

용융탄산염형 연료전지 대체음극재료인 Co/Ni alloy의
용융염에서의 in situ oxidation/lithiation과 전기화학적 거동 연구
In Situ Oxidation/Lithiation and Electrochemical Behavior of
CoNi Alloy as Alternative Material for
Molten Carbonate Fuel Cell Cathodes

조은애 · 류보현 · 한종희 · 윤성필 · 남석우 · 임태훈 · 홍성안 · 김광범*
한국과학기술연구원 연료전지연구센터, *연세대학교 금속시스템공학과

용융탄산염형 연료전지는 높은 에너지 효율과 환경친화적 특성 때문에 대체 에너지원으로 관심이 집중되면서 전세계적으로 폭넓게 연구되고 있다. 그러나, 장기 운전시 발생하는 음극물질의 용해현상, 매트릭스의 균열, 분리판의 부식 등으로 연료전지의 성능 저하가 발생하여 목표로 하고 있는 운전시간 40,000시간을 성공적으로 달성하지 못하고 있다. 이에 본 연구에서는 음극물질인 NiO의 용해 거동을 감소시키기 위하여 CoNi alloy의 용융염중에서의 산화거동과 리튬과의 반응 그리고 이때 일어나는 전기화학적 거동을 살펴봄으로써 해서 음극물질로서의 CoO/NiO solid dolution의 타당성을 검토하였다.

용융염중에서의 산화거동을 고찰하기 위하여 시험편은 다음과 같이 제작되었다. 100 μ m 두께의 Au foil을 0.5 \times 0.5(0.25cm²)의 크기로 제단한 flag type의 시험편을 사용하였으며, CoNi alloy는 0.2M NiSO₄ · 7H₂O, xM CoSO₄ · 7H₂O, 0.7M NiCl₂ · 6H₂O, 0.4M H₃BO₃, 0.00175M saccharin의 도금욕에서 flag type의 Au foil 위에 pulse plating으로 전기도금하였다. 특히, Co_xNi_{1-x}의 alloy는 도금욕의 CoSO₄ · 7H₂O의 농도에 의존하기 때문에 도금후 Co_xNi_{1-x}를 3ml의 질산에 녹인 후 AAS(Atomic Adsorption Spectrometry)을 이용하여 화학당량을 구하였다. 이후, 도금된 flag type의 시험편은 100 μ m의 직경을 가지는 Au wire와 Spot welding하였으며, alumina관으로 Au wire를 보호하였다. 사용된 용융염은 molten (Li_{0.62}K_{0.38})₂CO₃의 standard electrolyte로서, 750 $^{\circ}$ C의 온도와 CO₂ 가스 분위기에서 전처리를 한 다음, 650 $^{\circ}$ C에서 실험을 실시하였다. 전기화학적 실험을 수행하기 위하여, 대전극(counter electrode)은 spiral Au wire(노출면적 15cm²)로 하였고, 기준전극은 standard oxygen reference electrode를 사용하였다. 한편, 침지시간의 경과에 따른 시험편의 산화거동 및 lithiation 거동은 OCP(open circuit potential)의 변화로 관찰하고, 침지시간에 따라 시험편을 용융염에서 꺼내어 ex situ X-ray로 분석하였으며, lattice constant의 변화를 통해 lithium의 insertion되는 정도를 평가하고

이후 LSV실험을 통해 음극재료로서의 타당성을 검증하였다.

용융염중에서의 CoNi alloy의 거동은 초기에는 산화거동이 일어나면서 solid solution을 형성하고 이후 lithiation 거동이 일어나면서 산소의 환원반응이 일어났다. Co의 양이 증가할수록 시험편은 cubic에서 hexagonal structure로 변하는 시간이 짧아 졌으며, lithium의 insertion되는 양이 증가하였다. 이로써, Co의 양이 증가할수록 보다 안정한 상이 형성됨을 알 수가 있었다. 또한 LSV을 통하여 비교한 lithiated CoO/NiO와 Au 및 NiO의 산소환원반응의 속도는 거의 비슷하여, 대체 음극물질로서 타당한 것으로 검증되었다.