

## 용융탄산염 연료전지용 Ni-5wt.%Al Anode의 creep 특성에 관한 연구 A study on creep behaviors of Ni-5wt.%Al Anode for MCFC

김 규범, 문 영준, 임 희천\*, 이 덕열  
고려대학교 재료공학과, \*한국전력 전력연구원

### 요약

용융탄산염 연료전지용 anode의 creep 현상을 개선하기 위해 Ni-5wt.%Al green sheet를 사용하여 다양한 소결조건을 적용,  $Al_2O_3$ 를 형성시킨 전극을 제조하고 그  $Al_2O_3$ 의 형태에 따른 creep 특성에 대해 연구하였다. 소결은 각각 환원분위기, 완전산화-환원분위기, 부분산화-환원분위기의 서로 다른 분위기에서 진행하였는데, 부분산화-환원분위기로 소결한 경우 Ni-Al 고용체 네트워크를 깨드리지 않고  $Al_2O_3$ 를 미세한 입자형태로 분산시킬 수 있었다. 그리고, 상기의 방법으로 제조된 anode를  $650^\circ C$ 에서 100psi로 가압하면서 creep test를 실시한 결과 약 2.3%의 변형율을 나타내었다.

### 1. 서론

용융탄산염 연료전지를 적용하여 장시간 운용하는 경우 하중에 의한 압력과 소결에 의해 다공성 anode의 두께가 줄어드는 creep 현상이 발생하는데, 이에 수반되는 기공구조의 변형과 기공율의 감소로 인해 반응 가스가 3상 계면으로 원활히 공급되지 못해 출력이 저하되는 현상이 발생하며 이것이 전지의 수명을 단축시키는 요인으로 작용한다.[1] Anode는 전기전도도, 촉매성능, 가격 등을 고려하여 현재 INCO-255 Ni 분말을 기본 재료로 사용하고 있는데, 순수한 Ni만으로 제조된 anode의 경우 40~50%의 creep 변형률을 나타내는 것으로 보고되고 있다. 최근에는 Cr이나 Al을 첨가하여 강화시키는 방법이 시도되고 있으며, Cr의 경우 creep 문제는 어느 정도 해결할 수 있었으나 Cr의 lithiation에 의한 미세기공 형성으로 전해질 손실이라는 문제점을 야기시키고 있어[2] Al을 첨가원으로 사용하려는 시도에 많은 관심을 보이고 있다. Al의 경우에는 강화방법으로서 순수한 Al 첨가에 의한 고용강화나  $Al_2O_3$ 에 의한 분산강화,  $Ni_3Al$ 과 같은 금속간화합물에 의한 석출강화 효과 등을 얻는 방법, 혹은 Ni에 Ni-Al 고용체 분말을 첨가하는 방법 등이 시도되고 있다.[3]

본 연구에서는 가격적인 면을 고려하여 Ni분말에 Ni-Al 고용체 분말이 아닌 순수한 Al 분말로 5wt.%Al 조성의 anode green sheet를 제조하였고, 다양한 소결조건을 적용시켜 소결과 creep 저항특성이 우수한 것으로 알려진  $Al_2O_3$  상을 형성시키고자 하였다. 그리고 소

결과과정에서 형성된  $Al_2O_3$ 가 어떠한 형태를 가질 때 소결과 creep 저항특성을 가장 향상시킬 수 있는가에 초점을 맞추어 실험을 진행하였다.

## 2. 실험방법

Green sheet 제조는 Ni(INCO #255,  $5\mu m$ , chain형)과 Al(일본 고순도화학,  $3\mu m$ , 구형)분말을 사용하여 tape casting 방법을 이용하여 제조하였으며, 제조과정을 Fig.1에 나타내었다. 평형상태도[4]를 참고하여 Ni 분말에 고용한계조성인 5wt.%의 Al을 첨가하여 제조한 green sheet를 각각 다른 분위기, 즉, 환원분위기, 완전산화-환원분위기, 부분산화-환원분위기의 세 가지 다른 분위기 하에서 소결하였다. 환원분위기는 Ni에 Al이 고용될 수 있도록  $950^\circ C$ 와  $1100^\circ C$ 에서 수소분위기로 2시간 동안 소결하였고, 완전산화-환원분위기는  $900^\circ C$ , air 분위기에서 10시간 동안 모두 산화시킨 후  $1100^\circ C$ 에서 생성된 NiO를 환원시킬 목적으로 수소분위기에서 3시간 동안 소결하였다. 마지막으로 부분산화-환원분위기는 Ellingham diagram[5]에 의해 결정되었는데 Ni의 산화를 최소화시키면서 Al을 최대한 산화시킬 수 있는 분압( $P_{H_2}/P_{H_2O}=10^{-2}$ ) 조건을 적용하여  $900^\circ C$ 에서 부분산화를 시킨 후,  $1100^\circ C$ 에서 수소분위기로 소결하여 시편을 제조하였다.

전극의 미세구조와 석출상 분석 및 분포는 FE-SEM(Hitachi, 6300), WDX(Oxford), Auger Electron Microscope(Physical Electronics, PHI-680), XRD(Rigaku, Geigerflex, DMAX-IIA)를 사용하여 정성분석을 하였고, 기공율은 Archimedes법(ASTM, C373-72)으로, 기공분포는 mercury porosimeter(Micromeritics, 9220)를 사용하여 측정하였다. Creep 실험은  $650^\circ C$ 에서 100psi의 압력으로 수소분위기에서 100시간 동안 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

본 실험에서는 Ni에 Al을 첨가하여 green sheet를 제조한 후 소결과정을 통해서 Ni-Al 고용체를 형성시키고자 하였다. Fig.2는 Ni에 고용한계조성인 5wt.%의 Al을 첨가한 green sheet를 각각  $950^\circ C$ 와  $1100^\circ C$ , 수소분위기에서 2시간 동안 소결한 시편의 XRD 결과이다. 실제로  $950^\circ C$ 에서는 Ni-Al 고용체만을 관찰할 수 있었으나,  $1100^\circ C$ 에서 소결한 경우 Ni-Al 고용체와  $Al_2O_3$ 가 생성되었음을 확인할 수 있었다. 이와 같이 수소분위기에서  $Al_2O_3$ 와 같은 산화물이 형성되는 이유는 실험에서 사용된 99.999%의 순도를 가진 수소가스에 포함된 미량의 불순물 성분 때문인 것으로 생각된다. 이 가스에는 사양에 의하면 0.1 molar-ppm의  $O_2$ 와 0.2 molar-ppm의  $H_2O$ 가 불순물로 존재하였다. 소결시 로안에서  $O_2$ 가 모두  $H_2O$ 로 변환되었다고 가정하고 분압( $P_{H_2}/P_{H_2O}$ )을 계산하면  $2.5 \times 10^6$ 이 된다. 따라서 첨

가된 Al은 승온과정에서 Ni 기지 내로 모두 고용되어 들어간 후에 서서히 소결 온도와 시간이 증가함에 따라 표면에서부터 Al이 산화되기 시작하여 Ni 기지를 산화층이 film 형태로 덮고 있을 것으로 예상할 수 있다. 이를 확인하기 위해 미세구조 관찰과 표면 분석을 행하였고, 이의 SEM과 WDX 결과를 Fig.3에 나타내었다. (a)의 사진으로부터 비교적 깨끗한 사슬 모양의 Ni 기지가 존재하는 것을 확인하였고 다른 제 2상의 형태는 찾아볼 수 없었다. (b)에는 XRD 결과 존재하는 것으로 나타난  $Al_2O_3$ 의 분포를 알아보기 위해 Al에 대한 dot map 결과를 나타낸 것인데, (a)에 나타난 Ni 기지를 따라 Al이 존재하는 것으로 볼 때 앞서 우리가 예상했던 것과 같이 Ni 기지 표면을 따라 산화물이 둘러싸는 형태로 존재함을 알 수 있었다. 56.2%의 기공율을 가진 시편으로 100시간 동안 creep 실험을 수행한 결과 creep 변형율은 약 4.1% 정도로 나타났다.

Haerig 등은[8] Ni-Al 합금의 경우 산화과정에서 Ni과 Al이 동시에 산화될 경우  $Al_2O_3$ 에 비해 상대적으로 좀더 빠르게 성장하는 NiO로 인해  $Al_2O_3$ 가 필름형태로 존재하지 않고 입자형태로 존재한다고 보고하고 있다. 이를 적용하면  $Al_2O_3$ 를 미세한 입자형태로 생성시켜 앞의 경우와는 다른 분포를 얻을 수 있을 것이다. 이를 확인하기 위해 Ni-Al green sheet를 900°C에서 10시간 동안 air 분위기에서 완전산화시킨 후 생성된 NiO를 환원시키기 위해 1100°C에서 3시간 동안 수소분위기에서 환원처리를 하였으며, 이의 XRD 결과를 Fig.4에 나타내었다. XRD 결과로부터 NiO는 Ni로 완전히 환원되었으며,  $Al_2O_3$ 는 그대로 존재하고 있음을 확인할 수 있었고 SEM 사진을 관찰한 결과 Ni 기지에  $Al_2O_3$  입자가 미세하게 분산된 형태로 존재함을 관찰할 수 있었다.

Fig.5에는 완전산화-환원처리 시편의 기공분포를 나타내었는데, 완전산화과정을 거친 경우 Ni이 NiO로의 산화과정에서 서로 다른 밀도차이에 따라 부피 증가가 발생했다가 환원과정에서 다시 부피 수축이 발생하면서 anode 내에 미세기공을 형성시킴을 확인할 수 있었고, 기공율도 평균 60% 이상을 넘지 못하는 것으로 나타났다. 이렇게 생성된 미세기공은 anode의 구조변형을 가져와 셀 가동시에 전해질 재분포에 의한 성능 저하의 원인을 제공하므로 바람직하지 않은 현상이라 할 수 있다.

부분산화는 완전산화와 동일한 온도인 900°C에서  $P_{H_2}/P_{H_2O}=10^{-2}$ 의 분압조건을 적용해 부분산화 과정을 거친 후 1100°C에서 3시간 동안 수소분위기로 환원처리하는 것으로 하였다. 부분산화시 석출되는  $Al_2O_3$ 는 Ni 기지에 고용된 Al이 외부로 확산되어 나오면서  $Al_2O_3$ 를 형성하는 것으로 생각되며, 부분산화 시간이 증가함에 따라 그 양이 증가할 것으로 생각된다. Fig.6은 900°C에서 시간을 변화시키면서 부분산화과정을 거친 후 1100°C에서 3시간 동안 소결한 시편의 XRD 결과를 나타낸 것이다. 모든 부분산화 시간에서 Ni-Al 고용체와

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상이 생성됨을 확인할 수 있었다. 또 부분산화 시간이 변화함에 따라 Ni-Al 고용체의 주 피크가 이동하는 것을 관찰할 수 있었는데, 순수한 Ni의 경우 주 피크(111)의 2θ는 JCPDS card(#44-1159)에서 찾아본 결과 44.546°에 위치한다. 그러나 본 실험에서와 같이 Al이 Ni로 고용되어 들어가 고용체를 형성한 경우의 주 피크의 위치는 Bragg 법칙에 따라 d값의 증가를 가져오고 따라서 2θ는 감소하여 피크의 위치는 저각쪽으로 이동하게 된다. 부분산화 시간이 증가하면 Ni 기지 내에 고용되어 있는 Al이 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 형태로 석출되어 나옴에 따라 고용되어 있는 Al의 양은 감소하게 되고, 이는 주 피크의 이동을 수반하는데 Fig.6에 나타나 있듯이 산화시간이 1시간에서 10시간으로 증가함에 따라 주 피크의 2θ는 44.431°에서 44.542°로 이동하였다. Fig.7은 부분산화 시간의 변화에 따른 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자의 분포를 SEM으로 관찰한 결과이다. 2.5시간에서 10시간까지 산화시간이 증가함에 따라 생성되는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자의 수는 점차 증가함을 관찰할 수 있었다. 이러한 현상은 산화가 확산에 의해 지배되며 산화시간이 증가하면 Ni 기지 내에 고용되어 있던 Al이 점차 외부로 확산되어 산화될 수 있는 가능성이 높아지기 때문이다.

10시간 동안 충분히 부분산화시킨 후 anode 내의 기공분포를 측정한 결과를 앞의 Fig.5에 나타내었는데 완전산화시킨 경우와는 달리 미세기공이 거의 생성되지 않았고, 현재 널리 사용되고 평균 기공 크기인 3~6μm의 범위[2]와 거의 유사한 값을 보이고 있음을 알 수 있다.

Creep 실험은 부분산화 과정에서 산화시간을 달리하여 제조된 시편을 사용하여 수행하였다. 우선 creep 실험 전에 기공율을 먼저 측정하였는데, 모든 시편에서 anode가 가져야 할 적정 범위인 60~65%의 기공율을 나타내었다. 이는 900℃에서 부분산화 과정 중에 생성된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 1100℃에서 환원처리를 하는 도중에 소결 억제효과를 나타냈기 때문으로 생각된다. Fig.8은 creep 실험 결과를 나타낸 것인데, 대략 2~4% 사이의 creep 변형율을 나타내었다. 즉, 부분산화시간에 따른 creep 변형율이 초기 2.5시간에서 2.3%로 가장 낮은 값을 가지다가 산화시간이 10시간까지 증가함에 따라 변형율이 점차 증가한 후에 다시 감소하는 경향을 나타낸다. 이는 고용강화효과와 분산강화효과가 복합적으로 작용했기 때문인 것으로 생각된다. 초기 2.5시간에서는 산화시간이 짧기 때문에 내부는 고용강화효과를 최대한 나타낼 수 있고, Ni 기지 표면에서는 산화가 발생하여 생성된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자로 인한 분산강화효과를 나타내어 2.3%의 가장 좋은 creep 변형율을 나타내는 것으로 생각된다. 그러나 산화시간이 증가함에 따라 내부에 고용되어 있던 Al이 외부로 확산되어 나와 산화되면서 고용강화효과는 점차 감소하고 분산강화효과가 증가하여 5시간일 경우 creep 변형율이 3.6%로 급격히 증가하였다가 서서히 증가하는 분산강화효과에 의해 다시 3.2%로, 10시간

일 경우는 2.7%까지 creep 변형율이 감소해 가는 경향을 나타내는 것으로 생각된다. 2.5시간보다 짧은 1시간 동안 부분산화를 시킨 경우의 creep 변형율을 측정해 보았는데 2.5% 정도로 2.5시간의 경우보다 높은 값을 나타내었다. 이로부터 2.5시간 부분산화과정을 거친 경우가 Ni 기지의 고용강화와  $Al_2O_3$ 에 의한 분산강화 효과를 최대한 얻을 수 있는 조건으로 생각된다.

#### 4. 결론

Ni-5wt.%Al anode를 제조하여 소결조건에 따른 미세구조와 creep 특성을 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. 환원분위기에서는 1100°C에서 소결시  $Al_2O_3$ 가 film 형태로 분포하였으며, 4% 정도의 creep 변형율을 얻었다.  $Al_2O_3$ 를 미세한 입자형태로 분산시키기 위해 완전산화-환원분위기와 부분산화-환원분위기의 소결조건을 적용하였는데, 전자의 경우 Ni-Al 고용체 기지 내에 미세기공이 형성되었으나 후자의 경우 미세기공 형성도 없었으며 creep 변형율도 2.3%로 크게 향상시킬 수 있었다.

#### 참고문헌

1. H. C. Chung, Ph. D. Thesis, Korea University (1997).
2. C. D. , Lacovangelo, *J. Electrochem, Soc.*, **133**, 2410(1986).
3. S. Takashima, K. Ohtsuka, T. Kahara, M. Takeuchi, Y. Fukui and H. Fujimura, Proc. IFCC, NEDO/MITI, Japan, 265(1992).
4. E. A. Brandes and G. B. Brook, *Smithells Metals Reference Book* (7<sup>th</sup>ed.).
5. D. R. Gaskell, *Introduction to Metallurgical Thermodynamics* (2<sup>nd</sup>ed.), McGraw-Hill, New York(1981).
6. M. Haerig, S. Hofmann, *Applied Surface Science*, **125**, 99(1998).

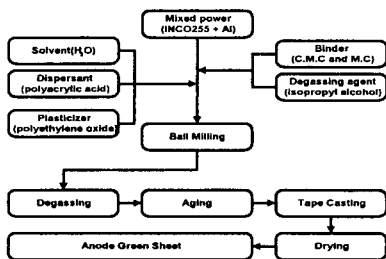


Fig. 1. The procedure for fabrication of anode green sheets by tape casting.

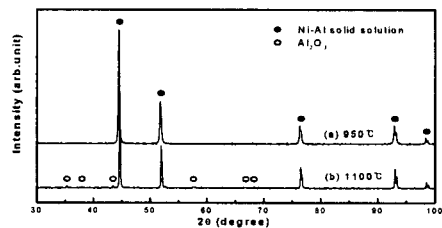


Fig. 2. XRD patterns of the Ni-5wt.%Al anodes sintered at 950°C and 1100°C for 2hours in  $H_2$  atmosphere.

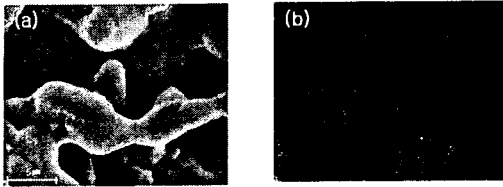


Fig. 3. (a) SEM image and (b) AlK $\alpha$  dot map of the Ni-5wt.%Al anode sintered at 1100°C for 2 hours in H<sub>2</sub> atmosphere.

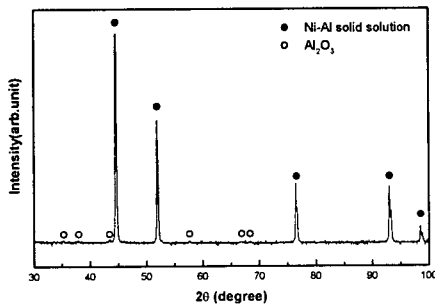


Fig. 4. XRD pattern of the Ni-5wt.%Al anode sintered at 900°C for 10 hours in air and subsequently at 1100°C for 3 hours in H<sub>2</sub> atmosphere.

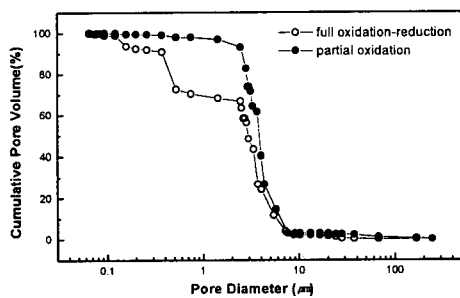


Fig. 5. Pore size distributions for the Ni-5wt.%Al anodes prepared by full oxidation-reduction and partial oxidation-reduction processes.

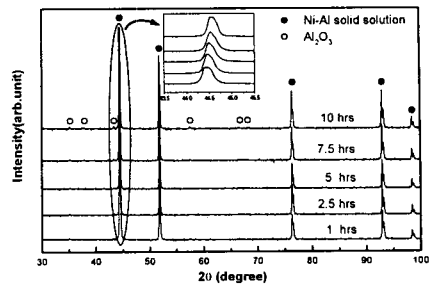


Fig. 6. XRD patterns of the Ni-5wt.%Al anodes sintered at 900°C for various times in the atmosphere of P<sub>H<sub>2</sub></sub>/P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 10<sup>-2</sup> and subsequently at 1100°C for 3 hours in H<sub>2</sub> atmosphere.

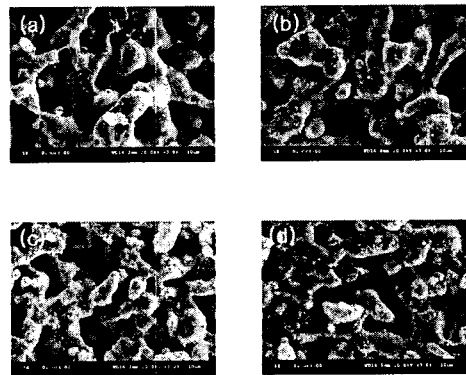


Fig. 7. SEM micrographs of the Ni-5wt.%Al anodes sintered at 900°C for (a) 2.5, (b) 5, (c) 7.5 and (d) 10 hours in the atmosphere of P<sub>H<sub>2</sub></sub>/P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 10<sup>-2</sup> and subsequently at 1100°C for 3 hours in H<sub>2</sub> atmosphere.

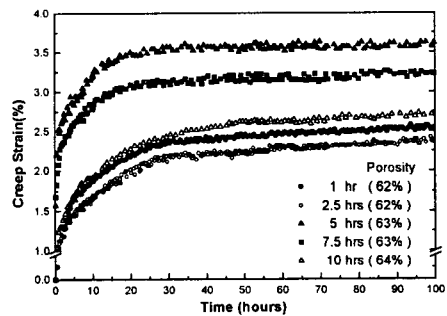


Fig. 8. Creep curves of the Ni-5wt.%Al anodes sintered at 900°C for various times in the atmosphere of P<sub>H<sub>2</sub></sub>/P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 10<sup>-2</sup> and subsequently at 1100°C for 3 hours in H<sub>2</sub> atmosphere.