

고온 수증기 전기분해를 위한 전극 제조 기술 개발

채의석, 홍현선*, 추수태, 윤용승
고등기술연구원 플랜트 엔지니어링 센터

Development of electrode fabrication technology for high temperature steam electrolysis

Ui-Seok Chae, Hyun Seon Hong*, Soo-Tae Choo and Yongseung Yun
Plant Engineering Center, Institute for Advanced Engineering (IAE),

1. 서론

최근 에너지와 환경문제에 대한 대안으로 수소 에너지 개발의 필요성이 대두 되고 있고 대부분의 수소는 수증기 개질법(steam reforming method)이나 부분산화법(partial oxidation method) 등으로 제조하고 있다. 이들 방법들은 제조 공정에서 오염물질을 배출하며, 재생 에너지 시스템에는 사용할 수 없다는 단점을 가지고 있지만 물의 전기분해를 이용한 수소제조는 제조 단가가 비싸지만 청정공정으로서 영구적인 재생에너지 시스템에도 이용할 수 있는 장점이 있다.¹⁻⁵⁾ 물의 전기분해에 의한 수소 제조는 작동 온도에 따라 저온 수전해와 700 °C이상의 고온에서 작동하는 고온 수전해로 나눌 수 있으며, 저온 수전해법에 비해 고온 수전해법은 필요한 에너지의 약 1/3을 열에너지로 대체하고 빠른 전극 반응을 이용하여 제조 단가를 낮출 수 있는 장점이 있다.⁶⁾ 고온수전해의 음극에서 일반적으로 사용되는 재료인 Ni/YSZ cermet은 대부분 Ni과 YSZ의 밀도차 때문에 NiO와 YSZ를 이용하여 NiO/YSZ를 만든 후에 환원하여 제조해왔다.⁷⁻⁸⁾ 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 Ni과 YSZ를 기계적 합금화법에 의해 직접 Ni/YSZ cermet을 제조하여 환원공정을 줄이고자 하였으며, Ni입자의 크기를 달리하여 Ni입자의 크기가 미세구조에 미치는 영향을 살펴보았다. 또한 제조된 Ni/YSZ 전극은 미세구조가 전극의 전기적 특성에 미치는 영향을 알아보고자 상온에서 전기전도도를 측정하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 Ni/YSZ cermet 음극 미세구조 특성을 향상시키기 위하여 에탄올 첨가에 의한 습식 밀링법과 건식 밀링법을 이용하여 Ni/YSZ 분말을 제조하였다. 또한 기존의 NiO와 YSZ를 혼합하고 이를 환원하여 Ni/YSZ 복합체를 얻는 공정 대신 Ni과 YSZ를 직접 혼합하여 환원공정 없는 공정으로 전극을 제조하였으며, Ni분말의 크기에 따라 각각 제조된 전극의 미세 구조를 관찰하여 미세 구조 변화에 따른 전극의 특성을 관찰하였다. 이와 같은 과정을 Fig. 1에 나타내었다.

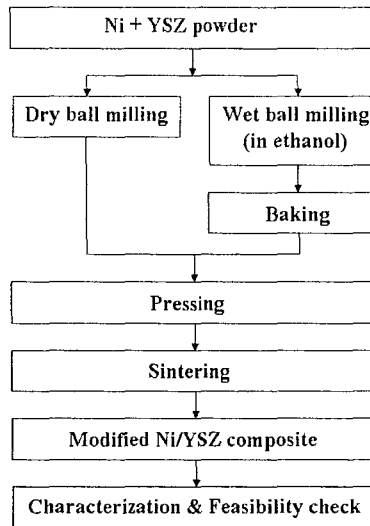


Fig. 1. Schematic diagram of preparation procedure for Ni/YSZ composite.

2.1 기계적 합금화법을 이용한 Ni/YSZ 전극 제조

Ni/YSZ cermet을 제조하기 위하여 Ni (63, 2~3 μm)분말과 8 mol%의 Y_2O_3 로 안정화된 ZrO_2 (220 nm, YSZ, TZ-8YS, Tosoh)분말을 사용하여 Ni과 YSZ는 4:6, 6:4(vol %)의 조성으로 정량한 후 Planetary ball mill을 이용하여 기계적합금화를 실시하였다. 건식 밀링시 과잉 압접을 방지하기 위해 스테아릭산(stearic acid, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$)을 0.1 wt.% 첨가하였다. 습식 볼 밀링법에서는 과도한 에너지로 인한 압접을 방지하기 위하여 에탄올을 사용하였다. 각 조성의 분말들은 Planetary ball mill (Pulverisette 5, Fritsch)을 이용하여 합금화가 이루어지는 공정조건에 따라 12~24 시간 밀링을 통해 제조하였다. 볼밀링시 회전수는 150 rpm, 볼 대 분말의 장입 무게비는 5~15 : 1로 하였다. 기계적합금화에 사용한 용기와 볼은 마모에 의한 오염과 내구성을 고려하여 ZrO_2 세라믹 용기로 제작하였으며, 볼은 지름 2 mm의 크기의 것을 사용하였다. 밀링 후 얻어진 분말은 272 kg/cm^2 의 압력으로 고정하여 성형하였다.

2.2 Ni/YSZ 전극의 미세구조 및 전기적 특성 분석

밀링 후 분말의 합금화 상태 및 미세구조 파악을 위해 SEM(JSM-35CF, JEOL)을 이용하여 공정 변수에 따른 분말 형상 변화를 관찰하였다. Ni/YSZ를 직접 볼 밀링 하여 성형 후 제조된 Ni/YSZ 복합체는 900 $^{\circ}\text{C}$ 에서 2시간 동안 소결과정을 수행하였으며, 성형된 시편의 산화를 방지하기 위하여 진공조건에서 실험을 수행하였다. 제조된 Ni/YSZ복합체는 상온에서 4-Point Probe 방법으로 전기전도도 분석을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Ni분말의 크기에 따른 Ni/YSZ분말의 미세구조 분석 |

63 μm 의 Ni분말을 이용하여 건식 및 습식 볼 밀링법으로 제조된 Ni/YSZ분말의 크기와 미세구조 변화를 관찰하기 위하여 SEM분석을 실시하였고, 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2(a)는 원료분말인 Ni의 입자 형상을 보여주는 것으로서, Ni입자는 약 60-70 μm 의 크기를 가진다. Fig. 2(b)는 이러한 Ni분말을 220 nm의 YSZ 분말과 혼합하여 건식법으로 볼 밀링한 후 분말의 형상 변화를 보여주고 있다. 건식 볼 밀링 후 Ni/YSZ분말의 입자 표면이 매끄러워졌으며, 구형의 형태로 입자 크기에는 큰 변화가 없었다. 그러나 Fig. 2(c)에서 Ni/YSZ분말은 에탄올의 첨가에 의해 입자 크기가 10 μm 이하로 원료 분말에 비해 약 50 μm 정도 미세화 되었으며, 고르게 분산되어 있었다. 또한 입자의 모양은 구형이 아니라 습식 볼 밀링에 의해 조각진 형태로 압접과 분쇄에 의한 기계적 합금화가 진행되고 있음을 알 수 있다. Fig. 2의 결과에서, 습식 볼 밀링법에 의해 얻어진 Ni/YSZ분말은 입자들이 잘 분쇄되어 원료 분말보다도 미세한 약 10 μm 이하의 입자크기를 가지는 것을 확인하였다. 이는 입자의 미세화에 있어서 습식법이 기계적 합금화에 유리할 것으로 사료된다.

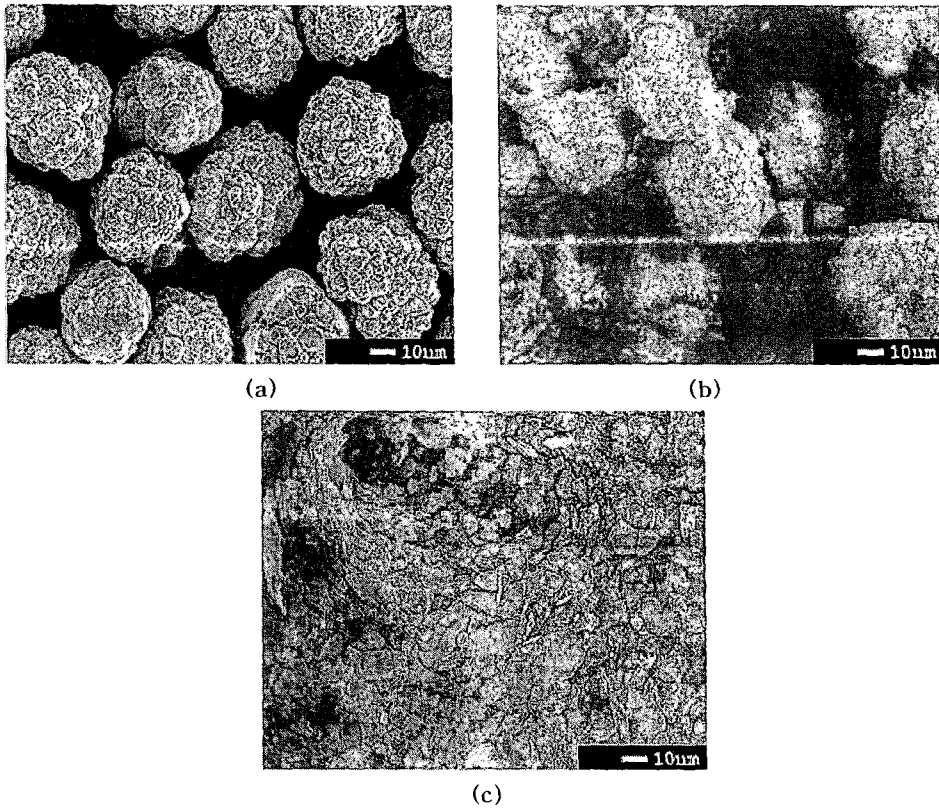


Fig. 2. SEM images of Ni particle and Ni/YSZ composite by dry and wet ball milling methods; (a) Ni powder, (b) dry ball milling, (c) wet ball milling

Fig. 3은 2 μm 의 Ni분말을 이용하여 습식과 건식 볼밀링법으로 제조된 Ni/YSZ 분말의 SEM 분석 결과이다. Fig. 3(a)는 약 2 μm 의 크기의 Ni분말을 보여주는데, 이러한 Ni분말과 YSZ를 건식 볼 밀링법으로 제조한 Ni/YSZ분말의 SEM 결과를 Fig. 3(b)에 나타내었다. 그림에서 보면 Ni/YSZ분말의 크기는 원료분말에 비해 크기는 10배까지 증가하였으며, 크기의 편차도 컸다. 이는 건식 조건에서 원료분말의 과잉 압접에 의한 결과로 사료된다. 그러나 Fig. 3(c)의 에탄올을 첨가한 습식법의 경우에는 대부분의 Ni/YSZ분말이 원료분말보다 미세화 되었으며 고르게 분산되어 있었다. 또한 크기가 큰 분말의 형상도 조각져있는 것으로 보아 압접의 단계를 거쳐 파쇄가 진행 되고 있다. Fig. 2과 마찬가지로 Fig. 3의 결과에서도 습식법으로 볼밀링한 분말의 크기가 줄어들었으며, 에탄올의 첨가로 인해 기계적합금화시 발생하는 압접과 파쇄의 영향으로써 건식법에 비해 균일하고 미세한 Ni/YSZ분말을 얻었다.

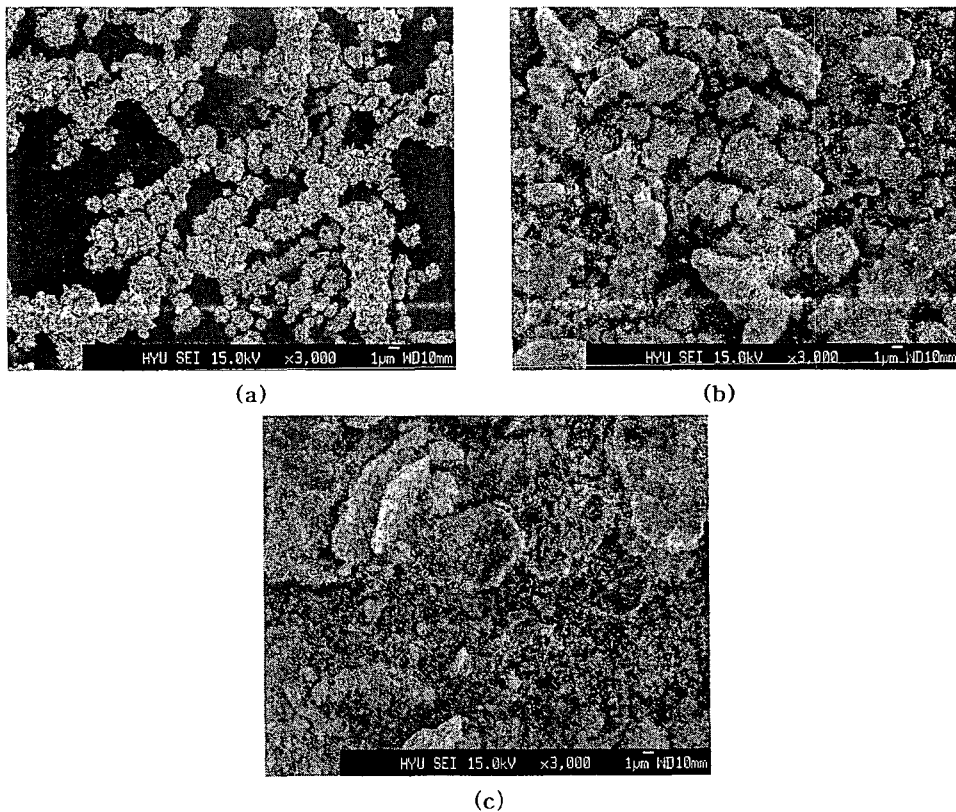


Fig. 3. SEM images of Ni particle and Ni/YSZ composite by dry and wet ball milling methods; (a) Ni powder, (b) dry ball milling, (c) wet ball milling

3.2 제조된 Ni/YSZ분말의 전기적 특성 분석

Ni의 크기에 따라 건식과 습식 볼밀링법에 의하여 제조된 Ni/YSZ 분말을 일축성형법으

로 성형한 후 전기전도도를 측정하였다. Table. 1은 기계적 합금화 과정을 거친 분말을 성형하여 4-point 탐침법(4-point probe method)으로 성형체를 소결하여 전기전도도를 측정할 결과를 보여준다. 63 μm 의 Ni과 YSZ를 건식 및 습식 볼밀링하여 얻은 시료에 대한 전기전도도는 각각 6.3×10^{-3} , 5×10^2 S/cm이며, 에탄올을 첨가한 습식법이 월등히 높은 전기전도도를 가진다. 또한 2 μm 의 Ni로 볼밀링하여 얻은 시료의 전기전도도는 건식법과 습식법이 각각 1.8×10^{-6} , 10.9 S/cm이며 마찬가지로 습식법에서 높은 전기적 특성을 가진다. 이 결과는 에탄올의 첨가에 의해 Ni/YSZ분말이 미세화 되어 Ni입자간의 접촉 면적이 증가하여 전자의 이동이 원활하기 때문이며, 분말의 미세구조특성이 전극의 전기적 특성에도 영향을 미치는 것을 알 수 있다. Ni분말의 크기에 따른 비교에서는 2 μm 의 Ni분말을 사용한 경우에는 전기전도도가 감소하였는데, 이것은 63 μm 분말에 비해 Ni함량이 20 Vol% 줄어든 조건에서 실험을 하였기에 전기화학반응의 촉매인 Ni분말의 감소에 의해 전기전도도가 낮게 나타났다.

Table 1. Electrical conductivity of Ni/YSZ composite

	Condition	Electrical conductivity
Ni(63 μm) + YSZ	After dry ball milling	6.3×10^{-3} S/cm
	After wet ball milling	5.0×10^2 S/cm
Ni(2 μm) + YSZ	After dry ball milling	1.8×10^{-6} S/cm
	After wet ball milling	1.1 $\times 10$ S/cm

4. 결론

본 연구에서는 고온에서 수소를 제조하기 위한 음극전극 물질을 기존의 NiO/YSZ 복합체를 제조하여 환원하는 방법에서 탈피하여 Ni/YSZ 복합체를 기계적 합금화법에 의하여 제조하였다. 원료 물질의 크기 및 볼 밀링 방법에 따른 영향과, 이를 토대로 미세구조 분석을 통하여 Ni/YSZ 복합체의 전기적 특성을 살펴보았으며 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 기존의 환원 공정을 거쳐서 Ni/YSZ 복합체를 제조하는 공정에 비해 Ni과 YSZ로 기계적 합금화에 의해 환원공정을 거치지 않고 Ni/YSZ 복합체를 제조 하는 방법은 미세구조 및 전극의 전기적 특성이 더욱 우수한 공정으로서 에탄올의 첨가로서 Ni/YSZ 복합체 제조 공정을 최적화 하였다.

2) Ni분말의 크기에 따라 각각 Ni과 YSZ 분말을 건식 볼 밀링법과 습식 볼 밀링법으로 제조하였으며, 건식 볼 밀링법으로 제조한 복합체의 평균입도가 습식 볼 밀링법으로 제조한 것보다 큰 것을 알 수 있으며, 이러한 점으로 미루어 입도분석에 의한 미세구조 관찰 결과 볼 밀링법에서 첨가된 에탄올이 건식 볼 밀링법보다 좋은 밀링 조건을 제공하였다.

3) 제조된 Ni/YSZ 복합체의 전기전도도 측정을 통하여 습식 볼 밀링법으로 제조한 복합체의 전기적 특성이 건식 볼 밀링법으로 제조한 것에 비하여 우수한 것을 알 수 있었으며, Ni분말의 크기에 따라 습식법으로 제조한 복합체의 전기전도도는 2, 63 μm 의 경우 각각 10.9, 5×10^2 S/cm로서 높은 전기적 특성을 가지는 Ni/YSZ전극을 제조하였다.

5. 후기

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

6. 참고문헌

1. 홍현선, 추수태, 윤용승 : “고온 수전해에 의한 수소 제조 기술”, 한국수소에너지 학회 논문집, Vol. 14, No. 4, pp.335-347(2003)
2. 채의석, 박근만, 홍현선, 추수태, 윤용승 : “고온 수전해 전극용 modified Ni/YSZ cermet 제조 및 전극특성”, 한국수소에너지학회 논문집, Vol. 15, No. 2, pp.98-107(2004)
3. H. S. Sparcil and C. S. Tedmon, Jr : “Electrochemical Dissociation of Water Vapor in Solid Oxide Electrolyte Cells”, J. Electrochem. Soc, Vol. 116, pp.1618(1969).
4. W. Dönitz, and E. Erdle : “High-temperature Electrolysis of Water Vapor-status of Development and Perspectives for Application”, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 10, pp.801(1985).
5. W. Dönitz, G. Dietrich, E. Erdle and R. Streicher : “Electrochemical high Temperature Technology for hydrogen Production or Direct Electricity Generation”, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 13, pp.283(1988).
6. F. J. Salzano, G. Skaperdas and A. Mezzina : “Water Vapor Electrolysis at High Temperature : Systems Considerations and Benefits”, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 10, pp.801(1985).
7. N. Q. Minh : “Ceramic Fuel Cell”, J. Am. Ceram. Soc, Vol. 76, No. 3, pp.563-588(1993)
8. 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, pp.137-142(2001)
9. 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, pp.402-406(1990)
10. 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, pp.17-21
11. H. Koide, Y. Someya, T. Yoshida, T. Maruyama : “Properties of Ni/YSZ Cermet as Anode for SOFC”, Solid State Ionics, Vol. 132, pp.253-260(2000)
12. W.Z. Zhu, S.C. Deevi : “A review on the status of anode materials for solid oxide fuel cells”, Materials Science and Engineering A, Vol. 362, pp.228-239(2003)