

## 높은 creep 저항성을 갖는 MCFC용 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분산 anode의 경제적 제조 Cost-effective fabrication of an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dispersed MCFC anode with a high creep resistance.

이훈희, 이인성, 이덕열  
고려대학교 재료공학과

### 1. 서론

MCFC를 장시간 동안 안정적으로 운전하기 위해서는 650°C의 고온과 스택 하중 등에 의해 야기되는 anode의 creep현상을 해결해야 한다. Creep 저항성을 향상시키기 위해서는 고용, 분산, 또는 석출 강화 효과를 적절히 이용하여야 하며, 그 일환으로 여러 연구자들에 의해 anode 기본 물질인 Ni에 Al[1-3], Cr[4,5], Ni-Al alloy[6], 또는 Ni<sub>3</sub>Al[7] 등을 첨가한 실험들이 수행되었다. 특히 산화물에 의한 분산 강화의 경우, 작은 입자 형태의 산화물을 Ni matrix에 고르게 분산시키는 것이 효과적인 강화 작용을 일으킬 수 있다[8].

MCFC의 상업화를 위해서는 저렴하면서도 creep 저항성이 우수한 anode가 필수적이며, 그 조건으로 50-60%의 기공률과 매우 낮은 creep 변형률이 요구되고 있다. 그러나 현재 국내 트윈에너지(주)에서 Ni과 Ni-Al alloy를 혼합하여 전체 조성이 Ni-2wt.%Al이 되도록 제조한 anode에 대하여 creep 실험을 수행한 결과, 57%의 기공률을 갖는 anode는 목표로 하는 creep 저항성을 갖고 있지 못한 것으로 확인되었다. 또한, 강화 효과를 위해 첨가되는 Ni-Al alloy의 높은 가격으로 인해 anode 제조비용 절감 측면에서도 단점이 있다. 본 연구실에서는 이와 같은 문제들을 해결하기 위해, Ni-Al alloy외에 Al분말을 추가로 첨가하여 최종조성이 Ni-5wt.%Al anode를 제조하였는데, 이는 Ni에 Al이 고용될 수 있는 한계조성이하에서 Al을 첨가함으로써 추가적인 고용 및 분산 강화 효과를 유도하기 위함이었다. Anode에 함유된 Al의 양이 5wt.%로 증가했을 때, Ni-Al alloy에 의한 분산 강화 외에 Al 첨가에 따른 고용강화 및 분산강화로 인하여 기공률이 60%인 시편의 경우 평균 1.7%의 creep 변형률을 나타내는 것을 확인하였다[6]. 이 실험의 결과로부터 기본 물질인 사슬형태의 INCO 255 Ni에 산화물이 분산되었을 때 강화 효과가 상승하고 결과적으로 creep 저항성이 향상됨을 알 수 있었다. 따라서 본 연구에서는 creep 저항성을 극대화 시키면서 저렴한 anode를 제조하기 위해 Al source 물질로 aluminum acetate를 사용하여 최종 조성이 Ni-5wt.%Al인 anode green sheet을 제조한 후 소결함으로써 Ni matrix에 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 작은 입자 형태로 분산시키고자 하였다.

### 2. 실험방법

Anode의 최종 조성이 Ni-5wt.%Al이 되도록 aluminum acetate를 Ni(INCO #255)과 혼합하고 Fig. 1의 공정을 거쳐 anode green sheet을 제조하였다. 슬러리 제조를 위해 용매는 에탄올과 증류수를 4:1의 무게비로 사용하였고, 분산제로는 disperbyk 110을, 바인더로는

Butvar B72 PVB(Polyvinyl Butyral)를, 가소제로는 DBP(Dibutyl Phthalate)를, 탈포제로는 Dappo SN-348을 각각 사용하였다. 불 밀링은 120rpm으로 1, 2차 각각 4, 6시간 동안 실시하였으며, 소결은 1100℃에서 2시간 동안 일반수소 분위기를 유지하며 실시하였다. 제조된 anode의 미세구조와 상은 FE-SEM(Hitachi, S-4700)과 XRD(Rigaku, Geigerflex DMAX-II A)를 사용하여 확인하였다. 그리고 소결 과정 중 aluminum acetate의 열분해 온도를 확인하기 위하여 N<sub>2</sub> 분위기에서 TG-DSC분석(TA instruments, SDT 2960)을 수행하였으며, 기공률은 Archimedes법(ASTM, C373-72)으로 측정하였다. Creep 실험은 air cylinder를 이용하여 100psi의 압력을 가하면서 100시간 동안 수행하였고, displacement probe(Marpos, AH250)를 통해 creep 변형률을 실시간으로 관찰하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 aluminum acetate( $\text{Al}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_2$ )의 TG-DSC 분석결과인데, 300℃ 부근에서 열분해가 활발히 일어나기 시작하고 550℃ 이후에서는 질량감소가 현저히 줄어 변화가 거의 없는 것을 확인 할 수 있었다. 이 결과로부터 aluminum acetate에 함유되어 있는 Al은 anode의 소결온도인 1100℃까지 승온 되는 중에 소결 분위기로 사용되는 일반수소의 불순물인 O<sub>2</sub>, 또는 H<sub>2</sub>O와 반응하여 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 형성할 것으로 예상된다. 또한, aluminum acetate는 Al의 녹는점인 660℃보다 약 100℃ 정도 낮은 구간에서 분해가 종결되는 것으로 보아 Al이 Ni에 고용될 가능성은 거의 없는 것으로 사료된다. Fig. 3은 소결된 anode의 XRD pattern인데 예상했던 바와 같이 Ni과 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 peak만 존재함을 알 수 있었다. 그리고 Fig. 4에 제시된 SEM 사진을 통해 network를 이루고 있는 Ni matrix에 크기가 1μm 정도인 흰 색의 입자들이 고르게 분포되어 있는 것을 관찰할 수 있었으며, 이는 본 연구의 출발선상에서 의도한 미세조직을 구현했음을 입증하는 것이다.

제조된 anode는 평균 60%의 기공률을 나타내었는데, 순수한 Ni로 이루어진 green sheet을 동일한 조건으로 소결하였을 때 기공률이 평균 17%정도였음을 고려해 볼 때, Ni matrix 주위에 분산된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자들이 Ni 분말의 소결 억제 역할을 했음을 알 수 있다. 차후 기공 크기 분포 분석을 통해 anode로서 적합한 기공 크기를 가지는지 확인할 계획이다. 60%의 기공률을 갖는 시편에 대한 creep 실험 결과로 얻은 creep 변형률 곡선을 Fig. 5에 나타내었다. Creep 변형률은 1.3%로 기존에 부분산화-환원 소결을 통해 제조한 기공률 62%인 Ni-5wt.%Al anode의 creep 변형률 2.3%[2]보다 작은 값을 나타내었다. 또한, Ni에 Ni-Al alloy 및 Al을 첨가하여 제조한 60%의 기공률을 갖는 Ni-5wt.%Al anode의 creep 변형률인 1.7%[6]와 비교하여도 creep 저항성이 향상되었음을 확인할 수 있었다. Ni-5wt.%Al anode에 대해 부분산화 시간을 변화시키면서 고용 강화와 분산 강화의 조합 비율과 creep 변형률 관계를 조사한 바에 따르면[2], 첨가된 Al에 의한 고용 강화와 분산 강화의 적절한 조합이 제조과정의 비용을 낮추면서도 creep 저항성을 향상시킬 수 있다고 보고하고 있다. 그러나 위 실험에서는 첨가된 Al 전량이 분산 강화되었을 때의 결과는 조사하지 못했으며, 고용된 Al도 MCFC anode 분위기에서 장시간 운전 시 결국 Ni matrix 표면으로 확산, 산화될 것으로 생각된다. 따라서 본 연구에서 제조한 anode와 같이 Al의 전량 분산 강화가 현실적인 강

화기구조 사료되며, 1.3%의 creep 변형률로부터 이 사실을 재확인 할 수 있다.

#### 4. 결론

Aluminum acetate를 Al source로 사용하여 anode를 제조하였고, 미세구조, 상 및 creep 성능을 분석, 평가 하였다. Creep 실험을 수행한 결과 1.3%의 매우 낮은 creep strain을 나타내어 우수한 creep 저항성을 갖는 것을 확인하였다. 기존의 anode는 복잡한 소결 공정을 거쳐 제조되거나, 또는 높은 가격의 Ni-Al alloy를 사용하였다. 그러나 본 연구에서는 가격이 저렴한 aluminum acetate를 사용하고, 분산 강화를 위한 산화물을 one step 소결 공정을 통하여 형성시킴으로써 creep 저항성이 높은 anode를 경제적으로 제조할 수 있었다. 본 연구를 통해 제조된 anode가 MCFC 시스템에 적용될 경우 향상된 creep 저항성과 제조 공정의 경제성으로 인하여 MCFC의 장기 운전 시 기계적 안정성 유지와 제조 단가 절감에 기여할 수 있을 것이라 판단된다. 추후 기공 구조 분석과 단위 전지 성능 평가를 통해 MCFC anode로서 사용 가능할 것인지를 확인할 계획이다.

#### 참고 문헌

1. 윤호경, 김남진, 임희천, 이덕열, "MCFC용 Ni-Al anode에서 미세구조가 creep 특성에 미치는 영향에 관한 연구," 대한금속학회지, 38(4), (2000) 534.
2. G. B. Kim, Y. J. Moon and D. Y. Lee, "Preparation of creep-resistant Ni-5wt.%Al anodes for molten carbonate fuel cells," J. Power Sources, 104, (2002) 181-189.
3. D. H. Kim, I. S. Lee, and D. Y. Lee, "Creep behavior of Ni-12wt.%Al anodes for molten carbonate fuel cells," J. Power Sources, 109, (2002) 347-355.
4. D. Y. Lee, D. W. Jung, I. S. Lee, K. R. Byun, and H. C. Lim, "Simplified and Cost-effective Sintering Processes for Creep Resistant Ni-10wt.%Cr MCFC Anodes," Metals and Materials Int., Vol. 9, No. 6 (2003) 605-611
5. D. W. Jung, I. S. Lee, H. C. Lim, and D. Y. Lee, "On the high creep resistant morphology and its formation mechanism in Ni-10wt.%Cr anodes for molten carbonate fuel cells," J. Mater. Chem., 13, (2003) 1717-1722
6. 이훈희, 이인성, 이덕열, "Ni-Al 고용체 및 Al 분말을 첨가하여 제조한 MCFC용 Ni-Al계 anode의 creep 특성에 관한 연구," 수소·연료전지 공동 심포지움, 2004,
7. Y. S. Kim, K. Y. Lee, H. S. Chun, "Creep characteristics of porous Ni/Ni<sub>3</sub>Al anodes for molten carbonate fuel cells," J. Power Sources, 99, (2001) 26-33.
8. C. R. Barrett, W. D. Nix and A. A. Tetelman, The principles of engineering materials, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, (1973), 262

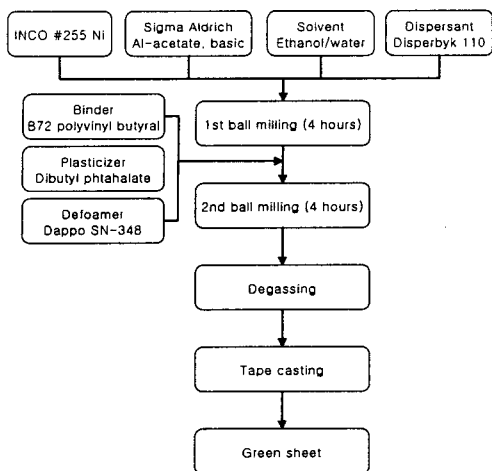


Fig. 1. Fabrication procedure of Ni-Al salt anode green sheet.

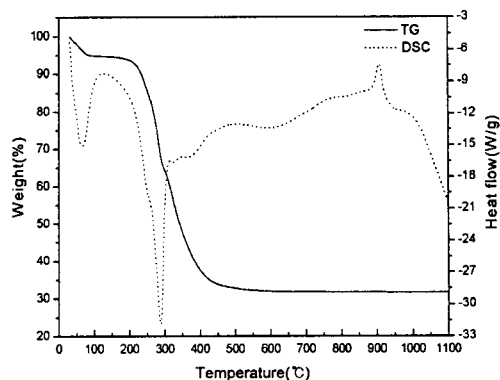


Fig. 2. TG-DSC data for aluminum acetate in  $N_2$  atmosphere.

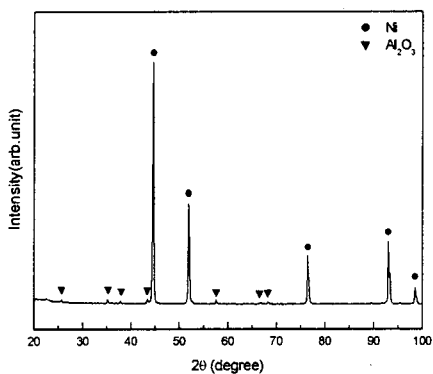


Fig. 3. XRD pattern of anode sintered at  $1100^\circ\text{C}$  for 2 hours in  $H_2$  atmosphere.

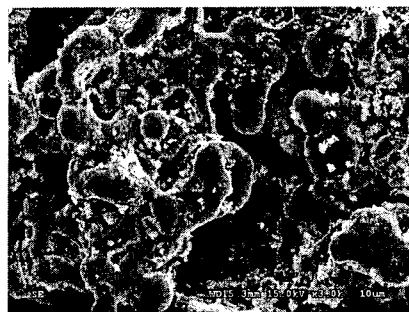


Fig. 4. SEM image of anode sintered at  $1100^\circ\text{C}$  for 2 hours in  $H_2$  atmosphere.

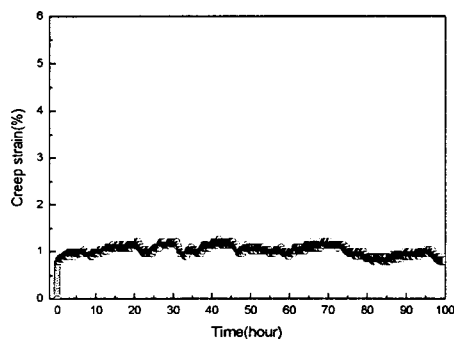


Fig. 5. Creep curve of anode sintered at  $1100^\circ\text{C}$  for 2 hours in  $H_2$  atmosphere.