

# Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 용융염에서 용융탄산염 연료전지용 Perovskite 음극재질의 안정성

임 준 혁 · 김 윤 성\* · 전 해 수\*

부경대학교 화학공학과, \*고려대학교 화학공학과

## The Stabilities of Perovskite Cathode Material for Molten Carbonate Fuel Cell in Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Molten Salt

Jun-Heok Lim, Yun-Sung Kim\* and Hai-Soo Chun\*

Division of Chem. Eng. Pukyong National University,

\*Dept. of Chem. Eng. Korea University

The stability of MCFC cathode of perovskite-type(La<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>CoO<sub>3</sub>) metal oxide and NiO in molten carbonate electrolyte is discussed by a diagrammatic presentation of electrochemistry and thermodynamic data. E vs. P<sub>CO<sub>2</sub></sub>(E/P<sub>CO<sub>2</sub></sub>) diagrams were plotted in Li/K=62/38 mole ratio at 650°C. In the cases of Ni and Co, each diagram is divided into three regions which mark the limits of stability at unit activity of the pure metal, metal oxide and liquid metal carbonate. In the cases of La and Sr, each diagram is divided into pure metal and liquid metal carbonate region. Though, the equilibrium solubilities of La and Sr were higher than that of Ni, Ni metal is expected to precipitate in the anode side according to the result of E/P<sub>CO<sub>2</sub></sub> diagram. To the contrary, the La and Sr metal would not precipitate in electrolyte matrix even though they have more solubility than NiO cathode.

*Keywords* : molten carbonate fuel cell, cathode, perovskite, stability.

### 1. 서 론

용융탄산염 연료전지(Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC)는 650 °C에서 운전되기 때문에 비싼 촉매를 사용하지 않고도 전기화학반응을 가속화시킬 수 있고 수소 이외의 다양한 연료(천연가스, CO 등)를 사용할 수 있어 성능도 우수하다.<sup>1,2)</sup> 그러나 MCFC는 알칼리 탄산염을 전해질로 사용하고 고온에서 작동되는 관계로 전해질에 대한 각 요소의 부식이 전지 성능과 수명에 커다란 저해 요인으로 대두되고 있다.

그 중에서도 현재 사용하고 있는 산소전극(cath-

ode, porous lithiated NiO (Li<sub>0.02</sub>Ni<sub>0.98</sub>O))은 고온에서 CO<sub>2</sub>의 압력 증가에 따라 이산화탄소와 탄산염을 형성하여 전해질에 용해된다. NiO의 전해질에 대한 평형용해도는 낮은 값이므로 전해질과 산소전극이 평형을 이루고 있지만 하면 전지조업 초기에 용해된 미량의 NiO를 제외하고는 안정한 상태로 유지될 수 있다. 그러나 용해된 전극재질은 이온(Ni<sup>2+</sup>) 상태로 연료전극(anode) 근처까지 물질 전달에 의해 확산되고 연료전극과 전해질이 접촉하는 부근에서는 연료기체인 수소와 이산화탄소가 있으므로 환원분위기가 되어 전해질 지지체 내에서 금속상태(Ni)로 환원되어 기공을 막고 탄산염

이온( $\text{CO}_3^{2-}$ )의 물질전달을 방해하게 된다. 또한 금속 니켈은 전해질 내에 산소전극과 연료전극을 연결하는 단회로(short circuit)를 형성한다.<sup>3)</sup> 한편 산소전극에서는 석출된 양만큼 전극이 다시 용해되므로 시간에 따라 산소전극에서는 산화니켈이 용해되고 연료전극에서는 니켈 금속이 석출되는 순환반응이 일어난다. 이러한 문제에 대한 해결법으로는 NiO에 다른 첨가물을 넣어 용해도를 줄이는 방법과 전해질 또는 기체의 조성을 바꾸어 용해도를 줄이는 방법, 그리고 안정하고 부식에 강한 전도성 산화물(P-type electronic conductor)에 대한 연구 등 여러 가지 방법이 연구되어 왔다.<sup>1,3,4)</sup> Baumgartner 등은 용융탄산염 연료전지의 대체 산소전극재질에 대한 연구 결과 La-perovskite 계열의  $\text{LaNiO}_3$ 와  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ 가 산소전극재질 조건을 만족시키는 복합 산화물임을 보고하였다.<sup>4)</sup> 또한 Winnick 등은 실험실에서 제작한  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$  산소전극을 사용하여 성능면에서 IGT사의 NiO전극과 비슷한 결과를 얻었다.<sup>5,6)</sup> 그러나 La-perovskite의 전해질에 대한 용해도가 NiO보다 크기 때문에 부적합하다는 Ota 등<sup>7)</sup>의 실험결과가 발표되면서 더 이상의 연구는 진행되지 않고 있는 상태이다. 그러나 산소전극의 평형 용해도와 전기전도도만을 갖고 대체산소전극재료의 가능성을 결론지을 수는 없다. 장기조업면에서 볼 때 산소전극의 전해질에 대한 용해도보다는 전기전도도와 전해질 내

금속의 석출 현상이 더 큰 문제점이다. 특히  $\text{Ha}^{8)}$ 는  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CoO}_3$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.4$ ),  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_3$ 를 MCFC용 산소전극으로 제작하여 전기전도도, 용해도 등을 측정된 결과 Sr의 용해도가 NiO에 비하여 높지만 Co, Cu 등의 용해도는 거의 없고 전기전도도는 NiO보다 월등히 높음을 발표하였다. 또한  $\text{Ha}^{8)}$ 는 평판전극을 이용한 페로브스카이트의 반쪽전지 성능이 NiO와 비슷한 값을 나타냄을 밝혔다. 따라서 본 연구에서는 열역학적으로 La, Sr, Co와 Ni의  $E/P_{\text{CO}_2}$  평형도를 작성하고 NiO와 perovskite( $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CoO}_3$ ) 전극의 MCFC 조업 조건에서 안정성을 검토하였다.

## 2. $E/P_{\text{CO}_2}$ 평형도 작성

용융염 전해질과 금속의 산화-환원 반응은 기체 조성, 분압 및 전위의 영향을 받는다. 따라서 산화-환원 전위와 기체( $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$  등)의 영향을 한 도표( $E/P_{\text{O}_2}$ - $E/P_{\text{CO}_2}$ )내에서 표시하는 방법이 부식현상을 가장 손쉽게 나타내는 것으로 인식되어 왔다. 이 중 탄산염에 대한 연구로는  $600^\circ\text{C}$ ,  $\text{Li}/\text{Na}/\text{K}=43.5:31.5:25.0$ 의 삼성분 알카리 용융탄산염에서  $E/P_{\text{CO}_2}$  도표를 작성하고 Au, Ag, Pt, Ni 그리고 Fe의 안정성을 검토한 J. Janz와 M. D. Ingram 등의 연구 결과가 알려져 있다.<sup>8)</sup>

본 연구에서는 J. Janz 등의 방법을 기초로 하여

Table 1. Thermodynamic data of MCFC electrolyte and electrode substances at  $650^\circ\text{C}$

	log Kf	J/(mol K)			KJ/mol	
		S	-gef(923)	H-H(923)	$\Delta H_f$	$\Delta G_f$
Li	0	67.81	45.115	20.961	0	0
$\text{Li}_2\text{CO}_3$	54.067	242.541	146.036	89.232	-1208.98	-953.322
K	0	106.170	83.065	21.342	0	0
$\text{K}_2\text{CO}_3$	50.074	318.659	216.800	94.182	-1138.94	-882.723
Ni	0	64.178	43.271	19.321	0	0
NiO	8.844	98.517	61.963	33.777	-235.27	-155.839
Sr	0	92.141	69.253	21.157	0	0
SrO	28.295	112.837	77.897	32.293	-590.92	-498.891
La	0	89.492	69.702	18.292	0	0
$\text{La}_2\text{O}_3$	86.704	264.612	181.069	77.211	-1783.14	-1528.806
Co	0	63.263	42.660	19.048	0	0
CoO	9.58178	114.083	77.380	33.918	233.10	168.880

현재 가장 널리 MCFC에 사용되고 있는 전해질 조성인 Li/K=62/38(mole%) 알카리 용융탄산염(650 °C)의 E/P<sub>CO<sub>2</sub></sub> 도표를 작성하였다. 그리고 음극 재료로 연구되고 있는 금속(Ni, La, Sr 그리고 Co) 및 그 산화물의 E<sub>REDOX</sub>/P<sub>CO<sub>2</sub></sub> 평형도를 도시하여 안정성을 산화-환원 전위와 이산화탄소 분압에 대하여 검토하였다. 열역학 자료는 주로 JANAF table<sup>10)</sup>과 참고문헌<sup>11-17)</sup>을 이용하였다. 각 원소의 열역학 자료는 650 °C를 기준으로 계산하여 Table 1에 표시하였다.

표준전위는 아래의 식 (1)을 이용하여 구하였다. 전위의 부호는 외부회로에 걸리는 전극전위의 방향과 같게 하였으므로 양의 전위는 용융염의 산화 조건을 표시하게 된다. 전해질은 일반적으로 사용되는 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>=62/38의 조성에 대하여 계산하였다.

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ \tag{1}$$

탄산염 음이온의 분해반응은 다음과 같은 산-염기 평형 반응으로 알려져 있다.

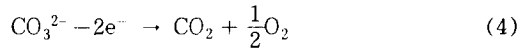


탄산이온은 산소이온을 공급하는 염의 역할을 하고 이산화탄소는 짝산이 된다. 산화물의 활동도는 이산화탄소의 압력에 따라 0부터 1사이의 값을 갖게 되고 용융염의 산도는 P<sub>O<sup>2-</sup></sub> 또는 P<sub>CO<sub>2</sub></sub>로 표시할 수 있게 된다. MCFC의 경우 CO<sub>2</sub>의 분압은 고정적일 경우가 많으므로 상평형도의 조건을 정하는데 중요한 인자가 된다.

$$P_{O^{2-}} = -\log_{10} a_{O^{2-}} \tag{3}$$

$$P_{CO_2} = -\log_{10} a_{CO_2}$$

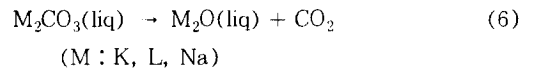
용융탄산염의 산화-환원 전위는 이산화탄소와 산소기체의 분압에 영향을 받게 된다. 따라서 탄산이온의 산화는 아래와 같이 쓸 수 있다.



탄산이온의 활동도를 1로 가정하고 기준상태를 MCFC용 산소전극 기체의 양론비인 이산화탄소/산소=2/1과 대기압으로 가정하면 이산화탄소의 분압과 산소의 활동도에 따른 전극의 산화환원 전위는 다음과 같이 된다.

$$E_{redox} = 0.0989 - 0.0916P_{CO_2} + 0.0458 \log_{10} a_{O_2} \tag{5}$$

Fig. 1은 식 (5)를 2차원으로 표시한 것으로 E<sub>redox</sub>가 이산화탄소 분압에 크게 의존함을 알 수 있다. 그림에서 점선으로 표시된 선은 산소의 분압을 표시하는 것으로 이산화탄소와 산소의 분압만 알게 되면 계의 전위는 쉽게 그림에서 찾을 수 있다. 탄산이온의 분해를 아래 식 (6)과 같이 표시할 수 있으면 분해반응 상수는 식 (7)과 같이 표시된다.



$$K_d = \frac{a_{M_2O} a_{CO_2}}{a_{M_2CO_3}} \tag{7}$$

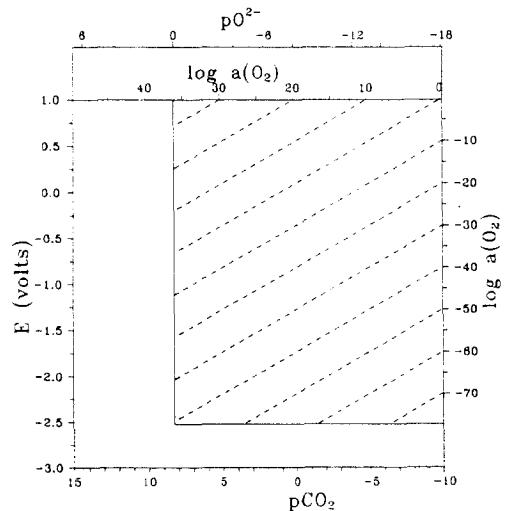


Fig. 1. E/P<sub>CO<sub>2</sub></sub> diagram showing redox and acid-base equilibria in the binary(Li/K : 62/38) molten salt at 650 °C.

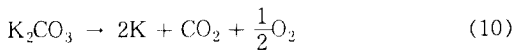
탄산염의 분해반응은 매우 높은 온도(1,100K 이상)이거나 이산화탄소의 농도가 매우 낮을 때 (0.0001atm이하) 일어난다.<sup>1,9)</sup> 따라서 일반적인 MCFC조건에서  $[M_2CO_3]=1$ 로 보고 용융염이 완전히 이온상태라고 가정하면, 기체 분압과 반응상수의 관계는 다음과 같다.

$$-P_{O^{2-}} + P_{CO_2} = \log_{10} K_d \quad (8)$$

MCFC와 같이 혼합 용융염일 경우 정확한  $K_d$ 를 구하는 것은 매우 복잡한 계산을 수반하게 된다. 그러나 식 (7)이 상평형도에 큰 영향을 주는 것이 아니고 그림의 경계값을 구하는 정도로 사용되고 있으므로 간략한 계산을 위하여 두 탄산염의 혼합시 혼합열과 각 산화물의 혼합열을 무시하고 계산하는 Broers의 방법을 적용하였다. 반응에서 혼합에 따른 엔트로피 변화는 무시되었으므로 각 단일염의 분해반응에 따른 자유에너지를 더하면 혼합염의 자유 에너지가 된다. 일반적인 MCFC 조건에서 용융염이 완전히 이온상태라고 가정하고 탄산염의 활동도를 1로 가정하면 650 °C에서 식 (8)은 식 (9)와 같이 된다.

$$\log_{10} K_d = 8.2724, P_{O^{2-}} = -8.2724 + P_{CO_2} \quad (9)$$

$P_{O^{2-}}$ 는 용융상태의 양이온( $M^+$ )을 나타낼 수 있으며 좌표축은 그림의 상단에 표시하였다. 산화-환원전위의 하한치는 탄산염이 분해하여 금속으로 환원되는 반응의 전위를 기준으로 하여 환원전위가 가장 높은  $K_2CO_3$ 의 금속환원 전위를 하한치로 정하였다.



(1) 식을 위의 반응식에 적용시키면

$$E_{k/k^+} = -2.5238(V) \quad (11)$$

따라서 식 (9)와 식 (11)에서 본 상평형도의 한

계는  $E = -2.524V, P_{CO_2} = 8.27$ 로 정하였다.

앞에서 구성한  $E_{redox}/P_{CO_2}$  평형도는 각 금속이 용융염속에서 나타내는 전기화학적 특성을 잘 보여줄 수 있으므로 현재 MCFC의 전극재료로 주로 사용되는 Ni와 페로브스카이트 전극의 성분인 La, Sr, Co 등에 대하여  $E_{redox}/P_{CO_2}$  평형도를 구성하였다.  $E_{redox}/P_{CO_2}$  평형도를 구성하는 방법은 모든 금속이 유사하고 J. Janz와 M.D. Ingram 등<sup>9)</sup>의 논문에서 Ni를 기준으로 나와 있으므로 본 논문에서는 Fig. 2와 같이 La의 경우를 예로 들어본다.

용융염내에서 La는 La금속,  $La_2O_3$  그리고  $La^{3+}$ 의 세가지 중에 한가지로 존재하게 된다.  $La_2O_3$ 는 산소전극의 전극 상태로 존재하게 되고 La는 연료전극의 전극으로 존재한다. 그리고  $La_2O_3$ 가 용해되어 생긴  $La^{3+}$ 는 용융염내에서  $La_2(CO_3)_3$ 의 이온형태로 존재하게 될 것이다. Fig. 2에 용해금속이 La일 경우의  $E_{redox}/P_{CO_2}$  평형도를 도시하였다. 평형도는 La의 세가지 형태(La- $La_2O_3$ - $La^{3+}$ )에 따른 세 영역으로 나뉘어지게 된다.

우선 x-축은 이산화탄소의 분압과  $O^{2-}$ 의 분압을 식 (10)에 의하여 동시에 표시한다. 그리고 y-축은 식 (5)에 의하여  $E_{redox}$ 를 표시하였고 점선(경사선)과 같은 기울기로  $\log_{10} a_{O_2}$ 가 표시될 수 있다.

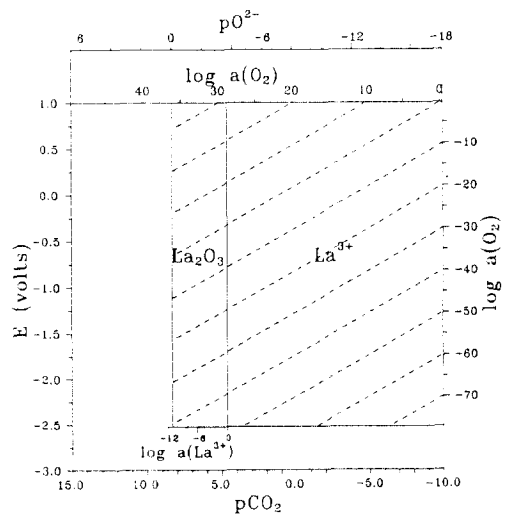
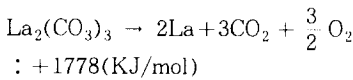


Fig. 2.  $E/P_{CO_2}$  diagram for the system La-binary (Li/K : 62/38) eutectic molten salt at 650 °C.

따라서 산화-환원 전위는 이산화탄소의 분압에 따라 경사선과 같은 기울기로 변하게 될 것이고 한 지정된 이산화탄소 분압에서 경사선 이상의 지점은 산화물, 경사선의 아래는 금속으로 존재하게 될 것이다. 그리고 식 (10)부터 식 (11)의 방법을 La에 대해 다시 표시하면 다음과 같다.



식 (12)에서 계산하면 E<sup>0</sup>는 -3.07이 되고 산화-환원 전위에 따른 금속이온의 농도좌표(y-축)의 금속-금속이온 경계를 표시할 수 있다. 그리고 식 (6)부터 식 (8)에서 식 (13)과 같이 된다.

$$\log a_{\text{La}^{3+}} = 13.8009 - 3P_{\text{CO}_2} \quad (13)$$

따라서 E<sup>0</sup>와 식 (5), (9), (11), (13) 등이 그림에서 La가 금속 및 이온(탄산염)상태로 존재하는 영역을 결정하게 된다. Ni, Sr과 Co 경우도 같은 방법으로 계산하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 용융염 E<sub>redox</sub>/P<sub>CO<sub>2</sub></sub> 평형도의 해석

Fig. 2에는 금속, 산화물, 이온의 세 영역 중에서 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 그리고 La<sup>3+</sup>의 두 영역만 표시되어 있다. 이는 본 상평형도의 영역 내에서 La가 금속상태로는 존재하지 않음을 의미한다. 그리고 이산화탄소의 분압이 4.6 atm 이하에서는 언제나 La<sup>3+</sup>의 형태로만 존재하게 됨을 알 수 있다. Sr, Ni, Co의 E<sub>redox</sub>/P<sub>CO<sub>2</sub></sub> 평형도를 Fig. 3부터 Fig. 5에 표시하였고 각 원소가 전해질 내에서 같은 조건일 경우에 E<sup>0</sup> 값을 Table 2에 표시하였다.

Fig. 3에서 Sr의 경우에는 La와 같은 경향을 보인다. 따라서 Sr의 경우에도 La와 같이 전해질 내에서는 이온상태로만 존재하게 될 것이고 금속상태는 존재하지 않을 것이다.

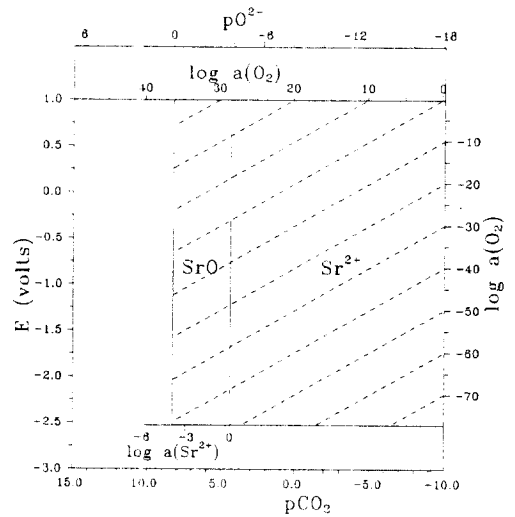


Fig. 3. E/P<sub>CO<sub>2</sub></sub> diagram for the system Sr-binary (Li/K : 62/38) eutectic molten salt at 650 °C.

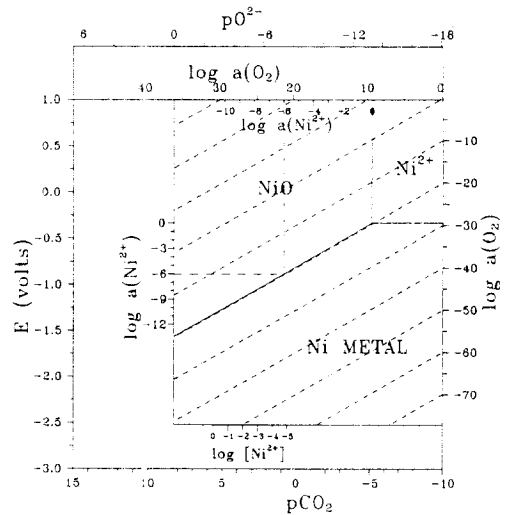


Fig. 4. E/P<sub>CO<sub>2</sub></sub> diagram for the system Ni-binary (Li/K : 62/38) eutectic molten salt at 650 °C.

Fig. 4의 Ni와 Fig. 5의 Co의 경우에는 앞의 경우와는 달리 금속-산화물-이온의 세가지 영역이 존재하였다. Fig. 4와 Fig. 5를 비교하면 두 경우 모두 거의 비슷한 위치에서 금속, 산화물의 영역이 존재함을 볼 수 있다. 일반적인 MCFC의 조업조건 (1~5기압, 650 °C, CO<sub>2</sub> : 0.3~2 기압)을 고려하면 Ni와 Co는 모두 산화물 영역에 있게 된다. 따라서

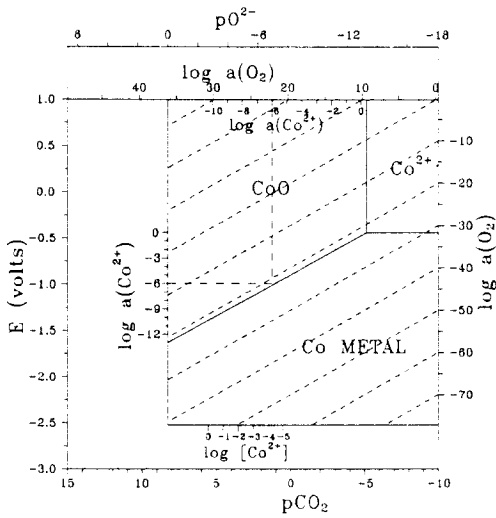


Fig. 5. E/P<sub>co<sub>2</sub></sub> diagram for the system Co-binary (Li/K : 62/38) eutectic molten salt at 650°C.

Table 2. The standard redox potential of the reaction

Material	ΔG <sub>f</sub> (kJ/mol)	E° (V)	E(V)
La	1187.262	-2.051	-2.21
Sr	379.725	-1.968	-2.28
Co	-112.000	0.580	0.060
Ni	-131.964	0.684	0.152

산소전극 쪽의 분위기에서는 금속으로 석출되는 경우는 없고 La, Sr은 이온상태로 Ni, Co는 산화물 상태로 존재하게 된다. 따라서 Ni나 Co의 경우에는 다음의 두 가지 경우가 가능할 것으로 보인다.

- i) 전극의 표면에 산화피막을 형성하며 석출된다.
- ii) 전해질 지지체 기공내에서 LiAlO<sub>2</sub> 표면에 산화물의 작은입자로 석출된다.

위의 두 가지 경우 중에서 i)의 경우는 산화물 전극 위에 생기는 것이므로 아무 문제가 없다. 그러나 ii)의 경우에는 전해질 지지체의 기공을 막는 현상을 초래할 수 있다. 지금까지 NiO의 전해질 내 농도가 그리 크지 않고 연료전극 쪽의 석출만이 문제점인 것으로 알려져 있기 때문에 산소전극 쪽에서 발생하는 문제는 용해도 문제뿐인 것으로 생각되어 왔다.<sup>21-23)</sup> 또한 전해질 지지체의 중단면

원소분석 결과도 연료전극 쪽의 문제가 심각한 것으로 보고되었다. 그러나 이 결과들에서 간과할 수 없는 것은 이들의 결과 사진에서도 산소전극 쪽에 Ni의 석출흔적이 남아 있다는 사실이다. 본 연구의 결과로는 위의 석출과정 중 어느 것이 지배적인가에 대해서는 알 수 없다. 그러나 이에 대한 연구도 앞으로 필요할 것으로 보인다.

지금까지 La, Sr, Ni, Co의 전해질에 대한 열역학적 관계를 고찰한 결과로 La, Sr은 전해질 내에서 이온상태로 존재하고 Ni, Co의 경우에는 산화물 상태로 존재함을 알 수 있었다. 그리고 Ni, Co의 경우에 용해된 이온은 산소전극에서는 산화물로 석출됨을 알 수 있었다.

3.2 전극재질의 석출 현상

산소전극의 용해현상과 더불어 고려해야 할 사항은 녹아 나온 산소전극 물질이 연료전극의 환원 분위기에서 금속으로 환원되는 현상이다. 앞서서도 언급했듯이 현재 사용되고 있는 NiO전극은 Fig. 6에서 표시한 것과 같이 탄산염에 녹아 나와 연료전극 쪽에서 Ni금속으로 재 침전되어 전지의 누전 현상을 초래한다. 따라서 전극이 용해되는 것도 문제이지만 용해보다는 석출현상이 연료전지의 성능 및 수명에 더 많은 문제를 일으킨다.

앞절의 E<sub>redox</sub>/P<sub>co<sub>2</sub></sub> 평형도는 산소전극 분위기를 기준으로 작성한 것이다. 그러므로 연료전극 쪽의 분위기에서 전극재료가 금속-산화물-금속이온 중에 어떤 형태로 존재하는지에 대해서는 알 수 없

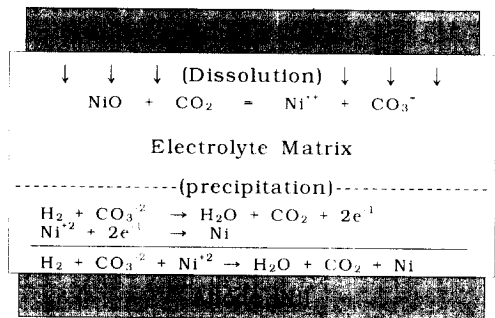


Fig. 6. Sketch of the cathode dissolution and precipitation.

다. 물론 수소분위기 하에서 산화물로는 존재하기 어려우므로 주로 금속이나 이온상태일 것이다. 그러나 앞질의 결과에서도 주장하였듯이 석출현상이 모두 연료전극 쪽에서 일어나는 것이 아니고 전해질의 중간 영역에서 주로 발생하므로 연료전극 분위기를 석출현상의 주원인으로 보는 것은 문제가 있다.

Baumgartner 등은 Ni이 전해질 내에 용해/석출되는 현상을 전해질 종단면에서 SEM/EDAX와 XRF 등으로 분석하였다.<sup>3)</sup> 그 결과에서 전해질 내에 석출되는 Ni는 주로 백분율로 산소전극 쪽 30%부터 60% 사이에 존재하고 있다. 그리고 산소전극 쪽은 전극 면부터 시작하여 30% 사이에서도 비교적 많은 양이 석출되고 있다. 오히려 연료전극 쪽은 전극면부터 연료전극 쪽 40%까지의 범위에서 전극면의 일부를 제외한 대부분의 영역에 Ni의 석출 현상이 나타나지 않고 있다. 이러한 현상을 Baumgartner는 전해질 위치에 따른 NiO의 용해도 차이로 설명하였다. 이를 다시 Fig. 4의 Ni에 대한  $E_{redox}/P_{CO_2}$  평형도에서 설명하면 다음과 같다. 산소전극 전극면에서 전해질 안으로 갈수록 이산화탄소의 영향은 감소하게 된다. 따라서 그림에서 평형은 x-축으로 수평 이동하게 된다. 일반적인 전지 조업조건인 경우 이산화탄소의 분압은 0.3~2기압이고 NiO의 영역 중 산성용해반응이 지배적인 영역이 된다. 그러므로 전해질 안쪽으로 들어갈수록 Ni이온의 농도는 줄어들고 그 차이만큼은 전해질 내에 NiO로 석출되게 된다. 또한 전해질 내의 위치에 따라 Ni로 석출되는 경우도 발생한다.

위와 같은 과정으로 석출되는 전극재질의 양을 정량적으로 분석한 결과가 없어 아래의 식 (16)과 같은 연료전극 분위기의 Ni 석출량과 비교할 수는 없으나 식 (16)의 경우 연료전극 반응이 일어나는 면 근처에서 가능하므로 앞의 산소전극 분위기에 의한 석출보다 적을 것이다. 특히 연료전극 쪽에서 Ni이 석출되는 현상을 처음 보고한 것이 Baumgartner임을 생각하면 산소전극에서의 용해, 연료전극에서의 석출현상에 대한 기존의 구성을 바꾸어 산소전극에서의 용해, 전해질 전극에서의 석출로 생각해야 할 것이다.

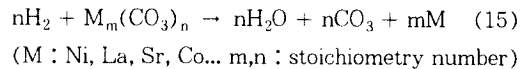


Table 2에 연료전극의 산화-환원반응에 대한 전위(E)값을 산소전극에서 구한 방법과 같은 방법으로 계산하여 표시하였다. 계산 시에 금속 이온의 용해도는 본 실험과 계산에서 얻은 값을 사용하고 기체의 조성은 현재 MCFC 조업 시의 조성인 H<sub>2</sub> : CO<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O = 0.6 : 0.15 : 0.25,  $a_{CO_3}^{-2}=1$ 을 대입하였다. 표에서 보듯이 La, Sr은 Ni보다 E값이 매우 큼을 알 수 있다.

앞에서 산소전극 분위기에서 전극재질의 용해 및 석출을 이론적으로 고찰하여 perovskite의 구성 요소들이 용해도는 높아도 석출되지 않음을 보였다. 그리고 본 절에서는 연료전극 분위기에서 재질의 석출여부를 산화-환원전위를 계산하여 알아보았다. 그 결과 계산된 E값을 상대적으로 비교해 볼 때 La, Sr은 연료전극의 환원 분위기에서도 금속으로 재침전이 되지 않을 것으로 보인다. 따라서 La, Sr이 용융탄산염에 대한 용해도가 Ni보다 크더라도 그 양은 전극의 0.5몰% 정도로 적을 뿐만 아니라 전해질의 성능을 향상시키기 위하여 Sr<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 전해질에 첨가하는 경우도 있으므로 페로브스카이트 복합산화물이 산소전극 재질로서 가능성이 충분할 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

용융탄산염 연료전지의 산소전극 재질로 NiO와 perovskite(La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub>)를 선정하고 원소별 E/P<sub>CO<sub>2</sub></sub> 평형도를 작성하여 전해질 내에서 전극의 용해 및 석출현상을 열역학적으로 해석하였다. 그 결과 perovskite의 원소 중 La, Sr은 전해질에 용해성은 크지만 석출되지 않고 Co는 Ni과 유사한 경향을 나타내었다. 표준기체조성을 기준으로 연료전극근처에서 산화-환원전위를 계산해 보면 Ni는 0.152 V이고 La는 -2.12 V, Sr은 -2.28 V 그리고 Co는 0.060 V이므로 perovskite 전극의 구성원소가 환원-석출되는 현상은 없을 것으로 판단된다. 반면에 NiO전극의 경우에는 안정된 산화물영역에 있지

만 0.152 V 이상의 전압을 갖는 연료전극 부근에 서는 금속으로 석출될 것이다.

## 후 기

이 논문은 1997년 한국학술진흥재단의 학술연구비에 의하여 지원되었으며 이에 감사드립니다.

## References

1. A. J. Appleby and F. R. Foulkes, Fuel Cell Handbook, Van Nostrand Reinhold, NEW YORK (1989).
2. J. R. Selman, Fuel Cells : Trends in Research and Applications, Electric Power Research Institute, Ed. by Appleby, Palo Alto, Calif., pp. 247 (1986).
3. C. E. Baumgartner, *J. of Am. Ceram. Soc.*, **69**(2), 162 (1986).
4. C. E. Baumgartner, *J. of Am. Ceram. Soc.*, **67**(7), 460 (1984).
5. M. Franke and J. Winnick, *J. of Electrochemical Society*, **135**, 1595 (1988).
6. K. Scott, M. P. Kang and J. Winnick, *J. of Electrochemical Society*, **130**, 527 (1983).
7. K. Ota, K. Ohmura, S. Mitsushima and N. Kamiya, *Denki Kagaku.*, **59**, 794 (1991).
8. Mi-Ae Ha, The Study of Perovskite Electrode Performance for Molten Carbonate Fuel Cell, M. S. Dissertation Korea University, Seoul, Korea (1993).
9. M. D. Ingram and G. J. Janz, *Electrochimica ACTA*, **10**, 783 (1965).
10. M. W. Chase et al., JANAF Thermochemical Tables 3rd edition, National Bureau of Standards, U. S. A. (1985).
11. Ihsan Barin, Thermochemical DATA of Pure Substances, VCH, Weinheim, Germany (1989).
12. David R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics 71st edition, CRC Press INC., U. S. A. (1990).
13. Y. Austin Chang and Nazeer Ahmad, Thermodynamic Data on Metal Carbonates and Related Oxides, The Metallurgical Society of AIME, Wisconsin, U. S. A. (1982).
14. G. J. Jans and J. George, Molten Salt Handbook, ACADEMIC PRESS, New York (1967).
15. G. J. Janz and M. A. Lorenz, *J. of Electrochemical Society*, **108**(11), 1052 (1961).
16. A. T. Ward and G. J. Janz, *Electrochimica ACTA*, **10**, 849 (1965).
17. A. Bondi, *Chem. Rev.*, **67**, 565 (1967).