

용융탄산염 연료전지용 환원전극 I. 니켈 및 니켈-코발트 합금의 전기화학거동

양 부 영* · 김 규 영

포항공과대학교 항공재료센터

*포항제철 기술연구소 박판연구그룹

The Cathode in Molten Carbonate Fuel Cell I. Electrochemical Behaviors of Ni and Ni-Co Alloy

Boo Young Yang* and Kyoo Young Kim

Center for Advanced Aerospace Materials, POSTECH,

Pohang, Kyungbuk, 790-784, South Korea

*Sheet Products & Process Group, Technical Research Lab., POSCO

Pohang, Kyungbuk, 790-785, South Korea

The oxidation behaviors of Ni and Ni-Co alloy electrodes were investigated using simple electrochemical techniques under an $O_2 + CO_2$ gas mixture in the ratio of 9 : 1 at a total pressure of 1 atm at 650°C. During in situ oxidation processes under open-circuit potential, Ni, Ni-10Co and Ni-25Co electrode showed 3 potential plateaus, whereas Ni-50Co electrode showed 4 potential plateaus. The final potential of all electrodes approached to the oxygen electrode potential. Nucleation and growth of the oxide were represented by the first and second plateaus, respectively. For Ni-50Co electrode, however, an additional plateau due to the formation of $LiCoO_2$ was observed. The lithiation took place by chemical reaction at the oxide growth step.

Keywords : molten carbonate fuel cell, Ni, Ni-Co, cathode electrode.

1. 서 론

용융탄산염 연료전지(molten carbonate fuel cell; MCFC)는 기존의 화력발전시스템을 대체할 수 있는 청정발전시스템으로 상업화를 위하여 세계 각국에서 많은 연구가 진행중이다. 이러한 용융탄산염 연료전지에서 현재 니켈은 여러 부분에서 사용되고 있는 중요한 재료이다. 용융탄산염 연료전지

용 전극, 즉 산화전극(anode)과 환원전극(cathode)은 일반적으로 다공질 니켈판(porous nickel plaque)으로 제조가 되고, 또한 분리판 재료의 중요한 합금원소이다.^{1,2)}

용융탄산염 연료전지용 환원전극에 대하여 특히 많은 연구가 진행되어 왔다.³⁻⁶⁾ 이러한 환원전극에 대한 관심은 용융탄산염 내에서의 산소환원반응에 대한 정확한 이해가 아직까지 부족하고, 또한 MCFC

작동중에 환원전극의 구조적 성능저하가 일어나기 때문이다. 따라서 용융탄산염 내에서 니켈의 전기 화학적 거동은 산화성 환경에서 진행되어 왔다.⁷⁻¹¹⁾ 산화성 환경하에서의 니켈의 전기화학적 연구결과 니켈은 탄산염과 반응하여 NiO를 형성하고, 또한 탄산염 내의 리튬이온이 NiO내로 침입하는 반응(lithiation)이 발생한다는 결과를 보여주고 있다. 이러한 방법으로 제조된 MCFC용 환원전극인 NiO는 높은 전기전도도와 용융탄산염내에서 비교적 높은 안정성을 보이는 특징을 가진다. 그러나 아직까지 니켈의 산화과정에 대해서는 여러 연구자들이 다른 보고를 하고 있다. Nishina 등은 임피던스 및 voltammetric 실험을 이용한 니켈의 in-situ 산화과정에 대한 연구결과, Ni(II)에서 Ni(III)로의 산화는 lithiation 반응을 포함한다고 보고하였다.⁸⁾ 최근에 Tomczyk 등은 개방전위(open-circuit potential)측정을 통한 니켈 및 코발트의 in-situ 산화과정에 대한 연구결과, 니켈에서 니켈 산화물로의 산화에서 불안정한 중간 생성물이 존재한다고 보고하였다.¹²⁾

따라서 본 연구에서는 현재 일반적으로 사용되고 있는 전해질 조성인 (62+38)mol%(Li+K)CO₃ 내에서 니켈의 산화거동 및 lithiation 반응에 대해 개방전위 측정 및 cyclic voltammetry 시험과 같은 전기화학적 방법을 이용하여 조사하였다. 또한 Co 첨가가 니켈 산화에 미치는 영향에 대해서도 조사하였다.

2. 실험

니켈 및 니켈-코발트 합금의 전기화학적 거동을 측정하기 위하여 EB-PVD 방법에 의해 얇은 전극을 제조하였다. 기판은 용융탄산염내에서 반응성이 극히 적은 금(Au)을 사용하였다. 코팅층 금 기판은 400℃로 유지하였고, 진공도는 약 10⁻⁵torr 정도를 유지하였다. 코팅을 위한 전자빔 출력은 1.5kW였고, 얻어진 코팅층 두께는 약 5μm 정도였다. 니켈-코발트 합금은 Ni-10.1 at%Co, Ni-25.3 at%Co, 그리고 Ni-50.1 at%Co와 같이 3가지 조성의 코팅층을 제조하였다. 본 연구에서는 앞으로 순수 Ni과

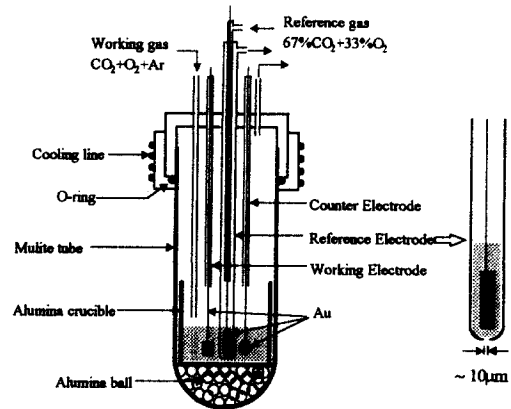


Fig. 1. Schematic diagram of the electrochemical cell for the electrochemical experiments in molten carbonate.

Ni-Co 합금 전극 시편을 각각 Ni, Ni-10Co, Ni-25Co, Ni-50Co라고 명명하였다.

용융탄산염 내에서의 전기화학 실험은 EG&G potentiostat/galvanostat(Model 273)을 사용하여 행하였고, 전기화학 셀 구성은 Fig. 1에 나타내었다. 셀은 물라이트 반응관(100mm OD×600mm L) 내에 알루미늄 도가니(83mmOD×160mm L)를 두고 O-ring과 알루미늄 덮개를 사용하여 외부와 차단시켰다. 반응관 내의 온도를 균일하게 유지하기 위하여 2개의 온도조절기를 사용한 수직로(two-zone furnace)를 이용하였다. 작동 전극(working electrode)은 전기적 연결선(lead wire)으로 사용된 후 가는 금선(gold wire; 0.3mm diameter)을 증착 방법으로 제조된 시편과 용접(spot welding)하여 용융염내로 침지하였다. 상대전극(counter electrode)은 균일한 전류분포를 위하여 넓은 금 박판(gold foil; 20×20mm)을 사용하였다. 기준전극(reference electrode)은 금 박판(10×20mm)을 가는 금선과 용접방법을 사용하여 연결한 후 62mol% Li₂CO₃+38mol% K₂CO₃ 조성의 탄산염이 담긴 알루미늄 튜브에 넣고 외부와 차단하였다. 그리고 알루미늄 튜브 밑부분에 레이저 가공을 통하여 약 10μm 정도의 구멍을 뚫고 기준전극과 작동전극간의 전기적 연결을 하였다.

반응관 혹은 기준전극내로 불어넣는 가스 조성을 정확히 조절하기 위하여 MKS 사의 가스조절기

를 사용하였다. 기준전극용 가스는 67% CO₂ : 33% O₂ 조성의 혼합가스를 사용하였고, 반응관내의 가스는 CO₂, O₂, 그리고 Ar을 각각 가스조절기를 사용하여 원하는 조성을 조절하고 가스 혼합기를 통과시켜 최종 원하는 가스조성의 혼합가스를 반응관내로 불어넣었다. 이때 가스 혼합비는 부피비로 조절하였고, 이하 혼합가스의 비는 모두 부피비를 의미한다. 사용가스는 고순도 가스를 사용하였고, 가스조절기를 통과하기 전에 가스중에 남아있는 수분을 제거하기 위하여 Fisher 사의 수분제거제를 통과시켰다.

사용된 탄산염은 Shinyo사(일본)의 99.0% 이상의 순도를 가지는 것을 사용하였고, 62mol% Li₂CO₃ : 38mol% K₂CO₃ 조성의 탄산염을 혼합한 후 도가니에 약 400g 정도 넣었다. 혼합탄산염은 실험 전에 탄산염을 정제하기 위하여 순수 CO₂ 분위기의 650℃에서 약 12시간을 유지하였다. 정제된 혼합탄산염은 실험전에 순수 CO₂ 분위기에서 용융을 시키고 시험온도인 650℃에 도달하면, 시험분위기 가스를 주입하여 포화시켜 실험을 시작하였다. 이 단계에서 기준전극을 용융탄산염 내로 침지시키고 기준전극 가스가 기준전극내의 용융탄산염과 평형을 이룰 수 있도록 하였다. 위 과정은 매 실험마다 반복하였고, 본 논문에서 보고된 전위는 Au | (0.33O₂+0.67CO₂) 기준전극을 사용하여 측정된 값이다.

3. 결과 및 고찰

3.1 개방전위(open-circuit potential) 하의 니켈 및 니켈-코발트 전극의 산화거동

전극전위(electrode potential)는 보통 전극표면에서 일어나는 전기화학반응 해석에 대한 주요인자로서 사용된다. 따라서 니켈 및 니켈-코발트 합금 전극의 용융탄산염 내에서의 산화거동을 살펴보기 위하여 0.9O₂+0.1CO₂ 분위기하의 용융탄산염 내에 니켈 및 니켈-코발트 합금전극의 개방전위를 측정하였고, 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 금 전극(Au electrode)은 산소전극(oxygen electrode)에 대한 지시전극(indicator electrode) 으로서 사용되

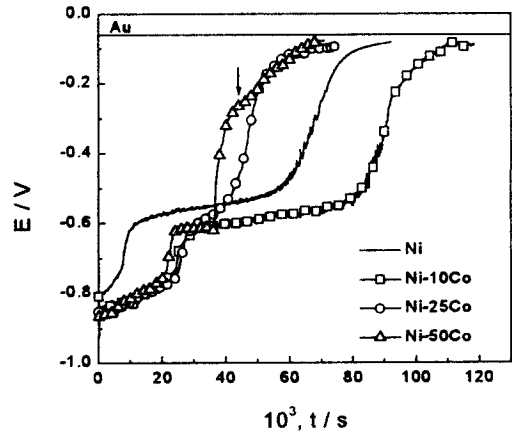
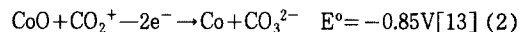
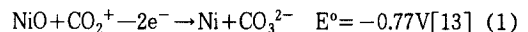


Fig. 2. Open-circuit potential curves of Ni and Ni-Co alloy electrodes in (62+38)mol% (Li+K)CO₃ melt under O₂/CO₂=0.9/0.1 atm.

었다. Ni, Ni-10Co, 그리고 Ni-25Co전극에서는 3개의 전위안정구간(potential plateau)이 관찰되는 반면, Ni-50Co전극에서는 4개의 전위안정구간이 관찰되었다. 그러나 모든전극은 최종 전위는 산소전극의 전위와 비슷한 전위를 나타내었다.

Ni 전극의 초기 전위는 약 -0.8V 부분에서 나타났으나, Ni-Co 합금전극에서는 약 -0.875V에서 관찰되었다. 용융탄산염 내에서 초기에 각 전극 표면에서 발생하는 반응을 알아보기 위하여 각 전극에서 관찰된 개방전위와 다음과 같은 표준전극전위(standard potential electrode)와 비교하여 보았다 :

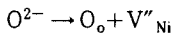
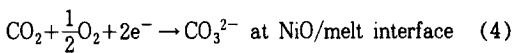
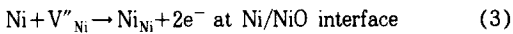


위 반응에 대한 표준전극전위와 Ni 및 Ni-Co 합금전극에서 관찰된 초기 전위는 각각 비슷한 값을 나타내고 있고, 따라서 초기의 전극표면에서는 금속과 산화물이 평형을 이루고 있는 상태임을 알 수 있다.

니켈 및 니켈-코발트 합금 전극은 용융탄산염 내에 침지 후 시간이 지남에 따라서 Ni 전극은 약 -0.74V, 그리고 Ni-Co 합금전극에서는 약 -0.79V 까지 전위가 상승하였다. 이것은 전극표면에서 형

성된 산화물이 시간이 지남에 따라서 점차 전극표면을 덮게 되기 때문이라 생각된다. 이후 전위는 급격히 증가되어 Ni 전극은 약 -0.6V, 그리고 Ni-Co 합금전극은 약 -0.62V에서 전위가 안정되었다. 이 전위안정구간은 비교적 치밀한 산화물이 덮혀 있는 전극을 나타내고 있는 것으로 판단된다. 이 두 번째 전위안정구간에 대해 Nishina 등은 Ni(II)에서 Ni(III)로 산화를 포함한 lithiation 반응이 일어나는 것으로 보고하였고,⁸⁾ Tomczyk 등은 NiCO₃와 같은 중간상이 형성되는 것이라고 제안하였다.¹²⁾ 또한 코발트에 대해서는 Yamada 등이 Co가 lithiated CoO로 산화되는 구간이라고 보고하였다.¹⁴⁾

따라서 산화물로 뒤덮힌 전극에서의 전극반응을 알아보기 위하여 600℃, 공기중에서 1시간동안 산화시킨 Ni 전극에 대해 개방전위를 조사하였고, Fig. 3에 산화된 Ni 전극에서 관찰된 개방전위를 나타내었다. 산화된 Ni 전극에서는 -0.55V와 -0.4V 사이에서의 비교적 안정된 전위구간과 -0.05V 부근에서의 전위안정구간이 관찰되었다. 산화된 Ni 전극에서는 다음과 같은 전기화학적 반응을 고려할 수 있다:



여기에서 V''_{Ni} 은 NiO 산화물내에서 니켈자리가 비어있는 공공(vacancy)을 말하며, N_{Ni} 은 니켈자리에 니켈이 채워져 있다는 걸 의미한다. 이와 같은 산화물 결함화학(oxide defect chemistry)반응식은 Kroger-Vink notation을 따랐다.¹⁵⁾ 이처럼 표면에 산화물이 존재하는 경우는 Fig. 2에서 보인 -0.8V 부근에서 나타나는 첫 번째 전위안정구간이 나타나지 않고, 바로 두 번째 전위안정구간이 나타나고 있다. 따라서 초기 안정된 전위구간에서는 용해된 니켈이온과 용융염중의 산소이온이 전극표면에서 반응하여 산화물을 형성하는 단계라고 판단되며, Fig. 2에서 관찰되는 두 번째 전위안정구간

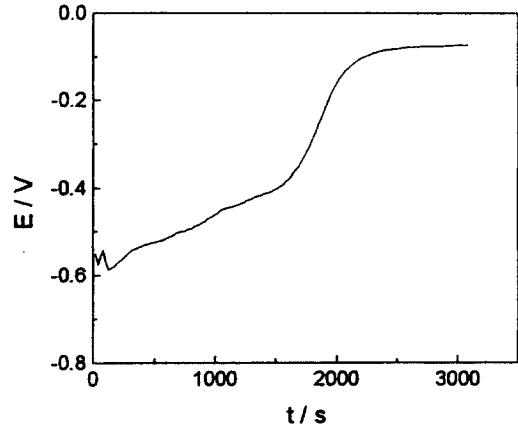


Fig. 3. Open-circuit potential curve of Ni electrode oxidized in air for 1 hr at 600°C in (62+38) mol% (Li+K)CO₃ melt under O₂/CO₂=0.9/0.1 atm at 650°C.

은 첫 번째 전위안정구간에서 형성된 산화물층이 성장하는 구간이라 생각된다.

두 번째 전위안정구간의 전이시간(transient time)은 Ni 전극보다 Ni-Co 합금전극의 경우가 더 짧게 나타났고, 이것은 Ni-Co 합금전극의 산화속도가 더 빠르다는 것을 의미한다. 그리고 Ni-Co 합금전극의 경우 Co 첨가량에 따라서 전이시간의 차가 나타났다. 이것은 산화물 내에서 많은 양이온 공공(cation-vacancy)을 가지고 있는 CoO 내의 Co 유동성(mobility)이 NiO 내에서의 Ni 유동성보다 크기 때문이다.¹⁵⁾ 산화물내에서 더 큰 유동성을 가지는 Co는 산화물 성장동안 산화물층 표면에 더 많이 존재하게 될 것이고, 이를 확인하기 위하여 Fig. 4에 나타낸 것처럼 Ni-50Co 전극에 대해 AES(auger electron spectroscopy)를 이용하여 산화물 층을 분석하였다. 그림에서 알 수 있듯이 전극 표면에서 Co의 편석대를 관찰할 수 있었고, 이는 Co 이동도 때문에 Ni-Co 합금의 산화속도가 Ni의 산화속도보다 더 빠르다는 것을 보여준다. 그러나 Ni-10Co 전극의 경우 Co가 첨가되었음에도 불구하고 Ni 전극보다 느린 산화속도를 나타내었다. 아직까지 정확한 이유가 밝혀지지 않았지만, 산화물층의 SEM 분석결과로부터 팔면체형과 구형 산화물 형성이 관찰되었고, 이렇게 전극표면에서 두

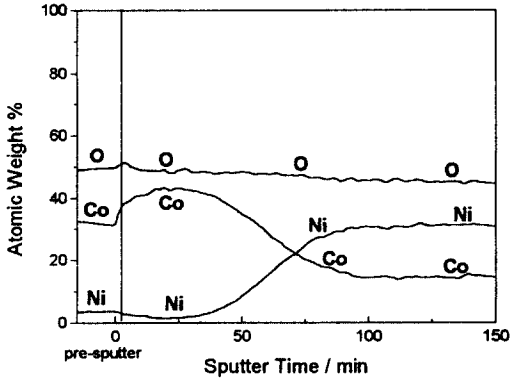
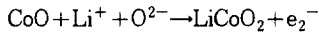
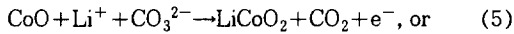


Fig. 4. AES depth profile of Ni-50Co electrode after immersion for 20 hrs in (62+38)mol% (Li+K)CO₃ melt under O₂/CO₂=0.9/0.1 atm.

종류 산화물이 형성되기 때문에 느린 산화속도를 나타내는 것으로 생각되고 있다.

Ni-50Co 전극에서는 -0.27V 부근에서 세 번째 전위안정구간(Fig. 2내의 화살표 표시)이 관찰되었고, 이것은 다음과 같은 전기화학반응을 나타내는 것으로 판단된다 :



위 반응은 Tomczzyk 등이 용융탄산염내에서의 코발트 산화시 발생하는 것으로 보고하였다.¹⁶⁾

개방전위 측정 후, Ni, Ni-10Co, Ni-25Co, 그리고 Ni-50Co 전극의 전극표면형상을 SEM을 사용하여 관찰하였고, 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Co 함량이 증가함에 따라서 산화물 형상은 팔면체 모양에서 구형으로 변화였고, 산화물 크기 또한 감소하였다. Ni-10Co 전극의 경우, 표면에서의 산화물은 팔면체 모양의 산화물과 작은 구형의 산화물이 함께 공존하고 있음이 관찰되었다. 이 산화물들의 성분상의 차이점을 알아보기 위하여 EDS 분석을 행하였고, 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 팔면체 모양의 산화물(Fig. 6의 "A" 표시지역)에서는 Ni 피크만이 관찰되는 반면, 구형모양의 산화물(Fig. 6의 "B" 표시지역)에서는 Ni 뿐만아니라 Co

Fig. 5. Surface morphologies of various electrodes after open-circuit potential measurement in (62+38)mol% (Li+K)CO₃ melt under O₂/CO₂=0.9/0.1 atm; (a) Ni, (b) Ni-10Co, (c) Ni-25Co, and (d) Ni-50Co electrode.

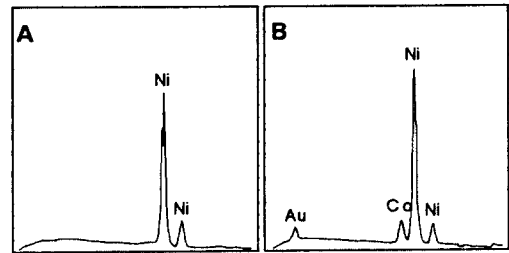


Fig. 6. Surface morphology and EDS analysis of Ni-10Co electrode after open-circuit potential measurement in (62+38)mol% (Li+K)CO₃ melt under O₂/CO₂=0.9/0.1 atm.

피크 또한 관찰되었다. 이것은 팔면체 모양의 산화물은 NiO이고, 구형의 산화물은 (Ni, Co)O형의 고용체 산화물임을 보여주고 있다. 이러한 Ni-10Co

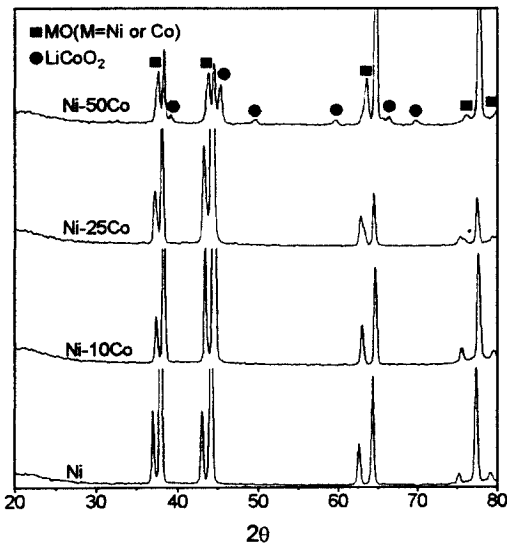


Fig. 7. XRD patterns of the final product on Ni and Ni-Co alloy electrodes obtained after open-circuit potential measurement in (62+38)mol% (Li+K)CO₃ melt under O₂/CO₂=0.9/0.1 atm.

전극에서의 다른 산화물 성장이 개방전위측정에서 나타난 매우 느린 산화속도를 나타내는 것으로 보인다.

각 전극에서 형성된 산화물의 구조를 알아보기 위해서 XRD를 이용하여 분석하였고, 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 각 전극에서 관찰된 반응물들은 다음과 같다:

NiO	at Ni
NiO or (Ni,Co)O	at Ni-10Co and Ni-25Co
LiCoO ₂ , (Ni,Co)O	at Ni-50Co

특히, Ni-50Co 전극의 경우 AES 분석의 결과 (Fig. 4)와 비교하여보면 2 층 구조를 가지는 것으로 판단된다. 즉, 바깥층은 Co-rich층으로 LiCoO₂ 이고, 안쪽층은 NiO와 CoO의 고용체 산화물 층으로 구성되어 있다. 이처럼 50%Co가 첨가된 경우만 리튬화합물이 형성된 것은 AES 분석결과에서 알 수 있듯이 산화물 성장중 표면부로 Co의 이동이 충분하여 표면부에서는 Co가 풍부한 산화물이 형성되고, 이 산화물층에서 용융염층의 리튬과 반

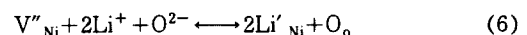
응하여 LiCoO₂가 형성되는 것으로 생각된다. 따라서 표면부에서의 리튬화합물의 형성은 산화물층 표면부의 Co 농도에 의존하는 것으로 생각된다. 이상의 결과로부터 니켈전극에 Co를 첨가하면 용융탄산염내에서 보다 안정된 산화물이 형성될 수 있는 가능성을 보여준다.

3.2 Cyclic Voltammetry 시험

3.2.1 Ni 전극의 Cyclic Voltammogram

Cyclic voltammetry(CV)는 침지 시간에 따라 전극표면에서의 반응에 대해 알아보려 행하였다. 전위는 -0.5V에서 -1.2V까지 내린 다음 다시 -0.5V까지 올렸고, Ni 전극에서 얻어진 결과를 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8의 삽입그림은 Ni 전극의 개방전위 곡선을 나타낸 것으로 곡선상에 화살표로 지시된 지점에서 CV실험을 행하였다. 개방전위 곡선상의 첫 번째 전위안정구간의 끝부분(point 1)에서 양극전류피크는 약 -0.75V(피크 A)와 -0.5V(피크 B)에서 관찰된 반면 음극전류피크는 관찰되지 않았다. 피크 A는 Fig. 2에 나타낸 Ni 전극의 개방전위곡선상의 첫 번째 전위안정구간의 전위와 비슷한 전위를 나타내었고, 피크 B는 두 번째 전위안정구간의 전위에서 관찰되었다. 따라서 피크 A는 Ni/NiO 계면에서의 니켈산화반응을 나타내며, 피크 B는 산화물 성장과 관련된 피크이다. 그러나 음극전류피크가 관찰되지 않는 것은 Ni의 NiO로의 산화는 비가역 반응으로 산화성 분위기에서의 용융탄산염 중에서는 NiO가 환원되지 않는 것을 보여준다.

두 번째 전위안정구간의 시작점(point 2)에서 음극전류피크는 -0.68V(C1), -0.80V(C2), 그리고 -1.1V(C3)에서 관찰되었다. 전극 표면에 형성된 NiO는 반응식 (6)과 (7)과 같이 용융탄산염 내에 존재하는 Li⁺ 이온과 반응을 하게 되는데, 피크 C1은 용융염층의 리튬이온이 식 (7)과 같은 반응에 의해 산화물층으로 침입할 때 형성되는 Ni(III) 이온의 환원에 기인하는 것으로 생각된다:



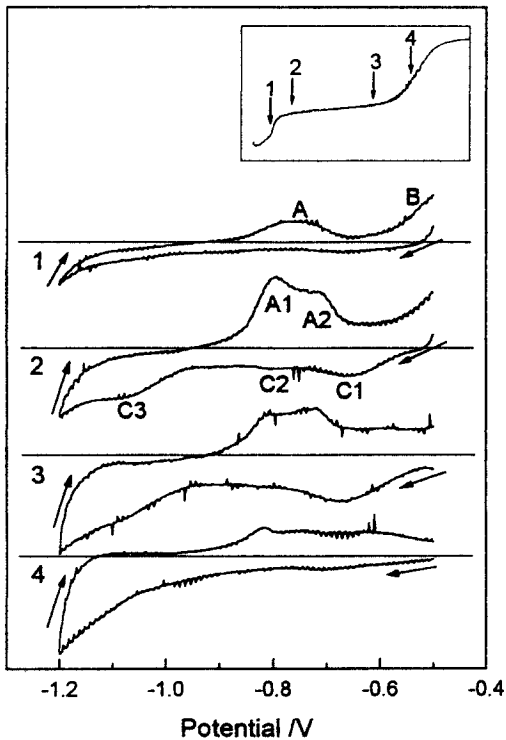
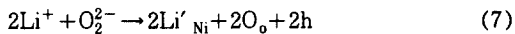
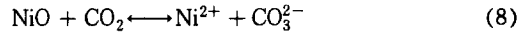


Fig. 8. Cyclic voltammograms for Ni electrode in (62+38)mol% (Li+K)CO₃ under O₂/CO₂=0.9/0.1 atm at scan rate of 50 mV/sec at various immersion time.



여기에서 V''_{Ni} 은 NiO 산화물내에서 니켈자리가 비어있기 때문에 전기적으로 2가의 음이온 역할을 하는 공공 (vacancy)을 말하며, Li'_{Ni} 은 산화물내의 니켈이온자리에 리튬이온이 차지하고 있으므로 전기적으로는 1가의 음이온 역할을 한다는 걸 의미한다. 또한 h는 1가의 양이온의 성격을 가지는 홀(hole)을 나타낸다. 위 식에서의 O_2^{2-} 이온은 (Li+K)CO₃ 용융탄산염내에서 안정된 이온으로 보고되고 있다.¹⁷⁾ 첫 번째 전위안정구간에서는 음극전류 피크는 관찰되지 않았기 때문에 피크 C2와 C3는 시간이 지남에 따라 니켈산화물의 용해에 기인하는 니켈이온의 환원 때문에 관찰되는 것으로 판단된다. NiO 용해에 기인하는 Ni²⁺ 이온의 존재는 다음과 같은 반응에 의해 형성된다고 보고되었다¹⁾:



또한 용해된 니켈 이온은 탄산염 이온과 착화화물을 이루고 컴퓨터 계산에 의해 안정된 착화화물은 니켈이온 주위에 약 5개의 탄산염 이온이 존재하는 형태라고 보고되었다.¹⁸⁾ 따라서 피크 C2는 Ni²⁺의 환원에 기인하고, 피크 C3는 착화합물 형태를 이룬 Ni²⁺의 환원에 기인하는 것이라 생각한다. 그러나 피크 C2는 침지시간이 길어짐에 따라 거의 관찰되지 않았고, 이것은 용융염 내에서 Ni²⁺ 이온은 단독으로 존재하는 것보다 탄산염 이온과 착화화물을 형성하는 것이 더 안정하기 때문으로 판단된다.

양극피크 A는 침지시간이 길어짐에 따라(point 2와 3) 피크 A1과 A2로 분리되는 경향을 보였지만, 관찰되는 전위는 거의 변화가 없었다. 이러한 피크 분리는 아직까지 정확히 설명할 수 없지만, 다른 공공(vacancy)농도를 가지는 산화물들이 형성되어 피크가 분리되는 것이 아닌가 생각된다. Ni 전극에서 다른 공공농도를 가지는 산화물의 형성 가능성을 알아보기 위해 정전위 하에서 산화물을 형성시켜 XPS(x-ray photoelectron spectroscopy)분석을 행하였다. 정전위 실험은 CV 실험을 행한 Point 1과 Point 3의 부근 전위인 -0.75V와 -0.55V에서 행하였고, 그 결과를 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 9는 각 전위에서 산화시킨 전극표면에서 얻어진 O1s밴드(band)를 나타내었다. 일반적으로 NiO의 O1s는 529.9eV밴드 에너지를 가지며, NiO내에 공공 즉, Ni³⁺ 이온이 존재하는 경우 O1s 밴드에너지는 531.7eV로 이동한다.¹⁹⁾ -0.75V와 -0.55V에서 얻어진 산화물에서 Ni³⁺ 이온에 해당하는 피크는 Ni²⁺ 이온에 해당하는 피크강도보다 크게 나타났지만, Ni³⁺/Ni²⁺비는 -0.55V에서 얻어진 산화물에서 훨씬 크게 나타났다. 이것은 산화물이 형성되는 전위에 따라서 공공농도가 달라질 수 있다는 것을 보여준다.

두 번째 전위안정구간의 끝부분에서는 양극전류 피크 강도가 매우 작아지고, 이것은 니켈산화가 거의 이루어졌다는 것을 의미한다.

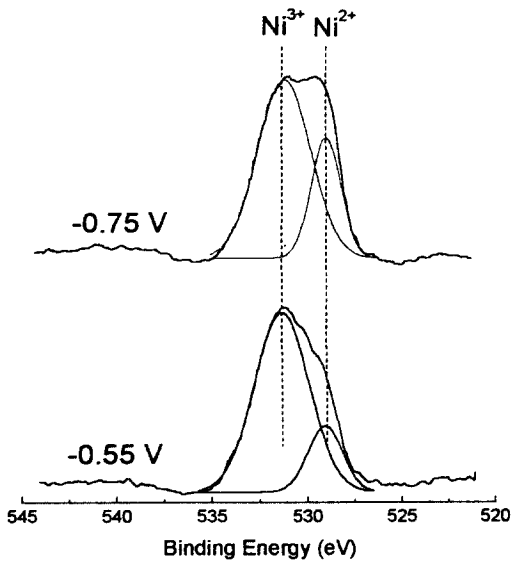


Fig. 9. O1s electron spectra of Ni electrode surface oxidized by polarization at -0.75 V and -0.55 V, respectively, in $(62+38)$ mol% (Li+K)CO melt under $O_2/CO_2=0.9/0.1$ atm.

3.2.2 Ni-50Co 전극의 cyclic voltammogram

Ni-50Co 전극에서 얻어진 cyclic voltammogram을 Fig. 10에 나타내었다. 이 그림 내의 삽입그림은 Ni-50Co 전극에서 얻어진 개방전위곡선으로 화살표 표시지점에서 CV 실험을 행하였다. 전위는 개방전위보다 0.1 V 위에서 -1.2 V까지 내렸고, 그 다음 다시 전위를 시작했던 전위까지 올렸다.

개방전위곡선 상의 두 번째 전위안정구간에서 얻어진 CV 곡선 1과 2에서 두 개의 음극전류피크, C1과 C2가 관찰되었고, 또한 두 개의 양극전류피크, A1과 A2가 관찰되었다. 피크 A2는 Co/CoO 계의 열역학적 자료로부터 계산된 표준전극전위와 비슷한 전위를 나타내었다. 음극전류피크 C2는 산화물의 용해에 의해 형성된 금속이온의 환원에 의한 것으로 생각되며, 시간이 지남에 따라서 강도가 점점 낮아졌다. 그러나 피크 C1은 시간이 지남에 따라서 강도가 증가하였다. 이 피크 C1은 Ni 전극에서와 마찬가지로 용융염내의 리튬이온의 산화층으로 침입에 기인하는 것으로 생각된다.

개방전위곡선 상의 세 번째 전위안정구간에서는

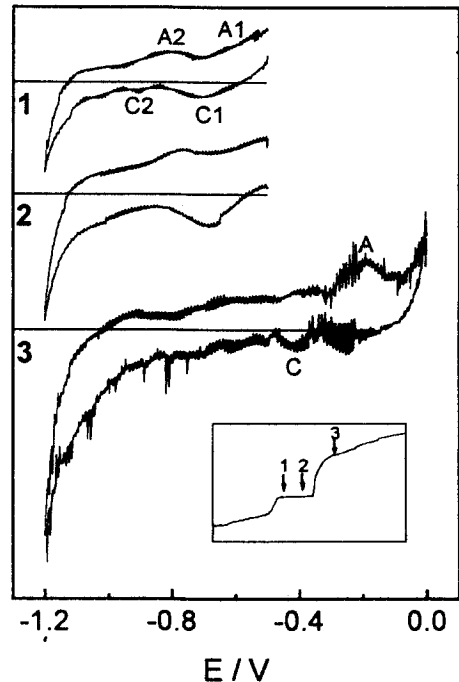


Fig. 10. Cyclic voltammograms for Ni-50Co electrode in $(62+38)$ mol% (Li+K)CO₃ under $O_2/CO_2=0.9/0.1$ atm at scan rate of 50 mV/sec at various immersion time.

새로운 음극전류피크 C와 양극전류피크 A가 관찰되었다. 이 피크들은 용융탄산염 내에 침지시켜 얻어진 산화물의 XRD 분석 결과 (Fig. 7)로부터 Ni-50Co 전극에서만 관찰된 $LiCoO_2$ 화합물과 관련되며, 반응식 (5)와 같은 전기화학반응에 기인하는 것으로 보인다.

4. 결 론

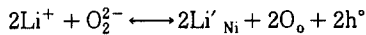
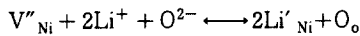
$(62+38)$ mol% (Li+K)CO₃ 조성의 용융탄산염 내에서 개방전위 측정 및 cyclic voltammetry 시험을 이용하여 Ni 및 Ni-Co 전극의 산화거동을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 개방전위측정 결과 Ni, Ni-10Co, 그리고 Ni-25Co 전극에서는 3개의 전위안정구간이 관찰된 반면, Ni-50Co 전극에서는 네개의 전위안정구간이 관찰되었다. 그러나 모든 전극에서 최종 전위안정

구간은 산소전극 전위에서 나타났고, 첫 번째와 두 번째 전위안정구간은 각 금속의 용해 및 산화물 형성 그리고 산화물 성장단계에 해당한다. 특히 Ni-50Co 전극에서만 관찰되는 전위안정구간은 XRD 측정결과로부터 코발트 산화물이 LiCoO₂로 산화되는 구간으로 생각된다.

2. 개방전위측정으로부터 Ni-Co 합금의 산화속도는 Ni의 산화속도보다 빠른 경향을 보였고, 이것은 산화물 내에서 Co 유동성 (mobility)이 Ni 유동성보다 크기 때문이다. 그러나 Ni-10Co 합금 전극의 경우 Ni 전극이 산화속도보다 느리게 나타났다. 이것은 Ni-10Co 합금전극에서는 NiO 및 (Ni, Co)O 형의 고용체 산화물이 함께 형성됨이 관찰되었고, 이러한 불균질한 산화물 형성때문이라 생각된다.

3. Cyclic voltammerty 시험 결과로부터 모든 전극에서 산화물 성장시 다음과 같이 용융염 중의 Li⁺ 이온이 산화물내로 침입하였고, 이반응은 전기화학적 반응이 아닌 화학적 반응임을 알 수 있었다.



References

1. J. R. Selman, in *Fuel Cell Systems*, edited by Leo. J. M. J. Blomen and Michael N. Mugerwa, Plenum Press, NY, Chap. 9, 1993.
2. J. O'M. Bockris and S.U.M. Kahn, *Surface Electrochemistry: A Molecular Level Approach*, Plenum Press, NY, p. 868, 1993.
3. A. J. Appleby and S. B. Nicholson, *J. Electroanal. Chem.*, **53**, 105 (1974).
4. G. Moutiers, M. Cassir and J. Devynck, *J. Electroanal. Chem.*, **324**, 175 (1992)
5. J. L. Smith, G. H. Kucera, and A. P. Brown, in *Proceedings of the Second Symposium on Molten Carbonate Fuel Cell Technology*, edited by J. R. Selman, D. A. Shores, H. C. Maru, and I. Uchida, The Electrochemical Society, NJ, PV 90-16, p. 226 (1990)
6. L. Plomp, E. F. Sitters, J. P. Huijsmans, and S. B. van der Molen, *ibid.*, p. 247.
7. I. Uchida, Y. Magikura, T. Nishina and K. Itaya, *J. Electroanal. Chem.*, **206** 241 (1986).
8. T. Nishina, K. Takizwa and I. Uchida, *J. Electroanal. Chem.*, **263**, 87 (1989).
9. G. Xie, Y. Sakanura, K. Ema and Y. Ito, *J. Power Sources*, **32**, 125 (1990).
10. G. J. Janz and A. Conte, *Electrochim. Acta*, **9**, 1269 (1964).
11. O. F. Devereux, K. Y. Kim and K. S. Yeum, *Corros. Sci.*, **23**, 205 (1983).
12. P. Tomczyk, H. Sato, K. Yamada, T. Nishina and I. Uchida, *J. Electroanal. Chem.*, **391**, 125 (1995).
13. I. Barin, *Thermochemical Data of Pure Substances*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1989.
14. K. Yamada and I. Uchida, *Chem. Lett.*, 299 (1994).
15. N. Birks and G. H. Meier, *Introduction to High Temperature Oxidation of Metals*, Edward Arnold, GB, p. 116, 1983.
16. P. Tomczyk, H. Sato, K. Yamada, T. Nishina and I. Uchida, *J. Electroanal. Chem.*, **391**, 133 (1995).
17. R. W. Reeve and A. C. C. Tesung, *J. Electroanal. Chem.*, **430**, 69 (1996).
18. J. P. T. Vossen, L. Plomp and J. H. W. de Wit, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 3114 (1994).
19. K. S. Kim and R. E. Davis, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **1**, 251 (1972-1973).