

용융탄산염형 연료전지의 전해질 매트릭스에 관한 연구

박 상 길 · 노 창 주*

釜山水産大學校, *韓國海洋大學

(1991년 5월 3일 접수)

Cold Rolling Process for the Matrix Fabrication of the MCFC

Sang-Kill Park and Chang-Joo Rho*

Nathional Fisheries University of Pusan, *Korea Maritime University

(Received May 3, 1991)

Electrolyte matrix fabrication process can be classified as hot pressing, tape casting, callendering, electrophoretic deposition. However, these have limits in practice. Hot pressing is cumbersome method, because of careful heating and cooling. Furthermore, the perfected tile is so fragile that it is difficult to fit in a cell. Therefore this method is not adequate for mass production of the electrolyte matrix.

Using electrophoretic deposition method, a very thin matrix can be made, but many attempts of the electrolyte embedding were found to be failure.

Tape casting and callendering methods are employed in most of the matrix fabrication for the present. But these methods require lots of water as a solvent, so that coating of the $LiAlO_2$ with electrolyte is difficult.

Recently, hot roll milling method has been developed and the perfected matrix was proved to be free from crack. The method, however, needs a roller to make a matrix and a perfected matrix is carefully striped off from the cooled roller. Therefore, this method requires a long time due to the cooling process.

The author proposes a cold rolling process. On this method, heated slurry of the $LiAlO_2$ mixed with binder, is rolled with a cold roller. The heated slurry dose not adhere to the roller, since contacted hot slurry is rapidly solidified.

Therefore fabrication speed is increased, without getting rid of merits of the hot rolling process.

서 론

초창기의 용융탄산염 연료전지에 있어서 가장 심각한 문제가 되었던 것이 전해질 매트릭스였으며 오늘날에 있어서 이 매트릭스는 현격한 발전을 가져왔다.

초창기의 전해질은 주로 자유 상태의 용융 전해질이거나 페이스트(paste)상태의 전해질이었으며, 이중 자유상태의 전해질은 초기의 몇몇 연구진에 의해 서만 응용이 되었고, 연료전지의 발달과 더불어 자취를 감추고 말았다^{1,2)}.

현대의 전해질은 모두 용융상태의 전해질을 모세관 현상에 의해서 보존할수 있도록 매트릭스(matrix)구조로 되어 있다. 이 매트릭스 재질은 LiAlO_2 를 이용한 것이 대부분이며 제조 공법은 주로 핫 프레스링(hot pressing)을 이용해 왔다³⁻⁵⁾. 이 방식은 수 μm 의 LiAlO_2 분말을 적당한 조성의 탄산염 분말과 잘 혼합해서 탄산염의 공융점(eutectic point)보다 5~15°C 낮은 온도에서 가압 성형하는 방식이다.

핫 프레스에 의해 제조된 매트릭스는 탄산염의 조해성으로 말미암아 보관등에 문제가 있고, 취성이 강한 관계로 전지내의 취부시 부터 크랙(crack)을 발생 시키는 등의 문제점을 안고 있어서, 이 방식에 의해 제조된 전해질을 사용할 때에는 필히 거품압력저지판(bubble pressure barrier)를 설치할 필요가 있다⁶⁾.

따라서 크랙을 발생치 않는 유연성이 강한 전해질 매트릭스를 제작하기 위한 연구가 많이 시도되었다.

현재 주종을 이루는 방식에는 tape casting, callendering, hot rolling, electrophoretic deposition등 이 있다⁷⁻⁹⁾. 이들 중 electrophoretic deposition 방식은 매우 얇은 매트릭스를 만들수 있는 장점이 있는 반면에 전해질 침지시에 크랙이 발생하는 것을 억제 할 수 없어서 많은 연구진들이 이 방식에 의해서 전해질 매트릭스를 제작하는 것을 기피하고 있다.

Callendering은 유기 바인더와 LiAlO_2 를 혼합하여 반죽이 된 상태에서 롤러에 의해서 얇은 박판으로 제작하는 방식이다. Callendering의 경우 수분을 다량 이용하게 되므로 조해성이 있는 탄산염으로 세라믹의 표면 처리 하기가 곤란한 점이 있다.

이 외에도 제지공정과 유사한 방식이 있으나 이들 모두 거품 압력 저지판 없이 전지를 가동할 수는 있었으나, 두 종류의 방법 모두가 제조시에 휘발성의 물질이나 수분을 사용하는 관계로 이들의 증발이 형성 결정 이전의 체적을 변화시키므로 가공도의 균일화에 많은 문제점을 내포하고 있다.

최근에 개발된 방식으로 hot roll milling을 들 수 있는데, 이 방식은 용융 탄산염으로 표면 처리된 LiAlO_2 분말을 유기 바인더와 혼합 해서 이들 바인더의 용융점 부근에서 rolling하는 방식이다. 이 경우는 유기 용매를 전혀 사용하지 않으나, 유기 바인더나 LiAlO_2 의 혼합에 곤란한 점이 많아서 매트릭스 테입의 균질성을 유지하기가 어렵다¹⁰⁾.

본 연구에 있어서는 유기 용매를 이용하여서 점도가 낮은 상태로 된 유기 바인더 용액을 이용하여서 LiAlO_2 와 혼합한 이후에 유기 용매를 증발시켜서 유기 바인더와 LiAlO_2 의 혼합의 난점을 배제하였으며 대량 생산에 적합하도록 가열된 roller에 의한 방식을 지양하고 가열된 혼합물을 냉각된 roller로 압연하는 방식을 제안한다.

재료 및 방법

1. 세라믹 준비

LiAlO_2 세라믹은 용융상태의 NaCl-KCl 속에서 과량의 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 를 반응시켜서 합성시켰다. $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 가 비교적 저렴한 가격으로 얻을 수 있는 Al^{+3} 이었으며, Al_2O_3 보다 반응성이 우수하였다.

$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, KCl , NaCl 을 몰(mol) 비율로 2.1, 1, 1.5, 1.5의 양으로 하여서 볼밀로 4 hr동안 잘 혼합하였다. 혼합물을 100°C/hr의 가열 속도로 940~950°C까지 가열시킨 후 목표치 온도에서 1hr 유지 시킨 후에 상온까지 냉각시켰다. 이를 0.25gr/cm³의 용해도로 증류수 속에서 50hr 교반하여서 침전물 만을 회수하여 증류수로 24hr 방치하여 세척한다. 그후 건조의 편의를 위해서 알코올로 세척한 후 진공건조 하였다. 이때 얻어진 LiAlO_2 의 입도는 0.4~0.6 μm 부근 이었다.

2. 바인더의 준비

사용된 바인더는 poly(1)butene이었다. 시제품의 polybutene(상품명)은 polyisobutene이 주성분이어서 상온에서 고점도의 액상이었으므로 poly(1)butene을 사용하였다.

다른 종류의 유기 바인더에 비해서 증발, 연소 이후에 잔유 물질이 거의 없었으며 고온에서도 세라믹이나 MCO_3 의 화합이 없었다. 사용된 용매는 butyle acetate와 cyclohexane이었으나 butyle acetate는 비교적 높은 온도에서 다시 poly(1)butene과 해리하여서 butyle acetate속에서 숨 같은 섬유질로 존재하여서 보존이 힘들었으므로 cyclohexane을 사용하였다.

2.5(w/o)의 poly(1)butene과 cyclohexane의 혼합물을 고압용기에 넣고 80±2°C의 온도로 가열하면

서 75hr 동안 교환하였다. 이때 얻어진 용액은 점성이 조금 있는 투명한 액체였으며 25°C 이상에서는 섬유질이 관찰되지 않아서 보존이 손쉬웠다.

3. 매트릭스 테이프의 제작

매트릭스 테이프의 제조를 위하여 0.4~0.6 μ m의 입도를 가진 LiAlO₂를 적절한 양의 탄산염 (62m/o : Li₂CO₃, 38m/o : K₂CO₃)과 잘 혼합되도록 볼밀로 처리한 이후에 600°C에서 1hr 가열 하여서 LiAlO₂의 표면을 용융 탄산염으로 처리 하였다. 이것을 다시 15,000rpm으로 회전하는 분쇄기로 잘 분쇄 하여서 볼밀로 24hr 동안 분쇄하여서 미세한 분말로 만들었다.

이 미세한 분말에 바인더 용액을 혼합하여서 균질화시킨다. 이를 진공펌프로 감압하는 상태에서 160°C로 12hr 가열하여서 완전히 유기용매를 증발시킨다. 이를 분쇄한 이후에 다시 감압하에서 160°C로 24hr 동안 가열하여서 유기용매를 완전히 제거시킨다. 유기 용매가 증발된 혼합물을 200°C로 가열하여서 반죽상으로 만든 이후에 상온의 롤러에 의해서 얇은 판상으로 매트릭스 테이프를 성형하였다. 사용된 압연기는 직경 100mm, 폭 150mm의 탄소강제였으며 회전수는 10rpm으로 했을 때가 결과가 좋았다.

1차 압연하에서는 두께 2mm의 테이프를 얻었으며 이것을 140°C의 항온조에서 가열한 이후에 2차로 0.5mm의 테이프를 완성하였다.

이때 바인더를 태워 없었을 때의 순수한 세라믹이 55%의 기공도를 가지도록 하기 위해서 식(1)에 의해서 세라믹과 바인더의 질량비를 결정하였다.

세라믹의 밀도, 질량, 체적을 각 ρ_c , M_c 라 하고 바인더의 밀도, 질량, 체적을 각각 ρ_B , M_B , V_B 라 할 때 아래와 같은 식이 성립된다.

$$\rho_c = \frac{M_c}{V_c}, \rho_B = \frac{M_B}{V_B}, \frac{V_C}{V_B} = \frac{M_C \rho_B}{M_B \rho_C} = \frac{0.45}{0.55} \quad (1)$$

여기서 $\rho_c = 2.55$ 이며, $\rho_B = 0.91$ 이었으므로 이를 식(1)에 대입하게 되면, 식(2)의 관계를 얻을 수 있다.

$$M_c = \frac{2.55}{0.91} \cdot \frac{0.45}{0.55} \cdot M_B \quad (2)$$

표면 처리가 된 LiAlO₂분말을 수시간 대기중에 노출한 뒤 유동상의 바인더와 혼합했을 경우, 압연시에 압연롤러를 빠져 나오면서 심한 균열을 보였으므로

LiAlO₂를 표면처리한 이후에는 재빨리 바인더 용액과 혼합하던지 진공중에 저장했을 경우에는 압연처리가 손쉬웠다.

압연시에 롤러에 가열된 혼합물이 압축을 받으면서 온도를 잃고 고체상으로 변하게 되므로 롤러의 표면에 혼합물이 용착하는 일은 없었으나 보다 성능의 향상을 위해서 이형제(releasing agent)를 사용하였다. 제작된 테이프의 기공도를 측정하기 위해서 상온부터 300°C까지 5°C/min의 속도로 가열하였다. 300°C에서 1hr 방치한 이후에 2°C/min의 속도로 400°C까지 가열한 이후에 2hr 동안 공기를 주입하면서 방치하여서 완전히 binder를 제거시켰다.

이때 남은 LiAlO₂의 질량을 측정하여서 식(3)에서 의해서 기공도를 계산하였다.

$$P = \left\{ 1 - \frac{m_{MT}}{\rho_{MT} \cdot V_{MT}} \right\} \quad (3)$$

여기서,

m_{MT} : 잔유물의 질량 (LiAlO₂의 질량)

ρ_{MT} : LiAlO₂의 밀도 (2.55 gr/cm³)

V_{MT} : 매트릭스의 체적

4. 전해질 량의 결정

용융 탄산염 연료전지가 가동이 될 때 전해질의 양이 지나치게 많으면 양극 및 음극의 기공이 전해질에 의해 막히게 되어 전지의 성능이 떨어지게 되고 (flooding effect), 지나치게 적으면 내부 저항이 커져서 전지의 성능이 떨어지게 된다. 따라서 적절한 양의 전해질을 주입할 필요가 있다.

실제로 전지가 시동이 되게 되면 고체 상태의 전해질이 용해되어 대부분이 전해질 매트릭스에 삼투되게 되며 일부는 wet seal 부근의 구조물과 결합하여 소모가 되기도 하고 cathode 결합하여 소모되기도 한다. 따라서 매트릭스 구조에 꼭 필요한 전해질 보다는 조금 더 주입할 필요가 있다. 장기간 가동되면 증발에 의해서도 상당량이 소모되므로 이 양까지 고려해 볼 필요가 있다.

매트릭스 구조에 꼭 필요한 전해질 질량을 m_{MT} 라 하면, 이 양은 식(4)와 같이 표시된다.

$$m_{MT} = V_{MT} \cdot \rho_{mc} \cdot P_{MT} \quad (4)$$

여기서,

ρ_{mc} : 용융탄산염의 밀도(운전온도)

V_{MT} : 매트릭스의 겉보기 체적

P_{MT} : 매트릭스의 기공도

가동 상태에서 anode 기공 중 30%가 전해질의 저장으로 할애된다면, 양극에 저장되는 전해질의 질량은 식(5)와 같이 나타난다.

$$m_a = 0.3 V_a \cdot P_a \cdot \rho_{mc} \quad (5)$$

여기서,

V_a : 양극의 체적

P_a : 양극의 기공도

그리고 cathode는 시동 중 산화하여서 NiO의 상태가 되고 여기에 Li가 doping이 되어서 전도성이 양호한 음극이 형성되게 되는데 그 양은 NiO가 0.98 mol일 때, Li이 0.02 mol 소모된다.

따라서 cathode에서 소모되는 용융 탄산염의 질량을 m_c 라 하면, 식(6)이 성립한다.

$$m_c = 0.02 V_c \cdot (1 - P_c) \cdot \rho_{Ni} \cdot \frac{1}{M_{Ni}} \cdot M_{Li_2CO_3} \quad (6)$$

V_c : 음극의 체적

P_c : 음극의 기공도

ρ_{Ni} : Nickel의 밀도

M_{Ni} : 1mol Nickel의 질량

$M_{Li_2CO_3}$: 1mol Li_2CO_3 의 질량

사용된 전해질의 조성은 Table(1)과 같았으며, 전지 사용온도 부근에서의 밀도는 $3.81gr/cm^3$ 로 정하였다¹¹⁾.

사용된 매트릭스의 치수는 $7 \times 13cm^2$ 였으므로

$$m_{MT} = 9.53gr, m_a = 4.94gr, m_c = 0.16gr$$

이었다.

여기서 m_c 의 값은 m_{MT} 이 0.016이므로 무시 가능하고, 따라서,, 이론적인 총 소요 용융 탄산염의 양

Table 1. Composition and properties of the electrolyte

Composition			Melting point	Surface tension
Unit	Li_2CO_3	K_2CO_3		
m/o	62	38	498°C (761°K)	
$198mN/m$				
w/o	48	52		

은 14.47gr이었다. 그러나 구조물과의 결합, 전해질의 증발 등을 감안하여서 전지당 17gr의 용융 탄산염을 주입하여서 전해질을 구성하였다.

5. 전지 시험

이상과 같이 제작된 전해질 매트릭스를 시험하기 위해서 전지시험을 하였다. 사용된 연료가스는 60% H_2 인 합성가스였으며 산화제가스는 70% 공기, 30% CO_2 의 혼합물이었다.

시험전지 체계는 Fig. 1과 같이 구성하였으며 연료가스는 $60^\circ C$ 의 수조를 통과시켜서 약 20%의 수분이 연료가스에 혼합이 되어서 전지내에서 유리탄소의 발생을 억제하였다. 전지의 가동온도는 $650^\circ C$ 를 채택하였고 예열기의 온도는 $500^\circ C$ 를 하였다. 부하저항은 0~500Ω까지 가변시킬수 있는 저항선식이었다. 전지는 $72cm^2$ 의 면적을 가졌고 2개의 단위전지를 적층하였다. 시동시의 온도제어 프로그램은 Fig. 2와 같았다. 시동후 5hr 이후부터는 양극에 연료가스를 주입하였고 20hr이 지난 후부터 부하를 결선하였다.

전해질은 양극에 적량을 침지시켰다가 $510^\circ C$ 부근에서 바인더가 전량 휘발한 매트릭스로 스며들어서 전해질매트릭스가 구성되도록 하였다. 사용된 양극과 음극의 기공도는 60%로 하였고 매트릭스의 기공도는 55%를 사용하였다.

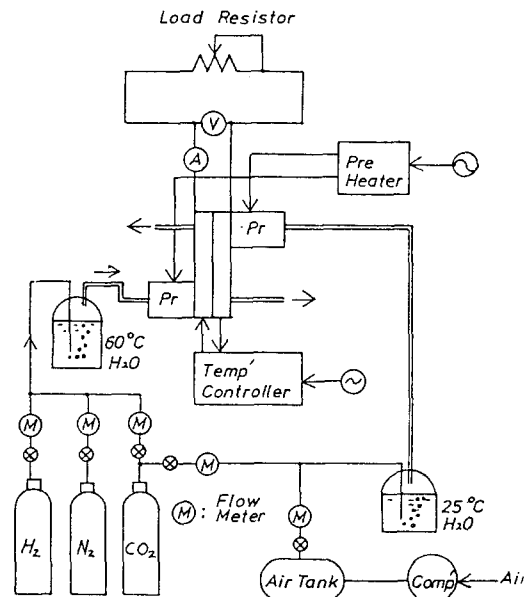


Fig. 1. Experimental set up of MCFC.

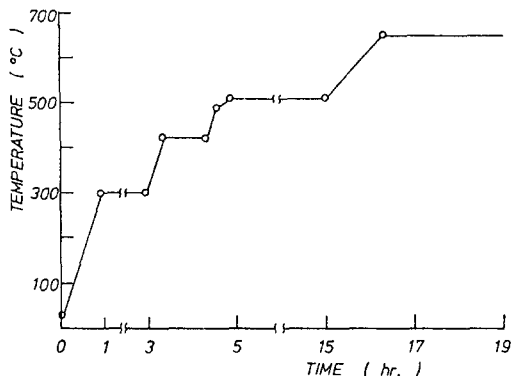


Fig. 2. Start up temperature program.

결과 및 고찰

본 연구에 의해 제작된 매트릭스 테이프는 유연성 (flexibility)이 우수하여서 휘었을 때의 곡률 반경이 1cm내외로 되었을 때 까지도 원상복귀 하였으며 완전히 접어서 꺾더라도 부서지지 않는 점에서 전지조립이 손쉬웠다.

제작된 테이프는 다량의 소수성 (hydrophobic)의 바인더를 포함하고 있으므로 조해성을 현격히 줄일 수가 있어서 저장과 관리가 손쉬웠다.

용융 탄산염의 코팅은 0.75w/o였을 때가 효과가 좋았으며 용융탄산염으로 처리된 LiAlO₂는 수분이 전혀 없는 분위기에 저장하거나 즉시로 사용했을 경우가 성능이 우수했다. 그 이유는 장시간 대기중에 노출이 되면 탄산염이 수분을 흡수하여서 유기 바인더와 세라믹의 접촉을 방해 했기 때문이었을 것으로 생각한다.

Poly(1) butene에 유기용매를 적량 첨가하여서 세라믹 분말과 혼합하였으므로 매우 균일한 혼합물을 얻을수 있었다. 그러나 유기용매의 증발에 소요되는 충분한 시간을 주지 않았을 경우 제작된 매트릭스 테이프는 전지내의 시험시 크랙발생 등을 많이 유발시켰다. 이는 혼합물을 압연하기 위해서 혼합물을 가열할 때에 혼합물 내에 존재하는 유기용매가 큰 기공을 남기므로 이 기공이 압연시에도 없어지지 않고 그대로 남아서 전지가 시동이 되게될 때 커지면서 부당 응력의 원인이 되고 응력이 이곳에 집중해서 크랙의 원인이 된 것으로 본다.

기공도와 바인더량의 관계는 Fig. 3과 같았다.

그림에서 보면 이론치와 실험치와는 상당한 차이점을 보이고 있다. 그 이유는 LiAlO₂의 미세한 표면 깊숙히까지 바인더가 침투하지 못했기 때문에 상당한 량의 미세한 기공이 바인더가 침투치 않은채로 그대로 존재했기 때문일 것으로 생각한다.

식(2)로부터 식(7)을 얻을 수 있다. 이때 P는 기공도를 나타낸다.

$$M_c = \frac{2.55}{0.91} \cdot \frac{1-P}{P} \cdot M_B \quad (7)$$

여기서 M_B는 식(8)과 같이 표시할 수 있다.

$$M_B (\%) = \frac{0.91}{2.55} \cdot \frac{P}{1-P} \cdot M_c \cdot 100 \quad (8)$$

식(8)을 P에 대해서 정리하면 식 (9)를 얻을 수 있다.

$$P (\%) = \frac{100}{1 + 2.80 \frac{M_B}{M_c}} \quad (9)$$

Fig. 3의 이론치는 식(9)를 통하여 얻은 값이다.

본 연구에서는 55% 기공도의 매트릭스테이프를 제작하기 위해서 36(w/o)의 바인더를 첨가하였다.

이상과 같이 제작된 매트릭스테이프의 외형은 Fig. 4와 같다.

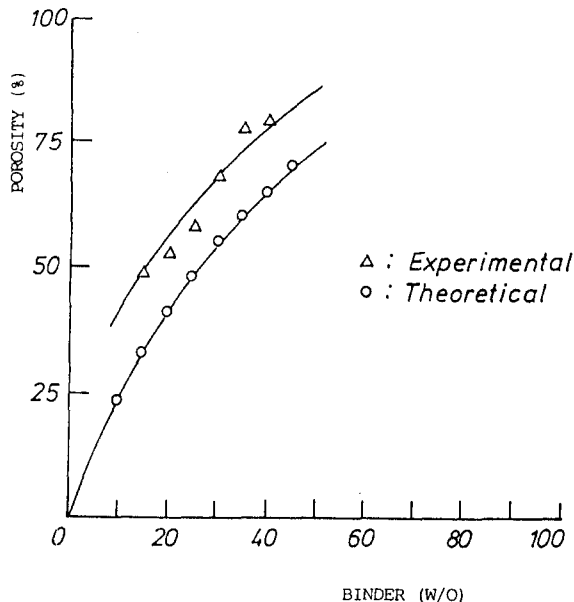


Fig. 3. Porosity vs. binder plott.

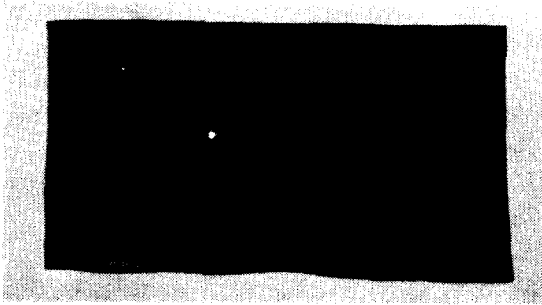


Fig. 4. Photograph of the matrix tape.



Fig. 5. Microphotograph of the LiAlO_2 (Carbonate coated).

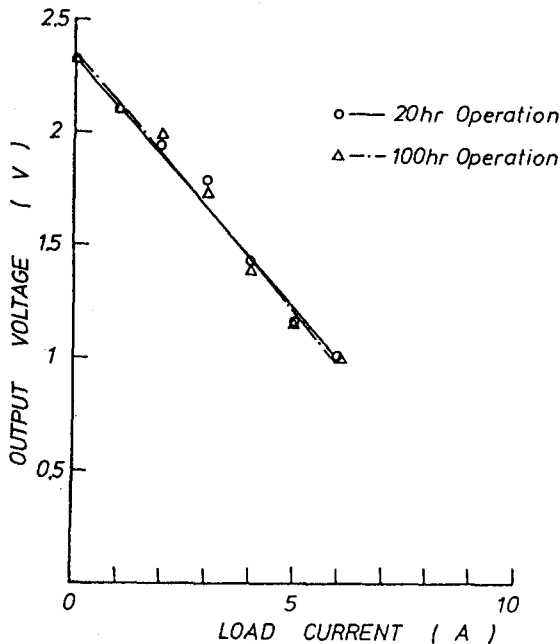


Fig. 6. Results of the load testment. (High BTU gas).

사용된 LiAlO_2 의 SEM사진은 Fig. 5와 같다. 본 연구에서는 염화물속성장법에 의해서 LiAlO_2 를 제조하였으며 많은 불균일한 넓은 표면적의 전해질보존에 유리한 것을 보이고 있다.

전지의 부하시험 결과는 Fig. 6과 같았다. 여기서 무부하 전압은 2.35V 였으며 단위전지 환산전압은 1.175V 였다. 이선도로 부터 분극선도를 작성해 본 결과는 Fig. 7과 같다. 여기서 분극선도가 매우 직선적인 특성을 가진다는 것을 알 수 있으며 과전압이 주로 저항성에 기인된다는 것을 알 수 있다.

Fig. 8은 전지의 출력속성을 나타내고 있다. 여기서 전지의 출력은 $6\sim 7\text{W}$ 부근에서 포화된다는 것을 알 수 있다.

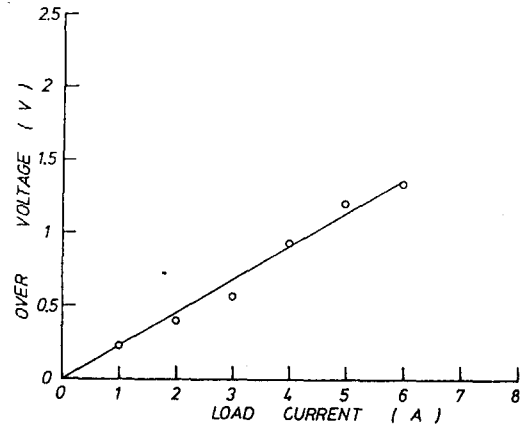


Fig. 7. Overpotential after 20hr operation. (High BTU gas).

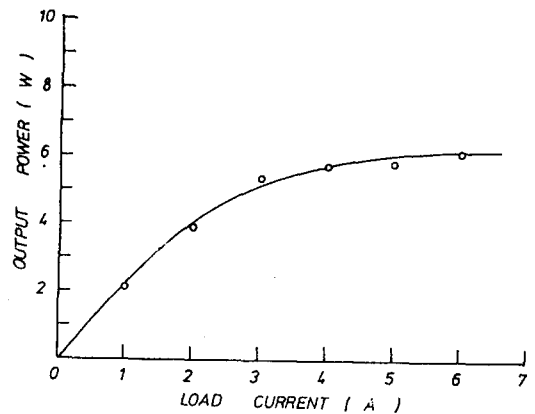


Fig. 8. Output performance of the tested MCFC. (High BTU gas).

결 론

이상과 같이 유기용매를 이용하여 점도가 낮은 상태로 LiAlO_2 와 혼합된 매트릭스원재를 압연하여서 전해질 매트릭스를 제조하여 본 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

i) 압연롤러를 가열할 필요가 없으므로 가열과 냉각에 따른 소요시간을 줄일 수 있었다.

ii) 상온의 압연롤러로 압연하는 방식이므로 롤러 표면에 매트릭스 원재가 용착하지 않아서 대량생산에 적합하였다.

iii) 전지시험결과 시동시의 크랙발생이 없었으며 전지조립이 손쉬웠다.

참고문헌

- 1) Chambers, H.H. (1960): Carbonaceous Fuel Cells. Fuel Cells. Young, G.J. edition, 94~108.
- 2) Maru, H.C. (1984): Review of MCFC Matrix Technology, Proceedings of the Symposium on MCFC Technology. Proceedings Volume 84~13, 20~53.
- 3) Huynink, H.E. (1972): Cell Assemblies for a

- MCFC-II. Energy Conversion. 12, 139~143.
- 4) Kinoshita, K. (1979): United States Patent. No. 4, 115, 632, Set. 19.
- 5) Arendt, R.H. (1980): Alternate Synthesis of Electrolyte Matrix for MCFC. J. Electrochem. Soc. 127, 1660~1663.
- 6) Reiser, C.A. (1985): United States Patent. No. 4, 526, 845, Jul. 2.
- 7) Maricle, D.L. (1984): United States Patent. No. 4, 478, 776, Oct. 23.
- 8) Baumgartner, C.E. (1985): MCFC Electrolyte Structure Fabrication using Electrophoretic Deposition. J. Electrochem. Soc. 132, 57~63.
- 9) Pasco, W.D. (1986): Some Alternate processes for MCFC Electrolyte Structure. J. Electrochem. Soc. 133, 1498~2502.
- 10) Iacovangelo, C.D. (1988): Hot-Roll-Milled Electrolyte Structure for MCFC. 135, 221~224.
- 11) Yang, C. (1987): Internal Cation Mobilities in the Moten Binary System $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$. Electrochimica Acta 32, 1607~1611.