

## 용융탄산염 연료전지용 Anode의 제조공정에 관한 연구

오인환<sup>†</sup> · 윤성필 · 임태훈 · 남석우 · 홍성안

한국과학기술연구원 화공연구부  
(1995년 5월 4일 접수, 1995년 6월 9일 채택)

### Studies on the Fabrication Process of the Anode for Molten Carbonate Fuel Cells

In-Hwan Oh<sup>†</sup>, Seong Phil Yoon, Tae-Hoon Lim,  
Suk Woo Nam and Seong-Ahn Hong

*Division of Chemical Engineering, Korea Institute of Science and Technology*  
(Received 4 May 1995; accepted 9 June 1995)

#### 요 약

용융탄산염 연료전지용 Ni+10 w/o Cr anode의 제조공정을 최적화하기 위하여 각 제조공정변수가 anode의 물리적 성질에 미치는 영향을 살펴보았다. 제조공정 변수 중 결합제 양을 증가시키는 방법으로는 기공크기와 기공률을 크게 변화시킬 수 없었으나 불밀시간, 소성온도, 소성분위기 등을 조절함으로써 원하는 물성의 anode를 제조할 수 있었다. 즉, 불밀시간을 48시간으로, 그리고 소성온도를 900°C이상으로 함으로써 3-4  $\mu\text{m}$ 의 평균기공크기와 50-60%의 기공률을 갖는 Ni+10 w/o Cr anode를 제조할 수 있었으며, 이 때 소성분위기로는 Cr이  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 로 산화되어 Ni 입자간의 소결을 억제할 수 있는 산화-환원분위기 또는 저순도 환원분위기(99.5%  $\text{H}_2$ )가 적합하였다. 고순도 환원분위기(99.9999%  $\text{H}_2$ ) 하에서 소성하는 경우에는 Cr의 Ni에 대한 고용량이 증가하는 대신 Cr산화물은 형성되지 않아 Ni 입자간의 소결을 억제할 수 없었으며 결과적으로 기공률이 42%로 감소하여 anode로는 부적합하였다.

**Abstract**—The effect of process variables on the physical properties of the anode was investigated to optimize the fabrication process of the Ni+10 w/o Cr anode for molten carbonate fuel cells and it was found that the desired characteristics of the anode such as pore size and porosity could be obtained through the change of the ball mill time, the firing temperature, and the firing atmosphere, but not through the change of the binder amount. When the ball mill time was 48 hours and the firing temperature was over 900°C, the anode with the mean pore size of 3-4  $\mu\text{m}$  and the porosity of 50-60% could be fabricated. This was possible only when the green sheet of the anode was fired under either the oxidation-reduction atmosphere or the reduction atmosphere of 99.5%  $\text{H}_2$  which has oxidized Cr to sintering-resistant  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Under the reduction atmosphere of 99.9999%  $\text{H}_2$  the solid solution amount of Cr in Ni increased, but sintering of Ni particles could not be hindered due to no formation of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , resulting in the porosity of 42% which was too low for anodes.

## 1. 서 론

연료전지는 연료와 산화제의 화학에너지를 전기화학 반응을 통해 직접 전기에너지로 변환시키는 전기화학 발전장치로서 Carnot cycle의 제한을 받지 않아 에너지 전환효율이 기존의 발전방식에 비해 높으며 공해물질의 배출이 거의 없다는 장점이 있다. 또한 용도에 따라 다양한 용량으로의 제작이 가능하고 수요지에 직접 설치할 수 있어 송배전 설비를 줄일 수 있으며 부하조절이 용이하기 때문에 미래의 에너지 기술로 각광을 받고 있다 [1]. 특히 용융탄산염 연료전지는 650°C의 고온에서 운전되기 때문에 인산형 연료전지와는 달리 비싼 Pt 촉매를 사용하지 않고도 전기화학반응을 가속화시킬 수 있고 고온의 폐열을 이용한 bottoming cycle이 가능하다. 또한 연료로서 H<sub>2</sub> 외에 CO 등을 사용할 수 있어 연료의 전처리 공정이 보다 간편하며 따라서 석탄가스화 공정과 용융탄산염 연료전지 발전 시스템을 연계시키는 대형의 고효율 복합발전 시스템의 개발도 활발히 진행되고 있다 [2]. 그러나 용융탄산염 연료전지는 650°C의 고온에서 작동되고 부식성이 높은 강알칼리 전해질(Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)을 사용하기 때문에 구조적 안정성과 내식성이 우수한 구성요소의 개발이 필요하다.

용융탄산염 연료전지의 anode에서는 연료인 H<sub>2</sub>가 산화하여 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O를 생성하며 연료에 CO가 포함되어 있는 경우에는 CO로부터 water-gas shift 반응에 의해 H<sub>2</sub>가 생성된다. 연료극이라고도 불리는 anode에서는 연료의 산화반응이 매우 빠르게 진행되고, 연료기체가 환원분위를 유지하기 때문에 anode의 구조 등이 비교적 잘 보존되며, 분극현상이 cathode에 비하여 작아 anode의 두께가 약간 두꺼워도 성능에 큰 영향을 미치지 않는 등의 특성이 있다. 또한 온도에 대한 의존성이 cathode나 전해질보다 작으며 전해질의 over-filling(flooding)에도 영향을 덜 받아 전해질의 보존기능을 수행할 수 있다. 특히 용융탄산염 연료전지만이 갖는 특성으로서 내부 연료개질을 겸할 수 있어 열효율 상승 및 장치비 절감을 유도할 수 있다. 그러나 장기간 사용시 소결 및 creep 등의 구조적 변화를 수반하고 불순물에 의한 성능저하가 유발되므로 이에 대처하는 연구가 필요하다. 따라서 이러한 특성을 갖는 anode는 다음과 같은 필수적인 구비조건을 요구하고 있고 재료선택과 개발에 있어서도 이점을 잘 고려하여야만 한다[3].

(i) 전기전도성이 좋아야 한다. 대표적으로 쓰이고 있는 Ni+2-10 w/o Cr의 경우 전기전도도가  $1 \times 10^5 (\Omega \text{cm})^{-1}$  정도로 아주 우수하다.

(ii) 반응을 위한 충분한 면적을 제공하기 위해 기공률이 높아야 한다.

(iii) H<sub>2</sub>의 산화반응에 대한 촉매활성이 높아야 한다.

(iv) 소결 및 creep에 강해야 한다.

(v) 전해질인 용융탄산염과 적당한 젖음성(wetting ability)을 가져야 한다.

(vi) Anode에서의 전기화학적 촉매기능 뿐만 아니라 전해질 보존 능력이 우수하여야 하고 반응기체의 cross-over 현상을 방지할 수 있어야 한다.

(vii) 가격면에서 유리하여야 한다.

용융탄산염 연료전지 개발초기에는 anode의 재료로서 Ag나 Pt를 사용하였으나[4] 이후 전기전도도와 촉매활성도 그리고 가격 등을 고려하여 현재에는 대부분 다공성 Ni를 사용하고 있다. 전형적인 anode의 두께는 보통 0.5-1.5 mm 내외이고 평균기공크기는 3-6  $\mu\text{m}$ 이며 기공률은 50-70%이다[1]. 그러나 다공성 Ni를 anode로 사용하는 경우 650°C의 높은 작동온도 때문에 Ni입자 간의 상호확산에 의한 목성장(neck growth)에 의하여 소결이 발생하기 쉽고 따라서 기공의 변형, dimension의 수축, 표면적의 감소 등과 같은 문제점이 초래하게 된다. 이러한 현상은 anode와 전해질 matrix 또는 anode와 current collector간의 틈을 벌여지게 하여 접촉저항을 증가시키고 결국 전지성능은 떨어지게 된다. 한편 용융탄산염 연료전지 stack을 운전할 때에는 구성요소 간의 접촉저항을 줄이고, wet seal 부분의 성능을 향상시키기 위하여 stack의 상하에 압력을 가하게 되는데 이때 각 cell의 구성요소들은 일정한 압력을 받게 되며, 또한 적용되는 cell의 수가 증가할수록 stack 하부의 cell들은 stack 자체의 무게로 인하여 더욱 큰 압력을 받게 된다. 이로 인하여 anode의 두께가 줄어드는 creep 문제가 발생하며 특히 cell 내부의 불균일한 온도 분포에 의하여 anode의 creep이 불균일하게 일어나면 anode와 다른 구성요소 간의 접촉저항이 증가하고 cell 성능이 저하된다. Creep은 대부분 장시간에 걸쳐 일어나지만 순수한 Ni는 700°C, 3.5 kg/cm<sup>2</sup>에서 65시간의 짧은 시간에도 25-50%의 creep이 일어난다[5].

1980년대 초에 stack에서 anode의 소결 및 creep 문제가 발견된 이후 이러한 문제점들을 해결하고 안정된 구조의 anode를 얻기 위하여 많은 연구가 진행되어 오고 있다. 즉, Ni에다 Cr, Al, Mg, La, Zr 등 산화물을 형성할 수 있는 첨가제를 사용하는 방법[6-8],  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , LiAlO<sub>2</sub> 등의 산화물을 첨가하는 방법[9] 또는 Ni 대신 Ni-Cr, Ni-Al과 같은 합금을 사용하는 방법[10] 등이 시도되어 왔다. 특히 Ni에 10 w/o의 Cr을 첨가하는 경우가 소결과 creep 억제에 매우 효과적인 것으로 알려져 있다. Marianowski 등[11]은 Ni 또는 Co에 Cr, ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등을 첨가하여 전극표면적의 변화를 1000시간 동안 관찰한 결과 Ni+10 w/o Cr을 사용한 경우에 표면적의 감소가

가장 낮았다. 또한 Iacovangelo[12]는 Ni에 1-10 w/o의 Cr을 첨가함으로써 anode의 표면에 생성되는  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 와  $\text{LiCrO}_2$ 에 의해 소결에 의한 표면적 감소를 막을 수 있었고 이 때 creep이 5-10% 이하로 감소하였다고 보고하였다. 현재 용융탄산염 연료전지에는 2-10 w/o의 Cr을 함유하는 Ni를 많이 사용하고 있으나 명확한 제조방법이나 소결 및 creep 억제 기구(mechanism)에 대해서는 잘 알려져 있지 않은 실정이다.

따라서 본 연구에서는 결합제 양, 볼밀시간, 소성온도 및 소성분위기 등의 각 제조공정 변수가 Cr이 첨가된 다공성 Ni anode의 물리적 성질에 미치는 영향을 살펴봄으로써 원하는 물성의 anode를 제조할 수 있는 최적조건을 확립하고자 하였다.

## 2. 실험방법

용융탄산염 연료전지 개발초기에는 cold pressing이나 hot pressing방법을 이용하여 전극을 제조하였으나 전극의 기공특성 조절이 용이하지 않아 거의 사용되고 있지 않으며, 현재는 대형면적의 전극제조에 적합한 tape-casting방법이 주로 사용되고 있다[13]. Tape casting 방법은 tape process, knife coating, sheet casting 등의 여러 이름으로도 불리우고 있으며 scarping blade나 doctor blade라고 하는 칼날을 이용하여 분체 슬러리로부터 얇은 테이프 형태의 제품을 제조하는데 유용한 기법이다. 이 방법의 가장 큰 장점은 저렴한 가격으로 얇고 넓으며 평탄한 모양을 쉽게 제조할 수 있다는 데에 있다. 그리고 슬러리의 성분조성과 비율, 표면처리, 입자크기, 소성조건 등의 변화를 통해서 원하는 물성의 sheet를 제조할 수 있다. Tape casting 방법은 크게 시료분체를 여러 첨가제와 용매에 혼합하여 균일한 슬러리를 제조하는 과정과 tape casting 장치에서 슬러리를 얇은 테이프 형태(slip)로 성형하는 과정, 그리고 용매를 제거하여 green sheet를 얻는 건조과정으로 크게 구분되며 이후 필요에 따라 green sheet를 소성하는 과정을 거치게 된다.

본 연구에서도 tape-casting방법에 의하여 anode를 제조하였는데 Fig. 1에 전체적인 제조 공정도를 나타내었으며 그 구체적인 제조방법을 설명하면 다음과 같다. 우선 결합제, 용매, 가소제와 소포제를 1차 혼합한 후,

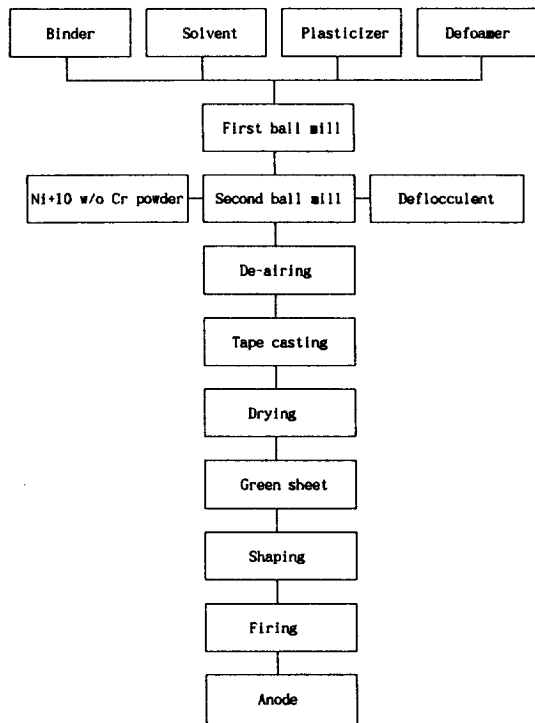


Fig. 1. Flow sheet of the anode fabrication process.

Ni(Inco, Carbonyl-nickel type 255)과 Cr(Alfa)의 혼합분말 및 분산제를 2차 혼합하여 적당시간 볼밀함으로써 anode 슬러리를 제조하였다. 본 실험에서 사용된 Ni과 Cr의 종류 및 특성을 Table 1에 나타내었으며 Ni과 Cr의 비는 소결과 creep 억제효과가 우수하다고 알려진 90 w/o : 10 w/o로 선택하였다. 볼밀 시 생긴 슬러리 내의 기포는 탈포(de-airing) 과정을 통해 제거하였다. 제조된 슬러리는 tape casting 장치(EPH engineering associate, ceramic tape casting machine)에 의해 일정한 두께 및 폭의 slip으로 성형되었는데 본 실험에서 사용된 tape casting 장치는 연속제조장치가 아닌 batch 형태의 제조장치로 슬러리를 doctor blade에 부으면 일정한 속도로 이동하는 doctor blade에 의해 운반필름(carrier film) 위에 얇은 slip이 형성된다. 이 때 운반 필름은 깨끗하고 유연해야 하며 사용된 용매가 침투되지 않는 동시에 녹지 않는 성질을 가져야 한다. 또한 건조된

Table 1. The physical properties of Ni and Cr powders

Material	Molecular weight	Melting point (°C)	Specific gravity	Bulk density (g/cm <sup>3</sup> )	Powder size (μm)	Surface area (m <sup>2</sup> /g)	Powder form
Ni powder	58.65	1455	8.9	0.5-0.9	3	0.6	Chain
Cr powder	51.99	1875	7.19	3.0	1-5	0.2	Sphere

slip이 운반필름과 반응하지 않아 쉽게 떨어져야 하는 한편 건조할 때에는 필름에 잘 밀착되어 있어야 한다. 본 실험에서는 표면에 silicon resin이 코팅되어 있는 두께 125  $\mu\text{m}$ 의 Mylar 필름(glycol terephthalic acid polymer)을 사용하였다. 제조되는 slip의 두께는 일차적으로 doctor blade의 슬러리 출구 간격에 의해 결정되지만 doctor blade의 이동속도, 슬러리의 점도, 건조시의 수축정도 등의 영향을 받는다. 본 실험에서는 doctor blade의 이동속도를 1.5 cm/sec로 하였다. 제조된 slip은 고도로 수평이 유지된 건조대 상에서 상온상태로 건조되어 유연하고 다루기 쉬운 green sheet로 되었으며 이때 green sheet의 두께는 약 0.8 mm, 두께편차는 약 100  $\mu\text{m}$  이내였다. 제조된 green sheet는 원하는 크기로 재단된 후 높은 온도에서 소성됨으로써 적절한 강도를 갖게 되는데 본 실험에서는 산화-환원 분위기 또는 환원 분위기하에서 700-1000 $^{\circ}\text{C}$ 로 30분간 소성함으로써 두께가 0.7 mm 내외인 최종 anode를 얻었다. 환원분위기에서의 소성은 주로 분위기 환원로(Lindberg, Box re-tort furnace 52661-R-P-AC/ $\text{H}_2\text{-N}_2$ )를 이용하였다.

본 연구에서는 제조공정변수 중에서 anode의 물리적 성질에 가장 큰 영향을 미친다고 생각되는 결합제의 양, 불밀시간, 소성온도, 소성분위기 등을 변화시켜 가며 이에 따르는 기공특성 및 Ni-Cr간의 고융특성을 관찰하였다. Anode의 기공률과 기공크기는 아르키메데스법(ASTM C373-72)과 mercury porosimeter(Micromeritics, Autopore II 9220)를 이용하여 측정하였으며 미세구조, 결정상 및 성분은 각각 SEM(Akashi, DS-130), X-선 회절(Rigaku, D/MAX-2500), EDS(EDAX, EDAX-9100) 및 EPMA(Jeol, JXA-8600)를 통하여 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

서론 부분에서 anode가 구비하여야 할 필수조건을 언급하였는데 이와는 별도로 용융탄산염 연료전지의 전지성능에 영향을 미치는 중요한 요인 중의 하나가 각 구성요소(anode, cathode, matrix) 내에서의 전해질 분포이다[14]. 일반적으로 anode 쪽 기공크기가 cathode 쪽보다 작아야 하는데 이것은 상대적으로 젖음성(wetting ability)이 나쁜 anode에 전해질이 침투될 기회를 제공하여야 하기 때문이다. 또한 anode의 기공률은 높아야 하는데 이것은 많은 양의 전해질을 담지해 장시간 전지운전 중의 전해질 손실을 보충해 줄 수 있도록 하기 위한 것이다. 따라서 전지 각 구성요소 간의 최적의 기공크기 및 기공률 조합이 이루어지도록 구성요소를 제조하여야 하는데 anode의 경우에는 기공크기가 3-6  $\mu\text{m}$ , 기공률이 50-70% 정도가 되어야 한다. 본 절에서는 주요

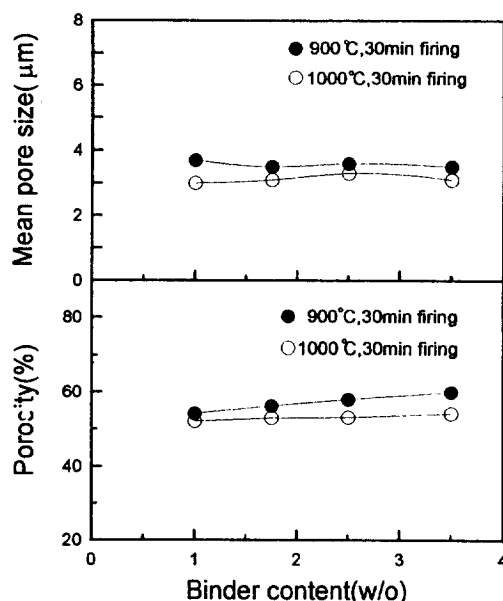


Fig. 2. Effect of binder content on pore size and porosity at the different firing temperatures.

제조공정변수에 따르는 anode 물성의 변화를 살펴보고 상기의 기공특성을 갖는 anode의 최적 제조공정을 구하였다.

#### 3-1. 결합제 첨가량에 따르는 영향

일반적으로 tape-casting 방법을 이용하여 green sheet를 제조할 경우, green sheet의 성형성은 슬러리의 점도에 민감하며 이 때 슬러리 점도는 주로 결합제의 양에 영향을 받는다. 본 실험에서는 tape-casting이 가능한 점도범위인 10000-20000 cP의 범위 내에서 결합제인 methyl cellulose(Hayashi pure chemical industries, MC No. 1500) 양을 늘려가며 anode를 제조하였다. 즉, Ni+10 w/o Cr 혼합분말에 대하여 1.0-3.5 w/o로 결합제 양을 변화시키고 48시간 불밀하여 green sheet를 만든 후 900 $^{\circ}\text{C}$ 에서 30분동안 혹은 1000 $^{\circ}\text{C}$ 에서 30분동안 환원분위기(99.5%  $\text{H}_2$ ) 하에서 소성하여 anode를 제조하였다.

이렇게 결합제 양을 변화시켜 가면서 제조한 anode에 대하여 기공크기와 기공률의 변화를 측정하였으며 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 900 $^{\circ}\text{C}$ 에서 30분동안 소성한 경우 결합제 양이 증가함에 따라 기공크기에는 큰 변화가 없었으며 기공률도 약간은 증가하나 그 증가폭이 두드러지지 않음을 알 수 있었다. 1000 $^{\circ}\text{C}$ 에서 30분동안 소성한 경우에도 결합제 양에 따르는 기공크기 및 기공률의 변화가 크지 않은 것으로 나타났다. 따라서 본

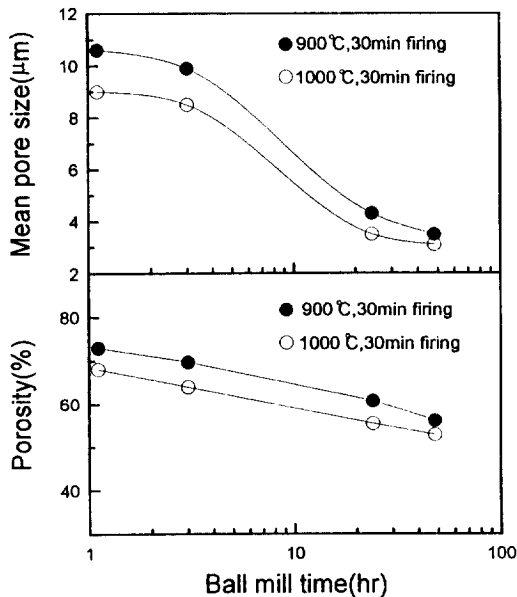


Fig. 3. Effect of ball mill time on pore size and porosity at the different firing temperatures.

연구에서는 결합제 양을 증가시키는 방법으로는 기공 크기나 기공률을 크게 변화시킬 수 없을 것으로 판단하여 결합제 양을 1.75%로 고정시켜 실험하였다. 이와 같이 기공특성이 결합제 양에 크게 영향을 받지 않는 것은 tape-casting이 가능한 점도범위 내에서 결합제 양을 증가시키더라도 슬러리 입자와 입자 간의 packing 간격을 충분히 떨어뜨리지 못하기 때문이다. 유기물 첨가에 의해 기공크기와 기공률을 크게 변화시켜 주기 위해서는 tape-casting 점도에 영향을 크게 미치지 않고 많은 양을 첨가할 수 있는 pore former용 유기물(예를 들면 유기용제용 유기물 또는 carbon 분말 등)을 별도로 첨가해야 할 것으로 생각된다.

### 3-2. 불밀시간에 따르는 영향

일반적으로 다공성 소결체의 평균기공크기와 기공률은 사용하는 분말의 입자크기 및 모양에 따라 크게 영향을 받는다[15]. 따라서 Ni 및 Cr 혼합분체와 여러 첨가제를 균일하게 혼합하는 것을 목적으로 하는 불밀 공정에서는 분체의 파쇄가 수반되고 따라서 anode의 평균기공크기와 기공률이 커다란 영향을 받게 된다.

900°C에서 30분간 그리고 1000°C에서 30분간 환원분위기(99.5% H<sub>2</sub>) 하에서 소성한 anode에 대하여 불밀시간에 따르는 기공크기와 기공률의 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 900°C에서 30분간 소성한 경우 불밀시간을 1시간에서 48시간으로 증가시켰을 때 평균기공크기가

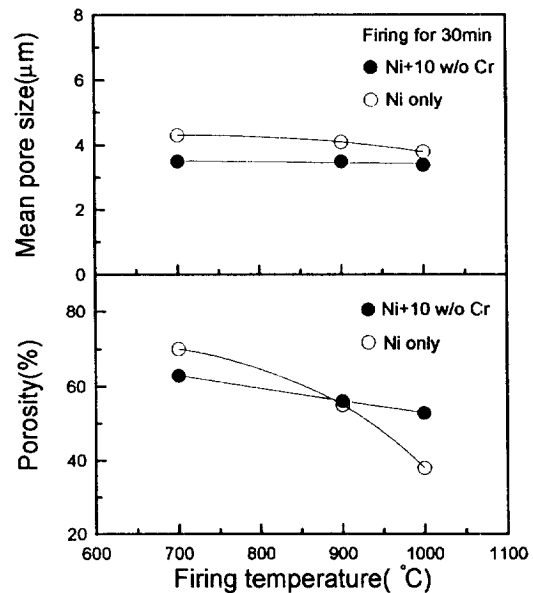


Fig. 4. Effect of firing temperature on pore size and porosity for Ni only anode and Ni+10 w/o Cr anode.

10.7 μm에서 3.5 μm 정도로 줄어들고 기공률 역시 73%에서 56%까지 낮아지는 것으로 나타났다. 1000°C에서 30분간 소성한 경우에도 기공크기는 9 μm에서 3 μm로, 기공률은 68%에서 53%로 낮아져 기공크기 및 기공률이 다소 감소할 뿐 그 경향은 900°C에서 30분간 소성한 경우와 유사하였다. 따라서 Fig. 3으로부터 900°C 이상의 소성온도에서 원하는 기공특성을 얻기 위해서는 적어도 불밀을 약 12시간 이상 수행하여야 함을 알 수 있었으나 본 연구에서는 보다 균일하게 Ni과 Cr 분체를 혼합하기 위하여 불밀시간을 48시간으로 고정하였다.

### 3-3. 소성온도에 따르는 영향

Cr을 첨가하지 않은 Ni anode와 10 w/o Cr을 첨가한 Ni+10 w/o Cr anode에 대하여 소성온도에 따르는 평균기공크기와 기공률 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 이때 불밀시간은 48시간으로 하였으며 소성분위기 기체로는 99.5% H<sub>2</sub>를 사용하였다. 700°C에서 30분간 소성한 경우에는 Ni anode가 Ni+10 w/o Cr anode보다 기공크기와 기공률이 모두 큰 것으로 나타났는데, 이것은 시료분체의 모양과 크기가 서로 다르기 때문으로 생각된다. 즉, 3 μm 크기의 chain형 Ni 분체와 1-5 μm 크기의 구형 Cr분체를 서로 혼합하는 Ni+10 w/o Cr anode의 경우 분체충진(powder stacking) 밀도가 증가하게 되어 기공크기와 기공률이 Ni anode 보다 작아지게 된다. 그러나 소성온도가 높아짐에 따라 Ni입자 간의 소결이

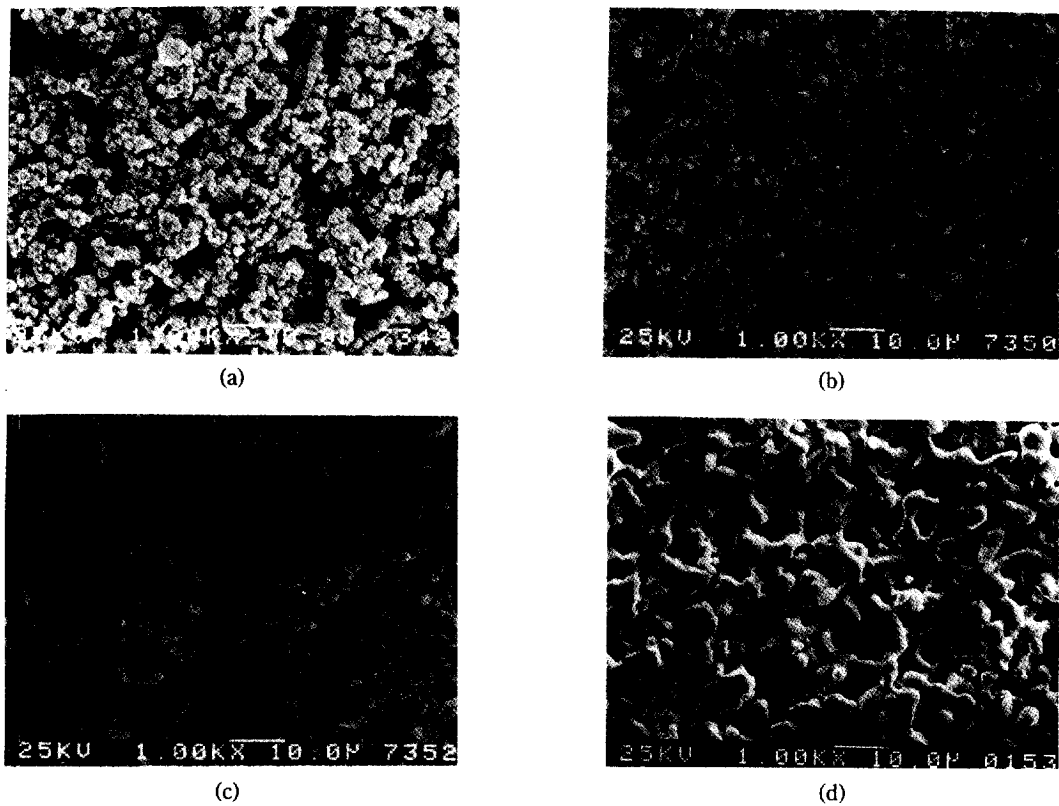


Fig. 5. SEM images of Ni+10 w/o Cr anodes fired at the various temperatures for 30 min.

(a) 500°C, (b) 700°C, (c) 900°C, and (d) 1000°C.

진행되어 Ni anode의 기공률은 급격히 낮아지게 되며 1000°C에서 30분 소성하였을 때는 Ni+10 w/o Cr anode보다 오히려 15% 정도 낮은 기공률을 나타내었다. Ni+10 w/o Cr anode의 경우 700°C, 900°C, 1000°C로 소성온도를 증가시키에 따라 기공률이 63%, 56%, 53%으로 낮아졌으나 50% 이상은 유지하였다. 다음질 소성분위기에 대한 영향에서 보다 자세히 언급하겠지만 Cr을 첨가한 anode의 경우에는 순도 99.5%의  $H_2$  환원 분위기에서도 미량의  $O_2$ 에 의해 산소산화력(oxidation potential)이 높은 Cr이 일부 Cr산화물로 변하게 되며 이 Cr산화물이 Ni입자 간의 상호확산을 차단하여 Ni입자 간의 소결을 억제시키는 동시에 소성 중의 급격한 기공률 저하를 방지할 수 있다. 한편 소성온도에 대한 기공크기 변화를 살펴보면 Ni anode가 약간 감소하는 경향을 보이나 큰 변화는 없었으며 Ni+10 w/o Cr anode의 경우 소성온도에 대해 큰 영향없이 약 3.5  $\mu m$ 로 거의 일정하였다. 그러므로 anode의 기공률은 소성온도에 의해 조절하고 anode의 기공크기는 앞절에서 설명한 바와 같이 anode 슬러리 제조단계에서의 분말시

간에 의해 조절하는 것이 보다 효과적임을 알 수 있었다.

기공특성 상으로 보면 Ni에 10 w/o Cr을 첨가하는 경우 주어진 조건 하에서 모두 원하는 기공특성의 범위에 들어가는 anode를 제조할 수 있었다. 그러나 소성온도가 너무 낮으면 기공률이 높아져 전해질 담지능력은 우수해지지만 Ni입자 간의 소결이 전혀 진행되지 않아 기계적 강도나 creep 저항성은 낮아질 우려가 있다. 소성온도에 따르는 anode의 세부구조 변화를 관찰하기 위하여 Fig. 5에 48시간 불밀한 후 99.5%  $H_2$ 의 환원분위기 하에서 온도별로 소성한 Ni+10 w/o Cr anode의 표면 SEM 사진을 나타내었다. 700°C까지는 아직 소결에 의한 Ni입자 간의 목성장(neck growth)이 제대로 발달되어 있지 않은 것을 볼 수 있으며, 900°C 이상의 소성온도에서는 소결에 의해 어느정도 목성장이 이루어져 있음을 알 수 있었다. 이와같은 특성 때문에 900°C 이상에서 소성한 anode가 그 이하에서 소성한 경우보다 매우 단단한 기계적 강도를 보였다. 따라서 용융탄산염 연료전지 작동온도인 650°C에서 장기적으로 구조적 안정성을 보이기 위해서는 Ni입자 간의 급격한 소결에

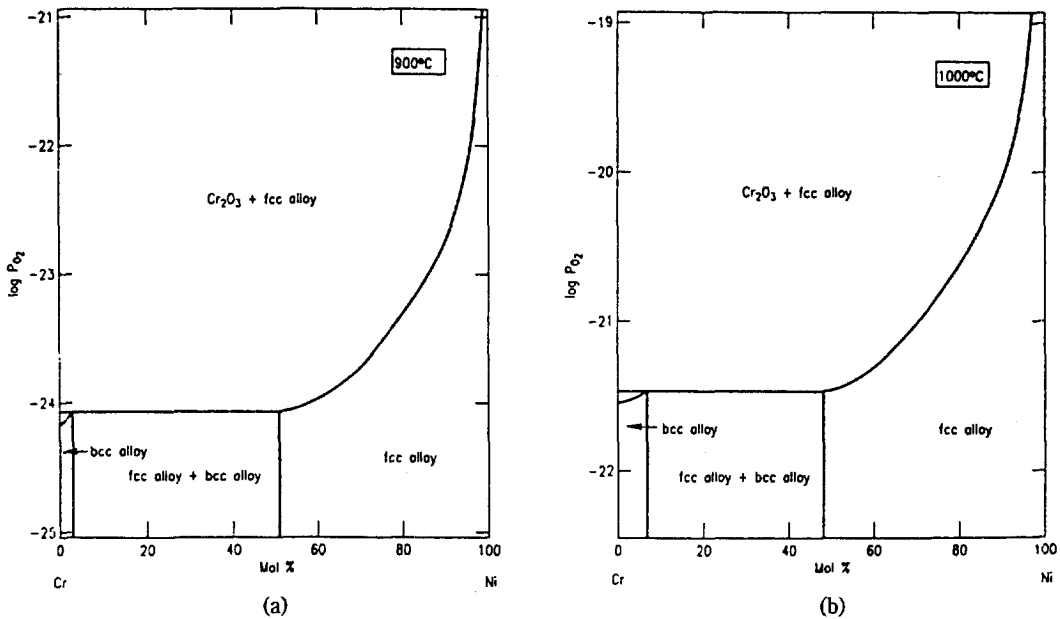


Fig. 6. Phase diagram of Cr-Ni-O;  $\log P_{O_2}$  vs composition at (a) 900°C and (b) 1000°C [16].

의해 기공률이 너무 작아지지 않도록 Cr은 첨가하되 소결이 어느정도 진행되어 충분한 기계적 강도를 갖출 수 있도록 900°C 이상의 온도에서 소성하는 것이 적합한 것으로 사료되었다.

#### 3-4. 소성분위기에 따르는 영향

이상의 실험에서 소성분위기 기체로는 모두 99.5%의 일산화 저순도  $H_2$ 를 사용하였다. 그러나 Iacovangelo [12]는 고순도 환원분위기를 사용하여야 소결 및 creep 억제능력을 나타낸다고 주장하였다. 즉, 그는 Ni에 1-10 w/o의 Cr을 첨가하여 900-1000°C에서 15분간 소성하는 anode의 경우 Cr을 첨가하지 않은 Ni anode에 비해 월등한 소결 억제능력을 나타내었으며, 이러한 결과를 나타내기 위해서는 anode를 소성할 때  $H_2O$ 가 5 ppm 미만인 되는 환원분위기를 유지하여야 하고 Cr분말의 입자크기가 2  $\mu m$  정도이어야 한다고 보고하였다. 여기서, 고순도의 환원분위기는 anode 소성시 Cr의 산화방지를 목적으로 하며, 미세한 Cr분말은 Cr이 Ni로 쉽게 고용되도록 함으로써 Ni-Cr의 합금형성을 용이하게 하기 위한 것이다. 그는 이렇게 소성공정 중에 Ni로 고용되어 들어간 Cr이 전지운전 중의 anode 연료분위기 하에서 미량의  $O_2$  또는  $H_2O$ 에 의해 산화되어 Ni입자 표면에 미세한 Cr산화물을 형성하게 되는 것을 확인하였으며 이 Cr산화물이 Ni입자간의 소결을 방지시켜 줄 뿐 아니라 산화물 분산 강화(oxide-dispersed streng-

thening)효과에 의한 creep의 억제작용을 하게 된다고 설명하였다. 이와같은 Ni와 Cr의 고용관계를 알아보기 위해 Fig. 6에 Cr-Ni-O의 상평형도를 나타내어 보았다 [16]. 이 그림에 의하면 10 w/o의 Cr이 Ni에 완전히 고용되기 위해서는 900°C에서는 산소분압이  $10^{-23}$  bar 이하이어야 하고 1000°C에서는  $10^{-20}$  bar 이하가 되어야 함을 알 수 있다. 즉, 고순도의 환원분위기를 유지하여야만 Cr과 Ni의 고용이 촉진됨을 알 수 있다.

그러나 그가 전극제조에 사용한 방법은 각종 유기물 첨가제나 용매없이 시료분체를 직접 흑연판 위에서 doctor blading하여 원하는 두께의 anode plaque를 만든 후 이것을 흑연판과 함께 분위기로부터 소성시키는 다소 원시적인 방법으로 현재 대면적 전극제조에 적합한 tape-casting 방법과는 차이가 있다. 또한 상기와 같이 고순도의 환원분위기로 소성시키는 경우, Cr의 Ni base 내로의 고용은 쉬워지나 Cr산화물이 형성되지 않게 되며 따라서 Ni입자 간의 소결이 촉진되고 기공률이 떨어지게 되어 원하는 물성의 anode를 제조할 수 없을 우려가 있다. 그리고 본 연구에서는 Iacovangelo의 경우와는 달리 tape-casting 방법으로 anode green sheet를 제조하였기 때문에 고순도 환원분위기에서의 소성영향을 다시 확인해 보아야할 필요가 있다. 결국 anode green sheet를 소성할 때 Cr이 금속상태로 존재하느냐 혹은 Cr산화물로 변화되느냐가 매우 중요하며 이러한 현상을 파악하기 위하여 본 절에서는 소성분위기를 여러 가지로

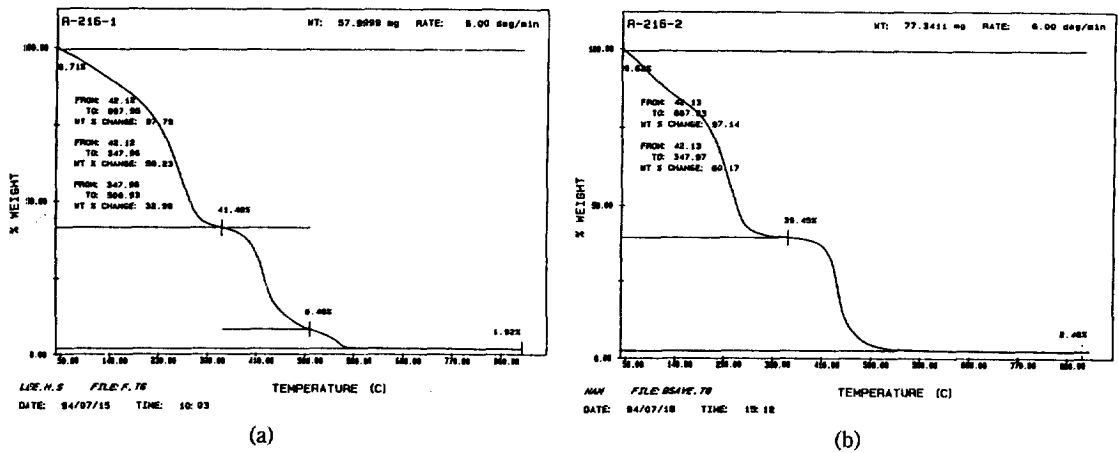


Fig. 7. Thermogravimetric analysis of the mixture of the binder, plasticizer, and deflocculant under different conditions. (a) air atmosphere and (b) N<sub>2</sub> atmosphere.

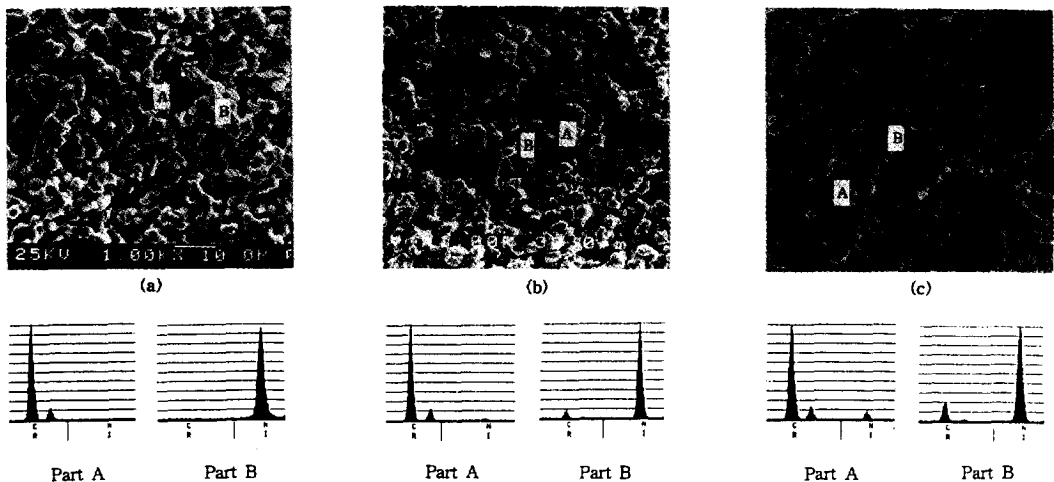


Fig. 8. SEM images and EDS analysis of Ni + 10 w/o Cr anodes fired at 900°C for 30 min under the various atmospheres. (a) oxidation-reduction atmosphere, (b) reduction atmosphere(99.5% H<sub>2</sub>), and (c) reduction atmosphere(99.999% H<sub>2</sub>).

변화시켜 보았다.

#### 3-4-1. 열중량 분석

Tape-casting 방법으로 일반 세라믹 green sheet를 제조하는 경우 결합제, 분산제, 가소제, 소포제 등의 유기물을 제거하기 위해서는 미리 500-600°C 정도에서 대기분위기로 열처리한 후 700°C 이상의 환원분위기에서 소성하는 것이 일반적이다[8]. 소성분위기를 변화시켜 이것이 anode 물성에 어떠한 영향을 주는가를 살펴보기 위해서는 우선 green sheet의 유기물이 여러 소성분위기에서도 잘 제거되는지를 확인할 필요가 있다. Fig. 7은 anode green sheet에 포함되어 있는 유기물에 대기분

위기와 질소분위기 하에서 열중량 분석(thermogravimetric analysis, Perkin-Elmer TGS-2)을 실시한 결과이다. 이 그림에 의하면 600°C 이상에서 대기분위기나 질소분위기 하에서 서로 비슷한 무게 변화와 감량을 나타내었으며 소성분위기를 바꾸어도 green sheet의 유기물 제거에는 문제가 없음을 알 수 있었다. 이 때 대기분위기 하에서는 주로 산화에 의해서 그리고 불활성 기체인 질소분위기에서는 주로 열분해에 의하여 유기물이 제거되는 것으로 생각되었다. 한편 열중량 분석 기기를 보호하기 위하여 수소분위기 하에서의 열중량 분석을 수행하지 못하였으나 불활성 기체인 질소분위기



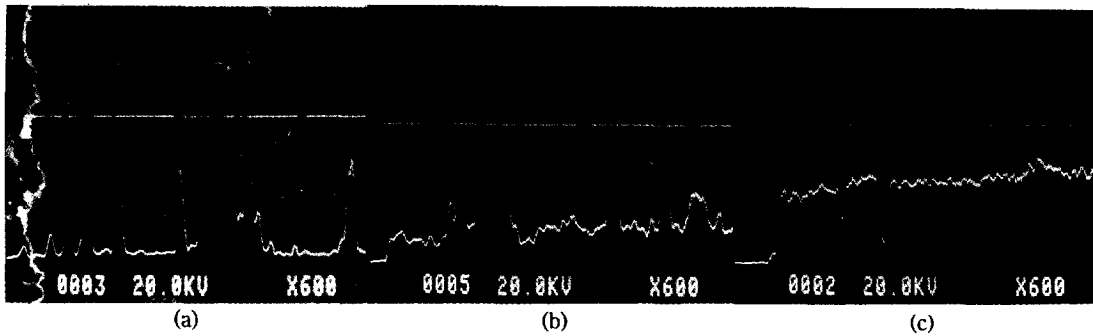


Fig. 9. EPMA images of Ni+10 w/o Cr anodes fired at 900°C for 30 min under the various atmospheres.

(a) oxidation-reduction atmosphere, (b) reduction atmosphere(99.5% $H_2$ ), and (c) reduction atmosphere(99.9999% $H_2$ ).

하에서의 실험결과에 비추어 환원분위기인 수소분위기 하에서도 비슷한 결과를 얻을 것으로 사료된다.

#### 3-4-2. 고용특성

Ni+10 w/o Cr anode를 여러 소성분위기 하에서 소성시킬 경우에 야기되는 Ni-Cr간의 고용특성을 살펴보기 위하여 anode의 성분을 분석하였다. 소성분위기로는 산화-환원분위기(green sheet에 포함되어 있는 결합제를 제거하기 위해 500-600°C까지는 산화분위기에서 그리고 그 이후에는 99.5%  $H_2$ 의 환원분위기에서 소성), 저순도 환원분위기(99.5%  $H_2$ 의 환원분위기에서 소성), 그리고 고순도 환원분위기( $O_2$  trap 및  $H_2O$  trap을 설치하고 99.9999%의  $H_2$ 를 사용한 환원분위기에서 소성)의 세가지를 사용하였다. 이와같이 여러 소성분위기 하에서 제조한 anode에 대하여 EDS로 성분분석을 행한 결과를 Fig. 8에 나타내었는데 여기서 A는 Cr분말을, B는 Ni분말 base를 나타낸다. Ni분말 base의 성분을 살펴보면 산화-환원분위기로 소성시킨 anode(Fig. 8a)에서는 Cr이 거의 검출되지 않았고 99.5%의 저순도  $H_2$ 를 사용한 경우(Fig. 8b)는 약 2 w/o 그리고 99.9999%의 고순도  $H_2$ 를 사용한 경우(Fig. 8c)는 약 8 w/o 정도의 Cr이 검출되었다. 이것은 환원분위기에 가까울수록 Cr이 Ni쪽으로 더 잘 확산되어 들어가고 있음을 나타낸다.

Fig. 9는 이들 anode에 대한 EPMA 결과로 anode 내에서 Cr 성분의 분포를 나타낸 것이다. 산화-환원분위기에서 소성시킨 anode(Fig. 9a)에서는 Cr 성분이 불규칙하게 검출되지만 환원분위기로 옮겨갈수록(Fig. 9b, c) Cr 성분이 보다 고루 분포되고 있는 것을 알 수 있다. 즉, Cr이 쉽게 산화되지 않는 분위기에서 소성한 anode에서는 Cr이  $Cr_2O_3$ 로 산화되는 대신 Ni 내로 균일하게 확산 분포되는 것을 알 수 있다. 이러한 결과로부터

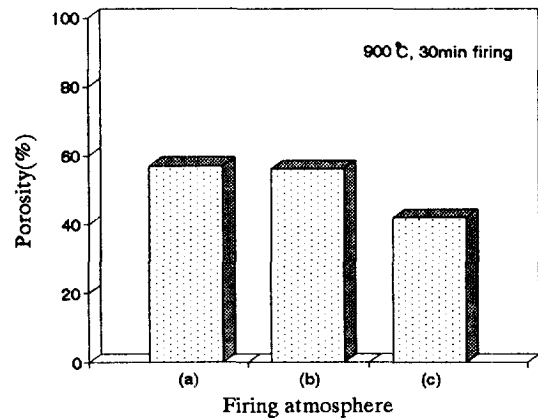


Fig. 10. Effect of firing atmosphere on porosity.

(a) oxidation-reduction, (b) reduction(99.5%  $H_2$ ), and (c) reduction(99.9999%  $H_2$ ).

고순도의 환원분위기로 소성시켜 줄수록 Ni-Cr의 합금이 용이하게 형성되는 것을 알 수 있었다. 그러나 이 경우 Cr의 Ni로의 고용은 증가하지만 상대적으로 Cr 산화물의 생성이 줄어들게 되며 따라서 Ni입자 간의 소결을 억제하지 못하게 되므로 기공률도 줄어들게 된다. 다음에서는 소성분위기에 따르는 이러한 기공특성의 변화를 살펴보았다.

#### 3-4-3. 기공특성

Fig. 10은 여러 소성분위기에 따른 Ni+10 w/o Cr anode의 기공률 변화를 나타낸 그림이다. 산화-환원분위기, 저순도 환원분위기, 그리고 고순도 환원분위기 하에서 900°C에서 30분간 소성한 anode의 기공률은 각각 57%, 56%, 42%로서 고순도 환원분위기에서 소성시킨 anode의 기공률이 다른 경우보다도 크게 낮음

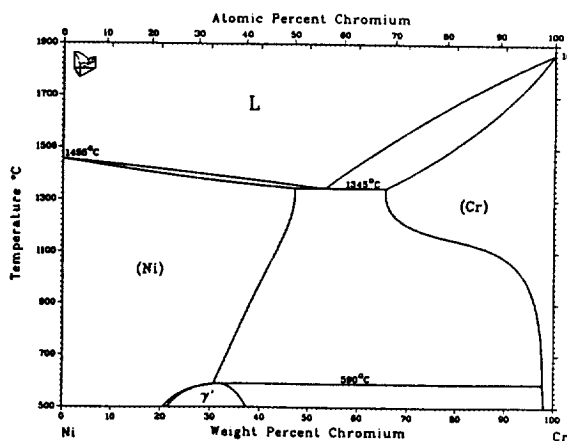


Fig. 11. Phase diagram of Ni and Cr; temperature vs composition temperature[17].

것으로 나타났다. 그러나 이 때 소성분위기에 따르는 기공크기는 약  $3.5\mu\text{m}$  정도로 큰 변화는 없었다. 소성 분위기에 따라 이렇게 기공률이 변하는 것은 anode 소성공정 중 Cr이 Cr금속으로 존재하느냐 혹은 Cr산화물로 존재하느냐에 따라 Ni입자 간의 소결성이 달라질 수 있기 때문이다. 우선 고순도 환원분위기에서는 Cr이 산화되지 않고 Cr금속으로 존재하거나 Cr이 일부 Ni로 확산되어 들어간 Ni-Cr 고용체 합금의 형태로 존재하여 Ni입자 간의 소결이 계속 진행된다. 온도에 따

르는 Ni-Cr 간의 상평형도(Fig. 11)를 보면 Cr이 Ni에 고용되는 경우 용융점이 낮아지게 되며[17] 이 경우 용융점의 저하로 소결이 촉진되어 기공률이 낮아지게 된다. 그러나 소성공정 중 산소의 존재로 인하여 Cr산화물이 생성될 경우에는 Cr산화물이 Ni입자 간의 소결을 방해하여 anode 기공률의 감소가 억제된다. 즉, 산화-환원분위기 하에서 소성시킨 anode는 물론이고 미량의  $\text{O}_2$ 가 존재하는 저순도 환원분위기에서 소성시킨 anode에서는 Cr산화물이 형성되어 Ni입자간의 소결이 억제된다. 이를 확인하기 위하여 Fig. 12에 X-선 회절 분석 결과를 나타내었다. 산화-환원분위기에서 소성시킨 anode(Fig. 12a)와 저순도 환원분위기에서 소성시킨 anode(Fig. 12b, c)에서만이  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 가 검출되었으며, 고순도 환원분위기에서 소성시킨 anode(Fig. 12d, e)에서는  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 가 검출되지 않았다. 한편 고순도 환원분위기를 사용하는 경우  $900^\circ\text{C}$ 에서 30분간 소성할 때(Fig. 12d) 아직 약간의 Cr이 존재하나  $1000^\circ\text{C}$ 에서 30분간 소성할 때는(Fig. 12e) 대부분의 Cr이 Ni base로 고용되어 들어가 Ni만이 검출되었다.

따라서 상기의 결과로부터 소성분위기가 바뀔 때 따라 Cr의 Ni로의 고용뿐만 아니라 Cr의 산화정도에 따르는 anode의 기공률도 달라짐을 알 수 있었다. 즉, 산화-환원분위기, 저순도 환원분위기, 고순도 환원분위기 순으로 소성분위기를 변화시켜 감에 따라 Cr의 Ni에 대한 고용정도가 각각 0%, 2%, 8%로 증가하는 것으로 나타

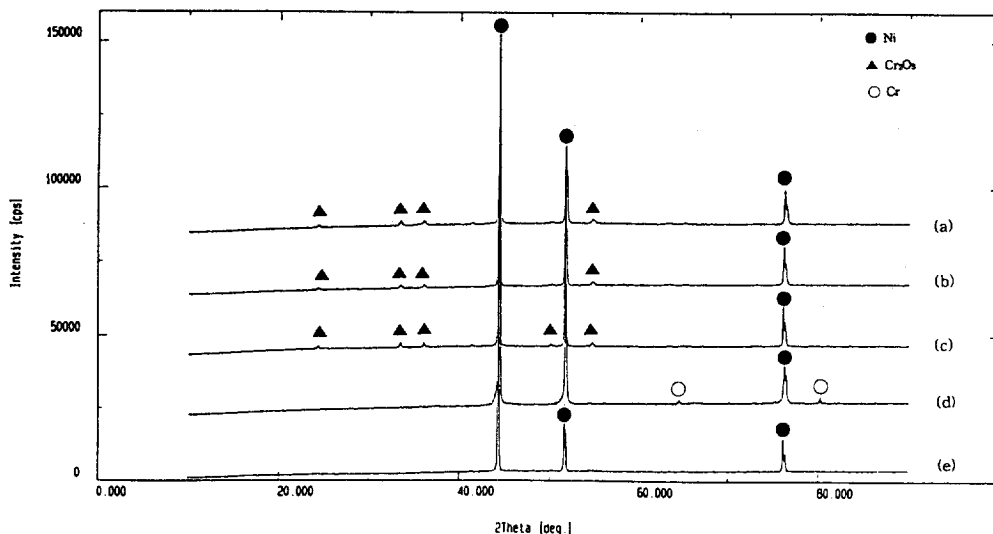


Fig. 12. XRD patterns of Ni + 10 w/o Cr anodes fired under the various conditions for 30 min.

(a) oxidation-reduction,  $900^\circ\text{C}$ , (b) reduction( $99.5\%\text{H}_2$ ),  $900^\circ\text{C}$ , (c) reduction( $99.5\%\text{H}_2$ ),  $1000^\circ\text{C}$ , (d) reduction( $99.9999\%\text{H}_2$ ),  $900^\circ\text{C}$ , and (e) reduction( $99.9999\%\text{H}_2$ ),  $1000^\circ\text{C}$ .

**Table 2. Phase changes of the anodes under the various firing atmospheres**

Firing atmosphere	After firing		During the cell operation
	Phase	Porosity(%)	
Oxidation-reduction	Ni + Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	57	Ni + LiCrO <sub>2</sub>
Reduction (99.5% H <sub>2</sub> )	Ni-Cr + Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	56	Ni-LiCrO <sub>2</sub> + LiCrO <sub>2</sub>
Reduction (99.9999% H <sub>2</sub> )	Ni-Cr + Cr	42	Ni-LiCrO <sub>2</sub> + LiCrO <sub>2</sub>

났으며 이 때 산화정도에 따라 기공률이 각각 57%, 56%, 42%로 변화하였다. 여기서 산화-환원분위기 및 저순도 환원분위기의 경우에는 Cr이 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 산화됨으로써 Ni 입자간의 소결이 억제되어 기공률이 50% 이상으로 나타난 반면 고순도 환원분위기에서는 Ni-Cr간의 고용도가 증가했음에도 불구하고 Cr산화물이 형성되지 않아 Ni입자 간의 소결이 억제될 수 없었으며 결과적으로 기공률이 42%로 감소하였다. 따라서 anode를 제조할 때의 기공률 관점에서 보면 anode 소성 중에 Cr이 Cr산화물로 변환되는 것이 anode의 기공률 향상에 바람직하다고 할 수 있으며 결국 50% 이상의 기공률을 얻기 위해서는 고순도 환원분위기를 유지시켜 소성시키는 것보다 산화-환원분위기나 저순도 환원분위기에서 소성시키는 것이 더 효과적임을 알 수 있었다.

#### 3-4-4. 상변화 특성

앞서 설명한 대로 산화-환원분위기 하에서 제조한 anode와 저순도 환원분위기에서 제조한 anode의 기공률은 57%, 56%로 서로 비슷하다. 그러나 각각의 경우 소성 분위기가 다르기 때문에 anode를 이루고 있는 상은 크게 다를 수 있다. 이것은 산화-환원에 의한 anode에서는 Cr과 Ni간의 고용없이 Cr이 직접 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 변화하지만 저순도 환원분위기 하에서 제조한 anode에서는 Ni-Cr간의 고용 및 Cr의 산화가 동시에 일어나기 때문이다. Cr이 Ni에 고용되지 않고 직접 산화되느냐 아니면 Ni에 고용되어 그 안에서 산화되느냐 하는 것은 비록 기공률과 같은 anode의 초기물성에는 영향을 미치지 않지만 장기운전 시의 소결 및 creep에는 크게 영향을 미칠 수 있다.

Table 2에는 여러 소성분위기에 따르는 anode의 상변화 특성을 요약하여 나타내었다. 산화-환원분위기의 경우에는 소성과정에서 Ni과 Cr산화물 만이 존재하게 되고, 99.5%의 H<sub>2</sub>로 환원분위기를 유지시켜준 경우에는 Ni-Cr 고용물과 Cr산화물이 함께 존재한다. 두 분위기의 경우 모두 기공률은 50% 이상이었으나 이 중 어느 것이 전지운전 중에 소결 및 creep 억제능력을 더 발휘하는

지는 소결 및 creep 시험을 거치거나 실제로 전지운전을 수행하여야만 알 수 있다. 그러나 저순도 환원분위기에서 형성된 Ni-Cr의 고용체가 전지운전 중에 Ni-LiCrO<sub>2</sub> (전지운전 중 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 전해질에 의해 lithiation되어 Li-CrO<sub>2</sub>로 변환됨)로 변화하는 경우가 산화-환원분위기에서 소성하여 Ni-Cr간의 고용이 안된 anode의 경우보다 장기운전 중의 소결 및 creep 억제능력이 더 클 것으로 예상된다. 한편 Cr이 산화되지 않는 고순도 환원분위기 하에서 소성한 경우는 훨씬 많은 Ni-Cr 고용물이 생성되어 전지운전 중에 소결 및 creep 억제능력이 탁월할 것으로 예상되지만 anode의 초기 기공률이 42%로 용융탄산염 연료전지용 anode로는 부적합하였다.

## 4. 결 론

용융탄산염 연료전지용 Ni+10 w/o Cr anode를 제조함에 있어 각 제조공정변수가 anode의 물리적 성질에 미치는 영향을 살펴본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 결합제 양을 증가시키는 방법으로는 기공크기와 기공률을 크게 변화시킬 수 없었으나 불밀시간, 소성 온도, 소성분위기 등을 조절함으로써 원하는 물성의 anode를 제조할 수 있었다.

(2) 불밀시간을 48시간으로, 그리고 소성온도를 900℃ 이상으로 함으로써 3-4 μm의 평균기공크기와 50-60%의 기공률을 갖는 Ni+10 w/o Cr anode를 제조할 수 있었으며, 이 때 소성분위기로는 Cr이 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 산화되어 Ni입자간의 소결을 억제할 수 있는 산화-환원분위기 또는 저순도 환원분위기(99.5% H<sub>2</sub>)가 적합하였다.

(3) 고순도 환원분위기(99.9999% H<sub>2</sub>) 하에서 소성하는 경우에는 Cr산화물이 형성되지 않아 Ni 입자간의 소결을 억제할 수 없었으며 결과적으로 900℃의 소성 온도에서 기공률이 42%로 감소하여 anode로는 부적합하였다.

(4) 소성분위기에 따라 기공률 뿐만 아니라 Cr의 Ni에 대한 고용량도 변화함을 알 수 있었다. 산화-환원 분위기, 저순도 환원분위기(99.5% H<sub>2</sub>), 그리고 고순도 환원분위기(99.9999% H<sub>2</sub>) 등으로 소성분위기를 변화시켜 본 결과 Cr의 Ni에 대한 고용정도가 각각 0 w/o, 2 w/o, 8 w/o로 증가하였다. 그러나 Cr의 Ni에 대한 고용량은 장기운전 시에 발생하는 creep의 억제에는 효과적인 수도 있겠으나 anode 제조시의 초기물성에는 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.

## 감 사

이 연구는 과학기술처가 지원하는 G7 프로젝트의

일환으로 수행되었으며 연구비를 지원해 주신 한전기  
술연구원, 삼성중공업, 그리고 에너지자원 기술지원센  
터에 감사드린다.

### 참고문헌

1. Kinoshita, K., McLarnon, R. F. and Calins, E. J.: "Fuel Cells a Handbook", DOE/METC-88/6096, U.S. Department of Energy(1988).
2. Appleby, A. J. and Foulkes, F. R.: "Fuel Cell Handbook", Van Nostrand Reinhold, New York(1989).
3. 박원훈, 홍성안: "용융탄산염 연료전지 기본기술 개발(I)", 동력자원부 보고서(1990).
4. Trachtenberg, I.: *J. Electrochem. Soc.*, **111**(1), 110 (1964).
5. Baker, B. S. and Maru, H. C.: Proceedings of the Second Symposium on Molten Carbonate Fuel Cell Technology, Electrochem. Soc., Pennington, New Jersey(1990).
6. Takeuchi, M.: Program and Abstracts of 1988 Fuel Cell Seminar, Long Beach, California(1988).
7. Paetsch, L., Doyon, J., Chamberlin, R. and Yuh, C.: Extended Abstracts of Electrochem. Soc. Meeting, 87-2, Pennington, New Jersey(1987).
8. Erickson, D. S., Ong, E. T. and Donado, R.: Program and Abstracts of 1986 Fuel Cell Seminar, Tucson, Arizona(1986).
9. Suski, L. and Wyrwa, J.: *J. Appl. Electrochem.*, **20**, 625(1990).
10. Singh, P. and Benedict, M.: U.S. Patent 4,659,379 (1987).
11. Marianowski, L. G., Donado, R. A. and Maru, H. C.: U.S. Patent 4,247,604(1981).
12. Iacovangelo, C. D.: *J. Electrochem. Soc.*, **133**(11), 2410(1986).
13. Onoda, G. Y. Jr. and Hench, L. L.: "Ceramic Processing before Firing", John Wiley & Sons, New York(1978).
14. Takeuchi, M., Mitsushima, S., Iwase, Y., Okada, H., Kahara, T. and Ohtsuka, K.: Program and Abstracts of 1992 Fuel Cell Seminar, Tucson, Arizona (1992).
15. Reed, J. S.: "Introduction to the Principles of Ceramic Processing", John Wiley & Sons, New York (1988).
16. Pelton, A. D., Schmalzried, H. and Sticher, J.: *J. Phys. Chem. Solids*, **40**(12), 1103(1979).
17. Massalski, T. B.: "Binary Alloy Phase Diagrams", American Society for Metals, Metals Park, Ohio (1986).