

졸겔법과 수열처리에 의한 베타 리튬알루미네이트의 막대모양 결정성장

권상운 · 황성태 · 박승빈*

한국원자력연구소

*한국과학기술원 화학공학과

(1995년 9월 1일 접수, 1995년 11월 28일 채택)

Rod-like Crystal Growth of β -LiAlO₂ by Sol-Gel Method and Hydrothermal Treatment

Sang Woon Kwon, Sung Tai Hwang and Seung Bin Park*

Korea Atomic Energy Research Institute

*Dept. of Chem. Eng., Korea Advanced Institute of Science and Technology

(Received 1 September 1995; accepted 28 November 1995)

요 약

리튬 알콕사이드[(CH₃)₂CHOLi 혹은 C₂H₅CH(CH₃)OLi]와 알루미늄 알콕사이드[(CH₃)₂CHO]₃Al 혹은 [C₂H₅CH(CH₃)O]₃Al)를 각각의 알콕사이드 그룹에 상응하는 알코올에서 반응시킨 뒤 졸-겔과정 및 수열처리과정을 거쳐 막대모양의 리튬알루미네이트 입자를 제조하는 방법을 제안하였으며, SEM과 XRD를 이용하여 입자의 특성을 조사하였다. 생성된 리튬알루미네이트는 β 상이며, 공기 중 700°C에서 소결하여도 상변화가 없이 안정하였다. 졸-겔과정을 거치지 않거나, 가수분해시 CH₃COOH, NaOH수용액 혹은 templating agent인 tetrapropylammonium bromide를 첨가하는 경우에는 막대모양의 입자가 생성되지 않고 판형 혹은 비균질의 입자가 생성되었다.

Abstract— Rod-like lithium aluminate was prepared by a sequence of sol-gel process and hydrothermal process. The starting materials were lithium alkoxide[(CH₃)₂CHOLi or C₂H₅CH(CH₃)OLi], aluminium alkoxide[(CH₃)₂CHO]₃Al or [C₂H₅CH(CH₃)O]₃Al, and the corresponding alcohol as a solvent. Lithium aluminate was in β -phase and there was no phase transformation after sintering at 700°C. But either plate-like or irregular shaped particles were obtained when sol-gel process was skipped or when CH₃COOH, NaOH solution or tetrapropylammonium bromide as a templating agent was added during the hydrolysis.

Key words: Lithium Aluminate, Sol-gel Processing, Hydrothermal Process

1. 서 론

리튬 알루미네이트(LiAlO₂)는 화학적, 열적 안정성이 좋아 용융탄산염 연료전지의 지지체로 이용되고 있다. 또한 열화학적 우수성, 방사선 안전성, 저 흡습성 및 구조재료에 대한 내부식성이 뛰어나 핵융합로의 증식성 물질(breeder material)로도 알려져 있다[1]. 리튬 알루미네이트는 α , β 및 γ 의 세 가지 동소체가 존재하며, 각각 육방구조(밀도 3.400 g/cm³), 정방구조(밀도 2.610 g/cm³) 및 사방구조(밀도 2.615 g/cm³)를 가진다.

리튬 알루미네이트 분말의 제조방법은 크게 두 가지로 나눌 수 있다. 첫 번째 방법은 전통적 방법으로 보통 γ -알루미나와 Li₂CO₃ 같은 리튬화합물의 혼합분말을 공기 중 약 300-1000°C 정도에서 장시간 가열시키는 방법이다[2]. 두 번째는 리튬과 알루미늄을 함유하는 용액상 상태에서 혼합시키는 과정을 거치는 방법으로 졸겔법이 대표적이다[3-6].

한편 세라믹 물체의 제조시 fiber, whisker 등을 이용하여 강도를 높이는 경우가 있으며, 이를 위해 Furuta 등[7]은 수열처리법을 이용하여 무기막(inorganic membrane) 제조용 boehmite fibril을 제조하였고, Watanabe 등[8-10]은 막대모양의 LiAlO₂를 제조한 바 있다. 용융

탄산염 연료전지의 경우에도 지지체는 보통 리튬알루미네이트 미세 분말과 강도강화를 위해 fibrous한 세라믹분말을 함께 넣어 만든다.

수열처리법은 비교적 최근에 그 중요성이 인정되어, 석영의 단결정에서부터 autoclave용 시멘트 블록 등에 이르기까지 세라믹 산업에서 잘 정립되어 가고 있으며[11], 물 등의 액체 중에서 용액, 서스펜션 상태의 금속염, 산화물, 수산화물 혹은 금속분말을 가열시키는 공정이다. 이 때 온도와 압력은 보통 최고, 573 K, 100 MPa까지 상승되며, 이 조건에서 일어나는 핵생성 및 결정성장에 의해 마이크로 이하 크기의 산화물, 비산화물 혹은 금속입자를 조절된 형태 및 크기로 제조할 수 있다[12].

세라믹 분말을 만드는 방법 중의 하나인 수열처리(hydrothermal treatment)에는 수열산화법, 수열침전법, 수열합성법, 수열분해법 및 수열결정화법 등이 있으며[13], 다음과 같은 장점을 가지고 있다[11, 13].

- 제품의 품질이 우수하며, 순도가 높다.
- 제조된 입자가 균일하며, 보통 서로 응집되어 있지 않다.
- 환경오염을 최소화시킬 수 있다.
- 비교적 낮은 온도에서 반응시킬 수 있으며, 저온 소결이 가능해 에너지 절약이 된다.

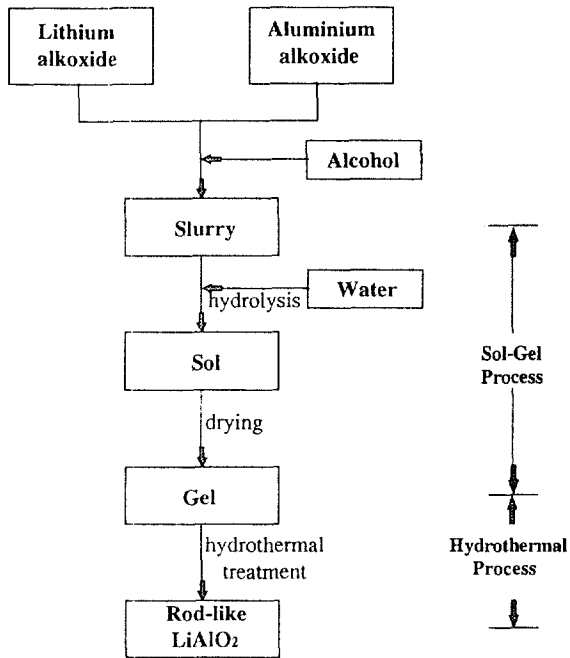


Fig. 1. Experimental set-up for moisture-free handling of alkoxides.

- 소결시 고밀도의 제품이 얻어진다.
 - 그 밖에 수열결정화법을 이용하면 결정의 모양을 어느 정도 제어할 수 있어서, 원하는 형상의 입자 제조가 가능하다.
 한편 수열처리의 시료의 선택이 최종 분말의 특성 등에 영향을 미치기 때문에 매우 중요하며, 이를 졸-겔 과정으로 제조하면 균일하고 비교적 순도가 높은 제품을 얻을 수 있으리라 생각된다.
 본 연구에서는 리튬알루미늄에이트 지지체의 강도를 높이기 위해 사용되는 막대모양의 리튬 알루미늄에이트 입자를, 알루미늄 알콕사이드와 리튬 알콕사이드를 졸-겔 과정을 거친 후, 수열 결정화법을 이용하여 제조하는 2단계 방법을 제안하였으며, 첨가물 및 수열처리 시료의 상태가 제조된 입자에 미치는 영향을 살펴보았다.

2. 실험방법

본 연구에서 리튬알루미늄에이트를 제조하는 방법은 Fig. 1과 같이 2단계로 이루어지며, 먼저 리튬 알콕사이드와 알루미늄 알콕사이드를 반응시킨 뒤 이를 가수분해, 응축시켜 겔을 만드는 단계와 autoclave에서 수열처리하는 단계로 나누어진다.

2-1. Gel의 제조

먼저 리튬 알콕사이드와 알루미늄 알콕사이드를 알코올 중에서 반응시킨 뒤 수화반응, 응축반응을 거쳐 겔을 만든다. 이 때 알루미늄 이소프로폭사이드-리튬 이소프로폭사이드-이소프로판올 계와 알루미늄 sec-부톡사이드-리튬-sec-부탄올 계의 두 종류의 반응혼합물을 사용하였다. 알코올-알콕사이드 교환반응을 막기 위해 알콕사이드와 동일한 종류의 알코올을 이용하였다. 사용된 시료의 순도 공급자 등을 Table 1에 나타내었으며, 알콕사이드 중 알루미늄 sec-부톡사이드는 점도가 매우 큰 액체이고, 나머지는 모두 고체상태의 분말이다.

겔의 제조시 사용된 장치는 Fig. 2와 같다. 반응기는 500 ml 용량의 3구 플라스크를 이용하였으며, 반응기내부로 수분 및 산소의 유입을 막기 위해 수분제거용 트랩을 거친 고순도 알곤 가스를 연속적으로 주입시켰다. 교반은 자석식 교반기를 이용하였으며, 모든 공정은 알곤 가스분위기에서 이루어졌다.

Table 1. Reagents used for lithium aluminate gel

Compounds	Formula	Contents	Manufacturer
Lithium isopropoxide	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOLi}$	95(%)	Aldrich
Aluminium isopropoxide	$[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_3\text{Al}$	99.99+	Aldrich
Lithium, ingot	Li	99.9	Aldrich
Aluminium tri-sec-butoxide	$[\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]_3\text{Al}$	97	Aldrich
Isopropanol	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	99.5+	Aldrich
sec-Butanol	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$	99+	Merck

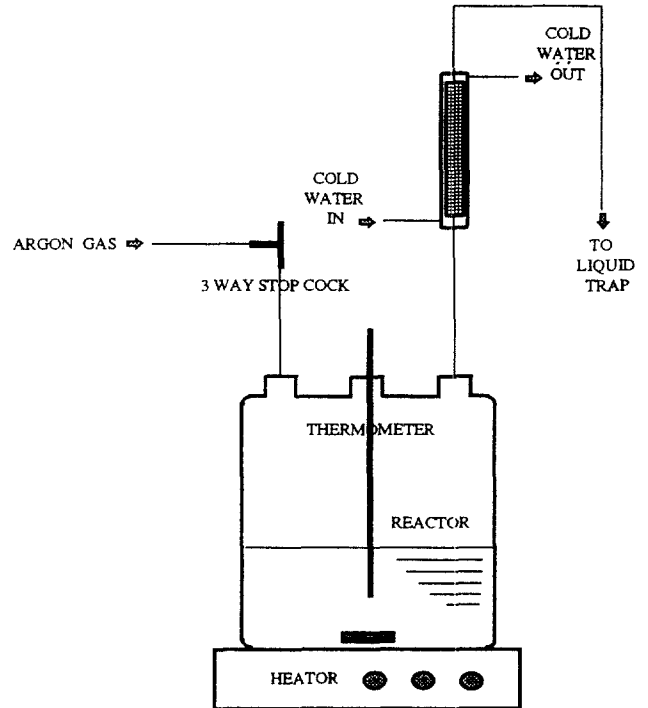


Fig. 2. Two step process for preparing rod-like particles of lithium aluminate.

알콕사이드의 종류가 이소프로폭사이드일 경우 두 물질을 동시에 반응기에 넣었으며, 부톡사이드의 경우에는 리튬 부톡사이드를 제조하기 위해 리튬 금속을 부탄올에 미리 용해시킨 뒤, 이 용액과 알루미늄 부톡사이드를 반응기에 도입하였다. 두 경우 모두 각각 0.02 mol씩의 알콕사이드를 반응기에 넣은 후 100 ml의 알코올을 공급하였고, 반응기의 온도는 프로폭사이드의 경우 $80^\circ\text{C}(\pm 2^\circ\text{C})$, 부톡사이드의 경우 $97^\circ\text{C}(\pm 2^\circ\text{C})$ 이었다.

리튬 알콕사이드와 알루미늄 알콕사이드를 반응기에 넣으면, 슬러리 형태의 백색 분산물질이 형성되었다. 슬러리 상태로 알곤 분위기에서 약 2시간정도 교반시킨 뒤, 물을 도입하여 가수분해시켰다. 가수분해 후 겔을 얻기 위하여 대기 중에서 여러 시간 동안 방치시켰다.

2-2. 수열처리(hydrothermal treatment)

수열처리에는 내용적이 175 cc이고, 내부는 테플론, 외부는 스테인레스 스틸의 이중으로 된 autoclave를 사용하였다. 시료는 소형 비이커에 약 10 cc 정도를 채운 뒤, 이 비이커를 7 cc 정도의 순수가 차 있는 autoclave에 넣었다. Autoclave의 온도는 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 가열하

Table 2. A summary of results of lithium aluminate preparation routes

Fabrication routes	Product
Slurry(I) → Sol-gel → Hydrothermal treatment*	Rod-like β -LiAlO ₂ Rod-like β -LiAlO ₂ after sintering at 700°C, 10 hrs. Rupture of rod, γ -LiAlO ₂ after sintering at 900°C, 10 hrs. Irregular shape, β -LiAlO ₂
Slurry(I) → Hydrothermal treatment	Irregular shape, β -LiAlO ₂
Slurry(I) → Sol-gel (dried gel) → Hydrothermal treatment	Rectangular plate shape, β -LiAlO ₂
Slurry(I) → Sol-gel (TPAB addition) → Hydrothermal treatment	Mainly hexagonal plate type, β -LiAlO ₂
Slurry(I) → Sol-gel (NaOH addition) → Hydrothermal treatment	Irregular shape, β -LiAlO ₂
Slurry(I) → Sol-gel (CH ₃ COOH addition) → Hydrothermal treatment	Long plate shape, β -LiAlO ₂
Slurry(II) → Sol-gel → Hydrothermal treatment	Rod-like β -LiAlO ₂ Rod-like β -LiAlO ₂ after sintering at 700°C, 10 hrs.

*hydrothermal condition : 24 hrs, 250°C

(I) Starting material : lithium isopropoxide+aluminium isopropoxide

(II) Starting material : lithium sec-butoxide+aluminum sec-butoxide

여 250°C에 이른 후, 24시간 동안 유지시켰다. 수열처리가 끝난 시료는 순수를 첨가하여 glass filter로 여과한 뒤 105°C의 오븐에서 건조시켰다.

한편 결정형태의 변화를 보기 위해 수열처리를 위한 시료를 가수분해를 하지 않은 경우, 첨가제를 넣은 경우 등 다양하게 변화시켰다. 첨가제로는 NaOH 수용액, 초산 및 templating agent인 tetrapropylammonium bromide가 각각 이용되었으며, 이들은 가수분해시 물과 함께 주입하였다.

2-3. 소결

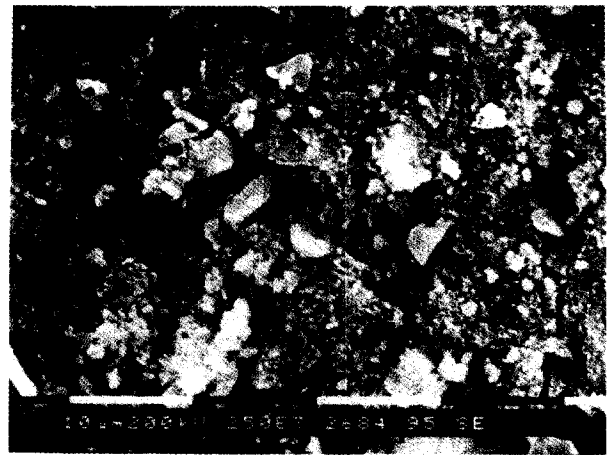
수열처리를 거친 리튬 알루미네이트의 온도에 따른 상변화를 보기 위해 공기분위기에서 가열하였다. 시료는 알루미나 도가니에 담아, 전기로에서 700°C 경우 10시간 동안 가열하였으며, 열충격을 막기 위해 승온속도를 3°C/min, 그리고 400°C에서 한 시간 동안 체류 후 최종온도에 도달하게 하였다. 900°C의 경우 7시간 동안 소결시켰으며, 승온속도를 3°C/min, 400°C에서 한 시간 그리고 700°C에서 한 시간 체류 후 최종온도에 도달하게 하였다.

2-4. 분석장비

SEM(Philips, 535 M)과 XRD(Rigaku, D/Max-RB)를 이용하여 결정의 모양 및 상을 파악하였으며, XRD분석에서는 10-70°의 범위에서 2θ값을 변화시켰고, Cu-target을 이용하였다.

3. 결과 및 토의

용융탄산염 연료전지 지지체의 강도강화에 이용될 수 있는 fibrous한 리튬알루미네이트 분말을 제조하기 위해 졸-겔공정과 수열처리법을 연속적으로 이용하였다. 졸-겔공정은 매우 순수하게 제조할 수 있는 알콕사이드를 출발물질로 이용할 수 있는 등 긍정적 특성이 비교적 높은 순도의 재료를 얻을 수 있고, 균일한 입자를 얻을 수 있다는 장점이 있다. 또 졸-겔공정 후 수열처리과정을 거치면 결정의 모양을 어느 정도 제어할 수 있어 fiber 혹은 막대모양의 결정형태를



(a)



(b)

Fig. 3. SEM photographs of lithium aluminate : (a) gel dried at 105°C and (b) rod-like particles synthesized by sol-gel process followed by hydrothermal treatment.

얻을 수 있으리라는 관점에서 본 연구가 시도되었다.

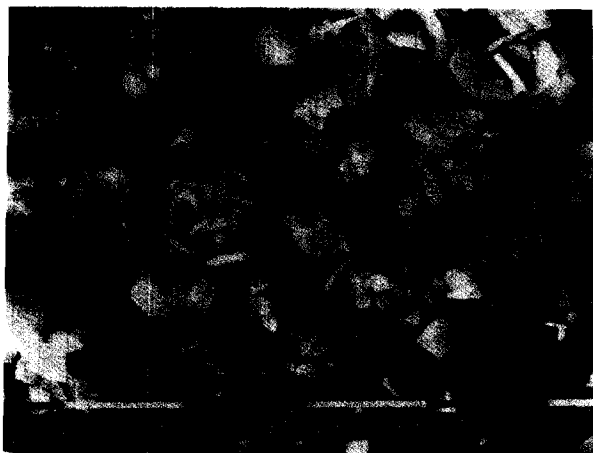
리튬알콕사이드, 알루미늄 알콕사이드 및 알코올의 반응생성물을 졸-겔공정을 거쳐 겔을 만든 뒤, 수열처리하여 짧은 막대모양의 리튬 알루미네이트를 제조하였으며, 주요 결과를 Table 2에 정리하였다.

먼저 리튬 이소프로폭사이드-알루미늄 이소프로폭사이드-프로판올(혹은 리튬-sec 부탄올-알루미늄 부톡사이드)을 넣은 반응기에서 충분히 교반하였다. 이 때 슬러리 형태의 분산물질이 형성되었으며, 입자형태의 용해되지 않은 물질은 전혀 관찰되지 않았다. 이것은 리튬과 알루미늄 알콕사이드가 서로 반응하여 이원금속 알콕사이드가 형성된 것으로 추정되며, 실제로 많은 경우의 알칼리금속 알콕사이드와 알루미늄 알콕사이드가 알코올 속에서 서로 반응하여 이원금속 알콕사이드를 형성한다[14]. 이렇게 하여 얻어진 리튬과 알루미늄 알콕사이드의 반응생성물을 졸-겔공정을 거친 뒤, 250°C에서 24시간 동안 수열처리하였다.

이렇게 제조된 리튬알루미네이트를 SEM과 XRD를 이용하여 조사하였으며, Fig. 3a에서 보면 겔의 입자는 막대모양을 전혀 볼 수 없으나, 겔을 수열처리한 후에는 Fig. 3b와 같이 결정이 한쪽방향으로 성장하여 짧은 막대모양을 이루고 있다. 이 결정의 길이는 대략 2-3 μm 정도이며, aspect ratio(길이 : 직경의 비)는 약 4-5정도에 해당한다. 또한 소량의 사각판형 입자도 섞여 있다.



(a)



(b)

Fig. 4. SEM photographs of lithium aluminate synthesized (a) without sol-gel process and (b) by dried gel-hydrothermal treatment.

졸-겔공정을 거치지 않고, 알콕사이드 끼리의 반응생성물을 곧바로 수열처리한 결과는 Fig. 4a와 같다. 가수분해전 slurry상태의 시료를 바로 수열처리한 경우에는 소량의 길어진 입자의 모양이 관찰되지만 전체적으로 판형과 불규칙한 모양들이 많았다. 이를 겔 상태에서 수열처리하여 짧은 막대 모양이 얻어진 경우인 Fig. 3b와 비교해 볼 때, 수열처리하려는 시료의 mobility에 따라 결정의 모양이 달라지는 것으로 추정할 수 있으며, mobility가 작아지면 한쪽 방향으로 성장하여 막대모양의 결정이 얻어지는 것으로 보아 용액의 mobility는 결정모양 및 성장에 영향을 미치는 주요 인자로 생각된다. 그러나 mobility가 극도로 작아진 경우인 건조 겔을 수열처리하였을 경우에는 Fig. 4b에서처럼 판형의 입자들이 주류를 이루고 있으며, 막대모양의 입자들은 거의 찾아 볼 수 없다. 따라서 본 연구의 목적으로는 겔상태에서 수열처리하는 경우에 가장 좋은 결과를 얻었다고 볼 수 있다.

첨가물이 입자의 형태에 주는 영향을 알아보기 위해 가수분해시산(CH_3COOH), 알칼리(NaOH)용액 혹은 templating agent인 TPAB (Tetra Propyl Ammonium Bromide) 등을 각각 첨가하여 수열처리를 한 결과 Fig. 5-7에서처럼 판형 혹은 불규칙한 모양의 결정이 얻어졌다. 본 연구에서는 사용된 첨가물이 입자의 형태에 영향을 주기는 하지만, fiber형태의 입자를 제조하는데는 도움이 되지 않았다.



Fig. 5. SEM photograph of lithium aluminate synthesized by sol-gel process followed by hydrothermal treatment(starting material : lithium and aluminum sec-butoxide).



Fig. 6. SEM photograph of lithium aluminate treated with CH_3COOH during hydrolysis.

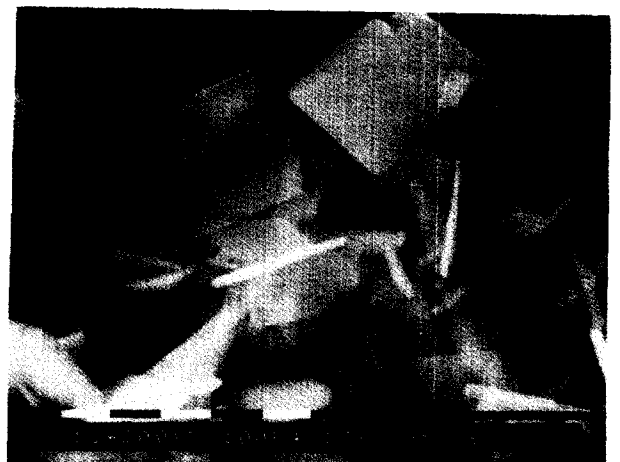


Fig. 7. SEM photograph of lithium aluminate treated with NaOH during hydrolysis.

수열시간이 입자의 성장에 주는 영향을 보기 위해 수열처리 시간을 4배정도 늘린 96시간을 유지시킨 결과, 입자의 크기나 형태에 있

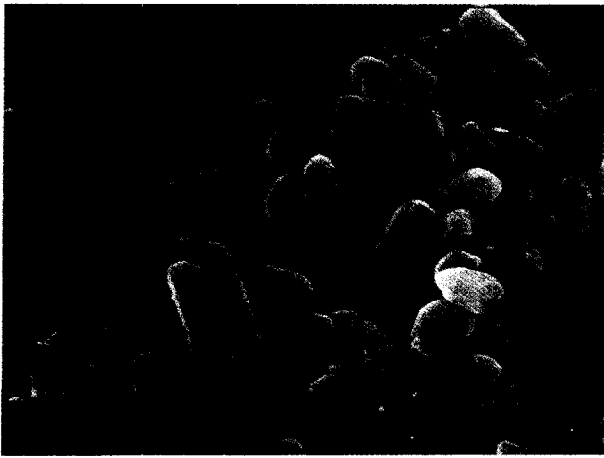


Fig. 8. SEM photograph of lithium aluminate treated with tetrapropylammonium bromide during hydrolysis.

어서 별 다른 차이점이 관찰되지 않았다. 본 연구의 실험조건의 범위 내에서는 24시간 이내에 결정의 성장이 거의 완료되는 것으로 생각할 수 있다.

알콕사이드의 종류에 따른 영향을 보기 위해 프로폭사이드 대신 부톡사이드를 출발물질로 하여 동일한 실험을 수행하였다. Fig. 8에서처럼 부톡사이드의 경우에도 프로폭사이드를 사용하였을 때와 마찬가지로 짧은 막대모양의 입자를 얻었다.

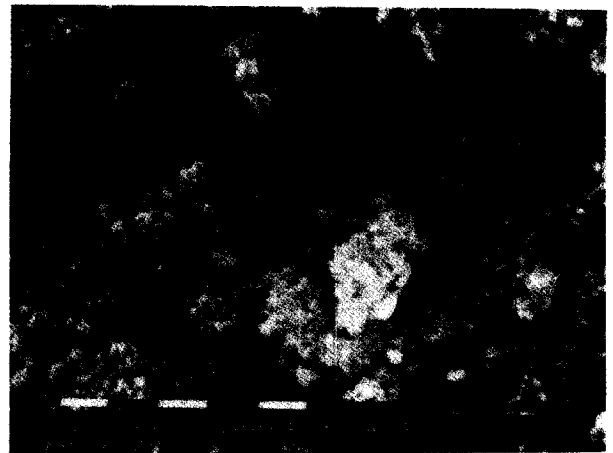
900°C, 7시간 동안 공기분위기 중에서 가열시킨 결과 Fig. 9a에서 보듯이 입자모형이 변형되었으며, 이는 온도가 상승함에 따라 리튬이 증발하여 입자가 부서진 결과이다. 그러나 용융탄산염 연료전지의 조업온도가 보통 600-700°C인 점을 고려하여, 700°C에서 10시간 소결시킨 결과 Fig. 9b처럼 입자형태가 유지되었고, XRD의 결과에 의하면 결정이 β 상으로 동일하게 유지되었다. 연료전지의 지지체 제조시 강도강화를 위해 첨가하는 fibrous한 물질이 조업조건에서 상이 바뀌면 채적변화가 생겨 crack 등의 문제점을 야기하기 때문에 이와 같이 상변화가 없는 것은 매우 중요하다.

여러 종류의 리튬과 알루미늄 알콕사이드를 가수분해시켜 리튬알루미네이트를 제조하는 연구[3]에서 알루미늄 부톡사이드의 경우 γ 상이, 알루미늄 프로폭사이드의 경우 β 상이 얻어진 바 있다. 또 프로폭사이드를 출발물질로 사용한 경우에도 바로 γ 상이 얻어진 결과도 보고되어 있다[5, 6]. 그러나 XRD를 이용한 본 연구의 결정상 조사에서 겔을 수열처리하면 출발물질이 프로폭사이드와 부톡사이드 두 경우 모두 β 상이 얻어졌다. 따라서 상의 결정에는 보고된 것처럼 단순한 요인이 아닌 여러 가지 요소가 복합적으로 영향을 미치는 것으로 생각된다.

한편 Watanabe 등[7-9]은 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, NaOH 및 물을 잘 섞은 물질(hard paste)을 곧바로 가열함으로써 막대모양의 $\beta\text{-LiAlO}_2$ 를 제조한 바 있고, 졸-겔 과정 및 수열처리 과정을 거치지 않는다고 하였다. 그러나 순도가 높은 최종 제품을 필요로 하는 경우에는 매우 순수한 공정인 졸-겔, 수열처리 등을 채택한 본 연구에서의 방법이 더 적절하다고 생각된다. 그러나 본 연구에서는 aspect ratio가 Watanabe 등의 그 것과 비교할 때 절반 정도이므로, 순도 높은 제품을 얻을 필요가 있는 경우에는 aspect ratio를 좀 더 키우는 연구가 뒤따라야 하겠다.

4. 결 론

리튬알콕사이드와 알루미늄 알콕사이드를 알코올 중에서 반응시



(a)



(b)

Fig. 9. SEM photograph of lithium aluminate after sintering (a) 7 hrs at 900°C and (b) 10 hrs at 700°C.

켜 만든 반응생성물을 졸-겔과정 및 수열처리의 2단계 공정을 거치게 함으로써 길이가 약 2-3 μm , aspect ratio가 3-5 정도인 짧은 막대모양의 베타 리튬알루미네이트를 얻는 방법을 개발하였다. 막대모양의 리튬알루미네이트를 공기 중, 700°C에서 소결시켜도 상변화(β)가 없이 안정하였다.

졸-겔과정을 거치지 않거나 가수분해시 산촉매(CH_3COOH), 알칼리촉매(NaOH) 혹은 templating agent인 tetrapropylammonium bromide를 첨가하면 판형 혹은 불규칙한 모양의 입자가 제조되었다.

참고문헌

1. Alvani, C., Casadio, S., Lorenzini, L. and Brambella, G.: *Fusion Technol.*, **10**, 106(1986).
2. Kinoshita, K., Sim, J. W. and Ackerman, J. P.: *Mat. Res. Bull.*, **13**, 445(1978).
3. Turner, C. W., Clatworthy, B. C. and Gin, A. H. Y.: *Adv. Ceram.*, **25**, 141(1989).
4. Hirano, S. I., Hayashi, T. and Kakeyama, T.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**(3), 171(1987).
5. 정재명, 박승빈: *화학공학*, **32**(6), 853(1994).

6. Jung, J. M. and Park, S. B.: *J. Mat. Sci. Lettrs.* in Press(1995).
7. Furuta, S., Katauki, H. and Takaki, H.: *J. Mater. Sci. Lettrs*, **13**, 1077(1994).
8. Watanabe, S., Takeuchi, Y. and Saeki, G.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(10), 3094(1990).
9. Watanabe, S., Takeuchi, Y. and Saeki, G.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**(10), C-268(1987).
10. Watanabe, S., Takeuchi, Y. and Saeki, G.: *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **100**(12), 1421(1992).
11. Komameni, S., Roy, R., Breval, E., Ollinen, M. and Suma, Y.: *Adv. Ceram. Mater.*, **1**(1), 87(1986).
12. Segal, D.: "Chemical Synthesis of Advanced Ceramic Materials", pp. 114-123, Cambridge Univ. Press, N.Y.(1989).
13. Somya, S.: *Mater. Res. Soc. Sym. Proceedings*, **24**, 255(1984).
14. Bradley, D. C.: "Metal Alkoxide", Academic Press, London(1978).