

용융탄산염 연료전지의 Ni-Al₂O₃ Anode 전극개발에 관한 연구

김 혁 · 남석우* · 홍성안* · 정종식†

포항공과대학교 화학공학과, 환경공학부

*한국과학기술연구원 화공연구부

(1998년 1월 30일 접수, 1998년 9월 29일 채택)

Development of Ni-Al₂O₃ Anodes for Molten Carbonate Fuel Cell

Hyuk Kim, Suk Woo Nam*, Seong An Hong* and Jong Shik Chung†

Department of Chemical Engineering and School of Environmental Engineering,
Pohang University of Science and Technology(POSTECH)

*Division of Chemical Engineering, Korea Institute of Science and Technology(KIST)

(Received 30 January 1998; accepted 29 September 1998)

요 약

용융탄산염 연료전지의 수소전극(anode)의 소결과 creep을 해결하기 위하여, creep 저항성이 큰 것으로 알려진 Al₂O₃에 Ni를 담지하여 anode를 제조하였다. 전극의 분석은 SEM, XRD, 4-point probe method, creep test 및 half cell test에 의해 수행되었다. Ni 전극에 첨가된 Al₂O₃는 creep 저항성을 향상시켜 주었으며, 담지법으로 제조된 Ni-Ni/Al₂O₃ anode는 높은 전기전도도와 전극 성능을 나타내어, 새로운 담지법에 의한 Al₂O₃ 첨가 Ni 전극의 대체전극으로의 가능성을 확인할 수 있었다. 반면 Cu는 우수한 전기전도성에도 불구하고, 담지시에는 낮은 반응성을 나타냈다.

Abstract—Al₂O₃ known for creep resistant material was doped with Ni by newly developed impregnation method. The nickel-doped Al₂O₃(Ni/Al₂O₃) powder which was mixed with Ni powder was used for the preparation of anodes(designated as Ni-Ni/Al₂O₃). The prepared anodes were characterized by means of SEM, XRD, and creep test. Anode performance tests were carried out by potentiodynamic polarization technique using a MCFC half cell. With an increase of Ni impregnation, electric conductivity of the Ni-Ni/Al₂O₃ anode was increased and the existence of Al₂O₃ improved creep resistance. In the half cell test, Ni-Ni/Al₂O₃ showed a good performance comparable to 100% pure Ni anode. Anodes made of Cu-impregnated Ni-Cu/Al₂O₃ powder showed both lower electric conductivity and activity performance compared with those of Ni-Ni/Al₂O₃.

Key words: Molten Carbonate Fuel Cell, Ni-Al₂O₃ Anodes, Creep, Electric Conductivity

1. 서 론

용융탄산염 연료전지(MCFC)는 21세기에 상용화가 가능할 것으로 예상되는 전력 발전 방식으로 다른 연료전지에 비하여 다음과 같은 장단점들을 가지고 있다.

우선 고온의 작동조건으로 인하여 전기화학반응이 빨라 백금 등의 귀금속 촉매가 필요없어 Ni, NiO 등의 경제적인 전극이 사용되며, 연료로서 수소 이외에 CO가 사용 가능하여 석탄가스화 장치를 이용, 대규모 발전 시스템을 구성할 수 있다. 또한 천연가스를 전지 내부에서 개질하는 방법도 가능해서 시스템을 경제적으로 설립할 수 있다. 반면 고온의 작동조건으로 인한 구성재료의 부식 및 변형 등이 아직 해결해야 될 문제점으로 남아 있다.

MCFC anode는 일반적으로 1 mm의 두께, 0.5-2 μm 정도의 기공

직경과 60-70%의 기공률을 가진 다공성 Ni이 사용되고 있다. MCFC의 고온, 고압 환경에서 anode는 소결, 미세구조의 변형, creep 등의 현상을 겪게 되며 이들은 결국 MCFC의 성능저하를 가져오게 된다. 이를 막기 위한 일반화된 방법은 10% 정도의 Cr을 함유한 Ni 전극 제조이다. 이러한 Ni-Cr 전극의 구조적인 안정성은 실제 MCFC 단위전지의 장기운전을 통하여 계속 연구되어지고 있다[1,2]. 이때 첨가된 Cr은 전극표면에서 Cr계 산화물을 형성하게 되고 이는 Ni 전극의 소결을 막아 주지만[3], Cr의 lithiation에 의한 LiCrO₂의 형성은 전해질을 쉽게 흡수하여 전극의 유효면적을 감소시키고 전극의 미세구조를 변화시킬 수 있어 다른 대체물질들에 대한 관심이 높아지고 있다[4].

Johnson[5]은 Al₂O₃, LiAlO₂, SrTiO₃ 같은 refractory oxide에 의한 소결방지 효과를 연구했으며, Iacovangelo[6,7]는 Cr과 Al₂O₃의 함유량과 이들의 입자크기, 제조온도에 따른 소결, 기공분포, 기공률의 변화를 연구하였다. 그는 순수 Ni은 MCFC 작동환경에서의 6,000시간 실험에서 80%에서 14%로 기공이 주는 반면 Cr이 첨가됨에 따라

†E-mail: jsc@pop.postech.ac.kr

기공률, 기공분포와 평균기공크기가 일정하게 유지됨을 보였으며 Al₂O₃ 계통의 첨가 시에도 그와 비슷한 경향을 가진다고 보고했다. 또한 위의 세라믹 분말 첨가로 만들어진 전극들은 전지내에서 bubble pressure barrier와 전해질 저장의 역할에 도움을 줄 수 있음을 시사했다. Tackeuchi, Okada 등[8,9]은 Al, Al₂O₃, NH₄Cl 등의 diffusion을 통한 Ni 전극 제조 실험을 한 결과, 높은 온도에서 확산 처리를 할수록 소결과 creep을 줄일 수 있다고 보고를 했고, Yamamsu[10]는 Ni-(Al-Cr)전극에서의 creep 저항성 향상을 얻어내었다. 또한 단위전지를 통한 전극 성능실험에서 Ni-Al계 전극은 장시간의 가동 후의 성능저하가 적은 것으로 나타났다[11].

이와 달리 Cu를 기본 전극으로 쓰는 연구도 계속 진행되고 있다[12]. Cu는 산화반응에 강하고, 높은 전류밀도에서의 작동을 가능하게 해주며, 전기전도성과 가격면에서도 Ni보다 우수한 장점을 가지고 있으나, Cu는 Ni보다 소결과 creep에 약한 면이 있다. 이와 같은 단점의 원인은 Cu의 녹는점이 상대적으로 낮기 때문으로 알려져 있다. 이를 막기 위해 Hoshino와 Okada[13]는 Cu, Cu-Ni 합금에 Al₂O₃을 넣어 줌으로 creep의 저항성이 높아짐을 보고하였다. 하지만 아직까지 Cu의 기본 전극으로의 가능성은 매우 낮으며, 앞서 언급된 대체물질의 첨가는 근본적으로 전극의 가장 중요한 요소 중에 하나인 전기전도도의 저하를 가져와 전극성능면에서 손실을 가져올 수 있다.

이에 본 실험에서는 MCFC의 성능저하의 큰 요인 중에 하나인 anode 부분의 소결과 creep을 해결하기 위하여, 전극의 강도를 향상시키는 것으로 알려진 Al₂O₃를 첨가하면서도 이로 인한 전기전도도와 유효면적의 감소를 막을 수 있도록, 표면에 Ni 또는 Cu를 담지한 Al₂O₃를 Ni 입자와 섞어 전극을 제조하였으며 이 전극의 MCFC anode로서의 가능성을 creep 실험, 전기저항성, 반쪽전지 실험 등을 통하여 평가해 보았다.

2. 실험

2-1. MCFC anode의 제조

본 연구에서는 Ni이 담지된 Al₂O₃ 분말과 Ni 분말로부터 cold pressing 방법을 이용하여 MCFC anode를 제조하였다. 제조방법은 Fig. 1과 같다. Precursor인 Ni(NO₃)₂를 포화상태가 되도록 증류수에 녹여 Al₂O₃ 분말 위에 일정량 담지한 후, air 분위기로 450 °C에서 3시간 동안을 소성하였다. 위 과정을 거친 분말 위에 다시 Ni(NO₃)₂ 용액을 일정량 넣어 앞의 과정을 반복하는 방법으로 Ni의 담지량을 높여 주었다. Cu를 Al₂O₃에 담지할 경우에는 Cu(NO₃)₂를 사용하였으며, 담지 및 제조 방법은 Ni의 경우와 동일하다. Anode 전극의 제조는 직경 1.2 cm의 pelletizer에 재료 분말을 넣고 MCFC 전극의 적당한 두께인 0.5-1 mm가 되도록 압력을 가해 전극의 형태로 성형하였다. 위 전극을 10% H₂/N₂ 가스를 흘려주며 800 °C에서 30분간 환원하였다. 제조시 사용된 재료에 따라 순수 Ni 분말만을 사용한 Ni 전극, Ni 담지 Al₂O₃ 분말만을 사용한 Ni/Al₂O₃, Ni과 Al₂O₃의 물리적 혼합재료

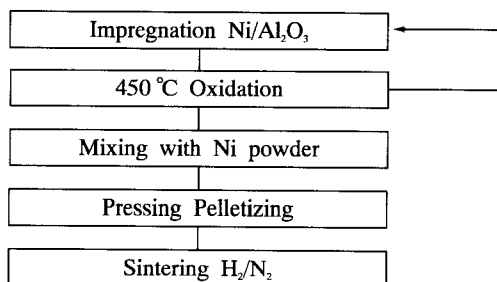


Fig. 1. New method of manufacturing MCFC anode.

를 사용한 Ni-Al₂O₃, Ni 분말과 Ni/Al₂O₃를 물리적으로 혼합한 Ni-Ni/Al₂O₃, Ni 분말과 Cu/Al₂O₃를 물리적으로 혼합한 Ni-Cu/Al₂O₃ 전극으로 나뉜다.

2-2. MCFC anode의 분석

담지량을 달리하여 만들어진 anode의 미세구조, 기공률, 입자크기 등을 SEM(Hitachi, S-570), XRD(Material Analysis and Characterization, M18XHF, Mercury Porosimeter(Carlo Erba Instrument, Micropores 120 and Porosimeter 2000) 등을 이용하여 알아보았다. Anode의 creep 현상 관찰은 실제 anode의 2배 정도의 두께인 시편을 자체 제작된 고온 가압 장치에 넣고, anode 분위기를 유지하기 위해 CO₂ 가스를 100 cc/min로 불어 넣어주며 5기압, 650 °C의 상태에서 일정 시간마다 전극을 꺼내어 두께의 변화를 측정하였다.

Anode의 전기저항의 측정은 4-point probe 법을 이용하여 시행되었다.

2-3. 반쪽전지 실험

제조된 anode의 성능을 평가하기 위해 MCFC 반쪽전지 실험을 수행하였다. 사용한 반쪽전지의 대략적인 형태는 Fig. 2와 같다. 전체 반응기 골격은 스테인레스 스틸로 만들어져 있고 반응기로 들어가는 구멍들은 고무링과 패럴로 봉들을 지지할 수 있도록 제조되었으며 가동시에는 밀봉하였다. 용융탄산염은 Li₂CO₃, K₂CO₃를 62:38의 몰비로 알루미늄이나 도가니에 넣었다. 작동전극은 플레이트관안으로 금선을 넣어 anode에 연결하였고 상대전극은 금판을 연결하여 사용하였다. 기준전극은 고온에서 용융탄산염에 담겨 있어야 하므로 알루미늄봉을 사용했고 알루미늄봉위에 가스입구와 출구를 달아 전체 반응과 격리시켜 주었다. 기준전극의 환경은, 33% O₂, 67% CO₂ 혼합가스를 일정 속도로 흘려주었으며, 금선은 반응기안의 환경과 격리된 공간에서 레이저 천공으로 만들어진 작은 구멍으로 스며든 용융탄산염에 잠기도록 해주었다. 연료가스는 80% H₂, 20% CO₂를 알루미늄봉을 용융탄산염에 불어 넣어 기포가 형성되는 상태이며, 반응기 온도는 알루미늄봉으로 싸여진 thermocouple을 이용하

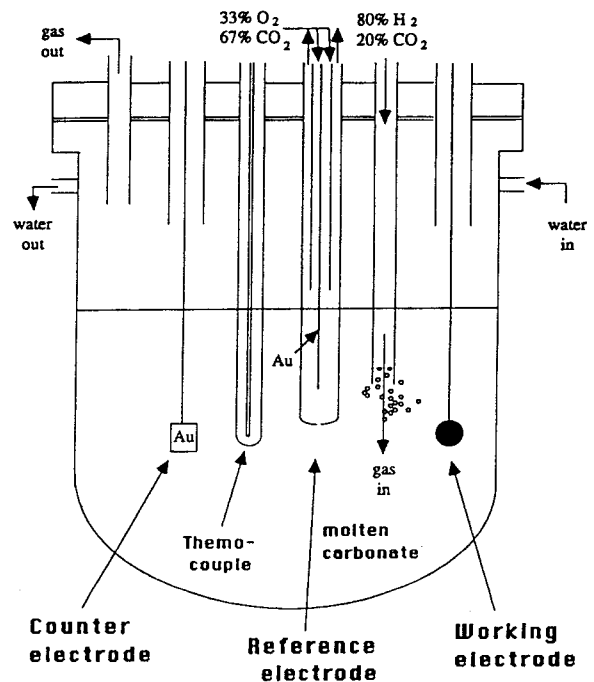


Fig. 2. Scheme of half cell.

여 650 °C로 유지하였다.

3. 결과 및 고찰

현재까지의 전극제조방법은 Ni 분말에 첨가제(Cr)를 일정한 비율로 혼합하는 것이었다. 하지만 Ni 전극의 가장 큰 문제인 creep 저항성의 향상을 위해 additive로 ceramic oxide form들이 고려되면서부터 단순한 분말들의 혼합에서 벗어나 제2의 물질을 Ni 분말에 확산 침투시킨 후 소성과정에서 적합한 ceramic oxide 형태로 바꾸는 방

법[8, 9], ceramic oxide에 Ni이나 Cu를 무전해도금시켜 이를 전극의 형태로 성형하는 방법과 같은 새로운 시도가 진행되어 왔다[6].

본 실험에서는 ceramic oxide에 단순히 Ni을 도금시키지 않고 반응표면적을 넓히기 위해 새로이 ceramic oxide에 기본물질의 precursor를 담지(impregnation)시키는 방법을 도입하였으며, 여러 종류의 분석 방법을 통해 Ni-Cr 대체전극으로서의 가능성을 조사해 보았다.

3-1. SEM, XRD를 통한 담지 전극의 분석

Fig. 3a는 일반적인 전극의 제조방법을 따라 90wt%의 Ni 분말과

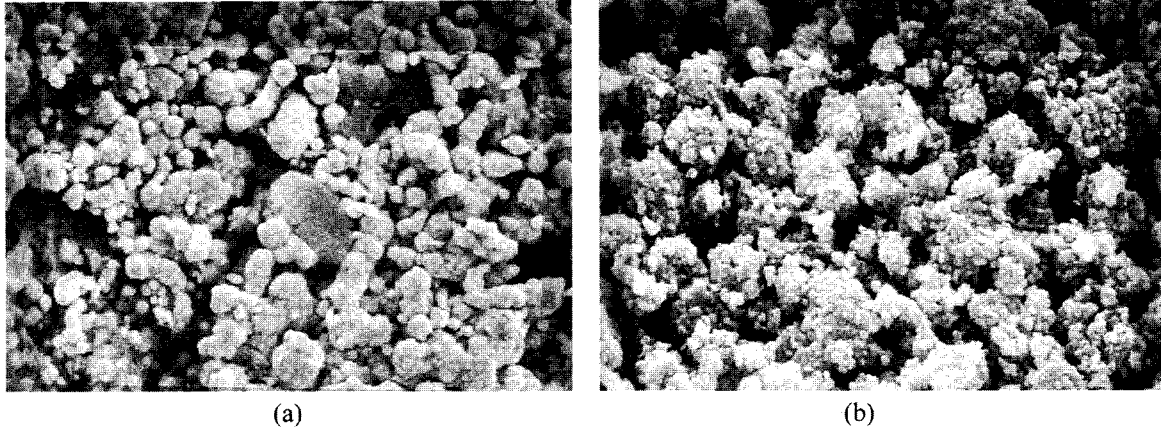


Fig. 3. SEM photographs of Ni base anodes.
(a) Ni-Al₂O₃ anode, (b) Ni/Al₂O₃ anode

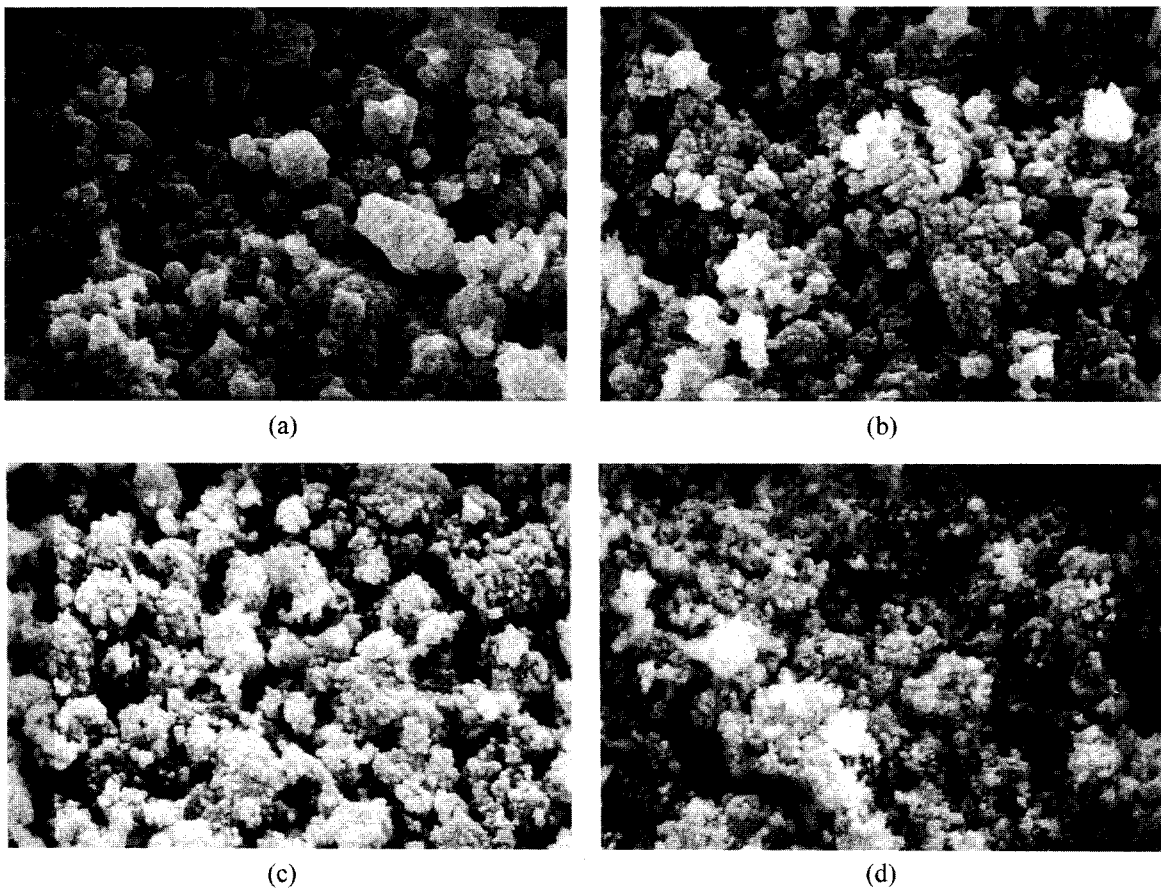


Fig. 4. SEM photographs of Ni/Al₂O₃ anodes.
(a) Ni(19 %)/Al₂O₃, (b) Ni(35 %)/Al₂O₃, (c) Ni(51 %)/Al₂O₃, (d) Ni(64 %)/Al₂O₃

10 wt%의 Al₂O₃ 분말(<40 μ m)을 physical mixing을 거쳐 제조한 전극의 SEM 결과이다. 40 μ m 이하의 Al₂O₃ 입자들이 형태의 변화없이 작은 Ni 분말들로 둘러싸여져 표면이 그대로 드러나 있고 Ni 분말들은 소성에 의해 소결이 일어났으며, MCFC anode의 적합한 기공크기인 3-5 μ m에 다가가는 2-4 μ m 정도크기의 기공들이 존재함을 확인할 수 있었다. 하지만 위와 같이 Al₂O₃의 표면이 그대로 드러날 경우 Ni 분말들 사이의 전자의 이동을 막아 전극의 중요한 요소인 전기전도도를 떨어뜨려 전지의 성능에 나쁜 영향을 미치게 된다. Fig. 3b는 Al₂O₃(2-3 μ m)에 담지법으로 51 wt%의 Ni를 담지시켜 cold pressing을 거친 Ni/Al₂O₃ 순수 담지 전극의 모습이다. 담지법으로 제조된 Ni/Al₂O₃ 전극은 Ni/Al₂O₃ 분말들의 소결현상은 잘 보이지 않고 Al₂O₃을 중심으로 동그란 형태로 분산되어 있음을 알 수 있다. 기공크기는 일반적인 Ni base 전극의 2-3 μ m에 비해 낮음을 알 수 있는데 이는 Al₂O₃가 기본물질들을 형성하여 Ni 분말들의 소결현상이 잘 일어나지 않기 때문이다. 위 전극의 경우, 상대적으로 입자크기가 큰 Ni 분말로 제조한 전극과 달리 소성온도를 조절하는 방법보다는 성형압력의 조절이나 다른 물질의 첨가 등이 기공을 조절에 유리할 것으로 생각된다. 이와 같은 Ni/Al₂O₃ 전극은 Al₂O₃ 표면에 Ni가 잘 분산, 담지되어 있으므로 Fig. 3a의 전극처럼 Al₂O₃ 분말이 Ni에서의 전자의 흐름을 방해하지 않아 전극 성능에 민감한 영향을 미치지 않고, 미세한 Ni 분말들의 넓은 표면적으로 인해 전극의 촉매적 활성에 좋은 결과를 가져올 것이다.

Fig. 4는 담지법을 이용하여 제조된 Ni 함량에 따른 Ni/Al₂O₃ 분말만으로 전극의 형태로 성형한 후 SEM 사진을 얻어낸 결과이다. 우선 Ni(19%)/Al₂O₃의 경우, Al₂O₃ 분말의 높은 무게비로 인해 소결이 잘 이루어지지 않아 불균일한 큰 기공이 존재함을 알 수 있었고 이로 인해 실험시 파손이 쉽게 일어남을 확인하였다. Ni(35%)/Al₂O₃과 같이 Ni의 담지량이 증가한 경우, 기공의 크기가 일정해지고 Al₂O₃ 위에 Ni가 골고루 담지되고 있음을 알 수 있다. 그러나 아직 Al₂O₃의 일부 표면이 드러나 있는 것을 볼 수 있다. Ni(51%)/Al₂O₃ 전극은 둥근 형태의 Ni 분말이 고른 분포를 보이며 기공들도 일정하게 분포되어 있다. 또한 Al₂O₃ 분말 위에 미세한 Ni 분말들이 일정한 두께로 담지되어 전체적인 Ni/Al₂O₃ 분말들의 크기가 고름을 알 수 있다. Ni(64%)/Al₂O₃의 경우엔 Ni의 담지에 의한 분산효과가 사라지고 Ni/Al₂O₃ 분말사이의 소결현상이 일어난 것으로 보이며 기공도 많이 사라지고 있다. 이와 같이 Ni의 무게비가 늘어남에 따라 원형의 미세한 Ni 분말들이 Al₂O₃에 골고루 담지됨을 알 수 있었고 64%정도의 Ni 담지시에는 도리어 Ni/Al₂O₃ 분말의 크기가 불균일해지며 전극의 소

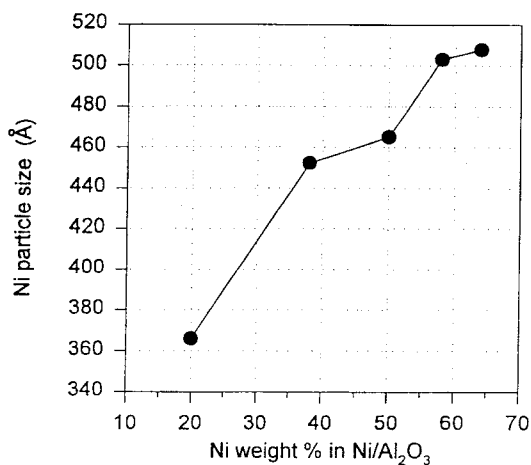


Fig. 5. Effect of Ni loading on the particle size of Ni for Ni/Al₂O₃ anodes.

성후 기공도 많이 손실됨을 보였다.

Fig. 5는 XRD로부터 구한 Ni/Al₂O₃의 Ni 담지량에 따른 Ni 입자크기의 변화를 나타낸 것이다. 처음 20-40% 사이의 담지량에선 입자크기가 360Å에서 460Å까지 급격한 증가를 보여 Ni 입자가 Al₂O₃ 위에 고루 담지되지 않고 도리어 이미 Al₂O₃ 표면 위에 존재하던 Ni 입자들이 담지과정이나 소결을 통하여 서로 뭉친 결과로 보이며, 40%이상의 담지량에서는 입자크기가 450-520Å로 완만히 증가하며 입자간의 소결효과는 줄어들고 Al₂O₃ 위로의 담지가 잘 이루어지고 있음을 알 수 있다. 이를 SEM 사진의 결과와 비교하여 보면 Ni의 담지량 40%이상에서 입자의 크기는 안정되기 시작하여 50%근처에서 가장 적합한 전극의 형태를 보인다고 할 수 있다. Fig. 6은 XRD line broadening을 이용한 Scherrer 방정식을 통하여 Ni 입자의 크기를 계산한 후, Ni/Al₂O₃의 무게(g)당 Ni의 표면적을 계산하여 얻은 결과이다. Ni 담지량에 따라 Ni의 표면적도 같이 증가함을 확인할 수 있다. 이와 같은 실험결과들로부터 50%의 Ni이 Al₂O₃에 담지되었을 경우, 고른 담지상태와 함께 충분한 Ni 표면적을 가져 담지 상태만을 고려할 때, 이 구간의 담지량이 최적인 것으로 판단된다.

3-2. 담지 전극의 Creep 저항성

Fig. 7은 순수 Ni 전극, Ni과 Al₂O₃를 물리적으로 혼합한 Ni-Al₂O₃,

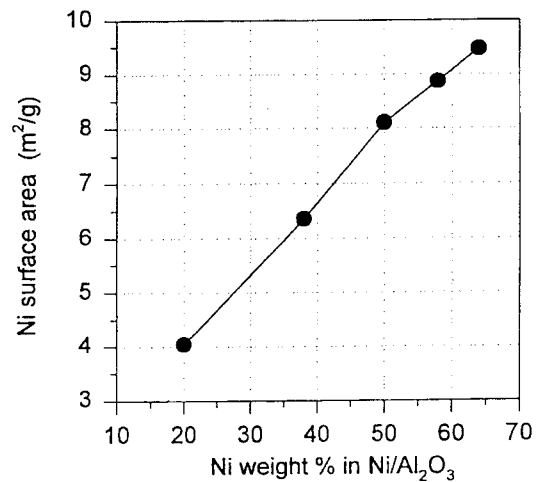


Fig. 6. Effect of Ni loading on the active surface area of Ni for Ni/Al₂O₃ anodes.

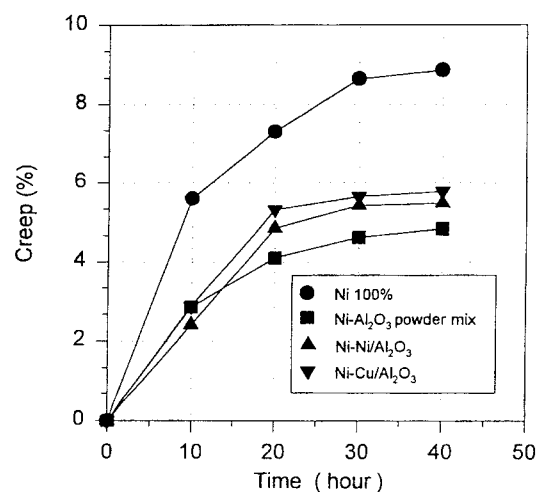


Fig. 7. Creep % change of Ni base anodes with time.

(Al_2O_3 : 10 wt%) 전극과 함께, Ni와 Ni/ Al_2O_3 혼합제조 전극[Ni-Ni(51 %)/ Al_2O_3 , Al_2O_3 : 10 wt%]과 전도도의 향상을 위해 담지된 Cu가 포함된 Ni-Cu(51 %)/ Al_2O_3 (Al_2O_3 : 10 wt%) 전극의 creep 저항성을 비교 실험한 결과이다. 순수 Ni의 경우 고압의 환경으로 인하여 10%에 가까운 두께의 변화를 보여 실제 MCFC 작동시 전극의 파손이나 변형 등의 가능성이 높은 것으로 나타났다. 반면 creep 저항성을 향상시킬 수 있다고 알려진 Al_2O_3 가 첨가된 나머지 세 전극은 5% 근처까지 creep이 일어난 후 두께의 변화가 안정되는 결과를 보였다. Ni-Cu/ Al_2O_3 의 경우 적은 양의 Cu가 전극에 포함되어 있음에도 불구하고 Ni-Ni/ Al_2O_3 보다 creep 저항성이 낮아 Cu를 anode의 주 물질로 사용하려는 시도에 앞서 Cu의 creep 저항성 문제 해결이 선행되어야 할 것으로 보인다. 또한 Ni- Al_2O_3 전극이 creep면에서 가장 우수한 결과를 보였는데 Ni-Ni/ Al_2O_3 전극에도 같은 양의 Al_2O_3 이 첨가되어 있지만 비슷한 creep 저항성을 가지지 못한 이유는 Al_2O_3 위에 담지되어 있는 미세한 Ni 분말들이 같이 섞여진 3-5 μm 의 큰 분말들과 압력에 의한 소결이 일어나 전체 입자들 간의 간격이 줄어들었기 때문으로 사료된다.

3-3. 담지 전극의 전기전도도 특성

Fig. 8은 Ni과 Ni/ Al_2O_3 의 혼합전극인 Ni-Ni/ Al_2O_3 전극에서 Al_2O_3 의 무게비에 따른 electric resistance의 그래프이다. Ni-Ni/ Al_2O_3 전극에서의 Al_2O_3 무게비의 감소에 따라 electric resistance가 일정하게 감소함을 보여 Ni이 담지되어 있더라도 Al_2O_3 의 첨가에 따른 전기전도도의 저하는 불가피한 것으로 생각된다.

Fig. 9는 Al_2O_3 무게비를 10%으로 고정했을 때의 Ni의 담지량에 따른 Ni-Ni/ Al_2O_3 전극의 electric resistance를 나타낸 것이다. 전체적으로 담지량이 증가함에 따라 electric resistance가 감소하고 있다. 결국 담지법을 사용할 경우 전기전도도의 많은 향상이 이루어짐을 알 수 있다. 이는 Ni이 Al_2O_3 표면에 고르게 분산, 담지되어, Al_2O_3 분말이 Ni 입자사이의 전자의 흐름을 방해하는 현상이 많이 개선되었기 때문이다.

전기전도도의 향상을 기대하며 Ni-Ni/ Al_2O_3 과 같은 방법으로 제조한 51%의 Cu가 담지된 Cu/ Al_2O_3 와 Ni 분말의 혼합 전극(Ni-Cu/ Al_2O_3 , Al_2O_3 : 10 wt%)은 0.108 $\Omega\text{-cm}$ 의 electric resistance를 보여 Ni-Ni/ Al_2O_3 전극에 비해(0.076 $\Omega\text{-cm}$) 전도도가 떨어지는 결과를 보였는데, 이는 담지된 Cu 입자의 크기가 상대적으로 커서(50% 담지시 Ni: 463 Å, Cu: 947 Å), Al_2O_3 의 표면이 겹으로 드러날 확률이 높으며 혼합된 순수 Ni 분말과의 접촉면적도 줄어든 결과로 생각된다.

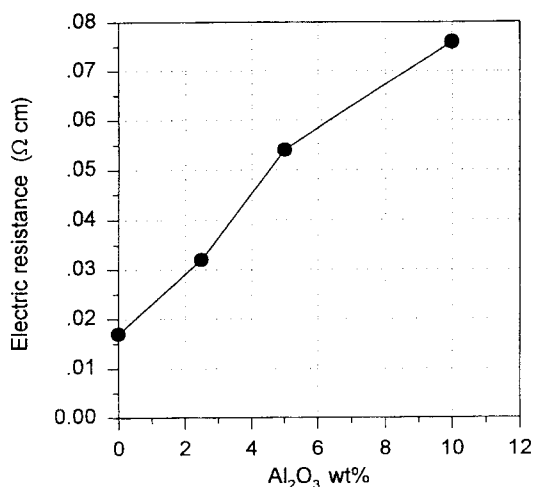


Fig. 8. Effect of Al_2O_3 wt% on electric resistances of Ni base anodes.

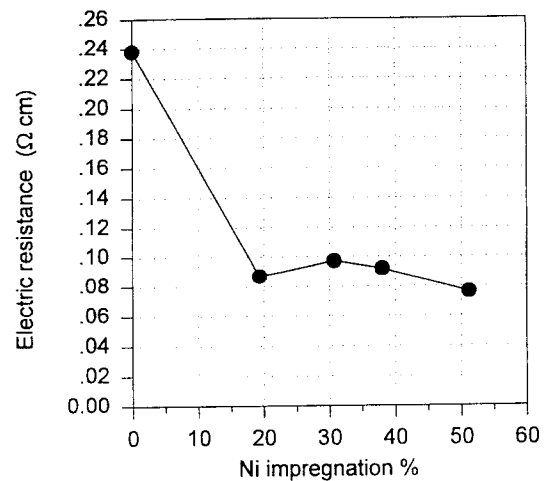


Fig. 9. Effect of Ni impregnation % on electric resistances of Ni base anodes.

3-4. 담지법으로 제조한 Ni-Ni/ Al_2O_3 , Ni-Cu/ Al_2O_3 전극들의 성능 실험

새로운 담지법으로 만들어진 Ni-Ni/ Al_2O_3 , Ni-Cu/ Al_2O_3 전극들의 성능을 시험해 보기 위해 O.C.V에서 140 mV까지 음분극시킨 Linear Voltamogram(L.V) curve를 그려보았다. Fig. 10은 Ni-Ni(51 %)/ Al_2O_3 에서 Al_2O_3 의 무게비를 5, 10%으로 변화시켜서 구한 L.V curve이다. 우선 담지되어 있지 않은 Al_2O_3 분말을 10%의 무게비로 Ni분말과 섞어서 제조한 Ni- Al_2O_3 전극의 경우, 음분극시 전류밀도의 증가추세가 서서히 감소하고 있는 반면 Ni만으로 제조된 Ni 100% 전극과 Ni-Ni/ Al_2O_3 (5 wt%), Ni-Ni/ Al_2O_3 (10 wt%) 전극들은 일정하게 전류밀도가 증가하고 있다. 음분극값이 일정한 상태에서의 전류밀도가 클수록 전지의 성능이 우수한 것이라고 볼 때, Ni- Al_2O_3 전극의 경우는 다른 전극들에 비해서 성능이 크게 떨어짐을 알 수 있다. 이는 앞의 SEM 사진과 전도도 측정의 결과에서 나타난 것과 같이 Al_2O_3 분말이 전극에서의 원활한 전자의 이동을 막아 전극의 전기전도성이 크게 손실되었기 때문이다. 이러한 경향은 Ni-Ni/ Al_2O_3 전극에서도 나타나는데 Al_2O_3 의 무게비가 감소할수록 전류밀도가 Ni 100% 전극에 거의 접근함을 보이고 있다. 하지만 같은 10% 무게비의 Al_2O_3 분말이

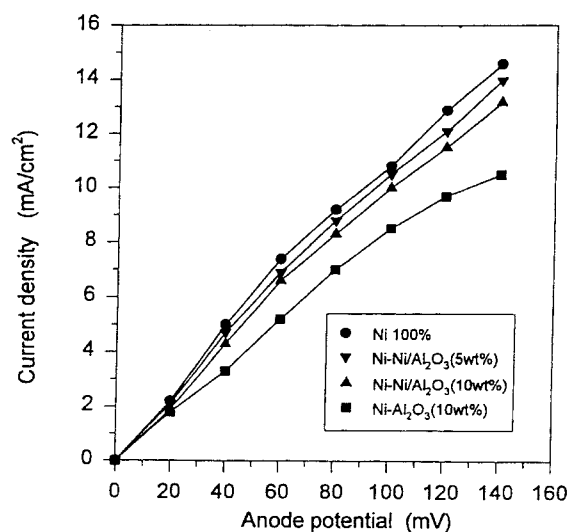


Fig. 10. Effect of Al_2O_3 wt% on Linear voltamogram of Ni-Ni/ Al_2O_3 anodes.

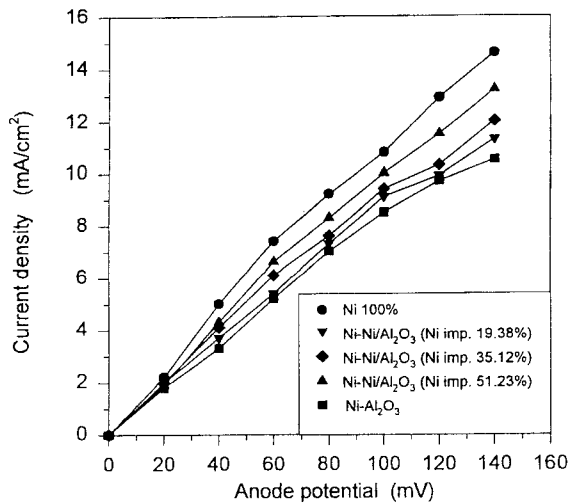


Fig. 11. Effect of Ni impregnation % on linear voltamogram of Ni-Ni/Al₂O₃ anodes.

섞여 있는 Ni-Al₂O₃ 전극과 Ni-Ni/Al₂O₃ 전극을 비교해 보면 제조된 Ni-Ni/Al₂O₃ 전극에서 많은 성능의 향상이 이루어짐을 알 수 있다. Fig. 11은 Al₂O₃ 무게비를 10 %로 잡았을 때의 Ni의 담지량에 따른 Ni-Ni/Al₂O₃ 전극들의 L.V curve이다. Ni의 담지량이 증가함에 따라 전극의 성능이 향상되고 있으며 이는 담지량이 증가할 때, 담지된 Ni의 입자크기가 크게 증가하지 않은 상태에서 그 양은 증가하였으므로 Ni-Ni/Al₂O₃ 전체의 Ni 표면적, 즉 수소 산화 활성 면적이 증가하였기 때문으로 생각된다. 하지만 전도도 측정시 높은 수치를 보이던 19 % 담지 전극은 51 % 담지 전극에 비해 낮은 수치를 보이는데 이는 전도도가 anode 성능에 중요한 변수이긴 하나 성능과 일정하게 비례하지 않으며, 어느 정도의 전도도를 가진 경우엔 전극의 수소 활성면적이 더 중요한 변수가 되기 때문으로 추측된다.

다음으로 Ni보다 전도도가 높은 것으로 알려진 Cu를 Al₂O₃에 담지한 후, Ni와 혼합 제조된 Ni-Cu/Al₂O₃ 전극 성능을 평가해 보았다. Fig. 12에서 Cu를 담지한 경우에도 Ni-Al₂O₃ 전극에 비해 높은 전류 밀도를 가지며 Ni 담지 경우와 마찬가지로 Al₂O₃의 무게비가 감소할수록 Ni 100 % 전극의 성능에 접근하는 결과를 보였다. Fig. 13은

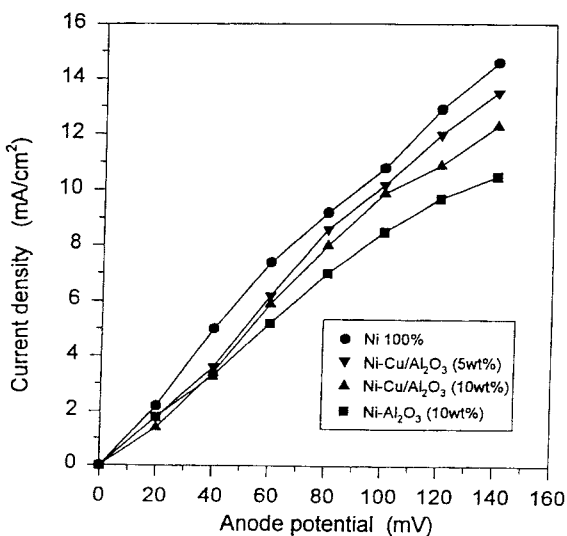


Fig. 12. Effect of Al₂O₃ wt% on linear voltamogram of Ni-Cu/Al₂O₃ anodes.

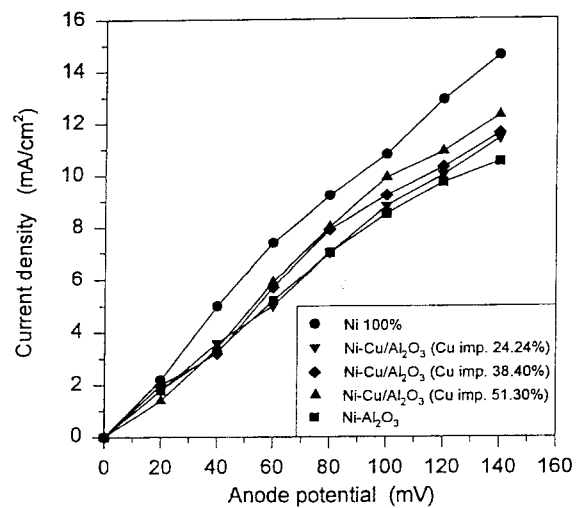


Fig. 13. Effect of Cu impregnation % on linear voltamogram of Ni-Cu/Al₂O₃ anodes.

Table 1. O.C.V and current density at 100 mV overpotential for various Ni base anodes

Ni base anode	O.C.V(V)	Current density(mA/cm ²) at 100 mV overpotential
Ni-Ni(51 %)/Al ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ : 10 wt%	-1.172	10.0
Ni-Cu(51 %)/Al ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ : 10 wt%	-1.166	9.8
Ni-Al ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ : 10 wt%	-1.161	8.5
Ni	-1.175	10.8

Cu 담지량을 달리한 전극의 L.V curve로 역시 Cu 담지량이 증가할수록 성능이 향상됨을 알 수 있다.

앞의 결과들을 Ni 전극, Ni-Al₂O₃ 전극의 결과와 비교하여 Table 1에 정리하였다. 담지법으로 만들어진 Ni-Ni/Al₂O₃ 전극이 Ni-Al₂O₃ 전극에 비해 많은 성능의 향상을 가져왔으며, 반면 Ni-Cu/Al₂O₃ 전극의 성능은 상대적으로 낮은 수치를 보이는데 이는 Ni-Cu/Al₂O₃의 낮은 전도도에서 기인하는 것으로 사료되며 이를 해결하기 위해선 Cu의 담지시 Cu가 좀더 고르게 분산될 수 있도록 하는 전극 제조 방법의 개선이 필요할 것이다.

이와 같이 creep 저항성과 전극 성능면에서 가장 좋은 결과를 나타낸 Ni-Ni(51 %)/Al₂O₃ 전극은 Ni이 담지된 Al₂O₃ 부분이 앞의 SEM 사진에서 확인된 바와 같이 Al₂O₃ 위의 Ni이 고르게 담지되어, Al₂O₃의 존재로 인한 전기전도도의 손실이 줄었고, 담지된 Ni의 미세한 입자로 인해 수소 활성 표면적이 증가하여, Al₂O₃ 혼합 전극 제조에 따른 전극 성능저하를 제한할 수 있었다. 본 실험에 사용된 이러한 새로운 전극의 제조 방법은 Iacovangelo[6]에 의한 무전해도금보다 Ni의 활성면적 증가면에서 유리할 것으로 사료된다.

따라서 앞으로 제조방법의 개선을 통해 Ni/Al₂O₃ 만으로의 전극이 현실화될 경우, 보다 향상된 creep 저항성을 보이면서 같은 무게의 Ni 전극보다 더 높은 활성을 보이는 전극의 개발이 가능할 것으로 예상된다.

4. 결 론

용융탄산염 연료전지의 anode를 Al₂O₃ 위에 Ni을 담지하는 방법을 이용하여 제조, 실험한 결과, 아래와 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) Al_2O_3 의 첨가는 Ni 전극의 creep 저항성을 향상시켜 주었으며 일정 시간이 지남에 따라 creep 정도는 둔화되는 현상을 보였다.

(2) Ni 담지법을 통하여 제조된 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 전극의 경우, Ni의 담지량이 50% 정도에 다다랐을 때 가장 고른 담지가 이루어짐을 알 수 있었으며 활성 표면적의 증가는 둔화되는 경향을 보여 최적의 담지 조건임을 알 수 있었다.

(3) Ni 담지량이 증가할수록 Ni-Ni/ Al_2O_3 anode의 전도도는 증가하였으며, 전체적으로 담지법으로 제조된 anode가 Ni- Al_2O_3 물리적 혼합 anode에 비해 우수한 전도도를 나타냈다. Cu의 전기전도도 상승 효과를 예상한 Ni-Cu/ Al_2O_3 전극은 기대에 미치지 못하는 전도도를 보였으며 그 원인은 담지된 Cu 입자의 크기가 커서, Cu와 Ni 입자 사이의 전자의 흐름이 원활치 못했기 때문으로 생각된다.

(4) 반쪽전지 실험결과, 담지법으로 제조된 Ni-Ni/ Al_2O_3 전극이 Ni 100% 전극에 가까운 성능을 보여, 상대적으로 안정된 creep 저항성과 향상된 전기전도도를 가진 새로운 Ni 담지 Al_2O_3 전극이 대체전극으로의 높은 가능성을 지님을 알 수 있었다.

(5) 여러 anodes의 전도도와 전극 반응성의 결과들로부터 전기전도도가 성능에 큰 영향을 미치는 주된 요인임을 알 수 있으나 이 밖에도 촉매적 활성, 활성 표면적, 기공률 등이 복합적으로 성능에 영향을 미치고 있는 것으로 사료된다.

감 사

본 연구는 과학기술처가 지원하는 G7 project의 일환으로 수행되었으며, 연구비를 지원해 주신 한전기술연구원에 감사드립니다.

참고문헌

1. Oh, I.H., Yoon, S.P., Lim, T.M., Nam, S.W., Hong, S.A. and Lim, H.C.: *Denki Kagaku*, **64**(6), 497(1996).
2. Oh, I.H., Yoon, S.P., Lim, T.M., Nam, S.W. and Hong, S.A.: *HWAHAK KONGHAK*, **35**, 255(1997).
3. Iacovangelo, C.D.: Proceedings of Symposium on Molten Carbonate Fuel Cell Technology, 372(1984).
4. Lessing, P.A., Miller, G.R. and Yamada, H.: *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 1538(1986).
5. Johnson, D.L.: EPRI, EM-624 Project 371-1(March 1978).
6. Iacovangelo, C.D.: *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 410(1986).
7. Iacovangelo, C.D.: *ibid*, **133**, 280(1986).
8. Takeuchi, M. and Okada, H.: 1990 Fuel Cell Seminar, Coutesy Associates, Phoenix, Arizona, 231(November 1990).
9. Okada, H., Iwase, Y., Takeuchi, M. and Nishimura, S.: *Denki Kagaku*, **9**, 785(1992).
10. Yamamasu, Y.: Proceedings of the International Fuel Cell Conference, NEDO, Makuhari, Japan, 161(1992).
11. Plomp, L.: 1990 Fuel Cell Seminar, Coutesy Associates, Phoenix, Arizona, 310(November 1990).
12. Ong, E.T. et al: 1990 Fuel Cell Seminar, Coutesy Associates, Phoenix, Arizona, 314(November 1990).
13. Hoshino, K. and Okada, H.: Proceedings of the International Fuel Cell Conference, NEDO, Makuhari, Japan, 169(1992).