

## 용융탄산염 연료전지용 in-situ 소결된 Ni-Al 합금 연료극 개발

천현아 · 윤성필\* · 한중희 · 남석우 · 임태훈

한국과학기술연구원 연료전지연구센터, 서울 성북구 하월곡동 39-1

(2006년 7월 18일 접수 : 2006년 8월 14일 채택)

### Development of in-situ Sintered Ni-Al Alloy Anode for Molten Carbonate Fuel Cell

H. A. Chun, S. P. Yoon\*, J. Han, S. W. Nam, and T. H. Lim

Fuel Cell Research Center, Korea Institute of Science and Technology, P.O.BOX 131, Cheongryang, Seoul, Korea

(Received July 18, 2006 : Accepted August 14, 2006)

#### 초 록

기존의 용융탄산염 연료전지용 연료극인 Ni-Cr 전극은 제조과정이 복잡하며, 운전조건에서 전극의 소결과 creep 현상으로 인하여 전극의 기공률과 두께가 감소하는 문제점이 있어 상용화에 걸림돌이 되고 있다. 이에 본 연구에서는 Ni-Cr 계 전극보다 creep 저항성이 우수하다고 알려져 있는 Ni-Al계 합금을 사용하였다. 또한 공정의 단순화로 비용을 절감시키기 위해, 소성과정을 제외하고 tape casting과 건조과정을 거친 green sheet를 단위전지에 장착하여 전처리 과정에서 소결시키는 in-situ 소결법에 대해 연구하였다. 그러나 기존의 전처리 방법을 이용한 단위전지 평가에서 Ni-Al 합금의 상분리 현상으로 인해 기대하였던 creep 저항성 향상을 확인하지 못했고, 운전중 Ni-Al 합금 연료극에 단위전지의 구성요소인 matrix 기공크기보다 작은 기공( $\leq 0.4 \mu\text{m}$ )이 다량 생성되어 전해질 재분배를 일으켜 성능이 하락하는 문제점이 나타났다. 따라서 이러한 문제점을 해결하고자 전처리 조건을 변화시키며 실험을 수행하였다. 그 결과, 비활성 기체인 질소를 일정한 구간에 사용함으로써 기존 전처리에서 발생하였던 Ni-Al 합금의 상분리 현상을 억제할 수 있었으며 이로 인해 creep 저항성 또한 향상시킬 수 있었다. 그러나 운전 중 생성되는 matrix 기공크기보다 작은 기공( $\leq 0.4 \mu\text{m}$ )의 형성비율은 억제할 수 없었다. 위의 전처리 조건을 가지고 단위전지 운전실험을 하였고, 전해질 함침비율을 조절함에 따라 성능을 향상시킬 수 있었으며 2000시간 동안 일정하게 유지함을 확인하였다. 이로부터 기존의 소성전극과 비교하여 많은 장점을 가지고 있는 in-situ 소결법의 가능성을 확인할 수 있었다.

**Abstract:** For commercialization of molten carbonate fuel cell (MCFC), it has some problems to be overcome such as decrease of porosity and thickness of the anode under the operating condition (at  $650^\circ\text{C}$  and working pressure of more than  $2 \text{ kg/cm}^2$ ). Recently, Ni-Al alloy anode has been proposed to replace the conventional Ni-Cr anode as an alternative material to resist a creep and inhibit the sintering. The objective of this research is to sinter the green sheet of Ni-Al alloy anode during single cell pre-treatment process, which has several advantages like cost down and simplification of manufacturing process. However, the Ni-Al alloy anode prepared with a conventional pre-treatment process showed the phase separation of Ni-Al alloy and formation of micropore( $\leq 0.4 \mu\text{m}$ ), resulting in low creep resistance and high electrolyte re-distribution. In order to prevent the Ni-Al alloy anode from phase-separating, nitrogen gas was used in the process of pre-treatment. Introducing the nitrogen, the phase separation from Ni-Al alloy into nickel and alumina was minimized and increased creep resistance. However, there was some micropore formation on the surface of Ni-Al alloy anode during the cell operation due to creation of lithium aluminate. Addition of more amount of electrolyte into a cell, especially at cathode, made the cell performance stable for 2,000 hrs. Consequently, it was possible to make the Ni-Al alloy anode with good creep resistance by the modified in-situ sintering technique.

**Key words:** MCFC, Ni-Al alloy, In-situ Sintering, Creep Resistance.

#### 1. 서 론

용융탄산염 연료전지(MCFC)의 장기성능을 향상시키기 위해서는 NiO 공기극의 용해 문제 이외에 전해질 담지체인 matrix

\*E-mail: spyoon@kist.re.kr

의 crack으로 인한 cross-over 현상, 650°C의 고온 및 부식성 전해질로 인한 재료의 부식 현상, 연료극(anode)의 구조적 변형을 일으키는 creep<sup>1)</sup> 및 sintering 현상, 그리고 전해질의 손실 등의 문제를 해결해야 한다. MCFC 연구초기에는 전기화학적 활성 (<30 mA in 160 mA/cm<sup>2</sup>)이 우수한 Ni를 연료극 재료로서 사용하였으며 연료가스와 전해질의 반응면적을 증가시키기 위해 다공성 Ni 전극을 사용하였다.<sup>2)</sup> 그러나 전지운전시 650°C의 높은 온도와 가스의 밀봉 및 전지구성요소간의 접촉저항을 줄이기 위해 높은 압력(1.5~2 kg/cm<sup>2</sup>)을 가해주기 때문에 전극의 기공구조를 변화시키는 소결 및 creep이 발생하며 이러한 현상은 전극반응면적의 감소와 전해질 지지체인 matrix의 균열을 유발시켜 cross-over 현상을 일으키는 것이 문제점으로 대두되고 있다.<sup>3)</sup>

이러한 연료극의 소결 및 creep 현상을 억제하기 위해 Ni에 Cr, Al, Mg, La 등의 산화물을 형성할 수 있는 첨가제를 사용하는 방법,<sup>3)</sup> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiTiO<sub>3</sub>, LiAlO<sub>2</sub> 등의 산화물에 Ni를 무전해 도금시키는 방법,<sup>4)</sup> Ni-Cr, Ni-Al과 같은 합금재료를 사용하는 방법<sup>5)</sup> 등이 시도되어 왔다. 이러한 방법들은 산화물-분산강화 효과(oxide-dispersed strengthening effect)를 이용하여 Ni 입자들의 표면산화와 소결현상을 산화물에 의해 저지함으로써 creep을 줄이기 위한 방법으로 이중 Ni+10wt%Cr 전극과 Ni-Al 합금이 소결과 creep을 억제하는데 우수한 재료로서 알려져 왔다.<sup>6)</sup> 그러나 Ni-Cr 전극은 Ni-Al 전극보다 creep 저항성이 적으며 장기 운전 시 전극의 안정성 등의 문제점이 대두되었다.<sup>7)</sup> 이러한 Ni-Cr 전극의 문제점을 해결하기 위하여 Ni-Al 합금전극에 대한 연구가 활발히 진행되어지고 있으나 일반적인 소결방법으로 전극제작이 힘들다.

따라서 본 연구에서는 Ni-Cr 전극보다 creep 저항성이 우수하다고 알려져 있는 Ni-Al 합금을 사용하여, 소성과정을 제외하고 tape casting과 건조과정을 거친 green sheet를 단위전지에 장착하여 전처리 과정 중에 소결시키는 in-situ 소결법에 대해 연구하였으며, 단위전지 운전평가에서도 Ni-Al 합금이 가지는 creep 저항성을 유지시키고자 여러 가지 전처리 조건을 변화시키며 연구를 수행하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. Ni-5wt.%Al 합금 연료극 제조

본 연구에서는 평균 입자 크기가 7 µm인 Ni-5wt%Al 합금분체(Nippon Atomizing Co.)를 사용하여 전극을 제조하였다. Ni-5wt%Al 합금 분말은 Al의 존재로 인하여 소결하기가 어렵기 때문에 많은 연구자들은 hot-pressing 방법을 통하여 전극을 제조하였다. 그러나 hot-pressing 방법은 전극의 대형화와 대량생산에 많은 문제점을 가지고 있어 본 연구에서는 이러한 문제점을 해결할 수 있는 tape casting 방법을 이용하여 전극을 제조하였다. 전극 제조용 슬러리는 용매, 결합제 (binder; Butvar B72, Monsanto), 가소제 (plasticizer; dibutyl phthalate, Junsei Chemical) 및 소포제 (defoamer; SN-348, San Nopco Korea)를 첨가하여 24시간 ball milling한 후 분산제 (deflocculant; Disperbyk-110, San Nopco Korea)와 Ni-5wt%Al분말을 혼합하여 24시간동안 ball milling하여 각각 제조하였다. 슬러리의 기포를 제거하여 1.6~1.7 mm의 두께로 tape casting 한 후 상온에서 건조하여 전극 green sheet를 제조하였다.

일반적으로 MCFC용 연료극은 3~4 µm의 기공크기와 50~60%의 기공율을 갖기 위해 1000°C 이상의 고온소성과정을 거

치게 되며 이러한 소성과정은 대량공정 시 제조단가를 높이는 단점으로 작용한다. 이에 본 실험에서는 공정을 단순화하고 대량생산에 적합한 연료극을 개발하기 위해 tape casting 방법을 통해 제조된 green sheet를 단위전지에 장착하여 전처리 과정 중에 소결시키는 in-situ 소결법을 이용하였다.

### 2.2. 소결테스트

Tape casting을 통해 제조된 Ni-Al 합금 green sheet가 단위전지에 장착되어 전처리와 운전 중에 일어나는 변화와 가스 분위기에 따른 물성변화를 알아보기 위하여 소성로를 이용해 소결테스트를 수행하였다. 이때 가스분위기는 산화분위기(air), 환원분위기(2% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>), 비활성분위기(N<sub>2</sub>) 등을 온도에 따라 바뀌가며 실험을 수행하였으며, 상온에서 운전조건인 650°C까지 3°C/min의 속도로 승온하였다.

### 2.3. 연료극의 특성평가

#### 2.3.1 Creep test

MCFC 운전 중에 연료극의 두께변화를 확인하고자 높은 온도와 압축응력 하에서 연료극의 두께변형률을 측정하였다. 전극의 두께 변화는 초기 두께에 따라 상대적이기 때문에 절대적인 값인 creep 변형률을 구하기 위해 식 (1)을 이용하였다.

$$\text{Creep 변형률} = \frac{\text{실험 전 두께} - \text{실험 후 두께}}{\text{실험 전 두께}} \quad (1)$$

Creep 거동은 MCFC의 작동온도인 650°C와 수소분위기 하에서 공기 실린더로 100psi의 압력을 유지하면서 100시간 동안 측정하였다. 시편의 두께 변화는 변위탐침(Marpos, AH250)을 사용하여 ±1 µm의 범위 내에서 매 60초마다 실시간으로 측정하였다. 한편 시편의 상하부에 위치한 가압봉은 승온에 따라 열팽창이 발생하는데 이로 인한 측정오차가 생기지 않도록 압력을 가하지 않은 상태에서 온도를 650°C까지 올리고 1시간동안 유지하여 가압봉의 온도가 안정화된 다음 압력을 가하여 변위를 측정하기 시작하였다.

#### 2.3.2. 단위전지 운전

제조된 전극의 특성을 평가하기 위해 단위전지 실험을 수행하였다. 구성 재료의 부식을 막기 위해 전지몸체의 wet-seal 부에는 aluminizing 공정을 통해 알루미늄을 코팅한 100 cm<sup>2</sup> 면적의 단위전지판을 이용하였다. 연료극은 직접 제조한 전극을 사용하였으며 공기극은 Ni를 in-situ로 NiO가 되게 하였고 준비한 전극 사이에 매트릭스와 전해질을 장착하였다. 매트릭스는 γ-LiAlO<sub>2</sub>, 전해질은 70 mol% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - 30 mol% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 사용하였다. 각 구성요소는 tape casting 방법으로 제작되었다. 집전판으로는 공기극에 SUS 316 L을 연료극에 Ni를 사용하였으며 단위전지 장착 후 전지의 내부저항을 줄이고 wet seal을 통한 gas의 유출을 방지하기 위하여 일정한 압력을 유지하였다. 이렇게 구성한 단위전지는 전처리 과정을 거치게 되며 단위전지의 온도가 650°C까지 도달하면 정상가스를 주입하였다. 각 단위전지의 성능은 electric loader를 이용하여 OCV(open circuit voltage) 및 50 mA/cm<sup>2</sup>, 100 mA/cm<sup>2</sup>, 150 mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도 하에서의 전압을 기록하였고, electrochemical impedance analyzer(SOLATRON SI1287 and 1255B)를 이용하여 OCV 상태에서의 internal resistance(IR)를 측정하였다. 이와 함께 matrix의 균열로 인한 cross-over 현상의 척도가 되는 연료극

출구 가스분석을 gas chromatography(HP 5890 series II)를 이용하여 측정하였다.

### 2.3.3. 전해질 함침량 효과

MCFC의 전해질인 알칼리 탄산염은 상온에서 고체상태이나 작동온도인 650°C에서는 용융상태로 되어 탄산이온의 이동경로를 제공한다. 전해질은 각 구성물의 모세관 압력(capillary force)과 전해질-재료간의 젖음성(wettability)에 따라 일정비율로 함침 되어 전기화학반응에 참여함으로써 이온전도를 일으키는 역할을 한다.

MCFC는 운전 중에 전해질을 보충할 수 없기 때문에 각 구성요소별 전해질 최적 함침비율을 예측하여 단위전지에 장착된다. 기존의 MCFC용 연료극인 Ni-Cr 소성전극의 경우 전체 기공부피의 약 20%에 해당하는 전해질 함침비율을 보이나 Ni-Al 합금 green sheet의 경우 그 최적비율이 알려져 있지 않으며 단위전지 운전 시 각 구성원의 전해질 함침비율에 어떠한 영향을 미치는지 알아보기 위해 전해질 양을 조절해 가며 실험을 수행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 기존 전처리 조건을 이용한 단위전지 평가

단위전지를 운전하기 위해서는 green sheet 상태의 matrix와 전해질 sheet의 성형과정에서 사용된 가소제, 결합제 등의 유기물을 제거하는 동시에 전극의 산화 및 환원과정을 거쳐 전지 작동에 적절한 상태로 만들어야 한다. 이러한 일련의 과정을 전처리라 하며 전처리 조건은 전극의 미세구조와 전해질 분포 등에 영향을 주어 전지의 성능을 결정짓는 매우 중요한 요인이다. Matrix의 경우 전처리 과정에서 tape casting을 위하여 사용된 각종 유기물들이 증발, 열분해 되어 제거되어지며 기공성이 발달한 matrix가 형성된다. 또한 연료극과 공기극의 경우 각각 환원/산화분위기에서 환원과 산화가 이루어지며 공기극의 경우 lithiation이 추가로 진행된다. 특히 급격한 열분해 반응이나 산화에 의한 부피 팽창, 온도변화 등을 방지하기 위해서는 정밀한 온도 조절과 가스분위기 조성이 필수적이다.

일반적으로 단위전지용 전처리 조건은 Fig. 1과 같다. 이 조건은 matrix와 전해질 sheet의 제조에 사용된 각 유기물들의 TGA 분석, 전극재료인 Ni의 산화·환원 및 전해질인 탄산염의 용융온도 등에 근거하여 승온속도와 가스분위기를 조절한 것이며 전체 전처리 시간은 약 160~170시간 정도 소요되었다. 온도조절은 Fig. 1에 도시된 바와 같이 총 9단계로 진행되었다. Matrix 제조시 유연성과 가공도를 높이기 위해 가소제로서 첨

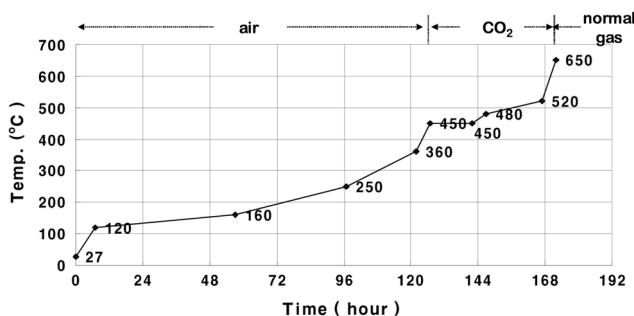


Fig. 1. Conventional pre-treatment condition for single cell operation.

가된 유기물인 DBP (Dibutyl Phthalate)의 발화지점이 170°C 부근이기 때문에 저온부 (120~220°C)의 승온속도를 오래 지속시켜 줌으로써 DBP의 발화를 방지하였으며 matrix의 강도를 높이기 위해 결합제로서 첨가된 PVB (polyvinyl butyral)를 제거하기 위해 PVB가 제거되는 구간인 250~360°C의 승온속도를 천천히 유지시켰다. 또한 전해질의 용융구간인 480~520°C 사이에 충분한 시간을 줌으로써 각 구성원에 전해질이 분포되게 하였다. Matrix의 제조 시 첨가된 가소제와 결합제 등의 유기물이 제거되는 구간인 450°C 이하에서는 공기를 주입하여 유기물을 제거하였으며 전해질이 용융되어 직접증발이 발생하는 구간인 450°C 이상에서는 CO<sub>2</sub>를 주입하여 전해질의 직접증발을 억제하고자 하였다.

기존 전처리 방법으로 Ni-Al 합금 green sheet을 이용하여 단위전지를 운전하였으며 그 결과를 Fig. 2에 도시하였다. Ni-Al 합금 green sheet를 연료극으로 이용한 단위전지 운전결과 MCFC에서 요하는 성능( $\geq 0.7$  V @ 150 mA/cm<sup>2</sup>) 이상의 결과를 보였으며 이는 Ni-Al 합금 green sheet가 연료극으로 사용될 수 있음을 입증하는 결과이다. 그러나 기존의 Ni-Cr 소성전극에 비해 성능이 다소 낮은 문제점을 보였다. 이러한 원인을 알아보려고 단위전지 해체 후 Archimedes법 (ASTM, C373-88), 수은 침투법, AAS/ICP 등을 이용하여 해체 후 분석을 수행하였다. AAS/ICP 결과 공기극의 전해질 함침량이 기존 Ni-Cr 소성전극(40 vol.%)에 비해 매우 부족함을 확인하였다. 이러한 현상은 기존 전처리 과정을 거치면서 Ni-Al 합금 연료극에 matrix의 기공보다 작은 기공( $\leq 0.4$   $\mu$ m)이 다량 생성되어 모세관 압력에 의해 공기극에 함침된 전해질이 재분배되었기 때문이다. 이러한 공기극의 전해질 함침량 부족현상은 MCFC의 반응을 결정짓는 삼상계면의 형성을 원활하게 하지 못하여 Ni-Cr 소성전극에 비해 낮은 성능을 보이는 것으로 판단된다.<sup>8)</sup>

단위전지 운전 후 Ni-Al 합금 연료극의 결정구조를 확인하기 위하여 XRD 분석을 수행하였으며 그 결과를 Fig. 3에 도시하였다. 단위전지 운전 후 Ni-Al 합금 연료극의 주 peak 위치가 Ni-Al 합금위치에서 순수한 Ni 위치로 이동한 것으로 보아 전처리 과정을 거치면서 Ni-Al 합금상이 유지되지 못하고 상분리가 일어났음을 확인할 수 있었다. 뿐만 아니라 Fig. 4의 SEM 이미지를 통해서도 이러한 상분리 현상을 재차 확인할 수 있었다. 또한  $2\theta=45^\circ$  부근의 LiAlO<sub>2</sub>의 peak를 통하여 Ni-Al 합금

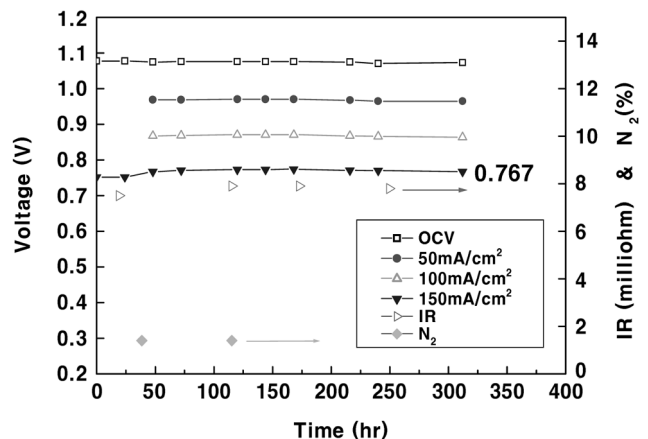


Fig. 2. Performance of a single cell with Ni-Al alloy anode-pre-treated by a conventional method.

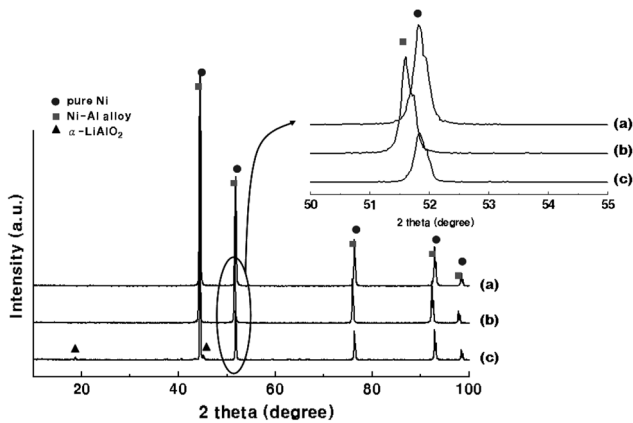


Fig. 3. XRD patterns of (a) Ni powder, (b) Ni-Al alloy powder and (c) Ni-Al alloy anode after cell tests pre-treated by a conventional method.

의 Al과 전해질인 Li가 반응하여  $\text{LiAlO}_2$ 가 형성되었음을 짐작할 수 있었다.

위의 결과로부터 Ni-Al 합금 green sheet를 연료극으로 하여 기존 전처리 조건을 이용할 경우 Ni-Al 합금상이 유지되지 못하고 상분리 현상이 일어남을 확인하였으며, 이러한 상분리 현상은 Ni-Al 합금 자체가 가지는 creep 저항성을 향상시키기에 부적합하다고 판단하였다. 또한 Ni-Al 합금의 Al과 전해질인 Li가 반응하여 생성된  $\text{LiAlO}_2$ 의 형상으로 matrix 기공보다 작은 기공이 다량 생성되고 이것으로 인하여 상대적으로 공기극에 전해질 부족현상을 초래하여 기존의 Ni-Cr 소성전극보다 낮은 성능을 보이는 것으로 확인되었다. 따라서 이러한 Ni-Al 합금의 상분리와  $\text{LiAlO}_2$ 의 형성을 억제하고자 전처리 조건, 즉 가스 분위기를 바꿔가며 이를 해결하고자 하였다.

### 3.2. 소결테스트

Ni-Al 합금 green sheet의 상분리를 억제하기 위한 가스 분위기를 찾기 위하여 소성로를 이용해 소결테스트를 수행하였다. 전체적인 모식도는 Fig. 5와 같다. 소성로의 온도는 단위전지의 운전온도인  $650^\circ\text{C}$ 까지  $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 승온시켰으며 다양한 가스 분위기로 소성된 Ni-Al 합금 green sheet의 상분리를 확인하기 위하여 XRD 분석과 SEM이미지 분석을 수행하였다. 측정된 결과는 Fig. 6과 Fig. 7에 나타내었다.

기존 전처리 분위기인 산화분위기로 소성한 Ni-Al 합금 green sheet를 제외한 대부분의 경우에서 Ni-Al 합금상은 유지되었으나 각 시편들의 SEM 측정 결과 환원분위기로 소성한 경우

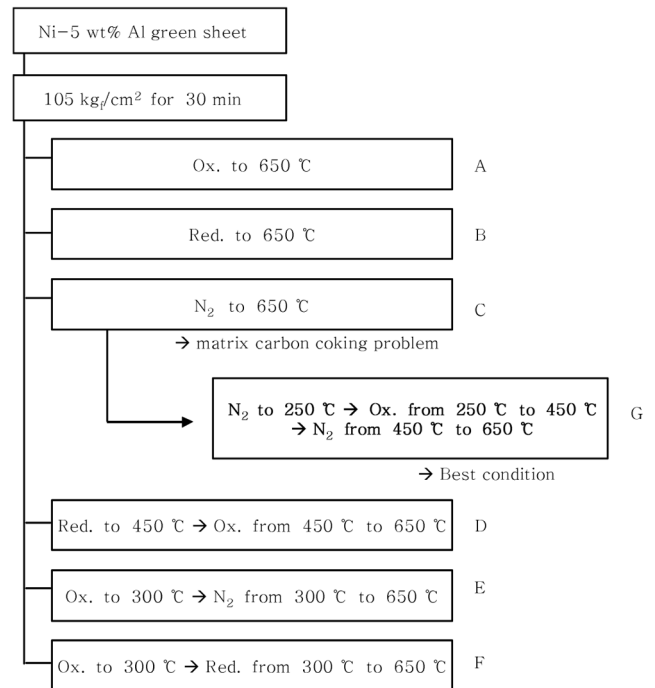


Fig. 5. Schematic diagram of various conditions for sintering test.

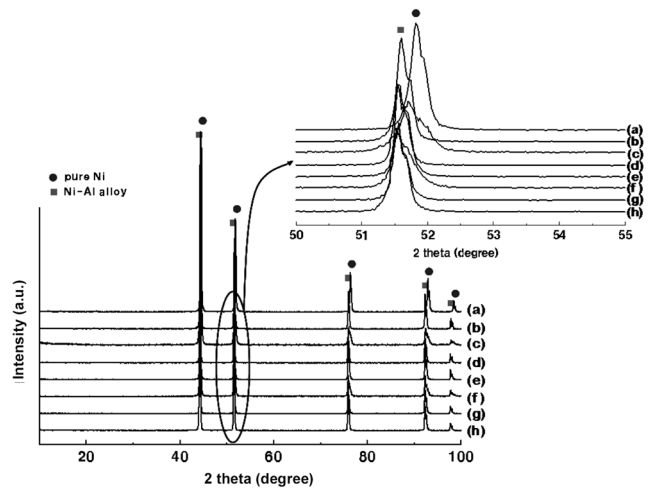


Fig. 6. XRD patterns of (a) Ni powder, (b) Ni-Al alloy powder and Ni-Al alloy anode after sintering tests under (c) A, (d) B, (e) C, (f) D, (g) E and (h) F condition. (see Fig. 5)

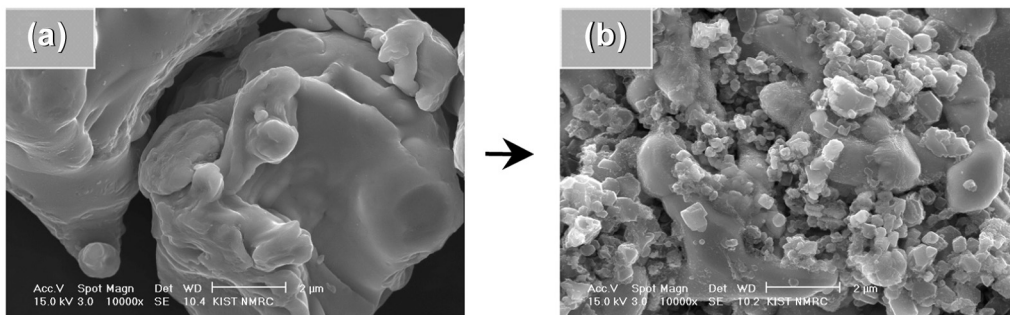


Fig. 4. SEM images of (a) Ni-Al powder and (b) Ni-Al alloy anode after single cell test pretreated with conventional method.

와 비활성 기체인  $N_2$ 로 소성한 경우만이 Ni-Al 합금 분말상태의 morphology와 매우 유사함을 확인할 수 있었다. 450~650°C까지 산화분위기로 소성한 (D)의 경우 XRD 측정결과 Ni-Al 합금상은 유지되었으나 Ni-Al 합금분말과는 다른 morphology가 나타남을 확인하였다. 이러한 원인은 Ni가  $O_2$ 와 반응하기 시작하는 450°C 이상의 온도에서 공기를 주입함으로써 NiO가 형성되고 Ni와 NiO의 밀도차이에 의해 부피 변화로 표면 형상이 원래 입자 형상과 달라진 것으로 여겨진다. 그러나 소결테스트에서는 산화분위기로 소성한 시간이 짧아 Ni-Al 합금의 상분리는 일어나지 않은 것으로 추정된다.

환원분위기로 소성한 경우와 비활성 기체인  $N_2$ 로 소성한 시편의 경우 MCFC의 연료극에 적합한 기공크기(3~4  $\mu m$ )와 기공율(50~60%)을 갖는지를 확인하기 위하여 수은 침투법을 이용해 이를 측정된 결과 두 경우 모두 MCFC의 연료극에 적합한 기공크기와 기공율이 형성되었으며 이는 전처리 과정만으로도 연료극에 적합한 기공크기와 기공율이 형성됨을 입증하는 결과이다.<sup>9)</sup>

위의 결과를 바탕으로 비교적 소성과정이 간단한  $N_2$  분위기로 전처리하여 단위전지 운전을 수행하였으나 기존 전처리에 비해 매우 낮은 성능을 보여 단위전지 해체 후 분석을 수행하였다. 그 결과  $N_2$ 분위기로 전처리를 수행할 경우 matrix의 기공에 carbon coking이 발생하여 탄산염이온의 이동경로를 방해하고 이로 인해 성능이 낮아진 것으로 확인되었다. 이와 같은 문제점을 해결하기 위하여 carbon coking의 주 원인인 PVB가 제거되는 구간 즉, 250~450°C에 air를 주입시켜 2차 소결테스트를 수행하였다. 2차 소결테스트 후 Ni-Al 합금상을 확인하기 위하여 XRD를 측정하였으며 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8에 나타낸 것과 같이 250~450°C 구간을 산화분위기로 소성한 시편의 경우 Ni-Al 합금 peak 위치는 이동하지 않았으며 합금상이 분리되지 않았음을 확인할 수 있었다.

### 3.3. creep 평가

MCFC 장기운전시 연료극에서 가장 문제가 되는 creep 변형률을 알아보기 위하여 단위전지 외의 가속조건하에서 creep test를 수행하였다. 기존 전극인 Ni-Cr 전극과 60wt%Ni+40wt%Ni-Al alloy 전극의 경우 각각 green sheet 상태와 소성과정을 거

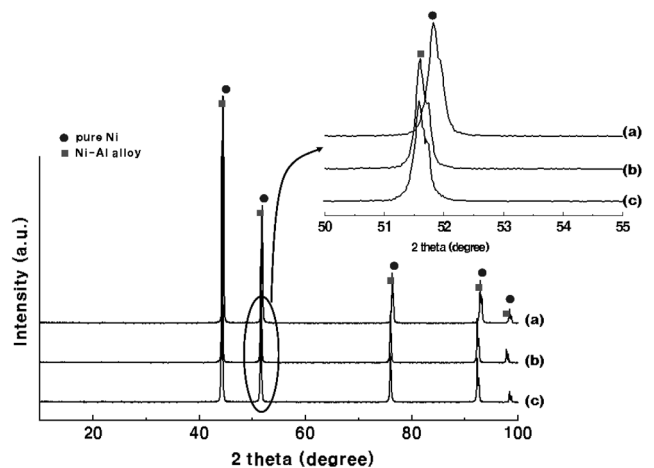


Fig. 8. XRD patterns of (a) Ni powder, (b) Ni-Al alloy powder and (c) Ni-Al alloy anode after sintering test under the G condition. (see Fig. 5)

친 전극에 대해 모두 측정하여 Ni-Al 합금 green sheet의 경우와 비교하였으며 Ni-Al 합금 green sheet를 기존 전처리 분위기와 수정한 전처리의 분위기(상온~250°C  $N_2$ , 250~450°C air, 450~650°C  $N_2$ )로 각각 측정하여 그 결과를 비교하였다. 또한 단위전지 장착전 30분 동안 105  $kg/cm^2$ 로 고압처리하는 과정이 creep 변형률에 어떠한 영향을 미치는지 알아보기 위해 고압처리 전후에 대해서도 creep test를 수행하였다. 운전온도인 650°C, 가속조건인 100psi, 그리고 수소분위기 하에서 creep 변형률을 측정하였으며 결과를 Fig. 9에 나타내었다.

기존 전극인 Ni-Cr 전극과 60wt%Ni+40wt%Ni-Al alloy 전극 모두 green sheet 상태보다 소성과정을 거친 전극의 creep 변형률이 더 낮았으나 순수한 Ni-Al 합금을 이용하여 제조한 green sheet보다 높음을 확인하였다. 이러한 결과는 Ni-Al 합금 분말 자체가 가지는 creep 저항성이 기존 전극의 재료보다 우수함을 입증하는 결과이다. Ni-Al 합금 green sheet를 30분 동안 105  $kg/cm^2$ 의 압력으로 고압처리하지 않은 시편의 경우 creep 변형률이 8%인 반면 일정시간동안 고압처리한 경우 creep 변형률이 8% 이하로 떨어짐을 확인하였다. Ni-Al 합금 green

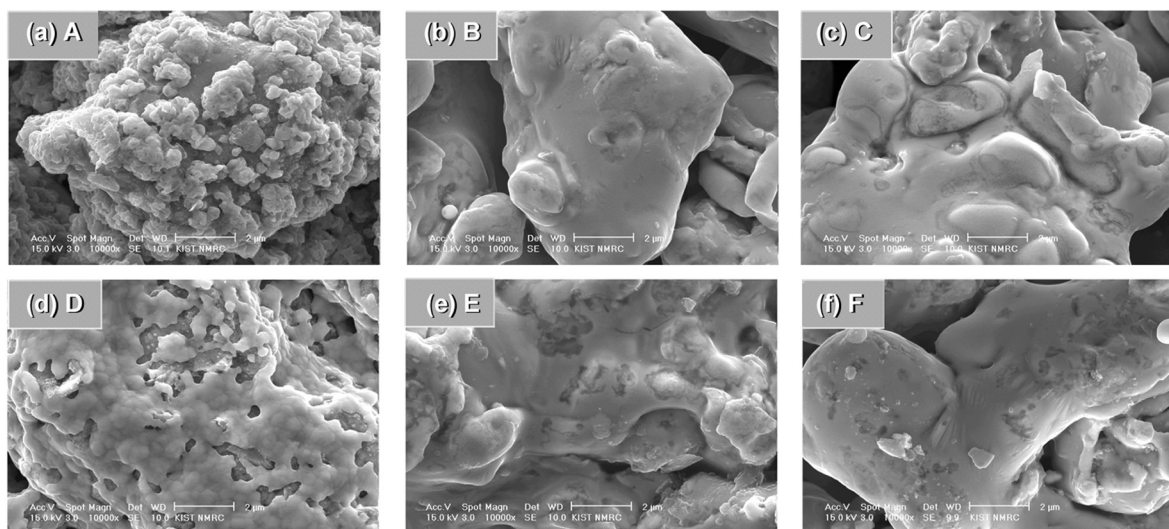


Fig. 7. SEM images of Ni-Al alloy after out-of-cell test under (a) A, (b) B, (c) C, (d) D, (e) E and (f) F condition. (see Fig. 5).

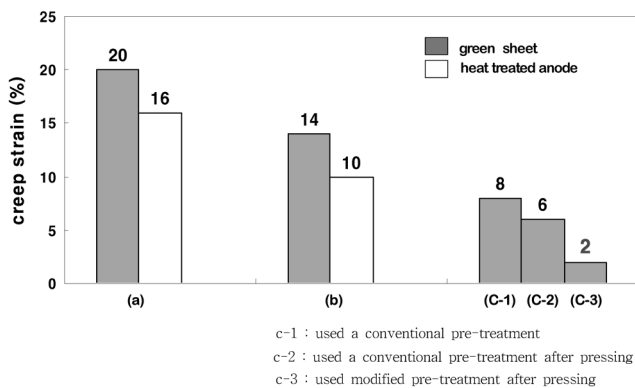


Fig. 9. Creep test results of (a) Ni-Cr, (b) 60wt%Ni+40wt%Ni-Al alloy and (c) Ni-Al alloy anode.

sheet의 상분리가 일어나는 기존 전처리 방법으로 측정할 경우 5%의 creep 변형률을 보이는 반면 수정한 전처리를 이용한 경우 creep 변형률이 거의 나타나지 않음을 확인할 수 있었다.

이러한 결과를 바탕으로 연료극에서 가장 문제가 되는 creep 저항성은 Ni-Al 합금의 사용과 일정시간 동안의 고압처리 과정, 그리고 전처리 과정을 수정함으로써 향상시킬 수 있음을 확인하였다.

### 3.4. 단위전지 운전

Ni-Al 합금의 상분리를 억제하고 matrix의 유기물 제거에도 적절한 가스 분위기인 상온~250°C N<sub>2</sub>, 250~450°C air, 450~650°C N<sub>2</sub>를 전처리 조건으로 하여 단위전지 운전을 수행하였으며 그 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 수정한 전처리를 이용하여 단위전지 운전을 수행한 경우 기존 전처리 결과와 비교하여 성능은 상승하였으나 기존 Ni-Cr 소성전극을 이용한 단위전지 성능에 비해 낮은 성능을 보였다. 이러한 원인을 알아보기로 단위전지 해체 후 Archimedes법(ASTM, C373-88), 수은 침투법, AAS/ICP 등을 이용하여 분석을 수행하였으며 그 결과를 Table 1에 나타내었다. AAS/ICP 결과 공기극의 전해질 함침량이 Ni-Cr 소성전극의 경우 (약 40 vol%)에 비해 매우 부족함을 확인하였다. 이는 기존 전처리를 이용한 단위전지의 해체 후 분석결과와 매우 유사하며 이러한 현상으로 인해 기존의 Ni-Cr 소성

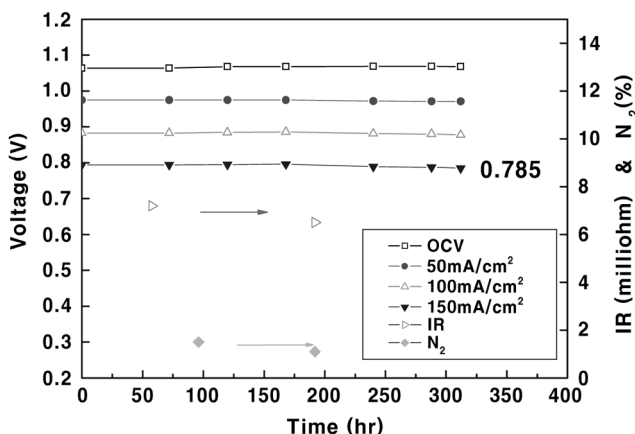


Fig. 10. Performance of a single cell with in-situ Ni-Al alloy anode prepared by new pre-treatment process.

Table 1. Post-test analysis of a single cell with the in-situ anode prepared by new pre-treatment process (after 300 hrs operation)

|                                  | Anode               | Cathode  | Matrix   |
|----------------------------------|---------------------|----------|----------|
| Porosity                         | Before <sup>a</sup> | 62.0%    | 68.5%    |
|                                  | After <sup>b</sup>  | 48.6%    | 69.7%    |
| Electrolyte Filling <sup>c</sup> | 17.0vol%            | 22.8vol% | 97.3vol% |
| Pore size <sup>d</sup>           | 2.5 mm              | 8.5 mm   |          |

a: apparent porosity, b: the Archimedes' method, c: AAS/ICP, d: Hg porosimeter

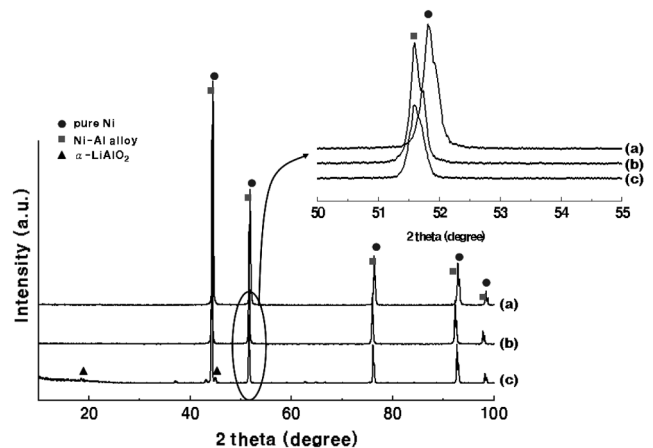


Fig. 11. XRD patterns of (a) Ni powder, (b) Ni-Al alloy powder and (c) Ni-Al alloy anode prepared by new pre-treatment process after a single cell test.

전극보다 낮은 성능을 나타낸 것으로 판단된다.

이와 같은 공기극의 전해질 함침량 부족현상이 Ni-Al 합금 연료극의 물성변화와 관련이 있는지를 확인하기 위하여 Ni-Al 합금 연료극의 XRD 분석을 수행하였으며 그 결과를 Fig. 11에 도시하였다. 또한 수은 침투법을 이용하여 Ni-Al 합금 연료극의 기공분포도를 확인하였다. 그 결과 상온~250°C N<sub>2</sub>, 250~450°C air, 450~650°C N<sub>2</sub>의 가스 분위기로 전처리 과정을 수행한 경우 소결테스트 결과와 동일하게 Ni-Al 합금의 상분리 현상은 일어나지 않았으나 2θ=45° 부근의 LiAlO<sub>2</sub>의 peak를 확인할 수 있었다. 또한 기공 분포도 측정결과 matrix 기공보다 작은 기공의 형성비율이 기존 전처리를 이용한 경우와 유사한 것으로 확인되었다.

소결테스트 결과와 동일하게 단위전지 평가에서도 전처리를 수정함으로써 Ni-Al 합금의 상분리를 조절하여 Ni입자 표면의 과도한 산화물 입자 생성은 억제할 수 있었다. 그러나 소량의 상분리로 인해 LiAlO<sub>2</sub>의 형성되었고, 그로인한 공기극의 전해질 부족현상은 억제할 수 없었다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 전해질 양을 증가시켜가며 이를 해결하고자 하였다.

### 3.5. 전해질 함침량 변화

MCFC는 운전 중에 전해질을 보충할 수 없기 때문에 각 구성요소별 전해질 최적 함침비율을 예측하여 단위전지에 장착되는데 이러한 비율은 그동안 수많은 실험을 통해 MCFC 성능에 가장 적합하다고 판단된 실험값으로 알려져 있다. 전해질은 단위전지 장착 시 고체상태로 장착되며 전처리 과정동안 용융되어 각 구성원료에 함침 되게 된다. 기존의 MCFC용 단위전지의

경우 연료극의 20 vol%, 공기극의 40 vol%, matrix의 100 vol%에 해당하는 전해질 함침비율을 보이며 이러한 비율 이상의 전해질이 장착될 경우 공기극으로의 과도한 전해질 편재 현상, 즉 flooding 현상이 발생하여 성능이 급격히 떨어지는 결과가 나타난다.<sup>10)</sup> 따라서 각 구성요소별 최적 전해질 함침비율을 알아내는 것은 매우 중요하다.

Ni-Al 합금 green sheet의 경우 전처리 과정과 운전과정을 거치면서 matrix 기공보다 작은 기공이 다량 형성되어 공기극의 전해질 재분배를 일으켜 공기극의 전해질 부족현상을 초래한다. 이러한 현상은 MCFC의 Ni-Cr 소성전극보다 더 낮은 성능을 보이는 원인이 되므로 이를 해결하기 위하여 전해질을 증가시켜가며 실험을 수행하였다. Ni-Al 합금 green sheet의 경우 최적 전해질 함침비율이 알려져 있지 않으므로 기존 Ni-Cr 소성전극의 전해질 비율을 기준으로 그 양을 증가시켜가며 실험을 수행하였으며 공기극과 matrix의 전해질 함침비율은 40 vol%, 100 vol%로 고정시켰다. 이러한 증가 비율을 표로 작성하여 Table 2에 나타내었으며 증가 순서에 따라 A~G까지 명명하였다. 각각의 단위전지는 각 구성원에 전해질 분포가 완전히 일어난 후 정상 성능에 도달하였다고 생각되는 240시간 동안 운전하였으며 각 경우의 개회로전압과 초기성능을 측정하여 Table 3에 나타내었다.

전해질 양을 증가시키에 따라, 공기극의 전해질 부족현상을 해결하고 단위전지의 성능이 향상될 것으로 기대하였으나 성능의 향상은 일어나지 않았다. 이러한 원인을 알아보고자 단위전지 해체 후 분석을 통해 각 구성원의 전해질 함침량을 비교하였으며 그 결과를 Fig. 12에 나타내었다.

전해질 양을 증가시키에 따라 Ni-Al 합금 연료극과 공기극의 전해질 함침량이 증가하는 경향은 보였으나 MCFC의 반응을 결정하는 공기극의 최적 전해질 함침량인 40 vol%와 비교하여 볼 때 매우 낮음을 확인하였다. 또한 기존의 Ni-Cr 소성전극을 이용한 단위전지 운전결과와는 다르게 전체적인 전해질 손실이 과량 발생하는 것을 확인할 수 있었으며 B~G의 경우 모두 일정한 비율의 전해질 손실이 발생함을 확인할 수 있었다. 이는 고체상태의 전해질이 전처리 과정 중에 용융되어 각 구성원에 함침되기 전에 이미 과량의 전해질의 전지 몸체 밖으로 흘렀음을 의미하며 실제로 각각의 단위전지 해체시 전지 몸체 밖으로 전해질이 흐른 흔적을 육안으로 확인할 수 있었다.

위의 결과로부터 Ni-Al 합금 green sheet를 이용하여 단위전

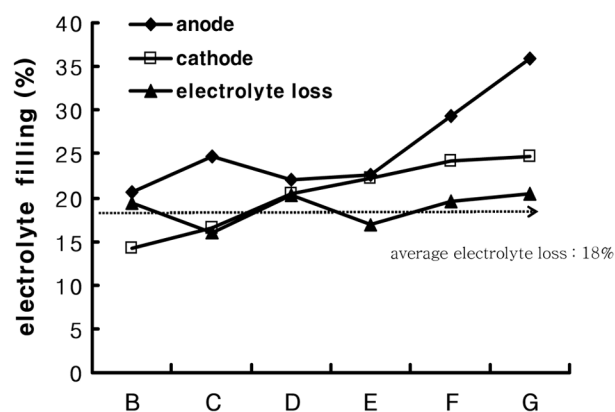
**Table 2. Nomenclature of electrolyte filling conditions of single cell components**

|         | A    | B    | C    | D    | E    | F    | G    |
|---------|------|------|------|------|------|------|------|
| Anode   | 20%  | 30%  | 40%  | 50%  | 60%  | 70%  | 80%  |
| Cathode | 40%  | 40%  | 40%  | 40%  | 40%  | 40%  | 40%  |
| Matrix  | 100% | 100% | 100% | 100% | 100% | 100% | 100% |

↓  
present condition of Ni-Cr anode

**Table 3. Performance of cells with Ni-Al alloy anode as a function of electrolyte filling contents**

|  | B     | C     | D     | E     | F     | G     |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| OCV (V)                                      | 1.067 | 1.070 | 0.167 | 1.072 | 1.069 | 1.067 |
| Max. voltage (V)<br>@ 150 mA/cm <sup>2</sup> | 0.785 | 0.794 | 0.787 | 0.789 | 0.787 | 0.795 |



**Fig. 12. Amounts of electrolyte filling with various conditions.**

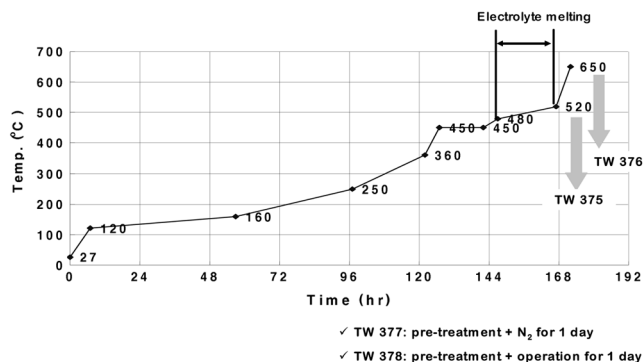
지 운전을 수행할 경우 각 구성원의 전해질 함침량 이외에 전해질의 직접손실을 계산하여 장착하여야 함이 예상된다.

### 3.6. 기공 분포도

Ni-Al 합금 green sheet를 연료극으로 하여 수정한 전처리로 단위전지 운전을 수행한 경우 Ni-Al 합금의 상분리는 억제할 수 있었으나 matrix 기공보다 작은 기공의 생성비율은 억제할 수 없음을 앞에서 언급하였다. 이러한 기공 형성이 전처리 과정 중 어느 부분에서 일어나는지 확인하기 위하여 전해질의 용융이 완료되는 온도인 520°C, 전처리가 완료되는 온도인 650°C, 650°C에서 N<sub>2</sub> 분위기로 24시간동안 소성한 후, 그리고 650°C에서 24시간동안 반응가스를 주입한 경우 등으로 나누어 실험을 수행하였으며 각각의 경우에 대해 TW375~TW378까지 순서대로 명명하였다. 전체적인 모식도는 Fig. 13과 같다.

각각의 전처리 과정과 운전과정을 거친 Ni-Al 합금 연료극의 전해질 함침량과 기공크기, 그리고 기공률을 확인하기 위하여 Archimedes법(ASTM, C373-88), 수는 침투법을 통해 단위전지 해체 후 분석을 수행하였으며 그 결과를 Table 4에 나타내었다.

Table 4에 나타낸 것과 같이 상온~650°C까지 승온 과정만을 거친 TW375와 TW376의 경우 matrix 기공보다 작은 기공의 형성은 거의 일어나지 않았으며 반응가스가 주입되기 전인 650°C에서 채취한 Ni-Al 합금 연료극의 단위전지 해체 후 분석 결과 전해질 함침량은 약 25 vol%인 것으로 확인되었다. 반면 TW377과 TW378의 경우 matrix 보다 작은 기공이 다량 형성되었으며 이것으로 인하여 Ni-Al 합금 연료극의 전해질 함침량



**Fig. 13. Schematic diagram of pre-treatment experiment for formation of pore size with less than 0.4 μm.**

**Table 4. Post-test analysis of the cells subjected to different pre-treatment processes (See Fig. 13)**

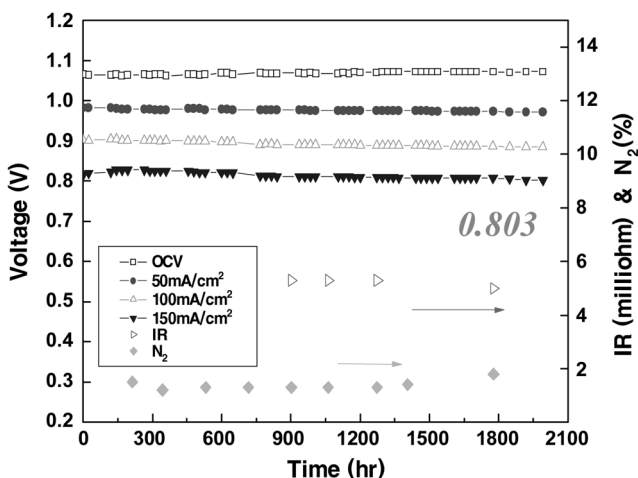
|       |  | TW375             | TW376             | TW377             | TW378             |
|-------|--|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| anode | pore( $\leq 0.4 \mu\text{m}$ ) formation (%) | 2%                | 3%                | 19%               | 17%               |
|       | pore size ( $\mu\text{m}$ )                  | 3.3 $\mu\text{m}$ | 3.1 $\mu\text{m}$ | 2.9 $\mu\text{m}$ | 2.8 $\mu\text{m}$ |
|       | porosity (%)                                 | 53.5%             | 46.2%             | 46.8%             | 46.5%             |
|       | electrolyte filling (vol%)                   | 8.6%              | 25.2%             | 35.0%             | 36.2%             |

이 약 35 vol%까지 증가함을 확인하였다. 그러나 이러한 전해질 함침량 증가는 승온과정에서 일어나는 것이 아니라 24시간 동안 650°C로 유지하는 조건에서 일어나는 것으로서 단위전지 장착전에 이러한 비율을 예측하여 전해질을 장착할 수 없다는 문제점이 있다. 따라서 Ni-Al 합금 연료극의 최적 전해질 함침량은 matrix 기공보다 작은 기공이 형성되기 전단계에서 확인된 25 vol%인 것으로 생각된다.

각각의 Ni-Al 합금 연료극의 결정구조를 확인하기 위하여 XRD 분석을 수행한 결과 TW375와 TW376의 경우 matrix 기공보다 작은 기공의 형성원인인  $\text{LiAlO}_2$ 의 주 peak는 확인되지 않았으며 650°C에서 24시간 유지시킨 두 경우에 대해서는 모두  $\text{LiAlO}_2$ 의 peak가 확인되었다. 이러한 결과는 기공분포도의 결과와 일치하는 것으로서  $\text{LiAlO}_2$ 의 형성 조건은 650°C의 온도와 유지시간에 관련됨을 확인하였다.

### 3.7. 단위전지 장기운전

앞에서 밝힌 여러 가지 결과를 바탕으로 Ni-Al 합금 green sheet를 연료극으로 하여 단위전지 운전을 수행하였다. Ni-Al 합금 green sheet의 상분리를 억제하는 가스분위기인 상온~250°C  $\text{N}_2$ , 250~450°C air, 450~650°C  $\text{N}_2$ 를 전처리 조건으로 하였으며 단위전지의 각 구성원별 전해질 최적 함침비율인 연료극의 25 vol%, 공기극의 40 vol%, matrix 100 vol%, 일차적으로 발생하는 전해질의 직접손실량인 17%를 고려하여 전해질 양을 계산하였다. 이러한 조건으로 장착된 단위전지 운전결과 Fig. 14에 나타낸 바와 같이 기존의 Ni-Cr 소성전극 이상의 성능을 보였으며 2000시간동안 일정하게 유지되었다.

**Fig. 14. Long-term performance of a single cell with in-situ Ni-Al alloy anode prepared by new pre-treatment process.**

지금까지의 실험을 바탕으로 in-situ 방법으로 소결시킨 Ni-Al 합금 green sheet는 연료극의 제조과정에서 소성과정을 제외함으로써 제조단가를 줄여 경제성을 향상시킬 수 있으며 MCFC 장기운전 시 연료극에서 가장 문제가 되는 creep 저항성을 향상시킬 수 있음을 확인하였다. 또한 전해질 양을 조절함으로써 기존의 Ni-Cr 소성전극 이상의 성능을 확인하였다. 이러한 결과는 MCFC의 상용화에 한걸음 더 나아가는 결과라 생각된다.

## 4. 결 론

이상의 결과를 종합해 볼 때, 일반적인 전극의 제조과정에서 고온소성 과정을 제외하고 tape casting과 건조과정을 통해 제조된 Ni-Al 합금 green sheet의 경우 전처리 과정만으로도 연료극에 적합한 기공크기와 기공률을 조절할 수 있음을 알 수 있었다.

또한 기존 전처리를 사용할 경우 Ni-Al 합금의 상분리 현상이 일어나 Ni-Al 합금이 가지는 creep 저항성을 향상시키지 못하였으나, 전처리 공정을 수정함으로써 이러한 Ni-Al 합금의 상분리를 억제할 수 있었으며, MCFC 장기운전 시 해결해야 하는 연료극의 creep 저항성을 향상시킬 수 있음을 입증할 수 있었다.

Ni-Al 합금 연료극의 최적 전해질 함침 비율은 전체 pore volume의 25%에 해당하는 전해질 함침률을 보였으며, matrix 기공보다 작은 기공의 원인인  $\text{LiAlO}_2$  형성으로 인하여 35 vol%까지 증가하였다.

이러한 결과를 바탕으로 Ni-Al 합금의 상분리를 억제하기 위한 전처리 과정과, 최적 전해질 함침량 등을 고려하여 단위전지 운전을 수행한 결과, 기존 전처리를 이용한 경우와 비교하여 그 성능을 향상시킬 수 있었으며, 2000시간 동안 일정하게 유지함을 확인할 수 있었다.

## 참고문헌

1. Yun-Sung Kim et al, *Journal of Power Sources*, **99**, 26 (2001).
2. N. J. Williams, D. J. Burr, and P. J. Bridges "The Structure and Properties of Porous Nickel Plaques", *Power Metallurgy*, **15**(29), 42-54 (1972).
3. C. D. Iacovangelo, "Stability of Molten Carbonate Fuel Cell Nickel Anodes", *J. Electrochem. Soc.*, **133**(11), 2410-2416 (1986).
4. C. D. Iacovangelo, "Metal Plated Ceramic-A Novel Electrode Material", *J. Electrochem. Soc.*, **133**(7), 1359-1364 (1986).
5. H. Okada, Y. Iwase, M. Takeuchi and S. Nishimura, "Preparation of Aluminum Diffusion Strengthened Nickel Anodes for Molten Carbonate Fuel Cells", *Denki Kagaku*, **60**(19), 785-791 (1992).
6. E. T. Ong and E. H. Camara, "Molten Carbonate Fuel Cell Research and Development", Final Report by Institute of Gas Technology, Research Project No.1085-10, EPRI (1991).
7. Koji Hoshino, Tohru Kohno, "Fabrication of Al Oxide Dispersed Ni-Cu Porous Sintered Alloy by Tape Casting and Sintering Consisting of Oxidation and Reduction Processes (Part 2)", **40**(4), 421-425 (1993).
8. R. H. Arendt, *J. Electrochem. Soc.*, **129**(5), 942 (1982).
9. Fuel Cell Handbook, sixth ed., EG & G Technical Services Inc. (2002).
10. Makoto Kawase, Yoshihiro Mugikura and Takao Watanabe, "An Electrolyte Distribution Model in Consideration of the Electrode Wetting in the Molten Carbonate Fuel Cell", *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 854-860 (2000).