

## 코발트와 나이오븀이 코팅된 NiO 용융탄산염 연료전지 양극물질 특성 연구

최희선 · 이철우<sup>†,\*</sup> · 김 건\*

고려대학교 이과대학 화학과, <sup>†</sup>성신여자대학교 자연과학대학 화학과

(2010년 7월 30일 접수: 2010년 8월 30일 채택)

### Characterization of (Co/Nb)-coated NiO as a Cathode Material for Molten Carbonate Fuel Cells

Hee Seon Choi, Cheol-Woo Yi<sup>†,\*</sup>, and Keon Kim\*

Department of Chemistry, Korea University, Seoul 136-701, Korea

<sup>†</sup>Department of Chemistry, Sungshin Women's University, Seoul 136-742, Korea

(Received July 30, 2010 : Accepted August 30, 2010)

#### 초 록

용융탄산염 연료전지(MCFC)의 양극으로 사용되는 NiO는 650°C의 용융탄산염과 산소 분위기 조건에서 안정하고 높은 전기 전도도를 가지는 장점이 있다. 그러나, 장시간 운전 시 양극에서 전해질로의 Ni dissolution은 전지 내부의 단락을 초래하여 전지의 수명을 단축시킨다. 본 연구에서는 대체 전극물질로서 코발트와 나이오븀을 코팅시킨 NiO 전극을 제조하였으며, 이렇게 제조된 전극은 기존 NiO전극과 비교하여 낮은 Ni dissolution과 안정되고 우수한 전기화학 성능을 보임을 확인하였다.

**Abstract:** NiO is commonly used as the cathode for the molten carbonate fuel cell due to its stability and high electrical conductivity in molten carbonates and oxygen atmosphere. However, long-term operation of MCFC has a serious problem which is the degradation of cathode material, the so-called Ni dissolution. In the present study, we have attempted to synthesize a new alternative cathode material as Co/Nb-coated NiO cathode. The results obtained in this study suggest that the Co/Nb-coated NiO cathode can be utilized as having lower dissolution and higher cell performance than those of the pure NiO cathode.

**Keyword:** MCFC, Cathode, Ni dissolution

#### 1. 서 론

용융탄산염 연료전지 (Molten carbonate fuel cell: MCFC)는 전기화학반응을 통하여 연료의 화학에너지를 전기에너지로 전환시키는 효율적인 에너지 변환장치로써<sup>1-2)</sup> 전해질로 용융탄산염을 사용하기 때문에 용융 탄산

염이 충분한 이온 전도도를 갖는 고온 (650°C)에서 운용되며, 이러한 고온의 작동온도 때문에 여러 가지 장점을 가지고 있다. 즉, 높은 온도에서의 연료전지의 운용은 화학 반응속도의 증가로 귀금속 촉매를 사용하지 않고 충분한 전기화학적 활성을 얻을 수 있을 뿐만 아니라 CO 등 분순물이 포함된 연료도 정제과정 없이 직접사용이 가능하다. 그러나, 운용조건이 650°C의 고온, 고압 상태이며 강한 부식성을 가지는 탄산염 전해질을 사용함으로 내구성 있는 재료의 개발이 요구되고 있을 뿐만 아니라 양극

\*E-mail: kkim@korea.ac.kr(Keon Kim)  
cheolwoo@sungshin.ac.kr(Cheol-Woo Yi)

(cathode) 으로 사용되는 NiO전극의 dissolution에 의한 전지수명의 감소가 여전히 해결해야 할 중요한 문제로 남아있기 때문에 그 대책으로 다양한 기능성 물질을 사용한 대체 양극의 개발이 요구되고 있다.<sup>3)</sup>

현재 MCFC의 양극으로 널리 사용되는 NiO는 용융탄산염과 산소 분위기 조건에서 비교적 안정하고 높은 전기전도도를 가지는 장점이 있지만 양극에서 전해질로의 Ni dissolution은 가장 큰 문제점으로 부각되고 있다.<sup>2)</sup> Dissolution되어진 Ni<sup>2+</sup> 이온은 anode에서 수소가스와 반응하여 금속 Ni로 환원이 되어 결국 전지의 단락을 초래함으로 전지의 수명을 단축시키게 된다.<sup>2)</sup> 따라서, 용융탄산염에 안정한 물질에 대한 연구가 진행 된 바 있다. LiFeO<sub>2</sub>, LiCoO<sub>2</sub>, LiCoO<sub>2</sub>-LiFeO<sub>2</sub>-NiO 등 다양한 종류의 물질<sup>4,12)</sup>들이 양극의 퇴화를 막기 위해 연구가 되어 용융탄산염에서 향상된 안정성을 나타내었지만, 낮은 전기 전도도 및 높은 가격 등 여전히 부가적인 문제를 보였으며, 최근에는 기존 NiO 전극의 bulk 성질을 유지하면서 표면을 안정하게 하는 표면개질 방법이 주목 받고 있다.

본 연구에서는 Pechini법과 테이프 캐스팅 방법을 통하여 여러 가지 조성의 코발트와 나이오븀을 코팅 시킨 NiO전극을 제조하였다. 코발트가 코팅된 NiO전극의 경우 Ni dissolution이 감소되고 전기화학 성능도 기존의 물질과 유사한 성능을 갖는다는 것이 보고되어 있다.<sup>13-15)</sup> 최근 연구결과에 따르면 Ni/Nb alloy의 경우 Ni의 dissolution 저감과 높은 polarization performance 및 교환전류밀도를 가지며 촉매역할을 한다고 알려졌다.<sup>16-17)</sup> 따라서, 본 연구에서는 코발트가 코팅된 NiO전극에 나이오븀의 적절한 첨가로 코발트와 나이오븀의 시너지 효과에 의한 전해질 내의 Ni의 dissolution 감소 및 산소촉매로 MCFC 성능을 향상 시키고자 하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 코발트와 나이오븀이 코팅된 니켈 분말 및 전극 제조

코발트와 나이오븀이 코팅된 니켈 분말은 시트르산을 이용하여 Pechini 방법으로 제조하였다. Cobalt(II) acetate tetrahydrate (98%, Aldrich)는 증류수에, niobium (V) chloride (99%, Aldrich)는 산에 용해시킨 후 혼합하여 citric acid (99.5%, Aldrich)와 ethylene glycol (99.0%, DAEJUNG) 을 첨가한 후, 용액의 pH가 8이 될 때까지 ammonia water (25.0-28.0%, DAEJUNG)를 첨가하였다. 이 용액에 니켈 분말 (particle size = 2.2-2.8 μm, Inco nickel 255)을 넣은 후, 70-80°C에서 stirring 시키면서 겔화 시켰다. 합성 된 겔 출발물질을 공기 분위기로 500°C에서 10시간 동안 calcination하여 코발트와 나이오븀이 코팅된 니켈 분말을 얻었다. 또한, 코발트와 나이오븀이

코팅된 NiO전극은 일반적인 테이프 캐스팅 방법으로 제조하였다. 코팅된 니켈분말을 결합제 (polyvinyl butyral: B72, Monsanto), 가소제 (dibutyl phthalate, Junsei Co., Japan), 소포제 (D354, KIST), 에탄올과 톨루엔으로 구성된 용매 (ethanol: toluene = 7:3 wt%, Junsei Co., Japan)와 분산제 (BYK 100, KIST)로 구성된 슬러리에 첨가하여 5시간 동안 볼밀링 하였다. 볼밀링 한 슬러리는 탈포한 후 double doctor blade를 이용하여 그린 시트를 얻었다. 이와 같이 제조된 그린 시트를 환원 분위기(Ar:H<sub>2</sub>=70:30%)에서 소결 처리하여 코발트와 나이오븀이 코팅된 Ni전극을 제조하였다.

### 2.2. 전극물질 및 전극 특성 평가

분말시료 제조시 열처리 온도를 결정하기 위해 합성된 출발물질 가지고 thermo-gravimetric analysis (TGA, Mettler Toledo TA50)를 수행하였다. 제조된 분말 시료와 전극의 형상은 field emission-scanning electron microscopy (FE-SEM, Hitachi S-4300)을 이용하여 관찰하였고, 각 금속원소의 distribution은 SEM과 연동된 energy dispersive spectroscopy (EDS, Horiba EX-200)를 통하여 관찰하였다. 또한 분말시료 및 전극의 구조는 X-ray diffraction (XRD, Rigaku DMAX-III diffractometer)를 이용하여 분석하였고 전극의 기공크기 분포는 Mercury porosimetry (Micrometric 9220)를 이용하여 측정하였다. MCFC 운용조건에서 제조된 시료의 거동을 알아보기 위해 참고문헌상에 발표된 실험장치와 방법을 적용하여 lithiation test와 용해도 측정을 실시하였다.<sup>13,15,18)</sup> 용해도 측정은 제조된 시료를 실제 운용조건인 650°C의 용융탄산염 ((Li/K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Li/K = 62/38 mol%)) 및 CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> = 67:33%의 가스조건에서 진행하였다. 일정 시간 후 알루미늄 튜브를 이용하여 시료를 채취하고, 얻어진 시료들은 질산에 녹인 후 희석하여 inductively coupled plasma-mass spectroscopy (ICP-MS, Elan DRC II, Perkin Elmer)를 통해 채취한 시료에 존재하는 니켈의 농도를 분석하였다. 또한, 용융탄산염에서 시료의 상변화를 알아보기 위해 제조된 전극을 용해도 실험과 동일한 조건하에서 유지하고, 일정시간 후 시료를 채취한 후 탄산염을 아세트산을 이용하여 제거하고 증류수로 세척하였다. XRD를 통해 구조를 분석하였으며, lithiation에 대한 정밀한 자료 분석을 위해 소량의 니켈 분말을 내부표준물질 (internal standard)을 첨가하여 분석하였다. 제조된 물질의 전기화학적 특성을 알아보기 위하여 임피던스 (IM6, ZAHNER elektrik)를 측정하여 통해 순수한 니켈과 코발트와 나이오븀이 코팅된 니켈 두 물질을 비교하였다. 실험조건은 650°C, (Li<sub>0.62</sub>K<sub>0.38</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>에서 200시간 후 실시하였으며 가스는 CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> = 67:33%을 사용하였고 측정에 사용된 주파수 범위는 10 mHz-100 kHz이며 교류전압의

진폭은 5 mV이었다. 전극은 cold-pressing 하여 pellet 형태로 제조하였으며, 동일한 두 개의 전극을 이용하여 한쪽은 표준전극 및 상대 전극 다른 한쪽은 실험전극으로 사용하였다.

제조된 전극물질의 성능을 평가하기 위해 650°C에서 단위전지 실험을 진행하였으며, 300시간 동안 open-circuit voltage (OCV)와 전류밀도 150 mA/cm<sup>2</sup>에서의 closed-circuit voltage (CCV)를 측정하였다. 단위전지 구성은 porous Ni-10 wt% Cr (Twin Energy, Korea)를 음극 (anode)으로 사용하였고, Li/K carbonate (Twin Energy, Korea)와 porous  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> (Twin Energy, Korea) 그린시트를 전해질과 매트릭스로 사용하였다. 연료가스로는 80% 수소와 20% 이산화탄소 혼합가스를 수증기와 함께 공급해 주었으며 산화가스로는 67% 이산화탄소와 33% 산소 혼합가스를 공급해 주었다. 이와는 별도로 cathode 반응인 산소환원반응(oxygen reduction reaction)에서 나이오븀 첨가로 인한 산소축매 활성을 살펴보기 위하여 단위전지 실험과 동시에 200시간 후 cathode 가스조건인 CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>=67/33%에서 이산화탄소 유량은 고정 시킨 후, 산소 유량 변화 (CO<sub>2</sub>:O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>=160:100:0, 160:80:0, 160:60:20, 160:40:40, 160:20:60 cc/min)에 따른 전극의 CCV를 측정하였다. 이 때 산소 유량 감소분과 동일한 양의 질소를 공급함으로써 전체 압력을 일정하게 유지하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 물리화학적 특성 연구

Fig. 1은 합성된 겔 출발물질의 TGA 분석 결과이다. 주요 무게 감소가 나타나는 구간은 20-250°C와 250-350°C, 그리고 400-450°C 세 곳이었다. 첫 번째 구간 (20-250°C)은 물과 에틸렌 글라이콜이 제거되는 구간, 두 번째 구간 (250-350°C)은 시트르산과 아세트산 이온이 제거되는

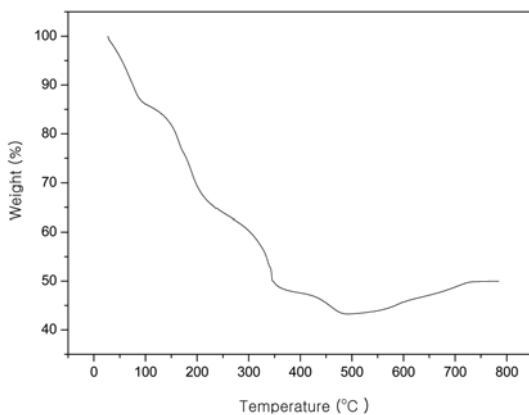


Fig. 1. TGA data of gel precursor for modified Ni powder.

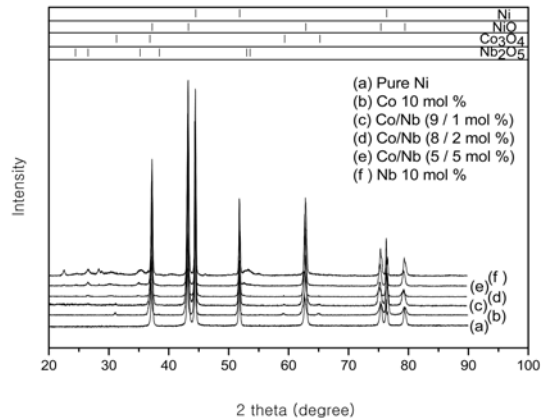


Fig. 2. XRD patterns of pure Ni and modified Ni powder with different mole fractions after calcination at 500°C.

구간이며, 세 번째 구간 (400-500°C)은 클로라이드 이온이 제거되는 구간이다.<sup>19-21)</sup> 또한, 500°C 이상에서는 무게가 서서히 증가하는 것으로 보아 니켈 표면에서 일부 산화반응이 진행되는 것을 알 수 있다. 따라서, 용매와 유기물질들을 제거하기 위한 열처리 조건을 500°C로 결정하였다.

Fig. 2는 다양한 비율의 코발트와 나이오븀이 코팅된 분말 시료를 500°C에서 열처리 후 얻어진 XRD 결과이다. 합성된 시료들은 전체적으로 Ni과 NiO가 주 phase를 이루고 있으며, 500°C의 열처리 결과로 인하여 순수한 Ni의 경우 일부가 NiO로 변환되었음을 볼 수 있다. 코발트를 코팅한 분말시료의 경우 Ni와 NiO 외에 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> peak 이 나타나며, 코발트와 나이오븀을 코팅된 시료의 경우 Ni와 NiO 외에 미량의 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>등 이 존재하였으며, 코발트 양이 감소함에 따라 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 peak 세기가 감소하였고, 나이오븀의 양이 증가함에 따라 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 peak 세기가 증가하였다. 따라서, 첨가한 코발트와 나이오븀은 니켈입자의 표면에 산화된 형태로 독립된 도메인을 형성한 것으로 보인다. Fig. 3은 500°C에서 10시간 열처리한 코발트와 나이오븀이 코팅된 니켈 분말의 SEM 결과이다. 순수한 Ni의 경우 매끈한 표면을 보이지만 코발트와 나이오븀을 첨가한 니켈분말은 표면에 작은 입자들이 코팅된 것을 볼 수 있으며, 니켈 분말의 크기는 큰 변화가 없었다. 이는 XRD 에서 보인 바와 같이 독립된 도메인을 형성한 코발트와 나이오븀 산화물이 니켈분말의 표면에 코팅되어 있음을 의미한다. Fig. 3(e)와 (f)에 제시한 Co/Nb (9/1 mol%)이 코팅된 Ni분말의 EDS mapping 결과는 SEM과 XRD 결과와 마찬가지로 코발트와 나이오븀이 니켈 표면에 존재하고 있음을 보여준다. 따라서, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>와 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>형태의 작은 입자가 니켈 분말 표면에 코팅된 분말 이 제조되었음을 확인하였다. 합성한 코발트와 나이오븀을

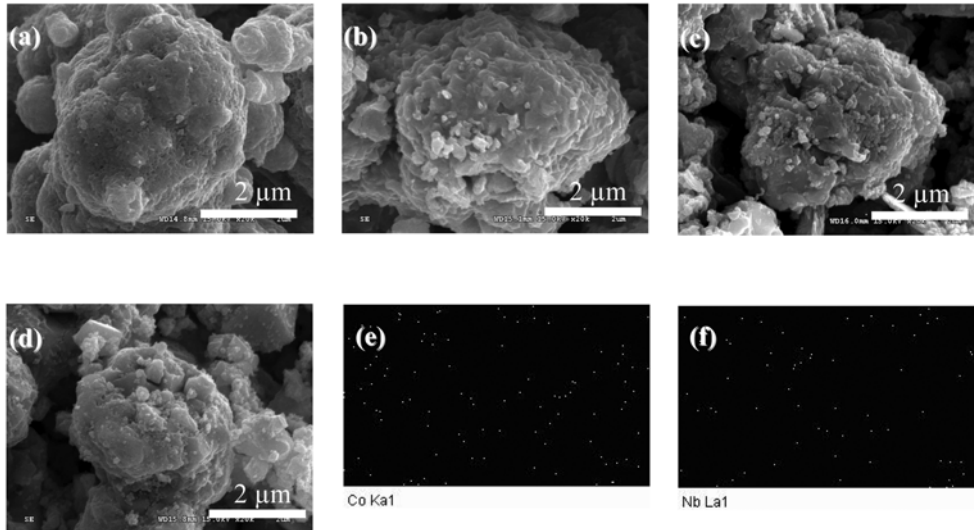


Fig. 3. SEM images of pure Ni and modified Ni powder obtained from calcination at 500°C. (a) pure Ni powder, (b) Co 10 mol%-coated Ni powder, (c) Nb 10 mol%-coated Ni powder, (d) Co/Nb (9/1 mol%)-coated Ni powder, (e) Co mapping for (d), and (f) Nb mapping for (d).

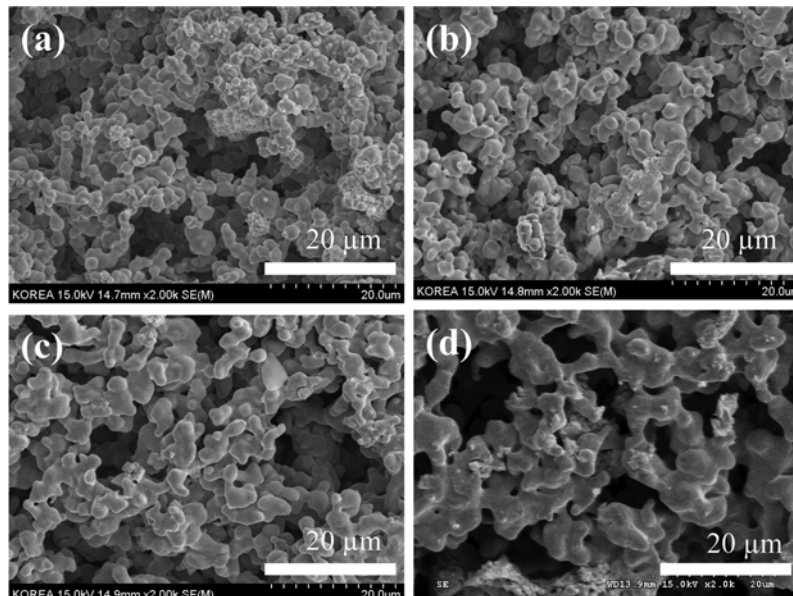


Fig. 4. SEM images of pure Ni and modified Ni cathode obtained after sintering under reduction atmosphere. (a) pure Ni cathode, (b) Co 10 mol%-coated Ni cathode, (c) Nb 10 mol%-coated Ni cathode, and (d) Co/Nb (9/1 mol%)-coated Ni cathode.

코팅한 니켈분말로 전극을 제조한 후 SEM을 이용하여 전극의 입자 형상을 관찰하였다. Fig. 4는 순수한 니켈로 이루어진 전극과 코발트와 나이오븀이 코팅된 니켈 전극의 SEM 사진이다. 그림에서 보이는 바와 같이 코팅된 니켈 전극은 순수한 니켈 전극과 유사한 다공성의 구조를 가졌

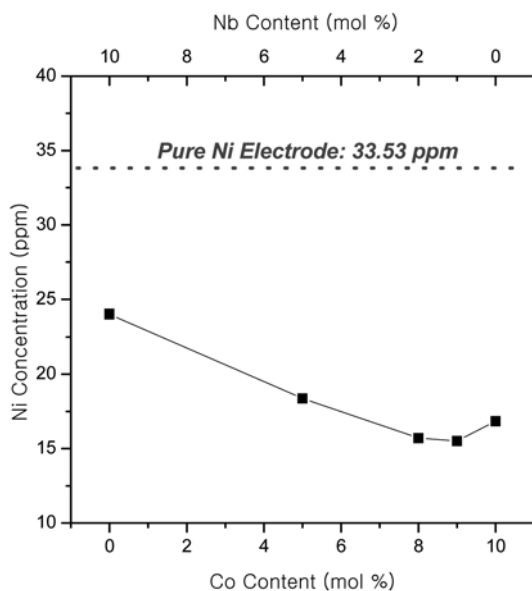
다. 니켈 전극과 코팅된 전극의 기공 크기 분포는 mercury porosimeter로 측정하였고, 그 결과는 Table 1에 나타내었다. 코팅된 전극의 기공크기 및 기공도는 순수한 니켈 전극과 비교할 때 7-10% 감소된 것으로 나타났으며, 첨가된 Nb의 양이 증가함에 따라 기공의 크기 및 기공도가 감소

**Table 1. Pore size and porosity of pure Ni and the modified Ni cathode**

Cathode	Pure Ni	Co/Nb (9/1 mol%)	Co/Nb (5/5 mol%)
Pore size	~7.46 μm	~6.85 μm	~6.73 μm
Porosity	74.9%	69.6%	66.8%

하는 것을 볼 수 있다. 용융탄산염 연료전지의 전극반응은 전극, 전해질, 반응물의 고체, 액체, 기체의 삼상계면(triple phase boundary)에서 이루어지기 때문에 다공성은 전해질의 함침과 가스통로를 위한 중요한 조건으로서 전기화학적 성능에 큰 영향을 끼치며, 일반적으로 안정한 전기화학적 성능을 갖기 위해서 cathode의 조건은 6-10 μm의 기공크기와 60-80% 기공율을 가져야 한다.<sup>22)</sup> 합성한 코발트와 나이오븀을 첨가한 니켈분말로 제작한 전극은 Table 1에 보인 것처럼 60-80% 범위의 기공율을 보이며 순수한 니켈 전극과 유사한 다공성을 유지하며, 용융탄산염 연료전지 전극으로서 적합함을 확인하였다.

Fig. 5에 다양한 비율의 코발트와 나이오븀이 코팅된 니켈 전극의 용해도 시험 결과를 나타내었다. 300시간 동안 용해도 실험 후 순수한 니켈 전극과 코발트 또는 나이오븀만 코팅된 전극의 용해도는 각각 33.53, 16.85, 24.03 ppm이며, 코발트와 나이오븀의 비율이 9.0/1.0, 8.0/2.0, 5.0/5.0 mol%인 경우 각각 15.51, 15.70, 18.38 ppm의 용해도를 보였다. 이상의 결과로부터 코발트가 코팅된 니켈



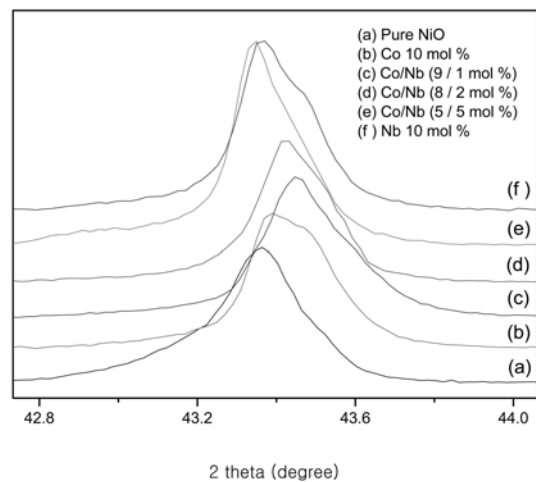
**Fig. 5. Solubility of Ni for pure NiO and modified NiO cathodes in (Li/K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (62/38 mol%) at 650°C.**

전극의 경우 NiO 표면 위에 LiCo<sub>1-y</sub>Ni<sub>y</sub>O<sub>2</sub>의 상을 형성하고 코발트와 나이오븀이 코팅된 니켈 전극은 나이오븀이 diffusion된 안정한 LiCo<sub>3</sub>Ni<sub>1-y</sub>O<sub>2</sub> 상을 이루면서 니켈의 용해 속도를 늦추게 됨으로써 용해도 저감 효과가 나타남을 알 수 있었다.<sup>18,23)</sup> 하지만 나이오븀의 첨가량이 증가할 경우 오히려 Ni dissolution이 증가하는데 이는 나이오븀이 많을수록 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 고용체가 완벽히 이루어지기 힘들어 코팅 층이 불안정해지기 때문인 것으로 판단된다.<sup>1)</sup>

탄산염 안에서 상변화를 보기 위해 제조한 전극을 탄산염에서 300시간 유지 후 XRD를 살펴보았다. 650°C의 용융탄산염에 보관된 양극물질은 리튬이온이 NiO격자 사이에 삽입되는 lithiation이 진행될 수록 일반적으로 전기전도도가 좋아지며, XRD peak이 lithiation 전과 비교하여 high angle 쪽으로 이동하며, lithiation이 많이 진행될 수록 화학적 안정성이 증가하여 Ni dissolution도 감소하는 것으로 보고되어 있다.<sup>4,24)</sup> Fig. 6에서 보인 바와 같이 순수한 니켈전극과 코발트만 코팅된 전극 보다는 Co/Nb (9/1 mol%)가 코팅된 전극의 peak이 가장 많이 high angle 쪽으로 이동하였다. 그러나, 나이오븀 첨가량이 많은 Co/Nb (5/5 mol%)가 코팅된 니켈 전극과 나이오븀만 코팅된 니켈 전극의 peak은 high angle로 이동이 이루어지지 않고 니켈 전극과 유사한 위치를 유지하였는데 이는 나이오븀의 양이 증가할 수록 코팅층이 불안정해져 Ni dissolution이 증가한다는 Fig. 5의 결과와도 일치한다.

**3.2. 전기화학적 특성 연구**

Fig. 7은 순수한 NiO 전극과 Co/Nb(9/1 mol%)가 코팅된 전극에 대해 임피던스를 이용하여 측정된 Nyquist plot으로 두 곡선의 반원은 cathode의 전극 반응인 산소환



**Fig. 6. XRD patterns of the pure NiO and modified NiO cathode obtained after immersion at 650°C.**

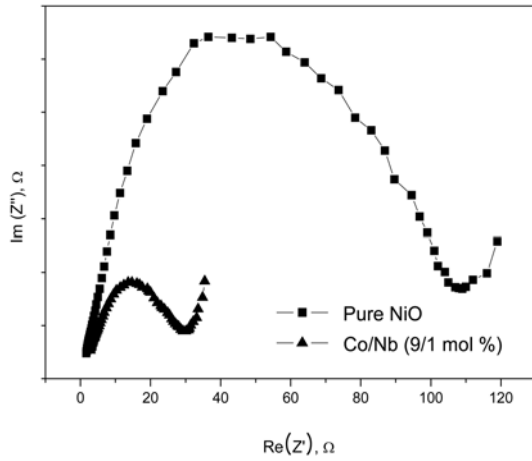


Fig. 7. Nyquist impedance spectra obtained after immersion at 650°C.

원반응 (oxygen reduction reaction)의 charge transfer resistance 반응에 관련되어 있는 부분에 해당한다. 그림에서 명확히 볼 수 있듯이 본 연구에서 제조된 Co/Nb (9/1 mol%)가 코팅된 전극의 경우 NiO에 비해 charge transfer resistance가 매우 작음을 알 수 있는데 이는 lithiation이 많이 이루어질수록 전기전도도가 높아져 charge transfer resistance가 작아지기 때문인 것으로 알려져 있다.<sup>25)</sup> 따라서, 본 연구에서 제작된 Co/Nb (9/1 mol%)가 코팅된 전극의 경우 lithiation이 상대적으로 많이 진행됨으로써 전기화학적 성능이 NiO 보다 우수함을 확인할 수 있었다.

Fig. 8은 300시간 가동한 단위전지의 OCV와 전류밀도 150 mA/cm<sup>2</sup>에서 CCV의 곡선이다. 순수한 NiO전극의 경우 OCV는 1.10 V, CCV는 0.89 V이며, 코발트만 10 mol% 코팅된 NiO 전극의 경우 OCV는 1.10 V, CCV는 0.90 V인 것으로 측정되었다. 한편 Co/Nb (9/1 mol%) 코팅된 NiO 전극의 경우 300시간 가동 시 OCV는 1.12 V, CCV는 0.93 V인 것으로 측정되었는데 이는 순수한 NiO 전극에 비해서 코발트에 소량의 나이오븀이 첨가된 Co/Nb (9/1 mol%)가 코팅된 NiO

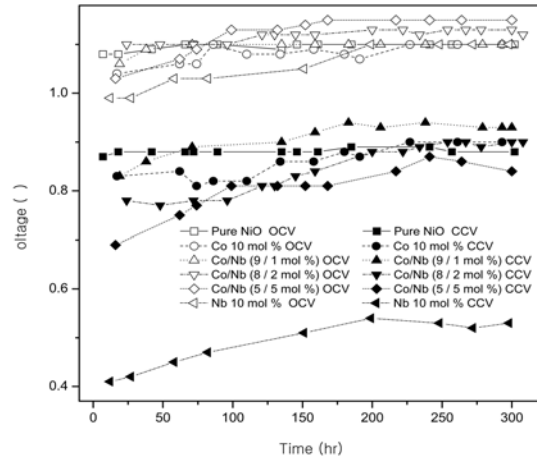


Fig. 8. Unit cell performance of pure NiO and modified NiO cathodes at 650°C.

전극이 보다 안정한 성능을 보여주었다. 이는 코발트와 나이오븀으로 코팅된 NiO 전극은 기존의 순수한 NiO 전극이나 코발트만 코팅된 전극에 비해 화학적 안정성 뿐만 아니라 전기화학 성능도 우수함을 입증하는 것이다. 반면에 코발트에 나이오븀의 첨가 양이 많아 질수록 성능은 감소됨을 확인하였는데 이는 앞서 확인한 용해도와 lithiation 실험결과와 일치하는 것이다.

Cathode 반응인 산소환원반응(oxygen reduction reaction)의 과전압에 대한 나이오븀의 영향을 알아보기 위하여 단위전지 실험 시 전극의 종류와 산소 분압의 변화에 따른 CCV의 변화를 관찰하여 Table 2에 제시하였다. 실험결과, 기존 cathode 조건의 가스분위에서 산소 유량을 낮추면 모든 전극에서 전압이 감소하였다. 이러한 결과는 산소의 유량이 감소할 수록 charge transfer resistance 값이 커지고 이산화탄소 유량이 감소함에 따라 charge transfer resistance이 커진다는 연구결과<sup>26)</sup>와 일치한다. 그러나 산소 유량을 기존 cathode 가스조건인 80 cc/min에서 100 cc/min으로 증가시켰을 경우, 순수한 NiO전극과 코발트만 코팅시킨 NiO전극의 전압은 낮아진 반면 나이오븀이 첨가된 NiO전극의 전압은 증가 하는 것을 확인할 수 있었다.

Table 2. CCVs for various cathodes as a function of partial pressure of O<sub>2</sub> at a constant current density of 150 mA/cm<sup>2</sup>

Various gas condition (cc/min)	Pure NiO	Co (10 mol%)	Co/Nb (9/1 mol%)	Co/Nb (8/2 mol%)	Co/Nb (5/5 mol%)	Nb (10 mol%)
CO <sub>2</sub> : O <sub>2</sub> : N <sub>2</sub> = 160 : 100 : 0 cc/min	0.86 V	0.88 V	0.96 V	0.93 V	0.87 V	0.58 V
CO <sub>2</sub> : O <sub>2</sub> : N <sub>2</sub> = 160 : 80 : 0 cc/min	0.87 V	0.90 V	0.93 V	0.90 V	0.84 V	0.53 V
CO <sub>2</sub> : O <sub>2</sub> : N <sub>2</sub> = 160 : 60 : 20 cc/min	0.84 V	0.85 V	0.87 V	0.87 V	0.77 V	0.46 V
CO <sub>2</sub> : O <sub>2</sub> : N <sub>2</sub> = 160 : 40 : 40 cc/min	0.79 V	0.82 V	0.81 V	0.82 V	0.65 V	0.36 V
CO <sub>2</sub> : O <sub>2</sub> : N <sub>2</sub> = 160 : 20 : 60 cc/min	0.63 V	0.72 V	0.61 V	0.58 V	0.47 V	0.24 V

#### 4. 결 론

MCFC의 양극물질 성능향상을 위해 Pechini method를 통하여 Ni분말에 코발트와 나이오븀을 함께 코팅시킨 시료를 제조하였고, 제조된 시료의 물리화학적/전기화학적 성질을 다양한 방법을 통해 분석하였다. 제조된 분말과 전극의 표면에는 코발트와 나이오븀이 함께 분포함을 확인하였다. 전극의 기공율과 평균 기공 크기는 기존의 니켈 전극의 특성과 유사하였다. 코발트와 나이오븀을 코팅시킨 니켈 전극은 기존 니켈전극이나 코발트만 코팅시킨 니켈 전극 보다 용해도 저감과 높은 전기 전도도를 보였다. 산소 분압에 따른 전기화학적 성능을 측정된 결과, 코발트와 나이오븀이 코팅된 전극의 경우 공기극으로서의 촉매 활성이 기존의 NiO 전극에 비해 우수한 것으로 나타났으며 단위전지 실험 결과 순수한 NiO 전극이나 코발트만 코팅시킨 NiO 전극보다 우수한 전지성능을 보여주었다. 따라서, 코발트와 나이오븀이 코팅된 NiO전극은 기존의 NiO전극 또는 코발트만 코팅된 NiO전극 보다 우수한 화학적 안정성과 전기화학적 성능을 보여 주었으므로 응용 탄산염 연료전지의 양극물질로서 적합한 것으로 판단되었다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국전력 연구원 (KEPRI) 및 2010년 성신여자대학교 학술연구조성비 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

#### 인용문헌

- S. T. Kuk, Y. S. Song, and K. Kim, 'Properties of a new type of cathode for molten carbonate fuel cells' *J. Power Sources*, **83**, 50 (1999).
- Q. M. Nguyen, 'Technological status of nickel oxide cathodes in molten carbonate fuel cells - A review' *J. Power Sources*, **24**, 1 (1988).
- S. A. Hong and S. W. Nam, 'Development Status of the Molten Carbonate Fuel Cell Technology' *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **3**, 535 (1992).
- S.-G Kim, S. P. Yoon, J. Han, S. W. Nam, T. H. Lim, I.-H. Oh, and S.-A. Hong, 'A study on the chemical stability and electrode performance of modified NiO cathodes for molten carbonate fuel cells' *Electrochim. Acta*, **49**, 3081 (2004).
- A. Lundblad, S. Schwartz, and B. Bergman, 'Effect of sintering procedures in development of LiCoO<sub>2</sub>-cathodes for the molten carbonate fuel cell' *J. Power Sources*, **90**, 224 (2000).
- C. Milanese, V. Berbenni, G. Bruni, A. Marini, G. Chiodelli, and M. Villa, 'Cathode materials (NiO-LiFeO<sub>2</sub>-LiCoO<sub>2</sub>) for molten carbonate fuel cell: A diffraction, NMR and conductivity study' *Solid State Ionics*, **177**, 1893 (2006).
- A. Ringuedé, A. Wijayasinghe, V. Albin, C. Lagergren, M. Cassir, and B. Bergman, 'Solubility and electrochemical studies of LiFeO<sub>2</sub>-LiCoO<sub>2</sub>-NiO materials for the MCFC cathode application' *J. Power Sources*, **160**, 789 (2006).
- T. M. T. N. Tennakoon, G. Lindbergh, and B. Bergman, 'Performance of LiCoO<sub>2</sub> Cathodes, Prepared Using the Pechini Method, in Molten Carbonate Fuel Cells' *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 2296 (1997).
- A. Wijayasinghe, B. Bergman, and C. Lagergren, 'A study on LiCoO<sub>2</sub>-rich cathode materials for the MCFC based on the LiCoO<sub>2</sub>-LiFeO<sub>2</sub>-NiO ternary system' *Electrochim. Acta*, **49**, 4709 (2004).
- A. Wijayasinghe, B. Bergman, and C. Lagergren, 'LiFeO<sub>2</sub>-LiCoO<sub>2</sub>-NiO materials for Molten Carbonate Fuel Cell cathodes. Part I: Powder synthesis and material characterization' *Solid State Ionics*, **177**, 165 (2006).
- A. Wijayasinghe, B. Bergman, and C. Lagergren, 'LiFeO<sub>2</sub>-LiCoO<sub>2</sub>-NiO materials for Molten Carbonate Fuel Cell cathodes. Part II. Fabrication and characterization of porous gas diffusion cathodes' *Solid State Ionics*, **177**, 175 (2006).
- A. Wijayasinghe, C. Lagergren, and B. Bergman, 'New Cathode Materials for Molten Carbonate Fuel Cells' *Fuel Cells*, **2**, 181 (2002).
- M. H. Kim, M. Z. Hong, Y.-S. Kim, E. Park, H. Lee, H.-W. Ha, and K. Kim, 'Cobalt and cerium coated Ni powder as a new candidate cathode material for MCFC' *Electrochim. Acta*, **51**, 6145 (2006).
- S. T. Kuk, Y. S. Song, S. Suh, J. Y. Kim, and K. Kim, 'The formation of LiCoO<sub>2</sub> on a NiO cathode for a molten carbonate fuel cell using electroplating' *J. Mater. Chem.*, **11**, 630 (2001).
- E. Park, M. Hong, H. Lee, M. Kim, and K. Kim, 'A new candidate cathode material as (Co/Mg)-coated Ni powder for molten carbonate fuel cell' *J. Power Sources*, **143**, 84 (2005).
- B. Fang, X. Liu, X. Wang, and S. Duan, 'The mechanism of surface modification of a MCFC anode' *J. Electroanal. Chem.*, **441**, 65 (1998).
- B. Fang, C. Zhou, X. Liu, and S. Duan, 'Performance of a novel Ni/Nb cathode material for molten carbonate fuel cells (MCFC)' *J. Appl. Electrochem.*, **31**, 201 (2001).
- H. Lee, M. Hong, S. Bae, H. Lee, E. Park, and K. Kim, 'A novel approach to preparing nano-size Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-coated Ni powder by the Pechini method for MCFC cathodes' *J. Mater. Chem.*, **13**, 2626 (2003).
- M. M. Barbooti and D. A. Al-Sammerrai, 'Thermal decomposition of citric acid' *Thermochim. Acta*, **98**, 119 (1986).
- S. K. N. Ayudhya, A. Soottitawat, P. Praserttham, and C. Satayaprasert, 'Effect of aging on the properties of mesoporous niobium oxide' *Mater. Chem. Phys.*, **110**, 387 (2008).
- M. Schmitt, S. Heusing, M. A. Aegerter, A. Pawlicka, and C. Avellaneda, 'Electrochromic properties of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sol-gel coatings' *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, **54**, 9 (1998).
- B. Huang, Q.-C. Yu, H.-M. Wang, G. Chen, and K.-A. Hu,

- 'Study of  $\text{LiFeO}_2$  coated NiO as cathodes for MCFC by electrochemical impedance spectroscopy' *J. Power Sources*, **137**, 163 (2004).
23. M. Z. Hong, S. C. Bae, H. S. Lee, H. C. Lee, Y.-M. Kim, and K. Kim, 'A study of the Co-coated Ni cathode prepared by electroless deposition for MCFCs' *Electrochim. Acta*, **48**, 4213 (2003).
24. L. Daza, C. M. Rangel, J. Baranda, M. T. Casais, M. J. Martínez, and J. A. Alonso, 'Modified nickel oxides as cathode materials for MCFC' *J. Power Sources*, **86**, 329 (2000).
25. M. J. Escudero, X. R. Nóvoa, T. Rodrigo, and L. Daza, 'Study of a Li-Ni oxide mixture as a novel cathode for molten carbonate fuel cells by electrochemical impedance spectroscopy' *J. Appl. Electrochem.*, **32**, 929 (2002).
26. C. Y. Yuh and J. R. Selman, 'The Polarization of Molten Carbonate Fuel Cell Electrodes' *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 3649 (1991).