

## 용융탄산염 연료전지 운전 중 Ni-Cr Anode의 구조변화 및 전해질의 재분포가 전지성능에 미치는 영향

오인환<sup>†</sup> · 윤성필 · 임태훈 · 남석우 · 홍성안

한국과학기술연구원 화공연구부  
(1996년 7월 2일 접수, 1997년 1월 8일 채택)

### Effect of the Structural Changes of the Ni-Cr Anode and the Electrolyte Re-distribution on the Cell Performance during the Molten Carbonate Fuel Cell(MCFC) Operation

In-Hwan Oh<sup>†</sup>, Sung Pil Yoon, Tae Hoon Lim, Suk Woo Nam and Seong-An Hong

Division of Chemical Engineering, Korea Institute of Science and Technology  
(Received 2 July 1996; accepted 8 January 1997)

#### 요 약

유효면적이 100 cm<sup>2</sup>인 단위전지의 장기운전을 통하여 용융탄산염 연료전지 운전시 발생하는 Ni-Cr anode의 구조적 변화 및 구성요소간의 전해질 재분포가 전지성능에 미치는 영향을 살펴보았다. Anode로는 환원분위기 하에서 700 °C 및 1,000 °C로 30분간 소성한 두 종류의 Ni+10w/oCr을 사용하였다. 1,000 °C에서 소성하여 소결 및 creep 저항성이 우수하고 미세기공의 형성이 적은 anode를 사용한 경우 5,200시간 동안 장기운전할 수 있었으며 이때 전지성능에는 큰 감소가 없었다. 즉, 전류밀도 150 mA/cm<sup>2</sup>에서의 전지성능은 초기에 0.83 V, 5,200시간 후에 0.77 V로서 이 기간 동안의 평균 전지성능 저하율은 약 11.5 mV/1,000 hr로 나타났다. 그러나 700 °C에서 소성한 anode를 사용한 경우에는 800시간 부근에서 급격히 전지성능이 저하되었다. 이것은 anode가 낮은 온도에서 소성되었기 때문에 Cr이 Ni상으로 거의 고용되지 않음으로써 소결 및 creep에 의한 구조적 변화가 야기되었기 때문이며 또한 고용되지 못한 대부분의 Cr 또는 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 lithiation 반응에 의해 LiCrO<sub>2</sub>를 생성시킬 때 다량의 미세기공이 형성됨으로써 matrix내의 전해질이 anode쪽으로 이동되어 matrix내에 전해질이 부족해졌기 때문이다.

**Abstract**—The effect of the structural change of the Ni-Cr anode and the electrolyte re-distribution among the components during the MCFC operation upon the change in the cell performance was investigated through a long-term operation using the single cell with an effective electrode area of 100 cm<sup>2</sup>. Two types of Ni+10w/oCr anode, which were fired at 700 °C and 1,000 °C for 30 minutes under the reduction atmosphere, have been used. The single cell with the anode fired at 1,000 °C, showing good resistance to sintering and creep and less formation of micro-pores, was successfully operated for 5,200 hours with no significant decay of the cell performance. The performance of the cell at the current density of 150 mA/cm<sup>2</sup> was 0.83 V at the beginning and 0.77 V at the operation time of 5,200 hours, and the average decay rate of the cell performance during the operation was about 11.5 mV/1,000 hr. In the single cell operation using the anode fired at 700 °C, however, the rapid degradation of the performance was observed at the operation time of 800 hours. This was because the structural changes of the anode occurred due to sintering and creep, which resulted from a small amount of Cr solid solution in the Ni phase because of low firing temperature. It was also because the lithiation of Cr or Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> of the anode into LiCrO<sub>2</sub> formed so large amount of micro-pores as to redistribute the electrolyte from the matrix to the anode, resulting in the deficiency of the electrolyte in the matrix.

*Key words* : MCFC, Anode, Electrolyte Redistribution, Sintering and Creep

#### 1. 서 론

용융탄산염 연료전지(molten carbonate fuel cell, MCFC)는 650 °C의 고온에서 작동되고 수 kg/cm<sup>2</sup>의 장착압력을 받기 때문에 전지의

장시간 운전을 위해서는 구조적으로 안정한 전극의 개발이 필요하다[1]. Cathode는 Ni 상태로 전지내에 장착되지만 전처리 조건이나 운전조건 하에서 NiO로 산화됨으로써 소결 및 creep에 의한 변형은 상대적으로 심각하지 않다. 그러나 anode는 금속 상태로 존재하기

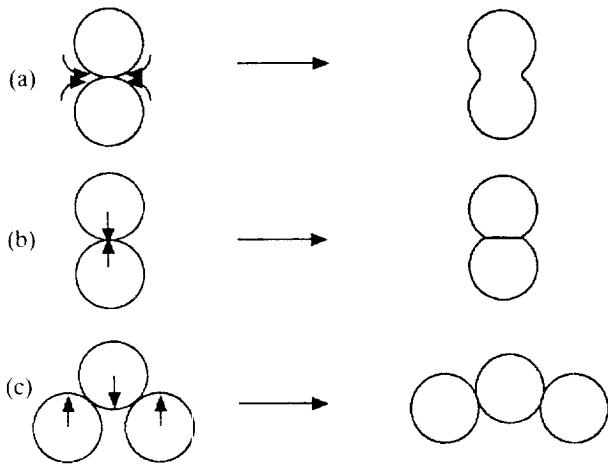


Fig. 1. Potential structural instability mechanisms.

(a) diffusive sintering, (b) compressive creep, and (c) particle rearrangement.

때문에 650 °C의 높은 온도와 수  $\text{kg/cm}^2$ 의 장축압력 하에서 장시간 전지를 운전하게 되면 소결과 creep 현상이 발생하게 된다[2-4]. 이때 소결은 다공성 anode를 이루고 있는 Ni 입자들이 높은 온도에서 목성장(neck growth)에 의해 입자간의 치밀화가 진행되는 현상을 말하고 creep은 전극에 가해지는 물리적 압력 때문에 전극두께가 수축되는 현상을 의미한다. 원래 creep이란 금속이 금속 용융점(절대온도의 약 0.4배 이상)이 되는 온도에서 stress를 받을 때 금속의 입계(grain boundary)에서 전위(dislocation)의 미끄러짐(sliding)이 일어나 금속이 변형되거나 결국 파쇄(fracture)되는 현상을 말한다[5]. 그러나 다공성 물질에서는 구성입자와 그 사이에 존재하는 기공때문에 bulk한 금속과는 그 creep mechanism이 약간 다르게 나타난다.

Fig. 1은 금속입자로 구성되어 있는 다공성 물질을 고온에서 일정한 하중을 가하였을 때 나타날 수 있는 입자간의 소결 및 creep mechanism을 도식적으로 나타낸 것으로 이에 대한 설명은 다음과 같다[6].

(a) 확산에 의한 소결: 입자간의 볼록표면(smooth curved surface)으로부터 접촉점의 오목한 부분(high curved neck)으로 표면확산(surface diffusion), 또는 증발과 응축(vaporization and condensation)에 의해 입자크기가 커진다.

(b) 압축에 의한 creep: 하중을 받는 입자의 접촉점에서 입계전위의 이동에 의해 입자의 변형이 일어난다.

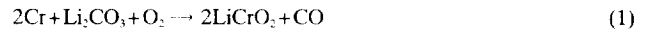
(c) 입자간의 미끄러짐에 의한 creep: 하중을 받는 입자들간에 재배치가 일어나 큰 기공구조가 붕괴된다.

즉, 소결현상에 의한 다공성 전극의 구조적 변화는 전극 구성물질의 표면확산이 주된 원인이고, 다공성 전극의 creep 현상은 미시적으로는 전극물질 입계전위의 미끄러짐이, 거시적으로는 전극물질 입자간의 미끄러짐이 주된 원인이 된다. 다공성 전극에서의 소결과 creep은 독립적으로 일어나기보다는 높은 온도 및 물리적 압력 하에서 동시에 일어나게 된다. 이러한 전극의 구조적 변형은 결국 전지 성능 저하와 수명단축의 주된 요인이 되므로[7] 소결 및 creep 시험을 통하여 구조적으로 안정성이 뛰어난 전극을 선택하여야 한다.

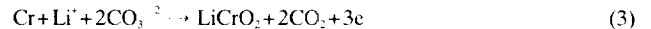
1980년대 초에 stack에서 anode의 소결 및 creep 문제가 발견된 이후 이러한 문제점들을 해결하고 안정된 구조의 anode를 얻기 위하여 많은 연구가 진행되어 오고 있다. 즉, Ni에다 Cr, Al, Mg, La, Zr 등 산화물을 형성할 수 있는 첨가제를 사용하는 방법[8-10],  $\alpha$ -

$\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{LiAlO}_2$  등의 산화물을 첨가하는 방법[11],  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{LiAlO}_2$  등의 산화물에 Ni를 무전해 도금(electroless plating)시키는 방법[12], 또는 Ni 대신 Ni-Cr, Ni-Al과 같은 합금을 사용하는 방법[13] 등이 시도되어 왔다. 이러한 시도들은 산화물을 Ni 입자들 내부 및 표면에 위치하게 함으로써 결국 표면확산을 느리게 하여 소결을 억제하고 입계전위 및 입자간의 미끄러짐을 방지하여 creep을 줄이는 산화물-분산 강화효과(oxide-dispersed strengthening effect)가 나타나도록 하는 방법으로 특히 이러한 방법들 중 Ni에 10w/o의 Cr을 첨가하는 경우와 Ni-based 합금전극을 사용하는 경우가 소결과 creep 억제에 매우 효과적인 것으로 알려져 있다. Marianowski 등[14]은 Ni 또는 Co에 Cr, ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등을 첨가하여 전극 표면적의 변화를 1,000시간 동안 관찰한 결과 Ni+10w/oCr을 사용한 경우에 소결에 의한 표면적의 감소가 가장 낮았음을 발견하였다. 또한 Iacovangelo[3]는 Ni에 1-10w/o의 Cr을 첨가함으로써 anode의 표면에 생성되는 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 의해 소결에 의한 표면적 감소를 막을 수 있었고 이때 creep이 5-10% 이하로 감소하였다고 보고하였다.

그러나 상기의 두 연구는 전해질이 없는 경우에 대하여 소결 및 creep 억제제의 효과를 관찰한 것으로서 전해질이 존재할 경우에는 소결 및 creep 억제제와 전해질과의 반응이 일어나게 되어 다른 부수적인 현상이 야기된다. 즉, Cr을 Ni에 일부 첨가하여 환원분위기 하에서 소성하는 경우 Cr이 Ni에 확산되어 들어가 고용되거나 고용되지 못한 Cr은 환원분위기내의 미량의 산소에 의해 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상태로 존재하게 되는데 이때 Cr 및 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 전지운전 시의 연료극 분위기( $P_{\text{H}_2} = 10^{-12} - 10^{-21}$ ) 하에서 다음과 같은 lithiation 반응을 일으키며 Li-CrO<sub>2</sub>를 생성한다[15, 16].



또한 다음과 같이 cathode 쪽에서 이동해 온 탄산이온에 의해 전기화학적으로 쉽게 LiCrO<sub>2</sub>가 생성될 수 있다.



이러한 Cr의 lithiation은 전지운전 300시간 이내에 약 80% 정도 일어나며 Ni-Cr간의 고용시 Cr의 Ni상으로의 확산정도에 좌우된다[15]. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우에는 MCFC의 hardware corrosion과 마찬가지로 전해질에 대한 노출면적과 전지운전 조건에 의존한다[16].

이와 같이 anode 기공벽에 있는 Cr 또는 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 반응함으로써 그 계면에 LiCrO<sub>2</sub>가 생성될 때 산화물의 생성에 의해 새로이 미세기공이 형성되고 표면적이 증가하게 된다. 여기서 미세기공이라 함은 촉매에서 흔히 말하는 2nm 이하의 기공을 뜻하는 것이 아니라 기존의 anode 기공 외에 새로이 형성되는 작은 기공들을 지칭한다. 이러한 소량의 미세기공은 Ni anode의 전해질에 대한 젖음성(wettability)을 좋게 하여 anode쪽에 전해질을 담지시키는데 도움을 준다. 그러나 다량의 미세기공이 생성되는 경우, 특히 matrix의 기공 크기보다 작은 미세기공이 다량 생성되는 경우에는 anode쪽의 모세관 압력(capillary force)이 상대적으로 커져 전해질이 matrix에서 anode 쪽으로 이동하는 현상이 일어나며 결과적으로 matrix내의 전해질이 고갈될 수 있다. 따라서 소결 및 creep 억제제로서 Cr을 Ni에 첨가할 때는 Ni의 전해질에 대한 젖음성은 향상시키되 matrix의 기공크기보다 작은 미세기공이 다량 생성되지 않도록 하여야만 matrix내의 전해질 부족에 의한 전지성능의 감소를 방지할 수 있다. 이러한 전지운전 중의 미세기공 생성이 전지성능에 미치는 영향이 매우 클 수 있음에도 불구하고 지금까지는 단지 Cr 또는 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 lithiation에 의한 전해질 손실이나 전지장착시 각 구성요소의 기공크기에 대한 전해질 분배만이 연구되어 왔다[15, 17]. 그러나 MCFC 운전 중 전지성

능을 유지하기 위해서는 전해질의 손실이나 초기 전해질의 분포뿐만 아니라 전지운전 중의 anode 구조변화, 즉 소결 및 creep에 의한 두께 및 기공률의 감소 그리고 Cr 또는 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 lithiation에 의한 미세기공 형성에 따른 전해질 재분배 현상을 이해할 필요가 있다.

본 연구실에서는 MCFC용 anode로 널리 사용되고 있는 Ni+10w/oCr anode의 구조적 안정성을 평가하기 위하여 여러 조건하에서 anode를 제조한 후[18] 제조된 anode에 대하여 소결 및 creep 시험, 그리고 장기운전시험을 수행한 바 있다[19]. 그 결과 소성온도가 높을수록, 기공률이 낮을수록, 그리고 Cr의 Ni에 대한 고용정도가 높을수록 높은 소결 및 creep 저항성을 보이는 것을 관찰하였으며 또한 장기운전시험 중 anode의 구조적 변화가 전지성능에 미치는 영향을 개략적으로 파악하였다. 본 연구에서는 상기 단위전지의 장기운전 전후의 구성요소 물질변화 즉, 전극두께 및 기공률의 감소, 그리고 미세기공의 형성 등을 좀더 심도있게 비교 관찰함으로써 전지운전 중에 발생하는 Ni-Cr anode의 구조적 변화 및 미세기공의 형성이 전지성능에 미치는 영향을 체계적으로 분석하고자 하였다.

2. 실험방법

MCFC용 anode 물질로 가장 널리 사용되고 있는 Ni분말(Inco 255, Carbonyl-nickel type 255)에 소결 및 creep 억제물질로 효과가 큰 Cr분말(Alfa)을 10w/o 혼합하여 Ni+10w/oCr anode를 제조하였다. Anode green sheet를 제조하는 데는 tape casting 방법을 사용하였으며, 이 방법은 크게 slurry 제조과정, 탈포과정, tape casting에 의한 plaque 성형과정, 그리고 건조과정 등으로 나뉜다. 제조된 green sheet를 90%Ar과 10%H<sub>2</sub>의 환원분위기 하에서 700°C 및 1,000°C로 30분간 소성함으로써 소결 및 creep 저항성이 다른 두 종류의 최종 anode를 얻었다[18, 19]. 상기와 같이 제조된 anode에 대한 장기운전 시험은 Fig. 2와 같은 단위전지 운전장치를 사용하였다[20]. 단위전지 운전시험에 사용한 anode의 면적은 100cm<sup>2</sup>로 anode 이외의 구성요소는 모두 동일한 것을 사용하였다. 즉, cathode로는 lithiated NiO 전극을 사용하였으며, 전해질로는 70:30의 몰 비로 이루어진 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 전해질 판을 두 장의 γ-LiAlO<sub>2</sub> matrix 사이에 sandwich시켜 사용하였다. 각 구성요소의 물성은 Table 1과 같고 Fig. 3에 각 구성요소의 기공크기 분포를 나타내었다. Fig. 3의 기공크기 분포곡선

으로부터 기공크기가 cathode, anode, matrix 순서로 작아져 전해질이 이상적으로 분포될 수 있도록 구성되어 있음을 알 수 있다. 여기서 cathode는 전해질과의 젖음성이 좋아 기공크기가 커도 되는 반면 anode는 전해질과의 젖음성이 나빠 모세관 현상에 의해 전해질을 함침할 수 있도록 적당한 기공크기를 가져야 한다.

두 전지는 같은 조건의 전처리 과정을 거쳤으며 운전조건으로서 장착압력은 1.5 kg/cm<sup>2</sup>, 수소 및 산소 이용률은 각각 40%, anode 가스조성은 H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O=70:18:12, 그리고 cathode 가스조성은 Air:CO<sub>2</sub>=70:30(운전 초기에는 O<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>=33:67)으로 고정시켰다. 전지가 650°C에 도달한 후 반응기체를 흘려보냄으로써 운전을 시작하였으며 개회로 및 여러 전류밀도 하에서의 전압 등은 digital voltmeter (Hewlett Packard, model 3456A)와 electronic load tester(Kwang Chun System, model KW 340)을 이용하여 측정하였다. 단위전지 운전 전후의 anode에 대한 미세구조, 성분 및 결정상은 각각 SEM(Akashi, DS-130), EDS(EDAX, EDAX-9100), 그리고 XRD(Rigaku, D/MAX-2500)를 통하여 분석하였고, 기공률과 기공크기는 아르키메데스법 (ASTM C373-72)과 mercury porosimeter(Micromeritics, Autopore II 9220)을 이용하여 측정하였다. 전극의 두께변화는 micro-thickness gauge(Mitutoyo No. 2046-08, 측정단위 0.01 mm)로 측정하였다. 단위전지 운전시험 후의 각 전지 구성요소는 전해질을 함침하고 있으므로 다음과 같은 방법으로 전해질을 제거한 후 물성을 측정하였다. 즉, 시료를 채취한 후 무게를 측정하고 증류수와 10% 초산 수용액으로 전해질을 제거하여 물성을 측정하였으며 이때 전해질을 제거한 시료는 120°C로 유지되는 건조기에서 24시간 건조시킨 후 무게를 측정함으로써 시료에 함침되어 있는 전해질 양을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

Table 1. The physical properties of the cell components

Component	Materials	Sintering condition		Pore size (μm)		Porosity (%)	
		Cell A	Cell B	Cell A	Cell B	Cell A	Cell B
		Anode	Ni+10w/oCr	700°C, 1000°C, 30 min	30 min	4.3	4.1
Cathode	Lithiated NiO	700°C, 700°C, 30 min	30 min	8.5	8.5	79	79
Matrix	γ-LiAlO <sub>2</sub>	-	-	0.2	0.2	60	60
Electrolyte	70 m/o Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> - 30 m/o K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-

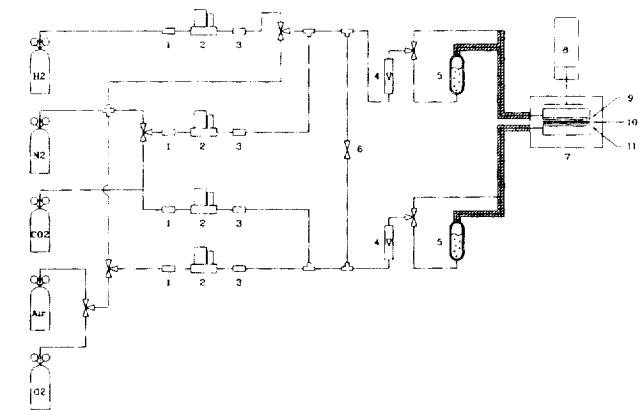


Fig. 2. Schematic diagram of the single cell test facility.

- 1. Filter
- 2. Mass flow controller
- 3. Check valve
- 4. Rotameter
- 5. Humidifier
- 6. 2-Way valve
- 7. Fuel cell
- 8. Air cylinder
- 9. Cathode
- 10. Electrolyte and matrix
- 11. Anode

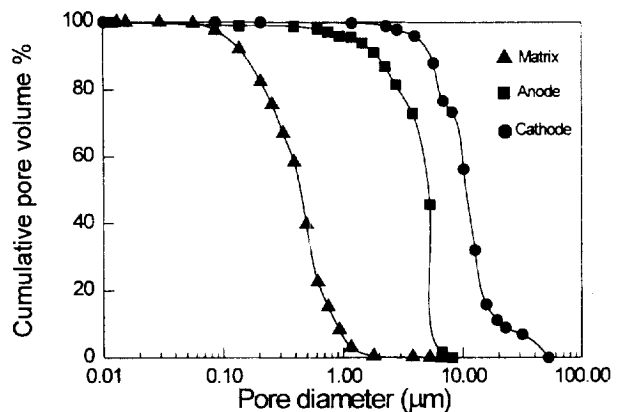


Fig. 3. Typical pore size distribution curves of the single cell components.

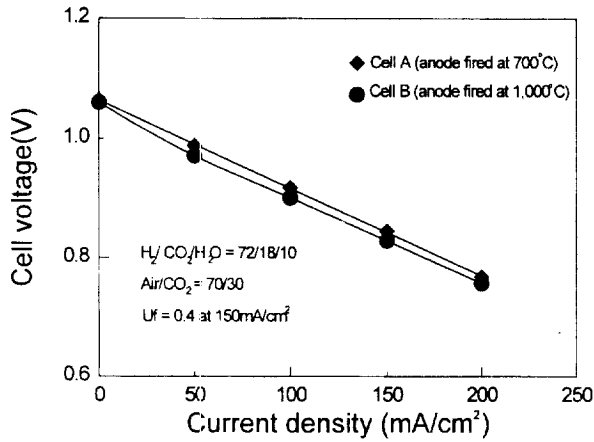


Fig. 4. The initial I-V characteristics of the single cells using the Ni+10w/oCr anodes fired at 700 °C and 1,000 °C.

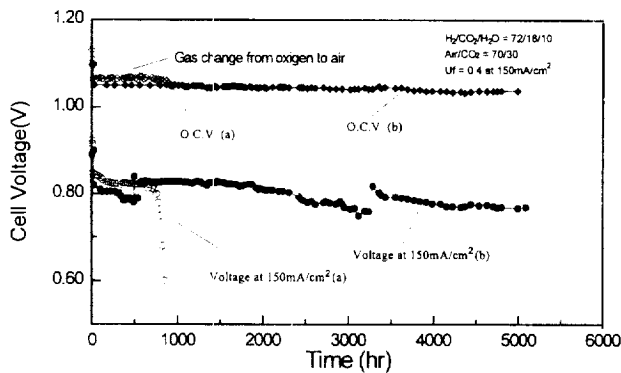


Fig. 5. The performance of the cells during the long-term operation. (a) the cell A using the anode fired at 700 °C and (b) the cell B using the anode fired at 1,000 °C.

3-1. 전지성능

Fig. 4는 700 °C에서 소성한 anode를 사용한 전지(cell A) 및 1,000 °C에서 소성한 anode를 사용한 전지(cell B)에 대한 100시간 운전 후의 성능곡선으로 cathode 가스조성을 O<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>=33:67에서 Air:CO<sub>2</sub>=70:30으로 바꾼 후 측정된 값들이다. 두 전지 모두 개회로 전위(open circuit voltage, O.C.V.)는 약 1.05V로 서로 비슷하였으나 부하를 걸은 상태에서의 성능은 cell A가 cell B보다 우수하였다. 이것은 cell A에서 사용한 anode의 기공률이 다소 높아 전지반응에 참여할 수 있는 기체, 전해질, 전극의 삼상계면이 많았기 때문으로 생각된다[17].

초기성능을 측정된 후 장기운전시험을 수행하여 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 두 전지 모두 초기성능은 150 mA/cm<sup>2</sup>의 부하에서 0.8 V 이상이었으나, 소결 및 creep 시험(20 kg/cm<sup>2</sup>, 650 °C, 300 hours)에서 40% 정도의 두께수축률을 보인[19] anode를 사용한 경우 급격한 성능저하가 관찰되었다. 즉, 700 °C에서 30분간 소성한 anode를 사용한 cell A는 전지운전 800시간 부하에서 급격한 성능저하를 보인 반면 1,000 °C에서 30분간 소성한 anode를 사용한 cell B는 5,200시간까지 150 mA/cm<sup>2</sup> 부하에서 0.77 V 이상을 유지하였으며 이 기간 동안의 평균성능저하율은 약 11.5 mV/1,000 hr로 측정되었다. 이 값은 현재 세계적인 목표치인 8 mV/1,000 hr를 다소 상회하는 값이나 본연구에서와 같은 분석을 통하여 anode 재료의 물성을 개선하고 부식, 전해질 손실, NiO 용해 등의 문제를 해결하면 더욱 향상될 것으로 생각된다. Cell B의 경우 150 mA/cm<sup>2</sup>에서의 전위가 500시

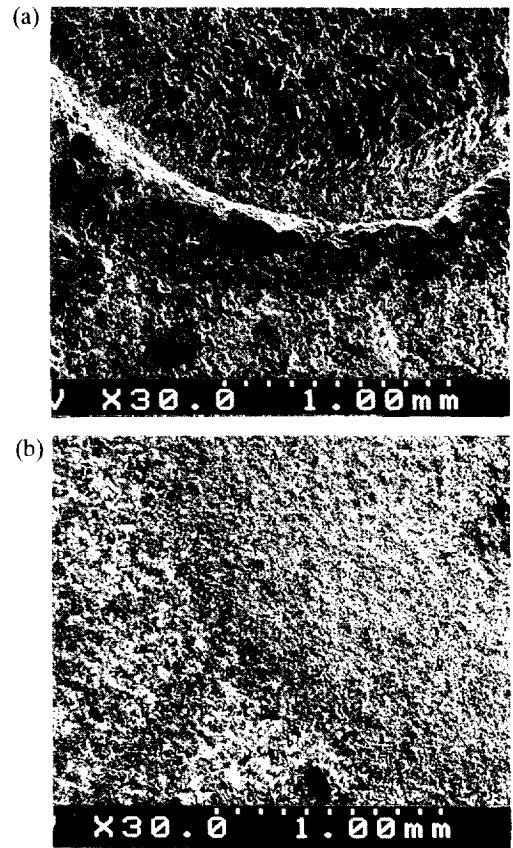


Fig. 6. SEM images of the Ni+10w/oCr anode surfaces after the operation for 800 hours and 5,200 hours, respectively. (a) the anode fired at 700 °C and (b) the anode fired at 1,000 °C.

간 전후로 불안한 것은 전지내의 온도조절과 가스공급이 불안정한 데서 기인했으며 3,250시간에서 전위가 다소 상승한 것은 cathode 쪽의 일시적인 공기의 공급 중단으로 전해질 분포에 변화가 생겼기 때문으로 생각된다[21].

3-2. 물성변화

Fig. 6은 700 °C 소성 anode와 1,000 °C 소성 anode를 각각 800시간과 5,200시간 동안 단위전지로 운전한 후의 anode 표면을 보여주는 SEM 사진이다. 사진에 나타나 있는 둥근 모양은 연료 기체의 흐름을 원활히 해주기 위해 뚫어 놓은 anode쪽 집전판(current collector)의 천공된 직경 1.5 mm의 구멍들(집전판 전체의 41%) 모양과 일치하는데 이것은 집전판의 구멍과 집전판 면과의 면압차 때문에 anode 표면이 받는 하중이 달라 집전판에 접해 있는 anode의 표면에 형성된 구멍 자국을 나타낸다. 이와 같은 현상은 집전판에 의해 직접 하중을 받는 부분은 소결과 creep[주로 Fig. 1(c) 형태]에 의해 두께수축이 더 일어나는 반면 집전판의 구멍에 위치한 부분은 주로 소결[주로 Fig. 1(a) 형태]만이 진행되어 두께수축이 덜 일어나기 때문이다. SEM 사진에서 볼 수 있듯이 700 °C로 소성한 anode는 비록 800시간밖에 운전하지 않았지만 집전판 구멍에 위치한 anode의 표면과 집전판 면에 위치한 anode 표면과의 높이 차이가 약 200 μm로 크게 나타났다. 1,000 °C로 소성한 anode의 경우에는 5,200시간 작동하였음에도 불구하고 두 부분이 약간의 명암 차이밖에 나타나지 않음을 볼 수 있다.

Fig. 7은 700 °C에서 소성한 anode(cell A)를 800시간 동안 단위전지 운전한 전과 후의 확대된 표면 SEM 사진 및 기공크기 분포곡선

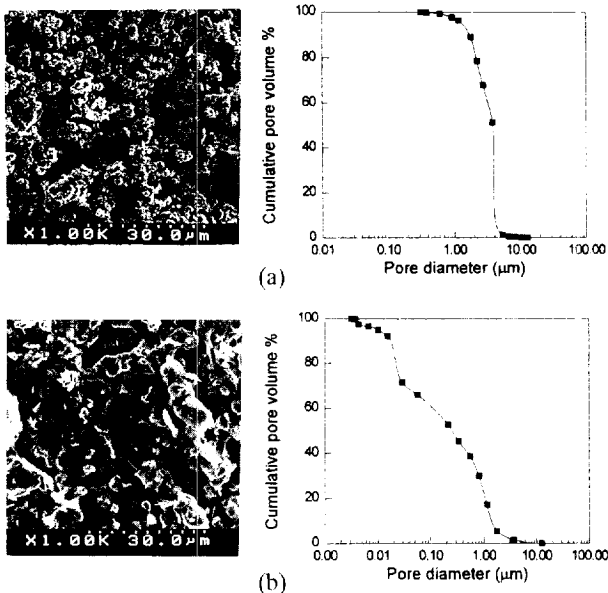


Fig. 7. SEM images and pore size distribution curves of the Ni+10w/oCr anode fired at 700 °C. (a) before the operation and (b) after the operation.

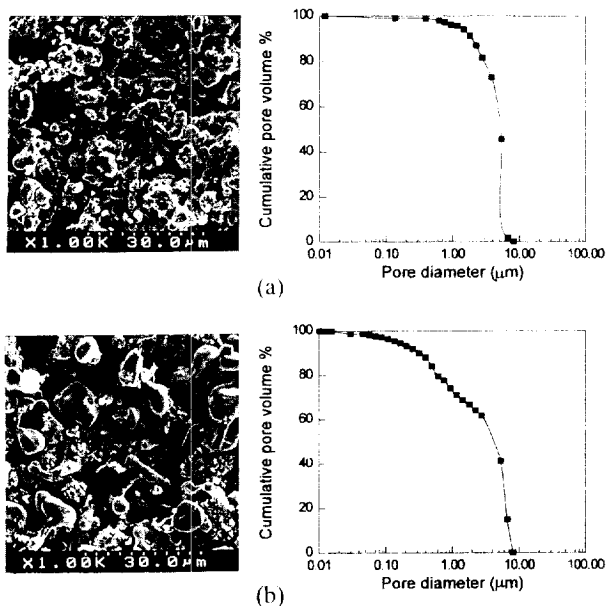


Fig. 8. SEM images and pore size distribution curves of Ni+10w/oCr anode fired at 1,000 °C. (a) before the operation and (b) after the operation.

이다. 여기서 시료는 집전판 면에 위치한 anode 부분을 취하였다. 역시 소결에 의한 입자성장으로 운전 전보다 운전 후의 Ni 입자크기가 더 커져 있음을 볼 수 있다. 또한 기공크기 분포변화에서 1 μm 이하의 미세기공이 다량 형성되어 있음을 알 수 있다. 이와는 달리 1,000 °C에서 소성한 cell B의 anode는 Fig. 8에서 볼 수 있는 것처럼 5,200 시간 전지운전 후에도 anode의 입자크기가 약간 증가하였으며 Fig. 7과 비교하여 미세기공의 형성도 심하지 않은 것으로 나타났다.

700 °C에서 소성한 anode(cell A)의 800시간 단위전지 운전 전후의 물성변화 및 1,000 °C에서 소성한 anode(cell B)의 5,200시간 단위전지 운전 전후의 물성변화를 Table 2에 요약하였다. Cell A의 경

Table 2. The physical property changes of the anodes after the single cell operation

Firing temperature (°C)	Property	Before test	After test	Decrease rate(%)	Operation time(hrs)
700 (Cell A)	Thickness(mm)	0.65	0.55	16	800
	Porosity(%)	63	42	21	
	Mean pore size(μm)	4.3	0.2	95	
	Cumulative pore volume <2μm	18	93	-	
	pore volume <0.2μm percentage(v/o)	0	54	-	
1000 (Cell B)	Thickness(mm)	0.80	0.77	4	5,200
	Porosity(%)	52	45	7	
	Mean pore size(μm)	4.1	3.8	7	
	Cumulative pore volume <2μm	13	38	-	
	pore volume <0.2μm percentage(v/o)	0	14	-	

우 두께가 16% 감소하였으며 기공률 및 평균기공크기가 각각 21% 및 95% 감소하였다. 특히 평균기공크기는 0.2 μm로 감소하여 matrix의 평균기공크기와 같아졌다. 전극두께와 기공률의 감소는 소결 및 creep 시험결과에서 나타난 것과 같이[19] anode 소성공정 중에 Ni 입자간의 목성장에 의한 소결이 충분히 이루어지지 않아 전지운전 중에도 소결이 계속 진행되었기 때문이며 또한 Ni-Cr 고용에 의한 산화물 분산 강화효과가 적어 장착압력에 의한 creep 현상이 구조변화를 더욱 촉진시켰기 때문으로 생각된다. 이와 같이 anode의 두께와 기공률이 크게 감소하면 anode와 집전판, 그리고 anode와 matrix간의 접촉저항이 증가하게 되고 반응면적이 감소하여 전지성능이 저하되게 된다. 한편 cell A를 운전한 후 평균기공크기가 크게 감소한 것은 2 μm 이하의 기공은 약 93% 생성되었으며 이중 matrix의 평균기공크기인 0.2 μm 이하의 미세기공이 54%나 생성되었기 때문이다. Anode의 평균기공크기 감소는 전해질 분포에 크게 영향을 미쳐 전지성능을 저하시키게 되는데 이와 같은 미세기공의 생성 및 영향에 대한 설명은 다음절에서 다시 하기로 한다. 반면 cell B에서 사용한 anode의 경우에는 두께, 기공률 및 평균기공크기가 각각 4%, 7%, 7% 감소하여 cell A보다 구조변화가 덜 일어났음을 알 수 있다. 이 경우 2 μm 이하의 미세기공도 38% 생성되었으나 0.2 μm 이하의 미세기공은 약 14% 밖에 생성되지 않았다.

### 3-3. 미세기공의 생성

앞 절의 물성변화 관찰로부터 소성온도에 따라 미세기공 양이 달라지는 하지만 두 경우 모두 미세기공이 새로이 생성되는 것을 알 수 있는데 이러한 미세기공의 생성 원인에 대한 가능성을 크게 두 가지를 들 수 있다. 첫째, 서론에 언급한 바와 같이 Cr 또는 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 lithiation에 의하여 생성되거나, 둘째, 소결 및 creep에 의한 전극구조의 변화에 의하여 기공크기가 줄어 생성되는 것이다. 우선 LiCrO<sub>2</sub>의 존재를 확인하기 위하여 700 °C 소성 anode와 1,000 °C 소성 anode를 장착한 cell A 및 B를 각각 800시간 및 5,200시간 동안 장기운전 시험한 후 운전 전후의 anode를 XRD 분석하였으며 그 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 것과 같이 두 anode 모두 전지운전 후 lithiated Cr 산화물, 즉, LiCrO<sub>2</sub>가 존재함을 알 수 있었다.

한편 미세기공 생성에 대한 위의 두 가지 가능성을 검증하기 위하여 700 °C에서 소성한 Ni로만 제조된 anode, 700 °C에서 소성한 Ni+10w/oCr anode, 그리고 1,000 °C에서 소성한 Ni+10w/oCr anode를 사용하여 100시간 동안 단위전지 시험을 한 후 전지를 해체하여 각각의 기공분포도를 분석하였다. 이때 700 °C 및 1,000 °C로 소성한

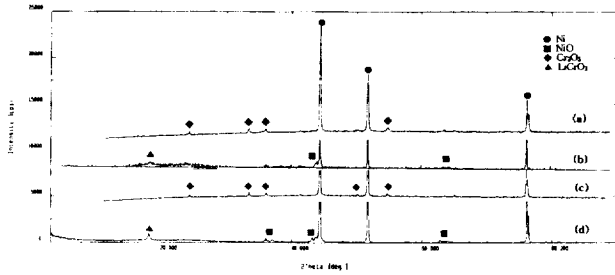


Fig. 9. XRD patterns of the Ni+10w/o Cr anodes fired at 700 °C and 1,000 °C.

(a) 700 °C anode, before the operation, (b) 700 °C anode, after the operation, (c) 1,000 °C anode, before the operation, and (d) 1,000 °C anode, after the operation.

Table 3. Structure changes of the various anodes after the single cell operation

Material	Firing temperature(°C)	Cr solid solution content(w/o)	Pore size (μm)		Surface area (m <sup>2</sup> /g)		Operation time(hrs)
			Before	After	Before	After	
Ni-only	700	0	4.7	4.3	0.2	0.1	100
Ni+10w/oCr	700	<1	3.5	3.0	0.4	0.9	100
			4.3	0.2	0.3	13	800
Ni+10w/oCr	1,000	4	4.5	4.4	0.1	0.25	100
			4.1	3.8	0.1	0.6	5,200

Ni+10w/oCr anode의 경우는 100시간 동안 운전한 후에도 전지성능의 감소는 없었으나 700 °C에서 소성한 Ni-only anode의 경우에는 100시간 운전 후 전지성능이 급격히 감소하였다. Fig. 10은 위의 세 종류의 anode에 대하여 운전시간에 따르는 기공분포곡선의 변화를 나타낸 그림이며 Table 3에 평균기공크기 및 비표면적의 변화를 비교하여 나타내었다. Fig. 10 및 Table 3으로부터 Ni로만 제조한 anode의 경우만 미세기공의 생성이 없었고 Cr을 첨가한 anode에서는 모두 미세기공 생성 및 이에 따르는 평균기공크기의 감소와 비표면적의 증가를 확인할 수 있었다. LiCrO<sub>2</sub> 생성에 의한 비표면적 증가는 실제 전기화학반응이 일어나는 기체-전극-전해질의 삼상계면과는 무관하다. 이러한 미세기공의 생성은 두 anode 모두 운전시간이 증가함에 따라 증가하는 것으로 나타났다. 특히 700 °C에서 소성한 Ni+10w/oCr anode가 1,000 °C에서 소성한 Ni+10w/oCr anode보다 훨씬 많은 양의 미세기공이 생성되었다. 여기서 만약 미세기공 생성 원인이 소결 및 creep에 의한 anode의 구조변화에 의한 것이라면 소결 및 creep 시험에서[19] 가장 커다란 anode의 구조변화를 일으켰던 Ni-only anode의 미세기공 생성량이 많아야 하지만 그렇지 않은 것으로 보아 미세기공의 생성 유무는 소결 및 creep에 의한 것이라기보다는 Cr 또는 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 lithiation에 의한 LiCrO<sub>2</sub>의 생성이 주된 원인임을 알 수 있다.

그러나 Cr을 첨가한 anode 사이에도 소성온도의 차이에 따라 미세기공 생성량에 커다란 차이를 보이고 있음을 알 수 있다. 이것은 소성온도에 따라 Cr의 Ni에 대한 고용 정도가 달라짐으로써 생기는 현상인데 즉, Cr을 Ni에 고용시키기에는 낮은 온도인 700 °C에서 제조한 anode의 경우 거의 고용이 안된 Cr 또는 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 쉽게 식 (1)-(3)과 같이 lithiation에 참여하여 많은 양의 미세기공이 생성되는 반면, 1,000 °C에서 소성한 anode의 경우 Ni에 대하여 약 4w/o 가량이 고용되어 있으므로[19] lithiation이 되더라도 전해질에 대한 노출면적이 작아 미세기공의 생성량이 크지 않았던 것으로 판단된다.

한편 이 실험으로부터 Ni-Cr anode에서 Ni anode의 전해질에 대한 젖음성을 향상시키는 Cr의 역할을 확인할 수 있었다. 즉, Ni-only anode를 단위전지 시험해 본 결과 100시간내에 뚜렷한 성능저하가 나타났는데 그 원인은 소결 및 creep에 의한 것뿐만이 아니라 anode쪽의 전해질 부족 현상 때문이기도 한 것임을 알 수 있었다. 단위전지 운전 후 anode에 함침되어 있는 전해질을 분석한 결과 anode 기공부피의 약 5v/o만이 전해질로 채워져 있어 이것도 성능저하의 한 원인으로 판단된다. 문헌에 의하면 보통 anode에 10-30 v/o의 전해질이 함침되어 있어야 전지성능이 우수하다고 되어 있으며[22] 실제로 본 실험에서는 성능이 우수했던 1,000 °C 소성 Ni+10w/oCr의 경우 100시간 운전 후에도 5,200시간 운전 후에도 anode의 약 34 v/o가 전해질에 함침되어 있었다. 서론에서 언급되었듯이 Cr은 소결 및 creep 억제작용도 하지만 anode의 전해질에 대한 젖음성도 좋게 하여 anode쪽에 전해질을 담지시키는데 도움을 준다[15]. 따라서 anode의 전해질에 대한 젖음성을 향상시키기 위해서는 Ni에 Cr을

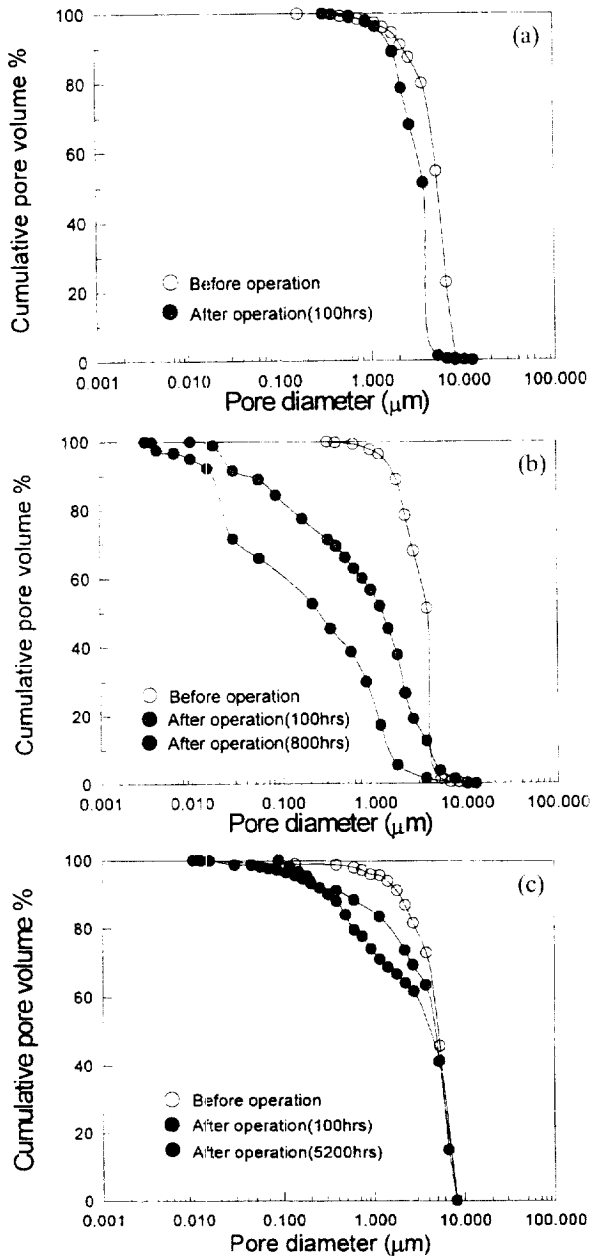


Fig. 10. Changes in pore size distribution of the Ni-only and Ni+10w/oCr anodes.

(a) Ni-only anode fired at 700 °C, (b) Ni+10w/oCr anode fired at 700 °C, and (c) Ni+10w/oCr anode fired at 1,000 °C.

**Table 4. Electrolyte content in the matrix and the anode after the single cell operation**

Type	Component	Experimentally measured	Electrolyte content(v/o)	
			Estimated from pore size distribution curves, Fig. 11, 12	Theoretical content to avoid electrolyte movements, from Fig. 11, 12
Cell A (700 °C anode)	Matrix	78	78	100
	Anode	63	66	93
Cell B (1,000 °C anode)	Matrix	100	100	100
	Anode	34	54	29

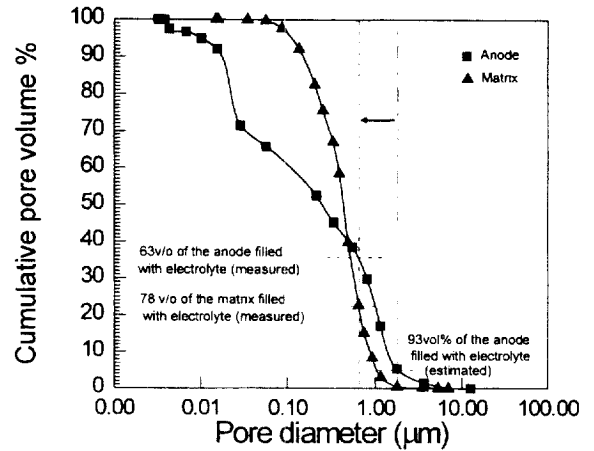
첨가하여 LiCrO<sub>2</sub>를 생성시켜 주어야 하는데 이때 적당량의 미세기공을 형성시켜야 충분한 양의 전해질을 anode에 담지시켜 줄 수가 있다. 소성온도를 1,000 °C 정도로 하는 경우 Cr의 Ni에 대한 고용량을 증가시켜 소결 및 creep 저항성을 증가시킬 수 있을 뿐만 아니라 다량의 미세기공 생성을 방지할 수 있다.

**3-4. 전해질 재분포**

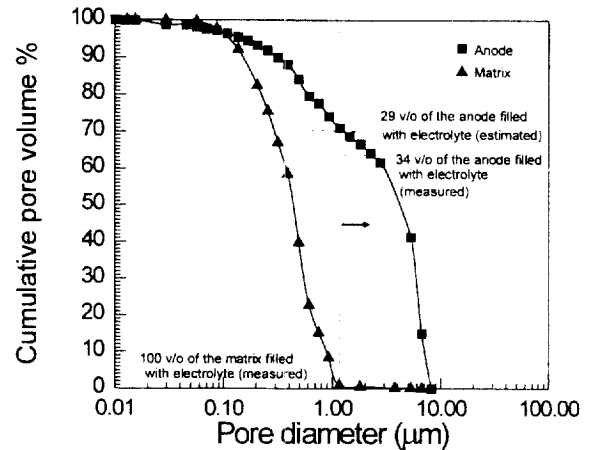
일반적으로 MCFC가 가격 경쟁력을 가지기 위해서는 stack의 수명이 40,000시간 이상 유지되어야 한다[2,7]. 이렇게 장시간 동안 stack을 운전하기 위해서는 무엇보다도 전기 작동 중의 전해질 손실이나 전기 구성요소간의 전해질 분배에 대한 이해가 필수적이다. 전해질 손실은 anode와 cathode의 lithiation, 전지음체의 부식, 증발, 그리고 산화된 전지음체 표면으로의 전해질 이동 등이 주된 원인으로 알려져 있다[15]. 그러나 전기 작동 중 구성요소의 물리적 변형으로 인하여 전기 구성요소간의 전해질 재분배에 의한 전해질 함침량에 변화가 일어날 수 있다. 이러한 현상으로 matrix쪽 균열 및 기공 등에 의한 연료가스 조성의 변화(cross over 현상), matrix의 전해질 부족에 따른 내부저항의 증가, 그리고 전해질 재분배로 인한 전극에서의 분극 증가가 발생되고 결과적으로 전지의 성능이 감소하게 된다. 본 글에서는 여러 가지 형태의 전해질 손실 및 전해질 재분배 현상 중에서 anode의 구조적 변화에 의해 발생하는 전해질 재분배에 관하여 논하기로 한다.

Table 4에 cell A와 cell B의 전지운전 후의 전해질 분포 결과를 나타내었다. 전지운전 중 다량의 미세기공(<0.2 μm)이 형성된 anode를 사용한 cell A의 경우, 전해질이 matrix 기공에 대하여 78 v/o 채워져 있었으며, anode 기공에 대하여 63 v/o로 채워져 있었다. 즉, anode에 matrix의 평균기공크기 보다 작은 0.2 μm 이하의 미세기공이 다량 형성됨으로써 anode쪽 기공에 의해 형성되는 모세관 압력이 matrix쪽 기공크기에 의해 형성되는 모세관 압력보다 커져 결과적으로 matrix쪽 전해질이 anode쪽으로 재분배되게 된 것으로 판단된다. 한편 cell B의 경우에는 5,200시간 동안 운전하였음에도 불구하고 전해질이 matrix 기공에 대하여 100 v/o, anode 기공에 대하여 34 v/o 채워져 있는 것으로 나타나 미세기공 형성으로 인한 전해질의 재분배가 없었음을 알 수 있다.

이러한 전해질 재분배 현상을 보다 명확하게 설명하기 위하여 Fig. 11과 12에 장기 전지운전 실험 후 cell A와 cell B의 matrix와 anode의 기공크기 분포를 함께 나타내었다. Fig. 11로부터 cell A의 경우 이론적으로 전해질이 matrix쪽 기공부피에 100 v/o로 존재하기 위해서는 anode의 93 v/o가 전해질로 채워져 있어야만 한다. 이러한 이론적인 양은 matrix의 기공크기 분포곡선에서 가장 크기가 큰 ma-



**Fig. 11. Pore size distributions of the matrix and anode from cell A after the single cell operation for 800 hours.**



**Fig. 12. Pore size distributions of the matrix and anode from cell B after the single cell operation for 5,200 hours.**

trix 기공크기(Fig. 11에서 2 μm 근처)에 해당하는 anode의 기공분포로부터 구할 수 있다. 즉 Fig. 11의 세선(---)으로부터 matrix가 전해질로 100 v/o 채워져 있기 위해서는 matrix의 최대 기공크기인 2 μm 보다 작은 anode 기공부피, 즉 93 v/o가 전해질로 채워져 있어야만 이론적으로 matrix의 전해질 이동이 없게 된다. 그러나 실제로 anode에 전해질이 93 v/o씩 채워져 있지 못하고 anode의 기공크기가 matrix의 기공크기보다 작은 부분이 다량 존재하므로 matrix의 전해질이 anode쪽으로 이동할 수밖에 없다. 실제로 전해질 함침분석 결과 matrix 기공에 대하여 전해질이 78 v/o 채워져 있었으며 anode쪽 기공부피의 63 v/o가 전해질로 차 있었다. 이는 Fig. 11에서 전해질 분포 기준선이 미세기공 영역으로 이동한 것으로 나타난다. 결국 anode 미세기공을 채우지 못한 부족분의 전해질을 matrix쪽에서 얻어 온 것을 알 수 있는데 Fig. 11의 점선(---)으로부터 0.65 μm 이상의 matrix 기공에 채워져 있던 전해질이 모세관 현상으로 인하여 0.65 μm 이하의 anode 기공으로 재분배되었다고 할 수 있다. Fig. 11의 기공분포 곡선으로부터 계산되는 전해질 함침량은 matrix의 경우 78 v/o, anode의 경우 66 v/o로 나타나 실험치와 거의 일치하였다.

또한 cell B의 경우(Fig. 12), matrix의 이론적인 전해질 함침량이 100 v/o가 되기 위해서는 anode쪽의 기공에 전해질이 29 v/o 이상 채워져 있을 때 가능하다. 실제로 전해질 함침량 측정결과 anode의 기공에 대하여 34 v/o 채워져 있었으며 matrix 기공에 대하여 100 v/o 전

해질로 채워져 있었다. Fig. 12에서 알 수 있듯이 미세기공에 의해 전해질이 이동하기 위해서는 우선 대부분의 anode 기공크기가 matrix 최대 기공크기인  $1\mu\text{m}$ 보다 작아지거나 anode쪽 전해질이 손실 혹은 증발 등에 의해 29 v/o 이하로 줄어들었을 때 가능하다. 그러나 cell B는 anode 전해질 함침량이 34 v/o로 충분하고 전해질 재분배를 일으킬 정도의 많은 양의 미세기공은 생성되지 않았으므로 matrix에 전해질이 완전히 차 있을 수 있었으며 따라서 matrix와 anode간의 전해질 이동현상이 일어나지 않게 된다. 이상의 결과로부터 기공분포곡선에 의한 전해질 함침량의 계산과 측정에 의한 전해질 함침량이 매우 잘 일치하고 있었으며 이로부터 전해질 재분배가 기공크기 분포의 변화에 의하여 크게 좌우됨을 알 수 있었다.

### 3.5. 전지성능 저하원인

장기운전 중에 일어나는 성능저하의 주원인으로는 anode의 소결 및 creep에 의한 두께 및 기공률의 감소, 전지몸체 중 wet seal 부위의 부식, 전해질 증발 및 소모에 의한 전해질 손실, 그리고 NiO의 전해질로의 용해 등을 들 수 있다. Anode 구조변화의 관점에서 보면  $700^\circ\text{C}$ 로 소성한 anode를 사용한 cell A의 경우 소결 및 creep에 의한 두께 및 기공률 감소, 다량의 미세기공을 함유하는  $\text{LiCrO}_2$  생성에 의한 전해질의 재분배 등이 복합적으로 전지성능을 급격하게 저하시키는 것으로 판단된다. 즉, 소결 및 creep에 의한 두께감소는 anode와 집전판, 그리고 anode와 matrix간의 접촉저항을 증가시키고 기공률의 감소는 반응면적을 감소시킴으로써 결과적으로 anode쪽 전극분극의 증가를 초래하고 전지성능이 크게 감소하게 된다. 또한 전해질 함침 분석결과 anode 기공부피의 63 v/o가 전해질로 채워져 있었고 이때 matrix 기공부피의 78 v/o만이 전해질로 채워져 있었으며 또한 cell A가 800시간 부근에서 개회로 전위차값의 저하가 크지 않았던 점으로 미루어 볼 때 matrix 균열에 의한 성능저하(cross over)보다는 전해질 재분배에 의한 matrix의 전해질 부족에 따른 내부저항 및 전극분극의 증가가 전지성능 저하의 한 원인으로 생각된다. 이러한 anode의 구조변화와 전해질의 재분배는 전지성능저하의 다른 요인, 즉, 부식, 전해질 손실, NiO 용해 등이 주요 원인으로 작용하기에 앞서 발생하였다고 보여진다.

$1,000^\circ\text{C}$ 로 소성한 anode를 사용한 cell B의 경우 lithiation에 의해 미세기공이 생성되기는 하였지만 matrix쪽 전해질을 재분배시킬 정도는 아니었으며 소결 및 creep 저항성도 우수하여 두께감소나 기공률의 감소 또한 적었다. 5,200시간의 운전 중에 관찰된  $11.5\text{ mV}/1,000\text{ hr}$ 의 평균 전지성능저하는 이러한 소결 및 creep에 의한 anode 구조변화가 일부 원인이기도 하였지만 부식, 전해질 손실, NiO 용해 등과도 복합적으로 연계하여 생각하여야 할 것으로 판단된다[21]. 결과적으로 cell B의 경우 5,200시간 운전 후에서  $150\text{ mA}/\text{cm}^2$ 의 부하에  $0.77\text{ V}$  이상의 성능을 유지할 수 있었던 것은 첨가한 Cr이 4 w/o 정도 Ni 상으로 고용되어 anode의 소결 및 creep 저항성을 향상시켰기 때문이며 또한 이러한 고용량의 증가로 인하여 Cr 또는  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 의 lithiation 반응에 의해 발생하는 미세기공의 양이 훨씬 적어 anode에 의한 전해질 재분배 현상이 거의 일어나지 않았기 때문이다. 따라서 Cr을 Ni에 첨가할 때 소결 및 creep 저항성을 향상시키고 미세기공의 생성을 줄이기 위해서는 많은 양의 Cr이 Ni 상으로 고용되어 들어가도록 하는 것이 중요하다.

## 4. 결 론

소결 및 creep 저항성이 높고 미세기공 생성이 적은  $1,000^\circ\text{C}$  소성 Ni+10w/oCr anode와 그렇지 못한  $700^\circ\text{C}$  소성 anode를 유효전극면적이  $100\text{ cm}^2$ 인 단위전지운전에 사용하여 장기운전을 수행한 후 anode

의 구조적 변화가 전지의 성능에 미치는 영향을 살펴본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

첫째,  $700^\circ\text{C}$ 에서 30분간 소성한 anode를 사용한 경우에는 800시간 부근에서 급격히 성능이 저하되었으며, 운전 후 이 anode를 분석한 결과 두께, 기공률 및 평균기공크기가 각각 16%, 21%, 95% 감소하는 등 구조적 변형이 매우 큰 것으로 나타났다. 또한 Ni 상으로 고용되지 못하고 남아 있는 Cr 또는  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 의 lithiation 반응에 의해 생성된  $\text{LiCrO}_2$  때문에  $1,000^\circ\text{C}$ 에서 소성한 anode에 비해 훨씬 많은 미세기공이 형성되어 평균기공크기가 matrix의 경우와 같은  $0.2\mu\text{m}$ 로 줄어들었으며, 이와 같은 미세기공의 형성으로 인하여 전해질이 matrix로부터 재분배됨으로써 장기운전 후의 anode와 matrix 기공에는 전해질이 각각 63 v/o와 78 v/o 채워져 있었다. 따라서 전지운전 중 800시간 부근에서 전지성능이 감소한 것은 소결 및 creep 현상에 의해 전극 두께와 기공률이 현저히 감소하고 전해질의 재분배에 의해 matrix내의 전해질이 부족해졌기 때문이다.

둘째,  $1,000^\circ\text{C}$ 에서 30분간 소성한 anode를 사용한 경우 5,200시간 동안 운전할 수 있었으며 이때  $150\text{ mA}/\text{cm}^2$  부하에서의 초기 전지성능은  $0.83\text{ V}$ , 5,200시간에서의 전지성능은  $0.77\text{ V}$ 로, 이 기간 동안의 평균 전지성능저하는 약  $11.5\text{ mV}/1,000\text{ hr}$ 이었다. 이 anode는 5,200시간 운전 후에도 두께, 기공률 및 평균기공크기가 각각 4%, 7%, 7%밖에 감소하지 않았으며 또한 anode와 matrix의 기공에 전해질이 각각 34 v/o와 100 v/o 채워져 있었다.  $1,000^\circ\text{C}$ 에서 소성한 anode가 장기운전 후에도 높은 성능을 유지할 수 있었던 것은 높은 온도에서 anode를 소성할 때 Cr의 Ni 상으로의 고용량이 증가되어 산화물-분산상화 효과를 나타내는 안정한 구조가 얻어졌기 때문이며 또한 이 anode가 장기운전 중에도 소결 및 creep에 의한 반응면적 감소와 anode의 기공구조 변화에 따른 전해질 재분배가 거의 일어나지 않았기 때문이다.

## 감 사

이 연구는 과학기술처가 지원하는 G7프로젝트의 일환으로 수행되었으며 연구비를 지원해 주신 한국전력공사 전력연구원, 삼성중공업(주), 그리고 에너지자원기술지원연구센터에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. Kunz, H. R.: in Program and Abstracts of 1993 Fuel Cell Seminar, Tucson, Arizona(1993).
2. Blomen, L. J. M. J. and Mugerwa, M. N.: "Fuel Cell Systems", Plenum Press, New York and London(1993).
3. Iacovangelo, C. D.: *J. Electrochem. Soc.*, **133**(11), 2410(1986).
4. Okada, H., Iwase, Y., Takeuchi, M. and Nishimura, S.: *Denki Kagaku*, **60**(9), 785(1992).
5. Evans, H. E.: "Mechanisms of Creep Fracture", Elsevier Applied Science Publishers, London and New York(1984).
6. Ong, E. T. and Camara, E. H.: "Molten Carbonate Fuel Cell Research and Development", Final Report by Institute of Gas Technology, Research Project No. 1085-10, EPRI(1991).
7. 星野 孝二, 河野 通: "粉體 および", 粉末冶金, **40**(4), 417(1993).
8. Tacheuchi, M.: in Program and Abstracts of 1988 Fuel Cell Seminar, Long Beach, California(1988).
9. Paetsch, L., Doyon, J., Chamberlin, R. and Yuh, C.: in Extended Abstracts of Electrochem. Soc. Meeting, 87-2, Penninton, New Jersey(1987).

10. Erickson, D. S., Ong, E. T. and Donado, R.: in Program and Abstracts of 1986 Fuel Cell Seminar, Tucson, Arizona(1986).
11. Suski, L. and Wyrwa, J.: *J. Appl. Electrochem.*, **20**, 625(1990).
12. Iacovangelo, C. D.: *J. Electrochem. Soc.*, **133**(7), 1359(1986).
13. Singh, P. and Benedict, M.: U. S. Patent 4,659,379(1987).
14. Marianowski, L. G., Donado, R. A. and Maru, H. C.: U. S. Patent 4,247,604(1981).
15. Iacovangelo, C. D. and Jerabek, E. C.: *J. Electrochem. Soc.*, **133**(2), 280(1986).
16. Mamantov, G. and Braunstein, J.: "Advances in Molten Salt Chemistry", Plenum Press, New York and London, **4**(1981).
17. Arendt, R. H.: *J. Electrochem. Soc.*, **129**(5), 942(1982).
18. 오인환, 윤성필, 임태훈, 남석우, 홍성안: 화학공학, **33**(5), 640(1995).
19. Oh, I.-H., Yoon, S. P., Lim, T. H., Nam, S. W., Hong, S.-A. and Lim, H. C.: *Denki Kagaku*, **64**(6), 497(1996).
20. 임태훈, 이갑수, 남석우, 오인환, 홍성안, 임희천: 화학공학, **32**(3), 498(1994).
21. 홍성안: "2kW급 용융탄산염 연료전지 스택 개발", 한국전력공사 기술연구원 보고서(1995).
22. Selman, J. R., Maru, H. C., Shores, D. A. and Uchida, I.: in Proceedings of the Second Symposium on Molten Carbonate Fuel Cell Technology, Seattle, Washington(1990).