

## 테이프 캐스팅법에 의한 MCFC Anode용 Ni-WC 박판 제조

최진영 · 정성희 · 장건익

충북대학교 재료공학과

### Sheet fabrication of Ni-WC anode for Molten Carbonate Fuel Cell by Tape Casting Method

Jin-Young Choi, Seong-hoe Jeong and Gun-Eik Jang

Department of Materials Engineering, Chungbuk National University San 48, Gesin-dong Cheongju, Chungbuk, 361-763

(2000년 8월 7일 받음, 2000년 8월 29일 최종수정본 받음)

**초 록** MCFC 작동온도인 650°C에서 음극의 creep과 소결에 의한 구조적 변형을 막기 위해 기계적 합금법에 의해 Ni-WC 분말을 합금화하여 변형에 대한 저항성을 증대시키고자 하였다. 80시간동안 어트리션 밀링을 실시한 분말은 XRD 분석결과 결정규칙이 파괴된 비정질 상을 보였다. 제조된 분말은 적당한 점도의 슬러리로 제조후 테이프 캐스팅법에 의해 green sheet를 제조하였다. 제조된 박판의 두께는 0.9mm였고, 평균 기공 크기는 3~5 $\mu$ m, 기공율은 55%였다. 소결체의 XRD 분석 결과 2차상은 생성되지 않았으며, SEM 및 dot-mapping image를 통해 Ni matrix 안에 W 입자가 미세하고 균일하게 분포되어 있어 고용강화 및 분산강화를 통해 Ni 음극의 기계적 특성을 향상시킬 것으로 기대된다.

**Abstract** By the mechanical alloying method, Ni-WC composite materials were prepared to improve the deformation-resistance for creep and sintering of Ni-anode at the operating temperature of 650°C. Mechanically alloyed powder was initially fabricated by ball milling for 80hr, and then amorphization was occurred by the destruction of ordered crystals based on XRD analysis. In order to investigate the electrochemical performance and sheet characteristics of Ni-WC anode, tape casting process was adopted. Finally, the obtained sheet thickness of Ni-WC after sintering at 1180°C for 60 minutes in H<sub>2</sub> atmosphere was 0.9mm and the average pore size was 3~5 $\mu$ m with porosities of 55%. The second phase was not observed in Ni-W matrix while W particles were finely and uniformly distributed in Ni matrix. This fine and uniform distributed W particles in Ni matrix are expected to enhance the mechanical properties of Ni anode through the dispersion and solid solution hardening mechanisms.

**Key words** : Molten Carbonate Fuel Cell(MCFC), anode, Ni-WC, tapecasting

### 1. 서 론

MCFC anode는 작동온도인 650°C에서 셀 적층으로 인한 수 Kg/cm<sup>2</sup>의 압력을 받기 때문에 장시간 전지운전을 고려할 때 현재 제기되는 가장 큰 문제점으로는 소결에 의한 기공율 감소 및 creep에 의한 음극두께 감소로 발생하는 재질의 구조적 변형, 이로 인한 전극성능 저하와 전극수명 단축을 들 수 있다.<sup>1)</sup> 이러한 문제점들을 해결하기 위하여 여러 방면으로 연구가 진행되고 있는바 그 내용은 다음과 같다. Johnson은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, LiAlO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>4</sub>같은 refractory oxide의 소결방지 효과를 연구했으며<sup>2)</sup>, Iacovangelo는 Cr과 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함유량과 이들의 입자크기, 제조온도에 따른 소결과 기공분포 및 기공율의 변화를 연구하였다.<sup>3)</sup> 또 Takenchi, Okada는 Al, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>Cl 등의 확산으로 Ni 전극을 강하게 만들어 주는 실험을 한 결과, 높은 온도에서 확산시킬수록 소결과 creep 효과를 줄일 수 있다고 보고했고,<sup>4)</sup> Yamusu는 Ni-(Al-Cr) 전극의 creep 감소 효과를 보이기도 하였다.<sup>5)</sup>

본 연구에서는 음극이 가져야할 조건 즉, 우수한 전기전

도성과 소결 및 creep에 대한 저항성 등을 높이기 위해 음극재 재료로 Ni-WC를 선정하였다. Ni-W계 상태에서 보면 matrix에 5mol% 정도의 W를 첨가하였을 시 반응의 공정온도는 일반적인 공정온도 저하와는 달리 합금의 용융온도가 Ni의 용융온도 보다 훨씬 높아짐을 보여주고 있다.<sup>6)</sup> 이는 합금화시 용융점 상승으로 인해 MCFC 작동온도인 650°C에서 소결에 의한 음극재의 구조적 변형에 대한 저항성을 증대시킬 수 있는 가능성을 나타내는 것으로 판단된다. 또한 기계적 특성이 우수한 WC를 Ni와 합금화 함으로써 고용강화 및 분산강화 효과를 통하여 원료분말의 기계적 특성을 향상시키고자 하였다.

Ni와 WC의 합금화를 위한 방법으로 본 연구에서는 기계적 합금법을 사용하여 음극 원료분말을 제조하였다. 합금화를 통한 용융점 상승과 분산강화 개념으로 기계적 내구성이 뛰어난 재질을 수  $\mu$ m이하로 미세하게 균일, 분산시킴으로써 creep의 기본개체인 전위를 제어하여 MCFC Ni-base anode의 기계적 내구성을 개선, creep에 대한 저항성을 향상시키고자 하였다.

일반적으로 음극의 물성은 약 1mm의 두께와 반응을 위

해 충분한 50~70%의 기공율, 그리고 3~6 $\mu$ m의 기공반경이 요구되어 지고 있다. 이러한 음극의 물성을 만족시키기 위한 제조방법으로써 테이프 캐스팅법을 사용하였는데 테이프 캐스팅법은 용매에 따라 크게 수계(aqueous)와 비수계(nonaqueous) 법으로 나뉘어진다. 수계의 경우 green sheet의 건조속도가 늦고 점도가 높으며 수화현상을 해결해야 하는 문제점이 있는 반면 비수계 용매를 사용한 테이프 캐스팅법은 미세한 분말이라도 고체의 함량을 증가시킬 수 있고 건조속도가 빠른 특징을 가지고 있다.

본 연구에서는 비수계 법의 최적 공정조건을 확립하여 조성별 green sheet를 제조, anode 특성을 조사하고자 하였다.

### 2. 실험 방법

기계적 합금화와 분말의 미세화를 위한 장치로써 어트리터를 사용하였다. 내부용적이 1ℓ 되는 jar 내에 원료분말인 Ni(Inco #255, 3 $\mu$ m)와 WC(10 $\mu$ m, 대한 중석)를 목적 조성에 따라 혼입 후 분말과 W 불을 장입, Ar 가스 분위기에서 어트리션 밀링을 실시하여 각 시간대별 미세구조의 변화를 관찰하였다. 이때 분말과 불 및 jar 그리고 분말 상호간의 과도한 압점을 방지하기 위하여 공정 제어제로써 메탄올(CH<sub>3</sub>OH)을 분말의 3wt% 첨가하였으며, 밀링 후 분말의 수분 제거 및 밀링시 받은 응력을 제거하기 위해 200℃로에서 12시간동안 안정화 처리를 실시하였다.

제조된 분말은 테이프 캐스팅을 위해 슬러리로 제조하였는데, 본 실험에서는 슬러리의 제조를 위해 결합제<sup>7)</sup>로써 PVB(poly vinyl butyral)가 함유되고 용매로써 에탄올과 두꺼운 스위트 제작에 주로 쓰이는 톨루엔, 가소제<sup>8)</sup>로써 DBP(dibutyl phthalate)가 적절한 비율로 함유된 Ferro사의 B73305를 사용하였다. 여기에 분말과 바인더의 혼합 비율을 조절해 가며 보다 정확한 점도 조절을 위해 용매성분인 이소프로필 알코올과 톨루엔을 69:31의 비율로 첨가하였으며 또한 green sheet의 유연성과 가공성을 높이기 위해 가소제 DBP를 슬러리 총 중량의 2wt% 첨가하였다. 표 1은 Ferro사의 B73305의 성분표이다.

분말과 바인더의 적정 비율을 알아보기 위해 분말과 바인더를 6:4, 7:3, 8:2의 비율로 혼합하여 각각 테프론 용기에 넣은 후 여기에 용매를 바인더의 10wt%, 기공조절제로서 PAN을 분말의 5wt%, DBP를 전체 슬러리의 2wt% 첨가하여 24시간 불밀링을 실시, 적당한 함량을 찾아가 하였다.

불밀링을 거친 슬러리의 적당한 점도를 유지하고 함유된 기포를 제거하기 위해 로터리 펌프를 이용하여 탈포를 실시하였으며, 탈포 후 슬러리 표면에 skim이 형성될 수 있

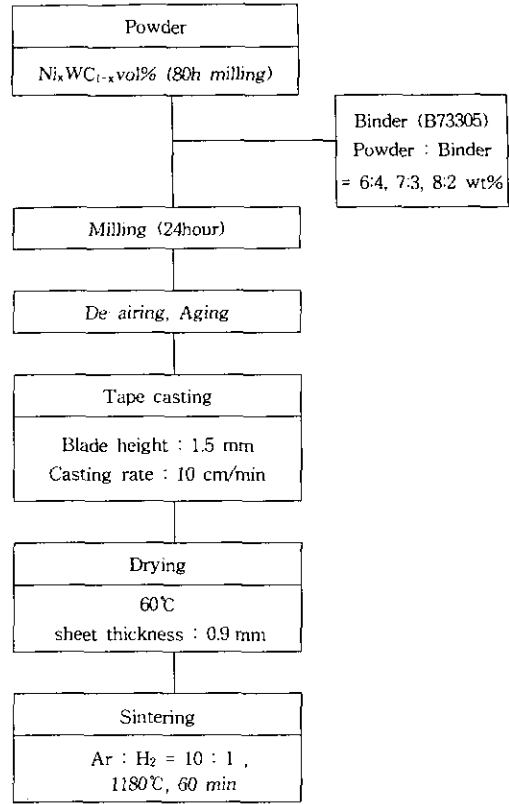


Fig. 1. Flow chart of tape casting.

으므로 슬러리를 안정화하여 캐스팅에 적당한 온도와 점도로 유지하기 위해 탈포와 50℃ 오븐중에서 숙성을 번갈아 실시하였다. 또 탈포시 용매의 휘발 및 기포의 제거는 표면에서 주로 일어나기 때문에 슬러리를 잘 교반해 주어 슬러리 내부에 있는 기포와 용매가 골고루 탈포되도록 하였다. 탈포와 숙성과정을 거친 슬러리는 닥터 블레이드의 슬러리 댐에 부어 슬러리의 level이 전체적으로 일정해질 때까지 일정시간 기다린 후 테이프 캐스팅을 실시하였다. 본 실험에서 제조된 green sheet의 두께는 약 0.9mm, 두께편차는 약 50 $\mu$ m 이내였다.

제조된 green sheet는 상온에서 24시간동안 1차 건조를 실시하였으며 필름과 분리 후 50℃의 오븐 중에서 2차 열풍 건조를 24시간 이상 충분히 실시하여 급격한 건조로 인한 표면의 균열을 방지하였다. 건조후 적당한 크기로 절단 후 H<sub>2</sub> 분위기, 1180℃에서 60분 동안 소결을 실시하였으며 소결시 휨을 방지하기 위하여 적당한 하중을 가하여 주었다. 전체적인 테이프 캐스팅 공정도를 그림 1에 나타내었다.

밀링 후의 분말 입도와 시편 제조후 소결체의 미세구조를 알아보기 위하여 SEM 분석을 실시하였으며, 정확한 소결 거동을 알아보기 위하여 TG-DTA 분석과 소결체 내에서 각 성분의 균일한 분산여부를 확인하기 위하여 dot-mapping 및 소결체 내의 이물질 침입여부 및 성분분석을 위하여 XRD와 AES 분석을 실시하였다. 기공율 측정에는 BET 실험 및 알키메데스의 원리(ASTM C373-72)에 의거, 측정하였다.

Table 1. Characteristics of binder (B73305)

성분	조성(%)	끓는점(℃)	밀도(g/cc)
Ethanol	15~20	78.5	0.79
Toluene	60~65	111	0.87
Diocetyl phthalate	5~10	230	0.99

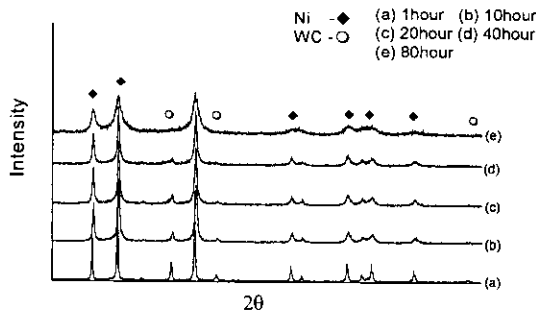


Fig. 2. X-ray diffraction(XRD) patterns of  $Ni_{0.7}WC_{0.3}$  powder as a function of milling time.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 분말특성

그림 2는 제조된 원료분말의 XRD 분석 결과이다. 밀링 시간이 증가함에 따라 불 충격에 의한 결정립 미세화와 분말내부의 불균일 변형으로 인하여 회절 피크의 강도가 작아지고 폭이 넓어지는 것이 나타남을 볼 수 있다. 80시간 밀링시 대부분의 피크가 거의 사라지고 폭이 넓어지는 것으로 보아 재료의 규칙적인 결정이 파괴되어 가는 것으로 보인다. 밀링이 완료된 후 분말의 SEM 형상을 그림 3에 나타내었다.

1시간 밀링시까지 원형을 그대로 유지하던 분말이 10시

간 밀링 후 파괴되어 판상의 입자가 나타나는 것이 보인다. 20시간 밀링시 까지 판상을 유지하던 분말이 밀링 시간이 40시간에 이르면서 점차 등축형으로 변화하기 시작하여 80시간 밀링한 시편의 경우 이전의 시편보다 훨씬 미세화 되어 분말의 입도는 약  $2\sim 3\mu m$  정도인 것으로 보인다.

#### 3-2. 소결체 분석

테이프 캐스팅 법에 의해 green sheet 제조 후 실시한 TG-DTA 실험결과를 그림 4에 나타내었다. 실험결과에 근거하여 슬러리 제조시 첨가된 용매를 제거하기 위해  $350^{\circ}C$ 에서 6시간 유지 후  $1180^{\circ}C$ 에서 소결을 실시하였다.

제조된 anode내 W 분말이 강화재로써 Ni 음극내에서 작용하기 위해서는 음극 전반에 걸쳐 균일하고 미세하게 분포하여야 하며 이를 관찰하기 위하여 밀링한 분말로 테이프 캐스팅법에 의해 음극 소결체를 제조한 후 dot-mapping 분석을 하였으며 그 결과를 그림 5에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 Ni 기지내에 강화재로써 W이 균일하게 분포되어 있는 것을 알 수 있다.

이상의 결과에서 나타난 바와 같이 기계적 합금법에 의해 제조된 Ni-WC 합금분말은 입도 약  $2\sim 3\mu m$  정도의 미세한 분말로 시편 전체에 균일하게 분포되어 있어 음극의 기계적 특성을 강화시킬 수 있을 것으로 보인다.

테이프 캐스팅 시 분말과 바인더의 첨가비가 6:4, 7:3인 경우 바인더의 양이 과다하여 장시간 탈포를 요하므로 점도의 조절이 어렵고, 장시간 건조를 필요로 하였으며, 소결을

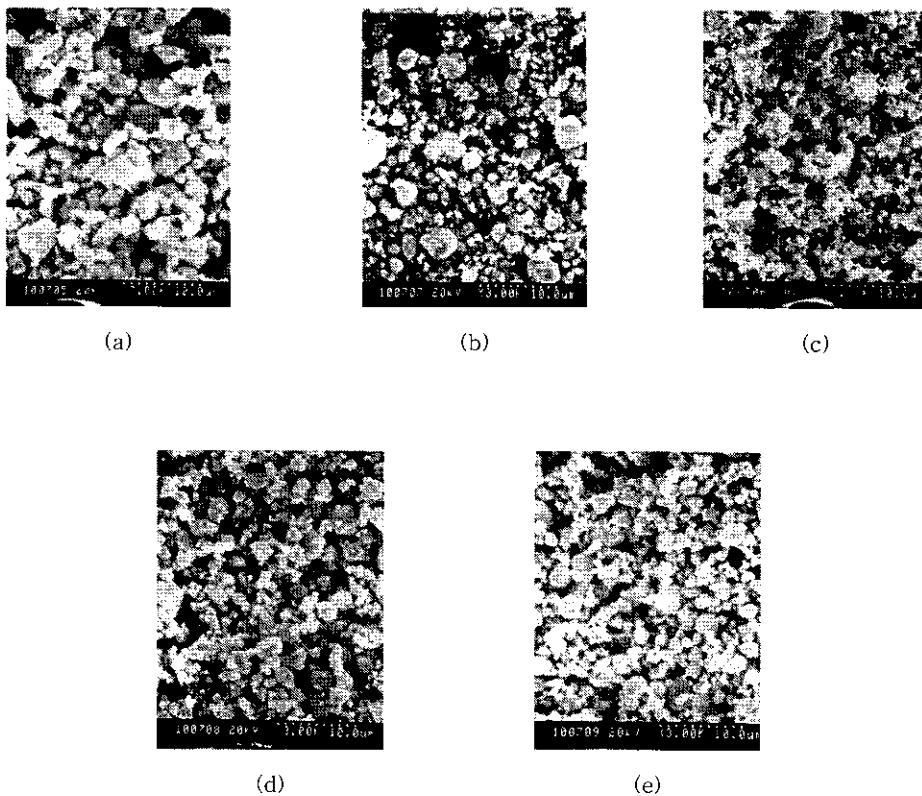


Fig. 3. Scanning electron microscope(SEM) image of milled powders of  $Ni_{0.7}WC_{0.3}$  as a function of milling time : (a) 1hr (b) 10hrs (c) 20hrs (d) 40hrs (e) 80hrs

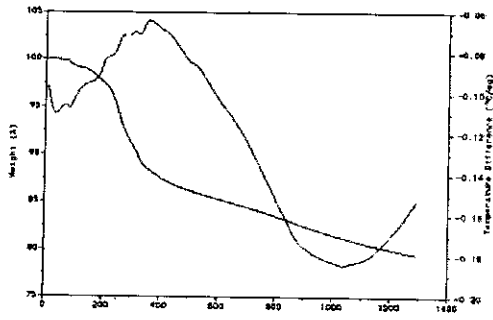


Fig. 4. The result of TG-DTA analysis.

거친 후에도 잔류 유기용매의 영향으로 매우 큰 기공과 green sheet 표면에 균열이 나타나는 것을 볼 수 있었다. 첨가비를 8:2로 하여 소결한 시편의 경우 매우 양호한 쉬트의 상태와 소결특성을 보였다. 따라서 분말과 바인더의 비를 8:2로 하여 시편을 제조하였으며 제조된 green sheet와 소결후 시편의 XRD 성분 분석결과를 그림 6에 나타내었다.

소결을 거친 시편의 피크가 분명해지기는 하지만 금속간 화합물, 산화물 및 기타 2차상의 피크는 나타나지 않았다. 또한 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 소결체의 경우 분말에서 관찰되던 WC 피크가 사라지고 W 피크가 나타난다. 이

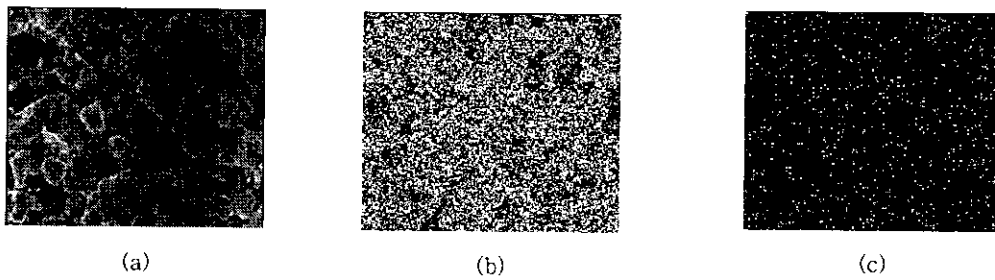


Fig. 5. Dot-mapping images of sintered sheet of Ni<sub>0.97</sub>WC<sub>0.03</sub>vol% : (a) SEM image (b) Ni-dot mapping (c) W-dot mapping

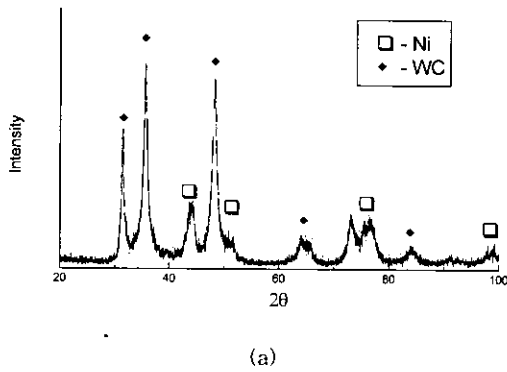


Fig. 6. X-ray diffraction(XRD) patterns of Ni<sub>0.5</sub>WC<sub>0.5</sub>vol% : (a) green sheet (b) sintered sheet

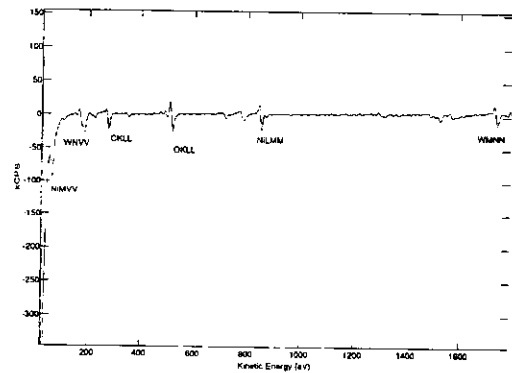
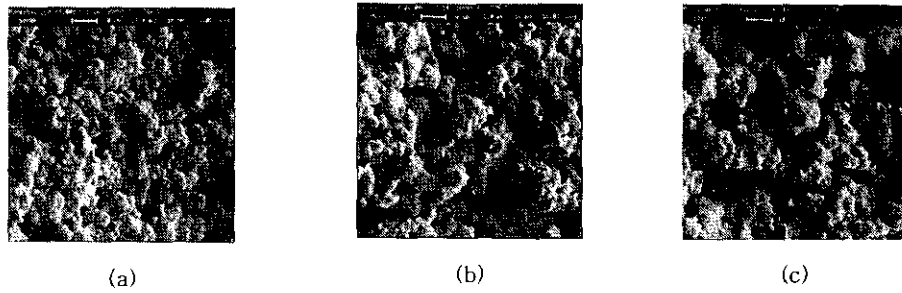


Fig. 7. AES data obtained from the sintered sheet.

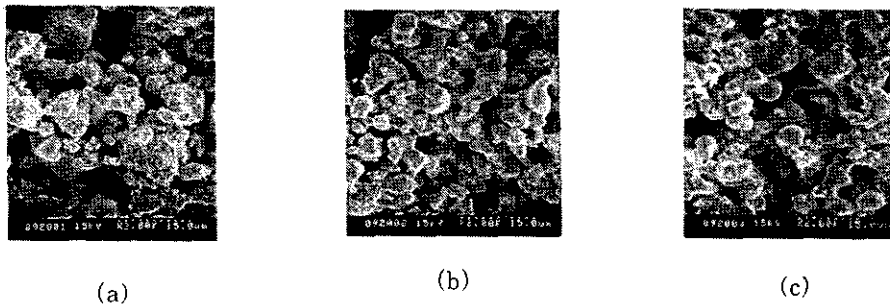
를 알아보기 위해 그림 7에 나타난 것과 같이 소결한 시편의 AES 분석을 실시한 결과 소결체 내에 C이 완전히 대기중으로 방출되지 않고 미량 남아 있음이 나타났으나 XRD 분석의 결과로 볼 때 기계적 합금화 과정 중에 받은 스트레스로 인하여 결합력이 약해진 WC 격자내의 C가 분위기 중의 H<sub>2</sub>와 결합하여 대부분 가스 형태로 배출된 것으로 보인다. H<sub>2</sub>와 결합하여 배출된 C는 박판내에 기공을 형성하여 기공율을 높이는 데 기여할 것으로 사려된다.

Ni과 WC의 조성에 따른 미세조직 및 기공율의 변화를 그림 8에 나타내었다. Ni과 WC의 조성비가 5:5, 6:4, 7:3일 때 기공율은 각각 58%, 59.22%, 55.7%로 나타났으며, 기공의 크기 또한 3~5μm로 조성에 따른 미세구조상의 변화는 거의 없었으며, 음극에서 요구되어지는 물성을 만족



조성	Ni <sub>0.5</sub> WC <sub>0.5</sub>	Ni <sub>0.6</sub> WC <sub>0.4</sub>	Ni <sub>0.7</sub> WC <sub>0.3</sub>
기공율	58%	59.22	55.7%
기공크기	3~5 $\mu$ m	3~5 $\mu$ m	3~5 $\mu$ m

Fig. 8. Scanning electron microscope(SEM) images and the porosities of tape casted Ni-W sheet as a function of mixing ratios : (a) Ni<sub>0.5</sub>WC<sub>0.5</sub> (b) Ni<sub>0.6</sub>WC<sub>0.4</sub> (c) Ni<sub>0.7</sub>WC<sub>0.3</sub>



Pan 첨가량	5wt%	7wt%	10wt%
기공율	54.6%	55.01%	59.46%
기공크기	3~4 $\mu$ m	3~5 $\mu$ m	4~6 $\mu$ m

Fig. 9. Scanning electron microscope(SEM) image and the porosities of tape casted Ni<sub>0.7</sub>WC<sub>0.3</sub> sheet as a function of PAN: (a) 5wt% (b) 7wt% (c) 10wt%

함을 알 수 있었다.

또한 기공조절제 PAN의 첨가에 따른 기공율의 변화를 알아보기 위해 Ni<sub>0.7</sub>WC<sub>0.3</sub>시편에 PAN을 5%, 7%, 10% 첨가한 시편을 제조하여 SEM image 관찰 후 알키메데스의 원리에 의거 기공율을 측정하여 비교하였다. 그림 9에서 볼 수 있듯이 PAN 첨가율에 따른 기공율은 각각 54.6%, 55.01%, 59.46%를 보여 첨가량이 증가할수록 기공율이 상승하는 것을 보였으며, 5%가 첨가된 시편의 경우에도 목적 기공율 50% 이상을 보여 PAN 5% 첨가시에도 MCFC anode가 갖춰야할 조건을 만족시킴을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 MCFC anode에서 대두되고 있는 문제점인 소결과 creep에 의한 anode의 구조적 변형을 제어하기 위한 방법으로 기계적 합금법을 이용하여 Ni-WC 합금 분말을 제조하였다. 또 제조된 분말을 이용하여 용융탄산염 연료전지 음극재를 테이프 캐스팅법으로 제조, 시편의 특성

을 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 기계적 합금법에 의해 제조된 합금분말은 밀링시간이 증가함에 따라 점점 더 미세해 지는 경향을 보여 밀링시간이 80시간에 이르렀을 때 분말의 입도는 약 2~3 $\mu$ m 정도로 매우 미세한 분말을 얻을 수 있었다.
- 2) 기계적 합금화 과정중 Ni과 WC 분말간의 확산에 의한 새로운 2차상이나 금속간 화합물은 생성되지 않았으며 소결을 거친 시편의 경우에서도 같은 결과를 얻을 수 있었다. 하지만 dot-mapping 분석결과 W가 Ni 기지내에 미세하고 균일하게 분포하고 있음을 알 수 있었다. 이러한 사실은 강화재로써 사용된 W의 분산강화효과에 의하여 anode의 기계적 특성을 향상시킬 것으로 사려된다.
- 3) 비수계 테이프 캐스팅 법에 의해 anode를 제조한 결과 두께 0.8mm, 평균 기공크기 3~5 $\mu$ m, 기공율 55% 등 MCFC anode가 갖추어야 할 물성을 가지는 박판을 얻을 수 있었다.
- 4) 조성에 따른 시편의 기공율을 측정해 본 결과 Ni<sub>0.5</sub>

WC<sub>0.5</sub> 시편은 58%, Ni<sub>0.6</sub>WC<sub>0.4</sub> 시편은 59.22%, Ni<sub>0.7</sub>WC<sub>0.3</sub> 시편은 55.7%로 나타나 조성에 따른 미세구조상의 특성 차이는 거의 없는 것으로 나타났으며, 기공조절제로써 PAN의 적절한 첨가량을 알아보기 위해 PAN 첨가에 따른 기공율을 측정된 결과 분말의 5wt% 첨가시 54.67%, 7wt% 첨가시 55.01%, 10wt% 첨가시 59.46%로 나타나 5wt% 첨가시에도 목적 기공율에 적당한 값을 얻을 수 있음을 알았다.

#### 참 고 문 헌

1. C.D. Iacovangelo, Proceedings of the symposium on MCFC Technology, The Electron. Soc. Inc, Vol, **84** (13), 397-416 (1982).
2. D.L. Hohnson, EPRI, EM-624 Project **371-1**, (1978).
3. C.D. Iacovangelo, *ibid*, **280** (1986).
4. M. Tackeuchi, H. Okada, 1990 Fuel Cell Seminar, Courtesy Associates, Phoenix, Arizona, **231** (1990).
5. Y. Yamusu, Proceedings of the International Fuel Cell Conference, NEDO, Makuhari, Japan, **161** (1992).
6. 신수철, 장전익 한국재료학회지, Vol, **8**(12), 1133-1137 (1998).
7. W.S. Young, Multilayer Ceramic Technology, in Ceramic Materials for Electronics, edited by R.C. Buchman, Marcel-Dekker, New York, **403-424** (1986).
8. R. Bast, "Organic Additives for Dry Pressing." *Interceram*, **39**(6), 13 (1990).