

용융탄산염 연료전지용 LiCoO₂ 산화전극의 제조방법에 따른 특성

임준혁* · 김태근** · 이제근** · 위정호 · 전해수
고려대학교 화학공학과* · 부경대학교 화학공학과** · 부경대학교 환경공학과
(1996년 5월 20일 접수)

The Effect of Fabrication Process on the Characteristics of LiCoO₂ Cathode for Molten Carbonate Fuel Cell

Jun-Heok LIM*, Tae-Keun KIM**, Jea-Keun LEE**, Jung-Ho WEE
and Hai-Soo CHUN

Dept. of Chemical Engineering, Korea University

**Dept. of Chemical Engineering, Pukyung University*

***Dept. of Environmental Engineering, Pukyung University*

(Manuscript received 20 May 1996)

In the development of Molten Carbonate Fuel Cell, one of the serious problems is the dissolution of cathode material. Therefore, the development of the alternative cathode which is stable in molten carbonate is needed. In this research, the LiCoO₂ was chosen as alternative cathode material. LiCoO₂ powder was synthesized by high temperature calcination method and by citrate sol-gel method. And its structure and physical characteristics were analyzed by XRD, IR, TGA and porosimeter. The conductivity and solubility of LiCoO₂ electrode were also measured. Homogeneous LiCoO₂ powder was obtained by citrate sol-gel method at 445°C, however, obtained above 750°C by high temperature calcination method. Homogeneous particle size distribution and fine powder were obtained by the citrate sol-gel method. LiCoO₂ electrode showed higher electric conductivity ($1.7 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) than NiO ($0.1 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) at 650°C. The solubilities of LiCoO₂ electrode in electrolyte were varies 0.6 to 1.0 ppm during 200 hours. So, the solubilities of LiCoO₂ were much lower than that of NiO.

Key words : molten carbonate fuel cell, electrode, solubility, sol-gel method

1. 서 론

최근 지구온난화, 오존층 파괴 등과 같은 지구적 인 규모로 환경문제가 대두되고 있어 공해문제를 해결할 수 있는 대체에너지 개발이 시급한 실정이다. 현재의 에너지관리 전망은 효율적 에너지 전환 기법 연구와 에너지원을 다양화하려는 방향으로 진행되고 있다. 연료전지는 화학에너지를 전기에너

지로 변환시키는 장치로서 carnot cycle에 의해 제약을 받는 기존의 발전 장치와는 달리 직접 발전하기 때문에 발전효율이 높을 뿐 아니라 효율이 설비규모에 영향을 받지 않으므로 용량조절이 용이하며, 이차적인 오염이 없는 무공해 발전장치이다 (Appleby and Foulkes, 1989).

용융탄산염 연료전지 (MCFC, Molten Carbonate Fuel Cell)는 조업 온도가 650°C로 고온의 연료전

지에 속하며 백금과 같은 고가의 촉매가 필요 없고 연료의 선택이 용이하다. 그리고 방출되는 폐열을 재 이용할 수 있어 저온형 연료전지인 인산형 연료전지 (PAFC, Phosphoric Acid Fuel Cell)보다 열효율이 훨씬 높다. 일반적으로 사용되고 있는 용융탄산염 연료전지의 구성은 lithiated-NiO 산소전극, Ni 연료전극, Li/K (몰비)=62/38의 복합탄산염 전해질, 전해질을 지지해 줄 γ -LiAlO₂ 지지체 그리고 stainless-steel의 전지 본체로 이루어져 있다 (Appleyby and Foulkes, 1989).

용융탄산염 연료전지는 저온형 연료전지에 비하여 장점이 많지만 고온에서 작동되고 부식성이 높은 탄산염을 전해질로 사용하므로 구성요소의 부식현상이 커서 전지성능 및 수명에 영향을 미치고 있다 (Ota et al., 1992). 특히 산소전극으로 사용되는 lithiated-NiO는 CO₂와 O₂ 분위기에서 전해질에 니켈이온으로 용해되며 (Lim, 1994), 용해된 Ni²⁺ 이온은 전해질 내의 전압구배와 농도구배에 의하여 연료전극 쪽으로 이동하여 H₂의 환원 분위기 하에서 anode측 matrix 내부에 Ni로 석출된다. 석출된 금속 Ni은 회로 내부에 누전 현상을 일으키고 전해질 matrix 내부의 기공을 막게 된다 (Doyon, 1987; Baumgartner, 1986). 이와 같은 현상은 전지의 성능저하 뿐만 아니라 전지의 수명을 단축시키는 원인이 되므로 치명적이라 할 수 있다. 따라서 산소전극으로 공급되는 산소와 이산화탄소 분위기 하에서 전극의 용해가 일어나지 않고 lithiated-NiO와 유사한 전기 화학적 성능을 갖는 안정한 전극재질의 개발이 필요하다.

위와 같은 이유로 대체 전극의 개발이 시급하게 되었고 일본, 미국 등의 선진 외국에서는 여러 종류의 대체 전극에 대한 연구가 진행되고 있다. LiCoO₂전극은 전해질 내에서 용해성이 적고 산소와 이산화탄소의 음극기체 분위기 하에서 용해도가 적고 안정할 뿐만 아니라 in-situ sintering때 부피팽창이 없으므로 wet seal부분의 성능 저하와 기공 구조가 변하는 문제점을 동시에 해결할 수 있을 것으로 예측된다. Plomp et al. (1990, 1991)는 LiCoO₂가 고전도성과 전해질 내에서 안정성이 우수한데 착안하여 최근에 LiCoO₂의 대체전극 재질로서의 가능성을 파악하기 위하여 LiCoO₂에 대한 연

구를 시작하였으며, Bergman et al. (1993)에 의해서도 연구가 진행되고 있다. 그러나 lithiated-NiO의 대체물질로 LiCoO₂가 사용가능성이 있음을 시사하였을 뿐, 아직까지 LiCoO₂에 대한 제조법 및 물리적 특성에 대한 연구는 부족한 실정이다.

본 연구에서는 고온소성법과 구연산 졸-겔법의 두 가지 방법으로 LiCoO₂ 분말을 제조하였다. 또한 각 방법에 대한 LiCoO₂ 분말의 제조조건을 확립하고 두 가지 방법의 제조조건과 결과를 비교하였다. 또한 고온소성법의 경우 하소 온도를 변화시켜 가며 분말의 입도 변화와 단일 상의 LiCoO₂가 생성되는 온도를 고찰하였고 구연산 졸-겔법의 경우 pH의 변화에 따른 선구 물질의 안정성 등을 확인하여 가장 낮은 온도에서 LiCoO₂ 분말이 생기는 안정된 영역을 찾아내었다. 그리고 LiCoO₂ 분말로 시편을 제조하여 온도 변화에 따른 전기전도도, 시간 경과에 따른 용해도를 측정하여 LiCoO₂ 전극이 용융탄산염 연료전지의 산소전극으로 사용될 수 있는지 여부를 실험하였다.

2. 실험

2.1 LiCoO₂ 분말의 제조

일반적으로 복합 산화물을 제조할 때 고온소성법에 의한 제조보다는 구연산 졸-겔법을 사용할 경우 좋은 것으로 알려져 있다. 고온소성법으로 복합 산화물을 제조할 경우 하소 온도가 높기 때문에 구연산 졸-겔법에 비해 분말의 입도가 크고 비표면적이 작은 단점이 있으나, 구연산 졸-겔법으로 분말을 제조할 경우 균일한 분말을 만들 수 있다. 그러나 LiCoO₂의 경우에 대해서는 아직 널리 알려져 있지 않기 때문에 이 원칙이 언제나 적용되는 것은 아니다. 따라서 본 연구에서는 두 가지 방법으로 전극물질을 제조하고 각각의 방법에서 온도, pH등의 영향을 실험하였다.

2.1.1 고온소성법에 의한 LiCoO₂제조

Li₂CO₃ (Wako, EP grade)와 CoCO₃ (Wako, EP

grade)를 각 물질별로 분쇄한 다음, 몰 조성비로 각각 $\text{Li}:\text{Co}=1:1$ 이 되도록 섞어 혼합기 내에서 24시간 혼합한 후 혼합 분말 일정량을 전기로에서 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 승온하면서 각 하소온도에서 8시간 유지시켰다. 하소 온도를 $650\sim 800^\circ\text{C}$ 로 50°C 간격으로 변화시켜 가며 LiCoO_2 생성에 대한 온도의 영향을 실험하였다. Fig. 1 (a)에는 고온소성법에 의한 LiCoO_2 제조과정을 도시하였다.

2.1.2 구연산 졸-겔법에 의한 LiCoO_2 제조

구연산 졸-겔법에서 총 금속 양이온에 대한 구연산의 몰비 (R)와 출발 용액의 pH는 LiCoO_2 전구 물질 (precursor)의 형성에 중요한 인자이다 (Lim, 1994). 따라서 본 실험에서는 pH를 7로 고정시킨 채 총 금속이온에 대한 구연산의 몰 비를 R로 정의하고 이것을 0.25, 0.5, 1, 1.5로 변화시켜 가며 전구 물질을 만들었고, 또한 R값을 고정시키고 pH를 변화시켜 가며 전구 물질을 만들었다. $\text{Li}(\text{NO}_3)$ 와 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 $\text{Li}:\text{Co}=1:1$ 몰 조성비로 정량한 후 이 금속의 질산염을 혼합하여 증류수에 녹였다. 구연산은 양이온과 구연산의 몰비에 따라 첨가하여 NO_3^- 이온과 결합하고 있는 모든 금속 이온과 충분히 결합할 수 있도록 증류수로 녹였다. 또한 NH_4OH 로 pH를 1에서 부터 7까지 변화시켜 주면서 pH에 따른 수용액을 만들었다. 이 수용액은 $60\sim 80^\circ\text{C}$ 로 대기 중에서 점성이 있는 액체가 될 때까지 교반시키면서 증발시켰다. 점성이 있는 액체는 더 이상 물이 증발되지 않으므로 진공상태에서 온도를 70°C 로 12시간 방치하여 원하고자 하는 전구 물질을 얻었다.

두 가지 방법으로 제조된 LiCoO_2 분말을 XRD로 분석하고 각 온도에서 생성된 분말 입자의 입도분포를 porosimeter (Micromeritics AutoPore II 9220)와 PSA (SK LASER MICRON SIZER 7000S)로 분석하였다. 구연산 졸-겔법의 경우 전구 물질은 TG, DTA (Rigaku Model 881M)로 분석하여 더 이상 질량 감소가 없는 온도를 찾아 LiCoO_2 물질이 생성되는 온도를 도출하였다. 구연산 졸-겔법에 의한 LiCoO_2 의 제조과정을 간단히 Fig. 1 (b)에 도시하였다.

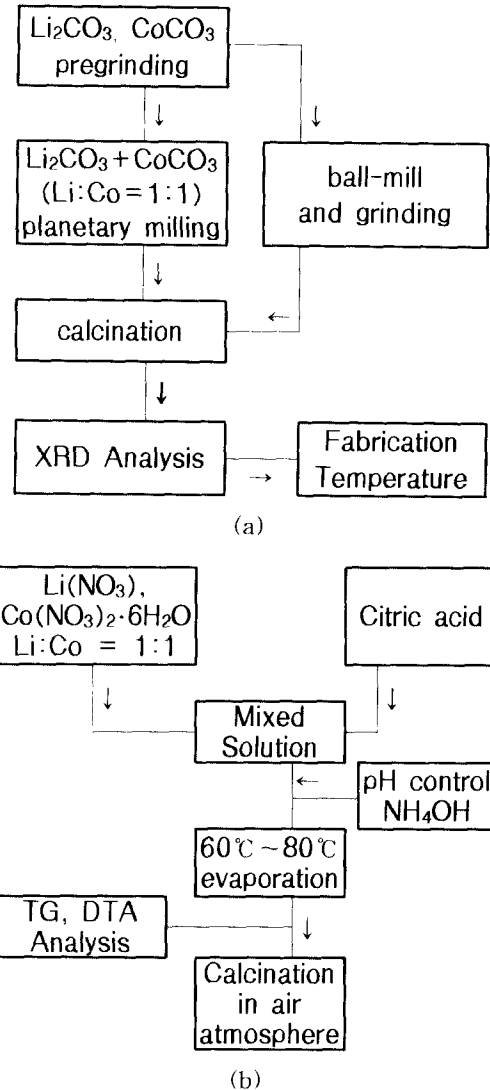


Fig. 1. The flow diagram of LiCoO_2 preparation process (a: High temperature calcination method, b: Citrate sol-gel method).

2.2 LiCoO_2 의 전기전도도 측정

전기전도도 측정용 시편은 분말제조 과정에서 제조한 LiCoO_2 분말을 막자사발에서 분쇄한 다음 원형 mold에서 15,000 psi로 압착하여 지름 1.465 cm, 두께 0.27 cm의 LiCoO_2 시편을 만들어 전기로에서 800°C , 24시간 동안 소결하여 기공이 거의 없는 시편을 제조하였다. NiO 의 경우 지름이 1.375

cm, 두께 0.21 cm의 시편을 제조하였다.

이에 대한 측정방법으로는 2-probe AC 측정법과 4-probe DC 측정법을 사용하였다. 측정 시의 단자는 silver wire를 이용하였다. 전도도 측정 시의 온도는 상온에서부터 800°C까지 50°C 간격으로 승온시켜 가면서 전도도를 측정하였다. 온도가 증가함에 따라 은선의 점점 부분이 약해지는 문제점이 발생하였으므로 알루미늄이나 판으로 전도도 측정용틀을 만들어 사용하였다. 측정은 소수점 넷째 자리까지 측정할 수 있는 multimeter (Fluke 8050A)와 2-channel recorder (YEW 3056, Yokogawa Co., Japan)를 이용하였다.

2.3 LiCoO₂의 용해도 측정

LiCoO₂의 전해질에 대한 용해도를 측정하기 위해 Fig. 2와 같은 장치를 사용하였다. 금 속의 용해도는 주로 온도에 의존하게 되므로 용융염의 온도 분포를 균일하게 유지하기 위하여 외부가 단열된 지름 15 cm, 높이 60 cm의 관형전기로의 하부 1/3 지점에 시편과 탄산염이 담긴 도가니를 넣고 도가니의 하부를 단열재로 막았다. 또한 로내에 온도 분포를 일정하게 하여주기 위하여 알루미늄 baffle을 설치하였고 상부에는 세개의 구멍을 뚫어 열전대, 시료채취용 관, 그리고 이산화탄소 기체주입을 위한 알루미늄관을 삽입하였다. 전해질은 Li₂CO₃와 K₂CO₃를 몰비로 공융염조성인 Li/K=62 : 38이 되도록 혼합하여 700°C에서 미리 녹인 후 건조시켜 사용하였다.

용해도 실험은 전해질과 시편을 도가니에 넣고, 도가니를 전기로에 넣은 후에 온도를 650°C로 올리며 산소전극 기체를 50 cc/min로 불어 넣어서 평형 농도에 도달하도록 하였다. 일반적으로 용융탄산염 연료전지용 산소전극의 조업조건은 산소와 이산화탄소 분위기인데 이 중 산소는 산소전극의 부식에 별다른 영향을 주지 않고 있으나 이산화탄소는 그 분압에 따라 전극성분의 용해도가 증가하는 것으로 알려져 있다. 그러나 LiCoO₂의 경우에는 NiO와 다른 경향을 보인다는 보고도 있으므로 본 연구에서는 이산화탄소만을 주입한 경우와 이산화탄소와 산소 두 가지를 동량 주입한 두 가지 방법을 사용

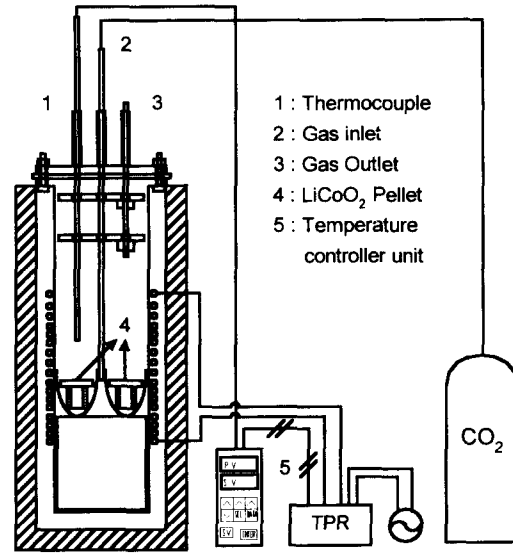


Fig. 2. The Schematic diagram of solubility test apparatus.

하였다.

시간변화에 따른 LiCoO₂의 용해도를 측정하기 위해 도가니 속에 용융된 전해질 시료를 시료채취용 알루미늄관을 통해 약 2g의 용융염을 채취한 후 용융염이 굳기 전에 알루미늄 도가니에 집어넣어 분석 시료를 준비하였으며, 이 중 0.4~0.5g 취하여 진한 질산으로 녹여 20배 희석시켜 ICP-AES (PERKIN ELMER Plasma 40)와 ICP-MASS (VG Elemental. PQ II Plus)로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 고온소성법에 의한 LiCoO₂ 제조

고온소성법으로 제조한 LiCoO₂ 분말의 하소온도 변화에 따른 XRD 분석결과는 Fig. 3에 표시하였다. 650°C에서 800°C까지 50°C간격으로 하소온도를 변화시켜 가며 하소시킨 분말을 XRD로 분석한 결과 650°C와 700°C에서는 LiCoO₂와 약간의 Co₃O₄의 혼합물의 peak가 나타났고, 온도가 증가함에 따라 Co₃O₄의 peak가 감소하여 750°C와 800°C에서는 순수한 LiCoO₂ 분말을 얻을 수 있었다. 이와 같이 750°C

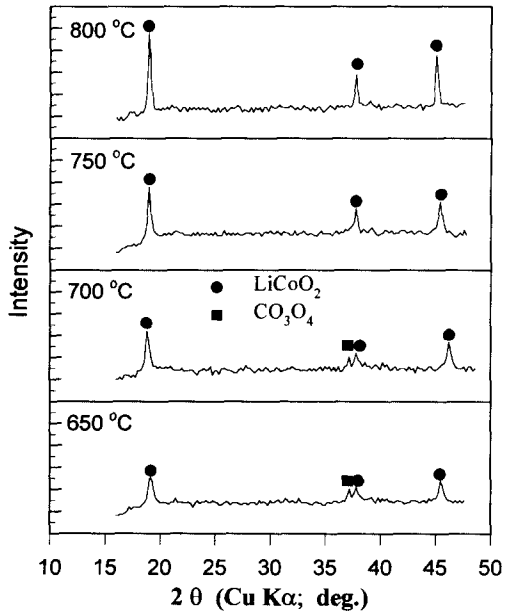


Fig. 3. XRD analysis of LiCoO₂ synthesized by high temperature calcination method.

이상에서 Co₃O₄가 감소하고 LiCoO₂가 증가하는 것은 Plomp et al. (1990)의 연구결과에서도 시사한 바와 같이 Co₃O₄의 결정이 LiCoO₂로 전이되는데 필요한 결합에너지를 얻으려면 750°C 정도의 열에너지를 필요로 하기 때문인 것으로 판단된다.

각 온도에서 생성된 분말의 기공크기를 알아보기 위하여 mercury porosimeter로 분석하고, 그 결과를 Fig. 4에 표시하였다. 또한 각 온도에서 생성된 분말의 입도를 알아보기 위하여 PSA로 분석한 결과를 Fig. 5에 표시하였다. Fig. 4의 porosimeter 분석 결과에 의하면 기공은 대체적으로 1 μm 이하의 micro pore와 수십 m에 이르는 macro pore의 두 가지 기공구조를 가지고 있으며 온도의 증가에 따라 입자와 입자간에 소결이 일어나 목성장(neck growth) 현상이 나타남에 따라 입자 사이의 미세 기공이 없어지고 그로 인하여 cumulative volume이 감소하는 것을 볼 수 있었다.

같은 온도 조건에서 생성된 분말의 PSA결과를 표시한 Table 1과 Fig. 5를 살펴보면 650°C에서 750°C까지는 평균입도가 조금씩 증가하고 800°C에서는 평균입도의 증가폭이 이전의 온도에서의 증가폭과 비교할 때 큰 것을 볼 수 있다. 이 결과는 Fig. 5의

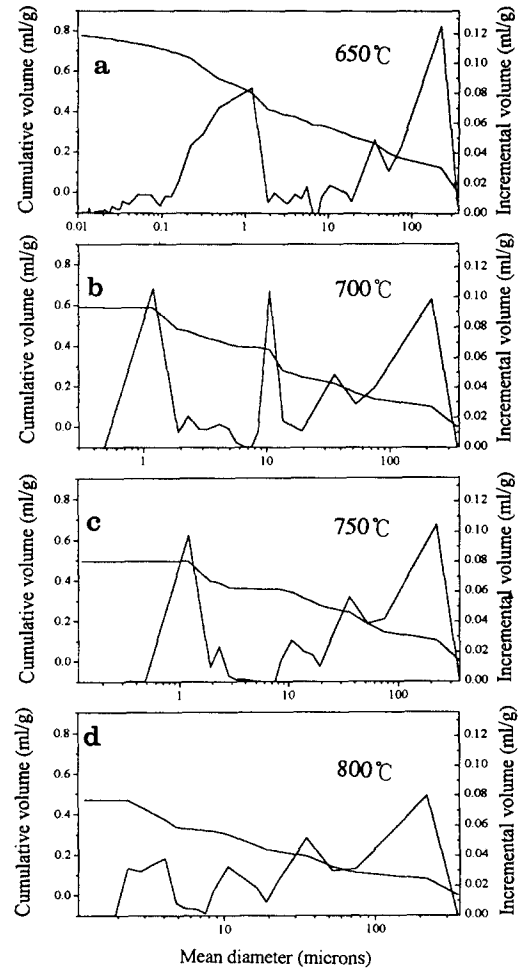


Fig. 4. The effect of temperature on the mean pore diameter by porosimeter analysis (a: 650°C, b: 700°C, c: 750°C, d: 800°C).

기공 분포와 유사한 경향을 보여 주고 있다. 일반적으로 하소온도가 낮으면 생성분말의 입도가 작기 때문에 표면적이 증가하고 이것은 전극물질의 반응 표면적이 넓기 때문에 전극성능면에서 유리하다. 하지만 Fig. 3에서 보면 650°C에서는 순수한 LiCoO₂의 생성이 Co₃O₄에 의하여 저해 받으므로 Co₃O₄의 생성이 전극성능에 미치는 영향을 고려해야 한다. 따라서 Fig. 3의 XRD 결과와 Fig. 4, Fig. 5의 결과를 놓고 볼 때 최적의 하소 온도는 균일한 LiCoO₂가 생성되는 가장 낮은 온도인 700°C에서 750°C 사이에 존재할 것으로 보인다.

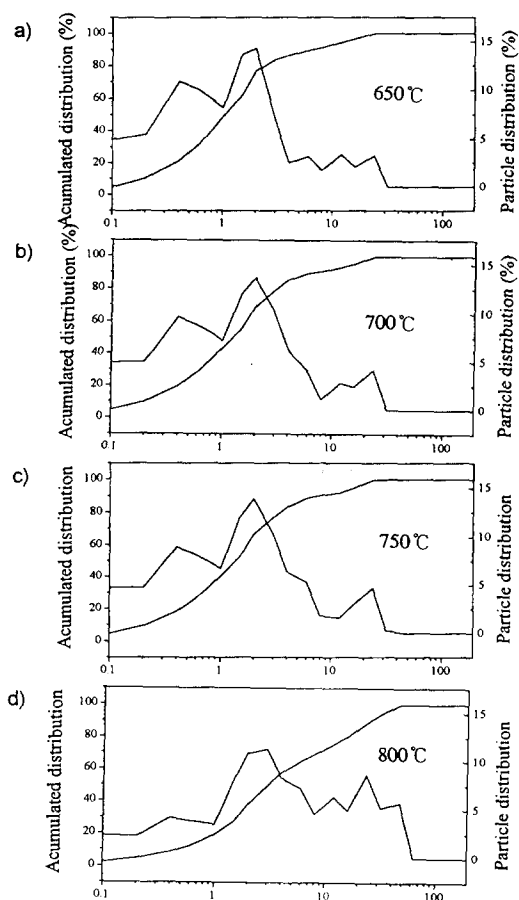


Fig. 5. Particle size distribution of LiCoO₂ synthesized by high temperature calcination method (a: 650°C, b: 700°C, c: 750°C, d: 800°C).

Table 1. LiCoO₂ property with increase of calcination temperature

Temperature (°C)	Particle density (g/ml)	Average particle diameter (μm)
650	1.79	1.0
700	1.89	1.3
750	1.51	1.4
800	1.78	3.1

3.2 구연산 졸-겔법에 의한 LiCoO₂ 제조

구연산 졸-겔 법에서 구연산의 역할은 금속이온과 결합하는 킬레이트의 역할과 하소할 때 연소열을 제공하여 하소 온도를 상승시키는 역할을 한

다. 하소할 동안 온도가 너무 높으면 입자가 거칠어지고 neck growth 현상이 일어나므로 킬레이트제로 너무 많은 양의 유기물질을 넣어 주는 것은 오히려 역효과를 보여지게 된다.

본 연구에서는 구연산의 몰 비에 대한 금속이온의 총 몰수의 합의 비를 R값으로 정의하였다. 제조과정에서 만든 초기 질산염-구연산 혼합용액의 경우, R값을 변화시킨 결과 R값이 0.25인 경우 선구물질이 부분적으로 분리가 일어나 균일한 상이라 할 수 없었고, R값이 1, 1.5일 경우 완전한 분리가 일어나 겔보기에도 균일상이라고 말할 수 없었다. R값이 0.5일 경우 선구물질에 색의 분리가 없이 균일했고 선구물질의 다른 부분을 취하여 IR분석을 통하여 상이 균일함을 확인하였다. 이 실험 결과를 바탕으로 금속이온과 결합하는 구연산의 양을 0.5에서 약간 초과한 값인 R값을 0.6으로 잡고 pH의 변화(1~7)에 따른 LiCoO₂ 분말의 생성에 관한 특성을 살펴보았다.

하소 온도에 따른 IR 분석 결과는 Fig. 6에 나타내었다. 그리고 구연산법으로 제조한 LiCoO₂ 분말의 pH에 따른 XRD 분석결과는 Fig. 7에 표시하였다. Fig. 6의 결과에 따르면 선구물질 상태에서 이온화된 질산기와 카르복실기가 존재하다가 하소 온도가 상승함에 따라 이 유기물질 성분들이 없어지고 445g에서는 LiCoO₂가 생성되는 것을 볼 수 있었다. 이러한 결과는 Fig. 7 (a)의 XRD결과에서도 확인할 수 있었다. pH 1에서는 순수한 LiCoO₂가 생성되었고 pH 2에서는 LiCoO₂와 Co₂O₄의 peak가 나타났다. 또한 Fig. 7 (b)에서는 R값을 0.6으로 고정시킨 상태에서 pH를 3과 5로 변화시키고 XRD분석을 한 결과를 보여주고 있다. 이 결과에 따르면 이 영역의 pH에서는 순수한 LiCoO₂가 생성되지 않았음을 알 수 있다. 또한 pH 7, R=1의 조건에서 하소온도에 따라 XRD분석을 한 결과 650°C에서도 Co₂O₄의 잔여 상이 남아 있음을 알 수 있었다. 위의 실험결과에 의하면 pH가 강산성 영역이 아닐 때에도 분말은 생성되나 이 조건에서는 Co₂O₄와 Co₂O₃등이 생성되고 순수한 LiCoO₂를 얻기 위해서는 분말의 하소온도가 상당히 증가하였다. 그러므로 구연산 졸-겔법에서는 안정한 pH영역과 R값을 잡아 주는 것이 중요함을 알 수 있으며, 본 실험

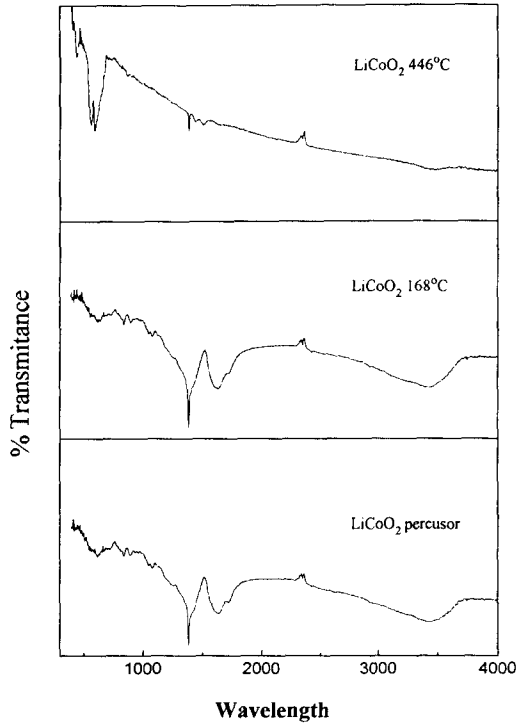


Fig. 6. IR analysis of LiCoO₂ material at various calcination temperature.

의 결과로 pH는 1~2, R은 0.5~0.6의 영역에서 안정한 LiCoO₂를 얻을 수 있었다.

3.3 고온소성법과 구연산 졸-겔법의 비교

고온소성법과 구연산 졸-겔법으로 제조된 분말의 입도를 비교한 Fig. 5와 Fig. 8의 결과를 살펴보면 고온소성법에서 제조된 분말은 입도가 균일하지 않고 입자가 거친 것을 볼 수 있다. 하지만 구연산 졸-겔 법으로 제조된 분말은 입도가 작고 균일하여 전극 제조용으로 적합한 것을 볼 수 있었다. 고온소성법에서 제조한 분말의 경우 입도의 분포가 주로 1 μm 이상에서 주로 존재하였고 구연산 졸-겔법의 경우 주로 1 μm이하에서 분말의 입도가 존재하는 것을 볼 수 있었다. 하지만 Bergman et al. (1993)에 의하면 입자의 모양이나 일정 영역에서의 입도의 다양한 분포를 가지고 단위전지 실험을 한 결과, 전극성능에는 그다지 악영향을 끼치지

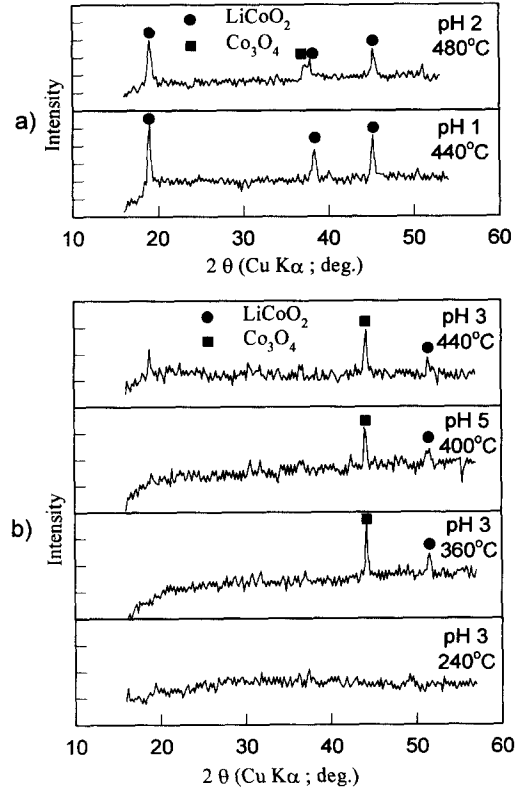


Fig. 7. XRD analysis of LiCoO₂ synthesized by citrate sol-gel method (a: pH 1 and pH 1.96, b: pH 3 and pH 5).

않는다고 하였다. 그러므로 분말의 모양이나 입도의 넓은 분포에 대해서는 더 많은 연구가 필요할 것으로 보여진다.

3.4 전기전도도 특성

전기전도도는 전지조업 시의 IR손실에 영향을 주므로 전지성능에 직접적인 영향을 끼친다. 그러므로 전지조업 조건하에서 높은 전기전도도를 가지는 것이 중요하다. 일반적으로 온도에 따른 전기전도도를 살펴보면 금속의 경우 온도가 증가함에 따라 전도도는 감소하고 반도체일 경우 전도도는 온도의 증가에 따라 증가한다. 온도의 증가에 따른 전기전도도를 표시한 Fig. 9를 살펴보면 LiCoO₂는 온도가 증가함에 따라 전도도가 증가하는 것을 볼 수 있다. 상대적인 비교를 위하여 같은 조건으로 실험한 NiO의 결과와 같이 살펴보면 조업온도인

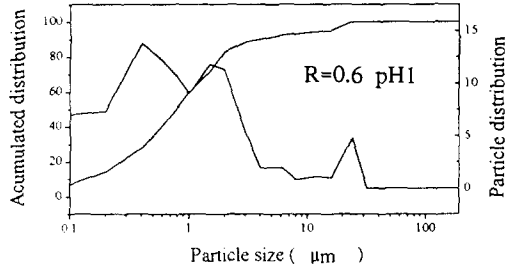


Fig. 8. Particle size distribution of LiCoO₂ synthesized by citrate sol-gel method.

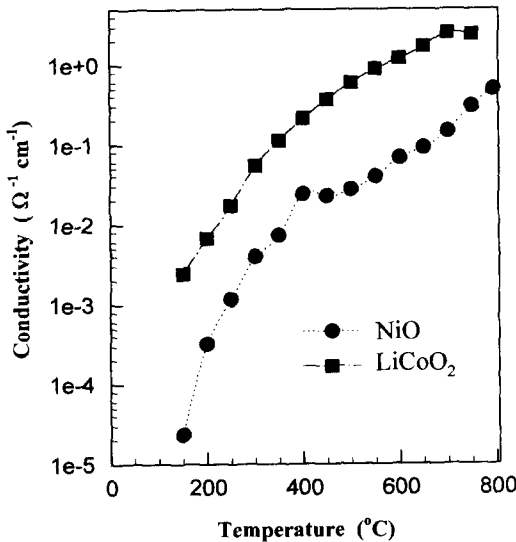


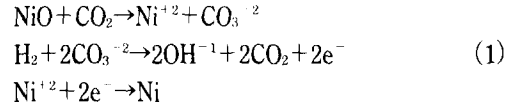
Fig. 9. The electric conductivity vs. temperature of NiO and LiCoO₂.

650°C에서 LiCoO₂의 전기전도도가 약 1.7 Ω⁻¹cm⁻¹로 NiO의 전기전도도 0.1 Ω⁻¹cm⁻¹보다 큰 것을 알 수 있었다. 또한 온도에 따른 전도도를 비교해 볼 때 전기전도도는 LiCoO₂의 경우 모든 온도 범위에서 NiO에 비하여 높으며 650°C에서 10배 정도 큰 값을 보여주고 있어 대체전극물질로 높은 가능성을 보여주고 있었다.

3.5 용해도 특성

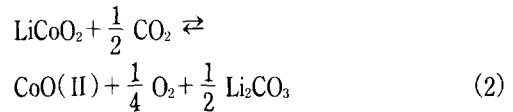
현재 용융탄산염 연료전지용 산소전극으로 사용되고 있는 NiO의 용해도에 관하여는 여러 연구자들 (Ota et al., 1992; Lim, 1994; Doyon, 1987; Baumgartner, 1986)에 의하여 많은 연구가 진행되어 왔다. 이미 발표된 논문에 의하면 NiO는 산소전극

분위기하에서 전해질에 용해되어 Ni₂%이 되고 연료전극 측에서 Ni로 환원된다. 이 반응은 아래의 식 (1)과 같다.



위 반응식에서 NiO의 용해는 용융탄산염 연료전지의 산소전극으로 공급되는 이산화탄소와 산소 중에서 이산화탄소의 분압에 큰 영향을 받는 것을 알 수 있다.

한편 Veldhuis et al. (1991)의 연구결과를 기초로 산소와 이산화탄소의 영향을 고려해 보면 LiCoO₂의 용해도는 p[CO₂]^{1/2}, p[O₂]^{1/4}에 의존하게 되고 이를 바탕으로 용해기구를 식 (2)와 같이 생각할 수 있다.



이 반응식을 근거로 LiCoO₂의 용해과정은 이산화탄소 기체의 존재 하에서 LiCoO₂ 전극이 용해되어 CoO(II)로 석출된다고 볼 수 있다. 그러나 동시에 공급되는 산소의 분압에 따라 다시 역반응이 일어나 용해현상을 억제하는 효과가 나타난다. 또한 식 (2)에서 보면 LiCoO₂는 산소의 분압에도 영향을 받는 것으로 생각된다. 하지만 아직까지 LiCoO₂의 용해도에 대해서 연구한 결과는 Veldhuis et al. (1991) 이외에는 선행 연구가 거의 없다. 그리고 식 (2)의 반응기구는 아직까지 확인되지 않고 있으므로 LiCoO₂의 용해도는 실험을 통하여 확인할 필요가 있다.

Fig. 10은 시간 경과에 따른 LiCoO₂와 NiO의 전해질에 대한 용해도를 측정하여 표시한 것이다. LiCoO₂의 경우 이산화탄소만 주입한 경우와 이산화탄소와 산소를 같이 주입한 경우 두 가지를 표시하였다. Ota et al. (1992)가 보고한 NiO의 용해도 실험 결과에서 보면 동일 조건에서 평형 용해도가 대략 8~10 ppm이었고 본 실험의 결과에서도 200 시간 이후의 용해도는 증가하지 않았으므로 그림

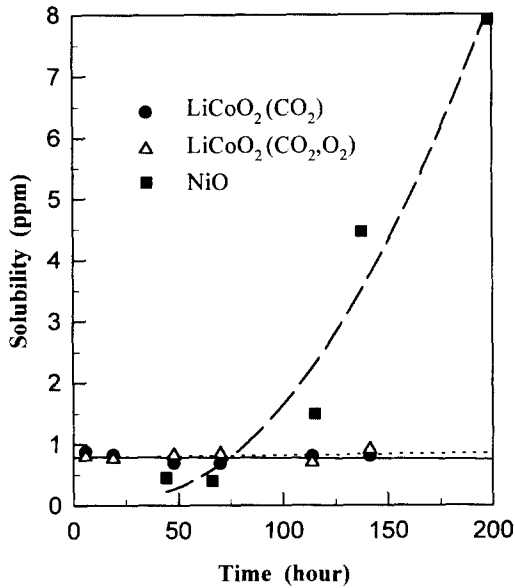


Fig. 10. The solubility in molten carbonate salt (Li: K=62 : 38, 650°C).

에서는 200시간까지의 결과를 표시하였다.

NiO 또는 기타 산소전극재질의 용해도에 대한 선행연구결과 (Ha, 1993; Ota et al., 1992)를 살펴보면 NiO의 경우 이산화탄소 존재하에서 용해도는 온도에 따라 7~20 ppm이고 기타 재질 (Baumgartner, 1986; Ota et al., 1992)의 경우 NiO보다 높은 용해도를 보이고 있었다.

그러나 Fig. 10에서 보면 LiCoO₂의 경우에 NiO와 비교하여 용해도가 상당히 낮은 것을 볼 수 있었다. LiCoO₂의 경우에는 실험시간의 영향을 받지않고 0.6 ppm에서 1 ppm 사이의 일정한 용해도를 유지하였다. 그리고 NiO의 경우에는 50시간에서 0.5 ppm, 110시간에서 1.5 ppm, 135시간에서 4.5 ppm 그리고 200시간에서 8 ppm으로 시간에 따라서 증가하는 경향을 보였다. 따라서 용융탄산염 연료전지의 조업조건 (상압, 650°C)에서 전극의 용해도 문제를 고려할 때, LiCoO₂가 NiO에 비하여 월등히 우수한 성능을 보여주었다.

기체의 종류 (이산화탄소, 산소) 및 조성에 대한 영향은 본 연구의 실험조건에서 LiCoO₂의 용해도가 분석한계에 가까운 낮은 용해도를 보이고 있으므로 조건에 따른 특성을 구분하기 어려웠다. 따라서 가압상태 등의 여러조건에 대한 연구가 앞으

로 진행되어야 할 것이다.

4. 결 론

현재 사용되고 있는 용융탄산염용 연료전지는 산소전극의 용해 현상으로 인한 연료전지의 성능 저하와 수명 단축의 문제점이 있다. 이를 해결하기 위해서 대체산소전극 물질인 LiCoO₂를 선정하여 고온소성법과 구연산 졸-겔법으로 LiCoO₂ 분말을 제조하기 위해 이 물질의 제조방법에 따른 물성실험을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 고온소성법으로 LiCoO₂를 제조할 경우, 조업 온도 750°C에서 입경 1~1.3 μm의 순수한 LiCoO₂ 분말을 얻을 수 있었다. 구연산 졸-겔법으로 LiCoO₂ 분말을 제조할 경우 구연산과 총 금속이온의 비가 0.5~0.6일 때 균일한 졸-겔 상을 얻을 수 있었으며 pH 1~2일 때 입경 0.8 μm 정도의 LiCoO₂ 분말을 얻을 수 있었다. 두 가지 방법에 의해서 제조된 분말을 비교해 본 결과 구연산 졸-겔법이 좀더 낮은 온도에서 비표면적이 넓고 입자직경이 작은 LiCoO₂분말을 얻을 수 있어 전극용 분말제조에 유리한 것으로 판단되었다.

2. LiCoO₂ 전극의 전도도는 650°C에서 1.7 Ω⁻¹ cm⁻¹였고 NiO전극과 비교하여 약 10배 정도 큰 값을 보였다.

3. LiCoO₂전극의 용해도는 이산화탄소/산소 존재하에서 0.6 내지 1 ppm으로 시간에 따라 0.5~8 ppm의 용해도를 나타낸 NiO와 비교하여 매우 낮은 용해도를 나타내었다. 따라서 LiCoO₂ 전극은 용융탄산염 연료전지의 대체전극으로 충분한 가능성을 보여주었다.

참 고 문 헌

Appleby A. J. and F.R. Foulkes, 1989, Fuel Cell Handbook, Van Nostrand Reinhold, NEW YORK, USA, 767 pp.
Baumgartner C. E., 1986, Solubilities and Trans-

- port of NiO Cathodes in MCFC, *J. Am. Ceram. Soc.*, 69 (2), 162~169.
- Bergman B., C. Lagergren and A. Lundblad, 1993, The Electrochemical Society Annual Meeting, PV93-3, Pennington, USA, 342 pp.
- Doyon J. D., T.Gilbert, G.Davis and L.Petsch, 1987, NiO Solubility in Mixed Alkali/Alkaline Earth Carbonates, *J. Electrochem. Soc.* 134 (12), 3035~3038.
- Ha Mi-Ae, 1993, MS. Thesis, Korea University, Seoul, Korea, 45 pp.
- Lim J. H., 1994, The Studies on the Perovskite Cathode for the MCFC, Ph. D. Thesis, Korea University, Seoul, Korea, 176 pp.
- Ota K., S.Asano, S.Kato and H.Yoshitake and N. Kamiya, 1992, Influence of Iron Oxide Addition on Solubility of Nickel Oxide in Molten Carbonate, *Denki Kagaku*, 60 (2), 112~116.
- Plomp L., E.F.Sitters, J.P.P.Huijsmans and S.B.van der Molenin, 1990, Molten Carbonate Fuel Cell Technology, The Electrochemical Society Annual Meeting, Pennington, PV90-16, USA, 247 pp.
- Plomp L., E.F.Sitters, C.Vessies, and F.C.Eckes, 1991, *J. Electrochem. Soc.*, 138 (2), 629~635.
- Veldhuis J.B.J., F.C.Eckes and L.Plomp, 1991, The dissolution properties of LiCoO₂ in molten 62 : 38 mol% Li : K carbonate, *J. Electrochem. Soc.*, 138 (1), 29~34.