

전해질 입자크기에 따른 용융탄산염 연료전지 전해질 지지체의 두께변화에 관한 연구

논문
11-5-8

The Effect of Carbonate Particle Size Distributions on the Thickness Change of MCFC Electrolyte Matrix

이형근*, 김남진*, 이덕열*
(Hyungkeun Lee, Namjin Kim, Dokyol Lee)

Abstract

A mixed powder of electrolyte and matrix support materials with a proper proportion was used for the fabrication of an electrolyte matrix sheet. The purpose of this study is to reduce the large change in MCFC cell thickness occurring in the initial start-up period when separate sheets of electrolyte and support are used. A focus was put on how small the carbonate particles could be made. The particle size of the carbonate powder was controlled by ball milling and the distribution was measured using a particle size analyser. The thickness change was reduced to 20% by this approach, which could be compared to 27% observed in a conventional cell. The thickness changes of electrolyte matrix have linear relation to particle sizes of carbonate powders.

Key Words(중요용어) : MCFC(용융탄산염연료전지), Electrolyte matrix(전해질지지체), Thickness change (두께변화), Particle size(입도)

1. 서 론

용융탄산염 연료전지(MCFC)는 문자 그대로 용융 상태의 탄산염을 전해질로 사용한다. 그러나 액상의 탄산염만을 사용하기에는 어려움이 따르므로 다공질의 세라믹 구조 내에 탄산염을 함침시킨 형태로 사용한다. 이와 같은 세라믹 구조물을 지지체라 하고 지지체에 탄산염이 함침된 복합체를 전해질 지지체(electrolyte matrix)라 한다.

지지체는 비표면적이 큰 γ -LiAlO₂ 분말을 기본 재료로 하여 tape casting에 의해 제조되는데 소결 과정을 거쳐 어느 정도의 기계적 강도를 가지게 하여 사용한다. 과거에는 tape casting에 의해 만들어진 green sheet를 1000℃ 이상의 고온에서 소결한

후 전지를 조립하는 ex-situ 소결법을 쓴 적도 있으나 최근에는 거의 예외 없이 green sheet 상태로 전지를 조립한 후 작동 중에 소결이 일어나도록 하는 in-situ법을 사용한다. 그러나 in-situ 소결에 대한 구체적인 메커니즘에 대하여는 아직 연구가 되어 있지 못한 상태이다.¹⁾

어느 소결법을 쓰든지 간에 전해질은 별도로 green sheet를 만들어 지지체와 함께 조립함으로써 전지를 start-up시킬 때 전해질이 용융되면서 모세관 현상에 의해 지지체내의 기공 속으로 스며들어가도록 하는 것이 통상적인 함침법이다. 그러나 이 방법을 쓰면 적어도 전해질 sheet 만큼의 두께 감소를 수반하게 되어 전지가 불안정해지는 요인으로 작용할 뿐만 아니라 지지체 분말 입자들도 유동적이 되어 in-situ 소결이 진행되기 힘든 상황을 만들 것으로 예상된다. 이는 용융탄산염 연료전지가 작동함에 있어 큰 문제점을 유발할 수 있다.²⁾

따라서 본 연구에서는 전해질과 지지체 분말을 적절한 비율로 혼합하여 하나의 green sheet로 만드는 방법을 시도하였다. 이때 전해질 분말의 입도를

* : 고려대학교 재료공학과
(서울시 성북구 안암동 5가 1, Fax: 02-928-3584
E-mail : amorwolf@hotmail.com)
1997년 12월 19일 접수, 1998년 4월 21일 심사완료

미리 조절함으로써 종래의 방법을 사용하였을 때 발생하는 큰 두께변화를 줄여 전지가 안정적으로 동작하도록 할뿐만 아니라 전해질의 점성유동을 막아 in-situ 소결이 잘 일어나도록 하는 것이 이 연구의 목적이다. 전해질 분말의 입도 조절은 습식 볼밀링을 이용하였는데 여러 가지 밀링 파라미터를 변화시켜가며 이에 따른 분말 입도의 변화를 입도분석기를 통해 조사하였다. 변화된 전해질 분말을 이용하여 전해질 지지체를 제조한 후, 이들에게 전해질이 용융됨에 따라 발생하는 전해질 지지체의 두께변화를 측정하였다. 또한 전해질 분말의 입도와 전해질 지지체의 두께변화와의 상관성을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 전해질 분말의 입도조절

전해질 분말의 입도를 조절하기 위해 중력식 수평 볼밀에서 습식으로 밀링하는 방법을 택하였다. 전해질의 조성은 일반적으로 많이 사용하는 62:38 몰비의 Li_2CO_3 - K_2CO_3 계 공정 조성으로 하였다. 탄산염 분말은 순도 99.5%의 것을 시중에서 구입하였는데 Li_2CO_3 분말은 측정결과 평균입도 $3\mu\text{m}$ 의 것으로 확인하였으나 K_2CO_3 분말의 경우에는 입도분석기에 의한 측정이 불가능할 정도로 입자들이 커서 $100\mu\text{m}$ 이상인 것으로 추정된다. 이들 분말은 알루미늄아 불 및 용매와 함께 내경 60mm, 부피 250ml의 용기에 넣고 120rpm의 속도로 밀링하였다. 이때 용매로는 에탄올을 사용하였으며 미세화된 분말의 재응집(reagglomeration)을 억제하기 위한 분산제로 옥수수 기름을 소량 첨가하기도 하였다. 분말의 입도 조절을 위해 밀링 시간, 볼의 크기, 분말과 볼 또는 분말과 용매의 무게비를 변화시켜가며 분말의 입도 변화를 관찰하였다. 밀링 시간은 10~30시간의 범위 내에서, 볼은 지름 3mm와 10mm의 두 가지로, 분말과 볼의 무게비는 4, 5, 6, 7, 8 등으로, 그리고 분말과 용매의 무게비는 1, 1.5, 2 등으로 변화시켰다. 분산제를 사용할 때는 3ml를 첨가하였다.

밀링이 끝난 분말은 입도분석기(particle size analyzer, Seishin SKA-5000)에서 회전식 침강법(centrifugal sedimentation)으로 입도분포를 측정하였는데 이때 용매로는 에탄올을 사용하였으며 밀링이 끝난 후 입도분석까지의 기간에 재응집이 일어날 가능성을 고려하여 분석 바로 전에 초음파를 이용하여 일단 다시 분산시켰다. 시료는 밀링시의 용매를 건조시키지 않은 상태의 것을 주로 사용하였지만 분산제를 사용한 경우에는 건조 과정에서 분말이 재응

집되는 정도를 알아보기 위해 80°C 의 진공 오븐에서 건조시킨 것도 함께 분석하여 비교하였다.

2.2. 전해질 지지체의 제조

전해질 지지체는 tape casting법으로 제조하였다. 앞서도 언급한 바와 같이 지지체의 기본 재료로는 비표면적이 큰 γ - LiAlO_2 분말을 사용하는 것이 보통이나 이것만을 사용하게 되면 기계적 강도와 균열에 대한 저항성이 낮기 때문에 같은 재료의 큰 입자나 알루미늄 섬유소(fiber)를 강화제로 첨가하는 것이 일반적이다. 본 실험에서는 미국 Cyprus사로부터 두 종류의 γ - LiAlO_2 분말을 구입하여 비표면적이 큰 것(HSA-10)은 기본 재료로, 작은 것(LSA-50)은 강화제로 사용하였다. HSA-10과 LSA-50은 평균 입자크기가 각각 $2\mu\text{m}$ 와 $50\mu\text{m}$ 인 것으로 알려져 있다. 또 하나의 강화제인 알루미늄 섬유소는 미국 Zircar사로부터 직경 $3\mu\text{m}$, aspect ratio 10~20의 것을 구입하여 사용하였다. HSA-10, LSA-50 및 알루미늄 섬유소는 무게비로 7:1:2의 것이 기계적 강화효과가 가장 큰 것으로 보고된 바³⁾ 있어 본 실험에서도 이 조성을 선택하였다.

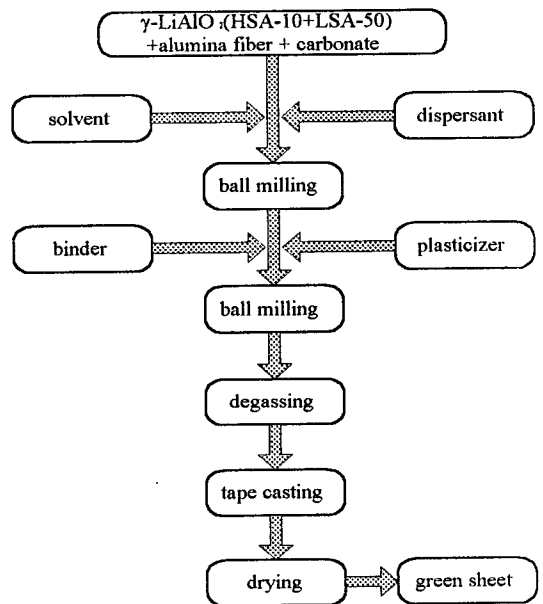


그림 1. Tape casting에 의한 전해질 지지체 제조 흐름도

Fig. 1. A flow chart for electrolyte matrix fabrication by tape casting.

Tape casting을 위해서는 알맞은 점도의 현탁액 (slurry)을 만들어야 한다. Fig.1에 현탁액 제조와 casting 과정을 흐름도로 나타내었다. 먼저 지지체와 전해질 분말을 용매(toluene/ethanol) 및 분산제(corn oil)와 함께 24시간 볼밀링함으로써 잘 분산시킨다. 이때 전해질의 양은 부피로 전체 분말의 60%가 되도록 하였는데 이것은 지지체의 기공율, 즉 전해질 지지체에서 전해질이 차지하는 부피가 60%가 되도록 하기 위함이다. 여기에 다시 결합제(PVB)와 가소제(DBP)를 첨가한 후 48시간 동안 추가로 볼밀링하고 탈포 과정을 통하여 기포를 제거하여 현탁액을 제조하였다. Casting은 doctor blade machine에서 진행하였으며 건조 과정을 거쳐 1mm 내외의 두께를 가지는 green sheet를 제조하였다.

2.3. 전해질 지지체의 두께변화 측정

전해질 지지체의 두께변화 측정은 Fig.2에 나타낸 바와 같은 장치에서 이루어졌다. 실험은 지지체와 전해질 분말을 혼합하여 제조한 것을 주 대상으로 하였지만 종래의 방법대로 지지체와 전해질을 별도의 green sheet로 만든 것에 대하여도 수행하여 비교가 되도록 하였다. 지지체와 전해질 분말을 혼합한 경우에는 전해질 분말의 입도를 밀링에 의해

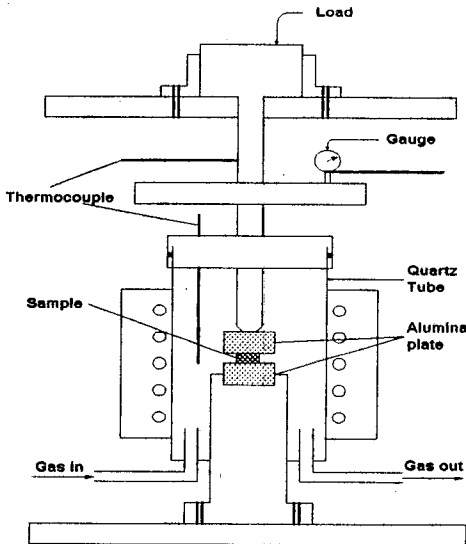


그림 2. 전해질 지지체 두께변화 측정장치도
 Fig. 2. A schematic of an apparatus used for measurements of electrolyte matrix thickness changes.

변화시켜가며 측정하였다. 시편이 너무 얇으면 두께 측정오차도 커질 것이기 때문에 제조된 green sheet는 두 장을 겹쳐서 부피비 5:1의 H₂/CO₂ 혼합가스 분위기에 위치시킨 다음 100psi의 압력을 가한 상태에서 용융탄산염 연료전지의 start-up 스케줄에 따라 650℃까지 가열하면서 그 두께를 변위지시기(displacement indicator)에서 직접 읽었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 전해질 분말의 입도

밀링 시간을 10, 20, 30시간으로 변화시켰을 때의 입도분포를 Fig.3에 나타내었다. 이때는 10mm의 볼을 사용하였으며 분산제는 전혀 사용하지 않았다. 또한 용매와 볼의 양은 분말 무게의 각각 1.5배와 6배로 하였다. 그림에 의하면 밀링이 진행되는 동안 분말 입자가 전체적으로 커졌다 작아졌다 하는 것을 알 수 있다. 즉, 10시간에서보다는 20시간의 경우 분말 입자크기가 줄어들었으며 30시간이 되었을 때 다시 입자들이 커지는 현상이 나타나고 있다.

일반적인 볼밀링 과정은 다음과 같이 세 단계를 거치는 것으로 알려져 있다.⁴⁾ 제1단계는 약한 결합력으로 응집되어 있던 분말들이 분산되어 그 크기가 현저하게 줄어드는 단계이다. 제2단계는 분산된 각 입자들이 파괴되어 입도가 좀더 작아지는 단계이다.

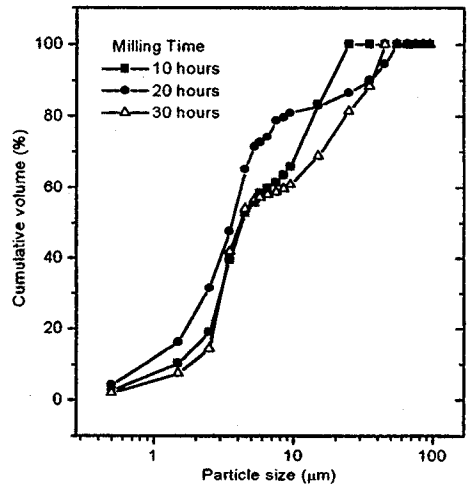


그림 3. 밀링시간에 따른 전해질 분말의 입도분포
 Fig. 3. Particle size distributions of electrolyte powders milled for various times.

그리고 제3단계는 파괴된 입자들이 재응집되어 다시 입도가 커지는 단계이다. 이와 같은 관점에서 보면 제2단계에서 분말이 최소의 크기를 나타낼 것으로 예상된다. Fig.3에 이 이론을 적용시켜 보면 10에서 20시간 사이는 아직 제1단계에 있다고 할 수 있고 20에서 30시간 사이는 이미 제2단계를 지나 제3 단계에 있는 것으로 볼 수 있다. 따라서 제2단계는 20에서 30시간 사이에 존재할 것으로 생각되어 이 시간 범위를 2시간 단위로 좀더 세분화하였다. 그 결과중의 일부를 Fig.4에 나타내었는데 이에 의하면 분말 입도를 최소화시키는 밀링 시간은 24시간임을 알 수 있다.

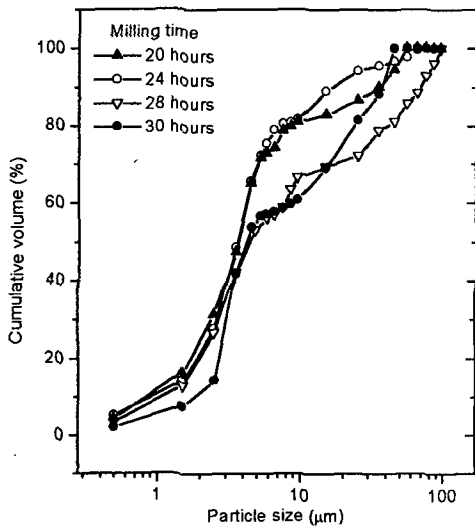


그림 4. 20시간과 30시간 사이에서 밀링시간에 따른 전해질 분말의 입도분포

Fig. 4. Particle size distributions of electrolyte powers milled for various times between 20 and 30 hours

밀링시 알루미늄이나 볼의 크기가 분말 입도에 미치는 영향을 알아보기 위해 지름이 3mm인 볼을 사용하여 24시간 밀링한 후의 입도분포를 10mm의 경우와 비교하여 Fig.5에 나타내었다. 이때도 분산제는 첨가하지 않았으며 볼이나 용매의 양은 Fig.4의 경우와 같게 하였다. 그럼에 의하면 작은 입자의 분포는 두 가지 경우에서 거의 같지만 큰 입자들은 10mm의 경우에서 보다 많아졌음을 알 수 있다. 따라서 이후의 실험에서는 볼의 크기를 3mm로 고정하였다. 여기서 또 한가지 언급해야 할 것은 Fig.4와

Fig.5를 비교하였을 때 똑같이 10mm의 볼을 사용하여 24시간 밀링한 경우의 것인데도 불구하고 두 데이터가 약간 다르다는 것이다. 이것은 3mm의 경우 재응집의 정도가 작아 입도분석 바로 전에 실시한 초음파 분산을 30분 동안 짧게 하였는데 이에 따라 Fig.5에 나타낸 10mm의 경우도 그에 맞추어 30분으로 한 반면 Fig.4의 것은 이보다 길게 1시간 분산시킨 결과이기 때문이다.

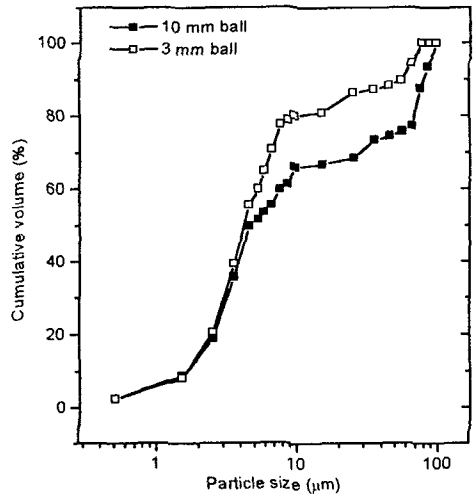


그림 5. 볼 크기에 따른 전해질 분말의 입도분포
Fig. 5. Particle size distributions of electrolyte powders milled with balls of two different sizes.

3mm의 볼을 사용하더라도 미세한 분말의 응집을 완전히 막을 수는 없었다. 이는 분말의 크기가 작아짐에 따라 표면에너지가 커지고 분말들이 응집하려는 경향 역시 커지기 때문이다. 그래서 사용한 것이 분산제인데 그 양을 변화시켜가며 입도분석한 결과 3ml를 첨가하였을 때 최적의 분포를 가지는 것으로 나타났다. Fig.6에 3ml의 분산제를 첨가한 경우와 분산제를 첨가하지 않은 경우의 입도분포를 비교하였다. 이에 의하면 분산제를 첨가하였을 때 분말의 응집성이 많이 줄어들어 큰 입자들이 거의 사라졌음을 알 수 있다.

실제로 분산제의 효과는 밀링 과정 중에만 나타나는 것은 아니었다. Fig.7에는 Fig.6의 경우와 같은 분말을 80°C의 오븐에서 건조시킨 후 측정된 입도분포를 나타내었다. 분산제를 사용하지 않았을 때는 건조 후 분말들이 많이 응집된 상태로 나타난 반면

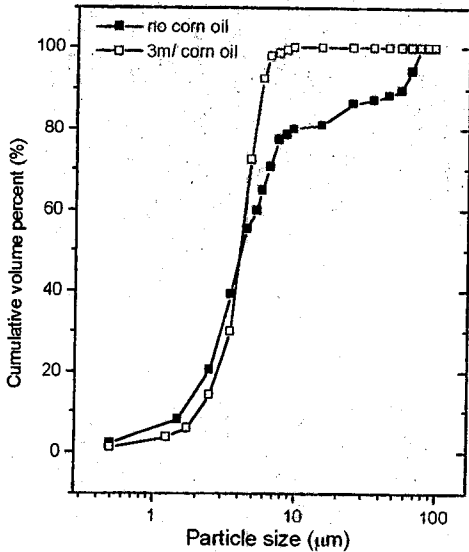


그림 6. 분산제의 유무에 따른 전해질 분말의 입도분포

Fig. 6. Particle size distributions of electrolyte powders milled with and without corn oil, as measured in a wet state.

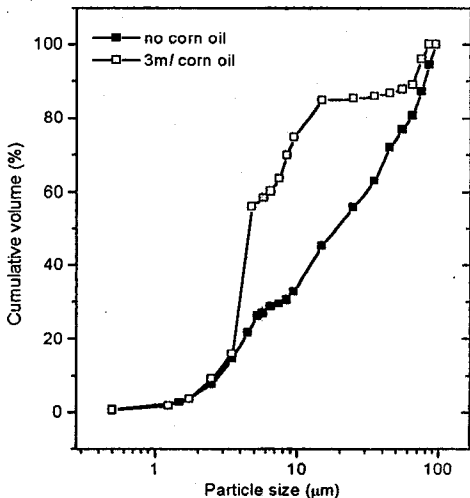


그림 7. 분산제 유무에 따른 건조시킨 후의 전해질 분말의 입도분포

Fig. 7. Particle size distributions of electrolyte powders milled with and without corn oil, as measured in a dried state.

에 분산제를 사용하게 되면 건조시에도 응집에 대한 억제 효과가 어느 정도 가능하다는 것을 볼 수 있다. 실제로 전해질 지지체를 제조하는데 사용하는 분말은 건조 상태의 것이기 때문에 Fig.7의 결과는 전해질 지지체 제조시 큰 의미를 가지는 것으로 적당량의 분산제를 첨가하면 건조된 전해질 분말의 응집을 크게 억제할 수 있다는 것을 알 수 있었다. 따라서 이후의 밀링에서는 모두 3ml의 분산제를 첨가하였다. 위의 사실을 Fig.8의 SEM사진으로 확인하였다. 이 그림에서 보는 바와 같이 분산제를 첨가하거나 분산제를 첨가한지 않거나 입자들의 크기는 그다지 큰 차이를 보이지 않으나 분산제를 첨가하게 되면 그 입자들의 응집되는 양이 상당히 줄어들음을 알 수 있었다.

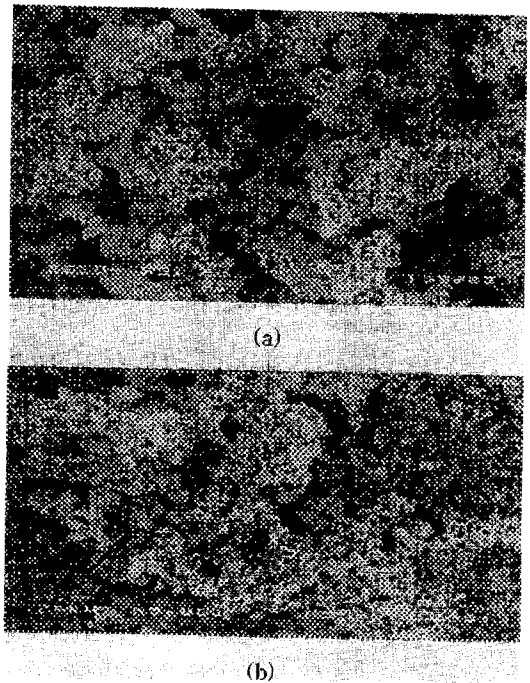


그림 8. 분산제 유무에 따른 전해질 분말, (a)분산제를 첨가하지 않은 경우, (b)분산제를 첨가한 경우

Fig. 8. SEM images of electrolyte powder (a)with corn oil and (b)without corn oil.

습식 밀링에서 용매는 분산제보다는 약하겠지만 분말의 응집을 억제해 주는 역할을 할 것이 기대되는 반면에 그 양이 많아지면 용매의 저장 때문에 불의 충돌에너지가 작아져 입자의 파괴에는 효과적이지

지 못하리라는 것도 짐작할 수 있다. 따라서 용매의 양은 분말의 입도분포에 상당히 큰 영향을 미칠 것으로 생각된다. Fig.9에 분말과 용매의 무게비를 1:1, 1:1.5 및 1:2로 변화시켰을 때의 입도분포를 비교하였다. 1:1인 경우에 1:1.5인 경우에 비해 미세한 분말의 양이 상당히 많아진 반면에 큰 입자들의 숫자도 약간 늘어났음을 볼 수 있는데 이것은 용매의 양이 상대적으로 적어짐으로써 입자의 파괴 및 응집 효과가 동시에 커졌기 때문으로 생각된다. 그러나 입자의 파괴 효과가 응집 효과보다는 훨씬 우세해서 분말의 미세화라는 관점에서 보면 무게비 1:1의 경우가 1:1.5의 경우보다도 더 좋은 결과를 나타내었다고 볼 수 있다. 이를 좀더 자세히 비교하기 위해서

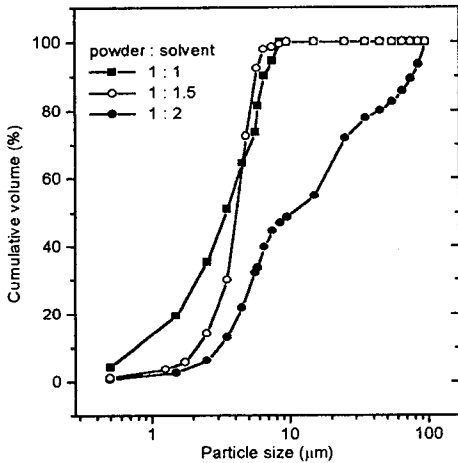
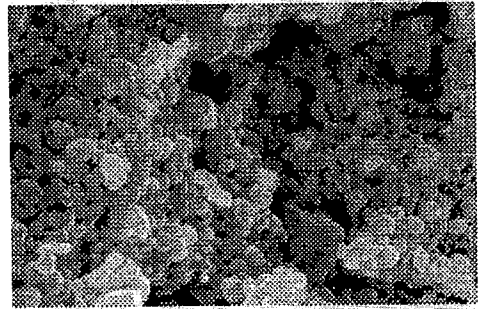


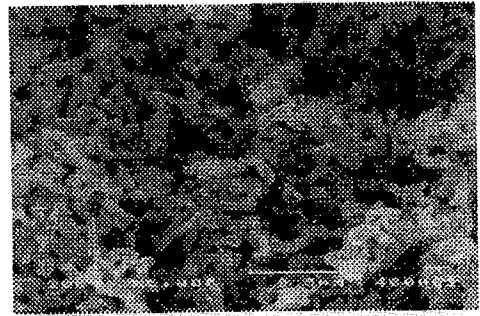
그림 9. 용매의 무게비에 따른 전해질 분말의 입도분포

Fig. 9. Particle size distributions of electrolyte powders milled with different powder-to-solvent weight ratios.

Fig.10에서 이를 나타내었다. Fig.10에서 보면 1:1인 경우와 1:1.5인 경우는 우선 가장 큰 차이가 바로 분말의 모양이다. 1:1인 경우는 입자들이 구형의 모양으로 균일하게 분포되어있는 모습을 볼 수 있다. 그러나 1:1.5인 경우는 입자들의 모양이 구형이라기보다는 길쭉한 모양을 나타내고 있다. 가장 바람직한 분말은 구형의, 가장 작은 크기를 가지는 전해질 분말을 얻기 위한 것이 밀링의 목적이므로 따라서 이후로는 분말과 용매의 무게비를 1:1로 고정하였다. 한편 무게비 1:2의 경우에는 용매가 너무 많아 용



(a)



(b)

그림 10. 볼과 용매의 무게비에 따른 전해질 분말형상, 분말: 볼의 비가 (a)1:1인 경우, (b)1:1.5인 경우

Fig. 10. SEM images of electrolyte powders with powder-to-ball ratio, (a)1:1, (b)1:1.5.

집성은 적어졌겠지만 입자의 파괴 효과도 워낙 작아져 입자의 미세화가 거의 이루어지지 않은 것으로 나타났다.

마지막으로 분말과 볼의 무게비의 영향을 조사하였으며 그 결과를 Fig.11에 나타내었다. 볼의 양이 적을 때는 충돌 횟수가 줄어들어 분말의 밀링효과가 감소할 것이고 반대로 볼의 양이 많을 때는 충돌 횟수는 많아지지만 충돌에너지는 작아질 것이다. 입자의 파괴 효과는 충돌 횟수와 충돌에너지 모두에 비례해서 커질 것이 예상되기 때문에 분말과 볼의 무게비에도 적절한 값이 있을 것으로 예상되었다. 그럼에 의하면 무게비 1:6인 경우에 입자 미세화가 가장 잘 이루어졌음을 알 수 있다.

Fig.12에는 볼과 분말의 무게비가 각각 1:4, 1:6, 1:8인 경우의 입자들의 분포를 나타낸 것이다. 1:6인 경우에는 고르게 잘 분포하고 있음을 알 수 있으나,

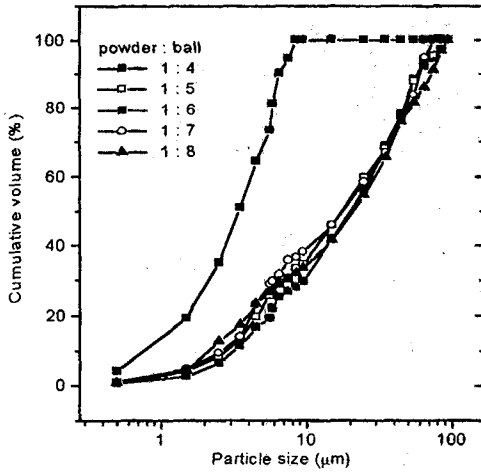
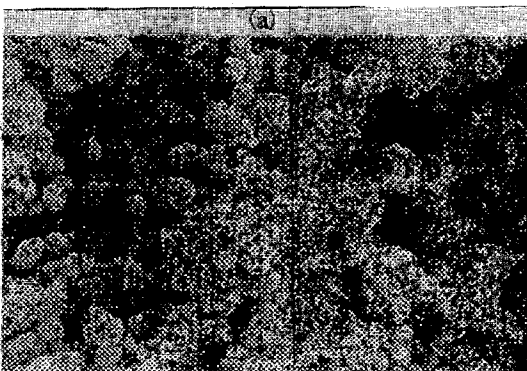
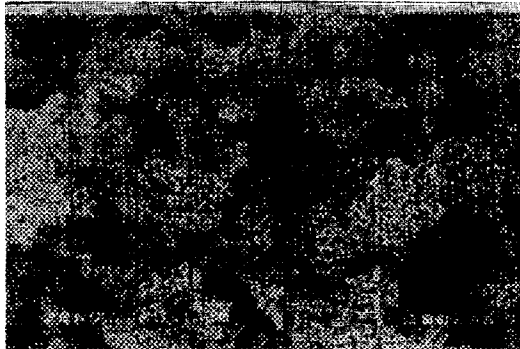
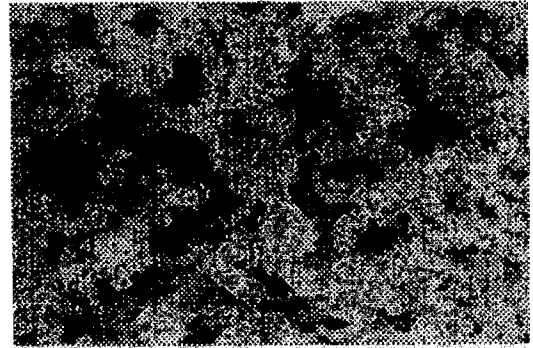


그림 11. 분말과 볼의 무게비에 따른 전해질 분말의 입도분포

Fig. 11. Particle size distributions of electrolyte powders milled with different powder-to-ball weight ratios.



(b)



(c)

그림 12. 볼의 무게비에 따른 전해질 분말형상, (a)1:4, (b)1:6, (c)1:8.

Fig. 12. SEM images of electrolyte powder with different ball-to-powder ratios, (a)1:4, (b)1:6, (c)1:8.

1:8인 경우는 작은 입자는 매우 작고 큰 입자는 상당히 큰 형태를 하고 있음을 알 수 있다. 반면에 1:4인 경우에는 입자들의 크기가 고르지만 상당히 큰 입도를 가지고 있다. 이는 적은 볼의 양으로 인해 밀링 효과가 감소했다는 사실을 증명하고 있다.

3.2. 전해질 지지체의 두께변화

전해질 분말의 입도를 미리 조절하지 않은 상태에서, 전해질과 지지체를 별도의 green sheet로 만들어 구성한 전해질 지지체와, 두 가지 분말을 혼합하여 하나의 green sheet로 제조한 전해질 지지체의 온도에 따른 두께변화를 실험 전의 두께에 대한 백분율로 측정하여 Fig.13에 나타내었다. 예상과는 달리 하나의 sheet를 사용한 경우가 별도의 sheet를 사용한 경우보다도 오히려 더 큰 두께변화를 나타내고 있다. 이것은 하나의 sheet를 사용한 경우 전해질, 특히 K_2CO_3 의 입자 크기가 너무 커서 전해질 지지체 내부에 비교적 큰 기공이 형성되었을 뿐만 아니라 입자들의 재배열 거리도 클 것이기 때문으로 생각된다. 반면에 별도의 sheet를 사용한 경우에는 전해질이 일단 용융된 다음 지지체 분말 사이로 스며드는 형태가 될 것이기 때문에 점성유동에 의해 지지체 분말이 재배열되더라도 상대적으로 변형이 일어날 여지가 적을 것이다.

Fig.14에는 전해질 분말을 시간을 달리 하여 밀링함으로써 입도조절을 한 후 지지체 분말과 섞어 하나의 green sheet로 제조한 전해질 지지체의 두께변

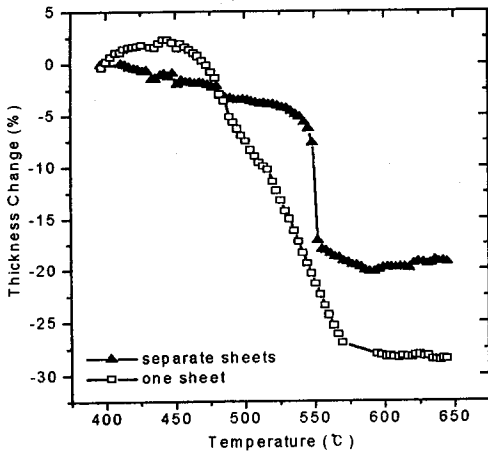


그림 13. 따로 밀링하지 않은 전해질 분말을 이용하여 제조한 전해질 지지체의 두께변화

Fig. 13. Thickness changes of electrolyte matrices fabricated from unmilled electrolyte powders.

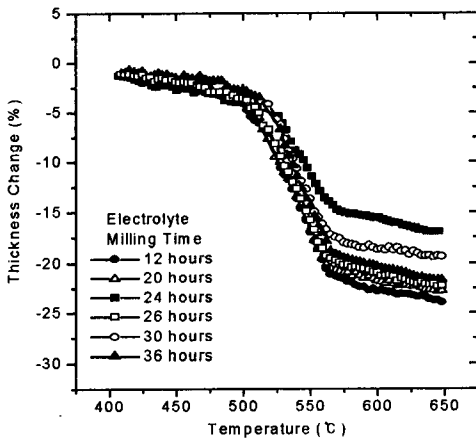
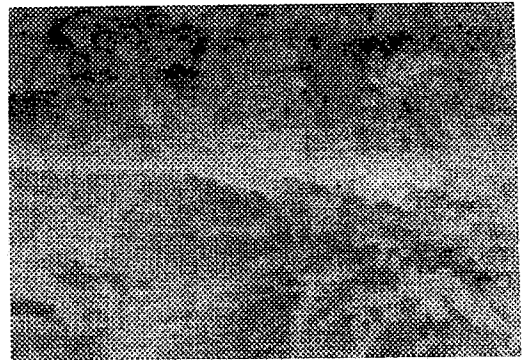


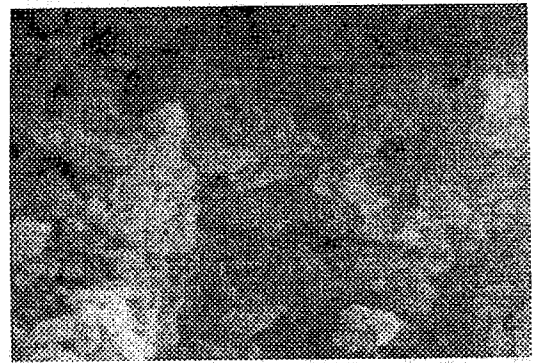
그림 14. 여러 시간동안 밀링한 전해질 분말을 이용하여 제조한 전해질 지지체의 두께변화

Fig. 14. Thickness changes of electrolyte matrices fabricated from electrolyte powders milled for different times.

화를 나타내었다. 밀링시간에 따라 두께변화도 조금씩 달라지고 있으며 그 중에서도 24시간의 경우에 가장 적은 두께 변화를 나타내고 있음을 볼 수 있다.



(a)



(b)

그림 15. 전해질 지지체의 실험 후 단면사진, (a)전해질을 따로 밀링하지 않은 경우, (b)전해질을 따로 밀링한 경우

Fig. 15. SEM images of electrolyte matrix after the thickness test. (a)electrolyte matrix with unmilled electrolyte, (b)electrolyte matrix with milled electrolyte.

Table 1에는 Fig.13과 Fig.14에서 사용하였던 시편에 대하여 실험 전에 측정된 두께와 실험 후 온도를 상온으로 낮춘 다음 측정된 두께를 정리하였으며 이들로부터 계산한 두께변화도 백분율로 함께 나타내었다. 실험 후의 두께는 전해질이 응고된 다음에 측정된 값이므로 응고시의 부피감소분까지 포함되어 있다고 할 수 있다. 이에 따라 같은 시편에 대한 두께변화는 그림에서보다 표에서 그 값이 더 크게 나타나고 있음을 볼 수 있으나 경향은 일치하고 있다. 표에 의하면 24시간 밀링하여 입도가 최소화된 경우의 두께변화는 20%로서 전해질과 지지체를 별도의 green sheet로 만들어 구성한 전해질 지지체의 27%

Table 1. Thickness change data for various electrolyte matrices.

Sample Description	Thickness		Thickness change (%)
	before test (mm)	after test (mm)	
Separate sheets	1.52	1.11	27.4
One sheet with unmilled electrolyte	1.32	0.80	39.4
One sheet with 12-hour-milled electrolyte	1.54	1.02	33.6
One sheet with 20-hour-milled electrolyte	2.42	1.71	29.3
One sheet with 24-hour-milled electrolyte	2.06	1.44	20.1
One sheet with 30-hour-milled electrolyte	2.54	1.95	23.2
One sheet with 36-hour-milled electrolyte	1.79	1.34	25.2

보다 7%나 낮은 값을 나타내어 훨씬 안정적임을 알 수 있다.

Fig.15에는 전해질을 따로 밀링하지 않고 제조한 전해질 지지체를 가지고 두께변화 측정을 한 경우와 전해질을 따로 밀링한 후 제조한 전해질 지지체를 가지고 두께변화 측정을 한 경우를 비교한 것이다. 전해질을 따로 밀링하지 않은 경우 상대적으로 큰 입도를 가지는 전해질 분말로 인해 전해질 지지체 내부에 기공의 크기가 커질 것이고 이로 인해 전해질은 지지체 분말들 사이에 존재하지 못하고 중력에 의해 아래로 이동하게 될 것이다. 또한 큰 기공으로 인해 전해질이 용융되었다가 다시 응고될 때 결정화가 일어난 형태를 보이고 있다. 반면에 전해질을 따로 밀링하게 되면 작은 전해질 분말들이 지지체 분말 사이에 고르게 분포하게 되고 상대적으로 작은 기공크기를 가지게 될 것이므로 전해질은 지지체 분말들 사이에 존재하게 된다. 때문에 전해질이 다시 응고되더라도 작은 공간으로 인해 다시 결정화가 일어날 수 있는 여지가 줄어들기 때문이라 생각된다. 따라서 지지체 분말 사이에 전해질이 고르게 분포할 수 있다. 이는 전해질 지지체의 in-situ 소결의 입장에서 상당히 중요한 의미를 가진다. 전해질이 전극으로 흘러가는 것이 아니라 지지체 내부에 존재할 가능성이 커지게 되고 액상인 전해질로 인해 지지체는 소결될 수 있기 때문이다. 반대로 전해질이 지지체 내부에 존재하지 않게 되면 탄산염 이온이 양극

에서 음극으로 이동할 통로가 사라지게 되고 이로 인해 전지자체의 동작이 불투명해지기 때문이다.

Fig.16에는 각 시편에 사용된 전해질 분말의 평균 입도와 Table 1에 나타난 두께변화와의 관계를 도시하여 보았다. 그림에 의하면 전해질 지지체의 두께변화는 전해질 분말의 평균입도에 따라 거의 직선적으로 증가하고 있음을 알 수 있으며 이로부터 전해질 분말의 입도를 더욱 미세화시키면 전해질 지지체의 두께변화를 안정적인 값까지 줄일 수 있을 것으로 예상된다.

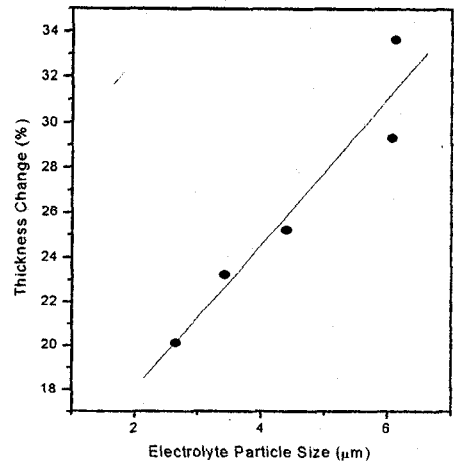


그림 16. 분말의 평균 입도에 따른 전해질 지지체의 두께변화

Fig. 16. Thickness changes of electrolyte matrices plotted as a function of average particle size of electrolyte powder.

4. 결론

본 연구에서는 여러 가지 인자를 변화시켜가며 습식 불밀링함으로써 입도를 조절한 전해질 분말을 지지체 분말과 혼합하여 하나의 green sheet로 제조한 다음 이것을 용융탄산염 연료전지의 전해질 지지체로 사용하였을 때의 두께변화를 측정하고 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 전해질 분말 입도가 최소화된 것은 볼의 크기 3mm, 밀링 시간 24시간, 분산제의 양 3ml, 분말과 용매의 무게비 1:1, 그리고 분말과 볼의 무게비 1:6

의 경우이었다.

2. 전해질 지지체의 두께변화량은 사용된 전해질 분말의 평균 입자크기에 직선적으로 비례하였다.

3. 입도가 최소화된 전해질 분말을 지지체 분말과 함께 섞어 하나의 전해질 지지체 green sheet로 만들었을 때 두께변화는 약20%로 가장 작았으며 종래의 방법대로 전해질과 지지체 분말을 별도의 green sheet로 만들어 사용한 경우의 약27%와 비교되었다.

감사의 글

본 연구는 1997년 한국전력 위탁과제 “용융탄산염 연료전지 소재특성에 관한 연구”에 의해 수행된 것으로 이에 감사드립니다.

References

1. A.J.Appleby and F.R.Foulkes, "Fuel Cell Handbook", Van Nostrand Reinhold, N.Y., (1989).
2. K.Kinoshita, G.H.Kucera, "Analysis of the Compressive Strength of $LiAlO_2$ /molten Carbonate Structures", J. Electrochem. Soc., 129, 216(1982).
3. Y. J. Moon, Master Thesis, Korea University, (1996).
4. C. Greskovich, "Milling", Academic Press, New York(1976).