

MCFC용 anode의 소결 및 creep 특성

윤성필, 오인환, 임태훈, 남석우, 홍성안
화공연구부, 한국과학기술연구원

Sintering and Creep Characteristics of Anodes for Molten Carbonate Fuel Cells (MCFC)

S.P.Yoon, I.-H.Oh, T.H.Lim, S.W.Nam, S.-A.Hong

Division of Chemical Engineering, Korea Institute of Science and Technology

1. 서론

MCFC 개발초기에는 anode 전극재료로서 은(Ag)이나 백금(Pt)을 사용하였으나[1], 이후 전기전도도와 catalytic activity 그리고 가격 면에서 유리한 니켈(Ni)을 많이 사용하고 있다[2]. 일반적으로 anode 전극의 물성으로 3~6 μ m의 기공크기와 50~60%의 기공율이 요구되고 있으며, 또한 650 $^{\circ}$ C 작동온도에서 압력을 받기 때문에 장시간 전지운전에서 anode 전극의 소결 및 creep이 억제되어야만 한다. 이러한 문제점을 극복하기위해 Ni에 소결 및 creep 억제제로 Cr을 첨가하거나[3] 단순히 Al₂O₃나 LiAlO₂ 등의 산화물을 첨가시킨 전극도 연구되고 있으며[4] 현재는 뛰어난 anti-creep성을 나타내는 ODS(oxide-dispersed strengthened)전극에 대하여 많은 연구가 진행되고 있다[5].

본 연구에서는 MCFC용 anode로 가장 널리 사용되고 있는 Ni+10wt.%Cr 전극과 산화물(α -Al₂O₃) 첨가 전극 그리고 합금전극(Ni-10wt.%Cr, Ni-5wt.%Al alloy)들을 제조하여 소결 및 creep 특성을 비교하였다. 또한 Ni+10wt.%Cr anode를 장착하여 5200시간 운전한 전극의 구조적 변화를 관찰하였다. 여기서 +는 Ni과 Cr의 물리적 혼합을 의미하고 -는 Ni과 Cr의 합금을 의미한다.

2. 실험 및 분석방법

본 연구에서는 MCFC용 전극재료로 가장 널리 사용되고 있는 니켈분말(INCO carbonyl-nickel type 255, 미국)을 기본물질로서 사용하였으며 소결 및 creep 억제제로는 크롬(Alfa사, 미국)을 사용하였다. 비교 전극으로는 Ni-10wt.%Cr과 Ni-5wt.%Al 합금분말(Atomize사, 일본)과 α -Al₂O₃(Smitomo사, 일본)첨가 전극을 선택하였다.

대형면적의 전극제조에 적합한 tape-casting방법을 이용하여 전극을 제조하였다. 전극의 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 분석하였고, 기공율과 기공크기는 아르키메데스 법(ASTM C373-72)과 mercury porosimeter(Micromeritics, AUTOPORE II 9220)을 이용하여 측정하였다. 제조된 전극에 대한 소결시험은 650 $^{\circ}$ C, 80%H₂+20%CO₂ 분위기 하에서 압축압력없이 300시간 실험하였고, creep 시험은 650 $^{\circ}$ C, 80%H₂+20%CO₂ 분위기하에서 면압 20kg/cm²로 300시간 실험하였다. Creep 시험후 전극의 두께

변화는 micro-thickness gauge(Mitutoyo No.2046-08, 측정단위 0.01mm)로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Anode의 소결 특성

650°C 온도와 80% H_2 +20% CO_2 분위기하에서 압축압력없이 300시간 소결시험한 결과 Ni+10wt.%Cr 전극, 산화물(α - Al_2O_3) 첨가 전극 그리고 합금전극(Ni-10wt.%Cr, Ni-5wt.%Al alloy)들 모두 기공크기 및 기공율은 거의 변화가 없었다. 그러나 MCFC 전지작동 중에는 압축압력이 가해지기 때문에 소결현상이 가속화될 수 있으며, 이 경우 소결에 의한 전극의 구조적 변형은 creep 현상과 같이 나타나게 된다.

3.2. Ni+10wt.%Cr anode의 creep 특성

그림 1은 니켈로만 제조된 전극과 10wt.%의 크롬을 첨가한 전극에 대하여 기공율 변화에 따른 creep 정도를 비교한 것으로 기공율이 낮을수록 creep 저항성이 높아짐을 알 수 있다. 이때 기공율은 ball mill 시간과 소성온도를 조절함으로써 변화시킬 수 있었다. 또한 creep 억제제로 크롬을 첨가한 경우가 순수한 니켈만을 사용하였을 때보다 월등한 creep 저항성이 있음을 알 수 있다. 니켈에 크롬을 첨가한 경우에 creep이 덜 일어나는 것은 니켈과 크롬 혼합물을 환원분위기에서 소성시킬때 크롬이 니켈로 확산되어 일부가 고용(solid solution)되고 이것이 creep 시험 중에 Ni- Cr_2O_3 로 변환됨으로써 산화물 분산 강화(oxide-dispersed strengthening)효과가 나타났기 때문이다. 크롬은 H_2+CO_2 가스에 포함되어 있는 낮은 분압의 O_2 에 의해서도 쉽게 산화물을 형성한다.

3.3. 합금 anode의 creep 특성

합금분말로 제조한 전극에 대하여 creep 시험한 결과를 그림 2에 나타내었다. 같은 양의 크롬(Cr)을 첨가하더라도 물리적 혼합으로 크롬을 첨가한 경우(Ni+10wt.%Cr)가 화학적으로 혼합된 합금전극(Ni-10wt.%Cr) 보다 낮은 creep 저항성을 나타내었다. 이것은 물리적으로 혼합되는 경우에 니켈과 크롬과의 고용(solid solution)이 덜 형성되기 때문이다. 또한 Ni-5wt.%Al 합금전극의 경우는 전해질을 함침하지 않았을 때 creep 저항성이 비교 전극들 중 가장 우수하였으나 전해질을 함침시켰을 때에는 Ni-10wt.%Cr 합금전극 쪽이 오히려 높은 creep 저항성을 나타내었다.

3.4. Ni+산화물 첨가 anode의 creep 특성

Ni+10wt.%Cr, 합금전극, 그리고 Ni+10wt.% Al_2O_3 전극의 creep 시험결과로부터(그림 2) 산화물 첨가 전극이 creep 저항성이 가장 낮음을 알 수 있었다. Creep 저항성을 높여주기 위해 산화물 첨가량을 늘리는 것을 고려해 볼 수 있겠으나 산화물 첨가에 따른 전기전도도의 저하 때문에 바람직하지 않을 것으로 판단된다.

3.5. Ni+10wt.%Cr anode의 장기 운전 후의 구조변화

그림 3은 1000℃에서 30분간 소성한 Ni+10wt.%Cr 전극의 단위전지 운전 전후의 anode 표면 SEM 사진과 기공크기 분포 곡선이다. 5200시간 전지운전 후의 anode를 살펴보면 소결현상으로 인하여 입자크기가 다소 커져 있는 것을 볼 수 있으며, lithiated Cr₂O₃의 생성으로 약 25% 정도의 미세기공(<1μm)이 생성되어 있음을 알 수 있었다. 이때 전극의 기공율은 초기에 52%, 장기 운전 후 45%로 7% 정도의 기공율 감소를 보였다.

참고 문헌

1. Trachtenberg, I.: J. Electrochem. Soc., **111**(1), 110(1964).
2. Selman, J. R. and Claar, T. D.: Proceedings of the Symposium on Molten Carbonate Fuel Cell Technology, Electrochem. Soc., Pennington, NJ(1984).
3. Marianowski, L.G., Donado, R. A. and Maru, H. C.: U.S.Pat. 4,247,604(1981).
4. Suski, L. S. and Wyrwa, J.: J. Appl. Electrochem., **20**, 625(1990).
5. Hoshino, K. and Kohno, T.: Proceedings of IFCC, Makuhari, Japan(1992).

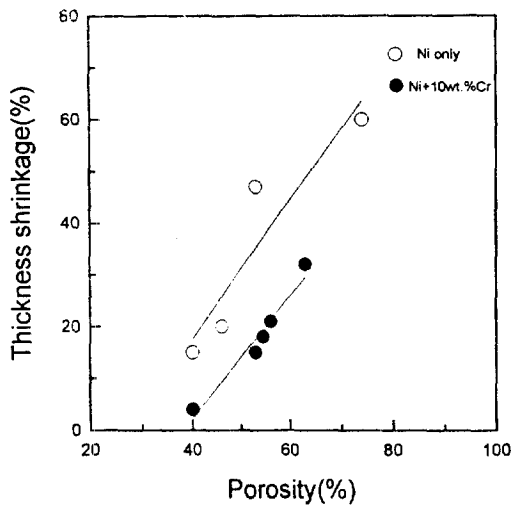


Fig. 1. Creep rate of pure Ni and Ni+10wt.%Cr anodes as a function of porosity on test under 20kg/cm² at 650℃ for 300 hrs.

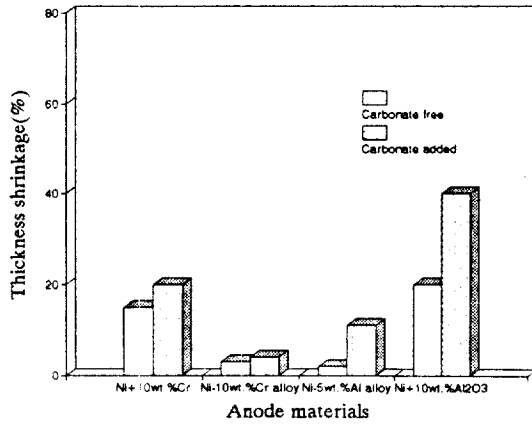


Fig. 2. Creep rate of Ni+10wt.%Cr, Ni alloy, and Ni-oxide anode on test under 20kg/cm² at 650°C for 300 hrs.

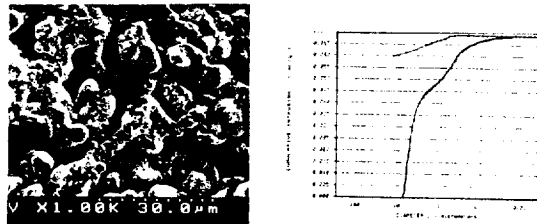
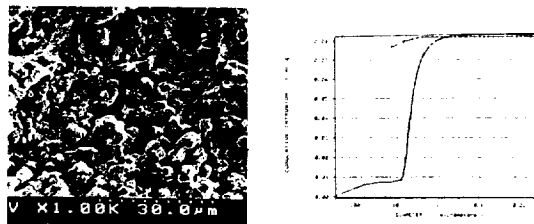


Fig. 3. SEM images and pore size distribution curves of Ni+10wt.%Cr anode ; (a) before unit cell test and (b) after unit cell test.