

Mechanical Alloying Method로 제조된 고온수전해용 Ni/YSZ cermet의 제조 및 특성

채익석*, 홍현선*, 주수태[†]*

*고등기술연구원 플랜트엔지니어링센터

Synthesis and Characteristic of Ni/YSZ Cermet for High Temperature Electrolysis Prepared by Mechanical Alloying Method

Ui-Seok Chae*, Hyun Seon Hong*, Soo-Tae Choo[†]*

Plant Engineering Center, Institute for Advanced Engineering (IAE),
633-2 Yongin, 449-863, Korea

ABSTRACT

Ni/YSZ (Y_2O_3 -stabilized ZrO_2) composite powder for a cathode material in high temperature electrolysis(HTE) was synthesized by a mechanical alloying method with Ni and YSZ powder. Microstructure of the composite and cell thickness for HTE reaction has been analyzed with various techniques of XRD, SEM to investigate effects of fabrication conditions. Employing the composite material, furthermore, the unit cell for HTE has been studied to evolve hydrogen from water. XRD patterns showed that the composites after wet mechanical alloying were composed of respective nano-sized crystalline Ni and YSZ. While ethanol as additive for mechanical alloying increased to 20 μm of average particle size of the composites, alpha-terpineol effectively decreased to sub-micro size of that. This study has been found out the evolution of hydrogen by HTE reaction employing the fabricated cathode material, showing 1.4 ml/min of H_2 generation rate as increasing 20 μm of cathode thickness.

주요기술용어 : Hydrogen Production (수소제조), High Temperature Electrolysis (고온수전해), Cathode Material (음극물질), Microstructure (미세구조)

1. 서 론

[†] Corresponding author : stchoo@iae.re.kr

최근 유가상승 및 화석연료 고갈에 따른 에너지 문제와, NO_x , SO_x 등 대기오염물질의 배출과 이산화탄소에 의한 지구온난화 등의 심각한 환경 문제에 대한 대안으로 수소 에너지 개발의 필요성이 대두 되고 있다. 수소는 지구상에서 가장 풍

부한 에너지원이지만 대부분 탄화수소 화합물 및 물로써 존재하고 있고, 대부분의 수소는 경제성 및 기술적인 측면에서 탄화수소 화합물을 이용한 수증기 개질법(steam reforming method)이나 부분산화법(partial oxidation method) 등으로 제조하고 있다. 하지만 이들 방법들은 제조 공정에서 오염물질을 배출하며, 재생 에너지 시스템에는 사용할 수 없다는 단점을 가지고 있다. 그러나 물의 전기분해를 이용한 수소제조는 제조 단가가 비싸지만, 이산화탄소 및 기타 오염물질을 배출하지 않는 청정공정으로서 강화되는 국제 환경규제에 대응할 수 있고, 영구적인 재생에너지 시스템에도 이용할 수 있는 장점이 있다¹⁻⁵⁾.

물의 전기분해에 의한 수소 제조는 작동 온도에 따라 저온 수전해와 700 °C이상의 고온에서 작동하는 고온 수전해로 나눌 수 있다. 고온 수전해법은 저온 수전해법에 비해 필요한 에너지의 약 1/3을 열에너지로 대체하고 빠른 전극 반응을 이용하여 제조 단가를 낮출 수 있는 장점이 있다⁶⁻⁸⁾. 또한 고온 수전해법에서 수소 발생 반응은 고체산화물 연료전지(solid oxide fuel cell, SOFC)의 역반응으로서 고체산화물 연료전지의 구성과 비슷하기 때문에 기술 활용 범위가 넓으나 작동 온도가 고온이기 때문에 고온에서 안정한 물질의 개발이 필요하다.

고온수전해의 음극에서 일반적으로 사용되는 재료인 Ni/YSZ cermet은 Ni과 YSZ(yttria stabilized zirconia)의 복합체다. Ni은 낮은 가격 뿐만 아니라 높은 전기적 특성 및 H₂O에 대한 안정성을 때문에 주로 사용되고 YSZ는 음극의 열팽창계수를 전해질인 YSZ와 비슷하게 유지하고 전해질과 음극의 접합효율을 증가시키기 위해 사용된다. 이러한 Ni/YSZ cermet은 대부분 Ni과 YSZ의 밀도차 때문에 NiO와 YSZ를 이용하여 NiO/YSZ를 만든 후에 환원하여 제조해왔다⁹⁻¹⁰⁾. 음극에서는 물로부터 수소를 분리하는 반응이 일어나므로 특히 중요하며, 수소 및 H₂O의 이동을 위한 다공성뿐만 아니라 전자와 이온의 원활한 이동을 위한 높은 전기전도도와 이온전도도가 필

요하다. 따라서 Ni/YSZ cermet의 성능은 Ni/YSZ/기공으로 구성된 삼상계면에서 전기화학적 반응이 일어나므로 삼상계면의 크기와 Ni과 YSZ의 입자 크기 및 Ni 함량에 따른 미세구조에 영향을 받는다¹¹⁻¹⁴⁾. 그러나 고온에서 소결에 의해 입자 조대화 현상이 나타나 전극의 성능을 저하시키므로 결국 다공성을 유지하면서 미세 구조를 유지하는 것이 아직까지 문제점으로 남아 있다. 따라서 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 제조하였다. 기계적 합금화시 에탄올 및 터피놀의 첨가에 따른 밀링 환경의 변화가 전극의 미세구조에 미치는 영향을 살펴보았다. 제조된 Ni/YSZ 복합체로 전해질지지체의 셀을 제작하였으며, 고온수전해 반응에서 음극 두께가 수소발생량에 미치는 영향을 관찰하였다.

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, 밀링환경에 따라 각각 제조된 전극의 미세 구조를 관찰하여 미세 구조 변화에 따른 전극의 특성을 관찰하였다. 이와 같은 과정을 Fig. 1에 나타내었다.

2.1 기계적 합금화법을 이용한 Ni/YSZ 전극 제조

Ni/YSZ cermet을 제조하기 위하여 Ni (2 μm) 분말과 8 mol%의 Y₂O₃로 안정화된 ZrO₂ (220 nm,

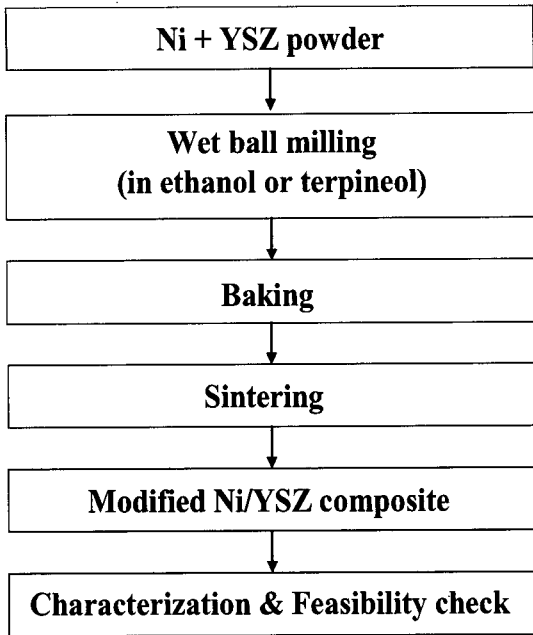


Fig. 1 Schematic diagram of preparation procedure for Ni/YSZ composite.

YSZ, TZ-8YS, Tosoh) 분말을 사용하여 Ni과 YSZ는 6:4(vol %)의 조성으로 정량한 후 Planetary ball mill을 이용하여 기계적합금화를 실시하였다. 습식 볼 밀링법에서는 과도한 에너지로 인한 압접을 방지하기 위하여 에탄올 및 터피놀을 사용하였다. 원료 분말들은 Planetary ball mill (Pulverisette 5, Fritsch)을 이용하여 합금화가 이루어지는 공정조건에 따라 12~24 시간 밀링을 통해 제조하였다. 볼밀링시 회전수는 250 rpm, 볼 대 분말의 장입 무게비는 15 : 1로 하였다. 기계적합금화에 사용한 용기와 볼은 마모에 의한 오염과 내구성을 고려하여 ZrO₂ 세라믹 용기로 제작하였으며, 지름 1 mm의 크기의 볼을 사용하였다. 밀링 후 분말은 공정변수에 따른 결정 구조의 변화를 관찰하고자 XRD(X-ray diffractometer, Rikagu)로 X-선 회절분석을 수행하였으며 SEM(JSM-35CF, JEOL)을 이용하여 분말 형상 변화를 관찰하였다.

2.2 고온수전해에 의한 수소제조

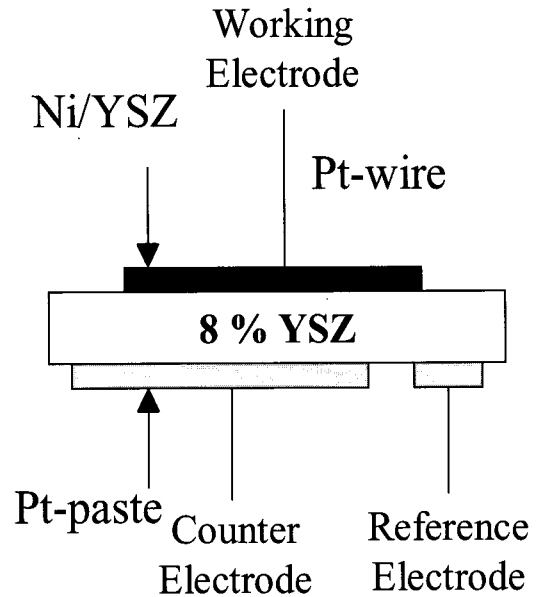


Fig. 2 Cross-section of the cell for high temperature electrolysis.

고온수전해용 셀을 제작하기 위해 Ni/YSZ 전극으로 paste를 제조하여 전해질 디스크 위에 스크린 프린팅하였다. disk-type의 YSZ 전해질 시편(지름 30 mm, 두께=0.5 mm)에 작업전극(working electrode)으로서 Ni/YSZ 복합체를, 반대쪽에는 상대전극(counter electrode) 및 기준전극(reference electrode)으로서 Pt paste를 스크린 프린팅법으로 코팅하였다. 작동전극은 1000 °C, 수소분위기에서 기준전극 및 상대전극은 1450 °C, air분위기에서 열처리 하였다. 작동전극 및 상대전극의 면적은 2.75 cm²이고 기준전극의 면적은 0.34 cm²이다. 제조된 셀은 도선으로 Pt wire를 사용하였다. Fig. 2는 그 개략도를 나타낸 것이다.

직류전원장치는 Solatron 1287 potentiostat를 사용하였고 galvanodynamic mode에서 전기분해 반응을 수행하였다. 액체 펌프를 통해 1 ml/min의 물을 기화하여 아르곤과 함께 수증기를 음극으로 공급하였으며 양극에는 아르곤을 공급하였다. 800 °C에서 고온수전해에 의해 생성된 수소는 Gas Chromatography(HP 5890 series II)로 측정

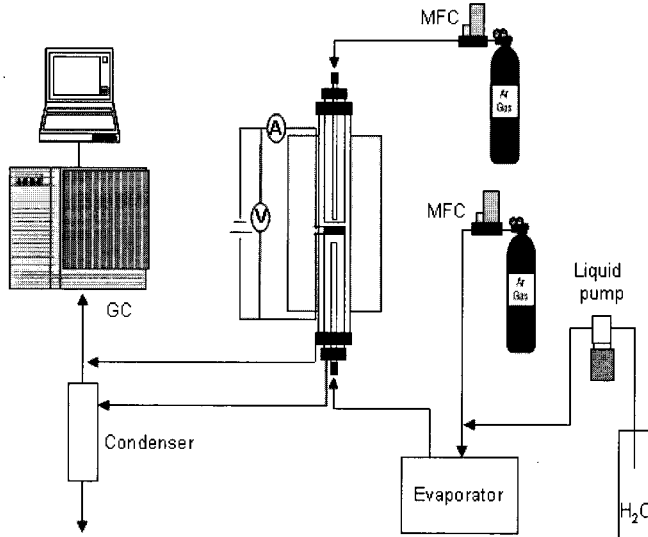


Fig. 3 Schematic diagram of experimental apparatus.

하였다. 이들 고온수전해 시스템은 Fig. 3에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 밀링 환경에 대한 Ni/YSZ 복합체의 미세구조 분석

Ni/YSZ 복합체에 대한 밀링 환경에 대한 영향을 알아보하고자 볼 밀링시 에탄올 및 터피놀을 첨가하여 그 영향을 관찰하였다.

Fig. 4는 기계적합금화시 에탄올 및 터피놀과 함께 볼 밀링 하여 얻어진 Ni/YSZ 복합체의 XRD 패턴을 보여준다. Fig. 4에 의하면 에탄올 또는 터피놀을 첨가하여 볼 밀링에 의해 얻어진 Ni/YSZ 복합체의 경우 각각 비결정상은 관찰되지 않았으며, Ni/YSZ 복합체는 결정성 Ni과 YSZ로 구성되어 있는 것을 알 수 있다. 또한 Ni과 YSZ의 피크 외에 다른 특성 피크가 발견되지 않은 점으로 미루어 첨가된 에탄올 및 터피놀에 의하여 새로운 상이 형성되지는 않은 것으로 관찰된다.

Fig. 5는 에탄올 및 터피놀을 첨가하여 얻어진 Ni/YSZ 분말에 대하여 분말의 형상변화와 미세

구조를 보여주는 SEM 결과이다. Fig. 5(a)에 의하면 에탄올과 함께 볼 밀링된 Ni/YSZ 분말의 크기는 약 1 ~ 20 μm 로 존재하며, 2 μm 인 원료분말에 비해 입자들이 대부분 커진 것을 알 수 있다. 또한 10 ~ 20 μm 인 Ni/YSZ 분말의 모양은 대부분 얇은 판형으로 존재하며, 일반적으로 고에너지 볼 밀내 장입볼들의 충돌에 의한 기계적 에너지로 압접과 분쇄의 과정이 반복되어 미세화되고 균일

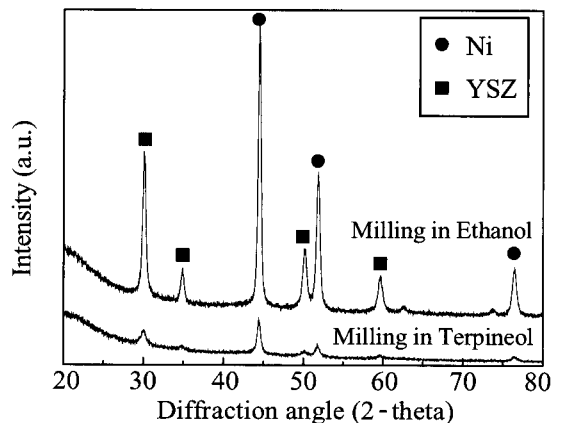
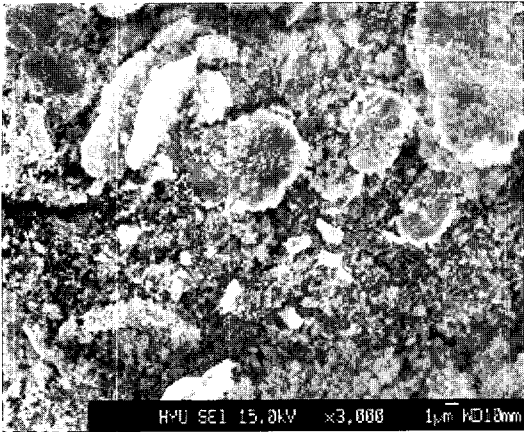
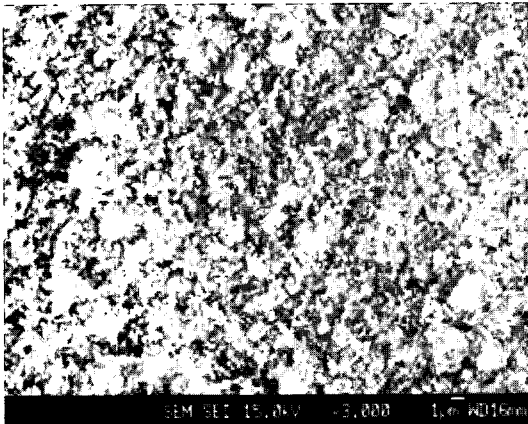


Fig. 4 XRD patterns of Ni/YSZ composites by wet mechanical alloying method.



(a)



(b)

Fig. 5. SEM images of Ni/YSZ composite by wet mechanical alloying method; (a) ethanol (b) terpineol.

하게 되어 평형상태에서 구형으로 존재하는 것에 비해 에탄올 첨가와 함께 볼 밀링된 분말은 압접과 분쇄가 아직 진행 중인 것으로 사료된다. Fig. 5(b)에 의하면 기계적합금화시 터피놀과 함께 볼 밀링하여 얻어진 Ni/YSZ 분말의 크기는 평균 1 μm로 원료분말에 비해 줄어든 것을 알 수 있다. 이것은 점도가 높은 터피놀이 볼밀내 분말과 장입분들의 충돌에 의한 기계적에너지를 증가시켜 분말의 과잉압접 및 파쇄에 의해 입자 크기가 줄어든 것으로 사료된다.

3.2 고온수전해에 의한 수소제조

기계적합금화법에 의해 제조된 고온수전해의 음극용 Ni/YSZ 전극의 수소제조 특성을 관찰하였다. 전기분해반응은 galvanodynamic mode로 0 ~ 2 A의 범위에서 전류의 증가와 함께 수행되었고, 1 ml/min의 물은 수증기로 기화되고 800 °C의 반응기로 공급되어 수증기 전기분해에 의한 수소발생량을 측정하였다.

Fig. 6은 스크린 프린팅 된 Ni/YSZ 전극의 두께에 따른 공급된 전력과 총 수소발생량의 관계를 나타낸 그림이다. Fig. 6(a)에 의하면 10 μm로 스크린 프린팅 된 Ni/YSZ 전극은 2.8 W에서 0.35 ml/min의 수소를 생산하였으며, Fig. 6(b)는 Ni/YSZ 전극의 두께가 20 μm 였을 때 2.8 W에서 약 1.4 ml/min의 수소발생량을 보여준다. 이러한 전극 두께의 증가에 의한 수소발생량의 증가는 전기화학반응이 일어나는 TPB(Triple Phase Boundary)의 면적이 증가하여 일어난 결과로 사료된다.

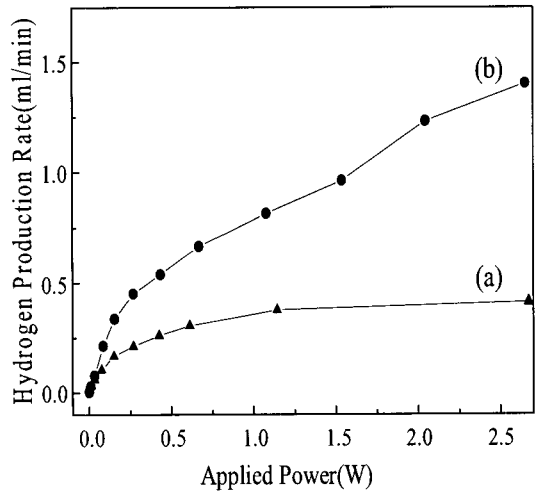


Fig. 6 Relationship between hydrogen production rate and applied power at various Ni/YSZ thickness; (a) 10 μm, (b) 20 μm.

4. 결 론

본 연구에서는 기계적합금화법에 의해 고온수전해용 음극물질인 Ni/YSZ를 Ni과 YSZ로부터 직접 제조하였다. 밀링환경의 변화가 전극의 미세구조에 미치는 영향을 살펴보고, 고온수전해용 셀의 전극 두께에 따른 수소제조특성을 관찰하였으며 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. 습식 볼 밀링법에 의해 제조된 Ni/YSZ 복합체는 결정성 Ni과 YSZ로 구성되어 있음을 확인하였다. 터피놀과 함께 볼 밀링하여 제조한 복합체의 크기에탄올을 첨가한 것보다 미세화 되었으므로 에탄올에 비해 터피놀을 첨가한 습식 볼 밀링법이 나은 미세구조 특성을 보여준다. Ni/YSZ 전극 두께가 2배로 증가되었을 때 수소발생량이 4배까지 증가한 것으로 볼 때 적정 전극 두께는 20 μm 로 생각되며, 그 때 1.4 ml/min의 수소가 생산되었다.

후 기

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

참 고 문 헌

- 1) 홍현선, 추수태, 윤용승 : “고온 수전해에 의한 수소 제조 기술”, 한국수소에너지 학회 논문집, Vol. 14, No. 4, 2003, P. 335-347.
- 2) 채의석, 박근만, 홍현선, 추수태, 윤용승 : “고온 수전해 전극용 modified Ni/YSZ cermet 제조 및 전극특성”, 한국수소에너지학회 논문집, Vol. 15, No. 2, 2004, P. 98-107.
- 3) H. S. Hong, U. S. Chae, K. M. Park and S. T. Choo : “Synthesis of Ni-YSZ cermet for an electrode of high temperature electrolysis

by high energy ball milling”, Materials Science Forum, Vol. 486-487, 2005, P. 662-665.

- 4) H. S. Hong, U. S. Chae, S. T. Choo and K. S. Lee : “Microstructure and electrical conductivity of Ni/YSZ and NiO/YSZ composites for high-temperature electrolysis prepared by mechanical alloying”, J. Power Source, Vol. 149, 2005, P. 84-89.
- 5) H. S. Sparcil and C. S. Tedmon, Jr : “Electrochemical Dissociation of Water Vapor in Solid Oxide Electrolyte Cells”, J. Electrochem. Soc, Vol. 116, 1969, P. 1618-1633
- 6) W. Dönitz, and E. Erdle : “High-temperature Electrolysis of Water Vapor-status of Development and Perspectives for Application”, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 10, No. 5, 1985, P. 291-295
- 7) 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, 1988, P. 283-287
- 8) F. J. Salzano, G. Skaperdas and A. Mezzina : “Water Vapor Electrolysis at High Temperature : Systems Considerations and Benefits”, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 10, No. 12, 1985, P. 801-809
- 9) N. Q. Minh : “Ceramic Fuel Cell”, J. Am. Ceram. Soc, Vol. 76, No. 3, 1993, P. 563-588.
- 10) 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, 2001, P. 137-142 .
- 11) 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, 1990, P. 402-406.
- 12) 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", J. Power Sources, Vol. 125, 2004, P. 17-21.
- 13) H. Koide, Y. Someya, T. Yoshida, T. Maruyama : "Properties of Ni/YSZ Cermet as Anode for SOFC", Solid State Ionics, Vol. 132, 2000, P. 253-260.
- 14) 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, 2003, P. 228-239.