

Pack Cementation법으로 제조된 MCFC용 합금 Anode의 특성

정하철 · 박권필* · 임희천** · 전해수†

고려대학교 화학공학과

*순천대학교 화학공학과

**전력연구원

(1997년 9월 22일 접수, 1998년 9월 7일 채택)

Characteristics of Nickel Alloy Anodes for MCFC Prepared by Pack Cementation

Ha Chull Chung, Gwun Pil Park*, Hee Chun Lim** and Hai Soo Chun†

Department of Chemical Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea

*Department of Chemical Engineering, Sunchon University, Sunchon 540-742, Korea

**Korea Electric Power Research Institute, Taejon 305-380, Korea

(Received 22 September 1997; accepted 7 September 1998)

요 약

용융탄산염 연료전지(MCFC)용 anode 재질로써 촉매 성능면이나 가격면에서 가장 적합한 것은 Ni이나, 순수한 Ni만으로 제조된 anode는 고온에서 크립(creep) 현상이 커서 이의 해결책이 강구되어야만 한다. 본 연구에서는 이 크립 현상을 감소시키기 위한 한 방법으로 pack cementation 기법을 이용하여 다공성 Ni-anode 소재에 Ni-Al, Ni-Cr, Ni-Al-Cr 등의 합금 형태(금속간 화합물 또는 고용체)가 되도록 처리한 후 해당 재질들의 크립 특성을 검토하였다. 이때 팩(pack) 성분은 증착시키려는 금속 분말과 활성제(NaCl, NH₄Cl), 그리고 비활성 충전물(Al₂O₃)로 구성되었고 온도는 550-900 °C의 범위에서 0.5-5시간 동안 반응시켰다. 다공성 Ni 소재에 해당 금속의 증착량은 반응 시간의 제곱근에 비례하는 형태를 나타내었으며 증착량이 증가할수록 다공성 Ni 소재 anode의 기공도는 선형으로 감소하였다. 순수한 Ni 소재 anode에 비하여 합금 형태 anode는 크립 현상이 크게 감소함을 보였고 특히 Al과 Cr이 동시에 증착된 합금 전극의 수축률이 가장 낮은 1-2%의 값을 보였다.

Abstract—The pack cementation process of metal(Al, Cr) halide vapor on a porous pure Ni-anode substrate for molten carbonate fuel cell was studied to improve creep resistance of the anode substrate. The pack consists of metal powder(Al, Cr or Al-Cr mixture), activator(NaCl or NH₄Cl) and inert filler(Al₂O₃). The pack cementations on the nickel-anode substrate were carried out at 550-900 °C for 0.5-5.0 hours. It was found that various intermetallic compounds for Al(Ni₃Al, NiAl, or Ni₂Al₃) and some of solid solution between Ni and Cr were formed on the porous Ni-anode substrate and the deposition weight of metals depending on time was parabolic. The porosity of the alloy anodes(intermetallic or solid solution) decreases linearly with deposition content of metallic additives. The Ni-anodes deposited as Ni-Al intermetallic form and codeposited with Al and Cr showed good performance against creep and its pore structure did not change after pack cementation. The Ni-anode substrate, which Al and Cr were codeposited on, showed about 1 % creep strain under 650 °C and 100 psi after 100 hour.

Key words: MCFC, Alloy Anode, Creep, Pack Cementation, Intermetallic Compound, Solid Solution

1. 서 론

연료전지는 반응물, 즉 연료와 산화제가 전기화학적 반응에 의해 전기에너지로 직접 전환하는 장치이므로 Carnot cycle의 제한을 받지 않아 이론적으로 90% 이상의 고효율을 얻을 수 있고 저소음, 저공해 등의 장점을 지닌 신에너지 변환체이다[1, 2].

연료전지의 종류에는 조업 조건이나 사용하는 전해질에 따라 알칼리형 연료전지(AFC), 인산형 연료전지(PAFC), 용융탄산염 연료전지(MCFC), 고체산화물 연료전지(SOFC), 이온교환고분자 연료전지(PEMFC) 등이 있으며 이들 중 용융탄산염 연료전지(molten carbonate fuel cell)는 650 °C의 고온에서 용융된 탄산염을 전해질로 사용하여 작동되며 인산형 연료전지에 비하여 효율이 높고 순수한 수소 이외에 일산화탄소가 포함된 연료를 사용할 수 있으며 백금과 같은 고가의 촉매를 사용하지 않아도 되는 이점을 가지고 있다. 또한 폐열을

† E-mail : hschun@kucn.korea.ac.kr

이용하여 열병합 복합발전이 가능하여 대단위 발전시스템으로 이용하고자 많은 연구가 진행되고 있는 분야이다.

MCFC용 anode 재료로서는 다공성 Ni 전극이 주로 사용되는데, Ni는 다른 귀금속 촉매에 비하여 가격이 비교적 저렴한 편이고 전해질로 사용되는 탄산염에 대한 안정성 및 촉매성능이 우수하여 전극으로 우수한 재료이다. 그러나 고온, 압축부하 조건하에서 장시간 작동되어야 하므로 전극 구성입자들의 소결(sintering)이나 입자 전위현상(dislocation) 등으로 인하여 다공성 Ni-anode의 두께가 수축되거나 기공도가 감소하는 등 물리적 변형, 즉 크립(creep) 현상이 일어나게 된다. 이로 인하여 조업 중 전극과 전해질 matrix 간의 접촉이 불량하게 되고 연료 가스의 누출이 유발될 수 있어 적층된 연료전지계의 성능에 악영향을 미치게 된다. 순수한 Ni-anode에 실제 운전조건인 650 °C에서 단위 면적당 100 psi의 하중을 가하면 약 40-50 % 두께 수축이 발생하게 되므로 Ni을 anode 소재로 사용되는 한 creep 문제의 해결이 MCFC의 장시간 운전시 필수적인 요인이 되고 있다[1, 3-6].

Creep을 방지하기 위하여 현재까지 여러 방법이 제안되었으며 Ni 분말에 Cr, Al 등의 금속을 미량 첨가하여 성형하는 방법이 주로 사용되어져 왔다. 현재는 Cr을 10 % 고용(solid solution)시킨 anode를 주로 사용하고 있는데 기존의 연구사례를 보면 Cr을 고용한 anode는 8-10 % 두께 수축률을 보이며(650 °C, 100 psi, 100 hour 조건에서) 첨가된 Cr이 Ni-anode의 소결을 억제하여 물리적 안정성을 제공하는 것으로 보고되어 있다[7, 8].

최근에는 Cr보다 가격면에서 저렴한 Al을 첨가제로 사용하고자 하는 연구가 진행되고 있는데 Mitsubishi와 IHI(Ishikawajima-Harima Heavy Industry Co.) 등의 연구 결과에 의하면 Al을 약 5-8 wt% 첨가된 Ni-Al anode나 소량의 Al과 Cr이 동시에 첨가된 Ni-(Al+Cr) anode는 두께 수축률이 약 2 % 내외로 줄어들며 장시간 운전 조건에서 anode의 내구성 및 전극 성능이 우수하다는 연구 결과를 보고한 바 있다[3-5, 9, 10].

본 연구에서는 anode의 creep 저항성을 향상시키는 위하여 순수한 Ni 입자만으로 구성된 다공성 Ni 전극 소재에 pack cementation 기법을 이용하여 Al, Cr 등을 화학증착(chemical vapor deposition)시켜 다공성 전극 소재인 Ni과 금속간 화합물(intermetallic compound) 또는 고용체(solid solution)가 형성되는 합금 전극(alloy anode)을 제조하고 이들의 creep 특성 및 전극 성능 등을 알아보았다. Pack cementation 방법은 증착하려는 금속 성분을 활성제(NaCl, NH_4Cl)와 반응시켜 반응성이 좋은 할라이드 화합물의 형태로 바꾸고 Ni 표면에서 기고 반응에 의해 부착하는 방법이다. Pack cementation의 장점은 Al이나 Cr 등이 기상으로 증착하기 때문에 분말 상으로 혼합되는 경우보다 더 미세한 기공 내부까지 도달하여 균일하게 증착될 수 있고 화학적 방법이므로 보다 견고한 결합을 형성할 수 있는 장점이 있다.

2. 실험방법

2-1. Pack Cementation

Pack cementation은 화학증착법(chemical vapor deposition)과 같은 원리를 이용한 공정으로서 증착시키려는 금속을 조밀한 분말 pack 내에서 활성제(activator)와 함께 기상화시켜 원하는 기지 금속에 증착시키는 방법이다[3-5, 11]. 즉, Al을 증착하고자 할 때 Al 분말과 증기상을 만들 수 있는 활성제(NH_4Cl or NaCl), 그리고 불활성 충전물(Al_2O_3) 등을 균일하게 혼합하여 pack을 만들고 이 pack 속에 증착시킬 다공성 Ni-anode 기판을 고정시킨 후에 일정한 온도와 분위기에서 반응을 시킨다. 이때 Al이 활성제와 반응하여 Al 할라이드 증기 형태를 이루고 이것이 다시 Ni과 반응하여 Ni-Al계 금속간 화합물(intermetallic compound)이 다공성 Ni-anode 전극의 표면에 형성

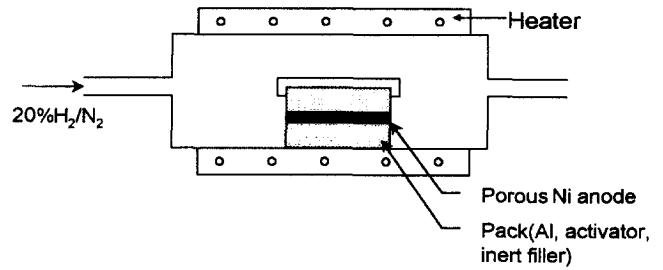


Fig. 1. Schematic diagram of apparatus for pack cementation.

하게 된다[3, 11, 12].

본 실험에서 사용한 다공성 Ni 전극 기판은 두께가 0.9 mm이고 기공률(porosity)은 약 70-75 % 범위이며 Ni 분말(Inco 255, 평균직경 3 μm)을 tape casting하여 green sheet를 만들고 이를 850 °C에서 30분간 소결하여 제조한 시료이다. Pack cementation 반응기는 내경 3 cm, 높이 3 cm의 자재 도가니를 사용하였고 뚜껑을 덮어 밀폐하였다. 반응기 안에 증착시키려는 금속분말과 활성제인 NaCl 또는 NH_4Cl , 그리고 고온에서의 소결 방지를 위한 불활성 충전물(Al_2O_3 분말)을 함께 섞고 1-2시간 볼밀링하여 균일하게 혼합한 다음 Fig. 1과 같이 pack 분말 중심부에 다공성 Ni-anode 기판(1.5 × 1.5 cm)이 놓이게 하였다. 이 반응 용기를 관형로의 초입 부분에 놓은 다음 밀봉(sealing)하고 나서 환원 분위기로 만들기 위해 20% H_2/N_2 혼합 기체를 주입하면서 100 °C/hr의 승온속도로 승온시켜 반응시키고자 하는 온도(500-900 °C)에 도달하면 반응 용기를 관형로 중간으로 밀어 넣어 원하는 시간(0.5-5시간)만큼 반응시킨 뒤 다시 관형로 초입으로 이동시켜 중앙부분에 위치해 있던 시간을 반응시간으로 간주하였다. 반응 전에 다공성 Ni 기판을 아세톤으로 세척한 뒤 건조시켜 정확하게 무게를 측정하고 반응이 끝난 뒤에 다시 세척하고 건조시킨 후 무게를 측정하여 반응 전·후의 무게 차이로 증착량을 산출하였다. 고온에서 Ni의 자체 증발에 의한 무게 손실이 있는가를 알아보기 위하여 알루미늄 분말만으로 구성되어진 반응 용기에 Ni 전극판을 넣고 700 °C에서 10시간 동안 유지시켜 본 예비 실험결과 Ni 전극판의 무게 변화는 없었다. 따라서 반응 전·후의 무게 차이를 순수한 증착량으로 간주하였다.

다공성 Ni-anode 기판에 Cr을 증착시키는 경우에는 주로 NH_4Cl 을 활성제로 주로 사용하여 온도범위 650-850 °C에서 실험을 수행했으며 Al과 Cr을 동시에 증착시키는 경우에는 pack을 구성할 때 Al 분말과 Cr 분말을 함께 혼합하되 두 금속 원소의 활동도 차이를 고려해 90-95 wt%의 Cr과 5-10 wt%의 Al로 조성을 맞추어 주었고 [13] 활성제로는 주로 NaCl을 사용하였다. 그리고 온도는 Al만을 증착할 때에 비하여 높은 범위인 750-800 °C였는데 이는 Al에 비해 Cr의 증기압이 작으므로 이를 고려한 것이다. Table 1에 이러한 실험 조건을 정리하여 표현하였다.

2-2. Creep 시험

용융탄산염 연료전지의 실제 운전 조건과 동일한 조건하에서 anode의 creep strain을 측정하기 위하여 Fig. 2와 같은 장치를 마련하였다. 80% H_2/CO_2 의 연료 가스가 70 °C로 포화된 물증발기를 통과하여 수

Table 1. Composition of pack and operating temperature

	Pack composition	Temp.(°C)
Ni-Al	26 wt%Al, 4 wt%NaCl, Al_2O_3	550-780
Ni-Cr	14 wt%Cr, 14 wt% NH_4Cl , Al_2O_3	650-850
Ni-Al-Cr	47 wt%Cr, 3 wt%Al, 5 wt%NaCl, Al_2O_3	750-800

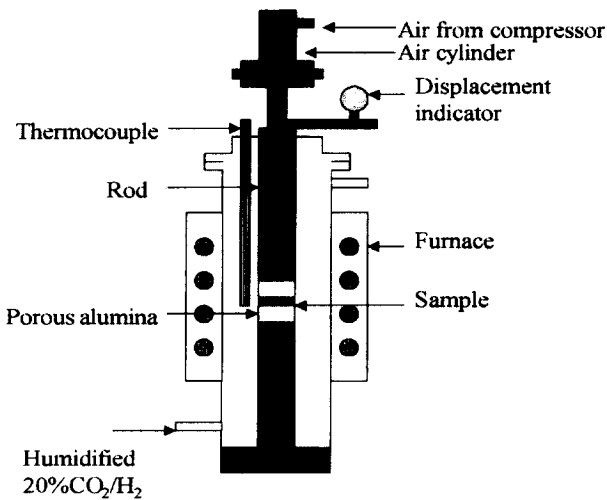


Fig. 2. Schematic diagram of creep test apparatus.

증기로 포화된 상태에서 650 °C로 유지되는 실험장치에 공급된다. 이 가스는 시편의 위아래에 위치한 다공성 알루미나 판을 통과하여 전극 시편과 접촉할 수 있게 하였고 시편의 두께 측정의 정확성을 위해 세 장을 겹쳐서 사용하였으며 anode의 실제 운전조건과 같게 해주

기 위하여 전극들 사이에는 전해질(62 mol%Li₂CO₃+38 mol%K₂CO₃)을 전극 기공 부피의 약 25 % 정도 함침시켰다. 전극 시편에 전해질이 균일하게 함침되도록 하기 위하여 전극과 전해질간의 젖음성이 좋은 CO₂ 분위기하에 650 °C에서 24시간 동안 유지한 뒤 시편을 압축하기 시작하였다. 압축은 압축 공기를 이용하여 100 psi로 유지했고 압축원통기의 눈금에 의한 변위를 시간에 따라 연속적으로 측정하였다. 본 실험에서는 약 100시간 시험한 이후에는 creep 속도가 더 이상 변화하지 않는 정상상태에 도달하였으며 이때 시편의 최종 두께를 측정하여 그 두께 변화를 초기 두께로 나누어 creep strain(%)를 계산하였다.

2-3. 전극시편의 분석

Pack cementation 전후의 전극 소재의 기공구조 변화는 SEM(Hitachi, 20 kV)을 사용하여 확인하였고 생성된 금속간 화합물의 상(phase)을 알아보기 위하여 XRD(Rigaku, 10 kV)를 사용하였으며 반응 후의 전극의 조성은 ICP-AES(Jobin Yvon, 모델 JY138 Ultrace)를 이용하여 측정하였다. 또한 전극 소재의 기공분포를 관찰하기 위해서는 porositymeter(Micromeritics, Autopore 9220)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. Pack Cementation 후 다공성 Ni 전극의 상태변화



(a) Pure Ni-anode(×3,000)



(b) 16 wt% Al/Ni anode(×3,000)



(d) 6.2 wt% (Al+Cr)/Ni anode(×2,000)

(c) 12.1 wt% Cr/Ni anode(×1,000)

Fig. 3. SEM images of alloy anodes prepared by pack cementation.

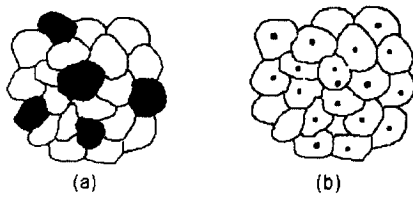


Fig. 4. Typical microscopic structure of 2-phase alloy system.
(a) aggregated structure, (b) dispersed structure

SEM을 이용하여 pack cementation 후의 전극의 기공 구조를 확인한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. (a)는 순수한 다공성 Ni-anode의 사진이고 (b), (c)는 각각 Al, Cr이 pack cementation에 의해 증착한 후의 사진이며 (d)는 Al과 Cr을 동시에 증착시킨 anode의 기공구조를 나타내는 사진이다. Fig. 3(b)의 Al이 증착된 전극은 NH_4Cl 을 활성제로 사용하여 750°C 에서 2시간 반응시켜 질량비로 약 16% 증착시킨 것으로, 반응 후의 사진에서 기공 기벽에 작은 입자들이 Ni 기벽에 부착되어 있는 모습을 볼 수 있으며 이것이 Ni-Al계 금속간 화합물 입자인 것으로 확인되었다.

일반적으로 금속분말을 지지금속에 분산 처리하였을 경우 제2상의 입자크기에 따라 Fig. 4에 보인 두 종류의 미세구조, 즉 집합조직(aggregated structure)과 분산조직(dispersed structure)이 형성될 수 있다[14]. Fig. 4(a)의 집합조직은 제2상과 지지금속의 입자크기가 비슷한 경우에 주로 형성되며 입자크기의 차이가 큰 경우에는 제2상 입자가 지지금속의 결정립에 완전히 둘러싸여 있는 형태 (b)인 분산조직이 주로 형성되고 집합조직보다 비교적 큰 강화효과를 가지게 된다. 이러한 관점으로 볼 때 Ni 표면에 금속간 화합물이 형성된 모습은 집합조직이라기 보다는 분산조직에 가까우며 이는 Al이 고상으로 분산된 것이 아니고 화학증착법(CVD)에 의해 기상으로 증착하였기 때문에 가능한 것으로 볼 수 있다.

XRD를 사용하여 이들의 상(phase)을 확인하여 본 결과 Fig. 5에 보인 것과 같이 Al과 Ni의 금속간 화합물들이 형성되어 있음을 알 수 있었다. 반응하는 온도가 달라짐에 따라 금속간 화합물은 서로 다른 상(phase)을 형성하였는데 온도가 높아질수록 Ni_3Al 에서 점차로 NiAl , Ni_2Al_3 등과 같이 Al의 조성이 높은 금속간 화합물들이 형성됨을 알 수 있으며 이는 온도가 높아짐에 따라 반응속도가 빨라져 증착되는

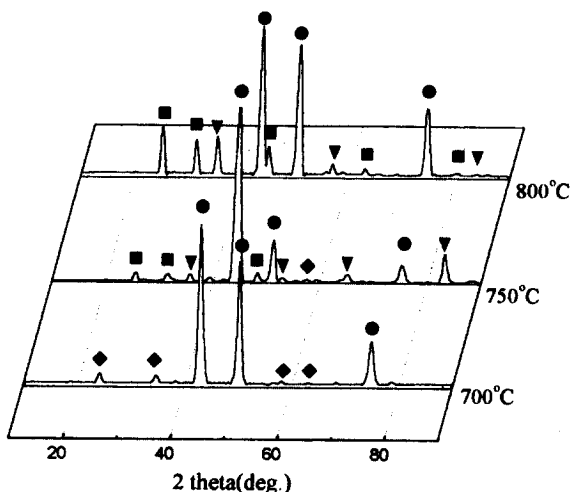


Fig. 5. Identification of Ni-Al intermetallic compound in aluminized Ni-anode.

(● : Ni, ◆ : Ni_3Al , ▼ : NiAl , ■ : Ni_2Al_3)

Table 2. ICP-AES data of alloy anodes fabricated by pack cementation

Component in the pack	Composition(wt%) of Ni-base anode after pack cementation			
	Cr	Ni		
Cr	9.8	89.5		
Al-Cr	4.2	Cr	Ni	
		2.5	91.5	

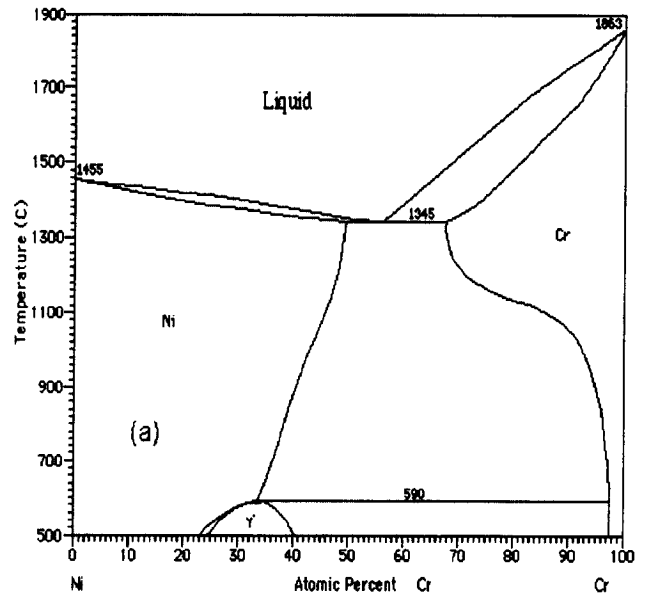


Fig. 6. Phase diagram Ni-Cr binary system(γ : NiCr_2 phase).

Al의 조성이 증가하기 때문이다.

Fig. 3(c)는 온도 750°C 에서 Cr을 Ni 표면에 증착시킨 후의 모습인데 Al을 증착시켰을 때와 같이 기공 기벽에 Cr 입자들이 부착되어 있는 모습을 볼 수 있었으며 Table 2의 ICP-AES 조성분석 결과로부터 Cr이 약 10 wt.%정도 증착되어 있음을 확인할 수 있었다.

XRD로 분석 결과 Cr과 Ni의 금속간 화합물의 상은 관찰되지 않았는데 이는 Fig. 6에 보인 Ni와 Cr의 상평형도(phase diagram)에서 알 수 있듯이 온도 750°C 에서는 Cr 조성의 전 영역에서 금속간 화합물(intermetallic compound)의 상이 존재하지 않으며 10 wt% 조성(a점)에서는 Ni이 주성분인 고용체(solid solution)의 형태로 존재하기 때문이다.

또한 pack cementation 공정을 이용하여 Al과 Cr을 동시에 증착시킨 후의 사진[Fig. 3(d)]을 살펴보면 큰 Ni입자 주위에 작은 입자들이 각각 달라 붙어 있는 결합 형태임을 알 수 있고 ICP-AES를 이용한 조성분석을 통하여 Al과 Cr이 각각 4.2, 2.5 wt% 동시에 증착되어 있음을 확인하였다(Table 2). Kim[13] 등은 pack cementation 공정을 이용하여 Al과 Cr을 다공성이 아닌 평판 금속재질에 동시에 증착시키고, 이때 Al과 Cr의 활동도 차이로 인해 각각의 분말을 혼합하여서는 동시 증착이 어렵고 Al-Cr계 합금 분말을 사용하여야만 가능하다고 보고한 바 있다. 그러나 본 실험결과에 의하면 Al과 Cr의 증기압 차이를 이용하여 pack의 조성분과 온도만 알맞게 조절한다면 Al과 Cr의 단순 혼합에 의해서도 동시 증착이 가능함을 알 수 있었다.

Al이나 Cr의 증착량에 따른 기공도의 변화를 알아보기 위하여 기공률 측정결과를 Fig. 7에 나타내었다. 순수한 다공성 Ni-anode의 기공도가 약 70% 이상인 것에 비해 Al 또는 Cr을 첨가하여 금속간 결

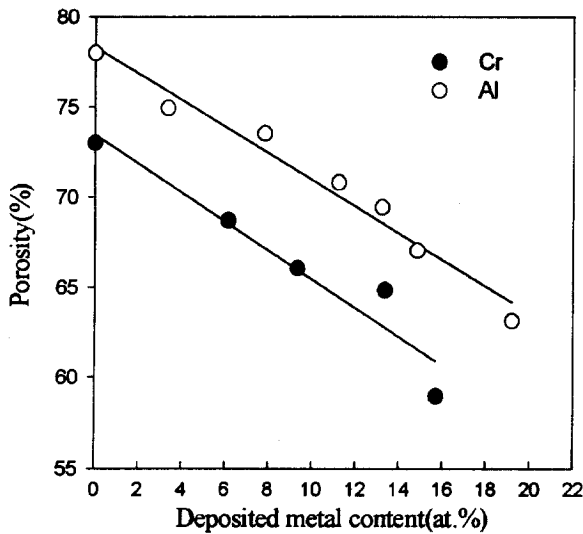


Fig. 7. Porosity of Ni-Al and Ni-Cr anode.

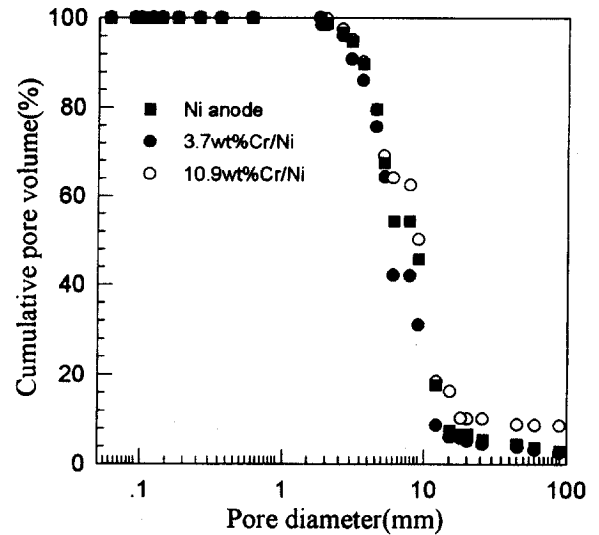


Fig. 9. Pore size distributions of Ni-Cr anode vs. Cr content.

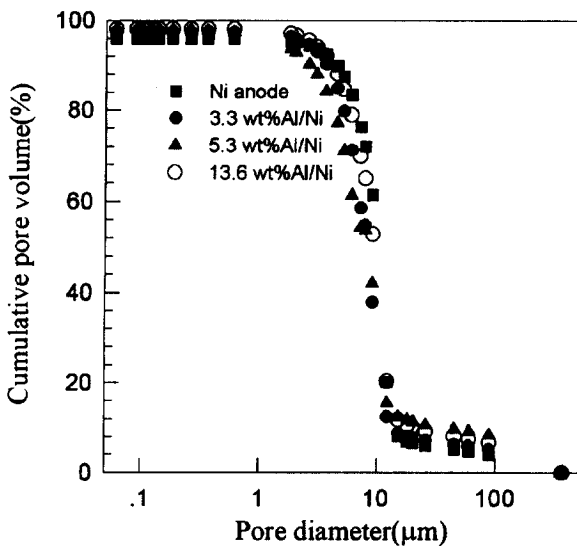


Fig. 8. Pore size distributions of Ni-Al anode vs. Al content.

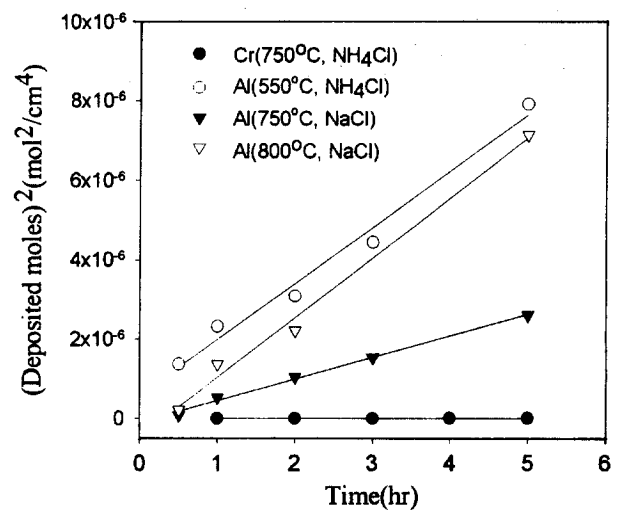


Fig. 10. Deposited metal content in Ni-Al and Ni-Cr alloy anode vs. time.

합 또는 고용체가 형성되었을 경우, 기공도가 직선적으로 감소하는 경향을 보였으나 두 경우 모두 55% 이상의 기공도를 유지하였다. 기공도가 증착량에 따라 감소하는 이유는 증착되는 금속이 다공성 전극의 미세기공을 메워 전체적으로 기공도를 감소시키는데 원인을 찾을 수 있으나 증착량의 증가에 더불어 반응시간 증가로 인하여 Ni 입자간의 소결이 진행되어 기공도가 감소하는 효과가 더 큰 것으로 생각된다. 그러나 porosimeter를 사용하여 증착되는 금속의 양에 따른 평균 기공크기(mean pore size)의 변화를 알아본 결과 Fig. 8과 9에서와 같이 순수한 다공성 Ni-anode의 평균 기공크기와 큰 차이는 없었다.

3-2. 증착속도

Pack cementation에 의해 Al과 Cr을 증착할 때 반응시간에 따른 증착량의 영향을 Fig. 10에 나타내었다. 그림에서 증착량은 Ni의 단위 질량당 증착되는 해당 성분의 몰수로 나타내었는데 Al, Cr의 두 경우 모두 증착량의 제곱이 시간에 비례하는 포물선 형태를 따르는 것을 알 수 있다. 따라서 시간에 따른 증착량의 관계식을 식 (1)과 같이 가정하였고 Fig. 10의 기울기로부터 k 값을 구하여 Table 3에 나타

Table 3. CVD constant of pack cementation

Material	Activator	Temp.(°C)	Rate constant($g^2/cm^4 \text{ hr}$)
Al	NH ₄ Cl	550	1.03×10^{-2}
	NaCl	750	3.90×10^{-3}
	NaCl	800	1.16×10^{-2}
Cr	NH ₄ Cl	750	2.60×10^{-3}

내었다.

$$W^2 = kt \quad (1)$$

위 식에서 속도상수 k 를 빈도인자(frequency factor, k_0) 항으로 표현하면 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$W^2 = k_0 e^{(-E/RT)} \cdot t \quad (2)$$

양변에 로그를 취하면 다음과 같이 표현된다.

$$\ln W^2 = \ln k_0 + \ln t - E/RT \quad (3)$$

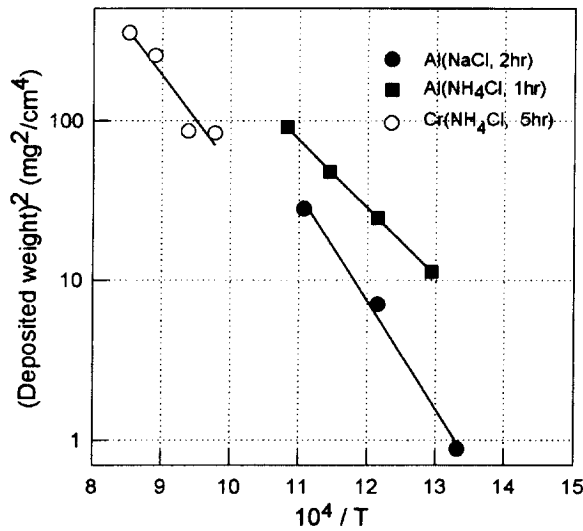


Fig. 11. Arrhenius plots for Ni-Al and Ni-Cr anode.

Table 4. Activation energies of Al and Cr deposition on Ni-anode

Activator	Temperature range(°C)	Activation energy(kcal/mol)
Al	NH ₄ Cl	500-650
	NaCl	750-800
Cr	NH ₄ Cl	750-900
	NaCl	750-900

Fig. 11에 $\ln W^2$ 를 $1/T$ 에 대해 도시하여 나타내었고 식 (3)으로부터 실험적으로 활성화 에너지(activation energy)를 구하여 Table 4에 나타내었다. 활성제로 NH_4Cl 을 사용하여 온도 500, 550, 600, 650 °C에서 각각 1시간 동안 Al을 증착시킨 후 활성화 에너지를 구한 결과 19.8 kcal/mol(상관관계 계수값=0.99)의 값을 보였다. 또한 700, 750, 800에서 NaCl을 활성제로 사용하여 2시간 반응시킨 후 Al의 증착시 활성화 에너지를 구한 결과 90.1 kcal/mol(상관관계 계수값=0.99)의 값을 얻었다. 이는 NH_4Cl 을 활성제로 사용할 때에 비해 상당히 큰 값으로써 NH_4Cl 을 활성제로 사용하는 것이 유리함을 알 수 있었다. 그리고 NaCl의 활성화 에너지 값은 Levine 등이 기공이 없는 Ni 판에 980-1,100 °C의 영역에서 구한 88 kcal/mol과 거의 유사함을 보인다[11].

또한 온도 750-900 °C의 영역에서 NH_4Cl 을 활성제로 사용하여 Cr을 증착할 경우의 활성화 에너지를 구한 결과 26.8 kcal/mol(상관관계 계수값=0.91)의 값을 얻었으며 NaCl을 사용하였을 경우 활성화 에너지 값인 102 kcal/mol 보다 작은 값을 보임으로써 Cr을 증착하는 경우에도 활성제로써 NaCl보다는 NH_4Cl 을 사용하는 것이 더 유리하다는 것을 알 수 있다.

3-3. Creep 특성

순수한 Ni-anode와 Al이 7.0 wt% 증착된 Ni-anode의 시간에 따른 creep strain을 Fig. 12에 나타내었다. 순수 Ni 전극의 경우 초기에 creep이 급속하게 일어나다가 점차로 감소하여 creep strain rate가 일정한 값을 보여 정상상태를 유지하나 너무 큰 두께 변화로 전극소재로는 사용하기가 불가능할 정도임을 알 수 있다. 그러나 Al이 증착(7 wt%) 되었을 경우 초기에 약간의 변화는 보이나 약 2-3%의 일정한 creep strain값을 보여 그 성능이 아주 우수함을 알 수 있다. Fig. 13은 Ni-Al anode와 Ni-Cr, 그리고 Ni-Al-Cr anode를 650 °C, 100 psi에서 100시간 동안 creep test 한 후 증착되는 금속의 구성에 따른 creep strain을

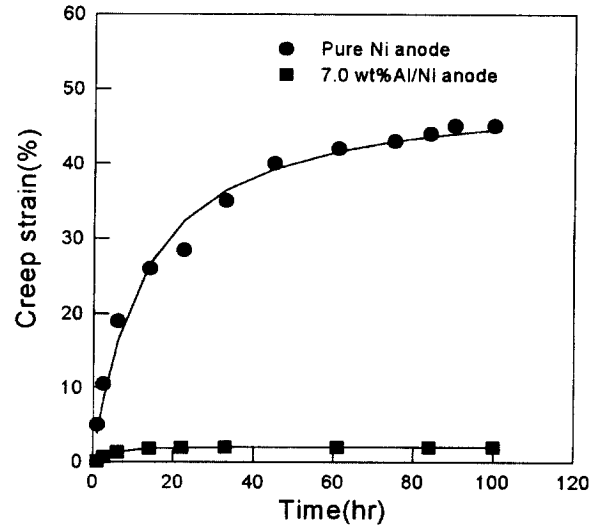


Fig. 12. Creep strain of pure Ni-anode and Ni-Al anode vs. time.

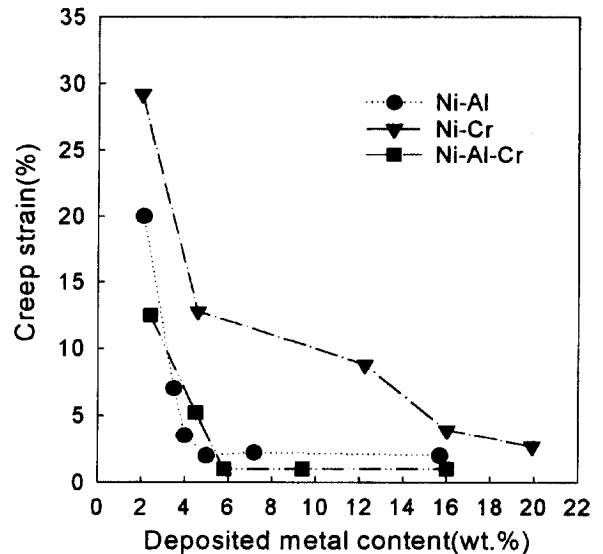


Fig. 13. Creep strain of alloy anodes(650 °C, 100 psi, 100 hr).

Table 5. Creep strain of Ni-Al and Ni-Al-Cr anode under the 650 °C, 200 psi, 100 hr

Alloy anode	Creep strain(%)
Ni-Al(Al: 6 wt%)	24.5
Ni-Al-Cr(Al-Cr: 6 wt%)	7.5

동시에 그림으로 나타내었다. Ni-Al, Ni-Al-Cr anode의 경우 증착량에 따라 초기에는 creep이 급격히 일어나다가 5-6% 이상에서는 더 이상의 변화가 없었으며 최종적으로 Ni-Al anode는 2%, Ni-Al-Cr anode는 1% 정도까지 creep strain값을 저하시킬 수 있었고 Al과 Cr을 동시에 증착시키는 것이 더 유리함을 알 수 있었다. Ni-Cr anode의 경우 Cr 첨가량에 대한 creep strain의 감소율이 다른 anode에 비하여 매우 둔한 편이나 최종적으로는 5% 이하의 값을 얻을 수 있었다. 그러나 Ni-Cr anode의 경우 적절한 내구성을 얻고자 한다면 상대적으로 많은 양의 Cr을 첨가하여야 한다는 단점이 있다. 종합적으로 검토할 때 위의 3가지 anode 중에서 Al, Cr을 동시에 첨가한 전극이 가장 성능면에서 우수한 것으로 밝혀졌다. Ni-Al anode와 Ni-Al-Cr

anode의 creep 특성을 더욱 정밀하게 관찰하기 위하여 다른 조건은 동일하게 하고 압력만 두 배로(200 psi) 하여 두 전극을 creep test 한 후 결과를 비교하였는데 Table 5에 나타난 것과 같이 Ni-Al-Cr anode의 creep에 대한 저항성이 월등함을 알 수 있었다. 이로부터 Al이 단독으로 증착된 경우보다는 Cr이 함께 동시 증착된 경우에 내구성이 향상된다는 결론을 얻을 수 있으며 이는 Al과 함께 증착된 Cr이 소결을 지연시켜 creep을 억제하는 효과를 가지는 것으로 생각된다. 그러나 Cr은 고용체로써 존재하므로 전해질에 대한 안정성 연구는 더 진행되어져야 할 사항이다.

4. 결 론

용융탄산염 연료전지용 Ni-anode는 650 °C의 고온과 고부하에서 작동되기 때문에 구성요소의 소결이나 입자 전위 등에 의한 creep이 발생하게 되므로 내구성의 보강이 요구된다. NaCl 또는 NH₄Cl을 활성제로 사용한 pack cementation 방법을 이용하여 용융탄산염 연료전지용 Ni 소재 anode에 Al, Cr 등을 단일 증착하거나 동시 증착하여 합금 anode(금속간화합물 및 고용체)를 제조하고 내구성 실험을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 순수 Ni 전극 소재의 기공에 증착된 Al은 Ni₃Al, NiAl, Ni₂Al₃ 등의 금속간 화합물(intermetallic compound)을 형성하였으며 온도가 높아질수록 Al의 조성이 높은 금속간 화합물이 형성되었다. 그러나 증착된 Cr은 Ni과 금속간 화합물을 만들지 않고 고용체(solid solution)을 형성하며 이에 의한 강화효과가 나타났다.

(2) Al이나 Cr이 단일 증착된 전극 재는 각각 증착된 금속의 양에 따라 기공도가 직선적으로 감소하였으나 기공크기의 분포에는 거의 영향을 주지 않았다.

(3) 증착된 금속의 양은 시간의 제곱근에 비례하는 형태를 나타내었으며 NH₄Cl을 활성제로 사용하여 Al이나 Cr을 증착할 경우, 보다 낮은 활성화 에너지 값을 보여 NaCl을 활성제로 사용할 때 보다 유리하였다.

(4) 순수한 Ni-anode에 Al이 5% 이상 증착되어 금속간 화합물이 형성되면 creep strain이 2% 정도로 현저히 개선되었으며 Cr을 증착한 anode도 5% 이하의 creep strain 값을 보였다. 그러나 Cr 증착의 경우 원하는 내구성을 얻기 위해서는 상대적으로 많은 양의 Cr 증착이 요구되었다.

(5) Al과 함께 Cr이 동시 증착된 Ni-anode 소재는 약 1%의 creep strain값을 보여 내구성이 가장 우수한 것으로 나타났다.

참 사

본 연구의 일부는 한국과학재단 특정연구과제[과제번호: 94-0502-

09-01-3]의 연구지원금으로 수행되었기에 당 재단에 감사드립니다.

사용기호

E	: activation energy [cal/mol]
k	: CVD constant
k ₀	: frequency factor
t	: time [sec]
T	: temperature [K]
W	: Al weight gain per unit area [mg/cm ²]

참고문헌

1. Appleby, A. J. and Foulkes, F. R.: "FUEL CELL HANDBOOK", Van Nostrand Reinhold, N.Y.(1989).
2. Chun, H. S. and Lim, J. H.: "Fuel Cell: The Clean Energy for 21st Century", J. Institute of Ind. & Tech., Korea University, **30**, 163(1994).
3. Chung, H. C., Park, K. P., Lim, J. H. and Chun, H. S.: "A Study on Pack Aluminization of Nickel Anode for Molten Carbonate Fuel Cell", J. Institute of Ind. & Tech., Korea University, **30**, 59(1994).
4. Chun, H. S., Park, J. H., Chung, H. C. and Wee, J. H.: "A Ni-Al Anode for Molten Carbonate Fuel Cell", Proc. The 2nd IFCC, NEDO, 433(1996).
5. Chun, H. S., Chung, H. C., Youn, J. H. and Park, K. P.: "Method for Forming MCFC Anode", U. S. Patent, 5, 415, 833(1995).
6. Chun, H. S., Park, G. P., Lim, J. H., Kim, K., Lee, J. K., Moon, K. H. and Youn, J. H.: *J. Power Sources*, **49**, 231(1994).
7. Plomo, L. and Veldhuis, J. B.: "Status of MCFC Material Development at ECN", III-B-1, Proc. IFCC, NEDO, FEB.(1992).
8. Lacovangelo, C. D.: *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 2410(1986).
9. Yamamasu, Y., Kakiyama, T., Kasai, E. and Morita, T.: "Component Development and Durability Test of MCFC", III-B-2, Proc. IFCC, NEDO, FEB.(1992).
10. Hwang, Y. L., Kim, S. J. and Kang, S. K.: *Korean Energy Engg. J.*, **2**(3), 293(1993).
11. Levine, S. R. and Caves, R. M.: *J. Electrochem. Soc.*, **121**, 1051(1974).
12. Okada, H., Iwase, Y., Takeuchi, M. and Nishimura, S.: *DENKI KAGAKU*, **60**, 785(1992).
13. Kim, S. K. and Shin, W. K.: *J. Korean Institute of Surface Eng.*, **25**, 4(1992).
14. Dieter, G. E.: "Mechanical Metallurgy", 3th Ed., McGraw-Hill(1986).