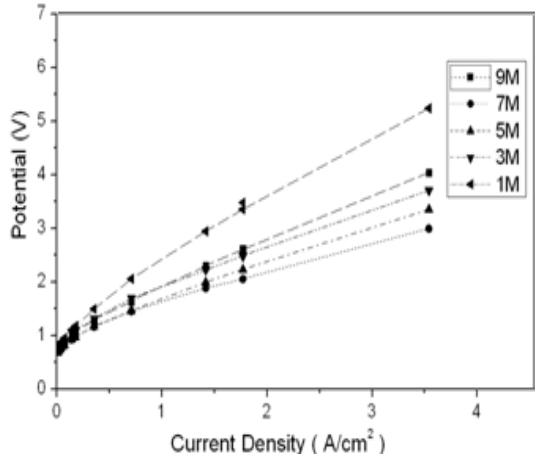
Table 3은 7M(약 30wt.%) KOH 전해액을 이용하여 1.8과 3.5 A/cm^{2}의 전류밀도에서 측정한 각 전극



(a) SUS-316



(b) Ni



(c) NiFe

Fig. 3 The relationship between the current density and potential in each electrode tested in each mol concentration of KOH electrolyte

Table 3 The potential value of electrode at the current density of 1.8 and 3.5 A/cm^2 tested in 7M KOH electrolyte

Kind of electrode	Potential (V)	
	Current density (A/cm^2)	
	1.8	3.5
SUS-316	1.6	2.8
Ni	1.7	2.7
NiFe	1.8	2.5

의 전위 값을 나타낸다.

1.8 A/cm^{2}의 전류밀도와 7M KOH 전해액에서의 측정한 각 전극의 전위 값은 조금씩 다른 값을 보이고 있으나, 크게 높거나 낮은 값은 보이지 않았다. 3.5 A/cm^{2}의 전류밀도와 7M KOH 전해액에서의 측정한 각 전극의 전위는 NiFe가 낮은 값을 보였으며, Ni와 SUS-316은 거의 비슷한 값을 보였다.

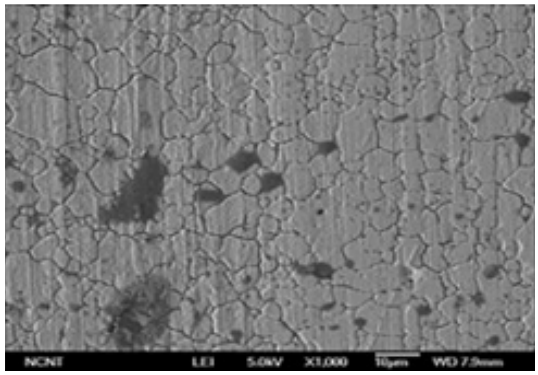
이 결과로부터, KOH 전해액을 사용하는 알칼리 수전해를 높은 전류밀도에서 운전할 경우 전극의 전위 측면에서 NiFe를 전극으로 사용하는 것이 유리하다는 것을 알 수 있었다.

3.2 전극의 모폴로지

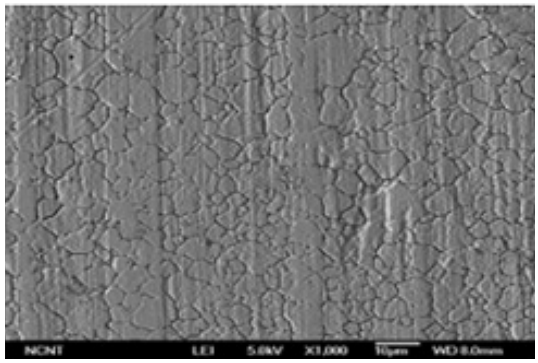
Fig. 4는 SUS-316의 KOH, NaOH 전해액에서 전극 특성 평가 전후의 SEM 사진을 나타낸다.

KOH 전해액에서 전극 특성 측정한 후의 SUS-316의 표면은 측정 전과 비교하여, 약간 치밀해지는 것을 알 수 있었다. 이는 표면에서 부식이 일어나기 때문이라고 판단된다. NaOH 전해액에서 전극 특성 측정한 후의 SUS-316의 표면은 측정 전과 비교하여, 약간 치밀해지면서 표면에 무엇인지는 확실히 알 수 없지만 결정들이 형성 되어 있는 것을 알 수 있었다. SIMS(secondary ion mass spectroscopy)에 의해 분석한 결과, 표면에서부터 내부까지 Na가 검출되었다. 이는 표면에서 부식이 일어나면서 Na가 SUS-316의 내부까지 침투해 들어간 것으로 판단되며, 이에 따라 표면에도 결정이 형성된 것으로 판단된다.

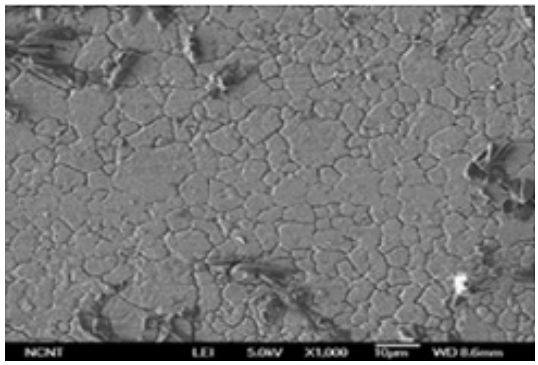
이 결과로부터 NaOH 또는 KOH를 전해액으로 사용하는 알칼리 수전해의 전극으로 SUS-316을 사용할 경우, 전해 운전 중에 전극의 부식과 함께 전압의 상승이 예상되며, 이에 따른 전압효율의 저하가 예상된다.



(a) Original SUS-316



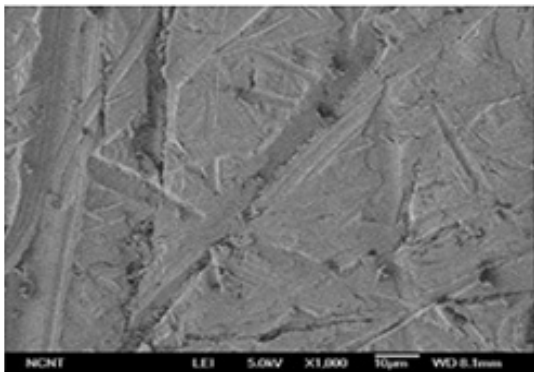
(b) After tested in KOH solution



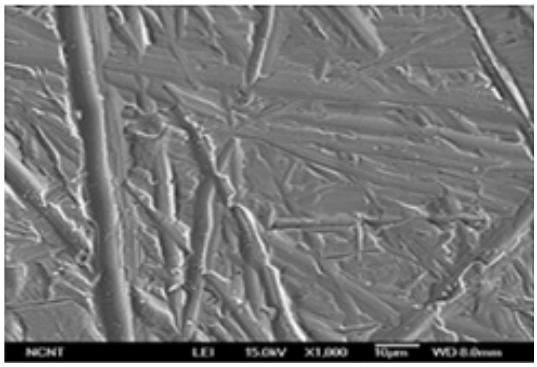
(c) After tested in NaOH solutior

Fig. 4 The surface SEM picture of SUS-316 before and after the electrode property test

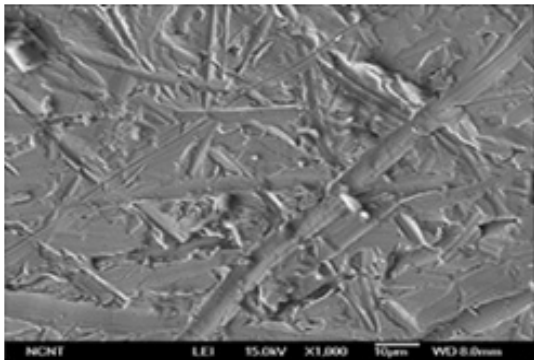
Fig. 5는 Ni의 KOH, NaOH 전해액에서 전극 특성 평가 전후의 SEM 사진을 나타낸다.



(a) Original Ni (99.5%)

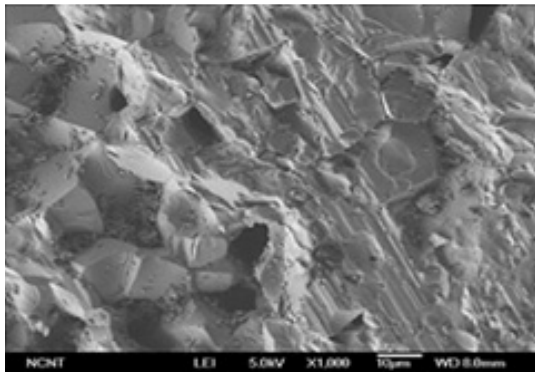


(b) After tested in KOH solution

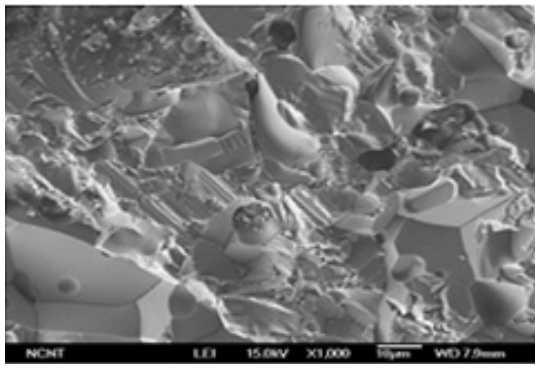


(c) After tested in NaOH solutior

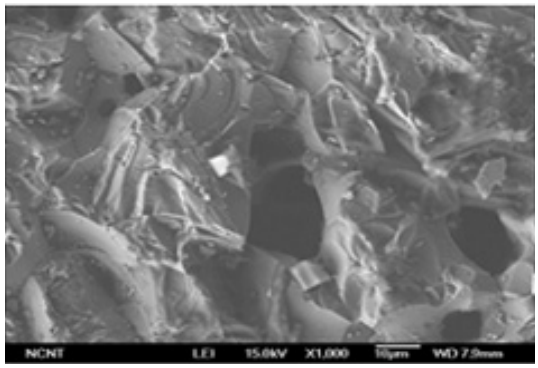
Fig. 5 The surface SEM picture of Ni before and after the electrode property test



(a) Original NiFe



(b) After tested in KOH solution



(c) After tested in NaOH solutior

Fig. 6 The surface SEM picture of NiFe before and after the electrode property test

사진을 보면 알 수 있듯이, KOH, NaOH 전해액에서 전극 특성 측정한 후의 Ni의 표면은 측정 전과 비교하여 크게 달라진 부분을 볼 수 없었다. 이는 Ni의 경우 전극의 부식이 사용하는 전해액에서 일어나지 않기 때문이다.

이 결과로부터 NaOH 또는 KOH를 전해액으로 사용하는 알칼리 수전해의 전극으로 Ni를 사용할 수 있을 것으로 판단된다.

Fig. 6은 NiFe의 KOH, NaOH 전해액에서 전극 특성 평가 전후의 SEM 사진을 나타낸다.

사진을 보면 알 수 있듯이, KOH, NaOH 전해액에서 전극 특성 측정한 후의 NiFe의 표면은 측정 전과 비교하여 크게 달라진 부분을 볼 수 없었다. 이는 NiFe의 경우 전극의 부식이 사용하는 전해액에서 일어나지 않기 때문이다.

이 결과로부터 NaOH 또는 KOH를 전해액으로 사용하는 알칼리 수전해의 전극으로 NiFe를 사용할 수 있을 것으로 판단된다.

이상의 결과로부터 본 연구에서 측정한 SUS-316, Ni, NiFe 전극 중에서 NaOH 전해액을 사용하는 알칼리 수전해의 전극으로는 Ni, NiFe가, KOH 전해액을 사용하는 알칼리 수전해의 전극으로 NiFe가 낮은 전위 값과 함께 유리하다는 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

알칼리 수전해용 전극으로 사용하기 위하여 시판중인 3가지 전극(SUS-316, Ni, NiFe)의 전기화학적 특성을 평가하였다. 전극의 전기화학적 특성평가는 1~9M KOH와 1~9M NaOH 전해액을 이용하여 0.018~3.5A/cm^{2}의 전류밀도 영역에서 전극의 전위를 측정함으로서 진행하였다. 또한 전극의 전기화학적 특성측정 전후의 표면변화를 SEM를 이용하여 측정하였다.

위의 실험으로부터 아래와 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1) 1~9M NaOH 전해액에서 측정한 전류밀도 변화에 따른 전위는 1M과 9M에서 가장 높은 값을 보였다.
2) 1.8A/cm^{2}의 전류밀도와 15wt.%(약5M) NaOH 전해액에서의 측정한 각 전극의 전위 값은 거의 비슷한 값을 보였으나, 3.5A/cm^{2}의 전류밀도와 15wt.%(약5M) NaOH 전해액에서 측정한 각 전극의 전위 값은 Ni≒NiFe<SUS-316 순서로 낮았다.
3) SEM을 이용하여 NaOH 전해액에서 전극의 전기화학적 특성 측정 전후의 표면을 관찰한 결과, SUS-316에서 부식이 일어나는 것을 확인 할 수 있었다.
4) 1~9M KOH 전해액에서 측정한 전류밀도 변화에 따른 전위는 1M에서 전압이 가장 높은 값을 보였다.
5) 1.8A/cm^{2}의 전류밀도와 30wt.%(약7M) KOH 전해액에서의 측정한 각 전극의 전위 값은 거의 비슷한 값을 보였으나, 3.5A/cm^{2}의 전류밀도와 30wt.%(약7M) KOH 전해액에서 측정한 각 전극의 전위 값은 NiFe<Ni≒SUS-316 순서로 낮았다.
6) SEM을 이용하여 KOH 전해액에서 전극의 전기화학적 특성 측정 전후의 표면을 관찰한 결과, SUS-316에서 약간의 부식이 일어나는 것을 확인 할 수 있었다.
7) 이상의 결과로부터 본 연구에서 측정한 SUS-316, Ni, NiFe 전극 중에서 NaOH 전해액을 사용하는 알칼리 수전해용 전극으로는 Ni, NiFe가, KOH 전해액을 사용하는 알칼리 수전해용 전극으로 NiFe가 낮은 전위 값과 함께 유리하다는 것을 알 수 있었다.

후 기

본 연구는 지경부 대구경북광역권 선도사업의“수소연료전지 사업”으로 추진된 것으로 지식경제부의 재정지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1) 황갑진, 강경석, 한혜정, 김종욱, “특허분석에 의한 수전해 수소제조 기술동향”, 한국수소 및 신에너지학회논문집, Vol. 18, No. 1, 2007, pp. 95-108.
2) 김봉진, 김종욱, 고현민, “국내 저온 수전해 수소생산의 경제성 평가”, 한국수소 및 신에너지학회 논문집, Vol. 22, No. 4, 2011, pp. 559-567.
3) 김종원, 최호상, 황갑진 등, “수소에너지”, 아진출판사, 서울, 2005, pp. 15-106.
4) M. J. Giz, M. C. Marengo, E. A. Ticianelli and E. R. Gonzalez, “Electrochemial and physical characterization of Ni-Cu-Fe alloy for chlor-alkali hydrogen cathodes”, ECLETICA, 28(2), 2003,

pp. 21-28.
5) E. B. Catro, S. G. Real and L. F. Pinheiro Dick, “Electrochemical charaterization of porous nikel-cobalt oxide electrodes”, Int. J. Hydrogen Energy, 29, 2004, pp. 255-261.
6) Gab-Jin Hwang and Haruhiko Ohya, “Preparation of cation exchange membrane as a separator for the all-vanadium redox flow battery”, J. Membr. Sci., 120, 1996, pp. 55-67.