

고온수전해 수소극용 Cu/YSZ의 제조 및 특성

홍 현선¹⁾, 김 종민²⁾, 신 석재³⁾

Synthesis and Characteristic of Cu/YSZ Composite for High Temperature Electrolysis Cathode

Hyun-Seon Hong, Jong-Min Kim, Seock-Jae Shin

Key words : Hydrogen Production(수소제조), High Temperature Electrolysis(고온수전해), Cathode (환원전극), Microstructure(미세구조), Mechanical alloying(기계적합금)

Abstract : 700 °C 이상의 온도에서 실시되는 고온수전해는 다가오는 수소경제시대의 주요한 수소제조기술로 주목되고 있다. 이 연구에서는 Ni보다 전기전도도가 우수하고 가격이 저렴한 Cu를 사용하여 고온수전해 수소극용 Cu/YSZ 복합체를 기계적합금법에 의해 제조하여 미세구조를 관찰하였고 Cu/YSZ를 수소전극으로 한 반전지를 제조하여 수소제조 실험을 실시하였다. Cu/YSZ 복합체는 Cu와 YSZ를 6:4(vol%)의 조성비로 유성밀을 사용하여 400 rpm으로 24시간 동안 실시하여 제조하였다. 고에너지 불밀 후 500 nm 이하의 나노크기의 복합체가 제조되었으며 Cu입자에 YSZ가 고르게 분포되어 있었다. 수은압입법으로 측정된 기공률은 70%이고 기공크기는 평균 0.5 μm 으로 미세한 기공으로 이루어져 있었다. 제조된 Cu/YSZ 복합체를 수소전극으로 한 반전지를 제조하여 수소제조 실험을 실시한 결과 Ni/YSZ 전극보다 수소제조 성능이 우수한 것으로 나타났다. Cu의 높은 열팽창계수와 낮은 녹는점을 보완하면 우수한 고온수전해용 전극 재료로 사용될 것으로 판단된다.

1. 서론

신재생 에너지를 이용한 수소의 생산은 자연 환경 파괴 없이 무한히 유지되는 에너지 시스템에 있어서 중요한 역할을 하는 환경 친화적 에너지원이라 할 수 있다. 현재 대부분의 수소는 오일이나 천연가스를 사용하여 수증기 개질법(steam reforming)이나 부분산화법(partial oxidation) 등으로 제조되고 있다. 그러나 이와 같은 방법은 에너지 소모가 크고 환경오염을 유발하는 단점이 있다. 고온수전해(HTE)에 의한 수소제조 방법은 흡열반응인 물 분해에 필요한 에너지의 일부를 전기에너지 대신 열에너지로 대체하고 빠른 전극 반응을 이용하여 제조 단가를 낮출 수 있는 장점이 있다.¹⁻⁸⁾ HTE기술은 고체산화물연료전지(SOFC) 기술에 기반을 두고 최근 연구개발이 활발히 진행되고 있다. HTE의 전지는 환원극(cathode), 산화극(Anode)와 전해질로 구성된다. 환원극에서 발생한 산소이온을 산화극으로 이동하게 하는 통로 역할을 하는 전해질은 8-10 mol% YSZ(Ytria stabilized Zirconia)가 보편적으로 사용되고 있다. 가장 널리 사용되는 산화극 재료는 합금 원소가 첨가된 LaMnO_3 이며 저 원자가 원소로 치환함으로써 Mn^{4+} 의 양이 증가되어 전자 전도도가 향상

된다. Sr-doped LaMnO_3 (LSM: Strontium doped Lanthanum Manganite)는 산화분위기에서 높은 전도도를 가져서 현재 가장 보편적인 산화극 재료로 사용되고 있다. 환원극에서 일어나는 반응은 고온의 H_2O 가 분해되어 수소와 O^{2-} 이온이 생성되는 반응으로 물분자와 접촉하여 수소를 발생시키는 것이기 때문에 $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ 혼합물에 안정해야 하고 많은 양의 H_2O 를 함유할 수 있어야 한다. 환원극은 전기전도도와 이온전도도가 우수한 복합전도성 물질로 구성 되어야 한다.²⁾ 지금까지 Ni가 가장 적절한 재료로 사용되고 있으나 Ni보다 가격이 저렴하고 전기전도도가 우수한 Cu를 사용하여 HTE의 전지를 구성하여 수소를 제조하는 시도가 진행되고 있다.^{1,3,5-6)} 이 연구에서는 전기전도성 물질로 Cu를 사용하였고 이온전도성 물질로 YSZ

-
- 1) 고등기술연구원
E-mail : hshong@iae.re.kr
Tel : (031)330-7481 Fax : (031)330-7113
 - 2) 고등기술연구원
E-mail : jmkim@iae.re.kr
Tel : (031)330-7488 Fax : (031)330-7113
 - 3) 유니슨(주)
E-mail : sjshin@unison.co.kr
Tel : (041)620-3441 Fax : (041)552-7416

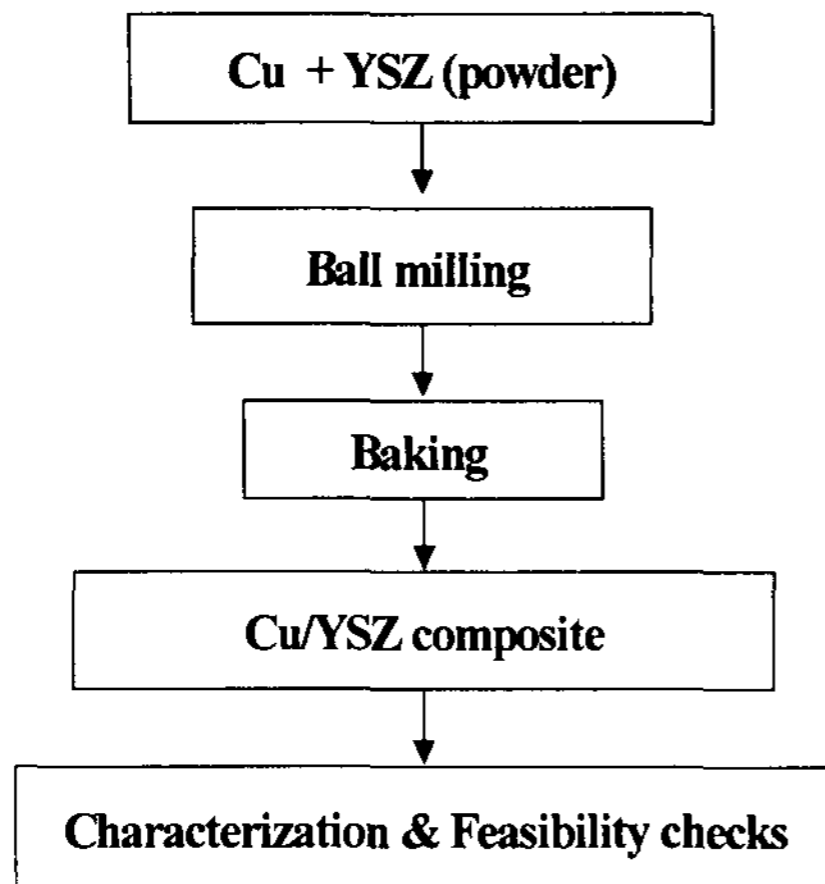


Fig. 1 Schematic diagram of preparation procedure for Cu/YSZ composite

를 사용하여 기계적합금법에 의해 Cu/YSZ 복합체를 제조하여 선행연구¹⁾된 Ni/YSZ 복합체와 수소 제조성능을 비교하였다.

2. 실험방법

고온수전해용 수소극의 제조를 위해 기계적합금법에 의해 전기전도성 물질인 Cu와 이온전도성 물질인 YSZ를 사용하여 Cu/YSZ 복합체를 제조하였다. 제조된 Cu/YSZ 복합체는 수소극으로 사용하기 위해 현탁액으로 제조하여 스크린프린팅 방법으로 YSZ를 전해질로한 반전지(Half cell)을 제조하였다. 제조한 반전지는 튜브형 고온수전해 반응기에 장착하여 800 °C에서 수소제조 실험을 실시하였다.

2.1 Cu/YSZ 복합체의 제조

전극제조를 위해 Cu(Cu, Sigma Aldrich, dendritic type)와 YSZ(Tosoh Co., TZ-8Y)를 출발물질로 선정하여 6:4의 부피비율로 정량하였다. 용매는 터핀올(α -Terpineol, 90%, Aldrich)을 사용하였고 정량된 원료분말은 유성밀(Planetary ball mill, Pulverisette 5, Fritsch)을 이용하여 400 rpm으로 24 h 동안 기계적합금을 실시하였다. 불밀에 사용된 용기와 불은 오염을 방지하기 위해 ZrO₂로 제조된 것을 사용하였다. 불밀 후 용매를 제거하기 위해 110 °C에서 20 h 동안 건조하여 복합체 분말을 제조하였다. Fig. 1에 복합체 분말을 제조하는 순서를 나타내었다.

제조된 복합체는 주사전자현미경(SEM, Model LEO SUPRA 55, Carl Zeiss, Germany)과 입도분석(PSA, Model Malvern Mastersize 2000, UK)을 통해 미세구조와 입도크기의 분포를 분석하였다. 기계적합금 전후의 결정성은 X선회절패턴(XRD, Model M18XHF-SRA, Mac Science, Japan)으로 분석하였다.

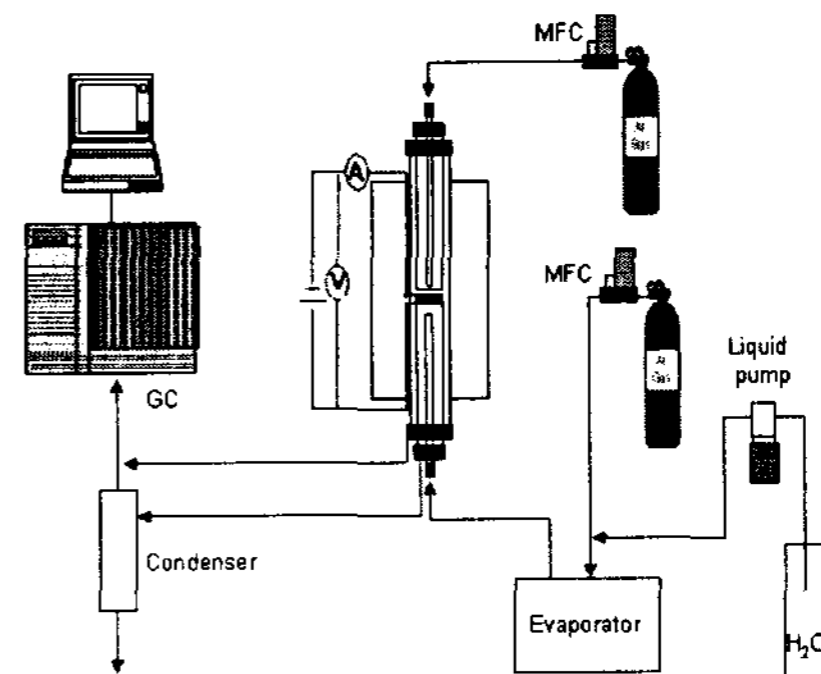


Fig. 2 Schematic diagram of hydrogen production experimental apparatus

2.2 수소제조 실험

제조된 Cu/YSZ 복합체는 고온수전해용 수소극으로 사용하기 위해 슬러리 상태로 제조하여 지름 30 mm, 두께 0.5 mm의 YSZ전해질 디스크에 스크린 프린팅법으로 3회 코팅하였다. 상대전극은 백금 페이스트로 코팅하여 900 °C에서 환원분위기에서 열처리를 하여 고온수전해용 반전지를 제조하였다. 수소극 및 상대전극의 면적은 각각 3.14 cm²이며 기준전극은 백금으로 제조하였다.

Fig. 2에 수소제조 실험장치의 개략도를 나타내었다. 수전해 반전지에 정전류를 공급하기 위한 직류전원장치는 Solatron 1287 potentiostat를 사용하였고 0.1 ~ 1 A의 범위에서 전기분해 반응실험을 실시하였다. 액체펌프를 통해 1 ml/min의 물을 기화하여 아르곤가스를 운반기체로 사용하여 110 °C의 고온의 수증기 상태로 공급하였다. 800 °C의 고온상태에서 생성된 수소는 가스분석기(GC, HP5890 series II)로 농도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

기계적합금법에 의해 제조된 Cu/YSZ 복합체의 미세구조 및 결정성을 알아보기 위해 SEM, PSZ와 XRD 분석을 실시하였다. 복합체 분말의 평균입경은 약 5 μ m이며 분말의 형태는 구형과 판형으로 제조된 것을 확인하였다. Cu/YSZ 복합체로 제조한 수소극의 수소제조 실험을 통해 선행연구된 Ni/YSZ 수소극과 수소제조 성능을 비교한 결과 Cu/YSZ 복합체로 제조한 수소극이 좀더 많은 양의 수소를 제조한 것으로 나타났다.

3.1 Cu/YSZ 복합체 분말의 특성

Fig. 3에 원료분말과 기계적합금후의 복합체 입도분포를 나타내었다. Cu의 원료분말은 10 ~ 100 μ m 범위로 입자가 응집한 과립의 형태로 존재하며 YSZ는 1 μ m이하의 미세한 입자로 이루어진 것을 SEM 사진과 입도분석 결과를 통해 알 수 있다. 기계적합금후의 Cu/YSZ 복합체 분말의 평균입경은 5 μ m이며 입도범위는 0.1 ~ 10 μ m으로 입자와 과립이 같이 존재하는 미세분말을

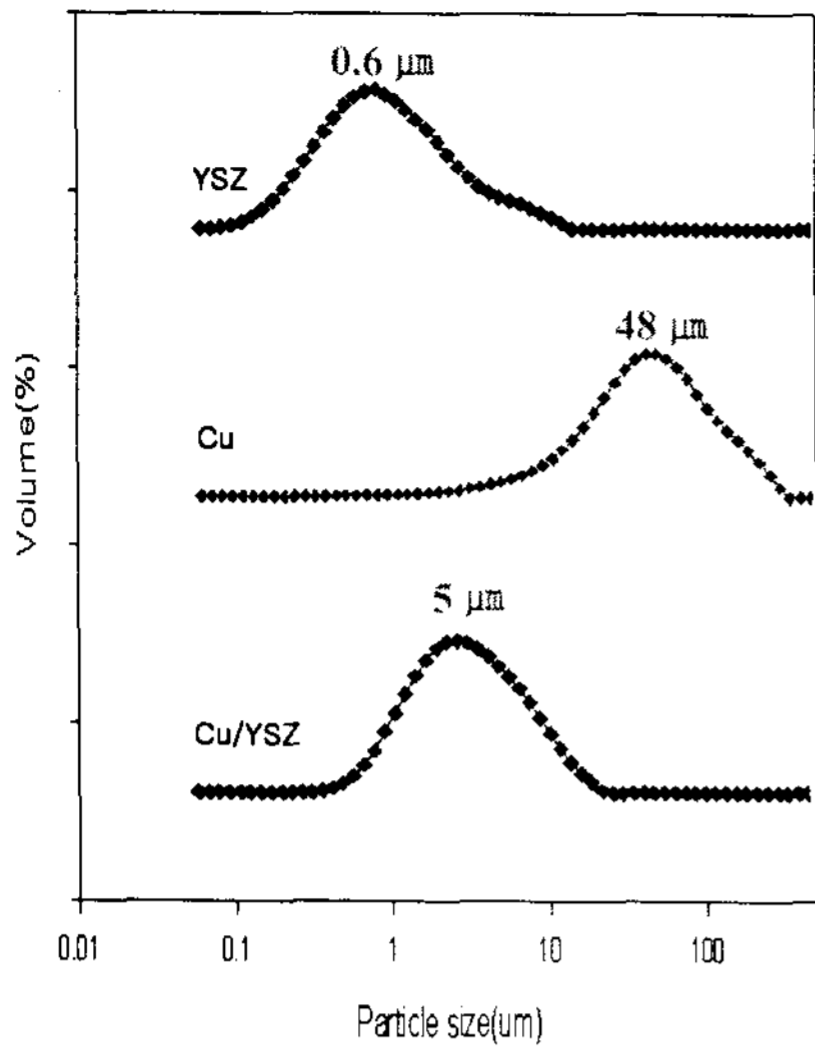


Fig. 3 Particles size distribution of Cu, YSZ and Cu/YSZ composite powders

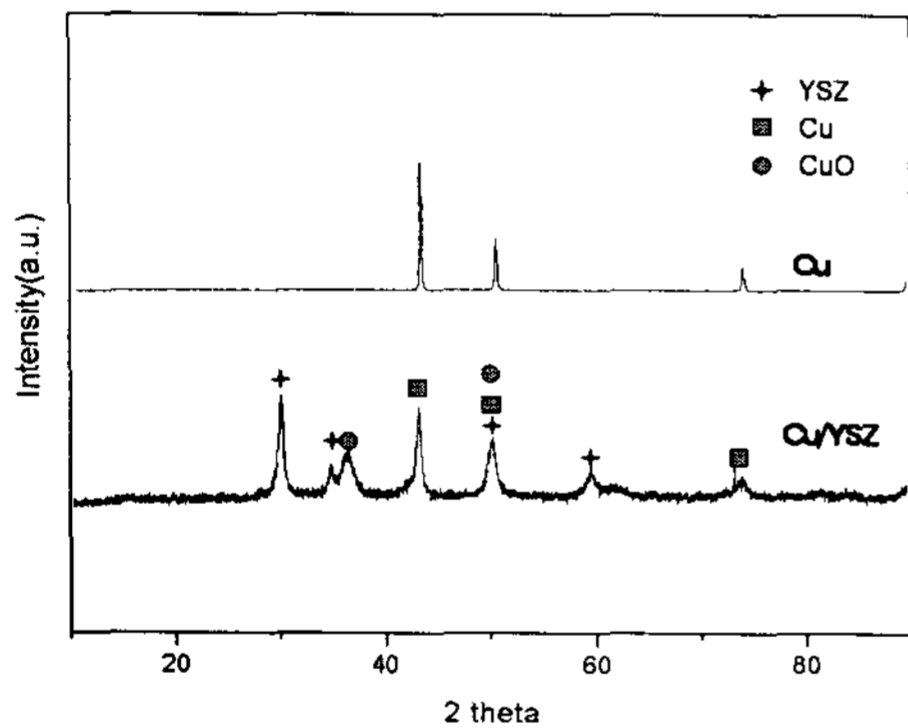


Fig. 4 X-ray diffraction patterns of Cu/YSZ composite by mechanical alloying method

제조하였다. Fig. 4는 Cu와 Cu/YSZ 복합체의 XRD 회절패턴을 나타내었다. 기계적합금화 후 Cu/YSZ의 XRD 회절패턴을 살펴보면 CuO peak가 관찰되었고 다른 화합물은 생성하지 않았으며 Cu 및 YSZ의 고유결정을 유지 하였다.

Fig. 5 Cu와 YSZ의 기계적합금화 이후의 Cu/YSZ 복합체의 SEM 사진을 나타낸 것이다. (a) 사진으로 복합체의 입자 크기는 입도분석을 통한 입자의 크기가 0.2 ~ 7 μm 범위인 것과 동일함을 확인할 수 있다. (b) 사진으로 Cu/YSZ 복합체의 입자 형태를 자세하게 관찰할 수 있다. 이러한 입자의 형태는 고에너지볼밀 과정을 거치면서 Cu 입자와 YSZ 입자가 볼밀기 내에서 반복적인 파쇄와 압접에 의해 합금분말로 변화되고 대부분은 500 nm 이하의 구형 형태와 일부는 얇은 판상의 형태로 복합체의 입자 형태가 형성된다. 수은압입법으로 분석한 기공률은 70%이며 평균기공크기는

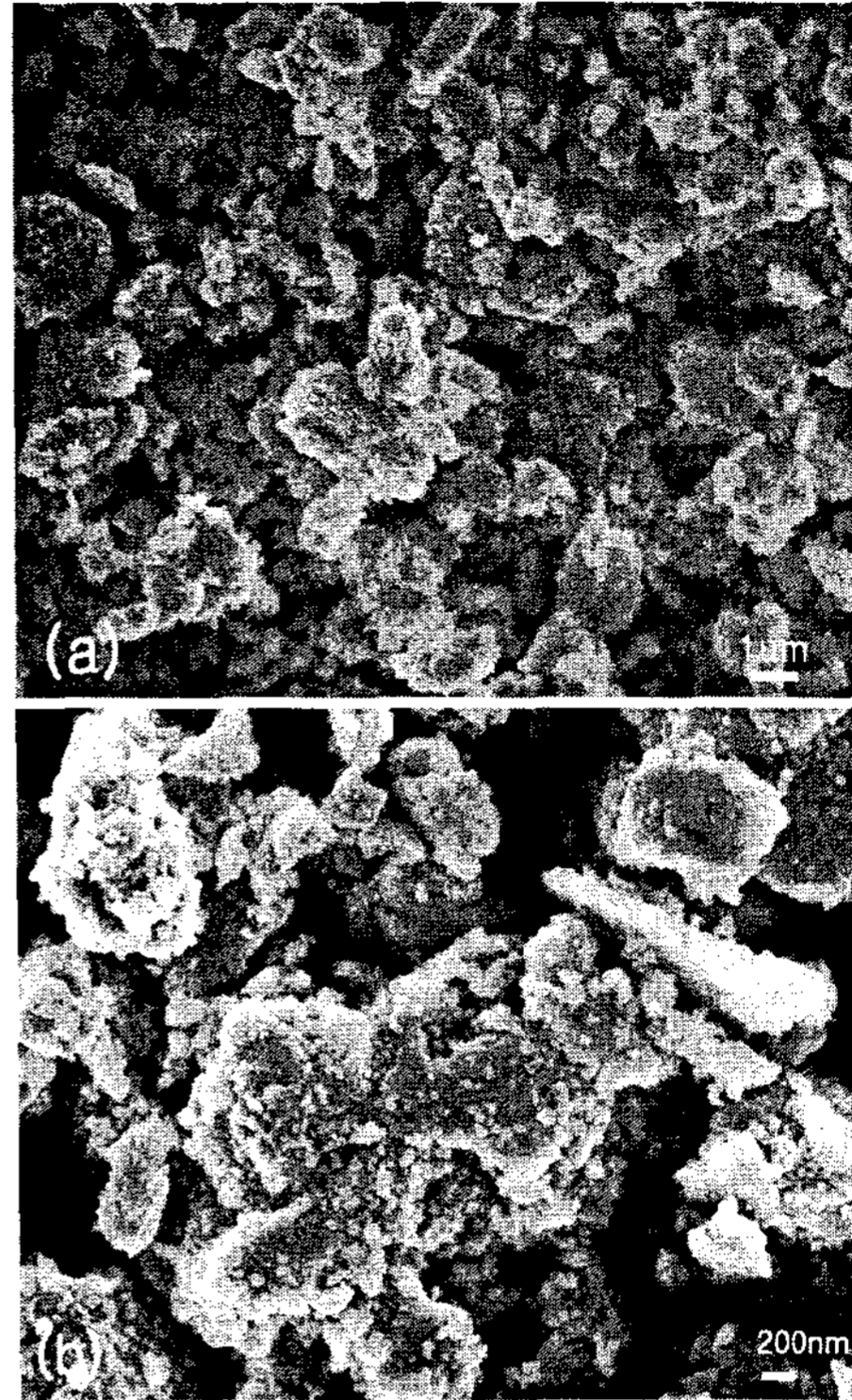


Fig. 5 SEM photographs of Cu/YSZ composite particles: (a) low magnification, (b) high magnification

0.46 μm으로 전극으로 사용가능한 기공특성을 갖추었다.

3.2 수소제조 특성

기계적합금화에 의해 제조된 고온수전해의 수소극용 Cu/YSZ 전극의 수소제조 특성을 관찰하였다. 전기분해반응은 정전류로 0.1 ~ 1 A 범위에서 전류를 증가시키면서 실시하였고 수증기의 유량은 1 ml/min 의 물이 고온에서 기화된 상태로 800 °C의 반응기로 공급되어 수증기 전기분해에 의한 수소발생량을 측정하였다.

Fig. 6은 선행연구된 Ni/YSZ와 Cu/YSZ의 수소제조량을 비교할 수 있는 그림으로 공급 전력이 2.5 W일 때 Ni/YSZ 전극 보다 Cu/YSZ 전극이 약 0.7 ml/min가 많은 수소생산 성능을 보였다. Cu를 사용한 전극이 좀 더 우수한 수소제조 성능을 보인 것은 전기전도도가 Ni보다 Cu가 우수하기 때문에 수소제조에 사용되는 전극은 전기전도도가 중요한 것으로 판단된다. 물분자의 수소와 산소이온의 분해반응은 전기전도 물질, 이온전도 물질과 수증기가 만나는 삼상계면(TPB, Triple Phase Boundary)에서 일어나기 때문에 수소극은 전기전도도, 이온전도도와 기공특성이 중요하다.

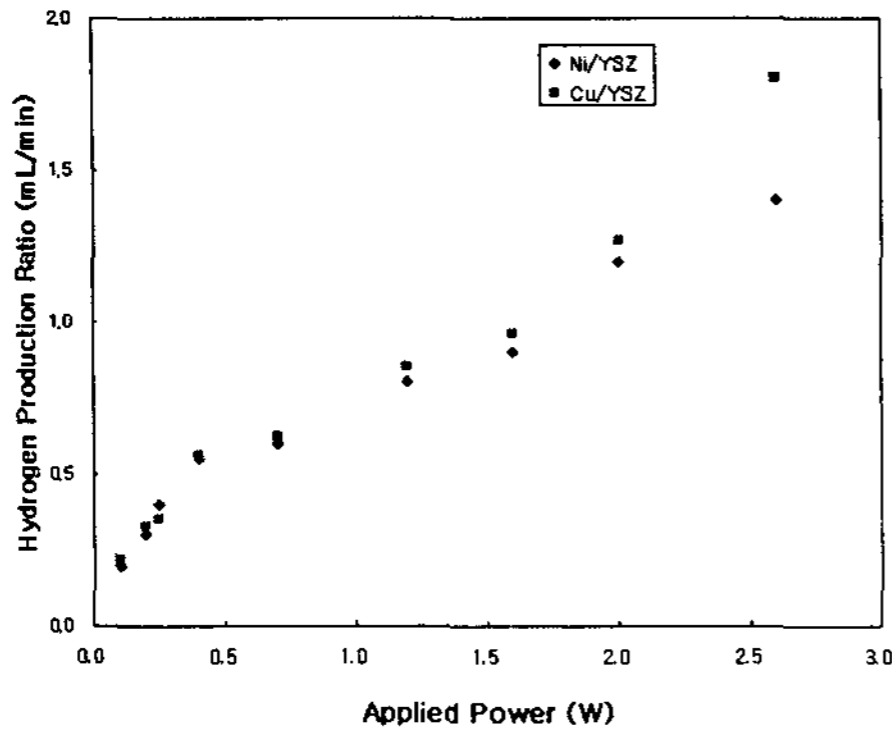


Fig. 6 Comparison hydrogen production rate between Ni/YSZ cathode and Cu/YSZ cathode

4. 결론

고온수전해 수소극용 Cu/YSZ 복합체를 기계적 합금법에 의해 제조하여 수소제조 실험을 실시하였다. 복합체 분말은 1 μm 이하의 나노크기와 구형의 형태로 대부분 제조 되었으며 일부 판형 형태도 관찰되었다. 고온수전해 실험 결과 Ni/YSZ 전극보다 Cu/YSZ 전극이 우수한 수소제조 성능을 보였으며 이는 전기전도도가 Cu가 우수하기 때문인 것으로 판단된다.

Ni보다 가격이 저렴하고 전기전도도가 우수한 Cu를 사용하여 고온수전해 전극재료로 사용가능성을 이 연구를 통해 확인 하였다. Cu의 고온산화, 낮은 녹는점과 높은 열팽창계수를 극복한다면 고온수전해 수소극 재료로 충분히 사용될 수 있을 것이라 판단된다.

후 기

이 연구는 과학기술부의 지원으로 수행하는 21세기 프론티어연구개발사업(수소에너지사업단)의 일환으로 수행되었습니다.

References

- [1] 채의석, 홍현선, 추수태., 2005. "Mechanical Alloying Method로 제조된 고온수전해용 Ni/YSZ cermet의 제조 및 특성", Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 16, No. 4, pp. 372-378.
- [2] 홍현선, 추수태, 윤용승., 2003. "고온수전해에 의한 수소제조 기술", 한국수소 및 신에너지학회 논문집, Vol. 14, No. 4, P. 335-347.
- [3] 채의석, 박근만, 홍현선, 추수태, 윤용승., 2004. "고온수전해 전극용 modified Ni/YSZ cermet 제조 및 전극특성", 한국수소 및 신에너지학회 논문집, Vol. 15, No. 2, P. 98-107.
- [4] 허장원, 이동석, 이종호, 김재동, 김주선, 이해원, 문주호., 2001. "SOFC 음극의 기공구조가 음극특성에 미치는 영향", Journal of Korea Ceramic Society, Vol. 39, No. 1, pp. 86-91.
- [5] Hyun Seon Hong, Ui-Seok Chae, Soo-Tae Choo, Kyung Sub Lee., 2005. "Microstructure and electrical conductivity of Ni/YSZ and NiO/YSZ composites for high-temperature electrolysis prepared by mechanical alloying", Journal of Power Sources, Vol. 149, pp. 84-89.
- [6] Hyun Seon Hong, Ui-Seok Chae and Soo-Tae Choo., 2007. "The effect of ball milling parameters and Ni concentration on a YSZ-coated Ni composite for a high temperature electrolysis cathode", Journal of Alloys and Compounds, In Press, Corrected Proof, Available online 22 January.
- [7] Takehisa Fukui, Kenji Murata, Satoshi Ohara, Hiroya Abe, Makio Naito, Kiyoshi Nogi., 2004. "Morphology control of Ni/YSZ cermet anode for lower temperature operation of SOFCs", Journal of Power Sources, Vol. 125, pp. 17-21.
- [8] R. Hino, Katsuhiko Haga, Hideki Aita, Kenji Sekita., 2004. "R&D on hydrogen production by high-temperature electrolysis of steam", Nuclear Engineering and Design, Vol. 233, pp. 363-375.