

용융 탄산염형 연료전지에 있어서 전극의 기공도 결정에 관한 연구

Determination of the Electrode Porosity in Molten Carbonate Fuel Cell

박상길, 노창주

서론

1계 양극의 두께는 음극(陰極)의 2배정도인 0.8~1.5mm가 널리 이용되고 있다. 그 이유는 양극이 전해질의 다소에 음극보다는 덜 민감하게 작용함으로써 1인 전해질의 소모를 보충해주는 역할을 하기 때문이다(1). 현재 가장 널리 쓰는 양극은 10(W/o) Cr, 90(W/o)Ni, 기공도 0.6~0.65, median pore size 3~이다(2).

양극의 제조공법은 소결된 Ni전극을 in-situ oxidation하는 주로 많이 사용되어 있다(3). 이 공법에 의하면, 먼저 소결된 Ni 전극을 전지내에 정착(裝着)시켜 무부하(無負荷) 상태에서 산화제를 공급하는 가운데 20~30hr 운전하게 되면 Ni가 산화되면서 전해질 중의 Li<sup>+</sup> 이온이 doping되어서 Li<sub>0.02</sub>(NiO)<sub>0.98</sub>의 반체 전극이 형성된다(4). 그러나 이들 소결 조건은 상당한 Know how에 속하며 기공도 결정과 매우 관계 있음에도 불구하고 이미 이들 기술을 개발한 국가들로 부터는 정보 실재로는 단절되어 있다.

또한 국내의 연구기관들은 1991년 8월 현재 전극의 기공도 결정에 관한 구에 대해서는 시행착오의 부족으로 기공도 결정에 관한 뚜렷한 정보가 는 실정이다.

따라서 본 연구에 있어서는 소결후의 기공도 결정을 위한 소결전의 기공, 소결시 기공도 결정을 위한 방법, 소결조건 등을 중심으로 연구하였다.

電極의 製造

니켈의 입도가 너무 가는 경우는 반응을 위하여 기계 흡수 또는 배출시키기가 곤란하며, 너무 거친 경우 전해질이 침투하기 힘들거나 반응 표면을 얻기가 어렵게 되므로 가장 반응이 적절하였던 입도 #255를 사용하였다. 바인더 용액으로는 poly(1)butene이 2.5(W/o) 함유된 cyclohexane을 사용하였다.

전극 제조를 위한 공정을 블록(block)선도면 Fig(1)과 같다. 이때 doctor blade process의 편의를 위해서 42(W/o)의 니켈분말과 58(W/o)의 바인더액을 사용했을 때가 효과가 좋았다.

혼합시의 온도는 항상 80°C를 유지하였고, 바인더 용액이 포함된 반죽상의

니켈분말은, 온도가 떨어질 경우, 점성이 심하게 되어 평평한 전극원재(green electrode sheet)를 얻기가 곤란하였다.

분말로 반죽을 혼합한 이후에 소포처리(消泡處理)를 하여서 doctor blade 공정을 실시하기까지 너무 시간이 지체되거나 처리방식이 노련하지 못하면 cyclohexane이 너무 증발 되어 적절한 유동성을 가지지 못하게 되므로 신속하고 노련한 처리가 필요하다. 또한 cyclohexane의 증발량이 매 공정마다 다르게 되면 제작된 전극의 기공도에 상당한 차이가 나므로 주의와 숙련이 필요하다.

전극원재를 제작하기 위해서 doctor blade 공정을 거치도록 하였는데, 본 연구에서는 실험장치의 간소화를 위하여 가열장반 위에서 blade를 이송하는 방식을 채택하였다.

사용된 doctor blade의 조정가능한 간격은 0~5mm였으며, 폭은 75mm였다. Blade의 날끝각은 17°였다. 금속망(金屬網)의 삽입 효과를 알아보기 위하여 금속망이 없는 것과 금속망을 넣은 것을 각각을 제작하여 시험하였다.

전극의 휨에 대한 안정도를 알기 위해 Fig(2)과 같이 정반의 가장자리에 소결전극을 놓고 서서히 외팔보모양으로 굽을 눌러 시험하였다. 이때의 전극의 표면을 배율10의 현미경으로 관찰하면서 전극표면에 균열을 일으키기 시작하는 전극의 굽힘각을 측정하였다.

소결된 전극의 경도(硬度)를 알아보기 위해서 BRINEL경도계로 시험하였다. 그러나 전극의 경도가 지나치게 낮은 관계로 시판되는 경도계로는 입착자가 전극을 관통하므로 측정이 불가능하였다. 최고의 온도로 가열하며 순 Ni에 가까운 정도로 소결이 되어도 그 경도를 측정하기가 곤란하였다.

결과 및 고찰

소결의 상태에 따른 전극의 특성은 Fig(3)에 나타나 있다. 여기서 지나치게 온도가 낮고 소결시간이 짧을 경우에는 소결의 정도가 너무 저조하여서 손등으로 소결전극의 표면을 굽을 경우에 전량이 모두 굽혀서 떨어져 버렸다. 그러나 SEM 시야에서는 이들의 상태가 양호하였다.

지나치게 소결온도가 높거나 시간이 길경우에 기공도가 떨어지게 되는데 이는 Fig(4)과 같은 상태로 SEM 시야에서 관측되었다. 1100°C에서 7.5min 동안 소결한 전극도 SEM 시야에서의 상태는 좋았으나 전극의 소결상태가

기계적으로 뒤떨려 있어서 실제 이용에는 부적합 하였다. 1000°C, 17.5min로 소결했을 경우 가장 상태가 좋았으며 본 연구에서 사용된 전극은 모두 이 조건에서 제조한 것이며 SEM 사진은 Fig. ( 5 ) 와 같았다. 이와 같은 소결조건에서 전극의 수축정도는 Table( 1)과 같았다. 여기서 금속망이 없을 경우에 각 전극의 경우 20%였으나 음극의 경우는 26%로서 28%에 근접하였다. 그러나 두께의 경우는 양극의 경우 20%였으나 음극의 경우는 26%로서 28%에 근접하였다. 이와같이 차이가 나는 근본적인 원인은 음극의 경우 압연없이 제조되었으므로 길이방향수축량인 28%에 근접하지만 양극의 경우는 압연을 50%이상 행하여 전극원재를 소결했으므로 두께의 수축정도가 감소한것으로 생각한다.

금속망을 삽입했을 경우 길이 방향의 수축은 상당히 개선되었다는 것을 알 수 있으며 육안으로는 수축정도량을 감지하기가 힘들었다.

음극의 경우는 금속망이 없을 경우에 기공도를 80%로 얻기는 매우 힘들었다. 그러나 금속망이 삽입될 경우에 고온의 Ni이 가지게 되는 응집현상을 방지 하여서 고 기공도의 전극이 제조된 것으로 생각한다. 따라서 금속망의 투입은 소결전극의 기계적인 강도를 향상시켜서 전지 장착에만 유효할 뿐 아니라 고 기공도의 형성에 효과적인 것을 알 수 있었다.

양극의 경우는 소오 기공도를 얻기 위해서 전극원재를 압연하여서 적정 기공도 부근으로 한 후에 소결하였는데 압연두께와 기공도와의 관계는 Fig. ( 6 ) 과 같았다.

본 연구에서 양극의 경우 2.7 ± 0.1mm, 음극의 경우 0.68 ± 0.05mm의 green sheet를 각각 1.3mm, 무압연으로 처리하여서 소결한 결과 1 ± 0.1mm/60 ± 3% porosity, 0.5 ± 0.05mm/80 ± 3% porosity의 전극을 제조 하였으며, 이를 실험에 이용하였다.

전극의 굽힘시험결과 1000°C/17.5min에서 소결이 된 전극의 경우, 양극은 3~4°굽힐 때 파단 되었으며 음극의 경우는 8~9°굽힐 때 전극의 표면에 균열이 발생하였다. 따라서 음극의 경우는 전극소결시 발생한 힘이 전극의 적층에 심한 무리를 발생치 않았으나 양극의 경우는 대단한 문제를 야기하였다.

이상과 같이 제조된 전극을 매트릭스태입과 조합하여 전지 체계를 구성하여서 성능시험을 행하였다 ( 5 ) ( 6 ), 그 결과 다양한 연료가스 성분 하에서의 전지의 성능은 Fig. ( 7 ), ( 8 ) 와 같았다.

결 론

Doctor blade process로 제조한 전극을 시험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- i) Slurry를 도포하기 위하여 blade를 1회 이상(移送)하기보다 2~3회로 횡수를 증가시키는 편이 보다 균일한 두께의 전극을 성형할 수 있었다.
- ii) 소포제(消泡劑)로서는 tri-n-butyl-phosphate가 효과적이었다.
- iii) 기포제거의 보조수단으로 55°C~60°C로 가열된 유리관위에서 전극을 성형했을 경우가 효과적 이었다.
- iv) 80%의 기공도를 얻기 위해서는 고온(1000°C)에서 Ni 분말 상호간의 응집력에 저항할 수 있는 금속망이 필요하였다.

- v) 전극원재를 압연했을 경우에 두께방향의 수축을 약 8% 줄일 수 있었다.
- vi) 1차 소결(燒結)후에 700°C에서 1hr동안 2차 소결한 경우가 소결후에 변형이 적었다.
- vii) 전해질 침지(浸漬)이후 양극이 심하게 튀어지는 경향이 있었으나 이것을 대기중에 방치한 결과 원형복귀가 되었다.

참 고 문 헌

- ( 1 ) J. R. Selman, "MCFC: Research Needs and Educational Aspects", Proceedings of the Workshop Fuel Cells, Ravenna, Italy, (1985)
- ( 2 ) H. R. Kunz, United States Patent, No. 4,596,751, (1986)
- ( 3 ) C. E. Baumgartner, J. Electrochem. Soc., 131, 11, 2607-2609, (1986)
- ( 4 ) C. E. Baumgartner, "MCFC Cathode Studies", Proceedings of the Symposium on MCFC Technology, Proceedings Vol. 84-13, The Electrochem. Soc., Inc., 417-433, (1984)
- ( 5 ) 박 승 권, "용융탄산염형 연료전지에 있어서 새로운 형태의 비니켈스 케이션에 의한 전해질 필름 형성에 관한 연구", 한국화학학회, 공학박사 학위논문, (1991, 8)
- ( 6 ) 박 승 권, 노 창우 "용융탄산염형 연료전지의 전해질 매트릭스에 관한 연구", 한국기독교총회, 2권, 2 (1991)

Table ( 1 ) Shrinkage after sintering

Electrode	Without screen		With screen	
	Length	Width	Length	Width
Anode	28%	20%	0.42%	19%
Cathode	28%	26%	0.38%	25%

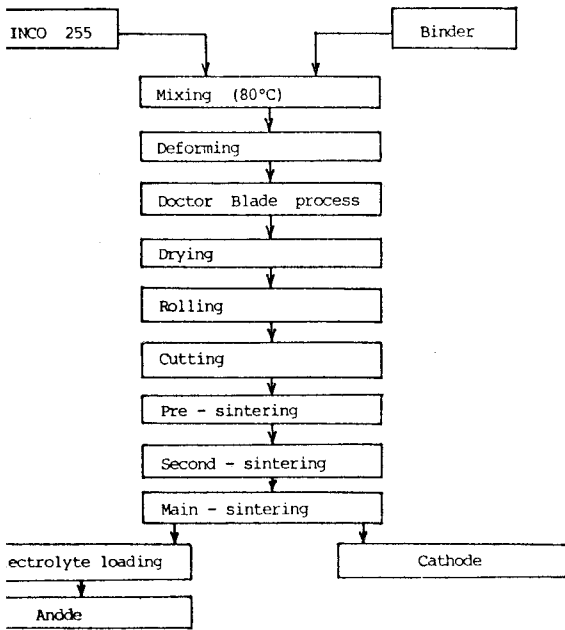


Fig. ( 1 ) Flow sheet of the electrode manufacturing process.

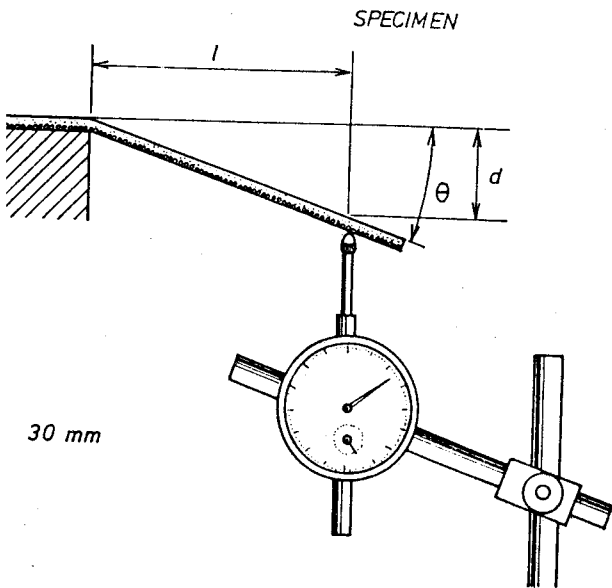


Fig. ( 2 ) Arrangement of the bending testment.

Metal screen side was directed to bent direction.

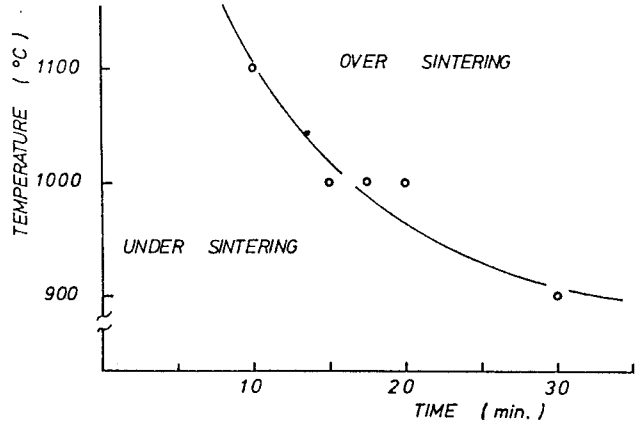


Fig. ( 3 ) Optimal sintering temperature and time.

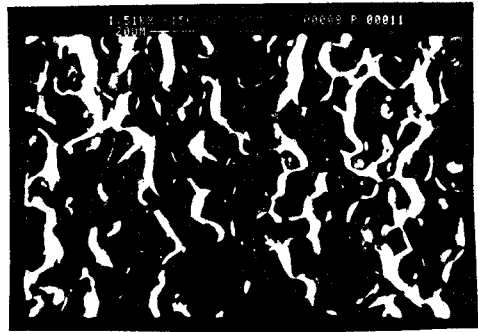


Fig. ( 4 ) Microphotograph(SEM) of the oversintered electrode.

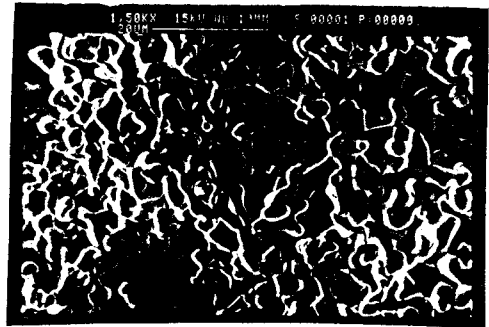


Fig. ( 5 ) Microphotograph(SEM) of the properly sintered anode.

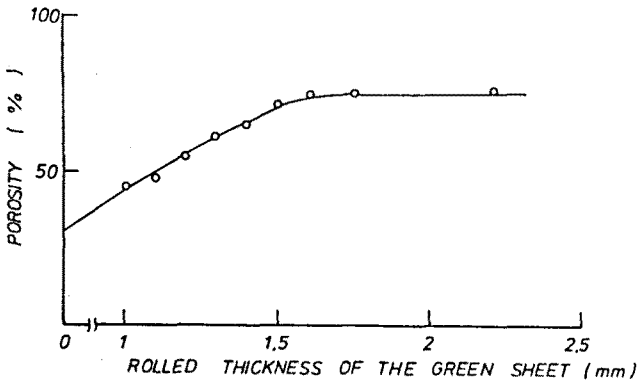


Fig. ( 6 ) The relation between porosity and thickness of green sheet.  
(anode, unrolled thickness : 2.69mm)

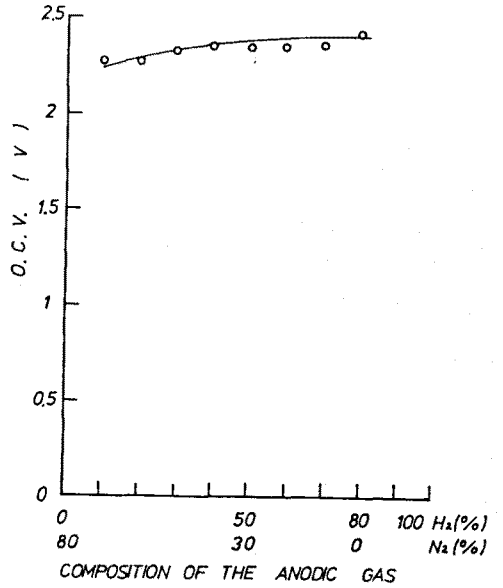


Fig. ( 8 ) Output voltage vs. composition of the anodic gas.  
Feeding rate was anodic gas 100/120 l/min. , cathodic gas 1 l/min..

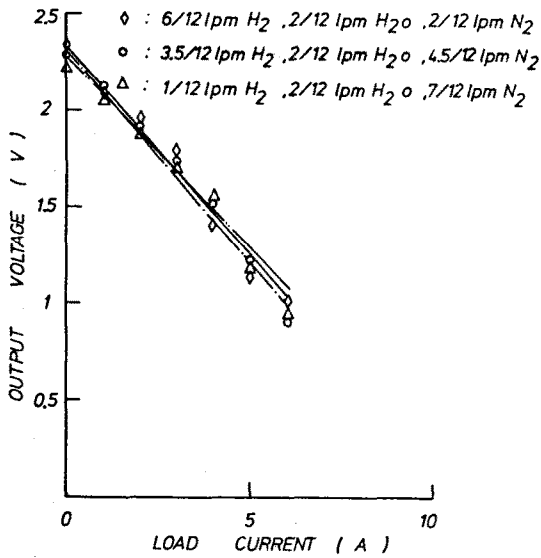


Fig. ( 7 ) Performance variation with fuel composition variation.