

MCFC용 LiAlO_2 계 매트릭스의 제조 및 성능 개선

김선동, 신미영, 현상훈
연세대학교 신소재공학부

Preparation and Performance Improvement of LiAlO_2 Matrices for MCFCs

Sun Dong Kim, Mi Young Shin, and Sang Hoon Hyun
Advanced Materials Science and Engineering, Yonsei Univ.

1. 서론

MCFC 구성요소인 매트릭스의 열주기 (thermal cycle) 에 따른 전해질과의 열팽창 차에 의한 매트릭스의 파괴나 균열 발생, 그리고 장기간 운전에 따른 미세구조 변화 등이 단위전지의 성능저하와 수명단축의 주요 원인으로 작용하게 된다. 또한, 매트릭스의 대면적화는 성형성 및 건조강도 등에 영향을 미치게 될 뿐만 아니라 여러 장 적층된 stack 의 형태로 구성되기 때문에 매트릭스 자체가 높은 강도를 지녀야 한다.^{1)~2)} $\gamma\text{-LiAlO}_2$ 매트릭스 강화 물질로서 균일 분산성이 뛰어난 봉상 $\gamma\text{-LiAlO}_2$ 입자가 매우 효율적일 뿐만 아니라 제조 원가나 장치 면에서도 많은 장점을 가지고 있는 것으로 평가 되었으나, 현재 주로 사용되고 있는 MCFC용 $\gamma\text{-LiAlO}_2$ 매트릭스 제조공정은 toluene, DBP, PVB 등과 같은 독성이 강한 용매 및 유기물을 첨가한 slurry를 이용하고 있기 때문에 작업장 및 주변 환경오염이 문제시 되므로 이를 해결하기 위한 환경 친화적인 수계 매트릭스 제조공정이 요구된다. 그러나 MCFC용 전해질 매트릭스의 주원료인 $\gamma\text{-LiAlO}_2$ 는 비표면적이 크기 때문에 물과 반응하여 가수분해 되어 극심한 응집을 일으켜 안정한 수계 slurry의 제조가 불가능하였으며, MCFC 작동 분위기 하에서 $\alpha\text{-LiAlO}_2$ 및 $\gamma\text{-LiAlO}_2$ 입자의 상 안정성은 여전히 논란이 되고 있다.

따라서 본 연구에서는 환경친화적인 단백질을 이용한 수계 테이프 캐스팅 공정을 개발하기 위하여 $\gamma\text{-LiAlO}_2$ 의 수화반응 억제, 단백질 및 기타 첨가제의 조절을 통한 슬러리의 안정화, 단백질 경화공정을 이용한 매트릭스 건조시간의 비수계 이하로 단축 그리고 봉상 $\gamma\text{-LiAlO}_2$ 입자 양산기술 개발 및 봉상 $\gamma\text{-LiAlO}_2$ 입자 강화 수계 테이프 캐스팅 공정 등에 대한 연구가 이루어졌다. 또한 실제 MCFC 운전 조건하에서 장기 운전 시 LiAlO_2 입자의 미세구조 변화 및 동질이 형간의 상 안정성을 규명하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 봉상입자 강화 ν -LiAlO₂ 매트릭스 제조

2.1.1. 봉상입자 제조 및 양산 기술 개발

LiAlO₂ 결정상은 알칼리 NaOH 촉매 반응 공정으로 합성하였다.³⁾ 출발 물질로는 LiOH · H₂O (Yakuri Chemical Co.) 와 ν -Al₂O₃ (Aldrich Chemical Co.), 그리고 NaOH (Junsei Chemical Co.) 를 사용하여 봉상입자 합성의 최적화 조성을 따라 혼합하여 slurry를 제조하였다. 제조된 슬러리 600 °C에서 10시간 열처리하여 β -LiAlO₂ 결정이 생성되도록 하였다. 이들 시료를 여과 수세하여 NaOH 와 미반응 잔류 가용성 성분들을 제거한 뒤 건조시켜 최종 봉상 β -LiAlO₂ 입자들을 제조하였다. 이렇게 제조된 봉상 β -LiAlO₂ 입자를 800 °C 에서 3시간 유지하여 상전이 시켜 ν -LiAlO₂ 봉상 입자를 합성할 수 있었다.⁴⁾ 그러나 ν -LiAlO₂ 봉상입자의 대량 제조시 봉상 β -LiAlO₂ 입자 수세/분산에 너무 긴 시간이 소요되었다. 따라서 기공형성제 (carcon YP-17, ammonium carbonate, etc.)를 첨가하여 거대기공을 갖는 다공성 β -LiAlO₂ 응집체를 제조하여 수세/분산을 용이하게 함으로서 최종적으로 ν -LiAlO₂ 입자를 효율적으로 합성하고자 하였다.

2.1.2. Tape-casting 법에 의한 봉상입자 강화 매트릭스 제조

MCFC용 매트릭스는 HSA-10 (HSA-10, Cyprus Foote Mineral Co., USA) 와 LSA-50 을 기본 구성 물질로 혼합하여 제조하였으며 봉상 입자 강화 매트릭스는 봉상 입자가 매트릭스 내에서 2 차원 배열을 하도록 HSA-10 과 봉상 입자의 비를 1 : 1 로 첨가하였다. 제조된 슬러리는 tape casting 용으로 적절한 점도인 5000 ~ 10000 cP 가 되도록 탈포과정을 거쳤으며, 높이 1.7 mm, 속도 4.5 mm/sec 의 blade 를 사용하여 테이프 캐스팅 법으로 450 ~ 500 μ m 두께의 green sheet 를 제조하였다.

2.2. ν -LiAlO₂ 매트릭스를 이용한 단위 전지의 성능 분석 (열주기 실험)

연료극인 anode 출구를 통해 측정되는 gas 조성 중에서 N₂ gas 양은 매트릭스의 균열/결함에 의한 gas crossover 를 판단할 수 있는 수단이다. 매 열주기마다 Gas chromatography (Hewlett Packard 5890 series II, USA) 를 이용하여 anode 출구 gas 를 분석하였으며 N₂ crossover 양을 측정하여 매트릭스의 결함 발생 유무를 판단하였다. 단위 전지 (100 cm²)를 이용하여 MCFC 작동 온도인 650 °C 를 유지하며 OCV (open circuit voltage) 상태와 current density 가 각각 50, 100, 150 mA/cm² 인 상태에서 성능 측정을 하였다.

2.3. 수계 테이프 캐스팅 법에 의한 봉상입자 강화 ν -LiAlO₂ 매트릭스 제조

MCFC용 전해질 매트릭스의 주원료인 ν -LiAlO₂는 가수분해 반응이 일어나

수 시간 내에 극심한 응집현상이 일어나므로 이러한 문제점을 해결하기 위해 HSA와 LSA를 2 : 1로 혼합하여 사용하였으며, $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 및 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 를 1 : 1의 비율로 첨가하여 가수분해 반응을 억제하였고, 글리세린 및 암모니아수를 첨가하여 슬러리의 응고를 억제하고 유동특성을 최적화 하였으며 단백질의 경화공정을 이용하여 건조시간을 크게 단축시킬 수 있었다. 테이프 캐스팅으로 성형한 green sheet을 실제 MCFC가 작동되는 온도인 650°C 에서 열처리 하였으며, 열처리 시간에 따른 매트릭스의 특성 및 봉상입자의 in-situ 생성조건을 알아보았다.

2.4. LiAlO_2 계 매트릭스의 상 안정성 및 미세구조 변화

용융탄산염 연료전지의 작동온도인 650°C 에서 장시간 반응조건에 따른 매트릭스 내의 LiAlO_2 동질 이형간의 상전이 및 상 안정성을 규명하기 위하여 ν - LiAlO_2 powder를 30g 정량하여 $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ 를 52 : 48몰비로 혼합한 용융탄산염(molten carbonate)에 함침시킨 후 로를 MCFC 작동온도인 650°C 로 유지시켰다. 또한 α - ν - LiAlO_2 powder를 1 : 1 질량비로 혼합한 후 30g을 정량하여 용융탄산염에 함침시켜 상 안정성 실험을 실시하였으며 약 18000 시간에 걸쳐서 1000시간 단위로 시료를 채취하여 특성분석을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 봉상입자 강화 ν - LiAlO_2 매트릭스

3.1.1 봉상 ν - LiAlO_2 입자

(가) ν - LiAlO_2 봉상 입자

β - LiAlO_2 입자만을 분리하고자 여과 수세하여 NaOH 와 미반응 잔류 가용성 성분들을 제거할 경우 많은 시간이 소요될 뿐만 아니라 반응 생성물의 강도가 매우 높아 분쇄가 잘 안되는 문제 또한 발생하였다. ν - LiAlO_2 입자로의 상전이는 여과수세한 후 건조한 순수 β - LiAlO_2 입자를 800°C 이상에서 열처리하여 얻을 수 있었으며 중횡비가 10~15 인 봉상 입자가 합성되고 있음을 알 수 있다.

(나) 다공성 봉상 β - LiAlO_2 응집체를 이용한 봉상 ν - LiAlO_2 입자

carbon (YP-17) 및 ammonium carbonate를 기공 형성제로 첨가한 경우 반응물질 내에 회분이 거의 발생하지 않았으며 합성된 봉상 β - LiAlO_2 입자의 형상 및 중횡비가 양호한 것을 확인할 수 있었다. 첨가한 기공형성제의 종류에 상관없이 합성된 봉상 β - ν - LiAlO_2 입자들은 Fig. 1 에서와 같이 단축 방향으로 $1\mu\text{m}$, 장축방향으로 $10\sim 15\mu\text{m}$ 의 길이를 유지하여 중횡비 10~15 정도의 입자가 합성되었으며 합성된 봉상 ν - LiAlO_2 입자와 상용 ν - LiAlO_2 입자에 대해 Fig. 2과 같이 XRD 분석 실시한 결과 기공형성제를 첨가하여도 이종의 화합물이 발생하

지 않고 β -LiAlO₂ 입자가 모두 순수한 γ -LiAlO₂로 전이함을 확인할 수 있었다. 또한 Fig. 3.에서는 합성된 입자의 단/다결정성을 분석하기 위하여 Ammonium carbonate를 첨가하여 제조한 봉상 γ -LiAlO₂ 입자의 TEM 회절 패턴을 나타내었으며 합성된 봉상 γ -LiAlO₂ 입자가 정방정 (Tetragonal)의 결정계로 이루어진 단결정임을 확인할 수 있었다.

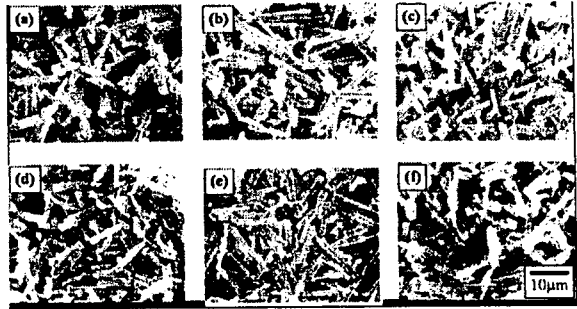


Fig. 1. SEM micrographs of rod-shaped β - γ -LiAlO₂ particles synthesized using different kinds of pore-formers: (a) β -LiAlO₂ using none, (b) β -LiAlO₂ using carbon, (c) β -LiAlO₂ using (NH₄)₂CO₃, (d) γ -LiAlO₂ using none, (e) γ -LiAlO₂ using carbon, and (f) γ -LiAlO₂ using (NH₄)₂CO₃.



Fig. 3. Diffraction patterns of TEM for rod-shaped γ -LiAlO₂ particles using ammonium carbonate as a pore-former, which corresponds to a γ -LiAlO₂ single crystal.

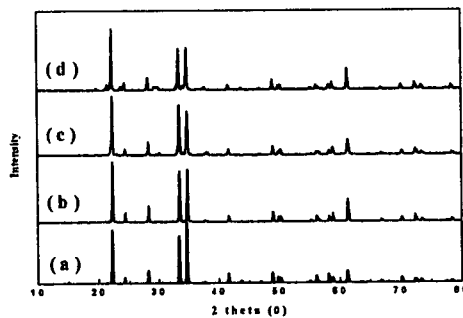


Fig. 2. XRD patterns of rod-shaped γ -LiAlO₂ particles using different kinds of pore-formers: (a) commercial γ -LiAlO₂, (b) none, (c) carbon, and (d) ammonium carbonate.

3.1.2 Tape-casting 법에 의한 봉상 입자 강화 매트릭스

봉상 입자의 첨가에 의한 강화 효과는 2차원 배열을 할 때 효과적이며 봉상 입자 강화 매트릭스 내에서 봉상 입자의 배열 상태는 2차원임을 확인할 수 있다. 단위 전지 성능 측정에 사용된 매트릭스의 기공율과 기공크기를 측정한 결과 매트릭스가 MCFC 용으로 적합한 50 ~ 60 %의 기공율과 0.1 ~ 0.3 μm 정도의 기공크기를 가지고 있음을 확인할 수 있었다. 또한 3 점 꺾임 강도를 측정한 결과 강화하지 않은 매트릭스는 102 g/mm^2 인데 비해 봉상 입자 강화 $\nu\text{-LiAlO}_2$ 매트릭스는 193 g/mm^2 로 강화하지 않은 매트릭스에 비해 1.9 배 정도 높은 값을 나타내어 봉상 입자 첨가에 의해 강도가 향상되었음을 알 수 있다.

3.2. 전지 성능 평가

Fig. 4 및 Fig. 5 에서와 같이 비 강화 매트릭스의 경우의 N_2 crossover 가 급격히 증가하여 오차 범위인 3 % 를 초과하는 10 회 열주기 실험 후에는 급격한 성능 저하가 나타났다. 이는 매트릭스에 균열결합이 발생할 경우 나타나는 gas crossover 증가와 OCV 값의 감소가 서로 비례함을 보여주며, 균열결합이 발생하였음을 명확히 판단할 수 있다. 열주기 실험 동안 current density 값을 150 mA/cm^2 로 하였을 때의 전압 측정 값은 10 회 열주기 이후 지속적으로 감소하였으며, 19 회의 열주기 이후 0.7 보다 낮은 0.655 V 로 측정되었다. 반면 강화 매트릭스의 경우 열주기 실험을 실시하기 전 OCV 값은 1.056 V 이며, 28 회의 열주기 실험을 진행하는 동안 OCV 값은 1.035 V 이상을 계속 유지하였다. 따라서 매트릭스는 열주기에 의해 균열결합이 거의 발생하지 않았다고 할 수 있다.

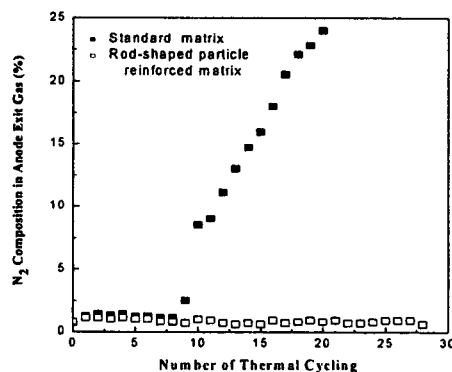


Fig. 4. Variations of N_2 crossover in single cells due to the thermal cycle.

3.3 수계 테이프 캐스팅 법에 의한 봉상입자 강화 매트릭스

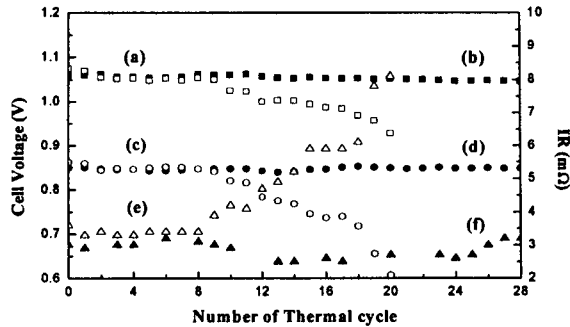


Fig. 5. Variations of cell performances: (a) OCV of standard -LiAlO₂ matrix (□), (b) OCV of rod-shaped particle reinforced matrix (■), (c) current density (150 mA/cm²) of standard -LiAlO₂ matrix (○), (d) current density (150mA/cm²) of rod-shaped particle reinforced matrix (●), (e) internal resistance of standard -LiAlO₂ matrix (△), and (f) internal resistance of rod-shaped particle reinforced matrix (▲).

3.3.1 수계 LiAlO₂ 슬러리의 물성 및 캐스팅 특성

수계 테이프 캐스팅용 슬러리 제조시 γ -LiAlO₂ 입자의 강한 응집현상은 슬러리의 가수분해 반응을 억제하고, 암모니아수와 글리세린의 첨가제로 사용하여 효율적으로 억제할 수 있었으며, 장시간 볼밀링(ball-milling) 후에도 안정한 슬러리를 제조할 수 있었다. 캐스팅한 green sheet는 60~65℃로 건조하여 단백질을 경화시킴으로서 일반적인 수계 슬러리 공정에서 문제시되는 건조시간을 비수계 공정 이하로 단축할 수 있었다.

3.3.2 매트릭스의 물성

(가) LiAlO₂ 매트릭스의 물성

green sheet를 650 °C에서 처리시간이 경과함에 따라 입자가 한 방향으로 성장하는 것을 확인할 수 있었고, 24시간 이상 열처리를 해 준 매트릭스의 경우 중형비 5~10 정도의 봉상입자가 in-situ로 생성됨을 확인할 수 있었다. XRD 분석을 한 결과 매트릭스의 주요 성분인 γ -LiAlO₂ 상 이외에도 α -LiAlO₂ 상이 동시에 생성되었고, 합성된 수계 γ -LiAlO₂ 매트릭스의 기공크기 분포 측정결과 0.3~0.4 μm 의 기공크기를 나타내어 MCFC 용 매트릭스에 적절한 기공분포를 나타내는 것을 알 수 있었다.

(나) 봉상입자 첨가 γ -LiAlO₂ 매트릭스의 물성

봉상 γ -LiAlO₂ 입자를 첨가한 매트릭스의 경우 열처리 하여도 첨가한 봉상 γ -LiAlO₂ 입자 및 매트릭스 미세구조의 변화는 발견할 수 없었다. XRD 분석 결과 α -LiAlO₂와 γ -LiAlO₂ 이 동시에 합성된 것을 확인할 수 있었다. 각각의 시편에 일정한 하중을 가하여 상대적인 강도 비교/측정을 위한 예비실험을 한 결과

봉상입자를 첨가하여 제조한 시편의 강도가 우수한 것을 확인할 수 있었다.

3.4. LiAlO_2 계 매트릭스의 상안정 및 미세구조 변화

3.4.1. 미세구조

MCFC의 작동조건인 650°C 용융탄산염 내에 함침 시킨 순수 $\gamma\text{-LiAlO}_2$ 및 $\alpha\text{-}\gamma\text{-LiAlO}_2$ 혼합시료는 처리 시간이 경과함에 따라 입자가 성장하는 경향을 나타내었다. Fig. 6 에서 확인할 수 있는 것과 같이 순수 $\gamma\text{-LiAlO}_2$ 입자 및 $\alpha\text{-}\gamma\text{-LiAlO}_2$ 입자 혼합 시료 모두에서 11000시간 이후 급격한 입자의 성장($\geq 50 \mu\text{m}$)이 관찰되었다. 대체로 비표면적이 감소하여 입자가 성장하고 있음을 알 수 있으며, 11000시간 이후로 순수 $\gamma\text{-LiAlO}_2$ 시료 및 $\alpha\text{-}\gamma\text{-LiAlO}_2$ 혼합시료에서 모두 비표면적 값이 측정되지 않았다.

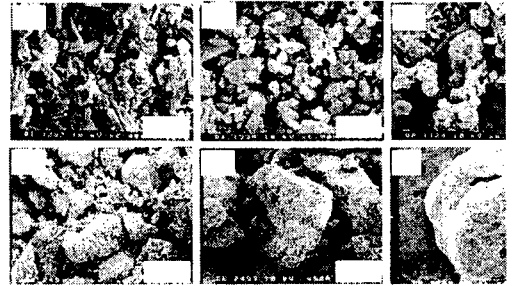


Fig. 6. SEM micrographs of $\alpha\text{-}\gamma\text{-LiAlO}_2$ mixture vs heat-treatment time at 650°C : (a) 0 h, (b) 3000 h, (c) 7000 h, (d) 11000 h, (e) 14000 h, and (f) 18000 h.

3.4.2 동질 이형간의 상변화 분석

순수 $\gamma\text{-LiAlO}_2$ 및 $\alpha\text{-}\gamma\text{-LiAlO}_2$ 혼합시료 양측 모두 열처리 초기 과정에서부터 Li 성분이 용출되어 동질이형을 갖는 두 가지 형태의 LiNaCO_3 가 합성되어 불순물로 석출되었다. 순수 $\gamma\text{-LiAlO}_2$ 시료에서는 열처리 시간이 18000시간이 경과하여도 $\gamma\text{-LiAlO}_2$ 및 LiNaCO_3 동질이형이 다른 상으로 전이하는 경향은 관찰되지 않았으나, $\alpha\text{-}\gamma\text{-LiAlO}_2$ 혼합시료의 경우 $\alpha\text{-LiAlO}_2$ 피크의 변화는 동반하지 않으면서 $\gamma\text{-LiAlO}_2$ 의 피크는 감소하는 반면 LiNaCO_3 의 피크는 계속적으로 증가하여 주로 $\gamma\text{-LiAlO}_2$ 로부터 Li 성분이 용출되어 LiNaCO_3 가 합성됨을 알 수 있었다.

4. 결론

- 1) NaOH 알칼리 촉매 반응법에 의해 중형비 10~15의 봉상 $\gamma\text{-LiAlO}_2$ 입자를 합성할 수 있었으며, carbon(YP-17) 및 ammonium carbonate를 기공형성제를 첨가함으로써 짧은 시간 내에 봉상 $\gamma\text{-LiAlO}_2$ 입자를 대량으로 합성할 수 있는 공정이 개발되었다.
- 2) 봉상 입자 첨가에 의한 강화 매트릭스는 50 ~ 60 % 의 기공율과 0.1 ~ 0.3 μm 정도의 기공크기 및 강화하지 않은 매트릭스에 비해 2 배 정도 높은 강도 값을 보여주었다.
- 3) 기존의 매트릭스는 10 회의 열주기 시험 후에 매트릭스 내에 결함이 발생하는 반면 봉상 입자 강화 매트릭스는 28 회 이상의 열주기 시험 후에도 N_2 gas crossover 가 없을 뿐더러, OCV 값이 1.035 V 이상을 지속적으로 유지

하여 강화 매트릭스의 높은 열주기 안정성을 보여주었다.

- 4) 본 연구에서 개발한 새로운 친환경 수계 테이프 캐스팅 법으로 제조한 매트릭스를 24시간 이상 열처리하였을 때 봉상입자가 in-situ 로 생성됨과 동시에 봉상입자 강화 매트릭스와 동등한 성능 개선 효과를 얻을 수 있었다.
- 5) 20,000 시간 이상 공기 분위기의 650 °C 용융탄산염 내에서 LiAlO_2 계 입자의 상안정성을 평가한 결과 열처리 초기과정부터 $\gamma\text{-LiAlO}_2$ 로부터 Li 성분이 용출되어 이종의 화합물인 LiNaCO_3 이 석출되었으며 11,000 시간 이후로 급격한 입자의 성장 및 미세구조 불안정성이 관찰 되었다.

참고문헌

1. H. Sotouchi, Y. Watanabe, T. Kobayasi, and M. Murai, J. Electrochem. Soc., 139, 1127-1130 (1992).
2. G. Saeki and A. Watanabe, J. Ceram. Soc. Japan, 100(12) 1421-1423 (1992).
3. K. Kinoshita, J. W. Sim, and J. P. Ackerman, Mat. Res. Bull. Vol. 13, 445-55, Pergamon Press Inc. (1978).
4. S. H. Hyun, S. C. Cho, D. H. Ko, and S. A. Hong, J. Mater. Sci, 97(4) 40-50 (1997).
5. K. Taimoto, M. Yanagida, T. Kojima, Y. Tamiya, H. Matsumoto, Y. Miyazaki, J. Power Sources, 72, 77-82 (1998)
6. Seiji Terada, Ikuo Nagashima, Kenjin Higaki, and Yasuhiko Ito, J. Power Source, 75, 223-229(1998)