

고온 수전해 전극용 modified Ni/YSZ cermet 제조 및 전극특성

채익석[†], 박근만, 홍현선, 추수태, 윤용승
고등기술연구원 플랜트 엔지니어링 센터

Preparation and characteristics of modified Ni/YSZ cermet for high temperature electrolysis

Ui-Seok Chae[†], Keun-Man Park, Hyun Seon Hong, Soo-Tae Choo and Yongseung Yun
*Plant Engineering Center, Institute for Advanced Engineering (IAE),
Yongin, 449-863, Korea*

ABSTRACT

Modified Ni/YSZ cermets for high temperature electrolysis were synthesized by dry or wet mechanical alloying methods. The Ni/YSZ composite particle was directly fabricated from the ball milling of Ni and YSZ powder or obtained from the reduction of NiO/YSZ particle after the ball milling of NiO and YSZ. In the case of the NiO/YSZ composite particle, the dry milling increased the average particle size whereas the wet milling decreased the size. The dry milling showed that fine YSZ particles were distributed over large Ni surfaces while Ni and YSZ particles similar in size were well mixed in the wet milling method. These features were the same in the Ni/YSZ composite particle prepared from Ni and YSZ powders. The electrical conductivity of the wet-milled Ni/YSZ cermet showed the highest value of 2×10^2 S/cm among the specimens and this value was increased to 1.4×10^4 S/cm after the sintering at 900 °C for 1 h.

주요기술용어 : High Temperature Electrolysis (고온 수전해), Cathode Material (음극 재료), Electrical Conductivity (전기 전도도), Hydrogen Production (수소 제조)

1. 서론

수소는 석유탈황, 암모니아 제조 등 화학공업 부문에서 널리 사용되고 있으며, 우주항공산업의 연료, 반도체산업 분위기 가스, 연료전지 원료로도 사용되고 있다. 현재 주된

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

에너지원으로 사용 중인 화석 연료는 가격 상승과 고갈에 따른 문제와 사용 후 발생하는 NOx, SOx, 각종 분진 등과 같은 대기오염물의 배출과 이산화탄소에 의한 지구온난화 등에 따른 각종 환경 규제가 엄격해짐에 따른 대안으로 환경친화적 에너지원으로써 수소의 생산 및 제조 기술에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 현재 대부분의 수소는 오일이나 천연가스를 사용하여 수증기 개질법 (steam reforming)이나 부분산화법 (partial oxidation) 등으로 제조되고 있으며, 이들 방법에 의해 제조된 수소는 재생 에너지시스템에는 사용할 수 없다는 단점이 있다. 하지만 물을 전기분해하는 방법은 영구적인 재생에너지시스템으로 이용되고 있는데 저온에서의 물 분해는 많은 에너지를 필요로 하기 때문에 많이 쓰이지 않으며 대신 고온의 수증기를 이용하여 전기분해 하는 방법이 연구되고 있다¹⁾.

고온에서의 수소제조는 물분해에 필요한 에너지의 약1/3을 열에너지로 대체하고 빠른 전극반응을 이용하여 제조 단가를 낮출 수 있는 장점이 있어 중요성이 점차 증대되고 있다. 고온 수전해의 경우 그 구성 면에서 고체 산화물 연료전지 (solid oxide fuel cells)와 비슷하고 작동 온도가 600°C 이상의 고온이므로 고온에서 안정한 형태로 제작이 가능한 물성을 조사하는 연구가 필요하다. 그 중에서 특히 음극 재료는 물로부터 전기분해에 의해 산소 이온을 분리 하는 역할을 하므로 높은 산소 이온전도도와 전자전도도를 가지며 H₂O/H₂ 혼합물에도 안정해야 하기 때문에 매우 중요하다¹⁾. 현재까지 음극의 구성 재료로는 대부분 Nickel 또는 Nickel을 포함한 복합재료로 Ni/YSZ cermet이 주로 사용되고 있으며 NiO/YSZ를 먼저 제조한 후에 이를 환원시키는 방법으로 제조해왔다^{2,3)}. 높은 전기전도도와 이온 전도도를 위한 Ni과 YSZ의 cermet으로써, Ni/YSZ는 H₂O와 O²⁻의 이동과 확산이 쉬운 다공질 물질이어야 하며, 또한 높은 전기 전도도를 위

해 미세한 Ni입자들이 균일하게 분포하고 있어 전자의 이동이 원활해야 한다. 특히 음극에서는 Ni과 YSZ 그리고 기공으로 구성된 삼상계면에서 전기화학적 반응이 일어나므로 삼상계면의 크기 또한 매우 중요하다.⁴⁻⁶⁾ 또한 Ni/YSZ의 성능은 입자크기에 의존하는 미세구조에 크게 영향을 받는다. Ni과 YSZ의 입자 크기는 미세구조를 결정하는 중요한 요인이 되며 음극의 성능을 좌우하는 삼상계면의 양에도 영향을 미친다. 또한 음극의 성능 저하요인인 Ni소결에 따른 영향은 Ni함량에 따라 cermet의 열팽창계수를 조절할 수 있지만 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 Ni/YSZ cermet 음극 미세구조 특성을 향상시키기 위해 에탄올 첨가에 의한 습식밀링 공정과 건식밀링 공정을 이용하여 Ni/YSZ분말을 제조하였다. 또한 NiO와 YSZ를 혼합하고 최종적으로 환원 처리에 의해 Ni/YSZ 입자를 얻는 기존의 공정에서 탈피하여 Ni과 YSZ를 직접 혼합함으로써 cermet제조 공정 중 환원 공정을 줄이면서 전극을 제조하였고, 제조된 전극의 미세 구조를 관찰하여 미세 구조 변화에 따른 전극의 특성을 관찰하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 고온에서 수소제조를 위한 Ni/YSZ의 음극물질 제조를 위해 다음과 같은 공정을 사용하였다. Fig. 1은 Ni/YSZ 복합체를 제조하기 위한 실험의 공정도이다. 본 실험은 크게 두 개의 공정으로 이루어져 있다. 첫 번째 공정은 원료 분말 Ni 또는 NiO를 YSZ와 볼밀링을 통한 기계적 합금화 공정으로 건식 및 습식밀

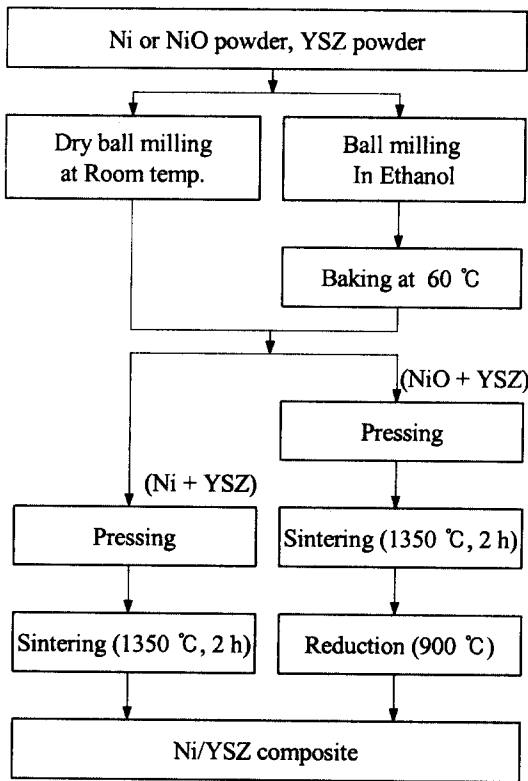


Fig. 1. Schematic diagram of preparation procedure.

링 후 합금화 분말의 미세구조를 관찰하기 위하여 XRD, SEM, PSA, TEM 분석을 실시하였다. 두 번째 공정은 원료분말을 성형하기 위한 소결 공정으로 원료분말을 가압성형하고 소결하여 환원한 후 원료분말과의 미세구조 특성을 비교·분석하고 소결체의 상의 변화를 관찰하였고, 환원을 거친 전극물질은 4-point probe로 전기전도도를 상온에서 측정하였다.

2.1 원료 분말

Ni/YSZ cermet을 제조하기 위하여 Ni (63 μm) 분말, NiO (300 nm)분말 그리고 8 mol%의 Y₂O₃로 안정화된 ZrO₂ (220 nm, YSZ, TZ-8YS, Tosoh)분말을 사용하여 NiO가 60 vol%, YSZ가 40 vol%의 조성으로 정량한 후 Planetary ball mill을 이용하여 기계적합금화를 실시하였다.

건식 밀링시 과잉 압접을 방지하기 위해 스테아릭산(stearic acid, CH₃(CH₂)₁₆COOH)을 0.1~1 wt.% 첨가하였다. 밀링시에는 Ni과 NiO를 YSZ와 직접 혼합함으로써 기계적 에너지에 의한 ball mill로서 기존의 Ni/YSZ 제조공정에서 환원공정을 줄이고자 하였으며, 또한 직접 Ni과 YSZ의 밀도차를 고려해 에탄올을 첨가하는 습식 밀링과 전극물질의 기계적 특성을 향상시키기 위한 건식 밀링을 병행하여 비교하였다.

2.2 밀링 장치와 공정 변수

각 조성의 분말들은 Planetary ball mill (Pulverisette 5, Fritsch)을 이용하여 합금화가 이루어지는 공정조건에 따라 24시간 밀링을 통해 제조하였다. 볼밀링시 회전수는 280 rpm, 볼대 분말의 장입 무게비는 15 : 1로 하였다. 기계적합금화시 사용한 용기와 볼은 마모에 의한 오염을 최소화하기 위해 ZrO₂ 세라믹용기로 제작하였으며 1/16 inch 크기로 100개를 사용하였다. 원료분말 사용시 NiO와 Ni 두 가지를 사용하여 전극의 미세구조 특성을 비교하였고, 습식 밀링시 공정첨가제인 에탄올을 첨가하여 기계적 합금화를 하였고 건식 밀링과 미세구조 특성을 비교하였다.

2.3 제조된 합금 분말 및 성형체의 미세구조 분석

밀링 후 분말은 합금화 상태를 알기 위하여 XRD(X-ray diffractometer, Rikagu)로 X-선 회절분석을 수행하였으며 공정변수에 따른 결정구조의 변화를 관찰하였다. 또한 SEM(JSM-35CF, JEOL)을 이용하여 분말 형상 변화를 관찰하였고 PSA(Mastersizer2000, MALVERN)를 이용하여 분말 입자의 크기를 측정하였으며, TEM(JEOL-200CX, JEOL)을 이용하여 입자크기(particle size) 및 미세구조를 관찰하였고 EDS 분석을 실시하여 각 원소들의 분포를 관찰하였다. 밀링 후 얻어진 분말은 272 kg/cm²의 성형압으로 고정하여 성형하였고 성형 후 시편의 공정변수에 따른

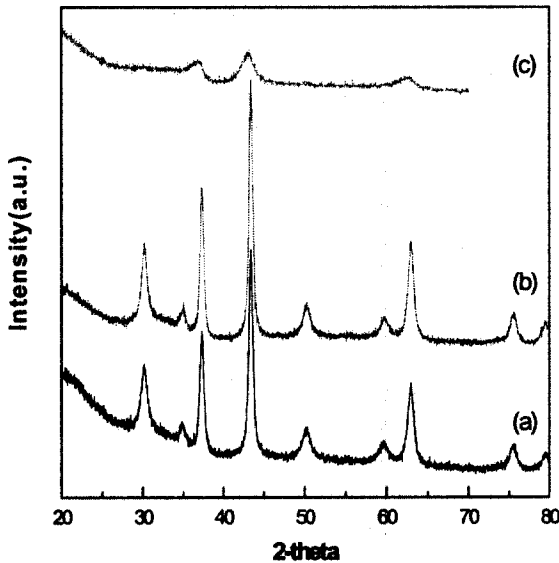


Fig. 2 XRD patterns of NiO/YSZ with milling time. (a) 6 h (b) 24 h (c) 90 h

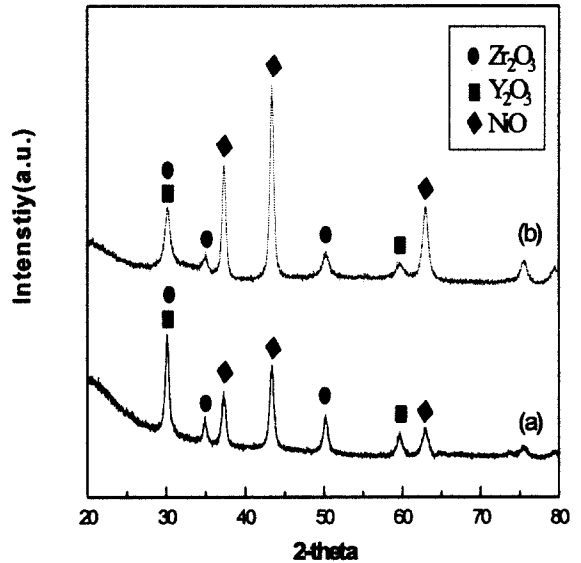


Fig. 3 XRD patterns of NiO/YSZ with milling methods for 24 h. (a) wet milling (b) dry milling

변화와 미세구조의 변화를 건식 및 습식밀링 한 원료 분말과 비교·분석하였다. NiO와 YSZ 및 Ni과 YSZ의 결정구조의 변화를 관찰하기 위해 XRD 분석을 하였으며, 분말 입자의 크기를 측정하고 분말 형상 변화 및 미세구조를 관찰하고자 SEM 분석을 실시하였다.

2.4 제조된 전극의 전기적특성 분석

성형을 마친 음극 물질은 공기 중에서 1350 °C로 두 시간 동안 열처리하여 소결하였으며, 소결을 마친 음극물질은 900 °C까지 10 °C/min의 승온 속도로 수소분위기(7 % H₂/Ar)에서 환원하여 Ni/YSZ의 복합체를 얻었으며 환원 후에는 시편이 다시 산화되는 것을 방지하기 위해 수소분위기를 상온으로 냉각될 때까지 계속 유지시켜 주었다. 환원된 Ni/YSZ 복합체는 상온에서 전극의 특성을 관찰하고자 4-Point Probe 방법으로 전기전도도 분석을 수행하였으며 Ni와 NiO의 사용에 의해 얻어진 Ni/YSZ 복합체의 전기적 특성을 관찰하였다.

3. 결과

원료 분말의 밀링 방법에 따른 영향을 알아보기에 앞서 밀링 시간에 대한 영향을 알아보고자 밀링 시간을 6시간, 24시간, 92시간으로 변화시켜가면서 그 영향을 관찰하였다. Fig. 2는 건식밀링에 의한 NiO/YSZ 분말의 밀링 시간에 따른 X-선 회절 패턴이다. 밀링 시간이 6 h에서 24 h로 증가할수록 입자는 피크의 폭이 감소하고 피크의 강도가 증가하는 것이 관찰되었다. 하지만 밀링 시간이 90시간으로 증가함에 따라 NiO/YSZ 분말은 비정질의 형태로 존재하는 것을 알 수 있었다. 밀링 주기에 있어서 24시간 밀링한 분말의 결정성이 가장 높은 것으로 보아 안정적으로 밀링이 이루어졌음을 확인하였고, 따라서 NiO/YSZ가 합금화하기에 24시간이 가장 적당한 밀링 시간으로 사료되어, 본 연구에서 전극제조 및 평가를 위한 MA(mechanical alloy) 시간을 24시간으로 고정하였다.

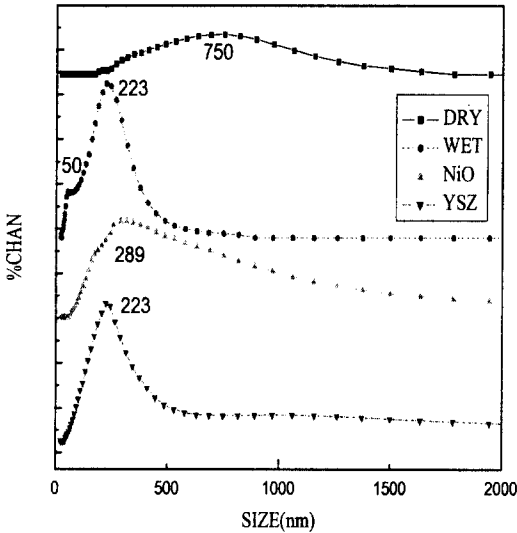


Fig. 4 Particle size distribution of raw materials and NiO/YSZ with milling methods.

3.1 NiO와 YSZ를 볼 밀링 후 얻어진 NiO /YSZ분말의 밀링방법에 따른 영향

본 연구에서는 Ni/YSZ cermet을 얻기 위하여, NiO분말과 YSZ분말을 볼 밀링 후 환원하는 방법과 Ni분말을 직접 YSZ분말과 볼 밀링 하는 방법을 병행하였다. Fig. 3은 NiO분말과 YSZ분말을 건식 및 습식 볼 밀링법에 의한 NiO/YSZ분말의 X-선 회절 패턴이다. Fig. 3(b)의 건식밀링 후 얻어진 NiO/YSZ 분말은 YSZ의 피크가 감소하고 넓어지는 경향이 있고 NiO의 피크는 상대적으로 증가하는 것이 관찰되었으며, Fig. 3(a)의 습식법으로 얻어진 NiO/YSZ분말은 NiO의 피크의 강도가 감소하고 YSZ의 피크는 넓어지는 것을 확인하였다. 또한 원료 분말 이외의 원소가 보이지 않는 것으로 보아 산화물이 환원되지 않았고, NiO의 결정성이 건식법에서는 컷으나 습식법에서는 상대적으로 작았음을 알 수 있었다.

한편, 볼 밀링법에 의해 제조 방법을 달리 하여 얻어진 NiO/YSZ 분말의 입자크기 및 분포를 알아보고자 PSA분석을 수행하였다. Fig. 4는 건식

과 습식의 볼 밀링법에 따른 NiO/YSZ분말과 원료분말의 입자 분포를 보여주는 PSA 결과다. YSZ와 NiO의 원료분말의 입자크기는 223 nm와 289 nm에서 가장 큰 분포를 보여주었다. 이들 원료분말을 건식법으로 밀링한 후 얻어진 분말의 입자 크기는 약 750 nm에서 가장 큰 분포를 나타내었고, 이는 YSZ와 NiO입자들이 건식 조건에서 입자들의 응집에 의해서 건식 밀링 후 얻어진 입자들의 크기가 원료분말에 비해 조대화 된 것으로 사료된다. 한편, 에탄올을 첨가하여 밀링한 습식법으로 얻어진 분말 입자의 크기는 223 nm에서

가장 큰 분포를 나타내었고, 50 nm에서 약간의 분포를 보여주었다. 습식법에 의해 얻어진 분말의 크기는 원료분말에 비해 같거나 미세하였으며, 이는 에탄올의 첨가가 입자들의 응집을 방해하고 원료분말과 불과의 접촉을 원활하게 하여 얻어진 결과로 사료되었다.

NiO분말과 YSZ분말을 불 밀링 후 환원하는 방법과 Ni분말을 직접 YSZ분말과 불 밀링 하는 방법으로 얻어진, NiO/YSZ분말에 대해서 PSA의 입자 크기 분포에 대한 결과를 바탕으로 건식 및 습식으로 제조된 분말의 크기와 종류 및 형상의 상관관계를 파악하기 위하여 전자 현미경 관찰을 실시하였고 그 결과를 Fig. 5와 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 5는 건식 및 습식 밀링에 의한 NiO/YSZ 분말에 대하여 SEM을 통해 분말의 형상변화와 미세구조를 관찰한 결과를 보여준다. SEM으로 관찰결과 Fig 5(a)의 건식 불 밀링법에 의한 입자 크기는 평균 700 nm였고, 입자가 고르게 분산되어 있는 것이 관찰되었다. 이는 원료물질에 비해서 불 밀링에 의해 입자들이 응집하여 조대화 되는 것으로 PSA의 결과와 일치한다. SEM으로 관찰결과 Fig. 5(b)에 보듯 습식 불 밀링법에 의한 입자 크기는 평균 250 nm 였고, 원료분말에 비해 입자의 크기가 미세화 된 것을 확인하였다. 이는 에탄올의 첨가에 의해 밀링의 성능을 증대에 따른 Ni/YSZ분말의 미세구조 특성을 향상시킨 결과로 PSA와도 일치한다. 특히 NiO의 입자가 건식법에서는 구형으로 존재하였지만 습식법에서는 에탄올의 첨가에 따른 영향으로 구형 입자가 쪼개져 미세화 된 것을 알 수 있었다. 또한, NiO와 YSZ가 고르게 분산되어 있음을 확인하였고, 이는 환원 후 얻어진 Ni/YSZ분말의 전기전도도측정에서도 Ni입자의 고른 분산이 Ni/YSZ분말의 전기적 특성에 영향을 미칠 것으로 사료되었다.

Fig. 6은 건식 및 습식밀링에 의해 불 밀링한 NiO/YSZ 분말에 대하여 분말 내부의 미세 결정 구조에 대해 TEM의 분석 결과를 보여준다. Fig 6(a)의 건식 불 밀링법에 의한 NiO/YSZ 분말 내부의 미세 결정구조를 보여주는 투과 전자 현미

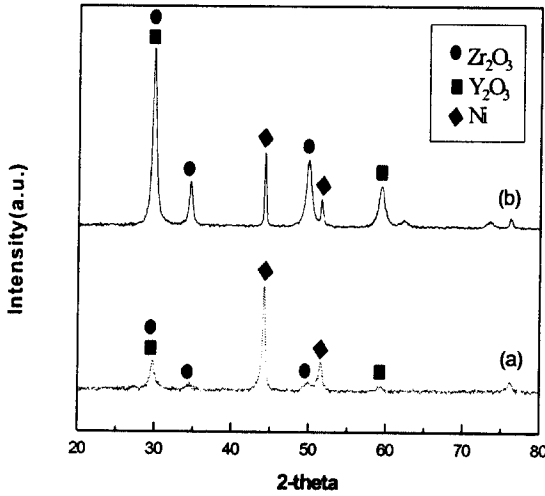


Fig. 7 XRD patterns of Ni/YSZ with milling methods for 24h. (a)wet milling (b)dry milling

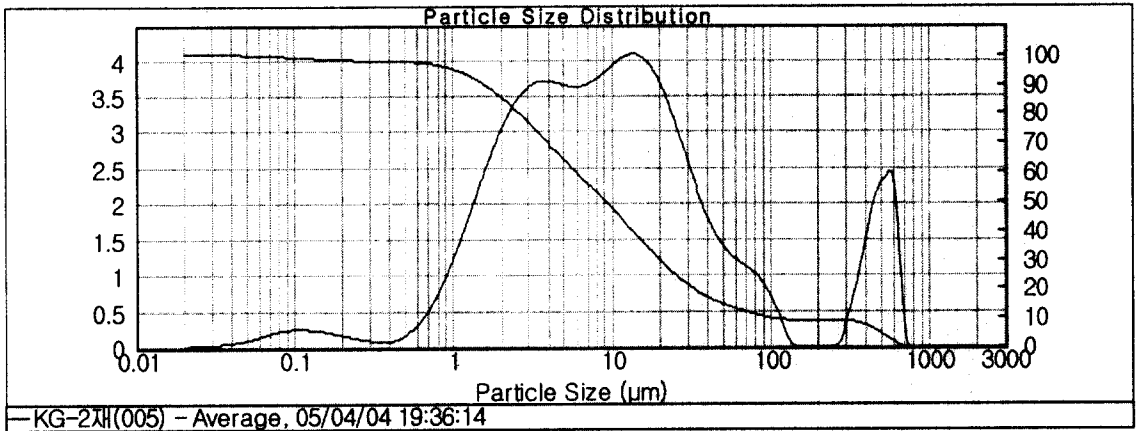
경 사진에서 입자의 크기는 100~700 nm를 보여 준다. EDS분석에서 100 nm의 입자는 YSZ였고, 400 nm의 입자는 NiO였으며 400~700 nm의 입자는 NiO/YSZ임을 확인하였다. 이 결과는 볼 밀링법에 의해 입자들이 응집하여 조대화 된 것으로 앞선 PSA, SEM결과와 일치하는 것이다. Fig. 6(b)에서 보듯 습식 볼 밀링법에 의한 얻어진 NiO/YSZ분말을 TEM으로 관찰한 결과 입자들의 크기는 50~400 nm였으며, EDS분석결과는 150 nm의 입자는 YSZ였고, 400 nm의 입자는 NiO였으며, 50 nm의 입자는 NiO/YSZ였다. 이는 에탄올의 첨가로 밀링의 성능을 향상시킨 것으로 앞의 SEM결과와도 일치하는 것을 확인하였다. Fig. 6(a), (b)의 SEM, TEM결과에서 습식법에 의해 합금화한 NiO/YSZ의 분말의 크기는 건식법에 비해 미세한 입자를 가지고 있고, 미세구조 특성이 향상된 것을 확인하였다.

3.2 Ni과 YSZ의 볼 밀링에 의한 Ni/YSZ분말의 밀링방법에 따른 영향

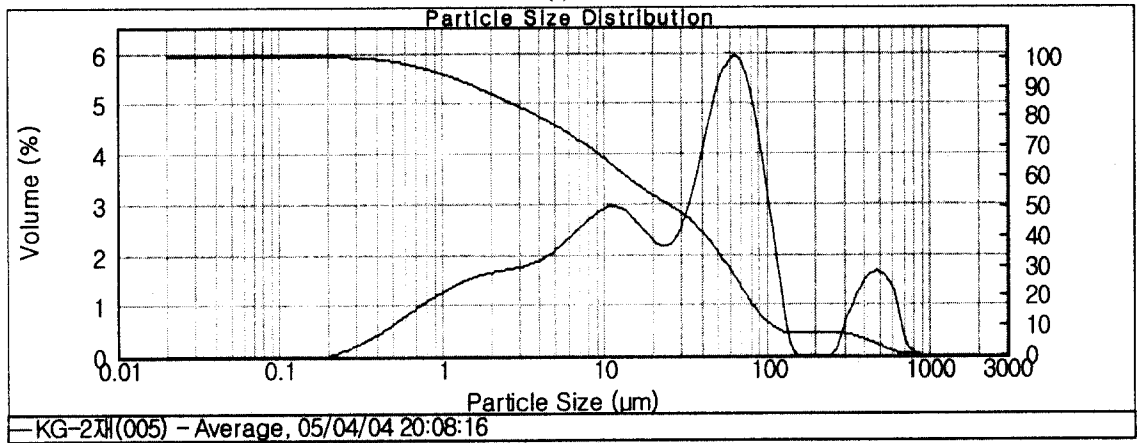
Ni분말을 직접 YSZ분말과 볼 밀링 하여 얻어진 Ni/YSZ cermet의 영향을 알아보기 위하여 X-선 회

절분석을 수행하였다. Fig. 7은 24시간 동안 밀링에 의한 Ni과 YSZ의 분말의 X-선 회절 패턴이다. Fig. 7(a)의 습식법에 의해 볼 밀링한 분말은 YSZ의 피크의 폭이 좁아지고 피크 강도가 감소하여 비정질 형태에 있는 경향이 있고, Ni은 상대적으로 피크의 강도가 증가하고 피크의 폭도 넓어지는 것이 관찰되었다.

한편, 제조 방법을 달리 하여 얻어진 Ni/YSZ 분말의 입자크기 및 분포를 알아보려고 PSA분석을 수행하였다. 건식과 습식의 볼 밀링법에 따른 Ni/YSZ분말의 입자 분포를 보여주는 PSA 결과를 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8(b)는 Ni과 YSZ를 직접 볼 밀링한 경우, 건식 밀링 후 입자 분포를 살펴보면 약 60 μm 에서 가장 큰 분포를 나타내었고 1.5 μm 와 10 μm 에서도 입자분포를 나타내었다. Ni원료의 입자 크기는 63 μm 로서 약 60 μm 의 입자는 Ni에 의한 입자로 사료되며 Ni원료와 비슷한 크기를 나타내었다. 그리고 1.5 μm 와 10 μm 의 크기의 입자는 YSZ 입자가 서로 응집되어 조대화 된 것으로 사료된다. 또한 습식밀링에 의한 분말의 입자 분포는 약 14 μm 에서 가장 큰 분포를 나타내며 3.5 μm 에서도 큰 분포를 나타내었고 100 nm부근에서 약간의 분포를 나타내었으며, 건식 밀링 후 얻어진 분말에 비해 현저히 작은 크기의 입자로 존재함을 보여주었다. Fig. 8(a)에서 원료물질인 YSZ의 입자크기가 223 nm이고 Ni의 입자 크기는 63 μm 인 것에 비해 습식밀링에 의한 Ni/YSZ 분말의 입자가 14 μm 에서 분포를 나타내는 것은 에탄올 첨가에 의해 불과 분말의 접촉이 원활해져 볼 밀링 시 원료분말의 미세화가 Ni/YSZ입자 크기에 영향을 미쳐 나타난 결과로 사료된다. 또한 100 nm의 입자 분포는 마찬가지로 YSZ 입자의 미세화에 의한 피크이고 3.5 μm 의 피크는 볼 밀링에 의해 미세해진 입자들의 응집에 의한 결과이다. Ni/YSZ입자의 PSA분석에서는 에탄올의 첨가에 의해 입자들의 응집이 영향을 받고 볼 밀링의 성능을 향상시킨 결과로 입자가 미세화 되는 것으로 사료되며 이 결과는 건식 및 습식 볼 밀링에 의한 NiO/YSZ입자의 PSA결과와도 일치



(a)



(b)

Fig. 8. Particle size distribution of raw materials and Ni/YSZ with milling methods. (a) wet milling (b) dry milling

한다.

Ni/YSZ분말에 대해서 PSA의 입자 크기 분포에 대한 결과를 바탕으로 건식 및 습식 볼 밀링법으로 제조된 분말의 크기와 미세구조 및 형상의 상관관계를 파악하기 위하여 SEM관찰을 실시하였고 그 결과를 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 9(a)의 건식 밀링 후 얻어진 Ni/YSZ분말의 SEM으로 관찰결과 약 40 μm크기의 Ni 입자와 미세한 YSZ분말을 확인하였고 Ni입자는 건식 밀링 후 응집과 미세화를 반복하는 볼 밀링법에서 입자들의 응집에 의해 미세화가 아직 진행 중인 것으로 사료되며 Ni/YSZ분말은 큰 Ni입자로 인해

전자의 이동이 원활하지 못할 것으로 사료되며 그 영향이 전극 특성분석에도 있을 것으로 사료된다. Fig. 9(b)의 습식 밀링 후 얻어진 Ni/YSZ분말의 SEM 관찰결과를 살펴보면 가장 큰 입자는 약 10 μm이며 대부분이 수백 nm, 수 μm의 미세한 크기를 가진 입자가 고르게 분산되어 있는 것을 확인하였다. 이것은 63 μm의 거대한 Ni입자가 에탄올 첨가에 따른 입자의 미세화에 의한 결과다. 또한 습식 밀링 후 Ni/YSZ입자가 원료분말보다 미세한 크기를 가지는 것을 확인하였으며 이는 Fig. 8의 PSA결과와도 일치한다. Fig. 9(a)와 (b)의 결과에서 습식 볼 밀링법에 의해 얻어진

였으며 제조된 Ni/YSZ cermet을 4-point probe로 상온에서의 전기전도도 분석을 수행하였다. NiO와 YSZ분말을 불 밀링 후 900 °C의 수소분위기에서 환원하여 얻어진 Ni/YSZ cermet과 Ni과 YSZ분말의 불 밀링에 의해 얻어진 Ni/YSZ cermet의 전기전도도를 측정된 결과, 건식 및 습식 불 밀링 방법으로 제조한 NiO/YSZ cermet을 환원한 후의 전기전도도는 각각 2.5×10^{-6} , 3.5×10^{-6} (S/cm)이다. 건식 불 밀링 후 환원공정을 거치지 않고 얻어진 Ni/YSZ cermet의 전기전도도는 3.2×10^{-7} (S/cm)로 환원공정을 수행한 Ni/YSZ cermet의 전기전도도에 비하여 낮은 값을 나타내었다. 이는 Fig. 9(a)를 통해 알 수 있듯이, 상대적으로 큰 Ni입자가 고르게 분포되어 있지 않아 Ni chain을 연결하지 못하였고 이로 인하여 전자의 이동이 원활하지 못하여 얻어진 결과로 사료된다. 또한 습식 불 밀링 후 환원공정을 거치지 않고 제조된 Ni/YSZ cermet의 전기전도도는 2×10^{-2} (S/cm)이다. 이는 Fig. 8과 Fig. 9의 결과에서 확인한 것과 같이 에탄올의 첨가로 인해 Ni/YSZ 입자가 미세화 되어 Ni입자가 고르게 분산 되어서 전자들의 연결통로로의 역할을 잘 수행하여 다른 경우에 비하여 상대적으로 높은 전기전도도를 나타내는 것으로 사료된다. 특히, 습식 불 밀링 후 900 °C의 진공분위기에서 소결 공정을 거친 후 환원공정을 거치지 않고 제조된 Ni/YSZ cermet의 전기전도도는 1.4×10^4 (S/cm)로 높은 전기전도도를 나타내었으며 이 결과는 진공분위기에서 Ni/YSZ의 산화를 원천적으로 방지하여 Ni/YSZ cermet의 전기적 특성을 향상시킨 것 사료된다.

Ni/YSZ분말은 원료 분말보다도 미세한 약 100 nm ~ 10 μ m의 입자크기를 가지는 것을 확인하였으며 Ni/YSZ입자의 미세화로 인해 전극 특성분석에서도 미세구조의 최적화에 따른 Ni입자의 고른 분산으로 인해 전자의 이동이 원활할 것으로 사료되며 건식법에 비해 높은 전극 특성을 가질 것으로 사료된다.

3.3 Ni/YSZ cermet의 전기적 특성

본 연구에서는 원료분말(NiO, YSZ)을 불 밀링 후 환원하는 방법과 Ni분말을 직접 YSZ분말과 불 밀링 하는 방법으로 Ni/YSZ cermet을 제조하

4. 결론

본 연구는 이상의 결과에서 살펴본 바와 같이 고온에서 수소제조를 위한 전극 물질을 개발하고자 NiO/YSZ를 제조하여 환원하는 공정을 줄이고 원료분말(Ni, YSZ)을 직접 혼합하는 불 밀링법을 사용하였다. 또한 Ni/YSZ cermet의 전극의 성능을 향상시키기 위해 미세구조를 최적화하여 다음

과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) NiO와 YSZ분말을 건식 불 밀링법으로 제조한 NiO/YSZ분말의 입자는 입자간의 응집에 의해 조대화되었으며, 습식 불 밀링 후 얻은 NiO/YSZ분말의 입자는 미세화 되어 고르게 분산되어 있음을 알 수 있었다.
- 2) Ni과 YSZ분말을 건식법으로 제조한 Ni/YSZ입자는 큰 입자로 존재하여 잘 분쇄되지 않았음을 알 수 있었고, 습식 불 밀링법에 의해 제조된 Ni/YSZ입자는 원료 분말보다 미세화 되고 고르게 분산 되어 Ni입자간의 연결이 잘 이루어져 전자의 이동이 원활하게 이루어졌음을 확인할 수 있었다.
- 3) 제조 방법을 달리해 얻어진 Ni/YSZ cermet의 전기전도도 비교에서 전자의 이동이 원활하도록 Ni/YSZ입자들이 미세하고 잘 분산되어 있는 습식 불 밀링법으로 제조하여 환원 공정을 줄인 Ni/YSZ cermet의 전기적 특성이 우수함을 알 수 있었다.

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, pp. 335-347
- 2) N. Q. Minh : "Ceramic Fuel Cell", J. Am. Ceram. Soc, Vol. 76, No. 3, 1993, P. 563-588
- 3) 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
- 4) 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
- 5) 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", Journal of Power Sources, Vol. 125, 2004, P. 17-21
- 6) 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