

분무 열분해법에 의한 γ -LiAlO₂ 분체합성

이승길 · 이전희 · 설용건[†] · 현상훈*

연세대학교 공과대학 화학공학과, *세라믹공학과
(1995년 6월 13일 접수, 1996년 4월 17일 채택)

Synthesis of γ -LiAlO₂ Powders by Spray Pyrolysis

Seung-Kil Lee, Jun-Hee Lee, Yong-Gun Shul[†] and Sang-Hoon Hyun*

Dept. of Chem. Eng., [†]Dept. of Ceramic Eng., College of Eng., Yonsei Univ.
(Received 13 June 1995; accepted 17 April 1996)

요 약

본 실험에서는 용융탄산염 연료전지의 안정한 matrix의 물질로서 사용되는 구형의 γ -LiAlO₂ 입자를 분무 열분해법을 이용하여 0.1-2 μ m 크기로 합성하였다. 분무 열분해법으로 합성한 LiAlO₂ 분체는 600°C에서 전구체가 형성된 후 800°C에서 완전한 γ -LiAlO₂ 상이 형성되었다. 분무압이 0.2 atm에서 0.5 atm으로 증가함에 따라 액적의 크기는 18 μ m에서 13.4 μ m로 감소하였다. 초기용액 농도의 감소(0.77-0.01 mol/l)는 선형적으로 입자의 크기를 감소(2.3-0.25 μ m)시켰으며, 입자 크기분포는 좁아졌다.

Abstract—In this experiment, spherical γ -LiAlO₂ powder which is used in molten carbonate fuel cells as a stable matrix material for the molten carbonate electrolyte was synthesized in the size of 0.1-2 μ m by spray pyrolysis method. Spray pyrolyzed powder started to form γ -LiAlO₂ phase at 600°C and the phase transformation of γ -LiAlO₂ was completed at 800°C. Surface area of this samples was higher than that of commercialized samples. As jet pressure of the air increased from 0.2 atm to 0.5 atm, droplet size of the starting material decreased from 18 μ m to 13.4 μ m. Decrease in concentration of starting materials(0.77-0.01 mol/l) caused linear decrease in the mean particle size and size distribution of particles became narrowed.

Key words: γ -LiAlO₂, MCFC, Spray Pyrolysis, Powder, Morphology

1. 서 론

연료전지는 연료와 산화제의 화학에너지를 전기화학반응을 통하여 직접 전기에너지로 변환시키는 전기화학적 발전장치로서 Carnot cycle의 제한을 받지 않아 에너지 전환효율이 기존의 발전방식에 비해 높으며 공해물질의 배출이 거의 없다는 장점이 있다. 또한 용도에 따라 다양한 용량으로의 제작이 가능하고 수요자에 직접 설치할 수 있으며 부하조절이 용이하기 때문에 미래의 에너지로 각광받고 있다[1]. 이러한 연료전지 중 용융탄산염 연료전지는 650°C의 고온에서 운전되기 때문에 인산형 연료전지와 달리 비싼 Pt 촉매를 사용하지 않고도 전기화학반응을 가속화시킬 수 있고 고온의 폐열을 이용한 bottoming cycle이 가능하다. 그러나 고온에서 작동되고 부식성이 강한 강알칼리 전해질(Li₂CO₃+K₂CO₃)을 사용하기 때문에 구조적 안정성과 내식성이 우수한 구성요소의 개발이 필요하며 고온에서 상온으로의 온도 변화에 안정한 구성 요소의 개발이 필요하다.

용융탄산염(MCFC) 연료전지의 matrix는 전해질인 용융탄산염을 지지하는 역할을 하며, cathode에서 생성된 CO₃²⁻ 이온이 anode로 이동될 때 통로를 제공한다. 또한 양 전극을 전기적으로 절연시키고, 각 전극으로 유입되는 연료 및 공기 등의 반응물이 전지 내부에서

서로 혼합되지 않게 하며, wet seal 기능으로 전지 외부로의 가스 누출을 방지하는 역할도 한다[2]. 고온의 용융탄산염(Li/K carbonate) 분위기에서 α 와 β 형태의 LiAlO₂는 γ -LiAlO₂로 전이된다[3-4]. 이러한 용융탄산염 연료전지내에서의 역할과 열역학적인 상평형 및 전지작동 조건을 고려하였을 때 여러 matrix 재료 가운데에서 열적으로 안정한 γ -상의 LiAlO₂가 가장 널리 사용되고 있다. 현재 상용화된 LiAlO₂ matrix는 Cyprus HSA-10(분체 크기=2 μ m), Cyprus LSA-50(분체 크기=50 μ m)를 들 수 있는데, 각각의 비표면적은 10, 0.1 m²/g이었다. 상업적으로 이용되는 matrix의 성능을 향상시키기 위해 기공의 굴곡도를 감소시키고, 기계적 강도를 강화시키기 위한 노력이 이뤄지고 있다. 이러한 조건을 만족시키기 위해 침상형과 구형의 입자의 제도가 바람직하다고 알려졌다[4].

분무 열분해법이란 단일 또는 혼합염 용액을 열풍과 가열로 속에서 분무하여, 극히 단시간에 용매의 증발, 금속염의 석출, 열분해시켜 세라믹 원료 미분말을 합성하는 용매 기화법 중의 하나이다[5-6]. 초기에 합성하고자 하는 세라믹 분체 내의 금속 이온들을 함유하고 있는 염(일반적으로 nitrate, sulfate, acetate)[17-18]을 수용액이나 유기용매에 미시적으로 분산시킨 뒤, 미세한 액적을 형성시키고 열에너지에 의해 용매를 기상으로 제거할 때 화학반응을 거쳐 원하는 염

을 얻을 수 있다[5-6]. 이와 같은 액상법에서 가장 중요한 단계는 용매의 제거 단계로서 분무 열분해법을 통한 분체의 제조는 용액을 작은 액적으로 분무하여 급증발시킴으로써 각 성분의 편석 현상을 방지하거나 편석이 있더라도 액적에서 액적으로의 물질 이동이 일어나지 않기 때문에 미세한 분무 액적의 체적 내로 편석을 국한시켜 최소화할 수 있는 장점이 있다[5-6]. 또한 특히 분무 액적의 크기를 조절하여 좁은 입도 분포의 구형 입자 크기를 조절할 수 있는 장점이 있다. 이렇게 분무 열분해법으로 제조된 입자로는 MgO, NiO, ZnO, ZrO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, TiO₂ 등이 보고되고 있다[2, 5-9, 11, 15-18].

본 연구에서는 분무 열분해법을 통해 용융 탄산염 연료전지의 matrix로서 사용되는 구형의 γ -LiAlO₂를 합성하였다. 또한 분무 열분해법으로 제조시 분무압, 반응온도, 출발물질의 종류와 열처리 온도 등의 변수를 고찰하였으며 그 영향을 살펴보았다.

2. 실험

2-1. 용액의 제조 및 액적의 크기 측정

γ -LiAlO₂ 분체를 제조하기 위하여 Al과 Li의 공급원으로 원료염 상태로 반응관 안에서 완전 분해되기 쉬운 Al(NO₃)₃·9H₂O(Yakuri Pure Chemicals Co.)와 LiNO₃(Junsei Chemical Co.)를 사용하였다. 출발 물질을 용매(Ethanol: Hayman Co.)에 녹여 Al/Li의 몰비가 1:1에서 Li nitrate를 10% excess로 하여 균일 용액을 제조하였다. 출발 물질이 완전히 용해되도록 2시간 동안 교반하여 주었으며, 용매에 대한 Al-nitrate와 Li-nitrate 염의 농도를 0.01-0.77 M로 변화시켜 출발 용액을 제조하였다.

본 실험에서는 마그네슘 옥사이드(MgO)법을 이용하여 분무 액적의 크기를 측정하였다[6-8]. 즉 마그네슘 테이프를 산화시킬 때 발생하는 매우 부드러운 MgO 막을 슬라이드 글라스위에 입힌 후, 그 위에 용액을 분무시켜 자국(impression)을 형성시킨 뒤 광학현미경 사진으로 액적 크기를 측정하였다. 분무압을 0.1 atm에서 0.5 atm까지 변화시키면서 액적의 크기를 측정하여 적정의 분무압을 선택하였다.

2-2. 분무 열분해법에 의한 분체의 γ -LiAlO₂ 제조

분무기(atomizer)는 유리재질의 2류체 노즐형(two flow internal type)을 사용하였다. Fig. 1과 같이 공기경 1.6 mm, 액경 0.4 mm인 분무기를 사용하였다. 분체는 진공을 이용하여 2차 단계로 포집하였다. 1차는 상단에 스텐 메쉬를 설치하여 플라스크에 포집하였으며, 2차 포집은 1차 포집기에서 포집하였다. 진공 펌프의 앞에 2차, 3차 트랩을 ice bath 안에 설치하여 증기가 냉각된 후 펌프로 배기되도록 하였다[19-20].

수송가스의 유량을 10 l/min으로 하였을 때, 노즐 중앙부의 온도와 상단 냉각판으로부터의 거리에 따른 온도구배를 측정한 결과가 Fig. 2에 나타내었다. 70-100 cm 구간에서는 온도 변화가 거의 없는 반면 이를 전후해서는 상당한 온도 변화를 보여주고 있는데 이는 열분해용 수직관상로의 가열부분이 60-120 cm 정도에 위치한다. 분위기는 산화를 가능하게 하기 위하여 공기 분위기를 선택하였다.

2-3. γ -LiAlO₂의 특성화

분무 열분해된 시료의 열적 거동은 열무게 분석기 및 시작열 분석기[Thermal Gravimetry/Differential thermal analyzer, SHIMAZU, Japan, 이하 TG/DTA]를 이용하여 승온속도 10°C/min, N₂ 분위기에서 분석하였다.

분무 열분해된 분체와 이것을 열처리한 분체들 및 단순 열처리한 분체의 결정구조 확인을 위하여 X-선 회절 분석기(D/MAX, Rigaku,

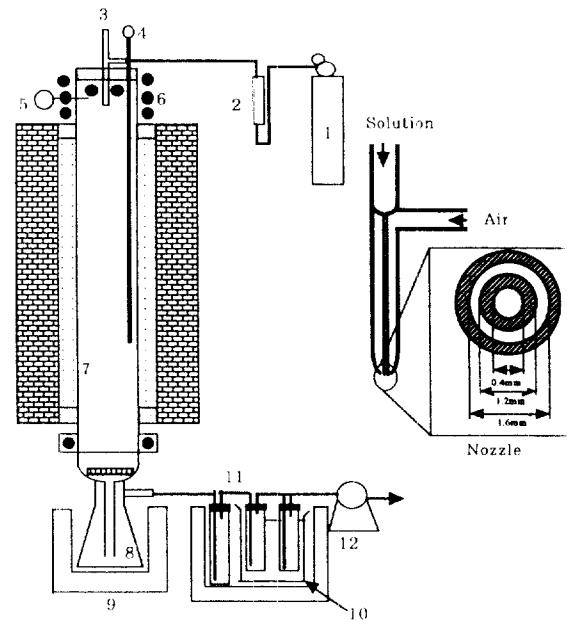


Fig. 1. Spray-pyrolysis apparatus.

- | | |
|-----------------------|-------------------|
| 1. Air | 7. Reaction tube |
| 2. Flowmeter | 8. Stainless mesh |
| 3. Nozzle | 9. Heating mantle |
| 4. Thermocouple | 10. Ice bath |
| 5. Pressure gauge | 11. Trap |
| 6. Water cooling coil | 12. Vacuum pump |

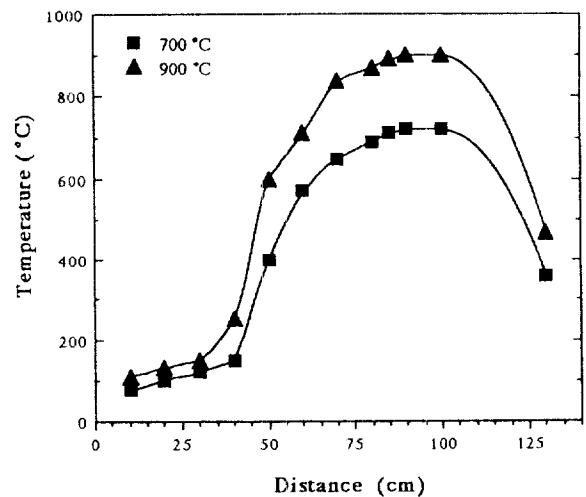


Fig. 2. Nominal furnace temperature vs. temperature gradient in the spray pyrolysis furnace(air flow rate=10 l/min).

Japan: CuK α radiation)를 사용하여 측정하였다. 측정범위는 2 θ =10-80°로 분식하여 온도에 따른 결정상을 분석하였다.

분체의 형상과 크기를 알아보기 위하여 SEM(Scanning Electron Microscope: JEOL, Japan)을 이용하였으며, 중공 여부를 관찰하기 위하여 TEM(Transmission Electron Microscope: HITACHI, H-600, Japan)을 이용하였다.

전체적인 입자의 평균 입도를 알아보기 위해 입도 분석기(Zetaplus dynamic light scattering, Zetaplus DLS, Brookhaven Co., Japan)를 이용하였다.

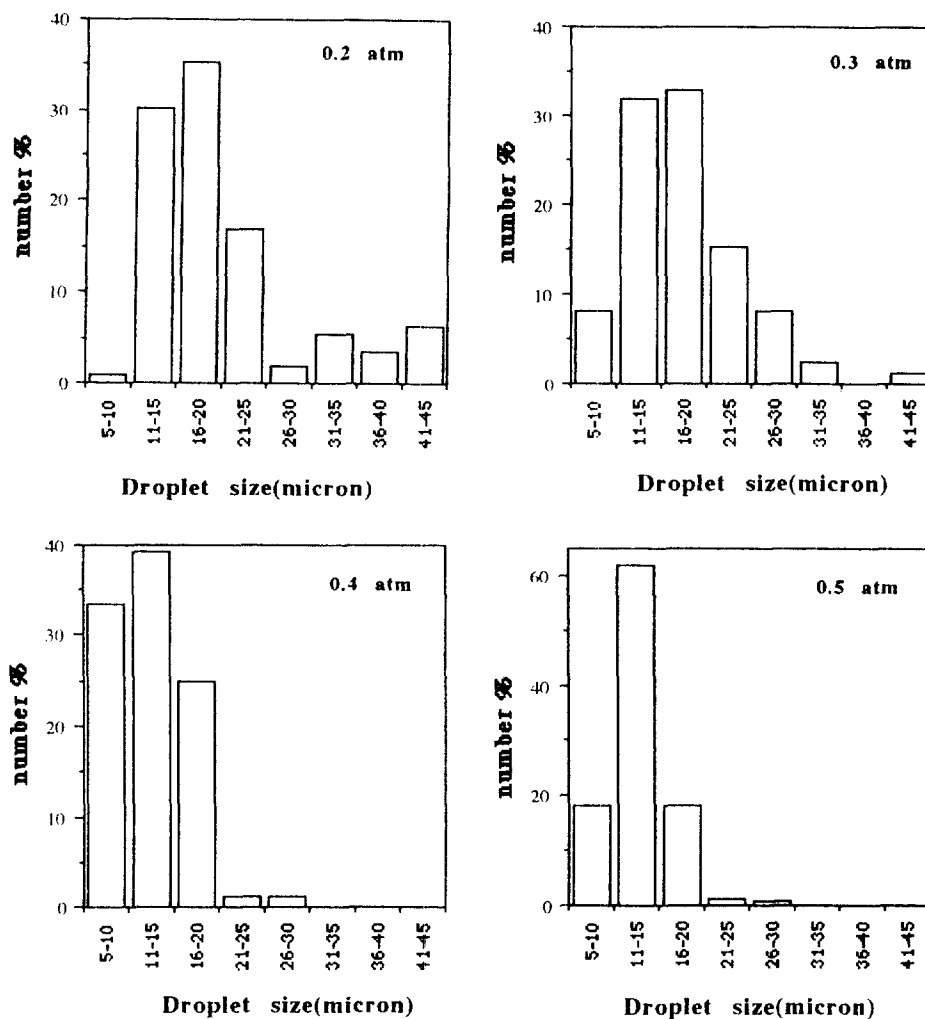


Fig. 3. Effect of jet pressure on the size distribution of sprayed droplets.

3. 결과 및 고찰

3-1. 분무압에 따른 액적의 크기 변화

분무 열분해법에 있어서 합성 분체의 입도를 결정하는 가장 중요한 인자 중의 하나가 분무 액적의 크기이다. 본 실험에서는 초기 용액의 농도가 0.01-0.77 M이므로 0.1 atm 이상의 분무압에서 분무가 원활히 이뤄졌다. Fig. 3은 분무압을 변화시키면서 얻은 액적의 크기 분포를 나타내고 있다. 이 결과를 보면 분무압이 0.2 atm일 경우가 10 μm 에서 약 50 μm 까지 불균일한 분포를 보이고 있으나, 0.3 atm 부터는 8 μm 에서 30 μm 까지의 어느 정도 균일한 액적 크기를 보이고 있고 0.4 atm에서는 5 μm 에서 20 μm 까지의 분포를 보이고 있으며, 0.5 atm에서는 10 μm 에서 17 μm 까지의 액적 크기 분포를 보이고 있다. Fig. 4는 노즐의 분무압에 대한 액적의 평균 입자 크기 분포를 나타내고 있다. 이 결과를 보면 분무압이 증가함에 따라 액적의 크기는 선형적으로 감소함을 볼 수 있다. 이러한 결과를 검토하여 본 실험에서는 액적 크기가 가장 작고 크기 분포가 균일한 분포를 보이는 0.5 atm을 분무압으로 고정하여 농도 및 온도의 영향을 보았다.

3-2. 온도의 영향

본 실험에서는 분무 열분해시 반응 온도의 영향을 고찰하기 위해 TG/DTA를 측정하였으며, 상전이 특성을 XRD를 통해 고찰하였다.

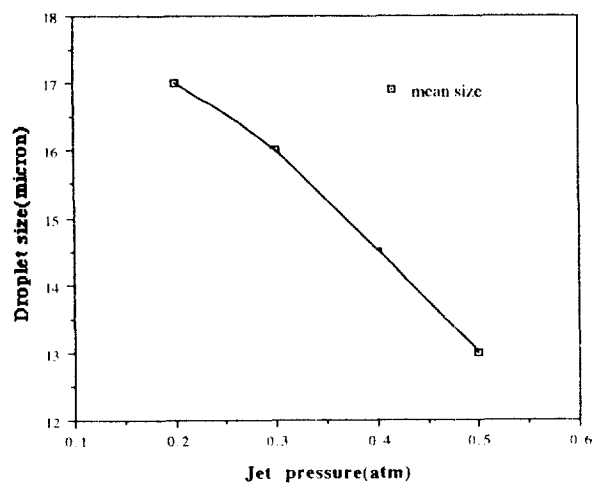


Fig. 4. Mean size of sprayed droplets as a function of the jet pressure.

Fig. 5는 출발 용액(0.5 M 농도-LiNO₃, 10% excess)을 100°C에서 건조 후 TG/DTA를 측정된 분석 결과이다. TGA 분석에 의하면 200°C 이하에서 완전한 무게 감소를 볼 수 있는데, 이것은 용매인 에탄올

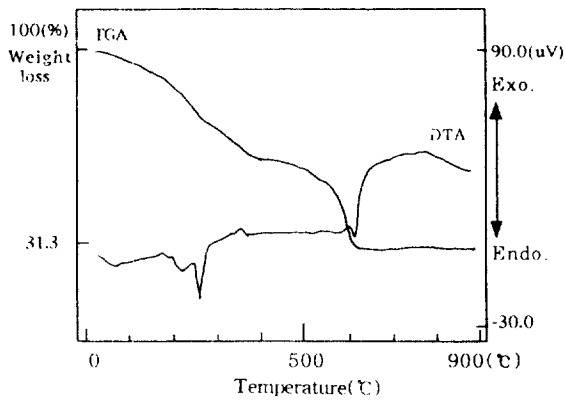


Fig. 5. TG/DTA curves of dried precursors from EtOH solution dried at 100°C(nitrate precursors: Li/Al=1.1/1).

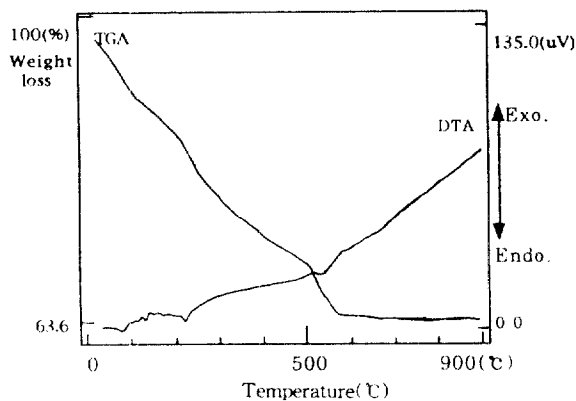


Fig. 6. TG/DTA curves of spray pyrolyzed powder with EtOH solvent(pyrolysis temperature: 900°C, jet pressure: 0.5 atm, precursors concentration: 0.5 M).

의 증발과 분해에 의한 무게 감량으로 볼 수 있다. 또 DTA 분석 결과를 보면 270°C에서 출발염[Al(NO₃)₃·9H₂O, LiNO₃]과 용매(EtOH)의 분해에 의한 흡열 peak를 볼 수 있으며, 600°C 부근에서는 잔존하는 유기물의 분해 및 그 분해에 의한 LiAlO₂의 α 상 형성에 의한 흡열 및 발열 peak를 볼 수 있다. α 상 형성은 XRD(Fig. 7)의 결과로서 확인하였다. 또한 780°C 부근에서의 넓은 발열 peak로부터 α 상에서 γ 상으로의 상전이가 이루어짐을 예측할 수 있다. 이는 Fig. 7에서 600°C에서 열처리한 시료를 800°C로 열처리한 경우의 XRD에서 γ 상이 완전히 생성 및 성장하는 것과 일치하며 TG/DTA의 분석 결과로부터 본 실험에서는 반응 온도를 완전한 상전이가 이루어질 800°C 보다 높은 900°C로 고정하였다.

이 반응 온도에서 분무 열분해 후 얻어진 분체를 TGA/DTA로 분석한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 5의 원료염 상태의 TG/DTA 결과와 비교하면 출발 용액이 68.7%의 무게 감량을 보인 반면, 분무 열분해된 입자는 36.4%의 무게 감량을 보인 것으로부터 NO₃의 분해가 상대적으로 적은 것을 알 수 있고 열분해로 이미 전구체가 형성되어 있음이 시사되고 있다. Fig. 6에서는 70-150°C에서 용매인 에탄올 및 수분의 증발에 따른 무게 감량과 흡열 peak를 볼 수 있으며, 210-250°C와 500-600°C 부근에서 원료 질산염(NO₃)의 분해에 따른 흡열 peak와 무게 감량의 감소를 볼 수 있다. 또한 600°C에서 무게감소 없이 넓은 발열 peak를 볼 수 있는데 이는 이미 형성된 γ -LiAlO₂

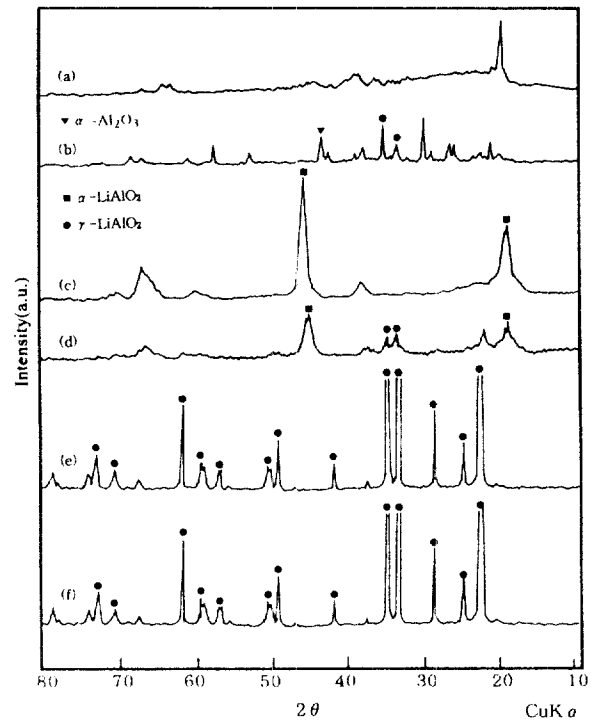


Fig. 7. XRD patterns of spray pyrolyzed powder heat-treated at various temperature(solvent: EtOH, nitrate precursors: Li/Al=1.1/1).

(a) dried precursors at 100°C, (b) spray pyrolyzed powder at 900°C, (c) 600°C 3 hr[from (a) sample], (d) 600°C 3 hr[from (b) sample], (e) 800°C 3 hr[from (c) sample], (f) 800°C 3 hr[from (d) sample].

전구체에 의해 γ 상으로의 완전한 상전이를 시사한다고 볼 수 있다. 따라서 LiAlO₂ 입자의 상전이 특성이 다를 것으로 예상할 수 있다. 이러한 상전이 특성의 차이를 XRD 분석에서 확인할 수 있었다.

출발 용액(0.5 M 농도-LiNO₃, 10% excess)을 100°C에서 건조 후 열처리에 의한 XRD 결과를 Fig. 7의 (a), (c)와 (e)에 나타내었으며, 동일한 농도를 가진 용액을 900°C 공기 분위기에서 분무 열분해한 분체와 이 분체를 열처리한 분체의 XRD 분석 결과를 (b), (d)와 (f)에 나타내었다. Fig. 7을 보면, (a)는 Al(NO₃)₃·9H₂O와 LiNO₃ 혼합물을 100°C로 열처리한 시료의 XRD 결과로서 2 θ =19.6에서 Al(NO₃)₃의 특성 피크를 보이며, LiAlO₂ 피크의 성장은 거의 없음을 볼 수 있다. (b)는 분무 열분해한 결과로써, α , β , γ 상이 혼재함을 확인할 수 있었다. 즉 2 θ =33.2에서 γ -LiAlO₂의 peak를 볼 수 있으며, 2 θ =43.2에서 α -Al₂O₃ peak를 볼 수 있고, 2 θ =20.7에서는 β -LiAlO₂ peak를 볼 수 있다. (c)는 (a) 시료를 600°C로 열처리한 결과로써, 2 θ =18.8, 45.3에서 α -LiAlO₂ peak의 성장이 두드러짐을 볼 수 있다. (d)는 분무 열분해 LiAlO₂를 600°C로 열처리한 것으로써 (c)와 달리 2 θ =18.8에서 α -LiAlO₂ peak는 감소한 반면, 2 θ =45.3의 peak는 α , β , γ -LiAlO₂의 혼성 peak를 볼 수 있다. 이것은 (b)의 2 θ =43.2에서의 α -Al₂O₃가 미반응된 Li 물질과 반응하여($x\text{Li} + y\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow z\text{LiAlO}_2$) LiAlO₂이 생성될 때의 영향인 것으로 볼 수 있다[21]. 또한 2 θ =33.2, 34.6에서 γ -LiAlO₂의 주 peak의 성장을 볼 수 있다. (e)와 (f)는 (a)와 (b)를 각각 800°C로 열처리한 시료로써, 800°C에서 완전히 γ -LiAlO₂ 상으로의 전환이 이루어짐을 볼 수 있다.

이러한 결과를 통해 900°C의 반응온도에서 분무 열분해된 분체는 LiAlO₂이 일부분 형성되었다고 볼 수 있고, 분무 열분해된 분체를

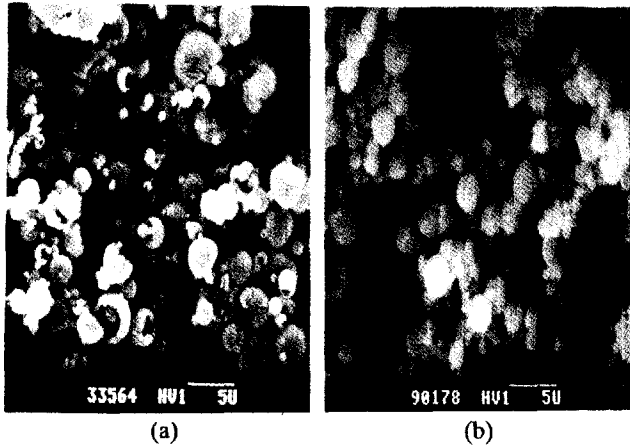


Fig. 8. SEM photographs of spray pyrolyzed powder with different precursors(pyrolysis temperature: 900°C, jet pressure: 0.5 atm, precursors concentration: 0.05 M).

(a) Chloride precursors(Li/Al=1.1/1), (b) Nitrate precursors(Li/Al=1.1/1).

600°C에서 열처리하였을 때 γ -LiAlO₂가 형성됨을 알 수 있다. 여기서 분무 열분해만으로 100% γ -LiAlO₂가 얻어지지 않은 것은 열분해 반응기내에서 반응물의 체류시간이 짧기 때문으로 생각된다.

3-3. 출발물질 및 농도의 영향

Fig. 8은 출발물질을 chloride와 nitrate로 변화시켰을 때 분무 열분해된 생성물의 SEM 형상이다. 이 그림에서 보면 출발물질이 chloride인 경우 유기물의 분해 온도가 높으므로 동공형의 구조를 보인 반면, nitrate인 경우 유기물의 분해 온도가 낮으므로 치밀한 구형의 구조를 보이고 있다. 일반적으로 분무 열분해법에서는 액적이 로내에 머무르는 시간은 매우 짧기 때문에 출발 물질은 상당히 저온에서 분해될 수 있고 완전한 분해가 일어날 수 있어야 한다. 일반적인 출발물질로 nitrate, acetate, chloride와 sulfate 등의 금속염이 가장 널리 사용된다[17-18]. 이를 통해 출발물질의 선택이 열분해 생성물의 형상과 관계되어 있음을 알 수 있다. 본 실험에서는 이를 바탕으로 출발물질을 nitrate로 고정하여 농도의 영향을 고찰하였다.

출발 물질이 nitrate일 때 원료 용액의 농도 변화에 따른 분체의 SEM사진을 Fig. 9에 나타내었다. (a)는 0.01 M, (b)는 0.05 M, (c)는 0.1 M 그리고 (d)는 0.5 M의 농도에서 제조된 분체의 SEM 사진이다. 이 결과에서 볼 수 있듯이 농도가 낮아짐으로써 입자들의 크기가 작아짐을 알 수 있다. 이 SEM 사진에서 (a)의 0.01 M의 농도로 제조된 경우는 0.1-2.0 μ m의 평균 입도를 보이고 있으며, 여기서 1 μ m 이상의 입자는 매우 적었으며, 1 μ m 이상의 입자는 입자들이 응집되어 나타나는 결과로 생각된다. (b)의 경우는 0.05 M의 농도로 제조되었을 때 SEM 사진으로서 평균 입도가 0.1-2.5 μ m를 보이고 있다. (c)의 0.1 M 농도에서 제조된 입자는 0.01 M과 0.05 M에 비해 미립자의 양이 적어진 반면 0.5 μ m 크기의 입자는 많아졌다. (d)는 0.5 M 농도에서 열분해시킨 시료를 600°C로 열처리한 분체의 SEM 사진으로써 0.25-3 μ m의 입자를 확인할 수 있으며 3 μ m 이상의 입자는 입자들의 응집에 의한 것으로 판단된다. 또한 0.5 M에서의 평균 입자의 크기는 1 μ m 정도이다. 이러한 결과를 바탕으로 분무압이 0.5 atm에서의 입자의 농도에 대한 입자의 크기 분포를 Fig. 10에 나타내었다. 이 결과를 보면 농도가 증가함에 따라 입자의 크기도 증가함을 볼 수 있다. 이러한 비슷한 경향을 분무압 0.3 atm에서도 확인할 수 있었다. 이를 통해 출발물질의 농도가 증가함에 따라 평균

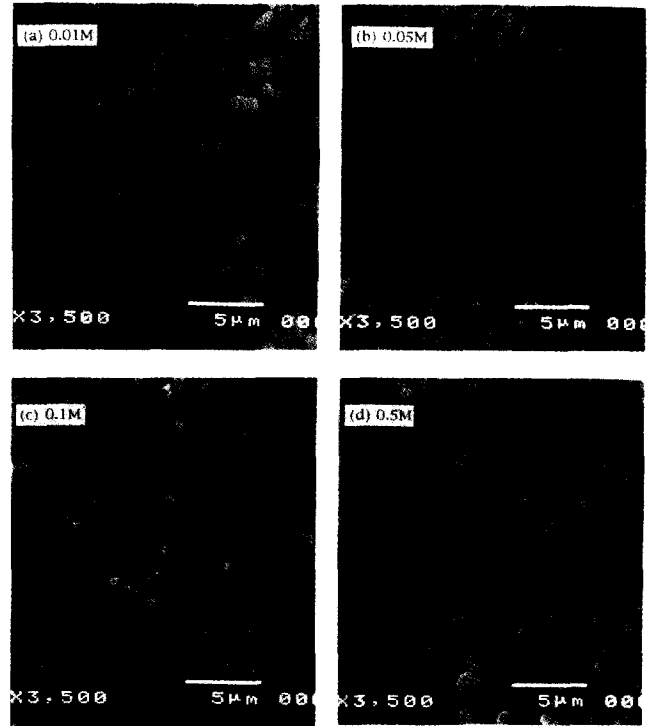


Fig. 9. SEM photographs of pyrolyzed powder as a function of precursors concentration(pyrolysis temperature: 900°C, jet pressure: 0.5 atm).

(a) 0.01 M, (b) 0.05 M, (c) 0.1 M and (d) 0.5 M.

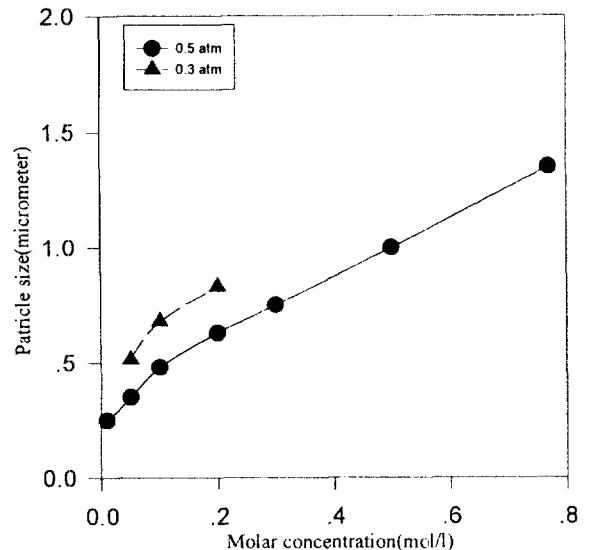


Fig. 10. Particle size distribution as a function of precursors concentration(pyrolysis temperature: 900°C, jet pressure: 0.5 atm, nitrate precursors: Li/Al=1.1/1).

입도도 선형적으로 증가함을 알 수 있다. 이러한 결과는 열분해시 분무에 의해 형성된 액적이 고온의 분위기에서 열분해 될 때 초기의 출발물질의 농도가 감소할수록 같은 크기의 액적에서 증발과 분해되는 물질의 양이 많아져 상대적으로 입자의 크기는 작아진다고 볼 수 있다. 그러므로 용액의 농도를 더 낮춘다면 더 작은 평균 입도를 가진 분체를 제조할 수 있는 가능성은 있으나, 상대적으로 단위시간

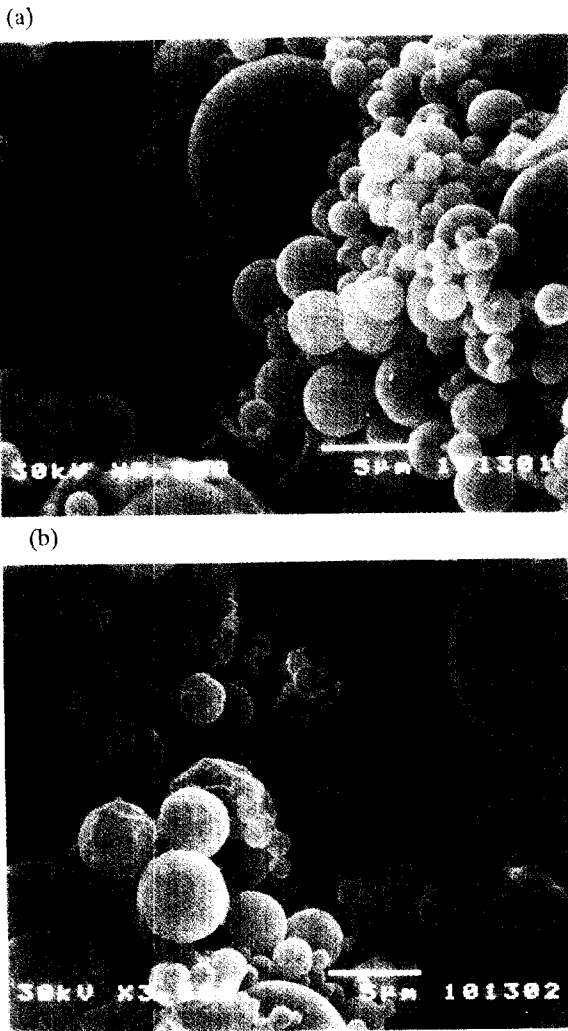


Fig. 11. SEM photographs of spray pyrolyzed powder treated at different temperature(pyrolysis temperature: 900°C, jet pressure: 0.3 atm, precursors concentration: 0.77 M). (a) dried at 100°C and (b) heat treated at 900°C.

당 수율은 감소하게 될 것이다.

농도를 0.77 M로 증가시킨 Fig. 11은 분무 열분해한 입자들의 100°C에서 건조한 것과 900°C 열처리한 입자들의 사진이다. 이 결과를 보면 0.5-10 μm까지의 크기분포의 입자를 얻을 수 있었으며, 온도 상승에 따른 입자의 크기는 약간 감소함을 알 수 있었다. 900°C 열처리에서 일부 입자의 변형이 보이고 있다. 이는 큰 입자 안에 중공이 존재할 경우 열처리시 입자가 파쇄된 것으로 설명되고 분무 열분해된 시료의 치밀화를 위해 열처리할 때 입자 크기의 분포도가 좀 더 좁아짐을 알 수 있었다.

본 실험에서 0.5 M의 농도와 0.5 atm 분무압에 의해 제조된 분체와 상용화된 분체를 비교하면 Table 1과 같다.

본 실험의 Table 1에 나타난 분체의 크기는 분무압 0.5 atm, 진공도 710 torr, 반응 온도 900°C의 조건에서 제조된 입자를 측정된 결과이다. DLS(Dynamic light scattering)로 측정한 결과로써 평균 1 μm인 것에 비해 상용화된 것은 2-25 μm를 보이고 있다.

3-4. 온도에 따른 입자의 형상

Fig. 12는 농도 0.1 M일 때의 TEM 사진이다. 합성된 분말이 중공

Table 1. Types and characteristics of LiAlO₂

LiAlO ₂	In our study	Cyprus HSA-10	Cyprus LSA-50
Particle size(μm)	1	2	50

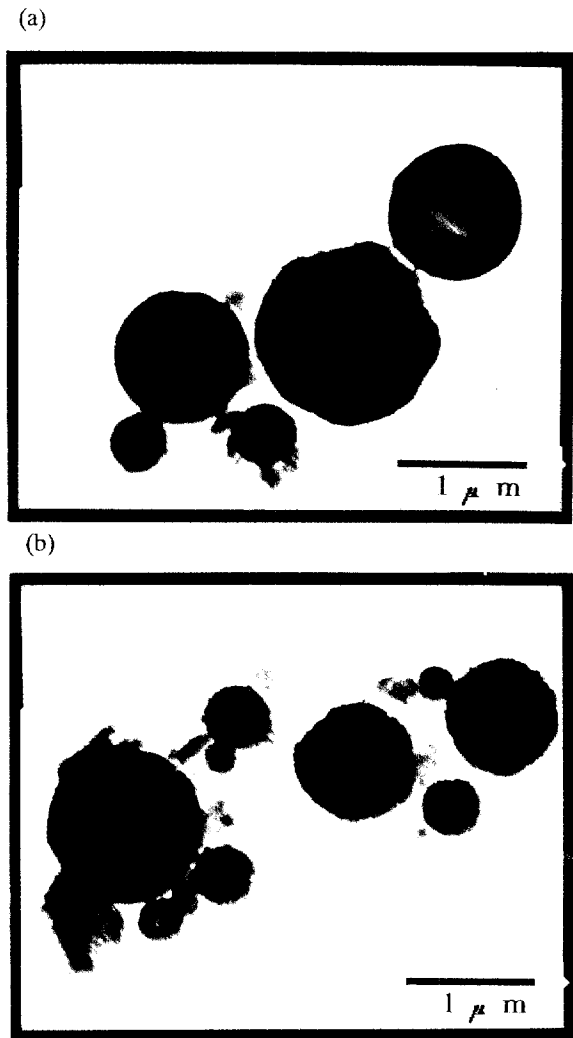


Fig. 12. TEM photographs of spray pyrolyzed powder with different conditions(pyrolysis temperature: 900°C, jet pressure: 0.5 atm, precursors concentration: 0.1 M). (a) dried at 100°C and (b) heat treated at 900°C.

을 가지고 있다면 구형의 이차입자(입자의 응집에 의해 형성된 입자)의 중간 부분이 바깥쪽보다 밝은 색조를 나타내어야 하는데 이 TEM사진에서는 1 μm 정도의 입자에서 이런 현상이 발견되지 않았다[16, 20]. 이로부터 합성된 분말이 중공을 가지고 있지 않거나, 중공이 있다 하더라도 그 크기가 구형의 일차입자(액적의 열분해에 의해 형성된 입자)의 크기에 비해 매우 작음을 판단할 수 있으며 이를 열처리한 경우 치밀화에 의해 중공도는 감소함을 Fig. 12로 알 수 있다. 1.5 μm에 해당하는 입자는 1.2 μm 정도 크기의 입자로 감소하며, 밝은 색조를 보이던 입자들은 치밀화되어 밝은 색조의 감소 역시 확인할 수 있다.

Fig. 13은 0.5 M 농도와 0.5 atm의 분무압의 조건으로 분무시킨 분무 액적을 MgO 산화막에 남은 흔적을 광학 현미경으로 200배로 확대한 사진과 분무 열분해한 입자를 100°C, 400°C, 600°C와 800°C로

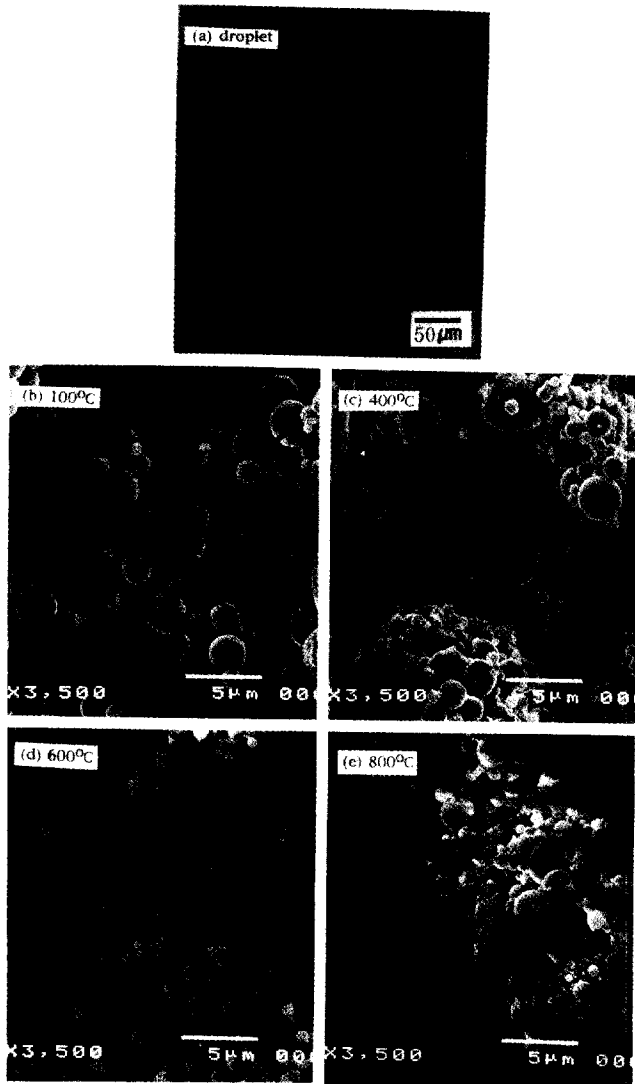


Fig. 13. Size changes of pyrolyzed powder treated at different temperature (pyrolysis temperature: 900°C, jet pressure: 0.5 atm, precursors concentration: 0.5 M).

(a) sprayed droplet, (b) 100°C, (c) 400°C, (d) 600°C and (e) 800°C.

열처리한 입자를 SEM으로 확인한 그림이다. 액적의 열분해로 제조된 입자는 초기 액적의 크기에 비해 약 1/10로 감소함을 보이고 있으며, 이 입자를 열처리할 때 입자의 크기는 선형적으로 감소하지만 액적으로부터의 크기 감소에 비해 매우 적다. 이로부터 열분해로 이미 입자가 형성됨과 동시에 유기물의 분해와 입자의 소결이 이루어졌다고 볼 수 있다.

Fig. 13을 바탕으로 본 실험을 기존의 결과[16]와 같이 도식화하면 Fig. 14와 같이 표현할 수 있다. 일반적으로 열분해 과정은 초기에 액적의 생성과 열분무 조건하에서 외부 열을 받아, 용매의 증발 → 고형 정적물의 형성 → 출발 물질의 분해와 반응 → 소결의 과정을 통해 입자는 작아지고 치밀화 된다[15]. 본 실험에 의한 결과를 종합하면 0.5 atm, 710 torr의 진공도와 0.01-0.5 M의 농도, 공기 분위기, 10 l/min의 출발 용액의 유속, 900°C 조건으로 분무 열분해할 때 처음 분무된 액적은 크기가 11-15 μm인 구형이며 이 액적이 고온의 열풍속에서 증발, 분해 및 건조 과정을 거치면서 1.0-5 μm 크기의 입자가 된다. 이 입자를 포집하여 열처리하면, 잔재해 있는 유기물과 용매

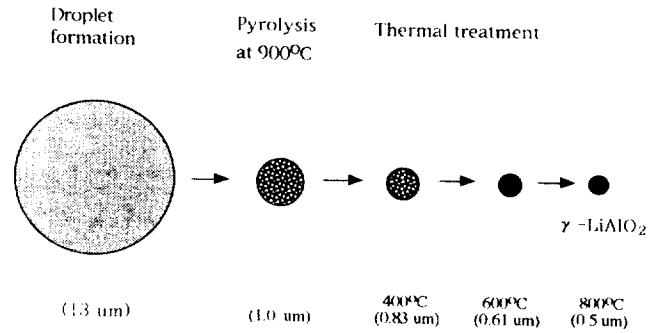


Fig. 14. Formation of LiAlO_2 particles in spray-pyrolysis process.

(pyrolysis temperature: 900°C, jet pressure: 0.5 atm, precursors concentration: 0.5 M).

가 완전히 분해 및 증발함으로써 입자는 더욱 치밀화 된다. 초기 액적 크기의 크기가 11-15 μm인 것에 비해 분무 열분해 후의 입자 크기는 0.5-5 μm이므로 입자의 평균 크기가 약 1/13로 감소하였으며, 열분해된 이후의 입자를 400°C로 열처리한 입자의 크기가 0.5-4.5 μm이며, 600°C로 열처리한 입자의 크기는 0.25-3 μm이며, 800°C로 열처리한 입자의 크기는 0.1-3 μm이다. 열분해 후의 입자를 800°C로 열처리에 따라 0.5-5 μm 크기가 0.1-3 μm의 크기로 약 1/6 정도로 감소함을 보이고 있다.

이러한 크기 변화를 바탕으로 질량의 변화를 계산하면 다음과 같이 변화된다고 볼 수 있다. 출발 물질이 에탄올에 완전히 용해되었다면 액적의 밀도는 1.026 g/cm^3 이라고 볼 수 있으면 액적의 질량은 $1.18 \times 10^{-12} \text{ g}$ 이다. 열분해된 입자의 밀도를 상용화된 LiAlO_2 의 밀도와 같다고 보면 그 밀도는 2.615 g/cm^3 이므로 분무 열분해된 입자의 크기가 1.0 μm일 때 질량은 약 $1.37 \times 10^{-12} \text{ g}$ 로써 질량이 액적보다 약 8.4×10^{-4} 배로 감소한다고 볼 수 있다. 크기와 질량을 비교하였을 때 입자의 크기가 약 1/13배로 감소한 반면 질량은 8.4×10^{-4} 로 감소한 것으로부터 분무 열분해 과정에서 액적의 증발과 분해 과정과 함께 입자의 생성과 치밀화가 동시에 일어났다고 볼 수 있다. 또한 생성된 입자는 열처리 과정을 거치는 동안 미분해된 유기물의 분해와 입자의 치밀화에 의해 입자의 크기는 감소한다. LiAlO_2 의 상전이가 시작되는 600°C에서 800°C로의 열처리 온도의 변화에 따른 입자의 크기 변화는 상대적으로 적어 α 상전이 완료 후 γ로의 상전이시 입자 크기 변화는 적을 것으로 예상할 수 있다.

따라서 기존의 열분해 모델에서 제시된 기본 개념이 본 실험에서도 적용되어 열분해시 입자의 크기 변화 및 질량의 감소율을 Fig. 14와 같이 제시할 수 있음을 알 수 있다. 본 실험에서 치밀한 γ- LiAlO_2 상이 열분무만으로 얻어지지 않은 것은 열분무 반응기에서의 액적 체류시간이 짧기 때문으로 좀더 체류시간을 길게 할 수 있는 반응기가 구성된다면 열분무만으로도 치밀한 구형입자의 γ- LiAlO_2 가 얻어질 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- (1) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 와 LiNO_3 를 출발물질로 하고 에탄올을 용매로 한 용액을 분무 열분해하여 구형의 γ- LiAlO_2 를 합성할 수 있었다.
- (2) 제조된 분체는 600°C에서 γ- LiAlO_2 의 생성이 확인되었고 800°C에서 완전한 상전이를 이루었다.
- (3) 구형의 γ- LiAlO_2 를 0.1-2 μm 범위에서 출발물질, 반응온도 그리고 분무압을 달리하여 제조할 수 있었다.

감 사

본 연구를 지원해 주신 한국전력공사 및 한국과학기술연구원(KIST)의 협조에 감사드립니다.

참고문헌

1. Kinoshita, K., McLarnon, R.F. and Calins, E.J.: "Fuel Cells a Handbook", DOE/METC-88/6096, U.S. Department of Energy (1988).
2. Maru, H.C., Paetsch, L. and Pigeaud, A.: "Review of Molten Carbonate Cell Matrix Technology", Proc. of the Symp. on MCFC Tech., **84**(13), 2(1984).
3. Finn, P. A.: *J. Electrochem. Soc.*, **127**(1), 236(1980).
4. Singh, P. and Benedict, M.: U.S. Patent, 4,659,379(1987).
5. Spronson, D.W. and Messing, G.C.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(5), c-92(1984).
6. Roy, D.M., Neurgaonkar, R.R., O'holleran, T.P. and Roy, R.: *Am. Chem. Soc. Bull.*, **56**, 1023(1977).
7. Maru, H.C., Farooque, M. and Pegcaud, A.: The 2nd Symp. on MCFC tech. (1990).
8. May, K. R.: *J. Sci. Instruments*, **27**, 128(1950).
9. May, K. R.: *J. Sci. Instrument*, **22**, 187(1945).
10. Yano, T., Nonaka, K., Saito, K. and Otsuka, N.: *Yogyo-Kyogai-Shi*, **95**(2), 111(1987).
11. Gardener, T.J. and Messing, G.L.: *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, **63**(12), 1498(1984).
12. Liu, T. Q., Sakurai, O., Kato, M. and Muzutani, M.: *Ceram. Jpn.*, **98**(1), 71(1990).
13. Ishizawa, H., Sakurai, O., Mizutani, N. and Kato, M.: *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65**(10), 1399(1986).
14. Sotouchi, H., Watanabe, Y., Kobatashi, T. and Murai, M.: *J. Electrochem. Soc.*, **139**(4), 1127(1992).
15. Ravindranathan, P., Komarneni, S. and Roy, R.: *J. Mater. Sci. Lett.*, **12**, 369(1993).
16. Messing, G. L., ShiChang, Z. and Jayanthi, G. V.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(11), 2707(1993).
17. Niesel, M. L.: *Ultrafine Particles*, 181(1963).
18. Kato, A.: 분체 및 분말야금, **24**(8), 219(1977).
19. 김동준: "에멀전-분무 열분해법에 의한 Al₂O₃-ZrO₂ 복합분체의 제조", 연세대 석사학위 논문(1989).
20. 박찬욱: "분무 열분해법에 의한 MgO-Al₂O₃-SiO₂계 화합물의 분체합성 및 그 소결성에 관한 연구", 연세대 박사학위 논문(1988).
21. Luz, M. C., Jaime, J. B., Pedro, B. and Silvia, B.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**(4), 933(1995).