

용융탄산염 연료전지의 양극 대체재료의 개발에 관한 연구

황응림 · 김선지 · 강성군

한양대학교 공과대학 재료공학부

A Study on the Development of Anode Material for Molten Carbonate Fuel Cell

Eung Rim Hwang, Seon Jin Kim and Sung Goon Kang

Department of Material Engineering, College of Engineering
Hanyang University, Seoul, Korea

요 약

용융탄산염연료전지(MCFC)용 다공성 Ni 양극에 3~10 wt% Al를 첨가하여 tape casting 법으로 제조된 Ni-Al 양극의 전기화학적성능 및 구조적안정성이 조사되었다. 본 연구에서 제조된 양극의 전기화학적성능이 650°C, MCFC 양극분위기(80% H₂+20% CO₂)를 모사한 half-cell 에서 양분극 특성으로 평가되었는데, 전류밀도 150 mA/cm²에서의 분극전압은 약 100 mV로 실용전지의 양극으로서 가능성을 보였다. Ni-Al 양극의 소결과 creep에 대한 저항성은 Ni 양극에 비해 증가되었는데, 이는 Ni 입자 표면에 형성된 Al₂O₃의 영향으로 판단되었다.

Abstract—In order to investigate the effect of Al addition on the electrochemical performance and structural stability of porous Ni anode for molten carbonate fuel cell, porous Ni anodes containing Al up to 10 wt% were fabricated by the tape casting technique. In this study half-cell performance of the anodes was evaluated by anodic polarization in the simulated MCFC anode condition(650°C, 80% H₂+20% CO₂). At the anodic current of 150 mA/cm², the polarizations for H₂ oxidation of the anode was about 100 mV. The sintering and creep resistance of Ni-Al anodes was higher than those of the pure Ni anode. It was considered that the increase of sintering and creep resistance was due to the formation of Al₂O₃ on the surface of Ni particles.

1. 서 론

용융탄산염 연료전지(MCFC)는 연료로 H₂ 가스와 함께 CO가스의 사용이 가능하고, 고온에서 작동되므로 반응속도가 빨라 현재 실용화에 가장 근접한 인산 연료전지에 비해 고가의 촉매가 필요없고, 다량의 폐열 회수가 가능하다. 또한, 전지 내에서 천연가스의 개질을 시도할 수도 있어서 앞으로 천연가스, 나프사, 메탄올, 석탄 기화가스의 사용과 같은 연료의 다변화를 도모할 수 있는 등 유리한 점이 많이 있다¹⁾. 그러나 고온(650°C)에서 작동되고 강알칼리성 전해질(Li₂CO₃+K₂CO₃)이 사용되므로 전지의 장시간 가동을 위해서는 구조적 안정성과 내식성이 우수한 전극재료의 개발이 필요하다.

MCFC의 양극은 연료가스와 전해질의 반응이 효과적으로 일어나도록 적당한 기공도와 반응면적이 요구되는데, 일반적으로 Ni base 분말을 800°C~1000°C 온도에서 소결한 다공성 분말소결체가 사용되고 있다²⁾. 그러나 MCFC의 작동온도인 650°C에서 장시간 작동시 분말소결체의 소결이 진행되고, 단위전지의 stack시에 생기는 stack 압력에 의한 압축 creep으로 초기 전극의 기공도와 반응면적이 감소하여, 전지성능 및 수명을 단축하는 주요인이 되고 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해 Marianowski²⁾ 등은 Ni에 Cr를 첨가하여 양극의 소결이나 creep문제를 해결 하였으나 가격이 상대적으로 비싼 것이 흠으로 지적되었고³⁾, Iacovangelo⁴⁾는 ceramic powder(SrTiO₃, Al₂O₃, LiAlO₂)에 Ni이나 Cu를 무

전해 도금하여 Ni-Cr 양극의 대체전극으로 가능성을 제시하였다. 또한, Niikura^{5,6)} 등은 Cr보다 저렴한 Al을 Ni에 첨가하여 상대적으로 저온인 650°C에서 non-sintered Ni-Al 양극을 in-cell 방법으로 소결하여 MCFC 제작과정을 단순화 하는 방법을 시도하였으나, creep 저항성이 떨어져 아직 개선되어야 할 문제도 남아 있고, 1100°C에서 out-of-cell 방법으로 소결하여 소결 및 creep 문제를 해결할 수 있었다고 보고 되었으나, 전극제조시 소결온도가 너무 높은 것이 단점이다. 또한, 현재까지 Ni 양극의 소결이나 creep 저항성에 미치는 Al 첨가의 영향에 대한 연구가 체계적으로 이루어지고 있지 않다.

따라서, 본 연구에서는 Ni-Al 양극을 1100°C 이하의 온도에서 out-of-cell 방법에 의해 제조하여, MCFC의 양극분위기를 모사한 half-cell에서의 양분극특성을 통해 전극성능을 평가하고, MCFC 양극분위기를 모사한 out-of-cell에서 Ni-Al 양극의 소결과 압축 creep 시험을 수행하여 소결 및 creep 거동을 규명하고자 하였다.

2. 실험방법

2-1. Ni-Al 양극 제조

본 연구에서는 filamentary type인 INCO type 255 Ni 분말(평균입도 2~3 μm)과 flaky type Al 분말(평균입도 10~20 μm)를 사용하여 Ni-Al 양극을 tape casting 방법으로 제조하였다. Fig. 1에 tape casting(doctor blade) 방법에 의한 다공성 Ni-Al 양극의 제조과정을 나타내었다. Ni 분말과 3~10 wt.%의 Al 분말혼합체에 binder로 methylcellulose(4000 cp)를 첨가하여 2시간 ball milling 한 후, 물과 alcohol계 anti-foamer를 첨가하고 다시 12시간 이상 ball milling하여 양극 slurry를 제조하였다. Ball milling 후 slurry의 혼합시 생긴 기포를 진공펌프를 이용하여 제거하고, polyethylene film 위에 slurry를 coating 한 후, 상온에서 건조하여 green sheet 양극을 제조하였다. 600°C 대기중에서 binder를 제거한 후, 최종적으로 양극의 환원과 다공성 소결체를 만들기 위해 Ni 양극은 800°C, Ni-Al 양극은 1000°C의 수소분위에서 열처리하여 다공성 Ni-Al 양극을 제조하였다. 또한, 본 연구의 Ni-Al 양극과 비교하기 위해 동일한 방법으로 debinding 과정까지 처리된 Ni-10 wt.% Cr 양극을 800°C에서 최종 열처리하여 제조하였다. 한편, 다공성 양극들의 초기 기공분포는 mercury porosimeter(PoroSizer 9320, Micrometrics제품)를 이용하여 측정하였다.

2-2. 전극성능시험

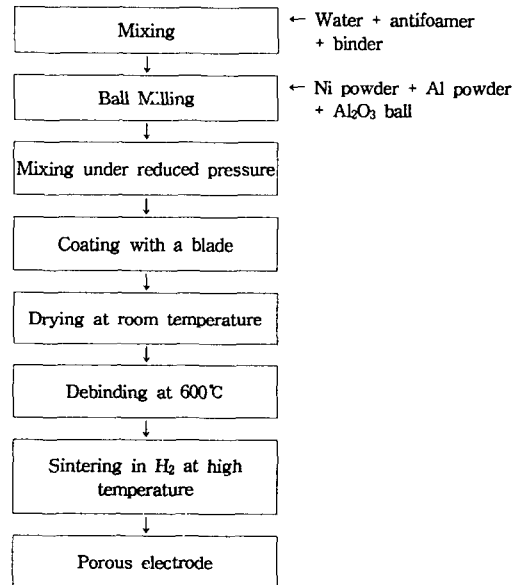


Fig. 1. Fabrication process of the porous Ni-Al anode by tape casting.

Fig. 2에 전기화학적 방법에 의한 MCFC용 다공성 양극의 전극성능시험장치를 나타내었다. 작동전극으로는 본 연구에서 제조된 다공성 양극(면적 0.6 cm²)을 사용하였고, 여기에 천연가스개질을 모사한 혼합가스(80% H₂+20% CO₂)를⁷⁾ 100 cc/min의 유량으로 흘려보냈다. 상대전극으로는 Au를 사용하였다. 기준전극으로는 자체 제작한 산소전극(Au, O₂/CO₂/CO₃²⁻)을 사용하였고, 기준전극의 sheath 재료로는 한쪽 끝이 막힌 mullite tube를 사용하였다. 고온에서 mullite 결정립을 둘러싸고 있는 silica film을 통하여 Na⁺ 이온이 전도될 수 있어서 고온기준전극의 액간 반투막으로 작용할 수 있으므로⁸⁾ mullite tube의 끝부분을 얇게 연마하여 사용하였다. 기준전극에는 100 cc/min의 유량으로 67% CO₂+33% O₂의 혼합가스를 공급하였다.

전해질은 현재 널리 사용되는 62 m/o Li₂CO₃+38 m/o K₂CO₃인 공정용액을 상온에서 혼합하여 알루미늄 도가니에 넣고 용융시켰고, 기준전극에도 동일한 조성을 사용하였다.

본 연구에서는 분극전류밀도 150 mA/cm²에서의 분극전위로 양극의 성능을 평가하였는데, MCFC 작동시 150 mA/cm²의 전류밀도에서 양극의 분극이 100 mV 이하이면 실용전지의 양극으로 가능한 것으로 알려져 있다⁹⁾. 분극시험은 기준전극에 대해 작동전극의 열린 회로전위가 안정된 후 동전위방법을 이용하여 열린 회로전위에서 양분극 방향으로 주사속도 1 mV/sec로 분

극시켰다. 각종 전극의 전위와 전기화학적 분극기동은 통상의 방법으로 Keithley Model Multimeter, Electrometer, Strip Chart Recorder, PARC Model 273 Potentiostat/Galvanostat 등을 사용하였다.

2-3. 소결 및 압축 creep 시험

전극성능시험에 사용된 동일한 양극을 10 mm×10 mm×0.7 mm 크기로 절단하여 650°C, 80% H₂+20% CO₂ 분위기에서 750시간까지 소결시켰다. 소결에 따른 전극의 미세구조의 변화를 관찰하기 위하여 SEM과 X-선 회절시험을 수행하였고, 기공도의 변화를 관찰하기 위해 아르키메데스법으로 소결시간에 따른 각 시편의 밀도를 측정하였다. 압축 creep 시험은 시편을 10 mm×10 mm×6 mm의 크기로 제조하여 자체 제작한 압축

creep 장치를 이용하여 650°C, CO₂ 분위기에서 15 kg/cm²의 하중으로 150시간까지 수행하였다. 압축 creep 시험에 따른 시편의 두께변화는 micrometer를 이용하여 각 시편에 대해 10회 이상 측정하여 평균값으로 하였다. 이때 길이 측정상 오차는 5×10⁻³ mm 였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 양극의 기공특성

본 실험에서 제조된 다공성 양극들의 초기 기공분포를 기공지름에 대한 누적기공부피율로 Fig. 3에 나타내었다. 순수한 Ni 양극은 1 μm 이하의 지름을 갖는 기공이 전체의 1.8%, Ni-3wt.%Al 양극은 4.3%, Ni-5wt.%Al과 Ni-10wt.%Al 양극의 경우에는 약 3%이었다. 그리고, Ni-10wt.%Cr 양극은 5.37%로 약간 높았다. 일반적으로, MCFC 양극의 평균기공지름은 2~18 μm 로 전해질을 담지하고 있는 matrix 내의 기공지름(보통 1 μm 이하)보다 커야 하는데⁹⁾, 이는 기공지름이 클수록 capillary effect가 작아 전해질을 담지하는 능력이 감소하여 matrix 내의 전해질이 양극으로 유실되는 양을 줄일 수 있기 때문이다. Kinoshita 등에¹⁰⁾ 의하면 기존의 Ni-10wt.%Cr 양극은 평균기공지름 약 3~6 μm, 기공도 50~70%라고 보고하고 있는데, Table 1은 Al 첨가에 따른 초기 양극들의 평균기공지름과 기공도를 Ni-10wt.%Cr 양극과 비교한 것으로, 본 연구에서 제조한 Ni-10

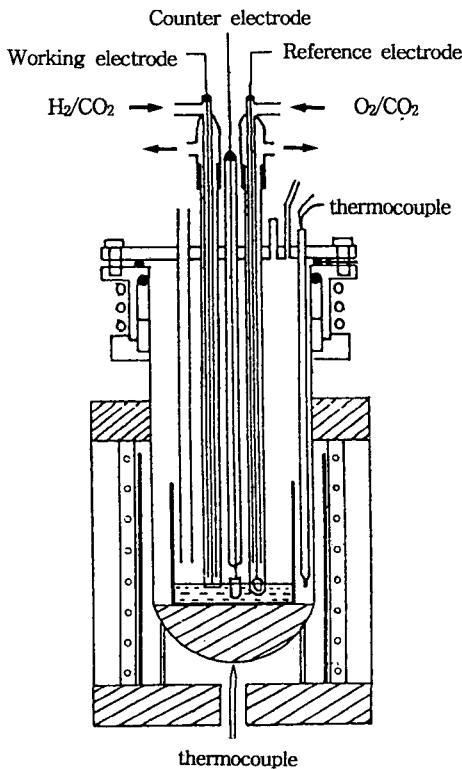


Fig. 2. An experimental set-up for anode performance test.

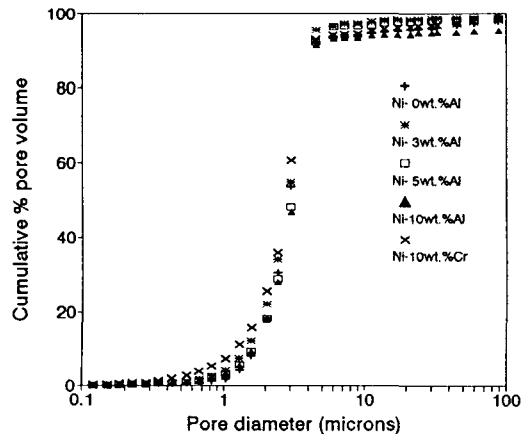


Fig. 3. Pore distributions of porous anodes.

Table 1. Median pore diameter and porosity of porous anodes.

	Ni	Ni-3 wt.%Al	Ni-5 wt.%Al	Ni-10 wt.%Al	Ni-310wt.%Cr
Median pore diameter(μm)	2.88	2.85	3.07	3.13	2.72
Porosity(%)	46.76	51.7	51.98	55.98	59.34

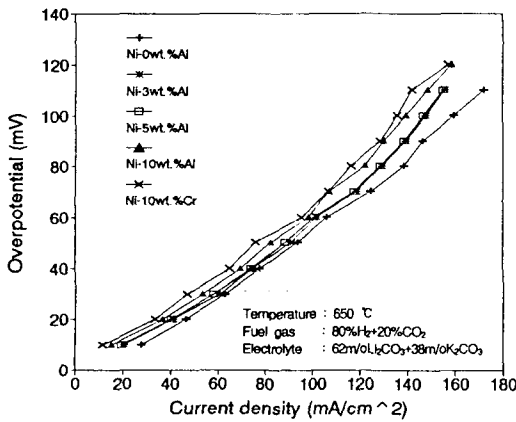


Fig. 4. Polarization behavior of porous anodes in MCFC anode condition.

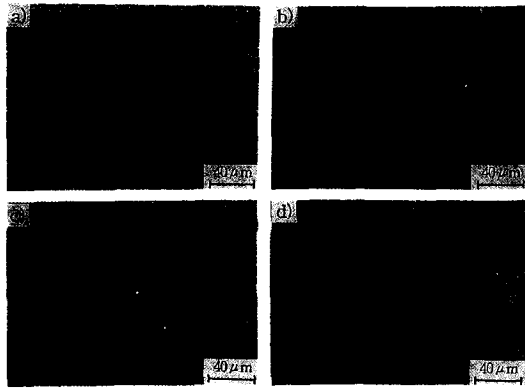


Fig. 5. SEM of porous anodes before sintering. (a) Ni (b) Ni-3 wt.%Al (c) Ni-5 wt.%Al (d) Ni-10 wt.%Al

wt.%Cr 양극의 평균기공지름은 2.72 μm 이고 기공도는 59.34% 로 기존 Ni-Cr 양극과 유사하였다. 순수한 Ni 양극의 경우에는 평균기공지름이 2.88 μm 이었고 3wt.% Al 첨가된 경우 평균기공지름이 2.85 μm 로 Ni 양극에 비해 큰 차이가 없었으나, 5wt.%와 10wt.%Al 이 첨가된 경우는 각각 3.07 μm 와 3.13 μm 로 약간 증가 되었다. Ni-Al 양극의 평균기공지름이 Ni-Cr 양극보다 큰 것은 Al 분말의 평균입도가 10~20 μm 로 Cr 분말의 평균입도 1~5 μm 보다 컸기 때문으로 생각되며, Ni 분말의 평균입도 2~3 μm 보다 큰 Al 분말의 첨가량이 증가함에 따라 평균기공지름도 증가한 것으로 판단되었다. 또한, 46.76%의 기공도를 갖는 Ni 양극에 Al이 첨가됨에 따라 양극의 기공도는 거의 직선적으로 증가하여 Ni-10wt.%Al 양극의 경우 기공도는 55.98%로 측정되었다.

Table 2. Density of sintered porous anodes (g/cc).

Anode	Sintering time(hrs)	0	150	450	750
Ni		1.616	1.629	1.903	1.904
Ni-3 wt.%Al		0.929	0.961	1.000	1.054
Ni-5 wt.%Al		0.961	0.954	0.933	1.023
Ni-10 wt.%Al		0.941	0.948	0.969	0.989
Ni-10 wt.%Cr		1.934	1.939	1.929	2.126

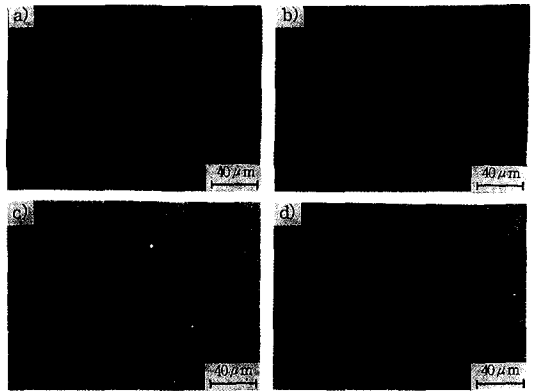


Fig. 6. SEM of porous anodes after sintering for 750 h. (a) Ni (b) Ni-3 wt.%Al (c) Ni-5 wt.%Al (d) Ni-10 wt.%Al

3-2. 양극의 분극특성

Fig. 4는 650 $^{\circ}\text{C}$, MCFC 양극분위기에서 양극들을 열린회로전위에서 주사속도 1 mV/sec로 양분극시켜 얻은 분극곡선으로, 전류밀도 150 mA/cm 2 에서의 분극전압은 Ni 양극의 경우 99 mV 이고, Ni-3wt.%Al과 Ni-5wt.%Al 양극의 경우 각각 107.1 mV, 107.7 mV 로 비슷하였고, Ni-10wt.%Al 양극과 Ni-10wt.%Cr 양극의 경우는 약 114 mV로 약간 높았다. Ni는 용융탄산염에서의 수소산화 반응에 대한 촉매로서 Au나 Pt 보다 우수한 재료로 알려졌다 $^{11)}$, 순수한 Ni 양극에 Al의 첨가량이 증가되거나 Cr 첨가로 인해 분극전압이 상승한 것은 수소산화반응에 대한 Ni의 촉매성 감소 때문으로 생각되었다. 앞에서 언급했듯이 MCFC 양극이 실용화가 되기 위해서는 전류밀도 150 mA/cm 2 에서 100 mV 이하로 분극 되어야 하는데, Ni-3wt.%Al과 Ni-5wt.%Al 양극의 경우에는 전기화학적 성능 측면에서 실용화 양극의 성능에 거의 접근하는 것으로 생각된다.

3-3. 양극의 소결 및 creep 특성

Fig. 5에 본 실험에서 제조된 Ni 양극과 Ni-Al 양극

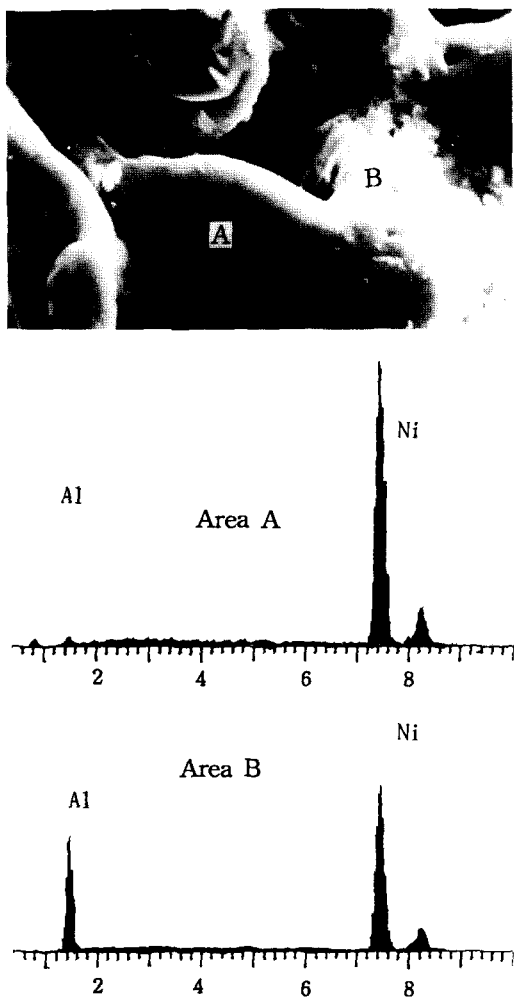


Fig. 7. SEM and EDS of Ni-10 wt.%Al anode before sintering.

들의 소결전 미세구조를 SEM으로 관찰한 결과를 나타내었다. 모든 시편들은 잘 발달된 목성상을 나타내었으며, Ni 양극보다 Ni-Al 양극들의 입자성장이 컸음을 알 수 있었다. 이는 양극 제조과정에서 순수한 Ni 양극은 800°C 에서 30분 소결 시켰을 경우 취급하기에 충분한 기계적 강도를 가지는 반면, Al이 첨가된 Ni-Al 양극들이 Ni 양극과 유사한 평균기공지름(약 3µm)과 기계적 강도를 갖기 위해서 1000°C 에서 2시간 소결 하였다. 따라서, 순수한 Ni 양극보다 Ni-Al 양극의 입자가 큰 것은 소결 온도가 높아 소결이 많이 진행된 결과로 생각된다. 이들 시편에 대하여 650°C, MCFC 양극가스분위기(80% H₂+20% CO₂)에서 750시간까지 소결하여 시간에 따른 밀도의 변화와 미세구조 변화를 Table 2와 Fig. 6에 나

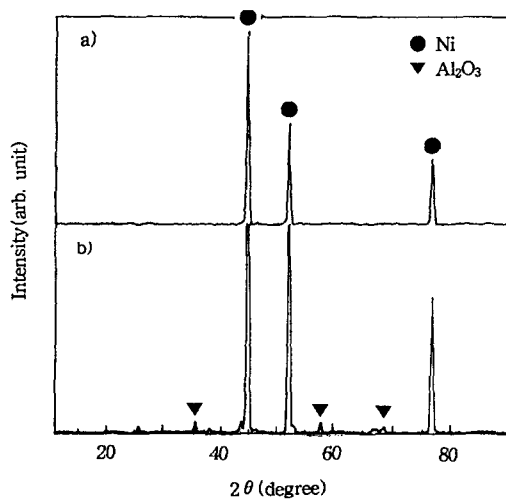


Fig. 8. X-ray pattern of porous anodes before sintering. (a) pure Ni anode (b) Ni-10 wt.%Al anode

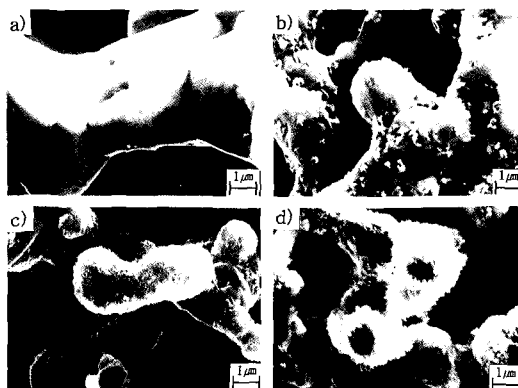


Fig. 9. SEM of porous anodes after 750 h sintering at 650°C

(a) Ni (b) Ni-3 wt.%Al
(c) Ni-5 wt.%Al (d) Ni-10 wt.%Al

타내었다. Ni 양극은 750시간 소결한 결과 초기밀도가 1.616 g/cc에서 1.904 g/cc로 17.8 % 증가하였으며, Ni-10wt.%Cr 양극은 9.9% 증가하였다. Al이 3wt.%, 5wt.%, 10wt.% 첨가됨에 따라 소결밀도는 각각 13.5%, 6.5%, 5.1% 증가하였다. 즉, Al이 첨가됨에 따라 소결에 따른 기공도의 변화가 감소함을 알 수 있었고, Ni 양극의 소결억제를 위해 Al이 5wt.% 이상 첨가되면 기존 Ni-10wt.%Cr 양극보다 소결저항성이 향상됨을 알 수 있었다. Fig. 6에서 각 시편들의 미세구조를 보면 순수 Ni양극은 소결 전에 비하여 입자의 성장이 크게 진행된 반면, Ni-Al 양극들은 입자의 성장이 상당히 억제되어

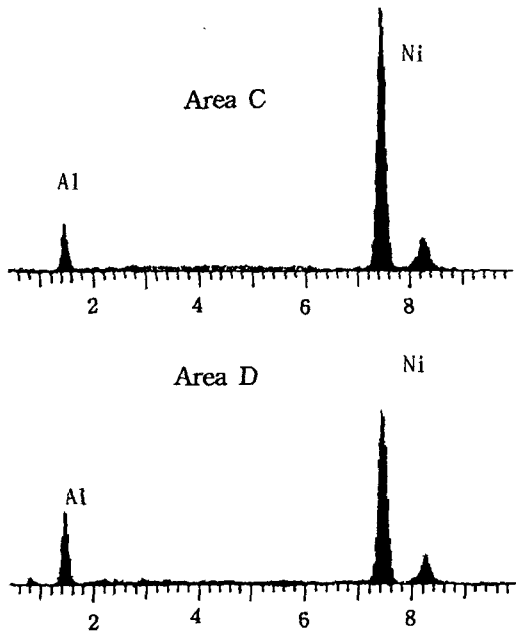
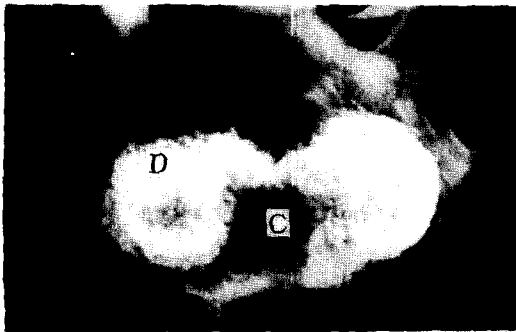


Fig. 10. SEM and EDS of Ni-10 wt.%Al anode after 750 h sintering at 650°C.

소결 전후 큰변화가 관찰되지 않았다. 이러한 결과는 소결밀도측정결과와 일치하는 것으로 Al을 첨가함에 따라 Ni 양극의 소결거동이 억제 되었음을 알 수 있었다.

Fig. 7은 Ni-10wt.%Al 양극의 미세구조와 EDS 분석 결과로 Ni 입자 표면에 Al 성분의 석출물들이 부분적으로 관찰되었다. Fig. 8은 Ni 양극과 Ni-10wt.%Al 양극의 XRD 분석 결과를 나타낸 것으로, Ni-10wt.%Al 양극은 순수한 Ni 양극의 XRD 분석결과와 비교할 때 Ni peak 이외에 Al₂O₃ peak가 검출된 것으로 볼 때, EDS 분석 결과 확인된 Al은 Al₂O₃임을 알 수 있었다. 이러한 Al₂O₃는 양극제조시 대기 중에서 debinding하는 과정에서 Al이 Al₂O₃로 산화되어 최종성형단계인 수소분위기에서의 열처리 과정에서도 환원되지 않고 안정상으로

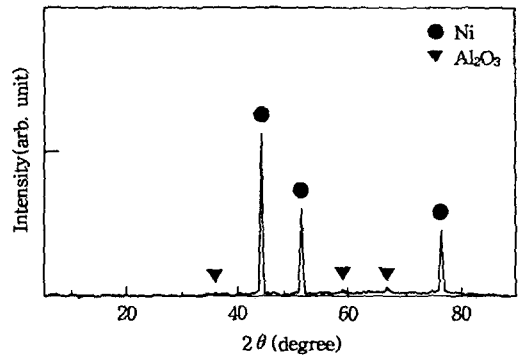


Fig. 11. X-ray pattern of porous Ni-10 wt.%Al anode after 750 h sintering at 750°C.

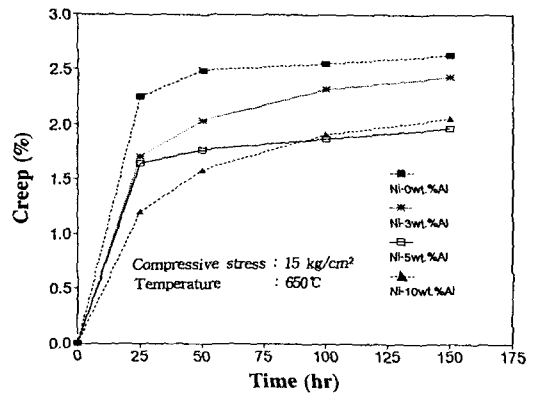


Fig. 12. Creep-time curves of porous anodes.

존재함을 알 수 있었다. Ni 입자 표면의 Al₂O₃는 MCFC 양극가스 환원분위기(H₂/CO₂)에서도 안정된 상태로 존재하여, 650°C의 소결온도에서 소결의 주요기구인 Ni 입자 표면에서의 Ni 원자의 확산을 억제하여 Ni 입자의 성장과 이에 따른 소결밀도의 감소를 억제하는 것으로 생각되었다¹²⁾.

Fig. 9는 750시간 소결 후 각 양극들의 미세구조를 SEM으로 관찰한 결과이다. Al이 첨가되지 않은 순수 Ni 양극의 입자 표면에는 어떠한 석출물도 없는 깨끗한 상태를 보였고, Ni-Al 양극에 비해 Ni 입자간의 목성장이 잘 발달되어 소결이 상당히 진행된 것이 관찰되었다. 한편, Ni-Al 양극들은 Al의 첨가량이 증가함에 따라 Ni 입자표면에 석출물들이 많이 형성되었는데, Fig. 10의 Ni-10wt.%Al 양극을 EDS 분석한 결과와 Fig. 11의 XRD 분석 결과로부터 Al₂O₃임을 확인하였다. Fig. 10의 Ni-10 wt.%Al 양극의 750시간 소결후 상태를 Fig. 7의 소결전 Ni-10wt.%Al 양극과 비교할때, Ni 입자표면에 형성된 Al₂O₃의 양이 많이 증가된 것을 알 수 있는데, Al₂O₃는

MCFC 전지작동온도 650°C 와 양극가스분위기(H₂/CO₂)의 소결조건에서도 안정한 안정상으로 존재할 뿐만 아니라, 소결이 진행됨에 따라 산화되지 않은 Al이 계속해서 산화되는 것으로 판단되었다. 이는 650°C, 양극가스분위기(H₂/CO₂)에서 Ni-Cr 양극의 Ni 표면에 Cr이 Cr₂O₃로 산화되어 소결을 억제하는 것으로 알려진 것과 유사하였다¹⁰⁾.

Fig. 12는 다공성 Ni 양극과 다공성 Ni-Al 양극들의 압축 creep 특성을 비교한 것이다. 25시간 후의 creep 변형은 거의 포화상태에 이르렀고, 이 때 creep 변형은 순수한 Ni양극에 비해 Al이 3wt.%와 5wt.% 첨가된 경우 약 25%, Al이 10wt.% 첨가된 경우는 약 47% 감소되었다. 이는 Ni에 Al이 첨가됨에 따라 결정내 전위의 이동이 Ni 표면의 Al₂O₃에 집적되어 creep 변형이 억제되었기 때문으로 생각된다¹³⁾. 모든 양극은 25시간까지 급격한 creep 변형이 일어난 후, 약 50시간 이후에는 완만한 변화를 보여 주었다. 특히 Ni-5wt.%Al 양극은 100시간 이후 Ni-10wt.%Al 양극의 creep 변화양과 비슷한 값을 나타내었다. 양극 성능시험시 Al이 3wt.%와 5wt.% 첨가된 양극의 성능이 실용전지 양극의 수준인데 반하여 Al이 10wt.% 첨가된 경우 분극전압이 114 mV로 높았고, 750시간 소결시험에서는 Al이 5wt.%와 10wt.% 첨가된 양극의 밀도 변화가 10% 이하로 유사한 소결 특성을 보였던 것으로부터 Ni 양극의 성능과 소결 및 압축 creep 특성 향상을 위해서는 Ni 양극에 Al이 5wt.% 첨가되는 것이 최적임을 알 수 있었다.

4. 결 론

1. Tape casting 방법으로 본 실험조건에서 제조된 Ni 양극은 1 μm 이하의 기공지름이 전체의 1.8%, Ni-3wt.%Al 양극은 4.3%, Ni-5wt.%Al과 Ni-10wt.%Al 양극은 약 3%, Ni-10wt.%Cr 양극은 5.37%로 일반적인 matrix 내의 기공지름(보통 1 μm 이하)보다 큰 기공분포를 가졌다.
2. 650°C, MCFC 양극가스조건(80% H₂+20% CO₂)에서 측정된 전류밀도 150 mA/cm²에서의 분극전압은 Ni 양극은 99 mV, Ni-3wt.%Al과 Ni-5wt.%Al 양극은 각각 107.1 mV, 107.7 mV이었고, Ni-10wt.%Al과 Ni-10wt.%Cr 양극은 114 mV로 약간 높게 분극되어, Ni-3wt.%Al과 Ni-5wt.%Al 양극이 실용전지로 가능한 성능을 보였다.
3. 순수한 Ni 양극에 Al이 첨가될수록 Ni 입자의 소결이 억제되었는데, 이는 Ni 입자표면에 형성된 Al₂

O₃에 의한 것으로 판단되었다.

4. 압축 creep 시험시 Ni 양극에 첨가된 Al의 양이 증가될 수록 creep 변형은 감소하는 경향을 보였다. 이는 소결결과와 유사한 것으로 Al₂O₃가 creep 변형을 억제한 것으로 판단되었다.
5. 양분극 특성과 소결 및 creep에 대한 저항성으로부터 실용전지 양극으로서 Al의 첨가량은 5wt.%가 최적조성으로 생각되었다.

감 사

본 연구는 92년도 교육부 신소재분야 연구지원(Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials in 1992)에 의해 이루어 졌으며 이에 감사의 뜻을 표합니다.

참고문헌

1. T. Kahara, K. Ohtsuka, and T. Takahashi, Denki Kagaku, **59**, 308 (1991).
2. L. G. Marianowski, R. A. Donado, and H. C. Maru, U. S. Pat. 4, 247, 604 (1981).
3. S. S. Penner, "Assessment of Research Needs for Advanced Fuel Cells", Pergamon Press, New York, 1986.
4. C. D. Iacovangelo, J. Electrochem. Soc., **133**, 1359 (1986).
5. J. Niikura, K. Hatoh, N. Yaniguchi, T. Gamo, and T. Iwaki, J. Appl. Electrochem., **20**, 606(1990).
6. J. Niikura, K. Hatoh, E. Yasumoto, and T. Gamo, "In-Cell Sintering Process for MCFC", Fuel Cell Seminar, Tucson, Arizona, December 1992, pp. 93.
7. T. Ogawa, K. Murata, and T. Shirogami, Denki Kagaku, **53**, 626 (1985).
8. D. A. Shore and R. C. John, J. Appl. Electrochem., **10**, 143 (1978).
9. H. Okada, Y. Iwase, M. Takeuchi, and S. Nishimura, Denki Kagaku, **60**, 785 (1992).
10. K. Kinoshita, F. R. Mclarnon, and E. J. Cairns, "Fuel Cells A Handbook", DOE (1988).
11. T. Nishina and I. Uchida, Surface, **27**, 843 (1989).
12. C. D. Iacovangelo, J. Electrochem. Soc., **133**, 2410 (1986).
13. M. Metzger and T. A. Read, Trans. AIME, **212**, 236 (1958).