

용융탄산염에서의 Ni과 NiO의 전기화학적 거동에 관한 연구
Electrochemical Behavior of Ni & NiO in Molten Li/K Carbonate

류보현* · Ramkumar

Perumal · 한중희 · 윤성필 · 남석우 · 임태훈 · 홍성안 · 김광범*

한국과학기술연구원, *연세대학교 금속시스템공학과

일반적으로 용융탄산염 연료전지에서는 lithiated NiO를 공기극으로 사용하며 이는 다공성 Ni을 in situ reaction을 통해 얻는다. 따라서 Ni의 용융탄산염 내에서의 in situ reaction과 산소환원반응은 용융탄산염 연료전지의 성능을 이해하고 개선하는데 매우 중요하다. 따라서 본 연구에서는 Ni과 NiO가 용융염 중에서 반응하는 과정을 전기화학적 관점에서 관찰하여, 산화/리튬도핑 거동을 정량적으로 평가하고, 기존에 보고 된 산소의 환원반응 메카니즘의 타당성을 검증해 보고자 하였다.

용융염중에서의 산화거동을 고찰하기 위하여 시험편은 Au foil을 0.5×0.5 (양면, 0.5cm^2)의 크기로 제단한 flag type의 시험편에 0.2M $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0.7M NiCl , 0.4M H_3BO_3 , 0.0075M saccharin의 도금욕에서 pulse plating으로 니켈을 전기도금하였다. 도금된 Ni는 650°C 의 산화분위기에서 12시간동안 산화되었다. 시험편은 산화처리 유무에 따라 In situ group과 Oxidation group으로 구분하였다.

사용된 용융염은 Molten $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$ 의 standard electrolyte로서 불순물 제거 과정을 거쳐 준비되었으며, 시험편을 $100\mu\text{m}$ 의 직경을 가지는 Au wire를 시험편의 상단에 spot welding하고, 알루미늄관으로 Au wire를 보호하도록 제작하였고, 기준전극은 standard oxygen reference(SOR)을 제작하여 사용하였으며 대전극(counter electrode)은 노출면적 15cm^2 를 가지는 spiral Au wire였다.

Ni의 in situ reaction은 니켈산화물로 상변화를 일으키는 Stage I 영역과, Ni(II)이 Ni(III)으로 산화되면서 리튬의 도핑을 유발하는 Stage II, 그리고 산소의 환원반응이 지배적으로 일어나는 Stage III로 연속적으로 진행하였다. 그러나 NiO는 완전한 니켈산화물을 용융염에 침지하여 측정된 OCP이기 때문에 Stage I의 거동은 보이지 않고 처음부터 Stage II를 보였으며, Ni(II)가 Ni(III)로 산화되는 거동이 초기에 지배적으로 일어나고 이후 산소의 환원반응이 일어날 것으로 판단할 수 있다.

니켈의 임피던스는 초기의 작은 값에서 서서히 증가하였다가 어떤 지점을 정점으로 다시 감소하는 경향을 보였는데, 이 정점은 ca. -0.3Vvs. SOR 로서 Stage II에 해당하는 지점이었다. 그러므로, ca. -0.3V 까지 표면에서 산화반응이 지배적

으로 일어난 다음, 리튬의 도핑에 따른 확산반응이 쉽게 일어나 임피던스의 값이 감소됨을 추정할 수가 있다. NiO는 OCP의 변화에서도 지적하였듯이 초기부터 Ni(II)가 Ni(III)로 산화되는 반응이 일어나므로, Ni에 비하여 대단히 높은 임피던스값을 나타내고 있다. 그러나 시간이 경과함에 따라 임피던스는 감소하였는데 리튬의 도핑에 따른 확산저항의 감소를 보이기 때문인 것으로 사료된다.