

NiO cathode의 용해도에 관한 연구

최형준, 임선기, 홍성안*

한국과학기술원 화학공학과

***한국과학기술연구원 화공연구부**

A Study on the NiO Dissolution in Molten Carbonate Fuel Cell

Hyung-Joon Choi, Son-ki Ihm and Seong-Ahn Hong*

Department of Chemical Engineering, KAIST

***Division of Chemical Engineering, KIST**

서론

용융탄산염 연료전지(MCFC)는 650°C의 고온에서 작동되므로 반응속도가 충분히 빨라 고가의 촉매가 필요 없고 CO를 연료로 쓸 수 있으며 고온의 폐열을 이용할 수 있는 장점이 있다. 현재 MCFC에 관한 연구는 대용량 스택개발(scale-up) 및 요소기술에 대한 연구가 동시에 수행되고 있다. 특히 NiO cathode의 용해, 전해질의 손실, 전지 구성 재료의 부식 등이 MCFC의 수명과 연관된 핵심 기술로 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

NiO dissolution이란 cathode로 사용된 NiO가 전해질에 용해된 후 침전됨으로써 전지의 수명을 단축시키는 현상을 말한다. 이를 방지하기 위하여 전해질의 조성을 조절하거나 새로운 대체물질을 개발하는 연구, 혹은 기존의 NiO를 개량하는 연구 등이 진행되고 있으나 아직까지 이를 완전히 해결하지는 못하고 있다.

본 연구에서는 NiO의 용해도를 낮추기 위하여 NiO에 알칼리토금속 산화물을 첨가하여 NiO의 물성을 개량하였다. 개량된 cathode 물질의 용융염에 대한 용해도 및 전기전도도를 측정하여 MCFC 용 cathode 재료로 사용 가능성을 실험하였다.

실험

NiO 용해도 측정 실험은 CO₂ 기체의 분압을 1x10⁻¹ atm 으로부터 1atm 까지 변화시키면서 실시하였다. Li₂CO₃: K₂CO₃ = 62 : 38 비율의 혼합물을 약 30g 취하여 고순도 알루미늄 도가니에(50cc 용량) 넣었다. 여기에 8ton의 압력으로 cold pressing 하고, 850°C에서 3시간 소성하여 제조한 직경 13mm, 두께 0.5mm의 nickel pellet 을 넣었다. 이 전해질과 nickel pellet이 들어 있는 알루미늄 도가니를 그림1에 도시된 바와 같이 한쪽이 막힌 quartz tube에 넣고 테프론으로 제조된 덮개를 설치하였다. 이렇게 제작된 용기를 관형 전기로에 설치하여 전해질의 온도를 조절할 수 있도록 하였다. 이때 온도 측정에 사용된 열전쌍은 chromel-alumel 열전쌍(K type) 이었다. 전해질 용액에 대한 NiO의 용해도 측정은 그림1에 도시된 장치에서 CO₂, O₂, N₂ 가스를 적절한 비율로 혼합하여 70cc/min의 속도로 흘리면서 전기로의 온도를 상승시킴으로써 시작된다. 이때 도가니의 압력은 1atm으로 고정시켰다. 전해질의 온도가 원하는 온도까지 상승하면 도가니의 온도를 원하는 시간동안 일정하게 유지시켜 NiO pellet이 전해질에 용해되도록 하였다. 일정한 시간이 경과한 후 온도를 상온까지 떨어뜨리고 기체의 공급을 중단하였다. 적당량의 전해질 sample을 취하여 ICP(Inductively Coupled Plasma Spectroscopy)를 사용하여 용융염 중에 녹아 있는 Ni의 농도를 분석하였다.

성형된 pellet 을 1100°C에서 calcination 한 후 전기전도도를 측정하였다. Lithiation된 NiO의 결정구조 분석을 위하여 XRD 분석을 수행하였다.

결과 및 고찰

순수 NiO의 용해도

그림2는 순수한 NiO pellet의 $62\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-}38\text{K}_2\text{CO}_3$ 공융염에 대한 용해도의 측정 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 Ni의 농도는 전해질 용융액 속에 녹아 있는 Ni의 양을 나타낸 것으로 Ni의 농도를 경과 시간의 함수로 도시하였다. 이때 용해도 측정시의 분위기 가스는 CO_2 90%, N_2 10% 였으며 반응온도는 650°C 였다. 그림으로부터 접촉시간이 증가할 수록 전해질 중의 Ni 농도는 증가했다가 일정시간이 경과하면 더 이상 증가하지 않고 일정한 값에 도달되는 것을 볼 수 있다. 이는 NiO가 전해질에 녹기 시작함으로써 전해질 속의 Ni 농도가 증가하고, 접촉시간이 일정시간 이상 경과하면 NiO가 더 이상 전해질에 용해하지 못하고 용해평형상태에 도달됨을 의미한다. NiO의 용해평형에 도달되는데 걸리는 시간은 실험 자에 따라 다르다. 그 이유는 전해질의 양, NiO의 양 및 형태(즉 용액과의 접촉면적) 및 용액의 교반 상태에 따라 다르기 때문이다. 그림2의 결과로부터 본 연구의 NiO 용해도 측정은 용해시작 72시간 이상의 시간이 경과한 후 sample 을 채취하여 NiO 농도를 분석하는 것으로 하였다.

알칼리토금속 산화물이 첨가된 NiO의 용해도

그림3은 NiO에 제3의 oxide 물질을 첨가하여 NiO의 용해도를 저감시킬 수 있는 가능성을 실험한 것이다. 그림3은 NiO에 2-50mol%의 MgO를 첨가하여 제조된 NiO pellet의 전해질에 대한 용해도를 측정한 것으로 전해질 속에 녹아 있는 Ni의 양을 MgO의 농도에 따라 도시한 것이다. NiO에 MgO를 2mol% 이상 첨가할 경우 전해질에 포함된 Ni의 농도는 MgO의 농도가 5mol%가 될 때까지 급격히 감소했다가 다시 증가함을 알 수 있다. MgO가 5mol% 첨가된 경우 전해질에 대한 NiO의 용해도는 첨가되지 않은 경우 8.9ppm에서 1.7ppm까지 감소하였다. 이로부터 NiO에 알칼리토금속 산화물인 MgO를 첨가함으로써 NiO의 용해도가 현저히 감소함을 볼 수 있다. 즉 MgO를 일정량 첨가함으로써 $62\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-}38\text{K}_2\text{CO}_3$ 공융염에 대한 NiO의 용해도를 줄일 수 있음을 알 수 있다.

MgO, NiO, lithiated NiO, 10mol%의 MgO가 첨가된 lithiated NiO의 XRD 패턴을 조사하였다. NiO에 MgO가 10mol% 첨가된 경우 Bragg's angle(2θ) 5-145° 구간에서 lithated NiO의 XRD 패턴과 MgO가 10mol% 첨가된 lithated NiO의 XRD 패턴 사이에는 커다란 차이점을 발견할 수 없었다.

Lithiation된 NiO에 알칼리토금속 산화물이 첨가될 경우 NiO의 전기전도도는 어떻게 변화하는가를 실험하였다. 2.5%의 Li이 첨가되어 lithiation된 NiO에 MgO를 2-5mol% 첨가한 후 전기전도도를 측정한 것이 그림4이다. MgO가 첨가된 lithiated NiO의 전기전도도는 MgO를 첨가하지 않은 경우 상온에서 10^3S/cm 인데 반하여 MgO를 5mol% 첨가하면 약간 감소하였지만 거의 무시 할만 하였다.

MgO 이외에 주기율표 상에서 같은 족에 속하는 다른 종류의 알칼리토금속 산화물에 대하여 MgO의 경우와 동일한 실험을 실시하였다. NiO에 CaO, SrO, BaO를 각각 첨가하였을 때 첨가된 알칼리토금속 산화물의 농도에 따른 NiO의 전해질에 대한 용해도를 조사한 결과 CaO, SrO 와 BaO가 각각 첨가된 경우 MgO가 첨가된 경우와 동일한 경향을 보였다. 즉 첨가된 알칼리토금속 산화물의 농도가 증가한 경우 NiO의 용해도가 감소하였다가 첨가된 알칼리토금속 산화물의 농도가 더욱 증가하면 NiO의 용해도는 다시 증가하였다. MgO, CaO, BaO, SrO가 각각 첨가된 경우 모두 첨가량 5-10mol%에서 최저 용해도를 보이다가 다

시 용해도가 서서히 증가하였다. 알칼리토금속 산화물 종류에 따른 용해도 감소 효과는 본 실험의 조건하에서는 MgO의 경우가 가장 좋았다. MgO가 가장 효과가 좋은 이유는 아직 명확하지 않다.

결론

이상의 결과로부터 NiO에 알칼리토금속 산화물을 첨가함으로써 NiO의 용융염에 대한 용해도를 현저히 줄일 수 있음을 알 수 있다.

참고문헌

1. J.D. Doyon, T. Gilbert and G. Davies, *Electrochem. Soc. J.*, 134(2), 3035(1987).
2. Y. Qu, G. Zhao and D.A. Shore, *Proceedings of the Second Symposium on Molten Carbonate Fuel Cell Technology*, Ed. J. R. Selman et al., The Electrochemical Soc., Pennington, 338(1990).
3. T.D. Kaun, *Proceedings of the 4th International Symposium on Molten Salts*, Ed. M. Blander et al., The Electrochemical Soc., Pennington, 480(1984).
4. C.L. Baumgartner, *Electrochem. Soc. J.*, 131(8), 1850(1984).
5. M.L. Orefield and D.A. Shore, *Electrochem. Soc. J.*, 136(10), 2862(1989).
6. K. Ota, S. Mitsushima, K. Kato and N. Kamiya, *Proceedings of the Second Symposium on Molten Carbonate Fuel Cell Technology*, Ed. J.R. Selman et al., The Electrochemical Soc., Pennington, 318(1990).

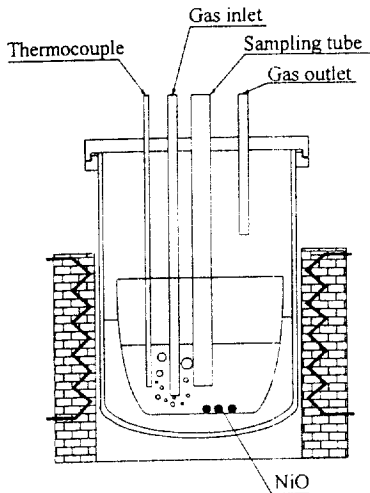


Fig. 1. Diagram of the Reaction Cell for Solubility Measurements

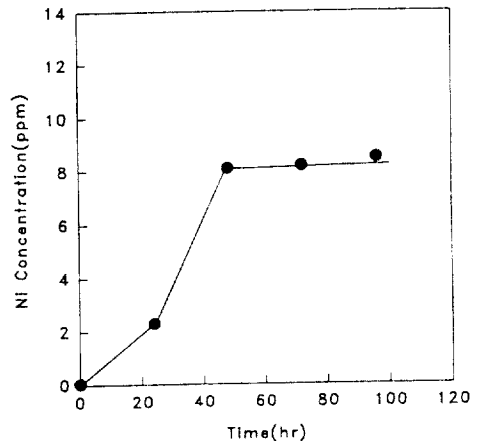


Fig. 2 Time course of Ni concentration in $62\text{Li}_2\text{CO}_3-38\text{K}_2\text{CO}_3$ melt.

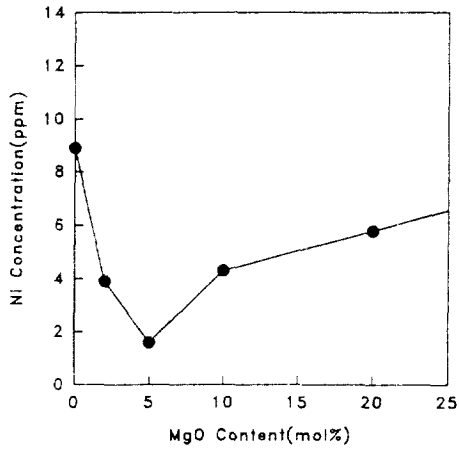


Fig. 3 Solubility of NiO in 62Li₂CO₃-38K₂CO₃ as a Function of MgO Concentration in NiO pellet.

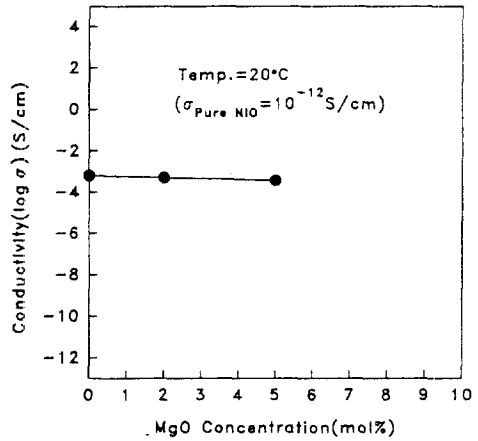


Fig. 4. Conductivity of Modified NiO as a Function of MgO Concentration in NiO.