

β - Al_2O_3 고체 전해질의 퇴화 모델

송효일 · 김응수 · 윤기현
연세대학교 공과대학 요업공학과
(1985년 7월 8일 접수)

A Model for Degradation of β - Al_2O_3 Solid Electrolyte

Hyo-Il Song, Eung-Soo Kim and Ki-Hyun Yoon

Dept. of Ceram Eng., Yonsei Univ.

(Received 8 July, 1985)

ABSTRACT

A model for degradation of β - Al_2O_3 is derived from stress generated by Poiseuille pressure, capillary effect and effluent flux in charging process of Na-S Battery.

Critical current density for degradation increase with increasing the crack length and crack tip radius.

Calculated critical current density based on present model is 1.0299A/cm² for crack width 10⁻³cm, crack tip radius 10⁻⁷cm and crack length 10⁻³cm.

Dependence of crack growth velocity on crack length is separated two regions, that is. for a large crack length, it is predominated by Poiseuille pressure and effluent flux, but in the case of small crack length, it is controlled by capillary effect.

1. 서 론

에너지 저장 및 변환기구로서 산화물을 전해질로 사용하는 고체 전지는 에너지의 효율적인 이용을 위해 load leveling system 등 응용에 많은 잠재력을 갖고 있을 뿐만 아니라 특히 전기자동차의 무공해 동력원으로 사용될 전망이다^{1)~3)}.

양이온 전도체의 경우 전기화학적으로 이온이 증식화되는 전해질의 개면으로부터 반응물인 액상의 금속이 filament 형태로 성장되는 퇴화는 매우 일반적이며 취성을 갖는 세라믹의 표면은 매우 조짐스럽게 취급하더라도 기계적인 접촉을 하면 균열이나 미세한 홈이 생긴다⁴⁾. 이런 홈의 크기나 분포상태는 세라믹의 파괴 강도에 영향을 주고 고체 전해질의 경우 이런 홈은 응력이나 전류를 집중시켜 퇴화를 가속화시킨다.

Na-S 전지에 있어서 충전시 액상의 Na 과 β - Al_2O_3 의 계면에서 Na filament가 성장하여 궁극적으로 전지의 전기적 단락을 일으키고⁵⁾ 기계적 강도를 현저하게 저하시킴이 실험적으로 밝혀졌다⁶⁾.

따라서 본 연구에서는 Na-S 전지의 고체 전해질인 β - Al_2O_3 의 퇴화에 관해 이론적으로 모델화하여 퇴화를 일으키는 임계 전류밀도를 계산하고 퇴화의 진행속도를 예측하여 이미 발표된 β - Al_2O_3 고체 전해질의 실험치와 비교 검토함으로써 퇴화기구를 밝히고자 한다.

2. 기존 모델의 고찰

Na-S 전지의 고체 전해질의 퇴화 모델로 Armstrong 등⁵⁾은 Na-filament가 성장됨에 따라 전해질의 저항감소 즉 전자에 의한 전기전도가 증가하여 퇴화를 일으키고 가속화 된다고 주장하였다. 이 모델은 전계가 매우 논리적이지만 균열 주위에 Na 이온이 집중되는 "threshold" 전류밀도 개념이 도입되지 않아 elastic 이론에 위배되었다. Richman 과 Tennenhouse⁷⁾ 응력이 제재됨에 따라 부식이 가속화 되어 퇴화를 일으키고 그 결과 기계적 강도가 현저하게 감소된다는 stress aided corrosion 모델을 제시하였다. 이 모델을 근거로 계산한 임계 전류밀도는 실험치와 근사한 값을 갖지만 균열길이와 균열내 압력의 함수인 균열폭을 임의로 고

정하는(균열폭=1.5배의 균열길이)결함을 가지고 있다 따라서 Shetty 등⁹⁾은 균열길이에 따라 압력이 적절적으로 변한다고 가정하고 Sneddon 과 Das 의 방법¹⁰⁾을 이용하여 균열길이에 따른 균열폭의 변화를 구했으며 이를 기초로 계산한 결과 임계 전류밀도 값이 실험치보다 매우 컸다. 따라서 균열전단에서의 압력변화가 좀더 정확하게 유도되어야 한다고 제안했다. De Jonghe¹⁰⁾는 전기장 이론을 도입하여 균열내의 압력변화가 \tanh^{-1} 의 함수임을 밝혔지만 이런 압력변화를 갖는 균열의 형상은 DeJonghe 가 가정한 것처럼 타원형 모양이 아니다 한편 DeJonghe¹¹⁾는 앞서의 모델들 즉 Poiseuille 압력에 의해서 균열이 성장되는 것을 Mode I 퇴화라 하고 세라믹 견해결과 액상 Na 은 진축시키고 전류를 흐르게 하던 세라믹 전해질에 화학적 colouration 을 발견하고 그 원인은 전자의 인입으로 내부에 콜로이드 Na 을 형성시키기에 따라 전도면에 있는 산소가 전자를 잃게 되어 결함이 생기고 이 결함이 colour center 로 작용하기 때문이라고 주장하여 이를 Mode II 퇴화라 하였다. 그러나 앞서의 모델로 부터 균열을 진축시키는 전류밀도를 계산하면 실험치보다 매우 크므로 Virkar¹²⁾등은 액상 Na 이 고체전해질에 부분적으로 젖지(wetting) 않음에 따라 계면에 전류의 흐름을 방해하는 blocking layer 가 형성되는 것을 고려하지 않은 결과라고 제시하기도 했다.

최근에 Nicholson 등¹³⁾은 압축 및 인장 응력하에서 퇴화율을 측정한 결과 두 경우 모두 퇴화율이 증가한다고 실험결과를 발표하였다. 결과적으로 Poiseuille 압력만을 고려한 Mode I 퇴화모델은 문제가 있음을 알 수 있다.

3. 퇴화모델 설정

퇴화에 따른 전류밀도 및 퇴화속도를 정량적으로 예측하기 위해 길체 균열형상과 가장 근접하도록 Fig. 1 과 같이 3차원적인 리본모양을 채택한다.

3차원적인 접근으로 정확한 분석은 매우 복잡하므로 먼곳에서 작용하는 수축등의 압력하에서 균열전단을 재외한 어떤 점의 응력상태와 strain 은 그 길의 분포에 의존하지 않고 축적된 압력에 의존한다는 Saint Venant's principle¹⁴⁾을 근거로 단순화 시킬수 있으며 충전시 고체전해질의 퇴화는 균열전단에서 반복적으로 생기는 기계적 파괴보다는 이온-이온간의 제거(이동) 과정으로 생각한다. 따라서 균열의 진전은 균열전단에서 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 우선적인 용해에 의해 이루어진다고 하던 균열을 진전시키는 주동력은 Poiseuille 압력으로 생

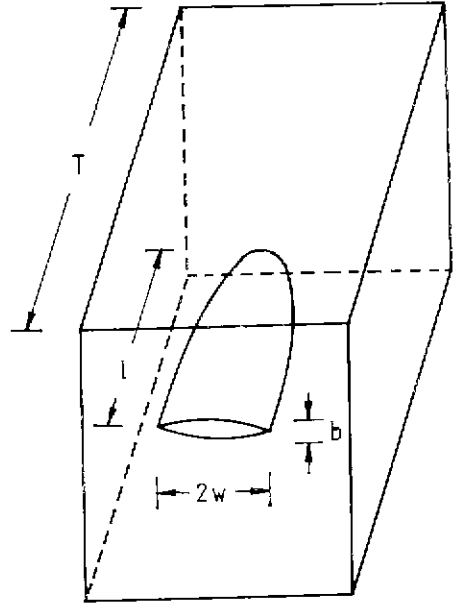


Fig. 1. Schematic showing a crack of length l and width $2w$ in an elastic body of thickness T ($T \gg l$)

긴 응력에 기인한 flux, 모세관 효과에 따른 flux 와 충전시 액상 Na 의 flux 이다.

3.1 Poiseuille 압력에 따른 flux

액상의 Na 금속이 Fig.1과 같은 타원형 channel 의 입구를 향해 흘러 나올때 균열전단과 입구사이에 대응하는 압력차는 Hagen-Poiseuille law 에 의해 결정된다. 따라서 타원형 단면(X-Z면)을 갖는 channel 을 통한 액상 Na 의 체적흐름속도 \dot{V} 는 Hagen-Poiseuille law¹⁵⁾에 의해 다음식과 같이 주어진다.

$$\dot{V} = \left(\frac{\pi P}{4\eta l} \right) \left(\frac{w^3 b^3}{w^2 + b^2} \right) \quad \dots(1)$$

여기서 P ; 극부압력

η ; 액상 Na 의 점도

일반적으로 균열의 형상에서 $w \gg b$ 이므로 식(1)은

$$\dot{V} = \left(\frac{\pi P}{4\eta l} \right) w b^3 \quad \dots(2)$$

가 된다. Fig.1에서 y 축상 y 와 $y-dy$ 사이의 압력변화는 식(2)로 부터 구할수 있다.

$$dP = \frac{4\dot{V}\eta}{\pi w b^3} dy \quad \dots(3)$$

극부압력과 균열입구의 변위는 연관적으로 균열전단과 매우 가깝지 않은 곳에서 타원형 단면의 지름 b

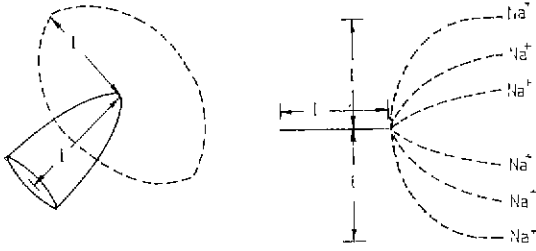


Fig. 2 Effective area of current focussing near crack tip.

는 다음과 같다¹⁶⁾.

$$b = \frac{(1-\nu^2)\omega P}{E} \quad \dots (4)$$

여기서 ν ; poisson's 비

E ; $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 young's modulus

식(4)와 (3)으로 부터 압력변화는 다음과 같다.

$$dP = \frac{4\dot{V}\eta E^3}{\pi\omega^4(1-\nu^2)^3 l^3} dy \quad \dots (5)$$

또한 Fig. 1의 균열이 액상 Na 으로 채워져 있으므로 고체전해질의 계면에 있는 균열은 금속 Na 과 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 전기전도도가 약 10^6 배정도 차이가 나므로 전류를 집중시키는 역할을 하게 된다. 즉 균열은 주위보다 아주 낮은 저항을 가지므로 붕괴역할을 하게 되어 potential 구배가 생기게 되고 따라서 Na^+ 이온은 균열선단에 집중된다. 이때 집중되는 정도는 균열길이의 함수가 되고 Richman 과 Tennenhouse¹⁷⁾에 따르면 균열선단으로부터 균열길이 l 내에 있는 Na^+ 이온이 집중되게 되므로 Fig. 2와 같은 effective circular area 를 고려하여야 한다. 균열로 집중되는 전류는

$$I(l) = i\pi l^2 \quad \dots (6)$$

이 된다.

여기서 i ; 인가 평균 전류밀도(A/cm²)

총전시 액상 Na의 체적흐름속도는 Faraday 법칙에 따라 다음식과 같다.

$$\dot{V} = \frac{I(l) V_m}{F} = \frac{i\pi l^2 V_m}{F} \quad \dots (7)$$

여기서 V_m ; Na의 몰체적

F ; Faraday 상수

균열내에서의 압력변화는 식(5)와 (7)로 부터 주어지고 균열입구($y=0$)와 균열선단($y=l$)과의 압력차이는 다음과 같다.

$$\Delta P(y) = \left[\frac{16\eta V_m E^3}{(1-\nu^2)^3 F} \right]^{1/4} \left(\frac{i l^3}{\omega^4} \right)^{1/4} \quad \dots (8)$$

외부에서 가하는 응력 σ_a 와 균열선단에서의 응력 σ 와의 관계는

$$\sigma = \sigma_a \left(1 + 2\sqrt{\frac{l}{r}} \right) \quad \dots (9)$$

르 r 은 균열선단의 반지름이고 $l \gg r$ 이므로

$$\sigma \approx 2\sigma_a \sqrt{\frac{l}{r}} \quad \dots (10)$$

이 된다. 응력은 strain 에너지와 비례로 화학적 potential 을 증가시키므로

$$\Delta\mu(\sigma) = \frac{\Omega\sigma^2}{2E} \quad \dots (11)$$

이 되고 여기서 Ω 는 고체의 원사 혹은 이온 체적이다 또한 압력차이 ΔP 는 가하는 응력과 같으므로 식(8), (10), (11)로 부터 응력변화에 따른 화학적 potential 을 구할수 있으며 excess solubility $\Delta C(\sigma)$ 는 다음과 같이 구해진다.

$$\begin{aligned} \Delta C(\sigma) &= \frac{C_0 \Delta\mu(\sigma)}{KT} \\ &= \frac{8C_0 \Omega}{KT} \left[\frac{\eta V_m E}{(1-\nu^2)^3 F} \right]^{1/2} \cdot \frac{(i l^3)^{1/2}}{\omega^2 r} \quad \dots (12) \end{aligned}$$

균열선단으로부터 이동하는 용매의 흐름 J 는 Fick's 제 1 법칙으로부터

$$J = -D \left(\frac{\partial c}{\partial y} \right)_{x=0} \quad \dots (13)$$

이다. 여기서 D 는 액상 Na에서 용매의 확산계수이며 Robertson¹⁷⁾의 liquid-metal embrittlement 가설으로 부터 농도구배는

$$\left(\frac{\partial c}{\partial y} \right)_{x=0} = \frac{C - C_0}{l} = \frac{\Delta C}{l} \quad \dots (14)$$

로 표시할수 있다. 따라서 Poiseuille 압력에 의한 용매의 흐름은 다음과 같다.

$$J_\sigma = -\frac{8DC_0\Omega}{KT} \left[\frac{\eta V_m E}{(1-\nu^2)^3 F} \right]^{1/2} \frac{(i l^3)^{1/2}}{\omega^2 r l} \quad \dots (15)$$

3.2. 모세관 효과에 따른 flux

액상이 채워진 균열내에서 균열표면에 있는 용매의 화학적 potential 은 균열표면의 위치에 따라 변한다. 균열입구와 균열선단을 비교하면 모세관 현상은 선단에서 negative curvature 이므로 $\mu_s(\text{선단}) < \mu_s(\text{입구})$ 임을 알 수 있다. 모세관 효과에 따른 화학적 potential 은 young's 식에 의해 주어지고 균열선단의 curvature는 균열선단의 반경 r 과 같다고 가정하면

$$\Delta\mu(r) = -Q_T \left(\frac{2}{r} \right) \quad \dots(16)$$

이 되고 모세관 효과에 따른 용매의 흐름 J_r 는 다음과 같다.

$$J_r = \frac{2C_0 D Q_T}{K T r l} \quad \dots(17)$$

3.3 충전시 액상 Na의 flux

Na-S 전지의 충전시 액상 Na의 흐름은 Faraday 법칙에 의해

$$J_E = - \frac{(Vol. Na/S) \cdot C_0}{A_{tip}} \quad \dots(18)$$

로 주어지고 $A_{tip} = 2\pi r^2$ 이므로 용매의 흐름은

$$J_E = - \frac{V_m C_0 i l^2}{2 F r^2} \quad \dots(19)$$

과 같다.

3.4 입계 전류밀도

고체 전해질인 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 균열내에 존재하는 flux의 합(J_T)는 식 (15), (17), (19)로부터 구할수 있다.

$$J_T = \frac{2C_0 D Q_T}{K T r l} - \frac{V_m C_0 i l^2}{2 F r^2} - \frac{8 D C_0 Q}{K T} \left[\frac{\eta V_m E}{(1-\nu^2)^{3/2} F} \right]^{1/2} \frac{(\Delta i l^3)^{1/2}}{w^2 r} \quad \dots(20)$$

$J_T=0$ 에서 J_r 는 J_a 와 J_E 에 의해 균형이 유지되고 이때 흐르는 평균 전류밀도가 입계 전류밀도가 된다. 식(20)으로부터 입계 전류밀도는 일정한 온도에서 균열 폭, 길이 및 선단반지름의 함수임을 알 수 있다. 이들 변수의 상호관계를 정확히 유도 할수 있다면 정확한 입계 전류밀도를 구할수 있지만 본 모델에서 택한 균열의 형상이 3차원직으로 매우 복잡하므로 지금까지 실험을 통해 알려진 값과 함께 여러가지의 균열선단 반지름과 균열폭에 대해서 균열의 길이에 따라 계산한 입계 전류밀도의 변화는 Fig. 3과 4에 도시하였다.

3.5 균열 전진속도

균열의 단면적을 통해 단위 시간당 이동하는 용매의 체적은

$$\frac{dV}{dt} = A_{tip} \left(\frac{dl}{dt} \right) = -Q A J_T \quad (21)$$

이므로 균열의 전진속도 V 는

$$V = \frac{dl}{dt} = -Q J_T \quad \dots(22)$$

가 된다. 따라서 앞서의 식들로부터 균열의 전진속도는 다음과 같이 된다.

$$V_{crack} = - \frac{2 D C_0 Q^2 r}{K T r l} + \frac{V_m C_0 Q \Delta i l^2}{2 F r^2}$$

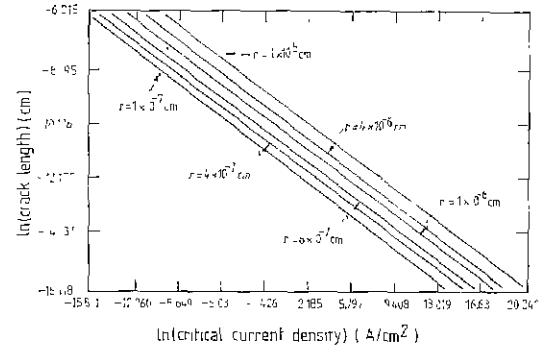


Fig. 3. Variation of critical current density with crack length for several tip radius and crack width 5×10^{-3} cm.

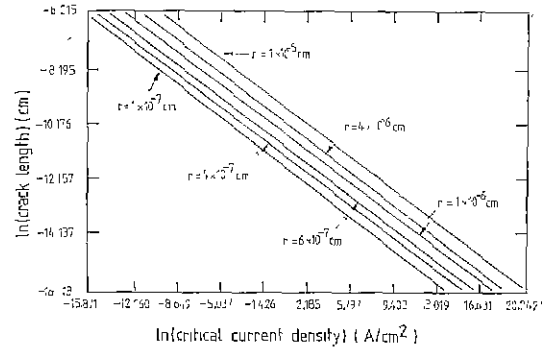


Fig. 4. Variation of critical current density with crack length for several tip radius and crack width 5×10^{-4} cm.

$$+ \frac{8 D C_0 Q^2}{K T} \left[\frac{\eta V_m E}{(1-\nu^2)^{3/2} F} \right]^{1/2} \frac{(\Delta i l^3)^{1/2}}{w^2 r} \quad \dots(23)$$

앞서 사용했던 상수값과 전류밀도(Δi)는 입계 전류 밀도에 0.1A/cm²을 더한 값을 대입하여 여러가지 균열선단 및 폭에서 균열길이에 따른 균열전진속도의 변화는 Fig.5 및 6과 같다.

균열전진속도는 균열길이에 따라 두개의 영역으로 나눌수 있다. 균열선단의 반지름이 10^{-5} cm 일때 균열 길이가 8.546×10^{-5} cm 보다 작으면 균열길이가 작아짐에 따라 균열전진속도는 증가하고 8.546×10^{-5} cm 보다 큰 경우 반대의 경향을 나타낸다. 이는 식(23)에서도 볼 수 있듯이 균열길이가 작은 경우 모세관 효과가 균열 전진 속도에 지배적임을 의미한다. 반면 균열길이가 증가함에 따라 모세관 효과보다는 Poiseuille 압력과 충

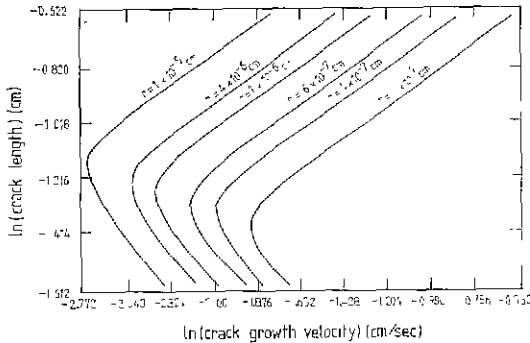


Fig. 5. Variation of crack growth velocity with crack length for several tip radius and crack width 5×10^{-3} cm.

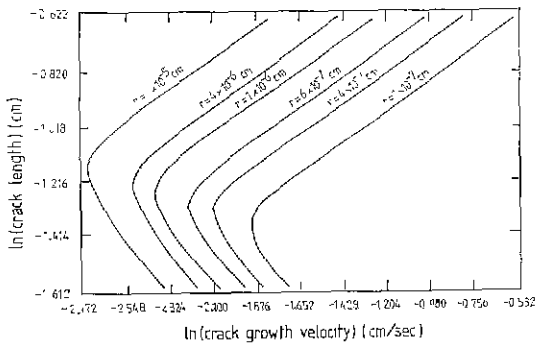


Fig. 6. Variation of crack growth velocity with crack length for several tip radius and crack width 5×10^{-4} cm.

전서 유출되는 액상 Na에 의존함을 알수 있다. Fig. 5와 6을 비교해 보면 균열전진속도는 균열폭에 의존하는 정도가 매우 작음을 알수 있다.

4. 고 찰

Na-S 전지의 충전과정에서 발생하는 퇴화의 구동력으로 Poiseuille 압력에 의한 응력, 모세관 효과, 액상 Na의 유출을 근거로 설정하여 3차원적 접근으로 모델화 하였다. 실제로 전류가 흐르지 않는 상태에서도 모세관 효과에 의해 퇴화를 일으키는 Na-filament가 성장된다는 것을 알수 있다. 이는 DeJonghe등¹²⁾이 실험을 통해 β -Al₂O₃ 세라믹과 액상 Na를 접촉시키면 β -Al₂O₃ 세라믹에 화학적 colouration 이 일어난다고 밝

힐것과 최근에 Nicholson¹³⁾은 Poiseuille 압력만을 고려하여서는 퇴화의 과정을 묘사 할수 없다고 주장한 것등을 감안할 때 매우 타당하며 3차원적인 접근으로 확산에 따른 정확한 함수관계를 유도하지 못하고 많은 가정들을 포함했지만 퇴화기구를 밝히고 정량적인 이론치의 계산은 유효하다 하겠다.

한편 Poiseuille 압력만을 고려하여 2차원적인 접근방법에 의해 Armstrong⁵⁾ 등은 균열의 길이가 100 μ m이고 균열폭이 60 μ m 일때 임계 전류밀도가 150.6A/cm² 임을 Virkar¹⁸⁾는 12,400A/cm²의 값을 보고하였는데 지금까지 실험결과 밝혀진 1~2A/cm²의 값과 큰 차이를 나타내고 있다. 또한 shetty 등¹⁹⁾은 균열의 길이가 100 μ m 이고 균열폭이 60 μ m 일때 95A/cm²의 값을 구하였다. 본 모델을 근거로 균열폭은 β -Al₂O₃ 결정립의 크기에 비례하므로 β -Al₂O₃ 세라믹의 결정립 크기와 전류 균열폭이 10⁻³cm이고 균열선단의 반지름이 각각 10⁻⁷cm와 2 \times 10⁻⁷cm이고 균열의 길이가 10⁻⁵cm 일때 계산하면 임계 전류밀도는 각각 1.0299A/cm²와 2.059A/cm²으로 지금까지 알려진 실험결과 값과 매우 근접함을 알수 있다. 임계 전류밀도보다 낮은 전류가 흐를지라도 β -Al₂O₃ 전해질의 표면에 존재하는 흡이나 균열은 퇴화의 근거지가 되어 전류밀도와 함수관계를 갖지 않고 단지 균열 형성의 함수인 모세관 효과에 의해 균열이 미세하게 성장됨에 따라 균열의 길이에 강하게 의존하는 Poiseuille 압력과 유출되는 액상 Na으로 임계 전류밀도는 급격히 감소하게 되고 따라서 균열의 전진속도는 급격히 증가하게 되고 결국 짧은 시간에도 고체전해질의 퇴화가 가능하게 됨을 알수 있다.

5. 결 론

- 1) 균열의 길이가 작아지고 균열선단의 반지름이 커짐에 따라 임계 전류밀도는 증가한다.
- 2) 균열의 전진속도는 균열의 길이에 따라 모세관 효과의 지배를 받는 영역과 Poiseuille 압력 및 유출되는 액상 Na의 지배를 받는 영역으로 나누어 진다.
- 3) 균열폭이 10⁻³cm, 균열선단의 반지름이 10⁻⁷cm 이고 균열의 길이가 10⁻⁷cm 일때 임계 전류밀도는 1.0299A/cm²이다.

감사의 말씀

본 연구는 한국과학 재단의 연구비로 이루어진 것으로 한국과학재단에 깊은 감사를 드린다.

REFERENCES

1. Y. F. Yao and J. T. Kummer, "Ion Exchange

- Properties and Rates of Ionic Diffusion in β -alumina", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **29**, 2453(1967).
2. J. T. Kummer and N. Weber, "A Sodium-Sulfur Secondary Battery", *Soc. Automot. Eng. Trans.*, **67**, 1003(1968).
 3. D. J. Green and S. Hutchins, "Solution Spray-dried and Frozen-dried Sodium Beta-alumina Powder Preparation and Hot Pressing", *Mat. Sci. Monogr.*, **6**, 964(1980).
 4. T. L. Johnston, in "Mechanical Behaviour of Crystalline Solid", *Nat. Bur. Stand(U.S.) Monogr.*, **59**, 113(1963).
 5. R. D. Armstrong, T. Dickinson and J. Turner, "The Breakdown of β -Al₂O₃ Ceramics Electrolyte", *Electrochimica Acta.*, **19**, 187(1974).
 6. G. J. Tennenhouse, R. C. Ku, R. H. Richman and T. J. Whalen, "Deterioration in Ceramic Electrolytes for Na-S Battery", *Bull. Amer. Ceram. Soc.*, **54**, 523(1975).
 7. R. H. Richman and G. J. Tennenhouse, "A Model for Degradation of Ceramic Electrolyte in Na-S Batteries", *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**, 63(1975).
 8. D. K. Shetty, A. V. Virkar and R. S. Gordon, in "Fracture Mechanics of Ceramics", ed. by R. C. Bradt, D. R. H. Hasselman and F. F. Lange, Plenum Press, New York(1977).
 9. I. N. Sneddon and S. C. Das, *Int. J. Eng. Sci.*, **9**, 25(1971).
 10. L. C. DeJonghe and L. A. Feldman, "Initiation of Mode I Degradation in Sodium Beta Alumina Electrolytes", *J. Mat. Sci.*, **17**, 517(1982).
 11. L. C. DeJonghe and A. Buchele, "Chemical Colouration of Sodium-beta Alumina", *ibid.*, **17**, 885(1982).
 12. A. V. Virkar, L. Viswanathan and D. R. Biswas, "On the Deterioration of β "-Al₂O₃ Ceramics under Electrolytic Condition", *ibid.*, **15**, 302(1980).
 13. P. S. Nicholson and K. Kuribayashi, "The Deterioration of Sodium Ion Conductors under Applied Stress", *ibid.*, **18**, 1590(1983).
 14. S. P. Timoshenko and J. M. Goddier, in "Theory of Elasticity", 3rd, ed. McGraw-Hill Book Co., New York(1970).
 15. R. Berker, in "Hndbuch der Physik", ed. by S. Flugge, Springer-Verlag, Berlin (1963).
 16. I. N. Sneddon and M. Lowengrub, "Crack Problems in the Classical Theory of Elasticity", John Wiley and Sons, New York(1969).
 17. Robertson, "Propagation of a Crack Filled with Liquid Metal", *Trans. Metal. Soc. of AIME.*, **236**, 1478(1966).
 18. A. V. Virkar, "On Some Aspects of Breakdown of β "-Al₂O₃ Solid Electrolytes", *J. Mat. Sci.*, **16**, 1142(1981).