



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년03월24일
(11) 등록번호 10-0816479
(24) 등록일자 2008년03월18일

(51) Int. Cl.

C04B 35/10 (2006.01) C04B 40/00 (2006.01)

C04B 40/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0122808(분할)

(22) 출원일자 2007년11월29일

심사청구일자 2007년11월29일

(62) 원출원 특허 10-2006-0109332

원출원일자 2006년11월07일

심사청구일자 2006년11월07일

(56) 선행기술조사문헌

JP 63260812 A

JP 04274169 A

US 6340454 B1

전체 청구항 수 : 총 3 항

(73) 특허권자

연세대학교 산학협력단

서울 서대문구 신촌동 134 연세대학교

(72) 발명자

현상훈

서울시 영등포구 당산동6가 7-2번지 유원제일2차 아파트203동1102호

최현중

서울시 서대문구 창천동 99-17호

이종진

서울 양천구 목6동 목동아파트 221-1501호

(74) 대리인

강민수, 최환옥, 최효선

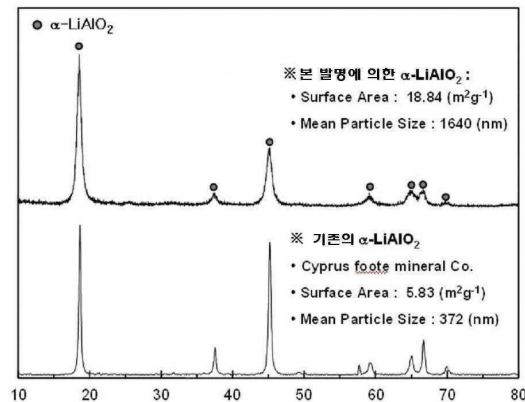
심사관 : 정진성

(54) 고순도 알파 리튬알루미늄네이트의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 고순도의 알파 리튬알루미늄네이트를 제조하기 위한 방법에 관한 것으로, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 와 Li_2CO_3 를 1 : 1 내지 3 : 1의 몰비로 혼합하고, 500 ~ 800℃의 온도범위에서 열처리하되, 세척과정을 거치지 않아도 고순도의 리튬 알루미늄네이트를 얻을 수 있는 알파 리튬알루미늄네이트 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도4



특허청구의 범위

청구항 1

$\text{Al}(\text{OH})_3$ 와 Li_2CO_3 를 1 : 1 내지 3 : 1의 몰비가 되도록 혼합하는 단계; 및

상기 혼합물을 500 ~ 800℃의 온도범위에서 열처리하는 단계;

를 포함하여 구성되는 것을 특징으로 하는 알파 리튬알루미늄네이트의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 혼합물을 열처리하는 단계는 CO_2 분위기에서 행해지는 것을 특징으로 하는 알파 리튬알루미늄네이트의 제조방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 열처리 단계는 3 ~ 6℃/min의 속도로 승온하여 상기 온도범위에서 18 ~ 30시간동안 유지하는 것을 특징으로 하는 알파 리튬알루미늄네이트의 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

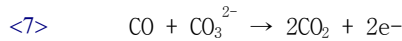
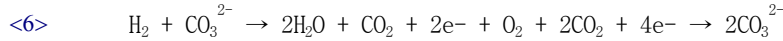
기술분야

- <1> 본 발명은 고순도의 알파 리튬알루미늄네이트를 제조하기 위한 방법에 관한 것으로, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 와 Li_2CO_3 를 1 : 1 내지 3 : 1의 몰비로 혼합하고, 500 ~ 800℃의 온도범위에서 열처리하되, 세척과정을 거치지 않아도 고순도의 리튬 알루미늄네이트를 얻을 수 있는 알파 리튬알루미늄네이트 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- <2> 산업 발달에 따른 경제성장으로 국내의 전력 수요는 급격히 증가하고 이에 필요한 에너지원은 대부분 외국에서 수입하고 있으며 이러한 현상은 앞으로도 계속될 것으로 사료된다. 따라서 에너지의 효과적인 이용과 확보는 전력의 발생과 더불어 중요한 과제이다. 전력을 생산하는데 필요한 석유와 석탄 등의 화석연료 사용에 기인한 공해문제와 기상이변 등의 환경문제가 점차 심각해지고 있는 실정이다. 이산화탄소 발생으로 인한 지구 온난화 현상등 여러 가지 환경오염 문제 해결을 위해 화석연료를 대신할 청정에너지원으로서 태양광, 태양열 에너지, 바이오 에너지, 풍력 에너지, 수소 에너지에 대한 관심이 집중되고 있으며, 그중 수소를 연료로 사용하는 연료전지 분야도 급속한 연구가 진행되고 있다.
- <3> 연료전지는 배기가 대단하게 깨끗해 환경에 친밀한 특성을 가지고, 얼마의 소용량으로도 효율이 높고, 더욱이 폐열의 유효 이용에 의하여 종합 에너지 효율의 향상이 도모할 수 있는 연료 전지는 신에너지의 하나로 위치하고 있으며, 보급 촉진이 기대되고 있다.
- <4> *연료전지는 인산형 연료전지(Phosphoric acid fuel cell), 용융 탄산염 연료전지(Molten Carbonate fuel cell), 고체 산화물 연료전지(Solid oxide fuel cell), 알칼리성 전해액 연료전지(Alkaline fuel cell) 등이 있으며, 이중 용융 탄산염 연료전지는 탄산리튬(Li_2CO_3)과 탄산칼륨(K_2CO_3)의 혼합 용융염으로서의 탄산염을 전해질 물질로 사용하며, Li_2CO_3 : K_2CO_3 의 몰비를 62 : 38로 하는 것이 일반적이나, 탄산나트륨(Na_2CO_3)을 혼합하는 경우도 있다.
- <5> 용융 탄산염 연료전지 내에서 전극 반응에 관여하는 전하는 탄산이온(CO_3^{2-})이다. 탄산이온은 이산화탄소에 산화물 이온(O^{2-})을 첨가한 형이다. 연료로 수소를 사용하여도 음극에서 이산화탄소가 발생하여 전해질 중의 탄산이온이 감소하므로, 발생하는 이산화탄소를 산소로 산화시켜 탄산이온으로 반응하여야 한다. 따라서 전체 반응식

은 수소와 산소의 결합에 의한 물의 생성이 된다. 반응식은 다음과 같다.



<8> 위와 같은 반응식에 의해 생성되는 리튬 알루미늄네이트상은 대개 감마형 리튬알루미늄네이트(γ -LiAlO) 또는 감마형 리튬알루미늄네이트와 알파형 리튬알루미늄네이트(α -LiAlO)가 동시에 생성된다. 그러나 감마 리튬알루미늄네이트는 안정성면에서 볼 때 알파 리튬알루미늄네이트에 비하여 불안정한 성질이 있으므로, 감마 리튬알루미늄네이트를 사용하여 제조된 용융 탄산염 연료전지는 작업 중에 일어나는 감마 리튬알루미늄네이트의 상전리로 인하여 매트릭스에 결함(defect)이 생기기 쉬운 문제점이 있었다.

<9> 이와 같은 문제점은 감마 리튬알루미늄네이트와 알파 리튬알루미늄네이트를 비교하는 다음과 같은 설명으로부터 뒷받침 될 수 있다.

<10> γ -LiAlO₂와 α -/ γ -LiAlO₂ 혼합시료를 열처리하는 경우, 열처리시간 초기 과정에서부터 양쪽 모든 시료에서 리튬(Li) 성분이 용출되어 동질이형을 갖는 두 가지 형태의 리튬소디움카보네이트(LiNaCO)가 합성되어 불순물로 석출된다. 열처리 시간이 경과함에 따라 순수 γ -LiAlO₂ 시료에서는 LiNaCO₃상이 생성되었지만 γ -LiAlO₂피크상에는 아무런 변화가 일어나지 않는다. 반면에 α -/ γ -LiAlO₂ 혼합시료에서는 α -LiAlO₂의 피크는 변화하지 않지만 γ -LiAlO₂의 피크는 감소하는 대신에LiNaCO₃의 피크는 계속적으로 증가하므로 주로 γ -LiAlO₂로부터 리튬(Li) 성분이 용출되어 LiNaCO₃가 합성되게 된다.

<11> 반면, α -LiAlO₂의 경우, 용융 탄산염 연료전지의 작동조건인 650 °C의 Li₂CO₃/Na₂CO₃ = 52: 48 몰비의 용융탄산염 내에서 6000 시간이 경과하는 동안 α -LiAlO₂ 단일 시료에서는 입자 크기와 비표면적에서 큰 변화를 보이지 않으며, LiNaCO₃와 같은 반응생성물도 생성되지 않으므로 α -LiAlO₂상이 γ -LiAlO₂상에 비해 훨씬 장기 안정성이 우수하다고 할 수 있다. 또한 α -/ γ -LiAlO₂ 혼합시료에 있어서 용융탄산염에 용해되어 LiNaCO₃상을 생성하는 것이 γ -LiAlO₂라는 것을 확인할 수 있다.

<12> 즉, γ -LiAlO₂는 그 안정성이 불안하여 다른 상으로 전이되는 경향이 매우 높으며, 다른 상은 매트릭스 내에서 불순물로 작용하게 되므로, 전지의 성능이 저하되는 현상이 발생하는 문제점이 있다.

<13> 또한 위와 같은 전해질 물질(탄산염)은 리튬 알루미늄네이트의 최종 생성물 내에서 불순물의 역할을 하며, 따라서 이를 세척하여야 하는 공정이 필수적으로 추가되어야 하는 문제점이 있으며, 위와 같은 세척공정이 이루어지는 중에서도 다시 불순물이 유입될 수 있다는 문제점도 있었다.

<14> 따라서, 용융 탄산염 연료전지의 기지재료로서 상 안정성이 우수한 알파 리튬알루미늄네이트(α -LiAlO)를 사용함이 바람직하나, 알파 리튬알루미늄네이트는 그 제조특성상 비교적 단가가 높아지는 문제점이 있다. 따라서 알파 리튬알루미늄네이트를 저비용으로 합성할 수 있는 기술개발 또는 용융탄산염 내에서의 부식 저항성 및 상/미세구조 안정성이 우수하고 저렴한 매트릭스용 신물질 개발이 절실히 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

<15> 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 본 발명의 목적은 알파 리튬알루미늄네이트 합성시 첨가되었던 탄산염을 배제함으로써 세척공정을 거치지 않아 단위시간에 보다 많은 분량의 알파 리튬알루미늄네이트를 저렴하게 제조할 수 있는 고순도의 알파 리튬알루미늄네이트의 제조방법을 제공함에 있다.

<16> 또한, 본 발명의 다른 목적은 알파 리튬알루미늄네이트의 합성시 첨가되는 탄산염이 잔류하지 않도록 세척하는 과정에서 유입될 수 있는 불순물의 발생위험을 사전에 제거하여 보다 순도 높은 알파 리튬알루미늄네이트의 제조방법을 제공하는데에 있다.

<17> 또한, 본 발명의 또 다른 목적은 세척과정 중에 발생될 수 있는 알파 리튬알루미네이트 입자의 응집체 생성을 사전에 예방하여 비표면적이 높고 따라서 매트릭스 제조시 강도를 크게 증진시킬 수 있는 고순도 알파 리튬알루미네이트 제조방법을 제공하는데 있다.

과제 해결수단

- <18> 본 발명은 상기와 같은 본 발명의 목적을 달성하기 위하여, $Al(OH)_3$ 와 $LiOH$ 를 0.5 : 1 내지 2 : 1의 물비가 되도록 혼합하는 단계와; 상기 혼합물을 500 ~ 700℃의 온도범위에서 제1열처리하는 단계; 및 상기 열처리된 혼합물을 CO_2 분위기 및 600 ~ 800℃의 온도범위에서 제2열처리하는 단계;를 포함하여 구성되는 알파 리튬알루미네이트의 제조방법을 제공한다.
- <19> 여기서, 상기 혼합하는 단계에서는 글리세린 또는 트리에틸렌글리콜 중 적어도 하나 이상의 물질이 더 첨가되는 것이 바람직하다.
- <20> 또한, 상기 혼합하는 단계에서는 글리세린과 트리에틸렌글리콜이 모두 첨가되며, 글리세린은 혼합물 전체중량대비 10 ~ 25 중량%, 트리에틸렌글리콜은 혼합물 전체중량대비 20 ~ 45 중량%의 비율로 첨가되는 것이 바람직하다.
- <21> 또한, 상기 제1열처리 단계는 3 ~ 6℃/min의 속도로 승온하여 상기 온도범위에서 4 ~ 8시간 동안 유지하는 것이 바람직하다.
- <22> 또한, 상기 제2열처리 단계는 3 ~ 6℃/min의 속도로 승온하여 상기 온도범위에서 18 ~ 30시간 동안 유지하는 것이 바람직하다.
- <23> 또한, 본 발명은 $Al(OH)_3$ 와 Li_2CO_3 를 1 : 1 내지 3 : 1의 물비가 되도록 혼합하는 단계; 및 상기 혼합물을 500 ~ 800℃의 온도범위에서 열처리하는 단계;를 포함하여 구성되는 알파 리튬알루미네이트의 제조방법을 제공한다.
- <24> 여기서, 상기 혼합물을 열처리하는 단계는 CO_2 분위기에서 행해지는 것이 바람직하다.
- <25> 또한, 상기 열처리 단계는 3 ~ 6℃/min의 속도로 승온하여 상기 온도범위에서 18 ~ 30시간 동안 유지하는 것이 바람직하다.

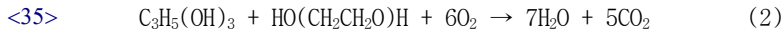
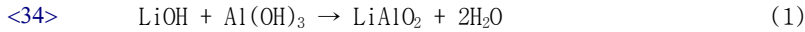
효과

- <26> 본 발명에 의하면 알파 리튬알루미네이트 합성시 첨가되었던 탄산염을 배제함으로써 세척공정을 거치지 않아 단위시간에 보다 많은 분량의 알파 리튬알루미네이트를 저렴하게 제조할 수 있는 효과가 있다.
- <27> 또한, 알파 리튬알루미네이트의 합성시 첨가되는 탄산염이 잔류하지 않도록 세척하는 과정에서 유입될 수 있는 불순물의 발생위험을 사전에 제거하여 보다 순도 높은 알파 리튬알루미네이트를 제조할 수 있는 효과가 있다.
- <28> 또한, 세척과정 중에 발생될 수 있는 알파 리튬알루미네이트 입자의 응집체 생성을 사전에 예방하여 비표면적이 높고 따라서 매트릭스 제조시 강도를 크게 증진시킬 수 있는 효과가 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- <29> 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 기초로 본 발명을 보다 상세히 설명하기로 한다.
- <30> [실시예 1]
- <31> - 수계 매트릭스 조성을 이용한 알파 리튬알루미네이트의 합성
- <32> 본 연구의 전단계 사업에서 수계 매트릭스를 개발하는 과정 중에 수계 매트릭스의 경우 450 ℃에서 α - $LiAlO_2$ 가 합성될 수 있다는 사실을 발견하였다. 이러한 결과를 이용하여, 가장 낮은 온도에서 효율적으로 α - $LiAlO_2$ 입자를 합성할 수 있는 조건을 최적화 하기위해 아래의 Table 1과 같은 수계 테이프 캐스팅용 슬러리 제조 조성을 기본으로 하여 일정 범위 내에서 조성 변화와 450 ~ 650 ℃ 범위에서 열처리온도 변화에 따른 α - $LiAlO_2$ 입자 생성여부와 α - $LiAlO_2$ 입자 생성에 미치는 조성과 온도의 영향을 관찰하였다. α - $LiAlO_2$ 입자 합성은 Table 1과 같은 다양한 조성의 슬러리를 균일하게 혼합하여 알루미늄 도가니에 넣고 5 ℃/min의 속도로 650℃까지 승온시킨 뒤 6시간 유지시키는 방법에 의하였으며, 기본적인 합성반응 메카니즘은 다음과 같다.

<33> 여기서, 온도 조건, 승온속도, 유지시간은 본 발명의 일 실시예에 기초한 것이며, 여기에 한정되지는 아니한다.



<36> <Table 1>

<37>

Sample No.	Materials (wt%)							
	LiAlO ₂	LiOH·H ₂ O	Al(OH) ₃	Water	NH ₄ OH	Albumin	Glycerin	Triethylene glycol
1		19.1	35.5	45.4				
2		12	22.3	28.6	1.4	14.3	7.1	14.3
3	57.7	8.1	15	19.2				
4	50	7	13	16.7	0.8	8.3	4.2	
5	50	7	13	16.7	0.8		4.2	8.3
6	46.5	6.5	12.1	15.5		7.8	3.9	7.8
7	55	7.7	14.3	15.5			4.6	
8		17.1	31.8	40.8			10.2	
9		14.2	26.4	33.9			8.5	16.9

<38> α-LiAlO₂ 입자 합성을 위하여 Table 1 조성의 슬러리를 650℃에서 열처리 한 결과는 각각의 조성에 따라 α, β, γ 상이 혼재하여 합성되었는데 1번 조성은 β, γ 상, 2번 조성은 α, γ 상, 3번 조성은 γ 상, 4, 5, 6, 7번 조성은 α, γ 상, 그리고 8번과 9번 조성은 α, β 상이 각각 합성되었다. Fig. 9에 이 중 몇가지 조성의 XRD 데이터를 나타내었는데 1번과 8번 조성, 3번과 7번 조성을 비교하여 보았을 때 열처리 시 α 입자 합성에 영향을 미치는 것은 글리세린(glycerin) 이라는 것을 알 수 있었다. 여러 가지 슬러리 중 8, 9번 조성 슬러리의 경우 LiAlO₂를 첨가하지 않고도 저렴한 물질인 LiOH와 Al(OH)₃가 전량 LiAlO₂로 합성되었기 때문에 두 가지 중에서 α 상의 피크가 더 큰 9번 조성 슬러리를 시간에 따라 열처리하여 상변화를 관찰하였다. 도 1에서 확인할 수 있듯이, 450℃에서 α-LiAlO₂가 생성되어 β 상과 혼재한 상태였다가 열처리 온도가 올라감에 따라 β 상이 고온에서 안정한 γ 상으로 점차 상전이하고 600 ~ 700 ℃에서 α-LiAlO₂ 입자 함량이 가장 높았다가 900 ℃에서는 α와 β 입자 모두 γ 입자로 상전이 되었다.

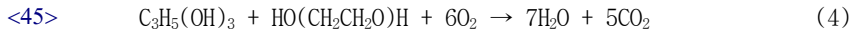
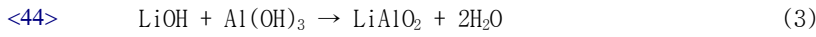
<39> 즉, 수계 매트릭스용 γ-LiAlO₂ 슬러리 조성을 이용하여 α-LiAlO₂ 를 합성하는 실험에서 α 상 합성에 결정적인 영향을 미치는 요소는 유기물이라는 것을 알 수 있었다. 특히, LiAlO₂ 를 첨가하지 않고 저렴한 물질인 LiOH와 Al(OH)₃에 글리세린과 트리에틸렌글리콜을 혼합하여 열처리한 결과 전량 LiAlO₂ 으로 합성되었으며 450℃에서 α 상이 합성되어 α-/β-LiAlO₂ 의 혼합 상이 존재함을 알 수 있었다. 슬러리를 온도별로 열처리한 결과 600 ~ 800 ℃에서 α-LiAlO₂ 의 XRD 피크가 가장 크게 나타났으며 800 ℃ 이상으로 온도가 높아질수록 α-LiAlO₂이 점점 줄어들었다가 900℃에서 전량 γ-LiAlO₂ 로 합성되었다.

<40> 따라서, 500 ~ 800℃ 범위에서 열처리된 슬러리 조성물은 고순도의 알파 리튬알루미네이트를 생성시키는 것을 알 수 있었다.

<41> [실시예 2]

<42> 위와 같은 유기물첨가 방법에 의해 알파 리튬알루미네이트를 합성하는 방법을 응용하여, 유기물첨가 법으로 글리세린(glycerin)과 트리에틸렌글리콜(triethylene glycol)을 이용하여 효율적으로 α-LiAlO₂ 입자를 합성할 수 있는 조건을 최적화 하기 위해 아래의 Table 2와 같은 반응 혼합물 제조 조성을 기본으로 하여 일정 범위 내에서 조성 변화에 따른 α-LiAlO₂ 입자의 생성여부와 α-LiAlO₂ 입자 생성에 미치는 조성의 영향을 SEM 이미지와 XRD 패턴을 이용하여 분석했다. 또한, 생성 입자를 wet-CO₂ 분위기에서 재열처리하여 CO₂가 α-LiAlO₂ 입자의 생성에 미치는 영향을 알아보았다.

<43> α-LiAlO₂ 입자 합성은 Table 2와 같은 다양한 조성의 슬러리를 균일하게 혼합하여 알루미늄 도가니에 넣고 5 °C/min 의 속도로 650 °C 까지 승온시킨 뒤 6시간 유지시키는 방법에 의하여 제1열처리를 행하였으며, 제2열처리는 수분을 함유시킨 CO₂가스를 불어넣으며 5 °C/min 의 속도로 650 °C 또는 750 °C 까지 승온시킨 뒤 24시간 유지시키는 방법에 의하였다. α-LiAlO₂ 분말 합성의 기본적인 반응 메카니즘은 전술한 바와 같이 다음식으로 나타낼 수 있다.



<46> <Table 2>

<47>

Sample No.	Materials(wt%)				
	LiOH·H ₂ O	Al(OH) ₃	DI-water	Glycerin	Triethylene glycol
1	17.1	31.8	40.8	10.2	-
2	15.5	28.9	37.1	-	18.5
3	14.2	26.4	33.9	8.5	16.9
4	16.4	30.4	19.6	11.8	21.8
5	15.3	28.5	18.3	13.3	24.6
6	13.4	24.8	15.9	16.2	26.7
7	9.2	17.0	10.9	22.2	40.7
8	7.0	12.9	8.3	25.3	46.5
9	5.6	10.4	6.7	27.3	50.0

<48> α-LiAlO₂ 입자 합성을 위하여 Table 2 조성의 반응혼합물을 650 °C 에서 열처리 한 결과 모든 조성(Sample No. 1~9)에서 α/β상이 혼재하여 합성되었다. 도 2는 이들 조성들로부터 합성한 입자들에 대한 XRD 데이터를 보여주고 있는데, 도 2의 1번과 2번의 조성에서는 글리세린(glycerin)과 트리에틸렌글리콜(triethylene glycol)을 독립적으로 사용했을 경우 α-LiAlO₂의 생성량이 두 가지 유기물을 함께 사용하는 경우(Sample No. 3~9)에 비하여 현저히 적음을 알 수 있었다. 이에 비하여 두 가지 유기물을 모두 사용한 경우인 3번에서 7번까지의 조성에서는 글리세린과 트리에틸렌글리콜의 양이 열처리 시 α-LiAlO₂ 입자 생성에 영향을 미치며, 그 양이 많아질수록 α-입자 피크가 점차 커지는 것을 알 수 있다. 단, 7번까지의 조성과 8과 9번 조성을 비교하였을 때 유기물 첨가량이 어느 정도이상 증가하여도(8번 조성) 더 이상 α-LiAlO₂의 피크가 증가되지 않는 반면에 더 많은 유기물을 첨가하게 되면(9번 조성) α-LiAlO₂의 피크가 상대적으로 줄어들음을 관찰할 수 있었다. 이렇게 합성된 α-/β-LiAlO₂ 입자 중 7번 조성에 대하여 wet-CO₂ 분위기에서 650 °C 와 750 °C 로 24시간 동안 열처리하였다. 도 3에 도시된 이들에 대한 XRD 피크에서 알 수 있듯이 CO₂ 분위기가 α-LiAlO₂ 피크 성장에 상당한 영향을 미치지만 온도 변화는 큰 영향을 미치지 않음을 알 수 있었다.

<49> 즉, 유기물 첨가법에 의한 α-LiAlO₂ 입자 합성에 있어서 글리세린(glycerin) 과 트리에틸렌글리콜(triethylene glycol) 혼합 물질의 첨가가 결정적으로 α-LiAlO₂ 의 생성량을 증가시켰다. 반면에, 글리세린과 트리에틸렌글리콜의 첨가량을 증가시키면 α-LiAlO₂ 의 양이 점차 증가하다가 일정량 이상의 유기물이 첨가되면 오히려 α-LiAlO₂ 의 생성량이 감소함을 알 수 있었다. 또한, 합성 α-/β-LiAlO₂ 입자를 650 ~ 750 °C 의 wet-CO₂ 분위기에서 열처리함으로써 α-LiAlO₂ 의 생성량을 현저히 증가시킬 수 있었으나 온도 변화에 대한 영향은 미미하였다. 결국 첨가된 유기물과 외부로부터 주입된 CO₂ 가스가 α-LiAlO₂ 의 결정화에 대한 촉매작용을 한다고 할 수 있다.

<50> [실시예 3]

- <51> 세척과정을 거치지 않고 가장 단순한 공정으로 α-LiAlO₂를 합성하기 위한 방법으로 전해질물질(K₂CO₃/Na₂CO₃)을 사용하지 않고 Li₂CO₃와 Al(OH)₃ 만을 1 : 2 의 몰비로 물과 함께 혼합하여 500 °C ~ 800 °C 온도 영역의 여러 시간대에서 열처리 하였다.
- <52> 본 발명에 의하여 제조된 알파 리튬알루미늄네이트의 경우에는 도 4의 XRD 데이터에서 알 수 있는 바와 같이 100% 순수 α-LiAlO₂ 입자를 이룸을 알 수 있었다.
- <53> 즉, 기존의 알파 리튬알루미늄네이트를 합성한 결과와 거의 유사하면서도 저비용으로 제조할 수 있다는 특징이 있다.
- <54> 요컨대, 본 발명에 의하면, 값싼 출발 물질들을 이용하여 고순도의 α-LiAlO₂ 입자만을 합성할 수 있을 뿐만 아니라 그 공정이 매우 간단하고 단순 공정만을 필요로 하기 때문에 비용절감 효과가 매우 클 것이다.
- <55> 즉 본 발명에 의하여 저렴한 출발 물질을 이용한 단순 공정으로 100% 순수 α-LiAlO₂ 분말을 합성할 수 있었다. 본 발명에 의한 α-LiAlO₂ 입자는 기존의 상용분말에 비해 비표면적이 약 3배 높고 입자 크기는 대략 5배가 큰 것으로 관찰되었다. 큰 입자는 용융 탄산염 연료전지 매트릭스를 만드는데 있어서 강도 증진에 도움이 될 것이라 예상할 수 있다.
- <56> [실시예 3에 대한 비교예]
- <57> 용융염합성법을 이용하여 LiOH·H₂O 대신 리튬 카보네이트(Li₂CO₃)를 이용해 α-LiAlO₂의 생성여부와 입자특성을 XRD 패턴을 이용해 분석하였다. α-LiAlO₂ 입자의 합성은 Table 3과 같은 조성을 기본으로 하였으며, α-LiAlO₂ 분말 합성의 기본적인 반응 메카니즘은 다음과 같다.
- <58>
$$\text{Li}_2\text{CO}_3 + 2\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow 2\text{LiAlO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2\text{O}_2 \quad (5)$$

<59> <Table 3>

<60>

Sample No.	Materials(wt%)					Heating Temp. /Time /Atmosphere
	Li ₂ CO ₃	Al(OH) ₃	Di-water	K ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃	
10	10.6	12.2	72.0	5.2	-	600°C/24h/CO ₂
11	10.4	12.1	71.2	-	6.3	600°C/24h/CO ₂

- <61> α-LiAlO₂ 입자는 Table 3과 같은 다양한 조성의 슬러리를 볼 밀링으로 균일하게 혼합하여 수분을 제거한 후 열처리한 시편을 안정성 실험에서와 같은 세척액으로 세척하였다.
- <62> 도 5의 (a)와 (b)는 각각 10번과 11번 조성의 반응물을 합성한 α-LiAlO₂ 입자의 XRD 데이터이다. 두 경우 모두 α-LiAlO₂ 입자의 피크가 매우 높게 나왔으므로 대부분의 생성물이 α-LiAlO₂ 입자임을 알 수 있으나, 전해질물질(K₂CO₃/Na₂CO₃)의 사용으로 인해 세척과정을 거쳐 이들 염들을 완전히 제거해야하는 공정상의 번거로운 문제가 있을 뿐만 아니라 세척과정 중 α-LiAlO₂ 입자 외의 불순물이 생성됨을 확인할 수 있었다.
- <63> 이상과 같이 본 발명을 바람직한 실시예에 의해서 설명하였으나, 본 발명은 위와 같은 실시예에 한정되어 해석되어서는 아니될 것이며, 특허청구범위에 기재된 사항에 의해 파악되는 것이 바람직하다.

도면의 간단한 설명

- <64> 도 1은 알파 리튬알루미늄네이트와 감마 리튬알루미늄네이트의 각종 온도에 따른 상합성도를 나타내기 위한 도면이다.
- <65> 도 2는 <Table 2>의 조성들로부터 합성한 입자들에 대한 XRD 데이터를 나타내는 도면이다.
- <66> 도 3은 <Table 2>의 7번 샘플에 대하여 온도를 달리하여 합성한 입자들에 대한 XRD 데이터를 나타내는

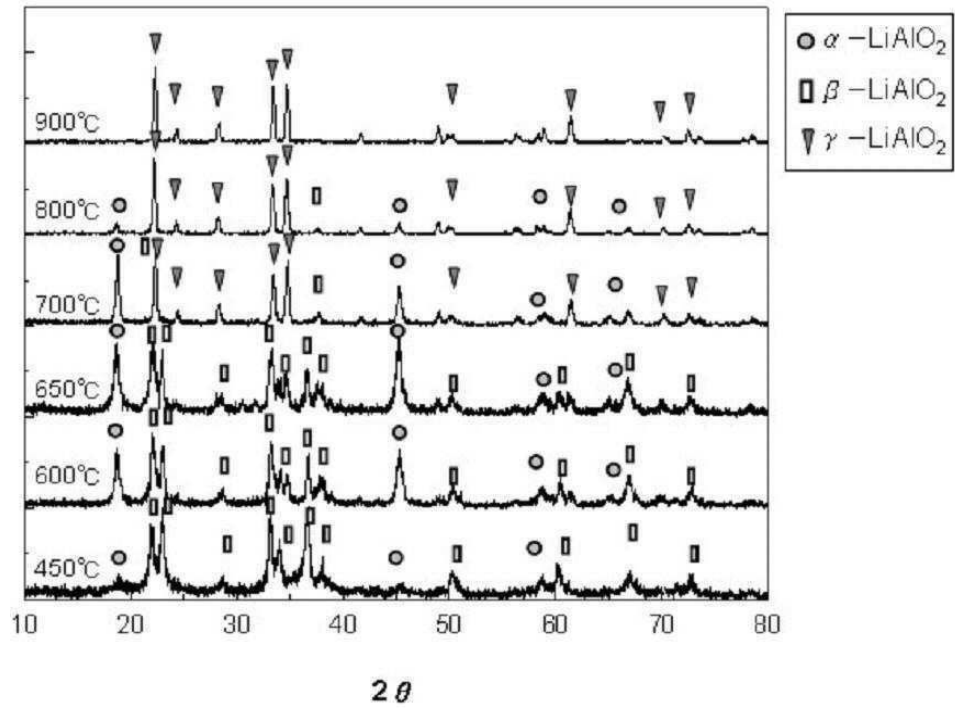
도면이다.

<67> 도 4는 본 발명에 따른 알과 리튬알루미네이트를 합성한 후 이에 대한 XRD 데이터를 나타내는 도면이다.

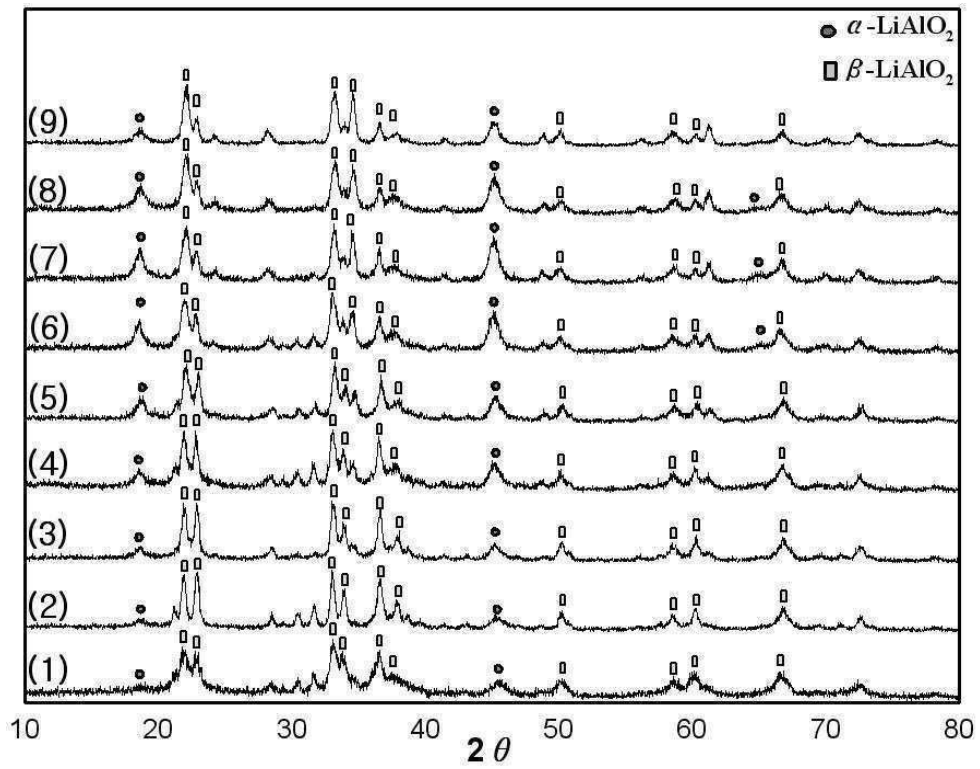
<68> 도 5는 탄산염을 사용하여 알과 리튬알루미네이트를 합성하고, 이에 대한 XRD 데이터를 나타낸 도면이다.

도면

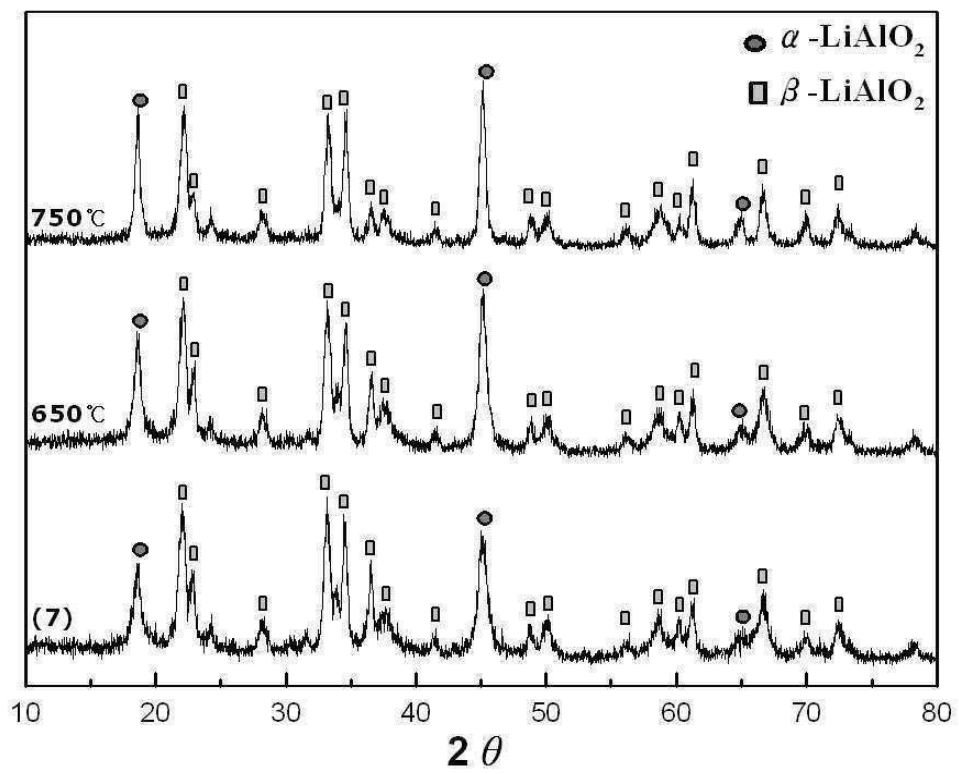
도면1



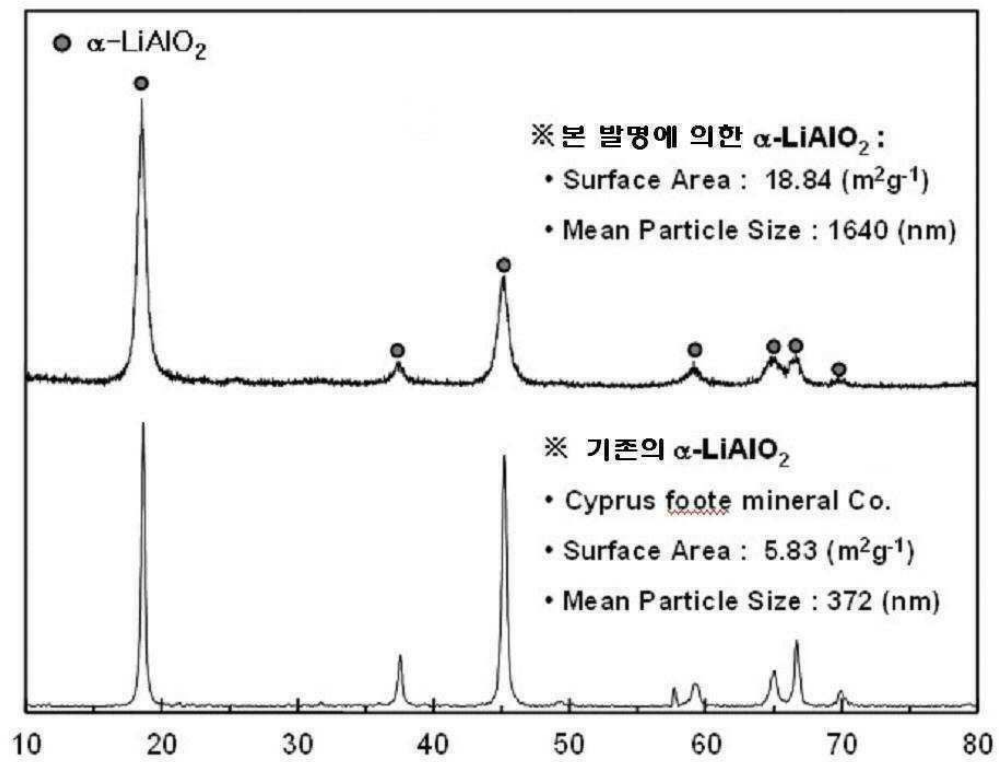
도면2



도면3



도면4



도면5

