

# 용융탄산염 연료전지의 양극 및 대체재료의 제작에 관한 연구 — Ni-Co양극에 관하여 —

황상문, 김선진, 강성군

한양대학교 재료공학과

## A Study on the Development of Anode Material for Molten Carbonate Fuel Cell

— Ni-Co anode —

S. M. Hwang, S. J. Kim, and S. G. Kang

Dept. of Material Engineering, Hanyang Univ., Seoul 133-791, Korea

### Abstract

The effect of Co addition on the electrochemical performance and structural stability of porous Ni anode for molten carbonate fuel cell(MCFC) was evaluated by the anodic polarization and the sintering test in the simulated MCFC anode condition(650°C, 80% H<sub>2</sub>+20% CO<sub>2</sub>). The anode current density ranged from 110mA/cm<sup>2</sup> to 144mA/cm<sup>2</sup> was obtained at +100mV overpotential by additions of Co up to 10 wt.%. The sintering resistance of Ni-Co anodes was higher than that of the pure Ni anode. The increase of sintering resistance seemed to be due to the lower diffusion coefficient of Co than that of Ni.

### 1. 서 론

용융탄산염 연료전지(Molten Carbonate Fuel Cell, 이하 MCFC라 칭함)는 H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO 등 다양한 연료를 이용할 수 있고, 전지 내에서 천연가스의 개질을 시도할 수 있어 앞으로 천연가스, 나프타, 메탄올, 석탄기화가스의 사용과 같은 연료의 다변화를 시도할 수 있다<sup>1, 2)</sup>. 또한 650°C의 고온에서 작동되므로 폐열을 이용할 수 있어 열효율이 높고, 반응속도가 빨라 저온형 연료전지에서 필수적인 Pt 등의 고가의 촉매를 필요로 하지 않으므로 인산연료전지에 이은 제 2 세대 연료전지로서 그 실용화가 기대되고 있다.<sup>2)</sup> 그러나, 650°C의 고온

에서 작동되고 강알칼리성인 탄산염(Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)이 전해질로 사용되므로 MCFC의 실용화를 위해서는 내식성이 우수하고 열적으로 안정한 전극 재료의 개발이 필요하다. MCFC용 anode로는 현재까지 다공성 Ni 소결체가 많이 사용되었으나<sup>1-3)</sup>, 순수한 Ni 소결체는 전지 운전중에 소결 및 고온상태에서의 압축에 의한 변형(크립 변형)이 일어나 전극의 기공도와 비표면적의 감소에 의한 반응면적의 저하와 전극 두께의 감소로 인한 전해질관과의 접촉불량을 초래하므로 전지성능이 저하된다.

Ni 소결체의 소결과 크립 변형의 문제를 해결하기 위하여 Ni 계를 대체하여 Cu 계 anode의 개발 등도 진행되었으나<sup>4)</sup>, Ni 계 anode의 개량연구가

주류를 이루고 있으며, 금속과 금속산화물 등을 소량 첨가하여 소결과 크립 변형을 억제하려는 연구가 진행되고 있다. 예를 들면, Marianowski 등<sup>3)</sup>은 Ni에 Cr을 첨가하여 양극의 소결과 크립 변형의 문제를 해결하였으나, Cr가격이 상대적으로 비싸고<sup>5)</sup> 전극 제조시 Cr의 분산에 의한 Ni의 소결 억제 효과를 얻기 위해서는 공정 중 산소가 거의 포함되지 않은 높은 환원성분위가 유지되어야 하는 점 등<sup>6)</sup>이 지적되었다. Niikura 등<sup>7, 8)</sup>은 Ni에 Cr보다 저렴한 Al을 첨가하여 1100°C 이상의 온도에서 out-of-cell 방법으로 소결하여 소결과 크립 문제를 해결할 수 있다고 보고하였으나 소결온도가 너무 높은 것이 단점이다. Takeuchi 등<sup>9)</sup>은 Mg를 첨가하여 소결과 크립 변형의 억제가 뛰어난 전극을 제조하였으나 Mg는 대기중에서의 취급이 용이하지 않으므로 대량생산시 문제가 될 수 있다.

Iacovangelo 등<sup>10)</sup>은 ceramic 분말(SrTiO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, LiAlO<sub>2</sub>)에 Ni이나 Cu를 무전해 도금하여 MCFC 대체 양극으로 제안하였으나 전극의 제조공정이 복잡하고 대량생산에 불리한 점이 있다.

Marianowski 등<sup>3)</sup>에 의하면 순수한 Ni양극과 순수한 Co양극의 고온에서의 장시간 안정성을 조사한 것을 보면 다공성 Co가 다공성 Ni보다 열적 안정성이 떨어진다. 그러나, Anderson 등<sup>11, 12)</sup>에 의하면 전이금속의 화학적 반응성(Chemical reactivity)은 주기율표상의 각 주기에서 왼쪽에서 오른쪽으로 갈수록 감소하는 데, 이는 전이금속의 화학적 흡착(chemisorption)은 d-band orbital이 비어 있을 수록 크기 때문이다. 따라서, Co가 Ni보다 d-band orbital이 1 개가 덜 채워져 있기 때문에 화학적 촉매성이 더 좋을 것으로 예상된다. 또한, Kita<sup>13)</sup>에 의하면 산성용액에서의 수소전극반응에 대한 평균교환전류밀도는 Ni보다 Co의 경우가 2배 정도 큰 값을 가지므로, Co가 전기화학적 촉매성이 우수할 것으로 예상된다. 따라서 Ni에 Co이 첨가되면 전기화학적 수소산화반응에 대한 촉매 성능이 향상될 것으로 판단된다. 또한 연료에 필연적으로 혼입되는 H<sub>2</sub>S 가스에 의하여 양극표면에 NiS를 생성하거나 H<sub>2</sub>S가 흡착되어 수소산화반응

을 억제하는 것으로 알려져 있는데<sup>14)</sup>, 이러한 H<sub>2</sub>S 가스 분위기에서 Ni보다 Co가 더 안정한 것으로 알려져 있다<sup>15)</sup>.

본 연구에서는 Ni에 Co를 10wt.%까지 첨가하여 tape casting법에 의한 다공성 전극의 제조방법을 찾고, MCFC의 양극분위기를 모사한 반전지에서의 양분극특성을 통해 전기화학적 성능을 평가하고자 하였으며, 또한 MCFC 양극분위기를 모사한 out-of-cell에서의 소결시험을 통하여 고온에서의 기계적 안정성에 미치는 Co의 첨가영향을 조사하고자 하였다.

## 2. 실험

### 2. 1. Ni-Co양극제조

본 연구에서는 filamentary type인 INCO type 255 Ni분말(평균입도 2~3 $\mu$ m)과 Co분말(평균입도 1.3~1.6 $\mu$ m)을 사용하여 tape casting방법으로 Ni-Co양극을 제조하였다. Fig. 1에 tape casting

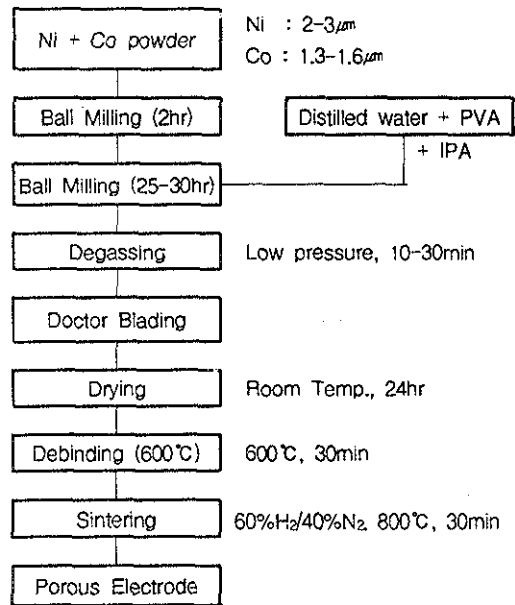


Fig. 1. Fabrication process of the porous Ni-Co anode by tape casting method.

(doctor blade)방법에 의한 다공성 Ni-Co양극의 제조과정을 나타내었다. Ni분말과 3~10wt.%의 Co분말 혼합체에 증류수에 결합제로 10~20%의 polyvinyl alcohol(500cp, 이하 PVA라 칭함)를 용해시킨 용액과 스포제인 isopropyl alcohol을 첨가하고 alumina ball을 이용하여 24시간 이상 ball milling하여 슬러리를 제조하였다. 슬러리를 다른 용기로 옮겨 ball milling동안 생긴 기포를 진공펌프를 이용하여 제거하고, polyethylene film위에 doctor blade를 이용하여 슬러리를 도포한 후 상온에서 건조하여 green sheet를 제조하였다. 이 green sheet를 600°C, 대기중에서 30분간 유지하여 결합제를 제거하였는데, 열중량분석법(TGA)으로 결합제인 PVA가 제거되는 것을 확인하였다. 최종적으로 debinding 과정 중 산화된 양극재료의 환원과 다공성 소결체를 얻기 위하여 800°C, 수소 분위기에서 30분동안 환원열처리하였다. 다공성 양극들의 초기 기공분포는 mercury porosimeter를 이용하여 측정하였고, 전극 파단면을 주사형전자현미경(SEM)을 이용하여 관찰하였다.

## 2. 2. 전극성능시험

Fig. 2에 전기화학적 방법에 의한 MCFC용 다공성 양극의 전기화학적 성능 시험장치를 나타내었다. 작용전극으로는 본 연구에서 제조된 다공성 양극(단면적 0.3cm<sup>2</sup>)을 사용하였고, 여기에 천연가스 개질을 모사한 혼합가스(80% H<sub>2</sub>+20% CO<sub>2</sub>)<sup>16)</sup>를 100cc/min의 유량으로 흘려보냈다. 상대전극으로는 Au foil을 사용하였다. 기준전극으로는 자체 제작한 산소전극(Au, O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)을 사용하였고, 기준전극의 sheath 재료로는 한쪽 끝이 막힌 mullite tube를 사용하였다. 고온에서 mullite 결정립을 둘러 싸고 있는 silica film을 통하여 Na<sup>+</sup> 이온이 전도될 수 있어서 고온기준전극의 액간 반투막으로 작용할 수 있으므로<sup>17)</sup> mullite tube의 끝부분을 얇게 연마하여 사용하였다. 기준전극에는 100cc/min의 유량으로 67% CO<sub>2</sub>+33% O<sub>2</sub>의 혼합가스를 공급하였다.

전해질은 현재 널리 사용되는 62mol.% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

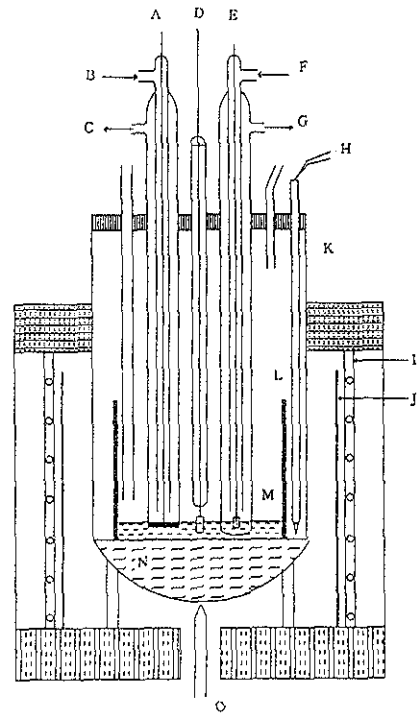


Fig. 2. An experimental set-up for electrochemical performance test.

- A) Working electrode
- B) Fuel gas inlet
- C) Fuel gas outlet
- D) Counter electrode
- E) Reference electrode
- F) Reference gas inlet
- G) Reference gas outlet
- H, O) Thermocouple
- I) Heating element
- J) Stainless steel plate
- K) Mullite reaction chamber
- L) Alumina crucible
- M) Molten carbonate
- N) Isobrick

+38mol.% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>인 공정용액을 상온에서 혼합하여 알루미늄이나 도가니에 넣고 용융시켰고, 기준전극에도 동일한 조성을 사용하였다.

본 연구에서의 MCFC용 Ni-Co양극의 전극성능 평가를 위한 전기화학적 분극시험은 자체 제작한 Au 기준 전극에 대해 작용전극의 열린회로전위가 안정된 후, 등전위방법을 이용하여 열린회로전위에

서 양분극 방향으로 주사속도 1mV/sec로 양분극 시켰다. 각종 전극의 전위와 전기화학적 분극거동은 통상의 방법대로 Keithley model multimeter, electrometer, strip chart recorder, PARC model 273 potentiostat/galvanostat 등을 사용하였다.

### 2. 3. 소결 시험

전극성능시험에 사용된 동일한 양극을 10mm × 30mm 크기로 절단하여 용융탄산염형 연료전지의 양극가스분위기를 모사한 650°C, 80% H<sub>2</sub>+20% CO<sub>2</sub> 분위기에서 600시간까지 소결시험하였다. 소결에 따른 전극의 기공도의 변화를 측정하기 위하여 소결시간에 따른 각 시편의 밀도를 아르키메데스법으로 조사하였고, 또한 전극의 미세구조의 변화와 전극재료 중 Co의 분포와 전극내에서 존재형태를 확인하기 위하여 SEM, EDS 그리고 X-선 회절시험을 수행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3. 1. 결합제의 영향

Fig. 3은 본 실험 중 적정한 debinding 온도를 찾기 위하여 green sheet의 온도변화에 따른 질량변화를 열중량분석법(TGA)으로 측정한 결과이다.

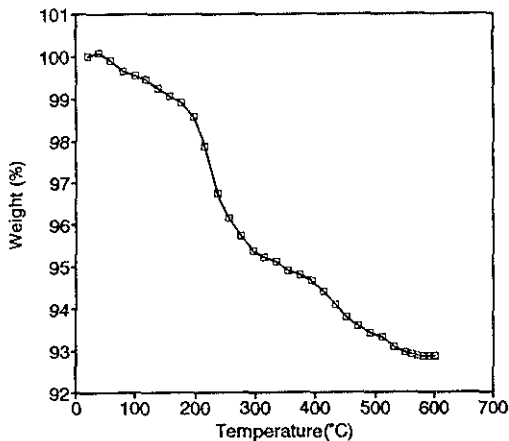


Fig. 3. Thermogravimetry analysis of Ni green electrode.

본 실험에서 결합제로 사용된 PVA는 문헌상<sup>18)</sup>으로는 200°C 근처에서 분해되어 연소되기 시작하는 것으로 알려져 있다. 그림에서 보는 바와 같이 200°C 근처에서의 급격한 무게변화로 PVA가 분해되기 시작하는 것을 알 수 있으며, 약 550°C 근처의 온도에서 더 이상의 무게 변화가 없는 것으로 보아 PVA의 분해가 끝나는 것으로 판단되어, 600°C에서 30분간 유지하여 전극의 debinding 처리를 하였다.

Fig. 4는 결합제인 증류수에 PVA를 10~20% 첨가한 용액을 Ni의 무게비로 80% 첨가하여 제조된 다공성 Ni 전극들의 결합제의 첨가량에 따른 누적기공부피율을 기공지름에 대하여 나타낸 것이다. PVA의 첨가량이 20%인 경우에는 점도가 높아져 전극의 성형이 불가능하였다. Table 1에서 보는 바와 같이 PVA의 첨가량이 10%인 용액을 이용한 경우 평균기공크기는 2.31 μm, 기공도는 53.8

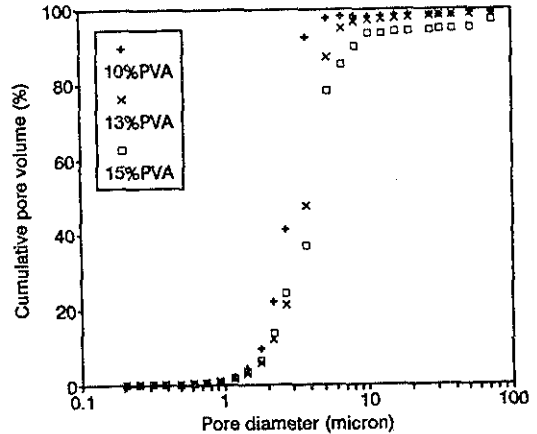


Fig. 4. The effect of 증 PVA contents on the pore distribution of Ni anode.

Table 1. The effects of PVA contents on median pore diameter and porosity of porous anodes.

|                          | 10% PVA | 13% PVA | 15% PVA |
|--------------------------|---------|---------|---------|
| Median pore diameter(μm) | 2.31    | 3.32    | 3.4     |
| Porosity(%)              | 55.8    | 49.8    | 53.8    |

%, 첨가량이 13%인 경우에는  $3.32\mu\text{m}$ , 49.8%, 첨가량이 15%인 경우에는  $3.4\mu\text{m}$ , 53.8% 이었고,  $1\mu\text{m}$  이하의 기공크기를 갖는 기공은 공히 2% 이하로 측정되었다. 이전의 연구<sup>10)</sup>에서 평균기공크기가  $3\mu\text{m}$  이상이고 기공도가 50% 이상인 전극이 전기화학 적성능이 우수한 결과를 나타내었기에, 평균기공크기가  $3\mu\text{m}$  이상이며 기공도가 50% 이상되는 특성을 나타낸 PVA가 15% 포함된 용액을 결합제로 하여 시편을 제조하여 실험에 이용하였다.

### 3. 2. Ni-Co 양극의 기공특성

본 실험에서 제조된 Ni-Co 다공성 양극들의 초기기공분포를 기공지름에 대한 누적기공부피율로 Fig. 5에 나타내었다. 순수한 Ni 양극은  $1\mu\text{m}$  이하의 지름을 갖는 기공이 전체의 1.83%, Ni-3wt.% Co 양극은 0.89%, Ni-5wt.%Co 양극은 1.47%, Ni-7wt.%Co 양극은 0.85% 그리고 Ni-10wt.% Co 양극은 1.48% 이었다. 일반적으로 MCFC양극

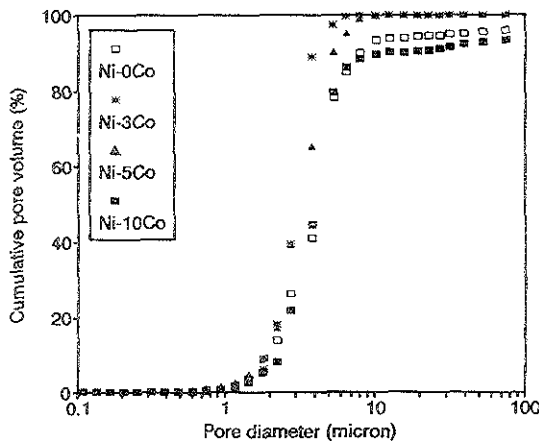


Fig. 5. The effect of Co addition on the pore distribution of the porous Ni-Co anodes.

의 평균기공지름은  $2\sim 20\mu\text{m}$ 로 전해질을 담지하고 있는 matrix내의 기공지름(보통  $0.5\mu\text{m}$  이하)보다 커야 하는데<sup>3, 10)</sup>, 이는 기공지름이 클수록 삼투압 효과가 작아 전해질을 담지할 수 있는 능력이 감소하므로 matrix내의 전해질이 양극으로 유실되는 양을 줄일 수 있기 때문이다. 본 실험에서 제조된 Ni-Co 전극들은  $1\mu\text{m}$  이하의 지름을 갖는 기공이 2% 이하로 대부분의 기공이 봉상의 matrix의 기공보다 큰 기공으로 이루어져 있었다.

Marianowski 등<sup>3)</sup>에 의하면 MCFC용 양극은 평균기공지름이 약  $2\sim 20\mu\text{m}$ 가 적당하다고 하였다. 본 실험에서 제조된 양극들은 Table 2에서 보는 바와 같이 순수한 Ni 양극의 경우에는 평균기공지름이  $3.4\mu\text{m}$ 이었고, 3wt.%와 5wt.%의 Co가 첨가된 경우 평균기공지름이 2.56,  $2.57\mu\text{m}$ 로 Ni 양극에 비해 감소하였으나, 10wt.%Co가 첨가된 경우는  $3.11\mu\text{m}$ 이었다. Ni-Co 양극의 평균기공크기가 순수한 Ni 양극에 비하여 작은 것은 본 실험에서 사용된 Co 분말의 평균입도가  $1.3\sim 1.6\mu\text{m}$ 로 평균입도가  $2\sim 3\mu\text{m}$ 의 Ni분말보다 작았기 때문으로 생각되었다. Ni-10wt.%Co 전극의 경우 기공도가 59.56%으로 기공도가 53.8%인 순수한 Ni전극보다 약간 증가하였다. Co의 양이 증가함에 따라 평균기공의 크기가 증가하는 경향을 나타내었는데, 본 실험에 이용된 Co 분말의 Fisher Sub-Sieve Sizer에 의한 평균입도가  $1.3\sim 1.6\mu\text{m}$ 이었으나 입도분석기에 의한 Co분말의 입도분포는  $0.3\sim 10\mu\text{m}$ 의 분말이 섞여 있었다. 따라서 작은 입도의 분말의 일부가 작은 기공의 수를 감소시키지만 큰 입도의 분말들은 입자와 입자 사이에서 오히려 큰 기공을 형성하게 되어 결과적으로는 큰 기공의 수가 상대적으로 늘어나게 되므로 평균기공크기가 오히려 증가하게 된 것으로 생각된다. 본 실험에서 제조된 Ni-

Table 2. Median pore diameter and porosity of porous anodes

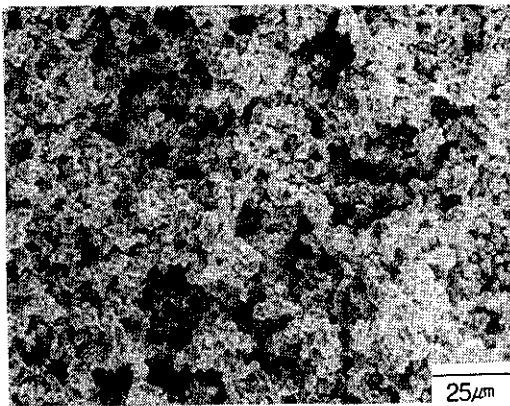
|                                       | Ni   | Ni-3wt.%Co | Ni-5wt.%Co | Ni-10wt.%Co |
|---------------------------------------|------|------------|------------|-------------|
| Median pore diameter( $\mu\text{m}$ ) | 3.4  | 2.56       | 2.57       | 3.11        |
| Porosity(%)                           | 53.8 | 36.45      | 44.46      | 59.56       |

Co 다공성 양극들의 파단을 관찰한 SEM 사진들인 Fig. 6에서도 Co의 첨가량의 증가에 따라 큰 기공의 수가 상대적으로 늘어나고 있다.

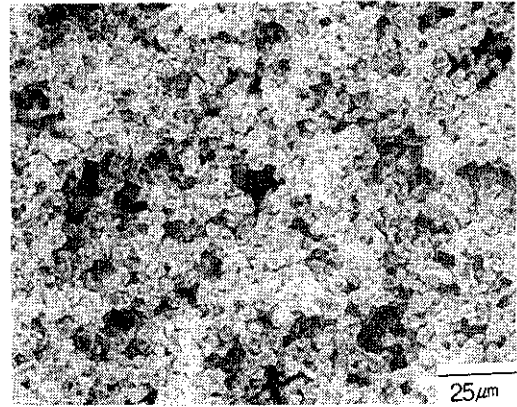
### 3. 3. Ni-Co양극의 양분극특성

Fig. 7은 650°C, 80% H<sub>2</sub>+20% CO<sub>2</sub>의 MCFC 양극분위기에서 본 실험에서 제조된 양극들을 열린 회로전위로부터 주사속도 1mV/sec로 양분극시켜 얻은 분극곡선으로, 분극과전압 100mV에서의 전류밀도는 Ni 양극의 경우 144mA/cm<sup>2</sup>이었고, Ni-3wt.%Co, Ni-5wt.%Co와 Ni-7wt.%Co 양극의

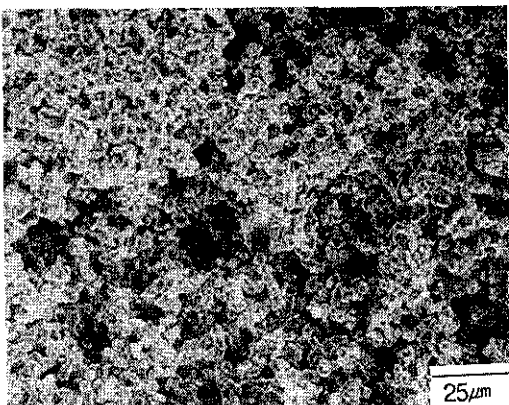
경우 각각 111.2mA/cm<sup>2</sup>, 116.7 mA/cm<sup>2</sup>와 119.7mA/cm<sup>2</sup>로 비슷하였고, Ni-10wt.%Co양극의 경우는 약 141.1mA/cm<sup>2</sup>로 순수한 Ni양극에 근접하였다. 순수한 Ni에 Co를 첨가하면 수소산화반응에 대한 촉매성이 향상될 것으로 예상하였으나, 반대로 약간 감소하는 경향을 보였다. 수소산화반응은 촉매인 전극 표면에서의 수소원자와 금속과의 상호작용에 의한 흡착과 수소이온으로의 해리반응에 의하여 일어나게 되는데, 온도가 낮은 수용액계에서는 수소이온의 흡착에너지가 전극재료에 크게 의존하여 반응속도를 지배하지만, 용융탄산염에서는 흡



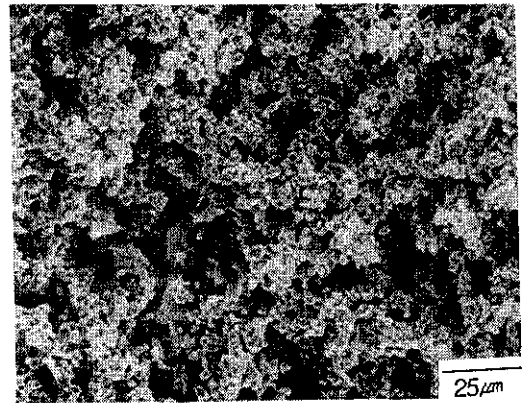
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 6. SEM image of the cross-section of the Ni anodes with various Co contents.

(a) Ni (b) Ni-3wt.%Co (c) Ni-5wt.%Co (d) Ni-10wt.%Co

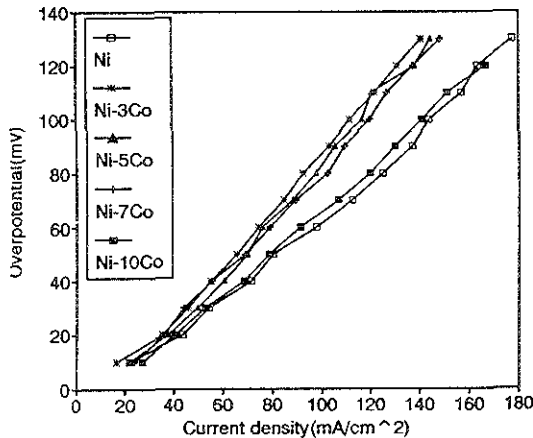


Fig. 7. The effect of Co addition on the polarization behavior of the porous Ni-Co anodes under the simulated MCFC anodic condition.

착과정이 포함되더라도 650°C의 고온이므로 흡착 및 해리속도가 크고, 또한 흡착 피복율이 작아서 일반적으로 흡착반응은 속도론상 크게 중요하지 않은 것으로 알려져 있다<sup>20)</sup>. 따라서 순수한 Ni 양극에 비하여 Co가 첨가된 전극의 분극전압이 상승한 것은 입자크기가 작은 Co입자가 포함되어 전극의 평균기공크기가 줄어 삼투압의 증가에 의한 기공내의 용응염 증가로 인하여 반응site가 감소되었기 때문으로 생각되었으며, Co의 첨가량이 증가함에 따라 기공도가 증가하고 평균기공크기가 커지므로 반응 site가 늘어 전류밀도가 증가하는 것으로 생각되었다. Table 2의 결과에 의하면, Ni전극과 Ni-10wt.%Co 전극의 평균기공지름과 기공도가 다른 전극에 비해 크므로 전해질, 전극, 가스가 만나는 3상계면의 반응site가 많을 것으로 예상되는데, 이는 Fig. 7의 수소산화반응에 대한 전기화학적 성능의 척도인 전류밀도의 결과와도 일치하는 것을 알 수 있다. 이러한 결과로 볼 때, MCFC의 작동 온도인 650°C에서의 수소산화반응에 의한 전류밀도는 전극재료보다는 전극의 기공특성에 더 의존함을 알 수 있다.

### 3. 4. Ni-Co 양극의 소결특성

Fig. 6은 본 실험에서 제조된 Ni 양극과 Ni-Co

양극들의 소결전의 미세구조를 SEM으로 관찰한 결과이다. 모든 시편들은 잘 발달된 목성상을 나타내었으며, 800°C에서 30분 소결되었을 경우 취급하기에 충분한 기계적 강도를 가졌다.

이들 시편에 대하여 650°C, MCFC 양극가스분위기(80% H<sub>2</sub>+20% CO<sub>2</sub>)에서 600 시간 까지 소결하여 시간에 따른 밀도의 변화를 Fig. 8에 나타내었다. Ni 양극은 600 시간 소결한 결과 밀도가 55.47% 증가하였으나, Co가 5wt.%, 10wt.% 첨가됨에 따라 소결밀도는 각각 27.6%, 20.3% 증가하여 Ni에 비하여 Co가 첨가된 양극의 소결밀도 증가량이 절반이하이었다. 즉, Co가 첨가됨에 따라 소결에 따른 기공도의 변화가 감소함을 알 수 있었고, Ni 양극에 Co가 첨가되면 순수한 Ni양극에 비하여 소결저항성이 향상됨을 알 수 있었다.

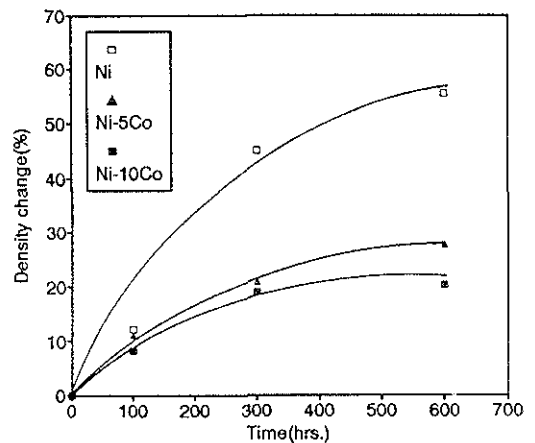


Fig. 8. Density change vs. sintering time curve of the porous Ni-Co anodes.

Fig. 9는 소결저항성에 미치는 Co의 영향을 살펴보기 위하여 순수 Ni양극과 Ni-10wt.%Co 양극의 소결시험전후의 미세구조를 SEM으로 살펴본 사진이다. 시편들의 미세구조를 보면 순수 Ni양극은 소결 전에 비하여 입자의 성장이 크게 전진되어 소결의 전형적인 모습인 작은 기공의 수가 줄었으며, 작은기공들이 큰 기공에 합쳐져 표면적이 줄어든 모습을 나타낸 반면, Ni-10wt.%Co 양극들은 입자의 성장이 상당히 억제되어 소결 전후의 기공

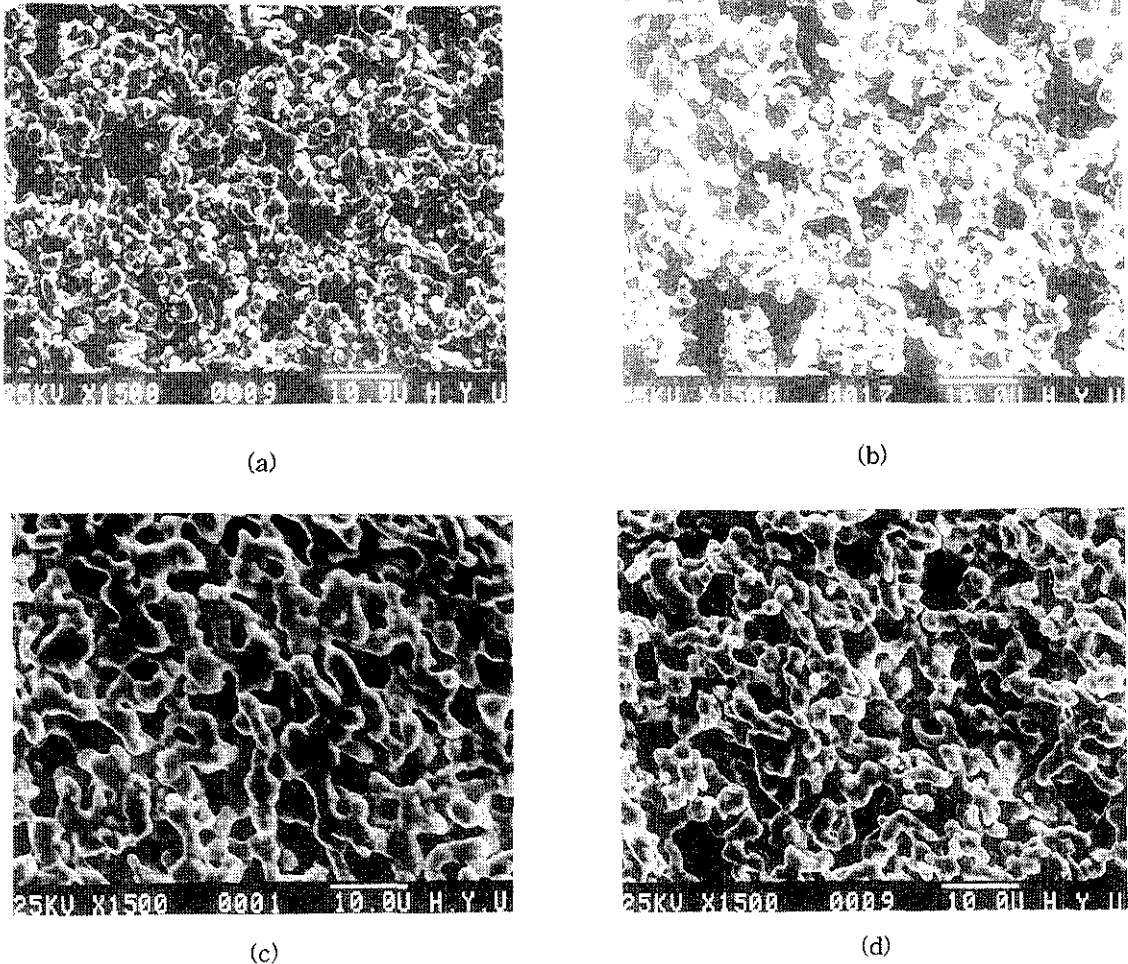


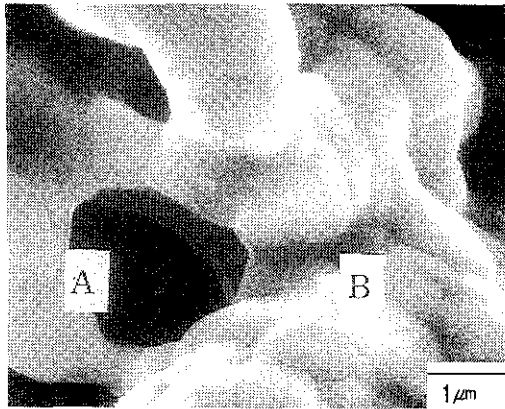
Fig. 9. SEM image of the cross-section of the porous Ni-Co anodes.

- (a) Ni, before sintering
- (b) Ni-10wt.%Co, before sintering
- (c) Ni, after sintering for 600hrs
- (d) Ni-10wt.%Co, after sintering for 600hrs

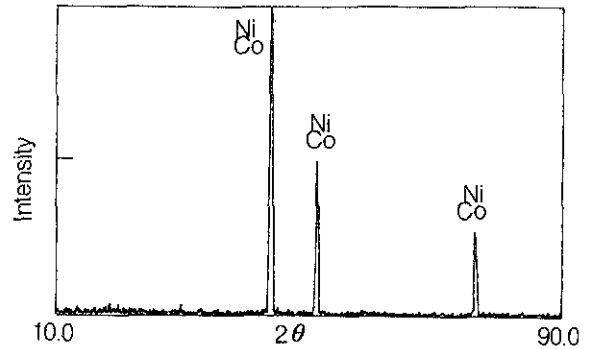
및 morphology의 큰 변화가 관찰되지 않았다. 이러한 결과는 소결밀도 측정결과와 일치하는 것으로 Co를 첨가함에 따라 Ni 양극의 소결거동이 억제되었음을 알 수 있었다. Fig. 10은 이러한 소결억제의 원인을 알아보기 위하여 600시간동안 소결시험한 Ni-10wt.%Co 양극의 파단면을 SEM, EDS, XRD으로 관찰한 결과이다. (a)의 SEM관찰 결과 목부위가 깨끗하여 Cr이나 Al이 첨가된 경우와 달리 산화물이 형성되지 않은 것으로 생각되었으며, (b)의 XRD시험 결과에서 Ni와 Co의 peak만이 관찰되어 산화물이 존재하지 않음을 확인하였다. (c)

와 (d)는 Ni 소지내 Co의 분포를 EDS로 분석한 것으로 Co가 전극표면과 내부에 고르게 분포된 것을 관찰할 수 있었다. Ni-Co는 전융고용체를 이루고 Co가 10wt.% 첨가되어도 melting point의 변화가 거의 없는 것으로 보아 Ni-Co고용체형성시의 각 성분원소들의 영향에 의한 화학적 포텐셜의 변화가 미미할 것으로 판단되었으며 따라서 Ni과 Co의 고용체형성 등이 각 성분원소들 확산에 영향을 거의 미치지 않을 것으로 판단되었다. 이상과 같은 분석결과로부터 Ni-Co전극의 소결억제현상은 Ni의 확산계수에 비하여 10배 정도 낮은 확산계수값

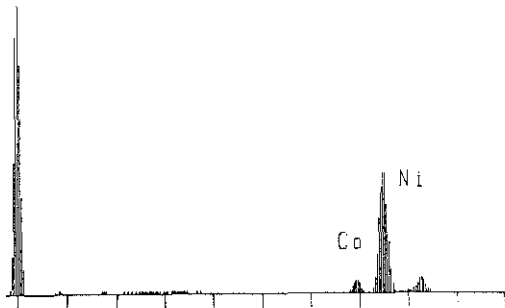




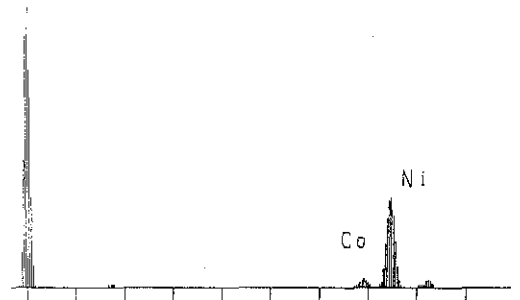
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 10. Results of the SEM, EDS and XRD of Ni-10wt.%Co anode after sintering at 650°C for 600hrs. in simulated MCFC anodic gas atmosphere.

(a) SEM

(b) XRD

(c) EDS of area A

(d) EDS of area B

을 갖는 Co가 고용되어<sup>21)</sup> 소결을 억제한 것으로 생각되었다.

#### 4. 결 론

1) 순수한 Ni에 Co를 3-10wt.% 첨가하여 제조된 양극은 평균기공크기가 감소하였으나, 10wt.%Co가 첨가된 양극의 기공도는 순수한 Ni양극에 비하여 증가하였다.

2) 650°C, MCFC 양극분위기(80% H<sub>2</sub>+20% CO<sub>2</sub>)에서 측정된 분극과전압 +100mV에서의 Ni

-10wt.%Co 양극의 전류밀도는 141.1mA/cm<sup>2</sup>로 순수한 Ni 양극의 전류밀도 144mA/cm<sup>2</sup>에 근접하였다.

3) Ni에 Co를 첨가하여 제조된 전극의 전기화학적 성능은 전극재료보다는 기공특성에 의존하는 것으로 생각되었다.

4) Ni양극에 Co를 첨가함에 따라 순수 Ni양극에 비하여 소결저항성이 증가하였는데, 이는 Ni보다 낮은 확산 계수를 갖는 Co의 첨가 영향으로 생각되었다.

후 기

본 연구는 1993년도 교육부 신소재분야 연구지원(Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials)에 의해 이루어졌으며 이에 감사의 뜻을 표합니다.

참고문헌

1. T. Kahara, K. Ohtsuka and T. Takahashi : *Denki Kagaku*, 59 (1991) 308
2. 電池便覽編輯委員會 : 電池便覽, 松田好晴, 竹原善一郎(ed.) 丸善株式會社, 東京 (1993) 407
3. L. G. Marisnowski, R. A. Donado, and H. C. Maru : U. S. Patent #4,247,604, Jan. 27 (1981)
4. K. Hoshino and T. Kohno : *Proceedings of the International Fuel Cell Conference*, Makuhari, Feb. 3~6 (1992) 169
5. S. S. Penner : *Assessment of Research Needs for Advanced Fuel Cells*, Pergamon Press Ltd., Oxford (1986)
6. H. Wendt, O. Böhme, F.-U. Leidich, and Th. Brenscheidt : *Proc. 3rd international symposium on Carbonate Fuel Cell Technology*, Electrochemical. Soc. PV. 93-3, Pennington NJ (1993) ISBN 1-56677-072-6, 485
7. J. Niikura, K. Hatoh, N. Taniguchi, T. Gamo, and T. Iwaki : *J. Applied Electrochem.* 20 (1990) 606
8. J. Niikura, K. Hatoih, and T. Iwaki : *日本化學會誌*, (1989) 20
9. M. Takeuchi, H. Okada, M. Tonami and Y. Hishinuma : *日本化學會誌*, (1989) 1067
10. C. D. Iacovangelo : *J. Electrochem. Soc.*, 133 (1986) 1359
11. J. R. Anderson : *Structure of Metallic Catalysts*, Academic Press Inc., London (1975) 1
12. H. Kita : *J. Electrochem. Soc.*, 113 (1966) 1095
13. H. Kita and T. Kurisu : *J. Res. Inst. Catalysis*, Hokkaido Univ., 21 (1973) 200
14. D. Weaver and J. Winnick : *J. Electrochem. Soc.*, 133 (1989) 1679
15. S. W. Smith, H. R. Kunz, W. M. Vogel and S. J. Szymanski : *Proceedings of the Symposium on Molten Carbonate Fuel Cell Technology*, Electrochemical. Soc., PV. 84-13, Pennington NJ (1984) 246
16. T. Ogawa, K. Murata, T. Shirogami : *Denki Kagaku*, 53 (1985) 626
17. D. A. Shore and R. C. John : *J. Applied Electrochem.*, 10 (1978) 143
18. Susan Budavari : *The Merck Index 11th ed.*, Merck & Co. Inc., (1989) 1908
19. 황응림, 김선진, 강성균 : *한국에너지공학회지*, 2 (1993) 293
20. 仁科辰夫, 内田勇 : *表面*, 27 (1989) 843
21. E. A. Brandes & G. B. Brook(ed) : *Smithells Metals Reference Book*, 7th ed., Butterworth-Heinemann Ltd., Oxford (1992)