

# 용융탄산염형 연료전지 전극의 미세구조와 특성

논문  
8-5-1

## (Characteristics and Microstructure of MCFC Electrode)

김귀열\*, 엄승욱\*

(Gwi-Yeol Kim, Seung-Wook Eom)

### Abstract

In this paper, the anode for molten carbonate fuel cell have been prepared by doctor blade method and microstructure, pore distribution, sintering test of the electrode were investigated.

Component analysis were done by Scanning Electron Micrograph, porosimeter and sintering test apparatus.

As a result, median pore size was 11 $\mu$ m order at the major specimen and porosity was about 70%. And thickness loss of the electrode was 1.5% at Ni-10Co anode after sintering test.

**Key words(중요용어)** : Molten Carbonate Fuel Cell(용융탄산염형 연료전지), Microstructure(미세구조), Porosity(기공도), Creep(변형), Sintering(소결)

### 1. 서론

지난 석유위기와 걸프전쟁을 통해서도 느낀 바와 같이 에너지의 해외 의존성으로 부터 탈피는 국가적으로 중요한 문제이며, 새로운 에너지원은 국민들에게 대단한 관심을 부각시킨다.

연료전지는 공급된 연료가 갖는 화학에너지를 전기에너지로 직접 변환하는 화학발전 장치이며, 반응물질을 전지내에 축적하여 전기를 만드는 1차 전지(건전지 등)나 2차전지(축전지 등)과는 달리 반응물질의 공급이 계속되는 한 전기를 발생한다.<sup>1), 2)</sup>

연료전지 발전 시스템은 발전효율이 높을 뿐만 아니라 배열을 이용하여 복합발전, 열병합등을 행하는 것에 의하여 총합효율을 한층 향상시킬 수 있으며, 환경 영향 물질의 배출이 극히적고, 또한 천연가스, 석유, 메탄올, 석탄가스등의 다양한 연료를 사용할 수 있는 특징이 있다.<sup>3), 4)</sup>

용융탄산염형 연료전지는 인산형 연료전지에 이어 제 2세대 연료전지라 불리며, 발전효율이 외부 개질형에서 45~55%, 내부 개질형에서는 60%정도이다. 또 작동온도가 650 $^{\circ}$ C 전후로 높기 때문에 수

백 MW급의 대용량 변전소용으로 생각해 볼수 있다.<sup>5)</sup>

또 현재 연구 개발이 진행되고 있는 석탄가스화 공정과 조합한, 대용량의 석탄가스화 복합 발전소로도 유망하다.

더욱 내부 개질형 등에 의한 수 100kW ~ 수 MW급의 시스템에 대하여도, 배열온도가 높으므로, 대용량의 냉난방 부하 등으로 열병합이 가능한 분산 배치형 발전소나 민생용 열·전 병합용, 공장내의 공정 가열용 등으로서도 유망하다.

전지의 대면적화·적층화·주변의 시스템화 기술과 더불어 장수명화에 대한 연구는 용융탄산염형 연료전지의 실용화를 위해서 해결되어야 할 과제들이다.<sup>5), 6)</sup>

용융탄산염형 연료전지의 전극특성을 향상시키기 위해서, 기공분포, 기공도, 미세구조를 조절한다는 것은 중요하다. 따라서 전극재료는 전지 작동분위기하에서 안정한 재료를 확인하고, 그들의 특성을 평가하는 과정을 통해서 찾아진다.<sup>7)~16)</sup>

본 연구에서는 용융탄산염형 연료전지용 다공성 전극의 제작방법과 그 특성이 연구되었다.

### 2. 사용시료 및 전극제작

#### 2.1. 사용시료

\* : 한국전기연구소 전기재료연구부 전지기술연구팀  
접수일자 : 1993년 12월 27일  
심사완료 : 1995년 5월 11일

용융탄산염형 연료전지의 본체를 개발하기 위해서는 전극의 대면적화, 고성능화가 필수적이며, 본 연구에서는 이와같은 관점에서 전극의 개발에 관심을 가졌다.

전지본체의 장수명화는 구성재료의 안정성(anode의 변형강도, 전해질판의 강도, 열적안정성, 소결방지등)이 대단히 중요하며, cathode용출, separator 부식 및 탄산염 손실등이 주요원인으로 지적되고 있다.<sup>5,18,9)</sup>

전극에서는 연료극의 변형(creep)이나 소결(sintering)을 억제하는 것이 중요하며, Ni 다공질 소결관을 기본으로 Al, Mg, La, Zr등 제2원소의 첨가가 효과적이다.<sup>9,14,15)</sup>

따라서 전극재료인 Ni의 내식성, 소결, 변형등은 큰 문제로 대두되고 있으며, 대체재료의 해결은 MCFC(Molten Carbonate Fuel Cell)의 실용화에 대한 선결과제이다.

한편 이 대체재료에 의해 형성되는 전극은 세공구조와 세공분포가 전지 성능에 직접적인 영향을 미친다.

전극의 제조에는 기본재료로서 사용된 Ni 분말은 bulk density : 0.45~0.6[g/cm<sup>2</sup>], average particle size : 2.6~3.4[ $\mu$ m]이며, 입자모양이 long fibrous chains 의 형태인 carbonyl-nickel 분말로서 INCO. Cor.의 grade 255을 사용하였다. 이외에 Cr (325 mesh, Aldrich Chemical Company, Inc.), Co (Fluka AG), Al (국산화학 (주)), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Junsei Chemical Co.,Ltd), MgO (화광순약 (주)) 및 결합제로 Polyvinyl Butyral (Aldrich Chemical Company, Inc.). 가스제로는 Polyethyleneglycol (Aldrich Chemical Company, Inc., MW 3400), 해교제로는 Oleic Acid (Shinyo pure chemical co.,LTD.)등 모두 특급 시약을 적정비율로 혼합하여 사용하였고, 기포 제거제로 n-Octyl Alcohol (Junsei Chemical Co., Ltd)을 소량 첨가하여 사용하였다.

그리고, 표 1 에서는 doctor blading 방법에 의하여 제작된 각 전극의 조성비 관계를 나타내고 있다.

## 2.2. 전극제작

전극제작은 doctor blading, hot pressing 및 cold pressing 방법 등 다양한 방법이 개발되어 사용하고 있으나, 본 연구에서는 앞으로 대량 생산화에 적합하고 범용되고 있는 doctor blading법을 사용하여 표 1에 표시된 조성비에 따라 wt%별로 구분하여 제작하였다.

표 1. 각 전극의 조성비

Table 1. Specimens of Electrode

| specimen | materials & contents (wt%) |    |    |    |                                |                    |        |
|----------|----------------------------|----|----|----|--------------------------------|--------------------|--------|
|          | Ni                         | Cr | Co | Al | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | LiAlO <sub>2</sub> | Co-MgO |
| S-1      | 100                        |    |    |    |                                |                    |        |
| S-2      | 90                         | 10 |    |    |                                |                    |        |
| S-3      | 90                         |    | 10 |    |                                |                    |        |
| S-4      | 95                         |    |    | 5  |                                |                    |        |
| S-5      | 95                         |    |    |    | 5                              |                    |        |
| S-6      | 90                         |    |    |    |                                | 10                 |        |
| S-7      | 90                         |    |    |    |                                |                    | 10     |

먼저 에탄올 용매속에서 Ni, binder, 가스제등을 용해시킨다음, ball mill에서 약 10시간동안 혼합하였다. 그리고, 강도보강을 위해서 금속망 (metal mesh) 를 사용하고, 폴리에틸렌 필름위에 slurry를 coating 한 후 실온에서 1차건조를 하였고 이어서 600[ $^{\circ}$ C]의 건조로에서 2차 건조를 시킨 다음, 다시 H<sub>2</sub> 분위기에서 900[ $^{\circ}$ C]의 온도를 유지하면서 15분간 소결을 하여 다공성 전극을 제작하였다.

한편, 그림 1에 용융탄산염형 연료전지 전극을 제작하는 공정도를 나타낸다.

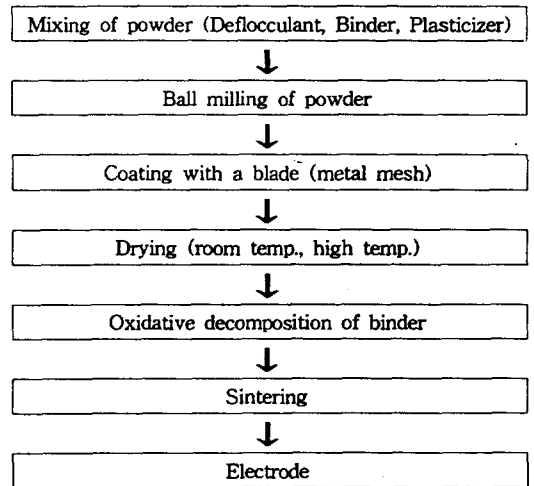


그림 1. 전극의 제작 공정도

Fig. 1. Fabrication of electrode by the doctor blading

3. 실험결과 및 고찰

3-1. 기공분포도 평가

여러가지 조건에 의해 제작된 전극의 특성을 파악하기 위해서 porosimeter (Poresizer 9310. Micromeritics Instrument Corp.)를 이용하여 기공의 크기, 기공분포를 고찰하였다.

그림2는 표 1 에 나타낸 바와같이 순수 Ni전극을 비롯하여 다양한 제2의 금속을 첨가하여 7종류의 전극을 제작하여 각 전극의 기공도를 나타내고 있는데 대부분의 전극들은 적정기공도 60[%]이상을 나타내므로 우수한 기공도를 표시한다.

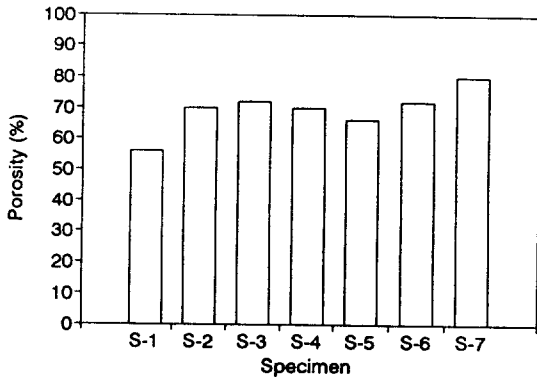


그림 2. 각 전극의 기공도  
Fig. 2. Porosity of electrodes

한편 그림3은 각 전극들을 소결하기 전에 실내에서 60시간 정도 장시간 건조후에 소결한 전극들의 기공도를 나타내고 있으며, Ni-LiAlO<sub>2</sub>전극을 제외한 전극들의 기공도는 증가하므로 실내에서 장시간 건조하는 것이 우수한 기공도를 나타내는

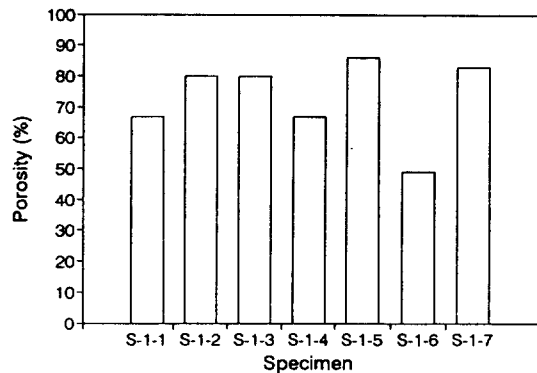


그림 3. 장시간 건조후의 전극 기공도  
Fig. 3. Porosity of electrodes after long dry

것으로 생각된다. 그리고 그림 4는 각 전극의 소결 시험후에 기공도의 변화를 나타내는데, 대부분의 시편들은 기공도의 감소가 10[%]이상 일어남을 알 수 있다.

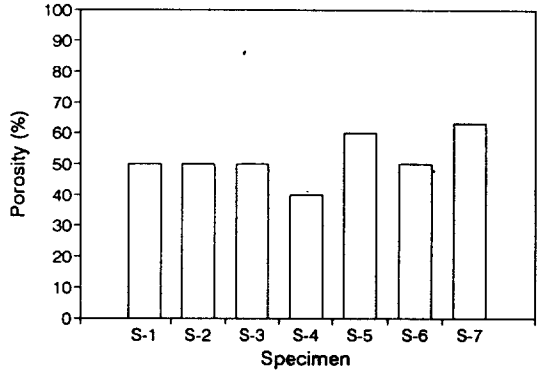


그림 4. 각 전극에서 sintering test 후의 기공도  
Fig. 4. Porosity of electrodes after sintering test

그림 5, 6은 Ni-10Cr, Ni-5Al전극의 기공 분포도를 알아보기 위해서 porosimeter를 사용하여 관측한 기공분포도를 나타낸다.

그리고, 표 2에 각 전극에서 측정된 기공크기를 나타내고 있는데 median pore diameter(area)은 11 μm 전후임을 알 수 있으며, 실내에서 장시간 건조할 수록 median pore diameter와 average pore diameter는 그 크기가 줄어들어 특성이 향상됨을 알 수 있다.

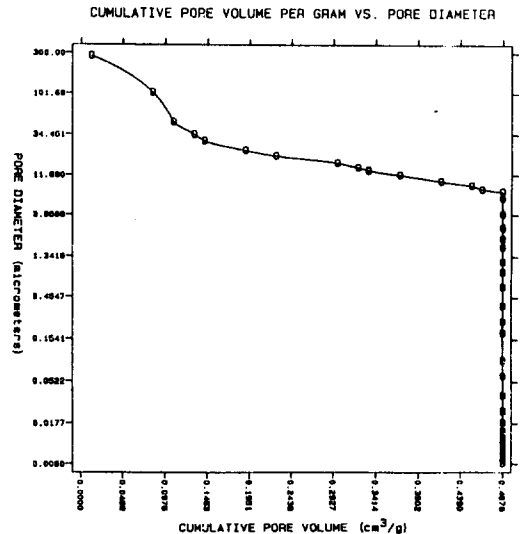


그림 5. Ni - 10Cr 전극의 기공 분포도  
Fig. 5. Pore diameter of Ni - 10Cr electrode

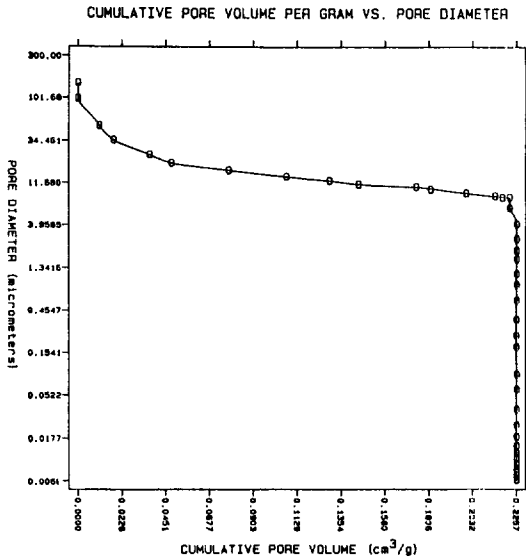


그림 6. Ni - 5Al 전극의 기공 분포도  
Fig. 6. Pore diameter of Ni - 5Al electrode

한편, Doctor blade 로 제작한 전극의 기공율을 알아보기 위해서, 수분흡수법으로 측정을 하였다. 즉 open pore가 완전히 물을 흡수하였을때 전극의 중량에 대한 흡수량의 비를 표시하는 방법으로서 다음식에 의해서 계산하였다.

$$\text{기공율}(\%) = \frac{W_3 - W_1}{W_3 - W_2} \times 100$$

단,

$W_1$  : 건조된 시편의 무게(g)

$W_2$  : 물을 함유한 시편의 수중에서 무게(g)

$W_3$  : 물을 함유한 시편의 공기중에서 무게(g)

### 3-2. 미세구조 (SEM)평가

사진 1~6은 전자주사현미경(Scanning Electron Microscope : A KASHI DS- 130C)을 사용하여 전극의 미세구조를 관찰한 것이다.

사진 1,2은 제작된 전극중에서 Ni-10Cr, Ni-5Al 전극의 표면을 관찰한 것이며, 기공의 크기는 MCFC 연료극용 전극으로 적합한 크기를 갖고 있는 것으로 생각된다.<sup>13), 14)</sup> 그리고 사진 3,4는 실 내에서 60시간 건조후 소결한 전극들을 관찰한 것으로 사진 1,2과 큰 차이가 없는 것으로 사료된다.

또한 소결시험후에 각 전극들을 관측한 것이 사진 5,6인데, 여기에서도 앞의 미세구조와 유사한 형태를 유지하고 있으며, MCFC 전극용으로 우수한 기공지름 3-7 $\mu\text{m}$ 기공크기를 나타내는 것으로

## 표 2. 각 전극의 기공 크기

Table 2. Pore diameter of electrodes

| Specimen | Median pore diameter (volume) $\mu\text{m}$ | Median pore diameter (area) $\mu\text{m}$ | Average pore diameter (4V/A) $\mu\text{m}$ |
|----------|---|---|--|
| S-1      | 17.8  | 10.6                                      | 13.7                                       |
| S-2      | 18.6  | 12.0                                      | 17.7                                       |
| S-3      | 15.9  | 10.0                                      | 13.0                                       |
| S-4      | 13.2  | 11.0                                      | 13.3                                       |
| S-5      | 17.4  | 12.8                                      | 17.3                                       |
| S-6      | 17.5  | 11.0                                      | 14.6                                       |
| S-7      | 15.3  | 12.1                                      | 15.6                                       |
| S-1-1    | 17.4  | 9.8                                       | 13.5                                       |
| S-1-4    | 13.9  | 10.1                                      | 11.4                                       |

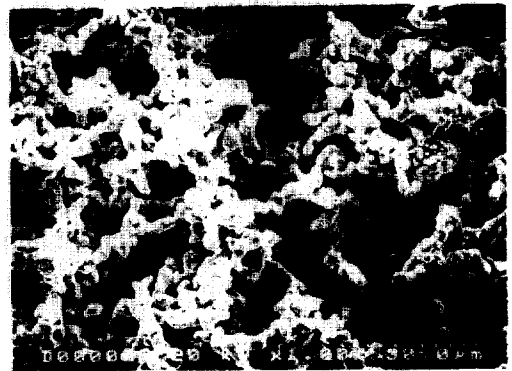


사진 1. Ni - 10Cr 전극의 전자현미경 사진  
Photo.1. SEM of Ni - 10Cr electrode

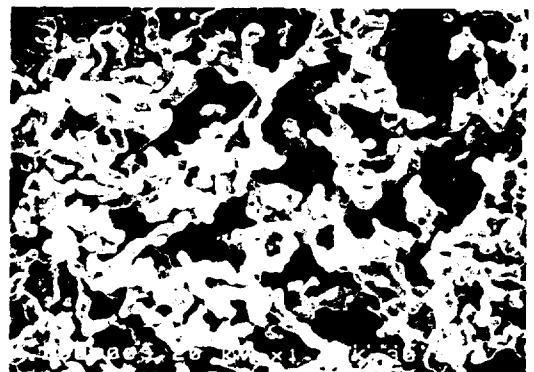


사진 2. Ni - 5Al 전극의 전자현미경 사진  
Photo.2. SEM of Ni - 5Al electrode

알 수 있다.

### 3-3. 소결시험 평가

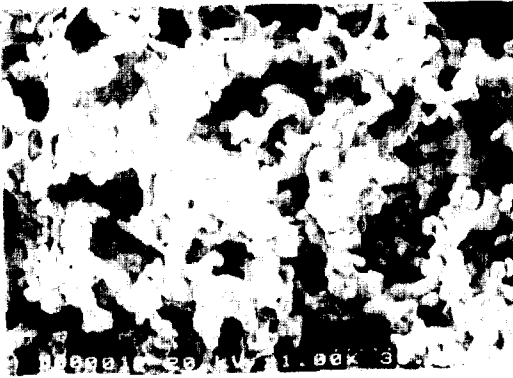


사진 3. 장시간 건조후 Ni - 10Cr 전극의 전자현미경 사진

Photo. 3. SEM of Ni - 10Cr electrode after long dry

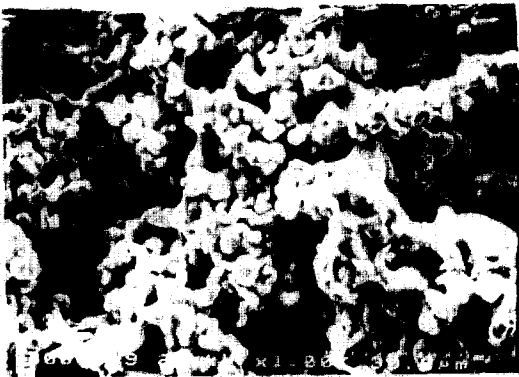


사진 4. 장시간 건조후 Ni - 5Al 전극의 전자현미경 사진

Photo. 4. SEM of Ni - 5Al electrode after long dry

연료극에서는 Ni 분말을 진공중, 혹은 수소 분위기 중에서 소결한 Ni 다공질체가 사용되고 있지만, 순수한 Ni 분말은 연료전지의 운전중에 소결되기 쉽고, 기공율이 변화하여 전지성능이 열화한다. 이 소결현상을 방지하기 위하여 Ni 에 Cr, Co 등 금속산화물을 첨가한다.

따라서 본 연구에서는 제작된 전극들을 Lindberg furnace를 사용하여 650℃에서 40시간 동안 H<sub>2</sub> 가스를 공급하면서 소결시험을 한 후에 전극들을 끄집어 내어 두께 변화와 표면상태를 관찰하였다.

그림7에서 보는 바와같이 각 전극들은 소결시험 후에 두께 변화가 4[%]미만을 나타내고 있으며,

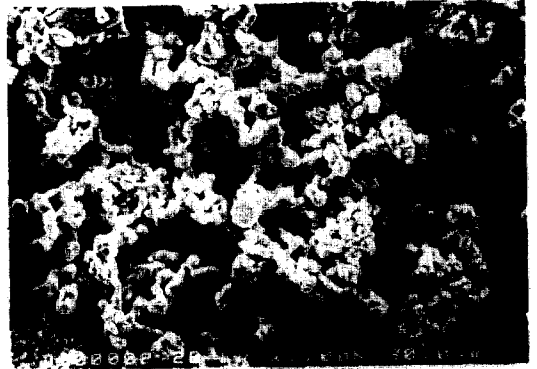


사진 5. Sintering test후 Ni - 10Cr 전극의 전자현미경 사진

Photo. 5. SEM of Ni - 10Cr electrode after sintering test

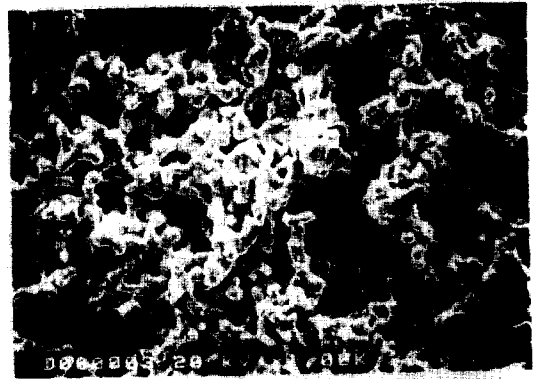


사진 6. Sintering test후 Ni-10Co 전극의 전자현미경 사진

Photo. 6. SEM of Ni-10Co electrode after sintering test

특히 Ni-Co전극은 두께 변화가 최대로 적은 우수한 특성을 표시한다.

따라서, 본 연구에서 제작된 전극들을 실제 운전 조건에서 연속적으로 H<sub>2</sub> 가스를 흘리면서 실험한 결과, 두께 변화율이 양호함을 알 수 있다. 이와 같은 현상은 강도 향상을 위해서 금속망을 전극내에 삽입함으로써 큰 효과가 있는 것으로 사료된다. 한편, 두께 변화율은 아래식과 같다.

$$\text{두께변화율(\%)} = \frac{S_1 - S_2}{S_1} \times 100$$

단,

S<sub>1</sub> : Sintering test전의 두께(mm)

S<sub>2</sub> : Sintering test후의 두께(mm)

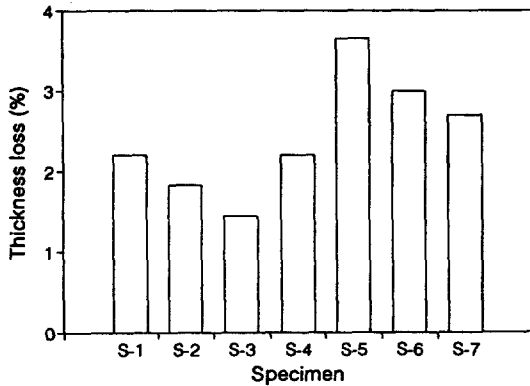


그림 7. 각 전극에서 Sintering test후의 두께 변화율

Fig. 7. Thickness loss of electrodes after sintering test

#### 4. 결 론

용융탄산염형 연료전지의 전극에 관한 연구를 통해서 전극의 제작기술 확립과 미세구조를 관찰하여 다음과 같은 결과를 제시한다.

1. 전극 제작시 전극내에 금속망을 보강함으로써 강도향상과 소결 건조시 변형 변화를 방지할 수 있었다.
2. 각 전극의 기공크기는  $11\mu\text{m}$  전후였으며, 기공도는 70% 정도를 나타내었고, 소결 시험 후에도 50%의 기공도를 나타내어 우수한 전극형태를 유지하였다.
3. 소결 시험후, Ni-10Co 전극에서 1.5%의 두께 감소율을 나타내었다.

#### 참 고 문 헌

1. Keith R. Williams. "An Introduction to Fuel Cells" Elsevier Publishing Co.1966
2. Thomas G. Benjamin et al. "Handbook of Fuel Cell Performance" U.S.D.O.E. 1980
3. T.L Bonds et al. "Fuel Cell Power Plant Integrated Systems Evaluation" E.P.R.I. 1981
4. A.Pigeaud et al. "Corrosion Resistant Materials in MCFC Environment" U.S.Department of Energy. 1984~1986
5. Lawrence J.Degan, "Molten Carbonate Fuel Cell Large Stack Development" General Electric Company. 1980
6. J.Robert Selman et al. "Assessment of Research Needs for Advanced Fuel Cells by the DOE Advanced Fuel Cell Working Group (AFCWG)" U.S Department of Energy. 1985
7. K.Kinoshita. "Effects of Sintering on Porous Fuel cell Electrodes" J. electrochem. soc. 1977
8. A.Gelb et al. "Modeling of Long-Term Decay in the Molten Carbonate Fuel Cell" E.P.R.I. 1982
9. W.D.Pasco. "Some Alternate Fabrication processes for Molten Carbonate Fuel cell Electrolyte Structures", J. Electrochem. soc. 1986
10. A.J.Appleby "Proceeding of the DOE/EPRI Workshop on Molten Carbonate Fuel Cells" E.P.R.I. 1978
11. J.M.King et al. "Molten Carbonate Fuel Cell system Verification and Scale-up E.P.R.I. 1982
12. C.E Baumgartner. "Investigation of Layered Structure for Carbonate Fuel Cells" E.P.R.I. 1983
13. A. Hosoi and T. Iwaki "Molten Carbonate Fuel Cell", Molten Salt, 27, 2, 1984
14. Y. Yamamasu et. al "Development of Electrodes and Electrolyte of MCFC" ibid. 35, 3, 1992
15. R.J.R Remick "Nickel Transport in MCFC Electrolytes" U.S.D.O.E. 1986
16. J.R Selman et al. "Electrode Reaction Mechanisms in MCFC" D.O.E.I.I.O.T. 1989