

## 용융탄산염 연료전지 양극용 다공성 cermet 전극제조에 관한 연구

이규환, 장도연, 김 만, 강성군\*

한국기계연구원, \*한양대학교 재료공학과

### A study on the fabrication of porous cermet electrode for molten carbonate fuel cell anode

K. H. Lee, D. Y. Chang, M. Kim, and S. G. Kang

Korea Institute of Machinery & Metals, Changwon, Kyungnam 641-010

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

#### Abstract

In order to substitute for porous nickel anode in Molten Carbonate Fuel Cell(MCFC), porous cermet electrode was fabricated with Ni and Ni-P coated ceramic powder. Ni and Ni-P were coated by electroless plating method in the nickel solution containing of hydrazine and sodium hypophosphate as a reducing agent. The plating solution was stirred by air and mechanical agitator. Ultrasonic irradiation was applied to the plating bath to improve the effect of agitation and coating speed. Electrode was formed by pressing method and doctor blade method followed by sintered at 800°C for 6 hours in H<sub>2</sub> environment. Anode performance test carried out by potentiodynamic polarization technique in the MCFC operating condition and 154-161mA/cm<sup>2</sup> as obtained as a anode current density at the +100mV overpotential.

#### 1. 서 론

차세대 연료전지라 불리는 용융탄산염 연료전지(Molten Carbonate Fuel Cell, 이하 MCFC라 칭함)는 650°C에서 운전이 되므로 백금 등 촉매가 없이도 반응이 빠르고 폐열을 활용할 수가 있어서 전지효율이 매우 높다. 현재 개발된 MCFC는 일반적으로 Ni과 Cr의 혼합분말을 900~1000°C의 환원성 분위기에서 소결한 다공성의 판이다. 대표적인 양극은 기공도가 55~70%이고 median pore size가 3~6 $\mu$ m인 0.5~0.8mm 두께의 10wt% Cr이 함유된 전극이다.<sup>1-3)</sup> MCFC의 양극이 좋은 성능

을 발휘하기 위해서는 다음과 같은 요건을 갖추어야 한다.

i) 양극은 전기전도도가 좋아야 하며 충분히 큰 반응면적을 가지고 수소기체의 산화반응에 대한 전기화학적 활성도가 커야한다.

ii) 수소의 산화반응은 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 이온이 관련되어 있으므로 양극은 반응촉매/연료기체/전해질의 3영역을 제공하여야 한다. 즉 전해질과 연료기체가 양극의 내부에 잘 조절되면서 존재하여야 한다.

위의 요건들은 전극을 제작할때의 기공 분포를 조절함으로써 해결된다. 그러나 Ni-Cr 양극은 작동중에서 시간이 경과하면서 지속적인 소결현상과 Cr

의 산화 및 lithiation 반응으로 최초의 기공분포와 전해질/전극의 접촉각이 변한다. 게다가 Ni-Cr 양극은 carbonyl Ni 분말로 제작되었기 때문에 기공분포 조절에 제한이 따르고 creep 강도에도 문제가 있다. 특히 양극의 creep 현상은 bubble pressure barrier의 설치나 전해질의 저장등에 큰 어려움을 주어 대형의 전극 적층에 제한이 되고 있다.

이러한 양극의 문제점을 해결하기 위하여 여러 가지 대체재료가 제안이 되고 있으나 대부분 고가의 재료를 사용하는 단점이 있다. 그러나 밀도가 작은 refractory oxides( $Al_2O_3$ ,  $LiAlO_2$ ,  $SrTiO_3$ ) 분말에 Ni을 무전해도금하여 전극을 제작하는 방법은 creep 저항성이나 sintering 억제효과뿐 아니라 제작비용이 훨씬 저렴하여 대체전극으로서의 사용가능성이 큰 것으로 알려져 있다.<sup>4)</sup> 한편 분말에의 도금기술은 일반적인 bulk 상태의 제품에 도금하는 것과 비교할때 도금면적이 수백-수만배 크기 때문에 급격한 반응이 일어나 도금액의 조성이 격변하고 도금액의 자기분해가 쉬우며 도금두께의 조절, 개개 입자의 균일한 도금 등에 어려운 문제점이 많이 있다.

본 연구에서는 세 종류의 분말( $Al_2O_3$ ,  $LiAlO_2$ ,  $SrTiO_3$ ) 위에 무전해도금 방법으로 Ni 및 Ni-P 도금을 행하고 이 코팅된 분말로 MCFC용 양극을 제조하고 그 성능을 평가하였다.

## 2. 실험

### 2. 1. Ceramic 분말상의 도금

Table 1은 실험에 사용된 ceramic 분말( $Al_2O_3$ ,  $LiAlO_2$ ,  $SrTiO_3$ )의 크기 및 표면적을 나타낸 것이

Table 1. Typical characteristics of ceramic powders

powder	size( $\mu m$ )	BET( $m^2/g$ )
$Al_2O_3$	2	3.94
	5.5	0.89
	9.5	0.56
$SrTiO_3$	0.5	1.91
$LiAlO_2$		2.53

다.  $Al_2O_3$  분말은 평균입도가 2, 5.5, 9.5 $\mu m$ 이었고  $LiAlO_2$ 와  $SrTiO_3$ 는 0.5 $\mu m$ 인 분말을 사용하였다. 분말의 표면적은 0.5 $\mu m$  크기의  $LiAlO_2$ 와  $SrTiO_3$ 가 각각 2.53, 1.91 $m^2/g$ 인데 반하여 2 $\mu m$  크기의  $Al_2O_3$ 가 3.94 $m^2/g$ 으로 훨씬 큰 것을 알 수 있다.

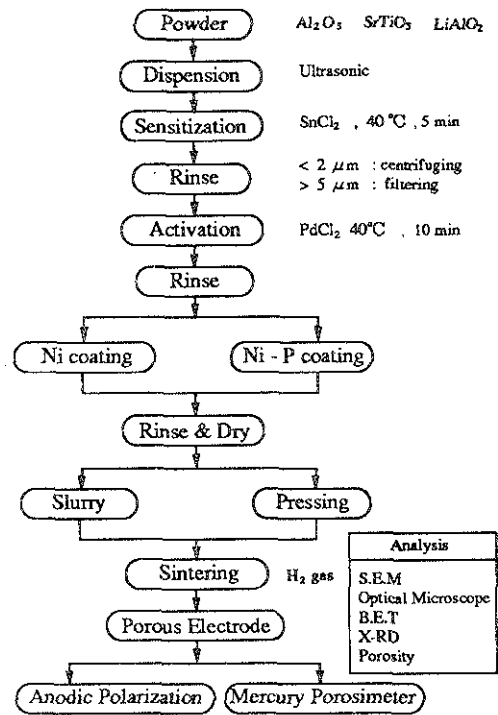


Fig. 1. Flow diagram for experimental procedure.

Fig. 1은 이들 분말에 무전해도금 방법으로 Ni 및 Ni-P 도금을 행하는 공정과 도금된 분말로 전극 제조 공정을 나타낸 흐름도이고 사용한 도금액의 조성 및 작업조건을 table 2에 나타내었다. 먼저 분말을 증류수에 넣고 초음파를 가하여 분말이 물에 완전히 분산이 되도록 한 후 증류수를 제거하였다. 이 젖은 분말에 전도성을 부여하기 위한 촉매화 처리는 40°C, 1%  $SnCl_2$  용액에서 5분간,  $PdCl_2$  용액에서 10분간 침지 시키는 감응제-활성화제 방식을 택하였다. 각 공정의 사이에는 수세 과정을 거쳤는데 분말입자의 밀도 및 크기관계로 2 $\mu m$ 이하의 것은 원심분리법으로, 5 $\mu m$ 이상의 것은 여과법으로 수세한 물을 제거하였다. Fig. 2는 본 실험에서 사용한 도금장치이다. 도금조는 하부가

cone 형태의 pyrex 용기로 자동온도조절기와 연결된 heating mantle를 사용하여 도금액의 온도를  $\pm 1^\circ\text{C}$  이내로 조절할 수 있게 되어있다. 용기하부에는 filter glass를 설치하여 공기교반을 시키고 용기 상부에 있는 agitator로 기계적 교반을 행하여 분말의 용기하부 퇴적방지와 고른 분산을 얻을 수 있었다. 도금량은 각 분말에 대하여 200wt%이

Table 2. Chemicals used for bath make-up and operating conditions

Pure Ni coating		Ni-P coating	
NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	24.1g/l	NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	30g/l
KHCO <sub>3</sub>	45.1	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	30
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	69.1	Sodium succinate	30
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	87.1	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5 ppm
KOH	16.3		
N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	32.6		
pH	11.7	pH	4.7
Temp.	80°C	Temp.	75°C

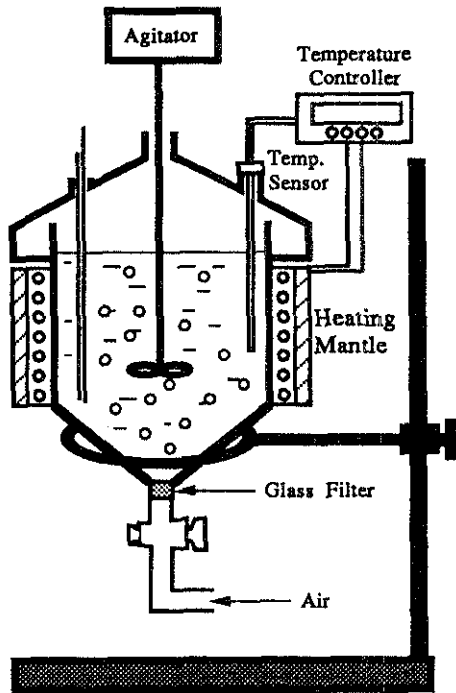


Fig. 2. Schematic diagram of electroless Ni plating equipment for ceramic powder.

었는데 이는 2, 5.5, 9.5 $\mu\text{m}$ 의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에서는 0.45, 2.0, 3.18 $\mu\text{m}$ , SrTiO<sub>3</sub>는 0.93 $\mu\text{m}$ , LiAlO<sub>2</sub>는 0.7 $\mu\text{m}$ 의 두께에 해당한다. 도금이 끝난 분말은 여러차례 수세를 한뒤 건조를 하여 SEM 및 광학현미경으로 표면 및 단면의 형상을 관찰하였다.

### 2.2 MCFC 양극용 다공성 cermet 전극제조

Ni이 도금된 cermet 분말을 성형하는데는 doctor blade법과 cold press법을 이용하였다. Doctor blade법은 binder로 1wt%의 methylcellulose와 cermet분말을 40~50wt%의 증류수에 혼합한 slurry를 doctor blade로 성형하고 공기중에서 건조하였다. Cold press법은 cermet 분말을 0.7ton/cm<sup>2</sup>과 1ton/cm<sup>2</sup>의 압력으로 성형하였다. 성형된 분말들은 800°C에서 6시간동안 수소분위기내에서 소결을 하였다. 소결된 전극은 SEM으로 morphology를 관찰하였으며, Mercury Porosimeter로 기공분포를 측정하였다. 전극의 성능시험은 MCFC 양극분위기인 650°C, 62mol% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+38mol% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 전해질에서 100cc/min의 유속의 80% H<sub>2</sub>+20% CO<sub>2</sub>의 기체분위기하에서 반쪽전지 시험을 하였는데 PARC Model 273 Potentiostat를 이용하여 1mV/sec의 주사속도로 동전위양분극을 수행하여 열린회로전위(Open Circuit Potential, 이하 OCP라 함)로부터 양극과전압 100mV에서의 전류값(i<sub>a</sub>)을 작동전류밀도로 보고 측정하였다. 전극의 성능시험용 시편은 직경이 9mm, 두께가 0.7~0.8mm인 납작한 원통모양으로 만들어 내부에 가스 도입관이 설치되어 있는 규산알루미늄관의 끝에 알루미늄 시멘트(Areco社, ceramabond 569)로 접착을 시키고 Pt선을 spot welding하였다. 기준전극과 상대전극은 모두 Au박판을 사용하였는데 기준전극은 끝이 반투박인 규산알루미늄관에 시험 전해질과 동일한 조성을 갖는 전해질을 장입하고 거기에 Au박판을 넣어 전극의 오염을 방지하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 분말상의 도금

Fig. 3은 기본조성의 무전해 Ni-P 도금액을 5

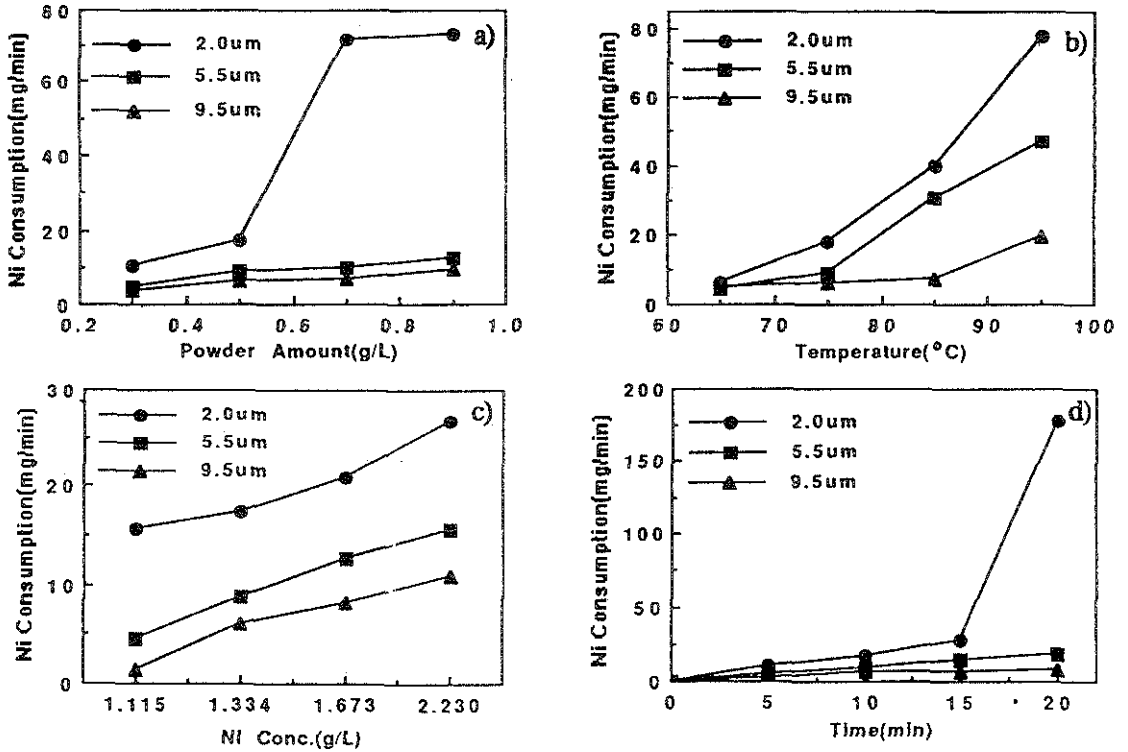


Fig. 3. Effect of plating variables on the Ni consumption in Ni-P plating bath.  
 (a) powder amount (b) temperature (c) Ni concentration (d) time

배 최적한 용액에서 분말의 양, 온도, 도금액의 Ni 농도, 도금시간에 따른  $Al_2O_3$  입도별 Ni 소모량을 나타낸 것이다. 도금액을 최적한 이유는  $2\mu m$ 의  $Al_2O_3$  분말의 경우 반응면적이  $40dm^2$ 으로 보통 도금액 1ℓ에  $1dm^2$ 의 표면을 도금하는 bulk 시편에 비하여 반응면적이 매우 커서 도금액의 자기분해 현상이 일어날 가능성이 있기 때문이다. 소모된 Ni의 양은 도금된 cermet 분말을 여과하여 수회 수세후 건조한 뒤 무게증가량으로 측정하거나 도금 후 도금액중의 Ni양을 습식분석하여 측정하였다. 이 두가지 방법은 오차가 2%이내이었다.

(a)는 분말의 양(g/ℓ)에 따른 Ni 소모량으로 입자가 작을수록 분말량이 증가할수록 Ni 소모량이 많음을 알 수 있다. 그러나  $2\mu m$  입자의 경우 도금액 1ℓ당 0.5g이상에서는 도금층의 형상이 매우 불균일하고 거칠어지는 경향을 보여 도금액

1ℓ당 분말의 양이 0.5g이상, 즉 분말의 표면적이  $200dm^2$  넘지 않아야 함을 알 수 있었다. (b)는 온도에 따른 도금속도의 변화를 관찰한 것으로 온도가 증가할수록 도금속도가 증가하며 입자가 작을수록 그 증가속도는 더 커짐을 알 수 있다. 이것은 도금이 시간에 따라 일정하게 입혀질때 입자가 작을수록 표면적의 증가속도가 더 커지기 때문인 것으로 판단되었다. 또한  $75^\circ C$ 이상에서 도금속도가 갑자기 증가하는 경향은 액이 분해하는 현상이므로 도금액의 온도는  $75^\circ C$ 이하이어야 함을 알았다. (c)는 도금액중의 Ni양에 따른 도금속도를 관찰한 것으로 Ni의 양이 증가할때 거의 직선적인 도금속도의 증가를 보였다. 그러나  $2g/\ell$  이상의 Ni 농도는 도금속도가  $28mg/min$ 으로 다른 조건에서 액분해 현상이 일어날때의 도금속도와 거의 같아 액분해의 위험이 있을 것으로 판단되었다. (d)는 시간이 경과함에 따라 니켈의 소모량은 직선적인

증가를 보이고 여기에서도 입자가 작을수록 기울기는 큰 것으로 나타났다. 그러나  $2\mu\text{m}$ 의  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 경우 15분 후 급격한 증가를 보였다. 위의 실험결과에서 도금속도가 각 변수의 변화에 따라 서서히 증가하다가 약  $20\text{mg}/\text{min}$ 에 이르러서 급격히 증가하는데 도금층의 형상이 powder상인것으로 보아 도금액이 불안정해지고 자기분해현상을 일으킨 것으로 판단되었다.

Hydrazine을 환원제로한 Ni 도금에서도 앞의 Fig. 3과 유사한 경향을 나타냈다. 적당한 분말의 양의  $0.5\text{g}/\ell$  온도는  $80^\circ\text{C}$ 이었고 도금액중의 Ni 양은  $6\text{g}/\ell$  까지도 액분해 없이 도금이 가능하였다. 도금액의 pH는 다른 hydrazine욕에서와 마찬가지로 11이하에서는 반응이 거의 일어나지 않았다. Fig. 4는 도금속도에 미치는 초음파의 영향을 조사한 것인데 초음파를 가하면서 도금을 하면 도금속도가 증가하는데 저온일수록 그 효과가 현저하였다. 초음파 조사로 인한 도금속도의 증가는 초음파 조사시 입자 표면에서의 진동으로 금속 이온의 공급이 신속하고 표면에서 발생하는 수소 가스의 방출을 가속시켜 도금표면이 계속 노출된 것으로 사료되며 입자의 진동과 용액의 교반효과로 분체간의 응집을 방지할 수 있어 균일한 도금층을 얻을수 있었던 것으로 판단되었다. Fig. 5는 hydrazine욕에서 초음파를 사용하여 도금한 분말을 SEM과 광학현미경으로 본 단면사진으로  $\text{Al}_2\text{O}_3$  입자 하나하나가 고르게 도금이 된것을 볼 수 있다.

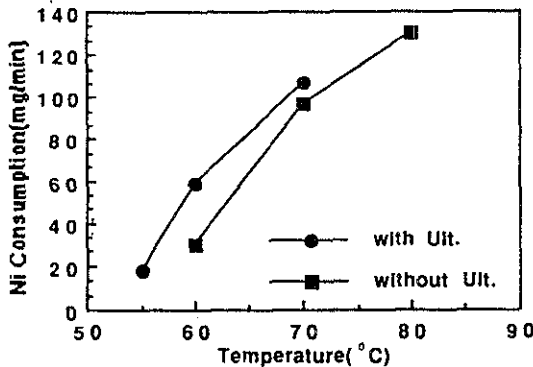


Fig. 4. Effect of the ultrasonic irradiation in electroless Ni plating on the deposition rate at various temperature.

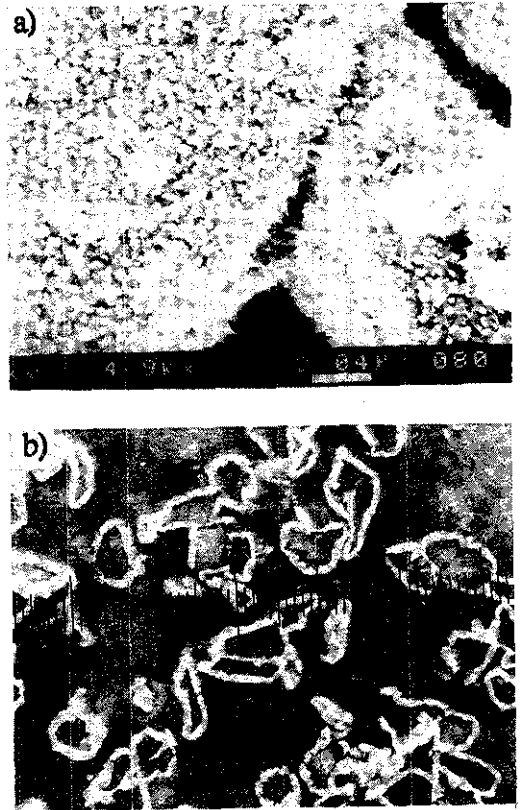


Fig. 5. Morphology of Ni plated  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder. (a) SEM micrograph (b) cross section ( $\times 1000$ )

### 3. 2. 성형 및 소결

MCFC 양극을 제조하기 위하여 cermet분말을 doctor blade법과 cold press법으로 성형을 하고 소결을 하였다. Cermet 분말중에서 Ni-P도금된 것은 Ni-P가 용융점이  $890^\circ\text{C}$ 로 낮기 때문에 MCFC 작동온도인  $650^\circ\text{C}$ 에서는 사용하기 위험하고 소결 중에는 액상으로 존재하게 되므로 hydrazine욕에서 도금된 분말만을 소결하였다. Doctor blade법으로 성형한 것은 소결후에 ceramic 분말과 Ni도금층이 서로 분리되어 handling을 할 수 없을 정도로 결합강도가 불량하였다. 이에 반해 press법으로 성형된 것은 소결한 후에도 상당한 강도를 유지 하였으나 table 3의 소결전후의 전극의 전기 저항 변화를 보면  $5.5\mu\text{m}$ 와  $9.5\mu\text{m}$ 의  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 분말과  $\text{LiAlO}_2$ 분말은 소결 후에 저항이 작아지는데 반해

Table 3. Variation of electrical resistivity of Ni coated ceramic powder formed by pressing

Specimen	Before sintering	After sintering
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2 $\mu$ m)	0.26	49.9
(5.5 $\mu$ m)	0.12	0.17
(9.5 $\mu$ m)	0.11	0.11
SrTiO <sub>3</sub>	0.05	0.09
LiAlO <sub>2</sub>	0.23	0.06

2 $\mu$ m의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 SrTiO<sub>3</sub>에서는 전기저항이 증가하고 부피도 증가하는 현상이 나타났다. Fig. 6의 소결전극 파단면 SEM 사진을 보면 이에 대한 이유를 알 수 있는데 5.5 $\mu$ m와 9.5 $\mu$ m의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>분말은 Ni도금층이 확산으로 인하여 표면이 매끈해지고 입자간에 necking현상이 일어난 것을 볼 수 있지만 2 $\mu$ m의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 SrTiO<sub>3</sub>에서는 Ni이 ceramic분말과 분리되어 구형으로 뭉치게 되므로 통전이 불가능하게 되고 ceramic 입자들을 Ni이 밀어내어 부피도 증가하게 되는 것으로 판단되었다.

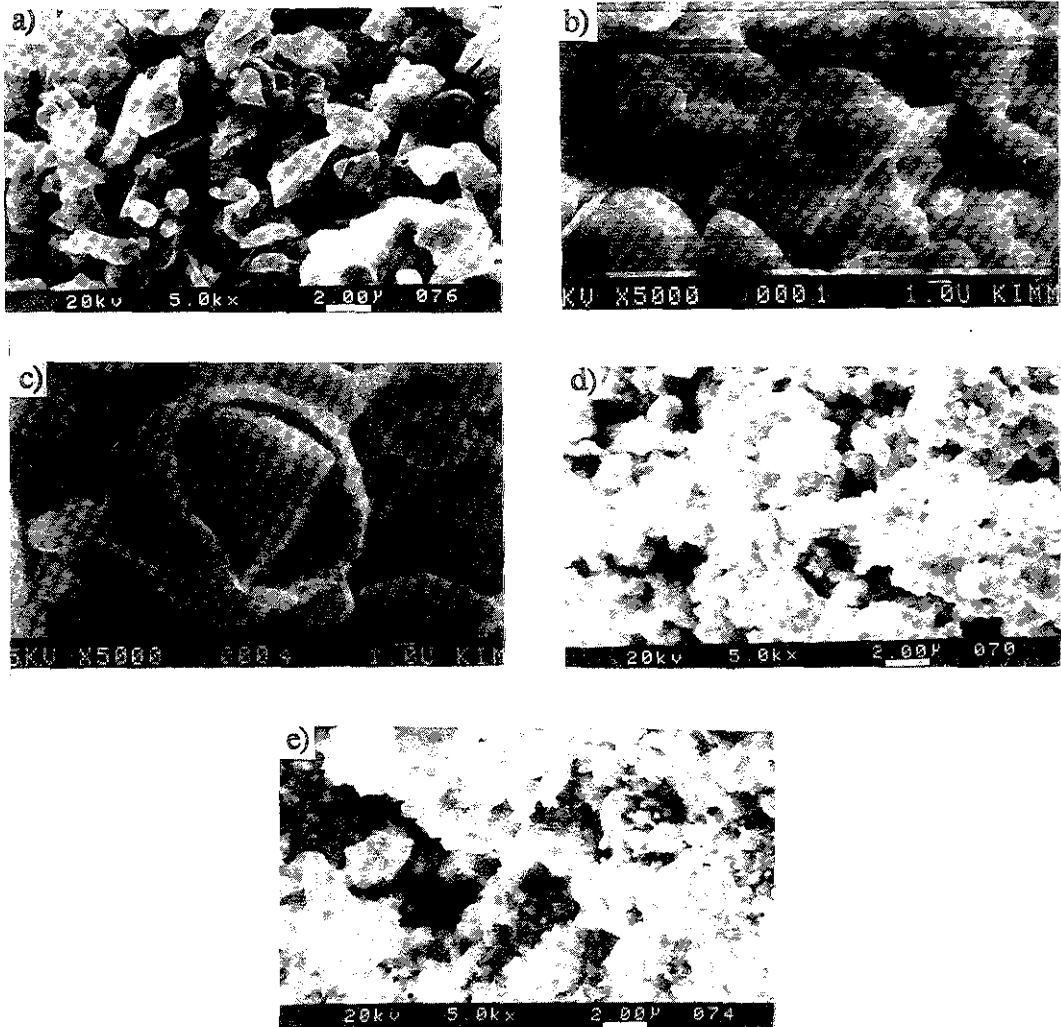


Fig. 6. SEM micrographs of the Ni coated ceramic powders sintered at 800°C for 6 hrs.  
 (a) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(2 $\mu$ m) (b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(5.5 $\mu$ m) (c) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(9.5 $\mu$ m) (d) SrTiO<sub>3</sub> (e) LiAlO<sub>2</sub>

Fig. 7은 위의 소결시편을 Mercury Porosimeter로 기공의 분포를 측정할 결과이다. 5.5 $\mu\text{m}$ 의  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 는 기공이 median pore diameter 3.5 $\mu\text{m}$  근처에 집중되어 있어 MCFC의 양극으로 적당한 분포를 나타내었다. 입자크기가 9.5 $\mu\text{m}$ 인  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 경우에는 median pore diameter가 8.2 $\mu\text{m}$ 로 커졌으나 기공의 분포곡선은 거의 동일한 모양으로 나타나 입자의 크기가 커지면 기공의 분포곡선은 모양의 변화가 거의 없이 median pore diameter가 큰 쪽으로 평행이동함을 알 수 있었다. 한편 5.5 $\mu\text{m}$ 의  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 1ton/cm<sup>2</sup>의 압력으로 성형하여 소결한 시편은 동일한 기공분포에 기공의 median pore diameter가 3.7 $\mu\text{m}$ 로 거의 같아 기공분포에 미치는 성형압의 영향은 본 실험의 압력범위에서는 거의 없는 것으로 나타났다.

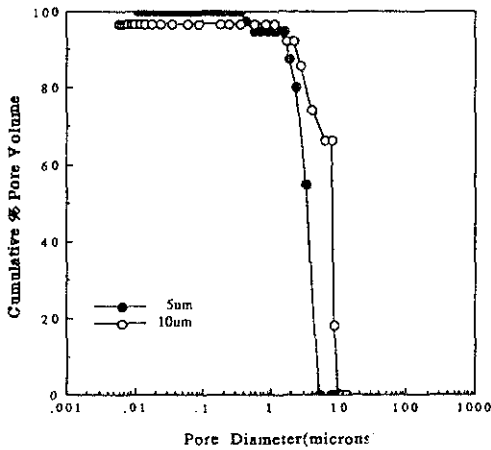


Fig. 7. Pore size distribution of Ni plated  $\text{Al}_2\text{O}_3$  electrodes pressed at  $T_{\text{round}}$  0.7 ton/cm<sup>2</sup>.

3. 3. 전극성능시험

Fig. 8은 전극들을 MCFC양극 분위기에서 전극 성능 시험을 한 결과이다. 그림에서 (a), (b), (c)는 각각 Ni/LiAlO<sub>2</sub>, Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1ton/cm<sup>2</sup>), Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0.7ton/cm<sup>2</sup>) 전극이며 OCP는 -1154mV, -1176mV, -1170mV이었다. 각 전극의 성능은 OCP로부터 과전압이 +100mV인 전위에서의 전류밀도값( $i_a$ 이라 함)을 기준으로 상호평가하였다. 전극의 성능평가를 OCP로부터 +100mV인 전위

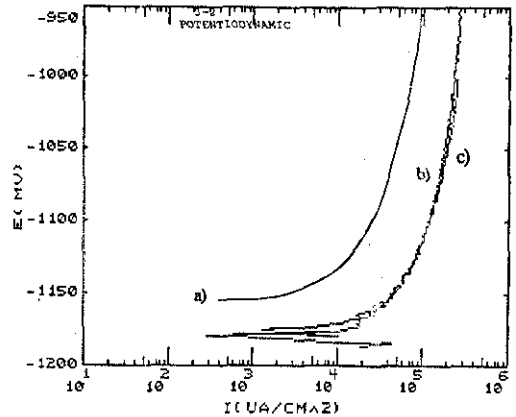


Fig. 8. Anodic polarization curve of pressed Ni-cermet electrodes in simulated MCFC anode condition at 0.1kgf/cm<sup>2</sup>. (a) Ni/LiAlO<sub>2</sub> (b) Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1 ton/cm<sup>2</sup>) (c) Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0.7 ton/cm<sup>2</sup>)

로 잡은 것은 실제 단위전지가 작동할때 비가역성으로 인한 양극의 분극이 약 100mV임을 가정하였기 때문이다.  $i_a$ 값은 (a)가 49mA/cm<sup>2</sup>이었고 (b)와 (c)가 154, 161mA/cm<sup>2</sup>이었다. (a)의 경우는 작동 전류밀도 값이 기대값에 비하여 약 1/3정도로 작지만 (b) 및 (c)는 기존의 다공성 Ni전극에서의 목표값과 동일한 전류밀도값을 나타내었다. 이 결과는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 적당한 두께로 균일하게 Ni이 도금이 되고 기공의 분포와 median pore diameter가 MCFC용 양극으로써 갖춰야 할 조건을 만족시켰기 때문인 것으로 사료되었다. 이러한 결과는 기존의 다공성 Ni 전극을 대체할 가능성을 보여주는 것으로써 장시간 운전중의 creep저항성이나 부식문제 및 지속적인 전류밀도 유지 등에 대한 지속적인 실험이 필요하다.

4. 결 론

1) 입도 2 $\mu\text{m}$ ~9.5 $\mu\text{m}$ 의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말에 균일한 무전해 Ni 도금을 위한 조건은 다음과 같다.

Solution	Temp.	pH	Powder amount	Ni conc.
Ni-P	75°C	4.7	≤0.5g/l	≤0.5g/l
Ni	80°C	11~11.5	≤0.5g/l	≤6g/l

2) 도금중에 초음파의 조사는 분말을 고르게 분산시켜 각각의 입자가 뭉치지 않으면서 도금이 되게할 뿐 아니라 도금중 반응표면의 수소기포의 방출을 도와 균일한 도금층을 얻을 수 있었다.

3) Ni도금된 cermet분말의 성형은 doctor blade 법보다 press법이 효과적이었는데 그 성형압은 0.7~1ton/cm<sup>2</sup>이었다.

4) Cold press법으로 성형된 전극은 800°C에서 6시간 동안 수소분위기에서 소결한 5.5 $\mu$ m의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cermet전극은 3.5~3.7 $\mu$ m의 median pore diameter를 나타내었다.

5) MCFC 양극조건하에서 동전위분극법으로 전극의 성능을 조사한 결과 Ni/5.5 $\mu$ m Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cer-

met 전극이 과전압 +100mV의 전위에서의 전류 밀도값이 154~161mA/cm<sup>2</sup>으로 기존의 다공성 Ni 전극과 동일한 값을 나타내어 대체 전극으로서의 충분한 가능성을 보였다.

### 참 고 문 헌

1. 渡邊 忠雄 : 特公昭 57-161055 (1982)
2. 川上 浩, 竹下 淳一 : 特公平 1-242782 (1989)
3. 成泥 重之, 川田 安昭 外 : 特公昭 60-179243 (1985)
4. C. D. Iacovangelo : J. Electrochem. Soc., 133 (1989) 1359