

졸-겔 법에 의한 γ -LiAlO₂ 화이버의 제조 및 특성

현상훈 · 홍성안* · 신현철

연세대학교 세라믹공학과

*KIST 화공연구부

(1994년 10월 29일 접수)

Preparation and Characteristics of γ -LiAlO₂ Fibers by the Sol-Gel Method

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

Department of Ceramic Engineering, Yonsei University

*Division of Chemical Engineering, KIST

(Received October 29, 1994)

요 약

화이버 강화에 의한 용융탄산염 연료전지(MCFC) 매트릭스의 강도 증진용 γ -LiAlO₂ 화이버가 졸-겔법으로 제조되었다. Aluminum tri-sec-butoxide 1몰에 착체 acetylaceton과 triethanolamine의 몰비가 0.25/0.3인 혼합착체 0.55몰을 첨가하여 제조한 알루미늄 알콕사이드 착체중합졸과 LiNO₃ 용액을 혼합함으로써 안정성과 방사특성이 우수한 LiAlO₂ 조성의 착체 중합졸을 합성할 수 있었으며, 졸의 점도가 30 poise 이상에서 화이버 방사가 가능하였다. 방사한 화이버를 상온 건조한 다음 특정 승온스케줄에 따라 1200°C 까지 열처리 하였을 때 결함이 없고 평균 인장강도가 350 MPa 정도인 유연한 γ -LiAlO₂ 화이버를 얻을 수 있었다.

ABSTRACT

γ -LiAlO₂ fibers for fiber reinforced molten carbonate fuel cell (MCFC) matrix have been produced from LiAlO₂ complex polymeric sols using the sol-gel process. The stable and spinnable LiAlO₂ sols could be synthesized by mixing LiNO₃ alcohol solutions in aluminum complex polymeric sols prepared through the condensation-polymerization reaction of 1 mole of aluminum (tri-sec-butoxide) with 0.55 mole of mixed chelates (mole ratio of acetylaceton/triethanolamine = 0.25/0.3). It was found that the viscosity range for fiber-spinning should be higher than 30 poise. The defect-free flexible γ -LiAlO₂ fibers with the average tensile strength of 350 MPa could be obtained when the spinned fibers were heat-treated to 1200°C on the specified heating schedule after dried at room temperature.

Key words: γ -LiAlO₂ fibers, Complex polymeric sols, MCFC, Sol-gel method

1. 서 론

차세대 발전장치로 기대되는 용융탄산염형 연료전지(MCFC)는 단위 전지의 3요소중 매트릭스 강도가 높아야만 넓은 면적의 단위전지를 다층으로 적층하여 발전 장치 규모로 대형화될 수 있기 때문에 대면적의 매트릭스를 성형할 때 발생하기 쉬운 결함을 제거함과 동시에 강도를 증진시키기 위한 많은 연구가 이루어지고 있다. 매트릭스 성형시 알루미늄나 단섬유를 첨가하여 복합체 매트릭스를 제조하면 강도증진에 어느 정도 효과가 있는

것으로 알려져 있으나¹⁾ 알루미늄이나 연료전지 작동온도인 650°C에서 장시간 운전하게 되면 전해질인 용융탄산염에 부식되어 매트릭스에 결함을 발생시키는 요인으로 작용하게 된다. 따라서 용융탄산염에 의한 부식 문제를 최소화하기 위하여 매트릭스와 동일 물질인 γ -LiAlO₂ 화이버를 매트릭스 보강재로 사용하려는 시도가 활발히 진행되고 있으나^{2,3)} 상용 γ -LiAlO₂ 화이버의 제조 방법이나 물성 등에 대한 자료가 전혀 공개되어 있지 않을 뿐만 아니라 매우 고가이어서 앞으로 MCFC 매트릭스의 국산화를 위해서는 γ -LiAlO₂ 화이버 제조기술 개발에

대한 연구가 선행되어져야 할 것이다.

일반적으로 세라믹 화이버의 제조방법에는 용융방사(melt-spinning)법⁴⁾, 슬러리법⁵⁾ 및 졸-겔법 등이 있으나 이 중 졸-겔법은 상온의 졸로부터 화이버 형태의 겔을 방사-건조-소결하여 화이버를 제조할 수 있는 방법으로서 SiO₂ 화이버⁶⁾, Al₂O₃ 화이버⁶⁾, mullite 화이버⁷⁾, glass 화이버⁸⁾, TiO₂ 화이버⁹⁾, ZrO₂ 화이버⁶⁾ 등 많은 세라믹 화이버들이 졸-겔법으로 제조되고 있다. 또한 용융 방사법에 비해 저온 공정이며, 졸을 농축하여 점도를 제어하므로 용융상태에서의 점도 조절을 위하여 실리카같은 첨가제를 첨가할 필요가 없기 때문에 화이버의 조성 조절이 용이하여 용융 방사법으로 제조할 수 없는 순수한 산화물 화이버 제조가 가능하다는 장점 등을 갖고 있다⁶⁾. 그러나 출발물질로 aluminum tri-sec-butoxide와 같이 가수분해 속도와 축중합 속도가 빠른 알콕사이드를 사용할 경우 화이버방사에 적합한 중합졸을 제조하기가 어렵기 때문에 착체(chelating agent)를 첨가하여 제조한 착체 중합졸을 사용하고 있다^{8,10)}. 그러나 아직까지 졸-겔법으로 γ -LiAlO₂ 화이버제조를 시도한 바가 없을 뿐더러 LiAlO₂ 조성의 졸을 합성할 수 있는 방법으로서는 화이버방사나 경제적인 면에서 매우 부적합한 double-al-koxide 법¹¹⁾이 알려져 있을 뿐이다

본 연구에서는 Li-Al 알콕사이드 착체 중합졸을 이용한 졸-겔법으로 용융탄산염 연료전지(MCFC) 매트릭스 보강용 γ -LiAlO₂ 화이버 제조공정을 개발하기 위하여 착체 중합졸의 제조, 졸의 안정성 및 방사성에 대한 착체의 영향과 건조 및 열처리에 따른 방사 화이버의 미세구조 변화와 소결성 및 인장강도 등을 규명하였다.

2. 실험 장치 및 방법

2.1. LiAlO₂ 착체 중합졸의 제조

γ -LiAlO₂ 화이버 제조용 LiAlO₂ 조성의 착체 중합졸은 본 논문의 전편¹²⁾에서와 동일한 방법으로 제조되었으며 그중 착체 acetylacetone(AA)과 triethanolamine(TEA)의 양만을 변화시켰다. 즉 aluminum tri-sec-butoxide(ASB)를 i-PrOH에 녹인 후 착체 AA와 TEA를 첨가하여 착체반응을 완결시킨 다음 증류수와 질산을 소량씩 첨가하여 제조한 알루미늄 알콕사이드 착체 중합졸과 Li 공급원으로 LiNO₃를 i-PrOH에 용해시킨 용액을 혼합하여

LiAlO₂ 화학양론적 조성이 되는 최종 착체중합졸(이하 편의상 LiAlO₂ 착체중합졸 또는 LiAlO₂ 졸로 명기)을 합성하였다. LiAlO₂ 졸의 기본인 알루미늄 알콕사이드 착체 중합졸 제조를 위한 조성 범위가 Table 1에 주어져 있다.

LiAlO₂ 졸의 안정성은 밀봉 상태의 상온 숙성시간 및 60°C 건조기 내에서의 농축 시간에 따른 침전물의 형성여부와 겔화 정도로 판별되었다. 합성졸의 유동특성 및 점도와 방사성과의 관계를 규명하기 위하여 방치시간, 졸의 부피수축률 그리고 shear rate에 따른 점도 변화를 Brookfield LVT B(Brookfield Laboratories Inc., U.S.A.)형 점도계로 측정하였으며, 농축졸의 방사특성은 유리봉을 이용한 hand-drawing 법에 의하여 평가되었다. 또한 부피수축률에 따른 졸의 입자크기 변화와 크기분포를 laser light scattering(Melvorn, Autosizer IIc) 법으로 측정하였다

2.2. 화이버 제조

LiAlO₂ 착체졸을 60°C의 건조기내에서 일정시간 동안 농축하여 방사성을 얻은 후 Fig. 1과 같은 화이버 방사장치에서 대략 150 μ m의 노즐구멍을 통하여 3~7 Kg/cm²의 압력으로 화이버를 방사하거나 유리봉을 이용하여 손으로 drawing 하였다.

최종 γ -LiAlO₂ 화이버를 제조하기 위하여 일단 방사한 화이버를 상온 및 데시케이터에서 대략 1일간 건조시킨 후 1200°C 까지 소결하였다. 열처리 시 알칼용매, 수분, 착체 및 NO_x 등의 증발 산화에 의한 균열 발생이나 발포에 의한 임성한 미세구조 생성을 방지하기 위하여 DTA/TG(Netzsch STA 409 EP, Germany) 분석결과를 토대로 다양한 열처리 스케줄에 따른 화이버의 미세구조 변화와 소결성 등을 SEM(Scanning Electron Microscope, Hitachi, H600, Japan)으로 관찰하였다. 화이버의 인장강도는 ASTM D 3379-75(1992)의 monofilament method에 따라 Instron Universal Tester(Instron Corp., U.S.A.)를 사용하여 25 mm의 gauge length와 5 mm/mm의 crosshead speed 조건으로 측정되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. LiAlO₂ 착체졸의 안정성 및 방사성

Table 1. Composition Range of Aluminum Complex Sols.

Material	ASB	i-PrOH	H ₂ O	HNO ₃	AA	TEA
Composition (mole ratio)	1	10	1~3	0.05	0.0~1.5	0.0~2.0

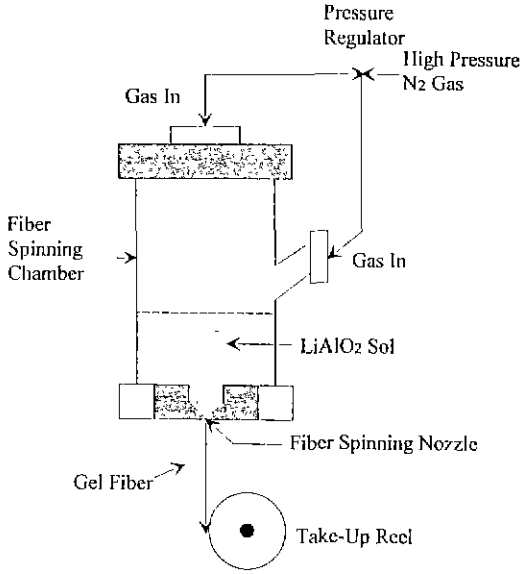


Fig. 1. Schematic diagram of the fiber spinning apparatus.

3.1.1. 단일 착체의 영향

γ -LiAlO₂ 화이버 제조용 착체 중합졸의 제조시 단일

착체만을 첨가한 졸의 안정성은 본 논문의 전편¹²⁾에서 언급한 바와 같으며 그 중 착체 AA를 첨가한 LiAlO₂ 졸을 이용하여 농축중 졸이 파괴되기 1시간 정도 전에 화이버 방사를 시도하였으나 화이버가 너무 빨리 건조될 뿐만 아니라 건조 화이버가 매우 취약한 성질을 갖고 있었기 때문에 방사용 졸로서는 적합치 않음을 알 수 있었다. 반면에 착체 TEA 만을 첨가한 졸은 화이버 방사 후 탄성적으로 수축하여 초기 화이버 모양을 유지하지 못하는 단점을 갖고 있었으며 졸을 더 농축시켜 점도를 높여도 이 현상을 방지할 수 없었다. 또한 건조 속도가 매우 느린점 등을 감안할 때 TEA 만을 첨가한 착체졸도 화이버제조에 적합하지 않은 것으로 평가되었다.

결국 착체 AA 만을 첨가한 LiAlO₂ 착체졸은 화이버 방사시 탄성적 수축은 일어나지 않지만 착체졸이 불안정하고 방사 후 화이버의 건조 속도가 너무 빠른 단점을 갖고 있는 반면에 TEA 만을 첨가한 경우에는 졸의 안정성은 매우 좋았으나 탄성적 수축이 일어나고 건조속도가 매우 느린 단점을 갖고 있음을 알 수 있었다. 따라서 단일 착체만을 첨가하였을 때에는 화이버 제조에 적합한 졸의 안정성과 방사특성을 동시에 얻을 수 없었기 때문에 다음 절에서와 같이 혼합착체의 사용을 시도하였다.

Table 2. Stability and Spinnability of Complex Sols with a Mixed Chelating Agent.

Mixed chelating agent			Stability			LiAlO ₂ sol spinnability
AA (mole)	TEA (mole)	Total (mole)	Al ₂ O ₃ sol	LiAlO ₂ sol	Concentrated LiAlO ₂	
0.4	0.1	0.5	G	G	G	G
0.375	0.25	0.625	G	G	G	G
0.33	0.33	0.66	G	G	G	G
0.3	0.2	0.5	G	G	NG	NG
0.3	0.1	0.4	G	G	G	G
0.25	0.5	0.75	G	G	G	G
0.25	0.3	0.55	G	G	G	VG
0.25	0.25	0.5	G	G	G	G
0.2	0.3	0.5	G	G	G	G
0.2	0.2	0.4	G	G	G	G
0.125	0.75	0.875	G	G	G	NG

Compositions of basic sols :

Al₂O₃ sol (aluminum alkoxide complex sol) -

ASB: i-PrOH: H₂O: HNO₃: AA/TEA=1: 10: 1: 0.05: AA/TEA

LiAlO₂ sol(Li-Al alkoxide complex sol) -

ASB: i-PrOH: H₂O: HNO₃: LiNO₃: AA/TEA=1: 10: 1: 0.05 1: AA/TEA

Abbreviation: G-Good, NG-No Good, VG-Very Good

Table 3. Properties of Spinnable LiAlO₂ Sols.

Mixed chelating agent			pH		LiAlO ₂ sol stability (day)	Fiber drying rate
AA (mole)	TEA (mole)	Total (mole)	Al ₂ O ₃ sol	LiAlO ₂ sol		
0.4	0.1	0.5	11.2	5.8	>35	rapid
0.375	0.25	0.625	11.92	5.7	>90	rapid
0.33	0.33	0.66	11.2	5.37	>90	intermediate
0.3	0.1	0.4	10.8	4.7	≅20	rapid
0.25	0.5	0.75	11.5	5.4	>90	slow
0.25	0.3	0.55	10.86	5.3	>90	intermediate
0.25	0.25	0.5	10.74	5.2	>30	intermediate
0.2	0.3	0.5	11.12	5.1	>30	slow
0.2	0.2	0.4	10.65	4.66	≅20	intermediate

Compositions of basic sols :
 Al₂O₃ sol (aluminum alkoxide complex sol)–
 ASB: i-PrOH: H₂O: HNO₃: AA/TEA=1: 10: 1: 0.05: AA/TEA
 LiAlO₂ sol(Li-Al alkoxide complex sol)–
 ASB: i-PrOH: H₂O: HNO₃: LiNO₃: AA/TEA=1: 10: 1: 0.05: 1: AA/TEA

3.1.2. 혼합착체의 영향

단일 착체 AA 또는 TEA 만을 첨가했을 때 문제시 되는 화이버 제조용 LiAlO₂ 착체졸의 안정성과 방사성을 증진시키기 위하여 AA와 TEA를 일정비로 섞은 혼합착체의 첨가 영향이 규명되었으며 그 결과가 Table 2에 주어져 있다. 본 논문의 전편¹²⁾에서 언급한 바와 같이 전체적으로 혼합착체를 사용함으로써 AA 만을 사용했을 때 보다 졸의 안정성이 훨씬 좋아질 뿐만 아니라 TEA 만을 첨가한 졸의 방사시 발생하는 화이버의 탄성수축을 억제할 수 있어서 방사특성이 양호하여지고 또한 혼합비에 따라 화이버의 건조 속도 조절이 가능하였다. 혼합착체를 첨가하여 제조한 알루미늄 알콕사이드 착체중합 졸을 LiNO₃ 용액과 혼합할 때에도 단일 TEA 첨가 졸에서와 마찬가지로 pH 조정없이 안정한 졸을 얻을 수 있었다.

Table 2에서 알 수 있는 바와같이 TEA의 첨가량이 AA에 비해 많은 졸(AA/TEA 몰비=0.125/0.75)은 안정성은 좋지만 TEA 만을 첨가한 졸에서처럼 방사시 화이버 수축이 커서 부적합하였다. 또한 0.3몰의 AA와 0.2 몰의 TEA를 첨가한 졸은 예상과는 달리 농축중에 졸이 불안정하게 되어 LiAlO₂ 분말이 침전됨을 XRD 분석으로 확인할 수 있었다. 반면에 졸의 안정성과 방사성 면에서 볼 때 AA/TEA 혼합몰비가 0.25/0.5와 0.25/0.3인 혼합착체가 가장 좋은 효과를 보여주었다. 그러나 유기물

착체는 졸의 제조에서 화이버 방사 단계까지는 매우 유용한 작용을 하지만 최종적으로는 열처리 과정에서 제거되어야 하기 때문에 유기물의 증발 및 산화에 의한 화이버의 미세구조 결함을 최소화하고 소결성을 증진시키기 위해서는 적은 양을 첨가하는 것이 바람직하다. 따라서 본 실험의 범위내에서는 착체의 양이 가장 적은 0.25몰 AA와 0.3몰 TEA를 혼합한 착체가 가장 적합하였다.

Table 3은 Table 2에서 화이버 방사가 가능한 LiAlO₂ 졸의 조성에 따른 특성을 보여주고 있는데 이중 화이버 건조 속도가 빠르다(rapid)는 것은 수 분내에 화이버 표면이 건조되어 접착력이 없어지는 것을 의미하며 중간(intermediate)은 수 십분 정도 그리고 느린 것(slow)은 수 시간 정도를 의미한다. 화이버의 건조 속도가 수 초 내로 아주 빠른 경우에는 건조 화이버가 취약하여 다루기가 매우 어려운 뿐만 아니라 건조단계에서 균열이 쉽게 발생하기 때문에 화이버 제조 공정에서 건조속도 조절이 매우 중요한 인자임을 알 수 있었다.

3.2. LiAlO₂ 착체졸의 유동 특성

화이버를 방사할 수 있는 졸의 점도를 규명하기 위하여 ASB 1몰에 대하여 첨가하는 H₂O의 몰수를 1, 2 및 3으로 변화시키면서 AA/TEA의 몰비에 따른 졸의 농축 점도를 측정하였으며 그 일례로서 AA/TEA=0.25/0.3인 혼합착

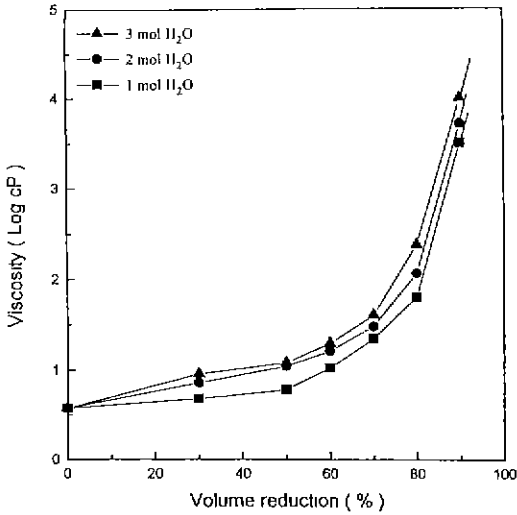


Fig. 2. Variation of the viscosity of LiAlO₂ complex sols.

체를 첨가하였을 때의 결과가 Fig. 2에 주어지고 그림에서 부피 수축(volume reduction)이 20%라 함은 전체 졸의 부피중 20 vol.%를 증발시킨 졸을 의미한다. Fig. 2에서 알 수 있는 바와 같이 부피 수축이 60% 정도까지는 점도가 완만히 증가하는 데 이는 용매인 i-PrOH의 증발로 인하여 공간의 거리가 가까워짐으로써 축중합 반응이 촉진되어 졸 입자가 성장할지라도 졸의 중합도가 너무 낮아서 점도 증가에 크게 기여하지 못하는 것으로 설명될 수 있다. 그러나 부피 수축이 70% 이상에서는 용매인 i-PrOH이 많이 제거된 상태에서 졸의 축중합 반응이 가속화되어 급격히 졸입자가 커지기 때문에 점도의 증가폭이 큼을 알 수 있다. 또한 H₂O의 첨가량에 따른 축중합 반응정도의 차이로 인해 혼합착체의 조성에 무관하게 H₂O 첨가량이 증가할수록 높은 점도를 나타냈으며 30 poise 이상의 점도에서 하이버 방사가 가능하였다.

Fig. 3과 4는 농축하기 전 LiAlO₂ 졸의 조성에 따른 졸 입자크기 분포를 보여주고 있다. Fig. 3은 AA/TEA/H₂O의 몰비가 0.25/0.5/1.0인 조성의 졸에 대한 것으로서 졸 입자크기가 1.75~3.75 nm의 좁은 범위를 갖고 있으며 평균 입자 크기가 2.5 nm인 반면에 Fig. 4에서 알 수 있는 바와 같이 착체 TEA의 양이 상대적으로 적은 0.25/0.3/1.0인 조성 졸의 입자 크기는 수 nm에서 60 nm 정도까지 매우 넓은 범위에 분포되어 있으며 평균 입자크기는 3.8 nm 정도이다. 따라서 축중합반응을 지연시키는 혼합착체의 양이 적을수록 반응속도와 이에 따른

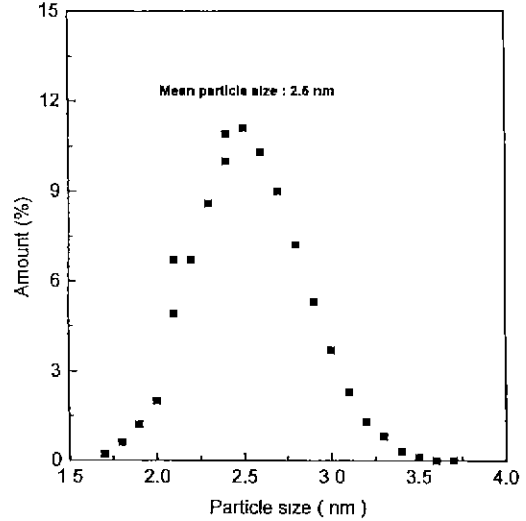


Fig. 3. Particle size analysis of the LiAlO₂ complex sol (AA/TEA/H₂O=0.25/0.5/1.0) by laser light scattering measurement.

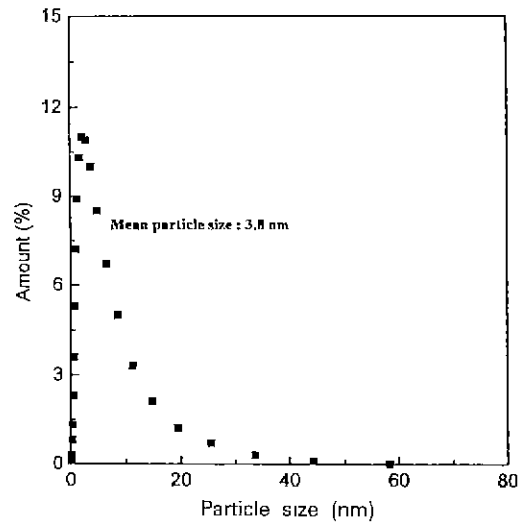


Fig. 4. Particle size analysis of the LiAlO₂ complex sol (AA/TEA/H₂O=0.25/0.3/1.0) by laser light scattering measurement.

졸 입자크기 제어가 어렵게 되고 농축시에 입자는 더욱 커지게 되어 점도가 더 높아지게 된다.

졸 입자크기가 점도에 미치는 영향을 규명하기 위하여 AA/TEA의 몰비가 0.25/0.3과 0.25/0.5인 졸에 대해서 부피 수축에 따른 졸 입자 크기 변화를 측정하였으며 그 결과가 Fig. 5에 주어지고 있다. 부피 수축에 따른 졸

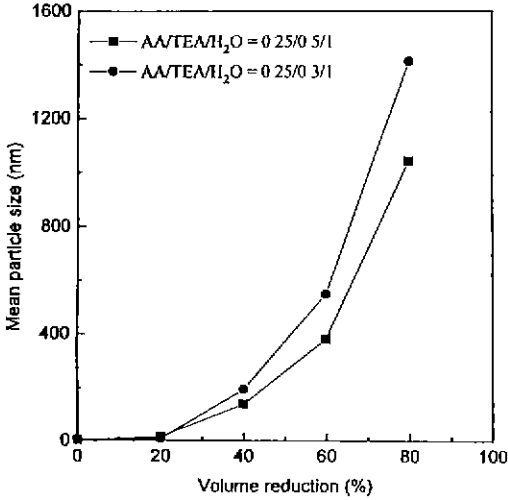


Fig. 5. Variation of the particle size of LiAlO₂ complex sols with the volume reduction.

입자크기 변화가 점도 변화와 비슷한 경향을 보임으로써 졸의 점도는 입자크기에 직접적으로 의존한다고 할 수 있다. 또한 혼합착체의 첨가량이 적은 조성(AA/TEA = 0.25/0.3)의 졸 입자가 훨씬 커지고 있기 때문에 혼합착체의 첨가량이 많은 졸(AA/TEA = 0.25/0.5)보다 높은 점도를 갖게 되는 현상과도 잘 일치하고 있다. 그러나 laser light scattering 법은 중합졸을 구형졸로 환산해서 졸 입자크기를 계산하기 때문에 중합졸의 실제 크기와는 어느 정도 차이가 있는 것으로 알려져 있다.

LiAlO₂ 착체중합졸의 유동특성을 관찰하기 위하여 졸의 부피수축정도, shear rate 및 방치시간에 따른 점도 변화를 측정하였으며 일례로 AA/TEA/H₂O의 몰비가 0.25/0.3/1.0의 조성 졸에 대한 결과가 Fig. 6과 7에 주어져 있다.

Table 2에서 화이버 방사가 가능한 조성의 모든 졸은 Fig. 6에서와 같이 부피 수축에 상관없이 shear rate를 변화시켜도 점도가 증가하거나 감소하지 않았다. 이러한 현상은 본 논문의 전편¹²⁾에서 언급한 바와 같이 중합반응이 3차원적 망목구조로 일어나는 것이 아니라 졸의 양끝에서만 일어나 선형 중합졸이 생성되고 있음을 말해 준다.

Fig. 7은 80°C의 밀폐된 상태에서 농축 졸의 시간에 따른 점도 변화에 대한 결과로서 농축도가 높을수록 방치시간에 따라서 점도가 크게 증가할 것이라는 예상과는 달리 모든 농축졸에 있어서 장시간 까지 방치하여도 점도 변화가 거의 없음을 보여주고 있다. 이 결과로부터 LiAlO₂ 착체중합졸의 입자성장은 용매증발시에만 일어

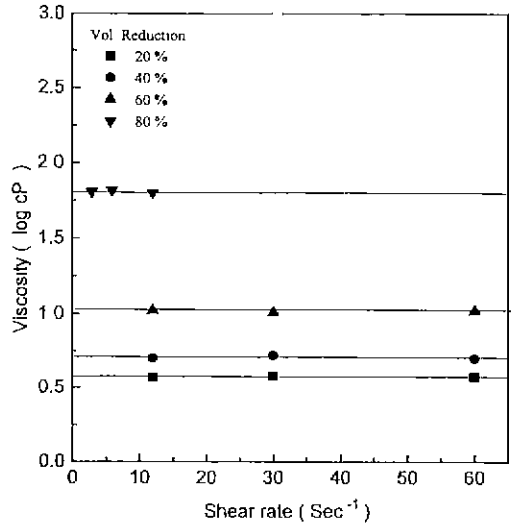


Fig. 6. Viscosity of LiAlO₂ complex sols (AA/TEA/H₂O=0.25/0.3/1.0) as a function of the shear rate.

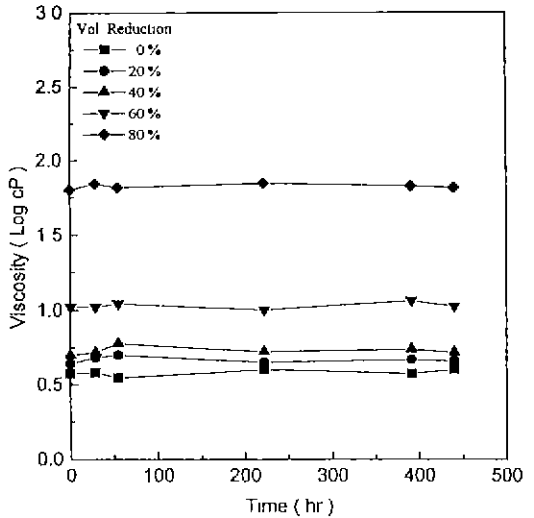


Fig. 7. Viscosity of LiAlO₂ complex sols (AA/TEA/H₂O = 0.25/0.3/1.0) as a function of the time.

나고 방치시간에는 무관한 것으로서 많은 화이버 제조용 중합졸들과 다른 특이한 점이며 AA/TEA/H₂O의 몰비가 0.25/0.5/1.0인 졸도 비슷한 경향을 갖고 있었다. 부피 수축이 80%에서도 최소 450시간까지 점도가 증가하지 않고 졸의 성질을 유지할 수 있다는 것은 화이버제조에 실용화 면에서도 매우 중요하다고 할 수 있다.

3.3. LiAlO₂ 착체 겔의 열적 거동

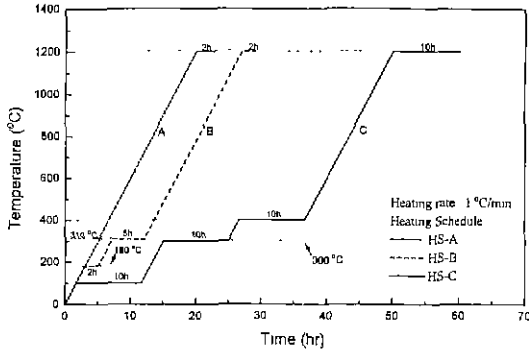


Fig. 8. Heating schedules for sintering LiAlO₂ fibers.

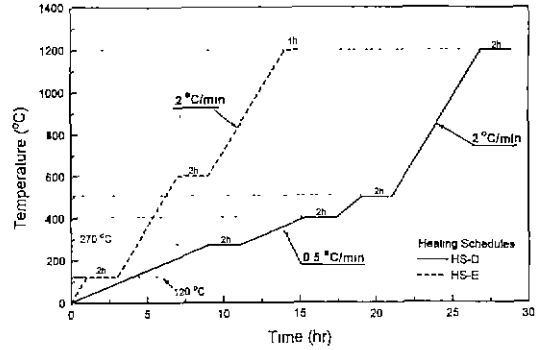


Fig. 9. Heating schedules for sintering LiAlO₂ fibers.

방사 화이버의 열처리 조건에 따른 미세구조 변화를 규명함과 동시에 최적 건조-열처리 조건을 확립하기 위하여 화이버 제조에 적합한 혼합착체를 사용한 경우에 한하여 일차적으로 실험의 편의상 모노리스(monolith) 타입 겔의 열처리 조건에 따른 형상 변화를 육안으로 관찰하였다.

상온에서 1주일 정도 건조한 모노리스 겔을 90°C에서 24시간 동안 건조하였을 때 Table 3에 주어진 혼합 착체를 첨가한 겔들은 투명한 모노리스 타입을 유지하지만 겔 내부의 건조 상태로 봐서 약간의 알콜이 잔존하고 있음을 알 수 있었다. 이들 겔을 다시 140°C에서 24시간 열처리 하였을 때에는 고동색(dark brown)으로 변화되고 거의 부피 팽창을 수반하지 않았다. 반면에 상온 건조 겔을 직접 140°C에서 24시간 정도 가열하였을 때에는 모두 약 5배 이상 팽창하여 상당한 다공체로 변화되었는데 이는 상온 건조겔 내부에 잔존하고 있는 많은 알콜의 급격한 증발에 의하여 겔 구조가 팽창한다고 볼 수 있다. 또한 혼합 착체겔을 90°C에서 건조 후 300~320°C에서 가열했을 때에는 모노리스가 검은 색으로 변화되면서 겔 형태가 없어지고 전체가 끊는 현상을 관찰할 수 있었는데 이에 대한 원인은 불확실하나 90°C 건조겔 내에 존재하는 알콜에 의한 영향이라고 할 수도 있다 이와는 달리 상온 건조 후 막바로 140°C에서 열처리한 팽창겔 또는 90°C 건조 후 140°C에서 열처리한 팽창하지 않은 모든 겔은 300°C 정도에서 급격한 불꽃 반응을 일으켰으며 똑 같이 상온 건조겔에 비해 7~8배 정도 팽창하였다. 이는 알콜 증발 이외에 화체의 산화 반응과 질산염 내의 NO_x 가스의 발생에 의하여 겔의 구조가 다시 팽창하게 되는 것으로 설명될 수 있다.

열처리에 따른 형상 변화를 보다 구체적으로 설명하기 위하여 혼합착체를 이용한 상온건조겔을 DTA/TG 분석

을 하였으며 그 결과는 본 논문의 전편¹³⁾에 주어진 바와 같다. 즉, 알콜의 증발 온도 범위는 80~100°C 이고, AA의 산화 및 NO_x 가스의 분해증발 온도범위는 200~250°C, TEA의 산화 온도범위는 300~350°C 그리고 γ -LiAlO₂의 결정화는 550°C 정도에서 시작되어 600°C에서 완전한 결정상이 생성됨을 알 수 있었다.

이상의 열처리에 따른 건조겔의 형상 변화 및 열분석 결과로부터 곁합이 없고 치밀한 미세구조를 갖는 화이버를 제조하기 위해서는 급격한 유기물의 증발 및 산화반응이 일어나는 온도인 80~140°C, 200~250°C 그리고 300~350°C 범위에서의 열처리 조건에 대하여 상당한 주의를 요하며 이들에 대한 구체적인 설명은 다음 3.4. 절에 주어져 있다.

3.4. 화이버의 소결 및 미세구조

곁합이 없고 치밀한 미세구조를 갖는 γ -LiAlO₂ 화이버 제조에 적합한 열처리 조건을 규명하기 위하여 전항의 열분석 결과로부터 Fig. 8과 9에서와 같은 여러가지 승온 스케줄(heating schedule)을 설정하였으며 이들 열처리 조건에 따른 화이버의 미세구조 변화를 비교 분석 하였다.

AA/TEA의 몰비가 0.25/0.5인 졸을 사용하여 노즐을 통해 방사한 화이버를 상온에서 1일 동안 건조한 후 Fig. 8의 HS-A와 HS-B의 조건으로 1200°C 까지 열처리하였을 때의 미세구조 변화가 Fig. 10에 주어져 있다. Fig. 10(a)에서 알 수 있는 바와 같이 건조 화이버는 60 μ m 정도의 직경을 갖는 구형의 치밀한 미세구조를 보여주고 있지만 열처리 과정에서 일어나는 반응을 전혀 고려하지 않은 HS-A 스케줄에 따라 열처리하였을 때에는 Fig. 10의 (b)에서처럼 화이버 내부에 잔존하는 알콜이 급격히 증발/산화되고 300~320°C 부근에서 TEA와 AA의 산화에

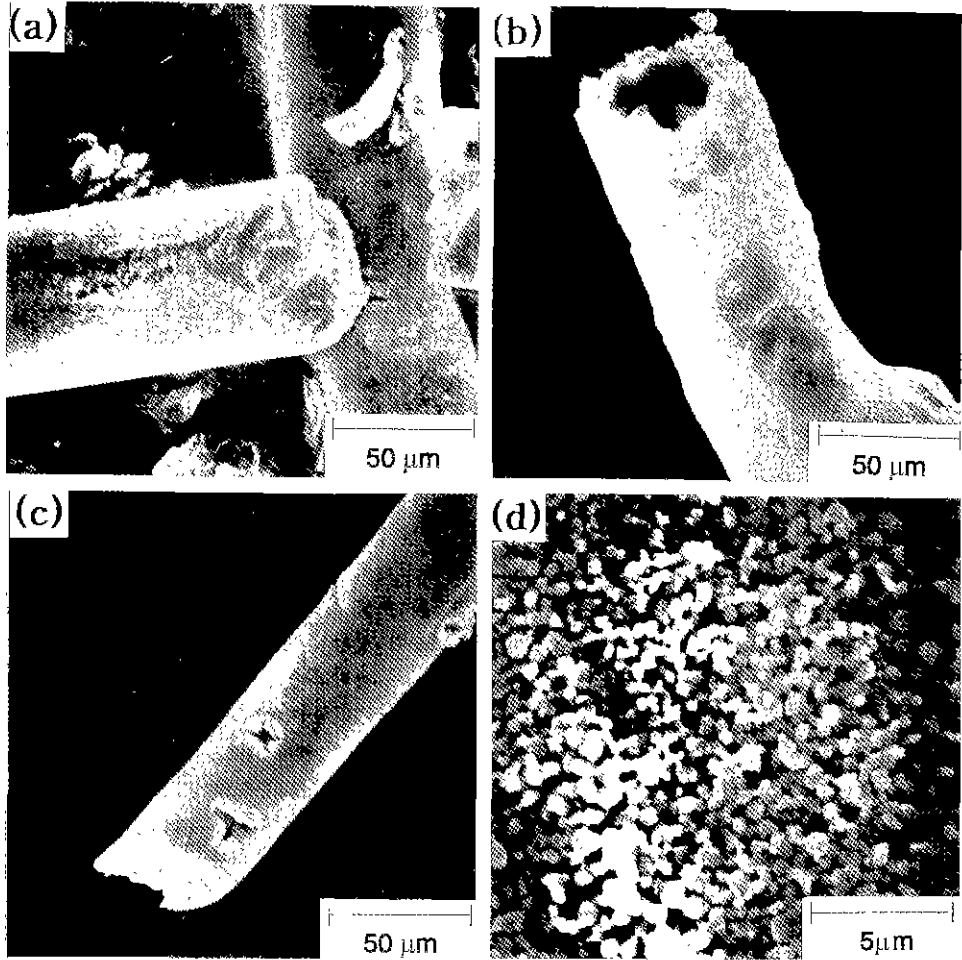


Fig. 10. SEM micrographs of γ -LiAlO₂ fibers (AA/TEA/H₂O=0.25/0.5/1): (a) dried at room temp., (b) heat-treated by the HS-A, (c) by HS-B, and (d) by HS-B (surface).

따른 급팽창으로 인해 건조 화이버의 형상을 유지하지 못할 뿐만 아니라 균열이 많고 가운데가 텅빈 다공성 구조가 이루어지고 있다. Fig. 10(c)는 180°C 와 310°C 에서 각각 2시간과 5시간 동안 유지시킨 HS-B 스케줄에 따라 열처리하였을 때의 화이버에 대한 사진으로서 급팽창하는 현상은 일어나지 않고 기본적인 화이버 형태를 유지하면서 직경이 45 μm 정도로 작아졌지만 많은 균열이 발생하고 있음을 보여주고 있다. Fig. 10(d)의 표면 사진에서 알 수 있는 바와 같이 미세구조가 치밀하지 않고 많은 기공이 존재하고 있어서 화이버의 강도가 아주 약하여 약간의 힘만 가하여도 부스러질 정도였다.

Fig. 11은 동일한 화이버(AA/TEA=0.25/0.5)를 Fig. 8의 HS-C 스케줄에 따라 알콜의 증발 온도 범위인 100 °C 에서 10시간 열처리한 후 유기물 산화 온도 근처인 300

°C 와 400°C 그리고 소결 온도인 1200°C 에서 각각 10시간씩 열처리하여 각 온도에서의 열처리에 따른 화이버의 미세구조 변화를 보여주고 있다. 100°C 에서 10시간 동안 열처리한 화이버는 건조 화이버와 동일하였으나 100°C 에서 열처리한 후 300°C 에서 10시간 동안 가열하였을 때에는 전항의 건조겔의 형상변화에서와 같이 TEA가 끓은 흔적은 있지만 온도가 20°C 정도 낮아서 완전연소가 되지 않아 Fig. 11(a)에 시처럼 외관상 검은 색을 띠며 화이버에 많이 남아 있다. Fig. 11(b)의 400°C 에서는 대부분의 TEA가 연소되어 없어지고 비정질 상태의 비교적 치밀한 미세구조를 이루고 있으며 최종 1200°C 에서 열처리한 화이버는 직경이 35 μm(Fig. 11(d)) 정도로 작아지고 미세구조도 Fig. 8의 HS-B 스케줄에 의한 것보다 상당히 치밀한 구조임을 알 수 있다(Fig. 11(c)). 즉, 400°C

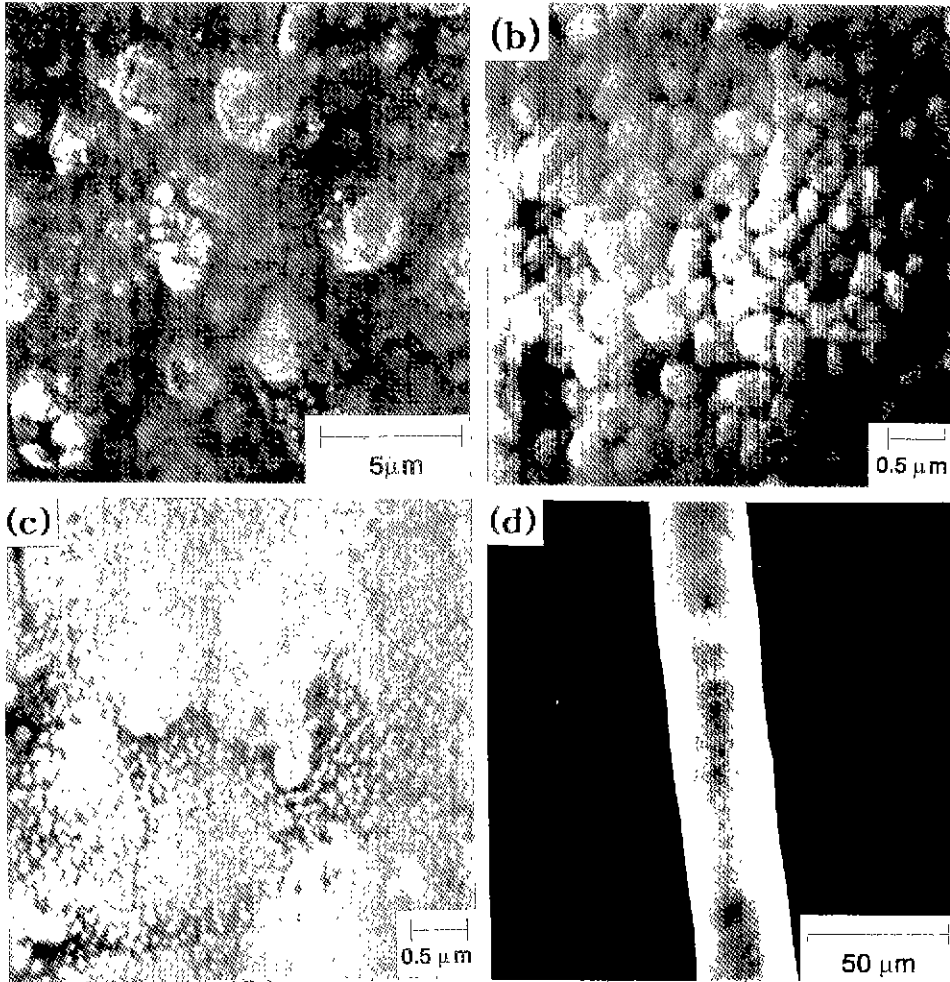


Fig. 11. SEM micrographs of γ -LiAlO₂ fibers(AA/TEA/H₂O=0.25/0.5/1) heat-treated by the HS-C schedule: (a) at 300°C (surface), (b) at 400°C (surface), (c) at 1200°C (surface), and (d) at 1200°C (fiber).

에서 열처리한 후에도 상당량의 미반응 탄소들이 존재하게 되고 승온도중 잔존 탄소의 산화열에 의하여 입자가 부분소결되어 소결성이 저하되기 때문에 미세한 입자들이 치밀하게 응집되어 있는 것처럼 보인다.

Fig. 12는 역시 AA/TEA=0.25/0.5인 조성의 졸을 이용하여 수작업으로 제조한 건조 화이버를 Fig. 9의 HS-D의 조건으로 열처리하였을 때의 미세구조 변화이다. 유기물 착체의 산화 온도에서 다양한 열처리를 하는 것 대신에 그 온도 범위에서 승온속도를 0.5°C/min으로 낮추었다. 유기물이 제거되는 가장 민감한 온도인 270°C에서 2시간 열처리한 후 400°C에서 2시간 열처리하여 남아 있는 유기물들을 제거하고 500°C에서 다시 2시간 열처리하여 잔여 미반응 탄소를 산화시킨 다음 1200°C

까지 2°C/min의 승온속도로 가열하여 2시간 동안 소결을 진행하였다. Fig. 12(a)는 400°C에서의 화이버의 외관과 그 표면을 보여주고 있는데 1°C/min의 승온속도로 동온도에서 10시간 유지한 화이버의 표면(Fig. 11(b))과 상당한 차이를 나타내고 있다. 즉 1°C/min의 승온속도로 가열한 후 일정온도에서 장시간 유지할 경우(Fig. 11(b)) 유기물 착체가 비교적 빨리 제거되고 입자성장이 일어나 0.1~0.5 μm의 입자가 형성되는 반면 연속적으로 느리게 유기물 착체를 제거하는 경우는 거의 입자로 판단할 수 없는 미세하고 치밀한 상태를 보여주고 있다.

Fig. 12(b)는 1200°C에서 열처리한 화이버 외관에 대한 것으로 균열이나 기공이 전혀 없이 입자들이 잘 발달되었음을 보여주고 있으며 이들 화이버에 대한 Fig. 12(c)

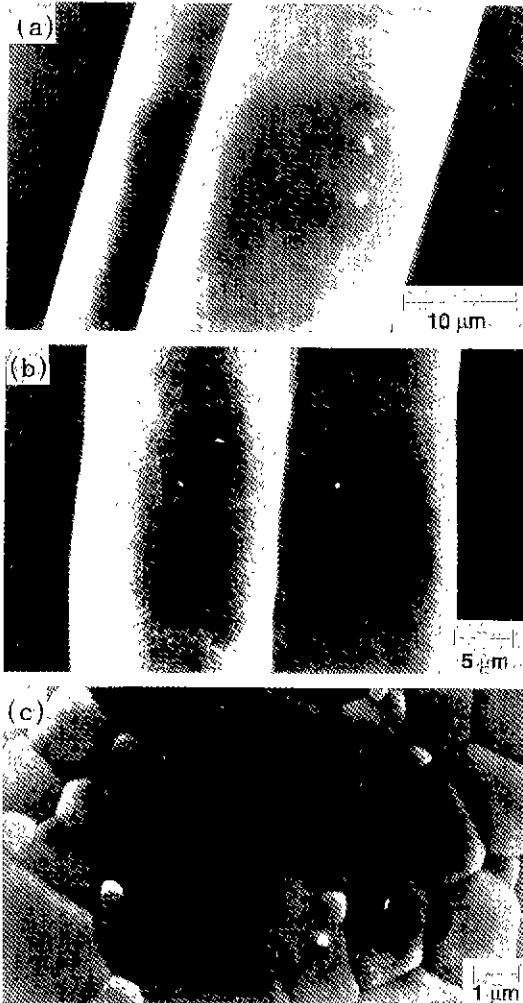


Fig. 12. SEM micrographs of γ -LiAlO₂ fibers (AA/TEA/H₂O=0.25/0.5/1) heat-treated by the HS-D schedule: (a) at 400°C (fiber and surface), (b) at 1200°C (fiber), (c) at 1200°C (surface).

의 표면 사진에서 알 수 있는 바와 같이 입자 크기는 0.5 μm 정도에서부터 5 μm 정도까지 분포되어 있지만 대부분의 입자 크기는 2~5 μm 정도이다. Fig. 12에서처럼 균열과 기공이 없이 완전 소결된 화이버는 예상과는 달리 매우 잘 부러지는 성질을 갖고 있어서 어떠한 기계적 강도 데이터도 얻을 수 없었다. 이는 입자가 큰 반면 입체가 서로 완전히 결합하고 있어서 유연성이 떨어지기 때문이라고 할 수 있으며 일반적으로 입자의 크기가 작을수록 높은 강도와 유연성을 얻을 수 있다는 이론과 일치하고 있다.

열처리한 최종 화이버의 입자성장을 억제하기 위하여 조성이 AA/TEA=0.25/0.5와 0.25/0.3인 상온건조 겔 화이버를 Fig. 9의 HS-E의 조건으로 열처리한 γ -LiAlO₂ 화이버와 상용 알루미늄 화이버의 미세구조가 Fig. 13에 주어져 있다. Fig. 13(a)와 (b)는 AA/TEA=0.25/0.5의 조성을 갖는 겔 화이버를 2°C/min의 승온속도로 120°C에서 2시간 열처리 하여 알콜을 제거한 후 600°C에서 2시간 하소하여 착체 제거시 잔류하는 미 반응 탄소들을 산화시킨 다음 1200°C에서 1시간 동안 소결을 진행한 γ -LiAlO₂ 화이버의 외관과 그 표면 사진이다. 같은 조성의 겔 화이버를 1°C/min의 승온속도로 열처리(Fig. 8에서 HS-A와 HS-B) 한 γ -LiAlO₂ 화이버(Fig. 10)와 비교해 볼 때 표면 미세구조가 치밀하지 않고 많은 기공이 존재하고 있는 점에서 매우 비슷하다. 그러나 승온속도가 2배 높기 때문에 유기물 착체가 훨씬 급격히 제거되어 겔 화이버 외관의 변형이 더욱 심할 뿐만 아니라 큰 균열들이 많이 생성되어 기계적 강도를 측정할 수 없을 정도이었다. 반면 착체 TEA의 양이 상대적으로 적은 AA/TEA=0.25/0.3 조성인 경우 높은 승온속도(2°C/min, HS-E 승온 스케줄)에도 불구하고 구조내 포함되어 있는 유기물이 적기 때문에 외관상 결함이나 변형이 없고 또한 높은 승온속도로 열처리 하였기 때문에 입자성장이 억제되어 1 μm 이하의 미세한 입자로 이루어진 미세구조를 보여 주고 있다. 이처럼 작은 입자들로 치밀화가 이루어질 경우 거대 입자의 완전소결 화이버(Fig. 12)와는 달리 유연성이 매우 뛰어나며 직경이 약 17 μm 정도이고 평균 인장강도가 350 MPa 정도인 γ -LiAlO₂ 화이버를 제조할 수 있었다.

본 연구에서 제조한 γ -LiAlO₂ 화이버와 화이버 강화 복합체에 실제 응용되는 상용 알루미늄 화이버의 미세구조를 비교하기 위하여 Fig. 13(e)와 (f)에 알루미늄 화이버에 대한 사진이 주어져 있다. 이들 사진에서 알 수 있는 바와 같이 알루미늄 화이버의 미세구조도 1 μm 정도의 입자들로 치밀화가 이루어지고 있을 뿐만 아니라 γ -LiAlO₂ 화이버의 미세구조나 유연성 정도가 알루미늄 화이버와 서로 비슷함을 알 수 있었다. 그러나 γ -LiAlO₂ 화이버의 인장강도가 상용 알루미늄 화이버의 인장강도 1.5 GPa과 일반적으로 화이버 강화 복합체에 사용되는 화이버들의 인장강도 범위인 600 MPa~1.5 GPa에 비해 낮은 350 MPa 정도이나 차후 γ -LiAlO₂ 화이버의 직경을 줄이거나 소결성을 좀 더 향상시킨다면 MCFC 매트릭스 강도 보강용으로 충분한 인장강도를 갖는 γ -LiAlO₂ 화이버를 제조할 수 있을 것이다.

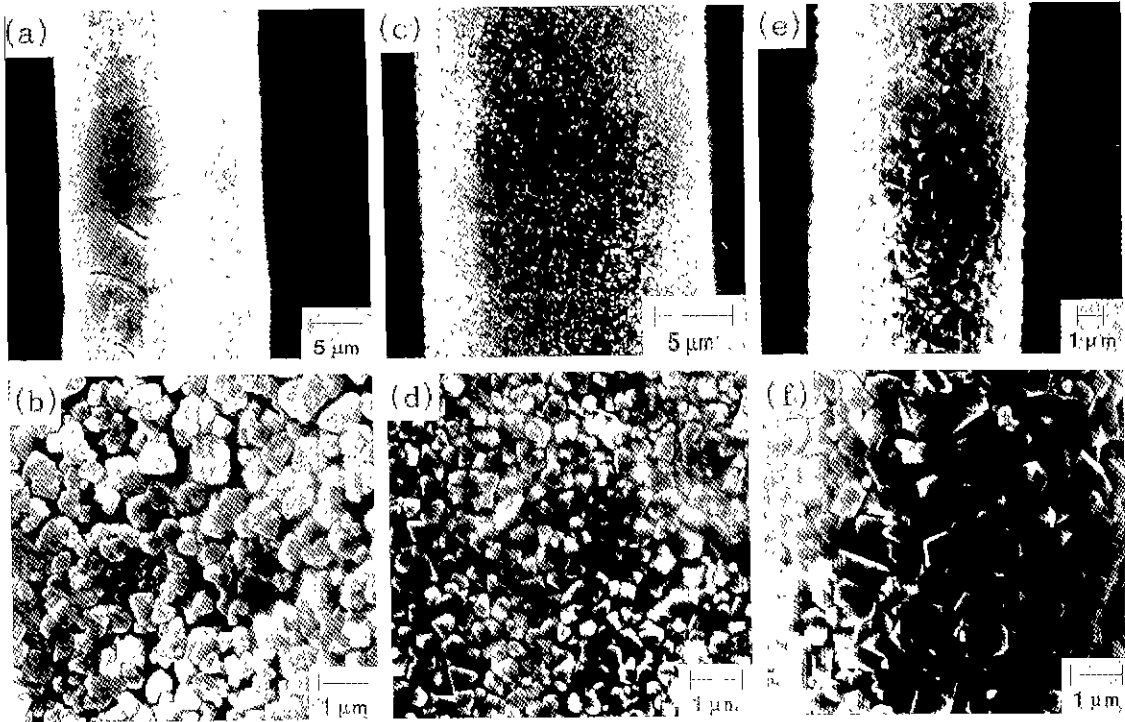


Fig. 13. SEM micrographs of γ -LiAlO₂ and commercial alumina fibers: (a) γ -LiAlO₂ fiber (AA/TEA/H₂O=0.25/0.5/1) heat-treated by the HS-E schedule and (b) surface, (c) γ -LiAlO₂ fiber (AA/TEA/H₂O=0.25/0.3/1) by HS-E and (d) surface, and (e) commercial alumina fiber and (f) surface.

4. 결 론

Aluminum tri-sec-butoxide에 acetylacetone(AA)과 triethanolamine(TEA)의 혼합착체를 첨가하여 제조한 안정하고 투명한 알루미나 착체 중합졸과 LiNO₃의 isopropanol 용액을 pH 조절없이 혼합함으로써 화이버 제조용 LiAlO₂ 조성의 착체 중합졸을 합성할 수 있었다. AA/TEA의 몰비가 0.25/0.5와 0.25/0.3인 혼합착체를 사용하여 제조한 LiAlO₂ 조성 졸이 졸의 안정성 및 방사성 면에서 가장 우수하였다. 합성 졸의 점도가 30 poise 이상에서 화이버 방사가 가능하였으며 80℃의 밀폐된 상태에서 졸을 450시간까지 방치하여도 농축정도에 상관없이 졸의 점도는 변화하지 않음을 알 수 있었다.

AA/TEA의 몰비가 0.25/0.5인 졸로 방사한 화이버의 경우 상온에서 1일간 건조한 후 270℃, 400℃ 및 500℃ 까지 0.5℃/min의 승온속도로 가열하여 각각의 온도에서 2시간씩 열처리한 다음 2℃/min의 속도로 승온하여 1200℃에서 2시간 소결하였을 때 균열과 기공이 전혀 없고 평균 입자 크기가 3~5 μm 정도되는 완전 소결체를 얻었으나 유연성이 없고 매우 잘 부러져 인장강도를

측정할 수 없을 정도이었다. 반면에 AA/TEA의 몰비가 0.25/0.3인 조성을 갖는 화이버를 2℃/min 일정 승온속도로 승온시키면서 120℃와 600℃에서 각각 2시간씩 열처리 한 후 1200℃에서 1시간 동안 소결하였을 때 평균 입자 크기가 1 μm 이하이고 인장강도가 약 350 MPa인 유연한 γ -LiAlO₂ 화이버 제조가 가능하였다.

감사의 글

본 연구는 1994년도 한국전력공사 기술연구원의 선도기술개발(G7. KRC-선도 II) 사업의 일환으로 수행되었으며 이에 감사의 뜻을 표합니다.

REFERENCES

- 1 H. Ozu, "Electrolyte Tile for MCFC," *Japanese Pat.* 60, 241, 656 (1985).
- 2 H.C. Maru, J. Paetsch, and A. Pigeaud, "Review of Molten Carbonate Fuel Cell Matrix Technology," pp. 2-20 in Proceedings of the Symposium on Molten Ca-

- arbonate Fuel Cell Technology Vol 84-13.. Edited by J.R. Selman and T.D. Claar, The Electrochemical Society Inc. (1984).
3. C.L. Bushnell, "Electrolyte Matrix for Molten Carbonate Fuel Cell," *U.S. Patent* 4, 322, 382 Mar. 30 (1982).
 4. D.S. Tucker, J.S. Sparks, and D.C. Esker, "Production of Continuous Mullite Fiber via Sol-Gel Processing," *J. Am. Ceram Soc. Bull.*, **69**(12), 1971-1974 (1990).
 5. J.D. Birchall, J.A. Bradbury, and J. Dinwoodie, "Alumina Fibers: Preparation, Properties and Applications"; pp. 115-122 in *Handbook of Composites Vol. 1.*, Edited by W. Watt and B.V. Perov, Elsevier Science Publishers B.V. (1985).
 6. W.C. LaCourse, "Continuous Filament Fibers by the Sol-Gel Process"; pp. 184-199 in *Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics, and Specialty Shapes.*, Edited by L.C. Klein, Center for Ceramics Research, NJ (1986).
 7. R. Kotthavalsa, "Preparation of Mullite-Based Fibers by Sol-Gel Processing," *Ceram Eng. Sci Proc.*, **11**(9-10), 1512-1525 (1990).
 8. C.J. Cooke, "Inorganic Fibers-A Literature Review," *J Am Ceram Soc*, **74**(12), 2959-2978 (1991).
 9. H.W. Lee, "The Characteristics of Sol-Gel Derived Aluminum Complex Sol and the Preparation of Alumina Thin Films and Fibers." Ph. D Thesis, Yonsei University, Korea (1993).
 10. M. Gulielmi and G. Carturan, "Precursors for Sol-Gel Preparation," *J. Non-Cryst Solids*, **100**, 16-30 (1988).
 11. W. Turner, B.C. Clatworthy, and A.Y. Gim, "The Preparation of Lithium Aluminate by the Hydrolysis of Lithium and Aluminum Alkoxides"; pp. 141-148 in *Advances in Ceramics Vol. 25.*, Edited by I.J. Hastings and Glenn W Hollenberg, The American Ceramic Society, Inc..
 12. S.H. Hyun, S.A. Hong, W.S. Kim, and H.C. Shin, " γ -LiAlO₂ Coating on Alumina Fibers by the Sol-Gel Method," *J. Korean Ceram Soc.*, **31**(10), (1994).