

침전법을 활용한 Co-Ni 전극의 제조와 용융탄산염 연료전지에의 그 적용

김시열 · Hary Devianto · 함형철* · 한중희* · 윤성필* · 남석우* · 임태훈* · 이호인†
서울대학교 화학생물공학부 및 에너지 변환/저장 연구센터
*한국과학기술연구원 연료전지연구센터

Preparation of Co-Ni electrodes by precipitation method and their application to molten carbonate fuel cell

S.-Y Kim · H. Devianto · H.-C. Hahm* · S.P. Yoon* · J. Han* · S.W. Nam*
· T.-H. Lim* · H.-I. Lee†

School of Chemical and Biological Engineering and Research Center for
Energy Conversion and Storage, Seoul National University

†Fuel Cell Research Center, Korea Institute of Science and Technology

Abstract

In-situ lithiated NiO has been used as a conventional cathode material of molten carbonate fuel cell (MCFC). However, this material has a weakness for commercialization of MCFC because NiO is spontaneously dissolved into the electrolyte during the operation and makes a short circuit of Ni between cathode and anode. In this research, therefore, Co(OH)₂-coated Ni powder was prepared by precipitation method with controlling pH at low temperature and atmospheric pressure. Modified cathode was fabricated by a conventional tape casting method and sintered at 700 °C in an H₂/N₂ atmosphere. Based on characterization result, the modified electrode was composed of Co-Ni solid solution with high mechanical strength. Pore size distribution and porosity were suitable for the cathode of MCFC. According to the result of dissolution analysis, Ni solubility of the modified cathode was 33%, which is lower than that of conventional cathode. In addition, the modified electrode showed a good performance in a single cell operation.

1. 서 론

용융탄산염 연료전지의 공기극으로는 0.7 mm 두께의 75~80%의 다공성 nickel plate를 사용하며, 전처리 중에 in-situ로 oxidation/lithiation에 의해 만들어지는 lithiated NiO를 이용하고 있다. 그러나 이는 낮은 기계적 강도를 가지고 있으며, 전지의 운전 중에 공기극의 가스화 반응하여 전해질에 용해된 후 연료극으로부터 확산해 온 수소와 반응하여 매트릭스에 순수 nickel로 석출되어 연료극과 공기극간의 nickel bridge를 유발한다. 이러한 현상은 전지의 성능을 급격하게 저감시키는 원인이 되고 있으며, 4만 시간의 장기성능을 목표로 하는 연구에서는 반드시 해결되어야 할 문제이다. 많은 연구그룹들은 이러한 lithiated NiO의 용해거동을 저감시키기 위하여 낮은 용해도를 가진 대체 전극재료의 개발에 박차를 가하고 있으며, 상기의 문제점들을 고려하여 기존의 공기극이 가지는 기계적 성질과 소결의 용이성을 가지면서 전기화학적 촉매기능을 가지는 대체전극 제조법을 수년간 연구하여 왔다. 그 예로써, sol-gel법, pulse electroplating법, hydro-thermal synthesis법을 이용한 개선된 NiO 전극이 개발되어 왔으나, 이들 코팅전극은 용해도 저

감의 효과는 보이지만, 대면적 전극생산이 불가능하거나 경제적이지 못한 문제점을 안고 있다.

2. 실험

본 연구에서는 상온 상압의 조건에서 침전법을 활용하여 전극제조 공정의 경제성과 대면적 전극의 대량생산에 목적을 두고 새로운 전극제조 공정을 개발하고자 실험을 진행하였다. $\text{Co(OH)}_2/\text{Ni}$ 분말을 전구체로 제조한 후, 이를 활용하여 Co-Ni 공기극을 제조하였다. 대체 공기극의 제조 실험에서는 전구체 분말 합성 반응의 메커니즘 규명, 합성 후 생성물 분석, 테이프 캐스팅과 환원소성 후 공기극의 고용체 균일성 평가, 기공률 평가, 기계적 강도 측정, 용해도 실험, 그리고 단위전지 성능평가 등을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

수계 상압 반응조 안의 용액의 온도와 pH를 조절하여 $\text{Co(OH)}_2/\text{Ni}$ 분말을 제조 하는 과정은, 이성분의 반응이며, 이 때 Co(OH)_2 합성 반응의 free energy는 표면에서부터 감소하게 된다. Pourbaix diagram에서 $\beta\text{-Co(OH)}_2$ 형성에 필요한 HCoO_2^- 이온은 높은 pH의 수용액에서 안정하므로, CoSO_4 를 녹인 수용액에 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 를 넣고 봉상교반기에서 저어주면 용액은 pH 12이상 이 되며 blue-green에서 rose-red로 색깔이 변한다. 이로부터 화학반응에 의해 코발트의 상이 수용성인 $\alpha\text{-Co(OH)}_2$ 상에서 불용성인 $\beta\text{-Co(OH)}_2$ 상으로 변한 것을 확인할 수 있다.

Fig. 1의 XRD 결과에서 제조된 분말이 Co(OH)_2 와 Ni 혼합물임을 하였고, Fig. 2의 SEM 사진으로부터 200~300 nm 크기의 $\text{Co(OH)}_2/\text{Ni}$ 분말임을 확인할 수 있었다. 또한 SEM-EDS 분석으로 코발트가 고르게 분산되어 있음을 확인하였다. 분말의 AAS 분석 결과, pH 12이상의 조건과 상온에서 95% 이상의 수율로 분말을 합성하였고, 그 때에 코발트의 농도를 5.5 wt%, 8.4 wt%, 15.0 wt%로 다양하게 제조하였다.

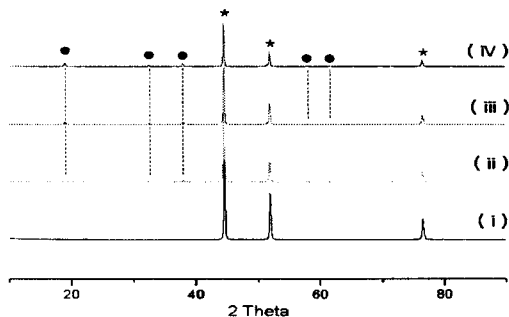


Fig. 1. XRD patterns of Co(OH)_2 -coated Ni powders: (i) pure Ni, (ii) for 5.5 wt% Co-Ni, (iii) for 8.4 wt% Co-Ni, (iv) for 15.0 wt% Co-Ni; (●) $\beta\text{-Co(OH)}_2$, (*) Ni.

코발트의 양을 달리한 $\text{Co(OH)}_2/\text{Ni}$ 분말을 테이프 캐스팅 후 환원소성하여 다양한 조성의 Co-Ni 공기극으로 제조하였다. 전극의 기공도는 Archimedes법과 Hg porosimetry로 측정하였으며, Co-Ni 공기극은 78.8%에서 73.9%, 70.3%로 코발트양이 많아질수록 기공도가 감소하였다. 이는 소성 중에 코발트의 확산에 의한 결과로서, Co(OH)_2 가 환원분위기에서 코발트 원자로 환원될 때 니켈 입자에 확산되어 고용체를 이루게 되는데, 코발트 원자와 니켈 입자 사이의 표면에너지의 변화로 인해 입자크기의 변화가 나타났기 때문이다. Hg porosimetry로 기공크기를 측정한 결과, 평균 기공의 크기는 $8\mu\text{m}$ 로 측정되었다. 다양한 양의 코발트량의 Co-Ni 공기극의 SEM 사진에서 $2\text{-}6\mu\text{m}$ 의 니켈 입자가

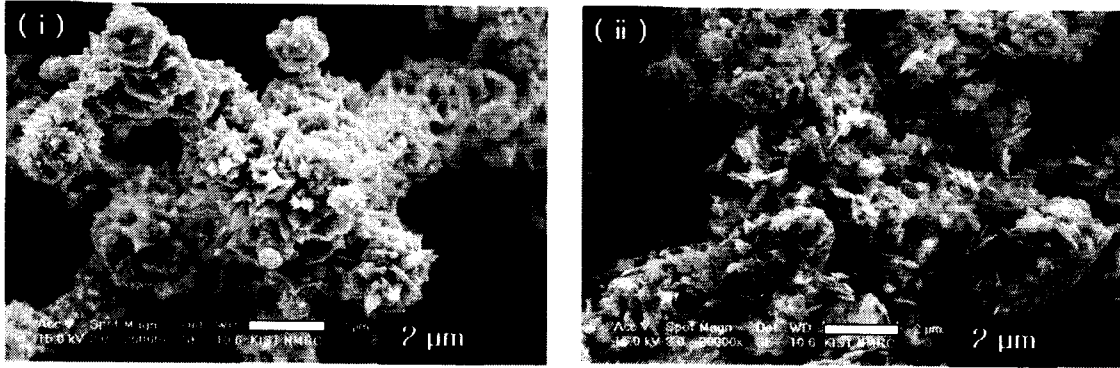


Fig. 2. SEM images of Co(OH)_2 -coated Ni powders of (i) pure Ni and (ii) for 5.5 wt% Co-Ni.

서로 기둥을 이루며 그 기둥 사이가 기공이 되는데, 코발트의 양이 증가할수록 니켈 기둥 주변에 작은 기공들이 존재하며 기둥과 기둥 사이의 기공은 커지는 것이 관찰되었다. 제조된 공기극을 환원분위기에서 700 °C로 소성한 후의 XRD 결과에서는 니켈 합금의 피크 외에 Co(OH)_2 나 Co_3O_4 의 피크는 나타나지 않았다. 이는 cubic 구조(space group $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$)의 단일상으로, 소성에 의해 코발트와 니켈이 고용체로 변했음을 보여준다.

Co-Ni 공기극의 삼점적임 실험을 통해서 기존의 공기극에 비하여 적임강도에 우수함을 확인하였다. 농도가 고르게 분포된 니켈 원자와 코발트 원자의 고용체는 서로의 interaction을 향상시키게 되고 격자 사이에 다른 원소가 침투하여 Fig. 3에서처럼 고용강화 효과를 볼 수 있게 된다. 또한 코발트의 양이 증가할수록 니켈의 격자 안에 침투량이 많아져 공기극의 강도가 증가하게 된다.

100% Ni, 5.5 wt% Co-Ni, 8.4 wt% Co-Ni, 15.0 wt% Co-Ni 전극을 산화하여 네 종류의 시료를 가지고 단위전지의 작동조건과 공기극의 가스분위기에서의 용해도 실험을 실시한 결과, Fig. 4에서 알 수 있듯이 기존의 공기극에 비해 최대 33%의 용해도 저감 효과를 확인하였다.

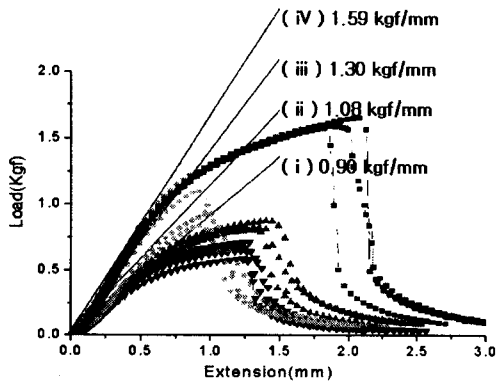


Fig. 3. Stress-strain behavior of Co-Ni plates: (i) pure Ni, (ii) 5.5 wt% Co-Ni, (iii) 8.4 wt% Co-Ni, (iv) 15.0 wt% Co-Ni.

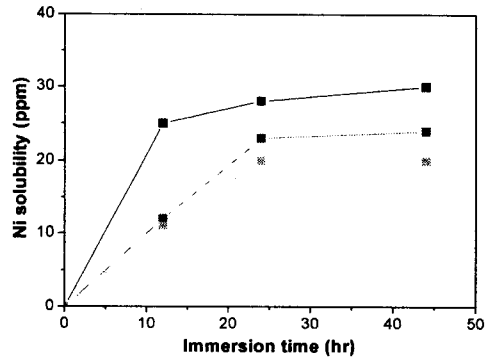


Fig. 4. Ni concentration variation of new modified NiO cathode measured in $(\text{Li}_{0.62}/\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$ melt.

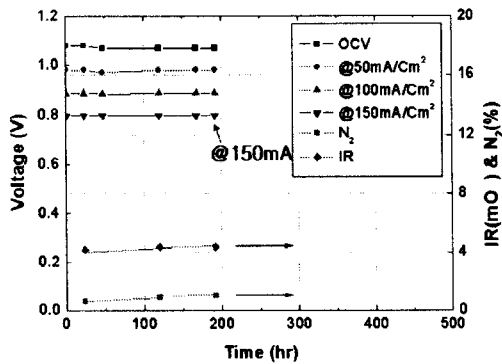


Fig. 5. Single cell performance, N₂ in anode outlet and IR loss measured as a function of the operation time.

단위전지 운전시 연료극, 공기극, 매트릭스의 기공도를 계산하여 연료극에 20 vol%, 공기극에 40 vol%, 매트릭스에 100%의 비율로 전해질이 들어가도록 하여 수행하였고 전지의 성능과 내부저항, 연료극 출구의 N₂ 가스 농도를 측정한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 개회로 전압은 1.068 V이었고, 연료극의 배기가스 N₂ 농도는 1% 정도였다. 새로운 전극의 단위전지의 초기 성능은 0.798 V로, 500시간 운전 후의 전지 성능은 0.802 V로 일반 단위전지와 비슷하였다. 내부저항은 4.3 mΩ에서 조금씩 증가하여 4.8 mΩ까지 상승하였으나 운전시간이 증가하면서 안정되었다.

4. 결 론

본 실험은 MCFC 공기극의 용해도 저감과 기계적 강도를 높이기 위해 수행되었으며, 전극의 대면적 대량생산 가능성과 경제적인 생산 공정을 기본 목표로 진행되었다. 상온에서 쉽게 제조가 가능한 hydroxide 물질을 침전법으로 제조하여 Co(OH)₂/Ni 분말을 생산하였고, 테이프 캐스팅과 정과 환원 소성 공정을 통해 기공크기와 기공도를 MCFC 공기극으로 사용할 수 있도록 조절하였다. 높은 코발트 침전 수율을 얻을 수 있었으며, 이로부터 5.5 wt%, 8.4 wt%, 15.0 wt% Co-Ni 공기극을 제조하였다. 이렇게 제조된 공기극은 완벽한 고용체를 이루며 전극의 강도 또한 강화시켰으며 MCFC 공기극으로 사용하기에 적합하였다. Co-Ni 전극을 산화하여 단위전지의 작동조건과 공기극 가스분위기에서 용해도 실험을 실시하였으며, 기존의 NiO 전극에 비하여 낮은 용해도와 최대 33%의 용해도 저감 효과를 보였다. 기존의 공기극을 대체해 단위전지에 적용한 결과, 기존의 단위전지와 비슷한 성능을 보임을 확인하였다.

참고문헌

1. M. Pourbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibria" pp. 322-329, Pergamon (1996).
2. S.-G. Kim, S. P. Yoon, *J. Power Sources*, **100**(2002) 80.
3. B. H. Ryu, J. Han, *J. Power Sources*, **137**(2004) 62.