

펄스 전기도금법으로 준비한 MCFC용 다공성 Co/Ni cathode의 용해거동에 관한 연구

Dissolution of porous Co/Ni cathode prepared by pulse plating in molten Li/K carbonate salt

류보현*, 윤성필, 한중희, 남석우, 임태훈, 홍성안, 김광범*
한국과학기술연구원 연료전지센터, *연세대학교 금속공학과

1. 서론

용융탄산염 연료전지(Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC)는 화학 에너지의 전기 에너지로의 높은 전환율과 환경친화적인 특성을 가지고 있어 차세대 발전용 에너지원으로서 많은 연구가 진행되고 있다. MCFC는 650°C의 고온에서 운전되므로 타 연료전지에서처럼 비싼 백금촉매를 이용해 전기화학반응을 가속시킬 필요가 없고 폐열을 이용할 수 있으며, 수소나 천연가스 그리고 석탄가스 등의 연료선택 폭이 크다는 장점을 가진다[1,2]. 그러나, 전해질 증발에 의한 성능저하[3], 전해질에 의한 집전체/분리판 및 wet-seal부의 부식, Anode의 creep, 그리고 NiO Cathode의 전해질 내로의 용해현상[3,4]등에 의해서 성능저하가 유발되어 MCFC의 상용화를 위해 해결되어야 할 문제점들로 지적되고 있다.

따라서, 본 연구에서는 상기한 문제점들 중 NiO cathode의 용해거동을 저감시키기 위하여 전해도금법(Electroplating)을 이용하여 Co를 코팅한 Cathode를 제작하고, NiO dissolution에 미치는 Co의 코팅효과를 평가하였다. 특히, 다공성인 Cathode의 모든 영역에 걸쳐 고른 Co의 도금을 위하여 펄스전기도금법(Pulse current plating method)를 이용하였으며, 전극의 깊이 방향에 따른 양호한 Co 도금분포를 얻을 수가 있었다.

2. 실험방법

2.1 펄스전해법 및 전극제조

실험에 사용된 도금욕을 Table 1에 정리하였다. 도금욕은 Ni도금에 사용되는 Watt bath의 조성과 비슷하며, Ni염을 Co염으로 대체한 것이다. Anode는 Dual Pt/Ti mesh였으며, Cathode는 80%의 기공율을 가진 Ni electrode였다. 그리고 도금욕조는 항온조 내에 위치시켜 30°C로 유지하였다. 또한 도금욕에 용존하고 있는 산소의 영향을 배제하기 위하여서 도금 시작 전에 30분간 Nitrogen으로 purging을 실시하였다. 시험편은 다공성 Ni에 Co의 양을 2wt%, 4wt%, 6wt%로 하여 도금하여 준비하였는데, 본 실험에서 평가된 Co 도금효율은 86%였다. Fig. 1은 본 실험에 이용된 펄스전기도금법의 개략도이다.

2.2. Dissolution 실험

Dissolution 실험에 사용된 시험편은 펄스전기도금법으로 제조된 1.5g의 다공성 Co/Ni electrode로서 450°C의 수소분위기에서 열처리한 시험편(이하 HT), 열처리하지 않은 시험편(이하 NonHT), 그리고 750°C의 공기분위기에서 산화처리한 시험편(이하 Ox)으로 구분하였다. 전해질은 120g의 $(Li_{0.62}/K_{0.38})_2CO_3$ 용융염으로서 200°C에서 24시간동안 건조한 후, 알루미늄 도가니에 넣어 CO₂ 분위기의 전기로에서 750°C까지 서서히 가열한 후 상온까지 냉각시킨 다음, 다시 650°C로 가열하여 준비하였다. 이후 시험편을 도가니에 침지시킨 다음 경과 시간에 따라 용융염을 sampling하여, 3ml의 HCl에 녹이고, 25ml의 증류수로 희석시켜 AAS 분석을 실시하였다. 분석된 Ni의 농도가 일정하게 되는 지점의 농도를 Solubility로 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

pH와 전류밀도에 따른 시험편의 Morphology를 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서 알 수 있는바와 같이 pH가 4인 경우에는 전류밀도가 증가할수록(동일한 도금 시간을 기준으로) 표면의 입자가 성장하여 기공이 감소되었으며, pH가 2인 경우는 pH가 4인 경우에 비하여 표면의 입자성장이 적음을 알 수가 있었다. Fig. 3은 깊이방향으로 Co의 분포를 EPMA를 이용하여 평가한 것이다. pH가 4인 경우는 약 30 μ m에 걸쳐서 Co가 도금되지만 pH가 2인 경우는 120 μ m이상으로 도금됨을 알 수가 있다. 이는 pH에 따라 도금욕에 존재하는 Ni cation의 수화물이 다르고, 생성가스인 수소에 의해 기공속의 용액이 교반됨으로 해서 확산층의 감소를 유발하였기 때문인 것으로 사료된다. 그러므로 pH를 2로 하여 제조되는 시험편이 MCFC의 cathode로 적합할 것으로 평가할 수가 있다.

상기한 방법으로 준비한 시험편중 대표적으로 NonHT에 대한 Dissolution 평가결과를 Fig. 4에 나타내었다. 일반적으로 알려진 NiO의 Solubility는 30ppm임을 감안한다면, Co가 도금되는 양이 증가할수록 NiO의 Dissolution은 저감된다는 것을 알 수가 있다. 특히, Co의 양이 6wt%인 경우에는 약 15ppm으로 Solubility의 값이 반으로 줄어들어 가장 현저한 영향을 나타내었다. 한편, AAS분석을 통하여 얻은 결과중 초기의 Co양이 큰 값을 나타내다가 다시 일정한 값으로 유지되는 것을 관찰할 수가 있는데, 이는 초기에 급격하게 생성된 CoO가 sampling 과정 중에 포함되어 분석되었기 때문이며, 이후 일정한 값을 유지하게 된 이유는 CoO가 알루미늄 도가니 내벽에 적층되어 Co cation만이 분석되었기 때문이라고 추정된다.

4. 결론

MCFC의 NiO electrode를 대체하기 위한 일환으로 펄스전기도금으로 제조된 Co/Ni의 Dissolution 및 최적의 도금조건을 평가한 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수가 있었다.

- 1) pH가 4인 경우에 비하여 pH가 2인 경우가 보다 양호한 Co의 분포와 기공을 감소가 적었으므로, pH= 2인 경우가 가장 적절한 도금조건임을 알 수가 있었다.
- 2) Co를 코팅함으로써, NiO의 dissolution을 현저하게 줄일 수가 있었으며, 6wt% Co/Ni의 경우는 약 절반의 값인 15ppm의 Solubility를 나타내었다.

Reference

- 1) A. J. Appleby and F. R. Foulkes, "Fuel Cell Handbook", Van Nostrand Reinhold, New York (1989)
- 2) J. Bockris and S. Srinivasan, "Fuel Cells : Their Electrochemistry", McGraw-Hill Inc., New York (1969)
- 3) Joel D. Doyon, Thomas Gilbert and Geoffrey Davis, *J of Electrochem. Soc.*, **134**(12), 3035(1987)
- 4) M. L. Orfield and D.A. Shores, *J of Electrochem. Soc.*, **136**(10), 2862(1989)

Table 1. Electroplating bath composition and conditions for cobalt.

Constituent	Composition(g/liter)
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	330
$\text{CoCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	45
H_3BO_4	30
Condition	
pH	2, 4
Temp.	30°C
Current density(mA/cm^2)	100, 200, 300, 400

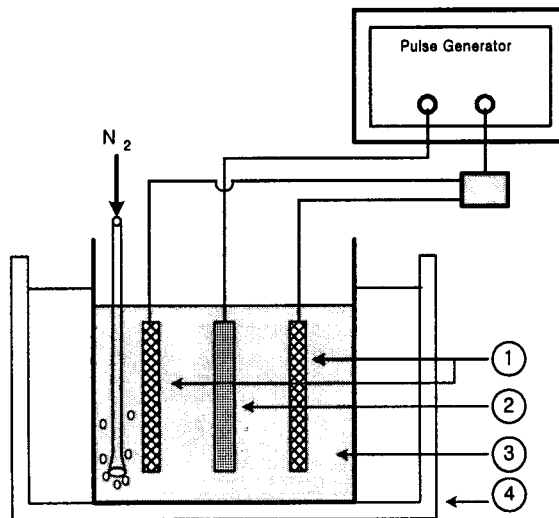


Fig. 1. Schematic illustration of pulse current plating method; ① Pt/Ti mesh, ② Porous Ni electrode, ③ Bath solution, ④ Water bath.

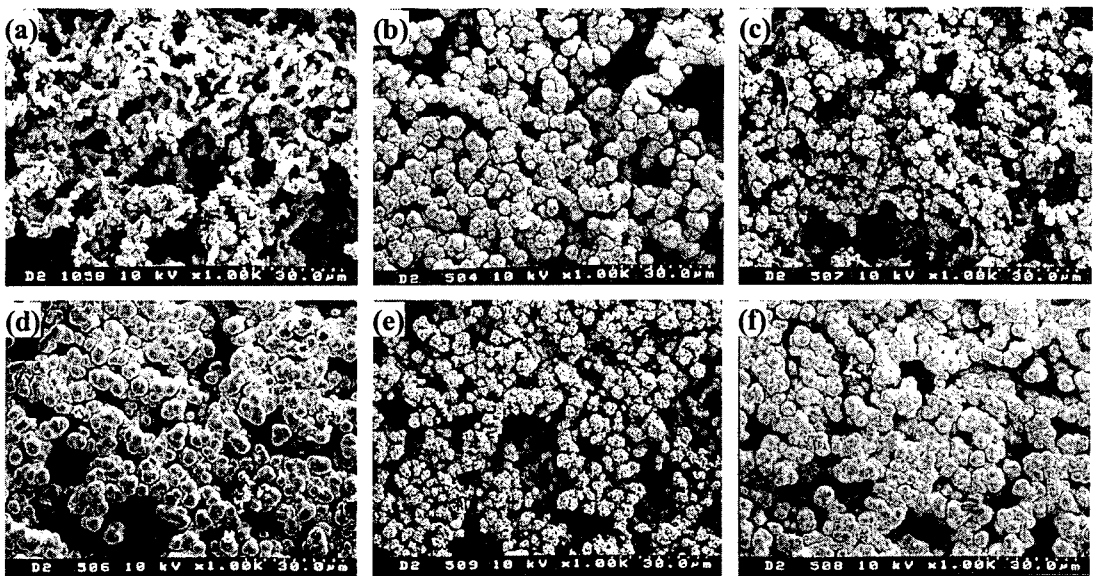


Fig. 2. SEM morphology of porous nickel obtained by cobalt pulse plating for 6 min. (a) as-received, (b) $100\text{mA}/\text{cm}^2$ at pH 4, (c) $200\text{mA}/\text{cm}^2$ at pH 2, (d) $200\text{mA}/\text{cm}^2$ at pH 4, (e) $400\text{mA}/\text{cm}^2$ at pH 2, (f) $400\text{mA}/\text{cm}^2$ at pH 4.

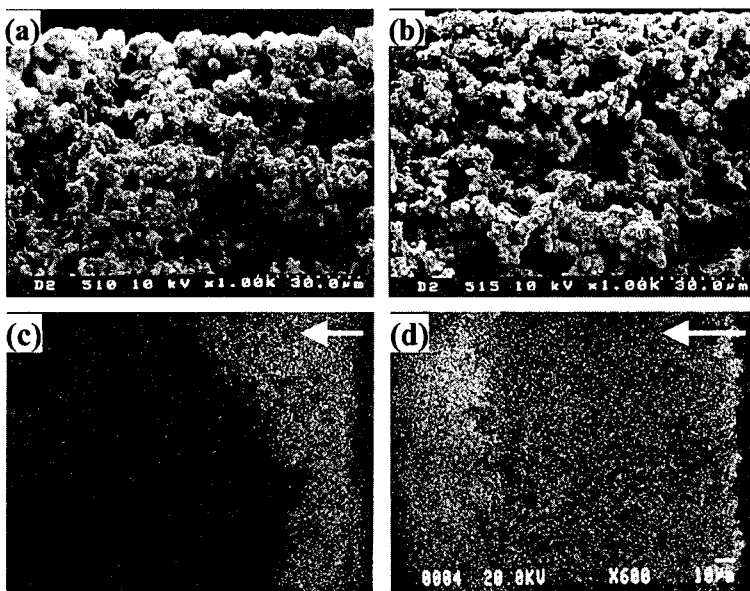


Fig. 3. EPMA image of cobalt through the cross section of porous nickel; (a, c) $100\text{mA}/\text{cm}^2$, pH 4, (b, d) $400\text{mA}/\text{cm}^2$, pH 2.

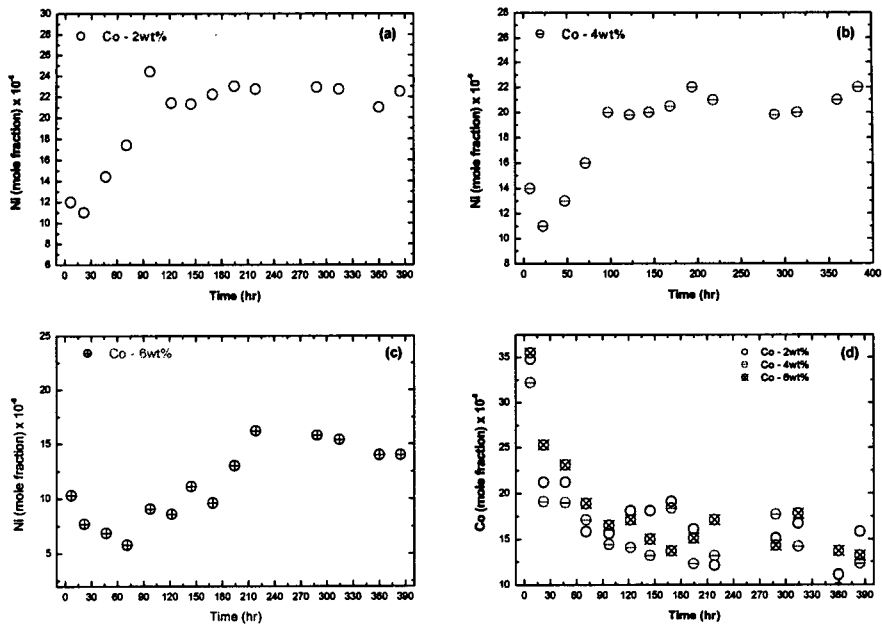


Fig. 4. Dissolution behavior of Co/Ni electrode prepared by pulse plating, $i_p = 300 \text{ mA/cm}^2$.
 (a) 2wt% Co, (b) 4wt% Co, (c) 6wt% Co, (d) Cobalt dissolution with coating quality.