

## 집전체에 따른 Ni-YSZ Cermet 기반의 가역적 고체산화물 연료전지를 이용한 고온 수증기 전기분해 특성

신의철\*, 안평안\*, 서현호\*, 이종숙\*<sup>†</sup>, 유지행\*\*, 우상국\*\*

\*전남대학교 신소재공학부, \*\*한국에너지기술연구원

## Current Collector Effects on High Temperature Electrolysis by Ni-YSZ Cermet Supported Solid Oxide Cells

EUICHOL SHIN\*, PYUNGAN AHN\*, HYUNHO SEO\*, JONGSOOK LEE\*<sup>†</sup>, JIHAENG YU\*\*, SANGKUK WOO\*\*

\*School of Materials Science and Engineering, Chonnam National University,  
Gwangju 500-757, Korea

\*\*Korea Institute of Energy Research, Daejeon 305-343, Korea

### ABSTRACT

Ni-YSZ supported button cells were prepared by spray-coating YSZ and screen-printing YSZ-LSM powder as an electrolyte and oxygen electrode on Ni-YSZ cermet disks. In order to identify the polarization loss mechanism in high temperature electrolysis current-voltage characteristics coupled with electrochemical impedance spectroscopy were investigated as a function of temperature, current load, and the humidity. The effects of the different current collectors of platinum and silver for oxygen electrodes were compared. With Ag current collector two polarization losses were distinguished. The high frequency component was attributed to the Ni-YSZ cermet which was less susceptible to temperature variation but increasing in loss with humidity. The lower frequency component was attributed to the LSM electrode. Platinum current collector led to a much lower polarization loss.

**KEY WORDS** : HTE(고온수전해), Polarization loss(분극손실), Current-voltage curve(전류-전압 곡선), Electrical impedance analysis(임피던스 분석), Ni-YSZ cermet(Ni-YSZ 써밋), Current collector(전류집전체), Platinum(백금), Silver(은)

### 1. 서 론

인류의 화석연료 사용으로 인한 환경적-경제적 손실에 대한 위기의식이 고조되고 있는 가운데 1960

년대 이후 한정된 화석연료의 고갈문제로 인해 선진국을 중심으로, 지속 가능한 대체에너지의 개발과 고효율 친환경 발전-동력 시스템을 찾고자 하는 노력이 이뤄지고 있다. 이러한 관점에서 수소는 연소과정에서 오염물질을 발생시키지 않는 에너지원으로서 값싼 제조방법을 찾기 위한 연구가 진행되

<sup>†</sup>Corresponding author : jongsook@jnu.ac.kr

[ 접수일 : 2010.10.13 수정일 : 2010.11.25 게재확정일 : 2010.12.17 ]

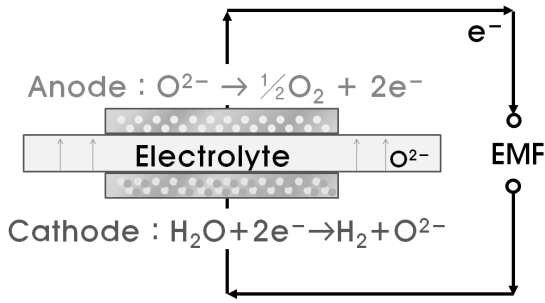


Fig. 1 Schematic representation of the high temperature water electrolysis.

고 있다. 1969년에 Spacil 등은<sup>1)</sup> 열역학적 이론에 바탕을 둔 고온 수전해(high temperature electrolysis, HTE)에 대한 기초적인 이론을 제시하였다. 물 분해 반응에 필요한 자유에너지는 반응온도가 올라감에 따라 감소하므로 수전해에 필요한 이론 전압은 감소하게 되고 따라서 고온 수전해는 저온보다 적은 전기에너지를 사용하게 된다는 내용이다.

관련 연구는 미국의 Idaho 국립 연구소 및 독일의 EIFER, 덴마크의 Risø 그룹이 선도적으로 이끌고 있고 지속적으로 투자를 하고 있는 상황이다. 통상 셀로부터 전류를 생산해내는 산화물 연료전지(SOFC)의 작동원리와는 반대로, 전류를 셀에 흘려줌으로써 물을 분해하는 고온 수전해에 있어서 단위 셀(cell)의 중요한 구성요소와 그 반응은 Fig. 1에 도식적으로 나타내었다.

이미 SOFC 모드에서의 집전체의 효과에 대해서는 Simner<sup>2)</sup> 등이 보고하였고, 그 전의 Wang<sup>3)</sup>과 Haanappel<sup>4)</sup> 등도 Ag와 Pt 집전체에 의한 SOFC 성능 향상에 대해 보고하였다. 그러나 물의 환원 반응이 수반되는 고 수증기 분압 환경에서의 집전체에 따른 분극저항에 관한 연구는 미진한 실정이며 본 논문은 Ag와 Pt 집전체를 사용한 SOEC 셀에서 여러 수증기 범위에 따른 전기화학적 거동 양상을 논의하였다.

## 2. 실험방법

NiO-YSZ 지지체는 압출을 해서 1150°C에서 가소

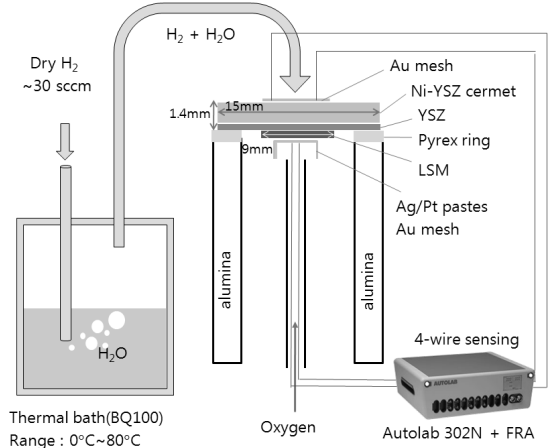


Fig. 2 Scheme of the experimental setup for solid oxide cell (SOC) testing.

결(pre-sintering) 하고, 전해질은 YSZ 상용분말과 (TZ-8YS, Tosoh, Japan) PVB(polyvinyl butyl)계 고분자 바인더를 섞고 alcohol을 소포제로 하여 24 시간 정도 ball-milling한 뒤 슬러리로 만들었다. 이후 압출한 Ni-YSZ 지지체를 슬러리로 dip-coating한 후 1400°C에서 공소결(co-firing) 하였다. 양극물 질로써 La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.21</sub>Mn<sub>1.02</sub>O<sub>3</sub>(LSM821, Rhodia E&C, US) 상용 분말을 이용하여 소결된 YSZ 막 위에 spray-coating 하여 NiO-YSZ|YSZ|LSM-YSZ(LSM:FYSZ 무게비 = 60:40) button 형 단전지를 제조하였다. 그리고 건조한 후, 다시 LSM 을 spray-coating 으로 1150°C에서 열처리함으로써 이중 층의 구조를 갖도록 하였다<sup>5)</sup>. 양극층의 면적은 약 0.38cm<sup>2</sup>(직경 0.7cm)가 되도록 하였다.

알루미늄 튜브와 샘플사이의 실링재로서 파이렉스 관을 1mm 두께로 얇게 잘라 사용하였고 약 700°C 부근에서 실링이 되는 것을 확인하였다. 집전체 따른 전기화학적 거동을 보기 위해 산소극에 silver (Ted Pella, USA) 및 platinum paste(Engelhard 6926)를 발랐다. 전기적 신호를 받기 위해 산소극과 수소극 위에 Au mesh, Ni-felt+Au mesh를 각각 대었다(Fig. 2). 제조된 단전지의 특성은 800°C ~ 850°C 온도범위에서 조사하였고, 수소/수증기와 산소를 각각 30cc/min의 유량으로 공급하였다. 전류-

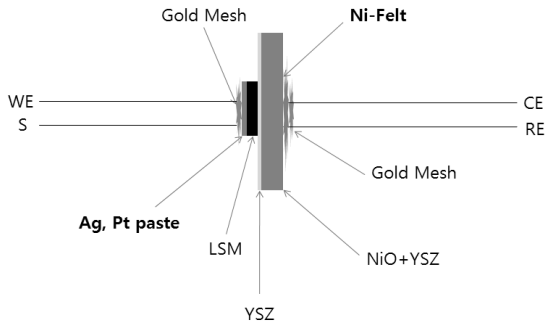


Fig. 3 Scheme of the solid oxide cell.

전압 및 임피던스는 AutoLab(PGSTAT 302N+FRA, Netherlands)으로 측정하였다. 전선의 ohmic 저항에 의한 전압강하를 배제하도록 4-wire 2-probe 방식으로 Au mesh에 연결하여 전극과의 기계적인 접촉이 이루어지도록 설계하였다(Fig. 3). 수증기는 Thermal bath(BQ100, Japan)에 수소를 통과시켜서 5~50%의 수증기를 머금을 수 있게 하였다. 가스라인 내부에서 수증기가 응결되는 것을 막기 위해 열선(heating tape)으로 감아 이론값과 같은 포화 수증기압을 갖도록 하였다.

### 3. 결과 및 논의

#### 3.1 Ni-YSZ cermet과 전해질의 미세구조

SOFC/SOEC 단전지의 중요한 요소 중의 하나는 치밀한 전해질 막을 얻는 것이다. 전해질 막 내의 기공(pore)을 줄임으로써 높은 이온전도도를 얻을 수 있다. 이론적인 Nernst 전압(식 (1))에 가까운 OCV(open circuit voltage)를 구현함으로써 성능을 높일 수 있기 때문이다<sup>6)</sup>.

$$E = \left( \frac{RT}{4F} \right) \exp \left( \frac{PO_2^{cathode}}{PO_2^{anode}} \right) \quad (1)$$

Fig. 4에서 비교적 치밀한 형태의 YSZ 단면(A)과 표면구조(B)를 볼 수 있고, Ni-YSZ 층과 LSM/YSZ 층이 잘 접합되어 있음을 살펴볼 수 있었다.

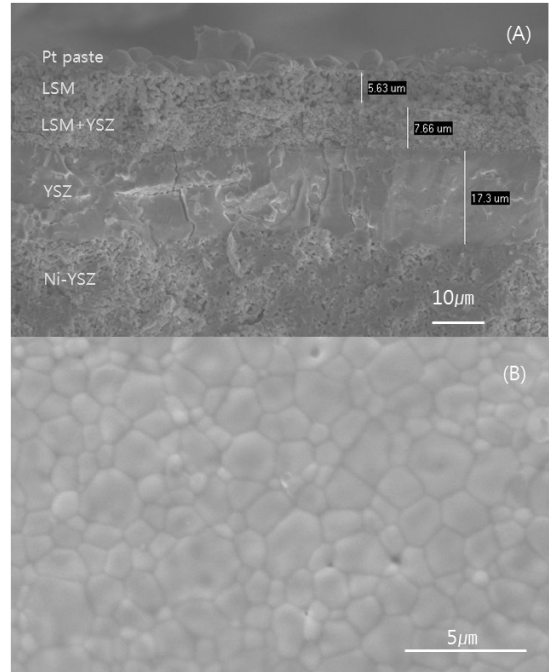


Fig. 4 SEM micrographs of (a) cross-section and (b) top surface of YSZ film prepared by spray-coating YSZ powder on NiO-YSZ substrate pre-sintered at 1200°C and co-firing at 1400°C for 3h.

### 3.2 집전체 종류에 따른 전기화학적 거동 비교

#### 3.2.1 Ag paste 집전체

Fig. 5에서 Ag paste 집전체를 이용한 셀이 Pt paste를 이용한 것 보다 더 큰 분극저항을 보였다. 이는 Ag의 비교적 낮은 녹는점 961°C 때문에 850°C의 고온상황에서 뭉침 현상으로, 삼상계면(three phase boundary)의 감소로 인한 것으로 보이나 Simner 등<sup>2)</sup>의 Ag-LSCF 실험과 더불어 정확한 메커니즘에 대한 연구가 필요한 실정이다.

산소극(LSM)에 Ag paste 집전체를 써서 800°C에서 850°C에서 임피던스를 측정하고, 그 데이터의 신뢰성을 판단하기 위해 Kramers-Kronig relation<sup>8)</sup>(KKR)을 이용한 Kramers-Kronig test<sup>9)</sup>(KK-test)를 실시하였다. 측정 한 임피던스 데이터( $Z_i = Z_{re,i} + jZ_{im,i}$ )와 KK관계를 만족하는 모델 분산 함수간의,  $Z(w_i) =$

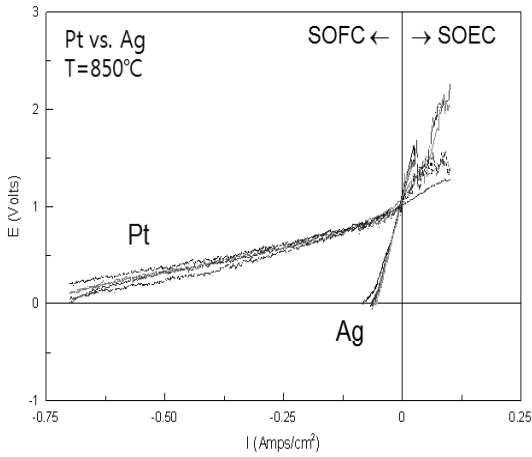


Fig. 5 Comparison of current-voltage performance with Pt paste and Ag paste for current collector.

$Z_{re}(w_i) + jZ_{im}(w_i)$  (model dispersion function) 편차를(discrepancy). 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\Delta_{re,i} = \frac{Z_{re,i} - Z_{re}(w_i)}{|Z(w_i)|} \quad (7)$$

$$\Delta_{im,i} = \frac{Z_{im,i} - Z_{im}(w_i)}{|Z(w_i)|} \quad (8)$$

Fig. 6에서 온도 증가에 따른 임피던스 변화가  $10^6 \sim 10^4$ Hz대의 주파수에서는 큰 차이를 보이지 않으나,  $10^2 \sim 10^1$ Hz대의 주파수에서는 셀 저항이 큰 폭으로 감소함을 보여주고 있다. 이는 온도에 따른 영향을 작게 받는 Ni-YSZ cermet과 크게 받는 산소극의 임피던스를 각각 보여주고 있다.

Fig. 7의 KK-test 결과에서는  $10^6 \sim 10^1$ Hz대의 오차가  $\pm 0.5\%$  미만을 나타내고 있어 신뢰성이 있는 값으로 판단된다.  $10^0 \sim 10^{-1}$ Hz의 저주파수대에서는 큰 편차를 보이는데, 이는 낮은 AC 인가 전압(1mV)과 측정하는 도중 변하는 셀의 상황(수증기, 확산 등) 때문이라고 생각된다.

Fig. 8는 산소극과 수소극의 산화-환원 분위기에 따른 임피던스 변화 양상을 도시하였다. 실험 시작 시, 전체 저항은 약 400 Ω을 보였고(A graph), 수소로 환원 시작 20분 후 약 40Ω 정도로 낮아졌다(B

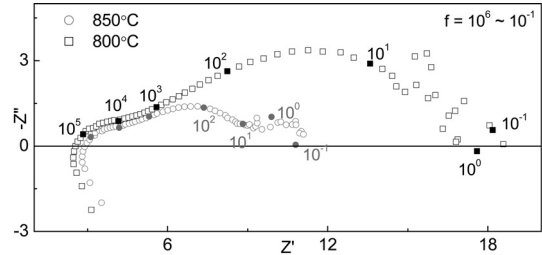


Fig. 6 Comparison of impedance spectra between 800°C and 850°C.

graph). 이 후 산소극에 산소를 흘려주며 측정할, 시간에 따른 셀의 전체 임피던스 값은 점차 감소함을 볼 수 있다. 수소-산소를 각 전극에 흘려준 뒤 16분 뒤의 전체 임피던스 값은 크게 변하지 않으나, 그래프의 모양이 바뀌는 것으로 보아 임피던스 각 성분의 양상이 바뀌고 있음을 살펴볼 수 있었다. 특히, 산소극의 저항 감소는 산소 공급을 통한 산소 활동도의 증가로 인한 것으로 생각할 수 있다. 산소활동도가 높아지면 산소공공이 채워져서 LSM의 이온 전도도와 확산계수는 낮아지겠지만 증가된 p-type 전도도가<sup>7)</sup> 전극의 분극 저항을 줄인다고 할 수 있다.

실험시작 이틀 후, 수소에 포함되는 수증기량을 3%에서 30%까지 변화시키며 임피던스(Fig. 10)와

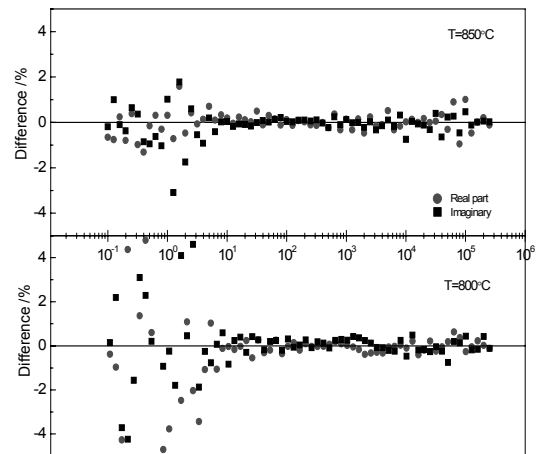


Fig. 7 KK-test residuals for a KK-test of the data in Fig. 5.

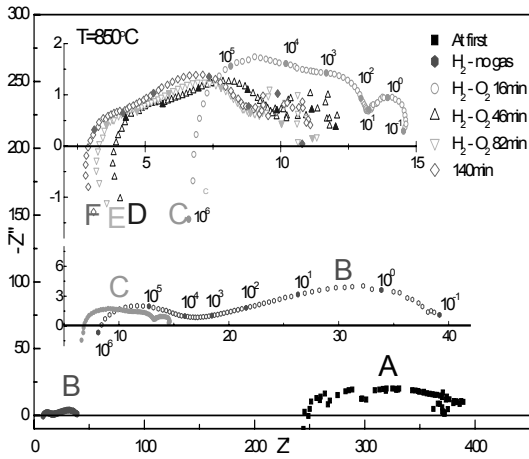


Fig. 8 Variation in impedance for an anode-supported cell (without reference electrode) due to changes in the anode or cathode gas composition.

전류-전압 곡선을 SOFC 모드와 SOEC 모드로 측정하였다(Fig. 9). SOEC에서의 수증기 양에 따른 임피던스 변화 양상은 뚜렷하게 구분되지 않았다. 그러나 Ni-YSZ의 전극저항이라고 생각되는 R1 성분이 수증기 양이 증가함에 따라 조금씩 커짐을 볼 수 있었고, 산소극(LSM) 요소라고 생각되는 R2의 크기는 조금씩 줄어드는 경향을 볼 수 있었다. 이는

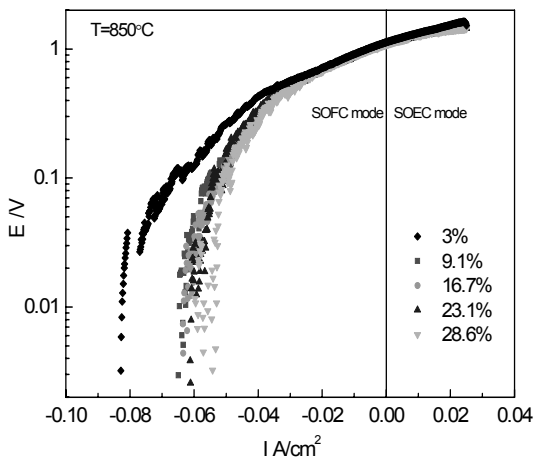


Fig. 9 Current-voltage curves in the fuel cell mode and electrolysis mode performed as function of the various partial pressure of steam supplied to the Ni-YSZ side of the cell.

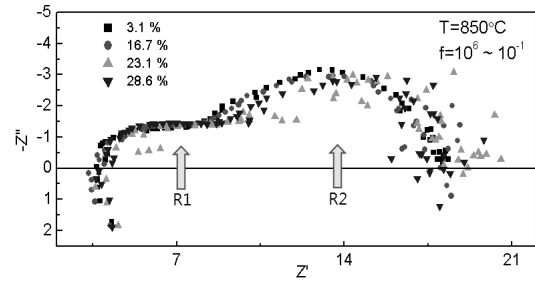


Fig. 10 Impedance of the cell operated in the electrolysis mode at 850°C, OCV condition as function of the steam amount.

높아진 수증기 분압으로 인한 산소분압의 증가로 Ni의 NiO로의 산화가 주된 이유로 보이며, 산소극의 경우는 증가한 산소 활동도의 효과로 보인다<sup>7)</sup>. 이러한 고수증기 분압하에서의 Ni-YSZ극의 열화 문제는 Yu 등의<sup>6)</sup>, NiO|YSZ|Pt 셀을 이용한 수증기 전해반응 실험에서도 언급되었다.

### 3.2.1 Pt paste 집전체

Fig. 11은 Pt paste를 산소극의 집전체로 써서 850°C에서 수증기 함량에 따른 전류-전압 곡선의 거동을 나타내었다. Ag paste 집전체의 실험과 같

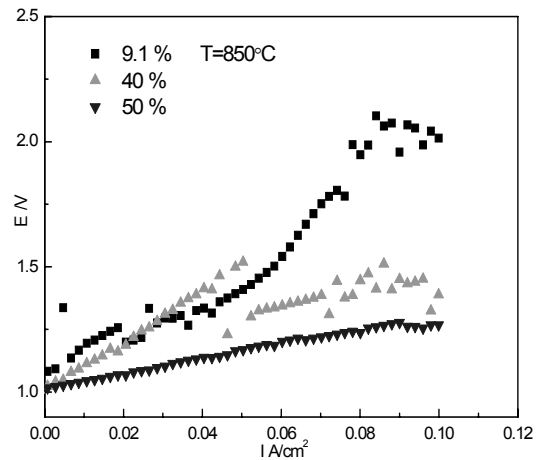


Fig. 11 Current-voltage curves in the electrolysis mode performed as function of the various partial pressure of steam supplied to the Ni/YSZ side of the cell.

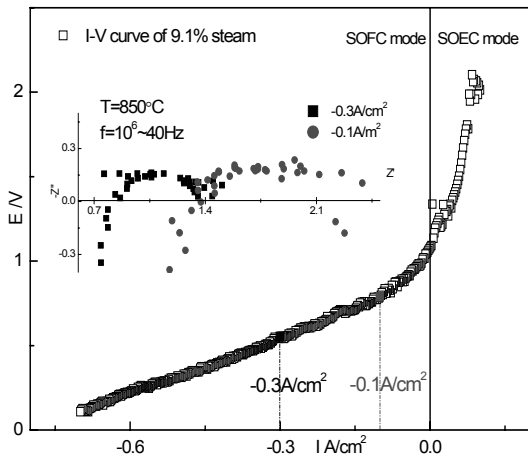


Fig. 12 Current-voltage curve and impedance spectra under 9.1% steam as a function of current density.

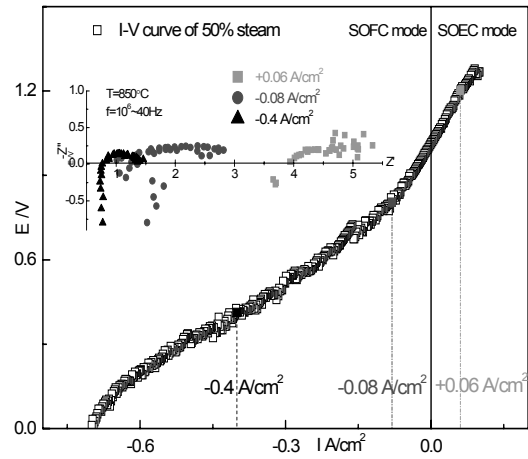


Fig. 13 Current-voltage curve and impedance spectra under 50% steam as a function of current density.

이 수증기 함량이 높아질수록 곡선의 기울기가 완만해지며 분극 저항이 작아짐을 볼 수 있었다.

Fig. 12과 Fig. 13에, 9.1%와 50% 수증기 함량의 분위기에서, 셀로부터 전류밀도를 걸어주거나 뽑아 내면서 측정된 임피던스를 전류-전압 곡선과 매칭 시킨 그래프를 나타내었다. SOFC 모드에서 셀로부터 빼내는 전류밀도가 증가함에 따라 셀 저항이 감소하는 경향과 더불어 50% 수증기 분위기에서 SOEC 모드의 비교적 큰 임피던스 값은, 전류-전압 곡선의 기울기와 비교하여 일치함을 볼 수 있다.

#### 4. 결 론

이번 Ni-YSZ|YSZ|YSZ-LSM|LSM 단전지 테스트는 800°C와 850°C에서 이루어졌으며, Ag paste와 Pt paste 집전체에 따른 SOFC/SOEC 모드에서의 성능을 비교해 볼 수 있었다. 또한 수증기 함량에 따른 임피던스 거동과 전류-전압 곡선의 차이를 살펴 볼 수 있었고 다음과 같은 결론을 내릴 수 있다.

- 1) 산소극(LSM)에서 SOFC / SOEC 성능이 집전체에 의해 크게 영향을 받는다.
- 2) Ag 집전체를 이용한 임피던스에서 두 개의 분극 요소를 관찰할 수 있었다. 고주파수에서의 요소

와 낮은 주파수의 요소 중 후자의 요소가 온도와 수증기 함량에 따라 크게 영향을 받았다.

- 3) Pt 집전체는 Ag 집전체보다 SOEC와 SOFC에서의 훨씬 적은 분극저항을 보였으며, Ag 집전체의 경우 습도에 따른 임피던스 변화 양상은 미미한 것으로 보였다.
- 4) 낮은 수증기 분압에서는 Pt 집전체와 Ag 집전체의 SOEC 분극 거동이 비슷하였지만 고 수증기 분압에서는 Pt 집전체의 분극저항이 Ag 집전체보다 더 작았음을 확인할 수 있었다.

#### 후 기

본 연구는 21C 프론티어 “고효율 수소 에너지 제조·저장·이용 기술 개발 사업”의 일환으로 추진된 것이며 교육과학기술부의 재정지원에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

- 1) H. S. Spacil, C. S. Tedmon, Jr., “Electrochemical Dissociation of Water Vapor in Solid Oxide Electrolyte Cells”, J. Electrochem. Soc., Vol. 116, 1969, pp. 1618-1627.
- 2) S. P. Simner, M. D. Anderson, L. R. Pederson,

- and J. W. Stevenson, "Performance Variability of La(Sr)FeO<sub>3</sub> SOFC Cathode with Pt, Ag, and Au Current Collectors", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 161, pp. 115-122.
- 3) S. Wang, T. Kato, S. Nagata, T. Honda, T. Kaneko, N. Iwashita, M. Dokiya, "Performance of a La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>-Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub>-Ag cathode for ceria electrolyte SOFCs", *Solid State Ionics*, Vol. 146, pp. 203-210.
  - 4) V. A. C. Haanappel, D. Rutenbeck, A. Mai, S. Uhlenbruck, D. Sebold, H. Wesemeyer, B. Röwekamp, C. Tropartz and F. Tietz, "The influence of noble-metal-containing cathodes on the electrochemical performance of anode-supported SOFCs", *J. Power sources*, Vol. 130, 2004, pp. 119-128.
  - 5) J. H. Yu, H. L. Lee and S. K. Woo, "Anode-supported Solid Oxide Fuel Cells Prepared by spin-coating", *J. Korean Ceramic Soc.* Vol. 44, No. 12, 2007, pp. 733-739.
  - 6) J. H. Yu, Y. W. Kim, S. W. Lee, D. W. Seo, K. S. Hong, I. S. Han and S.K. Woo, "Hydrogen production by the high temperature steam electrolysis of NiO/YSZ/Pt cell," *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 17, No. 1, 2006, pp. 62-68.
  - 7) F. W. Poulsen, "Defect chemistry modelling of oxygen-stoichiometry, vacancy concentrations, and conductivity of (La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>)<sub>y</sub>MnO<sub>3±δ</sub>", *Solid State Ionics*, Vol. 129, 2000, pp. 154-155.
  - 8) R. de L. Kronig, "On the theory of dispersion of X-rays", *J. Opt. Soc. Am.* Vol. 12, 1926, pp. 547-556.
  - 9) B. A. Boukamp, "Practical application of the Kramers-Kronig transformation on impedance measurements in solid state electrochemistry", *Solid State Ionics*, Vol. 62, 1993, pp. 131-141.