

알칼리형 연료전지의 수소극용 Co-Mo 및 Ni-Mo 금속간화합물 전극의 전기화학적 안정성

이창래[†] · 강성군

한양대학교 재료공학과 표면공학연구소
(1999년 6월 7일 접수 : 1999년 7월 20일 채택)

Electrochemical Stability of Co-Mo and Ni-Mo Intermetallic Compound Electrodes for Hydrogen Electrode of Alkaline Fuel Cell

C. R. Lee[†] and S. G. Kang

Surface Eng. Lab., Department of Materials Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea
(Received June 7, 1999 : Accepted July 20, 1999)

초 록

H₂-O₂ 알칼리형 연료전지용 수소극으로서 아크융해법으로 제조된 Brewer-Engel type의 Co-Mo(35 wt%) 및 Ni-Mo(35 wt%) 금속간화합물 전극의 전기화학적 안정성이 조사되었다. N₂ 가스로 용존산소를 제거한 80°C 6 N KOH 전해질 내에서 금속간화합물 전극의 전기화학적 안정성에 미치는 전해질의 농도 및 온도의 영향이 조사되었다. 또한, AFC의 정상 작동조건하에서는 Co-Mo 및 Ni-Mo 전극의 전기화학적 안정성에 대한 분극전압(과전압)의 영향이 논의되었다. Co-Mo 전극은 Ni-Mo 전극에 비하여 낮은 전기화학적 안정성을 보였다. 수소가스 평형전위로부터 낮은 양분극 과전압 하에서 Co-Mo 전극에서는 Co와 Mo의 용해가 동시에 일어났다. 그러나, Co는 Mo에 비하여 급격히 용해되었다. 높은 양분극 과전압에서는 전극표면에 Co(OH)₂ 부동태 피막이 형성되었다. Ni-Mo 전극의 경우에는 Mo의 용해반응이 치밀한 Ni(OH)₂ 부동태 피막형성에 의하여 억제되어 우수한 전기화학적 안정성을 보였다.

Abstract : The Electrochemical stabilities of the Brewer-Engel type intermetallic compounds of Co-Mo (35 wt%) and Ni-Mo (35 wt%) manufactured by the arc-melting method for the hydrogen electrode of H₂-O₂ alkaline fuel cell were investigated. Effects of temperature and concentration on the electrochemical behavior of the electrodes in the 80°C 6 N KOH solution deaerated with N₂ gas were studied by electrochemical methods. The effect of overpotential on the electrochemical stabilities of Co-Mo and Ni-Mo intermetallic compounds was also discussed under the normal operation condition of AFC. It was shown that Co-Mo electrode had lower electrochemical stability as compared to Ni-Mo. In the case of Co-Mo electrode, a simultaneous dissolution of cobalt and molybdenum has occurred at low anodic overpotential from equilibrium hydrogen electrode potential, but the dissolution of cobalt was serious, and Co(OH)₂ layer on the electrode surface formed at the high anodic overpotential. In contrast, the Ni-Mo electrode had high electrochemical stability because formation of the dense and thin protective Ni(OH)₂ layer prevented the dissolution of molybdenum.

Key words : AFC (Alkaline Fuel Cell), Hydrogen electrode, Intermetallic compounds, Electrochemical stability, Corrosion

1. 서 론

알칼리 전해질 수용액을 사용하는 Battery, 연료전지, 물 전기 분해 등의 전기화학적 장치에 있어서 전극재료의 전기화학적 안정성은 산 전해질 수용액에 비하여 심각하지 않기 때문에 폭 넓게 연구되고 있지 않은 실정이다. 특히, 저온형 연료전지중의 하나인 알칼리형 연료전지(alkaline fuel cell, 이하, AFC)용 수소극의 촉매재료는 주로 Pt/C나 다공성의 Raney Ni이 사용되

고 있다. 이들 촉매재료는 전기화학적 용해반응에 의한 부식문제가 별로 심각하지 않기 때문에 AFC에서 대부분의 연구가 고성능 전극제조 및 성능평가, 스택개발에 대하여 집중되어 왔다. 기존의 Raney Ni 전극에 소량의 원소들(Ti, Cr, Cu, Mo 등)을 첨가함으로써 분극특성이 크게 개선되었다.¹⁻⁴⁾ 또한, 고성능 알칼리형 연료전지 스택개발에 대한 연구가 1990년부터 국내 대학에서도 수행되어 좋은 결과를 얻었다.⁵⁻⁷⁾ AFC를 상업화로 전환함에 있어서 주된 문제점으로 연료 및 산소(또는 공기)가스 내의 잔류 CO₂ 가스에 의한 carbonate 석출로 인한 미세기공의 폐쇄(blocking), 전극촉매의 퇴화(degradation), 전해질의 오

[†]E-mail: changlee@hymail.hanyang.ac.kr

염(contamination) 등이 발생하기 때문에 결국은 전극성능에 나쁜 영향을 미치는 것으로 인식되어 왔다.⁸⁾ 그러나, G Izow 등⁹⁾의 실험에 의하여 CO₂는 전극성능에 아무런 영향이 없는 것으로 보고되었다. 오히려, AFC 수소극은 큰 전류밀도 조건에서 전극의 부동태 피막형성으로 인한 성능감소가 문제가 되고 있다. 특히, Raney Ni를 사용할 경우에는 고전류밀도에서 전극재료의 큰 분극으로 인하여 촉매표면에 활성이 나쁜 안정한 부동태 피막이 형성되어 수소의 산화반응에 있어서 급격한 성능의 저하가 일어난다.⁵⁾

연료전지의 상업화, 특히 운송수단용 연료전지의 개발에 있어서 AFC에서는 Pt/C 같은 귀금속 촉매를 대체할 수 있는 고성능 촉매재료가 요청되어 왔다. 물 전기분해용 촉매재료는 저가의 고성능 촉매재료를 개발하기 위하여 많은 연구들이 오래 전부터 사용되어 온 다공성의 Raney Ni 촉매를 비롯하여 전이계열 합금촉매를 중심으로 이루어져 왔다.¹⁰⁾ 전이계열 금속들은 귀금속계열에 포함되기 때문에 귀금속 촉매를 대체하기 위한 많은 연구에 있어서 관심의 대상이었다.

이들 합금 촉매들은 원소 주기율표상의 왼쪽에 위치하는 W, Mo, La, Hf 등의 원소와 오른쪽에 위치하는 Fe, Co, Ni 등의 전이원소를 합금화함으로써 강한 결합성의 안정한 금속간화합물이 형성되고 전기화학 촉매(electrocatalyst)로서 우수한 합성 효과(synergistic effect)를 나타낸다는 Brewer-Engel 이론을 근거로 연구되어 왔다.¹¹⁾

최근, Fan 등¹²⁾은 이러한 물 전기분해용 촉매인 Ni-Mo, Co-Mo 금속간화합물을 사용하여 우수한 전극성능을 얻었다고 보고하였다. 그러나 그들은 이들 촉매재료의 전기화학적 안정성에 대한 어떠한 언급도 하지 않았다. 전극촉매의 전기화학적 안정성은 응용분야의 작동조건에 아주 크게 의존한다. 전기분해용 촉매나 연료전지의 촉매는 전기화학적으로 안정하고 고성능의 전극성능을 가져야 하지만 사용조건, 특히 작동시 전위영역이 서로 다르기 때문에 이들 촉매들의 상호 응용에 있어서 전기화학적 안정성은 반드시 조사되어야 한다. 전기분해용 수소극(수소의 환원반응)은 열린회로전위(E_{oc})에서 음분극(cathodic polarization)되어 전극재료의 부식을 상당히 억제할 수 있지만 연료전지용 수소극의 경우에는 반대로 수소극 평형전위에서 양분극(anodic polarization)되기 때문에 물 전기분해용 전극촉매에서와 같은 전기화학적 안정성을 기대할 수 없을 것이다.

본 연구에서는 Co-Mo(35 w/o) 및 Ni-Mo(35 w/o) 금속간화합물의 전기화학적 안정성을 다양한 온도와 농도의 KOH 전해질 수용액에서 조사하여 AFC 수소극 촉매로서 이들의 안정성에 대하여 고려하였다.

2. 실험방법

2.1. 실험전극 제조 및 분석

Ni-Mo(35 w/o) 및 Co-Mo(35 w/o) 금속간화합물은 arc-melting법으로 제조되었다. 시편은 원하는 조성비로 합금 성분 분말(99.9% Ni powder(INCO 255), 99.8% Co powder(MHO Co., Belgium), 99.9% Mo powder(Aldrich))을 균일하게 혼합하여 아르곤 분위기 하에서 최소 3회 이상 용해하여 제조하였다. 조성의 균질화를 위하여 ingot 형태의 시편을 수소가스 분위기에서 800°C, 6시간 동안 열처리하였다. 열처리된 시편은 다이아몬드 절단기로 원하는 크기로 절단한 후 기계적으로 연마하고 아세톤으로 세척하여 표면에 존재할 수 있는 불순물을 제거하여 사용하였다.

XRD(Cu K α , $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$)를 이용하여 제조된 합금 내의 상의 형태를 확인하였으며 또한 부식실험 후 시편표면에서 상

의 변화를 조사하였다. 시편 표면의 형상변화 및 성분분석은 SEM-EDS(SEM : JEOL, JSM-6300, EDS : OXFORD, ISIS Series 300, Model 6699)를 이용하여 조사되었다.

2.2. 전기화학적 분극실험

모든 전기화학적 분극실험은 N₂ 가스를 이용하여 1시간 동안 용존산소를 제거한 용액에서 실시하였으며 컴퓨터 프로그램된 Potentiostat(EG&G M 273)를 사용하였다. 또한, 실험전 셀 내부에 N₂ 가스를 충분히 흘려 셀 내부의 공기를 제거한 후 공기에 노출되지 않도록 용존산소가 제거된 용액을 셀 내로 직접 공급하였으며 실험 중에도 외부산소의 침투를 방지하기 위하여 N₂ 가스를 계속하여 흘려주었다. 실험용액은 1 L의 6 N KOH 전해질이 사용되었다. 상대전극(CE)으로는 표면적이 넓은 Pt 망을, 기준전극(RE)으로는 포화감홍전극(SCE)을 사용하였다. 상온보다 높은 온도에서 분극실험을 할 때 기준전극의 온도의존성 오차를 최소화하기 위하여 염다리를 연결하여 상온의 용액에 기준전극을 유지하였다. 또한 iR을 최소화하기 위하여 Luggin capillary는 전극표면에서 2 mm 이내로 유지하였으며 80°C, 6 N KOH 전해질 수용액에서 유리 초차의 표면용해로 인한 전해질 오염을 최소화하기 위하여 PMM(polymethyl-methacrylate) 수지로 제작한 실험 셀을 사용하였다. 모든 분극실험은 분극속도를 1 mV/sec로 하였으며 데이터상의 전극전위는 NHE(Normal Hydrogen Electrode)로 환산하여 나타내었다. 시편은 epoxy 수지로 마운팅한 후 에머리 포(#2000)로 경면처리 후 아세톤과 증류수로 수 회 반복하여 초음파 세척하여 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 금속간화합물의 형성

Arc-melting법으로 제조된 Co-Mo(65-35 w/o, 이하 CM 전극) 및 Ni-Mo(65-35 w/o, 이하 NM 전극) 시편은 Fig. 1에 나타낸 것처럼 CM 전극의 경우 대부분 Co₃Mo 금속간화합물이었으며 NM 전극은 대부분 Ni₃Mo 및 Ni₄Mo 상으로 구성되어 있었다. 동일 조성에서 분말소결법¹²⁾으로 제조한 다공성 전극의 경우에 Co-Mo 전극은 Co, Mo, Co₃Mo, Co₇Mo₆ 및 Co₂Mo₃으로, Ni-Mo 전극은 Ni, Mo, Ni₃Mo 및 Ni₄Mo 상이 확인되었으며 소결되지 않은 합금 성분이 일부 남아 있는 것으로 보고되었다. 분말소결법으로 제조된 전극 내의 상 형성은 혼합분말 조성의 균일성 및 소결온도 및 시간에 의존하는데 다공성 전극을 제조하기 위해서는 특정의 소결온도와 시간이 필요하기 때문에 균질한 평형상을 얻기 곤란하지만 arc-melting법에서는 원하는 합금 조성의 평형상을 쉽게 얻을 수 있었다. KOH 전해질 수용액에서 많은 다양한 상들로 구성된 합금전극의 전기화학적 안정성을 평가할 때 각 상의 안정성의 차이로 인하여 평균적인 전기화학적 안정성만 확인할 수 있지만 본 연구에서 제조된 전극은 두 개 정도의 정확한 조성의 금속간화합물 상을 얻을 수 있기 때문에 금속간화합물 전극의 전기화학적 안정성을 파악할 수 있다.

3.2. 금속간화합물 전극의 순환분극곡선

2차 전지 및 연료전지에서는 사용조건에 따라 전위 변화를 수반하기 때문에 사용되는 재료의 전기화학적 안정성은 일반부식과는 달리 전위변화에 따른 전기화학적 부식거동을 명확히 조사할 필요가 있다. 순환분극(cyclic voltammetry)은 일반 부식분야에서 널리 사용하고 있는 동전위 분극(potential dynamic polarization)과는 달리 전위의 안정화 없이 측정 전위영역(potential window) 내에서 순환분극 시킴으로서 전극표면에서

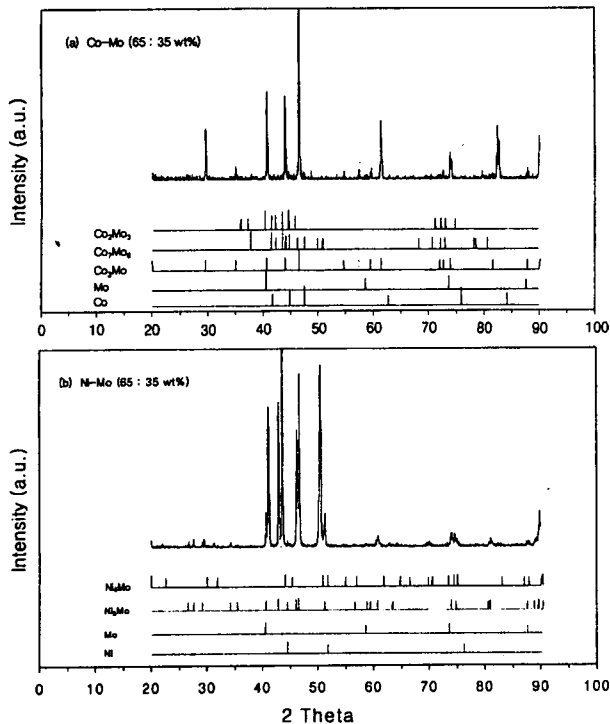


Fig. 1. XRD patterns of Co-Mo (35 wt%) and Ni-Mo (35 wt%) intermetallic compounds.

의 다양한 산화/환원 반응들에 대한 여러 가지 정보를 얻을 수 있다. 그러나 측정환경에서 형성되는 전극전위(또는 부식전위)를 확인할 수 없기 때문에 동전위 분극거동과 함께 분석할 필요가 있다.

용존산소를 제거한 80°C, 6 N KOH 전해질 수용액에서 각 금속산화합물 전극을 수소가스 발생 영역에서 -0.3 V(vs, NHE)까지 순환분극 시킨 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 금속산화합물 상의 전기화학적 안정성을 확인하기 위하여 합금 성분원소의 분극곡선도 함께 중첩하여 나타내었다.

CM 전극의 경우, 성분 원소들보다 더 낮은 전위에서 용해반응이 일어난 후 부동태화 되었다. CM 전극의 anodic 용해반응은 -0.87 V에서 일어나기 시작하여 -0.77 V 근방에서 최대 전류값을 보였다. Co 전극의 경우에는 이 보다 약간 높은 전위에서 최대 용해 전류값을 보였다. CM 전극의 최대 용해 전류값은 Co 전극보다 큰 값을 보였다. Co는 Mo보다 80°C KOH 수용액에서 용해반응에 대하여 훨씬 더 민감하였다. Co 및 Mo의 용해반응은 -0.8 V, -0.75 V 이상에서 각각 일어났다. Co는 -0.75~-0.7 V 전위영역에서 최대 전류값을 나타낸 후 부동태화 되었지만 Mo는 전위가 증가할 수록 전류값이 증가하였다. Co₃Mo 금속산화합물로 구성된 CM전극은 Co 보다 낮은 -0.87 V에서 용해되기 시작하였지만 이후 Co와 동일한 거동을 보였다. 또한 cathodic 방향의 분극에서는 -0.87 V 근방에서 환원 peak가 관찰되었다. 이는 pure Co의 환원 peak와 일치하는 것으로 보아 표면에 형성된 Co 산화 피막의 환원 peak임을 알 수 있다.

따라서, CM 전극의 전체적인 순환분극거동 및 용해반응은 주로 Co의 분극거동 및 용해 반응에 기인하는 것을 알 수 있으며 첫 번째 peak에서 최대전류에는 순환분극의 초기시작 전위가 수소가스 발생전위영역이므로 표면에 흡착된 수소의 산화전류도 일부 포함되었을 것으로 판단되었다. 그러나, 대부분 Co의 용해전류임을 알 수 있었다. 또한 용해전위의 negative 방향으

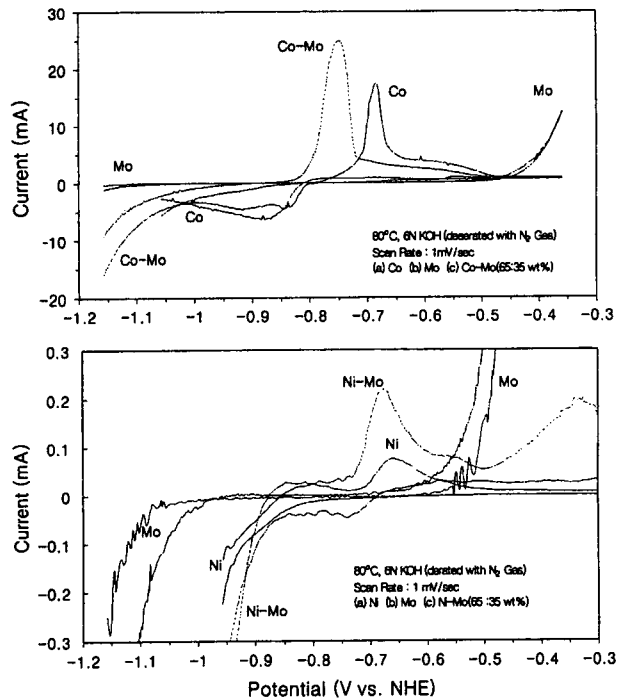


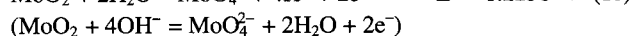
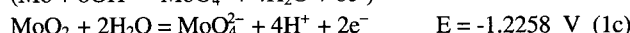
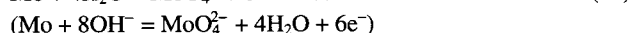
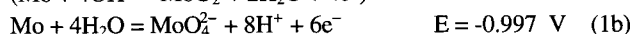
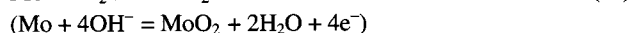
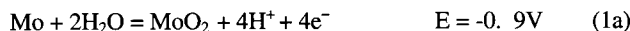
Fig. 2. Cyclic voltammograms of Co-Mo (35 wt%) and Ni-Mo (35 wt%) intermetallic compounds.

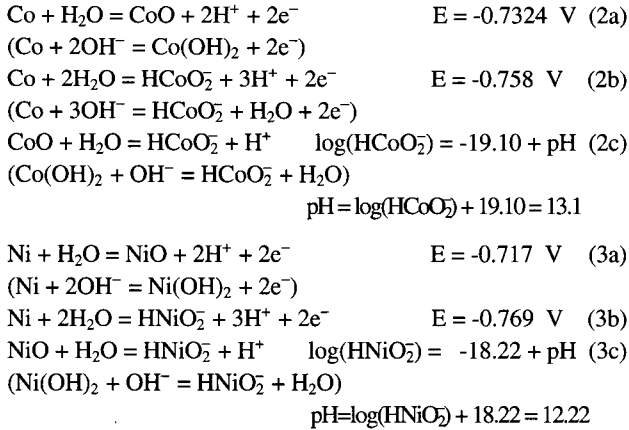
로 shift는 Mo의 영향으로 판단되었는데 이 전위영역에서 Mo의 용해반응도 일어나기 때문에 일부분의 Mo의 용해반응이 개입되어 Co 전극보다 높은 전류값을 나타낸 것으로 판단되었다.

NM 전극의 경우에는 CM 전극보다 대략 100 mV 높은 전위인 -0.75 V에서 anodic 용해반응이 일어나기 시작하였으며 용해/부동태 반응의 첫 번째 산화 peak 전위는 Ni의 용해반응 전위보다 약간 낮은 전위에서 관찰되었다. 이 전위영역에서 NM 전극의 용해전류는 CM 전극과 마찬가지로 성분원소에 비하여 큰 전류값을 보였다. 이는 Mo의 용해반응이 Ni 보다 더 낮은 전위에서 일어나기 때문에 Ni 전극보다 더 큰 전류값을 나타낸 것으로 판단되었다. 첫 번째 산화 peak의 negative 방향으로의 shift도 Mo의 영향으로 판단되었다. 또한, -0.65 V 근방에서 NM 전극의 경우 Ni 전극에서 없는 작은 산화 peak가 관찰되었는데 이는 Mo의 용해반응과 Ni의 부동태 피막형성 반응의 상호영향에 기인하는 것으로 판단되었다.

금속산화합물로 구성된 CM 및 NM 전극은 각 성분원소보다 KOH 수용액에서 낮은 전기화학적 안정성을 보였는데 이는 Mo의 용해반응에 기인하였다. 또한, NM 전극이 CM 전극보다는 양호한 내식성을 보였는데 이는 CM 전극의 경우 Co의 용해반응에 Mo의 용해반응이 함께 관여하지만, NM 전극의 경우, Mo의 용해반응이 Ni의 안정한 부동태 피막형성 반응에 의하여 억제되기 때문이었다.

전기화학적으로 25°C 1 N KOH(~pH=14) 수용액에서 각 성분원소들의 용해 이온의 농도가 10⁻⁶M 일 경우 다음의 반응들을 생각할 수 있다.¹³⁾





Mo 경우 pH = 14 이상의 강알칼리 수용액에서는 전기화학적으로 MoO₂ 부동태화 전위보다 더 낮은 전위에서 MoO₄²⁻ 이온 화학종이 안정하기 때문에 Mo는 MoO₄²⁻ 이온으로 용해되는 것이 타당한 반응일 것이다. Co의 경우 pH = 13.1 이상에서 Co(OH)₂ 보다는 HCoO₂⁻ 이온 종으로 용해되는 것이 안정하지만 이들이 계속적인 용해반응으로 이온종의 농도가 증가하면 HCoO₂⁻ 이온 종은 다시 Co(OH)₂ 부동태 피막을 형성할 것이다.

CM 전극의 경우 먼저 Co전극보다 낮은 전위영역에서 Mo가 MoO₄²⁻ 이온종으로 용해되고, DO₁₉(Ni₃Sn) Type 초격자¹⁴⁾의 Co₃Mo 상으로 구성된 CM 전극표면은 Mo의 용해로 인하여 불안정 결정구조를 이루기 때문에 안정상을 형성하기 위하여 순수 Co 전극보다 더 낮은 전위영역에서 Co의 용해반응이 일어나고 다시 표면에는 Co(OH)₂ 부동태 피막을 형성할 것이다. 따라서, CV 곡선의 첫 번째 산화 peak는 Co의 용해/부동태 반응이 기여함을 알 수 있다.

NM 전극의 경우에도 CM 전극과 마찬가지로 우선적으로 Mo의 용해반응이 일어난 후 Ni의 용해/석출반응 의하여 전극표면에 치밀한 보호성 Ni(OH)₂ 피막을 형성할 것이다.⁵⁾

3.3. 전해질 온도와 농도의 영향

순환분극곡선의 분석결과, CM 전극은 NM 전극에 비하여 나쁜 전기화학적 안정성을 나타내었기 때문에 CM 전극의 전기화학적 안전성에 미치는 전해질 온도 및 농도의 영향을 조사하였다. Fig. 3은 전해질 온도 변화에 따른 동전위 양분극 곡선을 나타낸 것이다. 6 N KOH 전해질(N₂ deaerated)에서 전극전위(E_{oc})는 온도변화에 관계없이 -0.85~-0.87 V 근방에서 형성되었으며 온도가 증가할수록 부동태 형성전위(E_{pp})는 negative한 전위영역으로 shift 되었다. 온도의 증가는 활성태 영역에서의 용해전류 및 부동태 형성전위에서의 한계전류값을 증가시켰다. 또한, 부동태 영역에서의 전류값도 증가하는 경향을 보였다.

CM 전극의 전기화학적 거동에 미치는 전해질 농도에 대한 영향은 Fig. 4에 나타내었다. 부식전위(E_{oc})는 농도가 증가할수록 negative한 전위영역으로 shift 되었으며 부동태 형성전위(E_{pp})와 한계전류밀도는 온도의 증가와 동일한 거동을 보였다. 그러나, 부동태 영역에서 전류값은 감소하는 경향을 보였다.

3.4. 부식거동에 미치는 합금원소의 영향

Fig. 5는 80°C 6 N KOH 전해질에서 CM 전극의 분극곡선 거동에 미치는 성분원소들의 영향을 나타낸 것이다. CM 전극의 경우 가장 낮은 부식전위를 나타내었으며 부동태 형성 전위 영역에서 Co의 부식전위가 위치하였다. Mo의 부식전위는 -0.7~-0.75 V 전위영역에서 위치하였는데 이는 앞의 반응식으로 예상한 전위보다 높은 전위영역이었다. 이는 Mo 전극표면에

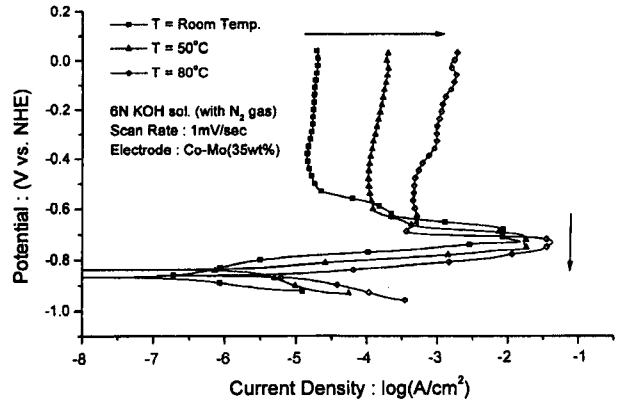


Fig. 3. The effect of electrolyte temperature on the anodic polarization curves of Co-Mo (35 wt%) intermetallic compound.

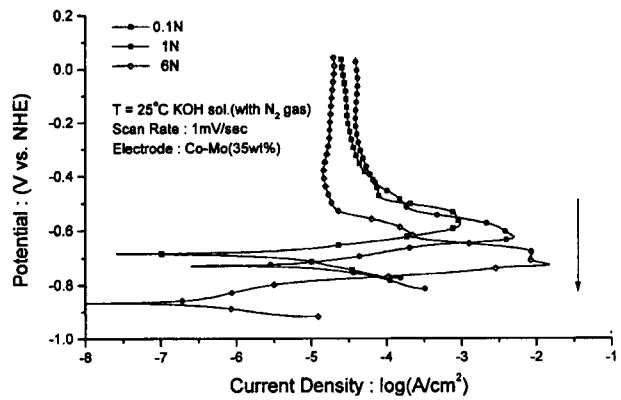


Fig. 4. The effect of the electrolyte concentration on the anodic polarization curves of Co-Mo (35 wt%) intermetallic compound.

MoO₂ 피막이 형성되었기 때문인 것으로 판단되었다. 따라서, CM 전극의 부동태 형성전위에서의 전류값은 급격한 Co의 용해에 기인함을 알 수 있다. 그러나 이 전위에서 순수한 Co 전극보다 높은 전류값을 나타낸 것은 앞에서 설명한 것처럼 Mo의 용해전류도 일부 포함되었기 때문으로 판단되었다. 이러한 결과는 이 전위영역에서 CM 전극을 1시간 동안 정전위 분극 실험한 후 실험용액을 ICP-MS로 분석한 결과, 용액 내에서 Mo의 성분이 검출된 사실과 일치하였다. 또한 용액내의 농도는 Mo의 농도가 Co의 농도보다 높았는데 이는 Co가 용해/재석출되기 때문이다.

Fig. 6은 80°C 6 N KOH 전해질에서 NM 전극의 분극곡

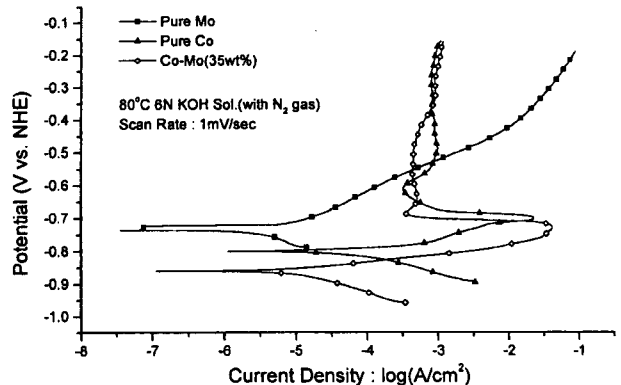


Fig. 5. The anodic polarization curves of the pure Co, Mo and the Co-Mo (35 wt%) intermetallic compound.

선 거동에 미치는 성분원소들의 영향을 나타낸 것이다. NM 전극은 Fig. 2에서 알 수 있는 것처럼 CM 전극과 마찬가지로 부동태 거동을 나타내었지만 부식전위(E_{oc})가 높고 전체적으로 낮은 양분극 전류값을 보였다. 이는 그림에서 알 수 있는 것처럼 NM 전극의 부동태 형성 전위영역에서 Ni의 용해/부동태 반응이 일어나 치밀한 부동태 피막 형성에 의한 것으로 판단되었다. 그러나 순수한 Ni 전극에 비하여 부동태 형성전위가 낮고 전류값이 증가하였는데 이는 Mo의 용해반응이 Ni의 부식전위 보다 낮은 전위영역에 일어나기 때문인 것으로 생각되었다.

3.5. 부식생성물의 표면분석

Fig. 5에 나타낸 CM 전극의 동전위 양분극 곡선상의 부동태 형성전위에서의 Mo의 용해전류는 아주 낮은 값을 보였기 때문에 이 전위영역에서 CM 전극의 분극거동은 주로 Co의 용해/석출반응에 기인하는 것으로 판단하였다. 이를 명확히 하기 위하

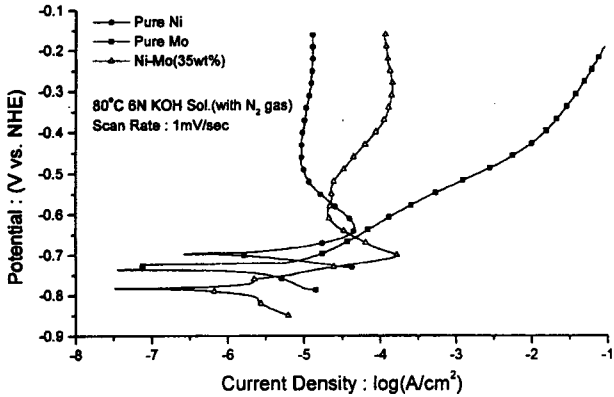


Fig. 6. The anodic polarization curves of the pure Ni, Mo and the Ni-Mo (35 wt%) intermetallic compound.

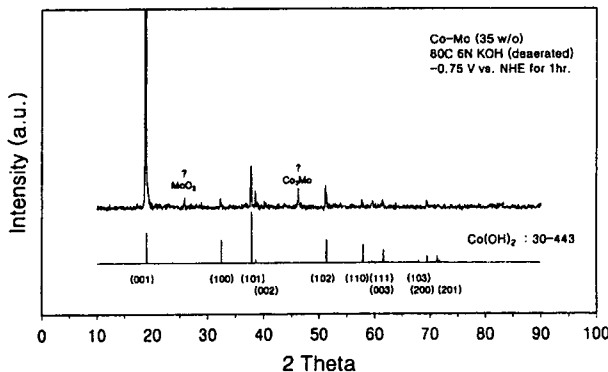
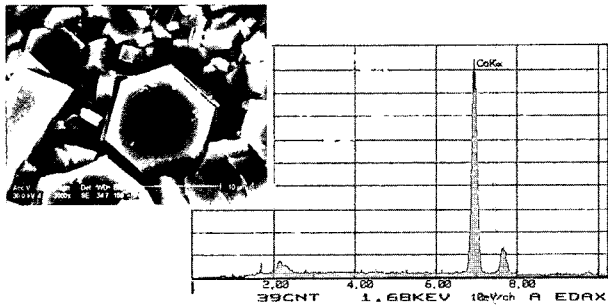


Fig. 7. SEM/EDS and XRD pattern of Co-Mo (35 wt%) intermetallic compound after the potentiostatic polarization at -0.75 V for 1 hr.

여 -0.75 V에서 1 hr 동안 정전위 분극후 SEM-EDS 및 XRD 분석을 실시하여 표면에 생성된 부동태 피막특성을 조사하였다.

CM 전극의 경우, Fig. 7에서 알 수 있는 것처럼 표면에는 β -Co(OH)₂가 형성되어 있었으며 SEM-EDS 분석결과 주로 치밀하지 못한 육각결정의 Co와 산소가 검출되었으며 또한 소량의 Mo도 검출되었다. 이것은 앞의 분극거동에서 설명한 것처럼 CM 전극의 경우 합금 성분원소인 Co가 active하기 때문에 용해되고 표면에 다시 석출되는 용해/석출 기구에 의하여 일어나기 때문이었다.

NM 전극의 경우, Fig. 6의 부동태 형성 전위에서 1시간 동안 정전위 분극 실험 후 전극표면을 SEM으로 확인해 본 결과 표면은 실험전후 큰차이가 없었다. 앞의 Fig. 2과 Fig. 5, 6에서 알 수 있듯이 CM 전극에 비하여 NM 전극은 우수한 전기화학적 안정성을 보였는데 이는 Ni 자체의 우수한 내식성과 Co의 부동태 피막보다 더 치밀한 Ni(OH)₂ 피막형성⁵⁾에 의하여 Mo의 용해반응이 억제되기 때문이었다.

3.6. AFC 작동조건에서 전기화학적 안정성

Fig. 8은 25°C 및 87°C에서 수소 및 산소의 평형전위를 나타낸 E-ph 도표이다. AFC의 정상 작동조건(80°C, 6 N KOH)에서 열역학적 데이터¹⁵⁾로 계산된 이론적 수소극의 평형전위는 그림에서 알 수 있듯이 대략 -0.978 V 이지만 수소가스 분위기 하에서 실제 측정된 CM 및 NM 금속산화합물의 평형전극전위는 이론값 보다 약 100 mV 높은 -0.88 V 근방에서 형성되었다. AFC의 정상 작동조건하에서 수소극은 평형 전위영역으로부터 과전압 100~150 mV 분극 된 전위영역 내에서 작동할 것이다. 따라서, 실제 수소극은 대략적으로 -0.9~-0.8 V 전위영역에서 사용하게 된다. CM 전극의 경우 용해 부식전위가 -0.85~-0.87 V 근방이기 때문에 AFC 운전시 CM 전극으로써 수소극이 이 부식전위보다 낮은 전위영역에서 사용될 경우 용해반응은 미약할 것으로 판단되었다. 그러나 높은 과전압으로 분극 될 경우에는 급격한 전극재료의 용해반응이 일어날 것으로 판단되었다.

실제 작동 환경의 수소가스 분위기 하에서 각 전극을 -0.77 V로 정전위 분극 시킨 경우 Fig. 9에서 알 수 있는 것처럼 Mo의 용해는 거의 무시할 수 있는 정도였으며 Co는 소량 용해되었다. 그러나 CM 전극의 경우에는 초기 큰 전류값을 보였으며 이후 표면의 부동태 피막 형성으로 인하여 시간이 증가할수록 낮은 전류값을 나타내었다. 따라서, CM 전극은 AFC 수소극에 적용될 경우 낮은 과전압에서는 초기에 약간의 Co 용해는 일어나지만 높은 과전압 하에서는 초기의 급격한 용해반응 후 Co(OH)₂ 부동태 피막이 형성되기 때문에 전극재료의 용해

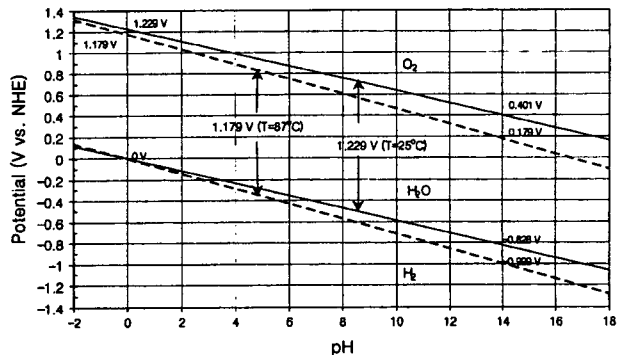


Fig. 8. Diagram of E-pH at the AFC's operation condition.

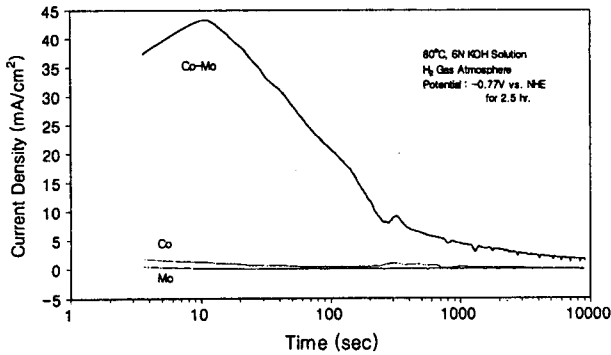


Fig. 9. The potentiostatic polarization behaviors of Co, Mo and Co-Mo (35 wt%) intermetallic compound.

반응은 심각하지 않을 것으로 판단되었다. 그러나 CM 전극을 사용할 경우에 이러한 부동태 피막형성이 전극성능에 미치는 영향도 고려되어야 할 것으로 판단되었다.

4. 결 론

1. Brewer-Engel type의 Co-Mo(35 wt%) 및 N-Mo(35 wt%) 금속간화합물 전극은 80°C, 6 N KOH 수용액에서 합금 성분원소보다 나쁜 전기화학적 안정성을 보였다. 특히, 수소극 근방의 전위영역에서는 CM의 경우 Co의 민감한 용해반응으로 인하여 NM전극보다 전기화학적 안정성이 감소하였다.

2. 전해질 온도와 농도의 증가는 활성태 영역 및 부동태 형성 전위(E_{pp})에서 용해반응을 가속화 시켰다. 부식전위(E_{oc})는 거의 온도 의존성을 보이지 않았지만 농도가 증가할수록 negative한 전위영역으로 shift 되었다. 부동태 형성전위(E_{pp})는 온도와 농도가 증가할수록 negative한 전위로 shift 되었다.

3. CM 및 NM 금속간화합물 전극은 active 성분원소의 용해 반응에 의하여 부식반응이 진행되었으며 용해된 성분 이온의 재석출반응에 의하여 부동태 피막을 형성하였다. NM 전극에서 Mo의 용해는 Ni의 치밀한 보호성 $Ni(OH)_2$ 피막 형성에 의해 억제되어 우수한 전기화학적 안정성을 보였다. CM 전극의 경우 낮은 과전압 하에서는 Co 성분의 급격한 용해와 Mo의 용해도 동시에 일어났으며 $Co(OH)_2$ 부동태 피막 형성으로 인하

여 높은 과전압 하에서는 Mo의 용해반응이 억제되었다. 하지만 NM에 비하여 치밀하지 못한 부동태 피막이 형성되었다.

4. AFC의 정상적인 수소극의 운전 전위영역(-1.0~-0.8 V)을 고려할 경우, CM 전극은 낮은 과전압에서는 Co의 용해반응이 급격히 일어날 것으로 판단되었으며 큰 전류밀도에서 0.2 V 이상으로 분극 될 경우에 초기 Co의 용해반응이 가속되지만 부동태 피막 형성으로 인하여 전극의 내식성은 크게 문제되지 않을 것으로 판단되었다. 또한, NM의 경우에는 Ni의 우수한 내식성으로 인하여 CM 전극보다 더 우수한 전기화학적 안정성을 보였다.

참고문헌

1. K. Mund, G. Richter and F. von Sturm, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 1 (1977).
2. T. Kenjo, *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 383 (1985).
3. A. Layser, *et al.*, *Z Metallkd.*, **83**, 565 (1992).
4. H. Ewe, E. W. Just and H.-J. Selbach, *Energy Convers. Mgmt.*, **23**, 245 (1983); **24**, 89 (1984); **24**, 97 (1984).
5. J. S. Lee, S. G. Kang and S. K. Moon, "The Study on an Alkaline Fuel Cell", Agency for Depense Development, Hanyang Univ. (1997).
6. J. S. Lee, Groups., *J. Kor. Ind. & Eng. Chem.*, **3**, 230 (1992); **3**, 527 (1992); **4**, 373 (1993); *J. Ind. & Eng. Chem.*, **3**, 24 (1997).
7. H. J. Kim Groups, *J. Kor. Chem. Eng.*, **30**, 328 (1992); **31**, 244 (1993); **34**, 629 (1995).
8. S. S. Penner, "Assessment of Research Needs for Advanced Fuel Cells", DOE Advanced Fuel Cell Working Group (AFCWG), 1984-1985, Pergamon Press, 98 (1986).
9. E. Gulzow, M. Schulze, G. Steinhilber and K. Blowin, 1994 Fuel Cell Seminar, San Diego, 319 (1994).
10. M. M. Jaksic, *Electrochimica Acta*, **29**, 1359 (1984).
11. H. Wendt, "Electrochemical Hydrogen Technology", Elsevier Science Publishers, New York, (1990).
12. C. Fan, D. L. Piron and M. Rojas, *J. Hydrogen Energy*, **19**, 29 (1994).
13. M. Purbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", Pergamon Press, New York (1966).
14. M. Hansen, "Constitution of Binary Alloys", 482, Mc-Graw-Hill, N.Y. (1958).
15. M. W. Chase, *et. al.*, "JANAF Thermochemical Tables", 3th Ed., U.S.A (1986).