

용융탄산염용 Al/v-LiAlO₂ 전해질 지지체 개발

Development of Al/v-LiAlO₂ electrolyte support for molten carbonate fuel cell

한형철, 윤성필, 한종희, 남석우, 임태훈, 홍성안
한국과학기술연구원(KIST), 연료전지연구센터

1. 서론

MCFC의 문제점의 주된 요인의 하나는 장기 운전시 matrix의 degradation이다. 이의 해결을 위해서 과거에는 알루미늄 화이버를 사용하였지만 이는 가격면과 MCFC 작동 환경에서 화이버가 불안정하다는 단점이 있다[1,2]. 최근에 기존 매트릭스 구성 요소에 알루미늄을 첨가하여 강화매트릭스를 제조하였다는 보고가 있다[3]. 그러나, 자세한 매트릭스 물성 특성은 아직까지 알려지지 않았다. 본 연구의 목적은 값이 비교적 싼 Al를 사용하여 강화 matrix를 제조하여 매트릭스 특성을 파악하고자 하는 것이다.

2. 실험방법

그림 1에 알루미늄 함유 매트릭스의 green sheet 제조 공정을 나타내었다. Al, 고표면적 v-LiAlO₂, 분산제, 가소제, 소포제, 용매(톨루엔/에탄올)을 넣고 24시간 불밀 한후에 거대입자인 저표면적 v-LiAlO₂을 넣고 48시간 불밀한후 테이프캐스팅을 수행하였다. 알루미늄의 함량을 10,15,45%로 변화하면서 Al/v-LiAlO₂ matrix 그린시트를 제조하였다. LSA 50과 HSA 10의 비율은 30:70으로 유지하였다. 제조된 그린시트의 물성 테스트로서 SEM, XRD, 꺾임 강도를 측정하였다.

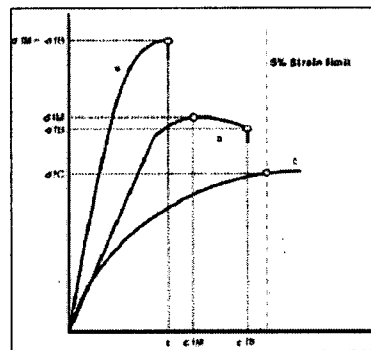
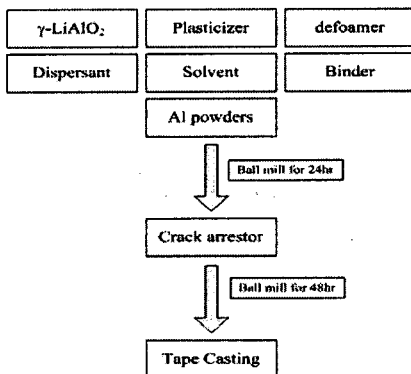


Fig. 1 Process for making Al/v-LiAlO₂ Fig. 2 bending strength vs. strain curve

3. 결과 및 고찰

알루미늄 함유 매트릭스의 green sheet는 기존의 $v\text{-LiAlO}_2$ matrix 제조 공정에 알루미늄을 첨가하여 제조하였다. 제조된 matrix의 알루미늄 함량은 powder 기준으로 10,15,45% 이고 green sheet는 알루미늄으로 인해 짙은 회색을 나타내었다면 외관상 균열은 관찰 되지 않았다. 그러나, 알루미늄의 함량이 증가함에 따라 제조된 green sheet의 flexibility가 증가하는 경향을 보였다. 특히, 45% 함유 matrix의 경우 정도가 심하여 matrix가 쉽게 찢어지는 경향을 보였다. 표1에 기존 $v\text{-LiAlO}_2$ 와 45wt% Al/ $v\text{-LiAlO}_2$ matrix의 경도를 비교하였는데 Al/ $v\text{-LiAlO}_2$ matrix의 경도가 낮다는 것을 알 수 있다. 이는 MCFC 시스템에서 면압을 가하면 알루미늄 함유 matrix가 찢어질 가능성이 있고 이는 MCFC 성능에 심각한 악영향을 미칠 수 있다. Al/ $v\text{-LiAlO}_2$ matrix에서 알루미늄 입자들이 일종의 가소제 역할을 하는 것으로 판단되어 가소제의 양을 powder 100을 기준으로 22.5에서 19.12로 감소하여 green sheet를 제조하였다. 표1에 보듯이 matrix의 경도가 약간 증가하였으나 기존 matrix에 비해서는 낮은 값을 보였다. 실제 MCFC test에서 찢어지는 현상이 관찰 되지 않아 더 이상의 가소제 감소 실험은 진행하지는 않았다

Table 1. Hardness for matrix

	$v\text{-LiAlO}_2$	45wt% - I	45wt% - II
Hardness	92	86	88

제조된 matrix가 MCFC 환경 하에서 장기적, 안정적으로 운전 가능한지를 평가하기 위해서 Out of cell test로서 3점 굴곡 강도, In-cell test로서 열주기 실험, 매트릭스 차압 테스트를 수행하였다. MCFC 환경에 적용하기 위한 matrix의 가장 바람직한 특성은 matrix가 높은 toughness를 갖는 것이다. 높은 toughness의 조건은 높은 강도를 갖어야 하고 동시에 높은 ductile을 갖는 것이다(curve b). 높은 강도를 갖고 낮은 ductile을 갖는 matrix는 일단 matrix에 균열이 발생하면 쉽게 깨지기 쉽다(curve a). 또한 높은 ductile을 갖고 낮은 강도를 matrix가 가지면 약간의 stress에도 matrix에 균열이 발생하여 기체의 cross over의 증가와 같은 문제가 발생하게 된다(curve C). 강도는 높을수록 좋지만 재료나 강도 면에서 한도 끝도 없이 높일 수는 없다. 우선 matrix는 MCFC 환경 하에서 전해질의 상변화에 기인한 응력에 견딜 수 있는 강도를 가져야 한다. 이러한 전해질의 상변화에 기인한 응력을 근사적으로 계산하였고 0.061kgf/mm^2 가 얻어졌다. 먼저 계

산 과정을 단순하게 하기 위해서 matrix내의 복잡한 기공구조를 원형의 기공이 세라믹으로 완전히 둘러싸여 있다고 가정하였다. 원형 기공 내에 있는 고체 전해질이 녹으면 부피가 팽창하게 된다. 전해질 용융에 의한 부피 팽창은 밀도 변화로부터 계산되었는데 650도에서 전해질 밀도와 상온에서 전해질 밀도 차를 normalize한 것으로 계산 되었다.

$$\Delta V = \frac{1/d_1 - 1/d_s}{1/d_s} \quad (1)$$

여기서 $d_1=1.951\text{g/cm}^3$, $d_s=2.199\text{g/cm}^3$ 는 전해질(62:38= $\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{K}_2\text{CO}_3$)의 밀도 액체, 고체에서 밀도이다. 부피 팽창은 12.7%이다. 기공의 부피가 팽창했을 때의 반지름을 계산하면 $0.26\mu\text{m}$ 였고 초기의 기공의 반지름을 $0.25\mu\text{m}$ 로 가정하였다. 따라서, 부피 팽창으로 주위의 세라믹에 미치는 응력은 다음의 식으로 계산 된다.

$$\text{Stress} = \Delta p_2 - \Delta p_1 = 2\gamma(1/R_2 - 1/R_1) \quad (2)$$

이 식은 고체 세라믹과 전해질 사이의 계면에서의 force balance에 근거한 것이고 액체의 흐름이 없기 때문에 점성 항들(shear stress, normal stress)은 모두 0으로 가정하였다. 첨자2는 부피 팽창 전의 기공크기의 반지름을 의미하고 첨자 1은 부피 팽창하였을 때의 기공 반지름을 의미한다. 계면 장력은 세라믹과 액체 사이의 계면 장력인데 해당 되는 데이터가 없기 때문에 여기서는 공기와 액체 사이의 계면 장력을 계산에 사용 되었다(계면 장력= 198mN/m). 따라서 부피 팽창에 의한 응력에 저항하려면 최소 0.061kgf/mm^2 이상의 강도를 가져야 한다. 매트릭스가 경험하는 또 다른 응력은 면압에 기인한 응력의 집중 현상이다. 보통 MCFC 작동 면압은 2kgf/cm^2 인데 이 면압이 균일하게 매트릭스에 미치면 매트릭스의 균열 문제는 없지만 면압이 어떤 점에 집중을 하면 매트릭스가 깨질 가능성이 크다. 본 연구에서는 면압 불균일에 저항할 최소 강도로서 20kgf/cm^2 (0.2kgf/mm^2)을 채택하였다. 이 값은 면압이 원래 면적의 10분의 1에만 미친다고 가정한 값으로 채택하였다. matrix의 ductile을 나타내기 위해서 굴곡 탄성율을 계산하였다. 굴곡 탄성률은 stress와 strain의 비율로 정의 되고 다음 식으로 계산된다.

$$E = \frac{\text{stress}}{\text{strain}} = \frac{L^3 m}{4bd^3} \quad (3)$$

여기서, L은 받침대 사이의 거리, m은 초기 접선의 기울기이고 b는 시편간의 거리 d는 시편의 두께이다. 굴곡 탄성률이 클수록 ductility가 낮다는것을 의미한다.

그림 3에 굴곡 강도 측정 실험 결과를 보여 주고 있다. 약간의 알루미늄의 첨가로는 굴곡 강도의 증가는 관찰 되지는 않았지만 45wt%의 알루미늄 함유 매트릭스에서는 굴곡 강도가 기존의 매트릭스에 비해서 2배이상 증가하는 것이 관찰되었다. 이러한 강도의 상승은 알루미늄 입자들이 서로 결합을 했기 때문이다. 낮은 알루미늄의 함량을 가지는 매트릭스에서는 알루미늄 입자들이 서로 결합할 가능성이 없지만 높은 알루미늄 함량에서는 그 만큼 알루미늄이 서로 결합할 가능성이 크다. 100% 순수한 알루미늄 compact을 만들어 650도에서 2시간 동안 firing하여 굴곡 강도를 측정한 결과 장치가 측정할 수 있는 범위를 초과하는 결과를 얻었다. 이러한 결과는 45% Al/v-LiAlO₂ matrix에서 강도 증가를 뒷받침해 준다. 알루미늄 함유의 matrix 강도는 0.061kgf/mm² 보다 커서 부피 팽창에 의한 응력에 저항 하는 강도를 갖는다고 판단된다. 면압 불균일에 기인한 응력의 저항성은 45wt% 알루미늄 함유 matrix에 가장 크고 본 연구의 기준치인 0.2kgf/mm² 를 넘었다. 그림 4에 기존 matrix와 45wt% 알루미늄 함유 matrix의 stress, strain curve를 나타내었다. 이 그림으로 계산된 굴곡 탄성률은 다음과 같다.

Table 2 Flexural modulus for Al-containing matrix

	v-LiAlO ₂	10wt% Al/v-LiAlO ₂	15wt% Al/v-LiAlO ₂	45wt% Al/v-LiAlO ₂
m	1.40	0.327	0.227	0.446
E(굴곡 탄성률)	289	36.3	66.93	174

알루미늄 함유 매트릭스가 낮은 굴곡 탄성률을 보이고 있기 때문에 표준 매트릭스에 비해서 높은 ductile 특성을 보인다는 것을 알 수 있다.

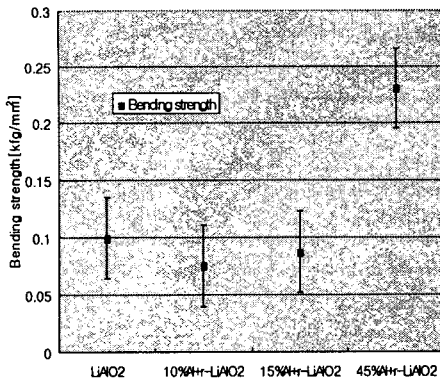


Fig. 3 Bending strength result

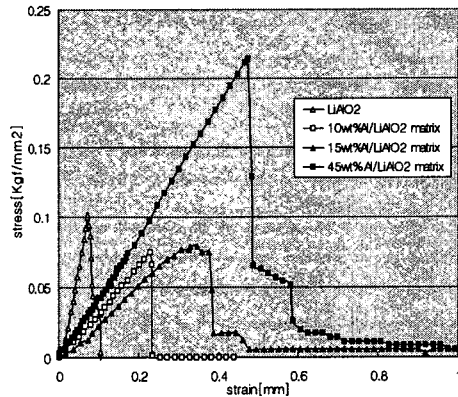


Fig.4 strain-stress curve for al-matrix

그림 5에 알루미늄 함유 matrix에서 차압 테스트 결과를 보여 주고 있다. 제조된 알루미늄 함유 매트릭스로 단위 전지에서 공기극 출구쪽의 유량을 막아 공기극, 연료극 사이의 차압을 인위적으로 가하는 차압테스트를 수행하였다. 차압이 증가하면 연료극 출구에서 질소 농도가 증가하는데 10,15wt% 알루미늄 함유 matrix의 경우 기존 matrix에 비해서 높은 차압 저항성을 보였으나 45wt% 인 경우 차압저항성의 향상은 없었다. 연료극 출구에서 측정 되는 질소의 농도는 매트릭스의 미세구조와 높은 상관관계가 있고 작은 기공이 많을수록 측정되는 질소 농도는 낮다. 이는 Laplace-young equation으로 표현된다. 10,15wt% 알루미늄 함유 matrix의 경우 전해질 없이 firing 알루미늄 함유 매트릭스에서의 평균 기공 크기가 기존 매트릭스에서 커서 차압 테스트에서 질소 투과율이 클 것으로 예상 되었으나 알루미늄 함유 매트릭스가 더 좋은 결과를 얻었다. 이는 알루미늄 매트릭스에 함유 되어있는 알루미늄이 전해질과 반응하여 LiAlO_2 로 변화하면서 미세기공이 많이 형성되었기 때문이다. 15wt% 함유 알루미늄 함유 매트릭스의 평균 기공크기는 $0.1976\mu\text{m}$ 인데 반하여 기존 매트릭스의 평균 기공크기는 $0.3415\mu\text{m}$ 이어서 알루미늄 함유 매트릭스가 더 좋은 차압 저항성을 갖는다는 것을 알 수 있다. 그림 6에 15wt% 알루미늄 함유 매트릭스의 전해질과 반응 전후의 매트릭스의 기공 분포를 나타내었다. 반응 후에 미세기공이 많이 생성 되었다는 것을 알 수 있다. 그림 7에 알루미늄 함유 매트릭스와 기존 매트릭스의 전해질과 반응 후의 기공 분포를 Laplace-young 식에 의해서 계산된 capillary pressure의 함수로 나타내었다. 차압 1bar, 즉 capillary pressure 1bar 이하에 해당되는 기공의 %는 기존 매트릭스는 0.03%, 알루미늄 함유 매트릭스는 0.07%였고 9bar에서는 0.66%, 5.57%였다. 이러한 차이가 차압에서 10,15 wt%알루미늄 함유 매트릭스가 더 높은 차압 저항성을 나타낸 것이다. 45wt%함유 알루미늄 매트릭스의 차압테

스트 결과 기존 매트릭스와 비슷한 차압 저항성을 보였는데 이는 평균 기공 크기가 45wt% 함유 알루미늄 매트릭스는 0.3504 μm 여서 기존 매트릭스의 평균 기공 크기가 비슷하기 때문이다.

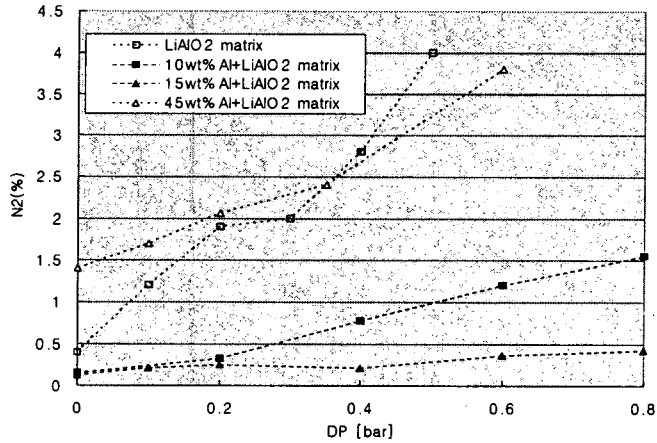


Fig. 5 differential pressure test

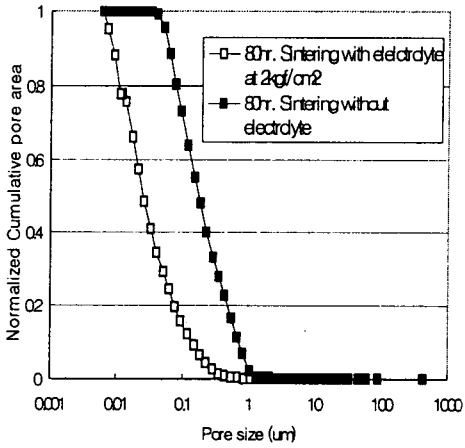


Fig.6 Pore size distribution change

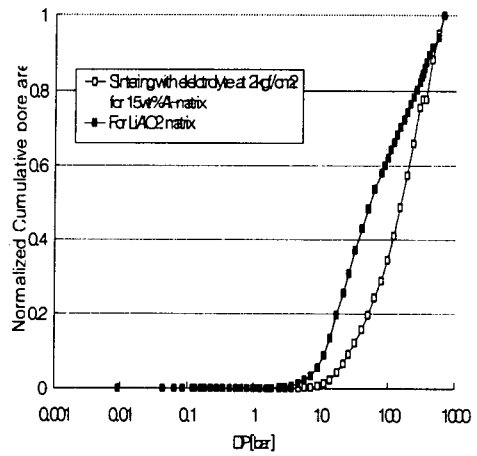


Fig. 7 Pore size distribution comparison

그림 8에 전해질과 반응 후 알루미늄 함유 매트릭스의 전해질을 제거한 후의 매트릭스의 SEM 결과 나타내었다. 매끈한 형태로 보이는 것이 알루미늄 입자이고 그 주위로 고표면적의 γ -LiAlO₂로 둘러싸여 있다. 이 매끈한 형태의 부분을 확대하여 보면 작은 입자들이 있는 것을 관찰할수 있는데 이는 알루미늄 표면이 전해질과 반응하여 LiAlO₂을 형성한 결과이다. 그림9에 매끈한 부분과 작은 입자

들의 EDX결과를 나타내었는데 알루미늄과 산소 peak 비율을 고려하면 매끈한 부분은 산화알루미늄이고 작은 입자는 LiAlO_2 이다.따라서, 알루미늄과 전해질의 반응이 LiAlO_2 을 형성하고 이것이 알루미늄의 함유 매트릭스의 미세 기공 형성에 미친다는 것을 알 수 있다.

그림 10에 10wt %함유 알루미늄 매트릭스와 표준 매트릭스의 열주기 실험 결과를 나타내었다. 연료극 기체 조성은 $\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2:\text{CO}_2=10:72:18$, 공기극은 $\text{air}:\text{CO}_2=70:30$ 이다. 알루미늄 함유 매트릭스와 기존 매트릭스 모두 열주기 20회 이상에 견디는 것을 알 수 있고 알루미늄 함유 매트릭스가 기존 매트릭스 보다 더 많이 열주기 사이클에 견디는 것을 알 수 있다.

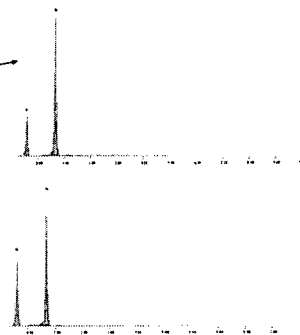
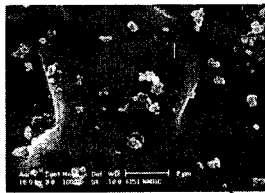
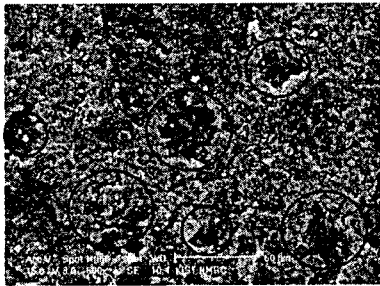


Fig. 8 SEM Result

Fig. 9 EDX for Al-containing matrix

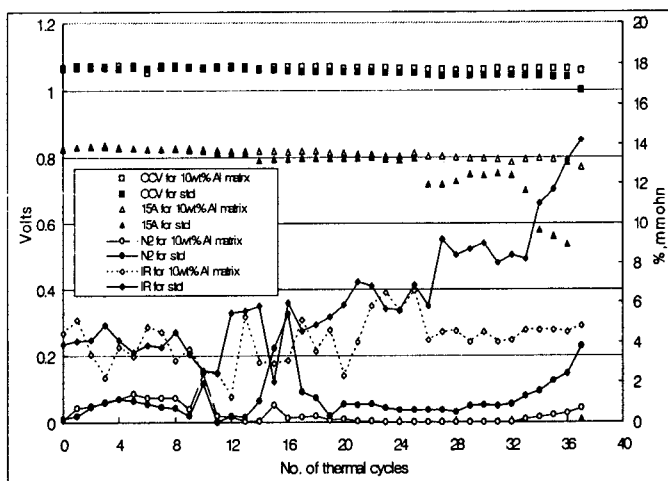


Fig. 10 thermal cycle test

4.결론

- 1) 굴곡 강도는 알루미늄 함량이 약 45wt%에서 급격히 증가하였다. 이는 알루미늄이 서로결합하였기 때문이다.
- 2) 매트릭스 차압 테스트에서 10wt%, 15wt% 함유알루미늄 함유 매트릭스가 기존 매트릭스 보다 차압 저항성이 컸다. 이는 매트릭스에 포함된 알루미늄이 전해질과 반응하여 LiAlO_2 를 형성함으로써 미세구조가 많이 생성되었기 때문이다.
- 3) 열주기 실험에서 알루미늄 함유 매트릭스는 열주기 사이클 30회 이상 저항성을 보였다. 이는 알루미늄 함유 매트릭스의 굴곡 강도가 전해질 용융에 의한 부피 변화에 따른 stress보다 크기 때문이다.

참조문헌

- [1] 2kw급 용융탄산염 연료전지 스택 개발, KEPRI, 최종보고서, 1997
- [2] Handbook of Fuel Cells, Volume 4, 2003
- [3] Electrolyte matrix for molten carbonate fuel cells, US patent, 1999