

# 용융 탄산염 연료전지용 $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> 전해질 지지체의 미세구조 및 기계적 강도 변화에 대한 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가의 영향

함형철, 윤성필\*, 홍성안

## Effect of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition on mechanical strength and microstructure of a porous LiAlO<sub>2</sub> electrolyte support for molten carbonate fuel cells

Hyung Chul Ham, Sung Pil Yoon, Seong-Ah Hong

**Abstract** A sintering aid, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> have been included into a LiAlO<sub>2</sub> electrolyte support by a tape casting method in order to reinforce mechanical strength of the support for molten carbonate fuel cells (MCFCs). Starting idea originates from the low melting point of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (450°C), which can provide the low temperature consolidation of ceramic materials. The mechanical properties and the microstructure changes of the B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-included electrolyte support were examined by scanning electron microscope, mercury porosimetry, X-ray powder diffraction (XRD), high temperature differential scanning calorimeter and three-point bending strength measurement. The mechanical strength was clearly improved by addition of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The increase of mechanical strength results from the neck growth of a new Li<sub>2</sub>AlBO<sub>4</sub> phase between LiAlO<sub>2</sub> particles by the liquid phase sintering. Average pore size and porosity of the electrolyte support reinforced by addition of the sintering aid, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, was 0.24 $\mu$ m and 59%, respectively which were suitable microstructure of a matrix for an application of MCFCs.

**Key words** Electrolyte support, Mechanical strength, Sintering aid, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

\* 한국과학기술연구원 연료전지연구센터  
 ■E-mail : spyoon@kist.re.kr ■Tel : (02)958-5276 ■Fax : (02)958-5199

## 1. 서론

용융탄산염 연료전지(molten carbonate fuel cell, MCFC)는 높은 에너지 변환 효율, 저 오염 물 방출 및 유연한 연료 이용성때문에 유망한 차세대 전력 발생 장치들 중 하나로 알려져 있다<sup>1)</sup>. 특히, MCFC는 전해질로 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>로 구성된 용

융염을 사용하기 때문에 다공성 전해질 지지체가 MCFC 운전 동안 모세관 힘으로 전해질을 충분히 지지할 수 있어야 누출에 의한 전해질 손실 없이 장기간 안정하게 작동할 수 있게 된다<sup>2-3)</sup>. 따라서 1 $\mu$ m보다 작은 입자크기를 갖는 감마 및 알파 LiAlO<sub>2</sub>를 MCFC용 전해질 지지체주 재료<sup>4)</sup>로 사용하여 왔으나 다공질체가 갖는 기계적 강도의 취약성 및 미세구조 안정성은

MFCFC 전지 수명을 단축시키는 가장 큰 원인이었다. 예를 들어, 계획하지 않은 사고 등에 의해 MCFC 스택이 냉각되게 되면 전해질 지지체 내 용융염의 밀도 변화에 의한 열응력뿐만 아니라 전해질 지지체와 다른 구성요소들 간의 열팽창 계수 차에 의한 열응력에 의해 균열이 쉽게 발생하게 된다. 그러므로 전해질 지지체의 강도를 개선함으로써 운전 중 발생할 수 있는 열주기(thermal cycle)에 대비하고, 장기운전에 보다 안정한 지지체 미세구조를 확보하는 것이 필요하다<sup>6)</sup>.

초기에 전해질 지지체 강화는 LiAlO<sub>2</sub> 거대입자(평균입경 50  $\mu$ m 이상)를 첨가함으로써 균열 발생을 억제하는 방향으로 연구가 시작되었다. 그러나 거대입자를 첨가하는 방법은 미세균열 발생을 억제하는 면에서는 효과가 있으나 지지체의 강도 향상에는 큰 도움이 되지 못하였다<sup>6)</sup>. 이외에도 알루미나 섬유(alumina fiber)를 첨가하여 지지체 강도를 개선하는 연구가 많이 진행되었으나 첨가한 알루미나 섬유의 가격이 고가이고 장시간 운전에서 섬유의 모양 및 상이 변화하여 장기 안정성에 부적합한 것으로 평가되었다<sup>7-8)</sup>. 최근에 소결보조제를 이용한 전해질 지지체 강도 개선이 많이 보고되고 있는데, 예를 들어, 3m크기의 알루미나 입자를 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 전지 운전 중 in-situ로 반응시켜 전해질 지지체를 강화하고자 시도하였다<sup>9-10)</sup>. 그러나 이 또한 가격이 비싸고 테이프캐스팅 법을 사용할 수 없는 점 등이 단점으로 지적되었다<sup>11)</sup>.

본 연구에서는 boron oxide(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)를 전해질 지지체 강화를 위한 소결 보조제(sintering aid)로 선택하였다. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 녹는 점이 450°C이기 때문에 MCFC 전처리 중 용융되어 in-situ로 LiAlO<sub>2</sub> 입자들을 소결할 수 있을 것으로 기대되기 때문이다<sup>12-13)</sup>. 즉, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 낮은 온도에서 녹아서 전해질 지지체인 LiAlO<sub>2</sub>와 반응하게 되어 이것이 전해질 지지체의 기계적 강도의 상승을 가능하게 할 수 있을 것이라 판단하였다. 따라서 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가된 전해질 지지체를 테이프캐스팅 법으로 제조하였고, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가에 따른 기계적 강도 및 미세구조 변화 영향 등이 연구되었다.

## 2. 실험

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Alfa Co.)가 첨가된 전해질 지지체를 제조하기 위해서 테이프캐스팅 법이 사용되었다. 고 표면적 HSA-10(Cyprus Foote Mineral Co.,  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> < 1 $\mu$ m), 분산제(BYK 110;

BYK-Chemie), 가소제(Dibutylphthalate; Junsei Chemical, Japan), 소포제(SN-385; San Nopco, Korea), 결합제(B76; Butvar Resins), 용매(ethanol: toluene=3:7)를 24시간 동안 1차 불밀하였다. 그 후 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 LiAlO<sub>2</sub>의 질량 비율이 5:95가 되도록 슬러리에 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가하고 48시간 동안 2차 불밀한 후 탈포 공정을 거쳐 최종 테이프 캐스팅하여 그린 시트를 제조하였다.

소결된 전해질 지지체의 기계적 강도 변화를 측정하기 위하여 3점 꺾임 강도(1127, Instron, USA)를 상온에서 측정 하였다. 측정을 위한 전해질 지지체 시료는 650°C에서 2시간 소결하였으며, 시료의 span 거리와 loading 속도는 각각 2.5 및 0.1 였다. 기공 크기 분포 및 기공율은 수은 기공 측정기(Autopore II 9220, Micromeritics, USA)를 사용하여 측정 하였고, 지지체 표면 형상은 전자현미경(scanning electron microscope, Philips XL30 ESEM)으로 분석 하였다. 고온 미분 열량 측정기(high temperature differential scanning calorimeter, HT-DSC, STA 409/CELL)를 이용하여 소결된 전해질 지지체의 열 거동을 공기 조건하에서 10°C/min 속도로 조사하였다. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>첨가된 전해질 지지체에서 Li<sub>2</sub>AlBO<sub>4</sub>의 형성을 조사하기 위해서 엑스선 입자 회절 장치(X-ray powder diffraction, XRD, RIGAKU Rint/DMAX-2000)가 사용되었다. 또한 HAS-10 만으로 제조된 지지체로는 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가에 의한 입자 사이의 형태 변화를 관찰하기 어려워 LSA-50( $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub>, 평균 입자 크기=50 $\mu$ m, Cyprus Foote Mineral Co.) 입자들과 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 구성된 전해질 지지체를 제조하여 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가 시 전해질 지지체의 입자들 사이에 neck 구조 성장을 관찰하였다.

## 3. 결과 및 토론

### 3.1 기계적 강도의 상승

그림 1(a)에 소결 보조제를 첨가하지 않은 기존 지지체 강도와 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>함유 전해질 지지체의 기계적 강도 측정 결과를 나타내었다. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>함유 전해질 지지체의 기계적 강도는 0.39Kgf/mm<sup>2</sup>이었으며, 이는 순수한 LiAlO<sub>2</sub> 전해질 지지체의 비해서 약 4배 이상의 기계적 강도 증가를 확인할 수 있었다. 그림 1(b)의 strain-stress 곡선에서 볼 수 있듯이 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가 전해질 지지체는 세라믹 재료의 전형적인 특징인 취성(brittleness) 파괴

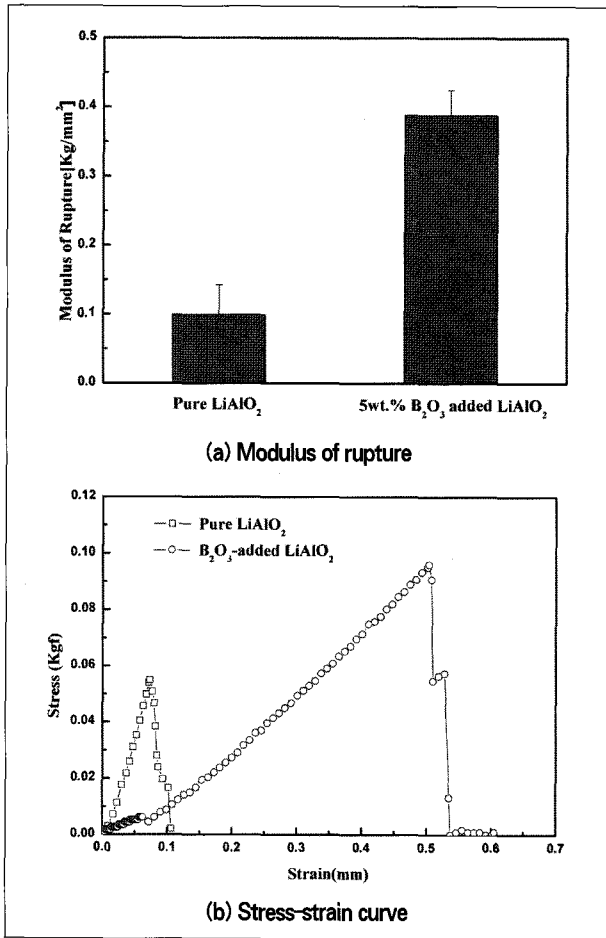


Fig. 1 Mechanical behaviors of the as-sintered electrolyte support

를 나타내었다. 따라서 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 LiAlO<sub>2</sub> 전해질 지지체의 경우 다른 금속 분말을 첨가한 경우와 달리 세라믹 입자의 소결에 의해 강도가 유지되고 있음을 알 수 있었다.

### 3.2 액상 소결

그림 2는 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함유 전해질 지지체를 650°C에서 2시간 소결 한 후 엑스-선 회절 분석한 결과이다. 순수한 LiAlO<sub>2</sub> 전해질 지지체와 비교해보면 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가된 전해질 지지체에서 LiAlO<sub>2</sub> 피크 이외에 Li<sub>2</sub>AlBO<sub>4</sub>의 피크가 관찰됨을 알 수 있다. 이는 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 LiAlO<sub>2</sub>의 반응으로부터 생성된 것으로 판단되며, 이러한 Li<sub>2</sub>AlBO<sub>4</sub>의 형성이 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>함유 전해질 지지체의 기계적 강도를 상승시킨 결과로 여겨진다. 즉, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 녹는점 이상에서 액상 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 LiAlO<sub>2</sub>의 표면에 효과적으로 코팅된 후에 새로운 상인 Li<sub>2</sub>AlBO<sub>4</sub>를 형성하면서 LiAlO<sub>2</sub> 전해질 지지체의 소

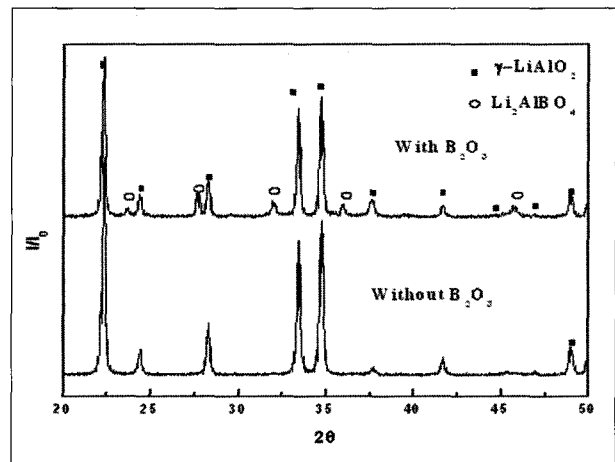


Fig. 2 XRD pattern of the B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-added LiAlO<sub>2</sub> electrolyte support

결 속도를 증가 시킨 것으로 판단 된다.

그림 3은 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가하여 650°C에서 2시간 소성한 LiAlO<sub>2</sub>와 순수한 LiAlO<sub>2</sub> 전해질 지지체의 고온 DSC 결과를 보여 주고 있다. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 전해질 지지체의 경우 770°C 부근에서 흡열 피크가 관찰 되었는데, 이는 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 LiAlO<sub>2</sub>의 반응으로부터 형성된 새로운 Li<sub>2</sub>AlBO<sub>4</sub> 상의 용융 때문이었다. 대조적으로 순수한 LiAlO<sub>2</sub>의 경우 770°C 부근에서 어떠한 흡열 및 발열 피크를 관찰할 수 없었다. 만약 첨가한 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 LiAlO<sub>2</sub>와 반응하지 않고 존재한다면 그림 3의 점선곡선 (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가 LiAlO<sub>2</sub>)에서 초기 450°C 부근에서 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 용융에 의한 흡열 피크를 관찰하였어야만 한다. 그러나 그림 3에서 초기 도입부의 흡열 피크를 관찰할 수 없으므로써 첨가한 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 그림

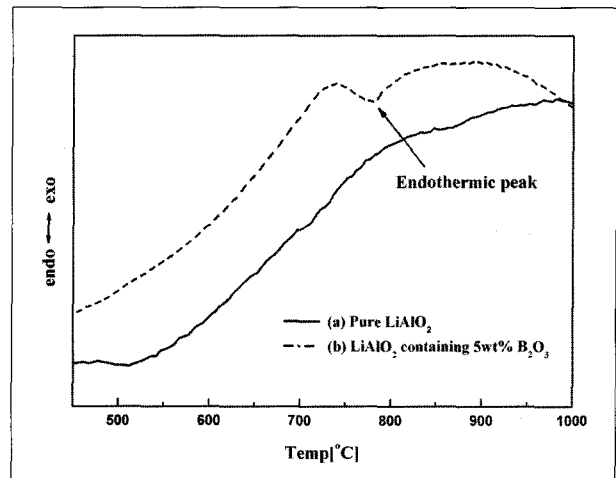


Fig. 3 HT-DSC results of the as-sintered LiAlO<sub>2</sub> electrolyte support (a) pure LiAlO<sub>2</sub> (b) 5wt.% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-added LiAlO<sub>2</sub>

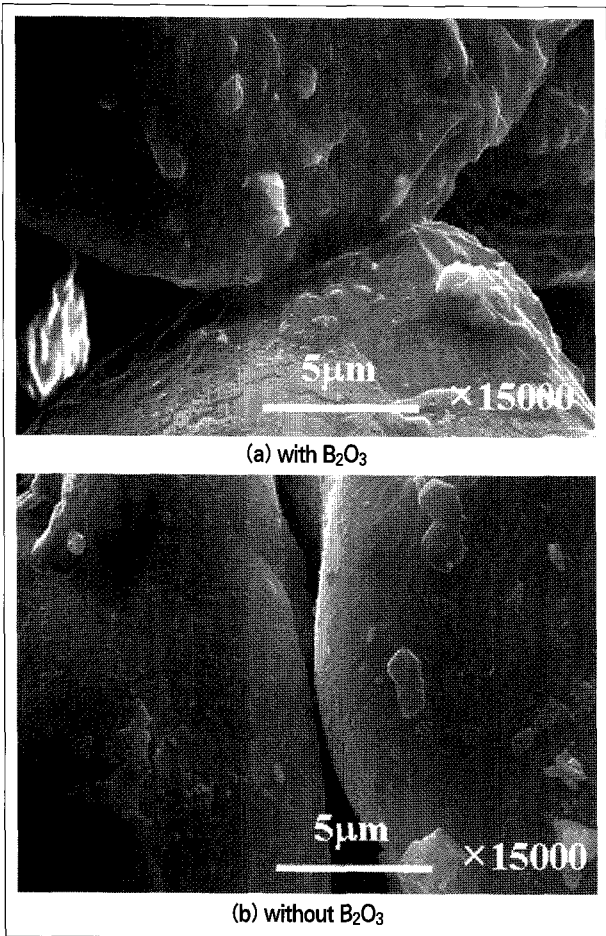


Fig. 4 SEM images of the as-sintered electrolyte support composed of LSA-50 powders

2의 엑스-선 회절 분석 결과에서와 같이 모두 반응에 의해 새로운 상을 형성하였음을 알 수 있다. 그림 4에 LSA-50 거대입자 및 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 구성된 전해질 지지체의 SEM 이미지를 나타내었다. 소결 온도 및 시간은 650°C, 2시간으로 앞의 HAS-10 입자를 사용한 경우와 같다. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 전해질 지지체의 경우 입자들 사이에 neck 구조 형성을 관찰할 수 있었으며, 순수한 LiAlO<sub>2</sub>의 경우에는 neck 성장을 관찰할 수 없다. 따라서 그림 1에서 확인된 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가 전해질 지지체의 기계적 강도 증진은 첨가한 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 전처리 과정 중에서 용융되어 LiAlO<sub>2</sub> 표면을 감싸면서 새로운 Li<sub>2</sub>AlBO<sub>4</sub> 상을 형성하여 입자간 소결을 촉진하였기 때문으로 판단된다.

그림 5에는 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가 및 순수한 전해질 지지체의 기공 크기 분포를 나타내었다. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 전해질 지지체의 기공 크기 분포는 순수한 전해질 지지체보다 좁은 기공 크기 분포를

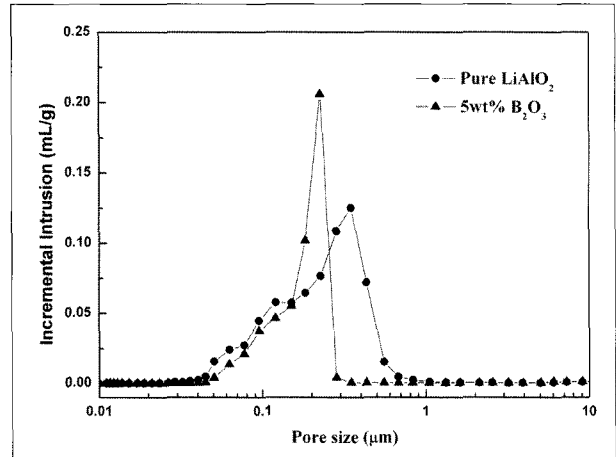


Fig. 5 Pore size distribution of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-added LiAlO<sub>2</sub> electrolyte support after sintering at 650°C for 2hr. under air atmosphere

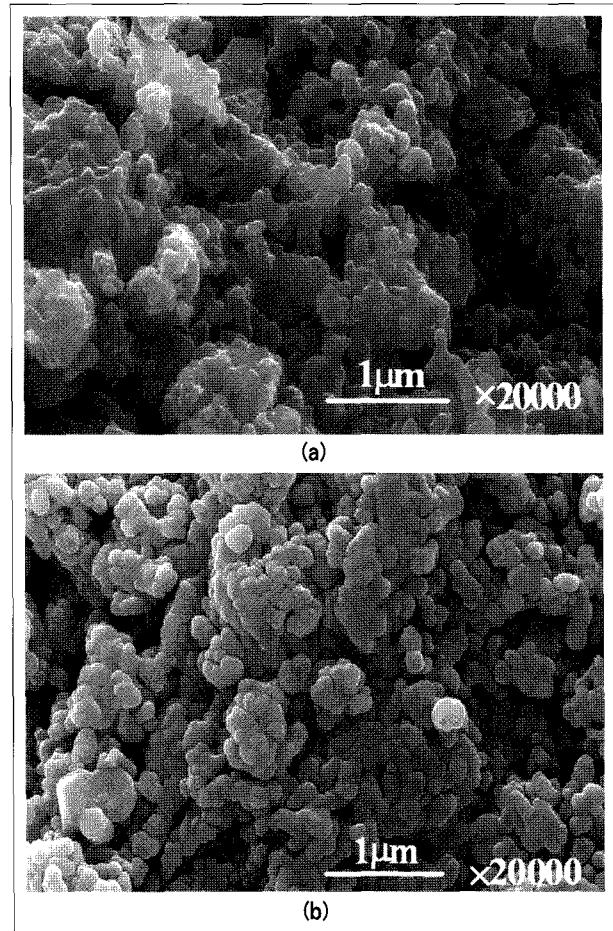


Fig. 6 SEM images: (a) the B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-added LiAlO<sub>2</sub> electrolyte support (b) pure LiAlO<sub>2</sub> electrolyte support after sintering at 650°C for 2hr. under air atmosphere

나타내었다. 이는  $B_2O_3$  첨가에 의해서  $LiAlO_2$ 의 기공 크기 분포가 영향을 받지 않았다는 것을 의미하며 소량(5wt.% 미만) 첨가한 소결 보조제인  $B_2O_3$ 가 입자간 목 성장 이외에  $LiAlO_2$  지지체의 기공크기 변화를 거의 유발하지 않았음을 나타낸다. 이때 측정된 평균 기공 크기 및 기공율은 각각 0.24 $\mu$ m, 59%로 그림 6의 5wt.%  $B_2O_3$ 첨가  $LiAlO_2$  전해질 지지체의 표면 SEM 이미지에서 볼 수 있는 바와 같이 기존  $LiAlO_2$  전해질 지지체와 유사한 표면 미세구조를 갖고 있음을 알 수 있다. 따라서, 순수한  $LiAlO_2$  지지체에 비해서 더 좁은 기공 크기 분포 및 큰 기계적 강도를 갖는  $B_2O_3$ 가 첨가된  $LiAlO_2$  지지체는 MCFC용 강화 지지체로 적합한 물성을 갖고 있음을 알 수 있었다.

#### 4. 결론

본 연구에서는  $\gamma$   $LiAlO_2$  전해질 지지체 강화를 위한 소결 보조제로서  $B_2O_3$ 가 사용되었으며, 실험 후 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1)  $B_2O_3$ 가 첨가된  $LiAlO_2$  전해질 지지체의 기계적 강도는 순수한  $LiAlO_2$ 에 비해서 4배가 증가 되었다. 이러한 증가는  $B_2O_3$ 와  $LiAlO_2$ 의 액상 반응에 의해서  $Li_2AlBO_4$ 의 생성에 의한 neck 구조의 형성 때문이었다.
- 2)  $B_2O_3$ 가 첨가된  $LiAlO_2$  지지체의 기공율은 59%, 기공크기는 0.24 $\mu$ m이고 순수한  $LiAlO_2$  지지체에 비해서 더 좁은 기공 크기 분포 및 더 작은 기공 크기를 가졌다. 따라서, MCFC용 강화 지지체로 적합한 기공 구조 및 물성을 갖고 있음을 알 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 산업자원부의 전력산업연구개발 사업(250kW급 MCFC 상용화 모듈을 위한 핵심 구성요소 및 제조공정 기술 개발(과제 번호: 2M19000))의 결과로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### References

- (1) Molten carbonate fuel cell, Handbook of Fuel Cells. Volume 4, 2003.
- (2) M. N. Rahaman, "Ceramic processing and sintering", Marcel Dekker, New York, 1995.
- (3) J. Larminie and A. Dicks. "Fuel Cell Systems Explained", John Wiley & Sons, LTD, 2003.
- (4) M. Farooque, H. C. Maru, "Carbonate fuel cells: milliwatts to megawatts", J. Power Soc., 2006; 160:827-834.
- (5) N. Tomimatsu, H. Ohzu, Y. Akasaka and K. Nakagawa, "Phase stability of  $LiAlO_2$  in molten carbonate", J. electrochem. Soc., 1997; 144: 4182-4186.
- (6) C. Y. Yuh, C. M. Huang and M. Fraoogue, Advanced in carbonate fuel cell matrix and electrolyte. Proceedings of the Fourth International Symposium on Carbonate Fuel Cell Technology, Electrochemical Society Pennington, NJ, 1997; 66-78.
- (7) S.-D. Kim, S.-H. Hyun, T. H. Lim and S. A. Hong, "Effective fabrication method of rod-shaped  $\gamma$ - $LiAlO_2$  particles for molten carbonate fuel cell matrices", J. Power Soc., 2004; 137:24-29.
- (8) J. Y. Cho, S. H. Hyun and S. A. Hong. "Fabrication and characterization of  $\gamma$ - $LiAlO_2$  matrices using an aqueous tape-casting process", J. Am. Ceram. Sci., 2001; 84:937-940.
- (9) C. M. Huang and C. Y. Yuh, "Electrolyte matrix for molten carbonate fuel cells", US patent 5 869 203, 9 Feb, 1999.
- (10) H.C. Ham, S.P. Yoon, J. Han, S.W. Nam, T.H. Lim and S. A. Hong, "Development of reinforced matrix for molten carbonate fuel cells by using additives having low melting points", Fuel Cell Seminar, 2006.
- (11) I. Lee, W. Kim, Y. Moon, H. Lim and D. Lee, "Influence of aluminum salt addition on in situ sintering of electrolyte matrices for molten carbonate fuel cells", J. Power Soc., 2001; 101:90-95.
- (12) M. Bengisu, "Engineering Ceramics", Springer,

Germany, 2001.

(13) W. S. Coblenz and D. Lewis, "In situ teaction of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with AlN and/or Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> to form BN-toughened composites", J. Am. Ceram. Sci., 1988; 71:1080-85.

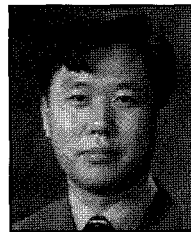
### 함형철



1999년 고려대학교 화학공학과 학사  
2002년 한국과학기술원 화학공학과 석사  
2002~2003년 LG 화학기술연구원, 연구원  
2004년~2006 KIST 연료전지연구센터 연구원

현재 KIST 연료전지연구단 연구원  
(E-mail : hchahm@kist.re.kr)

### 윤성필



1989년 연세대학교 세라믹공학과 학사  
1993년 연세대학교 세라믹공학과 석사  
2000년 연세대학교 세라믹공학과 박사  
2002~2003년 Pennsylvania Sate University, Post  
Doc.  
2000년~2006 KIST 연료전지연구센터 선임연구원

현재 KIST 전지·연료전지연구단 책임연구원  
(E-mail : spyoon@kist.re.kr)

### 홍성안



1973년 서울대학교 공과대학 화학공학과 학사  
1975년 한국과학기술원 화학공학과 석사  
1982년 미국 펜실바니아 주립대학 화학공학과 박사  
1981~1985 미국 Gulf R&D Co. 선임연구원  
1985~1987 미국 Chevron R&D Co. 선임연구원  
1987~2003 한국과학기술연구원 연료전지연구센터장,  
환경공정연구부장

2003~현재 산자부 수소·연료전지개발사업 단장  
(E-mail : sah@kist.re.kr)