

초음파 분무 열분해 법에 의한 서브마이크론 크기의 감마 리튬 알루미늄 옥사이드 입자의 제조

강 윤 찬, 박 승 빈
한국과학기술원, 화학공학과

Preparation of submicron size gamma lithium aluminate particles by ultrasonic spray pyrolysis

Yun Chan Kang and Seung Bin Park
Department of Chemical Engineering, KAIST

서 론

리튬 알루미늄 옥사이드(LiAlO₂)는 fusion reactor 에서 tritium breeding 재료로 혹은 용융탄산염 연료전지에서 matrix 재료로서 많이 이용된다. 리튬 알루미늄 옥사이드는 hexagonal, monoclinic 그리고 tetragonal 구조를 가지는 α , β , γ 상이 존재한다. Breeding재료로서의 γ -LiAlO₂ 는 고온에서 thermophysical, 화학적 그리고 기계적인 안정성과 우수한 irradiation 특성을 가지고 있어야한다[1]. γ -LiAlO₂ 는 또한 화학적 그리고 열적인 안정성을 가지고있기 때문에 용융탄산염 연료전지(MCFC) 재료로서 가장 안정한 결정 형태이다. MCFC 에서 matrix 의 요구 조건은 high total porosity, sharp pore size distribution, stable electrolyte retention 그리고 mechanical strength 이다[2,3]. 따라서 MCFC 의 matrix 재료로서 균일한 크기와 형태를 가지는 미세한 분말의 제조가 요구된다.

γ -LiAlO₂ 입자 제조에 대한 연구는 주로 고상 반응법, 솔-겔 방법과 같은 액상법이 주로 연구되어왔다[1,4]. 고상 반응법은 γ -LiAlO₂ 를 얻기 위해 높은 온도와 긴 반응 시간을 필요로 하고, 리튬의 높은 휘발도 때문에 순수한 γ -LiAlO₂ 입자 제조가 어렵다. 솔-겔 방법에 의한 LiAlO₂ 입자 제조는 알콕사이드를 원료 물질로 사용하여 낮은 온도에서 반응하기 때문에 비교적 lithium 과 aluminum 비를 조절하기 쉬운 반면에 입자 크기 및 형태의 조절이 어렵다.

본 연구에서는 분무열분해 법으로 용질의 종류와 용액의 제조 방법의 변화를 통해 표면적이 크고 균일한 형태를 가지는 서브마이크론 크기의 γ -LiAlO₂ 입자들을 제조하였다. 이 공정은 연속 공정이며 콜로이드 용액으로부터 순수한 γ -LiAlO₂ 입자들을 제조하였다.

실 험

본 연구에서 사용된 액적 발생 장치는 가정용 가습기를 개조한 1.7 MHz 의 진동수를 가지는 초음파 분무 장치이다. 반응 용액은 콜로이드 용액과 수용액의 두 가지 방법에 의해 제조하였다. 콜로이드 용액은 aluminum isopropoxide 와 lithium salt를 이용하여 제조하였다. Aluminum isopropoxide (AIP) 를 85 °C 에서 수화시켜 aluminum hydroxide 를 형성시키고, 5 ml 의 질산을 첨가하여 해교반응을 일으켜 투명한 졸을 얻었다. 해교 반응을 거친 졸은 수십 나노미터의 길이를 가지는 섬유들로 구성되어 있다[5]. 해교시킨 졸에 LiAlO₂ 를 위해 화공양론비 만큼의 lithium salt 를 첨가하여 다성분의 콜로이드 용액을 제조하였다. 이 다성분의 콜로이드 용액은 대기 상에서 안정하여

분무 용액으로서 적절하였다. 수용액은 aluminum nitrate 와 acetate, formate 그리고 nitrate 형태의 lithium salt 들을 증류수에 녹여 제조하였다.

반응 용액의 총 농도는 0.2 mol/l 로 일정하게 유지시켰다. 반응기 온도는 600 에서 800 °C 까지 100 °C 씩 증가시켰다. 운반 기체로는 고압의 공기를 사용했으며, 8 l/min 의 유량으로 일정하게 흘려주었다. 반응기 내에서 입자들의 체류시간은 반응기 온도에 따라서 1.2 에서 1.5 sec 까지 증가한다. 제조된 입자들은 x-ray diffractometry (XRD), thermogravimetric analysis (TGA), scanning electron microscopy (SEM) 및 multi-point BET method 를 이용하여 분석하였다.

결과 및 고찰

1. 리튬알루미늄네이트 상의 형성

Fig.1 은 콜로이드 용액으로부터 제조된 입자들의 lithium salt 의 종류에 따른 XRD pattern 들이다. 모든 lithium salt 들에서 순수한 γ -LiAlO₂ 입자들이 제조되었다. lithium 원료로서 formate 를 사용한 경우에서 다른 lithium 원료를 사용한 경우보다 순수하고 결정화도가 좋은 γ -LiAlO₂ 의 입자들이 제조되었다. Lithium formate 로부터 제조된 콜로이드 용액을 이용하여 온도 변화에 따른 입자들의 XRD pattern(Fig.2) 들을 통하여 600 °C 에서 제조된 입자들은 γ -LiAlO₂ 와 미지의 결정이 공존하는 반면에 700 °C 이상에서 제조된 입자들은 순수한 γ -LiAlO₂ 상을 가지고있음을 알 수 있었다.

Fig.3 은 aluminum nitrate 와 lithium salts 들로 구성된 수용액으로부터 제조된 입자들의 XRD pattern 들이다. 입자들의 주된 결정상은 lithium 원료에 관계없이 γ -LiAlO₂ 이다. 그러나 콜로이드 용액으로부터 제조된 입자들과는 달리 lithium 원료의 증발에 의해 제조되는 LiAl₅O₈ 결정들이 미량 존재하였다. 수용액으로부터 제조된 입자들도 콜로이드 용액으로부터 제조된 입자들과 마찬가지로 lithium 원료로서 formate 를 이용한 경우에서 가장 순수한 γ -LiAlO₂ 입자들이 제조되었다.

Fig.4 는 콜로이드 용액으로부터 제조된 입자들의 TGA 분석 결과이다. 600 °C 와 700 °C 에서 제조된 입자들은 각각 24 와 8 % 의 질량 손실이 있었다. 이러한 질량 감소는 저온에서 물의 증발과 미 반응물의 분해에 의해 일어나고 600 °C 이상의 고온에서는 aluminum 과 반응하지 못하고 남아있는 lithium source 가 증발되면서 일어난다. 그러나 800 °C 에서 제조된 입자들에서는 오직 4 % 의 질량 감소만이 있고, 600 °C 이상에서의 lithium source 의 증발에 의한 무게 감소는 관찰되지 않았다. 위의 TGA 와 XRD 결과로부터 본 시스템에서 순수한 γ -LiAlO₂ 입자 제조를 위한 최소 온도는 800 °C 임을 알 수 있다.

2. 입자의 형상

콜로이드 용액으로부터 800 °C 에서 제조된 입자들의 평균 크기는 lithium 의 원료에 따라서 0.6 에서 0.7 μ m 사이로 거의 일정하였다. 입자들은 lithium 원료에 무관하게 응집이 없고 균일한 형태와 크기를 가지고 있다. 수용액으로부터 제조된 lithium aluminate 입자들도 lithium 원료에 무관하게 0.6 μ m 로 콜로이드 용액으로부터 제조된 입자들과 비슷한 크기를 가지고 있다.

Fig.3 은 lithium 원료로서 formate 를 사용한 경우에 콜로이드 용액과 수용액으로부터 제조된 입자들의 SEM 사진들이다. Aluminum nitrate 와 lithium formate 의 수용액으로부터 제조된 입자들은 매끈한 표면을 가지고있는 반면에 AIP 와 lithium formate 로부터 얻은 콜로이드 용액으로부터 제조된 입자들은

거친 표면을 가지고 있다. 콜로이드 용액인 경우에 거친 표면의 입자들이 제조되는 이유는 비균일 석출 때문에 일어난다. 수십 나노미터 크기의 aluminum hydroxide 졸들이 이러한 거친 표면의 입자들이 제조되게 하는 원인이다.

입자들의 표면적은 반응 용액에 많은 영향을 받았다. AIP 와 lithium formate 로부터 얻은 콜로이드 용액으로부터 제조된 입자들의 표면적은 $45 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 반면에 aluminum nitrate 와 lithium formate 의 수용액으로부터 제조한 입자들은 $7 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 작은 표면적을 가졌다. 이러한 표면적의 차이는 석출 기구의 차이에서 유래한다. 콜로이드 용액인 경우에는 lithium salt 들이 수십 나노미터 크기의 aluminum hydroxide 섬유위로 석출이 일어나고, 액적내에서 섬유들은 액적 내부로의 확산이 어렵기 때문에 입자 내부에 기공이 생겨 균일한 석출이 일어나는 수용액인 경우보다 다공성의 입자들이 제조된다.

참고문헌

1. Jimenez-Becerril, J., Bosch, P. and Bulbulian, S.: *J. Nucl. Mater.*, 185, 304(1991)
2. Maru, H. C., Farooque, M. and Pigeaud, A.: *Proc. of 2nd Symp. on Molten carbonate Fuel Cell Technology*, 90-16, 121(1990)
3. Paetsch, L. M., Doyon, J. D. and Farooque, M.: *Proc. of 3rd Symp. on Molten carbonate Fuel Cell Technology*, 93-3, 89(1993)
4. Hirano, S., Hayashi, T. and Kageyama, T.: *J. Am. Ceram. Soc.*, 70[3], 171(1987)
5. Ishiguro, K., Ishikawa, T., Kakuta, N., Ueno, A., Mitarai, Y. and Kamo, T.: *J. Cata.*, 123, 523(1990)

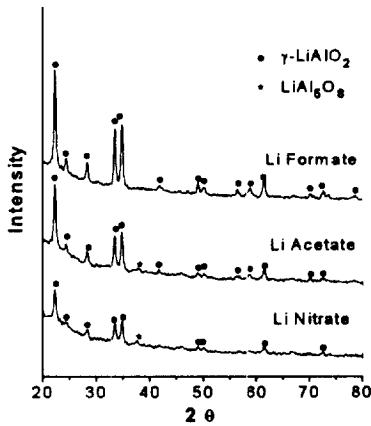


Fig.1 XRD spectra of particles prepared from colloidal solutions at 800 °C.

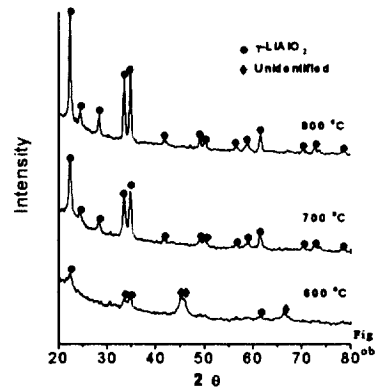


Fig.2 XRD spectra of particles prepared from colloidal solution at various temperatures.

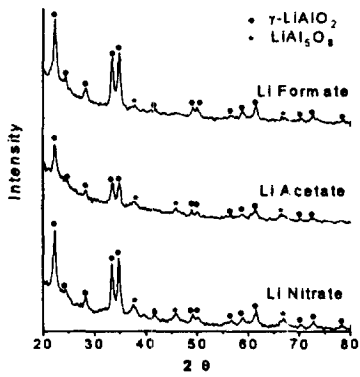


Fig.3 XRD spectra of particles prepared from aqueous solutions at 800 °C.

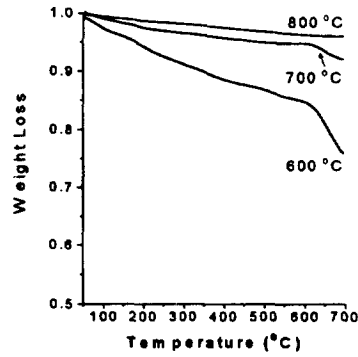
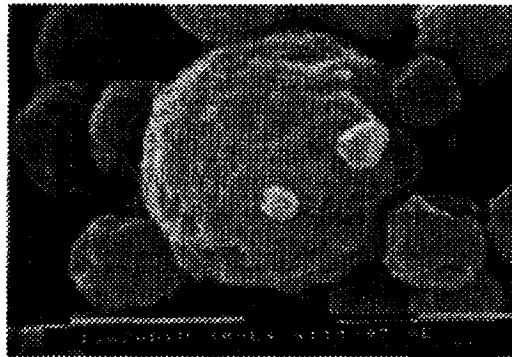
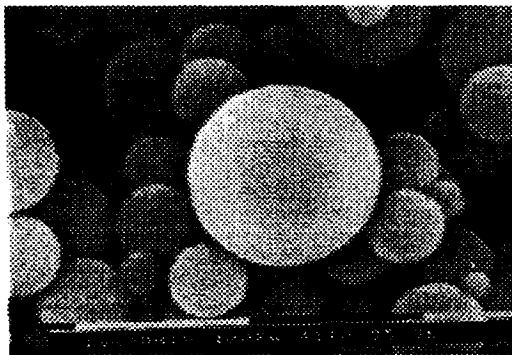


Fig.4 TGA curves of particles prepared from colloidal solution at various temperatures.



(a) Al sol + Li formate



(b) Al nitrate + Li formate

Fig.5 SEM photographs of γ -LiAlO₂ particles prepared from different aluminum sources at 800 °C.