

# MCFC의 Anode 제작과 특성

김귀열<sup>o\*</sup>, 엄승욱<sup>\*</sup>, 김인성<sup>\*</sup>, 윤문수<sup>\*</sup>, 문길호<sup>\*\*</sup>, 연제홍<sup>\*\*</sup>

\*한국전기연구소 전기재료연구부 절연재료연구실

\*\*삼성전자 (주) 에너지사업팀

## Anode Fabrication and Characterization of MCFC

G. Y. Kim<sup>o\*</sup>, S. W. Eom<sup>\*</sup>, I. S. Kim<sup>\*</sup>, M. S. Yun<sup>\*</sup>, K. H. Moon<sup>\*\*</sup>, J. H. Youn<sup>\*\*</sup>,

\*KERI Division of Electrical Materials, Insulation Materials Lab.

\*\*SAMSUNG Electronics Energy Business Team

### ABSTRACT

The molten carbonate fuel cell has conspicuous features and high potential in being used as an energy converter of various fuels to electricity and heat.

However, the MCFC which use strongly corrosive molten carbonate at 650 [°C] have many problems.

This study has examined fabricating methods and specimen characteristics of porous anode electrode.

### 1. 서론

연료전지 (fuel cell)는 연료가 갖는 화학에너지를 직접 전기에너지로 변환하는 발전장치이며, 수력, 화력, 원자력에 이어 제4의 새로운 발전 방식이다. 한편 제2세대 연료전지로서 유망한 응용탄산염형 연료전지는 고효율 발전과 연료의 다양화가 기대되는 발전기술이다.

그러므로 응용탄산염형 연료전지의 본체를 개발하기 위해서는 전극의 대면적화 고성능화가 필수적이며, 훌륭한 전극의 개발은 대단히 급선무이다. "stack의 장수명화에는 구성 재료의 안정성 (anode의 creep 강도, 전해질판의 강도, 열적안정성, sintering 방지등)이나 cathode 용출, separator 부식, 탄산염 손실등이 주요원인이다. 전극에서는

anode의 creep (변형)이나 sintering (소결)을 억제하는 것이 중요하며, Ni 다공질 소결판을 기본으로 Al, Mg, La, Zr 등의 제2 원소의 첨가가 효과적이라는 것이 일반적으로 알려져 있다. " "

따라서 전극재료인 Ni의 내식성, sintering, creep성 등은 큰 문제로 대두되고 있으며 대체 재료의 해결은 MCFC의 실용화에 선결과제이다. 한편 이 대체 재료에 의해 형성되는 전극은 세공구조와 세공분포와 같은 미세구조가 전지 성능에 직접적인 영향을 미치는 것으로 생각되며, 본 실험에서는 다양한 조건을 달리하면서 제작한 anode에 대한 미세구조를 중심으로 고찰하고자 한다.

### 2. 실험

#### 2.1 사용 시료

본 연구에 사용한 Ni powder는 Inco. Cor.의 grade 255 제품으로서 입자모양이 long fibrous chains의 형태를 갖는 평균 입자 크기가 2.6~3.4 [μm]이며 carbonylnickel powder이다.

MCFC 다공질 anode를 제작하기 위해서 본 실험에 사용한 powders를 표 1에 표시한다. 그리고 표 2에 anode용 전극을 제작하기 위하여 조성비를 달리한 시편을 소개한다.

#### 2.2 시편 제조

MCFC 전극은 높은 강도와 기공이 작은 형태로 균

일하게 분포되어야 한다. 일반적으로 전극 제작은 Hot pressing 법, cold pressing 및 doctor blading 법 등 여러가지 방법이 개발되어 연구하고 있으나,

본 연구에서는 앞으로 대량 생산화에 적합한 doctor blading 법을 사용하여, 표 2에 표시된 조성비에 따라 wt %별로 구분하여 제작하였다. 먼저 표 2와 같이 7종류의 조성비에 따라 시편을 구분한 다음, 먼저 에탄올 용매속에서 Ni, binder, 가소제 등을 용해시킨 다음 ball mill에서 약 20시간 동안 혼합하였다.

그리고 PE sheet 위에서 coating 한후, 실온에서 1차 건조 한후 600 [°C]의 건조로 에서 2차 건조를 하고, 온도 900 [°C] 의 수소 분위기 하에서 15분간 소결하여 다공성 anode 전극을 제작하였다. 그림 1 은 MCFC anode용 전극을 제작하는 공정도를 나타낸다.

### 3. 실험 결과 및 고찰

#### 3.1 실험 결과

다양한 조건에 따라 만들어진 각 시편의 미세구조와 기공의 크기, 기공의 분포, 기공도 등을 관찰하기 위하여 전자주사 현미경 (Scanning Electron Microscope ; HITACHI S-2700)과 Porosimeter (Pore-sizer 9310, Micromeritics Instrument Corp.)를 사용하여 측정, 관찰하였다. 본 실험에서는 anode 다공성 Ni 전극을 제작하기 위해서 표 2에 나타낸 바와 같이 각 시편의 제작 조건 즉 첨가원소, 조성비, 제작 방법등을 변화시키면서 전극을 제작하였다.

그리고 제작된 전극 시편을 그 미세구조를 관찰하기 위해서 기공의 크기, 기공도, 기공의 분포 등을 전자주사 현미경 사진(SEM), Porosimeter 등을 통하여 확인하였다. 한편 전극 시편 제작 공정중의 두께 변화는 보통 20~30 [%] 정도의 감소가 있으므로 이 점을 고려하여 전극을 제작하여야 한다.

본 실험에서 사용한 doctor blading 방법에 의한 전극 제작은 점성과 건조상태, 조성비, 소결 분위기 등에 따라 전극의 변형이 심하므로, 반복 실험을 통하여 최적의 조건 확립이 필요하다. 사진은 doctor blading 법으로 제작한 anode 전극의 SEM 사진이며, 이 사진에서 나타나는 바와 같이 각 시편은 대체적

으로 균일한 기공 크기와 분포를 하고 있음을 알 수 있는데, 일반적으로 MCFC 양극의 기공 크기는 10 [µm] 전후인 것으로 알려져 있다. 따라서 SEM 사진에서 나타나는 평균 기공크기를 알아 보기 위해서 각 시편을 Porosimeter로 측정해 본 결과 13~17 [%]임을 알 수 있었다. 그림 2는 전극 S-2의 기공 분포도를 나타내고 있다. 한편 각 전극의 기공도는 약 70 [%] 전후로 적절함을 확인하였다. 그러므로 제작한 시편의 기공크기, 분포, 기공도 등을 종합 평가하고, 전극 성능을 파악함으로써 우수한 전극 제작 방법과 조건의 확인이 가능한 것으로 생각된다.

#### 3-2 고찰

1. 향후 MCFC의 실용화와 대량생산을 위해 doctor blading 방법이 전극 제작 방법으로 우수함을 확인 하였다.
  2. 제작된 전극의 SEM 사진을 통해서 각 시편은 대체로 균일한 기공 크기와 분포를 하고 있음을 알 수 있었다.
  3. 각 전극의 평균 기공크기는 13 [µm] 전후 이었으며, 기공도는 70 [%] 전후로 MCFC 다공성 anode 용으로 적합함을 알 수 있었다.
  4. 전극 면적의 대형화, 대형 cell의 개발 적층화 기술등 stack의 제작과 수명연장 등에 대한 연구가 보다 많이 이루어지므로서, MCFC 개발의 선진 기술에 접근할 수 있으리라 생각된다.
- \* 본 연구는 에너지관리공단의 공조로 이루어짐.

#### 참 고 문 헌

1. D. A. Shores et al, "Hot Corrosion of Materials in MCFC", Proceedings of Symposium on MCFC Technology, PP. 271-296, 1984
2. W. M. Vogel et al, "The Hydrogen Electrode in Molten Carbonate", J. of Electrochem. Soc., PP. 1305~1308, 1977
3. V. A. Tracey, "The Properties and Some Applications of Carbonyl-Nickel Powders", Powder Metallurgy, 9, 17, PP. 55-71, 1966
4. C. Y. Yuh et al, "Polarization of the MCFC Anode and Cathode", J. Electrochem. Scie. and Tech., 9. PP. 2062-2069, 1984

5. R. H. Goldstein et al", Electric Power Research Institute Fuel Cell Status", Proceedings of the 23rd Intersociety Energy Conversion Eng. Conf. 2, 1988

표 1. anode용 전극에 사용한 powder의 종류

사용시료명	특 성	제 조 회 사 명
Ni	Grade 255	Inco Cor.
Cr	325 mesh	Aldrich Chemical Cor.
Co	245528	Fluka AG
Al	시약 1급	극산화학 (주)
Al2O3	Chemical pure	Junsei Chemical Cor.
LiAlO2	r-LiAlO2	스미도모화학 (주)
MgO	Bulk density ; 5.8 mL/kg	화광 순약 (주)
PVB	d ; 1.083	Aldrich Cor.
PEG	d ; 1.204	

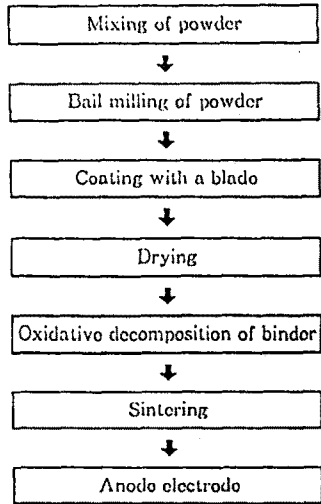
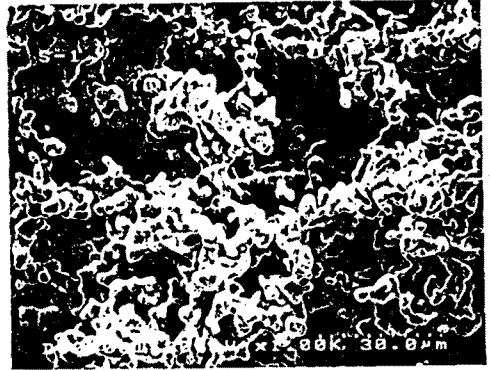


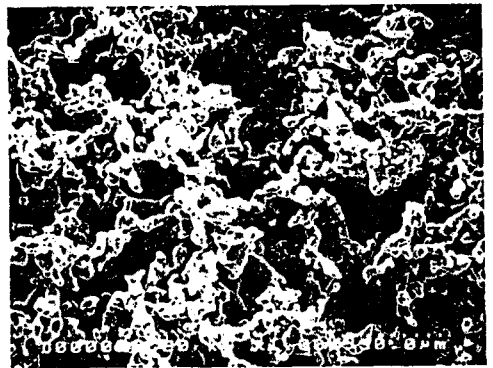
그림 1 전극의 제작 공정도

표 2. Doctor blading 방법에 의한 각전극의 조성비

조 성 시편명	조 성 비 (wt %)						
	Ni	Cr	Co	Al	Al2O3	LiAlO2	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



(a) S-1 전극



(b) S-2 전극

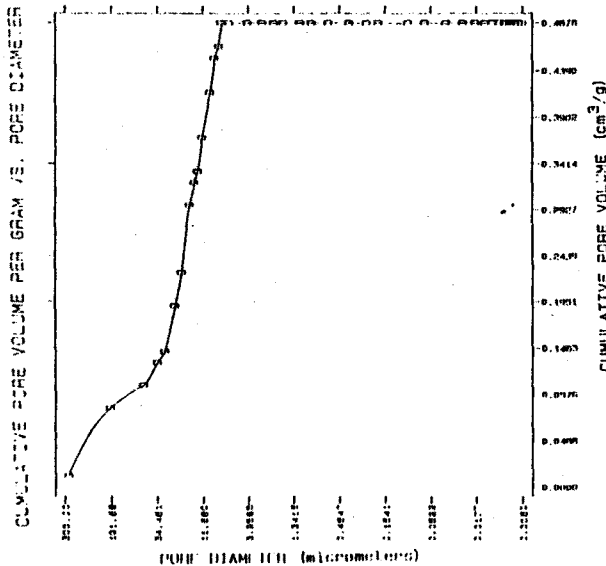


그림 2. 시편 S-2의 기공 분포도

사진 1. 제작된 Anode 전극의 SEM 사진