

## 용융탄산염 연료전지의 양극 및 대체재료의 제작에 관한 연구 -Cu-base 전극에 대하여-

박재우, 김용덕, 황응림, 김선진, 강성군

한양대학교 재료공학과

### A study on the developmenet of Anode Material for Molten Carbonate Fuel Cell -Cu-base electrode-

J. W. Park, Y. D. Kim, E. R. Hwang, S. J. Kim, and S. G. Kang

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

#### Abstract

The fabrication process of Cu-base anode for replacing Ni-base anode of molten carbonate fuel cell was investigated. Electrochemical performance and thermal stability of Cu-base anode were also investigated. Green sheet was prepared by mixing Cu and Ni powder with 1.5wt% methylcellulose and 100wt% water. The pore-size distribution of the Cu-base anode sintered at 800°C for 30min showed almost uniform pore-size ranging from 4 to 20 $\mu$ m and it was considered suitable for MCFC anode. Cu-Ni anode containing between 35 to 50wt% Ni exhibited current density of 111mA/cm<sup>2</sup> at 100mV overpotential and it was almost the same value for pure Ni anode. The sintering resistance of Cu-Ni increased with an increase of Ni addition. It was considered that the increase of sintering resistance was due to the decrease of diffusion rate of Cu and Ni with increasing the addition of Ni in Cu-Ni alloy.

#### 1. 서 론

용융탄산염 연료전지(MCFC)는 고온(600~700°C)에서 작동하므로 인산형연료전지에 비해 5% 정도 발전효율이 높고 폐열온도가 높아 이것을 이용하여 냉온방 열원 이외에 가스터빈과 증기터빈의 열원으로도 사용될 수 있다<sup>1, 2)</sup>. 200°C 정도의 온도에서 작동되는 인산형연료전지는 전극반응을 촉진하기 위해 Pt 같은 고가의 귀금속 촉매가 필요하지만, 고온에서 작동되는 MCFC에 있어서는 촉

매가 필요없다<sup>3)</sup>. 또한, 인산형연료전지에서는 CO 가스가 허용되지 않지만 MCFC에서는 직접연료로 사용이 가능하고 전지내에서 천연가스의 개질을 시도할 수도 있다<sup>1-4)</sup>. MCFC는 이러한 장점을 가지고 있는 반면, 고온에서 부식성이 강한 용융탄산염을 전해질로 하여 작동되므로 양극의 소결현상 및 부식등에 의한 전지구성재료의 열화문제등 해결해야 할 과제도 많이 남아 있다.

MCFC의 전극으로서 적절한 재료는 안정성과 내구성이 있어야 하고, 전지의 다른 구성성분들과 부

합되어야 하며 무엇보다도 가격이 저렴해야 한다<sup>5)</sup>. 현재 양극으로 사용되고 있는 재료는 다공성 Ni에 소결체로 10wt% 이하의 Cr이 소결방지를 위해 첨가되어 있다. 이러한 Ni-base 양극은 전기화학 적 성능이 우수하고 안정하나, 가격이 상대적으로 높은 것이 단점이며, MCFC power plant의 상업 화를 위해 요구되는 Ni의 공급양이 충분치 않은 것이 문제이다<sup>5, 6)</sup>.

Cu는 현재 연료전지와 battery의 전극재료로 많이 이용되고 있는 Ni에 비하여 전지내의 전극과 접하고 있는 집전체/분리판 재료인 스테인레스강 과 열팽창계수가 비슷하며, 가격이 저렴하고 전기 전도도 및 열전도도가 우수하다<sup>5-7)</sup>. 또한 양극산화 에 대한 저항성이 우수<sup>5)</sup>하여 높은 전류밀도 하에 서도 운전이 가능하고 전기적 충격에도 강한 것으로 알려져 있어 MCFC 양극재료로 Ni을 대체할 가장 우수한 재료로 알려져 있다<sup>5, 6)</sup>.

MCFC용 Ni-base 다공성 양극은 filament 형 태의 INCO 255 Ni 분말을 가지고 doctor blade를 이용하여 tape casting 방법으로 제조 되고 있는 데, MCFC 양극으로서의 다공성 Cu 전극의 제조방 법과 기공특성 및 전극성능에 대해서는 잘 알려져 있지 않고 있다.

본 연구에서는 MCFC 양극으로서 적당한 기공 분포와 기공도를 갖는 다공성 Cu 전극의 제조조 건을 확립하고, 양극분위기를 모사한 분위기에서 다공성 Cu 전극의 전기화학적 성능을 평가하고, Cu 양극의 전기화학적 성능을 향상시키고자 Ni 이 50wt%까지 첨가된 다공성 Cu-Ni 전극들을 제조하여 Ni의 첨가가 전기화학적 성능에 미치는 영향을 아울러 평가하고자 하였다. 또한, 용 용탄산염 연료전지의 양극분위기를 모사한 out-of-cell에서의 소결시험을 통하여 고온에서의 Cu 전극과 Ni 첨가에 의한 Cu 전극의 열적안정성에 관한 특성도 아울러 조사하여 MCFC 양극으로서 Cu-base 전극이 사용될 수 있는지를 평가하였 다.

## 2. 실 험

### 2. 1. 다공성 양극제조

다공성 Cu 양극 및 Cu-Ni 양극을 제조하기 위 해 doctor blade를 이용한 tape casting방법이 사 용되었다. 다공성 Cu-base 양극을 제조하기 위해 금속분말은 비표면적이 넓은 dendrite 형태의 Cu 분말(평균입도 2-3 $\mu$ m)과 양극 성능향상을 위해 첨가된 filament 형태인 INCO 255 Ni 분말(평균 입도 2-2.8 $\mu$ m)을 사용하였다. Cu분말에 0~50wt %의 Ni분말이 첨가된 금속분말혼합체에 결합제인 methylcellulose 분말을 첨가하여 분말들이 고르게 섞이게 하기 위해 2시간 ball milling한 후, 용매 인 증류수와 혼합시 야기되는 기포발생을 억제시키 기 위해 소포제인 isopropyl alcohol(IPA)를 분말 혼합체에 첨가하여 24시간이상 다시 ball milling 하여 전극 slurry를 제조하였다. 전극 slurry내의 잔존하는 기포를 없애기 위해 rotary pump를 이 용하여 degassing 시킨후, doctor blade를 사용하 여 원하는 두께로 polyethylene film위에 도포시켜 상온에서 건조하였다. 이렇게 준비된 전극 green sheet를 500°C, N<sub>2</sub> 분위기하에서 30분간 유지하 여 결합제를 제거하고, 다공성 전극소결체를 얻기 위해 800°C~900°C, 수소분위기에서 30분~90분 동안 환원열처리하였다. 여기서 분말의 균일한 혼 합과 그로 인한 균일한 기공분포를 위해서 rela-tive viscosity가 최소를 나타내는 Cu-35wt%Ni<sup>8)</sup> 에 대해서 전극제조조건을 구했다. 그러나 Cu 분 말과 Ni 분말의 크기차이가 크지 않아서 위의 전 극제조조건이 Cu-Ni 전극들에 적용될 것으로 생 각된다.

다공성 전극들의 기공분포와 기공도 및 평균기공 지름은 mercury porosimeter를 사용하여 측정하였 고, 전극의 내부 기공구조는 주사전자현미경(SEM) 으로 관찰하였다.

2. 2. 전기화학적 성능시험

본 연구에서의 MCFC용 Cu 양극과 Cu-Ni 양극의 전극성능평가를 위한 전기화학적 분극시험은 기준전극에 대해 작용전극의 열린회로전위가 안정된 후, 열린회로전위에서 주사속도 1mV/sec로 양분극 시켰고, 분극전위 100mV에서의 전류 밀도로 평가하였다.

전극의 성능시험은 앞의 논문<sup>9)</sup>에서 제시된 전기화학적 방법에 의한 전극성능시험장치와 동일하며 작용전극(working electrode)으로는 본 연구에서 제조된 다공성 양극(면적 0.3cm<sup>2</sup>)을 사용하였고, 여기에 천연가스개질을 모사한 혼합가스(80% H<sub>2</sub>+20% CO<sub>2</sub>)<sup>10)</sup>를 100cc/min의 유량으로 흘려보냈다. 상대전극(counter electrode)으로는 Au를 사용하였다. 기준전극(reference electrode)으로는 자체 제작한 산소전극(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<sup>11)</sup>. 전해질은 현재 MCFC 실체가동 전해질 조성인 62mol% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+38mol% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 공정용액을 사용하였고, 기준전극에도 동일한 조성의 전해질을 사용하였다.

2. 3. 소결 시험

용융탄산염 연료전지의 양극가스분위기를 모사한 분위기에서 Cu전극과 Cu-Ni 전극의 소결특성을 알아보기 위해서 전기화학적 성능시험에 사용된 것과 동일한 전극을 15mm×15mm의 크기로 절단하여 1000시간까지 소결시험하였다. 소결에 따른 전극의 기공도의 변화를 측정하기 위하여 소결시간에 따른 각 시편의 밀도를 Archimedes법으로 조사하였고, 또한 전극의 미세구조의 변화와 소결억제에 효과적인 산화물들의 전극내 존재여부를 확인하기 위하여 SEM, EDS 그리고 X-선 회절시험을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. 다공성 전극의 기공특성

3. 1. 1. 결합제 첨가량의 영향

Fig. 1은 결합제인 methylcellulose의 첨가량이 다른 전극 slurry로부터 제조된 다공성 Cu-Ni 전극들중에서 relative viscosity가 최소를 나타내는 Cu-35wt%Ni 전극의 기공지름에 대한 누적기공부피율과 기공도·평균기공크기변화를 나타낸 것이다. 결합제 첨가량이 증가할수록 전극의 기공도와 평균기공지름의 변화는 거의 없었다. MCFC 양극으로서 적절한 평균기공지름의 크기는 전지에서 양극과 접하고 있는 전해질 matrix의 기공크기가

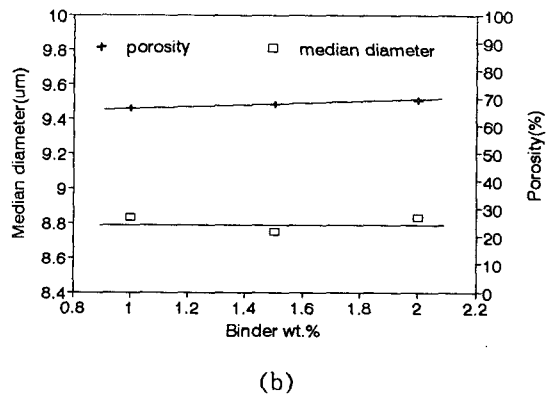
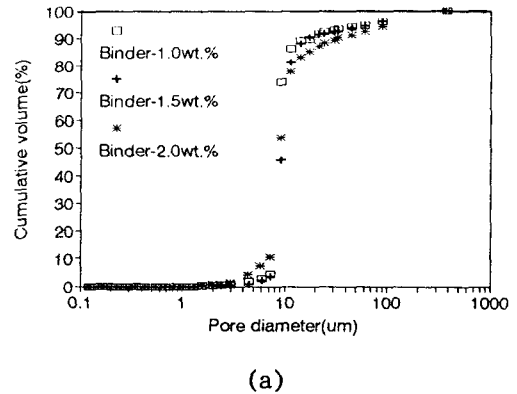


Fig. 1. The effect of binder content on the pore characteristics of Cu-35wt%Ni electrode sintered for 30min at 800°C.

함께 고려 되어야 한다. 전해질 matrix는 양극의 전지반응에 필요한  $\text{CO}_3^{2-}$  이온의 공급원인 전해질 ( $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ )을 저장하는 기능과 양극쪽에 공급되는 연료가스와 음극쪽에 공급되는 산화가스의 cross-over에 대한 barrier의 역할도 함께 수행하는데, gas cross-over에 대한 신뢰성을 높이기 위해 bubble pressure barrier(BPB)가 양극과 matrix 사이에 삽입되기도 한다<sup>12)</sup>.

BPB의 평균기공지름은 matrix내의 평균기공지름보다 크고, 양극의 기공크기보다는 작아야 하는데, 이는 gas cross-over를 방지하면서 전해질이 양극으로 유실되는 양을 줄일 수 있기 때문이다. Marianowski 등<sup>13)</sup>과 Iacovangelo 등<sup>12)</sup>에 의하면 matrix의 평균기공지름은  $0.5\mu\text{m}$ 이하, BPB의 경우는  $1.0\sim 1.5\mu\text{m}$  그리고 양극의 경우  $4\sim 20\mu\text{m}$ 가 적당하다고 하였다. Fig. 1의 (a)에서 나타난 바와 같이 결합제를 2wt% 첨가하여 제조된 다공성 전극은  $4\sim 20\mu\text{m}$ 의 지름을 갖는 기공의 부피가 80.77%로 1wt%와 1.5wt% 첨가되어 제조된 다공성 전극들의 87.87%와 89.94%보다 작게 나타났다. 따라서  $4\sim 20\mu\text{m}$ 의 기공지름이 균일하게 존재하는 전극을 얻기 위해서는 1~1.5wt%의 결합제를 첨가하여 전극 slurry를 제조하는 것이 적절함을 알 수 있었다.

Fig. 2는 전극 제조시 1.5wt%의 methylcellulose를 결합제로 첨가하여 제조된 Cu-35wt%Ni green electrode의 열중량분석법(TGA) 결과이다. 그림에서 보는 바와 같이  $300^\circ\text{C}$  근처에서 전극의 급격한 무게변화가 시작되었으며, 약  $500^\circ\text{C}$  근처에서 무게가 안정한 값에 도달하였다. Methylcellulose는  $300^\circ\text{C}$  이상의 온도에서 불안정한 것<sup>14)</sup>으로 알려져 있어 결합제의 분해가  $300^\circ\text{C}$  부근에서 시작되어서  $500^\circ\text{C}$ 에서 분해가 끝난 것으로 생각되었다. 따라서 본 연구에서는 완전한 결합제의 분해를 위해서  $500^\circ\text{C}$ 에서 30분을 유지하여 전극을 debinding처리하였다.

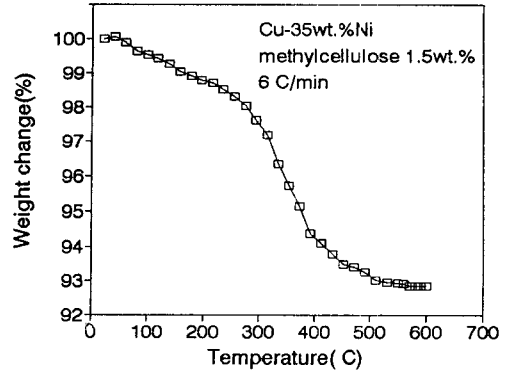


Fig. 2. The result of thermogravimetry analysis of Cu-35wt%Ni green sheet electrode.

### 3. 1. 2. 용매 첨가량의 영향

Fig. 3은 혼합된 Cu-35wt%Ni 분말에 용매인 증류수를 금속혼합분말에 대해 80~100wt% 첨가한 slurry의 shear stress-shear rate curve이다. 증류수의 첨가량에 상관없이 모두가 Newtonian 거동을 보였고 증류수가 80wt% 첨가된 전극 slurry의 점도가  $6.98\text{kg/m}\cdot\text{sec}$ 로 측정되었고 증류수가 90wt%와 100wt%가 첨가된 전극 slurry의 점도가 각각  $3.44\text{kg/m}\cdot\text{sec}$ 와  $2.02\text{kg/m}\cdot\text{sec}$ 로 측정되었는데 증류수가 80wt% 첨가된 전극 slurry의 경우 점도가 높아서 tape casting시 전극 slurry의 유동이 원활하지 않아서 전극제조가 어려

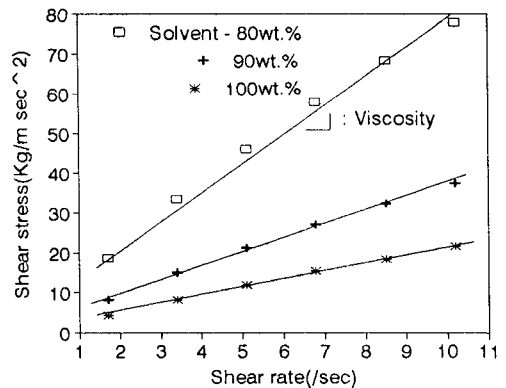
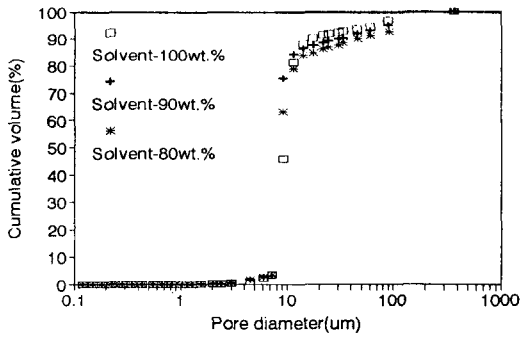
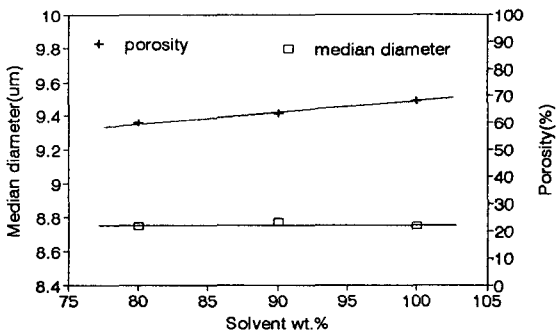


Fig. 3. The effect of distilled water content on the viscosity of Cu-35wt%Ni slurries.

왔다. 또한 Fig. 4의 (a)와 (b)는 증류수의 첨가량이 다른 각각의 전극 slurry로부터 제조된 다공성 전극의 기공지름에 대한 누적기공부피율과 기공도 · 평균기공크기변화를 각각 나타내었다. 증류수 첨가량의 증가가 다공성 전극의 기공분포와 평균기공크기에는 영향을 미치지 않았으나, 전극의 기공도를 약간 증가 시켰으며, 100wt% 증류수 첨가시에 MCFC양극으로서 적합한 67.8%의 기공도를 갖는 다공성 전극을 제조할 수 있어, 본 연구에서는 전극 slurry 제조시 100wt%의 증류수를 첨가하였다.



(a)



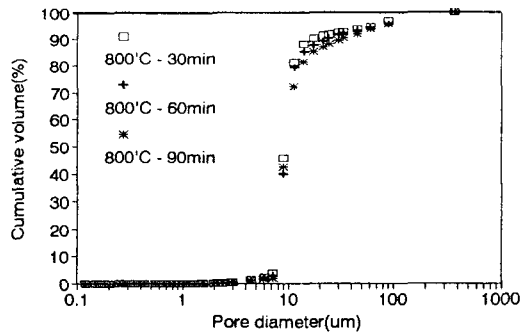
(b)

Fig. 4. The effect of solvent content on the pore characteristics of Cu-35wt%Ni electrode sintered for 30min at 800°C.

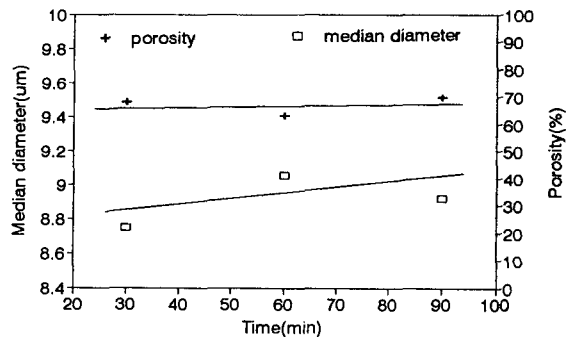
3. 1. 3. Green sheet 소결시간과 온도의 영향

Fig. 5에 800°C에서 시간을 달리하여 소결시켜

최종적으로 제조된 다공성 Cu-35wt%Ni 전극의 기공분포와 평균기공지름 및 기공도 변화를 나타내었다. 소결온도 800°C는 앞서 연구된 Ni-base green sheet의 소결온도를 참고하였다<sup>9)</sup>. MCFC 양극의 기공지름으로 적당한 4~20µm의 지름을 갖는 기공은 소결시간이 30분일 경우 전체의 부피의 88.34% 이었고 60분과 90분일 때는 87.96%와 85.67%로 각각 측정되었다. Fig. 6은 소결시간을 30분으로 고정하고 소결온도를 800°C~900°C로 변화시키며 green sheet를 소결시켜 제조된 다공성 Cu-base 전극의 기공분포와 평균기공지름 및 기공도변화를 나타낸 것으로, 850°C와 900°C에서 소결시 4~20µm의 기공지름을 갖는 기공은 각각 90.70%와 88.89%로 측정되었다. 일반적으로 소



(a)



(b)

Fig. 5. The effect of Ni content on the current density of the porous Cu-Ni electrode with increasing overpotential.

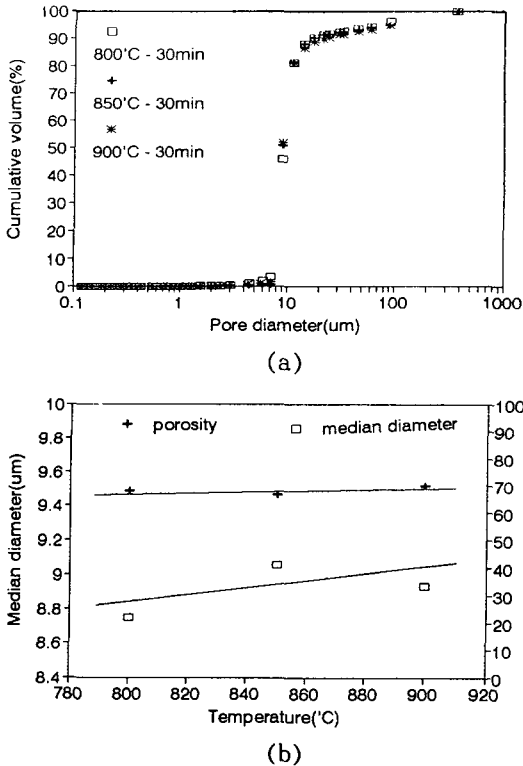


Fig. 6. The effect of the sintering temperature on the pore characteristics of Cu-35wt%Ni electrode.

결은 입자간의 초기결합단계를 거쳐 목성장, 기공의 폐쇄와 수축 및 소멸의 과정을 통해 진행되며, 기공의 조대화 과정도 동시에 일어난다. 기공의 조대화 과정은 작은 기공이 수축하고 소멸하여 더 큰 기공이 생성되는 것으로 기공도는 일정하게 유지되고 다만 기공의 수가 감소되며 평균크기만이 증가될 뿐이다<sup>15)</sup>. Fig. 5의 결과에서도 소결시간이 30분에서 90분으로 증가함에 따라 전극의 기공도에는 큰 변화가 없었으나, 20 $\mu$ m 이상의 큰 기공이 전체기공부피의 8.9%에서 13.5%로 증가하였는데, 이는 소결이 진행됨에 따라 표면적을 줄이기 위하여 기공의 구형화와 함께 미세기공이 거대기공으로 흡수되면서 거대기공의 부피가 상대적으로 크게 증가한 것으로 생각되었다. 평균기공크기가 작고 기공이 균일할수록 gas, 전해질 그리고 전극의

3상이 만나는 반응면적이 커지기 때문에 본 연구에서는 평균기공크기가 작고 균일한 800°C, 30분의 소결조건에서 green sheet를 소결하여 최종적으로 다공성 전극을 제조하였다.

### 3. 1. 4. Cu-Ni 전극의 기공특성

본 연구에서 800°C, 30분의 소결조건으로 제조된 Cu와 Cu-Ni 다공성 양극들의 초기기공분포를 기공지름에 대한 누적기공부피율과 기공도·평균기공크기를 Fig. 7의 (a)와 (b)에 각각 나타내었다. 순수한 Cu 양극은 4~20 $\mu$ m의 지름을 갖는 기공이 전체의 71.27%, Cu-5wt%Ni 양극은 77.66%, Cu-15wt%Ni 양극은 88.34%, Cu-35wt%Ni 양극은 89.94% 그리고 Cu-50wt%Ni 양극은 84.81% 이었다. 본 연구에서 사용된 dendrite 형

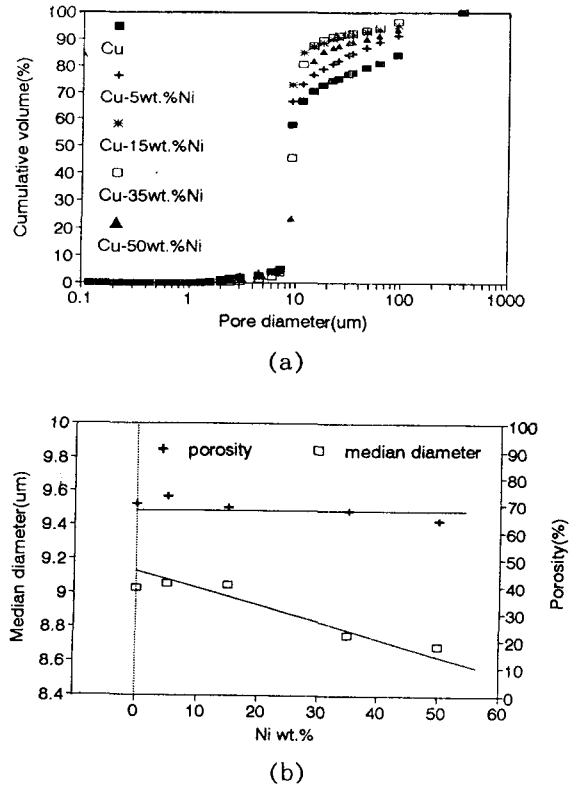


Fig. 7. The effect of Ni content of the pore characteristics of Cu-base electrode sintered for 30min at 800°C.

태의 Cu분말은 상대적으로 분말들간의 상호혼합이 어려워서 Cu전극에 거대기공이 Ni이 첨가된 Cu-Ni 전극보다 많이 존재하였다. Ni분말의 첨가로 Cu분말사이에서 형성된 거대기공들 사이로 filament 형태의 Ni분말이 삽입되어 전극의 평균기공크기가 감소된 것으로 판단되었고, 이는 Cu-Ni 양극들의 파단면을 관찰한 Fig. 8의 SEM 결과로부터 알 수 있듯이 순수한 Cu전극에서 관찰된 거대기공이 Ni의 첨가량을 증가시킴에 따라 사라지는 것이 확인되었다. 따라서 본 연구에서는 800°C, 30분의 소결조건으로 제조된 Cu-Ni전극중 15wt% 이상의 Ni이 첨가된 전극들이 4~20 $\mu$ m의 지름을 갖는 기공이 전체의 약 85% 이상을 나타내는 균일하게 기공이 분포된 전극임을 알 수 있었다.

### 3. 2. 다공성 Cu양극의 Ni 첨가에 따른 양분극특성

Fig. 9는 본 연구에서 제조된 다공성 양극들을 650°C, 80% H<sub>2</sub>+20% CO<sub>2</sub>의 MCFC양극분위기에서 열린회로전위로부터 주사속도 1mV/sec로 양분극시켜 얻은 분극곡선으로, 분극과전압 100mV에서의 전류밀도가 Cu 양극의 경우 52.84mA/cm<sup>2</sup> 이었고, Cu-5wt%Ni, Cu-15wt%Ni, Cu-35wt%Ni 그리고 Cu-50wt%Ni의 경우 각각 70.2mA/cm<sup>2</sup>, 89.4mA/cm<sup>2</sup>, 111.0mA/cm<sup>2</sup>, 108.0mA/cm<sup>2</sup>로 본 연구에서 동일한 실험장치를 사용하여 측정한 순수한 Ni양극의 분극과전압 100mV에서의 전류밀도 121.4mA/cm<sup>2</sup>에 근접하였다. Ni은 용융탄산염에서의 수소산화반응에 대한 촉매로서 Au나 Pt보다 우수한 재료로 알려져 있는데, Cu양극에 Ni를 첨가함에 따라 Cu에 비해 수소산화반응에 대한 촉매성이 좋은 Ni의 영향으로 전류밀도가 증가한 것으로 판단되었다<sup>6, 16</sup>.

Ni 전극에 Al과 Co가 10wt% 이하가 첨가된 Ni-base 전극의 연구결과<sup>9, 17</sup>)에서 조성의 변화보다는 기공도와 평균기공크기가 전극의 성능을 좌우한 것으로 보고 되고 있는데, 이는 온도가 높은 용

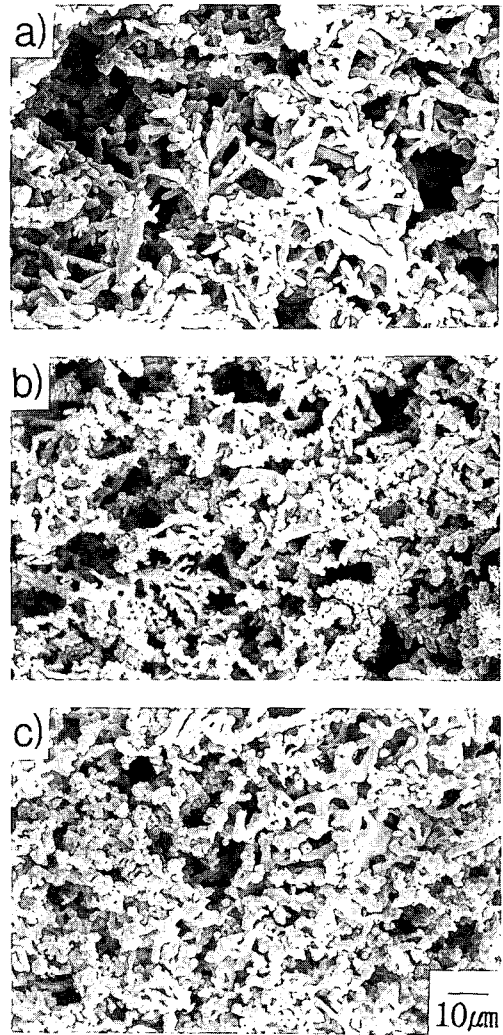


Fig. 8. SEM image of the porous pure Cu and Cu-Ni electrodes with various Ni content. (a) Cu (b) Cu-35wt%Ni (c) Cu-50wt%Ni

융염계에서는 흡착과 해리반응의 속도가 빠르고 흡착종의 표면피복율이 작기 때문에 수소산화반응이 전극재료에 큰 영향을 받지 않을 것으로 생각되었기 때문이다.

그러나 Table 1<sup>9</sup>)에 나타낸 바와 같이 Cu의 charge transfer resistance와 adsorption resistance가 Ni의 그것에 비해 큰 것을 알 수 있는데, 고온의 용융염계에서는 흡착종의 표면피복율이 작을지

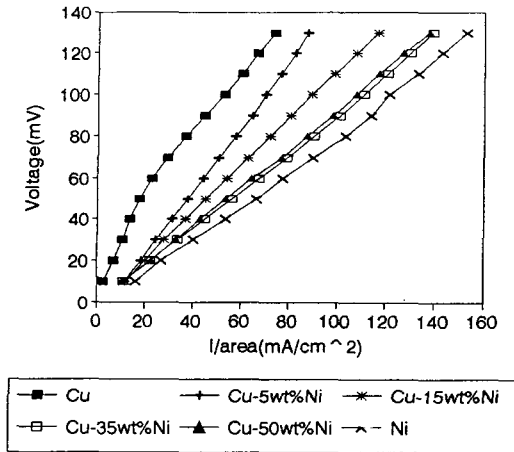


Fig. 9. The effect of Ni content on the current density of the porous Cu-Ni electrode with increasing overpotential.

Table 1. Parameter obtained by Faradic impedance analysis of H<sub>2</sub> oxidation in 62mol% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 38mol% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> at 650°C<sup>6)</sup>

material	R <sub>ct</sub> /Ωcm <sup>2</sup>	R <sub>ad</sub> /Ωcm <sup>2</sup>
Cu	0.70	0.72
Ni	0.34	0.13

R<sub>ct</sub>; charge transfer resistance,  
R<sub>ad</sub>; adsorption resistance

라도 본 연구의 Cu-base 전극중 Ni의 첨가가 15wt% 이하인 Cu-Ni 전극에서는 전극표면의 85% 이상을 Cu가 차지하고 있기 때문에 Ni전극에 비하여 분극에 따른 전류밀도가 작게 나온 것으로 판단되었다.

그러나 Ni의 첨가량이 35wt% 이상인 Cu-Ni 전극에서는 전극표면으로의 수소흡착을 Ni의 촉매작용에 의해 전류밀도가 Ni전극에 근사한 값을 보였고, 50wt%의 첨가시 전류밀도가 35wt% 첨가보다 작게 나왔는데 이는 35wt% 이상에서는 수소흡착에 대한 Ni의 촉매작용이 충분해서 Ni의 첨가량 보다는 기공특성이 전류밀도에 영향을 많이 주는 것으로 생각되었다.

### 3. 3. 다공성 Cu 양극의 Ni 첨가에 따른 소결특성

Fig. 10은 전극의 green sheet를 환원열처리하여 제조된 다공성 Cu-Ni 전극의 소결거동을 알아보기 위해 650°C, MCFC양극 가스분위기(80% H<sub>2</sub> + 20% CO<sub>2</sub>)에서 소결에 따른 Cu-Ni 전극들의 밀도변화를 700시간까지 측정한 결과이다. Ni 첨가량이 증가할수록 소결시간에 따른 전극의 밀도증가는 감소하는 경향을 보였는데, 순수한 Cu 전극에 비해 15wt%Ni 첨가시 700시간 소결 후의 밀도변화는 거의 1/2로 감소하였다. Fig. 9의 전기화학적 성능시험에서 순수한 Ni 양극에 거의 근접한 성능을 보였던 Cu-35wt%Ni 전극의 경우는 소결거동도 순수한 Ni 전극과 비슷한 경향을 보였다.

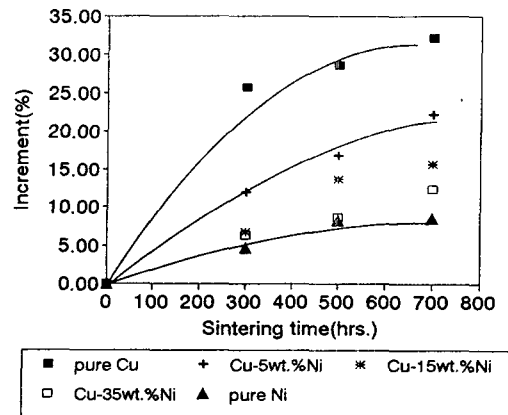


Fig. 10. The effect of Ni content on the increment of relative-density of the porous Cu-Ni electrode with increasing sintering time.

Fig. 11은 Cu 전극과 Cu-35wt%Ni 전극의 소결시험전과 1000시간 소결시킨 후의 전극들의 내부구조를 SEM으로 관찰한 것으로, Cu 전극의 경우 소결전에 비하여 1000시간 소결시 입자의 성장이 크게 진행되었고, Cu-35wt%Ni 전극은 Cu 전극에 비해 소결이 크게 억제되어 소결전후의 기공 및 morphology의 큰 변화는 관찰되지 않았다. 본 연구에서 제조된 Cu-Ni 전극을 소결시험 전과 1000시간 소결시험한 후의 XRD 및 EDS 분석결과를



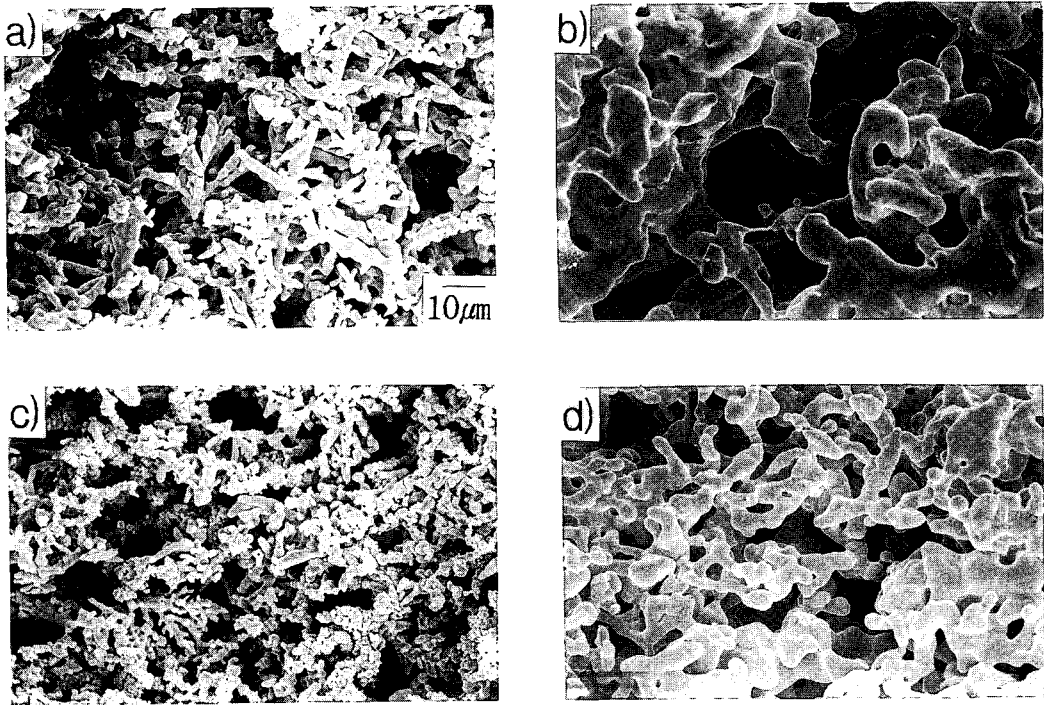


Fig. 11. SEM image of the porous Cu and Cu-35wt%Ni electrodes before and after sintering 1000hrs.  
 (a) Cu before sintering  
 (b) Cu after sintering for 1000hrs.  
 (c) Cu-35wt%Ni before sintering  
 (d) Cu-35wt%Ni after sintering for 1000hrs.

Fig. 12와 Fig. 13에 각각 나타내었다.

MCFC Ni-base 양극의 경우 Cr이나 Al을 첨가하여 양극 입자표면에 이들의 산화물이 형성되어 소결을 억제시킬 수 있는 것으로 알려져 있는데<sup>13)</sup>, Fig. 12와 Fig. 13에서 알 수 있듯이 Cu-Ni 전극에서는 산화물은 검출되지 않아 분말표면의 산화물에 의한 소결억제현상은 기대할 수 없었다. Cu-Ni 계는 작동온도 범위에서 전을고용체를 이루는 계로 본 실험의 제조조건에서 제조된 다공성 Cu-Ni 전극은 Fig. 12와 Fig. 13에서도 알 수 있듯이 Cu와 Ni이 고용체를 이루고 있어, Cu 전극의 소결속도가 Ni 첨가에 의해 감소된 것은 Table 2<sup>19)</sup>의 Cu-Ni 고용체내에서의 조성에 따른 Cu와 Ni의 체확산계수값의 감소때문으로 생각된다.

일반적으로 금속분말의 소결은 체확산과 표면확산에 의해 진행되는데<sup>19)</sup>, Ni 첨가량 증가에 따른

Cu-Ni 전극내의 Cu와 Ni의 표면확산계수값도 Table 2<sup>19)</sup>의 체확산계수값과 같이 감소되는 경향을 가질 것이다. 따라서 Ni 첨가에 따라 Cu-Ni 전극내의 Cu와 Ni의 확산속도 감소로 전극의 소결이 억제되어 Cu-Ni 전극의 소결저항성이 향상된 것으로 판단된다.

Table 2. Diffusion coefficient values of Cu and Ni at various Cu-Ni alloy compositions<sup>19)</sup>

specimen	$D_{Cu}(m^2/sec)$	$D_{Ni}(m^2/sec)$
Cu-0wt%Ni	$1.54 \times 10^{-13}$	$3.63 \times 10^{-14}$
Cu-5wt%Ni	$1.35 \times 10^{-13}$	$2.21 \times 10^{-14}$
Cu-15wt%Ni	$3.98 \times 10^{-14}$	$1.48 \times 10^{-14}$
Cu-35wt%Ni	$1.45 \times 10^{-14}$	$2.97 \times 10^{-15}$
Cu-50wt%Ni	$4.47 \times 10^{-15}$	$1.62 \times 10^{-15}$

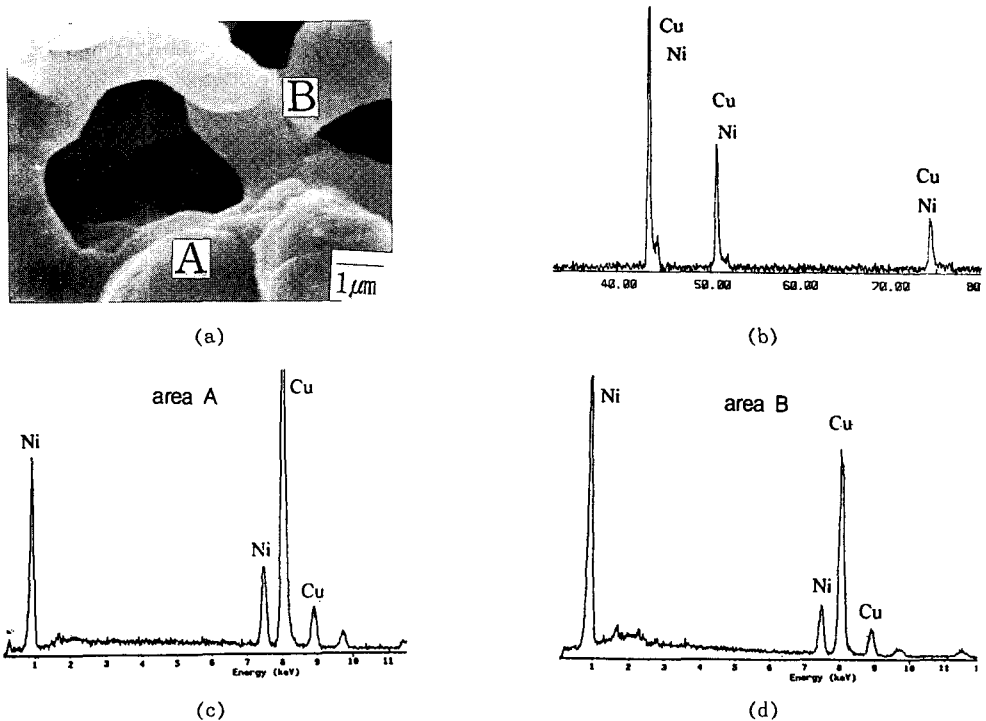


Fig. 12. The results of the a) SEM, b) XRD and c, d) EDS of Cu-15wt%Ni anode before sintering.

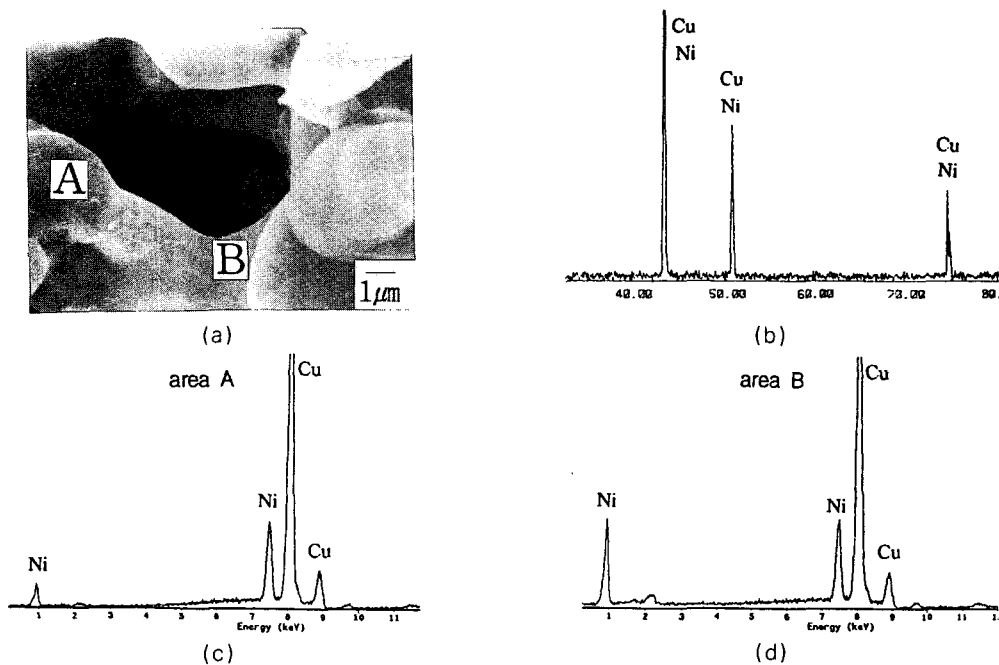


Fig. 13. The results of the a) SEM, b) XRD and c, d) EDS of Cu-15wt%Ni anode after sintering at 650°C for 100hrs. in simulated MCFC anodic gas atmosphere (80% H<sub>2</sub> + 20% CO<sub>2</sub>).

#### 4. 결 론

1) Cu-base 전극 slurry 제조시 최소의 relative viscosity를 나타내는 Cu-35wt%Ni 금속분말에 대해서 결합제와 용매인 증류수의 양이 각각 1.5wt%와 100wt%일 때 tape casting시에 적절한 2.02kg/m·sec의 점도를 나타내었고 소결온도와 시간이 800°C, 30분일 때 기공분포와 기공도가 가장 좋았다.

2) Cu전극에 Ni의 첨가량이 증가할수록 평균기공크기가 감소되었는데, 이는 Cu 분말 사이에 형성된 거대기공사이로 Ni분말이 들어가 기공크기를 줄였기 때문으로 생각된다.

3) Ni의 첨가량이 증가함에 따라 Cu-Ni 전극의 양분극특성이 향상되었는데, 이는 Ni이 수소산화 반응에 대한 촉매성이 좋기 때문으로 판단되며, Ni이 35wt% 첨가시는 순수한 Ni에 상응하는 111 mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도 값을 보여 Cu-35wt%Ni 전극은 MCFC의 실용 양극으로서 수소의 흡착에 대한 촉매작용이 충분하다고 판단되었다.

4) Cu-Ni 전극의 소결저항성이 향상된 것은 Ni 첨가에 따른 Cu-Ni 전극내의 Cu와 Ni의 표면확산과 체확산속도의 감소 때문인 것으로 생각된다.

#### 감사의 글

본 연구는 1994년도 교육부 신소재분야 연구지원 (Ministry of Education Research for Advanced Materials in 1994)에 의해 이루어졌으며 이에 감사를 드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. T. Kahara, K. Ohtsuka, and T. Takahashi : *Denki Kagaku*, 59 (1991) 308
2. S. S. Penner : *Assessment of Research Nee-*

*ds for Advanced Fuel Cells*, Pergamon Press Ltd., Oxford (1986) 153

3. 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
4. D. Shores, H. Maru, I. Uchida, and J.R. Selman : *Proc. 3rd international symposium on Carbonate Fuel Cell Technology*, The Electrochemical Society, Inc., Pennington (1993) 63
5. S. H. Lu and J. R. Selman : *J. Electrochem. Soc.*, 131 (1984) 2827
6. Kouich Yuasa, Junji Nikura, Tatsuo Nishina, and Isamu Uchida : *Denki Kagaku*, 58 (1990) 856
7. E. A. Brandes and G. B. Brook : *Smithells Metals Reference Book*, 7th ed., Butterworths, London, 14-1
8. R. M. German : *Powder Injection Molding*, Metal Powder Industries Federation New Jersey, (1990) 165
9. 황상문, 김선진, 강성균 : *한국표면공학회지*, 27 (1994) 166
10. T. Ogawa, K. Murata, and T. Shirogami : *Denki Kagaku*, 53 (1985) 626
11. D. A. Shore and R. C. John : *J. Applied Electrochem.*, 1, (1978) 143
12. C. D. Iacovangelo and B. R. Karas : *J. Electrochem. Soc.*, 133 (1986) 1595
13. L. G. Marianowski, R. A. Donado, and H. C. Maru : *U. S. Patent #4,247,604* (1981)
14. N. Irving Sax and Richard J. Lewis : *Hawley's Condensed Chemical Dictionary*, 11th ed., Van Nostrand Reinhold Company, New York, 763
15. 이종남, 문인형 : *분말야금학*, 광림사, 서울, (1994) 106
16. T. Nishina and I. Uchida : *Surface*, 27

- (1989) 843
17. 황용립, 김선진, 강성균 : 한국에너지공학회지, 2 (1993) 293
18. John Askill : Tracer Diffusion Data for Metals, Alloys and Simple Oxides, IFT/Plenum Data Corporation, New York, (1970) 68
19. J. Niikura, K. Hatoh, N. Taniguchi, T. Gamo, and T. Iwaki : J. Applied Electrochem., 20 (1990) 606