

고온수전해 수소극용 Cu/YSZ 복합체의 제조 및 미세구조

김종민*, 정향철*, 강안수**, 홍현선*[†]

*고등기술연구원 플랜트엔지니어링센터, **명지대학교 화학공학과

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

Jong-Min Kim*, Hang-Chul Jung*, An-Soo Kang**, Hyun-Seon Hong*[†]

*Plant Engineering Center, Institute for Advanced Engineering(IAE),
633-2 Goan-ri Baegam-myeon Cheoin-gu Yongin-si Gyeonggi-do 449-863, Korea

**Department of Chemical Engineering, Myongji Univ.,
San 38-2 Nam-dong Cheoin-gu Yongin-si Gyeonggi-do 449-728, Korea

ABSTRACT

The composite powder of Cu and YSZ was synthesized for a high temperature electrolysis cathode by mechanical milling. The average Cu particle size was reduced to 5 micro-meter from 48 micro-meter after the mechanical ball milling. The composite powder showed that Cu particles were uniformly covered with finer YSZ particles. Sub-micron sized pores were uniformly dispersed in the Cu/YSZ composite. Homogeneously-dispersed fine YSZ in the composite is expected to the increase in triple phase boundaries, thereby leading the enhanced performance of cathode.

KEY WORDS : hydrogen production(수소제조), high temperature electrolysis(고온수전해), cathode(환원전극), microstructure(미세구조), mechanical alloying(기계적합금)

1. 서 론

화석연료를 사용하지 않고 수소를 제조하는 여러 방법 중 물의 전기분해법은 현재의 기술수준에서 신뢰성이 높고 대량으로 수소 생산이 가능한 유일한 방법이라 할 수 있다. 그렇지만 소요되는 전기에너지가 높아 실제 상업적으로 수소 생산 공

정에 물의 전기분해를 이용하는 경우는 그렇게 많지 않다. 최근 들어 고체산화물연료전지(SOFC) 기술이 급성장함에 따라 고온수전해(HTE) 시스템의 안정성 향상 및 고효율화가 이루어지면 고온수전해는 환경친화적인 수소제조 기술이 될 것이다¹⁻⁷⁾. 고온수전해에 의한 수소제조는 수소생산에 필요한 전기에너지를 절약할 수 있어 생산효율을 높일 수 있기 때문에 높은 수소생산 밀도를 위해 제안되었다¹⁾.

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

물의 전기분해에 의한 수소 제조는 작동 온도에 따라 저온 수전해와 700°C 이상의 고온에서 작동하는 고온수전해로 분류할 수 있다. 고온수전해법은 필요한 에너지의 약 30%를 열에너지로 대체하고 빠른 전극반응을 이용하여 저온수전해 보다 제조 단가를 낮출 수 있는 장점이 있다. 또한 고온수전해법에서 수소가 발생하는 반응은 SOFC의 역반응으로 SOFC의 구성과 비슷하기 때문에 기술 활용범위가 넓으나 작동 온도가 높기 때문에 안정성 있는 물질의 개발이 필요하다²⁾.

금속/산화물의 복합체인 세라믹스 소재는 SOFC의 일반적인 전극소재로 사용되고 있으며 그 중 Ni과 YSZ 복합체인 Ni/YSZ는 SOFC의 Anode 재료로서 일반적으로 사용되고 있다.

고온수전해의 수소극(Cathode)은 물로부터 수소를 분리하는 반응이 일어나므로 수분 및 스팀 상태로 공급되는 물분자의 이동을 위한 다공성 뿐만 아니라 전자와 이온의 원활한 이동을 위한 높은 전기전도도와 이온전도도가 필요하다. 따라서 전극재료는 순수한 이온 또는 전자 전도체보다 복합 전도체의 사용가능성이 제기된다. 수소극 복합체의 전기전도물질(Ni or Cu), 이온전도성물질(YSZ or ScSZ) 및 기공으로 이루어지는 삼상계면(triple phase boundary: TPB)에서 전기화학적 반응이 이루어진다. 이러한 반응이 삼상계면에서 이루어지기 때문에 전기화학 반응을 원활하게 하기

위해 반응장소까지 반응물이 원활하게 공급될 수 있도록 충분한 기공이 유지되고 삼상계면의 면적이 증가하면 전기화학적 반응도 증가하게 된다. 그러므로, 고성능의 수소극을 제조하려면 삼상계면을 증가시키는 것이 중요하다³⁻⁷⁾.

이 연구에서는 기존의 SOFC 및 고온수전해용 전극물질로 사용되었던 Ni보다 가격이 저렴하고 전기전도도가 우수한 Cu를 사용하여 기계적 합금법(Mechanical alloying: MA)에 의한 Cu/YSZ 복합체의 제조하여 그 특성을 분석하였다.

2. 실험방법

원료물질로 Cu 분말(Cu, Sigma Aldrich, dendritic type)과 Y₂O₃ 안정화 ZrO₂(YSZ, Tosoh Co., TZ-8Y)를 사용하여 6:4(vol%)의 조성으로 정량하였다. 원료분말의 SEM 사진을 Fig. 1의 (a)와 (b)에 나타내었다. Cu/YSZ 복합체의 제조방법을 Fig. 2에 나타내었으며 유성밀(Planetary ball mill, Pulverisette 5, Fritsch)을 사용하여 기계적 합금화를 실시하였다. 용매는 선행 연구¹⁾되었던 복합체 제조성이 우수한 터핀올(α -Terpineol, 90%, Aldrich)을 사용하였다. 복합체의 볼밀링 조건은 회전수 400 rpm, 24시간 동안 실시하였다. 볼 대 분말의 장입 무게비는 15:1로 하였다. 기계적 합금화에 사용한 용기와 볼은 마모에 의한 오염과 내

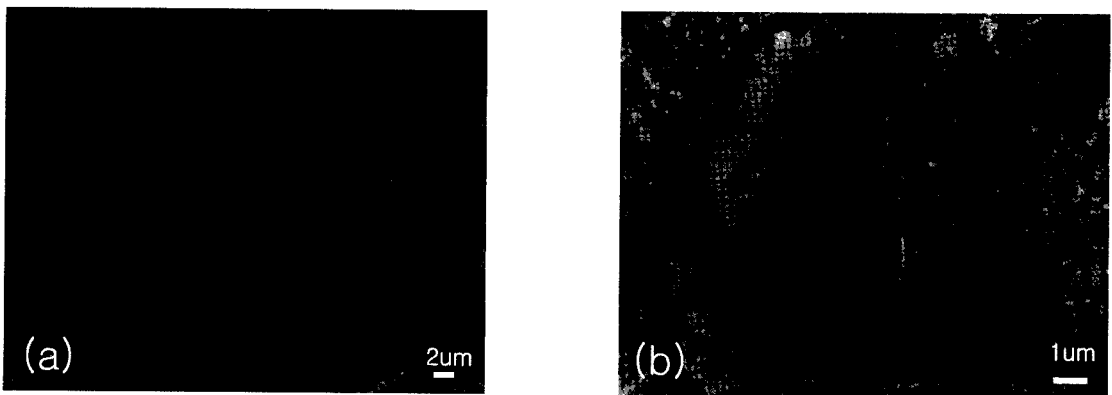


Fig. 1 SEM photographs of Cu(a) and YSZ(b) starting

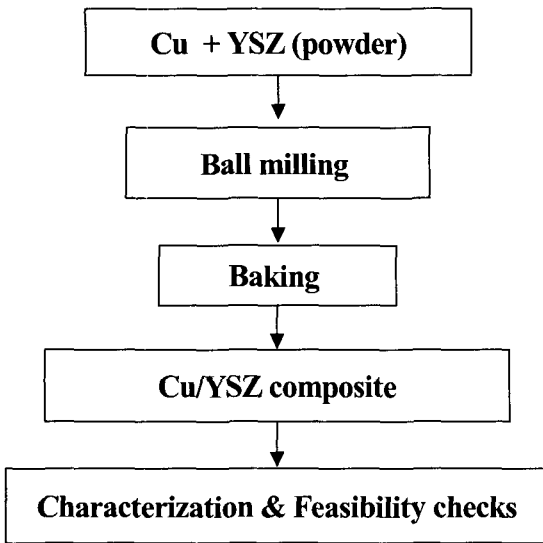


Fig. 2 Schematic diagram of preparation procedure for Cu/YSZ composite

구성을 고려하여 ZrO₂를 원료로 제작된 용기와 지름 1 mm의 ZrO₂ 볼을 사용하였다. 볼밀 후 용매로 사용된 터펜올을 제거하기 위해 110°C에서 10 시간 동안 건조하여 Cu/YSZ 복합체 분말을 제조하였다.

기계적 합금 후 Cu/YSZ 복합체의 특성을 파악하기 위해 다음과 같은 분석을 실시하였다. 제조된 분말입자의 크기 및 분포를 분석하기 위해 입도분석(PSA, Model Malvern Mastersize 2000, UK)을 레이저법으로 실시하였다. 분말의 미세구조를 관찰하기 위해 주사전자현미경(SEM, Model LEO SUPRA 55, Carl Zeiss, Germany)과 투과전자현미경(TEM, Model JEM 3010, Japan)을 이용하였고 복합체의 원소분포를 분석하기 위해 EDS(EDAX, Model GENESIS 2000, US)를 실시하였다. 볼밀 전후의 결정성 변화를 관찰하기 위해 X선회절분석(XRD, Model M18XHF-SRA, Mac Science, Japan)을 하였고 광전자 분광기(XPS, Model ESCALAB 210, UK)를 사용하여 정량분석하였다. 또한 분말의 기공크기 및 기공률은 수은압입법(Mercury Porosimetry, Model Autopore IV, Micrometrics, US)으로 측정하였다.

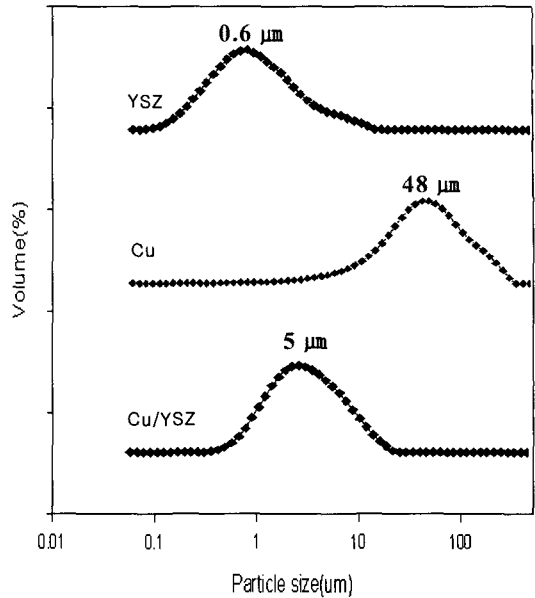


Fig. 3 Particles size distribution of Cu, YSZ and Cu/YSZ composite powders

3. 결과 및 고찰

Fig. 3은 Cu분말, YSZ분말 및 기계적합금 후의 분말의 입도분포를 레이저분산법에 의한 입도분석 결과를 나타내었다. Cu의 원료분말은 10~100 μm 범위로 입자가 응집한 과립의 형태로 존재하며 YSZ는 1 μm이하의 미세한 입자로 이루어진 것을 SEM 사진과 입도분석 결과를 통해 알 수 있다. 기계적합금 후의 Cu/YSZ 복합체의 평균입경은 5 μm이며 입도범위는 0.1~10 μm으로 입자와 과립이 같이 존재하는 미세분말을 제조하였다.

Fig. 4는 Cu와 Cu/YSZ 복합체의 XRD 회절패턴을 나타내었다. 기계적합금화 후에 Cu/YSZ의 XRD 회절패턴을 살펴보면 CuO peak가 관찰되었고 다른 화합물은 생성하지 않았으며 Cu 및 YSZ의 고유결정을 유지하였다. 고에너지 볼밀이 진행되는 동안 Cu분말의 경우 YSZ 및 장입된 볼의 고에너지 발생으로 인한 고온과 물리적 충격 등으로 인한 산화물(CuO)이 발생한 것으로 판단된다. XPS 분석을 이용하여 복합체의 정량 분석을 실시하였으며 Fig. 5에 결과를 나타내었다. Cu/YSZ 복

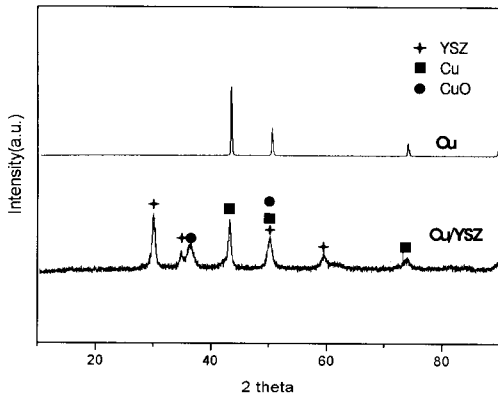


Fig. 4 X-ray diffraction patterns of Cu/YSZ composite by mechanical alloying method

합체가 기계적합금화 과정 중에서 약 20% 정도가 CuO로 산화되는 것을 알 수 있었으며, 이 양은 수소 제조 과정에서 진행되는 환원과정에서 환원시킬 수 있는 양이므로 별도의 환원공정으로 CuO를 Cu로 환원할 필요가 없는 것으로 판단된다.

Fig. 6은 Cu와 YSZ의 기계적 합금화 이후의 Cu/YSZ복합체의 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 입자형태를 자세하게 관찰할 수 있다. 고에너지볼밀의 과정을 거치면서 Cu입자와 YSZ입자가 Fig. 7과 같이 고에너지 볼밀기 내에서의 반복적인 파쇄

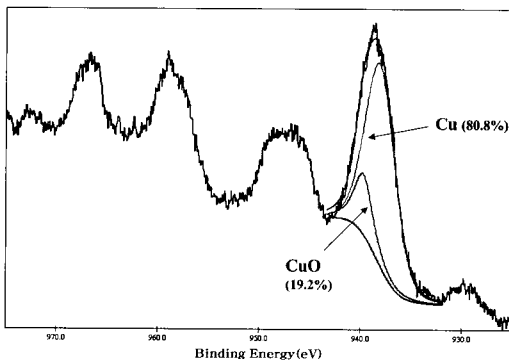


Fig. 5 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS) of Cu/YSZ composite by mechanical alloying method

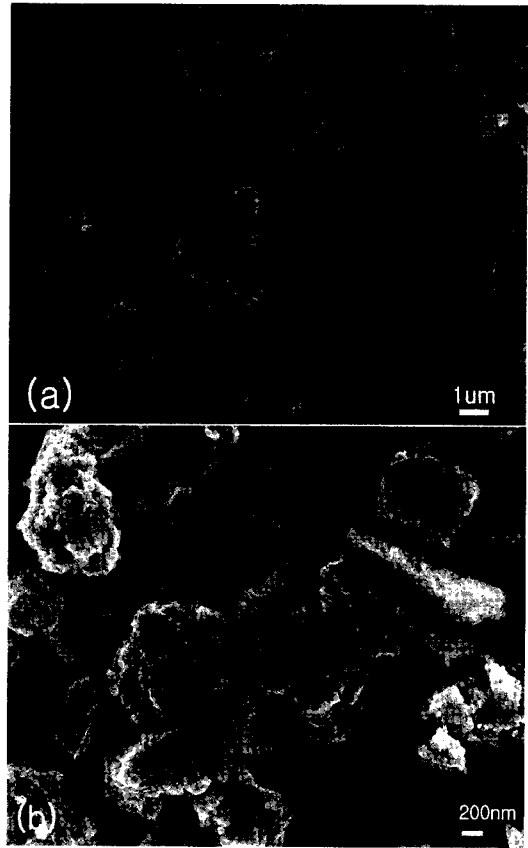


Fig. 6 SEM photographs of Cu/YSZ composite particles : (a) low magnification, (b) high magnification

와 압접에 의해 합금분말로 변화되고 대부분은 500 nm이하의 구형 형태와 일부는 얇은 판상의 형태로 존재하는 것을 알 수 있다.

Fig. 8은 투과전자현미경(Transmission Electron Microscopy: TEM)분석 사진으로 SEM사진과 비교해 보면 100 nm이하의 복합체가 제조된 것을 확인할 수 있으며 EDS 분석 결과 Cu입자에 YSZ 입자가 고르게 분포되어 기계적합금화가 잘 이루어졌으며 YSZ의 고른 분포는 이온전도도를 향상시켜 전극성능을 높일 수 있다. 또한 제한시야회절(Selected Area Diffraction: SAD)패턴을 통해 결정성의 복합체로 존재하는 것을 확인할 수 있다.

고온수전해 수소극은 전기와 이온의 복합전도성을 갖는 것이 중요하다. 기계적 합금법에 의해 제조된 Cu/YSZ 복합체의 나노사이즈 입도, YSZ

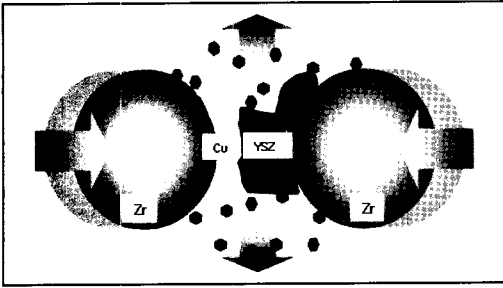


Fig. 7 A Principle of mechanical alloying method

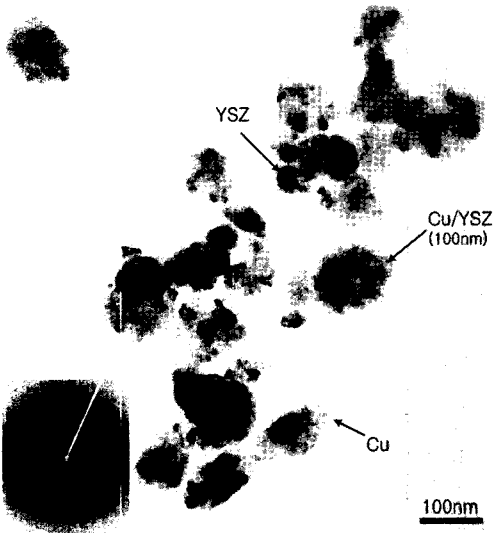


Fig. 8 Transmission electron micrograph of Cu/YSZ composite

의 고른 분포 및 결정성은 복합전도에 기여하여 수소제조 성능을 향상시킬 것으로 판단된다.

Table 1에 수은압입법(Mercury porosimetry)에 의한 Cu/YSZ 복합체 분말의 기공특성을 나타내었다. 삼상계면의 면적은 전극의 성능과 관계가 있기 때문에 전극의 기공률, 기공크기 및 기공면적은 전극의 중요한 특성이 된다. 기공특성 분석결과 압입된 수은의 양은 0.49 mL/g이며 삼상계면의 면적이라 할 수 있는 총기공면적은 4.25 m²/g으로 나타났다. 기공률은 약 70%로 환원소결 후 감소할 것으로 예상된다. 참고문헌과 비교했을 때 평균기

Table 1 Pore size and porosity data from mercury porosimetry

	Cu/YSZ	Ni/YSZ
Total Intrusion Volume	0.49 mL/g	-
Total Pore Area	4.25 m ² /g	-
Average Pore Diameter	0.46 μm	0.59 μm ³⁾
Porosity	70.0%	41.2% ³⁾

공크기는 비슷하며 기공률에서 우수한 것으로 나타났다. Ni/YSZ보다 기공크기가 작고 기공률이 크기 때문에 삼상계면이 증가하여 수소제조 효율이 높을 것으로 판단된다.

4. 결 론

Ni보다 저가이며 전기전도도가 우수한 Cu를 사용하여 고에너지볼밀법을 이용하여 Cu/YSZ 복합체의 기계적 합금화를 이루었다. 복합체의 입도분석 결과 나노분말이 제조된 것을 확인하였으며 결정성 Cu와 YSZ로 구성되어 있고 약 20%의 CuO가 생성되는 것을 확인하였다. TEM 분석 결과 YSZ가 Cu 입자에 고르게 분포되어 있는 것을 확인하였고 이온전도도 향상에 기여할 것으로 판단된다. 삼상계면과 관계 있는 기공특성은 선행연구된 Ni/YSZ복합체와 비교했을 때 우수한 것으로 나타났다.

Cu/YSZ 복합체의 새로운 고온수전해용 환원전극의 합금화를 통하여 Cu의 높은 열팽창계수와 낮은 녹는점을 보완하면 고온수전해의 전극재료로 활용될 수 있을 것으로 판단된다.

후 기

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

참 고 문 헌

- 1) 채의석, 홍현선, 추수태, "Mechanical Alloying Method로 제조된 고온수전해용 Ni/YSZ cermet의 제조 및 특성", Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 16, No. 4, 2005, 12, pp. 372-378.
- 2) 채의석, 박근만, 홍현선, 추수태, 윤용승, "고온수전해 전극용 modified Ni/YSZ cermet 제조 및 전극특성", 한국수소 및 신에너지학회 논문집, Vol. 15, No. 2, 2004, pp. 98-107.
- 3) 허장원, 이동석, 이종호, 김재동, 김주선, 이해원, 문주호, "SOFC 음극의 기공구조가 음극특성에 미치는 영향", Journal of Korea Ceramic Society, Vol. 39, No. 1, 2001, pp. 86-91.
- 4) Hyun Seon Hong, Ui-Seok Chae, Soo-Tae Choo, Kyung Sub Lee, "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, 2005, pp. 84-89.
- 5) Hyun Seon Hong, Ui-Seok Chae and Soo-Tae Choo, "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 2007.
- 6) Takehisa Fukui, Kenji Murata, Satoshi Ohara, Hiroya Abe, Makio Naito, Kiyoshi Nogi, "Morphology control of Ni/YSZ cermet anode for lower temperature operation of SOFCs", Journal of Power Sources, Vol. 125, 2004, pp. 17-21.
- 7) R. Hino, Katsuhiko Haga, Hideki Aita, Kenji Sekita, "R&D on hydrogen production by high-temperature electrolysis of steam", Nuclear Engineering and Design, Vol. 233, 2004, pp. 363-375.