Optimization of Rod-shaped γ -LiAlO₂ Particle Reinforced MCFC Matrices by Aqueous Tape Casting

Hyun-Jong Choi, Mi-Young Shin, Sang-Hoon Hyun[†], and Hee-Chun Lim*

School of Advanced Materials Science and Engineering, College of Engineering, Yonsei University,
Seoul 120-749, Korea

*KEPRI, Korea Electric Power Research Institute, Daejeon 305-380, Korea

(Received March 13, 2009; Revised April 14, 2009; Accepted April 20, 2009)

수계 테이프 캐스팅 법에 의한 봉상 γ -LiAlO₂ 입자 강화 MCFC 매트릭스 제조 공정의 최적화

최현종 · 신미영 · 현상훈[†] · 임희천*

연세대학교 신소재공학과

*한국전력공사 전력연구원

(2009년 3월 13일 접수 ; 2009년 4월 14일 수정 ; 2009년 4월 20일 승인)

ABSTRACT

Rod-shaped particle reinforced LiAlO₂ matrices for MCFC were fabricated by an aqueous tape-casting technique. The hydrolysis reaction and agglomeration of γ -LiAlO₂ particles in aqueous slurries were inhibited by additions of LiOH·H₂O and glycerin to the aqueous γ -LiAlO₂ slurry. The tape-casting, performed using the aqueous slurry containing protein albumin, was fast and led to an effective drying at casting temperature range of 60~65°C. The strength of the particle reinforced matrix was improved about 4 times compared to that of matrix without reinforcement. Pore size distribution (0.1~0.4 μ m) and porosity (50~60%) of the reinforced matrices were determined to be appropriate for the MCFC matrix. The aqueous tape casting process is not only environmental-friendly but also efficient for fabricating MCFC matrices compared to non-aqueous tape casting.

Key words : Molten carbonate fuel cell, Aqueous tape casting, Ovalbumin, Rod-shaped gamma-LiAlO₂

1. 서 론

용융탄산염 연료전지의 전해질 매트릭스는 작동온도에
서 용융상태로 존재하는 탄산염 전해질의 지지체이며 전
기적 부도체이면서도 CO₃²⁻ 이온의 이동 통로가 되는 동
시에 gas의 crossover를 저지하고 양극과 음극을 전기적으
로 절연시켜야 한다. 이러한 조건을 만족시키는 동시에
전지가 장시간 운전되기 위해서 매트릭스는 용융탄산염
내에서 상 및 미세구조 안정성을 가진 재료로 제조되어
야하며 용융된 탄산염을 잘 함침할 수 있는 기공크기
(0.1~0.3 μ m)와 기공률(50~60%)을 만족하는 동시에 기계
적 강도도 우수하여야 한다. 현재 실제 MCFC 시스템에
서는 용융탄산염에서 상 안정성이 가장 뛰어나다고 알려
진 LiAlO₂ 를 주원료로 테이프 캐스팅 공정을 통해 매트

릭스를 제작하여 사용하고 있다.^{1,2)}

본 연구에서는 과거 본 연구실에서의 연구 결과를 바
탕으로하여 현재의 유기물 용매를 이용한 매트릭스 제작
공정을 독성과 환경오염물질 배출이 거의 없고 가격이 저
렴한 수계 공정³⁾으로 전환하고자 하였고 동시에 수계 공
정의 단점인 긴 건조시간을 단축하기 위하여 65°C 이상
의 온도에서 경화되어 굳는 단백질 ovalbumin을 binder로
사용하였다. 또한 수계 매트릭스의 강도 및 안정성을 증
진시키기 위하여 매트릭스에 강화 물질로서 봉상 γ -LiAlO₂
입자^{4,5)}를 첨가하여 매트릭스 제조 공정을 최적화 하고자
하였다.

2. 실험 방법

2.1. Tape casting 용 수계 슬러리 제조

수계 γ -LiAlO₂ 매트릭스는 과거 본 연구실에서 개발된
바가 있으나,³⁾ 그 공정 및 첨가물질의 특성을 더욱 면밀

[†]Corresponding author : Sang-Hoon Hyun

E-mail : prosh@yonsei.ac.kr

Tel : +82-2-2123-2850 Fax : +82-2-365-5882

히 분석하여 보다 개선된 형태의 수계 슬러리를 제조할 수 있었다. MCFC 매트릭스의 재료물질인 γ -LiAlO₂ 입자는 물과 반응하여 수 시간 이내에 식 (1)과 같이 수화반응을 일으키며 볼밀링 중에 딱딱하게 굳어 수계 슬러리 제조가 불가능 하였다.

이와 같은 문제점을 해결하기 위하여 매트릭스의 주요 구성 요소인 γ -LiAlO₂ 분말로 상용 γ -LiAlO₂ 분말 (Cyprus Foote Mineral Co.) 인 HSA-10 (평균 입자크기 2 μ m, 비표면적 10 m²/g)과 LSA-50 (평균 입자크기 50 μ m, 비표면적 0.1 m²/g)을 2:1의 질량비로 혼합하여 사용하였으며, 식 (1)에서 알 수 있는 바와 같이 LiOH 의 농도를 증가시켜주면 LiAlO₂ 의 수화반응이 억제될 수 있는 것으로 예측되므로 LiOH·H₂O 및 Al(OH)₃ 를 1:1의 비율로 첨가함과 동시에 식 (2)에 따라 가수분해 반응을 억제하고, γ -LiAlO₂ 가 합성될 수 있는 전구체로 사용하였다. 또한 Table 1과 같이 여러 가지 가소제와 binder를 다양한 조성으로 첨가하여 슬러리에 안정성을 부여할 수 있는 물질을 선택하였으며, 이러한 슬러리를 테이프 캐스팅하여 green sheet의 유연성 및 mylar film과의 탈착특성

을 비교하여 슬러리의 조성을 최적화 시켰고 최적화 된 조성의 슬러리로 Fig. 1과 같은 과정을 거쳐 슬러리를 제조하였다.

2.2. 수계 LiAlO₂ 매트릭스의 제조

테이프 캐스팅용 슬러리 제조과정에서 볼밀링 한 슬러리 내에는 상당히 많은 기포가 포함되어 있기 때문에, 테이프 캐스팅 시 결함 발생을 최소화할 뿐만 아니라 적정 점도를 유지시키기 위해 cold trap을 연결한 진공펌프를 이용하여 탈포공정을 거쳤다. 탈포과정 시 슬러리가 들어 있는 플라스크 내의 압력이 낮아짐에 따라 슬러리 온도가 점차적으로 떨어지어 탈포가 어렵게 되고, 온도 저하로 슬러리의 점도가 낮아지므로 적절한 슬러리 점도를 맞추기 힘들다. 또한, 슬러리 온도에 비해 용기 외벽의 온도가 너무 높으면 슬러리 표면에 막이 형성되어 탈포 자체가 어렵고 첨가한 단백질이 탈포 중에 굳어버리기 때문에 슬러리의 온도를 적정 온도인 35~40°C로 유지시킨 후 표면 근처에 떠오른 기포가 터질 정도의 체류시간을 갖도록 교반하여 탈포 하였다. 탈포 과정을 거친 슬러리를 4 mm/s의 속도와 800 μ m의 일정한 두께로 테이프 캐스팅하고 65°C에서 건조시켰다.

Table 1. Compositions and Characteristics of Aqueous γ -LiAlO₂ Slurry and Green Sheet for MCFC Matrices

(◎:Best, : Good, △:Acceptable, ×:Non-acceptable)

	Solid (g)				Solvent (cc)		Binder/ Dispersant (g)	Plasticizer (cc)				Deformer (cc)	Properties				
	γ -LiAlO ₂		LiOH ·H ₂ O	Al (OH) ₃	Water	NH ₄ O H	Ovalbumin	Glycerin	Polyethylene Glycole		Dibuthyl phthalte	Triethylene glycole	Dehydran 1620	Slurry	Green sheet		
	HSA 10	LSA 50							#600	#20,000					Crack free	Flexib -ility	Adhesiv -eness
1	43.6		6.1	11.3	29.1		3.9	5.6						×			
2	43.6		6.1	11.3	58.2		3.9	5.6						×			
3	43.6		6.1	11.3	87.3		3.9	5.6					0.4	○	×	×	○
4	43.6		6.1	11.3	87.3		5.8	5.6					0.4	△	×	×	○
5	43.6		6.1	11.3	87.3		3.9	11.2					0.4	○	×	×	○
6	43.6		6.1	11.3	30		5	17					0.4	○	○	×	○
7	40	20	8.4	15.6	40		10	15					1	△	○	×	△
8	40	20	8.4	15.6	40	2	10	15					1	○	○	×	△
9	40	20	8.4	15.6	40	2	10			15				×			
10	40	20	8.4	15.6	40	2	10				15			×			
11	40	20	8.4	15.6	40	2	10	5	15				1	○	○	×	○
12	40	20	8.4	15.6	40	2	10	5	15				1	○	△	×	△
13	40	20	8.4	15.6	40	2	15	5			10		1	○	△	△	△
14	40	20	8.4	15.6	40	2	10	5			15		1	○	⊗	⊗	×
15	40	20	8.4	15.6	40	2	10	5			10		1	○	⊗	○	○

Fig. 1. Flow chart for producing γ -LiAlO₂ matrices via tape-casting of the aqueous slurry with protein.

Table 2. Compositions of Rod-shaped β -/ γ -particles

Material	LiOH·H ₂ O	γ -Al ₂ O ₃	NaOH	H ₂ O
	31.7	10.8	34.4	23.1
Content (wt%)	LiOH·H ₂ O : γ -Al ₂ O ₃ : NaOH = 7 : 1 : 8 (molar ratio)			30 wt% of total solid

2.3. 봉상 γ -LiAlO₂ 입자 강화 수계 LiAlO₂ 매트릭스의 제조

Tape casting 으로 제조한 전해질 매트릭스는 두께가 얇고 매트릭스가 완전히 소결되지 않는 650°C에서 전지가 작동되므로 그 강도가 약하다는 문제점이 있다. 이러한 매트릭스의 강도를 증진시키기 위해 매트릭스 물질과 같은 물질인 γ -LiAlO₂ 봉상입자^{4,5)}를 첨가한 수계 매트릭스를 제조하였다. 봉상입자의 함량에 따른 매트릭스의 강도 증진 효과를 관찰하기 위하여 Table 3에 나타낸 것처럼 각각 전체 LiAlO₂ 입자의 10, 20, 30, 40%의 양으로 봉상 입자를 첨가하여 매트릭스를 제조하였다. 기존 수계 매트릭스의 제조 공정과 동일한 방법으로 슬러리를 제조하되 장시간의 불밀링으로 인해 봉상입자가 분쇄될 수 있으므로 봉상입자는 두 번째 불밀링 시 첨가해 주었다. 첨가물과 물의 함량은 테이프의 유연성 및 탈착 특성이 가

장 우수한 조성으로 최적화하였고 제조한 슬러리를 봉상 입자 미첨가 매트릭스와 동일한 과정으로 테이프 캐스팅 하였다.

2.4. 특성분석

제조한 LiAlO₂ 매트릭스의 표면 및 내부 구조와 열처리 시간에 따른 미세구조 변화 및 제조한 봉상입자의 형태를 관찰하기 위해 테이프 캐스팅 한 green sheet를 650°C에서 열처리하였으며, LiAlO₂는 물을 흡착하는 성질이 크므로 시료를 완전히 건조시킨 뒤 SEM(Hitachi S-2700, Japan)으로 관찰하였다. 열처리한 매트릭스의 기공크기 및 기공 분포는 Mercury Porosimeter(Autopore 9220 V3.01, Micromeritics, USA)를 이용하여 측정하였으며, 제조한 매트릭스의 상변화를 관찰하기 위하여 다양한 온도에서 열처리하여 XRD(Model Rint 2700, Rigaku co., Tokyo, Japan)를 측정/분석하여 매트릭스의 상을 분석하였다. 수계 테이프 캐스팅 법으로 제조한 LiAlO₂ 매트릭스의 봉상입자 첨가량에 따른 강도 변화를 측정/비교하기 위하여 꺾임강도 시험기(Model 1127, Instron, USA)를 이용하여 3점 꺾임 강도 측정 실험을 실시하여 파괴하중을 구한 뒤 아래의 식에 따라 계산하였다.

$$\sigma = \frac{3PL}{2bd^2} \quad (3)$$

식 (3)에서 σ [g/mm²]는 3점 꺾임 강도, P[g]는 파괴하중, L[mm]은 span 거리, b[mm]는 시편의 폭, 그리고 d[mm]는 시편의 두께이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 슬러리 안정성

HSA-10과 LSA-50을 2:1로 혼합한 γ -LiAlO₂ 분말은 물과 혼합할 경우 실온의 공기 중에서 수화반응을 일으키며 3시간 이내에 굳었으며, 불밀링 중에도 수 시간 이내에 굳어 수계 공정이 불가능 하였다. 이에 비해 Table 1의 조성 15에서 제시한 최적 조성의 슬러리는 불밀링 시 1주일 이상 안정한 슬러리 상태가 유지되었다. 여러 가지

Table 3. Compositions of Rod-shaped Particle Reinforced LiAlO₂ Matrices

Material	Solid			Solvent		Binder/dispersant		Plasticizer		Defoamer	
	γ -LiAlO ₂			Al(OH) ₃	LiOH·H ₂ O	Water	NH ₄ OH	Ovalbumin	Glycerin	Triethylene glycol	Dehydran 1620
	HSA 10	Rod-Shaped	LSA 50								
	20.0	3.3	10.0	8.7	4.7	33.3	1.1	7.8	4	5.5	0.5
Content	17.8	6.7	8.9	8.7	4.7	33.3	1.1	7.8	5	5.5	0.5
(wt%)	14.8	9.5	7.4	8.3	4.4	37.4	1.1	7.4	4.2	5.3	0.5
	13.2	13.2	6.6	8.6	4.6	32.9	1.1	8.1	5.1	5.9	0.7

Fig. 2. Crystallization of α -LiAlO₂: (a) LiAlO₂ matrix (addition of rod-shaped γ -LiAlO₂ particles) using an aqueous tape-casting, (b) LiAlO₂ matrix using an aqueous tape-casting, and (c) LiAlO₂ matrix (addition of γ -LiAlO₂ fiber) using organic solvent (toluene).

조성의 슬러리 안정성을 비교한 결과, 수계 슬러리의 초기 응집반응을 억제하는 물질은 실험 전에 예측한 바와 같이 LiOH 이고, 슬러리에 장기 안정성을 부여하는 물질은 glycerine 으로 판명되었으며 두 가지 물질 모두 첨가하여야만 슬러리가 안정하게 유지 되었다. 특히, plasticizer의 한 종류인 glycerine은 green sheet에 유연성 및 tape으로써의 강도를 부여함과 동시에 수계 슬러리의 점도를 증가시킴으로써 슬러리 안정성을 증가시킨 것으로 판단되었다. 또한 green sheet의 건조시간 단축을 위해 binder로 사용한 단백질 ovalbumin은 수계 슬러리 내에서 초기에는 강한 응집현상을 보여 분산이 불가능해 보였으나, 불밀링 과정에서 2~3시간 안에 자연적으로 해교되어 슬러리의 점도를 낮추고 분산성을 크게 향상시키는 효과가 있었다. Plasticizer의 한 종류인 glycerine을 사용함으로써 green sheet에 유연성 및 tape으로써의 강도를 부여함과 동시에 수계 슬러리의 점도를 증가시킴으로써 안정성을 증가시킬 것으로 판단하였다.

3.2. 수계 γ -LiAlO₂ 매트릭스의 특성

테이프 캐스팅으로 성형한 green sheet를 650°C에서 열처리 하여 상을 분석해 보았다. LiAlO₂ 입자는 합성 공정에 따라 α - β - γ -LiAlO₂의 동질이형 중 조건 및 합성 온도에서 안정한 형태로 상을 형성하게 된다. 봉상입자를 첨가한 수계 LiAlO₂ 매트릭스와 수계 LiAlO₂ 매트릭스, 그리고 toluene을 용매로 사용한 비 수계 매트릭스의 XRD 분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 비수계 매트릭스의 경

Fig. 3. XRD patterns of aqueous LiAlO₂ matrices heat-treated at different temperatures.

Fig. 4. SEM micrographs of rod-shaped particle reinforced γ -LiAlO₂ matrices heat treated at 650°C for various dwelling times : (a) 12 h and (b) 24 h.

우 합성된 매트릭스가 순수한 γ -LiAlO₂로 합성된 것과 달리 수계 테이프 캐스팅 공정으로 제조한 매트릭스는 α -LiAlO₂와 γ -LiAlO₂가 동시에 합성되었다. α -LiAlO₂ 상의 합성 시점을 알아보기 위해 열처리 온도를 조절 하여 분석한 결과 450°C에서 α -LiAlO₂ 입자가 합성된다는 것을 알 수 있었다(Fig. 3). 이미 출판 된 바가 있는 연구 논문⁶⁾에 의하면, MCFC 작동환경에서 LiAlO₂ 입자의 동질이형 중 α -LiAlO₂ 입자의 안정성이 가장 우수한 것으로 밝혀지고 있으므로, γ -LiAlO₂ 입자의 α -LiAlO₂ 상으로의 전이는 매트릭스의 장기 안정성을 더욱 개선시키는 긍정적 효과가 될 것으로 판단된다.

3.3. 봉상 입자 강화 매트릭스의 상 및 미세구조 특성

봉상 γ -LiAlO₂ 입자를 첨가한 매트릭스의 경우 Fig. 4의 SEM 사진을 통해 확인할 수 있듯이 650°C에서 24시간

Fig. 5. SEM micrographs of 40% rod-shaped particle reinforced γ -LiAlO₂ matrices heat treated at 650°C for 24 h: (a) fracture surface, (b) top surface, and (c) bottom surface for matrix.

Fig. 6. Flexural strength vs rod-shaped particle content for the matrix.

열처리하는 동안 첨가한 봉상 γ -LiAlO₂ 입자 및 매트릭스 미세구조의 변화는 발견할 수 없었다. 매트릭스 내 봉상 입자가 테이프 캐스팅 시 배향성이 생기는 경우 균일한 강도 증진 효과를 얻을 수 없게 될 뿐만 아니라 실제 작동 중에 전지의 성능저하를 일으킬 수 있는데, 미세구조를 관찰한 결과 제조한 수계 매트릭스의 경우 Fig. 5와 같이 윗면과 아랫면의 차이가 거의 없고 봉상입자가 배향성을 가지지 않아 균일한 강도증진 효과를 기대할 수 있었다.

3.4. 봉상 입자 강화 매트릭스의 기공분포 및 기계적 강도

매트릭스는 green sheet를 650°C에서 하소하여 물성을 측정하고 그 두께가 얇아 매트릭스 강도 측정에 어려움이 있다. 비수계 매트릭스의 경우 2~3장을 가열 가압 적층하거나, bar형태의 펠렛을 제조하여 강도를 측정하는 방법⁷⁾이 있으나, 수계 매트릭스는 건조 시 경화되는 단백질 바인더의 특성 상 적층이 불가능하여 측정할 수 있는 강도

Fig. 7. Pore size distribution of rod-shaped particle added LiAlO₂ matrix synthesized by aqueous tape casting.

의 범위가 너무 낮다. 실제로 현재 보유 장비로 측정이 불가능하거나 오차가 너무 크기 때문에 각각의 매트릭스를 1000°C로 열처리 하여 강도를 측정 비교하였다. 일반적으로 테이프 캐스팅 공정을 거친 sheet는 열처리 시 휨 현상이 일어나기 때문에 매트릭스의 휨방지를 위해 알루미늄 판으로 위 아랫면을 눌러서 열처리하였다. Fig. 6에 나타난 것처럼 봉상입자의 함량이 높아질수록 매트릭스의 강도가 점점 증가하여 봉상입자 첨가에 의한 강화효과를 확인할 수 있었고 봉상을 40% 첨가한 매트릭스의 강도는 673 g/mm²로 기본 수계 매트릭스의 강도 160 g/mm²에 비해 약 4배의 강도 증진 효과를 확인할 수 있었다. 또한 봉상을 40% 첨가한 매트릭스는 0.2~0.4 μm의 기공분포와 (Fig. 7) 58%의 기공률을 가지어 MCFC 용 매트릭스로서 적합한 물성을 나타내었다.

4. 결 론

단백질을 이용한 수계 봉상입자 강화 테이프 캐스팅 법으로 MCFC 용 γ -LiAlO₂ 매트릭스를 제조한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 수계 테이프 캐스팅용 슬러리 제조 시 γ -LiAlO₂ 입자의 강한 응집현상은 LiOH·H₂O와 glycerine을 첨가함으로써 효과적으로 하여 장시간의 볼밀링 후에도 안정한 슬러리를 제조할 수 있었다.

2) 단백질을 분산제 및 결합제로 첨가하여 제조한 수계 γ -LiAlO₂ 슬러리를 0.8 mm의 blade 높이와 4 mm/s의 blade 이동 속도로 tape casting 함으로서 두께가 400~450 μ m이며 선수축률이 약 50% 정도인 green sheet를 제조할 수 있었다.

3) 수계 γ -LiAlO₂ 슬러리에 ovalbumin을 첨가한 슬러리를 테이프 캐스팅 할 경우 60~65°C의 온도에서 성형 테이프가 신속하게 경화하므로, 수계 공정의 문제점이었던 긴 건조 시간을 크게 단축할 수 있었다.

4) 수계 테이프 캐스팅 공정으로 제조한 매트릭스의 XRD 분석 결과 비수계 매트릭스에서는 관찰할 수 없었던 α -LiAlO₂ 상이 450°C에서부터 생성되어 γ -LiAlO₂ 상과 혼재하였으며, 이들 매트릭스는 MCFC 매트릭스에서 요구되는 기공 크기 (0.1~0.3 μ m)와 분포를 갖고 있음을 알 수 있었다.

5) γ -LiAlO₂ 매트릭스의 강도 증진 및 물성향상을 위한 봉상 γ -LiAlO₂ 입자 강화 매트릭스(최대강도) 성형용 수계 슬러리의 최적 조성은 전체 γ -LiAlO₂의 성분 중 40 wt% 봉상입자를 첨가한 조성이었다.

6) 수계 테이프 캐스팅 법으로 제조한 봉상입자 강화 매트릭스의 강도는 봉상입자의 함량이 커질수록 증가하였으며, 봉상 γ -LiAlO₂ 입자를 40% 첨가한 매트릭스의 강도(673 g/mm²)는 기본 수계 매트릭스(160 g/mm²)에 비해

약 4배의 강도 증진효과를 보였다. 또한 봉상입자를 40% 첨가한 매트릭스의 기공분포와 기공률은 각각 MCFC 매트릭스로서 적합한 0.1~0.4 μ m와 58% 정도였다.

Acknowledgment

이 논문은 2009년도 2단계 두뇌한국21사업에 의하여 지원되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. R.A. Ribeiro, G.G. Silva, and N.D.S. Mohallem, "The Influences of Heat Treatment on the Structural Properties of Lithium Aluminates," *J. Physics and Chemistry of Solids*, **62** 857-64 (2001).
2. A.J. Appleby and F.R. Foulkes, "Fuel Cell Handbook"; pp. 557-58, Van Nostrand Reinhold, New York, 1989.
3. J. Y. Cho, S. H. Hyun, and S. A. Hong, "Fabrication and Characterization of γ -LiAlO₂ Matrices Using an Aqueous Tape-Casting Process," *J. Am. Ceram. Soc.*, **84** [5] 937-40 (2001).
4. S.D. Kim, S.H. Hyun, T.H. Lim, and S.A. Hong, "Effective Fabrication Method of Rod-shaped γ -LiAlO₂ Particles for Molten Carbonate Fuel Cell Matrices," *J. Power Sources*, **137** 24-9 (2004).
5. S.H. Hyun, S.C. Cho, J.Y. Cho, D.H. Ko, and S.A. Hong, "Reinforcement of Molten Carbonate Fuel Cell Matrices by Adding Rod-shaped γ -LiAlO₂ Particles," *J. Materials Science*, **36** 441-50 (2001).
6. S.D. Kim, S.H. Hyun, M.Y. Shin, T.H. Lim, S.A. Hong, and H.C. Lim, "Phase and Microstructure Stabilities of LiAlO₂ in Molten Li/Na Carbonate for Molten Carbonate Fuel Cells," *J. Power Sources*, **143** 24-9 (2005).
7. J-J Lee, H-J Choi, S-H Hyun, and H-C Im, "Characteristics of Aluminum-reinforced γ -LiAlO₂ Matrices for Molten Carbonate Fuel Cells," *J. Power Sources*, **179** 504-10 (2008).