

용융탄산염 연료전지용 환원전극 II. 니켈 및 니켈-코발트 합금의 용해도

양 부 영* · 김 규 영

포항공과대학교 항공재료센터

*포항제철 기술연구소 박판연구그룹

The Cathode in Molten Carbonate Fuel Cell : II. Solubility 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 stability of Ni and Ni-Co alloy powder specimens *in situ* oxidized in Li+K carbonate melt was investigated. Ni-Co alloy powder specimens were fabricated by the chemical reduction method, and a spherical powder less than $1\mu\text{m}$ in diameter was obtained. The oxide formed by the *in situ* oxidation had relatively coarse grains when the Ni plaque was oxidized, whereas the oxide had very fine grains when the Ni-Co alloy plaque was oxidized. Between the NiO and (Ni,Co)O produced by *in situ* oxidation of porous Ni and Ni-Co alloy plaques, the solubility of (Ni,Co)O was lower than that of NiO. As the Co concentration in the oxide was increased, the solubility decreased. This result suggests that the stability of the Ni cathode during long-term service in the molten carbonate could be increased by addition of Co.

Keywords : MCFC, cathode electrode, Ni, Ni, Co, solubility.

1. 서 론

연료전지는 대기오염, 소음 등의 공해문제가 거의 없고, 단위전지(unit cell)를 필요에 따라 적층시켜 가면서 발전용량을 임의로 조절할 수 있기 때문에 전력설수요지 부근에 적정 규모의 발전장치를 설치할 수 있다는 커다란 장점이 있다.¹⁾ 연료전지에는 사용 전해질에 따라서 인산염 연료전

지(phosphoric acid fuel cell; PAFC), 용융탄산염 연료전지(molten carbonate fuel cell; MCFC), 고체 전해질 연료전지(solid oxide fuel cell; SOFC), 고분자 전해질 연료전지(polymer electrolyte fuel cell; PEFC) 등이 있으며, 이 중에서 용융탄산염 연료전지는 높은 발전효율을 가지고 있어 많은 나라에서 실용화를 위하여 많은 연구가 진행중이다. 용융탄산염 연료전지의 실용화를 위해서는 아직도 많은

문제가 남아 있으나, 특히 환원전극 (cathode)의 불안정성, 분리판과 같은 금속 재의 부식이 반드시 해결해야 할 과제이다.²⁾

용융탄산염 연료전지용 환원전극은 다공성 니켈 판을 공기 중에서 산화시켜 사용하거나(preoxidation법), 혹은 산화성 분위기인 셀(cell)내에서 산화시키는 방법(*in situ oxidation* 법)이 이용되고 있다. 이렇게 형성된 NiO는 작동 중에 용융탄산염 내로 천천히 용해된다. 용해된 니켈 이온은 환원성 분위기인 산화전극 쪽으로 이동하여 금속 니켈로 석출하게 되고, 이것은 계속적으로 용해된 니켈 이온이 산화전극 쪽으로 이동하게 하는 원인이 된다. 이 니켈 이온의 석출은 전해질 내부에 short-circuit 형성 및 환원전극 재료의 소모를 일으켜, 셀 수명을 감소시키게 된다.^{1,2)} 현재 이 문제를 해결하기 위하여 다음과 같은 두 가지 방향으로 접근하고 있다. 하나는 현재 사용중인 용융탄산염 조성 (62mol%Li₂CO₃ + 38mol%K₂CO₃)에서 보다 NiO의 안정성이 더 높은 용융탄산염 ((Li+Na)CO₃ 혹은 (Li+Na+K)CO₃)을 선택하는 것이고, 다른 하나는 NiO보다 더 안정한 대체재료를 개발하는 것이다. 현재까지 많은 대체재료가 연구되고 있으나, 리튬화합물 (metal doped LiFeO or LiMnO₂, LiCoO₂)이 대체재료로서 가능성이 가장 높은 것으로 보고되고 있고,^{3,5)} 이 중에서 특히 LiCoO₂에 대해서 연구가 활발히 진행중이다. 또한 본 실험실에서 행한 이전 연구 결과에 따르면 Ni-Co 합금전극의 용융탄산염 내에서의 산화시 Ni-50Co 전극에서 용융탄산염 내에서 안정된 화합물인 LiCoO₂가 생성되는 것을 관찰하였다.⁶⁾

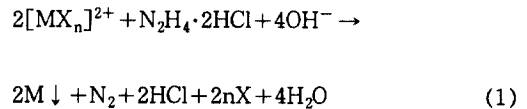
따라서 본 연구에서는 니켈-코발트 합금의 *in situ* 산화에 의해 형성된 산화물의 안정성에 대해 용해도 측정을 통해 알아보고, NiO 전극의 대체전극으로서 가능성에 대해 조사하였다.

2. 실험방법

2.1 Ni-Co 합금 분말제조

MCFC용 전극은 다공성 니켈판을 이용하여 만들어지기 때문에 분말형태의 시료를 제조하였다. 니켈분말

은 현재 다공성 니켈판 제조에 사용되고 있는 사용제품인 INCO 255형 분말을 사용하였다. 그러나 Ni-Co 합금 분말은 본 실험실에서 화학적 환원법 (chemical reduction method)에 의해 제조되었다. 화학적 환원법은 현재 무전해 도금과 같은 공업공정에 사용되고 있는 방법이다. 따라서 화학적 환원법에 의해 금속분말을 제조할 경우, 환원제는 환원속도, 분말크기 및 분말순도에 큰 영향을 끼치게 된다. 따라서 본 연구에서는 하이드라진(N₂H₄·2HCl)을 환원제로 사용하여 Ni-Co 합금분말을 제조하였다. 이 환원제는 다음과 같은 반응에 의해 금속분말이 얻어진다:



여기에서 M은 Ni 혹은 Co와 같은 금속, X는 착화제 (complexing agent)이다. 일반적으로 하이드라진이 가장 환원력이 큰 환경은 높은 pH와 온도 (60℃ 이상)이기 때문에 이러한 환경하에서는 니켈 및 코발트 이온은 수산화물로 석출하기 쉽다. 따라서 착화제를 사용하여 니켈 및 코발트 이온이 수산화물로 석출되는 것을 방지하여 원하는 조성의 합금분말이 제조될 수 있도록 하였다. Table 1에 환원조의 조성 및 제조된 분말 조성을 나타내었고, 제조된 분말형상은 SEM을 사용하여 관찰하였다.

니켈과 코발트는 같은 체심입방구조(face-centered cubic; FCC)를 가지고 있고, 또한 거의 유사한 결정크기를 가지고 있다. 따라서 XRD 측정방

Table 1. The amount of chemicals used in precipitation bath to obtain the metal powder of the desired composition (g/l)

Composition	Ni-25	Ni-50	
	at%Co	at%Co	
Source of metal ion	NiCl ₂ ·6H ₂ O	17.7	11.9
	CoCl ₂ ·6H ₂ O	5.9	11.9
Complex agent	Na ₂ C ₄ H ₄ O ₆ ·2H ₂ O	88.2	88.2
Reduction agent	N ₂ H ₄ ·2HCl	63.0	63.0
pH controller	NaOH	120	120

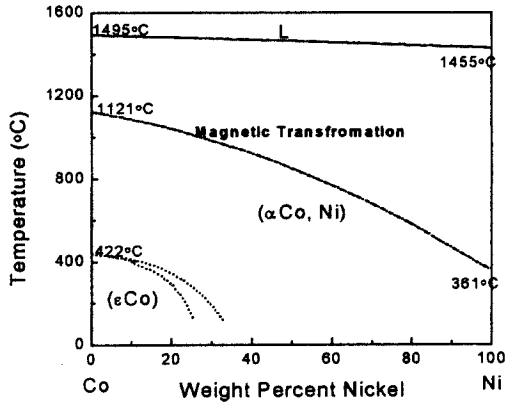


Fig. 1. Phase diagram of Co-Ni system.⁷⁾

법으로는 니켈과 코발트의 합금화 정도를 알 수가 없다. 니켈과 코발트는 강자성체(ferromagnetic material)이지만, 합금화량에 따라서 자성전이온도(magnetic transition temperature, T_c)가 크게 변하는 성질을 가지고 있다.⁷⁾ 순수 니켈과 코발트의 T_c 는 각각 361°C와 1121°C이고, Fig. 1에 나타난 것처럼 합금화에 따라서 T_c 는 변한다. 이 성질을 이용한 TM(thermomagnetometry) 측정은 니켈과 코발트의 합금화를 알 수가 있다.

TM 측정을 위하여 Perkin-Elmer사의 TM 측정기를 사용하였다. 승온속도는 10°C/min.이었고, 승온시 합금분말의 산화를 방지하기 위하여 고순도 Ar가스를 승온전부터 충분히 흘려주었다. 시편주위에 자장을 형성시키기 위하여 Perkin-Elmer사에서 공급된 자석을 시편과 가까운 위치에 두어 승온시 합금분말의 자성변화에 따른 걸보기 무게변화를 측정하였다. 측정을 위한 시편무게는 20mg이었다.

2.2 용해도 측정

Fig. 2에 용해도 측정을 위한 셀 구성도를 나타내었다. 알루미늄 덮개를 부착시킨 물라이트 튜브 내에 알루미늄 도가니(39×91mm; McDANELL AACN 3766)를 위치시켰다. 2개의 자동온도조절기를 사용하여 반응관의 온도를 균일하게 유지하였고, 이때 용융염내의 온도측정을 위하여 용융염내로 열전대를 삽입하여 용융염의 온도를 정확

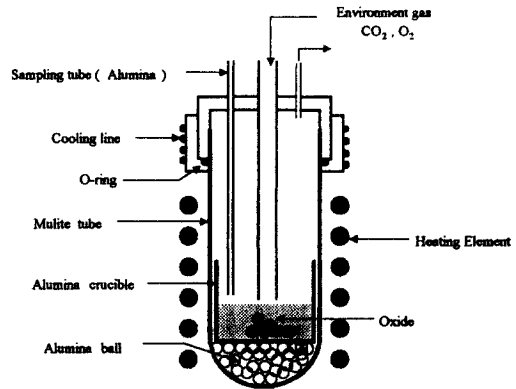


Fig. 2. Schematic diagram of cell assembly for the solubility measurement.

하게 유지하도록 하였다. 분위기 가스는 MKS사의 가스유량조절기를 사용하여 정밀하게 유지하였고, 반응관으로 흘려넣기 전에 수분제거를 위하여 Fisher사의 수분제거제를 거쳐 흐르도록 하였다. 실험 전에 항상 알루미늄 도가니내에 (62+38)mol% (Li+K)CO₃ 조성의 탄산염을 약 20g 정도 넣고, 650°C, 순수 CO₂ 분위기 하에서 약 12시간 정도 유지하여 탄산염내의 수분과 같은 불순물을 제거하고자 하였다.

다공성 Ni 및 Ni-Co 합금판은 40kgf 정도의 압력을 가하여 원형 디스크(10mm diameter×0.2mm thickness)로 제조하였다. 용융탄산염 내에서 금속 디스크를 산화시키기 위하여 O₂와 CO₂가 9:1 비율로 혼합된 분위기에서 침지 후 약 100시간동안 산화시켰다. 산화 후 바로 용해도 측정을 위한 분위기 가스로 바꾸고 용융탄산염과 산화물과의 평형을 확실히 하기 위하여 100시간동안 유지하였다. 그후 용해도 측정을 위하여 알루미늄 튜브를 사용하여 약 1g 정도의 탄산염을 용융탄산염으로부터 채취하였다. 시료채취는 알루미늄 튜브를 용융탄산염 내로 집어넣은 후 다시 냉각대 부분으로 끌어올려 반응관 내의 분위기내에서 바로 응고될 수 있도록 하였다.

니켈 및 니켈-코발트 합금 산화물의 용해도는 탄산염내의 니켈 및 코발트 량을 측정하여 용융탄산염과의 평형 용해도로 판단하였다. 탄산염내의

니켈 및 코발트량 분석은 원자흡광분석기(flame atomic absorption spectroscopy; F-AAS)를 사용하여 측정하였다. 분석용액은 용융탄산염으로부터 채취된 탄산염을 1N HCl 용액내에 용해시켜 필터용지를 사용하여 산화물과 같은 불순물을 제거하였다. 그 후 분석용액량을 100mL가 되게 하였다. 원자흡광분석기를 사용하여 분석시 사용된 측정기의 파장은 니켈의 경우 341.5nm, 코발트의 경우 240.7 nm이었다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 Ni-Co 합금분말 제조

Fig. 3에 화학적 환원법에 의해 제조된 Ni 및 Ni-Co 합금분말 형상을 나타내었다. 코발트 함량에 상관없이 약 $1\mu\text{m}$ 이하의 구형 분말을 얻었으나, Ni-25Co 합금분말이 Ni-50Co 합금분말보다 더 작게 제조되었다. Ni-Co 합금분말의 결정화도를 알아보기 위하여 XRD 분석을 행하였고, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 합금분말의 XRD 패턴은 체심입방구조(face-centered cubic; FCC)를 가지는 결정화가 잘 이루어진 분말임을 보였다. 또한 분말 제조시 생성될 수 있는 수산화물과 같은 불순물은 관찰되지 않았다. 그러나 니켈과 코발트는 구조상 FCC로 같은 구조를 가지고 있고, 또한 거의 비슷한 결정크기를 가지고 있어서, XRD 방법으로는 합금화 정도를 알 수가 없다.

화학적 환원법에 의해 제조된 Ni-Co 합금 분말의 합금화 정도를 알아보기 위하여 TM(thermo-magnetometry) 측정을 행하였고, 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Ni-25Co 합금분말은 600°C 에서 650°C 사이에서 큰 무게변화를 나타내었고, 따라서 이 온도구간에서 자성전위온도(T_c)가 존재한다는 것을 의미한다. Fig. 1에서 예견된 25at%Co의 T_c 는 약 627°C 로 TM 측정으로부터 예상되는 T_c 가 존재할 수 있는 온도구간과 비슷한 온도를 나타내고 있어, 이로부터 Ni-25Co 합금분말은 비교적 합금화가 잘 되어 있다는 것을 알 수 있다. 또한 Ni-50Co 합금분말의 TM 결과는 대략 800°C 에서 850°C 사이의 온도에서 T_c 가 존재함을 보였고, 상

Fig. 3. SEM morphologies of Ni-Co alloy powders obtained by the chemical reduction method; (a) Ni-25Co and (b) Ni-50Co powder.

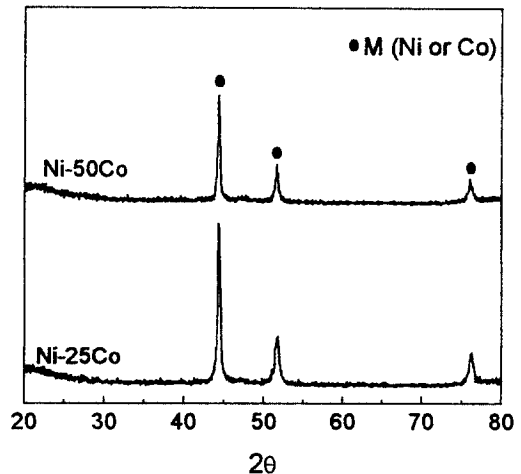


Fig. 4. XRD patterns of Ni-Co alloy powders obtained by the chemical reduction method.

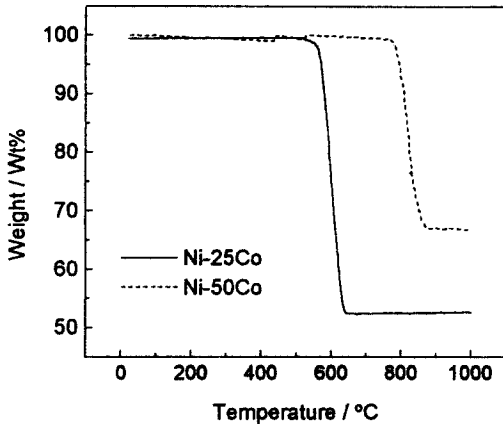


Fig. 5. TM curves for Ni-Co alloy powders heated at 10°C/min in Ar environment.

태도에서는 약 852°C로 이 경우도 마찬가지로 합금화가 잘 되어 있음을 알 수 있다. 따라서 TM 결과로부터 화학적 환원법에 의해 얻어진 Ni-Co 합금분말은 비교적 합금화가 잘된 분말임을 알 수 있었다.

3.2 용해도 측정

650°C 용융탄산염 내에서 산화시킨 Ni 및 Ni-Co 합금분말 시료의 XRD 측정결과를 Fig. 6에 나타내었다. 용융탄산염내에서 산화시켜 얻어진 산화물은 Ni의 경우는 NiO, 그리고 Ni-Co 합금 분말의 경우는 (Ni, Co)O형의 고용체 산화물이 얻어졌다. 그러나 모든 시편에서 약간의 금속피크가 관찰되었고, 이것은 합금분말시편이 완전히 산화되지 않았음을 보여주고 있다. 그리고 이전의 전기화학적 실험결과에서는 Ni-50Co 조성에서 용융탄산염내에서 안정한 LiCoO₂ 화합물의 형성이 관찰되었으나,⁶⁾ 0.9O₂+0.1CO₂ 분위기에서 100시간 산화시킨 Ni-50Co 합금분말에서는 이 화합물이 관찰되지 않았다. 그러나 산화가 완전히 진행되지 않았기 때문에 Ni-50Co 합금 분말시편의 경우 형성된 LiCoO₂ 화합물의 양은 매우 작아 XRD로 측정되지 않은 것으로 생각된다.

Ni와 Ni-Co 합금 분말시편을 각각 용융탄산염 내에서 산화시켜 얻어진 NiO와 (Ni, Co)O 산화물의 용해도 측정 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 용해

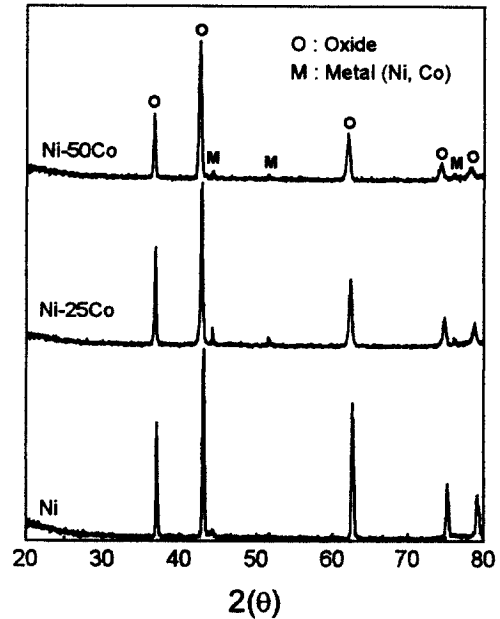


Fig. 6. XRD patterns of *in situ* oxidized Ni and Ni-Co alloy plaques for 100 hrs in (62+38)mol% (Li+K)CO₃ melt under O₂/CO₂=0.9/0.1 atm.

도는 순수 CO₂ 분위기하에서 얻어진 탄산염을 사용하여 측정되었다. 본 실험에서 얻어진 NiO의 용해도 값은 Ota 등이 보고한 용해도 값과 잘 일치하였다.⁵⁾ (Ni, Co)O 산화물의 용해도는 NiO보다 낮은 값을 나타내었고, 또한 Co 함량이 높아짐에 따라 용해도는 감소하였다. 이 결과로부터 Ni에 Co가 첨가됨에 따라서 용융탄산염 내에서의 안정성은 증가됨을 알 수 있고, Co 첨가로 현재 MCFC용 환원전극으로 사용중인 NiO의 수명연장을 기대할 수 있을 것으로 판단된다.

3.3 용융탄산염 연료전지용 환원전극으로의 적용성

현재 용융탄산염 연료전지용 환원전극인 NiO는 일반적으로 70~80% 정도의 기공도(porosity)를 가지는 다공성 니켈 금속판을 셀 내에서 산화시켜 얻어진다. 그러나 이 다공성 금속판의 기공도는 산화 후 55~66% 정도로 줄어들고, 평균기공크기 또한 약 10μm에서 평균 5~7μm 정도의 bimodal 형태의 기공분포를 가지게 된다.¹⁾ 여기에서 큰 기

Fig. 7. Solubility data of NiO and (Ni, Co)O for *in situ* oxidized Ni and Ni-Co alloy plaques in (62+38)mol% (Li+K)CO₃ melt under O₂/CO₂=0.9/0.1 atm, under pure CO₂ atmosphere.

공은 가스전달통로 역할을 하고, 미세기공은 용융탄산염을 보유하여 반응장소를 제공하는 역할을 하게 된다.

다공성 NiO 전극 성능은 일반적으로 전도도 및 전극표면에서의 교환전류밀도에 크게 의존하고, 이 인자들은 분말크기, 분말집합체(agglomerates), 기공크기와 같은 형상적 인자에 의해 큰 영향을 받는다.¹⁾ 특히 기공크기는 다공성 금속판을 산화시키는 동안 크게 변한다. 따라서 Ni 및 Ni-Co 합금 분말을 O₂/CO₂=0.9/0.1 atm 분위기하의 용융탄산염 내에서 산화시킨 후 형상변화 관찰을 하였고, 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. Ni 분말은 상용분말인 INCO 255 분말을 사용하였고, Ni-Co 합금분말은 화학적 환원법에 의해 제조된 Ni-10Co 합금분말을 사용하였다. Ni 전극의 경우 (Fig. 8(a)), 산화전에 관찰되었던 기공구조가 산화후에는 거의 관찰되지 않았다. 그러나 Ni-10Co 전극의 경우 (Fig. 8(b))는 기공구조가 산화전후에 거의 변화가 없었다. 즉, Ni-Co 전극의 경우 큰 기공이 산화후에도 유지되고 또한 전극표면에 상당히 미세한 산화물이 형성되는 반면에, Ni 전극은 전극표면에 형

Fig. 8. Surface morphologies of (a) Ni and (b) Ni-10Co, plaque before and after *in situ* oxidation for 50 hrs in (62+38)mol% (Li+K)CO₃ melt under O₂/CO₂=0.9/0.1 atm.

성된 산화물들로 인하여 큰 기공들이 상당히 줄어들었다. 따라서 Ni 전극의 경우 산화전후의 기공구조에 대한 조절이 어려운 반면에 Ni-Co 전극의 경우는 용이할 것으로 판단된다.

용융탄산염 내에서 산화된 Ni-Co 합금전극의 산화물을 좀더 자세히 분석하기 위하여 TEM과 EDS 분석을 행하였고, 그 결과를 Fig. 9에 나타내었다. EDS 분석으로부터 용융탄산염 내에서 형성된 산화물은 (Ni, Co)O형의 고용체 산화물임을 알 수 있었다. 또한 형성된 산화물은 매우 미세한 산화물들이 모여서 이루어져 있는 것이 관찰되었고, 그 산화물 결합체의 크기는 약 60~100nm 정도였다. 따라서 Ni 전극에 Co 첨가는 용융탄산염 내에서 매우 작은 산화물 결정을 가지는 치밀한 산화물층을 형성시키는 역할을 할 것으로 기대된다. 또한 용융탄산염 내에서 형성된 Ni-Co 산화물은 Li+K 용융탄산염 내에서 NiO 보다 더 안정하다.

결론적으로 용융탄산염 내에서 산화된 Ni-Co 전극은 환원전극의 제조 및 안정성 면에서 NiO 전극

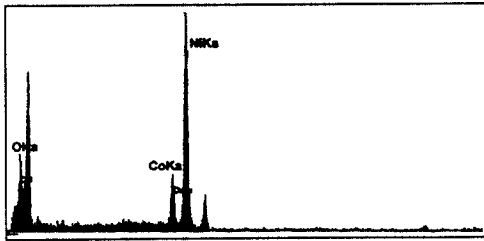


Fig. 9. TEM micrograph and EDS analysis of Ni-10Co plaque *in situ* oxidized for 50 hrs in (62+38)mol% (Li+K)CO₃ melt under O₂/CO₂=0.9/0.1 atm.

을 대체할 수 있는 재료로 기대된다.

4. 결 론

1. Ni-Co 합금분말을 화학적 환원법으로 제조하였다. 얻어진 분말은 약 1 μ m 이하의 구형이었고, TM 측정으로 화학적 환원법으로 제조된 Ni-Co 합금 분말의 합금화 정도를 확인한 결과 Ni-Co 합금 분말은 합금화가 잘 이루어져 있음을 알 수 있었다.

2. 용융탄산염 내에서 산화시 다공성 Ni 시편에서는 큰 결정의 산화물이 형성되었고, Ni-Co 합금 시편에서는 매우 치밀하고, 미세한 산화물이 관찰

되었다. 이 산화물 구조는 다공성 전극의 기공도에 큰 영향을 미치고, Ni 전극의 큰 결정의 산화물은 Ni-Co 합금 시편에서의 미세한 산화물보다 산소환원반응의 반응면적을 줄이는 원인이 된다.

3. 용융탄산염 내에서 산화된 NiO와 (Ni, Co)O의 용해도 측정 결과, (Ni, Co)O의 용해도가 NiO보다 낮은 용해도를 나타내었고, Co 함량이 증가함에 따라서 용해도는 낮아졌다.

4. 따라서 현재 용융탄산염 연료전지용 환원전극(cathode)으로 사용되고 있는 NiO 전극에 Co 첨가로 인하여 NiO 전극의 수명연장 및 성능 향상이 기대된다.

References

1. J. R. Selman, *Fuel Cell Systems*, Chapter 9, Leo. J. M. J. Blomen and Michael N. Mugerwa, Plenum Press, NY, (1993).
2. J. R. Selman and H. C. Maru, *Molten Salt Technique* vol. 3, p. 159, D. G. Lovering and R. J. Gale, Plenum Press, NY, (1993).
3. J. L. Smith, G. H. Kucera, and A. P. Brown, *Proceedings of the Second Symposium on Molten Carbonate Fuel Cell Technology*, PV 90-16, p. 226, J. R. Selman, D. A. Shores, H. C. Maru, and I. Uchida, The Electrochemical Society, NJ, (1990).
4. L. Plomp, E. F. Sitters, J. P. Huijsmans, and S.B. van der Molen, *ibid.*, p. 247.
5. K. Ota, Y. Takeishi, S. Shibata, H. Yoshitake, N. Kymiya, and N. Yamazaki, *J. Electrochem. Soc.*, 142, 3322, (1995).
6. B. Y. Yang and K. Y. Kim, *Corr. Sci. Soc. Korea*, to be submitted.
7. *Binary Alloy Phase Diagram*, T.B. Massalski, ASM, OH, (1986).