

Li/Na계 전해질을 이용한 용융탄산염에서의 NiO와  
Co-coated NiO Cathode의 용해 특성

노길태\*, 류보현, 한종희, 남석우, 임태훈, 홍성안, 임종주 \*  
한국과학기술연구원 연료전지연구센터, 동국대학교 생명화학공학과 \*

The characteristic of Dissolution of NiO and Co-coated NiO  
Cathode in MCFC with Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Electrolyte

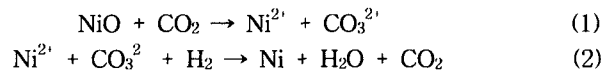
Gill Tae Roh, Bo-Hyun Ryu, Jonghee Han, Suk-Woo Nam,  
Tae Hoon Lim, Seong Ahn Hong, Jong Choo Lim \*  
Fuel Cell Research Center, KIST

Department of Chemical and Biochemical Engineering, Dongguk University \*

1. 서론

NiO 공기극이 전해질로 용해되는 현상은 용융탄산염 연료전지(MCFC)의 장기 성능 및 수명을 저해하는 요인이며 상용화를 위해 가장 시급하게 해결되어야 할 문제점으로 알려져 있다.[1]

NiO cathode 의 용해는 다음과 같은 반응으로 일어난다.



즉, 공기극의 용해에 의해 생성된 Ni<sup>2+</sup> 이온이 연료극 쪽으로 전해질을 통해 확산되고, H<sub>2</sub> 환원분위기에서 Matrix내에 Ni 금속으로 침적된다. 이는 연료극과 공기극에 단락 현상을 일으켜 성능감소를 유발시키고, 전지의 수명을 단축시킨다. 위 식에서 보면 CO<sub>2</sub> 분압이 증가할수록 전해질의 산성도가 증가하여 NiO의 용해가 가속화된다. 따라서 세계 각국의 여러 연구 기관에서는 NiO 공기극의 용해를 저감하려는 연구가 경쟁적으로 진행되고 있으며 많은 방법들이 개발되었다. 최근 NiO 공기극에 Co를 코팅하여 NiO의 용해를 저감시키는 방법이 발표되었는데[2], 이 방법은 NiO 용해 저감 효과가 뛰어날 뿐만 아니라 대면적의 전극 제작이 용이하다는 장점이 있어 많은 주목을 받고 있다. 본 실험실에서도 Li/K 단위전지에서 Co 코팅한 NiO를 사용하여 실험을 수행한 후 그 저감효과를 확인하였다. 본 연구에서는 Li/K 단위전지에서 효과를 확인한 Co-coated된 NiO 공기극을 사용하여 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 전해질(Li/Na(52/48 m/o))에서도 동일한 NiO 용해도 저감효과가 있는지를 용해도 실험을 통해 확인하고자 하였다. 또한 코팅이 NiO 용해도를 저감시키는 mechanism을 다양한 분석방법을 통해 알아내고자 하였다.

2. 실험방법

용해도 실험은 실제 MCFC의 공기극 운전조건과 유사한 분위기 하에서 Li/Na계 전해질(Li/Na(52/48 m/o))120g에 NiO 와 펄스 전류 도금법(Pulse electroplating)으로 코발트를 다공성 Ni plate에 코팅한 시험편을 함침하여 실시하였다. 용해도 실험에 사용한 장치는 Fig

1.과 같으며, 전해질과 전극을 담지한 도가니와 gas 공급관, 그리고 샘플을 채취하기 위한 피펫은 채취 시 샘플오염을 방지하기 위하여 고순도 알루미늄 제품을 사용하였다. 그리고 약 1.5g의 NiO와 펄스 전류 도금법으로 각각 6wt% 와 12wt% 로 코팅한 Co-coated NiO 를 사용하였다. MCFC 공기극 운전조건과 유사한 분위기를 위해 운전온도를 650°C를 유지하였고, 각 도가니에는 알루미늄 관을 통해 O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>(2/1 vol/o)혼합가스를 공급하였다. 용해도(Solubility)를 얻기 위하여 일정한 시간마다 알루미늄 피펫을 이용하여 전해질을 채취하였고 0.2g 의 전해질을 10 vol/o 의 묽은 아세트산에 녹인 후 거름종이로 산화물(NiO, CoO)을 제거하였다. 이 후 AAS(atomic adsorption spectroscopy) 분석을 통해 Li, Na, Co, Ni의 양을 mg/l 의 단위로 얻었으며, 이를 Li/Na 의 몰수로 환산한 값에 대하여 Ni와 Co의 농도를 계산하였다. 이 후 일정한 농도로 유지되는 농도값을 용해도로 평가하였다. 한편, 코발트가 NiO 의 용해거동을 억제하는 이유를 알아보기 위하여 용해도 실험을 끝낸 다음, 시험편을 채취하여 증류수와 희석 아세트산으로 전해질을 제거, SEM, XRD를 이용하여 분석을 실시하였다.[3]

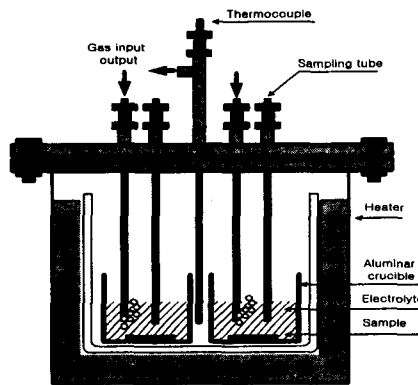


Fig. 1. Schematic diagram of solubility test equipment

### 3. 결과 및 고찰

Fig 2 는 상압(1atm)상태와 2atm, 3atm에서 관찰한 Co-coated 된 니켈전극의 용해거동을 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 상압에서 코발트가 도금되지 않은 니켈전극은 약 10ppm의 용해도를 보이는 반면, 코발트를 도금한 니켈전극은 도금된 코발트의 양에 따라 감소하는 경향을 보이고 있다. 특히, 6wt%이상의 코발트를 도금할 경우 NiO의 용해도를 50%이상 감소시켰다. 이와 같은 결과를 보았을 때, 코발트 도금은 상압상태의 Li/Na 계 전해질에서도 Li/K 계 전해질에서와 마찬가지로[4] NiO의 용해도를 저감시키는 작용을 한다는 것을 알 수가 있다.

가압상태에서도 역시 NiO의 용해도는 코발트의 도금 양에 따라 감소하였다. 그러나, 상압에 비하여 NiO 용해도는 상당히 높은 값을 나타내었는데, 2atm의 경우 NiO의 용해도는 약 18ppm, 6wt% 코발트 도금 니켈전극은 약 13ppm 그리고 12wt% 코발트 도금 니켈전극은 약 8ppm으로 관찰되었고, 3atm의 경우 NiO의 용해도는 약 23ppm, 6wt% 코발트 도금 니켈전극은 약 20ppm 그리고 12wt% 코발트 도금 니켈전극은 약 17ppm으로 관찰되었다. 이와 같이 상압에 비하여 가압상태에서 NiO의 용해도가 높은 이유는 전해질의 basicity의 변화에 의하여 설명할 수 있는 데, Li/Na 전해질이 Li/K 전해질에 비하여 basicity가 높기 때문에 상압상태에서의 NiO 용해도는 저감되었지만 가압 상태에서는 전체 압력이 높아지게 되면

CO<sub>2</sub>의 분압이 증가하게 된다. CO<sub>2</sub>의 분압이 증가하게 되면 전해질의 Acidity가 높아지게 되는데 이 것은 곧 전해질의 basicity가 낮아지는 것을 의미한다. cathode에서의 용해현상은 CO<sub>2</sub>의 분압이 0.001atm 이상에서 Acidic dissolution에 의해 일어나게 되므로,[5][6] Acidic dissolution현상은 코발트의 코팅효과보다 상대적으로 더 큰 영향을 주게 된다. 그래서 전체적인 NiO 용해현상은 높아지는 것이라 할 수 있다. 하지만 본 연구를 통해서 Li/Na 계 전해질에서도 같은 압력에서 비교했을 때 코팅된 Co의 양이 증가할수록 NiO의 용해도는 저감된다는 사실을 확인 할 수 있었다.

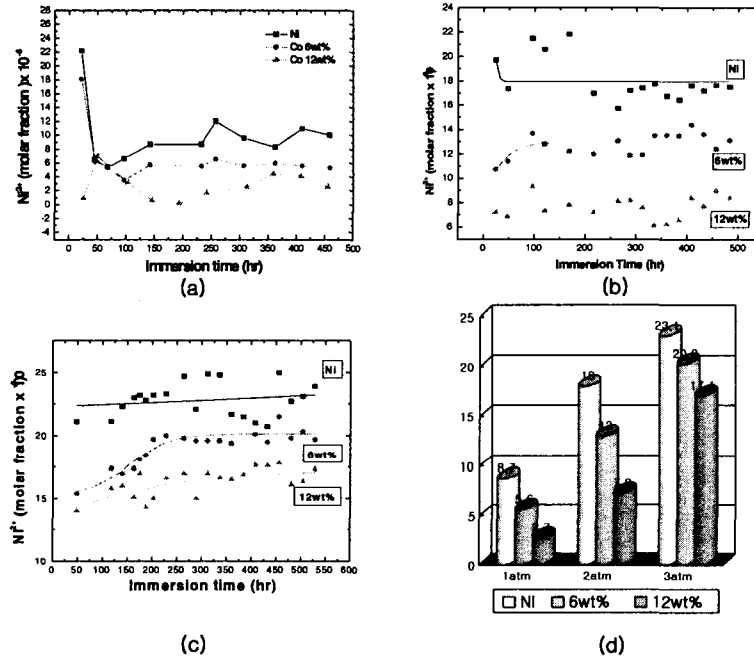


Fig. 2. Dissolution behavior of cobalt deposited NiO cathode in Li/Na electrolyte (a) 1atm, (b) 2atm, (c) 3atm, (d) Solubility

#### 4. 결론

위의 실험 결과로 판단해 볼 때 코발트 코팅의 양이 증가할수록 상압은 물론이고 가압 하에서도 Ni의 용해도는 현저히 감소하는 것을 알 수 있다. 결과를 살펴보면 상압상태에서 NiO 용해도는 약 11ppm, 6wt% 코발트 도금 니켈전극은 약 6ppm 그리고 12wt% 코발트 도금 니켈전극은 약 3ppm 정도로 확인 할 수 있었고, 2atm의 경우 NiO의 용해도는 약 18ppm, 6wt% 코발트 도금 니켈전극은 약 13ppm 그리고 12wt% 코발트 도금 니켈전극은 약 8ppm으로, 3atm의 경우 NiO의 용해도는 약 23ppm, 6wt% 코발트 도금 니켈전극은 약 20ppm 그리고 12wt% 코발트 도금 니켈전극은 약 17ppm으로 관찰되었다. 이 것은 압력이 높아질수록 CO<sub>2</sub>의 분압이 증가하게 되고 CO<sub>2</sub>의 분압이 증가하게 되면 상대적으로 basicity가 낮아지기 때문에 NiO의 용해도가 상압에서 보다 높게 나타나는 것으로 판단된다. 본 연구를 통하여 우리는 공기극에서 코발트가 도금된 공기극이 Li/K 계 전해질과 마찬가지로 NiO 용해도를 저감시키는 효과를 가지고 있는 것을 확인 할 수 있었다.

#### 5. 참고문헌

1. K. I. Ota, S. Mitsushima, S. Kato, S. Asano, H. Yoshitake, N. Kamiya. "Solubilities of nickel oxide in molten carbonate" *J. Electrochem. Soc.* Vol. 139, No. 3, 667 (1992)
2. S. T. Kuk, Y. S. Song, K. Kim. "Properties of a new type of cathode for molten carbonate fuel cell" *J. Power Sources.* Vol. 83, 50 (1999)
3. "Development of Advanced Components for 100kW MCFC System" KEPRI Report (2003)
4. Th. Brenscheidt, F. Nitschke, O. Sollner and H. Wendt. "Molten carbonate fuel cell research II. Comparing the solubility and the in-cell mobility of the nickel oxide cathode material in lithium/potassium and lithium/sodium carbonate melts" *Electrochim. Acta* 46, 483 (2001)
5. Y. Mugikura, T. Abe, S. Yoshioka, H. Urushibata. "NiO dissolution in molten carbonate fuel cell: effect on performance and life" *Electrochem. Soc.* Vol. 149, No. 9, 2971 (1995)
6. H. K. Yang, Master thesis, Korea University, Seoul, Korea (2002)