

산소환원 및 산화니켈의 용해거동으로부터 본 삼원계 탄산염 전해질의 특성

이충곤*† · T. Taniguchi** · I. Uchida**

*한국전력공사 전력연구원

**Dept. of Applied Chemistry, Tohoku University
(2003년 2월 6일 접수 : 2003년 3월 20일 채택)

Characteristics of Three-Component Carbonate Electrolytes in Terms of Oxygen Reduction and NiO Dissolution

C.-G. Lee*, T. Taniguchi**, and I. Uchida**

*Korea Electric Power Research Institute (KEPRI)

**Dept. of Applied Chemistry, Tohoku University

(Received February 6, 2003 : Accepted March 20, 2003)

초 록

용융탄산염형 연료전지의 특성을 결정짓는 탄산염 전해질에 있어, 기존의 Li-K와 Li-Na 탄산염과는 다른 Li-Na-K 삼원계 탄산염의 특성을 산소환원 및 산화니켈 용해거동을 통해 검토하였다. 대상 삼원계 전해질은 Li-Na-K = 47.4-32.6-20, 60-20-20, 50-40-10, 40-40-20 mol% 이었으며, 650°C, 1기압 조건에서 산소환원 거동은 전기화학적 방법을 통해, NiO 용해거동은 화학적 방법을 통해 검토하였다. 삼원계 조성에 따라 산소환원 전류치의 차이가 관찰되어, 산소용해도가 조성에 의존함을 나타내었다. 또한 Li-Na-K = 50-40-10 mol% 조성에서는 다른 형태의 산소환원 피크가 관찰되어 조성에 따라 산소환원 메커니즘의 차이가 존재할 수 있음을 시사하였다. 그러나 산화니켈 용해도는 조성에 크게 의존하지 않는 특성을 보여주었다.

Abstract: The oxygen reduction and NiO dissolution behaviors in Li-Na-K three component carbonate melts have been investigated with various compositions through electrochemical and chemical ways. The oxygen reduction currents and NiO solubilities were measured at 650°C and atmospheric condition in Li-Na-K = 47.4-32.6-20, 60-20-20, 50-40-10, 40-40-20 mol% carbonate melts. The oxygen reduction currents showed dependence on the composition, indicating oxygen solubility is a function of carbonate composition. At the composition of Li-Na-K = 50-40-10 mol%, a broader peak was observed, suggesting different oxygen reduction mechanism probably prevails in this composition. In contrast, insignificant differences of NiO solubility were obtained among the compositions.

Key words : Molten carbonates, Oxygen reduction, Nickel oxide dissolution

1. 서 론

용융탄산염은 일반적으로 다음과 같은 평형상태를 유지한다.



여기서, $k_d = [\text{O}^{2-}] \cdot P(\text{CO}_2)$

즉 용융된 탄산염은 금속 알칼리 양이온과 탄산 음이온(CO_3^{2-})으로 분리되어 존재하게 되며, 이 음이온은 산화

(Oxide) 이온 (O^{2-})과 CO_2 로 해리되어 평형상태를 이룬다. 따라서 산화이온의 농도(활동도)는 그 용융탄산염의 특성을 나타내게 되며, 이것은 수용액에서의 수소이온 (H^+) 농도가 그 용액의 산성도를 나타내는 것과 같다고 할 수 있다.

Lux-Flood의 산염기 이론에 따르면 수용액에서의 산염기 특성을 고온의 용융염에도 적용할 수 있게 된다.



따라서 산화이온의 활동도(농도)는 그 용융염의 산염기도를 나타내게 되며, 용융탄산염의 경우 CO_2 가 산으로 작용하는 것

†E-mail: leecg@kepri.re.kr

을 알 수 있다.

Andersen에¹⁾ 따르면 각 용융탄산염의 평형상수(k_i)는 열역학적 계산으로부터 구할 수 있고, Li 성분이 많을수록 커지고, K와 Na 성분이 많아질수록 작아지는 것으로 보고되어 있다. 즉 Li 성분이 많을수록 탄산염은 염기성이 되고, 반대로 K와 Na 성분이 많아질수록 염은 산성이 되는 것을 나타낸다. 이러한 거동은 이온반경의 감소와 동일한 경향을 가지고 있다. 이러한 배경으로부터 용융탄산염을 염기성이 큰 순서로 나열하면 다음과 같다.



보고에 따르면 산성 탄산염일수록 산소 용해도가 증가하며, 이온전도도는 반대로 염기성일수록 증가한다²⁾.

이러한 용융탄산염의 산/염기 특성은 용융탄산염을 전해질로 사용하는 용융탄산염형 연료전지(Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC)의 특성을 결정짓게 된다. 용융온도가 약 500°C인 Li-K와 Li-Na 탄산염이 주로 전해질로 사용되고 있는데, 둘 중 상대적으로 산성인 Li-K 탄산염이 산소환원 특성에서 앞서는 반면, 내부저항에 영향을 미치는 이온전도도와 공기극인 산화니켈의 용해거동에서는 염기성인 Li-Na 전해질이 우월한 것으로 보고되어 있다³⁾.

또 다른 시도로서 Li-Na-K 혼합염에 대한 검토도 진행되어 오고 있다. 이 삼원계 혼합염의 가장 큰 특징은 용융온도가 다른 Li-Na, Li-K에 비해 약 100°C 낮아²⁾, 보다 저온에서 MCFC를 운전할 수 있어 재료 열화 문제 등의 개선에 기여할 것으로 기대되고 있다.

최근 Uchida 그룹에서는 용융탄산염에서의 물질전달 저항 및 이온전도도 측면에서 Li-Na-K=47.4-32.6-20 mol%가 최적 조성을 제안하였다⁴⁾.

이 연구에서는 위의 최적 조성 및 그 주변의 삼원계 혼합탄산염의 조성에 대해 산소환원, 산화니켈의 용해도 측면에서 전해질 특성을 검토하였다.

2. 실험장치 및 방법

사용된 용융탄산염은 Li-Na-K = 47.4-32.6-20, 60-20-20, 50-40-10, 40-40-20 mol%의 조성이었으며, 200°C의 진공건조된 탄산염을 혼합하여 로내에 설치하고, 진공건조과정 없이 탈수 CO₂로 버블링하여 탄산염 중의 탄소 및 수산화이온 등의 불순물을 제거하였다.

2.1. 전기화학 측정

전기화학 측정 및 산화니켈의 용해도 측정용 셀은 용융염 상태의 관찰이 가능하도록 고 내식성인 석영유리로 제작되었으며, 용융염을 담은 용기로는 고순도 알루미늄 도가니를 사용하였다. 셀 뚜껑은 Pyrex 유리로 제작하였으며, 열전쌍, 전극 등을 설치할 수 있도록 연결구를 설치하였다. 히터는 원통형 전기로를 사용해 외부로부터 가열하도록 하였다.

전기화학 측정을 위한 작동전극은 0.05 mm의 금 박판을 깃발형 (0.39 cm²)으로 만들었으며, 참조극은 작동전극과 동일하게 만든 전극을 사용하여 유사참조극으로 사용하였다. 상대극은 직경 0.1 cm, 길이 약 20 cm의 금선을 약 1 cm의 직경으로 감아 사용하였다.

산소환원 특성 파악을 위한 전기화학 측정은 순환 전압전류

법 (CV)와 교류 임피던스 법을 이용하였다. CV는 Solartron 1286과 전위 주사기(scanner)를 이용하여 측정하였다. 교류 임피던스 법은 Solartron FRA 1255와 Solartron 1286 Interface를 이용하여 주파수 1 kHz에서 1 Hz로 주파수를 변화하며 측정하였다.

2.2. 산화니켈의 용해도 측정

삼원계 전해질의 산화니켈 용해도의 특성을 검토하고자 IHI (Ishikawajima-Harima Heavy Industry)에서 사용하는 실제 공기극을 5 × 10 mm 크기 (약 70 mg)로 하여 사용하였다.

용융염은 필요한 탄산염 조성으로 총 무게는 5 g이 되게 하였으며, 직경 약 2 cm의 소형 도가니에 채워, 셀 내의 큰 도가니에 총 네 개의 소형 도가니가 장착되게 하였다. 이 중 하나의 소형 도가니에 열전쌍을 꽂아 용융염의 온도를 조절하였다.

용해도는 Jarrell-ash사의 ICP (Inductively coupled plasma, Model IRIS1000)를 이용하여 침적후 약 200시간 후에 측정하였다.

산소환원 및 산화니켈 용해거동은 용융염 온도가 650°C, 대 기압, O₂/CO₂ = 90/10%의 혼합가스분위기에서 검토하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 산소환원 특성

3.1.1. 용융탄산염의 CO₂ 분위기에서의 특성

Fig. 1은 Li-Na-K=47.4-32.6-20 mol% 삼원계 혼합염을 CO₂ 분위기로 하여 측정한 CV 결과이다. 반응물인 산소가 공급되지 않기 때문에 산소환원 피크가 관찰되지 않으며, 전극 표면의 전기이종층에 충전되는 충전전류(nonfaradaic current)만이 관찰된다. 약 -0.8 V 부근에서의 전류증가는 CO₂의 환원 또는 탄산이온인 CO₃²⁻의 환원에 의한 것으로 생각되며, 0 V 이상의 산화전류는 산소환원 반응의 역반응인 탄산이온의 산화 반응에 의한 것으로 보여진다²⁾.

3.1.2. 삼원계 전해질의 산소환원 특성

Fig. 2는 O₂/CO₂ = 90/10%, 1기압 조건의 삼원계 탄산염 전해질에서 측정한 CV 결과를 나타내고 있다. Fig. 1의 CO₂ 만의 조건에서 측정한 CV 결과와 달리 명확한 환원피크가 얻어져 산소환원 반응이 일어나는 것을 보이고 있다. 이 실험에서는

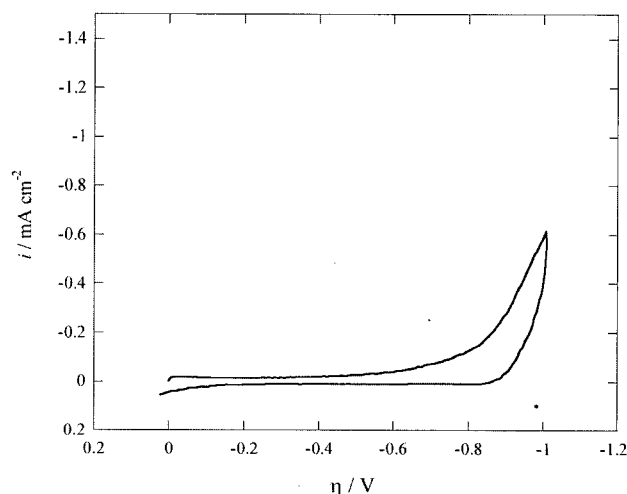


Fig. 1. A cyclic voltammogram of Li-Na-K = 47.4-32.6-20 mol% at P(CO₂) = 1 atm, 650°C, scan rate = 0.2 V/s.

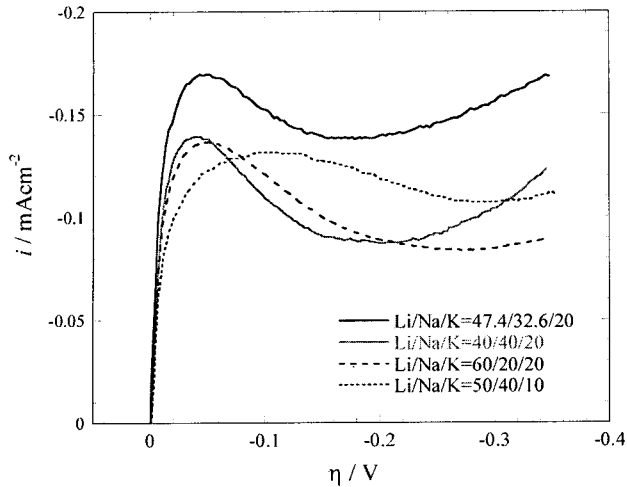


Fig. 2. Cyclic voltammograms for different carbonate melts at scan rate of 0.2 V/s, 1 atm, $P(O_2)/P(CO_2) = 0.9/0.1$ atm, $650^\circ C$.

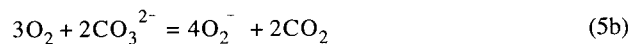
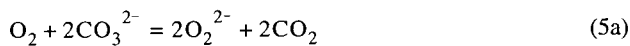
유사참조극을 사용하였으므로, 개회로 전위가 일치하여 나타나 있다. 일반적인 CV 결과의 거동과는 달리 개회로 전위에서 급격히 전류가 상승하는 피크 모양을 나타내는 것을 알 수 있다. 이러한 특징은 생성물이 전해질 자체인 경우에 나타나는 거동으로서, 반응 생성물이 탄산이온으로서 탄산염 자체가기 때문에 나타나게 된다. 이러한 거동에 대해 Berzins와 Delahay는 다음과 같이 피크 전류치와 속도론적 인자와의 상관관계를 제안하였다.⁵⁾

$$i_p = 0.6015 \times nF \sqrt{nF/RT} C \sqrt{D} \sqrt{v} \quad (4)$$

여기서 i_p 는 피크전류, n 은 반응전자수, F 는 Faraday 상수, R 은 기체상수, C 는 반응물 농도, D 는 반응물 확산계수, v 는 소인속도이다.

식 (4)에서 알 수 있듯이 피크 전류치는 반응물의 농도 및 확산계수의 함수로서 용융염의 산소용해도 및 산소 반응물의 확산계수의 크기를 나타낸다고 할 수 있다. Fig. 2에서 보이듯이 Li-Na-K = 47.4-32.6-20 mol%의 경우가 가장 큰 피크 전류치를 나타내는 것으로부터 다른 삼원계 탄산염에 비해 산소용해도와 산소 반응물의 확산계수가 큼을 알 수 있다.

그런데 Li-Na-K = 50-40-10 mol%의 용융염의 경우 다른 조성과는 달리 보다 넓은 피크를 보이는 것을 알 수 있다. 용융 탄산염 중의 산소 반응물로서는 초과산화 (Superoxide) 이온 (O_2^-)과 과산화 (Peroxide) 이온 (O_2^{2-})이 제안되어 있다⁶⁻⁸⁾. 이들은 탄산염과 다음과 같은 화학반응에 의해 생성되는 것으로 알려져 있다.



지금까지 산소환원 메커니즘에 대해서는 많은 연구가 수행되었으나 아직 일치하는 결론에는 도달해 있지 않다. 그러나 저자들은 용융탄산염에서의 산소환원에 대해 반쪽전지와 실제전지에서 물질전달 거동으로부터 용융염 중의 산소환원이 O_2^- 와 CO_2 의 혼합 확산지배 과정이라는 것을 제안하였다^{9,10)}. 이 초과산화 이온은 다음과 같이 두단계에 걸쳐 환원되는 것으로 보고

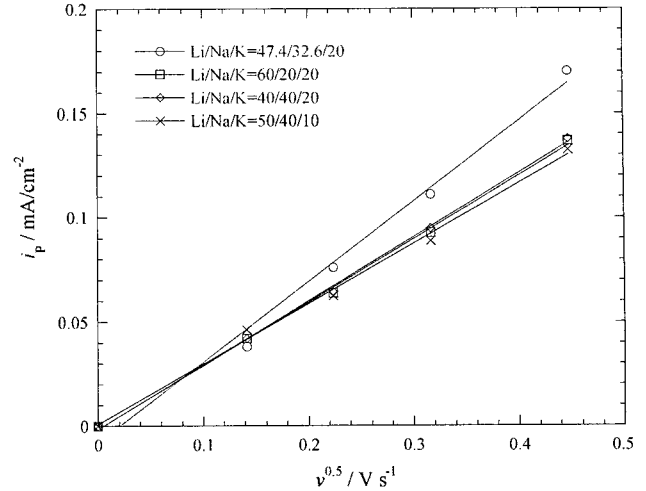
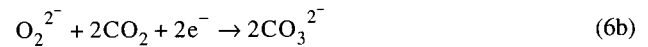


Fig. 3. Replot of the peak currents (i_p) vs. square root of scan rate (v) in Fig. 2.

되어 있다⁷⁾.



Na-K 혼합탄산염의 경우는 위의 두 단계에 걸친 산소환원이 명확히 관찰되나⁷⁾, Li-K 또는 Li-Na 혼합염의 경우 이 두과정 이 거의 동일한 전위에서 진행되는 것으로 생각되고 있다⁸⁾. Fig. 2의 삼원계 조성의 경우도 주로 단일 피크가 관찰되나, Li-Na-K = 50-40-10 mol% 경우의 넓은 피크는 이들 반응종의 환원전위가 차이를 가지기 때문으로 생각되며, 따라서 나머지 세 용융염과는 다른 반응기구를 가질 가능성을 시사하고 있다.

식 (4)를 이용하면 CV 결과의 피크 전류치와 소인속도와외 관계로부터 물질전달에 관련되는 정보인 농도와 확산계수의 평방근의 곱인 값을 구할 수 있다. Fig. 3은 피크 전류치와 소인속도의 평방근과의 상관관계를 나타내고 있다. 어느 조성에서나 비례하는 특성을 명확히 보이고 있다. 특히 최적 조성에서의 기울기가 가장 큼을 알 수 있고, 따라서 값도 큰 것을 예상할 수 있다. Table 1은 각 전해질 조성에서의 값을 나타내고 있다.

Fig. 4는 삼원계 전해질에서 측정된 교류 임피던스 결과를 나타내고 있다. 전하 전달과정을 나타내는 반원이 관찰되지 않고, 약 45도의 직선부분만 관찰되는 점으로부터, 이들 용융염에서의 산소환원반응은 물질전달 지배반응인 것을 알 수 있다¹¹⁾.

전극반응을 전하이동과 물질전달로 구성된 가장 단순한 모델인 Randles-Ershler 모델(Fig. 5)을 적용할 경우, 임피던스 실수값 (Z_{Re})과 각속도(ω)와의 사이에는 다음과 같은 관계가 성립된다.

Table 1. Comparisons of the $CD^{1/2}$ value estimated from the results of Fig. 3.

Li-Na-K / mol%	$CD^{1/2} / \text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1/2}$
47.4-32.6-20	3.55×10^{-10}
60-20-20	2.80×10^{-10}
50-40-10	2.66×10^{-10}
40-40-20	2.83×10^{-10}

$$Z_{Re} = R_{\Omega} + R_{ct} + \sigma\omega^{-1/2} \quad (7)$$

여기서 R_{Ω} 는 용액저항, R_{ct} 는 전하전달 저항이고, σ 는 확산 저항을 나타내는 Warburg 계수이다.

Fig. 6은 Z_{Re} 와 $\omega^{-1/2}$ 의 상관관계를 나타내고 있다. 저주파수

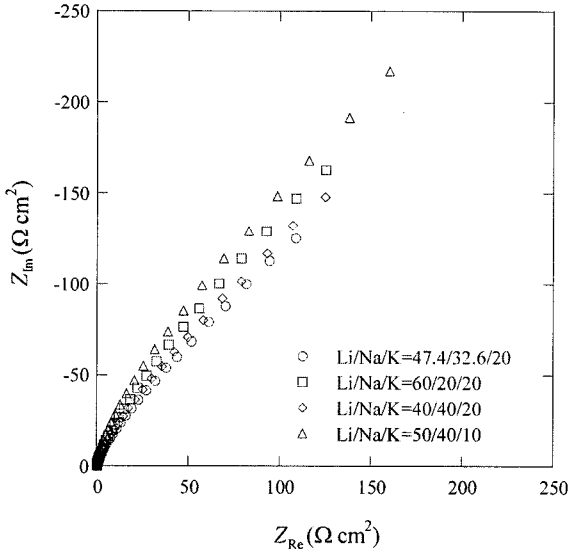


Fig. 4. Cole-cole plots measured at 650°C, 1 atm, P(O₂)/P(CO₂) = 90/10%, 5 mV AC signal, 1 kHz - 1 Hz.

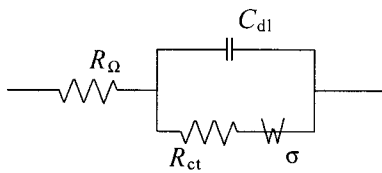


Fig. 5. Randles-Ershler equivalent circuit.

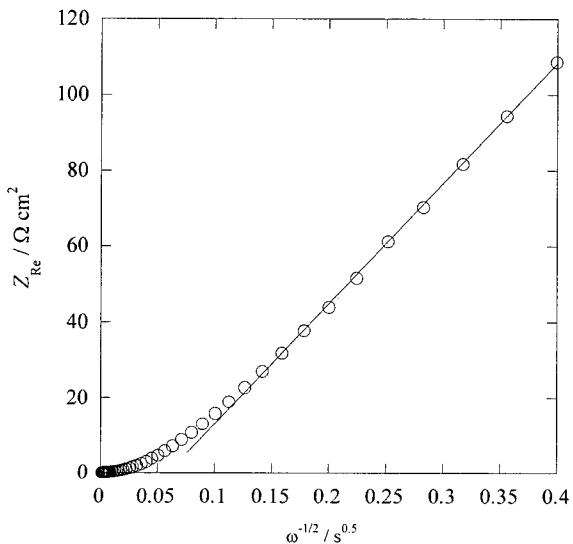


Fig. 6. Estimation of Warburg coefficient at Li-Na-K = 47.4-32.6-20 mol%, 650°C, P(O₂)/P(CO₂) = 90/10%.

Table 2. Comparisons of the Warburg coefficient from the results of Fig. 4.

Li-Na-K / mol%	$\sigma_{app} / \Omega \text{ cm}^2 \text{ s}^{1/2}$
47.4-32.6-20	316
60-20-20	377
50-40-10	497
40-40-20	364

부분에서 좋은 선형성이 얻어짐을 알 수 있다. 확산저항은 주로 저주파수 부분에서 나타나게 되므로, 저주파수 부분에서 얻은 기울기가 식 (7)의 관계로부터 Warburg 계수가 된다. Table 2는 식 (7)의 관계로부터 구한 겉보기 Warburg 계수 (σ_{app})를 나타내고 있다.

이상의 결과로부터 CV로부터 구한 $C\sqrt{D}$ 와 교류 임피던스로부터 구한 Warburg 계수가 대응하고 있는 것을 알 수 있고, 제안된 Li-Na-K = 47.4-32.6-20 mol%가 검토된 삼원계 조성 중 가장 좋은 산소환원 특성을 보이는 것을 알 수 있다.

3.2. 산화니켈 용해특성

공기극인 산화니켈의 용해반응은 CO₂ 농도가 10% 이상의 조건에서는 다음과 같은 산성용해기구를 따르는 것이 알려져 있다¹²⁾.



즉 CO₂ 농도가 높아질수록 산화니켈의 용해도는 커지게 된다.

Fig. 7은 O₂/CO₂ = 90/10% 조건에서 삼원계 조성 용융탄산염의 산화니켈의 용해도를 나타내고 있다. Li-Na-K = 40-40-20 mol%의 경우를 제외하고 삼원계 조성에 의한 차이는 크지 않은 것을 알 수 있다. 실제 MCFC의 경우 고효율을 위해 공기극에 공급하는 CO₂를 연료극 배출가스로부터 총당하게 구성된다. 그러나 유량이 훨씬 많은 공기극의 특성상 연료극 배출가스로부터 공급된 CO₂는 이론 적정량인 30 mol%를 밑돌아, 현재

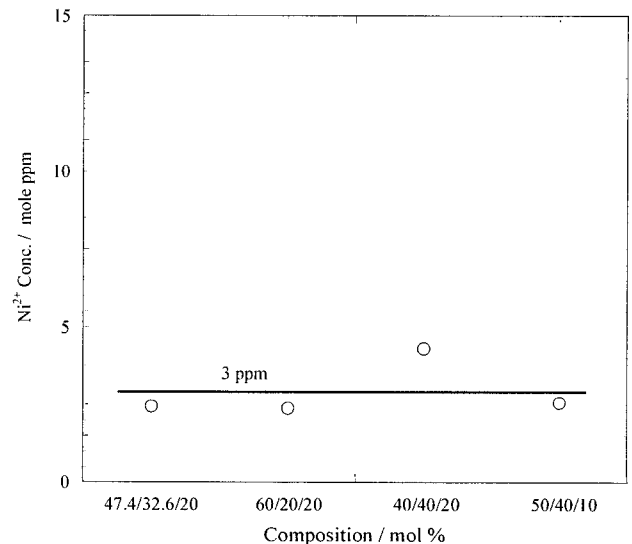


Fig. 7. Ni²⁺ solubilities in Li-Na-K carbonate melts at 650°C, 1 atm, P(O₂)/P(CO₂) = 90/10%.

구결과로부터 낮은 CO₂ 조건에서 움직이는 실제 MCFC에 있어서 산화니켈의 용해도는 삼원계 전해질 조성에 크게 의존하지 않을 것으로 예상된다. Li-Na-K = 40-40-20 mol%의 경우에 크게 나타난 용해도는 아직 이유는 명확하지는 않지만 Li의 조성이 가장 작은 염으로, 상대적으로 산성을 띄기 때문으로도 생각할 수 있다.

4. 결 론

조성이 다른 삼원계 탄산염 전해질, Li-Na-K = 47.4-32.6-20, 60-20-20, 50-40-10, 40-40-20 mol%에 대해 산소환원 및 산화니켈 용해거동을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 이들 삼원계 탄산염에서 순환 전압전류법 및 교류 임피던스 측정결과 이들 탄산염에서 산소환원 반응은 물질전달 율속이었으며,

2) Li-Na-K = 47.4-32.6-20 mol%가 가장 큰 산소환원 전류치 및 가장 작은 물질전달 저항을 보이는 것을 알았으며, 이로부터 이 조성의 산소용해도가 검토한 탄산염 중 가장 큰 것으로 판단된다.

3) 낮은 CO₂ 분압의 삼원계 탄산염 조건에서 산화니켈 용해도는 조성간 큰 차이를 보이지 않아, 실제 MCFC로 작동시 조성이 Ni 석출에 크게 영향을 미치지 않을 것으로 예상된다.

4) 이 연구에서 검토한 삼원계 탄산염 중 산소환원 및 산화니켈의 용해특성으로부터 Li-Na-K = 47.4-32.6-20 mol%가 가장 적합한 전해질로 생각된다.

참고문헌

1. B. K. Andersen, Ph.D. Thesis, Technical University of Denmark, Lyngby, Denmark (1975).
2. J. R. Selman and H. C. Maru, in *Advances in Molten Salt Chemistry*, Vol. 4, G. Mamantov and J. Braunstein (Ed.), Plenum Press, New York, p. 211, p. 261 (1981).
3. S. Kuroe, S. Mitsushima, K. Yamaga, T. Kamo, in *The 4th FCDIC Fuel Cell Symposium Proceedings*, Fuel Cell Development Information Center, Tokyo, p.268 (1997).
4. M. Mohamedi, Q. Yu, K. Kihara, Y. Hisamitsu, T. Kudo, I. Itho, M. Umeda, and J. R. Selman, in *Proceeding of 6th Intl Symp on Molten Salt Chem. and Tech.*, Shanghai, China, p.235 (2001).
5. T. Berzins and P. Delahay, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 555 (1953).
6. A. J. Appleby and S. B. Nicholson, *J. Electroanal. Chem.*, **53**, 105 (1974).
7. A. J. Appleby and S. B. Nicholson, *J. Electroanal. Chem.*, **83**, 309 (1977).
8. A. J. Appleby and S. B. Nicholson, *J. Electroanal. Chem.*, **112**, 71 (1980).
9. T. Nishina, I. Uchida and J. R. Selman, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 1191 (1994).
10. C.-G. Lee, H. Nakano, T. Nishina, I. Uchida, and S. Kuroe, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 1511 (1998).
11. A. J. Bard and L. R. Faulkner, "Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications", John Wiley & Sons, Inc., New York, p.386 (2001).
12. J. D. Doyon, T. Gilbert, G. Davis, and L. Paetsch, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 3035 (1987).
13. M. Matsumura, T. Yagi, and T. Shinoki, in *1998 Fuel Cell Seminar Abstracts*, p.186, Palm Springs, USA (1998).