

고온수전해용 Ni/YSZ와 Cu/YSZ 환원극의 미세구조 및 전기전도도 비교

김종민 · 신석재* · 우상국** · 강계명*** · 홍현선†

고등기술연구원 플랜트엔지니어링센터, *(주)CNL Energy,
한국에너지기술연구원 용복합에너지재료연구센터, *서울산업대학교 신소재공학과

Comparison of Microstructure and Electrical Conductivity of Ni/YSZ and Cu/YSZ Cathode for High Temperature Electrolysis

Jongmin Kim, Seock-Jae Shin*, Sang-Kook Woo**, Kae Myung Kang***, Hyun Seon Hong†

Plant Engineering Center, Institute for Advanced Engineering, 633-2 Goan-ri, Baegam-myeon,
Cheoin-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do 449-863, Republic of Korea

*CNL Energy, 1149-15, Jaegi-Dong, Dongdaemoongu, Seoul, 130-865, Republic of Korea

**Energy Materials Research Center, Korea Institute of Energy Research, 71-2, Jang-dong,
Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Republic of Korea

***Department of Materials Engineering, Seoul National University of Technology, 172
Gongneung 2-dong, Nowon-gu, Seoul, 139-743, Republic of Korea

(2008년 4월 17일 접수 : 2008년 7월 14일 최종수정 : 2008년 7월 15일 채택)

Abstract Hydrogen production via high high-temperature steam electrolysis consumes less electrical energy than compared to conventional low low-temperature water electrolysis, mainly due to the improved thermodynamics and kinetics at elevated temperaturetemperatures. The elementalElemental powders of Cu, Ni, and YSZ were used to synthesize high high-temperature electrolysis cathodecathodes, of Ni/YSZ and Cu/YSZ composites, by mechanical alloying. The metallic particles of the composites were uniformly covered with finer YSZ particles. Sub-micron sized pores are were homogeneously dispersed in the Ni/YSZ and Cu/YSZ composites. In this study, The cathode materials were synthesized and their Characterizations properties were evaluated in this study: It was found that the better electric conductivity of the Cu/YSZ composite was measured improved compared tothan that of the Ni/YSZ composite. Slight A slight increase in the resistance can be produced for in a Cu/YSZ cathode by oxidation, but it this is compensated offset for by a favorable thermal expansion coefficient. Therefore, Cu/YSZ cermet can be adequately used as a suitable cathode material of in high high-temperature electrolysis

Key words hydrogen production, high temperature electrolysis, cathode, microstructure, mechanical alloying.

1. 서 론

현재 대부분의 수소는 오일이나 천연가스를 사용하여 수증기 개질법이나 부분 산화법 등으로 제조되고 있으나, 이와 같은 화석연료로부터 얻은 수소는 청정에너지나 재생에너지 시스템에 사용할 수 없는 단점이 있다. 하지만 물을 전기분해 해서 얻은 수소는 오염되지 않고 영구적인 에너지 또는 재생에너지 시스템으로 이용될 수 있다. 이러한 수전해를 이용한 수소제조법은 지금까지 주로 저온에서 시도되어 왔으나 최근 고온에서 수소를 제조하는 연구가 활발하게 진행되고 있다.¹⁻⁴⁾ 저온수전해는 아주 많

은 양의 전기에너지를 필요로 하기 때문에 실제 산업적으로 이용되고 있지 않은 반면, 고온수전해에 의한 수소 제조는 흡열반응인 물 분해에 필요한 에너지의 일부를 전기에너지 대신 열에너지로 대체하고 빠른 전극반응을 이용하여 제조단가를 낮출 수 있는 장점이 있어 점점 중요성을 인정받고 있다.⁵⁾

고온수전해의 전지는 환원극(cathode), 산화극(anode)과 전해질로 구성된다. 환원극에서 발생한 산소이온을 산화극으로 이동하게 하는 통로역할을 하는 전해질은 8~10 mol% YSZ(Yttria stabilized Zirconia)가 보편적으로 사용되고 있다. 가장 널리 사용되는 산화극 재료는 합금 원소가 첨가된 LaMnO₃이며 저원자가 원소로 치환함으로써 Mn⁴⁺의 양이 증가되어 전자의 전도도가 향상된다. Sr-doped LaMnO₃(LSM: Strontium doped Lanthanum

†Corresponding author

E-Mail : hshong@iae.re.kr (H. S. Hong)

Manganite)는 산화분위기에서 높은 전도도로 인해 현재 가장 보편적인 산화극 재료로 사용되고 있다. 환원극에서 일어나는 반응은 고온의 H₂O가 분해되어 수소와 O²⁻ 이온이 생성되는 반응으로 물분자와 접촉하여 수소를 발생시키는 곳이기 때문에 H₂O/H₂ 혼합물에 안정해야 하고 많은 양의 H₂O를 함유할 수 있어야 한다. 환원극은 전기전도도와 이온전도도가 우수한 복합전도성 물질로 구성되어야 한다.³⁾ 고온수전해의 환원극은 물로부터 수소를 분리하는 반응이 일어나므로 수분 및 스팀 상태로 공급되는 물분자의 이동을 위한 다공성뿐만 아니라 전자와 이온의 원활한 이동을 위한 높은 전기전도도와 이온전도도가 필요하다. 따라서 전극재료는 순수한 이온 또는 전자 전도체보다 복합 전도체가 유리하다. 환원극 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 환원극을 제조하려면 삼상계면을 증가시키는 것이 중요하다.^{3,8-9)} 환원극재료로 일반적으로 사용되고 있는 Ni/YSZ는 Ni과 YSZ의 복합체이다. Ni은 녹는점이 높고 물분자에 대한 안정성 때문에 주로 사용되고 있고 YSZ는 환원극의 열팽창계수를 전해질인 YSZ와 비슷하게 유지하고 전해질과 환원극의 접합효율을 증가시키며 이온의 전도 역할을 하기 위해 사용된다. 이러한 Ni/YSZ 복합체는 대부분 Ni과 YSZ의 밀도차 때문에 NiO와 YSZ를 이용하여 NiO/YSZ를 만든 후에 환원하여 제조해왔다. Ni 외에 환원극의 전극물질로 사용될 수 있는 재료로 Cu가 있다. Cu는 Ni보다 전기전도도가 높고 가격이 저렴한 장점이 있어 Ni을 대체할 수 있는 물질로 관심을 받고 있다.

기존에 사용 하던 Ni과 최근 사용가능성이 제기되고 있는 Cu를 사용하여 고온수전해 환원극을 기계적합금법에 의해 Ni/YSZ와 Cu/YSZ를 제조하여 투과전자현미경 등 여러 분석을 통해 복합체의 특성을 관찰하였다. Ni/YSZ와 Cu/YSZ의 미세구조 및 전기전도도를 비교하여 Cu의 고온수전해 환원극 물질로 적용가능성을 판단하는 것이 이 연구의 목적이다.

2. 실험 방법

고온수전해용 환원극은 전기전도성 물질인 Ni과 Cu를 사용하였고 이온전도성 물질인 YSZ를 사용하여 기계적합금법에 의해 Ni/YSZ 및 Cu/YSZ 복합체를 제조하였다. 고온수전해 환원극 제조를 위한 원료 물질은 Ni (Johnson Mathey, Alfa Aesar, <3 μm)분말, Cu(Sigma

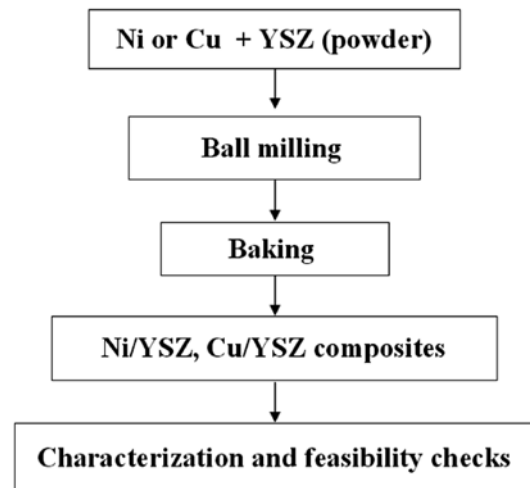


Fig. 1. Schematic diagram of preparation procedure for Ni/YSZ and Cu/YSZ composites.

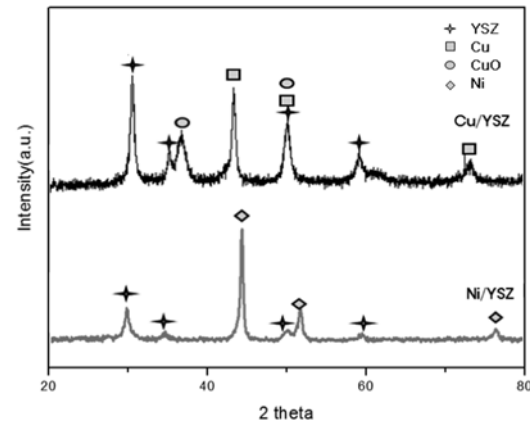


Fig. 2. XRD patterns of Ni/YSZ and Cu/YSZ composites powder.

Aldrich, dendritic type, <3 μm)분말과 YSZ(Tosoh Co., TZ-8Y, <0.3 μm)를 선정하였다. Ni/YSZ와axz Cu/YSZ의 제조는 Ni, Cu vol 60%/YSZ vol 40%의 동일한 조성비와 조건에서 고에너지 볼밀을 실시하였다. Fig. 1에 복합체의 제조과정을 나타내었다. 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. 볼밀에 사용된 용기와 볼은 복합체의 오염을 방지하기 위해 ZrO₂로 제조된 것을 사용하였다. 볼밀 후 용매를 제거하기 위해 110°C에서 10 h 동안 건조하여 복합체를 제조하였다.

제조된 복합체는 주사전자현미경(SEM, Model LEO SUPRA 55, Carl Zeiss, Germany)을 통해 미세구조와 입도를 관찰하였으며 기계적합금 전후의 결정정은 X선 회절패턴(XRD, Model M18XHF-SRA, Mac Science,

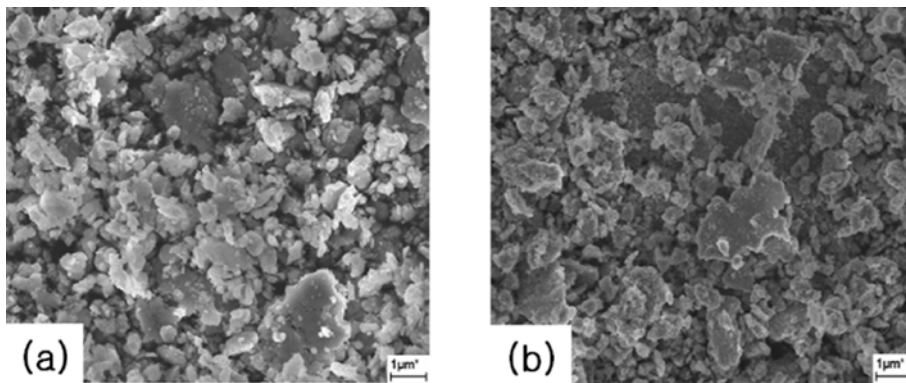


Fig. 3. SEM images of the Ni/YSZ (a) and Cu/YSZ (b) composites powder prepared by high-energy ball-milling.

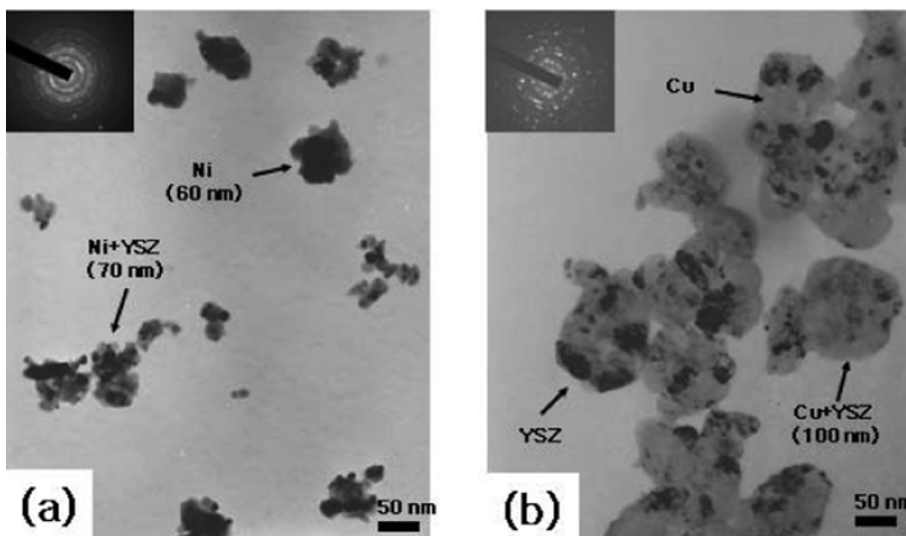


Fig. 4. TEM images of the Ni/YSZ (a) and Cu/YSZ (b) composites powder prepared by high-energy ball-milling.

Japan)으로 분석하였다. 전기전도도는 복합체 분말을 두께 1 mm, 지름 10 mm의 디스크로 제작하여 수소분위기(5%, Ar base)에서 900°C에서 2 h 동안 환원 한 후 4-point probe를 사용하여 상온에서 측정하였다. 그리고 전지로 제작되었을 때의 환원극 단면의 미세구조를 관찰하기 위해 제조된 복합체를 슬러리로 제조하여 전해질 위에 코팅을 한 후 900°C에서 환원열처리하여 SEM을 통하여 미세구조를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2.에 고에너지불밀에 의한 기계적합금화 후의 Ni/YSZ와 Cu/YSZ 복합체의 XRD 회절패턴을 나타내었다. 불밀 후 Cu/YSZ에 CuO peak가 생성된 것을 관찰할 수 있었는데 이것은 고에너지 불밀이 진행되는 동안 Cu가 YSZ 및 장입된 볼의 고에너지 발생으로 인한 고온과 물

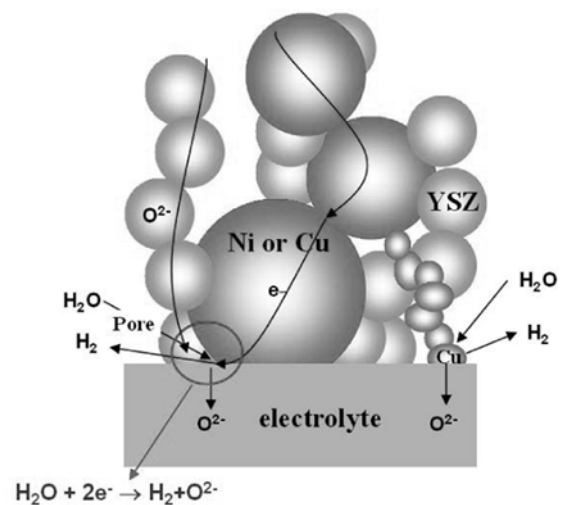


Fig. 5. Schematic showing electron and ionic migration paths along the electronic conductor and YSZ particles.

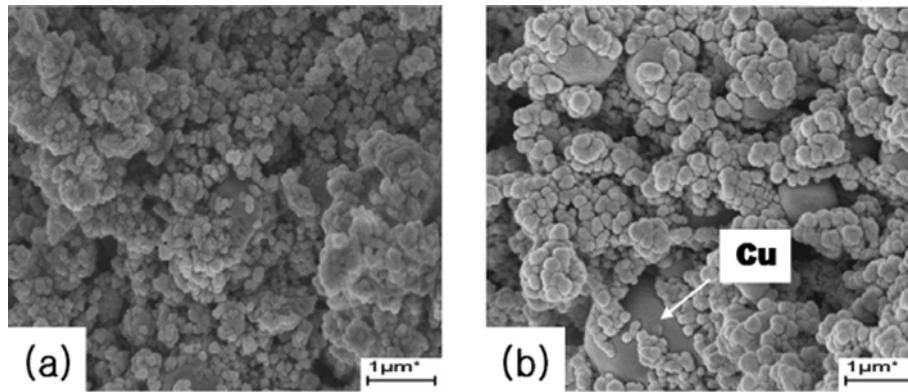


Fig. 6. SEM images of Ni/YSZ (a) and Cu/YSZ (b) composites sintered at 900°C.

리적 충격 등으로 인한 CuO가 발생한 것으로 판단된다. Ni/YSZ복합체는 산화물이 생성되지 않았고 Cu/YSZ를 비롯하여 각각 Ni, Cu와 YSZ의 고유결정을 유지하였다.

Fig. 3는 Ni/YSZ와 Cu/YSZ복합체의 기계적합금화 이후의 SEM 사진을 나타낸 것이다. Ni/YSZ의 입도크기가 Cu/YSZ 복합체보다 미세하게 제조되었으며 Ni/YSZ의 입도분포는 0.2~3 µm 범위이고 Cu/YSZ 복합체는 0.3~5 µm 범위의 입도분포를 SEM을 통해 확인하였다. 그리고 고에너지불빛의 과정을 거치면서 Ni 또는 Cu입자와 YSZ 입자가 고에너지 불빛기 내에서의 반복적인 파쇄와 압접에 의해 합금으로 변화되고 대부분은 1 µm 이하의 구형 형태와 일부는 얇은 판상의 형태로 존재하는 것을 확인하였다. Fig. 4에 Ni/YSZ(a)와 Cu/YSZ(b) 복합체의 TEM 사진을 나타내었다. Ni와 Cu입자 위에 YSZ 입자가 고르게 분포되어 있는 것을 각각 TEM과 EDS 분석결과를 통해 확인할 수 있었다. 이와 같이 입자의 고른 성분 분포는 전기전도성 물질인 Ni, Cu와 이온전도성 물질인 YSZ의 연결도를 향상시켜 전기전도도와 이온전도도를 우수하게 하여 수소제조에 중요한 전극특성으로 작용한다. Fig. 5과 같이 복합체의 입자 형태가 판상보다 구형인 것과 서로 연결된 형태로 존재하는 것이 전자와 이온의 이동통로 형성에 유리하기 때문에 이러한 형태와 연결도를 갖는 복합전도성 물질로 제조하는 것이 중요하다.⁴⁾ 또한 제한시야회절(selected area diffraction: SAD) 패턴을 통해 전기전도도에 유리한 결정성으로 존재하는 것을 확인하였다.

Ni/YSZ와 Cu/YSZ 복합체를 900°C에서 환원열처리 한 시편의 전기전도도 측정결과는 Ni/YSZ는 $0.5 \times 10^3 \text{ S cm}^{-1}$, Cu/YSZ는 $1.8 \times 10^3 \text{ S cm}^{-1}$ 로 전기전도도가 Ni/YSZ보다 Cu/YSZ가 전기전도특성이 우수한 것을 알 수 있었다. 전기전도도는 전도물질인 Ni 및 Cu의 함량과 입자의 연결도에 따라 변화한다. 그리고 온도가 높을수록 전기전도도는 금속결정의 열진동에 의해 전자의 흐름이 원활하지 않게 되어 전기전도도가 감소한다.¹⁰⁾ 따라서 고온수

전해 시 전기전도도는 측정결과 보다 낮은 것으로 예상되며 Cu/YSZ 전극은 열처리 온도가 높을수록 Cu입자의 소결이 잘 되기 때문에 고온수전해 반응기의 온도와 일치한 조건에서 환원열처리를 하는 것이 전기전도도가 가장 높은 상태에서 수소를 제조하는 방법으로 판단된다.

Ni/YSZ와 Cu/YSZ 환원극이 코팅된 단면의 미세구조는 SEM 사진을 통하여 분석하였으며 Fig. 6에 각각 Ni/YSZ(a)와 Cu/YSZ(b)를 나타내었다. 단면을 비교하면 Cu/YSZ는 Cu가 응집된 형태로 1 µm의 크기로 존재하며 열린기공과 다공성의 구조로 형성되어 있는 것을 확인하였다. 그러나 Ni/YSZ는 기공이 Cu/YSZ 보다 작고 0.1 µm의 입자들로 구성된 조밀한 구조로 형성되었다. Cu/YSZ의 경우 Cu의 녹는점(1084.5°C)과 근접한 900°C에서 환원열처리가 진행되는 동안 일부 Cu 분말이 용착하여 덩어리가 생성되며 이러한 소결현상으로 인한 Cu 분말이 1 µm크기의 덩어리로 생성되는 만큼 기공이 형성되어 다공성의 구조가 형성된 것으로 판단된다. Ni의 녹는점(1455°C)보다 낮은 900°C에서 환원을 하였기 때문에 Ni 분말의 소결이 발생되지 않았고 Ni/YSZ 복합체 분말의 입도와 비슷한 0.2~1 µm의 입자들로 구성되었다.

이와 같이 Cu/YSZ 환원극의 기공특성이 우수한 것으로 볼 때 삼상계면을 넓게 확보하게 되어 수소제조 성능 향상에 기여할 것으로 판단된다.

4. 결 론

고온수전해 전지의 환원극(cathode) 물질로 사용해 오던 Ni/YSZ와 Cu의 환원극 물질로 사용가능성을 판단하기 위해 Cu/YSZ를 기계적합금법에 의해 제조하여 복합체의 미세구조 및 전기전도도를 비교하였다. 고온수전해 전지의 환원극은 혼합전도성, 기공특성 및 전기전도도가 수소제조에 중요한 특성으로 작용한다. 복합체의 입도는 Ni/YSZ가 Cu/YSZ보다 약간 미세하였고 환원 후 Cu/YSZ의 기공특성과 전기전도도가 우수하였다. 이와 같은 결과로 볼

때 수소제조 성능은 Ni/YSZ 전극보다 Cu/YSZ 전극이 우수할 것으로 예측이 된다. 그리고 고온수전해의 작동 온도(600~900°C)에서 Cu의 산화 및 소결현상으로 인한 환원극의 특성을 저해할 수 있다. 따라서 고온에서 안정성과 내구성을 향상시킨다면 우수한 고온수전해 환원극 물질로 사용될 것으로 판단된다.

감사의 글

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

참 고 문 헌

1. H. S. Hong, S. T. Choo and Y. Yun, Trans. of the Korea Hydrogen and New Energy Society, **14**(4), 335 (2003). (in Korean)
2. U. S. Chae, H. S. Hong and S. T. Choo, Trans. of the Korea Hydrogen and New Energy Society, **16**(4), 372 (2005). (in Korean)
3. J. M. Kim, H. C. Jung, A. S. Kang and H. S. Hong, Trans. of the Korea Hydrogen and New Energy Society, **18**(3), 238 (2007). (in Korean)
4. S. Lee, K. H. Kang, J. M. Kim, H. S. Hong, Y. Yun and S. K. Woo, J. Alloys Compd., **448**, 363 (2008).
5. R. Hino, K. Haga, H. Aita and K. Sekita, Nucl. Eng. Des., **233**, 363 (2004).
6. J. Udagawa, P. Aguiar and N. P. Brandon, J. Power Sources, **166**, 127 (2007).
7. C. Mansilla, J. Sigurvinsson, A. Bontemps, A. Marechal and F. Werkoff, Int. J. Hydrogen Energy, **32**, 423 (2007).
8. H. S. Hong, U. S. Chae, S. T. Choo and K. S. Lee, J. Power Sources, **149**, 84 (2005).
9. H. S. Hong, U. S. Chae and S. T. Choo, J. Alloys Compd., **449**, 331 (2008).
10. Z. Lu, L. Pei, T. He, X. Huang, Z. Liu, Y. Ji, X. Zhao and W. Su, J. Alloys Compd., **344**, 299 (2002).