

용융탄산염 연료전지용 매트릭스의 강도 평가

Evaluation of Matrix Strength for Molten Carbonate Fuel Cell

안현구, 이충곤, 임희천
한국전력공사 전력연구원

1. 서론

용융탄산염 연료전지 스택의 주요 구성요소에는 매트릭스, 전해질, anode, cathode, 집전판 및 분리판이 있으며, 각 구성요소의 성능개선은 용융탄산염 연료전지 발전시스템의 실용화를 위해 필수적이다. 이 중에서 용융탄산염 전해질을 담지하는 매트릭스는 열주기에 따른 전해질과의 열팽창 차에 기인한 파괴/균열 발생과 장기간 운전에 의한 미세구조 변화 등으로 전지의 성능 저하와 수명 단축의 주요원인으로 작용하게 된다.¹⁾ 이러한 문제점을 해결하기 위해 매트릭스에 거대입자를 분산시키거나 Al_2O_3 화이버 또는 봉상입자 γ - $LiAlO_2$ 입자를 분산시키는 방법들이 연구 되어지고 있다.^{2,3,4)}

장수명 매트릭스 개발을 위한 또 하나의 선결과제는 신뢰성 있는 매트릭스의 평가라 할 수 있다. 굽힘강도 평가를 위해 650 °C에서 열처리한 매트릭스는 강도가 매우 낮기 때문에 1000 °C 이상에서 매트릭스를 소성하여 굽힘강도를 측정하기도 한다.²⁾ 그러나 이와 같은 경우는 용융탄산염 연료전지의 운전온도가 650 °C 인 점을 감안할 때 적용하는 데 무리가 있다. 본 실험에서는 용융탄산염 연료전지용 $LiAlO_2$ 매트릭스의 신뢰성 있는 기계적 강도 평가 방법을 모색하고 강도 증진 기구를 규명하고자 하였다.

2. 실험방법

테이프 캐스팅 방법에 의해 균일입자 매트릭스와 화이버 첨가 매트릭스를 제조하였으며, 사용된 슬러리의 조성은 표 1과 같다.

표 1. 슬러리 조성

| Sample | Slurry Composition (wt%) | | | | | | | | |
|------------------|--------------------------|-------|--------------------------------------|---------------------------|-----------------|-------------|--------|---------|---------|
| | LiAlO ₂ | | | Dispersant | Deformer | Plasticizer | Binder | Solvent | |
| | HSA | LSA | Al ₂ O ₃ Fiber | Solsperse-9000 or -2400sc | SN D348 or -485 | DBP | PVB | Ethanol | Toluene |
| KM ^a | 31.72 | | | 0.40 | 0.79 | 6.98 | 12.53 | 14.27 | 33.31 |
| KFM ^a | 22.20 | 6.34 | 3.17 | 0.40 | 0.79 | 6.98 | 12.53 | 14.27 | 33.31 |
| TM ^b | 23.41 | 10.03 | | 0.33 | 0.33 | 7.36 | 11.71 | 14.05 | 32.78 |
| SFM ^c | 25.27 | 7.22 | 3.61 | 0.40 | 0.40 | 7.20 | 12.60 | 13.00 | 30.32 |

^a KEPRI(한국전력연구원) 제조

^b TWIN ENERGY사 제조

° SHI(삼성중공업) 제조

균일입자 매트릭스는 HSA ($2 \mu\text{m}$, Cyprus Foote Mineral) 분말을 사용하여 슬러리를 제조하였고, 화이버 첨가 매트릭스는 3 mm 길이의 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 화이버(ALMAX, Mitsui Mining Material Co.)를 첨가하여 HSA:LSA($50 \mu\text{m}$, Cyprus Foote Mineral): Al_2O_3 화이버의 무게비율을 7:2:1이 되도록 하였다. 각 출발원료들을 혼합하여 약 4일간 불밀링한 후 탈포과정을 거쳐 green sheet의 규격이 $20 \times 100 \text{ cm}$ 인 테이프 캐스팅 장치에서 6 mm/s의 캐스팅 속도로 두께 300~350 μm 의 green sheet를 제조하였다.

강도 측정용 시험편 제작을 위하여 균일입자 매트릭스(KM) 및 화이버 첨가 매트릭스(KMF)의 green sheet를 hot pressing 방법으로 부착시켜 적층 매트릭스를 제조하였다. Hot pressing은 green sheet 간의 부착 효과를 높이기 위해 용매로 사용한 에탄올을 부착면에 바르고 45 °C의 hot plate 위에서 4~5분 동안 일정한 압력을 가하면서 행하였다. 적층 매트릭스의 두께는 1, 2 및 3 mm 로 변화시켰으며, 폭은 5, 8, 15 및 20 mm로 변화시켜 길이 40 mm 크기의 굽힘강도용 시험편을 제작하였다. 시험편은 다공성 판으로 누른 상태에서 650 °C, 3 hr 동안 열처리 하였으며, 열처리한 시험편은 만능재료시험기(UTM)를 사용하여 크로스 헤드 속도 0.5 mm/min, 외부지지점간 거리 30 mm, 내부 지지점간 거리 10 mm의 조건에서 파괴하중을 구한 후 4점 굽힘강도를 계산하였다. 아울러 제조한 매트릭스와의 강도 비교를 위하여 트윈 에너지사와 SHI에서 제조한 거대입자 첨가 매트릭스(TM) 및 화이버 첨가 매트릭스(SFM)를 4점 굽힘강도 법으로 평가하였다. 트윈 에너지사와 SHI에서 제조한 매트릭스의 슬러리 조성 역시 표 1에 나타내었다. 적층 매트릭스의 기공 특성은 mercury porosimeter를 이용하여 측정하였고, 미세구조와 강도 시험 후의 파단면은 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 hot pressing 방법으로 적층한 후 650°C에서 3 hr 동안 열처리한 적층 매트릭스의 표면을 보여주고 있다. 10 wt% 화이버를 첨가한 SFM과 KFM 경우 미세한 $\nu\text{-LiAlO}_2$ 입자들 사이에 거대한 화이버 입자들이 배열되어 있음이 관찰되었다. Mercury porosimeter로 측정된 매트릭스의 기공크기 및 기공율의 결과는 표 2에 주어져 있다. 화이버 첨가와는 무관하게 매트릭스 각각의 평균 기공크기는 0.20~0.23 μm 이었다. 기공율은 KM이 56%로 상대적으로 높게 나타났고, TM, SFM 및 KFM의 기공율은 49~51 %로 큰 차이가 없었다. 일반적으로 화이버를 첨가하면 기공이 형성 될 수 있는 가능성이 줄어들 뿐만 아니라 생성된 기공들이 화이버에 의해 막히기 때문에 기공율은 떨어지게 된다. 본 실험에서 첨가한 10 wt%의 화이버의 경우는 기공율에 큰 영향을 주지 않은 것으로 생각되어진다.

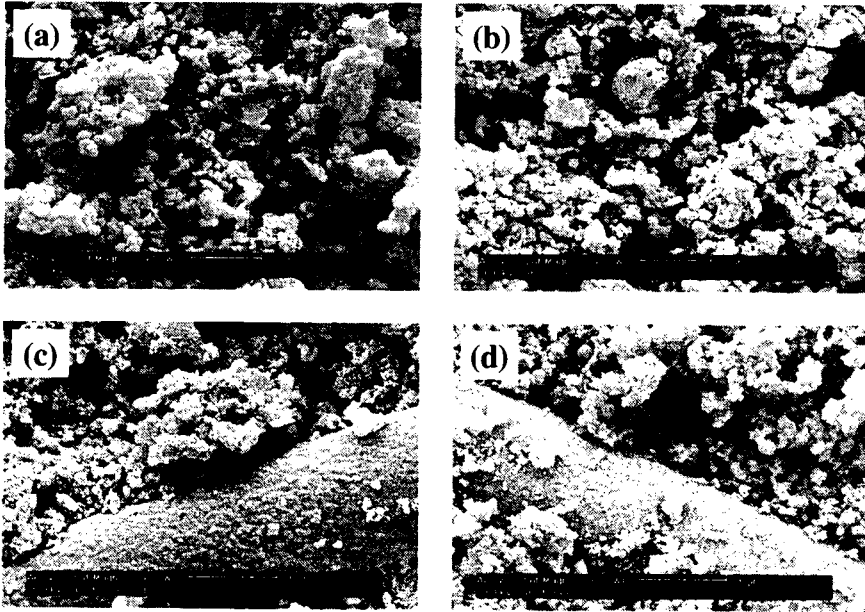


그림 1. 적층 매트릭스의 표면: (a) KM, (b) TM, (c) SFM, (d) KFM.

표 2. 매트릭스의 기공크기 및 기공율

| Sample | Average Pore Diameter (μm) | Porosity (%) |
|--------|---|--------------|
| KM | 0.23 | 56 |
| KFM | 0.23 | 51 |
| TM | 0.20 | 49 |
| SFM | 0.20 | 51 |

그림 2는 시험편의 두께와 폭에 따른 적층 매트릭스의 강도 변화를 나타내었다. 화이버를 첨가 하지 않은 KM과 TM은 낮은 강도로 인해 시험편의 두께를 1 mm로 하였을 때 측정이 불가능하였다. 시험편의 두께와 폭을 2 mm와 8 mm 하였을 때 KM과 TM의 강도는 각각 4.3 kgf/cm^2 과 6.8 kgf/cm^2 이었으며, 폭이 커짐에 따라 강도가 증가하여 폭 20 mm 일때의 강도는 각각 10.7 kgf/cm^2 와 11.7 kgf/cm^2 이었다. 화이버를 첨가한 SFM과 KFM은 두께 1 mm, 폭 15 mm 인 시험편부터 측정이 가능하였으며, 이때의 강도는 각각 6.8 kgf/cm^2 와 17.9 kgf/cm^2 이었다. 시험편의 두께를 2 mm로 하고 폭을 5~20 mm로 변화시켰을 때 SFM의 강도는 $10.3 \sim 21.7 \text{ kgf/cm}^2$ 로 증가하였고, KFM의 강도는 $25.8 \sim 33.6 \text{ kgf/cm}^2$ 의 강도변화를 보였다. 적층 매트릭스의 굽힘강도는 화이버의 첨가에 의해 향상 되었으며, 시험편의 두께와 폭이 커짐에 따라 증가하는 경향을 보였다. 반면 시험편의 두께를 3 mm 로 하였을 때는 화이버의 첨가 유무와 폭의 변화에 상관없이 큰 오차의 강도 분포를 나타내는데, 이는 적층

매트릭스의 제조시 적층 수가 많아지면서 green sheet 사이 층간 분리 또는 결합 생성 등이 더 많아졌기 때문에 생각되어진다. 본 실험에서의 매트릭스 강도 평가 방법이 보다 신뢰성을 갖기 위해서는 시험편 준비에서 결합을 최소화하기 위한 연구가 더 진행되어야 할 것으로 보인다.

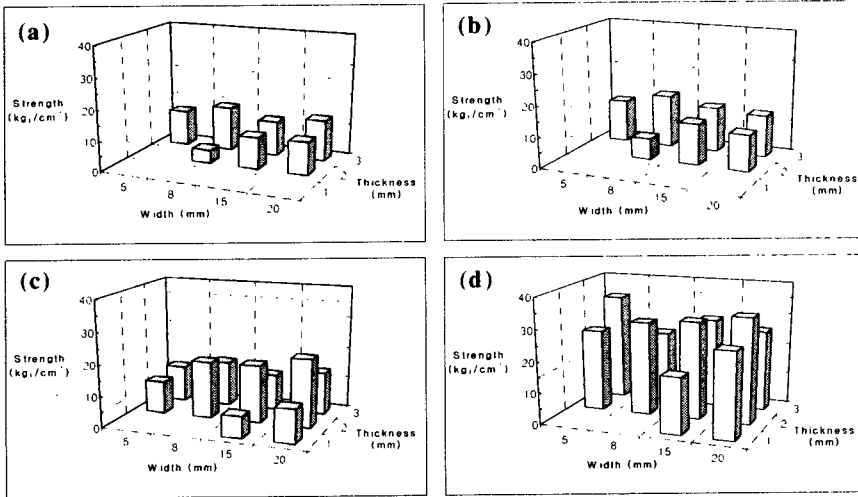


그림 2. 시험편 치수에 따른 매트릭스의 강도 변화:

(a) KM, (b) TM, (c) SFM, (d) KFM.

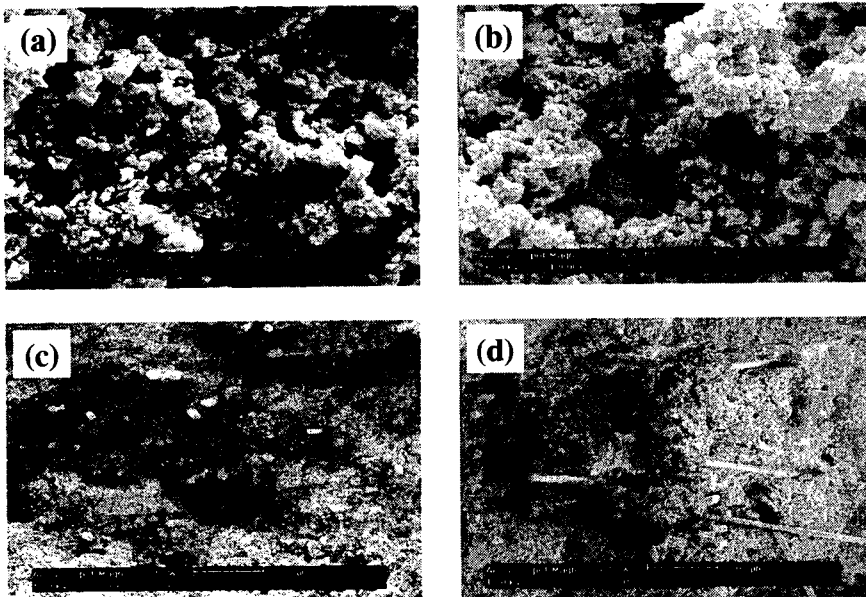


그림 3. 적층 매트릭스의 과단면: (a) KM, (b) TM, (c) SFM, (d) KFM.

그림 3은 적층 매트릭스의 과단면을 SEM으로 관찰한 결과이다. 화이버를 첨가한 SFM과 KFM의 경우 매트릭스의 과과시 화이버가 pull-out 되고 있음을 확인할 수 있다. 즉 화이버

첨가 매트릭스의 강도 향상은 균열 전파가 화이버에 의해 방해받아서 화이버 주위로 편향되면서 나타나는 균열편향/화이버 pull-out에 의한 강화효과로 생각된다. 또한 SFM 보다 KFM의 강도가 높은 것은 KFM의 화이버 장경비가 높기 때문으로 관찰되었다.

4. 결론

테이프 캐스팅 방법으로 제조한 매트릭스 green sheet를 hot-pressing 하여 적층 매트릭스를 제조하고, 650 C에서 3 hr 동안 열처리 한 후 4 점 굽힘강도 테스트를 행함으로써 LiAlO₂ 매트릭스의 기계적 강도를 평가하고자 하였다. 시험편의 두께와 폭을 각각 1~3 mm, 5~20 mm 로 변화시켜 측정한 결과, LiAlO₂ 매트릭스의 굽힘강도는 시험편의 두께와 폭이 커짐에 따라 증가하는 경향을 보이지만 green sheet의 적층 수가 많아질수록 green sheet 사이 층간 분리와 결합 생성이 야기되어 두께 3 mm 일 때는 굽힘강도에 큰 오차를 보임을 알 수 있었다.

시험편의 크기가 2×15×40 mm 일 때 균일입자 매트릭스(KM), 거대입자 첨가 매트릭스(TM), 화이버 첨가 매트릭스(KFM)의 굽힘강도는 각각 10.3 kg/cm², 13.4 kg/cm², 31.0 kg/cm²로 화이버 첨가 매트릭스의 기계적 강도가 높음을 알 수 있었다. 화이버 첨가 매트릭스의 강도 향상은 균열 전파가 화이버에 의해 방해받아서 화이버 주위로 편향되면서 나타나는 균열편향/화이버 pull-out에 의한 것으로 생각되어진다.

5. 참고문헌

1. J. P. P. Huijsmans, G. J. kraaij, R. C. Makkus, G. Rietveld, E. F. Sitters and H. Th. J. Reijers, "An Analysis of Endurance Issues for MCFC," J. Power Sources 86 117-121(2000).
2. S H. Hyun, K. H. Baek and S. A. Hong, "Preparation of Fiber-Reinforced γ -LiAlO₂ Matrixes by the Tape Casting Methode," J. Korean Ceram. Soc., 34[3] 303-313 (1997).
3. F. L. Matthews and R. D. Rawlings, Composite Materials: Engineering and Science, Chapman & Hall, New York, (1995).
4. S. H. Hyun, S. C. Cho, J. Y. Cho and D. H. Ko, "Reinforcement of Molten Carbonate Fuel Cell Matrixes by Adding Rod-Shaped γ -LiAlO₂ Particles," J. Mater. Sci., 39 441-450 (2001).