

기계적 합금화법으로 제조된 고온 수전해용 Ni/YSZ 전극의 미세구조 특성

박근만 · 채의석 · 홍현선 · 추수태[†]
고등기술연구원 플랜트엔지니어링센터

Microstructural Characteristics of Ni/YSZ Cermet for High Temperature Electrolysis by Mechanical Alloying

Keun-Man Park, Ui-Seok Chae, Hyun Seon Hong and Soo-Tae Choo[†]
Plant Engineering Center, Institute for Advanced Engineering (IAE)

(2004년 8월 23일 받음, 2004년 10월 11일 최종수정본 받음)

Abstract Modified Ni/YSZ cermets for high temperature electrolysis were synthesized by the direct ball milling of Ni and YSZ powder. The ball milling was carried out in dry process and in ethanol with varying milling time. While the dry-milling decreased the average size from 65 to 80 μm , the wet-milling decreased the average size down to 10 μm . In addition, very fine particles less than 0.1 μm were observed in the wet-milling condition. The subsequent process of cold-pressing and sintering at 900°C for 2 h did not affect the particle size of dry-milled powder. The electrical conductivity of the dry-milled Ni/YSZ cermet showed the value of 5×10^2 S/cm and this value was increased to 1.4×10^4 S/cm after the sintering at 900°C for 2 h.

Key words Ni/YSZ cermet, mechanical alloying, electrical conductivity, high temperature electrolysis

1. 서 론

환경문제가 국제적 이슈로 대두되고 있는 가운데 대체 에너지에 대한 논의가 활발하게 진행되고 있으며, 수소 에너지에 대한 필요성이 점차 늘어가고 있다. 현재 수소 제조는 기술적 한계와 비용문제로 인하여 수증기 개질법(steam reforming method)과 부분 산화법(partial oxidation method)이 많은 비중을 차지하고 있다. 그러나 이러한 방법들은 수소 이외에 오염물질을 배출하는 단점이 있기 때문에 앞으로 강화되는 국제환경 규제에 따르기 위해서는 보다 친환경적인 방법으로 수소를 제조하는 방법들이 요구되고 있는 실정이다. 수전해법은 물을 직접 분해하여 수소를 제조하는 방법으로 오염 물질의 배출이 거의 없는 청정에너지를 제조하기 적절한 방법으로 각광받고 있다.¹⁻⁴⁾

이러한 수전해법은 작동 온도에 따라 저온 수전해(low temperature electrolysis)와 고온 수전해(high temperature electrolysis)로 나눌 수 있다. 고온 수전해법은 물분해에 필요한 에너지의 약 1/3을 열에너지로 대체하고 빠른 전극반응을 이용할 수 있기 때문에 저온 수전해법에 비하여 장점을 가진다.^{5,6)} 또한 고체산화물 연료전지(solid oxide fuel cell, SOFC)와 시스템 구성이 유사하기 때문에 이용

범위가 더욱 넓어진다. 그러나 작동 온도가 800°C 이상의 고온이므로, 전기분해가 일어나는 음극을 구성하는 물질은 전해질로부터의 이온전도도와 전극으로서의 높은 전기전도도를 필요로 하며 물에 대한 내구성 구조안정성이 요구된다.⁷⁾

고온 수전해법에서 음극재료로 사용되는 Ni/YSZ cermet은 높은 전기전도도와 이온전도도를 가져야 하는데 이를 위해서는 Ni 입자들이 균일하게 분포해야 하며, 물과 산소이온의 이동이 용이한 다공성 구조를 가져야 한다. 음극에서는 Ni과 YSZ 그리고 기공으로 구성된 삼상계면에서 전기화학적 반응이 일어나므로 삼상계면의 크기도 매우 중요하다. 결국 Ni/YSZ의 성능은 Ni과 YSZ의 입자 크기와 배열, 삼상계면의 양과 위치 등의 미세구조에 크게 영향을 받는다고 할 수 있다.⁸⁻¹⁴⁾ 한편 밀도를 향상시키기 위한 소결공정은 입자의 조대화 현상을 초래하여 결과적으로는 음극의 성능 저하를 초래하기 때문에 Ni/YSZ cermet의 다공성을 유지하면서 미세구조를 최적화하는 것이 필요하다. 따라서 고온 수전해를 위한 음극의 성능 향상을 위해서는 Ni, YSZ, 그리고 기공의 삼상계면의 양을 늘리고, Ni/YSZ의 미세구조를 최적화하며, 고온에서 소결에 따른 니켈입자의 조대화를 막는 연구가 필요하다.

현재까지의 음극의 구성 재료로는 대부분 Ni 또는 Ni을 포함한 복합재료로 NiO와 YSZ의 복합체를 제조한 후 이를 환원하여 사용하는데, 이는 Ni과 YSZ의 밀도차가

[†]E-Mail : stchoo@iae.re.kr

크기 때문에 Ni을 사용하여 직접 복합체를 제조하는 것이 어렵기 때문이다. 그러나 본 연구에서는 NiO와 YSZ 복합체 제조시 필요한 환원 공정을 줄이면서 Ni과 YSZ를 직접 합성할 수 있는 고에너지의 볼밀링법을 사용하여 Ni/YSZ cermet을 제조하였고, 제조 공정이 미세구조와 전기전도도 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험 방법

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

Ni/YSZ cermet을 제조하기 위하여 니켈(고순도, 63 μm)과 8 mol%의 이트리아(Y_2O_3)로 안정화시킨 지르코니아(ZrO_2)(YSZ, Tosoh, 220 nm)를 사용하였다. 전극분말 합성 과정에서 이들 원료분말들은 6:4의 부피비로 사용하였다. 습식 볼 밀링법에서는 과도한 에너지로 인한 압접을 방지하기 위하여 에탄올을 사용하였다.

기계적 합금화 과정은 planetary ball mill (Pulverisette5,

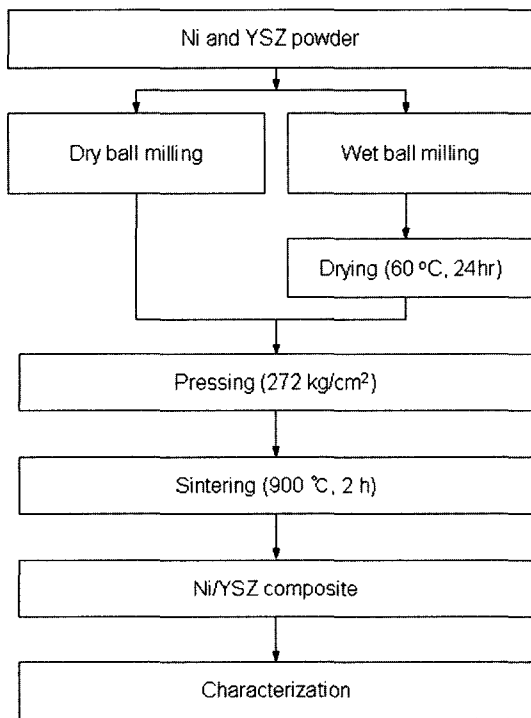


Fig. 1. Schematic diagram of preparation procedure for Ni/YSZ composite.

Fritsch)를 사용하여 각 조성에서 건식과 습식 방법으로 수행하였다. 반응시간은 3-72시간, 회전수는 280 rpm, 볼과 분말의 무게비는 15:1로 하였으며, 기계적합금화에 사용한 용기와 볼은 마모에 의한 오염과 내구성을 고려하여 ZrO_2 세라믹 용기로 제작하였으며, 볼은 지름 2 mm의 크기의 것을 사용하였다.

합금화를 통하여 얻어진 분말은 미세구조 분석을 위하여 272 kg/cm^2 의 압력으로 성형하였으며, 성형 후 전기전도도 측정을 위하여 900°C 에서 2시간 동안 소결과정을 수행하였다. 이 때 성형된 시편의 산화를 방지하기 위하여 진공조건에서 실험을 수행하였다.

각 조건에서의 시료의 결정구조의 변화를 관찰하기 위하여 1.5405 \AA 의 파장을 갖는 Cu-K α 를 target으로, scan 속도 $2^\circ/\text{min}$ 의 조건으로 $20^\circ\text{--}80^\circ$ 의 범위에서 X-ray 회절분석(X-ray diffractometer, Rigaku)을 수행하였다. 또한 입도 분석을 위하여 PSA(Mastersizer2000, MALVERN), 분말의 형상 관찰을 통한 미세구조 분석을 위하여 SEM

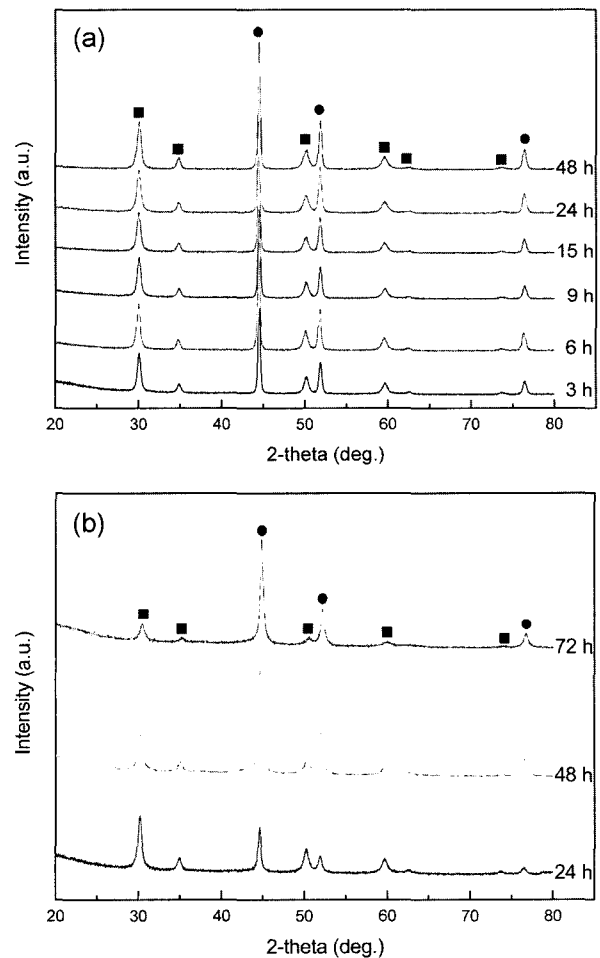


Fig. 2. XRD patterns of Ni/YSZ composite by milling method with milling time; (a) dry milling and (b) wet milling (●: Ni, ■: YSZ).

(JSM-35CF, JEOL)과 TEM (JEOL-200CX, JEOL)분석을 수행하였다. 성형된 Ni/YSZ 복합체의 상온에서의 전기전도도를 4-point probe method를 사용하여 상온에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 밀링 시간에 따른 영향

Ni/YSZ 복합체에 대한 밀링 시간에 대한 영향을 알아보기 위하여 밀링 시간을 3, 6, 9, 15, 24, 48시간으로 변화시켜 그 영향을 관찰하였다. Fig. 2(a)는 건식 밀링법에 의한 Ni/YSZ 분말의 밀링 시간에 따른 X-선 회절 패턴이다. Fig. 2(a)에 의하면 3시간에서 48시간까지 밀링 시간이 증가함에 따라 X-선 회절 패턴의 변화는 나타나지 않았다. 이는 일정 부피비(Ni:YSZ=6:4)로 사용된 원료 분말의 조성이 유지되었으며 입자 크기 또한 크게 영향을 받지 않은 것으로 사료된다. Fig. 2(b)는 습식 밀링법에 의해 제조된 Ni/YSZ 분말의 X-선 회절 패턴으로 건식 밀링법에 의해 제조된 Ni/YSZ 분말의 패턴과 유사하며, 다른 특성 피크가 발견되지 않은 점으로 미루어 첨가된 에탄올에 의하여 새로운 상이 형성되지는 않은 것으로 관찰된다.

Fig. 3은 Ni와 YSZ의 원료분말과 건식 분말의 3, 48시간에 따른 전자주사현미경(SEM) 분석결과이다. Fig. 3은 Ni와 YSZ의 원료분말과 건식 분말의 3, 48시간에 따른 전자주사현미경(SEM) 분석결과이다. Fig. 3(a), (b)에

의하면 Ni 원료분말은 구형이며 약 60 μm 의 크기이고, YSZ 분말 역시 구형이며 입자의 크기는 약 200 nm 정도이다. 한편, Fig. 3 (c), (d)에 의하면 건식 볼밀링법에 의해 제조된 시료의 입자의 크기는 65~80 μm 로, 원료 분말로 사용된 Ni의 크기와 비슷하거나 약간 커졌음을 알 수 있었다. 또한 밀링 시간이 경과함에 따라 표면이 거칠어지는 것을 확인 할 수 있는데, 이는 원료분말로 사용된 Ni 입자들이 밀링이 진행되면서 표면에서부터 분쇄되는 것으로 사료된다.

Fig. 4는 습식법에 의해 제조된 분말의 24, 48시간의 SEM 분석결과이며 10 μm 정도의 입자들이 고르게 분포되어 있는 것을 알 수 있다. 습식법에 의해 제조된 분말들의 입자 크기는 건식법에 비하여 작았으며, 형상 또한 건식법에서와는 달리 구형이 아닌 입자가 쪼개진 형상을 나타내었다. 기계적합금화법의 일종인 볼 밀링법은 전극을 구성하는 성분 원소 분말을 고에너지 볼밀내 장입물들의 충돌에 의한 기계적 에너지로 압접과 분쇄의 과정이 반복되면서 균일하고 미세한 합금상을 제조하는 공정을 말한다. 이러한 반복적인 압접과 분쇄를 거치면서 분말의 크기는 줄어들고 평형상태까지 밀링할 경우 분말은 구형을 나타낸다고 보고되고 있다.¹⁵⁻¹⁷⁾ 본 연구의 경우 습식법에 의하여 제조된 분말은 밀링 과정에서 에탄올에 의해 압접효과가 건식법에 비해 감소되었고, 48시간까지 밀링된 분말은 아직 평형상태에 이르지 않았기 때문에 구형의 형태를 나타내지 않은 것으로 생각된다. 한편, 밀링된 분말은 ingot metallurgy에서 응고 과정 중 필

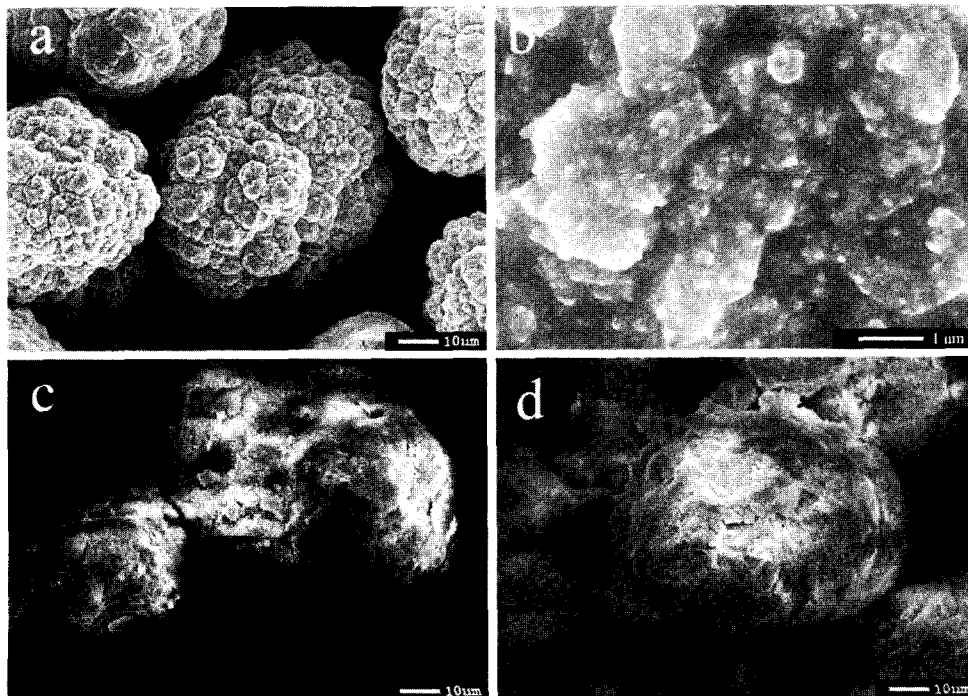


Fig. 3. SEM images of Ni, YSZ and Ni/YSZ composite by dry milling method with milling time; (a) Ni, (b) YSZ, (c) 3 h and (d) 48 h.

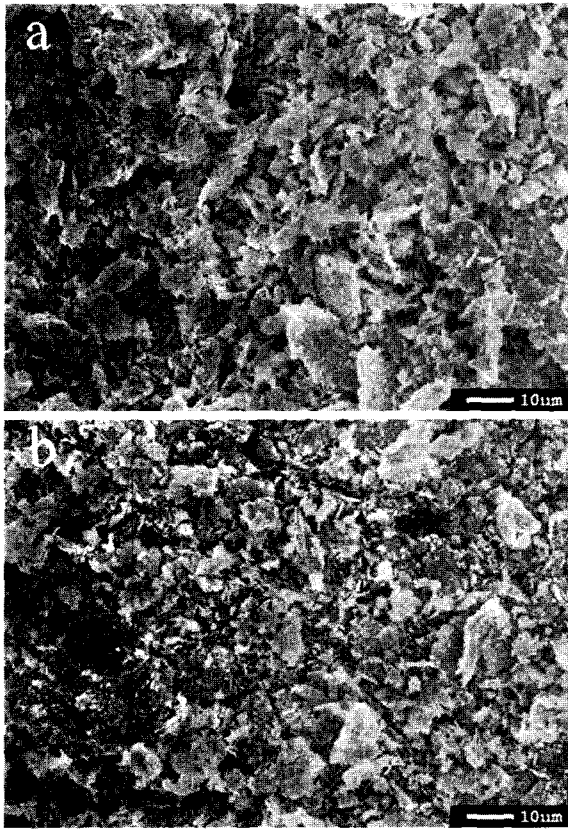


Fig. 4. SEM images of Ni/YSZ composite by wet milling method with milling time; (a) 24 h and (b) 48 h.

연적으로 발생하는 편식을 방지할 수 있고, 정확한 조성의 시편을 얻을 수 있고, 입자 미세화를 통한 분말의 비표면적 증가로 전극 특성의 향상을 가져올 수 있으며, 결정립 크기가 수 nanometer(10^{-9} m)인 nanocrystalline 분말을 제조할 경우 전극 특성을 지닌 재료를 개발할 수 있을 것으로 사료된다.

이상의 결과를 통하여 Fig. 3의 밀링 시간에 따른 SEM 분석과 관련하여 밀링 과정 중 Ni입자들은 일정한 크기를 유지하면서 시간이 경과함에 따라 표면이 거칠어지는 것이 관찰되었다. Fig. 4의 습식 볼밀링법에 의해 제조된 분말의 경우 건식 볼밀링법에 의해 제조된 분말에 비하여 입자의 크기가 작았고, 밀링 시간이 늘어날수록 입자의 크기는 더욱 작아지는 것을 알 수 있었다. 또한 건식법에서의 구형과는 다른 형상을 나타내는데, 이러한 점을 통해 건식법과 다른 전기전도도 값을 예상할 수 있다.

3.2 건식 및 습식 볼밀링법에 의해 제조된 분말 특성

Fig. 5는 습식과 건식 볼밀링법으로 제조된 Ni/YSZ 분말의 입도 변화를 관찰하기 위한 PSA 분석결과이다. Fig. 5(a)에 의하면 건식법으로 제조된 분말은 1~100 μm 의 넓은 입도 분포를 가지며 60 μm 에서 가장 높은 분포를 나타내었다. 한편 Fig. 5(b)에 의하면 습식법으로 제조된 분

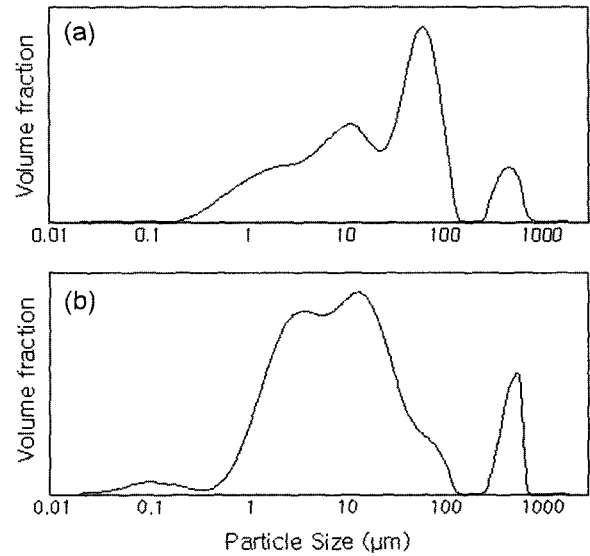


Fig. 5. Particle size distribution of Ni/YSZ composite; (a) dry ball milling and (b) wet ball milling.

말은 건식법과 같이 1~100 μm 에서 넓은 입도 분포를 보이지만, 건식법에서와는 달리 약 14 μm 에서 가장 큰 분포를 나타내었다. 이는 원료물질인 Ni와 YSZ의 입자크기가 각각 63 μm , 223 nm임을 고려하면 합금화 과정에서 건식법에 비하여 Ni의 분쇄가 잘 이루어졌기 때문인 것으로 사료된다. 이러한 경향은 Fig. 3과 Fig. 4의 SEM 분석결과와 잘 일치하는 것을 알 수 있다. Fig 5(b)에서 습식법으로 제조된 분말의 경우 건식법과는 달리 0.1 μm 부근의 영역에서 입도 분포를 발견할 수 있는데, 이는 TEM과 EDS 분석 결과 밀링 과정에서 분쇄된 YSZ 입자들에 의한 것으로 판단된다. 한편 Fig. 5(a), (b)의 건식법과 습식법으로 제조된 분말의 PSA 결과에서 공통적으로 관찰되는 300~1000 μm 의 입도 측정값들은 SEM 분석 사진과 비교한 결과 입자들이 응집된 것으로 사료된다.

3.3 미세구조분석과 전기적 특성 평가

건식과 습식 볼밀링법에 의하여 제조된 분말을 일축성형법으로 성형하였으며 900°C에서 소결공정을 거친 후 전기전도도를 측정하였다. 기계적 합금화 과정을 거친 분말을 성형하여 4-point 탐침법(4-point probe method)으로 상온에서 전기전도도를 측정하였으며, 이후 성형체를 소결하여 다시 전기전도도를 측정하였고 그 결과를 Table 1에 나타내었다. Ni과 YSZ를 기계적 합금화 하여 얻은 시료에 대한 전기전도도 값은 습식 볼밀링법과 건식 볼밀링법에 대하여 각각 5×10^2 , 6.3×10^3 S/cm이며, 이를 소결한 후에는 1.4×10^4 , 6.3×10^4 S/cm로 소결 공정을 거친 후 전기전도도 값이 증가한 것을 알 수 있었다. Ni/YSZ cermet에 대한 문헌들,¹⁸⁻²⁰⁾에서 400~1000°C에서의 전기

Table 1. Electrical conductivity of Ni/YSZ composite

Condition		Electrical conductivity
Wet milling method	After ball milling	5×10^2 S/cm
	After sintering	1.4×10^4 S/cm
Dry milling method	After ball milling	6.3×10^3 S/cm
	After sintering	6.3×10^4 S/cm

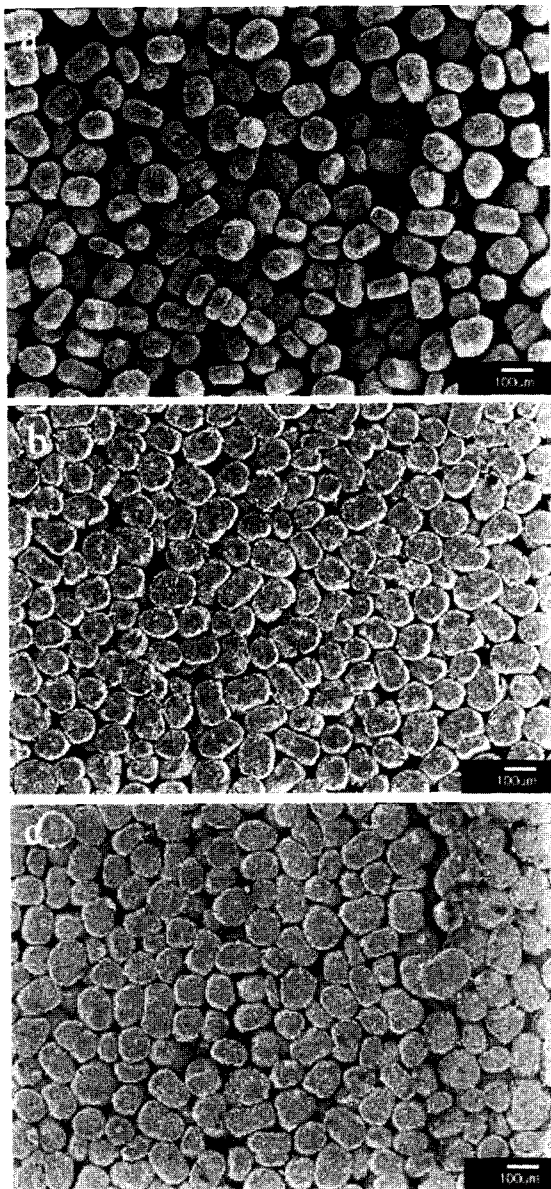


Fig. 6. SEM images of Ni/YSZ composite by dry ball milling method; (a) ball-milling, (b) pressing and (c) sintering.

전도도는 약 $10^2 \sim 10^3$ (S/cm)로 보고되고 있다. 일반적으로 전기전도도는 온도에 반비례하므로 본 연구에서 제조된 Ni/YSZ cermet의 전기전도도는 분헌의 전기전도도 값에 근접할 것으로 사료된다.

Ni/YSZ cermet의 전기전도도는 복합체에서의 Ni입자의 연속성에 크게 좌우된다. Fig. 6은 각각 볼 밀링 공정 후, 성형공정 후, 소결공정 후의 Ni/YSZ 복합체의 SEM 분석 결과이다. Fig. 6에 의하면 볼 밀링 공정에서 성형, 소결 공정을 거치면서 Ni입자의 밀집도가 높아지며 Ni입자간의 접촉 면적이 증가하여 전자들이 이동이 원활해지기 때문에 전기전도도가 향상되는 것을 확인 할 수 있었으며, 소결 공정 후에도 입자의 성장이 크게 나타나지 않은 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

앞에서 살펴본 바와 같이 본 연구에서는 고온에서 수소를 제조하기 위한 음극전극 물질을 기존의 NiO/YSZ 복합체를 제조하여 환원하는 방법에서 탈피하여 Ni/YSZ 복합체를 기계적 합금화법에 의하여 제조하였다. 실험을 수행하면서 볼 밀링 시간과 볼 밀링 방법에 따른 영향과, 이를 토대로 미세구조 분석을 통한 Ni/YSZ 복합체의 전기적 특성을 살펴보았으며 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

기존의 방법으로는 Ni과 YSZ의 밀도 차이로 인하여 NiO와 YSZ의 복합체를 제조한 후 환원 공정을 거쳤으나, 본 연구에서는 높은 에너지를 활용한 기계적 합금화법을 도입하여 Ni 분말을 직접 이용하여 Ni/YSZ cermet을 직접 제조할 수 있었다. Ni과 YSZ 분말을 건식 볼 밀링법과 습식 볼 밀링법으로 제조하였으며, 건식 볼 밀링법으로 제조한 복합체의 평균입도가 습식 볼 밀링법으로 제조한 것보다 $50 \mu\text{m}$ 정도 큰 것을 알 수 있으며, 이러한 점으로 미루어 입도면에서 볼 밀링법에서 첨가된 에탄올이 건식 볼 밀링법보다 좋은 밀링 조건을 제공하였다. 두 가지 방법을 통하여 제조된 Ni/YSZ 복합체의 전기전도도 측정을 통하여 건식 볼 밀링법으로 제조한 복합체의 전기적 특성이 습식 볼 밀링법으로 제조한 것에 비하여 다소 우수한 것을 알 수 있었으며, 소결 공정을 거친 후 복합체의 전기적 특성이 소결 공정을 거치기 전에 비하여 향상된 것을 확인 할 수 있었다.

감사의 글

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

참 고 문 헌

1. H. S. Sparcil and C. S. Tedmon, Jr, J. Electrochem. Soc., **116**, 1618 (1969).

2. W. Donitz and E. Erdle, *Int. J. Hydrogen Energy*, **10**, 801 (1985).
3. W. Donitz, G. Dietrich, E. Erdle and R. Streicher, *Int. J. Hydrogen Energy*, **13**, 283 (1988).
4. H. S. Hong, S.-T. Choo and Y. Yun, *Trans. of the Korea Hydrogen Energy Society*, **14**(4), 335 (2003).
5. W. Donitz, E. Erdle and R. Streicher, *Electrochemical Hydrogen Technology*, Amsterdam, Elsevier (1990).
6. F. J. Salzano, G. Skaperdas and A. Mezzina, *Int. J. Hydrogen Energy*, **10**, 801 (1985).
7. T. Fukui, S. Ohara, M. Naito and K. Nogi, *Power Technology*, **132**, 52 (2003).
8. H. Moon, H-W. Lee, J-H. Lee and K-H. Yoon, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37**(12), 1140 (2000).
9. B. G. Pound, D. J. M. Bevan and J. O. M. Bockris, *Int. J. Hydrogen Energy*, **6**, 473 (1981).
10. H. Arashi, H. Naito and H. Miura, *Int. J. Hydrogen Energy*, **16**, 603 (1991).
11. A. L. Vance, 2003 Hydrogen & Fuel Cells Merit Review Meeting, Berkeley, CA, May 20 (2003).
12. G. B. Barbi and C. M. Mari, *Solid State Ionics*, **6**, 341 (1982).
13. S. Dutta, D. L. Block and R. L. Port, *Int. J. Hydrogen Energy*, **15**, 387 (1990).
14. J. S. Herring, J. E. O'Brien, C. M. Stoots and P. A. Lessing, in *Proceedings of ICAPP '04* (Pittsburgh, PA, USA, June, 2004), Paper 4322, p. 1~10.
15. J. S. Benjamin and T. E. Volin, *Metall. Trans.*, **5**, 1930 (1974).
16. P. S. Gilman and J. S. Benjamin, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **13**, 279 (1983).
17. L. Lu and M. O. Lai, *Mechanical Alloying*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands (1998).
18. H. Koide, Y. Someya, T. Yoshida and T. Maruyama, *Solid State Ionics*, **132**, 253 (2000).
19. W. Z. Zhu and S. C. Deevi, *Materials Science and Engineering A*, **362**, 228 (2003).
20. J. H. Lee, H. Moon, H. W. Lee, J. Kim, J. D. Kim and K. H. Yoon, *Solid State Ionics*, **148**, 15 (2002).