

상온 볼 밀링 및 소결을 이용한 고효율 고온 수전해용 Ni/YSZ 전극 제조 특성

채의석, 박근만, 홍현선, 추수태, 윤용승

Characteristics of Ni/YSZ electrode for HTE synthesized by ball milling and sintering

Ui-Seok Chae, Keun-Man Park, Hyun Seon Hong, Soo-Tae Choo and Yongseung Yun

1. 서론

수소는 석유탈황, 암모니아 제조 등 화학공업 부문에서 널리 사용되고 있으며, 우주항공산업의 연료, 반도체산업 분위기 가스, 연료전지 원료로도 사용되고 있다. 현재 주된 에너지원으로 사용 중인 화석 연료는 가격 상승과 고갈에 따른 문제와 사용 후 발생하는 NO_x, SO_x, 각종 분진 등과 같은 대기오염물의 배출과 이산화탄소에 의한 지구온난화 등에 따른 각종 환경 규제가 엄격해짐에 따른 대안으로 환경친화적 에너지원으로써 수소의 생산 및 제조 기술에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

고온에서의 수소제조는 물분해에 필요한 에너지의 약1/3을 열에너지로 대체하고 빠른 전극반응을 이용하여 제조 단가를 낮출 수 있는 장점이 있어 중요성이 점차 증대되고 있다. 고온 수전해의 경우 그 구성 면에서 고체 산화물 연료전지(solid oxide fuel cells)와 비슷하고 작동 온도가 600℃이상의 고온이므로 고온에서 안정한 형태로 제작이 가능한 물성을 조사하는 연구가 필요하다. 그 중에서 특히 음극 재료는 물로부터 전기분해에 의해 산소 이온을 분리 하는 역할을 하므로 높은 산소 이온전도도와 전자전도도를 가지며 H₂O/H₂ 혼합물에도 안정해야 하기 때문에 매우 중요하다[1]. 고온수전해를 위한 음극의 성능 향상을 위해서는 Ni, YSZ 그리고 기공의 삼상계면의 양을 늘리고, Ni/YSZ의 미세구조를 최적화하며, 고온에서 소결에 따른 Ni입자의 조대화를 막는 연구가 필요하다.

본 연구에서는 Ni/YSZ cermet 음극 미세구조 특성을 향상시키기 위해 에탄을 첨가에 의한 습식밀링 공정과 건식밀링 공정을 이용하여 Ni/YSZ분말을 제조하였다. 또한 NiO와 YSZ를 혼합하고 최종적으로 환원 처리에 의해 Ni/YSZ입자를 얻는 기존의 공정에서 탈피하여 Ni과 YSZ를 직접 혼합함으로써 cermet제조 공정 중 환원 공정을 줄이면서 전극을 제조하였고, 제조된 전극의 미세 구조를 관찰하여 미세 구조 변화에 따른 전극의 특성을 관찰하였다.

2. 실험 및 방법

본 연구에서는 고온에서 수소제조를 위한 Ni/YSZ의 음극물질을 제조하기 위해 다음과 같은 공정을 사용하였다. 본 실험은 크게 두 개의 공정으로 이루어져 있다. 첫 번째 공정은 원료 분말 Ni 또는 NiO를 YSZ와 볼밀링을 통한 기계적 합금화 공정으로 건식 및 습식밀링 후 합금화 분말의 미세구조를 관찰하기 위하여 XRD, SEM, PSA, TEM 분석을 실시하였다. 두 번째 공정은 원료분말을 성형하기 위한 소결 공정으로 원료분말을 가압성형하고 소결하여 환원한 후 원료분말과의 미세구조 특성을 비교·분석하고 소결체의 상의 변화를 관찰하였고, 환원을 거친 전극물질은 4-point probe로 전기전도도를 상온에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

원료 분말의 밀링 방법에 따른 영향을 알아보기에 앞서 밀링 시간에 대한 영향을 알아보 고자 밀링 시간을 6시간, 24시간, 92시간으로 변화시켜가면서 그 영향을 관찰하였다. Fig. 1는 건식밀링에 의한 NiO/YSZ 분말의 밀링 시간에 따른 X-선 회절 패턴이다. 밀링 시간이 6 h에서 24 h로 증가 할수록 입자는 피크의 폭이 감소하고 피크의 강도가 증가하는 것이 관찰되었다. 하지만 밀링 시간이 90시간으로 증가함에 따라 NiO/YSZ분말은 비정질의 형태로 존재하는 것을 알 수 있었다. 밀링 주기에 있어서 24시간 밀링한 분말의 결정성이 가장 높은 것으로 보아 안정적으로 밀링이 이루어 졌음을 확인하였고, 따라서 NiO/YSZ가 합금화하기에 24시간이 가장 적당한 밀링 시간으로 사료되어, 본 연구에서 전극제조 및 평가를 위한 MA(mechanical alloy)시간을 24시간으로 고정하였다.

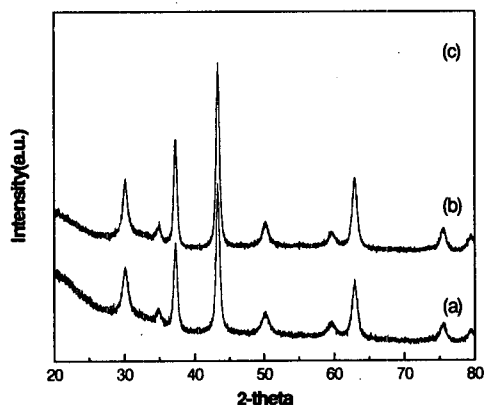


Fig. 1. XRD patterns of NiO/YSZ with milling time. (a) 6 h (b) 24 h (c) 90 h

3-1 NiO와 YSZ를 볼 밀링 후 얻어진 NiO/YSZ분말의 밀링방법에 따른 영향

볼 밀링법에 의해 제조 방법을 달리 하여 얻어진 NiO/YSZ 분말의 입자크기 및 분포를 알아보 고자 PSA분석을 수행하였다. Fig. 2는 건식과 습식의 볼 밀링법에 따른 NiO/YSZ분말과 원료분말의 입자 분포를 보여주는 PSA 결과다. YSZ와 NiO의 원료분말의 입자크기는 223 nm와 289 nm에서 가장 큰 분포를 보여주었다. 이들 원료분말을 건식법으로 밀링한 후 얻어진 분말의 입자 크기는 약 750 nm에서 가장 큰 분포를 나타내었고, 이는 YSZ와 NiO입자들이 건식 조건에서 입자들의 응집에 의해서 건식 밀링 후 얻어진 입자들의 크기가 원료 분말에 비해 조대화 된 것으로 사료된다. 한편, 에탄올을 첨가하여 밀링한 습식법으로 얻어진 분말 입자의 크기는 223 nm에서 가장 큰 분포를 나타내었고, 50 nm에서 약간의 분포를 보여주었다. 습식법에 의해 얻어진 분말의 크기는 원료분말에 비해 같거나 미세하였으며, 이는 에탄올의 첨가가 입자들의 응집을 방해하고 원료분말과 볼과의 접촉을 원활하게 하여 얻어진 결과로 사료되었다.

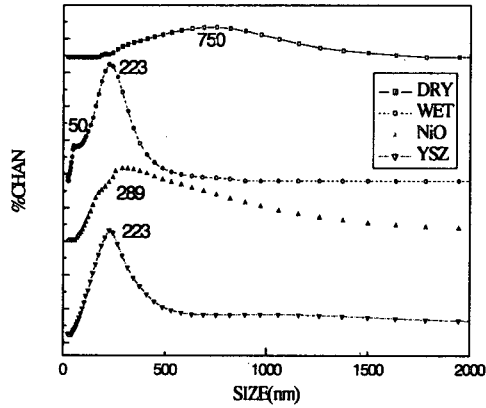
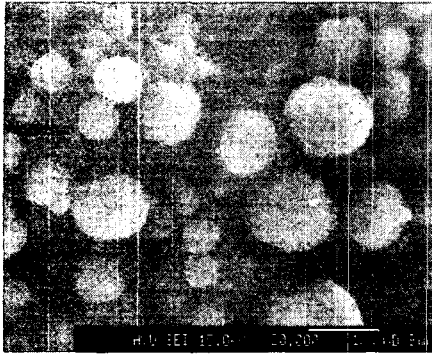
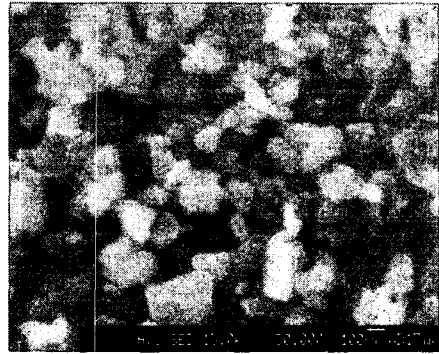


Fig. 2. Particle size distribution of raw materials and NiO/YSZ with milling methods.

NiO분말과 YSZ분말을 볼 밀링 후 환원하는 방법과 Ni분말을 직접 YSZ분말과 볼 밀링 하는 방법으로 얻어진, NiO/YSZ분말에 대해서 PSA의 입자 크기 분포에 대한 결과를 바탕으로 건식 및 습식으로 제조된 분말의 크기와 종류 및 형상의 상관관계를 파악하기 위하여 전자 현미경 관찰을 실시하였고 그 결과를 Fig. 3과 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 3은 건식 및 습식 밀링에 의한 NiO/YSZ 분말에 대하여 SEM을 통해 분말의 형상변화와 미세구조를 관찰한 결과를 보여준다. SEM으로 관찰결과 Fig 3(a)의 건식 볼 밀링법에 의한 입자 크기는 평균 700 nm였고, 입자가 고르게 분산되어 있는 것이 관찰되었다. 이는 원료물질에 비해서 볼 밀링에 의해 입자들이 응집하여 조대화 되는 것으로 PSA의 결과와 일치한다. SEM으로 관찰결과 Fig. 3(b)에 보듯 습식 볼 밀링법에 의한 입자 크기는 평균 250 nm였고, 원료분말에 비해 입자의 크기가 미세화 된 것을 확인하였다. 이는 에탄올의 첨가에 의해 밀링의 성능을 증대에 따른 Ni/YSZ분말의 미세구조 특성을 향상시킨 결과로 PSA와도 일치한다. 특히 NiO의 입자가 건식법에서는 구형으로 존재하였지만 습식법에서는 에탄올의 첨가에 따른 영향으로 구형 입자가 쪼개져 미세화 된 것을 알 수 있었다. 또한, NiO와 YSZ가 고르게 분산되어 있음을 확인하였고, 이는 환원 후 얻어진 Ni/YSZ분말의 전자전도도 측정에서도 Ni입자의 고른 분산이 Ni/YSZ분말의 전기적 특성에 영향을 미칠 것으로 사료되었다.



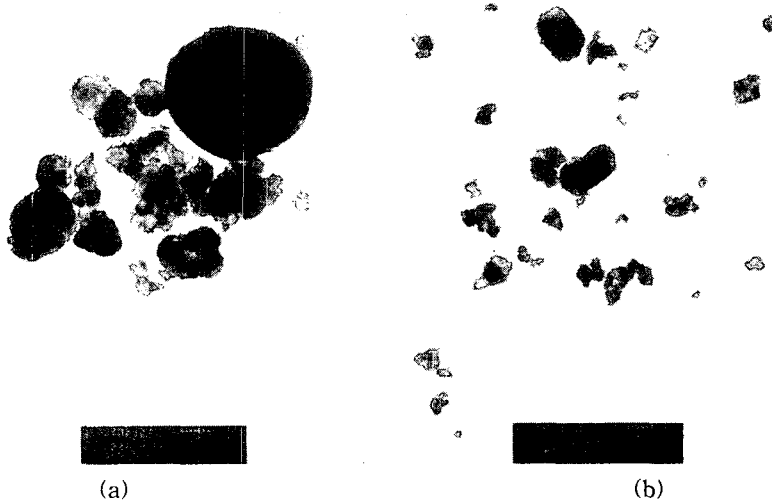
(a)



(b)

Fig. 3. SEM image of NiO/YSZ composite. (a) dry milling (b) wet milling

Fig. 4는 건식 및 습식밀링에 의해 불 밀링한 NiO/YSZ 분말에 대하여 분말 내부의 미세 결정구조에 대해 TEM의 분석 결과를 보여준다. Fig 4(a)의 건식 불 밀링법에 의한 NiO/YSZ 분말 내부의 미세 결정구조를 보여주는 투과 전자 현미경 사진에서 입자의 크기는 100~700 nm를 보여준다. EDS분석에서 100 nm의 입자는 YSZ였고, 400 nm의 입자는 NiO였으며 400~700 nm의 입자는 NiO/YSZ입을 확인하였다. 이 결과는 불 밀링법에 의해 입자들이 응집하여 조대화 된 것으로 앞선 SEM결과와 일치하는 것이다. Fig. 3(b)에서 보듯 습식 불 밀링법에 의한 얻어진 NiO/YSZ분말을 TEM으로 관찰한 결과 입자들의 크기는 50~400 nm였으며, EDS분석결과는 150 nm의 입자는 YSZ였고, 400 nm의 입자는 NiO였으며, 50 nm의 입자는 NiO/YSZ였다. 이는 에탄올의 첨가로 밀링의 성능을 향상시킨 것으로 앞의 SEM결과와도 일치하는 것을 확인하였다. Fig. 3(a), (b)의 PSA, TEM결과에



(a)

(b)

Fig. 4. TEM image of NiO/YSZ composite. (a) dry milling (b) wet milling
 습식법에 의해 합금화한 NiO/YSZ의 분말의 크기는 건식법에 비해 미세한 입자를 가지고 있고, 미세구조 특성이 향상된 것을 확인하였다.

3-2 Ni과 YSZ의 볼 밀링에 의한 Ni/YSZ분말의 밀링방법에 따른 영향

Ni/YSZ분말에 대해서 PSA의 입자 크기 분포에 대한 결과를 바탕으로 건식 및 습식 볼 밀링법으로 제조된 분말의 크기와 미세구조 및 형상의 상관관계를 파악하기 위하여 SEM 관찰을 실시하였고 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5(a)의 건식 밀링 후 얻어진 Ni/YSZ 분말의 SEM으로 관찰결과 약 40 μm 크기의 Ni 입자와 미세한 YSZ분말을 확인하였고 Ni 입자는 Ni입자는 건식 밀링 후 응집과 미세화를 반복하는 볼 밀링법에서 입자들의 응집에 의해 미세화가 아직 진행 중인 것으로 사료되며 Ni/YSZ분말은 큰 Ni입자로 인해 전자의 이동이 원활하지 못할 것으로 사료되며 그 영향이 전극 특성분석에도 있을 것으로 사료된다. Fig. 5(b)의 습식 밀링 후 얻어진 Ni/YSZ분말의 SEM 관찰결과를 살펴보면 가장 큰 입자는 약 10 μm 이며 대부분이 수백 nm, 수 μm 의 미세한 크기를 가진 입자가 고르게 분산되어 있는 것을 확인하였다. 이것은 63 μm 의 거대한 Ni입자가 에탄올 첨가에 따른 입자의 미세화에 의한 결과다. 또한 습식 밀링 후 Ni/YSZ입자가 원료분말보다 미세한 크기를 가지는 것을 확인하였다. Fig. 5(a)와 (b)의 결과에서 습식 볼 밀링법에 의해 얻어진 Ni/YSZ분말은 원료 분말보다도 미세한 약 100 nm ~ 10 μm 의 입자크기를 가지는 것을 확인하였으며 Ni/YSZ입자의 미세화로 인해 전극 특성분석에서도 미세구조의 최적화에 따른 Ni입자의 고른 분산으로 인해 전자의 이동이 원활할 것으로 사료되며 건식법에 비해 높은 전극 특성을 가질 것으로 사료된다.

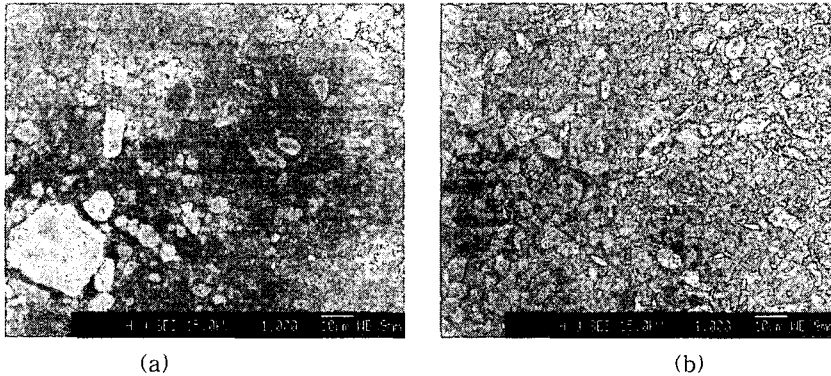


Fig. 5. SEM image of Ni/YSZ composite. (a) dry milling (b) wet milling

4. 결론

본 연구는 이상의 결과에서 살펴본 바와 같이 고온에서 수소제조를 위한 전극 물질을 개발하고자 NiO/YSZ를 제조하여 환원하는 공정을 줄이고 원료분말(Ni, YSZ)을 직접 혼합하는 볼 밀링법을 사용하였다. 또한 Ni/YSZ cermet의 전극의 성능을 향상시키기 위해 미세구조를 최적화하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. NiO와 YSZ분말을 건식 볼 밀링법으로 제조한 NiO/YSZ분말의 입자는 입자간의 응집에 의해 조대화되었으며, 습식 볼 밀링 후 얻은 NiO/YSZ분말의 입자는 미세화 되어

고르게 분산되어 있음을 알 수 있었다.

2. Ni과 YSZ분말을 건식법으로 제조한 Ni/YSZ입자는 큰 입자로 존재하여 잘 분쇄되지 않았음을 알 수 있었고, 습식 볼 밀링법에 의해 제조된 Ni/YSZ입자는 원료분말보다 미세화 되고 고르게 분산 되어 Ni입자간의 연결이 잘 이루어져 전자의 이동이 원활하게 이루어졌음을 확인할 수 있었다.
3. 제조 방법을 달리해 얻어진 Ni/YSZ cermet의 전자전도도 비교에서 전자의 이동이 원활하도록 Ni/YSZ입자들이 미세하고 잘 분산되어 있는 습식 볼 밀링법으로 제조하여 환원 공정을 줄인 Ni/YSZ cermet의 전기적 특성이 우수함을 알 수 있었다.

5. 후기

이 연구(논문)는 과학기술부의 지원으로 수행하는 21세기 프론티어 연구개발 사업(수소에너지사업단)의 일환으로 수행되었습니다.

6. 참고문헌

1. 홍현선, 추수태, 윤용승, "고온 수전해에 의한 수소 제조 기술", 한국수소에너지 학회 논문집, Vol. 14, No. 4, 335-347(2003)
2. N. Q. Minh : "Ceramic Fuel Cell", J. Am. Ceram. Soc, Vol. 76, No. 3, 563-588(1993)
3. H. Moon, J-H. Lee and H-W. Lee : "Ni Loss During the Fabrication of SOFC Anode, Ni-YSZ Composite", J. Kor. Ceram. Soc., Vol. 38, No. 2, 137-142 (2001)
4. T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa, M. Dokiya, M. Mori and T. Iwata : "Structure and polarization characteristics of solid oxide fuel cell anodes", Solid State Ionics, Vol. 40-41, 402-406(1990)
5. T. Fukui, K. Murata, S. Ohara, H. Abe, M. Naito, K. Nogi : "Morphology control of Ni-YSZ cermet anode for lower temperature operation of SOFCs", Journal of Power Sources, Vol. 125, 17-21(2004)
6. H. Koide, Y. Someya, T. Yoshida, T. Maruyama, "Properties of Ni/YSZ Cermet as Anode for SOFC", Solid State Ionics, Vol. 132, 253-260(2000)