

## 졸-겔법에 의한 리튬알루미늄에이트의 제조

정재명 · 박승빈<sup>†</sup>

한국과학기술원 화학공학과  
(1994년 4월 19일 접수, 1994년 9월 22일 채택)

## Preparation of Lithium Aluminate by Sol-gel Method

Jae-Myong Jung and Seung Bin Park<sup>†</sup>

Dept. of Chem. Eng., KAIST, Taejeon 305-701, Korea  
(Received 19 April 1994; accepted 22 September 1994)

### 요 약

리튬 이소프로폭사이드와 알루미늄 이소프로폭사이드를 반응시켜 이원금속 알콕사이드인 리튬 알루미늄 이소프로폭사이드를 만들었다. 이 알콕사이드를 가수분해하여 안정된 졸을 만든 후, 겔화시켜 기본입자가 미세하고도 균일한 것으로 추측되는 리튬알루미늄에이트 겔 분말을 제조하였다. BET, SEM과 XRD 분석 결과, 겔은 무정형 상태로서 표면적이  $118 \text{ m}^2/\text{g}$ 이고 미세 기공 크기는  $41 \text{ \AA}$ 이었다. 이렇게 만들어진 겔을  $400^\circ\text{C}$ 에서 6시간 소결시켰을 때부터 XRD 스펙트럼에  $\gamma\text{-LiAlO}_2$ 의 피크가 나타나기 시작했다. 소결로의 온도가  $600^\circ\text{C}$ 에 이르러서는 거의 대부분  $\gamma\text{-LiAlO}_2$ 가 되었다.  $750^\circ\text{C}$ 에서 6시간 소결시킨 후에는 표면적이  $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 줄었고, SEM으로 측정한 기본 입자의 크기는 대략  $0.1\text{-}0.2 \mu\text{m}$ 가 되었으며 결정 구조는  $\gamma$ 상이 되었다. 졸-겔법으로 제조된 리튬알루미늄에이트의 형상과 비교하기 위하여, 고상 반응법에 의해서도 리튬알루미늄에이트 분말을 제조하였다. 여러 가지 리튬염과 고표면적의  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로부터 제조된 리튬알루미늄에이트 분말은, 졸-겔법으로 제조한 분말과 달리,  $1 \mu\text{m}$  정도의 육각 판형태로 표면적이  $13 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었으며, 거의 대부분  $\gamma\text{-LiAlO}_2$ 이었다.

**Abstract**—Dual metal alkoxide was prepared by reacting lithium isopropoxide and aluminum iso-propoxide in iso-propanol. The dual metal alkoxide, lithium aluminum iso-propoxide, was then hydrolized to form sol which turned into lithium aluminate powder gel with uniform particles of submicron sizes. The amorphous gel had  $118 \text{ m}^2/\text{g}$  surface area and  $41 \text{ \AA}$  pore size. After sintered at  $750^\circ\text{C}$  for six hours, it was completely transformed to  $\gamma\text{-LiAlO}_2$  and had  $30 \text{ m}^2/\text{g}$  surface area and  $0.1\text{-}0.2 \mu\text{m}$  particle size. When the gel was sintered at  $400^\circ\text{C}$  for 6 hours, peaks of  $\gamma\text{-LiAlO}_2$  in the XRD spectrum began to appear and it almost turned into  $\gamma\text{-LiAlO}_2$  at  $600^\circ\text{C}$ . To compare microstructure, lithium aluminate powders were also prepared by solid state reactions. Lithium aluminates were hexagonal plate shape of  $1 \mu\text{m}$  size, and were mostly  $\gamma\text{-LiAlO}_2$ .

### 1. 서 론

리튬알루미늄에이트는 핵융합 반응기의 삼중수소 breeding 재료로서[2-4, 6] 혹은 용융 탄산염 연료전지(molten carbonate fuel cell)의 전해질 지지체[7] 등 주로

새로운 에너지 전환 시스템 개발과 관련되어 연구가 진행되어 왔다. 리튬알루미늄에이트의 제조 방법은 알콕사이드에서 출발해서 액상에서 제조하는 방법과, 금속염에서 출발해서 고상반응에 의해 제조하는 방법이 있다. 예를 들어 Hirano[3] 등은 리튬 에톡사이드와 알

리튬 에톡사이드를 가수분해와 동시에 침전시켜 리튬알루미늄에이트 분말을 액상에서 제조하였고, Frianeza-Kullberg 등[5]은 고상 반응법에 의해서 리튬알루미늄에이트를 제조한 바 있다. 고상 반응법에 의한 제조는 입자 크기의 조절이 어려울 뿐만 아니라, 미세한 분말 제조에도 한계가 있다. Hirano 등의 경우에서처럼 에톡사이드와 과량의 물을 이용할 경우에는 분말입자를 만드는 데는 적합하나, 안정된 졸을 만들 수는 없다. 만일 안정된 졸을 만들 수 있는 경우에는, 졸-겔법의 장점인 우리가 원하는 형태의 모노리스나 필름 또는 섬유형태의 세라믹을 제조하는 것이 가능해진다.

리튬알루미늄에이트와 같이 두 종류 이상의 금속 알콕사이드를 가지고 안정된 졸을 만들고 이로부터 다성분 산화물을 제조할 경우에 발생하는 문제 중의 하나는, 알콕사이드간의 반응속도의 차이에 의하여 생성물의 조성이 불균일해 질 수 있다는 점이다. 이런 불균일성을 해결하는 방법 중에 하나는 두 개의 알콕사이드를 먼저 반응시켜 이원 금속 알콕사이드를 제조한 다음, 졸-겔법에 의하여 이원 금속 산화물을 제조하는 것이다. 리튬알루미늄에이트의 경우에는 리튬 이소프로폭사이드와 알루미늄 이소프로폭사이드를 이소프로판올에서 반응시키면 이원 금속 알콕사이드인 리튬 알루미늄 이소프로폭사이드가 된다고 알려져 있다[1].

본 연구에서는 리튬 이소프로폭사이드와 알루미늄 이소프로폭사이드를 사용하여 이원금속의 알콕사이드를 만들고, 이로부터 안정한 졸을 얻어 이를 겔화시켜 미세한 입자의 리튬알루미늄에이트를 제조하는 방법을 제안한다. 제조된 리튬알루미늄에이트의 물리적 특성을 고상 반응에 의해 제조된 리튬알루미늄에이트와 비교 검토한다.

## 2. 실험방법

실험장치의 개요는 Fig. 1과 같다. 반응기는 1000 ml 3구 플라스크를 사용하였다. 반응기 안을 질소 분위기로 만들기 위하여, 99.9999%의 질소 기체를 수분 제거기로 수분을 제거한 다음, 3 way stop cock를 통하여 반응기 안으로 들어 보내 주었다. 냉각기는 증발되어 나오는 용매를 환류시키기 위해서 설치하였고, 3 way stop cock는 용매나 다른 액체들을 반응기 안으로 도입하기 위하여 사용하였다. 역류시나 반응기의 온도가 떨어질 경우 반응기 안으로 공기가 유입될 수 있는데, 이를 방지하기 위하여 liquid trap을 설치하였다. 교반은 자석 교반기를 사용하였다. 리튬 이소프로폭사이드( $\text{LiOC}_3\text{H}_7$ )와 알루미늄 이소프로폭사이드( $\text{Al}[\text{OC}_3\text{H}_7]_3$ )는 공기나 습기에 매우 민감하기 때문에 모든 공정은 질소 분위기 하에서 이루어졌다. 이와 같은 장치에서 리튬알루미늄에

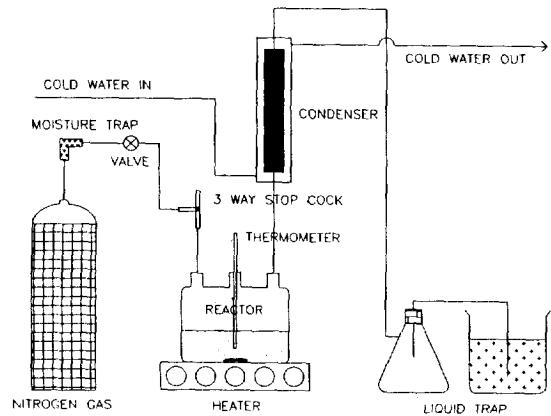


Fig. 1. Apparatus of sol-gel method.

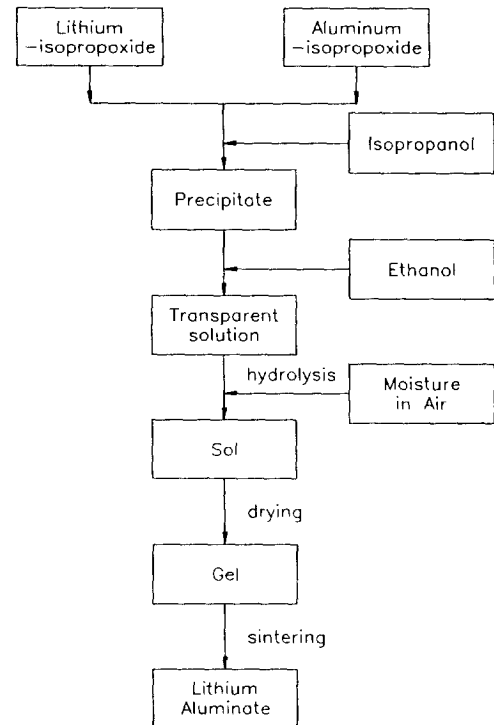


Fig. 2. Procedure for preparation of lithium aluminate from alkoxides.

이트를 제조하는 과정은 Fig. 2와 같다.

리튬과 알루미늄 알콕사이드를 0.05 mol씩 정량하여 3구 플라스크에 넣은 다음, 100 ml의 이소프로판올을 첨가하고 약 80°C에서 2시간동안 교반하면서 반응시켰다. 이 때 생성되는 리튬 알루미늄 이소프로폭사이드는 이소프로판올에 녹지 않기 때문에 황갈색 침전으로 반

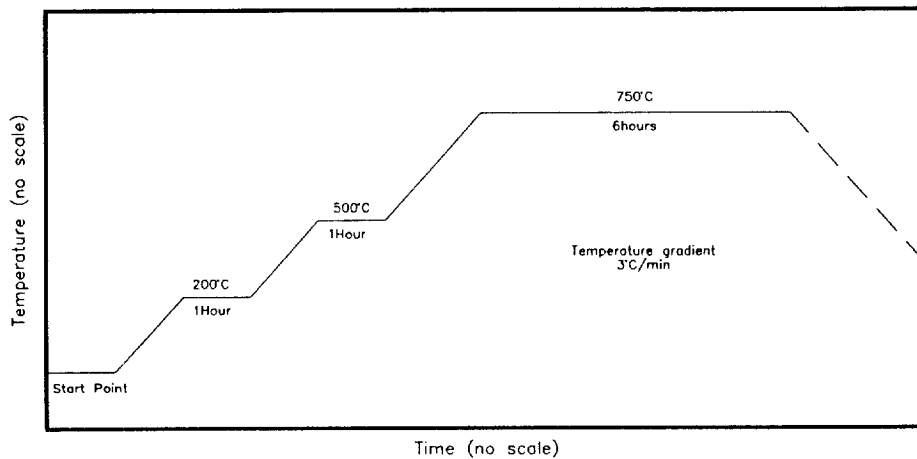


Fig. 3. Temperature profile during sintering(sintering temperature 750°C).

용기 바닥에 떨어졌다. 침전된 리튬 알루미늄 이소프로폭사이드를 용해시키기 위하여, 200 ml의 에탄올을 첨가한 후 약 80°C 에서 질소 분위기 하에서 2시간 동안 환류시켰다. 그 결과, 황갈색의 투명한 용액이 얻어졌다. 이 용액을 실온까지 냉각시킨 다음 비이커에 부어, 물과 혼합해서 직접 가수분해시키지 않고 용액을 상대습도 50-70%의 공기 중에 노출시켜 서서히 가수분해시켰다. 용액이 공기 중의 습기를 흡수함에 따라 점점 불투명해졌다. 공기에 노출시키고 2-3일이 지난 후에는 점성이 강한 졸이 되었다. 이 때의 부피는 초기 부피의 반으로 변했다. 이 졸을 몇 개의 pettri dish에 부어서 상온에서 7-10일간 방치시키는 동안 겔화 및 건조가 일어났다. 완전히 건조된 겔을 400-900°C 사이에서 소결하였다. 갑작스런 열 충격을 완화시키기 위해서 전기로의 온도를 Fig. 3과 같이 단계적으로 올렸으며, 분당 3°C 씩 상승시켰다.

건조 온도 및 소결 온도에 따른 상의 변화 과정을 알기 위하여, 상온과 100°C 에서 건조된 겔, 400, 600, 750와 900°C 에서 소결된 겔에 대한 X선 회절 실험을 통하여 상의 변화를 알아보았다.

졸-겔법으로 제조된 리튬알루미네이트 분말의 형상과 비교하기 위해, 리튬염으로부터 고상반응에 의해 분말을 제조하였다. 제조하는 과정은 Fig. 4와 같다. 여기에서 사용된 리튬염은 모두 5가지로 아세트산 리튬, 벤조산 리튬, 탄산 리튬, 포름산 리튬과 수산화 리튬이었으며, 고표면적의  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (105 m<sup>2</sup>/g)를 사용하였다. 리튬염 0.5 mol을 80 ml의 증류수(단, 탄산 리튬은 300 ml의 증류수)에 용해시킨 다음, 0.25 mol의  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  분말을 혼합하였다. 혼합물을 완전히 건조시킨 후, 분쇄하여 알루미늄 도가니에 넣어 전기로에서 900°C, 33시간 반응시

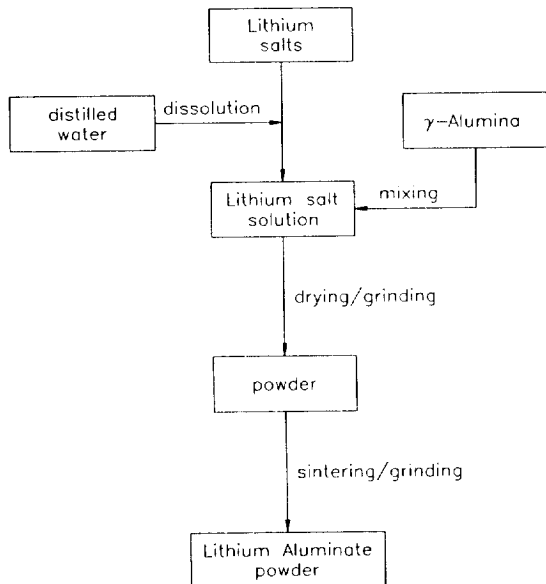


Fig. 4. Procedure for preparation of lithium aluminate powder from lithium salt.

켰다. 전기로의 온도는 Fig. 5와 같이 단계적으로 3°C / min으로 상승시켰다. 반응이 완결된 후, 냉각시켜 생성된 리튬알루미네이트를 분쇄하여 BET, XRD로 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

리튬 이소프로폭사이드와 알루미늄 이소프로폭사이드를 반응시켜 만든 리튬 알루미늄 이소프로폭사이드를

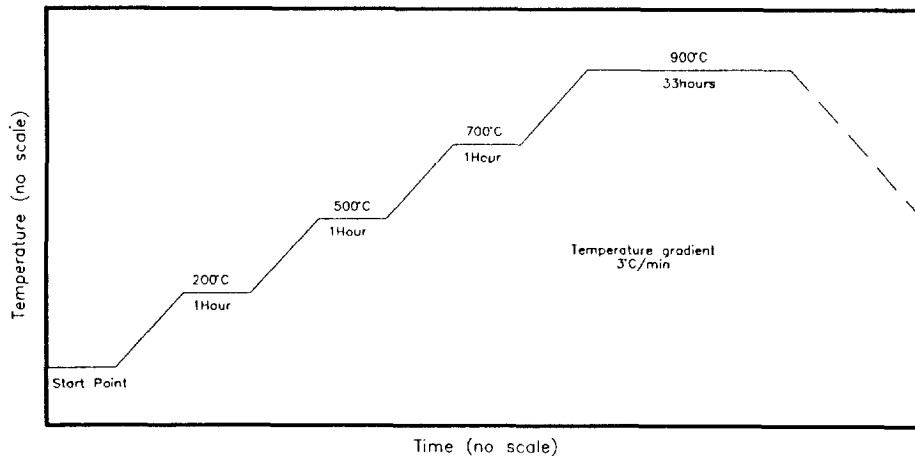


Fig. 5. Temperature profile during sintering(sintering temperature 900°C).

Table 1. Surface area of lithium aluminates prepared by solid state reactions

Lithium salts	Surface area(m <sup>2</sup> /g)	γ-LiAlO <sub>2</sub> (%)
LiC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	14.9	100.0
LiCHO	14.2	100.0
LiC <sub>7</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	13.4	90.5
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	12.6	92.9
LiOH	14.0	91.6

가수분해하여 졸을 만든 후, 겔화시켜 리튬알루미네이트 겔을 제조하였다. 제조된 겔은 118 m<sup>2</sup>/g의 표면적을 가지고 있으며, 평균 기공의 크기는 41 Å이었다. 750°C에서 소결시킨 후 겔의 표면적이 30 m<sup>2</sup>/g, 평균 기공의 크기는 20 Å로 줄어들었다. 고상 반응법에 의해 제조된 리튬알루미네이트 분말의 표면적은 13 m<sup>2</sup>/g으로 Table 1에서 보듯이 리튬염의 종류에 따른 차이는 없었다. 겔을 750°C에서 6시간 소결시켜 분쇄한 리튬알루미네이트 분말과 고상 반응법에 의해 제조된 리튬알루미네이트 분말의 SEM 사진은 각각 Fig. 6과 7이다. 이 그림에서 볼 수 있듯이, 제조방법에 따라서 기본입자의 형상이 현저하게 다르다. 졸-겔법에 의해서 제조된 리튬알루미네이트 분말은 기본 입자 크기가 0.1-0.2 μm로 균일하게 분포되어 있고, 고상 반응법에 의해 제조된 리튬알루미네이트는 기본 입자 크기가 약 1 μm이며 육각 판형태이다. 졸-겔법에 의하여 제조된 리튬알루미네이트 분말은 Hirano 등이 리튬 에톡사이드를 가수분해하고 침전시켜 얻은 β-LiAlO<sub>2</sub>의 기본 입자 크기(≈0.1 μm)와 거의 비슷하며, 이를 750°C에서 4시간 동안 소결시켜 얻은 γ-LiAlO<sub>2</sub>의 기본 입자 크기(≥0.3 μm)보다는 작다[3].

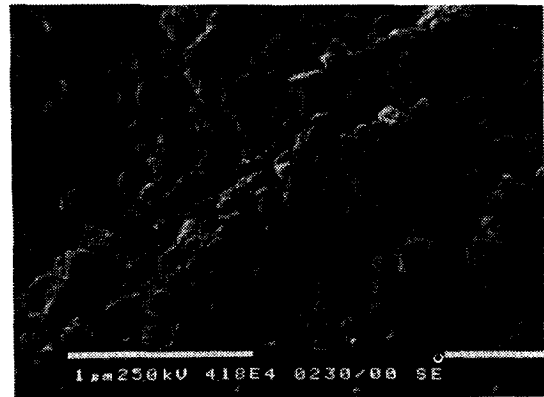


Fig. 6. SEM photograph of γ-LiAlO<sub>2</sub> prepared by sol-gel method.

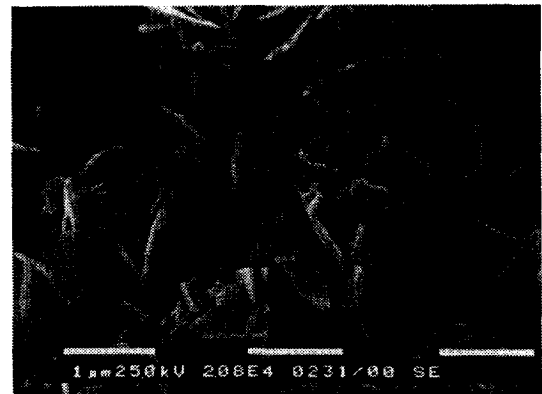


Fig. 7. SEM photograph of γ-LiAlO<sub>2</sub> prepared by solid state reaction.

(lithium salt: lithium benzoate)

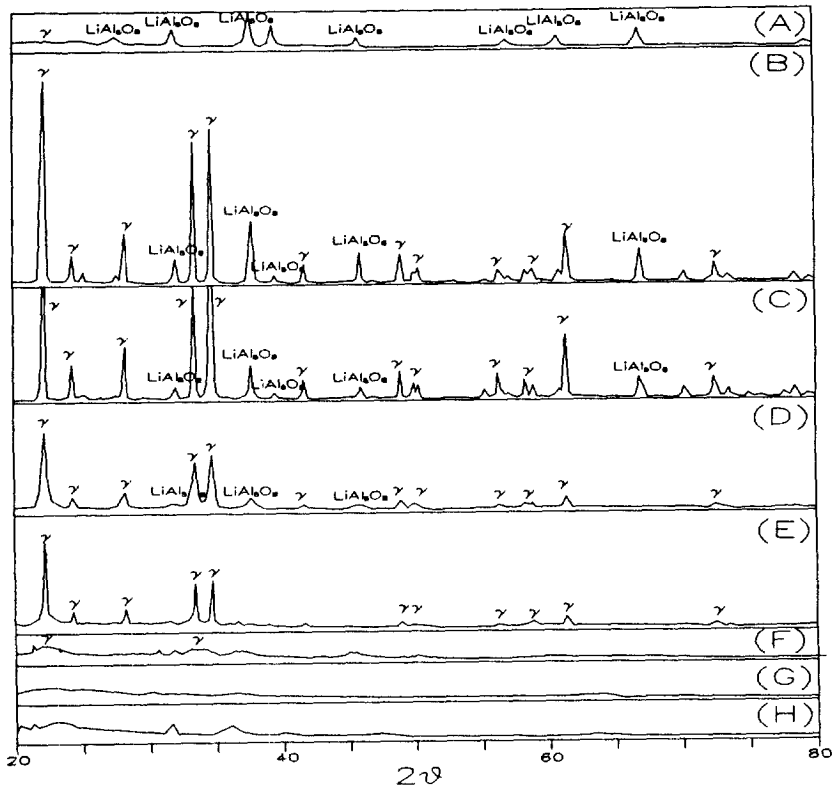


Fig. 8. XRD spectrum of gels with drying or sintering temperature.

(A) 900°C, 33 hr (B) 900°C, 6 hr (C) 750°C, 6 hr (D) 600°C, 6 hr (E) 500°C, 6 hr (F) 400°C, 6 hr (G) 100°C, 6 hr (H) room temperature.

Fig. 8은 소결 및 건조 온도가 상온에서 900°C에 이르기까지, 온도에 따른 겔 또는 소결된 겔의 X-선 회절 스펙트럼의 변화를 보여주고 있다. 상온에서 건조시켰을 때(Fig. 8H)에는 약간의 피크가 검출되었지만, 이는 리튬 이소프로폭사이드나 알루미늄 이소프로폭사이드가 가수분해된 LiOH나 Al(OH)<sub>3</sub>, AlOOH 또는 LiAlO<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>과 같은 물질에 의해서 생긴 것이라고 추측된다. 그러나, 이들 피크의 폭이 넓고 강도가 약하기 때문에 많은 양이 존재하지는 않는 것으로 생각된다. 100°C에서 건조시켰을 때(Fig. 8G), 이들 피크는 상당히 약화되었다. 400°C에서 소결시켰을 때(Fig. 8F)부터 γ-LiAlO<sub>2</sub>의 특성 피크가 나타나기 시작했다. 소결 온도가 500, 600°C로 올라감에 따라 γ상의 피크는 더욱 분명해져서 600°C에서는 거의 γ-LiAlO<sub>2</sub>상으로 변했다. 750°C에서는 LiAl<sub>3</sub>O<sub>8</sub>상이 약간 나타나고, 900°C에서 6시간 소결시켰을 때(Fig. 8B)는 LiAl<sub>3</sub>O<sub>8</sub>의 피크가 강하게 나타났다. 이런 경향은 소결 온도가 증가함에 따라 더 심해졌는데, 900°C에서 33시간 소결시켰을 경우(Fig. 8A)에는 LiAl<sub>3</sub>O<sub>8</sub>이

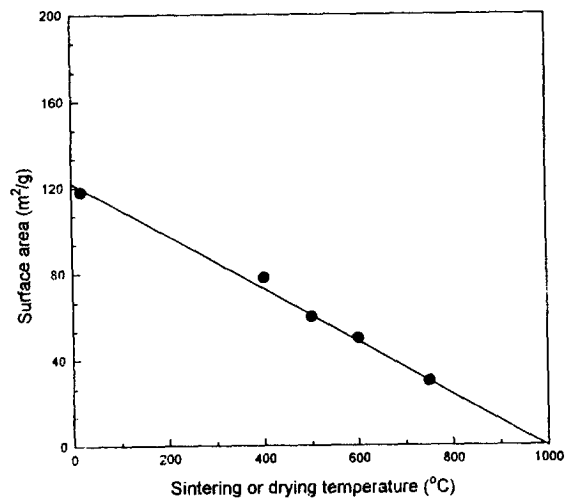


Fig. 9. Effects of sintering temperature on surface area.

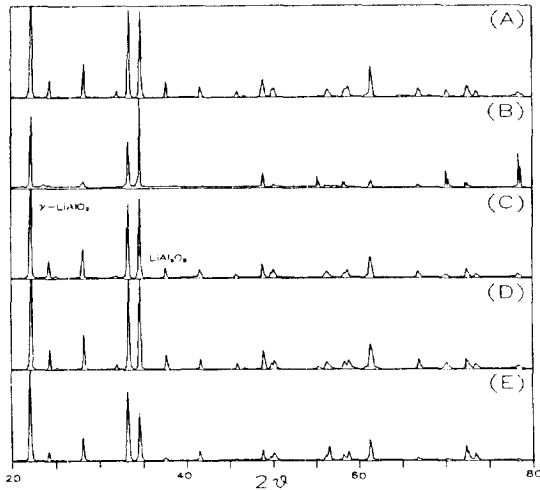


Fig. 10. XRD spectrum of lithium aluminate prepared by solid state reactions.

(A) LiOH (B) LiCHO<sub>2</sub> (C) Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (D) LiC<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>  
(E) LiC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>

주된 상이 되고  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub>의 양은 점점 줄어들었다.

Hirano 등이 리튬 에톡사이드와 알루미늄 에톡사이드를 가수분해한 다음 침전시켜 얻은 분말은  $\beta$ -LiAlO<sub>2</sub>였고, 이 분말을 700°C에서 24시간 소결시켰을 때 거의  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub>로 전환되었다고 보고하였다[3]. 본 연구에서와 같이 리튬 이소프로폭사이드와 알루미늄 이소프로폭사이드를 출발물질로 해서 졸-겔법으로 제조된 겔은 무정형으로,  $\beta$ 상을 거치지 않고  $\gamma$ 상으로 전이되고, 500°C에서도  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub>를 얻을 수 있다는 결론을 얻었다. 또한, Fig. 9에서 볼 수 있듯이 소결 온도가 낮아수록 표면적이 큰 물질을 얻을 수 있기 때문에 이 졸-겔법은 고표면적의 리튬알루미네이트를 제조하는데 적합하다.

고상 반응법에 의해 제조된 리튬알루미네이트의 X선 회절 스펙트럼은 Fig. 10에 있으며 리튬염의 종류에 따라 차이가 없이 모두 비슷한 X선 회절 스펙트럼을 보여주고 있고, 대부분  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub>로 구성되어 있으며 약간의 LiAl<sub>5</sub>O<sub>8</sub>의 피크가 보인다.

#### 4. 결 론

리튬 이소프로폭사이드와 알루미늄 이소프로폭사이드를 이소프로판올에서 반응시켜 리튬 알루미늄 이소프로폭사이드 침전을 제조한 다음, 이를 에탄올에 녹여 가수분해해서  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub>를 제조하였다. 제조된 겔은 표면적이 118 m<sup>2</sup>/g이고 기공 크기가 41 Å인 무정형이었

으나, 겔을 750°C에서 6시간 소결시켰을 때에는 표면적은 30 m<sup>2</sup>/g이고 기공 크기는 20 Å이며 SEM으로 관찰한 결과 기본입자의 크기는 0.1-0.2  $\mu$ m이었다. 무정형의 겔 상태에서  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub>로의 전환은 400°C에서 소결시켰을 때부터 일어나기 시작해서 600°C부터는 완전하게  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub>로 전환되었다. 이러한 방법으로 제조된 리튬알루미네이트 분말은, 고상 반응법에 의하여 제조된 리튬알루미네이트 분말에 비하여 기본입자의 크기가 작고 균일하며 큰 표면적을 가지고 있었다. 입자의 모양도 졸-겔법으로 제조할 경우, 둥근 형태의 기본입자가 균일하게 분포되어 있으나 고상반응법으로 제조한 경우에는 1  $\mu$ m 크기의 육각판 형태를 가진다. Hirano 등이 금속 에톡사이드를 가수분해해서 제조한 리튬알루미네이트보다는 더 균일한 기본입자로 이루어진 리튬알루미네이트를 만들었으며, 그들과는 달리 무정형에서 직접  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub>로 상전이가 일어났다.

본 연구에 의한 방법으로 만들어진  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub>는 낮은 소결온도에서 제조할 수 있을 뿐만 아니라, 분말의 입자 크기가 0.1-0.2  $\mu$ m로 일정하고 큰 표면적을 가지고 있다. 또한 이원 금속 알콕사이드인 리튬 알루미늄 알콕사이드로부터 졸을 만든 후에 겔화시켜 리튬알루미네이트를 만들기 때문에 필름, 분말, 섬유, 모노리스 등 다양한 형태의 재료를 제조할 가능성이 있다. 초임계 건조, 활성탄과의 혼합에 의해 거대 기공의 크기도 조절할 수 있으므로 응용성이 크다.

#### 참고문헌

- Bradley, D. C., Mehrotra, R. C. and Gaur, D. P.: "Metal Alkoxide", p. 299, Academic Press, London (1978).
- Rasneur, B.: *Fusion Tech.*, **8**, 1909(1985).
- Hirano, S., Hayashi, T. and Kageyama, T.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**, 171(1987).
- Johnson, C. E., Kummerer, K. R. and Roth, E.: *J. Nuc. Mat.*, **155**, 188(1988).
- Messing, G. L., Hirano, S.-I. and Hausner, H.: "Ceramic Powder Science III", Proceedings of the Third International Conference on Powder Processing Science, Vol. 12, p. 147, The American Ceramic Society(1990).
- Jimenez-Becerril, J., Bosch, P. and Sulbulian, S.: *J. Nuc. Mat.*, **185**, 304(1991).
- Sotouchi, H., Watanabe, Y., Kobayashi, T. and Murai, M.: *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 1127(1992).