

Cathode gas 분압이 용융탄산염에서 Co를 코팅한 NiO 공기극의 용해도에 미치는 영향

노길태, 류보현, 한종희*, 남석우, 임태훈, 홍성안, 임종주¹
한국과학기술연구원 연료전지연구센터, ¹동국대학교 생명화학공학과
(jhan@kist.re.kr*)

Effect of Co coated on NiO dissolution to the cathode gas partial pressure in MCFC with Li/K and Li/Na carbonate melts

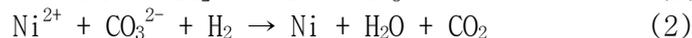
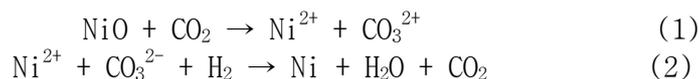
Gill Tae Roh, Bo Hyun Ryu, Jonghee Han*, Suk Woo Nam,
Tae Hoon Lim, Seong Ahn Hong, Jong Choo Lim¹
Fuel Cell Research Center, KIST

¹Department of Chemical and Biochemical Engineering, Dongguk University
(jhan@kist.re.kr*)

서론

연료전지는 연료의 화학에너지를 직접 전기에너지로 변환시키는 발전 장치로서 기존 장치에 비하여 에너지 변환 효율이 매우 높아 화석 연료를 사용하면서 당면 문제인 CO₂ 배출량을 크게 저감시킬 수 있으며 NO_x 등의 공해가 거의 발생되지 않아 무공해 자동차용 동력원으로부터 대형 화력발전 대체용 전원에 이르기까지 다양한 용도로 개발이 진행되고 있다[1]. 여러 연료전지 중 용융탄산염 연료전지 (Molten carbonate fuel cell : MCFC)는 650°C의 고온에서 작동되므로 고가의 귀금속 촉매를 사용하지 않으면서도 반응을 가속화시킬 수 있으며, 천연가스 이외에도 석탄을 연료로 사용할 수 있고, 고온의 폐열을 이용한 복합발전이 가능하여 더욱 높은 발전 효율을 기대할 수 있다. 하지만 용융탄산염 연료전지가 상용화되기 위해서는 몇 가지 해결해야 할 문제점을 가지고 있는데, 그 중 가장 시급하게 고려되어야 할 문제는 용융탄산염 연료전지의 수명이며 용융탄산염 연료전지의 장기운전을 방해하는 요인으로는 NiO 공기극의 용해, 전해질 손실 등이 알려져 있다. 이 중에서 NiO 공기극이 전해질로 용해되는 현상은 용융탄산염 연료전지(MCFC)의 장기 성능 및 수명을 저해하는 가장 큰 요인이라 할 수 있으며 상용화를 위해 가장 시급하게 해결되어야 할 문제점으로 알려져 있다[2].

NiO cathode의 용해는 다음과 같은 반응으로 일어난다.



즉, 공기극의 용해에 의해 생성된 Ni²⁺ 이온이 연료극 쪽으로 전해질을 통해 확산되고, H₂ 환원분위기에 Matrix내에 Ni 금속으로 침적된다. 이는 연료극과 공기극에 단락 현상을 일으켜 성능감소를 유발시키고, 전지의 수명을 단축시킨다. 위 식에서 보면 CO₂ 분압이 증가할수록 전해질의 산성도가 증가하여 NiO의 용해가 가속화된다. 따라서 세계 각국의 여러 연구 기관에서는 NiO 공기극의 용해를 저감하려는 연구가 경쟁적으로 진행되고 있으며 많은 방법들이 개발되었다. 최근 NiO 공기극에 Co를 코팅하여 NiO의 용해를

저감시키는 방법이 발표되었는데[3], 이 방법은 NiO 용해 저감 효과가 뛰어날 뿐만 아니라 대면적의 전극 제작이 용이하다는 장점이 있어 많은 주목을 받고 있다. 본 실험실에서도 Li/K 전해질과 Li/Na 전해질을 사용한 단위전지에서 Co 코팅한 NiO를 사용하여 실험을 수행한 후 그 저감효과를 확인한 바 있다.[4] 따라서 본 연구에서는 Co를 코팅한 공기극을 사용하여 공기극으로 공급되는 CO₂와 O₂의 분압의 변화에 따라 그 용해도가 어떻게 변화되는지를 확인하고 또한 이때의 Co 코팅의 효과를 확인하고자 한다.

본론

용해도 실험에 사용된 장치를 Fig. 1에 나타내었다. 용해도 실험은 실제 MCFC의 공기극 운전조건과 유사한 분위기 하에서 Li/K계 전해질과 Li/Na계 전해질 120g에 NiO와 Co를 6wt%, 12wt%로 코팅된 시험편을 함침시켜 각각 실시하였다. 각각의 시험편이 함침되어 있는 도가니에 위에 gas 공급관을 설치하여 O₂/CO₂(2/1 vol/o) 혼합가스를 균일하게 주입 할 수 있도록 하였고, 가스 공급관 옆에 샘플 채취를 할 수 있는 구멍을 뚫어 각각 샘플을 채취할 수 있도록 제작하였다. 그리고 전해질과 전극을 담지한 도가니와 가스공급관, 샘플 채취용 피펫은 샘플의 오염을 방지하기 위하여 고순도 알루미늄 제품을 이용하였다. 또한 MCFC 공기극 운전조건과 유사한 분위기를 위해 운전온도를 650℃를 유지하여 실험을 실시하였다. 공급가스의 분압의 변화는 공급되는 O₂와 CO₂ 가스중 하나를 고정시키고 나머지 하나를 변화시키면서 실시하였고, 그 나머지 부분은 불활성기체인 N₂를 주입하여 조절하였다. 그리고 각각의 분압 조건에서의 용해도(Solubility)를 얻기 위하여 알루미늄 피펫을 이용하여 전해질을 채취하였다. 채취한 전해질 0.2g을 10 vol/o 의 묽은 아세트산에 녹인 후 filter paper를 이용하여 산화물(NiO, CoO)을 제거하였다. 이후 AAS(atomic adsorption spectroscopy) 분석을 통해 Li, K, Na, Co, Ni의 양을 mg/l의 단위로 얻었으며, 이를 각각 사용된 전해질(Li/K 또는 Li/Na)의 몰수로 환산한 값에 대하여 Ni와 Co의 농도를 계산하였다. 그리고 공급가스의 분압 변화에 따른 용해거동의 이유를 알아보기 위하여 용해도 실험을 끝낸 다음, 시험편을 채취하여 증류수와 희석 아세트산으로 전해질을 제거, SEM, XRD를 이용하여 분석을 실시하였다.[5]

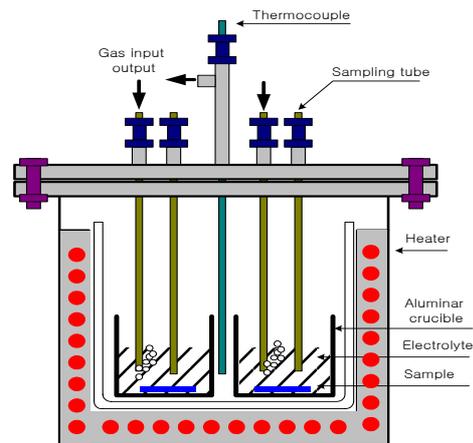


Fig 1. Schematic diagram of solubility test equipment

결론

1. Li/K 전해질을 사용한 용해도 실험

Fig. 2는 각각의 분압에 대하여 분석한 용해도 결과이다. (a) 그림은 공급가스 중 O₂의 분압을 0.3으로 고정시키고 CO₂의 분압을 0.1에서 0.7까지 변화시키면서 각각의 조건에 대하여 전해질을 채취하였고 (b) 그림은 (a)와 동일하게 CO₂의 분압을 고정시키고 O₂의 분압을 변화시키면서 실험한 것이다. 이렇게 채취한 전해질을 AAS분석을 통하여 석출된 Ni에 대한 용해도를 분석하였다. (a) 그림에서 CO₂의 분압이 0.1일 경우 NiO와 6wt%, 12wt%로 코발트 코팅된 시험편의 용해도는 각각 6.54, 6.22, 6.00 이었으며 분압이 증가할수록 증가하여 분압이 0.7일 때 각각 22.4, 23.3, 19.9의 용해도 값을 나타내었다. 그리고 각각의 용해도가 증가하는 추이를 살펴보면 코발트 코팅의 양이 증가할수록 그

기울기는 감소하는 것을 알 수 있다. 즉, CO₂의 분압이 증가할수록 석출되는 Ni의 용해도는 증가하는 것을 확인 할 수 있었고, 이것은 앞에서 언급한 CO₂ 분압이 증가할 수록 전해질의 산성도가 증가하여 NiO의 용해가 가속화된다는 사실에 비추어 볼 때 타당한 결과라고 생각할 수 있다. 또한, 코팅된 코발트의 양이 증가할수록 각각의 분압에 대하여 용해도는 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이것은 본 실험실에서 이미 확인하였던 코발트 코팅의 효과와 일치하는 결과로 코발트의 코팅이 NiO의 용해를 저감시킨다고 할 수 있다. 반면 (b) 그림에서 O₂ 분압이 CO₂와 동일한 분압으로 변화를 시켰을 때 NiO와 6, 12wt%로 코팅된 시험편의 용해도를 살펴보면 일정한 경향을 보이지 않았다. 이것은 NiO 용해현상이 0.001atm이상에서 CO₂ 분압에 따른 전해질의 산성도에 영향을 받기 때문에 [6][7] CO₂ 분압의 지배 하에 있고 O₂ 분압에 의해서는 영향을 받지 않는다고 생각할 수 있다.

2 Li/Na 전해질을 사용한 용해도 실험

Fig. 3는 동일한 조건에서 사용되는 전해질을 Li/Na로 바꾸어 실험한 결과이다. Li/Na 전해질은 염기성이 Li/K 전해질보다 높아서 NiO의 용해를 좀더 저감시키는 재료로써 본 실험실에서는 역시 코발트의 코팅에 대한 효과를 확인한 바 있다. 그림 (a)에서 나타낸 것과 같이 CO₂ 분압이 증가함에 따라서 NiO는 12.2 ~ 25.3, 코발트 6wt% 코팅된 시험편은 9.5 ~ 26.2로 12wt 코팅된 시험편에서는 10 ~ 23의 용해도 결과를 확인할 수 있었다. 이 결과값을 Li/K 경우와 비교해 보면 동일한 양을 코팅한 전극에서 Li/K 보다 Li/Na의 용해도 값이 높은 것을 알 수 있는데 이것은 Li/K 전해질을 이용한 실험에서는 분압을 조절하고 그 나머지 부분을 N₂를 이용하여 전체 압력을 1atm으로 고정시켜 실험을 실시하였고 Li/Na의 경우에는 N₂를 주입할 수 있는 장치설비가 없어서 전체 유량을 조절하여 압력을 1atm에서 3atm까지 변화 시켜 실험을 실시하였기 때문이다. 두 실험 모두 공급되는 가스의 분압은 일정하지만 전체 압력면에서 살펴볼 때 Li/Na의 경우 전체압력이 더 높아서 다소 높은 용해도 값을 얻게 되었다고 생각할 수 있다. 하지만 (a)의 경우 Fig. 3과 마찬가지로 코팅된 코발트의 양이 증가할수록 각각의 분압에 대한 용해도는 감소하는 사실을 확인할 수 있었다. (b)의 경우는 Li/K의 경우와 마찬가지로 일정한 경향성을 확인할 수 없었으며, Li/Na 전해질의 경우에도 역시 NiO의 용해도는 전해질의 산성도에 기인하여 CO₂분압의 영향을 받는다고 판단할 수 있다.

상기의 결과를 바탕으로 확인할 수 있는 것은 500시간 동안 각각의 분압에 따른 용해도 측정결과, 전해질의 산성도에 관계하는 CO₂의 분압이 높아질수록 NiO의 용해도는 증가함을 알 수 있었다. 이러한 결과는 Li/K 전해질을 사용한 경우와 Li/Na 전해질을 사용한 경우 모두 같은 경향을 확인하였다. 또한, 실험에 사용된 NiO와 6wt%, 12wt%로 코발트 코팅된 전극의 경우에 각각 다른 분압에 대하여 코발트 코팅의 양이 증가할수록 용해도는 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

참고문헌

1. H. C. Lim, K. S. Ahn, J. H. Seol, " Performance of a 2kW-class Molten Carbonate Fuel Cell Stack" J. Korean Inst. Chem. Eng. Vol. 37, No. 5, 735 (1999)
2. K. I. Ota, S. Mitsushima, S. Kato, S. Asano, H. Yoshitake, N. Kamiya. "Solubilities of nickel oxide in molten carbonate" J. Electrochem. Soc. Vol. 139, No. 3, 667 (1992)
3. S. T. Kuk, Y. S. Song, K. Kim. "Properties of a new type of cathode for molten carbonate fuel cell" J. Power Sources. Vol. 83, 50 (1999)
4. Th. Brenscheidt, F. Nitschke, O. Sollner and H. Wendt. "Molten carbonate fuel cell research II. Comparing the solubility and the in-cell mobility of the nickel oxide cathode material in lithium/potassium and lithium/sodium carbonate melts" Electrochim. Acta 46, 483

(2001)

5 "Development of Advanced Components for 100kW MCFC System" KEPRI Report (2003)

6. Y. Mugikura, T. Abe, S. Yoshioka, H. Urushibata. "NiO dissolution in molten carbonate fuel cell: effect on performance and life" Electrochem. Soc. Vol. 149, No. 9, 2971 (1995)

7. H. K. Yang, Master thesis, Korea University, Seoul, Korea (2002)

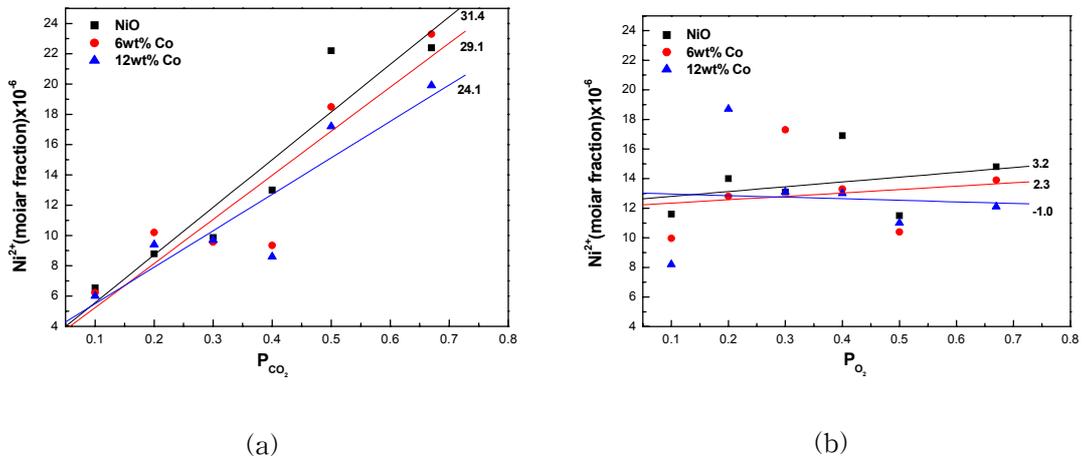


Fig 2. Solubility in Li/Na electrolyte
 (a) variable CO₂ at fixed O₂ (b) variable O₂ at fixed CO₂

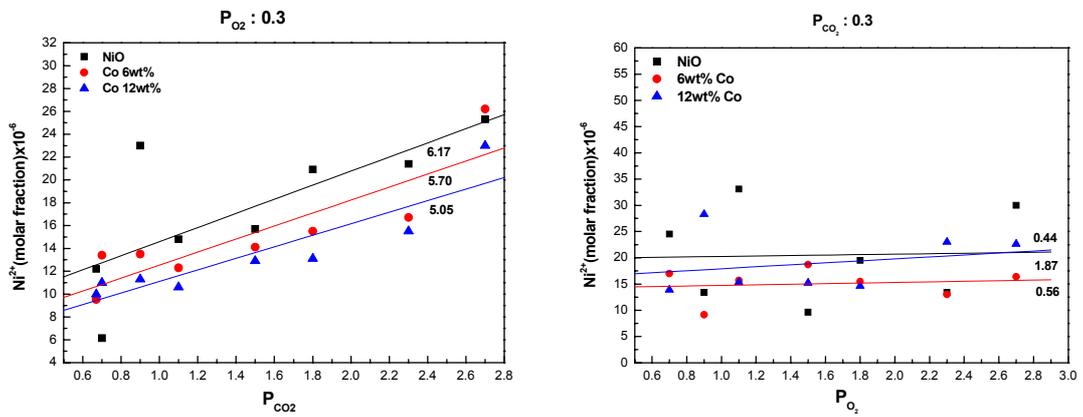


Fig 3. Solubility in Li/Na electrolyte
 (a) variable CO₂ at fixed O₂ (b) variable O₂ at fixed CO₂