

MCFC격막제조용알루미늄산리튬의 고상합성과 습식불밀분쇄에 미치는 매질의 영향

리귀철, 로영학, 송창진

경애하는 최고령도자 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《과학기술부문에서는 새로운 원리에 기초한 에너지전환기술과 에너지저장기술에 대한 연구사업을 강화하여 나라의 전력공업을 첨단수준에 올려세우는데 적극 이바지하여야 합니다.》

MCFC(용융탄산염연료전지)는 화학에너지를 전기에너지로 전환시키는 발전장치로서 발전효율이 높고 환경보호에 유리하며 분산형발전체제를 구성할수 있는것으로 하여 큰 주목을 끌고있다.[1, 2]

MCFC의 주요부분품인 격막은 알루미늄산리튬분말을 리용하여 도포성형법으로 만드는데 그것의 특성은 합성한 알루미늄산리튬분말의 특성과 도포성형조건에 의존한다. 지난 시기 알루미늄산리튬분말의 합성과 그것을 리용한 격막제조에 대한 연구[1-4]가 심화되었지만 아직도 그것과 관련한 연구는 불충분하다.

우리는 MCFC용격막을 제조하기 위하여 알루미늄산리튬의 고상합성과 습식불밀분쇄 매질에 대한 연구를 하였다.

실 험 방 법

시약으로는 산화알루미늄(93.5%), 탄산리튬(99%), 에타놀(95%), 폴리비닐부티랄수지(부티랄화도 65%), 디부틸프탈라트(순), 초산부틸(순), 옥틸옥시드(HLB 15), 규소유를, 기구로는 불밀(《UB-31》), 프레스(《An-36》), 알루미늄나사기도가니, 실리트로(자체제작), 건조로(《DF-62》), 진공탈포기(자체제작), 도포성형기(《DP-150》), 열무게분석기(《TGA-50H》), X선회절분석기(《SmartLab》), 립도분석기(《Winner 2000》), 주사전자현미경(《JSM-6610A》)을 리용하였다.

알루미늄산리튬(LiAlO_2)분말은 고상법으로 합성하였다. 탄산리튬(Li_2CO_3)과 산화알루미늄(Al_2O_3)을 화학량론비로 섞고 불밀의 에타놀매질속에서 균일하게 혼합하였다. 혼합물을 건조시켜 프레스로 압착성형하고 소성하였다. 소성물을 약절구에서 분쇄한 후 다시 불밀로 미분쇄하여 알루미늄산리튬분말을 얻었다.

격막은 도포성형법으로 제조하였다. 미분쇄한 알루미늄산리튬분말을 폴리비닐부티랄수지, 디부틸프탈라트, 에타놀, 초산부틸, 옥틸옥시드와 혼합하고 5h동안 불밀분쇄하였다. 다음 여기에 규소유를 첨가하고 다시 12h동안 불밀분쇄하였다. 이렇게 얻어진 알루미늄산리튬우니장물을 진공탈포시키고 도포성형법으로 격막을 제조하였다.

격막제조에 리용한 성분들의 배합조성은 표와 같다.

표. 격막제조에 리용한 성분들의 배합조성(질량비)

알루미늄산리 티움분말	폴리비닐 부티랄수지	디부틸 프탈라트	에타놀	초산부틸	옥틸 옥시드	규소유
40	10.4	5.2	60	60	1.3	0.6

립도분석기와 주사전자현미경을 리용하여 알루미늄산리티움합성분말의 분쇄과정과 격막의 미세구조를 관찰하였다.

실험결과 및 고찰

1) 알루미늄산리티움의 고상합성

원료의 열무게분석 알루미늄산리티움의 합성온도를 확정하기 위한 원료의 열무게분석 결과는 그림 1과 같다.

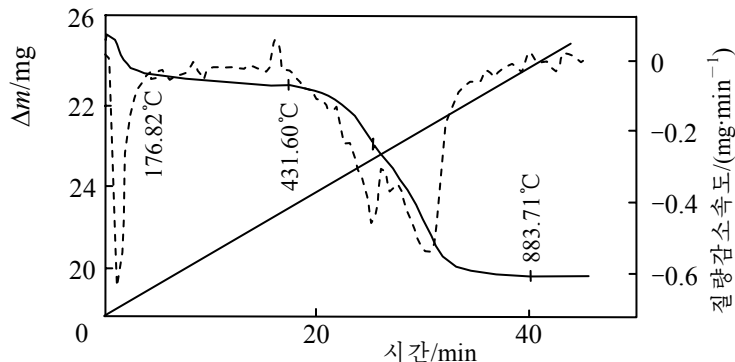


그림 1. 원료의 열무게분석곡선

그림 1에서 보는바와 같이 원료의 질량은 170°C이하와 400~880°C구간에서 뚜렷이 감소하였다. 170°C이하에서의 질량감소는 원료속에 포함된 수분증발에 의한것이다. 400~880°C 구간에서의 질량감소는 알루미늄산리티움분말의 합성과정에 생기는 CO₂의 방출에 의한것으로 볼수 있다. 880°C이상의 온도에서는 질량감소가 관찰되지 않았다. 이것은 이 온도에서 반응이 완결되었음을 보여준다. 열무게분석결과와 선행연구결과[1]에 기초하여 합리적인 합성조건은 승온속도 150°C/h, 소성온도 900°C라는것을 알수 있다.

알루미늄산리티움합성물의 X선회절분석 그림 2는 900°C에서 3h동안 합성한 시료(알루미늄산리티움분말)의 X선회절도형이다.

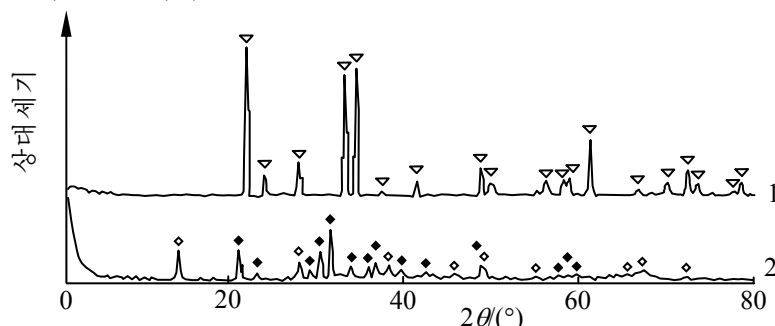


그림 2. 원료(2)와 900°C에서 합성한 시료(1)의 X선회절도형

▽ γ -LiAlO₂, ◇ Al₂O₃, ◆ Li₂CO₃

그림 2에서 보는바와 같이 900℃에서 합성한 시료는 γ -LiAlO₂만으로 되어있다는것을 알수 있다. 이것은 산화알루미늄과 탄산리튬이 전부 반응에 참가하여 γ -LiAlO₂로 전환되었다는것을 보여준다. 따라서 합리적인 합성온도는 900℃라는것을 알수 있다.

2) 알루미늄산리튬의 습식불밀분쇄와 격막제조에 미치는 매질의 영향

알루미늄산리튬의 습식불밀분쇄에 미치는 매질의 영향 합성한 알루미늄산리튬을 절구에서 거칠게 분쇄한 후 다시 미세하게 불밀분쇄하였다. ϕ 10mm인 알루미나볼알을 불밀체적의 2/3정도 넣고 80r/min의 속도로 불밀분쇄하면서 시간에 따르는 분쇄효과를 관찰하였다. 물과 에타놀매질속에서 분쇄시간에 따르는 알루미늄산리튬분말의 평균립자크기변화는 그림 3과 같다.

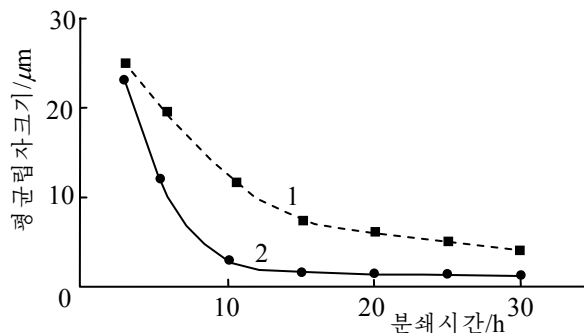


그림 3. 물과 에타놀매질속에서 분쇄시간에 따르는 알루미늄산리튬분말의 평균립자크기변화
1-물매질, 2-에타놀매질

그림 3에서 보는바와 같이 알루미늄산리튬의 분쇄효과는 물에서보다 에타놀매질속에서 더 좋다는것을 알수 있다. 10h동안 분쇄한 후 알루미늄산리튬분말의 평균립자크기는 에타놀매질속에서 2.5 μ m, 물매질속에서는 12 μ m였다.

또한 30h동안 분쇄한 알루미늄산리튬분말의 평균립자크기는 에타놀매질속에서 1.2 μ m, 물매질속에서 4 μ m였다. 물매질속에서 알루미늄산리튬분말의 분쇄효과가 작은것은 알루미늄산리튬분말이 수화되면서 니장물의 점도가 높아지는것으로 하여 불밀에서 볼알의 운동이 억제되기때문이다. 그러나 에타놀매질속에서는 알루미늄산리튬분말의 분산성이 좋은것으로 하여 니장물의 점도가 낮으므로 볼알의 운동에는 영향을 주지 않는다.

따라서 합리적인 분쇄조건은 에타놀매질속에서 10h라는것을 알수 있다.

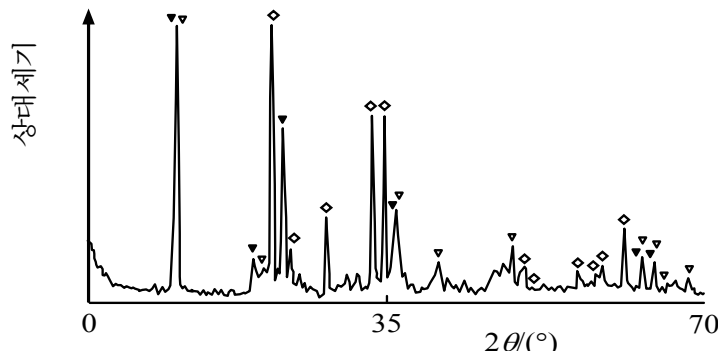


그림 4. 물매질속에서 불밀분쇄한 알루미늄산리튬분말의 X선회절도형

▼ LiAl₂(OH)₇·2H₂O, ▽ LiAl₂(OH)₇·xH₂O, ◇ γ -LiAlO₂

알루미늄산리튬분말의 변성과 격막제조에 미치는 습식불밀분쇄매질의 영향 물매질에서 분쇄한 알루미늄산리튬분말에 대한 X선회절분석결과는 그림 4와 같다.

그림 4에서 보는바와 같이 물매질속에서 분쇄한 알루미늄산리튬분말은 일부가 수화물상태($\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)로 전환되었으며 건조한 분말의 질량도 약 15~17% 정도 증가하였다. 이것은 분쇄과정에 알루미늄산리튬과 물과의 기계화학적반응이 일어나기 때문이다. 그러나 에타놀매질속에서 분쇄한 알루미늄산리튬분말에서는 이러한 현상이 나타나지 않았다. 다음 에타놀과 물매질속에서 분쇄한 알루미늄산리튬분말로 제조한 격막들의 SEM사진은 그림 5와 같다.

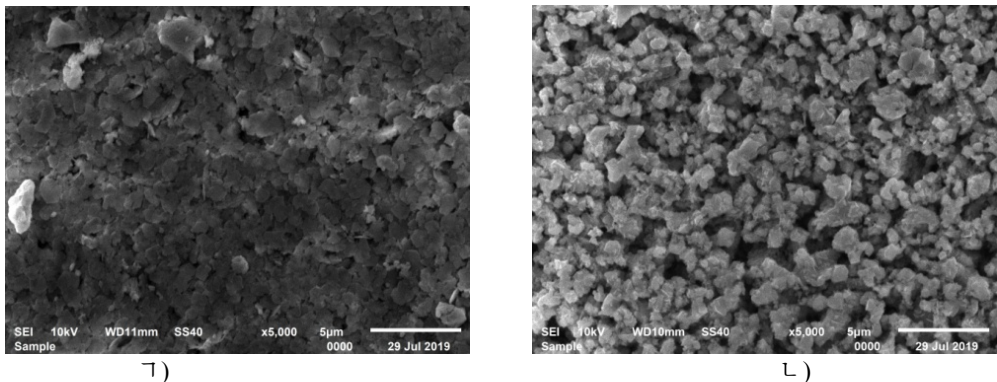


그림 5. 에타놀(Γ)과 물(L)매질속에서 분쇄한 알루미늄산리튬분말로 제조한 격막들의 SEM사진

그림 5에서 보는바와 같이 물매질속에서 분쇄한 알루미늄산리튬분말은 격막에서 응집되어 연속적인 큰 기공구조를 형성하며 에타놀매질의 경우는 알루미늄산리튬분말립자들이 치밀하게 충전되어 기공크기가 비교적 작은 독립기공구조를 형성한다. 물매질속에서 분쇄한 알루미늄산리튬분말립자들이 격막에서 응집되는것은 앞에서 본바와 같이 이 립자들이 일부 수화물로 전환되어 강한 친수성을 가지는 반면에 격막제조에 쓰이는 유기점결제는 소수성을 가지기때문이다.

따라서 MCFC용격막제조에 대한 기술적요구[2, 3]에 따르면 에타놀매질속에서 분쇄한 알루미늄산리튬분말로 격막을 제조하는것이 적합하다는것을 알수 있다.

맺 는 말

산화알루미늄과 탄산리튬을 화학량론비로 혼합하여 900℃에서 3h동안 소성하면 순도가 높은 감마형알루미늄산리튬분말을 얻을수 있다. 에타놀매질속에서 불밀분쇄한 알루미늄산리튬분말을 MCFC격막제조에 리용하여 치밀구조를 가진 격막을 얻었다.

참 고 문 헌

- [1] Jian Cheng et al.; Journal of Chemistry, Article ID 625893, 7, 2014.
- [2] P. J. Wang et al.; International Journal of Hydrogen Energy, 38, 6503, 2013.
- [3] 程健 等; 中国电机工程学报, 33, 148, 2013.
- [4] 程健 等; 中国电机工程学报, 32, 101, 2012.

Solid Phase Synthesis of Lithium Aluminate for Manufacture of MCFC Matrix and Effect of Medium on Wet Ball Milling

Ri Kwi Chol, Ro Yong Hak and Song Chang Jin

γ -LiAlO₂ with high purity was obtained by equivalently mixing alumina and lithium carbonate and calcining at 900°C for 3h. By using lithium aluminate ball milled in ethanol for manufacture of MCFC matrix, the compact structured matrix was produced.

Keywords: MCFC, matrix