

졸-겔법에 의한 γ -LiAlO₂ 단섬유의 제조

현상훈 · 이재현 · 홍성안*

연세대학교 세라믹공학과

*KIST 화공연구부

(1996년 5월 23일 접수)

Preparation of γ -LiAlO₂ Short Fibers by the Sol-Gel Method

Sang-Hoon Hyun, Jae-Hyun Lee and Seong-Ahn Hong*

Dept. of Ceram. Eng., Yonsei Univ.

*Div. of Chemical Eng., KIST

(Received May 23, 1996)

요 약

원심력을 이용한 Rotary 타입의 방사장치를 이용하여 MCFC 매트릭스 강도 증진용 γ -LiAlO₂ 단섬유가 졸-겔법으로 제조되었다. 안정성과 방사특성이 우수한 LiAlO₂ 조성의 착체중합졸을 최적의 방사조건(방사판의 회전속도 9000 rpm, 졸의 공급속도 4 ml/min 이상, 평균 분사개스 온도 40°C 그리고 분사개스 압력 4 bar) 하에서 방사한 겔 화이버를 특정 승온 스케줄에 따라 1000°C까지 열처리 하였을 때 결함이 없고 98%의 상대밀도를 갖는 치밀한 미세구조와 4.7 μ m 정도의 평균직경을 갖는 γ -LiAlO₂ 단섬유를 얻을 수 있었다. 특히 화이버의 직경과 길이는 각각 분사개스의 압력과 분쇄-체가름법에 의하여 조절될 수 있었다.

ABSTRACT

Discontinuous γ -LiAlO₂ fibers for fiber-reinforcing MCFC matrixes have been produced by the sol-gel process using the centrifugal spinning apparatus of the Rotary type. Gel fibers could be obtained through spinning of stable LiAlO₂ complex polymeric sols under the optimum spinning conditions (hollow-disc rotating velocity 9000 rpm, sol feeding rate of 4 ml/min, flowing N₂ temperature of 40°C, and flowing N₂ pressure of 4 bar). It was found that defect free and densified γ -LiAlO₂ fibers with the relative density of 98% and the mean diameter of 4.7 μ m were prepared when the spinned fibers were heat-treated to 1000°C on the specified heating schedule. In particular, the mean diameter and length of fibers could be controlled by the pressure of flowing N₂ and the chopping-sieving method, respectively.

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

1. 서 론

용융탄산염 연료전지(MCFC) 시스템을 구성하는 단 위전지는 양극, 음극, 그리고 전해질 매트릭스의 3요소로 이루어져 있다. 이중 전해질 매트릭스는 용융탄산염이 젖어있는 wetting zone 인 동시에 가스의 crossover를 저지하고 함침된 용융탄산염을 통해서 이온전도성을 원활하게 하는 통로역할을 하며, 매트릭스의 재질로서는 용융탄산염에 부식 저항성이 강한 γ -LiAlO₂ 세라믹스가 주로 사용되고 있다. 실제 연료전지 발전 시스템은 대형 (100×100 cm)의 단위전지를 백여장 적층시켜 stack의

형태로 구성되기 때문에 매트릭스 자체가 높은 강도를 가지고 있어야 한다. 최근 대형 매트릭스의 성형성과 강도 증진을 위한 화이버 강화 매트릭스에 대한 많은 연구가 수행되고 있으나 그중 알루미늄 화이버를 사용하는 경우에는 연료전지 작동온도인 650°C 정도에서 장시간 운전하게 되면 알루미늄과 전해질인 용융탄산염의 반응에 의한 LiAlO₂의 생성과 부식에 의한 매트릭스 내의 결합 발생이 전지 성능저하의 요인이 된다. 따라서 알루미늄 화이버를 γ -LiAlO₂로 코팅하여 부식저항성을 증진시키거나 매트릭스와 동일 물질인 γ -LiAlO₂ 화이버로 강도를 증진시키려는 연구^{2,3)}가 이루어지고 있다.

세라믹 화이버의 제조공정으로서 용융방사법, 슬러리법 및 졸-겔법등이 주로 사용되고 있으며, 이들 각 공정에서의 화이버 성형은 인상(drawing)법, 연속방사법 및 원심력을 이용한 방사법등⁴⁾에 의하고 있다. 방사기의 구조에 따라 용융추출법(melt extract)⁵⁾, Wheel centrifuge법, Downey법, 그리고 Rotary법⁶⁾ 등으로 분류될 수 있는 원심력을 이용한 방사법은 화이버의 직경이 일정하지 않다는 단점이 있지만 노즐을 사용하지 않고도 직경이 작은 화이버를 제조할 수 있을 뿐만 아니라 노즐을 사용하는 경우에는 노즐보다 훨씬 작은 직경의 화이버 제조가 가능한 것으로 알려져 있다⁷⁾. 특히 Rotary법은 상부에서 투입한 출발물질이 원심력에 의해 열면의 노즐을 통해서 화이버로 방사되고 동시에 특정한 온도의 개스에 의해 화이버가 건조-절단된 후 포집장치 쪽으로 이동되는 방법으로서 화이버가 노즐을 통해서 방사되기 때문에 Wheel centrifuge법이나 Downey법 등에서 상당량 생성되는 'shot'라고 하는 구형의 입자들이 거의 생성되지 않을 뿐만 아니라 제조된 화이버의 직경이 다른 방법에 비해서 비교적 일정하다⁸⁾. 또한 밀폐된 공간에 출발물질을 공급하기 때문에 졸을 이용하여 연속 공정으로 단섬유를 제조할 경우 다른 방법에서는 원판이나 회전하는 wheel 위에서 졸이 건조-겔화되어 발생할 수 있는 문제점들을 특별한 조작이 필요없이 방지할 수 있는 가능성을 갖고 있으나 아직까지 졸을 이용하여 화이버를 방사한 구체적인 예는 문헌상에 보고된 바가 없다.

본 연구는 LiAlO₂ 조성의 착체중합졸을 이용한 졸-겔법으로 MCFC 매트릭스 성형성 증진 및 강도 보강용 γ-LiAlO₂ 단섬유 제조에 관한 연구로서 원심력을 이용한 Rotary 방사장치, 착체중합졸의 유동학적 특성 및 화이버 제조공정의 최적화를 위해서 방사조건과 열처리조건에 따른 화이버의 형상 및 미세구조 특성등이 규명되었다.

2. 실험장치 및 방법

2.1. LiAlO₂ 착체 중합졸의 제조

γ-LiAlO₂ 화이버 제조용 LiAlO₂ 착체중합졸의 제조는 본 논문의 전편⁹⁾에서와 동일한 방법에 의하였으며 화이버 방사에 사용된 졸의 조성은 Table 1과 같다. 졸의 점도에 따른 방사조건과 유동학적 특성에 의한 입자형태를 규명하기 위하여 Table 1에서 i-PrOH 양을 변화시켜 LiAlO₂의 농도가 다른 졸을(2.93~5.96 g/100 cm³) 제조하여 밀봉한 상태로 80°C 건조기 내에서 유지시킨 후, 졸의 농도와 유지시간에 따른 점도변화를 Brookfield

Table 1. Composition of the LiAlO₂ Complex Sol

Material	ASB	i-PrOH	H ₂ O	HNO ₃	AA	TEA
Composition (Mole Ratio)	1	10	1	0.05	0.25	0.3

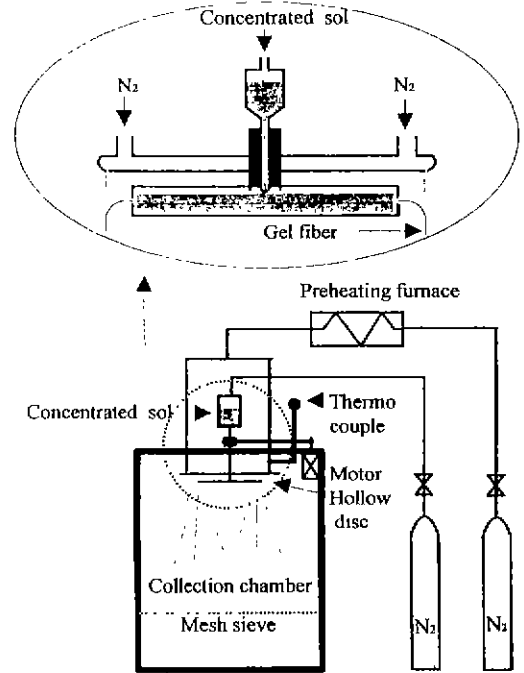


Fig. 1. Schematic diagram of the fiber spinning apparatus.

LVT B형 점도계(Brookfield Laboratories Inc., U.S.A.)에 의하여 측정하였다.

2.2. 화이버 방사장치

졸-겔법을 이용한 LiAlO₂ 조성의 겔 화이버 방사장치는 서론에서 언급한 공법중에서 원심력을 이용한 Rotary type의 원리를 이용하여 졸 방사에 적합하도록 Fig. 1과 같이 설계-제작 되었다. 그림에서 알 수 있는 바와같이 방사장치의 3가지 주요 구성요소는 방사판(hollow disc), 고온개스 분사기 및 겔 화이버 포집통 등이다. 스테인레스 스틸 재질의 방사판은 직경이 11 cm이고 높이가 2.6 cm가 되도록 하였으며 측면에 1.5 cm 간격으로 21 개의 노즐구멍이 뚫어져 있다. 노즐 가공은 레이저에 의하였으며 노즐의 직경은 250 μm 정도이다. 또한 방사에 적합한 점도를 갖는 농축졸을 방사판에 일정속도로 공급함과 동시에 원심력에 의하여 노즐을 통해 방사되

도록 방사판을 일정속도로 회전시킬 수 있는 모터가 부착되어 있다. 방사판에 투입되는 졸의 공급속도는 졸 저장부에 질소로 압력을 가하여 조절될 수 있도록 하였으며 졸의 방사속도는 일정량의 졸이 모두 소비되는 시간으로 계산하였다.

고온개스 분사기는 방사졸의 겔화 및 절단을 위한 장치로서 방사판 상단에 방사판 직경보다 조금 큰 직경 12.5 cm 인 원형 튜브에 방사졸에 대하여 수직 하부쪽으로 개스가 분사되도록 많은 구멍이 뚫어져 있다. 본 실험에서 사용한 개스는 편의상 질소를 사용하였으며 예열로 (preheating furnace) 내에 10 m 정도의 판을 통과하게 함으로서 질소개스의 온도를 조절하였다. 개스의 온도 측정은 출구에 근접한 점에서 이루어 졌으며 유속(압력) 조절은 압력조절기에 의하였다. 일단 졸이 방사된 후 고온-고속의 분사질소에 의하여 겔화-절단된 단섬유들이 개스와 함께 포집통 밑으로 하강하여 바닥에 설치된 mesh sieve에 포집되도록 하였다.

2.3. γ -LiAlO₂ 단섬유 제조

γ -LiAlO₂ 단섬유는 우선 LiAlO₂ 조성의 착체졸을 일정 점도를 갖도록 농축한 후 방사장치를 이용하여 겔화이버를 제조하였다. 화이버 제조공정을 최적화하기 위하여 졸의 점도, 졸의 투입속도, 방사판의 회전속도, 질소개스의 온도 및 압력등을 Table 2에서와 같이 변화시켜 가면서 공점변수의 영향을 관찰하였다.

겔 화이버로부터 γ -LiAlO₂ 화이버를 얻기 위하여 방사된 겔 화이버를 상온에서 1일간 건조한 후 특정 열처리 스케줄에 따라 1000°C까지 승온시킨 후 유지시간을 변화시켜가며 열처리 하였다. γ -LiAlO₂ 단섬유는 최종 열처리가 끝난 γ -LiAlO₂ 화이버를 230 mesh(65 μ m)의 sieve 위에 놓고 알루미늄 봉으로 눌러서 분쇄한 후 325 mesh seive(45 μ m sieve)로 체가름하여 제조되었다. 열처리 온도에 따른 결정상의 상전이와 열적거동을 규명하기 위하여 XRD 분석(Rigaku, D-Max 3 X-ray Diffractometer, Japan)을 실시하였다. 또한 열처리 조건에 따른

Table 2. Process Variables for Preparation of LiAlO₂ Gel Fibers

Variable	Sol viscosity (Poise)	Feeding rate (ml/min)	N ₂ temperature (°C)	N ₂ pressure (bar)	RPM of spinning disc
Range	120~230	0.3~4.0	40~420	1~5	3000~9000

소결정도를 규명하기 위하여 gas-pycnometer(Microveritics, Multivolume Pycnometer 1305, USA)로 밀도를 측정하였으며, 화이버의 미세구조와 형상을 SEM(Hitachi, H600, Japan)으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 졸의 입자형태

LiAlO₂ 착체중합졸의 유동특성으로 부터 입자형태를 규명하기 위하여 본 논문의 전편⁹⁾에서는 shear rate에 따른 점도변화를 측정 한 바 있다. 그 결과 졸의 농도에 상관없이 shear rate를 변화시켜도 점도가 변화되지 않기 때문에 선형 중합졸임을 제시하였으나 본 연구에서는 졸이 화이버 제조용으로 적합한 선형 중합졸임을 재확인하기 위하여 고분자 용액에 흔히 적용하고 있는 환산점도(reduced viscosity 또는 viscosity number)의 농도 의존성을 측정하였으며 그 결과가 Fig. 2에 주어져 있다. 일반적으로 용액내의 입자가 선형일 경우에는 용액의 환산점도는 다음식 (1)과 같은 Huggin 식을 따르는 반면에 3차원 망목구조의 구형입자일 때에는 식 (2)의 Einstein 식으로 표시될 수 있다^{10,11)}.

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = \left[\frac{(\eta - \eta_0)/\eta_0}{C} \right] = [\eta] + k[\eta]^2 C \tag{1}$$

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = \frac{k}{\rho} \tag{2}$$

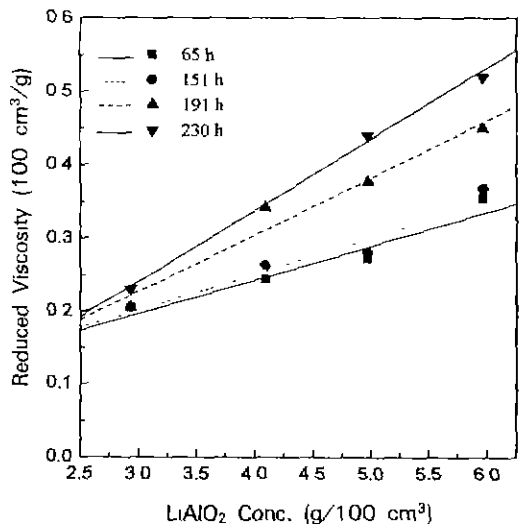


Fig. 2. Concentration and time dependences of the reduced viscosity (η_{sp}/C) of LiAlO₂ sols.

식 (1)과 (2)에서 $\eta_{sp}/C(100 \text{ cm}^3/\text{g})$ 는 환산점도, η_{sp} 는 $\eta/\eta_0 - 1$ 로 정의되는 점도비(η/η_0)의 증가(viscosity ratio increment), $C(\text{g}/100 \text{ cm}^3)$ 는 졸입자의 농도, $\eta(\text{poise})$ 는 졸의 점도, $\eta_0(\text{poise})$ 는 분산매의 점도, $[\eta](100 \text{ cm}^3/\text{g})$ 는 주어진 분산계에서 일정한 값을 갖는 무한 희석용액의 점도 즉 고유점도(intrinsic viscosity), $\rho(\text{g}/\text{cm}^3)$ 는 졸입자의 밀도 그리고 k 와 k' 는 상수를 의미한다. 식 (1)에서 알 수 있는 바와 같이 졸입자가 선형일 경우에는 환산점도가 졸입자의 농도에 비례하여 증가하지만 구형입자 졸의 환산점도는 식 (2)에서와 같이 농도에 무관하게 일정 값을 갖게 된다.

Fig. 2는 LiAlO_2 착체중합졸을 농축시키기 전에 80°C 에서 일정시간(65~230 h) 유지시킨 후에 특정 shear rate(30 sec^{-1}) 하에서 측정된 농도에 따른 환산점도 변화를 보여주고 있다. 전체적으로 졸의 점도가 낮아져 데이터의 정확성이 미흡하나 환산점도는 농도가 높을수록 직선적으로 증가할 뿐만 아니라 유지시간에 따라서도 증가하고 있음을 알 수 있다. 이상과 같은 환산점도의 농도의존성으로부터 본 실험에서 제조한 LiAlO_2 착체중합졸의 입자들이 선형임을 재확인 하였다.

3.2. 겔 화이버의 상전이

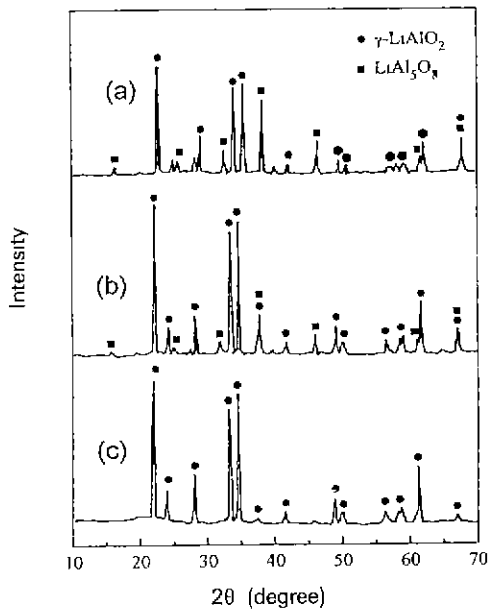


Fig. 3. XRD patterns of LiAlO_2 gels heat-treated at 1200°C for 1 h: (a) centrifugal spun gel fiber, (b) Li-deficient LiAlO_2 bulk gel, and (c) stoichiometric LiAlO_2 bulk gel.

Fig. 3과 Fig. 4는 제조된 겔 화이버의 고온 상전이 현상을 규명하기 위한 XRD 분석결과이다. Fig. 3은 졸을 겔화시켜 제조한 벌크상의 겔과 방사법에 의한 겔 화이버들을 1200°C 에서 열처리한 XRD 분석결과를 보여주고 있는데, 벌크 겔에서는 순수한 $\gamma\text{-LiAlO}_2$ 상만이 존재하고 있지만 겔 화이버인 경우에는 $\gamma\text{-LiAlO}_2$ 상 뿐만 아니라 LiAl_3O_8 상이 생성되고 있음을 알 수 있다. 겔 화이버에서 LiAl_3O_8 상이 생성되는 원인은 Fig. 3(b)에서와 같이 LiAlO_2 의 화학양론적 조성에 비해 LiNO_3 를 소량 첨가하여 제조한 벌크 겔에서 관찰 할 수 있는 것과 동일한 현상으로서 직경이 매우 작은 겔 화이버인 경우에 벌크 겔에 비해서 Li 성분의 고온증발이 보다 용이하여 Li 성분이 부족하게 되기 때문이다. Fig. 4는 Li의 증발을 억제하면서 $\gamma\text{-LiAlO}_2$ 화이버를 소결할 수 있는 온도를 결정하기 위하여 겔 화이버를 1000°C 에서부터 1400°C 까지 열처리 한 후의 XRD 분석결과이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 1000°C 에서 열처리한 화이버에는 순수한 $\gamma\text{-LiAlO}_2$ 결정상만이 존재하는 반면에 1100°C 의 경우에

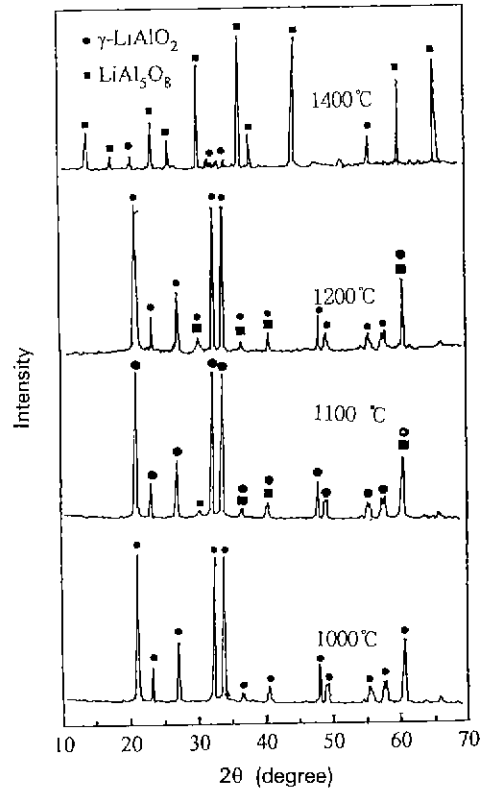


Fig. 4. XRD patterns of LiAlO_2 fibers heat-treated for 1 h at various temperatures.

는 미량의 LiAl₅O₈ 상이 생성되기 시작하고 있다. 그러나 1200°C에서 열처리한 시편에는 γ -LiAlO₂과 LiAl₅O₈ 상이 혼재하고 있으며 1400°C 경우에는 주상이 LiAl₅O₈으로 바뀌어지고 있다. 따라서 Li 성분의 증발을 억제하여 MCFC 매트릭스 보강재로 사용될 수 있는 γ -LiAlO₂ 화이버를 소결하기 위해서는 소결온도가 1100°C 이하이어야만 한다. 본 연구에서는 소결과정에서의 Li 성분의 증발량을 고려하여 LiAlO₂ 착체졸 제조시에 약간의 LiNO₃를 과량으로 첨가하였을 때에도 1200°C에서 순수한 γ -LiAlO₂ 상의 화이버를 제조할 수 있었으나 일단 Li 성분 증발에 따른 문제점들을 최소화 하기 위하여 온도를 1000°C로 하여 모든 실험을 수행하였다.

3.3. 방사 공정변수의 영향

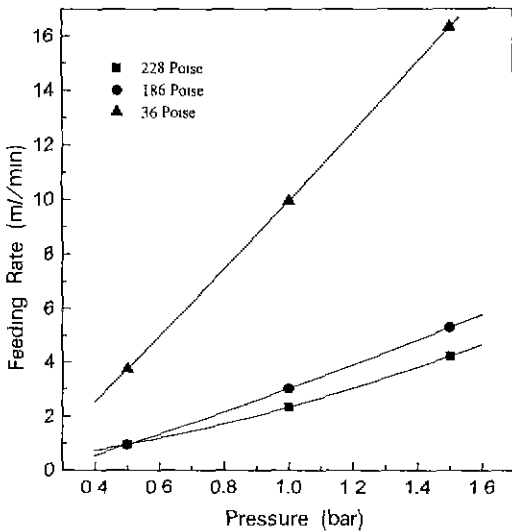


Fig. 5. Pressure dependence of the feeding rate of concentrated sols.

3.3.1. 졸의 공급속도와 방사판의 회전속도

방사판의 회전속도가 빠르면 화이버의 방사속도가 증가하게 되어 졸이 빨리 소비되므로 공급속도도 커져야 한다. 또한 졸의 점도가 낮아지면 방사판의 회전속도(원심력)가 같은 경우에도 졸이 노즐을 쉽게 통과할 수 있으므로 방사속도는 방사판의 회전속도 뿐만이 아니라 졸의 점도에도 의존한다. 점도가 30 poise 정도일 때는 drawing은 가능하지만 본 연구에 사용된 장치로 방사할 경우 겔 화이버가 순간적으로 표면이 건조되지 않아서 서로 엉겨붙을 뿐만 아니라 점도가 높으면 방사속도가 너무 느려서 비효율적임과 동시에 농축과정에서 침전물이 생성되는 등 공정상의 문제가 발생하였다. 따라서 본 연구에서는 점도가 120~230 poise 정도의 범위내의 졸을 이용하여 화이버를 방사하였다. Fig. 5는 졸을 밀어주는 압력에 따른 점도가 다른 졸의 공급속도에 대한 결과로서 졸의 점도가 높을수록 같은 압력하에서 공급속도가 느려짐을 알 수 있다.

Fig. 6은 졸의 점도가 120 poise일 때 방사판의 회전속도와 졸의 공급속도를 달리하여 제조한 겔 화이버를 1000°C에서 열처리한 화이버의 형상이다. Fig. 6(a)에서 알 수 있는 바와 같이 공급속도가 0.3 ml/min인 경우에는 수백 μ m 정도 길이의 화이버를 얻을 수 있었지만 화이버의 단면이 원형이 아닐 뿐만 아니라 많은 양의 'shot'도 생성되고 있다. 이는 졸의 공급속도가 방사속도인 2.5~3 ml/min보다 훨씬 작아서 방사될 때 노즐이 완전히 채워지지 않은 상태에서 방사되는데 기인된다고 할 수 있다. 반면에 Fig. 6(b)에서와 같이 공급속도를 4 ml/min 정도로 높여서 방사하였을 경우에는 본 연구에서 목적으로 하는 단면이 원형이고 직경도 거의 일정한 화이버를 제조할 수 있었으며 또한 졸을 방사판 안에 미리 일정량을 넣어 방사해도 같은 결과를 얻을 수 있었다. 따라서 본 연구에서는 주로 졸을 미리 일정량 넣

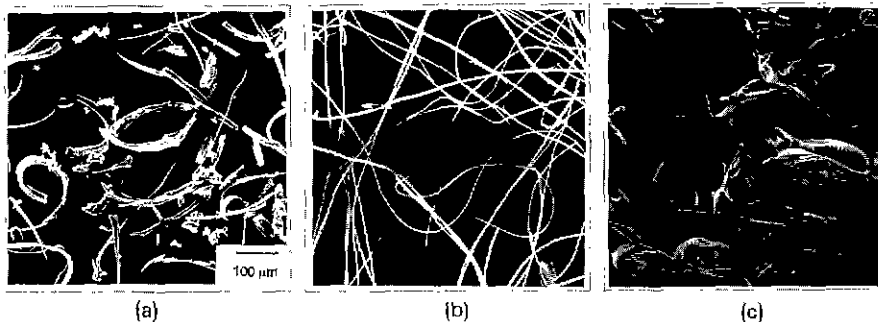


Fig. 6. SEM micrographs of γ -LiAlO₂ fibers heat-treated at 1000°C for 1h: (a) 0.3 ml/min feeding rate and 9000 RPM, (b) 4 ml/min and 9000 RPM, and (c) 4 ml/min and 3000 RPM.

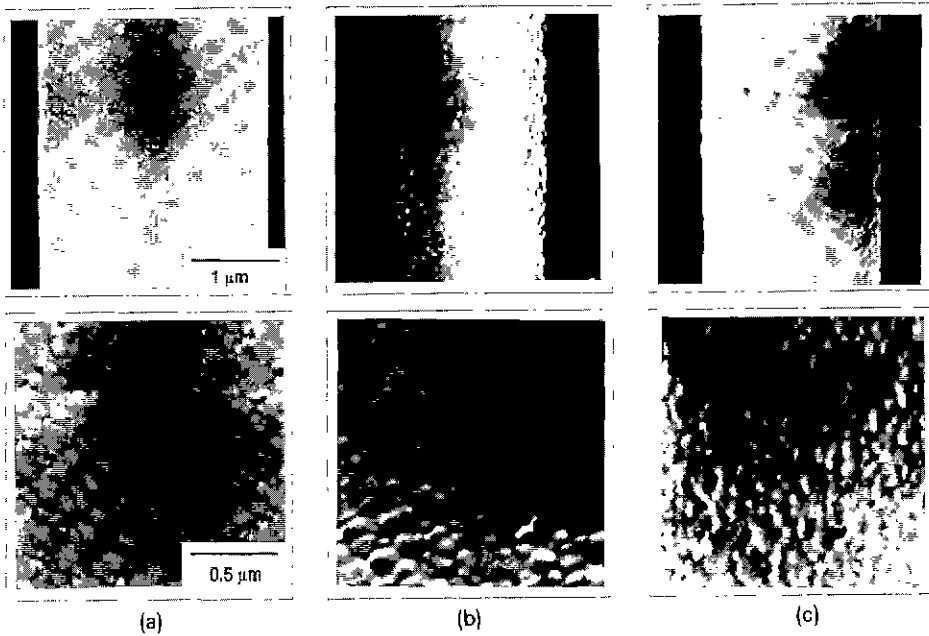


Fig. 7. SEM micrographs of γ -LiAlO₂ fibers heat-treated at 1000°C for 2h: (a) average temperature of flowing N₂=40°C, (b) 210°C, and (c) 410°C.

어놓고 방사하는 방법에 의하였지만 앞으로 화이버의 대량생산을 위해서는 줄을 연속적으로 공급해 주어야 하므로 공급장치를 이용한 연속공급이 바람직하다. Fig. 6 (c)는 줄의 공급속도가 4 ml/min인 반면에 방사장치의 회전속도를 3000 rpm으로 낮추어 제조한 화이버의 형상을 보여주고 있다. 줄의 공급속도는 충분히 높지만 rpm이 낮아 줄이 노즐을 통해 방사되는데 충분한 원심력이 작용하지 못하기 때문에 줄이 노즐밖에 묻쳐있다가 일정크기 이상이 되면 떨어져 덩어리 형태의 많은 ‘shot’들이 생성되고 있다. 결과적으로 방사판의 회전속도(9000 rpm)가 높고 줄 공급속도가 방사속도보다 조금 높아야만 원하는 화이버를 제조할 수 있다.

3.3.2. 분사질소의 온도

분사질소의 온도가 화이버 제조에 미치는 영향을 규명하기 위하여 분사질소의 평균온도를 40~410°C로 변화시켜가며 겔 화이버를 제조하여 밀도를 측정하고 미세구조를 관찰하였다. 분사질소의 온도조절은 예열로의 온도와 분사압력을 조절함으로써 10% 이내의 편차 범위 내에서 조절이 가능하였으며 분사압력이 3~4 bar일 때 온도조절이 용이하였다.

분사질소의 온도가 상온일 경우에는 방사되는 화이버가 건조되기 전에 서로 엉겨붙을 뿐만 아니라 포집장치 sieve에도 붙어서 화이버의 형상이 좋지않은 반면에 온

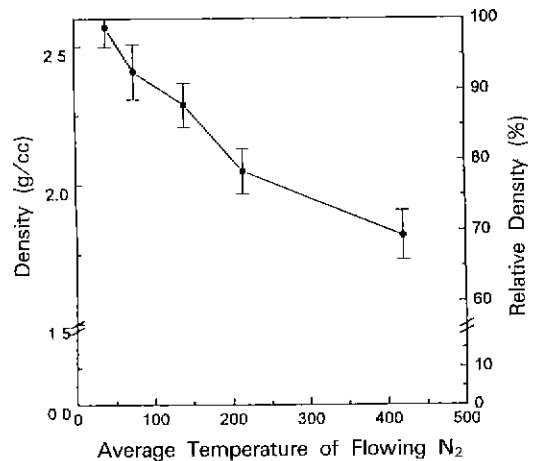


Fig. 8. Density variations of the γ -LiAlO₂ fibers with the average temperature of flowing N₂ (heat-treated at 1000°C for 2 h).

도가 높아질수록 용매인 알코올의 급격한 증발에 의하여 형성된 기공 때문에 최종 열처리한 화이버의 미세구조에 많은 결함이 발생하고 있음을 알 수 있었다. 일례로서 Fig. 7은 40°C, 210°C, 그리고 410°C의 질소를 분사하는 조건에서 제조한 화이버를 1000°C에서 2시간 열처리한 후의 표면을 SEM으로 관찰한 결과이다. 40°C의 분사질

소로 제조한 화이버의 미세구조는 결함이 없고 미세한 입자들로 치밀화가 잘 이루어지고 있는 반면에 온도가 높아질수록 치밀화가 다 이루어지지 않고 있음을 알 수 있으며 410°C인 경우에는 최종 화이버의 표면에 많은 결함이 관찰되고 있다.

Fig. 8은 분사질소의 평균온도를 달리하여 제조한 겔 화이버를 1000°C에서 2시간 열처리 한 화이버의 밀도변화를 측정된 결과이다. 최종 γ -LiAlO₂ 화이버의 밀도는 겔화이버 제조시의 분사질소 온도에 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다. 분사질소의 평균온도가 높을수록 Fig. 7과 8에서 알 수 있는 바와 같이 치밀화가 이루어지기 어려워 낮은 밀도를 갖는 반면에 40°C의 분사질소로 제조한 화이버는 이론밀도인 2.6(g/cc)의 98% 이상인 2.57(g/cc) 정도의 밀도를 얻을 수 있었다.

따라서 결함이 없고 치밀한 γ -LiAlO₂ 화이버를 제조하기 위하여서는 분사질소의 온도가 낮을수록 좋으며 겔 화이버 방사와 수거의 용이성을 고려할 때 최적온도는 40°C였다.

3.3.3. 질소 분사압력

질소 분사압력이 화이버 직경에 미치는 영향을 규명하기 위하여 각각의 분사압력 하에서 제조한 화이버의 SEM 사진으로부터 평균직경을 구하였다. 화이버의 직

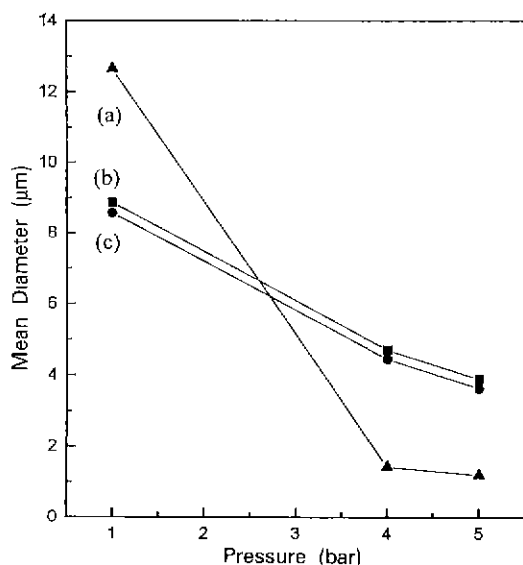


Fig. 9. Variations of mean diameters of γ -LiAlO₂ fibers heat-treated at 1000°C for 1 h with the flowing N₂ pressure: (a) length weighted standard deviation, (b) length weighted mean diameter, and (c) arithmetic mean diameter.

경은 산술평균 대신에 화이버 평균직경 표시에서 흔히 사용되고 있는 길이가중 평균치로 계산되었다. 길이가중 평균직경(length weighted mean diameter)과 길이가중 표준편차는 각각 식 (3)과 (4)와 같이 쓸 수 있다.

$$D = \frac{\sum D_i L_i}{\sum L_i} \quad (3)$$

$$\sigma^2 = \frac{\sum (D_i - D)^2 L_i}{\sum L_i} \quad (4)$$

식 (3)과 (4)에서 D(μm)는 길이가중 평균직경, D_i와 L_i(μm)는 각 화이버의 직경과 길이 그리고 σ는 길이가중 표준편차를 의미한다.

Fig. 9에서 알 수 있는 바와 같이 질소 분사압(1~5 bar)

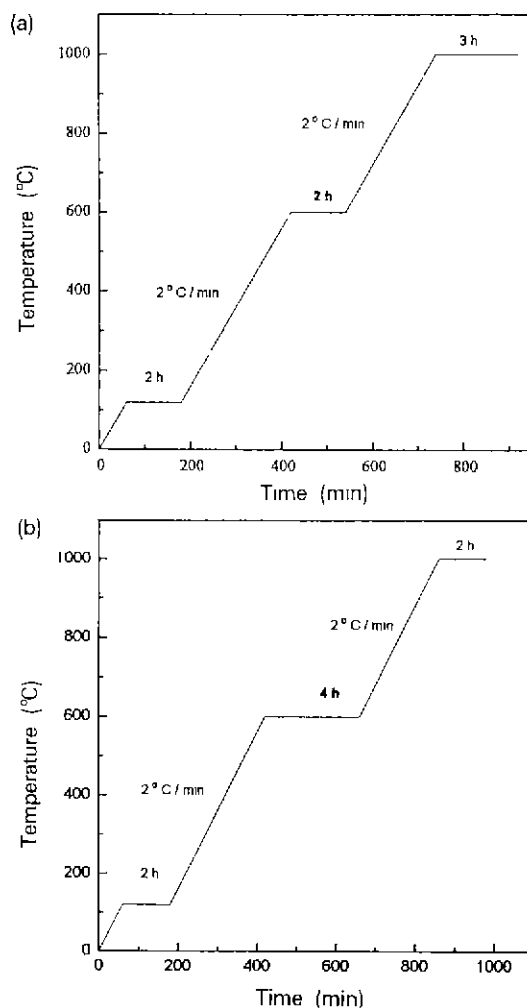


Fig. 10. Heating schedules for sintering LiAlO₂ fibers.

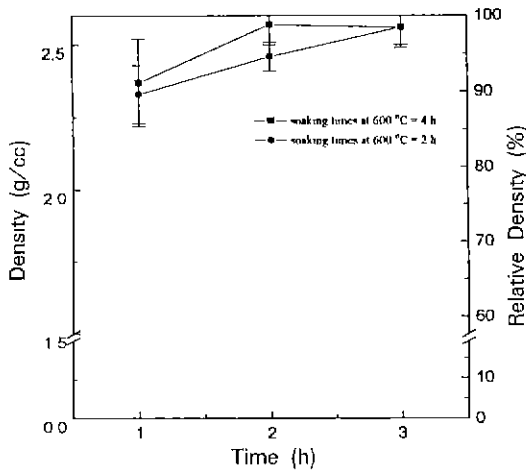


Fig. 11. Density variations of γ -LiAlO₂ fibers with the soaking time at 1000°C (average temperature of flowing N₂=40°C).

이 증가할수록 화이버의 평균직경이 감소하고 있다. 분사압이 1 bar인 조건에서는 평균직경이 8.9 μ m로 클 뿐만 아니라 표준편차도 12.7로 직경이 넓은 영역에 걸쳐 분포되고 있음에 반하여 분사압이 5 bar인 경우에는 평균 직경이 3.9 μ m, 표준편차가 1.2 정도로서 직경이 매우 작고 균일한 γ -LiAlO₂ 화이버를 제조할 수 있음을 보여 주고 있다. 이는 질소 분사압력이 화이버를 건조-절단시키는 역할 뿐만 아니라 직경을 작게 만드는 역할도 하며 분사압력을 변화시킴으로서 화이버의 직경제어가 가능하다는 것을 의미한다.

3.4. 열처리 조건

잔류 탄소가 화이버의 소결에 미치는 영향을 규명하기 위하여 Fig. 10에서와 같이 두가지 열처리 조건에 따라 열처리를 하였다. Fig 10(a)는 600°C에서 2시간 유지 하였기 때문에 800°C 이상에서도 잔류 탄소의 영향으로

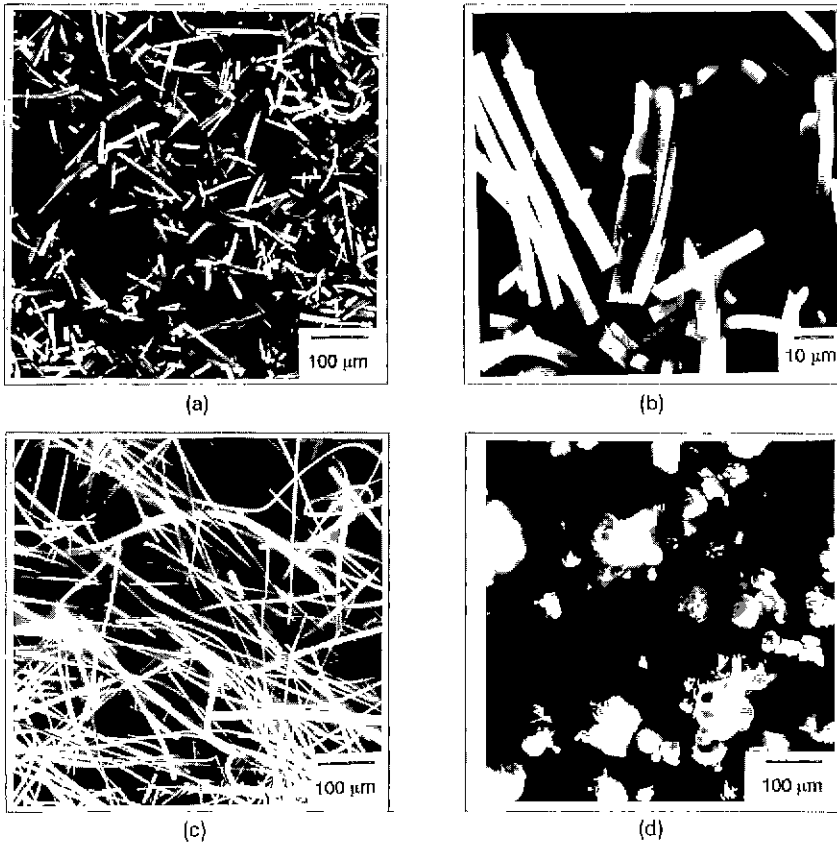


Fig. 12. SEM micrographs of fibers: (a) and (b) γ -LiAlO₂ short fibers, (c) commercial alumina fibers, and (d) commercial γ -LiAlO₂ fibers.

화이버에 검은 색이 부분적으로 남아 있었으며 1000°C가 되어야만 모든 탄소가 제거됨을 알 수 있었다. 반면에 Fig. 10(b)에서와 같이 600°C에서 4시간 동안 유지시켰을 때에는 모든 탄소가 산화되었다. 저온에서 완전히 제거되지 않고 고온까지 남아있는 잔류탄소가 화이버의 소결성에 미치는 영향을 규명하기 위하여 Fig. 11에서와 같이 승온 스케줄에 따른 소결 화이버의 밀도변화를 측정하였다. Fig. 11에서 알 수 있는 바와 같이 600°C에서 잔류 탄소를 완전히 산화시킨 화이버가 높은 밀도를 갖고 있음을 알 수 있는데 이는 고온에서의 잔류탄소가 화이버의 소결성을 저하시키는 요인으로 작용하기 때문이다. 따라서 이후에 모든 γ -LiAlO₂ 화이버는 Fig. 10(b)의 열처리 조건으로 열처리하여 제조하였다.

3.5. γ -LiAlO₂ 단섬유

본 연구에서 제조한 γ -LiAlO₂ 단섬유의 형상을 평가하기 위하여 Fig. 12에서와 같이 상용 알루미늄 단섬유(Almax, Mitsui mining material Co. Japan)와 γ -LiAlO₂ 단섬유(Cyprus Co. USA)에 대한 SEM 사진을 비교 분석하였다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 본 연구에서 제조한 γ -LiAlO₂ 단섬유는 상용 알루미늄 단섬유와 매우 유사한 형상과 직경을 갖고 있어서 일단 본 연구에서 개발한 화이버 제조장치 및 공정이 타당하다고 할 수 있는 반면에 상용 γ -LiAlO₂ 단섬유는 형상이 매끄럽지 못할 뿐만 아니라 불균일하고 화이버 형상을 제대로 갖추고 있지 않기 때문에 화이버 강화 매트릭스의 제조에는 적합하지 않다고 할 수 있다. 그리고 γ -LiAlO₂ 소결 화이버를 분쇄-체가름 함으로써 Fig. 12(a)에서처럼 평균길이 약 80 μ m인 단섬유를 제조할 수 있을 뿐만 아니라 케의 구멍 크기에 따라 단섬유의 길이 제어도 가능함을 알 수 있었다.

4. 결 론

LiAlO₂ 조성의 착체중합졸을 이용한 졸-겔법으로 MCFC 매트릭스 성형성 및 강도 증진용 γ -LiAlO₂ 단섬유 제조에 관한 연구결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 졸-겔법에 의한 γ -LiAlO₂ 단섬유 제조에 적합한 Rotary 타입의 방사징치가 설계-제작 되었으며 겔 화이버 제조공정의 주요 변수는 졸의 점도, 졸의 공급속도, 방사판의 회전속도 및 분사게스의 온도와 압력이었다.

2. Aluminium tri-sec-butoxide에 acetylaceton(AA)과 triethanolamine(TEA)의 혼합착체를 첨가하여 제조한

알루미늄 착체졸에 LiNO₃를 혼합하여 선형입자들로 이루어진 안정한 LiAlO₂ 중합졸을 제조하였으며 안정성과 방사성이 가장 우수한 AA/TEA의 물비가 0.25/0.3인 졸을 사용하여 γ -LiAlO₂ 단섬유를 제조할 수 있었다.

3. 졸의 점도가 120 poise, 방사판의 회전속도가 9000 rpm 그리고 분사질소의 온도와 압력이 각각 40°C와 4 bar인 조건 하에서 졸의 공급속도를 방사속도보다 조금 높은 4 ml/min로 하였을 때 'shot' 함량이 거의 없는 겔 화이버 제조가 가능하였다.

4. 제조된 겔 화이버를 특정 스케줄에 따라 1000°C까지 승온시켜 2시간 열처리 하였을 때 표면에 결함이 없고 0.4 μ m 이하의 입경(grain size)을 갖는 치밀한 구조의 γ -LiAlO₂ 단섬유를 제조할 수 있었으며 밀도는 2.57(g/cc)로 이론밀도의 98% 이상이었다. 소결 γ -LiAlO₂ 화이버를 분쇄-체가름 함으로써 단섬유의 길이 조절이 가능하였다.

5. 원심력을 이용한 Rotary 법에 의하여 노즐의 직경(250 μ m)보다 훨씬 작은 10 μ m 정도 이하의 직경을 갖는 화이버를 제조할 수 있었으며 분사압력이 클수록 화이버의 직경이 작고 균일하였다. 분사압력이 4 bar일 때 γ -LiAlO₂ 단섬유의 길이가중 평균직경은 4.7 μ m 정도이었다

감사의 글

본 연구는 1995년도 한국전력공사 기술연구원의 선도기술개발(G7 : KRC-선도 II) 사업의 일환으로 수행되었으며 이에 감사의 뜻을 표합니다.

REFERENCES

1. L.M. Paetsch, J.D. Doyon, and M. Farooque. "Review of Carbonate Fuel Cell Matrix and Electrolyte Development," pp. 89-99 in Proceedings of the Symposium on Molten Carbonate Fuel Cell Technology. Vol. 93-3, Edited by D. Shores and H. Maru, The Electrochemical Society Inc., Honolulu, Hawaii, 1993.
2. 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), 1271-82 (1994).
3. H.C. Maru, L. Paetsch, and A. Pigeaud, "Review of Molten Carbonate Fuel Cell Matrix Technology," pp. 20-47 in Proceeding of the Symposium on Molten Carbonate Fuel Cell Technology Vol. 84-13., Edited by J.R. Selman and T.D. Claar, The Electrochemical Society Inc. (1984).
4. C.J. Cooke, "Inorganic Fibers-A Literature Review,"

- J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(12), 2959-78 (1991).
5. M. Allahverdi, R.A.L. Drew and J. Strom-Olsen, "Melt Extraction and Properties of ZrO_2 - Al_2O_3 -Based Fibers," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **16**(5), 1015-25 (1995).
 6. W. Eastes (Ed.), *Man-Made Vitreous Fibers, Nomenclature, Chemical and Physical Properties*, The Nomenclature Committee, TIMA Inc. (1993).
 7. T.B. Sweeting, "Process for the Manufacture of Ceramic Oxide Fibers from Solvent." U.S. Pat. No. 4,277, 269, Jul. 1981.
 8. Roy Frederick Preston, et al., "Inorganic Fibers," U.K. Patent Application GB 2,096,586.
 9. S.H. Hyun, S.A. Hong, and H.C. Shin, "Preparation and Characteristics of γ - $LiAlO_2$ Fibers by the Sol-Gel Method," *J. Korean Ceram. Soc.*, **32**(2), 197-208 (1995).
 10. S. Sakka and K. Kamiya, "The Sol-Gel Transition in the Hydrolysis of Metal Alkoxides in Relation to the Formation of Glass Fiber and Films," *J. Non-Cryst. Solids*, **48**, 31-46 (1982).
 11. M.L. Huggins, "The Viscosity of Dilute Solutions of Long-Chain Molecule," *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 2716-18 (1942).