

졸-겔법에 의한 알루미나 화이버의 γ -LiAlO₂ 코팅

현상훈 · 홍성안* · 김완식 · 신현철

연세대학교 세라믹공학과

*KIST 화공연구부

(1994년 5월 26일 접수)

γ -LiAlO₂ Coating on Alumina Fibers by the Sol-Gel Method

Sang-Hoon Hyun, Seong-Ahn Hong*, Wan-Shick Kim and Hyun-Chul Shin

Department of Ceramic Engineering, Yonsei University

*Division of Chemical Engineering, KIST

(Received May 26, 1994)

요 약

용융탄산염 연료전지(MCFC) 매트릭스 보강재로 사용되고 있는 상용 알루미나 화이버의 부식 저항성을 증진시키기 위하여 화이버 표면을 졸-겔법에 의하여 매트릭스 물질인 γ -LiAlO₂로 코팅하였다. 알루미늄 알콕사이드 1몰에 대해 착체 acetylacetone과 triethanolamine의 몰비가 0.125/0.75인 혼합착체를 사용하여 제조한 알루미늄 알콕사이드(ASB) 착체 졸에 LiNO₃ 용액을 첨가함으로써 안정성과 코팅성이 우수한 LiAlO₂ 조성의 착체 중합졸을 합성할 수 있었으며 이 졸의 건조 겔은 600°C에서 전량 γ -LiAlO₂ 결정상으로 전이되었다. 알루미나 장섬유 코팅에 적합한 졸의 점도는 30~40 cP인 반면에 단섬유 코팅시에는 12~20 cP임을 알 수 있었으며 코팅된 알루미나 화이버를 1200°C에서 열처리하였을 때 결함이 없고 치밀한 미세구조를 갖는 γ -LiAlO₂ 코팅층을 얻을 수 있었다.

ABSTRACT

The surface of commercial alumina fibers used for reinforcing the MCFC matrix has been coated with γ -LiAlO₂, being the same material as the matrix, by the sol-gel method in order to enhance the corrosion resistivity of alumina fibers. Stable LiAlO₂ complex polymeric sols for coating was synthesized by mixing aluminum alkoxide polymeric sols with LiNO₃ solution. It was found that the LiAlO₂ polymeric sol prepared by adding the mixed chelate of acetylacetone and triethanolamine (the mole ratio of AA/TEA=0.125/0.75) to the 1 mole of the aluminum alkoxide had the excellent stability and coating behavior. The crystalline structure of the dried gel from the γ -LiAlO₂ sol was completely transformed into the γ -LiAlO₂ at 600°C. The optimum viscosity of the sol for coating the alumina long fibers was 30~40 cP, while it was 12~20 cP in case of the short fiber coating. The γ -LiAlO₂ coated alumina fibers without defects were fully densified when heat-treated at 1200°C.

1. 서 론

용융탄산염 연료전지(MCFC)는 천연가스나 석탄가스와 같은 연료를 사용할 수 있고 고온의 작동조건으로 인하여 전기화학 반응속도가 빨라 백금등의 귀금속 촉매가 필요없을 뿐만 아니라 양질의 폐열을 이용한 열병합 발전으로 시스템의 효율을 증가시킬 수 있는 것과 같은 많은 장점을 갖고 있다¹⁾.

용융탄산염 연료전지의 단위전지 구성요소로는 양극,

음극 그리고 전해질 매트릭스가 있는데, 이 중에서 매트릭스는 전해질인 용융탄산염을 지지하고, 음극에서 생성된 CO₃²⁻이온이 양극으로 이동될 때의 통로 역할을 함과 동시에 양 전극을 전기적으로 절연시키기 위해 주로 용융탄산염에 부식 저항성이 뛰어난 γ -LiAlO₂를 사용하여 다공성을 가지도록 제조되고 있다²⁾. 용융탄산염 연료전지를 발전장치 규모로 대형화하기 위해서는 넓이 1 × 1m² 이상의 단위전지를 100개 이상의 규모로 적층(stack)하여야 하는데 이 때 매트릭스가 많은 stack의

하중을 견디며 파괴되지 않기 위해서는 매트릭스가 높은 강도를 가져야 한다. 또한 매트릭스에 함침되는 용융탄산염은 작동온도인 650°C에서는 액체상태로 존재하지만 전지의 열순환 과정에서 온도가 낮아지면 고체가 되기 때문에 전해질 상변이에 따른 부피변화와 cell 구성 요소들간의 서로 다른 열팽창 특성에 의해 매트릭스내에 균열이 발생되기 쉽다. 따라서 다공성 매트릭스의 성형시 매트릭스 크기 증가에 따른 결함 발생을 억제하고 적층에 의한 하중을 견딜수 있도록 강도를 증진시키기 위한 많은 연구가 이루어지고 있다. 일례로서 알루미늄나 화이버 강화 복합 매트릭스를 구성하는 방법³⁾은 작동온도에서 장시간 운전할 경우 전해질인 용융탄산염에 의해 알루미늄나 화이버가 부식되어 부피변화가 일어나 매트릭스에 균열이 발생하는 취약점을 갖고 있다. 이에 대한 해결책으로 매트릭스와 동일물질인 γ -LiAlO₂ 화이버를 사용하여 복합체를 제조하는 연구가 시도되고 있으나 현재 γ -LiAlO₂ 화이버가 매우 고가이어서 경제성이 문제시 될 뿐만 아니라 화이버 제조가 용이하지 않기 때문에 이를 대체할 수 있는 방안이 요구되고 있다. 반면에 기계적 물성이 우수한 상용 알루미늄나 화이버에 γ -LiAlO₂를 코팅할 경우 전해질에 대한 부식 저항성을 높일 수 있고 고가의 γ -LiAlO₂ 화이버보다 훨씬 저렴하게 매트릭스 강화용 화이버를 제조할 수 있을 것으로 기대된다.

일반적으로 많이 이용되는 화이버 코팅방법으로는 CVD 코팅⁴⁻⁶⁾, electroless plating⁷⁾, electrodeposition⁸⁾, polymer solution 코팅⁹⁾, colloidal technique에 의한 코팅¹⁰⁻¹²⁾, oxide barrier coating¹³⁾ 및 졸-겔 코팅법¹⁴⁻¹⁸⁾ 등이 있다. 이 중에서 다른 코팅방법에 비해 졸-겔법에 의한 코팅은 고온 공정이 아니기 때문에 코팅시 화이버에 손상을 일으키지 않으며, 출발물질을 다양하게 선정할 수 있고, 특별한 장치없이도 매우 간단하게 연속적으로 코팅할 수 있는 장점이 있다.

따라서 본 연구에서는 용융탄산염 연료전지(MCFC) 매트릭스 보강재로 사용되고 있는 상용 알루미늄나 화이버의 부식 저항성을 증진시키기 위한 연구로서, 졸-겔법에 의한 알루미늄나 화이버의 γ -LiAlO₂ 코팅에 적합한 LiAlO₂ 착체 중합 졸의 최적 합성 조건과 결합이 없고 균일하게 코팅된 복합 화이버를 제조하기 위한 최적 코팅 및 열처리 조건 등을 규명하였다.

2. 실험방법

2.1. 알루미늄 착체 중합 졸의 제조

졸-겔법에 의한 화이버 코팅에 적합한 LiAlO₂ 조성의

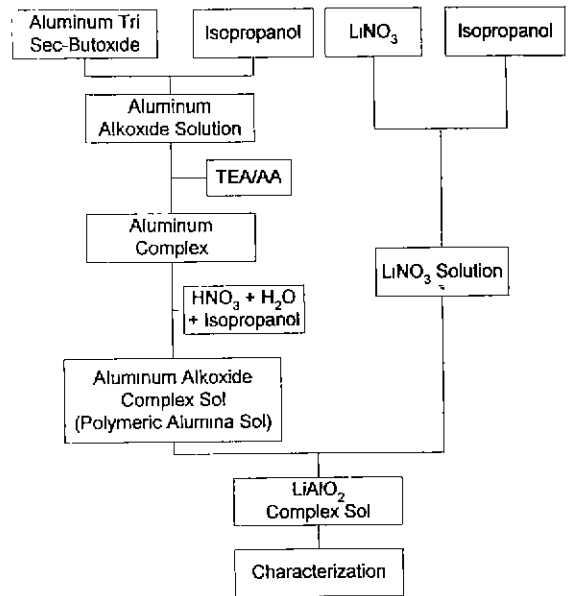


Fig. 1. Flow chart of preparation of LiAlO₂ complex sols.

착체 중합 졸(이하 LiAlO₂ 착체 졸로 명기)의 기본인 알루미늄 착체 중합 졸을 합성하기 위하여 알루미늄 공급원으로써 ASB(aluminum tri sec-butoxide Al(OC₄H₉)₃, Fluka, Switzerland)를 사용하였고 용매로는 isopropanol (C₄H₉OH, Junsei, Japan), 착체로는 TEA(triethanolamine, Hayashi, Japan)와 AA(acetylacetone, Junsei, Japan), 중합반응 촉매로 질산(HNO₃, Jakuri, Japan)을 사용하였다. 우선 알루미늄의 알콜 교환반응을 일으키기 위해 ASB와 isopropanol을 혼합한 후 1시간 동안 교반시켜 알루미늄의 butyl 기와 isopropanol의 propyl기를 치환시킨 후 가수분해 속도를 조절하기 위한 방법으로 착체 AA와 TEA를 적하시키면서 2시간 정도 교반하여 알루미늄 착체를 제조하였다. 최종적으로 알루미늄 착체에 증류수와 질산의 isopropanol 희석용액을 적하시킨다음 2시간 동안 부분가수분해시켜 알루미늄 착체 중합 졸을 합성하였으며 이들에 대한 공정도는 Fig. 1과 같다.

졸 제조시 ASB량에 비해 isopropanol과 질산의 첨가량을 줄이면 침전이 발생하기 때문에 본 실험에서는 ASB : isopropanol : HNO₃의 물비를 1 : 10 : 0.05로 고정하였으며 단지 AA/TEA와 H₂O의 물비에 따른 합성 졸의 특성변화를 규명하였다.

2.2. 코팅용 LiAlO₂ 착체 졸의 제조

LiNO₃를 ASB 용액과 같은 농도가 되도록 isopropanol에 용해시켜 제조한 LiNO₃ 용액에 같은 부피의 알루미늄 착체중합 졸을 착체에 따라 pH를 조절한 후 혼합하여 30분 정도 교반시켜 LiAlO₂ 착체 중합 졸을 제조하였으며(Fig. 1), 이 졸을 60°C의 건조기에서 일정량의 isopropanol을 증발시켜 농축한 후 코팅용 졸로 사용하였다. LiAlO₂ 착체 중합 졸의 안정성은 밀봉한 상태에서 상온 숙성시간 또는 60°C 건조기내에서의 농축에 따른 침전물의 형성여부나 겔화 정도로 평가되었다.

LiAlO₂ 건조 겔의 열처리 온도에 따른 결정상 및 상전이를 확인하기 위하여 X-ray Diffractometer(D-Max 3 X-ray Diffractometer, Rigaku, Japan)를 이용하여 X-선 회절분석을 행하였으며 열분해 및 상변화 특성을 규명하기 위해 10°C/min의 승온속도로 1000°C까지 DTA 및 TG(Netzsch STA 409 EP, Germany) 분석을 하였다. 또한 코팅에 적합한 최적 점도를 선정하기 위해 Brookfield viscometer(LVT, SC4-18/13R)로 졸의 부피감소와 shear rate에 대한 점도를 측정하였다.

2.3. 알루미늄나 화이버 코팅

강도 보강용 알루미늄나 화이버는 Mitsui Mining Material(Japan)사의 ALMAX 다결정 단섬유와 Saphikon(USA)사의 단결정 장섬유를 선정하였다. 단섬유의 경우 직경 8~10 μm, 길이 200 μm 정도였고 장섬유는 직경이 120 μm이었으며 모든 화이버는 코팅을 하기전에 아세톤과 질산 용액을 이용하여 화이버의 표면을 초음파 세척하였다.

Fig. 2는 단섬유 코팅에 사용한 장치를 보여주고 있는데 단섬유 코팅의 경우 침지인상(dipdrawing)법을 사용할 수 없기 때문에 화이버를 인상하는 대신 졸을 suction 하여 인상효과를 얻을 수 있도록 그림과 같은 장치를 사용하였다. 코팅은 여과장치에 여과지(Whatman No. 1)를 놓고 그 위에 섬유를 분산시켜 놓은 후 졸을 부어 진공으로 졸을 뽑아내는 방식에 의하였다. 코팅된 섬유는 상온에서 1일 동안 건조한 후 600°C에서 5시간 하소한 뒤 다시 상온에서 물과 혼합하여 초음파 진동을 통해 엉켜 있는 섬유를 분리한 다음 일정한 열처리 스케줄에 따라 소결하여 최종 화이버를 제조하였다. 장섬유 코팅 시에는 졸에 장섬유를 침지한 후 인상속도를 변화시켜 가며 코팅을 한 후 상온에서 건조하고 다시 코팅조작을 수차례 반복 실시하였으며 반복코팅하여 건조한 화이버는 하소과정을 거치지 않고 직접 소결을 행하였다.

화이버 코팅층에 대한 상분석은 코팅된 화이버를 미세하게 분쇄한 후 X-선 회절분석에 의하였으며, 코팅층의

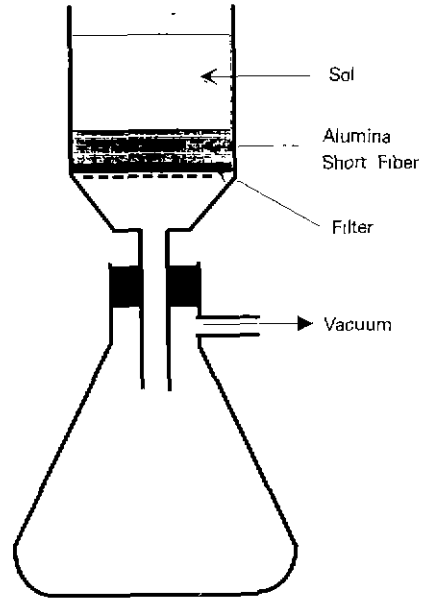


Fig. 2. Schematic apparatus of the short fiber coatings.

두께와 미세구조는 SEM(Scanning Electron Microscope, Hitachi, H600, Japan)으로 관찰되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. LiAlO₂ 착체 졸의 안정성

3.1.1. 단일 착체의 영향

졸-겔법에 의한 알루미늄나 화이버 코팅용 LiAlO₂ 조성의 착체 중합 졸의 합성에 있어서 첨가한 착체 AA 또는 TEA가 졸의 안정성에 미치는 영향이 규명되었으며 그 결과가 Table 1에 주어져 있다. 알루미늄 성분 공급원인 ASB 1몰에 대해 착체 AA를 0.5몰 이상 첨가하면 졸이 불안정하게 되어 침전물이 발생하는 반면에 0.4~0.5몰을 첨가하였을 때는 수십일 이상 경과하여도 투명한 상태를 유지하는 안정한 알루미늄 알콕사이드 착체 중합 졸(aluminum alkoxide complex polymeric sol)이 제조되었다. 이 졸은 LiNO₃의 isopropanol 용액과 혼합할 때 알루미늄나 졸의 pH를 LiNO₃ 용액의 pH인 3.5 정도에 근접한 3.5~5.0으로 조절하거나, LiNO₃ 용액의 pH를 알루미늄나 졸의 pH인 pH 10 정도로 조절한 후 혼합하여야만 침전이 발생하지 않는 안정한 LiAlO₂ 착체 졸을 얻을 수 있었다. 그러나 착체 AA를 첨가한 LiAlO₂ 졸은 화이버 코팅을 위한 농축중에 졸이 불안정하게 되어 약 1일 후 침상의 결정상이 석출되었다. 따라서 예비 코팅실험으로 화이버

Table 1. The Stability of the LiAlO_2 Complex Polymeric Sols with a Single Chelating Agent

Composition (mole ratio)						Stability		
ASB/ LiNO_3	IPA	HNO_3	AA	TEA	H_2O	Al_2O_3 Sol	LiAlO_2 Sol	
						Original Sol	Original Sol	Concentrated Sol
1/1	10	0.05	0.4	—	1	clear	clear	precipitate
			0.5	—	1	clear	clear	precipitate
			1.0	—	1	precipitate	precipitate	precipitate
			1.5	—	1	precipitate	precipitate	precipitate
			—	0.5	1	clear	clear	precipitate
			—	0.5	3	clear	clear	precipitate
			—	1.0	1	clear	clear	precipitate
			—	1.0	3	clear	clear	precipitate
			—	2.0	1	clear	clear	precipitate
			—	2.0	3	clear	clear	precipitate
			—	3.0	1	clear	clear	clear
			—	3.0	3	clear	clear	clear

코팅을 15시간 이내에 시도하였으나 코팅후 분석결과 코팅이 이루어지지 않았음을 알 수 있었다.

착체 TEA 를 첨가한 알루미늄 알콕사이드 착체 중합 졸의 경우 TEA/ASB 첨가량의 몰비가 0.5~3.0의 범위에서 투명한 졸이 제조되었으나 물의 첨가에 의한 가수분해시 미량의 침전물이 발생하였으며 이는 착체가 형성되지 않은 알콕사이드가 가수분해되어 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 로 침전되는 것으로 설명될 수 있다¹⁹⁾. 그러나 이 졸을 88 °C로 가열하면서 교반시킴으로써 침전물을 완전히 분산시킬 수 있었으나 이는 중합 졸이 아닌 입자 졸의 제조시 나타나는 현상이므로 전체적으로는 중합 졸이지만 소량의 입자 졸이 공존하고 있는 것으로 볼 수 있다. 이러한 방법으로 합성된 졸도 매우 안정하였으며 LiNO_3 용액과 pH 조절없이 혼합하여도 안정한 LiAlO_2 착체 졸을 얻을 수 있었고 농축중에도 침전물은 발생되지 않았으나 농축후 약 7일 정도 경과하면 완전히 침전이 일어나 졸이 파괴되었다. TEA만을 첨가한 졸 역시 졸이 불안정해지기 전인 7일 이내에 화이버 코팅 실험을 시도하였으나 장섬유에는 균일한 코팅이 이루어지지만 단섬유에는 코팅이 너무 두껍게 이루어져 코팅층이 불균일하게 되는 것을 관찰할 수 있어서 코팅용 졸로 부적합하였다.

따라서 단일 착체만을 첨가하였을 때에는 졸의 안정성이 화이버의 코팅에 적합한 LiAlO_2 졸을 제조할 수 없었으므로 이 두가지 착체를 일정비로 혼합하여 LiAlO_2 졸의 제조를 시도하였다.

3.1.2. 혼합 착체의 영향

단일 착체 AA 또는 TEA만을 첨가했을때 문제시되는 화이버 코팅용 LiAlO_2 착체 졸의 안정성과 코팅성을 증진시키기 위하여 Table 2에서와 같이 AA와 TEA를 일정비로 섞은 혼합착체의 첨가 영향이 규명되었다. 전체적으로 혼합착체를 사용함으로써 단일착체만을 사용했을 때 보다 졸의 안정성이 훨씬 좋아졌을 뿐만 아니라 코팅성 역시 향상되었다. 혼합착체를 첨가하여 제조한 알루미늄나 졸은 LiNO_3 용액과 혼합할 때에도 TEA 첨가 졸에서와 마찬가지로 pH 조절없이 혼합하여도 안정한 졸을 얻을 수 있었다.

Table 2에서 알 수 있는 바와 같이 거의 모든 졸이 상온에서 뿐만 아니라 농축후에도 매우 안정하였다. 그러나 TEA의 첨가량이 AA에 비해 많은 졸(AA/TEA 몰비=0.125/0.75)이 매우 안정하여 상온 및 농축후에도 밀봉상태에서 수십일 이상 경과해도 침전물이 형성되지 않았으며 코팅에도 가장 적합하였다. 그 이유는 AA보다는 TEA가 그 자체로도 점도가 높기때문에 농축후 코팅시에 화이버 표면에 대한 부착력이 더 강하기 때문이다. 반면에 0.3몰의 AA와 0.2몰의 TEA를 첨가한 졸은 농축중에 졸이 불안정하게 되는 현상을 관찰할 수 있었는데 이는 다른 조성에 비해 착체의 양이 적고 AA와 TEA가 졸의 안정성에 미치는 상대적 영향력의 차이에 기인한다고 할 수 있으나 정확한 이유는 아직 불분명하다. 유기물 착체는 졸의 제조와 화이버 코팅 단계까지는 매우 유용한 작용을 하지만 최종적으로는 열처리 과정에서 제거되어야 하기 때문에 유기물의 증발 및

Table 2. The Stability of the LiAlO₂ Complex Polymeric Sols with a Mixed Chelating Agent

Composition (mole ratio)						Stability		
ASB/LiNO ₃	IPA	HNO ₃	AA	TEA	H ₂ O	Al ₂ O ₃ Sol	LiAlO ₂ Sol	
						Original Sol	Original Sol	Concentrated Sol
1	10	0.05	0.5	0.5	1	clear	clear	clear
			0.5	0.5	3	clear	clear	clear
			0.4	0.1	1	clear	clear	clear
			0.3	0.2	1	clear	clear	precipitate
			0.2	0.3	1	clear	clear	clear
			0.2	0.5	1	clear	clear	clear
			0.125	0.75	1	clear	clear	clear
0.125	0.75	3	clear	clear	clear			

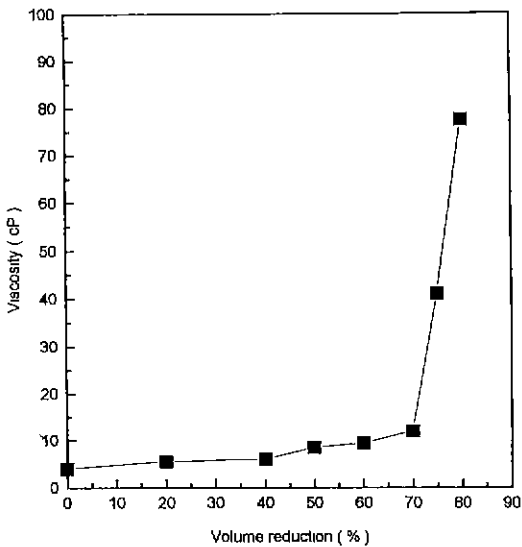


Fig. 3. The viscosity of LiAlO₂ sols after concentrating at 60°C.

산화에 의한 화이버 코팅층의 미세구조 특성 및 소결성을 증진시키시 위해서는 적은 양을 첨가하는 것이 바람직하다. 하지만 본 실험에서 제조한 졸은 착체의 양이 적을 경우보다는 많이 첨가하였을 때 더욱 안정하게 되므로 혼합착체의 양이 비교적 많기는 하지만 안정성과 코팅성이 가장 뛰어난 AA/TEA의 몰비가 0.125/0.75인 혼합착체로 제조한 졸을 본 실험의 코팅용 졸로 사용하였다.

3.1.3. LiAlO₂ 착체 졸의 유동 특성

LiAlO₂ 졸의 점도와 코팅성과의 관계를 규명하기 위하여 AA/TEA의 몰비가 0.125/0.75 그리고 ASB/H₂O 몰비가 1/1인 졸의 농축에 의한 부피감소에 따른 점도 변화를 측정하였으며 그 결과가 Fig. 3에 주어져 있다. 농축 과

정의 초기단계에서는 완만한 점도 증가를 나타내는데 이는 단순한 용매의 증발 때문이며, 부피가 30% 이하로 될때 점도가 급격하게 증가하는 것은 용매의 증발 뿐만 아니라 축합반응의 부산물로 생성된 물이나 알코올의 계속적인 증발로 인해 선형입자들이 일차원적으로 성장하거나, 구형의 cluster들간의 결합이 생성되어 겔화가 진행되기 때문이다.

혼합착체 AA/TEA=0.125/0.75로 제조한 졸을 일정부피로 농축한 후에 shear rate와 체적감소에 따른 점도 변화를 Fig. 4에서와 같이 측정하였다. 농축에 의한 부피감소가 20 vol.%와 50 vol.% 정도가 되도록 농축하였을 때에는 농도가 낮고 중합반응이 거의 일어나지 않았기 때문에 입자들간의 연결이 없으므로 shear rate에 따라 점도가 거의 변하지 않고 있어서 졸이 Newtonian 거동을 보여주고 있다. 졸을 더 농축하여 부피감소가 70 vol.% 이상되면 입자들간의 상호작용이 발생하여 중합반응이 일어나 입자들이 연결되고 농도도 높아지므로 점도가 상당히 증가하고 있음을 알 수 있다. 만약 졸내의 입자 형태가 구형이나 granular 형태라면 중합반응에 따른 입자의 연결형태는 망목구조가 될 뿐만 아니라 입자간의 결합이 약하기 때문에 shear rate가 커지면 구조가 느슨해져 점도가 낮아지게 되어 Newtonian 거동을 나타내지 못할 것으로 예측할 수 있다²⁰⁾. 그러나 Fig. 3에서 알 수 있듯이 shear rate에 따라 졸의 점도가 변화하지 않는 것은 졸의 부피가 감소하여 중합반응이 일어날 때 입자들이 선형으로 성장하여 shear rate가 높아지더라도 결합이 끊어지지 않고 풀려나가는 것으로 설명될 수 있으며 이러한 중합반응은 산 촉매하에서 중합반응이 고분자의 증간이 아니라 양 끝에서만 일어나기 때문이다²¹⁾.

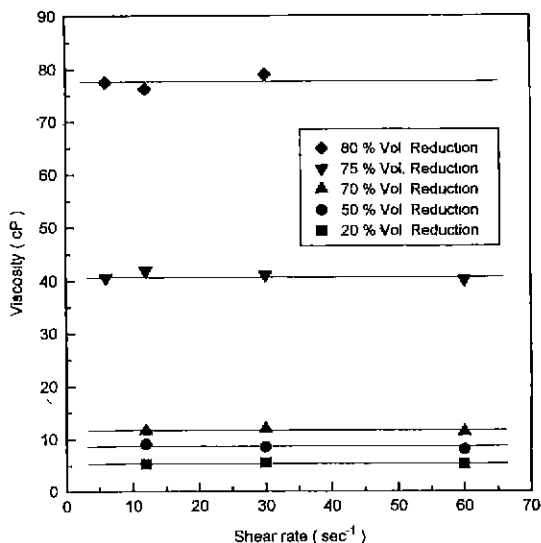


Fig. 4. Viscosity of LiAlO₂ sols as a function of shear rate.

3.2. LiAlO₂ 착체 겔

3.2.1. 열분석

코팅된 화이버의 정확한 열처리 조건을 결정하기 위하여 Fig. 5에서와 같이 혼합착체(AA/TEA 몰비=0.125/0.75)를 이용한 상온건조 겔에 대한 열분석(DTA/TG)을 실시하였다. Fig. 5에서 볼 때 80°C 부근에서 22% 정도의 상당한 질량감소를 수반한 강한 흡열 피크는 알콜의 증발에 의한 것이며 220°C 부근에서의 질량감소를 동반한 발열피크는 AA의 산화에 의한 것임을 알 수 있다. 역시 감량을 수반한 250°C 부근에서의 흡열피크는 동일 착체에 대한 알루미늄 겔과 LiAlO₂ 겔에 대한 열분석 결과에서 알 수 있듯이 LiAlO₂ 겔에서는 존재하지만 알루미늄 겔에서는 나타나지 않는 것으로 보아서 이 피크는 LiAlO₂ 졸 제조시에 첨가한 LiNO₃ 용액내의 NO₃ 성분의 분해 증발에 의한 것으로 설명될 수 있다. 온도가 높아짐에 따라 계속해서 질량은 감소하다가 350°C 부근에서 25% 정도의 급격한 질량감소와 강한 발열피크가 나타나는데 이는 다량 첨가한 TEA의 산화에 의한 것이며 다음의 550°C 정도에서의 약한 발열 피크는 다음의 Fig. 6에서도 알 수 있듯이 γ-LiAlO₂의 결정화에 의한 상전이 피크임을 확인할 수 있으나 이 온도에서 약간의 질량감소가 계속되고 있는 것은 겔 내부에 잔존하는 미량의 탄소가 산화하는데 기인된다고 볼 수 있다. 결국 AA/TEA 몰비가 0.125/0.75인 착체겔을 1000°C 정도까지 가열했을 때 거의 80% 정도의 상당한 질량감소가 일어

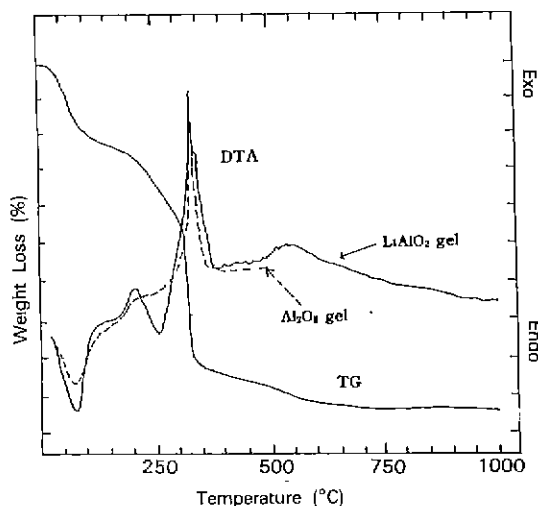


Fig. 5. DTA and TG curves of the LiAlO₂ and Al₂O₃ gels.

나고 있음을 알 수 있는데 이는 혼합착체의 첨가량이 많기 때문이다.

열처리에 따른 건조겔의 열분석 결과로부터 코팅된 화이버의 열처리시 균열을 방지하고 치밀한 미세구조를 얻기 위해서는 급격한 증발 및 산화반응이 일어나는 온도인 80~100°C, 200~250°C 그리고 300~350°C 범위에서의 열처리 조건이 매우 중요하다고 할 수 있다.

3.2.2. γ-LiAlO₂ 상전이

MCFC 매트릭스 재료로 적합한 γ-LiAlO₂상의 합성온도를 결정하기 위하여 혼합착체(AA/TEA 몰비=0.125/0.75)를 이용한 건조 겔을 100~600°C 범위에서 각각 2시간씩 열처리한 후 XRD로 상분석을 하였으며 그 결과가 Fig. 6에 주어져 있다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 550°C 에서부터 γ-LiAlO₂상이 생성되기 시작하여 600°C 정도에서는 결정화가 완전히 이루어져 불순물이 없는 순수한 γ-상만이 존재하고 있으며 이는 DTA 분석결과와도 좋은 일치를 보여주고 있다. 본 연구에서 졸-겔법에 의한 γ-LiAlO₂ 합성온도는 문헌상에 발표된 온도보다 약 200°C 정도 이상 낮은 온도임을 알 수 있다.^{22,23)}

3.3. 알루미늄 화이버 코팅

3.3.1. 장섬유 코팅

장섬유 코팅은 일반적으로 연속적인 코팅방법을 주로 사용하지만 본 실험에서는 코팅후 열처리까지를 단속적으로 실험하였다. 졸-겔 코팅법에서 코팅성과 코팅층의

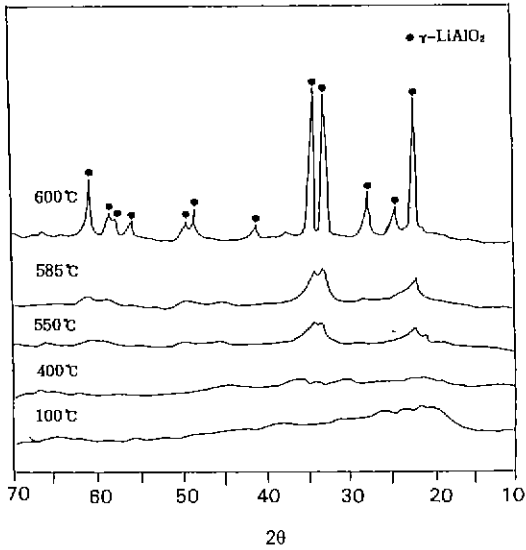


Fig. 6. XRD curves of the LiAlO₂ gels (AA/TEA=0.125/0.75) heat-treated at various temperatures.

두께에 중요한 역할을 하는 인자로는 코팅속도, 졸의 농도(점도)와 열처리 온도 등이 있다. 우선 화이버의 코팅에 가장 적합한 점도를 선정하기 위하여 각 조성의 졸을 일반적으로 흔히 사용하고 있는 졸의 농축온도인²⁴⁾ 60°C 에서 건조하였다. 졸의 점도를 변화시켜가며 코팅 하였을 때 졸의 점도에 따른 코팅성을 관찰하였으며 그 결과가 Table 3에 주어져 있다.

장섬유 코팅의 경우 점도가 30 cP 이하로 낮아지면

코팅이 이루어지기는 하지만 화이버 표면과 졸의 점착력이 낮기 때문에 열처리후 완전히 균열이 발생하여 코팅층이 박리되었다. 또한 점도를 40 cP 이상으로 높여 코팅할 경우에는 점도가 너무 높아 화이버표면에 매우 불균일하게 코팅층이 이루어져 건조 및 열처리에 균열이 발생하였으므로 다음에 설명한 바와 같이 졸의 점도는 30~40 cP 범위가 적합하다고 할 수 있다. DTA/TG 열분석 결과에 의하면 600°C 이하의 온도에서 유기물의 산화와 결정화가 이루어지기 때문에 100°C, 200°C, 300°C, 400°C 및 600°C 에서 각각 5시간씩 유지한 후(Fig. 9의 HS-A와 HS-B 스케줄 참조) 2°C/min의 승온속도로 1200°C 까지 하소 단계를 거치지 않고 직접 소결을 하였을 때 균열이 없는 코팅층이 형성되었다. 승온속도를 2°C/min 이상으로 할 경우에는 유기물의 산화속도가 빠르기 때문에 코팅층에 균열이 발생하였으며 2°C/min 이하의 속도로 소결할 경우에도 미세구조의 차이가 없었으므로 열처리에 가장 적합한 승온속도를 2°C/min 정도로 하였다. 또한 600°C 이하의 각 온도에서 유지시간을 갖지 않고 직접 열처리하였을 경우에는 승온속도를 1°C/min 하여도 유기물 산화에 의한 균열 발생을 방지할 수 없었다.

일례로 Fig. 7은 AA/TEA의 몰비가 최적으로 알려진 0.125/0.75의 몰비로 합성한 LiAlO₂ 농축 졸을 사용하여 0.1 m/sec의 인상속도로 코팅한 화이버를 1200°C 까지 열처리하였을 때 졸의 점도에 따른 표면 미세구조에 대한 SEM 관찰 결과를 보여주고 있다. Fig. 7(a)와 (b)는 각각 졸의 점도가 20 cP와 25 cP일 때 5번 반복코팅한 화이

Table 3. Viscosities and Coating Characteristics of Concentrated LiAlO₂ Sols

Composition (mole ratio)						Viscosity (cP)	Coating Characteristics	
ASB/LiNO ₃	IPA	HNO ₃	AA	TEA	H ₂ O		Long Fiber	Short Fiber
1/1	10	0.05	0.5	—	1	18	non-coating	non-coating
			—	0.5	1	20	crack	crack
			—	1	1	15	crack	crack
			0.5	0.5	1	7.5	non-coating	non-coating
			0.5	0.5	3	15	non-coating	good coating
			0.125	0.75	1	6.5	—	non-coating
			0.125	0.75	1	18	crack	good coating
			0.125	0.75	1	25	crack	crack
			0.125	0.75	1	33	good coating	—
			0.125	0.75	3	17	crack	good coating
			0.125	0.75	3	25	crack	crack
			0.125	0.75	3	34	good coating	—
0.125	0.75	3	50	crack	—			

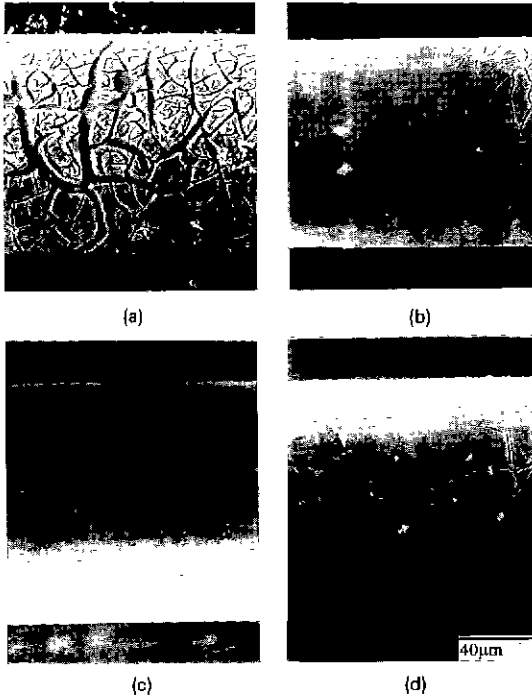


Fig. 7. SEM micrographs of γ -LiAlO₂ coated long fibers: (a) 5 times coated with LiAlO₂ sol with the viscosity of 18 cP, (b) 5 times-25 cP, (c) 5 times-33 cP, and 10 times-33 cP.

버의 사진인데 위에서 설명한 바와같이 정도차이는 있으나 모두 균열이 발생하고 있음을 알 수 있다. Fig. 7(c)는 33 cP의 점도를 가진 졸로 5번 반복코팅 하였을 때 균열이 없이 완전한 코팅이 이루어지고 있음을 보여주고 있다. 점도이외에 코팅특성에 영향을 미치는 인자로서 인장속도를 들 수 있는데 코팅속도가 0.1 m/sec 보다 낮으면 졸이 화이버에 정착되는 힘에 대하여 중력에 의해 졸이 내려가는 힘이 크기 때문에 코팅층이 매우 얇아지게 되며 다층으로 반복하여 코팅할 경우 균열이 발생하였다. 이는 겔화와 열처리 과정동안에 발생하는 각층간의 열 팽창률 차이에 기인한 응력을 견디지 못하기 때문인 것으로 설명할 수 있다. 코팅속도가 0.1 m/sec 이상으로 증가하면 화이버를 끌어올릴 때 두꺼운 졸층이 화이버에 부착되어 따라 올라오게 되므로 코팅층의 두께가 증가하게 되며 속도가 너무 빠를 경우 졸이 화이버에 균일하게 wetting되지 못하였다. Hay 등¹³⁾에 의하면 균일한 코팅을 하기 위해서는 0.1~0.5 m/sec 정도의 속도로 코팅을 해야 하는 것으로 보고되었는데 본 실험에서는 0.1 m/sec가 가장 적합하였다. Fig. 7(d)는 점도가 33 cP인

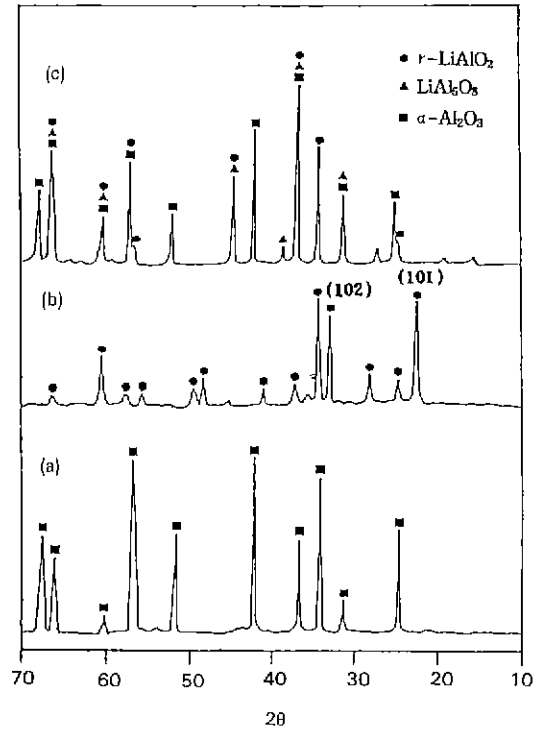


Fig. 8. XRD curves of (a) α -AL₂O₃ fiber, (b) γ -LiAlO₂ gel, and (c) α -AL₂O₃ fiber coated with the γ -LiAlO₂ sol.

졸로 10번 반복코팅한 표면사진이다. 졸의 점도는 적합하지만 코팅횟수가 늘어남에 따라 균열이 발생하고 있는데 이는 반복 코팅횟수가 증가함에 따라 코팅층의 두께가 두꺼워져 단일 코팅층간에 wetting 되는 정도가 다르게 되고 유기물의 산화에 의한 코팅층내의 응력 발생에 기인된다고 볼 수 있다.

따라서 결함이 없고 균일한 코팅층을 얻기 위해서는 점도 뿐만 아니라 코팅속도 및 반복코팅 횟수에 대한 최적화가 이루어져야만 하며 본 실험의 경우 졸의 점도는 30~40 cP이고, 코팅속도가 0.1 m/sec일 때 5번 반복코팅하는 것이 가장 적합하였으며 이때 코팅층의 두께는 약 7 μ m이었다.

3.3.2. 단섬유 코팅

소결 화이버의 코팅층에 형성된 상을 규명하기 위하여 코팅한 단섬유를 미세하게 분쇄한 뒤 XRD 분석을 실시하였으며 결과는 Fig. 8과 같다. 화이버가 알루미늄이기에 주된 상은 α -AL₂O₃인 반면에 코팅층의 물질인 γ -LiAlO₂ 이외에 과량의 알루미늄을 함유하고 있는 LiAl₃O₅의 피크가 나타난 것은 화이버인 알루미늄과 코팅층인

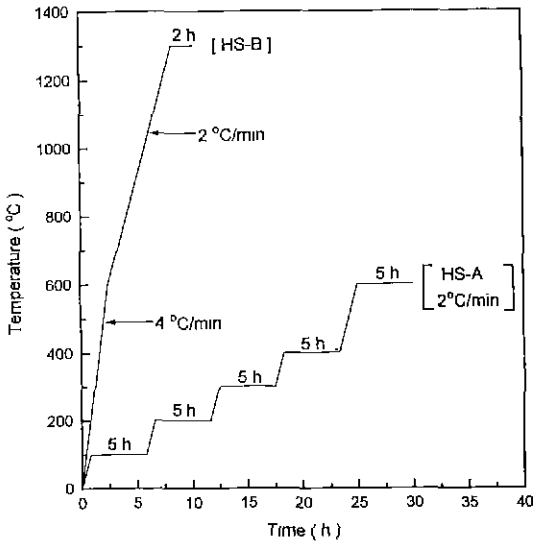


Fig. 9. Heating schedules for alumina fibers coated with γ -LiAlO₂.

LiAlO₂간의 계면에서 화학반응이 일어나 발생한 것임을 알 수 있다. 한편 코팅층인 γ -LiAlO₂ 피크 중에서 Fig. 6의 순수한 γ -LiAlO₂에 대한 XRD와 비교해 볼 때 (101)과 (102)면의 피크가 사라졌는데 이는 코팅층이 소결과정에서 표면확산(surface diffusion)에 의해 (101)과 (102)면에 수직인 방향으로 결정이 배열되어 배향성을 띤 코팅이 이루어졌기 때문이다. 이러한 표면확산은 높은 에너지를 가진 결정면에서 낮은 에너지를 가진 결정면으로 음이온과 양이온이 모두 이동함으로써 일어나는 것으로 알려져 있다²⁷⁾.

단점유 코팅의 경우 Table 3에서 알 수 있듯이 12 cP 이하의 점도에서는 졸의 점착성이 약하기 때문에 코팅층이 너무 얇아서 부분적인 코팅밖에 이루어지지 않거나 코팅이 전혀 이루어지지 않았으며 20 cP 이상의 점도에서는 너무 두껍게 코팅이 이루어져 코팅층이 불균일하여 균열이 발생하였다. 따라서 12~20 cP의 범위에서 코팅을 실시하는 것이 단점유 코팅에 최적이었다. 또한 농축시킨 졸을 상온에서 코팅한 후 건조하면 화이버 간에 졸의

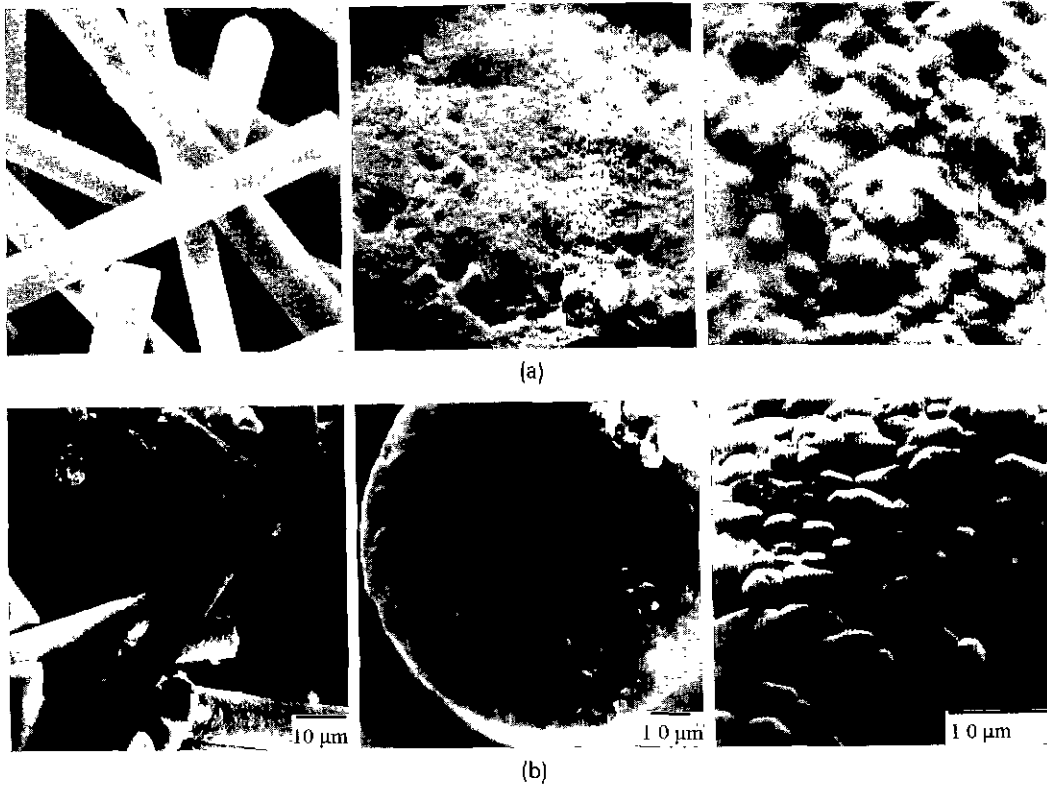


Fig. 10. SEM micrographs of fibers: (a) commercial alumina short fibers and (b) alumina fibers coated with γ -LiAlO₂ (1300°C).

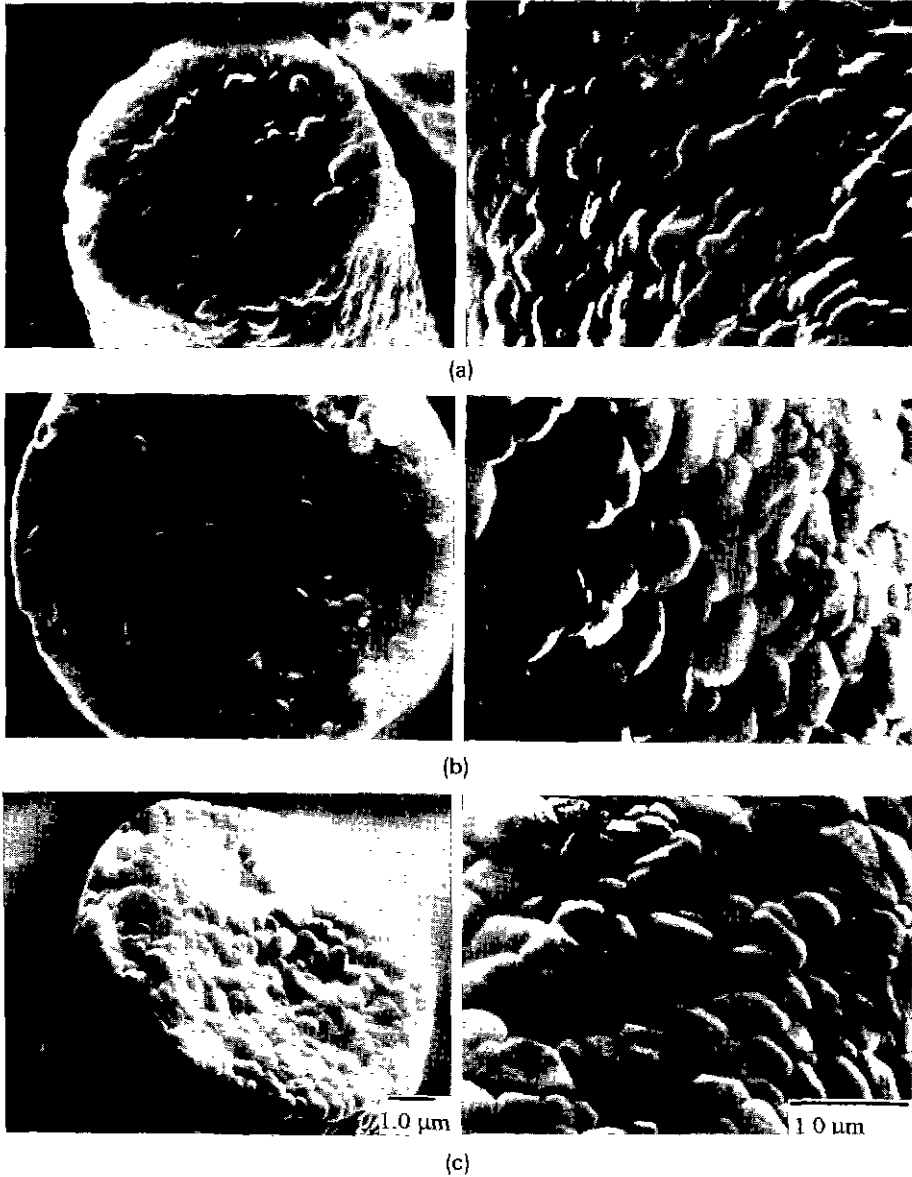


Fig. 11. SEM micrographs of γ -LiAlO₂ coated alumina fibers sintered at: (a) 1200°C, (b) 1300°C, and (c) 1350°C.

점착력에 의해 심한 응집이 일어나게되며 이렇게 가교(bridging)를 형성하고 있는 화이버를 직접 열처리할 경우 소결후에도 화이버들은 응집상태를 유지하였다. 직접소결시 응집된 화이버들을 분산시키기 위하여 물리적으로 분쇄할 경우 화이버 자체가 깨지거나 코팅층이 박리되어 심한 균열현상이 발생하여 부식방지 효과를 기대할 수 없을 뿐만 아니라 단섬유가 분산이 잘 안될 경우에는 테이프 캐스팅(tape casting)에 의한 매트릭스의

성형시에 상당한 공정상의 문제를 일으키기 때문에 아래와 같이 응집된 화이버들을 균일하게 분리시킬 수 있어야만 한다.

코팅 화이버의 열처리는 잠섬유의 경우와 동일한 조건인 Fig. 9의 HS-A의 스케줄에 의하였다. 즉, γ -LiAlO₂가 형성되는 온도인 600°C에서 5시간 동안 하소를 실시하였는데 이 경우 코팅층에 γ -LiAlO₂가 생성되면서 화이버 사이에 응집된 겔 사이의 입자간 결합력에 비해 코팅층과

화이버간에 보다 강한 화학결합이 존재하게 된다. 따라서 600°C에서 하소한 후, 코팅된 화이버들을 증류수와 혼합하여 상온에서 잠시 동안(10분 이내) 초음파 진동을 시키면 응집된 화이버들을 용이하게 분산시킬 수 있었다. 그러나 하소온도가 높아지면 겔간의 결합력도 강해지기 때문에 증류수와 혼합한 후 초음파 진동을 이용해도 화이버들이 분산되지 않았다. 분산된 화이버들을 Fig. 9의 HS-B와 같은 열처리 조건에 따라 소결을 실시하였는데 600°C까지는 이미 하소단계를 거쳤기 때문에 4°C/min의 속도로 빠르게 승온하여도 균열이 발생하지 않았으며 1350°C까지는 다시 2°C/min의 속도로 승온하여 균일하게 코팅된 화이버를 제조하였다.

Fig. 10은 상용 알루미늄 단섬유와 코팅한 후 열처리한 화이버들의 외관, 파단면 및 표면에 대한 SEM 사진들이다. Fig. 10(a)에서 알루미늄 화이버의 단면은 상당히 거친 표면을 보여주고 있고 미세구조 또한 입계가 선명하지 않고 균일하지 못한 형태를 띠고 있음을 알 수 있다. 반면에 Fig. 10(b)에서 알 수 있는 바와 같이 코팅한 화이버의 경우 코팅층의 외관이 알루미늄 화이버에서와 같이 덩어리들이 없이 매끄럽고 균일할 뿐만 아니라 1300°C에서 열처리했을 때 0.65 μ m 정도의 입자 크기로 균일하게 소결되어 치밀한 미세구조를 보여주고 있다. Fig. 11은 소결온도에 따른 화이버 코팅층의 미세구조 변화를 보여주고 있는데 1200°C에서도 소결이 충분히 이루어져 치밀한 구조를 갖고 있으며 소결온도가 1350°C로 증가함에 따라 코팅층의 입자가 0.55 μ m 정도에서 0.75 μ m까지 성장하고 있음을 알 수 있다.

이상과 같이 본 연구에서 개발한 γ -LiAlO₂로 코팅한 상용 알루미늄 화이버가 효율적인 MCFC의 매트릭스 보강제로 사용되기 위해서는 용융탄산염에 대한 부식 저항성 실험이 계속되어야 할 것이며 이에 대한 연구가 현재 진행중에 있다.

4. 결 론

알루미늄 알콕사이드와 착체로서 acetylacetone/triethanolamine의 몰비가 0.125/0.25인 혼합착체를 이용하여 합성한 안정하고 투명한 알루미늄 착체 중합졸에 LiNO₃ 용액을 혼합함으로써 코팅에 적합한 LiAlO₂ 조성의 착체 중합졸을 제조할 수 있었다. LiAlO₂ 조성의 착체 중합졸의 건조겔은 600°C에서 전량 γ -LiAlO₂ 결정상으로 전이되었으며 알루미늄 장섬유 코팅에 적합한 졸의 점도는 30~40 cP인 반면에 단섬유 코팅시에는 12~20 cP이었다. 코팅된 알루미늄 장섬유 또는 단섬유를 특정 승온

스케줄에 따라 600°C까지 하소한 후 1200°C에서 최종 소결하였을 때 결합이 없고 균일하게 γ -LiAlO₂로 코팅된 알루미늄 화이버를 얻을 수 있었다. 특히 단섬유 코팅의 경우 600°C까지 하소한 후 상온에서 증류수와 혼합하여 초음파 진동을 시킴으로서 전조시 응집된 화이버들을 분산시킬 수 있었으며 분리된 화이버들을 소결하였을 때 입경이 0.55 μ m 정도이며 치밀한 미세구조를 갖는 γ -LiAlO₂ 코팅층이 형성됨을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 1993년도 한국전력공사 기술연구원의 선도기술개발(G7 : KRC-선도 II)사업의 일환으로 수행되었으며 이에 감사의 뜻을 표합니다.

REFERENCES

1. A.J. Appleby and F.R. Foulkes(Ed.), "Fuel Cell Handbook," Van Nostrand Reinhold, New York (1989).
2. J.R. Selman, D.A. Shores, H.C. Maru, and I. Uchida, "Molten Carbonate Fuel Cell Technology," 121-136 (1990).
3. H. Ozu et al., "Electrolyte Tile for MCFC," Japanese Pat. 60,241,656 (1985).
4. W.J. Lackey and John A. Hanigofsky, "Continuous Fiber Coating System," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 12(7-8), 1048-1063 (1991).
5. D.C. Cranmer, "A Perspective on Fiber Coating Technology," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 11(7-8), 1121-1124 (1990).
6. H.W. Carpenter and J.W. Bohlen, "Fiber Coating for Ceramic Matrix Composites," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 12(1-2), 238-256 (1991).
7. J. McDermott, "Electroless Plating and Coating of Metals," Noyes Data Corp., 303, (1972).
8. S.W. Freiman, T.W. Coyle, E.R. Fuller, Jr. P.L. Swanson, D.C. Cranmer, and W. Haller, "Mechanical Property Enhancement in Ceramic Matrix Composites," Tech. Rept. No. NBSIR 88-3798, Apr. (1988).
9. H. Katzman, "Pyrolyzed Pitch Coatings for Carbon Fiber." U.S. Pat. No. 4,376,804, Mar., (1983).
10. S.G. Malghan, D.B. Minor, P.S. Wang, and C.P. Osters-tag, "Coating of Fibers by Colloidal Techniques in Ceramic Composites," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 11(9-10), 1674-1684 (1990).
11. S.G. Malghan et al., "Colloidal Processing Method for Coating Ceramic Reinforcing Agents," U.S. Pat. No. 5,039,550, Aug. 13, (1991).
12. C.P. Osters-tag and S.G. Malghan, "Stress Relaxation

- in Sintering of Fiber-Reinforced Composites Through Fiber Coating," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **10**(7-8), 730-734 (1989).
13. M.L. Millard et al., "Method for Applying an Oxide Barrier Coating to a Reinforcing Fiber," U.S. Pat. No. 5,024,859, Jun. 18, (1991).
 14. J.J. Lannutti and D.E. Clark, "Sol-Gel Derived Coatings on SiC and Silicate Fibers," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **5**(7-8), 574-582 (1984)
 15. R.S. Hay and E.E. Hermes, "Sol-Gel Derived Coatings on SiC and Silicate Fibers," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **5**(7-8), 574-582 (1984).
 16. R.S. Hay, "Sol-Gel Coating of Fiber Tows," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **12**(7-8), 1064-1074 (1991).
 17. D.A. Hazlebeck, I.Y. Glatter, and H.H. Streckert, "Novel Sol-Gel Coating Techniques for Ceramic Tows: In-Situ Curing vs Reaction Bonding," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **12**(7-8), 1075-1085 (1991).
 18. J.D. Mackenzie and D.R. Ulrich, "Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics," John Wiley & Sons, 981-993 (1988).
 19. B.E. Yoldas, "Alumina Sol Preparation from Alkoxides," *J. Am. Cera. Bull.*, 289-290 (1976).
 20. T. Make and S. Sakka, "Preparation of Alumina Fibers by Sol-Gel Method," *J. Non-Cryst. Solids*, **100**, 303-308 (1988).
 21. J. Livage, M. Henry and C. Sanchez, "Sol-Gel Chemistry of Transition Metal Oxides," *Progress in Solid State Chemistry*, **18**, 295-342 (1988).
 22. O. Renoult, J.P. Boilot, and M. Boncoeur, "Alkoxide-Hydroxide Route for the Preparation of γ -LiAlO₂-Based Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(1), 249-253 (1994).
 23. S.I. Hirano, T. Hayashi, and T. Kogeyama, "Synthesis of LiAlO₂ Powder by Hydrolysis of Metal Alkoxides," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**(3), 171-174 (1987).
 24. M.W. Cloby, A. Osaka and J.K. Mackenzie, "Effects of Temperature on Formation of Silica Gel," *J. Non-Cryst. Solids*, **82**, 37-41 (1986).
 25. M.F. Carolan and J.N. Michaels, "Morphology of Electrochemical Vapor Deposited Yttria-Stabilized Zirconia Thin Films," *Solid State Ionics* **37**, 197-202 (1990).